

Tính chất quang xúc tác của tổ hợp nano rGO/WO₃ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt

Photocatalytic Properties of rGO/WO₃ Nanocomposites Prepared by a Hydrothermal Method

Đỗ Quang Đạt^{1,2*}, Lâm Văn Năng¹, Võ Thị Lan Phương¹, Nguyễn Thị Lan Phương¹,
Hoàng Thị Ngọc Hà¹, Nguyễn Đức Hòa^{2**}

¹Trường Đại học Hoa Lư - Ninh Nhất, Ninh Bình

²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 08-1-2019; chấp nhận đăng: 20-01-2020

Tóm tắt

Vật liệu tổ hợp nano rGO/WO₃ đã được chúng tôi tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt nhằm ứng dụng trong quang xúc tác. Tính chất của vật liệu được nghiên cứu bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV – Vis) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Kết quả phân tích XRD cho thấy vật liệu kết tinh cao của pha tinh thể lục giác WO₃. Ảnh SEM cho thấy tổ hợp vật liệu bao gồm các thanh nano WO₃ và các lớp rGO đã được chế tạo. Kết quả tính toán từ phổ hấp thụ tử ngoại- khả kiến đã cho thấy độ rộng vùng cấm của rGO/WO₃ là 2,7 eV, đã giảm so với WO₃ (3.1 eV). Kết quả khảo sát tính chất quang xúc tác dưới ánh sáng đèn tử ngoại cho thấy khả năng phân hủy dung dịch Xanh Metylen của vật liệu rGO/WO₃ cao hơn đáng kể khi so sánh với WO₃ tinh khiết, trong đó suất phân hủy Xanh Metylen sau 100 phút chiếu sáng của rGO/WO₃ là 80% và của WO₃ là 55%.

Từ khóa: rGO/WO₃, quang xúc tác, thủy nhiệt.

Abstract

In this study, rGO/WO₃ nanocomposites were synthesized by one-pot hydrothermal method for photocatalytic applications. Properties of the synthesized materials were investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis absorption spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). XRD analysis documented the formation of the hexagonal phase WO₃ with high crystalline quality. SEM images revealed that the WO₃ nanorods and layered rGO materials were synthesized. The band gap of the rGO/WO₃ composite calculated from the UV-vis spectra is about 2.7 eV which is smaller compared to that of bare WO₃ (3.1 eV). Photocatalytic results under UV light irradiation showed that the rGO/WO₃ nanocomposite exhibited significantly higher photocatalytic activity than WO₃, where the rGO/WO₃ and WO₃ degraded about 80% and 55% of methylene blue within 100 min under UV irradiation, respectively.

Keywords: rGO/WO₃, photocatalytic, hydrothermal.

1. Giới thiệu

Ngày nay, phân hủy các chất màu ô nhiễm trong các nguồn nước thải dựa trên hiện tượng quang xúc tác đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học. Nhiều vật liệu oxit bán dẫn có cấu trúc nano đã và đang được các nhóm nghiên cứu ứng dụng trong quang xúc tác như TiO₂, ZnO, SnO₂ và WO₃ [1-4]. Đối với vật liệu WO₃ nói riêng, đây là vật liệu bán dẫn loại *n*, vùng cấm rộng, thân thiện với môi trường và có nhiều ứng dụng tiềm năng trong cảm biến khí [5], pin lithium [6] và quang xúc tác [7]. Tuy vậy, độ linh động hạt tải thấp do tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống cao làm giảm hiệu suất quang xúc tác của vật

liệu này. Hơn nữa, các vật liệu nano oxit đơn lẻ có xu hướng kết đám làm giảm diện tích riêng bề mặt và khả năng quang xúc tác của vật liệu. Các nghiên cứu gần đây tập trung vào việc điều khiển hình thái bề mặt, kích cỡ hạt, pha tạp các nguyên tố kim loại hiếm, hoặc chế tạo cấu trúc dị thể của WO₃ với các vật liệu phi kim để cải thiện hiệu suất quang xúc tác của vật liệu cũng đã thu được những kết quả khả quan [8].

Vật liệu rGO và graphene với cấu trúc các bon hai chiều và các tính chất nổi bật như độ dẫn điện cao, độ linh động hạt tải, diện tích bề mặt riêng lớn do đó khi kết hợp với các cấu trúc nano WO₃ sẽ kỳ vọng tăng cường khả năng quang xúc tác phân hủy chất màu ô nhiễm.

Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày phương pháp thủy nhiệt đơn giản để chế tạo tổ hợp

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 984050213

Email: hoa.nguyenduc@hust.edu.vn/

dqdat.dnb@moet.edu.vn

vật liệu rGO và thanh nano WO_3 (rGO/ WO_3). Vật liệu chế tạo đã được nghiên cứu đặc trưng quang xúc tác phân hủy xanh Methylen (MB), kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy MB cao hơn so với vật liệu WO_3 tinh khiết.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo rGO

rGO được chúng tôi chế tạo bằng phương pháp Hummers biến đổi cho phù hợp với điều kiện của phòng thí nghiệm, quy trình cụ thể đã được chúng tôi trình bày trong báo cáo trước đây [9].

2.2. Chế tạo tổ hợp rGO/ WO_3

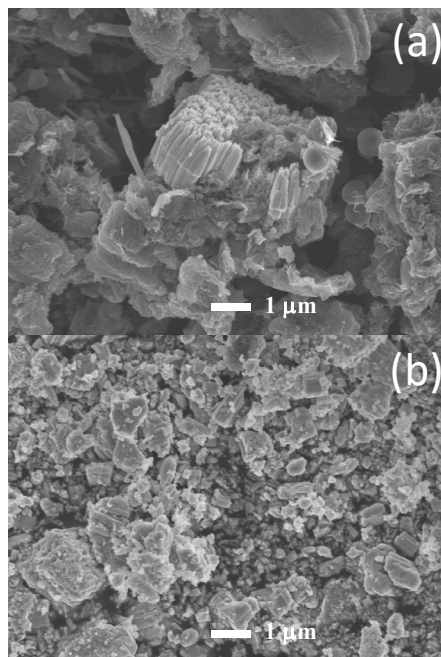
Tổ hợp rGO/ WO_3 được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Cụ thể: hòa tan hoàn toàn 1,5 g muối $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 1 g muối NaCl và 0,25 g axit $C_6H_8O_6$ trong 80 ml nước khử ion. Sau đó 700 μ l dung dịch rGO nồng độ 2 g/100 ml được thêm vào hỗn hợp trên. Dung dịch axit HCl (37,5%) được nhỏ từ từ vào hỗn hợp trên để điều chỉnh pH của dung dịch đến giá trị bằng 2. Hỗn hợp được khuấy đều thêm 10 phút trước khi cho vào bình thủy nhiệt và tiến hành ủ ở $180^\circ C$ trong 12 h. Sản phẩm kết tủa thu được được rửa nhiều lần bằng nước khử ion và cặn rồi tiến hành quay ly tâm với tốc độ 5900 rpm, cuối cùng đem sấy khô trong tủ sấy ở $60^\circ C$ trong 24 h. Quy trình tương tự cũng đã được sử dụng để chế tạo vật liệu WO_3 , chỉ khác không có rGO ở trong dung dịch. Hình thái bề mặt và tính chất của vật liệu rGO/ WO_3 được nghiên cứu bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEOL 7600F), phổ nhiễu xạ tia X (XRD-D8 ADVANCE, Bruker) và phổ hấp thụ quang học tử ngoại – khả kiến (PG-T90, UK).

Đặc tính quang xúc tác của vật liệu rGO/ WO_3 và WO_3 đã được khảo sát với dung dịch MB nồng độ 20 mg/L dưới bức xạ phát ra bởi đèn tử ngoại (365 nm, 40 W). Trong mỗi thí nghiệm 20 mg vật liệu cùng với 100 mL dung dịch MB đựng trong cốc dung tích 250 ml được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong tối 40 phút để đạt được sự hấp phụ cân bằng giữa MB và vật liệu. Tiếp sau đó, dung dịch được chiếu sáng bằng đèn tử ngoại, theo chu kỳ 10 phút, khoảng 7 ml dung dịch trong cốc được rút ra để quay ly tâm nhằm loại bỏ hoàn toàn vật liệu. Sau đó, dung dịch MB thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV – Vis. Nồng độ của MB được đo tại bước sóng $\lambda_{max} = 664$ nm. Để tính toán nồng độ của MB, chúng tôi đã sử dụng phần mềm UV win của máy quang phổ UV-Vis để xây dựng đường chuẩn nồng độ của MB.

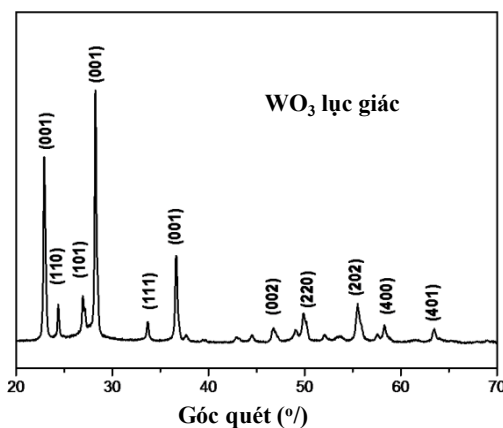
3. Kết quả và thảo luận

Ảnh SEM của vật liệu tổ hợp nano rGO/ WO_3 trình bày trên Hình 1 (a) cho thấy sự hình thành các

thanh nano WO_3 với chiều dài cỡ 1,5 μ m đan xen với các tấm rGO xung quanh tạo thành nhiều khoảng trống và lỗ xốp. Trong khi đó ảnh SEM của vật liệu WO_3 trên Hình 1 (b) cho thấy dạng thanh với đường kính khoảng 300 - 500 nm, chiều dài khoảng 1 μ m, các thanh kết tụ lại thành từng bó.



Hình 1. Ảnh SEM của rGO/ WO_3 (a) và WO_3 (b)



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của rGO/ WO_3

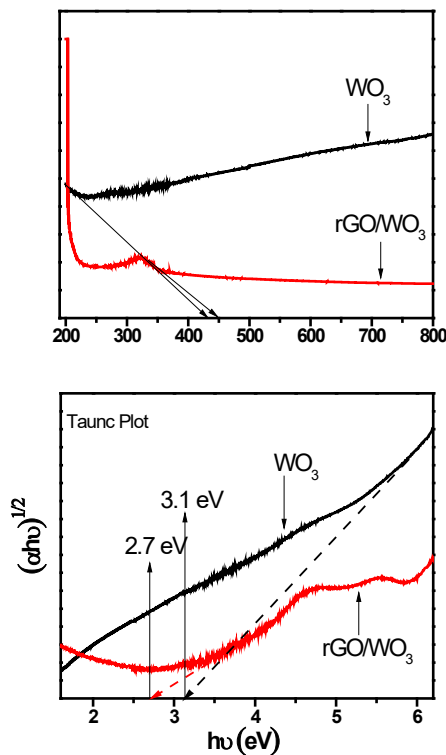
Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu tổ hợp rGO/ WO_3 cho thấy chỉ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở pha lục giác của tinh thể WO_3 (JCPDS, 33-1387), với các hằng số mạng $a = b = 0,7298$ nm và $c = 0,3899$ nm. Các đỉnh nhiễu xạ của WO_3 đều có cường độ lớn, nhọn chứng tỏ mẫu tổng hợp được có độ kết tinh cao. Tuy nhiên, không quan sát thấy các đỉnh của rGO, chứng tỏ rGO đã bị

tách thành từng lớp mỏng, hoặc hàm lượng quá nhỏ để có thể phát hiện [10].

Hình 3(a) là phổ hấp thụ của rGO/WO₃ và WO₃, trong đó biên hấp thụ chính xuất hiện tương ứng ở bước sóng khoảng 452 và 395 nm. Năng lượng vùng cấm (E_g) của các vật liệu được xác định từ phương trình Tauc:

$$E_g = hv - \frac{(\alpha hv)^{1/2}}{C} \quad (1)$$

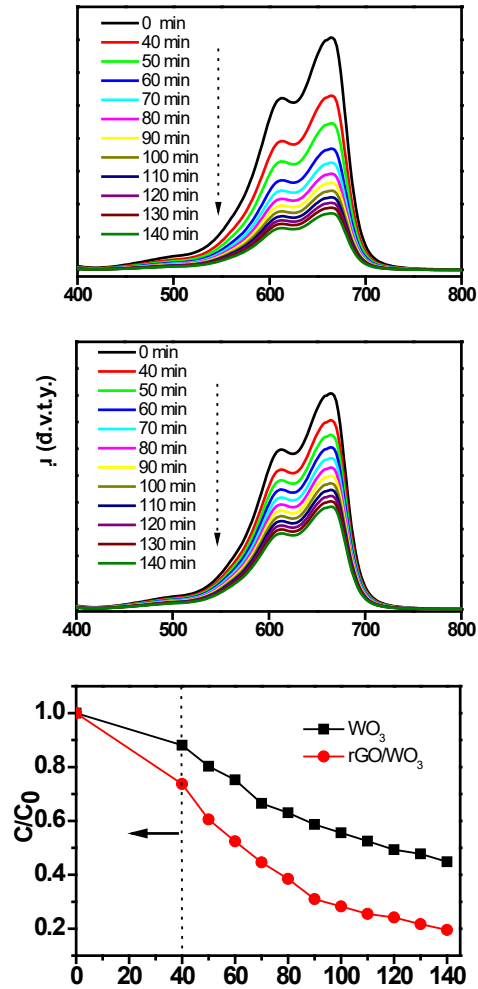
Với C , α , và hv tương ứng là hằng số tỷ lệ, hệ số hấp thụ [11]. Năng lượng vùng cấm của vật liệu rGO/WO₃ và WO₃ được xác định lần lượt bằng 2,7 eV và 3,1 eV, như được thể hiện ở Hình 3(b). Kết quả này tương tự như kết quả của các đồng nghiệp khác [12,13].



Hình 3. Phổ UV-Vis (a) và năng lượng vùng cấm (b) được tính toán từ phương trình Tauc của rGO/WO₃ và WO₃

Hình 4 (a, b) là phổ hấp thụ quang học của dung dịch MB ban đầu và sau khi chiếu sáng với thời gian khác nhau khi có mặt các vật liệu rGO/WO₃ (Hình 4a) và WO₃ (Hình 4b). Kết quả cho thấy một sự hấp phụ đáng kể MB của rGO/WO₃ (23%) và WO₃ (10%) sau 40 phút khuấy trong tối. Ở trạng thái cân bằng hấp phụ, khi tăng thời gian chiếu sáng, cường độ hấp thụ tại bước sóng 664 nm của dung dịch MB đã giảm dần đối với cả hai mẫu. Tuy vậy, tốc độ giảm cường độ đỉnh phổ trong hai trường hợp là khác nhau. Với vật liệu rGO/WO₃ đã cho thấy một sự suy giảm

cường độ đỉnh phổ của MB nhanh hơn khi so sánh với WO₃.



Hình 4. Sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian chiếu bức xạ tử ngoại của rGO/WO₃ (a), WO₃ (b), và độ giảm nồng độ C/C_0 của dung dịch MB khi sử dụng chất xúc tác rGO/WO₃ và WO₃ (c).

Từ kết quả phép đo nồng độ MB ở bước sóng $\lambda_{max} = 664$ nm, hiệu suất phân hủy đã được xác định bằng công thức:

$$H(\%) = \left[1 - \frac{C_t}{C_0} \right] \times 100\% \quad (2)$$

Trong đó $H(\%)$ là hiệu suất phân hủy, C_0 là nồng độ ban đầu và C_t là nồng độ tại thời điểm t của dung dịch MB. Chi tiết về sự thay đổi nồng độ dung dịch MB theo thời gian chiếu sáng khi sử dụng hai mẫu vật liệu xúc tác là rGO/WO₃ và WO₃ được thể hiện ở hình 4c. Với chất xúc tác rGO/WO₃ hiệu suất đạt 80% sau 100 phút chiếu xạ, trong khi đó đối với

vật liệu WO₃ tinh khiết chỉ đạt khoảng 55%. Sự tăng hiệu suất quang xúc tác của rGO/WO₃ so với WO₃ có thể giải thích do năng lượng vùng cấm của rGO/WO₃ hẹp hơn so với WO₃, do đó các điện tử dễ chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn của WO₃ làm giảm sự tái hợp, tăng thời gian sống của các điện tử và lỗ trống, từ đó tăng cường được hiệu suất quang xúc tác của vật liệu, tương tự như giải thích của nhóm tác giả S.Prabhu [14] đối với tổ hợp ZnO/rGO.

4. Kết luận

Bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp nano rGO/WO₃. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự hấp phụ mạnh MB của rGO và năng lượng vùng cấm hẹp của rGO/WO₃ so với WO₃, là những nhân tố đã tăng cường đáng kể hiệu suất phân hủy quang xúc tác MB dưới ánh sáng tử ngoại. Hiệu suất phân hủy dung dịch MB của rGO/WO₃ đã đạt ~ 80% sau 100 phút chiếu sáng, trong khi vật liệu WO₃ tinh khiết chỉ đạt ~ 55%. Kết quả này chứng tỏ rằng sự kết hợp của cấu trúc nano WO₃ nói riêng và các oxit bán dẫn nói chung với rGO là một trong những hướng nghiên cứu hiệu quả để mở rộng khả năng ứng dụng trong lĩnh vực quang xúc tác của vật liệu oxit bán dẫn.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện với sự tài trợ của quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.15 và của đề tài nghiên cứu khoa học năm học 2018 - 2019 của trường Đại học Hoa Lư (Đ Q Đạt).

Tài liệu tham khảo

- [1] X. Li, J. L. Shi, H. Hao, X. Lang, Visible light-induced selective oxidation of alcohols with air by dye-sensitized TiO₂ photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 232 (2018), 260 - 267. doi:10.1016/j.apcatb.2018.03.043
- [2] K. Sahu, Sinikuriakose, J. Singh, B. Satpati, S. Mohapatra, Facile synthesis of ZnO nanoplates and nanoparticle aggregates for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 121 (2018), 186 - 195. doi:10.1016/j.jpcs.2018.04.023
- [3] S. Zhang, S. Wu, J. Wang, J. Jin, T. Peng, Controllable Syntheses of Hierarchical WO₃ Films Consisting of Orientation-Ordered Nanorod Bundles and Their Photocatalytic Properties, *Cryst. Growth Des.*, 18 (2018), 794 - 801. Doi: 10.1021/acs.cgd.7b01254
- [4] L. Wang, Y. Wang, D. Su, Y. Zhao, Enhancement of visible light photocatalytic activity over bistructural SnO₂ nanobelts, Superlattices and Microstructures, 114 (2018), 416 - 420. Doi: 10.1016/j.spmi.2017.12.058
- [5] L. Han, J. Chen, Y. Zhang, Y. Liu, L. Zhang, S. Cao, Facile synthesis of hierarchical carpet-like WO₃ microflowers for high NO₂ gas sensing performance, *Materials Letters*, 210 (2018), 8 - 11. Doi: 10.1016/j.matlet.2017.08.065
- [6] C. Wang, Y. Zhao, L. Zhou, Y. Liu, W. Zhang, Z. Zhao, Wael N. Hozzein, H. M. S. Alharbi, W. Li, D. Zhao, Mesoporous carbon matrix confinement synthesis of ultrasmall WO₃ nanocrystals for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018), 21550 - 21557. doi: 10.1039/C8TA07145D
- [7] V. Vinesh, T. Sakthivel, N. Gouthami, K. Kiranpreethi, R. P. Arulselvi, V. Gunasekaran, Enhanced Photocatalytic Properties of Nanostructured WO₃ Semiconductor - Photocatalyst Prepared via Hydrothermal Method, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 18 (2018), 3320 - 3328. Doi:10.1166/jnn.2018.14853
- [8] M. B. Tahir, M. Rafique, M. Isa Khan, A. Majid, F. Nazar, M. Sagir, S. Gilani, M. Farooq, Enhanced photocatalytic hydrogen energy production of g-C₃N₄-WO₃ composites under visible light irradiation, *Energy Research*, 42 (2018), 4667-4673. doi:10.1002/er.4208
- [9] N.D. Hoa, C.V. Phuoc, C. T. Quy, P. V. Tong, V. V. Quang, N. V. Duy, N. V. Hieu L.V. Nang, Scalable Preparation of Graphene: Effect of Synthesis Methods on the Material Characteristics, *Science of Advanced Materials*, 7(2015), 1013 - 1020. doi:10.1166/sam.2015.2171
- [10] K. Zhang, Y. Zhang, S. Wang, Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures, *Scientific Reports*, 3 (2013), DOI: 10.1038/srep03448.
- [11] X. Hu, P. Xu, H. Gong, G. Yin, Synthesis and Characterization of WO₃/Graphene Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Activities by One-Step In-Situ Hydrothermal Reaction, *Materials*, 11 (2018), 147. doi: 10.3390/ma11010147
- [12] B. Ahmed, A. K. Ojha, F. Hirsch, I. Fischer, D. Patrice, A. Materny, Tailoring of enhanced interfacial polarization in WO₃ nanorods grown over reduced graphene oxide synthesized by a one-step hydrothermal method, *RSC Adv.*, 7 (2017), 13985-13996. doi:10.1039/C7RA00730B
- [13] H. Huang, Z. Yue, G. Li, X. Wang, J. Huang, Y. Du, P. Yang, Ultraviolet-assisted preparation of mesoporous WO₃/reduced graphene oxide composites: superior interfacial contacts and enhanced photocatalysis, *J. Mater. Chem. A*, 1(2013), 15110 - 15116. doi: 10.1039/C3TA13433D
- [14] S.Prabhu, M.Pudukudy, S.Sohila, S.Harish, M.Navaneethan, D.Navaneethan, R.Ramesh, Y.Hayakawa, Synthesis, structural and optical properties of ZnO spindle/reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Optical Materials*, 79 (2018), 186 - 195. doi :10.1016/j.optmat.2018.02.