



## Nghiên cứu chế tạo hệ vật liệu bột nano $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{Cu}_2\text{O}-\text{C}_3\text{N}_4$ và đánh giá khả năng phân hủy chất màu hữu cơ dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy

### Synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_2\text{O}-\text{C}_3\text{N}_4$ nanomaterials for the photodegradation of organic dyes under visible light irradiation

Nguyễn Thị Lan<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Tuyết Mai<sup>1\*</sup>, Đặng Thị Minh Huệ<sup>1</sup>, Trần Thị Thu Huyền<sup>1</sup>, Nguyễn Kim Ngà<sup>1</sup>, Trịnh Xuân Anh<sup>1</sup>, Tạ Ngọc Dũng<sup>1</sup>, Huỳnh Đăng Chính<sup>1</sup>, Nguyễn Công Tú<sup>2</sup>, Lưu Thị Lan Anh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

\*Email: [mai.nguyenthituyet@hust.edu.vn](mailto:mai.nguyenthituyet@hust.edu.vn)

Hội thảo "Khoa học và Công nghệ Hóa vô cơ lần thứ V" - Hà Nội 2021

#### ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 15/8/2021

Published: 20/8/2021

#### Keywords:

$\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{N}_4$ , octahedral  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{C}_3\text{N}_4$  crystals, photocatalysts, visible light irradiation

#### ABSTRACT

These experiment fabricated  $\text{C}_3\text{N}_4$  powder materials by the calcinational method and fabricated  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-5\%\text{C}_3\text{N}_4$  nanomaterials by the hydrothermal method. The powder materials characteristics were studied by methods such as: X-ray diffraction (XRD); raman shift; scanning electron microscope (SEM); UV-vis solid absorption spectra. The photocatalytic activity of samples was studied by decomposition of methylene blue dye under visible light radiation. The results showed that the fabricated  $\text{C}_3\text{N}_4$  sample was single phase with high porosity cotton structure. The  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{O}-5\%\text{C}_3\text{N}_4$  samples had octahedral crystal structure with the crystal particle size was about 200-300 nm. The  $\text{C}_3\text{N}_4$  doped  $\text{Cu}_2\text{O}$  samples had octahedral crystal particles arranged more closely than that of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and filled in gaps by cotton, porous clusters of  $\text{C}_3\text{N}_4$ . The materials all had the absorption spectra expanded in the visible light region ( $\lambda \approx 450-900$  nm). The  $\text{C}_3\text{N}_4$  doped  $\text{Cu}_2\text{O}$  samples achieved the better photocatalytic efficiency than  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{C}_3\text{N}_4$  samples in visible light region. The highest photocatalytic efficiency achieved 100% was of the  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  sample in the photodegradation of methylene blue dye after 30 minutes under visible light irradiation.

#### Giới thiệu chung

Như chúng ta đã biết, oxit đồng I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) là chất bán dẫn loại p có năng lượng vùng cấm trực tiếp nhỏ 2,0-2,2 eV [1-2]. Vì vậy  $\text{Cu}_2\text{O}$  có lợi thế hơn trong việc sử dụng ánh sáng mặt trời so với các chất bán dẫn có

năng lượng vùng cấm rộng như  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ... [2-4,7,8]. Mặt khác,  $\text{Cu}_2\text{O}$  có nhiều đặc tính nội tại có lợi khác như độc tính thấp, thân thiện với môi trường, nguồn nguyên liệu đầu được sử dụng là đồng có sẵn nhiều trong tự nhiên, giá thành thấp, quy trình chế tạo vật liệu đơn giản không tốn kém [1-4]. Do

những ưu điểm này nên vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$  có ứng dụng tiềm năng trong đa dạng các lĩnh vực: quang điện, chất xúc tác quang, cảm biến khí, cảm biến sinh học, pin mặt trời hiệu suất cao... [2,4,5]. Tuy nhiên nhiều nghiên cứu đã cho thấy, các hạt nano xúc tác quang  $\text{Cu}_2\text{O}$  khi được chiếu ánh sáng hoạt động như các điện cực ngắn mạch. Việc tái tổ hợp của điện tử-lỗ trống quang sinh là một hạn chế lớn trong việc cải thiện hiệu quả xúc tác quang của  $\text{Cu}_2\text{O}$  [1,2,5,9]. Gần đây, chất bán dẫn polyme loại n và không chứa kim loại cacbon nitrua  $\text{C}_3\text{N}_4$  gần giống với than chì ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) cũng đã gây được nhiều sự chú ý trong lĩnh vực làm chất xúc tác quang. Độ rộng vùng cấm quang của  $\text{C}_3\text{N}_4$  được xác định là 2,7 eV được coi là cảm ứng tốt dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy [6]. Nhưng, cũng giống như chất xúc tác quang  $\text{Cu}_2\text{O}$ , hiệu suất xúc tác quang của cacbon nitrua  $\text{C}_3\text{N}_4$  tinh khiết vẫn tương đối thấp do sự tái tổ hợp nhanh chóng của cặp điện tử-lỗ trống quang sinh [6,9]. Để nâng cao hiệu suất xúc tác quang của vật liệu thì nhiều nghiên cứu đã phát triển loại vật liệu kết hợp của  $\text{C}_3\text{N}_4$  với các chất bán dẫn khác như  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ... để nhằm khắc phục nhược điểm của vật liệu bán dẫn tinh khiết là làm giảm tốc độ tái kết hợp của cặp điện tử-lỗ trống quang sinh [6-9]. Tuy vậy, những báo cáo về loại vật liệu kết hợp này vẫn còn chưa được phát triển nhiều trong các nghiên cứu trong nước.

Với những phân tích trên, trong nghiên cứu này chúng tôi đã thực hiện chế tạo hệ vật liệu bột nano  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-C}_3\text{N}_4$  và đánh giá khả năng phân hủy chất màu hữu cơ dưới chiếu ánh sáng nhìn thấy. Nhằm phát triển những ứng dụng trong lĩnh vực xử lý chất màu trong ngành công nghiệp trong nước.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất sử dụng

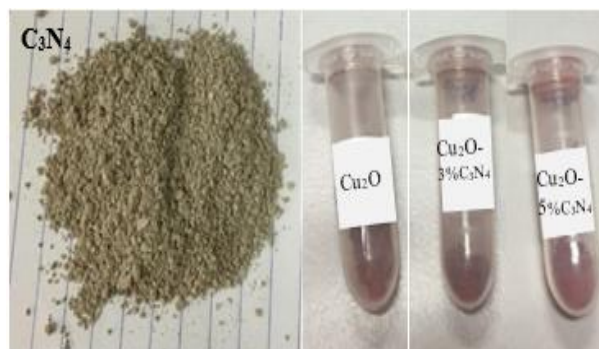
Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: Đồng sunphat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  99,9%, AR-China); Natri Sunfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  99,9%, AR-China); Urea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$   $\geq 46,3\%$ , AR-Vietnam); nước cất 2 lần.

### Quy trình thực nghiệm

+ Chế tạo bột  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  bằng phương pháp ngưng tụ nhiệt: Cho 50g Urea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) vào cối mã não rồi nghiền mịn, rồi cho vào chén sứ bọc kín bằng giấy trắng nhôm (nhằm ngăn cản sự thăng hoa của tiền chất cũng như làm tăng cường sự ngưng tụ tạo thành Cacbon nitrua  $\text{C}_3\text{N}_4$ ). Tiếp theo, chén sứ chứa mẫu này

được đem nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 1 giờ với tốc độ gia nhiệt  $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ . Sản phẩm sau nung thu được là chất bột màu vàng nhạt, đó là bột mịn polyme  $\text{C}_3\text{N}_4$ .

+ Chế tạo bột nano  $\text{Cu}_2\text{O}$  pha tạp  $\text{C}_3\text{N}_4$  bằng phương pháp thủy nhiệt: đồng sunphat  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  và natri Sunfit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  được pha với nồng độ 0,1M. Trộn lẫn dung dịch  $\text{CuSO}_4$  0,1M và dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,1M theo tỉ lệ về thể tích là 1:10. Dung dịch hỗn hợp có màu xanh nhạt. Khuấy đều hỗn hợp dung dịch trên máy khuấy từ ở tốc độ không đổi 250 rpm trong 30 phút thì bắt đầu gia nhiệt đến nhiệt độ  $90^\circ\text{C}$  và giữ ổn định ở nhiệt độ này. Tiếp theo, thêm  $\text{C}_3\text{N}_4$  với các tỉ lệ phần trăm về số mol  $\% \text{Cu}_2\text{O}/\% \text{C}_3\text{N}_4$  lần lượt là 0%, 3%, 5% và khuấy đến khi dung dịch kết tủa màu nâu đỏ. Hỗn hợp dung dịch được khuấy tiếp tục thêm 30 phút nữa. Sau đó, các hỗn hợp này được đem thủy nhiệt  $120^\circ\text{C}$  trong 48 giờ. Kết tủa thu được sau thủy nhiệt được rửa nhiều lần bằng nước cất và lọc bằng giấy lọc. Sản phẩm bột sạch đem sấy khô ở  $100^\circ\text{C}$  trong 24 giờ. Sản phẩm thu được là các bột  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  pha tạp 3%, 5%  $\text{C}_3\text{N}_4$  mịn màu đỏ nâu, được ký hiệu tương ứng là  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-3}\%\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O-5}\%\text{C}_3\text{N}_4$ . Hình 1 là sản phẩm mẫu bột mịn chế tạo polyme  $\text{C}_3\text{N}_4$  và các mẫu bột nano  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  pha tạp  $\text{C}_3\text{N}_4$ .



Hình 1: Sản phẩm mẫu bột chế tạo  $\text{C}_3\text{N}_4$  và các mẫu bột nano  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-3}\%\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O-5}\%\text{C}_3\text{N}_4$

+ Vật liệu chế tạo được nghiên cứu các đặc tính bằng các phương pháp: Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, X'pert Pro (PANalytical) MPD, tia bức xạ  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=1.54065 \text{ \AA}$ ), tốc độ quét  $0.03^\circ/2s$ , với góc quét  $2\theta \approx 25-75^\circ$ ); phương pháp phổ raman shift (MicroRaman LABRAM-1B, bước sóng laser 633 nm, công suất laser 6,25 mW và kính hiển vi soi Leica NPLAN L50x/0.50 BD); phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM, HITACHI TM4000 Plus); phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis rắn (DRUV-Vis, Jasco V-750) với sử dụng quả cầu tích hợp 60 mm (ISV-922), tốc độ quét 200 nm/min; phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis lỏng (Agilent 8453).

### Đánh giá hoạt chất quang xúc tác phân hủy chất màu xanh metylen

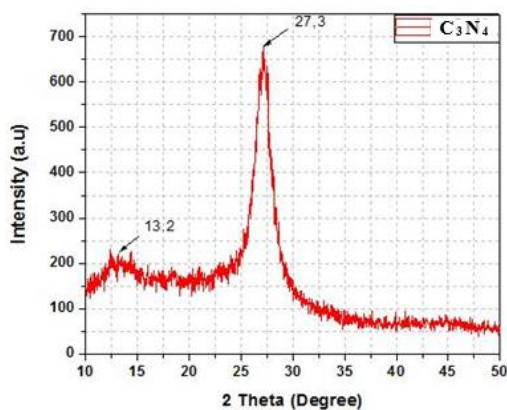
Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của các mẫu bột chế tạo  $C_3N_4$ ,  $Cu_2O$ ,  $Cu_2O-3\%C_3N_4$  và  $Cu_2O-5\%C_3N_4$  bằng phản ứng phân hủy chất màu xanh metylen (viết tắt là MB với công thức phân tử là  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ). Thực nghiệm tiến hành chuẩn bị 4 cốc thủy tinh pyrex dung tích 100 mL. Trong đó, mỗi cốc thủy tinh được lấy: 0,02g chất xúc tác tương ứng là các mẫu bột vật liệu ( $C_3N_4$ ,  $Cu_2O$ ,  $Cu_2O-3\%C_3N_4$ ,  $Cu_2O-5\%C_3N_4$ ); 50mL dung dịch chất màu xanh metylen (MB);  $H_2O_2$  được bổ sung thêm  $0,028 \text{ gL}^{-1}$ . Các dung dịch hỗn hợp này được khuấy tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ-nhả hấp. Sau đó, dung dịch hỗn hợp được chiếu sáng bởi đèn Osram 220V-250W (đèn dân dụng phát nguồn ánh sáng nhìn thấy có bước sóng  $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ ). Sau mỗi khoảng thời gian chiếu sáng 10 phút dung dịch được trích ra 2 mL, đem li tâm để lọc lấy dung dịch trong và đem đo độ hấp thụ quang trên máy quang phổ Agilent 8453 (ở bước sóng cực đại của dung dịch MB là  $\lambda = 660 \text{ nm}$ ). Hiệu suất xúc tác quang phân hủy chất màu MB được xác định theo công thức (1):

$$H (\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100 (\%) \quad (1)$$

Trong đó:  $C_0$ ,  $C$  lần lượt là nồng độ của chất phản ứng lúc ban đầu và ở thời điểm  $t$  (mg/L).

## Kết quả và thảo luận

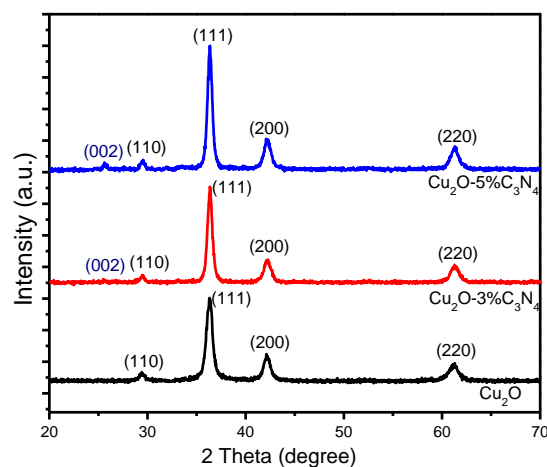
### Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 2: Giản đồ XRD của mẫu vật liệu bột chế tạo  $C_3N_4$

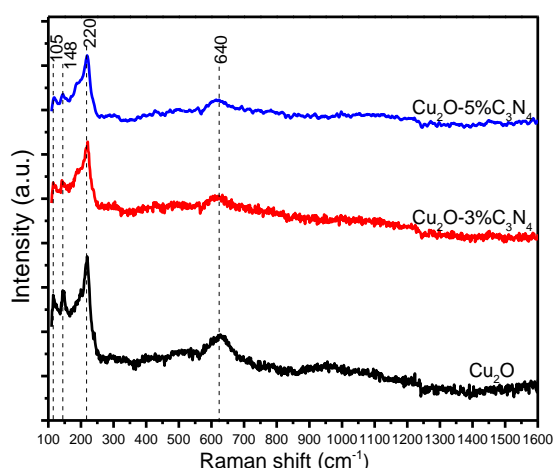
Kết quả phổ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu bột chế tạo  $C_3N_4$  được thể hiện trên Hình 2. Kết quả phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu bột chế tạo  $Cu_2O$ ,  $Cu_2O-3\%C_3N_4$  và  $Cu_2O-5\%C_3N_4$  được thể hiện trên Hình 3. Trên giản đồ nhiễu xạ XRD Hình 2 cho thấy vật liệu  $C_3N_4$  có xuất hiện pic ở các vị trí góc nhiễu xạ  $2\theta \approx 13,2^\circ$ ,  $27,3^\circ$  tương ứng với họ mặt mạng (001), (002) của tinh thể  $C_3N_4$  [6-9]. Trên phổ XRD Hình 3 cho thấy, các mẫu vật liệu chế tạo  $Cu_2O$ ,  $Cu_2O-3\%C_3N_4$ ,  $Cu_2O-5\%C_3N_4$  đều xuất hiện các đỉnh phổ ở vị trí góc nhiễu

xạ  $2\theta \approx 29,6^\circ$ ,  $36,4^\circ$ ,  $42,5^\circ$  và  $62^\circ$  tương ứng với các họ mặt mạng (110), (111), (200) và (220) của tinh thể oxit đồng I ( $Cu_2O$ ) (theo JCPDS 05-0667) [1-5]. Thêm nữa là, trên phổ XRD của các mẫu  $Cu_2O$  pha tạp  $C_3N_4$  còn xuất hiện thêm 1 pic được nhú lên ở vị trí góc nhiễu xạ  $2\theta \approx 27,2^\circ$  tương ứng với họ mặt mạng (002) của pha tinh thể  $C_3N_4$  [6-9]. Ngoài ra, trên hình phổ XRD không thấy có pic đặc trưng của Cu hay CuO. Các pic nhiễu xạ đặc trưng này của các mẫu đều được mở rộng. Điều này cho xác định là mẫu bột vật liệu  $C_3N_4$ ,  $Cu_2O$  chế tạo đạt được đều là đơn pha. các mẫu vật liệu bộtpha tạp  $Cu_2O-3\%C_3N_4$ ,  $Cu_2O-5\%C_3N_4$  đã có đủ 2 pha tổ hợp là  $Cu_2O$  và  $C_3N_4$ ; vật liệu chế tạo đạt được có kích thước cỡ nano-mét.



Hình 3: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu bột chế tạo  $Cu_2O$ ,  $Cu_2O-3\%C_3N_4$  và  $Cu_2O-5\%C_3N_4$

### Kết quả phổ Raman shift



Hình 4: Phổ Raman shift của mẫu vật liệu bột chế tạo  $Cu_2O$ ,  $Cu_2O-3\%C_3N_4$  và  $Cu_2O-5\%C_3N_4$

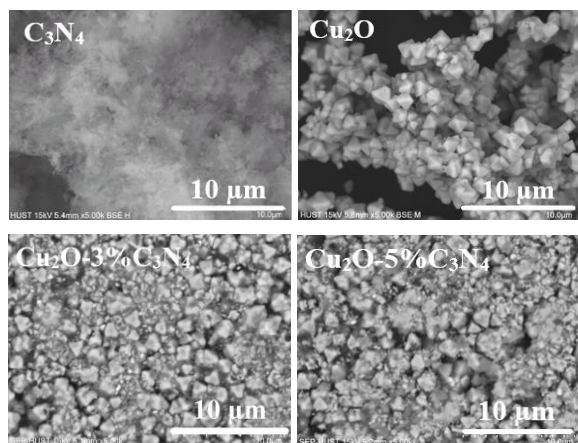
Kết quả phổ Raman shift của các mẫu vật liệu bột chế tạo  $Cu_2O$ ,  $Cu_2O-3\%C_3N_4$  và  $Cu_2O-5\%C_3N_4$  được thể hiện trên Hình 4. Trên phổ Raman cho thấy, các mẫu

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.052>

xuất hiện các đỉnh phổ dao động ở các vị trí số sóng  $105\text{ cm}^{-1}$ ,  $148\text{ cm}^{-1}$ ,  $220\text{ cm}^{-1}$  và  $640\text{ cm}^{-1}$ , các vị trí số sóng này đều tương ứng với số sóng dao động của mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$  [3-4]. Điều này cho thấy các mẫu chế tạo đều đạt được kết tinh tinh thể của oxit đồng I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Các mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$  pha tạp  $\text{C}_3\text{N}_4$  cho thấy là có các pic dao động sóng bị suy giảm đi hơn so với mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$  không pha tạp. Điều này cho thấy là đã có sự tác động của pha tạp  $\text{C}_3\text{N}_4$  đến cấu trúc của vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Kết quả khảo sát Raman shift cho thấy là phù hợp với kết quả khảo sát nhiễu xạ tia X ở phần 3.1.

### Hình thái học bề mặt vật liệu

Hình thái học bề mặt vật liệu được xác định bằng chụp hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 5 là ảnh SEM của các mẫu vật liệu bột  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ -3% $\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ -5% $\text{C}_3\text{N}_4$ . Trên ảnh SEM quan sát thấy: mẫu  $\text{C}_3\text{N}_4$  có bề mặt ở dạng các đám bông được xếp chồng lên nhau, độ xốp cao, với chiều dài mỗi đám bông cỡ khoảng vài trăm nm [8,9]; mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$  có các hạt tinh thể hình bát diện (octahedra) với kích thước hạt  $\sim 200\text{-}300\text{ nm}$ , sự phân bố của các hạt là đồng đều trên bề mặt mẫu; Mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$ -3% $\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ -5% $\text{C}_3\text{N}_4$  cũng vẫn có các hạt tinh thể octahedra, các hạt có sự sắp xếp khít nhau hơn so với mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$  không pha tạp và có vẻ như được lấp đầy các khoảng trống bởi những đám bông, xốp của  $\text{C}_3\text{N}_4$ , với kích thước hạt tinh thể octahedra cỡ  $300\text{-}400\text{ nm}$  [1,9].

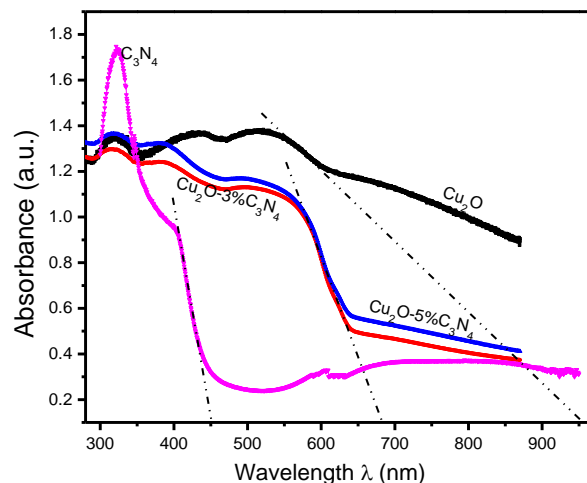


Hình 5: Ảnh SEM của mẫu vật liệu bột chế tạo  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ -3% $\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ -5% $\text{C}_3\text{N}_4$

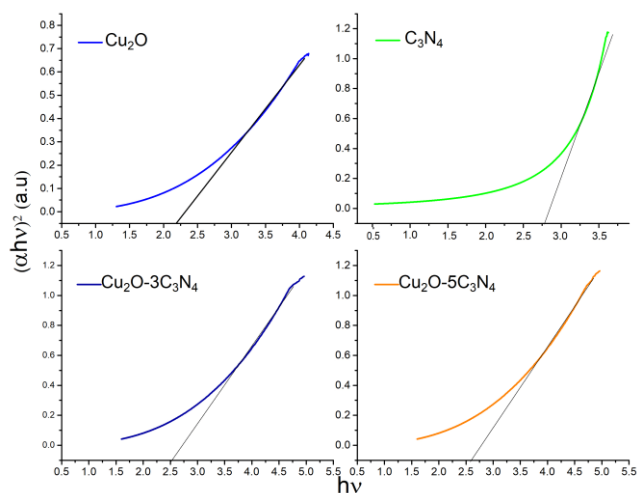
### Kết quả phổ hấp thụ UV-vis rắn

Hình 6 là phổ hấp thụ UV-vis rắn của các mẫu vật liệu bột chế tạo  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ -3% $\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ -5% $\text{C}_3\text{N}_4$ . Trên hình phổ hấp thụ UV-vis cho thấy, mẫu vật liệu  $\text{C}_3\text{N}_4$  chế tạo có bờ hấp thụ ở vùng bước sóng  $\lambda \approx 450\text{ nm}$ ; mẫu vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$  có bờ hấp thụ mở rộng

nhiều hơn trong vùng ánh sáng nhìn thấy với bước sóng  $\lambda \approx 700\text{-}900\text{ nm}$ ; mẫu vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$ -3% $\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ -5% $\text{C}_3\text{N}_4$  có bờ hấp thụ mở rộng trong vùng ánh sáng nhìn thấy với bước sóng  $\lambda \approx 680\text{ nm}$ , nằm trung gian giữa vùng hấp thụ ánh sáng của hai mẫu  $\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Điều này cho thấy đã có sự tác động của yếu tố pha tạp  $\text{C}_3\text{N}_4$  đến vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$ , cụ thể là làm thay đổi độ mở rộng của bờ hấp thụ sóng ánh sáng của vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$  pha tạp  $\text{C}_3\text{N}_4$  nằm trong khoảng giữa của độ hấp thụ sóng ánh sáng của hai vật liệu đơn pha  $\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



Hình 6: Phổ hấp thụ UV-Vis rắn của các mẫu vật liệu bột  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ -3% $\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ -5% $\text{C}_3\text{N}_4$



Hình 7: Đồ thị biểu thị mối quan hệ của  $(\alpha hv)^2$  và  $h\nu$  theo phương trình Tauc của các mẫu vật liệu chế tạo

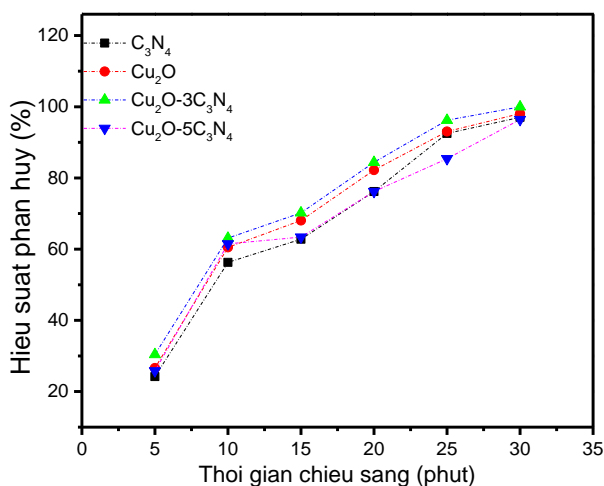
Theo phổ hấp thụ của các mẫu vật liệu chế tạo  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ -3% $\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ -5% $\text{C}_3\text{N}_4$  cho thấy là đều nằm trong vùng ánh sáng nhìn thấy  $\lambda \approx 450\text{-}900\text{ nm}$ . Điều này cho khả năng quang xúc tác của các mẫu vật liệu này đều xảy ra được trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Tuy nhiên, đối với vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$  pha tạp  $\text{C}_3\text{N}_4$  thì có khả năng bẫy điện tích, làm giảm tốc độ tái kết hợp



của điện tử và lỗ trống quang sinh, dẫn đến sẽ làm tăng hiệu quả quang xúc tác của vật liệu trong vùng ánh sáng nhìn thấy hơn so với vật liệu không pha tạp  $\text{Cu}_2\text{O}$  và  $\text{C}_3\text{N}_4$  [6-9]. Độ rộng vùng cấm quang của các mẫu vật liệu được xác định theo phương pháp Tauc, thể hiện mối liên hệ giữa phổ hấp thụ và năng lượng theo phương trình:  $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$  (2) [2,8]. Trong đó,  $\alpha = 4\pi \cdot k/\lambda$  là hệ số phụ thuộc và hệ số hấp thụ  $k$  và bước sóng  $\lambda$ ,  $B$  là hằng số. Độ rộng vùng cấm quang  $E_g$  được xác định là giao điểm của đường tiếp tuyến với đoạn tuyến tính nhất của các đường đồ thị  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  với trục  $h\nu$ . Hình 7 là đồ thị biểu thị mối quan hệ của  $(\alpha h\nu)^2$  và  $h\nu$  dựa theo phương trình Tauc của các mẫu vật liệu  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-5\%\text{C}_3\text{N}_4$ . Giá trị  $E_g$  của các mẫu  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-5\%\text{C}_3\text{N}_4$  được xác định lần lượt là: 2,75 eV, 2,2 eV, 2,5eV và 2,6 eV.

### Khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất màu xanh metylen

Hình 8 là đồ thị biểu diễn khảo sát hiệu suất quang xúc tác phân hủy chất màu xanh metylen (MB) của các mẫu vật liệu bột  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-5\%\text{C}_3\text{N}_4$  (các mẫu quang xúc tác đều được bổ sung thêm lượng  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,028 gL<sup>-1</sup>). Trên Hình 8 cho thấy, các mẫu khảo sát đều có hoạt tính quang xúc tác tốt cho phân hủy chất màu MB trong vùng ánh sáng nhìn thấy sau 30 phút chiếu ánh sáng nhìn thấy bởi chiếu đèn Osram 220V-250W.



Hình 8: Đồ thị hiệu suất quang xúc tác phân hủy chất màu MB dưới chiếu ánh sáng nhìn thấy của các mẫu

Mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  đạt hiệu quả quang xúc tác cao nhất 100% phân hủy chất màu MB sau 30 phút chiếu sáng. Mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}-5\%\text{C}_3\text{N}_4$  đạt hiệu quả quang xúc tác là 98,6% phân hủy chất màu MB. Mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$  và  $\text{C}_3\text{N}_4$  đạt hiệu quả quang xúc tác phân hủy chất màu MB

thấp hơn so với hai mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$  pha tạp  $\text{C}_3\text{N}_4$  ở trên, đạt được tương ứng là 98,2% và 98%. Nhận thấy, mẫu vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$  pha tạp  $\text{C}_3\text{N}_4$  đạt được hiệu quả quang xúc tác phân hủy chất màu MB cao hơn so với mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$  và  $\text{C}_3\text{N}_4$  đơn pha. Điều này có thể được giải thích là do khả năng làm giảm tốc độ tái kết hợp của cặp điện tử-lỗ trống quang sinh của vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$  pha tạp  $\text{C}_3\text{N}_4$  khi có chiếu sáng, dẫn tới việc làm tăng hiệu quả quang xúc tác của vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$  pha tạp [6-9].

### Kết luận

Đã chế tạo thành công mẫu vật liệu bột  $\text{C}_3\text{N}_4$  theo phương pháp nung và các mẫu vật liệu bột nano  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-5\%\text{C}_3\text{N}_4$  theo phương pháp thủy nhiệt. Mẫu vật liệu  $\text{C}_3\text{N}_4$  chế tạo được là đơn pha với cấu trúc dạng bông độ xốp cao, được tập hợp theo từng đám bông với chiều dài cỡ khoảng vài trăm nm. Mẫu vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$  chế tạo được cũng ở dạng đơn pha có cấu trúc tinh thể hình bát diện (octahedra), kích thước hạt tinh thể cỡ ~200-300 nm. Mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-5\%\text{C}_3\text{N}_4$  chế tạo có cấu trúc tinh thể hình bát diện (octahedra) với các hạt tinh thể được sắp xếp khít nhau hơn so với mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}$  và được lấp đầy các khoảng trống bởi những đám bông, xốp của  $\text{C}_3\text{N}_4$ , với kích thước hạt tinh thể octahedra cỡ 300-400 nm. Các mẫu đều có phổ hấp thụ quang mở rộng trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Mẫu vật liệu  $\text{C}_3\text{N}_4$  chế tạo có bờ hấp thụ ở vùng bước sóng  $\lambda \approx 450$  nm; mẫu vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}$  có bờ hấp thụ ở vùng bước sóng  $\lambda \approx 700-900$  nm; mẫu vật liệu  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-5\%\text{C}_3\text{N}_4$  có bờ hấp thụ ở vùng bước sóng  $\lambda \approx 680$  nm, nằm trung gian giữa vùng hấp thụ ánh sáng của hai mẫu  $\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Năng lượng vùng cấm quang  $E_g$  của các mẫu  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-5\%\text{C}_3\text{N}_4$  được xác định dựa trên phương trình Tauc có giá trị lần lượt là: 2,75 eV, 2,4 eV, 2,5eV và 2,6 eV. Các mẫu  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  và  $\text{Cu}_2\text{O}-5\%\text{C}_3\text{N}_4$  với sự bổ sung thêm  $\text{H}_2\text{O}_2$  đều đạt hiệu quả quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Hiệu quả quang xúc tác cao nhất đạt được ở mẫu  $\text{Cu}_2\text{O}-3\%\text{C}_3\text{N}_4$  phân hủy 100% chất màu MB sau 30 phút chiếu sáng. Hiệu quả quang xúc tác thấp nhất đạt được ở hai mẫu không pha tạp  $\text{Cu}_2\text{O}$  và  $\text{C}_3\text{N}_4$  phân hủy 98% chất màu MB.

### Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài cấp trường T2018-PC-233, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

## Tài liệu tham khảo

1. M.A. Khan, M. Ullah, T. Iqbal, H. Mahmood, A.A. Khan, M. Shafique, A. Majid, A. Ahmed, N.A. Khan, *Nanosci. Nanotechnol. Res.* 3(1) (2015) 16-22. <https://10.12691/nnr-3-1-3>
2. B.R. Kumara, B. Hymavathib, T.S. Rao, *Mater. Today: Proc.* 4 (2017) 3903–3910. [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
3. Y. Deng, A.D. Handoko, Y. Du, S. Xi, and B.S. Yeo, *ACS Catal.* 6 (2016) 2473-2481. <https://10.1021/acscatal.6b00205>
4. K. Kardarian, D. Nunes, P.M. Sberna, A. Ginsburg, D.A. Keller, J.V. Pinto, J. Deuermeier, A.Y. Anderson, A. Zaban, R. Martins, E. Fortunato, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 147 (2016) 27-36. <https://10.1016/j.solmat.2015.11.041>
5. P. He, X. Shen, H. Gao, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 510-515. <https://10.1016/j.jcis.2004.10.060>
6. G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, J. Qiu, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 20 (2014) 33-50. <https://10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002>
7. H. Yan, H. Yang, *J. Alloys Comp.* 509 (2011) L26-L29. <https://10.1016/j.jallcom.2010.09.201>
8. D.R. Paul, S. Gautam, P. Panchal, S.P. Nehra, P. Choudhary, and A. Sharma, *Am. Chem. Soc. Omega* 5 (2020) 3828-3838. <https://10.1021/acsomega.9b02688>
9. X. Yan, R. Xu, J. Guo, X. Cai, D. Chen, L. Huang, Y. Xiong, S. Tan, *Mater. Res. Bulletin MRB* 9051 (2016) 1-10. <https://10.1016/j.materresbull.2016.12.009>