



Tổng hợp và ứng dụng xúc tác quang của vật liệu bán dẫn oxit kim loại trên nền g-C₃N₄ và rGO

Synthesis and photocatalytic application of g-C₃N₄/rGO based metal oxide semiconductors

Trần Phương Thi*, Võ Ngọc Tú, Phạm Thị Lệ Trâm, Ngô Minh Hùng, Nguyễn Ngọc Minh, Lê Thu Hương, Nguyễn Thị Vương Hoàn*

Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

*Email: tranthy.140598@gmail.com; nguyenthivuonghoan@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 20/07/2022

Accepted: 20/09/2022

Published: 25/09/2022

Keyword:

ZnO; g-C₃N₄, ZnO/g-C₃N₄/rGO;
xúc tác quang

ABSTRACT

Metal oxide semiconductor materials onto g-C₃N₄ and rGO as photocatalysts have attracted considerably due to its potential application in different fields, special in environmental treatment. In this paper, we report the synthesis of ZnO/g-C₃N₄/rGO through hydrothermal method from ZnO/g-C₃N₄ and rGO. The effect of ratio of the ZnO và g-C₃N₄ on the structural and morphology of the synthesized nanoparticles were performed. The obtained results from characterization methods such as XRD, SEM, FT-IR, EDX,... showed that the materials have a high crystallinity, and ZnO particles were dispersed highly onto g-C₃N₄ sheets as well as layers of graphene oxide reduced. The photocatalytic activity of ZnO/g-C₃N₄/rGO was estimated through the degradation of Ciprofloxacin (CIP) in aqueous solution. CIP decomposition efficiency is up to 90% after 240 minutes exposing to sun light irradiation.

Giới thiệu chung

Trong lĩnh vực khoa học vật liệu, nghiên cứu tổng hợp các hệ vật liệu mới với nhiều tính năng, ứng dụng trong nhiều lĩnh vực của khoa học công nghệ rất có ý nghĩa và nhận được sự quan tâm của cộng đồng các nhà khoa học. Việc lựa chọn loại vật liệu cũng như phương pháp tổng hợp vật liệu theo định hướng đơn giản, dễ thực hiện, an toàn và thân thiện với môi trường mà mang lại hiệu quả xử lý cao và kinh tế luôn là vấn đề được quan tâm hàng đầu. Thời gian qua trong lĩnh vực xúc tác, các vật liệu nano bán dẫn oxit

kim loại như TiO₂, ZnO, SnO₂, WO₂, và CeO₂ được sử dụng rộng rãi như một chất xúc tác quang hóa, đặc biệt là chất xúc tác quang cho quá trình dị thể. Trong số đó, oxit ZnO – chất bán dẫn oxit kim loại n được nghiên cứu khá phổ biến trong lĩnh vực xúc tác. Tuy nhiên, hạn chế của vật liệu này là mật độ tâm hoạt tính thấp và xúc tác chỉ hoạt động trong vùng ánh sáng tử ngoại do năng lượng vùng cấm rộng. Vì thế vấn đề đặt ra cho các khoa học là nghiên cứu các hệ vật liệu xúc tác quang có nhiều tâm hoạt động và hoạt động hiệu quả trong vùng ánh sáng khả kiến. Nhiều kỹ thuật biến tính được áp dụng nhằm

khắc phục các hạn chế trên, biến tính các chất bán dẫn oxit kim loại với các nguyên tố kim loại (V, Cu, Fe, Ag)/ phi kim loại (C, N, S). Ngoài việc biến tính hóa học bề mặt bằng cách đưa thêm các nguyên tố kim loại/ hoặc phi kim, các nhà nghiên cứu còn quan tâm ghép thêm chất bán dẫn thứ hai thành tổ hợp hai chất bán dẫn như TiO_2 , ZnO , Co_3O_4 hoặc Bi_2WO_6 , BiVO_4 , V_2O_5 , $g\text{-C}_3\text{N}_4$, CoFe_2O_4 ứng dụng trong xử lý nước rất hiệu quả [1-3].

Ngoài các vật liệu lai ghép hai thành phần, trong những năm gần đây có nhiều nhóm nghiên cứu đã công bố về khả năng xúc tác quang hóa tuyệt vời của hệ vật liệu lai tổ hợp ba thành phần $2\text{D}/3\text{D}/2\text{D}$, $\text{rGO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ trong việc xử lý chất kháng sinh tetracycline và ciprofloxacin [4] hay các công bố gần đây nghiên cứu vật liệu quang xúc tác $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ và $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ phân tán trên nền graphen biến tính bởi Nitơ hay vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4/(\text{ZnFe}_2\text{O}_4, \text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{N}$ -doped graphene xử lý các hợp chất màu hữu cơ trong dung dịch nước [4-5]. Sự hình thành vật liệu lai ghép giữa một chất bán dẫn với một chất bán dẫn khác có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn năng lượng vùng cấm của nó và có thể năng vùng dẫn cao hơn thì đều có đỉnh và bờ hấp thụ ánh sáng trên phổ hấp thụ UV-Vis nằm trong vùng khả kiến, do đó, hiệu quả phân hủy các hợp chất hữu cơ ô nhiễm của chúng cao hơn nhiều so với từng hợp phần riêng lẻ [6-8].

Trong công trình này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu vật liệu xúc tác quang lai ghép liên hợp $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ ứng dụng trong phản ứng phân hủy ciprofloxacin (CIP) trong môi trường nước.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; HCl ; NaOH ; Acid ascorbic; Ure (Trung Quốc); Graphit; KMnO_4 ; NaNO_3 ; H_2SO_4 (98%) - (Merck); H_2O_2 (30%, Aldrich); Dung dịch NH_4OH ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Merck); Ciprofloxacin (CIP): Việt Nam,.

Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp vật liệu ZnO

Cho 1,5g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cho vào 100ml nước cất, sau đó nhỏ từ từ 100mL NaOH 0,4M vào dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ đến khi kết tủa bắt đầu tan thì dừng lại. Lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất và ethanol. Sản phẩm được sấy ở nhiệt độ 80°C , trong khoảng thời gian 12 giờ thu được ZnO.

Tổng hợp graphen oxit dạng khử (rGO) và ZnO/rGO

Graphen oxit dạng khử (rGO) được tổng hợp theo phương pháp Hummer biến tính, quy trình tổng hợp theo tài liệu đã công bố [9].

Tổng hợp vật liệu ZnO/rGO: Trước hết phân tán ZnO (tổng hợp ở trên) trong ethanol nguyên chất, sau đó rung siêu âm trong 30 phút, thu được dung dịch 1. rGO cũng được chuẩn bị tương tự như ZnO. Trộn lẫn 2 dung dịch trên vào với nhau theo tỷ lệ thể tích là 1:1, rung siêu âm hỗn hợp dung dịch trong 10 phút. Để lắng, gạn chất rắn sau đó sấy khô nhẹ trong 12 giờ thu được vật liệu ZnO/ rGO.

Tổng hợp $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ và $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$

Tổng hợp vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$: Vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được tổng hợp theo phương pháp nhiệt, nung ở pha rắn với tiền chất là urea [9].

Tổng hợp vật liệu $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$: Chuẩn bị hỗn hợp chứa 50 mL nước cất, 30 mL ethanol và m gam $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($m=0,5; 0,8$ và $1,2$) khuấy đều trong 10 phút, rung siêu âm trong 1 giờ. Cho tiếp vào hỗn hợp m gam $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ đã hòa tan trong 15 mL nước de ion. Thêm 7 mL dung dịch NaOH 12M khuấy đều trong 30 phút sau đó thêm 10 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ khuấy trong 5 phút. Hỗn hợp dung dịch thu được chuyển vào bình teflon, thủy nhiệt ở 200°C trong 12 giờ. Lọc, rửa kết tủa bằng nước cất và ethanol. Sấy chất rắn ở 80°C trong 24 giờ, sau đó nung ở 500°C trong 4 giờ thu được $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$. Mẫu kí hiệu ZnO/GCN.

Tổng hợp vật liệu $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$: Phân tán $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (ở 3 tỉ lệ khảo sát ở trên) và rGO vào dung môi nước và ethanol, rung siêu âm ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Cho hỗn hợp dung dịch thu được cho vào bình teflon, thủy nhiệt ở 200°C trong 12 giờ sau đó lọc, rửa, sấy chất rắn thu được ở 80°C trong 24 giờ. Sản phẩm thu được kí hiệu $\text{ZnO}/0,5\text{GCN}/\text{rGO}$; $\text{ZnO}/0,8\text{GCN}/\text{rGO}$ và $\text{ZnO}/1,2\text{GCN}/\text{rGO}$.

Phương pháp đặc trưng

Các phương pháp hóa lý được sử dụng để khảo sát đặc điểm cấu trúc, hình thái và tính chất ... của các vật liệu tổng hợp là XRD, SEM- Mapping, TEM, EDX, IR. UV-Vis DRS. Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy nhiễu xạ kế D8 Advance Bruker với ống phát tia X làm bằng CuK, bước sóng $1,5406 \text{ \AA}$, điện áp 40 KV, góc quét 2θ : $10\text{-}80^\circ$. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) đo trên máy X-ray spectrometry (SEM-EDX mapping, Nova Nano SEM 450). Phổ tia X phân tán năng lượng,

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.018>

EDX được thực hiện trên thiết bị EDAX 9900 gắn với thiết bị SEM. Hình ảnh TEM được ghi trên JEOL JEM-2100F. Phổ FT-IR đo trên máy JASCO (USA), FT-IR 4100. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến (UV-Vis DRS) đo trên máy Jenway 6800 (Anh).

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu

Trong nghiên cứu này, hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu được đánh giá qua phản ứng phân hủy CIP dưới tác dụng của đèn led 60W-220V có kính lọc tia UV. Nồng độ của dung dịch CIP được xác định theo phương pháp đường chuẩn tại bước sóng 270 nm. Điều kiện thí nghiệm: Nồng độ ban đầu của CIP là 10 mg/L, thể tích dung dịch là 100 mL, khối lượng xúc tác là 50 mg. Hỗn hợp được lắc liên tục 60 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ trước khi chiếu sáng. Dung lượng hấp phụ (q) được xác định theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{mg/g})$$

Dựa vào phương pháp đường chuẩn xác định nồng độ của CIP còn lại sau phản ứng. Hiệu suất phân hủy CIP được xác định bởi công thức: $H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$

Trong đó, C_0 : nồng độ ban đầu của dung dịch CIP (mg/L); C_t : nồng độ của dung dịch CIP sau các khoảng thời gian t (mg/L).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

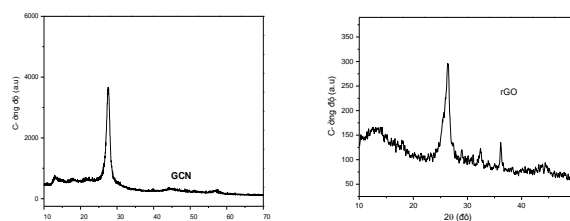
Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến tính chất cấu trúc của vật liệu tổ hợp ZnO/GCN/rGO. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ GCN đưa vào trong quá trình tổng hợp vật liệu. Các mẫu tổng hợp ứng với 3 tỉ lệ GCN khảo sát trong nghiên cứu này, lần lượt được kí hiệu là ZnO/0,5GCN/rGO, ZnO/0,8GCN/rGO, ZnO/1,2GCN/rGO.

Để có những thông tin về thành phần pha, sự có mặt các nguyên tố và đặc điểm liên kết của các nhóm chức trong vật liệu nghiên cứu, các kỹ thuật XRD, IR, EDX-Mapping, SEM, TEM đã được sử dụng.

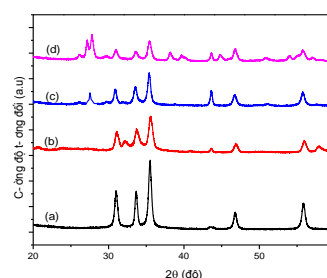
Hình 1 giản đồ XRD của GCN và rGO. Hình 2, giản đồ XRD của ZnO, ZnO/0,5GCN/rGO, ZnO/0,8GCN/rGO, ZnO/1,2GCN/rGO.

Ở Hình 1, đối với GCN xuất hiện peak ở 27° (002) và rGO có peak ở $25,8^\circ$ ứng với mặt phản xạ (002). Kết

quả Hình 2 cho thấy, ZnO (a) xuất hiện các peak ở góc 2θ 31° , 34° , 36° , 47° và 56° ứng với các mặt phản xạ (100), (002), (101), (102) và (110). Đối với vật liệu lai ghép liên hợp ZnO/GCN/rGO ở 3 tỉ lệ khảo sát đều xuất hiện các peak đặc trưng của ZnO, GCN và rGO. Tuy nhiên ở mẫu ZnO/0,8 GCN/rGO (c), các peak xuất hiện rõ nét và ít nhiễu, còn mẫu ZnO/0,5GCN/rGO (b) peak đặc trưng của GCN xuất hiện chưa rõ và mẫu ZnO/1,2GCN/rGO (d) bị nhiễu hơn.



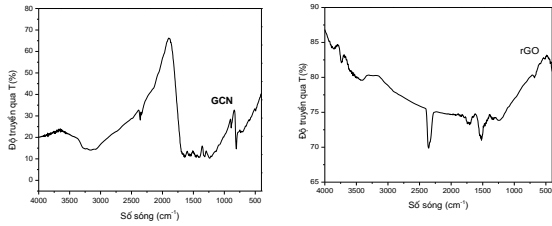
Hình 1: Giản đồ XRD của GCN (trái) và rGO (phải)



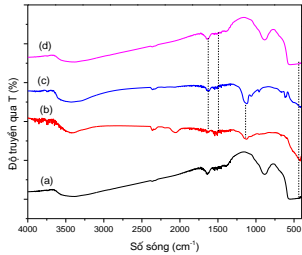
Hình 2: Giản đồ XRD của ZnO (a); ZnO/0,5GCN/rGO(b); ZnO/0,8GCN/rGO(c); ZnO/1,2GCN/rGO (d) và của GCN, rGO

Hình 3 và 4 là phổ IR của GCN, rGO và của vật liệu lai ghép liên hợp ở các tỉ lệ.

Có thể thấy phổ IR của ZnO (a) xuất hiện một peak có cường độ mạnh ở số sóng khoảng $450-500\text{ cm}^{-1}$, ứng với dao động của liên kết Zn-O, kết quả này phù hợp với nghiên cứu đã công bố trước đó [10]; với ZnO/GCN/rGO ở các tỉ lệ khác nhau đều xuất hiện các peak đặc trưng của các nhóm chức trong ZnO, rGO, GCN. Xuất hiện các peak ở vùng $450-500\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động của liên kết Zn-O, peak tại 3400 cm^{-1} được cho là của các nhóm ưa nước -OH, tại 1730 cm^{-1} và 1509 cm^{-1} , ứng với dao động của nhóm C=O; ở tại 668 cm^{-1} dao động của nhóm C-O-C. Ngoài ra, xuất hiện peak có cường độ mạnh dao động trong vùng $1122-1635\text{ cm}^{-1}$, đặc trưng dao động hóa trị của các liên kết C-N, C=N dị vòng; peak 820 cm^{-1} tương ứng với dao động của các đơn vị tri-s-triazine, các dải hấp thụ rộng từ $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động kéo dài liên kết -NH-, -NH₂ của các nhóm amine.

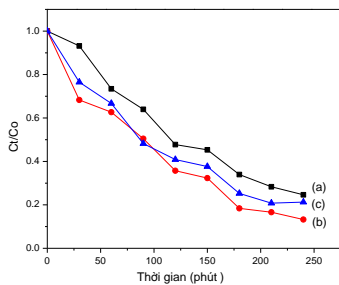


Hình 3. Phổ IR của GCN (trái) và rGO (phải)



Hình 4: Phổ IR của ZnO (a); ZnO/0,5GCN/rGO (b); ZnO/0,8GCN/rGO (c); ZnO/1,2GCN/rGO (d)

Để có sự lựa chọn mẫu vật liệu ZnO/GCN/rGO tốt nhất trong 3 tỉ lệ khảo sát, chúng tôi còn tiến hành khảo sát hoạt tính xúc tác quang phân hủy CIP. Kết quả được trình bày ở Hình 5.



Hình 5: Sự giảm C_t/C_0 của dung dịch CIP theo thời gian trên các xúc tác ZnO/0,5GCN/rGO(a), ZnO/0,8GCN/rGO (b) và ZnO/1,2GCN/rGO (c)

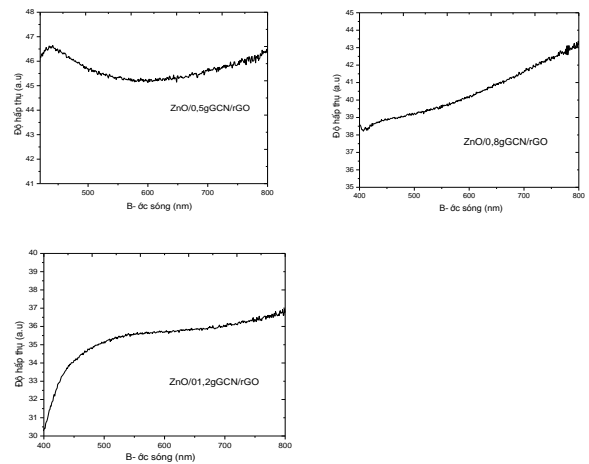
Vật liệu ZnO/GCN/rGO tổng hợp ở các tỉ lệ khác nhau đều có hiệu suất phân hủy CIP cao, dao động từ 75-86%. Hoạt tính quang xúc tác tăng dần theo thứ tự ZnO/0,5GCN/rGO (75,36%) > ZnO/1,2GCN/rGO (78,73%) > ZnO/0,8GCN/rGO (86,76%). Kết quả thu được phù hợp với sự giảm năng lượng vùng cấm tính được từ kết quả phân tích phổ UV-Vis DRS trạng thái rắn của các mẫu vật liệu (Hình 6, 7 và Bảng 1).

Như vậy có thể thấy rằng, tính chất quang của ZnO biến tính phụ thuộc nhiều vào năng lượng vùng cấm, nguyên nhân có thể được cho là do tồn tại các khuyết tật trong cấu trúc vật liệu và sự tái kết hợp các trạng thái kích thích của vật liệu. Sự giảm năng lượng vùng

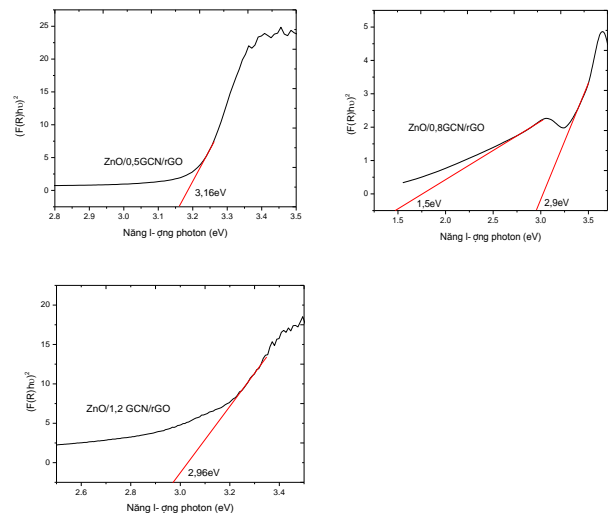
cấm của ZnO/0,8GCN/rGO mạnh so với ZnO/1,2GCN/rGO và ZnO/0,5GCN/rGO có thể dẫn đến sự hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến thuận lợi hơn trong quá trình hình thành cặp e^- , h^+ do đó có thể dẫn đến quang hoạt được cải thiện [11].

Bảng 1: Giá trị năng lượng vùng cấm của ZnO/GCN/rGO ở các tỉ lệ

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm (eV)
ZnO/0,5 GCN/rGO	3,16
ZnO/0,8 GCN/rGO	1,5 và 2,9 (có 2 biên hấp thụ)
ZnO/1,2 GCN/rGO	2,96



Hình 6: Phổ UV-Vis DRS trạng thái rắn của ZnO/0,5 GCN/rGO, ZnO/0,8 GCN/rGO và ZnO/1,2 GCN/rGO

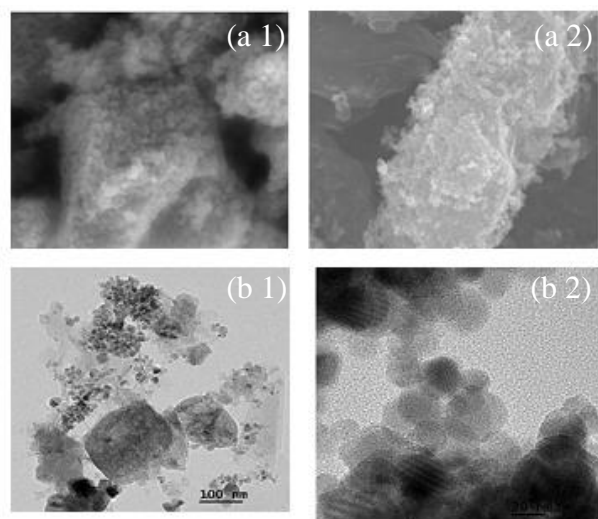


Hình 7: Sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk theo năng lượng ánh sáng bị hấp thụ của ZnO/GCN/rGO ở các tỉ lệ

Từ những kết quả thảo luận về đặc trưng vật liệu cũng

như các số liệu thu được khi đánh giá hoạt tính xúc tác quang của ZnO/GCN/rGO tổng hợp ở các tỉ lệ, vật liệu tổ hợp ZnO/0,8GCN/rGO được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo và mẫu được kí hiệu là ZnO/GCN/rGO.

Hình thái bề mặt và cấu trúc của vật liệu ZnO/GCN/rGO được xác định. Hình 8, ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của ZnO/GCN/rGO.



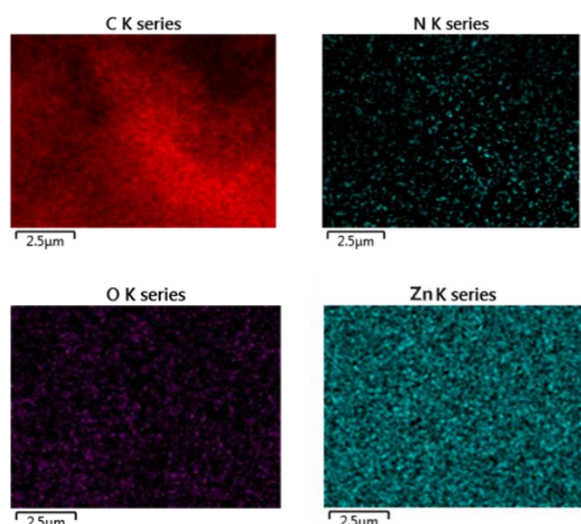
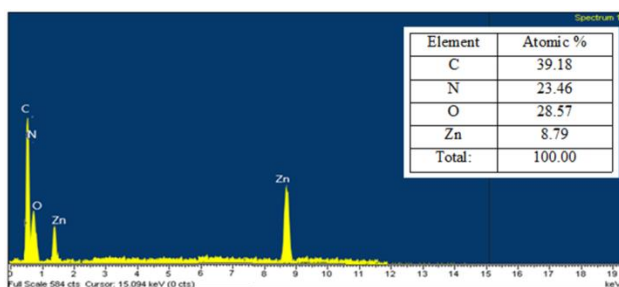
Hình 8: Ảnh SEM (a1, a2) và TEM (b1, b2) của ZnO/GCN/rGO ở các độ phóng đại khác nhau

Quan sát ảnh SEM, TEM của ZnO/GCN/rGO nhận thấy rằng có sự phân tán các hạt nano ZnO dạng hình cầu xen lẫn hình lục giác trên bề mặt GCN và rGO với kích thước dao động trong khoảng 20 nm.

Sự có mặt của các nguyên tố và thành phần trong vật liệu ZnO/GCN/rGO được xác định dựa vào kết quả đo EDX-Mapping, trình bày ở Hình 9.

Kết quả phân tích phổ EDX cho thấy, thành phần các nguyên tố trong ZnO/GCN/rGO gồm C chiếm 39,18 %, N là 23,46%, O là 28,57% và Zn là 8,79%.

Từ những kết quả thảo luận trên cho thấy rằng, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu ZnO/GCN/rGO, vật liệu thu được có những tính chất đặc trưng điển hình phù hợp với bản chất của chúng.

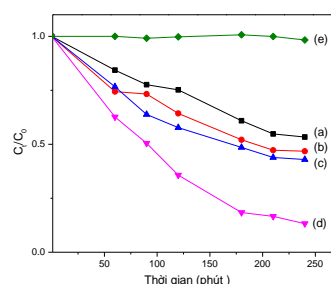


Hình 9: Phổ EDX, SEM-Mapping của ZnO/GCN/rGO

Khả năng xúc tác quang của vật liệu

Khảo sát khả năng xúc tác quang của các vật liệu trong phản ứng phân hủy CIP

Kết quả khảo sát khả năng xúc tác quang phân hủy CIP theo thời gian khi có xúc tác và không có xúc tác được trình bày ở Hình 10.



Hình 10: Sự giảm C_t/C_0 của dung dịch CIP theo thời gian trên xúc tác ZnO (a), GCN (b), rGO (c), ZnO/GCN/rGO (d), không xúc tác (e)

(Điều kiện thí nghiệm: khối lượng xúc tác là 0,05 g, thể tích CIP (nồng độ 10 mg/L) là 100 mL, chiếu đèn led 60W trong 4 giờ)

Khi không có xúc tác sự giảm nồng độ CIP theo thời gian phản ứng là không đáng kể, còn khi có xúc tác sự giảm khá mạnh. Trong đó, vật liệu tổ hợp ZnO/GCN/rGO sự giảm nồng độ CIP mạnh nhất, sau 240 phút chiếu sáng sự phân hủy CIP đạt 87,11%, giá trị này cao hơn nhiều so với mẫu ZnO (46,81%), GCN (53,42%), rGO (57,29%).

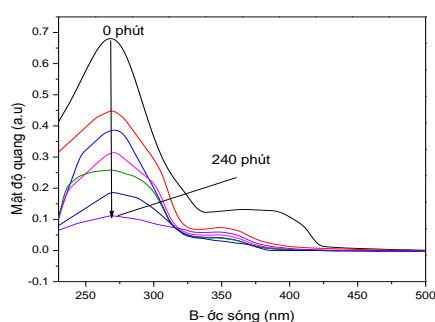
Từ các nội dung thảo luận ở trên có thể thấy bản chất của các chất có ảnh hưởng đến quá trình phân hủy CIP. Quá trình phân hủy CIP khi có xúc tác hiệu suất

phân hủy cao hơn khi không có xúc tác trong cùng điều kiện. Và điều đáng chú ý là vật liệu ZnO biến tính hiệu suất phân hủy CIP cao hơn ZnO tinh khiết cũng như các vật liệu riêng rẽ rGO, GCN. Để lý giải điều này có nhiều nguyên nhân, ở đây chúng tôi quan tâm đến sự thay đổi khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến của các vật liệu, sự thay đổi năng lượng vùng cấm của các đối tượng nghiên cứu. Kết quả được xác định dựa vào phép đo phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis DRS) (Bảng 2).

Bảng 2: Giá trị năng lượng vùng cấm của ZnO, GCN, rGO và ZnO/GCN/rGO

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm (eV)
ZnO	3,21
GCN	2,85
rGO	2,1
ZnO/GCN/rGO	1,5 và 2,9 (có 2 biên hấp thụ)

Nhìn chung từ các kết quả thu được cho thấy, hoạt tính xúc tác của ZnO biến tính được cải thiện rõ rệt trong điều kiện khảo sát, hiệu ứng hiệp trợ của các hợp phần biến tính $g-C_3N_4$ và rGO đóng vai trò như nguồn sản sinh electron và lỗ trống đồng thời cũng đóng vai trò là nơi tích tụ, hạn chế tái kết hợp của các electron và lỗ trống được sinh ra bởi hợp phần biến tính và cung cấp thể phù hợp để các electron quang sinh có thể dễ dàng phản ứng với các phân tử oxy thành $\bullet O_2^-$ dẫn đến cải thiện đáng kể hiệu suất quang xúc tác. Kết quả này phù hợp với những thảo luận về kết quả xác định E_g của các vật liệu và một số công trình đã công bố [4, 12].



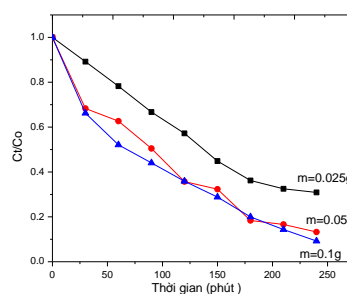
Hình 11: Phổ UV-Vis của sản phẩm quá trình phân hủy CIP trên xúc tác ZnO/GCN/rGO sau 240 phút

Vật liệu lai ghép liên hợp ZnO/GCN/rGO có khả năng hấp thụ quang học tốt trong vùng ánh sáng khả kiến, nó được xem là một chất xúc tác tiềm năng, có khả năng xử lý hiệu quả chất kháng sinh CIP trong môi trường nước. Sản phẩm của quá trình phân hủy sau 240 phút được

xác định dựa vào kết quả đo UV-Vis của dung dịch CIP (Hình 11). Có thể thấy, sau 240 phút peak mang màu của CIP hầu như không quan sát thấy trên phổ đồ.

Ảnh hưởng của lượng chất đến hoạt tính xúc tác đến sự chuyển hóa CIP theo thời gian được thể hiện ở Hình 12.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng chất xúc tác đến sự chuyển hóa CIP theo thời gian được thể hiện ở Hình 12.



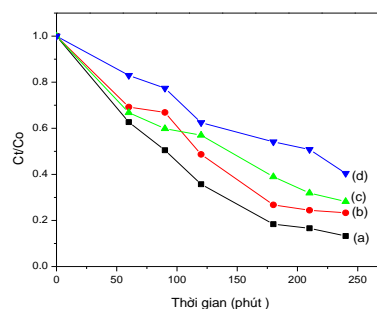
Hình 12: Sự giảm C_t/C_0 theo thời gian phân hủy CIP khi thay đổi lượng chất xúc tác

(Điều kiện thí nghiệm: Thể tích CIP (10 mg/ L): 100 mL, thời gian chiếu sáng là 240 phút; lượng xúc tác thay đổi trong khoảng 0,025 – 0,1 g; chiếu đèn led 30 W).

Khi lượng xúc tác thay đổi trong khoảng nghiên cứu là 0,025-0,1 g thì tỉ số C_t/C_0 giảm mạnh từ 0,309 - 0,092, tương ứng với sự tăng hiệu suất phân hủy CIP, từ 69,10% đến 90,77%. Lượng xúc tác tăng thì hiệu suất phân hủy CIP tăng, có thể là do khi tăng lượng chất xúc tác thì diện tích bề mặt hoạt động của chất xúc tác càng lớn, làm tăng khả năng hấp thu ánh sáng [13].

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch CIP đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO/GCN/rGO

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ dung dịch CIP đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO/GCN/rGO được trình bày ở Hình 13.



Hình 13: Sự giảm C_t/C_0 theo thời gian phân hủy CIP

ở các nồng độ (a) 10 mg/L; (b) 20 mg/L; (c) 30 mg/L; và (d) 40 mg/L

(Điều kiện thí nghiệm: lượng xúc tác 0,05g; nồng độ ban đầu CIP thay đổi từ 10 - 40 mg/l; Thể tích CIP 100 mL; thời gian chiếu sáng là 240 phút; đèn led 60 W).

Khi nồng độ của CIP tăng từ 10-40 mg/ L thì tỉ số C_t/C_0 giảm, ở nồng độ 10 mg/L, hiệu suất phân hủy CIP đạt 86,75% và ở nồng độ 40 mg/L hiệu suất phân hủy là 59,57%. Sự thay đổi nồng độ CIP ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy được giải thích như sau: việc tăng nồng độ ban đầu của CIP dẫn đến sự gia tăng lượng phân tử hấp phụ trên bề mặt vật liệu xúc tác, che phủ các tâm hoạt động của vật liệu dẫn đến làm giảm số lượng gốc tự do được tạo thành. Sự có mặt càng nhiều phân tử chất hữu cơ trên bề mặt vật liệu càng làm cản trở khả năng tiếp cận của vật liệu với photon từ nguồn ánh sáng bên ngoài. Mặt khác, khi tăng nồng độ đầu của CIP, cường độ màu của dung dịch tăng sẽ dẫn đến sự cản quang tăng do đó càng ít photon tiếp xúc được với bề mặt xúc tác. Trên thực tế ở nồng độ càng cao, phần lớn các photon có xu hướng bị hấp thụ bởi các phân tử CIP. Do đó, lượng photon đi đến được bề mặt xúc tác cũng giảm đáng kể. Những lý do này đã ảnh hưởng đến khả năng hoạt động của gốc tự do và cặp electron – lỗ trống quang sinh và làm giảm khả năng xúc tác quang của vật liệu [13-15].

Kết luận

Tổng hợp thành công vật liệu lai ghép liên hợp ZnO/GCN/rGO bằng phương pháp thủy nhiệt. Bằng các kết quả đặc trưng vật liệu như XRD, SEM, TEM, IR, EDX,... cho thấy rằng, vật liệu tổng hợp có độ tinh thể cao, các hạt nano ZnO phân tán khá đều lên các tấm g-C₃N₄ cũng như các lớp của rGO.

Bước đầu ứng dụng thành công vật liệu lai tổ hợp ZnO/GCN/rGO trong phản ứng phân hủy CIP trong môi trường nước dưới ánh sáng khả kiến. Hiệu suất phân hủy đạt CIP đạt 86,75% sau 240 phút phản ứng. Xúc tác không những có hoạt tính cao mà còn bền trong điều kiện nghiên cứu.

ZnO/GCN/rGO là chất xúc tác tiềm năng, ứng dụng hiệu quả trong phản ứng phân hủy CIP dưới ánh sáng khả kiến và có khả năng triển khai xử lý trong thực tế.

Tài liệu tham khảo

1. Hoan Thi Vuong Nguyen, Minh Ngoc Nguyen, Thoi Thi Kim Nhi, Nguyen Van Thang, Tuan Anh Vu, Vo

- Thang Nguyen, Nguyen Mau Thanh, Nguyen Van Hung and Dinh Quang Khieu, Hindawi Journal of Nanomaterials Volume (2020) 15 pages. <https://doi.org/10.1155/2020/4350125>
2. Vuong Hoan Thi Nguyen, Minh Ngoc Nguyen, Nguyen Thi Hong Trang, Thuy Le Thi Thanh, Van Hoang Cao, Tran Xuan Mau, Ho Xuan Anh Vu, Phan Thi Kim Thu, Nguyen Hai Phong and Dinh Quang Khieu, Journal of Nanomaterials Volume (2020) 15. <https://doi.org/10.1155/2020/9797509>
3. Dang Thi Ngoc Hoa, Tran Thanh Tam Toan, Tran Xuan Mau, Nguyen Thi Vuong Hoan, Tran Thi Nhat Tram, Tran Duc Manh, Vo Thang Nguyen, Vu Thi Duyen, Pham Le Minh Thong, Dinh Quang Khieu, J Mater Sci: Mater Electron (2020) 12. <https://10.1007/s10854-020-04499-w>
4. Shajahan S., Selvaraj M. R, Arumugam P. D, Selvam J. R. A, Ponnusamy M. A., Applied Catalysis B: Environmental, (2019) 27-20. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117758>
5. Du X., Zhou C., Liu H.-Y., Mai Y.W. and Wang G., Journal of power sources (2013) 241. <https://1016/j.jpowsour.2013.04.138>
6. Huang, S., Xu Y., Xie M., Xu H., He M., Xia J., Huang L., Li H., J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 478 (2015) 71–80. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.colsurfa.2015.03.035>
7. Chua C. K., Pumera M., , Chem. Soc. Rev., Chemical Society Reviews, (2014) 291-312. <https://101039/c3cs.6030.3b>
8. Syed N. A., Nidhi Sharma, Lailesh Kumar. (2012) 3210-3228. <https://10.4236/graphene.2017.61001>
9. Phạm Thị Lệ Trâm, Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Ngọc Minh, Nguyễn Đức Thiện, Nguyễn Thị Vương Hoàn, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption (2022) 89-97. <https://doi.org/10.51316/jca.2022.034>
10. Akbar M., Khursheed A., Richa R., and Shaikh M. M., Electroanalysis (2018) 274-282. <https://doi.org/10.1002/elan.201700350>
11. Zhang, G., Zhang, J., Zhang, M., Wang, X., J. Mater. Chem (2012) 22. <https://10.1039/C2JM00097K>
12. Azam K., Umair A., Saad Z., and M Muneer, J. Chem. Sci (2018) 11-14. <https://10.1007/s12039-018-1552-y>
13. Naresh C., Kirti S., Anita S., Pankaj R., Ahmad, Hosseini-Bandegharai, Vijay T., Pardeep S. M.,

- Journal Pre-proofs (2020).
<https://10.1016/j.arabjc.2019.08>.
14. Shanavas S., Priyadharsan A., Vasanthakumar V., Arunkumar A., Anbarasan PM., Bharathkumar S., J. photochemical (2017) 96– 108.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.03.002>
15. Yao Y., Xu C., Yu S., Zhang D., Wang S., Eng Chem.Res (2013) 52.
<https://10.1021/ie303220x>