

CHẾ TẠO VẬT LIỆU Ag_3PO_4 BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA VÀ NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA CHÚNG

Vũ Thanh Mai^{1*}, Bùi Thị Thu Hiền¹, Nguyễn Mạnh Hùng², Trần Thị Kim Chi¹

¹Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam;

²Trường Đại học Mỏ Địa chất, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam;

*Email: thanhmai270796@gmail.com

Tóm tắt:

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu Ag_3PO_4 bằng phương pháp đồng kết tủa. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy vật liệu Ag_3PO_4 chế tạo được có dạng cầu, kích thước trong khoảng 200-400 nm. Vật liệu có cấu trúc lập phương tâm khối được khảo sát thông qua phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán xạ Raman. Khả năng quang xúc tác của Ag_3PO_4 được đánh giá bởi sự suy giảm nồng độ của dung dịch Rhodamine B (RhB) 10 ppm dưới sự chiếu xạ của đèn Xenon. Kết quả cho thấy vật liệu Ag_3PO_4 cho khả năng quang xúc tác cao, xử lý được hoàn toàn RhB trong dung dịch sau 20 phút chiếu sáng.

Từ khóa: Ag_3PO_4 , đồng kết tủa, quang xúc tác.

GIỚI THIỆU

Hiện nay, cùng với sự phát triển nhanh chóng của khoa học kỹ thuật, con người đang phải đối mặt với vấn đề ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, đặc biệt là môi trường nước. Thực trạng cho thấy, nguồn nước ngày càng bị nhiễm bẩn bởi chất thải từ các nhà máy, trong đó phải kể đến các kim loại nặng, các chất hữu cơ khó phân hủy như thuốc nhuộm trong công nghệ dệt, ma...[1]. Thêm vào đó, cơ sở hạ tầng hiện nay cho việc xử lý nước thải vẫn chưa bắt kịp với quy định ngày càng nghiêm ngặt và nhu cầu ngày càng tăng về chất lượng nước. Do đó, việc nghiên cứu làm sạch nước và phân hủy các chất hữu cơ độc hại ra khỏi môi trường nước với hiệu suất cao, chi phí thấp là nhiệm vụ được nhiều nhóm quan tâm [2-4]. Một trong những giải pháp ưu việt phải kể đến là việc sử dụng công nghệ quang xúc tác để loại bỏ chất gây ô nhiễm. Đây là công nghệ cho hiệu quả cao, giá thành rẻ và thân thiện với môi trường. Các chất xúc tác quang dựa trên oxit kim loại như TiO_2 [5, 6] hoặc ZnO [7, 8] đã được sử dụng rộng rãi trong ứng dụng quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ. Tuy nhiên chúng có năng lượng vùng cấm lớn, do đó chỉ sử dụng hiệu quả ánh sáng trong vùng tử ngoại. Như đã biết, vùng ánh sáng tử ngoại chỉ chiếm khoảng 5% toàn bộ quang phổ mặt trời, trong khi khoảng 43% là thuộc về vùng ánh sáng nhìn thấy. Vì vậy, để sử dụng hiệu quả nguồn năng lượng mặt trời cho ứng dụng quang xúc tác, nhiều công bố đã tập trung nghiên cứu chế tạo các hệ vật liệu mới có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến.

Trong những năm gần đây, các vật liệu nano cacbon như ống nano cacbon [9], graphene, graphene oxide [10, 11] thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong ứng dụng làm sạch môi trường bởi khả năng phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm nước khi được kích thích bằng ánh sáng nhìn thấy [12, 13]. Bên cạnh các vật liệu nano cacbon đã biết, vật liệu bán dẫn bạc photphat (Ag_3PO_4) được chú ý sau phát hiện vào năm 2010 về khả năng quang xúc tác rất cao của nó [14]. Khả năng ứng dụng vượt trội trong công nghệ quang xúc tác của vật liệu này xuất phát từ các đặc trưng cấu trúc, hình thái bề mặt, đặc biệt là năng lượng vùng cấm. Độ rộng vùng cấm của Ag_3PO_4 khoảng 2,36 eV (nếu coi chuyển mức năng lượng là gián tiếp), khoảng 2,43 eV (nếu coi chuyển mức năng lượng là trực tiếp), do đó Ag_3PO_4 có khả năng hấp thụ bức xạ trong vùng ánh sáng khả kiến [14-17]. Đặc biệt hơn, Ag_3PO_4 có thể đạt được hiệu suất lượng tử gần 90% trong phản ứng ôxi hóa nước dưới ánh sáng kích thích xung quang 420 nm [14, 18], trong khi sử dụng các chất bán dẫn khác như BiVO_4 hoặc TiO_2 pha tạp N chỉ đạt hiệu suất 20% [19-21]. Vì vậy Ag_3PO_4 có khả năng cho hiệu quả cao trong phản ứng quang xúc tác phân tách nước cũng như phân hủy các hợp chất hữu cơ ô nhiễm khi được kích thích bằng ánh sáng khả kiến.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát qui trình chế tạo vật liệu Ag_3PO_4 bằng phương pháp đồng kết tủa và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp được.

THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Hóa chất được sử dụng: AgNO_3 (99,98%, Trung Quốc), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (99%, Trung Quốc), RhodamineB (95%, Sigma Aldrich).

2.2. Quy trình chế tạo vật liệu Ag_3PO_4

Dung dịch AgNO_3 (dung dịch A) và dung dịch Na_2HPO_4 (dung dịch B) được chuẩn bị bằng cách cân muối AgNO_3 và Na_2HPO_4 hòa tan vào lượng nước cất thích hợp để được các dung dịch muối nồng độ 0,2M. Đổ từ từ dung dịch B vào dung dịch A tạo thành hỗn hợp dung dịch đồng nhất (dung dịch C). Khuấy từ dung dịch C trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng để tạo ra các hạt kết tủa màu vàng. Kết tủa được lọc rửa bằng nước cất và sấy khô trong không khí ở nhiệt độ phòng là Ag_3PO_4 dạng bột màu vàng.

2.3. Thí nghiệm quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu Ag_3PO_4 được khảo sát qua khả năng phân hủy Rodamine B trong dung dịch dưới sự kích thích của đèn Xenon. Ag_3PO_4 cho vào 60 ml dung dịch RodamineB 10ppm khuấy từ trong điều kiện không chiếu sáng 30 phút để đạt trạng thái hấp phụ bão hòa. Sau đó, dung dịch được đem ra chiếu sáng, sau những khoảng thời gian nhất định, một lượng nhỏ dung dịch được lấy ra, đo phổ hấp thụ và xác định nồng độ RodamineB còn lại trong dung dịch.

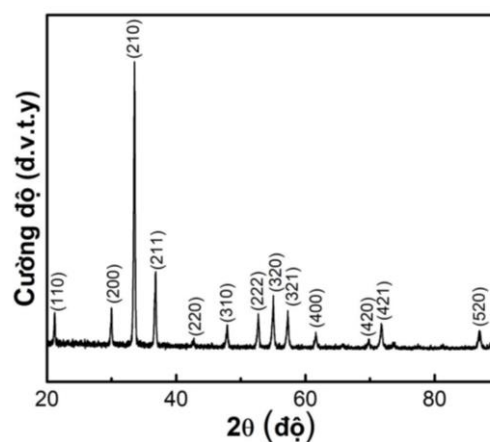
2.4. Các phương pháp nghiên cứu thực nghiệm

Cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (D8-Advance, Bruker với bức xạ $\text{Cu-K}\alpha$) và phổ tán xạ Raman (LabRam HR 800, Horiba). Nghiên cứu hình thái bề mặt vật liệu bằng hiển vi điện tử quét (S-4800, Hitachi). Nồng độ dung dịch RhB sau khi xử lý quang xúc tác xác định thông qua phép đo phổ hấp thụ (Duetta, Horiba).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

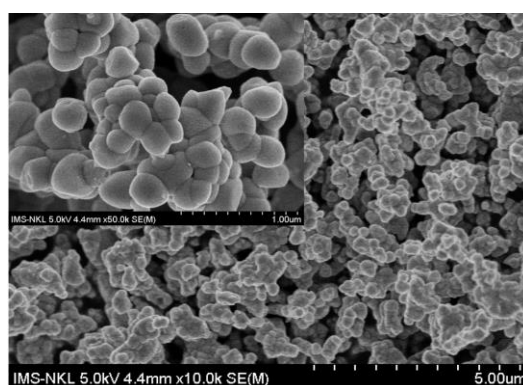
Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu Ag_3PO_4 chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa được trình bày trên hình 1, cho thấy mẫu Ag_3PO_4 chế tạo được xuất hiện các đỉnh tại vị trí góc 2θ

khoảng 21,1; 29,5; 33,4; 36,8; 42,7; 47,8; 52,6; 54,9; 57,1; 61,5; 69,8; 71,8; 86,9 độ tương ứng với các mặt phẳng mạng (110); (200); (210); (211); (220); (310); (222); (320); (321); (400); (420); (421); (520) theo thẻ chuẩn JCPDS số 06-0505 của tinh thể Ag_3PO_4 . Vị trí các đỉnh phổ của mẫu trùng khớp với thẻ chuẩn, ngoài ra không quan sát thấy đỉnh lạ, điều này chứng tỏ mẫu Ag_3PO_4 chế tạo được hoàn toàn đơn pha. Cũng theo thẻ chuẩn này, tinh thể Ag_3PO_4 có dạng lập phương tâm khối, thuộc nhóm không gian P4-3n [16, 22, 23].



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Ag_3PO_4

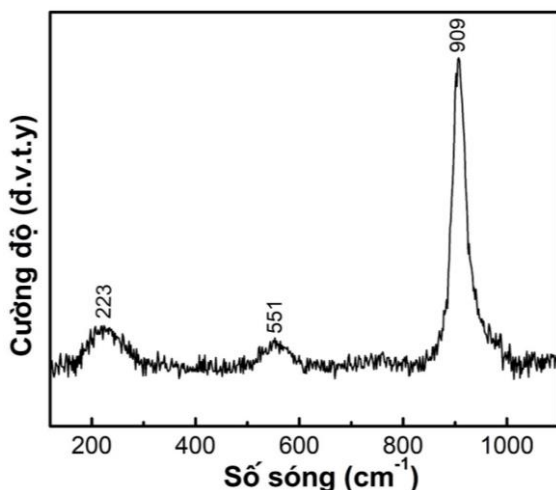
Các thông số mạng tinh thể của mẫu Ag_3PO_4 chế tạo được tính toán dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X bằng phần mềm Unicell. Kết quả cho thấy hằng số mạng và thể tích ô mạng tinh thể vào khoảng 5,972 Å và 213 Å³.



Hình 2: Ảnh SEM của mẫu Ag_3PO_4

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu Ag_3PO_4 chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa được trình bày trên hình 2. Kết quả cho thấy mẫu có hạt tựa cầu, kích thước trong khoảng 200-400 nm.

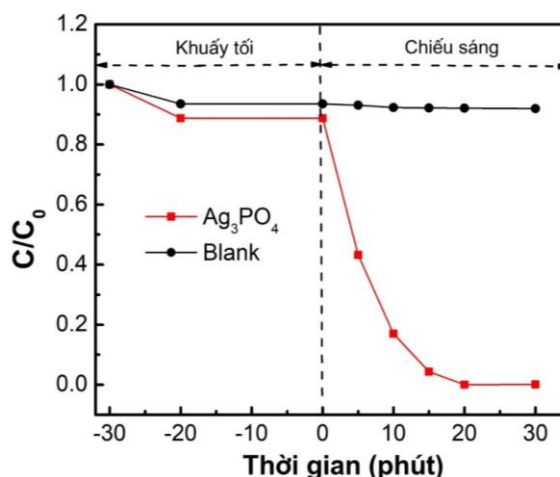
Phổ tán xạ Raman của mẫu Ag_3PO_4 đã chế tạo được trình bày trên hình 3. Trong đó, đỉnh có cường độ cao nhất tại vị trí 909 cm^{-1} được cho là tương ứng với dao động co giãn đối xứng của nhóm $[\text{PO}_4]$; đỉnh phổ tại vị trí 551 cm^{-1} đặc trưng cho dao động co giãn đối xứng của liên kết P-O-P; đỉnh phổ tại vị trí 223 cm^{-1} được cho là liên quan đến dao động quay và chuyển động tịnh tiến của nhóm $[\text{PO}_4]$. Các kết quả trên hoàn toàn phù hợp với các công bố khoa học trước đó về phổ raman của vật liệu Ag_3PO_4 [24-26].



Hình 3: Phổ tán xạ Raman của mẫu Ag_3PO_4

Để nghiên cứu khả năng quang xúc tác của vật liệu Ag_3PO_4 đã chế tạo, chúng tôi đánh giá thông qua khả năng phân hủy RhB 10ppm trong dung dịch dưới sự chiếu sáng của đèn Xenon 350W. Hình 4 là đồ thị biểu diễn sự thay đổi C/C_0 theo thời gian chiếu xạ, trong đó C_0 và C là nồng độ RhB tại thời điểm ban đầu và sau những khoảng thời gian chiếu sáng khác nhau. Tốc độ phân hủy quang (C/C_0) của mẫu Ag_3PO_4 có thể đánh giá được khả năng phân hủy RhB.

Kết quả trên đồ thị hình 4 cho thấy, quá trình hấp phụ đã đạt trạng thái bão hòa sau 30 phút khuấy trong tối. Sau 5 phút đầu chiếu sáng, nồng độ RhB đã suy giảm hơn 60%, và sau 20 phút phản ứng quang xúc tác diễn ra, RhB đã bị phân hủy hoàn toàn. Kết quả này chứng tỏ mẫu Ag_3PO_4 chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa thể hiện khả năng quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng khả kiến. Điều này có thể được giải thích do Ag_3PO_4 có độ rộng vùng cấm hẹp, có thể hấp thụ bước sóng lên đến 530 nm và mở rộng sang vùng khả kiến [14, 27] vì thế rất phù hợp với vai trò là chất xúc tác quang dưới sự kích thích của ánh sáng nhìn thấy.



Hình 4: Kết quả xử lý quang xúc tác của mẫu Ag_3PO_4

Cơ chế quang xúc tác của vật liệu Ag_3PO_4 có thể được giải thích như sau: đầu tiên Ag_3PO_4 hấp thụ photon ánh sáng có năng lượng $h\nu$, các electron bị kích thích nhảy từ vùng hóa trị lên vùng dẫn trở thành các electron tự do, đồng thời lỗ trống được sinh ra ở vùng hóa trị; các điện tử tự do và lỗ trống có thể di chuyển đến các vị trí trên bề mặt vật liệu, nơi chúng có thể phản ứng với nước và oxy để tạo ra các gốc OH^* và O_2^- có tính oxi hóa cao; các gốc này sẽ phân hủy RhB thành CO_2 và H_2O .

KẾT LUẬN

Vật liệu Ag_3PO_4 được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Vật liệu chế tạo được có cấu trúc lập phương tâm khối với kích thước hạt trong khoảng 200-400 nm. Vật liệu có khả năng quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng khả kiến, phản ứng quang xúc tác phân hủy RhodamineB nồng độ 10 ppm xảy ra hoàn toàn sau 20 phút chiếu sáng bằng đèn Xenon.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (đề tài mã số CSCL04.08/22-23).

Tài liệu tham khảo

1. R. P. Schwarzenbach, T. Egli, T. B. Hofstetter, von U. Gunten, B. Wehrli, *Annual Review of Environment and Resources* **35** (1), (2010) 109-136.

2. K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, J. C. Juan, *Water Res* **88**, (2016) 428-448.
3. R. R. Jitta, R. Gundeboina, N. K. Veldurthi, R. Guje, V. Muga, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **90** (11), (2015) 1937-1948.
4. N. Yahya, F. Aziz, N. A. Jamaludin, A. M. Mutalib, A. F. Ismail, W. N. Salleh, J. Jaafar, N. Yusof, A. N. Ludin, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6** (6), (2018) 7411-7425.
5. A. Miyoshi, S. Nishioka, K. Maeda, *Chemistry – A European Journal* **24** (69), (2018) 18204-18219.
6. M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, D. D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental* **125**, (2012) 331-349.
7. X. Chen, Z. Wu, D. Liu, Z. Gao, *Nanoscale Res Lett* **12** (1), (2017) 143-1-10.
8. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, *J Hazard Mater* **133** (1-3), (2006) 226-232.
9. Z. Sui, Q. Meng, X. Zhang, R. Ma, B. Cao, *Journal of Materials Chemistry* **22** (18), (2012) 8767-8771.
10. C. Zhu, D. Du, Y. Lin, *2D Materials* **2** (3), (2015) 032004-1-17.
11. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv Mater* **22** (35), (2010) 3906-3924.
12. Y. Yang, H. Zhao, H. Yang, P. Qiu, B. Zhou, N. Zhang, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6** (1), (2018) 890-897.
13. J. Fu, J. Yu, C. Jiang, B. Cheng, *Advanced Energy Materials* **8** (3), (2018) 1701503-1-31.
14. Z. Yi, J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, H. Stuart-Williams, H. Yang, J. Cao, W. Luo, Z. Li, Y. Liu, R. L. Withers, *Nat Mater* **9** (7), (2010) 559-564.
15. J. M. Kahk, D. L. Sheridan, A. B. Kehoe, D. O. Scanlon, B. J. Morgan, G. W. Watson, D. J. Payne, *J. Mater. Chem. A* **2** (17), (2014) 6092-6099.
16. L. Xu, Q. Lang, Y. Zhao, W. Wang, H. Liu, R. Wang, *Ferroelectrics* **515** (1), (2017) 127-133.
17. G. Botelho, J. Andres, L. Gracia, L. S. Matos, E. Longo, *Chempluschem* **81** (2), (2016) 202-212.
18. T. A. Vu, C. D. Dao, T. T. T. Hoang, K. T. Nguyen, G. H. Le, P. T. Dang, H. T. K. Tran, T. V. Nguyen, *Materials Letters* **92**, (2013) 57-60.
19. S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, M. H. Cho, *New Journal of Chemistry* **40** (4), (2016) 3000-3009.
20. Y. Bu, Z. Chen, *Electrochimica Acta* **144**, (2014) 42-49.
21. M. A. M. J. M. Ashokkumar, P. Arunachalam, *Applied Catalysis A: General* **555**, (2018) 47-74.
22. X. Ma, B. Lu, D. Li, R. Shi, C. Pan, Y. Zhu, *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (11), (2011) 4680-4687.
23. H. Hu, Z. Jiao, H. Yu, G. Lu, J. Ye, Y. Bi, *Journal of Materials Chemistry A* **1** (7), (2013) 2387-2390.
24. G. Botelho, J. C. Sczancoski, J. Andres, L. Gracia, E. Longo, *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (11), (2015) 6293-6306.
25. H. Agbe, N. Raza, D. Doodoo-Arhin, A. Chauhan, R. V. Kumar, *Heliyon* **4** (4), (2018) e00599.
26. B. Chai, J. Li, Q. Xu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53** (21), (2014) 8744-8752.
27. P. Amornpitoksuk, K. Intarasuwan, S. Suwanboon, J. Baltrusaitis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52** (49), (2013) 17369-17375.