



Chế tạo vật liệu nano ZnO dạng thanh lai hóa với graphene oxit nhằm tăng cường khả năng xúc tác quang

In-situ hybridization of ZnO nanorod and graphene oxide with enhancing photocatalytic activity

Vo Quang Mai^{1,*}, Nguyen Xuan Sang²

¹ Department of Natural Sciences Education, Saigon University, 273 An Duong Vuong, ward 3, district 5, Ho Chi Minh city, Vietnam

² Department of Electronics and Telecommunication, Saigon University, 273 An Duong Vuong, ward 3, district 5, Ho Chi Minh city, Vietnam

*Email: voquangmai@sgu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/11/2020

Accepted: 20/12/2020

Keywords:

ZnO nanorod, graphene oxide, (GO), photocatalytic ability

ABSTRACT

In this work, nanohybridization of ZnO nanorod and graphene oxide (GO) were prepared by a facile hydrothermal method. The effects of GO on crystal structure and surface morphology of ZnO were revealed by Scanning electron microscopy (SEM), Raman, and X-ray diffraction (XRD). The presence of GO in the composite resulted the ZnO nanorod more uniform which its diameter size was decreased. Optical properties characterized by UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS) showed that the ZnO/GO composite has the narrower bandgap value and the better visible-light absorption characteristics in compare to the bare ZnO. As a result, the photocatalytic ability in degradation of methylene blue under solar irradiation was enhanced in the ZnO/GO composite

Giới thiệu chung

Hiện nay, việc xử lý ô nhiễm nước thải trong môi trường bằng hiệu ứng quang xúc tác đang nhận được nhiều quan tâm của các nhà khoa học [1, 2]. Trong đó ZnO là một trong những vật liệu bán dẫn oxit có nhiều tiềm năng bởi các đặc tính vượt trội của chúng như an toàn, quy trình chế tạo đơn giản, có độ bền cao trong các môi trường độc hại [3, 4]. Tuy nhiên, vì là bán dẫn vùng cấm thẳng, tỷ lệ tái tổ hợp nhanh của cặp điện tử - lỗ trống trong vật liệu bán dẫn thuần làm cho hiệu quả xúc tác quang thấp. Gần đây các nghiên cứu cho thấy tổ hợp dị thể của bán dẫn và kim loại, phi kim, hoặc tổ hợp với graphene cho hiệu suất vượt trội nhờ sự giảm tỷ lệ tái tổ hợp của các hạt mang điện nên là chìa khóa giúp cải thiện hoạt tính xúc tác quang [5-7]. Tiếp xúc dị

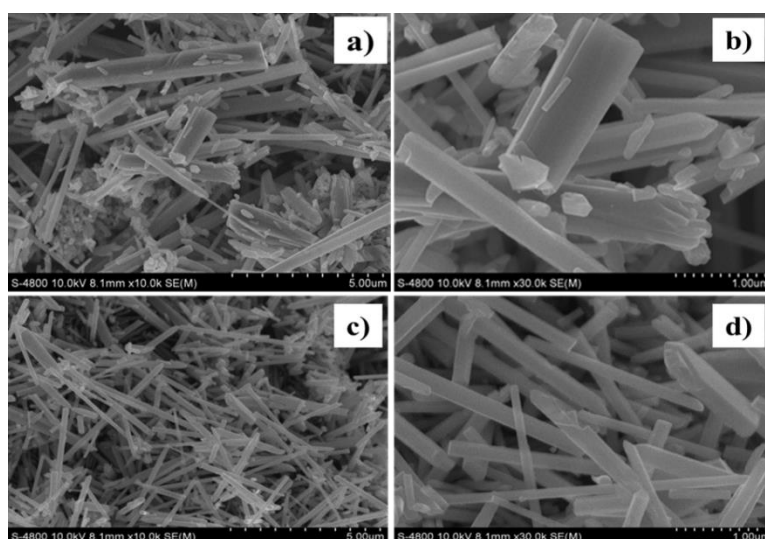
thể từ việc kết hợp giữa các nguyên tố kim loại, phi kim hay oxit với chất bán dẫn xúc tác bán dẫn thuần có thể làm tăng thời gian sống của hạt dẫn, giúp cải thiện khả năng xử lý chất thải của chúng [8-10]. ZnO có năng lượng vùng cấm khá lớn (3,37 eV), tương ứng với vùng năng lượng ánh sáng cực tím mới cho hiệu quả quang xúc tác tốt nhất. Trong khi đó, ánh sáng cực tím chỉ chiếm khoảng 5% bức xạ ánh sáng mặt trời, do đó hạn chế khả năng ứng dụng thực tế của ZnO [11]. Nhằm cải thiện hoạt tính quang xúc tác, mở rộng phạm vi ứng dụng của ZnO, cần thiết phải biến đổi tính chất điện tử trong cấu trúc nano của ZnO, thu hẹp năng lượng vùng cấm và giảm tốc độ tái kết hợp electron và lỗ trống quang sinh. Do đó nghiên cứu này báo cáo về phương pháp lai hóa graphene oxit với ZnO để tăng cường hoạt tính quang xúc tác của ZnO.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

ZnO được tổng hợp trong bình thủy nhiệt Teflon (150ml), được bao quanh bởi thép không gỉ trong 8 giờ ở 150°C. Đầu tiên, lấy 8g NaOH hòa tan trong 40ml nước cất và khuấy trong khoảng 10 phút, sau đó từ từ cho thêm hỗn hợp gồm 4,38g bột kẽm ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) và 0,024g HMTA (Hexamethylenetetramine) trong 40ml nước cất đã khuấy đều, tiếp tục khuấy thêm 15 phút để hỗn hợp tạo thành dung dịch. Khi hình thành dung dịch, cho vào

bình thủy nhiệt và đưa vào tủ sấy để tiến hành thủy nhiệt ở 150 °C trong 8 giờ. Sau khi thủy nhiệt xong dung dịch sẽ có dạng huyền phù, tiến hành lọc rửa bằng nước cất đến khi pH= 7, cuối cùng sấy khô mẫu ở nhiệt độ 100°C và thu được vật liệu ZnO dạng bột.

Tương tự như phương pháp tổng hợp ZnO, tổ hợp ZnO/GO cũng được tổng hợp trong bình thủy nhiệt Teflon (150ml) được bao quanh bởi thép không gỉ trong 8 giờ ở 150°C. Trong nghiên cứu này hàm lượng GO trong tổ hợp ZnO/GO là 1%.



Hình 1: Ảnh SEM của: a), b) ZnO và c), d) ZnO/GO

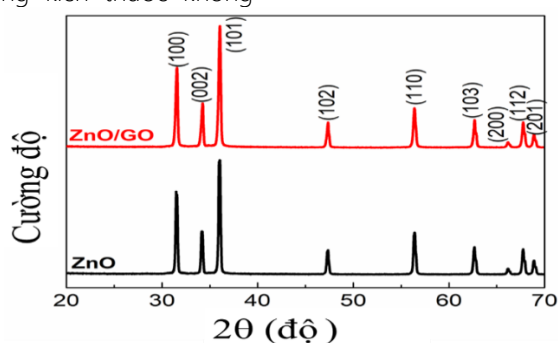
Kết quả và thảo luận

Hình thái bề mặt

Để quan sát được hình thái học bề mặt của vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát vật liệu ZnO và ZnO/GO 1% qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM. Hình ảnh hiển vi của các vật liệu thể hiện ở hình 1. Có thể thấy rằng đã có sự hình thành các thanh ZnO dạng lục giác tương ứng với cấu trúc wurtzite nhưng kích thước không

đồng đều. Đối với mẫu ZnO/GO 1%, khi có pha tạp GO vào thì các thanh ZnO phát triển đều nhau hơn so với khi không pha tạp, hơn nữa kích thước đường kính các thanh trong tổ hợp ZnO/GO cũng bị giảm đáng kể, điều này chứng tỏ GO đã có tương tác đến sự phát triển của ZnO. Sự tương tác này làm hình thái thanh đồng đều hơn.

Cấu trúc tinh thể



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X về cấu trúc tinh thể của ZnO và ZnO/GO

Để phân tích cấu trúc tinh thể của các vật liệu, chúng tôi tiến hành phân tích trên giản đồ XRD của các mẫu được tổng hợp, thể hiện ở hình 2. Giản đồ của ZnO được thể hiện bằng đường màu đen với các đỉnh đặc trưng của ZnO pha lục giác wurtzite ở các góc nhiễu xạ $31,52^\circ$; $34,17^\circ$; $36,01^\circ$; $47,32^\circ$; $56,4^\circ$; $62,7^\circ$; $66,67^\circ$; $67,77^\circ$; $68,88^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) và (201). Đối với mẫu pha tạp, có thể thấy các đỉnh đặc trưng của ZnO không bị dịch chuyển và không có đỉnh của tạp chất ngoài ZnO pha lục giác. Nhìn vào giản đồ XRD thì sự pha tạp graphene oxit không làm thay đổi cấu trúc của vật liệu được chế tạo. Để nghiên cứu sâu hơn, chúng tôi sẽ tính kích thước tinh thể, khoảng cách mặt mạng, cũng như ứng suất bề mặt dựa vào phương pháp Scherrer-Debye [12] và Williamson-Hall [13]. Kết quả tính toán sẽ kiểm nghiệm lại hình thái học đã được phân tích từ ảnh SEM.

Từ kết quả XRD trên, có thể tính được kích thước trung bình của tinh thể theo phương trình của Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

Bảng 1: Bảng tính khoảng cách mặt mạng, kích thước tinh thể của đỉnh nhiễu xạ (100), (002), (101) của vật liệu ZnO và ZnO/GO

Mẫu	Đỉnh nhiễu xạ	2θ	d	β	D (nm)	Kích thước trung bình
ZnO	100	31,52	0,2838	0,23603	34,61	34,96
	002	34,17	0,2624	0,23083	35,63	
	101	36,01	0,2494	0,23864	34,64	
ZnO/GO	100	31,53	0,2837	0,25934	31,88	32,75
	002	34,21	0,2621	0,258	31,88	
	101	35,99	0,2495	0,23975	34,48	

Để phân tích sâu hơn ảnh hưởng của GO đến cấu trúc ZnO, chúng tôi dùng phương pháp Williamson-Hall (W-H) để tính toán kích thước tinh thể trung bình và ứng suất bề mặt của ZnO và vật liệu lai hóa theo công thức như sau [14]:

$$\beta_{hkl} \cdot \cos\theta = \frac{0,9 \cdot \lambda}{D} + 2\varepsilon \cdot \sin\theta$$

Trong đó : D là kích thước tinh thể trung bình, λ là bước sóng tia X là 1,5418 Å, β_{hkl} là độ bán rộng (full-

width half-maximum –FWHM), θ là góc nhiễu xạ tương ứng.

Khoảng cách d_{hkl} được tính theo phương trình nhiễu xạ Bragg:

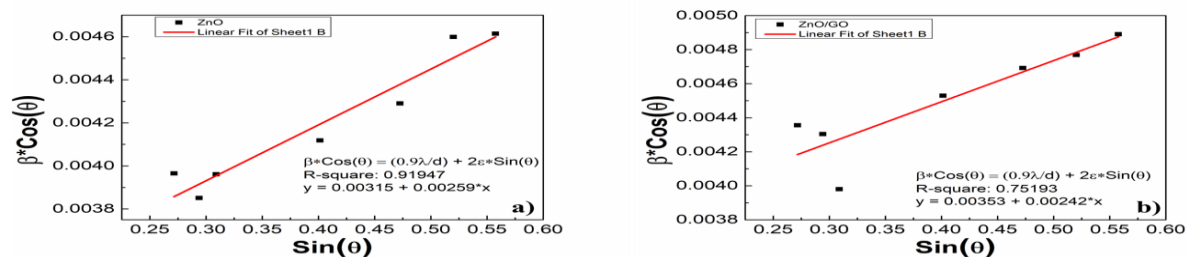
$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (2)$$

Trong đó: d_{hkl} là khoảng cách; h, k, l là các chỉ số Miller của mỗi hướng theo mặt mạng được lựa chọn, $n = 1$.

Dựa vào bảng 1, ta thấy khoảng cách mặt mạng và kích thước tinh thể của các vật liệu pha tạp GO có sự thay đổi với vật liệu ZnO thuần. Kích thước tinh thể trung bình của ZnO thay đổi vì bị ảnh hưởng bởi sự hiện diện của GO. Các hiệu ứng ức chế sự phát triển của ZnO có thể là do sự liên kết trực tiếp của ZnO trong giai đoạn tạo mầm của ZnO, trong đó GO kìm hãm sự phát triển của ZnO, với kích thước đường kính ZnO trong mẫu thuần và pha tạp lần lượt là ~35,0 nm và ~32,8 nm. Như vậy, kết quả sự suy giảm kích thước tinh thể ở vật liệu pha tạp là phù hợp với phân tích hình ảnh hiển vi SEM

width half-maximum –FWHM), θ là góc nhiễu xạ tương ứng, ε là ứng suất bề mặt.

Như vậy với cách tính của phương pháp W-H, ta có kích thước tinh thể của ZnO cũng giảm khi có pha tạp với GO với kích thước là ~44 nm và ~39 nm tương ứng với ZnO thuần và ZnO/GO. Cũng theo bảng 2 cho thấy không có sự thay đổi nhiều của ứng suất của mẫu khi pha tạp, các ứng suất đều dương cho thấy ứng suất hướng ra ngoài thanh ZnO.

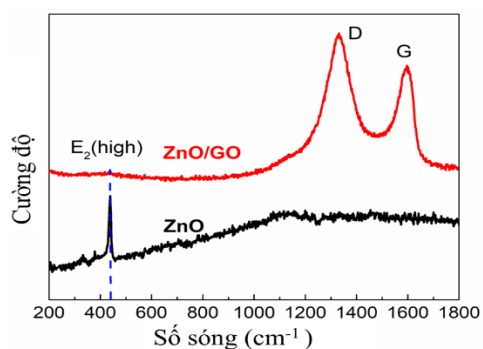


Hình 3: Mẫu ZnO và ZnO/GO được fit theo phương pháp Williamson–Hall.

Bảng 2: Kích thước tinh thể, ứng suất của các vật liệu được tính bằng phương pháp Williamson – Hall.

Mẫu	Ứng suất, ϵ	Bước sóng tia X (nm)	Kích thước tinh thể (nm)
ZnO	0,001295	0,15418	44,05
ZnO/GO	0,00121	0,15418	39,31

Phổ Raman

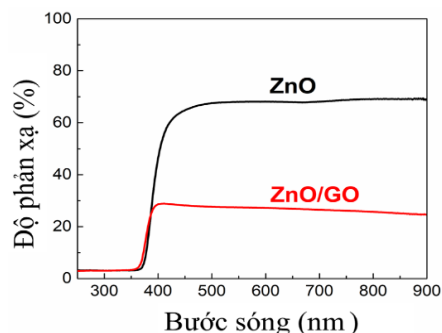


Hình 4: Phổ dao động Raman của mẫu ZnO và ZnO/GO

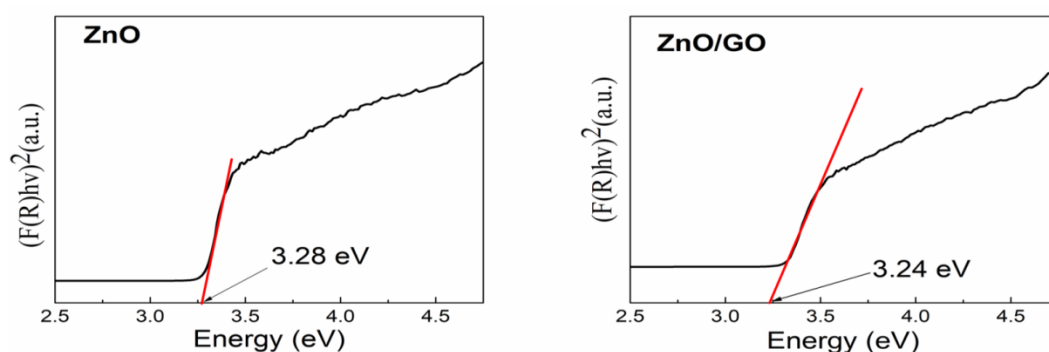
Trong phân tích cấu trúc tinh thể bằng XRD, mẫu pha tạp không cho thấy sự xuất hiện của cấu trúc graphene oxit, điều này có thể hiểu là nồng độ thấp cộng với tinh thể yếu của GO nên XRD không phải là phương pháp đủ nhạy để phát hiện ra đỉnh của GO. Do đó, phép đo tán xạ Raman là cần thiết để phân tích quá trình lai hóa GO trên thanh ZnO. Hình 4 thể hiện phổ Raman của các mẫu được chế tạo, cho thấy một đỉnh nhọn và hẹp ở 437 cm⁻¹ tương ứng với chế độ E₂ đặc trưng cho pha lục giác wurtzite của ZnO. Khi lai hóa với GO, cường độ đỉnh này giảm mạnh thể hiện sự tương tác giữa ZnO và GO đã một phần làm suy yếu đỉnh đặc trưng này. Ngoài ra ở mẫu ZnO/GO có sự xuất hiện 2 đỉnh đặc trưng liên quan đến graphene oxit ở 1332 cm⁻¹ và 1578 cm⁻¹ tương ứng với dao động mode D và G [15]. Hai đỉnh dao động này thể hiện cấu trúc hai chiều của graphene với đỉnh D đặc trưng của khuyết tật biên và đỉnh G đặc trưng cho tính tinh thể của màng.

Phổ phản xạ rắn (DRS) UV-vis

Hình 5 cho thấy phổ phản xạ khuếch tán (DRS) của các mẫu được tổng hợp, cho thấy khi có GO cao hơn trong mẫu, khả năng hấp thụ ánh sáng vùng nhìn thấy tốt hơn. Đây là một trong yếu tố quan trọng để tăng khả năng xúc tác quang. Khi hấp phụ ánh sáng càng tốt thì sự chuyển đổi năng lượng photon để kích thích sự sinh quang các cặp điện tử lỗ trống sẽ tăng cường. Đỉnh hấp phụ UV đặc trưng của các mẫu này xuất hiện ở khoảng 314 nm được gán cho vùng cấm quang của ZnO do sự chuyển đổi của các electron từ vùng hóa trị sang vùng dẫn. Dựa trên xu hướng của phổ phản xạ trong hình 5, vật liệu tổng hợp có thể được sử dụng làm chất xúc tác quang ánh sáng khả kiến. Từ dữ liệu DRS, ta có nhiều cách để lấy số liệu và tính giá trị vùng năng lượng (được gọi là vùng cấm quang học), bởi vì ZnO là bán dẫn có năng lượng vùng cấm thẳng nên có thể áp dụng phương pháp Tauc sử dụng hàm Kubelka–Munk (KM) [17] để tính. Hình 6 thể hiện vùng cấm của mẫu ZnO và ZnO/GO với các giá trị tương ứng 3.28 eV và 3.24 eV. Như vậy năng lượng vùng cấm của ZnO đã suy giảm nhưng không đáng kể. Có thể thấy GO đóng vai trò quan trọng trong chế tạo các thanh ZnO đồng đều nhưng không làm thay đổi vùng năng lượng cũng như cấu trúc của vật liệu.



Hình 5: Phổ phản xạ rắn UV-vis của ZnO và ZnO/GO

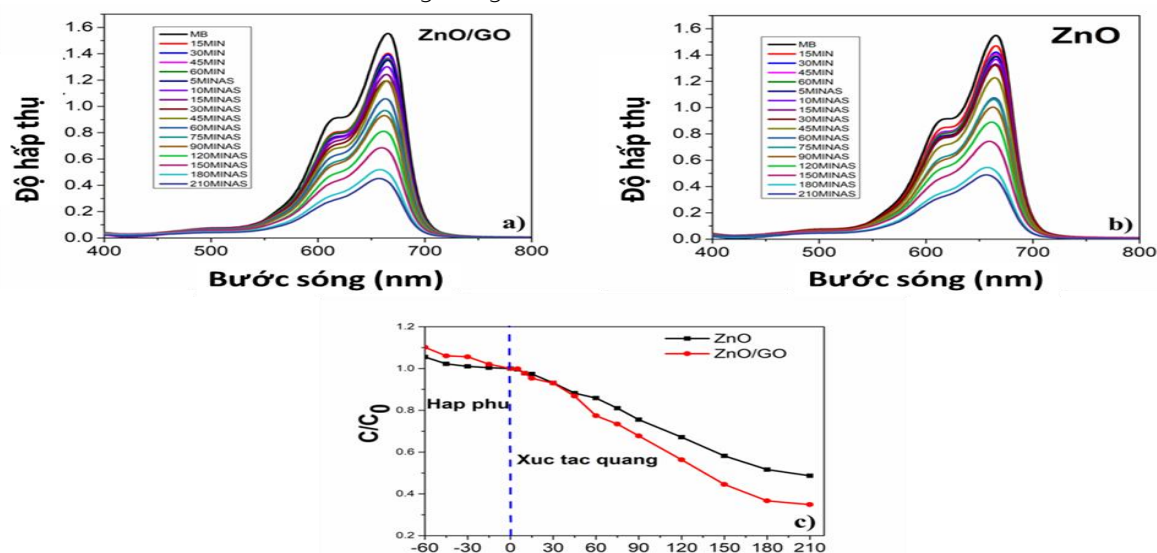


Hình 6: Phương pháp vẽ biểu đồ Tauc's plot để xác định độ rộng vùng cấm năng lượng của các mẫu.

Đánh giá khả năng xúc tác quang

Phương pháp đánh giá khả năng xúc tác quang của các mẫu được thực hiện qua sự phân hủy methylene xanh (MB) dưới sự chiếu sáng của ánh sáng mặt trời tự nhiên khi có mặt các mẫu trong dung dịch chứa MB [16]. Trước khi chiếu sáng để đo khả năng xúc tác quang, các mẫu được khuấy đều trong tối đến khi hấp phụ bão hòa xảy ra, sau 60 phút. Khả năng hấp phụ và xúc tác quang của các mẫu được thể hiện bằng sự suy giảm nồng độ của MB trong dung dịch, ở đây sự suy giảm này được phân tích bằng phổ hấp phụ UV-vis của MB được thể hiện trong hình 7. Có thể thấy nồng độ MB trong dung dịch chứa ZnO/GO suy giảm nhanh hơn so với mẫu chứa ZnO khi chiếu sáng bằng ánh

sáng tự nhiên, khả năng hấp phụ của các mẫu đều không cao, sự suy giảm ít. Để đánh giá cụ thể hơn về các khả năng này, chúng tôi so sánh các cường độ quang ở đỉnh đặc trưng của MB ở 644 nm. Kết quả được thể hiện ở hình 7c. Như vậy nhìn chung cả quá trình xúc tác quang, mẫu pha tạp luôn thể hiện được tốt hơn mẫu ZnO thuần. Chiếu sáng đến phút thứ 210, khả năng xúc tác quang của ZnO và ZnO/GO lần lượt là ~51% và ~65%. Như vậy khả năng xúc tác quang của vật liệu ZnO/GO được tăng cường có thể đến từ diện tích bề mặt ZnO tăng lên do thanh có kích thước bé hơn và đồng đều hơn, hơn nữa trong quá trình thủy nhiệt GO có thể bị khử thành rGO có độ dẫn điện tăng làm cơ chế tách điện tử lỗ trống tăng lên dẫn đến sự cải thiện về khả năng xúc tác Quang của vật liệu.



Hình 7: Phổ hấp phụ UV-vis của MB trong dung dịch qua quá trình hấp phụ và xúc tác quang của a) ZnO/GO và b) ZnO; c) Biểu đồ thể hiện sự suy giảm MB tại đỉnh hấp phụ 644 nm của mẫu ZnO và ZnO/GO

Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano ZnO dạng thanh và tổ hợp của chúng với GO đã được chế tạo thành

công với các thanh có độ đồng đều cao. Nghiên cứu chỉ ra khả năng tăng cường tính chất xúc tác quang khi pha tạp với GO của ZnO dưới sự chiếu sáng bằng ánh sáng tự nhiên, hiệu quả phân hủy MB của ZnO và

ZnO/GO lần lượt là 51% và 65%. Cơ chế tăng cường tính xúc tác quang được thể hiện bằng tính chất quang học của chúng, phổ DRS thể hiện sự tăng cường khả năng hấp phụ vùng ánh sáng nhìn thấy cũng như sự đồng đều hơn và diện tích bề mặt tăng của vật liệu ZnO khi có mặt của GO. Các yếu tố này đóng vai trò quan trọng trong cơ chế tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu tổ hợp.

Tài liệu tham khảo

1. Raizada P, Sudhaik A and Singh P, *Mater. Sci. Ener. Technol.* 2(2019) 509-25 <https://10.1016/j.mset.2019.04.007>,
2. Ou H and Lo S, *Sep. Purif. Technol.* 58(2007) 179-91 <https://10.1016/j.seppur.2007.07.017>
3. Ramos P G, Flores E, Luyo C, Sánchez L A and Rodriguez, J *Mater. Today Commu.* 19 (2019) 407-12 <https://10.1016/j.mtcomm.2019.03.010>
4. Kang W, Jimeng X and Xitao W, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 270-5 <https://10.1016/j.apsusc.2015.10.190>
5. Shanmugasundaram A, Boppella R, Jeong Y-J, Park J, Kim Y-B, Choi B, Park S H, Jung S and Lee D-W, *Mater. Chem. Phys.* 218(2018) 218-28 <https://10.1016/j.matchemphys.2018.07.046>
6. Romeiro F C, Rodrigues M A, Silva L A J, Catto A C, da Silva L F, Longo E, Nossol E and Lima R C, *Appl. Surf. Sci.* 423(2017) 743-51 <https://10.1016/j.apsusc.2017.06.221>
7. Hou T-F, Shanmugasundaram A, Hassan M A, Johar M A, Ryu S-W and Lee D-W, *Inter. J. Hydro. Ener.* 44(2019) 19177-92 <https://10.1016/j.ijhydene.2018.05.105>
8. Lv R, Wang X, Lv W, Xu Y, Ge Y, He H, Li G, Wu X, Li X and Li Q, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90 (2015) 550-8 <https://10.1002/jctb.4347>
9. Kumbhakar P, Pramanik A, Biswas S, Kole A K, Sarkar R and Kumbhakar P, *J. Hazard. Mater.* 360 (2018) 193-203 <https://10.1016/j.jhazmat.2018.07.103>
10. Baizae S M, Arabi M and Bahador A R, *Mater. Sci. Semi. Process.* 82(2018) 135-42 <https://10.1016/j.mssp.2018.04.004>
11. Ong C B, Mohammad A W, Ng L Y, Mahmoudi E, Azizkhani S and Hayati Hairom N H, *Process Safety Environ. Protect.* 112(2017) 298-307 <https://10.1016/j.psep.2017.04.031>
12. Xuan Sang N, Minh Quan N, Huu Tho N, Tri Tuan N and Thanh Tung T, *Semi. Sci. Technol.* 34(2019) 025013 <https://10.1088/1361-6641/aaf820>
13. Nguyen C T, Pham T P, Luu T L A, Nguyen X S, Nguyen T T, Nguyen H L and Nguyen D C, *Cera. Inter.* 46(2020) 8711-8 <https://10.1016/j.ceramint.2019.12.108>
14. Van Tuan P, Phuong T T, Tan V T, Nguyen S X and Khiem T N, *Mater. Sci. Semi. Process.* 115(2020) 105114 <https://10.1016/j.mssp.2020.105114>
15. Phan T D, Vo C M, Tran T M T, Luu T L A and Nguyen X S, *Mater. Res. Express* 6(2019) 105054 <https://10.1088/2053-1591/ab3a0b>
16. Sang N X, Huong P T L, Thy T T M, Dat P T, Minh V C and Tho N H, *Super. Micro.* 121(2018) 9-15 <https://10.1016/j.spmi.2018.07.020>
17. Durmus Z, Kurt B Z and Durmus, A *ChemistrySelect* 4(2019) 271-8 <https://10.1002/slct.201803635>