

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOZIT MnFeOx/g-C₃N₄ ỨNG DỤNG LÀM XÚC TÁC QUANG ĐỂ PHÂN HỦY THUỐC NHUỘM TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

RESEARCH FOR SYNTHETIC MATERIALS MnFeOx/g-C₃N₄ COMPOZIT MATERIALS APPLICATIONS AS PHOTOCALLYS TO DYES DESCRIPTION IN WATER ENVIRONMENT

Nguyễn Xuân Huân^{1*}, Đoàn Tất Đạt¹,
Phạm Thị Hồng Nhung¹, Vũ Thị Hòa²

TÓM TẮT

Vật liệu MnFeOx/g-C₃N₄ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Mẫu vật liệu đặc trưng bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX). Vật liệu MnFeOx/g-C₃N₄ được thử nghiệm khả năng phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm RR-195 trong dung dịch nước. Điều này mở ra một tiềm năng mới của vật liệu MnFeOx/g-C₃N₄ trong phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm hoạt tính trong dung dịch nước.

Từ khóa: Vật liệu MnFeOx/g-C₃N₄, phương pháp sol-gel, phân hủy quang xúc tác.

ABSTRACT

MnFeOx/g-C₃N₄ materials were synthesized by sol-gel method. The material samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray energy scattering (EDX). MnFeOx/g-C₃N₄ materials were tested for photocatalytic degradation of dye RR-195 in aqueous solution. This opens up a new potential of MnFeOx/g-C₃N₄ materials for photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution.

Keywords: MnFeOx/g-C₃N₄, sol-gel method, photocatalytic degradation.

¹Lớp kỹ thuật Hóa học 01- K15, Khoa công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: nguyentuangioi877@gmail.com

1. GIỚI THIỆU

Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) có hai cấu trúc phụ chính dựa trên các đơn vị heptazine và poly (triazine imide) [1]. Vật liệu g-C₃N₄ có nhiều lợi thế như có năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,7eV), diện tích bề mặt cao, hình thái độc đáo. Tuy nhiên, g-C₃N₄ tinh khiết có tốc độ tái tổ hợp cặp lỗ trống (h⁺) và electron (e⁻) khá nhanh, dẫn đến hiệu quả quang xúc tác không cao. Do đó để khắc phục nhược điểm này, nhiều phương pháp đã được áp dụng để tăng hoạt tính xúc tác quang của g-C₃N₄. Chẳng hạn như pha tạp g-C₃N₄ với các nguyên tố phi kim khác như O, S,... [2,3] và

nổi bật lên là phương pháp kết hợp g-C₃N₄ với các vật liệu bán dẫn khác bằng kỹ thuật ghép để tạo ra các vật liệu composit có hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với g-C₃N₄. Gần đây, g-C₃N₄ kết hợp với các chất bán dẫn khác như TiO₂, WO₃, Pt-Ru, Ag₃PO₄... đã được nghiên cứu nhằm tạo ra chất bán dẫn dị liên kết p-n [4-9]. Trong bài báo này, chúng tôi tập trung nghiên cứu tổng hợp vật liệu MnFeOx/g-C₃N₄ và ứng dụng làm xúc tác quang để xử lý các chất màu hữu cơ (thuốc nhuộm hoạt tính RR-195) trong môi trường nước

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu MnFeOx/g-C₃N₄

Cho lần lượt 0,338g MnCl₂.4H₂O (1,7.10⁻³mol); 0,169g FeCl₂.4H₂O (0,85.10⁻³mol); 0,59g g-C₃N₄ vào 3 cốc thủy tinh và cho 50ml, 50ml và 100ml H₂O; sau đó đưa 3 cốc đi đánh siêu âm 30 phút. Sau đó, đổ cốc chứa FeCl₂.4H₂O vào cốc chứa MnCl₂.4H₂O và cho từ từ hỗn hợp đó vào cốc chứa g-C₃N₄. Tiếp tục cho hỗn hợp trên vào thiết bị khuấy từ, điều chỉnh nhiệt độ 80°C và thực hiện phản ứng trong vòng 5 tiếng, thu được vật liệu MnFeOx/g-C₃N₄. Sản phẩm được lọc rửa 3 lần với nước cất, sau đó sấy ở 80°C trong 12 giờ. Lặp lại thí nghiệm trên ở các tỷ lệ mol Mn:Fe 1:1, Mn:Fe 3:1

Bảng 1. Bảng kí hiệu các mẫu

Mẫu	Kí hiệu
MnFeOx/g-C ₃ N ₄ (Tỷ lệ mol Mn:Fe 1:1)	M ₁₋₁ /g-C ₃ N ₄
MnFeOx/g-C ₃ N ₄ (Tỷ lệ mol Mn:Fe 2:1)	M ₂₋₁ /g-C ₃ N ₄
MnFeOx/g-C ₃ N ₄ (Tỷ lệ mol Mn:Fe 3:1)	M ₃₋₁ /g-C ₃ N ₄

2.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Sản phẩm được đặc trưng bằng phương pháp XRD được đo tại khoa Hóa, Đại học Khoa học Tự nhiên. TEM được đo trên máy JEM1010 tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương. EDX được đo trên máy đo EDX kết nối trực tiếp với máy SEM tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3. Nghiên cứu khả năng phân hủy RR-195 trên xúc tác MnFeOx/g-C₃N₄

Phản ứng phân hủy RR-195 thực hiện trong điều kiện dung dịch được khuấy liên tục (250 vòng/phút), có hệ thống làm mát để duy trì nhiệt độ phản ứng là 25°C, thời gian phản ứng 90 phút tùy từng xúc tác dưới điều kiện sử dụng đèn mô phỏng ánh sáng mặt trời 15W có 4 - 6% tia UV (bước sóng từ 340nm đến 315nm). Trong phản ứng phân hủy, 100ml dung dịch RR-145 có nồng độ 100mg/L (100ppm), nồng độ chất xúc tác cố định 30mg/L. Sau từng khoảng thời gian xác định lọc tách chất rắn đem dung dịch thu được phân tích trên máy quang phổ UV_Vis Lambda-35 tại bước sóng 541nm. Xác định nồng độ RR-195 còn lại trong dung dịch bằng phương pháp đường chuẩn.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các đặc trưng vật liệu

3.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu g-C₃N₄ và MnFeOx/g-C₃N₄ cho thấy XRD của xúc tác g-C₃N₄ và MnFeOx/g-C₃N₄ có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các góc 13,0° và 27,5° tương ứng với mặt phẳng tinh thể (110) và (002) [10]. Hơn nữa, các chất xúc tác MnFeOx/g-C₃N₄ giản đồ XRD không khác biệt đáng kể so với các đỉnh nhiễu xạ của pha g-C₃N₄. Điều này cho thấy với tỷ lệ các oxit trong mẫu g-C₃N₄ tương đối nhỏ, không ảnh hưởng đến cấu trúc của g-C₃N₄ ban đầu.

3.1.2. Kết quả phân tích ảnh SEM

Ảnh TEM của vật liệu g-C₃N₄ và M₂₋₁/g-C₃N₄ cho thấy của các mẫu g-C₃N₄ có dạng hình tấm lớn. Ảnh TEM của mẫu M₂₋₁/g-C₃N₄ cho thấy các đường bao tương ứng với các tấm g-C₃N₄ được trang trí bằng các hạt nano dạng hạt Fe₂O₃ và Mn₂O₃. Ngoài ra, các vùng tối hơn trên ảnh hiển vi có thể tương ứng với các hạt oxit được gắn lên trên các tấm g-C₃N₄ do cấu trúc mật độ cao của chúng. Đường kính các hạt tinh thể oxit khoảng 5 - 20nm và các hạt nhỏ được gắn vào bề mặt các tấm g-C₃N₄.

3.1.3. Kết quả phân tích EDX

Giản đồ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của vật liệu M₂₋₁/g-C₃N₄ cho thấy thành phần chính của vật liệu M₂₋₁/g-C₃N₄ chủ yếu là C và N. Có thể quan sát thấy đỉnh pic ở năng lượng 2,1eV được quy cho nguyên tố Pt trong thiết bị phân tích. Ngoài ra, hàm lượng Fe và Mn chiếm thành phần nhỏ trong mẫu vật liệu, tỉ lệ Fe/Mn = 1: 1,86, khá gần với tỷ lệ 1: 2 khi đưa vào trong lý thuyết. Từ kết quả EDX đã chứng minh tổng hợp thành công vật liệu M₂₋₁/g-C₃N₄.

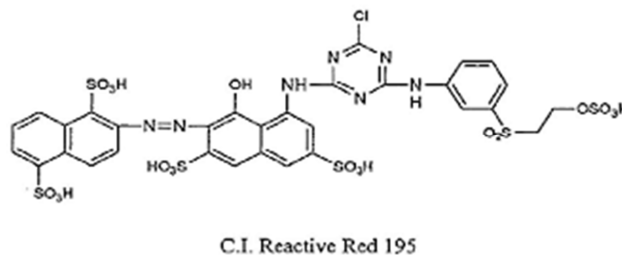
3.2. Phản ứng Photo - Fenton trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm RR-195

Để tiến hành kiểm tra hoạt tính xúc tác quang hóa trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm, chúng tôi lựa chọn thuốc nhuộm RR-195. Chất này có hoạt tính tương đối ổn định và khó phân hủy, với cấu tạo được trình bày ở hình 1.

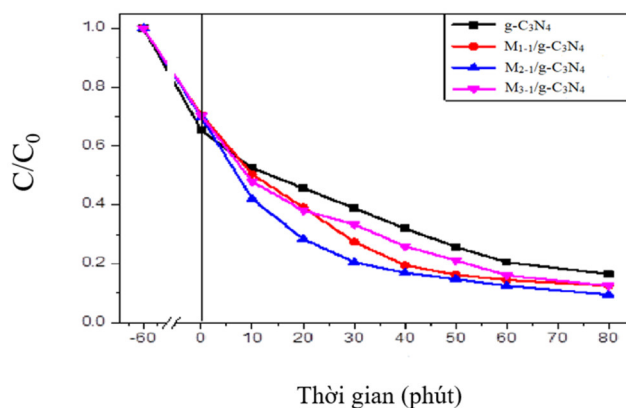
3.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác của hệ xúc tác tổng hợp được

Hoạt tính quang xúc tác của các chất xúc tác g-C₃N₄ và MnFeOx/g-C₃N₄ được khảo sát thông qua sự phân hủy

quang xúc tác của RR-195 (hình 2). Trong hình 2, các chất xúc tác có khả năng hấp phụ đối với RR-195 khoảng 28 đến 32% sau 60 phút trong bóng tối, có thể do sự tương tác π-π giữa các phân tử g-C₃N₄ và RR-195 [12].



Hình 1. Cấu tạo của thuốc nhuộm RR-195 [11]



Hình 2. Hoạt tính của các chất xúc tác g-C₃N₄ và MnFeOx/g-C₃N₄

Hiệu suất hấp phụ đối với RR-195 của mẫu g-C₃N₄ cao hơn MnFeOx/g-C₃N₄ có thể do diện tích bề mặt của g-C₃N₄ cao hơn so với mẫu MnFeOx/g-C₃N₄ (do các hạt nano oxit chèn lên trên bề mặt chất mang g-C₃N₄).

Khi chiếu xạ, vật liệu tổng hợp MnFeOx/g-C₃N₄ thể hiện hiệu suất loại bỏ RR-195 vượt trội so với g-C₃N₄. Cụ thể, sau 80 phút phản ứng tỷ lệ loại bỏ của vật liệu g-C₃N₄, M₁₋₁/g-C₃N₄, M₂₋₁/g-C₃N₄ và M₃₋₁/g-C₃N₄ đạt 83,5%, 87,45%, 91,0% và 87, 50%. Như vậy, mẫu M₂₋₁/g-C₃N₄ đạt hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm RR-195 cao nhất. Điều này có thể được giải thích bởi sự tái tổ hợp các điện tử và lỗ trống quang điện tử được cải thiện đáng kể khi bổ sung các chất bán dẫn oxit kim loại trên chất mang g-C₃N₄.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu MnFeOx/g-C₃N₄ bằng phương pháp sol-gel ở các tỷ lệ mol Mn:Fe khác nhau 1:1; 2:1; 3:1. Phương pháp này không sử dụng dung môi hữu cơ nên thân thiện với môi trường. Vật liệu MnFeOx/g-C₃N₄ tổng hợp được đã được đặc trưng cấu trúc hình thái học bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như TEM, XRD, EDX. Kết quả đặc trưng XRD cho thấy MnFeOx/g-C₃N₄ (tổng hợp ở tỷ lệ mol Mn:Fe 2:1) có cấu trúc pha ổn định, có kích thước 5-20 nm (ảnh TEM).

Mẫu M₂₋₁/g-C₃N₄ có hiệu suất xử lý thuốc nhuộm cao nhất đạt hiệu suất 91% sau thời gian 80 phút ở điều kiện nồng độ RR-195 ban đầu là 100mg/L, nhiệt độ là 25°C.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Wikipedia. *Graphitic carbon nitride*. The free encyclopedia.
- [2]. K. Wu, et al., 2020. *Supramolecular self-assembly synthesis of noble-metal-free (C, Ce) co-doped g-C₃N₄ with porous structure for highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants*. Journal of Hazardous Materials, 382, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121027.
- [3]. Tran Doan An, et al., 2019. *Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced visible-light photocatalytic activity*. Applied Mechanics and Materials, 889, pp.43-50
- [4]. L. Kong, X. Zhang, C. Wang, J. Xu, X. Du, L. Li, 2018. *Ti³⁺ defect mediated g-C₃N₄/TiO₂ Z-scheme system for enhanced photocatalytic redox performance*. Applied Surface Science, 448 288-296.
- [5]. H. Katsumata, T. Sakai, T. Suzuki, S. Kaneco, 2014. *Highly efficient photocatalytic activity of g-C₃N₄/Ag₃PO₄ hybrid photocatalysts through Zscheme photocatalytic mechanism under visible light*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(19), pp. 8018 – 8025.
- [6]. T. Xiao, et al., 2018. *In situ construction of hierarchical WO₃/g-C₃N₄ composite hollow microspheres as a Z-Scheme photocatalyst for the degradation of antibiotics*. Applied Catalysis B: Environmental, 220, pp.417-428.
- [7]. Z. Zang, et al., 2017. *Synthesis and characterization of a coreshell BiVO₄/g-C₃N₄ photo-catalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation*. RSC Advances, 7(14), pp.8167-8177.
- [8]. H.Li, et al., 2018, *Synthesis of novel and stable g-C₃N₄-Bi₂WO₆ hybrid nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation*. Royal Society Open Science, 5(3), DOI: 10.1098/rsos.171419.
- [9]. S. Martha, et al. 2012. *Facile synthesis of visible light responsive V₂O₅/N₂S-TiO₂ composite photocatalyst: enhanced hydrogen production and phenol degradation*. Journal of Materials Chemistry, 22(21), DOI: 10.1039/C2JM30462G
- [10]. H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, G. Zeng, X. Chen, L. Leng, H. Li, 2015. *Synthesis and applications of novel graphitic carbon nitride/metal-organic frameworks mesoporous photocatalyst for dyes removal*. Applied Catalysis B: Environmental, 174–175. 445–454.
- [11]. Vũ Thị Hòa, Phạm Thị Thu Giang, Ngô Thúy Vân, Vũ Minh Tân, Vũ Anh Tuấn, 2018. *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano composít mới Fe-Mil-88B/GO ứng dụng trong phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm trong môi trường nước*. Tạp chí Khoa học và Công nghệ số 45, 92.
- [12]. M. Shahnawaz Khan, M. Khalid, M. Shahid, 2020. *What triggers dye adsorption by metal organic frameworks?. The current perspectives*, Materials Advances, 1. 1575–1601.