



Chế tạo màng ZnO bằng kỹ thuật nhúng phủ và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác trong phản ứng phân huỷ Rhodamine B

Fabrication of ZnO thin film by dip-coating technique and study of photocatalytic activity in Rhodamine B degradation reaction

Vũ Việt Doanh^{1*}, Trịnh Quang Thông², Lê Hải Đăng^{3*}

¹Khoa Dược, trường Đại học Kinh doanh và Công nghệ Hà Nội – 29A ngõ 124 Vĩnh Tuy, Hai Bà Trưng, Hà Nội 10000, Việt Nam

²Viện Vật lý Kỹ thuật, trường Đại học Bách khoa Hà Nội – 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội 10000, Việt Nam

³Khoa Hoá học, trường Đại học Sư phạm Hà Nội – 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội 10000, Việt Nam

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

ARTICLE INFO

Received: 15/3/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

ZnO thin films, sol-gel, dip-coating, Rhodamine B, photocatalytic activity

ABSTRACT

In this study, ZnO thin films were fabricated by dip-coating technique used solution synthesized by sol-gel method. The influence of film area and RhB concentration on the photocatalytic activity of ZnO films was determined. Accordingly, the survey results irradiation with a UV lamp 5W showed that both the efficiency and the rate constant increased when the film's area used increased, but the mass of RhB decomposed in 1 hour calculated according to 1 m² films again decreased. In the case of increased RhB concentration, the results show that the efficiency and the reaction rate constant decrease in value. Finally, an important point to mention is the film samples can be reused many times showing high potential for practical applications.

Giới thiệu chung

Rhodamine B (ký hiệu, RhB) là chất màu hữu cơ quan trọng của nhóm thuốc nhuộm xanthene có công thức phân tử C₂₈H₃₁ClN₂O₃ và công thức cấu tạo như ở hình 1, trong đó có vòng thơm chứa nhóm mang màu C=C, C=N và nhóm trợ màu N(CH₃)₂. Đến nay, một số nghiên cứu đã chỉ ra RhB rất nguy hiểm đối với sinh vật và con người vì nó gây kích ứng mắt, đường hô hấp và các vấn đề về da [1]. Do vậy, việc loại bỏ RhB khỏi nguồn nước luôn là một vấn đề được quan tâm nghiên cứu và mang tính cấp thiết.

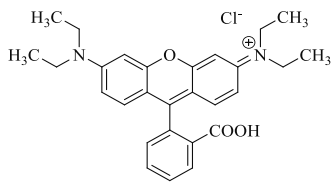
Hiện nay, vật liệu xúc tác quang trên cơ sở các oxide bán dẫn như TiO₂ [2], ZnO [3], WO₃ [4],... đã được

chứng minh có hiệu quả trong xử lý nước thải do quy trình và thiết bị đơn giản, quá trình oxy hóa không chọn lọc và có thể phân huỷ hoàn toàn chất màu hữu cơ thành các sản phẩm không độc hại [5]. Trong đó, ZnO đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu bởi các đặc tính quý như thân thiện với môi trường, sẵn có, đa dạng phương pháp tổng hợp và hoạt tính xúc tác quang tốt [6].

Các nghiên cứu về quang xúc tác của ZnO đã công bố hiện nay chủ yếu đang tập trung vào vật liệu nano dạng bột [7], chưa có nhiều nghiên cứu về ZnO dạng màng [8-11]. Điều này có thể hạn chế khả năng ứng dụng của vật liệu ZnO trong thực tế. Ưu điểm nổi bật của cấu trúc nano dạng màng là lượng xúc tác cần rất

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.110>

ít, tái sử dụng được nhiều lần và do đó hạn chế ảnh hưởng đến môi trường.



N-(9-(2-carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium chloride

Công thức cấu tạo của rhodamine B

Trong nghiên cứu này, vật liệu màng ZnO được chế tạo bằng kỹ thuật nhúng phủ sử dụng dung dịch tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Đây là kỹ thuật đơn giản, chi phí thấp, tiết kiệm nguyên liệu và phủ được trên bề mặt để có hình dạng phức tạp, diện tích phủ lớn. Một số đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu trong phản ứng phân hủy RhB đã được khảo sát.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chế tạo màng ZnO

Các hoá chất đã dùng trong nghiên cứu: zinc acetate dihydrate $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, isopropanol $(CH_3)_2CHOH$, etylen glycol $C_2H_4(OH)_2$, ethanolamine NH_2CH_2CHOH của Trung Quốc có độ sạch PA.

Các mẫu màng mỏng ZnO trên lam kính có kích thước 50 x 25 x 1 mm đã được chế tạo bằng kỹ thuật nhúng phủ sử dụng dung dịch tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, dựa trên cơ sở kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi.[12]

Tổng hợp dung dịch: Cho 3,2950 gam muối zinc axetat vào 30 mL hỗn hợp dung môi, isopropanol và etylen glycol với tỷ lệ thể tích 3:1, khuấy hỗn hợp trong 1 giờ ở 50 °C. Khi hỗn hợp hạ về nhiệt độ phòng, thêm vào 1 mL ethanolamine và khuấy hỗn hợp trong 3 giờ thu được dung dịch. Dung dịch này được ổn định trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng trước khi dùng để chế tạo màng trên đế thủy tinh.

Chế tạo màng: Lam kính được làm sạch trong nước, ethanol và sấy ở nhiệt độ khoảng 150 °C trong 30 phút trước khi nhúng phủ. Để được nhúng-kéo vào dung dịch với cùng tốc độ 50 mm/phút, sau đó được sấy ở nhiệt độ 150 °C trong 10 phút. Quá trình nhúng-sấy-nhúng được lặp lại 6 lần.

Khảo sát đặc trưng cấu trúc

Một số đặc trưng cơ bản của vật liệu màng đã được khảo sát. Theo đó, màng ZnO có cấu trúc hexagonal

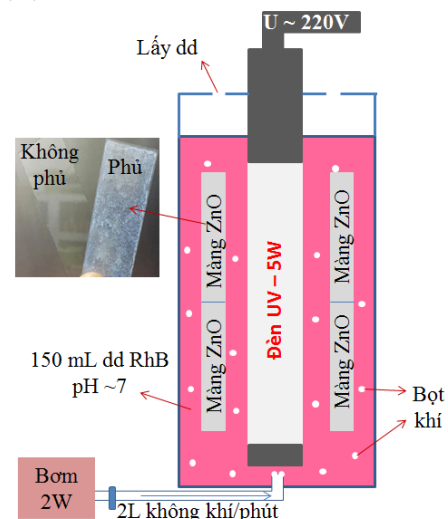
wurtzite, các hạt nano ZnO có kích thước 30-35 nm, độ dày màng khoảng 250 nm đã được xác định thông qua các phép đo nhiễu xạ tia X và ảnh SEM. Năng lượng vùng cấm ($E_g = 3,16$ eV) được xác định từ phổ DRS cho thấy màng ZnO hấp thụ mạnh tia tử ngoại và một phần ánh sáng vùng khả kiến.

Xây dựng đường chuẩn RhB

Pha các dung dịch RhB trong nước có nồng độ 1, 2, 4, 6, 8 và 10 mg/L. Bước sóng hấp thụ cực đại (λ_{max}) của RhB được xác định trên thiết bị UV-Vis Cary 60 trong vùng từ 200 đến 800 nm. Phương trình đường chuẩn mô tả sự phụ thuộc của mật độ quang (A) theo nồng độ (C) của RhB được xây dựng tại $\lambda_{max} = 554$ nm. Phương trình đường chuẩn được sử dụng để xác định nồng độ RhB còn lại trong mẫu sau phản ứng quang xúc tác với vật liệu màng ZnO.

Khảo sát hoạt tính quang xúc tác:

Hoạt tính quang xúc tác của mẫu màng được đánh giá với hệ thí nghiệm mô tả ở hình 1. Lấy 2, 4 hoặc 6 đế thủy tinh đã được tạo màng cho vào cốc có chứa 150 mL dung dịch RhB nồng độ 5, 10, 15 hoặc 20 mg/L, để trong bóng tối 30 phút cho cân bằng hấp phụ. Sau đó, lấy 3 mL dung dịch đem xác định mật độ quang A_0 (A_0 được coi là mật độ quang tại thời điểm chưa có quang xúc tác, $t = 0$). Tiếp theo, đưa đèn UV 5W vào dung dịch, bật chiếu sáng và sục không khí với tốc độ 2 lít/phút, cứ sau 30 phút lấy 3 mL mẫu đem đo mật độ quang (A_t).



Hình 1: Mô hình thí nghiệm thử hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB của màng ZnO

Hiệu suất phân hủy RhB tính theo công thức:

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

trong đó: A_0 là mật độ quang ban đầu tương ứng với nồng độ C_0 ; A_t là mật độ quang tại thời điểm t ứng với nồng độ C_t , $H\%$ là hiệu suất phân hủy RhB.

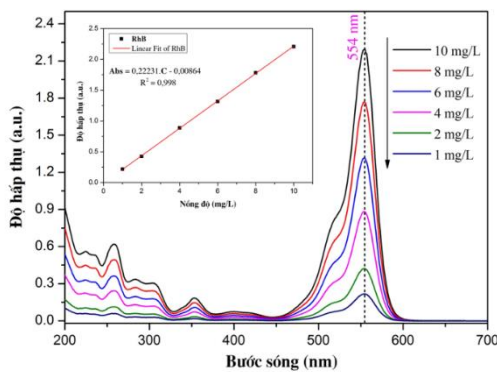
Hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy RhB được xác định dựa trên phương trình giả động học bậc 1.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k.t$$

Kết quả và thảo luận

Đường chuẩn RhB

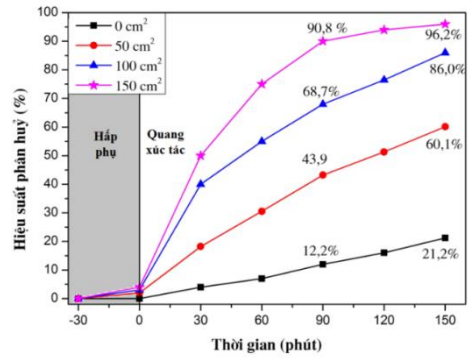
Trong nghiên cứu này, phương trình đường chuẩn của RhB là $A = 0,22231 \cdot C - 0,00864$. Phương trình có hệ số hồi quy $R^2 = 0,998$ thể hiện sự tuyến tính cao giữa giá trị mật độ quang và nồng độ của RhB trong dải nồng độ khảo sát (hình 2).



Hình 2: Phổ UV-Vis và đường chuẩn xác định nồng độ RhB tại $\lambda_{max} = 554$ nm

Ảnh hưởng của diện tích màng

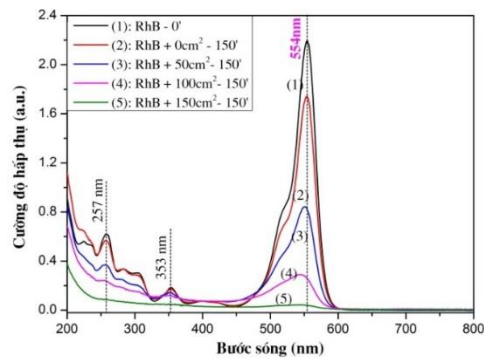
Hình 3 là kết quả quang xúc tác của màng ZnO với các diện tích khác nhau khi phân hủy RhB trong 150 mL dung dịch có nồng độ đầu 10 mg/L. Kết quả cho thấy RhB khá bền dưới bức xạ của đèn UV khi không có xúc tác, nhưng lại bị phân hủy mạnh khi có mặt xúc tác. Trong khoảng khảo sát, hiệu suất phân hủy RhB tăng khi tăng diện tích màng và tăng thời gian chiếu sáng. Cụ thể là sau 150 phút: với mẫu màng ZnO có diện tích 50 cm^2 đạt $H_1 = 60,1 \%$, với mẫu 100 cm^2 đạt $H_2 = 86,0 \%$ và với mẫu 150 cm^2 đạt $H_3 = 96,2 \%$. Như vậy khi tăng diện tích màng, số tâm xúc tác tăng dẫn đến sự gia tăng gốc tự do cho phản ứng phân hủy RhB. Kết quả là tốc độ và hiệu suất của phản ứng phân hủy tăng.



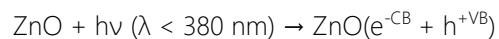
Hình 3: Hiệu suất phân hủy RhB trong 150 mL dung dịch 10 mg/L của màng ZnO với diện tích khác nhau

Hình 4 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 RhB ở 554 nm, 353 nm, 257 nm và không thấy xuất hiện các vân hấp thụ lạ trong khoảng bước sóng 200-800 nm. Hơn thế nữa, đỉnh hấp thụ cực đại đã dịch chuyển về bước sóng ngắn hơn do sự chuyển dịch hệ liên hợp khi một số hợp phần bị phá vỡ. Trên cơ sở này, bước đầu có thể dự đoán RhB đã bị phân hủy thành các chất hữu cơ và/hoặc vô cơ đơn giản.

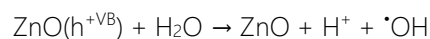
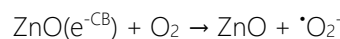
Cơ chế của quá trình phân hủy RhB có thể được mô tả theo ba giai đoạn: Đầu tiên, vật liệu màng ZnO hấp thụ bức xạ ở vùng tử ngoại làm cho các electron bị kích thích và di chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn (e^-), đồng thời tạo ra các lỗ trống (h^+) ở vùng hóa trị.



Hình 4: Phổ UV-Vis của RhB trong dung dịch sau 150 phút chiếu đèn UV sử dụng các màng ZnO



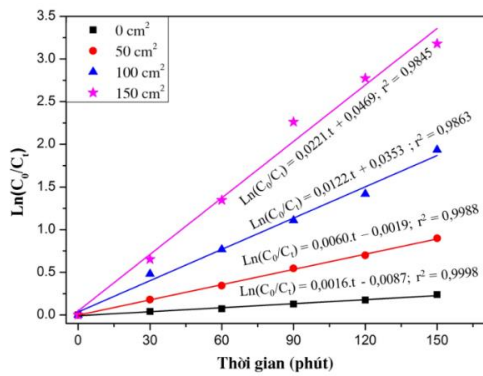
Sau đó, trên bề mặt xúc tác, các e^- phản ứng với O_2 sinh ra gốc tự do $\cdot O_2^-$ và h^+ phản ứng với H_2O sinh ra gốc tự do $\cdot OH$.



Cuối cùng, ngay lập tức các gốc tự do vừa sinh sẽ trực tiếp tham gia phản ứng oxi hoá phân tử RhB đã hấp phụ trên bề mặt màng.



Sự phụ thuộc của $\ln(C_0/C_t)$ vào thời gian (t) được biểu thị trên hình 5. 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 hủy RhB 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 đã công bố [8-12].



Hình 5: Phương trình động học bậc 1 phân hủy RhB của xúc tác màng có diện tích khác nhau

Kết quả trên cho thấy hiệu suất phân hủy và hằng số tốc độ đều tăng khi tăng diện tích màng. Tuy nhiên, lượng RhB bị phân hủy tính trên 1m² mẫu màng trong 1 giờ lại giảm. Đây có thể là do số lượng photon phát ra không đổi nên khi diện tích màng tăng quá giới hạn sẽ không tăng thêm gốc tự do.

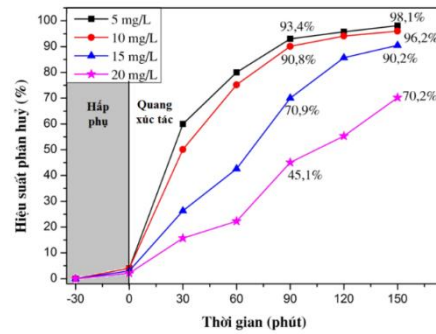
Bảng 1: Một số kết quả quang xúc tác phân hủy RhB với màng ZnO có diện tích khác nhau

Diện tích (cm²)	150 mL RhB (mg/L)	Hằng số tốc độ (phút ⁻¹)	H sau 90 phút (%)	RhB bị phân hủy mg/(m².h)
0	10	0,0016	12,2	-
50	10	0,0060	43,9	87,8
100	10	0,0122	68,7	68,7
150	10	0,0221	90,8	60,5

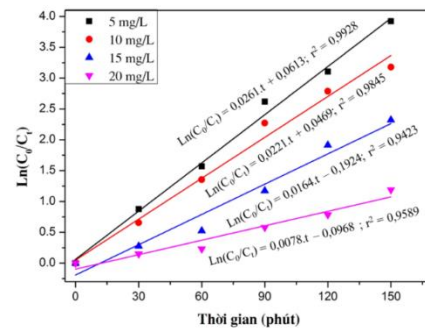
Với mẫu màng có diện tích 150 cm², hiệu suất quang xúc tác là lớn nhất nên được chọn cho nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu.

Ảnh hưởng của nồng độ RhB

Hình 6 là kết quả quang xúc tác của 150 cm² màng ZnO phân hủy RhB trong 150 mL có nồng độ khác nhau với các điều kiện khác không đổi. Nhận thấy khi tăng nồng độ từ 5 mg/L lên 20 mg/L sau 150 phút hiệu suất phân hủy giảm, kết quả này có sự tương đồng với nghiên cứu của Wajid Rehman [1].



Hình 6: Hiệu suất phân hủy RhB ở các nồng độ khác nhau của 150 cm² màng ZnO



Hình 7: Phương trình động học bậc 1 phân hủy RhB ở các nồng độ khác nhau của 150 cm² màng ZnO

Khi tăng nồng độ RhB, hiệu suất phân hủy và hằng số tốc độ giảm có thể là do: (i) khi tăng nồng độ RhB, lượng phân tử RhB lớn sẽ cản trở sự xâm nhập của các photon đến bề mặt chất xúc tác để tạo ra các gốc tự do $^{\bullet}OH$ và $^{\bullet}O_2$; (ii) khi nồng độ RhB tăng cao sẽ ngăn cản quá trình khuếch tán sản phẩm trung gian ra khỏi bề mặt màng xúc tác.

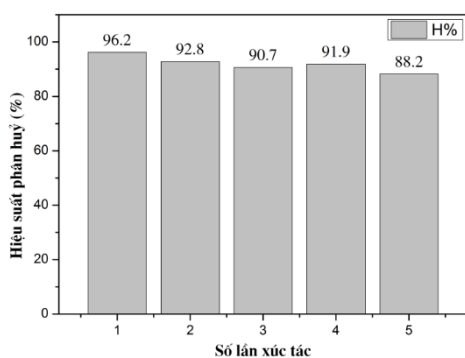
Bảng 2: Một số kết quả quang xúc tác với nồng độ RhB ban đầu khác nhau

Diện tích (cm²)	150 mL RhB (mg/L)	Hằng số tốc độ (phút ⁻¹)	H sau 90 phút (%)	RhB bị phân hủy mg/(m².h)
150	5	0,0261	93,4	31,1
150	10	0,0221	90,8	60,5
150	15	0,0164	70,9	70,9
150	20	0,0078	45,1	60,1

Kết quả bảng 2 cho thấy lượng RhB phân hủy trên 1 m² mẫu màng trong 1 giờ tăng 31,1 lên 70,9 mg/(m².h) khi tăng nồng độ RhB từ 5 đến 15 mg/L, nhưng lại giảm xuống còn 60,1 mg/(m².h) khi nồng độ ban đầu của RhB là 20 mg/L.

Khả năng tái sử dụng xúc tác

Các mẫu màng sau khi quang xúc tác được thu hồi, sấy ở 50 °C trong 30 phút và tái sử dụng. Kết quả sau 5 lần thử nghiệm với điều kiện đã nêu ở mục 2.2 xác nhận hoạt tính quang xúc tác của 150 cm² mẫu màng ZnO giảm khoảng 8 %, cụ thể từ 96,2 % (lần 1) xuống còn 88,2 % (lần 5). Như vậy, vật liệu màng ZnO có khả năng tái sử dụng nhiều lần, phù hợp với định hướng ứng dụng trong thực tiễn.



Hình 8: Hiệu suất phân hủy RhB trong 150 mL dung dịch 10 mg/L sau 5 lần sử dụng 150 cm² màng ZnO

Kết luận

Vật liệu màng ZnO đã được chế tạo thành công bằng kỹ thuật nhúng phủ đơn giản.

Qua những kết quả thu được trong quá trình thực nghiệm có thể thấy vật liệu màng ZnO có khả năng quang xúc tác tốt trong phản ứng phân hủy RhB dưới bức xạ của tia UV, quá trình phân hủy tuân theo phương trình động học bậc 1. Kết quả khảo sát cũng cho thấy diện tích màng và nồng độ đầu của RhB có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất phân hủy, hằng số tốc độ phân hủy và lượng RhB bị phân hủy tính trung bình trên 1m² mẫu màng dùng làm xúc tác trong 1 giờ. Vật liệu màng ZnO đã chế tạo có khả năng tái sử dụng, hiệu suất phân hủy RhB tương đối ổn định sau nhiều lần quang xúc tác. Trên cơ sở kết quả đã đạt được, trong những nghiên cứu tiếp theo, các yếu tố như: loại đế, độ dày màng, chỉ số tia UV, nguyên tố pha tạp và các chất màu khác sẽ được khảo sát để đánh giá đầy đủ hơn khả năng ứng dụng vào thực tiễn của vật liệu màng ZnO. Cơ chế của

quá trình phân hủy chất màu hữu cơ khi sử dụng vật liệu màng cũng sẽ được nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

- M. Ahmad, W. Rehman, M.M. Khan, M.T. Qureshi, A. Gul, S. Haq, R. Ullah, A. Rab, F. Menaa, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 104725. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104725>
- A. Kumar, M. Khan, J. He, I.M. Lo, *Water research* 170 (2020) 115356. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115356>
- K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, *Water research* 88 (2016) 428-448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
- J. Murillo-Sierra, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa-Reyes, J. Guzmán-Mar, *Chemical Engineering Journal Advances* (2020) 100070. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100070>
- K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, *Journal of Alloys Compounds* 727 (2017) 792-820. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>
- B. Abebe, H.A. Murthy, E. Amare, *Environmental Nanotechnology, Monitoring Management* (2020) 100336. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100336>
- S.H. Khan, B. Pathak, *Environmental Nanotechnology, Monitoring Management* 13 (2020) 100290. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100290>
- D. Aryanto, E. Hastuti, M. Taspika, K. Anam, I. Isnaeni, W.B. Widayatno, A.S. Wismogroho, P. Marwoto, B.W. Nuryadin, A. Noviyanto, *Journal of Sol-Gel Science Technology* 96 (2020) 226-235. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05361-5>
- A. Boughelout, R. Macaluso, M. Kechouane, M. Trari, *Reaction Kinetics, Mechanisms Catalysis Optik* (2020) 1-16. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01741-8>
- A. Boughelout, N. Zebbar, R. Macaluso, Z. Zohour, A. Bensouilah, A. Zaffora, M. Aida, M. Kechouane, M. Trari, *Reaction Kinetics, Mechanisms Catalysis Optik* 174 (2018) 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.jjleo.2018.08.061>
- V.E. Podasca, T. Buruiana, E.C. Buruiana, *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry* 371 (2019) 188-195. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.11.016>
- V.V. Doanh, L.M. Kiệt, L.H. Đăng, T.Q. Thông, *Tạp chí Hoá học* 58 (2020) 30-35.