



Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hệ vật liệu quang xúc tác dạng Z CoWO₄/g-C₃N₄ có hoạt tính phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm trong vùng khả kiến

Synthesis and characterization of Z-scheme heterostructure CoWO₄/g-C₃N₄ as a visible-light photocatalyst for removal of organic pollutant

Phạm Việt Hải¹, Đào Thị Ngọc Anh¹, Nguyễn Minh Việt², Trần Thị Việt Hà³, Đỗ Văn Đăng¹, Hoàng Thu Trang¹, Nguyễn Minh Phương^{1*}

¹ Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia, Hà Nội

² Phòng 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

³ Trường Đại học Việt Nhật, Đường Lưu Hữu Phước, Nam Từ Liêm, Hà Nội

*Email: nguyenminhphuong@hus.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 15/6/2021

Keywords:

Z-scheme photocatalyst, g-C₃N₄, CoWO₄, visible light

ABSTRACT

In this study, direct Z-scheme heterostructure CoWO₄/g-C₃N₄ was synthesized by a facile hydrothermal method. The structural, morphological properties of the prepared samples were characterised by XRD, SEM, UV-Vis and PL measurements. The as-obtained heterostructure CoWO₄/g-C₃N₄ exhibited enhanced photocatalytic activities toward the degradation of Rhodamine B under visible light irradiation with 92% Rhodamine B removal after 80 minutes irradiation, which exceeded pristine g-C₃N₄ and CoWO₄. The enhanced photocatalytic performance ascribed to interfacial contact between g-C₃N₄ and CoWO₄, thus further inhibiting the recombination of photogenerated electron/hole pairs. It is anticipated that the construction of Z-scheme heterostructure CoWO₄/g-C₃N₄ is an effective strategy to develop high-performance photocatalysts for the degradation of organic pollutants in water.

Giới thiệu chung

Vật liệu quang xúc tác bán dẫn là một giải pháp tiềm năng trong xử lý nước thải do khả năng khoáng hoá các chất hữu cơ ô nhiễm thành các chất vô cơ ít độc hại hơn. Một số xúc tác bán dẫn truyền thống đã được nghiên cứu như TiO₂, CdS, Ag₃PO₄ [1,2]. Tuy nhiên, việc ứng dụng của các vật liệu này còn hạn chế do chúng

chỉ có khả năng hoạt động trong vùng tử ngoại, do vậy, khó áp dụng trong thực tế.

Các vật liệu xúc tác quang bán dẫn thế hệ mới có năng lượng vùng cấm hẹp trong khoảng 1,8 – 2,8 eV như Ta₃N₅, Cu₂V₂O₇, BiVO₄, MoS₂, g-C₃N₄, MWO₄, NiMoO₄, V₂O₅ đều có thể hoạt động ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Tuy nhiên, nhược điểm chính của nhóm vật liệu này là sự tái tổ hợp nhanh của các cặp điện tử và lỗ trống quang sinh [3]. Mặt khác, các vật liệu bán dẫn có năng lượng

vùng cấm hẹp kể trên thường chỉ có thể vùng dẫn hoặc vùng hóa trị phù hợp để tham gia vào một trong hai quá trình: khử O_2 thành O_2^- hoặc oxi hóa H_2O thành HO^\bullet .

Nhằm khắc phục nhược điểm đó, một số nghiên cứu gần đây đã phát triển hệ xúc tác liên hợp dạng Z [4-7]. Khi được kích thích bằng ánh sáng khả kiến, cả hai chất bán dẫn hệ xúc tác quang dạng Z đều sinh ra các điện tử và lỗ trống. Khi đó, các điện tử cư trú trên vùng dẫn của chất bán dẫn A (chất có thể năng vùng dẫn thấp hơn) có thể chuyển dịch về vùng hoá trị của chất bán dẫn B. Quá trình dịch chuyển trên sẽ hạn chế sự kết hợp của điện tử và lỗ trống, nâng cao hoạt tính xúc tác. Đồng thời, sự tổ hợp này cũng giúp hệ xúc tác tận dụng được cả khả năng oxi hoá và khử tương ứng của lỗ trống và điện tử quang sinh. Nhờ đó, các hệ vật liệu này vừa có hoạt tính quang oxi hoá vừa có hoạt tính quang khử tốt hơn ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy so với các hợp phần riêng lẻ [12].

Carbon Nitrit dạng graphit (g- C_3N_4) là vật liệu tiềm năng với năng lượng vùng cấm hẹp (~2.7 eV) với thế năng vùng dẫn khá âm, có thể hoạt động dưới ánh sáng khả kiến, qui trình tổng hợp đơn giản và không độc hại. Tuy nhiên, khả năng ứng dụng thực tế của g- C_3N_4 đang bị hạn chế bởi khả năng phân tách cặp lỗ trống - điện tích thấp, dẫn đến hoạt tính quang xúc tác không cao [3].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp hệ xúc tác liên hợp dạng Z $CoWO_4/g-C_3N_4$ từ hai chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm hẹp là g- C_3N_4 (~2.7 eV) và chất bán dẫn loại p $CoWO_4$ (~2.2 eV) bằng phương pháp rung siêu âm kết hợp với thủy nhiệt. $CoWO_4$ có thể vùng dẫn và vùng hoá trị tương ứng là -0,27 và 1,92 eV; trong khi thế vùng dẫn và vùng hoá trị của g- C_3N_4 tương ứng là -1,05 và 1.65 eV [7]. Với các giá trị thế vùng dẫn và vùng hoá trị tương thích như trên, $CoWO_4$ và g- C_3N_4 có thể tạo hệ liên hợp xúc tác dạng Z với hoạt tính cao trong vùng ánh sáng khả kiến. Hoạt tính xúc tác của vật liệu sẽ được đánh giá qua quá trình xử lý Rhodamine B (RhB) dưới ánh sáng khả kiến.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hoá chất

$CoCl_2.6H_2O$ (98%, Merck, Mỹ), Na_2WO_4 (99%, Sigma Aldrich), melamine (99%, Trung Quốc), NH_4Cl (98%, Trung Quốc). Các hoá chất sử dụng đều đạt độ tinh khiết phân tích (PA).

Tổng hợp vật liệu

Vật liệu $CoWO_4$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. 4 mmol $CoCl_2.6H_2O$ được hòa tan trong 50 mL nước cất. Tiếp đó, nhỏ từ từ vào dung dịch 50 mL Na_2WO_4 0,08 M và khuấy đều trong 4h. Kết tủa thu được từ quá trình ly tâm được rửa sạch bằng nước cất và sấy khô trước khi đưa vào nung tại 550°C trong 2h tốc độ gia nhiệt 5°C/phút.

g- C_3N_4 được tổng hợp bằng cách nung hỗn hợp melamine/ NH_4Cl theo tỉ lệ 1:3 về khối lượng tại 500°C trong 4h, tốc độ gia nhiệt 5°C/phút.

Để tổng hợp hệ vật liệu $CoWO_4/g-C_3N_4$, phân tán bằng cách rung siêu âm 100 mg g- C_3N_4 và 10 mg $CoWO_4$ lần lượt trong 100 mL và 10 mL nước cất trong 30 phút. Sau đó trộn đều hỗn hợp và tiếp tục rung siêu âm trong 30 phút trước khi chuyển vào bình Teflon và tiến hành thủy nhiệt tại 180°C trong 12h. Sản phẩm được rửa sạch bằng nước cất và sấy ở 60°C trong 6h.

Khảo sát đặc trưng vật liệu

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8-Advance-Brucker, anot Cu, $\lambda = 1.504$ Å. Hình thái bề mặt được đánh giá qua hình ảnh hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi S-4800). Khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu trong vùng sáng 200 - 800 nm được khảo sát bằng phương pháp quang phổ phản xạ khuếch tán (UV-vis UH4150). Phổ quang phát quang (PL) (HORIBA Fluoromax-4) được ghi lại nhằm đánh giá khả năng phân tách điện tử của các vật liệu.

Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

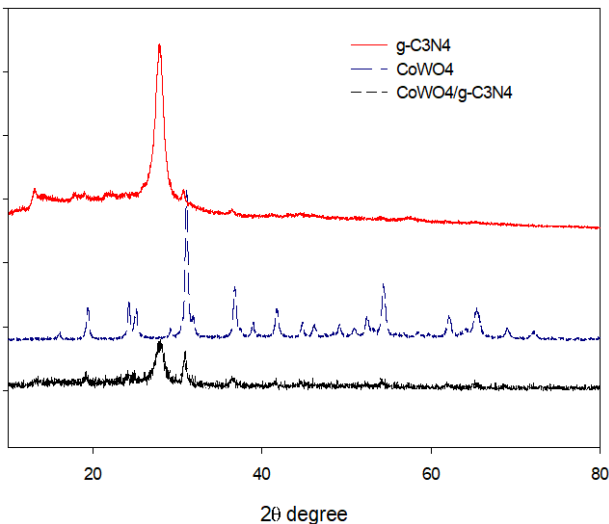
Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu được đánh giá thông qua khả năng phân hủy phẩm màu RhB trong điều kiện ánh sáng khả kiến. 100 mg vật liệu xúc tác được thêm vào 200 mL dung dịch RhB có nồng độ 40 mg/L, khuấy với tốc độ không đổi trong bóng tối trong vòng 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, tiếp tục khuấy trong điều kiện chiếu sáng với nguồn sáng là đèn LED công suất 20W. Cứ sau những khoảng thời gian nhất định, 5 mL mẫu được lấy ra, ly tâm để loại bỏ các hạt rắn để phân tích. Nồng độ RhB xác định bằng máy quang phổ UV-vis ở bước sóng 553 nm. Hiệu suất của phản ứng quang phân hủy RhB được tính theo công thức: $H(\%) = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100$, trong đó A_0 và A_t là độ hấp thụ của RhB ban đầu và tại thời điểm t.

Kết quả và thảo luận

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.029>

Đặc tính vật liệu

Đặc trưng cấu trúc tinh thể của các vật liệu CoWO₄, g-C₃N₄ và CoWO₄/g-C₃N₄ được xác định bằng phương pháp XRD và kết quả được biểu diễn trên Hình 1. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu g-C₃N₄ có sự xuất hiện của 2 pic đặc trưng, một pic có cường độ mạnh ở vị trí góc 2θ bằng 27,6° là do sự sắp xếp của các hệ thống liên hợp thơm, tương ứng với mặt tinh thể (002) và một pic có cường độ thấp ở vị trí 13,2°, do sự sắp xếp tuần hoàn các đơn vị tri-s-triazin đặt trong mặt phẳng tinh thể (100) (JCPDS file no.50-1512) [5]. Kết quả XRD của mẫu CoWO₄ cho thấy vật liệu có cấu trúc đơn tinh thể wolframite với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc 2θ bằng 19,2°; 23,9°; 24,8°; 30,8°; 36,4°; 38,8°; 41,6°; 54,3° và 65,4° tương ứng với các mặt phẳng mạng (001), (110), (011), (111), (200), (002), (121), (202) và (113) (JCPDS No. 72-0479) [6]. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tổ hợp CoWO₄/g-C₃N₄ cũng cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CoWO₄ và g-C₃N₄.



Hình 1: Kết quả XRD của CoWO₄/g-C₃N₄, g-C₃N₄ và CoWO₄

Kích thước trung bình của tinh thể được tính toán theo phương trình Scherrer dưới đây [7]:

$$D = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

Trong đó D là kích thước trung bình của hạt tinh thể, λ là bước sóng kích thích (λ = 1.5406 Å), k là hằng số, β là độ rộng nửa vạch phổ cực đại và θ là góc nhiễu xạ. Kích thước tinh thể được tính toán của CoWO₄, CoWO₄/g-C₃N₄ lần lượt là 18,432 nm và 15,134 nm.

Phổ phản xạ phân tán UV-Vis được sử dụng để xác định độ hấp thụ quang học của g-C₃N₄, CoWO₄ và CoWO₄/g-C₃N₄. Kết quả thu được trên Hình 2 cho thấy các vật liệu đều có khả năng hấp phụ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến.

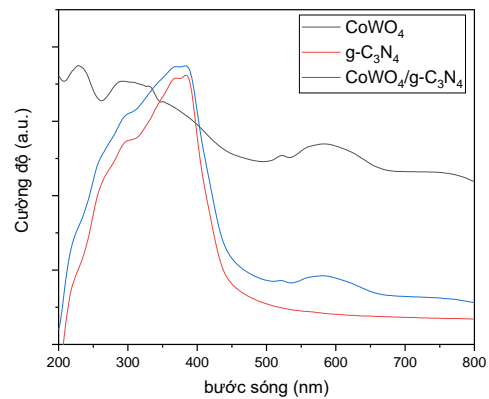
Khả năng hấp thụ năng lượng trong vùng khả kiến của hệ vật liệu CoWO₄/g-C₃N₄ được cải thiện đáng kể so với vật liệu g-C₃N₄ ban đầu.

Mức năng lượng vùng cấm của các vật liệu có thể xác định theo phương trình Tauc [8]:

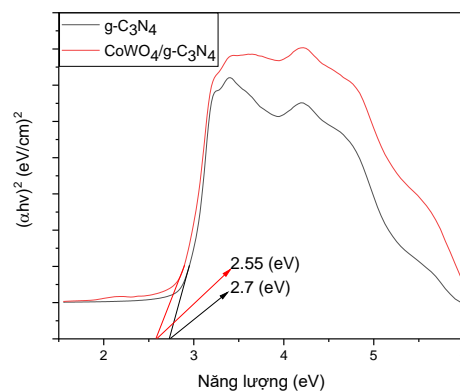
$$\alpha h\nu = A \cdot (h\nu - E_g)^{n/2}$$

trong đó A là hằng số, α, h, ν, và E_g đại diện cho hệ số hấp thụ, hằng số Planck, tần số ánh sáng và năng lượng vùng cấm. Kết quả tính toán từ giản đồ Tauc (Hình 3) cho thấy năng lượng vùng cấm của g-C₃N₄ là 2,71 eV, trong khi năng lượng hệ vật liệu đạt 2,5 eV.

Kết quả tính toán được từ giản đồ Tauc cũng phù hợp với kết quả được nghiên cứu bởi Prabavathi và cộng sự [7].



Hình 2: Phổ UV-Vis DRS của g-C₃N₄, CoWO₄ và CoWO₄/g-C₃N₄

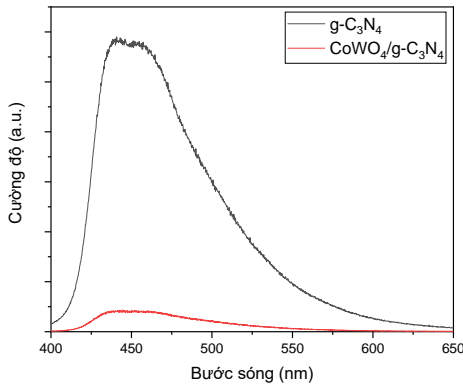


Hình 3: Giản đồ Tauc của g-C₃N₄ và CoWO₄/g-C₃N₄

Nhằm khẳng định hiệu suất phân tách các hạt điện tử quang sinh, hệ vật liệu đã được đánh giá bằng phương pháp quang phát quang (PL). Kết quả đo phổ PL của g-C₃N₄ và CoWO₄/g-C₃N₄ được biểu diễn trên Hình 4. Đỉnh pic phát quang của hai vật liệu đều có cực đại phát xạ tại bước sóng 470 nm, trong đó cường độ

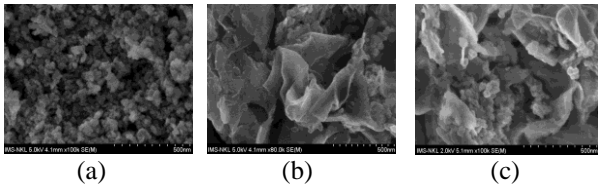
phát xạ của hệ vật liệu thấp hơn nhiều so với g-C₃N₄. Kết quả cho thấy sự tái hợp các lỗ trống – điện tử quang sinh của CoWO₄/g-C₃N₄ đã được hạn chế đáng kể. Điều này có thể giúp hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu được cải thiện.

Các kết quả thu được từ phép đo UV-vis DRS và PL có sự thống nhất với kết quả được nghiên cứu bởi S.Sahoo và cộng sự [9].



Hình 4: Kết quả phổ PL của CoWO₄/g-C₃N₄ và g-C₃N₄

Hình ảnh SEM của hệ vật liệu CoWO₄/g-C₃N₄ được biểu diễn trên Hình 5. Kết quả cho thấy các hạt tinh thể CoWO₄ được phân tán khá đồng nhất trên cấu trúc dạng các tấm phẳng của vật liệu g-C₃N₄.



Hình 5: Ảnh chụp SEM của (a) CoWO₄, (b) g-C₃N₄, (c) CoWO₄/g-C₃N₄

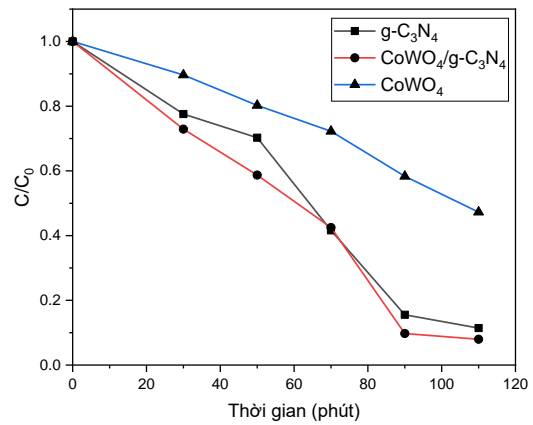
Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Kết quả từ Hình 6 cho thấy hiệu quả xử lý RhB của hệ vật liệu xúc tác CoWO₄/g-C₃N₄ cao hơn đáng kể so với các vật liệu CoWO₄ và g-C₃N₄ đơn lẻ. Sau 80 phút chiếu sáng, hiệu quả xử lý RhB của CoWO₄, g-C₃N₄ và CoWO₄/g-C₃N₄ đạt lần lượt là 52,7; 88,6 và 92,0 %.

Hệ vật liệu CoWO₄/g-C₃N₄ cũng đã được Prabavathi và cộng sự tổng hợp và ứng dụng trong quá trình xử lý norfloxacin và đạt hiệu quả phân hủy 91% sau 80 phút chiếu sáng [7].

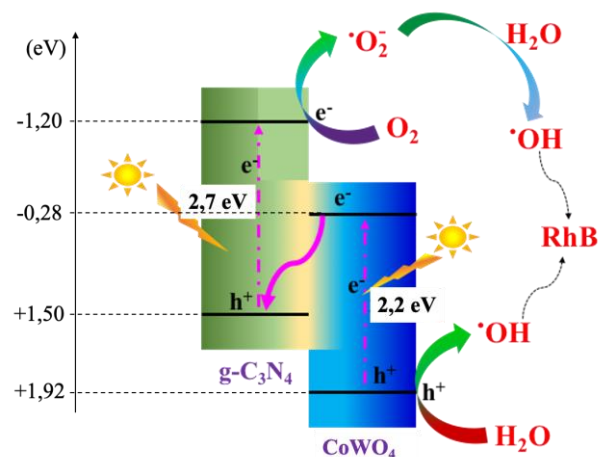
Kết quả thu được là phù hợp với kết quả phổ phản xạ khuếch tán và phổ phát quang của các vật liệu. Sự gia tăng hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu liên hợp có thể được giải thích là do sự tăng cường khả năng

hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến và nâng cao hiệu quả phân tách các cặp điện tử và lỗ trống quang sinh, hạn chế sự kết hợp của điện tử và lỗ trống.

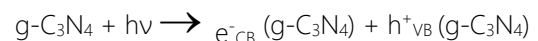


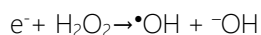
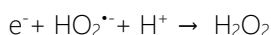
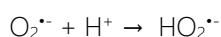
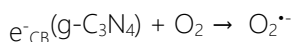
Hình 6: Hoạt tính quang xúc tác xử lý Rhodamin B của các vật liệu

Cơ chế hoạt động của hệ quang xúc tác CoWO₄/g-C₃N₄ có thể được giải thích như sau: khi bị kích thích bởi ánh sáng khả kiến, điện tử sẽ tách khỏi lỗ trống trên vùng hóa trị của g-C₃N₄, di chuyển đến vùng dẫn và tham gia phản ứng với O₂ hòa tan hấp phụ trên bề mặt vật liệu và tạo thành gốc O₂^{•-} ngay tại vùng dẫn của g-C₃N₄. Trong khi đó, khi bị kích hoạt bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử từ vùng hóa trị của CoWO₄ bị tách ra, di chuyển đến vùng dẫn và cũng phản ứng với O₂ hòa tan sinh ra gốc O₂^{•-}, một phần điện tử từ vùng dẫn của CoWO₄ có thể chuyển sang vùng hóa trị của g-C₃N₄ theo dạng Z làm hạn chế sự tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống. Bên cạnh đó, lỗ trống ở vùng hóa trị của CoWO₄ cũng có thể phản ứng trực tiếp với RhB tạo ra CO₂, H₂O,...(Hình 7) [9].



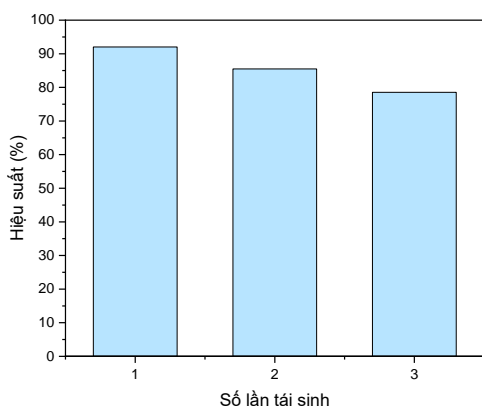
Hình 7: Đề xuất cơ chế xúc tác của hệ vật liệu





Đánh giá khả năng tái sinh của vật liệu

Khả năng tái sinh của vật liệu xúc tác dị thể là yếu tố quan trọng trong khả năng ứng dụng thực tế. Hoạt tính của hệ vật liệu $CoWO_4/g-C_3N_4$ đã được khảo sát sau 3 lần tái sinh trong điều kiện ánh sáng khả kiến. Sau mỗi lần tái sinh, chất xúc tác được thu hồi bằng ly tâm, rửa bằng nước và etanol nhiều lần và sấy khô ở $60^\circ C$. Vật liệu xúc tác sau khi thu hồi được sử dụng cho các lần chạy phản ứng tiếp theo. Kết quả khảo sát khả năng tái sinh của hệ vật liệu được chỉ ra trong Hình 8. Kết quả cho thấy sau khi tái sinh lần 1, hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu quang xúc tác giảm đi không đáng kể (90,2%). Sau tái sinh lần 2 và lần 3, hiệu suất xử lý RhB tương ứng lần lượt là 85,5% và 78,5%. Các kết quả thí nghiệm bước đầu cho thấy tiềm năng ứng dụng trong thực tế xử lý chất hữu cơ của hệ vật liệu $CoWO_4/g-C_3N_4$.



Hình 8: Khả năng tái sinh vật liệu của $CoWO_4/g-C_3N_4$

Kết luận

Hệ vật liệu quang xúc tác $CoWO_4/g-C_3N_4$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp rung siêu âm kết hợp với thủy nhiệt. Vật liệu cho thấy hiệu quả xử lý RhB vượt trội. Khả năng loại bỏ RhB của hệ xúc tác đạt 92,0% sau 80 phút chiếu sáng, cao hơn đáng kể so với các vật liệu đơn là $CoWO_4$ (52,7%) và $g-C_3N_4$ (88,6%). Kết quả cho thấy năng lượng vùng cấm của hệ vật liệu quang xúc tác giảm đi so với $g-C_3N_4$, giúp nâng cao

khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến. Không những vậy, cường độ phổ phát quang của hệ vật liệu cũng thấp hơn nhiều so với $g-C_3N_4$. Cơ chế hoạt động của hệ xúc tác $CoWO_4/g-C_3N_4$ có thể được giải thích theo cơ chế hoạt động của hệ quang xúc tác dạng Z, theo đó đã hạn chế được quá trình tái tổ hợp lỗ trống - điện tử quang sinh và giúp hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu được cải thiện rõ rệt so với các vật liệu xúc tác đơn lẻ. Ngoài ra, khả năng tái sinh của hệ vật liệu $CoWO_4/g-C_3N_4$ là khá tốt, hiệu quả xử lý RhB sau 3 lần tái sinh đạt 78,5%.

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 104.05-2019.336.

Tài liệu tham khảo

1. R. M. Gunnagol and M. H. K. Rabinal, *ChemistrySelect* 3 (9) (2018) 2578–2585. <https://doi.org/10.1002/slct.201703081>
2. M. Roskamp, A. K. Schaper, J. H. Wendorff, and S. Schlecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* 17 (2007) 2496–2499. <https://doi.org/10.1002/ejic.200601154>
3. D. Jiang, P. Xiao, L. Shao, D. Li, and M. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (31) (2017), 8823–8832. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01840>
4. B. Chai, C. Liu, J. Yan, Z. Ren, Z.-j. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 448 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.116>
5. Z. Xie, Y. Feng, F. Wang, D. Chen, Q. Zhang, Y. Zeng, W. Lv, G. Liu, *Appl. Catal. B.* 229 (2018) 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.011>
6. T. Xiao, Z. Tang, Y. Yang, L. Tang, Y. Zhou, Z. Zou, *Applied Catalysis B: Environmental* 220 (2018) 417–428. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.070>
7. S. L. Prabavathi, K. Govindan, K. Saravanakumar, A. Jang, and V. Muthuraj, *J. Ind. Eng. Chem.* 80 (2019) 558–567. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.035>
8. X. Wang et al., *Nat. Mater.* 8 (1) (2009) 76–80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
9. S. Sahoo, A. Behera, S. Mansingh, B. Tripathy, and K. Parida, *Mater. Today Proc.* 35 (2020) 193–197. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.246>
10. K. Saravanakumar, M. M. Ramjan, P. Suresh, and V. Muthuraj, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 149–160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.245>
11. Y. Bai et al., *Appl. Catal. B Environ.* 194 (2016) 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.052>
12. Nguyễn Văn Nội, *Vật liệu xúc tác quang vùng khả kiến ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 2017, p. 112–132.