

HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA ZnO VÀ Mn-ZnO ĐƯỢC TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY

Hoàng Thị Hương Huế*, Nguyễn Đình Bằng, Bùi Thị Ánh Nguyệt

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

Đến Tòa soạn 23-9-2014; Chấp nhận đăng 13-02-2015

Abstract

In this work, manganese-doped and undoped ZnO photocatalysts were synthesized by the combustion method using polyvinyl alcohol as a fuel. The synthesized samples were characterized by using X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray (EDX) analysis and UV-Vis spectroscopy. The XRD spectra show that all the samples are hexagonal wurtzite structures. UV-Vis spectroscopy showed significant difference in the optical absorption of Mn-doped ZnO. Enhancement in optical absorption of Mn-doped ZnO indicates that it could be used as an efficient photocatalyst under visible light irradiation. The photo-reduction activities of photocatalysts were evaluated using a basic methylene blue as organic contaminant irradiated with visible light from 36 W compact bulb. It was found that Mn-doped ZnO bleaches methylene blue better than undoped ZnO upon its exposure to the visible light.

Keywords. Mn-doped ZnO, combustion synthesis method, photocatalytic activity, visible-light driven photocatalyst.

1. MỞ ĐẦU

Quá trình quang xúc tác bán dẫn là một trong những kỹ thuật hứa hẹn cung cấp năng lượng sạch và phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững - những chất không bị phân hủy trong môi trường theo thời gian, thậm chí khi di chuyển rất xa với nguồn xuất phát ban đầu vẫn không bị biến đổi.

Gần đây, một số chất bán dẫn được sử dụng làm chất xúc tác quang như kẽm oxit ZnO, titan đioxit TiO₂, kẽm titanat Zn₂TiO₃, cadimi sunfua CdS... Trong số đó, TiO₂ đã được nghiên cứu nhiều. So với TiO₂, ZnO có độ rộng vùng cấm bằng 3,27 eV tương đương với độ rộng vùng cấm của TiO₂ (3,3 eV) và cơ chế của phản ứng quang xúc tác của nó giống như của TiO₂ nhưng ZnO lại có phổ hấp thụ ánh sáng mặt trời rộng hơn của TiO₂ [1, 2]. Do đó, ZnO là chất quang xúc tác đầy hứa hẹn cho quá trình oxi hóa quang xúc tác các hợp chất hữu cơ dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời.

Các nghiên cứu cho thấy, cách hiệu quả nhất để tăng hoạt tính quang xúc tác của ZnO trong vùng khả kiến bằng cách làm giảm độ rộng vùng cấm của nó là làm giảm kích thước của vật liệu hoặc biến tính ZnO bằng một số kim loại hay á kim [1-6].

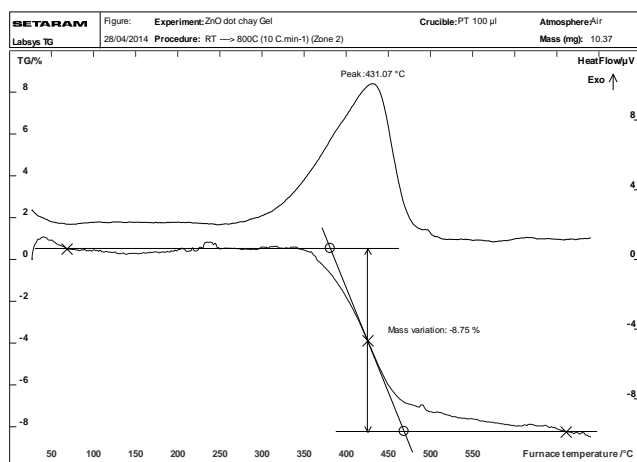
Trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp bột ZnO và ZnO pha tạp Mn bằng phương pháp đốt cháy, nghiên cứu các đặc trưng và khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy xanh metylen của chúng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp ZnO và ZnO pha tạp Mn bằng phương pháp đốt cháy

Quy trình tổng hợp ZnO và ZnO pha tạp Mn được mô phỏng theo tài liệu [7], nhưng trong bài báo này chúng tôi đã thay polyetylen glycol bằng polyvinyl ancol (PVA). Cách tiến hành như sau: lấy các dung dịch Zn(NO₃)₂ 1 M và dung dịch MnCl₂ 1M theo các tỷ lệ mol tương ứng bằng: 0 %; 0,5 %; 1 %; 1,5 % và 2 % và điều chỉnh pH dung dịch hỗn hợp bằng 4. Sau khi cho thêm lượng PVA tương ứng với 30 % tổng khối lượng của Zn(NO₃)₂ và Mn(NO₃)₂, dung dịch được khuấy liên tục trên máy khuấy từ gia nhiệt trong khoảng nhiệt độ 80-90 °C với tốc độ 400 vòng/phút. Khi khoảng 2/3 lượng nước bay hơi, thu được gel trong suốt, sánh và nhớt. Sau khi được làm khô ở 150 °C trong 12 giờ, gel chuyển thành dạng vật liệu xốp như bột biển, đây chính là tiền chất của xúc tác. Sau vài phút được gia nhiệt ở 300 °C, tiền chất sẽ cháy, quá trình cháy diễn ra khoảng 2 phút và thoát nhiều khí (hỗn hợp của CO₂ và NO₂). Khi quá trình cháy kết thúc sẽ thu được sản phẩm dạng bột mịn. Vì quá trình cháy diễn ra rất nhanh nên cacbon thường không cháy hết, do đó sản phẩm được nung ở nhiệt độ thích hợp để loại bỏ lượng cacbon này.

Để có cơ sở khoa học trong việc chọn nhiệt độ nung thích hợp cho sản phẩm, chúng tôi đã ghi giản đồ phân tích nhiệt của tiền chất sau quá trình gel tự cháy và được đưa ra trong hình 1.



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt của sản phẩm sau quá trình tự cháy

Trên đường TG chỉ có một hiệu ứng mất khối lượng 8,75 % tương ứng với hiệu ứng tỏa nhiệt trên đường DSC. Hiệu ứng mất khối lượng này có thể được quy gán cho quá trình cháy của cacbon chưa cháy hết trong quá trình tự cháy của gel. Điểm cuối của hiệu ứng này ở khoảng 500 °C, nên chúng tôi nung mẫu ở 500 °C trong 1 giờ với tốc độ nâng nhiệt 10 °/phút.

2.2 Khảo sát khả năng xúc tác quang hóa của ZnO và ZnO pha tạp Mn cho phản ứng phân hủy xanh metylen

Cân chính xác 0,15 g xúc tác, đem phân tán trong 200 ml dung dịch xanh metylen có nồng độ xác định, 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 [8]. 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. Chúng tôi lựa chọn đèn Compact Fluoren (hãng Phillip) 36 W vì loại đèn này có độ sáng ổn định, cường độ sáng lớn và có quang phổ trong vùng khả kiến (bước sóng $\lambda \geq 400$ nm). Phản ứng được tiến hành trong 150 phút. Sau thời gian phân hủy, các dung dịch được li tâm tách loại bột xúc tác để xác định hàm lượng xanh metylen trong dung dịch 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 theo công thức: $H = \frac{C_o - C_{sau}}{C_o} \cdot 100\%$

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. Các phương pháp nghiên cứu

- Nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu được ghi trên máy D8 ADVANCE (Bruker-Đức, Khoa Hóa học, ĐHKHTN) với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm, 40 kV, 40 mA), góc đo 25-70°.

Kích thước tinh thể trung bình được tính theo công thức Debye-Scherrer: $d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$.

- Phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu được đo trên máy JEOL JED - 2300 - Analysis station, tại Khoa Vật Lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN.

- Phổ hấp thụ UV-Vis được đo trên máy JASCO - V - 670 UV-Vis Spectrophotometer, tại Khoa Vật Lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của phần trăm khối lượng mangan pha tạp đến hiệu suất phân hủy xanh metylen

Hàm lượng Mn^{2+} trong oxit ZnO là một yếu tố ảnh hưởng rất lớn đến thành phần và cấu trúc của vật liệu Mn-ZnO, do đó ảnh hưởng nhiều đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Trong thí nghiệm này, chúng tôi tổng hợp 5 mẫu Mn-ZnO có các tỉ lệ mol Mn:Zn khác nhau: 0 %; 0,5 %; 1,0 %; 1,5 % và 2,0 %. Đồng thời giữ cố định pH của dung dịch phản ứng bằng 10, thể tích dung dịch xanh metylen 10 ppm là 200 ml, lượng xúc tác là 0,15 g. Kết quả xử lý xanh metylen được chỉ ra ở bảng 1.

Từ bảng 1 thấy rằng, hiệu suất xử lý xanh metylen của các vật liệu ZnO pha tạp Mn^{2+} đều cao hơn so với ZnO nguyên chất. Khi tỷ mol Mn:Zn tăng từ 0,5 % đến 1 %, hiệu suất xử lý xanh metylen tăng từ 74,3 % đến 97,9 %. Nhưng khi tỷ lệ mol Mn:Zn lớn hơn 1 % thì hiệu suất xử lý xanh metylen lại giảm từ 97,9 % xuống còn 76,2 %. Vậy ZnO pha tạp 1 % mangan có hoạt tính quang xúc tác cao nhất.

Kết quả này có thể được giải thích như sau, khi hàm lượng Mn^{2+} pha tạp vào ZnO nhỏ (dưới 1 % về số mol), ion Mn^{2+} sẽ thay thế một phần vị trí ion Zn^{2+} trong cấu trúc lục phương của ZnO, tạo nên sự khuyết tật điểm do ion lạ trong cấu trúc của ZnO.

Chính sự tạo thành các khuyết tật này đã làm giảm độ rộng vùng cấm của vật liệu. Nhưng khi hàm lượng Mn^{2+} pha tạp tiếp tục tăng đến một giá trị nào đó (lớn hơn 1 % về tỷ lệ mol), có thể xảy ra các phản ứng oxi hóa tạo thành các oxit của Mn (Mn_xO_y) phủ trên bề mặt ZnO làm cản trở quá trình hấp thụ ánh sáng của ZnO dẫn đến làm hoạt tính quang xúc tác của ZnO giảm đi. Mặt khác, do bán kính ion Mn^{2+} bằng 0,66 Å lớn hơn bán kính ion Zn^{2+} bằng 0,60 Å nên việc thay thế nhiều ion Mn^{2+} trong cấu trúc của ZnO có thể làm thay đổi cấu trúc lục phương của ZnO. Điều đáng chú ý nữa là năng lượng vùng cấm của oxit mangan (4,2 eV) lớn hơn nhiều so với ZnO (3,27 eV) nên khi hàm lượng pha tạp Mn tăng cao sẽ làm tăng năng lượng vùng cấm, làm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu giảm [4, 9, 10]. Từ các kết quả này, chúng tôi thấy ZnO được pha tạp 1 % Mn có hoạt tính quang xúc tác cao nhất.

Bảng 1: Hiệu suất xử lý xanh metylen của vật liệu ZnO và Mn-ZnO

Phần trăm mol Mn, %	0	0,5	1	1,5	2
C_{sau} ppm	2,65	2,57	0,21	2,29	2,38
Hiệu suất, %	73,5	74,3	97,9	77,1	76,2

3.2. Nghiên cứu các đặc trưng của vật liệu ZnO và 1% Mn-ZnO

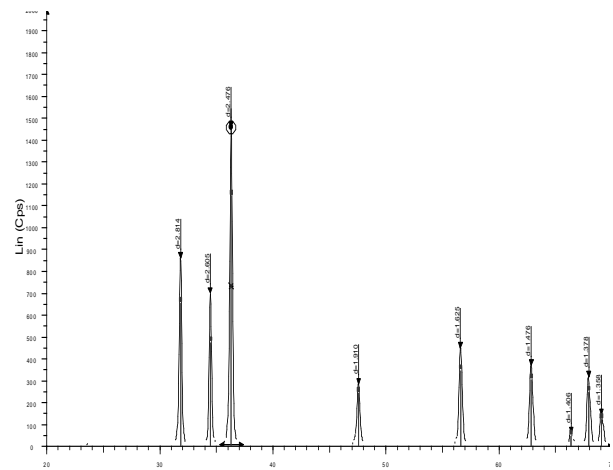
3.2.1. Thành phần pha của vật liệu ZnO và 1 % Mn-ZnO

Để xác định thành phần pha của vật liệu, chúng tôi đã ghi giản đồ nhiễu xạ tia X của ZnO nguyên chất và 1 % Mn-ZnO. Kết quả được chỉ ra ở hình 2 và 3.

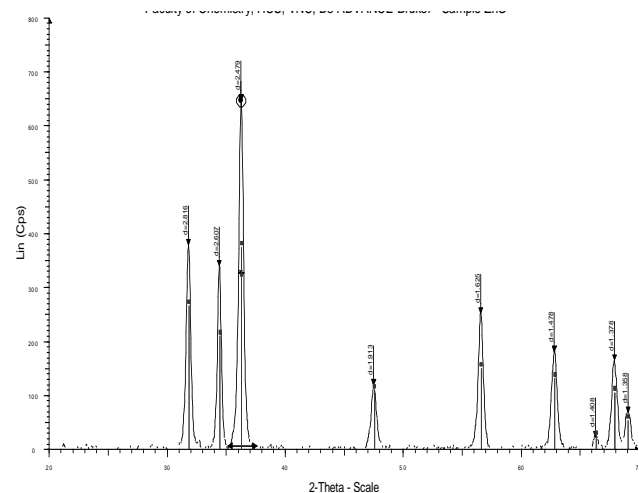
Từ giản đồ XRD của các mẫu ZnO và 1 % Mn-ZnO cho thấy, sản phẩm thu được chỉ có một pha duy nhất với các pic đặc trưng ở các vị trí $2\theta = 31,68^\circ$; $34,36^\circ$; $36,18^\circ$ tương ứng với các họ mặt mạng (100), (002), (101) của ZnO có cấu trúc tinh thể lục phương wurtzite. Đây chính là dạng tinh thể phổ biến và có hoạt tính quang xúc tác cao nhất của ZnO.

Từ giá trị độ rộng nửa chiều cao vạch nhiễu xạ cực đại (FWHM) trên giản đồ XRD và áp dụng công thức Debye – Scherrer tính được kích thước tinh thể

trung bình của ZnO khoảng 29,2 nm (FWHM của ZnO bằng $0,286^\circ$) và kích thước tinh thể trung bình của vật liệu 1 % Mn-ZnO khoảng 18,6 nm (FWHM của 1 % Mn-ZnO bằng $0,449^\circ$). Như vậy, việc pha tạp Mn vào ZnO không làm thay đổi cấu trúc lục phương wurtzite của ZnO, nhưng làm giảm mạnh kích thước tinh thể trung bình của nó. Kích thước tinh thể trung bình của 1 % Mn-ZnO nhỏ hơn của ZnO nguyên chất cũng là một nguyên nhân làm hoạt tính quang xúc tác của ZnO được biến tính bằng mangan cao hơn của ZnO nguyên chất.



Hình 2: Giản đồ XRD của vật liệu ZnO

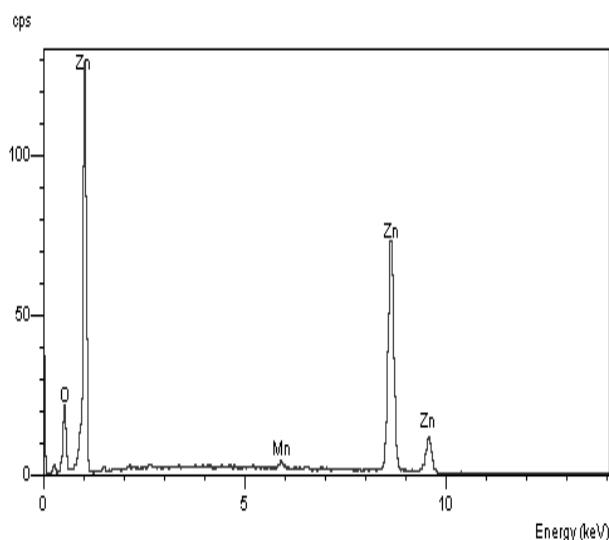


Hình 3: Giản đồ XRD của vật liệu 1 % Mn-ZnO

3.2.2. Phổ EDX của vật liệu ZnO và 1 % Mn-ZnO

Để kiểm tra sự có mặt của các nguyên tố trong vật liệu, chúng tôi tiến hành chụp phổ EDX của vật liệu 1 % Mn-ZnO. Kết quả thu được chỉ ra ở hình 4.

Phần trăm khối lượng các nguyên tố có trong vật liệu ZnO được pha tạp 1 % Mn được chỉ ra ở bảng 2.



Hình 4: Phổ EDX của vật liệu 1 % Mn-ZnO

Bảng 2: Phần trăm khối lượng các nguyên tố có trong mẫu 1 % Mn-ZnO

Nguyên tố	Oxi (O)	Mangan (Mn)	Kẽm (Zn)	Tổng
Phần trăm khối lượng, %	24,13	0,71	75,16	100

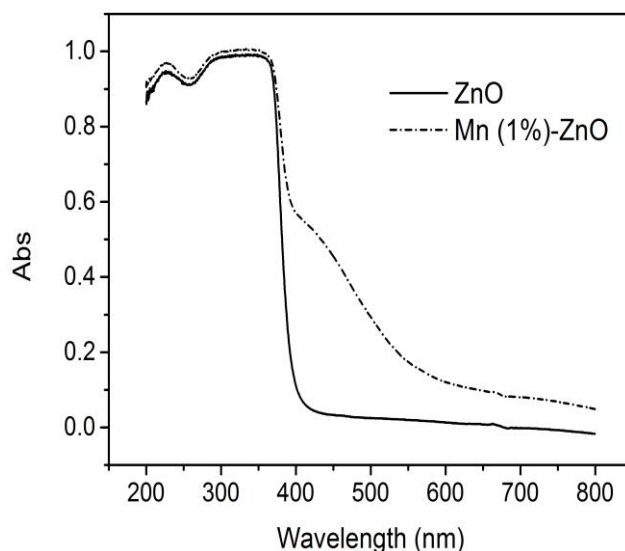
Trên phổ EDX cho thấy, ngoài các pic đặc trưng của Zn với cường độ lớn còn có các pic của Mn ở vị trí 5,9 keV chứng tỏ sự có mặt của Mn^{2+} trong vật liệu ZnO và ion Mn^{2+} đã thay thế một phần các vị trí của ion Zn^{2+} trong cấu trúc lục phương Wurtzite của ZnO.

Bảng 2 đã chỉ ra rằng phần trăm khối lượng của Mn là 0,71 % là tương đối phù hợp với tỷ lệ Mn^{2+} cho vào trong thực tế; còn phần trăm khối lượng của Zn là 75,16 % nhỏ hơn so với lượng thực tế cho vào (79,7 %), điều này có thể là do Mn^{2+} đã thay thế một phần Zn^{2+} trong mạng lưới của ZnO.

3.2.3. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu ZnO và 1 % Mn-ZnO

Do ZnO có năng lượng vùng cấm khá cao (3,27 eV) nên đặc tính quang xúc tác của nó chủ yếu thể hiện trong vùng tử ngoại. Việc biến tính ZnO bằng mangan nhằm mục đích làm giảm năng lượng vùng cấm của nó để mở rộng sự hấp thụ ánh sáng của ZnO về vùng khả kiến. Khả năng hấp thụ quang của ZnO và 1 % Mn-ZnO được xác định bằng phương pháp phổ UV-Vis.

Phổ hấp thụ UV-Vis của ZnO và 1 % Mn-ZnO được chỉ ra ở hình 5.



Hình 5: Phổ hấp thụ UV-Vis của ZnO nguyên chất và ZnO pha tạp Mn

Từ hình 5 cho thấy, trong vùng ánh sáng tử ngoại (λ từ 200 đến 400 nm), khả năng hấp thụ ánh sáng của ZnO nguyên chất và ZnO pha tạp Mn đều rất cao, tuy nhiên độ hấp thụ của ZnO pha tạp Mn nhỏ hơn không đáng kể so với ZnO nguyên chất. Trong vùng ánh sáng khả kiến (λ từ 400 đến 800 nm), khả năng hấp thụ ánh sáng của cả ZnO nguyên chất và ZnO pha tạp Mn đều giảm, nhưng khả năng hấp thụ ánh sáng của ZnO nguyên chất giảm mạnh hơn. Trong vùng này, độ hấp thụ ánh sáng của ZnO nguyên chất chỉ đạt dưới 0,1 còn độ hấp thụ của ZnO pha tạp Mn nằm trong khoảng $0,15 \div 0,6$. Điều này chứng tỏ độ hấp thụ quang trong vùng khả kiến của ZnO pha tạp Mn được cải thiện rõ rệt. Kết quả này chính là do một số ion Mn^{2+} thay thế các vị trí của ion Zn^{2+} tạo nên khuyết tật mạng lưới của ZnO, đồng thời sự tương tác giữa các electron d của Mn với các electron p của Zn và O dẫn đến việc làm giảm năng lượng vùng cấm của ZnO pha tạp Mn so với ZnO nguyên chất [10].

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được các vật liệu ZnO và ZnO pha tạp mangan bằng phương pháp đốt cháy và nghiên cứu một số đặc trưng của chúng. Đồng thời đã thăm dò hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu này dưới tác dụng ánh sáng khả kiến của đèn compact 36 W. Kết quả cho thấy, khi ZnO pha tạp mangan đã làm khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến của ZnO cao hơn ZnO nguyên chất, dẫn đến hoạt tính quang xúc tác của ZnO được biến tính bằng mangan trong vùng khả kiến cao hơn của ZnO nguyên chất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Velmurugan, M. Swaminathan. *An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light*. Solar Energy Materials & Solar Cells, **95**, 942-950 (2011).
2. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi. *Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst*, J. Hazard. Mater. B, **133**, 226-232 (2006).
3. A. Jagannatha Reddy, M. K. Kokila, H. Nagabhushana, J. L. Rao, B. M. Nagabhushana, C. Shivakumara, R. P. S. Chakradhar. *EPR and photoluminescence studies of ZnO:Mn nanophosphors prepared by solution combustion route*, Spectrochim. Acta Part A, **79**, 476-480 (2011).
4. Mandal S. K, Nath T. K. *Microstructural, magnetic and optical properties of ZnO:Mn ($0.01 \leq x \leq 0.25$) epitaxial diluted magnetic semiconducting films*, Thin Solid Films, **515**, 2535-2541 (2006).
5. Ruh Ullah, Joydeep Dutta. *Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles*. J. Hazard. Mater., **156(1-3)**, 194-200 (2008).
6. Sajid Ali Ansari, Ambreen Nisar, Bushara Fatma, Wasi Khan, A. H. Naqvi. *Investigation on structural, optical and dielectric properties of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by gel-combustion route*, Mater. Sci. Eng. B, **177**, 428-435 (2012).
7. Pairoot Moontragoon, Supree Pinitsoontorn, Prasit Thongbai. *Mn-doped ZnO nanoparticles: Preparation, characterization, and calculation of electronic and magnetic properties*, Microelectron. Eng., **108**, 158-162 (2013).
8. Houas. A, Lachheb. H, Ksibi. M, Elaloui. E, Guillard. C, Herrmann. J. -M. *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*, Appl. Catal., B Environ., **31**, 145-157 (2001).
9. Bylsma R. B., Becker W. M., Kossut J., Debska U. *Dependence of energy gap on x and T in $Zn_{1-x}Mn_xSe$: the role of exchange interaction*, Phys. Rev. B, **33**, 8207-8215 (1986).
10. S. Senthilkumaar, K. Rajendran, S. Banerjee, T. K. Chini, V. Sengodan. *Influence of Mn doping on microstructure and optical property of ZnO*, Mater. Sci. Semicond. Process, **11**, 6-12 (2008).

Liên hệ: **Hoàng Thị Hương Huế**

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

Số 19, Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội

E-mail: huevoco@gmail.com; Điện thoại: 0986 236 174.