



Tổng hợp và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO/g-C₃N₄ dưới ánh sáng nhìn thấy Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/g-C₃N₄ materials under visible light

Nguyễn Thị Việt Nga¹, Đỗ Thị Hồng Trâm³, Nguyễn Bích Nhật¹, Trần Châu Giang¹, Trần Đình Thịnh¹, Trương Thanh Tâm², Nguyễn Văn Kim^{2*}

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

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

⁽³⁾Trường THPT Tây Sơn – Tây Sơn, Bình Định

*Email: nguyenvankim@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/4/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

ZnO/g-C₃N₄, photocatalyst, methylenblue, visible light.

ABSTRACT

Novel photocatalysts ZnO/g-C₃N₄ have been synthesized by a facile route in which mixtures of zinc acetate dihydrate and melamine are heated at 550 °C. The obtained materials were characterized by X-Ray diffraction (XRD), infrared spectra (IR), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS). The UV-vis DRS results showed that ZnO, g-C₃N₄, and ZnO/g-C₃N₄ materials possess bandgap of around 3.25, 2.70, and 2.79 eV, respectively. The photocatalytic activity of the materials was assessed by degradation of methylene blue (MB) under visible light. Among the three materials, ZnO/g-C₃N₄ exhibited the highest photocatalytic activity. The improved photocatalytic activity of the ZnO/g-C₃N₄ is attributed to the presence of g-C₃N₄ in the materials.

Giới thiệu chung

ZnO là chất bán dẫn loại n có cấu trúc wurtzit lục giác, bền ở nhiệt độ phòng [1]. Do sở hữu các tính chất thú vị như độ dẫn quang lớn, tính chất bán dẫn, năng lượng điện tử cao làm cho nó được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như quang điện, bộ phát tia UV, vật liệu cửa sổ, bộ tách sóng quang mặt trời, thiết bị điện tử công suất cao, màn hình, v.v [2–4]. Hơn nữa, khả năng hấp thụ năng lượng mặt trời lớn hơn TiO₂ khiến nó trở nên hữu ích trong lĩnh vực xúc tác quang. Các ứng dụng nêu trên được quyết định bởi các thông số hình thái, kích thước và diện tích bề mặt của các hạt ZnO nano được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như kết tủa [5], thủy nhiệt [6], sol-gel [7] và tổng hợp đốt [8].

Với năng lượng vùng cấm 2,7 eV và vùng dẫn phù hợp, một chất bán dẫn polymer mới graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) đã được ứng dụng rộng rãi như một chất xúc tác quang trong phân tách nước, phân hủy chất ô nhiễm và các ứng dụng khác [9, 10]. Tuy nhiên, với năng lượng vùng cấm rộng của ZnO và sự tái tổ hợp electron – lỗ trống quang sinh cao của g-C₃N₄ đã làm hạn chế khả năng ứng dụng của vật liệu này vào thực tiễn xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến. Để cải thiện những đặc điểm này, nhiều phương pháp biến tính g-C₃N₄ khác nhau được áp dụng nhằm tăng cường hoạt tính xúc tác quang của vật liệu như lai ghép g-C₃N₄ với các oxide kim loại [11, 12], pha tạp kim loại, phi kim [13, 14], lắng đọng kim loại quý hoặc kim loại chuyển tiếp [15, 16]... Trong số các phương pháp này, lai ghép g-C₃N₄ với các oxide kim loại mà đặc biệt lai

ghép với ZnO là một hướng nghiên cứu rộng rãi trong những năm gần đây [17–19]. Việc lai ghép này có thể làm giảm đáng kể khả năng tái kết hợp electron – lỗ trống và cải thiện khả năng hấp thụ quang của vật liệu này trong ánh sáng nhìn thấy.

Với mục đích tìm ra các phương pháp mới nhằm lai ghép g-C₃N₄ với ZnO tạo ra vật liệu xúc tác quang hiệu quả, trong công trình này nhóm nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO/g-C₃N₄ bằng phương pháp nung ở pha rắn từ hai tiền chất là melamine và zinc acetate dihydrate.

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 zinc acetate dihydrate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, ≥ 99,0%), melamine (C₃H₆N₆, ≥ 99%) , methylene blue (C₁₆H₁₈ClN₃S·xH₂O, ≥ 97%) và ethanol (C₂H₅OH, ≥ 99,9%). Tất cả các hóa chất đều thuộc loại có độ tinh khiết cao.

Phương pháp tổng hợp vật liệu

Cho 10 gam melamine và 5 gam zinc acetate dihydrate vào cối mã não, nghiền mịn trong 3 giờ. Sau đó cho vào cốc sứ và bọc kín nhiều lớp bằng giấy nhôm. Đặt cốc sứ vào lò nung, nung nóng ở nhiệt độ 550 °C trong 4 giờ. Làm nguội sản phẩm đến nhiệt độ phòng. Chất rắn thu được rửa sạch nhiều bằng nước cất và ethanol, tiếp tục đem mẫu sấy ở 80 °C trong 12 giờ. Sản phẩm thu được là ZnO/g-C₃N₄.

Mẫu ZnO và g-C₃N₄ (để so sánh) được tổng hợp ở điều kiện như trên nhưng không có mặt melamine (đối với tổng hợp ZnO) và không có zinc acetate dihydrate (đối với tổng hợp g-C₃N₄).

Phương pháp đặc trưng

Nhiễu 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 GBC 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:

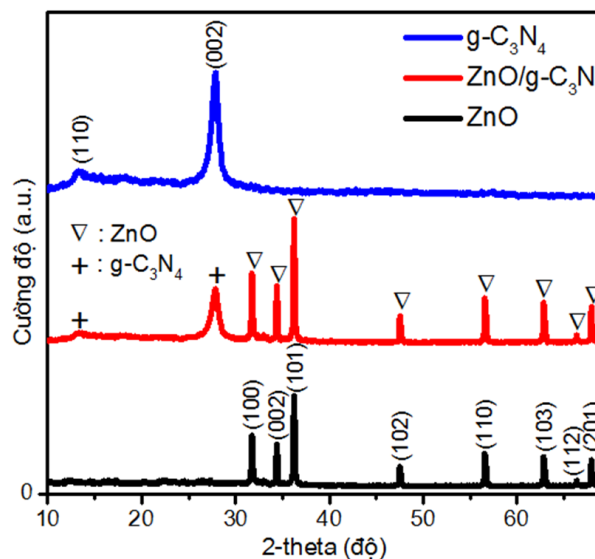
$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

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

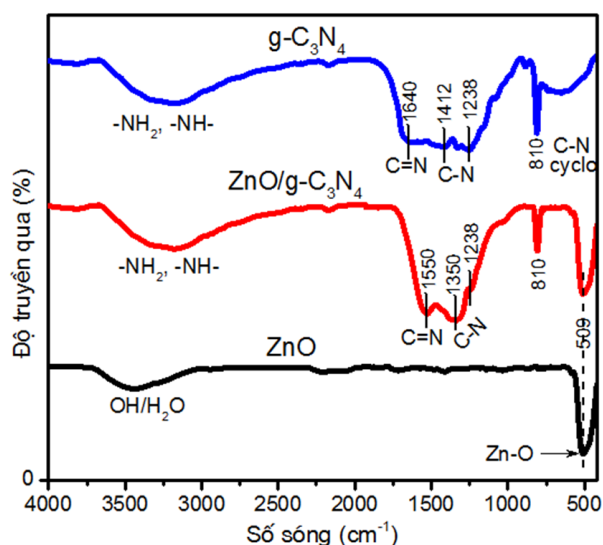
Các mẫu vật liệu ZnO/g-C₃N₄, g-C₃N₄ và ZnO được đặc trưng nhiễu xạ XRD, kết quả được trình bày ở Hình 1.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu vật liệu g-C₃N₄, ZnO và ZnO/g-C₃N₄

Đối với mẫu ZnO/g-C₃N₄, thành phần pha có xuất hiện đầy đủ các nhiễu xạ đặc trưng của ZnO ứng với 2θ = 31,8°; 34,4°; 36,25°; 47,48°; 56,6°; 62,92°; 66,3° và 67,9° tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (220), (112) và (201) [17, 18, 20]. Ngoài ra còn có sự xuất hiện nhiễu xạ đặc trưng của g-C₃N₄ tại 2θ = 27,82° tương ứng với mặt tinh thể (002) là sự sắp xếp liên hợp của vòng thơm tri-s-triazine [17, 21]. Điều này chứng tỏ đã ghép thành công g-C₃N₄ với ZnO tạo thành vật liệu ZnO/g-C₃N₄ [17].

Phổ hồng ngoại của các mẫu ZnO/g-C₃N₄, g-C₃N₄ và ZnO được trình bày ở Hình 2. Đối với g-C₃N₄, đỉnh hấp thụ tại khoảng 810 cm⁻¹ là dao động của nhóm CN-cyclo trong các đơn vị cấu trúc triazine [17, 21]. Peak hấp thụ ở số sóng 1640 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=N dị vòng, dải hấp thụ có số sóng 1242 – 1238 cm⁻¹ là dao động kéo dài của liên kết C–N [21]. Ngoài ra, một dải hấp thụ rộng có đỉnh ở 3200 cm⁻¹ là dao động của các nhóm amine sơ cấp (–NH₂) và amine thứ cấp(–NH–) của g-C₃N₄ ngưng tụ không hoàn toàn. Đối với ZnO, dải hấp thụ tại 509 cm⁻¹ là dao động đặc trưng của liên kết Zn–O [22]. Ngoài ra, dải hấp thụ có số sóng từ 3100 – 3400 cm⁻¹ là dao động hóa trị của nhóm O–H của các phân tử nước hấp phụ vật lý trên bề mặt các hạt ZnO [22]. Phổ IR của ZnO/g-C₃N₄ có đầy đủ các dao động đặc trưng của các liên kết trong các đơn phần ZnO và g-C₃N₄. Tuy nhiên, dao động của các liên kết C=N và C–N hơi lệch về vùng có số sóng thấp hơn. Cụ thể, dao động của liên kết C=N (1640 cm⁻¹ đối với g-C₃N₄ nhưng ở 1550 cm⁻¹ đối với ZnO/g-C₃N₄), dao động của liên kết CN (1238 – 1412 cm⁻¹ đối với g-C₃N₄ nhưng ở 1238 – 1350 cm⁻¹ đối với ZnO/g-C₃N₄). Điều này chứng tỏ đã có sự tương tác giữa các đơn phần ZnO và g-C₃N₄ trong composite ZnO/g-C₃N₄.



Hình 2: Phổ IR của các mẫu vật liệu ZnO, g-C₃N₄ và ZnO/g-C₃N₄

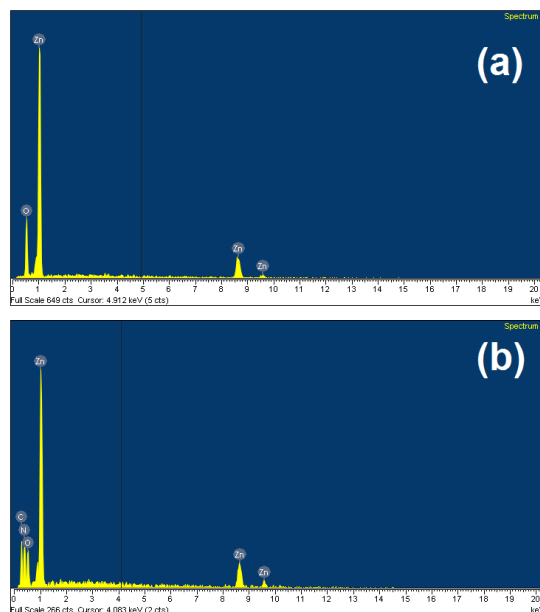
Thành phần nguyên tố của mẫu ZnO, ZnO/g-C₃N₄ được đặc trưng bởi phổ tán xạ năng lượng tia X, kết quả được trình bày ở Hình 3.

Trên phổ tán xạ năng lượng tia X của các mẫu ZnO và ZnO/g-C₃N₄, về mặt định tính chỉ xuất hiện peak của các nguyên tố thành phần tương ứng của ZnO và ZnO/g-C₃N₄ tương ứng mà không thấy xuất hiện peak của bất kì nguyên tố nào khác.

Theo phương pháp đặc trưng EDS, thành phần khối lượng của các nguyên tố trong các mẫu này cũng được xác định, kết quả được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần nguyên tố của mẫu ZnO và ZnO/g-C₃N₄ từ đặc trưng EDS

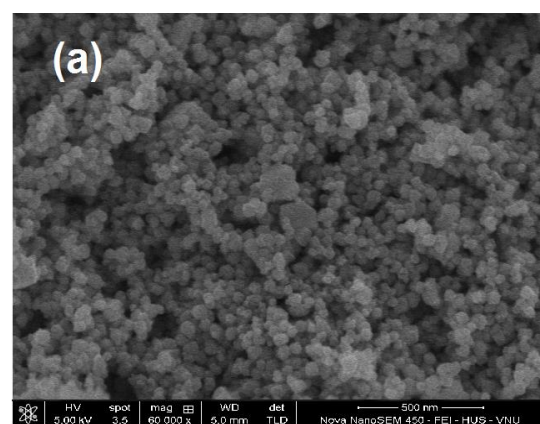
Vật liệu	% nguyên tố				Tổng
	Zn	O	C	N	
ZnO					
ZnO/g-C ₃ N ₄	12,45	18,00	27,11	42,43	100

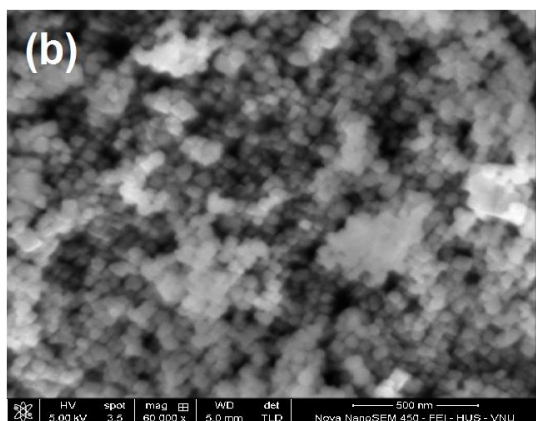


Hình 3: Phổ EDS của mẫu vật liệu ZnO (a) và ZnO/g-C₃N₄ (b)

Kết quả này rất phù hợp với phương pháp đặc trưng XRD, IR. Với kết quả đạt được có thể khẳng định đã tổng hợp thành công vật liệu ZnO/g-C₃N₄. Mẫu ZnO/g-C₃N₄ thu được là khá tinh khiết.

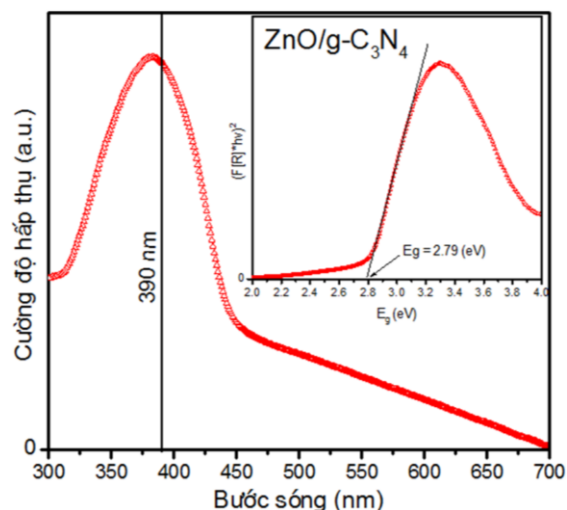
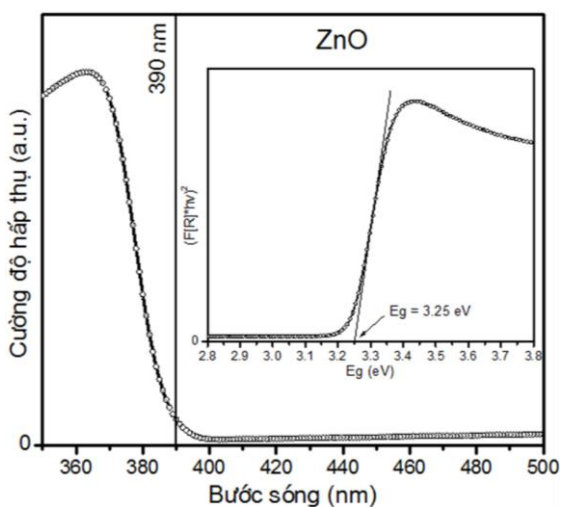
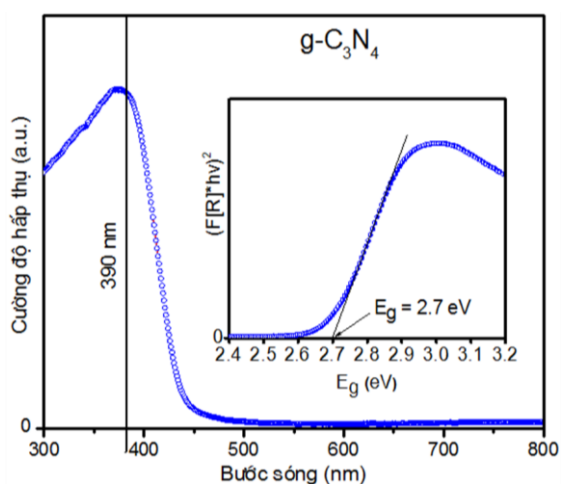
Hình thái, kích thước hạt của mẫu vật liệu được khảo sát bởi kĩ thuật hiển vi điện tử quét (SEM), kết quả được trình bày ở Hình 4.





Hình 4: Ảnh SEM của mẫu vật liệu ZnO (a) và ZnO/g-C₃N₄ (b) tương ứng

Từ Hình 4 cho thấy, hình thái bề mặt của hai vật liệu là hoàn khác nhau. Trong khi Hình 4a là các hạt ZnO có dạng hình cầu khá rõ nét với kích thước tương đối đồng đều, khoảng 50 nm (tính theo thang đo). Còn ở Hình 4b, là các hạt có kích thước tương đồng với ZnO ở Hình 4a nhưng hình ảnh khá mờ nhạt, không rõ nét. Kết quả khác biệt này là do sự tạo thành g-C₃N₄ trong vật liệu ZnO/g-C₃N₄.

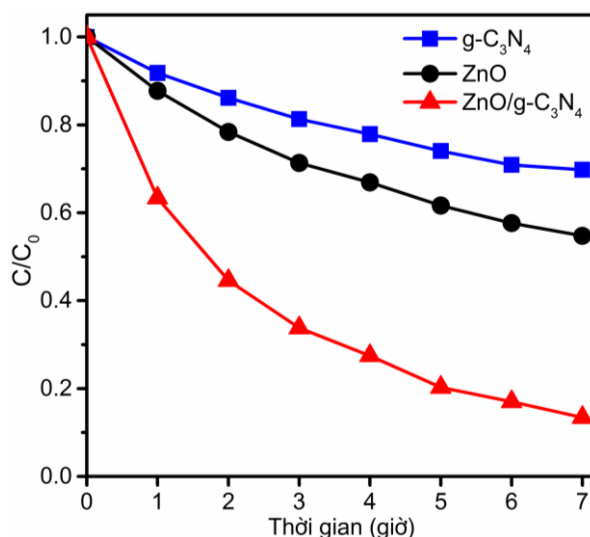


Hình 5: Phổ UV-vis DRS và năng lượng vùng cấm của các vật liệu g-C₃N₄, ZnO và ZnO/g-C₃N₄

Vùng hấp thụ và năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu g-C₃N₄, ZnO và ZnO/g-C₃N₄ được đặc trưng bằng phương pháp UV-vis trạng thái rắn, kết quả được trình bày trong Hình 5.

Vật liệu ZnO/g-C₃N₄ có bờ hấp thụ ánh sáng nằm trong vùng khả kiến tại bước sóng > 445 nm. Năng lượng vùng cấm được xác định ($E_g = 2,79$ eV), năng lượng vùng cấm có chiều hướng giảm hơn so với các vật liệu đơn ZnO (3,25 eV). Việc thay đổi giá trị năng lượng vùng cấm của ZnO/g-C₃N₄ so với ZnO là một trong những nguyên nhân làm tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO/g-C₃N₄.

Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

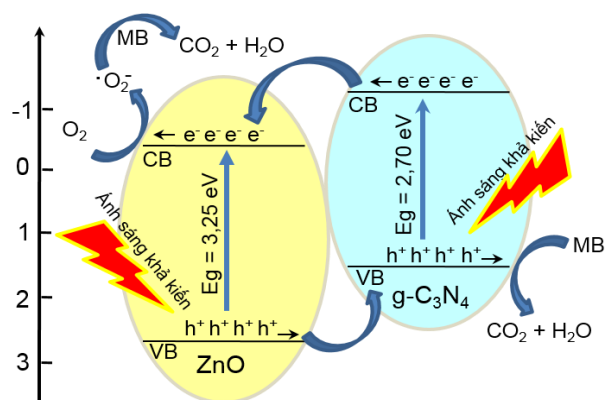


Hình 6: Sự phân hủy MB bởi các vật liệu g-C₃N₄, ZnO, ZnO/g-C₃N₄ dưới sự chiếu xạ của đèn LED 40W-220V (lượng xúc tác 0,05 gam, MB 5 mg/L)

Trên cơ sở thu được từ việc đặc trưng các vật liệu, nhóm nghiên cứu tiếp tục khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu này bằng phản ứng phân hủy MB (5 mg/L) bởi ánh sáng đèn LED 40W–220V với tổng thời gian chiếu sáng 7 giờ. Sau 1 giờ cho một lần lấy mẫu để xác định nồng độ MB. Kết quả được trình bày ở Hình 6.

Kết quả cho thấy, sau 7 giờ chiếu sáng, hiệu suất phân hủy MB của ZnO/g-C₃N₄ đạt 86,59%, vượt xa hiệu suất phân hủy MB của ZnO (chỉ đạt 32,08%) và g-C₃N₄ (chỉ đạt 21,28 %) ở cùng điều kiện chiếu sáng.

Sự tăng cường hoạt tính xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến của ZnO/g-C₃N₄ so với ZnO được giải thích là do sự có mặt của g-C₃N₄ làm cho vật liệu này hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến, mặt khác còn làm hạn chế quá trình tái tổ hợp electron – lỗ trống quang sinh xảy ra trong khi tham gia phản ứng quang xúc tác. Dựa trên kết quả tài liệu đã được công bố [23], cơ chế của quá trình này được đề xuất ở Hình 7.



Hình 7: Sơ đồ giải thích cơ chế phân hủy cao MB của vật liệu ZnO/g-C₃N₄ dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy

Kết luận

Các vật liệu ZnO/g-C₃N₄, ZnO và g-C₃N₄ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nung ở pha rắn từ các tiền chất melamine và zinc acrtate dihydrate. Sản phẩm được đặc trưng và xác nhận bởi các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như XRD, IR, EDS, SEM. Vùng hấp thụ ánh sáng và năng lượng vùng cấm của vật liệu này cũng được xác định bằng phổ UV-vis trạng thái rắn. Sự phân hủy MB bởi vật liệu ZnO/g-C₃N₄ đạt 86,59%, cao hơn nhiều so với vật liệu riêng lẻ ZnO (32,08%) và g-C₃N₄ (21,28%) ở cùng điều kiện khảo sát.

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

- C. A. K. Gouvea, F. Wypych, S. G. Moraes, N. Duran and P. Peralta-Zamora, *Chemosphere* 40(4) (2000) 427–432. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00312-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00312-4)
- H. Cao, J. Y. Xu, D. Z. Zhang, S. H. Chang, S. T. Ho, E. W. Seeling, X. Liu and R. P. H. Chang, *Phys. Rev. Lett.* 84(24) (2000) 5584–5587. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5584>
- E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* 260 (2004) 166–170. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2003.08.019>
- S. Park, D. W. Lee, J. C. Lee and J. H. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* 86(9) (2003) 1508–1512. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03505.x>
- R. Ullah and J. Dutta, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.033>
- M. A. Mahmood, S. Baruah and J. Dutta, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 531–535. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.07.018>
- R. Slama, F. Ghribi, A. Houas, C. Barthou and L. E. Mir, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5792–5795. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01236788>
- R. Nagaraja, N. Kottam, C. R. Girija and B. M. Nagabhushana, *Powder Technol.* 215 (2012) 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.09.014>
- T. Xiong, W. Cen, Y. Zhang, F. Dong, *ACS Catal.* 6(4) (2016) 2462–2472. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02922>
- Y. Wang, Y. Li, X. Bai, Q. Cai, C. Liu, Y. Zuo, S. Kang, L. Cui, *Catal. Commun.* 84 (2016) 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.06.020>
- Yongzheng Duan, *Materials Research Bulletin* 105 (2018) 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.04.038>
- Hui Zhang, Feng Liu, Hao Wu, Xin Cao, Jianhua Sun and Weiwei Lei, *RSC Adv.* 7 (2017) 40327–40333. <https://doi.org/10.1039/C7RA06786K>
- J. Zhao, L. Ma, H. Wang, Y. Zhao, J. Zhang, S. Hu, *Appl. Surf. Sci.* 332 (2015) 625–630. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.233>
- K. Wang, Q. Li, B. Liu, B. Cheng, W. Ho, J. Yu, *Appl. Catal. B* 176 (2015) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.045>
<https://doi.org/10.51316/jca.2021.084>

15. S. Samanta, S. Martha, K. Parida, *ChemCatChem* 6 (2014) 1453–1462.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201300949>
16. D. Ghosh, G. Periyasamy, S.K. Pati, *J. Phys. Chem. C* 118(28) (2014) 15487–15494.
<https://doi.org/10.1021/jp503367v>
17. Jia-Xin Sun, Yu-Peng Yuan, Ling-Guang Qiu, Xia Jiang, An-Jian Xie, Yu-Hua Shen and Jun-Fa Zhu, *Dalton Trans.* 41(22) (2012) 6756–6763.
<https://doi.org/10.1039/c2dt12474b>
18. Noor Izzati Md Rosli, Sze-Mun Lam, Jin-Chung Sin, Ichikawa Satoshi and Abdul Rahman Mohamed, *Journal of Environmental Engineering* 144(2) (2018) 04017091.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001300](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001300)
19. K. Ravichandran, K. Kalpana, R. Uma, E. Sindhuja, K. Shanthaseelan, *Materials Research Bulletin* 99 (2018) 268–280.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.11.010>
20. Wali Muhammad, Naimat Ullah, Muhammad Haroon and Bilal Haider Abbasi, *RSC Adv.*, 9(51) (2019) 29541–29548.
<https://doi.org/10.1039/C9RA04424H>
21. Eunyong Janga, Dae Woong Kim, Seong Hwan Hongb, Young Min Parkc, Tae Joo Park, *Applied Surface Science* 487 (2019) 206–210.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.035>
22. Devina Rattan Paul, Shubham Gautam, Priyanka Panchal, Satya Pal Nehra, Pratibha Choudhary and Anshu Sharma, *ACS Omega* 5(8) (2020) 3828–3838.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02688>
23. R. C. Ngullie, S. O. Alaswad, K. Bhuvanewari, P. Shanmugam, T. Pazhanivel and P. Arunachalam, *Coatings* 10 (2020) 500.
<https://doi.org/10.3390/coatings10050500>