TRƯỜNG ĐẠI HỌC SÀI GÒN
TẠP CHÍ KHOA HỌC
ĐẠI HỌC SÀI GÒN
ISSN 1859 - 3208
Số 89, Tập 02/2023

SAIGON UNIVERSITY
SCIENTIFIC JOURNAL
OF SAIGON UNIVERSITY
No. 89, Vol 02/2023

Email: tcdhsg@sgu.edu.vn ; Website: http://sj.sgu.edu.vn/

CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU ZnO PHỦ TRÊN GRAPHENE OXIDE DẠNG KHỬ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ VÀ XÚC TÁC QUANG

Fabrication and characterization of ZnO on reduced graphene oxide for adsorption and photocatalytic processes

Phạm Thị Thủy[(1)], Bùi Thị Cẩm Huệ[(1)], Lê Thị Thanh Thúy[(1)]
Trần Hữu Nghĩa[(1)], Phạm Thị Hồng Nhi[(1)], Lâm Vũ Phương[(1)]
Đào Hương Quỳnh[(1)], Nguyễn Xuân Sáng[(1)]

[(1)]Trường ĐH Sài Gòn

TÓM TẮT

Bằng phương pháp tổng hợp đơn giản đồng kết tủa và nung ở nhiệt độ thấp để kết hợp hai chất bán dẫn ZnO và rGO trên một hệ vật liệu giúp tạo ra vật liệu ZnO/rGO có khả năng xúc tác quang ưu việt và khắc phục những nhược điểm của hệ ZnO và rGO khi ở dạng đơn lẻ. Vật liệu xúc tác quang ZnO/rGO có hoạt tính cao nhờ quá trình truyền điện tích dễ dàng từ ZnO sang hệ liên hợp rGO. Điều này giúp kéo dài thời gian sống của electron và lỗ trống quang sinh nên hoạt tính xúc tác tăng hơn so với ZnO và rGO đơn pha. Vật liệu tổng hợp được nghiên cứu đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp phân tích hiện đại như XRD, SEM, EDX, FTIR, UV-Vis DRS, BET. Kết quả cho thấy khả năng xúc tác quang của vật liệu ZnO/rGO trên sự phân hủy methylene blue 20mg/l (MB) đạt trên 98% sau 90 phút chiếu sáng và tăng 20% so với ZnO đơn pha, nguyên nhân có thể do ZnO/rGO có diện tích bề mặt lớn và biên hấp thụ ánh sáng của ZnO/rGO được mở rộng hơn về phía vùng ánh sáng khả kiến so với ZnO. Ngoài ra, kết quả thu được từ quá trình tái sử dụng xúc tác cho thấy rGO có khả năng hấp phụ tốt nhưng hoạt tính xúc tác không cao nên rGO phù hợp cho việc làm chất nền giúp lưu giữ các chất hữu cơ trên bề mặt tạo thuận lợi cho các tâm hoạt động của xúc tác ZnO phân hủy dễ dàng hơn. Độ bền của vật liệu ZnO/rGO đã được chứng minh qua ba lần sử dụng vẫn đạt hiệu suất trên 90% đối với sự phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả này mở ra triển vọng ứng dụng vật liệu ZnO/rGO cho quá trình xử lí phẩm nhuộm trong nước thải.

Từ khóa: *hấp phụ, methylene blue, ZnO, rGO, quang xúc tác.*

ABSTRACT

By employing a straightforward co-precipitation method and low-temperature annealing, the heterojunction of two semiconductor materials, ZnO and rGO, into a composite material system is achieved. This synthesis results in ZnO/rGO material with outstanding photocatalytic capabilities, addressing the limitations of pristine ZnO and rGO materials. The enhanced photocatalytic activity of ZnO/rGO is attributed to the facile charge transfer from ZnO to the interconnected rGO network, extending the lifetime of photocreated charge carriers. The characterization of the synthesized materials using modern analytical techniques, including XRD, SEM, EDX, FTIR, UV-Vis DRS, and BET, confirms their structural and morphological properties. The ZnO/rGO composite exhibits exceptional photocatalytic performance, achieving over 98% degradation of methylene blue 20mg/l (MB) within 90

*Tác giả liên hệ: phamthithuy@sgu.edu.vn

minutes of light exposure, representing a 20% improvement compared to standalone ZnO. This enhancement is attributed to the larger surface area and extended light absorption edges of ZnO/rGO towards the visible light region. Furthermore, the catalyst reusability study reveals that rGO serves as an effective adsorbent while ZnO provides catalytic activity, thus indicating the potential of rGO as a support material for ZnO catalytic centers. The durability of the ZnO/rGO material is demonstrated through three cycles of use, maintaining over 90% efficiency in methylene blue degradation under visible light. These results underscore the promising application of ZnO/rGO material for dye removal in wastewater treatment processes.

***Keywords**: adsorption, methylene blue, ZnO, rGO, photocatalytic.*

1. Mở đầu

Trong thập kỷ hiện đại này, các ngành công nghiệp như dệt may đã thải ra các chất thải hóa học không được kiểm soát vào sông, hồ, ao và đại dương. Hậu quả cấp tính và mãn tính của các chất ô nhiễm độc hại này gây nguy hiểm cho sức khỏe sinh vật và thủy sinh [1]. Đáng chú ý là những thuốc nhuộm chứa hợp chất có cấu trúc chromophore như rhodamine B (RhB), methylene blue (MB) được sử dụng ở hầu hết các ngành công nghiệp hóa chất dệt nhuộm. Nghiêm trọng hơn khi một tỷ lệ lớn (12-50%) các loại thuốc nhuộm này bị mất đi trong quá trình xử lí và thải ra ngoài dưới dạng nước thải [2]. Độc tính của nó gây ra các vấn đề sức khỏe nghiêm trọng cho con người và có thể ảnh hưởng đến thực vật phù du của hệ thủy sinh bằng việc ức chế quá trình quang hợp [3]. Vì vậy, cần có giải pháp để loại bỏ các chất ô nhiễm độc hại ra khỏi vùng nước.

Quang xúc tác là một công nghệ tuyệt vời để xử lý nước thải bảo vệ môi trường, vận hành đơn giản, tốc độ khoáng hóa cao và khả năng oxi hóa mạnh để loại bỏ hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước [4]. Trong số các vật liệu xúc tác quang được nghiên cứu thì ZnO gần đây được lựa chọn nghiên cứu nhiều bởi tính linh động của điện tử cao, sự ổn định vật lý và hóa học, tỷ lệ diện tích bề mặt lớn, không độc hại, giá thành thấp và có thể tái sử dụng nhiều lần. Tuy nhiên ZnO chỉ hoạt động trong vùng sáng tử ngoại (năng lượng vùng cấm khoảng 3,37eV ở nhiệt độ phòng) và khả năng tái tổ hợp electron và lỗ trống quang sinh cao [5]. Nghiên cứu cho thấy, khi độ rộng vùng cấm của ZnO giảm xuống thì hoạt tính quang xúc tác của nó trong vùng khả kiến tăng đáng kể [5]. Để làm giảm độ rộng vùng cấm của ZnO, người ta có thể gắn ZnO lên một chất mang thích hợp hoặc tạo composite ZnO với một số oxit khác [6,7]. Nghiên cứu gần đây cho thấy vật liệu graphene oxit dạng khử (rGO) được sử dụng nhiều làm vật liệu hấp phụ, xúc tác và điện hóa nhờ diện tích bề mặt riêng cao, cấu trúc mạng lưới tổ ong 2 chiều, đem lại sự truyền điện tích dễ dàng giúp kéo dài thời gian sống của electron và lỗ trống quang sinh nên chúng được sử dụng rộng rãi để điều chế các nano lai với chất bán dẫn [8,9]. Trong đó rGO hoạt động như một chất trung gian chuyển điện tử trong vật liệu [10]. Điều này giúp thu hẹp khoảng cách dải năng lượng E_{bg}, cùng với việc tăng sự hấp phụ do tương tác π-π giữa rGO và các phân tử thuốc nhuộm [11].

Trong nghiên cứu này, vật liệu nanocomposite ZnO/rGO được tổng hợp đơn giản theo phương pháp đồng kết tủa và nung với lượng rGO được thay đổi nhằm tăng độ nhạy quang và tăng hoạt tính xúc tác. Vật liệu tổng hợp được nghiên cứu đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp phân tích XRD, FTIR, SEM, TEM, EDX, UV-Vis, BET và được sử dụng để đánh giá

hoạt tính xúc tác quang ánh sáng khả kiến cho quá trình phân hủy methylene blue 20mg/l (MB).

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất tổng hợp

Tất cả các hóa chất là loại phân tích, được sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế gì thêm. Graphite (99,99%), sulfuric acid (H_2SO_4 98%), sodium nitrate ($NaNO_3$), potassium permanganate ($KMnO_4$), hydrogen peroxide (H_2O_2 30%), ascorbic acid ($C_6H_8O_6$), oxalic acid dihydrate ($H_2C_2O_4.2H_2O$), zinc acetate dihydrate ($Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$, hydrochloric acid acid (HCl 36%).

2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp GO và rGO

- Tổng hợp GO

Cân 1 g graphite và 0,5g $NaNO_3$, thêm 24mL H_2SO_4 đậm đặc, khuấy hỗn hợp trong 1h, giữ lạnh hỗn hợp ở 5^oC. Thêm từ từ 3g $KMnO_4$ khuấy liên tục, ở nhiệt độ dưới 15^oC, sau đó nâng nhiệt độ lên đến 35^oC và khuấy trong 1h. Thêm 100 mL nước cất, nâng nhiệt độ lên 90^oC và khuấy trong 1h. Sau đó thêm 5mL H_2O_2 (30 %) và khuấy trong 1h. Để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, lọc rửa sản phẩm nhiều lần bằng HCl 10 %, sau đó rửa lại bằng nước cất đến pH = 7. Rung siêu âm hỗn hợp trên với nước trong 1h. Sấy khô ở 70^oC để qua đêm, thu được graphene oxide.

- Tổng hợp rGO

Hòa tan 1g GO vào 250mL nước cất khuấy 15 phút, thêm 10g acid ascorbic và khuấy liên tục 8h ở 50^oC thu được hỗn hợp màu đen. Lọc rửa hỗn hợp bằng nước cất. Sấy khô ở 70^oC trong 24h, thu được rGO dạng bột mịn màu đen.

2.2.2. Tổng hợp ZnO, ZnO/rGO

Đun sôi 2 cốc: Cốc 1 gồm 100ml dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 0,4M, 0,2 gam rGO và cốc 2 gồm 100ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,6M. Đổ từ từ dung dịch $H_2C_2O_4$ vào cốc 1 thu được dung dịch A. Khuấy dung dịch A đến khi thu được kết tủa, lọc và rửa bằng nước cất đến môi trường trung tính. Sau đó kết tủa được sấy khô ở 100°C trong 3 giờ, nung ở 425°C trong 3 giờ thu được sản phẩm ZnO/rGO.

Vật liệu ZnO được tổng hợp với qui trình tương tự qui trình tổng hợp ZnO/rGO nhưng không cho rGO vào quá trình tổng hợp.

2.3. Phương pháp phân tích

Thành phần pha của rGO, ZnO, ZnO/rGO được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 – Advance 5005). Hình ảnh bề mặt được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi S4800 electron Microscope) và hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEOL JEM-1010 Electron Microscope). Thành phần nguyên tố trong các mẫu được nghiên cứu bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X - EDX (JEOL-JSM 6490). Tính chất quang hoá của các hệ xúc tác được nghiên cứu bằng phổ hấp thụ UV-Vis DRS (Tasco-V670 photospectrometer). Độ xốp và diện tích bề mặt riêng của các mẫu được xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen. Liên kết trong vật liệu được xác định bằng phổ hồng ngoại FTIR. Nồng độ dung dịch methylene blue được xác định theo phương pháp trắc quang trên máy UV-Vis JASCO V-730, Nhật Bản.

2.4. Thí nghiệm khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu

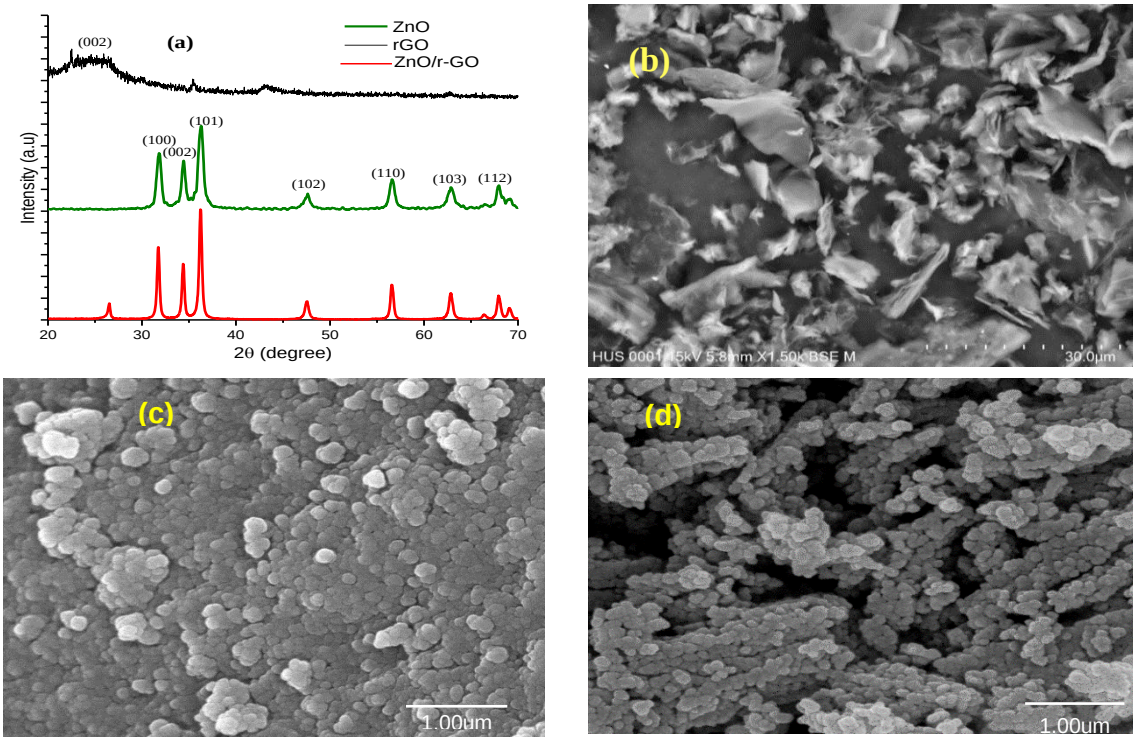
Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu được khảo sát thông qua việc phân hủy dung dịch methylene blue 20mg/l (MB) dưới ánh sáng khả kiến. Đèn compact (18W) được sử dụng thay cho ánh sáng tự nhiên (có bước sóng trong khoảng 400nm đến 700nm). Lấy 100ml dung dịch MB cho vào cốc dung tích 250ml, sau đó thêm 1,5g/l vật liệu xúc tác. Khuấy dung dịch ở

tốc độ không đổi trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ, sau đó đem chiếu sáng bằng đèn compact. Nồng độ RhB còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang.

3. Kết quả và thảo luận

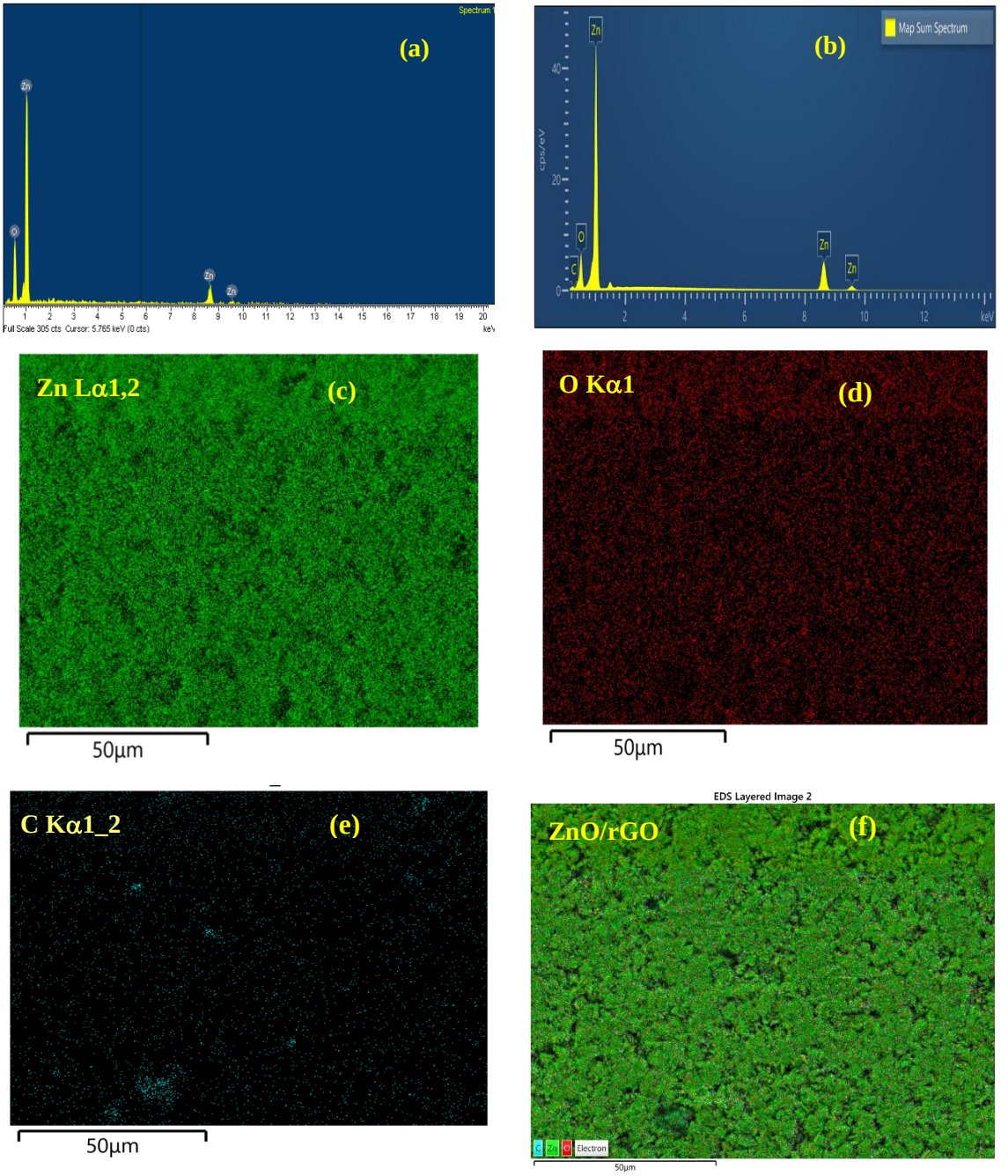
3.1. Kết quả đặc trưng vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu ZnO, rGO, ZnO/rGO được trình bày trên Hình 1a. Kết quả cho thấy: thứ nhất, giản đồ XRD của rGO quan sát thấy một đỉnh nhiễu xạ rộng (002) trong khoảng từ 23 đến 27°, tương ứng với khoảng cách giữa các lớp graphene xếp chồng lên nhau là 4,47 và 3,53 Å, khác với giản đồ XRD của GO [13] có đỉnh mạnh và sắc nét ở 2θ = 11,7° tương ứng với khoảng cách giữa các lớp là 7,6 Å (002). Kết quả này chứng minh sự hình thành oxit graphene dạng khử đã giúp loại bỏ các phân tử nước xen kẽ và các nhóm oxit. Thứ hai, giản đồ nhiễu xạ XRD của ZnO/rGO ngoài quan sát thấy các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc ZnO ở pha lục giác cấu trúc wurtzite tại các vị trí 2θ = 31,87°; 34,36°; 36,25°; 47,92°; 56,62°; 62,89°; 68,08° tương ứng với các họ mặt (100); (002); (101); (102); (110); (103); (112) với hằng số mạng là a = 3,24982 Å và c = 5,20661 Å, cấu trúc phổ biến nhất và có hoạt tính quang xúc tác cao nhất của ZnO [12] còn xuất hiện thêm đỉnh nhiễu xạ tại 2θ = 27°. Kết quả này phù hợp với các báo cáo cho rằng khi gắn ZnO lên rGO đã không làm biến đổi thành phần pha của ZnO [4,6] và đỉnh nhiễu xạ xuất hiện thêm được cho là do sự xen phủ của mặt phẳng (002) của rGO với mặt phẳng (100) của ZnO. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X đã chứng tỏ có sự lai ghép ZnO và rGO. Các dạng đơn pha ZnO và rGO vẫn giữ được cấu trúc ban đầu sau khi lai ghép.



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu ZnO, rGO, ZnO/rGO (a); Ảnh SEM vật liệu rGO (b), ZnO (c) và ZnO/rGO (d)

Đặt trưng hình thái bề mặt vật liệu rGO, ZnO và ZnO/rGO được thể hiện qua kết quả phân tích hiển vi điện tử quét SEM (Hình 1b-d). Kết quả ảnh SEM vật liệu ZnO/rGO (Hình 1d) cho thấy hình ảnh của các hạt ZnO (Hình 1c) phủ trên bề mặt có dạng lớp của rGO (Hình 1b). Kết quả ảnh SEM một phần đã chứng minh cho những kết quả được nêu ra ở phân tích XRD.

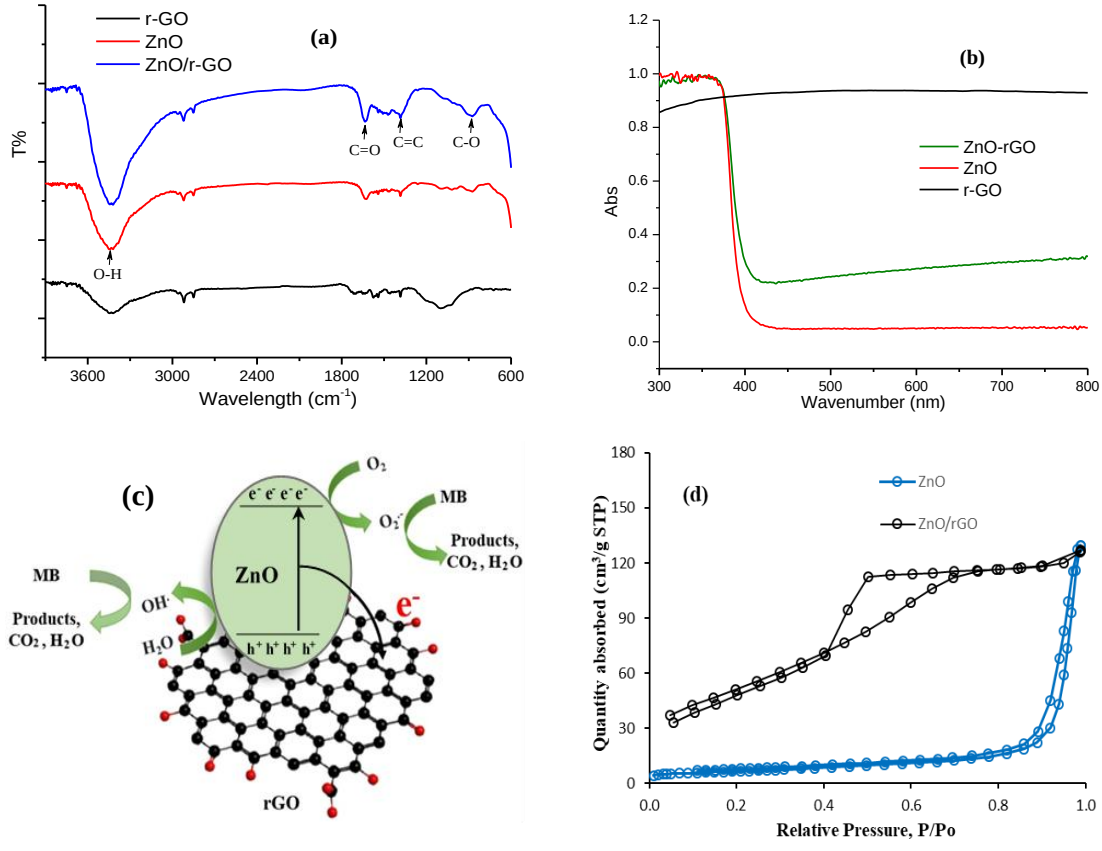


Hình 2. Phổ EDX của mẫu ZnO (a); ZnO/rGO (b) và ánh xạ của các nguyên tố Zn (c), O (d), C (e) trong mẫu ZnO/rGO (f)

Bảng 1. Thành phần % các nguyên tố trong mẫu ZnO và ZnO/rGO

Nguyên tố	ZnO		ZnO/rGO	
	% Khối lượng	% Nguyên tử	% Khối lượng	% Nguyên tử
O	25.01	57.68	16.33	43.61
Zn	74.99	42.32	83.08	54.30
C	0	0	0.59	2.09
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Kết quả phân tích phổ EDX của mẫu ZnO, ZnO/rGO (Hình 2a,b) và ánh xạ màu để xác định sự hiện diện và tỉ lệ % của các nguyên tố trong mẫu ZnO/rGO (Hình 2c-f) cho thấy sự tồn tại các đỉnh Zn, O trong mẫu vật liệu ZnO và Zn, O, C trong vật liệu ZnO/rGO. Sự giảm phần trăm nguyên tử oxi (Bảng 1) có thể do sự pha tạp của rGO vào vật liệu. Khi quan sát ảnh ánh xạ của các nguyên tố trong mẫu ZnO/rGO cho thấy ma trận của các hợp phần Zn, O và C phân bố xen kẽ nhau. Kết quả EDX đã thể hiện sự tạo composite giữa ZnO và rGO và không có thành phần của tạp chất khác.



Hình 3. Phổ FTIR (a), UV Vis DRS (b) của rGO, ZnO, ZnO/rGO; Sơ đồ cơ chế chuyển dịch điện tích (c) và đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ của ZnO, ZnO/rGO (d)

Phổ FTIR của mẫu ZnO/rGO được thể hiện trong Hình 3a cho thấy vùng 1366 cm^{-1} tương ứng với đỉnh ZnO [12]. Ngoài ra phổ FTIR còn có sự hiện diện của các đỉnh khác nhau ở 3560 cm^{-1}, 1700 cm^{-1}, 1540 cm^{-1}, 1268 cm^{-1} và 1052 cm^{-1}, tương ứng với dao động kéo giãn O–H của các phân tử nước hấp thụ bề mặt, carbonyl nhóm (C=O), độ rung có thể định cấu hình bằng chất thơm C=C, carboxyl C–O và lực kéo giãn alkoxy C–O tương ứng [14]. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại đã chứng tỏ sự thành công trong việc tạo composite ZnO với rGO. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả thu được từ giản đồ nhiễu xạ tia X. Phổ hấp thụ UV-Vis DRS (Hình 3b) cho thấy biên hấp thụ của ZnO/rGO được mở rộng về phía vùng ánh sáng khả kiến hơn so với vật liệu ZnO đơn pha. Sự giảm năng lượng vùng cấm của ZnO có thể do khi hình thành composite ZnO/rGO trong đó ZnO đã phân bố trên hệ liên hợp rGO. Điều này giúp rút ngắn khoảng cách chuyển dịch electron trên hệ vật liệu ZnO/rGO nên năng lượng vùng cấm của vật liệu giảm. Do đó vật liệu xúc tác quang ZnO/rGO có thể hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến.

Quá trình phân hủy MB (Hình 3c) được mô tả như sau:

$$ZnO/rGO + h\nu \rightarrow ZnO/rGO^{*} \ (h^{+}/ e^{-}) \quad (1)$$

$$h^{+} + OH^{-}/H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^{+} \quad (2)$$

$$e^{-} + rGO \rightarrow e^{-}(rGO) \quad (3)$$

$$e^{-}(rGO) + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}(rGO) \quad (4)$$

$$MB + {}^{\bullet}OH \rightarrow \text{Sản phẩm} \quad (5)$$

$$MB + O_2^{\bullet -} \rightarrow \text{Sản phẩm} \quad (6)$$

Như vậy rGO đóng vai trò như chất truyền điện tích giúp kéo dài thời gian sống của các electron quang sinh và cũng là nơi lưu giữ MB giúp tạo thuận lợi cho các tâm hoạt động của xúc tác phân hủy.

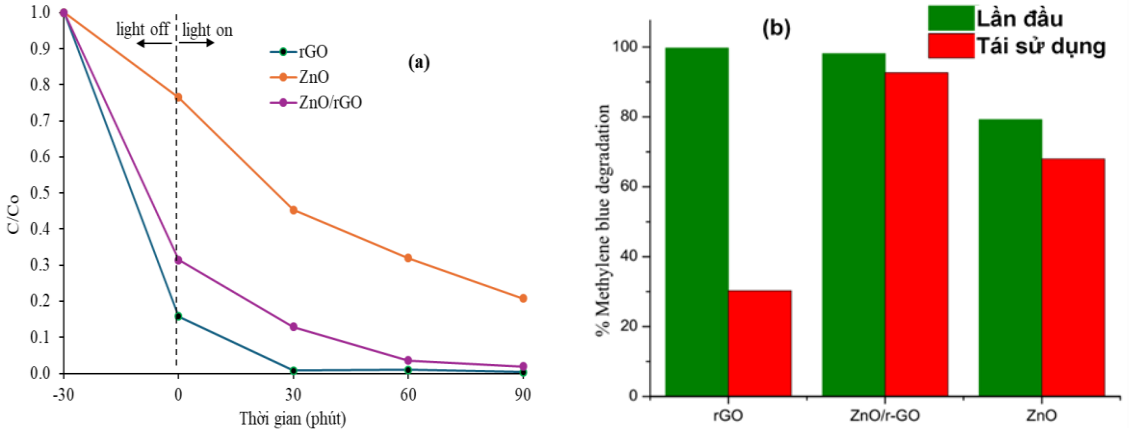
Bảng 2. Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitơ

Mẫu	Bán kính lỗ (nm)	Thể tích lỗ (cm^3/g)	Diện tích bề mặt (m^2/g)
ZnO	30,40	0,201	23,03
ZnO/rGO	2,34	0,035	36,24

Kết quả phân tích ở Hình 3d, đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của các mẫu vật liệu đều phù hợp với đường đẳng nhiệt loại IV và vòng trễ H3, theo phân loại IUPAC [15]. Điều này chứng tỏ rằng ZnO/rGO là vật liệu xốp, có diện tích bề mặt lớn 36,24 (m^2/g) và phân bố kích thước lỗ trung bình có bán kính khoảng 2,34nm (Bảng 2). Vật liệu composite ZnO/rGO có thể tích lỗ rỗng và diện tích bề mặt lớn hơn so với vật liệu ZnO ở dạng đơn lẻ (23,03m^2/g). Điều này đóng vai trò quan trọng trong việc hấp phụ và giữ lại các phân tử hữu cơ có hoạt tính cao trên bề mặt của nó, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình lưu giữ và phân hủy các chất hữu cơ trên bề mặt chất xúc tác. Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ cũng cho thấy sự phân bố ZnO trên các vòng thơm rGO cũng có thể làm giảm đi thể tích lỗ và kích thước lỗ. Điều này chứng minh có sự hình thành composite ZnO/rGO nên đã gây ảnh hưởng đến bề mặt và cấu trúc của vật liệu.

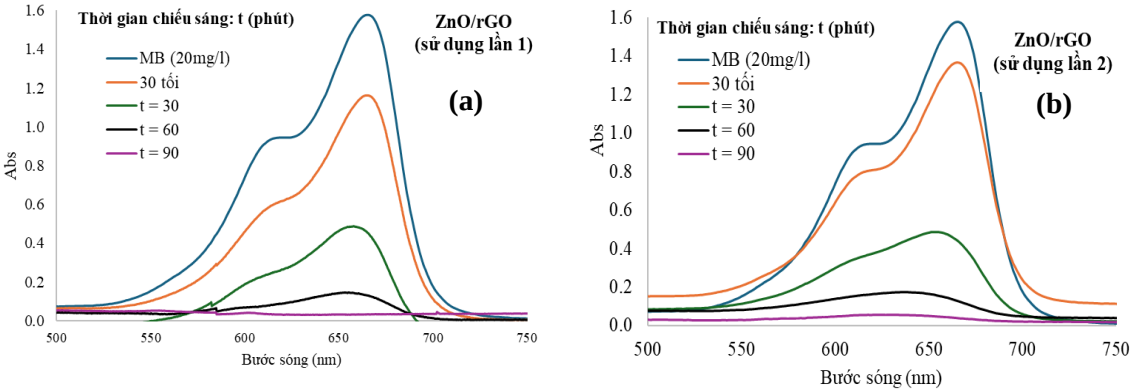
Như vậy, việc gắn ZnO lên rGO đã góp phần làm giảm năng lượng vùng cấm, giảm sự tái tổ hợp electron và lỗ trống quang sinh dẫn đến xúc tác chuyển vùng hoạt động về vùng khả kiến và hoạt tính của xúc tác được tăng cường.

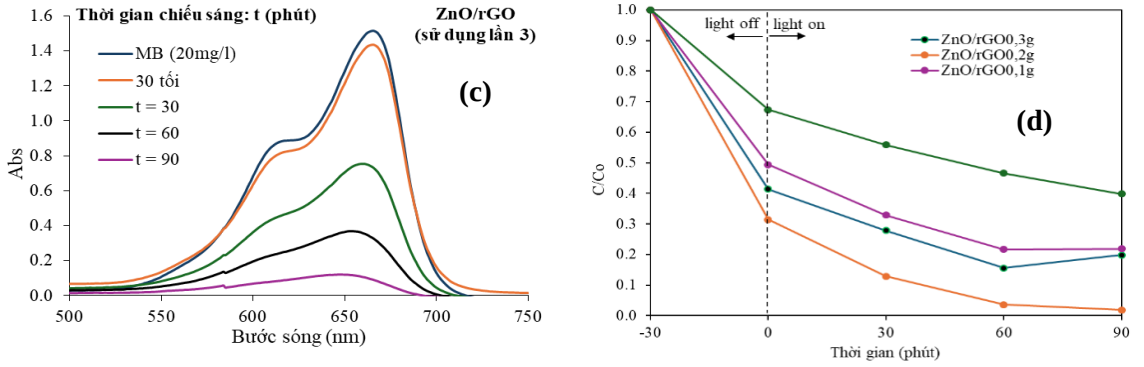
3.2. Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu



Hình 4. Kết quả phân hủy MB bởi vật liệu rGO, ZnO, ZnO/rGO (a) và kết quả so sánh hiệu suất xử lí MB sau một chu kỳ tái sử dụng (b)

Hoạt tính hấp phụ và xúc tác quang của vật liệu được nghiên cứu trên việc xử lý dung dịch phẩm nhuộm methylene blue (20mg/l). Kết quả được chỉ ra ở Hình 4 cho thấy vật liệu rGO thể hiện khả năng xử lý methylene blue cao nhưng hiệu suất tái sử dụng rất thấp. Điều này có thể được giải thích bởi tính chất hấp phụ cao của rGO. Với khả năng xử MB của vật liệu ZnO/rGO ban đầu chỉ cao thứ hai sau rGO nhưng khả năng tái sử dụng sau một chu kỳ của ZnO/rGO đạt được là cao nhất và ổn định nhất (Hình 4b). Do đó, dựa trên sự cân đối giữa khả năng hấp phụ và hiệu suất tái sinh bằng xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến, composite ZnO/rGO được lựa chọn cho nghiên cứu sâu hơn.





Hình 5. Phổ UV Vis của MB bị phân hủy bởi xúc tác ZnO/rGO sau 3 chu kỳ sử dụng (a-c) và sự ảnh hưởng của tỉ lệ rGO đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO/rGO (d)

Kết quả thu được từ phép đo UV-Vis của dung dịch MB sau khi bị phân hủy bằng ZnO/rGO theo thời gian xử lý (Hình 5a) cho thấy cường độ hấp thụ cực đại của đỉnh đặc trưng cho MB giảm dần theo thời gian xử lí và đạt giá trị rất thấp (gần bằng 0) sau 90 phút xúc tác quang. Điều này cho thấy hoạt tính xúc tác quang cao của vật liệu ZnO/rGO trên sự phân hủy MB. Độ ổn định xúc tác trong quá trình phân hủy MB dưới sự chiếu xạ ánh sáng khả kiến đã được nghiên cứu. Sau mỗi lần sử dụng, chất xúc tác được ly tâm, rửa bằng nước cất và sau đó được sử dụng để xử lý tiếp MB trong dung dịch. Như có thể thấy trong hình 5a-c, vật liệu composite ZnO/rGO thể hiện hoạt tính xúc tác tốt với hiệu suất phân hủy trên 90% sau ba lần sử dụng. Đặt biệt không quan sát thấy sự có mặt của MB trên bề mặt chất xúc tác sau mỗi lần sử dụng. Kết quả này cho thấy vật liệu có hoạt tính xúc tác quang cao và độ ổn định tốt. Kết quả khảo sát ảnh hưởng lượng rGO đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO/rGO (Hình 5d) cho thấy rằng nếu tăng lượng rGO trong mẫu lớn hơn 0,2g thì hiệu suất xúc tác quang giảm. Điều này có thể giải thích khi lượng rGO trong mẫu nhỏ hơn 0,2g thì hiệu quả kết hợp với ZnO chưa tốt nhưng ngược lại khi tăng hàm lượng rGO cao thì mức độ tái kết hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh tăng nên khả năng phân hủy MB giảm. Vậy lượng rGO thích hợp cho việc tổng hợp vật liệu là 0,2g thì hiệu suất phân hủy MB là tối ưu nhất.

4. Kết luận

Vật liệu composite ZnO/rGO được tổng hợp thành công theo phương pháp kết tủa chậm và nung ở nhiệt độ thấp. Thành phần và cấu trúc của hệ vật liệu ZnO/rGO cũng đã dược khẳng định. Kết quả cho thấy việc kết hợp rGO và ZnO cho hoạt tính xúc tác quang tăng cường nhờ quá trình giải tỏa điện tích từ ZnO sang hệ liên hợp π-π của graphene oxide dạng khử, bước chuyển electron cũng được rút ngắn lại giúp cho hệ xúc tác có hoạt tính tốt hơn trong vùng ánh sáng khả kiến. Xúc tác có hoạt tính tốt trên sự phân hủy methylene blue (20mg/l) và có khả năng tái sử dụng nhiều lần cho hiệu suất cao. Nghiên cứu này cho thấy hệ vật liệu ZnO/rGO là chất xúc tác quang hóa có tiềm năng ứng dụng trong quá trình phân hủy các chất hữu cơ độc hại dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.

Xung đột lợi ích: Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về lợi ích.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sài Gòn thông qua đề tài mã số CSA 2022-13.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] M. Feng, Y. Liu, Z. Zhao, H. Huang, Z. Peng, "The preparation of Fe doped triclinichexagonal phase heterojunction WO_3 film and its enhanced photocatalytic reduction of Cr (VI)", *Mater. Res. Bull*, vol. 109, pp. 168–174, 2019.

[2] K. A. Adegoke and O. S. Bello, "Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents", *Water Resour. Ind.*, vol. 12, pp. 8-24, 2015.

[3] K.E. Ahmed, Dong-Hau Kuo, M.A. Zeleke, O.A. Zelekew, A.K. Abay, "Synthesis of $SnWO_3$/g-C_3N_4 composites with surface activated oxygen for visible light degradation of dyes", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 369, pp. 133-141, 2019.

[4] Asim Jilani, Mohd Hafiz Dzarfan Othman, Mohammad Omaish Ansari, Rajeev Kumar, Ahmed Alshahrie, Ahmad Fauzi Ismail, Imran Ullah Khan, Vattam Kandathil Sajith and M. A. Barakat, "Facile spectroscopic approach to obtain the optoelectronic properties of few-layered graphene oxide thin films and their role in photocatalysis", *New J. Chem.*, vol 41, pp. 14217-14227, 2017.

[5] Rodwihok C., Choopun S., Ruankham P., Gardchareon A., Phadungdhitidhada S., Wongratanaphisan D., "UV sensing properties of ZnO nanowires/nanorods", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 477, pp. 159-165, 2019.

[6] Chatchai Rodwihok, Duangmanee Wongratanaphisan, Yen Linh Thi Ngo, Mahima Khandelwal 1, Seung Hyun Hur and Jin Suk Chung, "Effect of GO Additive in ZnO/rGO Nanocomposites with Enhanced Photosensitivity and Photocatalytic Activity", *nanomaterials*, vol. 9, no. 10, pp. 1441, 2019.

[7] L. Tian, J.L. Wu, S.M. Chen, Q. Liu, Y.T. Yi, "Synthesis of hollow WO_3/ZnO compound nanospheres and photocatalystic degradation on methylene blue", *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, vol. 31, pp. 3592-3600, 2021.

[8] X. Hong, R. Wang, S. Li, J. Fu, L. Chen, X. Wang, "Hydrophilic macroporous SnO_2/rGO composite prepared by melamine template for high efficient photocatalyst", *J. Alloy. Compd.*, vol. 816, pp. 152550, 2020.

[9] H. Li, Z. Xia, J. Chen, L. Lei, J. Xing, "Constructing ternary CdS/reduced graphene oxide/TiO_2 nanotube arrays hybrids for enhanced visible-light-driven photoelectrochemical and photocatalytic activity", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168-169, pp. 105–113, 2015.

[10] X. Sun, S. Ji, M. Wang, J. Dou, Z. Yang, H. Qiu, S. Kou, Y. Ji, H. Wang, "Fabrication of porous TiO_2-RGO hybrid aerogel for high-efficiency, visible-light photodegradation of dyes", *J. Alloy. Compd.*, vol. 819, pp. 153033, 2020.

[11] Makal P., Das D., "Superior photocatalytic dye degradation under visible light by reduced graphene oxide laminated TiO_2-B nanowire composite", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, pp. 103358, 2019.

[12] O. Haibo, H.J. Feng, L. Cuiyan, C. Liyun, F. Jie, "Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties" *Mater. Lett.* vol. 111, pp. 217-220, 2013.

[13] Swapnil J. Rajoba, Shrikrishna D. Sartale, Lata D. Jadhav., "Investigating functional groups in GO and r-GO through spectroscopic tools and effect on optical properties", *Optik*, vol. 175, pp. 312-318, 2018.

[14] Khandelwal M., Li Y., Molla A., Hur S.H., Chung J.S., "Single precursor mediated one-step synthesis of ternary-doped and functionalized reduced graphene oxide by pH tuning for energy storage applications", *Chem. Eng. J.*, vol. 330, pp. 965-978, 2017.

[15] Linyan Zhao, Xiaoli Xi, Yangsi Liu, Liwen Ma, Zuoren Nie, "Facile synthesis of WO_3 micro/nanostructures by paper-assisted calcination for visible-light-driven photocatalysis", *Chemical Physics*, vol. 528, pp. 110515, 2020.

Ngày nhận bài: 08/4/2024 Ngày chấp nhận đăng: 20/5/2024