

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA g-C₃N₄ PHA TẠP KIM LOẠI ĐẤT HIẾM Nd

Đến tòa soạn 22-08-2022

Đoàn Thị Thúy Phượng¹, Lê Thị Mai Oanh²

1. Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Giao thông Vận Tải

2. Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Email: phuongthuydoan@utc.edu.vn

SUMMARY

A STUDY OF SYNTHESIS AND INVESTIGATION FOR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Nd³⁺ DOPED g-C₃N₄

Nd³⁺ doped g-C₃N₄ with the different content of 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% and 10% mol have been successfully fabricated by facile chemical method. The crystal structure, absorption spectra, luminescence spectra and photocatalytic activity were investigated through X-ray diffraction (XRD), UV-vis absorption and fluorescence (PL) spectroscopy. The results showed that the Nd³⁺ impurity was successfully doped into the g-C₃N₄ crystal, reducing the diffraction intensity and shifting the diffraction peak towards the large 2theta angle. Photoluminescence intensity decreased when doping rare earth Nd³⁺ and was the smallest for sample CNNd-6 (6mol% of Nd³⁺). This result is completely consistent with the photocatalytic activity, showing that the sample CNNd-6 has the highest photocatalytic efficiency. The photocatalytic enhancement mechanism is appropriately explained through the model that Nd³⁺ plays the role of the electron-captured center, reducing the electron-hole recombination rate and increasing the photocatalytic efficiency.

Keywords: rare earth, rhodamine B, C/C_o, UV-vis, photoluminescence.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay phương pháp quang xúc tác là phương pháp có tiềm năng lớn trong vấn đề xử lý chất thải hữu cơ gây ô nhiễm môi trường bởi các ưu điểm như: giá thành rẻ, hiệu quả cao và an toàn [1, 2, 3]. Gần đây vật liệu g-C₃N₄ được rất nhiều nhóm quan tâm nghiên cứu vì g-C₃N₄ có độ rộng vùng cấm trung bình (2,7 eV) [4, 5], thể hiện khả năng quang xúc tác ở trong vùng ánh sáng nhìn thấy, chịu nhiệt tốt, tính ổn định hóa học cao, an toàn và không tốn kém [4, 6, 7].

Tuy nhiên, vật liệu g-C₃N₄ tinh khiết có nhược điểm là tốc độ tái tổ hợp điện tử - lỗ trống lớn, dẫn tới hiệu suất lượng tử thấp [8] dẫn đến làm giảm hiệu quả quang xúc tác. Để tăng khả năng

quang xúc tác của g-C₃N₄, một hướng nghiên cứu hứa hẹn là pha các nguyên tố tạp chất như kim loại chuyển tiếp, phi kim, đất hiếm nhằm tạo ra các tâm tạp chất có vai trò như tâm bắt điện tử, giúp tăng thời gian sống của điện tử, giảm tốc độ tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống. Trong đó, nghiên cứu về việc cải thiện hoạt tính quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄ bằng cách pha tạp nguyên tố đất hiếm còn chưa được thực hiện phổ biến [7]. Do đó, công trình này tập trung vào nghiên cứu chế tạo vật liệu g-C₃N₄ pha tạp nguyên tố đất hiếm Nd³⁺ nhằm cải thiện khả năng quang xúc tác.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp g-C₃N₄ pha tạp Nd³⁺

Một lượng 0,5g của g-C₃N₄ được hòa trong 20 ml H₂O và khuấy từ trong 30 phút, thu được dung dịch A.

Một lượng thích hợp muối Nd³⁺ (neodymi) theo tỉ lệ 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10% (tỉ lệ phần trăm theo số mol) được thêm vào dung dịch A, khuấy từ trong 15 giờ ở 90°C thu được dung dịch B.

Sau đó, dung dịch B được lọc rửa 3 lần liên tiếp trong dung môi ethanol. Cho dung dịch B vào ống li tâm, quay li tâm ở tốc độ 5000 rpm trong 10 phút để tách phần kết tủa và dung môi.

Phần kết tủa được sấy ở 100°C trong 3 giờ, thu được mẫu g-C₃N₄ pha tạp Nd³⁺ theo các tỉ lệ số mol: 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%. Để thuận tiện, các mẫu được kí hiệu theo nồng độ tạp chất là CNNd-1, CNNd-2, ..., CNNd-10 và mẫu g-C₃N₄ tinh khiết là CN.

2.2. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Cho 0,06 g mẫu CNNd-x vào 30 ml H₂O, khuấy từ trong vòng 30 phút ở nhiệt độ phòng. Thêm vào dung dịch trên 30 ml RhB 20 ppm để thu được dung dịch hỗn hợp RhB 10 ppm. Dung dịch được khuấy từ trong điều kiện không có ánh sáng trong vòng 30 phút để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ.

Tiếp theo, dung dịch được chiếu sáng dưới đèn Xenon và khuấy từ trong 120 phút ở nhiệt độ phòng. Cứ mỗi 20 phút, 4ml dung dịch lại được lấy ra một lần, li tâm lọc bỏ chất kết tủa và đo hấp thụ dung dịch còn lại để xác định nồng độ RhB còn dư.

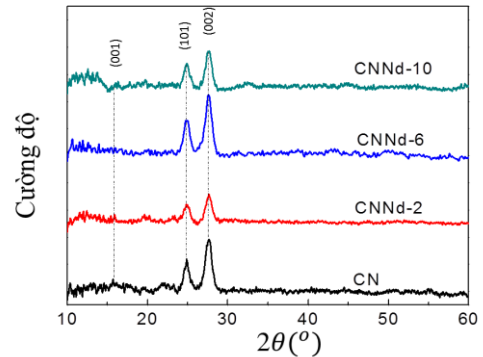
2.3. Một số phương pháp phân tích

Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên hệ đo D8 Advance diffractometer (*Bruker*) sử dụng bức xạ Cu-K_α. Phép đo phổ nhiễu xạ tia X được tiến hành tại Đại học quốc gia Hà Nội. Phổ hấp thụ UV-vis được tiến hành trên hệ quang phổ Jasco V670m tại Bộ môn Vật lý chất rắn – điện tử, khoa Vật lý, trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Hệ quang phổ Nanolog iHR 320 (Horiba) sử dụng bức xạ kích thích 350 nm được dùng để đo phổ huỳnh quang của hệ mẫu chế tạo. Phép đo phổ huỳnh quang được tiến hành tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Nồng

độ RhB còn lại sau mỗi thời gian chiếu sáng được xác định gián tiếp thông qua cường độ hấp thụ UV-vis của dung dịch RhB.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích cấu trúc



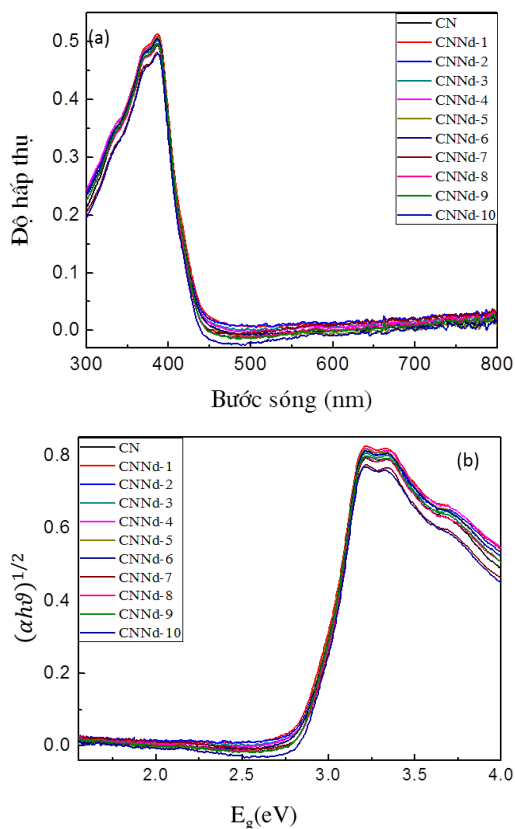
Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của g-C₃N₄ tinh khiết (CN) và g-C₃N₄ pha tạp Nd³⁺ với các tỉ lệ 2% (CNNd-2), 6% (CNNd-6) và 10% (CNNd-10)

Kết quả đo nhiễu xạ tia X của vật liệu g-C₃N₄ tinh khiết (CN) và g-C₃N₄ pha tạp Nd³⁺ (CNNd) với các nồng độ khác nhau được trình bày như trên hình 3.1. Tất cả các mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí 13,1°, 24,9° và 27,5°. Những đỉnh nhiễu xạ này thuộc về các họ mặt phẳng (100), (101) và (002), phù hợp với thể chuẩn JCPDS (87-1526) của tinh thể g-C₃N₄ [9, 10] có cấu trúc lục giác với các lớp xếp chồng lên nhau. Đỉnh mạnh nhất (002) quan sát được ở vị trí $2\theta = 27,5^\circ$ phản ánh cấu trúc các lá xếp chồng lên nhau của g-C₃N₄ trong cả mẫu tinh khiết và mẫu pha tạp.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của g-C₃N₄ pha tạp Nd³⁺ không quá khác biệt so với g-C₃N₄ tinh khiết. Tuy nhiên, các đỉnh ở vị trí 13,1°, 27,5°, 24,9° có xu hướng dịch chuyển nhẹ về phía góc 2θ lớn hơn khi nồng độ Nd³⁺ tăng lên. Bên cạnh đó, cường độ các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu CNNd-x thấp hơn so với mẫu CN tinh khiết. Điều này chứng tỏ tạp chất Nd³⁺ đã pha tạp thành công vào mạng tinh thể của CN và gây ảnh hưởng nhất định lên cấu trúc tinh thể của vật liệu.

3.2. Tính chất quang

3.2.1. Phổ hấp thụ UV – vis

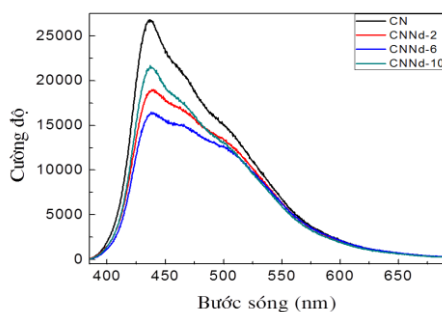


Hình 3.2. (a) Phổ hấp thụ và (b) biểu diễn $(h\nu\alpha)^{1/2}$ theo năng lượng photon của các mẫu $g-C_3N_4$ tinh khiết và $g-C_3N_4$ pha tạp Nd với nồng độ từ 1-10%

Hình 3.2 trình bày phổ hấp thụ của vật liệu $g-C_3N_4$ tinh khiết và $g-C_3N_4$ pha tạp Nd^{3+} với các nồng độ khác nhau. Kết quả cho thấy $g-C_3N_4$ tinh khiết có bờ hấp thụ ở khoảng 450 nm. Khi pha tạp chất Nd^{3+} , bờ hấp thụ của vật liệu $g-C_3N_4$ không thay đổi đáng kể. Độ rộng vùng cấm của các mẫu được ước tính bằng cách ngoại suy tuyến tính đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của $(h\nu\alpha)^{1/2}$ theo năng lượng photon (hình 3.2b), dao động trong khoảng 2,8 eV đến 2,9 eV.

3.2.2. Phổ huỳnh quang (PL)

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 gián tiếp cho thấy việc tái hợp điện tử - lỗ trống giảm. Kết quả đo phổ huỳnh quang của các mẫu $g-C_3N_4$ tinh khiết và pha tạp tại các nồng độ 2%, 6%, và 10% với bước sóng kích thích 355 nm được trình bày như trên hình 3.3.



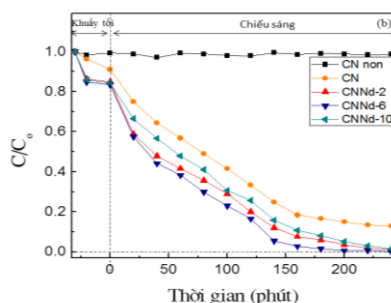
Hình 3.3. Phổ huỳnh quang PL của $g-C_3N_4$ tinh khiết (CN) và $g-C_3N_4$ pha tạp Nd^{3+} với các nồng độ 2% (CNNd-2), 6% (CNNd-6), 10% (CNNd-10)

Kết quả cho thấy, phổ phát xạ huỳnh quang của tất cả các mẫu là một dải rộng từ 350 tới 700 nm và không có sự dịch các đỉnh phát xạ của các mẫu khi nồng độ tạp chất Nd^{3+} tăng lên. Điều này phù hợp với kết quả của phổ hấp thụ UV-vis.

Các mẫu pha tạp Nd^{3+} đều có cường độ huỳnh quang thấp hơn so với mẫu $g-C_3N_4$ tinh khiết. Điều này gián tiếp cho thấy việc pha tạp Nd^{3+} đã làm giảm tốc độ tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống, được dự đoán là thuận lợi cho quá trình quang xúc tác của vật liệu $g-C_3N_4$. Thứ tự các mẫu có cường độ huỳnh quang giảm dần là CN > CNNd-10 > CNNd-2 > CNNd-6.

3.3. Khả năng quang xúc tác

Khả năng quang xúc tác của các các mẫu $g-C_3N_4$ tinh khiết và $g-C_3N_4$ pha tạp Nd^{3+} được đánh giá thông qua sự phân hủy dung dịch Rhodamine B (RhB) dưới sự chiếu xạ của đèn Xenon. Tốc độ phân hủy của RhB được đánh giá thông qua sự thay đổi cường độ đỉnh hấp thụ tại vị trí bước sóng 554 nm của dung dịch RhB và được xác định dựa trên đường cong chuẩn nồng độ của RhB.



Hình 3.4. a, b Sự thay đổi của C/C_0 theo thời gian khi sử dụng $g-C_3N_4$ tinh khiết và $g-C_3N_4$ pha tạp với các nồng độ Nd 1-10%

Hình 3.4a biểu diễn sự thay đổi của C/C_0 vào thời gian chiếu sáng. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ đối với tất cả các mẫu bão hòa sau khoảng 10 phút khuấy trong tối. Đối với mẫu g- C_3N_4 tinh khiết, RhB bị phân hủy gần 90% sau 250 phút chiếu sáng. Các mẫu g- C_3N_4 pha tạp Nd^{3+} đều biểu hiện hiệu suất quang xúc tác lớn hơn so với CN. Trong đó, mẫu g- C_3N_4 pha tạp Nd^{3+} 6% mol cho kết quả quang xúc tác tốt nhất, sau khoảng 200 phút chiếu sáng, mẫu pha tạp 6% Nd^{3+} đã phân hủy hoàn toàn RhB có trong dung dịch. Thứ tự các mẫu có hiệu suất quang xúc tác từ lớn tới nhỏ lần lượt là CNNd-6 > CNNd-2 > CNNd-10 > CN. Thứ tự này phù hợp với kết quả đo phổ huỳnh quang. Điều này chứng tỏ giả thiết về việc tạp chất Nd^{3+} đóng vai trò như tâm tạp chất bắt điện tử quan phát sinh, làm giảm tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống và tăng hiệu suất quang xúc tác là hợp lí.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã thành công trong việc pha tạp chất Nd^{3+} vào mạng tinh thể của vật liệu g- C_3N_4 bằng phương pháp hóa đơn giản. Tạp chất Nd^{3+} có ảnh hưởng nhỏ tới cấu trúc tinh thể của g- C_3N_4 . Hiệu suất quang xúc tác của vật liệu g- C_3N_4 đã được cải thiện khi pha tạp chất đất hiếm Nd^{3+} . Mẫu CNNd-6 có hiệu suất quang xúc tác tốt nhất phân hủy 100% RhB trong 200 phút chiếu sáng trong khi mẫu g- C_3N_4 tinh khiết chỉ phân hủy dưới 90% RhB trong 250 phút. Kết quả này được giải thích phù hợp khi giả thiết rằng Nd^{3+} pha tạp vào mạng tinh thể g- C_3N_4 có vai trò như tâm bắt điện tử, làm giảm tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống, được biểu hiện thông qua phổ huỳnh quang. Kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy giải pháp pha tạp nguyên tố đất hiếm vào g- C_3N_4 khả thi trong việc tăng hiệu suất quang xúc tác, có tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn.

LỜI CẢM ƠN

"Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Giao thông vận tải (ĐH GTVT) trong đề tài mã số T2022-CB-007". Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn sự tài trợ này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M H T Tùng, N T P L Chi, N T D Cẩm (2020), "Tổng hợp vật liệu xúc tác quang compozit $BiVO_4/Ta_2O_5/g-C_3N_4$ nhằm ứng

dụng phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm", tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, tập 25, số 1/2020, 62-67.

2. N T T Loan, Đ T T Hoài, N Q Hải (2020), "Tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, tính chất và hoạt tính quang xúc tác phân hủy Metylen Xanh của nano spinel $CoFe_2O_4$ pha tạp La^{3+} ", tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, tập 25, số 2/2020, 7-13.

3. N V Hải, Đ T N Bích (2020), "Vật liệu nano $Nd_2Zr_2O_7Ag$: Tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác quang", tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, tập 25, số 2/2020, 136-140.

4. Chen G, Gao S-P, (2012), "Structure and electronic structure of S-doped graphitic C_3N_4 investigated by density functional theory", *Chinese Physics*, 21 pp. 10.

5. Hu S, Ma L, You J, Li F, et al, (2014), "Enhanced visible light photocatalytic performance of g- C_3N_4 photocatalysts co-doped with iron and phosphorus", *Applied surface science*, 311 pp. 164-171.

6. Lee S C, Lintang H O, Yuliati L, (2012), "A urea precursor to synthesize carbon nitride with mesoporosity for enhanced activity in the photocatalytic removal of phenol", *Chemistry An Asian Journal*, 00 pp. 1.

7. Liu Y, Zhang H, Lu Y, Xin B, (2016), "A simple method to prepare g- C_3N_4 /Ag-polypyrrole composites with enhanced visible-light photocatalytic activity", *Catalysis Communications*, 87 pp. 41-43-44.

8. Mo Z, She X, Li Y, Liu L, et al, (2015), "Synthesis of g- C_3N_4 at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution", *RSC Advances*, 5 pp. 101552-101553.

9. Wang Y, Li Y, Bia X, Cai Q, et al, (2016), "Facile synthesis of Y-doped of graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance", *Catalysis Communications*, pp. 7-9-14.

10. Yan S C, Li Z S, Zou Z G, (2010), "Photodegradation of Rhodamine B and Methyl orange over Boron doped g- C_3N_4 under visible light irradiation", *Langmuir*, 26 pp. 3894-3901.