

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN TỔNG HỢP ZnO
KÍCH THUỐC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA CACBONAT
ĐẾN HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG HÓA CỦA NÓ**

Đến toà soạn 10 - 5 - 2015

Hoàng Thị Hương Huế, Phạm Anh Sơn

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

SUMMARY

**THE EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS OF ZnO NANO-SIZED
PARTICLES BY THE CARBONATE PRECIPITATION METHOD ON
THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY**

The photocatalytic degradation of methylene blue in water under visible light irradiation has been studied using zinc oxide (ZnO) as a catalyst prepared by carbonate precipitation method. The characteristics of ZnO were examined by means of TGA, XRD, SEM, UV-Vis. XRD analysis showed that ZnO powder possessed hexagonal wurtzite-type polycrystalline structure. SEM analysis revealed the formation of ZnO nanoparticles from 50 to 90 nm. The results indicated the enhancement of optical absorption in visible range of ZnO nano-sized particles, so that it could be used as an efficient photocatalyst under visible light.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, quang xúc tác đã và đang trở thành một lĩnh vực quan trọng. Nó thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học để giải quyết các vấn đề về môi trường, đặc biệt là tình trạng ô nhiễm môi trường nước do các phẩm màu hữu cơ gây ra từ ngành dệt nhuộm. Nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới cũng như ở Việt Nam từ lâu đã tập trung nghiên cứu tìm các giải pháp khắc phục bằng cách sử dụng các tác nhân oxy hóa, xúc tác chuyển hóa..., trong đó xúc tác

quang hóa trên cơ sở TiO_2 được quan tâm hơn cả [1]. TiO_2 được biết đến là chất quang xúc tác rất phổ biến vì nó trơ về mặt hóa học, có hoạt tính xúc tác cao, bền quang hóa, không độc hại... Tuy nhiên, TiO_2 chỉ xúc tác hiệu quả trong vùng ánh sáng tử ngoại [2]. Gần đây, ZnO đã nhận được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học, do có khả năng xúc tác cho phản ứng quang xúc tác dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời và cơ chế của các phản ứng quang xúc tác của nó giống như của TiO_2 . Việc sử dụng

bức xạ mặt trời để tạo ra năng lượng và khơi mào cho các phản ứng hóa học có lợi rất lớn trong các ứng dụng công nghiệp và xử lý môi trường [2- 4].

Nhiều nghiên cứu cho thấy, khi độ rộng vùng cấm của ZnO giảm xuống thì hoạt tính quang xúc tác của nó trong vùng khả kiến tăng đáng kể. Để làm giảm độ rộng vùng cấm của ZnO, người ta có thể làm giảm kích thước hạt hoặc pha tạp ZnO bằng một số kim loại hay á kim [5-9].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp bột ZnO có kích thước nano bằng phương pháp kết tủa cacbonat, nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO cho phản ứng phân hủy xanh metylen và thăm dò khả năng xử lý nước thải dệt nhuộm của làng nghề Vạn Phúc- Hà Nội dưới ánh sáng mặt trời của.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu ZnO bằng phương pháp kết tủa cacbonat

Quy trình tổng hợp ZnO bằng phương pháp kết tủa cacbonat được mô phỏng theo tài liệu [10], cách tiến hành như sau: Cho từ từ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1M vào các thể tích khác nhau của dung dịch amoni cacbonat 2M sao cho tỷ lệ mol của $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ là 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 và 1,4 trong điều kiện khuấy liên tục trên máy khuấy từ với thời gian 0,5 giờ. Kết tủa được để già hóa với thời gian phù hợp. Lọc, rửa kết tủa đến môi trường trung tính rồi để khô ngoài không khí. Sau đó đem nung muối kẽm cacbonat ở nhiệt độ và thời gian thích hợp sẽ thu được ZnO.

2.2. Khảo sát khả năng xúc tác quang hóa của ZnO cho phản ứng phân hủy xanh metylen

Cân chính xác 0,2g ZnO, đem phân tán trong 100 ml dung dịch xanh metylen có nồng độ 10 ppm, khuấy trong bóng tối 30 phút để đạt được sự cân bằng hấp phụ và sự phân tán đồng đều của các hạt xúc tác. Các dung dịch huyền phù này được chiếu sáng trực tiếp bằng đèn compact 36 W trong điều kiện khuấy liên tục suốt quá trình phản ứng và bóng đèn được để cách dung dịch phản ứng khoảng 20 cm. Phản ứng được tiến hành trong 45 phút. Sau thời gian phân hủy, các dung dịch được li tâm tách loại bột xúc tác. Hàm lượng xanh metylen trong dung dịch được xác định bằng phương pháp trắc quang trên máy đo quang Spectroquant NOVA 30, MERCK (Đức) ở bước sóng 665 nm.

Hiệu suất quá trình quang xúc tác được tính

$$\text{theo công thức: } H\% = \frac{C_o - C_{\text{sau}}}{C_o} \cdot 100\%$$

H%: hiệu suất của quá trình quang xúc tác, C_o và C_{sau} là nồng độ xanh metylen trong dung dịch trước và sau khi tiến hành phân hủy quang xúc tác.

2.3 Đối tượng và các phương pháp nghiên cứu

- Sử dụng đèn compact Fluoren (hãng Phillip) 36 W làm nguồn sáng mô phỏng vùng khả kiến (từ 400 nm đến 700 nm). Đèn có độ sáng ổn định, cường độ sáng lớn, tiết kiệm điện năng [11].

- Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys TG/DSC – Setaram (Pháp) trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 700°C với tốc độ nâng nhiệt 10 °C/phút.

- Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) ghi trên

máy D8 Advance, Bruker (Đức) sử dụng tia CuK_α , bước sóng $\lambda=0,15406 \text{ nm}$, 40 kV, 40 mA, góc đo $25\text{-}70^\circ$.

- Kích thước hạt và hình thái học của sản phẩm được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) được ghi trên máy JEOL-5300 (Nhật).

- Phổ hấp thụ UV-Vis được đo trên máy JASCO - V - 670 UV - Vis Spectrophotometer.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp ZnO đến hiệu suất xử lý xanh metylen

Bảng 1: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol của $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ đến hiệu suất phân hủy xanh metylen

Tỷ lệ mol của $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
C_{sau} (ppm)	0,71	0,59	0,43	0,54	0,65
Hiệu suất (%)	92,9	94,1	95,7	94,6	93,5

Kết quả cho thấy: Khi tỷ lệ mol $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tăng từ 0,6 đến 1,0 thì hiệu suất xử lý xanh metylen tăng từ 92,9% đến 95,7%. Nhưng khi tỷ lệ mol tiếp tục tăng thì hiệu suất xử lý xanh metylen lại giảm. Do đó, chúng tôi chọn tỷ lệ mol $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 1,0$ cho các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 2: Ảnh hưởng của thời gian già hóa kết tủa đến hiệu suất phân hủy xanh metylen

Thời gian già hóa kết tủa (giờ)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
C_{sau} (ppm)	6,86	3,29	0,43	0,65	0,93
Hiệu suất (%)	31,4	67,1	95,7	93,5	90,7

Từ kết quả trên cho thấy: kết tủa không được để già hóa thì hiệu suất xử lý xanh metylen rất thấp (chỉ đạt 31,4%). Khi thời gian già hóa kết tủa tăng từ 0,5 giờ đến 1 giờ, hiệu suất xử lý xanh metylen tăng từ 67,1% đến 95,7%. Nhưng nếu thời gian già

3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol của $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ đến hiệu suất xử lý xanh metylen

Trong thí nghiệm này, chúng tôi cố định: thể tích dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1M là 10ml; thời gian già hóa kết tủa là 1 giờ; nhiệt độ nung là 500°C ; thời gian nung là 1 giờ và thay đổi thể tích dung dịch amoni cacbonat 2M sao cho tỷ lệ mol của $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ là 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 và 1,4.

Sản phẩm ZnO được thử hoạt tính quang xúc tác cho phản ứng phân hủy xanh metylen theo quy trình 2.2. Kết quả được chỉ ra ở bảng 1.

3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian già hóa kết tủa kẽm cacbonat

Trong thí nghiệm này, chúng tôi cố định: tỷ lệ mol của $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ là 1,0; nhiệt độ nung là 500°C ; thời gian nung là 1 giờ và thay đổi thời gian già hóa kết tủa từ 0,5 giờ đến 2 giờ.

Kết quả xử lý xanh metylen được chỉ ra ở bảng 2.

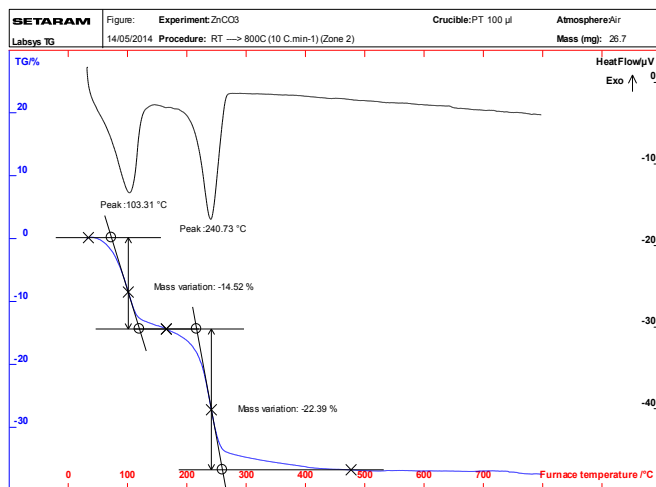
hóa kết tủa tiếp tục tăng, hiệu suất xử lý lại giảm. Do đó, chọn 1 giờ là thời gian già hóa kết tủa.

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Trong thí nghiệm này, chúng tôi cố định tỷ lệ mol $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 1,0$ và thời gian

già hóa kết tủa là 1 giờ; thời gian nung là 1 giờ và thay đổi nhiệt độ nung từ 400°C tới 600°C.

Để tìm nhiệt độ nung thích hợp, trước tiên điều chế kết tủa kẽm cacbonat như qui trình trên. Kết tủa sau khi làm khô được ghi giản đồ phân tích nhiệt (hình 1).



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt của kẽm cacbonat

Từ giản đồ phân tích nhiệt cho thấy: Trên đường DSC có 2 hiệu ứng thu nhiệt ở các nhiệt độ 103,31°C và 240,73°C tương ứng với 2 hiệu ứng mất khối lượng trên đường TG. Hiệu ứng đầu tiên là sự mất nước hydrat, hiệu ứng thứ hai ở 240,73°C là sự phân hủy muối ZnCO_3 và thu được sản phẩm ZnO. Từ trên 400°C ta không quan sát thấy sự mất khối lượng hay sự thay đổi hiệu ứng nhiệt nữa, vì thế chúng tôi chọn nhiệt độ nung từ 400°C tới 600°C.

Bảng 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hiệu suất phân hủy xanh metylen

Nhiệt độ nung (°C)	400	450	500	550	600
C_{sau} (ppm)	0,56	0,50	0,43	0,20	0,58
Hiệu suất (%)	94,4	95,0	95,7	98,0	94,2

Khi nhiệt độ nung tăng từ 400°C đến 550°C, hiệu suất xử lý xanh metylen tăng từ

94,4% đến 98,0%. Khi nhiệt độ nung tăng đến 600°C hiệu suất xử lý giảm (94,2%). Kết quả này có thể do khi nhiệt độ nung thấp hơn 550°C quá trình phân hủy nhiệt của muối kẽm cacbonat chưa triệt để, sản phẩm không tinh khiết nên hiệu suất xử lý xanh metylen thấp. Nếu nhiệt độ nung cao (600°C) lại xảy ra sự kết tụ sản phẩm làm hoạt tính quang xúc tác ZnO giảm dẫn đến hiệu suất xử lý xanh metylen giảm. Do đó, chúng tôi chọn 550°C là nhiệt độ nung muối kẽm cacbonat.

3.1.4. Ảnh hưởng của thời gian nung

Trong thí nghiệm này, chúng tôi cố định: tỷ lệ mol của $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ là 1,0; thời gian già hóa kết tủa là 1 giờ; nhiệt độ nung là 550°C và thay đổi thời gian nung từ 0,5 giờ đến 2 giờ.

Kết quả xử lý xanh metylen được chỉ ra ở bảng 4.

Bảng 4: Ảnh hưởng của thời gian nung đến hiệu suất phân hủy xanh metylen

Thời gian nung (giờ)	0,5	1,0	1,5	2,0
C _{sau} (ppm)	3,51	0,20	0,48	1,86
Hiệu suất (%)	64,9	98,0	95,2	81,4

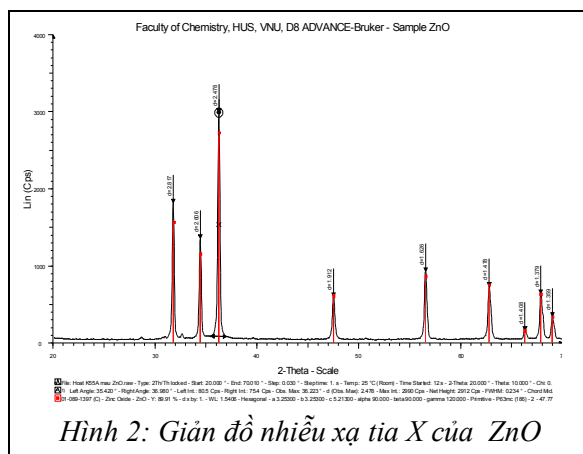
Từ kết quả bảng trên cho thấy: thời gian nung thay đổi đã ảnh hưởng nhiều đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO tổng

hợp được và với thời gian nung là 1 giờ sản phẩm có hiệu suất xử lý xanh metylen cao nhất (98,0%).

3.2. Nghiên cứu các đặc trưng của vật liệu ZnO được tổng hợp từ điều kiện tối ưu

3.2.1. Cấu trúc tinh thể của sản phẩm ZnO

Để xác định cấu trúc tinh thể, chúng tôi đã ghi giản đồ nhiễu xạ tia X của sản phẩm ZnO (hình 2).



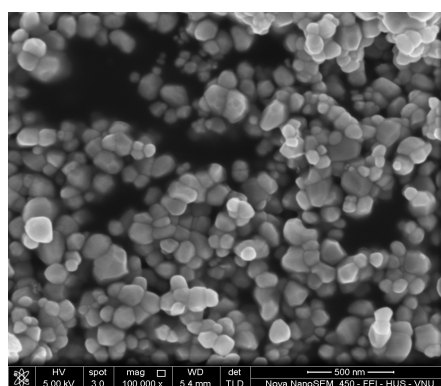
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của ZnO

Nhận xét: Từ giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu ZnO thấy sản phẩm chỉ có một pha duy nhất xuất hiện các pic đặc trưng tại vị trí $2\theta = 31,68^\circ; 34,36^\circ; 36,24^\circ$ tương ứng với các họ mặt mạng (100), (002), (101) của tinh thể ZnO với cấu trúc lục phương wurtzite, đây cũng là cấu trúc phổ biến nhất và có hoạt tính quang xúc tác cao nhất của ZnO.

3.2.2. Kích thước hạt và hình thái học của sản phẩm ZnO

Để xác định kích thước hạt của sản phẩm thu được, chúng tôi đã chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét. Kết quả được chỉ ra ở hình 3.

Từ hình 3 cho thấy, sản phẩm có hình thái học rõ ràng, ít kết tụ. Hạt có dạng hình tròn, kích thước đa số nằm trong khoảng 50 – 90 nm.



Hình 3: Ảnh SEM của ZnO

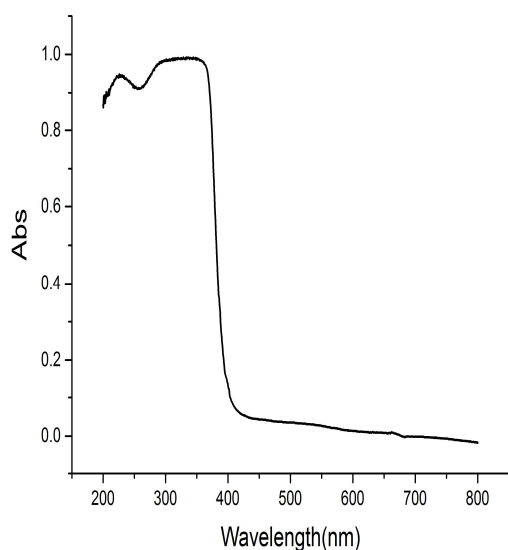
3.2.3. Phổ hấp thụ UV-Vis của sản phẩm ZnO

Do ZnO có năng lượng vùng cấm khá cao ($E_g = 3,27$ eV), nên đặc tính quang xúc tác của nó chủ yếu thể hiện trong vùng tử ngoại [2-4]. (Từ công thức $E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$ (eV)

$$[2-4]. \text{ (Từ công thức } E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \text{ (eV)}$$

$$\rightarrow \lambda = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{3,27} = 379 \text{ nm}.$$

Để đánh giá khả năng hấp thụ quang của sản phẩm ZnO tổng hợp được, chúng tôi đã dùng phương pháp phổ UV – Vis. Phổ UV-Vis của ZnO được chỉ ra ở hình 4.



Hình 4: Phổ UV-Vis của ZnO

Trong nghiên cứu này, với mong muốn làm giảm năng lượng vùng cấm của ZnO để mở rộng sự hấp thụ ánh sáng của nó sang vùng khả kiến bằng cách làm giảm kích thước hạt của ZnO xuống kích thước nano mét. Từ phổ hấp thụ UV-Vis cho thấy: trong vùng ánh sáng tử ngoại (λ từ 200 đến 400nm), khả năng hấp thụ ánh sáng của ZnO tương đối cao (độ hấp thụ khoảng 0,88 đến 0,98). Trong vùng khả kiến (λ từ 400 đến 800 nm), ZnO vẫn hấp thụ ánh sáng nhưng giảm mạnh so với vùng tử ngoại (độ hấp thụ của ZnO vẫn đạt được khoảng 0,17). Điều này chứng tỏ trong vùng khả kiến, sản phẩm ZnO tổng hợp được vẫn hấp thụ ánh sáng.

3.3. Thăm dò khả năng xử lý nước thải dệt nhuộm dưới ánh sáng mặt trời của vật liệu ZnO

Trong thí nghiệm chú ý tôi thăm dò khả năng xử lý nước thải dệt nhuộm làng Vạn Phúc bằng chất xúc tác ZnO và sử dụng nguồn ánh sáng mặt trời.

Mẫu nước thải được lấy tại cơ sở sản xuất và nhuộm vải tơ tằm đũi Ngọc Thọ, ở Vạn

Phúc, Hà Đông. Nước thải có màu hồng hơi nâu, pH = 7 và có chỉ số COD là 206 mgO₂/L.

Nước thải được lọc qua giấy lọc rồi xử lý các hợp chất hữu cơ bằng phản ứng quang xúc tác theo quy trình 2.2 với lượng xúc tác ZnO là 0,2g. Thể tích nước thải dùng là 100ml, dung dịch được chiếu bởi ánh sáng mặt trời và hiệu suất xử lý các chất hữu cơ được đánh giá qua chỉ số COD.

Bảng 5: Chỉ số COD của nước thải sau khi xử lý của ZnO

Thời gian chiếu ánh sáng mặt trời (phút)	30	60	90	120
COD (mgO ₂ /L)	181	143	110	96
Hiệu suất (%)	12,1	30,6	46,6	53,4

Kết quả thu được cho thấy vật liệu ZnO có khả năng xử lý tốt màu của nước thải dệt nhuộm và làm giảm COD. Mẫu nước thải sau khi xử lý 60 phút thì chỉ số COD chỉ còn 143 mgO₂/L, đã đạt chỉ tiêu B của nước thải (COD<150mgO₂/L) [chỉ tiêu B: nước thải công nghiệp được xả vào nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt (QCVN 40: 2011/BTNMT)].

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được vật liệu ZnO có kích thước nano bằng phương pháp kết tủa cacbonat, nghiên cứu một số đặc trưng của nó và thăm dò hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu này dưới tác dụng ánh sáng khả kiến của đèn compact 36W. Kết quả cho thấy, hiệu suất xử lý xanh metylen đạt 98,0% khi tỷ lệ mol CO₃²⁻/Zn(NO₃)₂ = 1;

thời gian già hóa kết tủa là 1 giờ; nhiệt độ nung là 550°C và thời gian nung là 1 giờ. Bước đầu thăm dò khả năng dùng ZnO để xử lý chất màu trong nước thải cho thấy vật liệu ZnO có khả năng xử lý tốt chất màu của nước thải dệt nhuộm và làm giảm COD.

Kết quả thu được mở ra một triển vọng có thể dùng ZnO làm chất xúc tác quang hóa dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời để xử lý các hợp chất hữu cơ có trong nước thải dệt nhuộm – một vấn đề đang gây nhức nhối trong đời sống và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Dũng, (2007), *Nghiên cứu xử lý các thành phần thuốc nhuộm diazo trong nước thải dệt nhuộm bằng quang hoá xúc tác trên cơ sở xúc tác TiO_2* , Luận án Tiến sĩ Viện TNCN MT - Trường ĐHBK HCMC.
2. S.K.Pardeshi, (2009), “*Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method*”, *Journal of Molecular catalysis A: Chemical* 32-40, 308.
3. R. Velmurugan, M. Swaminathan, (2011), “*An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light*”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 942-950, 95.
4. M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R.Hamzavi, (2006), “*Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst*”, *J. Hazard. mater. B*, 226-232, 133.

5. Rohini Kitture, (2011), “*Catalyst efficiency, photostability and reusability study of ZnO nanoparticles in visible for dye degradation*”, *journal of physics and chemistry of solids*, 60-66, 72.
6. A.N. Öktea, D. Karamanis, (2013), “*A novel photoresponsive ZnO-flyash nanocomposite forenvironmental and energy applications*”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 538– 552, 142– 143.
7. Sajid Ali Ansari, Ambreen Nisar, Bushara Fatma, Wasi Khan, A.H.Naqvi, (2012), “*Investigation on structural, optical and dielectric properties of Co doped ZnO nanopartiles synthesized by gel-combustion route*”, *Materials Science and Engineering B*, 428-435, 177.
8. K.G. Kanade, B.B. Kale, Jin-Ook Baeg, Sang Mi Lee, Chul Wee Lee, Sang-Jin Moon, Hyunju Chang, (2007), “*Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation*”, *Materials Chemistry and Physics*, 98–104, 102.
9. Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska, Teofil Jesionowski, (2014) “*Zinc Oxide— From Synthesis to Application: A Review*”, *Materials*, 7, 2833-2881.
10. Hongqiang Wang, Caihong L, Haigang Z and Jinrong L, (2013), “*Preparation of nano-sized flower-like ZnO bunches by a direct precipitation method*”, *Advanced Powder Technology*, 599-604, 24.
- Bùi Thị Ánh Nguyệt, (2014), “*Luận văn cao học, Biến tính ZnO nano bởi mangan làm chất quang xúc tác phân hủy phẩm màu hữu cơ dưới ánh sáng trông thấy*”, Đại học Quốc gia Hà Nội, Trường ĐHKHTN.