

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA TỶ LỆ BẠC TRONG VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE ZnO-Ag ĐẾN HIỆU QUẢ QUANG XÚC TÁC ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG XỬ LÝ Cr^{6+} TRONG NƯỚC THẢI THÀNH Cr^{3+} DƯỚI ÁNH SÁNG MẶT TRỜI

SYNTHETIC AND SURVEYING THE EFFECTS OF SILVER PROPORTION IN ZnO-Ag NANOCOMPOSITE MATERIALS ON THE EFFICIENT ACTIVITIES OF PHOTOGRAPHY INDICATIONS APPLICATIONS OF Cr^{6+} TREATMENT IN WASTE WATER BECOMES Cr^{3+} UNDER SUNSHINE

Nguyễn Khắc Hoàng¹, Cao Thị Thu Huệ², Phùng Mỹ Linh², Lê Thị Nhung³, Nguyễn Thị Thúy¹, Nguyễn Văn Hoàn^{4,*}

TÓM TẮT

Vật liệu nanocomposite ZnO-Ag được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt, sử dụng kẽm axetat và bạc nitrat. Hình thái cấu trúc, thành phần của vật liệu tổng hợp đã được xác định bằng các kỹ thuật đo bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), phép đo phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis). Các hạt nano Ag có kích thước dao động từ 40 đến 50nm liên kết với các hạt nano ZnO có kích thước từ 50 đến 250nm được quan sát thấy trên kết quả đo kính hiển vi điện tử quét SEM. Qua kết quả đo phổ EDX, sự xuất hiện của các nguyên tố O, Ag, Zn và không có sự xuất hiện của các nguyên tố lạ. Điều này khẳng định đã tổng hợp thành công vật liệu nanocomposit ZnO-Ag có độ tinh khiết cao. Sự chuyển dịch bước sóng hấp thụ từ vùng tử ngoại sang vùng ánh sáng khả kiến khi đưa Ag vào ZnO cũng được khảo sát qua kết quả đo phổ UV-Vis của vật liệu.

Từ khóa: Quang xúc tác, ZnO-Ag, Cr^{6+} trong môi trường nước

ABSTRACT

The ZnO-Ag nanocomposite was synthesized by hydrothermal method, using zinc acetate and silver nitrate. The structural morphology and composition of the synthesized materials were determined by measuring techniques by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), ultraviolet absorption spectroscopy - visible (UV-Vis). Ag nanoparticles with sizes ranging from 40 to 50nm bound to ZnO nanoparticles with sizes from 50 to 250nm were observed on the SEM scanning electron microscopy results. Through the results of EDX spectroscopy, the appearance of O, Ag, Zn elements and no appearance of foreign elements. This confirms the successful synthesis of ZnO-Ag nanocomposites with high purity. The absorption wavelength shift from the ultraviolet to the visible light region when Ag is added to ZnO is also investigated through the UV-Vis spectroscopy results of the material.

Keywords: Photocatalyst, ZnO-Ag, Cr^{6+} in water.

¹Lớp CNH1 - K12, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Lớp CNH1 - K11, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

³Lớp CNH2 - K11, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

⁴Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: nguyenvanhoan@hau.edu.vn

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong đời sống và sản xuất công nghiệp, hoạt động từ các nhà máy, xí nghiệp làm phát sinh ra những chất thải độc hại, gây ô nhiễm là điều không tránh khỏi. Trong đó, lượng chất thải từ ngành công nghiệp như mạ điện, dệt, nhuộm,... chứa một lượng lớn Crom (VI) dư thừa sau khi sử dụng, chất thải chứa Crom (VI) có tác hại lớn đối với con người cùng hệ sinh thái môi trường.

Công nghệ ngày càng phát triển vượt bậc, ngành vật liệu khoa học vì thế cũng được phát triển mạnh mẽ, đã có nhiều tác giả trên thế giới công bố các kết quả nghiên cứu về xử lý kim loại nặng trong nước từ các nguồn phát thải khác nhau. Trong đó, vật liệu nano xúc tác quang đã và đang được các nhà khoa học quan tâm, chú trọng phát triển với mong muốn hướng tới một ngành vật liệu tiên tiến ứng dụng xử lý môi trường. Nổi bật hơn cả trong các nghiên cứu hiện nay về vật liệu nano xúc tác quang là nano kẽm oxit.

Kẽm oxit (ZnO) là chất bán dẫn loại II-VI, hứa hẹn ứng dụng trong các lĩnh vực điốt phát quang màu xanh, cực tím hoặc điốt laser và đặc biệt trong lĩnh vực quang xúc tác do có độ rộng vùng cấm là 3,37eV, năng lượng liên kết của exciton lớn hơn 60meV [1,2].

Vật liệu kẽm oxit là đối tượng được nhiều sự quan tâm và nghiên cứu. Trong các ứng dụng của nó thì khả năng ứng dụng quang xúc tác trong sự phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường đang nhận được nhiều sự quan tâm. Vì ZnO có phổ hấp thụ ánh sáng mặt trời rộng và là vật liệu rẻ tiền với phương pháp chế tạo đơn giản [3,4].

Các nghiên cứu gần đây cho thấy: cách tăng hoạt tính quang xúc tác của ZnO đó là làm giảm năng lượng vùng cấm của ZnO bằng cách pha tạp kim loại hay phi kim. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên

cứ, chế tạo vật liệu ZnO pha tạp Ag do nano bạc đạt được nhiều thành tựu trong xử lý chất thải. Các phương pháp phân tích: kính hiển vi điện tử quét SEM, phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) được sử dụng để chứng minh rằng ion Ag được đưa vào mạng tinh thể của ZnO. Sự ảnh hưởng của tỷ lệ bạc đến hoạt tính quang xúc tác của ZnO khi xử lý Crom (VI) trong môi trường nước cũng được khảo sát.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất dụng cụ

- **Hóa chất:** Kẽm axetat ($Zn(CH_3COO)_2$), bạc nitrat ($AgNO_3$), kalipemanganat ($KMnO_4$), amoniac (NH_3), axit cloric (HCl), hydro peoxit (H_2O_2), Amoni bicarbonat (NH_4HCO_3), etylen glycol ($CH_2OH)_2$, kalidicromat ($K_2Cr_2O_7$), natrihydroxit ($NaOH$), axit sunfuric (H_2SO_4).

- **Dụng cụ:** Máy khuấy từ, tủ sấy, cân phân tích, máy rung siêu âm, lò nung, máy ly tâm, bếp điện, giấy lọc; cốc chịu nhiệt: 250ml, 500ml, 1000ml; pipet 5ml, 10ml, 50ml; phễu thủy tinh; đĩa thủy tinh.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Hòa tan lượng kẽm axetat và bạc nitrat chuẩn bị vào 140ml etylen glycol trong cốc 500ml, đặt cốc trên máy khuấy từ, khuấy liên tục trong 1 giờ, gia nhiệt tới $70^\circ C$. Thêm vào huyền phù thu được 20ml $NaOH$ 0,5M, tiếp tục khuấy từ 4 giờ ở $70^\circ C$. Phản ứng tiếp tục xảy ra trong nồi hấp có lớp lót Teflon ở $160^\circ C$ trong 20 giờ. Sản phẩm lấy ra được rửa bằng nước khử ion cho hết nhớt rồi rửa lại bằng etanol, tiếp ly tâm 6000 vòng/phút trong 15 phút, rồi đem sấy khô ở $60^\circ C$ trong 8 giờ. Mẫu thu được sau nung tiến hành thu hồi để trong lọ thủy tinh đã rửa sạch, sấy khô và đậy kín.

2.3. Quy trình xử lý Crom dưới ánh sáng mặt trời

2.3.1. Điều kiện và quy trình

Hoạt tính xúc tác của hệ vật liệu ZnO-Ag được thực hiện trong điều kiện như sau:

+ Cân 0,05g vật liệu, cho 100ml dung dịch Cr^{6+} (25mg/l) vào cốc thủy tinh, thêm vào 0,6 ml H_2O_2 .

+ Hệ thí nghiệm được đặt trong bức xạ bằng 4 đèn đèn UVA mô phỏng ánh sáng mặt trời công suất mỗi đèn là 15W có 4-6% tia UV (bước sóng từ 340nm - 315nm).

+ Mẫu được lấy sau 140 phút, ly tâm (6000 vòng/phút) trong 10 phút và đo phổ UV - Vis để xác định nồng độ dung dịch còn lại sau thời gian bức xạ.

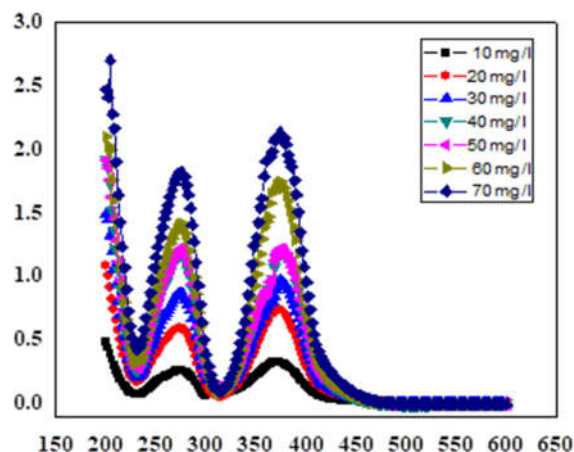
2.3.2. Lập đường chuẩn xác định nồng độ Cr^{6+}

Đầu tiên, chuẩn bị dung dịch Cr^{6+} được pha từ tinh thể $K_2Cr_2O_7$ trong nước cất với các nồng độ khác nhau để xác định lập đường chuẩn.

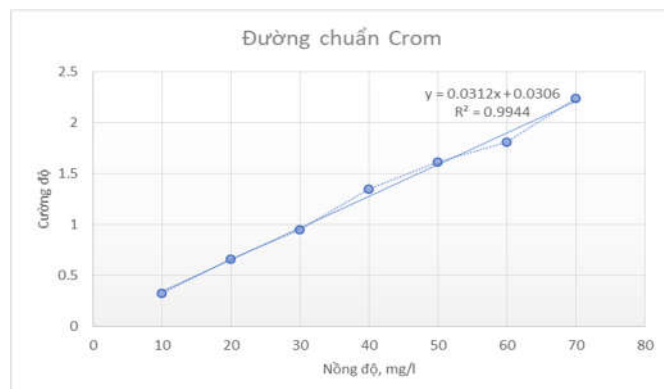
Pha các dung dịch chuẩn nồng độ: 10mg/l, 20mg/l, 30mg/l, 40mg/l, 50mg/l, 60mg/l và 70mg/l. Tiến hành quét phổ dãy dung dịch Cr^{6+} chuẩn bằng máy quang phổ UV-Lambar 35 trong dải bước sóng từ 200 đến 600nm, thu được kết quả như bảng 1.

Bảng 1. Kết quả đo mật độ quang của dãy dung dịch chuẩn Cr^{6+} từ M1-M7

Mẫu	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
C(mg/l)	10	20	30	40	50	60	70
Abs	0,321	0,660	0,946	1,348	1,611	1,81	2,24



Hình 1. Biểu đồ quét phổ của Cr^{6+} từ 200 - 600nm



Hình 2. Biểu đồ đường chuẩn của Cr^{6+}

Từ hình 1 và 2 cho thấy, trong khoảng nồng độ Cr^{6+} từ 10mg/l đến 70mg/l sự phụ thuộc của mật độ quang vào nồng độ Cr^{6+} là bậc 1, phép đo mật độ quang tuân theo định luật Lambert-Beer. Vì vậy, đồ thị trên hình 2 được sử dụng làm đường chuẩn cho phép phân tích đo quang xác định nồng độ Cr^{6+} phục vụ cho mục đích nghiên cứu tiếp theo.

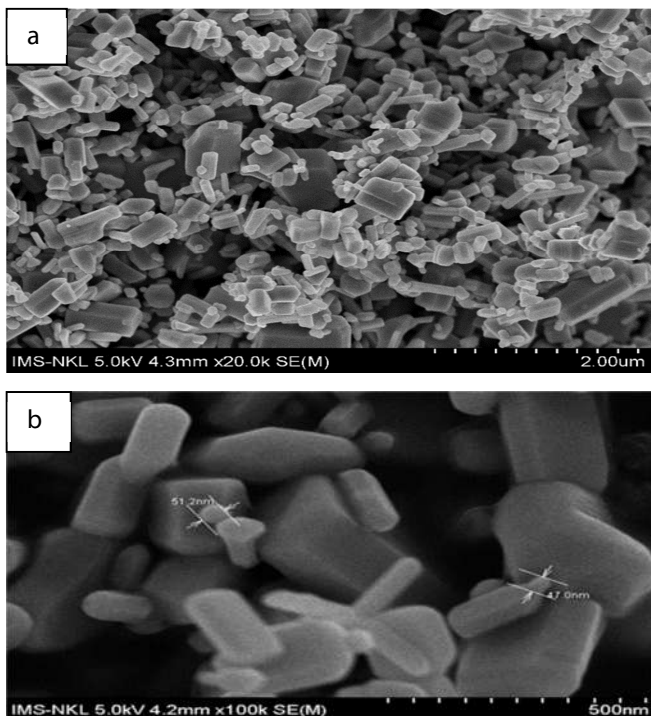
Phương trình hồi quy của đường chuẩn trên là $y = 0,0312x + 0,0306$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,9944$. Dựa vào đường chuẩn này để tính được nồng độ còn lại của Cr^{6+} trong dung dịch khi biết cường độ hấp thụ quang trong quá trình thực nghiệm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả chụp SEM của vật liệu

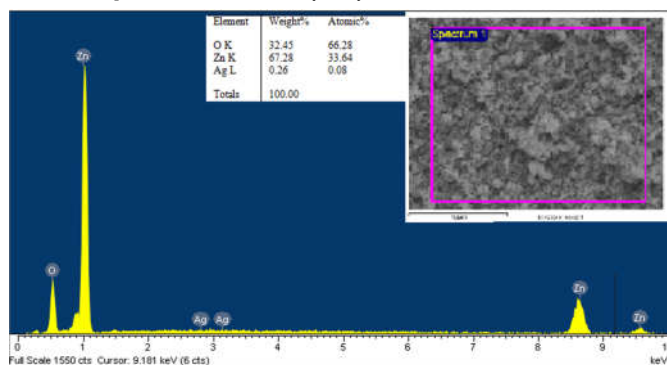
Vật liệu sau khi tổng hợp và được đem nung ở $600^\circ C$ trong 3 giờ tạo ra các hạt nano Ag có kích thước khá đồng đều nhau, các hạt này có sự kết hợp liên kết với các hạt kẽm. Có khoảng trống giữa các khối hạt với nhau làm cho bề mặt vật liệu tương đối xốp, kích thước trung bình hạt nano Ag nằm trong khoảng 40 - 50nm. Hạt nano ZnO thu

được có hình lục giác, là cấu trúc tự nhiên của ZnO, đường kính ZnO dao động từ 50 đến 250nm. Những hạt kích thước nhỏ hơn 100nm chiếm đa số. Các phần tử này cho tính chất quang xúc tác tốt. Sự phân bố tương đối đồng đều của các phần tử Ag trong ZnO có thể quan sát được trên ảnh SEM ở hình 3 cho thấy các phần tử nano Ag bám dính lên bề mặt của các phần tử nano ZnO. Vật liệu sắp xếp hỗn độn tạo ra nhiều khoảng trống và lỗ xốp.



Hình 3. Ảnh SEM mẫu vật liệu Ag-ZnO (tỉ lệ mol Ag:ZnO=3:10) ở các độ phân giải khác nhau

3.2. Kết quả đo EDX của vật liệu



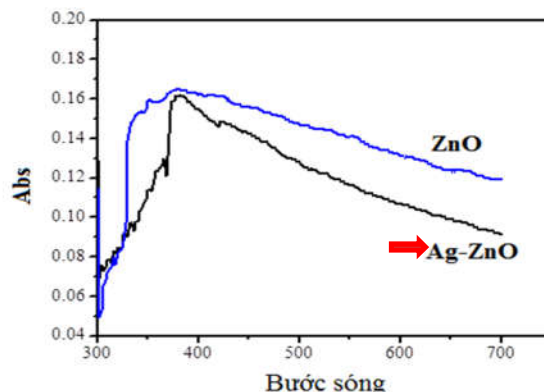
Hình 4. Kết quả đo EDX của vật liệu

Từ hình 4 ta thấy, trong phổ EDX của vật liệu nanocomposit Ag-ZnO đã tổng hợp có mặt của các nguyên tố O, Ag, Zn. Ngoài ra, không thấy sự có mặt của nguyên tố lạ. Kết quả này chứng minh sự tồn tại Ag trong mẫu và vật liệu thu được có độ tinh khiết cao.

3.3. Kết quả chụp UV-Vis

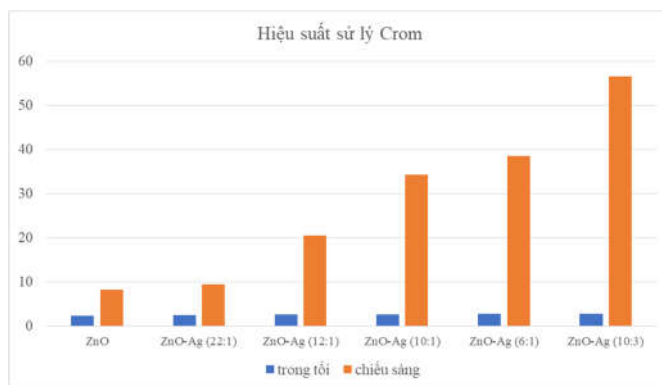
Với vật liệu ZnO hấp thụ ở bước sóng 325nm, còn bước sóng hấp thụ của vật liệu ZnO-Ag trong khoảng 370 - 430nm.

Có thể thấy, khi pha tạp Ag vào vật liệu ZnO - Ag thì bước sóng được cải thiện hơn, bước sóng hấp thụ mới nằm trong vùng ánh sáng nhìn thấy.



Hình 5. Kết quả chụp UV-Vis mẫu ZnO và ZnO-Ag

3.4. Đánh giá hiệu suất xử lý Crom (VI) trong môi trường nước



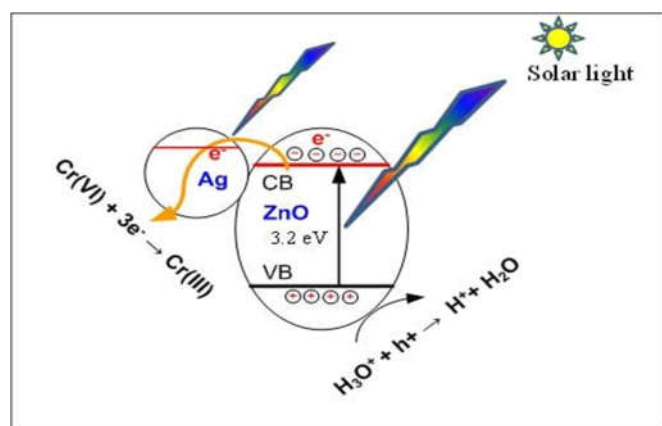
Hình 6. Hiệu suất xử lý Crom của các mẫu

Kết quả bảng 2 và hình 6 cho ta thấy, các mẫu vật liệu ban đầu được đặt trong bóng tối khuấy 30 phút, nồng độ Cr⁶⁺ giảm không đáng kể 2,295%. Kết quả này cho thấy Cr⁶⁺ không bị khử khi được chiếu sáng trong điều kiện không có xúc tác mà do sự hấp phụ chất màu lên vật liệu xúc tác. Khi chiếu sáng và có xúc tác, nồng độ Cr⁶⁺ giảm mạnh ở các mẫu cho thấy hiệu quả quang xúc tác của vật liệu, tuy nhiên có sự khác biệt khá rõ khi sử dụng các vật liệu khác nhau cụ thể như sau: Sau 140 phút chiếu sáng hiệu suất khử Cr⁶⁺ đối với mẫu chỉ có ZnO bằng 8,216%, mẫu chứa Ag-ZnO (3:10) cho hiệu suất khử Cr⁶⁺ cao nhất đạt 56,57%. Khi tỷ lệ Ag càng cao thì hiệu suất xử lý Crom cũng tăng theo. Kết quả chứng minh tính chất quang xúc tác của vật liệu có chứa nano Ag cao hơn so với vật liệu ZnO không có nano Ag. Như vậy, sự pha tạp Ag làm tăng hiệu quả quang xúc tác của vật liệu. Kết quả này có được có thể do sự hình thành các điện tử khi phần tử nano Ag hấp thụ năng lượng ánh sáng, đồng thời các phần tử này còn là các bẫy electron do ZnO sinh ra làm ức chế sự tái tổ hợp các điện tích - lỗ trống dẫn đến sự tăng hoạt tính quang xúc tác.

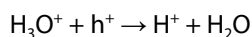
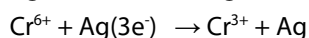
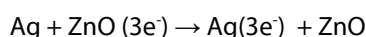
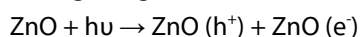
Hình 7 giải thích cơ chế xúc tác quang xử lý Cr⁶⁺ trong dung dịch nước trên cơ sở vật liệu Ag/ZnO dưới ánh sáng mặt trời.

Bảng 2. Hiệu suất xử lý Crom của các mẫu

Mẫu	Mẫu không vật liệu	ZnO		ZnO:Ag = 6:1		ZnO:Ag = 10:1		ZnO:Ag = 10:3		ZnO:Ag = 12:1		ZnO:Ag = 22:1	
		Sau 30 phút khuấy trong bóng tối	Sau 140 phút chiếu sáng	Sau 30 phút khuấy trong bóng tối	Sau 140 phút chiếu sáng	Sau 30 phút khuấy trong bóng tối	Sau 140 phút chiếu sáng	Sau 30 phút khuấy trong bóng tối	Sau 140 phút chiếu sáng	Sau 30 phút khuấy trong bóng tối	Sau 140 phút chiếu sáng	Sau 30 phút khuấy trong bóng tối	Sau 140 phút chiếu sáng
Cường độ hấp thụ ở 373nm	0,8106	0,792	0,74	0,788	0,498	0,789	0,53	0,788	0,35	0,789	0,64	0,79	0,73
Nồng độ Cr ⁶⁺ ở 373nm (mg/l)	25	22,4	22,74	24,27	14,98	24,31	16,01	24,27	10,24	24,3	19,53	24,34	22,42
Hiệu suất xử lý	0	2,295	8,216	2,776	38,56	2,665	34,25	2,788	56,57	2,665	20,55	2,54	9,45

Hình 7. Cơ chế xúc tác quang xử lý Cr⁶⁺

Do sự khác nhau về mức năng lượng Fermi, các electron sinh ra trong ZnO được chuyển đến Ag. Các electron trên bề mặt Ag đóng vai trò là tác nhân khử Cr(VI) thành Cr(III).



Cơ chế này làm sáng tỏ những kết quả thực nghiệm đã nghiên cứu được ở trên.

4. KẾT LUẬN

Sau quá trình nghiên cứu tổng hợp và khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ bạc trong vật liệu nanocomposite ZnO-Ag đến hiệu quả quang xúc tác định hướng ứng dụng xử lý Cr⁶⁺ trong nước thải thành Cr³⁺ dưới ánh sáng mặt trời đã thu được những kết quả sau:

Tổng hợp và khảo sát đặc trưng hình thái cấu trúc, thành phần, khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu nanocomposite Ag-ZnO bằng các phép đo SEM, UV-Vis, EDX,... Qua kết quả đo SEM, ta thấy hạt nano Ag có kích thước dao động từ 40 - 50nm, hạt nano ZnO có kích thước

từ 50 - 250nm. Qua kết quả đo UV-Vis, ta thấy khi ta đưa bạc vào, bước sóng hấp thụ của ZnO được mở rộng sang vùng ánh sáng khả kiến.

Khảo sát được ảnh hưởng của tỷ lệ Ag đến hiệu suất phân hủy Crom dưới ánh sáng mặt trời, nhận thấy mẫu với tỷ lệ Ag/ZnO = 3:10 có hiệu suất phân hủy Crom cao nhất là 56,57%. Như vậy, khảo sát đã chứng minh được rằng tỉ lệ bạc trong vật liệu nanocomposite ZnO-Ag có ảnh hưởng tới hiệu quả quang xúc tác định hướng ứng dụng xử lý Cr⁶⁺ thành Cr³⁺ trong môi trường nước dưới ánh sáng mặt trời.

Kết quả nghiên cứu đã góp phần làm hiện thực hoá hơn các giải pháp xử lý ô nhiễm môi trường, đặc biệt trong lĩnh vực xử lý nước thải chứa kim loại nặng Crom. Hướng nghiên cứu này cũng có thể là một con đường mới, mở ra những nghiên cứu sâu hơn sau này về lĩnh vực ứng dụng xúc tác quang, từ đó góp phần làm giảm sự tác động của hoạt động công nghiệp đến môi trường, cũng như cuộc sống sinh hoạt của con người.

TÀI LIỆU KHAM KHẢO

- [1]. M. Vaseem, A. Umar, Y. Hahn, 1988. *ZnO Nanoparticles: Growth, Properties and Applications*. Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, Vol. 5, pp 1-36.
- [2]. B. Wang et al., 2009. *Effects of Cr-doping on the photoluminescence and ferromagnetism at room temperature in ZnO nano materials prepared by soft chemistry route*. Mater. Chem. Phys., Vol. 113, No. 1, pp. 103-106.
- [3]. R. Velmurugan, M. Swaminathan, 2011. *An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 95, No. 3, pp. 942-950.
- [4]. M. Pirhashemi, A. Habibi-Yangjeh, S. Rahim Pouran, 2018. *Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts*. J. Ind. Eng. Chem., Vol. 62, pp. 1-25.