

TỔNG HỢP LƯỠNG OXIT ZnO/CuO VÀ ỨNG DỤNG LÀM XÚC TÁC QUANG HÓA

Phạm Thị Thuận^{1,4}, Nguyễn Thị Hải Ngọc^{2,4}, Trần Thiên Trí^{3,4},
Lương Văn Trí⁴, Trần Thanh Minh^{5*}

¹Trường Phổ thông Trung học Huỳnh Thúc Kháng, Quảng Ngãi

²Trường Phổ thông Trung học Pleiku, Gia lai

³Trường Phổ thông Trung học Nguyễn Chí Thanh, Pleiku, Gia lai

⁴Trường Phổ thông Trung học Lê Lợi, Pleiku, Gia lai

⁵Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

*Email: trthminh@gmail.com

Ngày nhận bài: 20/02/2019; ngày hoàn thành phản biện: 02/4/2019; ngày duyệt đăng: 02/7/2019

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất phương pháp mới để tổng hợp lưỡng oxit ZnO/CuO và ứng dụng để phân hủy xanh methylene (MB) dưới ánh sáng khả kiến. Lưỡng oxit ZnO/CuO được tổng hợp từ vật liệu khung cơ kim (Zn/Cu-BTC) bằng phương pháp phân hủy nhiệt. Các vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp SEM (Scanning Electron Microscopy), XRD (X-ray Powder Diffraction), BET (Brunauer–Emmett–Teller) và UV-Vis-DRS (Ultraviolet -Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy). Hoạt tính xúc tác, cơ chế xúc tác và khả năng tái sử dụng của ZnO/CuO đối với MB được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu cho thấy ZnO/CuO có hình bát diện kích thước khoảng 5-10 μm và thể hiện hoạt tính xúc tác tốt đối với MB trong vùng khả kiến cao hơn so với ZnO và CuO, và hoạt tính xúc tác hầu như thay đổi không đáng kể sau vài lần tái sử dụng.

Từ khóa: ZnO/CuO, xúc tác quang hóa, xanh methylen, Zn/Cu-BTC

1. MỞ ĐẦU

Sự phát triển nhanh chóng của các ngành công nghiệp như dệt may, sản xuất giấy, phẩm màu nhuộm, thuộc da, và in ấn đã làm gia tăng lượng thuốc nhuộm tổng hợp thải ra môi trường. Hầu hết các thuốc nhuộm này có tác động tiêu cực cho hệ sinh thái và sức khỏe con người vì chúng có thể gây ức chế sự phát triển của thủy sinh vật và gây ra nhiều bệnh nguy hiểm trong đó có ung thư ở người [1].

Có nhiều phương pháp hóa lý khác nhau như hấp phụ, xúc tác quang hóa, phản ứng Fenton, màng lọc, thẩm thấu và phân hủy sinh học được sử dụng để xử lý phẩm nhuộm trong nước thải. Trong đó, phương pháp xúc tác quang hóa dị thể được sử dụng rộng rãi hơn cả do thể hiện được nhiều ưu điểm vượt trội hơn so với các phương pháp khác như: chi phí thấp, hiệu quả cao, dễ thu hồi và tái sử dụng vật liệu, đặc biệt có thể chuyển hóa hoàn toàn chất hữu cơ độc hại thành CO_2 và H_2O [2]. TiO_2 và ZnO là hai oxit được biết đến như các chất bán dẫn có hiệu suất quang xúc tác cao đối với hầu hết các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, tuy nhiên chúng chỉ có thể được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại (UV) vì có vùng cấm rộng. Do đó, việc cải thiện hoạt tính xúc tác quang hóa của các oxit bán dẫn dưới ánh sáng khả kiến nhằm tăng khả năng ứng dụng của chúng trong thực tế ngày càng nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. So với TiO_2 , kẽm oxit (ZnO), một chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm khoảng 3,37 eV, được coi là một trong những chất xúc tác quang bán dẫn quan trọng và được ưa dùng hơn vì có độ nhạy sáng và độ ổn định cao, dễ tổng hợp và chi phí tổng hợp thấp. Trong thời gian gần đây, một số kim loại và oxit kim loại đã được đưa vào bên trong cấu trúc hoặc trên bề mặt của ZnO để tăng hoạt tính xúc tác của nó trong vùng khả kiến. Chẳng hạn như Peng Li và cộng sự đã chứng minh rằng việc gắn các kim loại quý như Au trên bề mặt của ZnO có thể tăng cường khả năng tạo electron và ngăn sự tái hợp của các hạt mang điện (electron và lỗ trống) dẫn đến tăng hoạt tính xúc tác quang hóa [3]. Nhóm nghiên cứu của Wie Wu [4] đã phát triển vật liệu quang xúc tác có cấu trúc vi xộp dạng thanh trên cơ sở $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ để xử lý Rhodamine B. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng sự tích hợp Fe_2O_3 vào cấu trúc của ZnO làm tăng đáng kể khả năng xúc tác của ZnO trong cả vùng tử ngoại và khả kiến. Có hai tính chất quan trọng cần xem xét khi lựa chọn kim loại để pha tạp vào cấu trúc của ZnO đó là: (i) có mức năng lượng phù hợp để vận chuyển hiệu quả các electron ở vùng dẫn (conduction band, CB) của ZnO đối với chất điện giải hấp phụ; ii) có độ bền hóa học cao trong phản ứng quang xúc tác. Đồng oxit (CuO) loại p với vùng cấm hẹp là một trong những ứng cử viên phù hợp nhất cho mục đích pha tạp với ZnO nhằm tăng hoạt tính xúc tác. Hiện nay, lưỡng oxit ZnO/CuO với cấu trúc phân cấp được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu do chúng ít bị kết tụ và có nhiều tâm xúc tác hơn so với ZnO/CuO dạng hạt kích thước nano. Kargar và cộng sự [5] đã tổng hợp thành công ZnO/CuO dạng dây nano phân nhánh ứng dụng cho sản xuất H_2 bằng năng lượng mặt trời trong một chất điện phân trung tính. Benxia Li và các đồng nghiệp [6] đã phát triển ZnO cấu trúc micro phủ CuO hình dạng giống lá cây để tăng hoạt tính xúc tác phân hủy Rhodamine B của ZnO trong ánh sáng khả kiến.

Vật liệu khung cơ kim (MOF), lần đầu tiên được công bố bởi nhà khoa học Yaghi và cộng sự, là loại vật liệu được hình thành từ sự tự sắp xếp của các cation kim loại và các phối tử hữu cơ (chủ yếu là dẫn xuất của các acid đa chức [7]. MOF-199 được tổng hợp từ ion Cu(II) và benzene-1,3,5-tricarboxylic acid là một trong những MOF có

cấu trúc xốp micro giống vật liệu khung zeolite [8]. MOF-199 được ứng dụng rộng rãi trong xúc tác [9; 10], điện hóa [11] và hấp phụ [12] để xử lý các chất ô nhiễm môi trường. Trong các oxit đa kim loại, việc đạt được sự phân tán đồng đều của từng thành phần trong cấu trúc là một trong những vấn đề đang cần phải nghiên cứu giải quyết. Vật liệu MOF có thể chứa các kim loại khác nhau được phân tán đồng nhất trong khung hữu cơ, do đó MOF có thể trở thành vật liệu trung gian trong việc tổng hợp oxit đa kim loại thông qua quá trình phân hủy nhiệt. Nhờ có hiệu ứng cộng hưởng giữa các thành phần riêng lẻ, các oxit đa kim loại sẽ sở hữu những đặc tính hóa lý ưu việt hơn so với từng thành phần của chúng [13].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất phương pháp đơn, giản hiệu quả để tổng hợp lưỡng oxit ZnO/CuO cấu trúc xốp bát diện sử dụng để phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến. Đầu tiên, vật liệu khung cơ kim gồm Zn, Cu và benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (BTC) (ký hiệu là Zn/Cu-BTC) được tổng hợp bằng phương pháp lò vi sóng. Sau đó, nung ở nhiệt độ cao loại bỏ thành phần hữu cơ BTC trong Zn/Cu-BTC và thu được lưỡng oxit ZnO/CuO xốp cấu trúc bát diện. Bên cạnh đó, các mẫu Zn-BTC, Cu-BTC, ZnO và CuO cũng được tổng hợp để làm mẫu so sánh.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu và hóa chất

Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid ($C_6H_3(COOH)_3$, $\geq 95\%$), copper(II) nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 99,5%), zinc nitrate tetrahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 98,5%) và methylene blue ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, %, 82%, ký hiệu MB) được mua từ hãng Merck (Đức). Các dung môi dimethylformamide ($(CH_3)_2NCHO$, ký hiệu DMF), ethanol (C_2H_5OH) và methanol (CH_3OH) với độ tinh khiết 99% được mua từ hãng hóa chất HiMedia (Ấn Độ).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Zn/Cu-BTC được tổng hợp theo quy trình cải tiến được mô tả trong nghiên cứu [14]. Cụ thể, lấy một lượng xác định của BTC (0,4410 g; 0,0021 mol), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,2289 g; 0,00095 mol) và $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,5757 g; 0,0022 mol) hòa tan trong 21 mL hỗn hợp gồm ethanol: nước cất: DMF với tỷ lệ 1:1:1 (theo thể tích) và khuấy liên tục bằng khuấy từ trong 5 phút. Hỗn hợp sau đó được chuyển vào bình tam giác dung tích 250 mL và được xử lý vi sóng trong thiết bị vi sóng gia dụng Sharp R-203VN-M ở mức công suất 250W. Phần chất rắn được ly tâm tách khỏi dung dịch, rửa ba lần với DMF và sấy khô ở 180 °C trong 8 giờ. Các mẫu Zn-BTC và Cu-BTC được tổng hợp theo các quy trình tương tự như trên với muối kim loại tương ứng. Các tiền chất khung cơ kim Zn/Cu-BTC, Zn-BTC và Cu-BTC được nung ở nhiệt độ 500 °C trong 5 giờ với tốc độ gia

nhệt 5 °C/phút để đốt cháy hoàn toàn thành phần hữu cơ và thu được các oxit tương ứng là ZnO/CuO, ZnO và CuO.

2.3. Xác định các đặc trưng của vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 Advance Bruker (Đức) dùng bức xạ đơn sắc của Cu-K ($\lambda = 1,5406$ Å), tại điện thế gia tốc 40 kV, cường độ dòng điện 30 mA, khoảng quét 2θ từ 5° đến 40° với tốc độ quét $0,02^\circ/\text{phút}$. Hình thái của các mẫu vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Hitachi S-4800 (Nhật Bản). Diện tích bề mặt và độ xốp của các mẫu vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ/giải hấp phụ nitơ lỏng Brunauer - Emmett - Teller (BET) trên máy phân tích Micromeritics-ASAP 2020 (Mỹ) ở nhiệt độ 77 K (-196°C) với áp suất tương đối 0,05 - 0,2. Quang phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến được chụp trên máy quang phổ UV-Vis Cary 5000 với tốc độ quét $600\text{ nm}/\text{phút}$ sử dụng BaSO_4 làm mẫu tham chiếu.

2.4. Khảo sát đặc tính xúc tác quang hóa của vật liệu

Các thí nghiệm xúc tác quang hóa được thực hiện trong cốc thủy tinh với 0,4 g chất xúc tác và 500 mL dung dịch MB có nồng độ từ 5-30 mg/L, đặt dưới nguồn sáng của đèn halogen kim loại công suất 160 W (Philips) có gắn bộ lọc cắt bước sóng ≤ 420 nm (Philips, Actinic BL 18W, $\lambda = 365$ nm). Trước khi chiếu sáng, hỗn hợp được khuấy trong bóng tối trong khoảng thời gian từ 60-180 phút để đảm bảo quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Sau khoảng thời nhất định, hút lấy 3 mL hỗn hợp, ly tâm loại bỏ chất xúc tác và xác định nồng độ còn lại của MB bằng phương pháp quang trắc trên máy quang phổ UV-Vis V-630 Jasco (Mỹ) tại bước sóng 664 nm. Hiệu suất loại bỏ MB (%) được tính theo công thức (1):

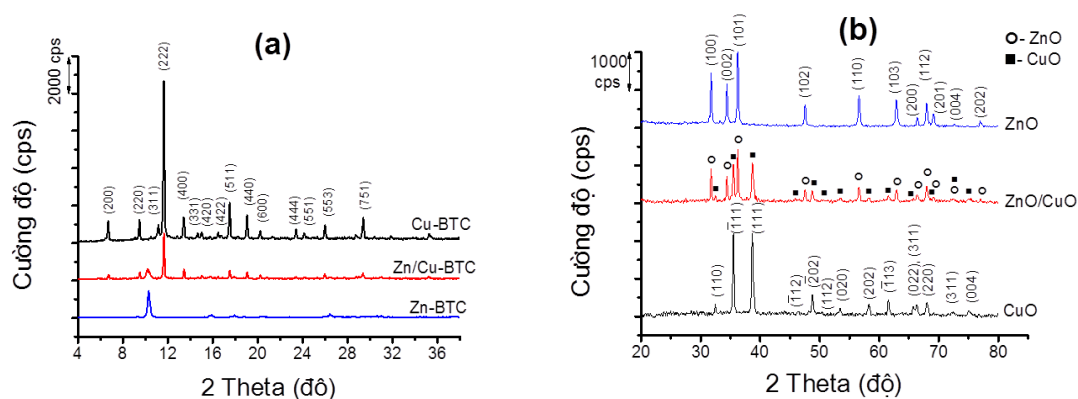
$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

trong đó, C_0 (mg/L) và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ của MB ban đầu và tại thời điểm t .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định các đặc trưng của vật liệu xúc tác

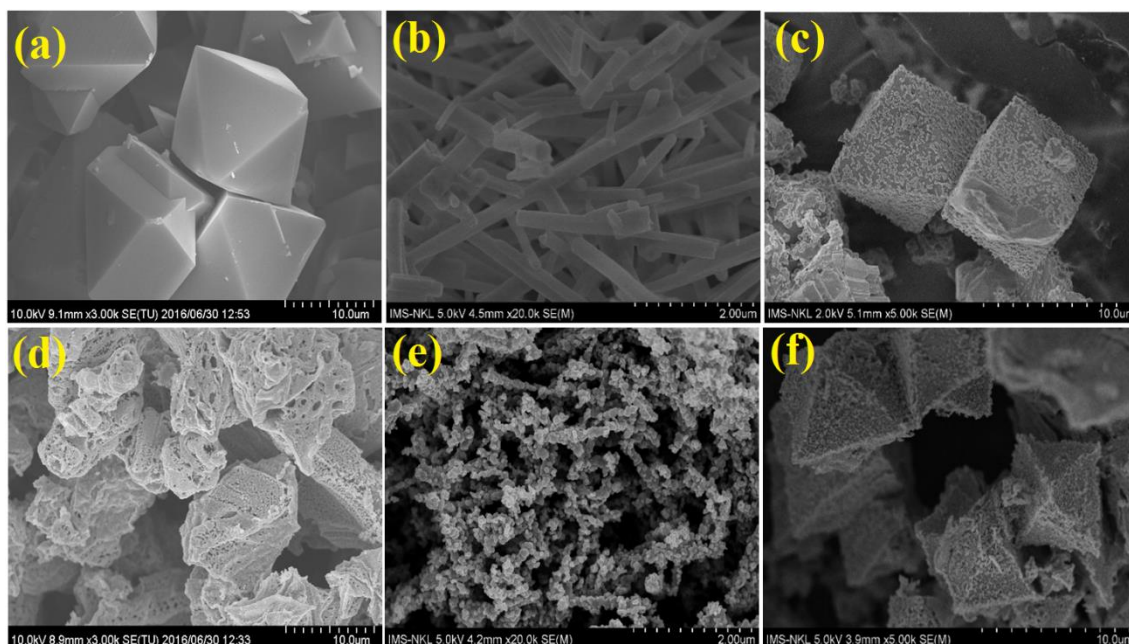
Cấu trúc pha tinh thể của các mẫu vật liệu khung cơ kim Cu-BTC, Zn-BTC và Zn/Cu-BTC khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X được thể hiện ở Hình 1a.



Hình 1. Giản đồ XRD (a) của các tiền chất oxit;
(b) Giản đồ XRD của các oxit ZnO, CuO và ZnO/CuO.

Từ hình có thể thấy rằng trong giản đồ XRD của mẫu Cu-BTC và Zn/Cu-BTC xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ từ các mặt mạng tinh thể đặc trưng cho MOF-199 tại (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (511), (440), (600), (444), (551), (553), (751) như mô tả trong thư viện [15; 16]. Điều này khẳng định Cu-BTC được tổng hợp trong nghiên cứu này là MOF-199 với nhóm không gian là $Fm\bar{3}m$ [8]. Giản đồ XRD của mẫu Zn-BTC tổng hợp trong nghiên cứu này xuất hiện đỉnh nhiễu xạ có cường độ lớn ở góc $2\text{ Theta} = 10,5^\circ$ và các đỉnh nhiễu xạ khác có cường độ nhỏ ở góc 2 Theta từ $16-42^\circ$ (ở hình 1 chỉ biểu diễn đến 38°), kết quả này tương tự với Zn-BTC được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng của nhóm tác giả Pereira da Silva [17].

Sau khi nhiệt phân các hợp chất khung cơ kim Zn-BTC và Cu-BTC bị phá hủy và chuyển thành các oxit CuO dạng đơn tà (monoclinic) và ZnO dạng lục giác (hexagonal) tương ứng với JCPDS Card No. 48-1548 và 6-1451; còn Zn/Cu-BTC chuyển thành lưỡng oxit ZnO/CuO như được trình bày ở Hình 1b. Không có pic không xác định trong giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp chứng tỏ sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao và đã tổng hợp thành công lưỡng oxit ZnO/CuO. Ngoài ra, các thông số mạng của CuO và ZnO trong lưỡng oxit ZnO/CuO (CuO: $a = 0,468448$; $b = 0,342113$; $c = 0,512524$; và ZnO: $a = b = 0,324860$; $c = 0,520410$) có sự sai lệch nhỏ so với thông số mạng của CuO ($a = 0,468623$; $b = 0,342662$; $c = 0,512508$) và ZnO ($a = b = 0,324923$; $c = 0,520787$) tinh khiết. Điều này chứng tỏ các oxit liên kết với nhau một phần thông qua kết nối nội hạt. Kích thước trung bình của nano lưỡng oxit of ZnO/CuO tính theo phương trình Scherrer tại đỉnh nhiễu xạ của mặt (101) là khoảng 30 nm.

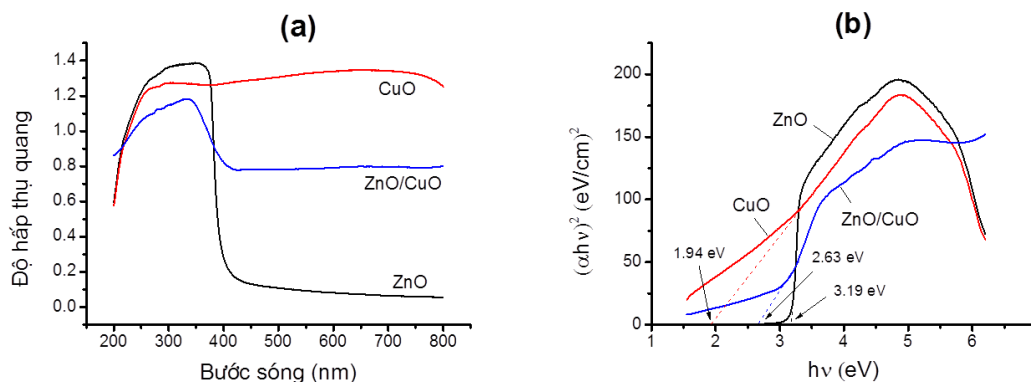


Hình 2. Hình SEM của các mẫu: a) Cu-BTC, b) Zn-BTC, c) Zn/Cu-BTC, d) CuO, e) ZnO, f) ZnO/CuO

Hình thái của các mẫu vật liệu trước và sau khi thiêu kết được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét SEM được trình bày ở Hình 2. Mẫu Cu-BTC có các tinh thể hình bát diện mịn kích thước khoảng 10 μm và thể hiện độ kết tinh khá cao (Hình 2a). Sau khi nhiệt phân các hạt Cu-BTC đã bị phá hủy tạo thành các hạt biến dạng có kích thước không đều nhau như quan sát ở Hình 2d. Mẫu Zn-BTC có hình thái rất khác so với Cu-BTC và có dạng thanh nano (nanorod) đường kính khoảng 200 nm. Mẫu ZnO thu được sau khi nhiệt phân Zn-BTC có hình dạng sợi (nanofiber) (Hình 2b) được hình thành từ các hạt nano có kích thước từ 30 đến 50 nm (Hình 2e). Điều đáng chú ý ở đây là mẫu Zn/Cu-BTC chứa các hạt hình bát diện có bề mặt thay đổi lớn so với Cu-BTC. Có nhiều hạt kết tụ nhỏ xuất hiện trên bề mặt của các hạt bát diện (Hình 2c). Các hạt nhỏ li ti này có thể là các mầm tinh thể của Zn-BTC bắt đầu lớn lên trên bề mặt của tinh thể Cu-BTC. Mẫu lưỡng oxit ZnO/CuO thu được từ quá trình nhiệt phân Zn/Cu-BTC vẫn duy trì được cấu trúc bát diện với đường kính 5-10 μm chứng tỏ rằng mẫu lưỡng oxit có độ bền nhiệt cao hơn so với mẫu Cu-BTC.

Một đặc tính rất quan trọng có ảnh hưởng lớn đến khả năng xúc tác của vật liệu đó là diện tích bề mặt riêng. Thông thường vật liệu có diện tích bề mặt lớn, hoạt tính xúc tác sẽ cao và ngược lại. Trong nghiên cứu này diện tích bề mặt của các vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp phụ N_2 theo phương trình BET. Diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET đối với mẫu Cu-BTC là 1567 m^2/g , giá trị này tương đương với mẫu Cu-BTC được tổng hợp bởi các tác giả khác [18; 19]. Trong khi đó mẫu Zn-BTC có diện tích bề mặt rất thấp, khoảng 5 m^2/g và mẫu Zn/Cu-BTC có

diện tích bề mặt trung bình so với hai mẫu còn lại, khoảng $844 \text{ m}^2/\text{g}$. Trong quá trình nhiệt phân, các hạt thường có khuynh hướng kết tụ lại với nhau dẫn đến diện tích bề mặt riêng của chúng giảm đáng kể. Trong trường hợp của ZnO/CuO thu được từ quá trình nhiệt phân Zn/Cu-BTC, diện tích bề mặt giảm xuống nhiều lần so với Zn/Cu-BTC, chỉ còn khoảng $33 \text{ m}^2/\text{g}$. Tuy nhiên giá trị này tương đối cao hơn so với ZnO ($3,9 \text{ m}^2/\text{g}$) và CuO ($6,7 \text{ m}^2/\text{g}$) đơn pha; và cao hơn lượng oxit ZnO/CuO được tổng hợp bằng phương pháp khác là $14 \text{ m}^2/\text{g}$ [20].



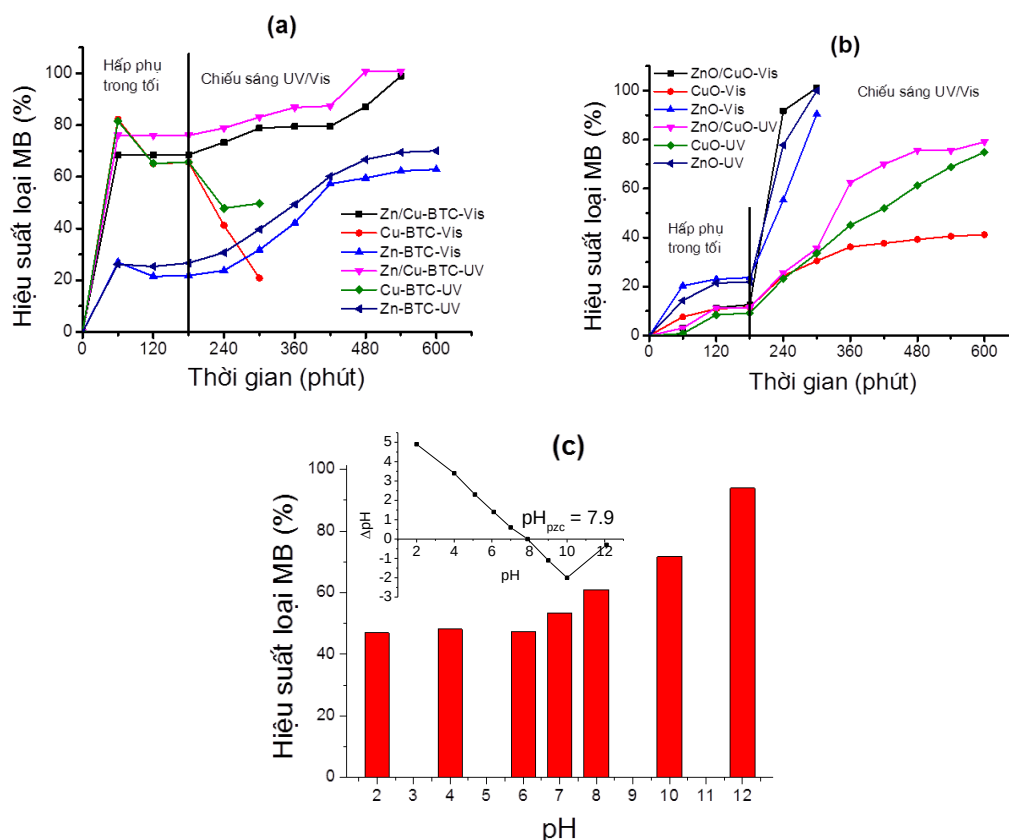
Hình 3. a) Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến;

b) Biểu đồ Tauc của ZnO, CuO và ZnO/CuO

Khả năng hấp thụ ánh sáng các mẫu ZnO, CuO và ZnO/CuO được nghiên cứu bằng phương pháp đo phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến tại nhiệt độ phòng (Hình 3a). Mẫu ZnO hấp thụ tốt ánh sáng ở vùng tử ngoại với dải bước sóng trong khoảng 350-390 nm tương ứng với năng lượng vùng cấm trong khoảng 3,5-3,2 eV, còn CuO có dải hấp thụ rộng ở vùng khả kiến. Hai dải không rõ ràng nhưng có thể quan sát được đối với mẫu ZnO/CuO được gán cho các dải hấp thụ đặc trưng của từng thành phần ZnO và CuO. Điều đáng chú ý là trong phổ hấp thụ của nanocomposite ZnO/CuO, dải hấp thụ của thành phần CuO dịch chuyển sang bước sóng ngắn và được tích hợp với dải hấp thụ của ZnO, nghĩa là các mặt phân cách giữa hai chất bán dẫn của CuO loại p và ZnO loại n tiếp xúc chặt chẽ và các mặt phân cách của chúng rất khớp nhau [6]. Biểu đồ Tauc đã được xây dựng để tính độ rộng của vùng cấm [21] như được thể hiện ở Hình 3b. Giá trị E_g của mẫu ZnO, CuO và ZnO/CuO tương ứng là 3,19 eV, 1,94 eV và 2,63 eV (trong các công bố trước là 3,2 – 3,3 eV đối với ZnO [22; 23], 1,4 – 1,85 eV đối với CuO [23-25]). Dải hấp thụ của mẫu ZnO/CuO dịch chuyển đáng kể về vùng bước sóng dài hơn so với ZnO.

3.2. Khảo sát khả năng xúc tác của vật liệu đối với MB

3.2.1. So sánh khả năng xúc tác của các vật liệu và sự ảnh hưởng pH



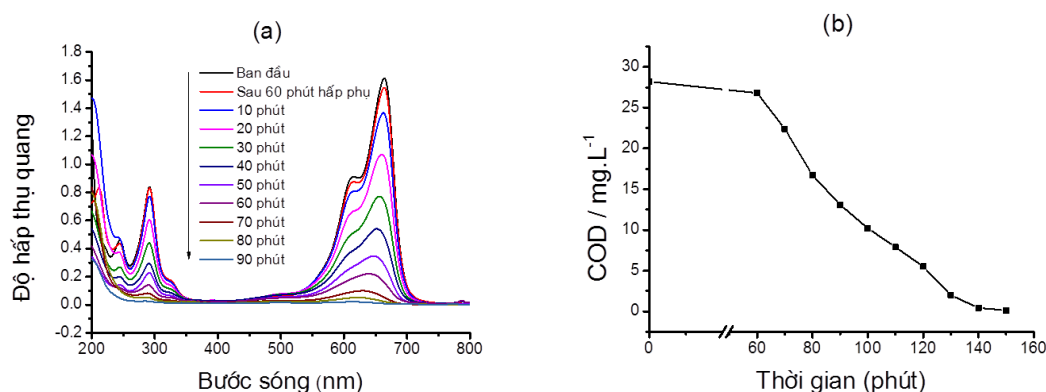
Hình 4. Sự phân hủy MB bởi các mẫu BTC (a) và các oxit (b) dưới ánh sáng tử ngoại (UV) và khả kiến (Vis); c) Điểm đẳng điện (hình nhỏ) và ảnh hưởng của pH đến khả năng loại bỏ MB của ZnO/CuO (Điều kiện: $V = 500\text{ mL}$; $m = 400\text{ mg}$; nồng độ MB = 10 mg/L)

Hình 4a thể hiện khả năng khử màu MB của các vật liệu khung cơ kim Zn-BTC, Cu-BTC và Zn/Cu-BTC. Như quan sát được ở hình, các mẫu vật liệu khung cơ kim đều thể hiện khả năng hấp phụ cao đối với MB và quá trình hấp phụ đạt cân bằng sau 180 phút. Mẫu Cu-BTC có hiệu suất hấp phụ cao nhất khoảng 82%, sau đó là Zn/Cu-BTC khoảng 68% và Zn-BTC khoảng 21%. Thứ tự này phù hợp với các giá trị diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu. Đối với mẫu Cu-BTC, hiệu suất loại màu MB giảm 41-50% sau 60 phút chiếu sáng chứng tỏ Cu-BTC loại bỏ MB chủ yếu bằng cơ chế hấp phụ chứ không phải bằng xúc tác quang hóa và đã xảy ra quá trình giải hấp khi chiếu sáng. Trong khi đó mẫu Zn-BTC thể hiện tính quang xúc tác cao, gần 60% MB được loại bỏ sau 240 phút. Điều này có thể là do diện tích bề mặt Zn-BTC rất thấp đã làm giảm số lượng các tâm hoạt động để hấp phụ và phân hủy MB. Ngược lại, tất cả các mẫu oxit có hiệu suất hấp phụ khá thấp chỉ khoảng 10% (Hình 4b). Điều này có thể giải thích là do diện tích bề mặt riêng của các mẫu oxit giảm đáng kể và các tâm hấp phụ bị loại bỏ nhiều trong quá trình thiêu kết các vật liệu BTC. Dưới sự chiếu sáng, một số các oxit thể hiện tính xúc tác ở mức độ khác nhau. CuO có hoạt tính xúc tác phân hủy MB trung bình dưới ánh sáng UV, còn ZnO thể hiện tính xúc tác tốt cả trong ánh sáng

sáng tử ngoại và khả kiến, trong đó trong vùng tử ngoại hiệu suất loại bỏ MB của ZnO tốt hơn trong vùng khả kiến. Mẫu ZnO/CuO thể hiện tính xúc tác trung bình trong ánh sáng tử ngoại nhưng lại rất tốt trong ánh sáng khả kiến. Quá trình phân hủy MB đạt 92% sau 60 phút chiếu ánh sáng khả kiến và diễn ra hoàn toàn sau 120 phút. Hoạt tính xúc tác trong vùng khả kiến của ZnO/CuO cao hơn hoạt tính xúc tác của ZnO và CuO, điều này cho thấy rằng tích hợp p-CuO và n-ZnO ở kích thước nano làm gia tăng đáng kể hoạt tính xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu.

Như thể hiện ở Hình 4c, điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của mẫu ZnO/CuO được xác định bằng phương pháp trôi pH [26] có giá trị khoảng 7,9. Tại pH thấp hơn 7,9 bề mặt của ZnO/CuO tích điện dương và có khuynh hướng đẩy các cation MB thông qua lực đẩy tĩnh điện. Khi pH tăng từ 2 đến 7, điện tích dương trên bề mặt giảm dần, từ đó tăng dần hiệu quả xử lý MB. Khi pH lớn hơn 7,9 bề mặt của mẫu ZnO/CuO tích điện âm, khi đó cation MB sẽ dễ dàng tiến đến bề mặt của chất xúc tác nhờ lực hút tĩnh điện. Như vậy, khi pH lớn hơn pH_{pzc} sẽ thuận lợi cho quá trình xúc tác phân hủy MB.

Phổ tử ngoại-khả kiến của dung dịch MB trong quá trình xúc tác được thể hiện ở hình Hình 5a. Dải hấp thụ tại bước sóng 292 nm đặc trưng cho vòng thơm benzen và dải hấp thụ tại 664 nm đặc trưng cho nhóm màu kết hợp $-N=N-$ của phân tử MB. Cường độ của các dải hấp thụ giảm theo thời gian chiếu sáng và hoàn toàn biến mất sau 90 phút chiếu sáng. Sự mất màu của dung dịch MB có thể là do sự phá hủy của nhóm mang màu $-N=N-$ trong quá trình xúc tác. Chỉ số COD của dung dịch MB được kiểm tra trong quá trình xúc tác để chứng minh sự phân hủy MB. Có thể thấy ở Hình 5b, chỉ số COD của dung dịch trước phản ứng là 28,2 mg/L và sau 90 phút chiếu sáng COD giảm còn 0,13 mg/L (giảm 99,53%). Kết quả này chứng tỏ quá trình quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu ZnO/CuO dưới ánh sáng khả kiến đã khoáng hóa hầu như hoàn toàn.

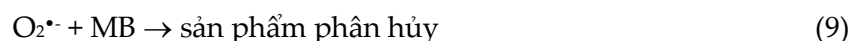
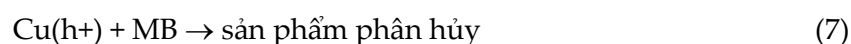
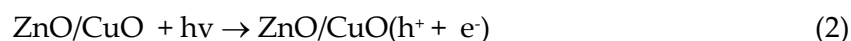


Hình 5. a) Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch MB tại khác thời điểm khác nhau và b) COD của dung dịch MB trong quá trình xúc tác

($V=500$ mL; $C_0=10$ mg/L; $m=400$ mg; thời gian hấp phụ = 60 phút).

3.2.2. Cơ chế xúc tác

Có hai cơ chế thường được sử dụng để giải thích cho quá trình quang xúc tác của các oxit lưỡng kim ZnO/CuO ở vùng ánh sáng khả kiến. Thứ nhất, sự thay thế Cu vào mạng ZnO dẫn đến sự hình thành các oxit hỗn hợp cùng với các dải năng lượng trung gian Cu3d nằm giữa dải dẫn (CB) và dải hóa trị (VB) của ZnO. Ánh sáng nhìn thấy có thể kích thích các electron từ dải VB của ZnO đến mức Cu3d hoặc từ mức Cu3d đến CB để tạo thành các cặp electron/lỗ trống (e^-/h^+). Mặc dù bán kính ion của Zn^{2+} (0,74 Å) và Cu^{2+} (0,73 Å) khá giống nhau, nhưng sự hình thành các oxit hỗn hợp như vậy là không thể vì cấu trúc tinh thể của ZnO (lục giác) và CuO (đơn tà) khác nhau. Thứ hai, các oxit chỉ tiếp xúc ở cấp độ nano để tạo thành các cấu trúc dị thể, cơ chế ghép bán dẫn như vậy có thể được sử dụng để giải thích tính xúc tác trong trường hợp này.

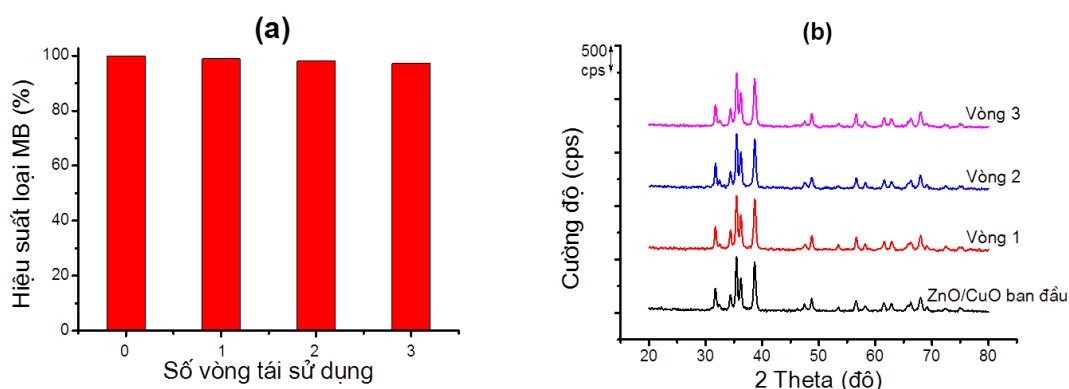


Do vị trí của dải dẫn của CuO và ZnO lần lượt là -4,07 eV và -4,35 eV (so với chân không) [5; 27] và giá trị của vùng cấm của CuO và ZnO tương ứng là 1,94 và 3,19 eV (như được xác định ở trên) nên vị trí biên của dải hóa trị sẽ là -6,01 eV (đối với CuO) và -7,54 eV (đối với ZnO). Do sự hấp thụ ánh sáng mạnh của CuO trong vùng ánh sáng khả kiến, các electron trong CuO nhận năng lượng và bị kích thích bức khỏi vùng hóa trị di chuyển đến vùng dẫn từ đó tạo cặp e^-/h^+ . Do CuO có vị trí vùng dẫn ít âm hơn ZnO nên khi được tạo ra các electron sẽ di chuyển sang vùng dẫn của ZnO, vì thế tránh được sự tái tổ hợp nhanh chóng của các cặp electron e^- và lỗ trống h^+ (pt. 2, 3). Mặt khác, các phân tử MB ở trạng thái tĩnh có mức năng lượng -5,67 eV có thể bị kích thích bằng ánh sáng khả kiến và trở nên bị kích thích MB^* có mức năng lượng -3,81 eV [28; 29]. (pt. 4). MB có thể đóng vai trò là chất nhạy quang cung cấp bổ sung các electron vào vùng dẫn của CuO và ZnO (pt. 5, 6). Thế của vùng hóa trị của CuO âm hơn so với MB, do đó các lỗ trống h^+ có thể oxy hóa MB để tạo thành các sản phẩm phân hủy (pt. 7). Mặt khác, do vị trí biên của vùng dẫn của ZnO (-4,35 eV) âm hơn thế tiêu chuẩn $E^\circ (O_2/O_2^{\bullet-})$ (-4,17 eV) [30], nên các electron trên vùng dẫn của ZnO có thể

phản ứng với O_2 tạo ra gốc superoxit $O_2^{\bullet}$ (pt. 8). Các gốc superoxit này có thể oxy hóa mạnh MB để tạo thành các sản phẩm phân hủy kém bền (pt. 9).

3.2.3. Khảo sát khả năng tái sử dụng

Khả năng tái sử dụng là một yếu tố quan trọng để đánh giá khả năng ứng dụng trong thực tế của vật liệu xúc tác dị thể. Sau khi sử dụng, ZnO/CuO được tách khỏi dung dịch bằng ly tâm, rửa sạch với nước và với rượu để loại bỏ MB. Sau đó, vật liệu được sấy ở $120^\circ C$ trong 15 giờ và được sử dụng ở những lần xúc tác tiếp theo.



Hình 6. a) Hiệu suất phân hủy MB của ZnO/CuO qua nhiều tái sử dụng;

b) Giản đồ XRD của ZnO/CuO sau 4 vòng tái sử dụng

($V = 1000\text{ mL}$, $C_0 = 10\text{ mg/L}$, $m = 800\text{ mg}$; thời gian hấp phụ = 60 phút; thời gian chiếu sáng = 80 phút).

Ở Hình 6a, ta có thể thấy hiệu suất phân hủy MB của ZnO/CuO chỉ giảm nhẹ từ 100% xuống còn 97,2% sau 3 lần tái sử dụng. Giản đồ XRD của mẫu ZnO/CuO hầu như không thay đổi sau khi 4 lần sử dụng, chứng tỏ vật liệu có độ bền cao trong quá trình sử dụng (Hình 6b). Như vậy có thể thấy, ZnO/CuO có sự ổn định cao về mặt cấu trúc và hoạt tính xúc tác trong quá trình sử dụng lâu dài.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu lưỡng oxit ZnO/CuO được tổng hợp thành công bằng phương pháp phân hủy nhiệt từ vật liệu khung cơ kim trên cơ sở Zn/Cu-MOF-199. Lưỡng oxit ZnO/CuO thu được có cấu trúc 3D được tạo từ các hạt bát diện và có hoạt tính xúc tác phân hủy phẩm màu nhuộm xanh methylen trong vùng ánh sáng khả kiến cao hơn so với đơn oxit ZnO và CuO. Độ rộng của vùng cấm của ZnO/CuO có giá trị khoảng 2,7 eV. Các kết quả nghiên cứu cho thấy lưỡng oxit ZnO/CuO có thể sử dụng như một vật liệu quang xúc tác triển vọng trong thực tế để xử lý các hợp chất hữu cơ trong nước thải công nghiệp nhờ có hoạt tính xúc tác cao, độ ổn định và khả năng tái sử dụng cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. M. Hassan, and C. M. Carr (2018). A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents, *Chemosphere*.
- [2]. M. T. Thanh, T. V. Thien, P. D. Du, N. P. Hung, and D. Q. Khieu (2018). Iron doped zeolitic imidazolate framework (Fe-ZIF-8): synthesis and photocatalytic degradation of RDB dye in Fe-ZIF-8, *Journal of Porous Materials*, Vol. 25 (3), pp. 857-869.
- [3]. P. Li, Z. Wei, T. Wu, Q. Peng, and Y. Li (2011). Au– ZnO hybrid nanopyramids and their photocatalytic properties, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133 (15), pp. 5660-5663.
- [4]. W. Wu, S. Zhang, X. Xiao, J. Zhou, F. Ren, L. Sun, and C. Jiang (2012). Controllable synthesis, magnetic properties, and enhanced photocatalytic activity of spindle-like mesoporous α -Fe₂O₃/ZnO core-shell heterostructures, *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 4 (7), pp. 3602-3609.
- [5]. A. Kargar, Y. Jing, S. J. Kim, C. T. Riley, X. Pan, and D. Wang (2013). ZnO/CuO heterojunction branched nanowires for photoelectrochemical hydrogen generation, *Acs Nano*, Vol. 7 (12), pp. 11112-11120.
- [6]. B. Li, and Y. Wang (2010). Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO–CuO nanocomposite, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 47 (5), pp. 615–623.
- [7]. O. Yaghi, and H. Li (1995). Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 117 (41), pp. 10401-10402.
- [8]. S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams (1999). A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n, *Science*, Vol. 283, pp. 1148-1150.
- [9]. S. L. Ho, I. C. Yoon, C. S. Cho, and H.-J. Choi (2015). A recyclable metal-organic framework MOF-199 catalyst in coupling and cyclization of β -bromo- α,β -unsaturated carboxylic acids with terminal alkynes leading to alkylidenefuranones, *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 791, pp. 13-17.
- [10]. Y. Jiang, X. Zhang, X. Dai, W. Zhang, Q. Sheng, H. Zhuo, Y. Xiao, and H. Wang (2017). Microwave-assisted synthesis of ultrafine Au nanoparticles immobilized on MOF-199 in high loading as efficient catalysts for a three-component coupling reaction, *Nano Research*, Vol. 10 (3), pp. 876-889.
- [11]. A. Banerjee, U. Singh, V. Aravindan, M. Srinivasan, and S. Ogale (2013). Synthesis of CuO nanostructures from Cu-based metal organic framework (MOF-199) for application as anode for Li-ion batteries, *Nano Energy*, Vol. 2 (6), pp. 1158-1163.
- [12]. E. Ghorbani-Kalhor (2016). A metal-organic framework nanocomposite made from functionalized magnetite nanoparticles and HKUST-1 (MOF-199) for preconcentration of Cd (II), Pb (II), and Ni (II), *Microchimica Acta*, Vol. 183 (9), pp. 2639-2647.

- [13]. H. D. Mai, K. Rafiq, and H. Yoo (2017). Nano Metal-Organic Framework-Derived Inorganic Hybrid Nanomaterials: Synthetic Strategies and Applications, *Chemistry-A European Journal*, Vol. 23 (24), pp. 5631-5651.
- [14]. S. Loera-Serna, M. A. Oliver-Tolentino, M. de Lourdes López-Núñez, A. Santana-Cruz, A. Guzmán-Vargas, R. Cabrera-Sierra, H. I. Beltrán, and J. Flores (2012). Electrochemical behavior of $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ metal-organic framework: The effect of the method of synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 540, pp. 113-120.
- [15]. V. Stavila, J. Volponi, A. M. Katzenmeyer, M. C. Dixon, and M. D. Allendorf (2012). Kinetics and mechanism of metal-organic framework thin film growth: systematic investigation of HKUST-1 deposition on QCM electrodes, *Chemical Science*, Vol. 3 (5), pp. 1531-1540.
- [16]. L. H. Wee, M. R. Lohe, N. Janssens, S. Kaskel, and J. A. Martens (2012). Fine tuning of the metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ HKUST-1 crystal size in the 100 nm to 5 micron range, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22 (27), pp. 13742-13746.
- [17]. C. T. Pereira da Silva, B. N. Safadi, M. P. Moisés, J. G. Meneguín, P. A. Arroyo, S. L. Fávaro, E. M. Giroto, E. Radovanovic, and A. W. Rinaldi (2016). Synthesis of Zn-BTC metal organic framework assisted by a home microwave oven and their unusual morphologies, *Materials Letters*, Vol. 182, pp. 231-234.
- [18]. G. A. Tompsett, W. C. Conner, and K. S. Yngvesson (2006). Microwave synthesis of nanoporous materials, *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry*, Vol. 7 (2), pp. 296-319.
- [19]. K. Schlichte, T. Kratzke, and S. Kaskel (2004). Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 73 (1-2), pp. 81-88.
- [20]. P. Sathishkumar, R. Sweena, J. J. Wu, and S. Anandan (2011). Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 171 (1), pp. 136-140.
- [21]. J. Tauc (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Materials Research Bulletin*, Vol. 3 (1), pp. 37-46.
- [22]. K.-F. Lin, H.-M. Cheng, H.-C. Hsu, L.-J. Lin, and W.-F. Hsieh (2005). Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method, *Chemical Physics Letters*, Vol. 409 (4-6), pp. 208-211.
- [23]. Y. Xu, and M. A. Schoonen (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *American mineralogist*, Vol. 85 (3-4), pp. 543-556.
- [24]. Y. S. Chaudhary, A. Agrawal, R. Shrivastav, V. R. Satsangi, and S. Dass (2004). A study on the photoelectrochemical properties of copper oxide thin films, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29 (2), pp. 131-134.
- [25]. K. Santra, C. Sarkar, M. Mukherjee, and B. Ghosh (1992). Copper oxide thin films grown by plasma evaporation method, *Thin Solid Films*, Vol. 213 (2), pp. 226-229.

- [26]. M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marin (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, Vol. 37 (8), pp. 1215-1221.
- [27]. B. Dhale, S. Mujawar, S. Bhattar, and P. Patil (2014). Chemical properties of n-ZnO/p-CuO heterojunctions for photovoltaic applications, *Der Chemica Sinica*, Vol. 5, pp. 59-64.
- [28]. H. Seema, K. C. Kemp, V. Chandra, and K. S. Kim (2012). Graphene-SnO₂ composites for highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight, *Nanotechnology*, Vol. 23 (35), pp. 355705.
- [29]. T. Shen, Z.-G. Zhao, Q. Yu, and H.-J. Xu (1989). Photosensitized reduction of benzil by heteroatom-containing anthracene dyes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 47 (2), pp. 203-212.
- [30]. M. J. Islam, D. A. Reddy, J. Choi, and T. K. Kim (2016). Surface oxygen vacancy assisted electron transfer and shuttling for enhanced photocatalytic activity of a Z-scheme CeO₂-AgI nanocomposite, *RSC Advances*, Vol. 6 (23), pp. 19341-19350.

SYNTHESIS OF BIMETALLIC OXIDE ZnO/CuO COMPOSITE AND APPLICATION FOR PHOTOCATALYST

Pham Thi Thuan^{1,4}, Nguyen Thi Hai Ngoc^{2,4}, Tran Thien Tri³,

Lương Văn Tri⁴ Tran Thanh Minh^{5*}

¹Huynh Thuc Khang High School, Quang Ngai

²Pleiku High School, Pleiku, Gia lai

³Nguyen Chi Thanh High School, Pleiku, Gia Lai

⁴Nguyen Chi Thanh High School, Pleiku, Gia Lai

⁵University of Sciences, Hue University

*Email: trthminh@gmail.com

ABSTRACT

This paper presents a study on the synthesis of ZnO/CuO composite by the thermal decomposition of metal organic framework material zinc/copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (Zn/Cu-BTC) and application for degradation of methylene blue (MB) under visible light. The characterization of resulting materials was revealed by X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM), nitrogen adsorption/desorption isotherms, and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. Catalytic activity, mechanism of catalysis and recyclability of ZnO/CuO for MB

were studied. It was found that the obtained ZnO/CuO composite with porous octahedral particles around 5-10 μm exhibited excellently the visible light driven photocatalytic degradation superior to monocomponent of ZnO or CuO and its catalytic activity was almost unchanged significantly after several recycles.

Keywords: ZnO/CuO, photocatalysis, methylene blue, Zn/Cu-BTC



Phạm Thị Thuận sinh ngày 24/08/1986 tại Quảng Ngãi. Bà tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học năm 2008 tại trường Đại học Quy Nhơn. Hiện tại đang là giáo viên Hóa học tại trường THPT Huỳnh Thúc Kháng, TP Quảng Ngãi, tỉnh Quảng Ngãi.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa vô cơ



Trần Thiên Trí sinh ngày 02/11/1979 tại Bình Định. Ông tốt nghiệp Cử nhân sư phạm chuyên ngành Hóa học năm 2001 tại Trường Đại học Quy Nhơn. Hiện ông là Giáo viên tại Trường Trung học phổ thông Nguyễn Chí Thanh, thành phố Pleiku, tỉnh Gia Lai.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lý thuyết và Hóa lý.



Lương Văn Trí sinh ngày 10/09/1980. Ông tốt nghiệp Cử nhân sư phạm ngành Hóa học năm 2004 tại Trường Đại học Quy Nhơn, tốt nghiệp Thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và hóa lý tại Trường Đại học Quy Nhơn. Hiện ông là Giáo viên tại trường trung học phổ thông Lê Lợi, thành phố Pleiku, tỉnh Gia Lai.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lý thuyết & Hóa lý



Nguyễn Thị Hải Ngọc sinh ngày 10/04/1982 tại Gia Lai. Bà tốt nghiệp Cử nhân sư phạm ngành Hóa học năm 2004 tại Trường Đại học Quy Nhơn. Hiện bà là Giáo viên tại trường trung học phổ thông Pleiku, thành phố Pleiku, tỉnh Gia Lai.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lý thuyết & Hóa lý

