

FABRICATION, STUDY ON STRUCTURE OF GO AND ZrO₂/GO DOPED Eu³⁺ NANOHYBRID BY HYDROTHERMAL METHOD

Chu Manh Nhung

TNU - University of Education

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	17/4/2023	This study presented the fabrication, properties of GO and nanohybrid ZrO ₂ /GO doped Eu ³⁺ (0 – 2 mol%) (ZGE) by hydrothermal method. The structural, morphological and physical properties of ZGU nanohybrid materials were investigated by XRD, Raman, FE-SEM, TEM, EDS and BET methods. The results show that ZGE nanoparticles with high purity, small size, porosity, ZrO ₂ and Eu ³⁺ are well bound to graphene sheets. The nanohybrid ZGE materials had a similar structure and rather high surface area of 102.624 m ² .g ⁻¹ , pore volume of 0.201594 cm ³ .g ⁻¹ and large pore diameter of 3.9509 nm. The EDS spectroscopy confirmed the composition, purity, and uniform density distribution of the elements in the ZGE. The FE-SEM and TEM images show that the ZGE materials consist of ZrO ₂ :Eu ³⁺ microspheres with relatively uniform nanoparticle size, diameter between 15 nm and 20 nm. The results indicate that ZGE nanoparticles have high purity, small size, porosity, and good bonding with graphene sheets of GO. The ZGE materials with superior properties have great potential in treating wastewater contaminated with heavy metal ions and dyes in water environment.
Revised:	23/5/2023	
Published:	23/5/2023	
KEYWORDS		
ZrO ₂		
GO		
Eu ³⁺		
Hybrid nanomaterials		
Hydrothermal		

CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC GO VÀ NANO LẠI ZrO₂/GO PHA TẠP ION Eu³⁺ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THUỶ NHIỆT

Chu Mạnh Nhung

Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	17/4/2023	Nghiên cứu này trình bày về chế tạo, tính chất GO và nano lại ZrO ₂ /GO pha tạp Eu ³⁺ (0 – 2 mol%) (ZGE) bằng phương pháp thủy nhiệt. Các đặc trưng cấu trúc, hình thái và tính chất của vật liệu nano lại ZGE được nghiên cứu bằng phương pháp XRD, Raman, SEM, EDS và BET. Kết quả chỉ ra các hạt nano ZGE có độ tinh khiết cao, kích thước nhỏ, có độ xốp, ZrO ₂ và Eu ³⁺ gắn kết tốt với các tấm graphene. Các vật liệu ZGE có hình thái tương tự nhau với diện tích bề mặt rất lớn 102,624 m ² /g, thể tích mao quản 0,201594 cm ³ /g và đường kính mao quản lớn 3,9509 nm. Phổ EDS đã xác nhận độ tinh khiết, thành phần và mật độ phân bố đồng đều của các nguyên tố. Ảnh FE-SEM và TEM cho thấy vật liệu ZGE gồm các hạt vi cầu ZrO ₂ :Eu ³⁺ có kích thước hạt nano tương đối đồng đều, đường kính trong khoảng từ 15 - 20 nm. Vật liệu ZGE với những tính chất ưu việt, tiềm năng lớn trong xử lý nước thải ô nhiễm các ion kim loại nặng và các chất màu nhuộm trong môi trường nước.
Ngày hoàn thiện:	23/5/2023	
Ngày đăng:	23/5/2023	
TỪ KHÓA		
ZrO ₂		
GO		
Eu ³⁺		
Vật liệu lai nano		
Thủy nhiệt		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7771>

Email: nhuongcm@tnue.edu

1. Mở đầu

Hiện nay, xử lý nước thải bị ô nhiễm đang là vấn đề rất quan trọng trong các hoạt động công nghiệp, nhất là các ngành sử dụng hợp chất hữu cơ như thuốc nhuộm, dược phẩm hoặc phát thải ion kim loại nặng. Một số công nghệ xử lý nước thải được phát triển dựa trên quá trình hấp phụ, ozon hóa, lắng đọng điện hóa, quang xúc tác,... Trong phương pháp quang xúc tác, giai đoạn đầu tiên là quá trình hấp phụ trên bề mặt vật liệu, sau đó đến quá trình quang phân hủy chất màu dưới chiếu sáng. Để đáp ứng yêu cầu, các vật liệu cần có diện tích bề mặt riêng lớn và các nhóm chức bề mặt để có thể hấp phụ lượng lớn các chất ô nhiễm, ngoài ra cần có năng lượng vùng cấm nhỏ đảm bảo cho hoạt tính quang hóa tốt [1]. Từ thực tiễn nhận thấy, vật liệu carbon được đánh giá cao vì các đặc tính nổi bật về độ ổn định hóa học, chi phí thấp và phù hợp cho sản xuất quy mô lớn. Trong đó, các vật liệu dựa trên graphene oxit (GO), nhất là sản phẩm graphene khử oxy (rGO), với diện tích bề mặt cao và các nhóm chức chứa oxy đóng vai trò là các trung tâm xảy ra sự hấp phụ, chẳng hạn như nhóm hydroxyl (OH), carboxyl (COOH), carbonyl (C=O), ether (C-O-C),... Tuy nhiên, GO có đặc điểm là độ phân tán rất cao trong nước, kích thước nhỏ, nên không dễ dàng thu hồi sau khi sử dụng. Để khắc phục hạn chế này, giải pháp chế tạo các vật liệu nano lai giữa GO với các oxit kim loại có độ bền hóa học [2], [3]. Các nano lai của GO không chỉ được nghiên cứu ứng dụng trong hấp phụ, xúc tác quang, mà còn làm xúc tác trong các phản ứng thủy phân, điện cực dương trong điện phân, cảm biến khí, định lượng kháng sinh,...[4] - [8].

Một trong các oxit có nhiều ưu việt về các tính năng cơ lý là ZrO_2 , đã được sử dụng để chế tạo các composite độ bền cao trong các môi trường nước thải [9], [10]. Mặt khác, ion đất hiếm Eu^{3+} có khả năng chuyển tiếp các electron 4f, thuận lợi cho sự hấp thụ quang năng để kích thích các electron ở vùng dẫn [10], [11]. Trong công trình này, chúng tôi báo cáo việc tổng hợp và nghiên cứu tính chất của GO và các vật liệu nano lai ZrO_2/GO pha tạp ion Eu^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt, nhằm đề xuất các định hướng ứng dụng xử lý chất màu trong môi trường nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, dụng cụ

- Các hoá chất sử dụng có độ tinh khiết phân tích (hãng Merck), gồm có: bột graphite (Merck, Đức); ZrCl_4 99,95%; Eu_2O_3 99,99%; HNO_3 68%, KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4 98%, HCl 37%, H_2O_2 30%.

- Bộ dụng cụ thủy nhiệt (Autoclave); cân điện tử $\pm 10^{-4}$ g; máy khuấy từ; tủ sấy; lò nung.

2.2. Chế tạo GO và vật liệu nano lai ZrO_2/GO pha tạp ion Eu^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt



Hình 1. Quá trình tổng hợp vật liệu $\text{ZrO}_2/\text{GO}/x\%$ mol Eu^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt.

- Chế tạo GO từ graphite theo phương pháp Hummers cải tiến, được tóm tắt như sau [12] – [14]: Cho 1,0 g bột graphite vào bình chứa hỗn hợp 1,0 g NaNO_3 và 45,0 mL H_2SO_4 đặc, làm lạnh bằng nước đá (dưới 5°C) và khuấy từ liên tục trong 30 phút. Sau đó cho từ từ 6,0 g KMnO_4 vào hỗn hợp, nâng nhiệt độ lên 35°C và khuấy từ trong 3 giờ. Thêm từ từ 90,0 mL nước cất vào hỗn hợp và nâng nhiệt độ lên 70°C , khuấy liên tục trong 30 phút. Dung dịch có màu nâu chứng tỏ phản ứng oxi hoá graphite đã xảy ra với hiệu suất tốt. Sau đó hạ về nhiệt độ phòng và thêm vào 20,0 mL nước cất, khuấy từ trong 1 giờ. Cuối cùng, thêm từng giọt H_2O_2 30% vào dung dịch cho đến khi chuyển từ màu nâu sang màu vàng sáng, tiếp tục khuấy trong 1 giờ. Tách lấy huyền phù bằng cách ly tâm, sau đó rửa 5 lần bằng dung dịch HCl 5% và nước cất đến khi đạt $\text{pH} = 7$. Sấy chất rắn thu được ở 80°C trong 24 giờ, thu được bột GO.

- Quá trình tổng hợp vật liệu nano lai ZrO_2/GO pha tạp ion Eu^{3+} được thực hiện theo sơ đồ hình 1 [1] - [3].

2.3. Các phương pháp nghiên cứu tính chất vật liệu

- Cấu trúc pha tinh thể của vật liệu được xác định bằng máy đo nhiễu xạ tia X (D8 Advance), hoạt động ở 40 kV và 20 mA và sử dụng bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Bước nhảy quét $0,02^\circ 2\theta$ với tốc độ quét $4^\circ/\text{phút}$.

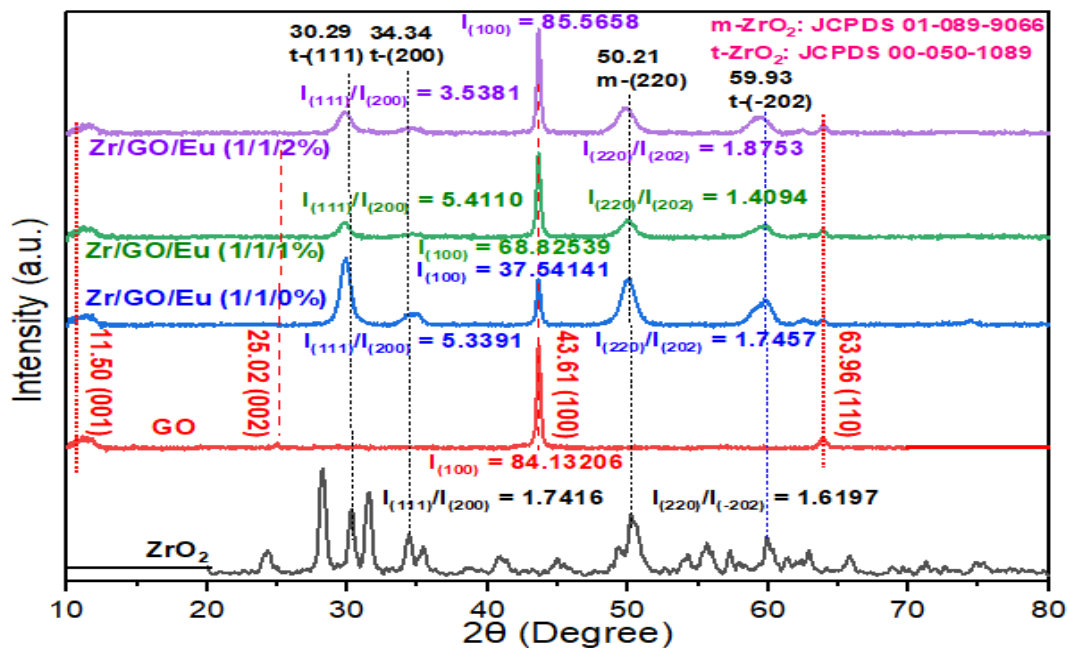
- Phổ Raman (XploRA Plus, Horiba Jobin - Yvon) được sử dụng để xác định các nhóm chức đặc trưng liên kết của vật liệu.

- Xác định hình thái học của vật liệu bằng: Hiển 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. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) thu được bằng kính hiển vi JEOL JEM-1010 (JEOL Techniques, Tokyo, Japan) hoạt động ở điện áp 80 kV.

- EDS (Hitachi TM4000Plus) được sử dụng để phân tích thành phần và sự phân bố các nguyên tố trong vật liệu.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích nhiễu xạ tia X của ZrO_2 , GO và $\text{Zr/GO}/x\%\text{Eu}$



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của ZrO_2 , GO và $\text{Zr/GO}/\text{Eu}$ (1/1/x)

Hình 2 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của GO, ZrO₂ và các Zr/GO/x%Eu. Theo thẻ chuẩn JCPDS 00-050-1089, có thể quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta = 30,29^\circ$; $34,34^\circ$ và $59,93^\circ$ ứng với các mặt phản xạ $t(111)$, $t(200)$ và $t(-202)$ của pha tinh thể tetragonal ZrO₂. Còn theo thẻ chuẩn JCPDS 01-089-9066, quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta = 50,21^\circ$ ứng với các mặt $m(220)$ của pha tinh thể monoclinic ZrO₂ [9]. Các đỉnh sắc nét và được xác định rõ trong vật liệu Zr/GO/x%Eu, cho thấy độ kết tinh tốt của các hạt nano ZrO₂ trong các lai nano và sự gia tăng cường độ cực đại được quan sát thấy cùng với sự gia tăng nồng độ ion Eu³⁺ ban đầu trong hỗn hợp phản ứng. Điều đáng chú ý là, tỷ lệ cường độ giữa các đỉnh $I_{(111)}/I_{(200)}$ và $I_{(200)}/I_{(-202)}$ trong các nano lai, nhìn chung biến đổi theo chiều hướng tăng hơn so với các tỷ lệ đó trong ZrO₂ ban đầu (hình 2), chứng minh sự tạo liên kết của ZrO₂ với các lớp của GO.

Chúng tôi đặc biệt quan sát thấy, một số đỉnh nhiễu xạ có cường độ khá lớn của ZrO₂ như tại $2\theta = 28,5^\circ$; $31,58^\circ$ không xuất hiện trên giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nano lai. Điều này được cho rằng, các đỉnh nhiễu xạ này không mất đi, mà trong quá trình thủy nhiệt, ZrO₂ đã composite với ion Eu³⁺ và tạo liên kết với các lớp GO. Khi đó, các đỉnh nhiễu xạ trên đã thay đổi cường độ và dịch chuyển tạo thành đỉnh nhiễu xạ ở góc $2\theta = 30,29^\circ$ với cường độ khá lớn trên các nano lai ZGE. Mặt khác, tỷ lệ các hợp phần ZrO₂ và GO trong trường hợp này là 1/1, nên ảnh hưởng qua lại giữa GO và ZrO₂ là lớn, đã làm suy giảm cường độ một số đỉnh nhiễu xạ của ZrO₂. Thật thú vị, cũng do ảnh hưởng của ZrO₂, đã làm cho đỉnh nhiễu xạ của rGO ở góc $2\theta = 25,02^\circ$ không xuất hiện trong tất cả các vật liệu Zr/GO/x%Eu tổng hợp được. Điều này cho thấy các tinh thể nano ZrO₂ pha tạp ion Eu³⁺ đã ngăn chặn hiệu quả sự xếp chồng lớp graphene trong các nano lai [15]. Các kết quả này, đã khẳng định quá trình tổng hợp các nano lai ZGE thành công bằng phương pháp thủy nhiệt.

Giản đồ XRD cho thấy, sau quá trình oxy hóa graphite bằng các tác nhân KMnO₄, H₂SO₄ và NaNO₃, mẫu GO xuất hiện đỉnh nhiễu xạ rõ rệt ở $2\theta = 11,50^\circ$ tương ứng với mặt mạng (001), đây là đỉnh đặc trưng điển hình của GO, cho thấy quá trình oxy hóa thành công bột graphite. Ngoài ra, mẫu GO còn xuất hiện đỉnh tại góc $2\theta = 25,02^\circ$, ứng với mặt phản xạ (002) đặc trưng của rGO. Các đỉnh tại góc $2\theta = 43,52^\circ$ và $63,96^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ (100) và (110) đặc trưng cho cấu trúc của graphite. Kết quả nghiên cứu này phản ánh quá trình oxy hoá than chì không hoàn toàn, có thể hình thành 2 pha graphite và carbon vô định hình [1], [2].

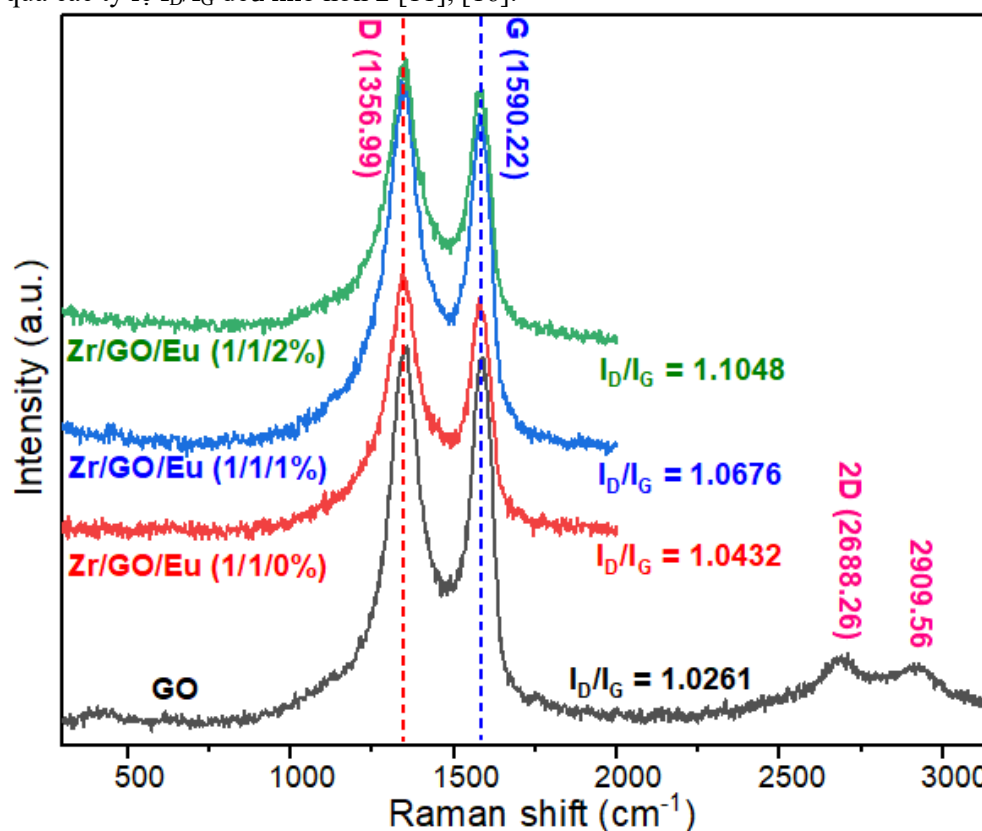
Mặt khác, đỉnh ở $43,52^\circ$ (của GO) đã dịch chuyển sang ($43,61^\circ$) trong các mẫu Zr/GO/x%Eu với cường độ cao hơn so với trong GO. Điều này cho thấy sự rối loạn cực đại của carbon trong các vật liệu Zr/GO/x%Eu. Cường độ cao hơn có nghĩa là có nhiều tấm graphene bị phân lớp khi gắn kết với ZrO₂ và Eu³⁺ trong vật liệu nano lai.

3.2. Phổ Raman của các mẫu Zr/GO/x%Eu

Để khai thác các thông tin về các dải dao động đặc trưng của vật liệu, chúng tôi tiến hành thực hiện phép đo phổ tán xạ Raman. Hình 3 trình bày phổ tán xạ Raman của các mẫu GO và Zr/GO/x%Eu. Theo lý thuyết Raman về các vật liệu của carbon, dải D bậc hai cộng hưởng kép ($1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) liên quan đến một phonon iTO và một khiếm khuyết; dải G bậc một ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) là từ phonon iTO và LO suy biến kép với đối xứng E_{2g} tại trung tâm vùng Brillouin; dải 2D (còn gọi là dải G') ($2600 - 2700 \text{ cm}^{-1}$) liên quan đến hai phonon iTO; một số dải khác tương đối yếu hơn nhưng cũng chứa nhiều thông tin, chẳng hạn như dải C ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$) đặc trưng cho chế độ cắt từ khớp nối giữa các lớp và dải D' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$) được kích hoạt bởi các khuyết tật [16].

Kết quả trên hình 3 cho thấy, mẫu GO xuất hiện 3 đỉnh tại $1356,99 \text{ cm}^{-1}$; $1590,22 \text{ cm}^{-1}$ và $2688,26 - 2909,56 \text{ cm}^{-1}$, tương ứng với các dải D, G và 2D trong cấu trúc của carbon. Dải D liên quan đến sự sai hỏng, khuyết tật hay bất trật tự hoặc các tạp chất khác trong cấu trúc của carbon, còn dải G được quy gán cho cấu trúc trật tự của C lai hoá sp² trong graphite. Giá trị của tỷ lệ cường độ I_D/I_G thường biểu thị mật độ khuyết tật trong mạng tinh thể. Với mẫu GO và các vật liệu Zr/GO/x%Eu, tỷ số cường độ I_D/I_G tăng dần từ 1,0261 lên 1,0432; 1,0676 và 1,1048, đã thể hiện mức độ bất trật tự của carbon tăng dần khi tăng tỷ lệ pha tạp Eu³⁺ vào các vật liệu

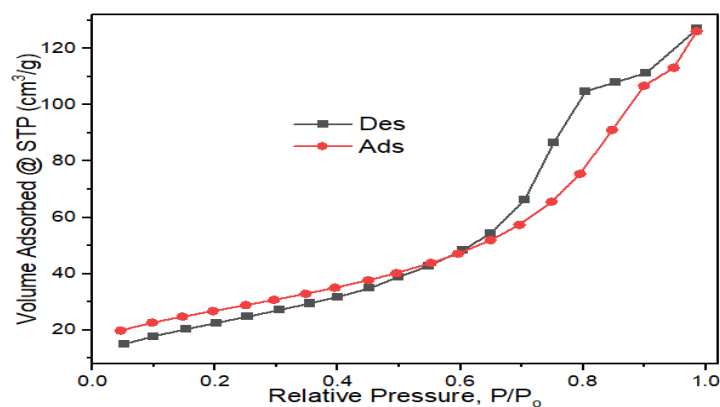
Zr/GO/x%Eu [6]. Chất lượng tốt của mẫu GO và các vật liệu Zr/GO/x%Eu được khẳng định thông qua các tỷ lệ I_D/I_G đều nhỏ hơn 2 [11], [16].



Hình 3. Phổ Raman của các GO và các Zr/GO/x%Eu

Bên cạnh đó, quang phổ Raman còn được sử dụng để ước tính số lượng lớp của graphene do các tương tác lớp-lớp ảnh hưởng đáng kể đến tính chất của phonon. Dấu hiệu được sử dụng phổ biến nhất cho graphene đơn lớp được căn cứ theo tỷ lệ $I_{2D}/I_G > 3$. Giá trị này có thể bị ảnh hưởng bởi sự pha tạp do chất nền gây ra và đã được chứng minh là có giá trị nội tại là 5 ± 1 đối với đơn lớp không pha tạp [11], [16]. Trong nghiên cứu này, mẫu GO có cường độ $I_{G(1590,22)} = 520,8$ và $I_{2D(2688,26)} = 182,0$, do đó tỷ lệ $I_{2D}/I_G = 0,35$, vì vậy GO chế tạo được ở dạng graphene đa lớp.

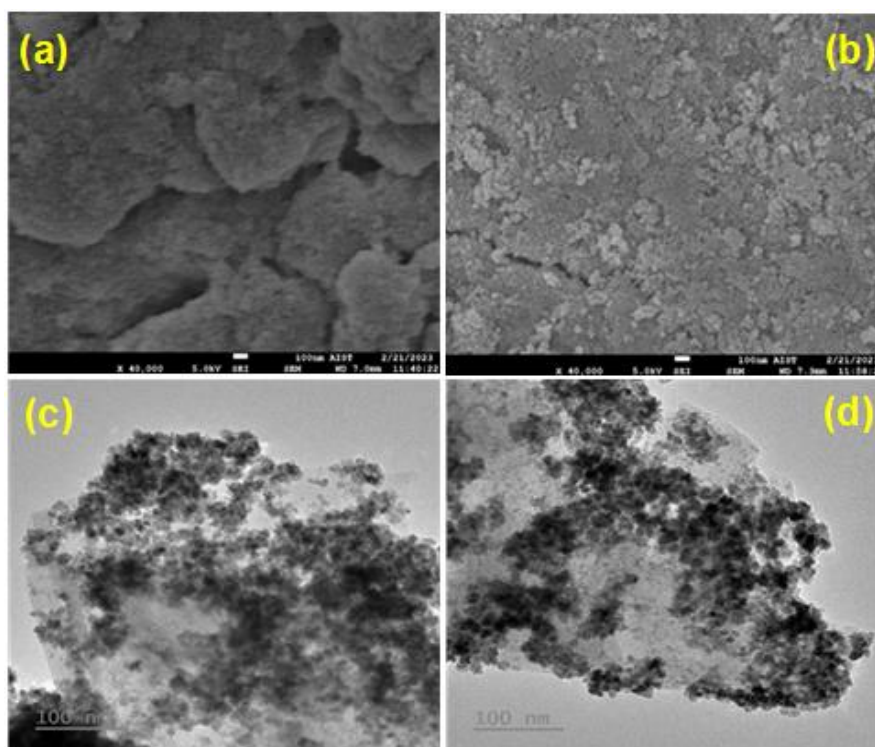
3.3. Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc mao quản của vật liệu Zr/GO/x%Eu



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của vật liệu Zr/GO/Eu (1/1/1%)

Diện tích bề mặt của Zr/GO/Eu được phân tích bằng phép đo BET. Hình 4 cho thấy, đường đẳng nhiệt đa điểm hấp phụ/khử hấp phụ N_2 ở 77,35 K của vật liệu Zr/GO/Eu (1/1/1%) có dạng lai giữa đường đẳng nhiệt loại I và loại IV điển hình cho vật liệu mao quản trung bình, cấu trúc lớp, chứng tỏ hình thái hạt nano của vật liệu và sự hiện diện của các vi lỗ. Ngoài ra, quan sát thấy một vòng trễ H_3 giữa đường cong hấp phụ và giải hấp phụ ở áp suất tương đối cao hơn, tương ứng với sự ngưng tụ mao quản của chất hấp phụ xốp, đã cho thấy sự tồn tại của lỗ siêu nhỏ (micropores) [11]. Kết quả tính toán phân bố kích thước lỗ theo phương pháp lý thuyết mật độ (Density Functional Theory - DFT) và phương pháp phân bố kích thước lỗ (Barrett Joyner Halenda - BJH) có kết quả tương ứng là 0,201594 và 0,190403 cm^3/g , đã xác nhận sự tồn tại của các lỗ siêu nhỏ. Theo phương pháp BJH, diện tích bề mặt riêng của nano lai Zr/GO/Eu (1/1/1%) là 102,624 m^2/g và đường kính mao quản trung bình lớn 3,9509 nm. Diện tích bề mặt riêng của nano lai Zr/GO/x%Eu (1/1/1%) được cải thiện nhiều so với các vật liệu nano lai khác của GO [4], [17]. Khi diện tích bề mặt tăng sẽ có tác động tích cực đến khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu nano lai Zr/GO/x%Eu đối với các chất màu.

3.4. Hình thái cấu trúc vật liệu ZrGOEu



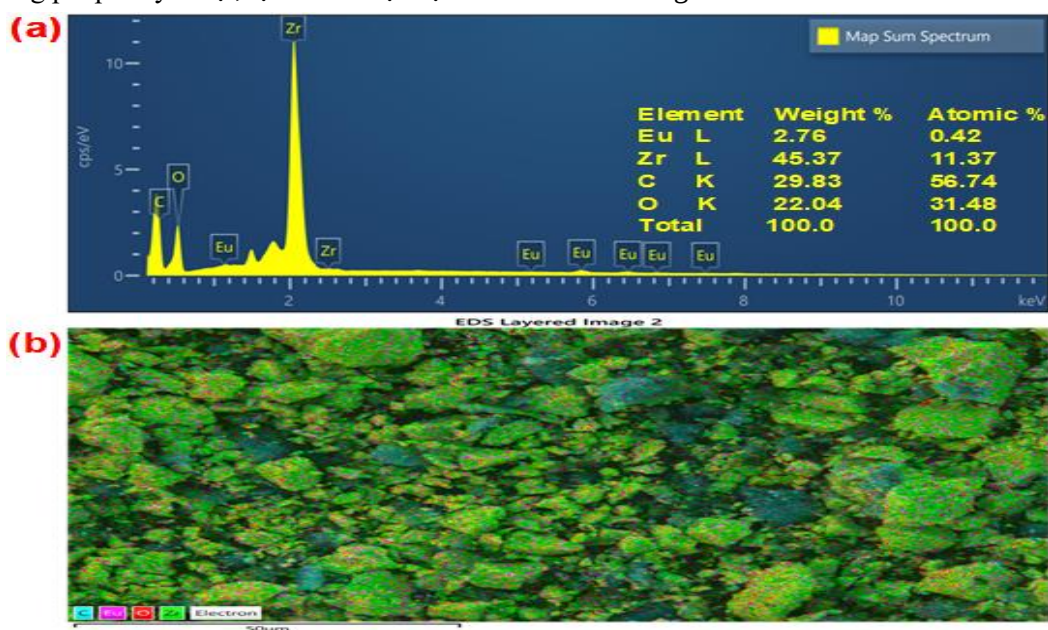
Hình 5. Ảnh FE-SEM của: (a) ZrGOEu (1/1/0%), (b) ZrGOEu (1/1/1%) và ảnh TEM của: (c) ZrGOEu (1/1/1%) và (d) ZrGOEu (1/1/2%)

Ảnh FE-SEM của các mẫu Zr/GO/x%Eu được thể hiện ở hình 5(a,b). Ảnh FE-SEM cho thấy mẫu Zr/GO/Eu (1/1/0%) ở dạng tấm dày xếp chồng lên nhau, còn mẫu Zr/GO/Eu (1/1/1%) có hình dạng các hạt nano nhỏ mịn hơn, thể hiện quá trình bóc tách lớp thành công trong quá trình pha tạp ZrO_2 và Eu^{3+} vào GO. Các vi cầu ZrO_2 được nhúng tốt hơn trong các tấm graphene và sự kết hợp chặt chẽ như vậy với vật liệu hỗ trợ Eu^{3+} đảm bảo độ dẫn electron tốt hơn và hỗ trợ tương tác mạnh giữa các oxit kim loại trong chất xúc tác Zr/GO/Eu. Để quan sát rõ hơn về hình thái học của vật liệu, các mẫu Zr/GO/Eu (1/1/1%) và Zr/GO/Eu (1/1/2%) được chụp ảnh TEM (hình 5c,d). Hình 5(c,d) cho thấy, sự phân tán tốt các hạt nano là do GO đã ngăn chặn hiệu quả sự kết tụ của các oxit kim loại. Các mẫu nano lai Zr/GO/x%Eu có hình thái hạt khá đồng đều và có độ

xốp, kích thước hạt vi cầu $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ khoảng 15-20 nm. Phân tích ảnh TEM cũng xác minh việc pha tạp thành công của các vi cầu ZrO_2 vào các tấm graphene trong vật liệu nano lai Zr/GO/Eu.

3.5. Kết quả phân tích phổ EDS

Phổ EDS dạng thành phần nguyên tố và dạng mapping của vật liệu nano lai Zr/GO/Eu (1/1/1%) được chỉ ra trên hình 6(a, b). Hình 6a đã cho thấy thành phần các nguyên tố có mặt trong mẫu Zr/GO/Eu (1/1/1%) chỉ gồm có: Eu, Zr, C và O, là phù hợp với các thành phần chính của các mẫu ZGE. Phổ EDS mapping của vật liệu nano lai Zr/GO/Eu (1/1/1%) (Hình 6b) đã xác nhận sự hiện diện các ánh xạ từng nguyên tố Eu, Zr, C và O, cũng như mật độ phân bố đồng đều tất cả các nguyên tố, đã khẳng định sự pha tạp thành công ion Eu^{3+} vào nền ZrO_2/GO bằng phương pháp thủy nhiệt, tạo ra các vật liệu nano lai ZGE đồng nhất và tinh khiết.



Hình 6. Phổ EDS của mẫu ZrGOEu 1/1/1%: (a) Dạng thành phần; (b) Dạng mapping

Trong quá trình thủy nhiệt, đã hình thành composite giữa ZrO_2 và Eu^{3+} , trong đó liên kết kim loại được tạo thành, các ion Eu^{3+} pha tạp xen kẽ vào khoảng trống trong cấu trúc tinh thể tetragonal và monoclinic của ZrO_2 , tạo ra các hạt vi cầu $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$. Các hạt vi cầu $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ mang điện tích dương, đã tách hiệu quả các lớp GO xếp chồng nhờ sự hình thành các tương tác tĩnh điện và liên kết phối trí với các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt của mỗi lớp GO, chẳng hạn như nhóm: hydroxyl (OH), carboxyl (COOH), carbonyl (C=O), ether (C-O-C),... để tạo thành các nano lai ZrGOEu với những tính chất vật liệu đặc trưng [17].

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công GO và các nano lai ZrO_2/GO pha tạp Eu^{3+} (ZGE) bằng phương pháp thủy nhiệt. Giải đồ XRD khẳng định sự oxy hoá thành công graphite thành GO với đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại $11,50^\circ$ và các nano lai ZGE tồn tại dạng xốp bao gồm các hạt vi cầu $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ gắn vào các lớp graphene. Các ảnh FE-SEM và TEM cho thấy, các nano lai ZGE có hình thái lớp, xốp, gồm các hạt vi cầu $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ kích thước đồng đều, đường kính 15-20 nm. Phổ EDS đã chứng minh độ tinh khiết về thành phần và mật độ phân bố nguyên tố Eu, Zr, C, O đồng đều trong toàn nền mẫu. Phép đo BET cho thấy các ZGE có diện tích bề mặt riêng 102,624 m^2/g , thể tích mao quản 0,201594 cm^3/g và đường kính mao quản 3,9509 nm, cao hơn nhiều so với các vật liệu khác. Các kết quả này cho thấy các nano lai ZGE thu được có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ và xúc tác quang trong xử lý môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] S. D. Priyadharshini, S. Manikandan, R. Kiruthiga, U. Rednam, P. S. Babu, R. Subbaiya, N. Karmegam, W. Kim, and M. Govarthan, "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.
- [4] B. Jacob, M. Mohan, K. C. Dhanyaprabha, and H. Thomas, "Fate of 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.
- [5] Z. Zhang, G. Yi, P. Li, X. Wang, X. Wang, C. Zhang, Y. Zhang, and Q. Sun, "Eu/GO/ PbO_2 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.
- [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, pp. 10252–10262, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00734.
- [7] R. Singh, M. Kumar, L. Tashi, H. Khajuria, and H. N. Sheikh, "Hydrothermal synthesis of nitrogen doped graphene supported cobalt ferrite ($\text{NG@CoFe}_2\text{O}_4$) 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.
- [8] K. Sharma, S. Jaiswal, A. Surana, and Y. K. Jhala, "Photocatalytic Degradation of Phenol-red Over Sb_2S_3 - Graphene Oxide composite," *Eco. Env. & Cons.*, vol. 29, pp. 327-332, 2023, doi: 10.53550/EEC.2023.v29i01s.049.
- [9] E. Alam, Q. Feng, H. Yang, J. Fan, S. Mumtaz, and F. Begum, "Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mZrO}_2\text{-Re}$ (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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] H. Omar, N.S.A. Malek, M. Z. Nurfazianawatie, N. F. Rosman, I. Bunyamin, S. Abdullah, Z. Khusaimi, M. Rusop, N. A. Asli, "A review of synthesis graphene oxide from natural carbon based coconut waste by Hummer's method," *Materials Today: Proceedings*, vol. 75, pp. 188–192, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2022.11.427.
- [13] S. N. Alam, N. Sharma, and L. Kumar, "Synthesis of graphene oxide (GO) by modified Hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO)," *Graphene*, vol. 6, 2017, doi: 10.4236/graphene.2017.61001.
- [14] P. Avouris and C. Dimitrakopoulos, "Graphene: synthesis and applications," *Material today*, vol. 15, no. 3, pp. 86-97, 2012.
- [15] J. Xu, L. Li, P. Gao, L. Yu, Y. Chen, P. Yang, S. Gai, and P. Yang, "Facile preparation of NiCo_2O_4 nanobelt/graphene composite for electrochemical capacitor application," *Electrochim Acta*, vol. 166, pp. 206-214, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.093.
- [16] Z. Li, L. Deng, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres," *Progress in Materials Science*, vol. 135, 2023, Art. no. 101089, doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101089.
- [17] M. Karpuraranjith, Y. Chen, R. Manigandan, K. Srinivas, and S. Rajaboopathi, "Hierarchical Ultrathin Layered GO- ZnO@CeO_2 Nanohybrids for Highly Efficient Methylene Blue Dye Degradation," *Molecules*, vol. 27, 2022, Art. no. 8788, doi: 10.3390/molecules27248788.