TRẦN HOÀNG NAM

HÓA VÔ CƠ

2026

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

TRẦN HOÀNG NAM

TỔNG HỢP VẬT LIỆU $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ BIẾN TÍNH ỨNG DỤNG QUÁ TRÌNH QUANG - FENTON DỊ THỂ XỬ LÝ MÀU REACTIVE BLACK 5

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Thành phố Hồ Chí Minh – 2026

TRẦN HOÀNG NAM

HÓA VÔ CƠ

2026

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

TRẦN HOÀNG NAM

TỔNG HỢP VẬT LIỆU $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 BIẾN TÍNH ỨNG DỤNG QUÁ TRÌNH QUANG - FENTON DỊ THỂ XỬ LÝ MÀU REACTIVE BLACK 5

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Thành phố Hồ Chí Minh – 2026

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Trần Hoàng Nam

TỔNG HỢP VẬT LIỆU $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 BIẾN TÍNH ỨNG DỤNG QUÁ TRÌNH QUANG - FENTON DỊ THỂ XỬ LÝ MÀU REACTIVE BLACK 5

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 8440113

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :
TS. THÂN QUỐC AN HẠ

Thành phố Hồ Chí Minh - Năm 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm trước pháp luật

Tác giả luận văn ký và ghi rõ họ tên

Trần Hoàng Nam

LỜI CẢM ƠN

Trong suốt quá trình học tập và hoàn thành luận văn này, tôi đã nhận được sự hướng dẫn, giúp đỡ quý báu từ Quý Thầy Cô tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, cùng sự đồng hành của các cơ quan, gia đình và bạn bè. Với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc, tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành đến:

Xin chân thành cảm ơn thầy TS. Thân Quốc An Hạ đã tận tâm chỉ dẫn, giảng dạy cho tôi về chuyên môn, đồng thời động viên khích lệ và tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất cho tôi trong suốt thời gian thực hiện luận văn, cũng như các thầy cô trong hội đồng chấm luận văn đã cho tôi những đóng góp quý báu để hoàn chỉnh luận văn này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn ban lãnh đạo và các cán bộ đang công tác tại Viện Công nghệ tiên tiến-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ, tạo mọi điều kiện cơ sở vật chất để thực hiện luận văn tốt nghiệp.

Ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, Quý Thầy/Cô Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam luôn tận tụy truyền đạt kiến thức và dành sự quan tâm hỗ trợ tôi trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn tới các đồng nghiệp trong phòng Công nghệ plasma và Vật lý tính toán đã nhiệt tình giúp đỡ tôi trong quá trình hoàn thành luận văn.

MỤC LỤC

DANH MỤC VIẾT TẮT ..... **vi**

DANH MỤC BẢNG ..... **vii**

DANH MỤC HÌNH ..... **vii**

MỞ ĐẦU **1**

Lý do chọn đề tài 1

Mục đích nghiên cứu 4

Nội dung nghiên cứu 4

Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài 6

Những đóng góp của luận văn 7

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU **8**

1.1. Tổng quan về ô nhiễm nước thải phẩm nhuộm và Reactive Black 5 8

1.1.1. Thực trạng ô nhiễm nước thải ngành dệt may 8

1.1.2. Đặc điểm của phẩm màu Reactive Black 5 8

1.1.3. Các phương pháp xử lý RB5 hiện nay 9

1.2. Tổng quan về vật liệu Graphitic Carbon Nitride (g-C_3N_4) 10

1.2.1. Cấu trúc và tính chất 10

1.2.2. Ưu và nhược điểm trong quang xúc tác 11

1.2.3. Các phương pháp biến tính g-C_3N_4 11

1.2.4. Tình hình nghiên cứu hiện nay 12

1.3. Tổng quan về vật liệu Spinel Ferrite $NiFe_2O_4$ (NFO) 13

1.3.1. Đặc điểm cấu trúc và tính chất từ tính 13

1.3.2. Vai trò trong phản ứng Fenton 13

1.3.3. Hạn chế 14

1.4. Hệ vật liệu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 và cơ chế Quang - Fenton dị thể 14

1.4.1. Cấu trúc dị thể S-scheme 14

1.4.2. Cơ chế Quang – Fenton dị thể 15

1.4.3. Tình hình nghiên cứu hiện nay 17
1.5. Ứng dụng công nghệ Plasma lạnh trong biến tính vật liệu 17
1.5.1. Khái niệm về Plasma DBD 17
1.5.2. Ảnh hưởng của Plasma lên bề mặt vật liệu 17
CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 19
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu 19
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu 19
2.1.2. Đối tượng xử lý 19
2.1.3. Phạm vi nghiên cứu 19
2.2. Dụng cụ và hóa chất 20
2.2.1. Hóa chất 20
2.2.2. Dụng cụ và thiết bị 21
2.3. Phương pháp tổng hợp vật liệu 22
2.3.1. Tổng hợp g-C_3N_4 thô 22
2.3.2. Biến tính g-C_3N_4 bằng plasma DBD 22
2.3.3. Tổng hợp hệ dị thể 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính 24
2.4. Các phương pháp đặc trưng hóa lý 26
2.5. Phương pháp đánh giá hoạt tính xúc tác 27
2.5.1. Quy trình thí nghiệm 27
2.5.2. Các yếu tố khảo sát 31
2.5.3. Phân tích kết quả 33
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 34
3.1. Kết quả biến tính và tổng hợp vật liệu g-C_3N_4 và $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 34
3.1.1. Đặc trưng hóa lý của vật liệu 34
FTIR của vật liệu 34
XRD của vật liệu 36
BET/BJH của vật liệu 40

Ảnh SEM của vật liệu 43

Ảnh TEM của vật liệu 47

Phổ DRS của vật liệu 51

Phổ Photoluminescence (PL) của vật liệu 53

3.2. Kết quả khả năng xử lý màu Reactive Black 5 bằng $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 dưới ánh sáng UV 55

3.2.1. Đường chuẩn của Reactive Black 5 55

3.2.2. Kết quả xử lý màu Reactive Black 5 bằng g-C_3N_4 56

Khảo sát mẫu g-C_3N_4 biến tính theo thời gian 56

Khảo sát mẫu g-C_3N_4 biến tính theo lưu lượng dòng khí 57

So sánh hiệu quả giữa g-C_3N_4 nung và g-C_3N_4 biến tính 59

3.2.3. Kết quả xử lý màu Reactive Black 5 bằng $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính . 61

Khảo sát $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính theo liều lượng xúc tác 61

Khảo sát $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính theo nồng độ H_2O_2 66

Đánh giá hoạt tính xử lý chất màu RB5 bằng phương pháp đo COD 70

3.2.4. Khả năng tái sử dụng của $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính 72

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ 74

KẾT LUẬN 74

KIẾN NGHỊ 75

TÀI LIỆU THAM KHẢO 77

PHỤ LỤC 87

DANH MỤC VIẾT TẮT

Dielectric Barrier Discharge	Phóng điện rào cản điện môi	Plasma DBD
Reactive Black 5	Phẩm nhuộm	RB5
Fourier Transform Infrared spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	FT-IR
Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua	TEM
Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét	SEM
Brunauer-Emmett-Teller/Barrett-Joyner-Halenda	Diện tích bề mặt/ Kích thước & Thể tích lỗ xốp	BET/BJH
X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X	XRD
Diffuse Reflectance Spectroscopy	Phổ phản xạ khuếch tán	DRS
Ultraviolet–Visible spectroscopy	Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến	UV-Vis
Photoluminescence	Quang phát quang	PL
g-C_3N_4		CN
$NiFe_2O_4$		NFO
Quy trình oxy hóa nâng cao		AOP/ AOPs
Step-scheme heterojunction	Cơ chế dị thể kiểu bậc thang	S-scheme
Non-Thermal Plasma	Plasma không nhiệt	NTP

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Bảng danh mục hóa chất sử dụng trong nghiên cứu ..... 20.
Bảng 2.2. Bảng danh mục dụng cụ và thiết bị sử dụng trong nghiên cứu ..... 21.
Bảng 2.3. Bảng thông số khảo sát các yếu tố ảnh hưởng và phương pháp thực hiện quá trình biến tính bề mặt g-C_3N_4 ..... 31.
Bảng 2.4. Bảng thông số khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến vật liệu g-C_3N_4 thô, g-C_3N_4-90,2.5, $NiFe_2O_4$, 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4, 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính trong quá trình xử lý Reactive black 5 ..... 32.
Bảng 3.1. Kết quả đo BET của vật liệu ..... 40.
Bảng 3.2. Kết quả đo mức độ hấp thụ quang của Reactive black 5 ..... 54.

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc công thức hóa học Reactive black 5 9
Hình 1.2. Sơ đồ minh họa quá trình phân hủy quang xúc tác của chất quang xúc tác dị chất hệ S (S-scheme heterojunction) giữa CN và NFO 16
Hình 2.1. Sơ đồ quá trình biến tính bề mặt g-C_3N_4 23
Hình 2.2. Sơ đồ quy trình biến tính và khảo sát ảnh hưởn của thời gian và lưu lượng không khí đến quá trình biến tính bề mặt g-C_3N_4 bằng plasma DBD 24
Hình 2.3. Sơ đồ quy trình tổng hợp 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính 25
Hình 3.1. Phổ FTIR của g-C_3N_4 thô, g-C_3N_4 biến tính 90-2,5 lít/phút, $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2,5 lít/phút 34
Hình 3.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (a) Giản đồ tổng hợp; (b) Giản đồ g-C_3N_4 thô; (c) Giản đồ g-C_3N_4 biến tính plasma DBD 90-2,5 lít/phút; (d) Giản đồ $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2,5 lít/phút 39
Hình 3.3. Ảnh SEM g-C_3N_4 thô (a); Ảnh SEM g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng 2,5 lít/phút (b); Ảnh SEM $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng 2,5 lít/phút (c) 46
Hình 3.4. Ảnh TEM 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng 2,5 lít/phút. 48
Hình 3.5. Biểu đồ phân bố kích thước hạt của vật liệu 50
Hình 3.6. Phổ UV-Vis DRS; Năng lượng vùng cấm của g-C_3N_4 thô; Năng lượng vùng cấm của g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng 2,5 lít/phút; Năng lượng vùng cấm của $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng 2,5 lít/phút. 52
Hình 3.7. Phổ Photoluminescence (PL) của g-C_3N_4 thô, g-C_3N_4 biến tính, $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính 54
Hình 3.8. Đường chuẩn của reactive black 5 55
Hình 3.9. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng thời gian biến tính Plasma DBD đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5 bằng g-C_3N_4 56
Hình 3.10. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng lưu lượng khí của biến tính Plasma DBD đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5 bằng g-C_3N_4 57

Hình 3.11. Đồ thị biểu diễn hiệu quả xử lý màu Reactive Black 5 giữa g-C_3N_4 nung với g-C_3N_4 biến tính Plasma DBD 59
Hình 3.12. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng liều lượng xúc tác 1 g/lít đến quá trình xử lý màu Reactive Black5 61
Hình 3.13. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng liều lượng xúc tác 1.5 g/lít đến quá trình xử lý màu Reactive Black5 ..... 62.
Hình 3.14. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng liều lượng xúc tác 2 g/lít đến quá trình xử lý màu Reactive Black5 ..... 63.
Hình 3.15. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng nồng độ H_2O_2 0.015 M đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5 ..... 65.
Hình 3.16. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng nồng độ H_2O_2 0.02M đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5 ..... 66.
Hình 3.17. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng nồng độ H_2O_2 0.03M đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5 ..... 68.
Hình 3.18. Đồ thị biểu diễn kết quả COD của mẫu $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính xử lý 100ppm Reactive black 5 ..... 70.
Hình 3.19. Đồ thị biểu diễn khả năng hiệu quả xử lý của $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính sau 10 chu kỳ tái sử dụng ..... 71.

MỞ ĐẦU

Lý do chọn đề tài

Ngày nay, ô nhiễm môi trường đang gia tăng do các hoạt động khác nhau của con người. Hàm lượng cao các hợp chất hữu cơ và vô cơ có hại trong sông, hồ và biển tác động bất lợi đến sự phát triển của sự sống. Có rất nhiều nguồn gây ô nhiễm, được tạo ra từ các hoạt động của con người ảnh hưởng đến đất, không khí và chất lỏng. Ngành công nghiệp hóa chất có tác động lớn nhất đến sự gia tăng ô nhiễm, vì nó thải ra môi trường chất thải lỏng và khí với chất thải hóa học. Một số loại chất ô nhiễm hữu cơ có khả năng chống lại quá trình phân hủy tự nhiên [1, 2]. Một ví dụ đáng chú ý là ngành công nghiệp dệt may, thường xuyên thải ra môi trường nước thải chứa thuốc nhuộm không phân hủy sinh học [3]. Reactive Black 5 một loại thuốc nhuộm azo được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp khác nhau bao gồm sản xuất giấy, dệt may, da thuộc, thảm, mỹ phẩm, nhựa, mực in, xi đánh giày, mạ điện và chế biến khoáng sản [4-8]. Hàng năm, hơn 1000 tấn thuốc nhuộm được thải ra từ nước thải của nhiều ngành công nghiệp khác nhau vào các vùng nước tự nhiên và 45% trong số đó thuộc về thuốc nhuộm reactive [9-12]. RB5, ngay cả với một lượng rất nhỏ, cũng có thể ngăn cản sự thâm nhập của ánh sáng vào môi trường nước, làm giảm quá trình quang hợp trong môi trường nước. Điều này dẫn đến sự suy giảm sự phát triển của thực vật thủy sinh, giảm nồng độ oxy và cuối cùng là hiện tượng phú dưỡng trong nước [13-16]. RB5 không chỉ gây hại cho hệ sinh thái mà còn gây ra những vấn đề nghiêm trọng cho sức khỏe con người và các sinh vật sống khác. Các báo cáo trước đây đã chỉ ra rằng việc tiếp xúc liên tục và lâu dài với RB5 có thể gây ra phát ban da, ung thư bàng quang, sai lệch nhiễm sắc thể, suy hô hấp và suy thận, mù lòa, sốc, trụy tim mạch và hen suyễn. Về mặt này, việc loại bỏ RB5 có tầm quan trọng rất lớn. Cho đến nay, nhiều kỹ thuật khác nhau bao gồm phá hủy điện hóa, phân hủy quang xúc tác, ozon hóa, đông tụ/keo tụ, xử lý sinh học hiếu khí và kỵ khí, tách màng và phân hủy bằng bức xạ ion hóa đã được báo cáo để loại bỏ và khử màu RB5 khỏi nước thải [21-23]. Tuy nhiên, những phương pháp này có những nhược điểm nghiêm trọng, hạn chế đáng kể các ứng dụng công nghiệp quy mô lớn của chúng. Ví dụ, các phương pháp đông tụ và keo tụ không có đủ hiệu quả loại bỏ do RB5 có độ hòa tan rất cao. Các kỹ thuật xử lý sinh học cũng không thể áp dụng do bản chất không phân hủy sinh học của RB5. Từ những vấn đề được đặt ra, việc loại bỏ hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ và khử trùng nước theo cách thân thiện với môi trường vẫn là một thách thức đáng kể.

Trong những năm gần đây, các công nghệ quang xúc tác đã nhận được sự chú ý đáng kể vì tiềm năng của chúng trong việc giải quyết ô nhiễm môi trường, đặc biệt là trong việc phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ. Các chất xúc tác quang dựa trên chất bán dẫn được nghiên cứu rộng rãi về khả năng tạo ra các chất phản ứng dưới tác động của ánh sáng, nhưng chúng thường gặp phải hiện tượng tái hợp electron-lỗ trống nhanh chóng và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến hạn chế. Để khắc phục những hạn chế này, việc phát triển các chất xúc tác được biến tính với cơ chế Quang - Fenton dị thể nổi lên như một chiến lược hiệu quả.

Các chất bán dẫn khác nhau như ZnO, TiO_2, g-C_3N_4, Ag_3PO_4, Bi_4O_7 đã được sử dụng trong quá trình quang xúc tác AOPs (Quá trình oxy hóa nâng cao). Trước đây, TiO_2 rất phổ biến do có một số ưu điểm vượt trội như đặc tính quang học và điện tử phi thường, bền hóa học, không độc hại và chi phí thấp. Nhưng nhược điểm lớn của nó là có dải năng lượng rộng lớn, khoảng 3.2 eV [24]. Tuy nhiên, trong những thập kỷ gần đây, các nhà nghiên cứu đã tập trung sự chú ý vào g-C_3N_4 do một số đặc điểm nội tại của nó. g-C_3N_4 là một chất quang xúc tác polyme, không chứa kim loại với cấu trúc dải năng lượng điện tử cụ thể [25]. Nó có rất nhiều tiềm năng để phân hủy thuốc nhuộm vì độc tính thấp, chống ăn mòn quang học, độ bền, chi phí thấp và sẵn có [26, 27]. g-C_3N_4 được điều chế bằng cách ngưng tụ melamine, cyanamide và urê giàu nitơ [28]. g-C_3N_4 có nhiều đặc tính nội tại khác nhau như khả năng tái chế tuyệt vời, độ ổn định và tính nhất quán của dải năng lượng rộng (bandgap) là 2.7 eV, do đó nó có thể hấp thụ toàn bộ bức xạ mặt trời trong dải nhìn thấy [29,30]. Từ sự hấp thụ của một photon đơn lẻ, nhiều kích thích được cho phép trong g-C_3N_4 do bản chất polyme của nó. Bản chất này cũng tăng cường các đặc tính quang học của g-C_3N_4 [31]. Mặc dù một vài chất quang xúc tác bán dẫn g-C_3N_4 có hiệu quả cao hơn các chất bán dẫn oxit kim loại khác như TiO_2, quá trình tái hợp hạt tải điện (trong đó các electron của dải dẫn truyền mất năng lượng và tái chiếm trạng thái năng lượng của lỗ trống electron của dải hóa trị) rất nhanh trong g-C_3N_4, dẫn đến hiệu quả thấp [32,33]. Ngoài nhược điểm này, việc sử dụng ánh sáng khả kiến thấp cũng gây ảnh hưởng bất lợi đến hiệu suất quang xúc tác. Do đó, một mình g-C_3N_4 không có hiệu suất thỏa đáng để phân hủy các chất ô nhiễm [34,35]. Để khắc phục những hạn chế này, kỹ thuật biến đổi là một phương pháp hiệu quả để thay đổi dải năng lượng rộng, tăng cường việc sử dụng ánh sáng khả kiến, tăng diện tích bề mặt riêng và tạo ra các nhóm chức năng mới. Việc pha tạp nguyên tố và xây dựng cấu trúc dị thể với các oxit kim loại và chất bán dẫn khác, cũng như kỹ thuật tạo chỗ trống và biến tính bề mặt bằng plasma là những

phương pháp dễ dàng để tăng hiệu suất của vật liệu gốc g-C_3N_4 trong một lĩnh vực khác [36]. Trong đề tài này, xử lý plasma được thực hiện để sửa đổi các đặc tính bề mặt của chất mang xúc tác quang g-C_3N_4. Ảnh hưởng của xử lý plasma lên hình thái bề mặt, tính ưa nước, trạng thái liên kết hóa học, cũng như hoạt tính quang xúc tác cho quá trình phân hủy RB5 được nghiên cứu chi tiết. Một so sánh toàn diện giữa xúc tác trên cơ sở g-C_3N_4 nguyên chất và g-C_3N_4 được xử lý plasma (PT-g-C_3N_4) cũng được trình bày để thảo luận về cơ chế tăng cường hiệu suất xử lý.

Trong những năm gần đây, quy trình oxy hóa nâng cao (AOP) dựa trên chất bán dẫn dị thể đã thu hút sự chú ý lớn trong lĩnh vực xử lý nước thải. AOP được coi là phương pháp hứa hẹn nhất để loại bỏ hiệu quả các chất gây ô nhiễm (hữu cơ, vô cơ và sinh học) so với các phương pháp tinh chế thông thường khác. Các gốc hydroxyl (OH•) có khả năng phản ứng cao được tạo ra trong AOP, phản ứng với chất gây ô nhiễm và giải phóng nước và carbon dioxide. Trong số các AOP khác nhau, xúc tác quang Fenton là phương pháp hiệu quả để loại bỏ các chất gây ô nhiễm. Trong quy trình này, phản ứng Fenton được tăng tốc bởi các nguồn photon. Các gốc OH• có khả năng phản ứng cao được tạo ra bởi phản ứng giữa các chất oxy hóa (H_2O_2, O_3, $KMnO_4$, v.v.) và các electron bán dẫn được tạo ra bởi photon. Quá trình quang Fenton không tiêu thụ chất xúc tác và không tạo ra bất kỳ sản phẩm phụ gây ô nhiễm nào [37,38]. Chất xúc tác được điều khiển bằng ánh sáng khả kiến được phát triển cho phản ứng quang Fenton đóng một vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy. Oxit kim loại nhị phân spinel chứa sắt (Fe) đã trở nên quan trọng trong quá trình phân hủy quang xúc tác các chất ô nhiễm hữu cơ khi có mặt chất oxy hóa hóa học. Các hệ ferit kim loại spinel gốc Fe với cấu trúc phân tử tổng quát MFe_2O_4 (M= Ni, Zn, Co, Ca, Mn, Mg và Cu) đã trở nên quan trọng về mặt công nghệ trong quang xúc tác nhờ khả năng sử dụng ánh sáng khả kiến cao, khoảng cách dải thấp, độ ổn định nhiệt độ cao và độ ổn định hóa học đặc biệt. Hơn nữa, tính chất từ mềm (trừ $CoFe_2O_4$) của ferit spinel giúp thu hồi chất xúc tác sau phản ứng quang xúc tác [39,40]. Trong số các ferit kim loại khác nhau, $NiFe_2O_4$ (NFO) đã thu hút các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực quang xúc tác nhờ khoảng cách dải hẹp 2,19 eV, giúp thu thập ánh sáng khả kiến. Ngoài ra, ion Fe trong hệ tinh thể $NiFe_2O_4$ dễ dàng phản ứng với chất oxy hóa hóa học và tạo ra các gốc hydroxyl phản ứng. Tuy nhiên, việc sử dụng $NiFe_2O_4$ trong thực tế lại trở thành điểm nghẽn, do tốc độ tái hợp cao của các hạt mang điện quang [41-45]. Để khắc phục nhược điểm này, một số chiến lược đã được áp dụng để cải thiện hiệu suất quang xúc tác. Trong những năm gần đây, chuyển tiếp dị chất giữa $NiFe_2O_4$ và g-C_3N_4 đã được nghiên cứu rộng

rãi trong lĩnh vực năng lượng quang xúc tác và xử lý môi trường do cấu trúc dải thích hợp của nó để phân tách hiệu quả các hạt mang điện [41-46]. Trong hệ thống phản ứng quang Fenton, H_2O_2 có thể nhanh chóng bị phân hủy thành H_2O và O_2, và phản ứng với các electron quang sinh để tạo ra ·OH, thân thiện với môi trường [47]. Do đó, việc xây dựng dị hợp tử g-C_3N_4/$NiFe_2O_4$ S-scheme không chỉ thúc đẩy hiệu quả quá trình phân tách các cặp electron-lỗ trống và cải thiện hoạt tính quang xúc tác, mà còn giúp vật liệu composite có đặc tính thu hồi từ tính, dễ dàng tái chế từ hệ thống nước [48].

Từ những cơ sở trên, tôi chọn đề tài: "Tổng hợp vật liệu $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính ứng dụng quá trình Quang - Fenton dị thể xử lý màu Reactive Black 5". Trong nghiên cứu tôi tập trung vào việc tổng hợp vật liệu $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính trên cơ sở biến tính bề mặt chất mang g-C_3N_4 bằng plasma DBD, đánh giá hiệu quả Quang – Fenton dị thể của xúc tác $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính để xử lý màu Reactive Black 5.

Mục đích nghiên cứu

Giải quyết ô nhiễm môi trường do thuốc nhuộm Reactive Black 5 (RB5).

Cải tiến hiệu suất của các vật liệu xúc tác hiện có.

Nghiên cứu hướng tới việc xây dựng cấu trúc dị thể S-scheme giữa $NiFe_2O_4$ và g-C_3N_4 kết hợp với biến tính bề mặt bằng DBD plasma để tăng cường hiệu quả tách hạt mang điện, từ đó tốt nhất hóa khả năng phân hủy chất ô nhiễm thông qua quá trình Quang - Fenton dị thể.

Phát triển vật liệu thân thiện và có khả năng tái sử dụng

Nội dung nghiên cứu

Đề tài tiến hành các nội dung nghiên cứu cụ thể sau đây để đảm bảo hoàn thành mục tiêu đề ra:

Nội dung 1: Tổng hợp và biến tính g-C_3N_4 bằng plasma DBD

- Tổng hợp g-C_3N_4 bằng phương pháp trùng hợp nhiệt
- Biến tính bề mặt g-C_3N_4 bằng nung trong dòng khí N_2, 550°C.
- Sau đó, biến tính g-C_3N_4 bằng DBD Plasma và khảo sát:

+ Khảo sát ảnh hưởng của thời gian xử lý plasma DBD (60, 90, 120 phút) đến khả năng xử lý màu Reactive black 5, từ đó chọn ra thời gian tốt nhất nhất;

+ Khảo sát ảnh hưởng của lưu lượng dòng không khí (2, 2.5, 3 Lít/phút) trong quá trình xử lý plasma DBD đến khả năng xử lý màu Reactive black 5, từ đó chọn ra lưu lượng tốt nhất nhất;

+ So sánh khả năng xử lý Reactive black 5 của g-C_3N_4 nung và g-C_3N_4 biến tính plasma DBD (điều kiện tốt nhất nhất).

- Xác định đặc trưng hóa lý của mẫu g-C_3N_4 biến tính plasma DBD (điều kiện tốt nhất nhất).

Nội dung 2: Tổng hợp và xác định đặc trưng hóa lý của vật liệu $NiFe_2O_4$ mang trên g-C_3N_4 biến tính

- Tổng hợp vật liệu $NiFe_2O_4$ mang trên g-C_3N_4 biến tính
- Xác định đặc trưng hóa lý của vật liệu thu được

Nội dung 3: Đánh giá hoạt tính phân hủy Reactive Black 5 (RB5) của vật liệu g-C_3N_4, g-C_3N_4 biến tính, $NiFe_2O_4$, 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4, 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính

- Khảo sát sự ảnh hưởng của liều lượng xúc tác đến quá trình xử lý chất màu RB5.
- Khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến quá trình xử lý chất màu RB5.
- Đánh giá hoạt tính xử lý chất màu RB5 bằng phương pháp đo COD.
- Đánh giá khả năng tái sử dụng của xúc tác 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính

Phạm vi nghiên cứu của luận văn tập trung vào việc tổng hợp và đánh giá khả năng phân hủy phẩm màu Reactive Black 5 của vật liệu biến tính $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4. Toàn bộ quy trình thực nghiệm được triển khai tại phòng Công nghệ Plasma và Vật lý tính toán thuộc Viện Công nghệ Tiên tiến - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các đặc trưng lý hóa của vật liệu được phân tích bằng các phương pháp hiện đại tại các trung tâm và viện nghiên cứu uy tín trên địa bàn TP. Hồ Chí Minh. Trên cơ sở đó, luận văn tiến hành thử nghiệm hoạt tính xúc tác và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý chất màu.

Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài

Cơ sở khoa học của đề tài

Cơ sở khoa học của đề tài dựa trên việc kết hợp các công nghệ oxy hóa nâng cao và vật liệu bán dẫn để khắc phục những hạn chế của các phương pháp truyền thống:

- Quá trình Quang - Fenton dị thể: Đây là một dạng của quy trình oxy hóa nâng cao (AOP), sử dụng nguồn photon (ánh sáng) để tăng tốc phản ứng Fenton. Quá trình này tạo ra các gốc hydroxyl (OH•) có khả năng phản ứng rất cao, giúp phân hủy triệt để các chất ô nhiễm hữu cơ thành H_2O và CO_2 mà không tiêu thụ chất xúc tác hay tạo sản phẩm phụ độc hại.

- Vật liệu bán dẫn g-C_3N_4 và biến tính bằng Plasma: g-C_3N_4 là chất quang xúc tác polymer không chứa kim loại, có độ bền cao và vùng cấm hẹp (2,7 eV), cho phép hấp thụ ánh sáng khả kiến. Việc sử dụng DBD plasma để biến tính bề mặt giúp thay đổi hình thái, tăng diện tích bề mặt riêng và tạo ra các nhóm chức mới, từ đó khắc phục nhược điểm tái hợp electron-lỗ trống nhanh của g-C_3N_4 nguyên chất.

- Hệ dị thể S-scheme $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4: Việc xây dựng cấu trúc dị thể giữa $NiFe_2O_4$ (vùng cấm 2,19 eV) và g-C_3N_4 giúp thúc đẩy quá trình tách các cặp điện tử-lỗ trống. Ion Fe trong cấu trúc spinel của $NiFe_2O_4$ đóng vai trò quan trọng trong việc phản ứng với chất oxy hóa (H_2O_2) để tạo ra các gốc tự do phân hủy chất màu.

Tính thực tiễn của đề tài

Đề tài mang tính cấp thiết và có khả năng ứng dụng cao trong việc giải quyết các vấn đề môi trường hiện nay:

- Giải quyết ô nhiễm ngành dệt may: Đối tượng xử lý là Reactive Black 5 (RB5), một loại thuốc nhuộm azo khó phân hủy sinh học, gây hại nghiêm trọng cho hệ sinh thái thủy sinh và sức khỏe con người (có thể gây ung thư, suy hô hấp);

- Khắc phục hạn chế của phương pháp cũ: Các phương pháp truyền thống như đông tụ, keo tụ hay xử lý sinh học không hiệu quả với RB5 do độ hòa tan cao và tính kháng sinh học của nó. Công nghệ trong đề tài cung cấp một giải pháp xử lý triệt để và thân thiện với môi trường hơn;

- Khả năng tái sử dụng vật liệu: Do $NiFe_2O_4$ có đặc tính từ tính, vật liệu composite sau khi tổng hợp có thể dễ dàng được thu hồi và tái chế từ hệ thống nước

bằng từ trường, giúp giảm chi phí vận hành và tránh ô nhiễm thứ cấp từ chính chất xúc tác;

- Tận dụng năng lượng ánh sáng: Với khả năng hoạt động tốt dưới ánh sáng khả kiến, công nghệ này có tiềm năng tận dụng nguồn ánh sáng mặt trời tự nhiên, hướng tới phát triển bền vững.

Những đóng góp của luận văn

Luận văn đóng góp thiết thực vào lĩnh vực vật liệu và xử lý môi trường bằng việc chế tạo thành công hệ vật liệu dị thể S-scheme $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính plasma DBD có khả năng phản ứng mạnh dưới ánh sáng khả kiến. Điểm mới của nghiên cứu nằm ở việc ứng dụng công nghệ plasma lạnh để cải tiến bề mặt g-C_3N_4 sau khi đã được xử lý bề mặt bằng phương pháp nung 550°C trong dòng khí trơ, giúp tăng diện tích tiếp xúc và tạo ra các nhóm chức hoạt động, từ đó tốt nhất hóa khả năng phân tách điện tử - lỗ trống và nâng cao hiệu suất Quang-Fenton của xúc tác $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính. Kết quả nghiên cứu không chỉ cung cấp một phương pháp xử lý thuốc nhuộm khó phân hủy Reactive Black 5 mà còn mang tính ứng dụng cao nhờ cải thiện khả năng tái sử dụng của xúc tác có đặc tính từ tính $NiFe_2O_4$, cho phép thu hồi vật liệu dễ dàng bằng nam châm để tái sử dụng, góp phần giảm chi phí và ngăn ngừa ô nhiễm thứ cấp trong các hệ thống xử lý nước thải dệt nhuộm.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về ô nhiễm nước thải phẩm nhuộm và Reactive Black 5

1.1.1. Thực trạng ô nhiễm nước thải ngành dệt may

Sự phát triển nhanh chóng của quá trình đô thị hóa và công nghiệp hóa trong những thập kỷ gần đây đã dẫn đến nhiều thách thức nghiêm trọng về môi trường, trong đó việc bảo vệ nguồn nước trở thành vấn đề cấp thiết cho sự sinh tồn của con người. Ngành dệt may được xác định là một trong những nguồn gây ô nhiễm chính do thường xuyên xả một lượng lớn nước thải chứa các loại thuốc nhuộm không thể phân hủy sinh học ra môi trường. Hiện nay, có hơn 100.000 loại thuốc nhuộm được sản xuất cho các ngành dệt may, da giày và giấy, nhưng ước tính có khoảng 11% trong số đó bị thải trực tiếp vào các nguồn nước tiếp nhận mà không qua xử lý thích hợp.[10]

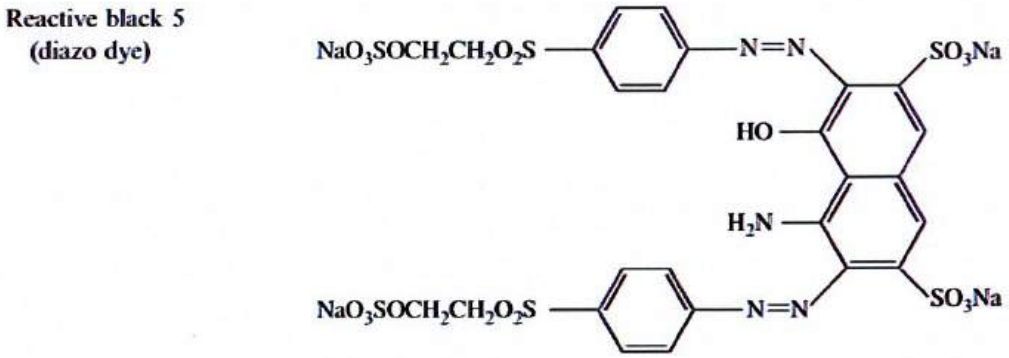
Thực trạng ô nhiễm này trở nên phức tạp bởi đặc tính hóa học của các chất nhuộm, đặc biệt là nhóm thuốc nhuộm azo (như Reactive Black 5) vốn sở hữu cấu trúc phân tử phức tạp và cực kỳ bền vững. Những hợp chất này có khả năng chống lại các con đường phân hủy tự nhiên thông thường, đồng thời có thể tạo ra các sản phẩm phụ có độc tính cao, gây đột biến và ung thư. Sự hiện diện của nước thải dệt may trong các vực nước không chỉ làm thay đổi chất lượng nước và gây ra độ đục mà còn ngăn chặn ánh sáng mặt trời, từ đó cản trở quá trình quang hợp và ảnh hưởng tiêu cực đến sự phát triển của các sinh vật thủy sinh. [11]

Về lâu dài, các chất ô nhiễm này gây ra những tác động hệ thống như làm giảm lượng oxy hòa tan trong nước và tích tụ dần trong chuỗi thức ăn, đe dọa trực tiếp đến hệ sinh thái và sức khỏe cộng đồng. Mặc dù nhiều công nghệ xử lý đã được nghiên cứu, việc loại bỏ hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ và khử trùng nước một cách thân thiện với môi trường vẫn là một thách thức lớn. Điều này thúc đẩy nhu cầu cấp thiết về việc phát triển các phương pháp xử lý tiên tiến, như các quá trình oxy hóa nâng cao (AOPs), nhằm chuyển hóa các chất độc hại thành các hợp chất đơn giản và ít nguy hiểm hơn trước khi xả thải ra môi trường. [10]

1.1.2. Đặc điểm của phẩm màu Reactive Black 5

Trong ngành công nghiệp dệt nhuộm, Reactive Black 5 được biết đến là một trong những loại thuốc nhuộm hoạt tính thuộc nhóm azo được sử dụng phổ biến nhất. Về mặt cấu trúc, RB5 là một thuốc nhuộm anionic có cấu tạo phân tử phức tạp với công thức hóa học là $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$. Đặc trưng nổi bật nhất trong cấu trúc

của nó là sự hiện diện của các nhóm azo (liên kết đôi giữa hai nguyên tử nitơ -N=N-) đóng vai trò là các nhóm mang màu chính. [71]



Hình 1.1: Cấu trúc công thức hóa học Reactive black 5

Sự phức tạp trong cấu trúc không chỉ tạo nên màu sắc đặc trưng mà còn khiến RB5 trở nên rất bền vững và khó bị phân hủy bởi các phương pháp xử lý nước thải thông thường. Độ bền này chủ yếu xuất phát từ tính ổn định cao của các liên kết azo trong phân tử. Bên cạnh đó, RB5 có khả năng hòa tan rất tốt trong nước, dẫn đến việc thất thoát một lượng lớn (khoảng 15%) vào dòng nước thải sau quá trình nhuộm, gây ra những vấn đề nghiêm trọng về kinh tế và môi trường. [72]

Về tác động môi trường, RB5 được xếp vào nhóm các chất ô nhiễm nguy hại do có độc tính cao, có khả năng gây đột biến và ung thư cho con người. Khi tồn tại trong các nguồn nước tự nhiên, loại phẩm màu này gây cản trở sự xuyên thấu của ánh sáng mặt trời, từ đó làm tăng nhu cầu oxy sinh hóa (BOD) và oxy hóa học (COD), ức chế quá trình quang hợp của thực vật thủy sinh và phá vỡ hệ sinh thái dưới nước. Do những đặc tính bền vững và độc hại này, việc loại bỏ RB5 khỏi nước thải đòi hỏi phải áp dụng các kỹ thuật tiên tiến như quá trình oxy hóa nâng cao (AOPs), hấp phụ bằng vật liệu nano hoặc xúc tác quang hóa để có thể phá vỡ cấu trúc mạch vòng và khoáng hóa hoàn toàn các phân tử phẩm màu thành các chất không độc hại. [71]

1.1.3. Các phương pháp xử lý RB5 hiện nay

Quá trình xử lý màu nhuộm Reactive Black 5 trong nước thải dệt nhuộm hiện nay được thực hiện qua hai cơ chế chính: tiêu hủy cấu trúc bằng oxy hóa nâng cao và tách loại vật lý bằng hấp phụ. Mỗi phương pháp mang lại hiệu quả khác biệt rõ rệt về khả năng khử màu và mức độ khoáng hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ.

Trong nhóm các phương pháp oxy hóa, hệ thống Photo-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) thể hiện ưu thế vượt trội về khả năng xử lý triệt để. Các nghiên cứu

trước đây chỉ ra rằng dù cả Fenton truyền thống và Photo-Fenton đều đạt hiệu suất khử màu rất cao (lần lượt là 97,5% và 98,1%), nhưng sự khác biệt nằm ở khả năng khoáng hóa. Cụ thể, dưới tác động của tia UV, quá trình Photo-Fenton có thể loại bỏ tới 46,4% tổng lượng cacbon hữu cơ (TOC), cao gấp đôi so với mức 21,6% của Fenton thông thường trong cùng điều kiện vận hành [12]. Sự chênh lệch này do ánh sáng giúp tái tạo ion sắt và kích thích tạo thêm các gốc tự do $^{\bullet}OH$ để phá vỡ các vòng thơm bền vững của thuốc nhuộm.

Ngược lại với cơ chế tiêu hủy hóa học, phương pháp hấp phụ sử dụng các vật liệu như ống nano cacbon (CNTs) hoặc phế thải nông nghiệp như vỏ trứng hỗ trợ Fe_2O_3 lại tập trung vào việc thu giữ các phân tử thuốc nhuộm trên bề mặt vật liệu. Mặc dù các nghiên cứu cho thấy vật liệu từ vỏ trứng có thể đạt dung lượng hấp phụ 250 mg/g, nhưng phương pháp này chỉ dừng lại ở việc chuyển pha chất ô nhiễm từ dạng lỏng sang dạng rắn mà không phá hủy cấu trúc hóa học của nó [73].

Như vậy, để đạt được mục tiêu xử lý nước thải dệt nhuộm một cách bền vững, các phương pháp oxy hóa thường được đánh giá cao hơn nhờ khả năng phá hủy liên kết azo và khoáng hóa chất độc hại, trong khi hấp phụ đóng vai trò là giải pháp tiền xử lý hoặc xử lý bổ trợ có tính kinh tế cao.

1.2. Tổng quan về vật liệu Graphitic Carbon Nitride (g-C_3N_4)

1.2.1. Cấu trúc và tính chất

Graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) là một loại polymer bán dẫn phi kim mang cấu trúc phân lớp tương tự như graphite, nhưng thay thế các nguyên tử carbon bằng mạng lưới các nguyên tử carbon và nitơ liên kết cộng hóa trị. Đơn vị cấu trúc cơ bản của g-C_3N_4 được hình thành từ các vòng triazine (C_3N_3) hoặc các nhóm heptazine (tri-s-triazine, C_6N_7) liên kết với nhau thông qua các nguyên tử nitơ ở vị trí bắc cầu. Trong số các dạng thù hình, pha graphitic được đánh giá là ổn định nhất ở điều kiện thường nhờ hệ thống liên kết π liên hợp bền vững. Khoảng cách giữa các lớp trong cấu trúc g-C_3N_4 được duy trì bởi lực vander Waals, tạo nên một hệ thống mạng lưới tinh thể có độ bền nhiệt và độ bền hóa học cao, ngay cả trong các môi trường axit hoặc kiềm khắc nghiệt. [74]

Về tính chất lý hóa, g-C_3N_4 ở dạng khối thường có màu vàng và là một bán dẫn có năng lượng vùng cấm khoảng 2.7 eV. Đặc tính này cho phép vật liệu hấp thụ hiệu quả ánh sáng trong vùng khả kiến (lên đến bước sóng khoảng 460 nm), một ưu điểm vượt trội so với các chất quang xúc tác truyền thống như TiO_2. Tuy

nhiên, vật liệu dạng khối thường bộc lộ những hạn chế về mặt cấu trúc như diện tích bề mặt riêng thấp (thường dưới 10 m^2/g) và mật độ khuyết tật bề mặt ít, dẫn đến khả năng tiếp xúc với các chất phản ứng bị hạn chế [75]. Quan trọng hơn, cấu trúc điện tử của g-C_3N_4 nguyên bản thường gây ra tốc độ tái hợp rất nhanh của các cặp electron-lỗ trống quang triều, làm giảm đáng kể hiệu suất lượng tử trong các ứng dụng quang xúc tác [76].

1.2.2. Ưu và nhược điểm trong quang xúc tác

Vật liệu graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) nổi lên như một ứng viên sáng giá trong lĩnh vực quang xúc tác nhờ sở hữu những đặc tính sinh-lý-hóa độc đáo mà hiếm có vật liệu truyền thống nào hội tụ đủ. Ưu điểm nổi bật nhất của g-C_3N_4 chính là sở hữu năng lượng vùng cấm khoảng 2.7 eV, cho phép vật liệu này hoạt động hiệu quả dưới ánh sáng khả kiến - nguồn năng lượng chiếm tới 43% phổ ánh sáng mặt trời - thay vì chỉ giới hạn trong vùng tử ngoại như TiO_2 hay ZnO. Bên cạnh đó, bản chất là một polymer phi kim giúp g-C_3N_4 có giá thành sản xuất thấp, quy trình tổng hợp đơn giản từ các tiền chất giàu nitơ như melamine hay urea, và đặc biệt là độ bền hóa học cũng như độ bền nhiệt cao trong nhiều môi trường phản ứng khác nhau [74]. Tính thân thiện với môi trường và không chứa kim loại độc hại cũng là một điểm cộng lớn, giúp vật liệu này đáp ứng các tiêu chuẩn khắt khe về phát triển bền vững trong xử lý nước thải và sản xuất năng lượng sạch [75].

Tuy nhiên, bên cạnh những tiềm năng to lớn, g-C_3N_4 nguyên bản vẫn tồn tại những nhược điểm cố hữu gây cản trở hiệu suất ứng dụng thực tế. Hạn chế lớn nhất nằm ở tốc độ tái hợp quá nhanh của các cặp điện tử - lỗ trống quang sinh; sau khi được kích thích bởi ánh sáng, các hạt mang điện này có xu hướng triệt tiêu lẫn nhau trước khi kịp di chuyển đến bề mặt vật liệu để tham gia vào các phản ứng oxy hóa - khử [76]. Thêm vào đó, diện tích bề mặt riêng của g-C_3N_4 dạng khối thường rất thấp và khả năng hấp thụ photon ở bước sóng dài (trên 460 nm) còn hạn chế, dẫn đến mật độ vị trí hoạt tính trên bề mặt không đủ cao để tốt nhất hóa tốc độ phản ứng [74].

1.2.3. Các phương pháp biến tính g-C_3N_4

Nhằm khắc phục những hạn chế cố hữu của g-C_3N_4 dạng khối như diện tích bề mặt thấp và tốc độ tái hợp điện tích nhanh, nhiều chiến lược biến tính đã được phát triển để tốt nhất hóa hiệu suất quang xúc tác. Phương pháp phổ biến và hiệu quả nhất là bóc tách cấu trúc lớp để tạo ra các tấm nano siêu mỏng. Quá trình này có thể thực hiện thông qua xử lý nhiệt trực tiếp, trong đó việc kiểm soát nhiệt

độ nung giúp phá vỡ các liên kết hydro và lực Van Der Waals giữa các lớp, từ đó mở rộng đáng kể diện tích bề mặt và cải thiện khả năng tiếp xúc với các chất ô nhiễm [76].

Bên cạnh các phương pháp truyền thống, công nghệ plasma lạnh đang nổi lên như một công cụ biến tính bề mặt hiện đại, nhanh chóng và thân thiện với môi trường. Thông qua các hệ thống phóng điện rào cản điện môi, plasma không chỉ thực hiện bóc tách cấu trúc cơ học mà còn đồng thời tiến hành pha tạp dị tố và tạo khuyết tật trên mạng lưới tinh thể. Việc sử dụng các môi trường khí khác nhau như không khí, H_2, Ar, hay NH_3 cho phép đưa các nhóm chức đặc trưng (như C-N-H, -OH) vào bề mặt vật liệu, giúp cải thiện độ ưa nước và điều chỉnh cấu trúc dải năng lượng để thu hẹp vùng cấm [74].

Một hướng đi quan trọng khác là việc thiết kế các hệ dị thể và kỹ thuật tạo khuyết tật cấu trúc. Việc kết hợp g-C_3N_4 với các chất bán dẫn khác hoặc các hạt nano kim loại để tạo thành hệ S-scheme giúp phân tách vật lý các cặp electron-lỗ trống, từ đó kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện [77].

1.2.4. Tình hình nghiên cứu hiện nay

Việc áp dụng phương pháp xử lý plasma để biến đổi các đặc tính bề mặt của chất xúc tác quang g-C_3N_4 là một hướng tiếp cận đầy hứa hẹn nhằm tối nhất hóa hiệu suất xử lý môi trường. Qua các phép phân tích đặc trưng về hình thái, tính ưa nước và liên kết hóa học, nghiên cứu cho thấy mẫu g-C_3N_4 sau khi xử lý plasma (PT-g-C_3N_4) có khả năng phân hủy Rhodamine B dưới ánh sáng khả kiến cao gấp hơn 2,0 lần so với dạng nguyên chất. Kết quả này khẳng định rằng quá trình plasma giúp cải thiện đáng kể hoạt tính quang xúc tác nhờ việc tinh chỉnh hiệu quả các đặc tính bề mặt, mở ra phương thức thiết kế vật liệu hiệu suất cao một cách dễ dàng và khả thi. [49]

Đã có nghiên cứu tập trung vào việc khai thác hiệu ứng hiệp đồng giữa plasma không nhiệt (NTP) và chất xúc tác quang g-C_3N_4 nhằm tận dụng tối đa cả ánh sáng cực tím lẫn ánh sáng khả kiến phát ra từ quá trình phóng điện cao áp. Bằng cách sử dụng phóng điện rào cản điện môi (DBD), các tác giả đã chứng minh rằng plasma có khả năng biến đổi linh hoạt cấu trúc vật lý và đặc tính hóa học bề mặt của vật liệu, từ đó tác động trực tiếp đến hoạt tính quang xúc tác. Đáng chú ý, hiệu quả của quá trình này phụ thuộc chặt chẽ vào cường độ và thời gian phóng điện, trong đó ảnh hưởng của NTP lên g-C_3N_4 thể hiện xu hướng thay đổi tuần hoàn khi kéo dài thời gian xử lý. [50]

1.3. Tổng quan về vật liệu Spinel Ferrite $NiFe_2O_4$ (NFO)

1.3.1. Đặc điểm cấu trúc và tính chất từ tính

Nickel ferrite $NiFe_2O_4$ (NFO) là một trong những vật liệu điển hình thuộc họ spinel ferrite với cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt (FCC). Theo các phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), NFO kết tinh trong nhóm không gian Fd3m, nơi các ion oxy (O^{2-}) tạo thành mạng lưới xếp chặt, tạo ra hai loại hốc đa diện: hốc tứ diện (vị trí A) và hốc bát diện (vị trí B). [78]

Điểm đặc trưng quan trọng nhất của NFO là cấu trúc spinel ngược. Trong cấu trúc này, thay vì các ion hóa trị II chiếm vị trí A như ở spinel thuận, các ion Ni^{2+} có xu hướng ưu tiên chiếm giữ các hốc bát diện (vị trí B) do năng lượng ổn định trường tinh thể lớn hơn. Trong khi đó, các ion Fe^{3+} được phân bố đều giữa cả hai vị trí A và B. Công thức cấu tạo chi tiết của NFO thường được biểu diễn dưới dạng $(Fe^{3+})_A[Ni^{2+}Fe^{3+}]_BO_4$. Sự sắp xếp này không chỉ quyết định các hằng số mạng (thường dao động quanh giá trị 8.33 - 8.39 Å tùy thuộc vào phương pháp tổng hợp) mà còn là nền tảng cốt lõi tạo nên các tính chất điện từ đặc biệt của vật liệu. [79]

Tính chất từ tính của $NiFe_2O_4$ được chi phối bởi cơ chế trao đổi siêu cấp giữa các ion kim loại thông qua các ion oxy trung gian. Do NFO sở hữu cấu trúc spinel ngược, mô-men từ tổng cộng của vật liệu là kết quả của sự chênh lệch mô men từ giữa các phân mạng A và B. Cụ thể, các mô-men từ của ion Fe^{3+} ở vị trí A và B định hướng ngược chiều nhau và triệt tiêu lẫn nhau, do đó từ tính tổng cộng của NFO chủ yếu được đóng góp bởi các ion Ni^{2+} ở vị trí bát diện.

1.3.2. Vai trò trong phản ứng Fenton

Trong các hệ thống xử lý nước hiện đại, $NiFe_2O_4$ đóng vai trò là một chất xúc tác dị thể quan trọng nhờ khả năng thúc đẩy chu trình chuyển đổi electron giữa các ion kim loại biến đổi trên bề mặt cấu trúc spinel ngược. Khác với phản ứng Fenton truyền thống sử dụng muối sắt hòa tan (Fenton đồng thể), NFO cung cấp các trung tâm hoạt tính ổn định là Fe^{3+}/Fe^{2+} và Ni^{3+}/Ni^{2+} nằm tại các hốc bát diện của mạng tinh thể. Nghiên cứu cho thấy sự hiện diện của Nickel không chỉ đóng vai trò cấu trúc mà còn tạo ra hiệu ứng hiệp đồng, giúp đẩy nhanh tốc độ tái tạo Fe^{2+} từ Fe^{3+}, một bước vốn được coi là giai đoạn khống chế tốc độ trong toàn bộ phản ứng Fenton. [80]

Ngoài ra, đặc tính từ tính tự nhiên của NFO còn đóng vai trò hỗ trợ kỹ thuật quan trọng trong các hệ thống Fenton dị thể. Khả năng tách lọc dễ dàng bằng

từ trường ngoài cho phép thu hồi hoàn toàn chất xúc tác ra khỏi môi trường nước sau khi kết thúc phản ứng. Điều này không chỉ bảo đảm hiệu quả kinh tế mà còn ngăn ngừa ô nhiễm thứ cấp do ion kim loại dư thừa, một ưu điểm vượt trội giúp $NiFe_2O_4$ trở thành ứng viên tiềm năng cho các ứng dụng thực tế trong xử lý nước thải công nghiệp. [81]

1.3.3. Hạn chế

Mặc dù sở hữu nhiều ưu điểm về tính chất từ tính và khả năng xúc tác, $NiFe_2O_4$ vẫn tồn tại những rào cản kỹ thuật đáng kể làm hạn chế hiệu suất của nó trong các ứng dụng thực tế. Một trong những thách thức lớn nhất chính là khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến kém và tốc độ tái tổ hợp nhanh của các cặp điện tử - lỗ trống (e^-/h^+) quang sinh. Do NFO có năng lượng vùng cấm (E_g) tương đối lớn hoặc cấu trúc điện tử nội tại không tốt nhất cho việc tách điện tích, các hạt tải điện thường triệt tiêu lẫn nhau trước khi kịp di chuyển đến bề mặt để tham gia vào các phản ứng oxy hóa khử. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng nếu sử dụng NFO đơn lẻ, hiệu suất quang xúc tác thường rất thấp, đòi hỏi phải kết hợp với các giá thể dẫn điện hoặc tạo hệ dị thể để kéo dài thời gian sống của các hạt tải điện. [80]

Về mặt cấu trúc, các hạt nano $NiFe_2O_4$ có xu hướng bị kết tụ mạnh do tương tác lưỡng cực từ tính và năng lượng bề mặt cao. Hiện tượng này làm giảm đáng kể diện tích bề mặt tiếp xúc hiệu dụng và che lấp các trung tâm hoạt tính, dẫn đến sự suy giảm hoạt tính xúc tác trong các phản ứng Fenton và xử lý môi trường.

Bên cạnh đó, độ bền hóa học và hiện tượng rửa trôi ion kim loại trong môi trường axit mạnh cũng là một vấn đề cần lưu ý. Mặc dù cấu trúc spinel ngược khá ổn định, nhưng trong các phản ứng Photo - Fenton kéo dài ở pH thấp, các ion Ni^{2+} và Fe^{3+} có thể bị giải phóng vào dung dịch, không chỉ làm mất đi hoạt tính của chất xúc tác mà còn gây ra nguy cơ ô nhiễm kim loại nặng thứ cấp.

1.4. Hệ vật liệu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 và cơ chế quang-fenton dị thể

1.4.1. Cấu trúc dị thể S-scheme

Cấu trúc dị thể S-scheme đại diện cho một bước tiến quan trọng trong việc khắc phục những hạn chế của các hệ dị thể truyền thống, giúp tối nhất hóa khả năng tách hạt tải điện trong khi vẫn duy trì được thế oxy hóa-khử mạnh của vật liệu. Trong hệ composite này, g-C_3N_4 đóng vai trò là chất bán dẫn khử với mức năng lượng dải dẫn (CB) âm, trong khi $NiFe_2O_4$ (NFO) đóng vai trò là chất bán dẫn oxy hóa có mức năng lượng dải hóa trị (VB) dương. Khi hai vật liệu này tiếp xúc với

nhau, sự chênh lệch về hàm công dẫn đến việc các electron tự do di chuyển từ g-C_3N_4 sang $NiFe_2O_4$ cho đến khi mức năng lượng Fermi đạt trạng thái cân bằng. Quá trình dịch chuyển electron này tạo ra một lớp tích điện kép tại vùng tiếp giáp, hình thành một điện trường nội tại hướng từ g-C_3N_4 sang $NiFe_2O_4$, đồng thời gây ra sự uốn cong dải năng lượng tại bề mặt tiếp xúc. [80]

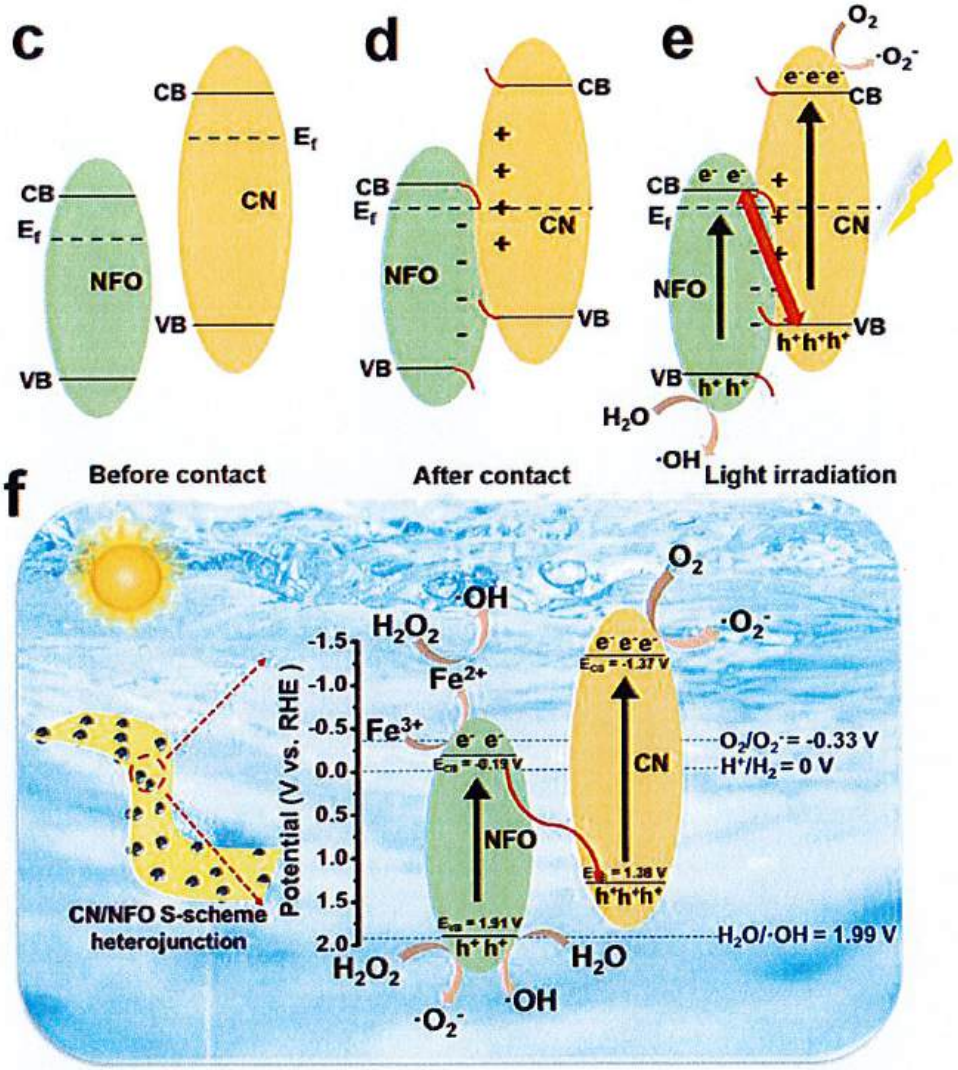
1.4.2. Cơ chế Quang - Fenton dị thể

Cơ chế Quang - Fenton dị thể trong hệ $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 là một quá trình hiệp đồng phức tạp, kết hợp giữa khả năng quang xúc tác của chất bán dẫn và chu trình chuyển đổi ion kim loại trên bề mặt ferrite. Quá trình khởi đầu khi hệ vật liệu tiếp xúc với ánh sáng khả kiến, kích thích các electron (e^-) nhảy từ dải hóa trị (VB) lên dải dẫn (CB) của cả g-C_3N_4 và $NiFe_2O_4$. Trong cấu trúc dị thể này, đặc biệt là với mô hình S-scheme hoặc Z-scheme, các electron quang sinh được điều hướng tích lũy tại dải dẫn của thành phần có mức năng lượng phù hợp để tham gia vào chu trình khử, trong khi các lỗ trống (h^+) tập trung tại dải hóa trị để thực hiện quá trình oxy hóa trực tiếp hoặc tạo ra gốc tự do.[80]

Vai trò trung tâm của $NiFe_2O_4$ trong cơ chế này thể hiện qua việc kích hoạt các tác nhân oxy hóa như H_2O_2 thông qua chu trình liên tục của các cặp oxy hóa khử Fe^{3+}/Fe^{2+} và Ni^{3+}/Ni^{2+}. Các electron quang sinh từ g-C_3N_4 dịch chuyển sang bề mặt $NiFe_2O_4$, thúc đẩy nhanh chóng quá trình khử Fe^{3+} thành Fe^{2+}. Sự gia tăng nồng độ Fe^{2+} bề mặt giúp phân cắt liên kết peroxide của H_2O_2 hiệu quả hơn, tạo ra nồng độ lớn các gốc hydroxyl (•OH), tác nhân chính có thế oxy hóa cực cao để tấn công và bẻ gãy các mạch vòng thơm của chất ô nhiễm hữu cơ [82]. Đồng thời, sự hiện diện của các ion Nickel trong cấu trúc spinel ngược cũng góp phần kích hoạt H_2O_2, tạo ra hiệu ứng hiệp đồng giúp hệ thống vượt qua rào cản về tốc độ phản ứng vốn thường bị hạn chế trong các hệ Fenton sắt đơn thuần.

Sự kết hợp giữa quang xúc tác và phản ứng Fenton dị thể không chỉ giúp tốt nhất hóa việc sử dụng photon mà còn giải quyết triệt để vấn đề tái tổ hợp hạt tải điện. Theo các phân tích từ, các lỗ trống quang sinh tại dải hóa trị của $NiFe_2O_4$ có thể phản ứng với nước hoặc các ion OH- để tạo thêm gốc •OH, trong khi các electron tại dải dẫn của g-C_3N_4 có khả năng khử oxy hòa tan thành gốc superoxide ($•O_2^-$). Toàn bộ mạng lưới các gốc tự do mạnh mẽ này phối hợp tấn công đa điểm vào phân tử chất ô nhiễm (như kháng sinh Tetracycline hay phẩm nhuộm), chuyển hóa chúng thành các hợp chất trung gian ít độc hại hơn và cuối cùng là khoáng hóa hoàn toàn thành CO_2 và H_2O. Chính nhờ chu trình điện tử nội tại bền vững và khả

năng tái tạo trung tâm hoạt tính dưới ánh sáng, $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 trở thành một hệ xúc tác Quang-Fenton mạnh mẽ, ổn định và dễ dàng thu hồi nhờ đặc tính từ tính [21, 25].



Hình 1.2: Sơ đồ minh họa quá trình phân hủy quang xúc tác của chất quang xúc tác dị chất hệ S-scheme giữa CN và NFO. [84]

1.4.3. Tình hình nghiên cứu hiện nay

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công cấu trúc dị thể $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 (NFCN) bằng phương pháp siêu âm hỗ trợ sol-gel nhằm ứng dụng trong việc loại bỏ phẩm nhuộm tinh thể tím (CV). Các phân tích đặc trưng như XRD, SEM và FTIR xác nhận sự hình thành cấu trúc dị thể khi các hạt nano niken ferit được nhúng hiệu quả lên bề mặt g-C_3N_4, giúp mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng về vùng khả kiến. Kết quả thực nghiệm cho thấy vật liệu nanocomposite này đạt hiệu suất phân hủy CV lên tới 65% trong 180 phút nhờ sự tham gia tích cực của các tác nhân oxy hóa

như h^+, •OH, và $•O_2^-$. Thành công này cung cấp những hiểu biết quan trọng trong việc thiết kế các chất xúc tác quang ưu việt để xử lý hiệu quả các chất gây ô nhiễm môi trường. [51]

Nghiên cứu đã thiết kế thành công vật liệu composite g-C_3N_4/$NiFe_2O_4$ (CN/NF) nhạy sáng khả kiến thông qua phương pháp nung hỗ trợ tự cháy sol-gel với sự trợ giúp của tác nhân tạo phức ethylene glycol. Cấu trúc nanocomposite này bao gồm các hạt nano NF neo trên các tấm CN xốp, hình thành tiếp giáp dị thể cơ chế S-scheme giúp tốt nhất hóa khả năng truyền điện tích. Kết quả thực nghiệm cho thấy mẫu 10 CN/NF đạt hiệu suất phân hủy Rhodamine B lên tới 98,6% và Tetracycline hydrochloride đạt 84,32%, vượt trội hoàn toàn so với các thành phần đơn lẻ. Khám phá này không chỉ cung cấp một phương pháp tổng hợp vật liệu hiệu quả mà còn mở ra tiềm năng lớn trong việc xử lý nước thải chứa tạp chất hữu cơ và kháng sinh bền vững. [52]

1.5. Ứng dụng công nghệ Plasma lạnh trong biến tính vật liệu

1.5.1. Khái niệm về Plasma DBD

Plasma DBD (Phóng điện rào cản điện môi) là một loại plasma không nhiệt (NTP) được tạo ra bằng cách phóng điện xoay chiều giữa hai điện cực, trong đó ít nhất một cực được ngăn cách bởi một lớp cách điện (rào cản điện môi) như thủy tinh, thạch anh hoặc gốm. Sự hiện diện của lớp điện môi này đóng vai trò quyết định trong việc hạn chế dòng điện phóng, ngăn chặn sự chuyển đổi từ giai đoạn phóng điện mờ sang hồ quang điện nhiệt độ cao, từ đó cho phép hệ thống hoạt động ổn định ở điều kiện áp suất khí quyển và nhiệt độ phòng. [85]

Về mặt cơ chế, quá trình phóng điện này tạo ra một môi trường giàu năng lượng bao gồm các electron nhiệt độ cao (e^*), tia cực tím (UV), ánh sáng khả kiến và các gốc tự do có hoạt tính mạnh như $•OH$, $H•$, $O•$, và O_3. Trong lĩnh vực khoa học vật liệu, DBD Plasma được coi là một công nghệ xử lý bề mặt hiện đại và thân thiện với môi trường nhờ khả năng biến tính vật liệu một cách nhanh chóng mà không cần sử dụng hóa chất độc hại. [86]

1.5.2. Ảnh hưởng của Plasma lên bề mặt vật liệu

Quá trình xử lý bằng plasma, đặc biệt là plasma DBD, tác động lên bề mặt vật liệu thông qua một cơ chế phức tạp bao gồm cả sự biến đổi cấu trúc vật lý lẫn thay đổi thành phần hóa học. Khi vật liệu tiếp xúc với môi trường plasma, các hạt mang năng lượng cao như electron, ion và các gốc tự do sẽ va chạm trực tiếp với

bề mặt, gây ra hiệu ứng bắn phá. Quá trình này dẫn đến việc phá vỡ các liên kết hóa học yếu và tẩy sạch các tạp chất hữu cơ bám trên bề mặt, từ đó làm lộ ra các vị trí hoạt động mới. Kết quả là diện tích bề mặt riêng của vật liệu thường tăng lên đáng kể, đồng thời cấu trúc hình thái trở nên xốp hơn hoặc xuất hiện các vết nứt vi mô, giúp tăng cường khả năng tiếp xúc giữa vật liệu và các tác chất trong phản ứng. [86]

Song song với những thay đổi về vật lý, plasma còn thúc đẩy các phản ứng hóa học diễn ra ngay tại lớp bề mặt. Tùy thuộc vào loại khí làm việc (như không khí, oxy, hydro hoặc nitơ), plasma sẽ chèn các nhóm chức năng tương ứng lên mạng lưới tinh thể của vật liệu. Chẳng hạn, việc xử lý trong khí quyển thường dẫn đến việc hình thành các nhóm chức chứa oxy như hydroxyl (-OH), carboxyl (-COOH) hoặc các nhóm amine ($-NH_2$). Những nhóm chức này không chỉ làm thay đổi độ phân cực, chuyển đổi bề mặt từ trạng thái kị nước sang ưa nước, mà còn đóng vai trò là các trung tâm hoạt tính thúc đẩy quá trình hấp phụ và phản ứng xúc tác. Đối với các vật liệu bán dẫn như g-C_3N_4, tác động của plasma còn có thể tạo ra các khiếm khuyết cấu trúc (như khuyết tật nitơ hoặc oxy), giúp thu hẹp khoảng cách năng lượng và ức chế sự tái hợp của các cặp electron lỗ trống, từ đó nâng cao hiệu suất quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến. [85]

Sự kết hợp giữa việc gia tăng diện tích tiếp xúc và làm giàu các nhóm chức bề mặt giúp vật liệu sau khi xử lý plasma có khả năng tương tác mạnh mẽ hơn với môi trường xung quanh. Điều này đặc biệt có ý nghĩa trong các ứng dụng môi trường như xử lý khí thải hoặc nước thải, nơi vật liệu cần khả năng hấp phụ tốt và hoạt tính hóa học cao để phân hủy các chất ô nhiễm bền vững.

CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng trọng tâm của luận văn là hệ vật liệu tổ hợp nano giữa ferrite spinel $NiFe_2O_4$ và graphitic carbon nitride (g-C_3N_4). Trong đó, g-C_3N_4 đóng vai trò là vật liệu nền với cấu trúc phân lớp đặc trưng, cung cấp diện tích bề mặt lớn và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Để cải thiện hoạt tính quang xúc tác, bề mặt của g-C_3N_4 được biến tính 2 lần bằng phương pháp nung nhiệt 550°C trong dòng khí N_2 và sau đó thông qua công nghệ plasma lạnh, một phương pháp hiện đại nhằm tạo ra các khiếm khuyết cấu trúc hoặc các nhóm chức hóa học mới, từ đó tăng cường khả năng tiếp xúc và truyền dẫn điện tử với các hạt nano $NiFe_2O_4$.

2.1.2. Đối tượng xử lý

Đối tượng xử lý chính của nghiên cứu là phẩm màu nhuộm hoạt tính Reactive Black 5, một trong những loại thuốc nhuộm azo phổ biến và quan trọng nhất trong ngành công nghiệp dệt nhuộm. RB5 được lựa chọn làm mô hình đánh giá hoạt tính của vật liệu xúc tác nhờ cấu trúc phân tử đặc trưng chứa các nhóm mang màu azo (-N=N-) kết hợp với hệ thống vòng thơm bền vững, tạo nên độ bền nhiệt và bền ánh sáng rất cao.

2.1.3. Phạm vi nghiên cứu

Nghiên cứu này được giới hạn trong việc thiết lập quy trình tổng hợp và tối ưu hóa hệ vật liệu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 thông qua các phương pháp hóa học kết hợp với kỹ thuật biến tính bề mặt hiện đại. Trọng tâm của thực nghiệm tập trung vào việc khảo sát ảnh hưởng của các thông số vận hành hệ thống plasma DBD (như thời gian xử lý và lưu lượng khí) đến đặc tính cấu trúc và khả năng phản ứng của vật liệu nền g-C_3N_4. Các phép phân tích cấu trúc hóa lý chỉ dừng lại ở việc xác định hình thái, thành phần pha, tính chất quang học và diện tích bề mặt để làm sáng tỏ cơ chế hình thành cấu trúc dị thể giữa ferrite spinel và carbon nitride.

Về mặt ứng dụng, phạm vi thực nghiệm tập trung đánh giá hoạt tính Quang - Fenton dị thể của vật liệu trong việc xử lý phẩm màu Reactive Black 5 tại điều kiện phòng thí nghiệm. Các khảo sát biến thiên nồng độ chất màu, hàm lượng xúc tác và nồng độ H_2O_2 được thực hiện nhằm xác định các thông số kỹ thuật tối ưu nhất cho quá trình phân hủy. Nghiên cứu không đi sâu vào việc phân tích các sản phẩm phụ trung gian trong quá trình khoáng hóa hoàn toàn hoặc ứng dụng trên các

nguồn nước thải thực tế có thành phần phức tạp, mà chủ yếu hướng tới việc khẳng định tiềm năng của công nghệ plasma trong việc cải thiện hiệu suất của vật liệu quang xúc tác từ tính. Toàn bộ các công đoạn thực nghiệm, đo đạc và phân tích số liệu được triển khai tại phòng thí nghiệm thuộc Viện Công nghệ tiên tiến - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong giai đoạn từ năm 2025 đến năm 2026.

2.2. Dụng cụ và hóa chất

2.2.1. Hóa chất

Bảng 2.1: Bảng danh mục hóa chất sử dụng trong nghiên cứu

STT	Tên hóa chất	Hãng sản xuất	Xuất xứ
1	Melamine ($C_3H_6N_6$, 99%)	Sigma-Aldrich / Merck	Đức
2	Urea (CH_4N_2O, 99%)	Merck	Đức
3	Niken (II) nitrate hexahydrate ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$)	Sigma-Aldrich / Merck	Đức
4	Iron (III) nitrate nonahydrate ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$)	Sigma-Aldrich / Merck	Đức
5	Phẩm màu Reactive Black 5 (RB5)	Sigma-Aldrich	Mỹ
6	Hydrogen peroxide (H_2O_2, 30%)	Merck	Đức
7	Acid Sulfuric (H_2SO_4, 98%)	Merck	Đức
8	Natri Hydroxide (NaOH, 99%)	Merck	Đức
9	Ethanol (C_2H_5OH, 99.7%)	Xilong	Trung Quốc
10	Khí Nitơ (độ khiết cao)	VietGas	Việt Nam
11	Nước cất hai lần	Phòng thí nghiệm	Việt Nam

2.2.2. Dụng cụ và thiết bị

Bảng 2.2: Bảng danh mục dụng cụ và thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

STT	Tên thiết bị, dụng cụ	Nhà sản xuất	Xuất xứ
I	**Thiết bị chính và đo đạc**		
1	Hệ thống Plasma DBD (Dielectric Barrier Discharge)	Cung cấp bởi Viện Công nghệ tiên tiến	Việt Nam
2	Lò nung ống (nhiệt độ tối đa 1200°C)	GFL / Nabertherm	Đức
3	Máy khuấy từ gia nhiệt	IKA	Đức
4	Máy ly tâm (tốc độ cao)	Hermle / Hettich	Đức
5	Tủ sấy	Memmert	Đức
6	Cân phân tích (4 số lẻ)	Shimadzu / Sartorius	Nhật Bản / Đức
7	Hệ chiếu sáng (Đèn UV)	PerfectLight	Trung Quốc
8	Máy quang phổ UV-Vis (đo nồng độ RB5)	Shimadzu	Nhật Bản
9	Máy đo pH cầm tay	Hanna Instruments	Mỹ
10	Hệ thông lọc chân không		
11	Máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	Perkin Elmer	Mỹ
II	**Dụng cụ thủy tinh và phụ trợ**		
12	Bình định mức (50, 100, 1000 mL)	Duran	Đức

13	Cốc thủy tinh (nhiều dung tích)	Duran	Đức
14	Ống đong, Pipette tự động	Eppendorf	Đức
15	Chén nung gốm sứ	Haldenwanger	Đức
16	Máy rửa siêu âm	Elma	Đức

2.3. Phương pháp tổng hợp vật liệu

2.3.1. Tổng hợp g-C_3N_4 thô

Vật liệu g-C_3N_4 thô được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp nhiệt, sử dụng tiền chất giàu nitơ là Urea và Melamine (tỷ lệ 1:1). Quy trình được bắt đầu bằng việc cân một lượng chính xác tiền chất vào chén nung thạch anh có nắp đậy. Việc đậy nắp chén nung là công đoạn quan trọng nhằm duy trì môi trường khí tự sinh, giúp hạn chế sự oxy hóa vật liệu và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình ngưng tụ các đơn vị trung gian trong suốt quá trình gia nhiệt.

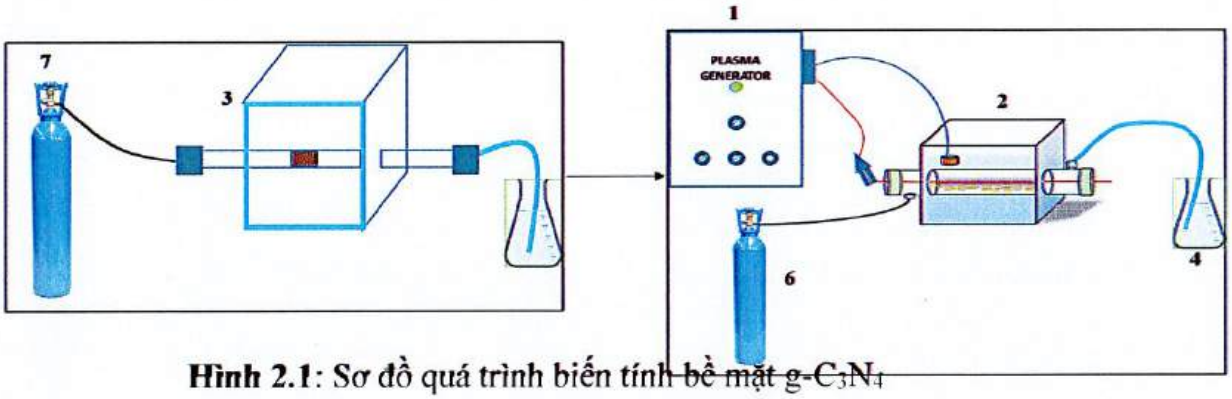
Quá trình nung được thực hiện trong lò nung với chế độ nhiệt được kiểm soát: nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng lên 550°C với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút. Tại giá trị nhiệt độ này, các phân tử tiền chất trải qua các giai đoạn phân hủy, khử amoniac và trùng ngưng để hình thành cấu trúc mạng lưới heptazine đặc trưng của g-C_3N_4. Mẫu được giữ nhiệt ổn định trong vòng 4 giờ để đảm bảo quá trình tinh thể hóa diễn ra hoàn toàn và đạt được cấu trúc phân lớp bền vững.

Sau khi kết thúc thời gian giữ nhiệt, lò nung được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được là chất rắn có màu vàng nhạt, đặc trưng cho vùng hấp thụ ánh sáng của vật liệu bán dẫn carbon nitride. Khối chất rắn này sau đó được nghiền mịn trong cối sứ thành dạng bột và rửa nhiều lần bằng nước cất cùng ethanol để loại bỏ các tạp chất hữu cơ còn sót lại hoặc các sản phẩm phụ chưa phản ứng hết. Cuối cùng, bột g-C_3N_4 thô được sấy khô ở 80°C trong 2 giờ và bảo quản trong bình hút ẩm để phục vụ cho các bước biến tính plasma và kết hợp với ferrite. [54]

2.3.2. Biến tính g-C_3N_4 bằng plasma DBD

Sau quá trình tổng hợp nhiệt, vật liệu g-C_3N_4 thô được tiến hành xử lý bề mặt bằng nung trong lò nung ống dòng khí N_2, 550°C trong 2 giờ [58]. Sau đó g-C_3N_4 tiếp tục được biến tính bề mặt lần 2 bằng công nghệ plasma DBD. Đây là

bước then chốt nhằm cải thiện hoạt tính quang xúc tác thông qua việc tạo ra các trung tâm hoạt động và các khiếm khuyết cấu trúc trên các lớp carbon nitride. Hệ thống plasma DBD sử dụng trong nghiên cứu bao gồm hai điện cực kim loại được ngăn cách bởi một lớp điện môi thạch anh, hoạt động dưới nguồn điện xoay chiều điện áp cao để tạo ra vùng plasma lạnh tại áp suất khí quyển.

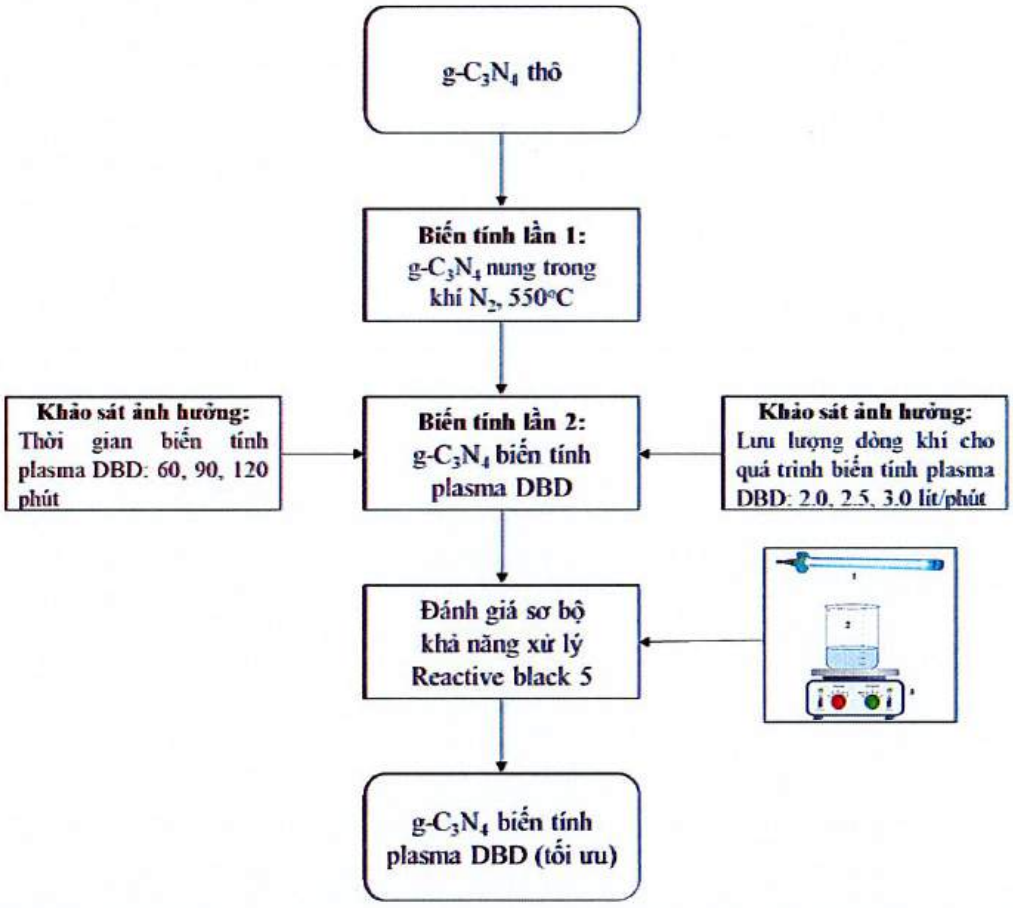


Hình 2.1: Sơ đồ quá trình biến tính bề mặt g-C_3N_4

1: Thiết bị nguồn plasma DBD; 2: Bộ phát plasma DBD; 3: Lò nung ống; 4: Bộ thu khí ra; 6: Không khí; 7: Khí N_2

Quy trình biến tính bằng plasma DBD được thực hiện bằng cách trải một lớp mỏng bột g-C_3N_4 (khoảng 3 - 5 g) lên bề mặt điện cực dưới. Các thông số vận hành được khảo sát bao gồm thời gian xử lý (thay đổi từ 60, 90 đến 120 phút) [57] và lưu lượng không khí đầu vào (2.0, 2.5, 3.0 Lít/phút).

Các mẫu g-C_3N_4 khảo sát lưu lượng và thời gian biến tính được đánh giá sơ bộ bằng cách cho xử lý màu Reactive black 5. Từ đó chọn ra mẫu g-C_3N_4 biến tính plasma DBD ở điều kiện tốt nhất nhất (90 phút, 2.5 lít/phút) cho quá trình biến tính tiếp theo.



Hình 2.2: Sơ đồ quy trình biến tính và khảo sát ảnh hưởng của thời gian và lưu lượng không khí đến quá trình biến tính bề mặt g-C_3N_4 bằng plasma DBD

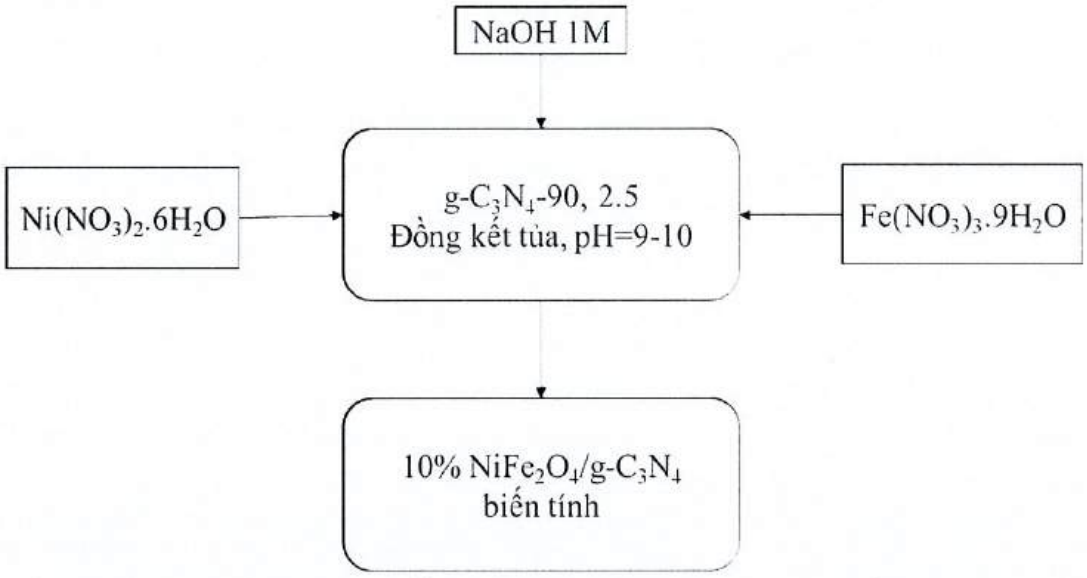
Quá trình này không chỉ giúp làm sạch các tạp chất hữu cơ còn sót lại trên bề mặt mà còn làm tăng đáng kể diện tích bề mặt tiếp xúc và cải thiện khả năng phân tách cặp electron-lỗ trống (e^-/h^+) khi vật liệu tiếp xúc với ánh sáng. Sau khi kết thúc thời gian xử lý plasma, mẫu bột được thu hồi và ký hiệu tương ứng với các điều kiện thực nghiệm để chuẩn bị cho bước tổ hợp với nano ferrite $NiFe_2O_4$ ở giai đoạn sau.

Mẫu g-C_3N_4-90, 2.5 được sử dụng để đánh giá các chỉ tiêu đặc trưng hóa lý của vật liệu.

2.3.3. Tổng hợp hệ dị thể 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính

Sau khi chuẩn bị được nền g-C_3N_4 biến tính tốt nhất, các hạt nano ferrite spinel $NiFe_2O_4$ được phân tán vào g-C_3N_4 để hình thành cấu trúc dị thể. Các hạt nano $NiFe_2O_4$ với kích thước nhỏ được phân bố đồng nhất và neo giữ vững chắc trên các vị trí khuyết tật cấu trúc của g-C_3N_4 đã qua xử lý plasma, giúp hạn chế hiện tượng kết tụ hạt. Sự kết hợp này tạo nên một hệ dị thể S-scheme, cho phép các tâm

hoạt động Fe trong cấu trúc spinel tương tác hiệu quả với chất oxy hóa H_2O_2 để thúc đẩy phản ứng Quang - Fenton. Mặc dù việc hình thành composite có thể làm giảm nhẹ diện tích bề mặt so với mẫu g-C_3N_4 biến tính đơn thuần do các hạt oxit kim loại lấp đầy các lỗ rỗng, nhưng sự đánh đổi này mang lại hiệu quả vượt trội trong việc ức chế sự tái hợp của cặp electron-lỗ trống. Kết quả cuối cùng là một hệ vật liệu không chỉ có hoạt tính xử lý màu mạnh mẽ dưới ánh sáng khả kiến mà còn sở hữu đặc tính từ tính mềm, cho phép thu hồi và tái sử dụng dễ dàng bằng từ trường ngoài.



Hình 2.3: Sơ đồ quy trình tổng hợp 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính [53]

Quy trình chế tạo vật liệu được bắt đầu bằng việc cho hỗn hợp 5,82 g $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ và 16,2 g $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ được hòa tan hoàn toàn trong nước cất và 0.09g g-C_3N_4-90, 2.5 sau đó khuấy từ liên tục ở 70 °C trong 4 giờ, thêm từ NaOH 1M cho đến pH=9-10 để tạo sự đồng kết tủa. Sau đó lọc kết tủa và sấy khô. Sau giai đoạn sấy khô, mẫu được chuyển sang chén nung gốm để thực hiện quá trình nhiệt phân ở 550 °C trong 3 giờ.

Cuối cùng, sản phẩm được rửa sạch bằng nước cất và sấy khô để loại bỏ tạp chất. Tên gọi CNF10 biểu thị hàm lượng $NiFe_2O_4$ chiếm 10% tổng khối lượng hệ vật liệu, tạo tiền đề cho các phân tích đặc trưng hóa lý nhằm đánh giá sự cải thiện về cấu trúc và hiệu suất của vật liệu mới.

Mẫu 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính được sử dụng để đánh giá các chỉ tiêu đặc trưng hóa lý của vật liệu.

2.4. Các phương pháp đặc trưng hóa lý vật liệu

Cấu trúc hóa học và sự hiện diện của các nhóm chức bề mặt trên nền vật liệu g-C_3N_4 thô, g-C_3N_4 biến tính plasma và vật liệu composite được xác định thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) - Tên thiết bị đo: Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 FTIR Spectrometer, USA.

Đặc tính hình thái học và sự chuyển đổi cấu trúc từ dạng khối đặc khít sang dạng mạng lưới xốp được minh chứng rõ nét qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Dưới tác động của quá trình biến tính bằng plasma DBD, tạo ra các rãnh nano và hố hốc trên bề mặt g-C_3N_4. Đối với mẫu composite, ảnh SEM khẳng định sự phân bố đồng nhất của các hạt nano ferrite trên nền vật liệu xốp. Tên thiết bị đó: JSM-IT800 (Dòng Schottky Field Emission SEM), Japan.

Đi sâu vào cấu trúc ở cấp độ nano, ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy sự kết nối chặt chẽ giữa các hạt $NiFe_2O_4$ (vùng tối) và các phiến g-C_3N_4 (vùng sáng). Kích thước trung bình của các hạt nano ferrite được xác định vào khoảng 15 nm. Tên thiết bị đo: Talos F200X G2, USA.

Bên cạnh đó, phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ nitơ theo mô hình BET được sử dụng để định lượng diện tích bề mặt riêng và cấu trúc lỗ rỗng. Việc biến tính plasma tốt nhất đã giúp diện tích bề mặt của g-C_3N_4, tạo tiền đề lý tưởng cho khả năng hấp phụ và hoạt tính xúc tác. Mặc dù quá trình kết hợp với $NiFe_2O_4$ làm giảm nhẹ diện tích bề mặt do các hạt oxit lấp đầy một phần lỗ rỗng. Tên thiết bị đo: TriStar II Plus, USA.

Cấu trúc tinh thể của các pha vật liệu được xác định một cách chính xác thông qua phép phân tích nhiễu xạ tia X (XRD). Tên thiết bị đo: Bruker D8 ADVANCE, Germany.

Bên cạnh các đặc trưng về cấu trúc và hình thái, tính chất quang điện của vật liệu được làm rõ thông qua phổ huỳnh quang (PL) nhằm đánh giá hiệu quả tách và di chuyển của các hạt tải điện. Tên thiết bị đo: FLS1000, UK.

Để đánh giá khả năng đáp ứng với bức xạ ánh sáng, đặc biệt là trong vùng ánh sáng khả kiến, phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis DRS) đã được thực hiện cho các mẫu vật liệu. Kết quả phổ cho thấy g-C_3N_4 thô có bờ hấp thụ tại bước sóng khoảng 460 nm, tương ứng với năng lượng vùng cấm (Eg) xấp xỉ 2,7 eV, cho phép vật liệu hoạt động dưới ánh sáng xanh. Tuy nhiên, sau khi được biến tính plasma và tổ hợp với $NiFe_2O_4$ - một chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm

hẹp ($E_g \approx 1,7$ - 1,9 eV), vùng hấp thụ của hệ vật liệu. Tên thiết bị đo: UV-2600i/2700i, Japan.

2.5. Phương pháp đánh giá hoạt tính xúc tác

2.5.1. Quy trình thí nghiệm

Nội dung 1: Đánh giá sơ bộ và khảo sát ảnh hưởng của lưu lượng và thời gian đến quá trình biến tính g-C_3N_4 bằng plasma DBD của [69]

Khảo sát thời gian biến tính plasma DBD

Đèn UV làm nguồn sáng. Dung dịch RB5 được pha ở nồng độ 100 mg/L trong mỗi thí nghiệm.

Sử dụng mẫu g-C_3N_4 đã được biến tính bề mặt bằng nung 550°C trong dòng khí Ni tơ tiếp tục biến tính plasma DBD trong 60, 90, 120 phút, sau đó cho xúc tác liều lượng 1 g/lít vào dung dịch thuốc nhuộm đã chuẩn bị trong lò phản ứng quang xúc tác tiến hành trong 2 giờ, Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp được khuấy trong bóng tối trong 30 phút để đạt đến cân bằng hấp phụ-giải hấp.

Sau khi quá trình quang xúc tác bắt đầu, 5 ml dung dịch mẫu được lấy ra khỏi lò phản ứng sau mỗi 20 phút. Tất cả các dung dịch thu được đều được lọc qua màng lọc cellulose acetate 0,22 µm và sau đó được phân tích bằng máy quang phổ UV-2600i [56]. Hiệu quả phân hủy RB5 được xác định theo công thức (1) [51].

$$Degradation\ rate\ (\%) = (C_i - C_f)/C_i \times 100 \qquad (1)$$

Trong đó, C_i và C_f là nồng độ thuốc nhuộm trước và sau khi thêm chất xúc tác theo thời gian phân hủy.

Kết quả: Chọn được 1 điều kiện thời gian biến tính plasma DBD 90 phút (g-C_3N_4-90) là tốt nhất để làm điều kiện cho quá trình kế tiếp.

Khảo sát lưu lượng dòng khí cho biến tính plasma DBD

Đèn UV làm nguồn sáng. Dung dịch RB5 được pha ở nồng độ 100 mg/L trong mỗi thí nghiệm.

Sử dụng mẫu g-C_3N_4 đã được biến tính bề mặt bằng nung 550°C trong dòng khí Ni tơ tiếp tục biến tính plasma DBD trong 90 phút với các lưu lượng dòng không khí là 2, 2.5, 3 lít/phút, sau đó cho xúc tác liều lượng 1 g/lít vào dung dịch thuốc nhuộm đã chuẩn bị trong lò phản ứng quang xúc tác tiến hành trong 2 giờ,

Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp được khuấy trong bóng tối trong 30 phút để đạt đến cân bằng hấp phụ-giải hấp.

Sau khi quá trình quang xúc tác bắt đầu, 5 ml dung dịch mẫu được lấy ra khỏi lò phản ứng sau mỗi 20 phút. Tất cả các dung dịch thu được đều được lọc qua màng lọc cellulose acetate 0,22 µm và sau đó được phân tích bằng máy quang phổ UV-2600i [56]. Hiệu quả phân hủy RB5 được xác định theo công thức (1) [51].

$$Degradation\ rate\ (\%) = (C_i - C_f)/C_i \times 100 \qquad (1)$$

Trong đó, C_i và C_f là nồng độ thuốc nhuộm trước và sau khi thêm chất xúc tác theo thời gian phân hủy.

Kết quả: Chọn được điều kiện 90 phút với lưu lượng 2.5 lít/phút (g-C_3N_4-60, 2.5) là tốt nhất để làm điều kiện cho quá trình kế tiếp.

So sánh hiệu quả xử lý Reactive black 5 của g-C_3N_4 90, 2.5 lít/phút với g-C_3N_4 nung

Đèn UV làm nguồn sáng. Dung dịch RB5 được pha ở nồng độ 100 mg/L trong mỗi thí nghiệm.

So sánh hiệu quả xử lý Reactive black 5 của g-C_3N_4-90, 2.5 và g-C_3N_4 nung bằng cách thực hiện song song cho xúc tác liều lượng 1g/lít vào 2 hệ dung dịch thuốc nhuộm đã chuẩn bị trong lò phản ứng quang xúc tác tiến hành trong 2 giờ, Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp được khuấy trong bóng tối trong 30 phút để đạt đến cân bằng hấp phụ-giải hấp.

Sau khi quá trình quang xúc tác bắt đầu, 5 ml dung dịch mẫu được lấy ra khỏi lò phản ứng sau mỗi 20 phút. Tất cả các dung dịch thu được đều được lọc qua màng lọc cellulose acetate 0,22 µm và sau đó được phân tích bằng máy quang phổ UV-2600i [56]. Hiệu quả phân hủy RB5 được xác định theo công thức (1) [51].

$$Degradation\ rate\ (\%) = (C_i - C_f)/C_i \times 100 \qquad (1)$$

Trong đó, C_i và C_f là nồng độ thuốc nhuộm trước và sau khi thêm chất xúc tác theo thời gian phân hủy.

Kết quả: mẫu g-C_3N_4-90, 2.5 cho khả năng xử lý màu RB5 tốt hơn mẫu g-C_3N_4 nung.

Nội dung 3: Đánh giá hoạt tính phân hủy Reactive Black 5 (RB5) của vật liệu g-C_3N_4 thô, g-C_3N_4-90,2.5, $NiFe_2O_4$, 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4, 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính:

Khảo sát liều lượng xúc tác [53, 65]

Đèn UV làm nguồn sáng. Dung dịch RB5 được pha ở nồng độ 100 mg/L trong mỗi thí nghiệm.

Khảo sát liều lượng 1, 1.5, 2 g/lít cho vào dung dịch thuốc nhuộm (pH=3) đã chuẩn bị trong lò phản ứng quang xúc tác tiến hành trong 2 giờ. Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp được khuấy trong bóng tối trong 30 phút để đạt đến cân bằng hấp phụ-giải hấp.

Sau khi quá trình quang xúc tác bắt đầu, 5 ml dung dịch mẫu được lấy ra khỏi lò phản ứng sau mỗi 20 phút. Tất cả các dung dịch thu được đều được lọc qua màng lọc cellulose acetate 0,22 µm và sau đó được phân tích bằng máy quang phổ UV-2600i [56]. Hiệu quả phân hủy RB5 được xác định theo công thức (1) [51].

$$Degradation\ rate\ (\%) = (C_i - C_f)/C_i \times 100 \qquad (1)$$

Trong đó, C_i và C_f là nồng độ thuốc nhuộm trước và sau khi thêm chất xúc tác theo thời gian phân hủy.

Kết quả: Chọn được 1 điều kiện liều lượng 1.5 g/lít là tốt nhất để làm điều kiện cho quá trình kế tiếp.

Khảo sát nồng độ H_2O_2 [53, 55]

Đèn UV làm nguồn sáng. Dung dịch RB5 được pha ở nồng độ 100 mg/L trong mỗi thí nghiệm.

Khảo sát nồng độ H_2O_2 0.015, 0.02, 0.03 M với liều lượng xúc tác 1.5 g/lít cho vào dung dịch thuốc nhuộm (pH=3) đã chuẩn bị trong lò phản ứng quang xúc tác tiến hành trong 2 giờ, Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp được khuấy trong bóng tối trong 30 phút để đạt đến cân bằng hấp phụ-giải hấp.

Sau khi quá trình quang xúc tác bắt đầu, 5 ml dung dịch mẫu được lấy ra khỏi lò phản ứng sau mỗi 20 phút. Tất cả các dung dịch thu được đều được lọc qua màng lọc cellulose acetate 0,22 µm và sau đó được phân tích bằng máy quang phổ UV-2600i [56]. Hiệu quả phân hủy RB5 được xác định theo công thức (1) [51].

$$Degradation\ rate\ (\%) = (C_i - C_f)/C_i \times 100 \qquad (1)$$

Trong đó, C_i và C_f là nồng độ thuốc nhuộm trước và sau khi thêm chất xúc tác theo thời gian phân hủy.

Kết quả: Chọn được 1 điều kiện nồng độ H_2O_2 là 0.02 M là tốt nhất.

Đánh giá hoạt tính xử lý chất màu RB5 bằng phương pháp đo COD

Từ 02 khảo sát trên rút ra được nồng độ H_2O_2 tốt nhất và liều lượng xúc tác tốt nhất cho phản ứng tiếp (Nồng độ H_2O_2 là 0.02 M và 1.5 g/lít).

Vời nồng độ H_2O_2 và liều lượng xúc tác tốt nhất cho vào dung dịch thuốc nhuộm (pH=3) đã chuẩn bị trong lò phản ứng quang xúc tác tiến hành trong 2 giờ, Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp được khuấy trong bóng tối trong 30 phút để đạt đến cân bằng hấp phụ-giải hấp. Tất cả các dung dịch thu được đều được lọc qua màng lọc cellulose acetate 0,22 µm và sau đó được gửi đi đo COD.

Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu 10% NiFe2O4/g-C3N4 biến tính plasma DBD [53, 55, 82]

Bước 1: Từ 02 khảo sát trên rút ra được nồng độ H_2O_2 tốt nhất và liều lượng xúc tác tốt nhất cho phản ứng tiếp (Nồng độ H_2O_2 là 0.02 M và 1.5 g/lít).

Bước 2: Vời nồng độ H_2O_2 và liều lượng xúc tác tốt nhất cho vào dung dịch thuốc nhuộm (pH=3) đã chuẩn bị trong lò phản ứng quang xúc tác tiến hành trong 2 giờ, Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp được khuấy trong bóng tối trong 30 phút để đạt đến cân bằng hấp phụ-giải hấp.

Bước 3: Tất cả các dung dịch thu được đều được lọc qua màng lọc cellulose acetate 0,22 µm và sau đó được phân tích bằng máy quang phổ UV-2600i [56].

Bước 4: Thí nghiệm trên được lặp lại cho đến khi chu kỳ có hiệu suất xử lý RB5 dưới 90% thì sẽ dừng lại.

2.5.2. Các yếu tố khảo sát

Nội dung 1: Khảo sát thời gian và lưu lượng dòng khí của quá trình biến tính plasma DBD của vật liệu g-C_3N_4

Bảng 2.3: Bảng thông số khảo sát các yếu tố ảnh hưởng và phương pháp thực hiện quá trình biến tính bề mặt g-C_3N_4

Thí nghiệm	Mẫu	Liều lượng xúc tác	Lưu lượng dòng khí	Nhiệt độ	Thời gian	Dòng khí
TN1: Biến tính bề mặt g-C_3N_4 lần 1	g-C_3N_4 nung	-	Lưu lượng phù hợp	550°C	120 phút	Ni tơ
TN2: Biến tính bề mặt g-C_3N_4 lần 2, khảo sát thời gian biến tính	g-C_3N_4-60	1 g/Lít	Lưu lượng phù hợp	-	60 phút	Không khí
	g-C_3N_4-90				90 phút	
	g-C_3N_4-120				120 phút	
TN3: Biến tính bề mặt g-C_3N_4 lần 2, khảo sát lưu lượng dòng khí	g-C_3N_4-90, 2	1 g/Lít	2 lít/phút	-	90 phút	Không khí
	g-C_3N4-90, 2.5		2.5 lít/phút			
	g-C_3N_4-90, 3		3 lít/phút			
TN4: So sánh hiệu quả xử lý Reactive black 5 của g-C_3N_4-90, 2.5 với g-C_3N_4 nung	g-C_3N4-90, 2.5	1 g/Lít	-	-	120 phút	-
	g-C_3N_4 nung					
	g-C_3N_4 thô					

Nội dung 3: Đánh giá hoạt tính phân hủy Reactive Black 5 (RB5) của vật liệu g-C_3N_4 thô, g-C_3N_4-90,2.5, $NiFe_2O_4$, 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4, 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính

Bảng 2.4: Bảng thông số khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến vật liệu g-C_3N_4 thô, g-C_3N_4-90,2.5, $NiFe_2O_4$, 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4, 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính trong quá trình xử lý Reactive black 5

Thí nghiệm	Mẫu	Liều lượng xúc tác	pH	Nồng độ H_2O_2	Thời gian
TN1: Khảo sát liều lượng xúc tác ảnh hưởng	g-C_3N_4 thô	1 g/lít 1.5 g/lít 2 g/lít	pH=3	-	120 phút
	g-C_3N_4-90, 2.5				
	$NiFe_2O_4$				
	10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4				
	10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính				
TN2: Khảo sát nồng độ H_2O_2 ảnh hưởng	g-C_3N_4 thô	1.5 g/lít	pH=3	0.015M 0.02M 0.03M	120 phút
	g-C_3N_4-90, 2.5				
	$NiFe_2O_4$				
	10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4				
	10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính				

2.5.3. Phân tích kết quả

Dựa trên phân tích phổ UV-Vis, cường độ vạch hấp thụ tại bước sóng cực đại 597 nm sụt giảm nhanh chóng theo thời gian chiếu sáng và gần như biến

mất hoàn toàn sau khi kết thúc phản ứng, minh chứng cho việc các gốc tự do $^{\bullet}OH$ và $^{\bullet}O_2^-$ đã tấn công hiệu quả và bẻ gãy các liên kết azo (-N=N-) kém bền - tác nhân chính gây ra màu sắc của RB5.

Cùng với sự sụt giảm nồng độ màu, giá trị COD của dung dịch sau phản ứng cũng ghi nhận mức giảm đáng kể, khẳng định khả năng phá vỡ các cấu trúc mạch vòng bền vững của hệ xúc tác 10% $NiFe_2O4/g\text{-}C_3N_4$ biến tính. Nếu như phương pháp UV-Vis cho thấy sự biến mất của các nhóm mang màu azo, thì sự suy giảm chỉ số COD là minh chứng trực tiếp cho việc giảm tổng lượng các hợp chất hữu cơ có trong nước thải.

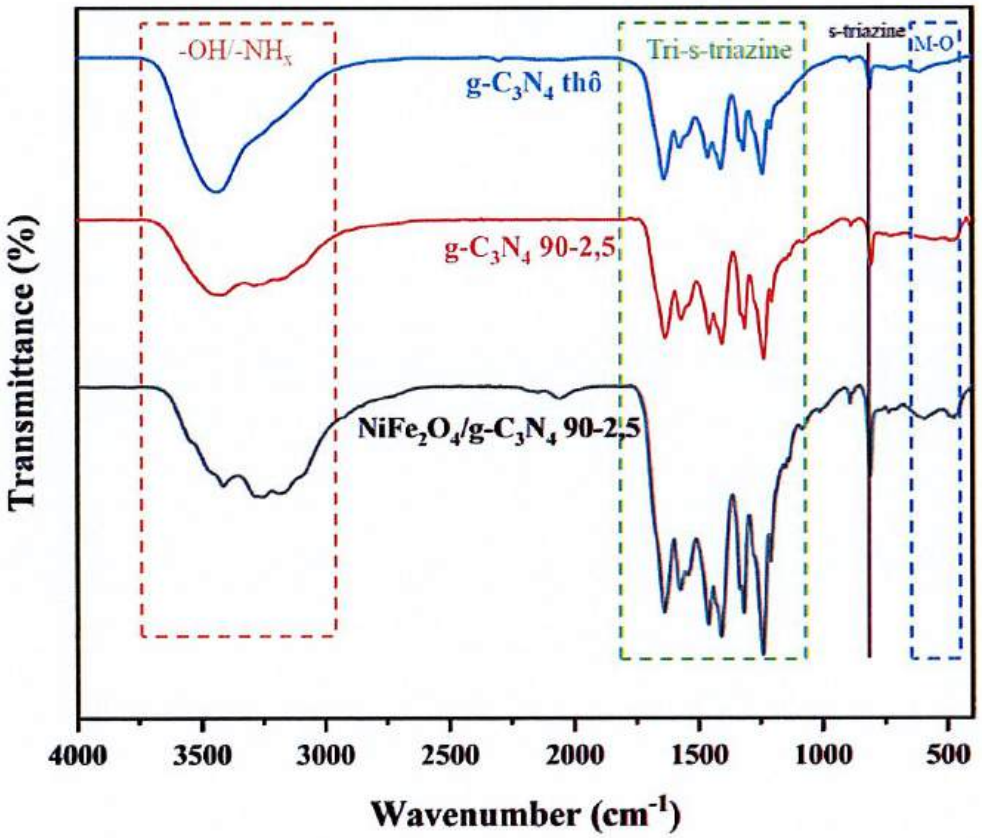
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả biến tính và tổng hợp vật liệu g-C_3N_4 và $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4

3.1.1. Đặc trưng hóa lý của vật liệu

FTIR của vật liệu

Cấu trúc hóa học và các nhóm chức bề mặt của các mẫu vật liệu g-C_3N_4 thô, g-C_3N_4 biến tính plasma và composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính được đặc trưng thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier như trình bày trong Hình 3.1.



Cả ba mẫu đều giữ được khung cấu trúc cơ bản của carbon nitride (g-C_3N_4), các đỉnh đặc trưng bao gồm:

- Vùng 3000 - 3500 cm^{-1}: Đây là vùng dao động kéo dãn của nhóm -NH hoặc -NH_2 còn sót lại ở rìa của các lớp polymer và các phân tử nước hấp phụ bề mặt (O-H) [66].

- Vùng 1200 - 1650 cm^{-1}: Đây là vùng dấu vân tay của khung g-C_3N_4. Các đỉnh hấp thụ mạnh ở khoảng 1240, 1320, 1410, 1560 và 1640 cm^{-1} tương ứng

với các dao động kéo dãn đặc trưng của các đơn vị heterocycle C-N và C=N trong vòng tri-s-triazine [69].

- Đỉnh 810 cm^{-1}: Đỉnh nhọn và rõ nét này đặc trưng cho dao động uốn ngoài mặt phẳng của các đơn vị triazine hoặc heptazine, xác nhận cấu trúc lớp đặc trưng của vật liệu.

So với mẫu g-C_3N_4 thô (đường màu xanh), mẫu g-C_3N_4-90-2,5 biến tính plasma (đường màu đỏ) cho thấy một số thay đổi tinh vi:

- Cường độ vạch phổ: Các đỉnh trong vùng 1200 - 1600 cm^{-1} trở nên sắc nét hơn hoặc có sự thay đổi nhẹ về cường độ. Điều này cho thấy quá trình xử lý plasma DBD có thể đã làm sạch bề mặt hoặc tạo ra thêm các khuyết tật cấu trúc, làm lộ ra nhiều nhóm chức hơn;

- Sự mở rộng vùng 3000 - 3400 cm^{-1}: Việc biến tính bằng plasma trong không khí hoặc khí mang thường tạo ra các nhóm chức chứa oxy hoặc làm tăng tính ưa nước, dẫn đến sự thay đổi nhẹ ở vùng hấp thụ của nhóm -OH/-NH [66].

Mẫu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2,5 (đường màu đen) cho thấy sự kết hợp thành công giữa ferrite và nitride:

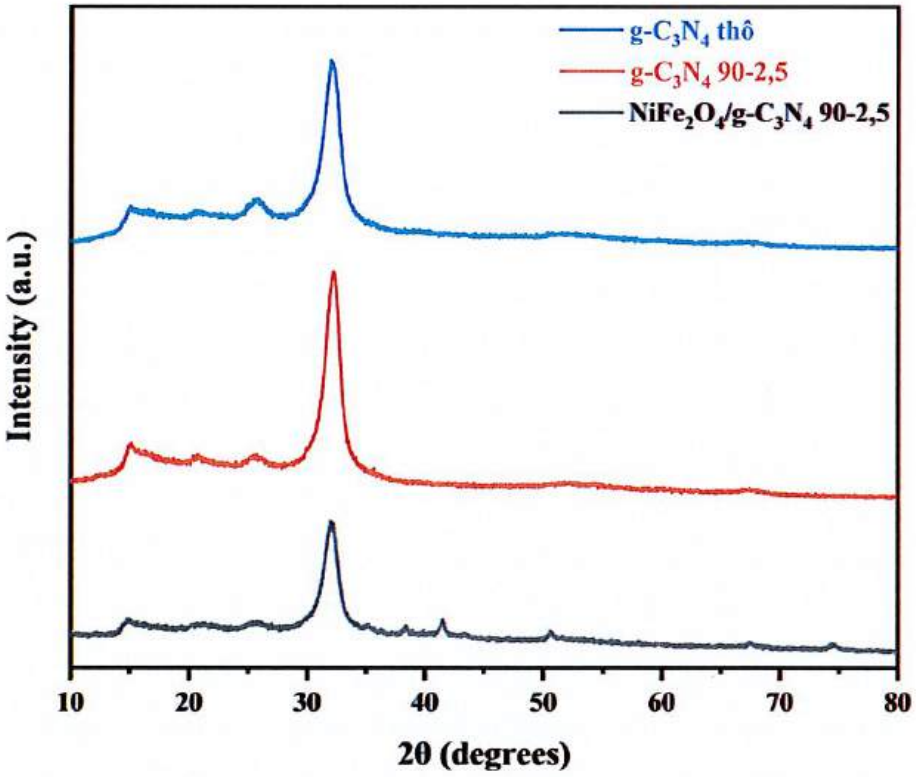
- Sự bảo toàn cấu trúc: Các đỉnh đặc trưng của g-C_3N_4 vẫn xuất hiện đầy đủ, chứng tỏ cấu trúc nền không bị phá hủy khi kết hợp với $NiFe_2O_4$;

- Sự xuất hiện của $NiFe_2O_4$: Quan sát kỹ vùng số sóng thấp (dưới 600 cm^{-1}), ta thấy cường độ hấp thụ mạnh hơn và có sự biến đổi so với mẫu g-C_3N_4 tinh khiết. Đây là vùng đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết kim loại - oxy (M-O, cụ thể là Fe-O và Ni-O) trong cấu trúc spinel của $NiFe_2O_4$ [67];

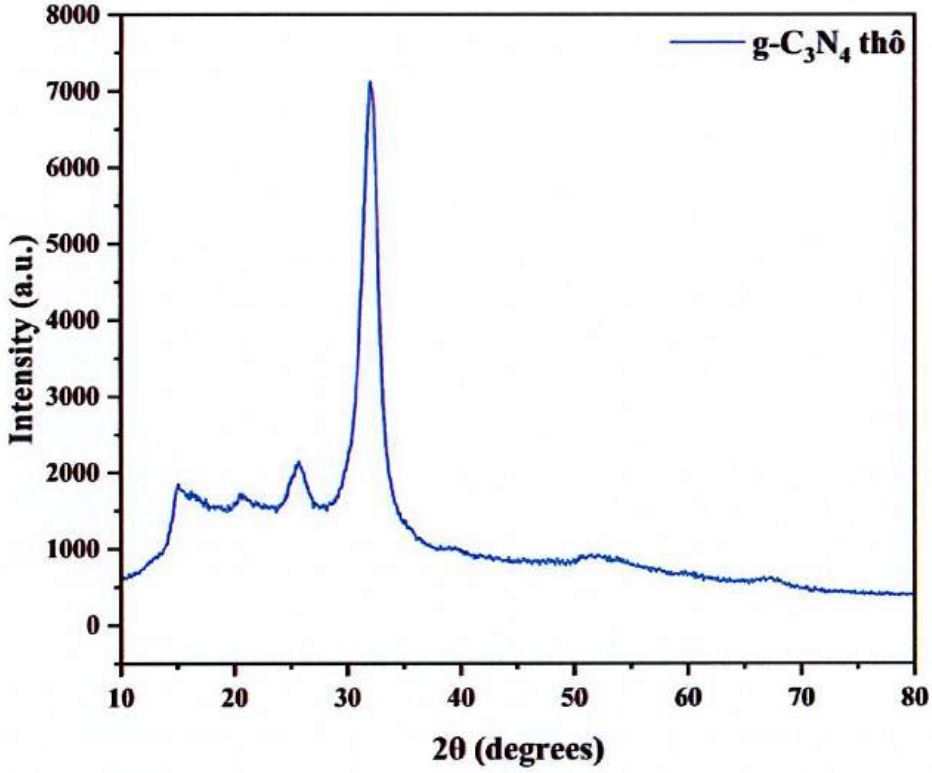
- Tương tác bề mặt: Các đỉnh của g-C_3N_4 trong mẫu này có xu hướng hơi tù hơn hoặc có sự dịch chuyển nhẹ về số sóng so với mẫu thô. Điều này minh chứng cho sự tương tác tĩnh điện hoặc liên kết hóa học giữa các hạt nano $NiFe_2O_4$ và bề mặt của các lớp g-C_3N_4 đã được biến tính [68].

XRD của vật liệu

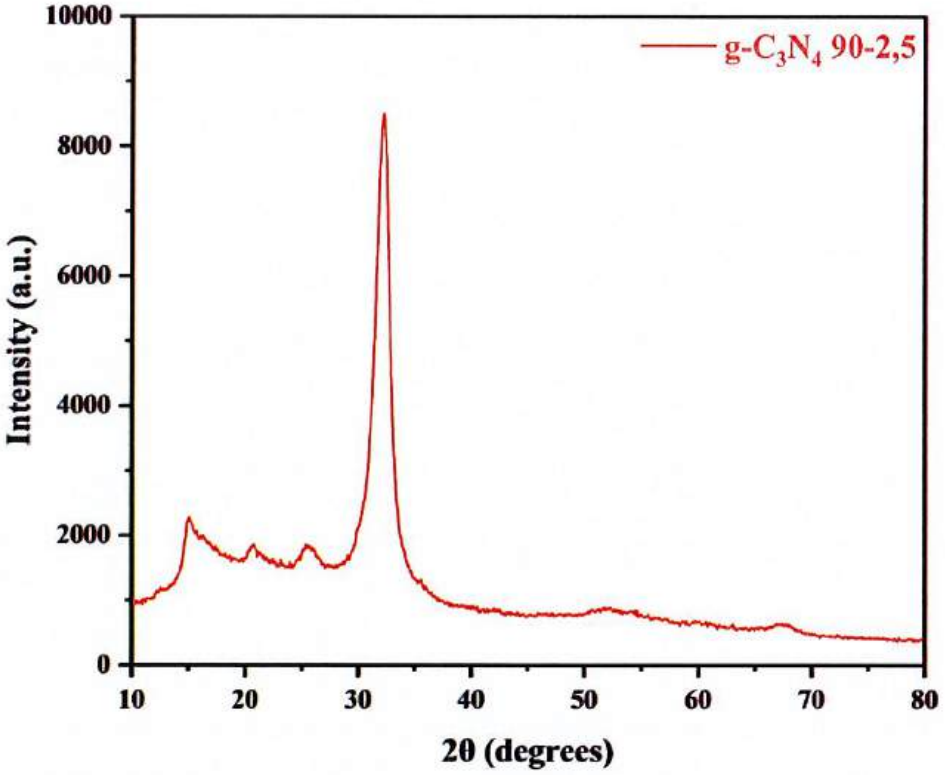
Để đánh giá độ tinh thể hóa và sự thay đổi cấu trúc sau quá trình biến tính plasma cũng như sự hình thành pha ferrite, phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu đã được thực hiện Hình 3.2.


g-C3N4 thô
g-C3N4 90-2,5
NiFe2O4/g-C3N4 90-2,5
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degrees)

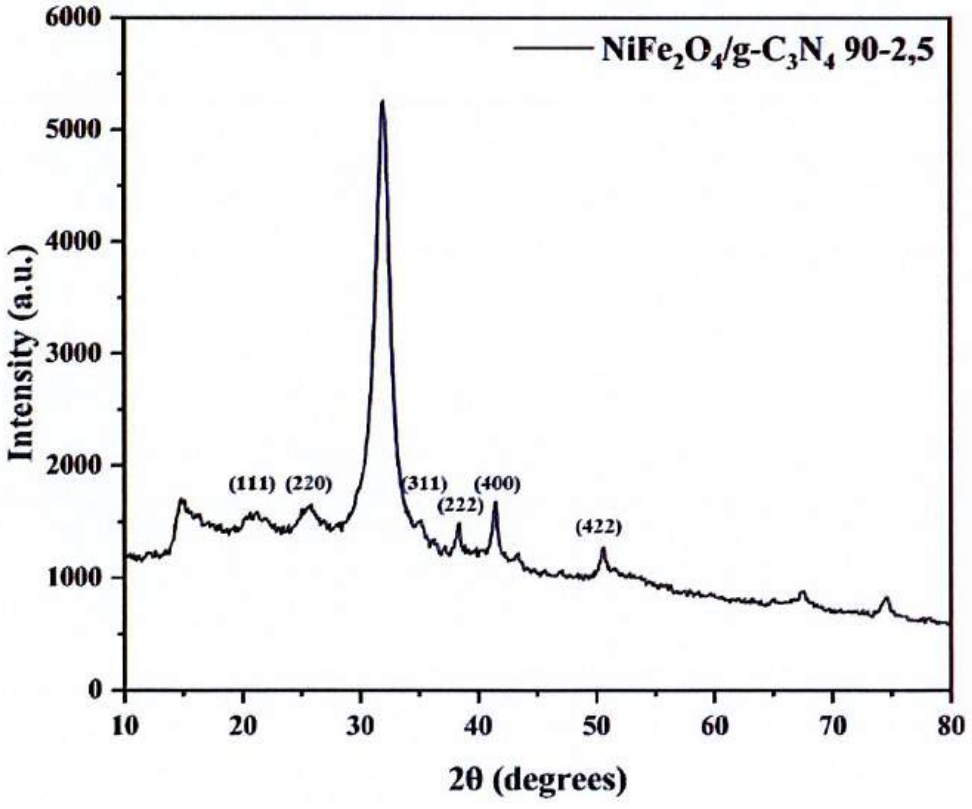
(a)


g-C3N4 thô
Intensity (a.u.)
2θ (degrees)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
10
20
30
40
50
60
70
80

(b)


g-C3N4 90-2,5
Intensity (a.u.)
2θ (degrees)
0
2000
4000
6000
8000
10000
10
20
30
40
50
60
70
80

(c)


NiFe2O4/g-C3N4 90-2,5
Intensity (a.u.)
2θ (degrees)
(111)
(220)
(311)
(222)
(400)
(422)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
10
20
30
40
50
60
70
80

(d)

Hình 3.2: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (a) Giản đồ tổng hợp; (b) Giản đồ g-C_3N_4 thô; (c) Giản đồ g-C_3N_4 biến tính plasma DBD 90-2,5 lít/phút; (d) Giản đồ $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2,5 lít/phút.

Trong cả ba mẫu, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của g-C_3N_4 đều xuất hiện rõ ràng, cho thấy cấu trúc tinh thể cơ bản được bảo toàn:

- Đỉnh tại $2\theta \approx 13,1^o$:Tương ứng với mặt mạng(100),đại diện cho sự sắp xếp có chu kỳ của các đơn vị tri-s-triazine trong mặt phẳng của các lớp polymer;

- Đỉnh tại $2\theta \approx 27.4^o$: Đây là đỉnh mạnh nhất, tương ứng với mặt mạng (002). Nó đại diện cho khoảng cách giữa các lớp của cấu trúc graphitic.

So sánh giữa mẫu g-C_3N_4 thô (xanh) và mẫu g-C_3N_4 biến tính plasma DBD (đỏ):

- Cường độ đỉnh nhiễu xạ: Mẫu biến tính plasma cho thấy cường độ các đỉnh (đặc biệt là đỉnh chính tại $32,3^o$) tăng lên đáng kể so với mẫu thô. Điều này chứng tỏ quá trình xử lý plasma 90 phút đã giúp cải thiện độ tinh thể hóa của vật liệu hoặc làm sạch các thành phần vô định hình bám trên bề mặt các lớp nitride;

- Vị trí đỉnh: Không có sự dịch chuyển đáng kể về vị trí 2θ. Điều này khẳng định plasma chỉ tác động chủ yếu lên bề mặt và các nhóm chức (như kết quả FTIR đã chỉ ra) mà không phá hủy hay làm thay đổi cấu trúc tinh thể cốt lõi bên trong của g-C_3N_4.

Sự xuất hiện của đỉnh $32,3^o$ với cường độ mạnh cho thấy vật liệu có độ tinh thể hóa cao và có sự định hướng ưu tiên của các lớp heptazine trong quá trình tổng hợp nhiệt phân. Đáng chú ý, sau khi biến tính bằng plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng không khí 2,5 lít/phút (mẫu g-C_3N_4 90-2,5), cường độ của đỉnh nhiễu xạ chính tăng lên đáng kể nhưng vị trí các đỉnh không thay đổi. Điều này minh chứng rằng quá trình xử lý plasma đã loại bỏ hiệu quả các thành phần polymer vô định hình trên bề mặt, làm lộ ra các vùng tinh thể có độ trật tự cao mà không phá vỡ khung cấu trúc cơ bản của carbon nitride.

Mẫu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2,5 (đen) cho thấy sự xuất hiện của các pha mới xen kẽ với nền nitride:

- Xác nhận pha $NiFe_2O_4$: Các vị trí này hoàn toàn khớp với các mặt mạng đặc trưng (220), (311), (222), (400), (422) của cấu trúc Spinel cubic của $NiFe_2O_4$ (theo chuẩn JCPDS 10-0325);

- Độ rộng vạch phổ: Các đỉnh của $NiFe_2O_4$ khá hẹp và rõ nét, cho thấy các hạt nano ferrite được hình thành có độ tinh thể hóa tốt và kích thước hạt tương đối đồng đều trên nền g-C_3N_4.

BET/BJH của vật liệu

Để đánh giá ảnh hưởng của các điều kiện thực nghiệm và quá trình biến tính lên cấu trúc hình học của vật liệu, phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ Nitơ đã được thực hiện. Kết quả về diện tích bề mặt cụ thể (S_{BET}), đường kính lỗ rỗng trung bình (D_p) và tổng thể tích lỗ rỗng (V_p) của các mẫu vật liệu được điều chế nung ở 550°C và sau đó được biến tính bề mặt bằng plasma DBD (khảo sát thời gian xử lý và lưu lượng dòng khí) được thể hiện chi tiết trong bảng dưới đây:

Bảng 3.1: Kết quả đo BET của vật liệu

	Diện tích bề mặt	**Kích thước lỗ rỗng**	**Thể tích lỗ rỗng**
g-C_3N_4	10,035 m^2/g	2,161 nm	0,028 cm^3/g
g-C_3N_4 nung 550°C	31,275 m^2/g	2,732 nm	0,098 cm^3/g
g-C_3N_4 60 phút	71,324 m^2/g	3,854 nm	0,185 cm^3/g
g-C_3N_4 90 phút	83,428 m^2/g	5,252 nm	0,296 cm^3/g
g-C_3N_4 120 phút	83,435 m^2/g	5,276 nm	0,298 cm^3/g
g-C_3N_4 90 phút, 2 lít/phút	78,297 m^2/g	4.874 nm	0,236 cm^3/g
g-C_3N_4 90 phút,	83,429 m^2/g	5,253 nm	0,295 cm^3/g

2,5 lít/phút			
g-C_3N_4 90 phút, 3 lít/phút	83,433 m^2/g	5,262 nm	0,297 cm^3/g
10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 – 90-2.5	50,425 m^2/g	1,038 nm	0,162 cm^3/g

Kết quả phân tích cho thấy việc nung g-C_3N_4 ở 550°C đã làm thay đổi đáng kể cấu trúc hình học của vật liệu. Cụ thể, diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) tăng từ 10,035 m^2/g (mẫu ban đầu) lên 31,275 m^2/g. Hiện tượng này có thể được giải thích do quá trình nhiệt phân đã loại bỏ các tạp chất hữu cơ hoặc các nhóm chức không ổn định trên bề mặt, đồng thời tạo ra sự tái cấu trúc khung xương carbon-nitơ, dẫn đến việc giải phóng các kênh lỗ rỗng vốn bị bít tắc trước đó.

Quá trình biến tính bề mặt bằng plasma DBD đóng vai trò như một kỹ thuật khắc khô có kiểm soát, trực tiếp làm thay đổi hình thái học của g-C_3N_4:

- *Giai đoạn kích hoạt (0 - 60 phút):* Các loài hoạt động trong plasma (như các gốc tự do, ion, electron năng lượng cao) va chạm và tấn công vào các vị trí dễ bị ảnh hưởng trên mạng lưới C_3N_4 (thường là các vị trí thiếu hụt liên kết hoặc các nhóm chức bề mặt), việc này bắt đầu hình thành các lỗ rỗng nhỏ;

- *Giai đoạn hình thành lỗ rỗng tốt nhất (60 - 90 phút):* Tốc độ khắc đạt đỉnh điểm. Sự gia tăng mạnh S_{BET} từ 71,324 lên 83,428 m^2/g chứng tỏ plasma đã thâm nhập sâu vào các lớp xếp chồng của g-C_3N_4, bóc tách các lớp này và làm thông thoáng hệ thống kênh rỗng. Đây là thời gian lý tưởng để tối nhất hóa diện tích tiếp xúc mà chưa làm phá hủy toàn bộ khung của vật liệu;

- *Giai đoạn bão hòa và thoái hóa (90 - 120 phút):* Việc S_{BET} gần như không đổi (83,435 m^2/g) sau 120 phút cho thấy sự cân bằng giữa tốc độ tạo lỗ mới và tốc độ sụp đổ/ hợp nhất các lỗ rỗng hiện có. Cấu trúc vật liệu đã đạt trạng thái ổn định dưới cường độ plasma nhất định;

Lưu lượng khí không chỉ đơn thuần là môi trường mang mà còn quyết định độ sạch và hiệu quả của các hoạt động trong vùng plasma:

- *Tại mức lưu lượng thấp (2 lít/phút):* Mật độ các loài hoạt động có thể chưa đủ cao hoặc bị bão hòa bởi các sản phẩm phụ của quá trình khắc bề mặt tích tụ

gần vật liệu. Điều này dẫn đến sự hạn chế trong việc tạo lỗ rỗng (S_{BET} = 78,297 m^2/g);

- *Tại mức lưu lượng tốt nhất (2,5 - 3 lít/phút):* Cơ chế quét bề mặt với lưu lượng này giúp loại bỏ nhanh chóng các mảnh vỡ phân tử (tạp chất) sau quá trình khắc, tạo không gian sạch cho các hạt mang điện tiếp tục va chạm vào bề mặt g-C_3N_4; Tính đồng nhất của dòng khí luân chuyển đều đặn giúp plasma phân bố đồng nhất trên toàn bộ bề mặt mẫu, giúp diện tích bề mặt đạt ngưỡng tối đa (~83,4 m^2/g). Sự ổn định của các giá trị D_p (~5,2 nm) và V_p (~0,29 cm^3/g) ở dải lưu lượng này khẳng định đây là vùng thông số điều khiển ổn định nhất cho quá trình chế tạo;

Mẫu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 cho thấy giá trị S_{BET} (50,425 m^2/g) thấp hơn so với mẫu g-C_3N_4 đã biến tính plasma. Đây là kết quả phổ biến trong quá trình tổng hợp vật liệu nano composite:

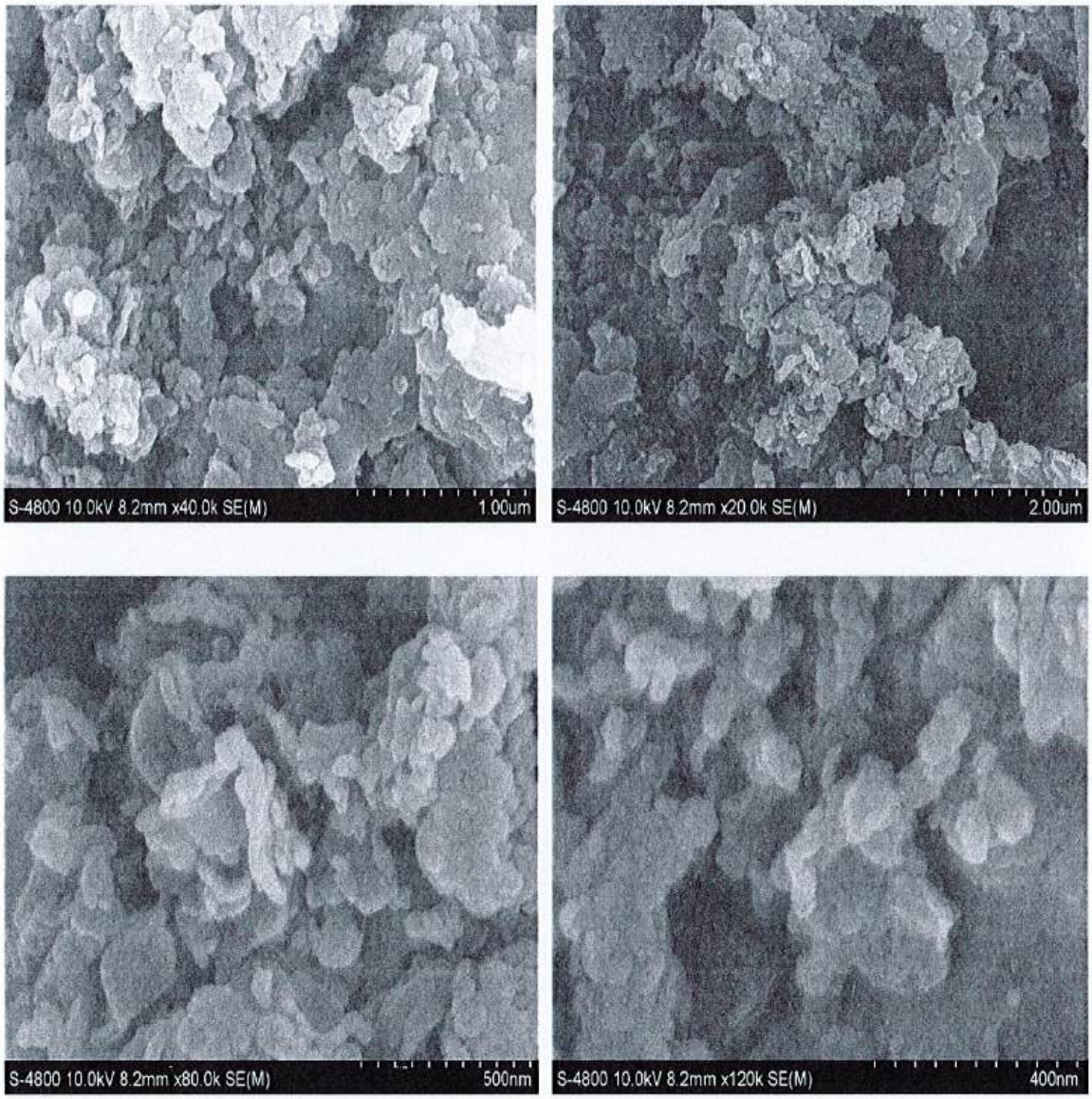
- Các hạt ferrite ($NiFe_2O_4$) với kích thước nano có xu hướng lắng đọng và bao phủ lên bề mặt, hoặc chiếm giữ các lỗ rỗng trên nền g-C_3N_4;

- Mặc dù diện tích bề mặt giảm, nhưng sự hiện diện của các tâm hoạt tính từ $NiFe_2O_4$ thường giúp cải thiện đáng kể hiệu suất xúc tác quang hóa nhờ việc tạo ra các tiếp giáp p-n hoặc dị thể, giúp phân tách cặp electron-lỗ trống hiệu quả hơn.

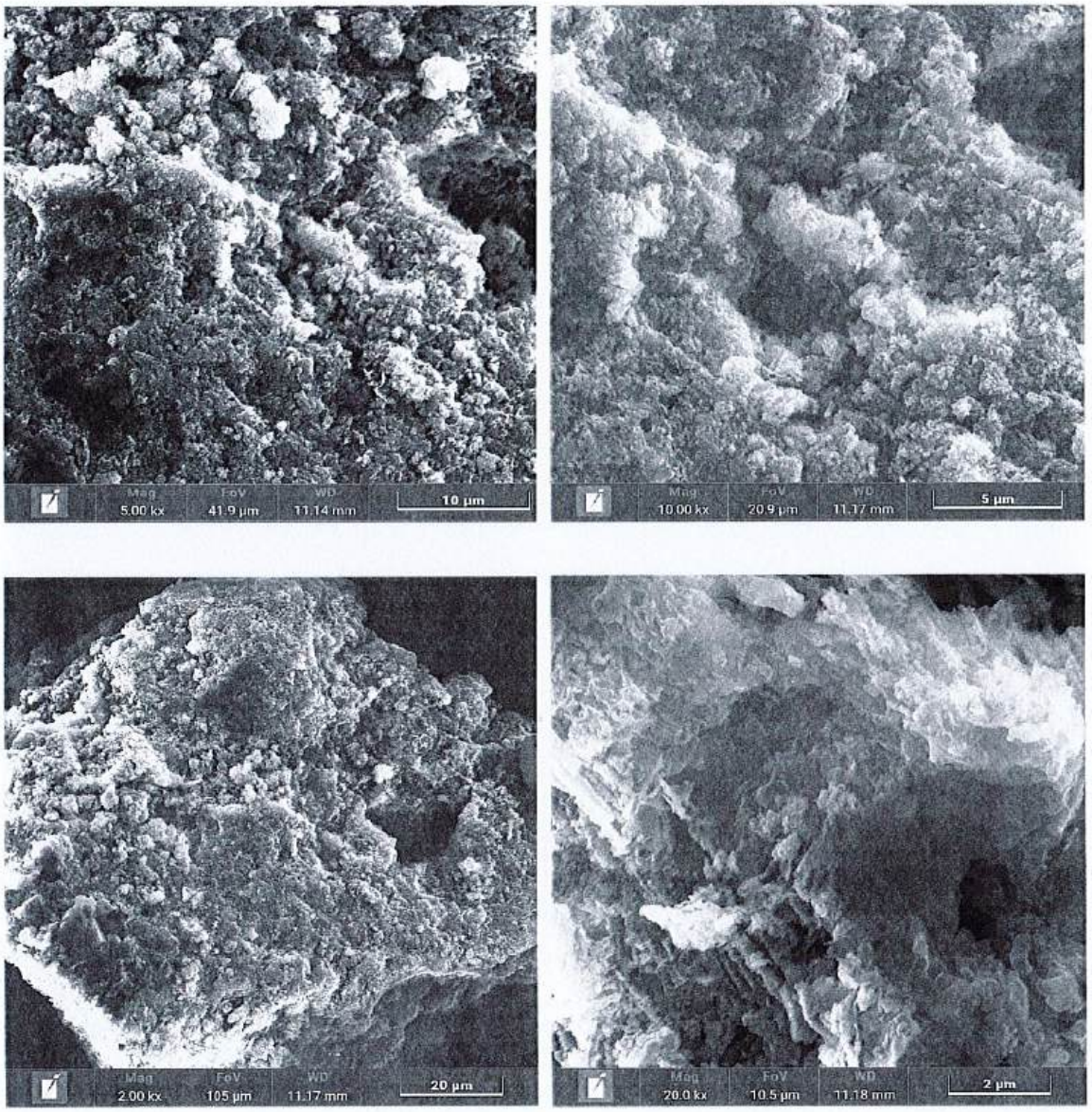
Kết luận, quá trình xử lý nhiệt ở 550°C kết hợp với biến tính plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng khí 2,5 lít/phút là điều kiện tốt nhất để tối đa hóa diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng cho g-C_3N_4. Mặc dù việc tạo composite với $NiFe_2O_4$ làm giảm diện tích bề mặt, nhưng nó là sự đánh đổi cần thiết để đạt được các đặc tính quang điện hóa mong muốn.

Ảnh SEM của vật liệu

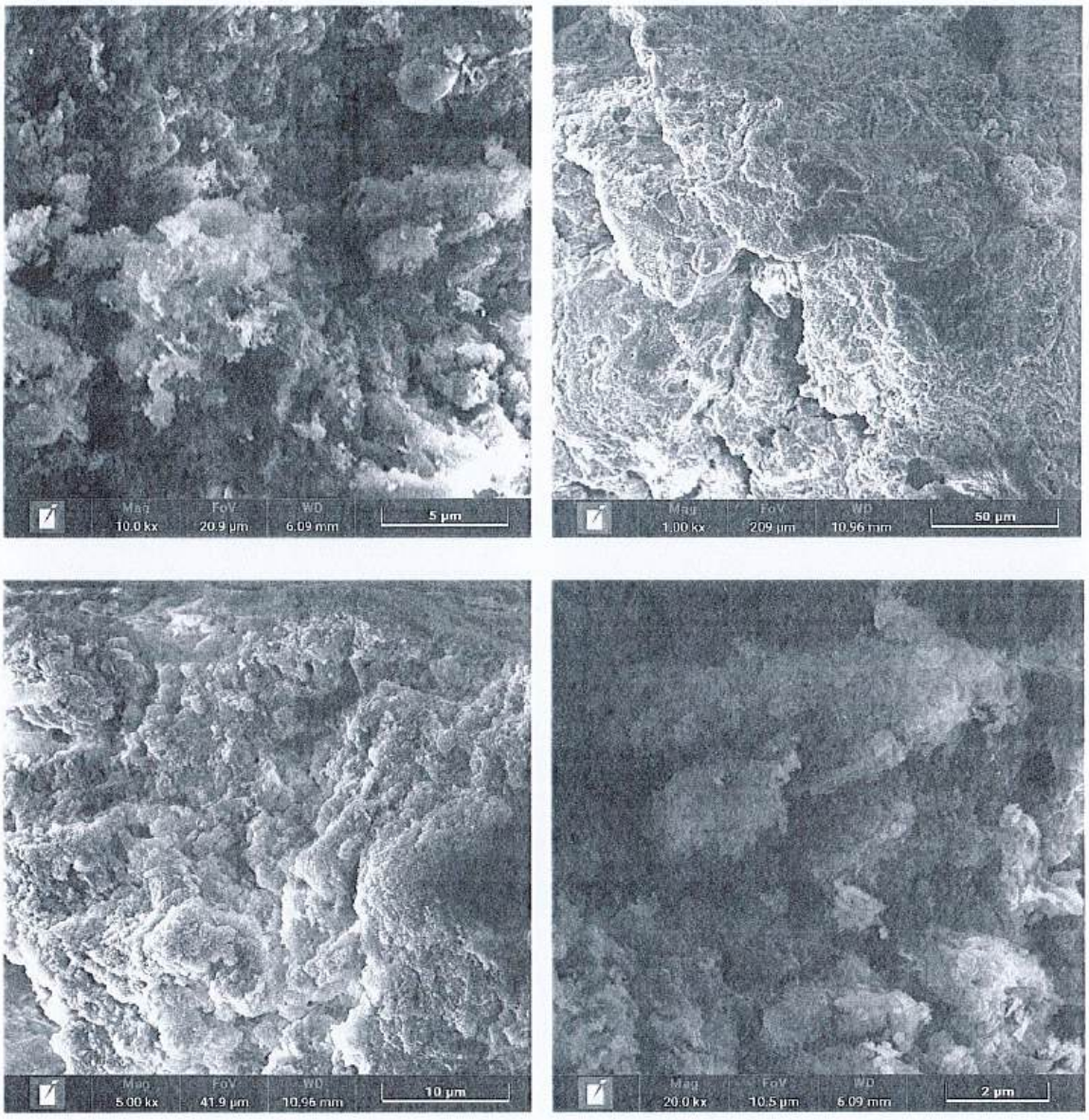
Hình thái học của vật liệu từ dạng đơn lẻ đến cấu trúc composite biến tính được minh chứng rõ nét qua ảnh SEM. Trong khi mẫu g-C_3N_4 xử lý plasma DBD trong 90 phút, lưu lượng khí 2,5 lít/phút thể hiện sự bóc tách lớp rõ rệt. Đặc biệt, ở mẫu biến tính kết hợp $NiFe_2O_4$, cấu trúc phân tầng của g-C_3N_4 đóng vai trò như một giá đỡ lý tưởng, cho phép các hạt xúc tác kim loại bám kết vững chắc vào các vị trí khuyết tật và lỗ rỗng được tạo ra bởi plasma được thể hiện chi tiết dưới hình 3.3:


S-4800 10.0kV 8.2mm x40.0k SE(M)
1.00um
S-4800 10.0kV 8.2mm x20.0k SE(M)
2.00um
S-4800 10.0kV 8.2mm x80.0k SE(M)
500nm
S-4800 10.0kV 8.2mm x120k SE(M)
400nm

(a)


Mag
5.00 kx
FoV
41.9 µm
WD
11.14 mm
10 µm
Mag
10.00 kx
FoV
20.9 µm
WD
11.17 mm
5 µm
Mag
2.00 kx
FoV
105 µm
WD
11.17 mm
20 µm
Mag
20.0 kx
FoV
10.5 µm
WD
11.18 mm
2 µm

(b)



(c)

Hình 3.3: Ảnh SEM g-C_3N_4 thô (a); Ảnh SEM g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng 2,5 lít/phút (b); Ảnh SEM $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng 2,5 lít/phút (c).

Kết quả phân tích hình thái học qua ảnh SEM đã cung cấp bằng chứng thực nghiệm rõ nét về sự chuyển đổi cấu trúc của vật liệu g-C_3N_4 dưới tác động của quá trình biến tính bề mặt bằng plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng 2,5 lít/phút (xem hình b). Trong khi mẫu g-C_3N_4 thô (xem hình a) tồn tại dưới dạng các phiến dày, xếp chồng đặc khít với bề mặt nhẵn mịn, mẫu sau biến tính đã trải qua quá trình bóc tách lớp mạnh mẽ, hình thành nên một cấu trúc mạng lưới xốp với mật

độ khuyết tật bề mặt cao. Quá trình khắc khô bởi các hoạt động trong plasma đã phá vỡ lực tương tác giữa các lớp, tạo ra các rãnh nano và hố hốc, giúp tốt nhất hóa đáng kể diện tích tiếp xúc so với cấu trúc khối ban đầu. Sự chuyển dịch hình thái từ dạng 'đóng' sang 'mở' này là yếu tố cốt lõi giải thích cho sự gia tăng vượt bậc của diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) từ 10,035 m^2/g lên 83,429 m^2/g, đồng thời tạo tiền đề thuận lợi cho việc hình thành các tâm hoạt tính và cải thiện khả năng hấp phụ cũng như hiệu suất xúc tác quang hóa của vật liệu trong các ứng dụng thực tiễn.

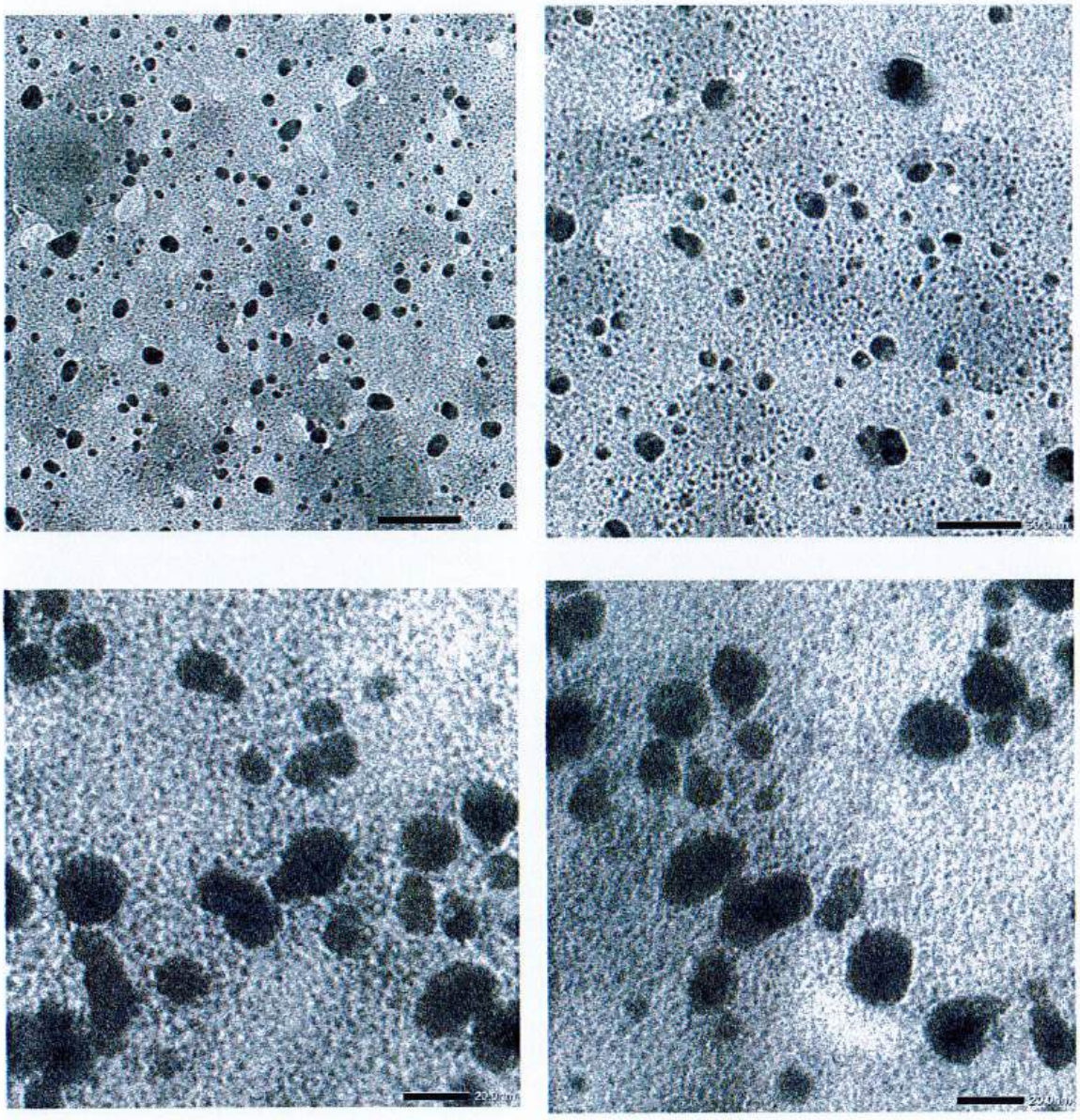
Hình ảnh SEM của mẫu $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ (xem hình c) cho thấy sự phân bố đồng nhất của các hạt nano ferrite trên nền $g\text{-}C_3N_4$ đã biến tính. Quá trình xử lý plasma trước đó không chỉ làm tăng diện tích bề mặt mà còn tạo ra các vị trí khuyết tật, giúp các hạt $NiFe_2O_4$ neo giữ vững chắc và hạn chế hiện tượng kết tụ hạt. Mặc dù sự hiện diện của các hạt nano oxit kim loại làm giảm giá trị S_{BET} (từ 83,429 xuống 50,425 m^2/g), nhưng hình thái học này thiết lập một cấu trúc dị thể tiếp giáp mật thiết. Cấu trúc này đóng vai trò quan trọng trong việc thúc đẩy quá trình di chuyển điện tích và ngăn chặn sự tái hợp của các cặp electron lỗ trống, từ đó nâng cao đáng kể hoạt tính xúc tác tổng thể của vật liệu.

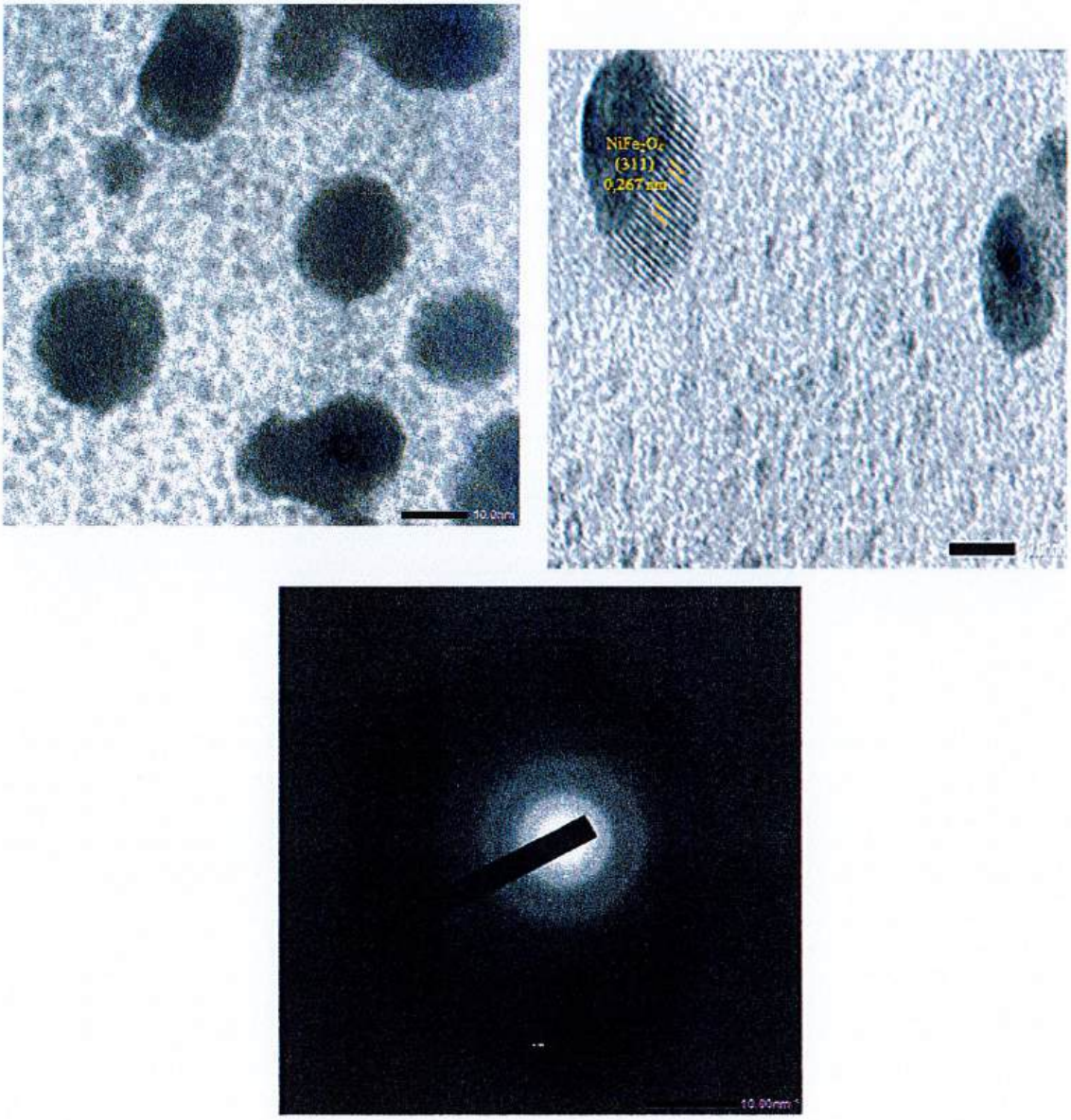
Kết luận, phân tích SEM cho thấy sự tiến hóa rõ rệt về hình thái học của vật liệu thông qua các giai đoạn tổng hợp: từ cấu trúc dạng khối đặc khít với bề mặt nhẵn mịn của $g\text{-}C_3N_4$ thô, quá trình biến tính plasma DBD đã thúc đẩy hiệu ứng bóc tách lớp và tạo lỗ rỗng nano, chuyển đổi vật liệu sang dạng mạng lưới xốp với mật độ khuyết tật bề mặt cao. Sự gia tăng đáng kể diện tích tiếp xúc này đóng vai trò là tiền đề lý tưởng cho việc neo giữ các hạt nano $NiFe_2O_4$, dẫn đến cấu trúc composite $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ với các hạt oxit kim loại phân tán đồng nhất trên nền vật liệu xốp. Việc thiết lập cấu trúc dị thể tiếp giáp mật thiết này không chỉ giúp tốt nhất hóa khả năng hấp phụ mà còn tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình truyền điện tích tại các giao diện, khẳng định hiệu quả của phương pháp biến tính plasma trong việc thiết kế và điều khiển cấu trúc hình học nhằm nâng cao hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu composite.

Ảnh TEM của vật liệu

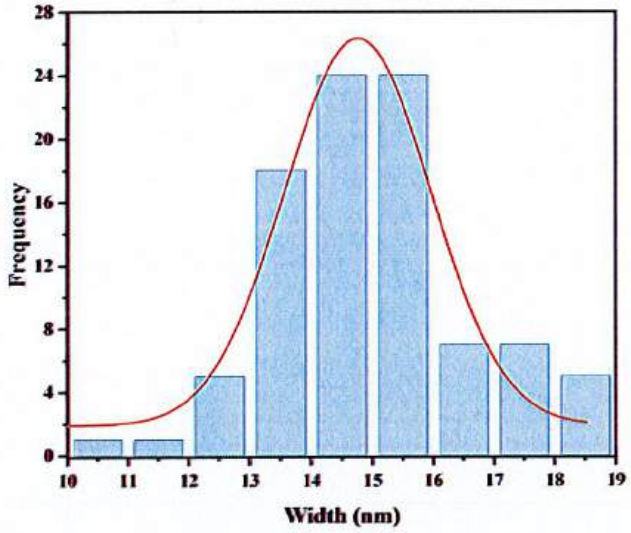
Đặc tính cấu trúc ở cấp độ nano của vật liệu $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ được đánh giá thông qua ảnh TEM (xem hình 3.4). Những hình ảnh thu được cho thấy sự phân tán đồng nhất của các hạt $NiFe_2O_4$ trên cấu trúc nền $g\text{-}C_3N_4$ đã qua xử lý plasma, với kích thước hạt nằm trong dải nanomet. Cho thấy sự kết nối chặt chẽ giữa các thành phần này không chỉ xác nhận hiệu quả của quá trình tổng hợp mà còn là yếu

tố quyết định đến khả năng vận chuyển và tách cặp electron lỗ trống trong quá trình xúc tác quang hóa.





Hình 3.4: Ảnh TEM 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng 2,5 lít/phút.



Hình 3.5: Biểu đồ phân bố kích thước hạt của vật liệu.

Các hạt nano $NiFe_2O_4$ (vùng tối) được phân tán tương đối đồng đều trên các phiến g-C_3N_4 (vùng sáng và mỏng). Độ tương phản cao giữa hai pha cho thấy sự tách biệt rõ ràng về mật độ electron giữa lõi ferrite và nền carbon nitride, khẳng định sự hình thành của cấu trúc nanocomposite.

Hình ảnh TEM cho thấy các hạt nano $NiFe_2O_4$ có dạng hình cầu phân tán trên bề mặt các tấm g-C_3N_4. Sự tương tác chặt chẽ giữa hai pha này tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành các dị thể, giúp tăng cường khả năng phân tách điện tích trong các ứng dụng quang xúc tác [61]. Kích thước hạt trung bình được xác định vào khoảng 15 nm, phù hợp với kết quả tính toán từ giản đồ XRD qua công thức Scherrer.

Hình ảnh hình thái học của vật liệu được thu thập bằng phương pháp TEM và kết quả được minh họa trong Hình 3.4. Vật liệu được xác định là một cấu trúc lai, trong đó các hạt nano $NiFe_2O_4$ phân bố trên bề mặt của g-C_3N_4. Quan sát này hoàn toàn phù hợp với các hình ảnh SEM đã thảo luận trước đó. Sự hình thành của các vân mạng giải thích cho tính tinh thể của vật liệu được chế tạo. Các vân mạng này đã được nghiên cứu tỉ mỉ để tính toán giá trị khoảng cách mặt mạng từ vùng tinh thể. Giá trị khoảng cách mặt mạng quan sát được là 0,267 nm, hoàn toàn tương ứng với mặt mạng (311) của cấu trúc $NiFe_2O_4$ lập phương tâm mặt (JCPDS 91–153–2801) [60]. Như vậy, các nghiên cứu SEM, TEM đã tiết lộ cấu trúc mối nối dị thể bền vững của vật liệu lai, điều này không chỉ hỗ trợ quá trình truyền tải nhanh

các hạt mang điện mà còn mở rộng phạm vi hấp thụ ánh sáng khả kiến. Kết quả là, hiệu quả phân hủy quang hóa đối với Reactive black 5 đã được nâng cao.

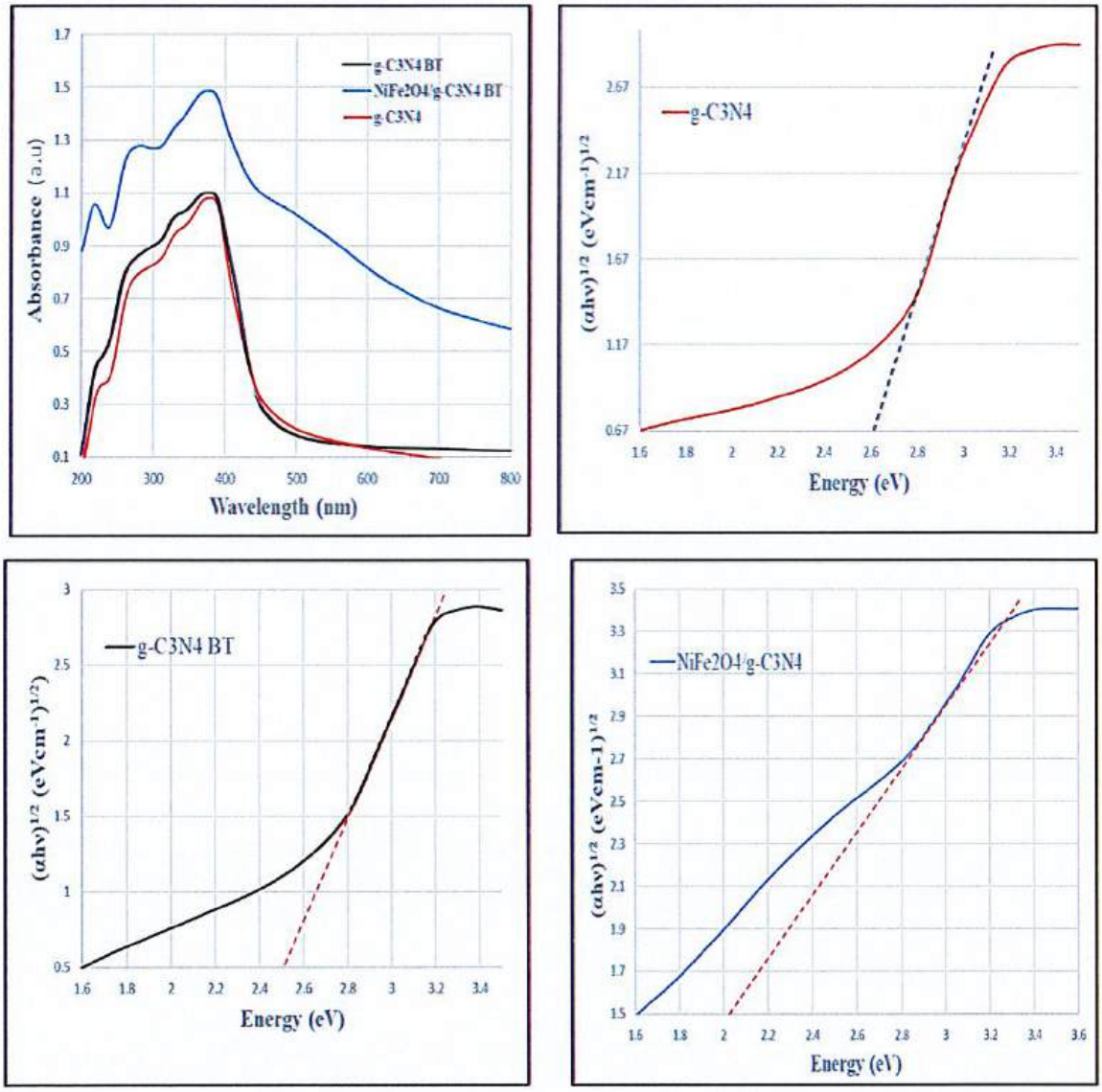
Ảnh TEM xác nhận lại những gì chúng ta đã thấy qua SEM: các tấm nền g-C_3N_4 có độ mỏng đáng kể. Sự kết hợp giữa xử lý plasma DBD và phương pháp tổng hợp composite đã duy trì được cấu trúc phiến mỏng, giúp tối đa hóa diện tích bề mặt tiếp xúc giữa pha xúc tác và môi trường phản ứng.

Các hạt $NiFe_2O_4$ không chỉ nằm rời rạc mà có xu hướng bám sát vào các cạnh hoặc các vùng khuyết tật trên bề mặt g-C_3N_4. Điều này tạo ra các điểm tiếp xúc dị thể hiệu quả, cho phép các electron sinh ra từ g-C_3N_4 dưới tác động của ánh sáng có thể dễ dàng di chuyển sang $NiFe_2O_4$, giảm thiểu đáng kể tốc độ tái hợp electron lỗ trống.

Kết quả, Ảnh TEM cung cấp minh chứng rõ nét về cấu trúc dị thể của nanocomposite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4. Các hạt nano $NiFe_2O_4$ với kích thước đồng nhất thể hiện sự phân tán tốt nhất trên bề mặt các phiến g-C_3N_4 đã được bóc tách nhờ quá trình biến tính plasma. Sự tương phản độ sáng/tối rõ rệt giữa hai pha vật liệu xác nhận sự bám dính chặt chẽ tại các giao diện tiếp xúc. Cấu trúc này không chỉ ngăn chặn hiệu quả sự kết tụ của các hạt ferrit, mà còn thiết lập các đường dẫn điện tử thuận lợi, đóng vai trò then chốt trong việc thúc đẩy quá trình phân tách điện tích và nâng cao hiệu suất xúc tác quang hóa của hệ vật liệu composite.

Phổ DRS của vật liệu

Khả năng khai thác năng lượng ánh sáng của hệ vật liệu g-C_3N_4 thô, g-C_3N_4 biến tính và composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 được minh chứng thông qua các phổ UV-Vis DRS trình bày trong Hình 3.6. Sự dịch chuyển đỏ của bờ hấp thụ và sự suy giảm năng lượng vùng cấm là những chỉ số quan trọng, cho thấy việc biến tính plasma đã thành công trong việc mở rộng dải hấp thụ ánh sáng khả kiến, tạo điều kiện thuận lợi cho việc kích thích electron và thúc đẩy hoạt tính xúc tác quang hóa của hệ vật liệu dưới nguồn sáng tự nhiên.



Hình 3.6: (a) Phổ UV-Vis DRS; (b) Năng lượng vùng cấm của g-C_3N_4 thô; (c) Năng lượng vùng cấm của g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng 2,5 lít/phút; (d) Năng lượng vùng cấm của $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút với lưu lượng 2,5 lít/phút.

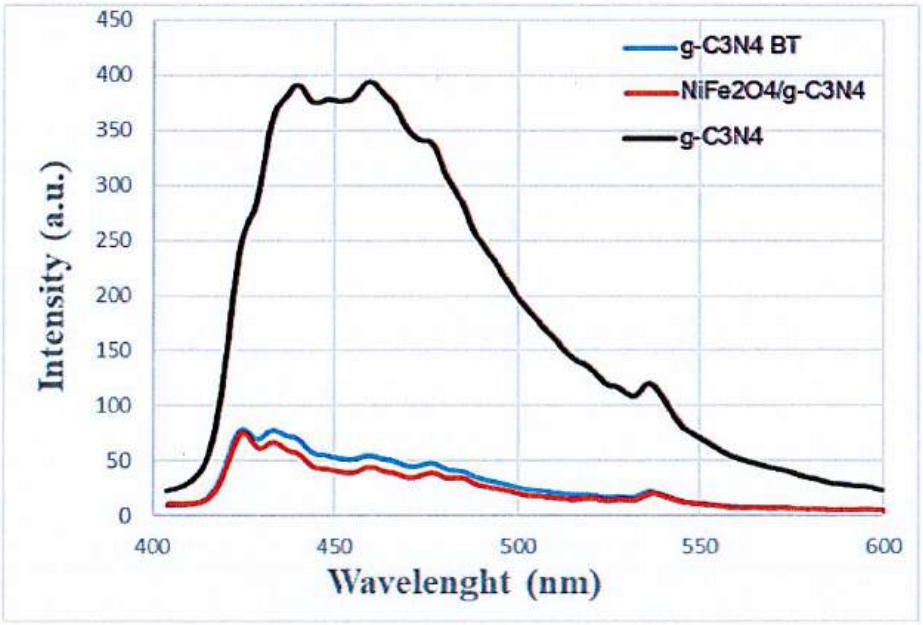
Phổ phản xạ khuếch tán (DRS) của g-C_3N_4 và g-C_3N_4 BT cho thấy đặc trưng hấp thụ quang học tương đồng của vật liệu bán dẫn polymer cấu trúc lớp với vùng cấm rộng. Cả hai mẫu đều thể hiện cường độ hấp thụ cực đại trong vùng tử ngoại (UV) với rìa hấp thụ sắc nét nằm tại bước sóng khoảng 450–460 nm, phản ánh sự chuyển mức điện tử từ dải hóa trị (VB) lên dải dẫn (CB). So sánh trực tiếp giữa hai mẫu, g-C_3N_4 BT không cho thấy sự khác biệt đáng kể về cường độ hay sự dịch chuyển rõ rệt của mép hấp thụ so với g-C_3N_4 thô, chứng tỏ quá trình xử lý biến

tính plasma DBD không gây ra những thay đổi cấu trúc sâu sắc đối với khung liên hợp π hay trạng thái điện tử nội tại của vật liệu [70]. Dựa trên đồ thị Tauc, năng lượng vùng cấm của hai mẫu được xác định lần lượt là g-C_3N_4 (2,61 eV) và g-C_3N_4 BT (2,50 eV), một sự chênh lệch nhỏ không đủ để tạo ra đột phá về khả năng khai thác ánh sáng khả kiến. Sự suy giảm cường độ hấp thụ mạnh mẽ tại các bước sóng lớn hơn 460 nm xác nhận rằng dù là g-C_3N_4 hay g-C_3N_4 BT, vật liệu đơn thành phần vẫn bị hạn chế đáng kể trong việc hấp thụ photon từ phổ mặt trời, từ đó nhấn mạnh tính tất yếu của việc tạo lập các cấu trúc dị thể với các pha tạp như $NiFe_2O_4$ để cải thiện hiệu suất quang xúc tác.

Việc so sánh phổ phản xạ khuếch tán (DRS) của g-C_3N_4, g-C_3N_4 BT và mẫu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 BT cho thấy sự cải thiện đáng kể về khả năng khai thác photon thông qua hiệu ứng cộng hưởng vật liệu. Trong khi g-C_3N_4 và g-C_3N_4 BT thể hiện đặc trưng hấp thụ hạn chế trong vùng tử ngoại với rìa hấp thụ sắc nét tại 450-460 nm, thì sự hiện diện của $NiFe_2O_4$ trong cấu trúc composite đã tạo ra bước nhảy vọt về cường độ hấp thụ trên toàn bộ dải bước sóng từ 400 nm đến 800 nm. Sự dịch chuyển đỏ rõ rệt của mép hấp thụ trong mẫu composite so với các mẫu nền khẳng định rằng việc gắn kết các hạt nano $NiFe_2O_4$ (có vùng cấm hẹp) lên bề mặt g-C_3N_4 BT đã làm thu hẹp năng lượng vùng cấm hiệu dụng của hệ, từ mức ~2,5 eV xuống còn khoảng 2,02 eV. Sự suy giảm mạnh mẽ cường độ hấp thụ ở vùng khả kiến của các mẫu g-C_3N_4 đơn thành phần so với độ hấp thụ bền bỉ của hệ composite nhấn mạnh rằng việc tạo lập cấu trúc tiếp giáp dị thể không chỉ giúp mở rộng phạm vi hấp thụ ánh sáng khả kiến mà còn đóng vai trò then chốt trong việc thúc đẩy quá trình truyền điện tích, từ đó khắc phục nhược điểm tái hợp nhanh các hạt mang điện vốn là rào cản lớn nhất của vật liệu g-C_3N_4 nguyên chất trong ứng dụng quang xúc tác [62].

Phổ Photoluminescence (PL) của vật liệu

Để làm sáng tỏ khả năng phân tách và tái hợp của các cặp electron-lỗ trống quang sinh, phổ phát quang (PL) của các mẫu g-C_3N_4, g-C_3N_4 biến tính và composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 đã được thực hiện và kết quả được trình bày trong hình sau:



Hình 3.7: Phổ Photoluminescence (PL) của g-C_3N_4 thô, g-C_3N_4 biến tính, $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính.

Hình minh họa phổ PL của g-C_3N_4 nguyên bản, g-C_3N_4 biến tính và composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4, như sau:

- Mẫu g-C_3N_4 nguyên bản thể hiện cường độ phát xạ cao nhất trong vùng từ 420-550 nm. Điều này cho thấy tốc độ tái hợp của các hạt mang điện diễn ra mạnh mẽ, gây lãng phí năng lượng và làm hạn chế hoạt tính xúc tác;

- Mẫu g-C_3N_4 biến tính ghi nhận sự sụt giảm cường độ PL đáng kể. Kết quả này chứng minh rằng quá trình biến tính plasma đã thành công trong việc tạo ra các khuyết tật cấu trúc hoặc thay đổi tính chất bề mặt, đóng vai trò như các bẫy điện tử tạm thời, giúp ngăn cản quá trình tái hợp tức thời;

- Mẫu $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính cho thấy cường độ PL thấp nhất. Sự sụt giảm này là minh chứng rõ rệt nhất cho hiệu ứng hiệp đồng giữa việc tạo dị thể và biến tính bề mặt.

Sự suy giảm cường độ phát xạ trong phổ PL của các mẫu biến tính là minh chứng xác thực cho việc tối nhất hóa động học điện tích trong hệ vật liệu quang xúc tác. Cụ thể, quá trình xử lý plasma trong 90 phút với lưu lượng khí 2.5 Lít/phút đã tạo ra các "điểm bẫy" năng lượng hiệu quả trên bề mặt g-C_3N_4, giúp ức chế sự tái hợp của các cặp electron-lỗ trống quang sinh. Kết quả này hoàn toàn tương thích với dữ liệu phổ UV-Vis DRS, nơi giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) được ghi nhận giảm từ 2.60 eV xuống 2.02 eV ở mẫu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4

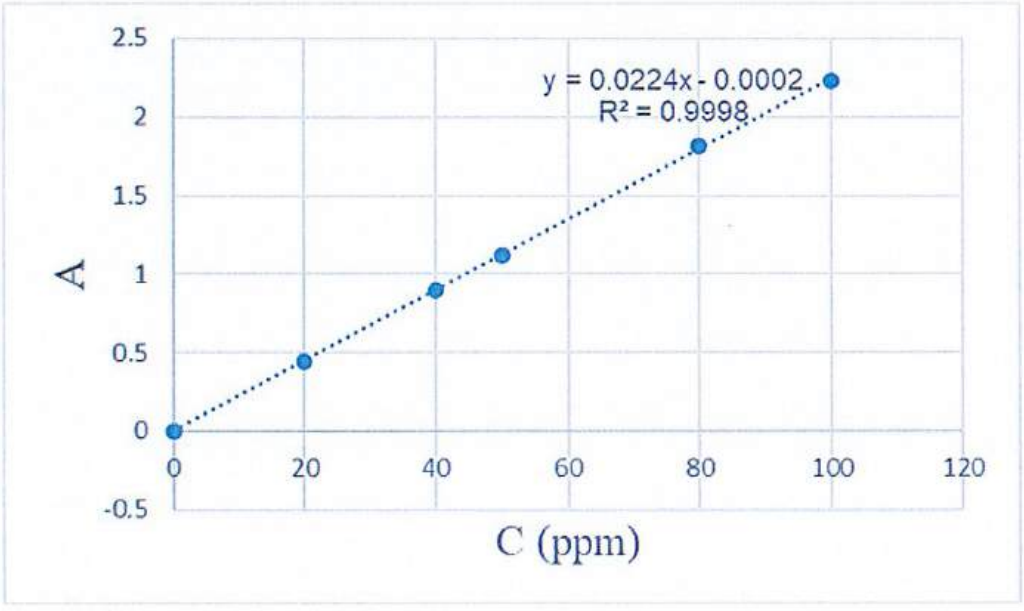
biến tính. Sự thu hẹp vùng cấm này không chỉ mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến mà còn phối hợp với cấu trúc dị thể được hình thành giữa $NiFe_2O_4$ và g-C_3N_4 để tạo ra một "đường dẫn năng lượng" tốt nhất cho electron [63]. Như vậy, việc biến tính plasma kết hợp tạo composite đã tạo ra hiệu ứng hiệp đồng, giúp kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện và nâng cao đáng kể hiệu suất phân hủy phẩm nhuộm Reactive Black 5 so với vật liệu nguyên bản.

3.2. Kết quả khả năng xử lý màu Reactive Black 5 bằng $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 dưới ánh sáng UV

3.2.1. Đường chuẩn của Reactive Black 5

Bảng 3.2: Kết quả đo mức độ hấp thụ quang của Reactive black 5

Mẫu	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Nồng độ (ppm)	**20**	**40**	**50**	**80**	**100**
Mức độ hấp thụ quang	**0.4431**	**0.8963**	**1.1204**	**1.8126**	**2.2265**



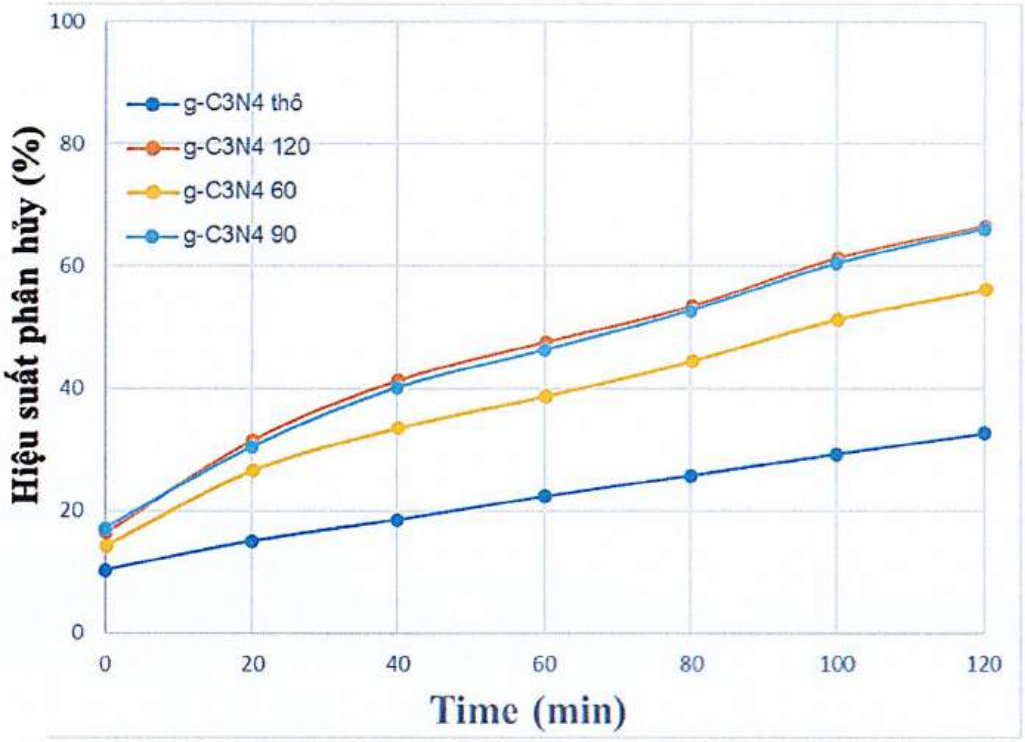
Hình 3.8: Đường chuẩn của reactive black 5

Dựa trên kết quả khảo sát, phương trình đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang (y) vào nồng độ (x, ppm) của phẩm nhuộm Reactive Black 5 được xác định là: $y = 0.0224x - 0.0002$ với hệ số tương quan $R^2 = 0.9998$.

3.2.2. Kết quả xử lý màu Reactive Black 5 bằng g-C_3N_4

Khảo sát mẫu g-C_3N_4 biến tính theo thời gian

Sự ảnh hưởng của thời gian xử lý plasma DBD đến hoạt tính của g-C_3N_4 trong quá trình xử lý màu Reactive Black 5 được minh họa qua đồ thị Hình 3.9, cho thấy xu hướng cải thiện rõ rệt về hiệu suất sau khi biến tính bề mặt.



Hình 3.9: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng thời gian biến tính Plasma DBD đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5 bằng g-C_3N_4

Dựa vào Hình 3.9, ta thấy quá trình xử lý màu Reactive Black 5 có sự khác biệt rõ rệt giữa mẫu g-C_3N_4 thô và các mẫu đã qua biến tính plasma DBD:

- Hiệu suất tổng thể: Sau 120 phút phản ứng, mẫu g-C_3N_4 thô chỉ đạt hiệu suất xử lý khoảng 33%. Trong khi đó, tất cả các mẫu biến tính plasma đều cho hiệu suất vượt trội, đạt từ 56% đến 67%;

- Ảnh hưởng của thời gian biến tính: Mẫu g-C_3N_4-60 (60 phút plasma) cho thấy sự gia tăng đáng kể so với mẫu thô; Mẫu g-C_3N_4-90 và 120 cho hiệu suất cao nhất và có xu hướng tiệm cận nhau.

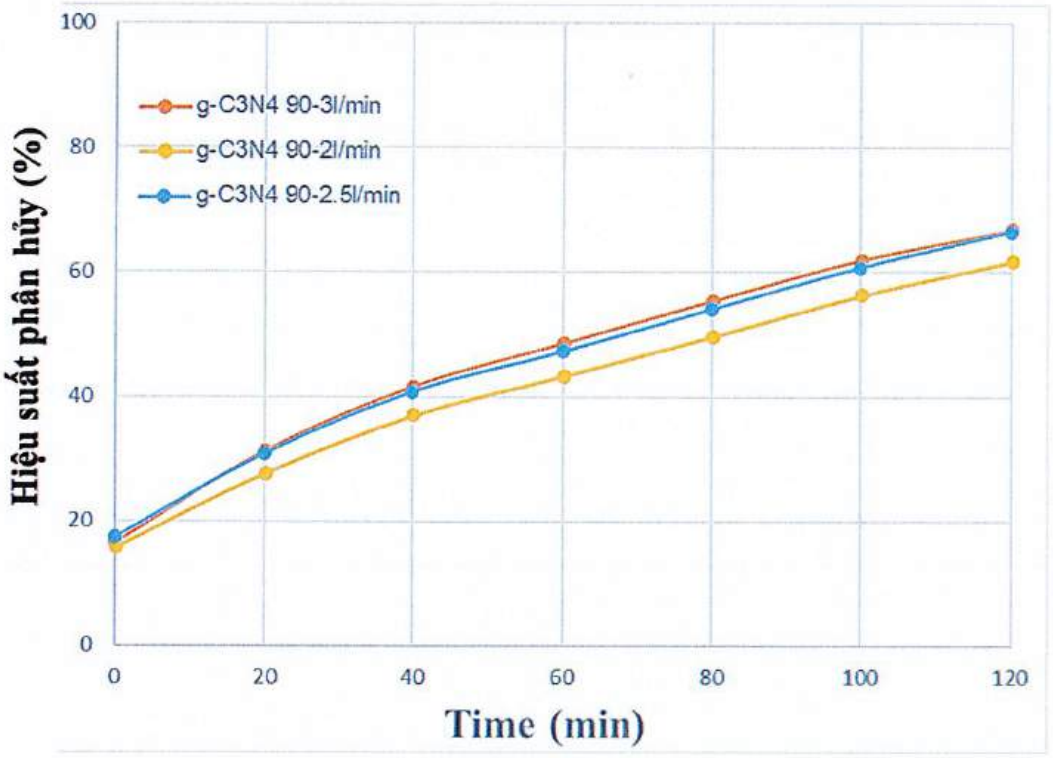
Sự cải thiện vượt trội về hiệu suất xử lý màu Reactive Black 5 của các mẫu biến tính so với g-C_3N_4 thô chủ yếu do tác động của plasma DBD lên cấu trúc bề mặt vật liệu. Quá trình bắn phá của các hạt mang điện năng lượng cao trong môi

trường plasma không chỉ tạo ra các khuyết tật cấu trúc đóng vai trò là các vị trí hoạt tính, mà còn hình thành các nhóm chức chứa oxy (như -OH, -COOH), giúp tăng cường độ phân cực và khả năng tiếp xúc với các phân tử phẩm nhuộm. Bên cạnh đó, các khuyết tật bề mặt này còn đóng vai trò là bẫy điện tích, giúp hạn chế sự tái hợp của cặp electron-lỗ trống (e^-/h^+), từ đó thúc đẩy quá trình tạo ra các gốc tự do có tính oxy hóa mạnh để phân hủy hiệu quả cấu trúc vòng azo của RB5. Tuy nhiên, hiệu quả này đạt trạng thái bão hòa tại mốc 90 phút, cho thấy đây là thời gian biến tính tốt nhất để duy trì sự cân bằng giữa mật độ nhóm chức và độ ổn định cấu trúc của vật liệu.

Dựa trên kết quả thực nghiệm, có thể thấy thời gian biến tính plasma DBD đóng vai trò quyết định đến khả năng xử lý màu Reactive Black 5 của vật liệu g-C_3N_4. Sự gia tăng hiệu suất rõ rệt từ mẫu thô đến mẫu biến tính 90 phút cho thấy quá trình bắn phá bề mặt đã tạo ra mật độ khuyết tật và nhóm chức tốt nhất, giúp tăng cường khả năng tiếp xúc và phản ứng với các phân tử phẩm nhuộm. Tuy nhiên, khi kéo dài thời gian xử lý lên 120 phút, đường biểu diễn gần như trùng khớp với mẫu 90 phút, chứng tỏ bề mặt vật liệu đã đạt đến trạng thái bão hòa các vị trí hoạt tính. Hiện tượng này cho thấy việc tiếp tục cung cấp năng lượng plasma không còn mang lại sự cải thiện đáng kể về mặt hóa học bề mặt, thậm chí có thể dẫn đến sự tái kết hợp các nhóm chức hoặc làm suy giảm cấu trúc lớp của vật liệu. Do đó, mốc thời gian 90 phút được xác định là giá trị tốt nhất, không chỉ đảm bảo hiệu suất phân hủy RB5 cao nhất mà còn tốt nhất hóa chi phí năng lượng trong quá trình chế tạo vật liệu.

Khảo sát mẫu g-C_3N_4 biến tính theo lưu lượng dòng khí

Lưu lượng khí là một thông số vận hành quan trọng ảnh hưởng đến mật độ các loài hoạt động trong vùng phóng điện plasma. Sự thay đổi về hiệu suất phân hủy RB5 trên bề mặt g-C_3N_4 tương ứng với các mức lưu lượng khí khác nhau trong quá trình biến tính được thể hiện chi tiết trong đồ thị Hình 3.10.



Hình 3.10: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng lưu lượng khí của biến tính Plasma DBD đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5 bằng g-C_3N_4

Đồ thị khảo sát quá trình xử lý Reactive Black 5 bằng mẫu g-C_3N_4 đã được cố định thời gian biến tính plasma là 90 phút với ba mức lưu lượng khí: 2 Lít/phút, 2.5 Lít/phút và 3 Lít/phút.

- Hiệu suất xử lý: Cả ba mẫu đều cho thấy khả năng xử lý RB5 tăng dần theo thời gian phản ứng. Sau 120 phút, hiệu suất đạt được dao động từ khoảng 61% đến 67%;

- Sự khác biệt giữa các mẫu: Mẫu 2 Lít/phút (đường màu vàng) có hiệu suất thấp nhất xuyên suốt quá trình; Mẫu 2.5 Lít/phút (đường màu xanh dương) và 3 Lít/phút (đường màu cam) có hiệu suất cao hơn rõ rệt và khá sát nhau; Mẫu 3 Lít/phút đạt hiệu suất tốt nhất nhất, mặc dù khoảng cách so với mẫu 2.5 L/min là không lớn.

Cơ chế tác động của lưu lượng khí đến hoạt tính của g-C_3N_4 chủ yếu dựa trên động học của xúc tác trong môi trường plasma DBD. Lưu lượng khí đóng vai trò là tác nhân vận chuyển, quyết định mật độ và khả năng va chạm của các ion, electron và gốc tự do năng lượng cao lên bề mặt vật liệu. Khi lưu lượng khí tăng, quá trình trao đổi chất giữa pha khí và pha rắn diễn ra mãnh liệt hơn, thúc đẩy việc hình thành các nhóm chức chứa oxy và tạo ra các khuyết tật bề mặt đồng đều hơn

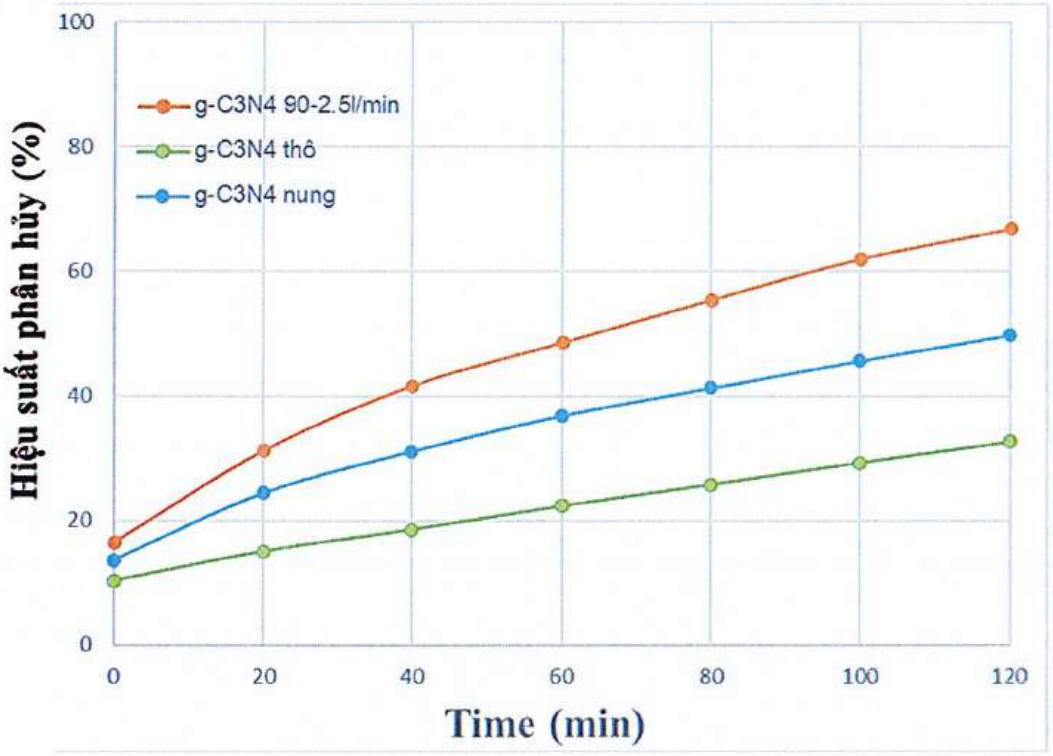
trên cấu trúc lớp của g-C_3N_4. Bên cạnh đó, luồng khí còn đóng vai trò điều tiết nhiệt độ trong buồng phản ứng, ngăn chặn sự quá nhiệt cục bộ và bảo vệ các nhóm chức nhạy cảm vừa hình thành khỏi bị phân hủy nhiệt. Tuy nhiên, sự tiệm cận về hiệu suất giữa các mức lưu lượng cao cho thấy khi đạt đến một ngưỡng nhất định, bề mặt vật liệu đã đạt trạng thái bão hòa các vị trí hoạt tính, và việc tiếp tục tăng lưu lượng sẽ không mang lại sự cải thiện đáng kể về khả năng phân tách điện tích hay hiệu suất phân hủy phẩm nhuộm RB5.

Kết quả khảo sát cho thấy lưu lượng khí trong quá trình biến tính plasma DBD có tác động trực tiếp đến khả năng xử lý Reactive Black 5 của vật liệu, tuy nhiên mức độ ảnh hưởng có xu hướng bão hòa ở các giá trị cao. Sự gia tăng hiệu suất khi nâng lưu lượng từ 2 Lít/phút lên 3 L/min chứng minh rằng tốc độ dòng khí cao hơn giúp cải thiện khả năng khuếch tán và tương tác của các loài hoạt động trong plasma với bề mặt g-C_3N_4, từ đó tối ưu hóa mật độ các vị trí hoạt tính.

Đáng chú ý, sự chênh lệch về hiệu suất giữa hai mức 2.5 L/min và 3 L/min là không đáng kể, cho thấy tại ngưỡng này, các biến đổi về hóa học và hình thái bề mặt đã đạt đến trạng thái ổn định. Việc tiếp tục tăng lưu lượng khí không còn tạo ra thêm các khuyết tật cấu trúc hay nhóm chức mới có lợi cho quá trình phân tách điện tích. Do đó, xét về cả khía cạnh kỹ thuật lẫn kinh tế, lưu lượng 2.5 L/min là thông số vận hành hợp lý, đảm bảo vật liệu đạt hoạt tính cao trong khi vẫn tiết kiệm nguồn lực khí cấp và duy trì tính ổn định cho hệ thống plasma.

So sánh hiệu quả giữa g-C_3N_4 nung và g-C_3N_4 biến tính

Nhằm đánh giá tính ưu việt của kỹ thuật plasma DBD, nghiên cứu đã tiến hành so sánh khả năng xử lý RB5 của mẫu tốt nhất (g-C_3N_4 90-2.5lít/phút) với mẫu được biến tính bằng phương pháp nung 550°C trong Ni tơ và mẫu thô đối chứng. Kết quả so sánh hiệu quả xử lý theo thời gian được trình bày chi tiết trong Hình 3.11.



Hình 3.11: Đồ thị biểu diễn hiệu quả xử lý màu Reactive Black 5 giữa g-C_3N_4 nung với g-C_3N_4 biến tính Plasma DBD.

Đồ thị so sánh 3 mẫu vật liệu chính sau 120 phút phản ứng:

- g-C_3N_4 thô: Hiệu suất thấp nhất, chỉ đạt khoảng 33%;
- g-C_3N_4 nung: Có cải thiện so với mẫu thô, đạt hiệu suất khoảng 50%;
- g-C_3N_4 90-2.5l/min (Plasma): Cho hiệu suất cao nhất vượt trội, đạt khoảng 67%.

Sự khác biệt về hiệu suất giữa phương pháp Plasma và phương pháp Nung có thể giải thích như sau:

- Phương pháp nung (Nhiệt): Quá trình nung trong không khí chủ yếu tác động bằng nhiệt năng, có thể làm thay đổi cấu trúc tinh thể hoặc tạo ra một số nhóm chức oxy bề mặt. Tuy nhiên, nhiệt độ cao đôi khi làm giảm diện tích bề mặt do hiện tượng thiêu kết hoặc làm biến dạng cấu trúc nano đặc trưng của g-C_3N_4;
- Phương pháp Plasma DBD: Đây là quá trình biến tính lạnh và có chọn lọc. Plasma cung cấp các hạt mang năng lượng cao đủ để bẻ gãy các liên kết hóa học bề mặt và gắn các nhóm chức mới mà không cần nung nóng toàn bộ vật liệu. Điều này giúp giữ nguyên cấu trúc khung của vật liệu đồng thời tạo ra mật độ

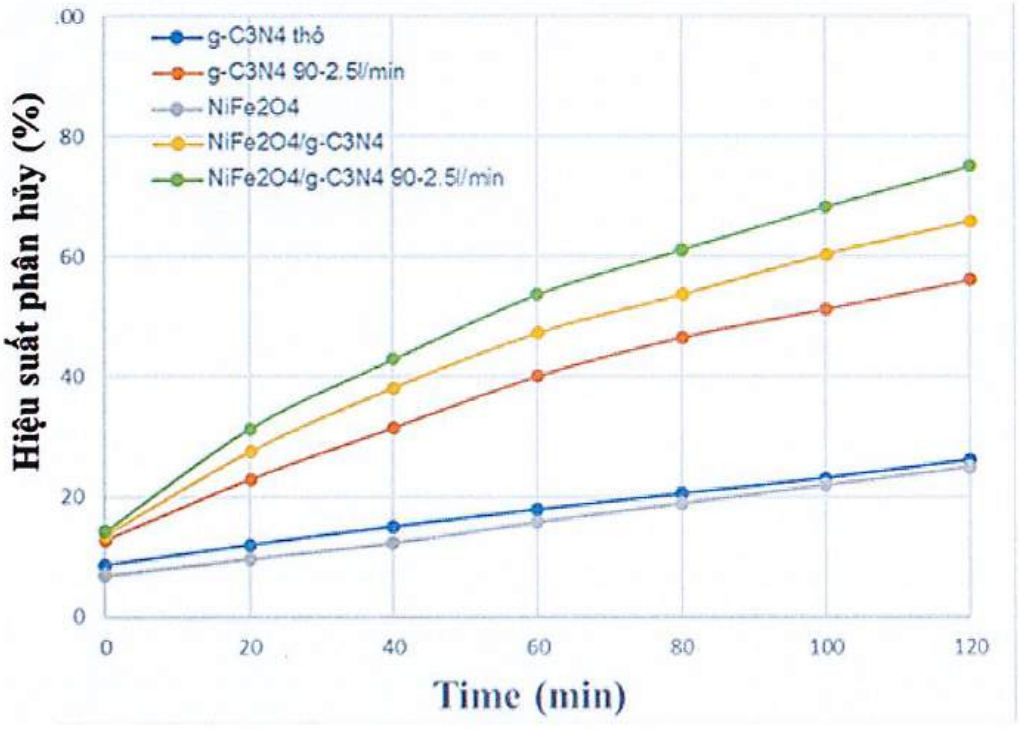
khuyết tật và nhóm chức hoạt động cao hơn nhiều so với phương pháp nhiệt thông thường.

Sự vượt trội của mẫu biến tính plasma so với mẫu nung nhiệt truyền thống đã khẳng định tính hiệu quả của công nghệ plasma DBD trong việc cải thiện hoạt tính bề mặt cho g-C_3N_4. Mặc dù phương pháp nung có cải thiện phần nào khả năng xử lý so với mẫu thô, nhưng hiệu suất vẫn thấp hơn mẫu plasma khoảng 17% tại mốc 120 phút. Điều này chứng minh rằng xúc tác trong môi trường plasma DBD tạo ra các trung tâm hoạt tính mạnh mẽ và bền vững hơn trên bề mặt vật liệu. Kết quả này không chỉ chứng tỏ plasma là một công cụ biến tính bề mặt hiệu quả, giúp nâng cao khả năng phân tách điện tích và hấp phụ, mà còn cho thấy tiềm năng của nó như một phương pháp cải tiến vật liệu hiệu quả xử lý hơn so với các phương pháp xử lý nhiệt đơn thuần.

3.2.3. Kết quả xử lý màu Reactive Black 5 bằng $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính plasma DBD

Khảo sát $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính theo liều lượng xúc tác

*Ở liều lượng xúc tác 1 g/lít:



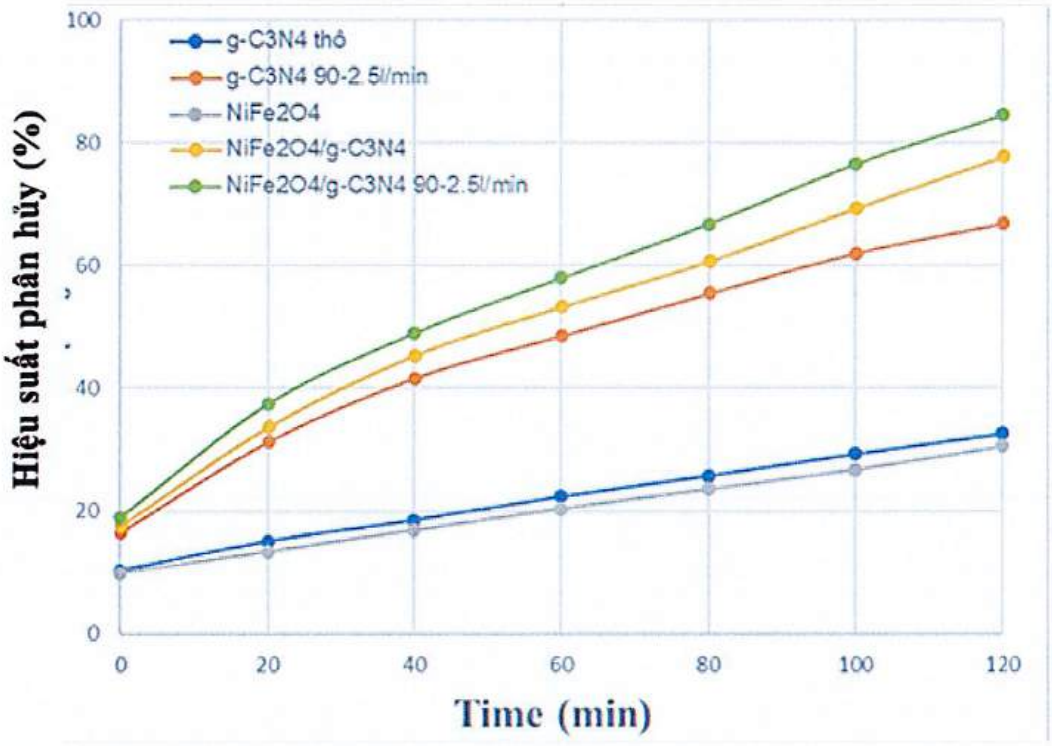
Hình 3.12: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng liều lượng xúc tác 1 g/lít đến quá trình xử lý màu Reactive Black5.

Dựa trên kết quả thực nghiệm tại liều lượng xúc tác 1 g/Lít, có thể thấy rõ sự phân hóa về hoạt tính giữa các hệ vật liệu trong cùng một điều kiện phản ứng. Ở nồng độ này, mẫu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 đã qua biến tính plasma (90 phút - 2.5Lít/phút) thể hiện khả năng xử lý vượt trội nhất khi đạt hiệu suất khoảng 75% sau 120 phút chiếu xạ. Kết quả này phản ánh hiệu quả của việc kết hợp giữa cấu trúc spinel ferrite và nền carbon nitride, nơi sự hình thành dị thể đóng vai trò then chốt trong việc thúc đẩy quá trình phân tách các cặp electron-lỗ trống quang sinh.

Đi sâu vào cơ chế, việc xử lý plasma bề mặt trước khi tẩm $NiFe_2O_4$ đã tạo ra những thay đổi tích cực về mặt hình thái và hóa học bề mặt cho g-C_3N_4. Các trung tâm hoạt động được hình thành qua quá trình plasma không chỉ giúp các hạt nano ferrite phân tán đồng đều hơn, tránh hiện tượng kết tụ thường gặp ở nồng độ thấp, mà còn tốt nhất hóa khả năng hấp thụ photon ánh sáng. Điều này giải thích tại sao mẫu biến tính plasma luôn duy trì độ dốc đường cong xử lý cao hơn hẳn so với mẫu composite thô (chỉ đạt khoảng 66%) và các mẫu thành phần đơn lẻ như g-C_3N_4 hay $NiFe_2O_4$ vốn chỉ đạt hiệu suất khiêm tốn quanh mức 25%.

Tuy nhiên, khi đặt kết quả 1 g/Lít trong mối tương quan với các nồng độ khác, mặc dù hệ vật liệu thể hiện sự ổn định và khả năng xử lý tốt, nhưng mức hiệu suất 75% cho thấy số lượng trung tâm hoạt động tại liều lượng này vẫn chưa thực sự bão hòa để đạt tới khả năng xử lý tối đa đối với lượng nồng độ phẩm nhuộm ban đầu. Tốc độ phản ứng ở giai đoạn đầu diễn ra khá nhanh nhưng có xu hướng duy trì tuyến tính mà chưa đạt tới điểm đột phá về hiệu suất tổng thể như ở các liều lượng cao hơn. Điều này khẳng định rằng ở mức 1 g/Lít, quá trình xử lý vẫn đang bị giới hạn bởi mật độ tiếp xúc giữa các hạt xúc tác và các phân tử phẩm nhuộm trong dung dịch, đặt ra tiền đề cho việc khảo sát nồng độ tốt nhất nhằm cân bằng giữa hiệu quả kinh tế và hiệu suất xử lý môi trường.

*Ở liều lượng xúc tác 1.5 g/lít:



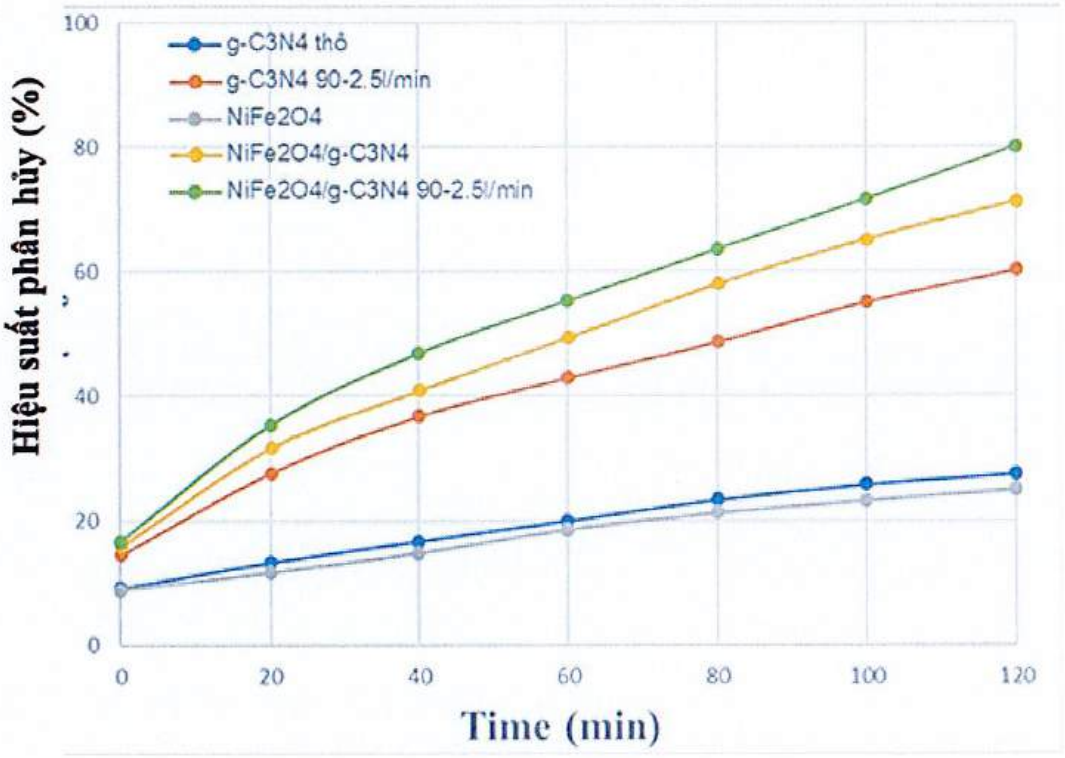
Hình 3.13: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng liều lượng xúc tác 1.5 g/lít đến quá trình xử lý màu Reactive Black5.

Tại liều lượng xúc tác 1.5 g/Lít, quá trình xử lý phẩm nhuộm Reactive Black 5 (RB5) cho thấy sự bứt phá rõ rệt về hiệu suất so với các nồng độ khác, đặc biệt là sự ưu việt của mẫu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 đã qua biến tính plasma. Kết quả thực nghiệm cho thấy mẫu này đạt hiệu suất xử lý cao nhất, xấp xỉ 85% sau 120 phút phản ứng, minh chứng cho sự thành công trong việc cải thiện hoạt tính bề mặt vật liệu. Việc sử dụng plasma không chỉ đơn thuần là làm sạch mà còn tạo ra các khiếm khuyết cấu trúc và nhóm chức hoạt động trên nền g-C_3N_4, giúp các hạt nano spinel ferrite phân tán với mật độ tốt nhất, từ đó gia tăng đáng kể diện tích tiếp xúc hiệu dụng giữa xúc tác và các phân tử phẩm nhuộm.

Sự vượt trội của mẫu xanh lá cây ($NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2.5lít/phút) so với mẫu g-C_3N_4 thô (chỉ đạt khoảng 33%) hay $NiFe_2O_4$ đơn thuần (30%) khẳng định vai trò quyết định của hiệu ứng hiệp đồng giữa hai pha vật liệu. Khi tẩm ferrite lên nền carbon nitride, một hệ thống dị thể được hình thành, cho phép các electron quang sinh di chuyển dễ dàng từ vùng dẫn của vật liệu này sang vật liệu kia. Cơ chế này đóng vai trò sống còn trong việc ngăn chặn sự tái tổ hợp của cặp electron-lỗ trống (e^-/h^+), giúp duy trì nồng độ các gốc tự do có tính oxy hóa mạnh như •OH và •O_2^- trong dung dịch để phân hủy triệt để cấu trúc vòng thơm của RB5.

Ở mức liều lượng 1.5 g/Lít, đồ thị thể hiện một sự cân bằng hoàn hảo về khả năng xử lý. Khác với liều lượng 1 g/L vẫn còn thiếu hụt trung tâm hoạt động, hay liều lượng 2 g/L bắt đầu xuất hiện hiện tượng tán xạ ánh sáng do nồng độ hạt quá cao gây đục dung dịch, mức 1.5 g/Lít cho phép các photon ánh sáng đâm xuyên tối đa vào trong lòng chất lỏng. Điều này giúp toàn bộ lượng xúc tác trong bình phản ứng đều được kích hoạt năng lượng, tạo ra tốc độ xử lý ổn định và liên tục tăng trưởng trong suốt 120 phút. Do đó, có thể kết luận rằng 1.5 g/Lít là điểm tới hạn về mặt nồng độ, nơi mà mật độ trung tâm hoạt động bề mặt đạt mức lý tưởng để xử lý hiệu quả nồng độ màu RB5 hiện có trong hệ.

*Ở liều lượng xúc tác 2 g/lít:



Hình 3.14: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng liều lượng xúc tác 2 g/lít đến quá trình xử lý màu Reactive Black5.

Việc nâng liều lượng xúc tác lên mức 2 g/Lít trong quá trình xử lý phẩm nhuộm Reactive Black 5 (RB5) mang lại những chuyển biến quan trọng trong động học phản ứng, đồng thời xác lập giới hạn về nồng độ tốt nhất cho hệ vật liệu nghiên cứu. Tại mức liều lượng này, mẫu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính plasma vẫn tiếp tục duy trì vị thế dẫn đầu với hiệu suất xử lý đạt khoảng 80% sau 120 phút. Tuy nhiên, khi so sánh trực tiếp với kết quả tại liều lượng 1.5 g/Lít, sự gia tăng về khối

lượng xúc tác không dẫn đến một sự bứt phá tương ứng về hiệu quả xử lý, thậm chí còn có dấu hiệu bão hòa hoặc giảm nhẹ.

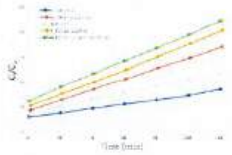
Hiện tượng này có thể được giải thích thông qua sự cạnh tranh giữa hai tác động đối nghịch khi nồng độ chất rắn trong dung dịch tăng cao. Một mặt, việc bổ sung thêm xúc tác làm tăng tổng diện tích bề mặt và số lượng các trung tâm hoạt động tiềm năng, nơi các phân tử RB5 có thể hấp phụ và bị oxy hóa. Mặt khác, nồng độ hạt xúc tác quá dày đặc (2 g/Lít) đã khiến dung dịch trở nên đục hơn, gây ra hiện tượng tán xạ ánh sáng và ngăn cản sự đâm xuyên của các photon vào sâu trong lòng bình phản ứng. Hệ quả là chỉ có lớp xúc tác ở bề mặt tiếp xúc trực tiếp với nguồn sáng được kích hoạt hiệu quả, trong khi các hạt ở lớp phía sau bị rơi vào "vùng tối" và không đóng góp vào quá trình tạo ra các gốc tự do như $\bullet OH$ hay $\bullet O_2^-$.

Sự phân hóa giữa các mẫu vật liệu tại liều lượng 2 g/Lít vẫn tuân theo quy luật về vai trò của việc biến tính plasma và cấu trúc dị thể. Các mẫu đơn lẻ như g-C_3N_4 thô và $NiFe_2O_4$ vẫn bị giới hạn ở mức hiệu suất thấp (dưới 30%), cho thấy nỗ lực tăng liều lượng không thể bù đắp được sự thiếu hụt về bản chất hoạt tính của vật liệu gốc. Ngược lại, việc plasma hóa giúp cải thiện độ phân tán của spinel ferrite trên nền carbon nitride, phần nào giúp giảm thiểu sự kết tụ của các hạt xúc tác khi mật độ của chúng trong hệ trở nên dày đặc. Tuy nhiên, hiệu suất cuối cùng đạt 80% tại thời điểm 120 phút khẳng định rằng việc vượt quá ngưỡng nồng độ 1.5 g/Lít bắt đầu mang lại những bất lợi về mặt quang học, làm giảm tính kinh tế và hiệu quả sử dụng vật liệu trong các ứng dụng thực tế xử lý nước thải dệt nhuộm.

***Khảo sát $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ biến tính theo nồng độ H_2O_2* [53, 55]**

*Nồng độ H_2O_2 0.015M

Hiệu suất phân hủy (%)



Hình 3.15: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng nồng độ H_2O_2 0.015M đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5.

Việc bổ sung tác nhân oxy hóa H_2O_2 ở nồng độ 0.015M kết hợp cùng liều lượng xúc tác tốt nhất 1.5 g/Lít tạo ra một hệ phản ứng có hiệu suất xử lý phẩm nhuộm Reactive Black 5 (RB5) rất ấn tượng, minh chứng cho sự cải thiện rõ rệt về mặt động học so với các hệ không sử dụng chất trợ oxy hóa.

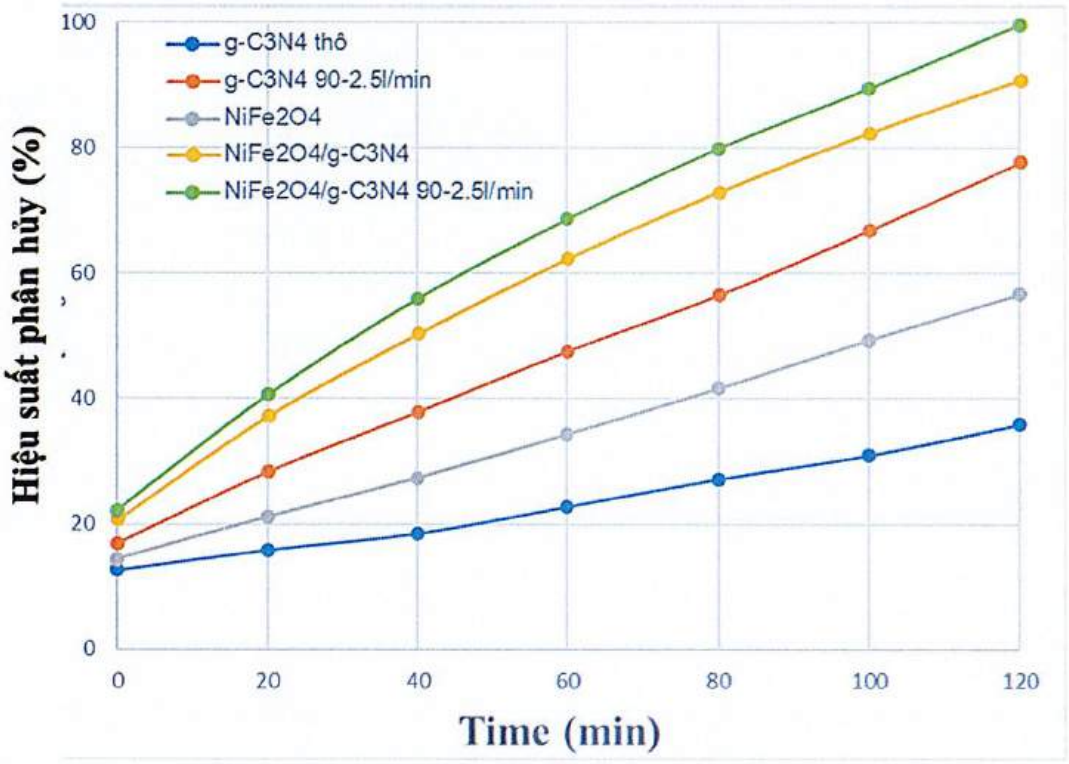
Dựa trên đồ thị thực nghiệm, mẫu composite $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ biến tính plasma (đường màu xanh lá) khẳng định vai trò chủ đạo khi đạt hiệu suất xử lý xấp xỉ 89% sau 120 phút. Mặc dù nồng độ H_2O_2 ở mức 0.015M thấp hơn một chút so với ngưỡng 0.02M (vốn đạt mức tiệm cận 100%), kết quả này vẫn phản ánh một cơ chế oxy hóa nâng cao cực kỳ hiệu quả. Sự có mặt của H_2O_2 kích hoạt quá trình photo-Fenton-like, trong đó các electron quang sinh từ bề mặt vật liệu thay vì tái tổ hợp sẽ tham gia khử H_2O_2 để tạo thành các gốc hydroxyl (•OH). Đây là những tác nhân có thế oxy hóa khử rất cao, đủ khả năng tấn công trực tiếp và bẻ gãy các mạch liên kết azo (-N=N-) bền vững trong cấu trúc phân tử RB5.

Cấu trúc dị thể giữa $NiFe_2O_4$ và nền $g\text{-}C_3N_4$ được tối nhất hóa qua quá trình xử lý plasma tạo điều kiện cho việc truyền dẫn điện tích diễn ra liên tục và ổn

định. Điều này giải thích tại sao độ dốc của các đường cong hiệu suất đối với các mẫu composite (vàng và xanh lá) đều lớn hơn hẳn so với các mẫu thành phần đơn lẻ hay mẫu thô. Ở nồng độ 0.015M, lượng H_2O_2 được phân phối vừa đủ để tiêu thụ các electron dư thừa mà không gây ra hiện tượng bão hòa hay phản ứng phụ tự tiêu hủy các gốc tự do, giúp duy trì tốc độ phản ứng ổn định trong suốt thời gian khảo sát.

Kết quả này cho thấy tính linh hoạt của hệ vật liệu nghiên cứu khi có thể điều chỉnh hiệu suất xử lý thông qua nồng độ chất trợ oxy hóa. Với hiệu suất đạt 89% tại mức 0.015M, đây có thể coi là một ngưỡng nồng độ cân bằng tốt cho quá trình xử lý. Sự khác biệt đáng kể giữa mẫu g-C_3N_4 biến tính plasma (68%) và mẫu g-C_3N_4 thô (khoảng 34%) một lần nữa nhấn mạnh rằng, dù có sự hỗ trợ của tác nhân oxy hóa ngoại lai, bản chất cấu trúc và khả năng hoạt hóa bề mặt của vật liệu vẫn là yếu tố then chốt quyết định tốc độ và hiệu quả của toàn bộ quá trình xử lý môi trường.

* Nồng độ H_2O_2 0.02M



Hình 3.16: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng nồng độ H_2O_2 0.02M đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5.

Việc bổ sung tác nhân oxy hóa H_2O_2 tại nồng độ 0.02 M kết hợp cùng liều lượng xúc tác tốt nhất 1.5 g/Lít đã tạo ra một bước đột phá quan trọng trong

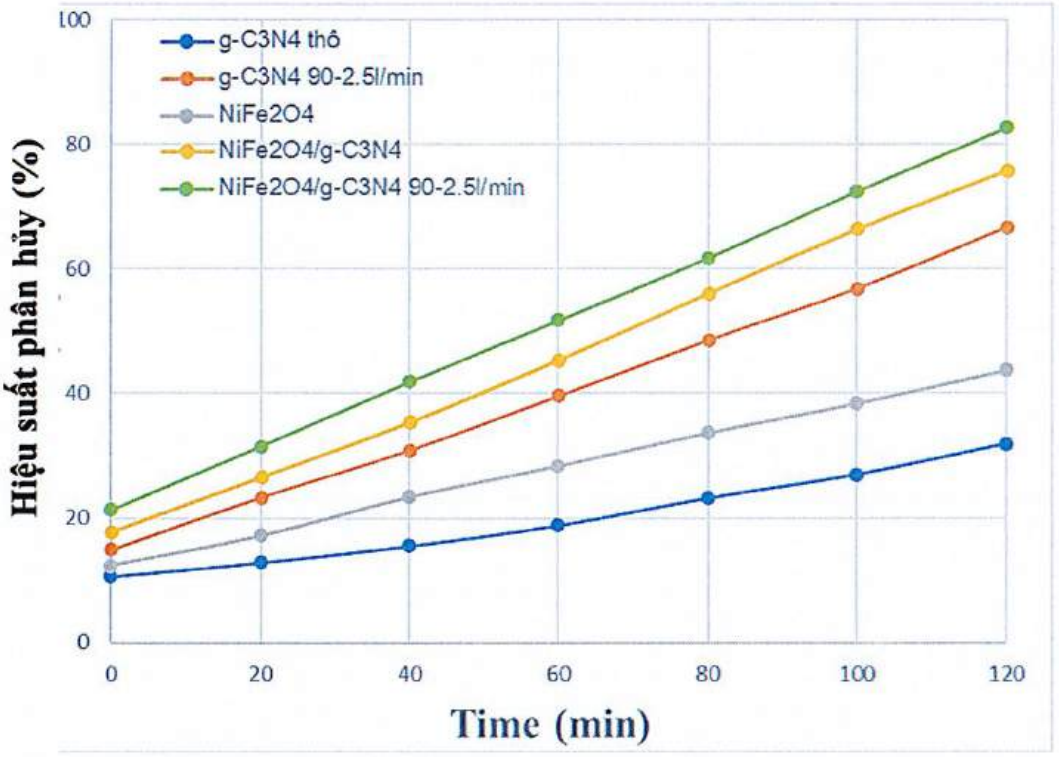
hiệu suất xử lý phẩm nhuộm Reactive Black 5 (RB5). Dựa trên đồ thị thực nghiệm, mẫu composite $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ biến tính plasma (đường màu xanh lá) đã đạt được khả năng xử lý gần như hoàn toàn, tiệm cận mức 100% sau 120 phút chiếu xạ. Kết quả này minh chứng cho sự hình thành một hệ phản ứng photo-Fenton-like vô cùng hiệu quả, nơi mà các ion kim loại chuyển tiếp trong cấu trúc spinel ferrite tương tác mạnh mẽ với tác nhân oxy hóa dưới tác động của nguồn sáng.

Về mặt cơ chế, sự hiện diện của H_2O_2 ở nồng độ 0.02M đóng vai trò là bẫy electron (e^-) lý tưởng, giúp ngăn chặn sự tái tổ hợp của các cặp electron-lỗ trống quang sinh trên bề mặt vật liệu. Khi các electron từ vùng dẫn của $g\text{-}C_3N_4$ và $NiFe_2O_4$ phản ứng với H_2O_2, chúng kích phát quá trình tạo ra các gốc hydroxyl (•OH) tự do có hoạt tính oxy hóa cực mạnh. Đồng thời, các trung tâm hoạt động Fe^{2+}/Fe^{3+} và Ni^{2+} trên bề mặt xúc tác tham gia vào chu trình chuyển đổi hóa trị, liên tục phân hủy H_2O_2 để giải phóng thêm các tác nhân oxy hóa. Chính sự gia tăng đột biến mật độ các gốc tự do này đã đẩy nhanh quá trình tấn công vào các liên kết azo và vòng thơm bền vững của RB5, làm cho độ dốc của các đường cong hiệu suất trong hệ này lớn hơn hẳn so với các điều kiện không có chất trợ oxy hóa.

Sự khác biệt giữa các hệ vật liệu tại nồng độ 0.02 M vẫn thể hiện rõ nét giá trị của việc biến tính plasma và cấu trúc dị thể. Trong khi mẫu tốt nhất đạt hiệu suất tuyệt đối, mẫu $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ chưa biến tính plasma cũng đạt mức ấn tượng khoảng 90%, và mẫu $g\text{-}C_3N_4$ biến tính đạt gần 78%. Điều này khẳng định rằng mặc dù H_2O_2 là nhân tố thúc đẩy mạnh mẽ, nhưng bản chất cấu trúc vật liệu với diện tích bề mặt lớn và khả năng truyền dẫn điện tích linh hoạt sau khi xử lý plasma mới là nền tảng cốt lõi để tận dụng tối đa hiệu quả của tác nhân oxy hóa.

Tóm lại, sự phối hợp giữa liều lượng 1.5 g/Lít xúc tác và 0.02M H_2O_2 đã xác lập một hệ điều kiện lý tưởng cho quá trình xử lý môi trường. Tại nồng độ này, lượng H_2O_2 được cung cấp vừa đủ để tốt nhất cho việc tạo gốc tự do mà không gây ra các phản ứng phụ tự tiêu hủy, giúp hệ phản ứng đạt được tốc độ phân hủy nhanh nhất và triệt để nhất đối với nồng độ phẩm nhuộm RB5 trong dung dịch.

* Nồng độ H_2O_2 0.03M



Hình 3.17: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng nồng độ H_2O_2 0.03M đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5.

Việc nâng nồng độ tác nhân oxy hóa H_2O_2 lên mức 0.03M trong hệ phản ứng sử dụng liều lượng xúc tác tốt nhất 1.5 g/Lít mang lại những chuyển biến đáng chú ý về mặt động học, giúp xác định rõ giới hạn hiệu quả của tác nhân này đối với quá trình xử lý phẩm nhuộm Reactive Black 5 (RB5). Dựa trên đồ thị thực nghiệm, mẫu composite $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính plasma (đường màu xanh lá) vẫn duy trì vị thế dẫn đầu với hiệu suất xử lý đạt khoảng 83% sau 120 phút. Tuy nhiên, một điểm quan trọng cần thảo luận là khi nồng độ H_2O_2 tăng từ 0.02 M lên 0.03M, hiệu suất xử lý không những không tăng thêm mà còn có dấu hiệu bão hòa và giảm nhẹ so với mức tiệm cận 100% từng đạt được trước đó.

Hiện tượng này phản ánh một quy luật phổ biến trong các hệ photo-Fenton-like: sự xuất hiện của hiệu ứng bẫy gốc tự do khi nồng độ chất trợ oxy hóa vượt ngưỡng tối nhất. Ở mức 0.03 M, các phân tử H_2O_2 dư thừa bắt đầu phản ứng với chính các gốc hydroxyl (•OH) vừa được tạo ra để hình thành gốc hydroperoxyl ($•HO_2$). Do gốc $•HO_2$ có thế oxy hóa khử thấp hơn nhiều so với •OH, khả năng tấn công và bẻ gãy các liên kết azo bền vững trong cấu trúc RB5 bị suy giảm đáng

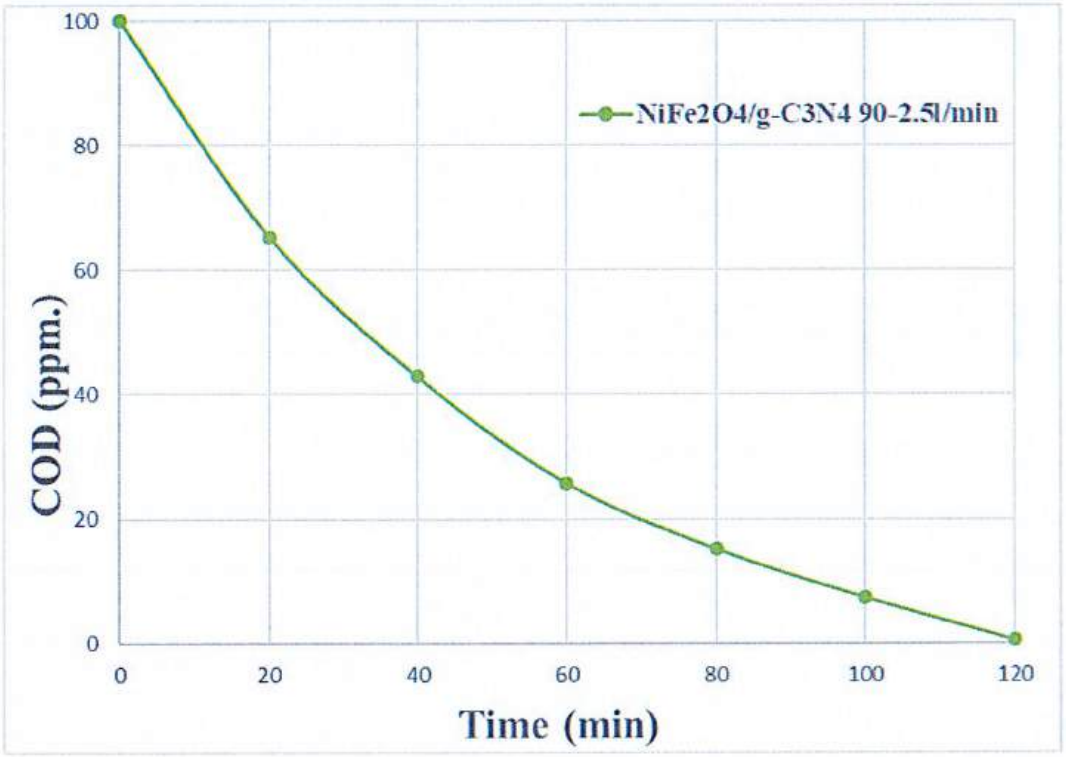
kể. Điều này giải thích tại sao dù lượng tác nhân oxy hóa đầu vào tăng lên, tốc độ phân hủy màu tổng thể của hệ lại có xu hướng chững lại.

Mặc dù hiệu suất có sự sụt giảm so với điều kiện tốt nhất, sự phân hóa giữa các hệ vật liệu tại nồng độ 0.03 M vẫn tiếp tục khẳng định giá trị của việc biến tính bề mặt. Mẫu composite biến tính plasma vẫn vượt trội hoàn toàn so với mẫu g-C_3N_4 thô (chỉ đạt hơn 30%) và $NiFe_2O_4$ đơn lẻ (khoảng 44%). Điều này chứng minh rằng cấu trúc dị thể được hình thành sau quá trình xử lý plasma không chỉ giúp truyền dẫn điện tích hiệu quả mà còn tạo ra một bề mặt ổn định, giúp duy trì hoạt tính quang hóa ngay cả khi môi trường hóa học xung quanh bắt đầu xuất hiện các phản ứng cạnh tranh bất lợi.

Tóm lại, kết quả tại nồng độ 0.03 M cho thấy hệ phản ứng đã vượt qua điểm tới hạn về mặt hóa học, dẫn đến việc lãng phí tác nhân oxy hóa và làm giảm hiệu quả xử lý tổng thể. Tốc độ phản ứng dù vẫn duy trì tính tuyến tính theo thời gian, nhưng tính kinh tế và khả năng xử lý triệt để không cao bằng mức 0.02 M. Do đó, việc kiểm soát chính xác nồng độ H_2O_2 là yếu tố then chốt để đảm bảo các gốc tự do được tập trung hoàn toàn vào việc phá hủy cấu trúc phẩm nhuộm thay vì bị tiêu hao bởi các phản ứng phụ trong lòng dung dịch. [53, 55]

Đánh giá hoạt tính xử lý chất màu RB5 bằng phương pháp đo COD.

Từ 02 khảo sát trên rút ra được nồng độ H_2O_2 và liều lượng xúc tác tốt nhất cho phản ứng tiếp (Nồng độ H_2O_2 là 0.02M và 1.5 g/lít):



Hình 3.18: Đồ thị biểu diễn kết quả COD của mẫu $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính xử lý 100ppm Reactive black 5.

Kết quả COD cho thấy tại thời điểm bắt đầu (t = 0), nồng độ COD ở mức 100 ppm, sau đó giảm nhanh chóng xuống còn khoảng 43 ppm chỉ sau 40 phút đầu tiên, chứng tỏ hoạt tính xúc tác ban đầu rất cao. Trong giai đoạn tiếp theo từ 40 đến 100 phút, tốc độ giảm có phần chậm lại nhưng nồng độ vẫn liên tục đi xuống, đạt mức dưới 10 ppm tại mốc 100 phút. Đến cuối quá trình (120 phút), chỉ số COD gần như chạm mốc 0 ppm, tương ứng với hiệu suất xử lý đạt xấp xỉ 100%.

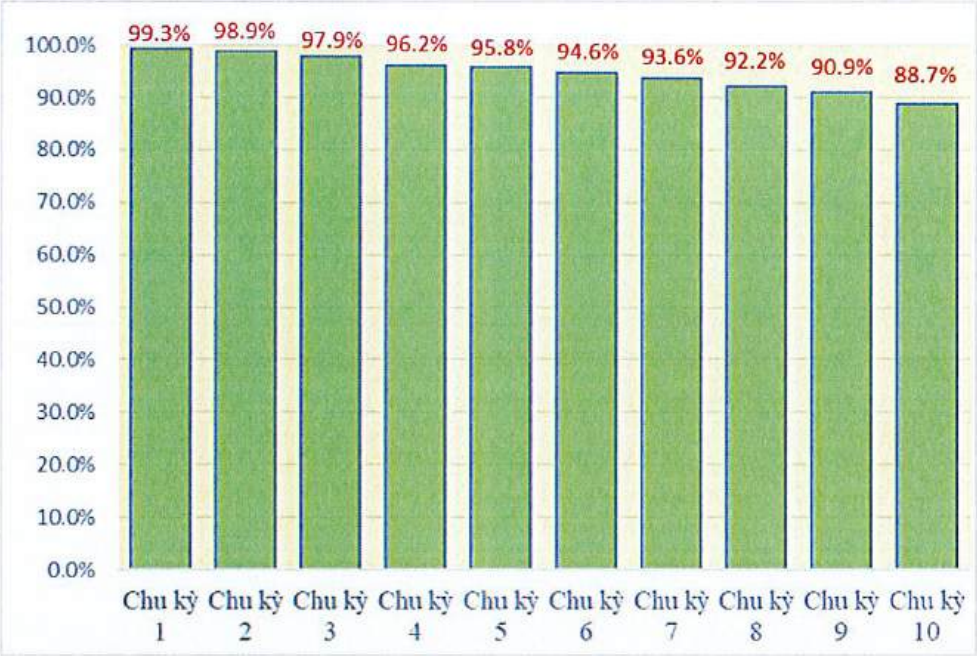
Sự suy giảm COD này có thể được giải thích thông qua cơ chế oxy hóa nâng cao (AOPs) diễn ra trên bề mặt vật liệu composite. Việc kết hợp $NiFe_2O_4$ lên nền g-C_3N_4 đã qua xử lý plasma tạo ra một hệ thống dị thể tốt nhất, giúp kéo dài thời gian sống của các cặp electron-lỗ trống quang sinh. Các lỗ trống (h^+) và các gốc tự do hydroxyl (•OH) được tạo ra có thế oxy hóa cực cao, đủ năng lượng để bẻ gãy các liên kết hóa học phức tạp nhất. Quá trình này chuyển hóa các hợp chất hữu cơ mạch dài thành các phân tử nhỏ hơn và cuối cùng là khoáng hóa hoàn toàn thành CO_2 và H_2O.

$$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6 + \bullet OH/\bullet O^{2-} \rightarrow CO_2 + H_2O + NO_3^-/NH_4^+ + SO_4^{2-} + Na^+$$

Kết luận này đóng vai trò trong việc khẳng định giá trị thực tiễn của nghiên cứu. Với khả năng giảm nồng độ COD từ 100 ppm xuống mức không đáng

kể trong thời gian ngắn, hệ vật liệu này hoàn toàn đáp ứng được các tiêu chuẩn khắt khe về nước thải công nghiệp, mở ra triển vọng ứng dụng lớn trong việc xử lý triệt để các nguồn nước ô nhiễm phẩm nhuộm dệt nhuộm nồng độ cao.

3.2.4. Khả năng tái sử dụng của $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ biến tính



Hình 3.19: Đồ thị biểu diễn khả năng hiệu quả xử lý của $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ biến tính sau 10 chu kỳ tái sử dụng .

Hiệu quả phân hủy màu Reactive Black 5 của hệ vật liệu $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ biến tính bằng plasma DBD cho thấy những ưu điểm khi đối chiếu với các nghiên cứu sử dụng phương pháp tổng hợp hóa học truyền thống. Trong khi các công bố thường đạt hiệu suất phân hủy dao động từ 90 - 95% đối với các phẩm nhuộm hữu cơ sau 60-120 phút chiếu sáng [82], mẫu biến tính plasma trong nghiên cứu này đạt mức 99.3% ngay tại chu kỳ đầu tiên. Sự khác biệt này bắt nguồn từ tác động của plasma DBD trong 90 phút, giúp làm sạch bề mặt, tạo ra các khuyết tật cấu trúc và tăng cường các nhóm chức hoạt động trên nền $g\text{-}C_3N_4$, từ đó tối nhất hóa diện tích tiếp xúc và mật độ tâm hoạt tính so với phương pháp nung nhiệt hay thủy nhiệt thông thường.

Đặc biệt, khả năng tái sử dụng của vật liệu là điểm khác biệt cốt lõi. Các nghiên cứu hiện nay chỉ thực hiện thử nghiệm tái sử dụng dừng lại ở chu kỳ thứ 5 với độ suy giảm hiệu suất khoảng 5-10% [83]. Ngược lại, dữ liệu thực nghiệm này cho thấy tính ổn định đáng kinh ngạc khi duy trì hiệu suất 88.7% sau 10 chu kỳ liên tiếp. Điều này chứng minh rằng việc xử lý plasma không chỉ cải thiện hoạt tính mà

còn cơ sở cho thấy sự bền vững giữa các hạt nano spinel $NiFe_2O_4$ và nền g-C_3N_4, cải thiện một phần hiện tượng rửa trôi pha hoạt tính. Kết quả này minh chứng cho tiềm năng ứng dụng thực tế của vật liệu trong các hệ thống xử lý nước thải dệt nhuộm quy mô lớn, nơi yếu tố tuổi thọ xúc tác đóng vai trò quyết định đến chi phí vận hành.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện đề tài "Tổng hợp vật liệu $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ biến tính ứng dụng quá trình Quang - Fenton dị thể xử lý màu Reactive Black 5", các kết quả thu được cho phép rút ra những kết luận chính sau đây:

1. Tổng hợp và biến tính vật liệu:

- Đã tổng hợp thành công vật liệu nền $g\text{-}C_3N_4$ bằng phương pháp trùng hợp nhiệt và thực hiện biến tính 2 lần bề mặt thành công bằng nung nhiệt trong dòng Ni tơ và công nghệ plasma lạnh.

- Xác định được điều kiện xử lý plasma tốt nhất cho $g\text{-}C_3N_4$ là trong thời gian 90 phút với lưu lượng dòng khí là 2,5 lít/phút. Quá trình này giúp làm sạch bề mặt, tạo ra các khuyết tật cấu trúc và nhóm chức hoạt động (như -OH, $-NH_2$), giúp tăng diện tích tiếp xúc và cải thiện khả năng phân tách điện tích.

- Chế tạo thành công hệ vật liệu dị thể S-scheme 10% $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ biến tính. Các kết quả phân tích cấu trúc (XRD, SEM, TEM) xác nhận các hạt nano $NiFe_2O_4$ có độ tinh thể hóa tốt, kích thước đồng đều và phân bố ổn định trên nền $g\text{-}C_3N_4$ biến tính plasma DBD.

2. Hoạt tính xúc tác xử lý màu Reactive Black 5 (RB5):

- Hệ vật liệu composite $NiFe_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ biến tính plasma thể hiện hoạt tính vượt trội so với các mẫu đơn lẻ và mẫu chưa biến tính.

- Điều kiện vận hành tốt nhất cho quá trình xử lý được xác định là: liều lượng xúc tác 1,5 g/Lít và nồng độ H_2O_2 0,02M.

- Hiệu suất khử màu RB5 đạt mức gần như tuyệt đối (99,3%) ngay tại chu kỳ đầu tiên. Đặc biệt, chỉ số COD giảm ấn tượng từ 100 ppm xuống mức không đáng kể sau 120 phút phản ứng, chứng tỏ khả năng khoáng hóa các chất hữu cơ độc hại.

3. Khả năng tái sử dụng và tính thực tiễn:

- Vật liệu có đặc tính từ tính mềm từ pha $NiFe_2O_4$, cho phép thu hồi dễ dàng bằng từ trường ngoài sau khi phản ứng kết thúc, giúp tiết kiệm chi phí và tránh ô nhiễm thứ cấp;

- Vật liệu duy trì được độ bền và hoạt tính ổn định sau nhiều chu kỳ tái sử dụng, khẳng định tiềm năng ứng dụng thực tế cao trong việc xử lý nước thải ngành dệt nhuộm chứa các loại thuốc nhuộm azo khó phân hủy.

Tóm lại, việc kết hợp công nghệ plasma DBD và cấu trúc dị thể giữa $NiFe_2O_4$ và g-C_3N_4 đã tạo ra một hệ xúc tác Quang - Fenton dị thể mạnh mẽ, hoạt động hiệu quả dưới ánh sáng khả kiến, mở ra hướng đi mới trong việc xử lý triệt để các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững trong môi trường nước.

KIẾN NGHỊ

Mặc dù đề tài đã đạt được những kết quả khả quan trong việc tổng hợp và ứng dụng vật liệu $NiFe_2O4$/g-C_3N_4 biến tính plasma để xử lý màu Reactive Black 5 (RB5), tuy nhiên để hoàn thiện và mở rộng phạm vi ứng dụng của nghiên cứu, tác giả xin đưa ra một số kiến nghị sau:

1. Nghiên cứu sâu về cơ chế và sản phẩm phụ:

Cần triển khai các phép phân tích bổ sung như sắc ký lỏng ghép khối phổ (LC-MS) hoặc sắc ký khí (GC-MS) để xác định chính xác các sản phẩm trung gian trong quá trình phân hủy RB5. Điều này giúp khẳng định mức độ khoáng hóa an toàn và lộ trình chuyển hóa các vòng thơm độc hại thành các hợp chất đơn giản.

2. Mở rộng phạm vi đối tượng xử lý:

- Tiếp tục thử nghiệm khả năng xúc tác của vật liệu đối với các loại thuốc nhuộm khác (như Methylene Blue, Rhodamine B, Methyl Orange) hoặc các hợp chất hữu cơ khó phân hủy khác (kháng sinh, thuốc trừ sâu) để đánh giá tính đa năng của hệ vật liệu $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính.

- Đặc biệt, cần thực hiện các thí nghiệm trên mẫu nước thải dệt nhuộm thực tế, nơi có thành phần phức tạp với sự hiện diện của nhiều ion lạ và độ pH biến thiên, nhằm đánh giá chính xác hiệu quả thực tiễn của công nghệ.

3. Tối nhất hóa công nghệ Plasma:

Khảo sát thêm các loại khí môi trường khác trong quá trình xử lý plasma DBD (như Ar, N_2, H_2, NH_3) thay vì chỉ sử dụng không khí, để tạo ra các nhóm chức bề mặt chuyên biệt hoặc các loại khuyết tật cấu trúc khác nhau, từ đó tìm kiếm điều kiện biến tính tốt nhất hơn nữa cho g-C_3N_4.

4. Cải tiến cấu trúc vật liệu:

Nghiên cứu việc thay thế hoặc bổ sung các ion kim loại khác vào cấu trúc Spinel của $NiFe_2O_4$ để tạo ra các hệ ferrite đa kim, nhằm tăng cường hơn nữa khả năng phản ứng Quang - Fenton và độ bền từ tính, giúp việc thu hồi vật liệu bằng nam châm đạt hiệu suất tuyệt đối trong quy mô công nghiệp.

5. Thử nghiệm mô hình dòng chảy liên tục:

Chuyển từ mô hình phản ứng mẻ sang mô hình dòng chảy liên tục hoặc thiết kế các màng lọc/giá thể cố định xúc tác để phù hợp với quy trình xử lý nước thải liên tục tại các nhà máy, giảm thiểu công đoạn thu hồi và tái nạp xúc tác thủ công.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] N. Das and P. Chandran, (2011). Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview. Biotechnology Research International, vol. 2011, Article ID 941810, 13 pages, 2011.

[2] M. Alexander (1985), "Biodegradation of organic chemicals," Environmental Science & Technology, vol. 19, no. 2, pp. 106–111.

[3] M. Wawrzkiewicz, M. Wisniewska, A. Wołowicz, V. M. Gun'ko, and V. I. Zarko (2017), "Mixed silica-alumina oxide as sorbent for dyes and metal ions removal from aqueous solutions and wastewaters," Microporous and Mesoporous Materials, vol. 250, pp. 128–147.

[4] Aksu Z, Tezer S (2000). Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by Rhizopus arrhizus in a batch system: effect of temperature. Process Biochemistry;36(5):431.

[5] Aksu Z, Tezer S (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga Chlorella vulgaris. Process Biochemistry. 2005;40(3-4):1347-61.

[6] Aksu Z, Akın AB (2010). Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge. Chemical Engineering Journal. 2010;165(1):184-93

[7] Ashori A, Hamzeh Y, Azadeh E, Izadyar S, Layeghi M, Mirfatahi Niaraki MS (2012). Potential of Canola Stalk as Biosorbent for the Removal of Remazol Black B Reactive Dye from Aqueous Solutions. Journal of Wood Chemistry and Technology. 2012;32(4):328-41

[8] Cardoso NF, Pinto RB, Lima EC, Calvete T, Amavisca CV, Royer B (2011), et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. Desalination. 2011;269(1-3):92-103.

[9] Eren Z, Acar FN (2007). Equilibrium and kinetic mechanism for Reactive Black 5 sorption onto high lime Soma fly ash. Journal of Hazardous Materials.143(1-2):226-32.

[10] Dursun AY, Tepe O, Uslu G, Dursun G, Saatci Y (2012). Kinetics of Remazol Black B adsorption onto carbon prepared from sugar beet pulp. Environmental Science and Pollution Research. 20(4):2472-83.

[11] Munagapati VS, Yarramuthi V, Kim Y, Lee KM, Kim D-S (2018). Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent. Ecotoxicology and Environmental Safety.148:601-7.

[12] Nadaroglu H, Kalkan E, Celebi N, Tasgin E (2015). Removal of Reactive Black 5 from wastewater using natural clinoptilolite modified with apolaccase. Clay Minerals;50(1)

[13] Qureshi UA, Khatri Z, Ahmed F, Khatri M, Kim I-S (2017). Electrospun Zein Nanofiber as a Green and Recyclable Adsorbent for the Removal of Reactive Black 5 from the Aqueous Phase. ACS Sustainable Chemistry & Engineering;5(5):4340-51.

[14] Travlou NA, Kyzas GZ, Lazaridis NK, Deliyanni EA (2013). Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal. Chemical Engineering Journal;217:256-65.

[15] Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Rahdar S, Mahvi AH (2014). Equilibrium and thermodynamics studies for decolorization of Reactive Black 5 (RB5) by adsorption onto MWCNTs. Desalination and Water Treatment;54(8):2241-51.

[16] Shokohi R., M. R. Samarghandi, F. Pourfarzi, M. Shirzad Siboni and H. Vahedi., (2011). Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye fromAquatic Solution by Using of Adsorption onto Synthesized SodiumAlginate Magnetic Beads. Iranian Journal of Health and Environment, 4 (1): 1–10.

[17] Chang M, Shih Y-h (2018). Synthesis and application of magnetic iron oxide nanoparticles on the removal of Reactive Black 5: Reaction mechanism, temperature and pH effects. Journal of Environmental Management;224:235-42.

[18] Chompuchan, C., T. Satapanajaru, P. Suntornchot and P. Pengthamkeerati., 2010. Decolorization of Reactive Black 5 and Reactive Red 198 using nanoscale zerovalent iron. International Journal of Civil and Environmental Engineering, 2 (3): 123–127.

[19] Kyzas G, Travlou N, Kalogirou O, Deliyanni E (2013). Magnetic Graphene Oxide: Effect of Preparation Route on Reactive Black 5 Adsorption. Materials;6(4):1360-76.

[20] Deng H, Zhang M, Cao Y, Lin Y (2018). Decolorization of Reactive Black 5 by Mesoporous Al_2O_3 @TiO_2 Nanocomposites. Environmental Progress & Sustainable Energy;38(s1):S230-S42.

[21] Sheshmani S, Falahat B, Nikmaram FR (2017). Preparation of magnetic graphene oxide-ferrite nanocomposites for oxidative decomposition of Remazol Black B. International Journal of Biological Macromolecules;97:671-8.

[22] Duman O, Tunç S, Bozoğlan BK, Polat TG (2016). Removal of triphenylmethane and reactive azo dyes from aqueous solution by magnetic carbon nanotube-κ-carrageenan Fe_3O_4 nanocomposite. Journal of Alloys and Compounds;687:370-83.

[23] Hajiaghababaei, L., S. Aboozari, A. Badiei, P. Zarabadi, M. R. Ganjali and G. Mohammadi Ziarani., (2013). Efficient removal of reactive black 5 dye by functionalized SBA-15 nonoporous adsorbent. Advanced materials and novel coatings, 5: 337–348.

[24] J. Mishra, D.S. Pattanayak, A.A. Das, D.K. Mishra, D. Rath, N.K. Sahoo (2019), Enhanced photocatalytic degradation of cyanide employing Fe-porphyrin sensitizer with hydroxyapatite palladium doped TiO_2nano-composite system, J. Mol. Liq. 287.

[25] M. Sun, Y. Wang, Y. Shao, Y. He, Q. Zeng, H. Liang, T. Yan, B. Du (2017), Fabrication of a novel Z-scheme g-C_3N_4/Bi_4O_7 heterojunction photocatalyst with enhanced visible light-driven activity toward organic pollutants, J. Colloid Interface Sci. 501,123–132,

[26] A. Wang, C. Wang, L. Fu, W. Wong-Ng, Y. Lan (2017). Recent advances of graphitic carbon nitride-based structures and applications in catalyst, sensing, imaging, and leds, Nano-Micro Lett. 9 1–21.

[27] D.S. Pattanayak, D. Pal, J. Mishra, C. Thakur (2022). Noble metal–free doped graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) for efficient photodegradation of antibiotics: progress, limitations, and future directions, Environ. Sci. Pollut. Res..

[28] J.N. Zhu, X.Q. Zhu, F.F. Cheng, P. Li, F. Wang, Y.W. Xiao, W.W. Xiong (2019). Preparing copper doped carbon nitride from melamine templated crystalline copper chloride for Fenton-like catalysis, Appl. Catal. B Environ. 256 117830.

[29] X. Du, X. Yi, P. Wang, J. Deng, C.C. Wang (2019). Enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction and diclofenac sodium degradation under simulated sunlight irradiation over MIL-100(Fe)/g-C3N4 heterojunctions, Cuihua Xuebao/, Chin. J. Catal. 40 70–79.

[30] J. Jia, Y. Wang, M. Xu, M. li Qi, Y. Wu, G. Zhao (2020). MOF-derived the direct Z-scheme g-C_3N_4/TiO_2 with enhanced visible photocatalytic activity, J. Sol. - Gel Sci. Technol. 93 123–130.

[31] M.F.R. Samsudin, N. Bacho, S. Sufian (2018). Recent Development of Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalyst for Environmental Pollution Remediation, Nanocatalysts 0–15.

[32] W.K. Darkwah, K.A. Oswald (2019). Photocatalytic applications of heterostructure graphitic carbon nitride: pollutant degradation, hydrogen gas production (water splitting), and CO2 reduction, Nanoscale Res. Lett. 14.

[33] D.S. Pattanayak, D. Pal, J. Mishra, C. Thakur, K.L. Wasewar (2022), Doped graphitic carbon nitride (g-C3N4) catalysts for efficient photodegradation of tetracycline antibiotics in aquatic environments, Environ. Sci. Pollut. Res..

[34] C.C. Wang, X.H. Yi, P. Wang (2019), Powerful combination of MOFs and C_3N_4 for enhanced photocatalytic performance, Appl. Catal. B Environ. 247 24–48.

[35] X.H. Yi, S.Q. Ma, X.D. Du, C. Zhao, H. Fu, P. Wang, C.C. Wang (2019), The facile fabrication of 2D/3D Z-scheme g-C_3N_4/UiO-66 heterojunction with enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction performance under white light, Chem. Eng. J. 375.

[36] X. Li, H. Zhang, J. Luo, Z. Feng, J. Huang (2017), Hydrothermal synthesized novel nanoporous g-C_3N_4/$MnTiO_3$ heterojunction with direct Z-scheme mechanism, Electrochim. Acta 258 998–1007,

[37] Mousavi, M.; Habibi-Yangjeh, A.; Pouran, S. R (2018). Review on magnetically separable graphitic carbon nitride-based nanocomposites as promising visible-light-driven photocatalysts. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 29, 1719-1747.

[38] Palanivel, B.; Jayaraman, V.; Ayyappan, C.; Alagiri (2019), M. Magnetic binary metal oxide intercalated g-C3N4: Energy band tuned p-n heterojunction towards Z-scheme photo-Fenton phenol reduction and mixed dye degradation. J. Water Process. Eng., 32, No. 100968.

[39] Shekofteh-Gohari, M.; Habibi-Yangjeh, A.; Abitorabi, M.; Rouhi, A (2018). Magnetically separable nanocomposites based on ZnO and their applications in photocatalytic processes: A review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 48, 806-857.

[40] Palanivel, B.; devi Mudisoodum perumal, S.; Maiyalagan, T.; Jayarman, V.; Ayyappan, C.; Alagiri, M (2019). Rational design of ZnFe2O4/gC3N4 nanocomposite for enhanced photo-Fenton reaction and supercapacitor performance. Appl. Surf. Sci, 498, No. 143807.

[41] Palanivel, B.; Ayappan, C.; Jayaraman, V.; Chidambaram, S.; Maheswaran, R.; Mani, A (2019). Inverse spinel NiFe2O4 deposited g-C3N4 nanosheet for enhanced visible light photocatalytic activity. Mater. Sci. Semicond. Process., 100, 87-97.

[42] Ji, H.; Jing, X.; Xu, Y.; Yan, J.; Li, H.; Li, H.; Huang, L.; Zhang, Q.; Xu, H.; Li, H (2015). Magnetic g-C3N4/NiFe2O4 hybrids with enhanced photocatalytic activity. RSC Adv., 5, 57960-57967.

[43] Kamal, S.; Balu, S.; Palanisamy, S.; Uma, K.; Velusamy, V.; Yang, T. C. K (2019). Synthesis of boron doped C3N4/NiFe2O4 nanocomposite: An enhanced visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue. Results Phys., 12, 1238-1244.

[44] Mishra, P.; Behera, A.; Kandi, D.; Parida, K (2019). Facile construction of a novel NiFe2O4@P-doped g-C3N4 nanocomposite with enhanced visible light-driven photocatalytic activity. Nanoscale Adv., 1, 1864-1879.

[45] Zeng, J.; Song, T.; Lv, M.; Wang, T.; Qin, J.; Zeng, H (2016). Plasmonic photocatalysts Au/g-C3N4/NiFe2O4 nanocomposites for enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution. RSC Adv., 6, 54964-54975.

[46] Liu, Y.; Song, Y.; You, Y.; Fu, X.; Wen, J.; Zheng, X (2017). NiFe2O4/gC3N4 heterojunction composite with enhanced visible-light photocatalytic activity. J. Saudi Chem. Soc., 22, 439-448.

[47] Z. Xu, W. Shi, Y. Shi, H. Sun, L. Li, F. Guo, H. Wen (2022), Carbon dots as solid-state electron mediator and electron acceptor in S-scheme heterojunction for boosted photocatalytic hydrogen evolution, Appl. Surf. Sci 595, 153482.

[48] H. Sun, Y. Shi, W. Shi, F. Guo (2022) , High-crystalline/amorphous g-C_3N_4 S-scheme homojunction for boosted photocatalytic H2 production in water/simulated

seawater: Interfacial charge transfer and mechanism insight, Appl. Surf. Sci. 593, 153281.

[49] Zhiyong Mao, Jingjing Chen, Yanfang Yang, Lijian Bie, Bradley D. Fahlman, Dajian Wang (2017), Modification of surface properties and enhancement of photocatalytic performance for g-C3N4 *via* plasma treatment. *Carbon* (2017).

[50] Xiaoping Wang, Yixia Chen, Min Fu, Zihan Chen, Qiulin Huang (2018). Effect of high-voltage discharge non-thermal plasma on g-C3N4 in a plasma-photocatalyst system. Chinese Journal of Catalysis 39 (2018) 1672–1682.

[51] Shanmugapriya Dharani, Saravanan Rajendran, Thanigaivel Sundaram, SaravanaVadivu Arunachalam (2024). Synergistic Effect Encouraged Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Using Nickel Ferrite/g-C3N4 Composites. Topics in Catalysis (2025) 68:705–717.

[52] Subhasish Mishra, Lopamudra Acharya, S. Sharmila, Kali Sanjay, Rashmi Acharya (2024). Designing g-C3N4/NiFe2O4 S-scheme heterojunctions for efficient photocatalytic degradation of Rhodamine B and tetracycline hydrochloride.

[53] Loan Thi To Nguyen, Anh Thi Tu Duong, Nguyen Duc Bui, Viet Thi Mai Ngo, Hai Quang Nguyen, Hang Thi Thuy Nguyen, Giang Thanh Tran and Thuan Van Tran (2025). Synthesis of magnetic NiFe2O4/g-C3N4 heterojunction photocatalysts for boosting dye degradation performance under visible-light irradiation. Nanoscale Adv., 2025, 7, 536.

[54] J. Wang, J. Huang, H. Xie, A. Qu (2014), Synthesis of g-C3N4/TiO2 with enhanced photocatalytic activity for H2 evolution by a simple method, Int. J. Hydrogen Energy 39, 6354–6363.

[55] José Domenzain-Gonzalez , José J. Castro-Arellano , Luis A. Galicia-Luna , and Luis Lartundo-Rojas (2019). Photo-Fenton Degradation of RB5 Dye in Aqueous Solution Using Fe Supported on Mexican Natural Zeolite. International Journal of Photoenergy Volume 2019, Article ID 4981631, 15 pages.

[56] Changyu Lu, Juan Wang, Delu Cao, Feng Guo, Xinli Hao, Duo Li, Weilong Shi (2023). Synthesis of magnetically recyclable g-C_3N_4/$NiFe_2O_4$ S-scheme heterojunction photocatalyst with promoted visible-light-response photo-Fenton degradation of tetracycline. Materials Research Bulletin 158 (2023) 112064.

[57] Selvaganapathy Ganesan, Thangavelu Kokulnathan, Shanmugam Sumathi & Arunkumar Palaniappan. Efficient photocatalyticvdegradation of textile dye pollutants using thermally exfoliated graphitic carbon nitride (TE–g–C_3N_4). Scientific Reports volume 14, Article number: 2284 (2024).

[58] Juan Li, Min Zhang, Xuan Li, Qiuye Li, Jianjun Yang. Effect of the calcination temperature on the visible light photocatalytic activity of direct contact Z-scheme g-C_3N_4-TiO_2 heterojunction. Applied Catalysis B: Environmental 212 (2017) 106–114.

[59]Zedong Zhu, Honghui Pan, Muthu Murugananthan, Jianyu Gong, Yanrong Zha ng (2018).Visible light-driven photocatalytically active g-C_3N_4 material for enhanced generation of H_2O_2. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 232, Pages 19-25.

[60]Wei He, Liang Liu, Tingting Ma, Huimin Han, Jiajing Zhu, Yingpei Liu, Zheng Fang, Zhao Yang, Kai Guo (2022). Controllable morphology $CoFe_2O_4$/g-C_3N_4 p-n heterojunction photocatalysts with built-in electric field enhance photocatalytic performance. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 306, 121107.

[61]Weilong Shi, Mingyang Li, Xiliu Huang, Hongji Ren, Chao Yan, Feng Guo (2020). Facile synthesis of 2D/2D $Co_3(PO_4)_2$/g-C_3N_4 heterojunction for highly photocatalytic overall water splitting under visible light. Chemical Engineering Journal, Volume 382, 122960.

[62] Mishra, P.; Behera, A.; Kandi, D.; Parida, K (2019). Facile construction of a novel $NiFe_2O_4$@P-doped g-C3N4 nanocomposite with enhanced visible light-driven photocatalytic activity. Nanoscale Adv, 1, 1864−1879.

[63] Baskaran Palanivel and Alagiri Mani (2020). Conversion of a Type-II to a Z-Scheme Heterojunction by Intercalation of a 0D Electron Mediator between the Integrative $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 Composite Nanoparticles: Boosting the Radical Production for Photo-Fenton Degradation. ACS Omega, 5, 31, 19747–19759.

[66]Yuhan Li, Wingkei Ho, Kangle Lv, Bicheng Zhu, Shun Cheng Lee (2018). Carbon vacancy-induced enhancement of the visible light-driven photocatalytic oxidation of NO over g-C_3N_4 nanosheets. Applied Surface Science, Volume 430, Pages 380-389.

[67] Ji, Haiyan, Jing, Xiaocui, Xu, Yuanguo, Jia, Yan, Li, Hongping, Li, Yeping, Huang, Liying, Zhang, Qi, Xu, Hui, Li, Huaming (2015). Magnetic g-C_3N_4/$NiFe_2O_4$ hybrids with enhanced photocatalytic activity. RSC Adv. 5, 57960–57967.

[68]Shu-yuan Liu, Amir Zada, Xinyuan Yu , Fanzhe Liu , Ge Jin (2022). $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 heterostructure with an enhanced ability for photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride and antibacterial performance. Chemosphere, Volume 307, Part 1, 135717.

[69]Na Lu, Ning Liu, Yan Hui, Kefeng Shang , Nan Jiang , Jie Li , Yan Wu (2020). Characterization of highly effective plasma-treated g-C_3N_4 and application to the photocatalytic H_2O_2 production. Chemosphere, Volume 241, 124927.

[70] Nezamaddin Mengelizadeh, Najmeh Ahmadi, Davoud Balarak (2025). Application of response surface methodology in optimizing MOF_5@Fe_3O_4 catalyst for activating peroxymonosulfate in the degradation of reactive black 5 dye. Water Resources and Industry 33, 100278.

[71] Marco S. Lucas, Jose´ A. Peres (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Dyes and Pigments 71, 236e244.

[72] Amin Norouzi, Shahrzad Marefat Izady (2025). Electro-Fenton process optimization for reactive black 5 dye degradation using cesium phosphomolybdate as a cathode electrocatalyswt. Journal of Water Process Engineering 72, 107616.

[73] Akram Fadhl Al-mahmodi, Mahmood Riyadh Atta, Yamuna Munusamy, Baker Nasser Saleh Al-dhawi (2025). Adsorption of reactive black 5 dye using eggshell waste supported by Fe_2O_3: An equilibrium isotherms study. Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis 18, 100174.

[74] Xiaoping Wang, Yixia Chen, Min Fu, Zihan Chen, Qiulin Huang (2018). Effect of high-voltage discharge non-thermal plasma on g-C_3N_4in a plasma-photocatalyst system. Chinese Journal of Catalysis 39, 1672–1682.

[75]Selvaganapathy Ganesan, Thangavelu Kokulnathan, Shanmugam Sumathi, Arunkumar Palaniappan (2024). Efficient photocatalytic degradation of textile dye pollutants using thermally exfoliated graphitic carbon nitride (TE–g–C_3N_4). Scientific Reports, 14:2284.

[76] Jing Chena, Yage Zhangb, Baofan Wua, Zhichao Ninga, Miaoyan Songa, Haifeng Zhanga, Xuzhuo Suna, Dongjin Wanc, Bo Li (2021). Porous g-C_3N_4 with

defects for the efficient dye photodegradation under visible light. Water Science & Technology Vol 84 No 6, 1354.

[77] Juan Li, Min Zhang, Xuan Li, Qiuye Li, Jianjun Yang (2017). Effect of the calcination temperature on the visible light photocatalytic activity of direct contact Z-scheme g-C_3N_4-TiO_2 heterojunction. Applied Catalysis B: Environmental 212, 106–114.

[78] Kamlesh V. Chandekar, S.P. Yadav (2023). Comprehensive study of MFe_2O_4 (M=Co, Ni, Zn) nanostructures prepared by co-precipitation route. Journal of Alloys and Compounds 960, 170838.

[79] XiuBo Xie, Baolei Wang, Yukun Wang, Cui Ni, Xueqin Sun, Wei Du (2022). Spinel structured MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn) and their composites for microwave absorption: A review. Chemical Engineering Journal 428, 131160.

[80] Subhasish Mishra, Lopamudra Acharya, S. Sharmila, Kali Sanjay, Rashmi Acharya (2024). Designing g-C_3N_4/$NiFe_2O_4$ S-scheme heterojunctions for efficient photocatalytic degradation of Rhodamine B and tetracycline hydrochloride. Applied Surface Science Advances 24, 100647.

[81] Jianping Ai, Yaping Shuai, Min Hu, Lihong Cheng, Siling Luo, Wenkui Li, Zhiqin Chen, Liling Hu, Zehua Zhou (2023). Microstructural evolution and catalytic properties of novel high-entropy spinel ferrites MFe_2O_4 (M= Mg, Co, Ni, Cu, Zn). Ceramics International 49, 22941–22951.

[82]Suma Das, Swapnamoy Pramanik, Ranjith G Nair, and Avijit Chowdhury (2025). Mesoporous $NiFe_2O_4$@g-C_3N_4-Based p–n Heterostructures for Boosting Solar-Driven Photocatalytic Dye Degradation and Hydrogen Evolution. Chem Asian J, 20, e202401402.

[83] Roberta R.M. Silva, Luís A.M. Ruotolo, Francisco G.E. Nogueira (2023). Peroxymonosulfate activation by magnetic $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 for tetracycline hydrochloride degradation under visible light. Chemical Engineering Journal 476, 146621.

[84] Changyu Lu, Juan Wang, Delu Cao, Feng Guo, Xinli Hao, Duo Li, Weilong Shi (2023). Synthesis of magnetically recyclable g-C_3N_4/$NiFe_2O_4$ S-scheme heterojunction photocatalyst with promoted visible-light-response photo-Fenton degradation of tetracycline. Materials Research Bulletin 158, 112064.

[85] Yupei Long, Chenchen Yuan, Xiaomin Wang, Dongyan Jin, Hong Zhou, Qiongyin Wang, Chenyang Lu, Yuqi Chen, Yanqing Cong, Qi Wang, Yi Zhang (2021). Dielectric barrier discharge plasma-assisted modification of g-C_3N_4/Ag_2O/TiO_2-NRs composite enhanced photoelectrocatalytic activity. journal of environmental sciences 104, 113–127.

[86] Xiaoping Wang , Yixia Chen, Min Fu, Zihan Chen, Qiulin Huang (2018). Effect of high-voltage discharge non-thermal plasma on g-C_3N_4 in a plasma-photocatalyst system. Chinese Journal of Catalysis 39, 1672–1682.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Ảnh g-C_3N_4 thô

Phụ lục 2: Ảnh g-C_3N_4 biến tính bằng nung 550°C trong khí N_2

Phụ lục 3: Ảnh g-C_3N_4 biến tính plama DBD trong 60 phút

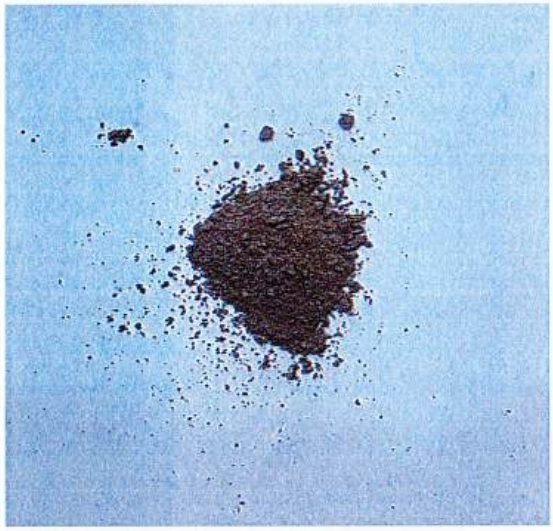
Phụ lục 4: Ảnh g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút

Phụ lục 5: Ảnh g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 120 phút

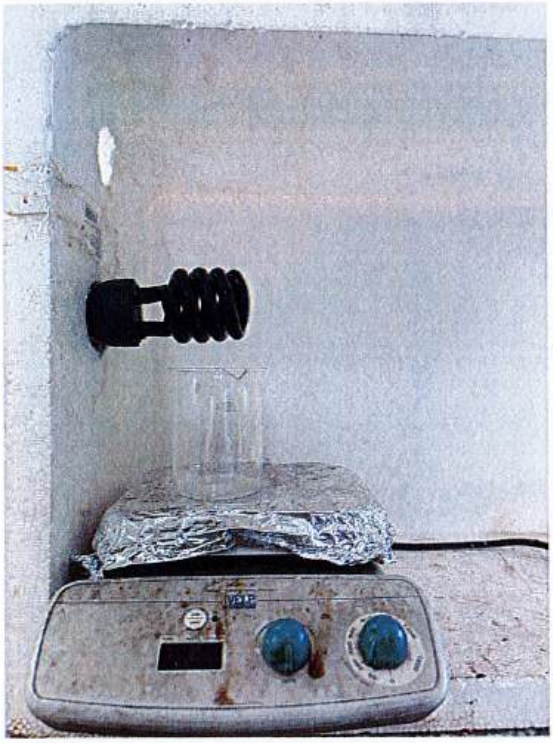
Phụ lục 6: Ảnh g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút, lưu lượng dòng khí 2 lít/phút

Phụ lục 7: Ảnh g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút, lưu lượng dòng khí 2.5 lít/phút

Phụ lục 8: Ảnh g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút, lưu lượng dòng khí 3 lít/phút

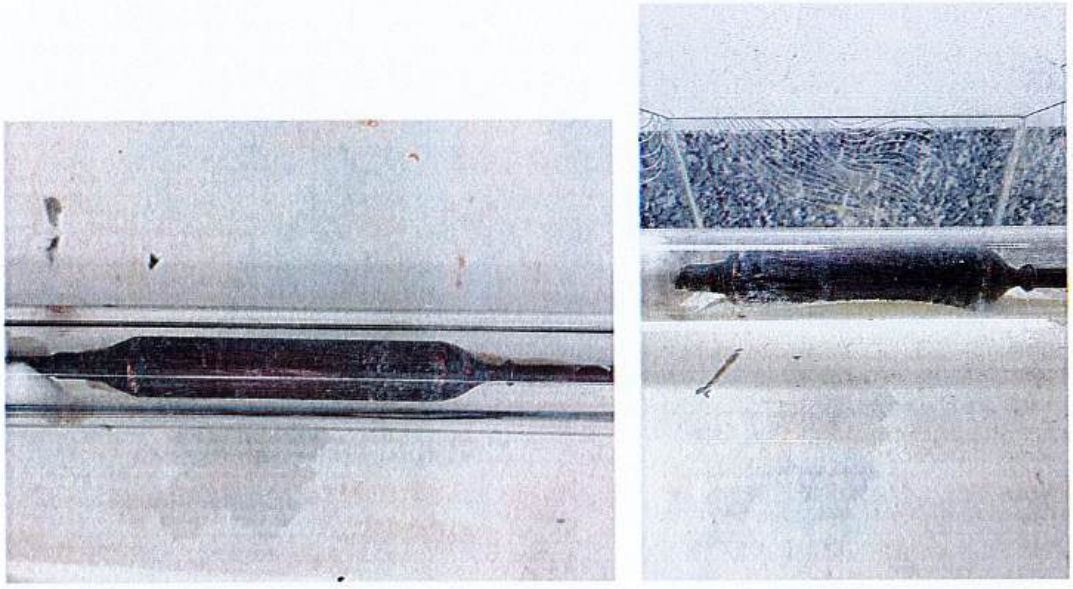


Phụ lục 9: Ảnh 10% $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính plasma DBD trong 90 phút, lưu lượng dòng khí 2.5 lít/phút

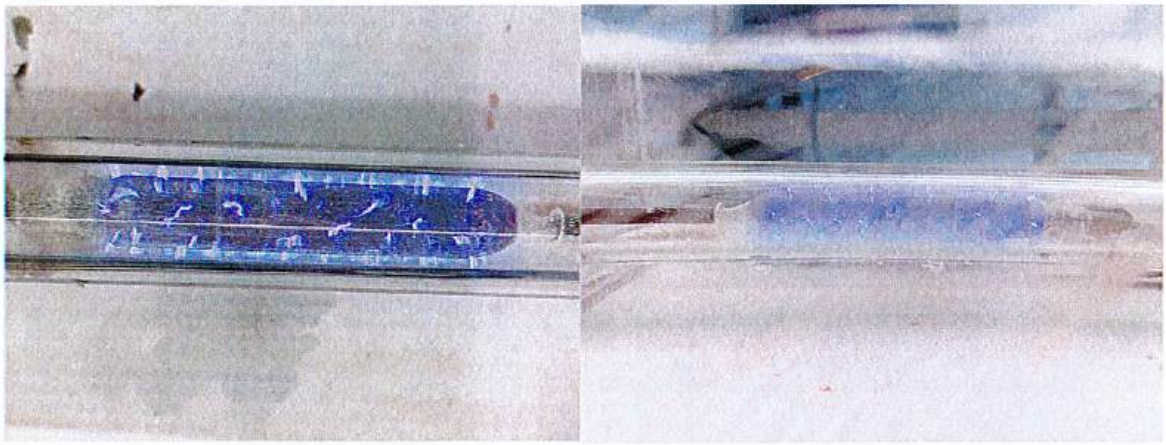


Phụ lục 10: Hệ thống Quang hóa đèn UV xử lý màu Reactive black 5

Phụ lục 11: Hệ thống lò nung ống dùng biến tính bề mặt g-C_3N_4 nung 500°C trong dòng khí Nitơ



Phụ lục 12: Ảnh chụp từ phía trên và bên cạnh hệ plasma DBD khi chưa khởi động



Phụ lục 13: Ảnh chụp từ phía trên và bên cạnh hệ plasma DBD khi đang hoạt động

Time	0	20	40	60	80	100	120
A (thô)	10.31	15.06	18.54	22.34	25.77	29.29	32.62
B (120)	16.4	31.52	41.34	47.56	53.45	61.34	66.55
D (60)	14.16	26.45	33.43	38.65	44.45	51.32	56.12
E (90)	17.07	30.39	40.12	46.23	52.76	60.45	66.12

Phụ lục 14: Bảng số liệu đồ thị biểu diễn ảnh hưởng thời gian biến tính Plasma DBD đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5 bằng g-C_3N_4

Time	0	20	40	60	80	100	120
g-C_3N_4 90-3 lít/phút	16.47	31.22	41.64	48.56	55.45	62.04	66.85
g-C_3N_4 90-2 lít/phút	15.76	27.65	36.93	43.25	49.66	56.32	61.72
g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	17.42	30.89	40.82	47.23	54.06	60.75	66.52

Phụ lục 15: Bảng số liệu đồ thị biểu diễn ảnh hưởng lưu lượng khí của biến tính Plasma DBD đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5 bằng g-C_3N_4

Time	0	20	40	60	80	100	120
g-C3N4 90-2.5 lít/phút	16.47	31.22	41.64	48.56	55.45	62.04	66.85
g-C3N4 thô	10.31	15.06	18.55	22.35	25.78	29.3	32.62
g-C3N4 nung	13.62	24.39	31.12	36.81	41.26	45.65	49.77

Phụ lục 16: Bảng số liệu đồ thị biểu diễn hiệu quả xử lý màu Reactive Black 5 giữa g-C_3N_4 nung với g-C_3N_4 biến tính Plasma DBD

Time	0	20	40	60	80	100	120
g-C_3N_4 thô	8.627	11.942	14.99	17.811	20.443	23.087	26.113
g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	12.77	22.89	31.47	40.09	46.55	51.29	56.12
$NiFe_2O_4$	6.87	9.64	12.29	15.75	18.85	21.94	24.92
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4	13.61	27.51	38.12	47.28	53.66	60.38	65.92
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	14.27	31.33	42.88	53.73	61.19	68.39	75.11

Phụ lục 17: Bảng số liệu đồ thị biểu diễn ảnh hưởng liều lượng xúc tác 1 g/lít đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5

Time	0	20	40	60	80	100	120
g-C_3N_4 thô	10.31	15.06	18.55	22.35	25.78	29.3	32.62
g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	16.47	31.22	41.64	48.56	55.45	62.04	66.85
NiFe2O4	9.87	13.35	16.89	20.35	23.55	26.74	30.52
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4	17.56	33.55	45.03	53.05	60.56	69.52	78.12
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	18.92	37.51	49.11	58.03	66.52	76.55	84.68

Phụ lục 18: Bảng số liệu đồ thị biểu diễn ảnh hưởng liều lượng xúc tác 1.5 g/lít đến quá trình xử lý màu Reactive Black5

Time	0	20	40	60	80	100	120
g-C_3N_4 thô	9.11	13.26	16.71	19.98	23.36	25.81	27.52
g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	14.47	27.61	36.71	42.91	48.65	55.09	60.19
NiFe2O4	8.87	11.65	14.79	18.55	21.25	23.24	25.02
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4	15.96	31.65	40.83	49.34	57.96	65.12	71.22
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	16.71	35.34	46.84	55.33	63.59	71.64	80.12

Phụ lục 19: Bảng số liệu đồ thị biểu diễn ảnh hưởng liều lượng xúc tác 2 g/lít đến quá trình xử lý màu Reactive Black5

Time	0	20	40	60	80	100	120
g-C_3N_4 thô	11.63	14.84	18.49	21.81	25.19	28.98	33.92
g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	16.87	25.29	33.87	41.99	50.55	58.88	67.72
NiFe2O4	13.36	20.14	26.39	31.875	36.68	41.44	45.78
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4	20.69	30.21	39.32	49.34	60.04	70.38	80.81
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	24.27	35.63	45.98	56.65	66.89	77.49	88.71

Phụ lục 20: Bảng số liệu đồ thị biểu diễn ảnh hưởng nồng độ H_2O_2 0.015M đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5

Time	0	20	40	60	80	100	120
g-C_3N_4 thô	12.63	15.84	18.49	22.81	27.19	30.98	35.92
g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	16.87	28.29	37.87	47.59	56.55	66.88	77.72
NiFe2O4	14.36	21.14	27.39	34.375	41.68	49.44	56.78
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4	20.69	37.21	50.32	62.34	72.94	82.38	90.81
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	22.27	40.63	55.98	68.65	79.89	89.49	99.71

Phụ lục 21: Bảng số liệu đồ thị biểu diễn ảnh hưởng nồng độ H_2O_2 0.02M đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5

Time	0	20	40	60	80	100	120
g-C_3N_4 thô	10.627	12.842	15.49	18.811	23.193	26.987	31.923
g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	14.87	23.29	30.87	39.59	48.55	56.88	66.72
NiFe2O4	12.36	17.14	23.39	28.375	33.68	38.44	43.78
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4	17.69	26.49	35.32	45.34	56.04	66.38	75.81
$NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 90-2.5 lít/phút	21.27	31.53	41.88	51.75	61.79	72.48	82.72

Phụ lục 22: Bảng số liệu đồ thị biểu diễn ảnh hưởng nồng độ H_2O_2 0.03M đến quá trình xử lý màu Reactive Black 5

Time	0	20	40	60	80	100	120
NiFe2O4/g-C3N4 90-2.5 lít/phút	100	65.33	42.88	25.73	15.19	7.39	0.5

Phụ lục 23: Bảng số liệu đồ thị biểu diễn kết quả COD của mẫu $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính xử lý 100ppm Reactive black 5

Chu kỳ 1	Chu kỳ 2	Chu kỳ 3	Chu kỳ 4	Chu kỳ 5	Chu kỳ 6	Chu kỳ 7	Chu kỳ 8	Chu kỳ 9	Chu kỳ 10	
0.01548	0.02444	0.04684	0.08492	0.09388	0.12076	0.14316	0.17452	0.20364	0.25292	A
0.7	1.1	2.1	3.8	4.2	5.4	6.4	7.8	9.1	11.3	B=(A+0.0002)/0.0224
99.3%	98.9%	97.9%	96.2%	95.8%	94.6%	93.6%	92.2%	90.9%	88.7%	C=(100-B)/100
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Phụ lục 24: Bảng số liệu Đồ thị biểu diễn khả năng hiệu quả xử lý của $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 biến tính sau 10 chu kỳ tái sử dụng