Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Hiệu quả của việc lai ghép SnO_2/r-GO đối với quá trình xúc tác quang vùng khả kiến phân hủy xanh metylen

The effect of hybrid SnO_2/r-GO for the photocatalyst of visible light degradation of methylene blue

Lê Thị Thanh Thúy*, Nguyễn Thị Lệ

Khoa KHTN, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 Đường An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định
**Email: lethithanhthuy@qnu.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 20/5/2021
Accepted: 19/7/2021
Published: 15/10/2021

Keywords:

SnO_2, SnO_2/reduced graphene oxide composite, photocatalytic activity, hydrothermal method, methylene blue.

ABSTRACT

In this work, we report on hydrothermal synthesis, structure, and photocatalytic properties of tin oxide/reduced graphene oxide (SnO_2/r-GO) composites. The prepared photocatalysts were characterized by XRD, FTIR, BET, SEM, Uv Vis and EDX analysis. X-ray diffraction (XRD) patterns of the nanocomposites SnO_2/r-GO showed the SnO_2 tetragonal structure with the diffraction peaks of rGO phase. The Fourier transform infrared spectroscopy shows the dominance of the absorption peaks of SnO_2 component over those of the rGO component. The absorption spectra of the SnO_2/r-GO samples showed that the enhanced absorption intensity of visible light with SnO_2/r-GO. In addition, photocatalytic efficiency via the degradation of methylene blue of the SnO_2/rGO nanocomposites is higher than SnO_2 nanoparticles under visible light irradiation. The enhanced photocatalytic activity of SnO_2/r-GO can be attributed to vectorial electron transfer process in the continuous network of r-GO, synergistic interaction between r-GO and SnO_2, unique double layer characteristics and photosensitization process.

Giới thiệu chung

Trong vài thập kỷ qua, việc sử dụng chất bán dẫn trong lĩnh vực xúc tác quang ngày càng tăng do khả năng tương tác với ánh sáng của chúng, ưu điểm này giúp chúng phân hủy các phân tử ô nhiễm dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời [1-3]. Tuy nhiên, hiệu suất xúc tác quang của chúng phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như hình thái, khả năng thu nhận ánh sáng [4]. Bên cạnh đó, việc sử dụng các chất bán dẫn như TiO_2, ZnO, SiO_2, SnO_2, ... còn hạn chế với độ rộng vùng cấm (3,0 ÷ 3,6 eV). So với TiO_2, SnO_2 có ưu điểm vùng hóa trị và khả năng oxy hóa mạnh hơn [5]. Nhưng việc ứng dụng SnO_2 như một chất xúc tác quang bị hạn chế bởi khả năng tách e^-/h^+ khó (năng lượng vùng cấm của SnO_2 khoảng 3,57 eV so với TiO_2 anatase là 3,2 eV) và sự tái kết hợp e^-/h^+ cao nên làm giảm hiệu xuất xúc tác quang [6]. Vì vậy việc nghiên cứu biến tính SnO_2 nhằm khắc phục những nhược điểm của SnO_2 để thu được vật liệu xúc tác có tính ứng dụng cao là cần thiết. Những nghiên cứu gần đây cho thấy SnO_2 được nghiên cứu lai ghép với một số chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm thấp như g-C_3N_4, r-GO [7,8] nhằm tạo nên cặp chất bán dẫn hỗ trợ nhau

https://doi.org/10.51316/jca.2021.131

trong quá trình chuyển dịch electron. Đặc biệt qua nghiên cứu cho thấy việc kết hợp SnO_2 với r-GO cho phép phân tách không gian hiệu quả các điện tử SnO_2 được liên kết với r-GO [8]. Với các đặc tính hóa lý, diện tích bề mặt riêng cao của r-GO và sự hiện diện của các nhóm chức chứa oxy có thể tăng cường hơn nữa hoạt tính xúc tác quang của SnO_2. Vì vậy, trong bài báo này, chúng tôi thực hiện nghiên cứu tổng hợp SnO_2/r-GO theo phương pháp thủy nhiệt ứng dụng trong xử lý methylene blue 20mg/l (MB).

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu

Hóa chất: Tin (IV) chloride pentahydrate ($SnCl_4.5H_2O$), sodium hydroxide (NaOH), ethanol (C_2H_5OH), graphite, potassium permanganate ($KMnO_4$), sodium nitrate ($NaNO_3$), hydrogen peroxide (H_2O_2), sulfuric acid (H_2SO_4), ascorbic acid ($C_6H_8O_6$), methylene blue (MB).

Tổng hợp GO

Cân 1 g graphite và 0,5 g $NaNO_3$, thêm 24 mL H_2SO_4 đậm đặc, khuấy hỗn hợp trong 1 h, giữ lạnh hỗn hợp ở 5°C. Thêm từ từ 3 g $KMnO_4$ khuấy liên tục, ở nhiệt độ dưới 15°C, sau đó nâng nhiệt độ lên đến 35°C và khuấy trong 1 h. Thêm 100 mL nước cất, nâng nhiệt độ lên 90°C và khuấy trong 1 h. Sau đó thêm 5 mL H_2O_2 (30 %) và khuấy trong 1 h. Để nguội nhiệt độ phòng, lọc rửa sản phẩm nhiều lần bằng HCl 10 %, sau đó rửa lại bằng nước cất đến pH = 7. Rung siêu âm hỗn hợp trên với nước trong 1 h. Sấy khô ở 70°C để qua đêm, thu được Graphene oxide [9].

Tổng hợp r-GO

Hòa tan 1 g GO vào 250 mL nước cất khuấy 15 phút, thêm 10 g acid ascorbic và khuấy liên tục 8 h ở 50°C thu được hỗn hợp màu đen. Lọc rửa hỗn hợp bằng nước cất. Sấy khô ở 70°C trong 24 h, thu được rGO dạng bột mịn màu đen [10].

Tổng hợp SnO_2

Hòa tan một lượng $SnCl_4.5H_2O$ (khoảng 0,26 M) với nước và ethanol (1:1), khuấy trộn hỗn hợp trong 10 phút, trong quá trình khuấy điều chỉnh pH hỗn hợp lên pH 13 bằng NaOH. Sau đó chuyển toàn bộ hỗn hợp vào bình Teflon, tiến hành thủy nhiệt ở 180°C, trong 12 h. Lọc rửa nhiều lần bằng ethanol và nước cất, sau đó sấy ở 80°C qua đêm. Sau đó nung ở 450°C trong 2 h [11].

Tổng hợp SnO_2/r-GO

Hòa tan một lượng $SnCl_4.5H_2O$ (khoảng 0,26 M) với nước và ethanol (1:1) điều chỉnh pH hỗn hợp lên pH 13 bằng NaOH, thêm một lượng rGO vào, khuấy trộn đều hỗn hợp. Sau đó chuyển toàn bộ hỗn hợp vào bình Teflon, tiến hành thủy nhiệt ở 180°C, trong 12 h. Lọc rửa nhiều lần bằng ethanol và nước cất, sau đó sấy ở 80°C qua đêm. Tiếp tục nung ở 450°C trong 2 h [12].

Thí nghiệm khảo sát hoạt tính xúc tác

Cho 100 ml dung dịch thuốc nhuộm methylene blue 20mg/l vào cốc 250 ml, sau đó thêm 100 mg xúc tác, khuấy ở tốc độ không đổi trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp thụ. Sau đó chiếu sáng bằng đèn Led 50W và bắt đầu tính thời gian phân huỷ. Trong quá trình thực hiện thí nghiệm, để làm giảm nhiệt độ của dung dịch thuốc nhuộm, khi bị chiếu sáng bởi đèn Led, cốc thí nghiệm đã được đặt bên trong một chậu có nước chảy qua liên tục. Nồng độ thuốc nhuộm còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang.

Phương pháp phân tích

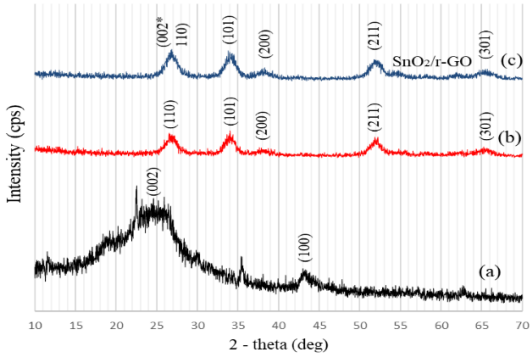
Thành phần pha của SnO_2; r-GO được xác định bằng phương pháp XRD (D8 - Advance 5005). Khả năng hấp thụ ánh sáng của các hệ xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV Vis (Tasco-V670 photospectrometer). Thành phần nguyên tố trong mẫu được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X - EDX (JEOL-JSM 6490). Khảo sát độ xốp và diện tích bề mặt riêng của vật liệu bằng phương pháp BET. Liên kết trong vật liệu được xác định bằng phổ FTIR. Nồng độ MB được xác định bằng phương pháp trắc quang tại bước sóng 663 nm (UV Vis Novaspec II, Đức).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

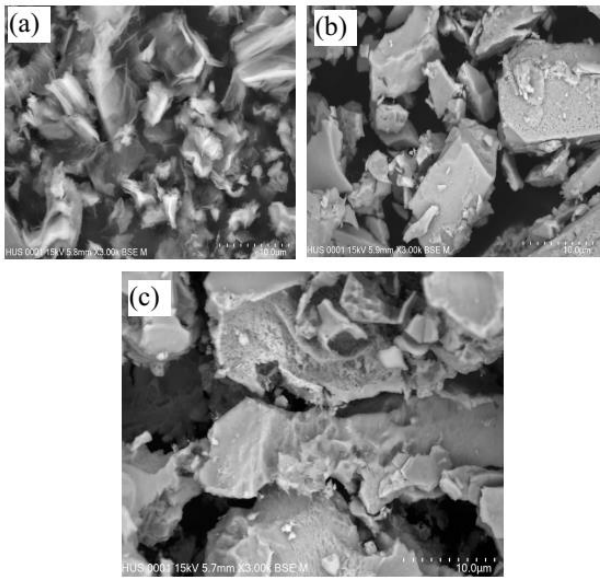
Giản đồ XRD (Hình 1a) cho thấy một đỉnh nhiễu xạ rộng (002) trong khoảng từ 23 đến 27 °, tương ứng với khoảng cách giữa các lớp graphene xếp chồng lên nhau là 4,47 và 3,53 Å, có sự khác với GO có đỉnh mạnh và sắc nét ở 2θ = 11,7 ° tương ứng với khoảng cách giữa các lớp là 7,6 Å (d002) [13]. Kết cho thấy sự hình thành oxit graphene bị khử đã giúp loại bỏ các phân tử nước xen kẽ và các nhóm oxit.

https://doi.org/10.51316/jca.2021.131



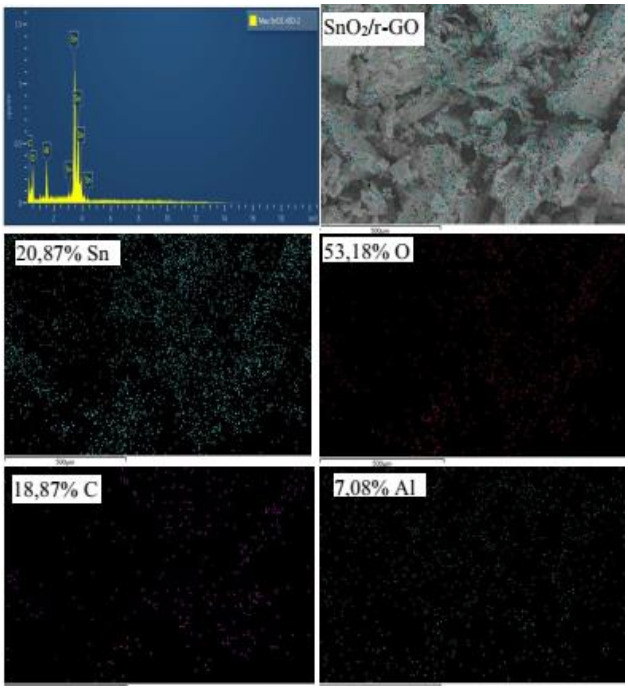
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu r-GO (a), SnO_2 (b), SnO_2/r-GO (c)

Các mẫu SnO_2 và RGO-SnO_2 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ 2θ khác nhau ở 26,7° (110), 33,8° (101), 38,0° (200), 51,6° (211), 54,8° (220), 57,9° (002), 61,8° (310), 65,2° (301), 71,2° (202) và 78,5° (321). Mẫu XRD thu được của SnO_2 xác nhận cấu trúc rutile với ô đơn vị tứ giác (theo thẻ chuẩn JCPDS số 41-1445) [14]. Dạng XRD của hỗn hợp SnO_2/r-GO cho thấy sự xen phủ của mặt phẳng (002) của r-GO với mặt phẳng (100) của SnO_2 [15]. Tỷ lệ nhiễu trên cường độ pic trong mẫu composite RGO-SnO_2 cao là do quá trình tổng hợp trong điều kiện thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp giúp giữ được cấu trúc ban đầu của r-GO [8]. Kết quả XRD đã cho thấy có sự lai ghép SnO_2/r-GO và r-GO sau khi lai ghép vẫn giữ được cấu trúc ban đầu.

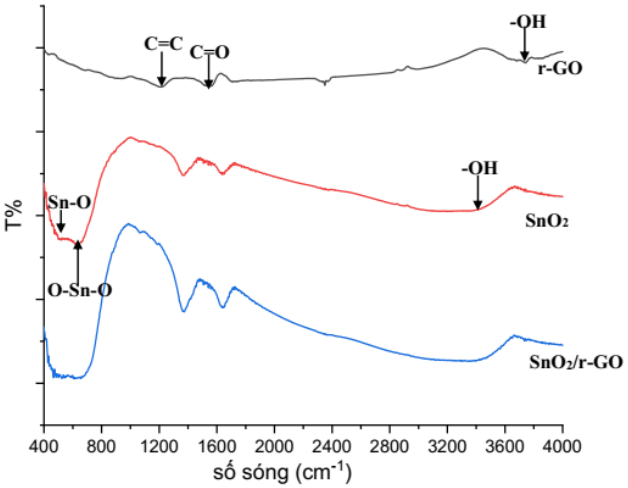


Hình 2: Ảnh SEM của mẫu r-GO (a), SnO_2 (b), SnO_2/r-GO (c)

Đặc trưng hình thái bề mặt của các mẫu GO, SnO_2 và rGO-SnO_2 được thể hiện trong ảnh SEM (Hình 2). Ảnh SEM của r-GO cho thấy cấu trúc phân lớp (Hình 2a). Quan sát ảnh SEM (hình 2c) cho thấy hình ảnh của các hạt SnO_2 (hình 2b) phủ trên bề mặt có dạng lớp của r-GO. Kết quả ảnh SEM một phần đã chứng minh sự thành công trong tổng hợp hệ vật liệu SnO_2/r-GO.



Hình 3: Phổ EDX của mẫu SnO_2/r-GO và ánh xạ của các nguyên tố trong mẫu SnO_2/r-GO cùng với thành phần % của các nguyên tố riêng lẻ Sn, O, C, Al được biểu diễn bằng các màu khác nhau



Hình 4: Phổ FTIR của các mẫu r-GO, SnO_2, SnO_2/r-GO.

Kết quả phân tích phổ EDX của mẫu SnO_2/r-GO và ánh xạ màu để xác định sự hiện diện và tỉ lệ % của các nguyên tố trong mẫu (hình 3) cho thấy sự tồn tại của các đỉnh pic Sn, O, C có trong thành phần của SnO_2 và r-GO. Ngoài ra ta thấy còn có sự có mặt của nguyên tố Al có thể do sự tồn tại của Al trong thành phần mạng lưới liên kết giữa các lớp r-GO. Khi quan sát ảnh ánh xạ của các nguyên tố trong mẫu SnO_2/r-GO cho thấy ma trận của các hợp phần SnO_2 và r-GO phân bố

https://doi.org/10.51316/jca.2021.131

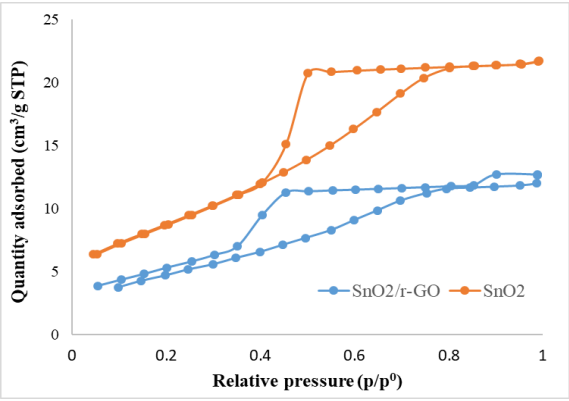
xen kẽ nhau. Kết quả EDX đã cho thấy sự thành công trong việc tạo composite SnO_2/r-GO.

Phổ FT-IR của các hạt SnO_2 cho thấy một dải hấp thụ nằm ở ~3356 cm^{-1} ứng với dao động -OH, đỉnh hấp thụ nằm ở 655 cm^{-1} liên quan đến dao động kéo giãn của liên kết O – Sn – O bất đối xứng của SnO_2, và một đỉnh hấp thụ ở 494 cm^{-1} liên quan đến dao động Sn – O từ bề mặt SnO_2 [16].

Phổ FT-IR của r-GO cho thấy một đỉnh mạnh và rộng ở số sóng ~3742 cm^{-1} được gán cho các dao động kéo dài -OH, một đỉnh đặc trưng ở 1556 cm^{-1} ứng với dao động của liên kết C = O trong các nhóm cacboxyl và một đỉnh hấp thụ ở khoảng 1268 cm^{-1} được gán cho liên kết thơm C = C [16, 17].

Phổ FT-IR của vật liệu nano SnO_2/r-GO cho thấy dải hấp thụ rộng ở 3448 cm^{-1} do dao động kéo giãn -OH, đỉnh hấp thụ nằm ở 613 cm^{-1} liên quan đến dao động kéo giãn của liên kết O – Sn – O bất đối xứng của SnO_2, và một đỉnh hấp thụ ở 471 cm^{-1} liên quan đến dao động Sn – O từ bề mặt SnO_2 [16, 17]. Ngoài ra, đỉnh đặc trưng ở 1632 cm^{-1} (C = O kéo dài trong các nhóm cacboxyl) và đỉnh hấp thụ ở khoảng 1357 cm^{-1} (liên kết thơm C = C) được chỉ ra trong phổ FT-IR của SnO_2/r-GO. Điều này khẳng định sự đồng tồn tại của các hạt nano r-GO và SnO_2 trong các mẫu lai ghép SnO_2/r-GO.

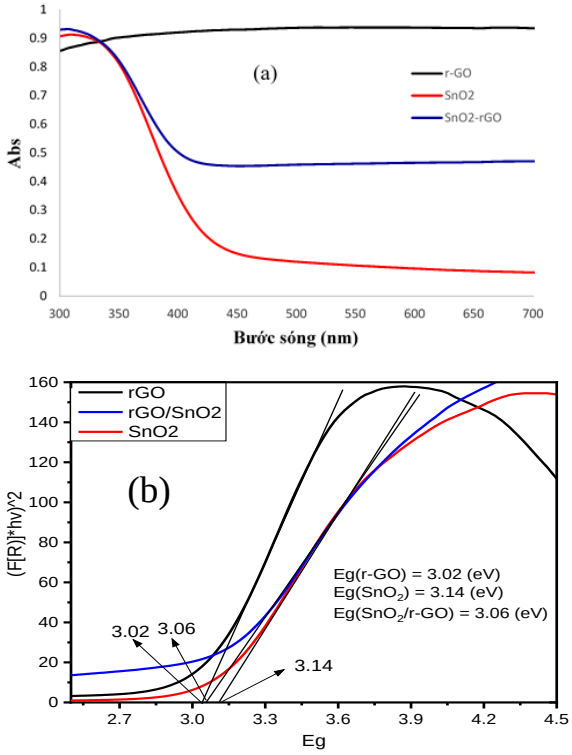
Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ của vật liệu được xác định qua phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (Hình 5).



Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ của hai mẫu SnO_2 và SnO_2/r-GO

Mẫu	SnO_2	SnO_2/r-GO
Diện tích bề mặt (m^2/g)	39,05	29,47
Thể tích lỗ (cm^3/g)	0,483	0,368
Kích thước lỗ (nm)	2,94	2,44

Các đường đẳng nhiệt của SnO_2 và SnO_2/r-GO đều biểu thị loại IV (theo cách phân loại IUPAC) với các vòng từ trễ ở áp suất tương đối cao. Điều này cho thấy sự hiện diện của các hạt SnO_2 xen kẽ với lỗ xốp không có thứ tự trong vật liệu. Diện tích bề mặt của vật liệu SnO_2/r-GO nhỏ hơn SnO_2 cho thấy quá trình hình phân tán SnO_2 trên r-GO đã có thể làm giảm diện tích bề mặt. Ngoài ra sự phân bố SnO_2 trên các vòng thơm r-GO cũng có thể làm giảm đi thể tích lỗ và kích thước lỗ. Kết quả cho thấy có sự hình thành composite SnO_2/r-GO nên đã gây ảnh hưởng đến bề mặt và cấu trúc của vật liệu.



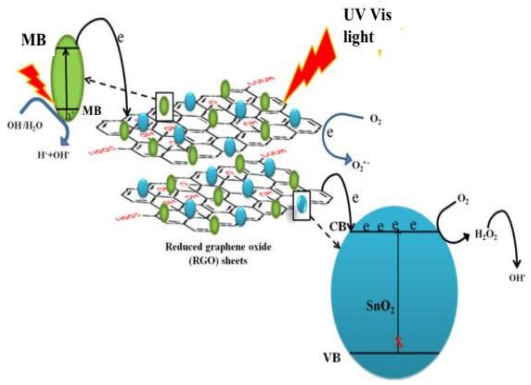
Hình 6: Phổ UV Vis DRS (a) và năng lượng vùng cấm (b) của các mẫu r-GO, SnO_2, SnO_2/r-GO

Khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu được đặc trưng bởi phổ UV Vis DRS (hình 6a) và đồ thị chuyển đổi dưới dạng năng lượng vùng cấm theo phương trình Kubelka-Munk (hình 6b). Kết quả cho thấy biên hấp thụ của SnO_2 được mở rộng về phía vùng ánh sáng khả kiến khi lai ghép với r-GO. Sự giảm năng lượng vùng cấm của SnO_2 có thể do khi hình thành composite SnO_2/r-GO, khi đó SnO_2 đã phân bố trên hệ liên hợp r-GO (Hình 7) [8]. Điều này giúp rút ngắn khoảng cách chuyển dịch electron nên hệ vật liệu SnO_2/r-GO có khả năng hấp thụ ở vùng sóng dài hơn SnO_2 ban đầu.

Như vậy, việc biến tính SnO_2 bằng r-GO đã góp phần làm giảm năng lượng vùng cấm, xúc tác chuyển vùng

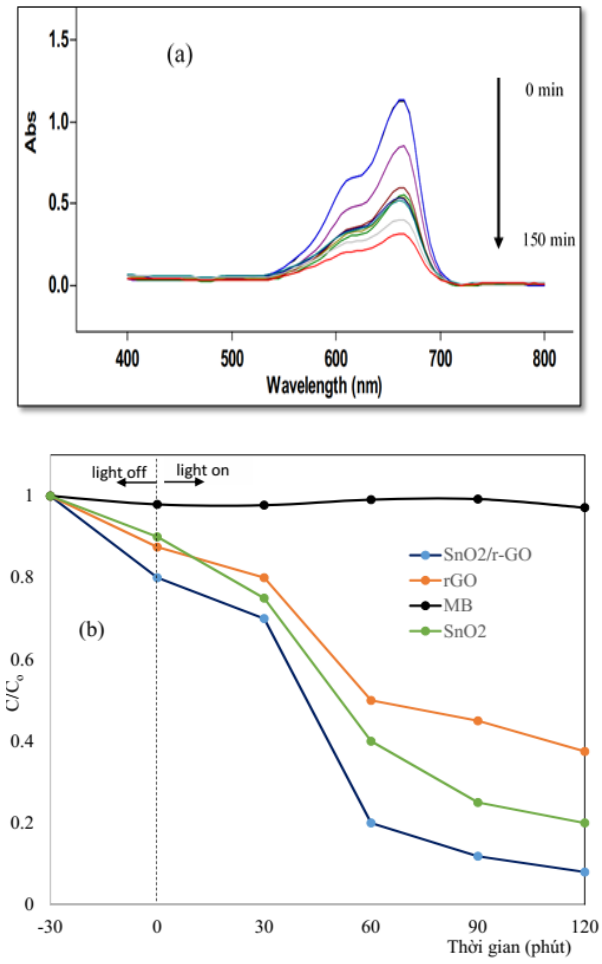
https://doi.org/10.51316/jca.2021.131

hoạt động về vùng khả kiến và hiệu quả của xúc tác càng được tăng lên.



Hình 7: Cơ chế xúc tác quang của SnO_2/r-GO

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổng hợp đối với sự phân hủy methylene blue 20mg/l



Hình 8: Phổ UV Vis của dung dịch MB theo thời gian xử lý bởi SnO_2/r-GO (a) và đồ thị C/Co theo thời gian của dung dịch MB có xúc tác và không xúc tác dưới sự chiếu xạ ánh sáng khả kiến (b)

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu SnO_2, r-GO và mẫu tổ hợp SnO_2/r-GO được đánh giá trên sự phân hủy của MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến (Hình 8).

Hình 8a cho thấy pic đặc trưng của MB giảm dần theo thời gian xử lý bởi xúc tác SnO_2/r-GO. Kết quả hình 8b cho thấy MB không chứa chất xúc tác khi được chiếu sáng cũng tự phân hủy khoảng 3%. Mẫu SnO_2 chưa pha tạp có hoạt tính xúc tác kém hơn mẫu SnO_2/r-GO còn mẫu r-GO khi xử lý riêng cũng có hoạt tính xúc tác. Điều này có thể giải thích như sau: Graphene là một vật liệu đặc biệt có thể hấp thụ cả tia UV và ánh sáng nhìn thấy do cấu trúc điện tử độc đáo của nó. Điều này chỉ ra ở hình 7 cho thấy rằng khi hệ dung dịch được chiếu bởi ánh sáng khả kiến, xảy ra quá trình:

$MB + h\upsilon \rightarrow MB^*$

$Graphene + h\upsilon \rightarrow graphene^*$

$MB^* + SnO_2/r\text{-}GO\text{-}SnO_2 \rightarrow SnO_2/r\text{-}GO\text{-}SnO_2(e^-_{CB}) + MB^+$

$graphene \rightarrow e^- (O_2/SnO_2/r\text{-}GO\text{-}SnO_2) + graphene$

Như vậy khi không có mặt SnO_2, r-GO cũng có hoạt tính xúc tác quang trong vùng khả kiến nhờ sự chuyển dịch electron trên hệ liên hợp dài. Tuy nhiên khi kết hợp với SnO_2, hoạt tính xúc tác quang của hệ được tăng vượt trội. Với đặt tính Sn có thể tồn tại ở trạng thái Sn(II) và Sn(IV) thuận lợi cho phản ứng oxi hóa khử trong quá trình xúc tác quang, các eletron trong khi chuyển trạng thái này được lưu giữ lâu hơn nhờ hệ liên hợp π-π, năng lượng cho các bước nhảy electron này cũng được rút ngắn lại, nên hệ lai ghép SnO_2/r-GO cho hoạt tính xúc tác quang tốt nhất trong vùng ánh sáng khả kiến.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu composite SnO_2/r-GO theo phương pháp thủy nhiệt. Kết quả cho thấy việc kết hợp r-GO vào SO_2 cho hoạt tính xúc tác quang tăng cường nhờ quá trình electron được lưu giữ lâu hơn trên hệ liên hợp của graphene và bước chuyển electron cũng được rút ngắn lại giúp cho hệ xúc tác có hoạt tính xúc tác quang tốt hơn trong vùng khả kiến. Thành phần của hệ lai ghép SnO_2/r-GO cũng đã được khẳng định. Nghiên cứu này cho thấy hệ vật liệu SnO_2/r-GO là một chất xúc tác quang hóa có tiềm năng ứng dụng trong quá trình phân hủy các chất hữu cơ độc hại dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.

Tài liệu tham khảo

https://doi.org/10.51316/jca.2021.131

1. H. L. Wang, L. S. Zhang, Z. G. Chen, J. Q. Hu, S.J.Li, Z. H. Wang, J. S. Liu, X. C. Wang, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5234-5244. https://10.1039/c4cs00126e
2. H. L. Zhou, Y. Q. Qu, T. Zeid, X. F. Duan, Ener. Environ. Sci. 5 (2012) 6732-6743. https://10.1039/C2EE03447F
3. R. Nasser, W. B. H. Othman, H. E. M. Férid, Appl. Sur. Sci. 393 (2017) 486-495. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.158
4. H. Pan, Renewable and Sustainable Energy Reviews 57, (2016) 584-601. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.117
5. M. F. Abdel-Messih, M. A. Ahmed, A. S. El-Sayed, J. Photochem. Photobio. A: Chem. 260 (2013) 1-8. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.03.011
6. X. Chen, F. Liu, B. Liu, L. Tian, W. Hu, Q. Xia, J. Hazard. Mater. 287 (2015) 126-132. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.037
7. W.Guo, L. Huang, Ji. Zhang, Y.He, W. Zeng, Sensors and Actuators B: Chemical 334 (2021) 129666. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129666
8. R. Shyamala, L. Gomathi Devi, Chemical Physics Letters 748 (2020) 137385. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137385
9. A. Saini, A. Kumar, V. K. Anand, S. C. Sood, International J. Engin. Trends Technol. 40 (2) (2016) 2231-5381. https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V40P211
10. M. Fathy, A. Gomaa, F. A. Taher, M. M. El-Fass, A. El-Hady B. Kashyout, J. Mater. Sci. 51 (2016) 5664–5675. https://doi.org/10.1007/s10853-016-9869-8
11. M. A. M. Akhira, K. Mohameda, L.H.L.b, S. A. Rezan, Procedia Chem. 19 (2016) 993 – 998. https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.148
12. V. T. Pham, H. L. Trung, N. K. Tran, H. C. Manh, H. N. Duc, H. T. T. Quynh, T. H. Pham, Mater. Res.Express 5(9) (2018) 095506. https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad6ca
13. S. J. Rajoba, S. D. Sartale, L. D. Jadhav, Optik 175, (2018) 312-318. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.09.018
14. H. Zhang, J.Feng, T. Fei, S. Liu, T. Zhang, Sensors and Actuators B: Chem. 190 (2014) 472-478. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.067
15. R. Nurzulaikha, H.N. Lim, I. Harrison, S.S. Lim, A. Pandikumar, N.M. Huang, S.P. Lim, G.S.H. Thien, N. Yusoff, I. Ibrahim, Sens. Bio-Sens. Res. 5 (2015) 42-49. https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2015.06.002
16. M. Mishra, A.P. Singh, B.P. Singh, S.K. Dhawan, RSC Adv. 4 (2014) 25904–25911. https://doi.org/10.1039/C4RA01860E
17. A. Kumar, L. Rout, R.S. Dhaka, S.L. Samal, P. Dash, RSC Adv. 5 (2015) 39193–39204. https://doi.org/10.1039/C5RA03363B