



CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANO ZnS TRONG QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY DUNG DỊCH CONGO RED

Hoàng Thi Ngọc Hà¹, Hà Thị Hương¹,
Võ Thị Lan Phương¹, Phùng Thị Thanh Hương²

Ngày nhận bài: 12/11/2023

Ngày chấp nhận đăng: 23/11/2023

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, vật liệu nano ZnS được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt nhằm ứng dụng cho quang xúc tác phân hủy dung dịch Congo red (CR). Đặc trưng, tính chất vật liệu ZnS được khảo sát bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tử ngoại – khả kiến (UV – Vis). Ảnh SEM cho thấy các cấu trúc nano ZnS có đường kính trung bình khoảng 400 nm, được kết thành hình giống như các bông hoa đường kính cỡ micromet. Giải đồ XRD xác nhận các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của ZnS. Phổ UV-Vis cho thấy biên hấp thụ đặc trưng và độ rộng vùng cấm của vật liệu ZnS. Xúc tác nano ZnS phân hủy khoảng 90% Congo red sau 150 phút chiếu xạ bởi đèn tử ngoại.

Từ khóa: Vật liệu nano ZnS, thủy nhiệt, quang xúc tác, dung dịch Congo red.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnS NANOMATERIAL FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CONGO RED DYE

Abstract: In this study, ZnS nanostructures were successfully synthesized by hydrothermal method and its photocatalytic activity was studied. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet - visible (UV - Vis) spectrum were used for characterization of morphological, structural, and optical properties. The SEM images revealed that the ZnS has a flower-like shape with a mean diameter of 400 nm. XRD diffraction patterns confirmed the characteristic cubic structure of ZnS. The optical band gap energy of sample determined according to the Tauc's equation is 3.6 eV. The photocatalytic performances of the catalyst were investigated by photodegradation of Congo red dye solution under UV irradiation. At an initial Congo red concentration of 10 mg/L and catalyst dosage of 0.5 g/L, the dye degradation efficiency reached up to 90% within 150 min.

Keywords: ZnS nanomaterial, hydrothermal, photocatalysis, Congo red.

1. GIỚI THIỆU

Kẽm sulfua (ZnS) là vật liệu bán dẫn loại II – VI được nghiên cứu rộng rãi do tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực: xúc tác, thiết bị quang học phi tuyến, điốt phát quang, màn hình phẳng, cửa sổ hồng ngoại, bộ phát trường, cảm biến và laser [1, 2]. ZnS có một số ưu điểm như phát huỳnh quang mạnh, ổn định cao, không độc hại và rẻ tiền [3]. ZnS tồn tại ở hai dạng tinh thể chính là lập phương và lục giác, nó được nghiên cứu thử nghiệm như một chất xúc tác quang

¹ Khoa Sư phạm Trung học, Trường Đại học Hoa Lu; Email: htnha@hluv.edu.vn

² Trường PTTHSP Tràng An, Trường Đại học Hoa Lu

để phân hủy hầu hết các chất màu hữu cơ như Malachite green, Methylene blue và Congo red ...[4, 5, 6]. Tuy nhiên, năng lượng vùng cấm lớn ($E_g = 3,21- 3,71$ eV), tương ứng với năng lượng của bức xạ tử ngoại ($\lambda < 340$ nm) nên hoạt tính quang xúc tác của ZnS không cao khi sử dụng trong thực tế, dưới điều kiện ánh sáng mặt trời, do bức xạ tử ngoại chỉ chiếm khoảng 4% trong ánh sáng mặt trời [7].

Để nâng cao hiệu suất phân hủy các chất màu hữu cơ, một số nhóm nghiên cứu đã chế tạo ZnS pha tạp bởi các ion kim loại, kim loại chuyển tiếp nhằm cải thiện sự phân tách điện tử - lỗ trống và mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng của vật liệu [8, 9]. Ngoài ra, nghiên cứu điều khiển hình dạng, kích thước hạt, diện tích bề mặt, cấu trúc tinh thể bằng các phương pháp chế tạo khác nhau cũng đã được thực hiện [10, 11, 12]. Trong nghiên cứu của Jaya Mary Jacob và các cộng sự đã chứng tỏ rằng, hình thái của các chấm lượng tử ZnS với kích thước trung bình 5-7 nm và cấu trúc mạng tinh thể lập phương, đóng một vai trò quan trọng trong việc tăng cường hiệu suất quang xúc tác đối với sự phân hủy của CR [13]. Hiệu suất quang xúc tác trong việc loại bỏ CR khỏi nước thải được tăng cường đáng kể nhờ hình thái của các hạt nano ZnS chế tạo bằng phương pháp kết tủa hoá học, với kích thước hạt nhỏ hơn và cấu trúc đa tinh thể [14].

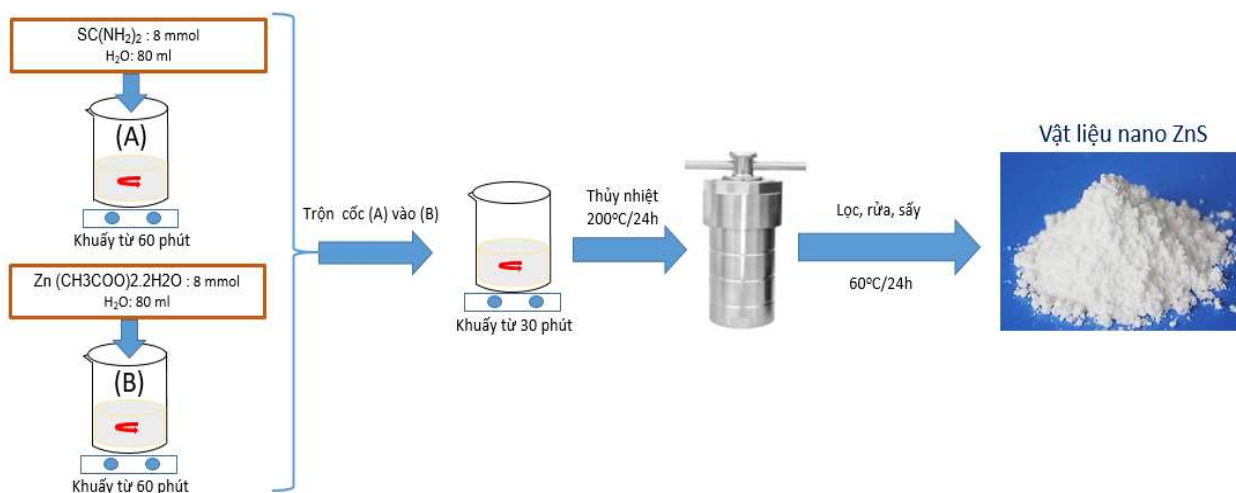
Phương pháp thủy nhiệt có nhiều ưu điểm để chế tạo vật liệu nano như chi phí rẻ, an toàn và khả năng linh hoạt điều khiển được hình dạng, kích thước vật liệu tổng hợp qua việc điều chỉnh tỉ lệ các chất và điều kiện chế tạo. Trong nghiên cứu này, chúng tôi báo cáo kết quả chế tạo vật liệu ZnS có cấu trúc nano bằng phương pháp thủy nhiệt và những kết quả ban đầu về ứng dụng của vật liệu chế tạo được trong quang xúc tác phân hủy CR.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo vật liệu nano ZnS

Quy trình chế tạo vật liệu nano ZnS cụ thể như sau: Hòa tan 8 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong 80 ml nước khử ion sử dụng máy khuấy từ trong thời gian 60 phút. Tương tự, 8 mmol $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ cũng được hòa tan riêng trong 80 ml nước khử ion ở cùng điều kiện. Sau khi cả hai chất được hòa tan hoàn toàn, dung dịch $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được trộn cùng dung dịch $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ và khuấy tiếp trong thời gian 30 phút tại nhiệt độ phòng. Tiếp theo, chuyển toàn bộ hỗn hợp vào bình thủy nhiệt và giữ ổn định nhiệt trong tủ sấy ở 200 °C trong 24 giờ. Sản phẩm kết tủa được rửa nhiều lần bằng nước khử ion và còn, sau đó tiến hành quay ly tâm với tốc độ 5800 rpm và đem sấy khô trong tủ sấy ở 60°C trong 24 giờ.

Hình thái bề mặt của vật liệu được khảo sát bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEOL 7600). Giảm đồ XRD được ghi trên máy XRD, X-Pert Pro, Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK, nguồn bức xạ Cu-K_α ở góc nhiễu xạ 2 theta trong dải đo 10 – 70°. Phổ hấp thụ quang học được khảo sát bởi máy quang phổ tử ngoại – khả kiến (PG-T90, UK).



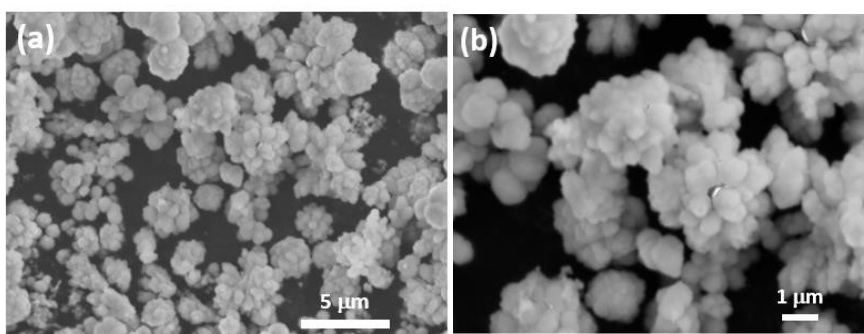
Hình 1. Sơ đồ chế tạo vật liệu ZnS bằng phương pháp thủy nhiệt

2.2. Khảo sát khả năng quang xúc tác phân hủy CR của vật liệu nano ZnS

Đặc tính quang xúc tác của tổ hợp vật liệu nano ZnS được khảo sát với dung dịch CR nồng độ 10 mg/l với sự bổ sung chất oxy hóa mạnh H_2O_2 (1 ml) và bức xạ phát ra bởi đèn tử ngoại (365 nm, 40 W). Trong mỗi thí nghiệm, 50 mg ZnS cùng với 100 ml dung dịch CR đựng trong cốc dung tích 250 ml được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong tối trong thời gian 60 phút để đạt được sự hấp phụ cân bằng giữa CR và ZnS. Chiều sáng dung dịch bằng đèn tử ngoại, sau đó theo chu kỳ 30 phút, khoảng 7 ml dung dịch trong cốc được rút ra và quay ly tâm nhằm loại bỏ hoàn toàn vật liệu ZnS. Dung dịch CR thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV – Vis (PG-T90, UK). Nồng độ của CR được đo tại bước sóng $\lambda_{max} = 530$ nm.

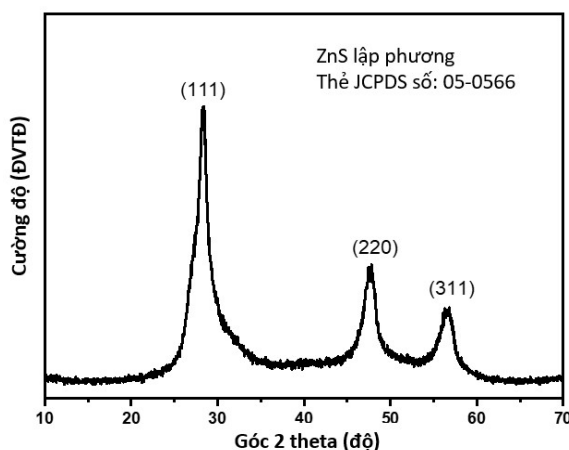
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 là kết quả ảnh SEM của mẫu ZnS. Từ ảnh SEM độ phân giải thấp (Hình 1a) chúng ta có thể thấy vật liệu bao gồm các vi hạt nano ZnS dạng hình cầu kết thành các đám như bông hoa và chỉ một số ít các vi hạt tách rời nhau. Đối với ảnh phân giải cao (Hình 1b) có thể quan sát thấy các vi hạt phân lớn vuốt nhọn ở đầu, định hướng khác nhau trong không gian. Quan sát kỹ hơn có thể thấy các hoa nano ZnS với đường khoảng 400 nm, tạo ra các khe hở và lỗ trống, điều này giúp tăng cường diện tích bề mặt hấp thụ chất màu, từ đó tăng khả năng quang xúc tác phân hủy chất màu của vật liệu.



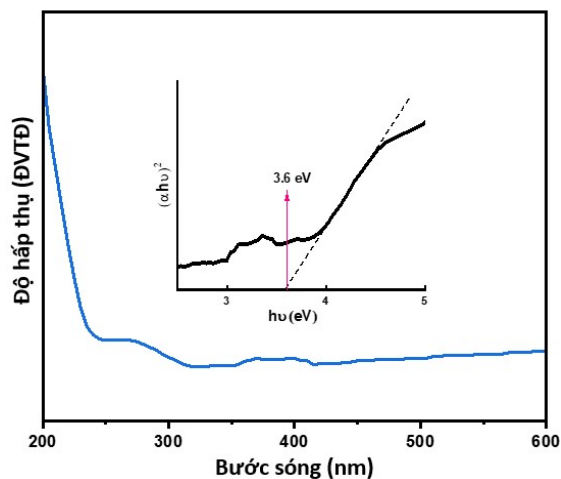
Hình 2. Ảnh SEM: (a) độ phân giải thấp và (b) độ phân giải cao của mẫu ZnS

Hình 3 là giản đồ XRD của vật liệu ZnS trong dải đo từ 10° đến 70° . Các đỉnh quan sát được tại các vị trí góc 2θ : $29,2^\circ$; $48,6^\circ$ và $57,5^\circ$ tương ứng với sự phản xạ từ các mặt phẳng tinh thể (111), (220) và (311) của pha lập phương (cubic) của ZnS, đối chiếu với thẻ chuẩn JCPDS 05-0566. Tất cả các đỉnh đều có cường độ lớn, nhọn và không xuất hiện các đỉnh lạ của tạp chất cho thấy độ tinh khiết cao của vật liệu chế tạo được [13-14]. Kết quả này tương tự như quan sát thấy trong các mẫu ZnS được tạo ra bằng phương pháp nghiền bi [15] và phương pháp vi lỏng [16]. ZnS có cấu trúc tinh thể lục giác đã được quan sát thấy trong các mẫu được tạo ra bằng phương pháp đồng kết tủa [17] và phương pháp mẫu tinh thể lỏng phân lớp [18].

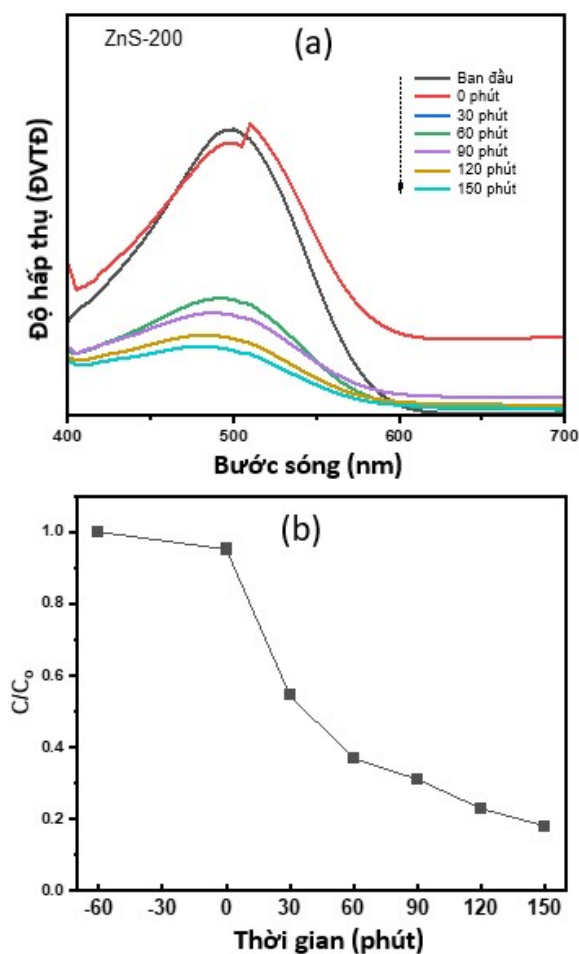


Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu ZnS

Hình 4 là phổ hấp thụ của mẫu ZnS được đo tại nhiệt độ phòng, trong đó biên hấp thụ chính xuất hiện ở bước sóng 255 nm. Năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnS được xác định từ sự hấp thụ tia UV để điện tử dịch chuyển từ dải hóa trị sang dải dẫn. Sử dụng phương trình Tauc: $(\alpha h\nu)^2 = C \times (h\nu - E_g)$ (trong đó C , α , E_g và $h\nu$ tương ứng là hằng số tỷ lệ, hệ số hấp thụ, năng lượng vùng cấm và năng lượng photon) [15], từ đó tính được giá trị của năng lượng vùng cấm $E_g \sim 3.6 \text{ eV}$. Kết quả này tương tự báo cáo bởi nhóm Nayereh Soltani [19].



Hình 4. Phổ UV-Vis của mẫu ZnS (hình chèn bên trong là năng lượng vùng cấm tính toán từ phương trình Tauc).



Hình 5. a) Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch CR theo thời gian chiếu bức xạ tử ngoại; b) Đường phụ thuộc C/C_0 theo thời gian chiếu bức xạ tử ngoại của CR.

Hình 5a là phổ hấp thụ quang học của dung dịch CR được đo sau mỗi 30 phút chiếu sáng bằng đèn tử ngoại với sự có mặt của vật liệu ZnS. Có thể quan sát thấy cường độ hấp thụ tại bước sóng 530 nm của CR giảm dần khi tăng thời gian chiếu sáng và gần như biến mất sau khoảng 150 phút. Sự giảm dần nồng độ của CR được thể hiện chi tiết trên Hình 5b. Ở đây C_0 là nồng độ dung dịch CR ban đầu (10,3 mg/l) và C là nồng độ sau khi chiếu bức xạ.

Hiệu suất phân hủy CR đạt khoảng 50% sau 30 phút đầu tiên, sau đó nồng độ CR giảm dần và chạm tới ~ 90% sau 150 phút chiếu đèn tử ngoại.

Ngoài ra, khả năng phân hủy CR cũng được so sánh với các chất xúc tác quang khác trong các công bố trước đây (Bảng 1). Mẫu ZnS với hình thái các vi hạt kết lại thành hình giống như bông hoa có hoạt tính quang xúc tác cao hơn; do đó, chúng là vật liệu có triển vọng cho việc xử lý ô nhiễm môi trường.

Bảng 1. So sánh khả năng phân hủy CR của các chất xúc tác quang.

Vật liệu	Phương pháp chế tạo	Hàm lượng chất xúc tác	Nồng độ dung dịch CR ban đầu	Thời gian phân hủy (phút)	Hiệu suất phân hủy (%)	Tham khảo
ZnS	Thủy nhiệt	100 mg	12 mg/L	120	96,30	[20]
ZnS	Kết tủa hóa học	60 mg	20 mg/L	180	27,84	[14]
Fe ₃ O ₄ @CuO	Vi sóng		30 mg/L	300	90,00	[21]
NiS	Thủy nhiệt	100 mg	30 mg/L	210	98,00	[22]
ZnS	Thủy nhiệt	50 mg	10 mg/L	150	~ 90,00	Bài báo

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu ZnS có hình dạng như bông hoa, kích cỡ micromet được tạo thành từ các vi hạt ZnS kích thước nanomet. Thử nghiệm tính chất quang xúc tác của vật liệu chế tạo được cho thấy, 90% CR bị phân hủy sau 150 phút chiếu sáng bởi đèn tử ngoại. Nghiên cứu này chứng tỏ tiềm năng ứng dụng của vật liệu nano ZnS trong quang xúc tác phân hủy dung dịch CR.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nannan Jiang, et al. (2012), "Ethanol amine-assisted solvothermal growth of wurtzite-structured ZnS thin nanorods", *Journal of Alloys and Compounds*, 536, 85-90.
- [2] Nicola Dengo, et al. (2020), "In-Depth Study of ZnS Nanoparticle Surface Properties with a Combined Experimental and Theoretical Approach", *The Journal of Physical Chemistry C*, 124 (14), 7777–7789.
- [3] Xiaosheng Fang, et al. (2011), "ZnS nanostructures: From synthesis to applications", *Progress in Materials Science*, 56 (2), 175-287.
- [4] Susmi Anna Thomas, et al (2021), "Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye Using Zinc Sulfide Nanostructures", *ChemistrySelect*, 8, 10015-10024.
- [5] Xin Zhang, et al. (2022) "Synthesis of nano-ZnS by lyotropic liquid crystal template method for enhanced photodegradation of methylene blue". *Inorg. Chem. Commun.*, 109089.
- [6] Junyang You, et al. (2022) "In situ synthesis of ZnS nanoparticles onto cellulose/chitosan sponge for adsorption–photocatalytic removal of Congo red", *Carbohydr. Polym.*, 288, 119332.

- [7] Luminita Isac, et al. (2022) “Recent Developments in ZnS-Based Nanostructures Photocatalysts for Wastewater Treatment”, *Int. J. Mol. Sci.*, 23(24), 1566.
- [8] Guofei Jiang, et al. (2022), “Enhanced activity of ZnS (111) by N/Cu co-doping: Accelerated degradation of organic pollutants under visible light. *Res. J. Environ. Sci.* 125, 244–257.
- [9] Gang-Juan Lee, et al. (2013), “Synthesis of nitrogen-doped ZnS with camellia brushfield yellow nanostructures for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation”, *Int. J. Photoenergy*, 1-7.
- [10] Swarup Kumar Maji, et al. (2011), “Effective photocatalytic degradation of organic pollutant by ZnS nanocrystals synthesized via thermal decomposition of single-source precursor”, *Polyhedron*, 30 (15), 1-7.
- [11] Dasari Ayodhya, Guttena Veerabhadram (2019), “Facile fabrication, characterization and efficient photocatalytic activity of surfactant free ZnS, CdS and CuS nanoparticles”, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4(3), 381-391.
- [12] Gang-Juan Lee, Jerry J. Wu (2017), “Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications - A review”, *Powder Technology*, 318, 8–22.
- [13] Jaya Mary Jacob, et al. (2020), “Photocatalytic degradation of Congo Red by zinc sulfide quantum dots produced by anaerobic granular sludge”, *Environmental Technology*, 43, 1882-1891.
- [14] Mohamed Rashad, et al. (2022), “Adsorption Study of Congo Red Dye from Synthetic Wastewater at Different Concentrations Using Zinc Sulfide Nanoparticles”, *Materials*, 15, 5048.
- [15] Trajić, et al. (2015), “Raman spectroscopy of ZnS quantum dots”, *Journal of Alloys and Compounds*, 637, 401–406.
- [16] Bhanu Prakash, et al. (2020), “Flow synthesis and in-channel photocatalysis of antimicrobially active ZnS quantum dots using an efficient planar PMMA microreactor”, *Nano Express*, 1, 030030.
- [17] Azar Sadollahkhani, et al. (2014), “Synthesis, structural characterization and photocatalytic application of ZnO@ ZnS core–shell nanoparticles” *RSC advances*, 4, 36940-36950.
- [18] Xin Zhang, et al. (2022), “Synthesis of nano-ZnS by lyotropic liquid crystal template method for enhanced photodegradation of methylene blue”, *Inorganic Chemistry Communications*, 135, 109089.
- [19] Nayereh Soltani, et al. (2012), “Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles”, *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 12242-58.
- [20] Qun Ma, Yongqian Wang, et al. (2016), “Tunable synthesis, characterization and photocatalytic properties of various ZnS nanostructures”, *Ceramics International*, 42, 2854-2860.
- [21] Deepika Malwal, P. Gopinath (2016), “Enhanced photocatalytic activity of hierarchical three dimensional metal oxide@ CuO nanostructures towards the degradation of Congo red dye under solar radiation”, *Catalysis Science & Technology*, 6, 4458-4472.
- [22] Hongxu Guo, et al. (2013), “Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Congo red onto hydrothermally synthesized NiS nanoparticles”, *J Nanopart Res*, 15, 1475.