

Vật liệu nano MWO_4 ($M = Ni, Cu, Zn$): Tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác quang phân hủy phẩm nhuộm

■ **ThS. VŨ THỊ XUÂN**

Trường Đại học Giao thông vận tải

■ **TS. NGUYỄN VĂN HẢI; NGUYỄN THỊ HÀ**

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

TÓM TẮT: Vật liệu nano MWO_4 ($M = Ni, Cu, Zn$) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Cấu trúc và hình thái bề mặt các vật liệu tổng hợp được xác định bằng các phương pháp XRD, SEM, UV-Vis, EDX và BET. Các vật liệu $NiWO_4$ và $ZnWO_4$ có cấu trúc tinh thể monoclinic, còn $CuWO_4$ có cấu trúc kiểu triclinic. Hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu đã được khảo sát trong quá trình phân hủy phẩm nhuộm Moderacid Red RS dưới ánh sáng tử ngoại gần ở nhiệt độ thường. Kết quả cho thấy, vật liệu xúc tác đã chuyển hóa được 85% Moderacid Red RS dưới nguồn sáng tử ngoại.

TỪ KHÓA: Nikel vonframmat, đồng vonframmat, kẽm vonframmat, đỏ cờ axit RS, hoạt tính xúc tác quang.

ABSTRACT: Nanocrystalline MWO_4 ($M = Ni, Cu, Zn$) were successfully synthesized via hydrothermal method. Resulting nanoparticles were characterized by XRD, SEM, UV-Vis, EDX and BET analysis. The nanocrystals $NiWO_4$ and $ZnWO_4$ were in monoclinic symmetry while $CuWO_4$ was in triclinic symmetry. Photocatalytic activities of the characterised catalyst were examined by the decolourisation of Moderacid Red RS under ultraviolet radiation were conducted at room temperature. The results confirmed that nanoparticles were degraded about 85% Moderacid Red RS under ultraviolet sources.

KEYWORDS: Nickel tungstate, copper tungstate, zinc tungstate, Moderacid Red RS, photocatalytic activity.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

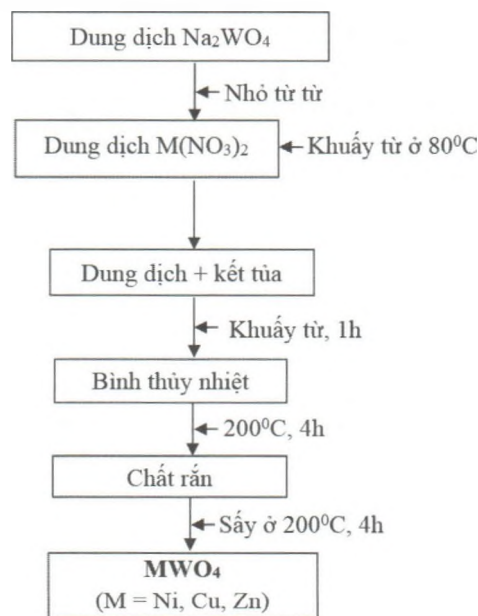
Hiện nay, tình trạng ô nhiễm nguồn nước xảy ra phổ biến ở nhiều làng nghề dệt nhuộm. Để tiết giảm chi phí, nhiều hộ sản xuất chọn giải pháp xả thẳng nước thải chứa phẩm nhuộm vào môi trường. Nguồn nước ô nhiễm kéo theo nhiều hệ lụy như ô nhiễm không khí và ô nhiễm đất đai, về lâu dài sẽ ảnh hưởng xấu đến môi trường và sức khỏe của chính người dân làng nghề. Để xử lý chất màu hữu cơ, vật liệu nano xúc tác quang được coi là bước tiến

trong công nghệ xử lý nước ô nhiễm. Trong số đó, vật liệu tungstate được khảo sát và cho thấy nhiều tiềm năng ứng dụng làm xúc tác quang phân hủy các hợp chất màu hữu cơ, đặc biệt là phẩm nhuộm [1, 3, 5]. Trong nghiên cứu này, vật liệu MWO_4 ($M = Ni, Cu, Zn$) được sử dụng làm chất xúc tác quang phân hủy phẩm nhuộm đỏ là Moderacid Red RS ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp và xác định cấu trúc

Nhỏ từ từ dung dịch Na_2WO_4 vào dung dịch $M(NO_3)_2$, khuấy từ ở $80^\circ C$ để thực hiện phản ứng. Toàn bộ phần dung dịch và chất rắn được cho vào bình thủy nhiệt teflon và tiến hành nung ở $200^\circ C$ trong 4h. Lọc lấy kết tủa và sấy khô ở $200^\circ C$ trong 4h, sau đó nghiền nhỏ thu được vật liệu MWO_4 ($M = Ni, Cu, Zn$). Toàn bộ quá trình tổng hợp vật liệu MWO_4 được biểu diễn trên Hình 2.1.



Hình 2.1: Sơ đồ tổng hợp vật liệu nano MWO_4 bằng phương pháp thủy nhiệt

Vật liệu MWO_4 được xác định cấu trúc và hình thái bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, phổ hấp thụ UV-Vis, chụp ảnh SEM, phổ tán sắc năng lượng tia X và đo diện tích bề mặt

riêng BET. Giảm đồ XRD được ghi trên máy Siemens D5005 với bức xạ Cu K α tại Khoa Vật Lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Ảnh SEM của vật liệu được ghi trên máy Hitachi S-4800 tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

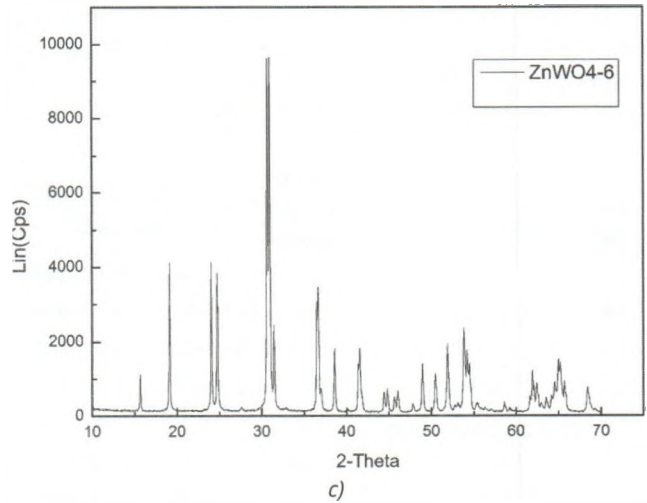
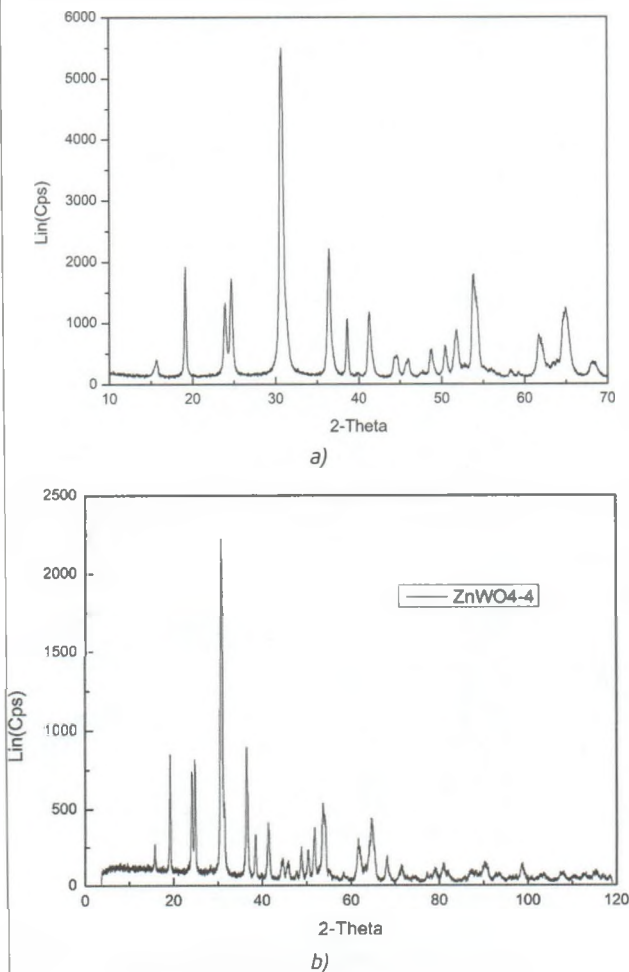
2.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác

Vật liệu xúc tác MWO₄ được khảo sát với hàm lượng 2 g/L, nồng độ phẩm nhuộm Moderacid Red RS là 20 ppm. Đầu tiên, hệ xúc tác quang được khuấy từ 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ của phẩm nhuộm trên bề mặt xúc tác. Sau đó, hệ xúc tác được chiếu bức xạ tử ngoại bằng đèn tử ngoại gần. Mẫu dung dịch được lấy định kì theo thời gian, li tâm và được đo quang ở bước sóng cực đại 525 nm để xác định nồng độ phẩm nhuộm còn lại trong dung dịch. Nồng độ phẩm nhuộm được xác định bằng máy đo UV-Vis S60 Biochrom tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát phương pháp tổng hợp

Hoạt tính xúc tác của vật liệu phụ thuộc vào thành phần, bản chất liên kết, cấu trúc tinh thể, kích thước, độ đồng nhất của tinh thể. Tất cả những tính chất này của vật liệu lại phụ thuộc nhiều vào phương pháp tổng hợp. Do vậy, hệ vật liệu ZnWO₄ được chọn để khảo sát theo 3 phương pháp tổng hợp: kết tủa, đốt cháy, thủy nhiệt. Kết quả đo giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ZnWO₄ thu được theo 3 phương pháp trên được trình bày trên các Hình 3.1.



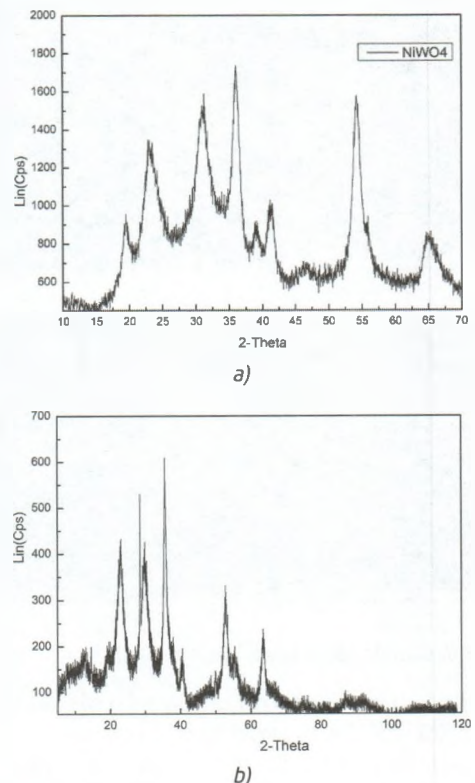
Hình 3.1: Giảm đồ XRD vật liệu ZnWO₄ bằng các phương pháp kết tủa (a), đốt cháy (b) và thủy nhiệt (c)

Từ kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy, vật liệu ZnWO₄ khi tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt thì nền nhiễu xạ thấp nhất, các đỉnh nhiễu xạ nhọn chứng tỏ pha tinh thể hoàn chỉnh. Từ đó, phương pháp thủy nhiệt được chọn để tổng hợp vật liệu MWO₄ (M = Ni, Cu, Zn).

3.2. Xác định cấu trúc của vật liệu

* Giảm đồ nhiễu xạ tia X:

Trước hết, cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Trên giảm đồ XRD, các tinh thể NiWO₄ và ZnWO₄ đều có các vạch nhiễu xạ trùng với cấu trúc monoclinic, còn tinh thể CuWO₄ có các vạch nhiễu xạ trùng với cấu trúc triclinic.



Hình 3.2: Giảm đồ XRD vật liệu NiWO₄ (a) và CuWO₄ (b) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt

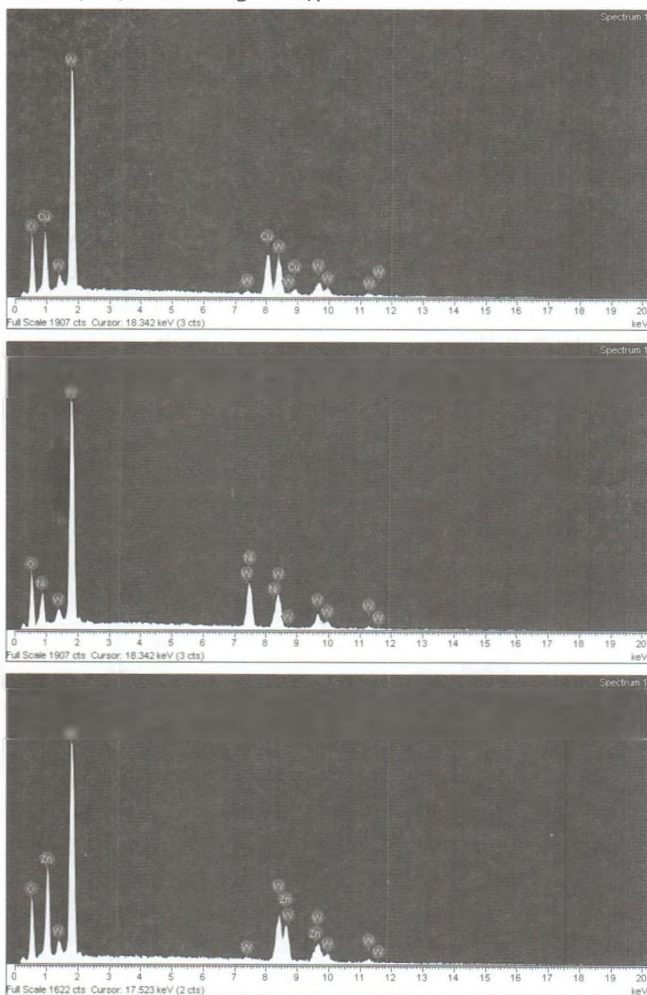
Trên kết quả đo nhiễu xạ tia X, các giá trị thông số mạng của các mẫu thực nghiệm được so sánh với các giá trị được công bố trong các tài liệu [2, 4, 6] được liệt kê ở Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Một số đặc trưng cấu trúc của vật liệu MWO_4 ($M = Ni, Cu, Zn$)

Tinh thể	Cấu trúc	Thông số thực nghiệm (pm)			Thông số so sánh (pm)		
		a	b	c	a	b	c
$NiWO_4$	monoclinic	460	566	491	465	543	498
$CuWO_4$	triclinic	471	585	488	470	584	488
$ZnWO_4$	monoclinic	469	572	494	471	572	493

*** Xác định hàm lượng nguyên tố**

Để xác định thành phần của các nguyên tố, giản đồ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của ba mẫu vật liệu tổng hợp MWO_4 ($M = Ni, Cu, Zn$) đã được ghi lại. Kết quả chỉ ra trên Hình 3.3 cho thấy sự có mặt đầy đủ của các nguyên tố trong mẫu vật liệu và không lẫn tạp chất.



Hình 3.3: Giản đồ EDX của các vật liệu MWO_4 ($M = Ni, Cu, Zn$)

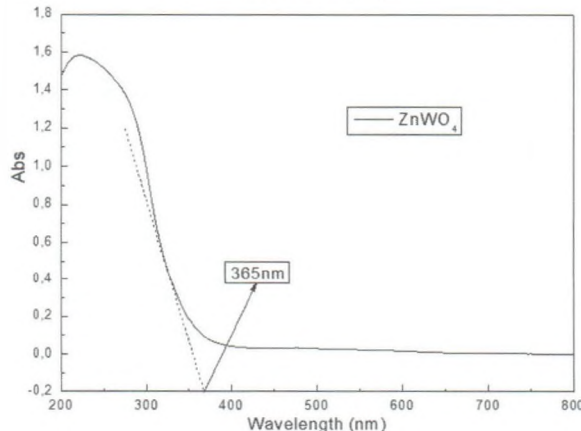
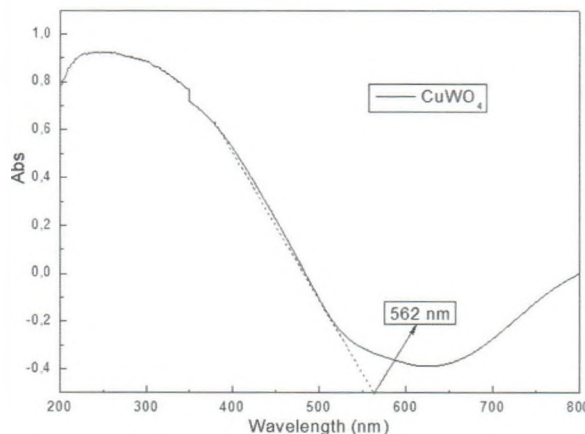
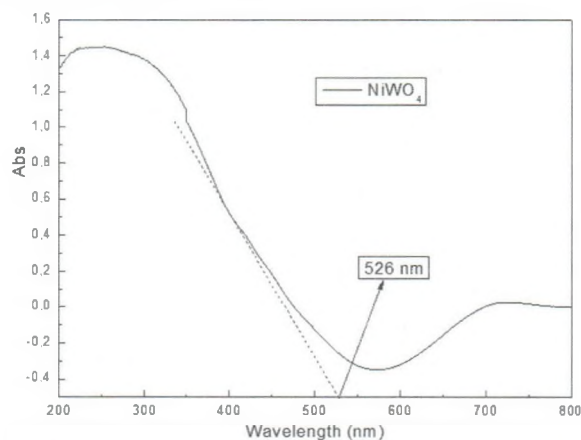
Trên phổ xuất hiện đầy đủ các nguyên tố trong mẫu vật liệu MWO_4 ($M = Ni, Cu, Zn$) với tỉ lệ phần trăm các nguyên tố M:W gần sát với tỉ lệ 1:1. Đối với nguyên tố oxygen, đây là nguyên tố nhẹ nên việc tán xạ năng lượng tia X có sai lệch đáng kể.

Bảng 3.2. Tỉ lệ nguyên tử các nguyên tố trong vật liệu MWO_4

Vật liệu	Phần trăm số nguyên tử, (%)			Tỉ lệ nguyên tử M:W:O
	M	W	O	
$NiWO_4$	10,4	8,79	80,91	1:0,85:7,8
$CuWO_4$	10,55	8,5	80,95	1:0,81:7,7
$ZnWO_4$	10,07	8,66	81,27	1:0,86:8,1

*** Phổ UV-Vis:**

Một trong các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng xúc tác quang của vật liệu là bước sóng hấp thụ cực đại. Để xác định bước sóng cực đại (λ_{max}) để từ đó xác định năng lượng vùng cấm (E_g), phổ tử ngoại khả kiến của các vật liệu MWO_4 đã được ghi lại.



Hình 3.4: Phổ UV-Vis rắn của vật liệu MWO_4

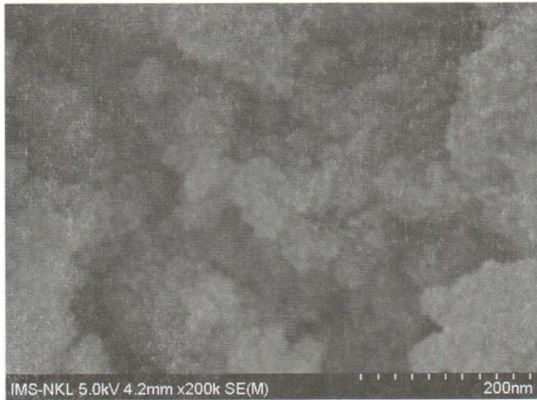
Bảng 3.3. Bước sóng hấp thụ cực đại và năng lượng vùng cấm của hệ vật liệu MWO_4 ($M = Ni, Cu, Zn$)

Vật liệu	λ (nm)	E_g (eV)
$NiWO_4$	526	2,36
$CuWO_4$	562	2,21
$ZnWO_4$	365	3,39

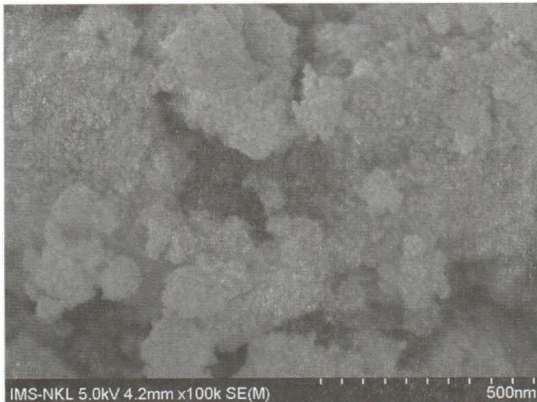
3.3. Xác định đặc trưng hình thái của vật liệu

* Ảnh SEM:

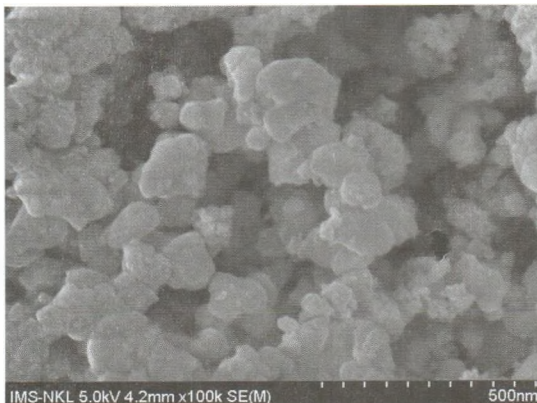
Để khảo sát tính chất xúc tác quang, yếu tố quan trọng tiếp theo là hình thái học vì nó ảnh hưởng tới diện tích tiếp xúc và tương tác với chất phẩm màu. Do vậy, ảnh SEM của vật liệu MWO_4 đã được ghi lại (Hình 3.5).



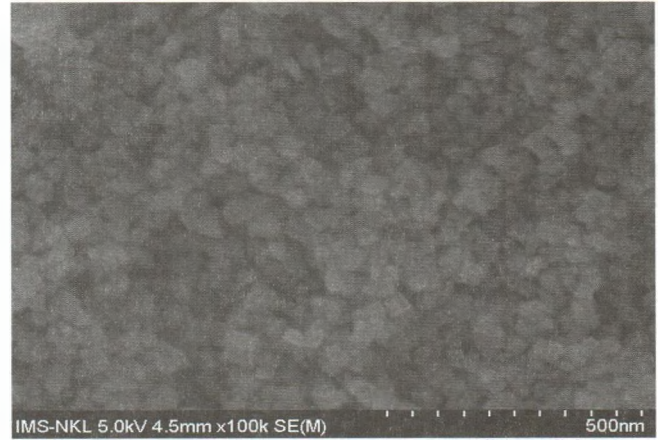
a)



a)



b)



c)

Hình 3.5: Giản đồ EDX của vật liệu $NiWO_4$ (a), $CuWO_4$ (b), $ZnWO_4$ (c)

Kết quả trên Hình 3.5 cho thấy, các vật liệu tổng hợp được đều có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều khoảng 50 nm. Mức độ phân bố rời rạc các hạt tăng dần từ $NiWO_4$ đến $ZnWO_4$, bước đầu dự đoán $ZnWO_4$ có khả năng thể hiện hoạt tính xúc tác tốt nhất.

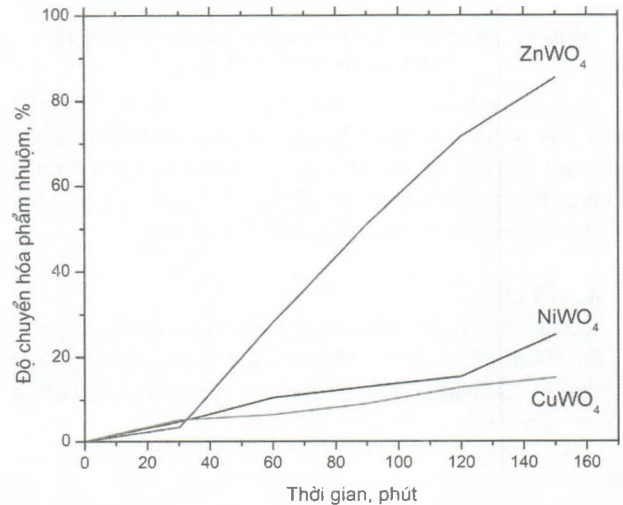
* Xác định diện tích bề mặt riêng:

Dựa trên ảnh SEM cho kết quả phân bố hạt rời rạc nhất, vật liệu $ZnWO_4$ được chọn để đo diện tích bề mặt riêng (BET). Kết quả đo BET được thực hiện tại phòng Xúc tác bề mặt, Khoa Hóa học, Trường ĐHSP Hà Nội cho thấy, diện tích bề mặt riêng của $ZnWO_4$ là $26 \text{ m}^2/\text{g}$, lớn hơn các vật liệu cùng loại $CuWO_4$ ($8 \text{ m}^2/\text{g}$) và $NiWO_4$ ($11 \text{ m}^2/\text{g}$) đã công bố [2, 4].

3.4. Khảo sát hoạt tính xúc tác quang phân hủy phẩm nhuộm

* Hoạt tính xúc tác của vật liệu MWO_4 :

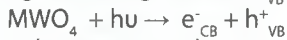
Hoạt tính xúc tác quang của hệ vật liệu MWO_4 để chuyển hóa phẩm nhuộm Moderacid Red RS được thực hiện dưới tác dụng của nguồn chiếu sáng tử ngoại. Trong điều kiện này, vật liệu $ZnWO_4$ cho kết quả tốt nhất, đạt hiệu suất phân hủy lên đến 85% sau 150 phút chiếu sáng (Hình 3.6). Kết quả này phù hợp với phân tích đặc trưng cấu trúc và đặc trưng hình thái của vật liệu trước đó.



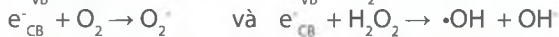
Hình 3.6: Sự chuyển hóa phẩm nhuộm Moderacid Red RS trên xúc tác MWO_4

Cơ chế của quá trình xúc tác quang được giải thích như sau:

Khi chiếu sáng, electron trong vùng vùng hóa trị (valence band, VB) hấp thụ ánh sáng, thực hiện bước chuyển lên vùng dẫn (conduction band, CB), trở thành electron trên vùng dẫn (e^-_{CB}), đồng thời tạo ra lỗ trống dương dưới vùng hóa trị (h^+_{VB}):



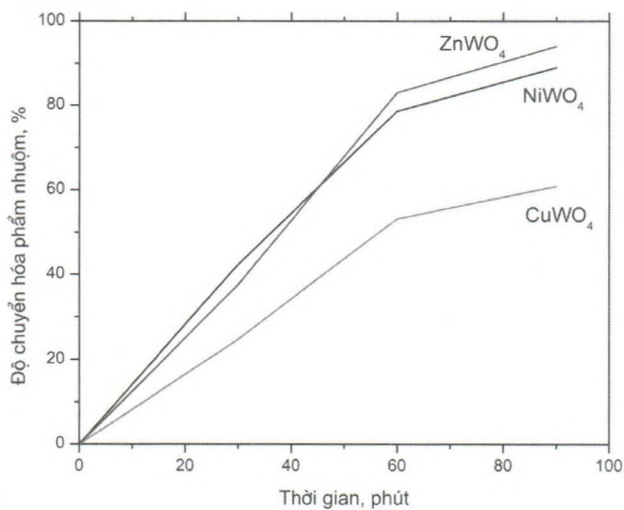
Tiếp đó, một phần các electron và lỗ trống này phản ứng với các phân tử oxygen và nước, tạo thành các gốc tự do có tính oxi hóa mạnh (ví dụ như gốc $\cdot OH$).



Ion superoxide $O_2^{\cdot -}$ và gốc tự do $HO\cdot$ là các tác nhân oxi hóa mạnh, sẽ oxi hóa phân tử phẩm nhuộm Moderacid Red RS trên bề mặt xúc tác MWO_4 thành các sản phẩm vô cơ đơn giản và không độc hại như CO_2 và nước.

*Hoạt tính xúc tác của vật liệu $MWO_4 + H_2O_2$:

Từ cơ chế xúc tác ở trên ta thấy, nếu có mặt H_2O_2 thì sẽ gia tăng được số gốc tự do $\cdot OH$, từ đó tăng hiệu suất xúc tác. Do vậy, hoạt tính xúc tác của vật liệu tiếp tục được nghiên cứu trong điều kiện có H_2O_2 với nồng độ 30 ppm (Hình 3.7).



Hình 3.7: Sự chuyển hóa phẩm nhuộm Moderacid Red RS trên xúc tác $MWO_4 + H_2O_2$

Kết quả trên Hình 3.7 cho thấy, khi có H_2O_2 , hiệu suất phân hủy phẩm nhuộm của các vật liệu đều tăng lên và thời gian chuyển hóa được rút ngắn. Vật liệu $ZnWO_4$ vẫn có khả năng phân hủy phẩm nhuộm tốt nhất, chuyển hóa 94% phẩm nhuộm chỉ sau 90 phút chiếu sáng.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano MWO_4 ($M = Ni, Cu, Zn$) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Các vật liệu thu được đều đơn pha, các hạt vật liệu có kích thước trung bình 50 nm.

Các vật liệu MWO_4 đều có khả năng xúc tác chuyển hóa phẩm nhuộm Moderacid Red RS khi chiếu sáng bằng đèn tử ngoại. Vật liệu $ZnWO_4$ có khả năng xúc tác tốt nhất, chuyển hóa 85% phẩm nhuộm sau 150 phút chiếu sáng; còn khi có

mặt H_2O_2 , xúc tác $ZnWO_4$ khả năng chuyển hóa 94% phẩm nhuộm với thời gian chuyển hóa giảm còn 90 phút.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học GTVT trong Đề tài mã số T2022-CB-003. Tác giả xin chân thành cảm ơn các thầy cô Bộ môn Hóa, Khoa Khoa học Cơ bản đã hỗ trợ trong quá trình thực hiện nghiên cứu thực nghiệm.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Meifeng Hao, Xiangrui Meng, Yuqing Miao (2017), *Synthesis of NiWO₄ powder crystals of polyhedral for photocatalytic degradation of Rhodamine*, Solid State Science 72, 103-108.
- [2]. Sathish Mohan Botsa, M. Jagadeesh Babu, P Suresh, P. Kalyani (2020), *Spherical NiWO₄-reduced graphene oxide nanocomposite for effective visible light driven photocatalytic activity for decolourisation of organic pollutants*, Arabian Journal of Chemistry.
- [3]. Guihua Chen, Yong Wang, Liya Fan, Xianqiang Xiong, Chunyan Zhu (2019), *Electrospun CuWO₄ nanofibers for visible light photocatalysis*, Materials Letter 251, 23-25.
- [4]. João P.C Moura, Roberta Y.N Reis, Aline E.B Lima, Reginaldo S. Santos (2020), *Improved photoelectrocatalytic properties of ZnO/CuWO₄ heterojunction film for RhB degradation*, Journal of Photochemistry & photobiology A: Chemistry 401, 112778.
- [5]. C. Jaramillo-Páez, J.A. Navio, F. Puga, M.C. Hidalgo (2020), *Sol-gel synthesis of ZnWO₄-(ZnO) composite material, Characterization and photocatalytic properties*, Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry.
- [6]. Khizar Qureshi, Muhammad Zubair Ahmad, Ijaz Ahmad Bhatti (2019), *Graphen oxide decorated ZnWO₄ architecture synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation*, Journal of Molecular Liquids 285, 778-789.

Ngày nhận bài: 25/4/2022

Ngày chấp nhận đăng: 17/5/2022

Người phản biện: TS. Chu Tiến Dũng

TS. Đoàn Thị Thúy Phương