

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO KÍNH TỰ LÀM SẠCH VỚI LỚP XÚC TÁC QUANG FILM BẢN MỎNG DẠNG QUE ĐỊNH HƯỚNG 1D ZnO@rGO TRÊN NỀN KÍNH THỦY TINH

VĂN THANH KHUÊ^{*1}, NGUYỄN VĂN TRỌNG¹, ĐOÀN VĂN ĐẠT¹, VÕ THÀNH CÔNG¹.

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

^{*}Tác giả liên hệ: vanthanhkhue@iuh.edu.vn

DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstuih.v71i5.4943>

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, vật liệu film bản mỏng ZnO nanorod được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và phương pháp cấy mầm tinh thể. Theo đó, lớp film ZnO được cấy và phát triển thẳng hàng trên mặt kính. Để tăng hiệu quả của lớp film, vật liệu rGO được nghiên cứu tổng hợp một cách hiệu quả theo phương pháp Hummer cải tiến và kết hợp với lớp film ZnO để tạo hệ ZnO@rGO trên nền kính. Vật liệu film bản mỏng ZnO@rGO dạng que định hướng 1D sau tổng hợp được nghiên cứu các đặc trưng về hình thái học, cấu trúc tinh thể thông qua các kỹ thuật Hóa lý hiện đại như nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Hiệu quả của lớp film được tổng hợp được ứng dụng vào phản ứng xúc tác quang hóa phân hủy chất màu hữu cơ methylene blue (MB) và được đánh giá bằng phương pháp phân tích quang phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis). Qua các kết quả phân tích cho thấy, hình thái lớp film có dạng que với đường kính của các que trung bình khoảng 50 nm và được sắp xếp thẳng hàng, độ dày lớp film khoảng từ 1 đến 1,5 μm và có cấu trúc tinh thể wurtzite của ZnO. Các kết quả phân tích nhiễu xạ XRD và TEM mô tả đặc trưng lớp lớp film dị thể của rGO tạo composite với ZnO. Bên cạnh đó, phân tích UV-Vis cho thấy, hiệu quả của phản ứng xúc tác quang hóa phân hủy chất màu MB của lớp film dạng ZnO@rGO tốt hơn so với các dạng ZnO và ZnO@GO.

Từ khóa. Film bản mỏng, vật liệu xúc tác quang, kẽm ôxit, graphene.

1. GIỚI THIỆU

Sự phát triển kinh tế, xã hội trên toàn cầu hẳn không thể thiếu sự đóng góp tích cực và quan trọng của lĩnh vực Khoa học & Công nghệ. Công nghệ vật liệu mới, một trong những lĩnh vực đang được các nhà Khoa học quan tâm sâu sắc nhằm chế tạo ra những sản phẩm có hiệu năng cao phục vụ cho nhu cầu phát triển của xã hội. Xúc tác quang hóa [1,2,3], một lĩnh vực đầy hứa hẹn trong nhiều ứng dụng thực tiễn. Dưới sự chiếu xạ của bức xạ điện từ như ánh sáng mặt trời, vật liệu bán dẫn có thể phát sinh những cặp điện tử quang sinh và chúng có thể tham gia vào các phản ứng cho - nhận electron. Vật liệu bán dẫn được nghiên cứu phát triển về mặt cấu trúc, hình thái và cả công nghệ nhằm tăng hiệu quả ứng dụng như cho phản ứng xúc tác quang hoá đã được công bố trên nhiều tạp chí Khoa học [4,5,6]. Gần đây, các nghiên cứu vật liệu xúc tác quang dưới dạng film bản mỏng [7,8,9] được phủ cấy trên các đế kính có lớp oxit kim loại có khả năng dẫn điện và có đặc tính trong suốt (TCO) như FTO, ITO được nghiên cứu làm điện cực pin mặt trời hay các điện cực quang điện hoá hay định hướng ứng dụng vào thực tế như kính tự làm sạch (self-cleaning glass), điện cực sensor,...[10,11,12] được nghiên cứu rộng rãi. Sự phát triển vật liệu bán dẫn dạng phim làm xúc tác cho các phản ứng quang hóa trên các loại đế kính có khả năng dẫn điện được thực hiện nhiều phương pháp khác nhau như CVD (chemical vapor deposition), CBD (Chemical bath deposition), PVD (physical vapor deposition), phun xạ, Doctor blade, deep-coating, spin-coating-hydrothermal secondary growth, ... Trong vô số các vật liệu bán dẫn làm xúc tác quang được nghiên cứu như TiO_2 , ZnO, SnO_2 , WO_2 , và CeO_2 , ..., kẽm ôxit (ZnO) là vật liệu có nhiều đặc điểm ưu việt - về mặt phương pháp tổng hợp, về cấu trúc và tính chất hoá lý. Chấn hạn, ZnO là vật liệu dễ tổng hợp bằng các phương pháp đồng kết tủa, thủy nhiệt,..., giá thành rẻ, thân thiện với môi trường. Ở điều kiện thường, cấu trúc của ZnO tồn tại ở dạng tinh thể lục giác wurtzite, trong suốt [12]. ZnO là hợp chất bán dẫn hai cấu tử thuộc nhóm AII - BVI, loại n có độ rộng vùng cấm lớn ($E_g = 3,37 \text{ eV}$), hấp thụ riêng bước sóng lớn hơn 370 nm và không dẫn điện ở điều kiện thường [13]. Vì ZnO có năng lượng vùng cấm lớn ($E_g = 3.4 \text{ eV}$) [12], tương ứng với mức năng lượng hấp thụ ánh sáng vùng cực tím (vùng UV), điều này có nghĩa vật liệu ZnO nguyên thể chỉ có thể được ứng dụng trong các phản ứng xúc tác khi hấp thụ năng lượng photon ánh sáng vùng UV. Cũng vì lý do này, vật liệu ZnO bị hạn chế hiệu quả ứng dụng trong một số lĩnh vực có phản ứng xúc tác

quang hóa. Để cải thiện hoạt tính quang xúc tác và hiệu quả của vật liệu cho những ứng dụng của vật liệu xúc tác, ZnO nguyên thủy cần phải biến đổi tính chất như cấu trúc tinh thể, cấu trúc điện tử (electron) và một số đặc tính hoá lý của của vật liệu. Graphene oxit là chất lý tưởng để nâng cao hoạt tính quang xúc tác của ZnO nhờ có diện tích bề mặt lớn giá trị lý thuyết 2630 m²/g, chiều dày lớp siêu mỏng, có tính dẫn điện và đặc biệt, có năng lượng vùng cấm xấp xỉ 2,2 eV [12] nằm trong khoảng ánh sáng nhìn thấy được. Phương pháp Hummer cải tiến [14] để tổng hợp GO và vận dụng phương pháp khử bằng nhiệt để tạo rGO [15] nhằm phát triển vật liệu film bản mỏng tinh thể composite ZnO@rGO trên nền đế dẫn ITO là một trong những phương pháp dễ dàng và nâng cao hiệu suất hấp phụ cho vật liệu. Khả năng hấp thu năng lượng ánh sáng của vật liệu ZnO bị hạn chế vì có vùng bandgap rộng ($E_g = 3.4 \text{ eV}$) [12], việc tổng hợp vật liệu GO và ứng dụng tổng hợp lớp film ZnO@rGO in situ nhằm cải thiện khả năng hấp thu ánh sáng vùng nhìn thấy. Ngoài ra, vật liệu rGO có cấu trúc phù hợp cho khả năng tăng cao hiệu quả hấp phụ trong quá trình phân hủy xúc tác quang hóa.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày cách tổng hợp vật liệu film bản mỏng dạng composite có cấu trúc ZnO@rGO, dạng que phát triển định hướng 1D, trật tự và thẳng hàng trên nền kính thủy tinh. Cấu trúc và hình thái học của film ZnO@rGO được đánh giá đặc trưng một cách chi tiết qua các phương pháp hoá lý hiện đại, tin cậy như SEM, TEM, XRD, FT-IR. Hoạt tính xúc tác quang của lớp film đóng vai trò hoạt động như chất làm sạch các hợp chất gây bẩn bề mặt kính. Hoạt tính xúc tác quang của lớp film dạng que định hướng 1D có cấu trúc ZnO@rGO được đánh giá thông qua phản ứng quang xúc tác với chất màu methylene blue (MB) và được phân tích bằng phương pháp quang UV-Vis.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất và Thiết bị

Hoá chất được sử dụng trong thực nghiệm này được mua từ nhà sản xuất, pha chế và dùng làm tiền chất trực tiếp mà không qua công đoạn tinh chế nào thêm. Các hoá chất được sử dụng gồm:

Kẽm acetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99%), triethanolamine ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, 99%), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.7%), kẽm nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), hexamethylenetetraamine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, 99%), acid sunfuric (H_2SO_4 , 98%), kali permanganat (KMnO_4 , 99%), hydroxy peroxit (H_2O_2 , 30%), natri nitrat (NaNO_3 , 99%), slide kính thủy tinh (được rửa sạch bằng ethanol và nước cất) được mua từ các nhà sản xuất Trung Quốc. Graphite powder (C, 98%) được mua từ nhà sản xuất Hàn quốc, nước cất khử ion (DDI).

Một số thiết bị sử dụng phân tích kết quả chính như: Thiết bị kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning electron microscope) số hiệu S-4800, Hitachi (Nhật), điện thế làm việc 10 Kv, nhiễu xạ tia X (XRD) của Trường Đại học Công nghiệp TPHCM, kính hiển vi điện tử quét truyền qua - TEM (Transmission electron microscope), kính hiển vi điện tử quét truyền qua có độ phân giải cao HR-TEM (High resolution transmission electron microscopy), cũng được thực hiện bởi thiết bị J-2100 và máy phân tích quang phổ UV-Vis hiệu GENESYS 10S UV-Vis - Thermo Scientipic.

2.2. Phương pháp:

- *Tổng hợp GO*: Phương pháp tổng hợp dựa trên phương pháp Hummer biến tính [16]. Theo đó, hỗn hợp gồm 1g graphite dạng bột, 0.5 g natri nitrat, 23 mL acid sunfuric cho vào trong beaker 500 mL, khuấy đều và làm lạnh beaker hỗn hợp phản ứng trong bể nước đá, nhiệt độ 20 °C. Tiếp tục khuấy và từ từ cho 3 g kali permanganat vào hỗn hợp, tránh nhiệt độ quá 20 °C. Sau đó, lấy beaker đang chứa hỗn hợp ra ngoài khỏi bể nước đá, giữ yên trong 30 phút, lúc này nhiệt độ hỗn hợp tăng dần đến khoảng chừng 35 ± 3 °C, hỗn hợp dần đặc lại với sự sủi bọt giảm dần. Thêm 46 mL nước cất DDI từ từ vào trong hỗn hợp và khuấy, hỗn hợp phản ứng có hiện tượng sủi bọt dữ dội cùng với màu nâu xuất hiện và nhiệt độ tăng lên 98 °C, duy trì quá trình này trong 15 phút. Tiếp đó, pha loãng hỗn hợp phản ứng thêm đến khoảng 150 mL nước DDI. Dùng hydroxy peroxit 3% để khử lượng pemanganat và mangan dioxide còn dư trong hỗn hợp. Hỗn hợp phản ứng được đem lọc và rửa với một lượng nhiều nước cất DDI khi hỗn hợp vẫn còn ẩm để tránh tạo ra phản ứng phụ. Sản phẩm sau lọc được tiếp tục sấy loại nước ở 80 °C khoảng 48 giờ và thu được sản phẩm GO.

- *Tổng hợp lớp film màng tinh thể ZnO*: Đầu tiên, kính thủy tinh được rửa sạch bằng ethanol cùng với nước cất. Pha dung dịch A: 20 mL $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.1 M cùng với 2 giọt triethanol amine, dùng máy khuấy từ gia nhiệt với nhiệt độ 40 °C khuấy trộn dung dịch trong 15 phút. Tiếp theo, nhỏ dung dịch A bằng phương

pháp phủ quay (spin-coater) lên slide kính thủy tinh kích thước 20x30 mm khoảng chừng 15 giọt. Những tấm kính được phủ quay dung dịch A sau đó đem sấy khô chân không ở nhiệt độ 50 °C trong 15 phút. Thực hiện lặp lại quy trình trên 3 lần, để dung dịch phân tán đồng đều trên toàn bộ mặt kính. Giai đoạn để tạo mầm ZnO là phương pháp nhiệt phân bằng cách nung những tấm kính đã được phủ tiền chất của ZnO ở nhiệt độ 200 °C trong 30 phút. Lớp mầm tinh thể ZnO được hình thành trên đế kính sau khi được nung. Ta có thể thấy được hiện tượng xuất hiện sự đổi màu trên bề mặt tấm kính do sự tán xạ Tyndal ánh sáng của lớp film các hạt tinh thể nano ZnO.

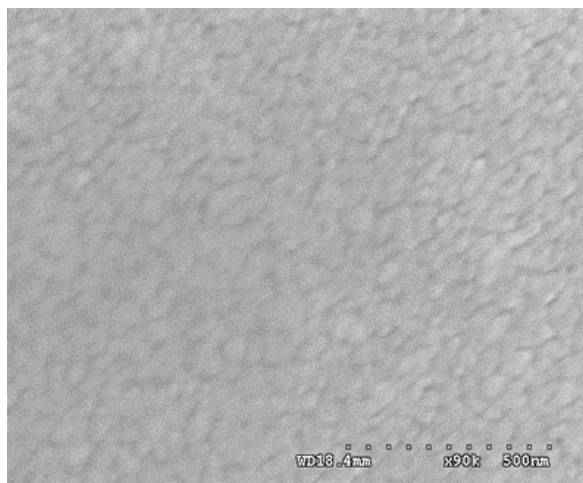
- *Phát triển film ZnO nanorod (secondary growth)*: Những tấm kính được cấy film mầm tinh thể ZnO được phát triển tiếp tục với các tinh thể dạng que ZnO định hướng 1D. Phương pháp thủy nhiệt với việc kiểm soát nhiệt độ phản ứng theo từng giai đoạn được sử dụng để phát triển tinh thể ZnO nanorod định hướng 1D thẳng hàng (nanorod array). Theo đó, 6 mL Zn(NO₃)₂ 0.1 M và 6 mL HTMA 0.1 M cho khuấy đều với 48 mL nước cất trong 15 phút. Dung dịch trên được cho vào lọ thủy tinh có nắp đậy có tính chịu được nhiệt, kính mẫu kính với lớp mầm tinh thể ZnO được đưa vào nhẹ nhàng trong lọ có dung dịch, để kính đứng với góc đặt nằm nghiêng 45°. Tiến hành thủy nhiệt ở các nhiệt độ là thời gian: 70 °C trong 2 giờ, 80 °C trong 3 giờ, 90 °C trong 3 giờ. Sau quá trình thủy nhiệt, film ZnO nanorod được lấy ra, cho sấy khô 80 °C trong 30 phút rồi đưa vào lò nung 200 °C trong 1 giờ.

- *Tổng hợp film bản mỏng cấu trúc composite ZnO@rGO*: Quy trình tổng hợp được thực hiện bằng cách cho 0.1 g GO được tổng hợp như mô tả phần trên, khuấy chung với 200 mL nước cất DDI. Lấy dung dịch GO vừa pha ở trên rồi nhỏ (khoảng 20 giọt) lên kính film ZnO nanorod bằng phương pháp phủ quay. Tiếp theo, đưa tấm kính đã được tráng GO vào tủ sấy được cài đặt sẵn nhiệt độ 80 °C trong 15 phút, thực hiện lặp lại quá trình trên khoảng 3 lần. Sau đó, những tấm film được phủ với GO được nung ở nhiệt độ 350 °C và thời gian 30 phút và thu được sản phẩm film có cấu trúc ZnO@rGO.

- *Phân hủy màu methylene blue (MB)*: Đặt 4 tấm thin film ZnO@rGO đã được tổng hợp ở trên với kích thước 20x30 mm vào bercher có sẵn 100 mL MB với nồng độ ban đầu là C₀, để kính nằm nghiêng nhẹ sát với cạnh bình cho khuấy từ 200 rpm. Trong 4 giờ đầu được thực hiện trong buồng tối, sau mỗi 1 giờ, ta hút lấy 5 mL được lọc ly tâm rồi xác định phổ UV-Vis trong khoảng bước sóng λ từ 400 đến 800 nm. Sau 4 giờ tiếp, phản ứng phân hủy được thực hiện bằng đèn dây tóc vonfram 250 W - mô phỏng ánh sáng mặt trời để thấy được khả năng xúc tác quang của vật liệu. Tiếp đó, mỗi giờ, 5 mL được lọc ly tâm rồi xác định phổ UV-Vis trong khoảng λ từ 400 đến 800 nm. Qua phương pháp quang phổ UV-Vis xác định nồng độ MB còn lại C_t theo các thời điểm của quá trình mất màu dung dịch MB theo cơ chế hấp phụ và theo cơ chế phân hủy quang xúc tác.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

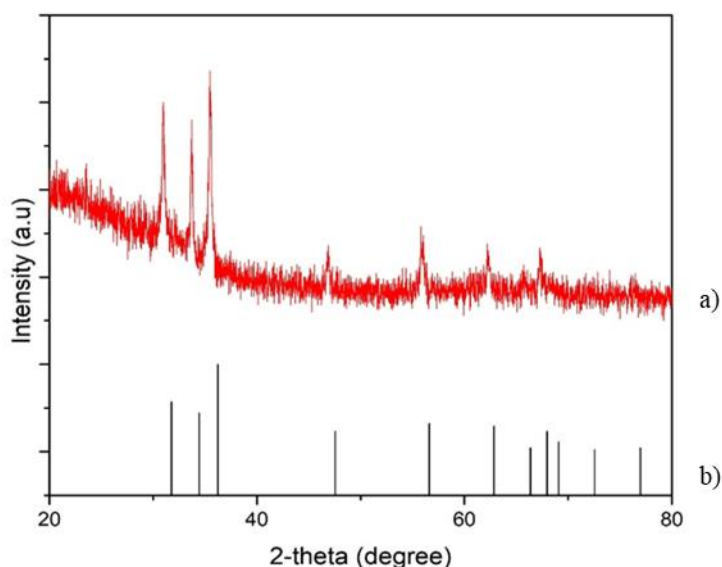
Kết quả tổng hợp mầm tinh thể ZnO



Hình 01. Hình ảnh SEM của mẫu kính với lớp màng tinh thể ZnO được cấy bằng phương pháp phủ quay (spin-coating).

Các hạt màng tinh thể ZnO trước tiên được sử dụng phương pháp spinning coating để cấy trên nền kính thủy tinh và qua đó kết quả phân tích hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) được trình bày trong **Hình 1**. Kết quả phân tích hình ảnh SEM của film màng tinh thể ZnO cho thấy, các hạt tinh thể có kích thước khoảng 20 đến 50 nm phân bố đồng đều trên nền đế kính thủy tinh. Mật độ phân bố của các hạt tương đối dày và sự kết dính giữa hạt với nền kính là khá chặt chẽ.

Cấu trúc tinh thể của lớp hạt tinh thể tổng hợp được đặc trưng qua phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả phân tích XRD được trình bày trong **Hình 02**.



Hình 02. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của lớp màng tinh thể ZnO trên đế kính. **a)** Mẫu nhiễu xạ XRD của lớp màng ZnO được tổng hợp trên đế kính, **b)** mẫu nhiễu xạ chuẩn ZnO-PDF#36-1451.

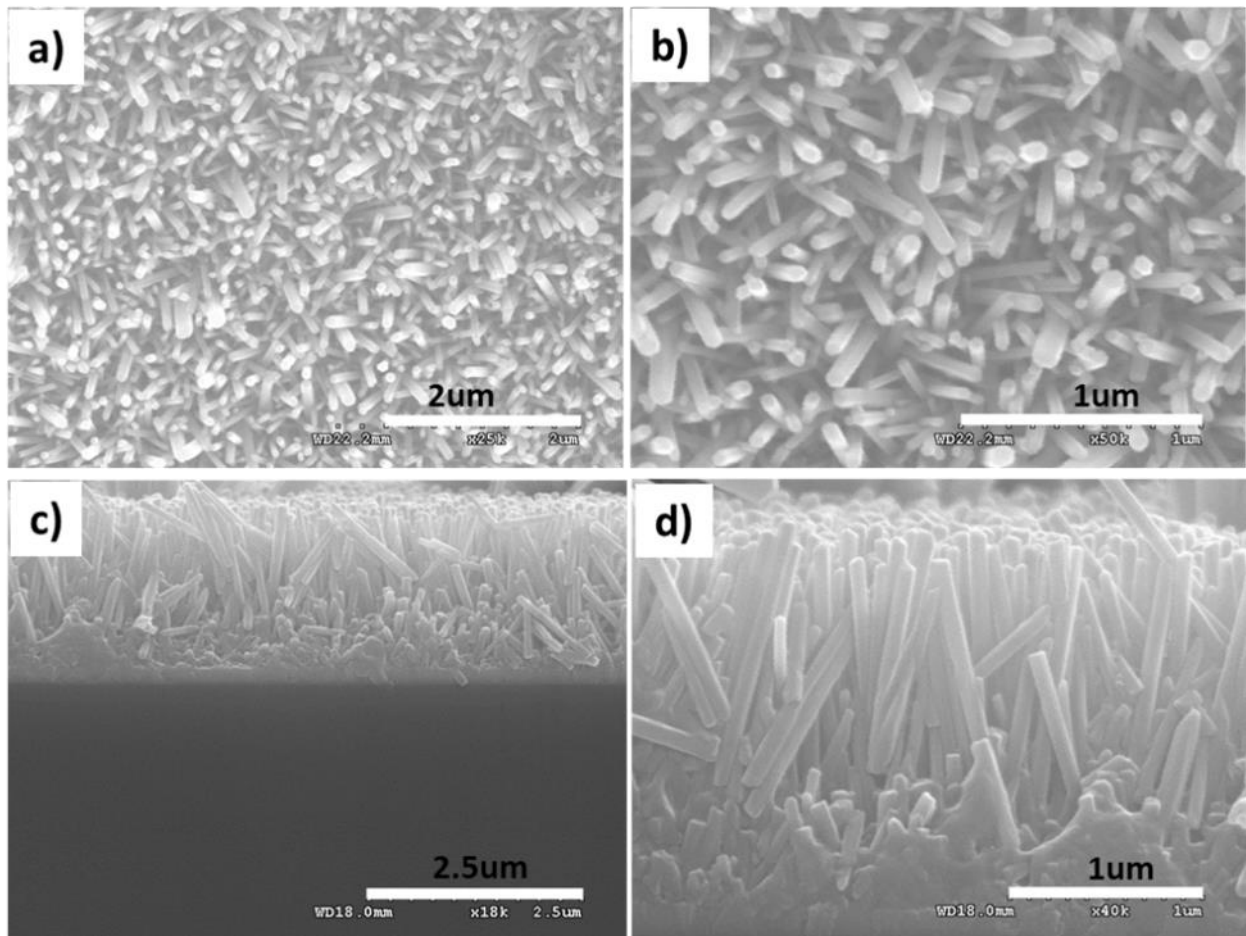
Qua kết quả phân tích XRD trình bày ở **Hình 02** cho thấy, các mũi nhiễu xạ tia X chính của lớp film hạt tinh thể ZnO trên đế kính khá trùng khớp với mẫu nhiễu xạ tia X chuẩn của ZnO số 36 - 1451. Cụ thể tại các góc nhiễu xạ 2θ có các mũi lần lượt là $31,76^\circ$; $34,42^\circ$; $36,25^\circ$; $47,53^\circ$; $56,60^\circ$; $62,86^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (100), (110), (101), (102), (002), (103). Các mũi nhiễu xạ có cường độ tương đối thấp so với nền và độ rộng mũi tương đối lớn. Điều này có thể giải thích do lớp film của các hạt tinh thể ZnO có kích thước hạt khá nhỏ khoảng chừng vài nano mét và mật độ lớp film là rất mỏng. Mẫu nhiễu xạ tia X của

lớp film trên mặt kính trùng khớp hoàn toàn với mẫu nhiễu xạ của cấu trúc chuẩn ZnO-PDF#36-1451 cho thấy những tinh thể ZnO tổng hợp thuộc loại cấu trúc tinh thể đơn pha hexagonal wurtzite của ZnO.

Như vậy, trên cơ sở phân tích hình ảnh kính hiển vi điện tử SEM và nhiễu xạ tia X giúp chứng minh rõ ràng được các mầm tinh thể ZnO được cấy thành công trên tấm nền kính thành công bằng quy trình tổng hợp spinning-coating và nhiệt phân. Các tấm kính được cấy với mầm tinh thể ZnO được sử dụng để phát triển tiếp lớp film ZnO dạng que định hướng 1D và thẳng hàng trong những bước của quy trình tổng hợp tiếp sau.

Kết quả tổng hợp film bản mỏng tinh thể ZnO dạng que định hướng 1D và thẳng hàng

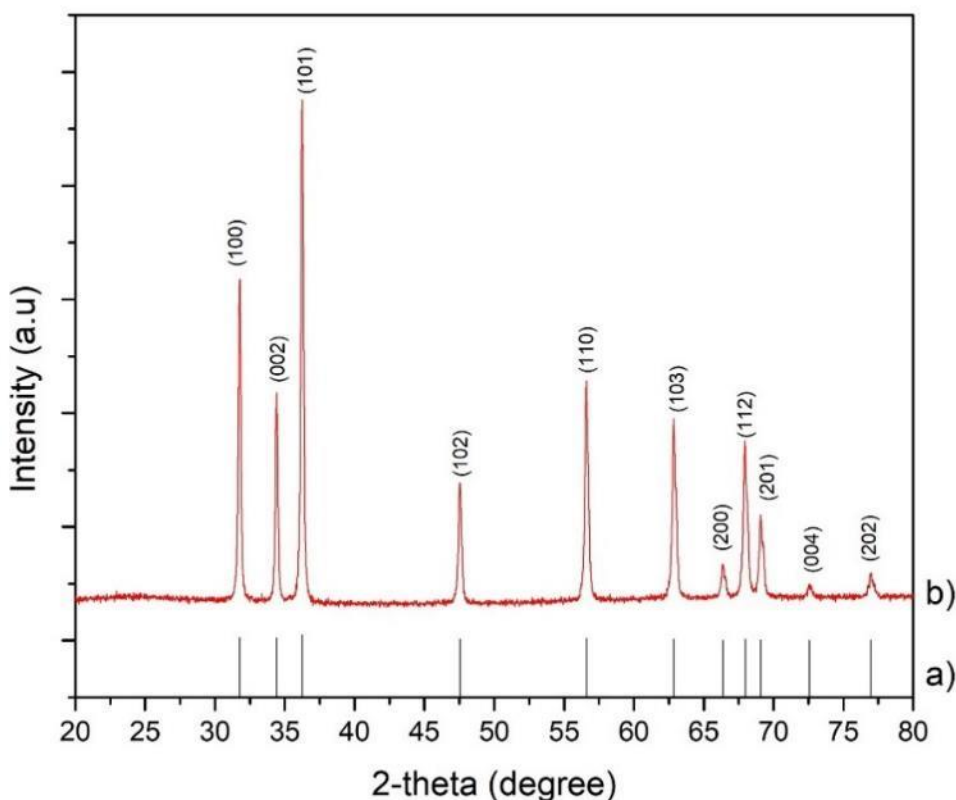
Các mẫu film mầm tinh thể nano ZnO phát triển trên đế kính được sử dụng để phát triển thành lớp film dạng que định hướng 1D thẳng hàng bằng phương pháp thủy nhiệt thứ cấp (secondary growth). các kết quả hình thái học được xác định thông qua phân tích Kính hiển vi điện tử quét được trình bày ở **Hình 3**.



Hình 03. Hình ảnh SEM của film tinh thể ZnO dạng que định hướng 1D phát triển trên đế kính. a), b) ảnh chụp theo phương pháp top view với độ phân giải lần lượt 25 K và 50 K và c), d) ảnh chụp với phương pháp cross-section view với độ phân giải lần lượt 18 K và 40 K.

Trong đó, **Hình 3a** và **3b** ảnh chụp từ trên xuống (top view) của lớp film với độ phân giải lần lượt là 25 K và 50 K, **Hình 3c** và **3d** ảnh chụp mặt cắt (cross-section view) của lớp film với độ phân giải lần lượt là 18 K và 40 K. Kết quả cho thấy, lớp film với các tinh thể ZnO dạng que sắp xếp thẳng hàng, định hướng 1D trên mặt kính, kích thước mỗi que khoảng chừng 100 nm. Hình ảnh cross-section view đo ở các độ phân giải khác nhau cho thấy độ dày lớp film khoảng chừng từ 1 đến 1,5 μm , lớp film bám chặt trên bề mặt đế kính. Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X cũng được áp dụng để phân tích cấu trúc tinh thể của lớp film dạng que 1D. Kết quả được trình bày trong **Hình 04**. **Hình 4a)** chuẩn XRD ZnO-JCPDF#36-

1451, **4b**) mẫu nhiễu xạ tia X của lớp film ZnO 1D trên nền kính. Kết quả cho thấy các mũi nhiễu xạ của mẫu film tổng hợp trùng khớp hoàn toàn với chuẩn. Các mũi nhiễu xạ tia X đặc trưng tại các góc đo 2θ bằng $31,76^\circ$; $34,42^\circ$; $36,25^\circ$; $47,53^\circ$; $56,60^\circ$; $62,86^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng với chỉ số Miller (hkl) lần lượt (100), (002), (101), (102), (110), (103) có cường độ khá cao, tăng lên hơn hẳn so với mẫu nhiễu xạ của lớp film mẫu trình bày ở **Hình 02**. Độ rộng mũi của các mũi này là khá hẹp và ngoài ra không nhận thấy bất kỳ mũi nào khác so với mẫu nhiễu xạ XRD của ZnO chuẩn. Do đó, có thể kết luận rằng lớp film ZnO dạng que 1D là tinh khiết và có cấu trúc tinh thể đơn pha hexagonal và mật độ tinh thể cao.

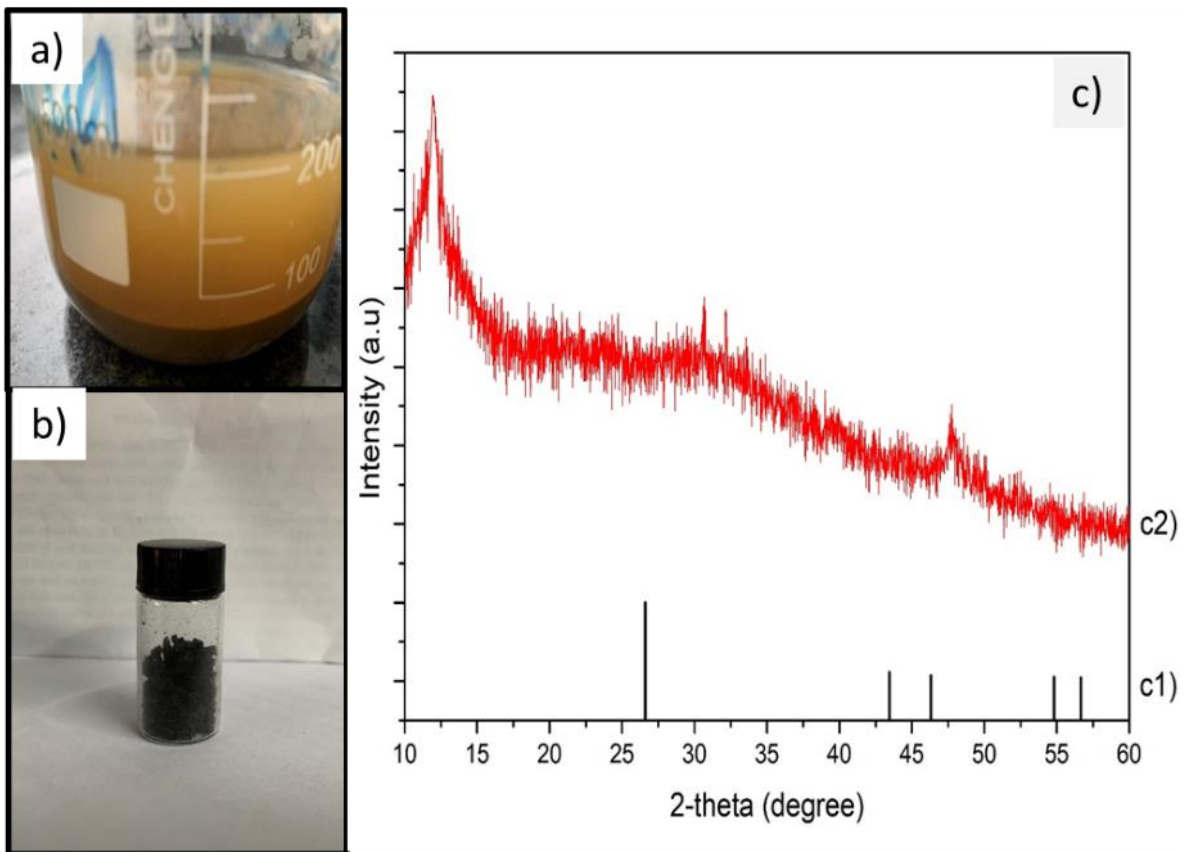


Hình 04. Giản đồ phân tích tia nhiễu xạ X. a) Giản đồ chuẩn ZnO-PDF#36-1451 và b) Giản đồ XRD của vật liệu film ZnO được tổng hợp.

Kết quả tổng hợp vật liệu GO

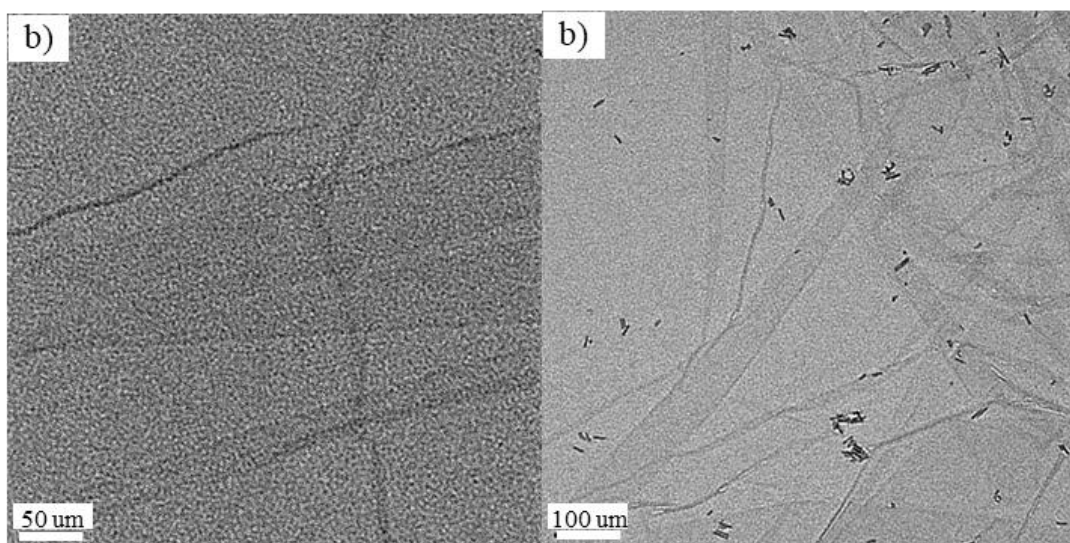
Để hạn chế khả năng tái tổ hợp của cặp điện tử quang sinh (e^- , h^+), thúc đẩy hiệu quả của vật liệu film trong phản ứng quang xúc tác, vật liệu graphene oxide khử (rGO) được tổng hợp và tạo composite với lớp film ZnO 1D. Theo đó, vật liệu film bản mỏng tinh thể ZnO@rGO được tổng hợp bằng phương pháp phủ GO lên trên mặt kính đã được nuôi lớp tinh thể ZnO nanorod ở quy trình phía trên rồi nung tạo rGO ở các khoảng nhiệt độ và thời gian khác nhau để tìm được quy trình tổng hợp tối ưu nhất. Các phương pháp đặc trưng Hóa lý được sử dụng làm rõ về hình thái cấu trúc lớp film ZnO@rGO thu được.

Hình 05 mô tả sản phẩm GO được tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến. Các **Hình 05. a)** và **b)** được ghi lại từ thiết bị kỹ thuật số cho thấy ngoại quan của sản phẩm GO được tổng hợp qua phương pháp oxi hóa Hummer cải tiến và quy trình lọc sấy. Sản phẩm có màu nâu của GO phù hợp với các công bố trước đây [15, 16, 17]. **Hình 05. c)** là kết quả phân tích cấu trúc tinh thể của GO tổng hợp, trong đó **c1)** là mẫu nhiễu xạ chuẩn và **c2)** là mẫu tổng hợp. Kết quả cho thấy cấu trúc sản phẩm GO được tổng hợp là hoàn toàn trùng khớp với mẫu nhiễu xạ chuẩn GO PDF#75-2078. Cường độ mũi cũng như độ rộng các mũi nhiễu xạ là thấp và rộng một cách tương ứng cho thấy mật độ tinh thể của GO khá thấp.



Hình 31. Hình ảnh vật liệu GO được tổng hợp với **a)** Trước khi lọc sấy, **b)** Sau sấy, **c)** Mẫu nhiễu xạ tia X, **c1)** Mẫu nhiễu xạ chuẩn của GO PDF#75-2078 và **c2)** Giảm đồ XRD của sản phẩm GO tổng hợp.

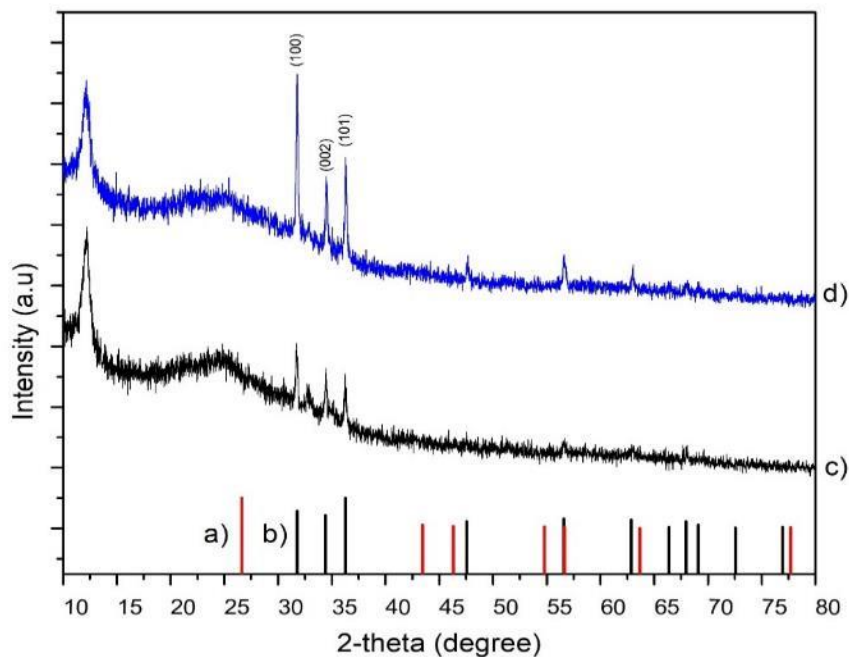
Phân tích hình thái học của sản phẩm GO tổng hợp được thực hiện qua phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả phân tích được trình bày trong **Hình 06**. Trong đó **Hình 06. 6a)**, GO được phân tích hình ảnh TEM có độ phân giải 50 nm và **6b)** có độ phân giải 100 nm. Hình ảnh minh họa rằng sản phẩm GO được bóc tách ra thành các lớp đơn lẻ ở dạng đơn lớp hay đa lớp (tầm 2-3 lớp) một cách đồng nhất dưới điều kiện oxi hóa mạnh của phương pháp tổng hợp Hummer biến tính. Hình thái học này của sản phẩm GO là rất phù hợp cho việc sử dụng kết hợp dạng composite với các chất bán dẫn khác ứng dụng trong những phản ứng xúc tác quang hóa, vì sẽ tăng được khả năng dẫn truyền điện tử cũng như đặc tính hấp phụ của vật liệu.



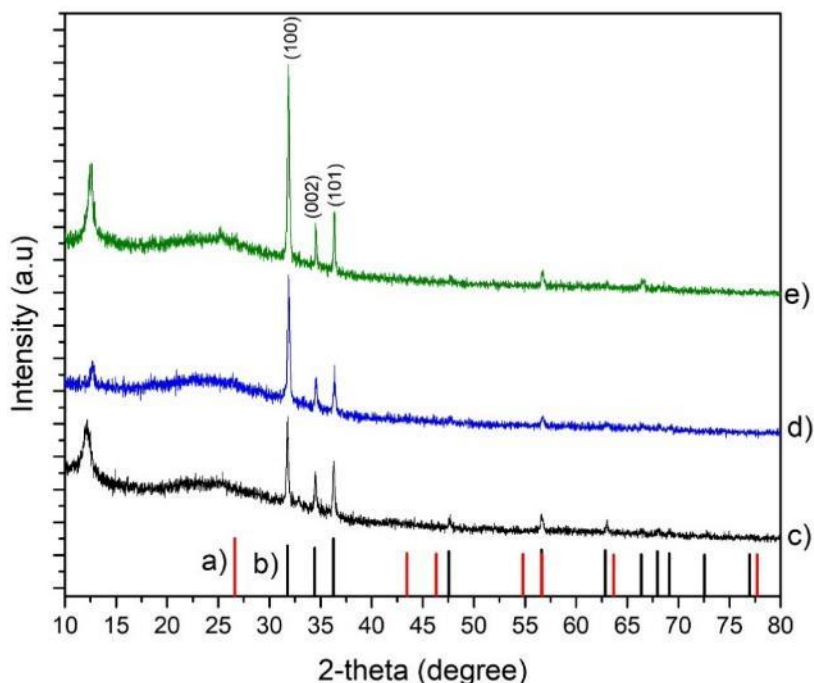
Hình 06. Hình ảnh TEM của vật liệu GO, a) Độ phân giải 50 nm và b) Độ phân giải 100 nm.

Kết quả tổng hợp vật liệu ZnO@rGO

Theo đó, cấu trúc tinh thể của GO kết hợp composite với film bán mỏng ZnO dạng que định hướng 1D cũng được phân tích qua phương pháp nhiễu xạ tia X. Trong **Hình 07** là kết quả phân tích XRD với **a)** Mẫu nhiễu xạ chuẩn theo PDF#75-2078 của graphite, **b)** giản đồ mẫu nhiễu xạ chuẩn của ZnO-PDF#36-1451, **c)** Film ZnO nanorod không nung tạo hệ composite với GO dạng ZnO@GO và **Hình 07 d)** là mẫu XRD của film ZnO nanorod tạo composite với GO dạng ZnO@rGO do được nung 350 °C trong 30 phút. Kết quả cho thấy các mẫu nhiễu xạ XRD của ZnO@rGO ở hình **c)** và **d)** có các mũi nhiễu xạ tại các góc 2 theta lần lượt bằng 31,76°; 34,42°; 36,25 tương ứng với các mặt tinh thể có chỉ số Miller (*h l k*) là (100), (002), (101) đặc trưng cho vật liệu vật liệu tinh thể ZnO. Ngoài ra, giản đồ nhiễu xạ cũng xuất hiện các mũi của vật liệu GO và đặc biệt đáng chú ý các mũi còn xuất hiện thêm mũi rGO trùng khớp với chuẩn graphite. Sự xuất hiện của mũi nhiễu xạ của graphene đối với mẫu film là do quá trình GO bị khử thành rGO ở điều kiện nhiệt độ, áp suất cao của quá trình thủy nhiệt và quá trình xử lý nung nhiệt độ cao. Bên cạnh đó, cường độ các mũi nhiễu xạ cũng tăng cao hơn của mẫu nung **d)** so với mẫu chưa nung **c)** cho thấy mật độ tinh thể của sản phẩm film composite ZnO@rGO tốt hơn và góp phần cải thiện hiệu quả xúc tác quang trong các ứng dụng của phản ứng xúc tác quang.

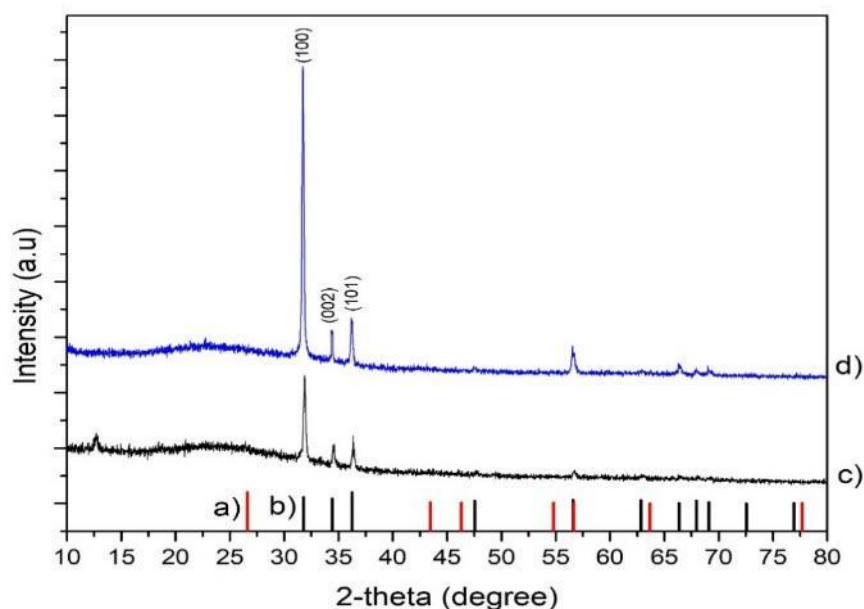


Hình 37: Hình ảnh giản đồ nhiễu xạ tia X với **a)** Giản đồ nhiễu xạ chuẩn theo số PDF#75-2078 của graphite, **b)** Giản đồ nhiễu xạ chuẩn số PDF#36-1451 của ZnO, **c)** Nhiễu xạ của film composite ZnO nanorod không nung dạng ZnO@rGO, **d)** Nhiễu xạ của film ZnO nanorod có nung dạng ZnO@rGO.



Hình 38: Kết quả nhiễu xạ tia X của các mẫu film được khảo sát sự ảnh hưởng của thông số nhiệt độ và thời gian nung. **a)** giản đồ nhiễu xạ chuẩn PDF#75-2078 của graphite (màu đỏ), **b)** giản đồ nhiễu xạ chuẩn của mẫu ZnO số PDF#36-1451 (màu đen), **c)** của mẫu film ZnO@rGO được nung ở 350 °C trong 30 phút, **d)** của mẫu film ZnO@rGO được nung ở 400 °C trong 30 phút và **e)** là của mẫu film ZnO@rGO nung ở 350 °C trong 1 giờ.

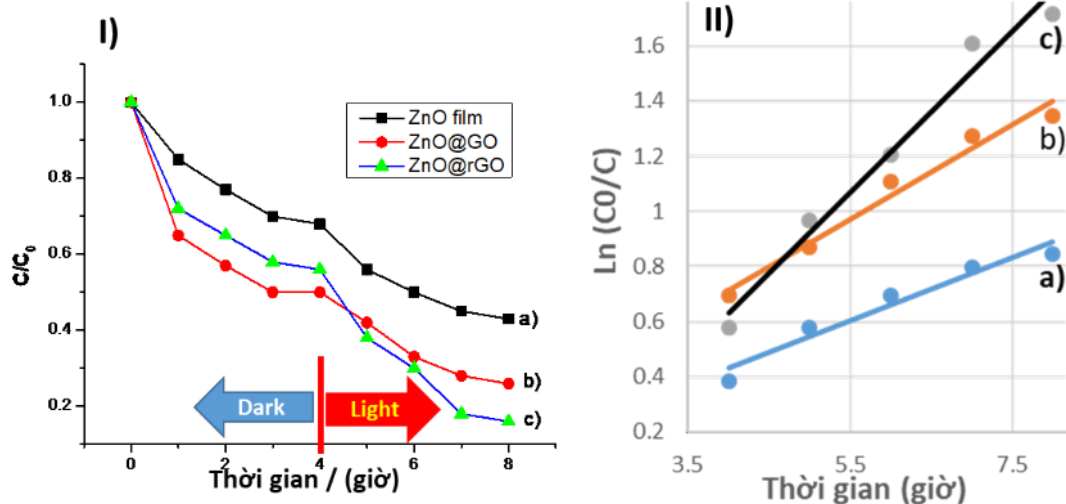
Thông số nhiệt độ nung và thời gian nung được khảo sát để đánh giá mật độ tinh thể của lớp film composite ZnO@rGO tại các nhiệt độ và thời gian 350 °C, 400 °C và 30 phút, 60 phút một cách tương ứng. Kết quả từ Hình 08 cho thấy tất cả các mũi nhiễu xạ khá trùng khớp với các mũi nhiễu xạ chuẩn. Khi tăng nhiệt độ từ 350 lên đến 400 °C, cường độ các mũi ZnO trở nên tăng lên đáng kể và cường độ mũi nhiễu xạ của GO trở nên giảm, cho thấy rằng mật độ tinh thể ZnO tăng lên và quá trình khử của GO thành rGO khi tăng nhiệt độ xảy ra một cách tương ứng. Bên cạnh đó, khi so sánh thời gian nung từ 30 phút đến 60 phút của lớp film khi nung ở 350 °C cường độ các mũi ZnO tăng lên khi thời gian tăng, trong khi đó cường độ mũi nhiễu xạ của GO hầu như giữ nguyên không thay đổi. Như vậy ở 350 °C, quá trình khử GO thành rGO không xảy ra đáng kể khi thông số thời gian nung tăng, trong khi đó, thời gian vẫn tác động tăng mật độ tinh thể của ZnO trên lớp film. Kết quả này được thực nghiệm khẳng định lại một lần nữa với mẫu film ZnO@rGO đem nung ở 400 °C và thay đổi thời gian từ 30 đến 60 phút. Kết quả XRD **Hình 09** cho thấy, ở 400 °C khi tăng thời gian từ 30 đến 60 phút, mũi nhiễu xạ GO ở góc 2 theta bằng 5° hầu như bị khử hoàn toàn thành rGO, trong khi đó cường độ của các mũi ZnO tăng đáng kể (từ **09c** qua **09d**). Như vậy, kết quả đã khẳng định rằng lớp film ZnO được phủ với GO được xử lý nung ở 400 °C và 60 phút có dạng ZnO@rGO có đặc trưng tinh thể cao nên phù hợp cho những phản ứng xúc tác quang phân hủy những chất màu hữu cơ như cho ứng dụng trong kính tự làm sạch.



Hình 09: Kết quả nhiễu xạ tia X với **a)** Giản đồ chuẩn số PDF#75-2078 của graphite, **b)** Giản đồ chuẩn ZnO-PDF#36-1451 **c)** Giản đồ của ZnO@rGO được nung ở 400 °C trong 30 phút và **d)** Giản đồ của ZnO@rGO được nung ở 400 °C trong 1 giờ.

Đánh giá khả năng phân hủy tạp chất hữu cơ của film ZnO@rGO trên nền kính

Quá trình phân hủy tạp chất hữu cơ methylene blue (MB) của ZnO@rGO trên nền kính được thực hiện nhờ khả năng quang hóa xúc tác của vật liệu film ZnO@rGO. Qua đó ta có kết quả được trình bày ở **Hình 10**.



Hình 10: Kết quả phân hủy chất hữu cơ MB phân tích bằng phương pháp UV-Vis. **Hình 10.I)** Sự thay đổi nồng độ MB theo thời gian của các mẫu film kính a) ZnO, b) ZnO@GO và c) ZnO@rGO. **Hình 10.II)** Động học phân hủy MB của các mẫu film kính a) ZnO, b) ZnO@GO và c) ZnO@rGO.

Qua kết quả trình bày ở **Hình 10. I)** cho thấy tỷ lệ nồng độ C/C_0 của MB được tính qua các đỉnh hấp thụ cực đại của MB tại bước sóng $\lambda = 664$ nm phân tích bằng phương pháp phổ UV-Vis và thay đổi theo thời gian. **Hình 10. II)** là kết quả mô tả Động học phân hủy của MB qua quá trình phản ứng xúc tác quang hóa của các vật liệu film kính. Một cách cụ thể, sự thay đổi tỷ lệ nồng độ C/C_0 của MB từ thời điểm ban đầu cho đến 4 giờ (**Hình 10, I)** là do quá trình hấp phụ của vật liệu. Các mẫu film kính với cấu trúc ZnO@GO và ZnO@rGO thể hiện khả năng hấp phụ làm giảm nồng độ màu MB hiệu quả hơn so với film ZnO. Tương ứng điều đó, khoảng khảo sát từ 4 giờ đến 8 giờ là quá trình phân hủy MB do phản ứng quang hóa của các vật liệu film dưới sự hỗ trợ của ánh sáng. Tỷ lệ C/C_0 của MB giảm đáng kể và đạt khoảng 90% đối với film có cấu trúc ZnO@rGO. Động học phân hủy chất màu của phản ứng quang hóa cho thấy quá trình phân hủy tuân theo phản ứng bậc nhất của các mẫu film. Sự tăng đáng kể hiệu quả xúc tác phân hủy MB của vật liệu trên kính ZnO@rGO so với các mẫu ZnO và ZnO@GO có thể lý giải qua cấu trúc tinh thể dị thể và mật độ tinh thể của lớp film. Như đã đề cập ở trên, mẫu film ZnO@rGO được tổng hợp ở điều kiện thủy nhiệt và được xử lý nung ở điều kiện 400 °C trong 60 phút có độ tinh thể của ZnO tốt hơn hẳn các film còn lại. Bên cạnh đó, Cấu trúc GO đã chuyển đổi qua dạng rGO hầu như toàn bộ. Điều này tác động lên hiệu quả của phản ứng xúc tác quang phân hủy chất màu hữu cơ MB. Xúc tác quang hóa ZnO được nghiên cứu và công bố rộng rãi trên các tạp chí. Các ứng dụng của xúc tác quang hóa về khả năng phân tách H_2O tạo H_2 , khử chất màu tạp chất hữu cơ được trích dẫn rõ tại các tài liệu [1,2,4,6] trên cơ sở đó nghiên cứu này phát triển khả năng ứng dụng của xúc tác ZnO@rGO phát triển trên nền kính dưới dạng film bằng màng định hướng 1D có khả năng phân hủy chất màu bản (khả năng tự làm sạch của kính) là một định hướng ứng dụng mới. Các kết quả hình hình 10 đã minh họa cho khả năng phân hủy chất màu hữu cơ MB của lớp film ZnO.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu tổng hợp lớp vật liệu film phủ trên kính có khả năng tự làm sạch những chất màu ô nhiễm dạng hữu cơ mang lại lợi ích thiết thực cho cuộc sống cũng như trong lĩnh vực công nghệ vật liệu. Lớp film ZnO@rGO được phân tích các đặc trưng hóa lý qua các phương pháp phân tích Hóa lý hiện đại như SEM, TEM, XRD. Kết quả cho thấy lớp film có dạng que xếp thẳng hàng định hướng 1D, có độ dày khoảng chừng 1 đến 2 μm , đường kính các que ZnO khoảng 50 nm. Phương pháp XRD xác nhận được cấu trúc các lớp vật liệu film trên nền kính. Cụ thể, lớp vật liệu film có dạng ZnO@rGO với ZnO thuộc pha tinh thể wurtzite được tổng hợp bằng kỹ thuật cấy mầm tinh thể kết hợp phương pháp thủy nhiệt và các công đoạn xử lý nhiệt tiếp sau. Lớp film được xử lý nhiệt ở 400 °C trong 60 phút thể hiện được hiệu quả phân hủy chất

màu hữu cơ MB vượt trội so với các mẫu film còn lại được cho có cấu trúc film dạng ZnO và ZnO@GO. Quá trình phân hủy chất màu hữu cơ MB có hiệu quả cao có thể giải thích qua mật độ tinh thể ZnO tăng và sự kết hợp với vật liệu rGO của lớp film. Phân tích Động học phản ứng phân hủy chất màu MB cho thấy quá trình phân hủy tuân theo Động học phản ứng bậc một. Nghiên cứu cho thấy tiềm năng phát triển của vật liệu kính tự làm sạch và là cơ sở cho sự phát triển ứng dụng của vật liệu ZnO@graphene.

LỜI CẢM ƠN

Kết quả nghiên cứu của bài báo được thực hiện và được sự hỗ trợ thực hiện chính bởi cơ sở vật chất, phòng thí nghiệm, dụng cụ, thiết bị của Khoa Công Nghệ Hoá học, trường Đại học Công nghiệp TP HCM. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Khoa Công Nghệ Hoá học, trường Đại học Công nghiệp TP HCM.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. T. K. Van, L. Q. Pham, D. Y. Kim, J. Y. Zheng, D-K. Kim, A. U. Pawar, Y. S. Kang, Formation of a CdO Layer on CdS/ZnO Nanorod Arrays to Enhance their Photoelectrochemical Performance, *ChemSusChem*, vol. 7, pp. 3505-3512, 2014.
- [2]. a) X. Wang, C. J. Summers, Z. L. Wang, Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays, *Nano Lett.*, vol. 4, pp. 423-426, 2004; b) K. Honda, A. Fujishima, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, vol. 238, pp. 37-38, 1972; c) K. Sivula, R. Zboril, F. L. Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, M. Gratzel, Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 7436-7444, 2010; d) H. G. Cha, J. Song, H. S. Kim, W. Shin, K. B. Yoon, Y. S. Kang, Facile preparation of Fe₂O₃ thin film with photoelectrochemical properties, *Chem. Commun.*, vol. 47, pp. 2441, 2011; e) T. Tatsuma, S. Saitoh, Y. Ohko, A. Fujishima, TiO₂-WO₃ Photoelectrochemical Anticorrosion System with an Energy Storage Ability, *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 2838-2842, 2001.
- [3]. K. Takanezawa, K. Hirota, Q.-S. Wei, K. Tajima, K. Hashimoto, Efficient Charge Collection with ZnO Nanorod Array in Hybrid Photovoltaic Devices, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 7218-7223, 2007.
- [4]. G. Wang, X. Yang, F. Qian, J. Z. Zhang, Y. Li, Double-Sided CdS and CdSe Quantum Dot Co-Sensitized ZnO Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Hydrogen Generation, *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 1088-1092, 2010.
- [5]. X. Wang, G. Liu, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, Synthesis of PdS/ZnS{CdS-type photocatalysts using ZnS as sulphide source *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 8199-8205, 2010.
- [6]. P. V. Kamat, Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces, *Chem. Rev.*, vol. 93, pp. 267-300, 1993.
- [7]. M. M. Vasilica, B. S. Andrei, I. Roberta, T. Roxana and V. Eugeniu, Titanium Dioxide Thin Films Produced on FTO Substrate Using the Sol-Gel Process: The Effect of the Dispersant on Optical, Surface and Electrochemical Features, *Materials*, vol. 16, pp. 3147, 2023.
- [8]. N. Barati, M.A.F. Sani, H. Ghasemi, Z. Sadeghian, S.M.M. Mirhoseini, Preparation of uniform TiO₂ nanostructure film on 316L stainless steel by sol-gel dip coating, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 8328-8333, 2009.
- [9]. D. S. Che Halin, K. Abdul Razak, N. Sukeri, A. Azani, M. M. A. B. Abdullah, M. A. A. Mohd Salleh, N. Mahmed, M. Ramli, A. Azhari, V. Chobpattana, The Effect of Polyethylene Glycol (PEG) on TiO₂ Thin Films via Sol-Gel Method, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 743, pp. 012007, 2020.
- [10]. R. Fretwell, P. Douglas, An Active, Robust and Transparent Nanocrystalline Anatase TiO₂ Thin Film Preparation, Characterisation and the Kinetics of Photodegradation of Model Pollutants, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 143, pp. 229-240, 2001.
- [11]. M. Ye, X. Xin, C. Lin, Z. Lin, High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Based on Hierarchically Structured Nanotubes, *NanoLett.*, vol. 11, pp. 3214-3220, 2011.
- [12]. Hadis Morkoç and Ümit Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [13]. Takahashi, Kiyoshi, Yoshikawa, Akihiko; Sandhu, Adarsh, *Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices*, Springer, 2007.
- [14]. Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li and G. Shi, Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets, *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 130, pp. 5856-5857, 2008.
- [15]. S.-F. Pei, H.-M. Cheng, Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng, *CARBON*, vol. 50, pp. 3210-3228, 2012.
- [16]. W. S. Hummers, R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, pp. 1339, 1958.
- [17]. L. J. Cote, F. Kim, and J. Huang, Langmuir-Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers, *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 131, pp. 1043-1049, 2009.

FABRICATION OF ZnO@rGO PHOTOCATALYTIC THIN FILM ON ORIENTED 1D NANOROD ARRAY ON THE GLASS SUBSTRATE.

VAN THANH KHUE*, NGUYEN VAN TRONG, DOAN VAN DAT, VO THANH CONG

Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City

**Corresponding author: vanthanhkhue@iuh.edu.vn*

Abstract. In this study, thin film of crystal nanorod array ZnO@rGO on the glass substrate was synthesized via hydrothermal and nuclei crystalline implant method. In this method, ZnO crystalline nanorod arrays were first grown onto the glass substrate. And then, rGO material subsequently anchored to the ZnO film was synthesized using the modified Hummer's method to improve the application performance of the thin film. The thin film of as-synthesized crystal nanorod array ZnO@rGO oriented on the one dimension (1D) glass substrate was characterized by physical chemical techniques such as x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM). Performance of the film in the photocatalytic methylene blue (MB) degradation was evaluated by the UV-Vis measurement. The characterizations showed that the ZnO@rGO film is oriented on the glass substrate as 1D and well-array as well with a diameter of 50 nm and film thickness of around 1- 1.5 μm and their shape in wurtzite crystal. The XRD and TEM results reveal the evidents of the composited ZnO@rGO film formed on the glass substrate. On the other hand, the UV-Vis analysis shows photocatalytic performance of the ZnO@rGO film for the MB degradation is dominated as compared with the ZnO and ZnO@GO.

Keywords. Thin film, photocatalytic material, zinc oxide, graphene.

Ngày gửi bài: 05/01/2024

Ngày chấp nhận đăng: 27/5/2024