

CATEGORY		Page
1-	Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Bui Thi Thuy Linh, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	1
2-	Effect of synthesis conditions on methylene blue adsorption capacity of electrochemically prepared graphene - Pham Van Hao, Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Van Dang	9
3-	Study on the preparation of TiO ₂ /SiO ₂ and the treatment capacity of 2-chloroethyl ethyl sulfide on the surface of sensitive equipment and components - Hoang Kim Hue, Le Van Long, Hoang Thanh Thai, Le Minh Thao	15
4-	Synthesis of TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue - Dang Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Thanh Tu	21
5-	Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst - 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	27
6-	Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Kim Nuong, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	31
7-	Synthesis of Fe ₃ O ₄ /MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity - Nguyen Van Kim, Huynh Thi Minh Thanh	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 - Pham Thi Thanh Huyen, Nguyen Binh Duong, Quan Thi Thu Trang, Phan Thi Ngoc Bich, Pham Van Lam	45
9-	Photocatalytic activities of NiFe ₂ O ₄ /nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method - Nguyen Ngoc Minh, Le Thi Cam Nhung, Truong Cong Duc, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Van Thang, Dinh Quang Khieu, Nguyen Thi Vuong Hoan	52
10-	Synthesis of ZnMn ₂ O ₄ nanostructure via hydrothermal method - Nguyen Le My Linh, Do Mai Nguyen	58
11-	Synthesis and application of Fe-BTC nanocomposites as highly efficient photocatalysts in the dye degradation - Nguyen Ba Manh, Vu Anh Tuan, Le Ha Giang	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-C ₃ N ₄) - Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha	69
13-	Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite - Nguyen Duc Vu Quyen, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin, Ho Van Minh Hai, Bui Thi Hoang Diem, Dang Do, Ho Thi Thuy Dung	75
14-	Adsorption PO ₄ ³⁻ ion in aqueous solution using ZnO nanomaterials fabricated by electrochemical method - Pham Huong Quynh, Luong Thi Anh, Luu Thi Liu, Ha Nam Phuong, Nguyen Phuong Chi, Nguyen Thanh Trung, Phung Thi Oanh	82
15-	Fischer-Tropsch synthesis over Co/γ-Al ₂ O ₃ catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate - 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	88
16-	Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vu Thi Thanh Tuyen, Vu Vien	94
17-	Synthesis nanocomposite TiO ₂ -ZrO ₂ for photocatalytic degradation of phenol and methylene blue (MB) - Nguyen Thi Hai Yen, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Minh Thao	101
18-	Study on the synthesis of porphyrin-modified copper ferrite as photocatalyst for treatment of MB organic dye in aqueous media - 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	107
19-	Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CH ₃ COO ⁻ and NO ₃ ⁻ on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral Cu ₂ O nanoparticles - 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	112
20-	Studying effect of temperature on to formation and red congo absorption ability of copper oxide - Nguyen Thi Lan, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Luu Thi Lan Anh	118



Tổng hợp và hoạt tính xúc tác quang phân hủy metylen xanh dưới vùng ánh sáng khả kiến của composite ZnO/CuO

Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation

Nguyễn Văn Kim^{2*}, Nguyễn Thị Việt Nga¹, Võ Thị Thanh Tuyền², Võ Viễn²

¹Khoa Sư phạm, Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

²Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

*Email: nguyenvankim@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 18/8/2020

Accepted: 20/9/2020

Keywords:

ZnO/CuO composites,
visible light,
photocatalysis,
quencher,
methylene blue.

ABSTRACT

Composite ZnO/CuO was prepared by direct formation of ZnO from $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ precursor in the presence of CuO with the assistant of the microwave system. The obtained composite was characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-vis DRS), which shows that the composite with a bandgap of 3.27 eV contains two components, ZnO and CuO. The photocatalytic activity of ZnO/CuO was assessed by the degradation of methylene blue (MB) in water under visible light, shows that the photocatalytic activity for the ZnO/CuO composite was remarkably improved compared to single ZnO and CuO. This result is attributed to the reduced recombination rate of photogenerated electron-hole pairs by the presence of CuO in the composite, therefore photocatalysis activity increases.

Giới thiệu chung

Do có các tính chất lý hóa hấp dẫn, các vật liệu kích thước nano của oxit kim loại chuyển tiếp được quan tâm đáng kể trong thời gian gần đây. Trong số đó, CuO là một trong những chất bán dẫn loại p tự nhiên được sử dụng rất nhiều. Với việc sở hữu nhiều đặc điểm độc đáo nên oxit kim loại này được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như cảm biến [1], chất phát xạ [2], pin lithium-ion [3] và chất quang xúc tác [4]. CuO có năng lượng vùng cấm thấp (từ 1,2 – 1,58 eV) [5, 6]. Tuy nhiên, do quá trình tái kết hợp electron – lỗ trống xảy ra mạnh nên hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu này không cao. Bên cạnh đó, ZnO được nghiên cứu rộng rãi và ứng dụng nhiều trong lĩnh vực quang xúc tác [7, 8]. Tuy nhiên, khác với CuO, ZnO có năng lượng vùng cấm rộng (khoảng 3,37

eV) nên kém hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến [9, 10]. Điều này làm cản trở không ít việc ứng dụng hai loại vật liệu này riêng lẻ vào thực tiễn quang xúc tác.

Nhằm khắc phục những điểm còn hạn chế của hai oxit trên, gần đây, đã có nhiều công trình công bố về việc biến tính ZnO bởi CuO trong lĩnh vực quang xúc tác [11, 12]. Tuy nhiên, việc tìm ra các phương pháp mới để tổng hợp loại vật liệu này một cách hiệu quả, có hoạt tính quang xúc tác vượt trội vẫn luôn là vấn đề rất được quan tâm.

Thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt may, thực phẩm, giấy... Sản lượng thuốc nhuộm tổng hợp hàng năm lên đến 70.000 tấn với 100.000 loại khác nhau. Trong quá trình sản xuất, khoảng 15-20% bị mất và mang đi trong nước thải [13]. Xanh metylen (MB, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) là một

trong những thuốc nhuộm cation được sử dụng thường xuyên nhất trong công nghiệp [14]. Liên quan đến số lượng và tác động có hại của nó, cần phải nỗ lực làm giảm các thành phần thuốc nhuộm trước khi thải ra môi trường.

Ở công bố trước, composite ZnO/CuO đã được tổng hợp thành công [15]. Tiếp tục kết quả đạt được đó, trong công bố này, nhóm nghiên cứu tập trung khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố thực nghiệm đến hoạt tính xúc tác quang của composite ZnO/CuO và chứng minh cơ chế của quá trình.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu được mua từ công ty hóa chất Merck (Đức) gồm: Cu, $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, CH_3COOH , NaOH, C_2H_5OH tuyệt đối, xanh metylen (MB) và công ty hóa chất Quảng Đông (Trung Quốc) gồm: ancol tert-butyl (TB), 1,4-benzoquinon (BQ), amoni oxalat (AO), dimetyl sunfoxit (DMSO).

Phương pháp tổng hợp vật liệu

- Bột Cu được làm sạch trong axit axetic khoảng 25 phút để loại bỏ lớp oxit bề mặt. Sau đó bột được rửa lại nhiều lần bằng C_2H_5OH tuyệt đối. Sau khi đã sấy khô trong lò sấy không khí nóng ở 65 °C trong 5 phút, bột tiếp tục đốt nhanh đến nhiệt độ 500 °C trong 7 giờ với sự có mặt của không khí trong lò nung. Mẫu thu được để nguội đến nhiệt độ phòng là CuO.

- Hòa tan 1,4 mmol muối $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ trong 60ml nước cất, khuấy liên tục tạo dung dịch đồng nhất. Cho CuO vào dung dịch đồng nhất trên và thêm 1,5 mmol (99,75 mg) NaOH. Sau đó mẫu được chiếu xạ vi sóng với công suất 650W trong 20 chu kỳ (mỗi chu kỳ trong 15 giây, tránh sự sôi lên của dung môi). Mẫu bột được rửa lại nhiều lần với nước, sấy khô rồi nung ở 500 °C trong 1 giờ với sự có mặt của không khí, vật liệu thu được là ZnO/CuO. Mẫu được tổng hợp theo tỉ lệ $\frac{n_{CuO}}{n_{ZnO}} = \frac{1}{1}$ là tỉ lệ tốt nhất [16].

- Một mẫu ZnO cũng được tổng hợp để so sánh, quy trình tổng hợp hoàn toàn tương tự composite ZnO/CuO nhưng không có mặt của CuO.

Phương pháp đặc trưng

Nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo trên máy Bruker D8 Advance, ống phát tia X bằng Cu có bước sóng $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$, điện áp 30kV, cường độ dòng ống phát 0,01A. Phổ nhiễu xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến

(UV-vis DRS) trạng thái rắn của mẫu được đo trên máy GBC Instrument-2885. Nồng độ MB trong các mẫu dung dịch sau phản ứng được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-Vis Jenway 6800.

Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu được đánh giá bởi quá trình phân hủy MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến. Dung dịch MB tại các thời điểm khác nhau được tiến hành đo quang để xác định nồng độ. Hiệu suất phân hủy MB bởi các vật liệu được tính theo công thức:

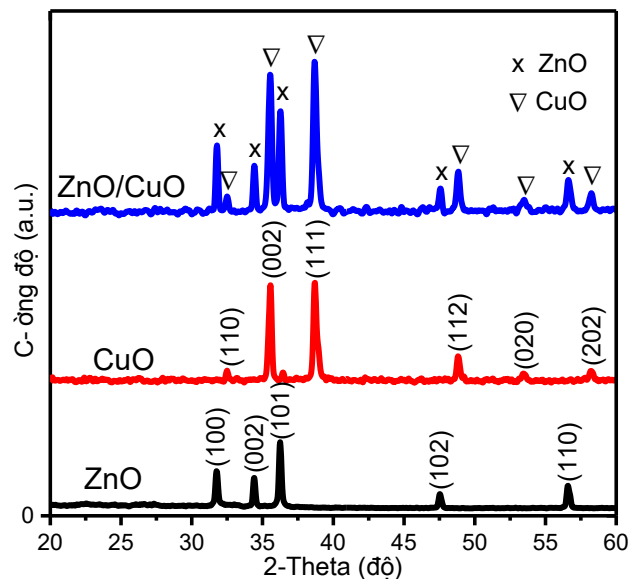
$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

trong đó, C_0 là nồng độ đầu của MB tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ, C_t là nồng độ MB tại từng thời điểm chiếu sáng khảo sát.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

Các mẫu vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả được trình bày ở Hình 1.



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu ZnO, CuO và các composite ZnO/CuO với các tỉ lệ tiền chất khác nhau

Kết quả cho thấy, nhiễu xạ XRD của các mẫu ZnO/CuO có chứa tất cả các pic nhiễu xạ của ZnO và CuO tinh khiết. Cụ thể, từ Hình 1 có thể quan sát thấy các mẫu composite ZnO/CuO có các pic đặc trưng của CuO tại $2\theta = 32,59^\circ; 35,59^\circ; 38,80^\circ; 48,79^\circ; 53,59^\circ; 58,33^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ (110), (002), (111), (112),

(020) và (202) [17, 18] và các nhiễu xạ đặc trưng của ZnO tại $2\theta = 31,87^\circ; 34,54^\circ; 36,34^\circ; 47,65^\circ$; và $56,65^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ (100), (002), (101), (102) và (110) [19, 20]. Giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu ZnO/CuO không xuất hiện nhiễu xạ của pha nào khác ngoài ZnO và CuO. Kết quả này khá trùng khớp với các công trình đã được công bố về vật liệu ZnO/CuO [21, 22]. Điều này chứng tỏ, đã tổng hợp thành công vật liệu composite ZnO/CuO.

Dựa vào độ rộng nửa peak, kích thước tinh thể của các vật liệu được tính theo phương trình phương trình Debye – Scherrer:

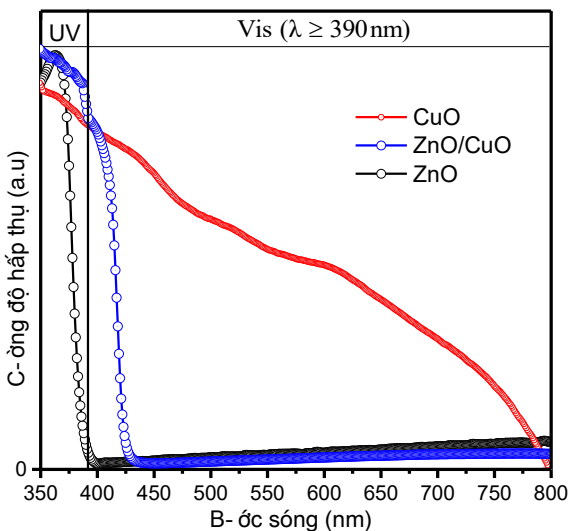
$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Với $k = 0,89$; $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ và $\theta = 32,42^\circ$, kết quả tính kích thước tinh thể của các mẫu được trình bày ở Bảng 1. Như vậy, các vật liệu tổng hợp được đạt kích thước nano.

Bảng 1. Kích thước tinh thể của mẫu vật liệu ZnO, CuO

Vật liệu	Mặt nhiễu xạ	FWHM	d (nm)
ZnO	(101)	0,336	30
CuO	(111)	0,389	25

Khả năng hấp thụ ánh sáng của các vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp UV-Vis DRS. Kết quả được trình bày ở Hình 2.



Hình 2. Phổ UV-Vis của các mẫu vật liệu ZnO, CuO và các composite ZnO/CuO

Từ Hình 2 cho thấy, bờ hấp thụ ánh sáng của vật liệu ZnO nằm hoàn toàn trong vùng UV ($\lambda < 390 \text{ nm}$). Tuy nhiên, khi biến tính bởi CuO, bờ hấp thụ của vật liệu ZnO/CuO nằm hoàn toàn trong vùng khả kiến ($\lambda >$

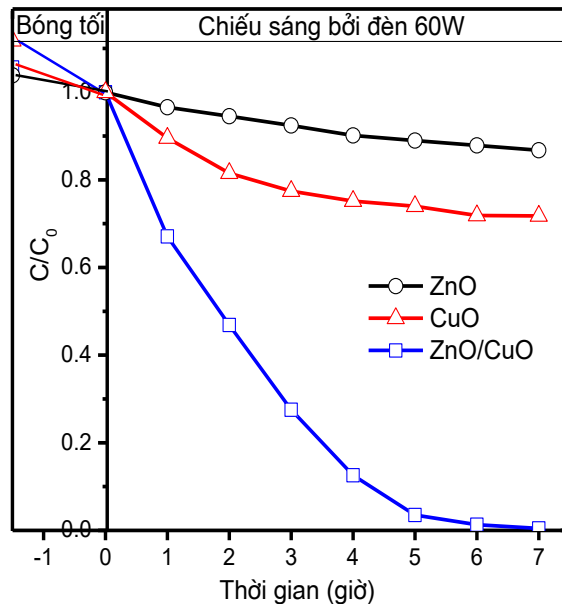
390 nm). Đây là một trong những ưu thế quyết định hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO/CuO trong vùng ánh sáng khả kiến.

Để kiểm chứng nhận định này, hoạt tính xúc tác của vật liệu composite ZnO/CuO được đánh giá bằng phản ứng quang phân hủy MB trong dung dịch nước dưới sự chiếu xạ của ánh sáng các loại đèn sợi đốt có dùng kính lọc tia UV.

Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu CuO, ZnO và ZnO/CuO

Khảo sát hoạt tính xúc tác của các vật liệu composite ZnO/CuO

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB (nồng độ 10 mg/L) dưới ánh sáng đèn sợi tóc 60W–220V của các vật liệu cũng được khảo sát. Kết quả được trình bày ở Hình 3.



Hình 3. Sự phân hủy MB (10 mg/L) bởi các vật liệu ZnO, CuO và ZnO/CuO ($m_{xt} = 0,02 \text{ gam}$) theo thời gian chiếu sáng đèn sợi đốt 60W220V

Kết quả cho thấy, hoạt tính quang xúc tác của mẫu vật liệu ZnO/CuO cao hơn nhiều so với hai vật liệu thành phần là ZnO và CuO. Mẫu composite phân hủy gần như hoàn toàn MB sau 7 giờ chiếu– sáng.

Bảng 2 trình bày sự so sánh kết quả này của nghiên cứu với công trình công bố trước đó về vật liệu ZnO/CuO trong việc phân hủy MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến.

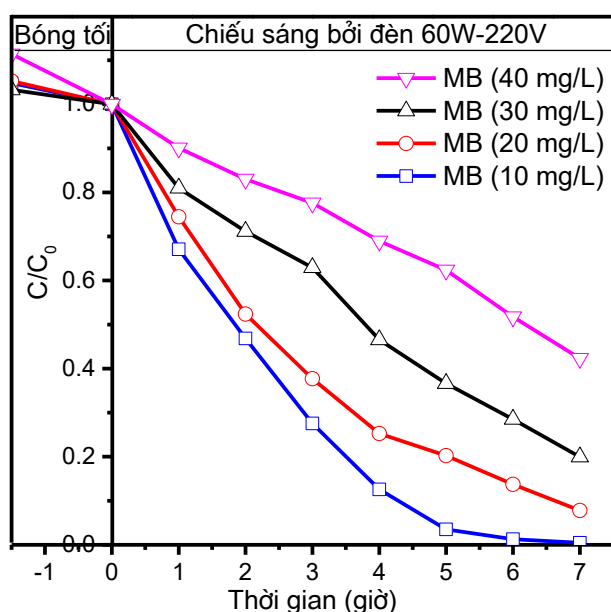
Bảng 2. So sánh hiệu suất quang phân hủy MB dưới ánh sáng nhìn thấy bởi vật liệu ZnO/CuO của nghiên cứu này với nhóm nghiên cứu khác đã công bố

Vật liệu xúc tác quang	Nồng độ MB (mg/L)	Nguồn sáng khả kiến	Hiệu suất (%)	Tài liệu tham khảo
ZnO/CuO	9,6	250 W	97,2	[23]
ZnO/CuO	10	60 W	99,54	Nhóm NC

Khảo sát các yếu tố thực nghiệm ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu composite ZnO/CuO

a> Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu dung dịch MB

Kết quả đánh giá ảnh hưởng của nồng độ MB đến hoạt tính quang xúc tác của composite ZnO/CuO được trình bày ở Hình 4.



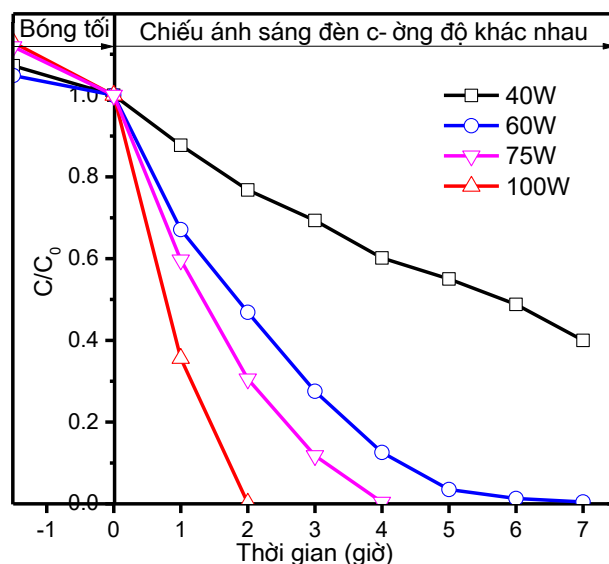
Hình 4. Sự phân hủy MB (nồng độ ban đầu khác nhau) bởi các vật liệu ZnO, CuO và ZnO/CuO ($m_{xt} = 0,02$ gam) theo thời gian chiếu sáng đèn sợi đốt 60W–220V

Khi tăng nồng độ đầu của dung dịch MB từ 10 mg/L đến 40 mg/L, hiệu suất quang phân hủy MB của mẫu vật liệu ZnO/CuO giảm đáng kể (từ 99,54% xuống còn 57,66%) sau 7 giờ chiếu sáng. Ở các nồng độ đầu 20 mg/L và 30 mg/L của MB, hiệu suất cũng giảm rõ rệt, với kết quả lần lượt là 92,20% và 80,06%. Như vậy, hiệu suất phân hủy MB trên vật liệu ZnO/CuO phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của MB. Điều này có thể được giải thích, do việc tăng nồng độ đầu dẫn đến sự gia tăng lượng phân tử MB hấp phụ trên bề mặt vật liệu xúc tác. Với một lượng tâm xúc tác coi như không đổi (khối lượng xúc tác cố định 0,02 gam), việc tăng dung lượng hấp phụ của MB trên vật liệu composite sẽ dẫn đến sự che phủ các tâm xúc tác của vật liệu, từ đó dẫn đến làm giảm số lượng gốc tự do được tạo thành.

Sự có mặt càng nhiều phân tử MB trên bề mặt vật liệu càng làm cản trở khả năng tiếp cận của vật liệu với photon từ nguồn ánh sáng bên ngoài [24, 25]. Ngoài ra khi tăng nồng độ đầu của MB, cường độ màu của dung dịch tăng, dẫn đến sự cản quang của các phân tử MB tăng. Do đó photon ánh sáng càng khó xuyên sâu qua các lớp phân tử MB nên càng ít photon tiếp cận được với bề mặt xúc tác. Trên thực tế ở nồng độ càng cao, phần lớn các photon có xu hướng bị hấp thụ bởi các phân tử MB, lượng photon đi đến được bề mặt xúc tác cũng giảm đáng kể [26, 27]. Kết quả là làm giảm hoạt tính xúc tác quang của vật liệu.

b> Ảnh hưởng của cường độ nguồn sáng

Tiến hành thí nghiệm với các cường độ chiếu sáng khác nhau từ 4 loại đèn 40W, 60W, 75W và 100W với nồng độ MB ban đầu là 10 mg/L, khối lượng xúc tác 0,02 gam. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của cường độ nguồn sáng được trình bày ở Hình 5 và Bảng 3.



Hình 5. Sự phân hủy MB theo thời gian bởi vật liệu ZnO/CuO khi chiếu xạ cùng một nguồn ánh sáng có cường độ khác nhau ($m_{xt} = 0,02$ g, $C_0 = 10$ mg/L, $V = 75$ mL)

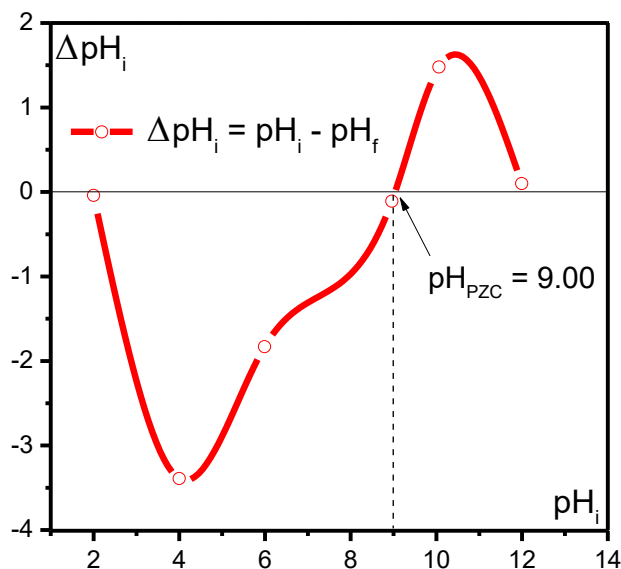
Bảng 3. Ảnh hưởng của cường độ ánh sáng đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO/CuO

Công suất đèn	Thời gian phân hủy	Hiệu suất (%)
40W	7 giờ	60,12
60W	7 giờ	99,54
75W	3 giờ	99,61
100W	2 giờ	99,83

Từ kết quả cho thấy, cường độ ánh sáng ảnh hưởng có tính chất quyết định đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO/CuO. Sau 2 giờ chiếu sáng bởi đèn có công suất 100W, MB bị phân hủy hoàn toàn. Tuy nhiên, với công suất đèn 75W, thời gian phân hủy hoàn toàn MB phải mất 4 giờ; với công suất đèn 60W, thời gian này phải mất 7 giờ; còn với đèn 40W, sau 7 giờ, hiệu suất phân hủy cũng chỉ đạt 60,12%. Điều này được giải thích, khi tăng cường độ chiếu sáng, đã làm tăng số lượng photon cung cấp vào hệ phản ứng, nói cách khác, năng lượng cung cấp cho việc kích thích electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn cũng tăng. Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân tách cặp electron – lỗ trống quang sinh, tạo ra nhiều gốc tự do hơn, từ đó làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu [28, 29]. Điều này có nghĩa, khi tăng cường ánh sáng, số photon đi vào lòng dung dịch cũng tăng, nghĩa là cường độ ánh sáng đèn càng cao, càng có nhiều photon tiến sâu vào bên trong lớp dung dịch và tiếp cận càng nhiều với các tâm xúc tác, điều này làm tăng cường quá trình tạo thành các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ và $\text{O}_2^{\cdot-}$ do đó làm tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO/CuO cho sự phân hủy MB.

Như vậy cường độ nguồn sáng là một trong những yếu tố quyết định hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Hoạt tính quang phân hủy MB của composite ZnO/CuO càng tăng khi công suất đèn chiếu sáng tăng.

c> Ảnh hưởng của pH dung dịch



Hình 6. Sự phụ thuộc ΔpH_i vào pH_i nhằm xác định điểm điện tích không pH_{PZC} của vật liệu ZnO/CuO

Trong thực tế xử lý nguồn nước ô nhiễm, pH của dung dịch nước thải từ các nguồn khác nhau là không giống nhau. Vì vậy, ảnh hưởng của pH đầu đến hoạt tính

quang xúc tác của vật liệu cũng là yếu tố phải quan tâm.

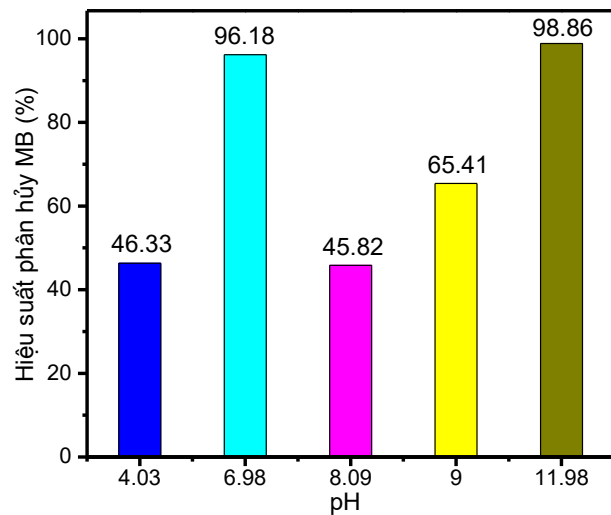
Môi trường pH được điều chỉnh ngay từ đầu bởi các dung dịch HCl 0,1M và NaOH 0,1M. Điểm điện tích không (pH_{PZC}) của composite ZnO/CuO đã được xác định, kết quả được trình bày ở Hình 6. Các dung dịch MB ban đầu được điều chỉnh về pH_i với các 2,00; 4,00; 5,99; 7,96; 10,06 và 11,99.

Quá trình hấp phụ của vật liệu được tiến hành trong 1,5 giờ. Dung dịch thu được đem lọc bỏ chất rắn và đo lại pH_f . Đồ thị $\Delta\text{pH}_i = \text{pH}_i - \text{pH}_f$ cắt trục hoành, giá trị đó là pH_{PZC} .

Bảng 4. Sự thay đổi giá trị ΔpH_i theo pH_i

pH_i	pH_f	$\Delta\text{pH}_i = \text{pH}_i - \text{pH}_f$
2,00	2,04	- 0,04
4,00	7,39	- 3,39
5,99	7,82	- 2,27
8,96	8,07	- 0,11
10,06	8,58	1,48
11,99	11,89	0,10

Hình 6 và kết quả ở Bảng 3 cho biết, pH_{PZC} của vật liệu khảo sát là 9,00. Nghĩa là tại $\text{pH}_i < \text{pH}_{\text{PZC}}$, bề mặt vật liệu tích điện dương, ngược lại, tại $\text{pH}_i > \text{pH}_{\text{PZC}}$, bề mặt vật liệu tích điện âm. Kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO/CuO trong tại các giá trị pH khác nhau được trình bày ở Hình 7.



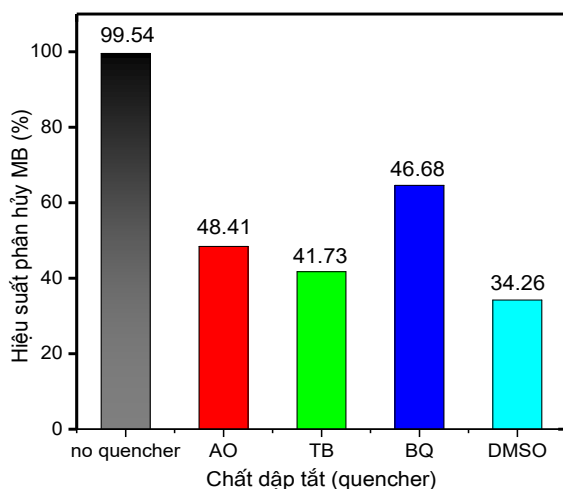
Hình 7. Hiệu suất quang phân hủy MB (nồng độ 10 mg/L) với các giá trị pH đầu khác nhau của composite ZnO/CuO bởi ánh sáng đèn sợi đốt 60W–220V

Trong vùng pH axit, hiệu suất quang phân hủy MB của vật liệu ZnO/CuO không cao, chỉ đạt 46,33% sau 7 giờ

tại pH = 4,03. Khi pH tăng về vùng trung tính (pH = 6,98), hiệu suất quang phân hủy MB tăng mạnh, đạt 96,18%. Vật liệu có sự giảm hoạt tính trong môi trường bazơ yếu, ở pH = 8,09 hiệu suất giảm rõ rệt xuống còn 45,82%. Nhưng khi tăng pH lên pH = 9,00 thì hiệu suất phân hủy tăng, đạt 65,41% và khi lên đến pH = 11,98 (môi trường bazơ mạnh), hiệu suất đạt tới 98,86%. Như vậy, vật liệu có hoạt tính quang xúc tác trong khoảng pH khá rộng, thể hiện tính vượt trội trong môi trường trung tính cũng như trong môi trường bazơ.

d> Ảnh hưởng của chất dập tắt (quencher)

Để thấy rõ vai trò của các gốc tự do, như electron quang sinh và lỗ trống quang sinh trong phản ứng quang xúc tác của vật liệu ZnO/CuO, Deepika Malwal và cộng sự [30] đã sử dụng các chất dập tắt nhằm cản trở hoạt tính quang của chúng. Ở công trình này, chúng tôi sử dụng ancol tert-butylic (TB) làm chất dập tắt gốc $\cdot\text{OH}$; 1,4-benzoquinon (BQ) dập tắt gốc anion $\text{O}_2^{\cdot-}$; amoni oxalat (AO) dập tắt lỗ trống quang sinh ($h_{\nu\text{B}}^+$) và dimetyl sunfoxit (DMSO) dập tắt electron quang sinh (e_{CB}^-). Các dung dịch chất dập tắt với thể tích 2 mL, nồng độ dùng 1 mmol/L, được cho vào ngay từ thời điểm bắt đầu chiếu sáng, kết quả được trình bày ở Hình 8.



Hình 8. Hiệu suất quang phân hủy MB (nồng độ 10 mg/L) bởi vật liệu ZnO/CuO khi sử dụng các chất dập tắt khác nhau dưới ánh sáng đèn sợi đốt 60W–220V

Sự có mặt của các chất bắt gốc tự do làm cho hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu ZnO/CuO giảm rõ rệt. Điều này cho thấy, anion gốc superoxit ($\text{O}_2^{\cdot-}$), gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) và lỗ trống quang sinh đều là các tác nhân tác động trực tiếp đến quá trình phân hủy MB. Với hiệu suất phân hủy MB giảm từ 99,54% xuống 41,73% (khi có mặt của TB) và xuống còn 34,26% (khi có mặt của DMSO) chứng tỏ gốc tự

do hydroxyl $\cdot\text{OH}$ và electron quang sinh là những tác nhân chính quyết định hoạt tính xúc tác của toàn bộ quá trình. Điều này có thể được giải thích dựa vào bản chất oxi hóa mạnh của gốc $\cdot\text{OH}$ và vai trò của electron quang sinh trong việc hình thành trực tiếp anion gốc $\text{O}_2^{\cdot-}$ và gián tiếp tạo gốc $\cdot\text{OH}$. Kết quả này có thể chứng minh rằng, hoạt tính quang xúc tác composite ZnO/CuO quyết định sự phân hủy MB.

Kết luận

Vật liệu composite ZnO/CuO được tổng hợp thành công bằng phương pháp chiếu xạ vi sóng từ bột CuO và $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong môi trường bazơ NaOH.

Composite ZnO/CuO có hoạt tính quang xúc tác khá cao, phân hủy MB đạt hiệu suất đạt 99,54%, cao hơn nhiều so với các cấu tử riêng lẻ ZnO và CuO

Các điều kiện thực nghiệm như nồng độ chất màu MB, cường độ ánh sáng, pH là những yếu tố có ảnh hưởng trực tiếp đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO/CuO.

Sự phân hủy MB được quyết định bởi hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài cấp Bộ mã số B2019-DQN-12.

Tài liệu tham khảo

1. Yoon Sung Kim, In Sung Hwang, Sun Jung Kim, Choong Yong Lee, Jong Heun Lee, Sens. Actuator B Chem., 135 (2008) 298–303. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.026>
2. Y.W. Zhu, T. Yu, F.C. Cheong, X.J. Xu, C.T. Lim, V.B.C. Tan, J.T.L. Thong and C.H. Sow, Nanotechnology, 16 (2005) 88–92. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/1/018>
3. Shu Fa Zheng, Jin Song Hu, Liang Shu Zhong, Wei Guo Song, Li Jun Wan and Yu Guo Guo, Chem. Mater, 20 (2008) 3617–3622. <https://doi.org/10.1021/cm7033855>
4. Jee Young Kim, Ji Chan Park, Hyuntae Kang, Hyunjoon Song and Kang Hyun Park, Chem. Commun., 46 (2010) 439–441. <https://doi.org/10.1039/B917781G>
5. Pangkita Deka, Anil Hazarika, Ramesh C. Deka, Pankaj Bharali, RSC Advances, 6 (2016) 95292–95305. <https://doi.org/10.1039/C6RA20173C>
6. Pangkita Deka, Ramesh C. Deka and Pankaj Bharali, New Journal of Chemistry, 40 (2016) 348–357. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02515J>
7. Sonik Bhatia, Neha Verma, Materials Research Bulletin, 95 (2017) 468–476. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.019>

8. Xiaoqing Chen, Zhansheng Wu, Dandan Liu, and Zhenzhen Gao, *Nanoscale Res Lett.*, 2 (2017) 1143. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>
9. X.H. Huang, C.B. Tay, Z.Y. Zhan, C. Zhang, L.X. Zheng, T. Venkatesan and S.J. Chua, *CrystEngComm*, 13 (2011) 7032–7036. <https://doi.org/10.1039/C1CE05882G>
10. Vinod Kumar, Neetu Singh, Vijay Kumar, L.P. Purohit, Avinashi Kapoor, Odireleng M. Ntwaeaborwa, and Hendrik C. Swart, *Journal of Applied Physics*, 114 (2013) 134506. <https://doi.org/10.1063/1.4824363>
11. Sini Kuriakose, D.K. Avasthi and Satyabrata Mohapatra, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 6 (2015) 928–937. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.96>
12. Shreyasi Pal, Soumen Maiti, Uday Narayan Maiti and Kalyan Kumar Chattopadhyay, *CrystEngComm*, 17 (2015) 1464–1476. <https://doi.org/10.1039/C4CE02159B>
13. Duran-Jimenez .G, Hernandez-Montoya V., Montes-Moran M.A., Bonilla Petriciolet A. and Rangel-Vazquez N. A., *Microporous and Mesoporous Materials*, 199 (2014) 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.013>
14. Jie Fu, Zhen Xu, Qing Shan Li, Song Chen, Shu Qing An1, Qing Fu Zeng, Hai Liang Zhu, *J. Environ. Sci.*, 22 (2010) 512–518. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60142-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60142-X)
15. Nguyễn Văn Kim, Nguyễn Thị Việt Nga, Trần Thị Thanh Cẩm, Phạm Thị Trinh, Nguyễn Thị Lan, Nguyễn Văn Nghĩa, Trần Thị Thu Phương, Võ Viễn, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 7 (2018) 24–30.
16. Nguyễn Thị Việt Nga, Trần Thị Thanh Cẩm, Hoàng Nữ Thùy Liên, Nguyễn Văn Kim, *Tạp chí Hóa học*, 57 (2019) 36–41.
17. Sasikala Sundar, Ganesh Venkatachalam and Seong Jung Kwon, *Nanomaterials*, 8 (2018) 823. <https://doi.org/10.3390/nano8100823>.
18. Max Rocha Quirino, Guilherme Leocárdio Lucena, Jackson Andson Medeiros, Ieda Maria Garcia dos Santos, Matheus José Cunha de Oliveira, *Materials Research*, 21 (2018). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0227>
19. Wali Muhammad, Naimat Ullah, Muhammad Haroon and Bilal Haider Abbasi, *RSC Adv.*, 9 (2019) 29541–29548. <https://doi.org/10.1039/C9RA04424H>
20. A Khorsand Zak, R Razali, W H Abd Majid, Majid Darroudi, *Int. J. Nanomedicine*, 61 (2011) 399–403. <https://doi.org/10.2147/IJN.S19693>
21. Muhammad Arif Khan, Yussof Wahab, Rosnita Muhammad, Muhammad Tahir, Samsudi Sakrani, *Applied Surface Science*, 435 (2018) 718–732. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.071>
22. Madhukar Poloju, Nagabandi Jayababu, M.V. Ramana Reddy, *Materials Science & Engineering: B*, 227 (2018) 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.10.012>
23. R. Saravanan, S. Karthikeyan, V.K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, A. Stephen, *Materials Science and Engineering: C* 33 (2013) 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.011>
24. Hazim Y. Al-gubury and Hedear H. Alsaady, *International Journal of Multidisciplinary and Current Research*, 3 (2015) 98–104. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04127>
25. M. Muruganandham, N. Sobana, M. Swaminathan, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2016) 1371–1376. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.030>
26. Marziyeh Salehi, Hassan Hashemipour, Mohammad Mirzaee, *American Journal of Environmental Engineering*, 2 (2012) 1–7. <https://doi.org/10.5923/j.ajee.20120201.01>
27. N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 162 (2004) 317–322. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00378-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00378-2)
28. M. Muruganandham1, M. Swaminathan, *J. Hazardous Materials*, 135 (2006) 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.022>
29. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, *J. Hazard.Mater*, 133 (2006) 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.022>
30. Deepika Malwal, P. Gopinath, *ChemistrySelect*, 2 (2017) 4866–4873. <https://doi.org/10.1002/slct.201700837>