

1-	Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass - <i>Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Bui Thi Thuy Linh, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son</i>	1
2-	Effect of synthesis conditions on methylene blue adsorption capacity of electrochemically prepared graphene - <i>Pham Van Hao, Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Van Dang</i>	9
3-	Study on the preparation of TiO₂/SiO₂ and the treatment capacity of 2-chloroethyl ethyl sulfide on the surface of sensitive equipment and components - <i>Hoang Kim Hue, Le Van Long, Hoang Thanh Thai, Le Minh Thao</i>	15
4-	Synthesis of TiO₂/g-C₃N₄ material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue - <i>Dang Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Thanh Tu</i>	21
5-	Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst - <i>Huynh Minh Thuan, Nguyen Sura, Nguyen Thi Kim Ngan, Nguyen Manh Huan, Do Pham Noa Uy, Nguyen Anh Thu Hang, Nguyen Cong Danh, Nguyen Huu Luong, Nguyen Cat Tien</i>	27
6-	Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed - <i>Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Kim Nuong, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son</i>	31
7-	Synthesis of Fe₃O₄/MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity - <i>Nguyen Van Kim, Huynh Thi Minh Thanh</i>	40
8-	Preparation and optimization of the composition of novel nZVI/(Fe-Mn) binary oxide/bentonite adsorbent for removal of reactive yellow 145 dye (RY-145) from aqueous solution - <i>Pham Thi Thanh Huyen, Nguyen Binh Duong, Quan Thi Thu Trang, Phan Thi Ngoc Bich, Pham Van Lam</i>	45
9-	Photocatalytic activities of NiFe₂O₄/nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method - <i>Nguyen Ngoc Minh, Le Thi Cam Nhung, Truong Cong Duc, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Van Thang, Dinh Quang Khieu, Nguyen Thi Vuong Hoan</i>	52
10-	Synthesis of ZnMn₂O₄ nanostructure via hydrothermal method - <i>Nguyen Le My Linh, Do Mai Nguyen</i>	58
11-	Synthesis and application of Fe-BTC nanocomposites as highly efficient photocatalysts in the dye degradation - <i>Nguyen Ba Manh, Vu Anh Tuan, Le Ha Giang</i>	63
12-	A theoretical study on the influence of non-metal (B, C, N, O, F) doping on the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) - <i>Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha</i>	69
13-	Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite - <i>Nguyen Duc Vu Quyen, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin, Ho Van Minh Hai, Bui Thi Hoang Diem, Dang Do, Ho Thi Thuy Dung</i>	75
14-	Adsorption PO₄³⁻ ion in aqueous solution using ZnO nanomaterials fabricated by electrochemical method - <i>Pham Huong Quynh, Luong Thi Anh, Luu Thi Liu, Ha Nam Phuong, Nguyen Phuong Chi, Nguyen Thanh Trung, Phung Thi Oanh</i>	82
15-	Fischer-Tropsch synthesis over Co/γ-Al₂O₃ catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate - <i>Do Pham Noa Uy, Nguyen Manh Huan, Hoang Van Loc, Luc Minh Chien, Nguyen Thi Chau Giang, Truong Van Nhan, Phan Minh Quoc Bonh, Nguyen Huu Luong, Huynh Minh Thuan</i>	88
16-	Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation - <i>Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vu Thi Thanh Tuyen, Vu Vien</i>	94
17-	Synthesis nanocomposite TiO₂-ZrO₂ for photocatalytic degradation of phenol and methylene blue (MB) - <i>Nguyen Thi Hai Yen, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Minh Thao</i>	101
18-	Study on the synthesis of porphyrin-modified copper ferrite as photocatalyst for treatment of MB organic dye in aqueous media - <i>Tran Van Chinh, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Hoai Phuong, Mai Huu Thuan, Tran Van Khanh, Dinh The Dung, Nguyen Thi Hong Phuong, Tran Dai Lam, Lo Duc Duong</i>	107
19-	Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions SO₄²⁻, Cl⁻, CH₃COO⁻ and NO₃⁻ on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral Cu₂O nanoparticles - <i>Nguyen Thi Tuyet Mai, Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Lan, Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Kim Nga, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Nguyen Cong Tu, Trinh Xuan Anh, Truong Thi May, Luu Thi Lan Anh</i>	112
20-	Studying effect of temperature on to formation and red congo absorption ability of copper oxide - <i>Nguyen Thi Lan, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Luu Thi Lan Anh</i>	118



Sự phân hủy quang xúc tác Rhodamine-B dưới nguồn ánh sáng nhìn thấy bởi các hạt nano ZnO được mang trên carbon hoạt tính làm từ biomass hạt nhãn

Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass

Nguyễn Văn Hưng^{1*}, Bùi Thị Minh Nguyệt¹, Bùi Thị Thùy Linh¹, Nguyễn Hữu Nghị¹, Nguyễn Thanh Tươi¹, Nguyễn Anh Tiến², Lê Lâm Sơn³

¹ Trường Đại học Đồng Tháp, 783-Phạm Hữu Lầu, Phường 6, TP. Cao Lãnh, Tỉnh Đồng Tháp

² Trường Đại học Sư phạm TP. Hồ Chí Minh

³ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

*Email: nguyenvanhung@dthu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 01/9/2020

Accepted: 20/9/2020

Keywords:

Zinc oxide, Photodegradation, Longan seed, Biomass carbon, Rhodamine-B

ABSTRACT

In the present study, the synthesis of ZnO/LSAC through pyrolysis of the carbonized material prepared from longan seed, zinc acetate in alkaline medium. The obtained materials was characterized by means of XRD, SEM, TEM, BET and UV-Vis-DRS. The XRD patterns of ZnO/LSAC nanocomposites were assigned to wurtzite structure of ZnO with crystallite size about 15 to 30 nm. SEM and TEM observations showed the spherical ZnO particles formed on the activated carbon. The band gap energy and specific surface area of ZnO/LSAC were found to be 2.79 eV and 294.4 m²/g, respectively. The photocatalytic activities of the prepared materials were evaluated for the degradation of Rhodamine B (RhB) dye. The removal of RhB was found to be pH dependent, and the optimized removal efficiency reached to 93.75% and the mineralization level was over 84,09% at initial RhB concentration of 40 mg.L⁻¹ and pH 7 following 120 min under visible-light illumination. The kinetic studies showed the decolorization of RhB followed pseudo first-order kinetics with the rate constant were determined $k_{app} = 1.67 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Giới thiệu chung

Gần đây, các chất bán dẫn như ZnO, TiO₂, CdS, Cu₂O, WO₃... đã được tổng hợp và khảo sát cho nhiều ứng dụng quang xúc tác (QXT) trong xử lý nước bị ô nhiễm. Trong số các chất bán dẫn có hoạt tính QXT đã biết, ZnO được sử dụng rộng rãi do nó có khả năng hoạt động QXT cao, bền hóa học, không độc và rẻ tiền [1-3]. Tuy nhiên, ZnO nguyên sơ tồn tại một số nhược điểm nhỏ như có năng lượng vùng cấm rộng (khoảng 3,7 eV) và năng lượng kích thích liên kết lớn (60 meV),

chỉ hoạt động QXT bởi nguồn ánh sáng UV nên hạn chế khả năng tận dụng nguồn năng lượng ánh sáng dồi dào từ mặt trời [2,4]. Hơn nữa, ZnO nguyên sơ có tỷ lệ tái kết hợp giữa các cặp electron/lỗ trống lớn nên khó đạt được hiệu quả xúc tác quang cao [1,5]. Vì vậy, các kỹ thuật biến tính ZnO khác nhau như pha tạp bởi các nguyên tố kim loại và phi kim [1,4], cố định trên các chất nền khác nhau [5,6] đã được áp dụng nhằm tăng cường hơn nữa khả năng hoạt động QXT của ZnO trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Trong số các chất nền khác nhau, nền carbon hoạt tính (AC) thường được quan tâm nghiên cứu nhiều do có thể giúp ức chế sự tái hợp giữa các cặp electron/lỗ trống tự do, cải thiện sự chuyển dịch của các điện tử và tăng cường khả năng hấp thụ quang [5]. Hơn nữa, sự phân tán ZnO vào trong mạng lưới AC cũng có lợi thể thu được nhiều tâm phản ứng hơn, góp phần nâng cao hiệu quả QXT, đồng thời cũng tạo điều kiện dễ thu hồi composite ZnO/AC sau khi sử dụng, từ đó tránh được sự ô nhiễm thứ cấp sau quá trình xử lý [5,7]. Tuy nhiên, AC thương mại sẵn có trên thị trường có nhược điểm nhỏ là còn khá đắt tiền ở nhiều quốc gia, đặc biệt là ở các nước đang phát triển. Gần đây, các nguồn phụ phẩm biomass giàu thành phần carbon như bã thải [2], hạt ngũ cốc [3], vỏ đại Crofton [3], bã thải Olive [8], sợi dai [7],... có thể được sử dụng để thay thế AC trong điều chế vật liệu ZnO/AC cho các ứng dụng xử lý thuốc nhuộm trong dung dịch nước.

Long nhãn, *Dimocarpus longan* Lour., là loại cây ăn quả cận nhiệt đới có nguồn gốc từ Nam Á, kéo dài từ Myanmar đến miền nam Trung Quốc, Tây Nam Ấn Độ và Sri Lanka và nó cũng được trồng ở các khu vực khác trên thế giới với khí hậu cận nhiệt đới. Sản lượng nhãn trên thế giới ước đạt hơn 2500 triệu tấn trong năm 2010; các nước sản xuất nhãn chính gồm Trung Quốc, với khoảng 1300 triệu tấn, Việt Nam với hơn 600 triệu tấn và Thái Lan với hơn 500 triệu tấn trong năm 2010 [9]. Hạt nhãn chiếm khoảng 17% tổng trọng lượng quả tươi, vốn được xem là phụ phẩm nông nghiệp, một phần nhỏ được đốt cháy để tận dụng nhiệt, phần lớn bị vứt bỏ đi lên đến hàng trăm tấn mỗi năm. Giống với các nguồn biomass khác, biomass từ hạt nhãn có hàm lượng C, O và H cao nên là tiền chất hứa hẹn để sản xuất AC hiệu quả. Trong công trình này chúng tôi thông báo một số kết quả quan trọng của quá trình tải các hạt nano ZnO lên nền AC được làm từ biomass hạt nhãn để tạo ra vật liệu nanocomposite ZnO/LSAC. Hoạt tính QXT của sản phẩm được đánh giá thông qua khả năng phân hủy thuốc nhuộm Rhodamine-B (RhB) trong dung dịch nước. Mục đích của nghiên cứu nhằm đánh giá tiềm năng xúc tác quang của ZnO/LSAC trong lĩnh vực QXT xử lý nước thải, từ đó định hướng tận dụng hiệu quả nguồn phụ phẩm biomass từ hạt nhãn vốn dồi dào và rẻ tiền ở nhiều quốc gia Đông Nam Á, trong đó có Việt Nam.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu và hóa chất

Nguồn nguyên liệu thô hạt nhãn để tổng hợp vật liệu ZnO/LSAC trong nghiên cứu này được thu nhận từ tỉnh Đồng Tháp - Việt Nam. Nó được nghiền mịn để đạt

đến kích thước khoảng 1-2 mm, được rửa và sấy khô trước khi sử dụng. Các mẫu biomass khô được phân tích các thành phần như tro, chất dễ bay hơi và carbon cố định theo phương pháp [10] và chúng có các giá trị tương ứng là 1,88%, 78,93% và 19,18%.

Các hóa chất được sử dụng trong thực nghiệm, bao gồm: Zinc acetate dihydrate ($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, $\geq 99,5\%$), sodium hydroxide (NaOH, $\geq 99\%$), hydrochloric acid (HCl, 37%), sodium chloride (NaCl, $\geq 99,5\%$) và Rhodamine-B ($C_{28}H_{30}N_2O_3$, $\geq 96,5\%$). Tất cả các hóa chất nhận được từ hãng Sigma - Aldrich theo chuẩn phân tích, được sử dụng trực tiếp mà không cần phải chế hóa bổ sung.

Tổng hợp ZnO/LSAC

Hỗn hợp gồm 10,0 gam muối kẽm acetat ($Zn(Ac)_2$) và 10,0 gam biomass hạt nhãn (LSB) được hòa tan trong 50 mL nước cất và khuấy trong 20 phút ở nhiệt độ phòng và sau đó thêm từng giọt 50 mL NaOH 1,0 M vào dung dịch dưới sự khuấy từ trong 180 phút. Chất rắn thu được được ly tâm và rửa bằng nước cất nhiều lần cho đến khi dịch lọc trung tính và làm khô ở 110 °C trong 24 giờ. Chất rắn cuối cùng được chuyển vào chén nung, đậy kín nắp và tiến hành carbon hóa ở 800 °C trong 2 giờ, thu được ZnO/LSAC. ZnO nguyên sơ cũng được tổng hợp theo quy trình này nhưng không thêm biomass hạt nhãn vào để so sánh.

Phương pháp đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X (XRD) được ghi bởi máy đo nhiễu xạ MiniFlex 600 (Rigaku, Nhật Bản) với nguồn bức xạ là $CuK\alpha$, $\lambda = 0,15406$ nm. Giới hạn góc quét 2θ nằm trong khoảng từ 5 đến 80° với tốc độ quét 0,01°/phút. Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và hiển vi điện tử quét (SEM) được ghi nhận lần lượt bởi kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL JEM - 2100 F (Hoa Kỳ) và hiển vi điện tử quét FE-SEM NOVA NanoSEM 450. Phổ DRS-UV-Vis được ghi nhận bởi thiết bị UV-2600 (Shimadzu) trên nền $BaSO_4$. Diện tích bề mặt riêng (BET) được xác định bởi đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 ở nhiệt độ nitơ lỏng (77K) sử dụng thiết bị hấp phụ Quantachrome TriStar 3000V6.07A. Điểm đẳng điện của ZnO/LSAC được xác định dựa theo phương pháp pH drift [1,3].

Đánh giá hoạt tính QXT

Một cốc chứa 200 mL huyền phù lỏng RhB (20-50 mg/L) và 0,15 g chất xúc tác được đặt dưới giá sắt đỡ đèn. Nguồn sáng là đèn Compact 45W-220V (Điện Quang) được chiếu sáng xuyên qua kính lọc B+WF-Pro 010 UV-Haze E 77 để cắt lọc các tia tử ngoại ($\lambda \leq 420$ nm, $d = 77$ mm). Huyền phù được khuấy trộn bằng

máy khuấy từ trong bóng tối trong 120 phút để đảm bảo đạt cân bằng hấp phụ và sau đó được chiếu sáng trong các khoảng thời gian khác nhau: 15; 30; 45; 60; 75; 90 và 120 phút cho phản ứng quang hóa diễn ra. 3 mL huyền phù được rút ra tại thời điểm xác định và được ly tâm để loại bỏ chất xúc tác rắn. Nồng độ RhB trong các dung dịch thu được được phân tích bằng máy quang phổ UV-Vis ở $\lambda_{max} = 552$ nm. Hiệu suất phân hủy của RhB được tính toán bằng cách so sánh giữa nồng độ RhB trước và sau sự phân hủy.

Kết quả và thảo luận

Sự đặc trưng các vật liệu

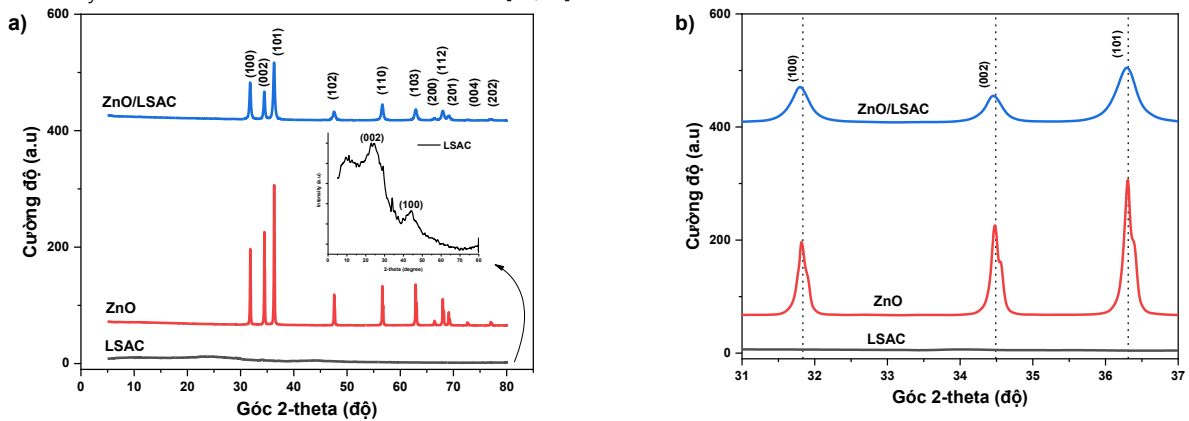
Phổ XRD của các mẫu LSAC, ZnO và ZnO/LSAC ở Hình 1a cho thấy, mẫu LSAC xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ yếu và rộng xung quanh ở hai giá trị góc $2\theta = 23.7^\circ$ và 44.3° tương ứng với các mặt (002) và (100) (ảnh chèn trong hình 1a) là đặc trưng của carbon hoạt hóa [11,12]. Các đỉnh nhiễu xạ của ZnO gồm các mặt (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) và (202) là của cấu trúc ZnO wurtzite theo JCPDS-01-075-9743. Phổ XRD của các mẫu ZnO/LSAC cũng xuất hiện các nhiễu xạ đặc trưng của ZnO với cường độ thấp hơn, đỉnh rộng hơn và chuyển dịch sang góc 2θ nhỏ hơn so với mẫu ZnO nguyên sơ (Hình 1b) cho thấy sự biến dạng của mạng tinh thể có thể do sự hình thành liên kết mới thay vì liên kết Zn-O như ở các báo cáo [13,14].

Kết quả này được hỗ trợ bởi sự tính toán theo lý thuyết được đề xuất bởi Sakong và cộng sự [15] trong đó nguyên tử carbon thay thế kẽm trong mạng tinh thể gây ra sự dịch chuyển của nguyên tử lân cận và thay đổi các thông số mạng (Bảng 1). Kích thước tinh thể trung bình và các giá trị thông số mạng của các mẫu được tính toán dựa theo các phương trình (1) và (2) tương ứng như sau [1,11]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \tag{1}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{2}$$

trong đó, D (nm) là kích thước tinh thể trung bình tính theo đỉnh nhiễu xạ (101); λ là bước sóng tia X ($\lambda = 0,15406$ nm); β là độ rộng bán cực đại (radian); θ là góc nhiễu xạ Bragg (độ); d là khoảng cách giữa các mặt mạng (nm) và (hkl) là chỉ số Miller. Kết quả tính toán được kích thước tinh thể trung bình của hai mẫu ZnO nguyên sơ và ZnO/LSAC có giá trị lần lượt khoảng 77,4 nm và 28,3 nm. Việc giảm kích thước tinh thể của ZnO trong ZnO/LSAC có thể do sự phát triển của các tinh thể ZnO trong mạng lưới LSAC bị kìm hãm. Hai mẫu ZnO và ZnO/LSAC có các giá trị hằng số mạng a và c tương ứng là (0,3248 nm và 0,5202 nm) và (0,3250 nm và 0,5211 nm), tức là có sự sai khác nhau mà nguyên nhân như đã được đề cập ở trên.



Hình 1: a) Phổ XRD của các mẫu: LSAC, ZnO và ZnO/LSAC; b) Diện tích mở rộng của 2θ từ 31° đến 37° trong a).

Bảng 1: Góc nhiễu xạ 2θ tại mặt tinh thể (101), kích thước tinh thể trung bình (D, nm), thông số mạng và hiệu suất phân hủy RhB (H%) của các mẫu ZnO và ZnO/LSAC

Ký hiệu mẫu	Nguyên liệu		Góc 2θ (101) (Độ)	D (nm)	Thông số mạng		H (%)
	Zn(Ac) ₂ (g)	LSB (g)			a (nm)	c (nm)	
LSAC	0	10	-	-	-	-	2,13
ZnO	10	0	36,312	77,4	0,3248	0,5202	3,67
ZnO/LSAC	10	10	36,308	28,3	0,3250	0,5211	84,09

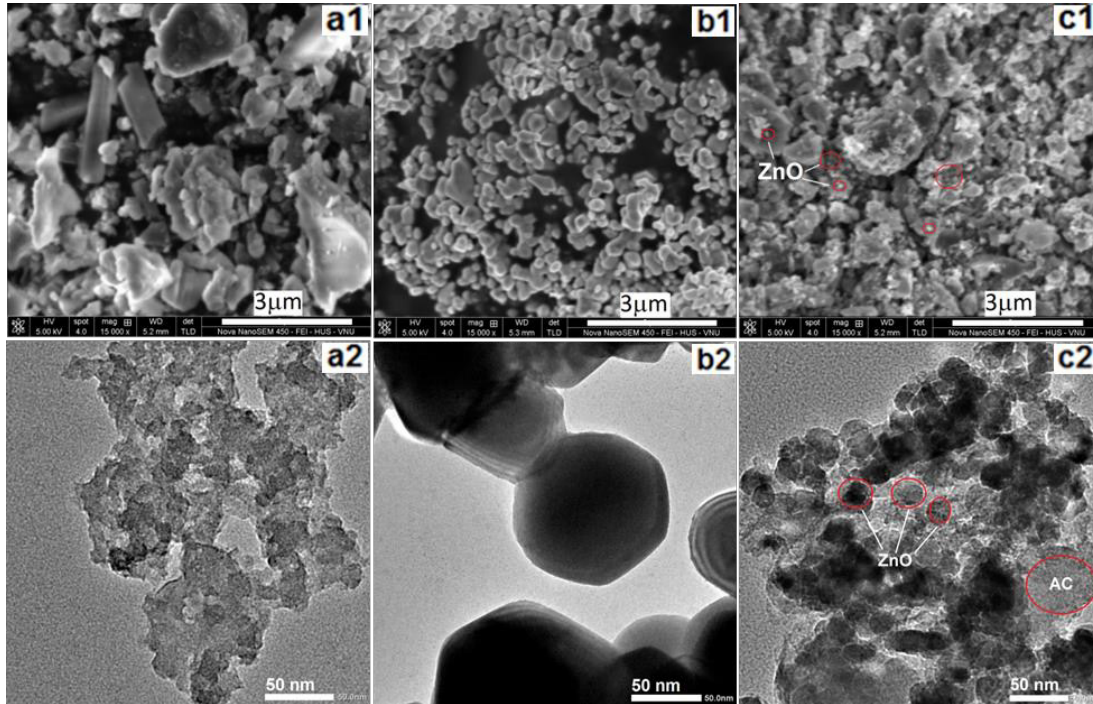
Hình thái của các vật liệu thu được được nghiên cứu bằng quan sát SEM và TEM (Hình 2). Có thể thấy rằng

mẫu LSAC được cấu tạo từ các tấm carbon hoạt tính có kích thước không đều với đường kính khoảng vài

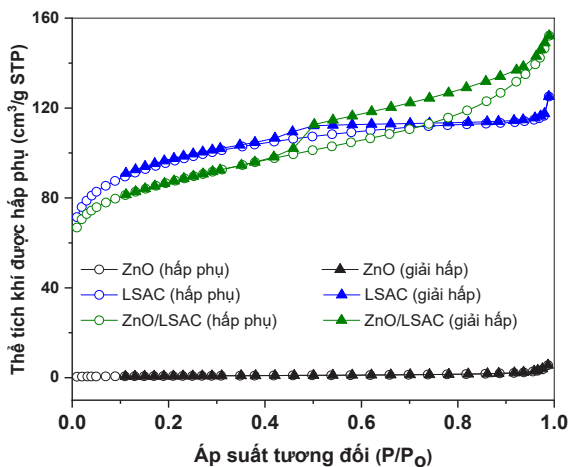
µm (Hình 2a1 và 2a2). Hình thái của ZnO bao gồm các hạt nano khoảng 50-100 nm (Hình 2b1 và 2b2). Các hạt ZnO dường như được nhúng vào trong các tấm LSAC (Hình 2c1 và 2c2). Kích thước hạt của ZnO trong LSAC (khoảng 15-30 nm) cho thấy bé hơn so với ZnO nguyên sơ (khoảng 50-100 nm) và nó cũng hợp với kết quả phân tích XRD ở trên.

Các tính chất bề mặt của các mẫu: ZnO, LSAC và ZnO/LSAC được đánh giá bằng phương pháp đẳng

nhiệt hấp phụ/giải hấp nitơ (Hình 3). Đường đẳng nhiệt của ZnO và LSAC lần lượt thuộc kiểu I và IV với vòng trễ dạng H3 theo phân loại IUPAC. Trong khi ZnO có diện tích bề mặt riêng nhỏ (2,7 m²/g), LSAC thể hiện diện tích bề mặt lớn (325,5 m²/g). ZnO/LSAC được phân loại theo kiểu IV với vòng trễ dạng H3 và diện tích bề mặt riêng của nó khoảng 294,4 m²/g, cho thấy việc đưa ZnO vào trong LSAC đã làm tăng đáng kể diện tích bề mặt riêng so với mẫu ZnO nguyên sơ.



Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu: a1) LSAC, b1) ZnO và c1) ZnO/LSC; Ảnh TEM của các mẫu a2) LSAC, b2) ZnO và c2) ZnO/LSC.



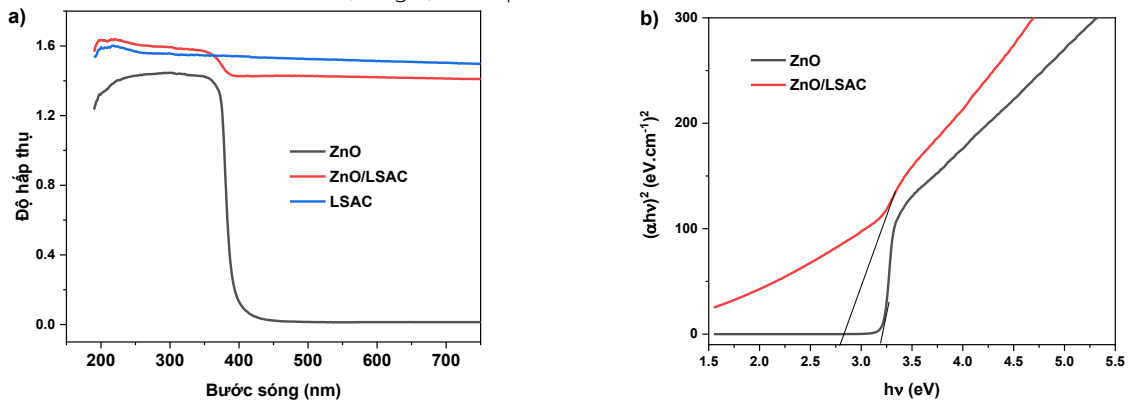
Hình 3: Đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N₂ của các mẫu: ZnO, LSAC và ZnO/LSAC.

Phổ UV-Vis của các mẫu LSAC, ZnO và ZnO/LSAC ở Hình 4a cho thấy ZnO/LSAC có bờ hấp thụ quang

chuyển dịch đáng kể sang vùng ánh sáng nhìn thấy. Năng lượng vùng cấm từ dữ liệu hấp thụ được tính toán bằng cách vẽ đồ thị $(\alpha h\nu)^2$ so với năng lượng photon $E = h\nu$ (Hình 4b), cho thấy giá trị năng lượng vùng cấm của mẫu ZnO 3,21 eV lớn hơn so với mẫu ZnO/LSAC 2,79 eV. Kết quả này do sự tạo ra các mức năng lượng trung gian gần dải hóa trị của ZnO khi có sự tham gia của C vào trong mạng tinh thể ZnO [16]. Sự xuất hiện các mức năng lượng trung gian sẽ làm giảm thiểu tỷ lệ tái hợp giữa các cặp electron/lỗ trống, từ đó cải thiện hoạt tính QXT cho mẫu ZnO/LSAC. Ở cùng điều kiện phản ứng phân hủy: lượng chất xúc tác 0,15 g; nồng độ RhB ban đầu 40 mg/L và pH = 7. Sau 120 phút cho hấp phụ trong bóng tối để đạt cân bằng, nồng độ RhB ứng với hai mẫu ZnO/LSAC và ZnO được xác định lần lượt là 15,71 mg/L và 36,94 mg/L. Tiếp tục chiếu sáng trong 120 phút cho phản ứng quang hóa xảy ra, nồng độ RhB còn lại trong dung dịch tương

ứng là 2,50 mg/L và 35,584 mg/L. Từ đó, tính toán được hiệu suất phân hủy RhB trên các mẫu ZnO/LSAC và ZnO lần lượt là 84,09% và 3,67% (Bảng 1). Kết quả

này cho thấy ZnO/LSAC có hiệu suất phân hủy RhB cao hơn khoảng 22,9 lần so với ZnO nguyên sơ.



Hình 4: a) Phổ DRS-UV-Vis của các mẫu: ZnO, LSAC và ZnO/LSAC; b) Đồ thị theo Tauc của các mẫu ZnO và ZnO/LSAC.

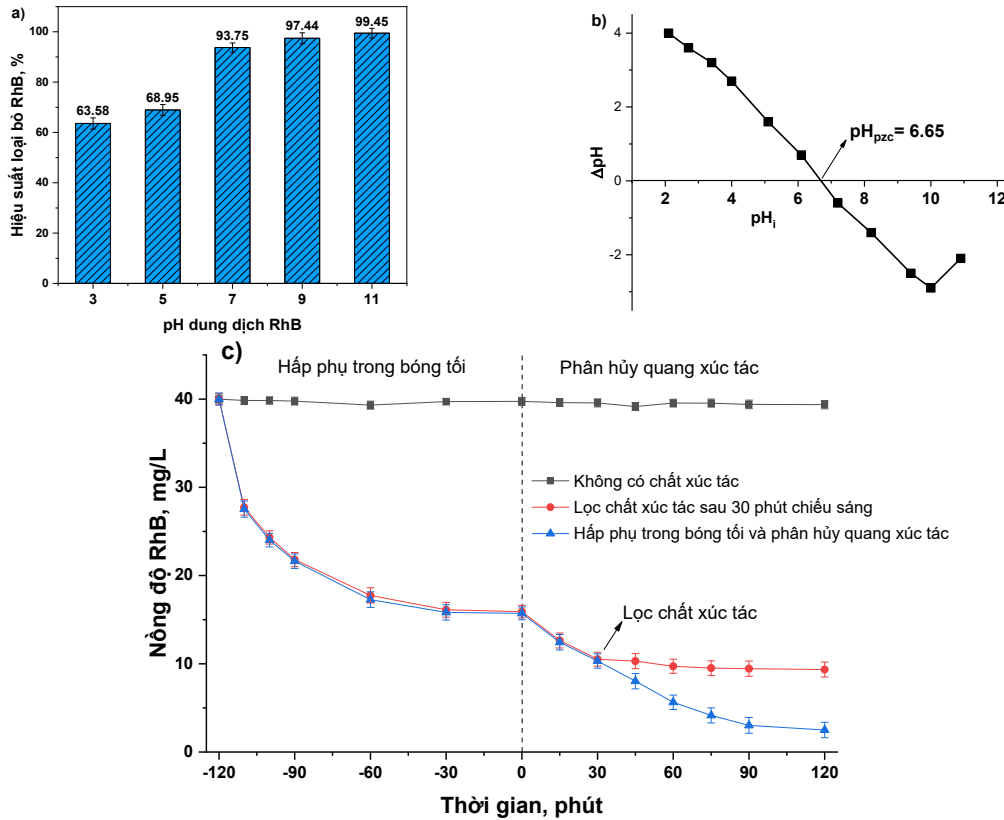
Sự phân hủy QXT của RhB

Ảnh hưởng của pH dung dịch RhB

Thí nghiệm được tiến hành ở các điều kiện cố định: lượng ZnO/LSAC 0,15 gam; 200 mL dung dịch RhB 40 mg/L; thời gian hấp phụ 120 phút và thời gian chiếu sáng 120 phút. pH của dung dịch RhB được điều chỉnh sao cho đạt ở các giá trị khác nhau: 3, 5, 7, 9 và 11. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất loại bỏ RhB trên ZnO/LSAC được thể hiện ở Hình 5a. Hiệu suất loại bỏ RhB dường như ít thay đổi trong khoảng pH từ 3 đến 5 và tăng đáng kể khi $\text{pH} \geq 7$. Các kết quả thu được có thể được giải thích dựa vào khả năng tích điện trên bề mặt chất xúc tác và mức độ ion hóa của hợp chất màu như sau: Thứ nhất, RhB là chất màu cơ bản tồn tại ở dạng cation trong môi trường nước với giá trị $\text{pK}_a = 3,7$ [17] nên khi $\text{pH} > 3,7$ bề mặt phân tử RhB trở nên tích điện dương. Thứ hai, giá trị điểm đẳng điện pH_{PZC} của vật liệu ZnO/LSAC trong báo cáo này được xác định theo phương pháp drift khoảng 6,65 (Hình 5b) và cũng phù hợp với các nghiên cứu [3,8]. Ở $\text{pH} = 3$ và 5 ($< \text{pH}_{\text{PZC}}$), bề mặt ZnO/LSAC mang điện tích dương do quá trình proton hóa trong khi phân tử RhB cũng mang điện tích dương nên tương tác giữa chúng chủ yếu xảy ra theo lực tương tác yếu Van der Waals nên khả năng hấp phụ RhB^+ lên bề mặt chất xúc tác kém, kéo theo phản ứng phân hủy quang hóa xảy ra với hiệu suất thấp. Hơn nữa, với sự tích điện dương trên bề mặt ZnO/LSAC đã hạn chế sự cung cấp các ion hydroxyl cần thiết cho việc tạo thành các gốc tự do vốn có vai trò quan trọng trong sự phân hủy các hợp chất màu. Ngược lại, khi $\text{pH} > 6,65$ ($> \text{pH}_{\text{PZC}}$ của

ZnO/LSAC và $> \text{pK}_a$ của RhB), hiệu suất phân hủy quang hóa tăng mạnh do tương tác hút tĩnh điện giữa bề mặt ZnO/LSAC tích điện âm (từ quá trình tách proton) và cation RhB^+ tích điện dương chiếm ưu thế, kéo theo sự tăng mạnh độ hấp phụ, từ đó làm tăng đáng kể hiệu suất phân hủy RhB trên ZnO/LSAC.

Trong thí nghiệm lọc (tại $\text{pH} = 7$, các điều kiện khác tương tự như trên), chất xúc tác được lọc tách sau 30 phút chiếu xạ và quá trình khử màu của RhB dưới sự chiếu sáng gần như dừng lại (Hình 5c). Ngoài ra, sự khử màu của RhB khi không có mặt chất xúc tác gần như không xảy ra sau 120 phút chiếu sáng (hiệu suất phân hủy do ánh sáng bé hơn 0,75%), chứng tỏ RhB ổn định trong vùng ánh sáng khả kiến. Do đó, có thể suy ra rằng ZnO/LSAC hoạt động như một chất xúc tác dị thể trong sự phân hủy quang của RhB. Từ Hình 5c cho thấy quá trình hấp phụ RhB trên ZnO/LSAC diễn ra nhanh chóng trong khoảng 15 phút đầu tiên, sau đó sự hấp phụ diễn ra chậm lại và gần như đạt cân bằng sau 90 phút hấp phụ. Tuy nhiên, để đảm bảo hệ đạt cân bằng hấp phụ hoàn toàn chúng tôi chọn thời gian hấp phụ thích hợp là 120 phút. Ngoài ra, từ dữ liệu thu được ở Hình 5c, với nồng độ RhB ban đầu 40 mg/L, sau 120 phút cho hấp phụ trong bóng tối để đạt cân bằng chúng tôi xác định được nồng độ RhB tại thời điểm này là 15,71 mg/L. Sau 120 chiếu sáng cho phản ứng quang hóa xảy ra, nồng độ RhB còn lại trong dung dịch là 2,50 mg/L. Từ đó, tính toán được hiệu suất phân hủy RhB trên ZnO/LSAC đạt 84,09% và nếu tính bao gồm cho cả 120 phút hấp phụ và 120 phút chiếu sáng thì hiệu suất loại bỏ RhB trên ZnO/LSAC đạt khoảng 93,75%.



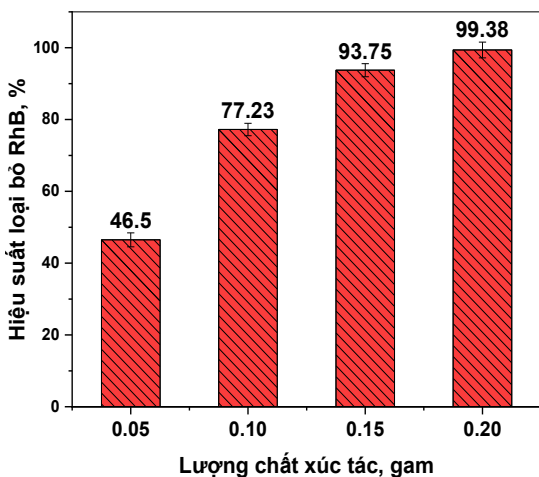
Hình 5: a) Ảnh hưởng của pH dung dịch RhB đến hiệu suất loại bỏ RhB; b) Điểm đẳng điện của ZnO/LSAC xác định được theo phương pháp drift và c) thí nghiệm lọc.

Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác

ZnO/LSAC ở các khối lượng khác nhau: 0,05; 0,10; 0,15 và 0,20 gam lần lượt được cho vào trong 200 mL dung dịch RhB 40 mg/L, pH = 7. Tiến hành hấp phụ trong 120 phút và sau đó chiếu xạ trong 120 phút, kết quả thu được được trình bày trong Hình 6.

sự tăng các tâm phản ứng cùng với sự gia tăng lượng chất xúc tác [1]. Mẫu ứng với lượng chất xúc tác 0,15 gam cho hiệu suất loại bỏ RhB khá cao (93,75%) nên được lựa chọn là điều kiện thích hợp để khảo sát yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.

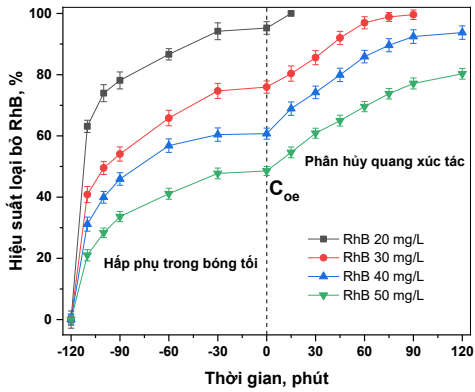
Ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu



Hình 6: Ảnh hưởng của lượng ZnO/LSAC đến hiệu suất loại bỏ RhB

Từ Hình 6 cho thấy, hiệu suất loại bỏ RhB tăng từ 46,50 đến 99,38% tương ứng với sự gia tăng lượng chất xúc tác ZnO/LSAC từ 0,05 đến 0,20 gam. Điều này do có

Thí nghiệm được tiến hành bằng cách cho 0,15 gam chất xúc tác lần lượt vào 200 mL dung dịch RhB ở các nồng độ khác nhau: 20, 30, 40 và 50 mg/L (pH = 7). Tiến hành hấp phụ trong 120 phút và sau đó chiếu xạ trong các khoảng thời gian thay đổi từ 0 đến 120 phút, kết quả như được trình bày ở Hình 7. Kết quả cho thấy, tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ 120 phút hiệu suất loại bỏ RhB tại các nồng độ 20; 30; 40 và 50 mg/L tương ứng là 95,25%; 76,46%; 60,73% và 48,56%. Sau đó, tiếp tục chiếu xạ trong 15 phút thì mẫu RhB 20 mg/L đạt hiệu suất loại bỏ 100%, trong khi đó mẫu RhB 30 mg/L cần thời gian chiếu xạ 90 phút để đạt hiệu suất 99,6%. Đối với hai mẫu RhB 40 và 50 mg/L sau 120 phút chiếu xạ hiệu suất loại bỏ chỉ đạt tương ứng là 93,75% và 80,30%. Các kết quả này chứng tỏ rằng hiệu suất loại bỏ RhB giảm dần cùng với sự gia tăng nồng độ RhB ban đầu và vật liệu ZnO/LSAC thích hợp để loại bỏ RhB ở nồng độ tương đối thấp (khoảng 20 đến 40 mg/L).



Hình 7: Ảnh hưởng của nồng độ RhB đến hiệu suất loại bỏ RhB trên ZnO/LSAC

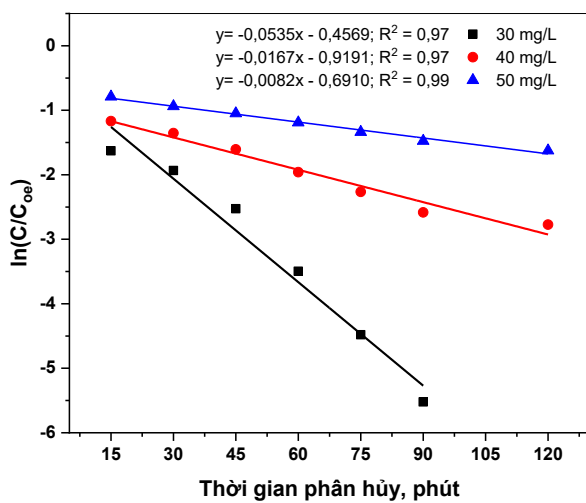
Theo nghiên cứu [2,5,7], quá trình phân hủy QXT các hợp chất hữu cơ có thể được đặc trưng bằng phương trình động học biểu kiến bậc một như sau:

$$\ln \frac{C_t}{C_{oe}} = -k_{app}t \quad (3)$$

trong đó, C_{oe} và C_t (mg/L) là các nồng độ thuốc nhuộm tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ trước khi chiếu xạ ($t = 0$) và sau khi chiếu xạ tại thời điểm t ; t là thời gian phân hủy (phút) và k_{app} là hằng số tốc độ biểu kiến bậc một (phút⁻¹). Các thông số động học phân hủy RhB ở các nồng độ khác nhau theo thời gian thay đổi từ 0 đến 120 phút trên ZnO/LSAC được trình bày trong Bảng 2 và như được mô tả ở Hình 8.

Bảng 2: Các thông số động học phân hủy RhB trên ZnO/LSAC

Thời gian phân hủy (phút)	RhB 30 mg/L			RhB 40 mg/L			RhB 50 mg/L		
	C_t (mg/L)	$\ln(C_t/C_{oe})$	Hiệu suất (%)	C_t (mg/L)	$\ln(C_t/C_{oe})$	Hiệu suất (%)	C_t (mg/L)	$\ln(C_t/C_{oe})$	Hiệu suất (%)
0	6,61	-	0,00	15,71	-	0,00	25,22	-	0,00
15	5,89	-1,628	10,92	12,44	-1,168	20,81	22,70	-0,790	10,01
30	4,33	-1,935	34,45	10,32	-1,355	34,33	19,56	-0,939	22,44
45	2,40	-2,526	63,70	8,03	-1,606	48,89	17,51	-1,049	30,57
60	0,91	-3,496	86,24	5,64	-1,959	64,10	15,21	-1,190	39,69
75	0,34	-4,480	94,86	4,15	-2,266	73,58	13,11	-1,339	48,02
90	0,12	-5,522	98,19	3,02	-2,584	80,78	11,43	-1,476	54,68
120	-	-	-	2,50	-2,773	84,09	9,85	-1,624	60,94
	$k = 5,35 \cdot 10^{-2}$			$k = 1,67 \cdot 10^{-2}$			$k = 0,82 \cdot 10^{-2}$		



Hình 8: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa $\ln C_t/C_{oe}$ và thời gian phân hủy RhB ở các nồng độ khác nhau trên vật liệu ZnO/LSAC

Kết quả nghiên cứu cho thấy, hiệu suất phân hủy giảm dần từ 98,19% đến 60,94% tương ứng với sự tăng nồng độ RhB từ 30 đến 50 mg/L. Hiện tượng này có hai cách giải thích: (i) khi nồng độ ban đầu tăng, càng có nhiều phân tử bị hấp phụ trên bề mặt của chất xúc tác, nhưng số lượng gốc hình thành trên bề mặt chất xúc tác và thời gian chiếu xạ là không đổi, do đó sự phân hủy QXT của RhB giảm và (ii) nồng độ ban đầu cao của RhB sẽ ngăn chặn các tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác và làm giảm sự tương tác của các photon [1]. Tại nồng độ RhB 30; 40 và 50 mg/L hằng số tốc độ phân hủy k tính toán được ở các giá trị lần lượt là $5,35 \cdot 10^{-2}$; $1,67 \cdot 10^{-2}$ và $0,82 \cdot 10^{-2}$ phút⁻¹. Kết quả này phản ánh vật liệu ZnO/LSAC thích hợp để phân hủy RhB ở nồng độ thấp như đã được đề cập ở trên. Các giá trị k thu được trong nghiên cứu này có phần cao hơn so với các nghiên cứu [18,19] đã được báo cáo trước đó. Điều này cho thấy vật liệu ZnO/LSAC có tiềm năng trong xử lý phẩm nhuộm trong nước thải.

Kết luận

Sự tải các hạt nano ZnO trên nền AC làm từ hạt nhân và ứng dụng để phân hủy QXT RhB dưới nguồn ánh sáng nhìn thấy đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, mẫu ZnO/LSAC có kích thước tinh thể trung bình khoảng 28,3 nm; diện tích bề mặt riêng 294,4 m²/g và năng lượng vùng cấm khoảng 2,79 eV. Mẫu ZnO/LSAC có khả năng phân hủy quang RhB cao hơn khoảng 22,9 lần so với mẫu ZnO nguyên sơ. Việc loại bỏ hợp chất màu RhB tìm thấy phụ thuộc vào pH, hiệu suất loại bỏ tối ưu đạt hơn 93,75% và hiệu suất phân hủy đạt 84,09% tại nồng độ RhB ban đầu 40 mg/L, pH = 7 và sự chiếu xạ trong 120 phút. Ngoài ra, nghiên cứu động học cho thấy sự phân hủy RhB trên ZnO/LSAC tại các nồng độ 30; 40 và 50 mg/L tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 1 với các giá trị *k* lần lượt là 5,35.10⁻²; 1,67.10⁻² và 0,82.10⁻² phút⁻¹.

Tài liệu tham khảo

- O. Bechambi, S. Sayadi, W. Najjar, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 32 (2015) 201. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.017>
- M. Vinayagam, S. Ramachandran, V. Ramya, A. Sivasamy, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 3726. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.005>
- P. Raizada, P. Singh, A. Kumar, G. Sharma, B. Pare, S.B. Jonnalagadda, P. Thakur, *Applied Catalysis A: General* 486 (2014) 159. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.043>
- S.V. Elangovan, V. Chandramohan, N. Sivakumar, T.S. Senthil, *Superlattices and Microstructures* 85 (2015) 901. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.07.004>
- S. Cheng, Q. Chen, H. Xia, L. Zhang, J. Peng, G. Lin, X. Liao, X. Jiang, Q. Zhang, *Journal of Cleaner Production* 188 (2018) 900. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.308>
- T.T. Minh, N.T.T. Tu, T.T. Van Thi, L.T. Hoa, H.T. Long, N.H. Phong, T.L.M. Pham, D.Q. Khieu, *Journal of Nanomaterials* 2019 (2019) 1. <https://doi.org/10.1155/2019/5198045>
- M. Chen, C. Bao, D. Hu, X. Jin, Q. Huang, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 139 (2019) 319. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.017>
- A. Abdessemed, S. Rasalingam, S. Abdessemed, K.E.Z. Djebbar, R. Koodali, *International Journal of Photoenergy* 2019 (2019) 1. <https://doi.org/10.1155/2019/4714107>
- V.T. Pham, M. Herrero, J.I. Hormaza, *Annals of Applied Biology* 169 (2016) 357. <https://doi.org/10.1111/aab.12306>
- ASTM, Standard practice for proximate analysis of coal and coke, D3172–89 ASTM, USA, 2002.
- J. Saini, V.K. Garg, R.K. Gupta, N. Kataria, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 884. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.012>
- M. Sharma, M. Joshi, S. Nigam, S. Shree, D.K. Avasthi, R. Adelung, S.K. Srivastava, Y. Kumar Mishra, *Chemical Engineering Journal* 358 (2019) 540. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.031>
- J. Yu, T. Ma, S. Liu, *Phys Chem Chem Phys* 13 (2011) 3491. <https://doi.org/10.1039/C0CP01139H>
- Y. Liu, H. Zhang, X. An, C. Gao, Z. Zhang, J. Zhou, M. Zhou, E. Xie, *Journal of Alloys and Comp.* 506 (2010) 772. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.067>
- S. Sakong, P. Kratzer, *Semiconductor Science and Technology* 26 (2011) <https://doi.org/10.1088/0268>
- S.G. Kumar, K.S.R.K. Rao, *RSC Advances* 5 (2015) 3306. <https://doi.org/10.1039/C4RA13299H>
- F. Chen, E. Zhao, T. Kim, J. Wang, G. Hableel, P.J.T. Reardon, S.J. Ananthakrishna, T. Wang, S. Arconada-Alvarez, J.C. Knowles, J.V. Jokerst, *ACS Appl Mater Interfaces* 9 (2017) 15566. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04181>
- Y. Zhang, J. Zhou, X. Chen, Q. Feng, W. Cai, *Journal of Alloys and Compounds* 777 (2019) 109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.383>
- S. Liu, C. Li, J. Yu, Q. Xiang, *CrystEngComm* 13 (2011). <https://doi.org/10.1039/C0CE00295J>

