



Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp sắt đến cấu trúc và hoạt tính quang xúc tác của các tấm nano ZnO dưới ánh sáng nhìn thấy
 Effect of iron doping concentration on the structure and photocatalytic activity of ZnO nanosheets under visible light irradiation

Nguyễn Văn Hưng^{1*}, Bùi Thị Minh Nguyệt¹

¹ Trường Đại học Đồng Tháp, 783-Phạm Hữu Lầu, phường 6, TP. Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp

*Email: nguyenvanhung@dthu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 28/7/2021

Accepted: 30/9/2021

Published: 25/10/2021

Keywords:

Fe-doped ZnO, nanosheets, hydrothermal synthesis, methylene blue, photodegradation

ABSTRACT

Undoped and Fe-doped ZnO nanosheets have been successfully synthesized by hydrothermal method using zinc acetate as the source of Zn^{2+} , iron(III) nitrate as the doping source, urea as media to control the solution pH and polyethylene glycol as structure-directing agents. The obtained materials were characterized by means of XRD, TEM, BET, FT-IR and UV-Vis-DRS. The results show that ZnO has a hexagonal wurtzite structure and that the Fe^{3+} ions were well incorporated into the ZnO nanosheets crystal lattice. As the Fe/Zn molar ratios increased from 0.05% to 0.1% results in increased absorption in the visible region of the spectrum, a slightly decreased optical band gap and increased photocatalytic activity in comparison with the undoped ZnO. The photocatalytic activity was evaluated based on photodegradation of methylene blue (MB) in aqueous solutions under visible light irradiation. The optimum Fe doping at the molar ratios of Fe/Zn = 0.1% showed the highest photocatalytic activity and was 2.19 times higher than that of undoped ZnO. The kinetic studies showed the decomposition of MB followed pseudo first-order kinetics with the rate constant were determined $k_{app} = 7.33 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Giới thiệu chung

Do nhu cầu chưa từng có và sự ứng dụng đa lĩnh vực như hóa chất, hóa dầu, dược phẩm, ngành in và nhuộm, ô nhiễm môi trường do các chất ô nhiễm hữu cơ gây ra đã trở thành vấn đề nghiêm trọng trên toàn thế giới [1]. Theo thống kê, trong số 7×10^5 tấn sản lượng hàng năm, khoảng 5~10% lượng thuốc nhuộm được thải vào nước dưới dạng chất gây ô nhiễm [1,2]. Ngay cả một lượng nhỏ thuốc nhuộm (khoảng vài ppm) có mặt trong nước cũng không được mong muốn vì chúng chứa sắc tố màu rất nguy hiểm, gây

ung thư, không phân hủy sinh học và gây thiệt hại lớn cho con người [1,2]. Do đó, việc nghiên cứu loại bỏ các thuốc nhuộm hữu cơ ra khỏi nguồn nước thải là quan trọng và mang tính bắt buộc.

Để giảm thiệt hại do thuốc nhuộm hữu cơ gây ra, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào chất xúc tác quang để chuyển thuốc nhuộm hữu cơ thành các chất vô hại. Việc sử dụng các vật liệu bán dẫn oxide kim loại, chẳng hạn như TiO_2 và ZnO, làm chất xúc tác quang đã thu hút nhiều sự chú ý do khả năng phân hủy các chất ô nhiễm của những vật liệu này dưới sự chiếu xạ

UV. Mặc dù TiO_2 là chất xúc tác phổ biến, được công nhận rộng rãi và là chất xúc tác quang được sử dụng thường xuyên nhất, nhưng nhiều nhà nghiên cứu đang thúc đẩy sự khám phá các đặc tính của ZnO trong các phản ứng quang xúc tác (QXT) [2,3]. ZnO được cho là chất QXT thích hợp để thay thế TiO_2 do nó có năng lượng vùng cấm tương tự. Ngoài ra, ZnO thể hiện tính hiệu quả cao cho sự phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ trong cả môi trường acid và môi trường base [3]. Tuy nhiên, ứng dụng của ZnO bị giới hạn trong một số lĩnh vực do việc sử dụng kém hiệu quả của ánh sáng nhìn thấy cũng như sự tái kết hợp nhanh chóng của các cặp electron-lỗ trống quang sinh. Do đó, việc nâng cao tỷ lệ sử dụng của ZnO dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy là ưu tiên nghiên cứu hiện nay. Các kỹ thuật khác nhau đã được sử dụng để điều chế ZnO, bao gồm: biến đổi bề mặt, lắng đọng kim loại quý, phương pháp pha tạp ion, cặp đôi với các oxide bán dẫn khác, nhạy quang với thuốc nhuộm và kiểm soát hình thái [4]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc pha tạp nguyên tố kim loại chuyển tiếp, đặc biệt là ion Fe vào bề mặt bán dẫn có độ rộng vùng cấm lớn là một trong những cách hiệu quả để mở rộng phản ứng QXT của chúng đến vùng ánh sáng nhìn thấy [1]. Saleh và cộng sự nhận thấy rằng các hạt nano ZnO pha tạp Fe có hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với các hạt nano ZnO không được pha tạp [3]. Đã có nhiều nghiên cứu báo cáo việc điều chế ZnO pha tạp Fe, nhưng sự kết hợp đồng thời bởi sự pha tạp và kiểm soát hình thái để nâng cao hiệu quả QXT vẫn còn khá khiêm tốn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn cách tiếp cận thủy nhiệt để điều chế các tấm nano ZnO được pha tạp Fe ở các tỷ lệ mol Fe/Zn khác nhau. Ảnh hưởng của ion Fe^{3+} đến cấu trúc, kích thước hạt và độ rộng vùng cấm, dẫn đến tăng khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy và cải thiện hiệu quả QXT được đánh giá chi tiết. Để đánh giá khả năng xử lý nước bởi chất xúc tác quang, thuốc nhuộm MB được chọn như là chất ô nhiễm mô hình do nó các đặc tính quan trọng như: được sử dụng rộng rãi và được bán phổ biến trên thị trường; bền vật lý và hóa học; có độc tính cao khi tiếp xúc nhiều với nó; tính chất đậm màu nên thuận lợi để quan trắc trong quá trình đánh giá hoạt tính QXT của chất xúc tác.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất chính được sử dụng trong thực nghiệm, bao gồm: zinc acetate dihydrate ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, \geq

99,5%), iron(III) nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, \geq 99,0%), urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, \geq 99,5%), polyethylene glycol 20000 ($\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$), methylene blue ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99,5%). Tất cả các hóa chất sử dụng đều nhận được từ hãng Merck, theo chuẩn phân tích, được sử dụng trực tiếp mà không cần phải chế hóa bổ sung.

Tổng hợp các tấm nano ZnO được pha tạp Fe

Cho hỗn hợp gồm 5,49 gam $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,025 mol ion Zn^{2+}), 2,0 gam urê và 0,1 gam polyethylen glycol (PEG) vào trong cốc (loại 150 mL) đã chứa sẵn 59,0 mL nước cất, khuấy trộn đều cho hỗn hợp tan hoàn toàn. Cho lần lượt 1,0 mL dung dịch muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ở các nồng độ khác nhau: $0,125 \times 10^{-3}$; $0,250 \times 10^{-3}$; $1,250 \times 10^{-3}$ và 0,025 M vào dung dịch hỗn hợp ở trên để đạt ở các tỷ lệ mol Fe/Zn khác nhau: 0,05; 0,1; 0,5 và 1,0%, khuấy trộn đều hỗn hợp trong 60 phút. Dung dịch hỗn hợp sau đó được chuyển toàn bộ vào lõi bình teflon (của autoclave) có dung tích 120 mL, tiến hành thủy nhiệt ở 180 °C trong 16 giờ. Kết tủa sau khi thủy nhiệt được lọc và rửa sạch vài lần bằng nước cất đến khi pH của dịch lọc đạt xấp xỉ 7. Kết tủa sau khi rửa được sấy khô ở 105 °C trong 12 giờ và sau đó được tiến hành nung ở 500 °C trong 2 giờ, thu được các tấm nano FeZnO . Mẫu ZnO không pha tạp được tiến hành điều chế tương tự trong sự vắng mặt của $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Phương pháp đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X (XRD) được ghi bởi máy đo nhiễu xạ tia X D8 Advance (Bruker, Đức) với nguồn bức xạ $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15406$ nm. Giới hạn góc quét 2θ nằm trong khoảng từ 20 đến 80° với tốc độ quét 0,03°/phút. Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được ghi nhận bởi kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL JEM 1400 (Nhật Bản). Phổ DRS-UV-Vis được ghi nhận bởi thiết bị UV-2600 (Shimadzu) trên nền BaSO_4 . Diện tích bề mặt riêng (BET) được xác định bằng cách ghi đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp N_2 ở nhiệt độ nitơ lỏng (77K) sử dụng thiết bị hấp phụ Quantachrome TriStar 3000V6.07A. Phổ hồng ngoại FT-IR của các mẫu được ghi nhận trên thiết bị IR Affinity-1S spectrophotometer (Shimadzu).

Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Cho 0,15 g chất xúc tác vào trong cốc đã chứa sẵn 200 mL dung dịch MB ở nồng độ 25 mg/L, pH = 6.5 và sau đó đặt cốc dưới giá sắt đỡ đèn. Nguồn sáng là đèn Compact 45W-220V (Điện Quang) được chiếu sáng

xuyên qua kính lọc B+WF-Pro 010 UV-Haze E 77 để cắt lọc các tia tử ngoại ($\lambda \leq 420$ nm, $d = 77$ mm). Huyền phù được khuấy trộn trong bóng tối trong 30 phút để đảm bảo sự hấp phụ đạt cân bằng và sau đó được chiếu sáng trong các khoảng thời gian thay đổi từ 0 đến 90 phút cho phản ứng quang hóa diễn ra. 3 mL huyền phù được rút ra tại thời điểm xác định và được ly tâm để loại bỏ chất xúc tác rắn. Nồng độ MB trong các dung dịch thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV-Vis tại $\lambda_{\max} = 664$ nm. Hiệu suất phân hủy ($H\%$) của MB được tính toán theo phương trình:

$$H(\%) = \frac{C_{oe} - C_t}{C_{oe}} \times 100 \quad (1)$$

trong đó, C_{oe} và C_t (mg/L) tương ứng với nồng độ thuốc nhuộm tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ trước khi chiếu xạ ($t = 0$) và sau khi chiếu xạ tại thời điểm t . Theo mô hình động học Langmuir – Hinshelwood [5], quá trình QXT của MB có thể được biểu diễn dưới dạng phương trình động học biểu kiến bậc một:

$$\ln \frac{C_t}{C_{oe}} = -k_{app} t \quad (2)$$

trong đó, t (phút) là thời gian phân hủy và k_{app} (phút⁻¹) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc một.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất của vật liệu

Các tấm nano ZnO được pha tạp Fe ở tỷ các lệ mol Fe/Zn khác nhau: 0,05%, 0,1%, 0,5% và 1,0% và chúng được ký hiệu lần lượt là 0,05%FeZnO, 0,1%FeZnO, 0,5%FeZnO và 1,0%FeZnO. Để so sánh mẫu ZnO không pha tạp cũng được điều chế tương tự và nó được ký hiệu là ZnO. Phổ XRD của tất cả các mẫu được trình bày trong Hình 1a. Các đỉnh nhiễu xạ của mẫu ZnO được định vị tại góc $2\theta = 31,67^\circ; 34,37^\circ; 36,20^\circ; 47,51^\circ; 56,57^\circ; 62,90^\circ; 66,41^\circ; 67,88^\circ$ và $68,96^\circ$, tương với các mặt tinh thể (100); (002); (101); (102); (110); (103); (200); (112) và (201) của ZnO. Hơn nữa, không có đỉnh đặc trưng nào khác của tạp chất xuất hiện, điều này cho thấy độ tinh khiết cao của các mẫu ZnO tổng hợp được. Từ sự so sánh tất cả các đỉnh nhiễu xạ với thẻ tiêu chuẩn JCPDS 36-1451 có thể cho rằng các vật liệu tổng hợp được kết tinh theo kiểu cấu trúc wurtzite ZnO. Đặc biệt, có thể thấy rằng sự pha tạp Fe³⁺ vào cấu trúc tinh thể ZnO có thể tăng cường sự kết tinh của ZnO khi so sánh cường độ đỉnh nhiễu xạ của mặt (100). Kích thước tinh thể trung bình và các giá trị thông số mạng của các mẫu được tính toán dựa theo các phương trình (3) [6] và (4) [7] tương ứng như sau:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

trong đó, D (nm) là kích thước tinh thể trung bình tính theo đỉnh nhiễu xạ (101); λ là bước sóng tia X ($\lambda = 0,15406$ nm); β (radian) là độ rộng bán cực đại; θ (độ) là góc nhiễu xạ Bragg; d (nm) là khoảng cách giữa các mặt mạng và (hkl) là chỉ số Miller. Kích thước tinh thể trung bình và các giá trị hằng số mạng a và c tính toán được như thể hiện trong Bảng 1. Các thông số mạng 'a' và 'c' của mẫu ZnO không pha tạp tính toán được lần lượt là 3,2499 Å và 5,2061 Å. Khi hàm lượng Fe $\geq 0,1\%$, sự thay thế ion Zn²⁺ bởi ion Fe³⁺ tại các vị trí mạng tinh thể của ZnO làm tăng giá trị của các hằng số mạng 'a' và 'c' và nó cũng đã được xác nhận trong các báo cáo [3,4].

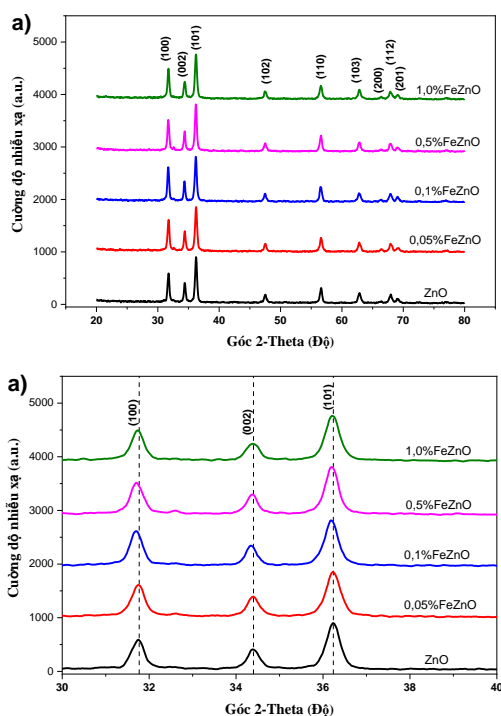
Kích thước tinh thể trung bình của ZnO không pha tạp là 21,1 nm. Kích thước tinh thể trung bình giảm nhẹ khi hàm lượng Fe tăng lên (Bảng 1). Sự giảm kích thước của tinh thể chủ yếu là do sự cộng kết của ion Fe³⁺ vào trong trong cấu trúc mạng tinh thể ZnO, làm giảm sự tạo mầm và tốc độ tăng trưởng sau đó của các tấm nano ZnO. Mặt khác, tỷ lệ tương đối của cường độ đỉnh nhiễu xạ mặt (100) của các tấm nano ZnO pha tạp Fe cao hơn so với ZnO không được pha tạp. Có thể kết luận rằng tỷ lệ mol Fe/Zn khác nhau của các tấm nano ZnO pha tạp Fe cho thấy ảnh hưởng đến sự phát triển có định hướng của mặt (100) ZnO, nghĩa là gây ra sự phát triển tinh thể một cách ưu tiên dọc theo mặt (100) để tạo thành các tấm nano ZnO mỏng và ổn định [8].

Bảng 1: Thông số mạng, kích thước tinh thể trung bình (D) và năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu

Mẫu	Tỷ lệ mol Fe/Zn (%)	Thông số mạng		D (nm)	E_g (eV)
		a = b (nm)	c (nm)		
ZnO	0	3,2499	5,2061	22,1	3,26
0,05%FeZnO	0,05	3,2499	5,2159	23,2	3,24
0,1%FeZnO	0,1	3,2501	5,2094	21,1	3,18
0,5%FeZnO	0,5	3,2514	5,2113	21,4	3,17
1,0%FeZnO	1,0	3,2537	5,2118	22,5	3,15

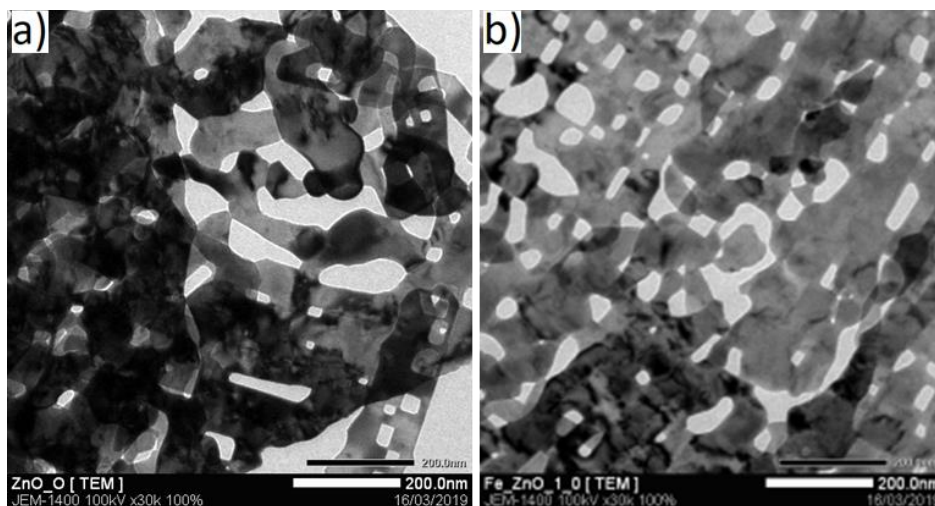
Hình 1b là các phổ XRD được mở rộng trong giới hạn góc 2θ từ 30° đến 40° . Từ Hình 2b có thể quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ có sự dịch chuyển nhẹ về phía góc 2θ thấp hơn, cho thấy các ion Fe đã được pha tạp một phần vào mạng ZnO [5,6]. Điều này có thể do bán kính ion Fe³⁺ (0,68 Å) nhỏ hơn so với bán kính ion Zn²⁺ (0,74 Å), gây ra sự mở rộng thông số mạng trong các tinh thể ZnO pha tạp Fe [3,6]. Sự thay đổi nhỏ này về

vị trí các đỉnh nhiễu xạ chỉ ra rằng các ion Fe đã được kết hợp thành công vào mạng tinh thể ZnO [3,5].



Hình 1: Phổ XRD của các mẫu ZnO không được pha tạp và các mẫu ZnO được pha tạp Fe theo tỷ lệ mol Fe/Zn khác nhau a); Phổ XRD mở rộng b)

Ảnh TEM ở Hình 2 cho thấy cả hai mẫu ZnO không pha tạp và ZnO được pha tạp ở tỷ lệ mol Fe/Zn = 0,1% đều có hình dạng trông như các tấm nano với độ dài của tấm trong khoảng từ 30 đến 150 nm. Các tấm nano trên cả hai mẫu này đều có xu hướng kết tụ lại với nhau để hình thành nên các lỗ xốp với đường kính dao động trong khoảng từ 15 đến 40 nm. Trong tổng hợp thủy nhiệt zinc acetate dihydrate được sử dụng làm tiền chất Zn^{2+} , trong khi urê được sử dụng làm môi trường để kiểm soát pH dung dịch. Urê dễ bị phân hủy thành NH_3 và CO_2 trong quá trình thủy nhiệt [9,10]. Do đó, nó phản ứng với Zn^{2+} để tạo thành ZnO và tạo ra cấu trúc xốp. Hơn nữa, trong xử lý thủy nhiệt chúng tôi có sử dụng chất hoạt động bề mặt polyethylene glycol, giúp định hướng, ổn định cấu trúc và ức chế sự kết tụ giữa các hạt tinh thể, từ đó cũng góp phần tạo nên cấu trúc xốp cho vật liệu. Đặc điểm này có lợi để tập trung các thuốc nhuộm đến bề mặt ZnO để quá trình phân hủy quang sau đó diễn ra thuận lợi hơn. Quan sát Hình 2b cho thấy vật liệu ZnO được pha tạp Fe có bề mặt nhẵn hơn, các tấm nano và các lỗ xốp phân bố đồng đều hơn so với mẫu ZnO không được pha tạp (Hình 2a). Dạng tấm nano ZnO quan sát được trong nghiên cứu này cũng cho thấy phù hợp với sự quan sát TEM ở các công trình nghiên cứu [7,9,10].



Hình 2: Ảnh TEM của các mẫu a) ZnO không pha tạp và b) ZnO pha tạp Fe ở tỷ lệ mol Fe/Zn = 0,1%

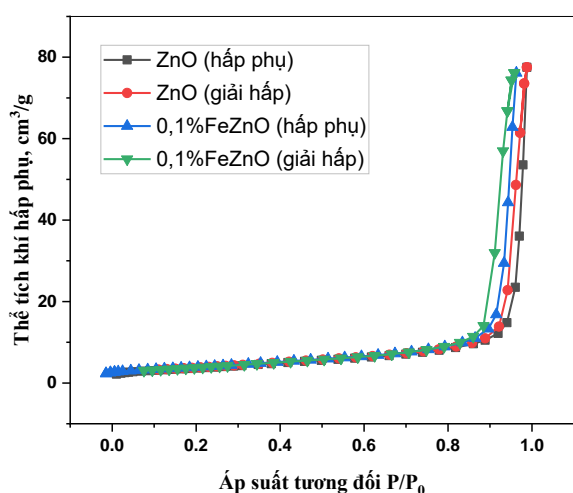
Bảng 2: Kết quả phân tích BET của các mẫu ZnO và ZnO được pha tạp Fe ở tỷ lệ mol Fe/Zn = 0,1%

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	D_{pore} (nm)
ZnO	13,06	0.119	37,36
0,1%FeZnO	15.46	0.117	35,93

S_{BET} là diện tích bề mặt riêng; V_{pore} thể tích mao quản và D_{pore} là đường kính mao quản trung bình

Hình 3 cho thấy các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nito của các mẫu ZnO mẫu 0,1%FeZnO và các thông số phân tích BET được trình bày trong Bảng 2. Dựa theo sự phân loại của IUPAC, cả hai mẫu đều có đường đẳng nhiệt loại IV điển hình với vòng trễ H3, ngụ ý vật liệu kết tinh theo kiểu mao quản trung bình (mesoporous) [11]. Điều này cho thấy phù hợp khi giá trị đường kính mao quản trung bình của ZnO và

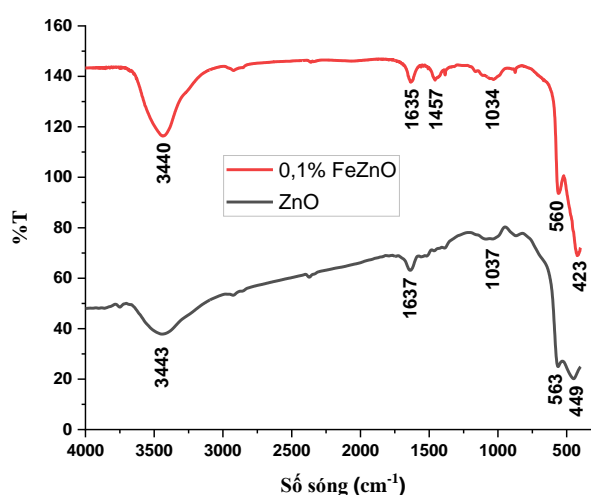
0,1%FeZnO lần lượt là 37,36 nm, và 35,93 nm, nghĩa là chúng nằm trong giới hạn 2 đến 50 nm nên chúng kết tinh theo kiểu cấu trúc mao quản trung bình [12]. Mẫu 0,1%FeZnO có đường kính và thể tích mao quản bé hơn đôi chút so với mẫu ZnO (Bảng 2). Điều này có thể trong quá trình pha tạp một phần nhỏ ion Fe³⁺ đã chèn vào bên trong các lỗ mao quản của ZnO. Tuy nhiên, sự khác nhau về thể tích và đường kính mao quản giữa hai mẫu trên là không lớn, chứng tỏ ion Fe³⁺ pha tạp đã không ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc mesoporous trong các tấm nano ZnO. Bên cạnh đó, từ Hình 3 quan sát thấy cả hai mẫu ZnO và 0,1%FeZnO có sự gia tăng đáng kể của sự hấp phụ N₂ ở áp suất tương đối (P/P₀) từ 0,6 đến 1,0 là do sự xuất hiện của sự ngưng tụ mao quản trong các tấm nano ZnO và sự hấp phụ đa lớp N₂ trong mesoporous [13]. Giá trị diện



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N₂ của các mẫu ZnO và 0,1%FeZnO

Phổ FT-IR của hai mẫu ZnO và 0,1%FeZnO được ghi trong khoảng tần số từ 400 - 4000 cm⁻¹, như mô tả ở Hình 4. Kết quả cho thấy, cả hai mẫu ZnO và 0,1%FeZnO đều có vị trí đỉnh hấp thụ khá giống nhau. Dao động hóa trị của các liên kết -OH và dao động biến dạng H-O-H của các phân tử nước được hấp phụ trên bề mặt vật liệu được quan sát thấy tại 3443-3340 cm⁻¹ và 1635-1637 cm⁻¹, tương ứng [5,14]. Đỉnh hấp thụ tại 1037-1034 cm⁻¹ được quy gán cho dao động -OH của phân tử nước trong mạng tinh thể ZnO [7]. Đối với mẫu ZnO không pha tạp có các đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 563 cm⁻¹ và 449 cm⁻¹ được cho có liên quan đến các dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết Zn-O [5]. Mẫu ZnO được pha tạp Fe cũng xuất hiện đỉnh hấp thụ tại hai vùng này, tuy nhiên đã có sự chuyển dịch tương ứng về phía tần số thấp hơn là 560 cm⁻¹ và 423 cm⁻¹ và nó được quy gán cho dao động Fe-O-Zn trong mạng tinh thể ZnO được pha tạp Fe

tích bề mặt riêng của các mẫu ZnO và 0,1%FeZnO lần lượt là 13,06 m²/g và 15,46 m²/g (Bảng 2). Như vậy, sự pha tạp ion Fe³⁺ đã làm tăng nhẹ diện tích bề mặt riêng của ZnO và điều này cũng phù hợp khi kích thước tinh thể trung bình giữa hai mẫu ZnO và 0,1%FeZnO khác nhau không lớn (Bảng 1). A. Hui và các cộng sự [4] đã điều chế vật liệu ZnO bằng cách thủy phân các tiền chất Zn(NO₃)₂ và Fe(NO₃)₃ trong môi trường kiềm NaOH với sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt sodium dodecyl sulphate tại 80 °C trong 6 giờ, sản phẩm được nung ở 300 °C trong 3 giờ. Kết quả cho thấy, mẫu ZnO không pha tạp có diện tích bề mặt riêng 13,4 m²/g và mẫu ZnO được pha tạp Fe tại tỷ lệ mol Fe/Zn = 1,0% diện tích bề mặt riêng cũng chỉ đạt 15,7 m²/g.



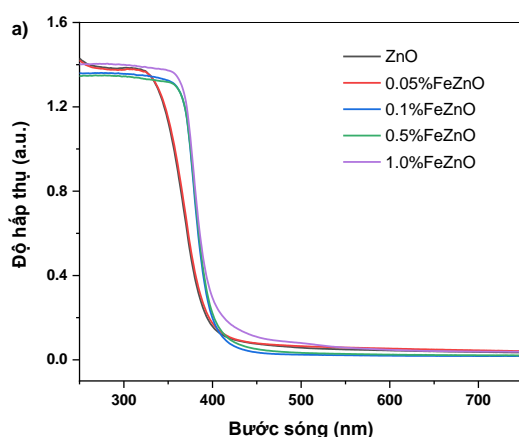
Hình 4: Phổ FT-IR của các mẫu ZnO và 0,1%FeZnO

[7,15]. Điểm đáng chú ý khi quan sát ở Hình 4 là mẫu 0,1%FeZnO có đỉnh hấp thụ tại 3440 cm⁻¹ có đỉnh nhọn và có cường độ cao hơn đáng kể so với mẫu ZnO không pha tạp, chứng tỏ nó có số lượng nhóm hydroxyl trên bề mặt nhiều hơn so với ZnO. Khả năng hoạt động QXT của bất kỳ chất xúc tác quang nào đều có liên quan chặt chẽ đến số lượng nhóm -OH vì các nhóm -OH có thể cung cấp một electron cho lỗ trống quang sinh và chuyển thành các gốc hydroxyl hoạt động •OH [5], giúp phân hủy hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ.

Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu ZnO và các mẫu Fe-ZnO được trình bày trong Hình 5a. Khi tăng dần hàm lượng của Fe, cạnh hấp thụ di chuyển về phía bước sóng dài hơn. Đặc biệt, so với ZnO không pha tạp có sự thay đổi đáng kể đến mức có thể quan sát được đó là sự hấp thụ được tăng cường trong vùng ánh sáng nhìn thấy nằm trong khoảng từ 400 đến 600 nm cho tất cả

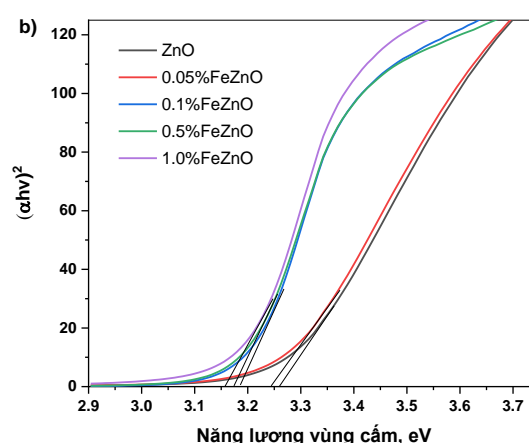
các mẫu Fe-ZnO. Kết quả này chứng tỏ rằng các ion Fe^{3+} đã được pha tạp thành công vào mạng tinh thể của ZnO, có thể tạo ra các vị trí khuyết tật hoạt động hơn [5]. Trong khi đó, nhiều ánh sáng nhìn thấy hơn được hấp thụ qua các vị trí khuyết tật này, điều này có thể dẫn đến hoạt tính QXT cao hơn của các tinh thể ZnO pha tạp trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Sự chuyển dịch độ hấp thụ về vùng quang phổ ánh sáng đỏ của sự pha tạp Fe^{3+} là do tương tác trao đổi sp-d giữa các electron trong vùng của ZnO và các electron d của Fe^{3+} [4]. Tuy nhiên, sự chuyển dịch này cũng có thể do hiệu ứng Burstein-Moss, nghĩa là tạo ra mức năng lượng bổ sung $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ phía dưới vùng dẫn của ZnO vì khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy tăng lên cùng với sự gia tăng thành phần Fe pha tạp [16].

Hơn nữa, năng lượng vùng cấm (E_g) đã được tính toán bằng cách sử dụng phân tích đồ thị Tauc, biểu thị mối quan hệ giữa hệ số hấp thụ (α) và năng lượng photon ($h\nu$) bằng cách sử dụng phương trình như sau:



$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu \quad (5)$$

trong đó E_g là độ rộng vùng cấm quang học của các mẫu, ν là tần số ánh sáng, h là hằng số Planck và A là hệ số tỷ lệ. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa $(\alpha h\nu)^2$ so với $(h\nu)$ đối với các mẫu ZnO được thể hiện trong Hình 5b. Năng lượng vùng cấm đã được xác định bằng cách ngoại suy ngoại suy phần tuyến tính của đường cong đến độ hấp thụ bằng 0. Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu ZnO pha tạp Fe ở các tỷ lệ mol Fe/Zn = 0,05%, 0,1%, 0,5% và 1,0% tương ứng là 3,24 eV, 3,18 eV, 3,17 eV và 3,15 eV (Bảng 1). Các kết quả này chỉ ra rằng tất cả các mẫu ZnO pha tạp Fe đều có năng lượng vùng cấm bé hơn so với ZnO không pha tạp (3,26 eV). Ngoài ra, E_g giảm nhẹ khi tăng nồng độ Fe và thể hiện độ rộng vùng cấm nhỏ nhất là 3,15 eV khi hàm lượng Fe đạt 1,0%. Sự giảm độ rộng vùng cấm khi tăng hàm lượng Fe pha tạp cũng được thấy ở các công trình nghiên cứu [4,6,16] đã được báo cáo trước đây.

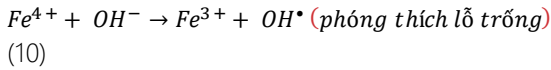
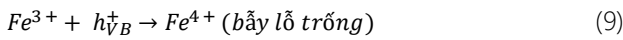
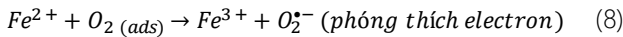
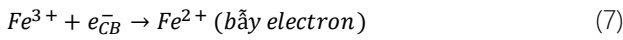
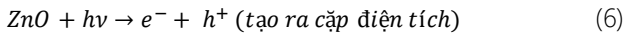


Hình 5: a) phổ UV-Vis của mẫu ZnO và các mẫu ZnO được pha tạp Fe ở các tỷ lệ mol Fe/Zn khác nhau; b) đồ thị theo Tauc tương ứng với phổ UV-Vis của a)

Hoạt tính quang xúc tác

Hiệu suất phân hủy MB của mẫu ZnO không pha tạp và các mẫu ZnO được pha tạp Fe ở các tỷ lệ mol Fe/Zn khác nhau được đánh giá theo quy trình thực nghiệm ở mục 2.4. Phản ứng được tiến hành ở những điều kiện tối ưu đã được khảo sát (không được thông báo ở đây), bao gồm: lượng chất xúc tác 0,15 gam, nồng độ MB 25 mg/L, pH = 6,5, hấp phụ trong bóng tối 30 phút và thời gian chiếu sáng thay đổi trong giới hạn từ 0 đến 90 phút. Động học phân hủy MB theo mô hình động học biểu kiến bậc một Langmuir–Hinshelwood (phương trình (2)). Các kết quả cho sự phân hủy MB trên các vật liệu điều chế được như được mô tả ở Hình 6 và được trình bày tóm tắt trong Bảng 3. Hình 6a cho thấy trong khoảng thời gian chiếu sáng từ 0 đến 90 phút nồng độ của MB gần như không thay đổi, chứng

tỏ nó bền trong điều kiện khảo sát. Hiệu suất hấp phụ MB tại thời điểm đạt cân bằng của tất cả các vật liệu nằm trong khoảng từ 5,0 đến 7,0%. Do đó, hiệu quả loại bỏ MB chủ yếu là do quá trình phân hủy QXT. Các chất xúc tác ZnO được pha tạp Fe đều có hiệu suất phân hủy MB cao hơn so với mẫu ZnO không pha tạp. Đặc biệt, mẫu ZnO được pha tạp 0,1% cho thấy hiệu suất phân hủy quang MB cao nhất và đạt 99,71%, cao hơn gấp 2,19 lần so với ZnO không pha tạp ($H = 45,48\%$). Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy QXT giảm khi sự pha tạp > 0,1%. Kết quả này được cho là do ở nồng độ nhỏ các ion Fe^{3+} có thể hoạt động như các lỗ trống và bẫy điện tử, ức chế sự tái tổ hợp của lỗ trống-electron, như được mô tả bởi các phương trình dưới đây [16,17]:



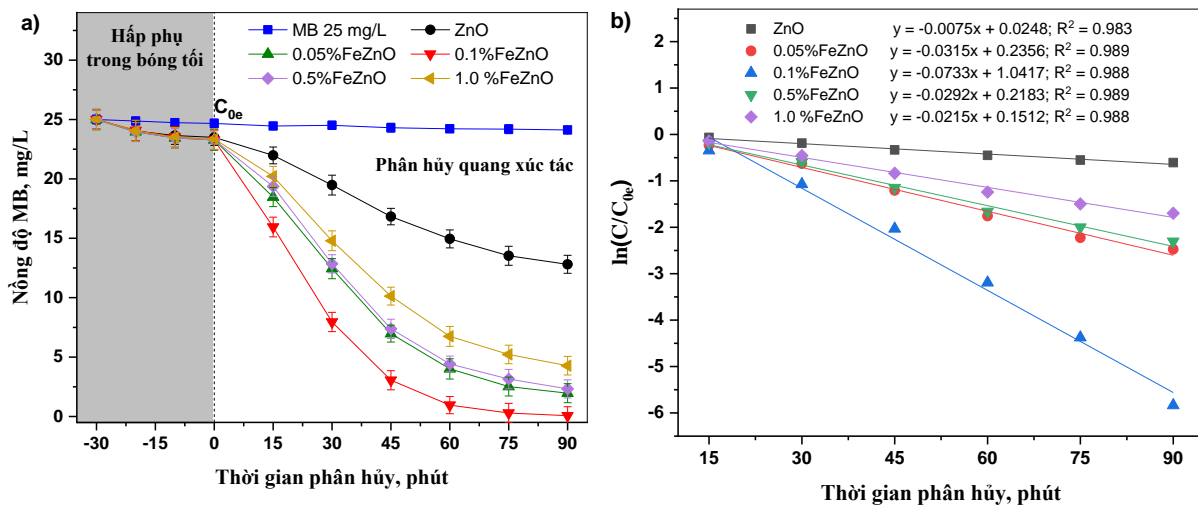
Các ion Fe^{3+} phản ứng như các lỗ trống và bẫy điện tử, sau đó tạo thành Fe^{2+} và Fe^{4+} (phương trình (7) và (9)). Các ion Fe^{2+} và Fe^{4+} tương đối không bền so với ion Fe^{3+} . Để lấy lại sự ổn định, các ion này sẽ phản ứng với oxy và ion hydroxyl được hấp phụ trên bề mặt xúc tác để tạo ra các gốc hydroxyl (OH^{\cdot}) và superoxide $\text{O}_2^{\cdot-}$ (phương trình (8) và (10)). Các ion Fe^{2+} và Fe^{4+} sẽ tham gia vào quá trình chu kỳ tiếp theo và hoạt tính QXT sẽ được tăng cường so với ZnO không pha tạp. Tuy nhiên, tại nồng độ Fe cao (> 0,1%), khả năng bẫy bị giảm do Fe^{4+} phản ứng với electron ($\text{Fe}^{4+} + e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) và Fe^{3+} hoạt động như tâm tái kết hợp ($\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ và $\text{Fe}^{2+} + h^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) vì vậy giảm hoạt tính của chất xúc tác quang Fe-ZnO. Mặt khác, khi nồng độ pha tạp cao, Fe^{3+} đưa vào mạng tinh thể đã trở nên bão hòa, do đó Fe^{3+} dư thừa sẽ kết hợp với ZnO thành pha riêng biệt cũng có thể làm giảm hiệu quả QXT. Hiệu suất phân hủy MB của mẫu ZnO, các mẫu ZnO được pha tạp Fe 0,05%, 0,1%, 0,5% và 1,0% tương ứng là 45,48%, 91,58%, 99,71%, 90,04% và 81,72%. Mẫu 0,1%FeZnO có hiệu suất phân hủy quang cao nhất so với mẫu ZnO cũng như các mẫu ZnO được pha tạp Fe khác. Điều này ngoài nguyên nhân về mức độ tái kết hợp giữa electron-lỗ trống quang sinh như được luận giải ở trên, nó còn có thể do kích thước tinh thể trung

bình của 0,1%FeZnO bé hơn so với tất cả các mẫu khác tổng hợp được (Bảng 1).

Ngoài ra, từ Hình 6b cho thấy sự phân hủy MB tại nồng độ 25 mg/L các đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc giữa $\ln(C/C_0e)$ theo thời gian đều có hệ số tương quan > 0,98, chứng tỏ sự phân hủy MB trên các vật liệu ZnO được mô tả tốt bởi mô hình động học biểu kiến bậc một. Tất cả các mẫu ZnO được pha tạp Fe đều có giá trị hằng số k_{app} cao hơn đáng kể so với ZnO không pha tạp. Các mẫu ZnO được pha tạp Fe 0,05%, 0,1%, 0,5% và 1,0% có giá trị k_{app} lần lượt là $3,15 \times 10^{-2}$; $7,33 \times 10^{-2}$; $2,92 \times 10^{-2}$ và $2,15 \times 10^{-2}$ phút⁻¹. Mẫu 0,1%FeZnO có tốc độ phân hủy cao hơn gấp 9,77 lần so với mẫu ZnO không pha tạp ($0,75 \times 10^{-2}$ phút⁻¹). Giá trị k_{app} thu được của mẫu 0,1%FeZnO trong nghiên cứu này cũng cho thấy lớn hơn so với một số công trình nghiên cứu khác [5,11,14,18] đã được báo cáo trước đây. Điều này cho thấy vật liệu tấm nano ZnO được pha tạp bởi ion Fe^{3+} có tiềm năng ứng dụng xử lý thuốc nhuộm MB trong nước thải.

Bảng 3: Hiệu suất phân hủy (H%) và các thông số động học phân hủy MB trên các vật liệu khác nhau

Mẫu	Tỷ lệ mol Fe/Zn (%)	k_{app} (phút ⁻¹)	R^2	H (%)
ZnO	0	$0,75 \times 10^{-2}$	0,983	45,48
0,05%FeZnO	0,05	$3,15 \times 10^{-2}$	0,989	91,58
0,1%FeZnO	0,1	$7,33 \times 10^{-2}$	0,988	99,71
0,5%FeZnO	0,5	$2,92 \times 10^{-2}$	0,989	90,04
1,0%FeZnO	1,0	$2,15 \times 10^{-2}$	0,988	81,72



Hình 6: Các đồ thị về a) mô tả cân bằng hấp phụ và phân hủy QXT theo thời gian và b) biểu diễn sự phụ thuộc giữa $\ln C/C_0e$ và thời gian phân hủy MB trên mẫu ZnO và các mẫu ZnO pha tạp Fe (x%FeZnO)

Kết luận

Các tấm nano ZnO được pha tạp Fe ở các nồng độ khác nhau đã được tổng hợp và đặc trưng các tính chất. Các mẫu ZnO được pha tạp Fe đã cho thấy kích thước tinh thể trung bình giảm cùng với sự gia tăng nồng độ chất pha tạp. Khi hàm lượng Fe lớn hơn > 0,05%, sự thay thế các vị trí của ion Zn^{2+} bởi ion Fe^{3+} trong mạng tinh thể ZnO đã làm tăng giá trị của các hằng số mạng 'a' và 'c'. Sự quan sát TEM cho thấy vật liệu ZnO pha tạp Fe ở dạng các tấm nano có bề mặt nhẵn bóng và phân bố đồng đều hơn so với mẫu ZnO không pha tạp. Kết quả phân tích BET và ghi phổ FT-IR đã chứng thực các tấm nano Fe-ZnO có diện tích bề mặt riêng lớn hơn đôi chút và có nhiều nhóm hydroxyl trên bề mặt hơn so với ZnO. Sự hấp thụ bước sóng dài hơn trong vùng ánh sáng nhìn thấy và sự chuyển dịch đỏ của độ rộng vùng cấm được quan sát thấy trên tất cả các mẫu ZnO được pha tạp Fe. Hoạt tính QXT của các tấm nano ZnO được tăng cường đáng kể chỉ khi nồng độ Fe^{3+} pha tạp nhỏ. Tại nồng độ pha tạp tối ưu 0,1%FeZnO hiệu suất phân hủy quang đạt cực đại và cao hơn gấp 2,19 lần so với mẫu ZnO không pha tạp. Ngoài ra, dữ liệu thực nghiệm của sự phân hủy MB cho thấy được mô tả tốt bởi phương trình động học biểu kiến bậc một với hằng số tốc độ biểu kiến $k_{app} = 7,33 \times 10^{-2} \text{ phút}^{-1}$ cho mẫu ZnO được pha tạp bởi ion Fe^{3+} tại tỷ lệ Fe/Zn tối ưu 0,1%.

Tài liệu tham khảo

- L. Liu, Z. Liu, Y. Yang, M. Geng, Y. Zou, M.B. Shahzad, Y. Dai, Y. Qi, *Ceramics International* 44 (2018) 19998. <https://10.1016/j.ceramint.2018.07.268>
- H.J. Perera, *International Journal of Waste Resources* 09 (2019) 1. <https://10.35248/2252-5211.19.9.367>
- R. Saleh, N.F. Djaja, *Superlattices and Microstructures* 74 (2014) 217. <https://10.1016/j.spmi.2014.06.013>
- A. Hui, J. Ma, J. Liu, Y. Bao, J. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* 696 (2017) 639. <https://10.1016/j.jallcom.2016.10.319>
- K. Kumar, M. Chitkara, I.S. Sandhu, D. Mehta, S. Kumar, *Journal of Alloys and Compounds* 588 (2014) 681. <https://10.1016/j.jallcom.2013.11.127>
- M.A. Ciciliati, M.F. Silva, D.M. Fernandes, M.A.C. de Melo, A.A.W. Hechenleitner, E.A.G. Pineda, *Materials Letters* 159 (2015) 84. <https://10.1016/j.matlet.2015.06.023>
- B. Radha, R. Rathi, K.C. Lalithambika, A. Thayumanavan, K. Ravichandran, S. Sriram, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 13474. <https://10.1007/s10854-018-9472-7>
- T. Iqbal, M.A. Khan, H. Mahmood, *Materials Letters* 224 (2018) 59. <https://10.1016/j.matlet.2018.04.078>
- L. Van Duy, N.H. Hanh, D.N. Son, P.T. Hung, C.M. Hung, N. Van Duy, N.D. Hoa, N. Van Hieu, *Journal of Nanomaterials* 2019 (2019) 1. <https://10.1155/2019/4867909>
- G. Zhang, J. Lang, Q. Zhang, Q. Han, X. Li, J. Wang, J. Wang, J. Yang, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 16534. <https://10.1007/s10854-018-9747-z>
- D.-S. Lee, S.-Y. Lee, K.Y. Rhee, S.-J. Park, *Current Applied Physics* 14 (2014) 415. <https://10.1016/j.cap.2013.12.018>
- J. Yu, Q. Xiang, M. Zhou, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 595. <https://10.1016/j.apcatb.2009.04.021>
- T. Puangpetch, P. Sommakettarin, S. Chavadej, T. Sreethawong, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12428. <https://10.1016/j.ijhydene.2010.08.138>
- A. Moulahi, F. Sediri, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3723. <https://10.1016/j.materresbull.2013.05.116>
- M. Yousaf, H.M. Rafique, M. Amin, S.M. Ramay, S. Atiq, N.S. Alzayed, S.A. Siddiqi, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 12 (2017) 91.
- M.M. Ba-Abbad, A.A. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, *Chemosphere* 91 (2013) 1604. <https://10.1016/j.chemosphere.2012.12.055>
- C. Han, L. Duan, X. Zhao, Z. Hu, Y. Niu, W. Geng, *Journal of Alloys and Compounds* 770 (2019) 854. <https://10.1016/j.jallcom.2018.08.217>
- M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, *Applied Catalysis A: General* 382 (2010) 322. <https://10.1016/j.apcata.2010.05.017>