



Tổng hợp vật liệu CdS nano và hoạt tính xúc tác quang dưới ánh sáng khả kiến Synthesis of CdS nanomaterials and their photocatalytic activity under visible light

Nguyễn Thị Việt Nga¹, Nguyễn Thị Kim Diễm², Trần Đình Thịnh¹, Nguyễn Bích Nhật¹, Trần Châu Giang¹,
 Huỳnh Thị Minh Thành², Nguyễn Văn Kim^{2*}

¹Khoa Sư phạm Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

²Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

*Email: nguyenvankim@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/4/2021

Accepted: 15/9/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

CdS, nanomaterial,
 methylenblue, visible light

ABSTRACT

CdS nanomaterial was hydrothermally synthesized at 160 °C for 6 hours from a dispersed mixture of Cd(NO₃)₂·4H₂O and CH₃CSNH₂ in 50 mL ethylenediamine and denoted as Cw-m, where w-m is the weight ratio of Cd(NO₃)₂·4H₂O/CH₃CSNH₂ and equals to 1-2, 1-1 and 3-2. The obtained materials were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Infrared spectra (IR), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), Energy-dispersive X-ray (EDX), and Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis-DRS). The UV-vis DRS showed that the CdS materials possess bandgap of around 2.24 eV. The photocatalytic activity of the CdS was assessed by degradation of methylene blue (MB) under visible light. The experiments indicated that CdS semiconductor materials can be active under visible light. The MB degradation over the CdS was mainly attributed to the photoreduction process induced by the superoxide radical anions (O₂^{•-}) and hydroxyl radicals (•OH).

Giới thiệu chung

Ngày nay, sự phát triển nhanh chóng của công nghiệp hóa và đô thị hóa dẫn đến sự thiếu hụt nguồn năng lượng toàn cầu và một lượng đáng kể các chất ô nhiễm hóa học độc hại thải ra môi trường xung quanh. Do đó, chúng ta cấp thiết phải tìm ra một công nghệ mới và xanh để giải quyết các cuộc khủng hoảng năng lượng và môi trường nói trên; do đó, những nỗ lực to lớn đã được thực hiện để thúc đẩy khoa học và công nghệ cần thiết để sản xuất năng lượng sạch và bền vững [1, 2]. Năng lượng mặt trời là nguồn sạch và dồi dào nhất, việc tạo ra các hệ thống quang hợp nhân tạo có thể chuyển đổi năng lượng mặt trời thành nhiên liệu hóa học đã được thực hiện. Trong số rất nhiều

công nghệ được đề xuất, công nghệ quang xúc tác bán dẫn được coi là một trong những chiến lược nhiên liệu mặt trời được nghiên cứu chung nhất để giải quyết tình trạng thiếu năng lượng toàn cầu và ô nhiễm môi trường. Một mặt, công nghệ quang xúc tác bán dẫn có thể sử dụng năng lượng mặt trời để sản xuất một số nhiên liệu hóa học có giá trị như hydrogen từ quá trình phân tách quang xúc tác của nước và hydrocarbon từ quá trình khử carbon dioxide [3]. Mặt khác, công nghệ này có thể làm sạch môi trường bằng cách phân hủy quang xúc tác các chất hóa học độc hại khác nhau.

Sulfide kim loại có năng lượng vùng cấm hẹp và giá trị vùng dẫn thích hợp, vì vậy mà loại vật liệu này được sử dụng làm chất xúc tác quang dưới vùng ánh sáng nhìn thấy [4]. Đặc biệt, cadmium sulfide có độ rộng vùng

cấm hẹp, khoảng 2,17–2,85 eV [5, 6] nên hấp thụ ánh sáng nhìn thấy tốt, nó là một trong những chất xúc tác quang bán dẫn nổi bật nhất trong số các sulfide để thực hiện quá trình quang xúc tác phân tách nước thành H₂ [7]. Mặt khác, vật liệu này còn có khả năng phân tách các electron quang điện và các lỗ trống cao, di chuyển hiệu quả và kéo dài thời gian “sống” của các hạt mang điện này dẫn đến hoạt động quang xúc tác cao.

Trong công bố này, nhóm nghiên cứu sẽ tổng hợp CdS kích thước nano bằng phương pháp thủy nhiệt. Hoạt tính xúc tác quang của CdS cũng được đánh giá bằng phản ứng phân hủy MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này đều được mua từ hãng Sigma Aldrich (Đức) bao gồm: thioacetamide (CH₃CSNH₂, ≥ 99%), ethylenediamine (C₂H₈N₂, ≥ 99%), melamine (C₃H₆N₆, ≥ 99%), methylene blue (C₁₆H₁₈ClN₃S·xH₂O, (≥ 97%), cadmium nitrate tetrahydrate (Cd(NO₃)₂·4H₂O, ≥ 98%) và C₂H₅OH (≥ 99,9%) từ Samchun (South Korea). Tất cả các hóa chất đều thuộc loại có độ tinh khiết cao.

Phương pháp tổng hợp vật liệu

CdS nano được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt bằng cách cho Cd(NO₃)₂·4H₂O và CH₃CSNH₂ (theo tỷ lệ 1:2, 1:1 và 3:2 về khối lượng) hòa tan hoàn toàn trong 50 mL ethylenediamin. Cho toàn bộ hỗn hợp vào bình teflon, tiến hành đun nóng đến 160 °C và duy trì trong 6 giờ. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Ly tâm lấy chất rắn, rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol, cuối cùng sản phẩm được làm khô trong tủ sấy ở 80 °C. Sản phẩm thu được kí hiệu là C1-2, C1-1 và C3-2.

Phương pháp đặc trưng

Nhiều xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo trên máy Bruker D8 Advance, ống phát tia X bằng Cu có bước sóng λ = 1,540 Å, điện áp 30kV, cường độ dòng ống phát 0,01A. Phổ hồng ngoại (IR) của mẫu vật liệu được ghi trên máy GX - PerkinElmer. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được đo trên máy Nova Nano SEM 450. Phổ UV-vis DRS được đo trên máy GC Instrument-2885 bước sóng từ 200 đến

800 nm. Nồng độ dung dịch MB được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-vis Jenway 6800.

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang

Nồng độ dung dịch MB của quá trình quang xúc tác ở các thời điểm khác nhau được xác định dựa vào đường chuẩn được thiết lập bởi mối quan hệ giữa độ hấp thụ theo nồng độ trên máy UV-vis Jenway 6800, tại bước sóng 663 nm. Hiệu suất phân hủy MB của các vật liệu được xác định theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

trong đó, C₀ là nồng độ đầu của MB tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ và C_t là nồng độ MB tại từng thời điểm khảo sát.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

Thành phần pha của các mẫu được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia XRD, kết quả được trình bày ở Hình 1.

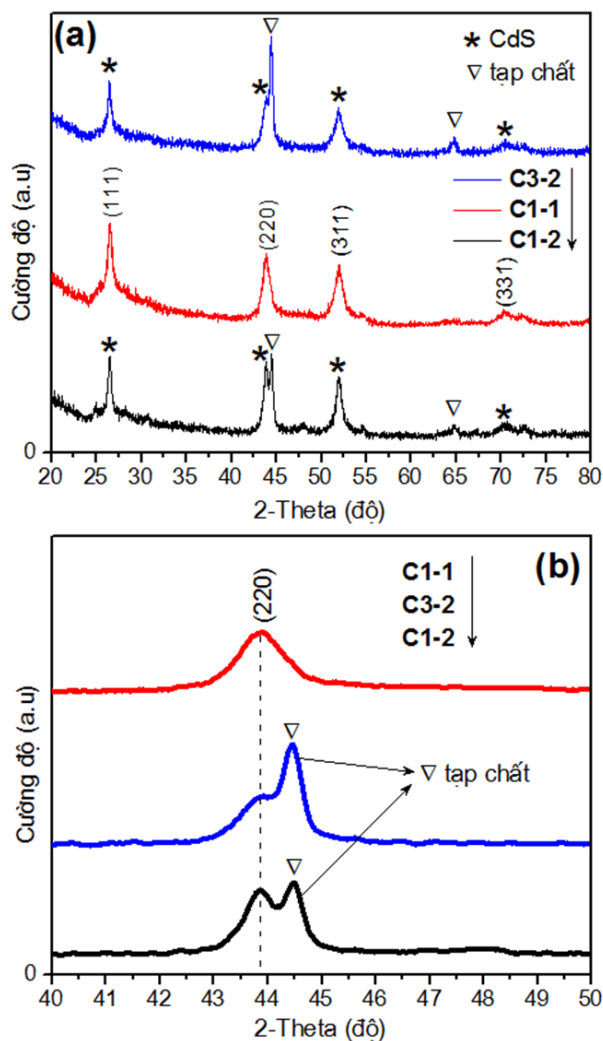
Từ Hình 1a cho thấy, XRD của mẫu C1-1 chỉ gồm nhiễu xạ của CdS tinh khiết có bốn cực đại nhiễu xạ riêng biệt tại 2θ bằng 26,64; 43,94; 51,92 và 70,43° tương ứng với các mặt (111), (220) và (311) và (331) của cấu trúc lập phương tâm mặt. Kết quả này là hoàn toàn trùng khớp với các công trình đã công bố về vật liệu CdS [8–10]. Cũng ở Hình 1a, nhiễu xạ XRD của hai mẫu C1-2 và C3-2, ngoài các peak nhiễu xạ của CdS như ở mẫu C1-1 còn xuất hiện thêm các peak không thuộc bộ nhiễu xạ của CdS ở 2θ = 44,43 (peak này được chỉ rõ hơn ở Hình 1b) và một peak khác ở 2θ = 64,78°. Điều này chứng tỏ, ngoài CdS ở hai mẫu này còn chứa các tạp chất khác.

Từ giá trị độ rộng nửa peak (FWHM) ghi trên giản đồ XRD của mẫu C1-1 tại 2θ = 26,64° ứng với mặt nhiễu xạ (111), kích thước tinh thể CdS trong mẫu này được xác định bằng phương trình Debye – Scherrer:

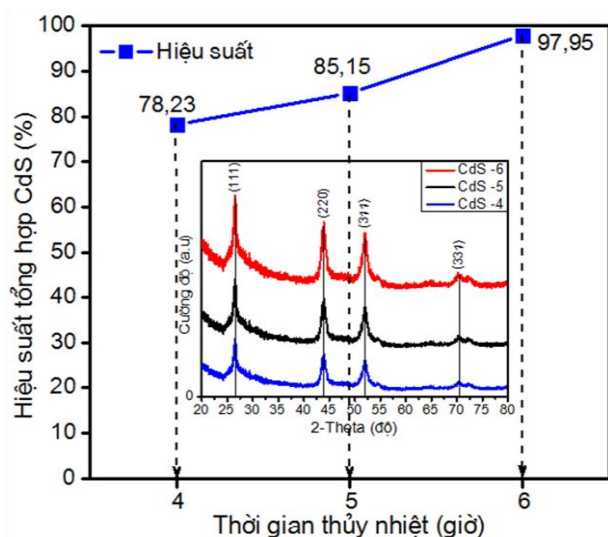
$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Với λ = 0,154 nm; FWHM = 0,266, β = (FWHM).π/180.

Kết quả tính được kích thước tinh thể CdS trong mẫu vật liệu C1-1 bằng 30,76 nm.



Hình 1: Giải đồ XRD của các mẫu vật liệu C1-2, C1-1 và C3-2



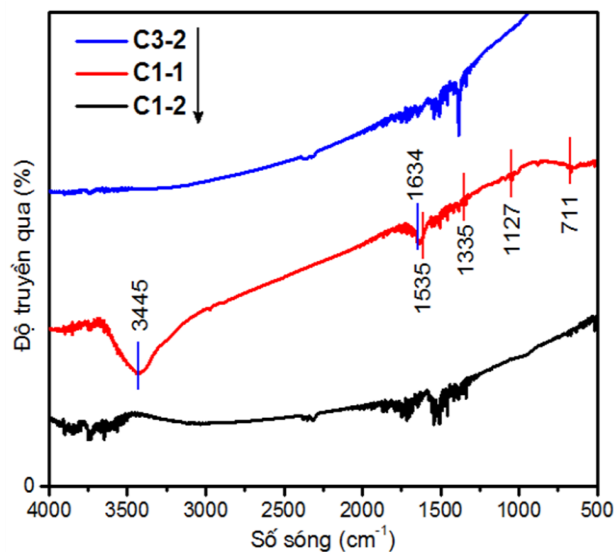
Hình 2: Hiệu suất và nhiễu xạ XRD của các mẫu CdS tổng hợp ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau

Ngoài ra, thời gian tiến hành thủy nhiệt đối với mẫu C1-1 còn được nhóm nghiên cứu khảo sát. Hiệu suất của quá trình tổng hợp theo thời gian thủy nhiệt và nhiễu xạ XRD của các mẫu này được trình bày ở Hình 2. Kết quả cho thấy, hiệu suất của quá trình tổng hợp CdS tăng theo thời gian thủy nhiệt, độ tinh thể, cường độ peak của các mẫu cũng tăng theo điều kiện này.

Liên kết hóa học trong các mẫu vật liệu được đặc trưng bởi phổ IR, kết quả được trình bày ở Hình 3.

Từ Hình 3 cho thấy, đối với phổ FTIR của C1-1, dải rộng có tâm ở 3445 cm^{-1} và peak ở số sóng 1634 cm^{-1} là dao động hóa trị của nhóm -OH trong các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt CdS [11, 12]. Điều này cho thấy, có sự tương tác mạnh mẽ của CdS với các phân tử nước. Các peak có cường độ yếu ở số sóng khoảng 1533 cm^{-1} , 1457 cm^{-1} , 1129 cm^{-1} và 711 cm^{-1} là dao động do sự đóng góp của liên kết Cd-S [13–15].

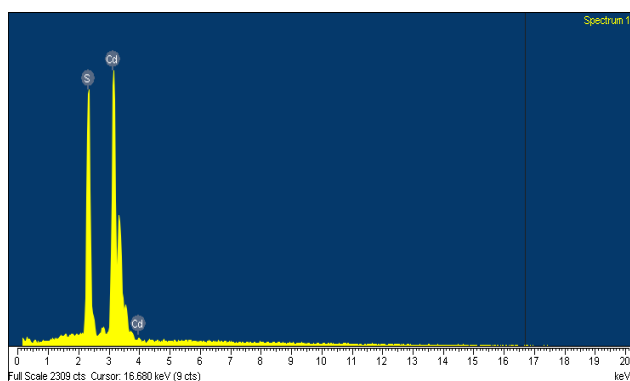
Điều này chứng tỏ, trong mẫu C1-1 có sự hình thành CdS. Mặt khác, quan sát phổ FTIR của các mẫu C1-2 và C3-2 trong Hình 3 cũng dễ nhận thấy, phổ của các mẫu này có đặc điểm hoàn toàn khác với mẫu C1-1, cụ thể không có những dao động của liên kết Cd-S ở những vùng có số sóng như mẫu C1-1.



Hình 3: Phổ IR của các mẫu vật liệu

Như vậy, kết quả đặc trưng XRD và IR đã chỉ ra vật liệu CdS hình thành khá tinh khiết ở mẫu C1-1. Với kết quả này, mẫu C1-1 được chọn để khảo sát bởi các đặc trưng tiếp theo.

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) của mẫu C1-1 được trình bày ở Hình 4.



Hình 4: Phổ EDS của mẫu vật liệu C1-1

Từ Hình 4 cho thấy, chỉ có peak của các nguyên tố Cd và S xuất hiện ở các mức năng lượng kích thích tương ứng. Ngoài ra, không thấy xuất hiện peak của các nguyên tố khác.

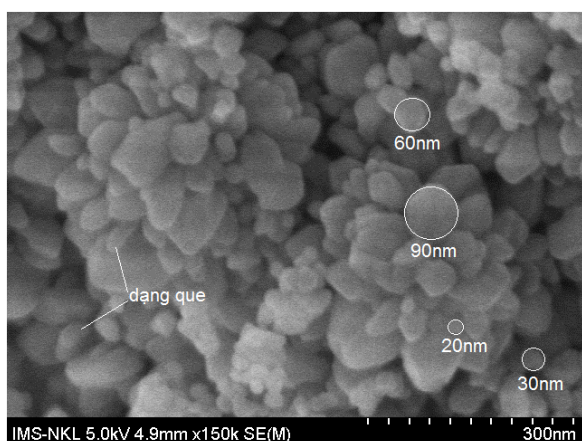
Thành phần của các nguyên tố trong mẫu C1-1 cũng được xác định, kết quả được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần các nguyên tố trong mẫu C1-1

Nguyên tố	% khối lượng	% nguyên tố
Cd	75,98	47,43
S	24,02	52,57
Tổng	100,00	

Thành phần nguyên tố trong mẫu chỉ có Cd và S. Điều này chứng tỏ, mẫu C1-1 với sự tạo thành CdS có độ tinh khiết khá cao. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích XRD.

Tiếp tục đặc trưng mẫu vật liệu C1-1 bằng hiển vi điện tử quét (SEM), kết quả được trình bày ở Hình 5.

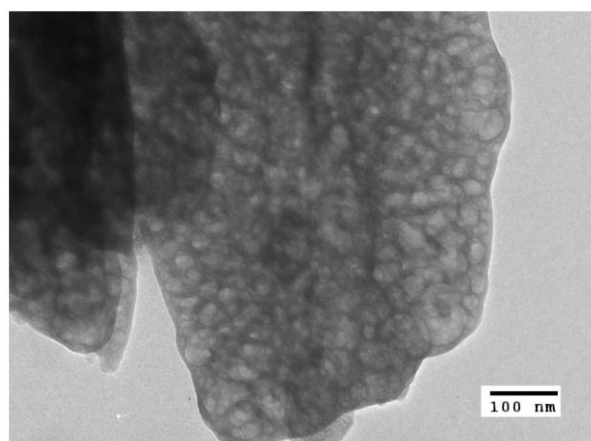


Hình 5: Ảnh SEM của mẫu vật liệu C1-1

Từ Hình 5 cho thấy, CdS nano được tổng hợp từ quá trình thủy nhiệt $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và NH_2CSNH_2 (theo tỷ lệ 1:1 về khối lượng) trong dung môi ethylendiamin là các hạt có hình thái và kích thước khác nhau. Từ những

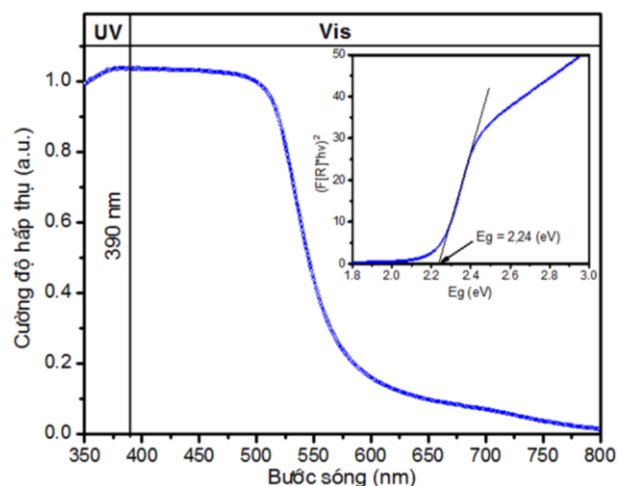
hạt hình cầu có kích thước 20 – 30 nm (tính theo thang đo) đến các hạt dạng vảy có kích thước lớn hơn (50 – 100 nm) là do sự tập hợp của các hạt nano nhỏ dẫn đến sự hình thành các hạt nano lớn hơn. Quan sát kỹ còn thấy xuất hiện các thanh hình que nano có đường kính khoảng 30 nm (điều này thấy rõ hơn ở ảnh TEM). Tóm lại, sự hình thành CdS ở mẫu vật liệu C1-1 là rất đa dạng về hình dạng và kích thước. Tuy nhiên, gần như tất cả đều đạt kích thước nano như mục tiêu đặt ra của nhóm nghiên cứu.

Vật liệu CdS có dạng hình cầu được chỉ ra ở ảnh TEM (Hình 6).



Hình 6: Ảnh TEM của các hạt nano hình cầu

Như vậy, các đặc trưng XRD, IR, EDS, SEM, TEM đã chỉ ra sự hình thành CdS khá tinh khiết ở mẫu C1-1.



Hình 7: Phổ UV-Vis DRS (hình lớn) và năng lượng vùng cấm (hình nhỏ) của mẫu vật liệu C1-1

Mẫu vật liệu CdS tiếp tục đặc trưng bởi phổ UV-vis trạng thái rắn, kết quả được trình bày ở Hình 7. Quan sát Hình 7 cho thấy, bờ hấp thụ ánh sáng của mẫu vật liệu này nằm lệch mạnh về vùng khả kiến ở bước sóng > 550 nm). Năng lượng vùng cấm của mẫu vật liệu CdS cũng được xác định dựa vào đồ thị biểu diễn sự

phụ thuộc hàm Kubelka – Munk theo năng lượng ánh sáng hấp thụ (Hình nhỏ).

Kết quả thu được giá trị năng lượng vùng cấm của CdS tổng hợp theo phương pháp này bằng 2,24 eV. Giá trị này khá phù hợp với các công trình đã công bố [5, 16] và nhỏ hơn nhiều so với các công trình khác về CdS [6, 17] được chỉ ra ở Bảng 2.

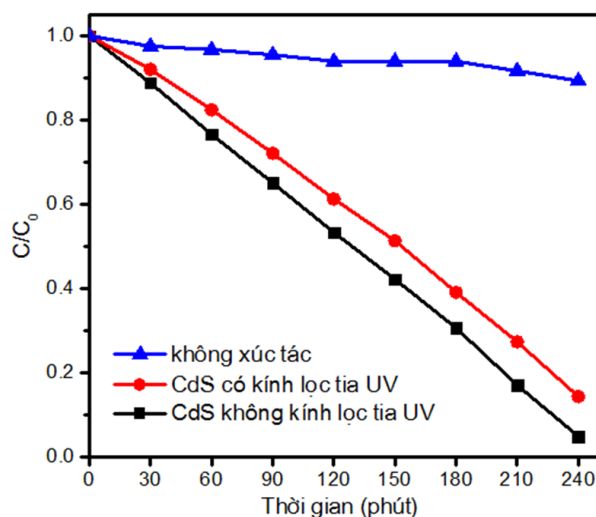
Bảng 2: Năng lượng vùng cấm của CdS ở một số công trình đã công bố và của nhóm tác giả công trình này

Vật liệu	Bandgap (eV)
CdS	2,17; 2,25 và 2,32 [5]
CdS	2,31 [16]
CdS	2,61 [17]
CdS	2,85 [6]
CdS	2,24 (*)

(*) Nhóm tác giả của công trình này

Dựa vào dữ liệu này cho phép dự đoán, vật liệu CdS thể hiện hoạt tính quang xúc tác mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến.

Đánh giá hoạt tính xúc tác quang



Hình 8: Sự phân hủy MB (10 mg/L) bởi mẫu vật liệu CdS dưới sự chiếu xạ của ánh sáng đèn LED 30W-220V ở điều kiện có và không có kính lọc tia UV

Trên cơ sở thu được từ việc đặc trưng CdS, nhóm nghiên cứu tiếp tục khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu này. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu CdS được đánh giá bằng phản ứng phân hủy MB (10 mg/L) bởi ánh sáng đèn LED 30W-220V với tổng thời gian chiếu sáng 4 giờ. Sau 30 phút dừng chiếu đèn

cho một lần lấy mẫu để xác định nồng độ MB. Kết quả được trình bày ở Hình 8.

Kết quả thu được hiệu suất phân hủy MB đối với mẫu có và không có kính lọc tia UV tương ứng là 85,71% và 95,21%. Điều này chứng tỏ vật liệu CdS xúc tác mạnh chủ yếu ở vùng ánh sáng khả kiến.

Kết luận

Vật liệu CdS nano đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt từ các tiền chất $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và NH_2CSNH_2 trong dung môi ethylendiamin. Sản phẩm được đặc trưng và xác nhận bởi các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như XRD, IR, EDS, SEM, TEM. Vùng hấp thụ ánh sáng (vùng khả kiến) và năng lượng vùng cấm (2,24 eV) của vật liệu này cũng được xác định bằng phổ UV-vis trạng thái rắn. Vật liệu CdS nano thể hiện hoạt tính xúc tác quang tốt dưới sự chiếu xạ của ánh sáng vùng khả kiến (đèn LED 30W-220V).

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn đề tài cấp Bộ mã số B2021-DQN-05 đã tài trợ một phần kinh phí cho việc thực hiện bài báo này.

Tài liệu tham khảo

- Phong D. Tran, Lydia H. Wong, James Barber and Joachim S. C. Loo, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5902–5918. <https://doi.org/10.1039/C2EE02849B>
- Guancai Xie, Kai Zhang, Beidou Guo, Qian Liu, Liang Fang, Jian Ru Gong, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3820–3839. <https://doi.org/10.1002/adma.201301207>
- Wenqing Fan, Qinghong Zhang and Ye Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, (2013), 2632–2649. <https://doi.org/10.1039/C2CP43524A>
- Kai Zhang and Liejin Guo, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1672–1690. <https://doi.org/10.1039/C3CY00018D>
- Weiming Wu, Rui Lin, Lijuan Shen, Ruowen Liang, Rusheng Yuan and Ling Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 19422–19426. <https://doi.org/10.1039/C3CP53195C>
- M. Imran, M. Ikram, A. Shahzadi, S. Dilpazir, H. Khan, I. Shahzadi, S. Amber Yousaf, S. Ali, J. Geng and Y. Huang, *RSC Adv.* 8 (2018) 18051–18058. <https://doi.org/10.1039/C8RA01813H>

7. Hui Zhang, Deren Yang, Xiangyang Ma, *Materials Letters* 61(16) (2007) 3507–3510.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.105>
8. Sanjay R Dhage, Henry A Colorado and Thomas Hahn, *Nanoscale Research Letters* 6(1) (2011) 420.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-420>
9. Lei Ge, Fan Zuo, Jikai Liu, Quan Ma, Chen Wang, Dezheng Sun, Ludwig Bartels and Pingyun Feng, *Phys. Chem. C* 116(25) (2012) 13708–13714.
<https://doi.org/10.1021/jp3041692>
10. Sankeerthana Bellamkonda G.Ranga Rao, *Catalysis Today* 321–322 (2019) 18–25.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.025>
11. N. Sussha, K. Nandakumar and Swapna S. Nair. Enhanced photoconductivity in CdS/betainin composite nanostructures, *RSC Advances* 8(21) (2018) 11330–11337.
12. Suresh Kumar, J.K. Sharma, *Materials Science-Poland* 34(2) (2016) 368–373.
<https://doi.org/10.1515/msp-2016-0033>
13. Zhang L. Fang, Huang F. Rong, Zhou L. Ya, Pang Qi, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 3057–3064.
<https://doi.org/10.1007/s10853-015-8865-8>
14. Meiliang Lu, Zengxia Pei, Sunxian Weng, Wenhui Feng, Zhibin Fang, Zuyang Zheng, Mianli Huang and Ping Liu, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 16 (2014) 21280–21288.
<https://doi.org/10.1039/C4CP02846E>
15. Yan-Fei Zhao, Yu-Ping Sun, Xiu Yin, Ran Chen, Guang-Chao Yin, Mei-Ling Sun, Fu-Chao Jia and Bo Liu, *J. Nanosci. Nanotechnol* 20(2) (2020) 1098–1108.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2020.16984>
16. F. Lisco, P.M. Kaminski, A. Abbas, J.W. Bowers, G. Claudio, M. Losurdo, J.M. Walls, *Thin Solid Films* 574 (2015) 43–51.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.065>
17. Deuk Ho Yeon, Seung Min Lee, Yeon Hwa Jo, Jooho Moon and Yong Soo Cho, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 20112–20117.
<https://doi.org/10.1039/C4TA03433C>