

# Nghiên cứu tổng hợp hệ vật liệu hấp phụ - xúc tác quang $g-C_3N_4$ /diatomit ứng dụng xử lý chất màu hữu cơ Rhodamine B

Nguyễn Minh Tuấn<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Mơ<sup>1</sup>, Phùng Thị Lan<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Tiến<sup>2</sup>,  
Nguyễn Hoàng Hào<sup>3</sup>, Lê Minh Cẩm<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Hà<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Công nghệ xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

<sup>3</sup>Viện Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh

Ngày nhận bài 9/9/2021; ngày chuyển phản biện 14/9/2021; ngày nhận phản biện 13/10/2021; ngày chấp nhận đăng 21/10/2021

## Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về khả năng hấp phụ - quang xúc tác của graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) và  $g-C_3N_4$  phân tán trên diatomit với hàm lượng 5, 10, 15 và 20%.  $g-C_3N_4$  thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt trong phản ứng phân hủy Rhodamine B (RhB) nhưng khả năng hấp phụ hoạt chất yếu. Động học biểu kiến của sự phân hủy quang xúc tác RhB tuân theo mô hình bậc 1/2. Khi  $g-C_3N_4$  phân tán trên diatomit, hoạt tính hấp phụ - xúc tác được tăng lên. Vật liệu tiềm năng  $g-C_3N_4$ /diatomit có khả năng vừa hấp phụ vừa xúc tác cho quá trình xử lý RhB. Kết quả nghiên cứu cho thấy, trong 4 hàm lượng  $g-C_3N_4$  thì 15%  $g-C_3N_4$ /diatomit có hiệu quả xử lý RhB tốt nhất.

**Từ khóa:** diatomit,  $g-C_3N_4$ , hấp phụ, quang xúc tác, RhB.

**Chỉ số phân loại:** 2.4

## Đặt vấn đề

Trong việc tìm kiếm các xúc tác quang có hoạt tính trong vùng ánh sáng khả kiến,  $g-C_3N_4$  là một chất xúc tác quang tiềm năng của thế hệ tiếp theo do có bandgap thấp, độ bền hóa học cao. Tuy nhiên,  $g-C_3N_4$  dễ tái hợp electron và lỗ trống quang sinh, dẫn đến hiệu suất lượng tử thấp nên việc biến tính  $g-C_3N_4$  để hạn chế nhược điểm này là cần thiết [1].

Diatomit có cấu trúc xốp, với thành phần chủ yếu là  $SiO_2$  có những đặc tính tốt như độ dẫn điện, dẫn nhiệt thấp, trơ về mặt hóa học, có diện tích bề mặt riêng lớn [2].

Mục đích của nghiên cứu này là tổng hợp hệ vật liệu hấp phụ - xúc tác quang  $g-C_3N_4$  phân tán trên diatomit và nghiên cứu khả năng hấp phụ và hoạt tính quang hóa ở vùng ánh sáng nhìn thấy trong sự phân hủy RhB.

## Phương pháp nghiên cứu

Diatomit Phú Yên được tinh chế theo quy trình đã nêu trong [3]: trước hết, diatomit được rửa trong nước cất theo tỷ lệ 1:5 về khối lượng để gạn bỏ cặn cát sỏi, sau đó hỗn hợp được đưa về pH 9 bằng dung dịch NaOH, rồi gạn lấy phần huyền phù ở trên; tiếp theo huyền phù được chỉnh pH về 2 bằng dung dịch HCl rồi gạn bỏ phần trên. Lốp bột nhão được lọc rửa đến môi trường trung tính rồi sấy khô ở 60°C, nghiền mịn, thu được khoáng sét tinh chế, ký hiệu là FD.

$g-C_3N_4$  được tổng hợp từ nhiệt phân urê theo quy trình nêu ở [4]: khoảng 200 g urê được nghiền mịn, sau đó được nung trong môi trường chân không ở 500°C trong 4 giờ. Sản phẩm sau nung

được rửa bằng dung dịch  $HNO_3$  0,1 M, sau đó được đưa về pH bằng 7. Cuối cùng, chất rắn được sấy ở 60°C trong 10-12 giờ thu được  $g-C_3N_4$ .

$g-C_3N_4$ /Dia được tổng hợp bằng phương pháp trạng thái rắn kết hợp siêu âm: một lượng  $g-C_3N_4$  và FD theo tỷ lệ nhất định để đảm bảo thu được các hệ vật liệu với hàm lượng  $g-C_3N_4$  lần lượt là 5, 10, 15 và 20% (về khối lượng)/FD được nghiền mịn và trộn cơ học trong máy nghiền bi, sau đó được siêu âm trong dung môi ethanol-nước (tỷ lệ 1:2). Cuối cùng, hỗn hợp được sấy khô và nung ở 500°C trong 4 giờ.

Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý như XRD, SEM, UV-Vis rắn, phổ photoluminescence và FT-IR.

Điểm đẳng điện (PZC) của  $g-C_3N_4$  được xác định bằng phương pháp dịch chuyển pH với sự tham khảo quy trình được nêu ở [5]: điều chỉnh pH của dung dịch  $KNO_3$  0,1 M bằng NaOH hoặc HCl tới các giá trị bằng 2, 4, 6, 8, 10 và 12. Tiếp theo, 0,15 g  $g-C_3N_4$  được cho lần lượt vào 30 ml của 6 dung dịch có  $pH_0$  ở trên, lắc trong 48 giờ. Xác định lại  $pH_f$  của 6 dung dịch sau khi đã lọc tách  $g-C_3N_4$ . Về đồ thị của  $\Delta pH = pH_f - pH_0$  theo  $pH_0$ . Điểm giao nhau của đường cong với trục hoành là PZC của  $g-C_3N_4$ . Các giá trị pH được xác định bằng máy đo pH để bàn Mettler Toledo S220-Kit (Trung Quốc).

Khả năng xử lý RhB của các hệ vật liệu được thực hiện theo thí nghiệm mẻ. 40 ml dung dịch RhB với nồng độ đầu  $C_0 = 20 \text{ mg l}^{-1}$  và 20 mg vật liệu cho mỗi lần thí nghiệm được đưa vào bình phản ứng bằng thủy tinh thạch anh, pH tự sinh. Mỗi thí nghiệm đều được thực hiện qua hai giai đoạn là hấp phụ và quang xúc tác. Về hấp

\*Tác giả liên hệ: Email: hann@hnue.edu.vn

# Study on the adsorption-photocatalysis properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/diatomite in the treatment of colour organic compound Rhodamine B

Minh Tuan Nguyen<sup>1</sup>, Thi Mo Nguyen<sup>1</sup>, Thi Lan Phung<sup>1</sup>,  
Van Tien Nguyen<sup>2</sup>, Hoang Hao Nguyen<sup>3</sup>,  
Minh Cam Le<sup>1</sup>, Ngoc Ha Nguyen<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Hanoi National University of Education

<sup>2</sup>Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements,  
Vietnam Atomic Energy Institute

<sup>3</sup>Institute of Natural Education, Vinh University

Received 9 September 2021; accepted 21 October 2021

## Abstract:

This paper reports the results of the study on the adsorption - photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) on graphitic carbon nitride g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dispersed on diatomite with 5, 10, 15, and 20% loading (%wt). The bare g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exhibits good photocatalytic activity for RhB degradation but weak RhB adsorption. The apparent kinetics of RhB photocatalytic degradation is of order 1/2 regard to RhB. Increasing adsorption - catalysis effect is observed as g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is dispersed on diatomite. This potential bifunctional material is capable of both adsorbing and catalysing RhB treatment. The optimum g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> content on diatomite is 15%.

**Keywords:** adsorption, diatomite, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, photocatalysis, Rhodamine B.

**Classification number:** 2.4

phụ, bình phản ứng chứa dung dịch RhB, vật liệu nghiên cứu được bọc giấy tối màu và đặt vào máy lắc ổn nhiệt ở nhiệt độ phòng trong 90 phút để đảm bảo quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Sau đó, dung dịch RhB được xác định lại nồng độ (nồng độ sau hấp phụ) và giá trị này được coi là nồng độ đầu của giai đoạn quang xúc tác (C1). Giai đoạn quang hóa được thực hiện trong 90 phút. Sau khi kết thúc phản ứng, dung dịch được tách loại chất rắn và xác định lại nồng độ của dung dịch RhB (C2).

Quá trình quang xúc tác được thực hiện trên hệ phản ứng quang hóa được xây dựng trong phòng thí nghiệm. Nguồn sáng là đèn Xenon công suất 250 W, λ>420 nm đặt cố định cách bình phản ứng 30 cm. Bình phản ứng có khuấy từ và được đặt trong bể điều nhiệt tuần hoàn nước để tản nhiệt. Không gian quanh bình phản ứng được quạt mát liên tục.

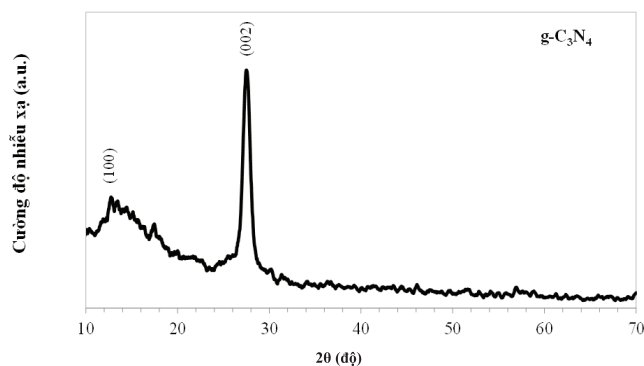
Để nghiên cứu động học của quá trình quang xúc tác RhB trên g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, thí nghiệm được thực hiện với 100 ml dung dịch RhB 20 mg.l<sup>-1</sup> và khối lượng xúc tác 50 mg. Cứ sau mỗi khoảng thời gian (15, 30, 45, 60, 90 và 120 phút), khoảng 5 ml hỗn hợp được lấy ra ly tâm và chất lấy 3 ml để xác định nồng độ C<sub>t</sub> của RhB. Phần còn lại trong ống ly tâm được trả lại bình phản ứng và được tráng lại bằng 3 ml nước cất. Nồng độ sau hấp phụ C1 ở thí nghiệm dạng mẻ cũng xác định theo quy trình này. Nồng độ của dung dịch RhB được xác định bằng phổ UV-Vis tại bước sóng cực đại hấp phụ 554,7 nm.

Đường chuẩn sự hấp phụ quang của RhB được xây dựng trong khoảng nồng độ từ 0,1 đến 10 mg.l<sup>-1</sup> và có phương trình D = 0,171C + 0,032, trong đó D là độ hấp phụ quang và C là nồng độ của dung dịch RhB (mg.l<sup>-1</sup>).

## Kết quả và thảo luận

### Hoạt tính hấp phụ - quang xúc tác của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trong xử lý RhB

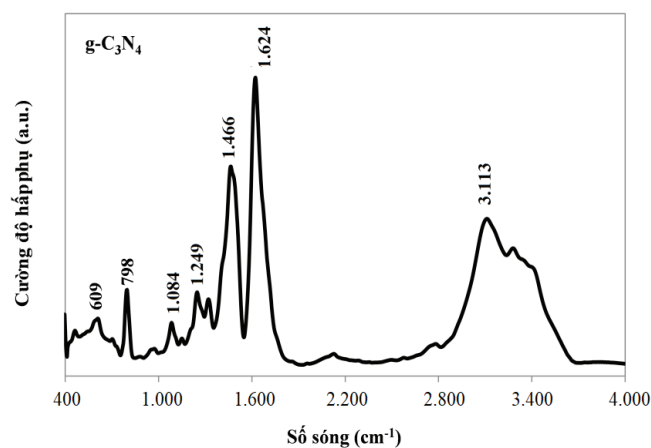
Các đặc trưng cấu trúc của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:



Hình 1. Giản đồ XRD của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Trên giản đồ XRD của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (hình 1) có thể quan sát thấy các pic nhiễu xạ ở 2θ=12,6 và 27,4° đặc trưng cho các mặt (100) và (002), tương ứng với các cấu trúc xếp lớp của các đơn vị heptazine và sự sắp xếp của các đơn vị tris-triazine trong cùng một lớp [6, 7].

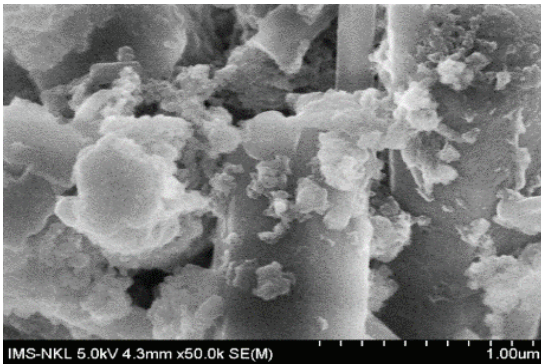
Phổ FTIR của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được trình bày ở hình 2.



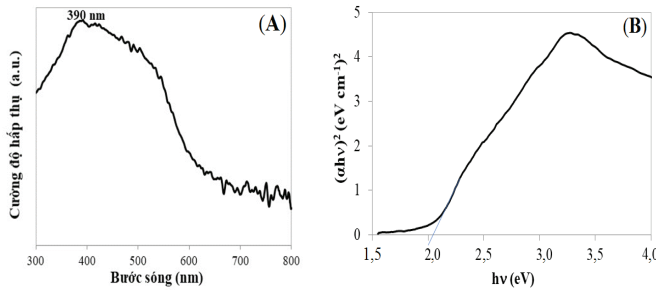
Hình 2. Phổ FTIR của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Có thể quan sát thấy các dải hấp phụ có cường độ mạnh ở vùng 1.200-1.700  $\text{cm}^{-1}$  với các đỉnh hấp phụ tại 1.249, 1.466 và 1.624  $\text{cm}^{-1}$ . Các dải hấp phụ này đặc trưng cho các dao động hóa trị của các nhóm CN dị vòng trong vật liệu. Dải hấp phụ với đỉnh nhọn tại số sóng 798  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với các dao động đặc trưng của vòng triazine trong  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  [8, 9].

Ảnh SEM của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  được trình bày ở hình 3 cho thấy,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  tổng hợp có hình thái bề mặt gồm nhiều mảnh kết hợp với nhau nhưng không đồng đều.



Hình 3. Ảnh SEM của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .



Hình 4. Phổ UV-Vis rắn của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (A) và đồ thị theo phương pháp Kubelka-Munk xác định khoảng cách vùng cấm của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (B).

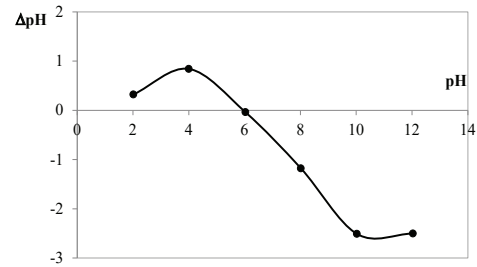
Tính chất quang hóa của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  được khảo sát dựa trên phổ UV-Vis rắn như thể hiện ở trên hình 4A. Kết quả chỉ ra rằng,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  cho pic hấp phụ cực đại ở khoảng 390 nm. Khoảng cách vùng cấm ( $E_g$ )=2,1 eV được xác định theo phương pháp Kubelka-Munk (hình 4B):

$$(\alpha hv)^2 = C(hv - E_g)$$

trong đó: h là hằng số Planck; C là hằng số;  $E_g$  là năng lượng vùng cấm;  $\nu$  là tần số kích thích. Khi vẽ đồ thị  $(\alpha hv)^2$  theo  $h\nu$  đường thẳng tuyến tính đi qua điểm uốn của đường cong cắt trục hoành. Giá trị hoành độ ở điểm cắt chính bằng năng lượng vùng cấm  $E_g$ .

PZC của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ :

Từ đồ thị sự phụ thuộc của  $\Delta\text{pH}$  theo các  $\text{pH}_0$  của dung dịch  $\text{KNO}_3$  ban đầu, xác định được PZC của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  bằng 5,8 (hình 5).



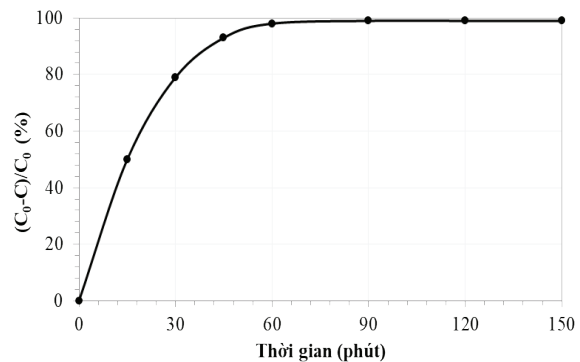
Hình 5. Đồ thị sự phụ thuộc của  $\Delta\text{pH}$  vào  $\text{pH}_0$  của các dung dịch  $\text{KNO}_3$  0,1 M.

Động học quá trình phân hủy quang xúc tác RhB trên  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ :

Các thí nghiệm khảo sát hấp phụ - quang xúc tác của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  cho thấy  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  hấp phụ rất yếu RhB. Sau 90 phút hấp phụ, nồng độ RhB chỉ giảm 3%. Vì thế, trong các điều kiện thí nghiệm của nghiên cứu này, một cách gần đúng, có thể bỏ qua ảnh hưởng của hấp phụ đến hoạt tính quang hóa của  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

Để kiểm tra RhB có bị chuyển hóa trực tiếp bởi chiếu đèn, một thí nghiệm không có xúc tác được thực hiện song song với thí nghiệm quang hóa có xúc tác và kết quả cho thấy, trong điều kiện thực nghiệm của nghiên cứu này RhB bị phân hủy trực tiếp không xúc tác không đáng kể. Sau 90 phút chiếu sáng chỉ khoảng 2% RhB bị chuyển hóa, vì thế có thể coi ảnh hưởng của phân hủy trực tiếp bởi chiếu sáng cũng có thể bỏ qua.

Tốc độ phân hủy RhB trên  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  theo thời gian được biểu thị ở hình 6. Có thể dễ dàng nhận thấy, quá trình xảy ra rất nhanh. Sau chỉ 30 phút chiếu sáng dưới đèn enon, 69% RhB đã chuyển hóa và sau 60 phút chiếu sáng, hầu như 100% RhB đã bị phân hủy.



Hình 6. Khả năng phân hủy RhB trên  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  theo thời gian ( $C_0$ , C tương ứng là nồng độ đầu và nồng độ của RhB trong dung dịch tại thời điểm t).

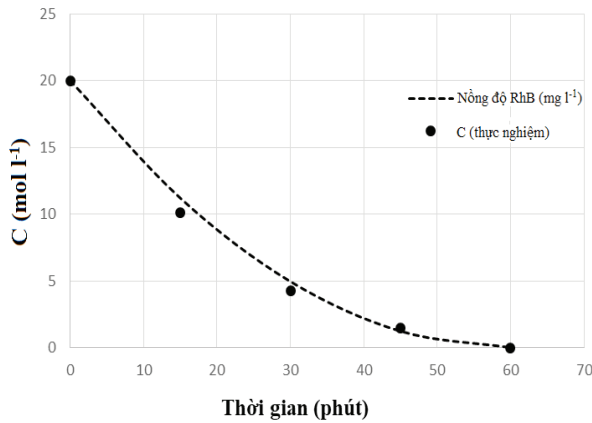
Phương trình động học hình thức cho phản ứng một chiều phụ thuộc bậc n vào nồng độ C của một chất phản ứng duy nhất như sau [10]:

$$kt = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) \quad (1)$$

trong đó: k là hằng số tốc độ của phản ứng.

Biến đổi phương trình này về dạng  $C = [(n-1)kt + C_0^{(1-n)}]^{-\frac{1}{(1-n)}}$ . Áp dụng hồi quy phi tuyến sử dụng solve với hai tham số hồi quy là

n và k sẽ tìm được  $n=0,505$  và  $k=0,14801 \text{ mg}^{1/2}\text{l}^{-1/2}\text{phút}^{-1}$  với hệ số hồi quy  $R^2=0,9942$  (hình 7).

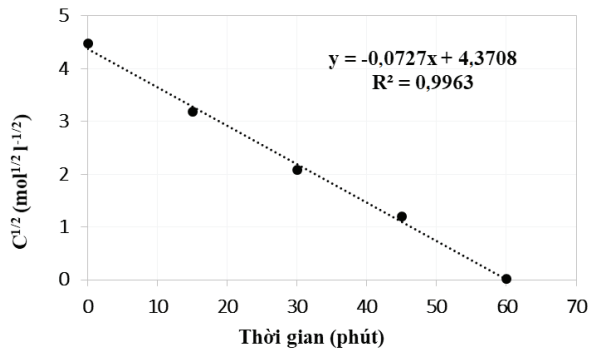


Hình 7. Hồi quy phi tuyến sử dụng solve xác định bậc của phản ứng (n) và hằng số tốc độ phản ứng (k).

Hồi quy tuyến tính cũng được áp dụng bằng cách thay  $n=1/2$  vào phương trình (1), ta có:

$$\frac{1}{C^{-1/2}} = C^{1/2} = -\frac{1}{2}kt + \frac{1}{C_0^{-1/2}} = -\frac{1}{2}kt + C_0^{1/2}$$

Nếu phản ứng có bậc 1/2 thì sự phụ thuộc của  $C^{1/2}$  vào t sẽ là đường thẳng tuyến tính với hệ số góc là  $-k/2$  và cắt trục tung tại điểm  $C=C_0^{1/2}$ . Kết quả hình 8 cho thấy, sự phụ thuộc tuyến tính của  $C^{1/2}$  vào t với  $R^2=0,9963$  và xác định  $k=2 \times 0,0727=0,1454 \text{ mg}^{1/2}\text{l}^{-1/2}\text{phút}^{-1/2}$ .



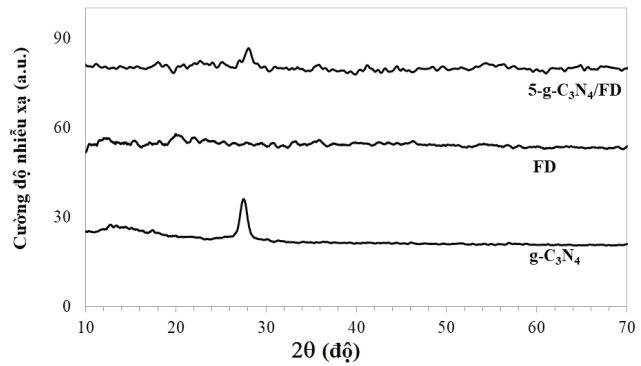
Hình 8. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $C^{1/2}$  vào thời gian.

Như vậy, có thể xem rằng phản ứng phân hủy quang xúc tác RhB trên  $g-C_3N_4$  có bậc 1/2 với hằng số tốc độ phản ứng  $k=0,1454 \text{ mg}^{1/2}\text{l}^{-1/2}\text{phút}^{-1/2}$ .

**Nghiên cứu tính chất hấp phụ - quang xúc tác của hệ vật liệu 5%  $g-C_3N_4$ /FD**

$g-C_3N_4$  thể hiện hoạt tính xúc tác quang tốt đối với quá trình phân hủy RhB nhưng hầu như không có khả năng hấp phụ RhB trong điều kiện thực nghiệm thiết lập. Để tăng khả năng hấp phụ, 5%  $g-C_3N_4$  được phân tán trên FD và khảo sát hoạt tính hấp phụ - xúc tác trong quá trình xử lý RhB. Mẫu được ký hiệu là 5- $g-C_3N_4$ /FD.

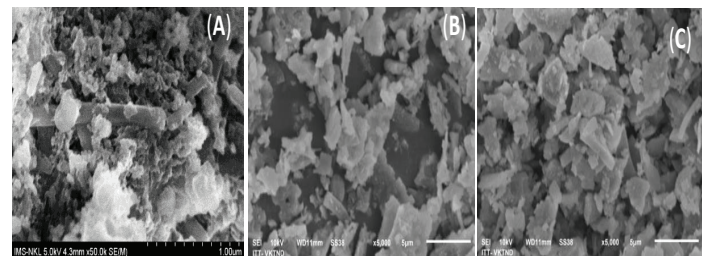
Một số kết quả đặc trưng vật liệu:



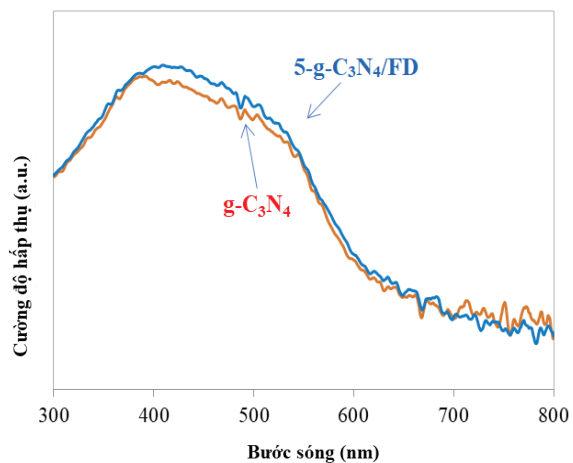
Hình 9. Kết quả XRD của  $g-C_3N_4$ , FD và 5- $g-C_3N_4$ /FD.

Giản đồ XRD trên hình 9 cho thấy, vật liệu FD có cấu trúc vô định hình. Trên giản đồ XRD của  $g-C_3N_4$ /FD vẫn xuất hiện pic nhiễu xạ đặc trưng cho  $g-C_3N_4$ , minh chứng cho sự thành công của phương pháp tổng hợp.

Ảnh SEM của các mẫu  $g-C_3N_4$ , FD và 5- $g-C_3N_4$ /FD trên hình 10 cho thấy, vật liệu FD có dạng các mảnh vụn có kích thước khoảng 1-5  $\mu\text{m}$ . Khi đưa 5%  $g-C_3N_4$  lên FD, hình thái học của vật liệu và kích thước hạt không có sự thay đổi lớn. Trên bề mặt của FD có hình thành các đốm hạt (sáng màu) với kích thước hạt nhỏ hơn, khoảng vài trăm nm.



Hình 10. Ảnh SEM của  $g-C_3N_4$  (A), FD (B) và 5- $g-C_3N_4$ /FD (C).

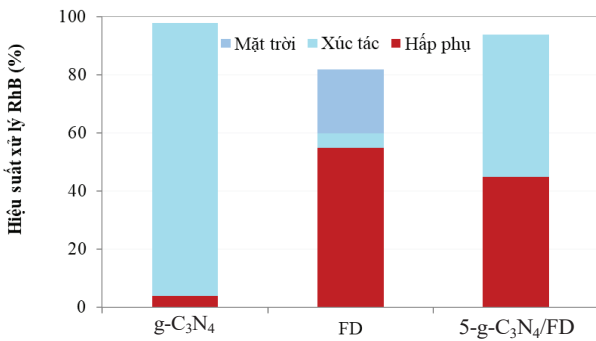


Hình 11. Phổ UV-Vis của  $g-C_3N_4$  và 5- $g-C_3N_4$ /FD.

Phổ UV-Vis rắn của các mẫu  $g-C_3N_4$  và  $5-g-C_3N_4/FD$  (hình 11) cho thấy, sau khi đưa 5%  $g-C_3N_4$  lên FD, sự hấp phụ quang của vật liệu thay đổi không đáng kể, cường độ và vị trí của pic ở khoảng 390 nm. Mặc dù vậy, có thể quan sát được sự dịch chuyển nhẹ của pic hấp phụ về vùng bước sóng dài hơn. Sự dịch chuyển này thể hiện có sự tương tác giữa  $g-C_3N_4$  với diatomit.

*Hoạt tính hấp phụ - quang xúc tác của vật liệu 5-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FD:*

Thí nghiệm hấp phụ - quang xúc tác được thực hiện trên hệ vật liệu  $5-g-C_3N_4/FD$  với 90 phút hấp phụ trong tối và sau đó được tiếp tục chiếu đèn trong 90 phút. Kết quả được trình bày ở hình 12 cùng với các kết quả phản ứng trên hệ  $g-C_3N_4$  và FD riêng biệt để so sánh.



Hình 12. Kết quả hấp phụ và quang xúc tác của  $g-C_3N_4$  và 5%  $g-C_3N_4/FD$ .

Kết quả thực nghiệm cho thấy khả năng hấp phụ RhB của  $g-C_3N_4$  không tốt, chỉ đạt 3% sau 90 phút khuấy trong tối. Ngược lại FD hấp phụ khá tốt RhB. Sau 90 phút khuấy trong tối 54,5% RhB bị hấp phụ trên FD. Tuy nhiên, FD không thể hiện hoạt tính xúc tác quang dưới ánh sáng đèn xenon: sau 90 phút chiếu sáng chỉ khoảng 5% RhB chuyển hóa, trong khi đó gần 100% RhB đã chuyển hóa trên  $g-C_3N_4$  bằng quang hóa. Hoạt tính quang hóa của FD có thể giải thích là do trong thành phần hóa học của FD nguyên khai có chứa một hàm lượng nhỏ Fe [3, 11]. Trên hệ vật liệu  $5-g-C_3N_4/FD$  45% RhB được hấp phụ sau 90 phút, đồng thời hiệu quả quang hóa của  $5-g-C_3N_4/FD$  phân hủy RhB sau 90 phút chiếu sáng là 49%, nâng tổng hiệu suất xử lý RhB lên 94%, cao hơn đáng kể so với FD (chỉ đạt 59,5%). Việc giảm hiệu suất hấp phụ trên mẫu  $5-g-C_3N_4/FD$  so với FD có thể một phần là do một số tâm hấp phụ trên hoạt chất bị che lấp bởi  $g-C_3N_4$ . Mặc dù khả năng quang xúc tác của  $5-g-C_3N_4/FD$  thấp hơn so với  $g-C_3N_4$ , nhưng lưu ý hàm lượng  $g-C_3N_4$  trong  $5-g-C_3N_4/FD$  chỉ 5%. Như vậy, với sự kết hợp của hai hợp phần  $g-C_3N_4$  và FD, hệ vật liệu  $5-g-C_3N_4/FD$  đã khắc phục được nhược điểm của từng hợp phần riêng rẽ: hệ vật liệu vừa có khả năng hấp phụ RhB, vừa có khả năng làm chất xúc

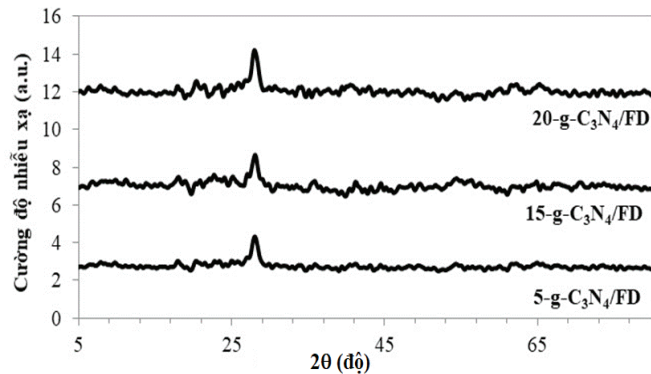
tác quang cho sự phân hủy RhB.

Để kiểm nghiệm khả năng phân hủy RhB của ánh sáng mặt trời, hệ thí nghiệm với FD sau hấp phụ 90 phút, chiếu sáng 90 phút bằng đèn xenon tiếp tục được đưa ra ngoài nắng 60 phút. Kết quả có thêm 22% RhB được chuyển hóa, dẫn đến tổng hiệu suất xử lý RhB trên FD = hấp phụ 90 phút (54,5%) + chiếu đèn 90 phút (5%) và 60 phút dưới ánh nắng mặt trời (22%) = 81,5%. Từ kết quả này có thể nhận định rằng, dưới ánh nắng mặt trời RhB có thể bị phân hủy bởi nhiệt mà không cần xúc tác nhưng hiệu suất không cao.

*Nghiên cứu tỷ lệ  $g-C_3N_4$  và FD thích hợp nhất để đạt hiệu quả xử lý RhB bằng kỹ thuật hấp phụ - quang xúc tác*

Có thể thấy rằng, hấp phụ đã hỗ trợ quá trình quang xúc tác phân hủy RhB của  $g-C_3N_4$  rất tốt và ngược lại sự có mặt của  $g-C_3N_4$  dù với một lượng nhỏ cũng cải thiện đáng kể khả năng xúc tác quang của FD. Phần cuối cùng của nghiên cứu này đề cập đến hàm lượng giới hạn của  $g-C_3N_4$  để hệ vật liệu thể hiện đồng thời khả năng hấp phụ và quang xúc tác hiệu quả nhất.

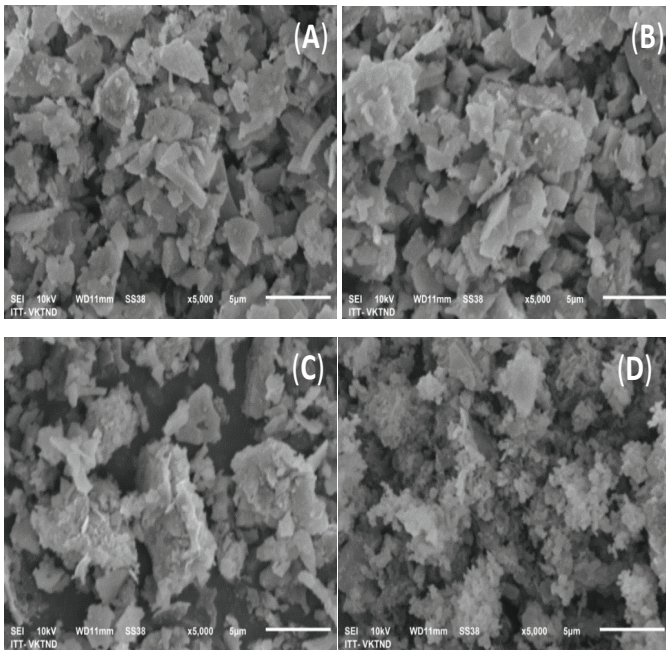
3 hàm lượng nữa của  $g-C_3N_4$  được phân tán trên diatomit là 10, 15 và 20% bằng phương pháp như đã tổng hợp  $5-g-C_3N_4/FD$ . Các mẫu được ký hiệu lần lượt là 10- $g-C_3N_4/FD$ , 15- $g-C_3N_4/FD$  và 20- $g-C_3N_4/FD$ .



Hình 13. Giản đồ XRD của  $g-C_3N_4/FD$  với hàm lượng  $g-C_3N_4$  khác nhau.

Giản đồ XRD của các mẫu  $g-C_3N_4/FD$  được tổng hợp với các hàm lượng  $g-C_3N_4$  thay đổi từ 5 đến 20% (hình 13) chỉ ra rằng, khi tăng hàm lượng  $g-C_3N_4$  các pic nhiễu xạ đặc trưng cho  $g-C_3N_4$  xuất hiện rõ nét hơn. Ngoài ra, không quan sát được sự dịch chuyển nhiều về vị trí của các pic nhiễu xạ, cho thấy không có sự tương tác mạnh nào giữa các thành phần  $g-C_3N_4$  và FD mà có thể dẫn tới sự biến dạng cấu trúc của vật liệu.

Ảnh SEM của các mẫu  $g-C_3N_4/FD$  với hàm lượng  $g-C_3N_4$  khác nhau trên hình 14 cho thấy việc kết hợp  $g-C_3N_4$  với FD không làm thay đổi hình thái học của cả  $g-C_3N_4$  và FD.  $g-C_3N_4$  chủ yếu tạo thành các mảng bám trên bề mặt ngoài của các tấm FD. Khi tăng hàm lượng  $g-C_3N_4$  từ 5 đến 15%, mật độ các mảng bám dày hơn và khi hàm lượng  $g-C_3N_4$  lên tới 20% có thể quan sát được hiện tượng co cụm xảy ra khá rõ nét.



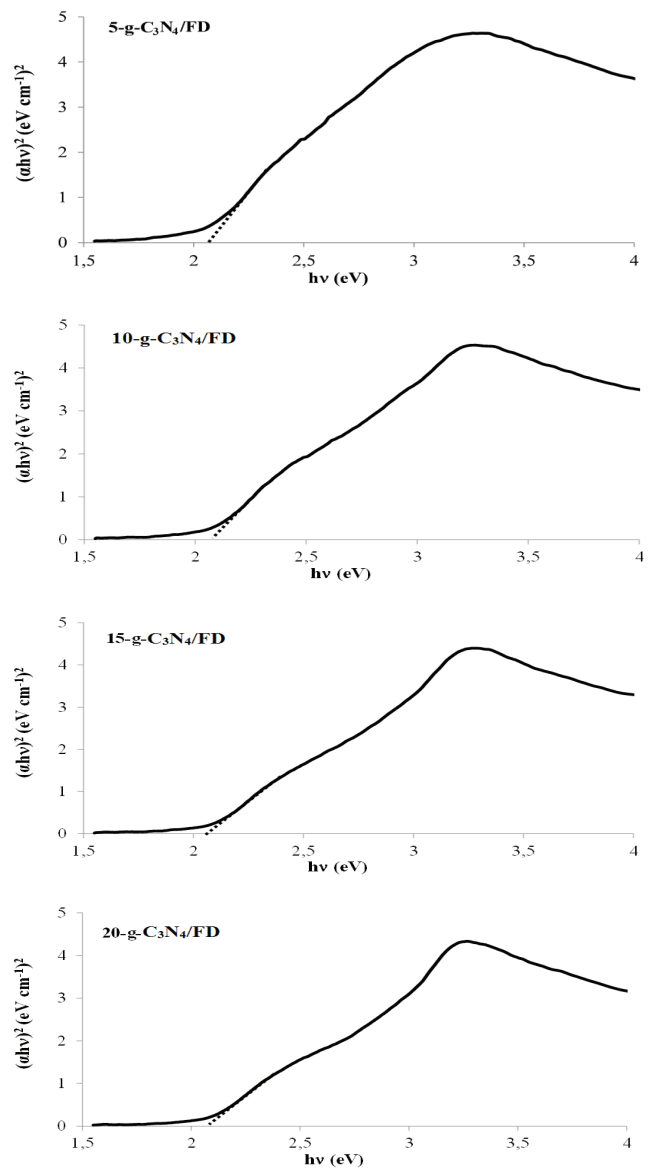
Hình 14. Ảnh SEM của 5-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FD (A), 10-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FD (B), 15-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FD (C) và 20-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FD (D).

Phân tích phổ UV-Vis cho thấy, khả năng hấp phụ ánh sáng vùng UV-Vis của vật liệu x-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FD thay đổi không đáng kể khi tăng hàm lượng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và không khác với E<sub>g</sub> của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (hình 15). Kết quả xác định năng lượng vùng cấm theo hàm (αhv)<sup>2</sup> của 4 mẫu tổng hợp đều nằm trong khoảng 2,1±0,05 eV. Như vậy có thể nói, sự có mặt của FD hầu như không làm thay đổi tính chất quang của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mà chỉ làm tăng khả năng hấp phụ RhB của hệ vật liệu.

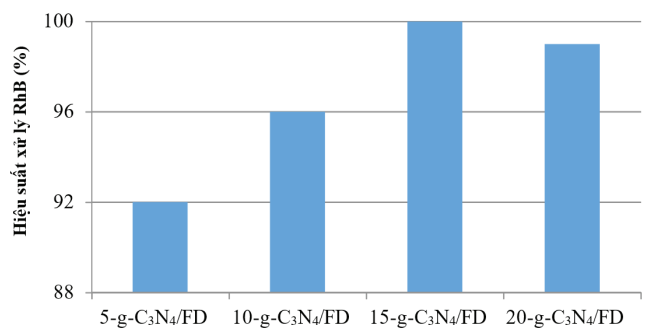
Khả năng xử lý Rhodamine của các mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FD với hàm lượng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> khác nhau được thể hiện ở hình 16.

Có thể nhận thấy, khả năng xử lý RhB sau 90 hấp phụ và tiếp theo 90 phút chiếu sáng tăng từ 92 lên xấp xỉ 100% cùng với sự tăng hàm lượng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ 5 đến 15%. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> lên đến 20%, hiệu suất xử lý RhB giảm nhẹ. Hiện tượng này có thể lý giải như sau: hiệu suất xử lý RhB tăng là do sự hỗ trợ qua lại giữa hai chức năng hấp phụ của FD và quang xúc tác của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trong hệ vật liệu. Khi hàm lượng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tăng dần từ 5 đến 15% hoạt tính quang xúc tác tăng và không ảnh hưởng nhiều đến dung lượng hấp phụ của FD. Nhưng nếu tiếp tục tăng ≥20% thì một phần có thể dẫn đến giảm độ phân tán của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trên FD, từ đó làm giảm hoạt tính quang xúc tác, đồng thời g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> che phủ đáng kể các tâm hấp phụ của FD, dẫn đến độ hấp phụ cũng bị giảm theo.

Từ các kết quả thu được trong phạm vi nghiên cứu, 15% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là hàm lượng giới hạn để tạo hệ vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/diatomit xử lý RhB hiệu quả nhất bằng kỹ thuật hấp phụ - quang xúc tác.



Hình 15. Các đường Kubelka-Munk để xác định năng lượng vùng cấm của 4 mẫu vật liệu.



Hình 16. Khả năng xử lý RhB của các mẫu 5-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FD, 10-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FD, 15-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FD và 20-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FD.

## Kết luận

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp hệ vật liệu hai chức năng hấp phụ và xúc tác quang trên cơ sở g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mang trên FD. Kết quả nghiên cứu cho thấy, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thể hiện hoạt tính xúc tác quang tốt cho quá trình phân hủy RhB ở pH tự sinh nhưng thể hiện khả năng hấp phụ hoạt chất này yếu. Động học biểu kiến của sự phân hủy quang xúc tác RhB có bậc 1/2 đối với RhB và hằng số tốc độ phản ứng bằng 0,1454 mg<sup>1/2</sup>l<sup>-1/2</sup> phút<sup>-1/2</sup>. FD Phú Yên được tinh chế thể hiện khả năng hấp phụ RhB tốt (khoảng 54,5%) nhưng lại không có khả năng xúc tác quang. Việc phân tán g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trên FD tạo nên hệ vật liệu hai chức năng có khả năng vừa hấp phụ vừa xúc tác quang cho quá trình xử lý RhB. Trong 4 hàm lượng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> khảo sát (5, 10, 15 và 20%) thì hàm lượng 15% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trên FD thể hiện hoạt tính hấp phụ - quang xúc tác tốt nhất. RhB cũng có thể bị phân hủy trực tiếp dưới ánh nắng mặt trời nhưng hiệu suất không cao.

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 05/2018/TN. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Fang, (2010), *X-ray in Characterization Techniques*, [https://www.science20.com/mei/blog/xray\\_characterization\\_techniques](https://www.science20.com/mei/blog/xray_characterization_techniques).
- [2] Phạm Cẩm Nam, Trần Thanh Tuấn, Lâm Đại Tú, Võ Đình Vũ (2009), “Xác định các đặc tính của nguyên liệu Diatomite Phú Yên bằng FT-IR, XRF, XRD kết hợp với phương pháp tính toán lý thuyết”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, **32**, tr.56-62.
- [3] T.T.K. Oanh (2019), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm Methylene Blue trên diatomit tinh chế và diatomit được biến tính bởi Fe*, Khóa luận tốt nghiệp, Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
- [4] F. Dong, L. Wu, Y. Sun, M. Fu, Z. Wu, S.C. Lee (2011), “Efficient synthesis of polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts”, *J. Mater. Chem.*, **21(93)**, pp.15171-15174.
- [5] T. Mahmood, M.T. Saddique, A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa, A. Alum (2011), “Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50(17)**, DOI: 10.1021/ie200271d.
- [6] B. Shen, Z. Hong, Y. Chen, B. Lin, B. Gao (2014), “Template-free synthesis of a novel porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with 3D hierarchical structure for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution”, *Mater. Lett.*, **118**, pp.208-211.
- [7] J. Gao, Y. Wang, S. Zhou, D.W. Lin, Y. Kon (2017), “A facile one-step synthesis of Fe-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets and their improved visible light photocatalytic performances”, *ChemCatChem*, **9**, DOI: 10.1002/cctc.201700492.
- [8] Y. Wang, X. Liang, H. Shia, C. Wanga, J. Fand, X. Hue, E. Liu (2019), “Enhanced photocatalytic activity of Ag-CsPbBr<sub>3</sub>/CN composite for broad spectrum photocatalytic degradation of cephalosporin antibiotics 7-ACA”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **247**, pp.57-69.
- [9] F. Dong, Y. Li, Z. Wang, W. KeiHo (2015), “Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets via thermal exfoliation”, *Applied Surface Science*, **358(A)**, pp.393-403.
- [10] Peter Atkins (2018), *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press.
- [11] H. Elden, G. Morsy, M. Bakr (2010), “Diatomite: its characterization, modifications and applications”, *Asian Journal of Materials Science*, **2(3)**, pp.121-136.