

VẬT LIỆU NANO $ZrO_2:Bi(III)$: TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG PHÂN HỦY PHẨM NHUỘM DIRECT YELLOW GX

Đến tòa soạn 30-12-2019

Nguyễn Văn Hải, Đào Thị Vân

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

$ZrO_2:Bi(III)$ NANOCRYSTALS: SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC BEHAVIOUR IN THE REACTION OF DECOMPOSITION OF DIRECT YELLOW GX

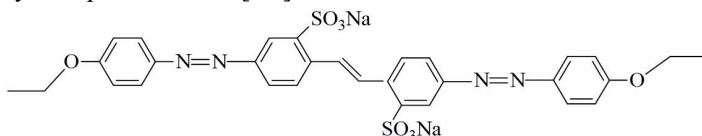
Doped samples were successfully synthesized using two methods: combustion and hydrothermal-calcination. The amount of Bi(III) dopant over zirconium dioxide was 10% molar. The samples have been studied via X-ray diffraction measurements for the structural characterization. Scanning electron microscopy was used to obtain information about the surface topography, Branauer-Emmett-Teller (BET) technique for the measurement of the specific surface area and diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy for the optical analysis. Then the as-prepared samples were investigated their photocatalytic activity in the reaction of degradation of Direct Yellow GX aqueous solution under visible-light.

Keywords: zirconium dioxide, bismuth-doped, Direct Yellow GX, photocatalytic activity.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, các chất phẩm nhuộm là nguồn gây ô nhiễm nguồn nước chủ yếu ở các làng nghề dệt vải. Để xử lý ô nhiễm, vật liệu zirconium oxide đã được sử dụng làm xúc tác quang phân hủy các hợp chất màu. Hoạt tính xúc tác của vật liệu bán dẫn được cải thiện khi được pha tạp ion kim loại chuyển tiếp họ d và họ f [1,2].

Trong nghiên cứu này, vật liệu $ZrO_2:Bi(III)$ tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy và thủy nhiệt-nung được dùng làm xúc tác quang phân hủy một loại phẩm nhuộm màu vàng nhạt là Direct Yellow GX ($C_{30}H_{26}N_4Na_2O_8S_2$), viết tắt là DYG.



2. THỰC NGHIỆM

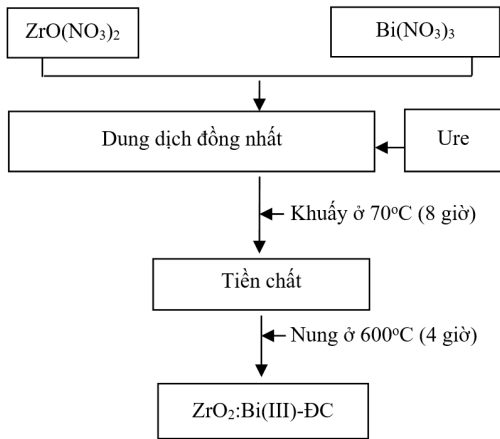
2.1. Tổng hợp vật liệu

a) Tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy

Trộn dung dịch $ZrO(NO_3)_2$ với dung dịch $Bi(NO_3)_3$, thêm ure tạo thành dung dịch đồng nhất.

Khuấy đều hỗn hợp ở $80^\circ C$ và cô đến cạn, lấy tiền chất nung ở $600^\circ C$ trong 4 giờ.

Toàn bộ quá trình tổng hợp vật liệu $ZrO_2:Bi(III)$ -ĐC được biểu diễn trên Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu $ZrO_2:Bi(III)$ bằng phương pháp đốt cháy

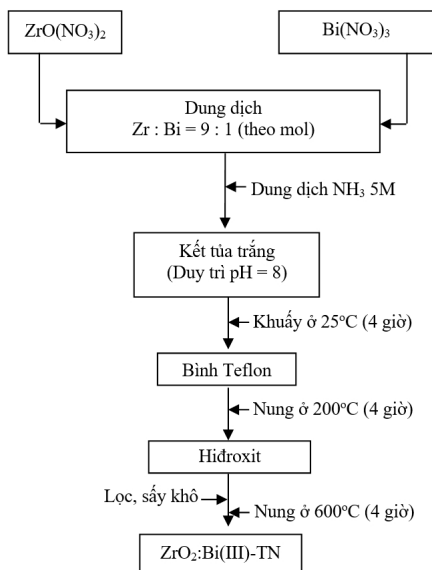
b) Tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt-nung

Cho dung dịch $Bi(NO_3)_3$ vào dung dịch $ZrO(NO_3)_2$, khuấy đều. Thêm dần dung dịch NH_3 5M để điều chỉnh pH đến 12, khuấy từ ở $25^\circ C$.

Chuyển toàn bộ hóa chất vào bình Teflon, nung nóng ở $200^\circ C$ trong 4 giờ.

Lọc kết tủa hidroxit, sấy khô rồi tiếp tục nung ở $600^\circ C$ trong 4 giờ, thu được vật liệu $ZrO_2:Bi(III)-TN$.

Toàn bộ quá trình tổng hợp vật liệu $ZrO_2:Bi(III)-TN$ được biểu diễn trên Hình 2.



Hình 2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu $ZrO_2:Bi(III)$ bằng phương pháp thủy nhiệt-nung

2.2. Xác định cấu trúc

Vật liệu $ZrO_2:Bi(III)$ được xác định cấu trúc và hình thái đặc trưng bằng các phương pháp XRD, UV-Vis, SEM, EDS và BET.

Giản đồ XRD được ghi trên máy Siemens D5005 với bức xạ $Cu K\alpha$ tại Khoa Vật lí, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Ảnh SEM của mẫu được ghi trên máy Hitachi S-4800 tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương. Giản đồ TGA và BET đo tại khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.3. Khảo sát hoạt tính xúc tác

Vật liệu xúc tác $ZrO_2:Bi(III)$ được khảo sát với hàm lượng 2 g/L, nồng độ DYG là 30 ppm.

Đầu tiên, hệ xúc tác quang được khuấy từ 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ của DYG trên bề mặt xúc tác. Sau đó, hệ xúc tác được chiếu bức xạ ánh sáng bóng đèn sợi đốt 200W. Mẫu dung dịch được lấy định kì theo thời gian, li tâm và được đo quang ở bước sóng cực đại 396 nm để xác định nồng độ DYG còn lại trong dung dịch.

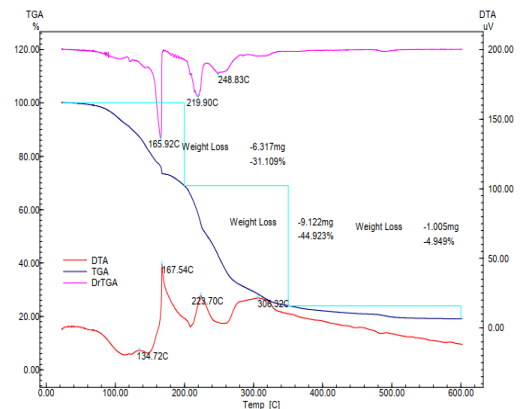
Nồng độ DYG được xác định bằng máy đo UV-Vis S60 Biochrom tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát điều kiện tổng hợp

a) Khảo sát nhiệt độ nung

Để xác định khoảng nhiệt độ nung thích hợp, vật liệu $ZrO_2:Bi(III)-DC$ ở giai đoạn tiền chất được đo giản đồ phân tích nhiệt (Hình 3).



Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu $ZrO_2:Bi(III)-DC$

Sự giảm 31,1% khối lượng khi nung đến gần $200^\circ C$ được gán cho quá trình mất nước từ

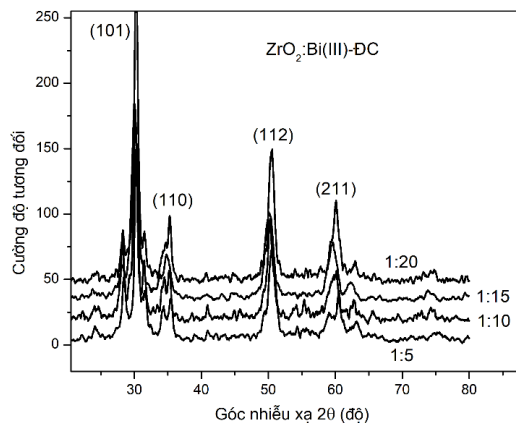
muối kép
 $0,9[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_0,1[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$,
 tương ứng với độ giảm 35,9% theo lý thuyết.

Sự giảm 44,9% khi nung đến khoảng 350°C được quy kết cho sự phân hủy muối nitrat tạo ra oxit $\text{ZrO}_2\text{:Bi(III)}$, ứng với độ giảm 54,5% theo lý thuyết.

Giản đồ cho thấy từ 500°C mẫu gần như không thay đổi khối lượng. Do đó, vật liệu $\text{ZrO}_2\text{:Bi(III)}$ được nung ở 600°C để đảm bảo tính thể ổn định.

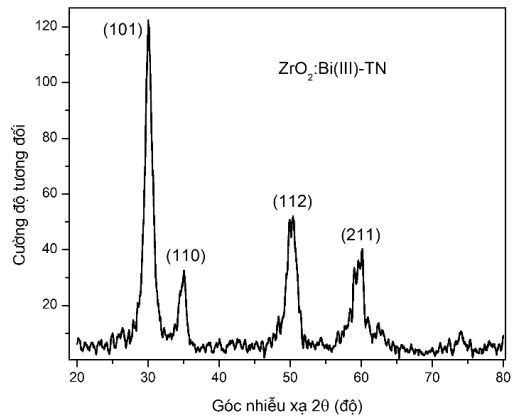
b) Ảnh hưởng của tỉ lệ mol giữa tổng ion kim loại và ure

Tỉ lệ mol giữa tổng ion kim loại và ure được khảo sát ở các tỉ lệ 1 : 5, 1 : 10, 1 : 15 và 1 : 20. Ở tỉ lệ 1 : 5 vẫn xuất hiện pha tinh thể monoclinic, sau đó pha này giảm dần, đến tỉ lệ 1 : 20 thì chỉ còn pha tetragonal (Hình 4). Các pic tại 30,4°, 35,2°, 50,4° và 60,2° được gán cho các mặt phẳng phản xạ (101), (110), (112) và (211) [2].



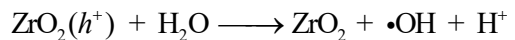
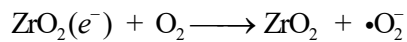
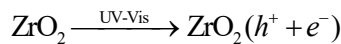
Hình 4. Giản đồ XRD của vật liệu $\text{ZrO}_2\text{:Bi(III)-ĐC}$ với tỉ lệ ure tăng từ 1 : 5 đến 1 : 20.

Theo kết quả phân tích nhiệt, mẫu $\text{ZrO}_2\text{:Bi(III)-TN}$ sau quá trình thủy nhiệt được tách lấy kết tủa hiđroxit và nung ở 600°C, thu được pha tinh thể ZrO_2 ở dạng tetragonal (hình 5).



Hình 5. Giản đồ XRD của vật liệu $\text{ZrO}_2\text{:Bi(III)-TN}$.

Đối với vật liệu xúc tác quang, cấu trúc tinh thể hoàn thiện sẽ giảm khả năng tái hợp điện tử-lỗ trống (e^- , h^+), làm tăng hiệu suất phản ứng giữa các trung tâm tích điện với phân tử nước và oxi hòa tan, tạo các trung tâm hoạt động như h^+ , $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$ để phân hủy chất màu. Dưới đây là sơ đồ tạo các tâm hoạt động trên vật liệu xúc tác ZrO_2 [3]:



3.2. Xác định cấu trúc vật liệu

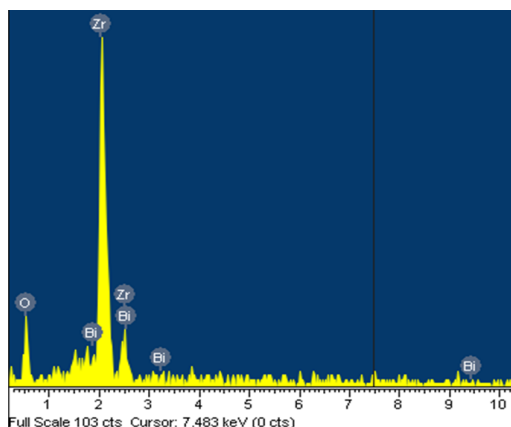
Trước hết, cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

Trên giản đồ XRD của vật liệu $\text{ZrO}_2\text{:Bi(III)}$ tổng hợp được chỉ xuất hiện pha tinh thể của ZrO_2 . Điều này bước đầu cho thấy Bi(III) đã thay thế Zr(IV), đồng thời tạo lỗ trống O^{2-} để trung hòa điện. Tinh thể ZrO_2 thường tồn tại hỗn hợp hai dạng thù hình: monoclinic và tetragonal [2]. Vật liệu pha tạp $\text{ZrO}_2\text{:Bi(III)}$ sau khi nung ở 600°C có cấu trúc tetragonal, ứng với nhóm điểm không gian $\text{P4}_2/\text{nmc}$. Điều này tương đồng nhận định rằng khi tăng tỉ lệ pha tạp đất hiếm từ 1 đến 5 mol% (cả CeO_2 và Er_2O_3) thì dạng tetragonal chiếm ưu thế [1].

Bảng 1. Giá trị kích thước trung bình (d) của tinh thể $ZrO_2:Bi(III)$

Vật liệu	β (rad)	2θ ($^\circ$)	d (nm)
$ZrO_2:Bi(III)$ -ĐC	0,0377	30,2	6,6
$ZrO_2:Bi(III)$ -TN	0,0336	30,0	7,4

Tiếp theo, các nguyên tố trong thành phần của vật liệu được xác định bằng phép đo EDS (Hình 6). Kết quả thu được có sự xuất hiện tín hiệu của các nguyên tố trong thành phần công thức dự kiến và thành phần gần sát với tỉ lệ Zr : Bi : O = 9 : 1 : 20 theo lý thuyết.

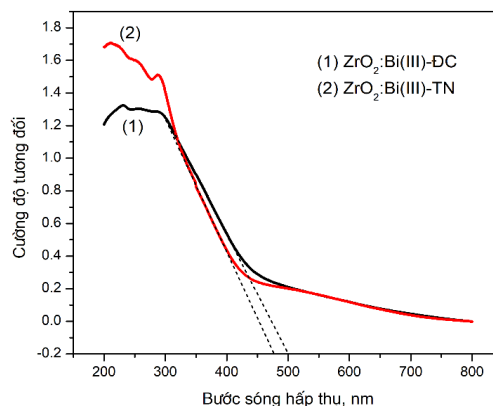


Hình 6. Giản đồ EDS của vật liệu $ZrO_2:Bi(III)$ -ĐC.

Một thông số quan trọng ảnh hưởng đến khả năng xúc tác của chất xúc tác bán dẫn là độ rộng vùng cấm, do vậy phổ hấp thụ UV-Vis của các vật liệu đã được ghi lại (Hình 7).

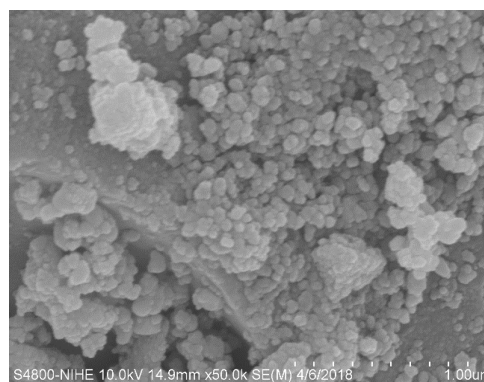
Kết quả trên Hình 7 cho thấy vật liệu $ZrO_2:Bi(III)$ -ĐC và $ZrO_2:Bi(III)$ -TN có bước sóng hấp thụ nằm trong vùng khả kiến (500 và 476 nm). Từ đó, độ rộng vùng cấm Eg của các vật liệu trên được xác định tương ứng là 2,48 eV và 2,62 eV.

Như vậy, khi pha tạp Bi(III), độ rộng vùng cấm giảm so với giá trị khoảng 5 eV của hệ ZrO_2 [1].

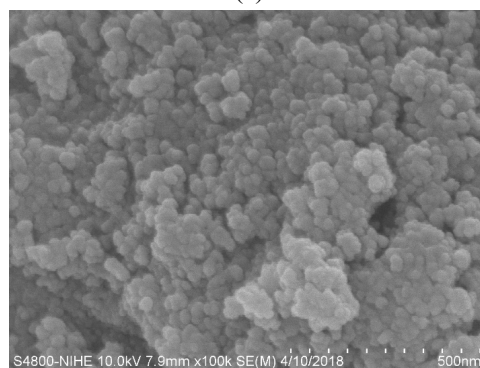


Hình 7. Phổ UV-Vis của vật liệu $ZrO_2:Bi(III)$.

Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu đã được xác định trên ảnh SEM (Hình 8).



(a)



(b)

Hình 8. Ảnh SEM của vật liệu $ZrO_2:Bi(III)$ -ĐC (a) và $ZrO_2:Bi(III)$ -TN (b).

Kết quả cho thấy các hạt vật liệu $ZrO_2:Bi(III)$ có dạng hình cầu, khuynh hướng kết đám, kích thước hạt khoảng 40-50 nm.

Ngoài ra, quá trình xúc tác dị thể xảy ra trên bề mặt xúc tác nên phụ thuộc vào diện tích bề mặt

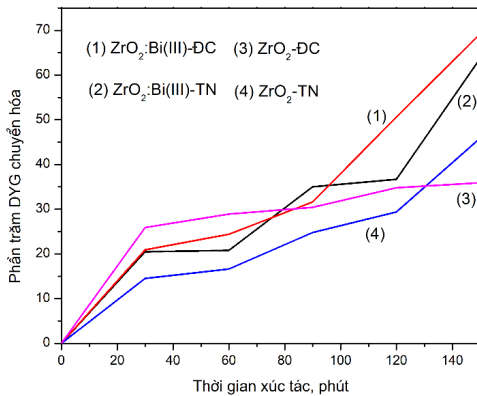
riêng của chất xúc tác. Kết quả Bảng 2 cho thấy, các vật liệu có giá trị diện tích bề mặt riêng nhỏ, điều này phù hợp với khuynh hướng kết đám quan sát được trên ảnh SEM.

Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)
ZrO ₂ :Bi(III)-ĐC	3,22
ZrO ₂ :Bi(III)-TN	4,08

3.3. Hoạt tính xúc tác của vật liệu

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZrO₂:Bi(III) được khảo sát trong phản ứng phân hủy Direct Yellow GX trong khoảng thời gian từ 0 đến 150 phút. Kết quả được đưa ra ở Hình 9.



Hình 9. Độ chuyển hóa DYG theo thời gian trên xúc ZrO₂:Bi(III).

Kết quả ở Hình 9 cho thấy, việc pha tạp Bi(III) đã tăng cường khả năng xúc tác của hệ ZrO₂ với phẩm nhuộm DYG với hiệu suất chuyển hóa đạt khoảng 70%. Kết quả này tương đương khi so sánh với hệ Bi₂O₃/ZrO₂ trong xử lý Congo red [4].

4. KẾT LUẬN

Công thức cấu tạo của DYG được mô tả như sau:

Hệ vật liệu nano ZrO₂:Bi(III) đã được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy và thủy nhiệt-nung, có cấu trúc đơn pha tetragonal sau khi nung ở 600°C, kích thước hạt trung bình khoảng 40-50 nm.

Các vật liệu pha tạp Bi(III) trên nền ZrO₂ đều có khả năng xúc tác chuyển hóa gần 70% phẩm nhuộm DYG sau 150 phút chiếu sáng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Chiara Gionco, Maria C.Paganini, Elio Giamello (2016). Rare earth oxides in zirconium dioxide: How to turn a wide band gap metal oxide into a visible light active photocatalyst. *Journal of Energy Chemistry*. Vol 26, Issue 2, 270-276.
- [2]. Dong Woo Joh, Jeong Hwa Park, Do YeubKim (2016). High performance zirconia-bismuth oxide nanocomposite electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. Vol 320, 267-273.
- [3]. Junkai Zhao, Shengsong Ge, Duo Pan (2018). Solvothermal synthesis, characterization and photocatalytic property of zirconium dioxide doped titanium dioxide spinous hollow microspheres with sunflower pollen as bio-templates. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol 529, 111-121.
- [4]. Xinyue Zhang, Li Li (2017). Design and synthesis of multistructured three-dimensionally ordered macroporous composite bismuth oxide/zirconia: Photocatalytic degradation and hydrogen production. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol 499, 159-169.