

TỔNG HỢP, KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+}

Đến toà soạn 11-10-2022

Nguyễn Văn Hải, Vũ Thị Ngọc Linh, Phùng Thị Lan, Nguyễn Thị Anh Vui

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

*Email: hainv@hnue.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS, INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} NANOCRYSTALS

In this work, the variation of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nano phosphors with different compositions of Al^{3+} have been reported. The $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} nanoparticles were successfully synthesized by the hydrothermal method combined with low temperature calcination technology. The XRD results indicate that $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} has crystal of the scheelite type having C_{4h} point group symmetry and $I4_1/a$ space group symmetry. The photocatalytic properties of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} nanocrystals were investigated of degradation of methylene blue (MB) dye and they revealed a degradation capacity of above 98% after 90 min. Moreover, photoluminescence results demonstrate that the $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} red phosphors are promising as color converters for application in WLEDs. The sensitization with Al^{3+} in $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ leads to the enhancement of $\sim 393 \text{ nm}$ ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) and $\sim 464 \text{ nm}$ ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$) absorption peak of Eu^{3+} .

Keywords: calcium tungstate, red emission, methylene blue, photoluminescence, photocatalytic activity

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, phát triển kinh tế đi đôi với bảo vệ môi trường là nhiệm vụ ưu tiên hàng đầu của nhiều quốc gia. Ở nước ta, vấn đề cải thiện môi trường ô nhiễm bởi các chất thải công nghiệp đang được tập trung giải quyết. Trong đó, điển hình là các hóa chất của ngành dệt nhuộm, một ngành đang phát triển mạnh mẽ và chiếm kim ngạch xuất khẩu cao. Nguồn nước thải phát sinh trong công nghiệp dệt nhuộm từ các công đoạn hồ sợi, rũ hồ, nấu, tẩy trắng, nhuộm, cầm màu và hoàn tất. Hằng năm, ngành dệt nhuộm thải vào môi trường một lượng lớn nước thải với nồng độ phẩm nhuộm cao đã gây ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng tới sinh vật thủy sinh và mất cân bằng sinh thái. Trong số các phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm, phương pháp sử dụng các chất xúc tác

quang có quy trình vận hành đơn giản, chi phí thấp và đem lại hiệu quả cao. Với một hàm lượng nhỏ chất xúc tác được phân tán vào nước, các phân tử oxygen hòa tan và nước dung môi sẽ được chuyển hóa thành các gốc tự do để oxy hóa phẩm nhuộm thành sản phẩm cuối cùng là các chất vô cơ đơn giản, thân thiện với môi trường [1-4]. Trong số các vật liệu xúc tác quang, hệ vật liệu nền CaWO_4 được quan tâm nghiên cứu do có tiềm năng xúc tác tốt [1-2, 4-6]. Đặc biệt, khi pha tạp Eu^{3+} vào hệ nền CaWO_4 đã hoạt hóa bề mặt vật liệu và cải thiện hoạt tính xúc tác, hướng tới các vị trí ion lanthanoids trở thành tâm xúc quang [7]. Bên cạnh hoạt tính xúc tác quang, hệ vật liệu $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ cũng thể hiện tính chất phát quang mạnh trong vùng màu đỏ [8-10] nên rất thuận tiện trong các ứng dụng chiếu sáng nông

nghiệp. Đối với cây trồng, chất diệt lục hấp thụ mạnh ánh sáng màu xanh lam (400 – 500 nm, kích thích sinh trưởng) và vùng màu đỏ (600 – 700 nm, kích thích phát triển sinh khối để ra hoa và đậu quả). Do vậy, việc chiếu sáng cho cây trồng bằng các đèn LED phủ bột phát quang màu đỏ giúp rút ngắn thời gian thu hoạch, tạo ra hoa quả trái mùa, tăng giá trị kinh tế.

Trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, x\text{Al}^{3+}$ ($x = 0,02, 0,04, 0,06$ và $0,08$) được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt để khảo sát tính chất quang và hoạt tính xúc tác quang phân hủy phẩm nhuộm methylene blue (MB). Việc đồng pha tạp 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 nhưng vẫn duy trì được các tính chất đặc trưng, ưu việt của vật liệu.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Tổng hợp và xác định cấu trúc

Quá trình tổng hợp vật liệu $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ được tiến hành theo các bước sau:

Bước 1: Hòa tan $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào nước rồi cho vào cốc lùn đựng dung dịch gồm $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, khuấy từ ở 80°C để thực hiện phản ứng trao đổi.

Bước 2: Chuyển toàn bộ phần dung dịch và chất rắn tạo thành vào bình teflon để thực hiện quá trình thủy nhiệt ở 200°C trong 4 giờ.

Bước 3: Lọc lấy phần chất rắn trong bình teflon, sấy khô rồi tiếp tục nung khô ở 200°C trong 4 giờ, thu được vật liệu $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$.

Vật liệu $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, x\text{Al}^{3+}$ ($x = 0,02, 0,04, 0,06$ và $0,08$) được xác định cấu trúc, hình thái đặc trưng và tính chất quang bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) và phổ huỳnh quang (PL).

Giản đồ XRD được đo trên máy D8-Advance, Bruker ($K\alpha\text{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$) và ảnh SEM của vật liệu được ghi trên máy HITACHI S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) được đo trên máy JASCO V-770 tại Khoa Vật lý, Trường

ĐHSP Hà Nội. Phổ PL được đo trên máy Nanolog, Horiba Jobin Yvon, nguồn kích thích là đèn xenon (450 W, $\lambda = 250\text{-}800 \text{ nm}$), tại Viện tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

2.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác quang được khảo sát trong một ống đo chứa 150 mL dung dịch MB 30 ppm, hàm lượng xúc tác $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, x\text{Al}^{3+}$ là 2 g/L. Ban đầu, hệ 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) nhúng trong dung dịch ở nhiệt độ thường. Sau mỗi 30 phút, 5 mL dung dịch được lấy ra để xác định nồng độ MB tại bước sóng hấp thụ cực đại 660 nm trên máy UV-Vis S60 Biochorom tại Khoa Hóa học, Trường ĐHSP Hà Nội. Hiệu suất chuyển hóa của MB được tính theo công thức:

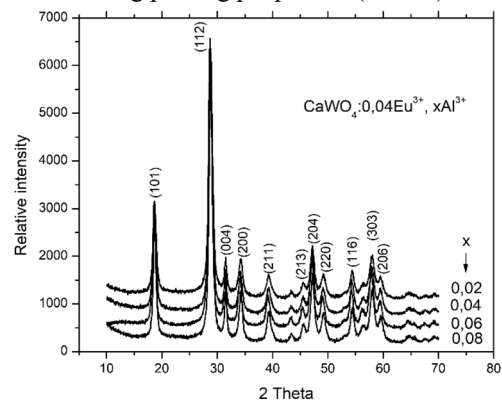
$$\text{Hiệu suất chuyển hóa (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

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

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định cấu trúc vật liệu

Các vật liệu $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, x\text{Al}^{3+}$ ($x = 0,02, 0,04, 0,06, 0,08$) sau khi tổng hợp được xác định cấu trúc bằng phương pháp XRD (Hình 1).



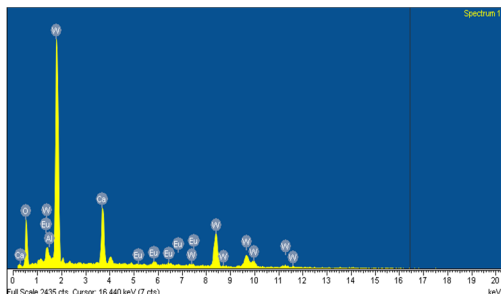
Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, x\text{Al}^{3+}$.

Kết quả trên Hình 1 cho thấy các tinh thể $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, x\text{Al}^{3+}$ có cấu trúc kiểu tetragonal ứng với thẻ chuẩn ICDD 41-1431, nhóm không gian: $I4_1/a$ [1, 8-11].

Bảng 1. Giá trị kích thước tinh thể trung bình (D) của vật liệu $\text{CaWO}_4:4\%\text{Eu}^{3+}, x\%\text{Al}^{3+}$

Vật liệu	β (rad)	2θ ($^\circ$)	D ($\text{\AA}$)
$\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, 0,02\text{Al}^{3+}$	0,9822	30,582	26,1
$\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, 0,04\text{Al}^{3+}$	1,2330	30,546	20,7
$\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, 0,06\text{Al}^{3+}$	1,4161	30,662	18,1
$\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, 0,08\text{Al}^{3+}$	1,5395	30,629	16,6

Tiếp theo, các nguyên tố trong thành phần của vật liệu được xác định bằng phép đo EDX (Hình 2).

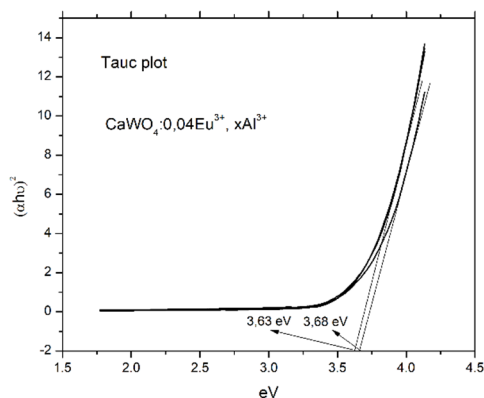


Hình 2. Giản đồ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, 0,02\text{Al}^{3+}$.

Trên giản đồ EDX xuất hiện đầy đủ các nguyên tố trong mẫu vật liệu $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ với tỉ lệ phần trăm nguyên tử Ca : W : Eu : Al phù hợp với tỉ lệ trong thành phần dự kiến của vật liệu tổng hợp.

Một thông số quan trọng ảnh hưởng đến khả năng xúc tác của chất xúc tác bán dẫn là độ rộng vùng cấm, do vậy phổ DRS của các vật liệu đã được ghi lại. Từ kết quả thu được, năng lượng vùng cấm đã được xác định bằng phương pháp Tauc [1] (Hình 3).

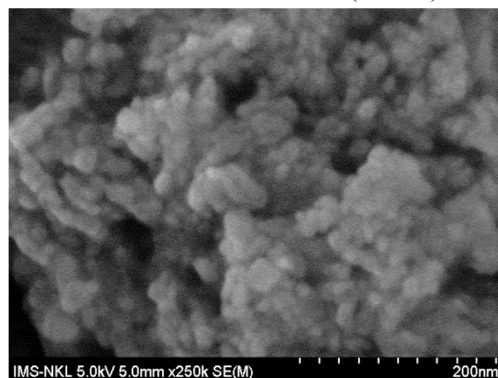
Kết quả trên Hình 3 cho thấy, khi tăng hàm lượng Al^{3+} pha tạp từ 2% đến 6%, độ rộng vùng cấm có xu hướng giảm và đạt giá trị nhỏ nhất là 3,63 eV. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng Al^{3+} pha tạp đến 8%, độ rộng vùng cấm tăng lên 3,68 eV.



Hình 3. Năng lượng vùng cấm của vật liệu $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, x\text{Al}^{3+}$.

Các giá trị năng lượng vùng cấm thu được đều giảm mạnh so với mạng nền CaWO_4 là 4,69 eV [5] và 4,30 eV [3].

Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu đã được xác định trên ảnh SEM (Hình 4).



Hình 4. Ảnh SEM của hệ vật liệu nano $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, 0,04\text{Al}^{3+}$.

Kết quả Hình 4 cho thấy các hạt vật liệu có khuynh hướng phân bố kết đám, dạng hình cầu, kích thước trung bình khoảng 30 nm.

3.3. Tính chất huỳnh quang của vật liệu

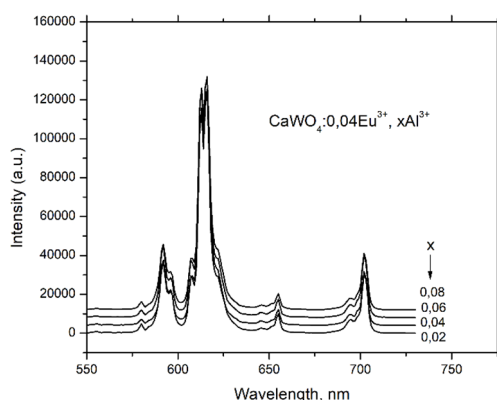
a) Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu đến cường độ phát huỳnh quang, phổ PL của vật liệu $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}, 0,02\text{Al}^{3+}$ sau khi gia nhiệt ở các nhiệt độ 200, 400 và 800 $^\circ\text{C}$ đã được ghi lại.

Kết quả cho thấy, vật liệu nung ở 400 $^\circ\text{C}$ có cường độ phát huỳnh quang mạnh nhất và nhiệt độ nung mẫu thích hợp là 400 $^\circ\text{C}$.

b) Ảnh hưởng của nồng độ Al^{3+} pha tạp

Để khảo sát tính chất huỳnh quang, phổ huỳnh quang của các vật liệu đã được ghi lại ở bước sóng kích thích 393 nm (Hình 5).



Hình 5. Phổ PL của vật liệu $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}$, $x\text{Al}^{3+}$.

Kết quả trên Hình 5 cho thấy, các mẫu đều cho phát xạ khá mạnh trong vùng màu đỏ ở bước sóng 611 nm ứng với bước chuyển $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ của tâm phát quang Eu^{3+} trong mạng nền [8-11]. Bên cạnh đó, phổ PL còn có các đỉnh phát xạ yếu hơn ở 586 nm, 658 nm và 700 nm ứng với các bước chuyển $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$. Khi hàm lượng Al^{3+} tăng từ 2% đến 8% thì cường độ phát huỳnh quang giảm nhẹ và cường độ phát huỳnh quang mạnh nhất ứng với nồng độ ion Al^{3+} pha tạp là 2%.

3.4. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu

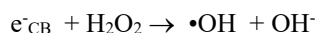
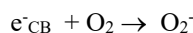
Trước hết, hệ vật liệu $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}$, $0,02\text{Al}^{3+}$ được khảo sát hoạt tính xúc tác chuyển hóa MB khi không có và khi có H_2O_2 với các nồng độ 10 ppm, 20 ppm và 30 ppm (Bảng 2).

Bảng 2. Hiệu suất chuyển hóa phẩm nhuộm trên xúc tác $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}$, $0,02\text{Al}^{3+}$ khi không có và có H_2O_2

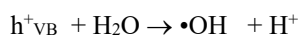
$[\text{H}_2\text{O}_2]$, ppm	0	10	20	30
Hiệu suất, %	18	37	90	98

Kết quả Bảng 2 cho thấy, hoạt tính xúc tác của vật liệu cao nhất khi nồng độ H_2O_2 đạt 30 ppm. Từ đó, hoạt tính xúc tác của các vật liệu $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}$, $x\text{Al}^{3+}$ được thực hiện với sự có mặt của H_2O_2 nồng độ 30 ppm. Kết quả cho thấy, tất cả các vật liệu $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}$, $x\text{Al}^{3+}$ đều có hoạt tính xúc tác tốt, chuyển hóa trên 90% MB chỉ sau 60 phút chiếu sáng và gần như hoàn toàn sau 90 phút chiếu sáng. Hiệu suất chuyển hóa phẩm nhuộm trên xúc tác $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}$, $x\text{Al}^{3+}$ đều bằng hoặc cao hơn so với các hệ xúc tác nền CaWO_4 [1-5]. Cơ chế của quá trình xúc tác quang của vật liệu

bán dẫn trên nền CaWO_4 được giải thích như sau. Khi chiếu ánh sáng tử ngoại, electron trong vùng vùng hóa trị (valence band, VB) hấp thụ năng lượng chuyển lên vùng dẫn (conduction band, CB), tạo ra electron tự do trên vùng dẫn (e^-_{CB}) và lỗ trống dương dưới vùng hóa trị (h^+_{VB}). Sau đó, các electron tự do phản ứng với các phân tử oxygen và hydrogen peroxide:



Ở đây, H_2O_2 góp phần triệt tiêu electron vùng dẫn, làm tăng lỗ trống để phản ứng với ion hydroxide và phân tử nước, tạo ra gốc các hydroxyl tự do:



Tiếp đó, các gốc tự do $\text{HO}\bullet$ sẽ oxy hóa phân tử MB thành các sản phẩm trung gian và cuối cùng tạo thành các chất vô cơ đơn giản.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano $\text{CaWO}_4:0,04\text{Eu}^{3+}$, $x\text{Al}^{3+}$ ($x = 0,02, 0,04, 0,06, 0,08$) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu thu được đều có cấu trúc đơn pha tetragonal. Các hạt vật liệu có dạng hình cầu, phân bố tương đối kết đám, kích thước trung bình khoảng 30 nm.

Hệ vật liệu $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} thể hiện xúc tác tốt, chuyển hóa gần như hoàn toàn MB khi có mặt H_2O_2 sau 90 phút chiếu sáng. Bên cạnh đó, các vật liệu $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} cũng có khả năng phát xạ mạnh ở vùng màu đỏ ở bước sóng 614 nm ($^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$), tạo ra chất bột phát quang màu đỏ tiềm năng để chế tạo LED phục vụ chiếu sáng nông nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Ayappana, B. Palanivel, V. Jayaramana, T. Maiyalaganb, A. Mani, (2019). One-step hydrothermal synthesis of $\text{CaWO}_4/\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ heterojunction: An efficient photocatalyst for removal of organic contaminants. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **104**, 104693.
- [2] H. Gao, S. Wang, Y. Wang, H. Yang, F. Wang, S. Tang, Z. Yi, D. Li, (2022). $\text{CaMoO}_4/\text{CaWO}_4$ heterojunction

micro/nanocomposites with interface defects for enhanced photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **642**, 128642.

[3] A. Syed, H. A. AL-Shwaiman, M. M. Al Khulaifi, R. R. Al Zahrani, F. N. Almajhdi, A. M. Elgorban, (2021). Integrating plasmonic effect and nano-heterojunction formation for boosted light harvesting and photocatalytic performance using $\text{CaWO}_4/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ and its antibacterial applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **133**, 105921.

[4] Y. Zhang, R. Fan, Q. Zhang, Y. Chen, O. Sharifi, D. Leszczynska, R. Zhang, Q. Dai, (2018). Synthesis of CaWO_4 -biochar Nanocomposites for Organic Dye Removal. *Materials Research Bulletin*, **Volume 110**, 169-173.

[5] P. B. de Sousa, A.F. Gouveia, J.C. Sczancoski, I.C. Nogueira, E. Longo, M.A. San-Miguel, L.S. Cavalcante, (2021). Electronic structure, optical and sonophotocatalytic properties of spindle-like CaWO_4 microcrystals synthesized by the sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, **855**, 157377.

[6] N. T. T. Loan, Đ. T. T. Hoài, N. Q. Hải, N. T. T. Hằng, (2020). Tổng hợp, nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, tính chất và hoạt tính quang xúc tác phân hủy metylen xanh của nano spinel CoFe_2O_4 pha tạp La^{3+} . *Tạp chí phân tích Hóa,*

Lý và Sinh học, **Tập 25**, Số 2, 7-13.

[7] H. Wua, J. Peng, H. Sun, Q. Ruan, H. Dong, Y. Jin, Z. Sun, Y. Hu, (2022). Surface activation of calcium tungstate by europium doping for improving photocatalytic performance: Towards lanthanide site photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, **Volume 432**, 134339.

[8] S. Bai, Y. Liu, G. Tan, W. Liu, D. Liu, R. Wang, Y. Zhu, S. Ye, H. Ren, (2020). Enhanced quantum efficiency and thermal stability in $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor based on structural modification induced by co-doping Al^{3+} . *Journal of Luminescence*, **Volume 225**, 117351.

[9] L. Chena, Y. Gao, Y. Chen, J. Cao, (2022). Composition, structure and luminescence of Eu-doped CaWO_4 thin films prepared by sputtering method. *Journal of Alloys and Compounds*, **910**, 164857.

[10] T. Yaba, R. Wangkhem, N. S. Singh, (2020). Enhanced red emission from Bi^{3+} sensitized $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ as red component for near UV/blue LED pumped white light emission. *Journal of Alloys and Compounds*, **Volume 843**, 156022.

[11] K. Somasundarama, C. K. Rastogi, I. Roy, P. C. Selvind, V. Sudarsanb, (2019). Lanthanide ion induced phase decomposition of tetragonal CaWO_4 . *Materials Research Bulletin*, **113**, 133–140.