

Tổng hợp vật liệu tổ hợp trực tiếp rGO/thanh nano NiO bằng phương pháp nhiệt thủy phân và nghiên cứu các tính chất của vật liệu tổ hợp

In-Situ Synthesis rGO/NiO Nanorod Nanocomposites via One-Step Hydrothermal Method and Investigating Physical Properties of Nanocomposites

Nguyễn Đức Tài, Lưu Thị Lan Anh, Nguyễn Hữu Lâm, Nguyễn Công Tú*

Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

*Email: tu.nguyencong@hust.edu.vn

Tóm tắt

Vật liệu tổ hợp giữa graphen oxit đã khử (rGO) với thanh nano NiO được tổng hợp trực tiếp (in-situ) bằng phương pháp nhiệt thủy phân với các hàm lượng graphen oxit (GO) (% khối lượng của GO trong vật liệu tổ hợp là 0,0, 0,5 và 1,0% khối lượng GO). Trong đó, GO được chế tạo từ mảnh nano graphen bằng phương pháp Hummer và được đưa trực tiếp vào dung dịch tiền chất của vật liệu NiO. Cấu trúc và tính tinh thể của vật liệu tổ hợp được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X. Hình thái của vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét. Khả năng hấp phụ của vật liệu được đánh giá thông qua thí nghiệm hấp phụ các chất nhuộm màu metyl da cam và công-gô đỏ. Kết quả cho thấy GO không làm thay đổi cấu trúc tinh thể nhưng gây ra sự gãy của các thanh nano NiO, làm tăng vi ứng suất trong các thanh nano NiO, và tăng khả năng hấp phụ chất nhuộm màu metyl da cam và công-gô đỏ. Các kết quả của nghiên cứu này đóng góp vào nghiên cứu về vật liệu lai hóa giữa graphen oxit với các cấu trúc nano của các oxit kim loại bán dẫn cho các ứng dụng trong xử lý môi trường.

Từ khóa: Vật liệu tổ hợp trực tiếp, niken oxit, graphen oxit, nhiệt thủy phân, hấp phụ

Abstract

In-situ nanocomposites of reduced graphene oxide (rGO) and nickel oxide (NiO) nanowire were prepared by direct introducing homemade graphene oxide (GO) into precursor solution of NiO with different weight contents of GO (0.0, 0.5, and 1.0 wt.%) before carrying out the one-step hydrothermal process. Homemade GO was synthesized from graphene nanoflakes via the Hummer method. Crystal structure and crystallinity of nanocomposites were analyzed using the X-ray diffraction method. Scanning electron microscopy was used to study the morphology of nanocomposites. The absorbability of nanocomposites was evaluated through the absorption experiment with two organic dyes: methyl orange and congo red. The results show that compositing with GO does not affect the crystal structure of NiO but it causes the break of NiO nanorods into shorter nanorods, the increase of microstrain in NiO nanorods, and the slight increase of the absorption efficiency of nanocomposite with both methyl orange and congo red. The results are a contribution to the study on hybrid/nanocomposite materials of carbon-based materials and metal oxide semiconductor nanostructures.

Keywords: In-situ nanocomposite, niken oxide, graphene oxide, one-step hydrothermal, absorption

1. Giới thiệu

Niken oxit (NiO) là vật liệu bán dẫn loại *p* với bề rộng vùng cấm lớn $\sim 3.6 - 4.0$ eV. NiO là một vật liệu hứa hẹn trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu khác nhau vì những ưu điểm vượt trội của nó như trong cảm biến khí [1-3], vật liệu quang xúc tác cho phản ứng phân hủy các thuốc nhuộm công nghiệp [4-6], chế tạo pin năng lượng mặt trời [7], chất phủ điện sắc [8,9], diệt khuẩn [10-12]...

Graphen (Gr) là một dạng hợp chất cấu tạo từ đơn lớp các nguyên tử Carbon, đã được nghiên cứu rất nhiều do các tính chất nổi bật như điện tích bề mặt

lớn [13], độ linh động điện tử vượt trội [14], dẫn nhiệt tốt và độ bền cao. Tuy nhiên, do hiệu ứng biên, khả năng phân tán thấp và khả năng dễ bị tái xếp lớp nên ứng dụng của Gr còn bị hạn chế. Gần đây, một hướng nghiên cứu mới đang được các nhà khoa học quan tâm đó là phát triển các vật liệu tổ hợp giữa dẫn xuất của graphen - graphen oxit đã khử (rGO) với các vật liệu oxit bán dẫn như NiO, WO₃, ZnO... cho các ứng dụng xử lý môi trường như làm chất hấp phụ hay chất phân hủy các chất thải hữu cơ [15-20]. Trong các nghiên cứu này, người ta tận dụng diện tích bề mặt lớn và độ linh động điện tử cao của Gr với khả năng thay đổi hình thái và khuyết oxi bề mặt của các oxit bán dẫn [18-20]. Để tổng hợp vật liệu tổ hợp, có hai phương pháp chính là tổng hợp trực tiếp (các vật liệu được tổ hợp với nhau ngay từ quá trình tạo mầm) và tổng hợp gián tiếp (các vật liệu thuần được tổng hợp

với hình thái chọn trước rồi mới tổ hợp với nhau để tạo vật liệu tổ hợp)[21]. Trong hai phương pháp này, phương pháp tổng hợp trực tiếp được sử dụng nhiều hơn do nó làm tăng khả năng tương tác, liên kết giữa các vật liệu thành phần và làm tăng cường các tính chất của vật liệu tổ hợp [21]. Ví dụ, Al-nafiey và cộng sự đã sử dụng phương pháp tổng hợp trực tiếp để tổng hợp vật liệu tổ hợp rGO/hạt nano NiO và thu được sự nâng cao rõ rệt về hiệu suất hấp phụ chất nhuộm màu Rhodamin B [17].

Nằm trong xu hướng nghiên cứu chung đó, trong nghiên cứu này, nhóm đã chế tạo vật liệu tổ hợp trực tiếp giữa rGO và thanh nano NiO bằng phương pháp nhiệt thủy phân một bước đơn giản và khảo sát khả năng ứng dụng của vật liệu trong xử lý môi trường. Trong đó tiền chất GO được chế tạo từ các mảnh nano graphen bằng phương pháp Hummer sau đó được cho trực tiếp vào dung dịch tiền chất của NiO. Cấu trúc tinh thể của vật liệu được nghiên cứu bằng phổ nhiễu xạ tia X. Kính hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh quét phổ tán xạ năng lượng đặc trưng được sử dụng để nghiên cứu hình thái và sự phân bố các nguyên tố trong mẫu. Khả năng ứng dụng trong xử lý môi trường của vật liệu được đánh giá thông qua thí nghiệm hấp phụ chất nhuộm màu metyl da cam (MO) và công-gô đỏ (RC) ở nhiệt độ phòng. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của GO tới kích thước tinh thể trung bình và vi ứng suất cũng được thảo luận.

2. Thục nghiệm

2.1 Tổng hợp vật liệu

Graphen oxit được tổng hợp bằng phương pháp Hummer theo các bước sau: phân tán đồng thời 0,05 g mảnh nano graphit và 0,10 g NaNO_3 vào 4,8 ml axit H_2SO_4 đặc ở 0 °C; thêm từ từ 0,60 g KMnO_4 vào hỗn hợp trên, khuấy liên tục trong 90 phút ở 0 °C; để mẫu trở về nhiệt độ phòng tự nhiên và tiếp tục khuấy trong 2 h; thêm 24 ml nước cất vào dung dịch thu được để thúc đẩy quá trình phản ứng; nhỏ từ từ dung dịch H_2O_2 vào dung dịch thu được sau phản ứng để trung hòa các ion dư đến khi dung dịch hoàn toàn chuyển màu vàng tươi. Dung dịch được để lắng đọng trong 24 h để ổn định cấu trúc graphen oxit, sau đó được rửa và lọc axit và các muối tan dư bằng phương pháp quay ly tâm với nước cất và cồn tuyệt đối nhiều lần với tốc độ 4000 rpm. Sau đó phân tán GO thu được vào nước cất để chuẩn bị cho các bước tiếp theo.

Vật liệu tổ hợp rGO@NiO được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt thủy phân một bước đơn giản. Cụ thể như sau: hòa tan 0,3859 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vào 26 ml nước cất và 52 ml Etylen glycol; nhỏ từ từ dung dịch GO đã chế tạo ở trên vào dung dịch trên sao cho hàm lượng GO trong dung dịch tổ hợp tương ứng là 0,0%, 0,5%, và 1,0% khối lượng; thêm từ từ 1,5232 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào dung dịch và khuấy đều đến khi dung dịch chuyển màu xanh trong hoàn toàn; cho hỗn hợp thu được vào bình thủy nhiệt lõi Teflon và tiến hành nhiệt thủy phân ở 200 °C trong 24 h. Kết tủa thu

được sau quá trình thủy nhiệt được lọc rửa 5 lần bằng nước cất, sau đó sấy khô ở 80 °C trong 24 h. Bột thu được được nung ở 400 °C trong 2 h sẽ thu được sản phẩm cuối là bột rGO@NiO. Các mẫu được đặt tên là DT00, DT05 và DT10 tương ứng với hàm lượng GO trong tổ hợp là 0,0, 0,5 và 1,0% khối lượng.

2.2 Phương pháp đo và phân tích

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X sử dụng máy X'pert Pro (PANalytical) MPD với bức xạ Cu-K α có bước sóng ($\lambda=1.54065 \text{ \AA}$), dải đo 2θ từ 10° đến 80°. Phổ tán xạ Raman được đo bằng máy RENISHAW Invia Raman microscope sử dụng laser có bước sóng 633 nm. Hình thái của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, JEOL JSM-7600F). Kính hiển vi điện tử quét (SEM, Microscope HITACHI TM4000Plus) được sử dụng để chụp ảnh SEM độ phân giải thấp và ảnh phân bố các nguyên tố trong mẫu. Phổ hấp thụ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được đo bằng máy JASCO FTIR 4600 chế độ 32 scans.

2.3 Khảo sát khả năng hấp phụ các chất nhuộm màu

Các chất nhuộm màu sử dụng trong thí nghiệm này gồm Metyl da cam (MO, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) và Công-gô đỏ (RC, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$). Quá trình khảo sát được thực hiện trong phòng tối ở nhiệt độ phòng theo các bước như sau: phân tán 20 mg vật liệu hấp phụ (NiO và vật liệu tổ hợp rGO@NiO) vào trong 100 ml dung dịch chất nhuộm màu (MO - 10 ppm, RC - 50 ppm) bằng máy khuấy từ (Máy quay ly tâm VELD, 450 rpm) để tạo dung dịch thí nghiệm; cách mỗi 5 phút, lấy 3 ml từ trong dung dịch thí nghiệm; quay ly tâm với tốc độ 10.000 rpm trong 3 phút (máy quay ly tâm DLAB D3024R), sau đó lấy phần dung dịch thu được đo phổ hấp thụ bằng máy đo phổ UV-Vis JASCO 750. Hiệu suất của quá trình hấp phụ được xác định thông qua lượng chất nhuộm màu còn lại trong dung dịch thí nghiệm theo công thức (1) sau:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó C_0 và C_t tương ứng là nồng độ chất nhuộm màu trong dung dịch ban đầu và ở thời điểm thí nghiệm t ; I_0 và I_t tương ứng là cường độ đỉnh hấp phụ đặc trưng trong phổ hấp thụ của chất nhuộm màu trong dung dịch ban đầu và ở thời điểm thí nghiệm t . Đỉnh đặc trưng của các chất MO và RC trong phổ UV-Vis tương ứng là 464 và 496 nm.

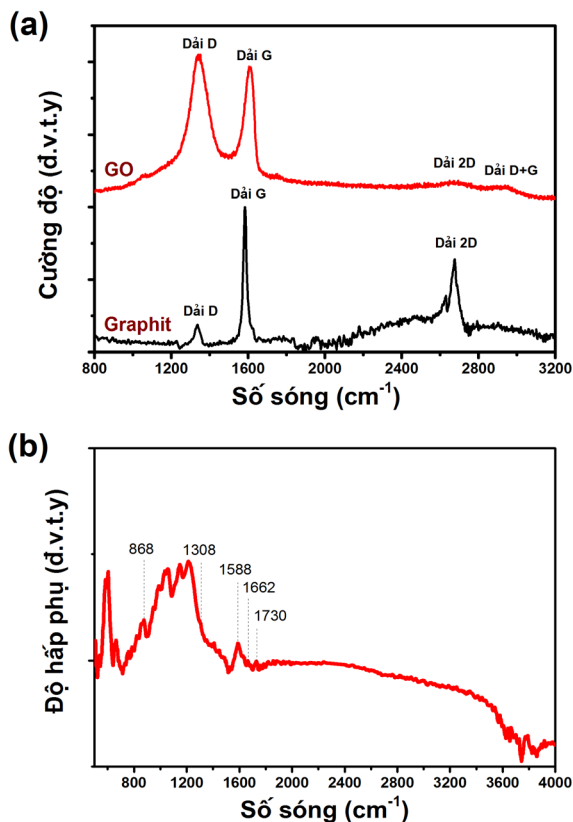
3. Kết quả và thảo luận

3.1 Chế tạo vật liệu GO và NiO

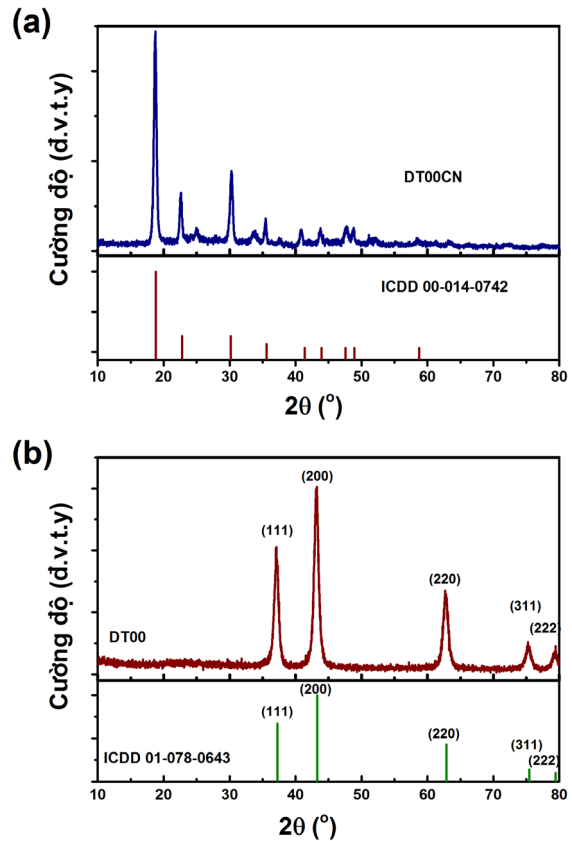
Hình 1a là phổ Raman của mảnh nano graphit ban đầu và GO thu được sau khi chế tạo. Trong phổ Raman của cả graphit và GO, ta đều thu được các dải tín hiệu đặc trưng của vật liệu họ graphen là các dải

D, dải G, dải 2D và dải D+G [22]. Kết quả cho thấy mẫu graphit ban đầu có các đỉnh G và 2D rõ nét với cường độ cao đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của dạng graphit mỏng, trong khi đỉnh D xuất hiện với cường độ nhỏ chứng tỏ vật liệu graphit ban đầu có tính tinh thể rất cao và chỉ tồn tại một số ít sai hỏng. Trong phổ Raman của GO thu được, tín hiệu của dải D tăng rõ rệt so với tín hiệu của dải G, đồng thời tín hiệu của dải 2D giảm mạnh, bề rộng bán đỉnh của dải G tăng mạnh, cùng với đó là sự xuất hiện của dải D+G. Sự tăng cường độ tương đối của dải D so với dải G, sự mở rộng của dải G và sự xuất hiện dải D+G được giải thích là do graphit đã bị oxi hóa và các nhóm chức đã gắn lên trên mạng graphit.

Để khẳng định sự tạo thành của GO, mẫu GO thu được được đem phân tích bằng phổ FTIR (Hình 1b). Trong phổ FTIR của mẫu GO, ta quan sát thấy các đỉnh đặc trưng cho các dao động của các liên kết đặc trưng cho cấu trúc GO như: dao động kéo giãn liên kết C=C trong lai hóa sp^2 đặc trưng của cấu trúc graphen tại vị trí 1588 cm^{-1} , các đỉnh thể hiện sự bất trật tự trong cấu trúc graphen như các liên kết C-O-C (epoxit) tại các vị trí 868 và 1308 cm^{-1} , C=O (cacboxyl) tại 1662 cm^{-1} và C=O (xeton) tại 1730 cm^{-1} . Dải đỉnh từ $830 - 1330\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động liên kết C-OH [23]. Kết quả này cho thấy đã gắn thành công các nhóm oxi hóa lên graphit và khẳng định đã chế tạo thành công GO từ graphit theo phương pháp Hummer.



Hình 1. (a) Phổ Raman của mảnh graphit và GO; (b) Phổ FTIR của GO.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu chế tạo DT00 với các thẻ chuẩn: a) Trước khi nung; b) Sau khi nung ở 400°C trong 2h.

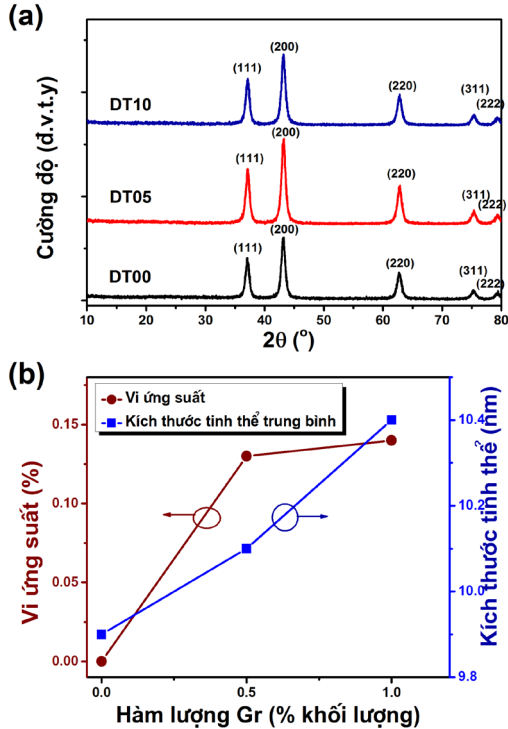
Hình 2a và 2b là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu NiO thuần trước (DT00CN) và sau nung (DT00). Kết quả phân tích cùng với các thẻ chuẩn cho thấy mẫu trước khi nung có cấu trúc là Niken oxalat hydrat $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (thẻ ICDD 00-014-0742) và mẫu sau khi nung có cấu trúc hoàn toàn là Cubic NiO (thẻ ICDD 01-078-0643) với các đỉnh sắc nhọn và rõ nét (Hình 2a và 2b). Chú ý là trong phổ XRD của các mẫu thu được không có đỉnh của các chất khác, điều này cho thấy nhóm đã chế tạo thành công NiO và hoàn toàn không chứa tạp chất. Sự hình thành NiO được giải thích theo các phương trình phản ứng sau:



3.2 Cấu trúc tinh thể của vật liệu tổ hợp

Hình 3a là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu thuần và mẫu tổ hợp thu được sau khi nung. Tất cả các mẫu đều có chung dáng điệu của phổ XRD của mẫu thuần. Điều này chứng tỏ sự hiện diện của GO không gây ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể của vật liệu NiO. Bên cạnh đó tín hiệu của các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu tổ hợp có cường độ tăng so với mẫu thuần, và tại góc $2\theta \sim 10 - 11^\circ$ không xuất hiện đỉnh nào chứng tỏ GO đã bị khử thành rGO, đồng thời vị trí của đỉnh nhiễu xạ cũng bị dịch nhẹ so với mẫu không

pha tạp - điều này chứng tỏ rGO đã có tương tác tới cấu trúc của NiO.



Hình 3. a) Phổ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu chế tạo; b) giá trị vi ứng suất và kích thước tinh thể ứng với các hàm lượng GO trong mẫu tổ hợp tính từ công thức Williamson-Hall.

Để phân tích sâu hơn về kích thước tinh thể và ứng suất trong tinh thể vật liệu, nhóm đã sử dụng công thức Williamson - Hall (2)[21,24]:

$$\beta_{hkl} \cdot \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 2\varepsilon \cdot \sin \theta \quad (2)$$

trong đó β_{hkl} là bề rộng bán đỉnh, θ là góc nhiễu xạ, k là hệ số thực nghiệm - ở đây ta lấy $k=0.9$, λ là bước sóng của tia X sử dụng trong phép đo XRD ($\lambda=1.54065 \text{ \AA}$), D là kích thước tinh thể trung bình, và ε là vi ứng suất trong mẫu. Theo công thức Williamson-Hall, kích thước tinh thể trung bình và vi ứng suất có thể được ngoại suy từ đồ thị $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$. Kết quả về kích thước tinh thể trung bình và vi ứng suất được biểu diễn ở Hình 3b. Kết quả thu được cho thấy, vi ứng suất tăng trong khi kích thước tinh thể trung bình gần như không đổi khi tăng lượng GO trong mẫu. Cụ thể trong mẫu thuần, ứng suất $\varepsilon=0\%$, khi pha tạp GO với hàm lượng 0,5 và 1,0%, vi ứng suất tăng lên tương ứng là 0,13 và 0,14%. Kích thước tinh thể trung bình trong mẫu thuần là 9,9 nm, khi pha tạp GO với hàm lượng 0,5 và 1,0% kích thước tinh thể trung bình của mẫu tương ứng là 10,1 và 10,4 nm - các kết quả này gần như xấp xỉ nhau. Như vậy GO tuy không làm thay đổi cấu trúc nhưng đã làm thay đổi tính chất tinh thể của vật liệu nanocomposite. Bên cạnh đó sự tăng của vi ứng suất

theo sự xuất hiện của GO còn cho thấy sự tương tác giữa GO và NiO trong vật liệu tổ hợp.

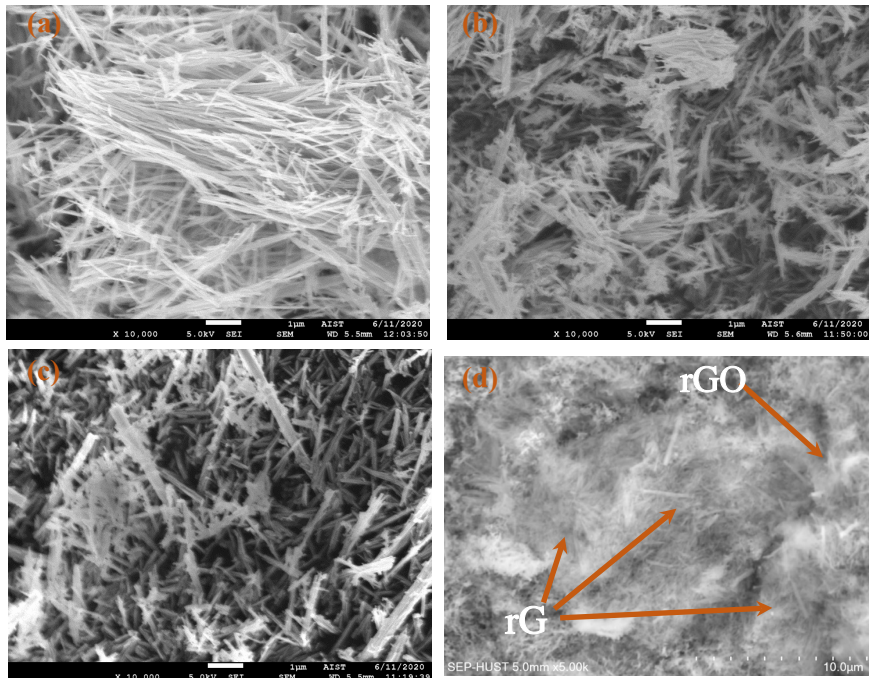
3.3 Hình thái của vật liệu tổ hợp

Hình 4a, 4b, và 4c thể hiện ảnh FESEM của các mẫu tương ứng là mẫu DT00, DT05 và DT10. Kết quả cho thấy các mẫu DT00 có dạng thanh dài, trong khi DT05 và DT10 có dạng thanh ngắn xen kẽ với một số thanh dài. Điều này được giải thích là do sự xuất hiện của GO làm ngăn cản quá trình phát triển thành thanh dài của NiO, đồng thời gây ra hiệu ứng nén - tăng vi ứng suất trong vật liệu tổ hợp [21]. Chú ý, trong các hình FESEM ta không quan sát thấy rGO, điều này có thể lý giải là do chùm điện tử năng lượng cao và độ hội tụ lớn đã xuyên qua những lớp rGO mỏng. Để quan sát thấy sự có mặt của rGO mẫu được đem chụp ảnh SEM với độ phân giải thấp. Hình 4d là ảnh SEM với độ phân giải thấp của mẫu DT05, sự có mặt của rGO trong mẫu được khẳng định bởi những điểm mờ phân bố trên bề mặt mẫu.

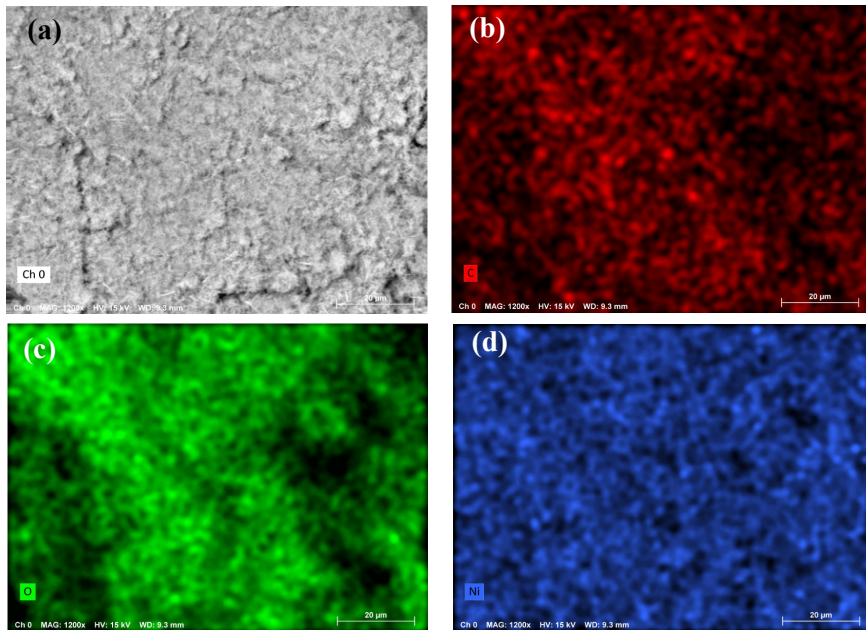
Để khảo sát sự phân bố đồng đều của rGO trong mẫu, ảnh quét sự phân bố các nguyên tố được sử dụng (Hình 5). Kết quả cho thấy các nguyên tố C, O, và Ni phân bố đều trong cửa sổ quét có diện tích $110 \times 80 \mu\text{m}^2$. Sự phân bố đều của nguyên tố C trong mẫu khẳng định sự phân tán đồng đều của GO trong vật liệu tổ hợp.

3.4 Kết quả hấp phụ các chất nhuộm màu

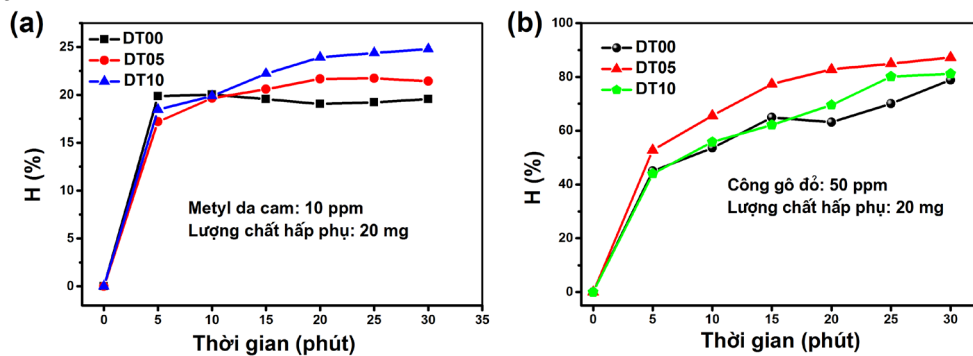
Để khảo sát khả năng ứng dụng trong xử lý môi trường của vật liệu tổ hợp, thí nghiệm hấp phụ các chất nhuộm màu (MO, RC) được thực hiện với hàm lượng chất hấp phụ là 20 mg/100 ml dung dịch chất nhuộm màu (MO - 10 ppm, RC - 50 ppm). Kết quả cho thấy, với chất nhuộm màu MO, sau 5 phút thí nghiệm, tất cả các vật liệu đều gần như đạt tới trạng thái cân bằng hấp phụ (Hình 6a). Hiệu suất hấp phụ MO của các mẫu DT00, DT05 và DT10 tương ứng là 19,5% lên 21,4 và 24,8%. Với chất nhuộm màu RC, sau 30 phút thí nghiệm, các vật liệu mới gần đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ RC của các mẫu DT00, DT05 và DT10 tương ứng là 78, 87 và 81%. Các kết quả trên cho thấy tất cả các vật liệu tổ hợp đều có hiệu suất hấp phụ cao hơn so với vật liệu thuần dù sự tăng là nhỏ. Kết quả này được giải thích là do các thanh NiO bị gãy trong các mẫu tổ hợp làm tăng diện tích tiếp xúc giữa NiO chất nhuộm màu. Ở đây vai trò của rGO trong quá trình hấp phụ là nhỏ do hàm lượng nhỏ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi cũng khảo sát khả năng hấp phụ chất nhuộm màu methyl xanh (MB) nhưng gần như MB không bị hấp phụ bởi cả NiO thuần và vật liệu tổ hợp (kết quả không thể hiện ở đây). Điều này được giải thích là do NiO là bán dẫn loại p nên không hấp phụ các chất nhuộm màu cation như MB mà chỉ hấp phụ các chất nhuộm anion như MO. Các kết quả này cho thấy NiO đóng vai trò chính trong vật liệu tổ hợp rGO@NiO



Hình 4. Ảnh FESEM của hệ mẫu chế tạo với nồng độ pha tạp GO khác nhau: a) 0% GO (DT00); b) 0,5%GO (DT05); c) 1,0%GO (DT10).



Hình 5. Ảnh SEM độ phân giải thấp (a), và ảnh phân bố các nguyên tố Carbon (b), Oxi (c) và Niken (d) trong mẫu DT05.



Hình 6. Hiệu suất hấp phụ chất nhuộm màu hữu cơ (a) Metyl da cam (MO) và (b) công-gô đỏ (RC) của các mẫu.

Từ các kết quả hiệu suất hấp phụ, dung lượng hấp phụ q của vật liệu được xác định thông qua công thức (3):

$$q = \frac{H(\%) \times m_{nh}}{m_c} \quad (3)$$

trong đó m_{nh} và m_c tương ứng là khối lượng chất nhuộm màu và khối lượng vật liệu hấp phụ sử dụng ban đầu. Kết quả tính toán cho thấy, dung lượng hấp phụ của các mẫu DT00, DT05, và DT10 tương ứng với chất nhuộm MO là 9,7, 10,7, và 12,4 (mg/g); tương ứng với chất nhuộm RC là 195,0, 217,5 và 202,5 (mg/g). Kết quả này cho thấy, cả mẫu tổ hợp rGO@NiO (DT05 và DT10) và mẫu NiO thuần (DT00) có dung lượng hấp phụ RC là cao so với các cấu trúc hay tổ hợp NiO/Gr đã công bố [25-27]. Cụ thể, tổ hợp NiO/Gr tổng hợp bởi nhóm của Rong và cộng sự [27] cho dung lượng hấp phụ RC là 124mg/g. Trong khi đó, NiO có hình thái dạng tấm nano và hạt nano chế tạo bởi Cheng và cộng sự [26] có dung lượng hấp phụ RC tương ứng là 151 và 40 mg/g. Với NiO dạng tấm nano xốp, Hu và cộng sự công bố dung lượng hấp phụ RC là 194 mg/g [25]. Như vậy, so với các kết quả đã công bố, mẫu DT05 cho dung lượng hấp phụ RC lớn và cho thấy khả năng ứng dụng trong xử lý chất nhuộm màu RC.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp trực tiếp giữa rGO và thanh nano NiO bằng phương pháp nhiệt thủy phân một bước đơn giản. Các kết quả cho thấy rGO phân bố đều trong mẫu tổ hợp và sự có mặt của rGO không ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể nhưng ảnh hưởng tới hình thái và vi ứng suất trong vật liệu. Khi có rGO các thanh nano NiO bị vỡ vụn, vi ứng suất tăng từ 0,00 đến 0,13 và 0,14%, kích thước tinh thể trung bình tăng nhẹ từ 9,9 đến 10,1 và 10,4 nm khi tổ hợp tương ứng với 0,5 và 1,0% GO. Điều này được giải thích là do sự xuất hiện của GO làm ngăn cản sự mọc dài của thanh nano NiO và gây ra sự gãy vụn, đồng thời làm tăng vi ứng suất. Sự xuất hiện của GO giúp làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu với các chất nhuộm màu Metyl da cam và công-gô-đỏ. Khi pha tạp 0,5 và 1,0% GO, hiệu suất hấp phụ RC sau 30 phút tăng từ 78% lên tương ứng 87 và 81%, hiệu suất hấp phụ MO tăng từ 19,5% lên 21,4 và 24,8%. Sự tăng hiệu suất hấp phụ các chất nhuộm màu có thể giải thích là do sự xuất hiện của GO làm tăng diện tích tiếp xúc trong tổ hợp, tuy nhiên do hàm lượng GO sử dụng là nhỏ nên sự tăng còn nhỏ. Nghiên cứu này cho thấy khả năng phát triển phương pháp tổng hợp trực tiếp và đơn giản để tổng hợp các vật liệu tổ hợp giữa oxit bán dẫn và vật liệu graphen oxit cho các ứng dụng xử lý môi trường như làm chất hấp phụ các chất nhuộm màu hữu cơ.

Lời cảm ơn

Đề tài này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

- [1] Hien, V.X. SO₂-sensing properties of NiO nanowalls synthesized by the reaction of Ni foil in NH₄OH solution. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 45013, 2018.
<http://doi.org/10.1088/2043-6254/aaee3>
- [2] Son, L.L., Cuong, D., Thi, T. Van, Hieu, T. Konjac glucomanman-templated synthesis of three dimensional NiO nanostructures assembled from porous NiO nanoplates for gas sensors. *RSC Adv.* Vol. 9, pp. 9584-9593, 2019.
<http://doi.org/10.1039/c9ra00285e>
- [3] Duc, N., Tong, P. Van, Manh, C. Urea mediated synthesis of Ni(OH)₂ nanowires and their conversion into NiO nanostructure for hydrogen gas-sensing application. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43, 9446-9453.
<http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.166>
- [4] Aydoghmish, S.M., Hassanzadeh-Tabrizi, S.A., Saffar-Teluri, A. Facile synthesis and investigation of NiO-ZnO-Ag nanocomposites as efficient photocatalysts for degradation of methylene blue dye. *Ceram. Int.* 2019, 45, 14934-14942.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.229>
- [5] Ezhilarasi, A.A., Vijaya, J.J., Kaviyarasu, K., Kennedy, L.J., Ramalingam, R.J., Al-lohedan, H.A. Green synthesis of NiO nanoparticles using Aegle marmelos leaf extract for the evaluation of in-vitro cytotoxicity, antibacterial and photocatalytic properties. *J. Photochem. Photobiol., B Biol.* 2018, 180, 39-50.
<http://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.01.023>
- [6] Sabouri, Z., Akbari, A., Ali, H., Darroudi, M. Facile green synthesis of NiO nanoparticles and investigation of dye degradation and cytotoxicity effects. *J. Mol. Struct.* 2018, 1173, 931-936.
<http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.063>
- [7] Ahmed, A., Ahmed, S., Johari, R., Parvaz, M., Rafat, M. Dual-energy application of NiO: Electrochemical and photovoltaic properties. *Optik (Stuttg.)*. 2019, 179, 485-491.
<http://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.10.195>
- [8] Chang, J.Y., Chen, Y.C., Wang, C.M., Chen, Y.W. Electrochromic properties of Li-Doped NiO films prepared by RF magnetron sputtering. *Coatings* 2020, 10, 1-8.
<http://doi.org/10.3390/coatings10010087>
- [9] Hou, S., Gavriluyuk, A.I., Zhao, J., Geng, H., Li, N., Hua, C., Zhang, K., Li, Y. Controllable crystallinity of nickel oxide film with enhanced electrochromic properties. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 451, 104-111.
<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.206>
- [10] Behera, N., Arakha, M., Priyadarshinee, M. Oxidative stress generated at nickel oxide nanoparticle interface results in bacterial membrane damage leading to cell death. *RSC Adv.* 2019, 9, 24888-24894.
<http://doi.org/10.1039/c9ra02082a>
- [11] Khashan, K.S., Sulaiman, G.M., Ameer, F.A.K., Napolitano, G. Synthesis, characterization and antibacterial activity of colloidal NiO nanoparticles.

- Pak. J. Pharm. Sci. 2016, 29, 541-546.
- [12] Helan, V., Prince, J.J., Al-dhabi, N.A., Valan, M., Ayeshamariam, A., Madhumitha, G., Mohana, S., Jayachandran, M. Neem leaves mediated preparation of NiO nanoparticles and its magnetization, coercivity and antibacterial analysis. *Results Phys.* 2016, 6, 712-718.
<http://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.10.005>
- [13] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R.R., Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* 2001, 39, 507-514.
[http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X)
- [14] Geim, A.K., Novoselov, K.S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 2007, 6, 183-191.
<http://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [15] Arshad, A., Iqbal, J., Mansoor, Q. NiO-nanoflakes grafted graphene: an excellent photocatalyst and a novel nanomaterial for achieving compete pathogen control. *Nanoscale* 2017, 9, 16321-16328.
<http://doi.org/10.1039/c7nr05756c>
- [16] Balaji, V., Lau, K., Hui, D., Bhattacharyya, D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Compos. Part B* 2018, 142, 200-220.
<http://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.013>
- [17] Al-nafey, A., Al-mamoori, M.H.K., Alshrefi, M.S., Shakir, A.K., Ahmed, R.T. One step to synthesis (rGO/Ni NPs) nanocomposite and using to adsorption dyes from aqueous solution. *Mater. Today Proc.* 2019, 19, 94-101.
<http://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.663>
- [18] Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., Khatri, O.P. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019, 272, 102009.
<http://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102009>
- [19] Modafferi, V., Santangelo, S., Fiore, M., Fazio, E., Triolo, C., Patané, S., Ruffo, R., Musolino, M.G. Transition metal oxides on reduced graphene oxide nanocomposites: Evaluation of physicochemical properties. *J. Nanomater.* 2019, 2019, 1703218.
<http://doi.org/10.1155/2019/1703218>
- [20] Baig, N., Sajid, M., Saleh, A.T. Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: A review. *J. Environ. Manage.* 2019, 244, 370-382.
<http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.047>
- [21] Nguyen, C.T., Pham, T.P., Luu, T.L.A., Nguyen, X.S., Nguyen, T.T., Nguyen, H.L., Nguyen, D.C. Constraint effect caused by graphene on in situ grown Gr@WO₃-nanobrick hybrid material. *Ceram. Int.* 2020, 46, 8711-8718.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.108>
- [22] Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jorio, A., Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.* 2011, 60, 413-550.
<http://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251>
- [23] Mohamed, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Othman, M.H.D., Rahman, M.A. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 3-29 ISBN 9780444637918.
<http://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>
- [24] Williamson, G.K., Hall, W.H. X-Ray broadening from filed aluminium and tungsten. *Acta Metall.* 1953, 1, 22-31.
[http://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](http://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- [25] Hu, H., Wang, M., Xuan, H., Zhang, K., Xu, J. Single-crystalline porous NiO nanobiscuits with prompt adsorption activity for Congo red. *Micro Nano Lett.* 2017, 12, 987-990.
<http://doi.org/10.1049/mnl.2017.0196>
- [26] Cheng, B., Le, Y., Cai, W., Yu, J. Synthesis of hierarchical Ni(OH)₂ and NiO nanosheets and their adsorption kinetics and isotherms to Congo red in water. *J. Hazard. Mater.* 2011, 185, 889-897.
<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.104>
- [27] Rong, X., Qiu, F., Qin, J., Zhao, H., Yan, J., Yang, D. A facile hydrothermal synthesis, adsorption kinetics and isotherms to Congo Red azo-dye from aqueous solution of NiO graphene nanosheets adsorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 26, 354-363.
<http://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.009>