

Phương pháp cải thiện khả năng quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄

Lâm Thị Hằng*

*TS. Khoa Khoa học Đại cương, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Received: 03/10/2024; Accepted: 14/10/2024; Published: 30/10/2024

Abstract: Vietnam is one of the ten countries most affected by climate change. The main cause is the types of waste that humans release into the environment without being treated, mainly toxic organic substances that are chemically stable and difficult to biodegrade. Currently, the photocatalytic method is showing great potential in the treatment of organic waste that pollutes the environment due to its advantages. G-C₃N₄ is known as a semiconductor material with a narrow band gap ($E_g \approx 2.7$ eV), has a special morphology and is highly expected in the field of hydrogen production from water splitting and the ability to photocatalyze the decomposition of toxic organic substances under the influence of sunlight. This article presents some improvement methods and results achieved in enhancing the photocatalytic ability of g-C₃N₄ material that have been published by scientists to help students have an overview of research methods to enhance the photocatalytic ability of g-C₃N₄ material.

Keywords: Of g-C₃N₄ material, photocatalytic method.

1. Đặt vấn đề

Việt Nam là một trong mười nước chịu ảnh hưởng nhiều nhất của vấn đề biến đổi khí hậu. Nguyên nhân chủ yếu là do các loại chất thải mà con người thải ra môi trường khi chưa được xử lý, chủ yếu là các chất hữu cơ độc hại bền về mặt hóa học và khó phân hủy sinh học. Việc tìm ra phương pháp xử lý các chất thải hữu cơ là một thách thức lớn đối với các nhóm nghiên cứu. Hiện nay phương pháp quang xúc tác đang thể hiện là phương pháp có tiềm năng lớn trong vấn đề xử lý chất thải hữu cơ gây ô nhiễm môi trường bởi các ưu điểm như: giá thành rẻ, hiệu quả cao và an toàn.

Gần đây, g-C₃N₄ được biết đến là vật liệu bán dẫn với vùng cấm hẹp ($E_g \approx 2,7$ eV), có hình thái đặc biệt và được kì vọng nhiều trong lĩnh vực sản xuất Hydro từ việc phân tách nước và khả năng quang xúc tác phân hủy các chất hữu cơ độc hại dưới tác dụng của ánh sáng Mặt Trời [1]. Việc nghiên cứu chế tạo vật liệu g-C₃N₄ còn được triển khai theo nhiều hướng khác nhau như pha tạp chất như Fe, Cu, Zn ...[2, 3]; tạo composite với chất bán dẫn khác như TiO₂, ZnO, WO₃...[4-6]; phủ các hạt nano kim loại như Ag, Au, Pt ...[7-9] để có thể thu được vật liệu có bề rộng dải cấm và tính chất tối ưu, đáp ứng được yêu cầu sử dụng ánh sáng khả kiến.

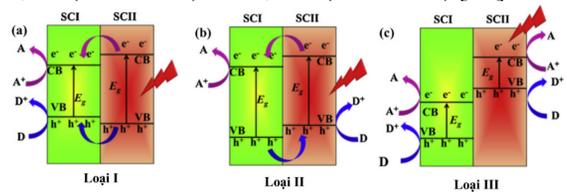
Báo cáo này trình bày một số phương pháp cải thiện và kết quả đã đạt được về tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄ đã được các nhà khoa học

công bố nhằm giúp các bạn sinh viên có một cách nhìn tổng quan về các phương pháp nghiên cứu tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Tổ hợp g-C₃N₄ với một số vật liệu khác

Khả năng quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄ có thể được tăng cường bằng cách tạo lớp chuyển tiếp với các bán dẫn khác (bán dẫn dị thể). Các bán dẫn dị thể có thể được chia thành 3 loại: Loại I (Hình 2.1a), loại II (Hình 2.1b) và loại III (Hình 2.1c) [10].



Hình 2.1. Các loại bán dẫn dị thể [10].

Như được hiển thị trong Hình 2.1, sự truyền và tách điện tích là khác nhau trong ba loại cấu trúc dị thể. Loại I cho thấy sự phân tách điện tích kém nhất vì cả điện tử và lỗ trống đều được chuyển theo một hướng tới bán dẫn SCI, kết quả là làm tăng tốc độ tái hợp điện tích, và do đó làm giảm hoạt tính quang xúc tác. Với tiếp xúc dị thể loại III, dải hóa trị và dải dẫn của chất bán dẫn SCI thấp hơn chất bán dẫn SCII. Trong quá trình quang xúc tác, các điện tử ở CB của chất bán dẫn SCI tái kết hợp với lỗ trống trong VB của SCII có khả năng oxy hóa thấp hơn. Vì vậy, các điện tử trong CB ở bán dẫn SCII có khả năng khử

và lỗ trống trong VB ở SCI có khả năng oxy hóa sẽ được duy trì. Kết quả là sự phân tách điện tích trong tiếp xúc dị thể loại III sẽ hiệu quả hơn. Tuy nhiên, loại tiếp xúc dị thể này cần có chất trung gian hoặc cầu nối để kết nối hai chất bán dẫn với nhau nhằm nâng cao hiệu quả sự truyền và tách điện tích. Đối với dị thể bán dẫn loại II, hai chất bán dẫn liên kết với nhau tạo thành dị thể bền và vị trí VB của chất bán dẫn SCII cao hơn chất bán dẫn SCI. Trong trường hợp này, do sự khác biệt về điện áp, lỗ trống quang sinh di chuyển từ VB của bán dẫn SCI sang bán dẫn SCII, đồng thời các điện tử cũng được chuyển từ CB của chất bán dẫn SCII sang chất bán dẫn SCI. Sự tách rời các điện tử và lỗ trống sẽ làm giảm tốc độ tái hợp và do đó làm tăng thời gian sống của các cặp điện tử - lỗ trống này. Do vậy, các nghiên cứu về tổ hợp $g-C_3N_4$ với bán dẫn khác đều tập trung vào bán dẫn dị thể loại II. Một số chất bán dẫn dị thể loại II dựa trên $g-C_3N_4$ đã được nghiên cứu như tổng hợp trong bảng 2.1 dưới đây.

Bảng 2.1. Đặc tính quang xúc tác của một số chất bán dẫn dị thể dựa trên $g-C_3N_4$ [1].

Chất xúc tác	Chất phân hủy	Sự tăng cường khả năng quang xúc tác so với $g-C_3N_4$ tinh khiết (lần)	Tài liệu tham khảo
$Fe_3O_4/g-C_3N_4$	RhB	1,31	[11]
$WO_3/g-C_3N_4$	MB	2,9	[4]
$MoS_2/g-C_3N_4$	MO	5,9	[12]
$V_2O_5/g-C_3N_4$	RhB	2,5	[13]
$Bi_2MoO_6/g-C_3N_4$	RhB	3	[14]
$ZnO/g-C_3N_4$	MB	1,63	[6]
$TiO_2/g-C_3N_4$	RhB	2,25	[5]

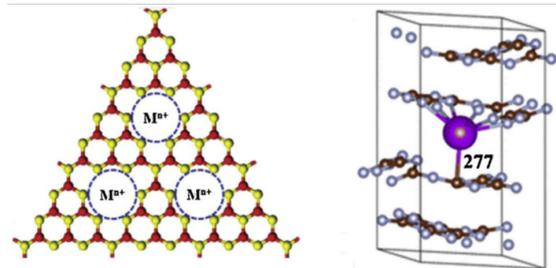
Theo các kết quả chỉ ra trong bảng 2.1 thì hầu hết các vật liệu tổ hợp dựa trên $g-C_3N_4$ này đều thể hiện hiệu suất xúc tác quang tăng cường so với $g-C_3N_4$ tinh khiết.

2.2. Pha tạp các nguyên tố kim loại

Pha tạp kim loại là một phương pháp hiệu quả trong việc điều chỉnh cấu trúc hình học, cấu trúc điện tử và năng lượng vùng cấm của $g-C_3N_4$, giúp mở rộng phạm vi đáp ứng ánh sáng nhìn thấy và tăng cường sự phân tách điện tử để cải thiện khả năng quang xúc tác bằng cách tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng, tạo điều kiện cho việc phân tách và vận chuyển điện tích, tăng thời gian sống của các hạt mang điện. Do tính chất điện tử hoàn toàn khác nhau của phi kim và kim loại, các nguyên tử kim loại pha tạp vào không thể thay thế các nguyên tử C hoặc N trong tinh thể $g-C_3N_4$. Thêm vào đó, bán kính nguyên tử của kim loại tương đối lớn, do đó trong trường hợp của gh-

heptazin thì việc pha tạp các cation kim loại có thể diễn ra dưới hai hình thức khác nhau: pha tạp điền kẽ (hang động) hoặc pha tạp kiểu xen kẽ giữa các lớp như trong hình 2.2 [10]. Các ion kim loại có thể được đặt vào bên trong các lỗ hình tam giác của các liên kết trong mặt phẳng triazine của $g-C_3N_4$ bằng cách sử dụng các tương tác phối hợp mạnh giữa chúng và cặp điện tử đơn lẻ của các nguyên tử N (pha tạp điền kẽ). Các ion kim loại chuyển tiếp như Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} và Cu^{2+} và các kim loại quý plasmonic như Au, Ag, Pt và Pd được lắng đọng trên bề mặt $g-C_3N_4$ thuộc kiểu pha tạp điền kẽ này. Trường hợp của các ion kim loại kiềm ví dụ Li^+ , Na^+ và K^+ thì pha tạp theo kiểu xen kẽ giữa các lớp. Sự pha tạp này gây ra sự phân bố điện tích không gian không đồng nhất làm tăng nồng độ hạt mang điện tự do, cải thiện tốc độ vận chuyển và phân tách điện tích. Như vậy với các nguyên tố kim loại thì định nghĩa “pha tạp” không còn phù hợp vì các cation kim loại về cơ bản không đi vào bên trong mạng của đa lớp $g-C_3N_4$. Thay vào đó, sự kết hợp của các cation kim loại với $g-C_3N_4$ thường được mô tả là “trang trí kim loại”.

(a) Pha tạp điền kẽ (b) Pha tạp giữa các lớp



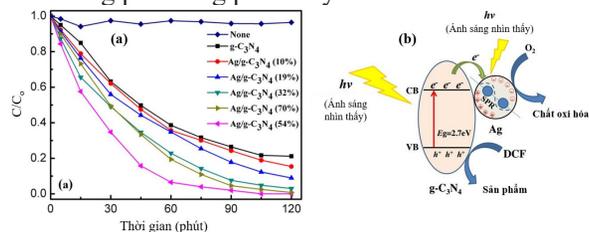
Hình 2.2. Vị trí của các cation kim loại trong cấu trúc gh-heptazin của $g-C_3N_4$: (a) pha tạp kiểu điền kẽ và (b) pha tạp giữa các lớp [10].

2.3. Phủ hạt nano kim loại Ag lên bề mặt vật liệu $g-C_3N_4$

Kết hợp kim loại quý với $g-C_3N_4$ là phương pháp hiệu quả để cải thiện hoạt tính quang xúc tác của vật liệu nền $g-C_3N_4$ [8]. Nguyên nhân làm tăng hiệu suất quang xúc tác của các hạt nano kim loại quý chủ yếu là do: 1. Sự hấp thụ năng lượng ánh sáng ở cả vùng tử ngoại và vùng nhìn thấy; 2. Khi chiếu xạ ánh sáng, các điện tử trong dải dẫn sẽ tạo ra các điện tử năng lượng cao để kích hoạt cho các phản ứng quang hóa; 3. Trong các hệ quang xúc tác phủ kim loại quý, cả quá trình hấp thụ ánh sáng và xúc tác đều diễn ra trên bề mặt các hạt nano kim loại quý; 4. Mật độ các điện tử quang sinh trên bề mặt kim loại quý cao hơn nhiều so với các chất bán dẫn do các kim loại này có tính

dẫn điện tốt; 5. Quan trọng nhất là trên bề mặt các kim loại quý thường xảy ra hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt [7].

Tác giả Zhang và cộng sự đã nghiên cứu tăng cường hoạt tính quang xúc tác của $g-C_3N_4$ thông qua khả năng phân hủy Diclofenac (DCF) bằng cách phủ các hạt Ag lên trên bề mặt của $g-C_3N_4$. Các chất xúc tác quang hỗn hợp Ag/ $g-C_3N_4$ với phần trăm Ag khác nhau được điều chế thông qua phương pháp phản ứng quang hóa. Sự pha tạp kim loại Ag không ảnh hưởng đến hình thái và cấu trúc tinh thể của chất xúc tác quang $g-C_3N_4$. Vật liệu tổng hợp Ag/ $g-C_3N_4$ cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh hơn và hoạt tính quang xúc tác tốt hơn so với $g-C_3N_4$ tinh khiết trong quá trình phân hủy DCF dưới ánh sáng nhìn thấy (Hình 2.3a). Sự phân hủy quang học DCF tuân theo định luật động học bậc nhất và giá trị hằng số tốc độ của sự phân hủy DCF so với Ag/ $g-C_3N_4$ (54%) lớn gấp 3,1 lần so với $g-C_3N_4$ tinh khiết. Hoạt tính xúc tác quang tăng cường của Ag/ $g-C_3N_4$ bắt nguồn từ hiệu ứng plasmon bề mặt của các hạt nano Ag và sự tiếp giáp dị thể tốt giữa Ag và $g-C_3N_4$ (Hình 2.3b). Trong vật liệu này, các lỗ trống phát sinh quang đóng một vai trò quan trọng và các điện tử đóng vai trò nhỏ trong phản ứng phân hủy DCF.



Hình 2.3. (a) Khả năng phân hủy DCF và (b) cơ chế tăng cường hoạt tính quang xúc tác của $g-C_3N_4$ phủ Ag.

Trong một nghiên cứu của tác giả Sun và cộng sự, nhóm tác giả đã công bố rằng vật liệu $g-C_3N_4$ phủ Ag có khả năng phân hủy gần như hoàn toàn RhB sau 120 phút chiếu sáng. Kết quả của tác giả Li và cộng sự lại cho thấy $g-C_3N_4$ phủ Ag có thể phân hủy được 90% RhB 10 ppm chỉ sau 30 phút chiếu sáng.

3. Kết luận

Theo các kết quả nghiên cứu trên, có thể nâng cao khả năng quang xúc tác của vật liệu $g-C_3N_4$ bằng nhiều cách khác nhau, như tạo vật liệu tổ hợp với các bán dẫn khác, pha tạp kim loại hoặc phủ các kim loại quý. Tuy nhiên việc lựa chọn phương pháp tổng hợp để đạt được mẫu có chất lượng tốt, cho khả năng quang xúc tác cao còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố như tiền chất và điều kiện phòng thí nghiệm.

Tài liệu tham khảo

- Zhang S., Gu P., Ma R. et al (2019), "Recent developments in fabrication and structure regulation of visible-light-driven $g-C_3N_4$ -based photocatalysts towards water purification: A critical review", Catal. Today, 335, 65-77.
- Zou X., Silva R., Goswami A. et al (2015), "Cu-doped carbon nitride: Bio-inspired synthesis of H₂-evolving electrocatalysts using graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) as a host material", Appl. Surf. Sci., 357, 221-228.
- Tonda S., Kumar S., Kandula S. et al (2014), "Fe-doped and -mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight", J. Mater. Chem. A, 2(19), 6772-6780.
- Huang L., Xu H., Li Y. et al (2013), "Visible-light-induced $WO_3/g-C_3N_4$ composites with enhanced photocatalytic activity", Dalton T., 42(24), 8606-8616.
- Tao W., Wang M., Ali R. et al (2019), "Multi-layered porous hierarchical $TiO_2/g-C_3N_4$ hybrid coating for enhanced visible light photocatalysis", Appl. Surf. Sci., 495, 143435.
- Zhong Q., Lan H., Zhang M. et al (2020), "Preparation of heterostructure $g-C_3N_4/ZnO$ nanorods for high photocatalytic activity on different pollutants (MB, RhB, Cr(VI) and eosin)", Ceram. Int., 46, 0272-0280.
- Ong W.-J., Tan L.-L., Chai S.-P. et al (2015), "Heterojunction engineering of graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) via Pt loading with improved daylight-induced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane", Dalton T., 44(3), 1249-57.
- Chen L., Man Y., Chen Z. et al (2016), "Ag/ $g-C_3N_4$ layered composites with enhanced visible light photocatalytic performance", Mater. Res. Express, 3(11), 115003.
- Samanta S., Martha S., and Parida K. (2014), "Facile Synthesis of Au/ $g-C_3N_4$ Nanocomposites: An Inorganic/Organic Hybrid Plasmonic Photocatalyst with Enhanced Hydrogen Gas Evolution Under Visible-Light Irradiation", Chem. Cat. Chem., 1-11.
- Wen J., Xie J., Chen X. et al (2017), "A review on $g-C_3N_4$ -based photocatalysts", Appl. Surf. Sci., 391, 72-123.
- Liu C. G., Wu X. T., Li X. F. et al (2014), "Synthesis of graphene-like $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ nanocomposites with high photocatalytic activity and applications in drug delivery", RSC Adv., 4(107), 62492-62498.