

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ VÀ THỜI GIAN NUNG LÊN CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU $g-C_3N_4$ ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ BẰNG QUÁ TRÌNH NHIỆT PHÂN URÊ TRONG KHÔNG KHÍ

Lâm Thị Hằng¹, Lương Cao Thắng², Vũ Thanh Mai², Nguyễn Mạnh Hùng³,
Lê Thị Mai Oanh² và Đỗ Danh Bích²

¹Khoa Khoa học Đại cương, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

²Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

³Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mở Địa chất

Tóm tắt. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nung mẫu lên cấu trúc, tính chất vật lý và khả năng quang xúc tác của vật liệu $g-C_3N_4$ được chế tạo bằng quá trình nhiệt phân urê trong môi trường không khí. Cấu trúc và tính chất vật lý của các mẫu thu được được nghiên cứu bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hấp thụ hồng ngoại (FTIR), phổ hấp thụ UV-Vis và phổ huỳnh quang (PL). Kết quả chỉ ra rằng nhiệt độ nung có ảnh hưởng lớn hơn thời gian nung lên cấu trúc và tính chất vật lý của vật liệu $g-C_3N_4$. Khả năng quang xúc tác của các tấm $g-C_3N_4$ chế tạo được được đánh giá bởi sự suy giảm nồng độ dung dịch Rhodamin B (RhB) 10 ppm dưới sự chiếu xạ của đèn Xenon. Kết quả cho thấy, mẫu $g-C_3N_4$ nung ở 550 °C trong 2 giờ cho khả năng quang xúc tác tốt nhất, xử lý được 94% RhB trong dung dịch sau 3 giờ chiếu sáng. Kết quả này được cho là do mẫu $g-C_3N_4$ nung ở 550 °C trong 2 giờ có độ xốp cao dẫn đến diện tích bề mặt riêng lớn, thêm vào đó là tốc độ tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống của mẫu nung ở 550 °C trong 2 giờ thấp.

Từ khóa: $g-C_3N_4$, quang xúc tác, nhiệt độ nung, thời gian nung, RhB.

1. Mở đầu

Hiện nay, con người đang đứng trước nguy cơ của việc cạn kiệt nguồn nguyên liệu hóa thạch và ô nhiễm môi trường do các chất thải công nghiệp, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước. Thách thức lớn đối với các nhà khoa học trên thế giới nói chung và Việt Nam nói riêng là tìm ra các vật liệu có khả năng quang xúc tác tốt để có thể sử dụng nguồn năng lượng Mặt Trời cho các chất xúc tác quang ứng dụng trong lĩnh vực xử lý các chất thải gây ô nhiễm môi trường, sản xuất hydro thông qua phản ứng tách nước và giảm thiểu CO_2 trong môi trường không khí [1-5]. Trong những năm gần đây, một trong những vật liệu được quan tâm nghiên cứu nhiều là vật liệu $g-C_3N_4$. Đây là vật liệu bán dẫn phi kim loại với năng lượng vùng cấm nhỏ (cỡ 2,7 eV), bền cơ học và hóa học, không độc và khả năng quang xúc tác tốt [6-11]. Chính vì những đặc tính này mà $g-C_3N_4$ đã trở thành một trong những đối tượng nghiên cứu hấp dẫn trong lĩnh vực quang xúc tác.

Ngày nhận bài: 12/3/2020. Ngày sửa bài: 20/3/2020. Ngày nhận đăng: 27/3/2020.

Tác giả liên hệ: Lâm Thị Hằng. Địa chỉ e-mail: lamhang289@gmail.com

$g-C_3N_4$ được tổng hợp từ những tiền chất giàu nitơ như urê [12], thiourea [13], melamine [14], cyanamide [15], dicyandiamide [16].... Các phương pháp phổ biến được sử dụng trong chế tạo $g-C_3N_4$ là trùng hợp nhiệt [17], thủy nhiệt [18], solgel [19]. Một số nghiên cứu [10, 20, 21] đã chỉ ra rằng khi được nung bởi các tiền chất và điều kiện công nghệ khác nhau thì $g-C_3N_4$ cũng thể hiện khả năng quang xúc tác khác nhau. Nghiên cứu trước đây của chúng tôi [8] cũng đã chỉ ra rằng khi nung urê ở 550 °C trong 2 giờ trong môi trường khí Ar, vật liệu $g-C_3N_4$ cho khả năng quang xúc tác tốt nhất. Tuy nhiên, việc chế tạo $g-C_3N_4$ trong môi trường khí Ar có một số hạn chế đó là hệ thống điều khiển khí Ar phức tạp, để chế tạo lượng lớn $g-C_3N_4$ cho các ứng dụng thực tế sẽ tốn kém và mất nhiều thời gian. Do vậy, việc thử nghiệm, khảo sát, tối ưu hóa các điều kiện công nghệ để chế tạo thành công $g-C_3N_4$ trong điều kiện không khí là một việc hết sức cần thiết và được nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo $g-C_3N_4$ bằng phương pháp nhiệt phân urê trong môi trường không khí và nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nung mẫu lên cấu trúc, tính chất vật lý và khả năng quang xúc tác của vật liệu $g-C_3N_4$.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Thục nghiệm

Chế tạo $g-C_3N_4$: Các tấm nano $g-C_3N_4$ được chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân urê trong môi trường không khí. Đầu tiên, cho 10 g urê vào trong cốc sứ bọc kín bằng giấy bạc. Sau đó nung mẫu trong 2 giờ ở các nhiệt độ khác nhau (400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C) và ở 550 °C trong các thời gian khác nhau (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 h) trong không khí. Các mẫu nung ở các nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ kí hiệu là: gCN-400, gCN-450, gCN-500, gCN-550, gCN-600. Các mẫu nung ở 550 °C trong các thời gian khác nhau kí hiệu là: gCN-0,5; gCN-1,0; gCN-1,5; gCN-2,0; gCN-2,5.

Thí nghiệm quang xúc tác: Đầu tiên cho 0,06 g mẫu $g-C_3N_4$ vào 30 ml H_2O , khuấy từ trong vòng 30 phút và rung siêu âm trong vòng 1 giờ ở nhiệt độ phòng ta được dung dịch A. Cho dung dịch A vào 30 ml RhB được dung dịch B, khuấy từ dung dịch B trong điều kiện không có ánh sáng trong vòng 30 phút để đạt đến trạng thái hấp phụ bão hòa. Tiến hành lấy mẫu 2 lần trong thời gian khuấy tối. Lần 1: khuấy tối 10 phút. Lần 2: khuấy tối 30 phút. Đặt dung dịch B dưới đèn Xenon (công suất 300 W) sau khi lọc ánh sáng vùng tử ngoại, khuấy từ trong 180 phút ở nhiệt độ phòng. Trong 1 giờ đầu tiên, cứ cách 15 phút lấy mẫu một lần, 2 giờ tiếp theo cứ 30 phút lấy mẫu một lần, mỗi lần lấy ra 4 ml dung dịch. Các mẫu lấy ra được li tâm 2 lần (tốc độ 4000 vòng/phút trong thời gian 7 phút) để loại bỏ bột $g-C_3N_4$, thu được dung dịch RhB. Nồng độ RhB sau khi xử lý quang xúc tác được xác định thông qua phép đo phổ truyền qua tại bước sóng 552 nm trên máy Jasco L1 – tại phòng thí nghiệm Trung tâm Khoa học và Công nghệ Nano, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Cấu trúc của vật liệu được khảo sát bởi phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X thực hiện trên hệ đo D8-Advance với bức xạ Cu- K_α và phép đo phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier (FTIR) thực hiện trên hệ đo Jasco - FT/IR 4600. Hình thái bề mặt của các tấm $g-C_3N_4$ được thực hiện bởi phép đo SEM thực hiện trên hệ Hitachi S-4800. Phổ hấp thụ UV-vis được thực hiện trên hệ đo Jasco 670. Phổ huỳnh quang PL được thực hiện trên hệ Nanolog iHR 320, Horiba ở bước sóng kích thích 350 nm.

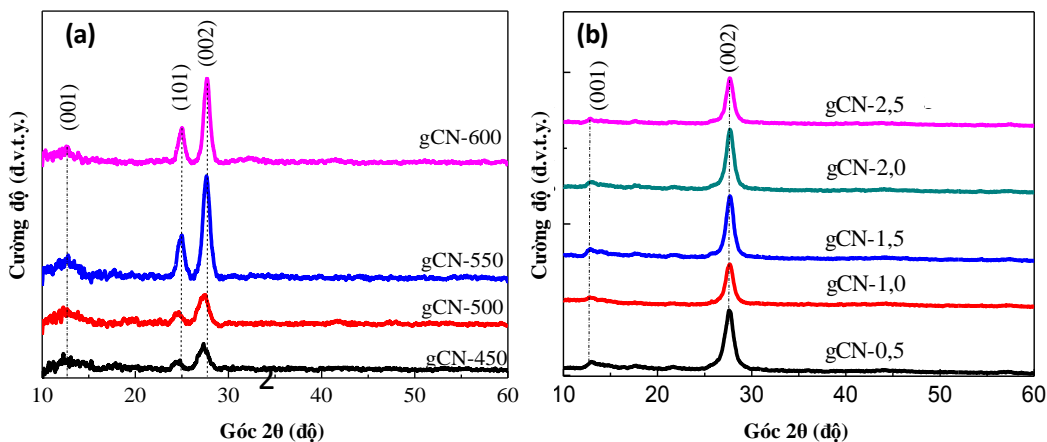
2.2. Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $g-C_3N_4$ nung ở nhiệt độ khác nhau và thời gian khác nhau được trình bày trên Hình 1. Kết quả cho thấy, tất cả các mẫu đều xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ tại vị trí khoảng 12,8° và 27,7°. Các đỉnh này tương ứng với mặt phẳng mạng có chỉ số Miller

(100) và (002). Riêng các mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau (Hình 1a) còn xuất hiện thêm đỉnh nhiễu xạ tại vị trí $24,9^\circ$ ứng với mặt phẳng mạng (101). Vị trí các đỉnh của mẫu hoàn toàn phù hợp với dữ liệu từ thẻ chuẩn JCPDS số 87 - 1526 của tinh thể hexagonal, thuộc nhóm không gian P-6m2.

Đối với các mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau (Hình 1a), khi nhiệt độ ủ tăng từ 450°C đến 600°C , cường độ đỉnh nhiễu xạ tăng lên, trong đó mẫu gCN-550 cho cường độ đỉnh lớn nhất. Như vậy, nhiệt độ nung có ảnh hưởng nhất định tới chất lượng tinh thể g- C_3N_4 . Với thời gian nung là 2h, g- C_3N_4 kết tinh tốt ở 550°C . Ngoài ra, đỉnh tại vị trí (002) có sự dịch chuyển nhẹ về phía góc nhiễu xạ lớn khi nhiệt độ nung mẫu tăng lên, cho thấy sự giảm khoảng cách xen kẽ giữa các lớp và giảm hằng số mạng c. Kết quả tính toán chỉ ra rằng hằng số mạng c giảm từ $7,17\text{ \AA}$ cho mẫu nung ở 450°C xuống $7,07\text{ \AA}$ ở mẫu 600°C . Hằng số mạng a cũng có thể được tính toán thông qua đỉnh nhiễu xạ tại $24,5^\circ$ ứng với mặt phẳng mạng (101). Kết quả cho thấy hằng số a cũng giảm từ $4,39$ xuống $4,29\text{ \AA}$ khi nhiệt độ nung mẫu tăng từ 450 đến 600°C . Chúng tôi cho rằng, khi nhiệt độ ủ tăng lên, mạng lưới polyme liên kết giữa các vòng s-triazine trong tinh thể g- C_3N_4 được mở rộng, số lượng các liên kết π tăng lên, làm cho sự xen phủ nhau giữa các orbital tăng lên dẫn đến hằng số mạng tinh thể giảm.

Đối với các mẫu nung ở 550°C với thời gian khác nhau (Hình 1b), giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu không có sự khác biệt nhiều. Các vạch đặc trưng của g- C_3N_4 đều xuất hiện, điều này cho thấy, tinh thể g- C_3N_4 được hình thành ngay từ khi thời gian nung mẫu là 0,5 giờ và thời gian nung mẫu không làm ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc tinh thể của vật liệu.



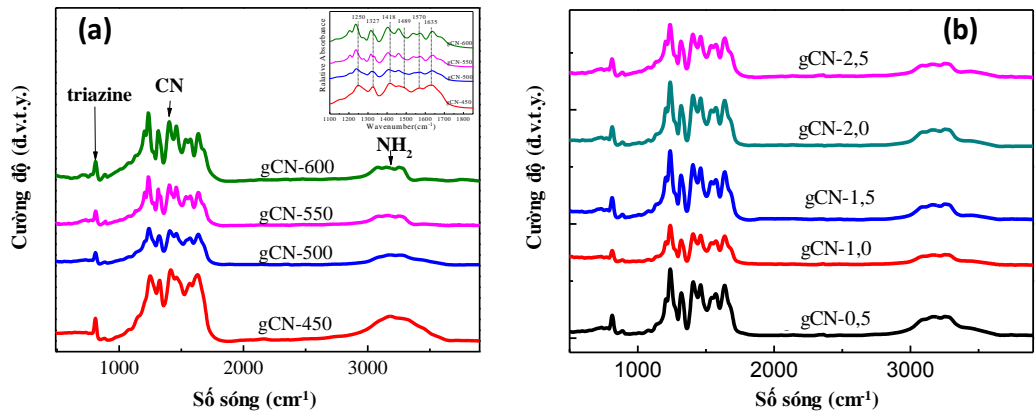
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu g- C_3N_4 : (a) nhiệt độ khác nhau, (b) thời gian khác nhau

Hình 2 trình bày phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR của các mẫu thu được. Kết quả chỉ ra rằng, các đỉnh đặc trưng chính được quan sát thấy trong khu vực từ 900 đến 1700 cm^{-1} . Các đỉnh này có nguồn gốc từ các dao động co dãn của các đơn vị lặp heptazine, bao gồm các mode dao động co dãn của liên kết $\text{sp}^2\text{ C=N}$ và dao động uốn ngoài mặt phẳng của liên kết $\text{sp}^3\text{ C-N}$, trong khi đỉnh sắc nét ở khoảng 810 cm^{-1} được gán cho mode dao động thở đặc trưng của các vòng tri-s-triazine. Các đỉnh trong khoảng từ 3000 đến 3500 cm^{-1} được cho là có liên quan đến mode dao động co dãn của các liên kết N-H tự do trong các cầu nối giữa các liên kết C-NH-C và O-H có nguồn gốc từ việc hấp phụ nước trên bề mặt vật liệu g- C_3N_4 [3].

Một số mode dao động (1250 , 1327 , 1418 , và 1489 cm^{-1}) (Hình 2a thu nhỏ) nằm trong khu vực 1200 - 1500 cm^{-1} cũng được cho là tương ứng với các mode dao động co dãn của các liên kết C-N của nhóm amin sơ cấp và thứ cấp [22]. Những đỉnh này có sự dịch chuyển nhẹ về phía số sóng thấp cho thấy sự giảm đường kính của các vòng thom. Đặc biệt, các đỉnh hấp thụ trở nên

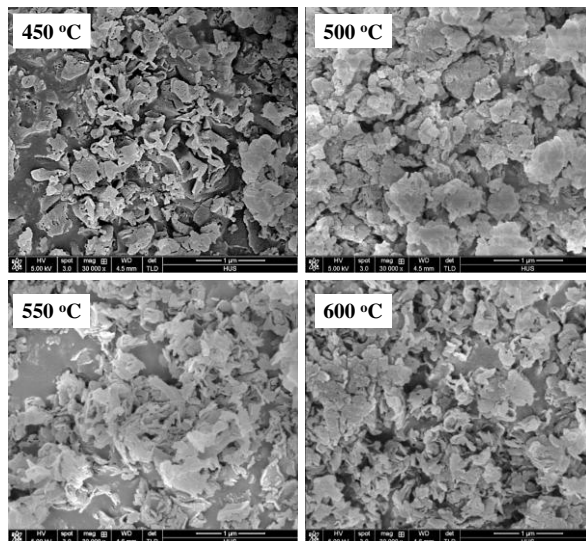
sắc nét hơn khi nhiệt độ nung tăng, cho thấy rằng nhiều nhóm C-NH₂ và các cầu C-NH-C giữa các đơn vị heptazine được tạo ra ở nhiệt độ nung cao hơn [21].

Với các mẫu g-C₃N₄ được tổng hợp trong thời gian nung khác nhau, phổ FTIR cho thấy các đỉnh hấp thụ cũng thể hiện giống như đã trình bày ở phổ FTIR của các mẫu được chế tạo ở các nhiệt độ nung khác nhau (Hình 2b). Từ kết quả XRD và FTIR, có thể kết luận được rằng các mẫu g-C₃N₄ thu được đều có cấu trúc poly triazine và khoảng cách giữa các lớp giảm đi khi tăng thời gian nung. Nhiệt độ nung mẫu có ảnh hưởng lớn đến cấu trúc tinh thể của vật liệu g-C₃N₄ hơn là thời gian nung mẫu.



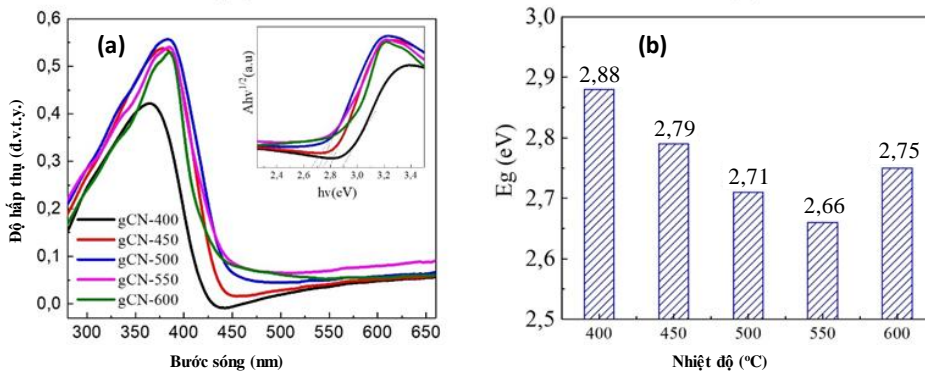
Hình 2. Phổ FTIR của các mẫu g-C₃N₄: (a) nhiệt độ khác nhau; (b) thời gian khác nhau

Để đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu lên hình thái bề mặt của vật liệu g-C₃N₄, chúng tôi tiến hành chụp ảnh SEM. Ảnh SEM của các mẫu g-C₃N₄ được tổng hợp ở nhiệt độ nung khác nhau trong cùng thời gian nung 2 giờ được thể hiện trong Hình 3. Quan sát thấy, hình thái và cấu trúc vi mô của g-C₃N₄ thay đổi đáng kể khi tăng nhiệt độ ủ. Có thể thấy, đối với mẫu được nung ở 450 °C, hình thái của vật liệu gồm các lớp lớn với các nếp gấp và lỗ hổng trên bề mặt; với mẫu được nung ở 500 °C, các lớp lớn bị nứt và cuộn thành các đám nhỏ hơn; với các mẫu được nung ở 550 °C và 600 °C, diện tích của từng đám đó trở nên nhỏ hơn đáng kể, thêm nhiều lỗ lớn trên bề mặt của mẫu gCN-550 và gCN-600. Từ đó, có thể dự đoán rằng, khi mẫu được tổng hợp ở nhiệt độ 550 °C và 600 °C, vật liệu đã xốp hơn; điều này phù hợp cho ứng dụng xúc tác của g-C₃N₄.



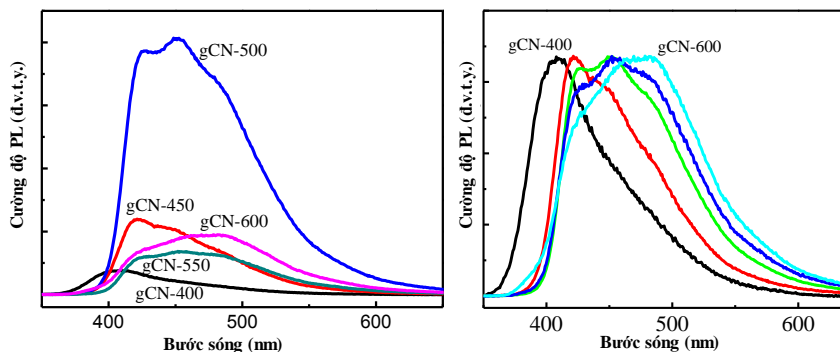
Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu g-C₃N₄ nung ở nhiệt độ khác nhau

Hình 4 trình bày phổ hấp thụ và độ rộng vùng cấm của hệ mẫu g-C₃N₄ được nung ở các nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ. Hình 4a cho thấy tất cả các mẫu đều thể hiện sự hấp thụ mạnh ánh sáng nhìn thấy với bờ hấp thụ cơ bản ở khoảng 450 nm. Khi nhiệt độ nung mẫu tăng lên, bờ hấp thụ có xu hướng dịch chuyển về phía bước sóng dài hơn cho đến mẫu nung ở 550 °C và sau đó giảm ở mẫu 600 °C. Đối với bán dẫn g-C₃N₄ có vùng cấm xiên, năng lượng vùng cấm (E_g) có thể được xác định bằng cách vẽ đường tiếp tuyến của $(Ah\nu)^{1/2}$ theo năng lượng photon như trình bày trong Hình 4a thu nhỏ. Kết quả tính toán năng lượng vùng cấm của các mẫu được thể hiện trong Hình 4b. Kết quả chỉ ra rằng, năng lượng vùng cấm phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ nung mẫu. Trong đó, mẫu g-C₃N₄ nung ở 550 °C trong 2 giờ có năng lượng vùng cấm nhỏ nhất là 2,66 eV.



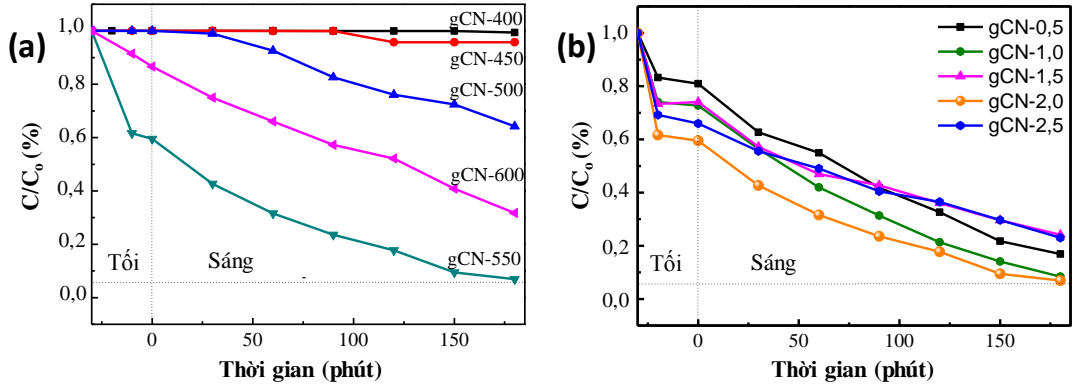
Hình 4. (a) Phổ hấp thụ UV-vis và (b) năng lượng vùng cấm của các mẫu g-C₃N₄ nung ở các nhiệt độ khác nhau

Hình 5 trình bày phổ huỳnh quang PL và chuẩn hóa phổ PL của các tấm nanô g-C₃N₄ nung ở các nhiệt độ khác nhau bằng cách sử dụng ánh sáng kích thích là 350 nm. Hình 5a cho thấy phổ huỳnh quang của các mẫu nhìn chung là một dải phát xạ rộng màu xanh lục mà tâm phát xạ ở khoảng 450 nm, phù hợp với bờ hấp thụ cơ bản trong phổ UV- vis Hình 4a. Phổ PL chuẩn hóa (Hình 5b) cho thấy sự dịch chuyển đỏ của tâm phát xạ PL khi nhiệt độ ủ tăng lên. Thêm vào đó, cường độ đỉnh huỳnh quang của các mẫu cũng có sự thay đổi. Đầu tiên, khi nhiệt độ tăng từ 400 lên 500 °C, cường độ đỉnh huỳnh quang tăng, sau đó giảm khi nhiệt độ tiếp tục tăng. Trong đó, phổ PL của mẫu gCN-550 có cường độ thấp hơn so với mẫu gCN-600. Như đã biết, cường độ của phổ huỳnh quang là một phép đo gián tiếp phản ánh xác suất tái hợp của các cặp lỗ trống – điện tử được tạo ra, tức là xác suất tái hợp càng cao, cường độ huỳnh quang càng mạnh. Như vậy, có thể thấy rằng xác suất tái hợp cặp điện tử - lỗ trống của mẫu gCN-550 ủ trong thời gian 2 giờ là nhỏ nhất. Kết quả này gián tiếp chỉ ra rằng mẫu gCN-550 cho kết quả quang xúc tác tốt nhất bởi xác suất tái hợp thấp cho thấy thời gian sống của cặp điện tử lỗ trống tăng.



Hình 5. (a) Phổ PL và (b) chuẩn hóa phổ PL của các mẫu có nhiệt độ nung khác nhau

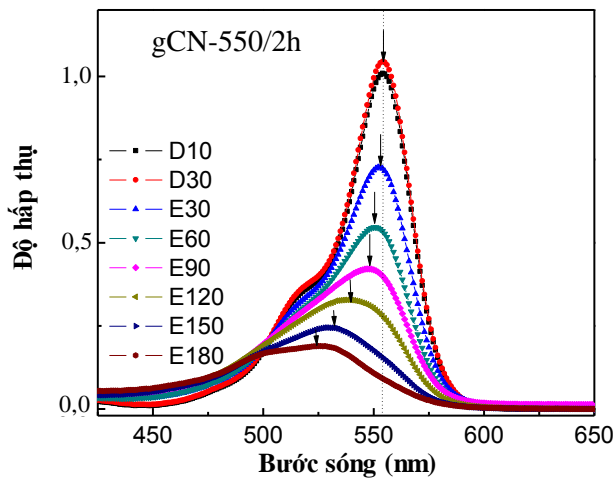
Để nghiên cứu khả năng quang xúc tác của các mẫu $g-C_3N_4$ ở các nhiệt độ nung và thời gian nung khác nhau, chúng tôi đánh giá khả năng phân hủy dung dịch RhB dưới sự chiếu xạ của đèn Xenon. Kết quả quang xúc tác phân hủy dung dịch RhB được trình bày trong Hình 6. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ xảy ra trong 10 phút đầu tiên và bão hòa sau 30 phút khuấy trong bóng tối.



Hình 6. Khả năng quang xúc tác của các mẫu $g-C_3N_4$: (a) nhiệt độ nung khác nhau, (b) thời gian nung khác nhau

Kết quả trình bày trên hình 6a cho thấy khả năng quang xúc tác của các mẫu gCN phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ nung. Cụ thể là tỉ lệ C/C_0 giảm khi nhiệt độ nung tăng từ 400 °C đến 550 °C và sau đó giảm khi nhiệt độ nung tăng lên 600 °C. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu về cấu trúc cũng như tính chất quang đã trình bày ở phần trên và có thể được giải thích bởi độ xốp cao làm cho diện tích bề mặt riêng lớn, thời gian sống của cặp điện tử - lỗ trống dài làm cho mẫu gCN-550 có khả năng quang xúc tác tốt nhất.

Đối với hệ mẫu có thời gian nung khác nhau (Hình 6b), kết quả cũng cho thấy khả năng quang xúc tác phụ thuộc vào thời gian nung mẫu. Khả năng quang xúc tác của các mẫu theo thứ tự $gCN-1,5 < gCN-2,5 < gCN-0,5 < gCN-1,0 < gCN-2,0$.



Hình 7. Sự suy giảm nồng độ RhB trong phổ hấp thụ UV-Vis theo thời gian của mẫu $g-C_3N_4$ nung ở 550 °C trong 2h (Dx nghĩa là khuấy trong bóng tối x phút, Ex nghĩa là chiếu xạ dưới ánh sáng đèn Xenon trong x phút)

Hình 7 là phổ hấp thụ UV-vis của dung dịch RhB sau khi chiếu sáng với thời gian khác nhau của mẫu gCN-550. Kết quả cho thấy sự thay đổi rõ rệt nồng độ RhB theo thời gian. Sau 180 phút chiếu sáng, cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng cho cấu trúc của RhB tại bước sóng 552 nm không chỉ giảm mà còn dịch chuyển từ 552 nm sang 530 nm. Điều này chứng tỏ có sự phân hủy cấu trúc liên kết của RhB. Tổng hợp các kết quả khảo sát tính cấu trúc, tính chất vật lý và khả năng quang xúc tác của hệ mẫu theo nhiệt độ, thời gian nung khác nhau, chúng tôi thấy rằng điều kiện tổng hợp mẫu tối ưu để cho khả năng quang xúc tác tốt nhất là nung mẫu ở 550 °C trong thời gian là 2 giờ.

3. Kết luận

Vật liệu g-C₃N₄ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nhiệt phân urê trong môi trường không khí và nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nung mẫu lên cấu trúc, tính chất vật lý và khả năng quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄. Cả nhiệt độ và thời gian nung đều ảnh hưởng tới tính chất quang và khả năng quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄ chế tạo được. Với môi trường không khí, điều kiện nung ở 550 °C trong 2 giờ là tối ưu, thu được vật liệu g-C₃N₄ có khả năng quang xúc tác tốt nhất trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Vật liệu chế tạo được có thể phân hủy 94% RhB trong 180 phút. Hướng nghiên cứu tiếp theo của chúng tôi là biến tính vật liệu g-C₃N₄ để nâng cao hiệu suất quang xúc tác của vật liệu.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài cấp Bộ trong đề tài mã số B2018- SPH-06-CTrVL.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Özgür Ü., Alivov Y., Liu C., Teke A., Reshchikov M., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., and Morkoç H., 2005. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics*, Vol. 98, No. 4, pp. 041301-041301.
- [2] Rahimi N., Pax R.A., and Gray E.M., 2016. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 44, No. 3, pp. 86-105.
- [3] Wen J., Xie J., Chen X., and Li X., 2017. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Surface Science*, Vol. 391, pp. 72-123.
- [4] Xu L., Huang W.-Q., Wang L., Tian Z.-A., Hu W., ma Y., Wang X., Pan A., and Huang G., 2015. Insights into Enhanced Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution of g-C₃N₄ and Highly Reduced Graphene Oxide Composite: The Role of Oxygen. *Chemistry of Materials*, Vol. 27, No. 5 , pp. 1612-1621.
- [5] Nguyễn Mạnh Hùng N.T.M.C. and Lâm Thị Hằng D.T.X.T.v.N.V.M., 2014. Ảnh hưởng của pH lên cấu trúc và tính chất quang xúc tác của vật liệu ZnWO₄. *Journal of Science of HNUE*, Vol. 59, No. 1A, pp. 66-71.
- [6] Chai B., Yan J., Wang C., Ren Z., and Zhu Y., 2017. Enhanced visible light photocatalytic degradation of Rhodamine B over phosphorus doped graphitic carbon nitride. *Applied Surface Science*, Vol. 391, pp. 376-383.
- [7] Le T.M.O., Lam T.H., Pham T.N., Ngo T.C., Lai N.D., Do D.B., and Nguyen V.M., 2018. Enhancement of Rhodamine B Degradation by Ag Nanoclusters-Loaded g-C₃N₄ Nanosheets. *Polymers*, Vol. 10, No. 6, p. 633.
- [8] Mai Oanh L.T., Hang L.T., Lai N.D., Phuong N.T., Thang D.V., Hung N.M., Danh Bích D., and Minh N.V., 2018. Influence of annealing temperature on physical properties and

- photocatalytic ability of g-C₃N₄ nanosheets synthesized through urea polymerization in Ar atmosphere. *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 532, pp. 48-53.
- [9] Miao H., Zhang G., Hu X., Mu J., Han T., Fan J., Zhu C., Song L., Bai J., and Hou X., 2017. A novel strategy to prepare 2D g-C₃N₄ nanosheets and their photoelectrochemical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 690, pp. 669-676.
- [10] Mo Z., She X., Li Y., Liu L., Huang L., Chen Z., Zhang Q., Xu H., and Li H., 2015. Synthesis of g-C₃N₄ at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution. *RSC Advances*, Vol. 5, No. 123, pp. 101552-101562.
- [11] Wang X., Blechert S., and Antonietti M., 2012. Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Catalysis*, Vol. 2, No. 8, pp. 1596-1606.
- [12] Xu J., Li Y., Peng S., Lu G., and Li S., 2013. Eosin Y-sensitized graphitic carbon nitride fabricated by heating urea for visible light photocatalytic hydrogen evolution: the effect of the pyrolysis temperature of urea. *Phys. Chem.*, Vol. 15, No. 20, pp. 7657-65.
- [13] Dong F., Sun Y., Wu L., Fu M., and Wu Z., 2012. Facile transformation of low cost thiourea into nitrogen-rich graphitic carbon nitride nanocatalyst with high visible light photocatalytic performance. *Catalysis Science & Technology*, Vol. 2, No. 7, pp. 1332-1335.
- [14] Zhang Y., Pan Q., Chai G., Liang M., Dong G., Zhang Q., and Qiu J., 2013. Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine. *Sci Rep*, Vol. 3, No. 1, pp. 1943.
- [15] Yuan J., Liu X., Tang Y., Zeng Y., Wang L., Zhang S., Cai T., Liu Y., Luo S., Pei Y., and Liu C., 2018. Positioning cyanamide defects in g-C₃N₄: Engineering energy levels and active sites for superior photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 237, pp. 24-31.
- [16] Zou H., Yan X., Ren J., Wu X., Dai Y., Sha D., Pan J., and Liu J., 2015. Photocatalytic activity enhancement of modified g-C₃N₄ by ionothermal copolymerization. *Journal of Materiomics*, Vol. 1, No. 4, pp. 340-347.
- [17] Yuan Y.-P., Xu W.-T., Yin L.-S., Cao S.-W., Liao Y.-S., Tng Y.-Q., and Xue C., 2013. Large impact of heating time on physical properties and photocatalytic H₂ production of g-C₃N₄ nanosheets synthesized through urea polymerization in Ar atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 30, pp. 13159-13163.
- [18] Cao C.-B., Lv Q., and Zhu H.-S., 2003. Carbon nitride prepared by solvothermal method. *Diamond and Related Materials*, Vol. 12, No. 3-7, pp. 1070-1074.
- [19] Uddin M.N. and Yang Y.S., 2009. Sol-gel synthesis of well-crystallized C₃N₄ nanostructures on stainless steel substrates. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, No. 19, pp. 2909-2911.
- [20] Xiong Q., Yuan Y., Zhang L., Xing J., Utama M., Lu X., Du K., Li Y., Hu X., Wang S., Genç A., Dunin-Borkowski R., and Arbiol J., 2015. High-yield Synthesis and Optical Properties of g-C₃N₄. *Nanoscale*, Vol. 7, pp. 12343-12350.
- [21] Dong F., Wang Z., Sun Y., Ho W.-K., and Zhang H., 2013. Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 401, pp. 70-79.
- [22] Eluyemi M., Eleruja M., Adedeji A.V., Olofinjana B., Fasakin O., Akinwunmi O., Ilori O., Famojuro A., Ayinde S., and Ajayi E., 2016. Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Method. *Graphene*, Vol. 05, No. 3, pp. 143-154.

ABSTRACT

Influence of temperature and time on structure, physical properties and photocatalytic ability of g-C₃N₄ synthesized through urea thermal polymerization in an air atmosphere

Lam Thi Hang¹, Luong Cao Thang², Vu Thanh Mai², Nguyen Manh Hung³,
Le Thi Mai Oanh² and Do Danh Bich²

¹*Faculty of Basic Sciences, Hanoi University of Natural Resources and Environment*

²*Faculty of Physics, Hanoi National University of Education*

³*Faculty of Basic Sciences, Hanoi University of Mining and Geology*

In this article, we study the effects of temperature and heating time on the structure, physical properties and photocatalytic activity of the Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material which were prepared from urea via a thermal polymerization method in an air atmosphere. Structure and physical properties of synthesized samples were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-vis absorption, and photoluminescence (PL). The results showed that the heating temperature has a greater effect than time on the structure and physical properties of the g-C₃N₄ material. The photocatalytic ability of the g-C₃N₄ nanosheets was evaluated by photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) solution 10 ppm under the irradiation of the Xenon lamp. The results showed that the g-C₃N₄ nanosheets synthesized with heating time 2.0 h at 550 °C showed good photocatalytic ability decomposing 94 % of RhB after 3 h of Xenon lamp exposure.

Keywords: g-C₃N₄, photocatalytic, heating temperature, heating time, RhB.