

CHARACTERISTICS OF NANOCOMPOSITE MATERIAL $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL ULTRASONIC ASSISTED METHOD

Nguyen Thi Anh Tuyet¹, Chu Manh Nhung^{2*}, Nguyen Ngoc An²,
Nguyen Minh Anh², Nguyen Thi Hoai Thanh², Nguyen Ngoc Mai²

¹TNU - University of Medicine and Pharmacy, ²TNU - University of Education

| ARTICLE INFO | ABSTRACT |
|------------------------------|---|
| Received: 09/11/2024 | This paper presents the synthesis and characteristic properties of $ZrO_2@GO$ nanocomposite doped with Bi^{3+} ions by simple hydrothermal method with the support of ultrasonic. The research aims to find new materials for treating difficult-to-decompose organic pollutants in wastewater. The characteristics of the vibrational functional groups are indicated by infrared spectrum, the crystal structure is characterized by X-ray diffraction. The surface morphology and optical properties of $ZrO_2@GO$ nanocomposite material are characterized by FE-SEM, TEM and BET. The characteristics of vibrational modes and groups have been studied by Raman scattering spectrum. The results show that the $ZrO_2@GO$ material consists of fairly uniform microspheres, with a diameter of about 20 - 30 nm, closely linked to graphene oxide sheets. The $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ nanocomposites have a high surface area of $87.57 - 211.78 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a pore volume of $0.22 - 2.98 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ and a pore diameter of 4.74-8.95 nm. The $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ nanocomposite materials have unique and outstanding properties, with great potential in treating wastewater contaminated with toxic organic substances such as dyes, antibiotics, pesticides and plant protection drugs. |
| Revised: 26/11/2024 | |
| Published: 26/11/2024 | |
| KEYWORDS | |
| ZrO ₂ | |
| GO | |
| Bi ³⁺ | |
| Doped | |
| Ultrasonic assisted | |

ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU NANOCOMPOSITE $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT HỖ TRỢ SIÊU ÂM

Nguyễn Thị Ánh Tuyết¹, Chu Mạnh Nhung^{2*}, Nguyễn Ngọc Ân²,
Nguyễn Minh Anh², Nguyễn Thị Hoài Thanh², Nguyễn Ngọc Mai²

¹Trường Đại học Y Dược – ĐH Thái Nguyên, ²Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

| THÔNG TIN BÀI BÁO | TÓM TẮT |
|------------------------------------|---|
| Ngày nhận bài: 09/11/2024 | Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp, nghiên cứu tính chất đặc trưng của vật liệu nanocomposite $ZrO_2@GO$ pha tạp ion Bi^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản dưới sự hỗ trợ sóng siêu âm. Nghiên cứu nhằm tìm kiếm vật liệu mới để xử lý chất hữu cơ ô nhiễm khó phân huỷ trong nước thải. Đặc điểm các nhóm chức dao động được chỉ ra bằng phổ hồng ngoại, cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X, hình thái bề mặt và tính chất quang học của vật liệu nanocomposite $ZrO_2@GO$ được đặc trưng bởi FE-SEM, TEM và BET. Các đặc điểm các chế độ và nhóm dao động, đã được nghiên cứu bằng phổ tán xạ Raman. Kết quả cho thấy vật liệu $ZrO_2@GO$ gồm các vi cầu khá đồng đều, có đường kính khoảng 20 - 30 nm, liên kết chặt chẽ với các tấm graphene oxit. Các nanocomposite $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ có diện tích bề mặt cao $87,57 - 211,78 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, thể tích lỗ rỗng là $0,22 - 2,98 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ và đường kính lỗ rỗng là 4,74 - 8,95 nm. Vật liệu nanocomposite $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ có những tính chất độc đáo và nổi bật, tiềm năng lớn trong xử lý nước thải ô nhiễm chất hữu cơ độc hại như thuốc nhuộm, kháng sinh, thuốc trừ sâu và thuốc bảo vệ thực vật. |
| Ngày hoàn thiện: 26/11/2024 | |
| Ngày đăng: 26/11/2024 | |
| TỪ KHÓA | |
| ZrO ₂ | |
| GO | |
| Bi ³⁺ | |
| Pha tạp | |
| Sóng siêu âm | |

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.11519>

* Corresponding author. Email: nhuongcm@tnue.edu.vn

1. Giới thiệu

Nước ngọt có chất lượng rất quan trọng đối với con người, công nghiệp, nông nghiệp, tuy nhiên, ô nhiễm nước đang trở thành mối đe dọa lớn trên toàn cầu. Ba nguồn chất gây ô nhiễm nước phổ biến nhất là ô nhiễm hữu cơ (hydrocarbon, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu, dược phẩm, phenol), ô nhiễm sinh học (vi sinh vật, nấm, khuẩn, tảo) và ô nhiễm vô cơ (kim loại nặng, anion). Thuốc nhuộm được sử dụng đa dạng trong các quá trình nhuộm công nghiệp như ngành cao su, dệt may, giấy, sơn, in ấn, nhựa, dược phẩm, mỹ phẩm, thực phẩm và da. Một phần đáng kể của thuốc nhuộm chứa các thành phần gây ung thư đã biết như naphthalen, benzidin hoặc các cấu trúc quinonoid [1].

Một số phương pháp tiếp cận đã được áp dụng trong thực tiễn để loại bỏ các chất ô nhiễm vô cơ, hữu cơ trong nước thải, chẳng hạn như thẩm thấu ngược, trao đổi ion, đông tụ - kết tủa, siêu lọc, điện phân, hấp phụ, kết tủa hóa học và chiết dung môi. Do tính tái tạo của ánh sáng mặt trời, tính bền vững và tiết kiệm năng lượng, quá trình quang xúc tác được biết đến như một biện pháp xử lý xanh, tiếp cận sáng tạo, tiết kiệm chi phí và thân thiện với môi trường để phân hủy các chất gây ô nhiễm hữu cơ và tạo ra hydrogen [2], [3].

Gần đây đã có rất nhiều sự quan tâm đến việc phát triển các quy trình quang xúc tác dựa trên chất bán dẫn do tính dễ sử dụng, độ bền cao, hiệu quả kinh tế, dải thích hợp và không độc hại. Hơn nữa, một số vật liệu gốc bán dẫn có thể dẫn electron khi có ánh sáng ngay cả ở nhiệt độ phòng. Với bức xạ tới có năng lượng riêng bằng hoặc lớn hơn năng lượng khoảng cách dải của chất xúc tác quang, một electron trong dải hóa trị (VB) được chuyển vào mức dải dẫn (CB), hình thành một lỗ trống (h^+) trong VB. Electron bị kích thích và các lỗ quang sinh đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy quang xúc tác các chất hữu cơ ô nhiễm, cũng như quang điện mặt trời và sản xuất hydrogen [4].

Chất bán dẫn ZrO_2 rất bền hoá học, nhưng có nhược điểm khá lớn, đó là năng lượng khoảng cách dải cao ($\sim 5,1$ eV), khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến kém, electron và lỗ trống dễ dàng kết hợp lại gây mất mát năng lượng dưới dạng nhiệt, dẫn đến hoạt tính quang xúc tác kém [5]. Một số chiến lược đã được sử dụng để cải thiện hoạt tính quang xúc tác của chất xúc tác quang bán dẫn, như pha tạp kim loại chuyển tiếp và chế tạo vật liệu composite với cấu trúc phù hợp. Đặc biệt, một số nghiên cứu đã kết hợp vật liệu nền graphene với chất bán dẫn để cải thiện hiệu suất quang xúc tác của chúng. Graphene là một tấm các bon nano 2D đơn lẻ ở trạng thái lai hóa sp^2 có cấu trúc giống như tổ ong, năng lượng khoảng cách dải bằng không, có các đặc điểm điện đặc biệt như vận chuyển điện tử nhanh, fermion không khối lượng và độ linh động electron cực cao ($200.000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Hơn nữa, graphene có diện tích bề mặt lớn ($2630\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), cấu trúc rất linh hoạt, độ dẫn nhiệt cao ($5000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) và độ trong suốt cao (độ truyền quang đạt 97,7%). Graphene kỵ nước và trơ về mặt hóa học do không có các nhóm chức không mong muốn. Graphene oxit khử (rGO) và oxit graphene (GO) là hai dạng phổ biến của graphene, thường được tổng hợp bằng cách oxy hóa than chì nguyên chất. GO chứa nhiều nhóm ở cả hai mặt của tấm, như hydroxyl epoxy, cacboxyl, cacbonyl, etc,... cho phép GO tạo thành các huyền phù ổn định trong dung dịch và thuận lợi cho sự hình thành composite với các chất bán dẫn [6]. Tuy nhiên, lượng nhóm dư thừa ở trạng thái s không dẫn điện có thể dẫn đến sự cách điện của GO, làm giảm sự tách biệt và vận chuyển các chất mang điện tích. Số lượng nhóm được tạo ra trên các lớp GO phụ thuộc vào loại than chì được sử dụng và các điều kiện oxy hóa. Dạng rGO được tạo ra từ quá trình khử hóa học/nhiệt hoặc phát triển trực tiếp từ GO, do đó rGO có ít nhóm bề mặt hơn và mức độ khuyết tật cao, có ổn định hoá học hơn và có độ dẫn điện cao hơn so với GO ban đầu. Do những đặc điểm riêng biệt này, graphene và các chất tương tự (GO và rGO) đã thu hút được sự quan tâm lớn trong các ứng dụng quang xúc tác [7].

Bismuth (^{209}Bi) là nguyên tố thuộc chu kỳ 6, không phóng xạ nặng nhất, có chu kỳ bán rã là $2,01 \times 10^{19}$ năm và có liên kết spin-quỹ đạo rất lớn. Bi có một cặp electron tự do $6s^2$ hoạt động lập thể, có thể hình thành nhiều dạng số phối trí và liên kết, tạo thành các hợp chất với nhiều trạng

thái số oxy hóa từ -3 đến $+5$, với tương tác Bi-Bi, Bi-kim loại và Bi-phi kim loại. Bi không độc hại, ứng dụng tiềm năng trong y học và chăm sóc sức khỏe như làm chất cản quang hình ảnh mới, chất có hoạt tính sinh học làm thuốc chống viêm, chống khối u và kháng khuẩn. Các hợp chất của Bi có tác dụng làm se, sát trùng và lợi tiêu, độ chọn lọc và hoạt tính xúc tác cao, ion Bi^{3+} có độ rộng vùng cấm nhỏ, khả năng hấp thụ quang năng vùng khả kiến tốt, dễ kích thích electron từ vùng hoá trị lên vùng dẫn [8], [9]. Nghiên cứu này trình bày tổng hợp và đặc tính của vật liệu composite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$, định hướng ứng dụng xử lý chất hữu cơ độc hại, khó phân huỷ gây ô nhiễm trong nước.

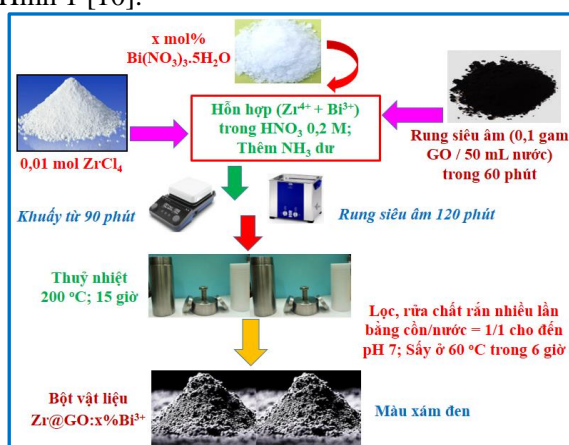
2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu, thiết bị

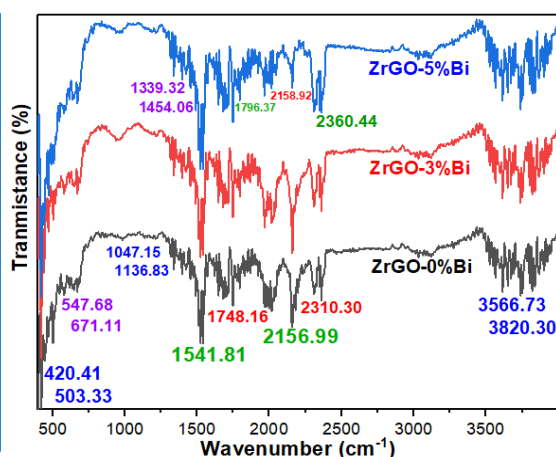
Nguyên liệu sử dụng có độ tinh khiết phân tích (hãng Merck), gồm có: Graphene oxit; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} >98\%$; ZrCl_4 99,95%; HNO_3 68%, NH_3 25%. Thiết bị gồm: Bể rung siêu âm, hệ thiết bị thủy nhiệt; cân điện tử sai số $\pm 10^{-4}$ g; tủ sấy; máy khuấy từ; lò nung.

2.2. Tổng hợp vật liệu nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ pha tạp Bi^{3+}

Các bước pha tạp ion Bi^{3+} vào nền composite $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ được tiến hành theo như mô tả trên Hình 1 [10].



Hình 1. Quá trình chế tạo vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{x}\%\text{Bi}^{3+}$ (ZBG) bằng hệ autoclave và bể rung siêu âm



Hình 2. Phổ hồng ngoại (FT-IR) của vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{x}\%\text{Bi}^{3+}$ ($x = 0-5$)

2.3. Khảo sát tính chất vật liệu

Xác định các chế độ dao động bằng phổ tán xạ Raman (XploRA Plus, Horiba Jobin - Yvon) và phổ hồng ngoại FT-IR (4600typeA) được dùng để xác định các nhóm liên kết bề mặt vật liệu. Thiết bị nhiễu xạ tia X (D8 Advance) dùng để phân tích cấu trúc tinh thể của vật liệu. Ảnh FE-SEM (JEOL JSM-7600F, USA) và TEM (JEOL JEM-1010, Japan) được sử dụng để đánh giá hình thái của vật liệu. Thiết bị NOVA touch 4LX (Quantachrome Instruments) được sử dụng để xác định S_{BET} và các đặc trưng bề mặt của nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phổ FT-IR của $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$

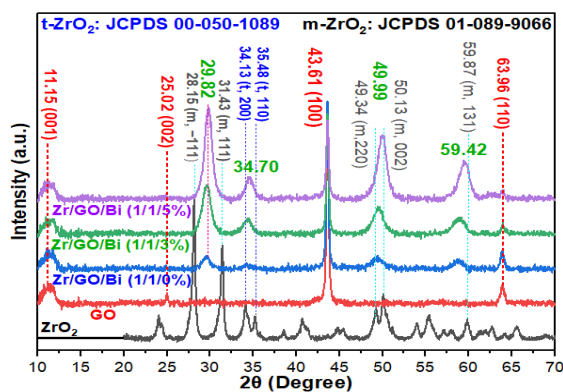
Một số nhóm liên kết đặc trưng của $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ được xác định bằng phổ hồng ngoại và chỉ ra trên Hình 2. Trong điều kiện thủy nhiệt và rung siêu âm, một phần oxy của GO bị khử chuyển thành các nhóm chức mới $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ trên bề mặt của r-GO, tăng cường mạnh mẽ lực liên kết ion, cộng hóa trị và cho-nhận giữa ion Bi^{3+} với $\text{ZrO}_2@\text{GO}$. Vùng đỉnh phổ ở $\sim 3820,30 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho sự phối hợp kép của các phonon E_{2g} trong r-GO khuyết

tật lớn. Dải phổ ở $\sim 3566,73 \text{ cm}^{-1}$ ứng với chế độ kéo giãn của nhóm $-\text{OH}$ ancol và nước bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Các đỉnh ở $2156,99$ và $2360,44 \text{ cm}^{-1}$ quy gán cho dao động của các nhóm chức $-\text{ankin}$ ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), keten ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$). Các đỉnh hấp thụ vùng ($1748,16 - 1796,37 \text{ cm}^{-1}$) được quy gán cho dao động rung của các nhóm $-\text{CH}=\text{O}$ anđehit/keton/este và $-\text{COOH}$ axit xuất phát từ GO và r-GO trên bề mặt của $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$. Vùng đỉnh phổ ở $1047,15 - 1136,83 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ete [11].

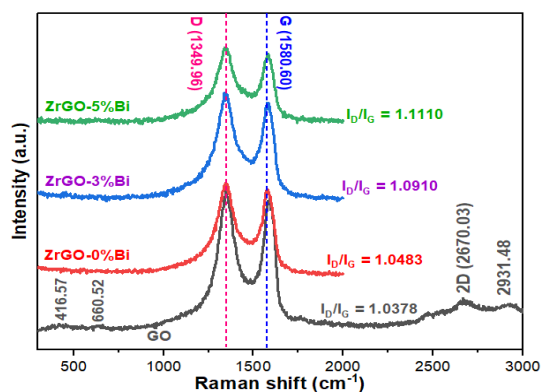
Hai đỉnh phổ ở $671,11$ và $547,68 \text{ cm}^{-1}$ hình thành từ sự cộng hưởng của các dao động $\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$ trong các pha m- ZrO_2 và t- ZrO_2 . Các đỉnh phổ vùng ($503,33 \text{ cm}^{-1} - 420,41 \text{ cm}^{-1}$) được quy gán cho dao động kéo giãn của các liên kết oxy-kim loại ($\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$, $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ và $\text{Zr}-\text{O}-\text{Bi}$) [12].

3.2. Giảm đồ nhiễu xạ XRD

Hình 3 chỉ ra các đỉnh nhiễu xạ của các oxit ban đầu và các vật liệu composite pha tạp Bi^{3+} . Các đỉnh nhiễu xạ ở $11,15^\circ$, $25,02^\circ$, $43,61^\circ$, $63,96^\circ$ ứng với các mặt phản xạ đặc trưng của GO là (001), (002), (100) và (110). Đặc trưng của pha tinh thể m- ZrO_2 ở các đỉnh nhiễu xạ tại $28,15^\circ$ (-111); $31,43^\circ$ (111); $49,34^\circ$ (220); $50,13^\circ$ (002) và $59,87^\circ$ (131) (JCPDS 01-089-9066). Thẻ JCPDS 00-050-1089 xác nhận các đỉnh nhiễu xạ ở $34,13^\circ$ (200); $35,48^\circ$ (110) đặc trưng cho pha t- ZrO_2 [5], [10].



Hình 3. Giảm đồ nhiễu xạ của ZrO_2 , GO và các vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$ ($x = 0-5$)



Hình 4. Phổ Raman của các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$ ($x = 0-5$)

Vật liệu nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$, hiển thị rõ các đỉnh nhiễu xạ sắc nét ở khoảng $29,8^\circ$; $34,7^\circ$; 50° và $59,4^\circ$, do sự pha tạp và kết tinh tốt của $\text{ZrO}_2:\text{Bi}^{3+}$ giữa các lớp của GO [10], [13].

Điều đáng chú ý là, khi pha tạp Bi^{3+} vào nền $\text{ZrO}_2@\text{GO}$, cường độ tín hiệu các đỉnh (111), (200), (200), (203) trong các nano $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$, có sự biến đổi khá nhiều so với trong ZrO_2 ban đầu, chứng minh sự tạo liên kết của Bi^{3+} và Zr^{4+} với các lớp của GO, gây sự chuyển dịch mạnh các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ZrO_2 . Ion Bi^{3+} pha tạp trong ZrO_2 tạo thành các hạt vi cầu $\text{ZrO}_2:\text{Bi}^{3+}$, gây ra các tương tác ion và phối trí với các nhóm chức $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{OH}$ [11].

Mặt khác, cường độ nhiễu xạ tại $2\theta = 25,02^\circ$ của GO bị suy giảm, do cường độ nhiễu xạ ZrO_2 lớn hơn rất nhiều GO, sự có mặt của các hạt nano ZrO_2 ngăn chặn hiệu quả sự xếp chồng lớp graphene tạo thành vật liệu nanocomposite giữa GO và $\text{ZrO}_2:\text{Bi}^{3+}$ [10], [14].

3.3. Phổ Raman của $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$

Phổ tán xạ Raman của GO và các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ được trình bày trên Hình 4. Quan sát Hình 4 nhận thấy, phổ Raman của GO xuất hiện 3 dải D, G và G'(2D) trong cấu trúc tinh thể của cacbon C. Dải D bậc 1 có đỉnh ở $1349,96 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho chế độ dao động A_{1g} , biểu hiện sự sai khác, khuyết tật của C (sp^3). Dải G bậc 1 ($1580,60 \text{ cm}^{-1}$) liên quan đến phonon E_{2g} , thể hiện mức sđộ trật tự của C (sp^2), là yếu tố quyết định khả năng quang xúc tác của các vật liệu nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$. Dải 2D (G') có đỉnh ở khoảng $2670,03 \text{ cm}^{-1}$ có liên quan đến 2 phonon iTO và một số đỉnh yếu ở khoảng $416,57 \text{ cm}^{-1}$ và $\sim 660,52 \text{ cm}^{-1}$ thể hiện các khuyết tật trong cấu trúc GO [12]. Các đỉnh này, đã hoàn toàn biến mất khi

gắn kết $\text{ZrO}_2:\text{Bi}^{3+}$ vào các tấm GO, thông qua quá trình rung siêu âm và thủy nhiệt 15 giờ liên tục trong autoclave, để hình thành các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ pha tạp Bi^{3+} với mức tăng độ khuyết tật mạng tinh thể.

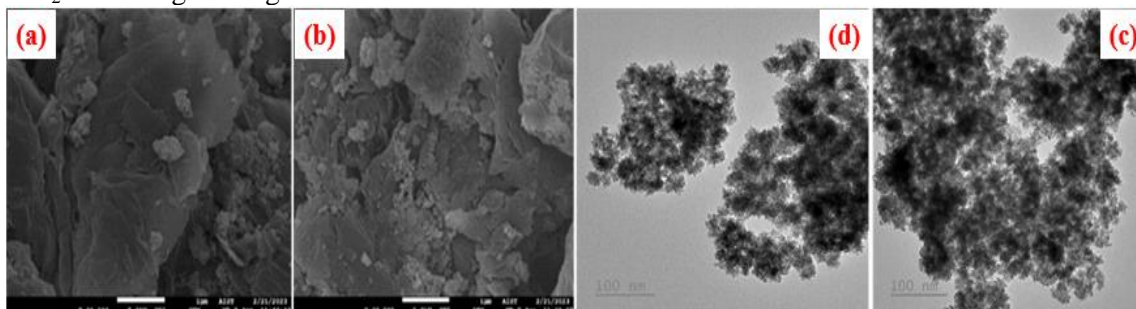
Kết quả thông kê ở Bảng 1 cho thấy, GO và các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ có các tỷ lệ cường độ tín hiệu $1 < I_D/I_G < 2$ và tăng dần từ 1,0229 đến 1,1110, khẳng định mức độ bất trật tự của C tăng dần theo sự tăng mol% pha tạp Bi^{3+} vào nền $\text{ZrO}_2@\text{GO}$, nghĩa là nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$ tạo thành có chất lượng tốt [6], [14]. Ngoài ra, tỷ lệ $I_G/I_G \sim 0,4$, cho thấy GO đã lớp và phản ánh hiệu quả khi pha tạp Bi^{3+} vào nền $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ [1], [15].

Bảng 1. Sự chuyển dịch Raman và tỷ lệ cường độ tín hiệu I tại các đỉnh đặc trưng D , G , G'

| Đỉnh (cm^{-1}) | Cường độ tín hiệu I (a.u.) | | | |
|---------------------------|------------------------------|--|--|--|
| | GO | $\text{ZrO}_2@\text{GO}:0\%\text{Bi}^{3+}$ | $\text{ZrO}_2@\text{GO}:3\%\text{Bi}^{3+}$ | $\text{ZrO}_2@\text{GO}:5\%\text{Bi}^{3+}$ |
| D - 1354,23 | 623,2 | | | |
| G - 1579,53 | 609,2 | | | |
| $G'(2D)$ - 2670,03 | 228,8 | | | |
| D - 1349,96 | | 423,0 | 461,5 | 385,5 |
| G - 1580,60 | | 403,5 | 423,0 | 347,0 |
| Giá trị I_D/I_G | 1,0378 | 1,0483 | 1,0910 | 1,1110 |
| Giá trị $I_{G'}/I_G$ | 0,3756 | | | |

3.4. Hình vi điện tử của nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$

Ảnh FE-SEM của nanocomposites $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$ được trình bày trên Hình 5(a-b), cho thấy đặc trưng cấu trúc lớp, xốp, diện tích bề mặt lớn. Mẫu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:0\%\text{Bi}^{3+}$ (Hình 5a) có cấu trúc nhiều lớp dày chồng nhau, còn mẫu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:5\%\text{Bi}$ (Hình 5b) thể hiện dạng mỏng hơn, bao gồm các hạt nano nhỏ mịn, xác nhận hiệu quả bóc tách thành công các lớp GO trong quá trình composite với nền $\text{ZrO}_2@\text{GO}$ pha tạp Bi^{3+} [2], [10]. Nghiên cứu kỹ hơn hình thái học của nanocomposite trên ảnh TEM (Hình 5c-d) cho thấy, các hạt nano cầu $\text{ZrO}_2:\text{Bi}^{3+}$ được phân tán tốt, do sự ngăn chặn có hiệu quả sự kết tụ các oxit kim loại bởi các lớp GO xen kẽ. Các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$ có dạng hình cầu, độ xốp đồng đều, kích thước hạt vi cầu $\text{ZrO}_2:\text{Bi}^{3+}$ trong khoảng 20-30 nm.



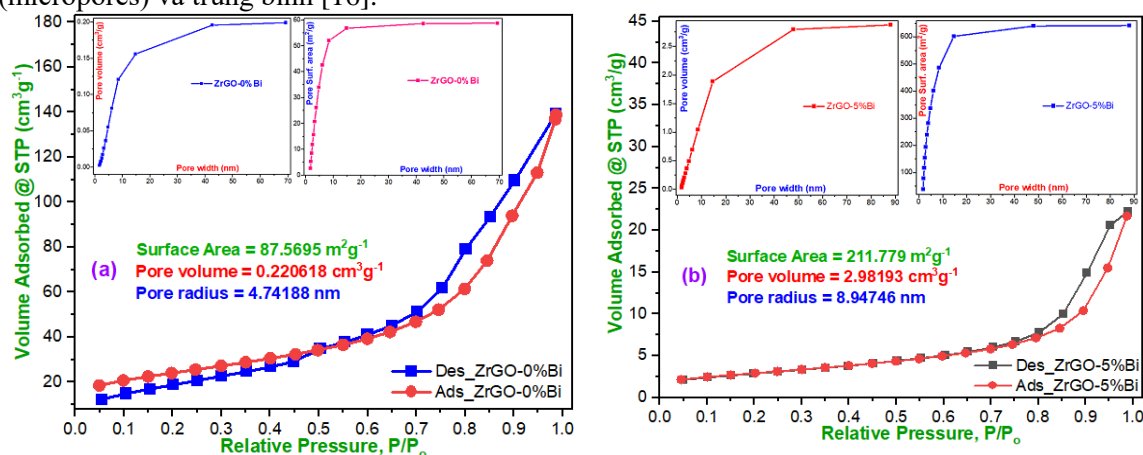
Hình 5. Ảnh FE-SEM của: (a) $\text{ZrO}_2@\text{GO}:0\%\text{Bi}$, (b) $\text{ZrO}_2@\text{GO}:5\%\text{Bi}$ và ảnh TEM của: (c) $\text{ZrO}_2@\text{GO}:0\%\text{Bi}$, (d) $\text{ZrO}_2@\text{GO}:5\%\text{Bi}$

Sự rung siêu âm kết hợp thủy nhiệt, đã pha tạp được Bi^{3+} vào ZrO_2 tạo thành các hạt vi cầu $\text{ZrO}_2:\text{Bi}^{3+}$, đã xen kẽ hiệu quả vào các lớp GO thông qua liên kết ion, cho-nhận với các nhóm chức đặc trưng bề mặt ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$,...) của GO [1], [11].

3.5. Đặc trưng bề mặt riêng và cấu trúc mao quản của vật liệu $\text{ZrO}_2@\text{GO}:\text{Bi}^{3+}$

Kết quả phân tích BET trình bày trên Hình 6 cho thấy, các nanocomposite $\text{ZrO}_2@\text{GO}:x\%\text{Bi}^{3+}$ có đường đẳng nhiệt hấp phụ loại III, đặc trưng cho các vật liệu nano, mao quản trung bình, nhiều lớp xốp và vi lỗ. Vòng trễ H_3 giữa đường cong hấp phụ và giải hấp ở P/P₀ cao hơn, tương ứng với

sự ngưng tụ mao quản của chất hấp phụ xốp, xác nhận sự hình thành các lỗ mao quản siêu nhỏ (micropores) và trung bình [16].



Hình 6. Đặc trưng bề mặt: S_{BET} , phân bố thể tích mao quản, phân bố S_{BET} theo đường kính mao quản của các nanocomposite: (a) $ZrO_2@GO:0mol\%Bi^{3+}$; (b) $ZrO_2@GO:5\%Bi^{3+}$

Diện tích bề mặt riêng của các nanocomposite $ZrO_2@GO:(0-5\ mol\%)Bi^{3+}$ xác định được là 87,57 – 211,78 m^2/g , đường kính mao quản trung bình khá lớn khoảng 4,74 – 8,95 nm và thể tích mao quản lần lượt là 0,22 và 2,98 cm^3/g . Diện tích bề mặt riêng của các nanocomposite tăng theo hàm lượng pha tạp Bi^{3+} , là yếu tố có tác dụng tích cực đến khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu nanocomposite lai $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$.

Dựa vào các kết quả phân tích, đánh giá đặc trưng tính chất vật liệu ở trên, kỳ vọng các nanocomposites $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ có tiềm năng ứng dụng trong xử lý phẩm nhuộm hữu cơ, dư lượng chất kháng sinh gây ô nhiễm và các lĩnh vực công nghệ khác như kháng khuẩn, kháng nấm, xúc tác oxy hóa - khử [15], [17].

4. Kết luận

Đã chế tạo được vật liệu nanocomposite $ZrO_2@GO$ pha tạp Bi^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp rung siêu âm hiệu quả. Ảnh TEM và nhiễu xạ tia X đã xác nhận vật liệu $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ có cấu trúc xốp chứa các hạt nano hình cầu $ZrO_2:Bi^{3+}$ gắn kết chặt chẽ giữa các lớp GO. Phổ Raman đã khẳng định sự tăng mức độ bất trật tự của cacbon khi tăng mol% Bi^{3+} pha tạp trong nền $ZrO_2@GO$. Phổ FT-IR đã xác nhận các nhóm liên kết nổi bật trong nanocomposite $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$. Ảnh hiển vi điện tử FE-SEM và TEM đã chỉ ra hình thái bề mặt lớp chồng xốp, với kích thước hạt $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ đồng đều, khoảng 20-30 nm. Nanocomposites $ZrO_2@GO:Bi^{3+}$ có diện tích bề mặt riêng cao, đường kính mao quản khá lớn. Vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong hấp phụ, xúc tác quang xử lý thuốc nhuộm, kháng sinh và thuốc trừ sâu ô nhiễm trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] A. Gour and N. K. Jain, "Advances in green synthesis of nanoparticles," *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.*, vol. 47, no. 1, pp. 844-851, 2019, doi: 10.1080/21691401.2019.1577878.
- [2] Z. Jing *et al.*, "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] N. Narayan, A. Meiyazhagan, and R. Vajtai, "Metal nanoparticles as green catalysts," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 21, pp. 1-12, 2019, doi: 10.3390/ma12213602.
- [4] D. A. Tolan *et al.*, "Effect of bismuth doping on the crystal structure and photocatalytic activity of titanium oxide," *RSC Adv.*, vol. 13, no. 36, pp. 25081-25092, 2023, doi: 10.1039/d3ra04034h.
- [5] N. C. Manh *et al.*, "Enhanced Visible-Light Photocatalytic Degradation Efficiency of Ce^{4+} -Doped ZrO_2/ZnO Nanocomposites Fabricated by a Simple Hydrothermal Method," *J. Electron. Mater.*, no. 0123456789, 2024, doi: 10.1007/s11664-024-11460-8.

- [6] 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, no. 6, pp. 10252-10262, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00734.
- [7] H. Kumar, R. Sharma, A. Yadav, and R. Kumari, "Recent advancement made in the field of reduced graphene oxide-based nanocomposites used in the energy storage devices: A review," *J. Energy Storage*, vol. 33, 2021, Art. no. 102032, doi: 10.1016/j.est.2020.102032.
- [8] M. Kanatzidis, H. Sun, and S. Dehnen, "Bismuth - The Magic Element," *Inorg. Chem.*, vol. 59, no. 6, pp. 3341-3343, 2020, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c00222.
- [9] R. Zhang *et al.*, "A novel visible-light-induced double Z-scheme photocatalytic system: NH₂-UiO-66/BiOBr/Bi₂S₃ for degradation of tetracycline hydrochloride and rhodamine B," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 649, 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.129350.
- [10] L. J. Zhao, W. Zai, M. H. Wong, and H. C. Man, "Hydrothermal synthesis of Ag-ZrO₂/r-GO coating on CoCrMo substrate," *Mater. Lett.*, vol. 228, pp. 314-317, 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.06.042.
- [11] A. T. Lawal, "Graphene-based nano composites and their applications. A review," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 141, 2019, Art. no. 111384, doi: 10.1016/j.bios.2019.111384.
- [12] M. Ishwariya, T. Sivaranjani, S. Suresh, S. Periandy, and S. Soundharyya, "Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR and UV-vis), quantum calculation, molecular structure, solvent interaction, ADME and molecular docking investigation on 4-oxo-4h-1-benzopyran-2-carboxylic acid," *J. Mol. Struct.*, vol. 1302, 2024, doi: 10.1016/j.molstruc.2023.137452.
- [13] R. Bensouilah, T. Hammedi, A. K. Ouakouak, A. Ghorbel, and Z. Ksibi, "Comparative study of the efficiency of different noble metals supported on zirconium oxide in the catalytic wet air oxidation of bisphenol-A solution," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 761, 2020, Art. no. 138022, doi: 10.1016/j.cplett.2020.138022.
- [14] P. Nuengmatcha, P. Porrawatkul, S. Chanthai, P. Sricharoen, and N. Limchoowong, "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using Fe₂O₃/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.
- [15] M. A. Ahmed and A. A. Mohamed, "Recent progress in semiconductor/graphene photocatalysts: synthesis, photocatalytic applications, and challenges," *RSC Adv.*, vol. 13, no. 1, pp. 421-439, 2022, doi: 10.1039/d2ra07225d.
- [16] 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.eneco.2020.08.001.
- [17] J. Sun *et al.*, "Bi/Bi₂O₃ nanoparticles supported on N-doped reduced graphene oxide for highly efficient CO₂ electroreduction to formate," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 31, no. 6, pp. 1415-1421, 2020, doi: 10.1016/j.ccllet.2020.04.031.