

PHÂN HỦY QUANG XÚC TÁC RB21 BẰNG ÁNH SÁNG NHÌN THẤY SỬ DỤNG HẠT NANO ZnO PHA TẠP Fe³⁺

VISIBLE-LIGHT-DRIVEN PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF RB21 USING Fe³⁺ DOPED ZnO NANOPARTICLES

Nguyễn Thị Phương Ly, Nguyễn Thị Hạnh*, Nguyễn Văn Quang

¹Khoa Hóa học, Trường ĐHSP Hà Nội 2

Đến Tòa soạn: 15/04/2021

SUMMARY

Nanoparticles have many unique properties such as surface to volume ratio and quantum size effects continue to improve and expand photo catalysis role in areas like environment remediation, sterilization, odor control and renewable energy. Photocatalytic appears as one of the most feasible solutions to eradicate organic pollutant from wastewater. In the paper, Fe³⁺ ions doped ZnO nanoparticles were synthesized by a chemical technique based on a hydrothermal method. The crystal structure, surface morphology and band gap of the materials were investigated by XRD, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), UV-Vis spectroscopy. The XRD of samples showed that the crystalline of nanoparticles had hexagonal wurtzite structures. The band gap energy of ZnO:Fe³⁺1%, ZnO:Fe³⁺5% and ZnO:Fe³⁺10% corresponding are 2,825; 2,75 and 2,71 eV. The photocatalytic activities of the Fe³⁺ doped ZnO samples were evaluated based on the degradation of RB21 in aqueous solution under visible light. The results indicated that degradation efficiency RB21 in aqueous solution of ZnO:Fe³⁺10% was highest.

Từ khóa: ZnO; ZnO:Fe³⁺; hoạt tính quang xúc tác, RB21, thủy nhiệt.

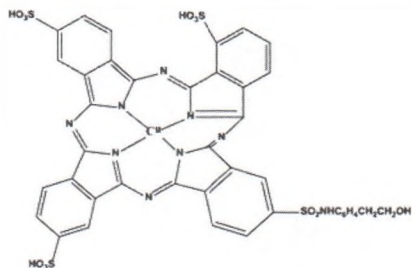
1. Giới thiệu

Cùng với sự phát triển khoa học thì ô nhiễm sống ngày càng nghiêm trọng. Ô nhiễm chất màu, kim loại nặng từ quá trình nhuộm, quá trình luyện kim, từ các làng nghề: rèn, gỗ mỹ nghệ, dệt may, tái chế chất thải, chế biến nông sản, thực phẩm...

Kẽm oxit là chất bán dẫn vùng cấm thẳng loại n, có năng lượng vùng cấm rộng (3,37 eV ở nhiệt độ phòng) với năng lượng liên kết exciton lớn 60 meV, có độ trong suốt quang học lớn nằm trong vùng nhìn thấy [1]. ZnO có cấu trúc tinh thể Wurtzit dạng lục giác với các thông số a = 3,249 Å và c = 5,205 Å [1]. ZnO đã và đang được nghiên cứu rộng rãi nhằm ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như quang điện tử và quang tử, cảm biến, lưu trữ năng lượng và xử lý môi trường [2][3]. Mặc dù nó là loại bán dẫn loại n

nhưng vì sự ion hóa của các nguyên tử kẽm dư thừa trong trong các vị trí kẽ và vị trí trống của oxi. Tương tự như các khuyết tật bề mặt làm tăng số lượng các vị trí hoạt động và chúng đóng vai trò quan trọng trong các hoạt động quang xúc tác. Bởi vậy việc nghiên cứu ảnh hưởng của sự pha tạp của ZnO với các nguyên tố kim loại chuyển tiếp để làm tăng tính chất chất quang xúc tác được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu sâu rộng. Ngoài ra, ZnO cũng khá dễ dàng cho sự pha tạp các kim loại chuyển tiếp, đất hiếm khác nhau. Như ZnO pha tạp Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Ag⁺, Ce³⁺ [4][5][6][7][8][9][10].

RB21 (reactive blue 21) có công thức phân tử C₄₀H₂₅CuN₉O₁₄S₅ là chất màu điển hình có trong thành phần thuốc nhuộm [11][12][13].



Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp ZnO pha tạp Fe³⁺ bằng phương pháp thủy nhiệt, tiến hành nghiên cứu hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể, năng lượng vùng cấm và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của chúng khi phân hủy RB21 bằng ánh sáng nhìn thấy.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu ZnO pha tạp Fe³⁺ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng các hóa chất: Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O, NaOH. Các hóa chất có nguồn gốc Trung Quốc, độ tinh khiết 99,9%. Quy trình tổng hợp: đầu tiên hòa tan Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O trong nước cất hai lần. Sau đó cho từ từ hỗn hợp muối vào dung dịch NaOH 1 M đã chuẩn bị. Cho toàn bộ kết tủa vào bình thủy nhiệt, tiến hành ở 220°C trong 12h. Hỗn hợp sản phẩm sau thủy nhiệt được rửa sạch với nước cất, sau đó sấy ở 80°C thu được vật liệu ZnO:Fe³⁺.

2.2. Nghiên cứu đặc trưng của vật liệu

Chúng tôi nghiên cứu đặc trưng của vật liệu bằng những phương pháp sau: nghiên cứu cấu trúc tinh thể vật liệu trên thiết bị Rigaku D/MAX-2500/PC với nguồn phát tia X Cu K_α (λ = 0,154 nm); hình thái bề mặt của vật

liệu được quan sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM; nghiên cứu phổ UV-VIS của ZnO:Fe³⁺ bằng thiết bị JASCO V-670 UV-Vis spectrophotometer tại viện Khoa học vật liệu.

2.3. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy RB21 của các vật liệu

Cân chính xác 0,03 gam xúc tác ZnO:Fe³⁺ trong 100 ml RB 21 với nồng độ 50 ppm, khuấy trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó chiếu sáng bằng đèn sợi đốt 200 W (có ánh sáng gần giống mặt trời) và để đèn cách dung dịch khoảng 25 cm và khuấy liên tục trong quá trình chiếu sáng. Sau 30, 60, 90, 120 phút và 150 phút lấy mẫu, dung dịch được ly tâm tách vật liệu xúc tác để xác định hàm lượng RB21 còn lại bằng máy đo quang ở bước sóng.

$$H = (C_o - C_t) / C_o * 100\%$$

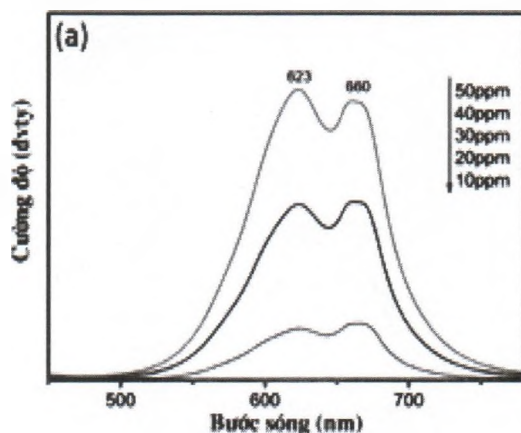
Trong đó;

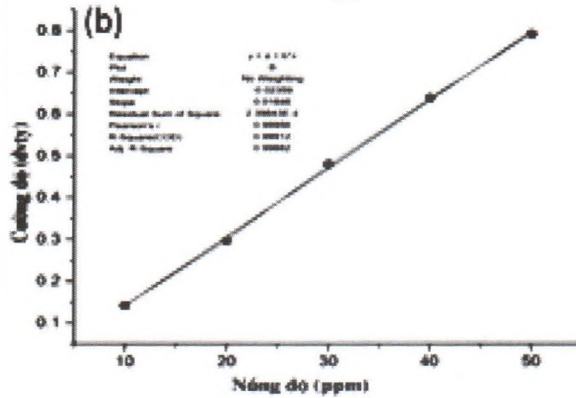
H: hiệu suất phân hủy

C_o là nồng độ RB21 trước phân hủy

C_t là nồng độ RB21 sau phân hủy

Xây dựng đường chuẩn của dung dịch RB21 với nồng độ từ 10 ÷ 50 ppm. Tiến hành đo mật độ quang của các dung dịch RB21 với nồng độ khác nhau. Kết quả chỉ hình 1a.





Hình 1. (1a) phổ UV-VIS của RB với nồng độ từ 10 ÷ 50 ppm, (1 b) là đường thực nghiệm và đường fit

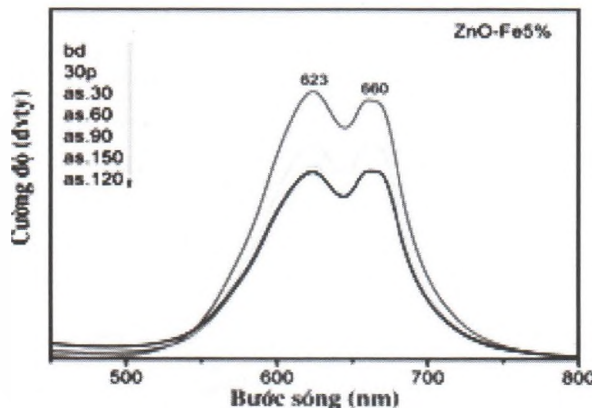
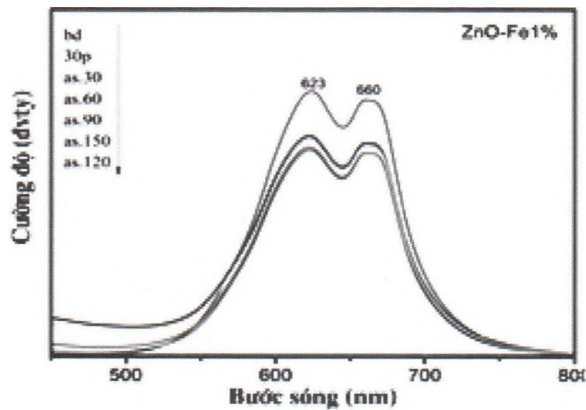
Kết quả hình 1b cho thấy khá phù hợp giữa thực nghiệm và đường fit theo lý thuyết. Quan hệ giữa nồng độ và mật độ hấp thụ là phương trình bậc 1, $y = 0,01646x - 0,02359$, với hệ số tương quan khá lớn, $R = 0,99882$.

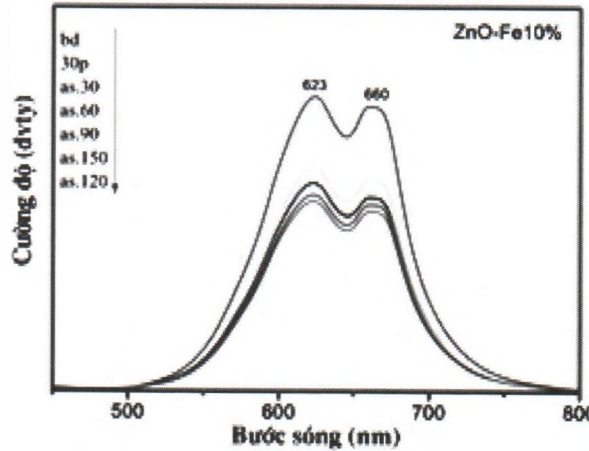
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy RB21 dưới ánh sáng nhìn thấy của vật liệu

3.1.1. Ảnh hưởng nồng độ Fe^{3+} đến khả năng phân hủy RB21

Hình 2 trình bày kết quả phân hủy RB21 với hàm lượng Fe^{3+} pha tạp 1%, 5% và 10% khi sử dụng 0,03 gam chất xúc tác trong 100 ml RB21.





Hình 2. Phân hủy RB21 bằng ZnO:Fe³⁺ 1%, ZnO:Fe³⁺ 5% và ZnO:Fe³⁺ 10% với các hàm lượng Fe³⁺ khác nhau sau 150 phút phản ứng

Từ kết quả hình 2 và đường chuẩn hình 1, chúng tôi đã tính được nồng độ ban đầu và nồng độ còn lại sau 120 phút phản ứng quang xúc tác.

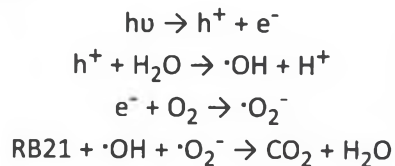
Bảng 1. Ảnh hưởng lượng Fe³⁺ pha tạp đến khả năng phân hủy RB21 dưới ánh sáng nhìn thấy

	Abs	Nồng độ	Hiệu suất
bd	0,76	46,52	0
ZnO:Fe1%	0,588	35,7	22,63
ZnO:Fe5%	0,533	32,36	29,87
ZnO:Fe10%	0,498	30,24	34,48

Kết quả hình 2 và bảng 1, cho thấy với cả 3 mẫu ZnO:Fe³⁺ 1%, ZnO:Fe³⁺ 5% và ZnO:Fe³⁺ 10% đều có khả năng hấp phụ tốt sau 30 phút, mẫu ZnO:Fe³⁺ 10% cao nhất đạt 23%. Kết quả cũng cho thấy khi chiếu sáng bằng đèn sợi đốt tăng thì hiệu suất phân hủy tăng, tuy nhiên sau 120 phút khả năng phân hủy gần như bão hòa, đến 150 phút thì hiệu suất không thay đổi thậm chí tăng lên, điều này được giải thích khi bão hòa tiếp tục chiếu sáng có thể dẫn đến nhả hấp phụ nên hiệu suất giảm. Mẫu ZnO:Fe³⁺ 10% cho hiệu suất phân hủy cao nhất sau 120 phút phản ứng là 34,48%.

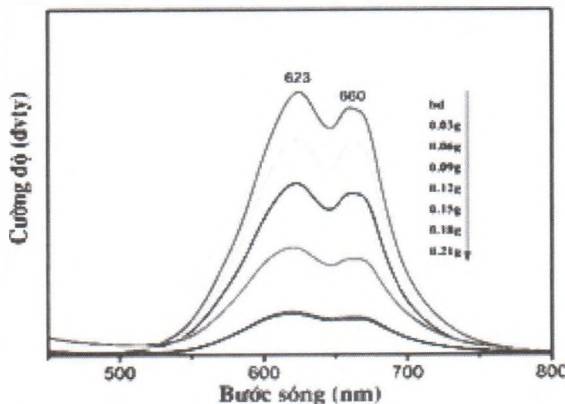
Quá trình phân hủy RB21 dưới ánh sáng

nhìn thấy được giải thích như sau: Dưới tác dụng ánh sáng nhìn thấy, tạo ra h⁺, e⁻. các ion này kết hợp với H₂O, O₂ tạo ra các gốc tự do ·OH, ·O₂⁻, các gốc này có hoạt tính mạnh nó phân hủy RB21 theo các phương trình dưới đây [12]:



3.1.2. Ảnh hưởng lượng quang xúc tác đến khả năng phân hủy RB21

Hình 3 là kết quả phân hủy RB21 khi thay đổi lượng quang xúc khác nhau trong 150 ml dung dịch RB21.



Hình 3. Phân hủy RB21 bằng ZnO:Fe³⁺10% với các hàm lượng chất xúc tác khác nhau sau 150 phút phản ứng

Từ kết quả hình 3 và đường chuẩn hình 1, chúng tôi đã tính được nồng độ ban đầu và

nồng độ còn lại sau thời gian phản ứng quang xúc tác.

Bảng 2. Ảnh hưởng lượng chất xúc tác đến khả năng phân hủy RB21 dưới ánh sáng nhìn thấy

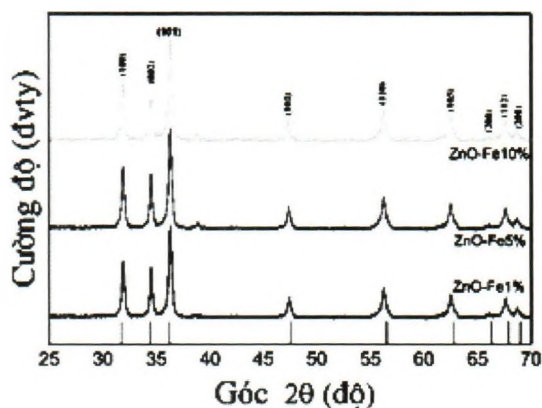
	Abs	Nồng độ	Hiệu suất
bd	0,76	46,16	0
0.03	0,6266	38,05	17,56
0.06	0,4967	30,16	34,66
0.09	0,3669	22,28	51,74
0.12	0,3089	18,75	59,37
0.15	0,2279	13,83	70,03
0.18	0,1241	7,52	83,69
0.21	0,1178	7,14	84,52

Kết quả bảng 2 cho thấy khi lượng chất xúc tác tăng thì hiệu suất phân hủy RB21 cũng tăng. Tuy nhiên khi lượng quang xúc tác 0,21g thì hiệu suất tăng không đáng kể so với 0,18g.

3.2. Cấu trúc tinh thể của vật liệu

Hình 4 là kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ZnO:Fe³⁺ 1%, 5% và 10%. Kết quả cho thấy, các vật liệu chế tạo được có các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí 31,87; 34,50; 36,34; 47,35; 56,20; 62,6; 66; 67,66 và 68,71 ứng với các mặt phẳng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) và (201) phù hợp với thể

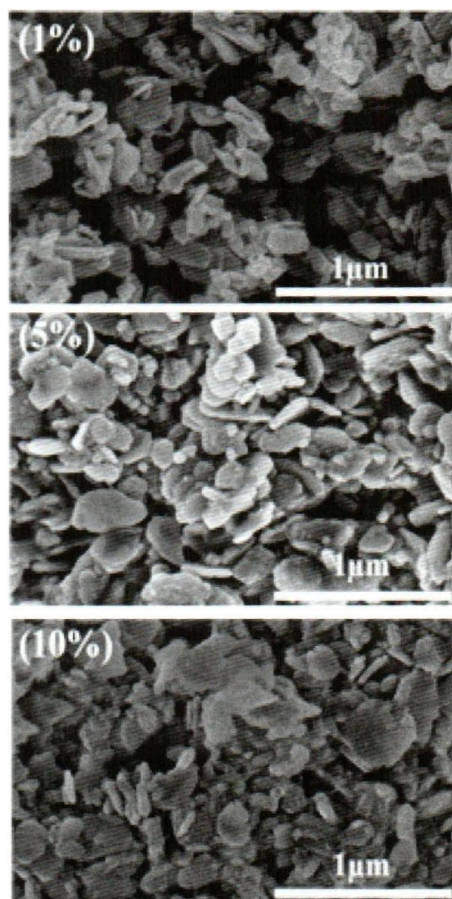
chuẩn JSPDS No.36-1451 của ZnO có cấu trúc lục giác hexagonal wurtzite, p63mc [2]. Tuy nhiên, các đỉnh này có sự lệch nhỏ so với thể chuẩn, điều này được giải thích Fe³⁺ có bán kính (0,69 Å) khác với Zn²⁺ (0,74 Å) nên khi Fe³⁺ thay thế Zn²⁺ làm thay đổi đỉnh nhiễu xạ [14]. Ngoài ra, khi tăng nồng độ Fe³⁺ đến 5%, 10% thì xuất hiện đỉnh nhiễu xạ ở 38,5°, đỉnh này là do tinh thể Fe₂O₃ theo thể chuẩn JCPDS card No.33-0664, chứng tỏ khi nồng độ cao Fe³⁺ chưa thay thế hết vào mạng nền ZnO mà tồn tại ở dạng Fe₂O₃.



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO:Fe³⁺ 1%, ZnO:Fe³⁺ 5% và ZnO:Fe³⁺ 10% thủy nhiệt ở 220°C, 12h

3.3. Hình thái bề mặt của vật liệu

Ảnh FE-SEM của mẫu ZnO:Fe³⁺ 1%, ZnO:Fe³⁺ 5% và ZnO:Fe³⁺ 10% thủy nhiệt ở 220°C, 12h.



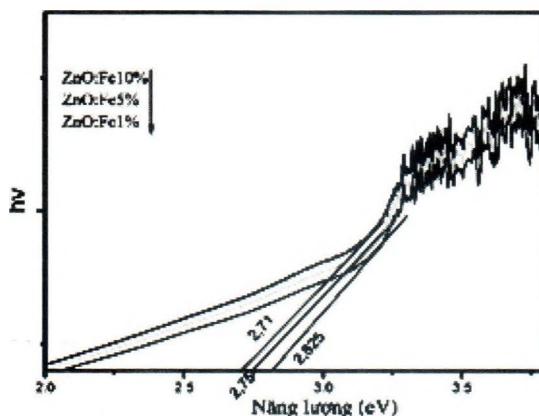
Hình 5. Ảnh FE-SEM của các mẫu ZnO:Fe³⁺ 1%, ZnO:Fe³⁺ 5% và ZnO:Fe³⁺ 10% thủy nhiệt ở 220°C, 12h

Hình ảnh bề mặt vật liệu cho thấy các mẫu khi pha tạp với nồng độ Fe^{3+} khác nhau có hình dạng lục lăng và các hạt không đồng đều. Kích thước hạt thu được có kích thước từ 100 - 300 nm.

3.4. Phổ UV-VIS của vật liệu

Năng lượng vùng cấm của ZnO khoảng 3,37eV phụ thuộc vào phương pháp tổng hợp. Nên chúng hấp thụ ánh sáng vùng UV (λ

$= hc/E = 1240/3,37 = 370nm$). Để ứng dụng được thực tiễn thì vật liệu hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy (400 ÷ 700 nm). Chúng tôi tiến hành đo phổ UV-Vis của các mẫu ZnO pha tạp Fe^{3+} để xác định năng lượng vùng cấm và xác định được bước sóng hấp thụ. Kết quả phổ UV-Vis của các mẫu ZnO- Fe^{3+} 1%, ZnO- Fe^{3+} 5% và ZnO- Fe^{3+} 10% thể hiện hình 6.



Hình 6. Phổ UV-Vis của ZnO- Fe^{3+} 1%, ZnO- Fe^{3+} 5% và ZnO- Fe^{3+} 10%

Kết quả cho thấy độ rộng vùng cấm của các vật liệu ZnO- Fe^{3+} 1%, ZnO- Fe^{3+} 5% và ZnO- Fe^{3+} 10% giảm khi nồng độ pha tạp Fe^{3+} tăng. Năng lượng vùng cấm của ZnO- Fe^{3+} 1%, ZnO- Fe^{3+} 5% và ZnO- Fe^{3+} 10% lần lượt là 2,825; 2,75 và 2,71 eV tương ứng với các bước sóng nằm trong vùng ánh sáng mặt trời (400÷700nm) phù hợp cho ứng dụng thực tiễn. Điều này được giải thích, khi pha tạp ion Fe^{3+} dẫn đến tương tác trao đổi spin giữa các electron vùng dẫn và các electron d của ion Fe^{3+} . Hơn nữa, sự giảm độ rộng vùng cấm là do sự hợp nhất của vùng tạp chất và vùng dẫn [4].

4. KẾT LUẬN

Các hạt nano ZnO pha tạp Fe^{3+} 1%, 5% và 10% được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong dung môi nước ở 220°C trong 12h. Ảnh hưởng của nồng độ chất pha tạp

đến cấu trúc tinh thể và năng lượng vùng cấm đã được nghiên cứu. Phân tích kết quả XRD chỉ ra rằng các hạt nano có cấu trúc lục giác hexagonal wurtzite, p63mc. Khi nồng độ Fe^{3+} tăng xuất hiện pha tinh thể của Fe_2O_3 . Hình ảnh FE-SEM cho thấy vật liệu có kích thước từ 100÷300 nm. Năng lượng vùng cấm giảm khi nồng độ Fe^{3+} pha tạp tăng ZnO- Fe^{3+} 1%, ZnO- Fe^{3+} 5% và ZnO- Fe^{3+} 10% lần lượt là 2,825; 2,75 và 2,71 eV. Kết quả khảo sát phân hủy quang xúc tác chất màu RB21 (0,03gam xúc tác/100 ml RB21) dưới ánh sáng nhìn thấy cho kết quả phân hủy với mẫu ZnO: Fe^{3+} 10% đạt 34,48%. Khi tăng lượng quang xúc tác 0,21g/100 ml RB21 cho hiệu suất phân hủy cao nhất đạt 84,52% sau 120 phút phản ứng.

LỜI CẢM ƠN

Công trình nghiên cứu này được hỗ trợ bởi quỹ nghiên cứu khoa học trường ĐHSP Hà Nội 2 với mã số SV.2020.SP2.05.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Z. Banu Bahşi, A.Y. Oral, Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films, *Opt. Mater. (Amst)*. 29 (2007) 672–678. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.11.016>.
- [2] P.K. Sharma, M. Kumar, A.C. Pandey, Green luminescent ZnO:Cu²⁺ nanoparticles for their applications in white-light generation from UV LEDs, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 1629–1637. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9916-3>.
- [3] C. Klingshirn, ZnO: From basics towards applications, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 244 (2007) 3027–3073. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743072>.
- [4] A. Tomar, D. Kumar, Synthesis of Cu²⁺ doped ZnO nanoparticles by co-precipitation method, *AIP Conf. Proc.* 2050 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5083588>.
- [5] W. Bousslama, H. Elhouichet, M. Férid, Enhanced photocatalytic activity of Fe doped ZnO nanocrystals under sunlight irradiation, *Optik (Stuttg)*. 134 (2017) 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.025>.
- [6] K. Srinivasa Rao, T. Vanaja, Influence of Transition Metal (Cu, Al) Ions Doping on Structural and Optical Properties of ZnO Nanopowders, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) 3743–3749. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.16>.
- [7] N. Pushpa, M.K. Kokila, B.M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, A. Jagannatha Reddy, Red luminescence from ZnO: Cr³⁺ nanophosphors under visible excitation, *Bull. Mater. Sci.* 38 (2015) 1359–1365. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-1021-x>.
- [8] C. J, S. N, D. A, P. D, Synthesis and Characterization of Ni and Cu Doped ZnO, *J. Nanomed. Nanotechnol.* 08 (2017). <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000429>.
- [9] V.K. Sharma, M. Najim, A.K. Srivastava, G.D. Varma, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Structural and magnetic studies on transition metal (Mn , Co) doped ZnO nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 683–689. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.08.06>.
- [10] K. Hossienzadeh, A. Maleki, H. Daraei, M. Safari, R. Pawar, S.M. Lee, Sonocatalytic and photocatalytic efficiency of transition metal-doped ZnO nanoparticles in the removal of organic dyes from aquatic environments, *Korean J. Chem. Eng. (Vol. 36, No. 8)* (2019) 1360–1370. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0299-6>.
- [11] S. Farias, D. De Oliveira, A.A. Ulson De Souza, S.M.A.G.U. De Souza, A.F. Morgado, Removal of Reactive Blue 21 and Reactive Red 195 dyes using horseradish peroxidase as catalyst, *Brazilian J. Chem. Eng.* 34 (2017) 701–707. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170343s20160091>.
- [12] Q. Li, Z. Fan, L. Zhang, Y. Li, C. Chen, R. Zhao, W. Zhu, Boosting and tuning the visible photocatalytic degradation performances towards reactive blue 21 via dyes@MOF composites, *J. Solid State Chem.* 269 (2019) 465–475. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.025>.
- [13] R.D. Kale, P.B. Kane, Colour removal using nanoparticles, *Text. Cloth. Sustain.* 2 (2017). <https://doi.org/10.1186/s40689-016-0015-4>.
- [14] A. El Haimeur, et al... Synthesis, structural, optical and magnetic properties in the sprayed ZnO: Fe³⁺: explanations of the origin of the tuned ferromagnetism and optical parameters by first principle, *Mater.Res.Express.* 5 (2018).

Giấy phép xuất bản số:

1133/GP-BTTTT, ngày 22/7/2011

In tại Công ty Cổ phần In H&D Hà Nội