

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XÚC TÁC PHÂN HỦY PHENOL ĐỎ CỦA VẬT LIỆU NANO ZnO PHA TẠP Ce VÀ Mn

Đến tòa soạn 1 - 5 - 2014

Nguyễn Thị Tố Loan, Nguyễn Quang Hải

Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

SUMMARY

STUDY THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF PHENOL RED ZnO NANOMATERIALS DOPED Ce AND Mn

Ce and Mn-doped ZnO nano-oxides synthesized by gel combustion method at a temperature of 500⁰C from poliviny alcohol (PVA) and salts Zn(NO₃)₂, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ or Mn(NO₃)₂. Phase composition and morphology of the material was determined by X-Ray diffraction, and Transmittance Electron Microscopy (TEM). The results showed that, at 500⁰C were obtained single-phase oxides, particles evenly distributed. In which the diameter of Ce-doped ZnO oxide and Mn-doped ZnO oxide ≤ 40nm. To study the effect of time, volume, temperature levels and the ability to catalyze the decomposition of phenol red. UV light, showed P = 11W on nanoscale oxides are capable of color losing phenol red with over 80% efficiency.

Keywords: *Ce and Mn-doped ZnO nano-oxides, combustions, photocatalytic, PVA.*

1. MỞ ĐẦU

Phenol đỏ là tác nhân gây ô nhiễm môi trường. Khi phenol đỏ tấn công vào các tế bào chúng gây tê liệt các dây nối quan trọng trong cơ thể. Con người khi tiếp xúc với phenol đỏ trong không khí có thể bị kích ứng đường hô hấp, đau đầu, cay mắt, thậm chí gây tử vong. Do đó việc tìm kiếm các vật liệu có khả năng phân hủy phenol đỏ là rất cần thiết. Một trong các vật liệu được quan tâm nghiên cứu là oxit ZnO. Oxit ZnO là vật liệu bán dẫn tuy có độ rộng vùng cấm cao (3,37 eV)

nhưng có sự ổn định hóa học cao, không gây độc, giá thành tương đối thấp nên được sử dụng trong nhiều lĩnh vực. Một số nghiên cứu cho thấy, khi pha tạp thêm một số nguyên tố kim loại như Mn, Ce, ...vào oxit ZnO sẽ làm thay đổi thuộc tính, nâng cao khả năng quang xúc tác của vật liệu[1-5].

Trong bài báo này chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu ZnO có pha tạp Ce, Mn và nghiên cứu khả năng quang xúc tác của vật liệu đối với phản ứng phân hủy phenol đỏ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp các vật liệu nano ZnO pha tạp Ce, Mn

Vật liệu nano ZnO tinh khiết và ZnO pha tạp 1%Ce, 1%Mn được tổng hợp theo phương pháp đốt cháy gel PVA với $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ hoặc $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ theo tỉ lệ thích hợp ở điều kiện tối ưu về nhiệt độ tạo gel (80°C), pH tạo gel (4) và nung gel ở 500°C .

- Thành phần pha của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen trên máy D8 ADVANCE Bruker của Đức với $\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 1,5406\text{\AA}$ ở nhiệt độ phòng, góc quét $2\theta = 0-70^\circ$, bước nhảy $0,03^\circ$, điện áp 30KV, cường độ ống phát 0,03A.

- Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của vật liệu được xác định trên máy JEOL 6490- Nhật Bản

- Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của oxit được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL-JEM-1010 (Nhật Bản).

- Diện tích bề mặt riêng của các vật liệu được đo bằng phương pháp BET trên máy Nova 3200e (USA) và Tri Star 3000 của hãng Micromeritic (USA).

2.2. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được nghiên cứu bằng cách trộn một khối lượng nhất định vật liệu với 50ml dung dịch phenol đỏ và lượng thể tích H_2O_2 tương ứng (nồng độ 30%). Mẫu được khuấy dưới sự chiếu sáng của đèn tử ngoại UV, P=11W.

- Tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng trong khoảng từ 15 -

180 phút với nồng độ phenol đỏ ban đầu là 20 mg/l, khối lượng vật liệu là 100 mg.

- Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu từ $40 \div 200$ mg với nồng độ phenol đỏ ban đầu là 20 mg/l trong thời gian 90 phút.

- Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ phenol đỏ từ $7,5 \div 50$ mg/l với khối lượng vật liệu là 50 mg trong thời gian 90 phút.

- Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ từ $40 \div 60^\circ\text{C}$ ở nồng độ ban đầu của phenol đỏ là 50 mg/l, khối lượng vật liệu là 50 mg trong khoảng thời gian từ 15-120 phút.

Đo độ hấp thụ quang của mẫu thu được sau thí nghiệm ở bước sóng 435nm. Hiệu suất phân hủy phenol đỏ được xác định bằng công thức:

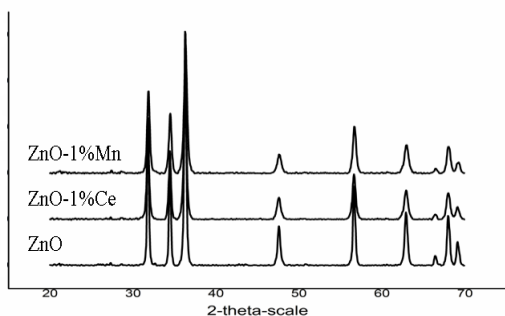
$$H\% = (A_0 - A) \cdot 100\% / A_0$$

Trong đó A_0 là độ hấp thụ quang của dung dịch phenol đỏ ban đầu, A là độ hấp thụ quang của dung dịch phenol đỏ sau.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu đặc trưng của vật liệu nano ZnO pha tạp Ce, Mn

Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu ZnO tinh khiết, ZnO-1%Ce và ZnO-1%Mn được chỉ ra ở hình 1 cho thấy, các mẫu thu được đều là đơn pha ZnO với các peaks đặc trưng của góc 2θ là $31,9^\circ$, $34,5^\circ$, $36,2^\circ$, $47,6^\circ$, $56,7^\circ$, $62,9^\circ$, $66,4^\circ$, 68° , $69,1^\circ$ (JCPDS card No 75- 0576).

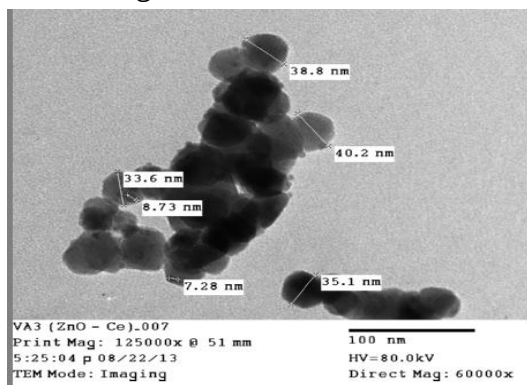


Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu ZnO tinh khiết, ZnO-1%Ce, ZnO-1%Mn

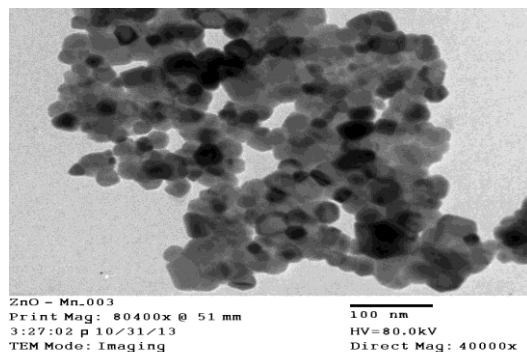
Để xác định sự có mặt của Ce và Mn có trong mẫu chúng tôi tiến hành ghi phổ tán sắc năng lượng (EDX). Kết quả cho thấy, hai mẫu oxit ZnO có chứa hàm lượng Ce, Mn lần lượt là 0,82% và 0,85% xấp xỉ với giá trị mẫu pha thực tế (1%). Ngoài các pic của các nguyên tố Zn, O, Ce (hoặc Mn) không có pic của các nguyên tố khác, chứng tỏ mẫu thu được là tinh khiết.

Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM (hình 2-3) của các mẫu cho thấy hạt oxit ZnO có kích thước khá đồng đều, đường kính ≤ 40 nm.

Diện tích bề mặt riêng đo theo phương pháp BET của vật liệu ZnO-1% Ce là $14,76 \text{ m}^2/\text{g}$ của vật liệu ZnO-1% Mn là $19,51 \text{ m}^2/\text{g}$.



Hình 2: Ảnh TEM của mẫu ZnO-Ce

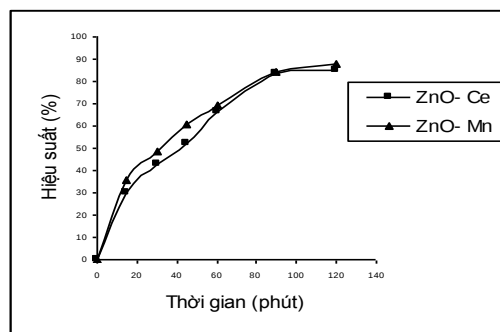


Hình 3: Ảnh TEM của mẫu ZnO-Mn

3.2. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy phenol đỏ của vật liệu nano ZnO pha tạp Ce và Mn

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian chiếu sáng

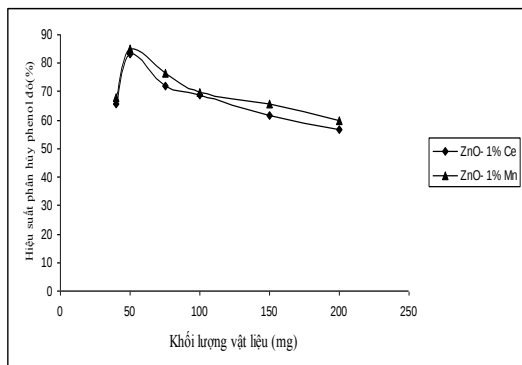
Kết quả ở hình 4 cho thấy hiệu suất phân hủy phenol đỏ tăng khi thời gian phản ứng tăng. Nguyên nhân là do dưới ánh sáng tử ngoại vật liệu và các phân tử H_2O_2 dễ bị kích thích hơn nên dễ tạo ra gốc $\cdot\text{OH}$. Khi thời gian phản ứng càng lâu lượng vật liệu được chiếu sáng càng nhiều, số lượng các phân tử H_2O_2 bị kích thích cũng tăng tạo ra càng nhiều gốc tự do có khả năng oxi hóa dẫn đến phenol đỏ bị phân hủy càng nhiều.



Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Từ kết quả ở hình 5 cho thấy, các mẫu oxit ZnO khi pha tạp 1% Ce và 1% Mn đều có khả năng làm mất màu phenol đỏ, trong đó oxit ZnO pha tạp 1% Mn có khả năng làm mất màu phenol đỏ tốt hơn.



Hình 5: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ

Khi khối lượng tăng từ 40 - 50 mg thì hiệu suất phân hủy phenol đỏ tăng. Vì khi được chiếu sáng các phân tử oxit ZnO được hoạt hóa trở thành chất xúc tác hoạt động tấn công vào H_2O_2 tạo được các gốc tự do có khả năng oxi hóa phenol đỏ tạo thành CO_2 , H_2O và các phân tử đơn giản thứ cấp. Tuy nhiên khi khối lượng lớn hơn 50 mg thì hiệu suất phân hủy phenol đỏ có xu hướng giảm. Bởi vì, với một lượng vật liệu chỉ có thể tạo ra một số lượng nhất định các gốc tự do có khả năng oxi hóa nên chỉ làm phân hủy lượng nhất định phenol đỏ. Khi khối lượng tăng có thể lại cản trở hoạt động của các tâm phản ứng dẫn đến làm giảm hiệu suất phân hủy.

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ phenol đỏ

Từ hình 6 cho thấy, khi nồng độ phenol đỏ tăng thì hiệu suất phân hủy có xu

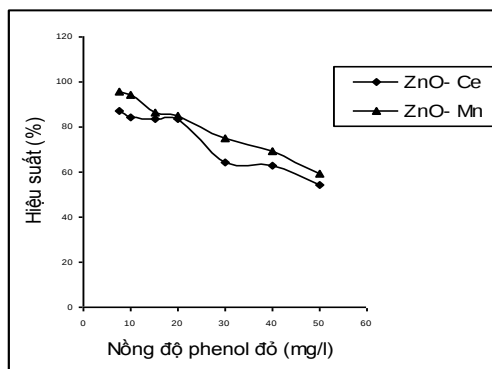
hướng giảm. Điều này được giải thích là khi các điều kiện thí nghiệm như nhau thì cùng lượng vật liệu chỉ có thể tạo ra các gốc tự do có khả năng oxi hóa tương đương nhau, nên chỉ làm phân hủy được lượng nhất định phenol đỏ. Như vậy lượng phenol đỏ còn lại sau thí nghiệm tỉ lệ thuận với lượng phenol đỏ ban đầu.

3.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

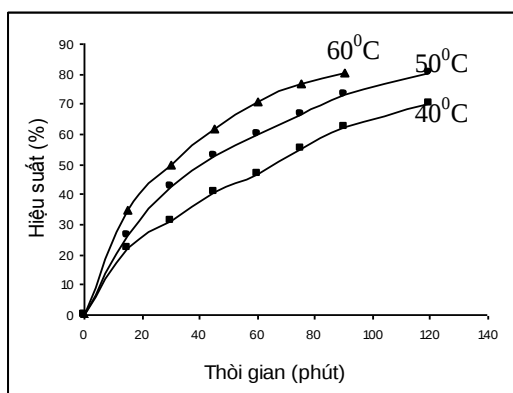
Hình 7-8 cho thấy, khi nhiệt độ tăng hiệu suất phân hủy phenol đỏ tăng. Nguyên nhân là do khi nhiệt độ tăng tốc độ phản ứng tăng nên dẫn đến phenol đỏ bị phân hủy nhiều hơn.

Đối với vật liệu ZnO- 1% Ce khi chiếu sáng trong thời gian 120 phút ở $40^{\circ}C$ hiệu suất phân hủy phenol đỏ đạt 70,0%, ở $50^{\circ}C$ hiệu suất phân hủy đạt 80,6% nhưng ở $60^{\circ}C$ lượng phenol đỏ gần như bị phân hủy hoàn toàn.

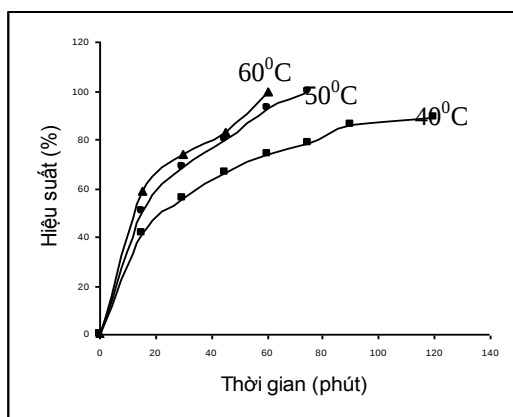
Đối với vật liệu ZnO-1% Mn chỉ sau 75 phút chiếu sáng ở $40^{\circ}C$ hiệu suất phân hủy phenol đỏ đã đạt 99,8% ở $50^{\circ}C$ và đến $60^{\circ}C$ thì phenol đỏ gần như bị phân hủy hoàn toàn, dung dịch mất màu.



Hình 6: Ảnh hưởng của nồng độ phenol đỏ đến hiệu suất phân hủy



Hình 7: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ đối với vật liệu ZnO- 1%Ce



Hình 8: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ đối với vật liệu ZnO- 1%Mn

Qua các kết quả nghiên cứu ở trên cho thấy, hai vật liệu ZnO- 1%Ce, ZnO- 1% Mn đều có khả năng phân hủy phenol đỏ tốt. Trong hai oxit, thì oxit ZnO-1% Mn có khả năng quang xúc tác tốt hơn oxit ZnO pha tạp 1% Ce. Khả năng xúc tác của các oxit phụ thuộc vào các điều kiện như: Lượng chất xúc tác, nồng độ phenol đỏ, thời gian phản ứng, nhiệt độ...

IV. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp được các vật liệu nano ZnO-1%Ce và ZnO-1%Mn có kích thước hạt < 40nm và diện tích bề mặt riêng lớn.
- Đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến hiệu suất phân hủy phenol đỏ.

Kết quả cho thấy:

- + Khi thời gian phản ứng tăng từ 15- 120 phút hiệu suất phân hủy phenol đỏ tăng.
- + Khi khối lượng chất xúc tác tăng từ 40- 50 mg hiệu suất phân hủy phenol đỏ tăng, nhưng khi khối lượng tăng lớn hơn 50 mg thì hiệu suất phân hủy phenol đỏ giảm.
- + Hiệu suất phân hủy phenol đỏ giảm khi nồng độ tăng từ 7,5- 50 mg/l.
- + Hiệu suất phân hủy phenol đỏ tăng khi tăng nhiệt độ từ 40- 60°C.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jinghai Yang, Ming Gao, Lili yang, Yongjun Zhang, Jihui Lang, Dandan Wang, Yaxin Wang, Huilian Liu, Hougang Fan, "Low-temperature growth and optical properties of Ce- doped ZnO nanorods", *Applied Surface Science* 255, pp 2646- 2650 (2008).
2. M. Rezaei, A. Habibi- Yangjeh, "Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce- doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst", *Applied Surface Science* 265, pp 591- 596 (2013).
3. M. Yousefi, M. Amiri, R. Azimirad, A.Z.Moshfegh, "Enhanced photoelectrochemical activity of Ce doped ZnO nanocomposite thin films under visible light", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 665, pp 106- 112 (2011).
4. Li Cong-Ju, Xu Guo-Rong, "Zn-Mn-O heterostructures: Study on preparation, magnetic and photocatalytic properties", *Materials Science and Engineering B*, 176, pp. 552-558 (2011).
5. Chang Y.Q, Way D.P, Luo X.H, Chen X.H, "Magnetic properties of Mn- doped ZnO nanowires", *Appl phys Lett*, 83, pp. 4020-4025 (2003).