NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA Fe₂O₃-CeO₂

Đến tòa soạn 15-05-2024

Nguyễn Vũ Ngọc Mai¹, Nguyễn Trung Kiên^{2*}, Phạm Ngọc Chức², Nguyễn Quang Bắc², Nguyễn Thị Hà Chi², Đào Ngọc Nhiệm²

> ¹Khoa Khoa học Tự nhiên - Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

²Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

*Email: nguyentrungkien1009@gmail.com

SUMMARY

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED Fe₂O₃-CeO₂ AND INVESTIGATION OF ITS PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

In this study, Fe_2O_3 - CeO_2 nanoparticles were synthesized by combusting a gel composed of polyvinyl alcohol (PVA) and tartaric acid (TA). Various factors affecting the formation of Fe_2O_3 - CeO_2 , including solution pH, TA/PVA mole ratio, (Fe/Ce)/(TA/PVA) mole ratio, and calcination temperature, were thoroughly analyzed. The characterization of the Fe_2O_3 - CeO_2 particles involved XRD, EDS, SEM techniques. The results obtained show that Fe_2O_3 - CeO_2 oxide particles have a nanometer size of about 50 nm. Subsequently, the photocatalytic performance of the nanostructured Fe_2O_3 - CeO_2 under appropriate light conditions was assessed, demonstrating high efficiency in decomposing methylene blue (MB).

Keywords: Nanostructured Fe₂O₃-CeO₂, tartaric acid, PVA, methylene blue, photocatalytic.

1. MỞ ĐẦU

Phương pháp quang xúc tác đã được nhiều nghiên cứu chứng minh là một phương pháp hiệu quả loại bỏ các chất ô nhiễm trong đó có các chất mang màu [1]. Phương pháp này không gây ô nhiễm thứ cấp, khả năng tái sử dụng cao, rẻ tiền. Trong nhiều vật liệu xúc tác được sử dụng, nano oxit sắt với năng lượng vùng cấm thấp 2,2 eV được xem là một trong những vật liệu xúc tác quang hiệu quả nhờ chi phí sản xuất thấp, độ bền tốt, không độc, dễ sử dụng cũng như có thể hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến [2]. Tuy nhiên về cơ bản xúc tác này hoạt động tương đối yếu và tốc độ phân hủy chất ô nhiễm tương đối thấp do khả năng tái tổ hợp e⁻/h⁺ cao. Trong các nghiên cứu, xúc tác CeO₂ thể hiện các tính chất độc đáo như tính ổn định nhiệt, phản ứng xúc tác xảy ra ở nhiệt độ thấp với tốc độ phản ứng nhanh khi CeO₂ được pha tạp sử dụng các kim loại quí và các kim loại chuyển tiếp thông thường. Quá trình này cải thiện độ bền nhiệt của hệ [3,4] và khả năng quang xúc tác phân hủy chất ô nhiễm của CeO₂ và các vật liệu chứa CeO₂ [5,6]. Oxit sắt dạng α -Fe₂O₃ là kim loại chuyển tiếp dùng pha tạp được quan tâm nghiên cứu. Gần đây, một số nghiên cứu cũng đã chứng minh hiệu quả phân hủy chất ô nhiễm tăng lên khi sử dụng chất xúc tác là nano oxit hỗn hợp Fe_2O_3 -CeO₂ so với việc chỉ sử dụng Fe_2O_3 hoặc CeO₂ [7].

Có nhiều phương pháp để tổng hợp vật liệu Fe_2O_3 - CeO_2 [8-10]. Với ưu điểm của phương pháp đốt cháy là đơn giản, có thể tổng hợp lượng lớn vật liệu, nghiên cứu này còn sử dụng kết hợp hai tác nhân tartaric acid (TA) và polyvinyl alcohol (PVA). Khi bổ sung TA vào hỗn hợp phản ứng làm tăng khả năng tạo phức cũng như cung cấp thêm nhiệt lượng cùng với PVA có thể giảm nhiệt độ tổng hợp của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Nghiên cứu đã sử dụng các hóa chất như sau: $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Ce(NO_3)_4$, NH_4OH , HNO_3 , PVA, TA, MB. Hóa chất có độ sạch phân tích.

2.2. Thí nghiệm tổng hợp Fe₂O₃-CeO₂

Các hạt nano oxit của Fe_2O_3 -CeO₂ được tổng hợp theo phương pháp đốt cháy. Theo đó, nghiên cứu được thực hiện trên máy khuấy từ gia nhiệt. Dung dịch ban đầu bao gồm hỗn hợp của tác nhân tạo gel và muối của Fe^{3+} và Ce⁴⁺ được khuấy và gia nhiệt trong một thời gian thích hợp đến khi gel nhớt được hình thành. Tiếp tục sấy khô ở nhiệt độ 110 °C trong 2 giờ. Nghiên cứu kết thúc khi lựa chọn được các điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu mong muốn.

2.3. Thí nghiệm quang xúc tác

Nghiên cứu so sánh khả năng quang xúc tác của vật liệu tổng hợp được Fe_2O_3 - CeO_2 với các đơn oxit thành phần được thực hiện ở điều kiện sau: thay đổi chất xúc tác sử dụng Fe_2O_3 - CeO_2 hoặc Fe_2O_3 hoặc CeO_2 với hàm lượng từng loại chất xúc tác là giống nhau, các điều kiện khác được giữ nguyên như giá trị pH, thời gian phản ứng, thể tích dung dịch, nồng độ MB ban đầu. Sau khi quá trình cân bằng hấp phụ được thiết lập, hỗn hợp được chiếu xạ ở các khoảng thời gian khác nhau. Nồng độ MB còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang sử dụng máy UV – Vis (CE-2011) ở bước sóng 663 nm, sau khi lấy khoảng 5,0 mL dung dịch phản ứng ở các thời gian khác nhau, ly tâm để loại xúc tác dư thừa.

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác cũng được tiến hành ở điều kiện tương tự sau khi lựa chọn được vật liệu có khả năng phân hủy tốt methylene blue (MB), thay đổi hàm lượng xúc tác ở các giá trị 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L.

2.4. Phương pháp phân tích

Các phép đo xác định đặc trưng vật liệu sử dụng bao gồm: nhiễu xạ tia X được đo trên máy D8 ADVANCE (Bruker, Đức), hình thái học (SEM) JEOL– 5300 (Nhật Bản), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) được ghi trên máy JEOL JSM 6500F.

3. KÉT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Mẫu tổng hợp được giữ nguyên các yếu tố ảnh hưởng về nhiệt độ tạo gel (80 °C); pH=2; tỉ lệ (Fe/Ce)/(TA/PVA) = 1/3; tỉ lệ Fe/Ce = 1/1, tỉ lệ TA/PVA = 1/1. Thay đổi nhiệt độ nung ở các giá trị 400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C. Kết quả được chỉ ra trong hình 1.

Giản đồ XRD ở hình 1 cho thấy ở nhiệt độ nung 500 °C mới bắt đầu hình thành các pha tinh thể và ở nhiệt độ nung 600 °C hình thành đầy đủ các pic đặc trưng của oxit Fe₂O₃-CeO₂. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung của quá trình tổng hợp mẫu, các pic đặc trưng này hình thành rõ nét hơn. Ở đây, giá trị của nhiệt độ nung là 600 °C được lựa chọn để tổng hợp sản phẩm mong muốn.

So sánh nhiệt độ nung mẫu trong quá trình tổng hợp oxit Fe_2O_3 -CeO₂ khi sử dụng TA hoặc PVA và TA-PVA. Kết quả được chỉ ra trong bảng 1.



Hình 1. Sự hình thành pha của Fe₂O₃-CeO₂ ở các giá trị nhiệt độ nung khác nhau

Bång 1. N	hiệt độ n	ung để	tổng	hợp	mẫu	Fe_2O_3 -
		CeO_2	2			

Tác nhân tạo gel	Nhiệt độ nung	TLTK				
PVA	750 °C	[10]				
ТА	650 °C	[11]				
TA-PVA	600 °C	Nghiên cứu này				

Kết quả bảng 1 cho thấy sự thay đổi nhiệt độ nung mẫu trong quá trình tổng hợp oxit Fe₂O₃-CeO₂ ở các nghiên cứu khác nhau. Khi sử dụng hỗn hợp của PVA và TA, nhiệt độ nung cần thiết để hình thành Fe₂O₃-CeO₂ là 600 °C (giảm 150 °C khi chỉ sử dụng PVA và 50 °C khi chỉ sử dụng TA). Điều này đã chứng minh được ưu điểm khi sử dụng kết hợp giữa PVA và TA. Hỗn hợp được tăng cường khả năng tạo phức với TA và phân bố đều trên mạng lưới cấu trúc của PVA.

3.2. Ảnh hưởng của pH đến quá trình tổng hợp

Thay đổi pH của các mẫu tổng hợp ở pH=1, pH=2, pH=3; giữ nguyên nhiệt độ tạo gel 80 °C, tỉ lệ (Fe/Ce)/(TA/PVA) = 1/3; tỉ lệ Fe/Ce = 1/1, tỉ lệ TA/PVA = 1/1,

nhiệt độ nung 600 $^{\rm o}{\rm C}.$ Kết quả chỉ ra trong hình 2.

Giá trị pH ảnh hưởng rõ rệt đến sự hình thành pha của Fe_2O_3 -CeO₂. Ở pH=1 không thuận lợi cho quá trình tạo phức và phân tán đồng nhất các các ion kim loại vào mạng polime bởi sự phá vỡ mạch polime. Vì vậy, ở giá trị pH=1 chưa hình thành các pic đặc trưng của Fe_2O_3 -CeO₂. Ở pH=2, pH=3 có sự hình thành đầy đủ các pha tinh thể của Fe_2O_3 -CeO₂. Nghiên cứu lựa chọn pH=2 cho quá trình tổng hợp tiếp theo.



Hình 2. Sự hình thành pha của Fe_2O_3 - CeO_2 ở pH khác nhau

3.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ (Fe/Ce)/ (TA/PVA)

Sau khi lựa chọn nhiệt độ nung 600°C, pH=2, thay đổi giá trị tỉ lệ (Fe/Ce)/(TA/PVA) = 9/1, 3/1, 1/1, 1/3, 1/9, giữ nhiệt độ tạo gel 80 °C, tỉ lệ Fe/Ce = 1/1, tỉ lệ TA/PVA = 1/1. Kết quả phân tích được chỉ ra trong hình 3.

Khi lương tác nhân tao gel không đủ để tạo phức và phân tán các cation kim loại, dung dich gel thu được không đồng nhất, kết quả trong giản đồ XRD của các mẫu chưa xuất hiện đầy đủ các pic đặc trưng của vật liêu cần tổng hợp. Điều này xảy ra $\dot{\sigma}$ các tỉ lệ (Fe/Ce)/(TA/PVA) = 9/1, (Fe/Ce)/(TA/PVA) 3/1. = (Fe/Ce)/(TA/PVA) 1/1. Ô tỉ lê = (Fe/Ce)/(TA/PVA) = 1/3,

(Fe/Ce)/(TA/PVA) = 1/9 cho thấy sự thành công trong quá trình tổng hợp oxit hỗn hợp Fe_2O_3 -CeO₂. Vì vậy, tỉ lệ (Fe/Ce)/(TA/PVA) = 1/3 được lựa chọn cho quá trình tổng hợp.



Hình 3. Sự hình thành pha của Fe₂O₃-CeO₂ ở các tỉ lệ (Fe/Ce)/(TA/PVA) khác nhau

3.4. Ánh hưởng của tỉ lệ Fe/Ce

Tổng hợp mẫu ở nhiệt độ tạo gel 80 °C, pH=2, tỉ lệ (Fe/Ce)/ (TA/PVA) = 1/3, tỉ lệ TA/PVA=1/1, nhiệt độ nung 600 °C, thay đổi giá trị tỉ lệ Fe/Ce = 1/9, 1/3, 1/1, 3/1, 9/1. Kết quả được chỉ ra trong hình 4.



Hình 4. Sự hình thành pha của Fe_2O_3 - CeO_2 ở các tỉ lệ Fe/Ce

Theo hình 4, ở tỉ lệ Fe/Ce = 1/9, Fe/Ce = 1/3 chưa có sự xuất hiện các pha của oxit sắt Fe₂O₃. Khi tăng dần tỉ lệ ion sắt trong mẫu tổng hợp ở các tỉ lệ Fe/Ce = 1/1, Fe/Ce = 3/1, Fe/Ce = 9/1, có sự thay đổi cường độ pic trong kết quả thu được tùy theo lượng cation kim loại Fe, Ce cho vào mẫu tổng hợp. Ở đây, nghiên cứu lựa

chọn Fe/Ce = 1/1 cho quá trình điều chế vật liệu với sự xuất hiện đầy đủ các pic đặc trưng của vật liệu mong muốn.

Vật liệu Fe_2O_3 -CeO₂ được phân tích một số đặc trưng. Ảnh SEM và phổ EDS của mẫu được trình bày trong hình 5, hình 6.



Hình 5. Phổ EDS của mẫu oxit Fe_2O_3 - CeO_2



Hình 6. Ånh SEM của Fe_2O_3 -Ce O_2

Trên phổ tán xạ năng lượng tia X (hình 5) của mẫu vật liệu cho thấy, về mặt định tính chỉ xuất hiện các pic của các nguyên tố Ce, Fe, O. Điều này cho thấy nghiên cứu đã tổng hợp được oxit Fe_2O_3 -CeO₂ tinh khiết.

Hình 6 cho thấy oxit Fe_2O_3 -CeO₂ hình thành có hình cầu với kích thước trung bình khoảng 50 nm.

3.5. Đánh giá khả năng phân hủy MB của Fe₂O₃-CeO₂

 Fe_2O_3 -CeO₂ được tổng hợp thành công ở các điều kiện nghiên cứu được sử dụng để phân hủy MB. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy được trình bày trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.5.1. Khả năng phân hủy MB của Fe_2O_3 - CeO_2

Nghiên cứu tiến hành phản ứng phân hủy MB của vật liệu Fe_2O_3 - CeO_2 cũng như hai vật liệu thành phần là Fe_2O_3 và CeO_2 . Kết quả được chỉ ra trong hình 7.



Hình 7. Khả năng phân hủy MB ở các thí nghiệm

Hình 7 chỉ ra mức độ phân hủy chất ô nhiễm MB ở các điều kiện thí nghiệm khác nhau là khác nhau. Khi không sử dụng chất xúc tác, nồng độ MB hầu như không giảm sau quá trình phản ứng. Ngược lại, khi sử dụng xúc tác, hiệu quả xử lý MB tăng lên đặc biệt là mẫu sử dụng vật liệu Fe₂O₃-CeO₂. Điều này đã chứng minh quá trình xử lý chất ô nhiễm tăng lên đáng kể khi pha tạp Fe₂O₃ vào cấu trúc mạng tinh thể CeO₂ như nhiều nghiên cứu trước đây [7,12].

3.5.2. Khảo sát hàm lượng chất xúc tác Fe_2O_3 - CeO_2

Thực hiện nghiên cứu thay đổi hàm lượng chất xúc tác ở 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, pH=7, nồng độ ban đầu của MB là 10 ppm. Kết quả chỉ ra trong hình 8.

MB được xử lý hiệu quả ở hàm lượng Fe_2O_3 -CeO₂ là 25 mg/L và 50 mg/L. Tuy nhiên, tiếp tục tăng hàm lượng của Fe_2O_3 -CeO₂ hiệu quả xử lý MB giảm. Điều này có thể là do sự dư thừa vật liệu trong quá trình phản ứng đã cản ánh sáng đến bề mặt chất xúc tác (hình 8).



Hình 8. Sự phân hủy MB ở hàm lượng Fe₂O₃-CeO₂ 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã lựa chọn được các thông số tối ưu cho quá trình tổng hợp các hạt nano Fe₂O₃-CeO₂. Theo đó, các giá tri được xác định ở pH=2, tỉ lệ (Fe/Ce)/ (TA/PVA) = 1/3, tỉ lệ TA/PVA = 1/1, tỉ lệ Fe/Ce = 1/1, đặc biệt là giá trị nhiệt độ nung cần thiết là 600 °C. Giá tri nàv cho thấy sư hiệu quả cho sư kết hợp TA-PVA. Vật liệu tổng hợp có kích thước khoảng 50 nm. Quá trình xử lý MB đat hiệu suất cao hơn nhiều khi sử dung Fe₂O₃-CeO₂ làm chất xúc tác. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác cũng được nghiên cứu, theo đó hiệu suất phân hủy MB đạt cao nhất ở giá tri 50 mg/L vật liêu tổng hợp được sử dung.

LỜI CẢM ƠN

Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) đã hỗ trợ kinh phí thực hiện nghiên cứu này với mã số đề tài 104.03-2023.21.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P., (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, **77(3)**, 247-255.

[2] Hitam, C. N., Jalil, A. A., (2020). A review on exploration of Fe_2O_3 photocatalyst

towards degradation of dyes and organic contaminants. *Journal of environmental management*, **258**, 110050.

[3] Li L., Song L., Wang H., Chen C., She Y., Zhan Y., Li X. and Zheng Q., (2011). Watergas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts: Effect of CeO₂ supports previously prepared by precipitation with different precipitants. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 8839-8849.

[4] Sedmak G., Hocevar S., and Levec J., (2003). Kinetics of selective CO oxidation in excess of H_2 over the nanostructured $Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y}$ catalyst. *Journal of Catalysis*, **213**,135-150.

[5] Hu C. (2010). Enhanced catalytic activity and stability of $Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y$ catalyst for acetone combustion: Effect of calcination temperature. *Chemical Engineering Journal*, **159**, 129–137.

[6] Trovarelli, A. (2002). Catalysis by ceria and related materials. *World Scientific*, **2**.

[7] Aboutaleb, Wael A., and Radwa A. El-Salamony (2019). Effect of Fe₂O₃-CeO₂ nanocomposite synthesis method on the Congo red dye photodegradation under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, **236**, 121724.

[8] Gomathi, A., Prabhuraj, T., Gokilapriya, S., Vasanthi, G., Maadeswaran, P., Kumar, K.

R. (2023).Design of ternary CeO₂/Fe₂O₃/reduced graphene oxide-based nanocomposite superior hybrid for photocatalytic degradation material for organic dyes. Dyes and Pigments, 218, 111473.

[9] Neri, G., Bonavita, A., Rizzo, G., Galvagno, S., Capone, S., Siciliano, P., (2006). Methanol gas-sensing properties of CeO_2 -Fe₂O₃ thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **114(2)**, 687-695.

[10] Đào Ngọc Nhiệm, Đoàn Trung Dũng, Nguyễn Đức Văn, Phạm Ngọc Chức, Nguyễn Thị Hà Chi, (2016). Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, tỷ lệ mol Ce/Fe đến sự hình thành pha oxit hỗn hợp CeO₂–Fe₂O₃. *Tạp chí Hóa học*, **54(3)**, 265 – 268.

[11] Chuc Ngoc Pham, Quyen Van Trinh, Dang Van Thai, Nhiem Ngoc Dao, Bac Quang Nguyen, Dung Trung Doan, Hung Bao Le, Vinh Van Nguyen, Lim Thi Duong, Lam Dai Tran, (2022). Synthesis of CeO₂-Fe₂O₃ Mixed Oxides for Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation. *Adsorption Science & Technology*, **2022**, 5945169.

[12] Pradhan, Gajendra Kumar, and K. M. Parida, (2010). Fabrication of iron-cerium mixed oxide: an efficient photocatalyst for dye degradation. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, **2**, 8.