

CATEGORY		Page
1-	Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Bui Thi Thuy Linh, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	1
2-	Effect of synthesis conditions on methylene blue adsorption capacity of electrochemically prepared graphene - Pham Van Hao, Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Van Dang	9
3-	Study on the preparation of TiO ₂ /SiO ₂ and the treatment capacity of 2-chloroethyl ethyl sulfide on the surface of sensitive equipment and components - Hoang Kim Hue, Le Van Long, Hoang Thanh Thai, Le Minh Thao	15
4-	Synthesis of TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue - Dang Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Thanh Tu	21
5-	Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst - Huynh Minh Thuan, Nguyen Sura, Nguyen Thi Kim Ngan, Nguyen Manh Huan, Do Pham Noa Uy, Nguyen Anh Thu Hang, Nguyen Cong Danh, Nguyen Huu Luong, Nguyen Cat Tien	27
6-	Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Kim Nuong, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	31
7-	Synthesis of Fe ₃ O ₄ /MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity - Nguyen Van Kim, Huynh Thi Minh Thanh	40
8-	Preparation and optimization of the composition of novel nZVI/(Fe-Mn) binary oxide/bentonite adsorbent for removal of reactive yellow 145 dye (RY-145) from aqueous solution - Pham Thi Thanh Huyen, Nguyen Binh Duong, Quan Thi Thu Trang, Phan Thi Ngoc Bich, Pham Van Lam	45
9-	Photocatalytic activities of NiFe ₂ O ₄ /nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method - Nguyen Ngoc Minh, Le Thi Cam Nhung, Truong Cong Duc, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Van Thang, Dinh Quang Khieu, Nguyen Thi Vuong Hoan	52
10-	Synthesis of ZnMn ₂ O ₄ nanostructure via hydrothermal method - Nguyen Le My Linh, Do Mai Nguyen	58
11-	Synthesis and application of Fe-BTC nanocomposites as highly efficient photocatalysts in the dye degradation - Nguyen Ba Manh, Vu Anh Tuan, Le Ha Giang	63
12-	A theoretical study on the influence of non-metal (B, C, N, O, F) doping on the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C ₃ N ₄) - Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha	69
13-	Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite - Nguyen Duc Vu Quyen, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin, Ho Van Minh Hai, Bui Thi Hoang Diem, Dang Do, Ho Thi Thuy Dung	75
14-	Adsorption PO ₄ ³⁻ ion in aqueous solution using ZnO nanomaterials fabricated by electrochemical method - Pham Huong Quynh, Luong Thi Anh, Luu Thi Liu, Ha Nam Phuong, Nguyen Phuong Chi, Nguyen Thanh Trung, Phung Thi Oanh	82
15-	Fischer-Tropsch synthesis over Co/γ-Al ₂ O ₃ catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate - Do Pham Noa Uy, Nguyen Manh Huan, Hoang Van Loc, Luc Minh Chien, Nguyen Thi Chau Giang, Truong Van Nhan, Phan Minh Quoc Bonh, Nguyen Huu Luong, Huynh Minh Thuan	88
16-	Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vu Thi Thanh Tuyen, Vu Vien	94
17-	Synthesis nanocomposite TiO ₂ -ZrO ₂ for photocatalytic degradation of phenol and methylene blue (MB) - Nguyen Thi Hai Yen, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Minh Thao	101
18-	Study on the synthesis of porphyrin-modified copper ferrite as photocatalyst for treatment of MB organic dye in aqueous media - Tran Van Chinh, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Hoai Phuong, Mai Huu Thuan, Tran Van Khanh, Dinh The Dung, Nguyen Thi Hong Phuong, Tran Dai Lam, Lo Duc Duong	107
19-	Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CH ₃ COO ⁻ and NO ₃ ⁻ on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral Cu ₂ O nanoparticles - Nguyen Thi Tuyet Mai, Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Lan, Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Kim Nga, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Nguyen Cong Tu, Trinh Xuan Anh, Truong Thi May, Luu Thi Lan Anh	112
20-	Studying effect of temperature on to formation and red congo absorption ability of copper oxide - Nguyen Thi Lan, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Luu Thi Lan Anh	118



Nghiên cứu lý thuyết ảnh hưởng của việc doping các nguyên tố phi kim (B, C, N, O, F) lên cấu trúc electron và tính chất quang của graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)

A theoretical study on the influence of non-metal (B, C, N, O, F) doping on the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)

Nguyễn Thị Thu Hà, Nguyễn Ngọc Hà*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

**Email: ntt.ha@hnue.edu.vn, hann@hnue.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 31/8/2020

Accepted: 20/9/2020

Keywords:

g-C₃N₄, non-metal, electronic structures, optical properties, GFN-xTB

ABSTRACT

A robust and accurate tight-binding quantum chemical method (GFN2-xTB) was performed to study the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) and g-C₃N₄ modified with non-metal atom (B, C, N, O, F). The vertical ionization potential, electron affinity and global electrophilicity indexes were calculated and analyzed. The obtained results show that the doping of B, C, N, O or F atom onto the surface g-C₃N₄ is favorable in terms of formation energy. The introduction of non-metal atoms raises the Lewis acidity of g-C₃N₄. The calculated UV-VIS spectra show that the doping of non-metal atoms increases the absorption intensity of visible light compared to the pure g-C₃N₄.

Giới thiệu chung

Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) là một chất bán dẫn phi kim loại, được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực quang xúc tác, hấp phụ [1, 2]. Do sở hữu nhiều ưu điểm như: giá trị band gap trung bình (2,7 eV), độ bền hóa lý cao, dễ tổng hợp, giá thành thấp, không độc hại, nên g-C₃N₄ được nghiên cứu ứng dụng làm quang xúc tác cho rất nhiều phản ứng khác nhau như: phân tách nước [3], khử CO₂ [4], và phân hủy các chất hữu cơ [5]. Tuy nhiên, do khả năng tái tổ hợp electron – lỗ trống quang sinh của g-C₃N₄ tương đối nhanh, đồng thời khả năng hấp thụ ánh sáng yếu tại vùng bước sóng lớn hơn 460nm, nên hoạt tính xúc tác của g-C₃N₄ nguyên chất còn hạn chế. Có rất nhiều các phương pháp và kỹ thuật khác nhau đã được nghiên cứu nhằm cải thiện các tính chất này của g-C₃N₄, trong đó có thể kể đến hai phương pháp chính là: i) tạo tổ hợp composite với vật liệu bán dẫn khác [6] và ii) biến

tính bề mặt g-C₃N₄ bằng cách doping các ion kim loại hoặc nguyên tử phi kim [7]. Các nghiên cứu thực nghiệm đã chỉ ra rằng, việc doping các nguyên tố phi kim như B, C, N, O, và F là một phương pháp hiệu quả để làm tăng hoạt tính quang của vật liệu g-C₃N₄ [8-12], do các nguyên tố phi kim làm tăng đáng kể khả năng hấp thụ ánh sáng và giảm sự tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh.

Bên cạnh đó, có một số nghiên cứu lý thuyết đã được tiến hành để làm rõ ảnh hưởng của việc doping các nguyên tố phi kim lên hoạt tính quang của g-C₃N₄. Ví dụ, Ma và cộng sự đã chỉ ra rằng việc doping g-C₃N₄ với P có thể làm giải tỏa các orbital phân tử bị chiếm cao nhất (LUMO) và orbital phân tử bị chiếm thấp nhất (HOMO), và do đó, thúc đẩy quá trình dịch chuyển điện tích và tăng hiệu quả tách electron – lỗ trống quang sinh [13]. Nghiên cứu của Lin và cộng sự đã cho thấy vật liệu g-C₃N₄ biến tính bởi S làm thay đổi cơ chế

phản ứng tạo O_2 so với $g-C_3N_4$ nguyên khai [14]. Zhu và cộng sự đã chỉ ra rằng việc doping các nguyên tố halogen lên $g-C_3N_4$ dẫn tới sự thay đổi mật độ trạng thái và phân bố HOMO, LUMO [15]. Trong nghiên cứu của Lu và cộng sự về ảnh hưởng của việc doping các nguyên tố phi kim lên tính chất hóa học và vật lý của $g-C_3N_4$, cấu hình hấp phụ tối ưu được cho là cấu hình ứng với các nguyên tử phi kim được đặt trực tiếp lên phía trên nguyên tử nitrogen trong các đơn vị cấu trúc dị vòng [16]. Thực tế, các nguyên tử nitrogen trong các đơn vị dị vòng của $g-C_3N_4$ cũng được coi là các tâm hoạt động trong các phản ứng quang xúc tác [17].

Trong công trình này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của việc doping các nguyên tử nguyên tố phi kim chu kỳ II (B, C, N, O, F) lên cấu trúc electron và tính chất quang của $g-C_3N_4$ bằng phương pháp bán kinh nghiệm liên kết chặt dựa trên cơ sở hóa học lượng tử.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

$g-C_3N_4$ có thể tồn tại ở một số dạng cấu trúc, khác nhau về tính chất hóa – lý. Nghiên cứu của Xu và cộng sự đã cho thấy hai dạng tồn tại chủ yếu của $g-C_3N_4$ có band gap phù hợp cho ứng dụng trong quang xúc tác là s-triazine (band gap bằng 2.97 eV) và heptazine (band gap bằng 2.88 eV) [18]. Hai dạng s-triazine và heptazine có thể tồn tại đồng thời trong cùng một pha khi tổng hợp $g-C_3N_4$ [19]. Do vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi lựa chọn mô hình $g-C_3N_4$ dạng s-triazine có cấu trúc gọn sóng. Mô hình này được xây dựng từ các đơn vị cấu trúc là các dị vòng s-triazine $(CN)_3$ liên kết với nhau thông qua các nguyên tử N ở trạng thái lai hóa sp^2 . Các nguyên tử ở biên được bão hòa hóa trị bởi các nguyên tử H. Mô hình $g-C_3N_4$ thu được chứa 195 nguyên tử ($C_{75}N_{100}H_{20}$). Mô hình $g-C_3N_4$ sau đó sẽ được biến tính bằng cách doping các nguyên tử B, C, N, O, F. Các hệ $g-C_3N_4$ biến tính được kí hiệu là X/g- C_3N_4 (X = B, C, N, O, F).

Phương pháp tính toán bán kinh nghiệm liên kết chặt dựa trên cơ sở hóa học lượng tử GFN2-xTB (viết tắt của “Geometries, Frequencies, and Noncovalent interactions – extended TightBinding”) được sử dụng cùng với thuật toán MTD (meta-dynamics) để xác định cực tiểu toàn phần của các cấu trúc nghiên cứu. Trong phương pháp này, trước hết, mô phỏng MTD bổ sung các ma trận z được sử dụng để tạo ra các cấu trúc có thể có [20, 21]. Các cấu trúc có năng lượng thấp nhất thu được từ kết quả chạy MTD, sẽ được tối ưu hóa hoàn toàn bằng phương pháp GFN2-xTB. Độ chính xác cao của GFN2-xTB đã được chứng minh cho các hệ chất khác nhau trong các phép tính tối ưu hóa hình

học cũng như trong tính toán tần số dao động và tương tác không hóa trị (bao gồm cả tương tác van der Waals) [21, 22]. Các tham số trong GFN2-xTB được tối ưu hóa cho các nguyên tố lên tới $Z = 86$ trong bảng hệ thống tuần hoàn. Trong công trình này, tối ưu hóa hình học và các tính toán năng lượng được thực hiện ở nhiệt độ electron 300K, ngưỡng cắt tích phân 0.25×10^2 , độ hội tụ là 0.1×10^{-5} Ha.

Để nghiên cứu cấu trúc electron của hệ vật liệu, chúng tôi tính toán và phân tích các thông số sau:

- Năng lượng ion hóa (IP) và ái lực electron (EA): IP và EA được tính theo công thức sau:

$$IP = E(M^+) - E(M) \quad (1)$$

$$EA = E(M^-) - E(M) \quad (2)$$

trong đó, $E(M^+)$, $E(M)$, $E(M^-)$ tương ứng là năng lượng của cation, phân tử trung hòa và anion ở cùng một trạng thái.

- Chỉ số electrophil toàn phần (Global Electrophilicity Indexes - GEI), đặc trưng cho tính acid Lewis của hệ vật liệu. GEI được xác định theo công thức:

$$GEI = (IP+EA)^2/8(IP-EA) \quad (3)$$

- Mật độ bị chiếm riêng phần (Fractional Occupation Density - FOD): FOD là một sơ đồ thể hiện mật độ electron tương tác mạnh (correlated electrons), hay nói cách khác, là các electron hoạt động hóa học mạnh, trong phân tử [23, 24].

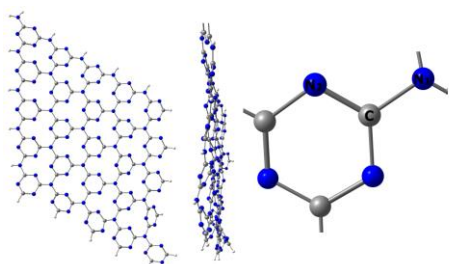
Tính chất quang của hệ $g-C_3N_4$ và X/g- C_3N_4 được nghiên cứu thông qua phổ UV-VIS tính theo phương pháp phiếm hàm mật độ phụ thuộc thời gian đơn giản hóa (simplified time-dependent density functional theory – sTD-DFT). Trong phương pháp này, các phiếm hàm tương quan trao đổi được bỏ qua. Các tích phân hai electron được đánh giá qua tương tác Coulomb dạng Mataga-Nishimoto-Ohno-Klopman và không gian cấu hình bị giới hạn trong một phạm vi năng lượng xác định của các trạng thái kích thích [25].

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc của $g-C_3N_4$ và X/g- C_3N_4

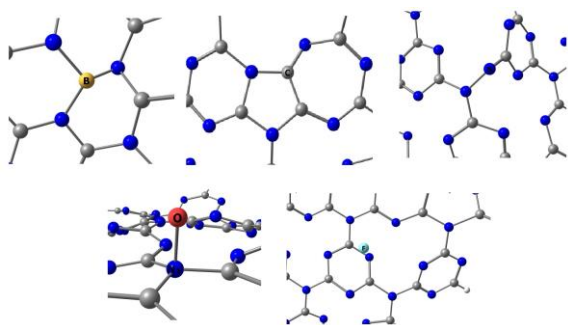
Cấu trúc tối ưu của $g-C_3N_4$ được trình bày trên hình 1. Cấu trúc này không có dạng phẳng, mà có dạng gọn sóng. $g-C_3N_4$ được tạo nên từ các đơn vị dị vòng s-triazine $(NC)_3$ liên kết với nhau bởi các nguyên tử N lai hóa sp^2 (kí hiệu là nguyên tử N1). Khoảng cách giữa các nguyên tử nitrogen trong dị vòng (kí hiệu là N2) nằm trong khoảng từ 2,33 - 2,35 Å. Độ dài liên kết C-

N1 và C–N2 tương ứng là 1,40 và 1,32 Å. Các thông số cấu trúc tính toán cho hệ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ theo phương pháp GFN2-xTB rất gần với các kết quả tính toán bằng các phương pháp DFT truyền thống [18, 26-28], cho thấy sự phù hợp của phương pháp GFN2-xTB đối với hệ nghiên cứu. Trong cấu trúc của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mỗi nguyên tử N1 hoặc N2 có một cặp electron tự do, dẫn tới tương tác đẩy mạnh, có thể là nguyên nhân phá vỡ cấu trúc phẳng của hệ. Giả thiết này phù hợp với nghiên cứu của Vodak và cộng sự [26], khi thực hiện nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết ảnh hưởng của lực đẩy giữa các nguyên tử N tới cấu trúc của carbon nitride. Kết quả tính toán của các tác giả tại mức lý thuyết GGA-PW91 cho 12 cấu trúc triazine C_3N_4 đã chỉ ra rằng, các cấu trúc phẳng có năng lượng cao hơn so với cấu trúc gợn sóng. Tuy nhiên, việc sử dụng mô hình $g\text{-C}_3\text{N}_4$ phẳng vẫn được sử dụng phổ biến trong các nghiên cứu lý thuyết [18, 26, 28].



Hình 1: Cấu trúc tối ưu của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tính theo phương pháp GFN-xTB

Khi doping các nguyên tử phi kim vào $g\text{-C}_3\text{N}_4$ có thể xảy ra hai trường hợp: i) doping thay thế: nguyên tử phi kim sẽ thay thế nguyên tử (thường là nguyên tử N) trong cấu trúc của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ hoặc ii) doping xen kẽ: các nguyên tử phi kim chiếm các vị trí bên trên bề mặt của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mà không làm thay đổi thành phần của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [13-16]. Trong công trình này, chúng tôi tập trung vào nghiên cứu khả năng doping xen kẽ của các nguyên tử phi kim lên bề mặt $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Khi doping các nguyên tử phi kim lên trên bề mặt của $g\text{-C}_3\text{N}_4$, cấu hình tối ưu được xác định từ mô phỏng MTD kết hợp với GFN2-xTB của các hệ $X/g\text{-C}_3\text{N}_4$ được trình bày trên Hình 2.



Hình 2: Cấu trúc tối ưu của $X/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($X = \text{B, C, N, O, F}$) tính theo phương pháp GFN-xTB

Phân tích cấu trúc tối ưu thu được của các hệ $X/g\text{-C}_3\text{N}_4$ cho thấy, trong trường hợp $\text{B}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ nguyên tử B liên kết trực tiếp với các nguyên tử N của $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Kết quả thu được hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu của Pan và cộng sự [18]. Vị trí doping của các nguyên tử F, C cũng phù hợp với các nghiên cứu tính toán trước đây [1, 7], theo đó, nguyên tử F doping vào gần vị trí nguyên tử C trong vòng triazine, còn C thì liên kết với các nguyên tử N.

Sự hình thành các hệ $X/g\text{-C}_3\text{N}_4$ có thể được mô tả bởi sơ đồ: $X + g\text{-C}_3\text{N}_4 \rightarrow X/g\text{-C}_3\text{N}_4$ và được đặc trưng bởi giá trị năng lượng hình thành (E_f), được tính theo công thức:

$$E_f = E(X/g\text{-C}_3\text{N}_4) - E(X) - E(g\text{-C}_3\text{N}_4) \quad (4)$$

trong đó $E(X/g\text{-C}_3\text{N}_4)$, $E(X)$, $E(g\text{-C}_3\text{N}_4)$ tương ứng là năng lượng của các hệ $X/g\text{-C}_3\text{N}_4$, X, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tính theo phương pháp GFN2-xTB.

Các kết quả tính toán năng lượng hình thành và bậc liên kết giữa nguyên tử X với các nguyên tử trong hệ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được trình bày trong Bảng 1. Các kết quả tính toán IP, EA và GEI cho các hệ nghiên cứu được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 1: Kết quả tính toán năng lượng hình thành (E_f) và bậc liên kết (BO) giữa X với các nguyên tử trong $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Hệ	E_f , kJ mol ⁻¹	BO
B/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	-724,67	3,486
C/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	-723,24	3,929
N/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	-608,23	2,721
O/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	-412,07	1,526
F/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	-130,52	0,104

Năng lượng hình thành tất cả các hệ $X/g\text{-C}_3\text{N}_4$ đều âm, chứng tỏ quá trình là thuận lợi về mặt nhiệt động. Khả năng hình thành hệ $X/g\text{-C}_3\text{N}_4$ giảm theo chiều $\text{B} \sim \text{C} > \text{N} > \text{O} > \text{F}$, ứng với sự tăng dần của E_f . Điều này được thể hiện rõ qua kết quả tính bậc liên kết giữa các nguyên tử X với $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Bậc liên kết tạo thành lớn nhất trong trường hợp doping B và C. Nguyên tử B liên kết với 3 nguyên tử N2 trong các dị vòng, trong khi đó, nguyên tử C "thâm nhập" vào vòng s-triazine để tạo thành các dị vòng 6 cạnh và 5 cạnh (Hình 2). Sự hình thành các "khuyết tật" trên bề mặt $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được dự đoán là sẽ ảnh hưởng đáng kể tới cấu trúc và hoạt tính

quang của vật liệu. Đối với cấu trúc F/g-C₃N₄, mặc dù năng lượng hình thành âm, nhưng bậc liên kết giữa F với các nguyên tử trong hệ g-C₃N₄ lại tương đối thấp (0,104), chứng tỏ tương tác giữa F với g-C₃N₄ chỉ mang một phần nhỏ bản chất hóa học.

Tính chất của hệ X/g-C₃N₄

IP, EA và GEI

Các kết quả tính toán IP, EA và GEI của g-C₃N₄ và X/g-C₃N₄ được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2: Kết quả tính toán IP, EA và GEI cho hệ g-C₃N₄ và X/g-C₃N₄

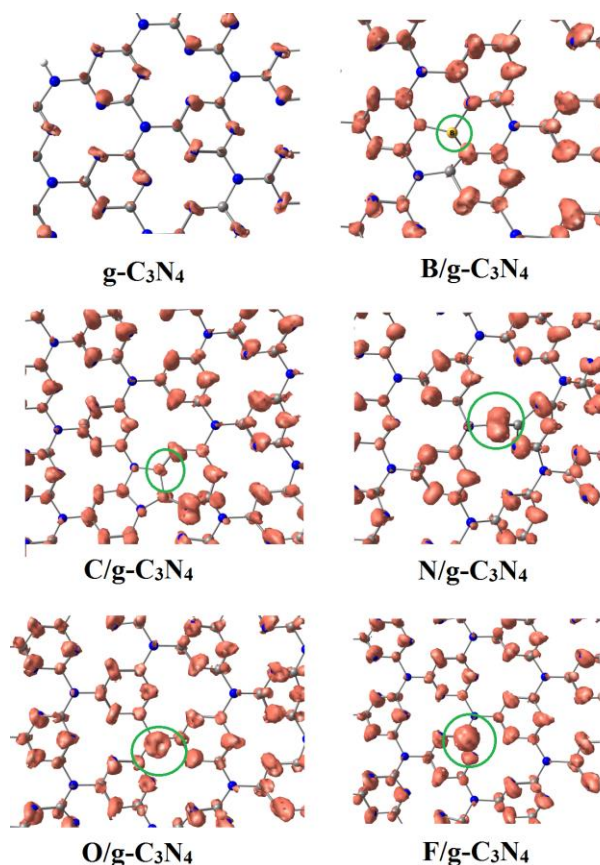
Hệ	IP, eV	EA, eV	GEI, eV
g-C ₃ N ₄	7,086	2,262	2,264
B/g-C ₃ N ₄	5,101	2,637	3,038
C/g-C ₃ N ₄	5,950	2,493	2,577
N/g-C ₃ N ₄	7.091	4.775	7,600
O/g-C ₃ N ₄	7.080	2,272	2,274
F/g-C ₃ N ₄	7,098	5,138	9,547

Phân tích các số liệu thu được cho thấy, doping các nguyên tử phi kim như B, C làm giảm đáng kể giá trị IP, trong khi đó, doping N, O, F gần như không ảnh hưởng tới IP. Giá trị EA của các hệ X/ g-C₃N₄ đều tăng so với hệ g-C₃N₄ ban đầu. Chỉ số GEI, đặc trưng cho tính acid Lewis bề mặt của các hệ X/g-C₃N₄ đều cao hơn so với hệ g-C₃N₄ nguyên khai. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra mối liên hệ giữa tính acid Lewis bề mặt vật liệu với hoạt tính quang xúc tác. Akurati và cộng sự đã chỉ ra rằng, việc doping 1.8 mol% WO₃ vào TiO₂ dẫn tới sự gia tăng đáng kể tính acid Lewis của vật liệu và làm tăng hoạt tính xúc tác trong phản ứng phân hủy methylene blue [29]. Do vậy, việc doping các nguyên tử phi kim được kì vọng là sẽ làm tăng hoạt tính quang xúc tác của g-C₃N₄.

Mật độ bị chiếm riêng phần (FOD).

Mật độ bị chiếm riêng phần của các hệ nghiên cứu được trình bày trên hình 3.

Quan sát FOD của g-C₃N₄ nhận thấy mật độ electron hoạt động tập trung chủ yếu trên các nguyên tử N và C trong các dị vòng. Với trường hợp B, C/g-C₃N₄, việc doping B, C không làm ảnh hưởng đáng kể tới sự phân bố các electron hoạt động.



Hình 3: Hình ảnh FOD của các hệ nghiên cứu tại đẳng giá trị 0,02 e/Bohr³, các nguyên tử doping được khoanh tròn

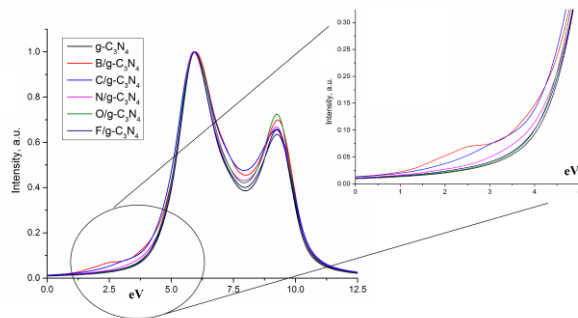
Trong khi đó, việc doping các nguyên tử N, O, F làm tăng đáng kể mật độ electron hoạt động trên các nguyên tử này. Điều này được giải thích là do các electron hóa trị của B và C (tương ứng là 3 và 4) đã tham gia hình thành liên kết hóa học (bậc liên kết của B và C với các nguyên tử trong g-C₃N₄ lần lượt là 3,486 và 3,929- Bảng 1). Đối với N, O và F, số electron lớp vỏ hóa trị tương ứng là 5, 6 và 7, chưa tham gia nhiều vào việc tạo liên kết với g-C₃N₄ nên các electron này có khả năng hoạt động mạnh. Do đó, trong các phản ứng quang xúc tác, các electron hoạt động trên N, O, F có thể bị kích thích để tạo ra cặp electron – lỗ trống quang sinh.

Phổ UV-VIS

Hình 4 trình bày phổ UV-VIS tính toán cho các hệ g-C₃N₄ và X/g-C₃N₄.

Quan sát phổ UV-VIS thu được nhận thấy, việc doping các nguyên tố phi kim làm tăng cường độ hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy (2 – 3 eV). Và do đó, có thể làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả thực nghiệm

về sự tăng hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu g-C₃N₄ biến tính bởi B[8], C[9], N[10], O [11] và F [12].



Hình 4: Phổ UV-VIS tính toán theo phương pháp σ TD-DFT của các hệ nghiên cứu

Cần lưu ý rằng, mặc dù sự doping F làm tăng mạnh chỉ số GEI nhưng cường độ hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy không tăng nhiều so với g-C₃N₄ tinh khiết và thấp hơn so với sự doping B hay C. Dựa trên cường độ hấp thụ ánh sáng trong vùng 2-3 eV, có thể sắp xếp khả năng hấp thụ ánh sáng của các hệ nghiên cứu giảm theo chiều: B/g-C₃N₄ > C/g-C₃N₄ > N/g-C₃N₄ > F~O/g-C₃N₄ > g-C₃N₄. Sự doping O không làm tăng đáng kể cường độ hấp thụ ánh sáng trong vùng này, trong khi nghiên cứu của Wei và cộng sự đã chỉ ra rằng việc thay thế nguyên tử N bằng O (self-doped) có thể làm giảm đáng kể band gap [30]. Sự khác biệt là do vị trí của nguyên tử O doping vào hệ là khác nhau. Khi thay thế N bằng O, cấu trúc electron của hệ có sự thay đổi đáng kể và do đó, có thể dẫn tới sự thay đổi khác biệt so với việc doping các nguyên tử lên bề mặt. Kết quả tương tự có thể thu được khi thay thế N bằng các nguyên tử phi kim B, F (các dị nguyên tố khác với C và N trong thành phần g-C₃N₄), tuy nhiên điều này cần được làm rõ trong các nghiên cứu tiếp theo.

Kết luận

Trong công trình này, phương pháp GFN2-xTB đã được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc electron và tính chất quang của g-C₃N₄ dạng gợn sóng và g-C₃N₄ biến tính bởi các nguyên tử B, C, N, O, F. Kết quả tính toán năng lượng hình thành và bậc liên kết cho thấy, các nguyên tử phi kim dễ dàng được doping lên bề mặt g-C₃N₄ do sự hình thành các liên kết hóa học. Việc doping các nguyên tử phi kim đã gây ảnh hưởng đáng kể tới IP, EA, GEI của g-C₃N₄. Các vật liệu X/g-C₃N₄ (X = B, C, N, O, F) có tính acid bề mặt và cường độ hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy cao hơn so với g-C₃N₄ nguyên khai. Do vậy, sự doping các nguyên tố phi kim là một phương pháp để gia tăng hoạt tính quang xúc tác của g-C₃N₄.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 05/2018/TN.

Tài liệu tham khảo

1. J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li, Appl. Surf. Sci. 391 (2017) 72–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>
2. Y. Sun, W. Ha, J. Chen, H. Qi, Y. Shi, TrAC Trends Anal. Chem. 84 (2016) 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.03.002>
3. S. Cao, J. Jiang, B. Zhu, J. Yu, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 9457–19463. <https://doi.org/10.1039/C6CP02832B>
4. S. Ye, R. Wang, M. Wu, Y. Yuan, Appl. Surf. Sci. 358 (2015) 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.173>
5. S. Lam, J. Sin, A.R. Mohamed, Mater. Sci. Semicond. Process. 47 (2016) 62–84. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.02.019>
6. W. Yu, D. Xu, T. Peng, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 19936–19947. <https://doi.org/10.1039/C5TA05503B>
7. M. Ismael, Y. Wu, Sustain. Energy Fuels 3(11) (2019) 2907–2925. <https://doi.org/10.1039/C9SE00422J>
8. S. Zhang, L. Gao, D. Fan, X. Lv, Y. Li, Z. Yan, Chem. Phys. Lett. 672 (2017), 26–30. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.01.046>
9. P. Xiao, D. Jiang, T. Liu, D. Li, M. Chen, Mater. Lett. 212 (2018) 111–113. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.079>
10. Y. Zhou, L. Zhang, W. Huang, Q. Kong, X. Fan, M. Wang, J. Shi, Carbon 99 (2016) 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.12.008>
11. S. Samanta, R. Yadav, A. Kumar, A. Kumar Sinha, R. Srivastava, Appl. Catal. B Environ. 259 (2019) 118054. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118054>
12. S. Tang, Z. Fu, Y. Li, Y. Li, Appl. Catal. A Gen. 590 (2020), 117342. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117342>
13. X. Ma, Y. Lv, J. Xu, Y. Liu, R. Zhang, Y. Zhu, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 23485–23493. <https://doi.org/10.1021/jp308334x>
14. S. Lin, X. Ye, X. Gao, J. Huang, J. Mol. Catal. A: Chem. 406 (2015) 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.05.018>
15. B. Zhu, J. Zhang, C. Jiang, B. Cheng, J. Yu, Appl. Catal. B Environ. 207 (2017) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.020>
16. S. Lu, C. Li, H.H. Li, Y.F. Zhao, Y.Y. Gong, L.Y. Niu, X.J. Liu, T. Wang, Appl. Surf. Sci. 392 (2017) 966–974. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.136>
17. H. Wu, L. Liu, S. Zhao, Appl. Surf. Sci. 358 (2015) 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.187>
18. H. Pan, H. Zhang, H. Liu, Solid State Commun. 203 (2015) 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2014.11.017>

19. L. Zhang, Z. Jin, H. Lu, T. Lin, S. Ruan, X. Song Zhao, Y. Zeng, ACS Omega 2018 3 (11), 15009–15017. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01933>
20. S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, J. Chem. Theory Comput. 13 (2017) 1989–2009. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00118>
21. C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, J Chem Theory Comput., 15 (2019) 1652–1671. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>
22. Pracht P, Caldeweyher E, Ehlert S, et al. ChemRxiv, 2019, preprint. DOI: 10.26434/chemrxiv.8326202.v1
23. S. Grimme, A. Hansen, Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 12308–12313. <https://doi.org/10.1002/anie.201501887>
24. C.A. Bauer, A. Hansen, S. Grimme, Chem. Eur. J. 23 (2017) 6150–6164. <https://doi.org/10.1002/chem.201604682>
25. C. Bannwarth, S. Grimme, Comput Theor Chem. 1040-1041 (2014) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.02.023>
26. D.T. Vodak, K. Kim, L. Iordanidis, P.G. Rasmussen, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, Chem. Eur. J. 9 (2003) 4197–4201. <https://doi.org/10.1002/chem.200304829>
27. J. Wang, Z. Guan, J. Huang, Q. Li, J. Yang, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 7960–7966. <https://doi.org/10.1039/C4TA00275J>
28. Y. Xu, S.P. Gao, Int. J. Hydrog. Energy 37(15) (2012) 11072–11080. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.138>
29. K.K. Akurati, A. Vital, J.P. Delleman, K. Michalow, T. Graule, D. Ferri, A. Baiker, Appl. Catal. B-Environ. 79 (2008) 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.036>
30. F. Wei, Y. Liu, H. Zhao, X. Ren, J. Liu, T. Hasan, L. Chen, Y. Li, B. Su, Nanoscale, 10 (2018) 4515–4522. <https://doi.org/10.1039/C7NR09660G>