

TỔNG HỢP VẬT LIỆU $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ ỨNG DỤNG PHÂN HỦY THUỐC NHUỘM RHODAMINE B

NGUYỄN THỊ MAI THƠ

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh.

* Tác giả liên hệ: nguyenthimaitho@iuh.edu.vn

DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstiuh.v59i05.4607>

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu $ZnBi_2O_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa, sau đó kết tủa ZnS với các tỉ lệ về khối lượng khác nhau lên $ZnBi_2O_4$ ($ZnBi_2O_4/x.0ZnS$; $x = 2, 6, 12, 24$). Các phương pháp phân tích hiện đại như nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FTIR), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và quang phổ phản xạ khuếch tán UV-vis DRS được sử dụng để xác định tính chất hóa lý của vật liệu. Hoạt tính xúc tác của $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ được đánh giá phân hủy thuốc nhuộm Rhodamine B (RhB), kết quả cho thấy $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ có hiệu suất phân hủy thuốc nhuộm RhB tốt nhất đạt 85,3% với khối lượng xúc tác 1,0 g/L, nồng độ RhB ban đầu 40 mg/L ở pH 2 trong vùng ánh sáng nhìn thấy và phương trình động học biểu kiến bậc 1 hoàn toàn phù hợp để đánh giá động học phân hủy RhB. Xúc tác $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ cho thấy sự ổn định cao sau 4 lần tái sử dụng.

Từ khóa. $ZnBi_2O_4$, Rhodamine B, xúc tác quang.

1 GIỚI THIỆU

Chất bán dẫn biến tính (heterojunction photocatalysts) được hình thành từ quá trình kết hợp nhiều vật liệu bán dẫn với nhau với mục đích làm tăng hoạt tính quang dưới ánh sáng mặt trời, ngăn chặn sự tái kết hợp của cặp electron-lỗ trống [1]. Một số nghiên cứu cho thấy các hỗn hợp oxit (MMO) dẫn xuất từ Hydroxit lớp đôi (LDHs) như CuMgCr-LDHs, CuMgFe-LDHs, CuMgCe-LDHs và CuMgAl-LDHs có hoạt tính quang tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy [2, 3, 4]. Để tăng cường khả năng xúc tác quang mở rộng năng lượng vùng cấm xử lý chất màu hữu cơ trong vùng nhìn thấy, một số xúc tác quang bán dẫn biến tính từ các MMO đã nghiên cứu thành công như ZnO/Al-Mg-LDHs, RGO/Bi-Zn-LDHs [5], MO@MCr-LDHs với $M = Co, Ni, Cu, Zn$ [6]; ZnAlO-SDS (sodium dodecyl sulfate) [7]; RGO/ZnFe₂O₄; Doped g-C₃N₄/Ni-Fe LDHs [8]; Ví dụ cụ thể Zn-Cr-LDHs pha tạp với Ti, nung ở nhiệt độ cao đã tạo ra vật liệu Ti/ZnO-Cr₂O₃ có diện tích bề mặt lớn 227 m²/g và độ rộng vùng cấm khoảng 2,11 eV nên hoạt tính xúc tác quang khá mạnh dưới ánh sáng nhìn thấy, hơn 90% naphthalen đã bị oxy hóa trong 240 phút, ở bước sóng 380-760 nm. Sự kết hợp giữa SnO₂/MgAl-LDHs làm chất xúc tác quang hóa phân hủy 95% cho thuốc nhuộm cation xanh metylen trong 90 phút dưới vùng ánh sáng nhìn thấy [9]. Vì vậy, chúng tôi đề xuất nghiên cứu tổng hợp xúc tác quang bán dẫn hỗn hợp oxit $ZnBi_2O_4$ từ Zn/Bi-LDHs và ZnS bền nhiệt và ổn định hóa học nhằm nâng cao hiệu quả xử lý hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy trong nước dưới ánh sáng nhìn thấy.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Điều chế $ZnBi_2O_4$ và $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$

Vật liệu $ZnBi_2O_4$ được thực hiện như sau [10]: Cho từ từ 200 mL hỗn hợp gồm 100 mL dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 0,3 M và 100 mL dung dịch $Bi(NO_3)_3$ 0,1 M trong axit HNO₃ 5% với tỉ lệ mol $Zn(NO_3)_2/Bi(NO_3)_3$ là 3:1 vào 100 mL dung dịch NaOH 0,5 M với tốc độ 2 mL/phút, ổn định pH 10 trong suốt quá trình phản ứng bằng NaOH. Hỗn hợp được đun hoàn lưu ở nhiệt độ $100 \pm 5^\circ C$ trong 12 giờ, sau đó rửa kết tủa cho đến khi nước rửa có pH trung tính. Kết tủa được sấy khô ở $100^\circ C$ rồi đem nung ở $450^\circ C$ trong 3 giờ, thu được hỗn hợp oxit $ZnBi_2O_4$.

Vật liệu $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ được điều chế theo quy trình sau [10]: Cho dung dịch $Zn(NO_3)_2$ và dung dịch NaS từ từ vào hỗn hợp chứa 1 gam hỗn hợp oxit $ZnBi_2O_4$, sau đó hỗn hợp được khuấy liên tục trong 12 giờ ở nhiệt độ $100 \pm 5^\circ C$. Sản phẩm được đem rửa, lọc, sấy $100 \pm 5^\circ C$ trong 4 giờ thu được $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ ($x = 2, 6, 12, 24$), x là tỉ lệ phần trăm khối lượng $ZnBi_2O_4/ZnS$. Dung dịch $Zn(NO_3)_2$ và dung dịch NaS có nồng độ

tương ứng với tỉ lệ phần trăm khối lượng $ZnBi_2O_4/ZnS$ cần điều chế. Các vật liệu điều chế được ký hiệu $ZnBi_2O_4/2.0ZnS$, $ZnBi_2O_4/6.0ZnS$, $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$, $ZnBi_2O_4/24.0ZnS$.

2.2 Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$

Hoạt tính xúc tác của vật liệu $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ được đánh giá dựa trên quá trình phân hủy thuốc nhuộm RhB ($\lambda_{max} = 554 \text{ nm}$) trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Phản ứng xúc tác được thực hiện trên hệ thống xúc tác bao gồm 2 quá trình:

Quá trình 1 (QT1): Cho m gam chất xúc tác vào 100 mL dung dịch thuốc nhuộm RhB với nồng độ khảo sát (C_{bd}), khuấy đều, đặt trong bóng tối trong 45 phút cho vật liệu hấp phụ đạt trạng thái cân bằng và ổn định. Đo độ hấp thụ quang, xác định nồng độ thuốc nhuộm sau hấp phụ (C_o).

Quá trình 2 (QT2): Dung dịch thuốc nhuộm RhB sau quá trình 1 được đưa vào hệ thống chiếu sáng bằng đèn halogen 300 W (Osram, Đức), sử dụng nước tuần hoàn để ổn định nhiệt độ của hệ thống. Khoảng thời gian xúc tác được khảo sát tối đa 90 phút. Sau mỗi 15 phút, hút 5 mL mẫu huyền phù trong hệ thống ly tâm để loại bỏ chất xúc tác. Sử dụng phương pháp đo quang để xác định nồng độ của dung dịch thuốc nhuộm (C_t) và tính hiệu suất phân hủy thuốc nhuộm.

$$H = \frac{(C_{bd} - C_t)}{C_{bd}} \cdot 100\%$$

Các thí nghiệm được thực hiện độc lập và có lặp lại 3 lần ($n = 3$), lấy giá trị trung bình thực hiện các phép tính. Sai số trên các đồ thị được xác định dựa trên độ lệch chuẩn (SD).

Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của vật liệu $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ khi phân hủy RhB được nghiên cứu như tỉ lệ $ZnBi_2O_4/ZnS$, khối lượng xúc tác (g/L), nồng độ ban đầu, pH dung dịch thuốc nhuộm, khả năng tái sử dụng và thí nghiệm bẫy gốc hoạt động xác định yếu tố chính của quá trình xúc tác.

2.3 Nghiên cứu động học của quá trình phân hủy thuốc nhuộm

Chúng tôi sử dụng phương trình động học biểu kiến bậc 1 để mô phỏng đánh giá động học khả năng phân hủy RhB của $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ theo thời gian xúc tác. Sau đó xác định hằng số tốc độ và giá trị hệ số tương quan R^2 , nếu R^2 cao, mô phỏng đánh giá động học khả năng phân hủy RhB của $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ theo bậc 1 là phù hợp. Phương trình động học biểu kiến bậc 1 dạng tuyến tính được biểu diễn như sau:

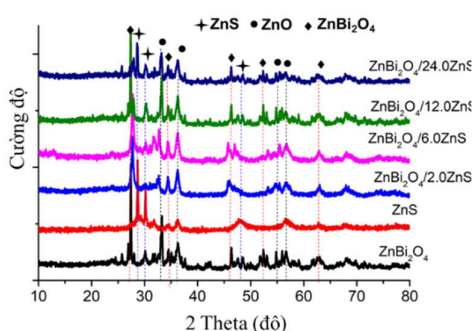
$$\ln \frac{C_o}{C_t} = kt$$

C_o (mg/L): nồng độ của RhB tại thời điểm bắt đầu chiếu ánh sáng, t là thời gian xúc tác, quy ước $t = 0$ tại thời điểm bắt đầu chiếu đèn thực hiện xúc tác (QT2).

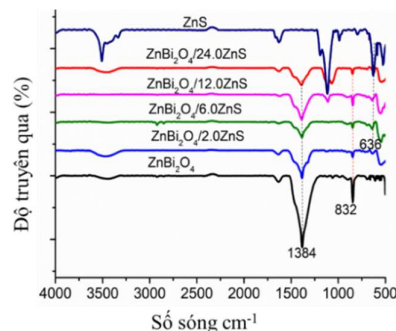
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Tính chất hóa lý của vật liệu

Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ FT-IR của các mẫu $ZnBi_2O_4$, $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ và ZnS được trình bày ở hình 3.1 và hình 3.2.



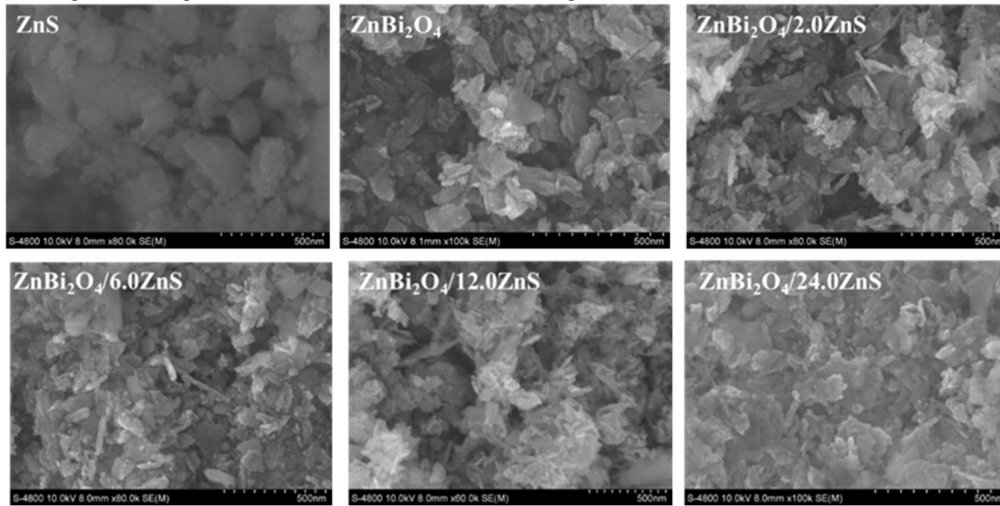
Hình 3.1 Kết quả nhiễu xạ tia X của ZnS , $ZnBi_2O_4$, $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ ($x = 2, 6, 12, 24$).



Hình 3.2 Kết quả FT-IR của ZnS , $ZnBi_2O_4$, $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ ($x = 2, 6, 12, 24$).

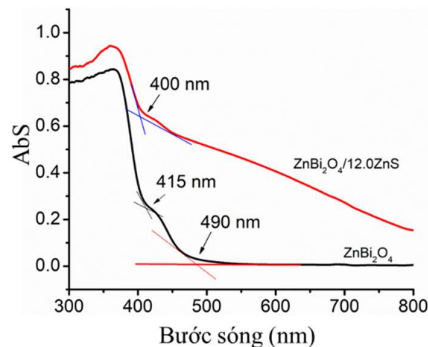
Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ZnBi_2O_4 thể hiện cường độ mạnh ở các vị trí 2θ lần lượt là 27,8; 31,5; 32,8; 45,1; 46,0; 54,1; 55,4 và 57,5° tương ứng với hỗn hợp oxit ZnBi_2O_4 dạng tứ diện (JCPDS No. 043-0449) và ở các vị trí 2θ lần lượt 31,5; 34,4; 36,1; 46,7; 57,5; 62,8° đại diện cho sự hình thành ZnO dạng lục giác (JCPDS No. 079-0207). Mẫu ZnS các vị trí 28,42°; 30,85°; 38,38° và 48,33° là đặc trưng của ZnS (JCPDS No. 79-220). Các đỉnh nhiễu xạ chính của các mẫu $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/x.0\text{ZnS}$ tương tự như các đỉnh nhiễu xạ của mẫu ZnBi_2O_4 , tuy nhiên với $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/x.0\text{ZnS}$ ($x=2, 6$) các đỉnh chính của ZnS vẫn chưa thấy, mẫu $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/x.0\text{ZnS}$ ($x=12, 24$) xuất hiện các đỉnh mạnh đặc trưng của ZnS, hàm lượng ZnS càng cao các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ZnS thể hiện càng rõ.

Kết quả phổ FT-IR của các mẫu ZnS, ZnBi_2O_4 , $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/x.0\text{ZnS}$ ngoài các đỉnh ở số sóng 3460 cm^{-1} và 1630 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết của nhóm OH của nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu, đỉnh ở số sóng 1384 cm^{-1} và 832 cm^{-1} là dao động kéo dài của liên kết Bi-O và Bi-O-Bi trong ZnBi_2O_4 [11, 12, 13]. Mẫu ZnS đặc trưng ở số sóng 1110 và 636 cm^{-1} là các dao động của Zn-S [14, 15].



Hình 3.3 Kết quả ảnh SEM của các mẫu ZnS, ZnBi_2O_4 và $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/x.0\text{ZnS}$ ($x = 2, 6, 12, 24$).

Kết quả ảnh SEM các mẫu (hình 3.3) cho thấy ZnBi_2O_4 cấu trúc lớp phẳng, có hình dạng tròn và lục diện, các lớp xếp chồng lên nhau hỗn độn không đồng đều, ZnS có dạng hình cầu phân tán đồng nhất phát triển trên các lớp ZnBi_2O_4 . Khi hàm lượng ZnS càng lớn dạng hình cầu của ZnS thể hiện càng rõ, độ đồng nhất cao. Phổ UV-Vis DRS của mẫu ZnBi_2O_4 xuất hiện các cạnh hấp thụ ở bước sóng 415 nm và 490 nm tương ứng với 2 pha ZnO và ZnBi_2O_4 , mẫu $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/12.0\text{ZnS}$ xuất hiện cạnh hấp thụ ở 400nm và dịch chuyển đỏ (red-shift) so với ZnBi_2O_4 và mở rộng sang vùng khả kiến. Theo nghiên cứu của Zhiyuan Yea và các cộng sự ZnS có bước sóng hấp thụ khoảng 339 nm [16, 17]. Sự dịch chuyển này là do tương tác giữa ZnS và ZnBi_2O_4 gây tác động đến vùng năng lượng, mở rộng hấp thụ vùng tử ngoại gần sang vùng khả kiến.



Hình 3.4. Bước sóng hấp thụ cực đại của các mẫu ZnBi_2O_4 , $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/12.0\text{ZnS}$.

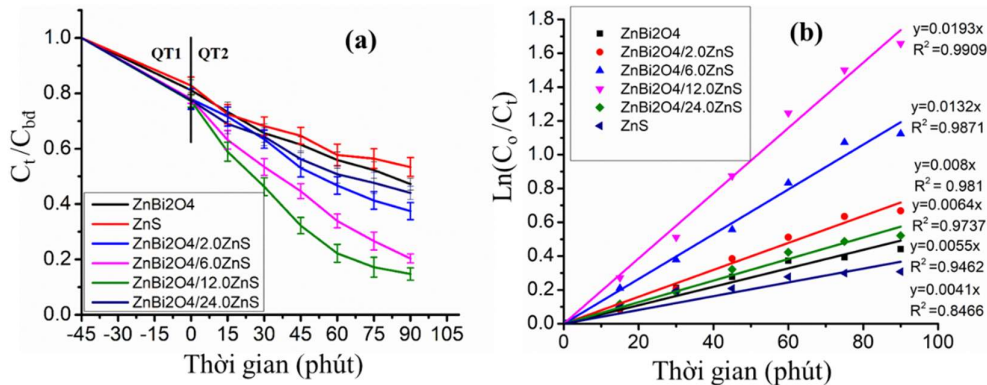
Từ kết quả phân tích hóa trên cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/x.0\text{ZnS}$ với độ tinh khiết cao, vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy.

3.2 Khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu

3.2.1. Ảnh hưởng của lượng ZnS trong xúc tác $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$.

Hoạt tính xúc tác của $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ ($x=2, 6, 12, 24$) được đánh giá qua hiệu suất xử lý thuốc nhuộm RhB 40mg/L, pH 2, khối lượng xúc tác 1,0 g/L trong 45 phút cho quá trình QT1 và 90 phút cho quá trình QT2. Sau 45 phút ở QT1, $ZnBi_2O_4$; $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ và ZnS hấp phụ 17-23% lượng thuốc nhuộm, hiệu suất phân hủy RhB của các xúc tác được sắp xếp theo thứ tự sau: $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ (85,3%) > $ZnBi_2O_4/6.0ZnS$ (74,7%) > $ZnBi_2O_4/2.0ZnS$ (60%) > $ZnBi_2O_4/24.0ZnS$ (54%) > $ZnBi_2O_4$ (47,8%) > ZnS (39,2%).

Kết quả hình 3.5 cho thấy hệ số tương quan R^2 từ 0,8466-0,9909 khá cao chứng tỏ phương trình động học biểu kiến bậc 1 hoàn toàn phù hợp để mô phỏng động học phân hủy RhB của các xúc tác $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$, trong đó tốc độ phân hủy RhB của $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ (0,0193 phút^{-1}) cao gấp 4,8 lần so với $ZnBi_2O_4$ (0,0041 phút^{-1}).

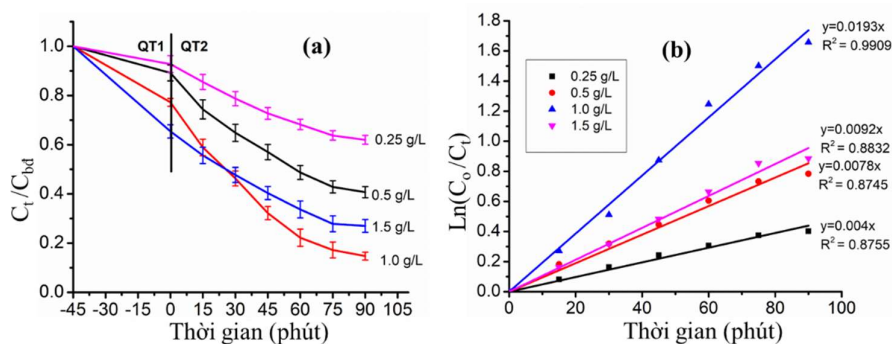


Hình 3.5. Quá trình phân hủy RhB (a) và đồ thị tuyến tính động học biểu kiến bậc 1 (b) của xúc tác $ZnBi_2O_4$, ZnS, $ZnBi_2O_4/x.0ZnS$ ($x=2, 6, 12, 24$) dưới ánh sáng nhìn thấy.

Rõ ràng lượng $ZnBi_2O_4/ZnS$ đã ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất phân hủy RhB, $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ có hiệu suất xúc tác tăng gấp hai với $ZnBi_2O_4$ điều này cho thấy ZnS và $ZnBi_2O_4$ có sự tăng cường chuyển giao điện tử tại nơi tiếp giáp dị thể giữa hai pha ZnS và $ZnBi_2O_4$ là hiệu quả [18]. Tuy nhiên, với $ZnBi_2O_4/24.0ZnS$ hoạt tính của xúc tác giảm nguyên nhân do lượng quá cao ZnS sẽ che chắn các tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác $ZnBi_2O_4$ với dung dịch gọi là hiệu ứng chắn (shielding effect) làm giảm hiệu quả xúc tác, đồng thời các mức năng lượng trung gian hoạt động không hiệu quả, tăng cường khả năng tái tổ hợp giữa các điện tích và lỗ trống quang sinh [18, 19], ngược lại hàm lượng ZnS quá ít sẽ hình thành ít tâm hoạt động trên bề mặt dị thể hưởng đến hiệu quả xúc tác. Khi biến tính các vật liệu bán dẫn khác nhau thì hàm lượng chất biến tính khác nhau, hoạt tính xúc tác cũng khác nhau, ngoài ra hoạt tính của xúc tác còn tùy thuộc vào đối tượng được xử lý, ánh sáng vùng tử ngoại hay hồng ngoại, điều kiện xúc tác. Ví dụ theo nghiên cứu Aziz Habibi-Yangjeh và các cộng sự cho thấy pha tạp khoảng 10% ZnO vào $ZnBi_2O_4$ sẽ tăng đáng kể hoạt tính của xúc tác $ZnO/ZnBi_2O_4$ phân hủy RhB dưới ánh sáng nhìn thấy [11], tỉ lệ biến tính 2% rGO vào $ZnBi_2O_4$ có hiệu suất phân hủy 2,4-dichloro phenoxyacetic cao nhất trong vùng tử ngoại [12]. Dựa trên kết quả khảo sát hình 3.5 cho thấy mẫu $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ phân hủy RhB tốt nhất trong vùng nhìn thấy.

3.2.2 Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$.

Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ đến khả năng phân hủy RhB được thực hiện với khối lượng xúc tác từ 0,25-1,5 g/L; nồng độ RhB 40 mg/L ở pH 2. Hiệu suất phân hủy RhB của xúc tác $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ tăng từ 38% ($k = 0,004 \text{ phút}^{-1}$) lên 85,3% ($k = 0,0193 \text{ phút}^{-1}$) khi lượng xúc tác tăng từ 0,25-1,0 g/L, sau đó hiệu suất phân hủy giảm xuống 73% ($k = 0,0078 \text{ phút}^{-1}$) ứng với lượng xúc tác 1,5 g/L (hình 3.6). Kết quả trên cho thấy khi tăng khối lượng xúc tác, hiệu suất phân hủy thuốc nhuộm tăng, nguyên nhân khi khối lượng xúc tác, tổng diện tích bề mặt tiếp xúc với dung dịch sẽ tăng, tâm hoạt động trên bề mặt xúc tác tăng, làm tăng khả năng phân hủy thuốc nhuộm nhưng khi khối lượng xúc tác quá lớn dung dịch sẽ huyền phù cản trở ánh sáng truyền quang làm giảm hiệu quả phân hủy RhB [3]. Chọn khối lượng xúc tác $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ là 1,0 g/L cho các thí nghiệm tiếp theo.

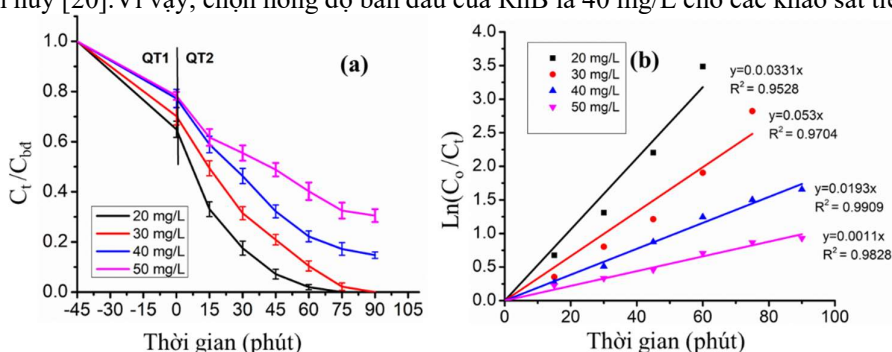


Hình 3.6. Quá trình phân hủy RhB (a) và đồ thị tuyến tính động học biểu kiến bậc 1 (b) của $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ theo khối lượng 0,25-1,5 (g/L), nồng độ 40 mg/L, pH 2,0; thời gian 90 phút.

3.2.3 Ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu

Nồng độ RhB ban đầu được khảo sát từ 20 - 50 mg/L, khối lượng $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ 1,0 g/L ở pH 2. Kết quả ở hình 3.7 cho thấy khi tăng nồng độ thuốc nhuộm, hiệu suất phân hủy RhB của xúc tác $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ tăng. Ở nồng độ thuốc nhuộm RhB thấp từ 20-30 mg/L, thuốc nhuộm RhB bị phân hủy hoàn toàn (hiệu suất 100%) trong khoảng 60 đến 75 phút với k tăng từ 0,0331÷0,053 phút⁻¹ và hiệu suất phân hủy lần lượt là 85,3%; 69,4% ứng với nồng độ RhB 40 mg/L và 50 mg/L; với k lần lượt là 0,0193 phút⁻¹ và 0,011 phút⁻¹.

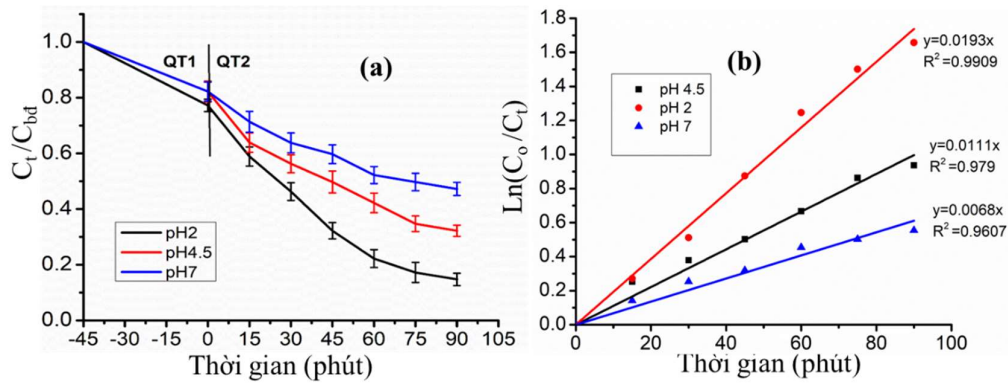
Theo định luật Beer-Lambert, khi nồng độ thuốc nhuộm RhB tăng cao dẫn đến các phân tử tương tác với nhau làm giảm dao động của các nhóm chức hấp thụ của RhB đồng thời các photon của ánh sáng có thể bị chắn trước khi tiến đến bề mặt xúc tác $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$, làm giảm năng lượng của xúc tác dẫn đến giảm hiệu quả phân hủy [20]. Vì vậy, chọn nồng độ ban đầu của RhB là 40 mg/L cho các khảo sát tiếp theo.



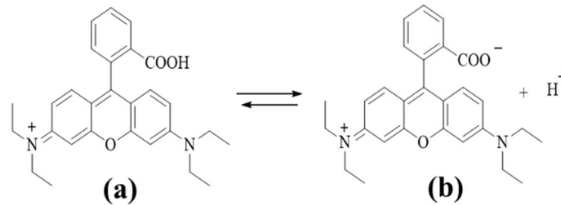
Hình 3.7 Quá trình phân hủy RhB (a) và đồ thị tuyến tính động học biểu kiến bậc 1 (b) của $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ theo nồng độ ban đầu 20-50 (mg/L), khối lượng 1,0 g/L, pH 2,0; thời gian 90 phút..

3.2.4 Ảnh hưởng pH

Sự thay đổi pH của dung dịch thuốc nhuộm có ảnh hưởng lớn đến hiệu quả tương tác giữa thuốc nhuộm và bề mặt vật liệu, tùy thuộc vào tính chất, cấu tạo của thuốc nhuộm, đối với thuốc nhuộm (thuốc nhuộm cation hay anion) cũng như điện tích bề mặt của chất xúc tác [21]. Khảo sát ảnh hưởng pH của dung dịch đến hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ khối lượng xúc tác 1,0 g/L; nồng độ RhB 40 mg/L trong thời gian hấp phụ 45 phút và xúc tác 90 phút. Kết quả cho thấy xác hiệu suất phân hủy RhB của $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ khoảng 85,3% ở pH 2 ($k = 0,0193$ phút⁻¹), ở pH 4,5 đạt 67,8% ($k = 0,0111$ phút⁻¹) và ở pH 7 đạt 52,8 % ($k = 0,0059$ phút⁻¹). Phương trình động học bậc 1 cho quá trình phân hủy RhB của $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ ở các giá trị pH khác nhau có hệ số tương quan R^2 cao từ 0,9607-0,9909. Hiệu suất phân hủy thuốc nhuộm RhB của $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ có sự thay đổi đáng kể khi thay đổi pH, hiệu suất xúc tác ở pH 2 là tốt nhất và hiệu suất giảm khi pH tăng, nguyên nhân có thể giải thích như sau:



Hình 3.8 Quá trình phân hủy RhB (a) và đồ thị tuyến tính động học biểu kiến bậc 1 (b) của ZnBi₂O₄/12.0ZnS theo pH 2; 4,5;7, nồng độ 40 mg/L, khối lượng 0,1 g; thời gian 90 phút.

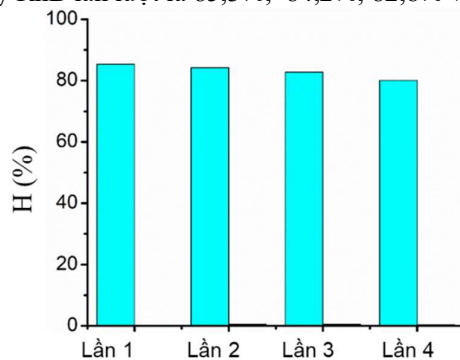


Hình 3.9 RhB phân ly trong dung dịch nước (a) dạng cation (b) dạng zwitterionic

RhB là thuốc nhuộm axit có nhóm phenyl carboxylic với pK_a 3,1; trong môi trường nước tồn tại dạng cationic (RhB^+) và zwitterionic (RhB^{\pm}). Theo tác giả Lopez Arbeloa thì khi $pH < 3,1$ RhB tồn tại ở dạng cation RhB^+ (hình 3.9a) nên xảy ra lực hút tĩnh điện giữa bề mặt xúc tác ZnBi₂O₄/12.0ZnS mang điện tích âm [21] và RhB^+ mang điện tích dương, dẫn đến tăng hiệu quả phân hủy RhB. Ở $pH > 3,1$ RhB tồn tại dạng ion Rhwitterionic (RhB^{\pm}) (hình 3.9b) có điện tích dương nhóm xanthene và điện tích âm của carboxyl trên cùng một monome, dẫn đến tương tác giữa điện tích âm với điện tích dương hình thành các dimer, làm cho khả năng tiếp xúc giữa RhB và ZnBi₂O₄/12.0ZnS trở nên khó khăn, giảm quá trình phân hủy thuốc nhuộm [22, 23].

3.2.5. Khả năng tái sử dụng của vật liệu

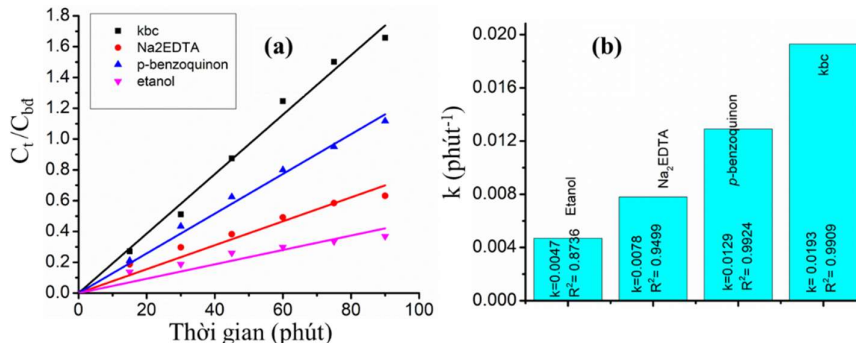
Xúc tác ZnBi₂O₄/12.0ZnS sau khi phân hủy lần 1 được rửa sạch, ly tâm lấy xúc tác, rửa sạch bằng nước cất, giải hấp hoàn toàn, sấy khô và tái sử dụng xúc tác để phân hủy RhB lần 2. Khối lượng tái xúc tác dựa trên tỉ lệ khối lượng tái xúc tác/thể tích thuốc nhuộm (g/L). Kết quả hình 3.10 khẳng định xúc tác ZnBi₂O₄/12.0ZnS khá bền và ổn định. Hiệu quả phân hủy RhB sau 4 lần tái sử dụng có giảm nhưng không đáng kể. Hiệu suất phân hủy RhB lần lượt là 85,3%; 84,2%; 82,8% và 80,1%



Hình 3.10 Hiệu suất phân hủy RhB sau các lần tái sử dụng ZnBi₂O₄/12.0ZnS

3.2.6 Thí nghiệm bẫy gốc hoạt động của phản ứng phân hủy RhB của xúc tác ZnBi₂O₄/12.0ZnS

Trong xúc tác quang hóa, các yếu tố có khả năng phân hủy thuốc nhuộm là OH[•], O₂^{•-}, điện tử (e⁻) và lỗ trống quang sinh (h⁺). Để xác định yếu tố ảnh hưởng chính đến quá trình phân hủy thuốc nhuộm của ZnBi₂O₄/12.0ZnS chúng tôi thêm các chất “bẫy” gốc tự do (scavenger) vào dung dịch thuốc nhuộm cụ thể như sau: Na₂EDTA (1mmol/L) chất bẫy lỗ trống h⁺; p-benzoquinon (2 mmol/L) chất bẫy gốc tự do O₂^{•-}; etanol (2 mmol/L) chất bẫy gốc tự do hydroxyl OH[•] vào hệ thống chứa dung dịch thuốc nhuộm và chất xúc tác ở QT2 khi bắt đầu chiếu đèn.

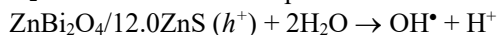
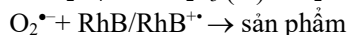
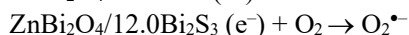
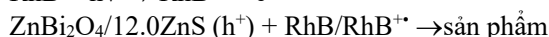
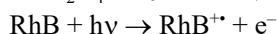
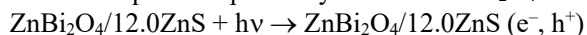


Hình 3.11 Quá trình phân hủy RhB của ZnBi₂O₄/12.0ZnS (a) và (b) giá trị k theo phương trình động bậc 1 cho quá trình phân hủy RhB của ZnBi₂O₄/12.0ZnS có mặt các chất bẫy các gốc tự do OH[•], O₂^{•-} và lỗ trống quang sinh.

Kết quả hình 3.11 cho thấy khi thêm etanol vào QT2, hiệu suất phân hủy RhB giảm nhiều nhất chỉ còn 48,25% (k = 0,0047 phút⁻¹) tốc độ phản ứng giảm hơn 4 lần so với không có mặt chất bắt gốc (kbc) hiệu suất là 85,35% (k = 0,0193 phút⁻¹). Vì vậy có thể kết luận OH[•] là yếu tố chính, còn O₂^{•-}, điện tử và h⁺ chỉ đóng góp vai trò nhỏ cho quá trình xử lý thuốc nhuộm RhB của xúc tác ZnBi₂O₄/12.0ZnS.

3.2.7. Đề xuất cơ chế xúc tác

Theo cứu của Aziz Habibi-Yangjeh ZnBi₂O₄ chất bán dẫn loại p [11], ZnS là chất bán dẫn loại n. Khi kết hợp ZnBi₂O₄-ZnS giữa vùng tiếp giáp dị thể của cấu trúc n-p, vùng năng lượng sẽ thay đổi đến khi cân bằng nhiệt động, điện trường bên trong (inner electric field) cũng như trên bề mặt chung mới được thiết lập ổn định, đồng thời hình thành mức Fermi mới cân bằng giữa hai chất bán dẫn ZnS và ZnBi₂O₄ [1]. Từ kết quả thực nghiệm, chúng tôi đề xuất cơ chế xúc tác như sau: dưới ánh sáng nhìn thấy, phần bán dẫn ZnBi₂O₄ và ZnS đều bị kích thích và tạo ra một số lượng lớn các cặp điện tử và h⁺ quang sinh. Bên cạnh đó, RhB chuyển từ trạng thái bình thường sang trạng thái kích thích RhB^{•+} [24]. Tại vùng dẫn của ZnBi₂O₄ (p) điện tử di chuyển đến vùng dẫn của ZnS (n) kết hợp với các điện tử của ZnBi₂O₄ khử oxi thành các gốc O₂^{•-}. Lỗ trống h⁺ quang sinh của ZnBi₂O₄/12.0ZnS cũng dễ dàng thực hiện quá trình oxy hóa các phân tử H₂O thành các gốc OH[•]. Các gốc O₂^{•-} và OH[•] được hình thành sẽ tham gia phản ứng phân hủy RhB/RhB^{•+} tạo thành sản phẩm. Cơ chế quá trình phân hủy RhB của ZnBi₂O₄/12.0ZnS được đề xuất:



Có sự tái kết hợp h⁺+ e⁻ → (e⁻, h⁺) tuy nhiên không đáng kể.

4 KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công xúc tác ZnBi₂O₄/12.0ZnS và ứng dụng phân hủy RhB trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Hiệu suất phân hủy và tốc độ phân hủy RhB của ZnBi₂O₄/12.0ZnS trong điều kiện tốt nhất là 85,3 % và k là 0,0193 phút⁻¹ với khối lượng xúc tác 1,0 g/L, nồng độ RhB ban đầu 40 mg/L ở pH 2 trong vùng ánh sáng nhìn thấy, trong đó OH[•] là yếu tố chính cho quá trình phân hủy. Phương trình động học biểu kiến bậc 1

hoàn toàn phù hợp cho quá trình phân hủy RhB của xúc tác $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$. Vật liệu xúc tác $ZnBi_2O_4/12.0ZnS$ có độ ổn định và tái sử dụng cao, có thể ứng dụng phân hủy RhB trong mẫu nước thải chứa chất màu hữu cơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. U.I. Gaya, Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, *Springer Dordrecht Heidelberg London New York*, pp. 1-205, 2014.
- [2]. M. Shao, M. Wei and E. X. Duan, The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, vol.168, pp. 519-524, 2011.
- [3]. L. Mohapatra and K. Parida, Zn-Cr layered double hydroxide: Visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants, *Separation and Purification Technology*, vol. 91, pp. 73-80, 2012.
- [4]. S. J. Kim, Y. Lee and D. K. Lee, Efficient Co-Fe layered double hydroxide photocatalysts for water oxidation under visible light, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 4136-4139, 2014.
- [5]. K. Goswami and R. Ananthkrishnan, Facile synthesis of nano Zn Bi reduced graphene oxide for enhanced photocatalytic elimination of chlorinated organic pollutants under visible light, *The Royal Society of Chemistry*, vol.41: p. 4406-4415, 2017.
- [6]. Y. Meng, X. Zhou, G. Pana and S. Xia, Photodegradation of volatile organic compounds catalyzed by MCr-LDHs and hybrid MO@MCrLDHs (M = Co, Ni, Cu, Zn): the comparison of activity, kinetics and photocatalytic mechanism, *Catalysis Science & Technology*, Vol: 10: pp. 424-439, 2020.
- [7]. G. R. Ortiz, J. E. S. Benítez, Y and J. Flores, Photocatalytic behavior for the phenol degradation of ZnAl layered double hydroxide functionalized with SDS, *Journal of Environmental Management*, vol. 277, 2020.
- [8]. V. Hasija, A.H. Bandegharai, P. Singh and Van-Huy Nguyen, Synthesis and Photocatalytic Activity of Ni-Fe Layered Double Hydroxide Modified Sulphur Doped Graphitic Carbon Nitride (SGCN/Ni-Fe LDH) Photocatalyst for 2,4-Dinitrophenol Degradation, *Topics in Catalysis*, vol.63, pp. 1030-1045, 2020.
- [9]. E. Dvininov, P. Barvinschi, M.A. Smithers and E. Popovici, New $SnO_2/MgAl$ -layered double hydroxide composites as photocatalysts for cationic dyes bleaching, *J Hazard Mater*, vol. 177(150-158): p. 150-158, 2010.
- [10]. N.T.M. Tho, Ng.Q. Thang and N.T.K. Phuong, Novel reduced graphene oxide/ $ZnBi_2O_4$ hybrid photocatalyst for visible light degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp.11127-11137, 2020.
- [11]. A..H. Yangjeh, M. Pirhashemi and S. Ghosh, ZnO/ $ZnBi_2O_4$ nanocomposites with p-n heterojunction as durable visible-light-activated photocatalysts for efficient removal of organic pollutants, *Journal of Alloys and Compounds*, vol 826, 2020.
- [13]. S.Labib, Preparation, characterization and photocatalytic properties of doped and undoped Bi_2O_3 , *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, pp. 664-672, 2015.
- [14]. T. Xaba, Green synthesis of ZnS nanoparticles and fabrication of ZnS-chitosan nanocomposites for the removal of Cr(VI) ion from wastewater, *Green Processing and Synthesis*, vol.10, pp. 374-383, 2019.
- [15]. M. Bhushan, and R. Bhardwaj, Reduced band gap and diffusion controlled spherical n-type ZnS nanoparticles for absorption of UV-Vis region of solar spectrum, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol 135, pp. 374-383, 2019.
- [16]. X. Fan, I.Shafiq, ZnS/ZnO Heterojunction Nanoribbons. *Adv. Mater*, vol. 21, pp. 2393-2396, 2009.
- [17]. Z. Yea, F. Chena,Z. Chena and C. Liua, A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes Zhiyuan, *Optik*, vol. 164, pp. 345-354, 2018.
- [18]. S. Nayak, L. Mohapatra and K. Parida, Visible light-driven novel g- $C_3N_4/NiFe$ -LDH composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards water oxidation and reduction reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 18622-18635, 2015.
- [19]. X. Weicheng, C. Yunfang, L. Shaoyou, Z. Guangying, and F. Zhanqiang, Novel heterostructured $Bi_2S_3/Bi_2Sn_2O_7$ with highly visible light photocatalytic activity for the removal of rhodamine B, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 154, pp. 30-37, 2015.
- [20]. S. Lodha, P.B. Punjabi, A novel route for waste water treatment: Photocatalytic degradation of rhodamine B, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 4, pp. 383-387, 2011.
- [21]. B.T Huy, P.T.N., N.T.T Vy, D.N.N Khanh, N.T.M Tho and N.Q.Thang, Design of novel p-n heterojunction $ZnBi_2O_4-ZnS$ photocatalysts with impressive photocatalytic and antibacterial activities under visible light, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, pp.84471-84486, 2022.
- [22]. O. Merka, D. W. Bahnemann, and M.L. Wark, pH-Control of the Photocatalytic Degradation Mechanism of Rhodamine B over $Pb_3Nb_4O_{13}$, *American Chemical Society*, vol.115, pp. 8014-8024, 2011.

- [23]. I.L. Arbeloa, K.K. Rohatgi-Mukherjee, Solvent effect on photophysics of the molecular forms of rhodamine B. Solvation models and spectroscopic parameters, *Chemical Physics Letters*, vol.128, pp. 474-479, 1986.
- [24]. H. Wang, Y.Y.Wu, and Z. Xiaohong, Synthesis and applications of novel graphitic carbon nitride metal-organic frameworks mesoporous photocatalyst for dyes removal, *Applied catalysis B*, vol. 174/175, pp. 445-454, 2015.

THE SYNTHESIS OF $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/x.0\text{ZnS}$ HETEROJUNCTION PHOTOCATALYSTS FOR PHOTODEGRADATION OF RHODAMINE B

NGUYEN THI MAI THO

Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City
nguyenthimaiho@iuh.edu.vn

Abstract. In the present work, highly visible-light active $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/x.0\text{ZnS}$ ($x = 2, 6, 12, 24$) heterojunction photocatalysts with various weight percentages of ZnS have been successfully synthesized by a simple co-precipitation. $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/x.0\text{ZnS}$ ($x = 2, 6, 12, 24$) heterojunction photocatalysts were characterized by X-ray diffraction, Fourier-transform infrared (FTIR), spectroscopy scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS). Their photocatalytic performances were evaluated by degrading Rhodamine B (RhB) in aqueous solution under visible light irradiation. The $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/x.0\text{ZnS}$ heterojunction photocatalyst containing 12% ZnS ($\text{ZnBi}_2\text{O}_4/12.0\text{ZnS}$) showed the best catalytic performance. More than 85,3% of Rhodamine B 40 mg/L solution was degraded after 90 min of visible light irradiation using $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/12.0\text{ZnS}$ at 1.0 g/L concentration. The photocatalytic experimental results were a good approximation to first-order kinetic behavior. Moreover, the $\text{ZnBi}_2\text{O}_4/12.0\text{ZnS}$ catalyst showed good stability over four consecutive cycles.

Keywords. ZnBi_2O_4 , Rhodamine B, photocatalytic.

Ngày gửi bài: 26/07/2022

Ngày chấp nhận đăng: 06/10/2022