



Nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp lai ghép graphen/Fe₂O₃-TiO₂ TCPP@porphyrin và ứng dụng làm vật liệu xúc tác quang hóa cho xử lý nước thải mang màu

Study on the synthesis of graphene/Fe₂O₃-TiO₂@porphyrin hybrid composite and its application as photocatalyst for dyeing wastewater treatment

Trương Ngọc Tuấn¹, Nguyễn Thị Giang², Nguyễn Thị Hoài Phương¹, Hồ Phương Hiền,² Nguyễn Thị Hồng Phương,³ Trần Đại Lâm,⁴ Lã Đức Dương^{1,*}

¹Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.

²Khoa Hóa học, Đại học sư phạm.

³Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

⁴Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam.

*Email: duc.duong.la@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 06/01/2020

Accepted: 28/3/2020

Keywords:

Graphene/Fe₂O₃-TiO₂@porphyrin, hybrid composite, photocatalyst, waste treatment

ABSTRACT

Graphene/Fe₂O₃-TiO₂@porphyrin composite was successfully fabricated via self-assembled approach. The synthesized material was fully characterized by UV-Vis, SEM, XRD, photoluminescence, and FT-IR techniques. The graphene@Fe₂O₃-TiO₂@porphyrin composite exhibited uniform incorporation of Fe₂O₃-TiO₂ particles and aggregated nanorod porphyrin on the graphene surface. The resultant graphene@Fe₂O₃-TiO₂@porphyrin composite reveal high photocatalytic performance toward RhB degradation under simulated sunlight irradiation, which can be utilized as a promising photocatalyst for green environment remediation.

Giới thiệu chung

Do đặc tính phân hủy phi sinh học, tạo thành các sản phẩm độc hại và có tính nguy hiểm cao của các phẩm màu hữu cơ, mà việc loại bỏ chúng khỏi nước thải của công nghiệp dệt nhuộm là việc làm mang tính cấp thiết để cải thiện chất lượng nguồn nước [1]. Đến nay, nhiều kỹ thuật đã được phát triển để xử lý các chất ô nhiễm có màu như: hấp phụ, kỹ thuật sinh hóa. Trong số các kỹ thuật xử lý trên, kỹ thuật hấp phụ và phân hủy quang hóa là những phương pháp thường xuyên được sử dụng để xử lý các chất ô nhiễm độc hại trong nước [2]. Trong những năm gần đây, các chất xúc tác quang hóa trên cơ sở vật bán dẫn được xem như là một hướng nghiên cứu hứa hẹn và thu hút sự quan

tâm của các nhà nghiên cứu. Trong số nhiều loại vật liệu bán dẫn được sử dụng làm vật liệu xúc tác quang, anatase (TiO₂) được sử dụng nhiều nhất để xử lý nước thải công nghiệp bởi những ưu điểm vượt trội của nó như độ bền hóa học, hoạt tính quang xúc tác, không độc hại và giá thành thấp [3].

Nguyên lý quá trình phân hủy chất hữu cơ của xúc tác quang TiO₂ đã được nghiên cứu kỹ càng và đã đưa ra những lý thuyết cơ bản về nguyên lý này. Theo đó, dưới điều kiện ánh sáng tử ngoại, cặp electron quang sinh và lỗ trống quang sinh được tạo thành, sau đó lỗ trống quang sinh chuyển đến bề mặt của TiO₂ và kết hợp với các nhóm chức OH để chuyển thành gốc tự do OH, các gốc tự do này sẽ oxi hóa các chất hữu cơ,

chuyển chúng thành CO₂ và H₂O [3]. Tuy nhiên, việc ứng dụng TiO₂ trên quy mô công nghiệp đang bị giới hạn vì một số vấn đề như độ rộng vùng cấm lớn với dải ánh sáng hấp thụ là dưới 400 nm trong vùng ánh sáng tử ngoại và hiện tượng tái tổ hợp nhanh của cặp electron và lỗ trống quang sinh. Có nhiều hướng nghiên cứu đã thực hiện để nâng cao hiệu quả khi sử dụng TiO₂ như điều chỉnh lại độ rộng vùng cấm, kiểm soát dạng thù hình, biến đổi cấu trúc. Đây thường là những quá trình phức hợp và chi phí cao và do đó đã làm cản trở việc ứng dụng rộng rãi của chúng. Để khắc phục những nhược điểm trên, vật liệu bán dẫn hữu cơ hoặc chất nhạy quang đã được sử dụng kết hợp với TiO₂ [4].

Hiện nay, vật liệu bán dẫn hữu cơ là một khối cấu trúc cơ bản có triển vọng cho việc tổng hợp các vật liệu hai chức năng tiên tiến nhờ vào các nhóm liên hợp liên kết π trong cấu tạo phân tử của nó. Là các phân tử liên hợp liên kết π điển hình, porphyrin có được sự quan tâm đặc biệt bởi vì porphyrin có nhiều đặc tính hứa hẹn như tính chất quang, xúc tác và độ linh động electron [5]. Chúng được ứng dụng để tổng hợp các vật liệu nano tiến tiến như sợi nano, thanh nano, dây nano, ống nano và hạt nano để sử dụng trong nhiều lĩnh vực như pin năng lượng mặt trời, tế bào quang điện, thiết bị quang, cảm biến quang học và quá trình xúc tác quang, thậm chí trong các thiết bị bán dẫn hữu cơ linh động [5, 6]. Nhờ vào các tương tác không đồng hóa trị như tương tác hydro, liên kết Van der Waals, tương tác liên hợp vòng thơm và liên kết phối trí, mà các phân tử porphyrin cấu trúc nano thường thể hiện các siêu tính chất như khả năng thu nhận ánh sáng mặt trời tuyệt vời, trạng thái bán dẫn loại p, làm giảm các biến đổi hóa học, sắp xếp thuận lợi các cấu trúc siêu phân tử [7]. Trong những năm gần đây, porphyrin cấu trúc nano được sử dụng thường xuyên để quang phân hủy các chất hữu cơ độc hại trong điều kiện ánh sáng khả kiến [8]. Ngoài ra, việc ghép cặp giữa các phân tử porphyrin có độ ổn định hóa học, độ linh động trên bề mặt chất nền rắn đang trở thành hướng nghiên cứu tập trung được phát triển rất nhanh [9].

Các vật liệu trên cơ sở Graphen đang có được sự quan tâm đáng kể trong các công trình nghiên cứu về hoạt tính quang xúc tác vì các tính chất đặc biệt của nó nhờ vào cấu trúc 2D và diện tích bề mặt lớn của chúng. Những vật liệu này thể hiện khả năng vận chuyển các hạt mang điện, cũng như vai trò làm thanh giá liên kết cho các hạt vật liệu bán dẫn vô cơ. Chẳng hạn, vật liệu nano lai ghép trên cơ sở graphen được sử dụng cho các ứng dụng xúc tác quang trong điều kiện ánh sáng khả kiến [9, 10].

Trong nghiên cứu trước [11], quá trình chế tạo vật liệu lai ghép kích thước nano trên cơ sở quá trình tự lắp ráp của graphen/TiO₂ và tetrakis (4-carboxyphenyl) porphyrin, vật liệu tổng hợp đã thể hiện hoạt tính xúc tác quang thông qua quá trình phân hủy Rhodamin B (RhB) trong điều kiện mô phỏng ánh sáng mặt trời với độ ổn định cao. Kết quả đã chỉ ra rằng vật liệu graphen/TiO₂@porphyrin là vật liệu quang xúc tác mới, nhiều triển vọng trên cơ sở cấu trúc lai ghép ba thành phần kích thước nano. Tuy nhiên, những ứng dụng thực tiễn của chúng thường bị giới hạn bởi giá thành của các cấu tử cấu tạo nên hệ dị thể này. Để giải quyết vấn đề trên, việc tổng hợp các vật liệu xúc tác quang có thể tách bằng từ tính nhờ vào việc đưa vào các thành mang từ tính như Fe₂O₃ là hướng nghiên cứu hứa hẹn để quá trình tổng hợp nhanh và có tính kinh tế. Vì độ rộng vùng cấm nhỏ (2.0-2.2 eV), các cặp electron - lỗ trống trong vùng hóa trị (VB) của Fe₂O₃ có thể dễ dàng bị kích thích trong điều kiện ánh sáng khả kiến, điều này sẽ mang đến cho vật liệu tổ hợp được hình thành giữa các tinh thể nano Fe₂O₃ and TiO₂ hiệu quả quang xúc tác tốt hơn và sẽ làm giảm được sự tái tổ hợp của các cặp electron - lỗ trống quang sinh. Hơn nữa, Fe₂O₃ là vật liệu có nhiều ưu điểm như độ phổ biến, giá thành thấp, thân thiện với môi trường, độ ổn định hóa học cao, độ dẫn điện tốt và từ tính cao. Cũng trong một nghiên cứu trước khác [12], vật liệu tổ hợp graphen@TiO₂-Fe₂O₃ cũng đã được tổng hợp thành công, sản phẩm vừa có tính kinh tế cao do được tổng hợp trực tiếp từ quặng Ilmenit và graphit, vừa có hoạt tính cao hơn các vật liệu nguyên thể cấu tạo ra nó trong vùng ánh sáng khả kiến.

Vì vậy, trong nội dung bài báo này, nghiên cứu sẽ tập trung vào quá trình tổng hợp vật liệu lai ghép kích thước nano trên cơ sở sử dụng quá trình tự sắp xếp của porphyrin trên bề mặt vật liệu tổ hợp graphene@TiO₂/Fe₂O₃ được tổng hợp từ quặng Ilmenite và graphit, sau đó sử dụng sản phẩm thu được như một chất xúc tác quang có đặc tính cao hơn để phân hủy các phẩm hữu cơ.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Thực nghiệm

Hóa chất

Quặng Ilmenit 52%. C₂H₅OH 96% được sản xuất bởi công ty Hóa chất Đức Giang. Axeton, H₂SO₄, KHSO₄, K₂S₂O₈, graphit (<180 μ m) là loại PA có xuất xứ Trung Quốc. 4,4,4-(Porphin-5,10,15,20-tetrayl) tetrakis benzoic axit (TCPP) là loại PA được cung cấp bởi hãng

Macklin (Thượng Hải, Trung Quốc) Chất chỉ thị Rhodamin B là hóa chất phân tích được cung cấp bởi hãng Sigma-Aldrich. Nước sử dụng để pha chế dung dịch và rửa loại bỏ tạp chất là nước cất.

Thiết bị

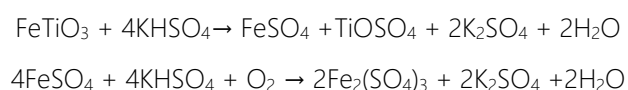
Bình phản ứng thủy nhiệt autoclave, thiết bị siêu âm đồng hóa (Trung Quốc, công suất 1200 W, tần số 48 kHz), thiết bị gia nhiệt vỏ có khuấy (nhiệt độ tối đa 300°C), máy khuấy từ gia nhiệt (Trung Quốc), tủ phản ứng quang hóa có hệ thống quạt làm mát (Việt Nam, đèn mô phỏng ánh sáng mặt trời AHD 350 của hãng Shenzhen Anhongda, Trung Quốc).

Thực nghiệm

Graphen được tổng hợp từ graphit tự nhiên theo quy trình tương tự đã được công bố trong bài báo [13]. Graphit tự nhiên được rửa sạch và sấy khô trước khi phản ứng với H₂SO₄ với sự có mặt của K₂S₂O₈. Hỗn hợp phản ứng được khuấy đều trên máy khuấy từ trong 3 giờ. Sau đó, hỗn hợp được đưa đi lọc nóng, phần rắn được ngâm trong axeton, trước khi rửa nhiều lần bằng axeton để loại bỏ axit còn dư. Sau khi lọc rửa, graphen được đem đi sấy khô trong nhiều giờ trong tủ sấy ở nhiệt độ 90°C.

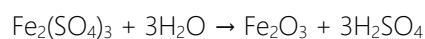
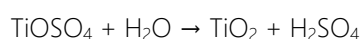
Vật liệu graphen/Fe₂O₃-TiO₂ tổng hợp theo quy trình đã được công bố trong nghiên cứu trước [12] từ ilmenit và graphen.

Quặng ilmenit được rửa sạch, sấy khô và trộn với KHSO₄ theo tỷ lệ tương ứng 1:7. Hỗn hợp đem nung ở nhiệt độ 600°C trong 2 giờ. Phản ứng diễn ra như sau:



Phần cặn sau nung đem nghiền nhỏ, hòa tan trong axit H₂SO₄ loãng (10%), loại bỏ phần cặn không tan thu được dung dịch tiền chất (dung dịch A).

Lấy 100 ml dung dịch A và 50 ml etanol đem trộn, khuấy đều đến khi đồng nhất. Bổ sung một lượng graphen vào trong hỗn hợp để đảm bảo graphen chiếm khoảng 20% khối lượng vật liệu tổ hợp graphen/Fe₂O₃-TiO₂ tổng hợp. Dung dịch thể rắn này sau đó được đem đi siêu âm trên thiết bị siêu âm đồng hóa trong 30 phút. Dung dịch phân bố đều graphen sau đó được đem đi thủy nhiệt trong bình phản ứng autoclave ở nhiệt độ 150°C, tốc độ khuấy 1500 vòng/phút trong 8 giờ. Kết thúc thời gian phản ứng, phần cặn rắn được ly tâm tách khỏi phần dung dịch, rửa và ly tâm tiếp đến khi loại bỏ hoàn toàn ion SO₄²⁻.



Vật liệu graphen/Fe₂O₃-TiO₂ composít được sấy khô trong nhiều giờ ở nhiệt độ 80°C.

Lấy 8mg TCPP hòa tan trong 3 ml NaOH 0,2 M. Bổ sung 40 mg vật liệu graphen/Fe₂O₃-TiO₂ composít vào dung dịch thu được. Siêu âm trong bể siêu âm trong 30 phút để phân tán đồng đều thành phần pha rắn thu được dung dịch thể huyền phù. Nhỏ từng giọt dung dịch HCl 0,1 M vào đến khi pH7, khuấy từ 30 phút. Để yên trong bóng tối trong 2 giờ, thu được dung dịch huyền phù, phần hạt rắn kết tủa màu xanh lá trong dung dịch là vật liệu lai ghép graphene/Fe₂O₃-TiO₂@porphyrin.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp đánh giá các đặc trưng của vật liệu tổng hợp

Hình thái học của vật liệu graphen/Fe₂O₃-TiO₂ và vật liệu lai ghép graphene/Fe₂O₃-TiO₂@porphyrin đã tổng hợp được nghiên cứu thông qua phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S-4600.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được đánh giá trên thiết bị nhiễu xạ tia X mẫu bột (XRD) X'Pert Pro của hãng PAN Analytical sử dụng bức xạ Cu Kα với bước quét là 0,5°, điện áp nguồn tia X là 45 kV và dòng electron là 40 mA, góc quét 2θ từ 5 đến 90°.

Phổ UV-Vis của các mẫu trong dung dịch đã được thực hiện trên thiết bị đo phổ Cary 50 Bio.

Dao động của các liên kết trong cấu trúc của vật liệu lai ghép graphene/Fe₂O₃-TiO₂@porphyrin được ghi nhận thông qua phổ FT-IR trên thiết bị Tensor II của hãng Bruker, với dải đo từ 400-4000 cm⁻¹.

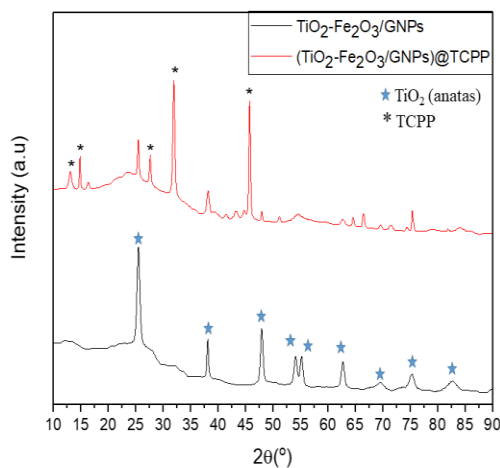
Phương pháp đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của graphen/TiO₂-Fe₂O₃@porphyrin tổng hợp ta tiến hành phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB trong điều kiện mô phỏng ánh sáng mặt trời trong tủ phản ứng quang hóa (đèn mô phỏng AHD350 với công suất tối đa là 350W). Dung dịch RhB được sử dụng để đánh giá có nồng độ là 10 ppm, được rót vào các ống thủy tinh chịu nhiệt có dung tích là 6 ml, lượng xúc tác đưa vào là 6 mg, pH7. Các ống được đặt trên tấm gương phẳng và giữ chính xác khoảng cách từ tấm với đèn (khoảng 30 cm). Trước khi chiếu đèn, các dung dịch được khuấy đều trên máy khuấy từ trong điều kiện bóng tối để đảm bảo quá trình hấp phụ đã cân bằng (khoảng 1 giờ). Buồng phản ứng quang hóa được làm mát bằng đối lưu cưỡng bức sử dụng quạt hút, tấm

nền để mẫu cũng được làm mát bằng quạt con sò để đảm bảo nhiệt độ của dung dịch trong ống thủy tinh ổn định (khoảng 35°C) trong suốt quá trình chiếu đèn. Tại mỗi thời điểm nhất định, một ống được lấy ra từ tủ quang hóa, dung dịch được hút ra, ly tâm và lọc tách bằng cách bơm qua màng lọc PTFE. Phần cặn được giữ lại trên màng, phần dung dịch đi qua được đem phân tích và ghi lại sự thay đổi của pic hấp phụ cực đại RhB (tại bước sóng 554 nm) trên thiết bị đo quang phổ hấp phụ Cary 5000 UV-Vis-NIR. Thí nghiệm xác định hoạt tính xúc tác quang phân hủy RhB được thực hiện với 3 loại chất xúc tác là graphene/TiO₂-Fe₂O₃@porphyrin, vật liệu tổ hợp graphene/Fe₂O₃-TiO₂, GNPs.

Kết quả và thảo luận

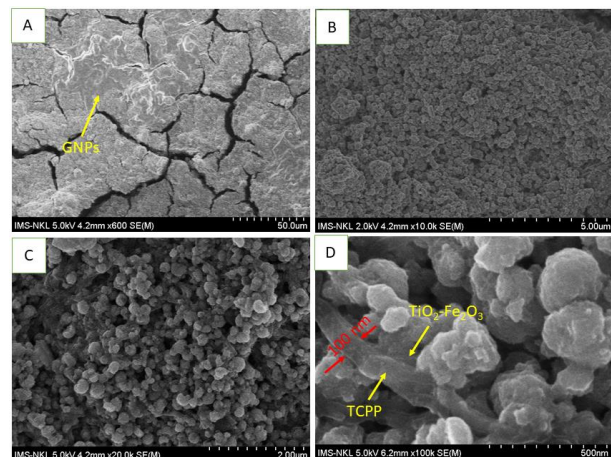
Thành phần pha tinh thể của vật liệu TiO₂-Fe₂O₃@graphene (TFG) và graphene/TiO₂-Fe₂O₃@porphyrin (TFG@TCPP) được xác định thông qua phổ XRD như thể hiện trên hình 1.



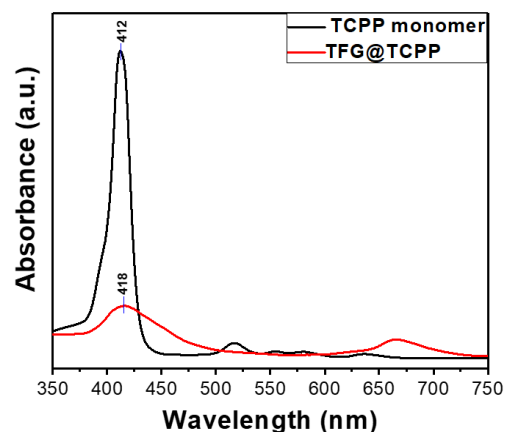
Hình 1: Phổ XRD của vật liệu vật liệu TiO₂-Fe₂O₃@graphene (TFG) và graphene/TiO₂-Fe₂O₃@porphyrin (TFG@TCPP)

Như mô tả trên hình 1, các pic đặc trưng của graphene không xuất hiện do hàm lượng của graphene nhỏ, trong khi cường độ của pic đặc trưng cho pha anatase quá mạnh[12]. Phổ XRD của vật liệu TiO₂-Fe₂O₃@Graphene được thể hiện bằng đường phía dưới trên hình 1, trên phổ xuất hiện pic chính ở các góc nhiễu xạ 2θ = 25,3; 37,8; 48,0 và 55,1° tương ứng với các mặt tinh thể (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) and (2 1 1) của pha anatase TiO₂. Đối với phổ XRD của vật liệu TFG@TCPP, sự xuất hiện của các pic nhiễu xạ tại các góc 2θ = 16° và 17,5° được cho các pic đặc trưng của tinh thể TCPP cấu trúc nano, các pic này là do sự xếp chồng của các liên kết π-π vòng thơm giữa các phân tử porphyrin [14].

Để nghiên cứu sâu hơn về sự hình thành vật liệu lai ghép, dạng thụ hình của vật liệu graphene/TiO₂-Fe₂O₃@porphyrin (TFG@TCPP) đã được đánh giá bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Như thể hiện trên hình 2B và 2C, có thể thấy sự phân bố đồng đều các hạt 2 oxit trên bề mặt graphene của vật liệu. Trên hình 2D, quan sát thấy sự có mặt của các thanh nano TCPP có kích thước phân bố trong dải từ 100-150 nm gắn kết với các hạt Fe₂O₃-TiO₂ trên bề mặt graphene của vật liệu TFG@TCPP. Các hạt Fe₂O₃-TiO₂ được phân bố đồng đều trên cấu trúc tấm của graphene (hình 2A). Các kết quả này cho thấy sự hình thành của các phân tử porphyrin cấu trúc nano trên bề mặt của vật liệu tổ hợp Fe₂O₃-TiO₂@graphene, điều này cũng chứng tỏ sự hình thành của các hạt nano tinh thể của hỗn hợp hai oxit Fe₂O₃ và TiO₂ trên bề mặt graphene và sự tự sắp xếp lại của các phân tử porphyrin [15].



Hình 2: Ảnh SEM của vật liệu graphene/TiO₂-Fe₂O₃@porphyrin (TFG@TCPP).

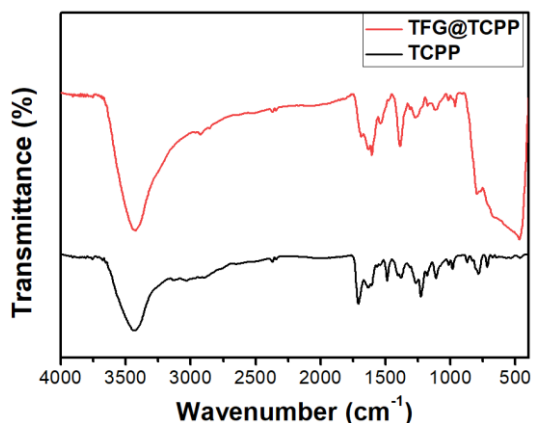


Hình 3: Phổ trắc quang UV-vis của phân tử monome (TCPP) và của vật liệu tổ hợp lai ghép graphene/TiO₂-Fe₂O₃@ porphyrin (TFG@TCPP)

Tính chất quang của vật liệu là yếu tố quan trọng đối với nhiều hợp chất liên hợp. Sự hấp phụ trong vùng

ánh sáng khả kiến được đánh giá bằng phổ UV-Vis được thể hiện trên hình 3.

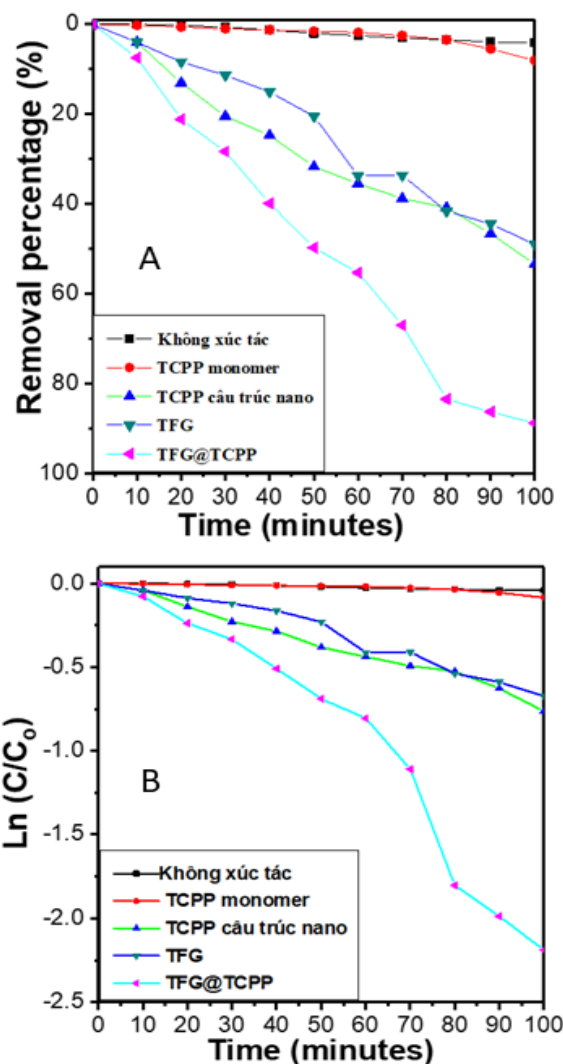
Như thể hiện trên hình 3, phổ hấp phụ UV-vis của phân tử monome TCPP và của vật liệu tổ hợp graphen/TiO₂-Fe₂O₃@ porphyrin (TFG@TCPP) có sự tương đồng, chỉ ra cấu trúc liên hợp của chúng. Các kết quả đã chỉ ra hai đường cong đều xuất hiện hai dải hấp phụ chính là Soret band và Q band. Từ hình 3, quan sát thấy được trên phổ UV-vis của mẫu porphyrin (TCPP) xuất hiện hai dải hấp phụ Soret band tại 412 nm và các dải hấp phụ Q trong phạm vi từ 500 nm đến 700 nm, chúng được quy là cho sự chuyển tiếp từ trạng thái a_{1u} (π) và a_{2u} (π) tương ứng đến e*_g(π) [15]. Đối với vật liệu lai ghép graphen/TiO₂-Fe₂O₃@ porphyrin, một pic chuyển dịch xuất hiện tại bước sóng 418 nm và 1 pic rất mạnh tại 670 nm. Ở đây pic hấp phụ xuất hiện tại 400 nm là của các hạt nano TiO₂ trong khi pic tại 670 nm được cho là của vật liệu tổ hợp Fe₂O₃/graphen [16]. Ngoài ra trên đồ thị, còn quan sát thấy được sự xuất hiện của chuyển dịch bathochromic và sự chuyển dịch hypsochromic khoảng 5 nm từ 412 nm đến 418 nm khi so sánh các Soret band của monomer TCPP và vật liệu lai ghép graphen/TiO₂-Fe₂O₃@ porphyrin, điều này chỉ ra rằng siêu phân tử được tự sắp xếp từ các monomer TCPP đã được cấu trúc nano chuyển dịch trong suốt quá trình sắp xếp siêu phân tử với sự có mặt GNPs, TiO₂ và Fe₂O₃ [17].



Hình 4. Phổ hồng ngoại của các phân tử monome porphyrin (TCPP) và của vật liệu tổ hợp lai ghép graphen/TiO₂-Fe₂O₃@ porphyrin (TFG@TCPP).

Phổ FT-IR đã được sử dụng để nghiên cứu tương tác không cùng hóa trị của TCPP lên trên cấu trúc nano của vật liệu tổ hợp TiO₂-Fe₂O₃@graphene. Phổ FTIR của TCPP và vật liệu lai ghép graphene/Fe₂O₃-TiO₂@ porphyrin được thể hiện trên hình 4. Phổ FT-IR (đường màu đen) của TCPP có sự xuất hiện của dải hấp phụ rất mạnh tại số sóng 1725 cm⁻¹ (đặc trưng cho dao

động kéo dẫn C=O) và số sóng 1400 cm⁻¹ (đặc trưng cho dao động C-O) của nhóm carboxyl. Sự tương tác liên kết giữa TCPP và TiO₂-Fe₂O₃@Graphen trong vật liệu lai ghép kích thước nano biểu lộ bằng sự thay đổi của vị trí và cường độ pic hấp phụ. Cường độ của pic hấp phụ tại số sóng 1725 cm⁻¹ và 1400 cm⁻¹ giảm đáng kể vì sự tự sắp xếp các phân tử TCPP trên bề mặt của vật liệu tổ hợp. Sự thay đổi này thể hiện sự hình thành liên kết giữa nhóm -COOH của TCPP đối với bề mặt TiO₂@GNPs [18]. Ngoài ra, sự xuất hiện của một dải hấp phụ rộng ở dưới số sóng 1000 cm⁻¹ có thể cho là do sự ảnh hưởng kết hợp của dao động kéo dẫn của cầu liên kết Ti-O-Ti, dao động Fe-O và dao động rung Ti-O-C được hình thành từ tương tác hóa học giữa TiO₂ và graphen, điều này chứng tỏ sự có mặt đồng thời của TCPP, Fe₂O₃, TiO₂ trên bề mặt graphen của vật liệu tổ hợp [19].



Hình 5: Phần trăm phân hủy RhB của các vật liệu (A) và đường cong mô phỏng động học quá trình phân hủy RhB (B)

Trong nghiên cứu trước [12], đã chứng minh được vật liệu tổ hợp nano Graphene/TiO₂@TCPP thể hiện hiệu ứng xúc tác quang tổng hợp đến quá trình phân hủy RhB trong điều kiện ánh sáng khả kiến. Các kết quả nghiên cứu cũng đã chỉ ra graphene đóng vai trò như một chất nền và chất hoạt hóa làm tăng hoạt tính xúc tác quang cho TCPP [20, 21]. Cặp electron và lỗ trống trong vùng hóa trị của Fe₂O₃ nhờ vậy mà dễ dàng hơn để kích thích trong điều kiện ánh sáng khả kiến bởi vì độ rộng vùng cấm hẹp của nó (2.0-2.2 eV). Ngoài ra, sự liên hợp giữa các hạt nano tinh thể Fe₂O₃ và TiO₂ đã hoạt hóa quá trình chuyển dịch electron, làm giảm quá trình tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống, cung cấp nhiều hơn các tâm hoạt động làm nâng cao hoạt tính xúc tác quang của vật liệu xúc tác. Do đó, trong nghiên cứu này, kết tụ kích thước nano TiO₂-Fe₂O₃@TCPP được đưa lên trên bề mặt graphen để nâng cao khả năng xúc tác quang của graphen/TiO₂-Fe₂O₃@porphyrin khi so sánh với việc dùng riêng TCPP và vật liệu tổ hợp Fe₂O₃-TiO₂@Graphene, để phân hủy phẩm màu RhB (như trên hình 5). Hoạt tính xúc tác quang được đánh giá bằng việc theo dõi sự suy giảm cường độ pic hấp phụ tại 554 nm. Hình 5B thể hiện đồ thị về mối quan hệ giữa ln(C_t/C₀) với thời gian, đồ thị này được sử dụng để xác định động học của phản ứng quang xúc tác, trong khi At là cường độ của pic hấp phụ tại thời điểm t và Ao là cường độ của pic ở thời điểm ban đầu. Quá trình tự phân hủy của RhB cũng được đánh giá trong điều kiện không có mặt của vật liệu xúc tác, có thể thấy rằng dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến RhB rất khó để tự phân hủy. Trong trường hợp TCPP cấu trúc nano, TFG và TCPP được sử dụng như là chất xúc tác quang, hằng số tốc độ phản ứng được tính toán lần lượt là bằng 1,8; 2,3 và 4,1 x 10⁻³ min⁻¹. Tuy nhiên, hiệu quả quang xúc tác được nâng lên rõ rệt khi vật liệu xúc tác quang lai ghép graphen/TiO₂-Fe₂O₃@porphyrin được sử dụng, hằng số tốc độ phản ứng trong trường hợp này là bằng 11,2 x 10⁻³ min⁻¹, điều này chỉ ra rằng vật liệu graphen/TiO₂-Fe₂O₃@porphyrin có hoạt tính quang xúc tác cao hơn các vật liệu nguyên bản cấu thành nó trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả này cũng chứng minh rõ hơn về hiệu ứng xúc tác quang tổng hợp của cả Fe₂O₃-TiO₂ và TCPP kết tụ lên trên bề mặt của graphen.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu lai ghép graphen/Fe₂O₃-TiO₂@porphyrin đã được tổng hợp thành công bằng quá trình tự sắp xếp của các phân tử

monome TCPP với vật liệu tổ hợp Fe₂O₃-TiO₂/graphen. Vật liệu graphen/Fe₂O₃-TiO₂@ porphyrin đã tổng hợp bao gồm các hạt nano Fe₂O₃-TiO₂ liên kết với các sợi nano TCPP phân bố đồng đều trên bề mặt của tấm graphen. Đáng chú ý, vật liệu tổng hợp đã chứng tỏ khả năng hấp phụ tốt và hoạt tính xúc tác quang cao trong phản ứng phân hủy RhB. Vật liệu lai ghép graphen/Fe₂O₃-TiO₂@ porphyrin thể hiện đặc tính xúc tác quang được nâng cao khi so sánh với vật liệu nguyên bản cấu tạo lên nó như TCPP cấu trúc nano, Fe₂O₃-TiO₂@graphene. Vật liệu lai ghép graphen/Fe₂O₃-TiO₂@porphyrin có thể sử dụng như là vật liệu xử lý hứa hẹn đối với các chất mang màu hữu cơ nhờ vào khả năng hấp phụ, hoạt tính xúc tác quang.

Lời cảm ơn

Kết quả nghiên cứu được tài trợ bởi quỹ được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) theo hợp đồng số 104.05-2019.01.

Tài liệu tham khảo

1. Lellis, B., et al., Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 2019. 3(2): p. 275-290.
2. Ren, N.-Q., et al., A review on treatment methods of dye wastewater. *Huagong Xuebao/CIESC Journal*, 2013. 64: p. 84-94.
3. Pawar, M., S. Topcu Sengođular, and P.J.J.o.N. Gouma, A Brief Overview of TiO₂ Photocatalyst for Organic Dye Remediation: Case Study of Reaction Mechanisms Involved in Ce-TiO₂ Photocatalysts System. 2018. 2018.
4. La, D.D., et al., Fabrication of a TiO₂@ porphyrin nanofiber hybrid material: a highly efficient photocatalyst under simulated sunlight irradiation. 2017. 8(1): p. 015009.
5. Kim, H.J., et al., Assembly and X-ray crystal structures of heterometallic multiporphyrins with complementary coordination between ruthenium (II) and tin (IV) porphyrins. 2019. 488: p. 1-7.
6. Windle, C.D., et al., Comparison of rhenium-porphyrin dyads for CO₂ photoreduction: photocatalytic studies and charge separation dynamics studied by time-resolved IR spectroscopy. 2015. 6(12): p. 6847-6864.

7. Alka, A., V.S. Shetti, and M.J.C.C.R. Ravikanth, Coordination chemistry of expanded porphyrins. 2019. 401: p. 213063.
8. La, D.D., et al., Arginine-induced porphyrin-based self-assembled nanostructures for photocatalytic applications under simulated sunlight irradiation. 2017. 16(2): p. 151-154.
9. Ge, R., et al., Highly efficient graphene oxide/porphyrin photocatalysts for hydrogen evolution and the interfacial electron transfer. 2016. 187: p. 67-74.
10. Ussia, M., et al., Freestanding photocatalytic materials based on 3D graphene and polyporphyrins. 2018. 8(1): p. 5001.
11. Bạch Xuân Hiếu, T.N.T., Lê Hải Khoa, Nguyễn Thị Hoài Phương, Nguyễn Thị Hồng Phương, Đặng Trung Dũng, Trần Xuân Tùng, Trần Văn Chinh, Lê Đức Dương, Fabrication of porphyrin@TiO₂-graphen hybrid materials and investigation of photocatalytic behavior toward RhB degradation. Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 2019. 8(2): p. 57-62.
12. Truong Ngoc Tuan, N.T.T., Tran Van Chinh, La Duc Duong, Nguyen Thi Hong Phuong, Nguyen Thi Hoai Phuong, Study on the synthesis of graphene/Fe₂O₃-TiO₂ composite and its application as photocatalyst for waste treatment. Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 2019. 8(1): p. 109-113.
13. La, M.D.D., S. Bhargava, and S.V. Bhosale, Improved and a simple approach for mass production of graphene nanoplatelets material. ChemistrySelect, 2016. 1(5): p. 949-952.
14. Tian, J. and W.J.P.i.P.S. Zhang, Synthesis, Self-assembly and Applications of Functional Polymers Based on Porphyrins. 2019.
15. Min, K.S., et al., Synthesis of new TiO₂/porphyrin-based composites and photocatalytic studies on methylene blue degradation. 2019. 160: p. 37-47.
16. Li, X., et al., Dendritic α -Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposites with improved visible light photocatalytic activity. 2016. 18(13): p. 9176-9185.
17. Zhu, K., et al., The study of a novel cobalt-implanted pyridylporphyrin/graphene oxide nanohybrid for enhanced photocatalytic hydrogen evolution and its electron transfer mechanism. 2018. 10(39): p. 18635-18641.
18. Zhou, X.T., H.B. Ji, and X.J. Huang, Photocatalytic degradation of methyl orange over metalloporphyrins supported on TiO₂ Degussa P25. Molecules, 2012. 17(2): p. 1149-58.
19. Zhang, J.-J., et al., Three-dimensional Fe₂O₃-TiO₂-graphene aerogel nanocomposites with enhanced adsorption and visible light-driven photocatalytic performance in the removal of RhB dyes. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018. 61: p. 407-415.
20. Duc La, D., et al., Fabrication of a TiO₂@porphyrin nanofiber hybrid material: a highly efficient photocatalyst under simulated sunlight irradiation. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2017. 8(1): p. 015009.
21. La, D.D., et al., Fabrication of a Graphene@TiO₂@Porphyrin Hybrid Material and Its Photocatalytic Properties under Simulated Sunlight Irradiation. ChemistrySelect, 2017. 2(11): p. 3329-3333.