



Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và khả năng quang xúc tác phân hủy phenol của vật liệu nanocomposite ZnO-ZrO₂ pha tạp Vanadi (V/ZnO-ZrO₂)

Synthesis, characterization, and photocatalytic application of V/ZnO-ZrO₂

Phạm Thị Minh Thảo*, Đỗ Thị Hương, Lê Thị Hồng Hải

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy – Cầu Giấy – Hà Nội

*Email: minhthao.hnue@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 28/8/2021

Accepted: 30/11/2021

Published: 15/12/2021

Keywords:

ZnO; ZrO₂; Vanadi; nanocomposite; photocatalytic activity; phenol; degradation

ABSTRACT

In this work we report the synthesis of ZnO-ZrO₂ and vanadium doped ZnO-ZrO₂ (V/ZnO-ZrO₂) nanocomposite materials by a sol-gel processing technique. The molar ratio between ZnO and ZrO₂ is 3 : 4, the molar percentage of vanadium doped (relative to ZrO₂) varies from 3% to 9%. The obtained materials were characterized by XRD, SEM, UV-Vis, BET, EDX. XRD data identified phase of the ZnO and phase of ZrO₂ in all obtained samples. The average crystallite size of the samples was between 18 to 20 nm. UV-Vis spectra showed that the band gap energy decreased by the doping of Vanadium. The EDX result of ZZV347S indicated doping efficiency equal 91,29%. The photocatalytic activities of nanocomposite materials were evaluated by the photocatalytic degradation of phenol under UV light. The highest photocatalytic efficiency for phenol degradation was achieved through ZZV343S catalyst after 180 minutes.

Giới thiệu chung

ZnO và ZrO₂ là hai chất bán dẫn loại n được nghiên cứu nhiều trong phản ứng quang xúc tác phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm. Tuy nhiên, với năng lượng vùng cấm lớn (ZnO có E_g = 3,37 eV và ZrO₂ có E_g = 5,0 – 5,5 eV), năng lượng hoạt hóa quang xúc tác của ZnO và ZrO₂ nằm trong vùng tử ngoại [1-7]. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc pha tạp các nguyên tố kim loại hoặc phi kim (N, S, V, Fe, Cu...) vào ZnO hoặc ZrO₂ đã tạo ra các khoảng trống oxy (VO) trong mạng tinh thể ZnO hoặc ZrO₂ làm giảm năng lượng vùng cấm, dịch chuyển vùng hấp thụ về vùng khả kiến và tăng khả năng quang xúc tác [5-10]. Bên cạnh việc pha tạp các nguyên tố khác vào ZnO hoặc ZrO₂, các nghiên cứu gần đây cho thấy hệ oxit hỗn

hợp ZnO-ZrO₂ có kích thước nanomet và có khả năng xúc tác tốt hơn so với từng oxit riêng lẻ [1-4]. Khi tạo thành hệ ghép, sự thay thế các ion Zn²⁺ bằng Zr⁴⁺ làm phá vỡ cân bằng điện tích. Sự mất cân bằng điện tích này thúc đẩy quá trình hấp phụ nhiều ion hydroxit trên bề mặt xúc tác hơn. Do đó làm giảm quá trình tái tổ hợp electron – lỗ trống sau quá trình kích hoạt electron [4].

Vanadi là kim loại chuyển tiếp có cấu hình electron [Ar]3d³4s² và có 4 trạng thái oxi hóa +5, +4, +3 và +2. Do đó, sự kết hợp ion V vào ZnO hoặc ZrO₂ có thể tạo ra các khuyết tật về khoảng trống oxy và làm giảm năng lượng vùng cấm [5-7]. Mohammed Ahmed Wahba và Saad Mabrouk Yakout đã tổng hợp ZrO₂ và ZrO₂ pha tạp V bằng phương pháp sol-gel. Kết quả

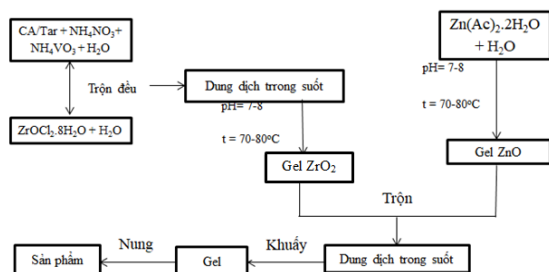
cho thấy vật liệu $Zr_{0,95}V_{0,05}O_2$ có hoạt tính xúc tác quang tốt nhất, phân hủy ~100 % xanh metylen (MB) dưới đèn hồng ngoại trong 150 phút [6]. R.Slama và các cộng sự tổng hợp ZnO pha tạp V bằng phương pháp sol-gel với hàm lượng V thay đổi từ 1 %-5 %. Kết quả thu được ZnO pha tạp 3 %V có hoạt tính xúc tác quang phân hủy MB tốt hơn so với ZnO tinh khiết và các mẫu ZnO pha tạp V với tỉ lệ khác [5].

Hiện nay, chưa có công trình nào nghiên cứu tổng hợp hệ ghép ZnO-ZrO₂ pha tạp V. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp vật liệu nanocomposite ZnO-ZrO₂ pha tạp V bằng phương pháp sol-gel. Đồng thời nghiên cứu khả năng xúc tác quang cho phản ứng phân hủy phenol dưới ánh sáng đèn UV.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu và đặc trưng xúc tác

Các vật liệu nanocomposite ZnO-ZrO₂ và ZnO-ZrO₂ pha tạp V được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ và NH_4VO_3 , pH=7-8, sau đó được nung ở 600 °C trong 3 giờ. Tỉ lệ mol giữa ZnO : ZrO₂ = 3 : 4, x% là tỉ lệ % mol giữa NH_4VO_3 : ZrO₂ (x =0; 3; 5; 7; 9) ứng với ký hiệu mẫu ZZ34S, ZZV343S, ZZV345S, ZZV347S, ZZV349S). Quy trình tổng hợp xúc tác được trình bày dưới hình 1.



Hình 1: Quy trình tổng hợp xúc tác

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu được đo trên máy D8-ADVANCE. Hình thái bề mặt của vật liệu được xác định bằng cách ghi ảnh trên kính hiển vi điện tử quét FE-SEM S4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản). Phổ hấp thụ UV-Vis mẫu rắn được đo trên máy Shimadzu UV 2600 spectrophotometer. Phổ EDX của vật liệu được đo trên máy JOEL JSM-6510LV. Diện tích bề mặt riêng BET được đo trên máy TRI START 3000 Micromeritics.

Hoạt tính xúc tác của vật liệu V/ZnO-ZrO₂ trong phản ứng phân hủy phenol

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu được đánh giá qua khả năng phân hủy phenol dưới ánh sáng đèn UV (5W, bước sóng UVC). 100 mg vật liệu nanocomposit V/ZnO-ZrO₂ được khuấy trộn với 100 ml phenol nồng độ 10 ppm. Trong 60 phút đầu, hỗn hợp được đặt trong bóng tối để cân bằng hấp phụ, sau đó được chiếu đèn UV trong 3 giờ. Sau những khoảng thời gian xác định, một lượng hỗn hợp mẫu được lấy ra, lọc và phân tích thành phần. Thời gian lấy mẫu được kí hiệu theo bảng 1. Trong đó, quy ước thời điểm bắt đầu chiếu sáng là mốc thời gian 0.

Bảng 1: Quy ước thời gian lấy mẫu xúc tác quang

STT	Các mẫu lấy để đo	Quy ước thời gian (phút)
1	1 mẫu phenol ban đầu	-60
2	1 mẫu phenol + Xúc tác + không chiếu đèn sau 60 phút	0
3	1 mẫu phenol + Xúc tác + chiếu đèn trong 60 phút.	60
4	1 mẫu phenol + Xúc tác + chiếu đèn trong 120 phút.	120
5	1 mẫu phenol + Xúc tác + chiếu đèn trong 180 phút.	180

Hàm lượng phenol còn lại được xác định theo hai phương pháp nhằm so sánh kết quả của các phép đo:

Phương pháp 1: phân tích sản phẩm trên máy UV-Vis Carry 60 Spectrophotometer tại khoa Hóa học – ĐHSHPN. Đường chuẩn để xác định hàm lượng phenol được xây dựng từ dãy các nồng độ 10 ÷ 50 ppm ở bước sóng hấp thụ cực đại là 270 nm. Từ giá trị mật độ quang của mẫu đo ở bước sóng hấp thụ cực đại 270 nm, so sánh với đường chuẩn, xác định được hàm lượng % phenol còn lại.

Phương pháp 2: phân tích sản phẩm trên máy sắc kí lỏng hiệu năng cao (High performance liquid Chromatography – HPLC) tại khoa Hóa học – ĐHSHPN. HPLC sử dụng cột ODS C18 và detector hấp thụ tử ngoại, dung môi là hỗn hợp 60% metanol 40% nước về thể tích, bước sóng sử dụng cho detector là 270nm, thời gian ghi nhận tín hiệu pic là 6 phút.

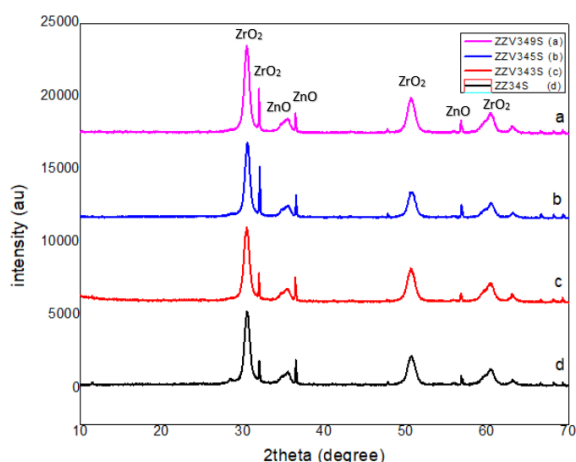
Kết quả và thảo luận

Đặc trưng xúc tác

Các mẫu vật liệu nanocomposit ZnO-ZrO₂ và V/ZnO-ZrO₂ tổng hợp được đều có dạng bột mịn, mẫu ZZ34S không pha tạp V có màu trắng, các mẫu pha tạp có

màu vàng nhạt. Hình 2 trình bày giản đồ XRD của các mẫu ZnO-ZrO₂ và V/ZnO-ZrO₂

Giản đồ XRD cho thấy các mẫu nanocomposit V/ZnO - ZrO₂ có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tương ứng với các góc ở 30,76°; 36,41°; 51,03°; 60,29° của ZrO₂. Đồng thời có mặt các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí 31,74°; 36,41°; 56,72° của ZnO [1-4]. Kết quả này cho thấy vật liệu tổng hợp được có thể coi là hỗn hợp tinh thể ZnO và ZrO₂ [2]. Trên giản đồ không quan sát thấy xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của V điều này cho thấy việc pha tạp không làm thay đổi cấu trúc tinh thể ZnO-ZrO₂



Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu V/ZnO-ZrO₂

Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu được tính

theo công thức Scherrer: $r = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$. Trong đó

r là kích thước tinh thể trung bình của vật liệu tổng hợp được (nm), λ là bước sóng $k\alpha$ của anot (Å), β là độ bán mở rộng vạch pic đặc trưng (radian), θ là góc nhiễu xạ bragg ứng với pic cực đại (độ). Kết quả được trình bày ở bảng 2.

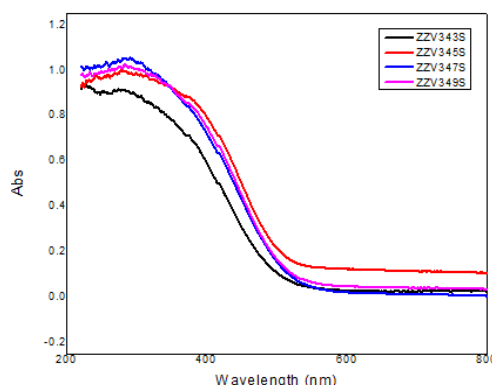
Kích thước tinh thể và năng lượng vùng cấm của các mẫu tổng hợp được so sánh với kết quả nghiên cứu trước [11], mẫu ZZ34R là vật liệu nanocomposit ZnO - ZrO₂ không pha tạp V, với tỉ lệ mol ZnO:ZrO₂ = 3:4 được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa kết hợp rung siêu âm.

Kết quả đo UV-Vis (Hình 3) cho thấy có sự chuyển dịch bờ hấp thụ của mẫu vật liệu nanocomposit V/ZnO - ZrO₂ về vùng ánh sáng khả kiến. Năng lượng vùng cấm được tính theo công thức Kubelka - Munk: $(h\nu \cdot \alpha) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$. Trong đó, h là hằng số Plank, ν là tần số ánh sáng, α là hệ số hấp thụ, E_g là bề rộng dải cấm, A là hệ số tỉ lệ. Bằng cách vẽ tiếp tuyến tại điểm dốc nhất của đường cong hấp thụ có thể xác định được E_g (hình 3.b).

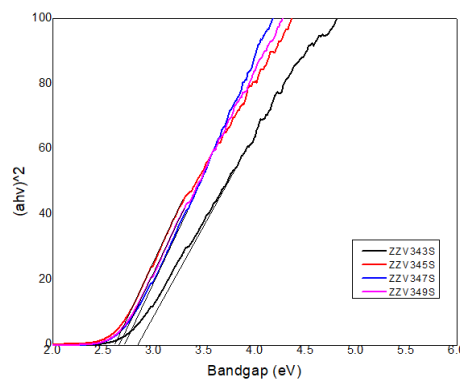
Bảng 2: Kết quả tính kích thước tinh thể và năng lượng vùng cấm của các mẫu

Mẫu	KTTT trung bình (nm)	Năng lượng vùng cấm (eV)
ZZ34R [11]	19,7	3,06
ZZ34S	19,2	-
ZZV343S	18,6	2,81
ZZV345S	20,5	2,62
ZZV347S	20,2	2,71
ZZV349S	19,9	2,66

Kết quả tính E_g được trình bày ở bảng 2. Kết quả cho thấy mẫu vật liệu V/ZnO - ZrO₂ có năng lượng vùng cấm thấp hơn mẫu ZnO, ZrO₂ tinh khiết và mẫu ZnO - ZrO₂ không pha tạp V (ZZ34R). Năng lượng vùng cấm E_g của các mẫu ZZV343S, ZZV345S, ZZV347S, ZZV349S lần lượt là 2,81 eV; 2,62 eV; 2,71 eV; 2,66 eV. Như vậy, có sự dịch chuyển sự hấp thụ bức xạ về vùng khả kiến. Đây là yếu tố tốt, làm tăng hoạt tính xúc tác quang của các mẫu vật liệu nano composit ZnO - ZrO₂ pha tạp V [5-7].

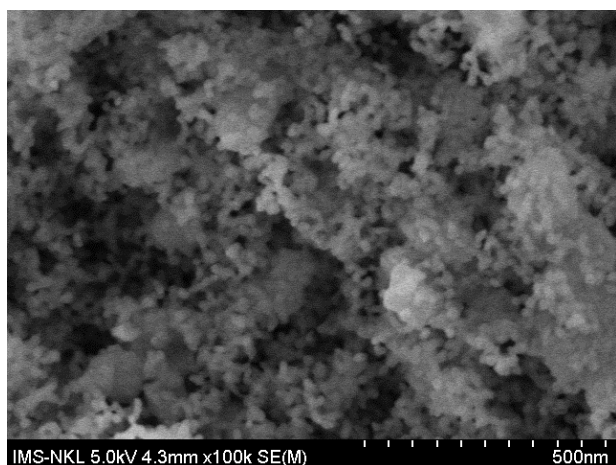


(3.a)



(3.b)

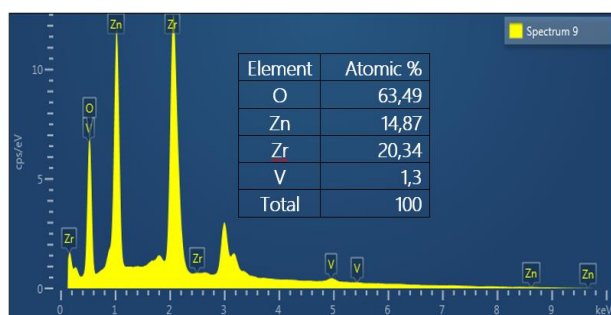
Hình 3: Phổ hấp thụ UV-Vis (3.a) và đồ thị xác định E_g (3.b) của các mẫu V/ ZnO-ZrO₂



Hình 4: Ảnh SEM của mẫu ZZV343S

Ảnh SEM mẫu ZZV343S (Hình 4) cho thấy các hạt phân bố đồng đều với kích thước hạt khoảng 25 nm.

Kết quả đo EDX của mẫu ZZV347S (Hình 5) cho thấy tỉ lệ nguyên tử Zn : Zr là 14,87 : 20,34 \approx 3 : 4, tỉ lệ % nguyên tử V theo Zr = 1,3 : 20,34 = 6,39% trong khi hàm lượng pha tạp V theo tính toán = 7%. Kết quả này khá phù hợp với lượng tính toán lý thuyết ban đầu với hiệu suất pha tạp V = 91,29%. Ngoài ra, trên phổ EDX chỉ xuất hiện pic của Zn, Zr và V, không có pic của các nguyên tố khác. Điều này chứng tỏ vật liệu tổng hợp được là tinh khiết.



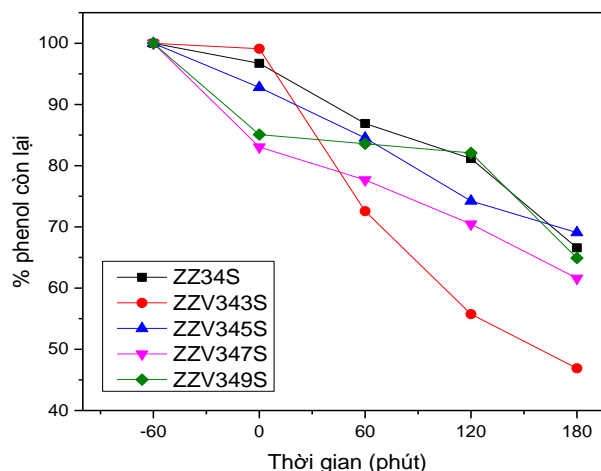
Hình 5: Phổ EDX của mẫu ZZV347S

Kết quả đo BET cho thấy mẫu ZZV347S có diện tích bề mặt là 22,45 m²/g

Hoạt tính xúc tác quang phân hủy phenol của vật liệu

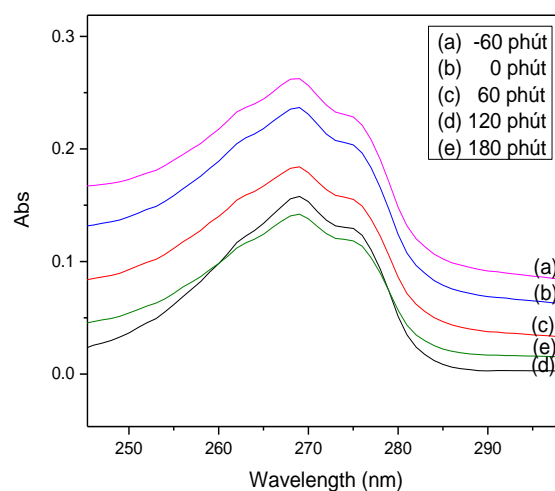
Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu được đánh giá qua khả năng phân hủy phenol. Để so sánh sai số thí nghiệm của kết quả đo, hàm lượng phenol còn lại trong dung dịch được xác định bằng phổ UV-Vis và sắc kí đồ HPLC. Kết quả xúc tác quang phân hủy phenol của vật liệu nanocomposit ZnO-ZrO₂ và ZnO-ZrO₂ pha tạp Vanadi với hàm lượng khác nhau (Hình 6) cho thấy mẫu với 3%V pha tạp (ZZV343S) có khả năng phân hủy phenol tốt hơn so với mẫu ZnO-ZrO₂ và ZnO-ZrO₂ pha tạp với hàm lượng khác. Sau 180 phút

% phenol còn lại với mẫu ZZV343S là 47 % trong khi đó % phenol còn lại khi sử dụng xúc tác khác từ 62 %–70 %.



Hình 6: Hàm lượng phenol còn lại trong các mẫu dung dịch khi có mặt vật liệu xúc tác tại các thời điểm được xác định bằng phương pháp UV-Vis

Hình 7 cho thấy sự thay đổi phổ UV-Vis của phenol tại các thời điểm trước (-60 phút) và trong (60 đến 180 phút) phản ứng quang xúc tác với mẫu ZZV343S. Cường độ hấp thụ của phenol giảm dần chứng tỏ phenol đã phân hủy dần theo thời gian.

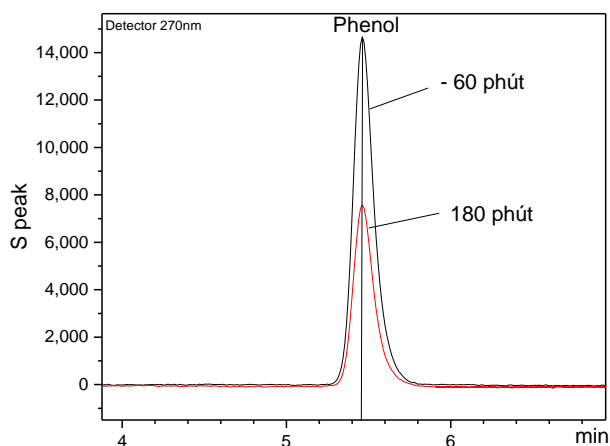


Hình 7: Phổ UV-Vis của phenol tại các thời điểm trong phản ứng quang xúc tác với mẫu ZZV343S

Hàm lượng phenol còn lại tại thời điểm 180 phút trong phản ứng xúc tác quang bằng mẫu ZZV343S được xác định bằng 2 phương pháp UV-Vis (Hình 7) và HPLC (Hình 8) lần lượt là 47% và 49%. Điều này cho thấy kết quả của các phép đo tương đối chính xác, độ sai số giữa 2 phép đo là 2%.

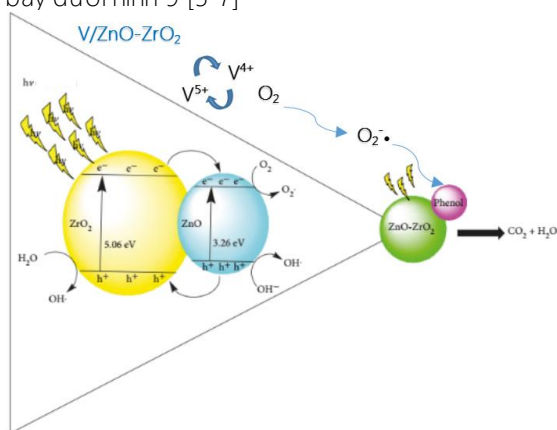
Kết quả nghiên cứu trước cho thấy, khi được chiếu sáng, dưới tác dụng của chất xúc tác phenol đã bị

phân hủy một phần thành axit muconic và cuối cùng bị oxy hóa hoàn toàn thành CO₂ và H₂O [12, 13].



Hình 8: Sắc kí đồ HPLC phân hủy phenol bằng mẫu ZZV343S tại thời điểm -60 phút và 180 phút

Như vậy, với lượng V pha tạp thích hợp sẽ làm tăng khả năng bẫy các electron quang sinh ra, ngăn khả năng tái kết hợp với các lỗ trống do đó làm tăng hoạt tính xúc tác [5-6]. Tuy nhiên, khi tâm kim loại quá nhiều có thể làm co cụm tâm hoạt động, tạo thành trung tâm tái kết hợp electron – lỗ trống làm giảm hoạt tính xúc tác [5-6]. Mô hình giản đồ cơ chế đề xuất quá trình xúc tác quang phân hủy phenol được trình bày dưới hình 9 [5-7]

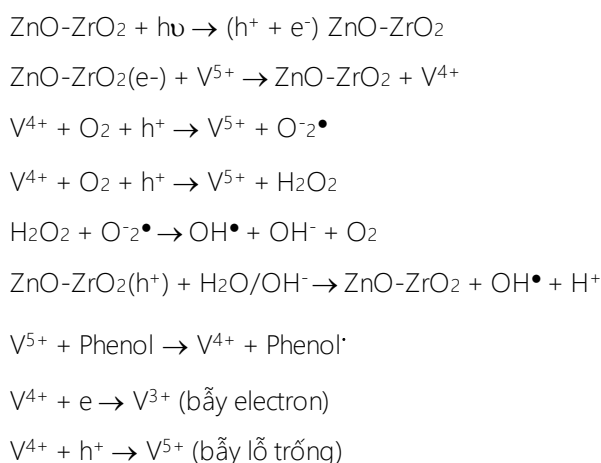


Hình 9: Sơ đồ biểu diễn cơ chế quang xúc tác phân hủy phenol của vật liệu nanocomposit ZnO-ZrO₂ [1, 6]

Từ kết quả nghiên cứu và tài liệu [1-7], vật liệu nanocomposit ZnO-ZrO₂ khi được kích thích bởi ánh sáng (hv), các điện tử ở vùng hóa trị (VB) của ZnO có thể được kích thích lên vùng dẫn (CB) của nó. Trong khi đó năng lượng vùng cấm của ZrO₂ cao hơn, năng lượng này không đủ để kích thích điện tử từ VB sang CB của ZrO₂ tuy nhiên các điện tử kích thích tạo ra các lỗ trống khuyết tật trong vùng cấm của nó. Đồng thời tạo ra sự kích thích điện tử từ obitan không liên kết của phenol lên vùng dẫn CB của ZrO₂ và electron có thể được chuyển xuống vùng CB thấp hơn của ZnO.

Electron cũng có thể chuyển từ vùng CB của ZnO đến vùng khuyết tật thấp hơn của ZrO₂ và lỗ trống chuyển từ vùng VB của ZrO₂ lên vùng VB của ZnO. Quá trình này làm tăng hiệu quả của sự tách cặp electron-lỗ trống.

Khi pha tạp Vanadi, sự thay đổi các trạng thái oxy hóa của V pha tạp (V⁵⁺, V⁴⁺, V³⁺) trong mạng nền ZnO-ZrO₂ có thể làm tăng hoạt tính xúc tác. Các điện tử dễ dàng bị “bẫy” trong quá trình từ V⁵⁺ thành V⁴⁺ do đó ức chế quá trình tái kết hợp electron-lỗ trống. Sau đó các electron này có thể được O₂ giữ lại tạo thành anion O₂^{-•} và H₂O₂. Những chất trung gian mới tạo thành có thể tương tác với nhau tạo thành các gốc hydroxyl OH[•]. Ngoài ra, các lỗ trống quang được hình thành ở vùng hóa trị có thể phản ứng với các nhóm hydroxyl và H₂O tạo thành các gốc hydroxyl OH[•]. Mặt khác V⁵⁺ có thể tương tác với phenol để tạo thành V⁴⁺. Trạng thái oxy hóa V⁴⁺ trong ZnO-ZrO₂ cũng có thể “bẫy” electron và lỗ trống để tạo thành V⁵⁺ và V³⁺ [5-7]



Phenol + (O₂^{-•}, H₂O₂, OH[•]) → sản phẩm (CO₂ + H₂O)
 Các quá trình này giảm sự tái kết hợp cặp electron-lỗ trống làm tăng hiệu suất quang xúc tác của vật liệu ghép ZnO-ZrO₂ pha tạp Vanadi với hàm lượng thích hợp.

Kết luận

Từ Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, ZrOCl₂.8H₂O và NH₄VO₃ bằng phương pháp sol-gel đã tổng hợp được vật liệu ZnO-ZrO₂ và V/ ZnO-ZrO₂ với hàm lượng %V = 3-9 %. Vật liệu thu được có chứa đồng thời pha của ZnO và ZrO₂, kích thước 18÷20nm. Năng lượng vùng cấm thấp hơn nhiều so với hệ oxit riêng rẽ ZnO và ZrO₂.

Kết quả EDX cho thấy hiệu suất pha tạp của mẫu 7 % V đạt 91,29 %

Vật liệu có khả năng xúc tác cho phản ứng phân hủy phenol dưới ánh sáng đèn UV. Trong đó vật liệu pha

tạp 3 % Vanadi có hoạt tính xúc tác tốt nhất (ZZV343S), sau 180 phút hàm lượng phenol còn lại 47%.

Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu ghép ZnO-ZrO₂ pha tạp V tổng hợp được có khả năng xử lý các chất hữu cơ độc hại gây ô nhiễm môi trường nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi trường Đại học Sư phạm Hà Nội trong đề tài mã số SPHN19-05

Tài liệu tham khảo

1. M. C. Uribe López, M. A. Alvarez Lemus, M. C. Hidalgo, R. López González, P. Quintana Owen, S. Oros-Ruiz, S. A. Uribe López, and J. Acosta. *Journal of Nanomaterials* Volume 2019, Article ID 1015876, 12 pages. <https://doi.org/10.1155/2019/1015876>
2. E.D. Sherly, J. Judith Vijaya, N. Clament Sagaya Selvam, L. John Kennedy. *Ceramics International* 40 (2014) 5681–5691. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.006>
3. Shokufeh Aghabeygi and Mostafa Khademi Shamami. *Ultrasonics Sonochemistry* (2017). <https://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.020>
4. Olga Długosz, Krzysztof Szostak, Marcin Banach. *Applied Nanoscience* 10 (2020) 941–954. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01158-3>
5. R. Slama, J. El Ghoul, I. Ghiloufi, K. Omri, L. El Mir, A. Houas. *J Mater Sci: Mater Electron* (2016). <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4817-6>
6. Mohammed Ahmed Wahba, Saad Mabrouk Yakout. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2019). <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05103-2>
7. R. Slama, F. Ghribi, A. Houas, C. Barthou, L. El Mir. *Thin Solid Films* 519 17 (2011) 5792-5795. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.197>
8. Khalid Saeed, Mohammad Sadiq, Idrees Khan, Saleem Ullah, Nauman Ali, Adnan Khan. *Applied Water Scie* 8 (2018)60. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0709-7>
9. Karunakaran, R Dhanalakshmi, P Gomathisankar. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*92 (2012)201-6. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.02.040>
10. Xiaoqing Chen, Zhansheng Wu*, Dandan Liu and Zhenzhen Gao. *Chen et al. Nanoscale Research Letters* 12 (2017)143 <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>
11. Phạm Thị Minh Thảo, Đỗ Thị Hương, Lê Thị Hồng Hải. *Tạp chí xúc tác và hấp phụ* (2021). <https://doi.org/10.51316/jca.2021.050>
12. Phạm Thị Minh Thảo, Lê Thị Hải Yến, Lê Thị Hồng Hải. *Tạp chí xúc tác và hấp phụ*, 9 3 (2020) 101-106.
13. Nguyễn Tiến Bình, Ngô Kim Chi, Phạm Thị Minh Thảo, Lê Thị Hồng Hải *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* 50 2B (2012) 17-22