

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO VONFRAMAT PHA TẠP $ZnWO_4:Eu^{3+}$, Al^{3+} BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA ƯỚT VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG PHÂN HỦY PHẨM NHUỘM

SYNTHESIS OF $ZnWO_4:Eu^{3+}$, Al^{3+} DOPED TUNGSTEN NANOMATERIALS

BY WET CHEMICAL METHOD AND INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN DYE

Vũ Thị Xuân^{1*}, Phạm Thị Thu Giang²

DOI: <http://doi.org/10.57001/huih5804.2024.097>

TÓM TẮT

Vật liệu nano vonframat pha tạp $ZnWO_4:Eu^{3+}$, Al^{3+} đã được chế tạo thành công bằng phương pháp hóa ướt (thủy nhiệt - nung). Cấu trúc và hình thái bề mặt các vật liệu tổng hợp được xác định bằng các phương pháp XRD, SEM, UV-Vis và EDX. Các vật liệu tổng hợp được đều có cấu trúc tinh thể monoclinic. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu đã được khảo sát trong quá trình phân hủy phẩm nhuộm xanh methylene (MB) dưới ánh sáng tử ngoại xa ở nhiệt độ thường. Kết quả cho thấy, vật liệu xúc tác đã chuyển hóa được 98% phẩm nhuộm xanh methylene trong nước dưới nguồn sáng tử ngoại.

Từ khóa: Kẽm vonframat pha tạp, xanh methylene (MB), hoạt tính xúc tác quang.

ABSTRACT

Nanocrystalline $ZnWO_4:Eu^{3+}$, Al^{3+} were successfully synthesized via wet chemical method. Resulting nanoparticles were characterized by XRD, SEM, UV-Vis and EDX analysis. The nanocrystals $ZnWO_4:Eu^{3+}$, Al^{3+} were in monoclinic symmetry. Photocatalytic activities of the characterised catalyst were examined by the decolourisation of methylene blue (MB) under ultraviolet radiation were conducted at room temperature. The results confirmed that nanoparticles were degraded about 98% methylene blue (MB) in water under ultraviolet sources.

Keywords: Zinc tungstate, methylene blue (MB), photocatalytic activity.

¹Trường Đại học Giao thông Vận tải

²Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: xuanvt@utc.edu.vn

Ngày nhận bài: 20/01/2024

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 20/3/2024

Ngày chấp nhận đăng: 25/3/2024

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, tình trạng ô nhiễm nguồn nước xảy ra phổ biến ở nhiều làng nghề dệt nhuộm. Để tiết giảm chi phí, nhiều hộ sản xuất chọn giải pháp xả thẳng nước thải chứa phẩm nhuộm vào môi trường. Nguồn nước ô nhiễm kéo theo nhiều hệ lụy như ô nhiễm không khí và ô nhiễm đất đai, về lâu dài sẽ ảnh hưởng xấu đến môi trường và sức khỏe của

chính người dân làng nghề. Để xử lý chất màu hữu cơ, vật liệu nano xúc tác quang được coi là bước tiến trong công nghệ xử lý nước ô nhiễm. Trong số đó, vật liệu tungstate được khảo sát và cho thấy nhiều tiềm năng ứng dụng làm xúc tác quang phân hủy các hợp chất màu hữu cơ, đặc biệt là phẩm nhuộm [1-8]. Hệ vật liệu nano pha tạp trên nền vonframat $ZnWO_4:Eu^{3+}$, Al^{3+} còn có khả năng xúc tác quang chuyển hóa nhiều chất màu hữu cơ trong nước ô nhiễm dưới ánh sáng tử ngoại [1-2, 5-8].

Trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano $ZnWO_4:4\%Eu^{3+}$, $x\%Al^{3+}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) được tổng hợp theo phương pháp hóa ướt (thủy nhiệt - nung) và khảo sát hoạt tính xúc tác quang phân hủy phẩm nhuộm methylene blue (MB).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp và xác định cấu trúc

Dùng pipet hút V mL $Zn(NO_3)_2$ 0,2M vào cốc 250mL, thêm V_1 mL $Eu(NO_3)_3$ 0,1M, V_2 mL $Al(NO_3)_3$ 0,1M được dung dịch B.

Đặt dung dịch B trên máy khuấy từ gia nhiệt ở 50°C, nhỏ từ từ 50mL Na_2WO_4 0,2M (dung dịch A) vào dung dịch B thu được kết tủa.

Dung dịch sau phản ứng cho vào bình thủy nhiệt nung trong 4 giờ ở nhiệt độ 200°C, sau đó để nguội ở nhiệt độ phòng. Lọc kết tủa, đem rửa sạch bằng nước cất, sấy khô.

Mẫu $ZnWO_4:Eu^{3+} 4\%$, $Al^{3+} x\%$ sau khi thủy nhiệt và sấy khô đem nghiền nhỏ trong cối mã não thu được sản phẩm. Toàn bộ quá trình tổng hợp vật liệu $ZnWO_4:Eu^{3+}$, Al^{3+} được thể hiện trong bảng 1 và hình 1.

Bảng 1. Thể tích của dung dịch tổng hợp mẫu $ZnWO_4:Eu^{3+} 4\%$, $Al^{3+} x\%$ ($x = 0\%$, 2%, 4%, 6%, 8%)

Tỉ lệ pha tạp Al	Thể tích		
	Dung dịch Zn^{2+} (V mL)	Dung dịch Eu^{3+} (V_1 mL)	Dung dịch Al^{3+} (V_2 mL)
0%	47,0	6	0
2%	45,5	6	3

4%	44,0	6	6
6%	42,5	6	9
8%	41,0	6	12



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu ZnWO₄:Eu³⁺, Al³⁺

Vật liệu ZnWO₄:4%Eu³⁺, x%Al³⁺ (x = 0, 2, 4, 6, 8) được xác định cấu trúc, hình thái đặc trưng và tính chất quang bằng phương pháp XRD, UV-Vis, SEM và EDX.

Giản đồ XRD được đo trên máy D8-Advance, Bruker (K_αCu = 1,5418Å) và ảnh SEM của vật liệu được ghi trên máy HITACHI S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis của vật liệu được đo trên máy JASCO V-770 tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Phổ huỳnh quang được đo trên máy Nanolog, Horiba Jobin Yvon, nguồn kích thích là đèn xenon (450 W, λ = 250 - 800nm), tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Đại học Bách khoa Hà Nội.

2.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác

Vật liệu xúc tác ZnWO₄:Eu³⁺, Al³⁺ được khảo sát với hàm lượng 2g/L, nồng độ MB là 30ppm. Đầu tiên, hệ xúc tác quang được khuấy 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ của MB trên bề mặt xúc tác. Sau đó, hệ xúc tác được chiếu bức xạ tử ngoại xa bằng đèn UV-C (254nm). Mẫu dung dịch được lấy định kì theo thời gian, li tâm, lấy phần dung dịch và đo quang ở bước sóng cực đại 660nm để xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch. Từ kết quả đo mật độ quang của dung dịch theo thời gian xác định được nồng độ chất màu còn lại, cũng như phần trăm chất màu bị phân hủy.

$$H\% = \frac{C_0 - C_c}{C_0} \cdot 100\%$$

Trong đó:

H% là hiệu suất hấp phụ MB;

C₀ là nồng độ MB ban đầu (mg/L);

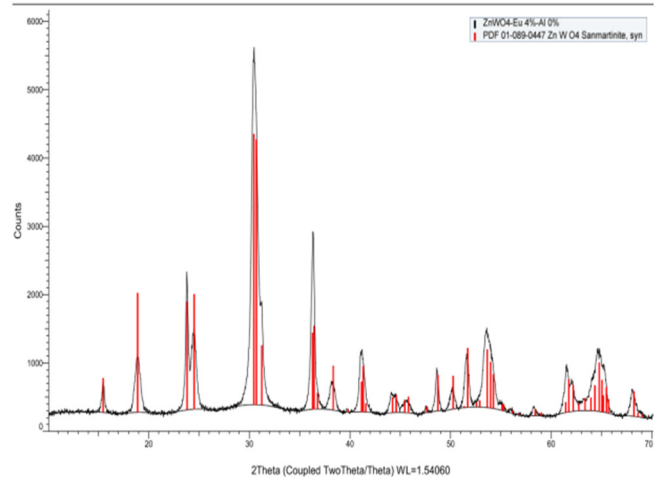
C_c là nồng độ MB sau khi hấp phụ (mg/L).

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

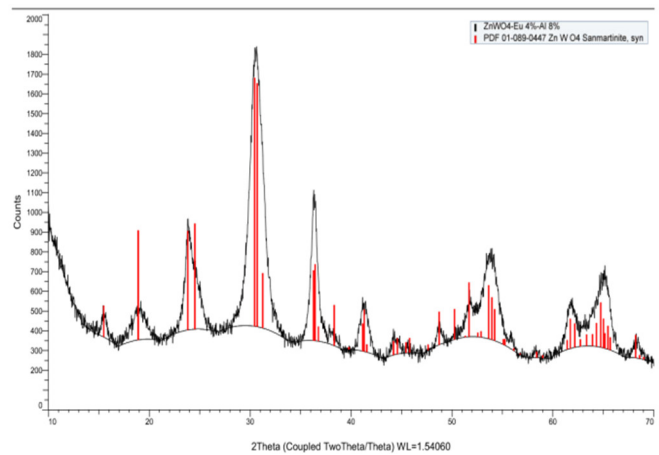
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định cấu trúc vật liệu

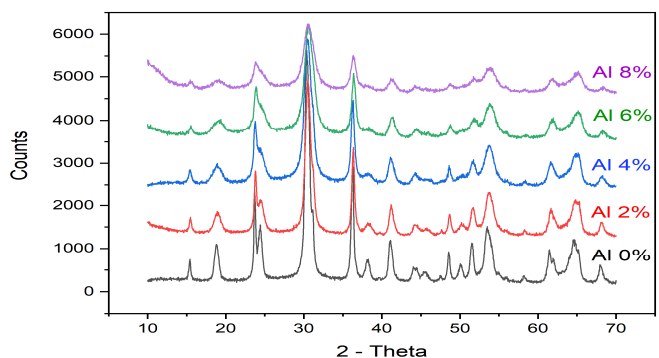
Các hệ vật liệu ZnWO₄:4%Eu³⁺, x%Al³⁺ (x = 0, 2, 4, 6, 8) được xác định cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (hình 2a, 2b và 2c).



Hình 2a. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu ZnWO₄: 4%Eu³⁺, 0%Al³⁺



Hình 2b. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu ZnWO₄: 4%Eu³⁺, 8%Al³⁺



Hình 2c. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu ZnWO₄:4%Eu³⁺, x%Al³⁺

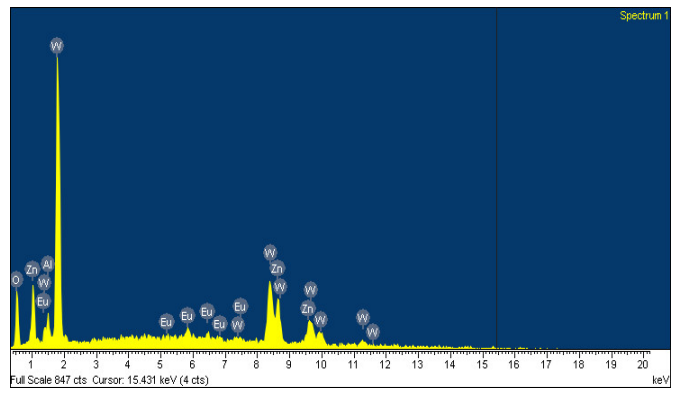
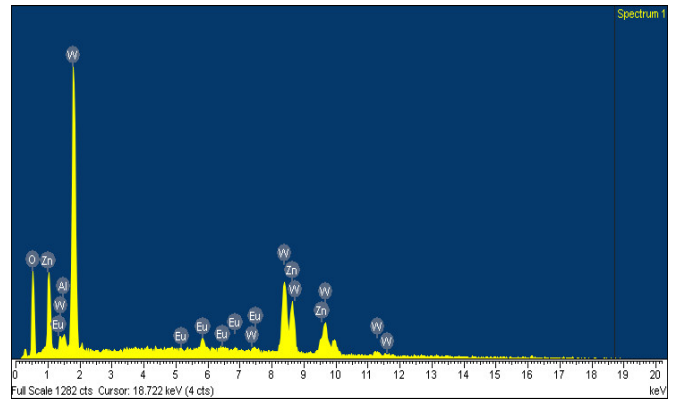
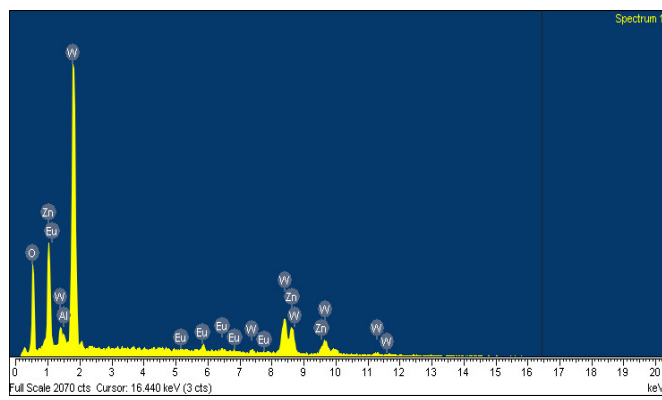
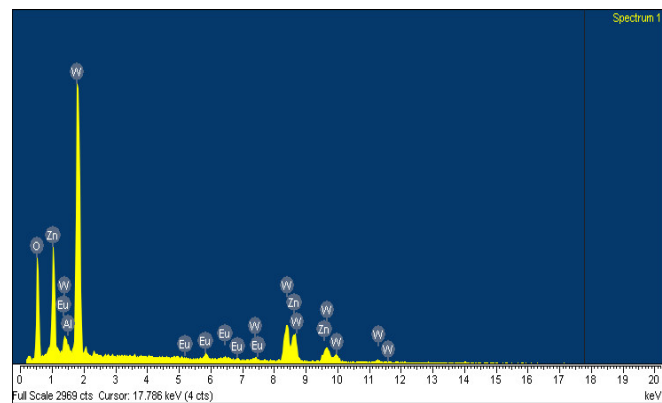
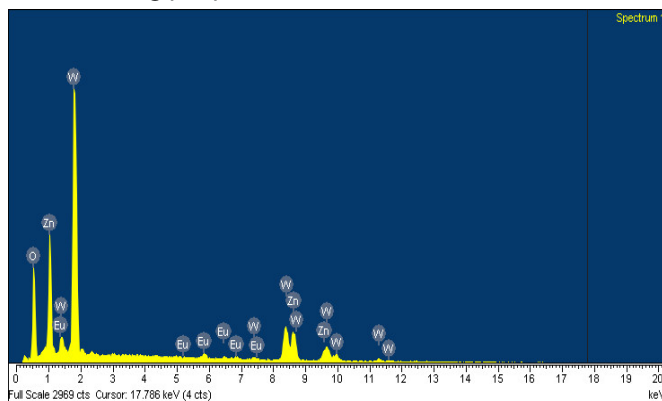
Kết quả trên hình 2a, 2b và 2c cho thấy, các tinh thể ZnWO₄:4%Eu³⁺, x%Al³⁺ đều cấu trúc kiểu monoclinic ứng với thể chuẩn JCPDS số 15-0774, nhóm không gian: P2/c [10].

Bảng 2. Giá trị kích thước tinh thể trung bình (D) của vật liệu ZnWO₄:4%Eu³⁺, x%Al³⁺

Vật liệu	β (rad)	2θ (°)	D (Å)
ZnWO ₄ :4%Eu, 0%Al	0,7728	30,4606	33,1
ZnWO ₄ :4%Eu, 2%Al	0,9822	30,5824	26,1
ZnWO ₄ :4%Eu, 4%Al	1,2330	30,5460	20,7
ZnWO ₄ :4%Eu, 6%Al	1,4161	30,6625	18,1
ZnWO ₄ :4%Eu, 8%Al	1,5395	30,6295	16,6

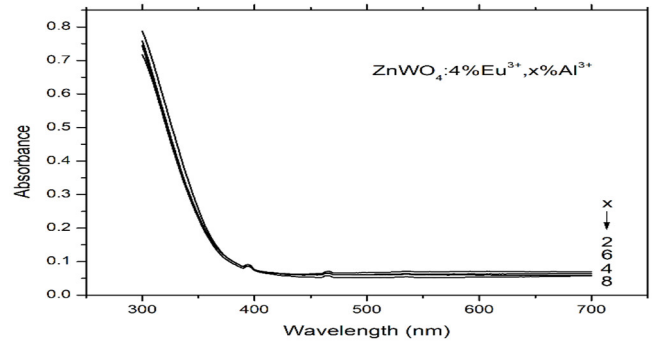
Kết quả bảng 2 cho thấy, giá trị kích thước tinh thể trung bình của vật liệu ZnWO₄:Eu³⁺, Al³⁺ vào khoảng 16,6 - 33,1Å giảm khi tỉ lệ pha tạp Al³⁺ tăng.

Tiếp theo, các nguyên tố trong thành phần vật liệu được xác định bằng phép đo EDX (hình 3).

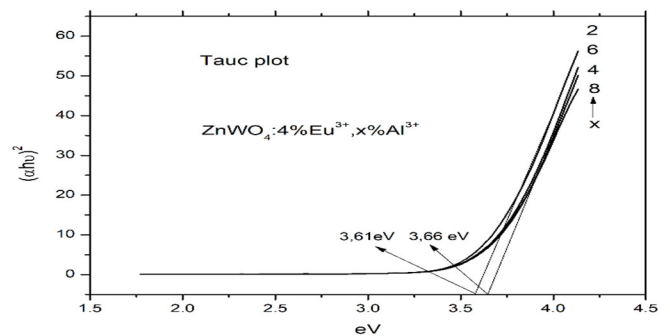


Hình 3. Giản đồ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu ZnWO₄:4%Eu³⁺, x%Al³⁺

Trên giản đồ EDX xuất hiện đầy đủ các nguyên tố trong mẫu vật liệu ZnWO₄:Eu³⁺, Al³⁺. Tỉ lệ phần trăm nguyên tử nặng Zn : W : Eu phù hợp tốt với thành phần dự kiến, còn hàm lượng các nguyên tử nhẹ là O và Al có sai số đáng kể.



Hình 4a. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu ZnWO₄:4%Eu³⁺, x%Al³⁺

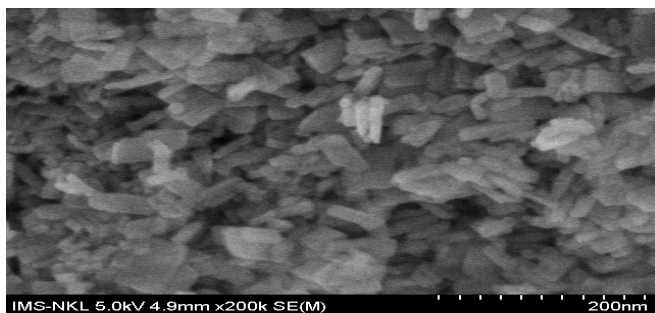


Hình 4b. Năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnWO₄:4%Eu³⁺, x%Al³⁺

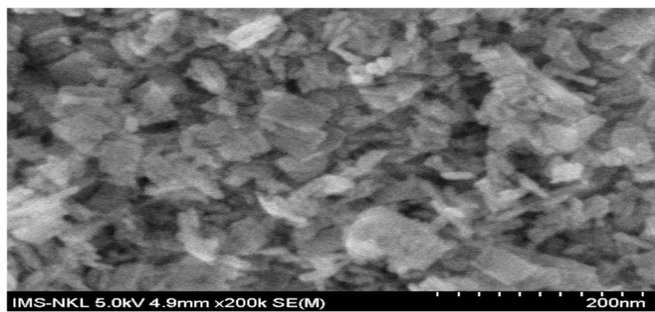
Một thông số quan trọng ảnh hưởng đến khả năng xúc tác của chất xúc tác bán dẫn là độ rộng vùng cấm, do vậy phổ hấp thụ UV-Vis của các vật liệu đã được ghi lại (hình 4a và 4b).

Kết quả trên hình 4b cho thấy, khi tăng hàm lượng Al^{3+} pha tạp độ rộng vùng cấm có xu hướng tăng lên, kết quả tương đối phù hợp với các nghiên cứu trước đó, năng lượng vùng cấm của vật liệu nằm trong khoảng giá trị từ 3,61eV đến 3,66eV. Các giá trị này phù hợp với năng lượng vùng cấm của $ZnWO_4$ trong khoảng 3,47eV đến 3,77eV [1].

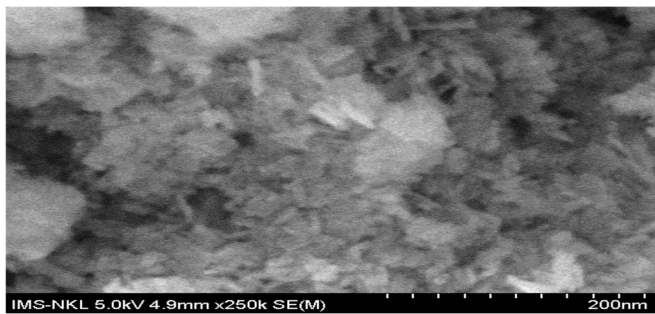
Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu đã được xác định trên ảnh SEM (hình 5).



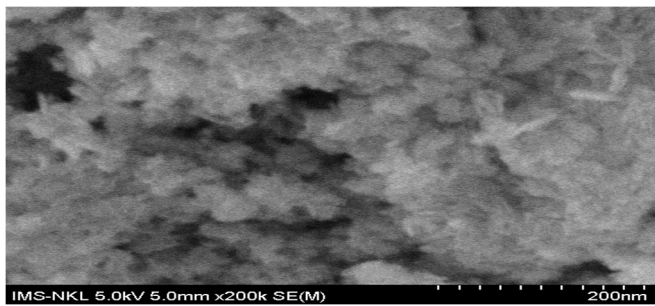
x = 0



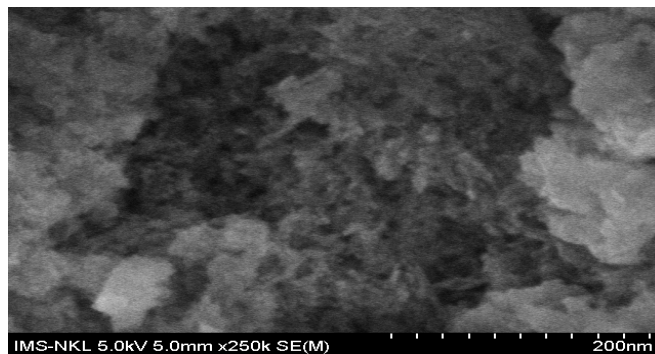
x = 2



x = 4



x = 6



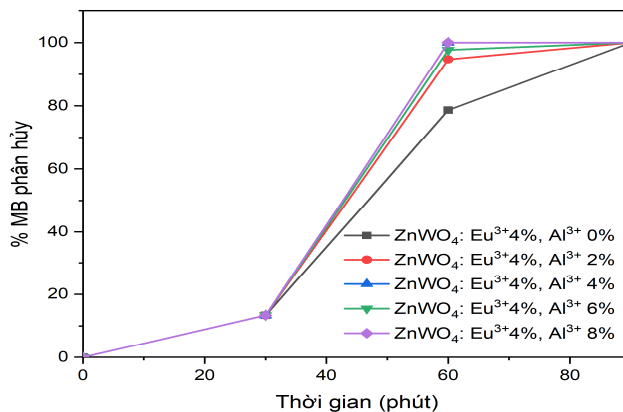
x = 8

Hình 5. Ảnh SEM của hệ vật liệu nano $ZnWO_4:4\%Eu^{3+}, x\%Al^{3+}$

Kết quả hình 5 cho thấy, các hạt vật liệu có khuynh hướng phân bố kết đám, dạng hình que với chiều dài trung bình khoảng 50nm.

3.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác quang phân hủy phẩm nhuộm

Hoạt tính xúc tác quang của hệ vật liệu nano $ZnWO_4:Eu^{3+}, Al^{3+}$ trong nghiên cứu chuyển hóa MB được thực hiện dưới nguồn chiếu sáng tử ngoại với sự có mặt của H_2O_2 nồng độ 30ppm. Kết quả cho thấy, tất cả các vật liệu $ZnWO_4:Eu^{3+}, Al^{3+}$ đều có hoạt tính xúc tác tốt, phân hủy trên 98% MB chỉ sau 60 phút chiếu sáng (hình 6).

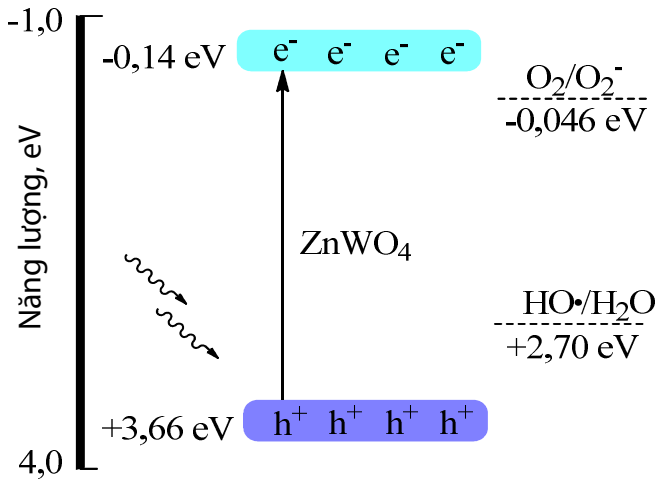


Hình 6. Sự chuyển hóa MB theo thời gian trên vật liệu xúc tác $ZnWO_4:Eu^{3+}, Al^{3+}$

Kết quả trên hình 6 cho thấy, trong điều kiện thí nghiệm, hệ vật liệu $ZnWO_4:Eu^{3+}, Al^{3+}$ có khả năng chuyển hóa gần như hoàn toàn MB, cao hơn vật liệu $ZnWO_4$ không pha tạp đạt 81% [1, 2] và 87% [5].

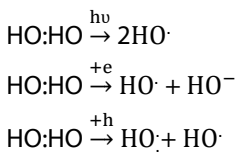
Cơ chế của quá trình xúc tác quang của vật liệu bán dẫn trên nền $ZnWO_4$ được giải thích như sau: Khi chiếu ánh sáng tử ngoại, electron trong vùng vùng hóa trị (valence bond, VB) hấp thụ ánh sáng, chuyển lên vùng dẫn (conduction band, CB). Quá trình kích thích này tạo ra electron tự do trên vùng dẫn (e^-_{CB}) và lỗ trống dương dưới vùng hóa trị (h^+_{VB}) như biểu diễn trên hình 7.

Tiếp đó, e^-_{CB} và h^+_{VB} tác dụng với các tiểu phân trong dung dịch (O_2, H_2O, H_2O_2), tạo ra gốc tự do $HO\cdot$, ion superoxide O_2^- để oxi hóa phẩm nhuộm MB thành các chất vô cơ đơn giản.



Hình 7. Sơ đồ chuyển electron của vật liệu bán dẫn ZnWO₄ [10]

Khi có mặt H₂O₂ giúp cải thiện hoạt tính xúc tác của vật liệu. Cơ chế của quá trình quang xúc tác khi có mặt H₂O₂ như sau: Tia UV không những tác động lên bề mặt vật liệu tạo lỗ trống mà còn đẩy nhanh phân hủy H₂O₂ thành oxi và nước. Oxi giải phóng sẽ tương tác với các electron tự do trên bề mặt vật liệu tạo ion superoxide O₂⁻. Còn các lỗ trống sẽ tương tác với nước tạo các gốc hydroxyl HO•. Các gốc tự do HO• và O₂⁻ giúp phân giải các chất màu hữu cơ trong phẩm nhuộm thành CO₂ và H₂O.



Gốc hydroxyl HO• là tác nhân oxi hóa mạnh, không chọn lọc và có khả năng oxi hóa hầu hết các hợp chất hữu cơ. Sự có mặt của H₂O₂ giúp đẩy nhanh quá trình tạo gốc HO• cải thiện hoạt tính xúc tác của vật liệu.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano ZnWO₄:4%Eu³⁺, x%Al³⁺ (x = 0, 2, 4, 6, 8) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa ướt (thủy nhiệt - nung). Vật liệu thu được đều có cấu trúc đơn pha monoclinic. Các hạt vật liệu có dạng hình que, phân bố tương đối kết đám.

Thăm dò khả năng xúc tác quang của vật liệu ZnWO₄:Eu³⁺,Al³⁺ trong phản ứng phân hủy phẩm nhuộm methylene blue (MB) ở nồng độ 30ppm có mặt xúc tác H₂O₂. Kết quả cho thấy khả năng xúc tác tăng dần khi tăng phần trăm pha tạp Al³⁺ và cũng cho thấy khả năng phân hủy màu tốt của vật liệu ZnWO₄. Như vậy các vật liệu ZnWO₄:Eu³⁺, Al³⁺ cũng thể hiện hoạt tính xúc tác tốt, chuyển hóa gần như hoàn toàn MB khi có mặt H₂O₂ chỉ sau 60 phút chiếu sáng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Giao thông Vận tải trong đề tài mã số T2024-CB-011. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn các thầy cô Bộ môn Hóa, Khoa Khoa học Cơ bản đã hỗ trợ trong quá trình thực hiện nghiên cứu thực nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. H. L. Abubakar, J. O. Tijani, S. A. Abdulkareem, "A review on the applications of Zinc Tungstate (ZnWO₄) photocatalyst for wastewater treatment," *Heliyon*, 2022.
- [2]. G. V. Geetha, S. P. Keerthana, K. Madhuri, R. Sivakumar, "Effect of solvent volume on the properties of ZnWO₄ nanoparticles and their photocatalytic activity for the degradation of cationic dye," *Inorganic Chemistry Communications*, 132, 108810, 2021.
- [3]. Z. Kowalski, S. M. Kaczmarek, W. Drozdowski, M. E. Witkowski "Radioluminescence, low temperature thermoluminescence and scintillation properties of Ca and Eu doped ZnWO₄ single crystals," *Radiation Measurements*, 118, 1-7, 2018.
- [4]. D. Liu, Y. Liu, Y. Zhu, S. Ye, S. Bai, "Enhancement of luminescence properties of Zn(W-Mo)O₄:Eu³⁺ red phosphors by co-doped charge compensators A⁺(Li⁺, Na⁺, K⁺)," *Ceramics International*, 47, 28021-28031, 2021.
- [5]. N. F. A. Neto, T. B. O. Nunes, M. Li, E. Longob, M. R. D. Bomio, F. V. Motta "Influence of microwave-assisted hydrothermal treatment time on the crystallinity, morphology and optical properties of ZnWO₄ nanoparticles: Photocatalytic activity," *Ceramics International*, 2019.
- [6]. K. Qureshi, M.Z. Ahmad, I. A. Bhatti "Graphene oxide decorated ZnWO₄ architecture synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation," *Journal of Molecular Liquids*, 285, 778-789, 2019.
- [7]. D. Sivaganesh, S. Saravanakumar, V. Sivakumar, "Surfactants-Assisted Synthesis of ZnWO₄ Nanostructures: A view on Photocatalysis, Photoluminescence and Electron Density Distribution Analysis," *Materials Characterization*, 2019.
- [8]. Vu Thi Xuan, Nguyen Van Hai, Nguyen Thuy Duong, "Nanomaterials MW_{0.4} (M = Ca, Mn, Co): Synthesis and investigation of red dye degradation photocatalytic activity," *Journal of Analytical Sciences*, 27, 1, 42-46, 2022.
- [9]. T. Yaba, R. Wangkhem, N.S. Singh "Enhanced red emission from Bi³⁺ sensitized CaWO₄:Eu³⁺ as red component for near UV/blue LED pumped white light emission," *Journal of Alloys and Compounds*, 2020.
- [10]. M. Zhao, Y. Liu, S. Ma, D. Liu, K. Wang "Investigation of energy transfer mechanism and luminescence properties in Eu³⁺ and Sm³⁺ co-doped ZnWO₄ phosphors," *Journal of Luminescence*, 202, 57-64, 2018.
- [11]. C. Zuo, W. Tang, Y. Li, C. Ma, X. Yuan "Fabrication and optical properties of Eu³⁺-doped Ba(Zr, Mg, Ta)O₃ transparent fluorescent ceramics," *Journal of Luminescence*, 240, 118408, 2021.

AUTHORS INFORMATION

Vu Thi Xuan¹, Pham Thi Thu Giang²

¹University of Transport and Communications, Vietnam

²Hanoi University of Industry, Vietnam