

ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NANO ZIRCONIA BIẾN TÍNH Ce^{4+} BẰNG PHƯƠNG PHÁP THUỶ NHIỆT HỖ TRỢ RUNG SIÊU ÂM

Đến tòa soạn 10-05-2024

**Chu Mạnh Nhương^{1*}, Mai Xuân Trường¹, Bùi Đức Nguyên¹, Dương Ngọc Toàn¹,
Vũ Mai Linh¹, Dương Tùng Minh¹, Nguyễn Thị Ánh Tuyết²**

¹Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên; ²Trường Đại học Y Dược - ĐH Thái Nguyên

*Email: nhuongcm@tnue.edu.vn

SUMMARY

THE CHARACTERISTIC PROPERTIES OF NANO Ce^{4+} MODIFIED ZIRCONIA MATERIALS USING HYDROTHERMAL METHOD SUPPORTED ULTRASONIC

In this investigation, Ce^{4+} -modified ZrO_2 nanoparticles ($Zr-x\%Ce$) were successfully synthesized by the ultrasonic assisted hydrothermal method to overcome the weaknesses of ZrO_2 (very large band gap, poor visible light absorption) and expand the application range of the original ZrO_2 . The changes in structural and morphological properties due to the doping level of Ce in ZrO_2 were investigated using XRD patterns, Raman scattering, SEM images, EDS, BET, and UV-Vis-DRS studies. XRD patterns showed that the Ce-doped ZrO_2 nanoparticles had monoclinic and tetragonal phases. The average nanoparticle size of ZrO_2 and Ce-doped ZrO_2 is less than 30 nm. The Raman spectra confirmed the characteristic vibrational groups of the ZrO_2 monoclinic and tetragonal phases. The $Zr-x\%Ce$ nanoparticles have high purity, with uniform distribution of Ce in the ZrO_2 matrix, a relatively high surface area, average capillary diameter, and small band gap energy of 2.812-3.062 eV. Based on the outstanding properties of $Zr-x\%Ce$, it can be used as a sustainable, efficient, economical, and environmentally friendly photocatalyst for the treatment of dyes in industrial wastewater.

Keywords: ZrO_2 , modified, Ce^{4+} , hydrothermal, ultrasonic, outstanding properties.

1. GIỚI THIỆU

Các phẩm màu hữu cơ phát thải từ ngành công nghiệp, dệt nhuộm đã gây ô nhiễm nguồn nước mặt. Lượng tồn dư các chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước sẽ làm mất cân bằng hệ sinh thái, ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe và đời sống con người [1]. Nhiều giải pháp kỹ thuật đã được sử dụng để xử lý các chất hữu cơ độc hại, trong đó công nghệ quang xúc tác

được coi là biện pháp tiên tiến cho hiệu quả xử lý triệt để, hiệu quả kinh tế và thân thiện với môi trường, đã được dùng để xử lý nước thải ở các khu công nghiệp in ấn, dệt nhuộm, bệnh viện [2-5]. Oxit bán dẫn ZrO_2 có độ bền rất cao, độ ổn định lớn trong khoảng pH rộng và thân thiện môi trường [6-7]. Tuy nhiên, hạn chế lớn nhất của ZrO_2 là có năng lượng vùng cấm lớn (khoảng 5,0 eV), đã làm giảm khả năng ứng dụng quang xúc tác của nó. Vấn đề

này có thể được khắc phục bằng cách pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp họ d, f hoặc một số phi kim như C, N vào nền ZrO_2 nhằm thu được các vật liệu có kích thước nano với các tính chất thay đổi tích cực [8-10]. Việc pha tạp ion kim loại vào chất xúc tác ban đầu sẽ cải thiện các tính chất hóa lý, bền, thân thiện môi trường và tăng cường hoạt động quang xúc tác nhờ vào sự giảm năng lượng vùng cấm của nó.

Các ion đất hiếm Ce^{4+} , Ce^{3+} được đánh giá là nhân tố pha tạp đầy hứa hẹn cho khả năng điều chỉnh các tính chất quang của ZrO_2 , do có sự chuyển đổi giữa hai dạng Ce^{3+} và Ce^{4+} . Vật liệu chứa Ce và CeO_2 đã được nghiên cứu sử dụng làm xúc tác dị thể do có khả năng chuyển đổi giữa các trạng thái oxy hóa, tạo ra tương tác với các gốc tự do ($\text{OH}^\cdot$) [5, 7, 9, 11]. Cải thiện hoạt tính quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến hoặc bức xạ mặt trời của các vật liệu nhờ sự pha tạp $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$, là một trong những giải pháp hiệu quả cao. Công trình này trình bày kết quả chế tạo và nghiên cứu các đặc trưng tính chất của nano ZrO_2 biến tính bởi ion Ce^{4+} bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ rung siêu âm, nhằm mở rộng ứng dụng của ZrO_2 trong một số công nghệ hiện đại.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất và thiết bị

Các hoá chất: ZrCl_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_3 và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, đều có độ tinh khiết phân tích (> 99%) được mua từ hãng Merck (Đức). Bộ dụng cụ thủy nhiệt (Autoclave); pipet; máy ly tâm; cân điện tử 10^{-4} g; tủ sấy; lò nung; bể rung siêu âm Elma S100H 9.5 lít - Elmasonic.

2.2. Chế tạo vật liệu

Nano ZrO_2 : x mol% Ce^{4+} ($\text{Zr-x}\%\text{Ce}$) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và rung siêu âm. Nền $\text{Zr}(\text{IV})$ (10^{-2} mol) và các lượng Ce^{4+} khác nhau, từ 0 đến 3

mol% so với nền $\text{Zr}(\text{IV})$, được cân chính xác. Kết tủa hoàn toàn hỗn hợp muối $\text{Zr}(\text{IV})$ và Ce^{4+} bằng dung dịch $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1/1, v/v). Tiến hành rung siêu âm ở tần số 37 kHz, 75 °C trong 2 giờ, hỗn hợp được chuyển sang cốc teflon và thực hiện thủy nhiệt ở 200 °C trong 15 giờ, sau đó để nguội, ly tâm, lọc và rửa kết tủa 5 lần bằng dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1, v/v). Sản phẩm được sấy khô qua đêm ở 60 °C, cuối cùng đem nung ở 600 °C trong 4 giờ, với tốc độ gia nhiệt là 5 °C/min, thu được các nano $\text{Zr-x}\%\text{Ce}$, dùng để nghiên cứu các đặc trưng tính chất vật liệu [1, 7].

2.3. Các phương pháp xác định đặc trưng lý hóa của vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên máy D2 Phaser (Bruker, Germany), hoạt động ở 40 kV, 20 mA, sử dụng bức xạ CuK_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), bước nhảy quét 2θ là $0,02^\circ$, tốc độ quét $4^\circ/\text{phút}$. Hình vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) tích hợp với phổ kế tán sắc năng lượng tia X (EDS) và đầu dò huỳnh quang catot (CL): JEOL JSM-7600F (Mỹ), điện thế hoạt động 5 kV. Phổ EDS (Hitachi TM4000Plus) được sử dụng để phân tích thành phần và sự phân bố các nguyên tố trong vật liệu. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 (BET) trên máy NOVA touch 4LX, Quantachrome Instruments. Phổ phản xạ khuếch tán của vật liệu được xác định bằng máy UV-Vis-DRS (Carry 5000).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

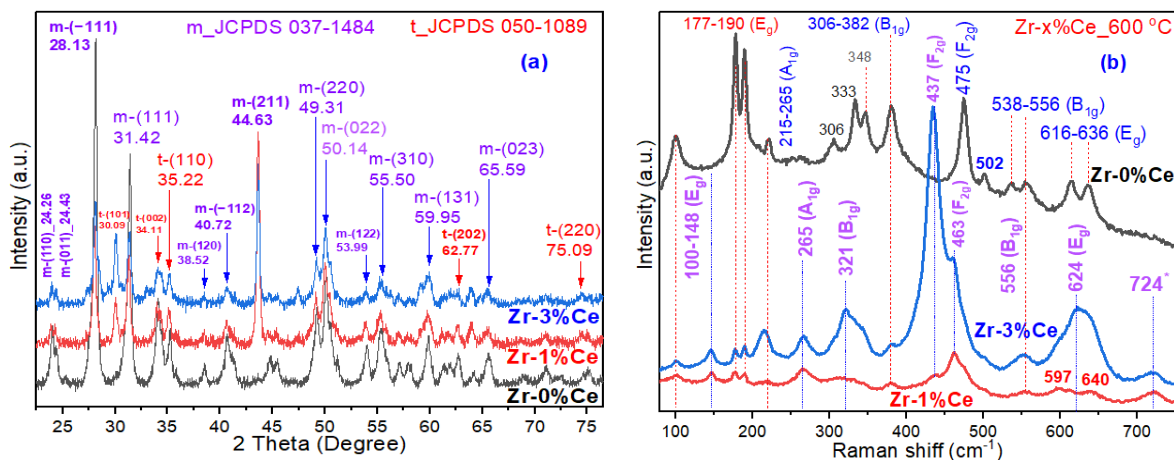
3.1. Đặc trưng tính chất của vật liệu $\text{Zr-x}\%\text{Ce}$

3.1.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ Raman

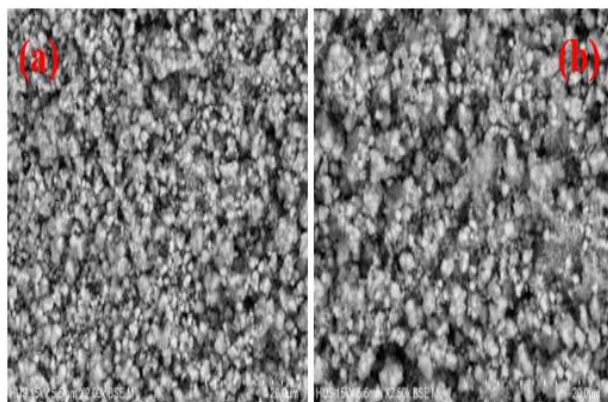
Giản đồ XRD của $\text{Zr-x}\%\text{Ce}$ (hình 1a), xuất hiện các đỉnh đặc trưng của ZrO_2 tại các góc nhiễu xạ $2\theta \sim 24,26^\circ$; $24,43^\circ$; $28,13^\circ$; $31,42^\circ$; $38,52^\circ$; $40,72^\circ$; $44,63^\circ$;

49,31°; 50,14°; 53,99°; 55,50°; 59,95° và 65,59° tương ứng với các mặt mạng m-(110); m-(011); m(-111); m-(111); m-(120); m(-112); m-(211); m-(220); m-(002); m-(122); m-(310); m-(131) và m-(023) của cấu trúc monoclinic (JCPDS 037-1484) [1,2,3]. Ngoài ra, xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cấu trúc tetragonal (JCPDS 050-1089) tại các góc 2θ ~ 30,09°; 34,19°; 35,48°; 62,87° và 75,20° ứng với các mặt mạng t-(101); t-(002); t-(110); t-(202) và t-(220) [1, 3, 7, 10]. Sau khi pha tạp Ce⁴⁺, quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ của ZrO₂ ban đầu trở nên sắc nét hơn, chứng tỏ rằng vật liệu Zr-x%Ce có độ kết tinh và độ tinh khiết

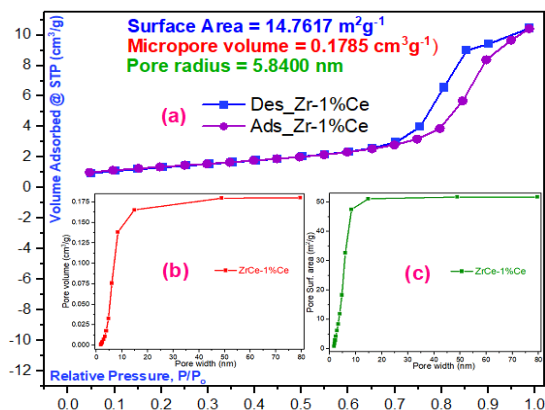
pha cao hơn. Trong đó, các đỉnh tại 28,13°, 35,22° thể hiện sự cùng tồn tại hình thái của CeO₂ và ZrO₂. Theo công thức của Scherrer, tại đỉnh nhiễu xạ 28,13° của các vật liệu Zr-x%Ce (x = 0-3), tương ứng với các góc FWHM = 0,40454°; 0,32012°; 0,28106°, đường kính tinh thể tính lần lượt là 20,02; 25,30 và 28,82 nm. Như vậy, sự kết hợp của quá trình thủy nhiệt và rung siêu âm, đã pha tạp thành công Ce⁴⁺ vào mạng nền ZrO₂, tạo thành các tinh thể Zr-x%Ce biến tính, có kích thước nano nhỏ hơn so với các phương pháp chế tạo khác [7], thích hợp cho các định hướng ứng dụng quang học, tác nhân điện hoá và quang xúc tác.



Hình 1. (a) Giản đồ XRD của các vật liệu Zr-x%Ce và (b) Phổ Raman của Zr-x%Ce (x = 0 - 3).



Hình 2. Ảnh FE-SEM của Zr-x%Ce: (a) x = 0; (b) x = 3.



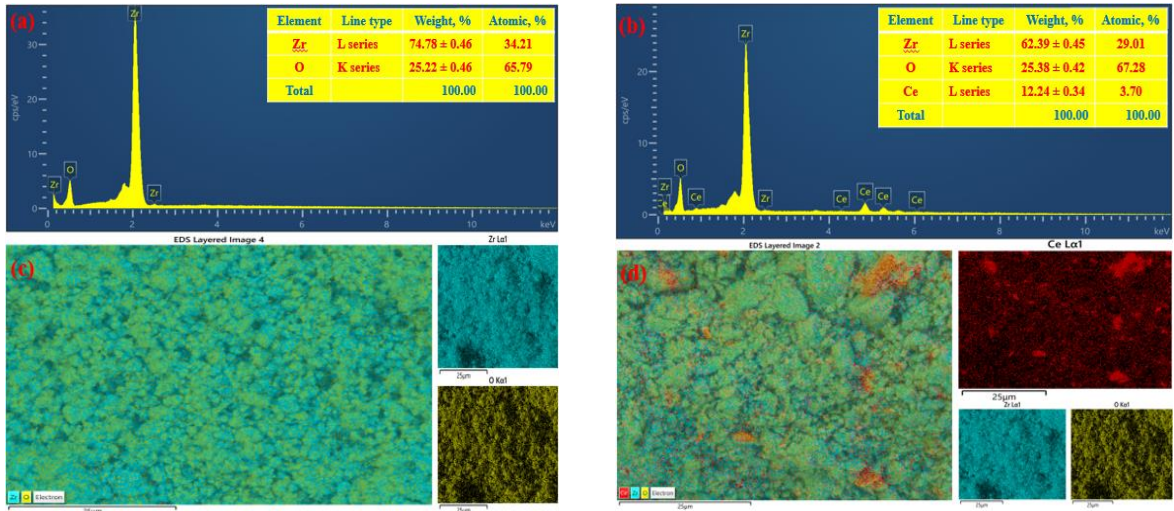
Hình 3. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N₂, (b) Sự phân bố thể tích mao quản theo đường kính mao quản, (c) Sự phân bố diện tích bề mặt riêng theo đường kính mao quản của vật liệu của Zr-1%Ce.

Ngoài giản đồ XRD trong hình 1a, cấu trúc pha tinh thể của vật liệu có thể được xác nhận thêm bằng phổ Raman và được trình bày trong hình 1b. Phổ Raman của các vật liệu Zr-x%Ce đã thể hiện rõ sáu chế độ rung Raman ($3E_g + 2B_{1g} + 1A_{1g}$) ở: 148 cm^{-1} (E_g), 265 cm^{-1} (A_{1g}), 321 cm^{-1} (B_{1g}), 463 cm^{-1} (F_{2g}), $597\text{--}616\text{ cm}^{-1}$ (B_{1g}) và $624\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ (E_g) là các đặc trưng dao động của pha ZrO₂ tetragonal. Các dao động ở $177\text{--}190\text{ cm}^{-1}$, 215 cm^{-1} , $333\text{--}382\text{ cm}^{-1}$, 437 cm^{-1} , 502 cm^{-1} và 556 cm^{-1} đặc trưng cho các chế độ dao động ($9A_g + 9B_g$) của pha ZrO₂ monoclinic. Dao động ở 724 cm^{-1} đặc trưng cho các nhóm liên kết

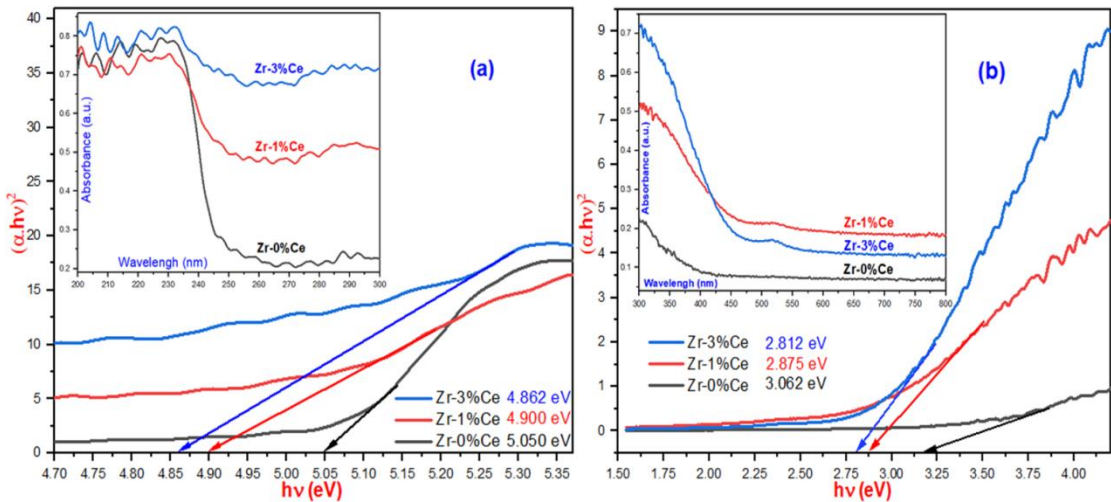
Ce-O và Zr-O. Các kết quả này phù hợp với phân tích XRD ở trên [5, 6, 9].

3.1.2. Hình thái học bề mặt vật liệu Zr-x%Ce

Quan sát ảnh FE-SEM cho thấy, các hạt nano Zr-x%Ce (hình 2a-2b) kết tụ hình cầu, kích thước khoảng 40-60 nm, có nhiều lỗ trống làm tăng diện tích bề mặt vật liệu. Sự pha tạp ion Ce⁴⁺ vào cấu trúc của ZrO₂ đã tạo ra các hạt nano Zr-x%Ce với hình thái bề mặt thay đổi và xuất hiện các lỗ mao quản/xốp trên bề mặt có kích thước lớn hơn so với ZrO₂ ban đầu.



Hình 4. Phổ EDS của Zr-0%Ce và Zr-3%Ce: (a, b) Dạng thành phần và (c, d) Dạng mapping.



Hình 5. Phổ UV-Vis-DRS và đường cong năng lượng Kubelka-Munk của Zr-x%Ce: (a) Vùng UV; (b) Vùng khả kiến.

3.1.3. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu Zr-x%Ce

Kết quả xác định đặc điểm bề mặt của vật liệu đại diện được trình bày trên hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp/giải hấp N_2 (hình 3a) của nano Zr-1%Ce phù hợp với đường đẳng nhiệt loại IV điển hình, có vòng trễ và có thể tạo ra sự ngưng tụ mao quản, cho phép hình thành đa lớp. Khi xuất hiện hiện tượng trễ, điều đó cho thấy vật liệu bao gồm các hạt hình cầu và các lỗ hình trụ được phân bố đều trên toàn bộ mẫu [11]. Diện tích bề mặt riêng của các vật liệu Zr-1%Ce xác định được là $14,7617 \text{ m}^2/\text{g}$. Sự pha tạp các ion Ce^{4+} vào nền ZrO_2 đã làm thay đổi hình thái và diện tích bề mặt vật liệu, do hình thành các hạt tinh thể $ZrO_2:Ce$, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ các chất hữu cơ, tăng cường khả năng hấp thụ quang và nâng cao hiệu quả quang xúc tác [6, 10, 11]. Đường kính lỗ xốp của các vật liệu Zr-x%Ce nhỏ vào khoảng $5,8400 \text{ nm}$ (hình 3b), với thể tích lỗ xốp là $0,1785 \text{ cm}^3/\text{g}$ (hình 3c).

3.1.4. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)

Quan sát phổ EDS dạng thành phần của các vật liệu Zr-0%Ce và Zr-3%Ce (hình 4a-4b) nhận thấy rằng, chỉ xuất hiện các đỉnh tán sắc cực đại và một số đỉnh nhỏ đơn lẻ đặc trưng cho các nguyên tố Zr, O và Ce với tổng hàm lượng là 100%, khẳng định các vật liệu Zr-x%Ce có độ tinh khiết cao. Phổ EDS dạng mapping của các nano Zr-0%Ce và Zr-3%Ce (hình 4c-4d) đã xác nhận sự hiện diện ánh xạ tương ứng, cho thấy sự phân bố đồng đều của các nguyên tố Zr, O và Ce trong tinh thể nano của các vật liệu Zr-x%Ce. Các dạng phổ EDS đã chứng minh hiệu quả biến tính và pha tạp thành công Ce^{4+} vào mạng nền ZrO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp hỗ trợ rung siêu âm, tạo ra các vật liệu nano Zr-x%Ce có độ đồng nhất tốt và độ tinh khiết cao. Tính chất

này gây hiệu ứng tích cực đến các đặc điểm quang học và triển vọng ứng dụng công nghệ cao của các nano Zr-x%Ce.

4. KẾT LUẬN

Đã biến tính thành công các hạt nano ZrO_2 bằng ion Ce^{4+} theo phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ rung siêu âm. Các tinh thể nano Zr-x%Ce tồn tại hai pha monoclinic và tetragonal của ZrO_2 với có đường kính 20-30 nm, các tinh thể này kết tụ hình cầu tạo thành hạt kích thước 40-50 nm. Vật liệu thể hiện các nhóm dao động Raman đặc trưng của mạng nền ZrO_2 . Các nano Zr-x%Ce có độ tinh khiết cao với sự phân bố đồng đều của Ce trong toàn mạng nền ZrO_2 , với diện tích bề mặt khá cao, đường kính mao quản trung bình và năng lượng vùng cấm nhỏ 2,812-3,062 eV. Với những tính chất nổi bật về cấu trúc pha tinh thể, hình thái bề mặt, diện tích bề mặt riêng và tính chất quang, mở ra định hướng ứng dụng vật liệu nano Zr-x%Ce trong các lĩnh vực công nghệ cao như xúc tác oxy hóa - khử, quang xúc tác, kháng khuẩn, kháng nấm, quang học, pin nhiên liệu, tác nhân điện hóa và sản xuất nhiên liệu mặt trời.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Karolina Kucio, Barbara Charnas, Volodymyr Sydoruk, Svitlana Khalameida, Oleg Khyzhun, (2020). Synthesis and modification of Ce-Zr oxide compositions as photocatalysts. *Applied Catalysis A, General*, **603**, 117767, 1-12.
- [2] Jiahui Cheng, Xu Liu, Tengfei Li, Dan Li, Zhao Jiang, Donghai Xu, Bilal Patel, Yang Guo, (2024). Ce doping boosted photothermal synergistic catalytic reforming of CH_4 and CO_2 into syngas over Ni/ZrO_2 at medium-low temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, **53**, 1433-1444.
- [3] Jie Chen, Yanru Tang, Xuezhuan Yi, Yanna Tian, Di Zhao, Hui Lin, Shengming Zhou, (2020). A novel redshift mechanism of Ce^{3+} emission in ZrO_2 -Ce: YAG composite

phosphor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **40**, 5852-5858.

[4] R. Mekala, V. Rajendran, (2021). Aqueous and organic media assisted Ce:ZrO₂ nanoparticles by precipitation and its structural, morphological, optical, and catalytic activities. *Optical Materials*, **122**, 111718, 1-12.

[5] Xinzhu Gan, Zhigang Wang, Bin Tian, Yong Xu, Ling Li, Rongfu Xu, (2023). Preparation of CeO₂/TiO₂ bilayer nanoparticle coating on ZrO₂ fibers for thermal radiation shielding applications. *Materials Today Communications*, **37**, 107480, 1-10.

[6] Aditya Arun, Kundan Kumar, Anirban Chowdhury. Monoclinic phase-free, low temperature spark plasma sintering of CeO₂-doped ZrO₂ ceramics and its associated benefits on mechanical properties, (2023). *Journal of the European Ceramic Society*, **43**, 2069-2077.

[7] K. Gnanamoorthi, M. Balakrishnan, R. Mariappan, E. Ranjith Kumar, (2015). Effect of Ce doping on microstructural, morphological and optical properties of ZrO₂ nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **30(2015)**, 518-526.

[8] Anuj Mittal, Gourav Kumar, Bhavna Saroha, Tim Peppel, Vinod Kumar, Suresh Kumar,

Naveen Kumar, (2024). ZrO₂ based nanostructures: A sustainable, economical, green and efficient organocatalyst. *Journal of Molecular Liquids*, **398**, 124223, 1-21.

[9] Lu Liu, Shuzhong Wang, Guanyu Jiang, Hui Liu, Jianqiao Yang, Yanhui Li, (2024). Continuous supercritical hydrothermal synthesis of stabilized ZrO₂ nanocomposites: Doping mechanism of typical metals and transition elements. *Materials Today Chemistry*, **35**, 101902, 1-13.

[10] U. Mary Nisha, M. Nagoor Meeran, R. Sethupathi, V. Subha, P. Rajeswaran, P. Sivakarthik, (2023). Studies on Chitosan modified ZrO₂-CeO₂ metal oxide and their Photocatalytic activity under solar light irradiation for water remediation. *Journal of the Indian Chemical Society*, **100**, 101061, 1-9.

[11] 11. Yaddanapudi Varun, I. Sreedhar, Satyapaul A. Singh, (2023). A study on transition metals doped CeO₂-ZrO₂ (CeZ) nanocomposites for CO₂ methanation. *Materials Today: Proceedings*, **72**, 417-424.