

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU $g\text{-C}_3\text{N}_4$ CÓ CẤU TRÚC 2D ỨNG DỤNG QUANG PHÂN HỦY RhB DƯỚI ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN

FABRICATION OF 2D-STRUCTURED $g\text{-C}_3\text{N}_4$ FOR RhB PHOTODEGRADATION UNDER VISIBLE LIGHT

Nguyễn Mạnh Hà¹, Phạm Thị Mai Hương¹, Nhâm Đức Thịnh¹,
Vũ Minh Trang¹, Bùi Thị Yến¹, Lê Thị Ngọc Trang¹,
Nguyễn Thị Quỳnh Anh¹, Trần Quang Hải¹, Đào Thu Hà¹,
Nguyễn Thị Thu Phương¹, Trần Văn Chính^{2,*}

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.2025.394>

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano $g\text{-C}_3\text{N}_4$ có cấu trúc 2D đã được chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân melamine ở các mức nhiệt độ khác nhau (500 - 650°C) trong 4 giờ. Các đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp phân tích như XRD, EDX, SEM, BET và UV-Vis DRS. Hiệu suất quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua khả năng phân hủy thuốc nhuộm Rhodamine B (RhB) dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả cho thấy mẫu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tổng hợp ở 600°C có hiệu suất quang xúc tác cao nhất, với hiệu suất loại bỏ RhB đạt gần 95% sau 180 phút chiếu sáng. Ngoài ra, ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất quang phân hủy RhB cũng được nghiên cứu, khẳng định tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải ô nhiễm chất hữu cơ.

Từ khóa: $g\text{-C}_3\text{N}_4$, quang xúc tác, chất màu hữu cơ.

ABSTRACT

In this study, 2D-structured $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanomaterials were synthesized via thermal polymerization of melamine at various temperatures (500 - 650°C) for 4 hours. The structural characteristics and optical properties of the materials were analyzed using techniques such as XRD, EDX, SEM, BET, and UV-Vis DRS. The photocatalytic performance of the materials was evaluated through the degradation of Rhodamine B (RhB) under visible light irradiation. The results showed that the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sample synthesized at 600°C exhibited the highest photocatalytic efficiency, achieving nearly 95% RhB removal after 180 minutes of illumination. Furthermore, the effect of pH on the photocatalytic degradation efficiency was also investigated, confirming the material's potential for application in the treatment of organic wastewater pollutants.

Keywords: $g\text{-C}_3\text{N}_4$, photocatalytic, organic dyes.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

*Email: chinhpkq@gmail.com

Ngày nhận bài: 05/5/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 25/6/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/11/2025

1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, ô nhiễm môi trường do thuốc nhuộm hữu cơ trong nước thải công nghiệp đã trở thành một vấn đề cấp bách, đòi hỏi các giải pháp xử lý hiệu quả và thân thiện với môi trường. Trong số các phương pháp xử lý, công nghệ quang xúc tác đã thu hút

sự quan tâm đặc biệt nhờ khả năng phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ dưới tác động của ánh sáng mà không cần sử dụng hóa chất độc hại [1].

Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) là một vật liệu bán dẫn triển vọng nhờ vào các đặc tính nổi bật như cấu trúc bền vững, tính chất điện tử điều chỉnh được và đặc biệt là

khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến ($\sim 2,7\text{eV}$). Tuy nhiên, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dạng khối (bulk $\text{g-C}_3\text{N}_4$) thường có hiệu suất quang xúc tác thấp do tốc độ tái hợp nhanh của cặp electron-hole và diện tích bề mặt hạn chế. Để khắc phục vấn đề này, các nghiên cứu gần đây đã tập trung vào việc chế tạo $\text{g-C}_3\text{N}_4$ với cấu trúc 2D nhằm cải thiện hiệu suất quang xúc tác thông qua việc tăng diện tích bề mặt, cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng và kéo dài thời gian sống của các hạt tải [2].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào việc chế tạo và đặc trưng $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có cấu trúc 2D bằng phương pháp đơn giản. Hiệu suất quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua quá trình phân hủy Rhodamine B (RhB) dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả nghiên cứu sẽ cung cấp thêm hiểu biết về cấu trúc 2D của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và hiệu suất quang xúc tác, đồng thời đề xuất một hướng tiếp cận hiệu quả trong xử lý nước thải ô nhiễm bằng phương pháp quang hóa.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Bột melamine (99%, Sigma-Aldrich), Rhodamine B (Loba Chemie - Ấn Độ), ethanol (98%, Xilong - Trung Quốc), nước cất phòng thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp 2D $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Vật liệu nanosheets $\text{g-C}_3\text{N}_4$ được tổng hợp bằng phương pháp đơn giản nung trực tiếp từ melamine. Từng thí nghiệm, cho 5g melamine vào cốc sứ có nắp đậy và tiến hành nung trong lò Nabertherm L15/14 ở nhiệt độ lần lượt là 500°C , 550°C , 600°C và 650°C trong 4 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Các mẫu để nguội đến nhiệt độ phòng và được lọc rửa ly tâm 3 lần bằng nước cất, 1 lần bằng ethanol để loại bỏ các tạp chất. Sau đó, mẫu được sấy khô ở 100°C trong 3 giờ và bảo quản để sử dụng.

2.3. Nghiên cứu khả năng quang phân hủy RhB của $\text{g-C}_3\text{N}_4$

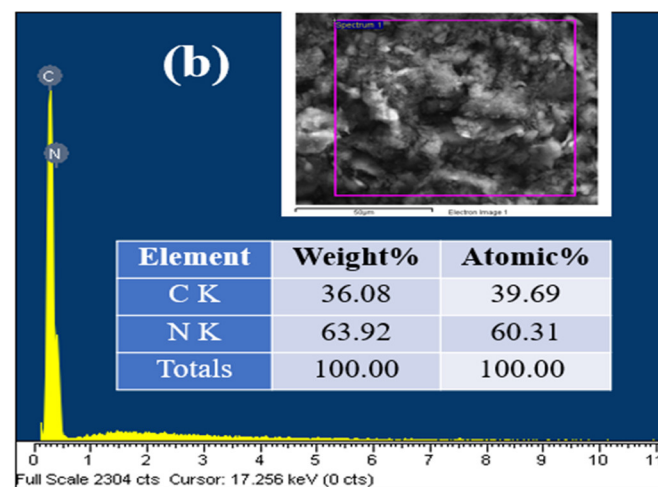
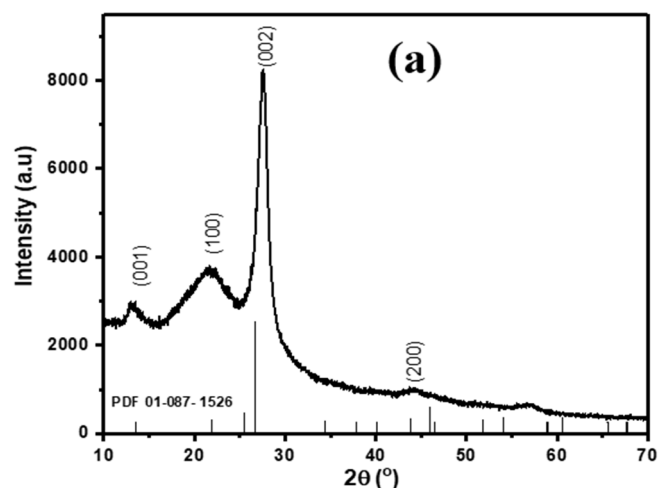
Hiệu suất quang xúc tác của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ được đánh giá thông qua sự phân hủy chất màu RhB như một chất ô nhiễm dưới ánh sáng khả kiến mô phỏng bằng đèn Xenon 35W. Trong từng thí nghiệm, 0,02g chất xúc tác $\text{g-C}_3\text{N}_4$ cho vào ống thạch anh chứa 20mL dung dịch RhB có nồng độ 10mg/L (hàm lượng xúc tác 1g/L). Các ống được đặt trong tủ xúc tác cách đèn Xenon là 20cm, tủ xúc tác được làm mát bằng quạt thông gió đối lưu đảm bảo nhiệt độ trong tủ tương đương với nhiệt độ phòng. Trước khi chiếu sáng, các ống được đặt trong bóng tối 2 giờ để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ. Sau từng mốc thời gian, các ống được lấy ra và lọc ly tâm để loại bỏ chất xúc tác. Nồng độ dung dịch RhB được đo trên máy quang phổ UV-Vis Drawell ở bước sóng cực đại 553nm.

2.4. Đặc tính của vật liệu

Thành phần pha được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị D8-Advance (Bruker). Hình thái và thành phần các nguyên tố được phân tích trên thiết bị Hitachi S-4600. Diện tích bề mặt riêng được đo trên thiết bị NOVA touch 2LX/Quantachrome (Mỹ). Phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis được đo trên thiết bị quang phổ Jasco V730 (Nhật Bản).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính của $\text{g-C}_3\text{N}_4$

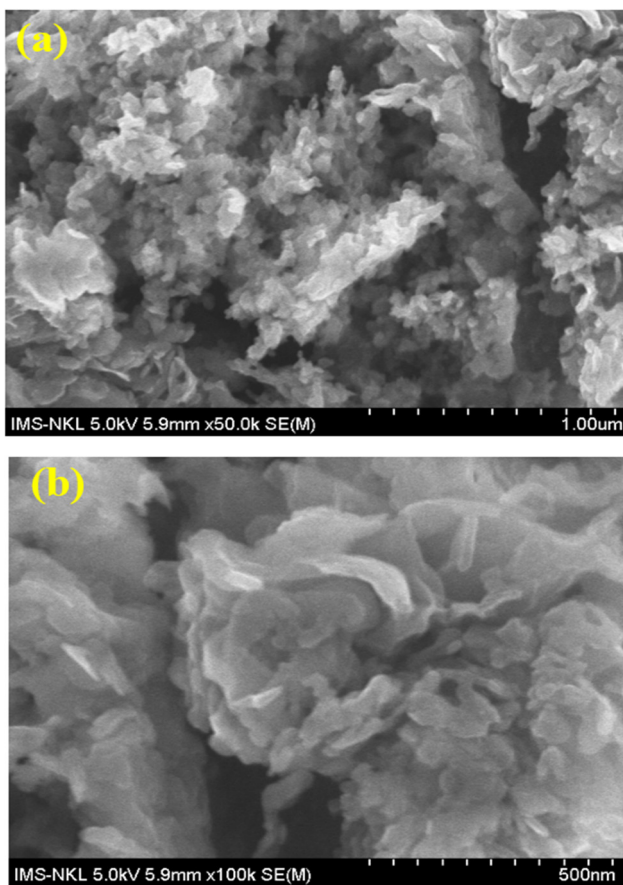


Hình 1. (a) Giản đồ XRD và (b) Phổ EDX của $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Khi nung 5g melamine ở 600°C trong 4 giờ thu được là 2,25g $\text{g-C}_3\text{N}_4$, như vậy hiệu suất tạo $\text{g-C}_3\text{N}_4$ là 45%. Mẫu vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ được lựa chọn để đánh giá đặc tính của vật liệu tổng hợp. Giản đồ XRD của vật liệu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ được thể hiện trên hình 1a thấy rằng, xuất hiện các peak tại vị trí $2\theta \approx 13,1^\circ$ và $27,4^\circ$ tương ứng với mặt (001) và (002), đặc trưng cho sự sắp xếp tuần hoàn trong mặt phẳng của vòng tri-s-triazine và các lớp có cấu trúc π -conjugated [2, 3]. Ngoài ra, trên giản đồ XRD còn xuất hiện các peak tại

vị trí $21,6^\circ$ và $44,1^\circ$ tương ứng với các mặt (100) và (200) đặc trưng cho pha của $g\text{-C}_3\text{N}_4$, tất cả các peak trên phù hợp với thẻ chuẩn PDF 01-087-1526. Thành phần các nguyên tố trong mẫu vật liệu được phân tích bằng phương pháp EDX, kết quả thể hiện ở hình 1b. Trên phổ EDX, chỉ xuất hiện các peak của nguyên tố C và N với thành phần khối lượng lần lượt là 36,08% và 63,92%, điều này chứng tỏ các tạp chất có trong mẫu sau khi nung đã được loại bỏ qua quá trình lọc rửa.

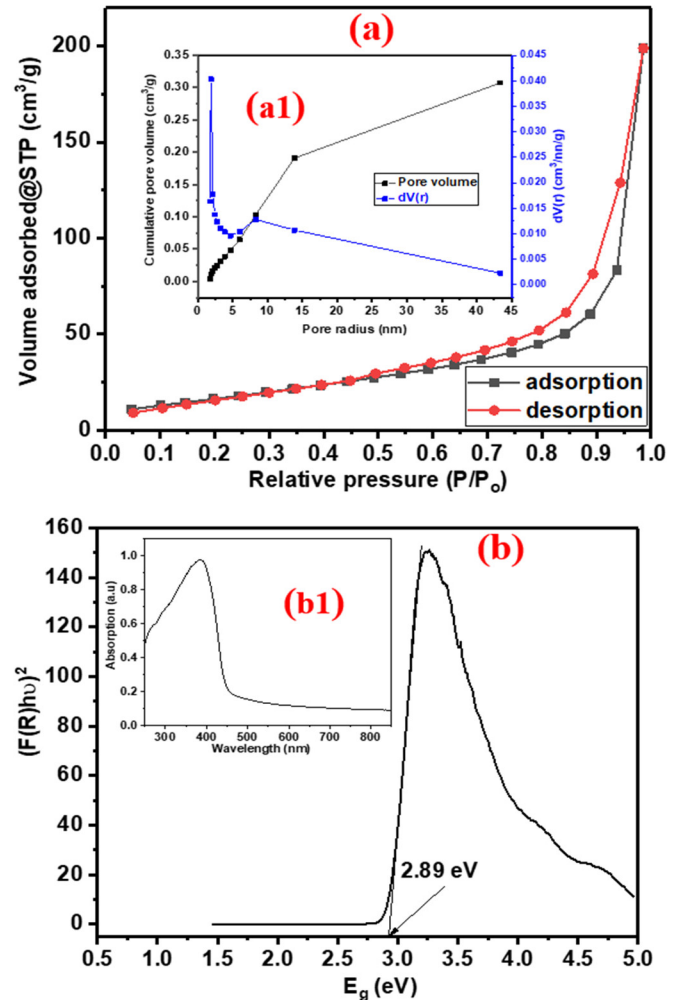
Hình thái của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên hình 2 thấy rằng, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ có dạng các tấm mỏng chồng lên nhau, tạo thành cấu trúc rời rạc và nhiều khoảng rỗng (hình 2a). Ở độ phóng đại cao hơn (hình 2b), có thể thấy rõ hơn các lớp nano xếp chồng và nếp gấp của các tấm $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Cấu trúc này là kết quả của quá trình hình thành từ đơn vị tri-s-triazine thông qua quá trình nhiệt phân tiền chất melamine. Những lớp gấp khúc và các khe rỗng giữa các tấm này có thể tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán của chất phản ứng cũng như cải thiện hiệu suất quang xúc tác bằng cách giảm tái tổ hợp của cặp electron-hole.



Hình 2. Ảnh SEM của $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Theo hình 3a, đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ thuộc dạng IV và có hiện tượng trễ H_3 theo

phân loại của IUPAC, là vật liệu mao quản trung bình có cấu trúc xếp lớp [2]. Diện tích bề mặt riêng của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ theo BET là $65,369\text{m}^2/\text{g}$, thể tích mao quản và đường kính mao quản theo phương pháp BJH lần lượt là $0,3075\text{cm}^3/\text{g}$ và $3,8\text{nm}$.



Hình 3. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp khí N_2 và giản đồ phân bố mao quản, (b) hàm Kubelka-Munk và phổ UV-Vis rắn của $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Hình 3b1 thể hiện phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ cho thấy một đỉnh hấp thụ mạnh trong vùng 300 - 450nm, với đỉnh cực đại khoảng 370 - 400nm. Điều này phản ánh khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại và một phần vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu. Năng lượng vùng cấm của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được xác định theo hàm Kubelka-Munk bằng phương pháp khuếch tán phản xạ UV-Vis (UV-Vis DRS) có dạng:

$$(F(R)hv)^2 = A(hv - E_g)$$

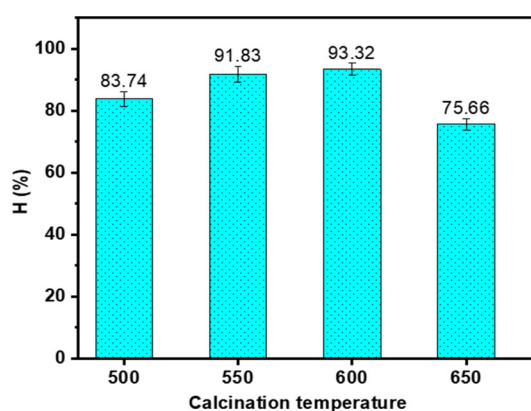
$$F(R) = \frac{K}{S}$$

Trong đó, R: hệ số phản xạ khuếch tán của mẫu; K: hệ số hấp thụ ($K = (1-R)^2$); S: hệ số tán xạ ($S = 2R$) [4]. Từ đồ thị giữa

$(F(R)h\nu)^2$ với E_g trên hình 3b, năng lượng vùng cấm của $g-C_3N_4$ xác định được là 2,89eV. Kết quả này phù hợp với các báo cáo trước đây, trong đó $g-C_3N_4$ thường có năng lượng vùng cấm dao động từ 2,7 - 2,9eV, tùy thuộc vào phương pháp tổng hợp và các điều kiện xử lý nhiệt [5].

3.2. Khả năng quang phân hủy RhB của $g-C_3N_4$

Hình 4 thể hiện ảnh hưởng của nhiệt độ nung melamine đến hiệu suất quang phân hủy RhB của vật liệu $g-C_3N_4$ sau 180 phút chiếu sáng (nồng độ RhB ban đầu 10mg/L, hàm lượng xúc tác 1g/L). Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy RhB tăng dần khi nhiệt độ nung tăng từ 500°C (83,74%) lên 600°C (93,32%), sau đó giảm xuống còn 75,66% khi nhiệt độ nung đạt 650°C.



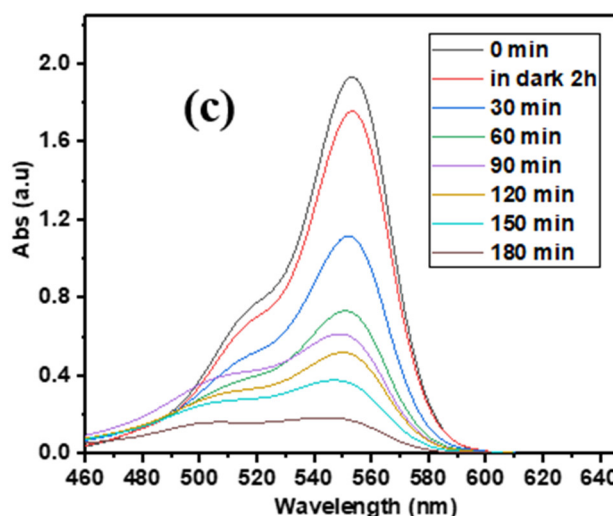
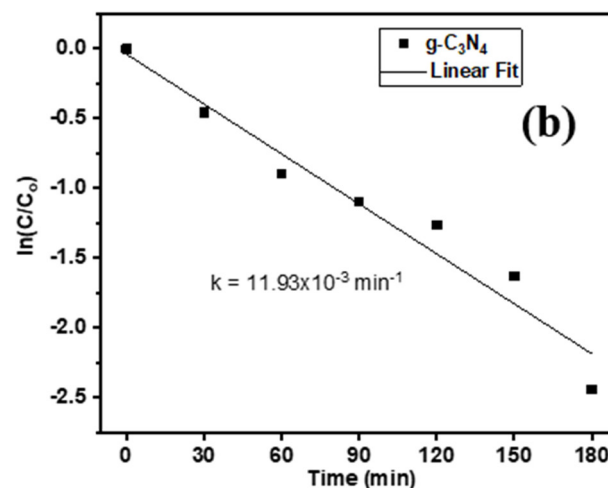
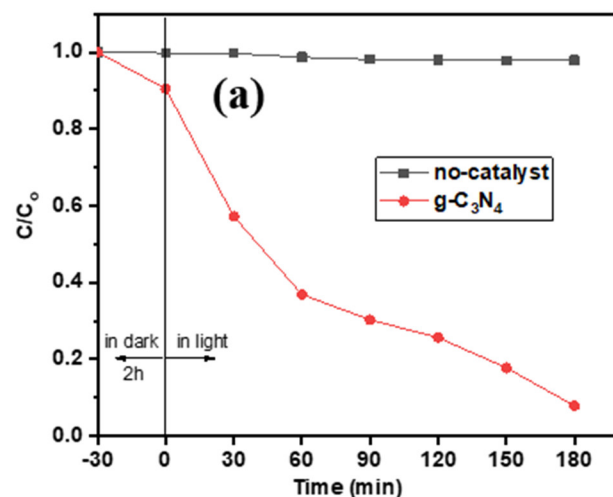
Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hiệu suất phân hủy RhB của $g-C_3N_4$

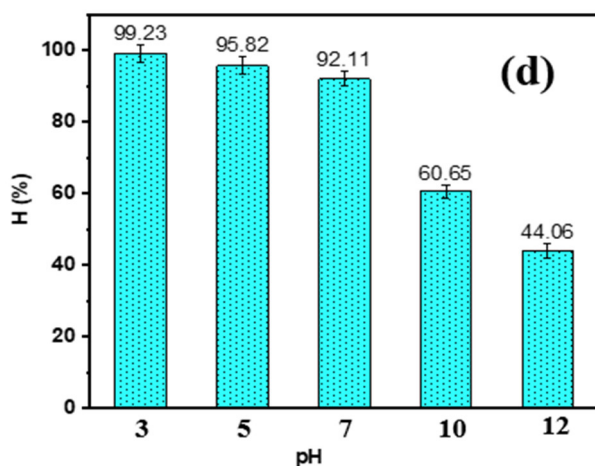
Ở nhiệt độ nung 500°C, quá trình chuyển hóa của melamine chưa hoàn toàn, dẫn đến sự hình thành $g-C_3N_4$ với diện tích bề mặt thấp và độ kết tinh kém, làm hạn chế khả năng hấp thụ ánh sáng và hoạt tính quang xúc tác. Khi nhiệt độ nung tăng lên 550 - 600°C, sự hình thành mạng lưới graphitic C-N trở nên rõ ràng hơn, làm giảm sự tái tổ hợp electron-hole, đồng thời cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến [6]. Điều này dẫn đến hiệu suất phân hủy RhB đạt giá trị cao nhất tại 600°C.

Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung tiếp tục tăng lên 650°C, hiệu suất quang phân hủy giảm đáng kể. Nguyên nhân có thể là do sự phân hủy nhiệt của $g-C_3N_4$, làm giảm diện tích bề mặt và số lượng vị trí hoạt động xúc tác. Ở mức nhiệt quá cao, một phần cấu trúc graphitic có thể bị phá vỡ, làm giảm khả năng hấp thụ ánh sáng và dẫn đến sự suy giảm hiệu suất quang xúc tác.

Hình 5a mô tả sự thay đổi nồng độ tương đối C/C_0 của RhB theo thời gian dưới điều kiện có và không có xúc tác $g-C_3N_4$. Kết quả cho thấy rằng, RhB bị hấp phụ khoảng 9,52% sau khi để trong bóng tối 2 giờ, tiếp tục chiếu sáng nồng độ RhB giảm mạnh theo thời gian, đạt hiệu suất

phân hủy khoảng 92,12% sau 180 phút. Điều này khẳng định rằng $g-C_3N_4$ đóng vai trò xúc tác quang hiệu quả trong quá trình phân hủy RhB. Ngược lại, khi không có chất xúc tác, nồng độ RhB gần như không thay đổi trong suốt quá trình chiếu sáng, chứng tỏ RhB hầu như không tự phân hủy dưới ánh sáng khả kiến.



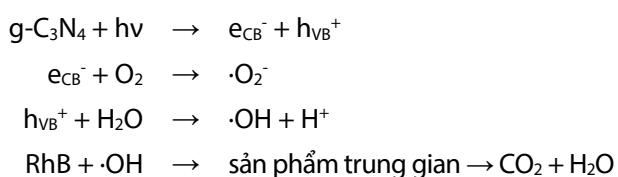


Hình 5. (a) Hoạt tính quang phân hủy, (b) động học bậc 1, (c) phổ UV-Vis theo thời gian và (d) ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy RhB của g-C₃N₄

Hằng số tốc độ phản ứng quang xúc tác được xác định bằng cách sử dụng mô hình động học giả bậc nhất: $\ln(C/C_0) = -kt$, trong đó C_0 , C là nồng độ dung dịch RhB ban đầu và tại thời điểm t (mg/L), k là hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến (phút⁻¹) [7]. Kết quả trên hình 5b cho thấy $k = 11,93 \cdot 10^{-3}$ phút⁻¹ với hệ số tương quan khá cao $R^2 = 0,953$ khẳng định sự phù hợp của mô hình động học giả bậc nhất. Hình 5c thể hiện sự suy giảm cường độ hấp thụ của RhB tại bước sóng cực đại 553nm sau các mốc thời gian chiếu sáng.

Giá trị pH là một đại lượng quan trọng ảnh hưởng đến quá trình quang phân hủy RhB của g-C₃N₄. Trong nghiên cứu này, dung dịch RhB có nồng độ ban đầu 10mg/L được điều chỉnh pH bởi dung dịch HCl 0,1M và NaOH 0,1M đến giá trị pH là 3, 5, 7, 10 và 12. Tiếp theo cho xúc tác g-C₃N₄ (hàm lượng 1g/L) vào các dung dịch RhB trên và chiếu sáng trong 180 phút, kết quả thể hiện trên hình 5d. Thấy rằng, hiệu suất phân hủy RhB cao nhất đạt được ở pH = 3 (99,23%), sau đó giảm dần khi pH tăng, đặc biệt là tại pH = 10 (60,65%) và pH = 12 (44,06%). Xu hướng này có thể được giải thích do ảnh hưởng của pH đến bề mặt g-C₃N₄ cũng như trạng thái ion hóa của RhB, ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ và tạo gốc tự do trong quá trình quang phân hủy, kết quả này cũng phù hợp với kết quả của Weina Shi và cộng sự [8].

Dựa trên kết quả đạt được và các tài liệu tham khảo, cơ chế quang phân hủy RhB của g-C₃N₄ dưới ánh sáng có thể được đề xuất như sau [7, 8]:



Khi được chiếu sáng, các e^- dịch chuyển từ vùng hóa trị qua vùng cấm đến vùng dẫn của g-C₃N₄ để tạo ra các cặp e_{CB}^- và h_{VB}^+ . Các e_{CB}^- sẽ oxy hóa các phân tử O_2 có trong dung dịch và h_{VB}^+ oxy hóa phân tử H_2O để sinh ra các gốc $\cdot\text{O}_2^-$ và $\cdot\text{OH}$. Các gốc tự do này sẽ phản ứng với phân tử RhB, làm phá vỡ liên kết của hợp chất hữu cơ, dẫn đến sự phân hủy RhB thành các sản phẩm nhỏ hơn và cuối cùng thành CO_2 và H_2O .

4. KẾT LUẬN

Vật liệu g-C₃N₄ cấu trúc 2D đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt phân đơn giản, không sử dụng dung môi, với điều kiện tối ưu ở 600°C trong 4 giờ. Mẫu g-C₃N₄ thu được cho thấy hiệu suất quang xúc tác cao đối với phân hủy RhB dưới ánh sáng khả kiến. Ở giá trị pH càng cao thì hiệu suất quang phân hủy RhB càng giảm, do ảnh hưởng của pH đến bề mặt g-C₃N₄ cũng như trạng thái ion hóa của RhB, làm thay đổi khả năng hấp thụ và tạo gốc tự do trong quá trình quang phân hủy, pH = 3 cho hiệu suất xử lý RhB cao nhất là 99,23%. Nghiên cứu đã chứng minh hiệu quả của việc điều chỉnh cấu trúc và điều kiện tổng hợp nhằm cải thiện hoạt tính quang xúc tác của vật liệu, góp phần phát triển các giải pháp xử lý môi trường xanh và hiệu quả.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội trong đề tài mã số 23-2025-RD/HĐ-ĐHCN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. D. D. La, D. Van Lai, N. T. M. Quan, H. H. Nguyen, H. Van Le, C. Van Tran, M. Tonzzer, G. Magna, R. Paolesse, F. Biasioli, "Enhanced Photocatalytic Performance of ZnO Nanoparticles Functionalized with 5-(4'-Carboxyphenyl)-10, 15, 20-Triphenylporphyrin-Zinc," *Materials Research Bulletin*, 113326, 2025.
- [2]. L. Wang, Y. Hou, S. Xiao, F. Bi, L. Zhao, Y. Li, X. Zhang, G. Gai, X. Dong, "One-step, high-yield synthesis of gC₃N₄ nanosheets for enhanced visible light photocatalytic activity," *RSC Advances*, 9, 67, 39304-39314, 2019.
- [3]. G. J. Hutchings, P. R. Davies, S. Pattison, T. E. Davies, D. J. Morgan, M. W. Dlamini, "Facile synthesis of a porous 3D g-C₃N₄ photocatalyst for the degradation of organics in shale gas brines," *Catalysis Communications*, 169, 106480, 2022.
- [4]. C. Van Tran, T. D. Dang, G. T. Nguyen, B. T. Hoa, H. T. Nguyen, H. P. N. Thi, T. T. Nguyen, D. D. La, "Self-assembly of porphyrin nanofiber on the surface CuFe₂O₄ nanoparticles: A novel photoanode for enhanced photo-electrochemical water splitting," *Fuel*, 380, 133196, 2025.
- [5]. X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light," *Nature Materials*, 8, 1, 76-80, 2009.

[6]. Z. Mo, X. She, Y. Li, L. Liu, L. Huang, Z. Chen, Q. Zhang, H. Xu, H. Li, "Synthesis of g-C₃N₄ prepared at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution," *RSC Advances*, 5, 101552–101562, 2015.

[7]. C. Van Tran, D. D. La, P. N. T. Hoai, H. D. Ninh, P. N. T. Hong, T. H. T. Vu, A. K. Nadda, X. C. Nguyen, D. D. Nguyen, H. H. Ngo, "New TiO₂-doped Cu–Mg spinel-ferrite-based photocatalyst for degrading highly toxic rhodamine B dye in wastewater," *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126636, 2021.

[8]. W. Shi, W. X. Fang, J. C. Wang, X. Qiao, B. Wang, X. Guo, "pH-controlled mechanism of photocatalytic RhB degradation over g-C₃N₄ under sunlight irradiation," *Photochemical Photobiological Sciences*, 20, 303–313, 2021.

AUTHORS INFORMATION

**Nguyen Manh Ha¹, Pham Thi Mai Huong¹, Nham Duc Thinh¹,
Vu Minh Trang¹, Bui Thi Yen¹, Le Thi Ngoc Trang¹,
Nguyen Thi Quynh Anh¹, Tran Quang Hai¹, Dao Thu Ha¹,
Nguyen Thi Thu Phuong¹, Tran Van Chinh²**

¹Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam

²Institute of Chemistry and Materials, Academy of Military Science and Technology, Vietnam