



## Vật liệu SnO<sub>2</sub> nano dạng hạt: tổng hợp, đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác SnO<sub>2</sub> nanoparticles: synthesis, characterization and photocatalytic activity

Hồ Hoàng Như Thảo<sup>1</sup>, Trần Châu Giang<sup>2</sup>, Nguyễn Bích Nhật<sup>2</sup>, Lê Thị Ngọc Hàn<sup>1</sup>, Nguyễn Ái Trinh<sup>2</sup>, Huỳnh Thị Thùy Viên<sup>2</sup>, Phan Nguyễn Anh Thư<sup>2</sup>, Nguyễn Văn Kim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

<sup>2</sup>Khoa Sư phạm Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

\*Email: [nguyenvankim@qnu.edu.vn](mailto:nguyenvankim@qnu.edu.vn)

### ARTICLE INFO

Received: 25/3/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/8/2021

Keywords:

SnO<sub>2</sub>, nanoparticles,  
 photoactivity, solar light,  
 rhodamine B.

### ABSTRACT

SnO<sub>2</sub> nanoparticles have been synthesized using precipitation method and heat treatment. Firstly, SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O was reacted with NaOH solution, and then the precipitate heat treated at 350 °C, 450 °C and 550 °C. The obtained materials were characterized by X-Ray diffraction (XRD) infrared spectra (IR) energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS). The photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) using SnO<sub>2</sub> nanoparticles was investigated. The results show that the SnO<sub>2</sub> nanoparticles exhibited a significantly enhanced photocatalytic activity. The photoactivity of SnO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalysts can be ascribed to the enhanced electron-hole separation.

### Giới thiệu chung

Từ lâu, SnO<sub>2</sub> được biết đến là vật liệu có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực quang học. Dựa vào các đặc tính vượt trội của chúng như hấp thụ quang phổ ánh sáng mặt trời tốt, nhờ điện trở ổn định mà màng mỏng SnO<sub>2</sub> đã được chứng minh là oxide dẫn điện trong suốt (TCO) dùng làm màn hình kỹ thuật số, diot phát sáng (LEDs)...[1].

Cũng do có tính chất hóa lý tuyệt vời, SnO<sub>2</sub> còn được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác, đặc biệt trong cảm biến khí [2] và xúc tác quang [3]. Gần đây, các ngành công nghiệp dệt may đã thải ra môi trường nước một lượng lớn chất thải nhuộm, là chất độc và không thể phân hủy [4]. Các kỹ thuật truyền thống từ lâu được sử dụng để xử lý thuốc nhuộm trong nước thải, nhưng thường kém hiệu quả, chi phí cao và

không phân hủy triệt để chất ô nhiễm hoặc có thể gây ô nhiễm thứ cấp [5]. Gần đây, việc phân hủy thuốc nhuộm trong nước thải bằng xúc tác quang sử dụng các vật liệu bán dẫn đã được chứng minh là một phương pháp rất hiệu quả, dẫn đến quá trình khoáng hóa hoàn toàn các chất ô nhiễm [6]. Nhiều chất bán dẫn oxide, chẳng hạn như TiO<sub>2</sub>, ZnO, và SnO<sub>2</sub> [7, 8, 9] đã được nghiên cứu rộng rãi do chúng có hoạt tính quang xúc tác tốt. Trong đó, SnO<sub>2</sub> là vật liệu bán dẫn là một oxide loại n rất tiềm năng, tuy có độ rộng vùng cấm rộng (3,6 – 3,9 eV) [10, 11].

Trong công bố này, nhóm nghiên cứu sẽ tổng hợp SnO<sub>2</sub> kích thước nano bằng phương pháp kết tủa kết hợp phương pháp nung ở pha rắn. Hoạt tính xúc tác quang của SnO<sub>2</sub> được đánh giá bằng phản ứng phân hủy RhB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm:  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99,8\%$ )  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$  (melamine)  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$  (rhodamine B) được mua từ hãng Sigma Aldrich (Đức) và  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $\geq 99,9\%$ ) từ Samchun (South Korea)  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\geq 96,6\%$ ) từ Việt Nam. Tất cả các hóa chất đều thuộc loại có độ tinh khiết cao.

### Phương pháp tổng hợp vật liệu

Hòa tan hoàn toàn 3 gam  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  vào 50 mL nước (dung dịch A). Cho từ từ từng giọt dung dịch NaOH đến dư vào dung dịch A (khuấy liên tục trên máy khuấy từ). Đem xử lý nhiệt ở  $80^\circ\text{C}$  trong 24 giờ. Lọc lấy kết tủa trắng, rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol đến môi trường trung tính. Tiếp tục đem nung kết tủa thu được ở các nhiệt độ khác nhau 350, 450 và  $550^\circ\text{C}$  trong thời gian 4 giờ, chất rắn màu trắng thu được kí hiệu SO-T (T = 350, 450 và 550 tương ứng theo nhiệt độ nung).

### Phương pháp đặc trưng

Nhiều xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo trên máy Bruker D8 Advance, ống phát tia X bằng Cu có bước sóng  $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ , điện áp 30kV, cường độ dòng ống phát 0,01A. Phổ hồng ngoại (IR) của mẫu vật liệu được ghi trên máy IRAffinity-1S (Shimadzu). Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được đo trên máy Nova Nano SEM 450. Phổ UV-vis DRS được đo trên máy GBC Instrument-2885 bước sóng từ 200 đến 800 nm. Nồng độ dung dịch RhB được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-vis Jenway 6800.

### Khảo sát hoạt tính xúc tác quang

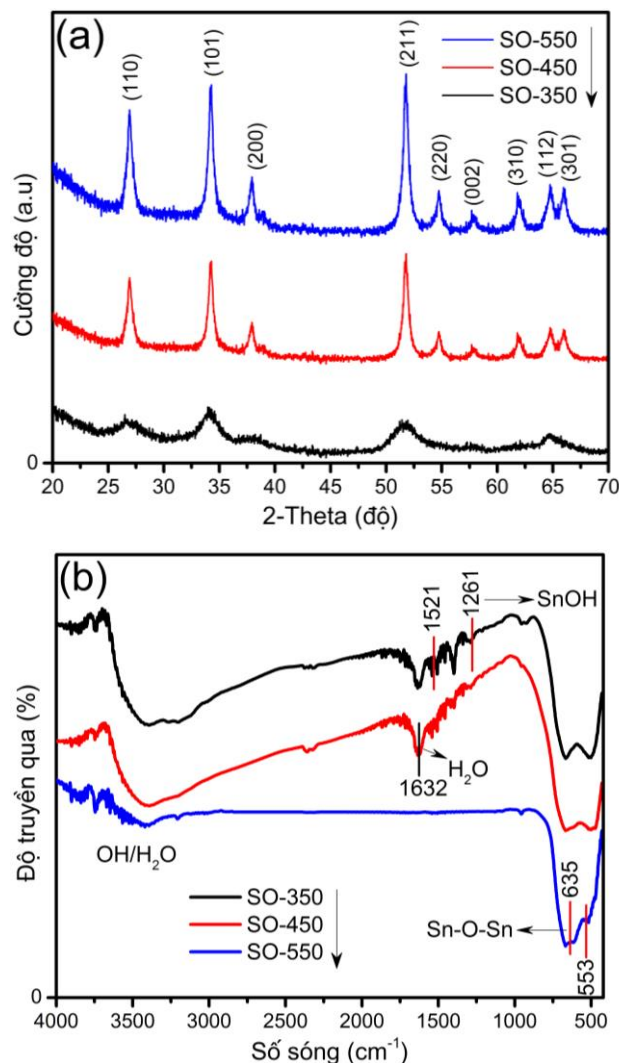
Cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ của các vật liệu được xác định trong bóng tối trước khi đem dung dịch RhB chiếu sáng bởi ánh sáng mặt trời (quang xúc tác). Nồng độ dung dịch RhB trong quá trình hấp phụ - giải hấp phụ, quang xúc tác ở các thời điểm khác nhau được xác định dựa vào đường chuẩn được thiết lập bởi mối quan hệ giữa độ hấp thụ theo nồng độ, trên máy UV-vis Jenway 6800, tại bước sóng 554 nm. Hiệu suất phân hủy RhB của các vật liệu được xác định theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

trong đó,  $C_0$  là nồng độ đầu của RhB tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ và  $C_t$  là nồng độ RhB tại từng thời điểm chiếu sáng.

## Kết quả và thảo luận

### Đặc trưng vật liệu



Hình 1: Giản đồ XRD (a) Phổ IR (b) của các mẫu vật liệu SO-350, SO-450 và SO-550

Thành phần pha của các mẫu SO-350, SO-450 và SO-550 được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X (Hình 1a). Kết quả cho thấy, các mẫu SO-T hình thành  $\text{SnO}_2$  có cấu trúc kiểu rutile theo thẻ chuẩn JCPDS 41-1445 [12] với các mặt nhiễu xạ (110) (101) và (211) có cường độ peak mạnh tại  $2\theta = 26,79; 34,31$  và  $51,78^\circ$  tương ứng [1, 13, 14]. Các mặt nhiễu xạ khác của  $\text{SnO}_2$  như (200) (220) (002) (310) (211) và (301) tại  $2\theta = 37,95; 54,78; 57,71;$

61,84; 64,62 và 66,10° tương ứng cũng xuất hiện với cường độ peak yếu hơn [13, 14]. Mặt khác, trên giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu SO-T không thấy xuất hiện pha của tinh thể nào khác ngoài SnO<sub>2</sub>, điều này chứng tỏ mẫu tạo thành là khá tinh khiết. Tuy nhiên, so với các mẫu SO-350 và SO-450, mẫu SO-550 có cường độ nhiễu xạ mạnh nhất.

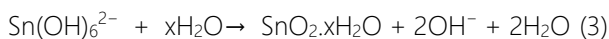
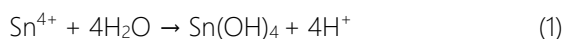
Từ giá trị độ rộng nửa peak (FWHM) ghi trên giản đồ XRD của các mẫu SO-T ứng với mặt nhiễu xạ đặc trưng (101) kích thước trung bình của tinh thể SnO<sub>2</sub> được xác định bằng phương trình Debye – Scherrer:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Với  $\lambda = 0,154$  nm;  $\beta$  là nửa chiều rộng tối đa (FWHM) của peak,  $\beta = (\text{FWHM}) \cdot \pi/180$ . Kết quả tính được kích thước tinh thể của các mẫu vật liệu SO-T khoảng 30 – 40 nm.

Phổ hồng ngoại của các mẫu vật liệu được trình bày ở Hình 1b. Cả ba mẫu đều có một dải hấp thụ rộng ở số sóng khoảng 3300–3500 cm<sup>-1</sup> và 1632 cm<sup>-1</sup> là dao động hóa trị của liên kết O-H của các phân tử H<sub>2</sub>O hấp phụ trên bề mặt các hạt vật liệu [13, 15, 16]. Vùng có số sóng thấp ở 635 cm<sup>-1</sup> và 553 cm<sup>-1</sup> là dao động đặc trưng của liên kết Sn-O-Sn phản đối xứng và đối xứng trong SnO<sub>2</sub> [16, 17]. Tuy nhiên, đối với các mẫu SO-350, SO-450, vùng có số sóng từ 1521 – 1261 cm<sup>-1</sup> còn xuất hiện các dao động khá mạnh được cho là của liên kết Sn-OH [16]. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích XRD.

Dựa trên kết quả thí nghiệm, sự hình thành các hạt nano SnO<sub>2</sub> về bản chất có thể được đề xuất như sau [18, 19]:



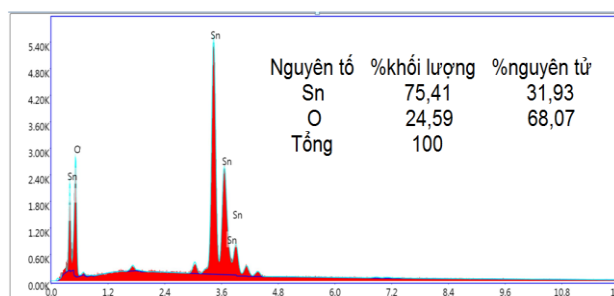
Khi SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O hòa tan trong nước, Sn(OH)<sub>4</sub> thu được là do quá trình thủy phân nhanh các cation Sn<sup>4+</sup> (1). Khi thêm dung dịch NaOH, kết tủa Sn(OH)<sub>4</sub> lưỡng tính ngay lập tức phản ứng với OH<sup>-</sup> nồng độ cao để tạo ra ion phức Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> hòa tan (2). Trong quá trình xử lý nhiệt, phức Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> bị phân hủy và hình thành SnO<sub>2</sub> vô định hình (3) [20]. Tiếp tục nung kết tủa ở các nhiệt độ 350, 450 và 550 °C, các hạt SnO<sub>2</sub> nano có cấu trúc được hình thành.

Hoạt tính xúc tác quang của các mẫu vật liệu SO-T cũng được khảo sát sơ bộ bằng phản ứng phân hủy RhB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời có dùng

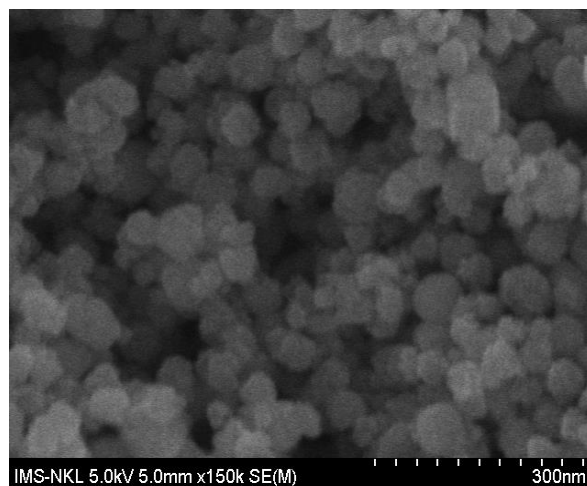
kính lọc tia UV. Hiệu suất phân hủy RhB được sắp xếp theo thứ tự: SO-550 > SO-450 > SO-350.

Từ đặc trưng XRD và IR cho thấy, mẫu SO-550 hình thành SnO<sub>2</sub> tốt nhất, SnO<sub>2</sub> tạo thành đạt kích thước nano. Hơn nữa, kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác của mẫu vật liệu SO-550 cũng là mạnh nhất. Vì vậy, mẫu SnO<sub>2</sub> tạo thành ở điều kiện này được chọn để khảo sát các đặc trưng tiếp theo.

Thành phần nguyên tố của mẫu vật liệu SnO<sub>2</sub> được xác định bởi phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) kết quả được trình bày ở Hình 2. Từ hình này cho thấy, sự hiện diện của các nguyên tố Sn, O hiển thị ở các peak ứng với các mức năng lượng kích thích tương ứng. Ngoài ra, không thấy peak của nguyên tố khác trong phổ này. Thành phần khối lượng các nguyên tố trong mẫu SnO<sub>2</sub> cũng được xác định và được trình bày ở Hình 2. Theo đó, tổng khối lượng hai nguyên tố Sn và O là 100% mà không có bất kỳ nguyên tố nào khác. Điều này chứng tỏ, mẫu SnO<sub>2</sub> hình thành có độ tinh khiết khá cao. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích XRD và IR.



Hình 2: Phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu SnO<sub>2</sub>

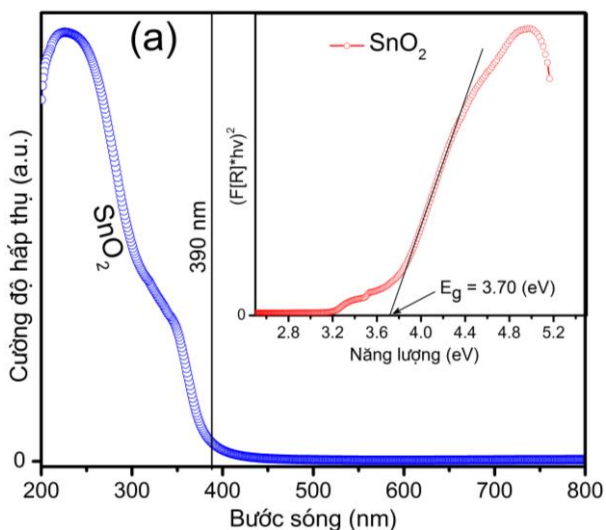


Hình 3: Ảnh SEM của mẫu vật liệu SnO<sub>2</sub>

Hình thái của mẫu vật liệu SnO<sub>2</sub> tiếp tục được đặc trưng bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết quả được trình bày ở Hình 3. Ảnh SEM hiển thị sự hình thành các hạt SnO<sub>2</sub> kích thước nano. SnO<sub>2</sub> là các hạt

hình cầu có kích thước từ khoảng 30–50 nm (tính theo thang đo). Các hạt sắp xếp theo một trật tự nhất định và có độ phân tán tốt. Hình dạng đa kích thước tạo nên nhiều lỗ xốp phân bố khá đồng đều trên bề mặt vật liệu. Đặc điểm này làm cho diện tích riêng của bề mặt mẫu vật liệu SnO<sub>2</sub> tổng hợp được là khá lớn.

Phổ UV-Vis trạng thái rắn của vật liệu SnO<sub>2</sub> được trình bày ở Hình 4. Bờ hấp thụ ánh sáng của mẫu vật liệu SnO<sub>2</sub> nằm hoàn toàn trong vùng tử ngoại ( $\lambda < 390$  nm). Trên cơ sở của phương pháp này, năng lượng vùng cấm của mẫu vật liệu SnO<sub>2</sub> được xác định dựa vào đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hàm Kubelka – Munk theo năng lượng ánh sáng hấp thụ (Hình nhỏ). Giá trị năng lượng vùng cấm của mẫu vật liệu SnO<sub>2</sub> được xác định khoảng 3,70 eV. Kết quả này khá phù hợp với công trình đã công bố về giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu SnO<sub>2</sub> [10, 11].



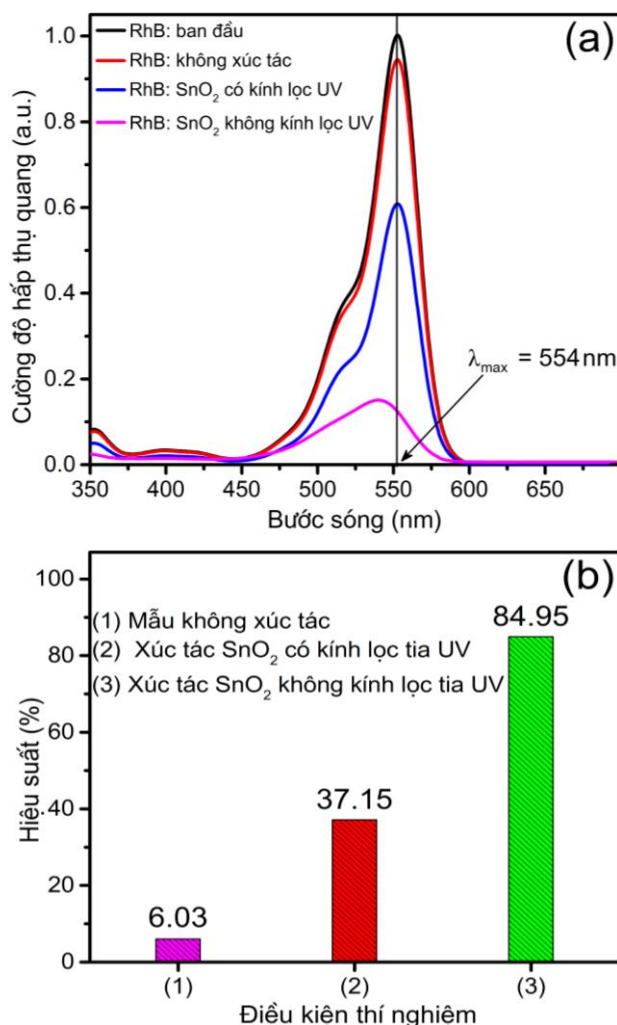
Hình 4: Phổ UV-Vis DRS và năng lượng vùng cấm của mẫu vật liệu SnO<sub>2</sub>

Tóm lại, tất cả các đặc trưng trên chỉ ra rằng vật liệu SnO<sub>2</sub> được tổng hợp thành công ở nhiệt độ 550 °C. Thành phần pha, kích thước hạt, đặc điểm liên kết, vùng hấp thụ ánh sáng và năng lượng vùng cấm của SnO<sub>2</sub> tổng hợp đã được khảo sát một cách chi tiết.

**Đánh giá hoạt tính xúc tác quang**

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu SnO<sub>2</sub> tổng hợp được đánh giá bằng sự phân hủy RhB (30 mg/L) dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời ở các điều kiện thí nghiệm khác nhau. Thời gian chiếu sáng ở cùng một điểm từ 11 giờ đến 14 giờ trong ngày. Nồng độ RhB được xác định bằng cách đo quang tại bước sóng cực đại  $\lambda_{max} = 554$  nm, kết quả được trình bày ở Hình 5. Sau 180 phút chiếu sáng, vật liệu SO<sub>2</sub> (không dùng

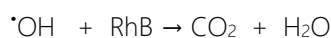
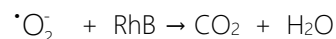
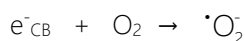
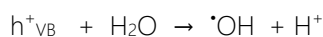
kính lọc tia UV) phân hủy RhB với hiệu suất cao, đạt 84,95%. Tuy nhiên, với SnO<sub>2</sub> (có dùng kính lọc tia UV) hiệu suất rất thấp, chỉ đạt 22,15%. Điều này chứng tỏ, vật liệu SnO<sub>2</sub> thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt dưới chiếu xạ tia UV và kém dưới vùng ánh sáng khả kiến của quang phổ ánh sáng mặt trời.



Hình 5: Phổ UV-vis (a) và hiệu suất (b) phân hủy RhB bởi vật liệu SnO<sub>2</sub> dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời sau 180 phút ở các điều kiện thí nghiệm khác nhau

Quá trình phân hủy mạnh RhB bởi vật liệu SnO<sub>2</sub> dưới tia UV của ánh sáng mặt trời được giải thích: Khi SnO<sub>2</sub> hấp thụ ánh sáng với năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm  $E_g$ , các lỗ trống ( $h^+$ ) ở vùng hóa trị và điện tử ( $e^-$ ) ở vùng dẫn được hình thành theo quá trình phân tách electron – lỗ trống quang sinh. Các lỗ trống và điện tử phản ứng với nước bề mặt hoặc các phân tử O<sub>2</sub> để tạo ra gốc  $\cdot OH$  hoặc  $\cdot O_2^-$  tương ứng. Các gốc tự do này tiếp tục phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ (RhB) [21]:





## Kết luận

Như vậy, trong nghiên cứu này vật liệu SnO<sub>2</sub> dạng hạt có kích thước nano đã được tổng hợp thành công. Sản phẩm được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, IR, SEM, EDS. Tính chất quang của vật liệu được xác định bằng phổ UV-vis DRS. Vật liệu nano SnO<sub>2</sub> thể hiện hoạt tính xúc tác quang tốt dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời qua phản phân hủy RhB. Tính chất này gây ra bởi các tác nhân  $\cdot O_2^-$  và  $\cdot OH$  khi vật liệu SnO<sub>2</sub> nano hấp thụ mạnh ánh sáng tử ngoại của quang phổ ánh sáng mặt trời.

## Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn đề tài cấp Bộ mã số B2021-DQN-05 đã tài trợ một phần kinh phí cho việc thực hiện bài báo này.

## Tài liệu tham khảo

- P. Thiru Ramanathan, M. Sheik Abdullah and L. Amalraj, *Journal for Bloomers of Research*, 5(2) (2013) 651–655. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.08.006>
- Y. Li, L. Qiao, L. Wang, Y. Zeng, W. Fu, and H. Yang, *Applied Surface Science*, 285(19) (2013) 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.010>
- W.-W. Wang, Y.-J. Zhu, and L.-X. Yang, *Advanced Functional Materials*, 17(1) (2007) 59–64. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600431>
- S. K. Kansal, M. Singh, and D. Sud, *Journal of Hazardous Materials*, 141(3) (2007) 581–590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.035>
- J. Xie, H. Wang, M. Duan, and L. Zhang, *Applied Surface Science*, 1257(15) (2011) 6358–6363. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.105>
- H. Zhang and C. Hu, *Catalysis Communications*, 14(1) (2011) 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.07.012>
- E. Kusvuran, A. Samil, O. M. Atanur, and O. Erbatur, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58(3-4) (2005) 211–216. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.11.023>
- S. A. Khayyat, M. S. Akhtar, and A. Umar, *Materials Letters*, 81(4) (2012) 239–241. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.039>
- S. Jana, B. C. Mitra, P. Bera, M. Sikdar, and A. Mondal, *Journal of Alloys and Compounds*, 602(2) (2014) 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.182>
- V. Ratchagar and K. Jagannathan, *Oriental Journal of Chemistry*, 32(1) (2016) 207–212. <http://doi.org/10.13005/ojc/320121>
- Z. Chen, D. Pan, Z. Li et al, *Chemical Reviews*, 114(15) (2014) 7442–7486. <https://doi.org/10.1021/cr4007335>
- Kim S. P., Choi M. Y., & Choi H. C, *Materials Research Bulletin*, 74, (2016) 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.10.024>
- Jing Wang, Hui-qing Fan and Hua-wa Yu, *Journal of Nanomaterials*, 2015, (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1155/2015/395483>
- Weigen Chen, Qu Zhou, FuWan, and Tuoyu Gao, *Journal of Nanomaterials*, 2012, (2012) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2012/612420>
- Selvi N., Sankar S., & Dinakaran K, *Superlattices and Microstructures*, 76, (2014) 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.10.015>
- Wenjin Wan, Yuehua Li, Xingping Ren, Yiping Zhao, Fan Gao and Heyun Zhao, *Nanomaterials* 8(2) (2018) 112. <https://doi.org/10.3390/nano8020112>
- Shuang Zhan, Dongmei Li, Shengfa Liang, Xin Chen and Xia Li, *Sensors*, 13(4) (2013) 4378–4389. <https://doi.org/10.3390/s130404378>
- R. Yang, Y. Gu, Y. Li, J. Zheng, and X. Li, *Acta Materialia*, 58(3) (2010) 866–874. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.001>
- B. Mehrabi Matin, Y. Mortazavi, A. A. Khodadadi, A. Abbasi, and A. Anaraki Firooz, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 151(1) (2010) 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.033>
- L. Wang, S. Wang, Y. Wang, H. Zhang, Y. Kang and W. Huang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, (2013) 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.076>
- Cordier, Habib Elhouichet, Ahmed Adda, Bernard Gelloz, Myriam Moreau, Alexandre Barras, Mokhtar Férid, Rabah Boukherroub, *Materials Research Bulletin*, 83, (2016) 481–490. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.041> Walid Ben Haj Othmen, Brigitte Sieber, Catherine