

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG CuO/g-C₃N₄ ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ PHẨM NHUỘM DIRECT FAST SCARLET 4BS (DFS-4BS)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CuO/g-C₃N₄ MATERIAL FOR DEGRADATION OF DIRECT FAST SCARLET 4BS DYE IN WATER

Nguyễn Minh Việt¹, Phạm Huỳnh Thanh Trang¹, Nguyễn Trương Phương Hiền¹, Nguyễn Hồng Nhung¹, Nguyễn Minh Phương², Nguyễn Văn Nội², Lê Thanh Hoàng², Chu Thị Thu Hiền^{3*}

¹Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh
Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

³Bộ môn Hóa học, Khoa Vật liệu xây dựng, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

Đến Tòa soạn ngày 15/08/2023, chấp nhận đăng ngày 03/10/2023

Tóm tắt: Hiện nay, trong bối cảnh nguồn nước ngọt đang ngày càng khan hiếm, vấn đề ô nhiễm môi trường nước đang là vấn đề nhức nhối cần được giải quyết. Đứng trước tình trạng đáng báo động này, các nhà khoa học đã và đang nghiên cứu các phương pháp để loại bỏ các chất ô nhiễm ra khỏi nguồn nước, trong đó phương pháp oxy hóa nâng cao sử dụng chất xúc tác quang được áp dụng rộng rãi do có tiềm năng lớn. Trong nghiên cứu này, vật liệu xúc tác quang CuO/g-C₃N₄ được tổng hợp dễ dàng bằng phương pháp nung từ melamine và thủy nhiệt trong điều kiện nhiệt độ, thời gian được kiểm soát chặt chẽ. Kết quả đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp SEM, EDX, FT-IR cho thấy vật liệu CuO/g-C₃N₄ đã được tổng hợp thành công với năng lượng vùng cấm phù hợp cho quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến (2,6 eV) được xác định bằng phương pháp UV-Vis DRS. Kết quả xử lý thu được cũng cho thấy hiệu suất cao trong việc loại bỏ thuốc nhuộm Direct Fast Scarlet 4BS khỏi nước dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến. Vật liệu 7% CuO/g-C₃N₄ cho phép xử lý Direct Fast Scarlet 4BS với hiệu suất lên đến 92,8% ở pH = 7 trong 150 phút.

Từ khóa: CuO, g-C₃N₄, 7CuO/g-C₃N₄, phẩm nhuộm Direct Fast Scarlet 4BS, xúc tác quang.

Abstract: Currently, in the context of the shortage of freshwater sources are increasingly, the problem of water pollution is becoming extremely serious that needs to be solved. Therefore, many methods have been applied to remove dyes in water, and the photocatalytic method is the most effective. In this study, the photocatalyst material CuO/g-C₃N₄ was easily synthesized by hydrothermal method and calcined from melamine strictly controlled hydrothermal time, temperature conditions. The characterization results (SEM, EDX and FT-IR methods) show that CuO/g-C₃N₄ has been successfully synthesized, with bandgap energies suitable for photocatalysis under visible light irradiation (approx 2,6 eV) was determined by the UV-Vis DS method. The treatment results of the obtained materials also show high efficiency in removing Direct Fast Scarlet 4 BS (DFS-4BS) dye from water under visible light irradiation. The CuO/g-C₃N₄ material showed the best DFS-4BS treatment, with an efficiency of up to 92,8% at pH= 7 in 150 mins.

Keywords: Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ anode, phenol oxidation, cyclic voltammetry.

1. GIỚI THIỆU

Ở Việt Nam, ngành công nghiệp dệt may rất phát triển, là ngành công nghiệp có kim ngạch xuất khẩu lớn thứ hai trong nước. Tuy nhiên, ngành dệt nhuộm đào thải ra một lượng lớn nước thải, thường chứa nhiều phẩm màu, chất hữu cơ và muối, làm giảm khả năng truyền ánh sáng vào nước, gây cản trở quá trình quang hợp, ngoài ra, chúng còn có độc tính cao và khó phân hủy sinh học, gây ảnh hưởng trầm trọng đến cuộc sống của các loài thủy sinh và sức khỏe của con người [1].

Direct Fast Scarlet 4 BS (DFS-4BS) là một trong những loại thuốc nhuộm thuộc nhóm azo - đây là họ thuốc nhuộm quan trọng nhất và có số lượng lớn nhất, chiếm khoảng 60-70% số lượng các thuốc nhuộm tổng hợp. Tuy nhiên, thuốc nhuộm azo lại có những tác động tiêu cực đến sức khỏe con người: gây nhiễm độc gen, gây đột biến và gây ung thư,... [2, 3].

Do đó, có rất nhiều công trình nghiên cứu sử dụng các phương pháp khác nhau để xử lý phẩm nhuộm trong nước như: phương pháp hóa học, phương pháp sinh học, phương pháp keo tụ,... Hiện nay, một trong những phương pháp được sử dụng để xử lý phẩm nhuộm mang lại hiệu suất cao là phương pháp quang xúc tác. Với quá trình quang xúc tác, các hạt tải điện sinh ra trong vật liệu do hấp thụ một phần ánh sáng mặt trời được sử dụng như các tác nhân oxy hóa – khử, xử lý các chất hữu cơ độc hại thành CO_2 và H_2O . Ngoài ra, phương pháp này còn có ưu điểm là chất xúc tác rẻ tiền và không gây ô nhiễm thứ cấp [4].

Thời gian gần đây, vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ trở thành một vật liệu có sức hút trong ngành khoa học vật liệu vì có nhiều đặc tính hấp dẫn như: tính ổn định hóa học, bền nhiệt, không bị ăn mòn, không thấm nước, bên cạnh đó cấu trúc điện

tử có thể mở rộng đã giúp $\text{g-C}_3\text{N}_4$ trở thành một trong số những vật liệu xúc tác quang hứa hẹn nhất. Tuy nhiên, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có diện tích bề mặt nhỏ, số lượng tâm phản ứng tiếp xúc còn ít và hiệu suất tái tổ hợp của các cặp electron và lỗ trống quang sinh cao, điều này làm cho $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có hiệu suất xúc tác quang thấp [5].

Vì vậy, nhiều kỹ thuật biến tính khác nhau đã được thực hiện nhằm tăng hiệu quả xúc tác quang của vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Nhiều oxit kim loại đã được nghiên cứu để biến tính với $\text{g-C}_3\text{N}_4$ như TiO_2 , MnO_2 ... Trong số các vật liệu này, CuO là một vật liệu rất phù hợp để biến tính với $\text{g-C}_3\text{N}_4$ vì có nhiều đặc tính hấp dẫn như: có độ rộng vùng cấm hẹp ($E_g=1,2$ eV), sở hữu cấu trúc tinh thể đơn nghiêng với một số đặc tính độc đáo, bao gồm chức năng quang điện, độ ổn định cao, ngoài ra, CuO còn có hệ số hấp thụ ánh sáng khả kiến cao [6]. Các vật liệu đã tổng hợp được đặc trưng bởi các kỹ thuật phân tích hiện đại như: SEM, EDX, FT-IR và UV-Vis.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất sử dụng

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Na}$, EDTA, HCl, NaOH, melamine. Tất cả các hóa chất sử dụng đều đạt độ tinh khiết > 98% và có nguồn gốc từ Sigma-Aldrich.

2.2. Phương pháp chế tạo vật liệu

Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ được tổng hợp bằng cách nung melamine ở nhiệt độ cao. Cụ thể, lấy 3 gam melamine vào cối, nghiền mịn, sau đó cho vào cốc nung sứ, bọc kín nhiều lớp bằng giấy bạc, đặt cốc sứ vào lò nung. Nung nóng ở nhiệt độ 550°C trong 3 giờ. Sau đó sản phẩm được để nguội ở nhiệt độ phòng rồi nghiền mịn. Vật liệu thu được ở dạng bột, có màu vàng [7].

Quy trình tổng hợp vật liệu CuO/g-C₃N₄

Cho 0,2 gam g-C₃N₄ phân tán trong 50 ml nước cất bằng cách rung siêu âm trong 5 phút. Sau đó thêm 200 ml Cu(NO₃)₂ 0,2 M vào dung dịch trên rồi khuấy bằng máy khuấy từ. Thêm từ từ từng giọt NaOH 0,2 M vào hỗn hợp đang khuấy ở trên và tiếp tục khuấy trong 1 giờ tại nhiệt độ phòng. Hỗn hợp sau khi khuấy đem đi thủy nhiệt trong 14 giờ tại 130°C. Sản phẩm thu được đem đi rửa bằng nước cất và cặn sau đó đem ly tâm. Nung hỗn hợp sau ly tâm trong 10 giờ tại 140°C, ta thu được chất rắn là vật liệu CuO/g-C₃N₄ [7].

2.3. Phương pháp phân tích tính chất đặc trưng của vật liệu

Hình thái bề mặt vật liệu được đặc trưng bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM) (TM4000Plus/Hitachi, Nhật Bản). Các nhóm chức trên bề mặt vật liệu được xác định bằng việc sử dụng máy quang phổ hồng ngoại Fourier Jasco FT-IR 4600 (Nhật Bản). Thông tin về các nguyên tố cùng với tỉ phần của từng nguyên tố có mặt trong mẫu vật liệu được phân tích bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX- Oxford, Anh Quốc).

2.4. Quá trình khảo sát khả năng xử lý phẩm nhuộm DFS-4BS của vật liệu

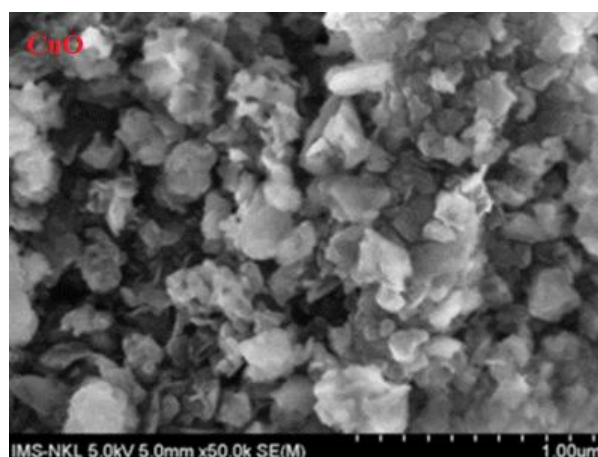
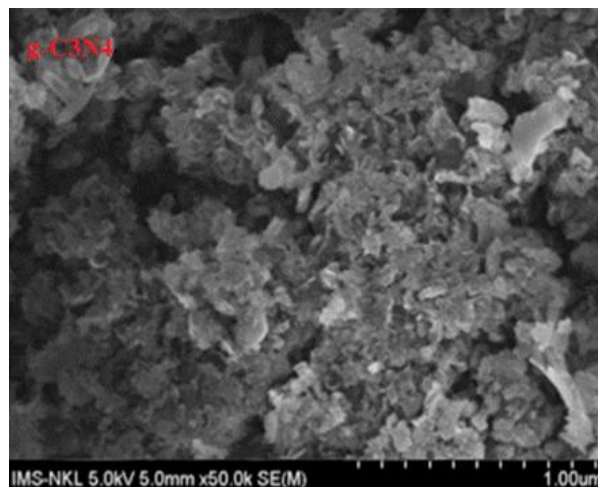
Quy trình chung: Lấy 0,05 g các vật liệu các cho vào cốc rồi cho vào 100 mL dung dịch phẩm nhuộm DFS-4BS 80 ppm. Ban đầu, hệ phản ứng sẽ được khuấy trong bóng tối 30 phút, sau đó được chiếu sáng bằng đèn compact 32 W trong vòng 120 phút. Trong toàn bộ thời gian, hệ được ngâm trong nước để cố định nhiệt độ dung dịch. Sau các khoảng thời gian 30 phút, 60 phút, 120 phút và 150 phút, dùng xi lanh để hút dung dịch ra rồi sử dụng đầu lọc để lọc dung dịch. Sau đó tiến hành đo mật độ quang trên máy UV-VIS ở

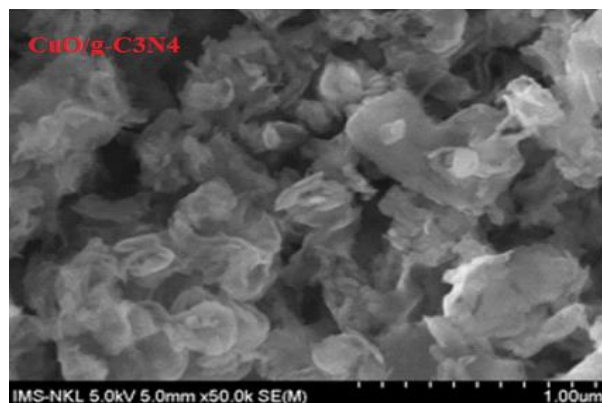
bước sóng 505 nm và dựa vào đường chuẩn để xác định lượng phẩm nhuộm bị phân huỷ (Ct/Co). Trong đó Co là nồng độ DFS-4BS trong dung dịch ban đầu và Ct là nồng độ DFS-4BS trong dung dịch sau khi bị tiến hành phân huỷ tại các thời điểm t.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

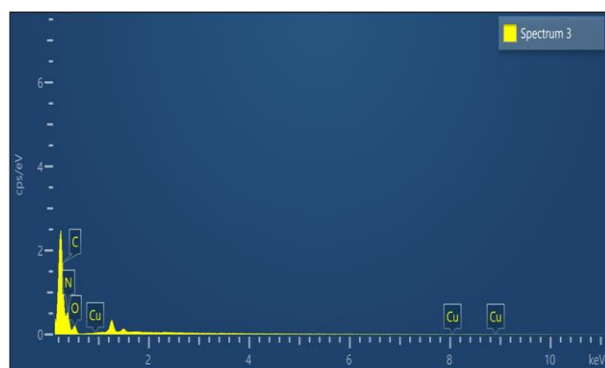
Hình thái bề mặt của các vật liệu được đặc trưng bởi kỹ thuật kính hiển vi điện tử quét, kết quả được thể hiện ở hình 1. Từ ảnh SEM có thể thấy sự các hạt nano CuO phân tán khá đồng đều trên tấm g-C₃N₄, điều này tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trao đổi điện tử - lỗ trống quang sinh giữa hai pha thành phần. Ngoài ra, vật liệu tổng hợp được có kích cỡ các hạt khá đồng đều nhau (khoảng 0,5-1 µm) (hình 1).





Hình 1. Ảnh SEM của các vật liệu

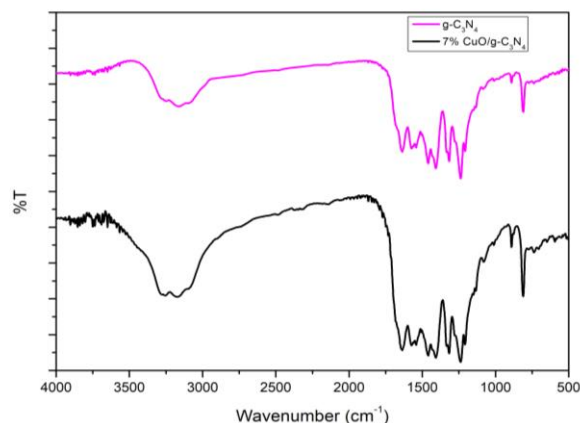
Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của vật liệu 7% CuO/g-C₃N₄ được sử dụng để xác định thành phần nguyên tố của mẫu vật liệu 7% CuO/g-C₃N₄. Kết quả được trình bày ở hình 2. Từ kết quả cho thấy, vật liệu không chứa bất kì nguyên tố nào khác ngoài các nguyên tố cấu thành lên vật liệu. Điều này cho thấy vật liệu 7% CuO/g-C₃N₄ tổng hợp được có độ tinh khiết khá cao.



Hình 2. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của mẫu vật liệu 7% CuO/g-C₃N₄

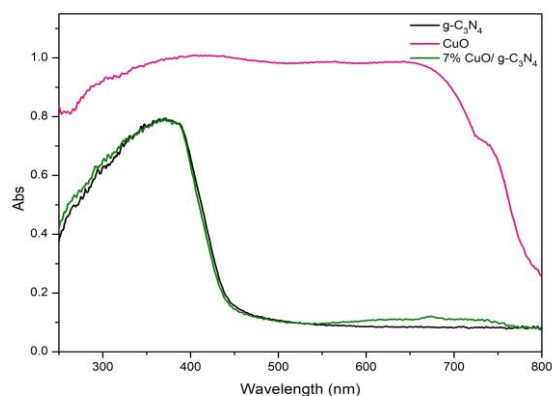
Liên kết hóa học trong vật liệu được đặc trưng bởi phổ hồng ngoại biến đổi, kết quả được thể hiện ở hình 3. Kết quả cho thấy tất cả các peak đặc trưng của g-C₃N₄ đều xuất hiện trên phổ FT-IR của các vật liệu 7%CuO/g-C₃N₄ với các tỷ lệ biến tính khác nhau. Các peak này ứng với các số sóng: 810 cm⁻¹, 1250-1632 cm⁻¹, 3000-3300 cm⁻¹, chúng đặc trưng cho sự có mặt liên kết C-N trong vòng thơm của triazine, liên kết C-N

ngoài vòng thơm, liên kết C=N của hệ liên hợp pi trong vòng thơm và dao động của các amine sơ cấp, thứ cấp [6-9]. Các mẫu có hàm lượng g-C₃N₄ lớn thì các peak càng được thể hiện rõ ràng hơn.



Hình 3. Phổ hồng ngoại FT-IR của các mẫu vật liệu đã tổng hợp

Có thể thấy khi pha tạp, năng lượng vùng cấm của vật liệu thay đổi. So với vùng cấm của g-C₃N₄ thì vùng cấm của vật liệu 7% CuO/g-C₃N₄ giảm đi nhiều, kết quả được thể hiện ở hình 4 và bảng 1. Khi năng lượng vùng cấm giảm, khả năng tái tổ hợp electron tốt hơn nên hiệu suất của quá trình xúc tác quang sẽ tốt hơn. Vậy vật liệu 7% CuO/g-C₃N₄ có dải hấp thụ quang dịch chuyển về phía ánh sáng khả kiến mạnh, năng lượng vùng cấm giảm, mang lại hiệu quả xử lý phẩm màu trong nước.



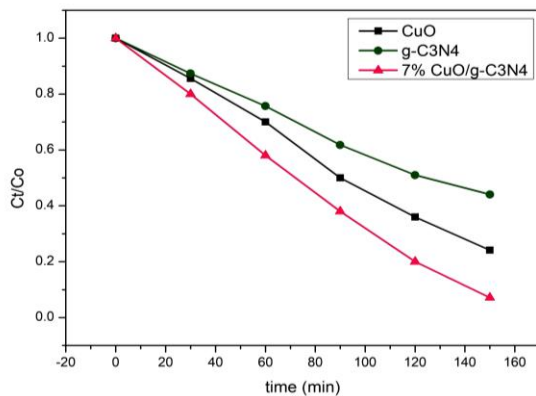
Hình 4. Phổ UV-VIS của các mẫu vật liệu

Bảng 7. Năng lượng vùng cấm của các vật liệu đã tổng hợp

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm E_g (eV)
$g-C_3N_4$	2,7
CuO	1,49
7% CuO/ $g-C_3N_4$	2,63

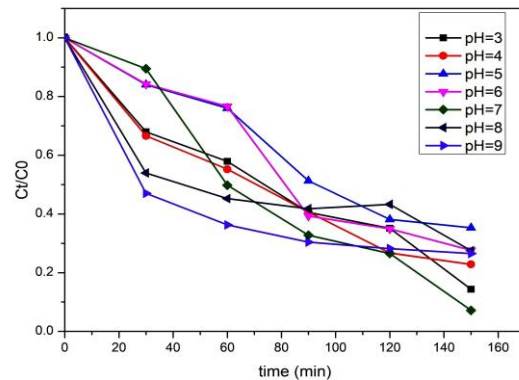
3.2. Khả năng xúc tác quang của vật liệu

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu $g-C_3N_4$, CuO và vật liệu 7%CuO/ $g-C_3N_4$ pha tạp với các tỷ lệ khác nhau được thể hiện trên hình 5. Kết quả cho thấy rằng thì vật liệu 7% CuO/ $g-C_3N_4$ cho hiệu suất xúc tác quang rất cao (đạt 92,8%).

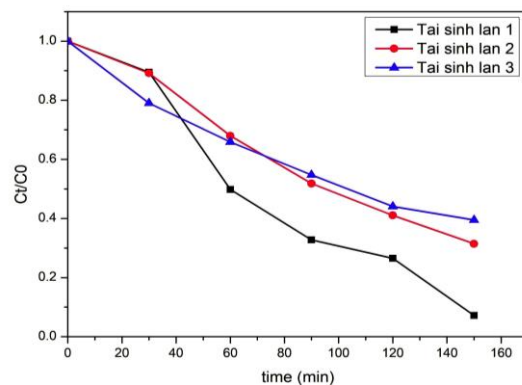
**Hình 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn CuO/ $g-C_3N_4$ đến khả năng xử lý phẩm nhuộm DFS-4BS**

Hình 6 cho thấy giá trị pH có ảnh hưởng đến khả năng phân hủy DFS-4BS của vật liệu 7% CuO/ $g-C_3N_4$: trong 30 phút hấp phụ nồng độ giảm không đáng kể so với quá trình chiếu sáng, điều đó có nghĩa là yếu tố chính để nồng độ phẩm nhuộm DFS-4BS giảm là do quá trình xúc tác quang. Đồ thị cho thấy hiệu suất xúc tác quang của vật liệu 7% CuO/ $g-C_3N_4$ giảm từ pH=3 đến pH=5, tăng từ pH=6 đến pH=7 và lại giảm đến pH=9. Do pH_{pzc} của vật liệu 7% CuO/ $g-C_3N_4$ ở khoảng 7,0 [6-8]. Điều này cho thấy khi pH < 7, bề mặt vật liệu tích điện dương còn khi pH > 7, bề mặt vật

liệu tích điện âm, mà phẩm nhuộm DFS-4BF là phẩm nhuộm cation. Bên cạnh đó, ở pH thấp thì một phần của CuO trong các mẫu vật liệu cũng bị hòa tan dẫn tới hiệu quả xử lý thấp. Do đó, pH = 7 là pH tối ưu của dung dịch, tại đây, vật liệu 7% CuO/ $g-C_3N_4$ đạt hiệu suất xúc tác quang cao nhất (92,8%).

**Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý phẩm màu DFS-4BS**

Trong nghiên cứu này, các thí nghiệm tái sinh vật liệu 7% CuO/ $g-C_3N_4$ đã được thực hiện để đánh giá độ ổn định của vật liệu với sự phân hủy quang của phẩm nhuộm DFS-4BS dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến. Các điều kiện tối ưu như đã trình bày trong các phần trước được áp dụng. Kết quả trên hình 7 cho thấy sau 3 lần tái sinh, hiệu suất xử lý phẩm nhuộm vẫn khá cao (đạt 60,5%) Điều này chứng tỏ hoạt động quang xúc tác của vật liệu tương đối ổn định và vật liệu có khả năng ứng dụng cao trong xử lý môi trường.

**Hình 7. Khả năng tái sinh của vật liệu**

4. KẾT LUẬN

Vật liệu 7% CuO/g-C₃N₄ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Thông qua các phép đo: SEM, EDX, FT-IR, UV-VIS đã chứng minh được vật liệu đã được tổng hợp thành công. Vật liệu 7% CuO/g-C₃N₄ đã cải thiện hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến, mang lại hiệu quả xử lý cao hơn. Khả năng quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua sự suy giảm nồng độ của phẩm nhuộm DFS-4BS dưới sự chiếu sáng

của đèn compact 34W. Kết quả cho thấy vật liệu 7% CuO/g-C₃N₄ đạt hiệu suất xử lý cao (92,5%) với các điều kiện xử lý tối ưu: pH=7, khối lượng vật liệu 0,05g, thời gian xử lý trong 150 phút.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài Nghị định thư mã số NĐT.75.CHN/19 với Trường Đại học An Huy, Trung Quốc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Vinod K Gupta, Imran Ali, and Vipin K Saini, "Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solution using carbon slurry developed from a waste material.", J. Colloid Interface Sci., vol. 315, no. 1, pp. 87-93, Nov. 2007.
- [2] Muhammad Imran, Baby Shaharoon, David E Crowley, Azeem Khalid, Sabir Hussain, Muhammad Glubaz Arshad, "The stability of textile azo dyes in soil and their impact on microbial phospholipid fatty acid profiles", Ecotoxicol. Environ. Saf. 2015, 120, 163-168.
- [3] JK Mehrotra, "Azo dyes", pp. 6-10, 1980, doi: 10.1021/ed073p540.2.
- [4] Saber Ahmed, Mohammad Rasul, Wayde Martens, Robert Brown, and M.A. Hashib, "Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in water: A review on current status and developments", Desalination, vol. 261, no. 1-2, pp. 3-18, 2010, doi:10.1016/j.desal.2010.04.062.
- [5] Jian Zhang, Qiushi Wang, Yunxia Jin, Dahai Huang, Qiliang Cui, and Guangtian Zou, "Nitrogen-rich carbon nitride hollow vesels: Synthesis, characterization, and their properties", J.Phys. Chem.B, Vol. 114, No.29, 2010, pp. 9429-9434, doi: 10.1021/jp 1004729c.
- [6] Amanulla Baishnisha, Krishnan Divakaran, Vellaichamy Balakumar, Krishnan Nattamai Perumal, Chandran Meenakshi, Ramaraj Sayee Kannan, "Synthesis of highly efficient g-C₃N₄@CuO nanocomposite for photocatalytic degradation of phenol under visible light", J. Alloys Compd, (2021).
- [7] Yongzheng Duan, "Facile preparation of CuO/g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic degradation of salicylic acid", Mater. Res. Bull (2018).
- [8] Deqin Meng, Sihang Gao, Ziqi Cheng, Li Wang, Xiaolong Hu, Dengzheng Gao, Qingbin Guo, Xiaodan Wang, Minna Wang, "Study on CuO/g-C₃N₄ S-Scheme heterojunction for enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of xanthate", Optical Materials, Vol. 143, 2023, 114259.
- [9] T.P. Vijayakumar, M.D. Benoy, J. Duraimurugan, G. Suresh Kumar, Mohd. Shkir, P. Maadeswaran, A. Senthil Kumar, K.A. Ramesh Kumar, "Hydrothermal synthesis of CuO/g-C₃N₄ nanosheets for visible-light driven photodegradation of methylene blue", Diamond and Related Materials, Vol. 121, 2022, 108735.

Thông tin liên hệ: **Chu Thị Thu Hiền**

Điện thoại: 0989 263 379 - Email: hienctt@huce.edu.vn

Bộ môn Hóa học, Khoa Vật liệu xây dựng, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội.

-
-