



## Nghiên cứu chế tạo và đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cho phản ứng điều chế hydro từ nước

### Synthesis and photocatalytic activity evaluation of Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material for hydrogen evolution reaction

Giáp Văn Hưng<sup>1\*</sup>, Norbert Steinfeldt<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Tuyết Mai<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội*

<sup>2</sup>*Viện Xúc tác Leibniz, LIKAT, Rostock, CHLB Đức*

\*Email: [hunggiap246@gmail.com](mailto:hunggiap246@gmail.com)

#### ARTICLE INFO

Received: 25/09/2022

Accepted: 15/10/2022

Published: 11/12/2022

#### Keywords:

Carbon Nitride;

Gold nanoparticles; Hydrogen evolution reaction

#### ABSTRACT

In this research, we report on the synthesis of Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material and study the effect of Au deposition on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to optimize its photocatalytic performance. The presence of Au significantly enhances the light absorption and reduces the recombination rate of electron-hole pairs leading to improve the H<sub>2</sub> evolution efficiency. The highly improved efficiency is also due to the efficient transfer of photoelectrons between the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Au molecules. The report indicates that the chemical reduction method to deposit gold nanoparticles on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is an appropriate method with significant photocatalytic efficiency. The results open up another path for the synthesis of Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for hydrogen evolution applications.

#### Giới thiệu chung

Tìm kiếm các giải pháp bền vững cho vấn đề nhu cầu năng lượng quá mức (dầu mỏ, than đá, khí đốt tự nhiên ...) đang là một thách thức lớn đối với ngành công nghiệp nhiên liệu hiện nay [1-3]. Năng lượng mặt trời được biết đến như một nguồn năng lượng sạch, phổ biến và dồi dào, việc chuyển hóa nó thành các dạng năng lượng khác phù hợp với mục đích sử dụng đã được nghiên cứu và ứng dụng rất rộng rãi [4-6].

Hiện nay, các nhà khoa học đã đạt được những bước tiến quan trọng trong việc phát triển chất xúc tác quang bán dẫn, tuy nhiên vẫn cần những phát triển và cải tiến hơn nữa [7-10]. Do đó, thách thức đặt ra là phải tìm ra một loại vật liệu quang xúc tác có thể hấp thụ cực đại quang phổ của ánh sáng mặt trời, điều này có ý nghĩa to lớn trong khoa học nhiên liệu ngày nay.

Do đó, việc phát triển các chất xúc tác quang với độ rộng vùng cấm thích hợp, khả năng phân tách hạt tải điện hiệu quả và diện tích bề mặt lớn có ý nghĩa lớn trong việc cải thiện khả năng hấp thụ quang phổ mặt trời của chất xúc tác [11-14].

Trong cấu trúc của carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), hệ thống liên hợp π được hình thành dựa trên sự lai hóa sp<sup>2</sup> của các nguyên tử C và N, tạo cho g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> một giá trị độ rộng vùng cấm tương đối thấp trong họ carbon nitrua [15-19]. Thông thường, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có độ rộng vùng cấm khoảng 2,7 ~ 2,8 eV, cho phép nó hấp thụ ánh sáng nhìn thấy lên đến ~ 460 nm. Carbon nitride được coi là chất xúc tác bán dẫn hữu cơ không chứa kim loại, cấu trúc của nó chứa các dị vòng thơm C-N trong mạng g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ngoài ra, tính ổn định nhiệt và hóa học của vật liệu có ý nghĩa quan trọng trong các ứng dụng quang xúc tác của nó [20].

Tuy nhiên, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cũng có một số nhược điểm hạn chế khi ứng dụng vào thực tế. Những hạn chế này bao gồm a) tỷ lệ tái tổ hợp tương đối cao của các hạt tải điện, b) sự hấp thụ hạn chế đối với dải ánh sáng có bước sóng trên 460 nm, và c) độ dẫn điện cực thấp [21,22]. Để cải thiện và tối ưu hóa hoạt tính quang xúc tác của nó, nhiều phương pháp đã được đề xuất và thử nghiệm để sửa đổi và kiểm soát cấu trúc của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bao gồm độ rộng vùng cấm, sự hình thành cấu trúc dị thể, cấu trúc điện tử, kiểm soát hình dạng (0-3D) của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [23]. Kết hợp các ion kim loại (ví dụ, Ni và Co) và phi kim loại (ví dụ, N, C, B và P) vào cấu trúc của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> là phương pháp phổ biến nhất hiện nay. Trong quá trình đồng trùng hợp, quy trình pha tạp dẫn đến sự thay đổi cấu trúc điện tử và cấu hình vùng năng lượng của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, do đó dẫn đến sự thay đổi vùng hấp thụ ánh sáng [24,25].

Trong những năm gần đây, xúc tác quang plasmonic được nghiên cứu rộng rãi nhờ khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến một cách hiệu quả. Các nghiên cứu về vật liệu plasmonic đã chứng minh rằng hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) trên bề mặt vật liệu nano plasmonic như kim loại vàng (Au), bạc (Ag) và đồng (Cu) có thể được kiểm soát và làm tăng hiệu quả cho các phản ứng hóa học với năng lượng kích thích thấp. Các kích thích LSPR được mô tả là sự dao động tập thể của các điện tử dẫn ở bề mặt của hạt nano plasmonic với sự kích thích của ánh sáng tới và có thể được kiểm soát thông qua các thông số vật lý và hóa học của vật liệu. Xúc tác plasmonic sẽ sử dụng năng lượng từ các dao động này để thúc đẩy phản ứng hóa học trên bề mặt. [26-29].

Với các đặc tính như trên, trong nội dung nghiên cứu này, vật liệu nano vàng được kết hợp với carbon nitride với hi vọng tạo ra được loại quang xúc tác có hiệu quả cao. Vật liệu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp và khảo sát sự ảnh hưởng của việc lắng đọng AuNPs trên g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sau đó đánh giá khả năng chuyển hóa H<sub>2</sub>O thành H<sub>2</sub> của vật liệu với sự hỗ trợ của TEOA (triethanolamine) đóng vai trò như một chất cho điện tử.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất và thiết bị

Urea, Chloroauric acid (HAuCl<sub>4</sub>), Sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) Isopropanol, polyvinylpyrrolidone (PVP), Natri citate được mua từ hãng Merck Chemicals GmbH, Đức.

Các mẫu bột nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi lại trên máy đo nhiễu xạ phân tích X'Pert được trang bị đầu dò Xcelerator sử dụng các khe phân kỳ tự động và bức xạ Cu K $\alpha$ 1 (40 kV, 40 mA;  $\lambda = 0,15406$  nm). Các cường độ thu được đã được chuyển đổi từ các khe phân kỳ tự động sang cố định (0,25 °) để phân tích thêm. Việc xác định pha được thực hiện bằng cơ sở dữ liệu PDF-2 của Trung tâm Dữ liệu nhiễu xạ Quốc tế (ICDD). Quang phổ quang điện tử tia X (XPS) được ghi lại trên một quang phổ kế quang điện tử (Multilab 2000, Thermo Fisher, Hoa Kỳ) sử dụng bức xạ Al K $\alpha$  làm nguồn kích thích. Tất cả các phổ quang điện tử tia X (XPS) được quy chiếu tới vạch C1s ở 284,6 eV. Phổ UV-vis được đo bằng độ phản xạ khuếch tán (DRS) bằng máy quang phổ (Cary-5000, Agilent, USA) từ 200 đến 800 nm sử dụng BaSO<sub>4</sub> làm vật liệu chuẩn. Sự phát quang (PL) của các chất xúc tác được xác định trên máy quang phổ huỳnh quang (Agilent Technologies Inc., Mulgrave, Australia) ở nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích 350 nm.

### Tổng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

#### Tổng hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Ban đầu, 6 gam urea được đưa vào một chén sứ (cao 55 mm, đường kính 45 mm). Chén được đặt trong lò nung, có nắp đậy và nung đến 550°C với tốc độ không đổi (4°C/phút) và nung trong 2 giờ trong môi trường yếm khí. Sản phẩm màu vàng thu được được là g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

#### Tổng hợp Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Tổng hợp Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng phương pháp quang lắng đọng: Để lắng đọng Au, 200 mg chất nền g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được đưa vào bình 3 cổ, sau đó thêm 3 ml dung dịch isopropanol và lượng axit chloroauric (HAuCl<sub>4</sub>, 0,01M) tương ứng. Hỗn dịch được đổ đầy nước cất đến thể tích 50 ml. Sau đó, huyền phù được xử lý bằng siêu âm trong 15 phút để đồng nhất các thành phần trong dung dịch. Trong các bước tiếp theo, huyền phù đã đồng nhất được khuấy trong 15 phút dưới dòng khí khí nitơ để loại bỏ oxy hòa tan khỏi hỗn hợp phản ứng. Sau đó, ánh sáng (đèn Xenon 200W) được bật và hỗn hợp phản ứng được chiếu xạ ở môi trường nitơ trong 3 giờ. Trong thời gian đó, màu sắc của dung dịch thay đổi có thể được coi là dấu hiệu cho thấy các hạt nano vàng đã được hình thành. Sau đó, huyền phù được ly tâm và chất rắn thu được được rửa bằng nước cất, và cuối cùng được làm khô ở 80°C trong tủ sấy.

Tổng hợp Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng phương pháp khử hóa học: 200 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được đưa vào cốc có mỏ chứa 20 ml nước cất. Hỗn hợp thu được được xử lý bằng siêu âm trong 2 giờ. Tiếp theo, 2ml H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (0,01M) được thêm vào huyền phù sau đó khuấy hỗn hợp trong 48 giờ trong bóng tối ở nhiệt độ phòng. Sau đó thêm 2 ml dung dịch NaBH<sub>4</sub> (0,01M) vào hỗn hợp. Sau khi khuấy hỗn hợp thêm 2 giờ trong bóng tối, huyền phù được ly tâm (9000 vòng/phút), chất rắn thu được được rửa bằng nước cất, sau đó làm khô qua đêm trong không khí ở 80°C.

Tổng hợp Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng phương pháp khử hóa học, sử dụng cả chất khử và chất hoạt động bề mặt: 200 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được cho vào cốc có mỏ chứa 20ml nước cất, sau đó siêu âm trong 2 giờ. Sau khi thêm 2ml H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (0,01M), huyền phù thu được được khuấy trong 2 giờ. Sau đó thêm 200µl natri citrat (0,1M) rồi khuấy thêm 10 phút trước khi thêm 3 ml dung dịch NaBH<sub>4</sub> (0,1M) mới. Sau 30 phút khuấy trộn nữa, hỗn hợp thu được được ly tâm (9000 vòng/phút), chất rắn thu được được rửa bằng nước cất, sau đó làm khô trong không khí qua đêm ở 80°C.

### Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Quá trình nghiên cứu hoạt tính xúc tác sử dụng máy GC (Agilent 6890) với dòng chảy Argon qua bình phản ứng. Trước khi chiếu xạ bằng ánh sáng trắng, dung dịch xúc tác được bơm vào khí Ar trong 15 phút để loại bỏ không khí.

Sau khi nhận giá trị diện tích GC (GC area) từ hệ GC để tính lượng H<sub>2</sub> sinh ra theo đơn vị µmol.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>, công thức sau đã được sử dụng:

$$\tau_{H_2} = \frac{F_{Ar} \cdot Vol\% H_2}{100\% \cdot V_m \cdot g_{cat}} \cdot 1000 \quad (\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$$

Trong đó:  $\tau_{H_2}$  là lượng H<sub>2</sub> sinh ra tính theo đơn vị µmol. h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>;  $F_{Ar}$  tốc độ dòng chảy của Argon (ml.min<sup>-1</sup>);  $V_m$  là thể tích monlan tại 25 °C,  $V_m = 24.5$  ml.mmol<sup>-1</sup>;  $g_{cat}$  là khối lượng xúc tác được dùng (mg);

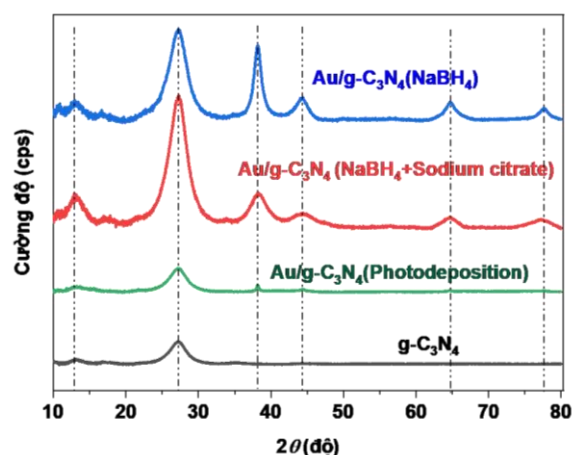
$Vol\% H_2$  là phần trăm thể tích của H<sub>2</sub>;  $Vol\% H_2 = \frac{A_{H_2}^{GC}}{f_{H_2}}$  với  $A_{H_2}^{GC}$  là giá trị diện tích pic của H<sub>2</sub> thu được từ máy GC,  $f_{H_2}$  là hệ số hiệu chuẩn của H<sub>2</sub>.

### Kết quả và thảo luận

#### Đặc trưng hình thái và cấu trúc

Nhiều xạ tia X được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể, thành phần pha và độ tinh khiết của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

và Au/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên hình 1 của các mẫu đều cho thấy các đỉnh tại  $2\theta = 13,1^\circ$  và  $27,3^\circ$ . Đỉnh nhỏ ở  $13,1^\circ$  được gán cho mặt phẳng (100) và đỉnh mạnh ở  $27,3^\circ$  được gán cho mặt phẳng (002) của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [30]. Đối với vật liệu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ta còn quan sát thêm được 4 đỉnh đặc trưng của Au kim loại ở  $2\theta = 38,1^\circ; 44,3^\circ; 64,7^\circ; 77,5^\circ$ . Tất cả bốn đỉnh tương ứng với phản xạ Bragg tiêu chuẩn (111), (200), (220) và (311) của mạng tinh thể lập phương tâm diện (fcc) [31] (JCPDS số 65-8601). Kết quả cho thấy, các hạt Au đã được lắng đọng thành công lên trên bề mặt của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Đối với các phương pháp tổng hợp AuNPs khác nhau, độ rộng pic và chiều cao của pic thay đổi đáng kể, mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NaBH<sub>4</sub>) và Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NaBH<sub>4</sub> + natri citrate) có độ rộng pic và chiều cao pic cao hơn mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (photodeposition), chứng tỏ các tinh thể Au và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tạo ra là lớn hơn.



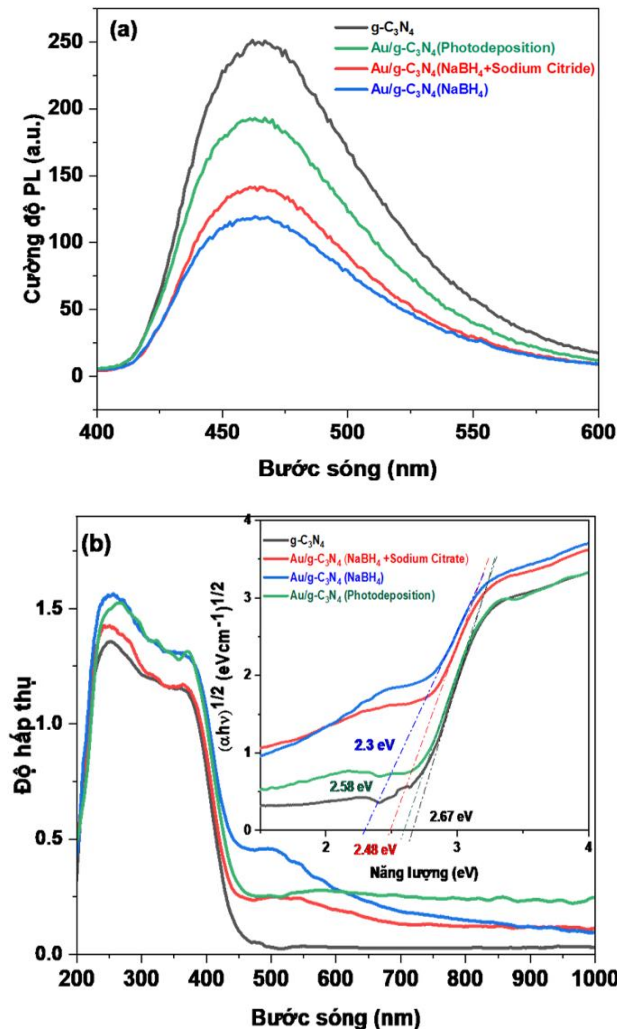
Hình 1. Giải đồ nhiễu xạ tia X của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tổng hợp bằng phương pháp khác nhau.

#### Đặc trưng tính chất quang

Quang phổ phát quang (PL) là một kỹ thuật dễ dàng để khảo sát hiệu quả của sự phân tách điện tích dưới sự chiếu xạ. Cường độ PL giảm cho thấy tốc độ tái tổ hợp của các cặp electron-lỗ trống giảm. Hình 2a cho thấy phổ PL của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trong dải 400-600 nm với bước sóng kích thích 350 nm. Tất cả các mẫu đều có dải phát xạ rộng ở 425-550 nm, tâm của dải phát xạ ở 465 nm, tương ứng với sự tái tổ hợp giữa các điện tử trong vùng dẫn và lỗ trống trong vùng hóa trị [16,29,32].

Mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cho thấy cường độ phổ PL cao nhất. Khi có mặt nano vàng cường độ phổ PL giảm đáng kể. Sự giảm cường độ phổ PL cao nhất thu được đối với mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NaBH<sub>4</sub>) (giảm khoảng 52%), so với mẫu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; tiếp theo là mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NaBH<sub>4</sub>+natri citrate)

và cuối cùng là Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Photodeposition). Điều này cho thấy rằng tốc độ tái tổ hợp của các cặp electron-lỗ trống được tạo quang đã bị triệt tiêu hiệu quả khi tải thêm các hạt nano Au lên trên bề mặt g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, đặc biệt là khi sử dụng phương pháp khử hóa học để tổng hợp Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Hình 2: (a) Quang phổ phát quang PL và (b) Quang phổ phản xạ khuếch tán UV – vis (DRS) của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau.

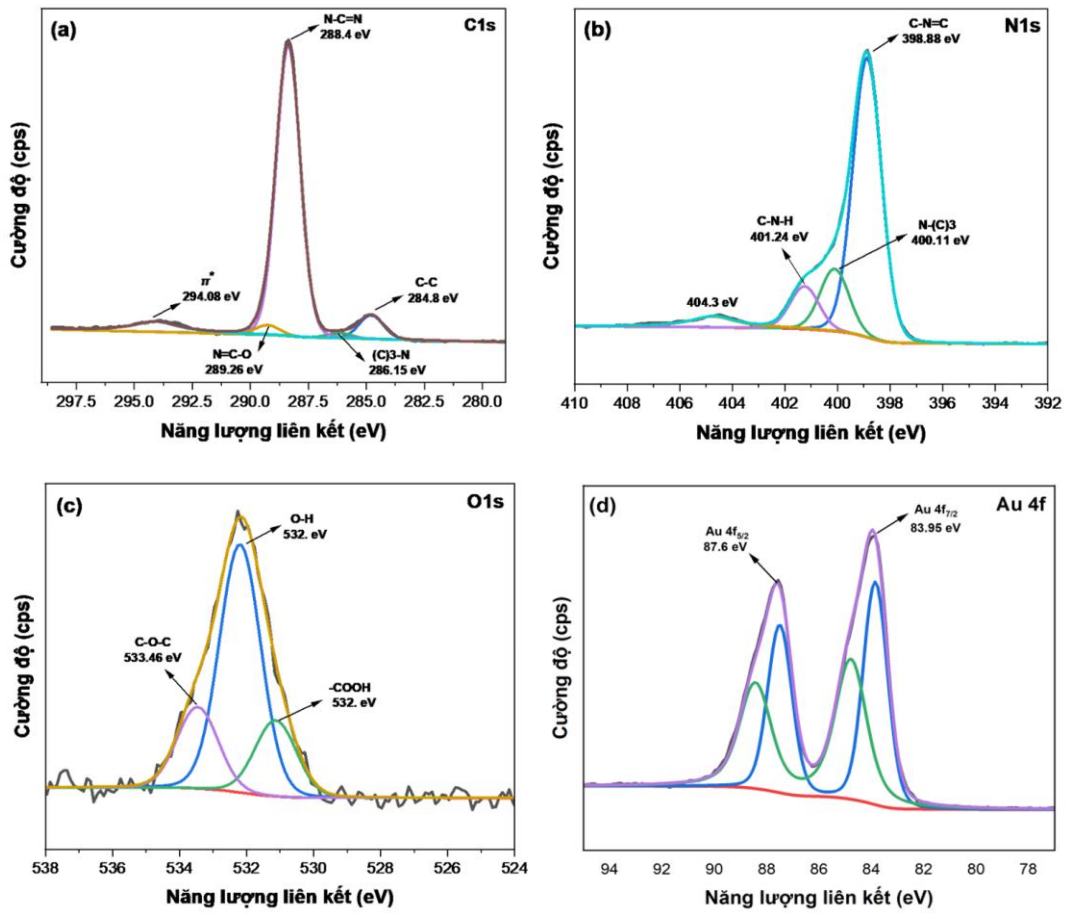
Phổ UV-vis DRS của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được trình bày trong Hình 2b. Tất cả các phổ đều thể hiện dải đặc trưng của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> trong khoảng 190–450 nm tương ứng với hai cực đại hấp thụ. Cực đại hấp thụ thứ nhất, ở khoảng 250 nm, tương ứng với sự chuyển đổi  $\pi \rightarrow \pi^*$  trong vòng thơm [192], trong khi vùng hấp thụ thứ hai ở 400 nm được gán cho bước chuyển  $n \rightarrow \pi^*$  tương ứng với sự chuyển điện tử từ orbital nitơ phân ly

không liên kết với orbital thơm phản liên kết trong các nhóm amin ở các cạnh [33].

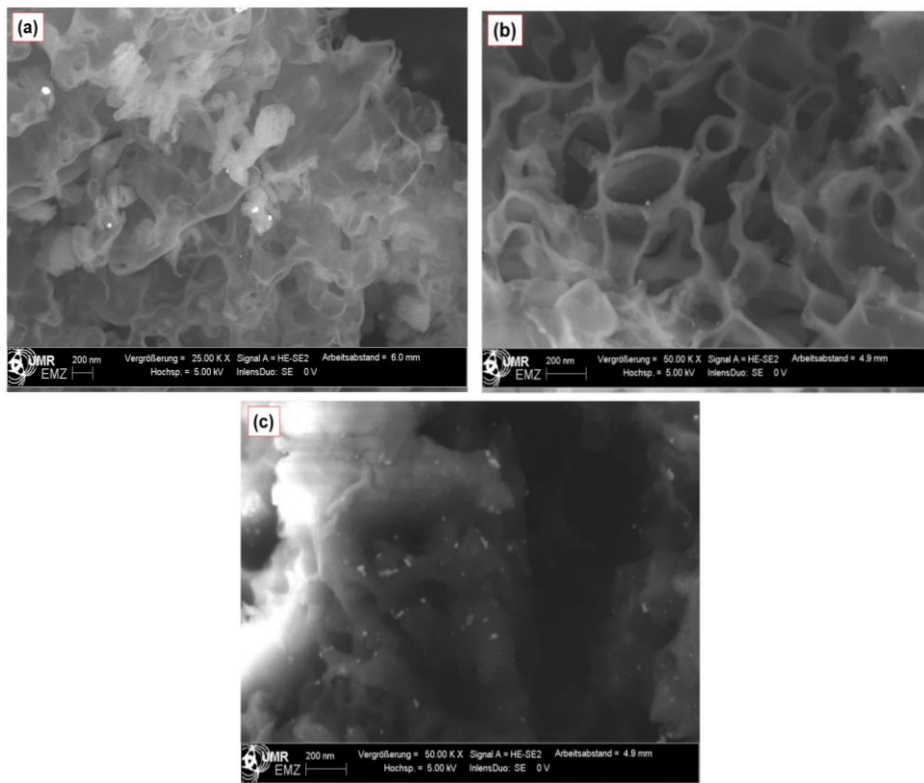
Ngoài ra, một dải hấp thụ rộng trong vùng 470–650 nm cũng được quan sát và được cho là có nguồn gốc từ hiệu ứng plasmon bề mặt (SPR) của AuNPs, chứng tỏ sự có mặt của AuNPs trên g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [26,27]. Sự kết hợp của các hạt nano vàng và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dẫn đến sự phát xạ photon, do đó vùng hấp thụ của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cũng được mở rộng, bằng chứng là độ rộng vùng cấm của vật liệu giảm đáng kể khi có mặt của Au trên bề mặt vật liệu.

### Trạng thái hóa học bề mặt

Để làm rõ hơn đặc trưng liên kết nguyên tố khi đưa các hạt nano Au lên bề mặt g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, vật liệu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NaBH<sub>4</sub>) đã được khảo sát, phổ quang điện tử tia X (XPS) của các nguyên tố chính là C, N, O và Au được đánh giá và đưa ra tại Hình 3. Trong hình 3, tín hiệu C 1s được biểu diễn ở năm cực đại trong dải năng lượng từ 284,8 đến 294,08 eV. Đỉnh ở 284,8 eV tương ứng với các cacbon tự do trên bề mặt phối trí C-C và C-H. Đỉnh yếu hơn nằm ở vùng năng lượng 286,1 eV được cho là do liên kết C-O từ sự hấp phụ CO<sub>2</sub> [34], từ liên kết cacbon phối trí sp<sup>3</sup> trong các khuyết tật g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [35], và từ C-OH trong nhóm hydroxyl [36]. Liên kết cacbon sp<sup>2</sup> được thể hiện ở mức năng lượng 288,4 eV có nguồn gốc trong cấu trúc thơm chứa N (N=C=N) [36] hoặc liên kết C=O [37,38]. Đặc tính của quá trình chuyển đổi sang  $\pi^*$  được thể hiện ở mức năng lượng 294,08 eV [39]. Phổ N 1s (Hình 3b) được chia thành bốn cực đại. Đỉnh ở 400,1 eV có thể được gán cho nhóm nitơ bậc ba N-(C)<sub>3</sub>, trong khi nhóm khác ở 398,8 eV được gán cho nguyên tử N có liên kết sp<sup>2</sup> trong C=N-C [40,41]. Đỉnh ở 401,2 eV xảy ra do sự hiện diện của một nguyên tử N liên kết với hai nguyên tử cacbon (C-N-C), và cực đại khác ở 404,3 eV là kết quả của sự kích thích nhóm amin và  $\pi$  [42]. Các O 1s (Hình 3c) ở năng lượng liên kết 532,2 eV và 533,4 eV tương ứng được gán cho nhóm hydroxyl và oxy hấp thụ, và 531,1 eV được gán cho N-C-O. Đối với phổ Au 4f (Hình 3d), hai cực đại tương ứng với Au 4f<sub>7/2</sub> (83,9 eV) và Au 4f<sub>5/2</sub> (87,6 eV) của kim loại Au<sup>0</sup> [43]. Phổ C 1s và N 1s của cấu trúc Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gần giống với phổ của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nguyên chất, cho thấy rằng việc nạp các hạt Au không thể thay đổi cấu trúc của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Kết quả trên khẳng định sự lắng đọng thành công của các hạt Au trên g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Hình 3. Phổ quang điện tử tia X (XPS) (a) C 1s, (b) N 1s, (c) O 1s và (d) Au 4f của Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau



Ảnh SEM của 3 mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tổng hợp bằng phương pháp khác nhau (Hình 4) cho thấy các lớp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> xếp chồng lên nhau một cách ngẫu nhiên gồm các cấu trúc xốp và sự phân bố khá đồng nhất. Nhìn chung, với 3 phương pháp tổng hợp khác nhau, các hạt nano vàng có kích thước nhỏ từ 5 nm đến 10 nm và phân bố đồng đều trên các lớp của cấu trúc g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Hình 4c cho thấy các hạt nano được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học sử dụng NaBH<sub>4</sub> có số lượng hạt lớn hơn và phân bố dày đặc hơn so với hai phương pháp còn lại. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có khung xốp kèm theo hiệu ứng SPR của các hạt nano vàng lan tỏa trên bề mặt g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, qua đó, dự đoán vật liệu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học sử dụng NaBH<sub>4</sub> sẽ cho hiệu suất quang xúc tác chuyển hóa H<sub>2</sub> cao nhất.

### Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

#### Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng nano vàng

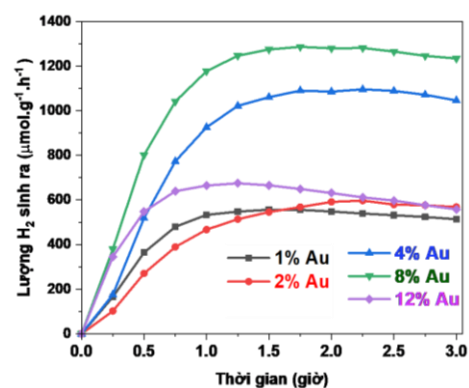
Đầu tiên, chúng tôi sẽ khảo sát sự ảnh hưởng của phần trăm khối lượng nano vàng trên g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đến hoạt tính xúc tác quang chuyển hóa nước thành H<sub>2</sub>. Các mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp bằng phương pháp quang lắng đọng với phần trăm khối lượng Au lần lượt là 1, 2, 4, 8, 12 %. Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác của chúng được thể hiện ở hình 5. Trong 1,5 giờ đầu chiếu xạ, lượng H<sub>2</sub> sinh ra tăng đáng kể theo thời gian. Lượng H<sub>2</sub> thu được nhiều nhất đối với mẫu xúc tác Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> chứa 8% Au (khoảng 1270  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Khi tăng lượng vàng đến 12%, lượng H<sub>2</sub> sinh ra giảm mạnh, chứng tỏ rằng 8% lượng Au là giới hạn trọng lượng mà Au có thể đưa lên g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> để thu được hiệu quả xúc tác quang tốt nhất. Tiếp tục chiếu xạ cho đến 3 giờ, lượng H<sub>2</sub> sinh ra có sự suy giảm nhưng không đáng kể, điều đó khẳng định rằng xúc tác Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có độ ổn định và độ bền tốt.

#### Khảo sát ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

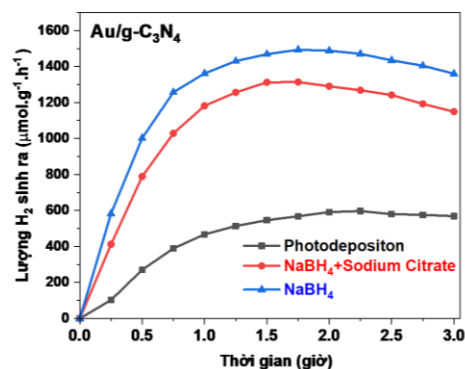
Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác cho phản ứng sinh H<sub>2</sub> của các mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau được thể hiện ở hình 6. Lượng H<sub>2</sub> sinh ra tăng dần theo thời gian trong 1,5 giờ chiếu xạ đầu tiên. Mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NaBH<sub>4</sub>) thu được lượng H<sub>2</sub> sinh ra cao nhất sau 1,5 giờ, với sản lượng khoảng 1480  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ . Tiếp theo đó là 1311  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  đối với mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NaBH<sub>4</sub>+natri citrate). Lượng H<sub>2</sub> thu được thấp nhất đối với mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được tổng hợp bằng phương pháp quang lắng đọng. Tiếp tục chiếu xạ cho đến 3 giờ. Các mẫu vẫn có độ bền và ổn định cao, lượng H<sub>2</sub> sinh ra giảm nhưng

không đáng kể. Qua đó kết luận được rằng phương pháp khử hóa học để tổng hợp Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cho kết quả xúc tác quang tốt nhất. Nguyên nhân có thể là do sử dụng phương pháp khử hóa học, Au<sup>3+</sup> sẽ bị khử triệt để thành Au<sup>0</sup> hơn việc khử Au<sup>3+</sup> bằng sự chiếu xạ, thêm vào đó các hạt nano Au với kích thước nhỏ, phân bố dày đặc và đồng đều trên g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sẽ giúp cho hiệu ứng SPR được tối ưu nhất từ đó giúp vật liệu có hoạt tính xúc tác được cải thiện. Sự hình thành các hạt nano Au trên bề mặt g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy, cải thiện sự phân tách và chuyển giao các hạt mang điện tích được tạo quang, và triệt tiêu sự tái tổ hợp của các cặp electron-lỗ trống quang sinh, qua đó làm tăng thời gian vận chuyển của các hạt mang điện tích, từ đó cải thiện được hoạt tính xúc tác.

Mặc dù cùng sử dụng chất khử là NaBH<sub>4</sub> nhưng xúc tác Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NaBH<sub>4</sub>+natri Citrate) có hoạt tính kém hơn mẫu Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NaBH<sub>4</sub>). Điều này được giải thích là do chất hoạt động bề mặt đã bao phủ một phần bề mặt của các hạt nano vàng dẫn đến làm giảm hoạt tính xúc tác.



Hình 5. Ảnh hưởng của phần trăm khối lượng Au đối với hoạt tính xúc tác chuyển hóa H<sub>2</sub>O thành H<sub>2</sub> sau 3 giờ dưới sự chiếu xạ của ánh sáng trắng



Hình 6. Ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đối với hoạt tính xúc tác chuyển hóa H<sub>2</sub> từ H<sub>2</sub>O sau 3 giờ dưới sự chiếu xạ của ánh sáng trắng ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

## Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã trình bày quá trình tổng hợp xúc tác Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng các phương pháp khác nhau. Hoạt tính xúc tác đối với phản ứng chuyển hóa nước thành hydro của xúc tác Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã được khảo sát bởi ảnh hưởng của hàm lượng Au và phương pháp tổng hợp Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Nghiên cứu chỉ ra khả năng quang xúc tác được cải thiện khi kết hợp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> với các hạt nano Au. Hàm lượng nano vàng 8% cho hiệu quả xúc tác tốt nhất. Ngoài ra, khi sử dụng phương pháp khử hóa học, xúc tác Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thu được thể hiện hoạt tính xúc tác tốt hơn so với phương pháp quang lắng đọng. Đây là tiền đề để phát triển các nghiên cứu tiếp theo khi sử dụng Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> như một chất xúc tác để chuyển hóa nước thành H<sub>2</sub>.

## Lời cảm ơn (Nếu có)

Công trình này đã được hỗ trợ bởi Dự án RoHan được tài trợ bởi Cơ quan Trao đổi Học thuật Đức (DAAD, số 57315854) và Bộ Hợp tác Kinh tế và Phát triển Liên bang (BMZ) trong khuôn khổ "Chương trình đào tạo sau đại học song phương của SDG". Tác giả Giáp Văn Hưng và Nguyễn Thị Tuyết Mai cũng cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2021-BKA-17.

## Tài liệu tham khảo

1. P.W. Du, R. Eisenberg, *Energ Environ Sci* 5 (2012) 6012. <https://doi.org/10.1039/c2ee03250c>
2. A.J. Ragauskas, C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick, Jr., J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science* 311 (2006) 484. <https://doi.org/10.1126/science.1114736>
3. N.S. Lewis, D.G. Nocera, *Proc Natl Acad Sci U S A* 103 (2006) 15729. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>
4. J.C. Colmenares, R. Luque, J.M. Campelo, F. Colmenares, Z. Karpinski, A.A. Romero, *Materials* 2 (2009) 2228. <https://doi.org/10.3390/ma2042228>
5. C.C. Chen, W.H. Ma, J.C. Zhao, *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 4206. <https://doi.org/10.1039/b921692h>
6. Y.Q. Qu, X.F. Duan, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 2568. <https://doi.org/10.1039/c2cs35355e>
7. Y.N. Tang, W.H. Di, X.S. Zhai, R.Y. Yang, W.P. Qin, *Acs Catal* 3 (2013) 405. [10.1021/cs300808r](https://doi.org/10.1021/cs300808r)
8. Y.X. Song, Y.Y. Wang, P. Yang, J. Li, *Mater Charact* 169 (2020). ARTN 110655. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110655>
9. J. Di, J.X. Xia, X.L. Chen, M.X. Ji, S. Yin, Q. Zhang, H.M. Li, *Carbon* 114 (2017) 601. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.030>
10. Y. Zhao, X. Zhang, T. Wang, T. Song, P. Yang, *Int J Hydrogen Energ* 45 (2020) 21409. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.217>
11. W.L. Wang, Q.K. Shang, W. Zheng, H. Yu, X.J. Feng, Z.D. Wang, Y.B. Zhang, G.Q. Li, *J Phys Chem C* 114 (2010) 13663. <https://doi.org/10.1021/jp102320x>
12. X. Zhang, P. Wang, P. Yang, S.P. Jiang, *Int J Hydrogen Energ* 45 (2020) 21523. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.031>
13. T. Dong, P. Wang, P. Yang, *Int J Hydrogen Energ* 43 (2018) 20607. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.079>
14. Z.G. Liu, G. Wang, P. Yang, *J Ind Eng Chem* 66 (2018) 262. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.038>
15. X.C. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanebe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat Mater* 8 (2009) 76. <https://doi.org/10.1038/Nmat2317>
16. Y. Wang, X.C. Wang, M. Antonietti, *Angew Chem Int Edit* 51 (2012) 68. <https://doi.org/10.1002/anie.201101182>
17. A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.O. Muller, R. Schlogl, J.M. Carlsson, *J Mater Chem* 18 (2008) 4893. <https://doi.org/10.1039/b800274f>
18. E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A.D. Norman, *New J Chem* 26 (2002) 508. <https://doi.org/10.1039/b111062b>
19. X. Zhang, J.P. Veder, S. He, S.P. Jiang, *Chem Commun* 55 (2019) 1233. <https://doi.org/10.1039/c8cc09633c>
20. X.C. Wang, S. Blechert, M. Antonietti, *Acs Catal* 2 (2012) 1596. <https://doi.org/10.1021/cs300240x>
21. D.J. Martin, P.J.T. Reardon, S.J.A. Moniz, J.W. Tang, *J Am Chem Soc* 136 (2014) 12568. <https://doi.org/10.1021/ja506386e>
22. C. Ye, J.X. Li, Z.J. Li, X.B. Li, X.B. Fan, L.P. Zhang, B. Chen, C.H. Tung, L.Z. Wu, *Acs Catal* 5 (2015) 6973. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02185>
23. D.D. Zheng, C.Y. Pang, Y.X. Liu, X.C. Wang, *Chem Commun* 51 (2015) 9706. <https://doi.org/10.1039/c5cc03143e>
24. C.J. Wang, P. Yang, B. Wang, *J Electroanal Chem* 880 (2021). ARTN 114943. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114943>
25. Y.Y. Wang, Y.Q. Cao, Y.J. Liu, P. Yang, *Int J Hydrogen Energ* 45 (2020) 16519. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.110>
26. P. Wang, B.B. Huang, Y. Dai, M.H. Whangbo, *Phys Chem Chem Phys* 14 (2012) 9813. <https://doi.org/10.1039/c2cp40823f>
27. S. Sarina, E.R. Waclawik, H.Y. Zhu, *Green Chem* 15 (2013) 1814. <https://doi.org/10.1039/c3gc40450a>

28. S. Patnaik, S. Martha, G. Madras, K. Parida, *Phys Chem Chem Phys* 18 (2016) 28502. <https://doi.org/10.1039/c6cp04262g>
29. R.C. Pawar, S. Kang, S.H. Ahn, C.S. Lee, *Rsc Adv* 5 (2015) 24281. <https://doi.org/10.1039/c4ra15560b>
30. L. Ge, C.C. Han, J. Liu, *J Mater Chem* 22 (2012) 11843. <https://doi.org/10.1039/c2jm16241e>
31. X.P. Sun, S.J. Dong, E. Wang, *Angew Chem Int Edit* 43 (2004) 6360. <https://doi.org/10.1002/anie.200461013>
32. J.Y. Qin, J.P. Huo, P.Y. Zhang, J. Zeng, T.T. Wang, H.P. Zeng, *Nanoscale* 8 (2016) 2249. <https://doi.org/10.1039/c5nr06346a>
33. M. Ayan-Varela, S. Villar-Rodil, J.I. Paredes, J.M. Munuera, A. Pagan, A.A. Lozano-Perez, J.L. Cenis, A. Martinez-Aonso, J.M.D. Tascon, *Acs Appl Mater Inter* 7 (2015) 24032. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06974>
34. B.C. Zhu, P.F. Xia, W.K. Ho, J.G. Yu, *Appl Surf Sci* 344 (2015) 188. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086>
35. F. Chang, C.L. Li, J.R. Luo, Y.C. Xie, B.Q. Deng, X.F. Hu, *Appl Surf Sci* 358 (2015) 270. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.124>
36. Y.M. He, Y. Wang, L.H. Zhang, B.T. Teng, M.H. Fan, *Appl Catal B-Environ* 168 (2015) 1. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.017>
37. Y. Zheng, Z.S. Zhang, C.H. Li, *J Photoch Photobio A* 332 (2017) 32. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.08.005>
38. S.Z. Liu, D.G. Li, H.Q. Sun, H.M. Ang, M.O. Tade, S.B. Wang, *J Colloid Interf Sci* 468 (2016) 176. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.051>
39. F.R. Pomilla, M.A.L.R.M. Cortes, J.W.J. Hamilton, R. Molinari, G. Barbieri, G. Marci, L. Palmisano, P.K. Sharma, A. Brown, J.A. Byrne, *J Phys Chem C* 122 (2018) 28727. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09237>
40. K.C. Christoforidis, Z. Syrgiannis, V. La Parola, T. Montini, C. Petit, E. Stathatos, R. Godin, J.R. Durrant, M. Prato, P. Fornasiero, *Nano Energy* 50 (2018) 468. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.070>
41. J.F. Wang, J. Chen, P.F. Wang, J. Hou, C. Wang, Y.H. Ao, *Appl Catal B-Environ* 239 (2018) 578. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.048>
42. X.S. Zhou, B. Jin, L.D. Li, F. Peng, H.J. Wang, H. Yu, Y.P. Fang, *J Mater Chem* 22 (2012) 17900. <https://doi.org/10.1039/c2jm32686h>
43. Y.Z. Guo, H.L. Jia, J.H. Yang, H. Yin, Z. Yang, J.F. Wang, B.C. Yang, *Phys Chem Chem Phys* 20 (2018) 22296. <https://doi.org/10.1039/c8cp04241a>