

TỔNG HỢP CÁC NANO COMPOZIT ZrO_2/ZnO VÀ ZrO_2/CuO PHA TẠP Ce^{4+} ỨNG DỤNG TRONG XÚC TÁC QUANG HÓA

Chu Mạnh Nhung^{1*}, Phạm Văn Huân², Nguyễn Thị Minh Tâm¹, Lý Thị Vân¹, Bùi Văn Ly³

¹Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên,

²Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST) - Đại học Bách khoa Hà Nội,

³Trường THPT Phổ Yên – Thái Nguyên

TÓM TẮT

Ô nhiễm nguồn nước do các chất màu hữu cơ từ các nhà máy đang là vấn đề đáng lo ngại. Các phương pháp xử lý như: hấp phụ, keo tụ, hay lọc, thường tiêu tốn năng lượng và gây ra ô nhiễm thứ cấp. Phương pháp xúc tác quang hiện nay đang được các nhà khoa học quan tâm. Đặc biệt là xúc tác quang sử dụng năng lượng mặt trời. Do đây là nguồn năng lượng sạch và vô tận. Trong bài báo này chúng tôi chế tạo các nano compozit ZrO_2/ZnO và ZrO_2/CuO pha tạp ion Ce^{4+} bằng phương pháp thủy nhiệt. Thử nghiệm hoạt tính xúc tác quang phân hủy xanh metylen (MB) dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng. Kết quả cho thấy hình thái của vật liệu nano compozit tổng hợp là các hạt nano có đường kính 60-100 nm. Khi pha tạp ion Ce^{4+} vật liệu có hiệu suất phân hủy MB là 73,1% trong 180 phút, cao hơn so với không pha Ce^{4+} hiệu suất chỉ là 44,1%. Các phép phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại (FT-IR) cũng đã được nghiên cứu. Kết quả này cho thấy vật liệu nano compozit ZrO_2/ZnO và ZrO_2/CuO pha tạp ion Ce^{4+} có tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước và ô nhiễm môi trường.

Từ khóa: *quang xúc tác; ZrO_2 ; ZnO ; CuO ; nano compozit.*

Ngày nhận bài: 06/4/2020; Ngày hoàn thiện: 25/5/2020; Ngày đăng: 29/5/2020

SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITE ZrO_2/ZnO AND ZrO_2/CuO DOPED Ce^{4+} APPLICATIONS IN PHOTOCATALYTIC

Chu Manh Nhung^{1*}, Pham Van Huan², Nguyen Thi Minh Tam¹, Ly Thi Van¹, Bui Van Ly³

¹TNU - University of Education,

²Advanced Institute of Science and Technology - Hanoi University of Science and Technology,

³Pho Yen High School - Thai Nguyen

ABSTRACT

Water pollution due to organic pigments from factories is a cause for concern. Treatment methods such as adsorption, flocculation, or filtration, often consume energy and cause secondary pollution. Photocatalytic methods are currently of interest to scientists. Especially photocatalysts use solar energy. Because this is a clean, endless source of energy. In this paper, we synthesized ZrO_2/ZnO and ZrO_2/CuO composite nanoparticles doped with Ce^{4+} ions by hydrothermal method. Photocatalytic activity of methylene blue (MB), under simulated sunlight was tested. The results show that the morphology of synthetic composite nanomaterials is nanoparticles with diameter of 60-100 nm. When material was doped with Ce^{4+} , the performance degradation of MB is 73.1% in 180 minutes, higher than that of no doped Ce^{4+} ion with 44.1%. Analysis of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) have also been studied. This result shows that the ZrO_2/ZnO and ZrO_2/CuO nanocomposites doped with Ce^{4+} have potential applications in water treatment and environmental pollution.

Keywords: *photocatalytic; ZrO_2 ; CuO ; ZnO ; nanocomposite.*

Received: 06/4/2020; Revised: 25/5/2020; Published: 29/5/2020

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

1. Giới thiệu

Vật liệu nano là vật liệu mới có nhiều tiềm năng ứng dụng trong quang điện tử, xúc tác, y sinh,... Trong đó, vật liệu nano ứng dụng trong xúc tác để xử lý môi trường đang là chủ đề được nhiều nhà khoa học quan tâm, nghiên cứu mạnh mẽ [1]. Các vật liệu nano sử dụng làm chất xúc tác quang hóa được nghiên cứu sớm nhất là các oxit bán dẫn như TiO_2 [2], ZnO [3], CuO [4],... gọi là thế hệ vật liệu quang xúc tác thứ nhất. Chúng có ưu điểm dễ chế tạo, nhưng hiệu suất xúc tác chưa cao vì các oxit này có độ rộng vùng cấm lớn chỉ hấp thụ các bức xạ UV. Điều này làm hạn chế ứng dụng thực tế của chúng, khi sử dụng ánh sáng mặt trời làm nguồn chiếu xạ. Các vật liệu thế hệ thứ hai được phát triển là các nano compozit, giữa các oxit kim loại với nhau, hoặc oxit kim loại với graphen, oxit kim loại với các chấm lượng tử [5]. Các vật liệu này còn gọi là các vật liệu lai, chúng có thể hấp thụ nhiều vùng ánh sáng khác nhau từ vùng UV đến vùng khả kiến. Mặc dù đã được cải tiến so với vật liệu thế hệ thứ nhất, nhưng hiệu suất phân hủy và tốc độ phản ứng quang hóa của vật liệu vẫn chưa cao. Hiện nay, nhiều nhà khoa học không ngừng nỗ lực tìm kiếm các loại vật liệu mới. Trong đó, pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp, hoặc ion đất hiếm đã mang lại nhiều kết quả khả quan, cải thiện hiệu suất quang xúc tác của các oxit bán dẫn [6].

Trong các oxit sử dụng để nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác thì ZrO_2 là một oxit có nhiều ưu điểm. ZrO_2 có độ bền hóa học cao, không độc, thân thiện với môi trường ZrO_2 có nhiều ứng dụng trong y sinh, chế tạo cảm biến, ứng dụng trong quang điện tử [7]. Tuy nhiên, ZrO_2 có độ rộng vùng cấm lớn nên hiệu suất quang xúc tác thấp khi chiếu sáng bằng ánh sáng mặt trời [8]. Một loạt các oxit được compozit với ZrO_2 đã được nghiên cứu để cải thiện hoạt tính quang xúc tác như CuO , ZnO , TiO_2 . Nhóm tác giả Renuka [9] và cộng sự đã báo cáo chế tạo thành công các nano

compozit ZrO_2/CuO bằng phương pháp nỏ. Vật liệu thu được có khả năng phát quang màu xanh lá cây và có hoạt tính quang xúc tác dưới chiếu xạ của ánh sáng khả kiến. Nhóm Gurushantha [10] nghiên cứu vật liệu nano compozit ZrO_2/ZnO có khả năng phân hủy xanh metylen ngay khi chiếu xạ ánh sáng khả kiến với hiệu suất 97% sau 180 phút.

Các ion kim loại đất hiếm như Ce^{4+} , Ce^{3+} được biết đến làm tăng hiệu suất quang xúc tác của các oxit bán dẫn. Tuy nhiên, các báo cáo về pha tạp ion Ce^{4+} trong các nano compozit ZrO_2/CuO và ZrO_2/ZnO chưa được đầy đủ và hệ thống. Trong bài báo này, chúng tôi chế tạo các nano compozit ZrO_2/CuO và ZrO_2/ZnO , đồng thời pha tạp ion Ce^{4+} , sau đó nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của vật liệu dưới sự chiếu sáng của ánh sáng mặt trời mô phỏng. Kết quả đã mở ra tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong xúc tác quang hóa.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và thiết bị

Hóa chất: Tất cả hóa chất có độ tinh khiết cao (hãng Merck), được sử dụng để tổng hợp vật liệu: ZrCl_4 (98,6%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%), NaOH rắn, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 99,7%, xanh metylen (MB), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%).

Dụng cụ, thiết bị: Bình thủy nhiệt, máy khuấy từ gia nhiệt và các dụng cụ dùng trong phân tích định lượng.

Phương pháp tổng hợp vật liệu:

Các mẫu ZrO_2/CuO , $\text{ZrO}_2/\text{CuO}:\text{Ce}^{4+}$, ZrO_2/ZnO , $\text{ZrO}_2/\text{ZnO}:\text{Ce}^{4+}$ pha tạp x % mol Ce^{4+} (x = 0 - 10 %) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [9], [10].

2.2. Phương pháp phân tích

Để phân tích hình thái và cấu trúc của các hạt nano compozit ZrO_2/CuO , ZrO_2/ZnO , khi pha tạp và không pha tạp Ce^{4+} , chúng tôi sử dụng các thiết bị sau:

Cấu trúc tinh thể, thành phần pha được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance,

Bruker, Đức), đặt tại Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội. Kích thước và hình dạng của vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (JEOL, JEM 1010, JEOL Techniques, Tokyo, Japan) Viện vệ sinh dịch tễ TW và kính hiển vi điện tử quét (SEM), Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, ĐH Bách Khoa Hà Nội. Xác định điện tích bề mặt vật liệu qua phép đo BET, ĐH Bách Khoa. Để khảo sát liên kết hóa học của vật liệu, phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR) được ghi lại trong khoảng số sóng từ 4000 cm^{-1} đến 400 cm^{-1} với quang phổ Perkin-Elmer Spectrum BX sử dụng viên KBr, ĐH Bách Khoa Hà Nội.

Nghiên cứu khả năng quang xúc tác

Khảo sát sự phân hủy MB theo thời gian: Cho 10 mg ZrO_2/CuO hoặc $\text{ZrO}_2/\text{CuO}:\text{Ce}^{4+}$, ZrO_2/ZnO , $\text{ZrO}_2/\text{ZnO}:\text{Ce}^{4+}$ vào bình chứa 50 mL dung dịch MB nồng độ 5,01 mg/L. Khuấy trên máy khuấy từ, không và có chiếu đèn xenon 30 W. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng từ 400-800 nm trong các khoảng thời gian khác nhau. Từ giá trị độ hấp thụ cực đại và đường chuẩn tính được giá trị nồng độ MB tương ứng. Hiệu suất phân hủy MB được xác định bằng công thức:

$$\text{H\%} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100$$

Trong đó: C_o và C_t là nồng độ của MB ban đầu và sau các khoảng thời gian xử lý (ppm).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hình thái và cấu trúc của vật liệu

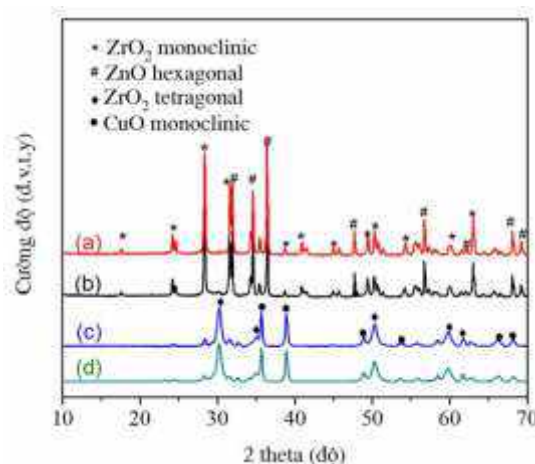
3.1.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X

Để kiểm tra cấu trúc và thành phần pha của vật liệu chúng tôi tiến hành đo nhiễu xạ tia X. Kết quả ở hình 1 cho thấy, tất cả các vật liệu ZrO_2/CuO , $\text{ZrO}_2/\text{CuO}:\text{Ce}^{4+}$, ZrO_2/ZnO và $\text{ZrO}_2/\text{ZnO}:\text{Ce}^{4+}$ đều đã kết tinh và tồn tại ở dạng đa pha.

Hình 1a, 1b là giảm đồ nhiễu xạ của vật liệu ZrO_2/ZnO và ZrO_2/ZnO pha tạp Ce^{4+} . Các đỉnh nhiễu xạ quan sát thấy đều ở vị trí giống

nhau. Khi pha tạp Ce^{4+} không thấy xuất hiện pha mới.

Các đỉnh quan sát được ở góc $2\theta = \sim 17,2^\circ$, $24,2^\circ$, $28,2^\circ$, $31,5^\circ$, $38,5^\circ$, $45,3^\circ$ và $60,1^\circ$ ứng với mặt phẳng mạng (100), (001), (1-11), (111), (110), (112) và (302) là pha monoclinic ZrO_2 . Theo thẻ chuẩn (JCPDS 37-1484) [11]. Các đỉnh quan sát được ở góc $2\theta = \sim 31,7^\circ$, $34,3^\circ$, $36,2^\circ$, $47,4^\circ$, $56,5^\circ$, $62,7^\circ$ được cho là các mặt phản xạ (100), (002), (101), (102), (110), và (103) của pha lục giác ZnO thẻ chuẩn (JCPDS 036-1451) [12].



Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X mẫu:

(a) ZrO_2/ZnO , (b) $\text{ZrO}_2/\text{ZnO}:\text{Ce}^{4+}$, (c) ZrO_2/CuO , (d) $\text{ZrO}_2/\text{CuO}:\text{Ce}^{4+}$

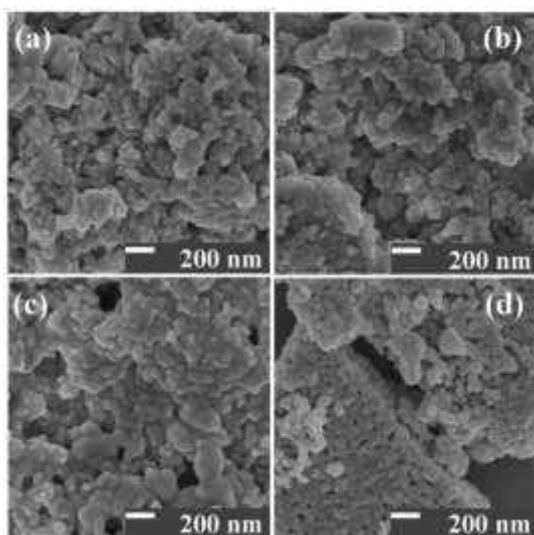
Ở hình 1c, 1d là giảm đồ nhiễu xạ của vật liệu ZrO_2/CuO và ZrO_2/CuO pha tạp Ce^{4+} . Pha ZrO_2 lúc này được tạo thành là pha tetragonal và pha monoclinic của CuO . Ngoài ra không thấy xuất hiện pha mới khi pha tạp Ce^{4+} .

Các đỉnh nhiễu xạ quan sát được ở các góc $2\theta = \sim 30,2^\circ$, $35,4^\circ$, $50,3^\circ$ và $60,2^\circ$, ứng với các mặt phẳng mạng (011), (200), (112) và (121) là cấu trúc của pha tetragonal của tinh thể ZrO_2 (thẻ chuẩn JCPDS 50-1089) [13].

Các đỉnh nhiễu xạ quan sát được ở các góc $2\theta = \sim 35,4^\circ$, $36,3^\circ$, $38,7^\circ$, $42,2^\circ$, $48,5^\circ$, $53,8^\circ$, $58,2^\circ$, $61,4^\circ$, $66,0^\circ$, và $68,1^\circ$ với các mặt (110), (-111), (111), (200), (02), (020), (202), (110) và (220) là mặt tinh thể CuO tương ứng (thẻ chuẩn JCPDS 48-1548) [14].

3.1.2. Ảnh hiển vi điện tử quét

Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt, sau khi lọc rửa được ủ nhiệt ở 600°C trong 2 giờ. Để nguội tự nhiên ở nhiệt độ phòng và tiến hành phân tích vi hình thái bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả trên hình 2 cho thấy các mẫu compozit chế tạo được đều có kích thước hạt dưới 100 nm. Kết quả ảnh SEM của mẫu ZrO_2/ZnO và $ZrO_2/ZnO:Ce^{4+}$ trên hình 2a, 2b cho thấy, khi pha tạp Ce^{4+} không ảnh hưởng nhiều đến hình thái và kích thước của vật liệu. Ảnh SEM của vật liệu ZrO_2/CuO và $ZrO_2/CuO:Ce^{4+}$ trên hình 2c, 2d cho thấy, vật liệu ZrO_2/CuO có kích thước hạt không đồng nhất, đường kính hạt dao động từ 60 - 100 nm, còn vật liệu $ZrO_2/CuO:Ce^{4+}$ có dạng các hạt nano phân bố tương đối đồng đều với đường kính vào khoảng 60 nm.



Hình 2. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu: (a) ZrO_2/ZnO , (b) $ZrO_2/ZnO:Ce^{4+}$, (c) ZrO_2/CuO , (d) $ZrO_2/CuO:Ce^{4+}$

Kết quả ảnh SEM cho thấy, phương pháp thủy nhiệt là phương pháp đơn giản, có thể chế tạo được các vật liệu nano compozit. Đặc biệt là mẫu $ZrO_2/CuO:Ce^{4+}$ có kích thước tương đối đồng nhất. Đây là điều kiện cần thiết cho các vật liệu xúc tác, cần có diện tích bề mặt lớn [15].

3.1.3. Diện tích bề mặt theo BET

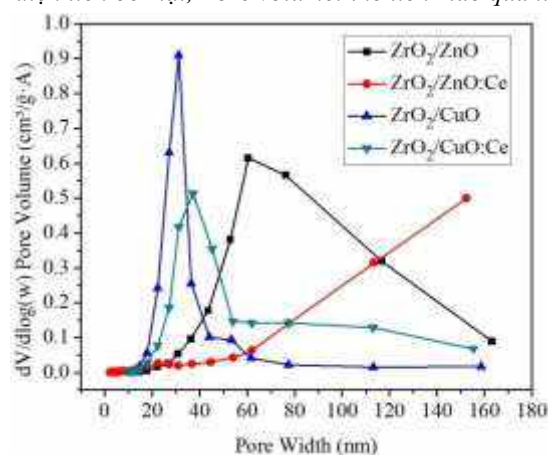
Để nghiên cứu diện tích bề mặt, kích thước mao quản, thể tích mao quản, chúng tôi tiến

hành phân tích vật liệu theo phương pháp BET (Brunauer-Emmett-Teller).

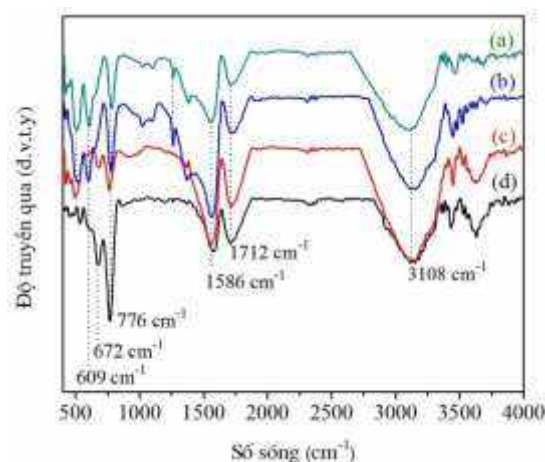
Bảng 1. Các thông số BET của các mẫu nano compozit: (a) ZrO_2/ZnO , (b) $ZrO_2/ZnO:Ce^{4+}$, (c) ZrO_2/CuO , (d) $ZrO_2/CuO:Ce^{4+}$

Mẫu	Area surface (m ² /g)	Pore with (nm)	Pore volume (cm ³ /gamÅ)
(a)	7,01	62,25	0,1974
(b)	12,21	89,02	0,2026
(c)	15,02	37,29	0,1633
(d)	15,59	43,15	0,1621

Pore with: Kích thước mao quản; Area surface: diện tích bề mặt, Pore volume: thể tích mao quản.



Hình 3. Kích thước mao quản của mẫu: (a) ZrO_2/ZnO , (b) $ZrO_2/ZnO:Ce^{4+}$, (c) ZrO_2/CuO , (d) $ZrO_2/CuO:Ce^{4+}$ theo phương pháp BET



Hình 4. Phổ FT-IR của mẫu: (a) ZrO_2/CuO , (b) $ZrO_2/CuO:Ce^{4+}$, (c) ZrO_2/ZnO , (d) $ZrO_2/ZnO:Ce^{4+}$

Kết quả bảng 1 cho thấy, mặc dù vật liệu nano compozit chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có kích thước hạt tương đối nhỏ (60 – 100 nm) như phân tích ở ảnh SEM. Tuy

nhiên diện tích bề mặt vẫn không cao. Diện tích bề mặt lớn nhất đối với vật liệu $ZrO_2/CuO:Ce^{4+}$ là $15,59 \text{ m}^2/\text{g}$. Có thể do trong quá trình xử lý nhiệt các hạt nano kết tụ lại với nhau làm giảm diện tích bề mặt.

3.1.4. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Để tìm hiểu về các liên kết trong vật liệu nano compozit đã chế tạo được, chúng tôi tiến hành phân tích phổ hồng ngoại (FT-IR).

Kết quả hình 4 cho thấy các vật liệu đều có đỉnh hấp thụ đặc trưng ở 3108 cm^{-1} đây là đỉnh hấp thụ của nhóm -OH của nước. Đỉnh hấp thụ 1712 cm^{-1} và 1586 cm^{-1} là dao động của nhóm Zr-O-H. Ngoài ra đối với vật liệu ZrO_2/CuO và $ZrO_2/CuO:Ce^{4+}$ có đỉnh hấp thụ 609 cm^{-1} đây được cho là đỉnh hấp thụ của liên kết Cu-O [16]. Còn với vật liệu $ZrO_2/ZnO:Ce^{4+}$ có đỉnh hấp thụ ở 672 cm^{-1} được cho là đỉnh hấp thụ của liên kết Zn-O [17].

3.2. Tính chất quang xúc tác của vật liệu

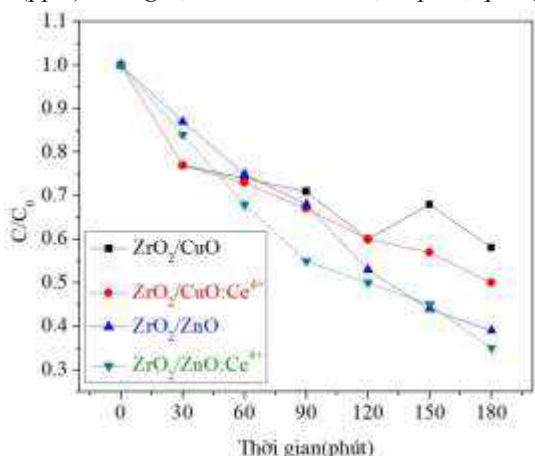
3.2.1. Tính chất quang xúc tác

Trước tiên chúng tôi xây dựng đường chuẩn xác định MB. Đo độ hấp thụ quang (A) của dãy dung dịch MB nồng độ từ 0-9 ppm, tại bước sóng 663 nm, được chỉ ra ở bảng 2.

Bảng 2. Giá trị độ hấp thụ quang A của các dung dịch MB

C(ppm)	0	1	3	5	7	9
Abs	0	0,19	0,46	0,79	1,05	1,37

C(ppm): Nồng độ của MB; Abs: Độ hấp thụ quang



Hình 5: Hoạt tính quang xúc tác của mẫu: (a) ZrO_2/CuO , (b) $ZrO_2/CuO:Ce^{4+}$, (c) ZrO_2/ZnO , (d) $ZrO_2/ZnO:Ce^{4+}$ phân hủy xanh metylen dưới chiếu sáng đèn Xenon 30 W

Từ kết quả ở bảng 2, chúng tôi xây dựng được phương trình đường chuẩn xác định nồng độ MB có dạng: $y = 0,1502.x + 0,0201$, với độ hồi qui $R^2 = 0,999$. Độ hấp thụ quang của MB là tuyến tính trong khoảng nồng độ từ 0 đến 9 ppm. Chúng tôi sử dụng phương trình đường chuẩn trên để tính nồng độ MB trong các phép xử lý MB bằng vật liệu ZrO_2/CuO , $ZrO_2/CuO:Ce^{4+}$, ZrO_2/ZnO và $ZrO_2/ZnO:Ce^{4+}$.

Kết quả xử lý xanh metylen ở hình 5 cho thấy, tất cả các mẫu nano compozit khi pha tạp với Ce^{4+} đều cho hiệu quả phân hủy xanh metylen cao hơn so với không pha tạp.

Bảng 3. Hiệu suất phân hủy dung dịch MB theo thời gian của vật liệu $ZrO_2/ZnO:Ce^{4+}$

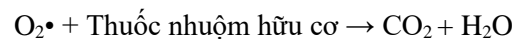
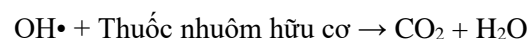
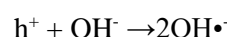
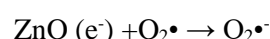
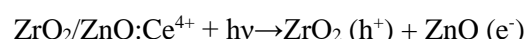
t(phút)	30	60	90	120	150	180
H(%)	14,7	35,4	44,5	51,5	59,2	73,1

t: thời gian chiếu sáng; H: hiệu suất phân hủy MB

Trong các vật liệu nano compozit thì vật liệu $ZrO_2/ZnO:Ce^{4+}$ có hiệu suất phân hủy xanh metylen tốt nhất. Sau khi chiếu sáng 180 phút MB bị phân hủy 73,1%.

3.2.2. Cơ chế quang xúc tác

Chúng tôi xin đưa ra cơ chế quang xúc tác điển hình cho vật liệu nano compozit $ZrO_2/ZnO:Ce^{4+}$ như sau:



Các electron được tạo ra sẽ phản ứng với oxi trong khí quyển và sinh ra gốc superoxide ($O_2^{\bullet -}$). Các lỗ trống trong dải hóa trị sẽ phản ứng với các phân tử nước để tạo ra gốc hydroxyl (OH^{\bullet}). Sự hình thành các gốc này sẽ rất hữu ích để tránh tái tổ hợp cặp electron - lỗ trống một cách hiệu quả và tăng cường hoạt động xúc tác quang.

4. Kết luận

Đã chế tạo thành công các nano compozit ZrO_2/ZnO , ZrO_2/ZnO pha tạp Ce^{4+} , ZrO_2/CuO

và ZrO_2/CuO pha tạp Ce^{4+} . Các nano compozit tạo thành là các hạt nano có đường kính từ 60 - 100 nm. Vật liệu chế tạo được có hoạt tính quang xúc tác ngay khi được chiếu sáng dưới ánh sáng khả kiến. Đạt hiệu suất phân hủy 73,1%. Phân tích quá trình phân hủy xanh metylen cho thấy khi pha tạp ion Ce^{4+} làm tăng hiệu suất quang xúc tác của các vật liệu nano compozit. Kết quả bước đầu cho thấy các vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải và ô nhiễm môi trường. Mặc dù thời gian phân hủy xanh metylen còn dài, cũng như tốc độ phân hủy còn chậm. Nguyên nhân được cho là, do diện tích bề mặt vật liệu chế tạo được còn thấp, cũng như công suất đèn chiếu sáng chưa cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. Sannino et al., *Progress in Nanomaterials Applications for Water Purification*, Nanotechnologies for Environmental Remediation. Springer, Cham, 2017, pp. 1-24.
- [2]. Bavykin et al., "Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: synthesis, properties, and applications," *Advanced materials*, vol. 18, no. 21, pp. 2807-2824, 2006.
- [3]. Y. Li-Yun et al., "Microwave-assisted preparation, characterization and photocatalytic properties of a dumbbell-shaped ZnO photocatalyst," *Journal of hazardous materials*, vol. 179, no. 1-3, pp. 438-443, 2010.
- [4]. W. Shunli et al., "CTAB-assisted synthesis and photocatalytic property of CuO hollow microspheres," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 5, pp. 1088-1093, 2009.
- [5]. S. Hamed et al., "Enhanced photocatalytic degradation of dyes over graphene/ Pd/TiO_2 nanocomposites: TiO_2 nanowires versus TiO_2 nanoparticles," *Journal of colloid and interface science*, vol. 498, pp. 423-432, 2017.
- [6]. A. Sina, N. S. Moalej, and S. Sheibani. "Characteristics and photocatalytic behavior of Fe and Cu doped TiO_2 prepared by combined sol-gel and mechanical alloying," *Solid State Sciences*, vol. 96, p. 105975, 2019.
- [7]. V. P. Prakashan et al., "Novel SPR based fiber optic sensor for vitamin A using $Au@Ag$ core-shell nanoparticles doped $SiO_2-TiO_2-ZrO_2$ ternary matrix," *Applied Surface Science*, vol. 484, pp. 219-227, 2019.
- [8]. S. Zinatloo-Ajabshir, and M. Salavati-Niasari, "Facile route to synthesize zirconium dioxide (ZrO_2) nanostructures: structural, optical and photocatalytic studies," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 216, pp. 545-551, 2016.
- [9]. L. Renuka et al., "A simple combustion method for the synthesis of multi-functional ZrO_2/CuO nanocomposites: Excellent performance as Sunlight photocatalysts and enhanced latent fingerprint detection," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 210, pp. 97-115, 2017.
- [10]. K. Gurushantha et al., "Photocatalytic and photoluminescence studies of ZrO_2/ZnO nanocomposite for LED and waste water treatment applications," *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, no. 11, pp. 11747-11755, 2017.
- [11]. O.-H. Kwon et al., "Investigation of the electrical conductivity of sintered monoclinic zirconia (ZrO_2)," *Ceramics International*, vol. 43, no. 11, pp. 8236-8245, 2017.
- [12]. C. Xiaoqing et al., "Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes," *Nanoscale research letters*, vol. 12, p. 143, 2017.
- [13]. V. H. Pham, P. D. Tam, and V. H. Pham. "Visible-Light Photocatalysts of $ZrO_2/AgCl:Eu^{3+}$ Nanoparticles," *Journal of Electronic Materials*, vol. 48, no. 8, pp. 5294-5300, 2019.
- [14]. V. H. Pham et al., "The Role of Cu^{2+} Concentration in Luminescence Quenching of Eu^{3+}/Cu^{2+} Co-doped ZrO_2 Nanoparticles," *VNU Journal of Science: Mathematics - Physics*, vol. 35, no. 1, pp. 70-75, 2019.
- [15]. W. Jing et al., "Defect-rich ZnO nanosheets of high surface area as an efficient visible-light photocatalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 192, pp. 8-16, 2016.
- [16]. T. Yanxia et al. "In situ FT-IR investigation of CO oxidation on CuO/TiO_2 catalysts," *Catalysis Communications*, vol. 78, pp. 33-36, 2016.
- [17]. A. Manikandan et al., "Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La: ZnO) nanomaterials: synthesis structural optical and antibacterial studies," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 723, pp. 1155-1161, 2017.