

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF CeO₂: Eu³⁺, Al³⁺ NANOMATERIALS

Le Hong Lien¹, Duong Thi Thu Huong², Le Tien Ha³, Hoang Nhu Van^{4,5}, Phung Thi Lan⁶,
 Nguyen Thi Anh Vui⁶, Nguyen Van Hai^{6*}

¹Bao Thang 2 High school – Lao Cai, ²TNU - University of Information and Communication Technology,

³TNU - University of Sciences, ⁴Phenikaa University, ⁵Phenikaa Research and Technology Institute (PRATI)

- A&A Green Phoenix Group JSC, ⁶Hanoi National University of Education

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	15/9/2022	This paper reports the photocatalytic properties of CeO ₂ :4%Eu ³⁺ , xAl ³⁺ (x = 0, 2, 4, 6, and 8% mol) phosphors that were synthesized by a facile combustion method. The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-rays (EDX), and UV-Visible spectroscopy (UV-Vis). XRD analysis showed the formation of a single-phase fluorite CeO ₂ . SEM images confirmed the spherical-like-shaped particles with an average size of about 60 nm. Especially, all the samples exhibited excellent photocatalytic activity, and they revealed degradation capacities of approximately 98% after 90 min under ultra-violet (UV-C) lamp irradiation (λ = 254 nm) at room temperature. These results indicate that the CeO ₂ :Eu ³⁺ , Al ³⁺ materials are suitable for photocatalytic applications.
Revised:	04/11/2022	
Published:	07/11/2022	
KEYWORDS		
Photocatalytic activity		
Combustion method		
Methylene blue		
CeO ₂		
Bi ³⁺ co-doped CeO ₂ :Eu ³⁺		

TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO CeO₂: Eu³⁺, Al³⁺

Lê Hồng Liên¹, Dương Thị Thu Hương², Lê Tiến Hà³, Hoàng Như Vân^{4,5}, Phùng Thị Lan⁶,
 Nguyễn Thị Anh Vui⁶, Nguyễn Văn Hải^{6*}

¹Trường Trung học Phổ thông số 2 Bảo Thắng – Lào Cai, ²Trường Đại học Công nghệ thông tin và Truyền thông -

ĐH Thái Nguyên, ³Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên, ⁴Trường Đại học Phenikaa, ⁵Viện Nghiên cứu và

Công nghệ Phenikaa - A&A Green Phoenix Group, ⁶Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	15/9/2022	Nghiên cứu này báo cáo về tính chất quang xúc tác của vật liệu CeO ₂ :4%Eu ³⁺ , x%Al ³⁺ (x = 0, 2, 4, 6, 8) được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy. Đặc điểm cấu trúc, tính chất và hình thái của các hạt nano được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường, tán xạ năng lượng tia X và phổ phân xạ-khuếch tán UV-Vis. Phân tích giản đồ XRD cho thấy các vật liệu thu được có cấu trúc đơn pha với cấu trúc fluorite. Ảnh SEM cho thấy các vật liệu có dạng hình cầu với kích thước trung bình khoảng 60 nm. Đặc biệt, vật liệu CeO ₂ :4%Eu ³⁺ , x%Al ³⁺ cho thấy khả năng xúc tác quang tốt, chuyển hóa trên 98% methylene blue (phẩm nhuộm cation) sau 90 phút chiếu sáng bằng bức xạ tử ngoại xa (bước sóng 254 nm) ở nhiệt độ phòng. Những kết quả này chỉ ra rằng vật liệu CeO ₂ :Eu ³⁺ , Al ³⁺ phù hợp cho ứng dụng trong xúc tác quang.
Ngày hoàn thiện:	04/11/2022	
Ngày đăng:	07/11/2022	
TỪ KHÓA		
Hoạt tính xúc tác quang		
Phương pháp đốt cháy		
Methylene blue		
CeO ₂		
CeO ₂ :Eu ³⁺ đồng pha tạp Bi ³⁺		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6511>

* Corresponding author. Email: letienha@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển của các ngành công nghiệp để đáp ứng các nhu cầu ngày càng cao của con người, rất nhiều các hợp chất tổng hợp bền và độc hại đã được thải ra môi trường như phẩm nhuộm hữu cơ, chất tẩy rửa, phân bón, thuốc trừ sâu, thuốc bảo vệ thực vật, dược phẩm, ... [1] – [5]. Đặc biệt, ở nước ta, nước thải từ ngành công nghiệp dệt và làng nghề dệt nhuộm thủ công không qua xử lý đã gây ra tình trạng ô nhiễm nguồn nước ở nhiều nơi, ảnh hưởng đến môi trường, sức khỏe con người, hệ sinh thái và sinh vật thủy sinh.

Để xử lý các phẩm nhuộm trong nước thải ô nhiễm, quá trình xúc tác quang được đánh giá là một công nghệ xử lý nước ô nhiễm đơn giản, chi phí thấp, thân thiện với môi trường, giảm thiểu được cả nguồn ô nhiễm thứ cấp [2], [4], [6], [7]. Gần đây, nhiều hệ vật liệu xúc tác quang trên nền CeO_2 đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu do thể hiện tiềm năng xúc tác tốt. Ví dụ, hệ vật liệu xúc tác AgI/CeO_2 chuyển hóa trên 97% diclofenac trong thời gian 120 phút dưới đèn UV công suất 125 W [6]. Với hệ vật liệu WO_3/CeO_2 , hiệu suất chuyển hóa sulfamerazine đạt 100% khi chiếu đèn xenon 200 W ($\lambda > 420 \text{ nm}$) trong 3 giờ [2]. Trong nghiên cứu gần đây, H. Li và cộng sự [3] đã chỉ ra rằng vật liệu $\text{CeO}_2@\text{EG}$ (expanded graphite) chuyển hóa 97,3% phenol, cao gấp 35,4 lần so với vật liệu nền CeO_2 . Trong xúc tác chuyển hóa phẩm nhuộm, vật liệu CeO_2/CdSe cho thấy có khả năng chuyển hóa đến 97% phẩm nhuộm đỏ Congo [4]. Bên cạnh đó, vật liệu $\text{CeO}_2:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0, 0,01, 0,02, 0,04$ và $0,08$, tương ứng với 0, 1, 2, 4, 8% mol) có hiệu suất chuyển hóa Rhodamine B tăng theo nồng độ Eu^{3+} pha tạp, đạt cao nhất 90% sau 120 phút và đạt 100% sau 200 phút chiếu bức xạ UV-Vis [5]. Đặc biệt, khi có mặt AgNO_3 với vai trò chất oxy hóa, hệ vật liệu $\text{CeO}_2:0,08\text{Eu}^{3+}$ chuyển hóa 100% Rhodamine B sau thời gian 40 phút [5].

Từ các kết quả trên cho thấy, vật liệu CeO_2 và $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ có khả năng xúc tác quang tốt, điển hình trong chuyển hóa phẩm nhuộm. Tuy nhiên, ion Eu^{3+} pha tạp là ion đắt hiếm có giá thành cao nên cần có nghiên cứu để thay thế một phần ion này bằng các ion phổ biến, giá rẻ hơn [5], [8] – [13].

Trong nghiên cứu này, cerium dioxide (CeO_2) được chọn để chế tạo mạng nền do có các đặc tính bền trong môi trường tự nhiên, dễ chế tạo, có hoạt tính xúc tác [14], [15]. Mặt khác, việc đồng pha tạp các ion Eu^{3+} và Al^{3+} trên nền CeO_2 nhằm thay thế một phần Eu^{3+} bằng Al^{3+} để làm giảm chi phí chế tạo, đồng thời vẫn duy trì được hoạt tính xúc tác của vật liệu. Từ đó, nghiên cứu tập trung tổng hợp vật liệu $\text{CeO}_2: 4\%\text{Eu}^{3+}, \text{x}\%\text{Al}^{3+}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) bằng phương pháp đốt cháy, xác định cấu trúc, hình thái và khảo sát hoạt tính xúc tác quang đối với sự chuyển hóa phẩm nhuộm methylene blue (MB).

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp

Các dung dịch muối $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,20M, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,10M và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,10M được pha chế từ các chất đầu (99,9%, xuất xứ Trung Quốc) tương ứng là $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Pha trộn các dung dịch $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ với tỉ lệ phần trăm về số mol tương ứng là $[100 - (4+x) \cdot \frac{3}{4}]$, 4 và x. Thêm tiếp urea rắn vào dung dịch với số mol urea gấp 10 lần số

mol vật liệu. Đun nóng dung dịch ở 80 °C và khuấy từ để đuổi hơi nước đến khi thu được hỗn hợp dạng đặc, sánh. Chuyển cốc đựng chất rắn vào lò nung và nung sơ bộ ở 400°C trong 4 giờ, thu được tiền chất. Để nguội tiền chất, sau đó nghiền nhỏ bằng cối mã não rồi tiếp tục nung trong không khí ở nhiệt độ cao hơn (600 °C và 800 °C), thu được vật liệu $\text{CeO}_2: \text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$.

Toàn bộ quá trình tổng hợp vật liệu $\text{CeO}_2: \text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ được biểu diễn trên Hình 1.

2.2. Khảo sát cấu trúc, tính chất

Cấu trúc tinh thể $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ được xác định bằng phương pháp XRD trên máy D8-Advance (Bruker, $K\alpha\text{Cu} = 1,54060 \text{ \AA}$) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

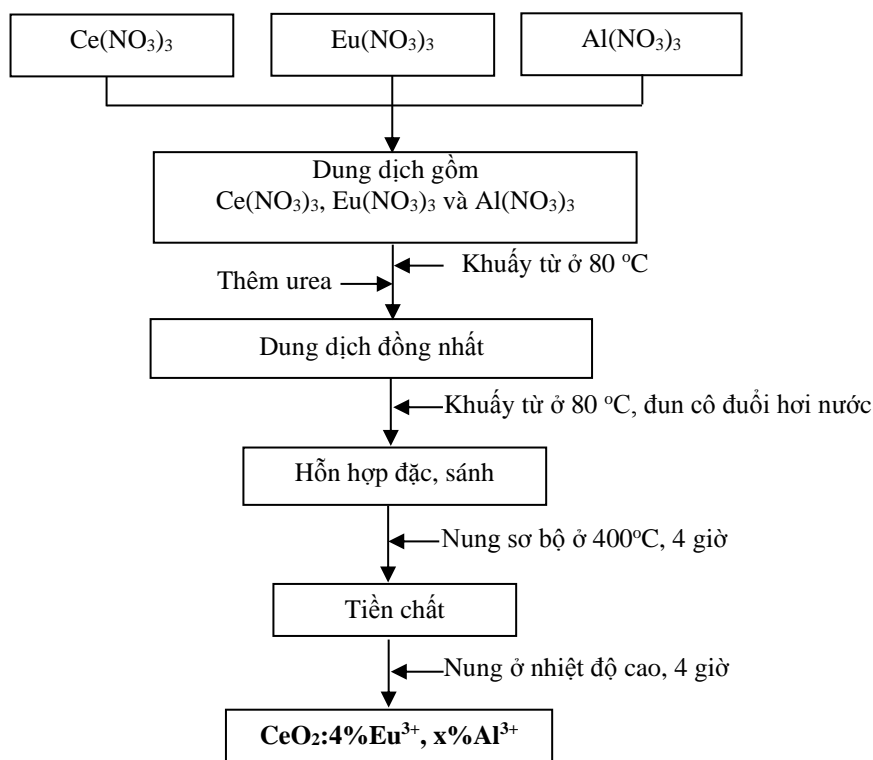
Ảnh SEM của vật liệu được ghi trên máy HITACHI S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis mẫu rắn của vật liệu được đo trên máy JASCO V-770 tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu $\text{CeO}_2: \text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ được khảo sát với hệ chứa 150 mL dung dịch MB (nồng độ 30 ppm) đựng trong một ống đo. Ban đầu, hệ được thêm vật liệu xúc tác với hàm lượng 2 g/L và được khuấy 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ. Tiếp đó, hệ được chiếu sáng bằng một đèn UV-C (254 nm) nhưng trong dung dịch ở nhiệt độ thường. Sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, 5 mL dung dịch được lấy ra để xác định nồng độ MB còn lại tại bước sóng cực đại 660 nm trên máy đo UV-Vis S60 Biochorom tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Hiệu suất chuyển hóa (%) của MB được tính theo công thức:

$$\text{Hiệu suất chuyển hóa (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Trong đó, C_0 và C_t lần lượt là nồng độ MB tại thời điểm ban đầu và thời điểm t.



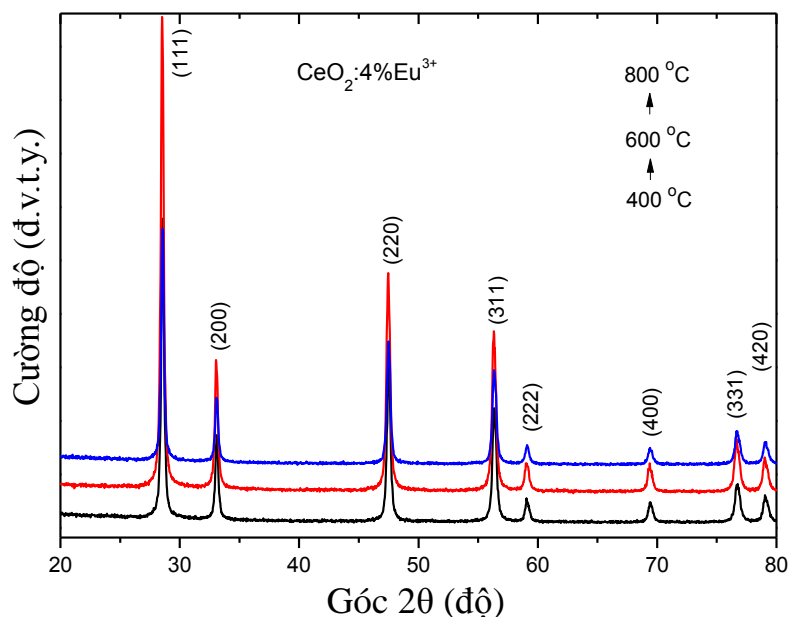
Hình 1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu nano $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}, x\%\text{Al}^{3+}$

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp và xác định cấu trúc

Trong tổng hợp vật liệu, nhiệt độ nung ủ có ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc, hình thái và hoạt tính xúc tác của vật liệu thông qua các thông số như mức độ hoàn chỉnh của tinh thể, hình thái bề mặt và kích thước hạt. Để tìm được nhiệt độ nung ủ thích hợp, hệ vật liệu $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$ được chọn để khảo sát nhiệt độ nung ủ ở 400 °C, 600 °C và 800 °C.

Cấu trúc tinh thể $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$ thu được ở các nhiệt độ nung ủ khác nhau được xác định bằng phương pháp XRD (Hình 2).

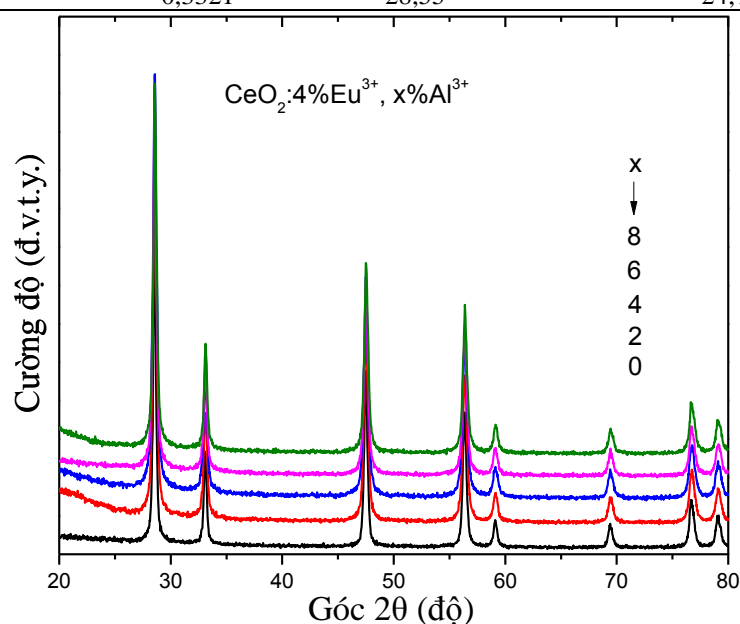


Hình 2. Giản đồ XRD của $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$ được nung ủ ở các nhiệt độ khác nhau

Kết quả Hình 2 cho thấy, các vật liệu $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$ thu được đều đơn pha ngay cả ở nhiệt độ nung ủ là 400 °C. Cường độ các pic nhiễu xạ, đặc biệt là (111), cao nhất khi nung ủ ở 600 °C; khi nung ủ ở 800 °C, cường độ các pic giảm. Bên cạnh đó, kích thước trung bình của tinh thể $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$ được xác định theo công thức Debye-Scherrer [4], [15] (1).

Bảng 1. Giá trị kích thước trung bình của tinh thể $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$

Vật liệu $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$	β (độ)	2θ (độ)	Kích thước tinh thể trung bình (nm)
400 °C	0,4360	28,58	18,8
600 °C	0,4616	28,52	17,7
800 °C	0,3321	28,55	24,7



Hình 3. Giản đồ XRD của $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}, x\%\text{Al}^{3+}$ được nung ủ ở nhiệt độ 800 °C.

Giá trị kích thước tinh thể thu được lớn hơn so với hệ $\text{Ce}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{O}_2$ được công bố trong tài liệu [8] là 10,1 nm. Dựa vào kết quả Hình 2 và Bảng 1, nhiệt độ nung ở 800 °C được chọn cho quá trình tổng hợp vật liệu để thu được kích thước tinh thể trung bình lớn nhất. Từ đó, các hệ vật liệu $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$, $x\%\text{Al}^{3+}$ cũng được nung ở 800 °C (Hình 3).

Dựa vào kết quả trên Hình 2 và Hình 3 cho thấy, các vật liệu $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$, $x\%\text{Al}^{3+}$ thuộc hệ lập phương, cấu trúc kiểu fluorite, hằng số mạng $a = b = c = 5,412 \text{ \AA}$, ứng với thẻ chuẩn JCPDS số 34-0394, nhóm không gian Fm-3m [8]–[10], [15]. Trên giản đồ nhiễu xạ không xuất hiện pha tinh thể lạ, bước đầu chứng tỏ các ion pha tạp (Eu^{3+} , Al^{3+}) đã đi vào nền tinh thể ở vị trí thay thế Ce^{4+} . Kích thước trung bình của tinh thể $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$, $x\%\text{Al}^{3+}$ cũng được xác định theo công thức Debye-Scherrer (Bảng 2).

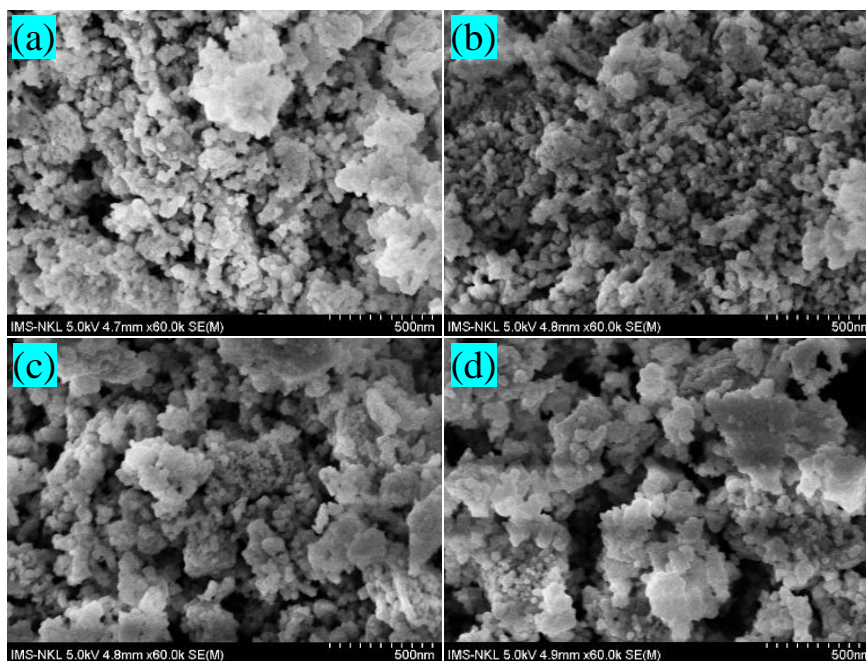
Bảng 2. Giá trị kích thước trung bình của tinh thể $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$, $x\%\text{Al}^{3+}$

Vật liệu $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$, $x\%\text{Al}^{3+}$	β (độ)	2θ (độ)	Kích thước tinh thể trung bình (nm)
x = 0	0,33216	28,55	24,7
x = 2	0,50062	28,58	16,4
x = 4	0,27728	28,58	29,6
x = 6	0,43183	28,58	19,0
x = 8	0,31938	28,58	25,7

Kết quả Bảng 2 cho thấy, giá trị kích thước tinh thể trung bình của vật liệu $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$, $x\%\text{Al}^{3+}$ thay đổi không theo tỉ lệ pha tạp Al^{3+} và nhỏ hơn so với $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ là 45,9 nm và $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, Li^+ là 44,1 nm [9].

3.2. Hình thái, thành phần, tính chất

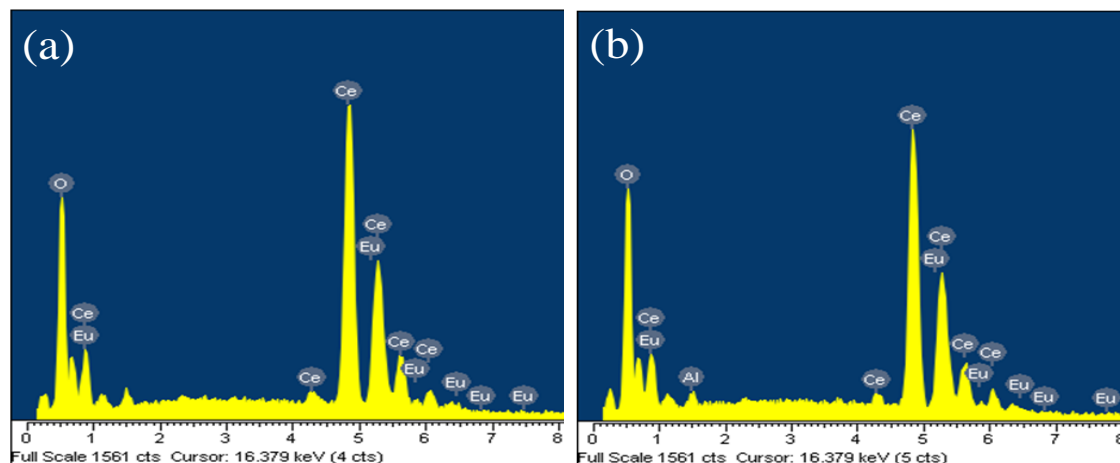
Đối với vật liệu xúc tác, hình thái học của vật liệu có ý nghĩa quan trọng vì quyết định đến diện tích và khả năng tiếp xúc với chất màu hữu cơ. Do vậy, hình thái bề mặt và kích thước hạt của các vật liệu đã được xác định bằng ảnh SEM (Hình 4).



Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu (a) $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$, (b) $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$, 2%Al, (c) $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$, 4%Al, và (d) $\text{CeO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$, 6%Al

Kết quả Hình 4 cho thấy các hạt vật liệu $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $x\%Al^{3+}$ đều có dạng hình cầu, kích thước hạt trung bình khoảng 30-40 nm.

Trước hết, cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Tiếp theo, thành phần các nguyên tố trong các vật liệu $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $x\%Al^{3+}$ đã được xác định bằng phép đo EDX. Phổ đồ EDX của vật liệu $CeO_2:4\%Eu^{3+}$ và $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $2\%Al^{3+}$ được trình bày trên Hình 5.



Hình 5. Giản đồ EDX của các mẫu (a) $CeO_2:4\%Eu^{3+}$ và (b) $CeO_2:4\%Eu$, $2\%Al^{3+}$

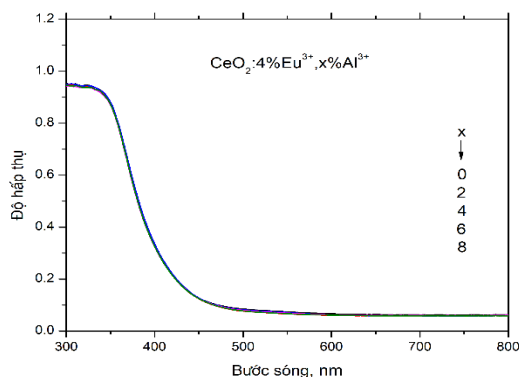
Hình 5 cho thấy có sự xuất hiện đầy đủ các nguyên tố trong mẫu vật liệu $CeO_2:4\%Eu^{3+}$ và $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $2\%Al^{3+}$. Thành phần tương đối của các nguyên tố trong vật liệu được trình bày ở Bảng 3. Ở đây, hàm lượng các nguyên tố nhẹ như O và Al thường có sai số đáng kể.

Bảng 3. Thành phần tương đối của các nguyên tố hệ $CeO_2:4\%Eu^{3+}$ và $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $2\%Al^{3+}$

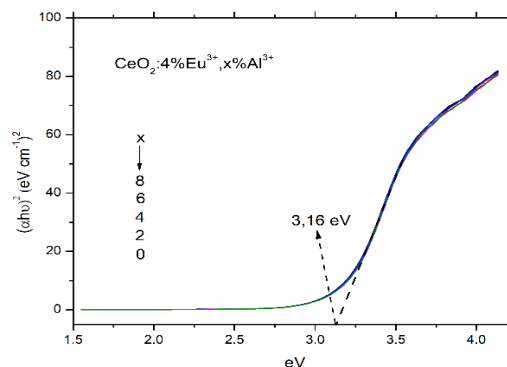
Vật liệu	Phần trăm số nguyên tử, %				Tỉ lệ số nguyên tử Ce : Eu	
	O	Al	Ce	Eu	Lí thuyết	Thực tế
$CeO_2:4\%Eu^{3+}$	73,72		25,28	0,99	97 : 4 = 24,25 : 1	25,53 : 1
$CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $2\%Al^{3+}$	76,29	1,60	21,21	0,89	96 : 4 = 24,00 : 1	23,83 : 1

Kết quả Bảng 3 cho thấy tỉ lệ Ce : Eu có sự phù hợp tốt với thành phần dự kiến. Như vậy, kết quả EDX cung cấp thêm một cơ sở xác nhận nguyên tố pha tạp đã đi vào thành phần vật liệu.

Một yếu tố quan trọng khác của vật liệu xúc tác bán dẫn là năng lượng vùng cấm, yếu tố có ý nghĩa quyết định đến bước sóng hấp thụ để kích thích electron lên vùng dẫn, đồng thời tạo ra lỗ trống dưới vùng hóa trị. Do vậy, phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis mẫu rắn của vật liệu đã được ghi lại (Hình 6) và năng lượng vùng cấm của vật liệu (Hình 7) cũng được xác định bằng phương pháp Tauc [2], [3], [5].



Hình 6. Phổ UV-Vis của vật liệu $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $x\%Al^{3+}$



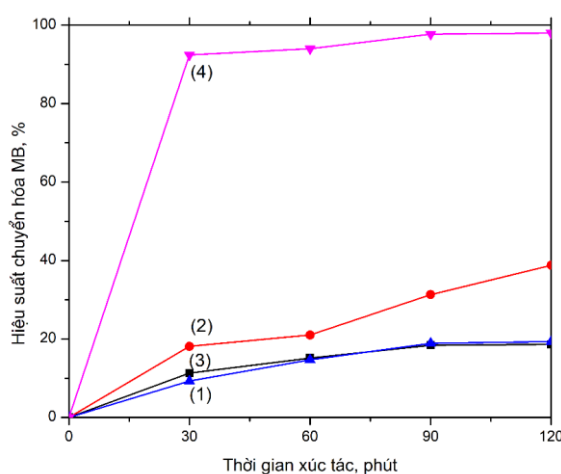
Hình 7. Năng lượng vùng cấm của vật liệu $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $x\%Al^{3+}$

Kết quả Hình 7 cho thấy, khi thay đổi hàm lượng Al^{3+} pha tạp từ 0% đến 8%, độ rộng vùng cấm gần như không thay đổi, đều nhận giá trị gần bằng 3,18 eV. Giá trị này thấp hơn so với năng lượng vùng cấm của $CeO_2:Eu^{3+}$ là 3,23 eV [5], [14] cho thấy việc pha tạp Al^{3+} đã làm giảm một phần năng lượng vùng cấm, giúp làm tăng xác suất chuyển dời electron lên vùng dẫn.

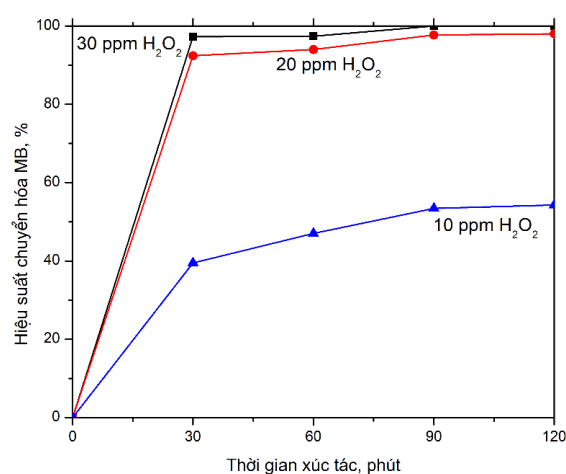
3.3. Khảo sát hoạt tính xúc tác quang

3.3.1. Khảo sát điều kiện xúc tác

Trong nghiên cứu này, quá trình chuyển hóa MB được khảo sát ở các điều kiện: (1) chỉ chiếu đèn UV, (2) chiếu đèn UV và có H_2O_2 20 ppm, (3) chiếu ánh sáng thường, có xúc tác $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $4\%Al^{3+}$ và có H_2O_2 20 ppm, (4) chiếu đèn UV, có xúc tác $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $4\%Al^{3+}$ và có H_2O_2 20 ppm. Hiệu suất chuyển hóa MB theo thời gian ứng với các điều kiện thí nghiệm khác nhau trên được trình bày ở Hình 8a.



Hình 8a. Hiệu suất chuyển hóa MB ở các điều kiện khảo sát khác nhau



Hình 8b. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến hoạt tính xúc tác của vật liệu $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $4\%Al^{3+}$

Kết quả Hình 8a cho thấy, hiệu suất chuyển hóa MB chỉ đạt giá trị cao trong điều kiện chiếu đèn UV vào hệ xúc tác gồm cả vật liệu $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $4\%Al$ và H_2O_2 20 ppm. Kết quả này cho thấy vai trò của sự kết hợp giữa vật liệu xúc tác và H_2O_2 trong việc chuyển hóa MB.

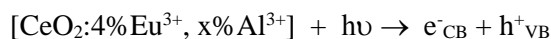
Tiếp theo, các khảo sát ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 tham gia vào quá trình chuyển hóa MB trên vật liệu xúc tác đã được thực hiện (Hình 8b). Kết quả Hình 8b cho thấy, khi nồng độ H_2O_2 là 10 ppm thì hiệu suất chuyển hóa MB thấp. Hiệu suất chuyển hóa tăng mạnh và khác biệt không nhiều khi nồng độ H_2O_2 là 20 ppm và 30 ppm. Do vậy, để vừa đảm bảo hiệu suất chuyển MB cao, vừa tiết kiệm hóa chất, nồng độ H_2O_2 là 20 ppm được chọn để thực hiện các khảo sát tiếp.

3.3.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác hệ vật liệu $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $x\%Al^{3+}$ có mặt H_2O_2 20 ppm

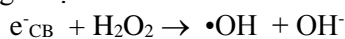
Hoạt tính xúc tác quang của hệ vật liệu $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $x\%Al^{3+}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) với sự chuyển hóa phẩm nhuộm MB đã được khảo sát (Hình 9). Kết quả Hình 9 cho thấy, các mẫu vật liệu đều đạt hiệu suất chuyển hóa MB cao và khác nhau không nhiều, đạt trên 92% ngay sau 30 phút và đạt trên 98% sau 90 phút chiếu đèn UV. So sánh với [5], hệ vật liệu $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $x\%Al^{3+}$ vẫn có khả năng chuyển hóa gần như hoàn toàn phẩm nhuộm trong khi giảm được hàm lượng Eu^{3+} xuống 4% kết hợp với pha tạp thêm Al^{3+} .

Cơ chế của quá trình xúc tác quang trên vật liệu bán dẫn $CeO_2:4\%Eu^{3+}$, $x\%Al^{3+}$ khi có mặt H_2O_2 được giải thích như sau [3]:

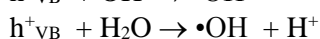
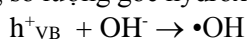
Khi chiếu đèn UV, electron trong vùng hóa trị (valence band, VB) hấp thụ ánh sáng, thực hiện bước chuyển lên vùng dẫn (conduction band, CB), trở thành electron trên vùng dẫn (e^-_{CB}), đồng thời tạo ra lỗ trống dương dưới vùng hóa trị (h^+_{VB}):



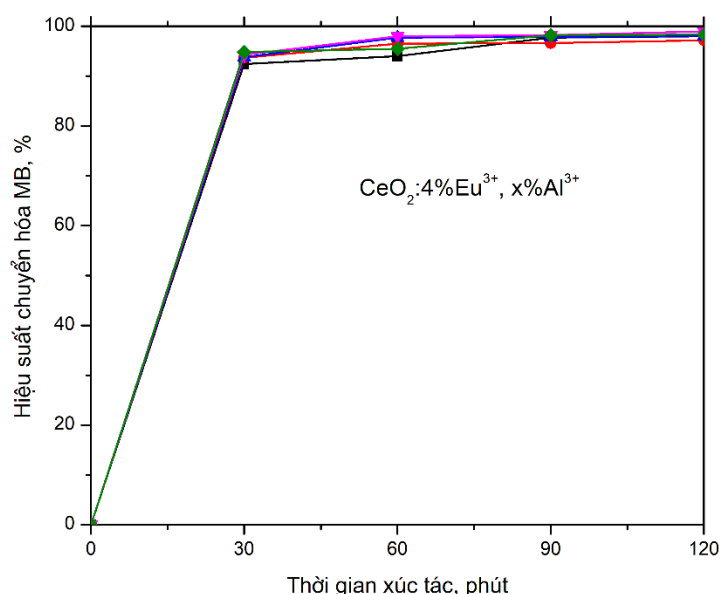
Sau đó, các electron và lỗ trống này phản ứng với các phân tử hydrogen peroxide, tạo thành các gốc tự do HO• có tính oxi hóa mạnh:



Ở đây, H₂O₂ có vai trò triệt tiêu electron vùng dẫn (tương tự AgNO₃ [5]), làm tăng lỗ trống trên bề mặt hạt vật liệu xúc tác để phản ứng với ion OH⁻ và phân tử nước có sẵn trong môi trường, làm tăng số lượng gốc hydroxyl tự do:



Tiếp đó, các gốc tự do HO• sẽ oxi hóa phân tử MB thành các sản phẩm trung gian và cuối cùng tạo thành các chất vô cơ đơn giản.



Hình 9. Hoạt tính xúc tác của vật liệu CeO₂:4%Eu³⁺, x%Al³⁺.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano CeO₂:4%Eu³⁺, x%Al³⁺ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đốt cháy. Các vật liệu thu được đều đơn pha fluorite, các hạt có dạng hình cầu, kích thước trung bình khoảng 30-40 nm.

Các vật liệu CeO₂:4%Eu³⁺, x%Al³⁺ đều có khả năng xúc tác chuyển hóa phẩm nhuộm MB tốt khi có mặt H₂O₂. Hiệu suất chuyển hóa MB của các vật liệu xúc tác đều đạt trên 98% sau 90 phút chiếu sáng bằng đèn UV. Kết quả này chỉ ra khả năng thay thế một phần Eu³⁺ bằng Al³⁺ trên nền vật liệu CeO₂ để giảm giá thành vật liệu xúc tác.

Lời cảm ơn

Công trình này được tài trợ bởi Đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Bộ thực hiện từ năm 2021 với mã số B2021-TNA-14.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] E. C. Vreeland, J. Watt, G. B. Schober, B. G. Hance, J. Mariah, A. D. Price, B. D. Fellows, T. C. Monson, N. S. Hudak, L. Maldonado-camargo, A. C. Bohorquez, C. Rinaldi, and D. L. Huber, "Enhanced Nanoparticle Size Control by Extending LaMer's Mechanism," *Chem. Mater.*, vol. 27, pp. 6059–6066, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02510.
- [2] A. Bahadoran, S. Ramakrishna, S. Masudy-Panah, J. R. De Lile, B. Sadeghi, J. Li, J. J. Gu, and Q. Liu,

- "Novel S-scheme WO_3/CeO_2 heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of sulfamerazine under visible light irradiation," *Appl. Surf. Sci.* vol. 568, 2021, Art. no. 150957, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150957.
- [3] H. Li, Q. Guo, Y. Li, M. Fu, D. Tian, and T. Qi, "Facile in-situ synthesis of floating CeO_2 @ expanded graphite composites with efficient adsorption and visible light photocatalytic degradation of phenol," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, 2021, Art. no. 106252, doi: 10.1016/j.jece.2021.106252.
- [4] M. A. Sayed, M. M. Abo-Aly, A. A. A. Aziz, A. Hassan, and A. N. M. Salem, "A facile hydrothermal synthesis of novel CeO_2/CdSe and CeO_2/CdTe Nanocomposites: Spectroscopic investigations for economically feasible photocatalytic degradation of Congo red dye," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 130, 2021, Art. no. 108750, doi: 10.1016/j.inoche.2021.108750.
- [5] A. A. G. Santiago, N. F. A. Neto, E. Longo, C. A. Paskocimas, F. V. Motta, and M. R. D. Bomio, "Fast and continuous obtaining of Eu^{3+} doped CeO_2 microspheres by ultrasonic spray pyrolysis: characterization and photocatalytic activity," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, pp. 11508–11519, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01506-7.
- [6] S. M. Chaudhari, O. S. Gonsalves, and P. R. Nemade, "Enhanced photocatalytic degradation of Diclofenac with Ag/CeO_2 : A comparison with Mn, Cu and Ag-doped CeO_2 ," *Materials Research Bulletin*, vol. 143, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111463.
- [7] C. Marambio-Jones and E. M. V. Hoek, "A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, pp. 1531–1551, 2010, doi: 10.1007/s11051-010-9900-y.
- [8] M. A. Rodrigues, A. C. Catto, E. Longo, E. Nossol, and R. C. Lima, "Characterization and electrochemical performance of CeO_2 and Eu-doped CeO_2 films as a manganese redox flow battery component," *J. Rare Earths*, vol. 36, pp. 1074–1083, 2018, doi: 10.1016/j.jre.2018.05.004.
- [9] W. Huang, Y. J. Tan, D. Li, H. Du, X. Hu, G. Li, Y. Kuang, M. Li, and D. Guo, "Improved photoluminescence by co-doped lithium in the phosphor system $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$," *J. Lumin.*, vol. 206, pp. 432–439, 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.10.072.
- [10] L. Sun, Y. Tan, D. Li, H. Du, and D. Guo, "Defects and symmetry influence on visible emission of Bi^{3+} Co-doped CeO_2 : Eu^{3+} phosphor," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 100, 2020, Art. no. 109654. doi: 10.1016/j.optmat.2020.109654.
- [11] J. A. Vara, and P. N. Dave, "Investigation the catalytic profile of Eu and Pr doped - CeO_2 nanoparticles for the thermal behavior of AP," *SN Appl. Sci.*, vol. 1, 2019, Art. no. 432, doi: 10.1007/s42452-019-0457-9.
- [12] T. V. D. N. Durgasri, "Synthesis and Structural Characterization of Eu_2O_3 Doped CeO_2 : Influence of Oxygen Defects on CO Oxidation," *Catalysis Letters*, vol. 144, pp. 2033–2042, 2014, doi: 10.1007/s10562-014-1367-5.
- [13] M. Amimoto and M. Ozawa, "Color Properties of Eu-, Pr-doped and Codoped CeO_2 ," *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 64, no. 12, pp. 646-648, 2017.
- [14] S. Gnanam, J. Gajendiran, J. R. Ramya, K. Ramachandran, and S. G. Raj, "Glycine-assisted hydrothermal synthesis of pure and europium doped CeO_2 nanoparticles and their structural, optical, photoluminescence, photocatalytic and antibacterial properties," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 763, 2021, Art. no. 138217, doi: 10.1016/j.cplett.2020.138217.
- [15] J. Ederer, P. Janoš, M. Šťastný, J. Henych, K. Ederer, M.Š. Slušná, and J. Tolasz, "Nanocrystalline cerium oxide for catalytic degradation of paraoxon methyl: Influence of CeO_2 surface properties," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106229.