

NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY PHENOL CỦA HỆ VẬT LIỆU $\text{BiOCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$

Đến tòa soạn 23 - 11 - 2022

Nguyễn Tấn Lâm¹, Nguyễn Chí Dũng¹, Nguyễn Đình Dốc¹, Trương Công Đức¹,
Huỳnh Văn Nam¹, Phan Thị Thùy Trang¹, Nguyễn Thị Lan^{1,*}, Trần Duy Đăm²

1. Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, Bình Định, Việt Nam

2. Phòng Quản lý chất lượng & Nghiên cứu Khoa học,
Trường Cao đẳng Công thương Miền Trung, Phú Yên, Việt Nam

*Email: nguyenthilan@qnu.edu.vn

SUMMARY

STUDY STRUCTURE CHARACTERISTICS AND THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES DEGRADATION OF PHENOL ON $\text{BiOCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ MATERIAL

$\text{BiOCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ nanoparticles have been prepared by solid phase reaction method in a humid environment with varying contents of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KCl and KBr with the initial mol ratio 1.0: 0.5:0.5. X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray (EDS), Raman spectroscopy, and UV-Vis DRS were used to analyze the properties of materials, including their morphology, crystal structure, and element distribution. Meanwhile, the XRD plot of the sample $\text{BiOCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ shows that the diffraction peaks are slightly shifted towards a wider 2θ angle than that of BiOBr . This is explained by the deformation of the crystal structure when chloride is involved in the lattice, which is beneficial for the efficient generation and separation of electron-hole pairs. In addition, we evaluated the photocatalytic activity of $\text{BiOCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ on the degradation of phenol under visible light irradiation and found that the composite material (conversion of 99.11%) exhibited a higher photocatalytic activity than single BiOCl (conversion of 11.39%) and BiOBr (conversion of 24.02%) after 90 minutes of illumination.

Keywords: photocatalyst, phenol, electron-hole pairs, BiOBr , BiOCl , $\text{BiOCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$

1. GIỚI THIỆU

Kỹ thuật xử lý nước ô nhiễm như thẩm thấu ngược, lọc, hấp phụ, lắng, sử dụng hóa chất và các phương pháp xử lý sinh học, màng lọc, ... đã được sử dụng rộng rãi để loại bỏ chất ô nhiễm trong môi trường nước. Tuy nhiên, hiệu quả của các kỹ thuật này vẫn chưa đáp ứng đủ để xử lý nước thải bao gồm các chất gây ô nhiễm khác nhau, đặc biệt là các chất hữu cơ độc hại bền vững như dược phẩm, thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, ... [1]. Do đó, việc tìm kiếm và phát triển các kỹ thuật mới để có thể loại bỏ

hoàn toàn các chất gây ô nhiễm độc hại ra khỏi nước là nhu cầu cấp thiết [2]. Quang xúc tác được biết đến như là một quá trình hóa học xanh, hứa hẹn mang lại được phương pháp mới để loại bỏ hoàn toàn các hóa chất độc hại gây ô nhiễm nước [3]. Với sự tiến bộ vượt bậc về công nghệ nano, một số chất bán dẫn kích thước nano như các oxide kim loại, hợp chất sulfide (Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , CdS , ...) đã được tổng hợp và sử dụng làm chất xúc tác quang để xử lý chất ô nhiễm trong môi trường nước [4], [5]. Tuy nhiên, hầu hết các chất bán

dẫn được nghiên cứu ứng dụng làm chất xúc tác quang đều có những nhược điểm như độ bền cơ, lí, hóa thấp nên có thể gây ô nhiễm thứ cấp hoặc phương pháp điều chế sử dụng nhiều năng lượng, quy trình tiến hành phức tạp, sử dụng thêm các hóa chất khác, ... sẽ lãng phí và gây ô nhiễm môi trường.

Trong những năm gần đây, các hợp chất bismuth oxyhalide BiOX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) được phát hiện là những chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm phù hợp cho việc ứng dụng làm chất xúc tác quang để phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm nước. Vật liệu này có nhiều lợi thế như diện tích bề mặt riêng lớn, hình thái cấu trúc độc đáo, phương pháp tổng hợp đơn giản [6].

Nghiên cứu này đã sử dụng phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm [2], [7], [8] để tổng hợp vật liệu $\text{BiO}(\text{Cl}/\text{Br})$ có hoạt tính xúc tác quang cao nhằm để phân hủy phenol trong môi trường nước dưới vùng ánh sáng khả kiến.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng có xuất xứ từ hãng Sigma Aldrich bao gồm: Bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%), potassium chloride (KCl , $\geq 99\%$), potassium bromide (KBr , $\geq 99\%$), Phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ $\geq 99\%$).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ như sau: các hợp chất muối dạng rắn gồm $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; KCl ; KBr ; được lấy theo tỉ lệ mol ban đầu là 1,0 : 0,5 : 0,5 và cho vào cối mã não nghiền mịn. Tiếp đó, chuyển toàn bộ lượng hóa chất trên vào bình thủy tinh có nắp (trong bình thủy tinh có sẵn ống nghiệm nhỏ chứa 1 mL nước cất) và đặt vào tủ sấy ở nhiệt độ 80 °C trong thời gian 24 giờ để thực hiện phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm. Kết thúc phản ứng, mẫu vật liệu (kí hiệu: $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$) được rửa sạch bằng nước cất hai lần, sấy khô ở nhiệt độ 105 °C trong thời gian 2 giờ, nghiền và bảo quản trong bình hút ẩm. Các mẫu vật liệu dạng BiOX ($X = \text{Cl}$ hoặc Br) riêng lẻ được

tổng hợp theo qui trình tương tự như trên với tỉ lệ mol ban đầu của các chất được lấy theo đúng tỉ lệ hợp thức để tạo ra BiOCl và BiOBr .

2.3. Đặc trưng vật liệu

Các mẫu vật liệu sau khi tổng hợp được nghiên cứu đặc trưng hóa lí theo các phương pháp gồm: giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD – Rigaku X-ray); phổ raman của các mẫu vật liệu được đo trên thiết bị XPLORE-Plus Horiba; phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến (UV-Vis-DRS - Shimadzu UV-2600), Hitachi; Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) được khảo sát trên thiết bị JSM-7600F.

2.4. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Các mẫu vật liệu được đánh giá hoạt tính xúc tác quang thông qua phản ứng quang phân hủy phenol như sau: (i) cho 20 mg chất xúc tác vào cốc thủy tinh 250 mL cùng với 100 mL dung dịch Phenol 10 mg/L. Hỗn hợp xúc tác và phenol được khuấy trộn liên tục trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ; (ii) chiếu xạ ánh sáng bằng đèn LED 220V-30W với cường độ tương ứng là 41200 Lux để thực hiện quá trình quang xúc tác. Sau mỗi 15 phút thời gian sẽ lấy 2 mL mẫu đem loại bỏ chất xúc tác bằng thiết bị ly tâm EBA 20. Dung dịch sau ly tâm được bảo quản trong bóng tối và tiến hành xác định nồng độ Phenol còn lại theo phương pháp đo phổ UV-Vis (bước sóng 265 nm) trên máy quang phổ UV-1800 Shimadzu.

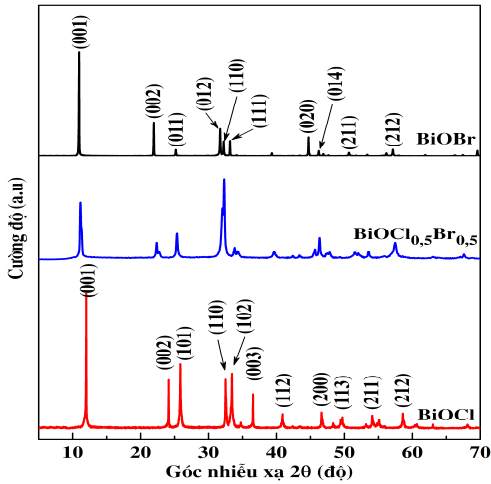
Hiệu suất chuyển hóa Phenol (%H) được xác định theo công thức: $H(\%) = 100 \times [(C_0 - C_t)/C_0]$. Với C_0 là nồng độ của Phenol tại thời điểm t_0 (sau khi đạt cân bằng hấp phụ) và C_t là nồng độ còn lại của Phenol sau thời gian chiếu xạ t .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Thành phần cấu trúc pha của vật liệu sau tổng hợp được đặc trưng theo phương pháp XRD, giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu BiOCl ; BiOBr và $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ được trình bày ở Hình 1.

Giản đồ XRD ở Hình 1 cho thấy, tất cả các đỉnh nhiễu xạ trong mẫu BiOCl và BiOBr tương ứng với cấu trúc tứ giác thuần túy (nhóm không gian P4/nmm). Các hằng số mạng phù

hợp với BiOCl (theo thể chuẩn JCPDS No. 06-0249) và BiOBr (theo thể chuẩn JCPDS No. 01-078-0348). Hơn nữa, tất cả các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của các mẫu BiOCl và BiOBr có cường độ cao, phù hợp với các thể chuẩn XRD và không có các đỉnh tạp chất khác. Điều này cho thấy mẫu tổng hợp được có độ tinh khiết cao. Trong khi đó, giản đồ XRD của mẫu $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tương ứng cho BiOCl và BiOBr đơn chất. Mẫu $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ có cùng cấu trúc tinh thể có cùng cấu trúc tinh thể tứ giác. Quan sát ở hình 3 cho thấy, mẫu $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ có các đỉnh pic với cường độ thấp hơn và độ rộng chân pic lớn hơn so với các mẫu đơn chất. Điều này cho thấy có sự đan xen của các lớp $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ với các lớp nguyên tử halogen kép làm cho diện tích bề mặt riêng của mẫu $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ lớn hơn và kích thước tinh thể nhỏ hơn so với các mẫu đơn chất [9].

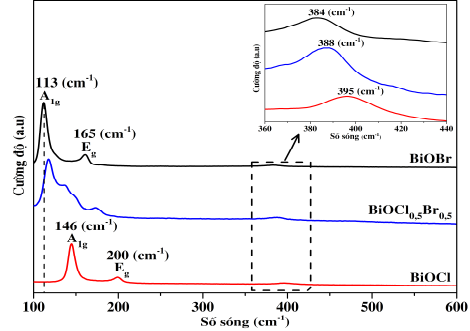


Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu

Điều này được giải thích do sự biến dạng cấu trúc tinh thể khi có sự tham gia của chloride vào mạng tinh thể. Cụ thể, bán kính của chloride (1,81 Å) bé hơn so với bromide (1,96 Å) nên làm cho khoảng cách giữa các lớp $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}2\text{X}^-$ bị thu hẹp [10]. Sự biến dạng này có thể thay đổi cấu trúc dải năng lượng, tạo điều kiện hình thành các bẫy điện tích làm giảm tốc độ tái kết hợp lỗ trống và electron quang sinh, kết quả là làm tăng hoạt tính quang xúc tác so với các BiOX riêng lẻ [11]. Hơn nữa, trên giản đồ XRD của mẫu $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ thì cường độ đỉnh nhiễu xạ tăng mạnh ở vị trí

2θ khoảng 33° . Điều này cho thấy, chloride có định hướng ưu tiên trong cấu trúc mạng tinh thể ứng với mặt (110) [12].

Phổ raman được ứng dụng để minh chứng thêm về cấu trúc tinh thể của các mẫu vật liệu, kết quả được trình bày ở Hình 2.



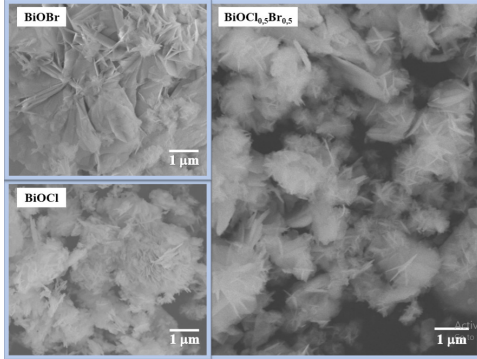
Hình 2. Phổ raman của các mẫu vật liệu

Kết quả từ Hình 2 cho thấy, mẫu BiOCl và BiOBr có kiểu dao động đặc trưng (A_{1g} và E_g) ứng với nhóm không gian P4/nmm trong cấu trúc tinh thể tứ giác [13], [14], [15]. Trong khi đó, mẫu $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ xuất hiện các tín hiệu raman ở vùng 100 – 200; 388 cm^{-1} và đều bị lệch so với mẫu BiOX tinh khiết. Cụ thể, các tín hiệu raman ở vùng 100-200 cm^{-1} được cho là dao động kéo giãn của liên kết Bi-X (A_{1g} ; E_g), tín hiệu này bị lệch là do sự thay thế của chloride cho bromide như đã giải thích ở giản đồ XRD (Hình 1); Ngoài ra, tín hiệu yếu ở 388 cm^{-1} được cho là dao động kiểu A_{1g} của oxygen ứng với liên kết Bi-O trong cấu trúc lớp $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ và cũng xuất phát từ sự thay thế của chloride cho bromide dẫn đến sự lệch về tín hiệu raman so với BiOX [13], [15]. Như vậy, kết quả từ phổ raman cùng với các đặc trưng vật liệu nêu trên đã minh chứng rõ ràng rằng, các mẫu vật liệu đã được điều chế thành công theo phương pháp pha rắn trong môi trường ẩm.

Các mẫu vật liệu BiOCl; BiOBr và $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ đã tổng hợp được quan sát hình thái cấu trúc bề mặt theo phương pháp hiển vi điện tử quét, kết quả ảnh SEM được trình bày ở Hình 3.

Kết quả từ Hình 3 cho thấy, hình thái cấu trúc bề mặt của tất cả các mẫu vật liệu đều có dạng tấm 2D (2D nanosheet) tập hợp thành dạng khối. Đối với mẫu BiOCl, các tấm 2D chủ yếu

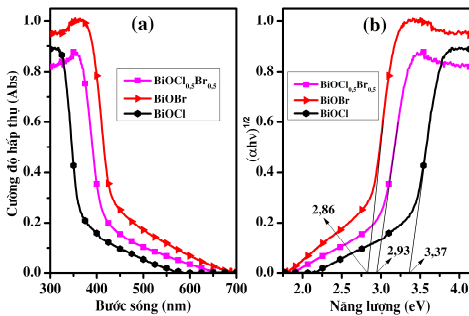
được sắp xếp chồng lên nhau, trong khi các mẫu BiOBr và $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ có xu hướng phân bố theo các hướng khác nhau. Và đây là dạng hình thái đặc trưng đối với các BiOX (X = Cl, Br) và dạng tổ hợp $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ [16].



Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu

Tính chất hấp thụ quang của các mẫu vật liệu được khảo sát bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến. Phổ UV-Vis-DRS và kết quả xác định năng lượng vùng cấm (E_{bg}) theo hàm Kubelka-Munk được trình bày ở Hình 4.

Kết quả từ Hình 4a cho thấy, mẫu vật liệu BiOCl hầu như chỉ hấp thụ quang trong vùng tử ngoại tương ứng với bước sóng dưới 400 nm; trong khi đó, mẫu vật liệu BiOBr và $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ có bờ hấp thụ ánh sáng dịch chuyển sang vùng khả kiến (400-550 nm).



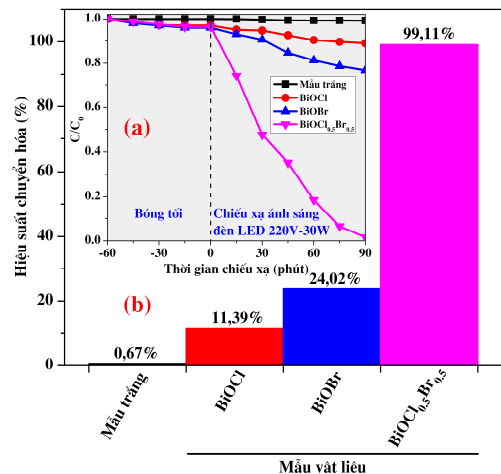
Hình 4. (a) Phổ UV-Vis-DRS và (b) xác định năng lượng E_{bg} theo hàm Kubelka-Munk của các mẫu vật liệu

Kết quả xác định năng lượng vùng cấm (Hình 4b) cho thấy, giá trị E_{bg} của các mẫu vật liệu BiOCl và BiOBr lần lượt là 3,37 và 2,86 eV. Trong khi đó, đối với mẫu $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ thì sự thay thế chloride bởi bromide trong cấu trúc tinh thể đã làm giảm giá trị E_{bg} (2,93 eV) so với BiOCl tinh khiết. Điều này có thể dẫn đến

sự thay đổi cấu trúc dải năng lượng và có khả năng làm ức chế sự tái tổ hợp của cặp electron - lỗ trống quang sinh và do đó làm tăng hiệu suất quang xúc tác [14].

Từ kết quả khảo sát về tính chất hấp thụ quang nêu trên, phản ứng quang phân hủy Phenol được sử dụng để đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến với nguồn bức xạ từ đèn LED 220V-30W (41200 Lux).

Kết quả từ Hình 5a cho thấy, tất cả các mẫu vật liệu đều đạt cân bằng hấp phụ sau 60 phút khuấy trộn trong bóng tối với lượng Phenol bị hấp phụ vào khoảng 5%. Và trong khoảng thời gian chiếu xạ ánh sáng kéo dài 90 phút thì hiệu suất chuyển hóa Phenol (Hình 5b) đối với mẫu $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ đạt 99,11%, cao hơn nhiều so với BiOCl (11,39%) và BiOBr (24,02%). Sự gia tăng hoạt tính xúc tác quang của mẫu $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ có thể được lý giải theo các kết quả đặc trưng vật liệu đã trình bày. Cụ thể, xuất phát từ sự thay thế của chloride cho bromide trong mạng tinh thể nên khoảng cách của cấu trúc lớp lớp $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}2\text{X}^-$ sẽ thay đổi, từ đó (i) làm xuất hiện các bẫy điện tử và (ii) hạn chế được sự tái hợp của cặp electron-lỗ trống quang sinh [9], [10], [14].



Hình 5. (a) sự thay đổi tỉ lệ C/C_0 theo thời gian chiếu xạ và (b) hiệu suất chuyển hóa Phenol của các mẫu vật liệu

4. KẾT LUẬN

Vật liệu dạng tổ hợp BiO(Cl/Br) với thành phần theo tỉ lệ mol ban đầu là 1 : 0,5 : 0,5 ($\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$) đã được tổng hợp thành công

theo phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm. Vật liệu $\text{BiOCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ có cấu trúc tứ giác, hình thái dạng tấm 2D, năng lượng vùng cấm là 2,93 eV. Có khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng khả kiến ở dải bước sóng 400-550 nm và có hoạt tính quang xúc tác tốt, có khả năng phân hủy hoàn toàn Phenol sau 90 phút chiếu xạ ánh sáng từ đèn LED 220V-30W.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam tài trợ theo đề tài khoa học công nghệ với mã số B2022-DQN-06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P. Shandilya et al., (2018). Fabrication of fluorine doped graphene and SmVO_4 based dispersed and adsorptive photocatalyst for abatement of phenolic compounds from water and bacterial disinfection. *Journal of Cleaner Production*, **vol. 203**, pp. 386-399.
- [2] P. Raizada et al., (2019). Fabrication of Ag_3VO_4 decorated phosphorus and sulphur co-doped graphitic carbon nitride as a high-dispersed photocatalyst for phenol mineralization and E. coli disinfection. *Separation and purification technology*, **vol. 212**, pp. 887-900.
- [3] B. Pare, P. Singh, and S. Jonnalagadda, (2010). Visible light-driven photocatalytic degradation and mineralization of neutral red dye in a slurry photoreactor.
- [4] P. Singh, P. Raizada, D. Pathania, A. Kumar, and P. Thakur, (2013). Preparation of BSA-ZnWO_4 nanocomposites with enhanced adsorptional photocatalytic activity for methylene blue degradation. *International Journal of Photoenergy*, **vol. 2013**.
- [5] Nguyễn Thị Lan, Lê Thị Thanh Thúy, Nguyễn Thị Việt Kiều, Nguyễn Phi Hùng, Võ Viễn, (2019). Tổng hợp và biến tính TiO_2 từ quặng ilmenite Bình Định bằng thioure. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **tập 24**, số 1.
- [6] J. Li, Y. Yu, and L. Zhang, (2014). Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis. *Nanoscale*, **vol. 6**, no. 15, pp. 8473-8488.
- [7] T. Hasegawa et al., (2017). Determination of the crystal structure and photoluminescence properties of $\text{NaEu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$ phosphor synthesized by a water-assisted low-temperature synthesis technique. *RSC Advances*, **vol. 7**, no. 40, pp. 25089-25094.
- [8] H.-Y. Xu, X. Han, Q. Tan, K.-J. Wu, and S.-Y. Qi, (2017). Crystal-chemistry insight into the photocatalytic activity of $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$ nanoplate solid solutions. *Frontiers of Materials Science*, **vol. 11**, no. 2, pp. 120-129.
- [9] J. Yang et al., (2017). Design of 3D flowerlike $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$ nanostructure with high surface area for visible light photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 725**, pp. 1144-1157.
- [10] H. Feng et al., (2015). Modulation of photocatalytic properties by strain in 2D BiOBr nanosheets. *ACS applied materials & interfaces*, **vol. 7**, no. 50, pp. 27592-27596.
- [11] H. Li, J. Shi, K. Zhao, and L. Zhang, (2014). Sustainable molecular oxygen activation with oxygen vacancies on the {001} facets of BiOCl nanosheets under solar light. *Nanoscale*, **vol. 6**, no. 23, pp. 14168-14173.
- [12] S.-m. Fu et al., (2020). Effect of calcination temperature on microstructure and photocatalytic activity of BiOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **vol. 30**, no. 3, pp. 765-773.
- [13] D. Zhang, J. Li, Q. Wang, and Q. Wu, (2013). High {001} facets dominated BiOBr lamellas: facile hydrolysis preparation and selective visible-light photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry A*, **vol. 1**, no. 30, pp. 8622-8629.
- [14] X. Wu et al., (2019). Effect of Alloyed $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$ Nanosheets Thickness on the Photocatalytic Performance. *ChemistrySelect*, **vol. 4**, no. 5, pp. 1757-1762.
- [15] D. Ma, J. Zhong, J. Li, C. Burda, and R. Duan, (2019). Preparation and photocatalytic performance of MWCNTs/BiOCl : Evidence for the superoxide radical participation in the degradation mechanism of phenol. *Applied Surface Science*, **vol. 480**, pp. 395-403.
- [16] Y. Long et al., (2018). A novel solvent-free strategy for the synthesis of bismuth oxyhalides. *Journal of Materials Chemistry A*, **vol. 6**, no. 27, pp. 13005-13011.