

REMOVAL OF METHYLENE BLUE BY ZrO₂/GO DOPED Eu³⁺ NANOHYBRID MATERIALS

Chu Manh Nhung

TNU - University of Education

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	18/4/2023	In this publication, we continue to study the optical properties of the Eu ³⁺ doped ZrO ₂ /GO nanohybrids (0-2 mol%, ZrGOEu) by hydrothermal method and use it to removal of methylene blue (MB) in water. Diffuse reflectance spectroscopy shows that the ZrGOEu nanohybrid absorb energy in the visible region with bandgap energies of about 2.375 eV – 2.750 eV. Methylene blue is well adsorbed by ZrGOEu nanohybrid with efficiency of 45.606% – 54.248%. The adsorption kinetics model was evaluated according to Lagergren's linear first-order and second-order kinetics, showing that the second-order linear kinetics model is a better fit, with the correlation coefficient $R^2 \approx 1$. The efficiency removal for MB the whole process reached the highest 94.481%. Especially, the ZrGOEu hybrid nanocomposites have excellent photocatalytic ability, the decomposition efficiency for MB reached 88.606% when illuminated by xenon lamp in 180 minutes, according to the first order decomposition kinetic model. With good characteristic properties, there is potential to use ZrGOEu nano-hybrids in the treatment of organic dyes and heavy metal ions in water.
Revised:	23/5/2023	
Published:	23/5/2023	
KEYWORDS		
ZrGOEu		
Nanohybrid		
Adsorption		
Photocatalyst		
Methylene blue		

XỬ LÝ XANH METHYLEN BẰNG VẬT LIỆU NANO LAI ZrO₂/GO PHA TẬP ION Eu³⁺

Chu Mạnh Nhung

Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	18/4/2023	Trong công bố này, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu tính chất quang của các nano lai ZrO ₂ /GO pha tạp Eu ³⁺ (0 – 2 mol%, ZrGOEu) bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng để xử lý xanh methylen (MB) trong nước. Phổ phản xạ khuếch tán cho thấy, các nano lai ZrGOEu hấp thụ năng lượng trong vùng khả kiến với năng lượng vùng cấm khoảng 2,375 eV– 2,750 eV. Xanh metylen bị hấp phụ tốt bởi các nano lai ZrGOEu với hiệu suất đạt 45,606% - 54,248%. Mô hình động học hấp phụ được đánh giá theo phương trình động học bậc 1 và bậc 2 tuyến tính của Lagergren, cho thấy mô hình động học tuyến tính bậc 2 có sự phù hợp tốt hơn, với hệ số tương quan $R^2 \approx 1$. Hiệu suất xử lý MB của cả quá trình đạt cao nhất 94,481%. Đặc biệt, các nano lai ZrGOEu có khả năng quang xúc tác tuyệt vời, hiệu suất phân hủy MB đạt 88,606% khi chiếu sáng đèn xenon trong 180 phút, theo mô hình động học phân hủy bậc 1. Với các tính chất đặc trưng tốt, tiềm năng sử dụng các nano lai ZrGOEu trong xử lý phẩm màu hữu cơ và các ion kim loại nặng trong nước.
Ngày hoàn thiện:	23/5/2023	
Ngày đăng:	23/5/2023	
TỪ KHÓA		
ZrGOEu		
Lai nano		
Hấp phụ		
Quang xúc tác		
Xanh methylen		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7775>

Email: nhuongcm@tnue.edu

<http://jst.tnu.edu.vn>

135

Email: jst@tnu.edu.vn

1. Mở đầu

Nước luôn là một trong những nguồn tài nguyên thiên nhiên rất quan trọng và quý giá. Tuy nhiên, do sự gia tăng nhanh chóng của dân số và tiến bộ công nghiệp, nguồn nước ngọt đang bị suy giảm một cách đáng báo động. Sự suy giảm chất lượng nước bởi các chất gây ô nhiễm nguy hiểm đã thúc đẩy các nhà nghiên cứu phát triển các phương pháp tìm ra vật liệu mới có hiệu quả và chi phí xử lý thấp. Hấp phụ kết hợp với quang xúc tác là một trong những biện pháp có hiệu quả để loại bỏ nhiều chất ô nhiễm, ngay cả ở nồng độ rất thấp. Gần đây, các vật liệu nano dựa trên graphene oxit hứa hẹn khả năng xử lý kim loại nặng, thuốc nhuộm và các chất ô nhiễm nguy hiểm khác, do tính ổn định hóa học cao, diện tích bề mặt lớn với nhiều nhóm chức hoạt động bề mặt, hiệu quả xử lý cao và dễ dàng tái chế [1] – [5].

Bibin Jacob và cộng sự đã điều chế các hạt nano $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ pha tạp nitơ (NGCO), tỷ lệ 2-10 mmol Co^{2+} trong 50 mL of GO (2 mg/mL), thông qua phương pháp tổng hợp hoá học ở nhiệt độ thấp. Vật liệu NGCO được sử dụng làm chất xúc tác để khử 4-nitrophenol (4NP) và xúc tác thủy phân NaBH_4 . Vật liệu NGCO thể hiện hoạt tính xúc tác tốt và ổn định cho quá trình khử 4NP với hằng số tốc độ là $97,8 \text{ phút}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ở 303 K, đạt hiệu suất phân huỷ 99,3% 4NP trong 11 phút. Ngoài ra, NGCO có tiềm năng hoạt động và độ bền trong quá trình giải phóng hydro từ sự thủy phân NaBH_4 , với tốc độ tạo hydro tối đa là $2090,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Xúc tác phản ứng thủy phân NaBH_4 theo mô hình động học bậc 0. Hoạt tính xúc tác của vật liệu NGCO được cải thiện nhiều so với các hạt nano Co_3O_4 ban đầu, là do khả năng phân tán tốt của các vị trí hoạt động và tác dụng hiệp đồng của cả GO và N pha tạp với Co_3O_4 [6].

Zhengting Zhang và cộng sự đã chế tạo thành công vật liệu $\text{Eu}/\text{GO}/\text{PbO}_2$ bằng phương pháp đồng điện phân, ứng dụng làm xúc tác điện để phân hủy hydroquinone tại cực dương. Vật liệu $\text{Eu}/\text{GO}/\text{PbO}_2$ thu được có cấu trúc hạt, kích thước nhỏ từ 17,11-21,88 nm, làm tăng cường khả năng chống ăn mòn của điện cực. Bên cạnh đó, điện cực $\text{Eu}/\text{GO}/\text{PbO}_2$ có thời gian sử dụng lâu hơn (87 giờ), thế oxy hoá cao hơn (2,64 V) và điện trở chuyển electron thấp hơn ($41,08 \Omega$) so với GO/PbO_2 và PbO_2 ban đầu. Hoạt tính xúc tác điện của điện cực $\text{Eu}/\text{GO}/\text{PbO}_2$ được cho là nhờ khả năng tạo ra gốc hydroxyl mạnh hơn, nhiều vị trí hoạt động hơn và điện trở chuyển electron thấp hơn. Dưới sự tấn công liên tục của các gốc hydroxyl tự do, hydroquinone cuối cùng đã bị khử thành CO_2 và H_2O [7].

Weiwei Guo và cộng sự đã tổng hợp nano lai $\text{ZnO}/\text{GO}/\text{Fe}$ bằng phương pháp thủy nhiệt, nhằm nâng cao khả năng cảm biến phát hiện HCHO. Vật liệu nano lai $\text{ZnO}/\text{GO}/x\%\text{Fe}$ có kích thước hạt 39,9-51,9 nm, diện tích bề mặt riêng từ 16,5–48,2 m^2/g , năng lượng vùng cấm E_g giảm dần từ 3,51–3,23 eV. Các nano lai $\text{ZnO}/\text{GO}/5\%\text{Fe}$ có khả năng cảm biến trong khoảng nồng độ 5,0-12,7 ppm HCHO ở 120 °C, thời gian phản hồi và phục hồi lần lượt là 34 và 37 giây, đồng thời có độ ổn định và độ chọn lọc tốt [8].

Rajinder Singh và cộng sự đã chế tạo thành công các composite CoFe_2O_4 và nano lai $\text{N}/\text{GO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu CoFe_2O_4 và $\text{N}/\text{GO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ có kích thước tinh thể khoảng 100-150 nm. Các $\text{N}/\text{GO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ có thể sử dụng làm chất quang xúc tác phân hủy MB tốt hơn so với CoFe_2O_4 ban đầu. Bản chất từ tính của vật liệu $\text{NG}@ \text{CoFe}_2\text{O}_4$ giúp cho việc thu hồi chất xúc tác dễ dàng bằng thanh nam châm sau khi xử lý [9].

Khushbu Sharma và cộng sự đã tổng hợp vật liệu $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{GO}$ và nghiên cứu sử dụng làm chất quang xúc tác để phân hủy phenol đỏ dưới ánh sáng khả kiến. Vật liệu $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{GO}$ có cấu trúc spinel lập phương với kích thước hạt trung bình là 14,26 nm. Hoạt tính quang xúc tác của $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{GO}$ phân hủy phenol đỏ, được nghiên cứu thông qua các yếu tố ảnh hưởng như pH, nồng độ thuốc nhuộm, khối lượng chất xúc tác và cường độ ánh sáng đến tốc độ phân hủy. Quá trình quang phân đã sinh ra anion gốc phenol từ oxy, được coi là nguyên nhân gây ra sự oxy hóa phenol đỏ [10].

Easar Alam và cộng sự đã tổng hợp nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{ZrO}_2\text{-Re}$ ($\text{Re} = \text{Y}/\text{La}/\text{Ce}$) bằng phương pháp thiết kế mẫu thực nghiệm thống kê, nhằm xử lý As(III) và As(V) trong môi trường nước. Kết quả xử lý thống kê qua 14 lần thực nghiệm cho thấy, tỷ lệ mol tối ưu của các chất

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:TMAOH:Zr(Obu)}_4\text{:Y:La:Ce}$ được chọn là 1:12:11:1:0,02:0,08. Lớp ZrO_2 bên ngoài của các vật liệu nano tổng hợp được, chủ yếu tồn tại ở dạng ZrO_2 vô định hình. Vật liệu có hiệu suất tách từ tốt, dạng hạt cầu nano với kích thước 32-65 nm, diện tích bề mặt riêng rất cao là $263 \text{ m}^2/\text{g}$ và rất giàu nhóm hydroxyl, thể tích mao quản $0,156 \text{ cm}^3/\text{g}$ và đường kính mao quản 2–5 nm. Theo mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ As(III) và As(V) cao nhất tương ứng là 68,33 mg/g, 84,23 mg/g theo phương trình động học bậc 2. Khả năng tái sinh vật liệu là tốt, hiệu suất hấp phụ lần hai với As(III) và As(V) vẫn đạt 75,15% và 77,59% [11].

Yinjun Li và cộng sự đã chế tạo thành công các vật liệu Eu/Zr-MOF bằng phương pháp thủy nhiệt nhằm xác định tetracycline (TC) trong nước. Sự pha tạp ion Eu^{3+} vào liên kết kim loại mạnh của Zr–O theo tỷ lệ mol (Zr:Eu = 1,5:1) đã tạo ra vật liệu Eu/Zr-MOF với các đặc tính độc đáo như độ ổn định cấu trúc trong quá trình xử lý TC, đồng thời làm tăng cường độ huỳnh quang đặc trưng của Eu^{3+} ở bước sóng 615 nm, giá trị giới hạn phát hiện TC giảm thấp hơn. Vật liệu có thể phân tích định lượng TC trong khoảng nồng độ rộng (0,001–0,5 $\mu\text{g/mL}$), giới hạn phát hiện thấp (0,00092 $\mu\text{g/mL}$), độ thu hồi cao (93,16–104,16 %). Ngoài ra, Eu/Zr-MOF còn thể hiện khả năng hấp phụ TC tốt, dung lượng đạt 289 mg/g trong dung dịch nước [12].

Yumkun Li và cộng sự đã tổng hợp thành công GA và Co/GA bằng phương pháp thủy nhiệt, để tăng khả năng oxy hoá của peroxymonosulfate (PMS) trong việc loại bỏ các chất hữu cơ ô nhiễm khó phân hủy trong nước. Tốc độ phân hủy sulfamonomethoxine (SMM) khi có mặt Co/GA làm xúc tác cho PMS đạt $6,11 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, cao hơn 3,04 lần so với khi có mặt GA. Tốc độ phản ứng phân hủy ciprofloxacin (CIP), sulfanilamide (SN) và rhodamine B (RhB) khi sử dụng Co/GA/PMS có thể đạt $7,75 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; $17,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ và $36,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, tương ứng [13].

Trong phần 1 của nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công các vật liệu ZrGOEu (ZGE) bằng phương pháp thủy nhiệt. Các ZGE có đầy đủ đặc trưng tính chất ưu việt về hình thái, cấu trúc của vật liệu nano lai trên nền graphene thông qua phân tích XRD, Raman, FE-SEM/TEM, EDS thành phần và mapping, BET. Ở công trình này, chúng tôi tiếp tục chỉ ra việc ứng dụng ZGE để xử lý phẩm nhuộm xanh methylen (MB) trong môi trường nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, thiết bị

- Vật liệu ZrGOEu độ tinh khiết cao và xanh methylen (Merck, Đức).
- Cân điện tử $\pm 10^{-4} \text{ g}$; máy khuấy từ; máy ly tâm 8 chỗ (LDZ 1.2, Trung Quốc).
- Đèn xenon (HID, H4, 12V, 7A, 55W, 4300K), kích thước (dài 8 cm, đường kính đế 3 cm), với cơ chế phát sáng là hồ quang điện, cường độ ánh sáng 4300K ứng với màu sáng trắng, chói và hơi xanh ở khoảng 525-570 nm là màu sắc tiêu chuẩn của đèn khi hoạt động.
- Phổ phản xạ khuếch tán của các vật liệu ZGE được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis-DRS (Cary 5000).
- Phổ hấp thụ phân tử của MB được ghi đo bằng máy quang phổ UV–1700 (PharmaSpec, Shimadzu, Kyoto, Japan).

2.2. Xử lý xanh methylen bằng vật liệu nano lai ZrGOEu

- Khả năng xử lý phẩm nhuộm của vật liệu ZrGO: $x \text{ mol\% Eu}^{3+}$ ($x = 0 - 2$) được đánh giá bằng sự phân hủy MB trong bóng tối và dưới ánh sáng khả kiến (đèn Xenon 300 W). Cân 25,0 mg mỗi loại vật liệu ZGE và cho vào 30,0 mL dung dịch MB ($C_0 = 8,0 \text{ mg/L}$) trong cốc thủy tinh loại 100 mL. Giai đoạn đầu, dung dịch được khuấy từ 15, 30, 45 và 60 phút trong bóng tối, để đạt trạng thái cân bằng hấp thụ. Giai đoạn sau, tiếp tục được chiếu xạ bằng ánh sáng đèn xenon 55W từ 0 đến 180 phút. Khoảng cách từ đèn đến dung dịch MB được giữ cố định là 10 cm. Để hạn chế ảnh hưởng của ánh sáng bên ngoài, toàn bộ hệ thống thí nghiệm được đặt trong buồng tối.

- Ngoài ra, hiệu suất hấp phụ và quang xúc tác được so sánh bằng cách thực hiện một thí nghiệm đối chứng tương tự như trên, nhưng không có vật liệu ZGE. Tại các khoảng thời gian

nhất định, sau khi ly tâm ở tốc độ 2000 vòng/phút để vật liệu lắng cặn, lấy 2,0 mL dung dịch sau phản ứng quang hóa để đo độ hấp thụ phân tử của MB tại bước sóng 662 nm. Sự giảm nồng độ MB được xác định bằng cách ghi lại các giá trị hấp thụ cực đại để đánh giá hiệu quả phân hủy MB ở các thời điểm khác nhau. Hiệu suất xử lý MB được tính theo công thức (1):

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

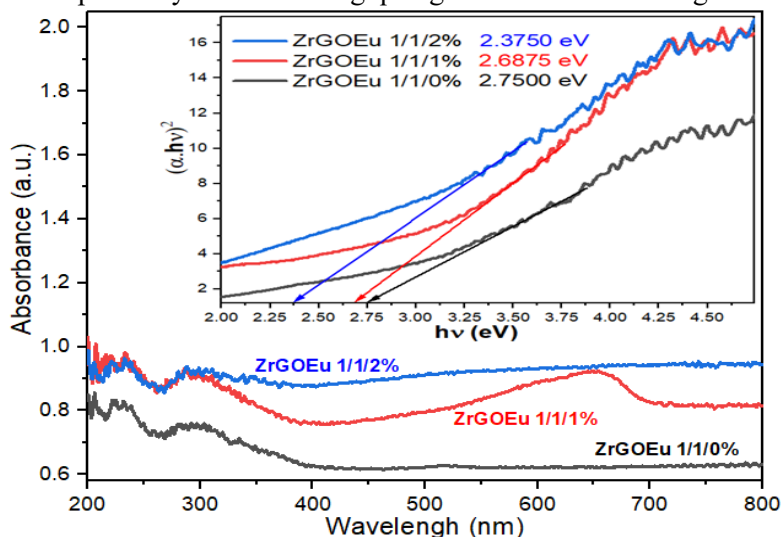
trong đó, %H là hiệu suất phân hủy MB (%), C_0 , C (mg/L) lần lượt là nồng độ của MB tại thời điểm ban đầu và sau thời gian chiếu sáng (t) phút.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-DRS và năng lượng vùng cấm của ZrGOEu

Các tính chất quang học của vật liệu ZrGO: x mol% Eu^{3+} ($x = 0 - 2$) được nghiên cứu thông qua phổ phản xạ khuếch tán chỉ ra trên hình 1. Kết quả chỉ ra rằng, các dải hấp thụ cực đại từ vùng cận tử ngoại của vật liệu nano lai ZGE có xu hướng dịch chuyển về phía bước sóng dài hơn trong khoảng 200 – 800 nm. Bước sóng hấp thụ được xác định từ 450 nm – 520 nm, cho thấy các nano lai ZGE có khả năng hấp thụ trong vùng ánh sáng khả kiến. Do đó, sự phân hủy quang xúc tác các chất màu bởi các nano lai ZGE dưới ánh sáng khả kiến có tiềm năng trong xử lý nước thải hiệu quả.

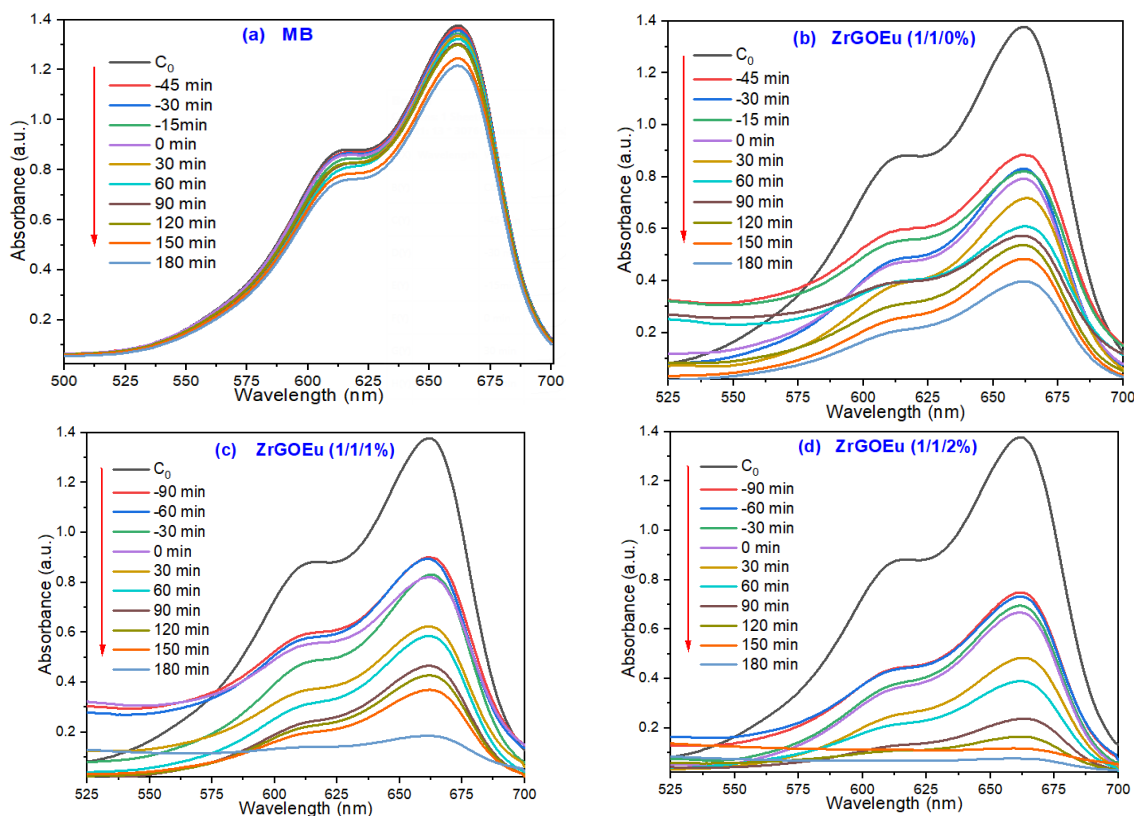
Theo đường cong năng lượng Kubelka–Munk, đã thể hiện mối quan hệ giữa năng lượng vùng cấm (E_g) và đại lượng $(\alpha h\nu)^2$ của các nano lai ZGE và được chèn vào hình 1. Kết quả cho thấy, khi tăng nồng độ pha tạp của Eu^{3+} từ 0 mol% – 2 mol% trong ZrO_2/GO , các giá trị E_g của vật liệu ZGE giảm xuống, từ 2,750 – 2,375 eV và nhỏ hơn nhiều so với các công bố trước [6] – [12], [15] – [17]. Kết quả đã chứng minh rõ sự pha tạp của Eu^{3+} vào ZrO_2/GO đã làm dịch chuyển đáng kể sự hấp thụ sang vùng khả kiến. Hiệu ứng này có thể được giải thích bằng việc đưa các mức năng lượng 4f của Eu^{3+} vào giữa vùng cấm của ZrO_2 để tạo thành các mức năng lượng thấp hơn trong vùng cấm của ZrO_2 , làm giảm E_g của vật liệu tổng hợp xuống dưới 2,80 eV, điều này là hữu ích cho hiệu suất phân hủy chất màu bằng quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến.



Hình 1. Phổ UV-Vis-DRS và đường cong năng lượng Kubelka–Munk của ZrGOEu (1/1/ x , $x = 0 - 2$)

3.2. Sự biến đổi nồng độ MB khi có các vật liệu ZrGOEu

Để đánh giá hiệu quả của việc pha tạp Eu^{3+} và gắn các tấm GO vào nền ZrO_2 , quá trình hấp phụ và phân hủy quang xúc tác MB khi có các chất xúc tác ZrGOEu (1/1/ x , $x = 0 - 2$) đã được khảo sát. Kết quả được trình bày trên hình 2 và mô tả chi tiết ở bảng 1.



Hình 2. Phổ hấp thụ UV-Vis của MB dưới ánh sáng khả kiến khi không có (a) và có mặt của các xúc tác ZrGOEu 1/1/x: (b) $x = 0$; (c) $x = 1$; (d) $x = 2$

Bảng 1. Tỷ lệ C/C_0 của MB dưới ánh sáng đèn xenon 55W tại các thời điểm khác nhau khi không có và khi có mặt của ZrGOEu (1/1/x, $x = 0 - 2$)

Thời gian (min)	Quá trình	MB	ZrGOEu (1/1/0%)	ZrGOEu (1/1/1%)	ZrGOEu (1/1/2%)
-60	Hấp phụ và quang xúc tác	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
-45		0,99346	0,64270	0,65359	0,54394
-30		0,98620	0,60349	0,64924	0,54248
-15		0,97749	0,59695	0,60349	0,53159
0		0,97095	0,57589	0,54394	0,45752
30		0,97023	0,52070	0,45316	0,35149
60		0,96078	0,44299	0,42484	0,28322
90		0,94699	0,41612	0,33842	0,17211
120		0,94336	0,38998	0,31082	0,11983
150		0,90487	0,35149	0,26870	0,08497
180		0,88308	0,28903	0,13508	0,05519
0	Quang xúc tác	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
30		0,99925	0,90416	0,75912	0,72564
60		0,98953	0,76923	0,71168	0,58471
90		0,97532	0,72257	0,56691	0,35532
120		0,97158	0,67718	0,52068	0,24738
150		0,93194	0,61034	0,45012	0,17541
180		0,90950	0,50189	0,22628	0,11394

3.3. Đánh giá khả năng hấp phụ của các vật liệu ZrGOEu

Nhờ cấu trúc đơn lớp của GO, đã làm tăng diện tích bề mặt riêng của các nano lai ZGE. Nghiên cứu trước đã cho thấy, diện tích bề mặt riêng của ZrGOEu (1/1/1%) rất cao 102,624 m²/g, thể tích mao quản 0,201594 cm³/g và đường kính mao quản lớn 3,9509 nm. Trong điều kiện bóng tối, hiệu suất hấp phụ MB trên bề mặt của các vật liệu ZrGOEu (1/1/x, x =1-2) đạt 45,606% - 54,248% và cao hơn so với ZrGOEu (1/1/0%) là 40,305%.

Dung lượng hấp phụ tại thời điểm t được tính theo công thức (2):

$$q_t = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (2)$$

Phương trình động học bậc 1 và bậc 2 dạng tuyến tính do Lagergren đưa ra theo các công thức (3) và (4):

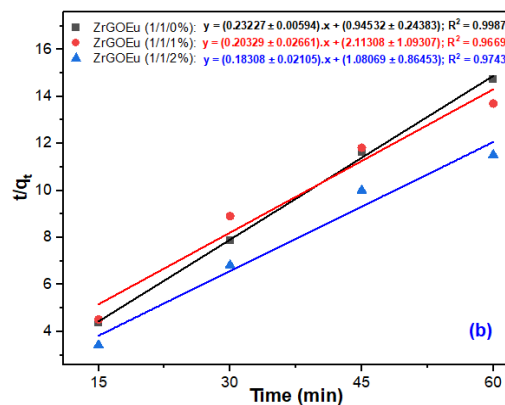
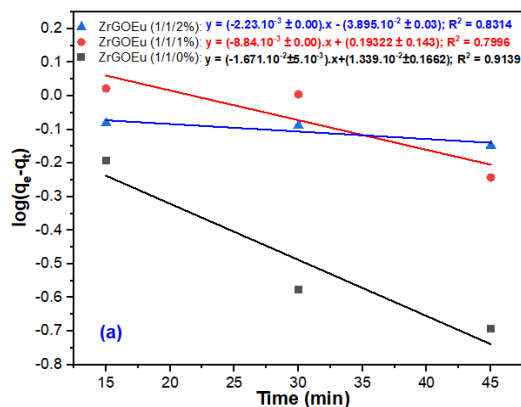
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

trong đó, q_e , q_t : dung lượng hấp phụ của MB trên ZGE tại thời điểm cân bằng và thời điểm t (mg/g); k_1 : hằng số tốc độ hấp phụ bậc 1 (phút⁻¹); k_2 : hằng số tốc độ hấp phụ bậc 2 (g.mg⁻¹.phút⁻¹); t: thời gian hấp phụ (phút). Từ kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ, chúng tôi tiến hành nghiên cứu động học quá trình hấp phụ MB theo 2 mô hình động học hấp phụ bậc 1 và bậc 2. Kết quả tính toán các thông số hấp phụ MB được chỉ ra ở bảng 2 và trình bày trên hình 3(a,b).

Bảng 2. Thông số hấp phụ MB bằng các vật liệu ZrGOEu

t (min)	m (mg)	V (mL)	C ₀ (mg/L)	Vật liệu	C (mg/L)	q _t (mg/g)	q _e	log(q _e -q _t)	t/q _t
15	25	30	8,0	ZrGOEu (1/1/0%)	5,1416	3,4301	4,0715	-0,1929	4,3731
30	25	30	8,0		4,8279	3,8066	4,0715	-0,5769	7,8812
45	25	30	8,0		4,7756	3,8693	4,0715	-0,6943	11,6301
60	25	30	8,0		4,6071	4,0715			14,7367
15	25	30	8,0	ZrGOEu (1/1/1%)	5,2288	3,3255	4,3782	0,0223	4,5106
30	25	30	8,0		5,1939	3,3673	4,3782	0,0047	8,9092
45	25	30	8,0		4,8279	3,8065	4,3782	-0,2429	11,8218
60	25	30	8,0		4,3515	4,3782			13,7042
15	25	30	8,0	ZrGOEu (1/1/2%)	4,3515	4,3782	5,2078	-0,0811	3,4261
30	25	30	8,0		4,3399	4,3922	5,2078	-0,0885	6,8304
45	25	30	8,0		4,2527	4,4967	5,2078	-0,1481	10,0073
60	25	30	8,0		3,6601	5,2078			11,5211

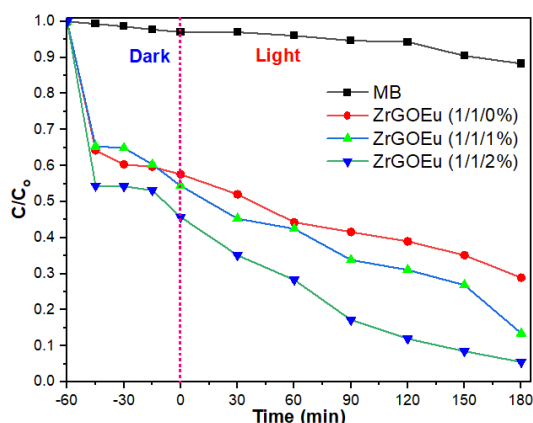


Hình 3. (a) Động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 và (b) biểu kiến bậc 2 dạng tuyến tính của ZGE đối với MB

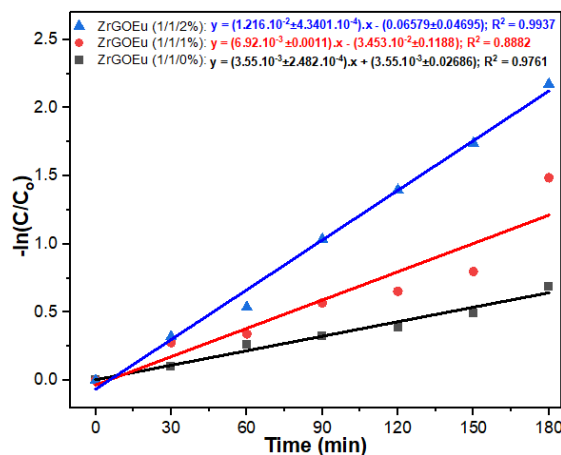
Quan sát kết quả trên hình 3a nhận thấy, theo mô hình động học hấp phụ bậc 1, hệ số tương quan R^2 đạt từ (0,7996 – 0,9139). Còn kết quả trình bày ở hình 3b cho thấy, mô hình động học hấp phụ bậc 2 đối với MB, có các giá trị $R^2 = (0,9743 – 0,9987) \approx 1,0$. Như vậy, sự hấp phụ MB bởi các vật liệu ZrGO tuân theo phương trình động học bậc 2 của Lagergren. Dựa vào kết quả thống kê trên hình 3b, xác định được dung lượng hấp phụ cân bằng tính theo mô hình động học bậc 2 tương ứng là $q_{cal} = 4,3053; 4,9191; 5,4621$ mg/g và hằng số tốc độ của phản ứng hấp phụ tương ứng với các vật liệu trên lần lượt là $k_2 = 0,0571; 0,0196; 0,0310$ (g.mg⁻¹.phút⁻¹).

3.4. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu Zr/GO/x%Eu

Sự suy giảm nồng độ của MB theo thời gian khi không có và khi có mặt các ZrGOEu, được trình bày trên hình 4. Hiệu suất xử lý MB (cả quá trình hấp phụ và quang xúc tác) của các vật liệu ZrGOEu (1/1/x, x = 0-1) đạt từ 71,097% - 94,481%. Hiệu suất đạt được này là tương đương với một số vật liệu khác trên nền GO khi xử lý một số chất hữu cơ như MB, 4-nitrophenol, phenol đỏ, metyl da cam (MO), phẩm nhuộm xanh malachite (MG), trong khoảng 92-99% [4], [6], [9], [10], [17], [18]. Xét riêng giai đoạn quang xúc tác, hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB tăng từ 49,811% lên 88,606%, cho thấy nồng độ pha tạp của ion Eu^{3+} có ảnh hưởng lớn đến khả năng quang xúc tác của các nano lai ZrGOEu khi chiếu sáng. Dưới ánh sáng đèn xenon 55W, do các giá trị E_g của vật liệu pha tạp Eu^{3+} là thấp hơn so với khi không pha tạp Eu^{3+} (hình 1), nên hiệu suất phân hủy quang xúc tác của các nano lai ZrGO:x mol%Eu (x = 1–2) được tăng cao hơn so với ZrGOEu (1/1/0%). Điều này là do khi tăng mol% của ion Eu^{3+} , đã ngăn cản sự tái hợp electron – lỗ trống, đặc biệt hiệu ứng quang xúc tác của vật liệu ZrGOEu 1/1/2% thể hiện rõ nhất trong khoảng từ 30-90 phút đầu chiếu sáng đèn xenon, hiệu suất phân hủy MB tăng từ 27,436% lên 64,468%, tương ứng.



Hình 4. Quá trình hấp phụ và quang xúc tác xử lý MB bằng các vật liệu ZrGOEu (1/1/x)

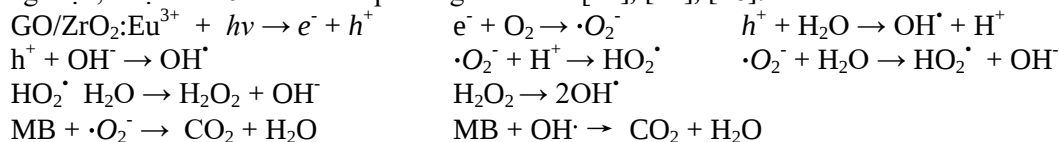


Hình 5. Động học tuyến tính của phản ứng quang xúc tác phân hủy MB bởi các vật liệu ZrGOEu (1/1/x) dưới chiếu sáng đèn xenon 55W

Đường hồi quy tuyến tính theo mô hình động học bậc nhất của của phản ứng quang xúc tác phân hủy MB bởi các nano lai ZrGOEu (1/1/x) được fit bằng phần mềm Origin và trình bày trong hình 5. Các phương trình hồi quy đều có dạng $y = a.x + b$, được thống kê mô tả cùng với hệ số tương quan R^2 . Các giá trị $R^2 = 0,8882 – 0,9937$, khẳng định các đường hồi quy là tuyến tính, chứng minh động học phản ứng phân hủy MB là bậc 1. Giá trị (a) phản ánh hằng số tốc độ (k) của phản ứng phân hủy MB trên bề mặt các nano lai ZrGOEu (1/1/x) và được xác định tương ứng bằng $3,550.10^{-3}$; $6,920.10^{-3}$ và $1,216.10^{-2}$ phút⁻¹. Qua đó cho thấy, các nano lai ZrGOEu (1/1/1%) và ZrGOEu (1/1/2%) thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn hẳn với hằng số tốc độ phản ứng cao hơn gấp 3,425 lần so với ZrGOEu (1/1/0%) dưới chiếu sáng đèn xenon 55W.

Các nhóm chức hoạt động trên bề mặt của GO và tương tác nhóm $\text{ZrO}_2\text{-Eu}^{3+}$ trong chất xúc tác, đã thúc đẩy sự hình thành các tâm giao diện lớn trên bề mặt của các nano lai ZrGOEu, nơi MB được hấp phụ và sau đó bị phân hủy. Trong đó, sự phân hủy MB được xúc tác bởi các tâm $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ liên vùng, là yếu tố có vai trò chính của hoạt động quang xúc tác [19].

Cơ chế quang xúc tác của các nano lai ZrGOEu, có liên quan đến chuyển giao giữa các hạt mang điện, được đề xuất theo các phương trình sau [11], [14], [16]:



Các kết quả nghiên cứu đã khẳng định đặc trưng tính chất nổi bật, khả năng hấp phụ, cũng như hiệu suất quang xúc tác rất tốt của các ZrGOEu (1/1/x) đối với phẩm nhuộm MB. Đây là cơ sở định hướng cho nghiên cứu trong thời gian tới, tiếp tục tổng hợp các vật liệu ZGE với sự thay đổi các tỷ lệ hợp phần Zr/GO/Eu, nhằm nâng cao hơn nữa hiệu suất xử lý thuốc nhuộm hữu cơ, dư lượng kháng sinh, các ion kim loại nặng gây ô nhiễm, kháng khuẩn và xúc tác oxi hóa-khử.

4. Kết luận

Đã đánh giá tính chất quang và xác định năng lượng vùng cấm của các nano lai ZrGOEu (ZGE) bằng phương pháp phổ UV-Vis-DRS. Vật liệu ZGE có khả năng xử lý MB theo 2 giai đoạn, trước tiên là khả năng hấp phụ tốt MB với hiệu suất đạt 45,606% - 54,248%, tuân theo phương trình động học bậc 2 dạng tuyến tính của Lagergren. Đặc biệt, là giai đoạn quang xúc tác, các ZGE có khả năng xử lý gần như hoàn toàn MB với hiệu suất cao nhất đạt 94,481% và đạt hiệu quả nhất trong 30-90 phút đầu khi chiếu sáng đèn xenon. Các nano lai ZGE có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ và xúc tác quang trong xử lý ô nhiễm chất hữu cơ cũng như các ion kim loại trong môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] N. Nirmala, V. Shriniti, K. Aasresha, J. Arun, K. P. Gopinath, S. S. Dawn, A. Sheeladevi, P. Priyadharsini, K. Birindhadevi, T. L. C. Nguyen, and A. Pugazhendhi, "Removal of toxic metals from wastewater environment by graphene-based composites: A review on isotherm and kinetic models, recent trends, challenges and future directions," *Science of the Total Environment*, vol. 840, 2022, Art. no. 156564, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.156564.
- [2] M. Adel, M. A. Ahmed, M. A. Elabiad, and A. A. Mohamed, "Removal of heavy metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review. Environmental Nanotechnology," *Monitoring & Management*, vol. 18, 2022, Art. no. 100719, doi: 10.1016/j.enmm.2022.100719.
- [3] N. Deshwal, M. B. Singh, I. Bahadur, N. Kaushik, N. K. Kaushik, P. Singh, and K. Kumari, "A review on recent advancements on removal of harmful metal/metal ions using graphene oxide: Experimental and theoretical approaches," *Science of the Total Environment*, vol. 858, 2023, Art. no. 159672, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159672.
- [4] I. Fatimah, G. Fadillah, R. A. Rednasari, and S. Wahyuningsih, "Green reduction of graphene oxide using *Annona muricata* leaves extract for adsorption of methylene blue," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 146, 2022, Art. no. 110144, doi: 10.1016/j.inoche.2022.110144.
- [5] S. D. Priyadharshini, S. Manikandan, R. Kiruthiga, U. Rednam, P. S. Babu, R. Subbaiya, N. Karmegam, W. Kim, and M. Govarthanan, "Graphene oxide-based nanomaterials for the treatment of pollutants in the aquatic environment: Recent trends and perspectives – A review," *Environmental Pollution*, vol. 306, 2022, Art. no. 119377, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119377.
- [6] B. Jacob, M. Mohan, K. C. Dhanyaprabha, and H. Thomas, "Facile one pot synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide supported Co_3O_4 nanoparticles as bifunctional catalysts for the reduction of 4-nitrophenol and NaBH_4 hydrolysis," *International journal of hydrogen energy*, vol. 48, pp. 9285-9305, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.325.

- [7] Z. Zhang, G. Yi, P. Li, X. Wang, X. Wang, C. Zhang, Y. Zhang, and Q. Sun, "Eu/GO/PbO₂ composite based anode for highly efficient electrochemical oxidation of hydroquinone," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 642, 2022, Art. no. 128632, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128632.
- [8] W. Guo, B. Zhao, Q. Zhou, Y. He, Z. Wang, and N. Radacsi, "Fe-Doped ZnO/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite with Synergic Enhanced Gas Sensing Performance for the Effective Detection of Formaldehyde," *ACS Omega*, vol. 4, pp. 10252–10262, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00734.
- [9] R. Singh, M. Kumar, L. Tashi, H. Khajuria, and H. N. Sheikh, "Hydrothermal synthesis of nitrogen doped graphene supported cobalt ferrite (NG@CoFe₂O₄) as photocatalyst for the methylene blue dye degradation," *Nanochem. Res.*, vol. 3, no. 2, pp. 149-159, 2018, doi: 10.22036/ncr.2018.02.004.
- [10] K. Sharma, S. Jaiswal, A. Surana, and Y. K. Jhala, "Photocatalytic Degradation of Phenol-red Over Sb₂S₃ - Graphene Oxide composite," *Eco. Env. & Cons.*, vol. 29, pp. 327-332, 2023, doi: 10.53550/EEC.2023.v29i01s.049.
- [11] E. Alam, Q. Feng, H. Yang, J. Fan, S. Mumtaz, and F. Begum, "Synthesis of Fe₃O₄@mZrO₂-Re (Re = Y/La/Ce) by Using Uniform Design, Surface Response Methodology, and Orthogonal Design & Its Application for As and As Removal," *Removal. Nanomaterials*, vol. 11, 2021, Art. no. 2177, doi: 10.3390/nano11092177.
- [12] Y. Li, J. Wang, Z. Huang, C. Qian, Y. Tian, and Y. Duan, "An Eu-doped Zr-metal-organic framework for simultaneous detection and removal of antibiotic tetracycline," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, 2021, Art. no. 106012, doi: 10.1016/j.jece.2021.106012.
- [13] Y. Li, C. Chao, D. Zhang, Q. Chen, and J. Sun, "Removal of refractory organic pollutants by cobalt-doped graphene aerogel activated peroxymonosulfate oxidation," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 150, 2022, Art. no. 106956, doi: 10.1016/j.mssp.2022.106956.
- [14] J. Yao, M. Xie, and Y. Li, "Dual-emissive bimetallic organic framework hybrids with Eu(III) and Zr(IV) for ratiometric fluorescence sensing of acrylamide in fried and baked foods," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 317, 2021, Art. no. 110831, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110831.
- [15] J. Xu, L. Li, P. Gao, L. Yu, Y. Chen, P. Yang, S. Gai, and P. Yang, "Facile preparation of NiCo₂O₄ nanobelt/graphene composite for electrochemical capacitor application," *Electrochim Acta*, vol. 166, pp. 206-214, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.093.
- [16] M. N. Chu, X. T. Mai, T. H. L. Nguyen, T. H. Do, T. T. A. Duong, T. K. N. Tran, T. C. Q. Ngo, T. T. L. Nguyen, T. H. Vu, and M. A. Pham, "Purification and characterization of high purity nano zirconia by liquid-liquid extraction using D2EHPA/p-xylenes," *Inorganics*, vol. 10, no. 7, 2022, Art. no. 93, doi: 10.3390/inorganics10070093.
- [17] M. Karpuraranjith, Y. Chen, R. Manigandan, K. Srinivas, and S. Rajaboopathi, "Hierarchical Ultrathin Layered GO-ZnO@CeO₂ Nanohybrids for Highly Efficient Methylene Blue Dye Degradation," *Molecules*, vol. 27, 2022, Art. no. 8788, doi: 10.3390/molecules27248788.
- [18] N. Chandel, K. Sharma, A. Sudhaik, P. J. Raizada, A. Hosseini-Bandegharai, V. K. Thakur, and P. Singh, "Magnetically separable ZnO/ZnFe₂O₄ and ZnO/CoFe₂O₄ photocatalysts supported onto nitrogen doped graphene for photocatalytic degradation of toxic dyes," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, pp. 4324-4340, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2019.08.005.
- [19] P. H. Vuong, V. H. Pham, D. T. Phuong, T. H. H. Nguyen, and X. T. Cao, "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, doi: 10.25073/2588-1124/vnumap.4320.