



Nghiên cứu tổng hợp vật liệu Ag_3PO_4 biến tính Mo ứng dụng cho quá trình quang xúc tác phân hủy RhB dưới vùng ánh sáng khả kiến

Synthesis of mo-doped Ag_3PO_4 photocatalytic materials for the decomposition of RhB under visible light irradiation

Ngô Văn Ngọc, Võ Hoàng Anh, Phan Thị Thùy Trang, Diệp Thị Lan Phương, Nguyễn Thị Lan*

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

*Email: nguyenthilan@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 20/4/2021

Accepted: 10/6/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Mo-doped Ag_3PO_4 photocatalytic activity, Rhodamine B

ABSTRACT

The Mo-doped Ag_3PO_4 photocatalytic material were successfully prepared with varying contents of AgNO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with mol ratio of Ag:P:Mo in material and equals to 1: 3-x%: x%, (x = 3, 5, 8). The obtained materials were characterized by X-Ray diffraction (XRD), infrared spectra (IR), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray (EDS), Raman spectroscopy. The photocatalytic activity of Ag_3PO_4 (APO), xMoAPO (x = 3, 5, 8) materials samples was assessed by degradation of Rhodamine B (RhB) in aqueous solution under visible light. The effect of photocatalyst xMoAPO was affected by the mole ratio of Ag:P:Mo in which xMoAPO samples with 5MoAPO sample exhibits the highest photocatalytic performance under visible light irradiation.

Giới thiệu chung

Ngày nay, ô nhiễm môi trường và khủng hoảng năng lượng đang là hai vấn đề nghiêm trọng trên toàn cầu, vì thế việc tìm ra các nguồn năng lượng có khả năng tái tạo ngày càng trở nên quan trọng [1]-4]. Quang xúc tác với nhiều ưu điểm vượt trội như độ an toàn, quy trình đơn giản, bền vững, tiết kiệm năng lượng [2] đã và đang trở thành chủ đề nóng được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Trong đó, chất bán dẫn bạc photphat (Ag_3PO_4) được phát hiện vào khoảng năm 2010 và nhanh chóng nhận được sự chú ý bởi khả năng phân hủy tốt chất hữu cơ trong vùng ánh sáng khả kiến [3], có khả năng diệt khuẩn [4] và kháng khuẩn [5]. Tuy nhiên, hiện nay việc áp dụng Ag_3PO_4 trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ vào thực tế còn bị hạn chế bởi giá thành cao, ít tan trong nước, nhưng

tan tốt trong dung dịch axit nitric hoặc ammoniac, dẫn đến việc áp dụng vật liệu này cũng khó khăn. Hơn nữa, ion Ag^+ có khả năng hấp thụ các electron quang sinh và bị khử thành kim loại bám lên bề mặt của vật liệu làm cho cấu trúc của Ag_3PO_4 bị phá hủy, làm giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Hiện nay, một phương pháp tổng hợp hóa học mới - phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm (WASSR) [6] giải quyết được tất cả các nhược điểm thông thường nêu trên.

Trong nghiên cứu này, phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm được sử dụng nhằm thay thế một số cation P (V) trong mạng Ag_3PO_4 bằng Mo (VI). Vật liệu tạo ra được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như nhiễu xạ Rơnghen (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X, phổ

phản xạ UV-vis rắn (UV-Vis DRS), phổ Raman. Hoạt tính của vật liệu được đánh giá thông qua sự phân hủy của Rhodamine B, qua đó cơ chế tăng cường hoạt tính của vật liệu cũng được phân tích.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu được mua từ Công ty hóa chất Quảng Đông (Trung Quốc) và Công ty Merck của (Đức)

Bảng 1: Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu

Hóa chất	Nguồn gốc
- Bạc Nitrat: AgNO ₃ 99,9%	- Merck (Đức)
- Amoni dihydrophotphat: NH ₄ H ₂ PO ₄ 99,9%	- Trung Quốc
- Amoni molypdat : (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ . 4H ₂ O 99,6%	- Trung Quốc
- Rhodamine B: C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃ 99%	- Merck (Đức)

Tổng hợp vật liệu

Hỗn hợp gồm bạc nitrat (AgNO₃), amoni dihydrophotphat (NH₄H₂PO₄) và amoni molypdat (NH₄)₆Mo₇O₂₄. 4H₂O theo tỷ lệ mol Ag:P:Mo là 1: 3-x%: x%, (x= 3, 5, 8), nghiền hỗn hợp sau đó cho vào lọ thủy tinh 20 mL có chứa lọ 3 mL khác chứa 1 mL nước. Lọ 20 mL được bọc kín để ở nhiệt độ 80 °C trong 24 giờ [7]. Sau phản ứng, hỗn hợp được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng rồi rửa nhiều lần bằng nước cất và ancol đến khi pH=7, sấy khô ở 60 °C trong 24 giờ. Các mẫu được kí hiệu là xMoAPO.

Mẫu vật liệu Ag₃PO₄ tinh khiết được tổng hợp bằng phương pháp tương tự như trên nhưng không bổ sung tiền chất Amoni molypdat (NH₄)₆Mo₇O₂₄. 4H₂O và được kí hiệu là APO.

Phương pháp đặc trưng

Các mẫu vật liệu được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Bruker D8 Advance, ống phát tia X bằng Cu có bước sóng $\lambda=1,540$ Å, điện áp 30 kV cường độ dòng ống phát 0,01A; khảo sát hình dạng bề mặt hạt, biên giới và kích thước hạt bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (Nova Nano SEM 450), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), phổ phản xạ khuếch tán tử

ngoại khả kiến (UV-vis DRS) trạng thái rắn của mẫu được đo trên máy GBC Instrument-2885, liên kết trong vật liệu được xác định bằng phổ Raman (T64000 Raman với tia laser 633 nm, Đại học Ewha Womans, Hàn Quốc). Nồng độ Rhodamine B được xác định bằng phương pháp trắc quang tại bước sóng 553 nm (Jenway 6800 của Anh).

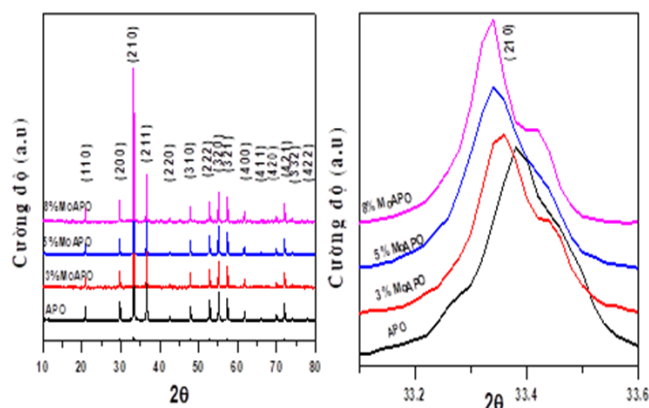
Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá dựa trên khả năng phân hủy Rhodamin B (RhB) trong dung dịch nước với khối lượng xúc tác (0,5 g/L). Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ và giải hấp phụ, sau đó được chiếu sáng dưới ánh sáng đèn sợi tóc 220V-60W (có kính lọc tia UV) trong 120 phút. Nồng độ RhB trong các mẫu dung dịch sau phản ứng thu được ở các thời gian khác nhau được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-Vis hiệu CE-2011.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

Cấu trúc tinh thể và độ tinh khiết của các vật liệu APO và xMoAPO được trình bày trong Hình 1.



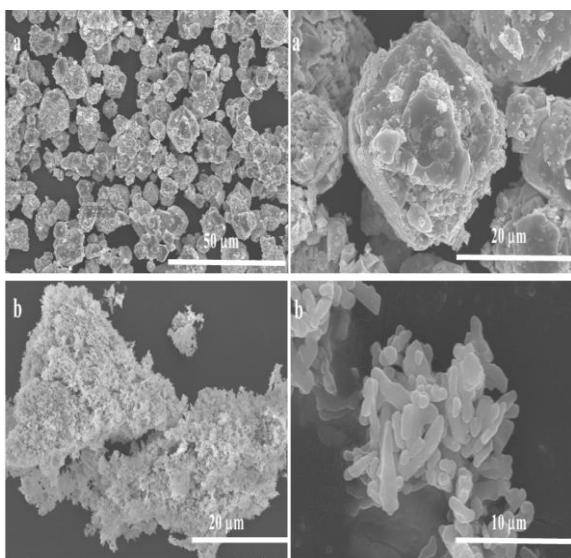
Hình 1: Giảm đồ XRD của các vật liệu APO và xMoAPO (x=3, 5, 8)

Các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 20,88; 29,70; 33,30; 36,59; 47,81; 52,71; 55,04$ và $57,30$ ứng với các mặt tinh thể (110), (200), (210), (211), (310), (222), (320) và (321) đặc trưng của Ag₃PO₄ [8]. Điều này chứng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu Ag₃PO₄ bằng phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm. Đồng thời tất cả các mẫu vật liệu có các đỉnh nhiễu xạ với chiều cao pic sắc nhọn chứng tỏ vật liệu có độ tinh thể cao. Sự đồng nhất về các đỉnh nhiễu xạ trong các mẫu có Mo cho thấy sự có

mặt của Mo không làm thay đổi đáng kể cấu trúc tinh thể của Ag_3PO_4 .

Mặt khác, đỉnh nhiễu xạ cao nhất ứng với mặt (210) của 3 mẫu Ag_3PO_4 pha tạp Mo dịch chuyển nhẹ về vùng 2θ thấp hơn có liên quan đến sự gia tăng kích thước của tinh thể. Các tính toán lý thuyết của A. B. Trench và cộng sự đã tính được độ dài liên kết Mo-O trong tứ diện $[\text{MoO}_4]^{+}$ dài hơn liên kết P-O trong tứ diện $[\text{PO}_4]$ ($d_{\text{Mo-O}} = 1,789\text{\AA}$, $d_{\text{P-O}} = 1,577\text{\AA}$) [8], do đó kích thước của tinh thể Ag_3PO_4 khi pha tạp Mo tăng là minh chứng cụ thể cho sự kết hợp của Mo vào mạng tinh thể Ag_3PO_4 [9]. Mặt khác, sự dư thừa điện tích dương khi thay thế các cation P^{5+} (P(V)) bằng Mo^{6+} (Mo(VI)) đã hình thành các lưỡng cực giữa cụm $[\text{MoO}_4]^{+}$ và $[\text{PO}_4]$, làm tăng sự tương tác đẩy tĩnh điện giữa Mo và các nguyên tử P xung quanh và cũng là nguyên nhân làm giãn nở tinh thể, từ đó tăng kích thước tinh thể. Sự thay đổi chiều dài các liên kết cũng là nguyên nhân thay đổi tính đối xứng trong cấu trúc tinh thể, góp phần hình thành những tính chất quang học mới cho vật liệu.

Hình thái bề mặt vật liệu được đánh giá bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Ảnh SEM của 2 mẫu điển hình là APO và 5MoAPO được trình bày ở Hình 2.

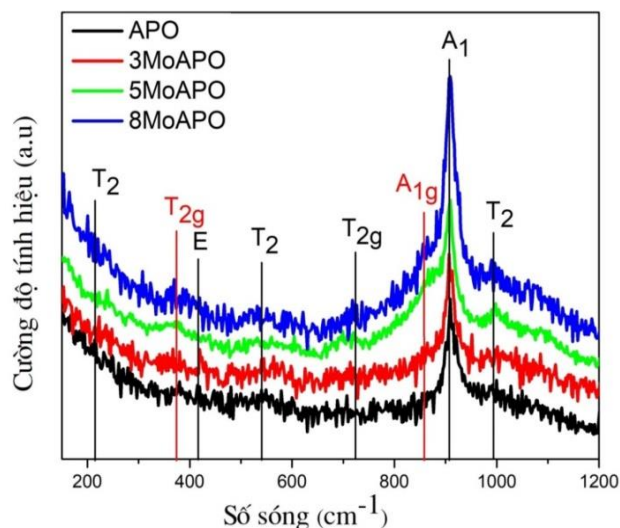


Hình 2: Ảnh SEM của (a) APO và (b) 5MoAPO

Kết quả ảnh SEM cho thấy các hạt Ag_3PO_4 tinh khiết có kích thước khá đồng đều. Cấu trúc của mẫu 5MoAPO bị biến dạng thành hình que, kích thước nhỏ hơn và phân tán tương đối riêng rẽ. Cấu trúc này phù hợp với những nhận định trên XRD, sự thay đổi về chiều dài các liên kết cũng là nguyên nhân thay đổi tính đối

xứng trong cấu trúc tinh thể, đồng thời sự dư thừa điện tích dương là nguyên nhân làm các tinh thể 5MoAPO bị phân tán.

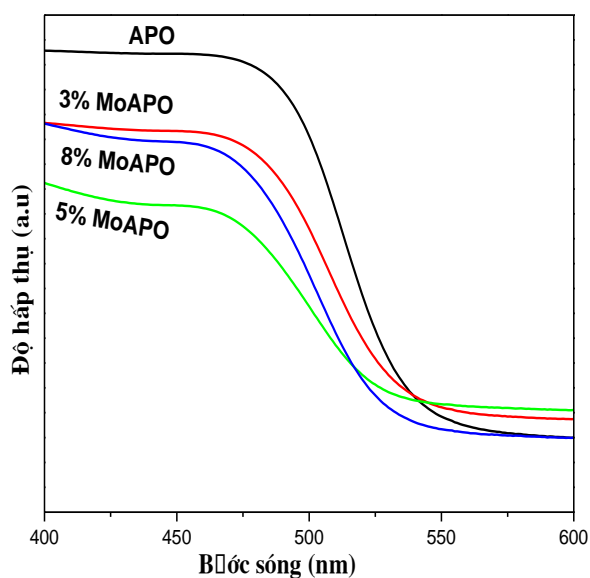
Các dao động cơ bản trong mẫu vật liệu được xác nhận bằng phổ Raman, kết quả được trình bày trên Hình 3.



Hình 3: Phổ Raman của mẫu APO và xMoAPO (x=3, 5, 8)

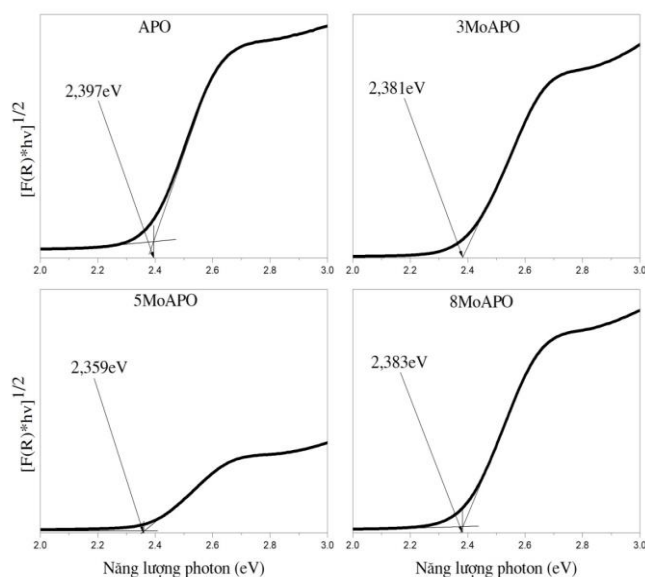
Các công trình nghiên cứu về tinh thể Ag_3PO_4 đã chỉ ra rằng, trong tinh thể Ag_3PO_4 có 18 dao động cơ bản [10]. Trong vật liệu Ag_3PO_4 tinh khiết được tổng hợp bằng phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm có 5 dao động được quan sát rõ ràng (kí hiệu bằng các nét màu đen). Các dao động tại 905 và 991 cm^{-1} được quy cho dao động hóa trị đối xứng (A_1) và không đối xứng (T_2) của các cụm $[\text{PO}_4]$; đỉnh pic tại 414 và 547 cm^{-1} ứng với dao động biến dạng đối xứng (E) và không đối xứng (T_2) của cụm $[\text{PO}_4]$ và đỉnh 228 cm^{-1} là dao động tịnh tiến hoặc dao động quay (T_2) của tứ diện $[\text{PO}_4]$ [8], [10], [13]. Một vài dao động yếu ở khoảng 725 cm^{-1} được xác định do dao động biến dạng của kết hợp của các liên kết O-P-O [11], [14]. Trong các mẫu Ag_3PO_4 pha tạp Mo, ngoài các dao động cơ bản nêu trên còn xuất hiện các dao động bổ sung (kí hiệu bằng các nét màu đỏ) ở 855 cm^{-1} và 370 cm^{-1} tương ứng với các dao động biến dạng của liên kết O-Mo-O trong cụm tứ diện $[\text{MoO}_4]$ (T_{2g}). Một dao động hóa trị đối xứng của liên kết $[\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{Mo}\rightarrow\text{O}\rightarrow]$ tại 873 (A_{1g}) [12], [15-17]. Đặc biệt, sự gia tăng mạnh mẽ cường độ của dao động gần 550 cm^{-1} là dao động biến dạng không đối xứng của tứ diện $[\text{PO}_4]$ (T_2). Ngoài ra, trong các mẫu pha tạp không xuất hiện bất kỳ dao động nào của $[\text{MoO}_4]^{2+}$ đã củng cố thêm bằng chứng Mo (VI) thực sự đã xâm nhập vào cấu trúc Ag_3PO_4 [8].

Vùng hấp thụ ánh sáng của các mẫu vật liệu được xác nhận bởi phổ UV-vis trạng thái rắn, kết quả được trình bày ở Hình 4. Kết quả cho thấy rằng tất cả các mẫu vật liệu đều có dải hấp thụ kéo dài từ vùng tử ngoại sang vùng khả kiến và bờ hấp thụ mạnh ở khoảng 450 – 600 nm. Năng lượng vùng cấm được xác định cụ thể theo hàm Kubelka–Munk (Hình 5).



Hình 4.: Phổ UV-Vis DRS của mẫu APO và xMoAPO (x=3, 5, 8)

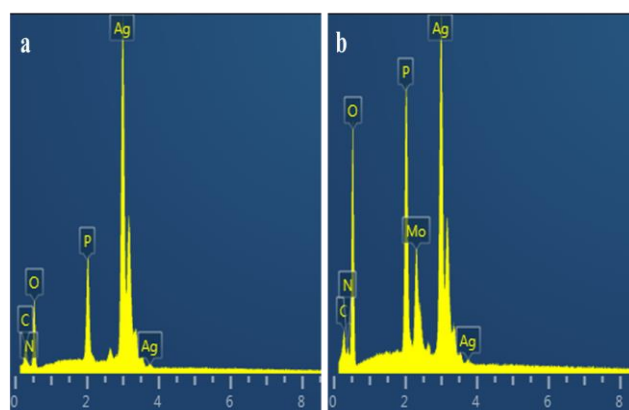
Kết quả Hình 5 cho thấy sự pha tạp Mo vào cấu trúc Ag_3PO_4 đã làm giảm giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu. Theo A. B. Trench và cộng sự [8], cation P (V) của Ag_3PO_4 được thay thế bằng các cation Mo (VI) và hình thành các mức năng lượng trung gian mới, cải thiện khả năng vận chuyển điện tử trong tinh thể Ag_3PO_4 . Theo một nghiên cứu khác của X.Li [13], các nguyên tử pha tạp Mo có thể làm suy thoái các orbital Ag 4d và sự có mặt của orbital Mo 4d trong vùng dẫn sẽ làm giảm giá trị năng lượng vùng cấm. Một lượng Mo phù hợp sẽ đủ để tạo ra các khuyết tật, đóng vai trò là các bẫy điện tử hạn chế sự tái tổ hợp của các hạt mang điện, hình thành các trạng thái trung gian trong dải cấm để hạ thấp năng lượng vùng cấm. Năng lượng vùng cấm giảm khi pha tạp Mo vào Ag_3PO_4 một lần nữa chứng minh rằng đã tổng hợp thành công các mẫu vật liệu xMoAPO bằng phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm. Trong đó, mẫu 5MoAPO có năng lượng vùng cấm thấp nhất ($E_g=2,359$ eV), được kỳ vọng sẽ là tỷ lệ pha tạp thích hợp để tăng hoạt tính quang xúc tác cũng như kéo dài khả năng tái sử dụng của vật liệu



Hình 5: Đồ thị xác định năng lượng vùng cấm E_g của các mẫu APO và xMoAPO theo hàm Kubelka–Munk (x=3, 5, 8)

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) của các mẫu APO, 5MoAPO được trình bày ở Hình 6. Kết quả phân tích định lượng thành phần hóa học của các mẫu vật liệu Ag_3PO_4 tinh khiết và pha tạp theo phương pháp phổ EDS được trình bày trong Bảng 2.

Kết quả phân tích phổ EDS (Hình 6) cho thấy trong thành phần mẫu 5 MoAPO ngoài các nguyên tố Ag, P, O còn có sự xuất hiện của nguyên tố Mo với khoảng 2,64% về khối lượng. Tỷ lệ phần trăm khối lượng của %P: %O (8,45% : 32,18%) trong mẫu 5MoAPO, giảm so với tỷ lệ phần trăm khối lượng %P:%O (6,00% : 19,89%) trong mẫu APO. Mặt khác, khi pha tạp thêm Mo kéo theo sự gia tăng hàm lượng C, N từ muối molybdat làm hàm lượng Ag trong vật liệu giảm xuống.



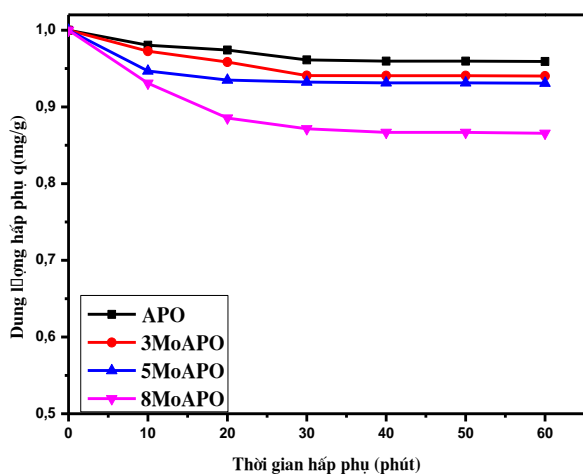
Hình 6: Kết quả phân tích EDS của mẫu (a) APO và (b) 5MoAPO

Bảng 2: Bảng số liệu kết quả phân tích EDS của mẫu APO và 5MoAPO

Nguyên tố	% khối lượng		% nguyên tử	
	APO	5MoAPO	APO	5MoAPO
Ag	70,18	40,77	27,26	10,83
P	6,00	8,45	8,11	7,82
O	19,89	32,18	52,09	57,65
Mo		8,85		2,64
Khác	3,94	9,76	12,54	21,04
Tổng	100,00	100,00	100,00	100,00

Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu

Kết quả khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ được trình bày ở Hình 7.



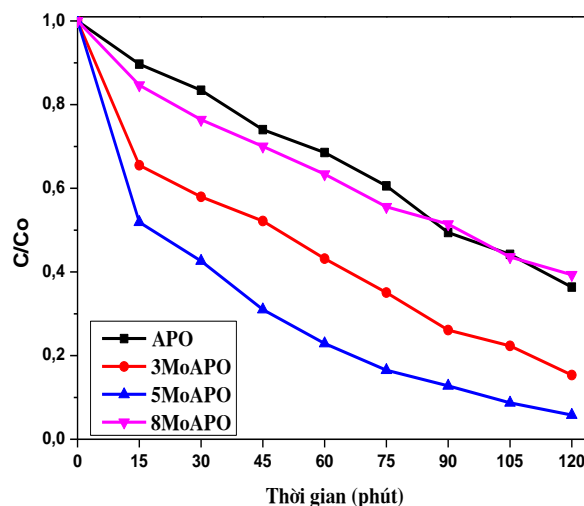
Hình 7: Đồ thị sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ q(mg/g) vào thời gian hấp phụ (phút) của các mẫu APO và xMoAPO (x= 3, 5, 8) (nồng độ RhB 20mg/l).

Từ các giá trị thu được, có thể thấy rằng sự hấp phụ dung dịch Rhodamin B của các mẫu vật liệu Ag₃PO₄ tinh khiết và pha tạp đều đạt cân bằng sau 30 phút. Từ kết quả này, chúng tôi xác định thời gian khuấy trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ là 30 phút đối với tất cả các mẫu

Khả năng phân hủy RhB của các vật liệu APO; 3MoAPO; 5MoAPO; 8MoAPO được trình bày ở Hình 8.

Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy RhB dưới điều kiện ánh sáng khả kiến của các mẫu 3MoAPO, 5MoAPO cao

hơn so với vật liệu chưa biến tính. Sau 120 phút chiếu sáng, khả năng phân hủy RhB của mẫu 5MoAPO rất cao, đạt trên 93%. Điều này, chứng minh hiệu quả xúc tác tăng khi pha tạp một lượng thích hợp Mo vào Ag₃PO₄. Do đó, tỉ lệ pha tạp Mo thích hợp để tăng cường hoạt tính xúc tác quang của vật liệu là 5%.



Hình 8: Đồ thị sự phụ thuộc giá trị C/C₀ vào thời gian chiếu sáng (phút) của các mẫu APO và xMoAPO (x=3, 5, 8) (nồng độ RhB 20mg/l; đèn 220V-60W)

Kết luận

Vật liệu Ag₃PO₄ và Ag₃PO₄ pha tạp Mo đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm. Đã khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng tiền chất và tỉ lệ pha tạp đến quá trình hình thành vật liệu Ag₃PO₄ và Ag₃PO₄ pha tạp Mo. Các phương pháp đặc trưng hiện đại XRD, SEM, EDS, Raman, UV-Vis DRS chứng minh sự thành công của phương pháp trong việc hình thành vật liệu.

Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu được khảo sát bằng phản ứng phân hủy RhB. Trong đó các mẫu vật liệu 3MoAPO và 5MoAPO có hoạt tính xúc tác cao hơn so với vật liệu Ag₃PO₄. Trong đó mẫu vật liệu 5MoAPO (tỷ lệ pha tạp Mo là 5%) cho hiệu suất phân hủy RhB cao nhất đạt trên 93% sau 120 phút chiếu sáng

Tài liệu tham khảo

1. M. Momirlan and T. N. Veziroglu, International journal of hydrogen energy 30 7 (2005) 795-802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.011>
2. R. Pol et al., Applied Catalysis B: Environmental 181 (2016) 270-278. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.006>

3. Z. Yi et al., *Nature materials* 9 7 (2010) 559-564.
<https://doi.org/10.1038/nmat2780>
4. J.-K. Liu, C.-X. Luo, J.-D. Wang, X.-H. Yang, and X.-H. Zhong, *CrystEngComm* 14 24 (2012) 8714-8721.
<https://doi.org/10.1039/C2CE25604E>
5. G. Panthi, R. Ranjit, H.-Y. Kim, and D. D. Mulmi, *Optik* 156 (2018) 60-68.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.10.162>
6. S. W. Kim et al., *Applied Spectroscopy Reviews* 53 2-4 (2018) 177-194.
<https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1390344>
7. H. Tran Huu and W. B. Im, *ACS Applied Materials & Interfaces* 12 31 (2020) 35152-35163.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c11862>
8. A. B. Trench et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 238 (2018) 198-211.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.019>
9. F. Kröger and H. Vink, *Solid state physics* 3 (1956) 307-435.
[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6)
10. W. Yao, B. Zhang, C. Huang, C. Ma, X. Song, and Q. Xu, *Journal of Materials Chemistry* 22 9 (2012) 4050-4055.
<https://doi.org/10.1039/C2JM14410G>
11. G. Botelho, J. C. Sczancoski, J. Andres, L. Gracia, and E. Longo, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 11 (2015) 6293-6306.
<https://doi.org/10.1021/jp512111v>
12. M. T. Fabbro et al., *Dalton Transactions* 45 26 (2016) 10736-10743.
<https://doi.org/10.1039/C6DT00343E>
13. X. Li et al., *Chemical Engineering Journal* 366 (2019) 339-357.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.083>