

ENHANCED REMOVAL OF DYE USING Bi^{3+} -DOPED $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ NANOCOMPOSITES PREPARED BY ULTRASOUND-ASSISTED HYDROTHERMAL METHOD

Chu Manh Nhung¹, Le Thu Huyen^{2*}, Nguyen Thi Anh Tuyet³

¹TNU - University of Education, ²Ha Trung Primary & Secondary School, Ha Long, Quang Ninh

³TNU - University of Medicine and Pharmacy

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	27/11/2024	This publication further investigates the chemical composition, energy reflection/diffusion properties and surface charge of Bi^{3+} -doped $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ nanocomposites ($\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$) have been synthesized by ultrasound-assisted hydrothermal method, aiming to exploit the photocatalytic applications. The EDX spectra confirm that the $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ nanocomposites have high purity with the main chemical components (Zr, Bi, C, O), which are evenly dispersed in the sample matrix. The zeta potential distribution spectra demonstrate that the surface charge of $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ materials had highly negative surface charges with zeta potential values ranging from -2.77 mV to -16.03 mV. The diffuse reflectance spectra show that Bi^{3+} ion doping reduced the band gap of $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ from 2.50 eV to about 2.13 – 2.00 eV in the $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ nanocomposites. The $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ nanocomposites have a negatively charged surface, suitable for treating positively charged dyes such as Rhodamine B. The adsorption efficiency of Rhodamine B on the surface of $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ nanocomposites reaches 35.97% - 39.70% . The Bi^{3+} ions improve the photocatalytic ability of $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ material, while the Rhodamine B decomposition reaction reaches 91.84% efficiency and followed the first order kinetic equation, when illuminated with xenon lamp for 180 minutes. The $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ materials has excellent properties and great potential in treating wastewater contaminated with dyes and organic substances that are difficult to decompose.
Revised:	03/01/2025	
Published:	04/01/2025	
KEYWORDS		
$\text{ZrO}_2@\text{GO}$		
Bi^{3+}		
Activity		
Photocatalytic		
Rhodamine B		

NÂNG CAO HIỆU QUẢ XỬ LÝ THUỐC NHUỘM CỦA NANOCOMPOSITES $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ PHA TẬP Bi^{3+} BẰNG PHƯƠNG PHÁP THUỶ NHIỆT HỖ TRỢ SIÊU ÂM

Chu Mạnh Nhung¹, Lê Thu Huyền^{2*}, Nguyễn Thị Ánh Tuyết³

¹Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên, ²Trường Tiểu học và Trung học cơ sở Hà Trung, Hà Long, Quảng Ninh

³Trường Đại học Y Dược – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	27/11/2024	Công bố này tiếp tục đi sâu nghiên cứu thành phần hóa học, tính chất phản xạ/ khuếch tán năng lượng và điện tích bề mặt của nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ pha tạp Bi^{3+} ($\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$) tổng hợp bằng thủy nhiệt hỗ trợ siêu âm, nhằm khai thác ứng dụng quang xúc tác. Phương pháp phổ EDX xác nhận các nano $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ có độ sạch cao với các thành phần hóa học chính (Zr, Bi, C, O) được phân tán đồng đều trong nền mẫu. Phổ phân bố thế zeta chứng minh điện tích bề mặt của các vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ mang giá trị âm cao từ $-2,77$ mV đến $-16,03$ mV. Phổ phản xạ khuếch tán cho thấy sự pha tạp ion Bi^{3+} đã làm giảm độ rộng vùng cấm của $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ từ $2,50$ eV xuống khoảng $2,13$ – $2,00$ eV trong các nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$. Các nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ có bề mặt mang điện tích âm, thích hợp xử lý các thuốc nhuộm mang điện tích dương như Rhodamin B. Hiệu suất hấp phụ Rhodamin B trên bề mặt các nano $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ đạt $35,97\%$ - $39,70\%$. Ion Bi^{3+} đã cải thiện khả năng quang xúc tác của vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$, phản ứng phân hủy Rhodamin B đạt hiệu suất $91,84\%$ và tuân theo phương trình động học bậc 1, khi chiếu sáng đèn xenon trong 180 phút. Vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ có những tính chất ưu việt, tiềm năng lớn trong xử lý nước thải ô nhiễm thuốc nhuộm và các chất hữu cơ khó phân hủy.
Ngày hoàn thiện:	03/01/2025	
Ngày đăng:	04/01/2025	
TỪ KHÓA		
$\text{ZrO}_2@\text{GO}$		
Bi^{3+}		
Hoạt tính		
Quang xúc tác		
Rhodamin B		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.11618>

* Corresponding author. Email: lethuhuyen291099@gmail.com

1. Giới thiệu

Quá trình công nghiệp hóa nhanh chóng, dân số thế giới tăng trưởng (vượt quá 7,5 tỷ người với mức tăng hàng năm là 1,2%) và việc sử dụng rộng rãi các chất hữu cơ, vô cơ tổng hợp gây ô nhiễm nguồn nước ngọt. Nước thải công nghiệp không được xử lý và nước thải nông nghiệp làm trầm trọng thêm tình trạng ô nhiễm nước ngọt, đặc biệt là từ các ngành công nghiệp nặng liên quan đến thuốc nhuộm [1], [2].

Nhiều phương pháp khác nhau đã được sử dụng để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ như phân hủy sinh học, quy trình màng, siêu lọc, đông tụ, clo hóa, trao đổi ion, quy trình oxy hóa nâng cao (AOP), thẩm thấu ngược. Quang xúc tác là một trong những phương pháp quan trọng nhất, có thể phân hủy hoàn toàn các chất ô nhiễm độc hại thành H_2O và CO_2 . Khi chiếu ánh sáng để kích hoạt, bề mặt của vật liệu bán dẫn sẽ hấp thụ năng lượng các photon và hình thành cặp electron (e^-) và lỗ trống (h^+). Phản ứng quang xúc tác xảy ra do (e^-) sẽ khử các phân tử có khả năng nhận electron và lỗ trống (h^+) sẽ oxy hóa các phân tử có khả năng cho electron. Bằng cách tương tác với H_2O , các cặp electron-lỗ trống được tạo ra sẽ thúc đẩy quá trình oxy hóa và/hoặc khử. Quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm bằng oxit kim loại có thể loại bỏ hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải, là một phương pháp độc đáo, hiệu quả kinh tế, không yêu cầu các điều kiện quá cao [3].

ZrO_2 là một oxit bán dẫn loại n, có thể tồn tại đa dạng pha tinh thể như đơn nghiêng (monoclinic, < 1170 °C), tứ giác (tetragonal, 1170–2300 °C) và lập phương (cubic, >2300 °C). ZrO_2 có khả năng chống mài mòn tốt, độ ổn định hóa học và độ giãn nở nhiệt cao, độ dẫn nhiệt thấp (< 1 W.m⁻¹.K⁻¹), điện thế dải dẫn tốt (-1,0 V), có khả năng tương thích với môi trường và sinh học, có thể được cải thiện hiệu quả quang xúc tác. Ngoài ra, năng lượng phonon quang học của ZrO_2 phụ thuộc vào dạng cấu trúc pha tinh thể, monoclinic, tetragonal, cubic có tần số hồng ngoại khác nhau tương ứng ở 270 cm⁻¹, 435 cm⁻¹ và 480 cm⁻¹. Những đặc tính trên làm cho ZrO_2 rất phù hợp cho nhiều ứng dụng công nghiệp như lớp phủ chắn nhiệt, cảm biến oxy, chất hỗ trợ xúc tác, các ứng dụng y sinh, công điện môi, pin nhiên liệu và xúc tác dị thể [4].

Tuy nhiên, giải pháp cải thiện ứng dụng quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến của ZrO_2 là vấn đề được quan tâm nghiên cứu, bởi vì với khoảng cách dải rộng (5,0 eV), quá trình quang xúc tác chủ yếu xảy ra dưới sự chiếu xạ của tia UV, chỉ chiếm khoảng 5% tổng năng lượng bức xạ mặt trời. Mặt khác, tốc độ tái hợp cao của các cặp electron/lỗ trống quang sinh trong chất bán dẫn đã hạn chế hiệu quả quang xúc tác của chúng. Vật liệu composite hỗn hợp của ZrO_2 với các oxit khác (CuO, ZnO, Fe₃O₄, GO, Bi₂O₃, v.v.) là một giải pháp nhằm tăng cường sự tách điện tích và mở rộng khả năng hấp thụ vùng ánh sáng khả kiến, do đó thúc đẩy hiệu quả quang xúc tác [5], [6]. Vật liệu ZrO_2 pha tạp Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Nd, Er, Te đã giúp tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng, giảm điện trở của hạt mang điện tích, tạo ra các khuyết tật bề mặt, ức chế sự tái hợp electron/lỗ trống và thúc đẩy hoạt động quang xúc tác phân hủy methylen blue, eriocrom black T, congo red, caffeine, kháng khuẩn và kháng nấm [7], [8]. Rhodamine B (RhB), là thuốc nhuộm nhóm xanthene, có nhiều ứng dụng thực tiễn, nhưng cũng là một loại chất gây ô nhiễm nước và tác động có hại đến sức khỏe con người và môi trường sống [9].

Giải pháp pha tạp ion Bi³⁺ vào nền composite giữa graphene oxide (GO) và ZrO_2 là một hướng đi mới nhằm cải thiện hiệu suất quang xúc tác của ZrO_2 . Ở công trình nghiên cứu trước [10], chúng tôi đã mô tả các bước tổng hợp và chỉ ra các đặc trưng tính chất độc đáo của vật liệu $ZrO_2@GO$ pha tạp ion Bi³⁺. Các nanocomposite $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ tổng hợp bằng kỹ thuật thủy nhiệt ở 200 °C trong 15 giờ, hỗ trợ rung siêu âm 2 giờ, có cấu trúc lớp xếp, diện tích bề mặt cao, đường kính mao quản khá lớn, kích thước hạt $ZrO_2:Bi^{3+}$ khoảng 20-30 nm. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiếp tục chỉ ra các tính chất độc đáo của vật liệu nanocomposite $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ và bước đầu đánh giá ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Bi³⁺ đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm Rhodamin B trong nước.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu, thiết bị

Nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu gồm: các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ tổng hợp được theo [10], Rhodamin B (99,5%).

Máy khuấy từ (IKA C-MAG HS 10 Digital); đèn xenon (12V, 7A, 55W, Trung Quốc); cân điện tử sai số $\pm 10^{-4}$ g; bình định mức và pipet các loại.

2.2. Đánh giá độ tinh khiết, điện tích bề mặt và tính chất quang của vật liệu

Thiết bị EDX (Hitachi TM4000Plus) được sử dụng để ghi đo phổ tán sắc năng lượng tia X, nhằm xác định thành phần hóa học và ánh xạ các nguyên tố trong nền vật liệu.

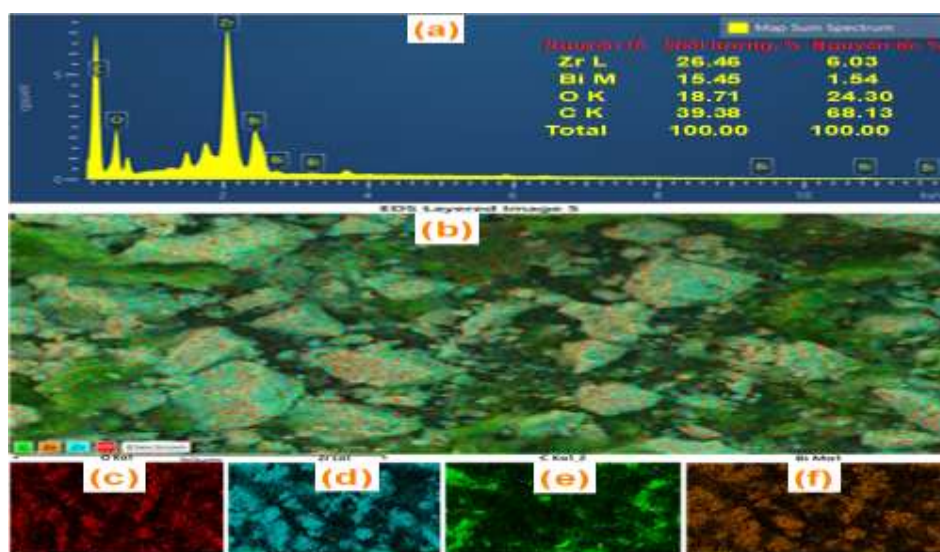
Máy đo pH HQ411D Benchtop Meter (HACH company, USA) dùng để xác định pH các dung dịch khi khảo sát xác định điểm đẳng điện của vật liệu và máy đo thế zeta (ζ) Zetasizer Nano ZS90 Ver. 7.11 (Malvern Panalytical) hoạt động ở 25 °C, chất phân tán trong nước có độ nhớt 0,9972 cP, hằng số điện môi phân tán 78,5, chạy zeta 12 lần, tế bào zeta trong suốt dùng một lần, vị trí đo 2,0 mm, bộ suy giảm 7; dùng để xác định điện tích bề mặt của vật liệu ở pH = 7.

Thiết bị UV-Vis-DrS (Carry 5000) đèn D2 và WI, đo trong khoảng bước sóng 200-800 nm, tốc độ quét 300 nm/min, bước nhảy 0,5 nm; dùng để phản ánh tính chất phản xạ khuếch tán của vật liệu.

Hiệu quả xử lý Rhodamin B được tính toán thông qua độ hấp thụ phân tử của dung dịch RhB tại bước sóng 526 nm trên thiết bị UV-1700 (Hitachi, Japan).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Thành phần hóa học bề mặt và độ tinh khiết của các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$

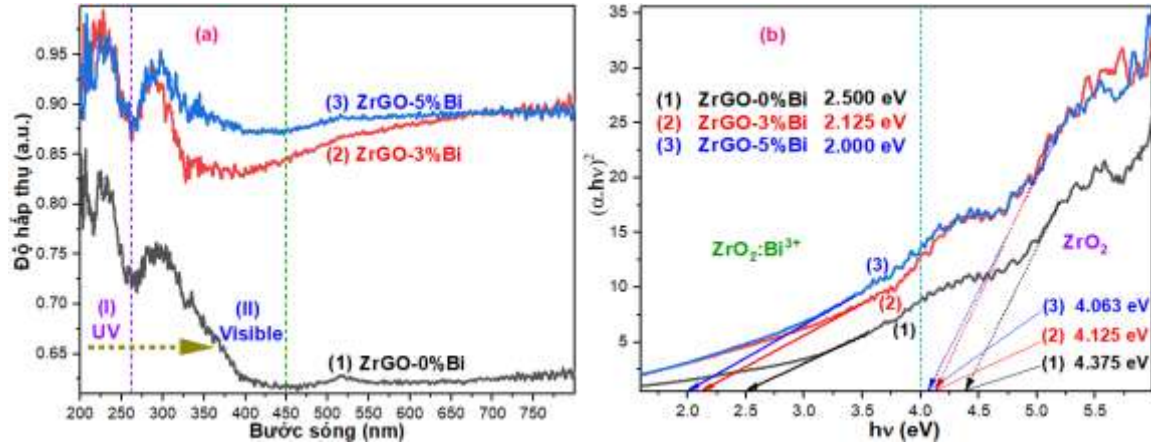


Hình 1. Phổ EDX của nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}-3\%\text{Bi}$: (a) Dạng thành phần, (b) Dạng mapping và ánh xạ nguyên tố: (c) O – màu đỏ lục, (d) Zr – màu xanh lam, (e) C – màu xanh lục, (f) Bi – màu vàng

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) dạng thành phần và dạng mapping của vật liệu nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:3\%\text{Bi}^{3+}$ đại diện được trình bày trên Hình 1(a-f). Hình 1a đã xác định được thành phần hóa học của mẫu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ gồm: Bi, Zr, C và O là phù hợp với các thành phần chính của các mẫu nanocomposite nghiên cứu. Dạng phổ EDX mapping của vật liệu trên Hình 1b đã xác nhận đặc tính phân bố đồng đều tất cả các nguyên tố hóa học và quan sát thấy thông qua màu sắc ánh xạ đặc trưng các nguyên tố (Hình 1c, 1d, 1e, 1f). Kết quả này đã khẳng

định hiệu quả pha tạp thành công ion Bi^{3+} vào nền composite $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ bằng rung siêu âm hỗ trợ quá trình thủy nhiệt, tạo ra các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ chất lượng tốt.

3.2. Tính chất phản xạ khuếch tán và giản đồ năng lượng của $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$



Hình 2. (a) Phổ UV-Vis-DRS và (b) Giản đồ Kubelka-Munk của nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{x\%Bi}^{3+}$ ($x = 0-5$)

Đặc tính phản xạ và khuếch tán năng lượng của các nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{x\%Bi}^{3+}$ ($x = 0-5$) được ghi đo và trình bày trên Hình 2a. Có thể dễ dàng quan sát thấy rằng, cực đại hấp thụ vùng tử ngoại (I)-UV có xu hướng chuyển dịch sang vùng khả kiến (II)-Visible. Điều thú vị là, bờ vùng hấp thụ của ZrO_2 từ 280-310 nm đã được dịch chuyển về vùng 495 - 600 nm, xác nhận các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{x\%Bi}^{3+}$ có tính chất quang độc đáo, có thể khai thác hiệu quả ứng dụng trong điều kiện ánh sáng khả kiến và mặt trời mô phỏng.

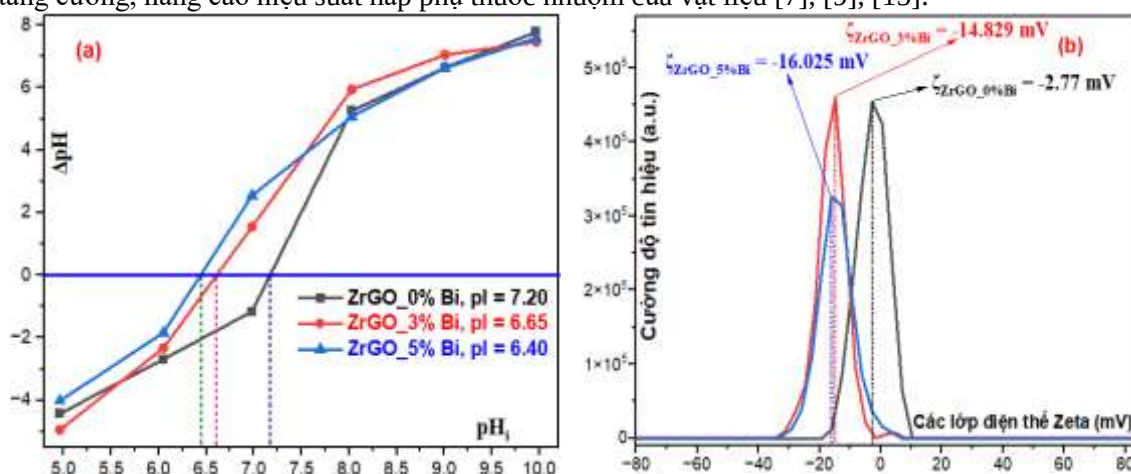
Theo phương trình Tau²: $\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^2$ (trong đó α , $h\nu$, E_g và C lần lượt là hệ số hấp thụ, năng lượng photon, khoảng cách dải và hằng số), đường cong biến đổi năng lượng của các nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{x\%Bi}^{3+}$ được trình bày trên Hình 2b. Quan sát hình này, có thể nhận thấy rằng khi tăng tỷ lệ mol% Bi^{3+} pha tạp vào nền $\text{ZrO}_2@\text{GO}$, giá trị khoảng cách dải E_g của các $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{x\%Bi}^{3+}$ giảm khá mạnh. Cụ thể, khoảng cách dải E_g giảm từ 2,50 eV (đối với vật liệu không pha tạp Bi^{3+}) xuống còn khoảng 2,13–2,00 eV, tương ứng với các vật liệu pha tạp 3–5 mol% Bi^{3+} . Đáng chú ý, giá trị này thấp hơn rất nhiều so với độ rộng vùng cấm của ZrO_2 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel (3,25 eV) [4], phương pháp thủy nhiệt (5,15 eV) [10] và phương pháp đồng kết tủa (5,77 eV) [11]. Ở đây, các mức năng lượng 5d của ion Bi^{3+} đã chen xen kẽ và chia nhỏ khoảng cách dải của ZrO_2 , tạo thành các phân mức năng lượng nhỏ hơn 5,77 eV. Dữ kiện này chứng minh rõ ràng về ảnh hưởng tích cực của sự pha tạp ion Bi^{3+} trong nền $\text{ZrO}_2@\text{GO}$, tạo ra sự chuyển dịch đỏ rõ rệt, bờ vùng hấp thụ của nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{x\%Bi}^{3+}$ sang vùng khả kiến. Điều này chủ yếu là do độ dẫn của cấu trúc hai chiều của GO, có lợi cho sự tách điện tích và di chuyển của các electron quang sinh, làm giảm tốc độ tái hợp của các electron và lỗ trống quang sinh [12]. Mặt khác, do dải hóa trị lai hóa O 2p và Bi 6s² của chúng, thu nhỏ khoảng cách dải hẹp lại, tăng cường hoạt động quang xúc tác [13]. Các nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{x\%Bi}^{3+}$ có năng lượng vùng cấm từ 2,50-2,00 eV, thích hợp cho các ứng dụng quang xúc tác dưới chiếu sáng khả kiến hoặc ánh sáng mặt trời mô phỏng (simulated sunlight).

3.3. Khảo sát điểm đẳng điện và thế zeta của nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$.

Kết quả khảo sát điểm đẳng điện (pI) và thế zeta (ζ) của $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{x\%Bi}^{3+}$ được trình bày trên Hình 3.

Có thể thấy rằng vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{0\%Bi}^{3+}$ có pI ~ 7,20, trong khi các vật liệu pha tạp 3-5% Bi^{3+} có pI giảm xuống còn khoảng 6,65 và 6,40, tương ứng (Hình 3a). Theo đó, khi tiến hành thí nghiệm trong môi trường có pH ~ 7, nano $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{0\%Bi}^{3+}$ có bề mặt mang điện dương,

còn bề mặt các $\text{ZrO}_2@\text{GO}:(3-5)\%\text{Bi}$ sẽ mang điện âm. Nhằm khẳng định trạng thái điện tích bề mặt của vật liệu biến tính Bi^{3+} , sự phân bố thế zeta (ζ) của vật liệu ở pH = 7 đã được ghi đo và trình bày trên Hình 3b. Kết quả này xác nhận rằng bề mặt nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$ có giá trị âm cao từ $\zeta = -2,78$ mV đến $-16,03$ mV, và có liên quan đến các nhóm mang điện tích của GO. Trong GO còn có một hệ thống liên hợp π lớn với một tổ hợp bề mặt (2D) đặc biệt, diện tích bề mặt lớn, độ dẫn electron cao với các nhóm chức năng chứa O phản ứng và các nhóm epoxide, carboxyl acid và hydroxyl đã tăng cường gắn kết các hạt kim loại hoặc oxit kim loại [14]. Như vậy, trong môi trường pH = 7, lực tương tác Coulomb giữa các phân tử hữu cơ mang điện dương như methylen blue (MB^+) và rhodamin B (RhB^+) với bề mặt vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$ sẽ được tăng cường, nâng cao hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm của vật liệu [7], [9], [15].



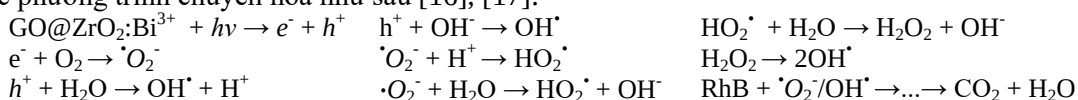
Hình 3. (a) Giản đồ khảo sát điểm đẳng điện và (b) Thế zeta của vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}$ ($x = 0-5$)

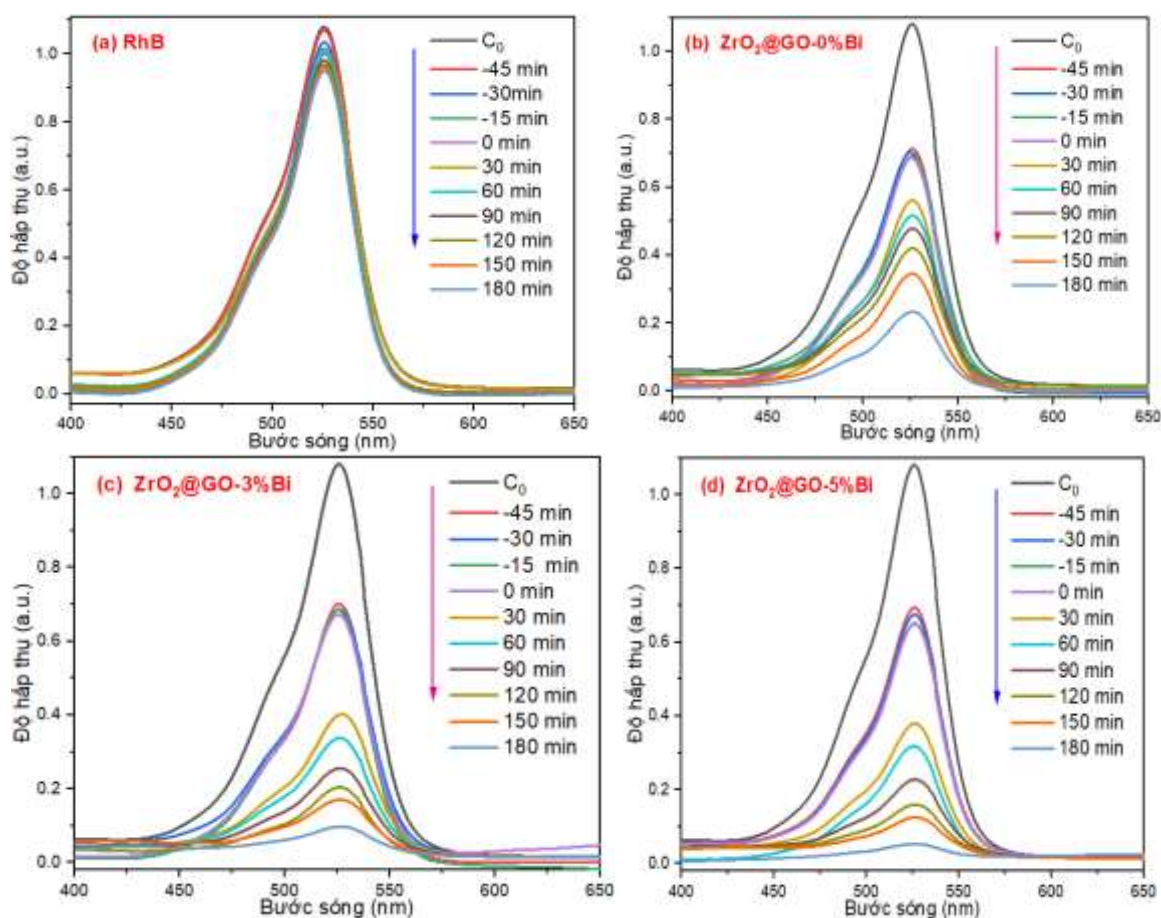
3.4. Hoạt tính quang xúc tác của các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$

Để đánh giá hiệu quả pha tạp ion Bi^{3+} vào composite $\text{ZrO}_2@\text{GO}$, thực nghiệm xử lý thuốc nhuộm RhB trong điều kiện không có và có chất xúc tác nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ đã được tiến hành. Phổ UV-Vis của RhB trong khoảng bước sóng 400-650 nm theo thời gian xử lý được trình bày trên Hình 4.

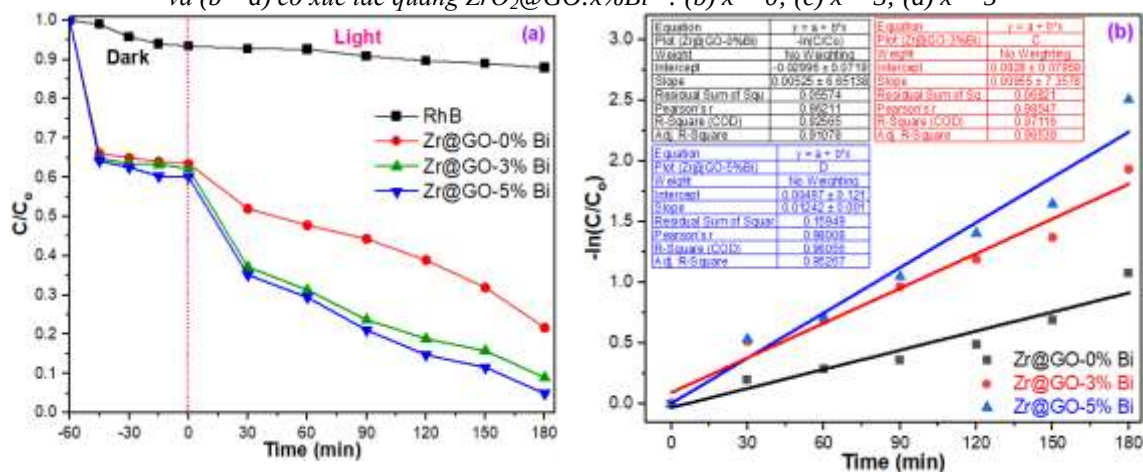
Trong bóng tối, do các vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ có độ xốp và bề mặt riêng lớn, cũng như mật độ điện tích âm bề mặt cao và các nhóm ưa nước ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) lớn, nên hiệu suất hấp phụ RhB tốt, đạt khá cao từ 35,968% đến 39,698%. Hình 4a trình bày sự biến đổi của tỷ lệ C/C_0 của RhB theo thời gian xử lý trong các hệ nghiên cứu. Hiệu suất xử lý RhB bằng các xúc tác quang $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ đạt từ 74,870% đến 95,094%. So với xúc tác $\text{ZrO}_2@\text{GO}:0\%\text{Bi}^{3+}$, hoạt tính quang xúc tác của $\text{ZrO}_2@\text{GO}:3\%\text{Bi}^{3+}$ và $\text{ZrO}_2@\text{GO}:5\%\text{Bi}^{3+}$ được cải thiện khá nhiều, nâng cao hiệu suất phân hủy RhB từ 65,889% lên 85,536% và 91,839%. Kết quả này có liên quan đến các giá trị độ rộng vùng cấm E_g của các vật liệu pha tạp Bi^{3+} là thấp hơn rất nhiều so với vật liệu không pha tạp Bi^{3+} (Hình 2b). Do vậy, dưới chiếu sáng khả kiến, hiệu quả phân hủy RhB của nanocomposites pha tạp Bi^{3+} được nâng cao đáng kể. Việc tăng mol% của Bi^{3+} giúp ngăn chặn hiệu quả quá trình tái tổ hợp electron – lỗ trống, đồng thời làm tăng hiệu quả dẫn điện của vật liệu, thúc đẩy các quá trình oxy hóa-khử RhB^+ trên bề mặt xúc tác $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ [16].

Hoạt tính quang xúc tác của các nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$ thể hiện thông qua các hạt mang điện $\text{ZrO}_2:\text{Bi}^{3+}$ đóng vai trò là các tâm giao diện lớn trên bề mặt, được minh họa theo các phương trình chuyển hóa như sau [16], [17]:





Hình 4. Phổ hấp thụ phân tử của RhB trong điều kiện: (a) không có và (b – d) có xúc tác quang $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$: (b) $x = 0$; (c) $x = 3$; (d) $x = 5$



Hình 5. (a) Tỷ lệ C/C_0 của RhB và (b) Động học tuyến tính phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB bởi $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$ dưới chiếu sáng khả kiến

Thông số hồi quy tương quan các phương trình động học bậc nhất phản ứng phân hủy RhB bởi các nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}$ được hiển thị chi tiết trên Hình 5b. Đại lượng tương quan mẫu $R^2 = (0,926 - 0,971) \approx 1$ và xác định các giá trị hằng số tốc độ (k) của phản ứng quang phân hủy RhB bởi nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$ ($x = 0-5$) lần lượt là $5,250.10^{-3} \pm 6,6514.10^{-4}$; $9,550.10^{-3} \pm 7,3578.10^{-4}$ và $1,242.10^{-2} \pm 1,130.10^{-3}$ phút⁻¹. Trong điều kiện chiếu sáng khả kiến,

nanocomposites pha tạp Bi^{3+} thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt hơn với tốc độ phân huỷ RhB tăng gấp 1,30 đến 2,37 lần so với nanocomposite không pha tạp Bi^{3+} .

4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$ (ZGB) bằng kỹ thuật thủy nhiệt hỗ trợ sóng siêu âm cho hiệu quả cao. Phổ EDX đã cho thấy các nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ có thành phần hóa học tinh khiết gồm Zr, Bi, C, O và sự phân bố đều các nguyên tố trong toàn nền mẫu. Phương pháp đo thế zeta đã khẳng định, bề mặt vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ tích điện âm với các giá trị thế zeta từ -2,77 mV đến -16,03 mV, thích hợp xử lý các chất hữu cơ mang điện tích dương bề mặt. Phổ UV-Vis-Drs xác nhận các nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ có bờ vùng hấp thụ trong vùng từ 495 - 600 nm, ứng với độ rộng vùng cấm nhỏ từ 2,50 - 2,00 eV, phù hợp ứng dụng quang xúc tác trong vùng khả kiến hoặc mặt trời mô phỏng. Nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ pha tạp 5 mol% Bi^{3+} có hoạt tính quang xúc tác và tốc độ phản ứng phân huỷ Rhodamin B cao gấp 2,37 lần so với nền nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}$, hiệu suất xử lý Rhodamin B của $\text{ZrO}_2@\text{GO}:5\%\text{Bi}^{3+}$ đạt 91,84%. Phản ứng quang phân huỷ RhB bằng các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ tuân theo mô hình động học tuyến tính bậc 1. Các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ có những tính chất đặc trưng độc đáo, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn quan trọng, bổ sung thêm hệ vật liệu quang xúc tác có nhiều tính năng mới xử lý chất hữu cơ ô nhiễm môi trường nước. Các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ mở ra định hướng ứng dụng vật liệu chọn lọc trong xử lý kháng sinh, thuốc trừ sâu, thuốc bảo vệ thực vật tồn dư khó phân huỷ trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] P. Nuengmatcha, P. Porrawatkul, S. Chanthai, P. Sricharoen, and N. Limchoowong, "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using Fe_2O_3 /graphene/CuO nanocomposites under visible light," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 6, 2019, Art. no. 103438, doi: 10.1016/j.jece.2019.103438.
- [2] Z. Jing, Y. Li, Y. Zhang, M. Wang, Y. Sun, K. Chen, B. Chen, S. Zhao, Y. Jin, Q. Du, X. Pi, and Y. Wang, "Enhanced methylene blue adsorption using zirconate alginate/graphene oxide/UiO-67 aerogel spheres: Synthesis, characterization, kinetic studies, and adsorption mechanisms," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 238, 2023, Art. no. 124044, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124044.
- [3] J. Xie, Y. He, B. Liu, and H. Wang, "A novel insight of photodegradation of dye mixture by surface analysis," *Catal. Commun.*, vol. 120, pp. 101-105, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.catcom.2018.09.008.
- [4] C. Diaz-Urbe, J. Florez, W. Vallejo, F. Duran, E. Puello, V. Roa, E. Schott, and X. Zarate, "Removal and photocatalytic degradation of methylene blue on ZrO_2 thin films modified with Anderson-Polioxometalates (Cr^{3+} , Co^{3+} , Cu^{2+}): An experimental and theoretical study," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 454, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.jphotochem.2024.115689.
- [5] M. A. Arayesh, A. H. Kianfar, and G. Mohammadnezhad, "Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2/\text{ZnO}$ nanoparticle for enhancing visible light photocatalytic and antibacterial activity," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 153, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jtice.2023.105213.
- [6] A. Varghese, K. R. S. Devi, D. Pinheiro, and J. Jomy, "Electrochemical investigations of chitosan/ $\text{ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ composite for advanced energy and environmental applications," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 12, no. 5, 2024, Art. no. 113824, doi: 10.1016/j.jece.2024.113824.
- [7] I. M. Sharaf, J. Laifi, S. Alraddadi, M. Saad, M. S. I. Koubesy, N. N. Elewa, H. Almohiy, and Y. M. Ismail, "Unraveling the effect of Cu doping on the structural and morphological properties and photocatalytic activity of ZrO_2 ," *Heliyon*, vol. 10, no. 1, 2024, Art. no. e23848, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e23848.
- [8] P. Manikanta, N. S. Naik, A. M. Isloor, M. Padaki, B. M. Nagaraja, and S. Déon, "The efficacy of Fe-doped ZrO_2 nanoparticles as a supplement in polysulfone membranes for toxic dye removal," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 186, pp. 1460-1470, 2024, doi: 10.1016/j.psep.2024.04.083.
- [9] S. P. Keerthana, R. Yuvakkumar, P. S. Kumar, G. Ravi, and D. Velauthapillai, "Nd doped ZrO_2 photocatalyst for organic pollutants degradation in wastewater," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 28, 2022, Art. no. 102851, doi: 10.1016/j.eti.2022.102851.
- [10] C. Gionco, S. Hernandez, M. Castellino, T. A. Gadhi, J. A. Munoz-Tabares, E. Cerrato, A. Tagliaferro, N. Russo, and M. C. Paganini, "Synthesis and characterization of Ce and Er doped ZrO_2

- nanoparticles as solar light driven photocatalysts,” *J. Alloys Compd.*, vol. 775, pp. 896-904, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.046.
- [11] 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 ZrO_2 for degradation of indigo carmine,” *J. Rare Earths*, vol. 33, no. 5, pp. 498-506, May 2015, doi: 10.1016/S1002-0721(14)60447-6.
- [12] J. Xie, L. Huang, R. Wang, S. Ye, and X. Song, “Novel visible light-responsive graphene oxide/ Bi_2WO_6 /starch composite membrane for efficient degradation of ethylene,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 246, 2020, Art. no. 116640, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116640.
- [13] K. Sharma, V. Dutta, S. Sharma, P. Raizada, A. Hosseini-Bandegharai, P. Thakur, and P. Singh, “Recent advances in enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyhalides for efficient photocatalysis of organic pollutants in water: A review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 78, pp. 1-20, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.06.022.
- [14] J. H. Lee, P. Velmurugan, A. V. Ravi, and B. T. Oh, “Green and hydrothermal assembly of reduced graphene oxide (rGO)-coated ZnO and Fe hybrid nanocomposite for the removal of nitrate and phosphate,” *Environ. Chem. Ecotoxicol.*, vol. 2, pp. 141-149, 2020, doi: 10.1016/j.enceco.2020.08.001.
- [15] K. Kaviyarasu, L. Kotsedi, A. Simo, X. Fuku, G. T. Mola, J. Kennedy, and M. Maaza, “Photocatalytic activity of ZrO_2 doped lead dioxide nanocomposites: Investigation of structural and optical microscopy of RhB organic dye,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 421, pp. 234-239, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.149.
- [16] P. Halder, I. Mondal, A. Mukherjee, S. Biswas, S. Sau, S. Mitra, B. K. Paul, D. Mondal, B. Chattopadhyay, and S. Das, “ Te^{4+} and Er^{3+} doped ZrO_2 nanoparticles with enhanced photocatalytic, antibacterial activity and dielectric properties: A next generation of multifunctional material,” *J. Environ. Manage.*, vol. 359, 2024, Art. no. 120985, doi: 10.1016/j.jenvman.2024.120985.
- [17] N. C. Manh, A. D. T. Tu, T. M. Xuan, L. N. T. Hien, N. B. Duc, L. N. T. To, D. H. T. Bach, L. T. Ha, and H. P. Van, “Enhanced Visible-Light Photocatalytic Degradation Efficiency of Ce^{4+} -Doped ZrO_2/ZnO Nanocomposites Fabricated by a Simple Hydrothermal Method,” *J. Electron. Mater.*, vol. 53, pp. 7655-7671, 2024, doi: 10.1007/s11664-024-11460-8.