



TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO LƯỠNG OXIT NiO-ZnO THÔNG QUA PHÂN HỦY NHIỆT Ni-ZIF-8 VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG HÓA

Mai Thị Thanh^{1,2*}, Bùi Thị Minh Châu³, Hồ Văn Thành⁴, Đinh Quang Khiếu¹

¹ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

² Trường Đại học, Quảng Nam, 102 Hùng Vương, Tam Kỳ, Quảng Nam, Việt Nam

³ Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Huế, Việt Nam

⁴ Trường Cao đẳng sư phạm Huế, 66 Hùng Vương, Huế, Việt Nam

Tóm tắt: Bài báo này trình bày nghiên cứu tổng hợp vật liệu bán dẫn $p-n$ NiO-ZnO từ vật liệu khung hữu cơ kim loại (Ni-ZIF-8). Vật liệu Ni-ZIF-8 được tổng hợp từ 2-methyl imidazole và dung dịch chứa Ni^{2+} và Zn^{2+} với tỉ lệ mol Ni^{2+}/Zn^{2+} bằng 8:2 có cấu trúc của ZIF-8 thuộc hệ không gian $Td3m$. Nhiệt phân Ni-ZIF-8 ở 500 °C trong 4 giờ thu được lưỡng oxit kim loại bán dẫn loại $p-n$ NiO-ZnO. Lưỡng oxit kim loại thu được có hoạt tính quang hóa trong vùng khả kiến, có khả năng xúc tác phân hủy phẩm nhuộm Remadazol Deep Black dưới ánh sáng mặt trời.

Từ khóa: Ni-ZIF-8, NiO-ZnO, phân hủy phẩm nhuộm, ánh sáng mặt trời

1 Mở đầu

Các vấn đề về môi trường như ô nhiễm hữu cơ và nước thải của một số khu công nghiệp có hại cho sức khỏe con người. Phản ứng xúc tác quang, như một công nghệ "xanh", tạo ra một tiềm năng lớn để loại bỏ hoàn toàn chất độc trong môi trường nên được sử dụng rất hiệu quả và rộng rãi [1]. Đã có nhiều công bố về các nano oxit kim loại bán dẫn có thể làm suy giảm các chất ô nhiễm hữu cơ khác nhau khi chiếu xạ tia UV [1, 2, 3]. Trong những năm gần đây, nhiều loại nano oxit kim loại bán dẫn quang xúc tác như Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO ... đã được phát triển để tạo ra một môi trường trong sạch cho con người [1]. Trong số các oxit kim loại bán dẫn quang xúc tác, bán dẫn loại n (do các điện tử dẫn chính) đã được nghiên cứu và ứng dụng như ZnO xúc tác quang cho phản ứng phân hủy phẩm nhuộm C. I. acid yellow 23 khi chiếu tia UV [2], methyl xanh (MB), methyl da cam (MO) dưới ánh sáng mặt trời [4], TiO_2 xúc tác cho phản ứng phân hủy naphthol blue black (NBB) khi chiếu tia UV [3]...

Trong khi đó, vật liệu bán dẫn loại p (do các lỗ trống dẫn chính) như NiO, CuO... chưa được nghiên cứu nhiều. Gần đây các nghiên cứu tập trung vào sự kết hợp bán dẫn loại $p-n$ làm xúc tác như $p-NiO/n-TiO_2$ xúc tác cho phản ứng phân hủy $Cr_2O_7^{2-}$ [5], vật liệu Ni(OH)₂ nano-ZnO nano xúc tác cho phản ứng phân hủy các loại phẩm nhuộm azo như rhodamine (RB), congo đỏ (CR), MB và MO dưới tác dụng ánh sáng khả kiến [6]... Các vật liệu này được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel hoặc kết tủa.

* Liên hệ: maithanh75qnam@gmail.com

Nhận bài: 22-12-2016; Hoàn thành phản biện: 9-3-2017; Ngày nhận đăng: 9-3-2017

Vật liệu ZIF-8 được tạo thành từ nguyên tử Zn liên kết với 2-methylimidazole (MeIM), có công thức $Zn(MeIM)_2$. Gần đây có một số nghiên cứu tổng hợp nano ZnO từ vật liệu ZIF-8 [7, 8]. Theo sự hiểu biết của chúng tôi, chưa có nhiều nghiên cứu tổng hợp nano lưỡng oxit từ tiền chất (Ni-Zn)-ZIF-8. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp lưỡng oxit loại *p-n* ZnO/NiO từ tiền chất vật liệu khung hữu cơ kim loại ZIF-8 và hoạt tính quang hóa dưới ánh sáng mặt trời của vật liệu điều chế được.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Các hóa chất được dùng trong nghiên cứu này bao gồm kẽm nitrat hexahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Korea, $\geq 99\%$); niken nitrat hexahidrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck, $> 99\%$); methanol (CH_3OH , Merck); 2-methylimidazole ($C_4H_6N_2$, Aldrich, 99 %); phẩm nhuộm Remazol Deep Black RGB (RDB) ($C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$, DyStar – Korea).

2.2 Tổng hợp ZIF-8

ZIF-8 được tổng hợp theo Zhu và Eslava [9, 10]: Cho dung dịch gồm 2,8 mmol kẽm nitrat hexahidrat trong 1,4 mol methanol vào dung dịch gồm 64,4 mmol 2-methylimidazol trong 1,4 mol methanol, khuấy mạnh hỗn hợp trong 24 giờ, sau đó li tâm trên máy Hettich EBA 8S với tốc độ 3000 rpm trong 10 phút, thu phần rắn rửa 3 lần với metanol. Sản phẩm được sấy qua đêm ở 120 °C.

2.3 Tổng hợp Ni-ZIF-8

Ni-ZIF-8 cũng được tổng hợp tương tự như ZIF-8 nhưng một phần kẽm nitrat hexahidrat được thay thế bằng niken nitrat hexahidrat với tỉ lệ mol Ni^{2+}/Zn^{2+} là 8:2.

2.4 Tổng hợp vật liệu nano lưỡng oxit NiO-ZnO

Nano lưỡng oxit NiO-ZnO được tổng hợp theo phương pháp của Du và cs [8]: Cho 2 gam Ni-ZIF-8 vào chén sứ, đặt trong lò nung CARBOLITE (Anh), gia nhiệt đến 500 °C và duy trì nhiệt độ 500 °C trong 4 giờ, làm nguội sản phẩm đến nhiệt độ phòng.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu tổng hợp được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X ghi trên máy D8-Avance-Bruker với tia phát xạ $CuK\alpha$ công suất 40 kV, góc quét từ 1° đến 30°. Thành phần nguyên tố được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên máy PinAAcle 900F và phân tích hàm lượng nguyên tố C, H, N trên máy Elemental Analyser EA3000. Hình thái của vật liệu được ghi trên máy SEM JMS-5300LV (Nhật) ở 10 kV. Phổ UV-Vis-DR được đo trên máy JASCO-V670 với bước sóng từ 200 nm đến 800 nm.

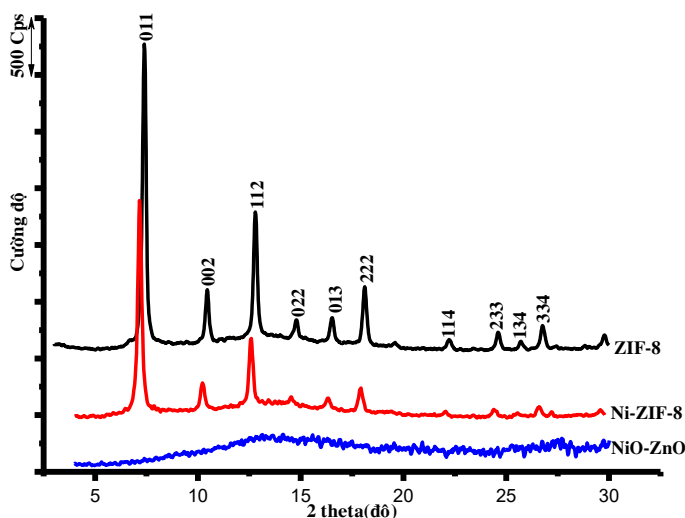
2.5 Khảo sát khả năng hấp phụ và hoạt tính xúc tác quang hóa của NiO–ZnO

Quá trình hấp phụ phẩm nhuộm RDB được tiến hành trong bóng tối ở 28 °C: cho 0,01 gam vật liệu ZIF-8, Ni-ZIF-8 hoặc NiO–ZnO vào bình dung tích 100 mL chứa 50 mL dung dịch RDB trong nước với nồng độ 30 mg·L⁻¹, khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ để vật liệu phân bố đều trong hỗn hợp. Sau 2 giờ (bảo đảm cho sự hấp phụ đạt cân bằng), dung dịch được lấy ra, li tâm để loại bỏ chất hấp phụ; nồng độ dung dịch phẩm nhuộm được xác định bằng phương pháp so màu trên máy Perkin–Elmer Spectrophotometer ở λ_{\max} của phẩm nhuộm (600 nm).

Quá trình xúc tác quang phản ứng phân hủy phẩm nhuộm RDB: tiến hành như quá trình hấp phụ nhưng chiếu ánh sáng mặt trời ở nhiệt độ 28 °C và chỉ số UV = 2. Sau 2 giờ, dung dịch được lấy ra, li tâm để loại bỏ chất xúc tác và xác định nồng độ dung dịch phẩm nhuộm còn lại sau phản ứng.

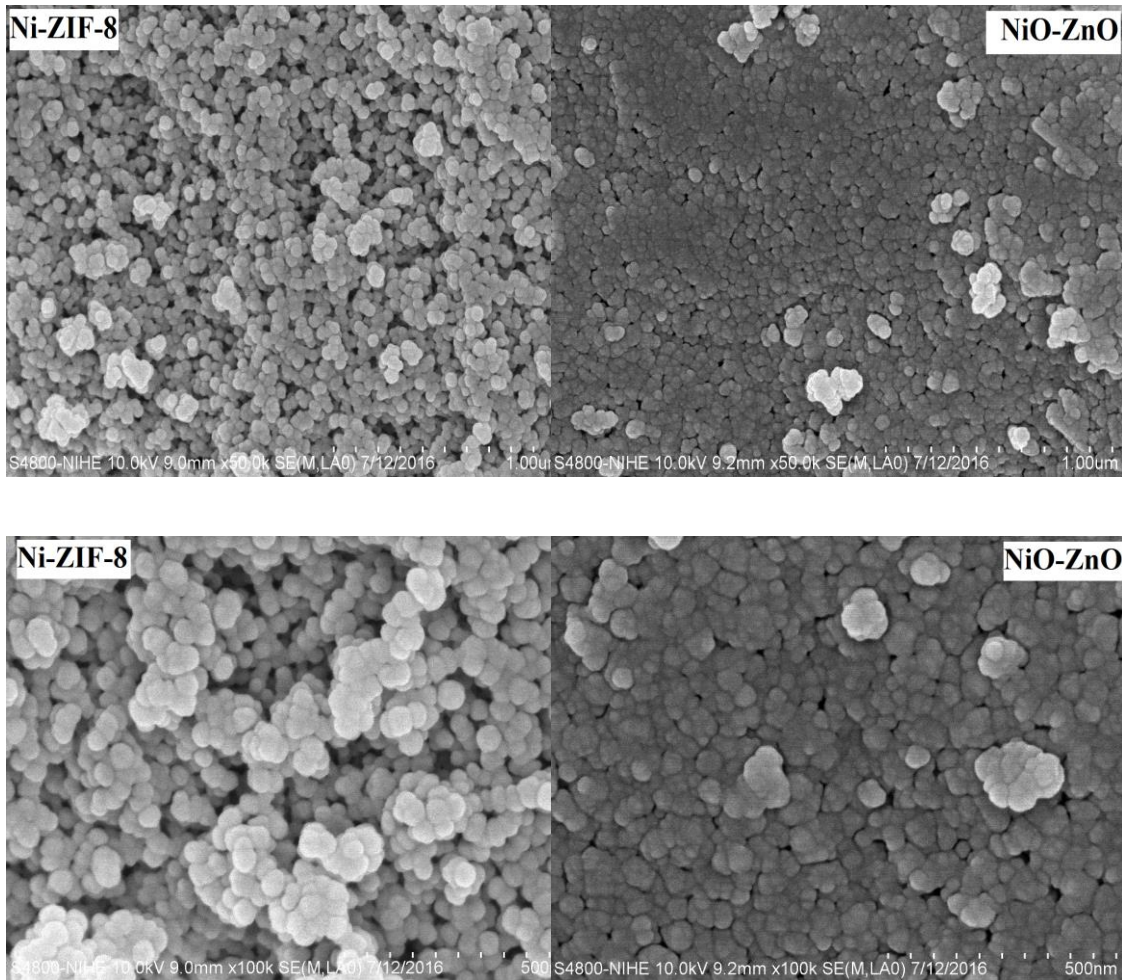
3 Kết quả và thảo luận

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của các mẫu ZIF-8 được tổng hợp bằng Zn²⁺, hỗn hợp Zn²⁺–Ni²⁺ và nano lưỡng oxit NiO–ZnO. Kết quả cho thấy trên giản đồ XRD của mẫu ZIF-8 tổng hợp từ Zn²⁺ xuất hiện pic tại giá trị $2\theta \approx 7,31^\circ$ tương ứng với mặt (011) có cường độ mạnh, độ rộng chân pic khá lớn, chứng tỏ tinh thể có kích thước nhỏ. Ngoài ra, còn một số mặt đặc trưng như (002) tương ứng với $2\theta \approx 10,3^\circ$; mặt (112) với giá trị $2\theta \approx 12,7^\circ$; mặt (022) tương ứng với $2\theta \approx 14,6^\circ$; mặt (013) tương ứng với $2\theta \approx 16,3^\circ$; mặt (222) tương ứng với $2\theta \approx 18^\circ$... Các pic này đặc trưng cho cấu trúc khung hữu cơ kim loại ZIF-8 $I\bar{4}3m$ [11]. Khi biến tính ZIF-8 bằng Ni²⁺ với tỉ lệ mol Ni²⁺/Zn²⁺ = 8:2, các cấu trúc vẫn giữ nguyên. Điều này chứng tỏ Ni²⁺ có thể thay thế đồng hình với Zn²⁺ hay phân tán ở dạng vô định hình trong cấu trúc của ZIF-8. Kết quả cũng cho thấy trên giản đồ XRD của mẫu NiO–ZnO tổng hợp thông qua phân hủy nhiệt vật liệu Ni-ZIF-8 không xuất hiện pic đặc trưng nào, gần như thu được vật liệu vô định hình.



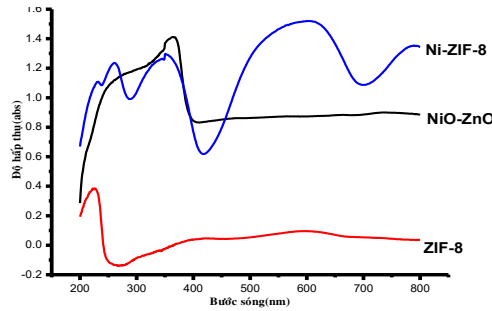
Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu ZIF-8, Ni-ZIF-8 và nano NiO–ZnO

Hình 2 trình bày ảnh SEM của vật liệu Ni-ZIF-8 và nano lưỡng oxit NiO-ZnO. Các hạt Ni-ZIF-8 có kích thước hạt khoảng 40–50 nm và các hạt nano lưỡng oxit thu được sau khi nung vẫn giữ nguyên kích thước và hình dạng của tiền chất.



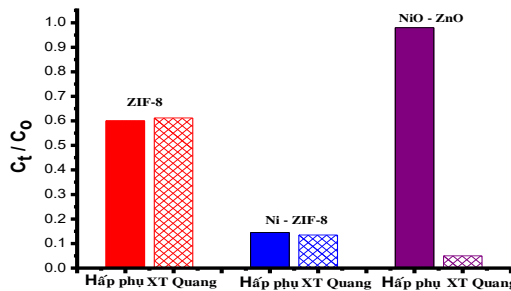
Hình 2. Ảnh SEM của Ni-ZIF-8 và nano lưỡng oxit NiO – ZnO với độ phân giải 50.000 và 100.000

Phổ UV-Vis- DR của Ni-ZIF-8 và nano lưỡng oxit NiO-ZnO được thể hiện trên Hình 3. Trên phổ của ZIF-8 xuất hiện một dải hấp thụ lớn ở vùng 200–250 nm liên quan đến bước nhảy ($\pi-\pi^*$) trong cấu trúc của vòng imidazole. Trên phổ của Ni-ZIF-8 xuất hiện hai dải hấp thụ có đỉnh pic ở 380 nm và 570 nm có thể do sự dịch chuyển điện tử của vòng liên hợp imidazol và Ni ($n-p$). Sản phẩm sau khi nung NiO-ZnO có dạng phổ tương tự ZnO, nhưng cường độ hấp thụ cao hơn nhiều; điều này có thể do sự dịch chuyển các bước sóng hấp thụ về phía ánh sáng có bước sóng dài. Kết quả này cho thấy NiO-ZnO có khả năng làm xúc tác quang hóa trong vùng khả kiến.



Hình 3. Giảm đồ UV-Vis-DR của ZIF-8, Ni-ZIF-8 và nano lưỡng oxit NiO-ZnO

Hình 4 so sánh kết quả làm mất màu phẩm nhuộm RDB trong tối và khi chiếu ánh sáng mặt trời của ZIF-8, Ni-ZIF-8 và NiO-ZnO. Trục tung biểu diễn tỉ lệ C_t/C_0 trong đó C_t là nồng độ phẩm nhuộm tại thời điểm t và C_0 là nồng độ ban đầu của dung dịch phẩm nhuộm. Kết quả cho thấy khi có mặt ZIF-8 và Ni-ZIF-8, sự mất màu phẩm nhuộm trong tối (ký hiệu trong đồ thị hấp phụ) và chiếu ánh sáng mặt trời (ký hiệu trong đồ thị xúc tác quang) không khác nhau nhiều, phẩm nhuộm bị mất màu khoảng 40 % đối với ZIF-8 và 86 % đối với Ni-ZIF-8. Phẩm nhuộm RDB bị mất màu trong tối là do xảy ra quá trình hấp phụ trên vật liệu ZIF-8 và Ni-ZIF-8. Khi chiếu ánh sáng mặt trời, sự mất màu phẩm nhuộm có thể do quá trình hấp phụ hoặc phản ứng phân hủy xúc tác quang nhưng phần trăm phẩm nhuộm bị mất màu bằng phần trăm mất màu trong tối, chứng tỏ nồng độ phẩm nhuộm RDB giảm khi chiếu sáng là do sự hấp phụ RBD của vật liệu ZIF-8, Ni-ZIF-8 và có thể nói ZIF-8, Ni-ZIF-8 không có hoạt tính quang xúc tác cho phản ứng phân hủy phẩm nhuộm RDB dưới ánh sáng mặt trời. Ngược lại, khi có mặt nano lưỡng oxit NiO-ZnO thì sự mất màu phẩm nhuộm trong tối và chiếu ánh sáng mặt trời thay đổi rất lớn: trong tối gần như không bị mất màu nghĩa là không xảy ra quá trình hấp phụ trên NiO-ZnO, nhưng khi chiếu ánh sáng mặt trời thì phẩm nhuộm bị mất màu khoảng 95 %. Điều đó cho thấy rằng nano lưỡng oxit NiO-ZnO có hoạt tính quang xúc tác rất cao cho phản ứng phân hủy phẩm nhuộm RDB dưới ánh sáng mặt trời.

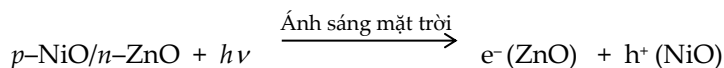


Hình 4. Quá trình mất màu phẩm nhuộm RDB khi chiếu ánh sáng mặt trời và trong tối của ZIF-8 và Ni-ZIF-8 và nano lưỡng oxit NiO-ZnO

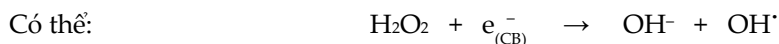
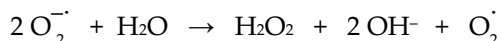
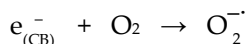
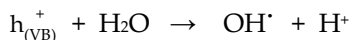
Theo lý thuyết, khả năng xúc tác của các chất bán dẫn là do sự tạo ra cặp điện tử và lỗ trống quang sinh e^-/h^+ khi bị ánh sáng kích thích cặp e^-/h^+ sẽ oxy hóa/khử nước tạo ra gốc tự do; các gốc tự do này có khả năng quang phân các chất hữu cơ trong dung dịch nước [12, 13]. NiO-

ZnO có hoạt tính xúc tác quang hóa trong vùng khả kiến là do sự có mặt của NiO. Vùng cấm của NiO là khoảng 3,5 eV còn vùng cấm của ZnO khoảng 3,2 eV. Tồn tại sự xen lẫn giữa vùng dẫn và vùng hóa trị của NiO và của ZnO, do đó sự chuyển dịch điện tử và lỗ trống giữa hai chất bán dẫn này thuận lợi về mặt nhiệt động, làm thu hẹp năng lượng vùng cấm của nano lưỡng oxit NiO–ZnO. Hơn nữa, sự phân tách các cặp điện tử và lỗ trống trong bán dẫn NiO–ZnO có tác dụng ngăn chặn quá trình tái kết hợp của cặp e⁻/h⁺; khi bị kích thích bởi ánh sáng mặt trời thì điện tử hóa trị của ZnO có thể sinh ra những điện tử và những lỗ trống, những điện tử kích thích di chuyển đến vùng dẫn (CB) của ZnO và những lỗ trống di chuyển đến vùng hóa trị (VB) của NiO [12]. NiO hoạt động như bẫy lỗ trống; lỗ trống được giữ lại trong vùng hóa trị của NiO và tương tác với H₂O sinh ra các gốc tự do OH[•]. ZnO hoạt động như bẫy điện tử, điện

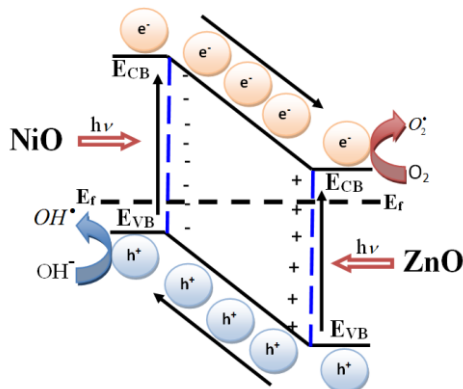
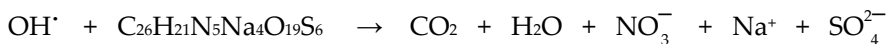
tử được giữ lại trong vùng dẫn của ZnO và tương tác với O₂, H₂O sinh ra các gốc tự do O₂^{•-} như trình bày ở hình 5 [12, 13, 14]. Các phản ứng xúc tác oxi hóa bởi ánh sáng mặt trời quang phân phẩm nhuộm xảy ra theo cơ chế sau [12, 13, 14]:



Khi có mặt H₂O và O₂, các điện tử e⁻ và các lỗ trống quang sinh h⁺ tạo ra các gốc tự do:



Các gốc tự do phân hủy phân tử phẩm nhuộm:



Hình 5. Sơ đồ phân hủy quang hóa trên xúc tác NiO–ZnO dưới ánh sáng mặt trời [12, 13, 14]

4 Kết luận

Vật liệu Ni-ZIF-8 được tổng hợp từ 2-methyl imidazole và hỗn hợp Ni^{2+} và Zn^{2+} với tỉ lệ mol $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ bằng 8:2 có cấu trúc của ZIF-8 thuộc hệ không gian $I\bar{4}3m$. Lượng oxit kim loại NiO-ZnO thu được thông qua nhiệt phân Ni-ZIF-8 tồn tại ở dạng vô định hình và có hoạt tính quang hóa trong vùng ánh sáng khả kiến, có khả năng phân hủy phẩm nhuộm Remazol Deep Black dưới ánh sáng mặt trời.

Tài liệu tham khảo

1. Mu J., Shao C., Guo Z., Zhang Z., Zhang M., Zhang P., Chen B., and Liu Y. (2011), High Photocatalytic Activity of ZnO-Carbon Nanofiber Heteroarchitectures JingboMu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3: 590-596.
2. Behnajady M. A., Modirshahla N., Hamzavi R. (2006), Kinetic study on photocatalytic degradation of C. I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J. Hazard. mater. B*. 133: 226-232.
3. Naomil J. S., Julie P., Vinodgopal K. and Kamat P.V. (2000), Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation, *Environ. Sci. Technol.* 34: 1747-1750.
4. Kitture R., Koppikar S. J., Kaul-Ghanekar R., Kale S. N. (2011), Catalyst efficiency, photostability and reusability study of ZnO nanoparticles in visible for dye degradation. *Journal of physics and chemistry of solids*. 72: 60-66.
5. Shifu C., Sujuan Z., Wei L., Wei Z. (2008), Preparation and activity evaluation of p-n junction photocatalyst NiO/TiO₂, *Journal of Hazardous Materials*. 155: 320-326.
6. Cai X., Cai Y., Liub Y., Denga S., Wang Y., Djerdj I. (2014), Photocatalytic degradation properties of Ni(OH)₂ nanosheets/ZnO nanorods composites for azo dyes under visible-light irradiation, *Ceramics International*. 40: 57-65.
7. Tehrani A. A., Safarifard V., Morsali A., Bruno G., Rudbari H. A. (2015), Ultrasound-assisted synthesis of metal-organic framework nanorods of Zn-HKUST-1 and their templating effects for facile fabrication of zinc oxide nanorods via solid-state transformation, *Inorganic Chemistry Communications*. 59: 41-45.
8. Du Y., Chen R. Z., Yao J. F., Wang H. T. (2013), Facile fabrication of porous ZnO by thermal treatment of zeolitic imidazolate framework-8 and its photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*. 551: 125-130.
9. Zhu M., Venna S. R., Jasinski J. B., and Carreon M. A. (2011), Room - Temperature Synthesis of ZIF-8: The Coexistence of ZnO Nanoneedles, *Chemistry of Materials*. 23 (16): 3590-3592.
10. Eslava S., Zhang L., Esconjauregui S., Yang J., Vanstreels K., Baklanov M.R., and Saiz E. (2013), Metal - Organic Framework ZIF-8 Films As Low-k Dielectrics in Microelectronic, *Chemistry of Materials*. 25: 27-33.
11. Karagiari O., Lalonde M. B., Bury W., Sarjeant A., Farha O. K., and Hupp J. T. (2012), Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers, *J. Am. Chem. Soc.* 134: 18790-18796.
12. Zhang Z., Shao C., Li X., Wang C., Zhang M., and Liu Y. (2010), Electrospun Nanofibers of p-Type NiO/n-Type ZnO Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Activity, *Applied Materials and Interfaces*. 2: 2915-2923.

13. Belhadi A., Boumaza S., Trari M. (2011), Photoassisted hydrogen production under visible light over NiO/ZnO hetero-system, *Applied Energy*. 88: 4490–4495.
14. Xiao M., Lu Y., Li Y., Song H., Zhu L. and Ye Z. (2014), A new type of p-type NiO/n-type ZnO nano-heterojunctions with enhanced photocatalytic activity, *RSC Adv.* 4: 34649–34653.

SYNTHESIS OF NiO–ZnO NANOPARTICLES BY PYROLYSIS OF Ni–ZIF–8 AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER SUNLIGHT

Mai Thi Thanh^{1,2*}, Bùi Thị Minh Châu³, Ho Van Thanh⁴, Dinh Quang Khieu¹

¹ HU – University of Sciences, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

² Quang Nam University, 102 Hung Vuong St., Tam Ky, Quang Nam, Vietnam

³ HU – University of Education, 34 Le Loi St., Hue, Vietnam

⁴ Hue College of Education, 66 Hung Vuong, Hue, Vietnam

Abstract. This paper presents the study on the synthesis of NiO–ZnO semiconductor nanoparticles from Ni–ZIF–8. The Ni–ZIF–8 material prepared from 2–methyl imidazole and a solution containing Ni²⁺ and Zn²⁺ with an Ni²⁺/Zn²⁺ molar ratio of 8:2 has the crystallinity of ZIF–8 with the $\bar{I}43m$ space. The *p–n* NiO–ZnO nanoparticles were prepared by the thermal treatment of Ni–ZIF–8 at 500 °C for 4 hours. The obtained semiconductors exhibit photocatalytic activity for the degradation of Remadazol Deep Black dye under sunlight with high efficiency.

Keywords: Ni–ZIF–8, NiO–ZnO, photocatalytic activity, sunlight