

TỔNG HỢP VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG CỦA COMPOSITE $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Nguyễn Thị Việt Nga¹, Phan Thị Thúy Hằng¹, Đinh Thị Thu Hiền¹,
Trần Văn Thành¹, Phạm Huỳnh Văn Anh¹, Trần Huy¹, Võ Thị Thanh Tuyền²,
Lê Thị Thanh Liễu², Võ Như Quỳnh², Nguyễn Văn Kim^{2*}

¹Khoa Sư phạm, Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

²Khoa KHTN, Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

*Email: nguyenvankim@qnu.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ COMPOSITE AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

The $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite, in which $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ nanoparticles were dispersed on $\text{g-C}_3\text{N}_4$, was synthesized via a simple co-precipitation method using $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and FeSO_4 as precursors in the presence of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ at 90 °C for 1 hour. The composition, morphology, and optical properties of the photocatalysts were investigated using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), and Photoluminescence (PL) spectroscopy. The photocatalytic activity of the composite was evaluated by the degradation of methylene blue (MB) in aqueous solution under sunlight irradiation. The results demonstrated that the $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite exhibited superior photocatalytic performance compared with the individual components $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, due to a synergistic effect between the two materials.

Keywords: $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, photocatalytic activity, methylene blue.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Quang xúc tác đang thu hút sự quan tâm ngày càng tăng trong việc giải quyết khủng hoảng năng lượng và ô nhiễm môi trường. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ là chất xúc tác quang không kim loại, được xem là chất xúc tác lý tưởng để giải quyết những vấn đề này nhờ vào tính chất quang đặc biệt của nó. Tuy nhiên, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dạng khối thể hiện hoạt tính quang xúc tác ở mức trung bình do diện tích bề mặt riêng thấp và tốc độ tái tổ hợp nhanh của các lỗ trống – electron quang sinh. Trong số nhiều vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ đã được cải tiến, dạng cấu trúc xốp có số lượng lớn hơn các tâm xúc tác trên bề mặt, khả năng hấp

thụ ánh sáng khuếch tán cao và khả năng hấp phụ, xúc tác vượt trội.

Vật liệu phức $\text{Fe}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ là những hợp chất thuộc họ Prussian Blue (PB) và các chất tương tự Prussian Blue Analogues (PBA), là các polymer có cấu trúc lập phương tâm mặt với công thức $\text{A}_x\text{M}_A[\text{M}_B(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, trong đó A là các cation xen kẽ giữa các khung, M_A và M_B là các ion kim loại liên kết với các nhóm cyano [1]. $\text{Fe}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ có nhiều tính chất độc đáo như: i) cấu trúc khung mở và ii) thành phần có thể điều chỉnh được [2]. PB và PBA được tạo thành thông qua các liên kết phối trí giữa các ion kim loại chuyển tiếp (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} và

Ni^{2+}) và các phối tử CN^- . PB và PBA có thể được tổng hợp theo cách dễ dàng với chi phí thấp. Các vật liệu này thường có độ xốp cao, độ ổn định nhiệt và bức xạ tuyệt vời, nên được ứng dụng cao trong nhiều lĩnh vực, bao gồm lưu trữ thông tin, năng lượng, y sinh học và phân hủy thuốc nhuộm [3, 4] ... Ngoài ra, PB và PBA được coi là một trong những chất xúc tác quang hiệu quả.

Quan trọng hơn, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ có thể được thay thế bằng các kim loại chuyển tiếp khác để tạo thành nhiều chất PB hoặc PBA tương tự [5]. PBA không chỉ cấu thành từ kim loại chuyển tiếp và cấu trúc khung mà còn thể hiện các trạng thái oxi hóa khác nhau của các ion kim loại [6]. Các khung ba chiều của PBA bao gồm các lỗ trống (độ xốp) để cân bằng điện tích [6]. Những đặc điểm này làm cho PBA đặc biệt hấp dẫn trong các ứng dụng xúc tác [7, 8]. Do đó, PBA dường như là chất xúc tác đầy hứa hẹn cho sự phân hủy các hợp chất màu hữu cơ. Tuy nhiên, có rất ít nghiên cứu được tiến hành đánh giá PBA như chất xúc tác cho quá trình này. Không có nghiên cứu nào được thực hiện để kiểm tra tác động của các ion kim loại và hexacyano metalate khác nhau đối với quá trình xúc tác của PBA.

Với nhiều ưu điểm trên, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là xúc tác quang [9, 10].

Trong công bố này, nhằm khắc phục những nhược điểm của các vật liệu đơn lẻ, composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ có hoạt tính xúc tác cao được tổng hợp, ứng dụng phân hủy methylene blue (MB) trong dung dịch nước dưới sự chiếu xạ của ánh sáng tự nhiên.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được mua từ các công ty hóa chất Sigma Aldrich (Đức) với độ tinh khiết cao gồm: iron sulfate (FeSO_4 , $\geq 99,0\%$), potassium ferrocyanide ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\geq 98,5\%$), melamine ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, $\geq 99,0\%$) và methylene blue hydrate ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\geq 97,0\%$). Tất cả các hóa chất được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Tiến hành nghiền mịn 5 gam melamine trong cối mã nã. Sau đó cho vào cốc sứ và bọc kín cốc nhiều lớp bằng giấy nhôm để hạn chế sự thăng hoa, đồng thời làm tăng hiệu suất ngưng tụ $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Nung ở 550°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Làm mát tự nhiên ở nhiệt độ phòng, mẫu vật liệu thu được là $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Lấy 50 mL FeSO_4 0,2 M cho vào cốc thủy tinh 200 mL. Thêm vào cốc 100 mL $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,05 M. Khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng đến khi xuất hiện kết tủa. Tiếp tục siêu âm trong 2 giờ ở nhiệt độ 90°C . Ly tâm lọc lấy chất rắn, sấy ở 80°C trong 48 giờ. Vật liệu thu được là $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

2.2.3. Tổng hợp composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Một lượng muối FeSO_4 được hòa tan hoàn toàn vào nước. Tiếp tục cho thêm một lượng $\text{g-C}_3\text{N}_4$ phù hợp, khuấy và đem siêu âm 60 phút ở nhiệt độ phòng để gắn ion kim loại Fe^{2+} lên trên $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Sau đó ly tâm lấy chất rắn. Tiếp tục cho chất rắn vào dung dịch phức $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (được lấy theo tỉ lệ khối lượng bằng 1/3 lượng $\text{g-C}_3\text{N}_4$), khuấy ở nhiệt 90°C trong 60 phút. Sau cùng ly tâm lấy chất rắn màu xanh là $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

2.3. Đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo trên máy Brucker D8 Advance, ống phát tia X bằng Cu có bước sóng $\lambda=1,540$ Å, điện áp 30kV, cường độ dòng ống phát 0,01A. Phổ hồng ngoại (IR) của mẫu vật liệu được ghi trên máy GX - PerkinElmer. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được đo trên máy Nova Nano SEM 450; Phổ UV-vis DRS được đo trên máy Jasco V770 và Phổ phát quang (PL) được đo bằng máy quang phổ huỳnh quang Horiba-Jobin-Yvon FL322. Nồng độ dung dịch MB được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-Vis Jenway 6800.

2.4. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m}$$

q: dung lượng hấp phụ theo thời gian (mg/g);

C_i : nồng độ dung dịch đầu (mg/L), C_f : nồng độ dung dịch tại thời điểm xét (mg/L);

V: thể tích dung dịch bị hấp phụ (L);

m: khối lượng chất hấp phụ (g).

Hiệu suất phân hủy MB của các vật liệu được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

C_0 là nồng độ của MB tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ – giải hấp phụ;

C_t là nồng độ MB tại mỗi thời điểm t rút mẫu.

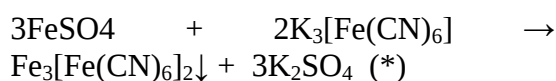
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

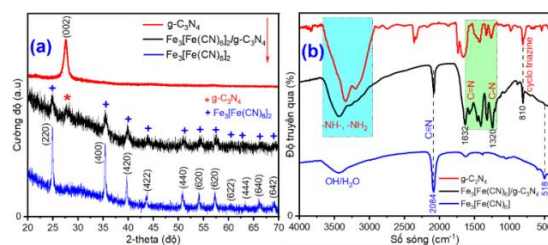
Nhiều xạ XRD của các mẫu vật liệu được trình bày ở Hình 1a. Với mẫu vật liệu $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta =$

$25,00^\circ$; $35,20^\circ$; $39,8^\circ$; $43,75^\circ$; $51,25^\circ$; $54,8^\circ$; $57,5^\circ$; $63,14^\circ$; $66,12^\circ$ và $68,99^\circ$ ứng với các mặt tương ứng (220), (400), (420), (422), (440), (620), (622), (444), (640) và (642) là bộ nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt tinh khiết của nhóm không gian (Fm3m) của $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ với hằng số mạng $a = 10,19$ Å, phù hợp với các giá trị chuẩn cho khối lập phương $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (JCPDS 52-1907 [12]).

Sự hình thành vật liệu $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ được mô tả bằng phản ứng:



Mẫu g- C_3N_4 xuất hiện đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 27,34^\circ$ tương ứng với mặt nhiễu xạ (002) phù hợp với các nghiên cứu trước đây [13, 14]. Mẫu composite $Fe_3[Fe(CN)_6]_2/g-C_3N_4$, chứa đầy đủ các nhiễu xạ đặc trưng của $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ và g- C_3N_4 . Điều này chứng tỏ, nhiễu xạ XRD đã chỉ ra sự hình thành composite $Fe_3[Fe(CN)_6]_2/g-C_3N_4$.

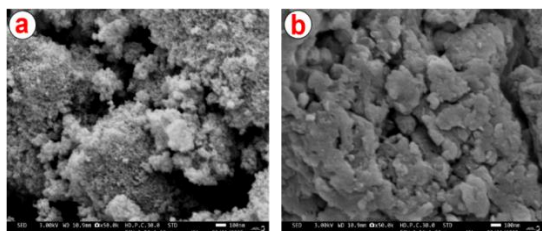


Hình 1. Nhiễu xạ XRD (a); Phổ FT-IR (b) của các vật liệu $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, g- C_3N_4 và $Fe_3[Fe(CN)_6]_2/g-C_3N_4$

Phổ FT-IR của các vật liệu được trình bày ở Hình 1b. Kết quả cho thấy, đối với $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ hiển thị một đỉnh phổ rõ rệt ở 2084 cm^{-1} là do sự truyền điện tích và dao động kéo giãn của liên kết $C\equiv N$ trong $Fe^{2+}-CN-Fe^{3+}$. Ngoài ra, một đỉnh tại 518 cm^{-1} là dao động đặc trưng của liên kết $Fe-CN$ [7, 15]. Một dải rộng có đỉnh ở 3442 cm^{-1} là dao động hóa trị của nhóm –OH của các phân tử nước hấp phụ vật lý trên bề mặt vật liệu. Đối với mẫu g- C_3N_4 ,

đỉnh phổ tại 810 cm^{-1} là dao động biến dạng đặc trưng của các vòng triazine trong khung cấu trúc. Đỉnh phổ tại 1632 cm^{-1} là dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{N}$ trong hệ dị vòng. Các dải nằm trong khoảng $1320\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ là dao động kéo giãn của liên kết $\text{C}-\text{N}$ trong mạng polymer graphitic nitride [16]. Bên cạnh đó, dải phổ có đỉnh tại 3200 cm^{-1} là dao động đặc trưng của các nhóm chức amine sơ cấp ($-\text{NH}_2$) và amine thứ cấp ($-\text{NH}-$), cho thấy $\text{g-C}_3\text{N}_4$ chưa ngưng tụ hoàn toàn [17]. Trong mẫu vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, có thể quan sát rõ các đỉnh phổ đặc trưng cho liên kết hóa học của cả hai thành phần $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Điều này rất phù hợp với đặc trưng XRD.

Hình thái, kích thước hạt của các mẫu vật liệu được xác định bởi đặc trưng SEM, kết quả được trình bày ở Hình 2.



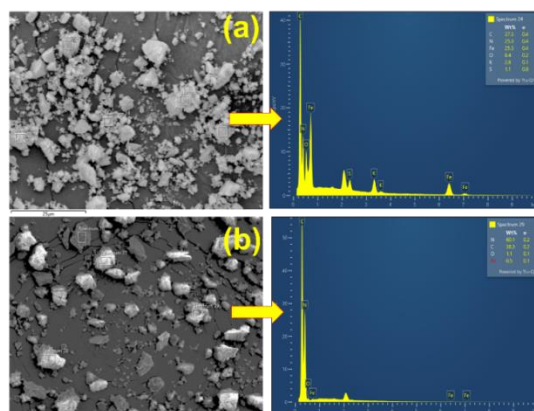
Hình 2. Ảnh SEM của mẫu vật liệu $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (a) và composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (b)

Ở Hình 2a, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ có dạng hình cầu, rõ nét với kích thước rất nhỏ, khoảng $20\text{--}30\text{ nm}$ tính theo thang đo. Tuy nhiên, ở Hình 2b, composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ bề mặt khác hẳn, với các mảng lớn kết tụ giống cấu trúc xốp của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [18]. Đặc trưng SEM cung cấp cái nhìn rõ nét về đặc điểm hình thái của vật liệu $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ với cấu trúc xốp giống $\text{g-C}_3\text{N}_4$, sẽ làm tăng số lượng tâm xúc tác hoạt tính trong vật liệu này. Sự có mặt của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dẫn đến một cấu trúc dày đặc hơn đóng vai trò quan trọng trong

việc tăng cường tương tác tại giao diện giữa $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ trong cấu trúc dị thể. Giao diện này giúp cải thiện sự phân tách cặp điện tử – lỗ trống quang sinh, tối ưu hóa sự cân bằng điện tích bề mặt khả dụng và hiệu suất chuyển tải điện tích, nâng cao hiệu suất xúc tác quang. Điều này đóng vai trò then chốt, quyết định hoạt tính xúc tác quang vượt trội của composite (Hình 6a).

Bảng 1. Thành phần nguyên tố trong mẫu $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

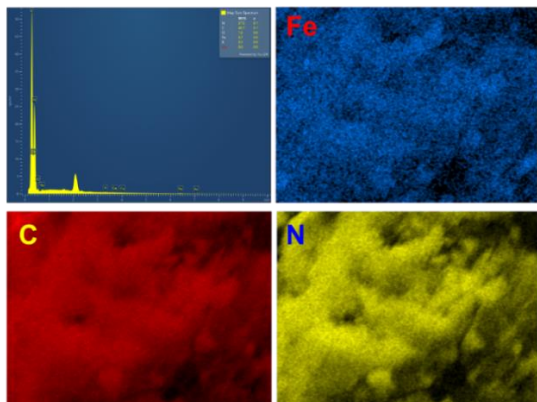
$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$		$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	
% Nguyên tố	% Khối lượng	% Nguyên tố	% Khối lượng
C	37,3	C	38,3
N	25,3	N	60,1
Fe	25,3	Fe	0,5



Hình 3. Phổ EDS của mẫu vật liệu $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (a) và composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (b)

Đặc trưng EDS từ Hình 3 cho thấy, các mẫu đều chứa Fe, C, N là các nguyên tố thành phần của $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Ngoài ra, còn một phần rất ít K, S và O là do K^+ và SO_4^{2-} từ tiền chất còn sót lại trong mẫu (*), và dễ dàng làm sạch hoàn toàn các nguyên tố này khi mẫu được rửa nhiều lần. Đặc biệt, khi so sánh hai mẫu, thành

phần khối lượng của Fe đã giảm rõ rệt ở mẫu composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ so với mẫu $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Điều này đồng nghĩa với sự tăng cường khối lượng g- C_3N_4 trong composite.

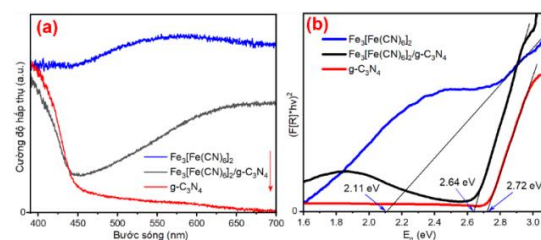
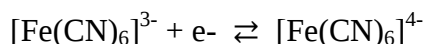


Hình 4. Sự phân bố của các nguyên tố trong vật liệu composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ được xác định bằng kỹ thuật EDS-mapping

Kỹ thuật EDS-mapping cũng được sử dụng để kiểm tra sự phân bố của các nguyên tố trong composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Kết quả từ Hình 4 cho thấy sự hiện diện rõ rệt của các nguyên tố Fe, C, và N, là các thành phần chính cấu tạo nên vật liệu $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Không phát hiện tạp chất đáng kể nào, cho thấy mẫu có độ tinh khiết cao. Fe (màu xanh dương) đóng vai trò cấu thành khung Prussian Blue ($\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$), là trung tâm xúc tác chính, phân bố đều trên toàn bộ bề mặt, chứng tỏ Fe được phân tán tốt trong vật liệu; C (màu đỏ): phân bố đồng nhất, tương ứng với sự hiện diện của g- C_3N_4 và nhóm CN^- ; N (màu vàng): hiển thị dày đặc và đồng đều, xác nhận sự tồn tại của g- C_3N_4 và nhóm CN^- . Tóm lại, phân tích EDS và mapping nguyên tố cho thấy sự phân bố đồng đều của các nguyên tố Fe, C và N, chứng tỏ quá trình tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đạt hiệu quả cao, với sự pha trộn và phân tán tốt $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ vào g- C_3N_4 . Kết quả này cũng chỉ ra sự thành công trong việc tổng

hợp composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ bằng phương pháp đơn giản, hiệu quả và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Phổ UV-vis DRS ở Hình 5a cho thấy, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ hấp thụ phổ rộng từ 390–700 nm, có đỉnh rõ ràng ở $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$ phù hợp với dải chuyển điện tích từ FeII sang FeIII [19]:



Hình 5. Phổ UV-vis DRS (a) và năng lượng vùng cấm (b) của các mẫu vật liệu $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, g- C_3N_4 và $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

g- C_3N_4 có bờ hấp thụ nằm hoàn toàn trong vùng nhìn thấy ($> 390 \text{ nm}$). Còn với composite, bờ hấp thụ là một dải rộng bao gồm cả g- C_3N_4 và $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

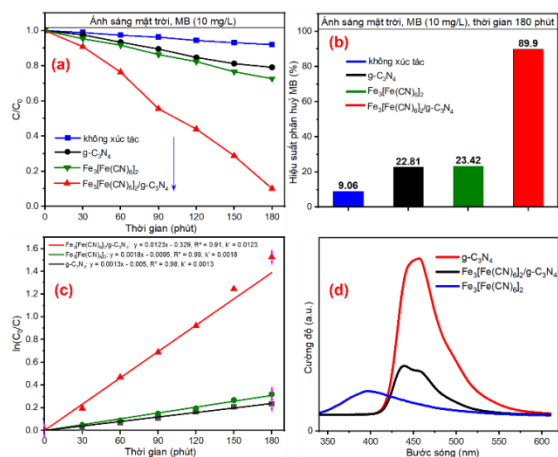
Mặt khác, theo phương pháp này, năng lượng vùng cấm của các vật liệu cũng được xác định bằng cách sử dụng hàm Kubelka-Munk. Kết quả từ Hình 5b thu được, $E_g(\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2) = 2,11 \text{ eV}$; $E_g(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 2,72 \text{ eV}$ và $E_g(\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4) = 2,64 \text{ eV}$. Điều này cho thấy, sự lai ghép tạo composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ không thay đổi nhiều giá trị năng lượng vùng cấm.

3.2. Hoạt tính xúc tác quang

Kết quả đánh giá hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu được trình bày ở Hình 6a,b,c và Bảng 2. Hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB bởi composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đạt 89,9% vượt trội so với g- C_3N_4 và $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ tinh khiết (Hình 6a,b).

Ngoài ra, để so sánh tốc độ phân hủy MB của các vật liệu, động học của quá trình

phân hủy MB cũng được khảo sát và được trình bày ở Hình 6c. Tốc độ phân hủy MB của $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ gấp hơn 6,8 của $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và gấp gần 9,5 lần của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ở cùng điều kiện chiếu sáng.



Hình 6. Quá trình (a), hiệu suất (b) và động học (c) quang phân hủy MB bởi các vật liệu dưới ánh sáng mặt trời; Phổ PL (d) của các vật liệu

Bảng 2. Kết quả quá trình phân hủy MB bởi các vật liệu ở cùng điều kiện khảo sát

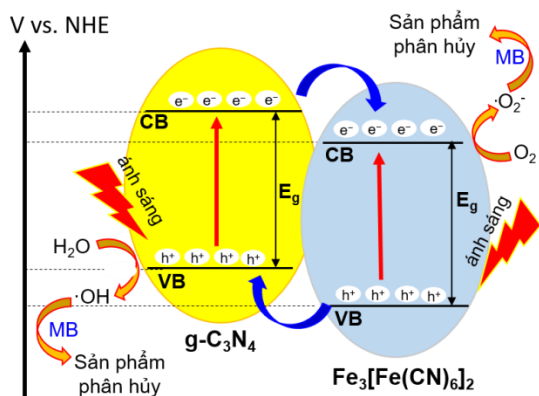
Vật liệu	Hiệu suất	k' (min^{-1})	Hệ số hồi quy (R^2)
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	22,81	$0,13 \cdot 10^{-2}$	0,99
$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	23,42	$0,18 \cdot 10^{-2}$	0,98
$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	89,90	$1,23 \cdot 10^{-2}$	0,91

Kết quả này được giải thích là do sự ức chế hiệu quả quá trình tái tổ hợp nhanh các cặp electron-lỗ trống quang sinh, vốn là hiện tượng phổ biến trong vật liệu xúc tác quang tinh khiết $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (hiển thị ở Hình 6d). Theo đó, vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tinh khiết thể hiện một đỉnh phát quang mạnh tại khoảng 460 nm, đặc trưng cho quá trình tái tổ hợp nhanh chóng của các cặp electron-lỗ trống sinh ra dưới chiếu xạ của ánh sáng. Cường độ PL cao này cho thấy hiệu quả phân tách điện tích thấp, từ

đó hạn chế hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Vật liệu $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ tinh khiết gần như không phát ra tín hiệu PL trong vùng bước sóng khảo sát, cho thấy vật liệu này có khả năng phát quang nội tại rất thấp ở điều kiện kích thích sử dụng. Ngược lại, composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ cho thấy cường độ phát quang giảm đáng kể so với $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tinh khiết. Sự suy giảm này chứng tỏ rằng việc đưa $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ vào cấu trúc giúp tăng cường quá trình phân tách và di chuyển điện tích, thông qua việc hình thành tiếp xúc dị thể làm chậm quá trình tái tổ hợp. Việc giảm đáng kể cường độ PL ở vật liệu này cho thấy có sự tương tác hiệp trợ giữa $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{g-C}_3\text{N}_4$, góp phần cải thiện hiệu suất xúc tác quang. Tóm lại, việc lai ghép $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ với $\text{g-C}_3\text{N}_4$ thành composite $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ tạo ra tương tác dị thể hiệu quả, làm giảm sự tái tổ hợp quang giữa electron và lỗ trống quang sinh.

Sự hình thành dị thể $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường hoạt tính xúc tác quang của hệ vật liệu tổ hợp này. Dưới sự chiếu xạ của ánh sáng tự nhiên, cả $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ đều có thể hấp thụ photon và sinh ra các cặp electron-lỗ trống quang sinh. Do sự sắp xếp lệch bậc của mức năng lượng, vùng dẫn (CB) của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có thể khử âm hơn so với $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, trong khi vùng hóa trị (VB) của $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ lại dương hơn so với $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Do đó, các electron quang sinh ở CB của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sẽ chuyển sang CB của $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, trong khi các lỗ trống ở VB của $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ chuyển sang VB của $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Sự chuyển dịch này giúp tách biệt không gian các hạt mang điện, từ đó làm giảm tốc độ tái kết hợp electron-lỗ trống quang sinh. Các electron tại CB của $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ có thể phản ứng với O_2 hấp phụ để tạo ra gốc superoxide ($\cdot\text{O}_2^-$), trong khi các lỗ trống còn lại ở VB của $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

C_3N_4 có thể oxy hóa nước bề mặt để tạo gốc hydroxyl ($\cdot OH$). Các gốc tự do hoạt tính này đóng vai trò chính trong quá trình phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ như MB (Hình 7). Vì vậy, việc hình thành composite $Fe_3[Fe(CN)_6]_2/g-C_3N_4$ đã góp phần thúc đẩy quá trình phân tách và kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện quang sinh, từ đó nâng cao hiệu suất xúc tác quang tổng thể.



Hình 7. Cơ chế phân hủy MB bởi vật liệu $Fe_3[Fe(CN)_6]_2/g-C_3N_4$

4. KẾT LUẬN

Tóm lại, nhóm nghiên cứu phát triển một phương pháp mới và hiệu quả để tổng hợp vật liệu $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ và $Fe_3[Fe(CN)_6]_2/g-C_3N_4$ kích thước nano thông qua quá trình phân tán $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (từ tiền chất $K_3[Fe(CN)_6]$ và $FeSO_4$) lên chất nền $g-C_3N_4$. Kết quả này cung cấp những hiểu biết giá trị về các điều kiện cần thiết để hình thành tinh thể $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ và $Fe_3[Fe(CN)_6]_2/g-C_3N_4$. Vật liệu composite $Fe_3[Fe(CN)_6]_2/g-C_3N_4$ cho thấy hiệu suất xúc tác quang vượt trội, với khả năng phân hủy methylene blue đạt 89,9% dưới chiếu xạ ánh sáng tự nhiên, cao hơn đáng kể so với từng thành phần riêng lẻ $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ và $g-C_3N_4$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Baghendra S., Arindam I., Prussian blue- and Prussian blue analogue-derived

materials: progress and prospects for electrochemical energy conversion, *Materials Today Energy*, **16** (2020) 100404–100428.

<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100404>.

[2] Laure C., Talal M., Nanoparticles of Prussian blue analogs and related coordination polymers: From information storage to biomedical applications, *Coordination Chemistry Reviews*, **346** (2017) 32–61.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.04.005>

[3] Briana A., Debasis B., Zimin N., Yongsoo S., Shengqian M. and Praveen K.T., Selective removal of cesium and strontium using porous frameworks from high level nuclear waste, *Chemical Communications*, **52** (2016) 5940–5942.

<https://doi.org/10.1039/C6CC00843G>

[4] Agnieszka N.K. and Frank W., Progress in the synthesis of perylene bisimide dyes, *Organic Chemistry Frontiers*, **6** (8) (2019) 1272–1318.

<https://doi.org/10.1039/C8QO01368C>

[5] Steven S. K. and Jeffrey R. L., Hydrogen storage in the dehydrated Prussian blue analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$), *Journal of the American Chemical Society*, **127** (2005) 6506–6507.

<https://doi.org/10.1021/ja051168t>

[6] Karadas F., El-Faki H., Deniz E., Yavuz C.T., Aparicio S., Atilhan M., CO_2 adsorption studies on Prussian blue analogues, *Microporous Mesoporous Materials*, **162** (2012) 91–97.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.019>

[7] Li X., Liu J., Rykov A.I., Han H., Jin C., Liu X., Wang J., Excellent photo-Fenton catalysts of Fe–Co Prussian blue analogues and their reaction mechanism study, *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **179** (2015) 196–205.

- <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.033>
- [8] Aksoy M., Nune S.V.K., Karadas F., A novel synthetic route for the preparation of an amorphous Co/Fe Prussian blue coordination compound with high electrocatalytic water oxidation activity, *Inorganic Chemistry*, **55** (2016) 4301–4307.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00032>
- [9] Zheng M.W., Lai H.K., Lin K.Y.A., Valorization of Vanillyl Alcohol by Pigments: Prussian Blue Analogue as a Highly-Effective Heterogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Vanillyl Alcohol to Vanillin, *Waste and Biomass Valorization*, **10** (2019) 1–10.
<https://doi.org/10.1007/s12649-018-0280-3>
- [10] Yang J., Li D. H., Ji L. L., A Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Prussian Blue Nanocrystal and Its Application in H₂O₂ Detection, *Journal of chemistry*, **2022** (2022) 1–7.
<https://doi.org/10.1155/2022/7593873>.
- [11] Wang Q., Shi Y., Du Z., He J., Zhong J., Zhao L., She H., Liu G., Su B., Synthesis of Rod-Like g-C₃N₄/ZnS Composites with Superior Photocatalytic Activity for the Degradation of Methyl Orange, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2015** (2015) 4108–4115.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201500552>
- [12] Mayer A.J., Beynon O.T., Logsdail A.J., Wijayantha K.G.U., Dann S.E., Marco J.F., Elliott J.D., Aramini M., Cibir G. and Kondrat S.A., Direct monitoring of the potassium charge carrier in Prussian blue cathodes using potassium K-edge X-ray absorption spectroscopy, *Journal of Materials Chemistry A*, **11** (2023) 19900–19913.
<https://doi.org/10.1039/D3TA02631K>
- [13] Jang E., Kim D.W., Hong S.H., Park Y.M., & Park T.J., Visible light-driven g-C₃N₄/ZnO heterojunction photocatalyst synthesized via atomic layer deposition with a specially designed rotary reactor, *Applied Surface Science*, **487** (2019) 206–210.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.035>
- [14] Sun J.X., Yuan Y.P., Qiu L.G., Jiang X., Xie A.J., Shen Y.H., & Zhu J.F., Fabrication of composite photocatalyst g-C₃N₄-ZnO and enhancement of photocatalytic activity under visible light, *Dalton Transactions*, **41** (2012) 6756.
<https://doi.org/10.1039/C2DT12474B>
- [15] Vaucher S., Li M., and Mann S., Synthesis of prussian blue nanoparticles and nanocrystal superlattices in reverse microemulsions, *Angewandte Chemie International Edition*, **39** (2000) 1793–1796.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773)
- [16] Kim N.V., Nga N.T.V., Phuong T.T.T., Tuan N.L., Vien V., Synthesis of g-C₃N₄/ZnO composites with enhanced photocatalytic activity under visible light, *Vietnam Journal of Chemistry*, **56** (2018) 220–225.
<https://doi.org/10.1002/vjch.201800017>
- [17] Minh N.V., Oanh L.T.M., Chung P.D., Hang L.T., Cuong P. M., Hung N.M., Duyen P.T. and Bich D.D., Fe-Doped g-C₃N₄: High-Performance Photocatalysts in Rhodamine B Decomposition., *Polymers*, **12** (2020) 1963.
<https://doi.org/10.3390/polym12091963>
- [18] Li Y., Li X., Zhang H. and Xiang Q., Porous graphitic carbon nitride for solar photocatalytic applications, *Nanoscale Horizons*, **5** (2020) 765–786.
<https://doi.org/10.1039/D0NH00046A>
- [19] Jiao S., Tuo J., Xie H., Cai Z., Wang S., Zhu J., The electrochemical performance of Cu₃[Fe(CN)₆]₂ as a cathode material for sodium-ion batteries, *Materials Research Bulletin*, **86** (2017) 194–200.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.10.019>