

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION METHYLENE BLUE OF NANOCOMPOSITE ZrO_2/ZnO DOPED Ce^{4+}

Chu Manh Nhung*, Mai Xuan Truong, Pham Mai An

TNU - University of Education

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 06/10/2021	In this article we synthesized ZrO_2/ZnO composite nanoparticles doped Ce^{4+} ions by hydrothermal method. Photocatalytic activity of methylene blue (MB), under simulated sunlight was tested. Analysis of X-ray diffraction (XRD) has been shown ZnO/ZrO_2 doped Ce^{4+} nanomaterials exist in the form of composites and purity. Scanning electron microscope (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) have also been studied. The results show that the morphology of synthetic composite nanomaterials is nanoparticles with diameter of 40 nm. When material was doped Ce^{4+} , the performance degradation of MB is 73.13%, higher than that of no doped Ce^{4+} ion with 44.73%. This first result shows that the ZrO_2/ZnO nanocomposites doped Ce^{4+} have potential applications in water pollution treatment.
Revised: 05/11/2021	
Published: 08/11/2021	
KEYWORDS	
Nanocomposite	
ZnO/ZrO_2 doped Ce^{4+}	
Hydrothermal	
Photocatalytic	
Methylene blue	

TỔNG HỢP VÀ BƯỚC ĐẦU KHẢO SÁT HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY XANH METHYLENE CỦA NANO ZnO/ZrO_2 PHA TẠP Ce^{4+}

Chu Mạnh Nhung*, Mai Xuân Trường, Phạm Mai An

Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 06/10/2021	Trong bài báo này, chúng tôi đã chế tạo thành công hạt nano compozit ZnO/ZrO_2 pha tạp Ce^{4+} , với tỷ lệ pha tạp từ 0 - 9%, bằng phương pháp thủy nhiệt. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) chỉ ra các vật liệu ZnO/ZrO_2 pha tạp Ce^{4+} tồn tại ở dạng compozit, không lẫn tạp chất. Hình thái và diện tích bề mặt của vật liệu được nghiên cứu bằng hiển vi điện tử quét (SEM), điện tử truyền qua (TEM) và BET, cho thấy các hạt ZnO/ZrO_2 pha tạp Ce^{4+} có kích thước nano khoảng 40 nm. Phổ FT-IR của vật liệu xuất hiện các nhóm liên kết hóa học rất phù hợp cho sự hấp phụ các chất màu. Ngoài ra, kết quả khảo sát bước đầu chỉ ra rằng, các nano compozit ZnO/ZrO_2 pha tạp Ce^{4+} đều có khả năng quang xúc tác phân hủy xanh methylene (MB) khá tốt, hiệu suất đạt lần lượt là 44,73% và 73,13% dưới ánh sáng khả kiến và khi chiếu sáng đèn Led. Bước đầu cho thấy vật liệu nano compozit ZrO_2/ZnO pha tạp Ce^{4+} có tiềm năng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường nước.
Ngày hoàn thiện: 05/11/2021	
Ngày đăng: 08/11/2021	
TỪ KHÓA	
Nano compozit	
ZnO/ZrO_2 pha tạp Ce^{4+}	
Thủy nhiệt	
Quang xúc tác	
Xanh methylene	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5120>

* Corresponding author. Email: nhuongcm@tnue.edu.vn

1. Mở đầu

Oxit zirconium (ZrO_2) là một chất bán dẫn loại n được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghệ hiện đại như điện phân, pin nhiên liệu, gốm kỹ thuật, chất xúc tác, hỗ trợ xúc tác, cảm biến oxy và công điện môi. Nhóm tác giả [1] đã chế tạo thành công hạt nano ZrO_2 bằng phương pháp đồng kết tủa, phát quang mạnh màu xanh dương có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực quang điện tử mà không cần sử dụng các nguyên tố đất hiếm. ZrO_2 và một số oxit kim loại khác được nhiều tác giả nghiên cứu về khả năng phát quang [2].

ZrO_2 có thể được sử dụng như một loại quang xúc tác để phân hủy hầu hết các chất ô nhiễm hữu cơ như chất tẩy rửa, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. Tuy nhiên, ZrO_2 chỉ có hiệu quả hoạt động cao khi sử dụng theo phương pháp quang xúc tác. Mặt khác, tốc độ tái hợp nhanh của các cặp electron/lỗ trống được tạo ra trong chất bán dẫn ZrO_2 làm cho hiệu quả quang xúc tác thấp. Vật liệu compozit của các oxit kim loại sẽ cải thiện hiệu quả quang xúc tác do tăng sự phân tách điện tích và mở rộng sự hấp thụ ánh sáng nhìn thấy [3]-[6]. Nhóm tác giả [7] đã tổng hợp được nanocompozit $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ có khoảng cách mạng là 0,31 nm và có khả năng quang xúc tác phân hủy Rhodamine B đạt hiệu suất 40% trong 150 phút, cao hơn nhiều so với hiệu suất quang phân hủy của ZrO_2 trong cùng điều kiện (khoảng 15%). Tuy nhiên, kết quả cho thấy không phải tất cả các hạt nano ZrO_2 đều được phát hiện trên bề mặt của các hạt nano CeO_2 , dẫn đến hoạt động quang xúc tác của hỗn hợp $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ chưa cao. Một số kết quả nghiên cứu khác lại chỉ ra rằng, khi pha tạp các kim loại Ce, La, Bi, Zn, ... vào oxit ZrO_2 đã làm tăng rõ rệt khả năng phân hủy quang xúc tác các hợp chất hữu cơ có màu [8]-[10].

Có nhiều phương pháp để tổng hợp các nano composít [10], [11] và phương pháp thủy nhiệt được đánh giá là có nhiều ưu điểm nổi bật.

Trong bài báo này chúng tôi chỉ ra kết quả tổng hợp nano ZnO/ZrO_2 pha tạp Ce^{4+} bằng phương pháp thủy nhiệt và đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB.

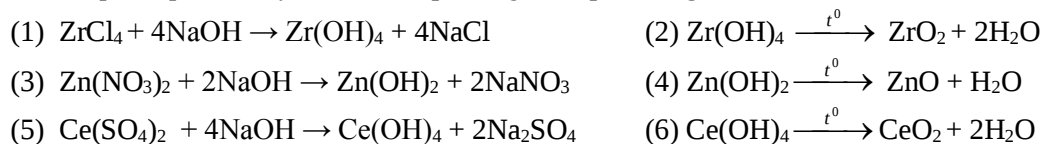
2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị

Mẫu ZnO/ZrO_2 pha tạp Ce^{4+} với tỷ lệ từ 0 - 9% được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Các hóa chất độ tinh khiết cao của hãng Merck được sử dụng để tổng hợp vật liệu gồm: ZrCl_4 (98,6%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%), NaOH rắn, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 99,7% và xanh methylene.

Bình thủy nhiệt (vỏ bằng thép, lõi là cốc teflon dung tích 100 mL). Cân điện tử có độ chính xác 0,0001 g. Máy khuấy từ gia nhiệt, đèn Led công suất 30W và các dụng cụ khác trong phân tích định lượng.

Quá trình tổng hợp mẫu được mô tả theo sơ đồ Hình 1. Sự hình thành hạt nano compozit ZnO/ZrO_2 pha tạp Ce^{4+} xảy ra theo các phương trình phản ứng sau:



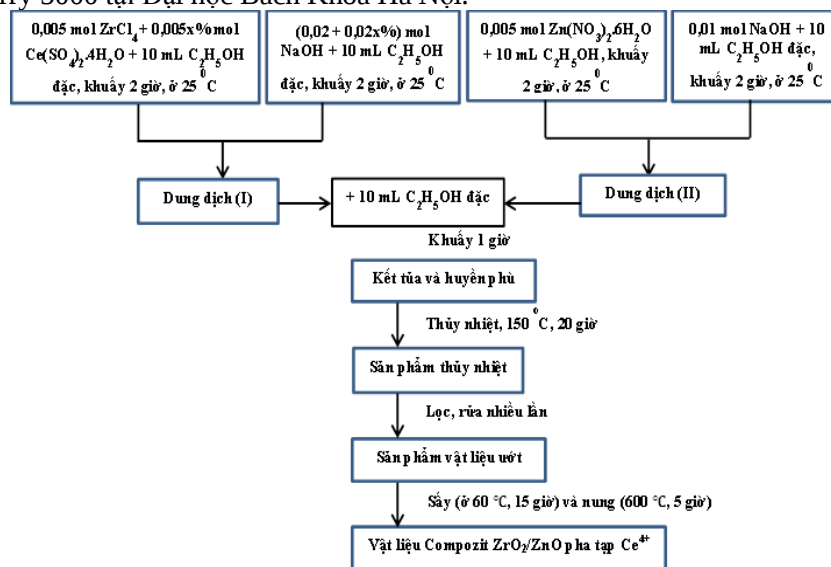
2.2. Các phương pháp khảo sát đặc trưng của vật liệu

Cấu trúc tinh thể, thành phần pha của các hạt compozit ZnO/ZrO_2 pha tạp Ce^{4+} được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance, Bruker, Đức).

Kích thước và hình dạng của các hạt vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEM1010 JEOL - Nhật Bản và kính hiển vi điện tử quét (SEM) S4800 Hitachi - Nhật Bản.

Xác định điện tích bề mặt vật liệu thông qua phép đo BET trên máy TriStar 3000 của hãng Micromeritic (USA).

Để khảo sát các nhóm dao động của vật liệu, phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR) (Spectrum two, PerkinElmer) - Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam - được ghi lại trong khoảng số sóng từ 4000 - 400 cm^{-1} . Vùng hấp thụ của vật liệu được xác định bằng máy UV-Vis-DRS Carry 5000 tại Đại học Bách Khoa Hà Nội.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp mẫu ZnO/ZrO₂ pha tạp Ce⁴⁺

2.3. Nghiên cứu khả năng quang xúc tác phân hủy MB

Khảo sát sự phân hủy MB theo thời gian: Cho 0,0100 g vật liệu ZnO/ZrO₂ pha tạp Ce⁴⁺ vào bình chứa 50 mL dung dịch MB nồng độ 2,203 mg/L, khuấy đều bằng máy khuấy từ, không và có chiếu đèn Led 30W. Sử dụng máy UV-vis 1700 (Shimadzu, Nhật Bản) đo độ hấp thụ quang của dung dịch MB sau xử lý ở bước sóng từ 400-800 nm trong các khoảng thời gian khác nhau. Từ giá trị độ hấp thụ quang cực đại và đường chuẩn, tính được giá trị nồng độ MB tương ứng. Hiệu suất phân hủy MB được xác định bằng công thức (1):

$$H\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Trong đó: C₀ và C là nồng độ của MB ban đầu và sau các khoảng thời gian xử lý (mg/L).

3. Kết quả và thảo luận

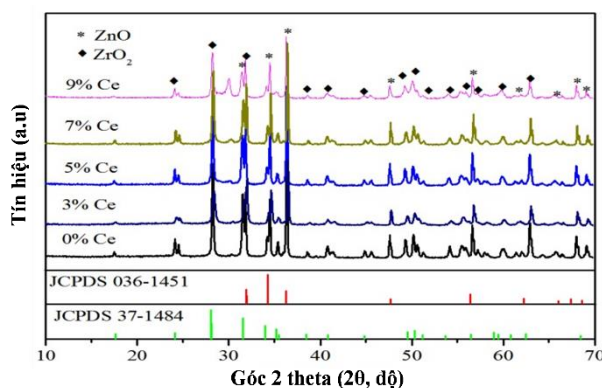
3.1. Khảo sát đặc trưng của vật liệu

3.1.1. Cấu trúc tinh thể và cấu trúc dao động của vật liệu

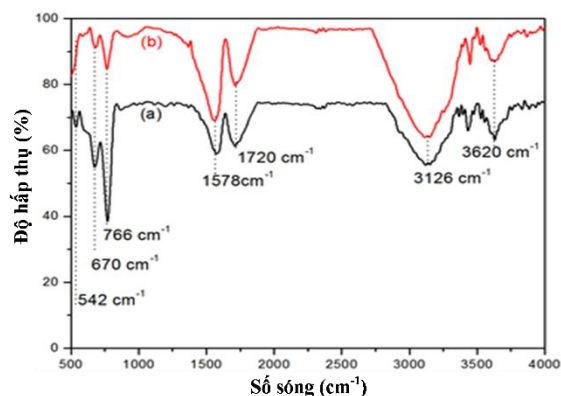
Cấu trúc tinh thể và cấu trúc dao động của vật liệu ZnO/ZrO₂ pha tạp Ce⁴⁺ được chỉ ra trên các Hình 2 và 3.

Kết quả nhiễu xạ tia X (Hình 2) cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu ZrO₂/ZnO pha tạp Ce⁴⁺ đều quan sát thấy ở các vị trí giống nhau; điều đó cho thấy, các vật liệu có cấu trúc khá tương đồng. Theo thẻ chuẩn JCPDS 37-1484, các đỉnh quan sát được ở góc 2θ = ~17,2°; 24,2°; 28,2°; 31,5°; 38,5°; 45,3° và 60,1° ứng với mặt phẳng mạng (100), (001), (1-11), (111), (110), (112) và (302) là pha monoclinic ZrO₂ [12]. Các đỉnh quan sát được ở góc 2θ = ~31,7°; 34,3°; 36,2°; 47,4°; 56,5°; 62,7° được cho là các mặt phản xạ (100), (002), (101), (102), (110) và (103) của pha lục giác ZnO, được so sánh theo thẻ chuẩn JCPDS 036-1451 [13]. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X, ngoài 2 pha ZrO₂ và ZnO, chúng tôi không quan sát thấy pha oxit đất hiếm nào khác. Điều này chứng tỏ ion Ce⁴⁺ đã pha tạp vào mạng nền của ZnO và ZrO₂. Mặt khác, khi nồng độ Ce⁴⁺ pha tạp tăng, đỉnh nhiễu xạ có xu hướng dịch về phía góc 2θ nhỏ hơn. Nguyên nhân là do bán kính ion Ce⁴⁺ (1,01 Å)

lớn hơn ion Zr^{4+} (0,59 Å) và ion Zn^{2+} (0,60 Å), nên khi pha tạp Ce^{4+} vào ZrO_2/ZnO đã làm mạng tinh thể của composit co lại.

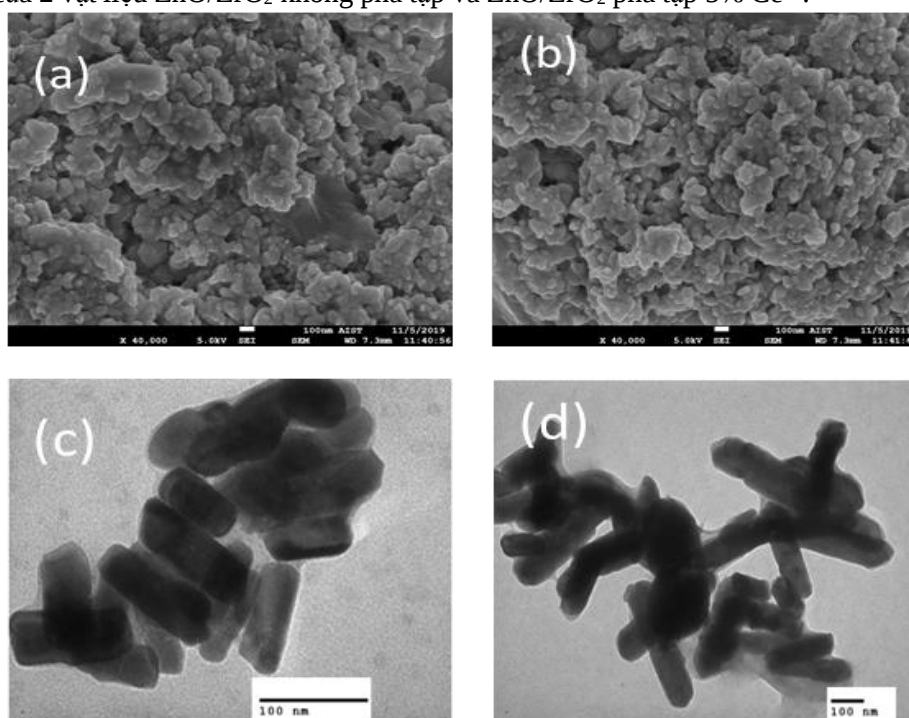


Hình 2. Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO/ZrO_2 pha tạp Ce^{4+} từ 0-9%



Hình 3. Phổ FT-IR của các mẫu composit: (a) ZnO/ZrO_2 , (b) ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+}

Các vật liệu ZnO/ZrO_2 pha tạp 7% và 9% Ce^{4+} xuất hiện pha của các oxit ZrO , ZrO_3 . Còn các vật liệu ZnO/ZrO_2 không pha tạp và ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+} thu được là tinh khiết, không lẫn tạp chất ZrO_3 và Zn , chỉ chứa 2 pha là ZnO và ZrO_2 . Do đó, chúng tôi tiếp tục tập trung khảo sát hình thái của 2 vật liệu ZnO/ZrO_2 không pha tạp và ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+} .



Hình 4. Ảnh SEM của: (a) ZnO/ZrO_2 , (b) ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+} và Ảnh TEM của: (c) ZnO/ZrO_2 , (d) ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+}

Phổ FT-IR (Hình 3) đã chỉ ra các đặc trưng cấu trúc dao động gần giống nhau của 2 vật liệu ZnO/ZrO_2 và ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+} . Các đỉnh ở số sóng 670, 766, 1578, 1720, 3126, 3620 cm^{-1} đều quan sát thấy ở tất cả các mẫu tổng hợp được. Điều này càng khẳng định thêm sự tương đồng về thành phần, hình thái và cấu trúc của các mẫu vật liệu. Đỉnh ở số sóng 542 cm^{-1} được quy

gán cho dao động của nhóm Zr-O và các đỉnh ở $670\text{--}766\text{ cm}^{-1}$ được quy cho dao động của Zn-O. Các đỉnh đặc trưng ở 1578 cm^{-1} và 1720 cm^{-1} được quy cho dao động của Zr-O-Zn. Sự hiện diện của các đỉnh ở 3126 và 3620 cm^{-1} được quy gán cho dao động kéo dài của nhóm -OH (hydroxyl) trong nước ẩm. Ngoài ra, trên phổ FT-IR còn xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho các nhóm liên kết khác trong vật liệu là phù hợp cho sự hấp phụ các chất màu.

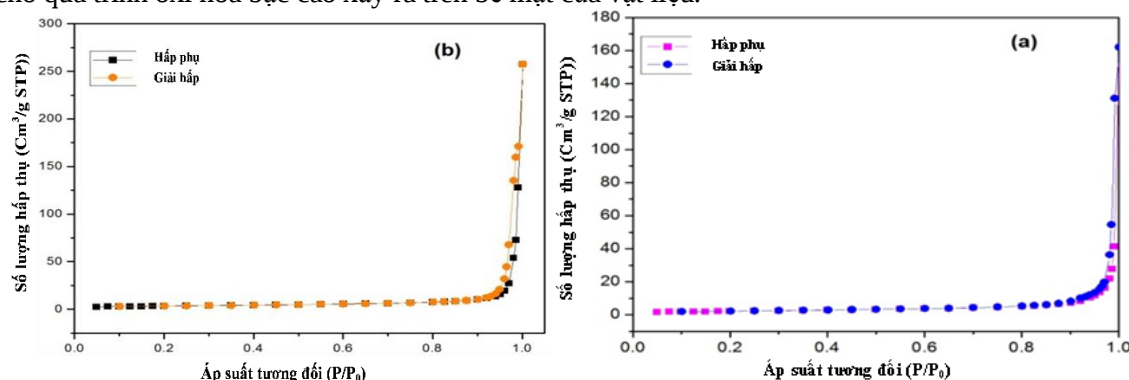
3.1.2. Hình thái của vật liệu

Ảnh SEM và TEM trên Hình 4 cho thấy, các nano compozit ZnO/ZrO₂ không pha tạp và ZnO/ZrO₂ pha tạp 5% Ce⁴⁺ có kích thước hạt khá đồng đều.

Các vật liệu chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt, sau khi nung ở 600°C có kích thước hạt trung bình khoảng 40-100 nm. Vật liệu ZnO/ZrO₂ pha tạp 5% Ce⁴⁺ có dạng hình que hơn và kích thước cũng lớn hơn so với các hạt không pha tạp Ce⁴⁺.

3.1.3. Diện tích bề mặt BET

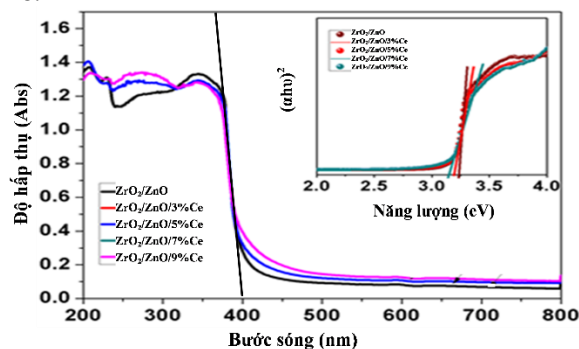
Diện tích bề mặt, kích thước mao quản của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp BET trong môi trường hấp phụ và giải hấp nitơ (Hình 5). Theo đó, diện tích bề mặt riêng đo được đối với mẫu ZnO/ZrO₂ pha tạp 5% Ce⁴⁺ là $11,71\text{ m}^2/\text{g}$, cao hơn rất nhiều so với diện tích bề mặt của mẫu ZnO/ZrO₂ ($7,91\text{ m}^2/\text{g}$). Điều này được giải thích là do vật liệu ZnO/ZrO₂ pha tạp 5% Ce⁴⁺ được tạo thành ở dạng thanh nano, nên ít bị kết tụ hơn so với hạt nano ZrO₂/ZnO được tạo thành ở dạng hình cầu. Diện tích bề mặt là yếu tố có ảnh hưởng lớn đến hiệu quả quang xúc tác của vật liệu. Thông thường, vật liệu nano có diện tích bề mặt cao thì hiệu quả xúc tác quang của chúng sẽ tốt, vì khi diện tích bề mặt cao sự hấp phụ chất màu lên bề mặt vật liệu sẽ lớn hơn, tạo thuận lợi cho quá trình oxi hóa bậc cao xảy ra trên bề mặt của vật liệu.



Hình 5. Đường đẳng nhiệt tuyến tính (Isotherm Linear) của: a) ZnO/ZrO₂ và (b) ZnO/ZrO₂ pha tạp 5% Ce⁴⁺

3.1.4. Phổ UV-Vis-DRS của các vật liệu

Phổ hấp thụ UV-Vis-DRS của 5 vật liệu compozit ZrO₂/ZnO pha tạp x% Ce⁴⁺, với x = 0; 3; 5; 7; 9, được chỉ ra trên Hình 6.



Hình 6. Phổ UV-Vis-DRS của các vật liệu ZrO₂/ZnO pha tạp Ce⁴⁺ từ 0 - 9%

Kết quả ở Hình 6 cho thấy, khi nồng độ Ce^{4+} pha tạp tăng lên, vùng hấp thụ của vật liệu được mở rộng về phía ánh sáng có bước sóng dài hơn. Từ phổ hấp thụ chúng tôi sử dụng phương pháp Tauc plot's để tìm mối liên hệ giữa năng lượng vùng cấm (E_g) với đại lượng $(\alpha h\nu)^2$. Kết quả cho thấy năng lượng vùng cấm của vật liệu giảm từ 3,25 đến 3,15 eV khi nồng độ Ce^{4+} pha tạp tăng lên từ 0 đến 9%. Vật liệu có thể hấp thụ các bước sóng ở khoảng gần 400 nm. So với vật liệu ZrO_2 có độ rộng vùng cấm từ 3,25 đến 5,10 eV, với pha cubic chỉ hấp thụ ánh sáng tử ngoại ở khoảng bước sóng 254 nm. Như vậy, bằng cách composít ZrO_2 với ZnO và pha tạp thêm ion Ce^{4+} , chúng tôi đã mở rộng vùng hấp thụ của các vật liệu về vùng ánh sáng khả kiến. Điều này khẳng định cơ sở khoa học để dự đoán các vật liệu ZrO_2/ZnO pha tạp Ce^{4+} có khả năng quang xúc tác phân hủy các chất màu hữu cơ.

3.2. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB của ZnO/ZrO_2 và ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+}

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ MB khi không và có chiếu sáng

Xử lý 50 mL các dung dịch MB có nồng độ tăng dần từ 1,910-7,196 ppm, khi có mặt 0,0100 g các vật liệu ZnO/ZrO_2 và ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+} ở pH = 7, trong 180 phút, điều kiện ánh sáng thường (KCS) và chiếu sáng bằng đèn Led 30W (CCS). Kết quả tính hiệu suất phân hủy MB được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất xử lý MB (1,997-7,196) ppm bằng các vật liệu ZrO_2/ZnO và ZrO_2/ZnO pha tạp 5% Ce^{4+} khi không và có chiếu đèn Led 30W trong 180 phút

STT	C_0 (ppm)	ZrO_2/ZnO		ZrO_2/ZnO pha tạp 5% Ce^{4+}					
		Không chiếu sáng		Chiếu đèn Led		Không chiếu sáng		Chiếu đèn Led	
		C (ppm)	H %	C (ppm)	H %	C (ppm)	H %	C (ppm)	H %
1	1,910	1,171	38,691	0,825	56,806	1,278	33,089	0,752	60,628
2	1,997	1,344	32,699	0,812	59,339	1,371	31,347	0,732	63,345
3	3,415	2,569	24,773	1,750	48,755	2,722	20,293	1,670	51,098
4	5,672	4,507	20,539	4,160	26,657	4,693	17,260	4,054	28,526
5	7,196	6,091	15,353	5,672	21,182	6,158	14,425	5,565	22,665

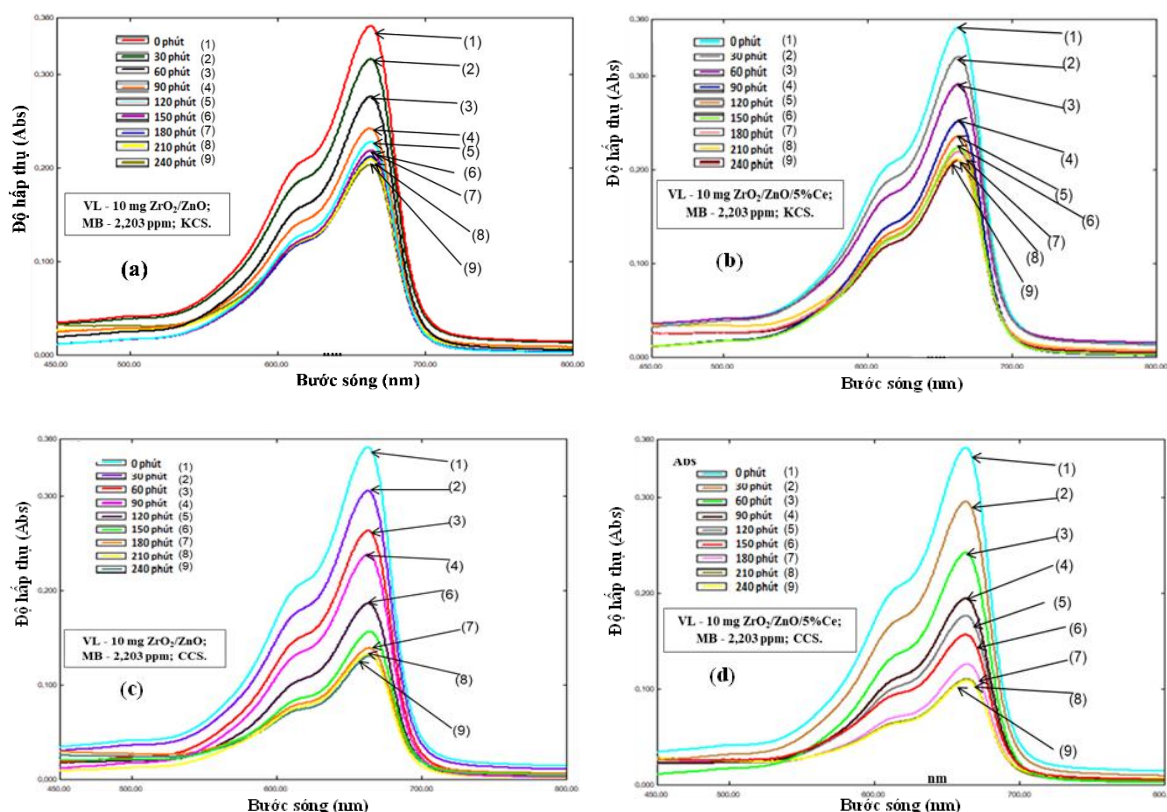
Bảng 1 cho thấy, với các dung dịch MB nồng độ tăng dần, khi có mặt các vật liệu ZrO_2/ZnO và ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+} làm xúc tác, hiệu suất phân hủy MB giảm trong cả 2 điều kiện không và có chiếu sáng đèn Led 30W. Sau 180 phút, ở nồng độ MB 1,997 ppm, hiệu suất phân hủy MB khi chiếu sáng đạt từ 59,339 - 63,345% và cao hơn hẳn so với khi không chiếu sáng chỉ đạt từ 31,347 - 32,699%.

3.2.2. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu ZnO/ZrO_2 không và có pha tạp 5% Ce^{4+}

Phổ UV-Vis của dung dịch MB sau các khoảng thời gian chiếu sáng khác nhau của hai vật liệu ZnO/ZrO_2 và ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+} được chỉ ra trên hình 7. Với cùng một thể tích 50 mL MB có nồng độ ban đầu $C_0 = 2,203$ ppm, ở pH = 7, có mặt 0,0100 g vật liệu, thời gian từ 0-240 phút, ở điều kiện KCS được chỉ ra ở Hình 7(a, b) và CCS được chỉ ra ở Hình 7(c, d).

Hình 7(a, b) cho thấy, hiệu suất phân hủy MB sau khoảng thời gian 240 phút tương đối tốt, khi có mặt vật liệu ZnO/ZrO_2 đạt 44,73%, còn vật liệu ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+} cho hiệu suất phân hủy đạt 42,61%. Như vậy trong điều kiện ánh sáng thường, hiệu suất phân hủy MB của hai vật liệu là không cao và khác nhau không đáng kể.

Khi có ánh sáng đèn Led 30W (Hình 7c, d), hiệu suất phân hủy MB của các vật liệu tăng lên rõ rệt. Sau 240 phút chiếu sáng, xúc tác ZnO/ZrO_2 cho hiệu suất 66,79%, còn với ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+} cho hiệu suất cao hơn hẳn đạt 73,13%. Như vậy, vật liệu nano composít ZnO/ZrO_2 pha tạp 5% Ce^{4+} có khả năng quang xúc tác phân hủy MB là rất tốt.



Hình 7. Phổ UV-Vis khi xử lý MB trong điều kiện không chiếu sáng: (a) ZnO/ZrO₂, (b) ZnO/ZrO₂ pha tạp 5% Ce⁴⁺ và điều kiện chiếu sáng đèn Led 30W: (c) ZnO/ZrO₂, (d) ZnO/ZrO₂ pha tạp 5% Ce⁴⁺.

3.2.3. Bước đầu khảo sát động học của quá trình phân hủy MB

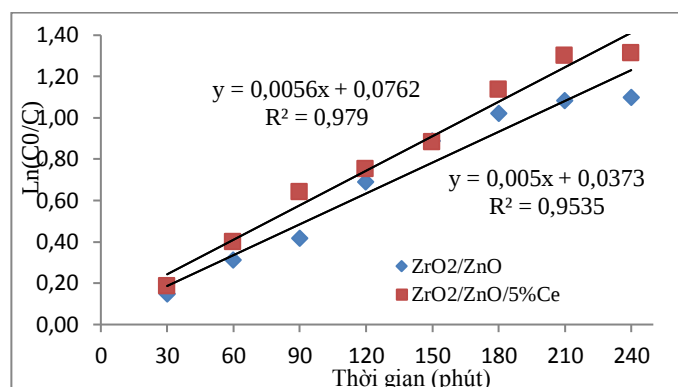
Phản ứng quang xúc tác phân hủy chất màu xảy ra trong pha hấp phụ (trên bề mặt chất xúc tác). Kiểu hoạt hóa xúc tác khi chiếu sáng là quang hoạt hóa, còn xúc tác dị thể truyền thống là hoạt hóa nhiệt.

Quá trình quang xúc tác phân hủy chất màu tuân theo phương trình động học Langmuir-Hinshelwood đặc trưng cho quá trình xúc tác dị thể. Tốc độ mất màu quang hóa đầu tiên (r_{A_0}) tỉ lệ với phần bề mặt bị che phủ bởi chất phản ứng theo các phương trình (2) và (3) như sau [14]:

$$r_{A_0} = -\frac{dC}{dt} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_0 - C_t}{t} = k \cdot C_0^n \quad (2) \quad \text{hay} \quad \log r_{A_0} = \log k + n \cdot \log C_0 \quad (3)$$

Trong đó: r_{A_0} là tốc độ đầu tiên (mg/L/phút); C_0 và C_t là nồng độ của chất màu trên bề mặt vật liệu tại thời điểm ban đầu và thời điểm t ; n là bậc của phản ứng phân hủy.

Để xác định các tham số động học (bậc phản ứng n và hằng số tốc độ k) của phương trình tốc độ, chúng tôi tiến hành xác định đại lượng $\ln(C_0/C)$ theo thời gian tương ứng với các vật liệu xúc tác ZrO₂/ZnO và ZrO₂/ZnO pha tạp 5% Ce⁴⁺ khi chiếu sáng đèn Led 30W. Hồi qui tuyến tính giữa các đại lượng $\log r_{A_0}$ và $\log C_0$ được tính toán và trình bày trên Hình 8. Các đường hồi qui giữa $\log r_{A_0}$ và $\log C_0$ có hệ số R^2 rất cao ($R^2 > 0,950$). Hay nói một cách khác, các đường hồi qui này là tuyến tính với hệ số tương quan R gần bằng 1 ($R = 0,977 - 0,989$). Như vậy, phản ứng quang hoá phân hủy MB khi sử dụng các xúc tác ZrO₂/ZnO không và có pha tạp 5% Ce⁴⁺ tuân theo phương trình động học bậc 1. Bước đầu xác định được hằng số tốc độ của phản ứng (giá trị b giao cắt với trục tung) tương ứng với các xúc tác trên lần lượt là $k = 0,0373$ và $0,0762 \text{ phút}^{-1}$.



Hình 8. Sự phụ thuộc của $\ln(C_0/C)$ vào thời gian phân hủy MB khi sử dụng các xúc tác ZrO_2/ZnO và ZrO_2/ZnO pha tạp 5% Ce^{4+} có chiếu sáng đèn Led 30W

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã chế tạo thành công hạt nano composít ZnO/ZrO₂ pha tạp Ce⁴⁺ từ 0-9% bằng phương pháp thủy nhiệt. Các hạt nano chế tạo được có đường kính khoảng 40 nm. Vật liệu khi pha tạp Ce⁴⁺ có kích thước hạt lớn hơn khi không pha tạp. Kết quả bước đầu xử lý MB đã chỉ ra rằng, các hạt nano composít ZnO/ZrO₂ pha tạp Ce⁴⁺ có khả năng quang xúc tác cho phản ứng phân hủy MB, hiệu suất phân hủy tăng lên rõ rệt, nhất là khi chiếu sáng đèn Led 30W và sử dụng nano composít ZnO/ZrO₂ pha tạp 5% Ce⁴⁺ làm vật liệu xúc tác. Phản ứng quang xúc tác phân hủy MB bằng các vật liệu nano composít ZnO/ZrO₂ pha tạp Ce⁴⁺ tuân theo phương trình động học bậc 1.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] V. H. Pham, D. T. Nguyen, M. N. Chu, T. H. Bui, V. T. Nguyen, T. H. Bui, X. T. Cao, and H. V. Pham, "Effect of concentrations of Li⁺, Ca²⁺, Al³⁺ on optical properties of nanoparticles ZrO₂," *SPMS*, vol. 2, pp. 654-658, 2019.
- [2] V. H. Pham, D. T. Phuong, T. H. H. Nguyen, X. T. Cao, and V. H. Pham, "The role of Cu²⁺ Concentration in Luminescence Quenching of Eu³⁺ / Cu²⁺ Co-doped ZrO₂ Nanoparticles," *VNU Journal of Science: Mathematics - Physics*, vol. 35, no. 1, pp. 72-77, 2019.
- [3] S. Aghabeygi, Z. Sharifi, and N. Molahasani, "Enhanced photocatalytic property of nano-ZrO₂-SnO₂ NPS for photodegradation of an azo dye," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 12, no. 1, pp. 81-89, 2017.
- [4] X. Chen, X. Wang, and X. Fu, "Hierarchical macro/mesoporous TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂ nanocomposites for environmental photocatalysis," *Energy and Environmental Science*, vol. 2, pp. 872-877, 2009.
- [5] X. Wang, B. Zhai, M. Yang, W. Han, and X. Shao, "ZrO₂/CeO₂ nanocomposite: Two step synthesis, microstructure, and visible-light photocatalytic activity," *Materials Letters*, vol. 112, pp. 90-93, 2013.
- [6] E. S. Agorku, A. T. Kuvarega, B. B. Mamba, A. C. Pandey, and A. K. Mishra, "Enhanced visible-light photocatalytic activity of multi-elements-doped ZrO₂ for degradation of indigo carmine," *Journal of Rare Earths*, vol. 33, no. 5, pp. 498-506, 2015.
- [7] S. S. K. Ma, K. Maeda, and K. Domen, "Modification of TaON with ZrO₂ to improve photocatalytic hydrogen evolution activity under visible light: influence of preparation conditions on activity," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, pp. 818-823, 2012.
- [8] Y. S. Vidya, K. Gurushantha, H. Nagabhushana, S. C. Sharma, K. S. Anantharaju, C. Shivakumara, D. Suresh, H. P. Nagaswarupa, S. C. Prashantha, and M. R. Anilkumar, "Phase transformation of ZrO₂:Tb³⁺ nanophosphor: Color tunable photoluminescence and photocatalytic activities," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 622, pp. 86-98, 2015.

-
- [9] L. T. T. Nguyen, L. T. H. Nguyen, M. N. Chu, Q. D. Nguyen, Q. H. Nguyen, T. T. H. Nguyen, D. C. Nguyen, and L. G. Bach, "A Facile Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Magnesium Ferrite Nanoparticles via the Solution Combustion Method," *Journal of Chemistry*, vol. 2019, Article ID 3428681, p. 8, 2019.
- [10] L. ArunJose, J. M. Linet, V. Sivasubramanian, K. Arora, C. JustinRaj, T. Maiyalagan, and S. JeromeDas, "Optical studies of nano-structured La-doped ZnO prepared by combustion method," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 15, pp. 308-313, 2012.
- [11] Gurushantha, L. Renuka, K. S. Anantharaju, Y. S. Vidya, and H. P. Nagaswarupa, "Photocatalytic and photoluminescence studies of ZrO₂/ZnO nanocomposite for LED and waste water treatment applications," *Materials Today: Proceedings 4.11*, 2017, pp. 11747-11755.
- [12] K. O. Hyun, L. Junho, J. H. Young, K. Young-il, J. J. Hoon, and K. Hongjin, "Investigation of the electrical conductivity of sintered monoclinic zirconia (ZrO₂)," *Ceramics International*, vol. 43, no. 11, pp. 8236-8245, 2017.
- [13] C. Xiaoqing, W. Zhangshen, L. Dandan, and G. Zhen, "Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes," *Nanoscale research letters*, vol. 12, pp. 143-146, 2017.
- [14] P. Atkins and J. Paula, *Element of Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, Oxford University Press, 257-282, 1992.