NÂNG CAO KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU G-C_3N_4 PHA TẠP VANADI BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHUẤY NHIỆT

Lâm Thị Hằng[1], Phạm Mạnh Cường[2],
Lê Thị Mai Oanh[2], Đỗ Danh Bích[2], Nguyễn Văn Minh[2]
[1]Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội,
[2]Trung tâm Khoa học và Công nghệ Nano, trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, chúng tôi giới thiệu một phương pháp đơn giản để chế tạo vật liệu g-C_3N_4 pha tạp Vanadi (V) và nghiên cứu cấu trúc, tính chất vật lí và khả năng quang xúc tác bằng cách sử dụng các công nghệ khác nhau. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu đã cho thấy có ảnh hưởng nhất định của việc pha tạp V đến cấu trúc của vật liệu chủ g-C_3N_4. Tuy nhiên ảnh hưởng của việc pha tạp V lên tính chất dao động không thể hiện rõ qua phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR. Kết quả phổ UV-vis cho thấy bờ hấp thụ cơ bản có xu hướng dịch về phía bước song dài khi nồng độ pha tạp tăng lên. Kết quả quang xúc tác chỉ ra rằng khả năng quang xúc tác của vật liệu g-C_3N_4 được tăng cường mạnh mẽ khi pha tạp V. *Hiệu suất quang xúc tác tăng đáng kể trong tất cả các mẫu pha tạp V, trong đó mẫu g-C_3N_4 pha tạp 7% mol V* đã khử gần như 100% RhB trong 40 phút *chiếu sáng. Nó mạnh gấp 2 lần so với hiệu suất quang xúc tác của g-C_3N_4 tinh khiết trong 40 phút chiếu sáng đầu.*

Từ khóa: Khả năng quang xúc tác; Hiệu suất; Tái tổ hợp; Tấm nano

Abstract

Enhancing photocatalytic ability of Vanadium-doped g-C_3N_4 nanosheets using heat-stirring method

This paper introduces a simple thermal-assisted method to synthesize Vanadium-doped Graphitic carbon nitride (V doped g-C_3N_4) and the investigation on their structure, physical properties and photocatalytic ability using different techniques. The results of X-ray diffraction patterns (XRD) show the impact of V-doping on the structure of host materials. However, the effect of V-doping on oscillate properties doesn't show strongly through Fourier transform infrared (FTIR) spectra. The results of UV-vis spectroscopy show that the basic absorption edge of material tends to shift towards the long wave length as the concentration of doping increases. Photocatalytic results indicate that V-doping enhances the photocatatytic activity of g-C_3N_4 significantly. Photocatalytic efficiency increased remarkably in all V-doped samples in which 7mol % V-doped g-C_3N_4 degraded almost 100% RhB in the solution in 40 minutes of light exposure. This is 6 times stronger than the photocatalytic performance of pure g-C_3N_4.

Keywords: Photocatalytic activity; Efficiency; Recombination; Nanosheets.

1. Mở đầu

Công cuộc tìm kiếm các nguồn nhiên liệu thay thế nhiên liệu hóa thạch, vật liệu quang xúc tác xử lí ô nhiễm môi trường nước hay môi trường không khí đã và đang được coi là xu thế tất yếu của ngành khoa học trong bối cảnh khan hiếm nhiên liệu hóa thạch và tình trạng ô nhiễm môi trường sống nặng nề trên trái đất. Các tham số quan trọng cho việc nghiên cứu vật liệu là chế tạo đơn giản, giá thành rẻ, không độc hại và thân thiện với môi

trường, bền cơ nhiệt và hóa học, hiệu suất cao và tận dụng được nguồn năng lượng từ ánh sáng mặt trời. Trong một vài thập niên gần đây, TiO_2 đã là vật liệu được quan tâm nhiều nhất vì nó đáp ứng hầu hết các tiêu chí trên chỉ trừ tiêu chí cuối cùng là ít tận dụng được ánh sáng mặt trời vì độ rộng vùng cấm của TiO_2 quá lớn (3.2 eV) [1]. Tuy nhiên gần đây, dựa trên việc sở hữu đồng thời một vài đặc tính ưu việt, vật liệu g-C_3N_4 nổi lên như một ứng cử viên sáng giá hơn so với TiO_2. Đầu tiên, g-C_3N_4 là loại vật liệu 2D có cấu trúc xếp lớp giống như than chì, do đó hình thái hạt của nó ở dạng các phiến mỏng, diện tích bề mặt rất lớn thuận lợi cho các phản ứng xúc tác quang. Cũng nhờ đặc tính cấu tạo tinh thể, vật liệu có độ xốp rất cao. Thứ hai, vật liệu này có độ rộng vùng cấm nhỏ hơn so với TiO_2 (chỉ cỡ 2,7 eV) [2] nên sử dụng một cách hiệu quả nguồn năng lượng mặt trời. Thứ ba, có thể cải thiện hiệu suất quang xúc tác của g-C_3N_4 một cách hiệu quả bằng nhiều phương pháp đơn giản khác nhau như pha tạp kim loại chuyển tiếp (như Fe [3], Cu [4], Zn [5],...), phủ các hạt nano kim loại có tính dẫn điện tốt lên trên bề mặt (như Au [6], Ag [7], Pt [8]) hay tạo composite với các bán dẫn có hiệu suất quang xúc tác cao khác như ZnO [9], TiO_2 [10], Bi_2WO_6 [11],...

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả chọn biện pháp pha tạp nguyên tố kim loại Vanadi (V) vào vật liệu g-C_3N_4 nhằm tạo các tâm bắt điện tử, từ đó làm giảm tốc độ tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống, nâng cao hiệu suất quang xúc tác của vật liệu g-C_3N_4.

2. Thực nghiệm

Điều chế g-C_3N_4: Vật liệu g-C_3N_4 được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân Urê như sau: 10 g Urê được nung nóng ở 550°C trong 2 h trong môi trường không khí. Sản phẩm thu được có màu vàng xốp gọi là các nanosheets g-C_3N_4 (các tấm nano g-C_3N_4).

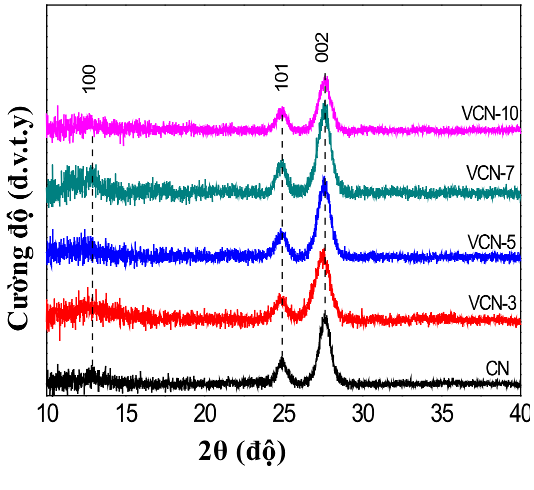
Điều chế g-C_3N_4 pha tạp V: Đầu tiên cho 0,5 g g-C_3N_4 vào trong 50 ml nước cất và sau đó khuấy từ trong 30 phút và rung siêu âm trong 1 h được dung dịch A (CN). Cân một lượng thích hợp V (Vanidi) theo tỉ lệ 0%, 3%, 5%, 7%, 10% (tỉ lệ phần trăm theo số mol) cho vào dung dịch A, khuấy từ trong 12 giờ, gia nhiệt ở 90°C ta được dung dịch B. Cho dung dịch B vào ống li tâm, quay li tâm ở khoảng 5000 rpm trong 10 phút, sau đó dùng pipet rút hết phần dung dịch trong phía trên. Tiến hành lọc rửa liên tiếp 3 lần lần lượt với dung môi ethenol, dung môi methenol, dung môi acetone. Cuối cùng sấy khô mẫu ở 100°C trong khoảng 3 giờ được mẫu g-C_3N_4 pha tạp V (Vanidi) theo tỉ lệ 0%, 3%, 5%, 7%, 10%. Các mẫu thu được được kí hiệu tương ứng là CN, VCN-3, VCN-5, VCN-7, VCN-10.

Thí nghiệm quang xúc tác: Cho 0,06 g mẫu vào 30 ml H_2O, khuấy từ trong vòng 30 phút ở nhiệt độ phòng ta được dung dịch A. Cho dung dịch A vào 30 ml RhB được dung dịch B, khuấy từ dung dịch B trong điều kiện không có ánh sáng trong vòng 30 phút để đạt đến trạng thái hấp phụ bão hòa. Tiến hành lấy mẫu 2 lần trong thời gian khuấy tối (lần 1: 10 phút, lần 2: 30 phút). Đặt dung dịch B dưới đèn Xenon, khuấy từ trong vòng 60 phút ở nhiệt độ phòng. Lấy mẫu 6 lần trong thời gian khuấy sáng, cứ 10 phút lấy mẫu 1 lần. Li tâm các mẫu ít nhất 2 lần để loại bỏ bột g-C_3N_4 pha tạp, thu được dung dịch RhB đã qua xử lí. Dung dịch RhB thu được đem kiểm tra nồng độ bằng phép đo phổ truyền qua trên máy Jassco L1 - tại phòng thí nghiệm của Trung tâm Khoa học và Công nghệ Nano, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

3. Kết quả và thảo luận

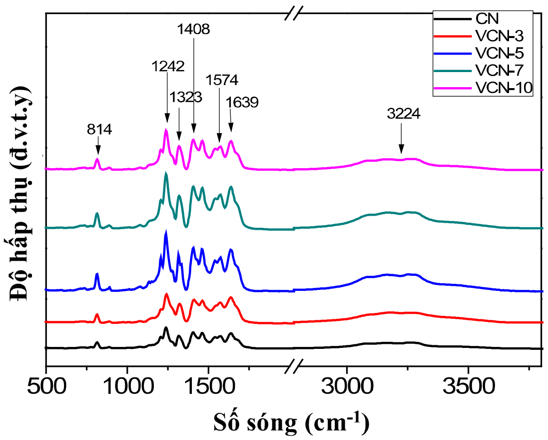
Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $g\text{-}C_3N_4$ tinh khiết và các mẫu $g\text{-}C_3N_4$ pha tạp V với các nồng độ khác nhau. Kết quả cho thấy, tất cả các mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ là 13,1°, 24,9° và 27,5°. Những đỉnh nhiễu xạ này tương ứng với các họ mặt phẳng (100), (101) và (002). Đỉnh mạnh nhất (002) quan sát được ở vị trí 2 = 27,5° phản ánh cấu trúc các lá xếp chồng lên nhau của $g\text{-}C_3N_4$ trong cả mẫu tinh khiết và mẫu pha tạp. Những kết quả này phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS (87-1526) của tinh thể $g\text{-}C_3N_4$ và các kết quả đã được công bố [12 - 14].

Giản đồ nhiễu xạ tia X của $g\text{-}C_3N_4$ pha tạp V không quá khác biệt so với $g\text{-}C_3N_4$ tinh khiết. Tuy nhiên, các đỉnh ở vị trí 13,1°, 27,5°, 24,9° có sự dịch chuyển nhẹ về phía góc 2 nhỏ. Ngoài ra còn quan sát thấy cường độ các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu CN pha tạp thấp hơn so với mẫu CN tinh khiết. Điều này có thể là do các đám nguyên tử V đã chen vào giữa các lớp $g\text{-}C_3N_4$ và gây ra ảnh hưởng nhỏ trên giản đồ nhiễu xạ tia X.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu $g\text{-}C_3N_4$ tinh khiết và pha tạp V

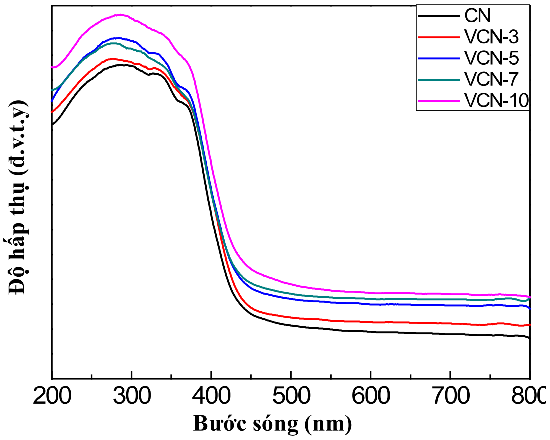
Để có thêm thông tin về cấu trúc của vật liệu, nhóm tác giả tiến hành đo phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR. Phổ FTIR của $g\text{-}C_3N_4$ tinh khiết và các mẫu pha tạp V với nồng độ khác nhau được trình bày trên Hình 2. Có thể quan sát thấy, tất cả các mẫu đều xuất hiện các mode dao động đặc trưng của vật liệu $g\text{-}C_3N_4$, không xuất hiện thêm các mode dao động lạ. Ngoài ra, chúng ta có thể thấy rằng, các mẫu đều xuất hiện ba vùng phổ đặc trưng. Vùng hấp thụ rộng ở khoảng 3000 - 3500 cm^{-1} được gán cho các mode dao động co dãn của liên kết N-H với các nhóm amino. Vùng hấp thụ trong khoảng số sóng 1200 - 1600 cm^{-1} liên quan đến các mode dao động co dãn của liên kết C - N. Đỉnh đặc trưng sắc nét tại ví trí 814 cm^{-1} có liên quan đến dao động thở của các vòng s-triazine.



Hình 2: Phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR của mẫu $g\text{-}C_3N_4$ tinh khiết và các mẫu pha tạp V

Hình 3 trình bày phổ hấp thụ của vật liệu $g\text{-}C_3N_4$ tinh khiết và $g\text{-}C_3N_4$ pha tạp V với các nồng độ khác nhau. Kết quả trên Hình 3 cho thấy $g\text{-}C_3N_4$ tinh khiết có bờ hấp thụ cơ bản ở khoảng 450 nm. Tuy nhiên, khi pha tạp V, bờ hấp thụ của vật liệu $g\text{-}C_3N_4$ có xu hướng dịch về phía bước sóng dài khi nồng độ pha tạp tăng từ 3 đến 10%. Độ rộng vùng cấm của các mẫu được ước tính bằng cách ngoại suy tuyến tính đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của biểu diễn $(h\upsilon\alpha)^{1/2}$ theo năng lượng photon. Kết quả ước tính độ rộng

vùng cấm của các mẫu được trình bày như trong Bảng 1.



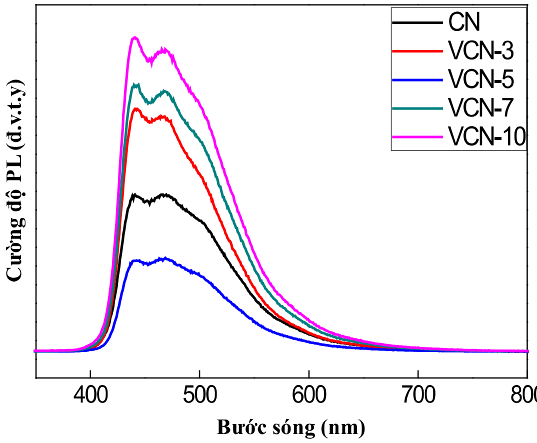
Hình 3: Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu g-C_3N_4 pha tạp V với nồng độ khác nhau

Bảng 1. Giá trị độ rộng vùng cấm của các mẫu g-C_3N_4 pha tạp V với nồng độ khác nhau

Mẫu	Eg (eV)
CN	2.91
VCN - 3	2.91
VCN - 5	2.88
VCN - 7	2.68
VCN - 10	2.61

Kết quả Bảng 1 cho thấy, độ rộng vùng cấm của các mẫu pha tạp V giảm từ 2,91 xuống 2,61 eV khi nồng độ pha tạp tăng từ 3 đến 10%. Như vậy, việc pha tạp V đã làm ảnh hưởng đến bờ hấp thụ của vật liệu g-C_3N_4, kết quả này có lợi cho khả năng quang xúc tác của vật liệu trong vùng nhìn thấy.

Sự tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống có thể giải phóng năng lượng và có thể phát hiện được thông qua phát xạ huỳnh quang. Cường độ huỳnh quang thấp là dấu hiệu tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống giảm, dẫn tới tăng hoạt tính quang xúc tác. Kết quả đo phổ huỳnh quang của các mẫu g-C_3N_4 tinh khiết và pha tạp tại các nồng độ 3%, 5%, 7%, và 10% với bước sóng kích thích 325 nm được trình bày như trên Hình 4. Kết quả cho thấy, phổ phát xạ huỳnh quang của tất cả các mẫu là một dải rộng từ 350 tới 700 nm. Cường độ phát huỳnh quang cao nhất ứng với mẫu VCN - 10, thấp nhất ứng với mẫu VCN - 5.

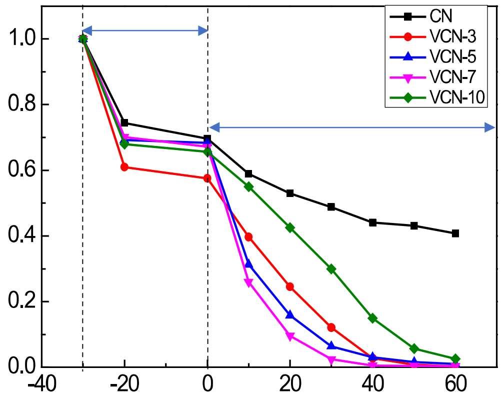


Hình 4: Phổ PL của các mẫu g-C_3N_4 pha tạp V với nồng độ khác nhau

Khả năng quang xúc tác của các các mẫu g-C_3N_4 tinh khiết và g-C_3N_4 pha tạp V được đánh giá thông qua sự phân hủy dung dịch Rhodamine B (RhB) dưới sự chiếu xạ của đèn Xenon. Hình 5 biểu diễn sự thay đổi của C/C_o vào thời gian. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ đối với tất cả các mẫu bão hòa sau khoảng 10 phút khuấy trong tối. Trong khi nồng độ RhB vẫn còn khoảng 40% sau 60 phút khi sử dụng g-C_3N_4 tinh khiết, các mẫu g-C_3N_4 pha tạp V đã phân hủy được hầu như 100% RhB. Trong đó, mẫu g-C_3N_4 pha tạp V 7% cho kết quả quang xúc tác tốt nhất, phân hủy được 100 RhB chỉ sau thời gian chiếu sáng là 40 phút, cao gấp 2 lần so với g-C_3N_4 tinh khiết trong cùng thời gian chiếu sáng.

Việc tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu g-C_3N_4 pha tạp V có thể được giải thích như sau: Khi pha tạp V vào vật liệu g-C_3N_4, nó tồn tại ở dạng các ion V^{5+} hoạt động như một cái bẫy điện tử. Các electron nhảy từ vùng hóa trị lên vùng dẫn sẽ bị các tâm V^{5+} giữ lại. Điều

này làm cho tốc độ tái hợp của cặp điện - lỗ trống giảm, các electron có điều kiện tham gia vào quá trình oxi hóa khử làm tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu. Thêm vào đó, các ion V^{5+} trên vùng dẫn nhận thêm điện tử trở thành V^{4+}, dưới vùng hóa trị kết hợp với lỗ trống trở thành V^{6+}. Chính các ion này cũng có khả năng khử và oxi hóa cao, giúp phân hủy hiệu quả các hợp chất hữu cơ.



Hình 5: Kết quả xử lí quang xúc tác phân hủy RhB của hệ mẫu g-C_3N_4 pha tạp V với nồng độ khác nhau

4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công hệ mẫu g-C_3N_4 pha tạp V bằng phương pháp đơn giản là khuấy từ kết hợp với gia nhiệt. Việc pha tạp Vanadi làm ảnh hưởng nhỏ lên cấu trúc của vật liệu. Bờ hấp thụ cơ bản có xu hướng dịch về phía bước song dài. Khả năng quang xúc tác của vật liệu g-C_3N_4 được cải thiện đáng kể khi pha tạp V. Mẫu g-C_3N_4 pha tạp 7% mol V cho kết quả quang xúc tác tốt nhất, xử lí được 100% dung dịch RhB sau 40 phút chiếu sáng. Kết quả này góp phần vào việc định hướng ứng dụng xử lí ô nhiễm môi trường nước bằng việc sử dụng các chất xúc tác quang có hiệu quả tốt.

Lời cảm ơn: *Bài báo đã sử dụng tư liệu và một số kết quả của đề tài cấp Cơ sở, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội năm 2019, mã số: 13.01.19.H.01.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Dufour F., Pigeot-Remy S., Durupthy O., Cassaignon S., Ruaux V., Torelli S., Mariey L., Maugé F., and Chanéac C. (2015). *Morphological control of TiO_2 anatase nanoparticles: What is the good surface property to obtain efficient photocatalysts?.* Applied Catalysis B: Environmental, 174 - 175, pp. 350 - 360.

[2]. Ge L., Han C., and Liu J. (2011). *Novel visible light-induced g-C_3N_4/Bi_2WO_6 composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange.* Applied Catalysis B: Environmental, 108 - 109, pp. 100 - 107.

[3]. Ong W.J., Tan L.L., Chai S.P., and Yong S.T (2015). *Heterojunction engineering of graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) via Pt loading with improved daylight-induced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane.* Dalton Trans, 44(3), pp. 1249 - 57.

[4]. Patnaik S., Sahoo D.P., and Parida K. (2018). *An overview on Ag modified g-C_3N_4 based nanostructured materials for energy and environmental applications.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, pp. 1297 - 1312.

[5]. Sridharan K., Jang E., and Park T.J. (2013). *Novel visible light active graphitic C_3N_4–TiO_2 composite photocatalyst: Synergistic synthesis, growth and photocatalytic treatment of hazardous pollutants.* Applied Catalysis B: Environmental, 142 - 143, pp. 718 - 728.

[6]. Tonda S., Kumar S., Kandula S., and Shanker V. (2014). *Fe-doped and -mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight.* Journal of Materials Chemistry A, 2(19), pp. 6772.

[7]. Uddin M.N. and Yang Y.S. (2009). *Sol-gel synthesis of well-crystallized C_3N_4 nanostructures on stainless steel substrates.* Journal of Materials Chemistry, 19 (19).

[8]. Wang J., Liu R., Zhang C., Han G., Zhao J., Liu B., Jiang C., and Zhang Z. (2015). *Synthesis of g-C_3N_4 nanosheet/Au-Ag nanoparticle hybrids as SERS probes for cancer cell diagnostics.* RSC Advances, 5 (105), pp. 86803 - 86810.

[9]. Wang J., Yang Z., Gao X., Yao W., Wei W., Chen X., Zong R., and Zhu Y. (2017). *Core-shell g-C_3N_4/ZnO composites as photoanodes with double synergistic effects for enhanced visible-light photoelectrocatalytic activities.* Applied Catalysis B: Environmental, 217, pp. 169 - 180.

[10]. Yuan Y.-P., Xu W.-T., Yin L.-S., Cao S.-W., Liao Y.-S., Tng Y.-Q., and Xue C. (2013). *Large impact of heating time on physical properties and photocatalytic H_2 production of g-C_3N_4 nanosheets synthesized through urea polymerization in Ar atmosphere.* International Journal of Hydrogen Energy, 38(30), pp. 13159 - 13163.

[11]. Yue B., Li Q., Iwai H., Kako T., and Ye J. (2011). *Hydrogen production using zinc-doped carbon nitride catalyst irradiated with visible light.* Sci Technol Adv Mater, 12 (3), pp. 034401.

[12]. Zhang W., Zhou L., and Deng H. (2016). *Ag modified g-C_3N_4 composites with enhanced visible-light photocatalytic activity for diclofenac degradation.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 423, pp. 270 - 276.

[13]. Zou X., Silva R., Goswami A., and Asefa T (2015). *Cu-doped carbon nitride: Bio-inspired synthesis of H2-evolving electrocatalysts using graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) as a host material.* Applied Surface Science, 357, pp. 221 - 228.

[14]. Zuluaga S., Liu L.H., Shafiq N., Rupich S.M., Veyan J.F., Chabal Y.J., and Thonhauser T. (2015). *Structural band-gap tuning in g-C_3N_4.* Phys Chem Chem Phys, 17 (2), pp. 957 - 62.

BBT nhận bài: 06/11/2019; Phản biện xong: 25/11/2019

NÂNG CAO HIỆU QUẢ QUẢN LÝ CHẤT THẢI RẮN... *(Tiếp theo trang 80)*

không phù hợp với số lượng giường bệnh của bệnh viện. Các loại chất thải rắn nguy hại đã được thu gom, tuy nhiên việc vận chuyển và lưu giữ vẫn còn nhiều vấn đề chưa được hoàn thiện. Để công tác quản lý chất thải y tế của bệnh việc được tốt, đảm bảo quy định của Bộ Y tế cũng như hạn chế tác động đến môi trường do chất thải y tế, trong phạm vi nghiên cứu nhóm tác giả đã đưa ra một số kiến nghị nhằm nâng cao hiệu quả quản lý chất thải tại bệnh viên đó là nâng cấp hệ thống xử lý nước thải phù hợp quy mô hiện tại của nhà máy; bổ sung các quy trình, hướng dẫn thu gom chất thải nguy hại trong bệnh viện; vạch tuyến thu gom cố định, tránh thu gom chất thải nguy hại qua khu vực công cộng hoặc khu vực chăm sóc bệnh nhân; bố trí thời gian thu gom hợp lý, nâng cao tuyên truyền và thường xuyên tổ chức tập huấn, hướng dẫn cho các cán bộ, bệnh nhân, người nhà bệnh nhân về quản lý chất thải rắn bệnh viện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Bộ Y tế. *Báo cáo khả thi dự án đầu tư sử dụng vốn ODA* (Dự án Hỗ trợ xử lý chất thải BV).

[2]. Philipinne. *Health Care Waste Management Manual.*

[3]. WHO/EUROPE (1997). *Medical Waste Management*. ERS.

[4]. World Health Organization (1994). *Medical Waste Management in Developing countries.*

BBT nhận bài: 28/10/2019; Phản biện xong: 08/11/2019