



## Quang xúc tác xử lý methylene xanh trong môi trường nước sử dụng vật liệu nano ZnO chế tạo bằng phương pháp hóa siêu âm

### Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO nanomaterials prepared from sonochemical method

Trần Quốc Toàn<sup>1</sup>, Tống Thị Loan<sup>1</sup>, Đỗ Trà Hương<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Trường<sup>2</sup>, Phùng Thị Oanh<sup>3</sup>, Nguyễn Thị Mai<sup>4</sup>, Keomany Inthavong<sup>5</sup>, Nguyễn Thị Khánh Vân<sup>6</sup>, Nguyễn Văn Đăng<sup>6,\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên

<sup>2</sup>Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên

<sup>3</sup>Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Tiên Tiến, Hà Nội

<sup>4</sup>Trường Đại học Nông Lâm - Đại học Thái Nguyên

<sup>5</sup>Trường Cao đẳng Sư phạm Khăng Khay, Lào

<sup>6</sup> Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên

\*Email: dangnv@tnus.edu.vn

#### ARTICLE INFO

Received: 17/3/2022

Accepted: 18/7/2022

Published: 25/7/2022

#### Keywords:

ZnO, sonochemical, photodegradation, MB

#### ABSTRACT

This study reported the results of fabricating ZnO nanoparticles by an one-step sonochemical method and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The photodegradation of Methylene Blue (MB) has been investigated in the presence of ZnO nanomaterials under Xenon light irradiation. The results showed that the degradation efficiency of MB (20 ppm, 200 mL) was about 93.1% after 75 minutes. The Intermediate product analysis and photocatalytic degradation pathway of MB were also studied.

#### Giới thiệu chung

Xanh methylen (MB) là một hợp chất có màu đậm, tính ổn định hóa học cao được sử dụng nhiều trong ngành công nghiệp dệt nhuộm, giấy và in ấn nên khi thải ra môi trường nếu không được xử lý có thể gây tác động xấu đến động, thực vật và sức khỏe con người [1, 2]. Do đó, phát triển các phương pháp để xử lý MB là vấn đề thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu. Gần đây, quang xúc tác đã được chứng minh là phương pháp hiệu quả cho xử lý nước bị ô nhiễm chất hữu cơ nói chung, MB nói riêng vì hiệu quả xử lý nhanh, thân thiện với môi trường, có thể chuyển hóa các chất ô nhiễm hữu cơ thành chất ít độc hại hơn [1, 3]. Nhiều

chất bán dẫn khác nhau bao gồm TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, CdS, ZrO<sub>2</sub> đã được thử nghiệm để đánh giá về hiệu quả xử lý thuốc nhuộm MB trong đó ZnO hay được lựa chọn sử dụng làm vật liệu quang xúc tác thay thế cho TiO<sub>2</sub> do tính chất điện và quang gần với TiO<sub>2</sub>, không độc hại, thân thiện với môi trường, độ ổn định cao, hiệu quả quang xúc tác cao, sản phẩm sau quang xúc tác an toàn, ít phát sinh thêm các chất thải thứ cấp [3-5]. Nhiều kỹ thuật đã được phát triển để chế tạo ZnO ở kích thước nano ví dụ như phương pháp mọc mầm tinh thể, phương pháp điện hóa, lắng đọng điện di, quá trình sol-gel và kết tủa hóa học [3-6]. Tuy nhiên, các phương pháp trên có hạn chế là sản phẩm yêu cầu xử lý nhiệt, quy trình tiến hành nhiều bước

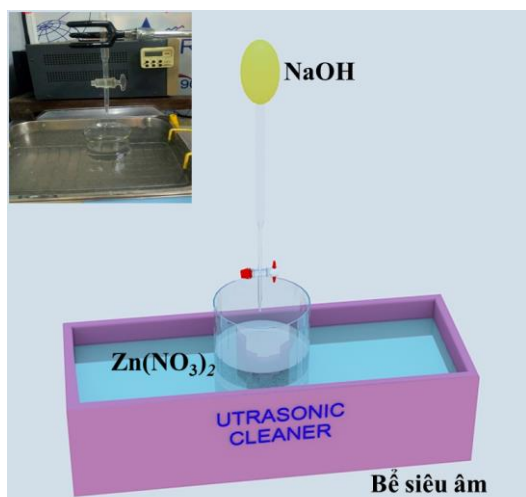
hoặc sử dụng thêm các chất hoạt động bề mặt để tránh kết tụ. Kỹ thuật hóa siêu âm là phương pháp dễ dàng, nhanh chóng và hiệu quả để tổng hợp vật liệu cấu trúc nano từ các tiền chất vô cơ trong đó sóng siêu âm có vai trò như một dạng xúc tác hỗ trợ các phản ứng xảy ra nhanh chóng và triệt để hơn [7]. Trong một nghiên cứu của nhóm tác giả Đỗ Trà Hương và cộng sự, các hạt nano ZnO đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa siêu âm cho hiệu suất phân hủy MB khá hiệu quả với hiệu suất 65% sau 120 phút chiếu xạ [8]. Do đó trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn phương pháp hóa siêu âm một bước để chế tạo trực tiếp ZnO ngay tại nhiệt độ phòng không cần chất hoạt động bề mặt sử dụng phản ứng kết tủa đồng thời có xúc tác của sóng siêu âm trong môi trường phản ứng chứa nước và đánh giá tiềm năng ứng dụng thông qua khả năng quang xúc tác phân hủy MB dưới sự chiếu sáng của đèn xenon.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Dụng cụ và hóa chất

NaOH (Merk, Cas –No:1310- 73-2)  $Zn(NO_3)_2$  (Merk, CAS-No: 19154-63-3). Thuốc nhuộm MB được mua từ Anh. Nước cất hai lần được cất từ máy Aquatron-A4000D tại phòng thí nghiệm.

### Chế tạo vật liệu ZnO



Hình 1: Sơ đồ minh họa quá trình chế tạo vật liệu nano ZnO bằng phương pháp hóa siêu âm (ảnh nhỏ là hệ làm việc)

Hình 1 là sơ đồ minh họa quá trình chế tạo vật liệu nano ZnO sử dụng phương pháp hóa siêu âm. Quy trình như sau: nhỏ từ từ dung dịch NaOH (100 mL, 0,5 M) vào dung dịch  $Zn(NO_3)_2$  (100 mL, 0,25 M) đựng

trong cốc thủy tinh 250 mL đặt trong bể rửa siêu âm (Ultrasons H-D, Selecta Tây Ban Nha, tần số 40 kHz, công suất 400 W). Nhiệt độ của phản ứng được duy trì xung quanh 40 °C. Để phản ứng đồng đều, dung dịch được khuấy nhẹ với thời gian là 1 phút/lần. Sau 100 phút lượng NaOH được sử dụng hết, dung dịch trong cốc thủy tinh được rung siêu âm thêm 15 phút. Kết tủa thu được sau quá trình trên có màu trắng đục được lọc bởi màng lọc giấy Polyvinylidene Fluoride (PVDF) kích thước lỗ lọc 200 nm thông qua bơm chân không, sau đó được rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần cho đến môi trường trung tính. Kết tủa sau khi lọc được sấy trong tủ sấy ở 80°C trong 5 giờ. Vật liệu thu được dạng bột màu trắng và được ký hiệu là UZ. Để đánh giá vai trò của sóng siêu âm trong việc hình thành các hạt ZnO, các thí nghiệm được tiến hành trong các điều kiện tương tự nhưng không sử dụng bể rung siêu âm. Mẫu chế tạo trong trường hợp này được ký hiệu là ZO.

### Đặc trưng vật liệu

Đặc điểm bề mặt, hình thái học của vật liệu được xác định sử dụng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6700 SEM). Cấu trúc vật liệu được phân tích sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (D2 PHASER Bruke).

### Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu chế tạo

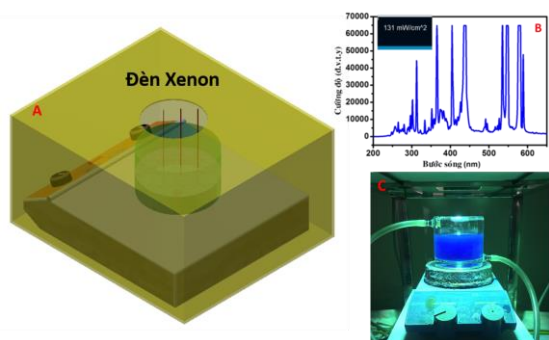
Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu nano UZ được nghiên cứu bằng cách đánh giá sự phân hủy MB nồng độ ban đầu 20 ppm sử dụng nguồn sáng là hệ đèn xenon tự xây dựng ở Hình 2. Khoảng cách từ đèn và cốc đựng dung dịch là 15 cm. Hệ thí nghiệm được trang bị hệ thống làm mát bằng nước tuần hoàn để duy trì nhiệt độ không đổi. Các thí nghiệm quang xúc tác tiến hành khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu, nồng độ MB ban đầu, thời gian. Trước khi tiến hành thí nghiệm chuẩn bị 200 mL dung dịch MB nồng độ 20 ppm. Dùng micropipet lấy ra 1,5 mL dung dịch cho vào lọ đựng màu tối để làm mẫu nồng độ ban đầu. Thí nghiệm quang xúc tác được thực hiện bằng cách cho 0,2 g vật liệu xúc tác UZ vào cốc thủy tinh hai lớp dung tích 250 mL chứa 200 mL MB 20 ppm có độ pH6. Trước khi chiếu xạ, dung dịch MB chứa các hạt nano UZ lơ lửng được khuấy từ 60 phút trong bóng tối để đạt được cân bằng hấp phụ / giải hấp. Sau đó, dung dịch trên đồng thời được khuấy từ để tạo sự đồng nhất trong dung dịch và chiếu xạ trong thời gian 75 phút, với thời gian lấy mẫu lần lượt 15 ph, 30 ph, 45 ph, 60 ph, 75 ph thể tích mỗi lần lấy là 1,5 mL. Các dung dịch lấy ra được ly tâm với tốc độ 6.000 v/ph

trong 10 phút để lọc bỏ kết tủa, bảo quản trong lọ tối màu và đo phổ hấp thụ. Để hạn chế thêm ảnh hưởng của ánh sáng bên ngoài, toàn bộ hệ thí nghiệm được đặt trong phòng tối. Nồng độ MB ban đầu và sau quá trình xử lý quang xúc tác được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis Hitachi UH5300. Hiệu suất phân hủy quang xúc tác của vật liệu chế tạo được tính như sau:

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$$

trong đó  $C_0$  và  $C_t$  (mg/L) là nồng độ MB lúc đầu và tại thời điểm phản ứng  $t$ , tương ứng.

Chất lượng của đèn xenon sử dụng trong thí nghiệm được kiểm tra bằng phép đo phổ quét dải (hình 2B) sử dụng thiết bị AVANTES Starline Avaspec – 2048. Công suất quang của đèn xenon được xác định sử dụng máy đo công suất laze XLPF12-3S-H2 (Gentec-EO a Laser Power Meter, Canada) (Hình 2B) cho giá trị 131 mW/cm<sup>2</sup>. Các sản phẩm phân hủy sau phản ứng quang xúc tác được xác định bằng phép đo phổ LC-MSD-Trap-SL Agilent 1100.



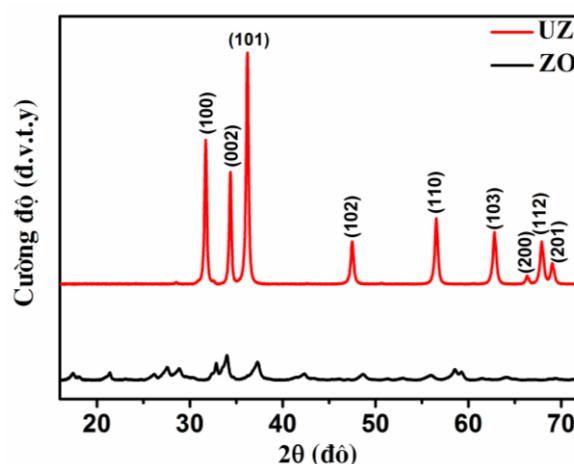
Hình 2: (A) Sơ đồ minh họa quá trình quang xúc tác phân hủy MB, (B) quang phổ quét dải của đèn và (C) Hệ làm việc

## Kết quả và thảo luận

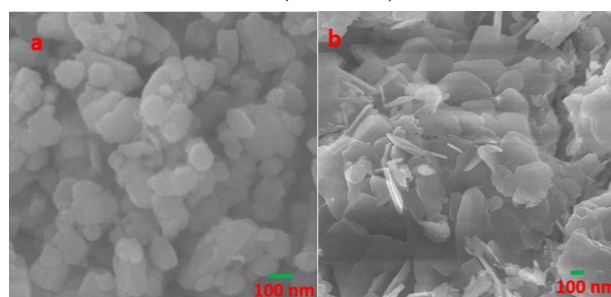
### Đặc điểm hình thái và cấu trúc vật liệu ZnO

Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu UZ và ZO. Có thể thấy rõ trên giản đồ XRD của mẫu UZ xuất hiện các đỉnh phổ đặc trưng  $2\theta$  tại 31.66, 34.39, 36.19, 47.55, 56.60, 62.82, 66.39, 67.87, 69.03, tương ứng với các mặt (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) của cấu trúc lục giác wurtzite của vật liệu ZnO [4]. Trong khi đó với vật liệu ZO (đường màu đen) có cường độ thấp hơn, đỉnh phổ đặc trưng cho cấu trúc Zn(OH)<sub>2</sub> và một phần ở dạng vô định hình. Điều này cho thấy sự hỗ trợ của sóng siêu âm đóng một vai trò

quan trọng trong sự hình thành tinh thể và tác động lên đặc tính hình thái học của vật liệu chế tạo.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu UZ (màu đỏ) và ZO (màu đen)

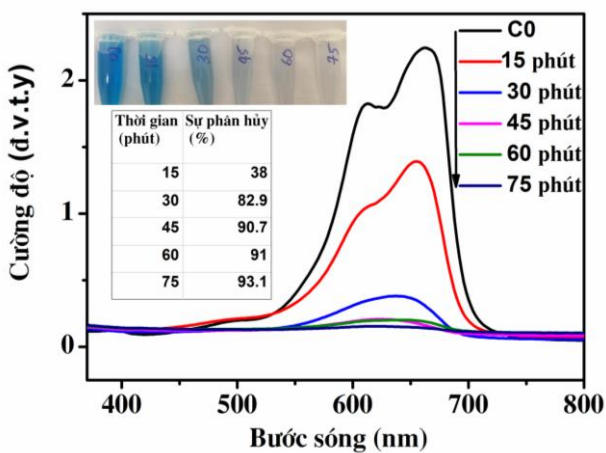


Hình 4: Ảnh SEM của mẫu UZ (a) và ZO (b)

Hình 4 là kết quả SEM của các mẫu sau khi chế tạo. Có thể thấy rằng đối với mẫu có sự hỗ trợ của siêu âm trong quá trình phản ứng thu được vật liệu UZ dạng hạt nano với kích thước cỡ 30-80 nm (Hình 4a). Đối với phản ứng không có sự tác động của siêu âm thì vật liệu thu được có dạng tấm hoặc đám kết tụ lại (Hình 4b). Chúng tôi cho rằng, kết tủa Zn(OH)<sub>2</sub> được tạo ra khi nhỏ dần dần NaOH vào dung dịch Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Thông thường, ZnO bao gồm các nguyên tử Zn và O được nằm xen kẽ nhau trong các mặt phẳng (10-10) song song với trục c. Nếu không có siêu âm, các tấm Zn(OH)<sub>2</sub> này sẽ được phát triển theo phương ngang do dòng chảy thành từng lớp (hay còn gọi là dòng chảy laminar) của dung dịch gây ra bởi lực ứng suất cắt dưới tác động mạnh của việc khuấy từ. Điều này dẫn đến sự hình thành cấu trúc nano tấm khi mới nhỏ, sau đó sự kết tụ sẽ gây cản trở sự khuấy và tiếp xúc khi dung dịch nhỏ tiếp xúc xuống bề mặt gây nên sự kết đám của Zn(OH)<sub>2</sub> tạo thành các “cụm”. Trong trường hợp này, để hạn chế sự kết đám của Zn(OH)<sub>2</sub>, một số chất hoạt động bề mặt được vào trong quá trình phản ứng.

Tuy nhiên, khi dung dịch phản ứng được hỗ trợ bởi sóng siêu âm, các bọt khí nhỏ sẽ được hình thành trong lòng dung dịch. Cùng với sự kết hợp của sóng siêu âm được đưa vào dung dịch phản ứng, chúng sẽ tạo ra một nguồn năng lượng cao và gây ra sự hỗn loạn trong dung dịch phản ứng, dẫn đến các bọt khí bị “vỡ”, đồng thời cũng hạn chế sự kết tụ để tạo thành các “cụm” hoặc cấu trúc tấm ZnO. Hơn nữa, sóng siêu âm đồng thời thúc đẩy quá trình tạo mầm nhanh và mất nước, dẫn đến sự hình thành các cấu trúc hạt nano ZnO như chỉ ra trong ảnh SEM. Cơ chế chính xác cho việc tạo thành này sẽ được chúng tôi tiến hành nghiên cứu thêm.

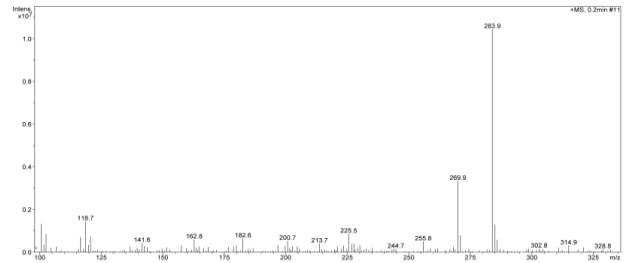
**Quang xúc tác phân hủy**



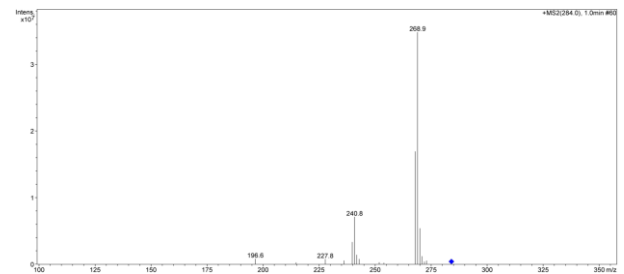
Hình 5: Phổ UV-Vis quá trình quang xúc tác phân hủy MB sử dụng vật liệu UZ theo thời gian

Có thể thấy rằng sau 30 phút chiếu xạ bằng đèn xenon thì cường độ đỉnh hấp thụ giảm mạnh tương ứng 82,9% MB đã bị loại bỏ. Khi thời gian tăng lên, sự phân hủy MB tăng mạnh, lên đến 93,1 % sau thời gian 75 phút chiếu xạ (Hình 5). Điều này cho thấy các vòng trong cấu trúc hóa học của MB đã bị phá hủy và các phân tử MB đã được biến đổi thành các sản phẩm ít độc hại hơn. Điều này được giải thích là do khi thời gian chiếu sáng tăng sẽ làm tăng khả năng tạo các gốc tự do OH<sup>\*</sup> và O<sub>2</sub><sup>-</sup> có khả năng oxy hóa mạnh dẫn đến việc metylen xanh phân hủy càng nhiều. Sự hình thành các sản phẩm phân hủy trung gian trong quá trình quang xúc tác MB đã được phân tích sâu hơn bằng phép đo MS và kết quả thể hiện trong Hình 6 tới Hình 9. Phổ khối lượng MB và của các chất trung gian phân hủy chính được xác định bằng các đỉnh tại m/z 284 (MB), m/z = 269, m/z = 241, m/z = 225. Sự hình thành của chúng được giải thích do sự phân cắt của một hoặc nhiều nhóm methyl. Ví dụ: ion phân tử mẹ có m/z 284 mất một nhóm methyl tương ứng với m/z = 270. Đỉnh m/z 241 tạo thành do mất 2 nhóm methyl từ m/z = 270. Như vậy, trong các điều kiện đã nghiên cứu của thí nghiệm

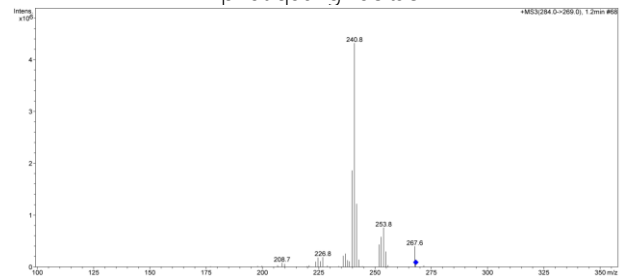
có thể khẳng định sự phân hủy MB đã xảy ra. Quá trình phân hủy MB trong nước sẽ tiếp tục diễn ra cho đến khi sản phẩm cuối cùng CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O được hình thành [2, 9]. Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công trình nghiên cứu đã công bố trước [2]



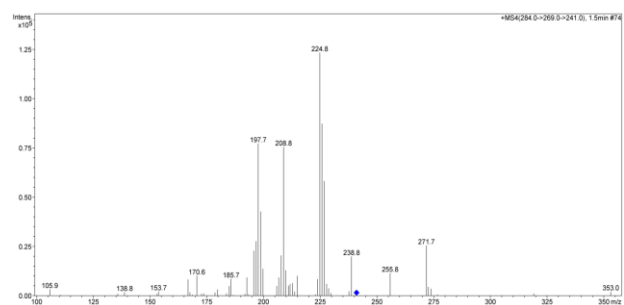
Hình 6: Phổ khối lượng của MB sau thời gian 30 phút quang xúc tác



Hình 7: MS-MS của m/z =284 với mẫu MB sau thời gian 30 phút quang xúc tác

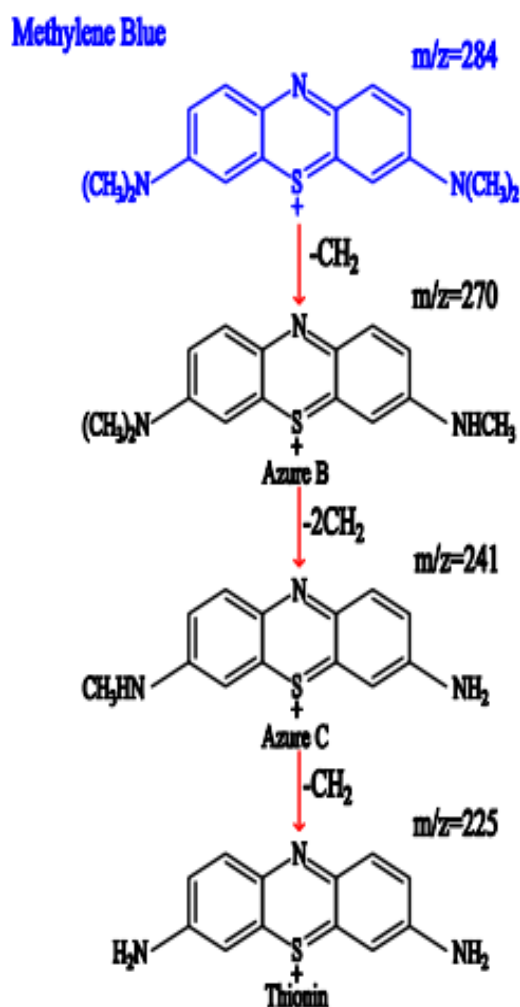


Hình 8: MS-MS của m/z =269 với mẫu MB sau thời gian 30 phút quang xúc tác



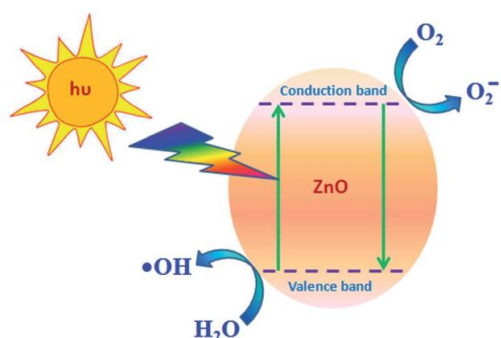
Hình 9: MS-MS của m/z =241 với mẫu MB sau thời gian 30 phút quang xúc tác

Sự phân hủy của MB thành các chất trung gian được đề xuất trong Hình 10.



Hình 10: Sự khử methyl của thuốc nhuộm MB thành các sản phẩm trung gian trong quá trình quang xúc tác

Cơ chế phân hủy MB dưới sự chiếu sáng đèn xenon được giải thích như sau: Dưới sự chiếu xạ của ánh sáng kích thích có năng lượng photon bằng hoặc lớn hơn độ rộng vùng cấm của bán dẫn ZnO, các electron quang được chuyển lên vùng dẫn (CB) từ vùng hóa trị (VB) trong khi lỗ trống mang điện dương được hình thành trong vùng hóa trị (Hình 11) [1, 10]. Các electron và lỗ trống này di chuyển ra bề mặt vật liệu tham gia vào phản ứng oxi hóa khử chất ô nhiễm. Các lỗ trống quang trong vùng hóa trị tham gia phản ứng tạo thành gốc hydroxyl  $\text{OH}^*$  trong khi các electron trong vùng dẫn (CB) tham gia vào quá trình khử tạo gốc superoxit  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Các gốc hoạt động này sẽ oxi hóa các chất ô nhiễm bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác tạo thành sản phẩm cuối cùng là  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  [1].



Hình 11: Sơ đồ cơ chế quang xúc tác của ZnO [10]

## Kết luận

Đã chế tạo thành công vật liệu ZnO dạng hạt nano với thành phần pha wurtzite bằng phương pháp hóa siêu âm. Ưu điểm của phương pháp tổng hợp này là đơn giản, dễ thực hiện, có thể chế tạo ZnO ngay tại nhiệt độ phòng. Khả năng quang xúc tác của vật liệu chế tạo được đánh giá qua phản ứng phân hủy thuốc nhuộm MB trong nước với hiệu suất xử lý 93,1% cho nồng độ đầu 20 ppm. Các kết quả thu được sẽ là cơ sở cho định hướng nghiên cứu nhằm ứng dụng trong việc xử lý nguồn nước bị ô nhiễm phẩm nhuộm.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài thuộc Chương trình phát triển Vật lý đến năm 2020 mã số ĐTĐL.CN35/18.

## Tài liệu tham khảo

- Houas, A., et al., Applied Catalysis B: Environmental, 31(2) (2001) 145-157. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9)
- Rauf, M.A., et al., Chemical Engineering Journal, 157(2-3) (2010) 373-378. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2009.11.017>
- Gnanamozhi, P., et al., Ceramics International 46(11) (2020) 18322-18330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.054>
- Gnanamozhi, P., et al., Ceramics International 46 (11) (2020). 19593-19599. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.020>
- Dong, B., et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology 82(1) (2017). 167-176. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4297-4>
- Henni, A., et al., Solid State Sciences 98 (2019). 106039.

7. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106039>
8. Li, Z., et al., *Nanoscale Advances* 3(1) (2021). 41-72. <https://doi.org/10.1039/d0na00753f>
9. Keomany Inthavong, Chế tạo vật liệu nano ZnO bằng phương pháp hóa siêu âm, nghiên cứu hấp phụ Cr (VI), quang xúc tác xử lý methylen xanh trong môi trường nước. Luận văn Thạc sĩ Hóa học, Đại học Thái Nguyên, 2018, p.73
10. Ngoc, M.N.V., et al., *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* 9(4) (2020) 8-12. <http://doi.org/10.51316/jca.2020.062>
11. Adhikari, S., D. Sarkar, and G. Madras, 2014. 4(99) (2014). 55807-55814. <https://doi.org/10.1039/c4ra09376c>