

## VẬT LIỆU NANO $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{:Ag}$ : TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG

Đến tòa soạn 22-7-2019

Nguyễn Văn Hải, Đỗ Thị Ngọc Bích

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

### SUMMARY

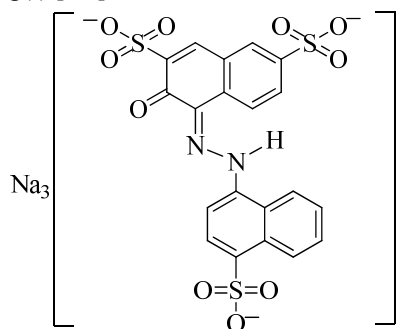
#### $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{:Ag}$ NANOCRYSTALS: SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC BEHAVIOUR

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{:Ag}$  pyrochlore were successfully prepared by a hydrothermal-calcination process. The composition, phase structures and optical properties of the  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{:Ag}$  catalysts were characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, specific surface area analysis, and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The visible-light photocatalytic activity of the as-prepared samples was investigated by the degradation of moderacid red RS aqueous solution. Compared to  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , the  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{:Ag}$  photocatalysts showed better photocatalytic activities, which should be attributed to the high specific surface area of the catalysts and the formation of a heterostructure between Ag and  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

**Keywords:** neodymium zirconate, silver-doped, moderacid red RS, photocatalytic activity.

### 1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, nguồn nước ở nhiều làng nghề dệt vải bị ô nhiễm bởi các chất phẩm nhuộm. Để xử lý ô nhiễm, vật liệu bán dẫn pyrochlore 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 mạnh khi được pha tạp Ag/Ag(I) [1,2].



Hình 1. Cấu tạo phân tử moderacid red RS

Trong nghiên cứu này, vật liệu  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{:Ag}$  (viết gọn là NZO-Ag) được tổng hợp và dùng làm chất xúc tác quang phân hủy một loại phẩm nhuộm màu đỏ cờ là moderacid red RS ( $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ ).

### 2. THỰC NGHIỆM

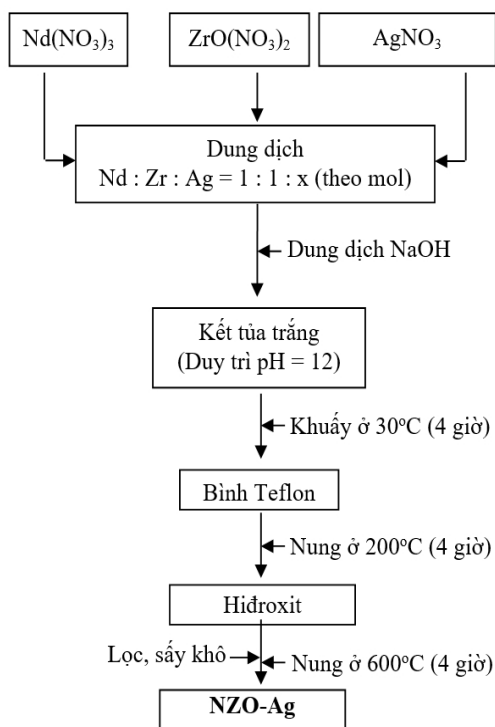
#### 2.1. Tổng hợp và xác định cấu trúc

Cho  $\text{AgNO}_3$  vào dung dịch gồm  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  và  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ , khuấy đều. Dùng dung dịch NaOH điều chỉnh pH đến 12, khuấy từ ở  $30^\circ\text{C}$ .

Lọc lấy kết tủa cho vào bình Teflon, nung nóng ở  $200^\circ\text{C}$  trong 4 giờ.

Lọc kết tủa hidroxit, sấy khô rồi tiếp tục nung ở  $600^\circ\text{C}$  trong 4 giờ, thu được vật liệu NZO-Ag.

Toàn bộ quá trình tổng hợp vật liệu NZO-Ag được biểu diễn trên Hình 2.



Hình 2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu nano NZO-Ag bằng phương pháp thủy nhiệt-nung

Vật liệu NZO-Ag được xác định cấu trúc và hình thái đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, phổ UV-Vis, chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét, phổ tán sắc năng lượng tia X và đo diện tích bề mặt riêng BET.

Giản đồ nhiễu xạ tia X 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 vật liệu được ghi trên máy Hitachi S-4800 tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

## 2.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác

Vật liệu xúc tác NZO-Ag được khảo sát với hàm lượng 2 g/L, nồng độ acid red RS là 20 ppm.

Đầu tiên, hệ xúc tác quang được khuấy từ 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ của moderacid red RS trên bề mặt xúc tác. Sau đó, hệ xúc tác được chiếu bức xạ khả kiến dưới ánh sáng bóng đèn sợi đốt 100W. Mẫu dung dịch được lấy định kì theo thời gian, li tâm và được đo quang ở bước sóng cực đại 525 nm để xác định nồng độ moderacid red RS còn lại trong dung dịch.

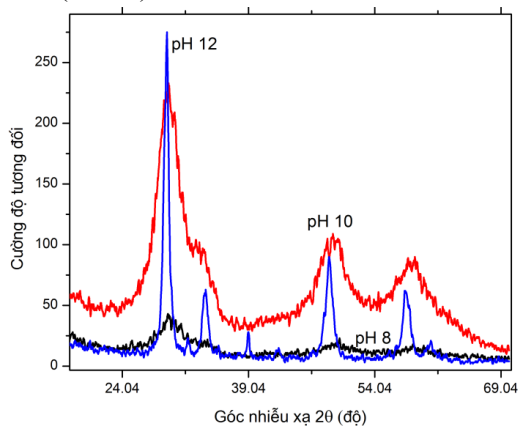
Nồng độ moderacid red RS được xác định bằng máy đo UV-Vis S60 Biochorom tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Khảo sát điều kiện tổng hợp

a) Ảnh hưởng của pH dung dịch khuấy trộn trước thủy nhiệt

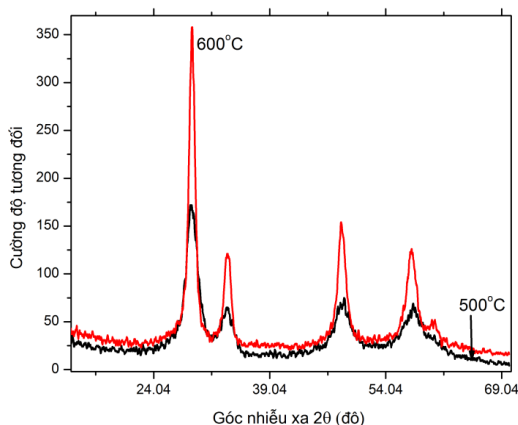
Các giá trị pH được khảo sát ở 8, 10 và 12, mẫu sau đó được thủy nhiệt và nung thiêu kết và đo XRD. Kết quả ở pH 12 thu được cấu trúc tinh thể đơn pha, nền nhiễu xạ thấp, pic nhiễu xạ nhọn (Hình 3).



Hình 3. Giản đồ XRD của vật liệu NZO tại pH 8, 10, 12, nung thiêu kết ở 600°C trong 4 giờ

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết

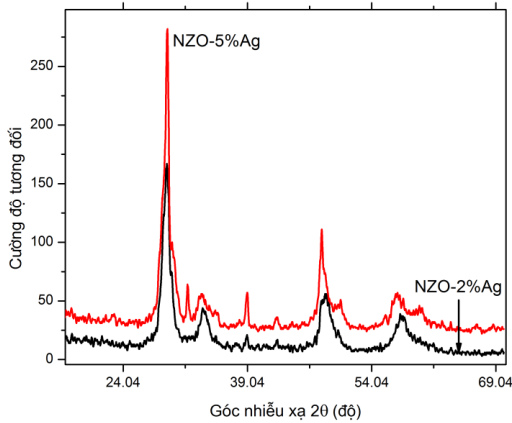
Nhiệt độ nung thiêu kết được khảo sát ở 500 và 600°C [3] và được đo giản đồ XRD (Hình 4).



Hình 4. Giản đồ XRD của vật liệu NZO được nung thiêu kết ở 500 và 600°C trong 4 giờ

Kết quả cho thấy, khi nung ở 600°C, pha tinh thể hình thành ổn định.

Từ đó, hai hệ vật liệu NZO-2%Ag và NZO:5%Ag đã được tổng hợp ở pH 12, nung thiêu kết ở 600°C.



Hình 5. Giảm đồ XRD của vật liệu NZO-Ag được nung thiêu kết ở 600°C trong 4 giờ

Đối với vật liệu xúc tác quang, cấu trúc tinh thể hoàn thiện sẽ giảm khả năng tái hợp điện tử-lỗ trống, dẫn tới tăng hiệu suất phản ứng giữa các trung tâm tích điện này với phân tử nước và oxi hòa tan, tạo ra các gốc hoạt động như HO• để phân hủy chất màu.

### 3.2. Xác định cấu trúc vật liệu

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

Tinh thể NZO thuộc họ vật liệu pyrochlore có công thức chung là  $A_2B_2O_7$ , trong đó cation A có hóa trị III (nhóm IIIB, nhóm lantanoid, Bi) và B có hóa trị IV (Ti, Zr, Hf).

Cấu trúc pyrochlore dựa trên kiểu fluorite ứng với một anion bị lỗi mạng, tạo ra sự sai lệch nhỏ so với tinh thể lý tưởng.

Cấu trúc thường được mô tả trong điều kiện của hai lớp mạng oxit lồng vào nhau với tổng thành phần là  $A_2O \cdot B_2O_6$  [4-6].

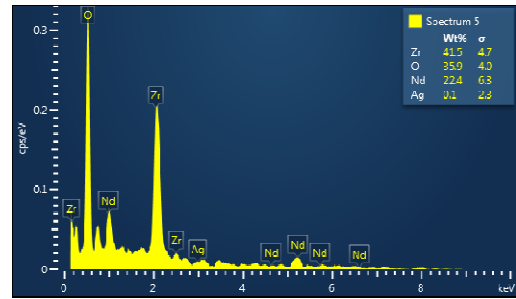
Trên giảm đồ XRD của vật liệu NZO, tất cả các vạch nhiễu xạ đều trùng với cấu trúc lập phương pyrochlore, ứng với nhóm điểm  $Fd3m$  [4,5].

Sự xuất hiện đơn pha tinh thể pyrochlore trên giảm đồ XRD bước đầu cho thấy Ag và  $Ag^+$  đi vào vị trí xen kẽ. Các mẫu đều xuất hiện 4 đỉnh tại các góc nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (222), (400), (440), (622) của pha NZO, phù hợp với công bố [6].

Bảng 1. Giá trị trung bình của hằng số mạng tinh thể

Mặt phẳng (HKL)	2θ (độ)	Hằng số mạng a, Å
222	29,3	10,55
400	33,6	10,66
440	48,1	10,69
622	57,2	10,67

Tiếp theo, các nguyên tố trong thành phần của vật liệu được xác định bằng phép đo EDX (Hình 6). Kết quả thu được có sự xuất hiện tín hiệu của các nguyên tố trong thành phần công thức dự kiến.

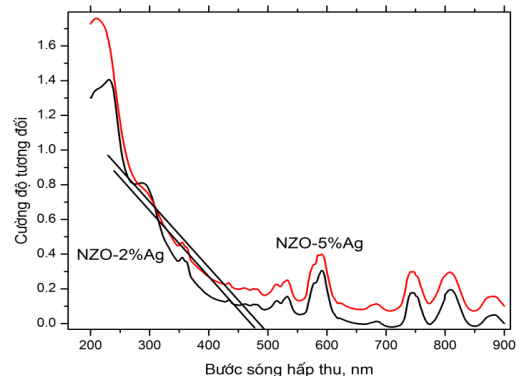


Hình 6. Giảm đồ EDX của vật liệu NZO-2%Ag

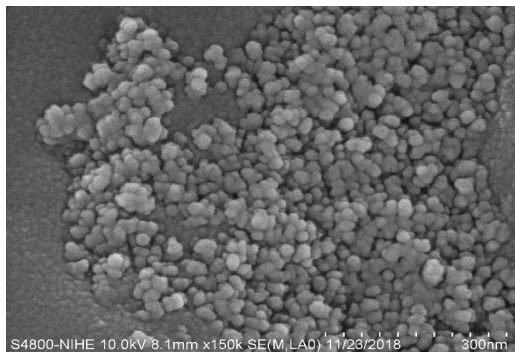
Một thông số quan trọng ảnh hưởng đến khả năng xúc tác của chất xúc tác bán dẫn là độ rộng vùng cấm, do vậy phổ hấp thụ UV-Vis của các vật liệu đã được ghi lại (Hình 7).

Kết quả trên Hình 7 cho thấy vật liệu NZO-2%Ag và NZO-5%Ag có bước sóng hấp thụ nằm trong vùng khả kiến (478 và 493 nm). Từ đó, độ rộng vùng cấm Eg của các vật liệu trên được xác định tương ứng là 2,59 eV và 2,51 eV.

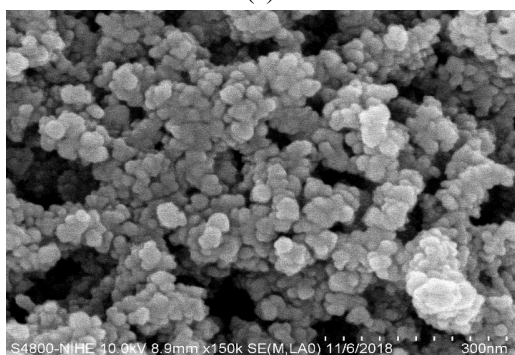
Như vậy, khi pha tạp Ag(I), độ rộng vùng cấm giảm so với giá trị 2,67 eV của hệ  $Nd_2Zr_2O_7$  [5] và 3,29 eV của hệ  $Nd_2Zr_2O_7-Nd_2O_3$  [7].



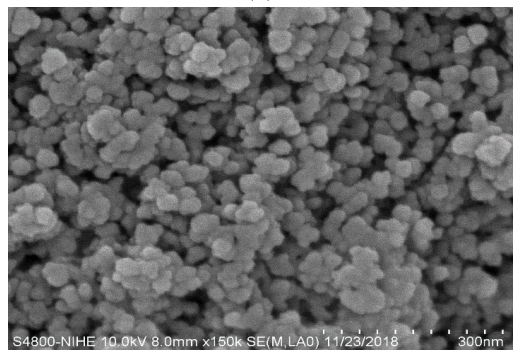
Hình 7. Phổ UV-Vis của vật liệu NZO-Ag  
 Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu đã được xác định trên ảnh SEM (Hình 8).



(a)



(b)



(c)

Hình 8. Ảnh SEM của vật liệu NZO (a), NZO-2%Ag (b) và NZO-5%Ag

Kết quả cho thấy các hạt vật liệu NZO và NZO-Ag có dạng hình cầu, khuynh hướng kết đám, kích thước hạt khoảng 30-40 nm.

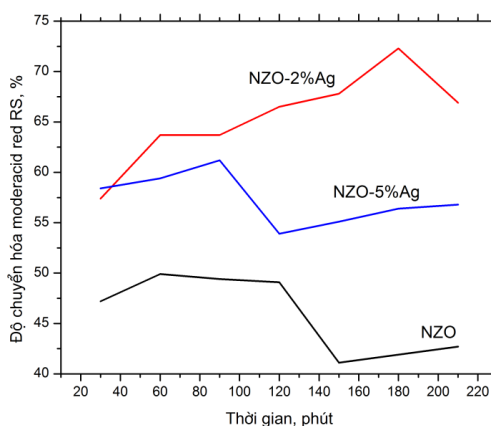
Ngoài ra, quá trình xúc tác dị thể xảy ra trên bề mặt xúc tác nên phụ thuộc vào diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng ( $\sigma$ ) đối với hệ vật liệu tổng hợp trình bày ở Bảng 2 cho thấy, các vật liệu có giá trị  $\sigma$  nhỏ hơn so với số liệu 3,48  $m^2/g$  đã công bố với hệ  $Nd_2Zr_2O_7$  [8].

Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng ( $m^2/g$ )
NZO-2%Ag	0,80
NZO-5%Ag	0,52

### 3.3. Hoạt tính xúc tác của vật liệu

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu NZO và NZO-Ag được khảo sát trong phản ứng phân hủy moderacid red RS trong khoảng thời gian từ 0 đến 210 phút. Kết quả được đưa ra ở Hình 9.



Hình 9. Độ chuyển hóa moderacid red RS theo thời gian trên xúc hệ NZO và NZO-Ag

Kết quả ở Hình 9 cho thấy, việc pha tạp Ag đã tăng cường khả năng xúc tác của hệ NZO và vật liệu NZO-2%Ag có độ chuyển hóa tốt nhất, đạt 74% sau thời gian 180 phút.

### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano NZO-2%Ag và NZO-5%Ag đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt-nung. Trong quá trình nung thiêu kết, một phần Ag(I) không bền chuyển hóa thành Ag và cả hai dạng đều nằm ở vị trí xen kẽ trong mạng chủ. Vật liệu thu được đều đơn pha, các hạt vật liệu có kích thước trung bình 30-40 nm.

Các vật liệu pha tạp Ag trên nền NZO đều có khả năng xúc tác chuyển hóa moderacid red RS khoảng 70% sau 180 phút chiếu sáng.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Tingting He, Deyong Wu, Yuanbing Tan, Haiyan Tan (2017). Ag/AgI modified  $Bi_2Zr_2O_7$

nanosheets with excellent photocatalytic activity. *Materials Letters* 193, 210–212

[2]. Tingting He, Deyong Wu (2017). Synthesis and characterization of Ag/AgCl/Bi<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *J Mater Sci: Mater Electron*.

[3]. Deyong Wu, Tingting He, Jin Xia, Yuanbin Tan (2015). Preparation and photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> photocatalyst. *Materials Letters* 156, 195-197.

[4]. Linggen Kong, Inna Karatchevtseva, Daniel J. Gregg (2013). Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis. *Journal of the European Ceramic Society* 33, 3273–3285

[5]. Masayoshi Uno, Atsuko Kosuga, Mihoko okui, Ken Kurosaki, (2006) Photoelectrochemical study of lanthanide zirconium oxide, Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln= La, Ce, Nd,

and Sm)”, *Journal of Alloys and Compounds* 420, 291-297.

[6]. Yuping Tong, Junwu Zhu, Lude Lu, Xin Wang, Xujie Yang (2008). Preparation and characterization of Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La and Nd) nanocrystals and their photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds* 465, 280-284.

[7]. Sahar Zinatloo-Ajabshir, Masoud Salavati-Niasari, Zahra Zinatloo-Ajabshir (2016). Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: New facile synthesis, characterization and investigation of photocatalytic behavior. *Materials Letters* 180, 27-30.

[8]. Aiyu Zhang, Mengkai Lu, Zhongsen Yang, Guangjun Zhou (2008). Systematic research on RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE = La, Nd, Eu and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization. *Solid State Sciences* 10, 74-81.

---

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG COMPOSITE..... *Tiếp theo Tr. 110*

6. J. J. Liu, X. L. Fu, S. F. Chen, and Y. F. Zhu, “Electronic structure and optical properties of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> photocatalyst calculated by hybrid density functional method”, *Appl. Phys. Lett*, 191903 (2011).

7. J. Zhang and Z. Ma, “Enhanced visible-light photocatalytic performance of Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunctions in removing aqueous dyes and tetracycline hydrochloride”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 78, 212–218 (2017).

8. K. Nakata, A. Fujishima, “TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications”, *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 169-189 (2012).

9. R. Konta, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo, “Photophysical properties and photocatalytic activities under visible light irradiation of silver vanadates”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3061 (2003).

10. L. Kong, X. Zhang, C. Wang, J. Xu, X. Du, L. Li, “Ti<sup>3+</sup> defect mediated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Z-scheme system for enhanced photocatalytic

redox performance”, *Applied Surface Science*, 448, 288-296 (2018).

11. J. Zhang and Z. Ma, “Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/AgI composites for photocatalytic degradation of dyes and tetracycline hydrochloride under visible light”, *Mater. Lett.*, 216, 216–219 (2018).

12. J. Wang, D. N. Tafen, J. P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, N. Wu, "Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanobelts", *Journal of the American Chemical Society*, 131, 12290-12297 (2009).

13. L. Sun, R. Zhang, Y. Wang, and W. Chen, “Plasmonic Ag/AgCl nanotubes fabricated from copper nanowires as high-performance visible light photocatalyst”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14819–14826 (2014).

14. L.V. Xiaomeng, J. Wang, Z. Yan, D. Jiang, J. Liu, “Design of 3D h-BN architecture as Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> enhanced photocatalysis stabilizer and promoter”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 146-153 (2016).