



Nghiên cứu chế tạo màng ZnO pha tạp Sn định hướng ứng dụng làm xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ trong môi trường nước

Study on fabrication of Sn-doped ZnO thin films oriented to the application for organic dye degradation catalysts in water environment

Vũ Việt Doanh^{1*}, Nguyễn Thu Trang², Lê Minh Kiệt³, Dương Quốc Minh³, Trịnh Quang Thông⁴,
 Lê Hải Đăng^{2*}

¹Khoa Dược, trường Đại học Kinh doanh và Công nghệ Hà Nội – 29A ngõ 124 Vĩnh Tuy, Hai Bà Trưng, Hà Nội

²Khoa Hoá học, trường Đại học Sư phạm Hà Nội – 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

³Trường THPT Chuyên, trường Đại học Sư phạm Hà Nội – 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

⁴Viện Vật lý Kỹ thuật, trường Đại học Bách khoa Hà Nội – 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

*Email: vuvietdoanh.hnue@gmail.com hoặc danglh@hnue.edu.vn

Hội thảo "Khoa học và Công nghệ Hóa vô cơ lần thứ V" - Hà Nội 2021

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 20/6/2021

Published: 30/6/2021

Keywords:

Sn-doped ZnO thin films, sol-gel, dip-coating, photocatalytic activity, methylene blue

ABSTRACT

In this study, zinc oxide (ZnO) doped with Sn thin films were deposited on the glass substrate at 550 °C by dip-coating technique using the solution synthesized by sol-gel method. The structural, surface morphology, optical and photocatalytic property of thin films were studied. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the Sn-doping greatly changed the microstructure, morphology and optical properties of ZnO films, which may contribute to the enhancement of photocatalytic activity. Additionally, the photocatalytic activity was investigated using methylene blue dye under solar irradiation, with has high UV index from 7 to 8. The results indicated that Sn-doped ZnO had a higher photocatalytic activity and Sn dopant greatly increased the photocatalytic activity of ZnO thin film.

Giới thiệu chung

Từ lâu, ZnO đã được biết đến như là một trong những chất xúc tác quang thích hợp cho phản ứng phân hủy các chất màu hữu cơ dưới sự chiếu xạ của tia UV [1,2]. Ưu điểm của ZnO là chứa nguyên tố phổ biến, không độc hại, đặc biệt là đa dạng cấu trúc và phương pháp tổng hợp [3,4].

Với cấu trúc nano, pha tạp và composite, hiệu quả quang xúc tác của ZnO đã được tăng lên đáng kể [5,6]. Nguyên nhân là làm giảm được khả năng tái tổ

hợp của các cặp electron-lỗ trống trong quá trình quang hoá, đồng thời đã mở rộng được bờ hấp thụ của vật liệu về vùng khả kiến [5-7]. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu hiện nay đang tập trung vào loại vật liệu nano dạng bột mà chưa có nhiều nghiên cứu về màng nano ZnO cho ứng dụng quang xúc tác [8-11]. Ưu điểm nổi bật của cấu trúc nano dạng màng so với dạng bột là lượng xúc tác cần rất ít, tái sử dụng được nhiều lần, dễ dàng thu hồi và hạn chế ảnh hưởng đến môi trường.

Tiếp nối kết quả đã đạt được trong nghiên cứu trước đây về màng ZnO [12], trong bài này chúng tôi báo

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.043>

cáo kết quả về chế tạo và tính chất của màng ZnO pha tạp Sn cho định hướng ứng dụng xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ trong môi trường nước.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp dung dịch

Các dung dịch dùng chế tạo màng được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel dựa trên quy trình đã công bố của chúng tôi, trong đó có thay đổi một số yếu tố để phù hợp với sự pha tạp thêm nguyên tố Sn [12]. Theo đó, hai tiền chất, muối zinc acetat 0,5 M và muối tin(IV) chloride được hòa tan cùng một lúc với tỷ lệ mol Sn/(Sn+Zn) là 0 %, 2 %, 4 % và 6 % (kí hiệu mẫu lần lượt là ZnO, SZO2%, SZO4% và SZO6%) trong 20 mL dung môi isopropanol. Tiến hành phản ứng sol-gel ở 70 °C trong 1,0 giờ, dung dịch thu được có màu trắng đục. Thêm tiếp 10 mL ethylene glycol để điều chỉnh độ nhớt của dung dịch và hỗ trợ việc hoà tan tiền chất muối kim loại. Bình phản ứng được ổn nhiệt trong 1,0 giờ, ngừng gia nhiệt đến khi bình phản ứng về nhiệt độ phòng, thêm từ từ 1,0 mL ethanolamine vào hệ phản ứng và tiếp tục khuấy trong 5,0 giờ thu được dung dịch ZnO pha tạp Sn đồng nhất, không màu.

Chế tạo màng

Lam kính dùng làm đế có kích thước 60 mm × 25 mm × 1 mm được làm sạch bằng kỹ thuật rung siêu âm lần lượt trong các dung môi ethanol 99,7 %, nước khử ion, sau đó được sấy ở nhiệt độ 150 °C trong 2,0 giờ. Để được nhúng vào dung dịch đã tổng hợp với tốc độ nhúng-kéo là 50 mm/phút. Sau mỗi lần nhúng, đế phủ màng được sấy ở nhiệt độ và thời gian phù hợp. Các mẫu đế phủ màng đa lớp được tinh thể hoá cấu trúc ở 550 °C trong 3 giờ.

Xác định đặc trưng cấu trúc và tính chất của màng

Các mẫu màng đã được kiểm tra cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD) trên hệ thiết bị Siemen D5005 Brucker, sử dụng nguồn Cu-K α phát với bước sóng bức xạ $\lambda = 0,1541$ nm. Hình thái học bề mặt màng và độ dày màng được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường phân giải cao Hitachi S-4800 (field emission scanning electron microscopy, FESEM). Thành phần hoá học được xác định bằng phổ tán năng lượng tia X (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) trên hệ SEM SM6510LV với đầu dò EDX X-Act và giá trị năng lượng vùng cấm

được xác định bằng phổ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) trên thiết bị đo phổ Jasco-V670.

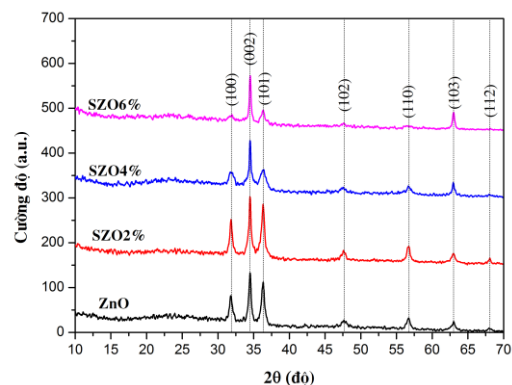
Thử hoạt tính quang xúc tác

Trong nghiên cứu này chúng tôi lựa chọn chất màu methylene blue (C₁₆H₁₈ClN₃S, kí hiệu MB) để tiến hành thử hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Lấy 4 đế thủy tinh đã tạo màng (~ 20 mg vật liệu, tổng diện tích 2 mặt 100 cm²) cho vào cốc chứa 100 mL dung dịch MB nồng độ 10 mg/L, mặt phẳng đế hợp với mặt phẳng đáy cốc một góc 60°, để trong bóng tối 30 phút cho cân bằng hấp phụ. Sau đó, lấy 5ml dung dịch đem xác định mật độ quang A₀ (A₀ được coi là mật độ quang tại thời điểm chưa có quang xúc tác, t = 0). Tiếp theo, đưa mẫu ra môi trường tự nhiên dưới ánh sáng mặt trời với chỉ số tia UV từ 7 đến 8, sau mỗi khoảng thời gian 30 phút lấy 5 mL mẫu đem đo mật độ quang (A_t) tại bước sóng 664 nm. Tiến hành quang xúc tác trong 150 phút. Hiệu suất phân hủy MB tính theo công thức:

$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100\%$$

Hằng số tốc độ phản ứng (k) được xác định thông qua mối liên hệ giữa ln(C₀/C_t) và thời gian (t), theo phương trình động học bậc nhất.

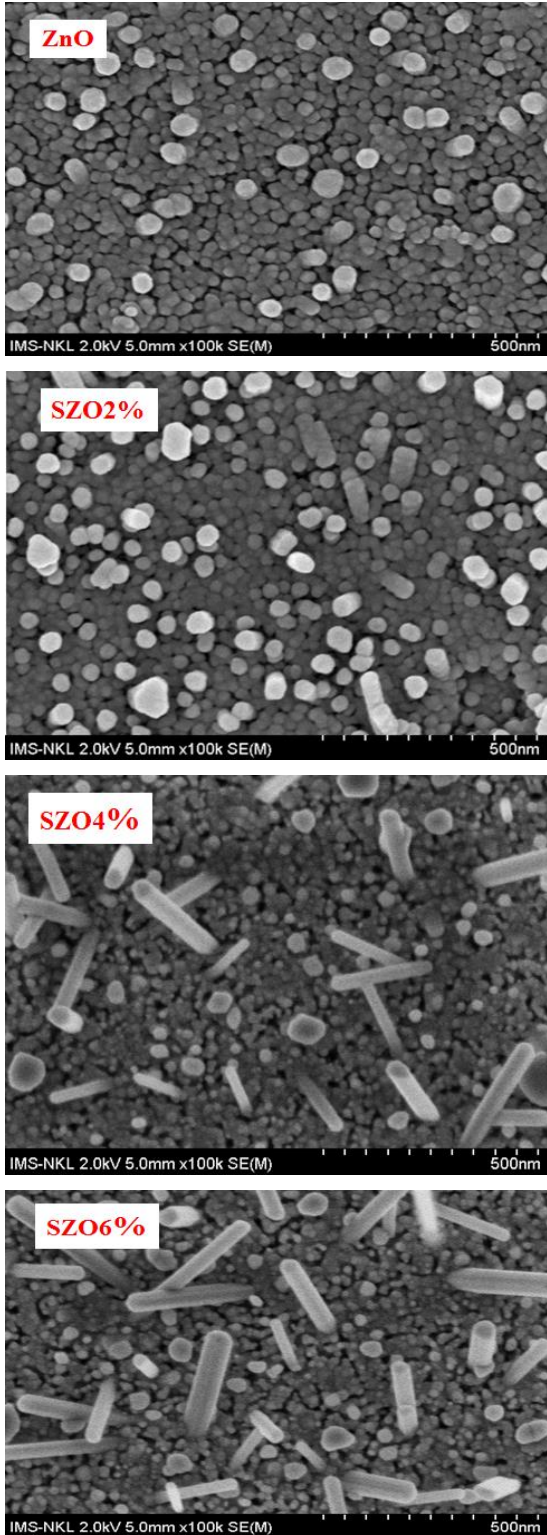
Kết quả và thảo luận



Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu màng ZnO và ZnO pha tạp Sn

Hình 1 là kết quả ghép nhiễu xạ tia X mẫu màng ZnO và ZnO pha tạp Sn. Kết quả cho thấy, việc xử lý nhiệt thích hợp trong quá trình nung ủ đã tạo ra được các mẫu màng đơn pha. Phổ nhiễu xạ tia X xuất hiện các peak đặc trưng tại 31,0°, 34,5° và 36,2° tương ứng với các họ mặt phẳng (100), (002) và (101), đúng cấu trúc hexagonal wurtzite. Bên cạnh đó, đã quan sát thấy ảnh hưởng của Sn đến định hướng ưu tiên phát triển

tinh thể, cụ thể là tinh thể trong mẫu màng phát triển theo trục c (002) mạnh hơn khi tăng hàm lượng Sn. Ngoài ra cũng không thấy sự thay đổi đáng kể nào về các hằng số mạng giữa các mẫu vật liệu, có thể do hàm lượng Sn đưa vào màng nền ZnO không lớn và bán kính Sn^{4+} (0,069 nm) gần với Zn^{2+} (0,074 nm).

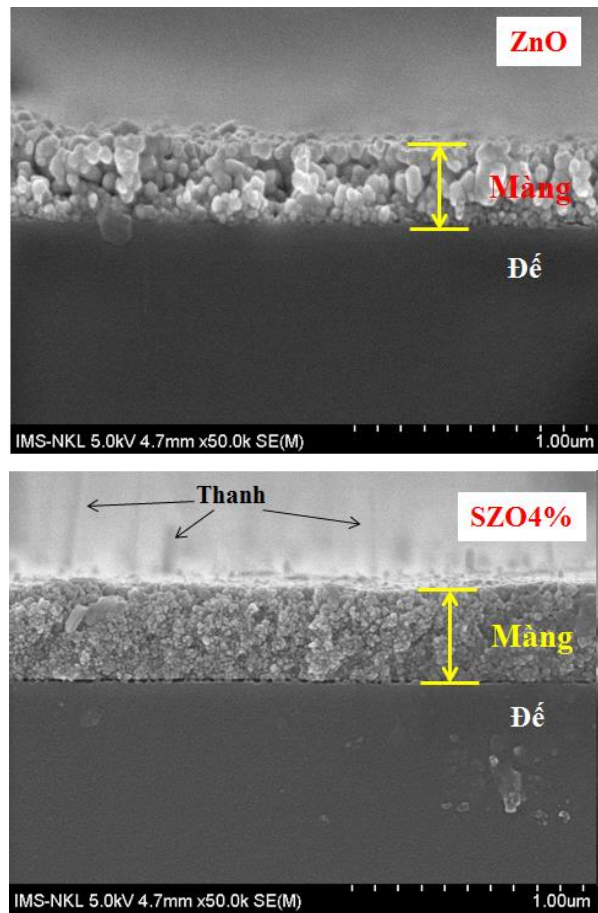


Hình 2: Ảnh FESEM hình thái học bề mặt màng ZnO và ZnO pha tạp Sn

Cấu trúc vi mô và hình thái học được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao. Hình 2 cho thấy ảnh vi mô của các mẫu màng ZnO và ZnO pha tạp Sn đã có sự thay đổi hình thái do hàm lượng pha tạp khác nhau của Sn trong ZnO. Các hạt nano ZnO pha tạp Sn có bản chất không đồng nhất. Khi tăng hàm lượng Sn pha tạp các hạt hình cầu có xu hướng giảm kích thước và xuất hiện thêm các thanh nano.

Như vậy, Sn^{4+} khi thâm nhập vào cấu trúc mạng nền ZnO có thể đã ảnh hưởng đến cơ chế tạo mầm dẫn đến thay đổi định hướng ưu tiên phát triển tinh thể và hình thái học.

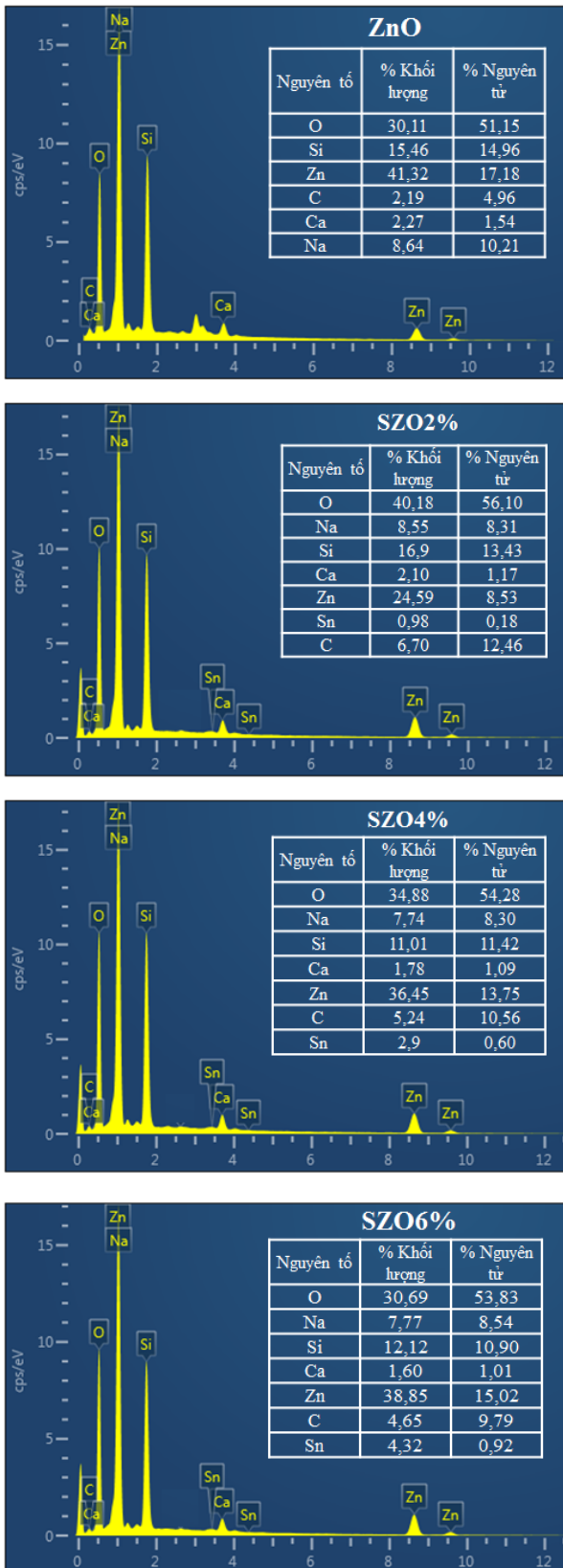
Trên cơ sở kết quả nhận được từ ảnh FESEM bề mặt màng, hai mẫu màng điển hình đã được đo độ dày lớp phủ. Trong điều kiện tổng hợp, màng ZnO và ZnO pha tạp Sn chế tạo được có độ dày khoảng 380 nm và khá đồng đều (Hình 3).



Hình 3: Ảnh FESEM mặt cắt độ dày màng ZnO và ZnO pha tạp SZO4%

Hình 4 là kết quả phép đo phổ EDX giúp kiểm tra thành phần các nguyên tố trong mẫu màng. Nhìn chung, trên phổ EDX đã xuất hiện peak của các nguyên tố trong thành phần màng là Zn, O, Sn.

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.043>

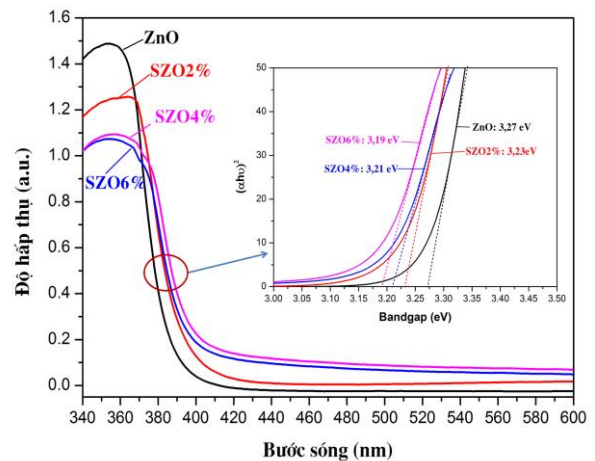


Hình 4: Phổ EDX màng ZnO và SZO4%

Hàm lượng nguyên tố Sn xác định được phù hợp với tính toán khi tổng hợp dung dịch, cụ thể tỷ lệ Sn/(Sn+Zn) là 0%, 2,07 %, 4,18 % và 5,77 % tương ứng với mẫu thuyết pha tạp 0%, 2 %, 4 % và 6 %. Do độ

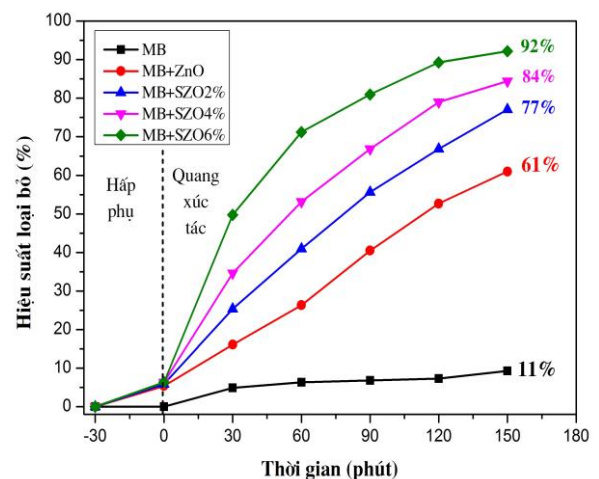
dày lớp màng mỏng nên cũng ghi nhận được sự xuất hiện peak của các nguyên tố trong thành phần đế như Na, C, Si, Ca.

Phép đo phổ DRS của các mẫu màng ZnO và ZnO pha tạp Sn được chỉ ra ở Hình 5. Kết quả cho thấy, các mẫu màng có độ hấp thụ cao trong vùng tử ngoại. Giá trị năng lượng vùng cấm (Eg) của mẫu màng pha tạp 0 %, 2 %, 4 %, 6 % lần lượt là 3,27 eV; 3,23 eV; 3,21 eV và 3,19 eV, nhỏ hơn so với lý thuyết 3,37 eV [3], tương ứng với bước sóng hấp thụ ở khoảng 390÷400 nm. Như vậy, các mẫu màng đều có khả năng hấp thụ bức xạ mặt trời để thực hiện phản ứng quang xúc tác.



Hình 5: Phổ DRS màng ZnO và ZnO pha tạp Sn

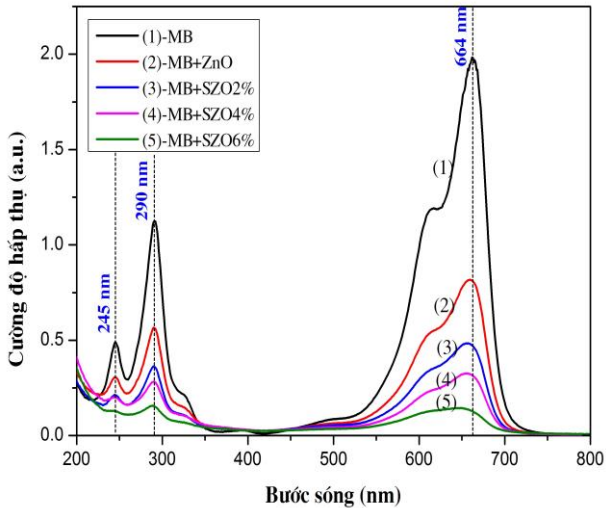
Đánh giá thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác của các mẫu màng được tiến hành dưới bức xạ mặt trời trong khoảng thời gian từ 11 giờ 00 đến 13 giờ 30 phút, chỉ số tia UV 7 ÷ 8, độ ẩm 35 ÷ 45 %, nhiệt độ 33 ÷ 35 °C.



Hình 6: Khả năng hấp phụ và quang xúc tác phân hủy MB của màng ZnO và ZnO pha tạp Sn

Số liệu thực nghiệm được xử lý và đưa ra trên Hình 6. Kết quả cho thấy MB khá bền với bức xạ mặt

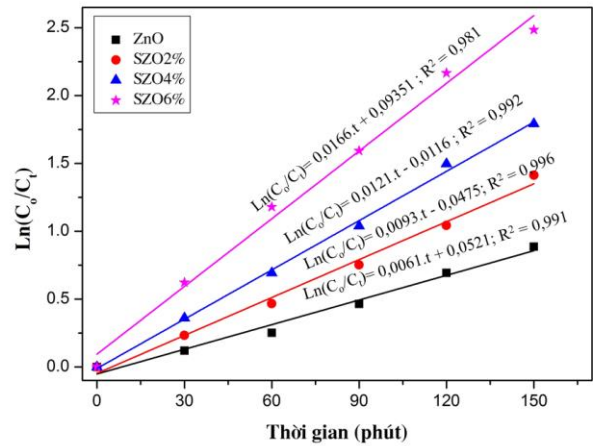
trời nhưng bị phân huỷ mạnh khi có mặt xúc tác. Trong khoảng khảo sát, khả năng phân huỷ MB tăng khi tăng hàm lượng pha tạp Sn và tăng thời gian chiếu xạ. Cụ thể là sau 150 phút: mẫu ZnO đạt 61%, mẫu SZO2% đạt 77%, SZO4% đạt 84% và SZO6% đạt 92%.



Hình 7: Phổ UV-Vis các mẫu dung dịch sau 150 phút quang xúc tác

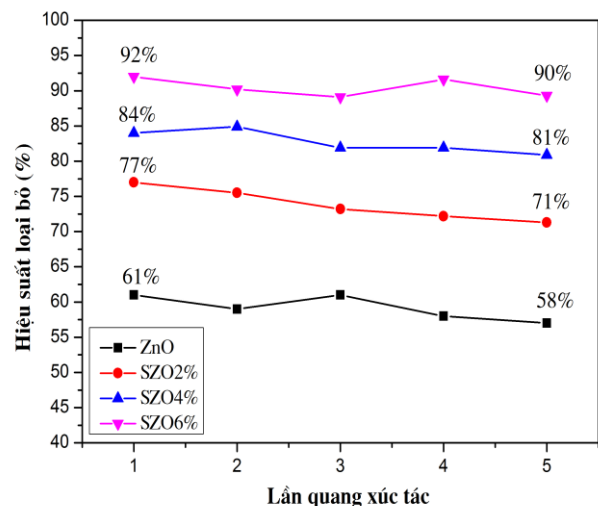
Hình 7 là kết quả phổ UV-Vis các mẫu màng sau 150 phút chiếu sáng. Kết quả cho thấy sự giảm giá trị mật độ quang tại các bước sóng đặc trưng của MB ở 664 nm, 290 nm, 245 nm và không thấy xuất hiện các vân hấp thụ lạ trong khoảng bước sóng 200-800 nm. Trên cơ sở này, bước đầu có thể dự đoán MB đã bị phân huỷ thành các chất hữu cơ và/hoặc vô cơ đơn giản. Quá trình phân huỷ MB có thể được lý giải là do vật liệu màng ZnO và ZnO pha tạp Sn đã hấp thụ một phần năng lượng từ bức xạ mặt trời làm cho các electron bị kích thích và di chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn (e^-), đồng thời tạo ra các lỗ trống (h^+) ở vùng hóa trị. Trên bề mặt xúc tác, các e^- phản ứng với O_2 sinh ra gốc tự do $\cdot O_2^-$ và h^+ phản ứng với H_2O sinh ra gốc tự do $\cdot OH$. Ngay lập tức, các gốc tự do này trực tiếp tham gia phản ứng oxy hoá phân tử MB đã hấp phụ trên bề mặt màng [8-10].

Sự phụ thuộc của $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian (t) được biểu thị trên Hình 8. Kết quả cho thấy, giá trị $\ln(C_0/C_t)$ phụ thuộc tuyến tính vào thời gian (t) với hệ số hồi quy cao ($R^2 \sim 1,0$), chứng tỏ phản ứng phân huỷ MB có mặt xúc tác tuân theo phương trình động học bậc 1, điều này là phù hợp với quá trình xúc tác dị thể và tương đồng với một số công trình nghiên cứu [13-16]. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng với màng pha tạp 0 %, 2 %, 4 %, 6 % lần lượt là 0,0061 phút^{-1} , 0,0093 phút^{-1} , 0,0121 phút^{-1} và 0,0166 phút^{-1} .



Hình 8: Phương trình động học phân huỷ MB khi sử dụng xúc tác màng ZnO và ZnO pha tạp Sn

Trong nghiên cứu này, các mẫu màng sau khi quang xúc tác cũng đã được thu hồi, sấy và tái sử dụng. Kết quả sau 5 lần thử nghiệm trong cùng điều kiện xác nhận hoạt tính quang xúc tác của các mẫu màng thay đổi không đáng kể.



Hình 9: Hiệu suất phân huỷ MB của các mẫu màng ZnO và ZnO pha tạp Sn sau 5 lần quang xúc tác

Kết luận

Sử dụng dung dịch được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, với kỹ thuật nhúng phủ đã chế tạo thành công vật liệu màng ZnO pha tạp Sn trên đế thủy tinh. Các đặc trưng cơ bản của vật liệu đã được khảo sát. Hàm lượng Sn pha tạp đã ảnh hưởng đến sự định hướng phát triển tinh thể và hình thái học bề mặt màng. Phổ DRS xác nhận màng ZnO và ZnO pha tạp Sn hấp thụ mạnh bức xạ tử ngoại và một phần của vùng khả kiến.

Kết quả nghiên cứu bước đầu về khả năng xúc tác của vật liệu dưới ánh sáng mặt trời có chỉ số tia UV 7 ÷ 8 cho thấy, khi tăng lượng Sn pha tạp trên nền ZnO thì hiệu suất phân hủy MB tăng và các phản ứng đều tuân theo phương trình động học bậc 1. Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu xúc tác giảm không đáng kể sau 5 lần sử dụng. Sản phẩm cuối của quá trình phân hủy MB được dự đoán là các chất hữu cơ và vô cơ đơn giản.

Tài liệu tham khảo

1. S.H. Khan, B. Pathak, Environ. Nanotechnol., Monitoring Manage. 13 (2020) 100290. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100290>
2. K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Water res. 88 (2016) 428-448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
3. B.O. Chin, Y.N. Law, Renewable Sustain. Energy Rev. (2018) 536-551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
4. B. Abebe, H.A. Murthy, E. Amare, Environ. Nanotechnol., Monitoring Manage. 14 (2020) 100336. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100336>
5. M. Bindhu, K. Ancy, M. Umadevi, G.A. Esmail, N.A. Al-Dhabi, M.V. Arasu, J. Photochem. Photobiology B: Biology 210 (2020) 111965. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111965>
6. S. Majumder, S. Chatterjee, P. Basnet, J. Mukherjee, Environ. Nanotechnol., Monitoring Manage. (2020) 100386. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100386>
7. G.K. Weldegebriael, Inorg. Chem. Commu. 120 (2020) 108140. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108140>
8. A. Di Mauro, M.E. Fragala, V. Privitera, G. Impellizzeri, Mater. Sci. Semiconduct. Processing 69 (2017) 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.029>
9. N. Talebian, M.R. Nilfroushan, R.R. Ghasem, J. Sol-gel Sci. Technol. 64 (2012) 36-46. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2825-4>
10. B. Yin, S. Zhang, D. Zhang, Y. Jiao, Y. Liu, F. Qu, X. Wu, J. Nanomater. 2014 (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/186916>
11. V.-E. Podasca, M.-D. Damaceanu, Appl. Sci. 10 (2020) 1954. <https://doi.org/10.3390/app10061954>
12. V.V. Doanh, L.M. Kiệt, L.H. Đăng, T.Q. Thông, Tạp Chí Hoá Học 58 (2020) 30-35.
13. Y. Liu, X. Chen, Y. Xu, Q. Zhang, X. Wang, J. Nanomater. 2014 (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/381819>
14. N. Siva, D. Sakthi, S. Ragupathy, V. Arun, N. Kannadasan, Mater. Sci. Eng.: B 253 (2020) 114497. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114497>
15. J.-H. Sun, S.-Y. Dong, J.-L. Feng, X.-J. Yin, X.-C. Zhao, J. Molecular Catal. A: Chem. 335 (2011) 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.11.026>
16. N. Zhang, D. Chu, L. Wang, Surf. Interf. Anal. 52 (2020) 91-97. <https://doi.org/10.1002/sia.6724>