

# TỔNG HỢP NANO KẼM OXIT ỨNG DỤNG QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY XANH METHYLEN

Hồ Thị Ngọc Sương\*, Nguyễn Hưng Thủy,  
Nguyễn Thị Thùy Linh, Nguyễn Viễn Tường

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

\*Email: suonghtn@hufi.edu.vn

Ngày nhận bài: 10/6/2022; Ngày chấp nhận đăng: 25/11/2022

## TÓM TẮT

Vật liệu nano kẽm oxit được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với tiền chất ban đầu là kẽm axetat dihydrat. Mẫu xúc tác được tổng hợp có nhiệt độ nung trong khoảng 400-700 °C. Cấu trúc đặc trưng của vật liệu nano kẽm oxit được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả cho thấy kích thước tinh thể nano kẽm oxit trong khoảng 22-32 nm, có hiệu quả cao trong quang xúc tác phân hủy xanh methylen. Tính chất quang xúc tác được đánh giá thông qua quá trình phân hủy xanh methylen dưới ánh sáng khả kiến, sử dụng đèn compact 26 W. Xúc tác nano kẽm oxit tổng hợp ở nhiệt độ nung 400 °C đạt hiệu quả quang xúc tác cao nhất là 95,1% sau 4 giờ chiếu xạ.

*Từ khóa:* Xúc tác quang, ZnO, hạt nano, phương pháp sol-gel, xanh methylen.

## 1. GIỚI THIỆU

Thuốc nhuộm hữu cơ được biết đến như một nhóm chất ô nhiễm chính, xuất hiện trong nước thải của các ngành công nghiệp như mỹ phẩm, dệt, da, in ấn, thuốc và cao su [1]. Đây là những mối đe dọa lớn đối với con người, động vật và hệ sinh thái dưới nước bởi khả năng phân hủy sinh học kém và xu hướng gây ung thư của chúng. Hơn nữa, các chất ô nhiễm này cũng có tác động xấu đến tính chất và chất lượng của nước, cản trở sự thẩm thấu của ánh sáng mặt trời làm bất lợi cho cây thủy sinh quang hợp [2]. Việc sử dụng thuốc nhuộm xanh methylen trong nước có thể gây ra nhiều bệnh lý như rối loạn tiêu hóa, khó chịu và thiếu máu, do đó cần thiết phải ngăn chặn tác hại của các thuốc nhuộm này đối với hệ sinh thái [3]. Trong nhiều năm qua, đã có nhiều nghiên cứu được thực hiện để cải thiện nước bị ô nhiễm bằng cách sử dụng các kỹ thuật xử lý nước như sinh học, hóa học, hấp phụ, đông tụ và tách màng [1]. Tuy nhiên, các kỹ thuật trên chỉ tập trung vào việc chuyển đổi các chất ô nhiễm trong nước vào pha rắn dẫn đến việc tạo ra các chất ô nhiễm thứ cấp có thể có tác động gây hại tương đương đối với hệ sinh thái [3]. Vì vậy, cần tìm ra một phương pháp hiệu quả và an toàn để loại bỏ thuốc nhuộm mà không tạo ra chất độc hại thứ cấp nào. Xúc tác quang bán dẫn là một công nghệ để xử lý và cải tạo các vùng nước bị ô nhiễm đã được khám phá trong thời gian gần đây. Công nghệ này có nhiều tiềm năng với ưu điểm là thân thiện với môi trường, chi phí thấp và bền vững, có thể làm sạch nước bị ô nhiễm bởi các thuốc nhuộm mà không tạo ra sản phẩm trung gian độc hại trong hầu hết các trường hợp [3, 4]. Các chất xúc tác quang đã được khám phá trong những năm gần đây bao gồm titan đioxit (TiO<sub>2</sub>), kẽm oxit (ZnO), vonfram oxit (WO<sub>3</sub>) và nhiều chất khác [5]. Trong số các oxit kim loại bán dẫn, ZnO là một trong những bán dẫn loại n tốt nhất về mặt kỹ thuật, rẻ và không độc hại, với các đặc tính điện và quang học độc đáo. Khi ở dạng nano, ZnO trở thành một chất xúc tác quang tuyệt vời [1, 6]. Nano ZnO có thể được tổng hợp bằng các kỹ

thuật vật lý và hóa học khác nhau, bao gồm cắt lazer, phún xạ, nghiền bi, đốt cháy, kết tủa, thủy nhiệt và dung nhiệt [7-10].

Trong nghiên cứu này, các hạt nano oxit kẽm được tổng hợp bằng kỹ thuật sol-gel, hoạt tính quang của các hạt nano ZnO ở các nhiệt độ nung khác nhau đã được khảo sát, đồng thời được sử dụng làm chất xúc tác quang để phân hủy xanh methylen trong dung dịch nước dưới ánh sáng mô phỏng mặt trời.

## **2. THỰC NGHIỆM**

### **2.1. Tổng hợp vật liệu nano ZnO**

Kẽm axetat dihydrat  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (Sigma > 98,0%) được sử dụng làm tiền chất của ZnO, NaOH được sử dụng để tạo môi trường phân tán của hỗn hợp. Ethanol (EtOH, 99,5%) được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm.

Quá trình tổng hợp nano ZnO bao gồm các bước sau:  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  được hòa tan trong 60 mL ethanol, đun nóng và khuấy liên tục ở nhiệt độ 60 °C. Tương tự, NaOH cũng được hòa tan riêng trong 20 mL ethanol ở cùng điều kiện. Sau khi cả hai chất hòa tan hoàn toàn, dung dịch NaOH được nhỏ từng giọt vào dung dịch của  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  và khuấy mạnh ở nhiệt độ 60 °C. Hỗn hợp được giữ trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó được sấy ở nhiệt độ 120 °C trong 4 giờ và nung trong không khí ở các nhiệt độ 400-700 °C trong 2 giờ sẽ thu được bột nano kẽm oxit.

### **2.2. Đặc trưng vật liệu nano ZnO**

Cấu trúc đặc trưng của vật liệu nano ZnO được xác định bởi XRD, sử dụng D2 Phaser (Bruker) với chiều xạ  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm). Phương pháp đo SEM sử dụng máy JSM-6500F, JEOL dùng để đo hình thái bề mặt của vật liệu.

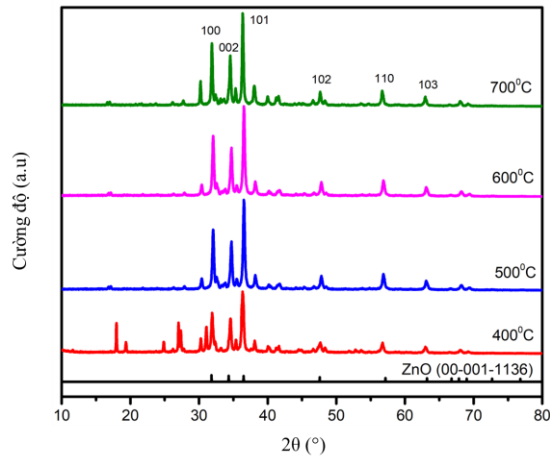
### **2.3. Hoạt tính quang xúc tác**

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu ZnO được đánh giá dựa trên sự phân hủy xanh methylen trong điều kiện phòng thí nghiệm. Bình phản ứng dung tích 500 mL chứa 200 mL dung dịch xanh methylen (nồng độ đầu 10 mg/L) và 200 mg mẫu xúc tác. Suốt quá trình xúc tác quang hóa, hỗn hợp này được khuấy ở nhiệt độ  $30 \pm 2$  °C và được chiếu xạ bởi đèn 26 W compact lamp (Natural light PT 2191-ExoTerra) với bước sóng trong khoảng 390-640 nm, bước sóng có cường độ mạnh nhất tại 540 nm, đèn được đặt phía trên bình phản ứng. Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối trong vòng 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ trước khi chiếu đèn. Các thí nghiệm được thực hiện trong 4 giờ và 5 mL mẫu được lấy ở mỗi khoảng thời gian nhất định. Mỗi mẫu được lọc qua đầu lọc nylon 0,45  $\mu m$  để loại bỏ các hạt và sau đó được xác định bằng máy quang phổ kế Hitachi UV-vis được trang bị nguồn sáng ISSUV/VIS với vùng bước sóng 400- 800 nm. Sự phân hủy của xanh methylen được theo dõi bởi đỉnh hấp thụ của nó ở bước sóng 665 nm.

## **3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

### **3.1. Đặc trưng xúc tác**

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO ở các nhiệt độ nung trong khoảng 400-700 °C được biểu diễn ở Hình 1. Kết quả cho thấy rằng tất cả các mẫu đều có đỉnh đặc trưng của ZnO tại các vị trí  $2\theta$  là  $31,81^\circ$ ,  $34,44^\circ$ ,  $36,31^\circ$ ,  $47,60^\circ$ ,  $56,62^\circ$  và  $63,01^\circ$  tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110) và (103) phù hợp với phổ chuẩn JCPDS 00-001-1136. Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy, khi tăng dần nhiệt độ nung các đỉnh nhiễu xạ của các tạp chất không tinh khiết giảm dần, đồng thời các đỉnh đặc trưng trở nên sắc nét. Điều này chứng tỏ rằng, độ tinh thể hóa của các mẫu tăng dần theo nhiệt độ nung.



Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO theo nhiệt độ nung

Kích thước tinh thể ước tính cho tất cả các mẫu được tính toán bằng phương trình Debye Scherer:

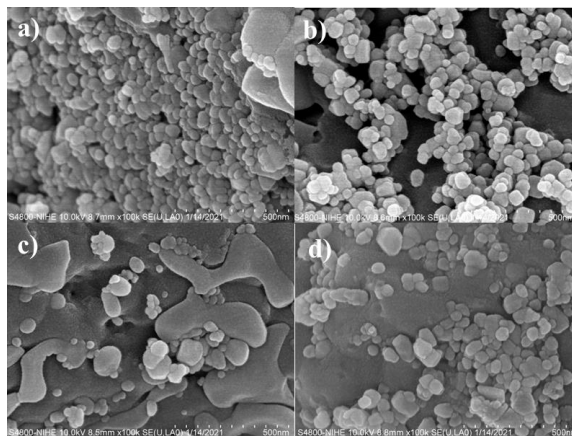
$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Trong đó:  $t$  là kích thước tinh thể,  $\lambda$  là bước sóng,  $B$  là độ bán rộng có cường độ cao nhất (101).  $\theta$  là góc nhiễu xạ Bragg.

Bảng 1 cho thấy các giá trị được tính toán của kích thước tinh thể của các hạt nano ZnO thu được ở các nhiệt độ nung khác nhau. Các hạt nano ZnO nung ở 400 °C có kích thước tinh thể nhỏ nhất (21,9 nm), tiếp theo là các mẫu được nung ở 500 °C, 600 °C (24,9 nm) và cuối cùng ở nhiệt độ 700 °C có kích thước lớn nhất (31,2 nm).

Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến kích thước tinh thể của ZnO

STT	Nhiệt độ nung (°C)	Kích thước tinh thể (nm)
1	400	21,9
2	500	24,9
3	600	24,9
4	700	31,2

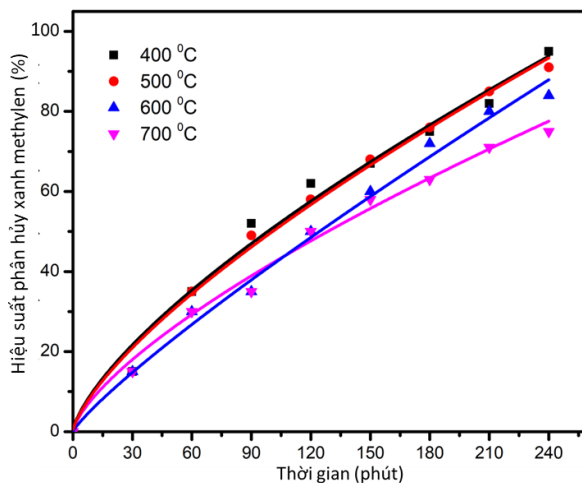


Hình 2. Hình ảnh SEM của ZnO tại nhiệt độ nung a) 400 °C; b) 500 °C; c) 600 °C và d) 700 °C

Hình thái cấu trúc của xúc tác ZnO nung ở 400-700 °C được nghiên cứu qua ảnh chụp SEM, được thể hiện trên Hình 2. Hầu hết các hạt đều có dạng hình cầu và rời rạc. Ban đầu, khi nhiệt độ thấp ở 400 °C và 500 °C, các hạt hình thành rõ ràng và khá đồng nhất, kích thước hạt từ hình ảnh chụp SEM của các mẫu nằm trong khoảng 20-50 nm. Tuy nhiên khi lên đến nhiệt độ 600 °C và 700 °C, hạt có xu hướng dính lại với nhau và kích thước hạt to hơn.

### 3.2. Hoạt tính quang xúc tác

Hiệu suất phân hủy xanh methylen của các mẫu ZnO theo nhiệt độ nung được biểu diễn trên Hình 3. Quá trình phân hủy xanh methylen bằng quang xúc tác được thực hiện trên các hạt nano ZnO có kích thước tinh thể khác nhau để khảo sát ảnh hưởng của kích thước tinh thể đến hiệu suất phân hủy. Hiệu suất phân hủy được tính dựa trên lượng xanh methylen bị phân hủy trong vòng 240 phút. Kết quả cho thấy rằng các mẫu ZnO được nung ở các nhiệt độ 400 °C, 500 °C, 600 °C và 700 °C đạt hiệu quả phân hủy tương ứng là 95,1%, 90,6%, 83,4% và 75% sau 240 phút dưới ánh sáng khả kiến. Rõ ràng, hoạt tính quang của mẫu nung ở 400 °C có giá trị cao nhất là 95,1%, kết quả này có thể là do kích thước tinh thể nhỏ (21,9 nm), hơn nữa, ảnh SEM của mẫu ZnO nung ở 400 °C cho thấy các hạt có kích thước nhỏ và không có sự kết tụ. Theo đó, việc nung ở nhiệt độ 400 °C đã cải thiện diện tích bề mặt riêng của mẫu và tạo ra nhiều vị trí hoạt động, từ đó thúc đẩy phản ứng xúc tác phân hủy xanh methylen. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ nung lên 500-700 °C, kích thước tinh thể tăng lên từ 29,4 -31,2 nm (Bảng 1), đồng thời có sự kết tụ giữa các hạt như được thể hiện trên Hình 2 (b), (c) và (d). Việc này làm giảm diện tích bề mặt riêng và làm giảm sự tiếp xúc giữa xúc tác và dung dịch xanh methylen, dẫn đến hoạt tính quang của xúc tác giảm. Mặc dù, khi nung ở nhiệt độ 400 °C, mẫu ZnO có độ tinh thể hóa không cao nhưng đạt được đến diện tích bề mặt riêng cao. Điều này cho thấy rằng diện tích bề mặt riêng là yếu tố quan trọng đóng vai trò quyết định trong phản ứng quang xúc tác phân hủy xanh methylen. Từ đây, nhiệt độ nung 400 °C được chọn để tổng hợp vật liệu ZnO. Các công trình trên thế giới về sự phân hủy xúc tác quang của vật liệu ZnO đối với các chất ô nhiễm trong nước thải được liệt kê trong Bảng 2. Có thể thấy kết quả nghiên cứu có tính so sánh với các nghiên cứu trước về hoạt tính quang phân hủy.



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu ZnO đến sự phân hủy xanh methylen

*Bảng 2. Các công trình nghiên cứu trên thế giới về nano ZnO*

STT	Năm	Vật liệu	Chất ô nhiễm	Kích thước tinh thể (nm)	Nguồn sáng	Thời gian chiếu xạ (phút)	Hiệu quả (%)	TLTK
1	2021	ZnO	Methylene Blue	12,5	Ánh sáng mặt trời	180	91,4	[2]
2	2020	ZnO	Rhodamine B	16	UV	160	95,4	[3]
3	2020	ZnO	Methylene Blue	19	Ánh sáng mặt trời	300	92	[1]
4	2018	ZnO	Congo red	18	Mô phỏng ánh sáng mặt trời	120	85	[5]
5	2018	ZnO	Titan yellow	52	Khả kiến	60	96	[11]
6	2017	ZnO	Methyl Orange	24	UV	100	81	[4]
7	2008	ZnO-Si	Methylene Blue	32	UV	60	90	[12]
8	2022	ZnO	Xanh methylen	21,9	Khả kiến	240	95	Bài báo

#### 4. KẾT LUẬN

Bài báo đã tổng hợp thành công vật liệu nano ZnO bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc đặc trưng của vật liệu nano ZnO được xác định bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Phổ XRD chứng tỏ rằng mẫu có cấu trúc wurtzite với kích thước tinh thể nano oxit kẽm trong khoảng 22-32 nm. Các hình ảnh SEM cho thấy sự phân bố đồng đều của các hạt nano. Hơn nữa vật liệu có hiệu quả cao trong quang xúc tác phân hủy xanh methylen, đạt hiệu suất 95,1% sau 4 giờ xử lý dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả thu được sẽ là cơ sở để phát triển các chất xúc tác quang nano ZnO ứng dụng trong xử lý môi trường.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Golmohammadi, M., Honarmand M., Ghanbari S. -A green approach to synthesis of ZnO nanoparticles using jujube fruit extract and their application in photocatalytic degradation of organic dyes. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **229** (2020) 117961.
2. Sadiq H., Sher F., Sehar S., Eder C. L., Shengfu Z., Hafiz M.N.I., Fatima Z., Mirza N. - Green synthesis of ZnO nanoparticles from Syzygium Cumini leaves extract with robust photocatalysis applications. *Journal of Molecular Liquids* **335** (2021).
3. Dodoo-Arhin D., Asiedu T., Agyei-Tuffour B., Nyankson E., Obada D., Mwabora. - Photocatalytic degradation of Rhodamine dyes using zinc oxide nanoparticles. *Materials Today: Proceedings* **38** (2021) 809-815.
4. Gawade V. V., Gavade N. L., Shinde H. M., Babar S. B., Kadam A. N., Garadkar K. M. - Green synthesis of ZnO nanoparticles by using Calotropis procera leaves for the photodegradation of methyl orange. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **28** (2017) 14033-14039.

5. Rania E. A., Gallia P., Magnus W., Omer N. - Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **32** (2018) 11-18.
6. Kumar A. - Sol gel synthesis of zinc oxide nanoparticles and their application as nano-composite electrode material for supercapacitor. *Journal of Molecular Structure* **1220** (2020) 128654.
7. Manohar A., Park J., Geleta D. D., Krishnamoorthi C., Thangam R., Kang H., Lee J., - Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for photocatalysis, antibacterial and cytotoxicity in kidney cancer (A498) cell lines. *Journal of Alloys and Compounds* **874** (2021) 159868 .
8. Shamhari N. M., Wee B. S., Chin S. F., Kok K. Y. - Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with small particle size distribution. *Acta Chimica Slovenica* **65** (3) (2018) 578-585.
9. Bulcha B., Tesfaye J. L., Anatol D., Shanmugam R., Dwarampudi L. P., Nagaprasad N. , Bhargavi V. L. N., Krishnaraj R. - Synthesis of zinc oxide nanoparticles by hydrothermal methods and spectroscopic investigation of ultraviolet radiation protective properties. *Journal of Nanomaterials* **2021** (2021) 1-10.
10. Agarwal S., Rai P., Gatell E. N., Llobet E., Güell F., Kumar M., Awasthi K.- Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical* **292** (2019) 24-31.
11. Sukanta P., Sourav M., Jayanta M., Ratul M. - Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using moringa Oleifera Leaf Extract: Investigation of Photocatalytic and Antibacterial Activity. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* **14** (2) (2018) 111-119.
12. Shen W., Li Z., Wan H., Li Y., Guo Q., Zhang Y. - Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by codeposition and sol-gel methods. *J. Hazard Mater* **152** (1) (2008) 172-5.

## ABSTRACT

### PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE USING ZINC OXIDE NANOPARTICLES

Ho Thi Ngoc Suong\*, Nguyen Hung Thuy,  
Nguyen Thi Thuy Linh, Nguyen Vien Tuong  
*Ho Chi Minh City University of Food Industry*  
\*Email: [suoughtn@hufi.edu.vn](mailto:suoughtn@hufi.edu.vn)

Zinc oxide nanoparticles were synthesized by a simple sol-gel method with Zinc acetate dihydrate as the precursor. The photocatalyst structure was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The catalyst was synthesized at 400-700 °C calcination conditions, the results show that the zinc oxide nanocrystal size is 22 - 32 nm, highly effective in photocatalysis, the decomposition of methylene blue. Their photocatalytic activities for methylene blue degradation were evaluated in a batch reactor under simulated visible light using a special 26 W compact lamp. The highest photocatalytic activity for methylene blue degradation was observed at 400 °C, resulting in 95.1% photocatalytic degradation yield after 4 h under visible light irradiations.

*Keywords:* Photocatalyst, ZnO, nanoparticle, sol-gel method, methylene blue.