

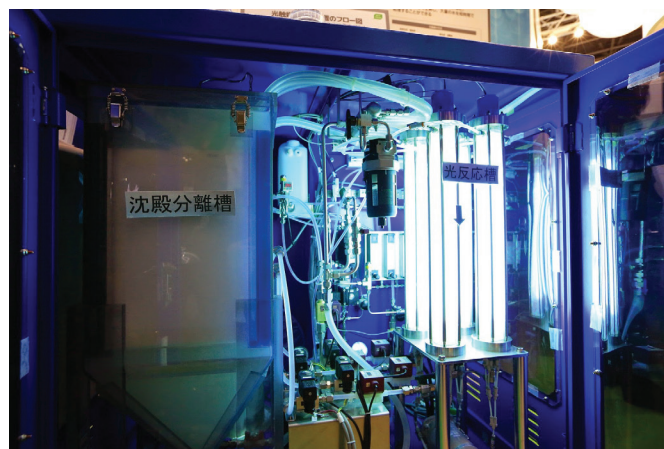
TỔNG HỢP HỆ VẬT LIỆU QUANG XÚC TÁC GHÉP NỐI p-n ỨNG DỤNG CHO XỬ LÝ NƯỚC DƯỚI ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN

Xúc tác quang hóa dựa trên các chất bán dẫn như TiO_2 , ZnO từ lâu đã được biết đến như những vật liệu tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải hữu cơ nhờ vào giá thành thấp, khả năng khoáng hóa mạnh mẽ, không độc hại và bền hóa học. Tuy nhiên những chất bán dẫn này chỉ hoạt động được trong vùng bức xạ tử ngoại, khiến cho nhu cầu sử dụng chúng dưới ánh sáng mặt trời gặp nhiều hạn chế. Gần đây, nhóm nghiên cứu thuộc Khoa Hóa học và Công nghệ hóa học (Đại học Yangzhou, Trung Quốc) đứng đầu là giáo sư Aiping Zhu đã đề nghị ghép nối ZnO , vốn là vật liệu bán dẫn loại n vào các sợi nano CuFe_2O_4 , một vật liệu bán dẫn loại p, nhằm tạo ra một hệ xúc tác quang hóa mới có thể hoạt động hiệu quả dưới bức xạ khả kiến. Đặc biệt, hệ vật liệu mới này còn có thể được thu hồi và tái sử dụng dễ dàng bằng nam châm nhờ vào từ tính của thành phần CuFe_2O_4 .

Ứng dụng vật liệu ghép nối quang xúc tác trong xử lý nước thải

Tăng trưởng kinh tế luôn gắn liền với gia tăng nhu cầu tiêu thụ năng lượng, đặc biệt trong bối cảnh khủng hoảng dân số hiện nay. Việc sử dụng năng lượng ngày càng nhiều đã tác động tiêu cực đến môi trường, dẫn đến tình trạng ô nhiễm trên toàn cầu. Thống kê cho thấy, mỗi năm các nhà máy trên thế giới thải từ 300 đến 400 triệu tấn kim loại nặng, dung môi và các chất thải hữu cơ độc hại ra môi trường [1]. Trong đó, những chất thải hữu cơ, đặc biệt là các phẩm nhuộm hữu cơ đều rất bền, khó bị phân hủy thông qua các phương pháp xử lý sinh học hay hóa lý thông thường. Vì vậy, trong suốt nhiều thập kỷ, hàng loạt nỗ lực nghiên cứu đã được triển khai nhằm tìm ra một phương pháp xử lý nước hiệu quả, tiết kiệm, đồng thời thân thiện với môi trường. Gần đây, công nghệ xử lý nước sử dụng xúc tác quang hóa (hình 1) dựa trên khả năng chuyển hóa năng lượng mặt trời của các vật liệu bán dẫn như TiO_2 [2], ZnO [3, 4], SnO_2 [5], SrTiO_3 [6] đang ngày càng thu hút sự chú ý của cộng đồng khoa học trên thế giới nhờ sở hữu rất nhiều ưu điểm: Giá thành thấp, không độc hại, khả năng khoáng hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ...

Giữa nhiều vật liệu bán dẫn truyền thống, TiO_2 anatase và ZnO wurtzite là những xúc tác quang



Hình 1. Mô hình thiết bị xử lý nước bằng xúc tác quang hóa.

hóa được ưa chuộng nhất, xuất phát từ cấu trúc dải điện tử của các oxit kim loại này [2]. Thậm chí, ZnO còn cho thấy hiệu suất lượng tử cao hơn TiO_2 , khiến cho ZnO có thể tạo ra hoạt tính xúc tác quang vượt trội trong nhiều trường hợp [3]. Tuy nhiên, với năng lượng vùng cấm lớn ($E_g = 3,2 \text{ eV}$), ZnO cần hấp thụ tia tử ngoại để có thể tạo ra điện tử và lỗ trống quang sinh, những thành phần có khả năng tạo ra gốc tự do hydroxyl để phân hủy hoàn toàn các chất thải hữu cơ. Trong khi đó, ánh sáng mặt trời chỉ chứa khoảng 4% bức xạ tử ngoại. Những điều này khiến cho khả

năng ứng dụng ZnO vào mục đích xử lý nước bằng năng lượng mặt trời gặp rất nhiều khó khăn. Vì vậy, thách thức lớn nhất đối với xúc tác quang ZnO là yêu cầu mở rộng dãy hoạt động của chất bán dẫn này đến vùng khả kiến, vốn chiếm 43% năng lượng mặt trời. Một trong những phương pháp hứa hẹn đã được các nhà khoa học đề nghị là kết hợp ZnO, vốn là oxit bán dẫn loại n với một vật liệu bán dẫn loại p nhằm tạo ra hệ nối ghép dị thể p-n. Phương pháp này không chỉ mở rộng vùng hoạt động của vật liệu bán dẫn, mà còn kiểm soát sự tái kết hợp của các phần tử mang điện thông qua điện trường. Cụ thể, một loạt các hệ kết nối dị thể với hoạt tính xúc tác tốt đã được công bố, chẳng hạn như $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ [7], CdWO_4/ZnO [8], $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ [9], $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ [10] và SnO_2/ZnO [11].

Xu hướng kết hợp vật liệu từ tính

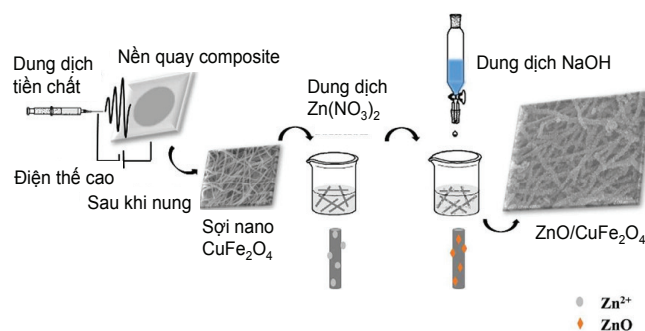
Mặt khác, các phản ứng quang xúc tác thường được tiến hành trong các hệ huyền phù xúc tác chứa trong bể cố định, ở đó bột xúc tác với kích thước hạt nhỏ phân tán đều trong dung dịch cần xử lý. Điều này khiến cho quá trình thu hồi và tái sử dụng xúc tác trở nên khó khăn và tốn kém. Gần đây, giới khoa học bắt đầu chú ý đến đồng ferrite (bao gồm CuFe_2O_4 cấu trúc lập phương và CuFe_2O_4 cấu trúc tứ phương), một vật liệu bền nhiệt và có từ tính, đã được sử dụng cho các quá trình quang xúc tác và phân hủy nước dưới ánh sáng mặt trời [12]. Do hoạt động như một chất bán dẫn loại p, CuFe_2O_4 có thể ghép với các vật liệu loại n để tạo thành các hệ xúc tác composite ghép nối dị thể p-n ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ [13], $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ [14] và $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [15]). Cụ thể, Uddin và các cộng sự [15] đã thành công trong việc gia tăng hoạt tính xúc tác quang hóa trong vùng khả kiến khi phủ TiO_2 lên bề mặt CuFe_2O_4 . Ngoài ra, nhờ sở hữu từ độ bão hòa lớn đồng thời với độ kháng từ cao, CuFe_2O_4 rất hay được sử dụng để làm lõi từ cho các vật liệu. Chẳng hạn, Karunakaran đã tổng hợp thành công hệ vật liệu vỏ/nhân trong đó ZnO pha tạp Ag được phủ lên lõi từ CuFe_2O_4 [16]. Vật liệu dạng bột này không chỉ có hoạt tính xúc tác quang hóa cao, mà còn có thể dễ dàng thu hồi thông qua việc sử dụng nguồn từ trường ngoài. Mặc dù vậy, vẫn chưa có nhiều nghiên cứu được tiến hành với xúc tác quang dựa trên hệ ghép nối dị thể $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.

Xuất phát từ quan điểm trên, gần đây, các nhà khoa học thuộc Khoa Hóa học và Công nghệ hóa học (Đại học Yangzhou, Trung Quốc) đứng đầu là

giáo sư Aiping Zhu đã công bố quá trình tổng hợp hệ vật liệu ghép nối dị thể p-n dựa trên việc kết hợp sợi nano CuFe_2O_4 lập phương với hạt nano ZnO bằng kỹ thuật quay điện tử - đồng kết tủa [17]. Hệ vật liệu mới này vừa có khả năng xúc tác phân hủy hiệu quả rhodamine B, vừa đồng thời có từ tính tốt, cho phép thu hồi và tái sử dụng hiệu quả chỉ bằng nam châm.

Tổng hợp hệ vật liệu ghép nối p-n $\text{ZnO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Quá trình tổng hợp sợi nano $\text{ZnO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ được thực hiện lần lượt bằng kỹ thuật quay điện tử và đồng kết tủa (hình 2). Đầu tiên, 0,080 gam $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0,096 gam acid citric monohydrate và 0,0240 gam $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 4 ml dimethylformaldehyde (DMF) và 6 ml ethanol. Tiếp theo, 1,5 gam polyvinylpyrrolidone (PVP) được bổ sung vào hỗn hợp để tạo ra một dung dịch trong suốt, vàng nhẹ. Dung dịch này sẽ được nạp vào một ống tiêm và được nhỏ giọt với tốc độ 0,5 ml/giờ lên một đế quay ở khoảng cách 18 cm với điện thế 10,20 kV. Sau khi nhỏ xong, chất rắn dạng bột được để khô qua đêm trong tủ sấy ở 30°C rồi tiến hành nung ở 600°C trong 4 giờ để thu được sản phẩm sợi nano CuFe_2O_4 lập phương.



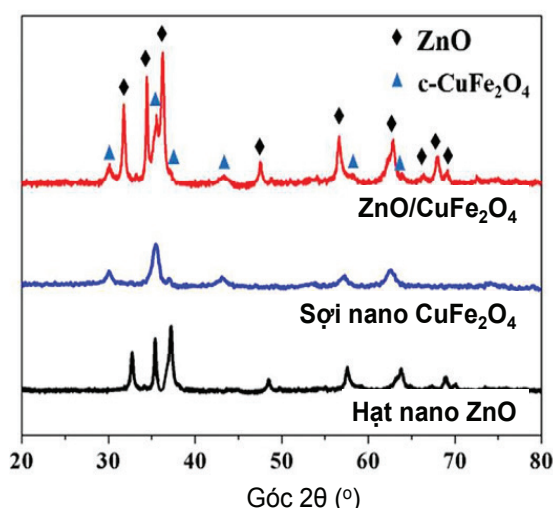
Hình 2. Quy trình tổng hợp hệ vật liệu ghép nối ZnO/ CuFe_2O_4 .

Ở giai đoạn tiếp theo, 2,5 mmol sợi CuFe_2O_4 được cho vào dung dịch chứa 25 ml $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,5 mmol). Sau đó, 25 ml dung dịch NaOH 0,2 mol được nhỏ chậm vào hỗn hợp dưới điều kiện khuấy trộn ở 60°C trong 2 giờ. Hỗn hợp được già hóa ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ. Sản phẩm được tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm, rửa vài lần với ethanol và nước cất. Cuối cùng, mẫu được sấy 12 giờ ở 60°C để thu được hệ ghép nối dị thể p-n $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.

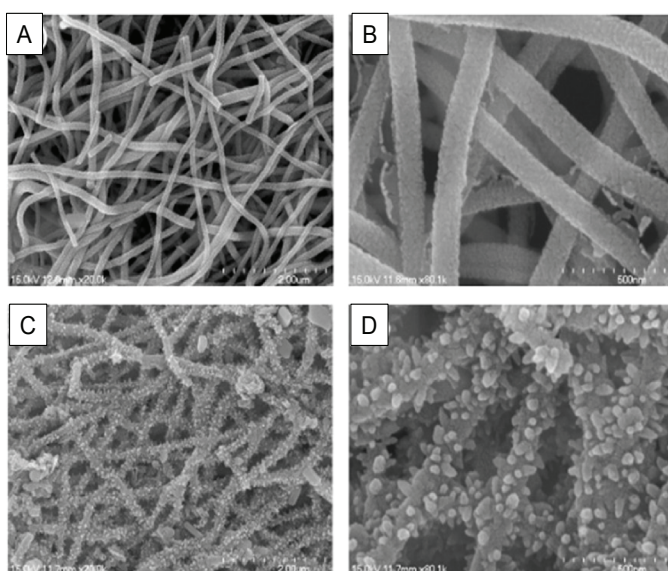
Hoạt tính quang xúc tác của $\text{ZnO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Hình 3 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các

mẫu bột ZnO, CuFe_2O_4 và $\text{ZnO/CuFe}_2\text{O}_4$. Có thể nhận thấy mẫu vật liệu ghép nối chứa đồng thời hai pha tinh thể của ZnO (zincite) và CuFe_2O_4 (spinel lập phương, c- CuFe_2O_4). Kết quả này được khẳng định thông qua hình ảnh hiển vi điện tử quét (hình 4). CuFe_2O_4 được hình thành dưới dạng các sợi nano với đường kính dao động từ 15 đến 20 nm và chiều dài khoảng vài micromet. Khi được phân tán vào dung dịch tiền chất kẽm, các sợi này đóng vai trò như những mầm dị thể giúp ZnO kết tinh, tạo thành các hạt ZnO dạng khối cầu phủ dày đặc trên bề mặt sợi nano CuFe_2O_4 .

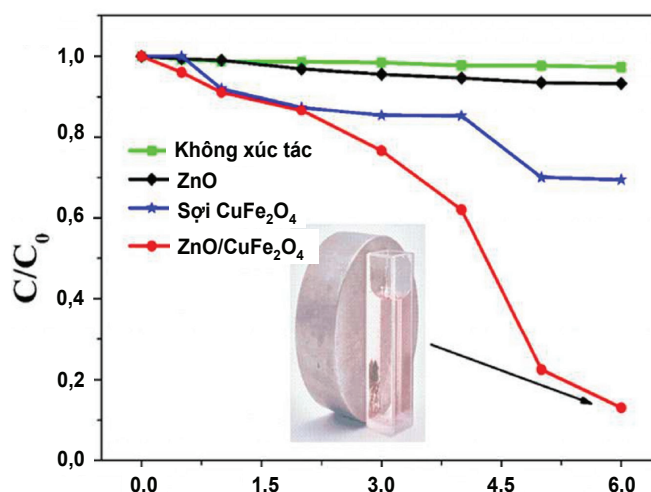


Hình 3. Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác.

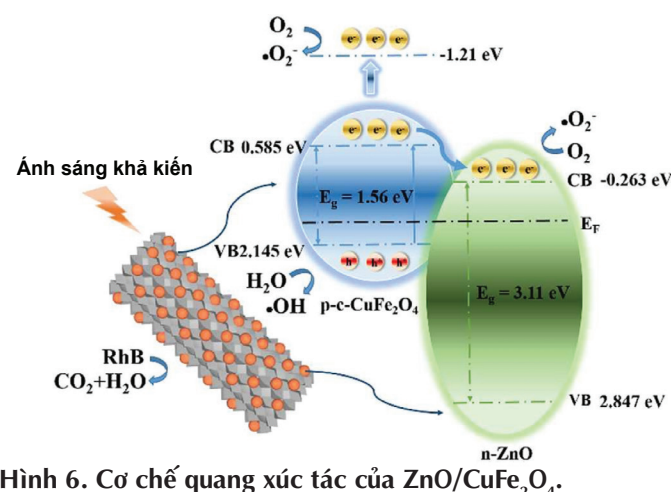


Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử quét của sợi nano CuFe_2O_4 (A, B) và $\text{ZnO/CuFe}_2\text{O}_4$ (C, D).

Hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu ZnO/ CuFe_2O_4 được khảo sát thông qua phản ứng phân hủy rhodamine B (RhB) dưới ánh sáng khả kiến ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Hình 5 thể hiện sự suy giảm nồng độ RhB theo thời gian trong sự hiện diện của các mẫu xúc tác. Khi không có xúc tác, RhB gần như không bị phân hủy quang hóa. Đối với ZnO tinh khiết, do năng lượng vùng cấm lớn, mẫu xúc tác này cũng không hoạt động đáng kể dưới bức xạ khả kiến, sau 6 giờ chiếu sáng chỉ có khoảng 6,71% RhB bị phân hủy. Ngược lại, mẫu vật liệu lai ghép dị thể p-n ZnO/ CuFe_2O_4 thể hiện hoạt tính quang xúc tác rất lớn, với hiệu suất chuyển hóa RhB đạt 86,92%. Kết quả này có thể được giải thích dựa vào hiệu ứng tương hỗ giữa 2 thành phần ZnO và CuFe_2O_4 trong vật liệu (hình 6).



Hình 5. Biến thiên nồng độ RhB (C/C_0) theo thời gian trên các mẫu xúc tác dưới ánh sáng khả kiến.



Hình 6. Cơ chế quang xúc tác của ZnO/ CuFe_2O_4 .

Trong xúc tác quang hóa thông thường, khi nhận được bức xạ kích thích có năng lượng phù hợp (tia tử ngoại), điện tử sẽ nhảy từ vùng hóa trị (VB) lên vùng dẫn (CB), tạo ra các phần tử mang điện di chuyển ra bề mặt xúc tác, từ đó phản ứng với các hợp chất hấp phụ. Tuy nhiên, điện tử cũng có thể quay lại tái kết hợp với lỗ trống quang sinh, làm mất đi hoạt tính xúc tác. Đối với mẫu vật liệu ghép nối dị thể p-n, CuFe_2O_4 đóng vai trò là một oxit bán dẫn loại p với năng lượng vùng cấm nhỏ ($E_g = 1,56 \text{ eV}$), có thể hấp thụ ánh sáng khả kiến để kích thích điện tử từ vùng hóa trị lên vùng dẫn. Các điện tử quang sinh này sẽ ngay lập tức được truyền qua vùng dẫn của ZnO , để lại các lỗ trống quang sinh tại vùng hóa trị của CuFe_2O_4 . Nhờ vậy, $\text{ZnO/CuFe}_2\text{O}_4$ vừa có thể hoạt động dưới ánh sáng khả kiến, vừa giảm được quá trình tái kết hợp điện tử - lỗ trống quang sinh, giúp nâng cao hiệu quả hoạt tính quang xúc tác.

Ngoài ra, do có thành phần từ tính CuFe_2O_4 , bột xúc tác dễ dàng được tách ra khỏi dung dịch xử lý bằng cách áp nam châm vào thành bình dung dịch, nhờ đó có thể được tái sử dụng cho những lần xử lý tiếp theo. Các kết quả này đã chứng tỏ tiềm năng ứng dụng của $\text{ZnO/CuFe}_2\text{O}_4$ vào quá trình xử lý nước dưới ánh sáng mặt trời, đồng thời cho thấy con đường ghép nối dị thể các chất bán dẫn loại p và n hoàn toàn có thể cải thiện hoạt tính của các vật liệu quang xúc tác truyền thống, đặc biệt dưới bức xạ khả kiến ✍

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Xiao, Y. Xie, H. Cao (2015), "Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation", *Chemosphere*, **121**, pp.1-17.
- [2] M. Lazar, S. Varghese, S. Nair (2012), "Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: recent updates", *Catalysts*, **2**, pp.572-601.
- [3] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud (2008), "Studies on TiO_2/ZnO photocatalysed degradation of lignin", *J. Hazard. Mater.*, **153**, pp.412-417.
- [4] Y. Li, W. Xie, X. Hu, G. Shen, X. Zhou, Y. Xiang, X. Zhao, P. Fang (2010), "Comparison of dye photodegradation and its coupling with light-to-electricity conversion over TiO_2 and ZnO ", *Langmuir*, **26**, pp.591-597.
- [5] S.P. Kim, M.Y. Choi, H.C. Choi (2016), "Photocatalytic activity of SnO_2 nanoparticles in methylene blue degradation", *Mater. Res. Bull.*, **74**, pp.85-89.

- [6] Z. Wang, Y. Liu, B. Huang, Y. Dai, Z. Lou, G. Wang, X. Zhang, X. Qin (2014), "Progress on extending the light absorption spectra of photocatalysts", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, pp.2758-2774.
- [7] S. Balachandran, M. Swaminathan (2013), "The simple, template free synthesis of a $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-ZnO}$ heterostructure and its superior photocatalytic activity under UV-A light", *Dalton Trans.*, **42**, pp.5338-5347.
- [8] E.T.D. Kumar, K. Thirumalai, R. Aravindhan, M. Swaminathan, J.R. Rao, B.U. Nair (2015), "Visible light photocatalytic degradation of wattle extract: effect of mixing CdWO_4 over a semiconductive ZnO photocatalyst", *RSC Adv.*, **5**, pp.60926-60937.
- [9] M. Bagheri, A.R. Mahjoub, B. Mehri (2014), "Enhanced photocatalytic degradation of congo red by solvothermally synthesized $\text{CuInSe}_2\text{-ZnO}$ nanocomposites", *RSC Adv.*, **4**, pp.21757-21764.
- [10] G.A.S. Josephine, A. Sivasamy (2014), "Nanocrystalline ZnO doped on lanthanide oxide Dy_2O_3 : A novel and UV light active photocatalyst for environmental remediation", *Environ. Sci. Tech. Lett.*, **1**, pp.172-178.
- [11] M.T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, L. Servant, M.M. Müller, H.J. Kleebe, J. Ziegler, W. Jaegermann (2012), "Nanostructured $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ heterojunction photocatalysts showing enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes", *Inorg. Chem.*, **51**, pp.7764-7773.
- [12] P. Jing, J. Li, L. Pan, J. Wang, X. Sun, Q. Liu (2015), "Efficient photocatalytic degradation of acid fuchsin in aqueous solution using separate porous tetragonal- CuFe_2O_4 nanotubes", *J. Hazard. Mater.*, **284**, pp.163-170.
- [13] L. Zou, Q. Wang, X. Shen, Z. Wang, M. Jing, Z. Luo (2015), "Fabrication and dye removal performance of magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{CeO}_2$ nanofibers", *Appl. Surf. Sci.*, **332**, pp.674-681.
- [14] N. Nasrallah, M. Kebir, Z. Koudri, M. Trari (2011), "Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the novel hetero-system $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ ", *J. Hazard. Mater.*, **185**, pp.1398-1404.
- [15] M.R. Uddin, M.R. Khan, M.W. Rahman, A. Yousuf, C.K. Cheng (2015), "Photocatalytic reduction of CO_2 into methanol over $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ under visible light irradiation", *React. Kinet. Mecha. Catal.*, **116**, pp.589-604.
- [16] C. Karunakaran, P. Vinayagamoorthy, J. Jayabharathi (2016), "Enhanced photocatalytic activity of magnetically separable bactericidal CuFe_2O_4 -embedded Ag-deposited ZnO nanosheets", *RSC Adv.*, **6**, pp.1782-1791.
- [17] C. Lu, Z. Bao, C. Qin, L. Dai, A. Zhu (2016), "Facile fabrication of heterostructured cubic- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanofibers (c-CFZs) with enhanced visible-light photocatalytic activity and magnetic separation", *RSC. Adv.*, **111**, pp.1-12.