



Nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp g-C₃N₄/TCPP porphyrin và ứng dụng làm xúc tác quang cho xử lý phẩm màu MB trong nước thải dệt nhuộm

Study on the synthesis of g-C₃N₄/TCPP porphyrin composite and its application as photocatalyst for treatment of MB organic dye in water

Lại Thị Hoan¹, Nguyễn Thị Giang², Nguyễn Hoàng Yến³, Hồ Phương Hiền³, Nguyễn Thị Hồng Phương^{4,*}

¹Trường Đại học Giao thông Vận tải

²Viện khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam.

³Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

⁴Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

*Email: Phuong.nguyenthong@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/11/2022

Accepted: 15/12/2022

Published: 20/12/2022

Keywords:

Photocatalyst, g-C₃N₄/ TCPP, self-assembly, dye treatment

ABSTRACT

The g-C₃N₄/TCPP porphyrin composite was successfully fabricated via self-assembly approach. The composite was characterized using UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and FT-IR techniques. The results showed good integration of the porphyrin nanofibers with diameter of less than 100 nm and the length of several micrometer on the g-C₃N₄'s surface. The prepared g-C₃N₄/TCPP porphyrin composite showed high photocatalytic efficiency for MB degradation under sunlight irradiation, with MB removal efficiency > 90% after 100 min of simulated sunlight irradiation. The g-C₃N₄/TCPP porphyrin composite could be used as a promising photocatalyst for the treatment of other organic dyes in water.

Gợi thiệu chung

Nền kinh tế phát triển kèm theo đó là hệ lụy ô nhiễm môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Một trong những vấn đề xử lý nước thải được các nhà khoa học quan tâm đó là nước thải dệt nhuộm bởi đặc tính khó phân huỷ của các chất màu hữu cơ. Methylene Blue (MB) là một dẫn xuất phenothiazin, được sử dụng rộng rãi để tạo màu phẩm nhuộm. Cho đến nay, có rất nhiều phương pháp được sử dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm như hấp phụ, hoá lí, vi sinh...[1]. Trong số đó, phương pháp xúc tác quang đang được ưa chuộng bởi những ưu điểm của nó như tận dụng được nguồn năng lượng tái tạo từ mặt trời, hiệu quả xử lý tốt. Có nhiều vật liệu bán dẫn được sử dụng làm chất xúc tác quang,

chẳng hạn như TiO₂, ZnS, CuS,... Một trong số đó, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) được sử dụng như chất bán dẫn hữu cơ rẻ tiền, độ bền hoá học cao, hoạt tính xúc tác quang và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, hiệu quả xúc tác quang của g-C₃N₄ còn bị hạn chế bởi khả năng tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh lớn, độ rộng vùng cấm tương đối lớn. Để khắc phục nhược điểm này, việc điều chỉnh cấu trúc vùng cấm của g-C₃N₄ được thực hiện bằng cách xây dựng cấu trúc nano, cấu trúc composite có thể làm tăng hiệu quả xúc tác quang của g-C₃N₄ là cần thiết.

Trong những năm gần đây, chất bán dẫn cấu trúc nano hữu cơ ngày càng được chú trọng trong xúc tác quang do hiệu suất thu năng lượng photon cao và năng lượng vùng cấm tương đối thấp. Nhiều vật liệu bán dẫn có

nguồn gốc hữu cơ sử dụng porphyrin liên hợp π làm khối xây dựng hữu cơ để chế tạo vật liệu mềm ở trạng thái rắn [2-3], với mong muốn mô phỏng tính chất quang hợp của diệp lục từ porphyrin. Trong số các cách tiếp cận để tổng hợp chất bán dẫn hữu cơ, tự lắp ráp siêu phân tử là một phương pháp mạnh mẽ để xây dựng vật liệu nano từ các phân tử hữu cơ đơn lượng với hình thái được kiểm soát. Để hình thành vật liệu nano porphyrin, một số quy trình tự lắp ráp đã được áp dụng như tái kết tủa, tự lắp ráp ion và tự lắp ráp có sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt (SAS) [4]. Dựa trên cấu trúc mong muốn mà mỗi phương pháp tự lắp ráp khác nhau đã được sử dụng để thu được cấu trúc nano khác nhau: sợi, que, ống, bông hoa...

Trong các nghiên cứu về sự cải thiện hiệu quả xúc tác quang của $g-C_3N_4$, các vật liệu kim loại hoặc phi kim đã được kết hợp với vật liệu bán dẫn để cải thiện hoạt tính xúc tác quang của $g-C_3N_4$ như V, WS_2 , $NiSO_4$, TiO_2 ,... Tuy nhiên, hầu hết các chất bán dẫn kết hợp với $g-C_3N_4$ là chất bán dẫn vô cơ, chưa có chất bán dẫn hữu cơ nào được báo cáo là kết hợp với $g-C_3N_4$ để tăng cường hiệu suất xúc tác quang. Vì vậy, trong nghiên cứu này, nhóm chúng tôi tổng hợp vật liệu lai ghép $g-C_3N_4$ /TCPP porphyrin bằng phương pháp tự lắp ráp và khảo sát các đặc trưng của vật liệu xúc tác tổng hợp cũng như hoạt tính xúc tác quang của nó đối với sự phân huỷ của chất màu hữu cơ MB.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Dụng cụ và Hoá chất

Tetrakis(4-carboxylphenyl) porphyrin (TCPP) được cung cấp bởi hãng Macklin (Trung Quốc). Ure (CH_4N_2O , 99%), HCl, NaOH, C_2H_5OH được mua từ Xilong Chemical Corporation, Trung Quốc. Nước cất 2 lần được sử dụng trong toàn bộ quá trình thí nghiệm.

Tổng hợp $g-C_3N_4$

$g-C_3N_4$ được tổng hợp bằng cách ủ trực tiếp ure. 10g ure được cho vào chén nhôm có nắp đậy và sau đó nung ở nhiệt độ $550^\circ C$ trong 3 giờ. Để nguội xuống nhiệt độ phòng, thu được $g-C_3N_4$ nguyên ở dạng bột màu vàng, được rửa nhiều lần bằng nước cất và etanol để loại bỏ tạp chất. Sau đó, nó được làm khô trong tủ sấy ở $70^\circ C$ trong 5 giờ.

Tổng hợp vật liệu lai ghép $g-C_3N_4$ với sợi nano porphyrin.

Vật liệu tổ hợp $g-C_3N_4$ đã được tổng hợp bằng phương pháp tự lắp ráp (trung hoà axit- bazơ). Trước tiên, 8 mg TCPP đơn phân được hoà tan vào 2 ml dung NaOH 0,1

M. $g-C_3N_4$ được thêm vào dung dịch porphyrin với tỉ lệ khối lượng TCPP: $g-C_3N_4$ là 1:3, siêu âm 20 phút, thu được dung dịch hỗn hợp đồng nhất $g-C_3N_4$ /TCPP porphyrin. Sau đó, thêm từ từ từng giọt dung dịch HCl 0,1M vào các mẫu thu được để loại bỏ NaOH dư, tạo môi trường pH 6-7. Phần kết tủa xanh lá thu được trong dung dịch là vật liệu tổ hợp $g-C_3N_4$ /TCPP porphyrin.

Phương pháp xác định đặc trưng vật liệu

Hình thái học của sợi nano porphyrin và vật liệu tổ hợp $g-C_3N_4$ /TCPP porphyrin được nghiên cứu thông qua phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S-4600, viện Khoa học vật liệu, viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) X'Pert Pro của PAN Analytical sử dụng bức xạ Cu $K\alpha$ với bước quét là $0,5^\circ$, góc quét 2θ từ 5° đến 90° .

Dao động của các liên kết trong vật liệu tổ hợp $g-C_3N_4$ /TCPP porphyrin được đo bởi phổ FT-IR trên thiết bị Tensor II của hãng Bruker, dải đo $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu lai $g-C_3N_4$ /TCPP porphyrin đối với sự phân huỷ MB được thực hiện trên thiết bị đo phổ Cary 50 Bio, viện Hóa học Vật liệu, Viện Khoa học Công nghệ và Quân sự.

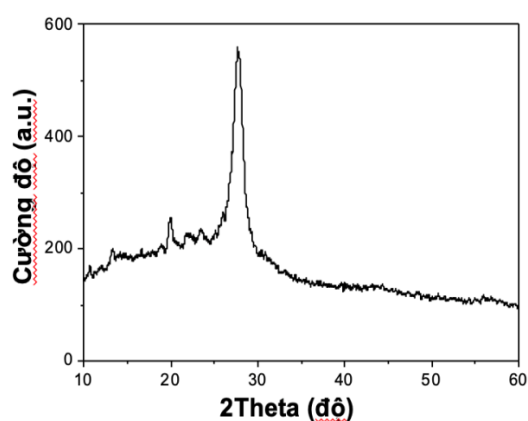
Đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu tổ hợp với sự xuống cấp của chất màu MB.

Để đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu tổ hợp $g-C_3N_4$ /TCPP porphyrin, tiến hành phản ứng quang xúc tác phân huỷ MB trong điều kiện mô phỏng ánh sáng mặt trời trong tủ phản ứng quang hoá (đèn mô phỏng AHD 350 với công suất tối đa 350W). Dung dịch MB được sử dụng có nồng độ 10 ppm, được rót vào các ống thủy tinh chịu nhiệt có dung tích 20 ml, lượng xúc tác đưa vào là 20 mg. Các ống được đặt trên tấm gương phẳng và giữ khoảng cách từ tấm gương tới đèn khoảng 30 cm. Trước khi chiếu đèn, các dung dịch được để trong bóng tối nhằm đạt quá trình cân bằng hấp phụ (khoảng 1 giờ). Buồng phản ứng quang hoá được làm mát bằng đối lưu cưỡng bức sử dụng quạt hút, tấm nền đặt mẫu được làm mát bằng quạt con sò, nhằm đảm bảo nhiệt độ dung dịch trong các ống được ổn định (khoảng $35^\circ C$) trong suốt quá trình chiếu đèn. Tại mỗi thời điểm nhất định, một ống được hút ra, lọc tách chất xúc tác khỏi dung dịch. Dung dịch thu được đem phân tích và ghi lại sự thay đổi đỉnh hấp phụ cực đại MB (tại bước sóng 662 nm) trên thiết bị đo quang phổ hấp phụ Cary 5000 UV-Vis-NIR.

Kết quả và thảo luận

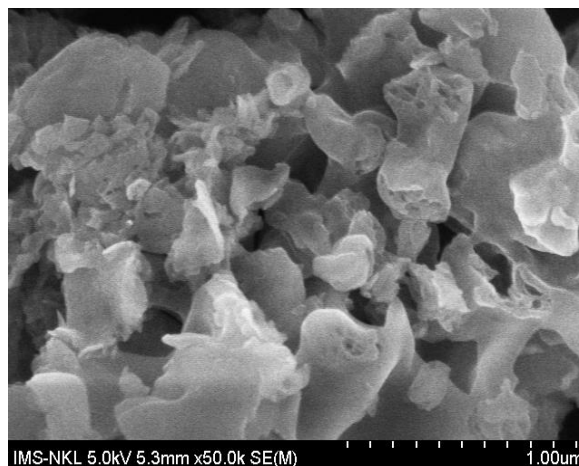
Pha và cấu trúc vật liệu được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X (XRD). Giản đồ XRD của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ cho thấy có hai đỉnh, trong đó một đỉnh có cường độ mạnh tại $2\theta = 27,8^\circ$ tương ứng với các mặt nhiễu xạ (002), đặc trưng sự xếp chồng các hệ liên hợp thơm với khoảng cách giữa hai lớp $d(002)=0,325$ nm; một đỉnh khác yếu hơn tại $2\theta = 13^\circ$ tương ứng với các mặt nhiễu xạ (100), đặc trưng cho sự sắp xếp tuần hoàn các đơn vị cấu trúc tri-s-triazine hay heptazine với khoảng cách $d(100)=0,675$ nm. Những kết quả này phù hợp với các báo cáo khác trước đây [5], [6].

Các đỉnh trong khoảng $20^\circ\text{-}25^\circ$ được gán cho các đỉnh nhiễu xạ của sợi nano TCPP porphyrin, các đỉnh này có thể do sự xếp chồng các liên kết $\pi\text{-}\pi$ vòng thơm giữa các phân tử TCPP porphyrin [7], điều này cho thấy các tập hợp TCPP là tinh thể trong tự nhiên. Bên cạnh đó, ta nhận thấy rằng các phân tử TCPP đơn phân tử đã được tự lắp ráp thành công cùng với $g\text{-C}_3\text{N}_4$ vì các đơn phân TCPP porphyrin có bản chất vô định hình [8-9].



Hình 1: Giản đồ XRD của vật liệu tổ hợp $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /TCPP porphyrin

Hình thái học của các sợi nano TCPP porphyrin tự lắp ráp và vật liệu tổ hợp $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /TCPP porphyrin đã được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét. Có thể thấy trong hình 2a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ có cấu trúc dạng vảy với độ dày ở kích thước nano và đường kính khoảng 0,5 đến 2 μm . Hình 2b) các phân tử TCPP porphyrin đơn phân tử tự lắp ráp để tạo thành cấu trúc sợi nano với đường kính nhỏ hơn 100 nm và chiều dài vài micromet, quan sát thấy rõ sự hình thành các sợi nano TCPP phân bố khá đồng đều trên bề mặt của $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Kết quả này khẳng định rằng việc tổng hợp thành công vật liệu lai $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /TCPP porphyrin thông qua quá trình tự lắp ráp.



Hình 2a: Ảnh SEM của vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$

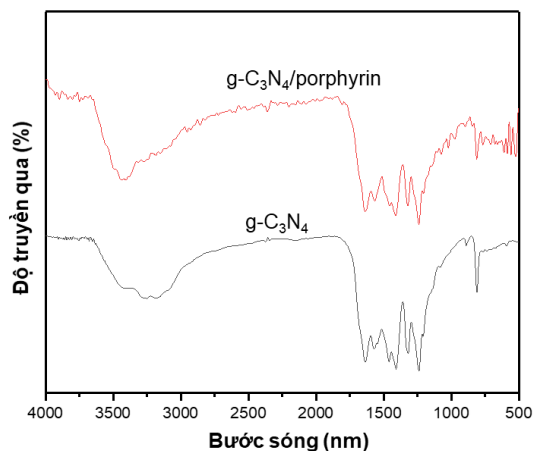


Hình 2b: Ảnh SEM của vật liệu lai $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /TCPP

Tương tác không cùng hoá trị của TCPP porphyrin lên cấu trúc nano của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được nghiên cứu bằng phổ FT-IR như thể hiện trong Hình 3. Các đỉnh đặc trưng của TCPP và $g\text{-C}_3\text{N}_4$ xuất hiện toàn bộ trong phổ IR của vật liệu tổ hợp. Dải hấp thụ rộng trong khoảng $3000\text{-}3500$ cm^{-1} được gán cho các dao động đặc trưng -OH của nhóm -COOH trong phân tử porphyrin và nước. Đỉnh đặc trưng của TCPP tại số sóng 1640 cm^{-1} và 1410 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo căng C=O và C-O của nhóm carbonyl trong phân tử TCPP porphyrin tương ứng [10]. Mặt khác, đỉnh của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ cũng tồn tại trong phổ FT-IR của vật liệu lai $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /TCPP porphyrin. Một số đỉnh mạnh trong vùng 1200 $\text{cm}^{-1}\text{-}1650$ cm^{-1} được cho là do dao động đặc trưng của dị vòng C-N cũng như các đơn vị heptazine. Dải dao động ở 1321 cm^{-1} và 1242 cm^{-1} được gán cho các dao động rung kéo dài của cầu C-NH-C hoặc đơn vị tam giác C-N(-C) trong các đơn vị $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [11]. Sự rung động đặc trưng của các đơn vị tri-s-triazine cũng được quang sát với sự hiện diện của dải kéo dài ở 812 cm^{-1} . Những kết quả này đã chứng minh thêm rằng các sợi nano TCPP porphyrin tự lắp ráp được tích hợp tốt với $g\text{-C}_3\text{N}_4$ để hình thành vật liệu lai.

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.002>

Phổ hồng ngoại của vật liệu g-C₃N₄ cũng thể hiện các peak đặc trưng của g-C₃N₄ tương tự như trong vật liệu tổ hợp.

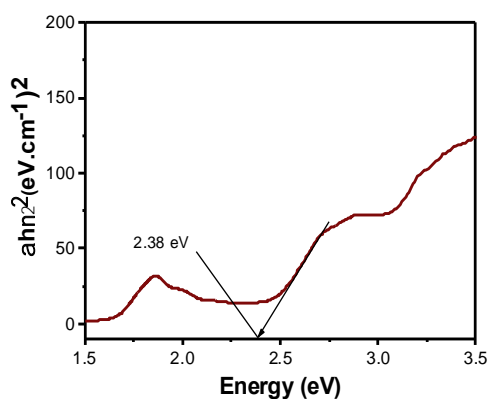


Hình 3: Phổ hồng ngoại của vật liệu g-C₃N₄ và vật liệu tổ hợp g-C₃N₄/TCPP porphyrin

Sự khác biệt giữa năng lượng photon và năng lượng vùng cấm là nguyên nhân tạo ra cường độ hấp thụ quang học của vật liệu theo phương trình:

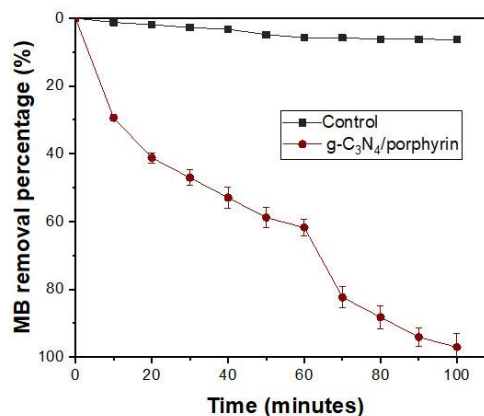
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Trong đó, α là hệ số hấp thụ, h là hằng số Planck ($6,625 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν là tốc độ ánh sáng ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), A là cường độ hấp thụ và E_g là năng lượng vùng cấm. Sử dụng phương pháp Tauc để tính năng lượng vùng cấm của vật liệu lai g-C₃N₄/TCPP porphyrin (Hình 4). Năng lượng vùng cấm của g-C₃N₄ được tính toán từ biểu đồ Tauc là 2,38 eV, hoàn toàn thuận lợi cho việc hấp thụ năng lượng photon trong vùng khả kiến. Kết quả này chỉ ra rằng việc kết hợp thành công các tập hợp g-C₃N₄/TCPP porphyrin có thể tạo ra một chất xúc tác quang mới với năng lượng vùng cấm trong phạm vi rộng của vùng ánh sáng, đặc biệt là ánh sáng khả kiến.



Hình 4: Đường Tauc xác định từ phổ UV-Vis rắn của g-C₃N₄/TCPP porphyrin

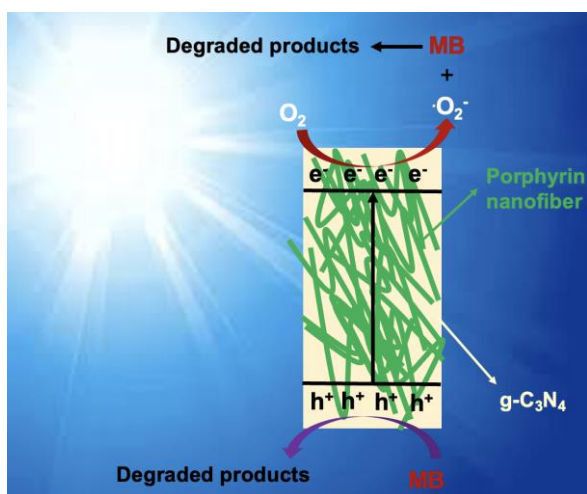
Với năng lượng vùng cấm khoảng 2-3 eV, g-C₃N₄ được sử dụng như một chất xúc tác quang hiệu quả dưới bức xạ ánh sáng gần tia cực tím và vùng nhìn thấy [12-13]. Có chứng minh đã cho thấy porphyrin tự lắp ráp có cấu trúc phân tử tương tự như diệp lục, thành phần chủ yếu tham gia vào quá trình quang hợp ở tảo và thực vật [14]. Năng lượng vùng cấm của vật liệu lai được xác định là 2,38 eV, có thể thu năng lượng photon một cách hiệu quả trong phạm vi rộng của vùng ánh sáng, đặc biệt là trong phạm vi ánh sáng nhìn thấy. Trên cơ sở đó, các thí nghiệm quang xúc tác trong nghiên cứu này được thực hiện để quang phân hủy MB bởi vật liệu lai đã được chuẩn bị làm xúc tác quang dưới bức xạ ánh sáng mặt trời mô phỏng và kết quả được thể hiện trong hình 5. Hình 5 cho thấy hoạt tính xúc tác quang của vật liệu lai g-C₃N₄/TCPP porphyrin có hoạt tính xúc tác quang phân hủy MB đáng chú ý với hiệu quả loại bỏ MB >90% sau 100 phút chiếu sáng.



Hình 5: Phần trăm phân hủy MB của vật liệu g-C₃N₄/TCPP porphyrin

Hình 6 đề xuất cơ chế xúc tác quang của vật liệu lai g-C₃N₄/TCPP porphyrin đối với thuốc nhuộm hữu cơ MB. Khi được chiếu xạ bởi ánh sáng mặt trời, các điện tử trong vùng hoá trị của tập hợp TCPP porphyrin tự lắp ráp và g-C₃N₄ sẽ nhận năng lượng photon và di chuyển tới vùng dẫn, hình thành các lỗ trống trong vùng hoá trị, kết quả là các cặp electron và lỗ trống được hình thành. Do quá trình truyền điện tích kết hợp với exciton, các điện tử mới được tạo ra trong vùng dẫn của g-C₃N₄ khuếch tán tới vùng dẫn của tập hợp TCPP porphyrin tự lắp ráp và các lỗ trống trong vùng hoá trị của tập hợp TCPP porphyrin truyền tới vùng hoá trị của g-C₃N₄ thông qua bề mặt phân cách hai vật liệu. Các quá trình truyền tải này sẽ ngăn ngừa đáng kể sự tái tổ hợp của electron/lỗ trống, cho phép các electron và lỗ trống tham gia nhiều hơn vào các phản ứng xúc tác quang. Cụ thể, các electron khử O₂ và H₂O để tạo thành các gốc tự do như $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{OH}\cdot$..., chúng sẽ oxy hoá MB thành

các hợp chất ít độc hại hơn. Các lỗ trống cũng di chuyển và oxy hoá trực tiếp các phân tử MB thành các sản phẩm không gây hại.



Hình 6: Cơ chế đề xuất cho phản ứng xúc tác quang phân huỷ MB của vật liệu tổ hợp.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp g-C₃N₄/TCPP porphyrin đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp tự ráp của các phân tử porphyrin monome trên bề mặt vật liệu g-C₃N₄. Kết quả chỉ ra rằng các tập hợp porphyrin kết tụ ở dạng sợi với đường kính nhỏ hơn 100 nm và chiều dài vài micromet tích hợp tốt với vật liệu g-C₃N₄. Năng lượng vùng cấm của vật liệu lai g-C₃N₄/TCPP porphyrin được tính là 2,38 eV có thể làm cho vật liệu này trở thành chất xúc tác quang hiệu quả trong dải quang phổ ánh sáng khả kiến. Hơn thế, vật liệu tổ hợp có khả năng phân huỷ MB dưới ánh sáng mô phỏng mặt trời đạt tới trên 90% trong thời gian 100 phút. Với phương pháp chế tạo dễ dàng và hiệu suất xúc tác quang cao, vật liệu lai g-C₃N₄/TCPP porphyrin được coi là chất xúc tác quang đầy hứa hẹn cho nhiều ứng dụng như xử lý môi trường và tách nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Giao thông vận tải (ĐH GTVT) trong đề tài mã số T2022-CB-005.

Tài liệu tham khảo

1. Bruno Lellis, Cíntia Zani Fávoro-Polonio, João Alencar Pamphile, Julio Cesar Polonio, *Biotechnology Research and Innovation*, 3 2 (2019) 275-290.
<https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.
2. Sakakibara K, Hill JP, Ariga K., *PMID*. 7(10) (2011) 1288-1308.
<https://doi.org/10.1002/sml.201002350>.
3. D. Lee D, K. D. Kim, Y.K. Lee, *Fuel* 263 (2020) 116620.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116620>
4. D. D. La, S. V. Bhosale, L. A. Jones, S. V. Bhosale, *Photochem Photobiol Sci*. 16(2) (2017) 151-154.
<https://doi.org/10.1039/C6PP00335D>
5. D. Zhou, C. Qiu, *Chem Phys Lett*, 728 (2019) 70-73.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.060>
6. Y. Li, S. Wu, L. Huang, J. Wang, H. Xu, H. Li, *Mater Lett* 137 (2014) 281-284.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.142>
7. D. D. La, R. V. Hangarge, V. S. Bhosale, H. D. Ninh, L. A. Jones, S. V. Bhosale, *Appl Sci* 7(6) (2017) 643.
<https://doi.org/10.3390/app7060643>
8. D. D. La, S. V. Bhosale, L. A. Jones, S. V. Bhosale, *Photochemical Photobiological Sciences* 16 (2017) 151– 154.
<https://doi.org/10.1039/C6PP00335D>
9. D. D. La, A. Rananaware, H. P. N. Thi, L. Jones, S. V. Bhosale, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience Nanotechnology* 8 (2017) 015009.
<https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa597e>
10. D. D. La, S. V. Bhosale, L. A. Jones, N. Revaprasadu, *Chemistry Select* 2(11) (2017) 3329-3333.
<https://doi.org/10.1002/slct.201700473>
11. J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, W. Chen, *J Mater Chem* 21(38) (2011) 14398-14401.
12. X. Liu, R. Ma, L. Zhuang, B. Hu, J. Chen, et al., *Crit Rev Environ Sci Technol* 51(8) (2021) 751-790.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1734433>
13. J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li, *Appl Surf Sci* 391 (2017) 72-123.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>
14. I. McConnell, G. Li, G. W. Brudvig, *Energy conversion in natural and artificial photosynthesis*, *Chemistry & biology* 17(5) (2010) 434-447.