

**BỘ GIÁO DỤC & ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HỒ CHÍ MINH  
KHOA KHOA HỌC ỨNG DỤNG**



**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP  
NGÀNH CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU  
COMPOSITE GRAPHITIC CACBON NITRIDE –  $TiO_2$   
ỨNG DỤNG PHÂN HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ**

**GVHD: TS. PHẠM THANH TRÚC  
SVTH: NGUYỄN MINH HOÀNG  
MSSV: 16130022**



**Tp. Hồ Chí Minh, tháng 02/2021**

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**

**KHOA KHOA HỌC ỨNG DỤNG  
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU**



**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE  
GRAPHITIC CACBON NITRIDE –  $\text{TiO}_2$  ỨNG DỤNG PHÂN  
HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ.**

**GVHD: TS. PHẠM THANH TRÚC  
SVTH: NGUYỄN MINH HOÀNG  
MSSV: 16130022  
Khóa: 2016-2020**

**Tp. Hồ Chí Minh, tháng 2 năm 2021**

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**

**KHOA KHOA HỌC ỨNG DỤNG  
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU**



**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE  
GRAPHITIC CACBON NITRIDE –  $\text{TiO}_2$  ỨNG DỤNG PHÂN  
HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ**

**GVHD: TS. PHẠM THANH TRÚC  
SVTH: NGUYỄN MINH HOÀNG  
MSSV: 16130022  
Khóa: 2016-2020**

**Tp. Hồ Chí Minh, tháng 2 năm 2020**

Tp. Hồ Chí Minh, ngày... tháng... năm 20...

## **NHIỆM VỤ KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

Giảng viên hướng dẫn: TS PHẠM THANH TRÚC.

Cơ quan công tác của giáo viên hướng dẫn: Trường Đại học Sư Phạm Kỹ Thuật Thành phố Hồ Chí Minh.

Sinh viên thực hiện: NGUYỄN MINH HOÀNG .

MSSV: 16130022

### **1. Tên đề tài:**

**Nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite graphitic cacbon nitride –  $\text{TiO}_2$  ứng dụng phân hủy chất màu hữu cơ.**

### **2. Nội dung chính của khóa luận:**

Vật liệu composite quang xúc tác được tổng hợp từ graphitic cacbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) và  $\text{TiO}_2$  bằng cách nung kết khối. Vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  được tổng hợp từ tiền chất giàu nitơ là Urea. Mục tiêu là khảo sát các tính chất cũng như quang xúc tác của các mẫu vật liệu composite với tỷ lệ  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và  $\text{TiO}_2$  khác nhau.

### **3. Các sản phẩm dự kiến**

Mẫu vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}$ . Mẫu vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  1:1 và  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  3:1.

### **4. Ngày giao đồ án:**

.....

### **5. Ngày nộp đồ án:**

.....

**6. Ngôn ngữ trình bày: Bản báo cáo:**      **Tiếng Anh**    ☐      **Tiếng Việt**    ☒

**Trình bày bảo vệ: Tiếng Anh**    ☐      **Tiếng Việt**    ☒

**TRƯỞNG BỘ MÔN**

(Ký, ghi rõ họ tên)

**GIẢNG VIÊN HƯỚNG DẪN**

(Ký, ghi rõ họ tên)

KHOA KHOA HỌC ỨNG DỤNG

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM

BỘ MÔN CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU

Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

\*\*\*\*\*

### NHẬN XÉT CỦA GIÁO VIÊN HƯỚNG DẪN

Họ và tên Sinh viên: NGUYỄN MINH HOÀNG.

MSSV: 16130022

Ngành: Công nghệ vật liệu.

Tên đề tài: **Nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite graphitic cacbon nitride – TiO<sub>2</sub> ứng dụng phân hủy chất màu hữu cơ.**

Họ và tên Giáo viên hướng dẫn: .....

Cơ quan công tác của GV hướng dẫn: .....

Địa chỉ: .....

### NHẬN XÉT

1. Về nội dung đề tài và khối lượng thực hiện:

.....  
.....  
.....

2. Tinh thần học tập, nghiên cứu của sinh viên:

.....  
.....  
.....

3. Ưu điểm:

.....  
.....  
.....

4. Khuyết điểm:

.....  
.....  
.....

5. Đề nghị cho bảo vệ hay không?

.....

6. Điểm: .....(Bằng chữ:.....)

*Tp. Hồ Chí Minh, ngày ... tháng ... năm 20...*

Giáo viên hướng dẫn

(Ký & ghi rõ họ tên)

### NHẬN XÉT CỦA GIÁO VIÊN PHẢN BIỆN

Họ và tên Sinh viên: NGUYỄN MINH HOÀNG

MSSV: 16130022

Ngành: Công nghệ vật liệu

Tên đề tài: **Nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite graphitic cacbon nitride – TiO<sub>2</sub> ứng dụng phân hủy chất màu hữu cơ.**

Họ và tên Giáo viên phản biện:.....

Cơ quan công tác của GV phản biện:.....

Địa chỉ: .....

### NHẬN XÉT

1. Về nội dung đề tài và khối lượng thực hiện:

.....  
.....  
.....  
.....

2. Ưu điểm:

.....  
.....  
.....

3. Khuyết điểm:

.....  
.....

4. Kiến nghị và câu hỏi:

.....  
.....  
.....  
.....  
.....

5. Đề nghị cho bảo vệ hay không?

.....

6. Điểm:.....(Bằng chữ:.....)

*Tp. Hồ Chí Minh, ngày ... tháng ... năm 20...*

Giáo viên phản biện

(Ký & ghi rõ họ tên)

## LỜI CẢM ƠN

Với sự giúp đỡ của các thầy cô, các anh chị và các bạn sinh viên đã giúp em hoàn thành được bài luận văn này.

Qua bài luận văn này, em xin gửi lời cảm ơn đến cô TS. Phạm Thanh Trúc, người đã chỉ dạy, hướng dẫn cho em trong quá trình làm luận văn tốt nghiệp.

Đồng thời em cũng gửi lời cảm ơn đến thầy Ths. Huỳnh Hoàng Trung cũng như các bạn sinh viên ở phòng thí nghiệm Công nghệ vật liệu đã giúp đỡ trong quá trình làm luận văn tại đây.

Em cũng xin cảm ơn anh Khang tại viện Khoa học Vật liệu ứng dụng – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp em trong quá trình đo mẫu tại đây.

Sinh viên

Nguyễn Minh Hoàng

## TÓM TẮT

Trong khóa luận này, nghiên cứu tổng hợp chất xúc tác quang g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ tiền chất giàu nitơ nguyên tử là Urea. Tổng hợp vật liệu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> từ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và bột TiO<sub>2</sub> bằng cách nung kết khối. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của tỷ lệ giữa TiO<sub>2</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đến sự phân hủy chất màu hữu cơ. Các đặc trưng của vật liệu xúc tác quang g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và vật liệu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> được chỉ ra bằng các phép đo như phổ nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và quang phổ tử ngoại – khả kiến phản xạ khuếch tán (UV-VIS DRS). Hiệu suất phản ứng quang xúc tác của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> được đánh giá bằng phản ứng phân hủy chất màu MB dưới ánh sáng nhìn thấy. Các thí nghiệm quang xúc tác đã chỉ ra rằng vật liệu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> cho khả năng phân hủy quang xúc tác Methylene Blue (MB) tốt hơn so với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Sự kết hợp giữa TiO<sub>2</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến cũng như làm giảm sự tái hợp của cặp điện tử lỗ trống.



# MỤC LỤC

NHIỆM VỤ KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP.....	i
NHIỆM VỤ KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP.....	i
NHẬN XÉT CỦA GIÁO VIÊN HƯỚNG DẪN .....	ii
NHẬN XÉT CỦA GIÁO VIÊN PHẢN BIỆN .....	iii
LỜI CẢM ƠN .....	iv
TÓM TẮT .....	v
MỤC LỤC.....	vi
Danh sách các chữ viết tắt.....	ix
Danh mục các bảng biểu .....	x
Danh mục hình ảnh, biểu đồ .....	xi
LỜI MỞ ĐẦU .....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	3
1.1 Vật liệu quang xúc tác. ....	3
1.2 Vật liệu quang xúc tác g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	3
1.2.1 Giới thiệu về vật liệu g-carbon nitride. ....	3
1.2.2 Cấu trúc của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	3
1.2.3 Cơ chế quá trình quang xúc tác của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	8
1.2.4 Ưu điểm và nhược điểm của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	11
1.2.4.1 Ưu điểm. ....	11
1.2.4.2 Nhược điểm. ....	12
1.2.5 Các hướng cải thiện nhược điểm của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	12
1.2.5.1 Tiền chất ban đầu. ....	12
1.2.5.2 Thời gian và nhiệt độ tổng hợp. ....	14
1.2.5.3 Tăng diện tích bề mặt xúc tác.....	16
1.2.6 Các phương pháp tổng hợp vật liệu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	17
1.2.6.1 Phương pháp ngưng tụ nhiệt. ....	17

1.2.6.2 Phương pháp muối nóng chảy.....	18
1.2.6.3 Chiếu xạ vi sóng.....	18
1.3 Vật liệu tổng hợp g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	18
1.3.1 Một số tính chất cơ bản của TiO <sub>2</sub> .....	20
1.3.1.1 Tính chất vật lý.....	21
1.3.1.2 Tính chất hóa học.....	22
1.3.2 Cơ chế quang xúc tác của TiO <sub>2</sub> .....	22
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM.....	24
2.1 Hóa chất và thiết bị.....	24
2.1.1 Hóa chất.....	24
2.1.2 Thiết bị.....	24
2.2 Quy trình chế tạo vật liệu.....	25
2.2.1 Chế tạo vật liệu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	25
2.2.2 Chế tạo vật liệu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O.....	25
2.2.3 Chế tạo vật liệu tổng hợp g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	25
2.3 Phương pháp phân tích vật liệu.....	29
2.3.1 Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	29
2.3.2 Phương pháp đo phổ hấp thụ UV-VIS DRS.....	31
2.3.3 Phương pháp đo phổ FT-IR.....	32
2.4 Khảo sát khả năng phân hủy chất màu.....	33
2.4.1 Chất màu Methylene Blue.....	33
2.4.2 Chuẩn bị dung dịch chất màu.....	33
2.4.2.1 Lập đường chuẩn MB.....	33
2.4.2.2 Đường chuẩn dung dịch MB.....	35
2.4.3 Khảo sát khả năng phân hủy MB.....	36
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	37
3.1 Phổ nhiễu xạ tia X (XRD).....	37

3.2 Phổ hồng ngoại (FT-IR).....	42
3.3 Phổ hấp thụ UV-VIS.....	44
3.4 Kết quả quang xúc tác.....	47
Kết luận .....	52
Tài liệu tham khảo.....	54
PHỤ LỤC .....	58
PHỤ LỤC 1: Phổ UV-VIS DRS của các mẫu vật liệu khi chưa xử lý.....	58
PHỤ LỤC 2: Phổ UV-VIS của dung dịch màu MB dùng để dựng đường chuẩn. ....	59
PHỤ LỤC 3: Phổ UV-VIS của dung dịch màu MB sau khi tiến hành phản ứng quang xúc tác với mẫu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	60
PHỤ LỤC 4: Phổ UV-VIS của dung dịch màu MB sau khi tiến hành phản ứng quang xúc tác với mẫu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1.....	61

## **Danh sách các chữ viết tắt**

XRD: Phổ nhiễu xạ tia X.

UV-VIS: Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến.

FT-IR: Phổ chuyển đổi hồng ngoại Fourier.

MB: Methylene Blue.

CB: Vùng dẫn.

VB: Vùng hóa trị.

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Graphitic carbon nitride.

UV-VIS DRS: Phổ tử ngoại - khả kiến phản xạ khuếch tán.

A: Anatase.

R: Rutile.

## Danh mục các bảng biểu

Bảng 1.1: Các thông số về nhóm không gian và hằng số mạng của một số dạng $C_3N_4$ [24]. .....	4
Bảng 2.1: Danh mục hóa chất dùng trong thí nghiệm. ....	24
Bảng 2.2: Danh mục thiết bị dùng trong thí nghiệm.....	25
Bảng 2.3: Nồng độ và độ hấp thụ của dung dịch MB dùng để dựng đường chuẩn. ....	35
Bảng 3.1: Khoảng cách một số mạng tinh thể đặc trưng của $g-C_3N_4$ , $TiO_2$ và các mẫu composite $g-C_3N_4/TiO_2$ 1:1 và 3:1. ....	39
Bảng 3.2: Kích thước tinh thể của $g-C_3N_4$ , $g-C_3N_4/H_2O$ , $TiO_2$ , $g-C_3N_4/TiO_2$ 1:1, $g-C_3N_4/TiO_2$ 3:1.....	39
Bảng 3.3 Sự xúc tác quang phân hủy của chất màu MB có nồng độ $2.8.10^{-5}$ M với các chất xúc tác lần lượt là $g-C_3N_4$ , $g-C_3N_4/H_2O$ , composite $g-C_3N_4/TiO_2$ 1:1, $g-C_3N_4/TiO_2$ 3:1.....	48
Bảng 3.4: Hằng số tốc độ phản ứng của chất xúc tác lần lượt là $g-C_3N_4$ , $g-C_3N_4/H_2O$ , composite $g-C_3N_4/TiO_2$ 1:1, $g-C_3N_4/TiO_2$ 3:1. ....	50

## Danh mục hình ảnh, biểu đồ

Hình 1.1: Cấu trúc của $\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (A), $\alpha$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (B), Graphitic C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (C), Pseudocubic C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (D), Khối C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (E). Nguyên tử C biểu diễn bởi màu xanh và N màu xám [24].	5
Hình 1.2: Cấu trúc (a) triazine và (b) tri-s-triazine (heptazine) của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .	5
Hình 1.3: Sơ đồ minh họa quá trình tổng hợp g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> từ quá trình trùng hợp nhiệt các tiền chất như urea[20], melamine [30], thiourea[32], dicyandiamide [26], cyanamide [4].	6
Hình 1.4: Sơ đồ phản ứng g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> đi từ tiền chất ban đầu là Urea với Ethylenediamine.	6
Hình 1.5: Đặc trưng phổ nhiễu xạ của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [6].	7
Hình 1.6: Cấu trúc (a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kết tinh và (b) vô định hình [27].	8
Hình 1.7: Sơ đồ minh họa quá trình di chuyển cặp điện tử-lỗ trống của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> với A là phân tử cho e <sup>-</sup> và D là phân tử nhận e <sup>-</sup> .	10
Hình 1.8: Độ rộng vùng cấm của các chất xúc tác quang bán dẫn khác nhau và thế oxy hóa khử của các quá trình tách H <sub>2</sub> O, khử CO <sub>2</sub> và chất ô nhiễm ở pH 7.	11
Hình 1.9: (A) Sơ đồ phản ứng tổng hợp g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> từ urea trong không khí. (B) Ảnh TEM của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> có nguồn gốc từ urea[11]. (C) Ảnh TEM của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> có nguồn gốc từ thiourea[34]. (D) Ảnh TEM của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> có nguồn gốc từ dicyandiamide[34]. (E) Phổ UV-VIS của các loại g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . (F) Phổ PL của các loại g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .	13
Hình 1.10: Phổ XRD của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> được tổng hợp tại các nhiệt độ khác nhau [18].	14
Hình 1.11: (a) Mối quan hệ giữa thời gian nhiệt phân và độ dày lớp g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> và quá trình tách lớp của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> với độ dày và kích thước giảm, (b-g) Ảnh TEM của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> được tổng hợp ở 550 <sup>0</sup> C trong (b-c) 0 phút, (d-e) 60 phút, (f-g) 240 phút, không kể thời gian gia nhiệt [14].	15
Hình 1.12: Ảnh TEM của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> được xử lý trong (a-b) 1h, (c-d) 3h và (e-f) 5h. (g-h) Ảnh TEM của (g) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> từ tiền chất urea và (h) tiền chất thiourea mà không thêm	

nước trong quá trình tổng hợp. (i) Cơ chế hình thái giống như tổ ong của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . (j) Sơ đồ minh họa sự khác nhau giữa các nano g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> không có các lỗ rỗng với g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> có các lỗ rỗng. ....	16
Hình 1.13: Sơ đồ phản ứng tổng hợp g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> bằng phương pháp ngưng tụ nhiệt từ tiền chất cyanamide [16,17]. ....	17
Hình 1.14: Sơ đồ dải năng lượng của 3 loại composite lai bán dẫn. ....	19
Hình 1.15: Cơ chế xúc tác quang hóa phân hủy chất màu AO7 của vật liệu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> dưới ánh sáng nhìn thấy. ....	20
Hình 1.16: Cấu trúc tinh thể các dạng thù hình của TiO <sub>2</sub> . ....	21
Hình 2.1: Sơ đồ điều chế mẫu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> và g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O. ....	26
Hình 2.2: Mẫu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> và g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O. ....	27
Hình 2.3: Sơ đồ điều chế mẫu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1 và g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1. ....	28
Hình 2.4: Mẫu composite (a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1, (b) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1 và (c) TiO <sub>2</sub> .....	29
Hình 2.5: Nhiều xạ tia X trên tinh thể.....	30
Hình 2.6: Thu phổ nhiễu xạ tia X.....	31
Hình 2.7: Cấu tạo và cơ chế của UV-VIS phản xạ khuếch tán. ....	32
Hình 2.8: Công thức cấu tạo của methylene blue. ....	33
Hình 2.9 : Đường chuẩn của dung dịch MB. ....	35
 Hình 3.1: Phổ XRD của g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1 và g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1 .....	37
Hình 3.2: Phần mở rộng phổ XRD của TiO <sub>2</sub> và mẫu các mẫu composite g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1 và 3:1 ở các mặt (200), (105), (211). ....	40
Hình 3.3: Phần mở rộng phổ XRD của TiO <sub>2</sub> và mẫu các mẫu composite g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1 và 3:1 ở mặt (204). ....	41
Hình 3.4: Phổ FT-IR của mẫu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1 và g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1.....	42

Hình 3.5: Phổ UV-VIS DRS của các vật liệu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O. TiO <sub>2</sub> , composite g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1. ....	44
Hình 3.6: Đồ thị đường Tauc để xác định giá trị độ rộng vùng cấm của (a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (b) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O, (c) TiO <sub>2</sub> , (d) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1, (e) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1.....	46
Hình 3.7: Sự xúc tác quang phân hủy của chất màu MB có nồng độ 2.8.10 <sup>-5</sup> M với các chất xúc tác lần lượt là g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O, composite g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1.....	47
Hình 3.8: Đồ thị để xác định tốc độ phản ứng quang xúc tác phân hủy MB có nồng độ 2.8.10 <sup>-5</sup> M với các chất xúc tác lần lượt là g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O, composite g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1. ....	50



## LỜI MỞ ĐẦU

Với sự phát triển của các ngành công nghiệp, nông nghiệp, chế biến đã thay đổi cuộc sống của người dân, làm cho chất lượng cuộc sống được tăng cao. Tuy nhiên, ngoài việc phát triển kinh tế, mang lại cuộc sống chất lượng cho người dân thì việc hoạt động từ các ngành nghề này đã làm cho môi trường bị ảnh hưởng gây ra sự ô nhiễm nguồn nước, ô nhiễm không khí... do các chất thải sinh ra trong quá trình sản xuất công nghiệp, nông nghiệp cũng như các chất thải sinh ra từ các quá trình sinh hoạt của người dân. Trong đó, ô nhiễm nguồn nước là một trong những vấn đề lớn, nhất là đối với các nước đang phát triển như là Việt Nam. Nguồn nước của các sông ngòi ao hồ ở Việt Nam ngày càng bị ô nhiễm nặng nề do sự xả thải ra ngoài các hóa chất tồn dư trong quá trình sản xuất công nghiệp, nông nghiệp. Trong đó, sự tồn tại của các hợp chất hữu cơ độc hại và gây nhiễm độc cấp tính và lâu dài lên cơ thể con người và gây ảnh hưởng đến các sinh vật xung quanh như phenol và các hợp chất phenol, các loại thuốc nhuộm, các dung môi hữu cơ... Việc xử lý các loại hợp chất này ra khỏi nguồn nước là một điều rất cần thiết. Do đó, nhiều phương pháp xử lý được ra đời như phương pháp sinh học, phương pháp hấp phụ, phương pháp oxi hóa khử... Trong đó việc sử dụng vật liệu xúc tác quang để xử lý là một trong những phương pháp có nhiều ưu điểm và cực kỳ thân thiện với môi trường, tận dụng khả năng từ nguồn năng lượng vô tận của mặt trời.

Trong đó vật liệu quang xúc tác graphitic cacbon nitride là một trong những vật liệu tiêu biểu như vậy. Chúng có nhiều ưu điểm, thân thiện với môi trường, dễ dàng tổng hợp với chi phí rẻ. Tuy nhiên vật liệu này vẫn còn một số nhược điểm gây ảnh hưởng đến tính chất quang xúc tác. Vì vậy việc pha tạp là một trong những giải pháp được dùng để nâng cao hiệu suất và tính chất của vật liệu quang xúc tác.

Trong đề án này sẽ tập trung nghiên cứu tổng hợp và pha tạp vật liệu với  $\text{TiO}_2$  ( một vật liệu quang xúc tác phổ biến) để nâng cao tính chất hiệu quả quang xúc tác.

- **Mục tiêu của luận văn:**

Chế tạo vật liệu graphitic cacbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) từ tiền chất Urea.

Chế tạo vật liệu composite giữa graphitic cacbon nitride và  $\text{TiO}_2$  ( $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ ) với tỷ lệ khác nhau và khảo sát khả năng quang xúc tác phân hủy chất màu Methylene Blue (MB).

Nội dung của luận văn chia thành ba chương:

- **Chương 1: Tổng quan**

Giới thiệu tổng quan về vật liệu quang xúc tác, cơ chế quang xúc tác. Một số đặc điểm và tính chất nổi bật của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Các phương pháp tổng hợp vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

- **Chương 2: Thực nghiệm:**

Trình bày quy trình tổng hợp vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và vật liệu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Trình bày tóm tắt các phương pháp dùng để phân tích, khảo sát tính chất của vật liệu vừa được chế tạo.

- **Chương 3: Kết quả và thảo luận:**

Phân tích đánh giá kết quả thu được từ các phổ XRD, UV-VIS, FT-IR, phân trăm chất màu MB bị phân hủy sau khi thực hiện phản ứng quang xúc tác. Từ đó đánh giá và kết luận về vật liệu quang xúc tác điều chế được.

# CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

## 1.1 Vật liệu quang xúc tác.

Vật liệu quang xúc tác là những vật liệu xúc tác hoạt động dưới tác dụng khi có ánh sáng chiếu vào. Các vật liệu xúc tác quang hóa là những vật liệu bán dẫn, trong suốt quá trình phản ứng chất xúc tác không bị biến đổi cũng như không cấp cung cấp năng lượng khác cho hệ. Khi có ánh sáng chiếu vào, vật liệu quang xúc tác sinh ra các cặp điện tử - lỗ trống, các cặp điện tử lỗ trống chính là nhân tố giúp cho các vật liệu này có các đặc tính xúc tác.

## 1.2 Vật liệu quang xúc tác g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 1.2.1 Giới thiệu về vật liệu g-carbon nitride.

Tương tự như graphite, graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) là một trong những vật liệu được nghiên cứu phổ biến do có các tính chất đặc biệt. Hiện nay, nó được biết đến là một trong những chất bán dẫn không kim loại nổi tiếng nhất ứng dụng trong quang xúc tác [29]. Nó là một polymer bán dẫn, có độ rộng vùng cấm 2.7-2.9 eV, có khả năng ổn định nhiệt, hóa học, không bị ăn mòn, chống thấm nước. Tính ổn định hóa học của vật liệu được chỉ ra rằng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> không tan trong nước, ethanol, toluene, diethyl ether, THF[2]. Là một vật liệu bán dẫn phi kim loại sở hữu nhiều đặc tính hứa hẹn. Nhất là khả năng phân tách H<sub>2</sub>O của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được các nhà khoa học phát hiện vào năm 2009. Điều này làm cho g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trở thành một vật liệu lý tưởng cho các ứng dụng về năng lượng và xúc tác quang môi trường. Tuy nhiên g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có nhược điểm là khả năng hấp thụ ánh sáng mặt trời thấp, hiệu quả lượng tử thấp và có tỷ lệ tái hợp cao làm giảm tính chất xúc tác quang hóa [12;25].

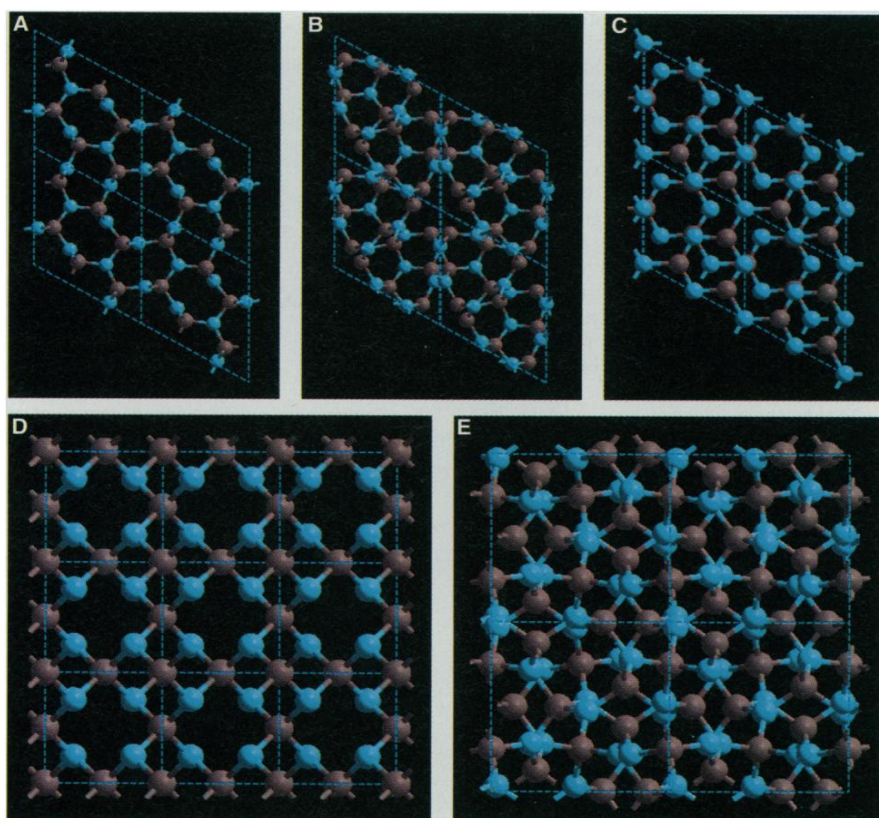
### 1.2.2 Cấu trúc của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (carbon nitride) đã được tìm ra từ khá lâu, đã được báo cáo là một trong các polymer nhân tạo lâu đời nhất. Các đơn vị cấu trúc cơ bản của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là tri-s-triazine đã được tìm ra từ những năm 1834 bởi Berzelius và được đặt tên bởi Liebig [14;9].

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có tổng cộng bảy pha là  $\alpha$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, khối C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pseudocubic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-h-triazine, g-otriazine và g-h-heptazine với độ rộng vùng cấm 5.49, 4.85, 4.30, 4.13, 2.97, 0.93, and 2.88 eV. [24]

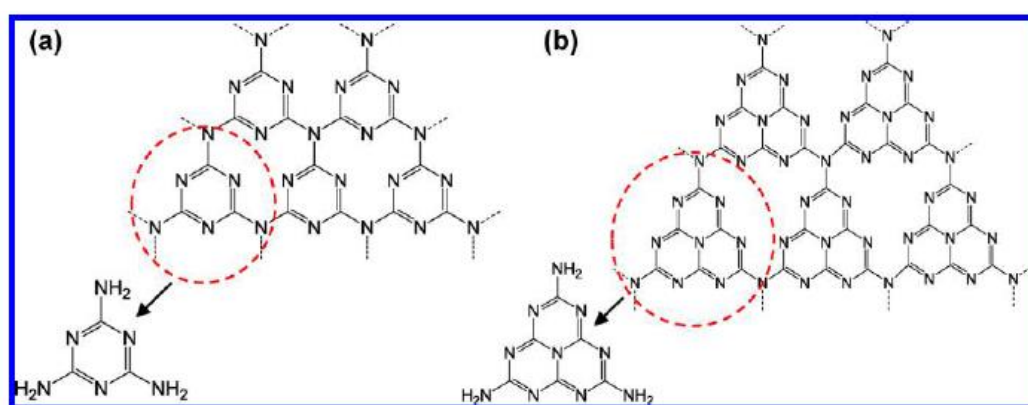
	$\alpha$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Khối C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Pseudocubic C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Graphitic C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )
Nhóm không gian	P3 <sub>1</sub> C (159)	P3 (143)	I $\bar{4}$ 3d (220)	P $\bar{4}$ 2m (111)	P $\bar{6}$ m2 (187)
a (nm)	0.64665	0.64017	0.53973	0.34232	0.47420
c (nm)	0.47097	0.24041			0.67205

Bảng 1.1: Các thông số về nhóm không gian và hằng số mạng của một số dạng C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [24].



Hình 1.1: Cấu trúc của  $\beta$ - $C_3N_4$  (A),  $\alpha$ - $C_3N_4$  (B), Graphitic  $C_3N_4$  (C), Pseudocubic  $C_3N_4$  (D), Khối  $C_3N_4$  (E). Nguyên tử C biểu diễn bởi màu xanh và N màu xám [24].

Trong cùng một lớp g- $C_3N_4$  cả triazine ( $C_3N_3$ ) hay tri-s-triazine (heptazine) ( $C_6N_7$ ) đều được cho là đơn vị cấu tạo của g- $C_3N_4$  [2]. Về sau, người ta chỉ ra được rằng chỉ có tri-s-triazine được coi là đơn vị cấu trúc của g- $C_3N_4$  do tính ổn định cao của chúng về mặt năng lượng. Điều này phù hợp với tính toán về nguyên tắc thứ nhất của hàm mật độ (DFT) được thực hiện bởi Kroke et al [11].

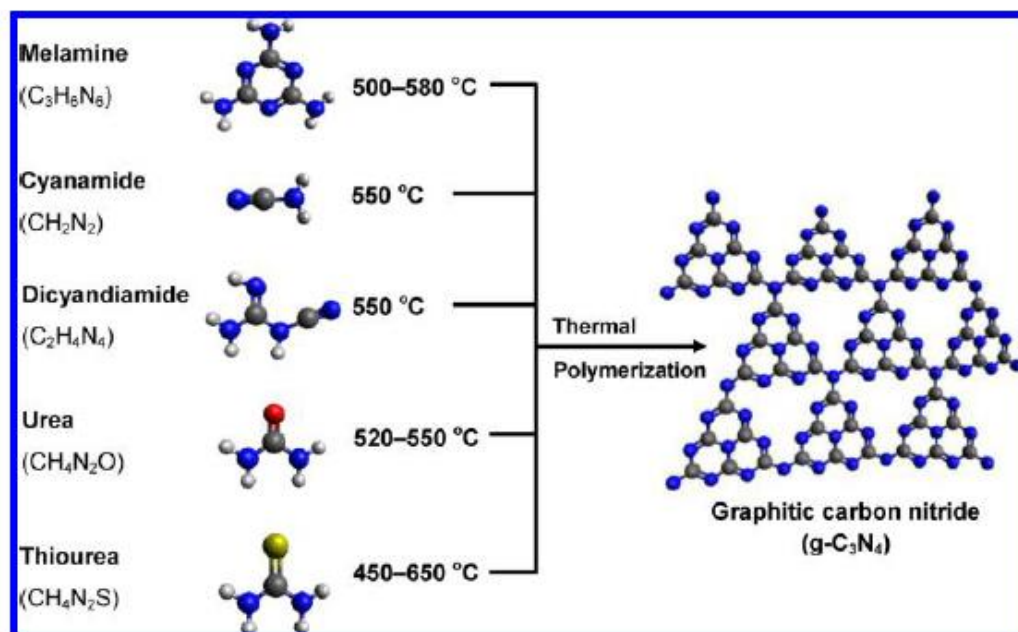


Hình 1.2: Cấu trúc (a) triazine và (b) tri-s-triazine (heptazine) của g- $C_3N_4$ .

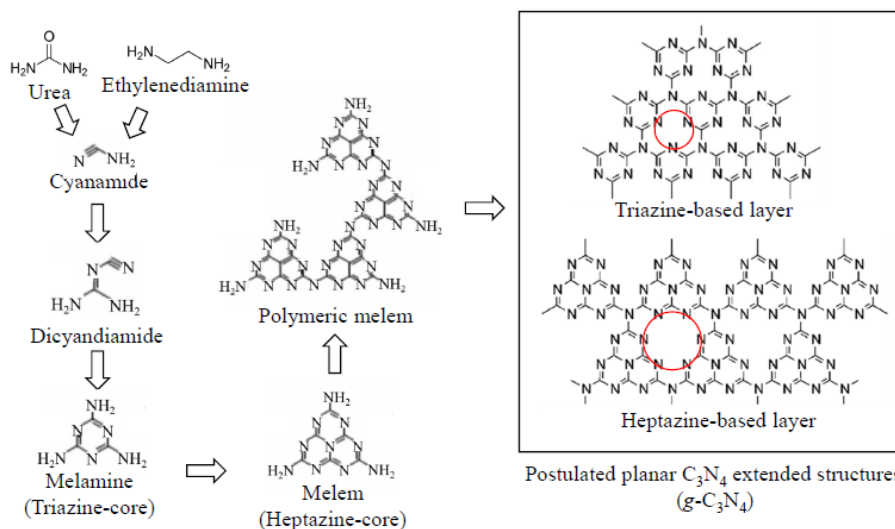
Trong cấu trúc triazine được cấu tạo nên từ các đơn vị cấu trúc melamine trong khi đó ở cấu trúc tri-s-triazine được cấu tạo từ các đơn vị cấu trúc melem.

Vật liệu g- $C_3N_4$  được tổng hợp từ các tiền chất ban đầu giàu nguyên tố Nitơ thông qua phản ứng trùng hợp để tạo thành mạch phân tử có kích thước lớn.

Các tiền chất thường được sử dụng như là urea, melamine, thiourea, dicyandiamide, cyanamide,...

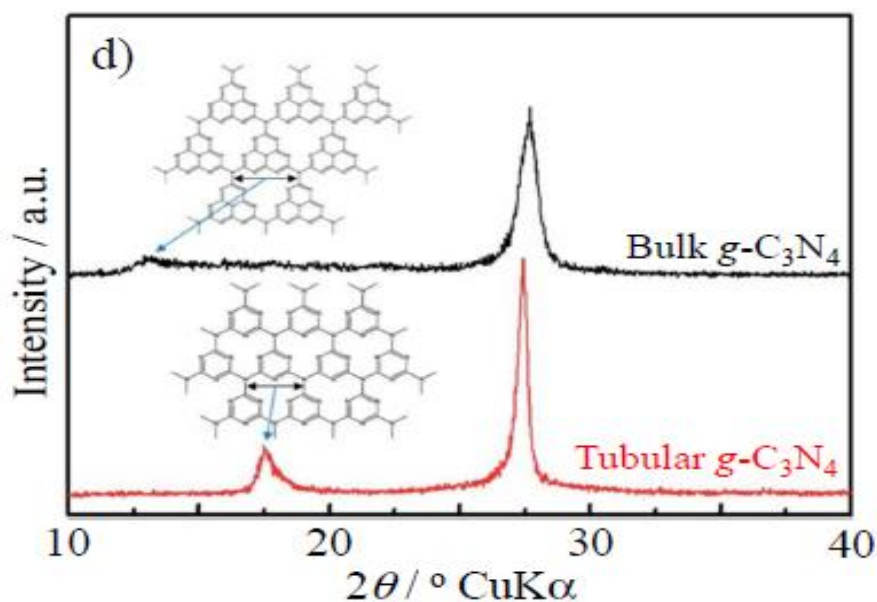


Hình 1.3: Sơ đồ minh họa quá trình tổng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ quá trình trùng hợp nhiệt các tiền chất như urea[20], melamine [30], thiourea[32], dicyandiamide [26], cyanamide [4].



Hình 1.4: Sơ đồ phản ứng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đi từ tiền chất ban đầu là Urea với Ethylenediamine.

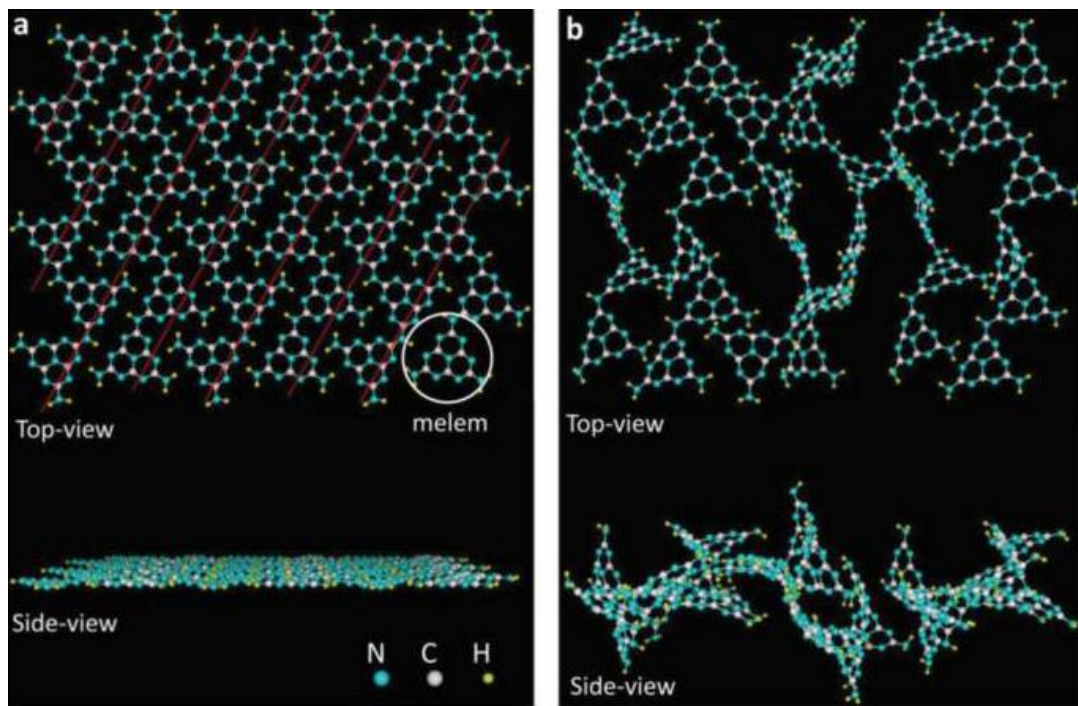
$g\text{-C}_3\text{N}_4$  có 2 đỉnh nhiễu xạ đặc trưng là (100) và (002) tại 13.1 và 27.3. Trong đó (002) đặc trưng cho cấu trúc mạng xếp chồng graphitic. Còn đỉnh (100) tượng trưng cho cấu trúc mạng đóng kín, là khoảng cách giữa 2 phân tử melem trong cấu trúc heptazine (tri-s-triazine) của  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .



Hình 1.5: Đặc trưng phổ nhiễu xạ của  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [6].

Ở cấu trúc Tubular  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ( ống nano  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ) thì 2 đỉnh nhiễu xạ đặc trưng lúc này ở 17.5 và 27.3.





Hình 1.6: Cấu trúc (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kết tinh và (b) vô định hình [10].

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có dạng cấu trúc xếp chồng như than chì. Một ô đơn vị có chứa 14 nguyên tử thuộc nhóm không gian  $P\bar{6}m2$  (187) có các hằng số mạng  $a = 0.4742$  nm và  $c = 0.67205$  nm [24].

### 1.2.3 Cơ chế quá trình quang xúc tác của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Quá trình quang xúc tác của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là một quá trình quang xúc tác dị thể được chia làm các giai đoạn sau[1]:

- + Các chất tham gia phản ứng được khuếch tán từ pha lỏng hoặc khí đến bề mặt chất xúc tác.
- + Các chất tham gia phản ứng được hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác.
- + Vật liệu quang xúc tác hấp thụ photon ánh sáng, phân tử chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích với sự chuyển mức năng lượng của electron.



+ Phản ứng quang hóa được chia làm 2 giai đoạn nhỏ: *Phản ứng quang hóa sơ cấp* trong đó các phân tử bị kích thích (các phân tử chất bán dẫn) tham gia trực tiếp vào phản ứng với các chất bị hấp phụ. *Phản ứng quang hóa thứ cấp*, còn gọi là giai đoạn phản ứng “tối” hay phản ứng nhiệt đó là giai đoạn phản ứng của các sản phẩm thuộc giai đoạn sơ cấp.

+ Nhả hấp phụ các sản phẩm.

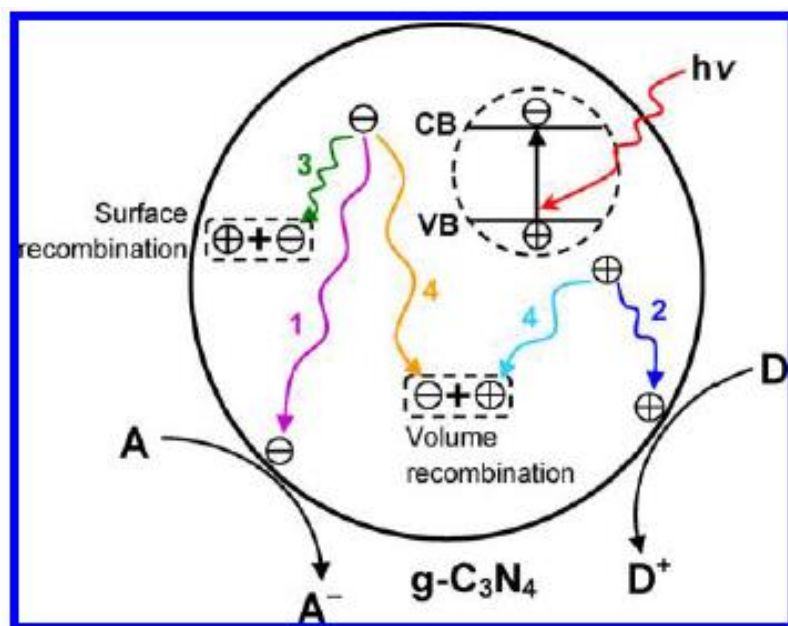
+ Khuếch tán các sản phẩm vào pha khí hoặc lỏng.

Quá trình đầu tiên của quá trình quang xúc tác dị thể phân hủy các chất hữu cơ là quá trình sinh ra cặp điện tử lỗ trống trong chất bán dẫn. Khi được chiếu sáng bằng ánh sáng có năng lượng  $h\nu$  lớn hơn hoặc bằng năng lượng vùng cấm ( $h\nu \geq E_g$ ), thì cặp điện tử ( $e^-$ ) - lỗ trống ( $h^+$ ) sẽ được sinh ra. Các electron  $e^-$  nhảy lên vùng dẫn còn các lỗ trống  $h^+$  ở lại vùng hóa trị.

Các chất tham gia phản ứng hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác gồm 2 loại:

+ Các phân tử nhận electron acceptor (A).

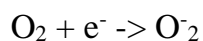
+ Các phân tử cho electron donor (D).



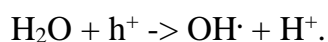
Hình 1.7: Sơ đồ minh họa quá trình di chuyển cặp điện tử-lỗ trống của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> với A là phân tử cho e<sup>-</sup> và D là phân tử nhận e<sup>-</sup>.

Dưới tác dụng của ánh sáng, chúng nhận oxy và hơi nước từ không khí biến đổi thành 2 dạng O<sub>2</sub><sup>-</sup> và OH<sup>·</sup> là 2 dạng có hoạt tính cao có khả năng phân hủy chất hữu cơ thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O.

Tại vùng dẫn xảy ra quá trình khử:



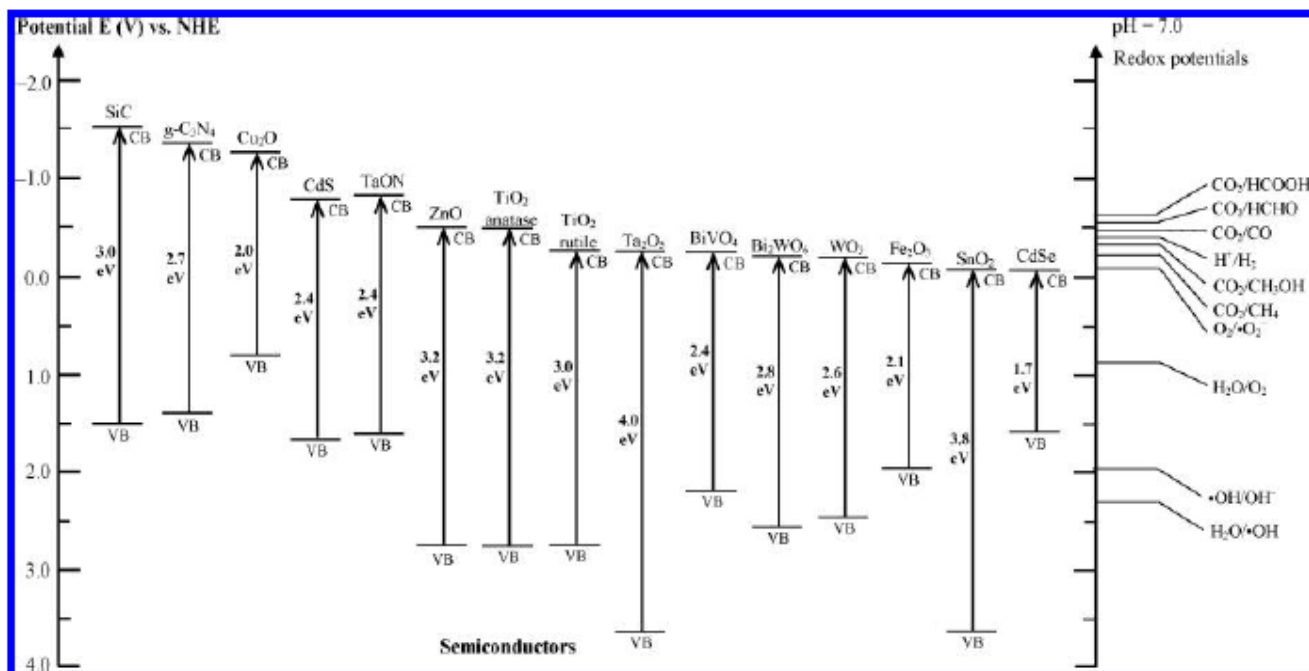
Tại vùng hóa trị xảy ra quá trình oxy hóa:



Sự hấp thụ ánh sáng sinh ra cặp điện tử - lỗ trống là yếu tố làm nên xúc tác quang hóa. Tuy nhiên, có một quá trình đối lập xảy ra đồng thời là quá trình tái hợp của cặp điện tử lỗ trống. Quá trình tái hợp thể tích và bề mặt được thể hiện [Hình 1.7]. Quá trình tái hợp này làm giảm hiệu quả của quá trình xúc tác quang hóa.

## 1.2.4 Ưu điểm và nhược điểm của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 1.2.4.1 Ưu điểm.



Hình 1.8: Độ rộng vùng cấm của các chất xúc tác quang bán dẫn khác nhau và thế oxy hóa khử của các quá trình tách H<sub>2</sub>O, khử CO<sub>2</sub> và chất ô nhiễm ở pH 7.

Vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có mức năng lượng vùng cấm trong khoảng 2.7-2.9 eV cho phép vật liệu có thể ứng dụng trong miền ánh sáng nhìn thấy. Vị trí vùng dẫn của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thích hợp cho các phản ứng phân tách nước, CO<sub>2</sub>, phân hủy các chất hữu cơ, tổng hợp...

Vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là vật liệu polyme bán dẫn phi kim loại, có cấu trúc 2D gồm các lớp C và N xếp chồng lên nhau và liên kết với nhau bởi lực Van der Waals. Thành phần của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> chủ yếu chỉ gồm nguyên tố là C và N với tỷ lệ  $C/N = \frac{3}{4}$ . Do đó việc tổng hợp vật liệu này cũng rất dễ dàng do nó đi từ những tiền chất ban đầu giàu Ni tơ nhưng rẻ như urea, melamine, thiourea, dicyandiamide, cyanamide... bằng cách nung nhiệt ở nhiệt độ 500-600<sup>0</sup>C. Ngoài ra, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được cho là tương thích sinh học và không gây hại lên tế bào.

#### 1.2.4.2 Nhược điểm.

Tuy vậy, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> còn có các nhược điểm gây ảnh hưởng đến hiệu suất quang hóa như là tốc độ tái hợp của cặp điện tử lỗ trống cao, vật liệu chế tạo có diện tích bề mặt thấp cùng với diện tích bên trong không có hoạt tính xúc tác lớn, động học phản ứng bề mặt bé, tốc độ oxy hóa không cao, khả năng linh động của điện tử kém [2].

#### 1.2.5 Các hướng cải thiện nhược điểm của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Để vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tạo ra tận dụng được những tính chất ưu điểm tốt, việc tối ưu hóa vật liệu để đạt được hoạt tính quang hóa tốt là điều rất quan trọng.

Các hướng thường dùng để cải thiện tính chất của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> như là :

+Tổng hợp và biến tính g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có diện tích bề mặt lớn, kiểm soát và tạo được các kết cấu hình thái nano.

+Pha tạp các nguyên tố như P, B, S, O, C, ...

+Kết hợp với các vật liệu bán dẫn khác như TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO, NiTiO<sub>3</sub>,...

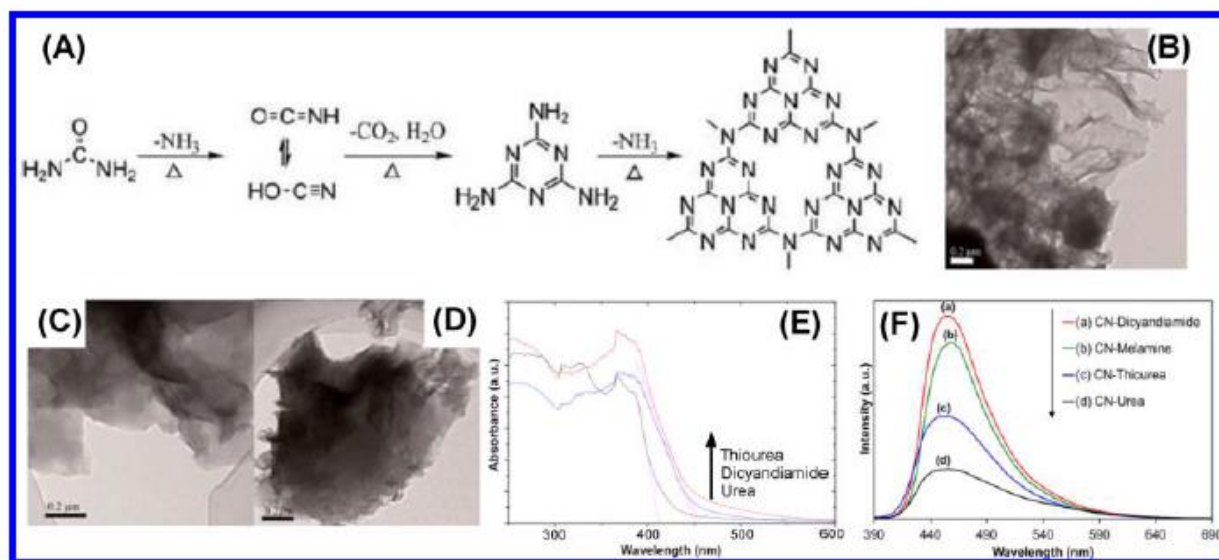
Có rất nhiều phương pháp cũng như các hướng được đưa ra để chế tạo, biến tính vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> như pha tạp nguyên tố kim loại, phi kim hay chế tạo vật liệu kết hợp, tạo cấu trúc ống nano... được đăng tải trên rất nhiều bài báo, tạp chí khác nhau. Tuy nhiên, trong đây chỉ đưa ra một số các yếu tố và điều kiện tổng hợp được dùng để có thể cải thiện tính chất của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tạo ra.

##### 1.2.5.1 Tiền chất ban đầu.

Việc pha tạp các nguyên tố phi kim có thể thu hẹp lại năng lượng vùng cấm của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và củng cố khả năng thu nhận ánh sáng nhìn thấy của xúc tác quang.

Để pha tạp các nguyên tố phi kim trong vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, một trong những phương pháp đơn giản nhất là chọn nguyên liệu tiền chất ban đầu có chứa các nguyên tố khác ngoài C và N như là Urea, Thiourea. Vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có thể tổng hợp từ nhiều tiền chất khác nhau tuy nhiên vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp từ tiền chất ban đầu là urea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) được cho là có nhiều tính chất tốt hơn cả. Còn việc sử dụng thiourea thì trong quá trình tổng hợp vật liệu sẽ sinh ra khí như H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> là những khí rất là độc so với việc dùng urea sinh ra các khí an toàn hơn như CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>...

Trong một nghiên cứu, người ta tổng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ hai tiền chất khác nhau là melamine không chứa oxy và urea có chứa oxy cùng một điều kiện tổng hợp ở nhiệt độ 580<sup>0</sup>C trong 3 giờ [16]. Nghiên cứu đó chỉ ra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có nguồn gốc từ urea có diện tích bề mặt cao hơn (39.5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) so với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có nguồn gốc từ melamine (3.7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Điều này dẫn đến mật độ quang điện của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có nguồn gốc từ urea lớn hơn so với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có nguồn gốc melamine. Diện tích bề mặt tăng lên dẫn đến hiệu suất quang xúc tác tốt hơn.



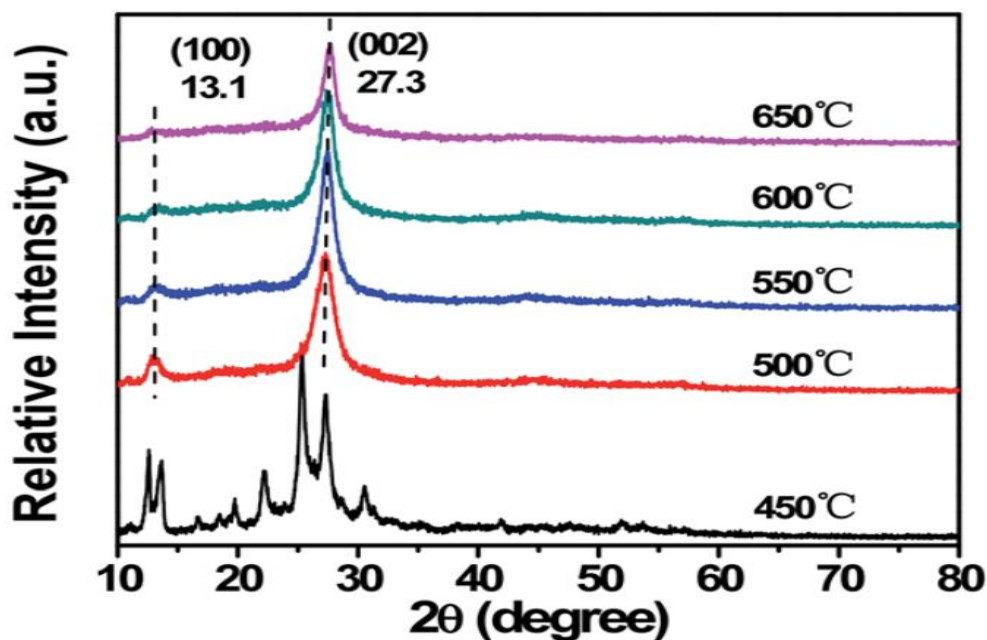
Hình 1.9: (A) Sơ đồ phản ứng tổng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ urea trong không khí. (B) Ảnh TEM của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có nguồn gốc từ urea[11]. (C) Ảnh TEM của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có nguồn gốc từ thiourea[34]. (D) Ảnh TEM của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có nguồn gốc từ dicyandiamide[34]. (E) Phổ UV-VIS của các loại g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. (F) Phổ PL của các loại g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Ta có thể thấy từ ảnh 7B cho thấy g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ urea có cấu trúc xốp trong khi g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ thiourea và từ dicyandiamide thì không có. Tương tự như một bài báo cáo của Martin [17], g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có nguồn gốc từ urea có quang xúc tác H<sub>2</sub> tốt hơn do có diện tích bề mặt lớn, phản trùng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tốt hơn và sự di chuyển của các điện tích được cải thiện.

Việc sử dụng vật liệu tiền chất ban đầu là urea vừa cải thiện được diện tích bề mặt so với các tiền chất khác cũng như pha tạp được nguyên tố O trong cấu trúc g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Việc pha tạp nguyên tố O làm tăng dải hoạt động trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

### 1.2.5.2 Thời gian và nhiệt độ tổng hợp.

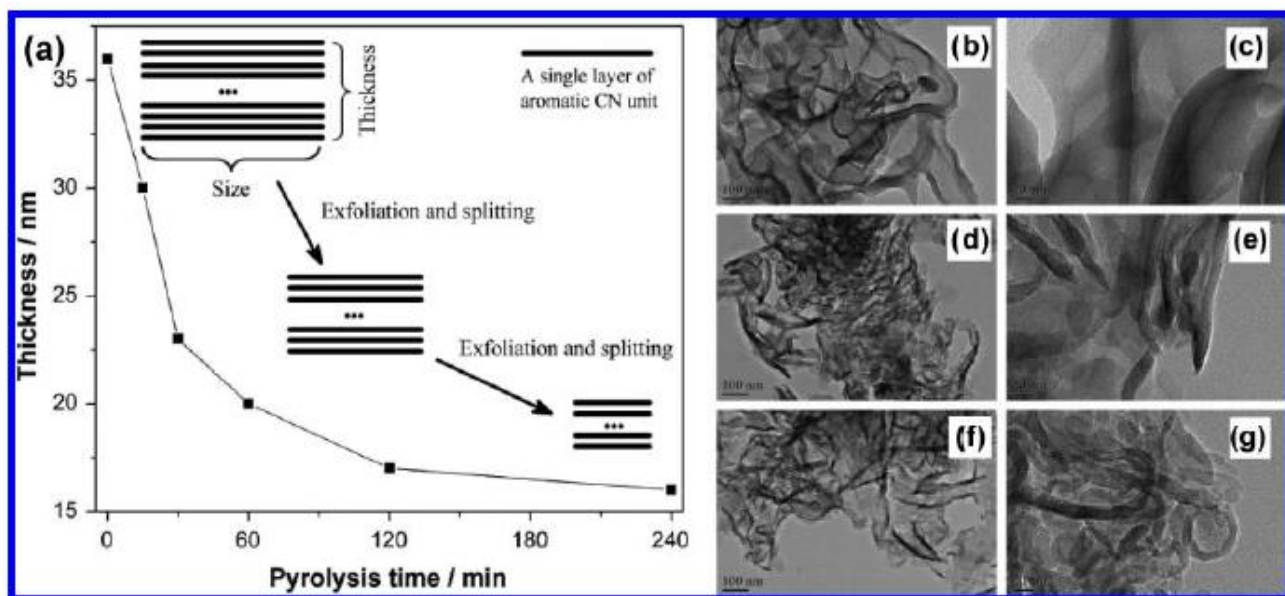
Thời gian và nhiệt độ tổng hợp cũng ảnh hưởng đến tính chất hóa lý của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Trong một thí nghiệm Zhang và cộng sự đã tổng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ urea không có khí phụ trợ ở 550<sup>0</sup>C trong 3 giờ [34]. Trong quá trình xử lý nhiệt tạo ra khí NH<sub>3</sub> ở nhiệt độ thấp (<200<sup>0</sup>C) và CO<sub>2</sub> ở nhiệt độ cao tạo xốp. Trong một thí nghiệm khác, Liu và cộng sự kiểm tra ảnh hưởng của nhiệt độ nung từ 400-550<sup>0</sup>C tới cấu trúc tinh thể của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có nguồn gốc từ urea. Từ nghiên cứu XRD, nhóm nghiên cứu chỉ ra rằng cấu trúc lớp graphitic chỉ được tạo ra hoàn chỉnh khi nhiệt độ lớn hơn 450<sup>0</sup>C. Nhiệt độ thích hợp nhất để tổng hợp vật liệu là khoảng 550<sup>0</sup>C. Từ nhiệt độ 600<sup>0</sup>C bắt đầu có sự phân hủy vật liệu. Ở nhiệt độ 700<sup>0</sup>C, sự phân hủy g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> diễn ra hoàn toàn. Phổ XRD của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ở các nhiệt độ khác nhau với hai đỉnh đặc trưng là (100) và (002) được thể hiện ở hình dưới đây.



Hình 1.10: Phổ XRD của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp tại các nhiệt độ khác nhau [18].

Nhóm nghiên cứu của Dong đã nghiên cứu thời gian tổng hợp bằng cách nung nóng urea ở nhiệt độ 550<sup>0</sup>C [14]. Nghiên cứu chỉ ra rằng diện tích bề mặt của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tăng lên từ 31 đến 288 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> khi thời gian tổng hợp kéo dài từ 0-240 phút do kết quả của

việc độ xốp tăng và độ dày lớp giảm từ 36 xuống 16 nm. Các lớp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được xếp chồng lên nhau và liên kết với nhau bởi liên kết hydro của các đơn vị pomyme với nhóm NH/NH<sub>2</sub>. Việc gia tăng thời gian nhiệt phân khiến cho các lớp lớn g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được phân tách thành các lớp nhỏ hơn.



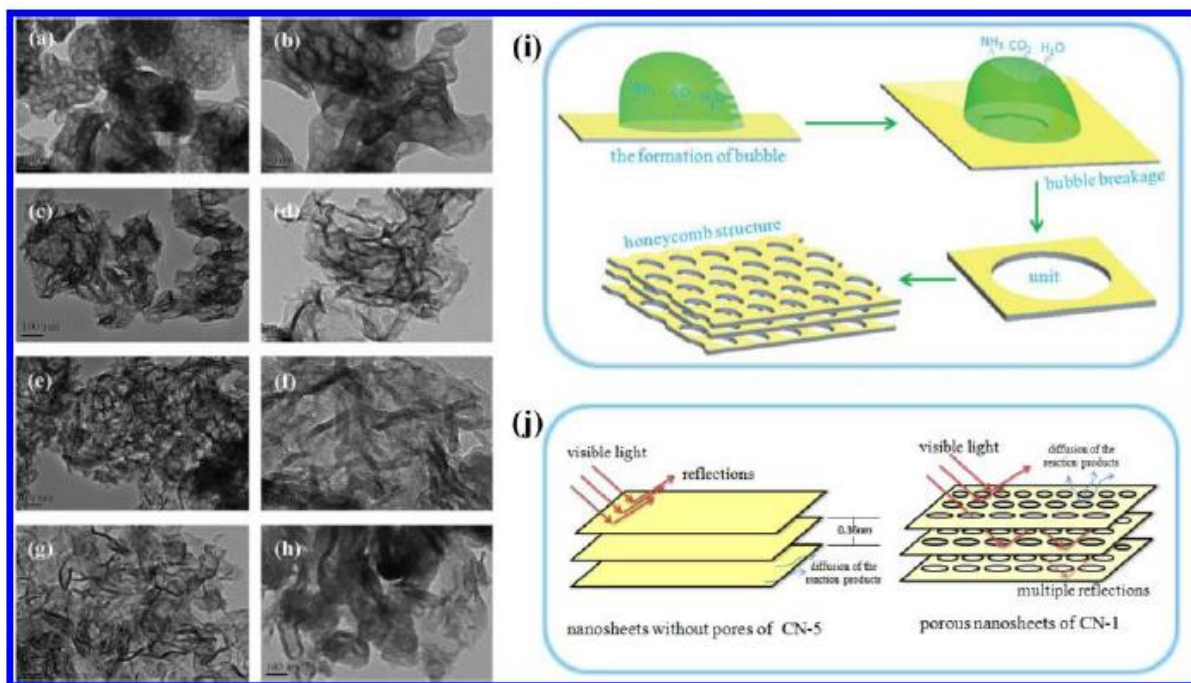
Hình 1.11: (a) Mối quan hệ giữa thời gian nhiệt phân và độ dày lớp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và quá trình tách lớp của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> với độ dày và kích thước giảm, (b-g) Ảnh TEM của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp ở 550<sup>0</sup>C trong (b-c) 0 phút, (d-e) 60 phút, (f-g) 240 phút, không kể thời gian gia nhiệt [14].

Ở  $t = 0$  phút. Mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tạo thành từ các lớp liên tục và uốn cong làm giảm năng lượng bề mặt tổng thể. Ở thời gian  $t = 60$  phút, thì tạo thành hình thái giống như là tiểu cầu. Tăng thời gian lên 240 phút, cấu trúc nano giống như lụa được quan sát thấy cho thấy quá trình sự phân tách do tách lớp. Kết quả là diện tích bề mặt của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tăng lên và sự thay đổi cấu trúc bề mặt điện tử cải thiện khả năng quang hóa loại bỏ NO và rhodamine B.



### 1.2.5.3 Tăng diện tích bề mặt xúc tác.

Việc bổ sung thêm nước trong quá trình phản ứng cũng là một trong những đề xuất để cải thiện tính chất của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Một trong những phương pháp đó là trùng hợp nhiệt từ tiền chất urea với sự hiện diện của nước ở 450<sup>0</sup>C [28]. Một lượng lớn bong bóng mềm từ khí NH<sub>3</sub> và CO<sub>2</sub> được tạo ra và vỡ trong quá trình tổng hợp.



Hình 1.12: Ảnh TEM của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được xử lý trong (a-b) 1h, (c-d) 3h và (e-f) 5h. (g-h) Ảnh TEM của (g) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ tiền chất urea và (h) tiền chất thiourea mà không thêm nước trong quá trình tổng hợp. (i) Cơ chế hình thái giống như tổ ong của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. (j) Sơ đồ minh họa sự khác nhau giữa các nano g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> không có các lỗ rỗng với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có các lỗ rỗng.

Như ở Hình 1.12 (a-b), số lượng lớn lỗ rỗng được hình thành từ các bong bóng. Tạo thành cấu trúc giống như bong bóng sau đó tạo thành hình thái như những tổ ong. Tiếp tục nung trong 3h-5h, cấu trúc tổ ong biến mất dẫn đến sự hình thành các ống nano. Hình 1.12 (c-f) chỉ ra trong suốt thời gian tổng hợp kéo dài, các lỗ rỗng sụp xuống tạo thành cấu trúc các ống nano 2D. Hình 1.12 (g-h) đã chỉ ra vai trò của nước trong quá trình tạo thành các cấu trúc tổ ong. Hình 1.12i minh họa cho quá trình hình thành các

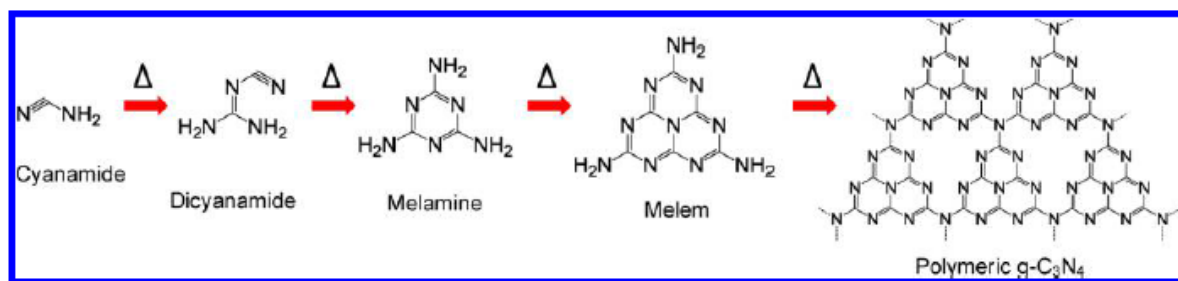


cấu trúc tổ ong. Việc bổ sung nước tác dụng tích cực tới g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp như là tăng cường khả năng phân tách của cặp điện tử lỗ trống, tăng hiệu suất tổng hợp cũng như giảm khuyết tật bề mặt. Cấu trúc tổ ong cải thiện hiệu quả quang điện bằng các phản xạ thể hiện trong hình 1.11j. Phương pháp này đơn giản, không độc hại, kinh tế dùng để tạo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cấu trúc nano cho các ứng dụng khác nhau.

## 1.2.6 Các phương pháp tổng hợp vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 1.2.6.1 Phương pháp ngưng tụ nhiệt.

Đây là một trong những phương pháp truyền thống và dễ dàng. Được sử dụng để chế tạo vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ những tiền chất ban đầu giàu nitơ như melamine, urea, dicyandiamide, cyanamide,... Các tiền chất ban đầu được cho vào lò nung ở nhiệt độ từ 500-600°C trong môi trường chân không hoặc khí trơ.



Hình 1.13: Sơ đồ phản ứng tổng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng phương pháp ngưng tụ nhiệt từ tiền chất cyanamide [16,17].

Quá trình phản ứng trung gian cộng hợp các phân tử và ngưng tụ từ cyanamide tạo thành dicyanamide và melamine tại nhiệt độ 203°C và 234°C. Sau đó loại bỏ NH<sub>3</sub> được sinh ra trong quá trình phản ứng. Các đơn vị tri-s-triazine được hình thành thông qua sự sắp xếp các phân tử melamine ở 390°C. Cuối cùng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được hình thành ở nhiệt độ 520°C.

Phương pháp ngưng tụ nhiệt là một trong những phương pháp truyền thống và dễ dàng nhất dùng để tổng hợp vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ngoài phương pháp ngưng tụ nhiệt ra người ta còn sử dụng một số phương pháp khác như là phương pháp muối nóng chảy hay là phương pháp chiếu xạ vi sóng.

### **1.2.6.2 Phương pháp muối nóng chảy.**

Ở đây g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cũng được ngưng tụ ở nhiệt độ cao bằng cách sử dụng hỗn hợp muối nóng chảy LiCl và KCl.

### **1.2.6.3 Chiếu xạ vi sóng.**

Sử dụng vi sóng để truyền năng lượng cao vào vật liệu hấp thụ năng lượng vi sóng. Như là CuO, có thể hấp thụ lượng nhiệt nâng nhiệt lên 1285<sup>0</sup>K trong thời gian chưa đến 7 phút.

Các tiền chất được bọc bên trong bởi CuO, chiếu xạ vi sóng nung nóng lớp CuO để phản ứng ngưng tụ tổng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trong một thời gian ngắn.

## **1.3 Vật liệu tổng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.**

Để cải thiện tính chất của vật liệu xúc tác quang g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, người ta thường kết hợp với các vật liệu bán dẫn khác để tạo thành cặp vật liệu tổng hợp để cải thiện cũng như tăng cường tính chất của vật liệu.

Sự kết hợp giữa g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và một chất bán dẫn khác có độ rộng vùng cấm và cấu trúc điện tử khác nhau dẫn đến một cấu trúc điện tử mới. Nói cách khác, cấu trúc uôn băng được tạo ra tại điểm phân cách giữa hai bề mặt tiếp xúc của hai chất bán dẫn là kết quả của sự khác biệt về độ rộng vùng cấm [27].

Cấu trúc điện tử của cặp vật liệu tổng hợp có thể được phân thành 3 loại. Loại I (khoảng cách giăng co), Loại II (khoảng cách so le), Loại III (khoảng cách gãy) [33].

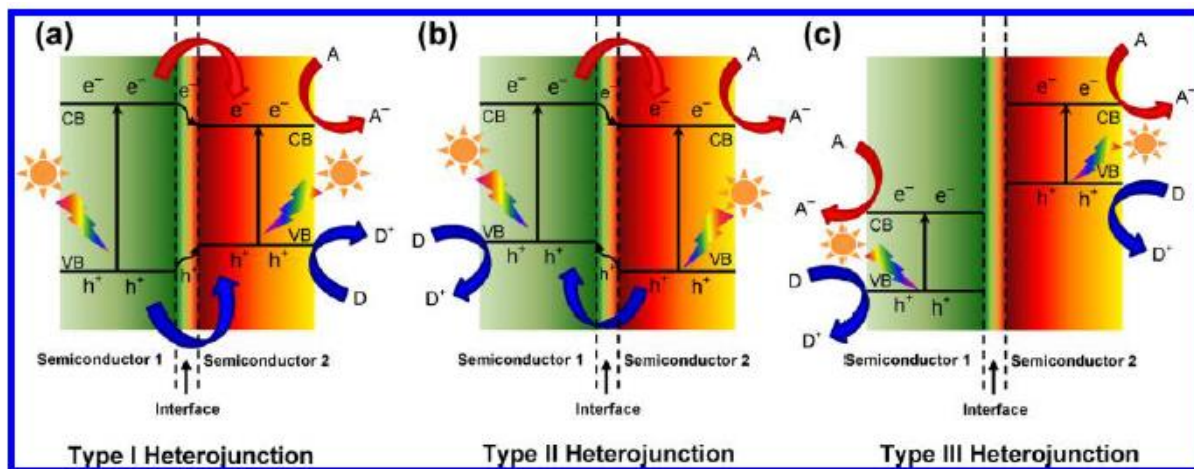
Ở vật liệu tổng hợp dị thể loại I thì cả vị trí vùng hóa trị (VB) và vùng dẫn (CB) của vật liệu bán dẫn 2 nhỏ hơn so với vật liệu bán dẫn 1, điều này dẫn tới cấu trúc vùng cấm như hình 12a.

Tuy nhiên cấu trúc loại I thường lại làm giảm hiệu quả quang xúc tác do khi chiếu ánh sáng có năng lượng lớn hơn hoặc bằng độ rộng vùng cấm của chất bán dẫn thì sự di chuyển của cặp điện tử - lỗ trống sẽ tập trung ở phần vật liệu bán dẫn 2 có độ rộng vùng cấm nhỏ hơn.

Với cấu trúc loại II thì vị trí VB và CB giữa vật liệu bán dẫn 1 và vật liệu bán dẫn 2 tạo ra cấu trúc uôn băng so le. Điều này dẫn đến sự di chuyển của cặp điện tử - lỗ trống có

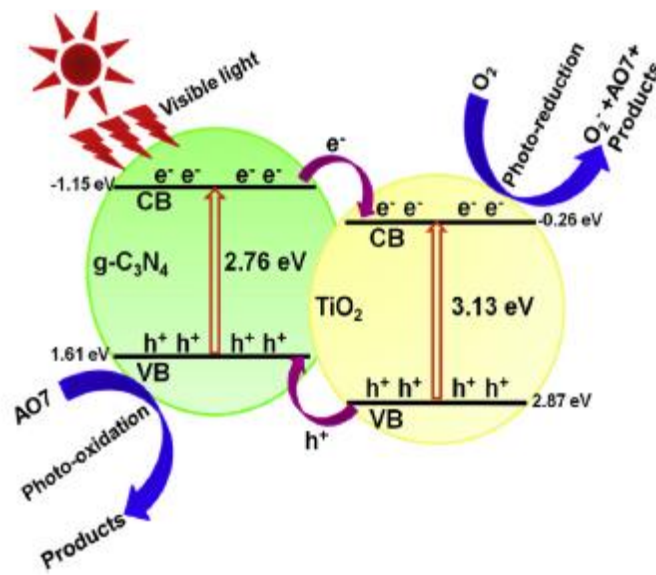
khoảng cách lớn hơn làm chậm sự tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống làm tăng hiệu quả quang xúc tác.

Với cấu trúc loại III cả vị trí VB và CB của chất bán dẫn 1 và chất bán dẫn 2 không hề giao nhau



Hình 1.14: Sơ đồ dải năng lượng của 3 loại composite lai bán dẫn.

Ở đây, vật liệu  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  là composite lai bán dẫn loại II [13]. Cấu trúc uốn bẻ của bán dẫn loại II dẫn đến sự di chuyển của các hạt mang điện theo hướng ngược lại từ đó tăng cường đáng kể sự phân tách không gian của cặp điện tử lỗ trống trên các phần khác nhau từ đó làm giảm thời gian tái hợp của cặp điện tử lỗ trống từ đó làm tăng hiệu suất xúc tác quang hóa. Phản ứng oxy hóa và khử xảy ra ở hai chất bán dẫn khác nhau.



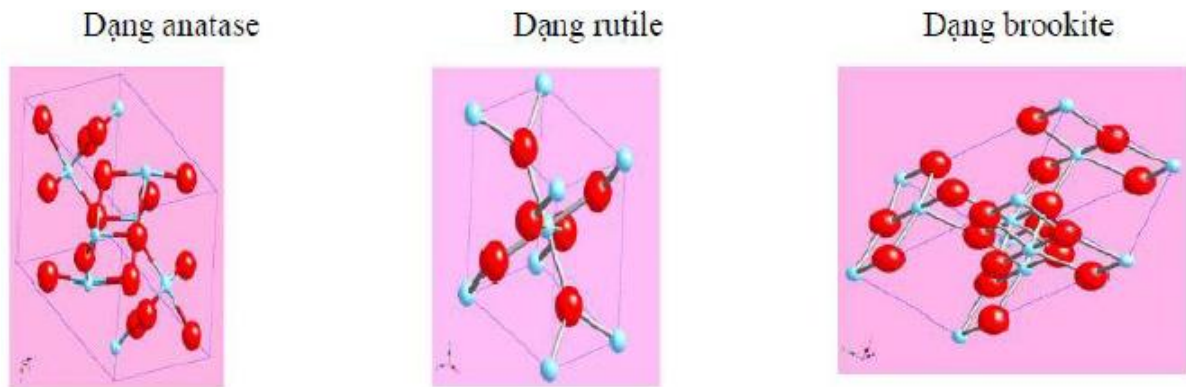
Hình 1.15: Cơ chế xúc tác quang hóa phân hủy chất màu AO7 của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> dưới ánh sáng nhìn thấy.

Như trên, ta có thể thấy quá trình khử xảy ra ở trên vùng dẫn của TiO<sub>2</sub>, còn quá trình oxy hóa xảy ra ở vùng hóa trị của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 1.3.1 Một số tính chất cơ bản của TiO<sub>2</sub>.

TiO<sub>2</sub> là chất rắn có màu trắng, tinh thể có độ cứng cao và có nhiệt độ nóng chảy cao (khoảng trên 1800<sup>0</sup>C). Tinh thể TiO<sub>2</sub> có 3 dạng thù hình chính là Rutile, Anatase và Brookite.

Rutile là dạng thù hình phổ biến nhất của TiO<sub>2</sub> có mạng lưới tứ phương trong đó mỗi ion Ti<sup>4+</sup> được 2 ion O<sup>2-</sup> bao quanh kiểu bát diện. Hai dạng còn lại là các dạng giả lập và chuyển thành Rutile khi được nung nóng.



Hình 1.16: Cấu trúc tinh thể các dạng thù hình của  $\text{TiO}_2$ .

$\text{TiO}_2$  dạng Rutile có khối lượng riêng  $4.2 \text{ g/cm}^3$  và dạng anatase là  $3.9 \text{ g/cm}^3$ . Độ rộng vùng cấm lần lượt là  $3 \text{ eV}$  và  $3.2 \text{ eV}$ .

Đa phần trong các sản phẩm thương mại hiện nay thì  $\text{TiO}_2$  hơn 80% ở dạng anatase do đặc tính quang xúc tác mạnh.

$\text{TiO}_2$  dạng anatase có cấu trúc tứ diện, có 4 nguyên tử trong một ô cơ sở. Có hằng số mạng  $a = 0.378 \text{ nm}$  và  $c = 0.95 \text{ nm}$ . Có góc liên kết  $\text{O-Ti-O}$  là  $81.2^\circ$ . Khoảng cách Ti-Ti trong pha anatase lớn hơn so với rutile, trong khi đó khoảng cách Ti-O trong anatase lại ngắn hơn so với rutile.

#### 1.3.1.1 Tính chất vật lý.

$\text{TiO}_2$  pha anatase là một bán dẫn loại n có độ linh động hạt tải lớn, có độ truyền qua tốt và hệ số khúc xạ lớn.  $\text{TiO}_2$  tinh khiết không có tính chất sắt từ, tuy nhiên khi pha tạp Co, Fe, V thì thể hiện tính sắt từ ở nhiệt độ phòng.

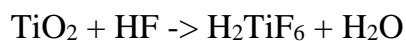
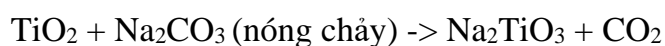
Vật liệu  $\text{TiO}_2$  có khả năng thay đổi độ dẫn điện khi hấp thụ một số khí như  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  hơi ẩm... Vì vậy, dựa trên sự thay đổi điện trở của màng sẽ xác định được loại khí và nồng độ khí. Do đó  $\text{TiO}_2$  đang được nghiên cứu để làm cảm biến khí.

Khi nung nóng sơ bộ, những chuyển đổi sau đây đã được ghi nhận: anatase chuyển thành brookite rồi thành rutile; brookite chuyển thành anatase rồi thành rutile; anatase thành rutile và brookite thành rutile.

Theo Dorian [11], nhiệt độ bắt đầu chuyển pha từ anatase sang rutile của TiO<sub>2</sub> tinh khiết thường khoảng 600 – 700°C.

### **1.3.1.2 Tính chất hóa học.**

TiO<sub>2</sub> là chất trơ về mặt hóa học ở điều kiện thường. TiO<sub>2</sub> phản ứng chậm với các dung dịch kiềm, phản ứng được với HF. Phản ứng với các muối cacbonat và oxit kim loại ở nhiệt độ cao tạo thành hợp chất MTiO<sub>3</sub>.



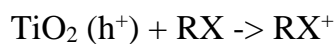
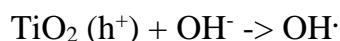
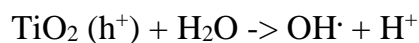
Các oxit titan đều bền với các dung dịch axit. TiO<sub>2</sub> chỉ bị hòa tan trong dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70-80% khi bị đun nóng.



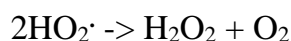
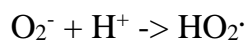
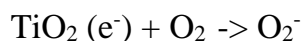
### **1.3.2 Cơ chế quang xúc tác của TiO<sub>2</sub>.**

TiO<sub>2</sub> ở dạng anatase cho hoạt tính quang xúc tác cao nhất so với 2 dạng còn lại.

Ở vùng hóa trị có sự hình thành các gốc OH<sup>•</sup> và RX<sup>+</sup>:



Tại vùng dẫn hình thành gốc O<sub>2</sub><sup>-</sup> và HO<sub>2</sub><sup>•</sup> :



Việc sinh ra  $\text{H}_2\text{O}_2$  cùng với các gốc  $\text{OH}\cdot$  và  $\text{O}_2\cdot$  là những gốc có khả năng phân hủy chất hữu cơ. Sự khác biệt giữa dạng Rutile và Anatase là dạng Anatase có thể khử  $\text{O}_2$  thành  $\text{O}_2\cdot$  trong khi dạng Rutile thì không. [1].

## CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

### 2.1 Hóa chất và thiết bị.

#### 2.1.1 Hóa chất.

	Loại	Xuất xứ
Urea	Lọ 500g dạng bột	JHD, Trung Quốc
TiO <sub>2</sub>	Lọ 500g dạng bột	Xylong, Trung Quốc
Cồn 96	Can 1 lít	Việt Nam
Nước cất		
Methylene Blue	Lọ 25g dạng bột	Xylong, Trung Quốc

Bảng 2.1: Danh mục hóa chất dùng trong thí nghiệm.

#### 2.1.2 Thiết bị

	Xuất xứ
Giấy bạc	
Chén nung	
Pipet thủy tinh 10ml	
Cốc thủy tinh các loại 100ml, 250ml.	Duran, Borex
Ống nhựa ly tâm 15 ml các loại	
Đũa thủy tinh	
Ống tiêm 10ml.	Việt Nam
Đĩa petri thủy tinh	



Lò nung nabertherm L40/11	Nabertherm, Đức
Cân phân tích tiểu ly 4 số	
Bể siêu âm	
Máy ly tâm để bàn	
Đèn led 50W	

Bảng 2.2: Danh mục thiết bị dùng trong thí nghiệm.

## 2.2 Quy trình chế tạo vật liệu.

### 2.2.1 Chế tạo vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Trong quá trình phản ứng tạo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, có sinh ra các sản phẩm khí phụ như NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, hơi H<sub>2</sub>O, điều này làm cho hiệu suất thu được sản phẩm rất thấp.

30g Urea được cho vào chén nung có nắp đậy và được bọc lá nhôm. Sau đó, ta cho vào trong lò nung để gia nhiệt. Gia nhiệt lên nhiệt độ 550<sup>0</sup>C trong vòng 4 giờ với tốc độ gia nhiệt là 10<sup>0</sup>C/phút. Lấy mẫu rắn ra và để nguội đến nhiệt độ phòng. Tiến hành rửa mẫu với ethanol và nước cất rồi đem quay ly tâm với tốc độ 5000 vòng/phút trong thời gian 10 phút, lặp lại quy trình rửa 3 lần như vậy ( 2 lần rửa với nước cất với 1 lần rửa với ethanol). Sau khi rửa xong mẫu được đem đi sấy khô và nghiền mịn thu được sản phẩm ở dạng bột màu vàng. Mẫu đầu tiên là g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 2.2.2 Chế tạo vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O.

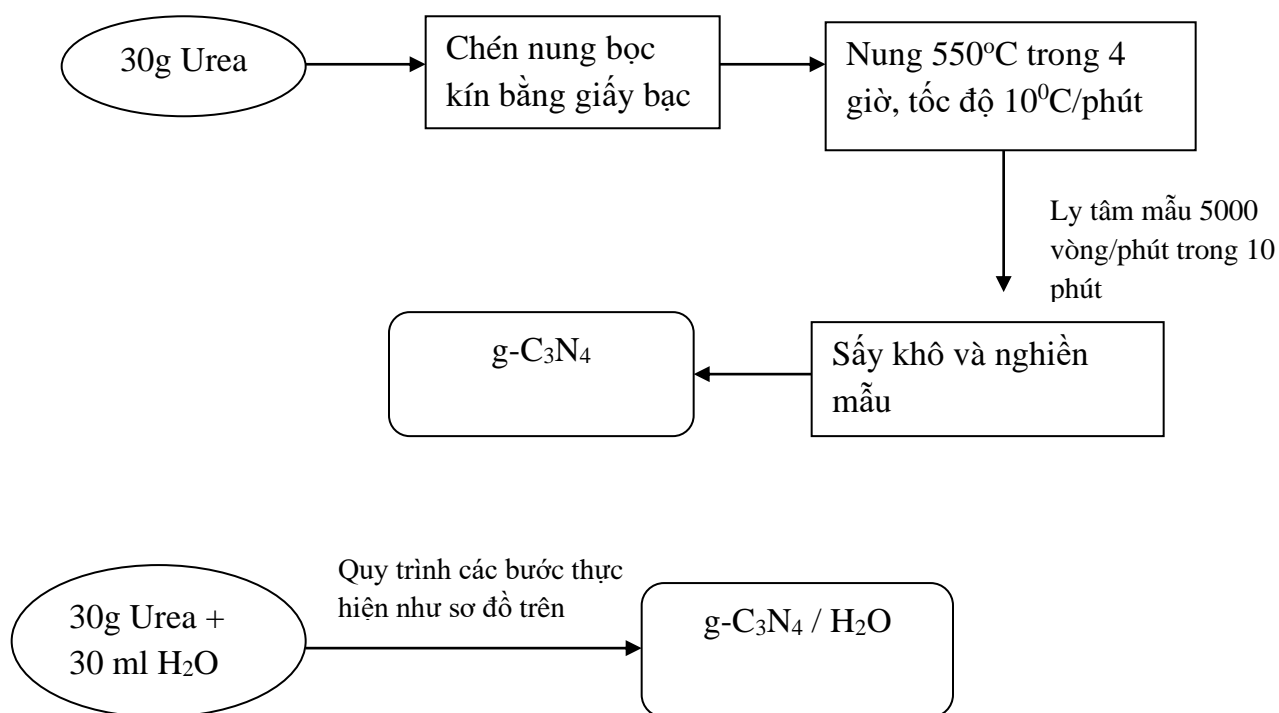
30g Urea được thêm cùng 30 ml H<sub>2</sub>O sau đó cũng được cho vào chén nung có nắp đậy. Quy trình chế tạo và rửa mẫu cũng tương tự như trên. Mẫu thứ hai là g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub>O

### 2.2.3 Chế tạo vật liệu tổng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Lấy 0.1 gam g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được chế tạo ở trên cho vào 20 ml cồn 96 đánh siêu âm trong 5 phút để tiến hành tách lớp. Cho 0.1 gam TiO<sub>2</sub> vào đánh siêu âm thêm trong 15 phút nữa. Đem hỗn hợp cho vào chén nung có nắp đậy và bọc lá nhôm. Mẫu được nung kết

khối ở nhiệt độ  $400^{\circ}\text{C}$  trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt là  $5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ . Sau đó, lấy mẫu ra thu được bột  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  1:1 ( tỷ lệ khối lượng ban đầu ).

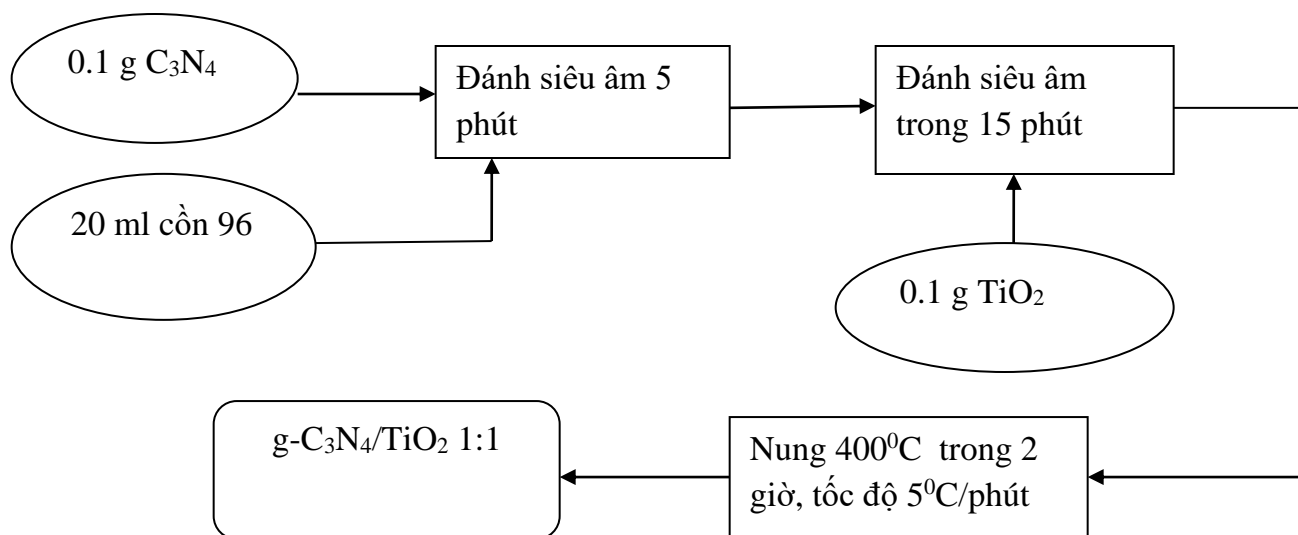
Tương tự như trên, lấy 0.15 gam  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  cho vào đánh siêu âm cùng với 0.05 gam  $\text{TiO}_2$  . Đem nung kết khối xong lấy mẫu ra ta thu được bột  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  3:1.

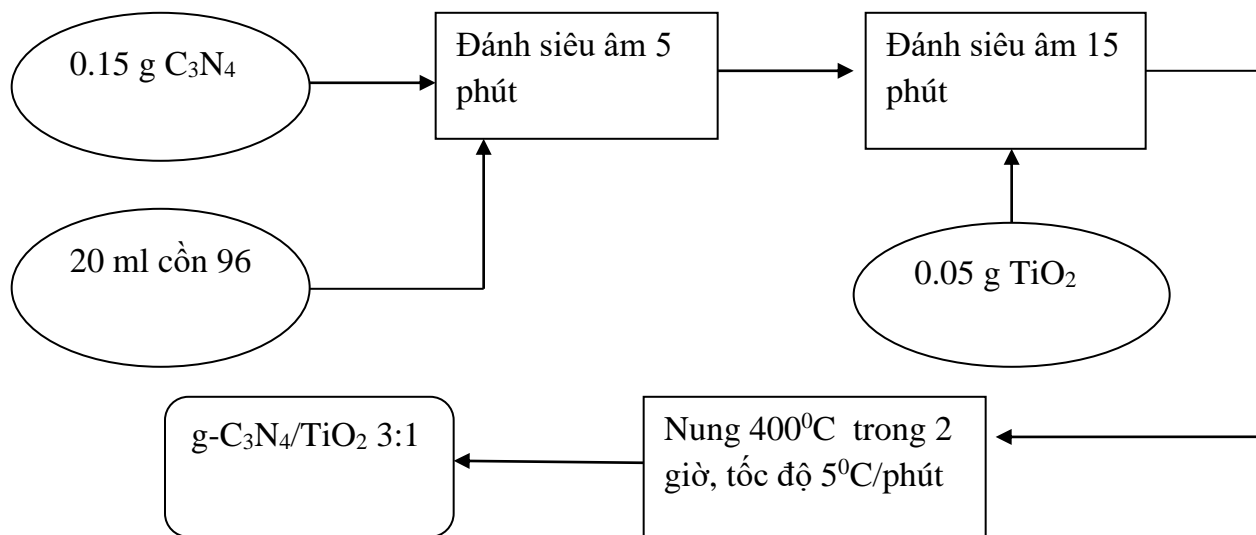


Hình 2.1: Sơ đồ điều chế mẫu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}$ .



Hình 2.2: Mẫu  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  và  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}$ .





Hình 2.3: Sơ đồ điều chế mẫu  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  1:1 và  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  3:1.



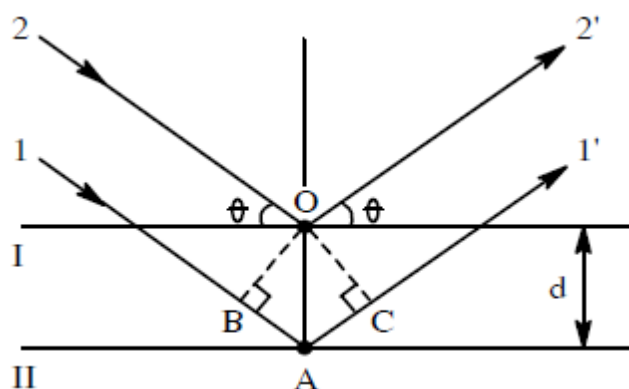
Hình 2.4: Mẫu composite (a)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  1:1, (b)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  3:1 và (c)  $\text{TiO}_2$

## 2.3 Phương pháp phân tích vật liệu.

### 2.3.1 Phương pháp nhiễu xạ tia X.

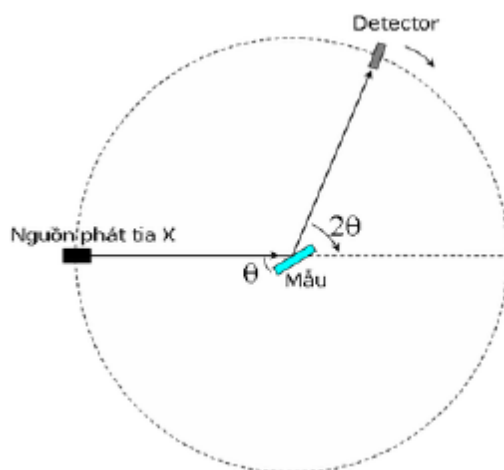
Phương pháp nhiễu xạ tia X dùng để xác định cấu trúc tinh thể, thành phần pha và kích thước trung bình của các hạt vật liệu.

Phương pháp này dựa trên định luật Bragg:  $2d\sin\theta = n\lambda$ .



Hình 2.5: Nhiễu xạ tia X trên tinh thể.

Tập hợp các cực đại nhiễu xạ (gọi tắt là đỉnh) ứng với các góc  $2\theta$  khác nhau có thể được ghi nhận bằng cách sử dụng phim hay detector. Đối với mỗi loại vật liệu khác nhau thì phổ nhiễu xạ có những đỉnh tương ứng với các giá trị  $d$ ,  $\theta$  khác nhau đặc trưng cho loại vật liệu đó. Đối chiếu với phổ nhiễu xạ tia X (góc  $2\theta$  của các cực đại nhiễu xạ, khoảng cách  $d$  của các mặt phẳng nguyên tử) với dữ liệu chuẩn quốc tế có thể xác định được cấu trúc tinh thể (kiểu ô mạng, hằng số mạng...) và thành phần pha của loại vật liệu đó.



Hình 2.6: Thu phổ nhiễu xạ tia X.

Dựa vào phổ XRD ta còn có thể xác định được đường kính trung bình của hạt theo công thức Debye - Scherrer:  $d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$

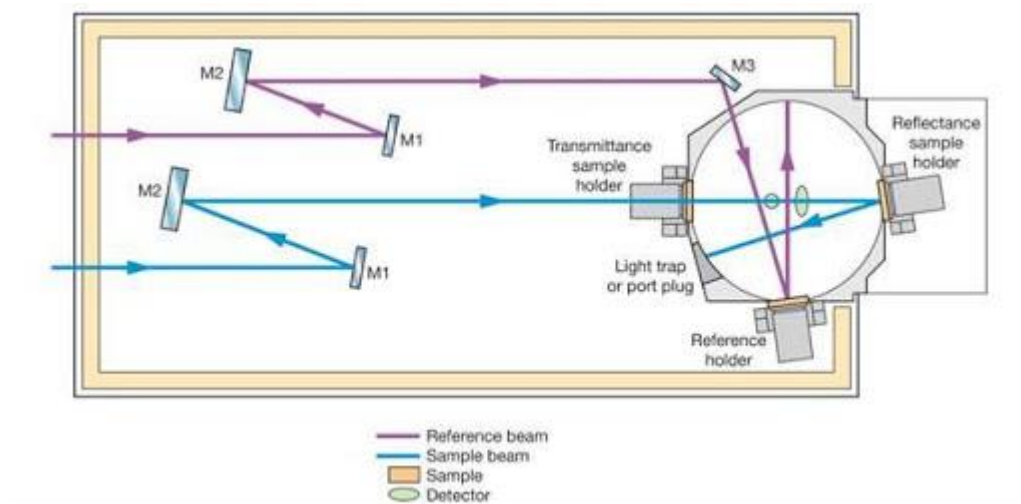
trong đó,  $d$  là đường kính trung bình của hạt,  $\beta$  là chiều rộng cực đại ở nửa chiều cao của cực đại đặc trưng,  $\theta$  góc nhiễu xạ,  $k$  thừa số hình dạng (thông thường  $k = 0.9$ ).

Công thức Debye - Scherrer không áp dụng được đối với hạt có đường kính lớn hơn  $0,1 \mu\text{m}$ .

Phổ XRD được đo thực nghiệm bằng máy D2 PHARSER của hãng Brucker.

### 2.3.2 Phương pháp đo phổ hấp thụ UV-VIS DRS.

UV-VIS phản xạ khuếch tán (UV-VIS DRS) được dùng để khảo sát để xác định độ hấp thụ của vật liệu ở dạng bột rắn. Từ phổ UV-VIS thu được ta dùng phương pháp đường Tauc để xác định độ rộng vùng cấm của vật liệu.



Hình 2.7: Cấu tạo và cơ chế của UV-VIS phản xạ khuếch tán.

Vai trò của quả cầu tích phân là hội tụ các tia tán xạ vào detector. Cầu tích phân là quả cầu kín dạng rỗng, phía trong được phủ bởi lớp hợp chất có hệ số hấp thụ vô cùng thấp giúp phản xạ hoặc tán xạ ánh sáng hoàn toàn mà không bị suy giảm cường độ. Trên quả cầu có thể có một vài cửa sổ là vị trí tiếp nhận chùm sáng kích thích vị trí đặc detector.

Thiết bị được dùng trong thí nghiệm là UV – 1800 Series của hãng SHIMADZU.

### 2.3.3 Phương pháp đo phổ FT-IR.

Khi hấp phụ năng lượng hồng ngoại sẽ gây ra dao động của các nguyên tử trong phân tử. Các nguyên tử trong phân tử dao động theo ba hướng trong không gian gọi là dao động riêng của phân tử. Mỗi dao động riêng ứng với một mức năng lượng nhất định.

Phương pháp phổ hồng ngoại dựa trên cơ sở của sự tương tác giữa chất cần phân tích với các tia đơn sắc có bước sóng nằm trong miền hồng ngoại ( $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ ). Kết quả của sự tương tác sẽ dẫn tới chất cần đo sẽ hấp thụ một phần năng lượng và làm giảm cường độ tia tới. Lúc này, phân tử sẽ thực hiện dao động làm thay đổi góc liên kết và độ dài liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử.

Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ quang vào bước sóng gọi là phổ hấp thụ hồng ngoại.

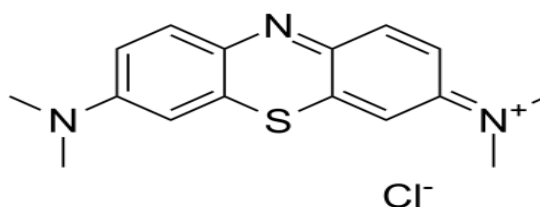


Mỗi cực đại trong phổ IR đặc trưng cho sự có mặt của một nhóm chức hoặc dao động của một liên kết. Do đó, có thể dựa vào các tần số đặc trưng này để phán đoán sự có mặt của các liên kết hoặc nhóm chức trong phân tử chất cần đo.

Phổ hồng ngoại FT-IR được đo thực nghiệm bằng máy NICOLET 6700 của hãng Thermo.

## 2.4 Khảo sát khả năng phân hủy chất màu.

### 2.4.1 Chất màu Methylene Blue.



Hình 2.8: Công thức cấu tạo của methylene blue.

Là hợp chất xanh dị vòng có công thức phân tử là  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ . Là một loại thuốc và thuốc nhuộm. Nó được dùng chủ yếu để trị bệnh máu nâu. Đây là chất màu được sử dụng nhiều trong thực tế và khá bền vững trong môi trường nên khả năng loại bỏ chúng trong môi trường nước là tương đối khó.

### 2.4.2 Chuẩn bị dung dịch chất màu.

#### 2.4.2.1 Lập đường chuẩn MB.

Ta có hệ số hấp thụ đặc trưng cho môi trường hấp thụ và phụ thuộc vào bước sóng của ánh sáng theo biểu thức sau:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0(1 - R)^2}{I_T}$$

Với  $\alpha$ : hệ số hấp thụ  
 $d$ : chiều dày mẫu  
 $I_0$ : cường độ chùm sáng tới  
 $I_T$ : cường độ chùm sáng truyền qua  
 $R$ : hệ số phản xạ.

Dựa trên định luật Beer-Lambert khi chiếu một chùm photon đơn sắc qua dung dịch thì mức độ hấp thụ của dung dịch tỷ lệ thuận với công suất chùm photon và nồng độ các chất hấp thụ:  $A = \epsilon l C$  với  $l$  là độ dày truyền qua,  $C$  là nồng độ dung dịch,  $\epsilon$  là hệ số hấp thụ riêng.

Nồng độ của dung dịch khảo sát phải thấp để tránh sự sai lệch của định luật Beer-Lambert do khi nồng độ dung dịch lớn xảy ra tương tác tĩnh điện làm thay đổi hệ số  $\epsilon$ . [3]

Ngoài nồng độ của dung dịch phải thấp ra thì độ đơn sắc của ánh sáng tới cũng là một trong những nguyên nhân gây ra sai lệch của định luật Beer-Lambert. Mức độ đơn sắc càng lớn, khả năng tuân theo định luật Beer-Lambert càng cao. Chính vì thế trong các máy đo UV-VIS người ta thường dùng ánh sáng tới là các tia laser để có độ đơn sắc cao.

Để lập đường chuẩn của dung dịch MB, người ta thực hiện các bước như sau :

Đầu tiên pha dung dịch chuẩn có nồng độ  $C_x$  sau đó tăng hoặc giảm dần nồng độ một cách đều đặn.

Sau đó tiến hành đo độ hấp thụ  $A$  của các dung dịch chuẩn ở bước sóng  $\lambda$  xác định. Từ đó dựng đồ thị  $A_x = f(C_x)$ , xác định phương trình hồi quy tuyến tính của đường chuẩn.

Tiến hành pha chế dung dịch cần xác định, tiến hành đo độ hấp thụ  $A$  của mẫu.

Căn cứ vào đường chuẩn xác định được nồng độ  $C$  của mẫu cần đo.

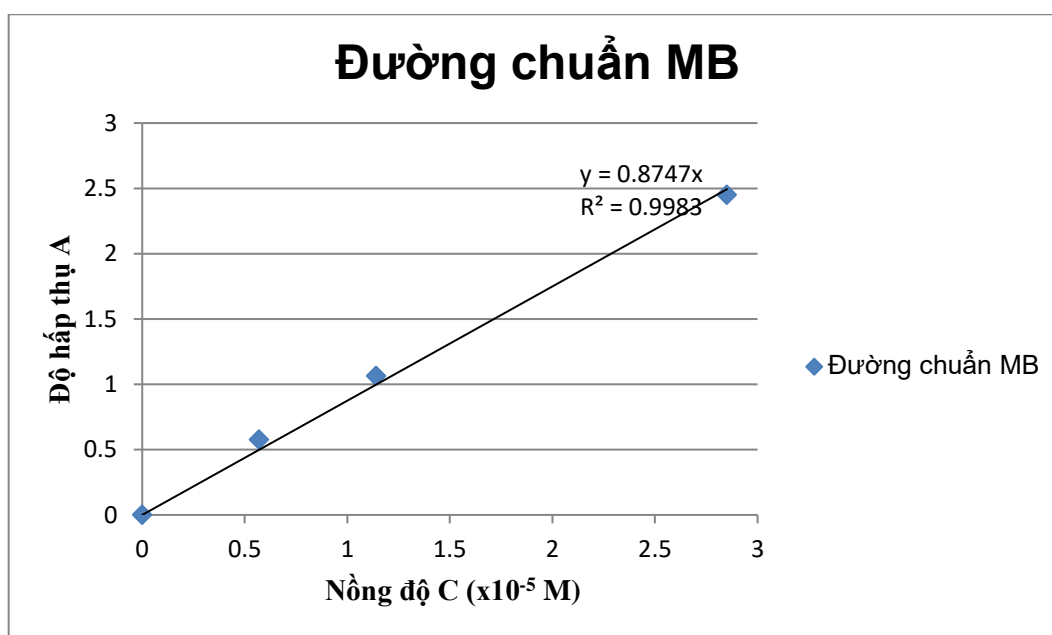
Phương pháp này có ưu điểm là với đường chuẩn cho phép phân tích hàng loạt mẫu tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là độ chính xác không cao cũng như không loại được ảnh hưởng của chất nền.

#### 2.4.2.2 Đường chuẩn dung dịch MB.

Đường chuẩn của dung dịch MB được dựng bằng máy UV-VIS Jasco V-730 của Nhật Bản.

Nồng độ C ( $\times 10^{-5}$ M)	Độ hấp thụ A
0	0
0.57019 (C1)	0.577181
1.14038 (C2)	1.06456
2.85095 (C3)	2.45117
5.75374 (C4)	3.72955

Bảng 2.3: Nồng độ và độ hấp thụ của dung dịch MB dùng để dựng đường chuẩn.



Hình 2.9 : Đường chuẩn của dung dịch MB.

Dựa vào đường chuẩn MB đã được dựng và khảo sát thì dung dịch MB nồng độ  $5.7534 \cdot 10^{-5}$  M là đủ lớn để gây ra sự sai lệch của định luật Beer-Lambert. Vì vậy để tránh sự sai lệch, nồng độ MB được dùng để khảo sát khả năng khả năng phân hủy quang xúc tác là  $2.8 \cdot 10^{-5}$  M.

### 2.4.3 Khảo sát khả năng phân hủy MB.

Chất màu methylene blue được pha thành nồng độ ban đầu là  $2.8 \times 10^{-5}$  M sau đó được cho chiếu sáng dưới ánh sáng đèn 50W.

Lượng xúc tác được dùng là 15mg ứng với 30 ml dung dịch chất màu có nồng độ  $2.8 \times 10^{-5}$  M ( nồng độ xúc tác là 0.5 g/l). Tiến hành đo hệ số hấp thụ A của dung dịch chất màu ban đầu có nồng độ  $2.8 \times 10^{-5}$  M. Sau đó cho xúc tác vào trong dung dịch màu khuấy trong bóng tối khoảng 30 phút để cho sự hấp phụ xảy ra trước. Sau đó mới chiếu sáng dung dịch chất màu bằng đèn 50W để tiến hành phản ứng quang xúc tác trong thời gian 90 phút.

Sau mỗi 15 phút đem lọc xúc tác dung dịch chất màu đem đi đo UV-VIS để xác định nồng độ chất màu  $C_t$ .

Hiệu suất quang xúc tác tính bằng công thức  $\% C = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%$

Với  $C_0$  là nồng độ chất màu tại thời điểm ban đầu  $t = 0$ .

$C_t$  là nồng độ chất màu tại thời điểm  $t$ .

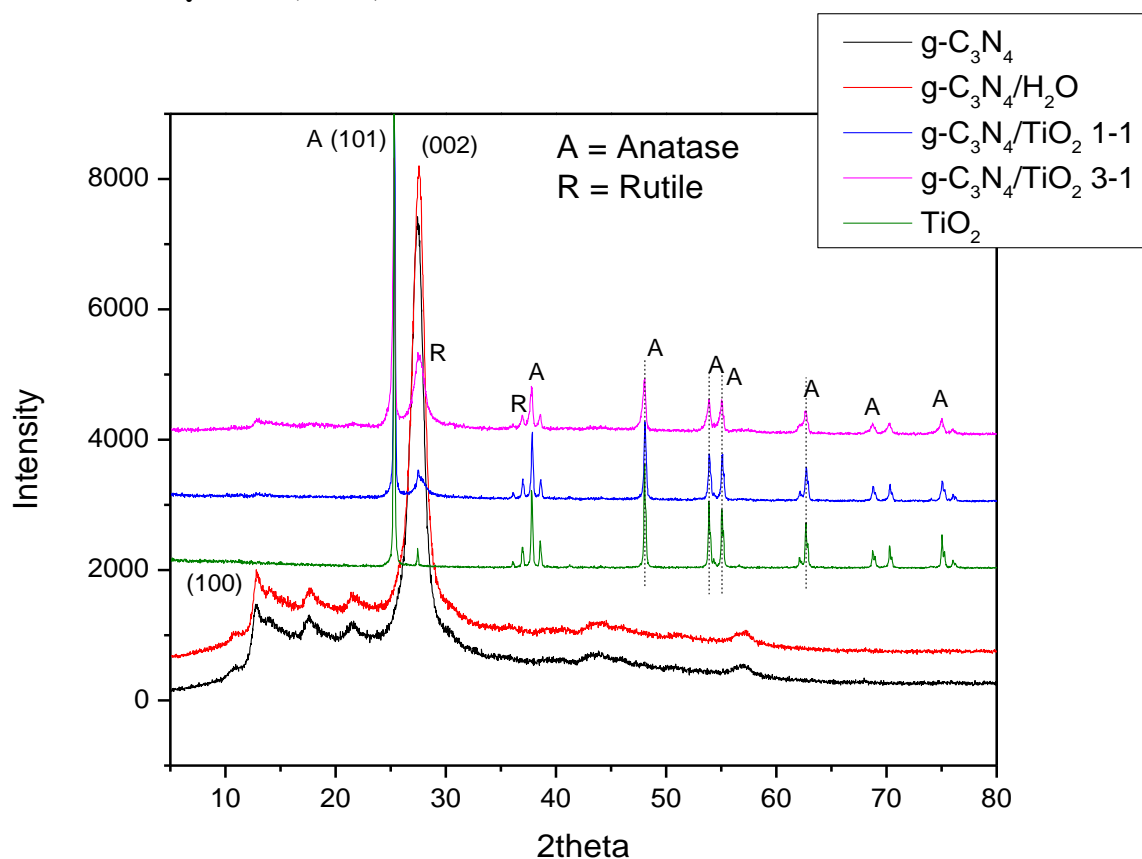
Nồng độ dung dịch  $C_t$  được xác định bằng cách sử dụng độ hấp thụ  $A_t$  đo được từ máy UV-VIS sau đó sử dụng đường chuẩn của dung dịch MB dựng được ở trên để tính ra được nồng độ  $C_t$

Tuy nhiên dựa vào phương trình đường chuẩn, ta có thể thấy nồng độ MB tỷ lệ thuận với độ hấp thụ A. Vì vậy, ta có thể tính hiệu suất quang xúc tác %C từ độ hấp thụ của dung dịch chất màu ban đầu là  $A_0$  và độ hấp thụ của dung dịch chất màu sau thời gian  $t$  là  $A_t$ .

$$\%C = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100\%.$$

## CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1 Phổ nhiễu xạ tia X (XRD).



Hình 3.1: Phổ XRD của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1 và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1

Phổ XRD của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có 2 đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở 12.87° và 27.45° ứng với mặt mạng (100) và (002) (JCPDS 87-1526). Ở mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, 2 đỉnh nhiễu xạ có giá trị hơi khác so với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tương ứng là 12.79° và 27.58°.

Đỉnh ở mặt mạng (002) đặc trưng cho khoảng cách giữa các lớp trong cấu trúc graphitic. Đỉnh (100) đặc trưng cho khoảng cách giữa các đơn vị tri-s-triazine trong cấu trúc g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Ngoài ra ở mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có xuất hiện thêm đỉnh ở 17.62° (d = 0.503 nm) và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O xuất hiện đỉnh 17.59° (d = 0.504 nm). Đỉnh này được cho là đặc trưng cho khoảng cách giữa các đơn vị s-triazine xuất hiện trong cấu trúc ống nano g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> với giá trị lý thuyết d = 0.47 nm [6].

Phổ XRD của bột TiO<sub>2</sub> xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở 25.31°, 36.96°, 37.78°, 48.06°, 53.88°, 55.07°, 62.68°, 68.72°, 70.3° và 75.04°. Ứng với các mặt mạng (101), (103), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) và (215) (JCPDS 21-1272). Các đỉnh này tương ứng với pha Anatase (A). Còn đỉnh nhiễu xạ 27.45°, 36.07°, 41.26° ứng với mặt (110), (101), (111) (JCPDS 21-1276) ứng với pha Rutile (R).

Ở các mẫu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1 và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1 chúng ta có thể thấy được sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của TiO<sub>2</sub>. Tuy nhiên, ở mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1 không còn thấy sự xuất hiện của 2 đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ở 12.87° và 17.62°. Ở mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1 có sự xuất hiện cường độ đỉnh nhiễu xạ yếu ở khoảng 13.06° ứng với mặt (100) của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Đỉnh nhiễu xạ ở 27.45° của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thì lại trùng với đỉnh nhiễu xạ của TiO<sub>2</sub> pha Rutile. Do đó, ở mẫu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1, đỉnh nhiễu xạ ở 27.45° có cường độ lớn hơn so với mẫu TiO<sub>2</sub> và ở mẫu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1 thì cường độ đỉnh nhiễu xạ này còn lớn hơn nữa.

Công thức Bragg được áp dụng để tính khoảng cách các mạng tinh thể. Kết quả tính toán được thể hiện ở bảng dưới (Ở đây chỉ lấy một số mạng tinh thể đặc trưng).

Mẫu	Khoảng cách mạng tinh thể				
	$d_{100}$ (nm)	$d_{002}$ (nm)	$d_{101}$ (Å) (nm)	$d_{200}$ (Å) (nm)	$d_{204}$ (Å) (nm)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.6872	0.3247			
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	0.6914	0.3232			
TiO <sub>2</sub>			0.3516	0.1893	0.14809
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1			0.3512	0.1891	0.14803
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1	0.6775		0.3516	0.1892	0.14815

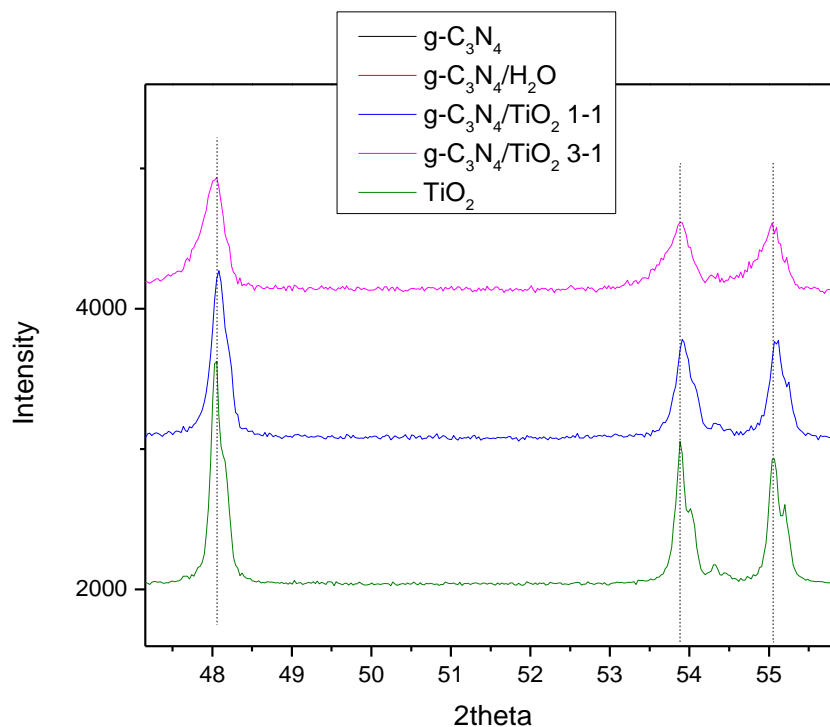
Bảng 3.1: Khoảng cách một số mạng tinh thể đặc trưng của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> và các mẫu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1 và 3:1.

Từ giá trị tính được ở bảng 3.1, mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O có sự xếp chồng giữa các lớp dày đặc hơn so với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Điều đó thể hiện rõ ở giá trị  $d_{002}$  của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O < g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cũng như sự dịch chuyển của đỉnh (002) về phía bên phải. Khoảng cách giữa các đơn vị tri-s-triazine  $d_{100}$  của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O > g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ở các mẫu composite, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> xuất hiện với cường độ yếu chứng tỏ sự kết tinh thấp của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trong vật liệu composite. Ở mẫu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1, sự ảnh hưởng của TiO<sub>2</sub> vào trong cấu trúc g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã làm giảm giá trị  $d_{100}$  so với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ban đầu.

Mẫu	FWHM	Kích thước tinh thể (nm)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.67924 ( $d_{002}$ ) (27.45 <sup>0</sup> )	4.8699
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	1.62063 ( $d_{002}$ ) (27.58 <sup>0</sup> )	5.0475
TiO <sub>2</sub>	0.15191 ( $d_{101}$ ) (Å) (25.31 <sup>0</sup> )	53.5981
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1	0.17669 ( $d_{101}$ ) (Å) (25.33 <sup>0</sup> )	46.0837
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1	0.26459 ( $d_{101}$ ) (Å) (25.31 <sup>0</sup> )	30.7726

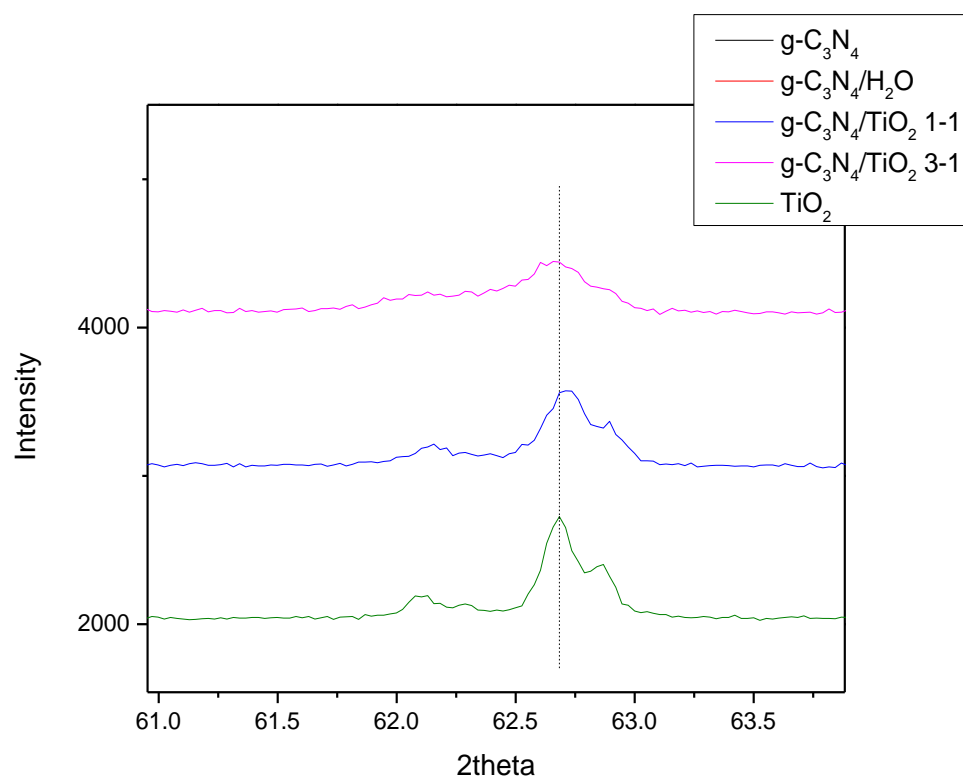
Bảng 3.2: Kích thước tinh thể của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1.

Từ bảng 3.2 ta có thể thấy được sự thay đổi kích thước tinh thể của mẫu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  với các mẫu vật liệu composite với các tỷ lệ khác nhau. Do giá trị kích thước tinh thể ở đây là giá trị trung bình nên giá trị kích thước tinh thể của vật liệu composite sẽ nằm trong khoảng giá trị giữa hai vật liệu ban đầu. Điều này thể hiện rõ ở chỗ khi tăng tỷ lệ  $\text{TiO}_2$  trong mẫu tăng dần thì giá trị kích thước tinh thể cũng tăng lên.



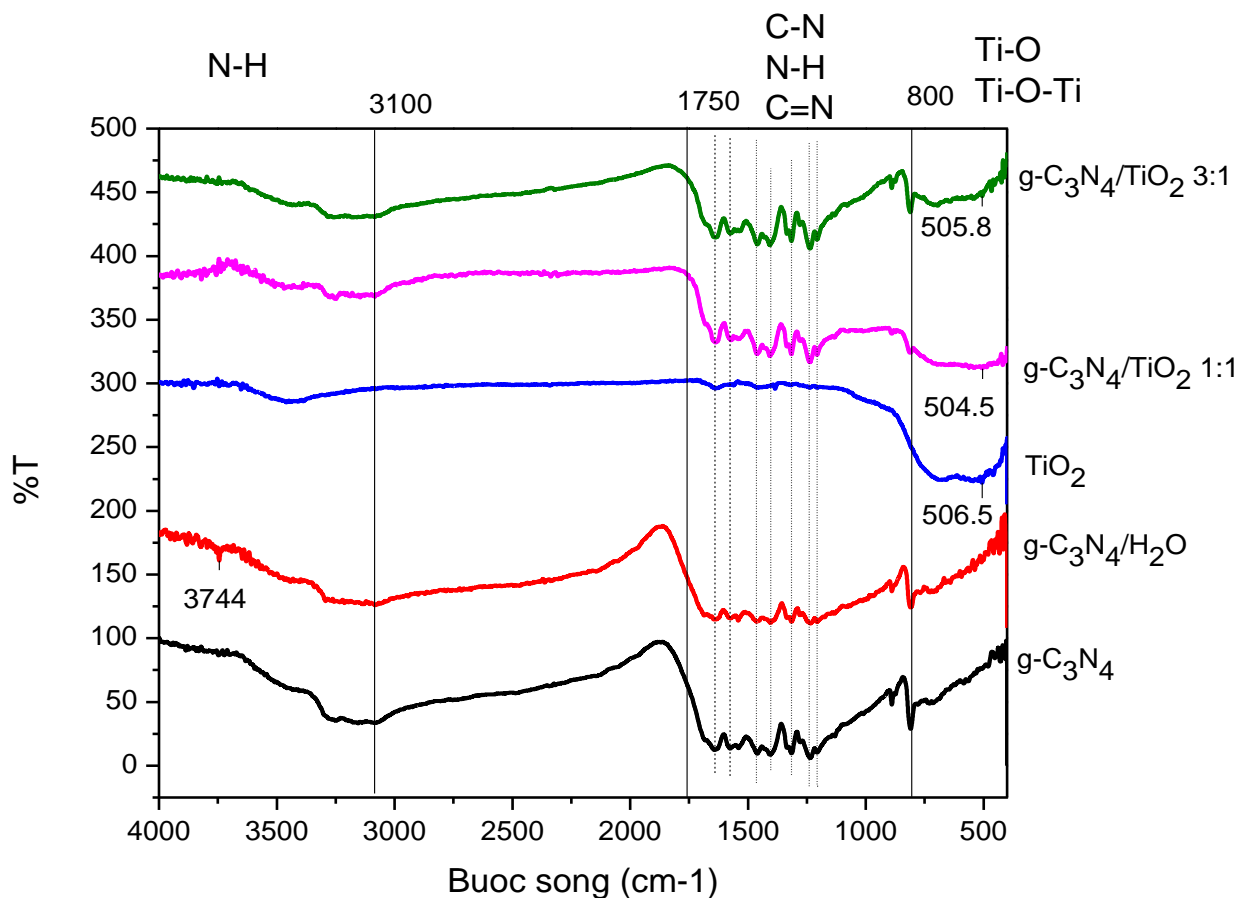
Hình 3.2: Phân mở rộng phổ XRD của  $\text{TiO}_2$  và mẫu các mẫu ở các mặt (200), (105), (211).





Hình 3.3: Phân mở rộng phổ XRD của  $\text{TiO}_2$  và mẫu các mẫu composite ở mặt (204).

### 3.2 Phổ hồng ngoại (FT-IR).



Hình 3.4: Phổ FT-IR của mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1 và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1.

Phổ FT-IR của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có một đỉnh nhọn đặc trưng ở 809 cm<sup>-1</sup> tương ứng với cấu trúc của đơn vị s-triazine là đỉnh đặc trưng quan trọng nhất của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [10].

Các đỉnh trong khoảng 1700-1200 cm<sup>-1</sup> ứng với cấu trúc của các vòng thơm C-N [7].

Các đỉnh ở mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là 1235.4 cm<sup>-1</sup>, 1314.4 cm<sup>-1</sup> và 1406.4 cm<sup>-1</sup> ứng với liên kết C-N trong cấu trúc vòng thơm amine C-N.

Đỉnh ở 1460.8 cm<sup>-1</sup> tương ứng với liên kết C-H trong nhóm metylene

Các đỉnh  $1641.9\text{ cm}^{-1}$  và  $1574.8\text{ cm}^{-1}$  ứng với liên kết C=N trong cấu trúc vòng tri-s-triazine.

Các đỉnh tương ứng ở mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O là 1234.8, 1315.5, 1403.7, 1462.3, 1541.3 và  $1635.2\text{ cm}^{-1}$ .

Các đỉnh từ  $3000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$  ứng với liên kết N-H của amine của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> chưa được polyme hóa hoàn toàn [15].

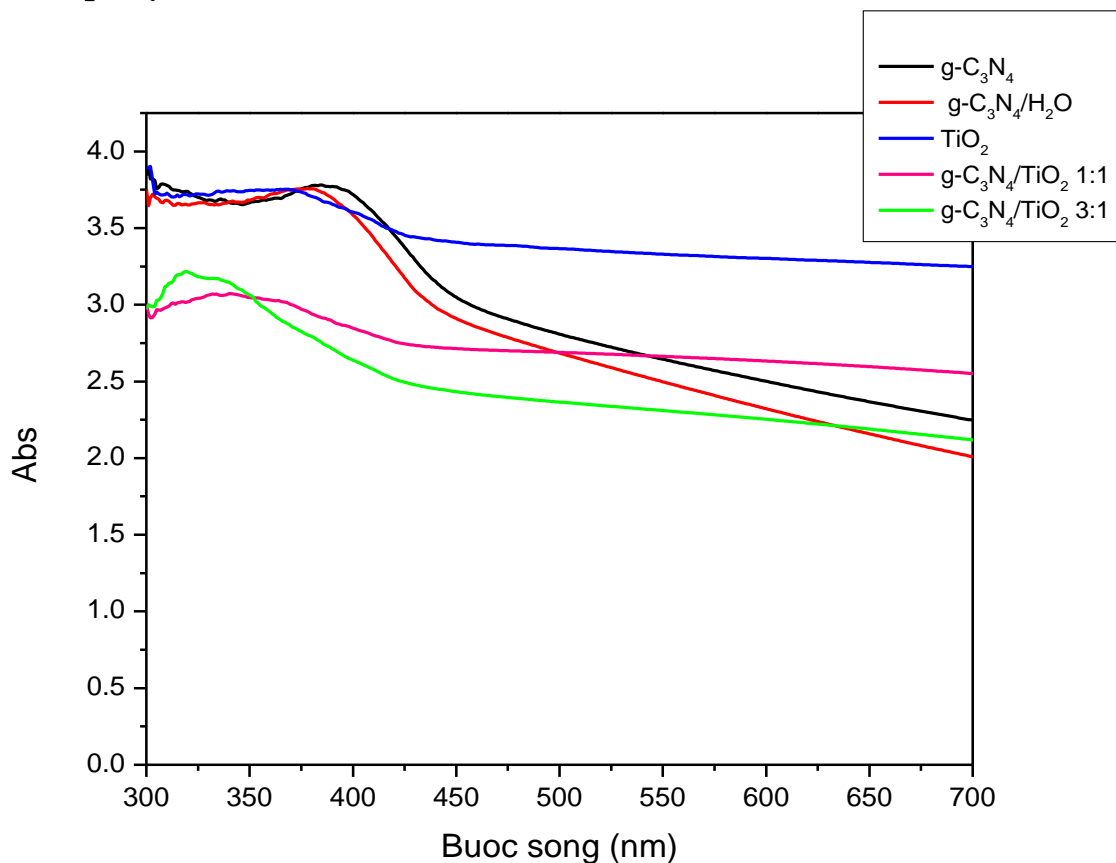
Ở mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O có sự xuất hiện thêm của các đỉnh  $3630\text{ cm}^{-1}$ ,  $3608\text{ cm}^{-1}$  và  $3587\text{ cm}^{-1}$  chỉ ra rằng khi thêm H<sub>2</sub>O vào đã làm giảm sự polyme hóa tạo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, trong mẫu còn các sản phẩm trung gian như melamine, melem.

Điều này lý giải được là do trong quá trình phản ứng tạo mạch polyme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ urea sản phẩm phụ sinh ra là NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O. Việc thêm H<sub>2</sub>O vào đã làm giảm phản ứng theo chiều thuận tạo mạch polyme.

Các đỉnh từ  $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  ứng với các liên kết Ti-O và Ti-O-Ti trong mẫu TiO<sub>2</sub> (tương ứng các đỉnh ở 692, 542.9, 506.5, 459.1 và  $413.1\text{ cm}^{-1}$ ) [22].

Các mẫu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1 và 3:1 đều các đỉnh đặc trưng của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ở mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> còn có liên kết C-O ở đỉnh  $1205.8\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với mẫu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1 và 3:1 lần lượt là  $1206.7$  và  $1206.4\text{ cm}^{-1}$ . Như vậy, ở trong mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ban đầu đã có chứa liên kết mang oxy và trong mẫu composite liên kết mang oxy có thể là vừa từ mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ban đầu và TiO<sub>2</sub> mang lại. Tuy nhiên, ở mẫu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1 và 3:1 lại xuất hiện các đỉnh trong khoảng từ  $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  (trong đó đỉnh nổi bật nhất ở  $504.5$  và  $505.8\text{ cm}^{-1}$ ) mà các đỉnh này không hề xuất hiện trong mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Điều này chứng tỏ trong các mẫu composite có sự xuất hiện của các liên kết Ti-O và Ti-O-Ti. Từ đó, có thể kết luận rằng có sự liên kết giữa TiO<sub>2</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trong các mẫu composite.

### 3.3 Phổ hấp thụ UV-VIS.



Hình 3.5: Phổ UV-VIS DRS của các vật liệu  $g-C_3N_4$ ,  $g-C_3N_4/H_2O$ ,  $TiO_2$ , composite  $g-C_3N_4/TiO_2$  1:1,  $g-C_3N_4/TiO_2$  3:1.

Từ phổ này, để xác định độ rộng vùng cấm của vật liệu, ta dùng phương pháp đường Tauc.

Ta có phương trình  $(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g)$ .

Với  $\alpha$  là hệ số hấp thụ.  $K$  là hằng số độc lập.  $h\nu$  là năng lượng photon và  $E_g$  là năng lượng vùng cấm của vật liệu. Hệ số  $n$  phụ thuộc vào bản chất của vật liệu. Với  $n = 2$  là vật liệu có năng lượng vùng cấm trực tiếp (direct band gap) và  $n = 1/2$  với năng lượng vùng cấm gián tiếp (indirect band gap).

Trong phương pháp đường Tauc, năng lượng  $h\nu$  biểu diễn ở trục x, còn  $(\alpha h\nu)^n$  nằm ở trục y. Đồ thị  $(\alpha h\nu)^n$  với năng lượng  $h\nu$  sẽ cho ta một đường thẳng trong vùng nhất định. Vẽ đường tiếp tuyến đồ thị trên nơi mà giá trị  $\alpha = 0$ . Đường tiếp tuyến giao với trục Ox tại đầu chính là giá trị  $E_g$  của vật liệu.

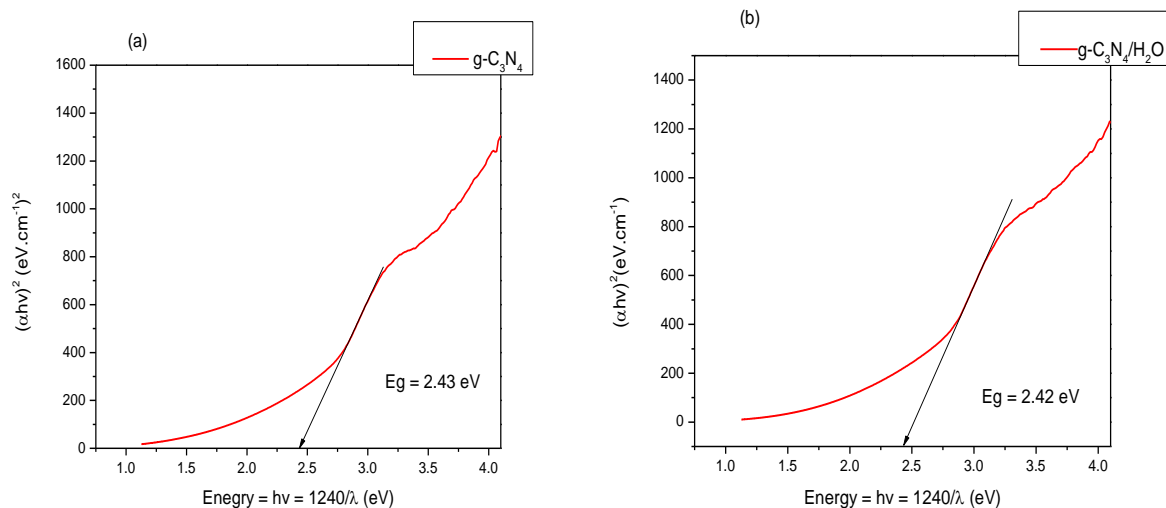
Ta có năng lượng photon  $E = h\nu = \frac{1240}{\lambda}$  (eV).

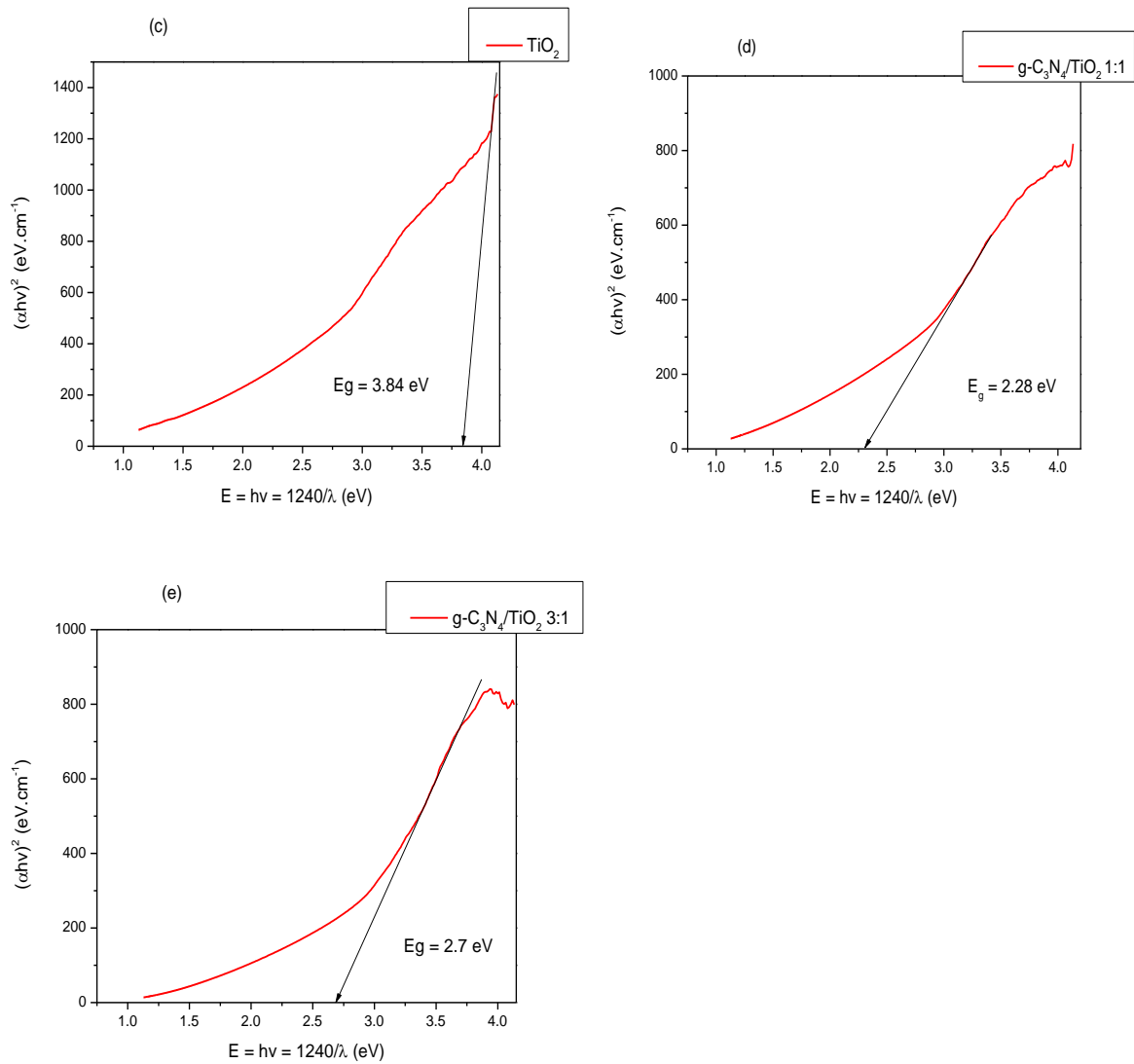
Dựa vào định luật Beer-Lambert, ta có độ hấp thụ  $A = \log \frac{I_0}{I}$  (\*) với  $I_0$  là cường độ tia tới,  $I$  là cường độ tia truyền qua.

Ta lại có  $I = I_0 \cdot e^{-\alpha L}$  (\*\*) với  $\alpha$  là hệ số hấp thụ,  $L$  là chiều dài ánh sáng truyền qua.

Lấy log ở 2 vế ở phương trình (\*\*) ta được  $\log \frac{I}{I_0} = \log (e^{-\alpha L})$ .

Từ (\*) và (\*\*) ta có  $A = \alpha \cdot L \cdot \log(e) \Rightarrow \alpha = 2.303 \cdot \frac{A}{L}$ . Thông thường để dễ tính toán, theo tiêu chuẩn cuvet dùng trong UV-VIS có chiều dài  $L = 1\text{cm}$  nên lúc này  $\alpha = 2.303 \cdot A$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

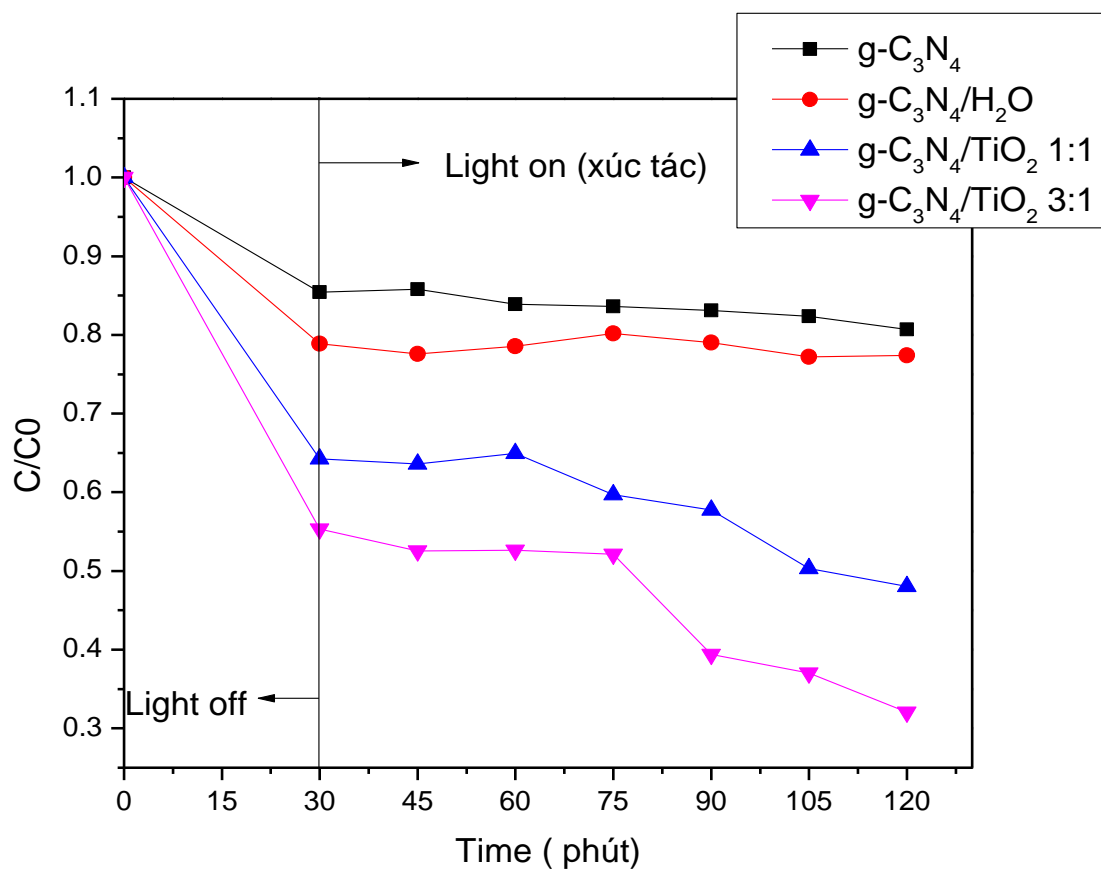




Hình 3.6: Đồ thị đường Tauc để xác định giá trị độ rộng vùng cấm của (a)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{TiO}_2$ , (d)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  1:1, (e)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  3:1.

Từ đồ thị trên ta có thể thấy mẫu  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  và  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}$  có độ rộng vùng cấm là 2.43 và 2.42 eV tương ứng với vùng ánh sáng nhìn thấy. Mẫu  $\text{TiO}_2$  có độ rộng vùng cấm 3.84 eV tương ứng với vùng ánh sáng tử ngoại. Ở mẫu composite  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  3:1 có độ rộng vùng cấm là 2.70 eV trong khi đó mẫu 1:1 là 2.28 eV. Điều này chứng tỏ các mẫu composite được tạo thành có khả năng hoạt động quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

### 3.4 Kết quả quang xúc tác.



Hình 3.7: Sự xúc tác quang phân hủy của chất màu MB có nồng độ  $2.8.10^{-5}$  M với các chất xúc tác lần lượt là  $g-C_3N_4$ ,  $g-C_3N_4/H_2O$ , composite  $g-C_3N_4/TiO_2$  1:1,  $g-C_3N_4/TiO_2$  3:1.

Thời gian (phút)	C/C <sub>0</sub>			
	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1
t = 0	1	1	1	1
t = 30 ( Xúc tác)	0.85428	0.78877	0.64233	0.55321
t = 45	0.85795	0.77597	0.636	0.52524
t = 60	0.83889	0.78546	0.64932	0.52627
t = 75	0.83601	0.80203	0.59692	0.52127
t = 90	0.83116	0.79001	0.57749	0.39388
t = 105	0.8235	0.77202	0.50302	0.37025
t = 120	0.80694	0.77399	0.4802	0.32043

Bảng 3.3 Sự xúc tác quang phân hủy của chất màu MB có nồng độ  $2.8.10^{-5}$  M với các chất xúc tác lần lượt là g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1.

Trong 30 phút đầu khuấy trong bóng tối, nồng độ MB ở mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O giảm nhiều hơn so với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (21,13% so với 14,58%) . Điều này chứng tỏ mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O có độ xốp lớn hơn dẫn đến quá trình hấp phụ lớn hơn.

Khi tiến hành xúc tác quang, cả 2 mẫu đều thể hiện khả năng xúc tác quang rất kém ( gần như là không xảy ra). Nồng độ chất màu MB sau thời gian chiếu sáng 90 phút giảm rất là ít ( với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> chỉ là 4,73%, còn mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O là 1,48%). Điều này có thể được giải thích là do vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có thể hoạt động quang xúc tác dưới vùng ánh sáng nhìn thấy nhưng do nhược điểm là tỷ lệ tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống cao nên khi sử dụng nguồn đèn có công suất chiếu sáng là LED 50W thì gần như toàn bộ số cặp điện tử - lỗ trống vừa được tạo thành đã bị tái hợp gần như hoàn toàn. Vì vậy, đối với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> để phản ứng quang xúc tác trở nên rõ ràng thì cần phải dùng



ánh sáng đèn có công suất chiếu sáng lớn hơn để tăng số lượng hạt photon chiếu tới vật liệu xúc tác (theo các bài báo thì thường dùng các loại đèn chiếu sáng có công suất từ 200W trở lên) để cho số lượng cặp điện tử - lỗ trống tạo thành nhiều hơn đáng kể so với số cặp bị tái hợp thì lúc này phản ứng mới có thể xảy ra rõ ràng được.

Mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O gần như không cho phản ứng quang xúc tác. Việc thêm nước vào có thể làm cho vật liệu có độ xốp nhưng lại làm giảm quá trình phản ứng tạo thành g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Điều này có thể giải thích là do phản ứng trùng hợp tạo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> từ urea sinh ra CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và NH<sub>3</sub>.

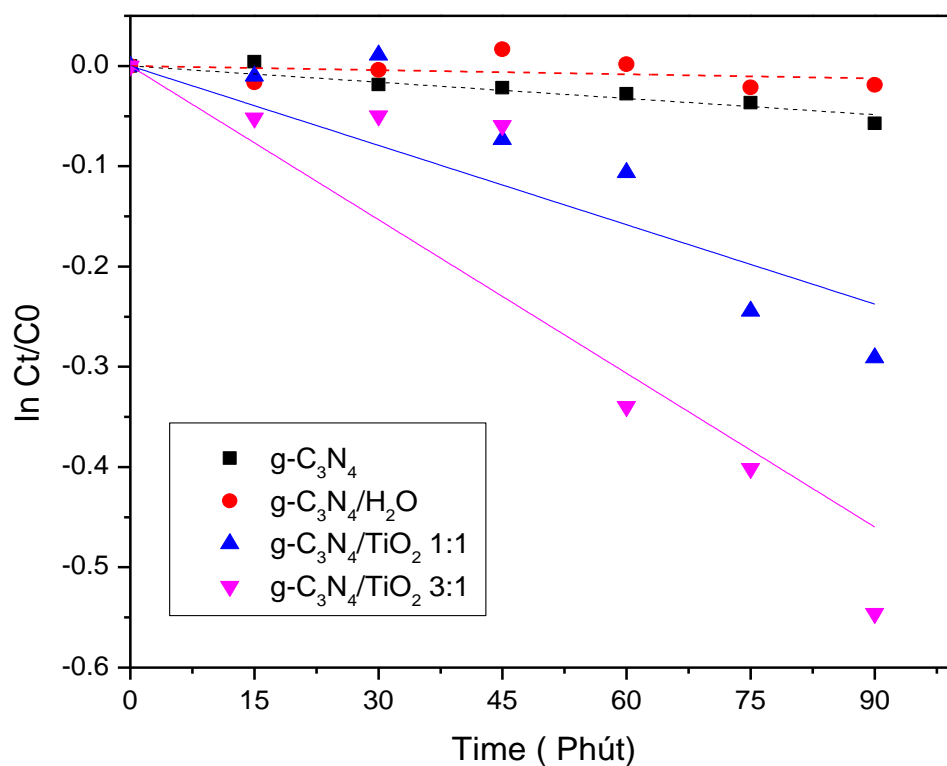
Khi chuyển sang 2 mẫu vật liệu composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1 và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1, chúng ta có thể thấy rằng trong 30 phút đầu khuấy trong tối, nồng độ MB ở 2 mẫu trên giảm hơn rất nhiều so với 2 mẫu vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O ( lần lượt là 35,76% và 44,68%). Điều này có thể do trong quá trình chế tạo vật liệu tổng hợp, việc tiến hành đánh siêu âm 2 lần trong dung môi ethanol trong thời gian 20 phút cùng với việc tiến hành nung thêm một lần nữa để chế tạo vật liệu tổng hợp đã làm cho vật liệu tổng hợp có độ xốp tốt hơn rất nhiều so với vật liệu ban đầu.

Tiến hành xúc tác quang với vật liệu tổng hợp, khả năng xúc tác quang thể hiện rõ hơn hẳn so với vật liệu ban đầu. Sau thời gian chiếu sáng 90 phút, nồng độ chất màu MB giảm khoảng 16,21% đối với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1 và 23,28% đối với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1. Độ xốp của 2 mẫu vật liệu composite lớn hơn so với vật liệu ban đầu, điều này dẫn đến khả năng hấp phụ chất màu tốt hơn cũng như khả năng hấp thụ các photon ánh sáng tốt hơn làm cho phản ứng quang xúc tác ở vật liệu composite xảy ra một cách rõ ràng hơn.

Tốc độ phản ứng quang xúc tác phân hủy MB được biểu diễn dưới mô hình phản ứng động học bậc nhất :

$$\ln \frac{C_t}{C_o} = -kt$$

Từ đó ta dựng đồ thị với giá trị  $\ln \frac{C_t}{C_o}$  theo thời gian t, ta được giá trị hằng số tốc độ phản ứng k từ độ dốc của đồ thị ( hệ số góc).



Hình 3.8: Đồ thị để xác định tốc độ phản ứng quang xúc tác phân hủy MB có nồng độ  $2.8.10^{-5}$  M với các chất xúc tác lần lượt là g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1.

Mẫu	$k \times 10^3$ (phút <sup>-1</sup> )
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.54
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	0.137
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 1:1	2.638
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 3:1	5.108

Bảng 3.4: Hằng số tốc độ phản ứng của chất xúc tác lần lượt là g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, composite g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 3:1.

Từ các kết quả trên, ta có thể thấy khả năng phân hủy quang xúc tác của các mẫu vật liệu dưới điều kiện ánh sáng nhìn thấy khá là thấp. Nguyên nhân đầu tiên như đã được nói ở trên, do vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mặc dù có vùng hoạt động ở dải ánh sáng nhìn thấy nhưng có nhược điểm là tốc độ tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống rất cao dẫn đến khả năng hoạt động xúc tác của vật liệu này rất hạn chế.

Nguyên nhân thứ hai là do nguồn sáng được sử dụng trong phản ứng quang xúc tác. Nguồn đèn chúng tôi sử dụng trong thí nghiệm là đèn Led trắng của hãng Philips có công suất 50W để khảo sát khả năng xúc tác của vật liệu dưới điều kiện chiếu sáng thông thường.

Do vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có tỷ lệ tái hợp cao nên với cường độ chiếu sáng 50W, số lượng cặp điện tử - lỗ trống được tạo thành gần như bị tái hợp hết dẫn đến số lượng cặp điện tử - lỗ trống thực sự tham gia phản ứng có rất ít dẫn đến tốc độ phản ứng quang xúc tác gần như không xảy ra, còn với mẫu vật liệu composite thì đã cải thiện được nhược điểm trên của vật liệu ban đầu nhưng tốc độ phản ứng quang xúc tác vẫn không quá nhanh.

Theo Ollis và các cộng sự [19] đã tóm tắt tốc độ ảnh hưởng của cường độ ánh sáng đến động học phân hủy quang xúc tác của các chất màu như sau:

- Ở cường độ ánh sáng thấp ( 0-20 mW /cm<sup>2</sup> ) thì tốc độ phản ứng quang xúc tác tỷ lệ thuận với cường độ ánh sáng ( bậc nhất).
- Ở cường độ ánh sáng cao ( từ 25mW / cm<sup>2</sup> ) thì tốc độ phản ứng quang xúc tác tỷ lệ với căn bậc hai cường độ chiếu sáng ( bậc một nửa).
- Khi cường độ chiếu sáng tiếp tục tăng nữa đến một giá trị nhất định thì lúc này tốc độ phản ứng quang xúc tác sẽ không còn phụ thuộc vào cường độ chiếu sáng ( bậc 0 ).

Như vậy, để tăng tốc độ phản ứng, chúng ta cần phải tăng cường độ chiếu sáng lên để tăng số lượng các hạt photon chiếu đến vật liệu xúc từ đó làm tăng số lượng của các cặp điện tử - lỗ trống tham gia phản ứng từ đó làm tăng tốc độ phản ứng quang xúc tác.

## Kết luận

Sau khi hoàn thành luận văn, chúng tôi đã thu được những kết quả như sau:

- Tổng hợp thành công vật liệu graphitic cacbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) từ tiền chất ban đầu là urê.
- Chế tạo được vật liệu tổng hợp composite  $g-C_3N_4$  với  $TiO_2$  với hai tỷ lệ khối lượng khác nhau.
- Nghiên cứu đặc trưng phổ XRD cho thấy được các đỉnh phổ nhiễu xạ đặc trưng của  $g-C_3N_4$  và  $TiO_2$  và sự thay đổi kích thước tinh thể cũng như độ lệch mạng của các mẫu vật liệu kết hợp với nhau.
- Đặc trưng phổ FT-IR và UV-VIS cho thấy được các liên kết đặc trưng của các vật liệu  $g-C_3N_4$ ,  $TiO_2$  và sự kết hợp giữa hai vật liệu với nhau cũng như sự thay đổi độ rộng vùng cấm so với các vật liệu ban đầu.
- Khảo sát khả năng xử lý phẩm màu MB của các vật liệu cho thấy: vật liệu  $g-C_3N_4$  mặc dù có độ rộng vùng cấm trong vùng ánh sáng nhìn thấy nhưng có nhược điểm là tỷ lệ tái tổ hợp của cặp điện tử - lỗ trống cao cùng với diện tích bề mặt riêng thấp dẫn đến khả năng xử lý phẩm màu ở điều kiện chiếu sáng thông thường với đèn LED 50W là rất thấp.
- Với hai mẫu vật liệu tổng hợp thì khả năng xử lý phẩm màu rõ ràng hơn sau thời gian 90 phút xúc tác ( với mẫu 1:1 là 14,58% và với mẫu 3:1 là 21,13%).

Từ những kết quả thu được ở trên thì để ứng dụng khả năng xử lý phẩm màu trong thực tế của vật liệu là vẫn chưa khả thi. Do điều kiện có hạn nên kết quả nghiên cứu trong luận văn vẫn còn nhiều thiếu sót.

Để cải thiện một số tính chất của vật liệu, chúng tôi đưa ra một số kiến nghị như sau:

- Nghiên cứu kết hợp với các tiền chất ban đầu khác nhau ( đặc biệt là melamine ) cũng như tăng nhiệt độ tổng hợp của vật liệu lên trong khoảng từ  $600-650^{\circ}C$  cùng với giảm tốc độ gia nhiệt xuống để giảm sự phân hủy của vật liệu trong quá trình tổng hợp cũng như tăng diện tích bề mặt.
- Nghiên cứu thêm các tỉ lệ kết hợp vật liệu khác nhau để khảo sát các tính chất quang xúc tác.

- Tăng công suất chiếu sáng cũng như thay đổi tỷ lệ giữa khối lượng chất xúc tác và thể tích dung dịch chất màu để có thể tăng khả năng xúc tác phân hủy lên.

## Tài liệu tham khảo

### Tiếng Việt:

[1]:Phùng Thị Thu. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu quang xúc tác trên cơ sở  $\text{TiO}_2$  và vật liệu khung cơ kim (MOF). Luận văn thạc sĩ khoa học. Đại học quốc gia Hà Nội.

[2]:Trần Thị Kiều Trinh. Nghiên cứu tổng hợp và tách khỏi g- $\text{C}_3\text{N}_4$  làm xúc tác quá trình khử  $\text{Cr(VI)}$  trong môi trường nước. . Luận án tốt nghiệp đại học. Trường đại học bách khoa Hà Nội.

[3]: Phân tích quang phổ trắc quang: <https://www.slideshare.net/vtanguyet88/phan-tich-quang-pho-trac-quang>.

### Tiếng Anh:

[4]: Bai, X.; Yan, S.; Wang, J.; Wang, L.; Jiang, W.; Wu, S.; Sun, C.; Zhu, Y. A Simple and Efficient Strategy for the Synthesis of a Chemically Tailored g- $\text{C}_3\text{N}_4$  Material. J. Mater. Chem. A 2014, 2, 17521–17529.

[5]:Dong, F.; Wang, Z.; Sun, Y.; Ho, W.-K.; Zhang, H. Engineering the Nanoarchitecture and Texture of Polymeric Carbon Nitride Semiconductor for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. J. Colloid Interface Sci. 2013, 401, 70–79.

[6]:Gao, J., Zhou, Y., Li, Z., Yan, S., Wang, N., & Zou, Z. (2012). High-yield synthesis of millimetre-long, semiconducting carbon nitride nanotubes with intense photoluminescence emission and reproducible photoconductivity. Nanoscale, 4(12), 3687-3692.

[7]: Groenewolt, M.; Antonietti, M. Synthesis of g- $\text{C}_3\text{N}_4$  Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices. Adv. Mater. 2005, 17, 1789–1792.

[8]:Hanaor D. A. H., Sorrell C. C. - Review of the anatase to rutile phase transformation, J Mater Sci 46 (2011) 855-874.

[9]:Huang, H.; Yang, S.; Vajtai, R.; Wang, X.; Ajayan, P. M. Pt-Decorated 3D Architectures Built from Graphene and Graphitic Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Methanol Oxidation Catalysts. Adv. Mater. 2014, 26, 5160–5165.

- [10]:Kang, Y.; Yang, Y.; Yin, L.-C.; Kang, X.; Liu, G.; Cheng, H.-M. An Amorphous Carbon Nitride Photocatalyst with Greatly Extended Visible-Light-Responsive Range for Photocatalytic Hydrogen Generation. *Adv. Mater.* 2015, 27, 4572–4577.
- [11]: Kroke, E.; Schwarz, M.; Horath-Bordon, E.; Kroll, P.; Noll, B.; Norman, A. D. Tri-s-Triazine Derivatives. Part I. From Trichloro-Tri-s-Triazine to Graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Structures. *New J. Chem.* 2002, 26, 508–512.
- [12]:L. Ge, C. Han and J. Liu, *Appl. Catal., B*, 2011, 108–109, 100–107.
- [13]:Li, Y.; Wang, J.; Yang, Y.; Zhang, Y.; He, D.; An, Q.; Cao, G. Seed-Induced Growing Various TiO<sub>2</sub> Nanostructures on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets with Much Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light. *J. Hazard. Mater.* 2015, 292, 79–89.
- [14]:Liebig, J. V. About Some Nitrogen Compounds. *Ann. Pharm.* 1834, 10, 10.
- [15]:Lin, L., Hou, C., Zhang, X., Wang, Y., Chen, Y., & He, T. (2018). Highly efficient visible-light driven photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets/tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin iron (III) chloride heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 312-319.
- [16]:Mao, J.; Peng, T.; Zhang, X.; Li, K.; Ye, L.; Zan, L. Effect of Graphitic Carbon Nitride Microstructures on the Activity and Selectivity of Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction under Visible Light. *Catal. Sci. Technol.* 2013, 3, 1253–1260.
- [17]:Martin, D. J.; Qiu, K.; Shevlin, S. A.; Handoko, A. D.; Chen, X.; Guo, Z.; Tang, J. Highly Efficient Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution from Water Using Visible Light and Structure-Controlled Graphitic Carbon Nitride. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53, 9240–9245.
- [18]:Mo, Z.; She, X.; Li, Y.; Liu, L.; Huang, L.; Chen, Z.; Zhang, Q.; Xu, H.; Li, H. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at Different Temperatures for Superior Visible/UV Photocatalytic Performance and Photoelectrochemical Sensing of MB Solution. *RSC Adv.* 2015, 5, 101552–101562.
- [19]:Ollis, D. (1991). *Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions. Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, pp. 593-622, Kluwer Academic Publishers.

- [20]:Ong, W.-J.; Tan, L.-L.; Chai, S.-P.; Yong, S.-T. Graphene Oxide as a Structure-Directing Agent for the Two-Dimensional Interface Engineering of Sandwich-Like Graphene-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Hybrid Nanostructures with Enhanced Visible-Light Photoreduction of CO<sub>2</sub> to Methane. *Chem. Commun.* 2015, 51, 858–861.
- [21]:Ong, W.-J.; Tan, L.-L.; Ng, Y. H.; Yong, S.-T.; Chai, S.-P. Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* 2016, 116, 7159–7329.
- [22]: N.A. Sabri, M.A. Nawi, W.I. Nawawi, *Opt. Mater* 48 (2015) 258-266.
- [23]:Su, Q.; Sun, J.; Wang, J.; Yang, Z.; Cheng, W.; Zhang, S. Urea-Derived Graphitic Carbon Nitride as an Efficient Heterogeneous Catalyst for CO<sub>2</sub> Conversion into Cyclic Carbonates. *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4, 1556–1562.
- [24]:Teter, D. M., & Hemley, R. J. (1996). Low-compressibility carbon nitrides. *Science*, 271(5245), 53-55.
- [25]:W. Liu, M. Wang, C. Xu and S. Chen, *Chem. Eng. J.*, 2012, 209, 386–393.
- [26]:Wang, X.; Maeda, K.; Chen, X.; Takanabe, K.; Domen, K.; Hou, Y.; Fu, X.; Antonietti, M. Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 1680–1681.
- [27]:Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X. Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 5234–5244.
- [28]:Wang, Z.; Guan, W.; Sun, Y.; Dong, F.; Zhou, Y.; Ho, W.-K. Water-Assisted Production of Honeycomb-Like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Ultralong Carrier Lifetime and Outstanding Photocatalytic Activity. *Nanoscale* 2015, 7, 2471–2479.
- [29]: Wen, J.; Xie, J.; Chen, X.; Li, X. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 391, 72–123.
- [30]:Yan, S. C.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. Photodegradation Performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir* 2009, 25, 10397–10401.



[31]:Yu, Y.; Zhou, Q.; Wang, J. The Ultra-Rapid Synthesis of 2D Graphitic Carbon Nitride Nanosheets via Direct Microwave Heating for Field Emission. *Chem. Commun.* 2016, 52, 3396–3399.

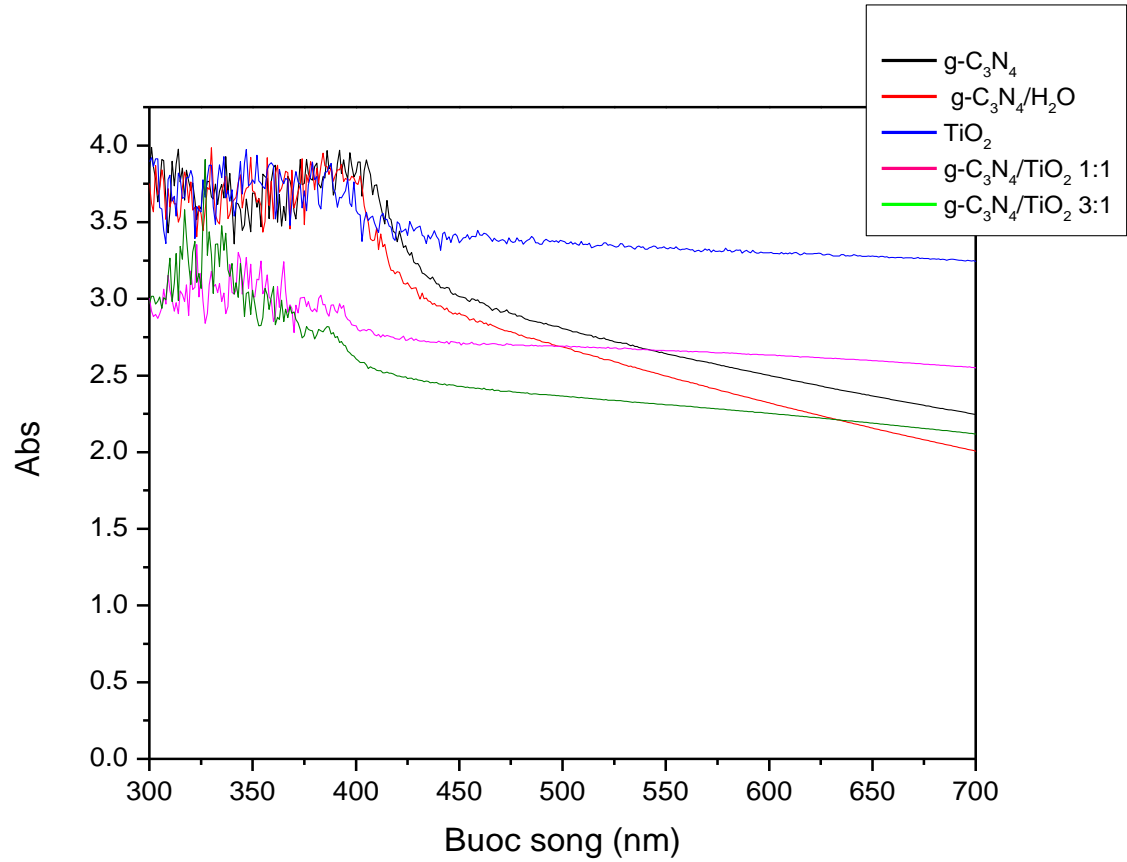
[32]:Zhang, G.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, X. Polycondensation of Thiourea into Carbon Nitride Semiconductors as Visible Light Photocatalysts. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 8083–8091.

[33]:Zhang, J.; Zhang, M.; Sun, R.-Q.; Wang, X. A Facile Band Alignment of Polymeric Carbon Nitride Semiconductors to Construct Isotype Heterojunctions. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, 51, 10145–10149.

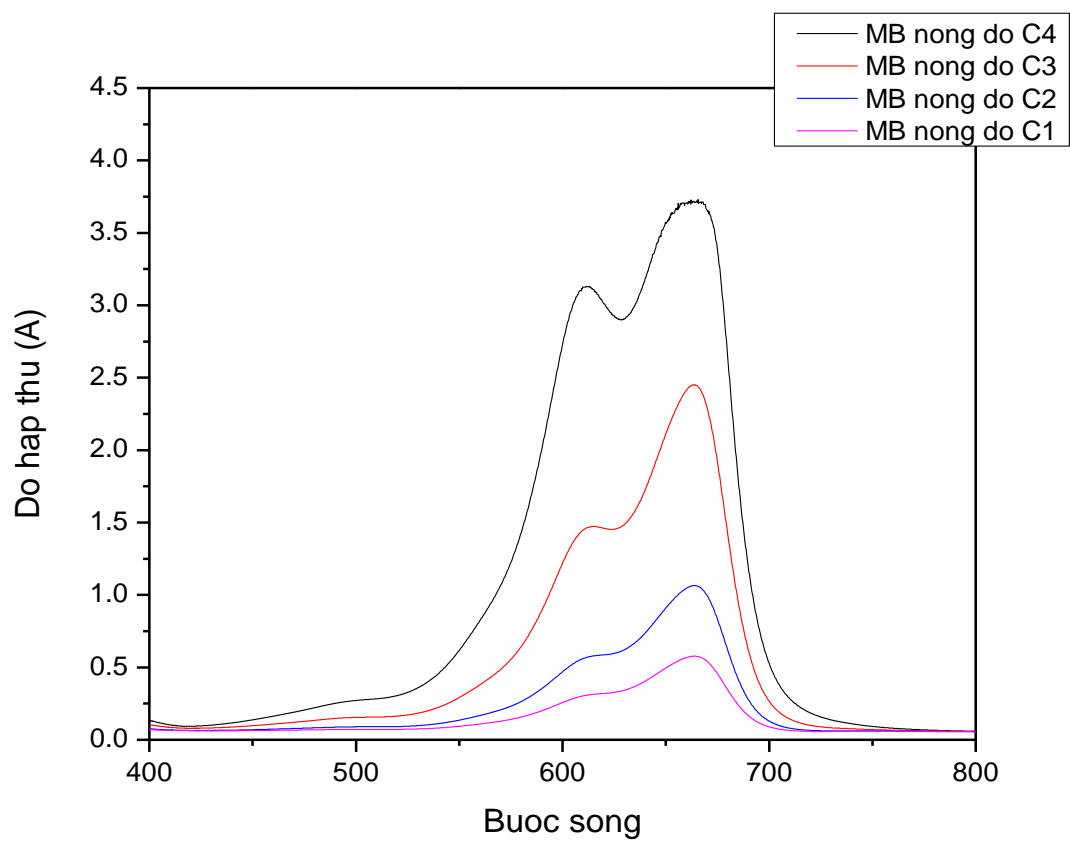
[34]:Zhang, Y.; Liu, J.; Wu, G.; Chen, W. Porous Graphitic Carbon Nitride Synthesized via Direct Polymerization of Urea for Efficient Sunlight-Driven Photocatalytic Hydrogen Production. *Nanoscale* 2012, 4, 5300–5303.

## PHỤ LỤC

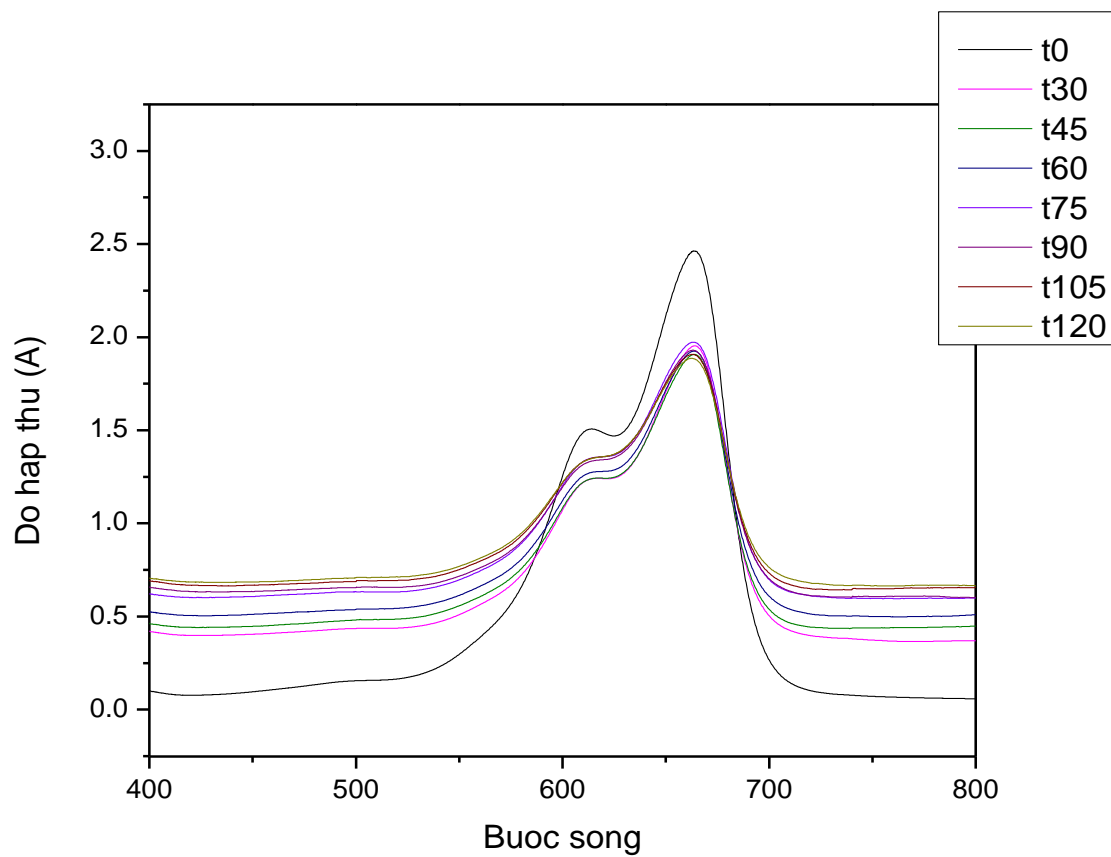
### PHỤ LỤC 1: Phổ UV-VIS DRS của các mẫu vật liệu khi chưa xử lý.



**PHỤ LỤC 2: Phổ UV-VIS của dung dịch màu MB dùng để dựng đường chuẩn.**



**PHỤ LỤC 3: Phổ UV-VIS của dung dịch màu MB sau khi tiến hành phản ứng quang xúc tác với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**



**PHỤ LỤC 4: Phổ UV-VIS của dung dịch màu MB sau khi tiến hành phản ứng quang xúc tác với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 1:1.**

