

## TỔNG HỢP, KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$

Đến toà soạn 18-07-2022

Nguyễn Văn Hải<sup>1</sup>, Nguyễn Hữu Minh Nghĩa<sup>1</sup>, Đỗ Danh Bích<sup>1</sup>, Phùng Thị Lan<sup>1</sup>, Vũ Thị Xuân<sup>2</sup>

1. Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

2. Trường Đại học Giao thông Vận tải

Email: hainv@hnu.edu.vn

### SUMMARY

#### SYNTHESIS, INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ NANOCRYSTALS

$\text{Al}^{3+}$  (2–8 mol%) sensitized  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (4 mol%) red emitting phosphors were synthesized by the hydrothermal method. The samples were well crystallized in the pure monoclinic wolframite structure with  $P2_1/c$  space group. The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), UV-Visible spectroscopy (UV-Vis) and photoluminescence (PL) properties. The red emission of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  co-doped  $\text{ZnWO}_4$  under the excitation at 393 nm can be promising candidate for red phosphor materials for white LED (Light Emitting Diode). Moreover, the photocatalytic activity of the samples were estimated against methylene blue (MB - cationic) dye pollutant under ultra-violet (UV) lamp irradiation at room temperature. The dye remove efficiency of approximately 98% offers an effective approach to remove organic contaminants in industrial wastewater.

**Keywords:** zinc tungstate, red emission, methylene blue, optical properties, photocatalytic activity.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, vật liệu phát quang đang được ứng dụng rộng rãi trong y sinh và chiếu sáng trong nông nghiệp. Vật liệu phát quang gồm hai thành phần chính là mạng nền và tâm phát quang. Với cấu trúc đặc biệt của lớp vỏ 4f và bán kính nguyên tử phù hợp với cation mạng nền, các ion đất hiếm như  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,... được sử dụng phổ biến làm tâm phát quang. Trong số đó, ion  $\text{Eu}^{3+}$  có hiệu suất phát quang cao, cho phát xạ vùng màu đỏ [4, 9-11] (Hình 1) đang được ứng dụng chế tạo đèn LED chiếu sáng cho nông nghiệp, giúp tăng quá trình quang hợp cho cây trồng. Các nghiên cứu cho thấy, việc pha tạp các ion kim loại kiềm ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) [4], ion hóa trị 2, 3 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) [3, 9] có vai trò tăng nhạy, giúp tăng cường độ phát

xạ của ion  $\text{Eu}^{3+}$  thông qua việc làm giảm tính đối xứng của mạng tinh thể, phá vỡ quy tắc ngăn cấm các bước chuyển do tính đối xứng. Sự kết hợp giữa các ion  $\text{Eu}^{3+}-\text{Al}^{3+}$  trong mạng nền  $\text{ZnWO}_4$  được dự đoán có tiềm năng ứng dụng chế tạo đèn LED chiếu ánh sáng đỏ phục vụ nông nghiệp, giúp rút ngắn thời gian thu hoạch và tăng năng suất cây trồng. Ngoài ra, hệ vật liệu pha tạp trên nền wolframite còn có khả năng xúc tác quang chuyển hóa nhiều chất màu hữu cơ trong nước ô nhiễm dưới ánh sáng tử ngoại [1-2, 5-8].

Trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano  $\text{ZnWO}_4:4\%\text{Eu}^{3+}, x\%\text{Al}^{3+}$  ( $x = 2, 4, 6, 8$ ) được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt-nung để khảo sát tính chất quang và hoạt tính xúc tác

quang phân hủy phẩm nhuộm methylene blue (MB).

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Tổng hợp và xác định cấu trúc

Quá trình tổng hợp vật liệu  $ZnWO_4:Eu^{3+}, Al^{3+}$  bằng phương pháp thủy nhiệt-nung được thực hiện theo các bước sau:

**Bước 1:** Hòa tan  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  vào nước rồi nhỏ từ từ vào cốc đựng dung dịch gồm  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Eu(NO_3)_3$  và  $Al(NO_3)_3$ , khuấy từ ở  $80^\circ C$  để thực hiện phản ứng trao đổi.

**Bước 2:** Chuyển toàn bộ phần dung dịch và chất rắn tạo thành vào bình teflon để thực hiện quá trình thủy nhiệt ở  $200^\circ C$  trong 4 giờ.

**Bước 3:** Lọc lấy phần chất rắn rồi tiếp tục nung khô ở  $200^\circ C$  trong 4 giờ, thu được vật liệu nano  $ZnWO_4:Eu^{3+}, Al^{3+}$ .

Vật liệu  $ZnWO_4:4\%Eu^{3+}, x\%Al^{3+}$  ( $x = 2, 4, 6, 8$ ) được xác định cấu trúc, hình thái đặc trưng và tính chất quang bằng phương pháp XRD, UV-Vis, SEM, EDX và PL.

Giản đồ XRD được đo trên máy D8-Advance, Bruker ( $K\alpha Cu = 1,5418 \text{ \AA}$ ) và ảnh SEM của vật liệu được ghi trên máy HITACHI S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ phân xạ khuếch tán UV-Vis của vật liệu được đo trên máy JASCO V-770 tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Phổ huỳnh quang được đo trên máy Nanolog, Horiba Jobin Yvon, nguồn kích thích là đèn xenon ( $450 \text{ W}$ ,  $\lambda = 250-800 \text{ nm}$ ), tại Viện tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

### 2.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác

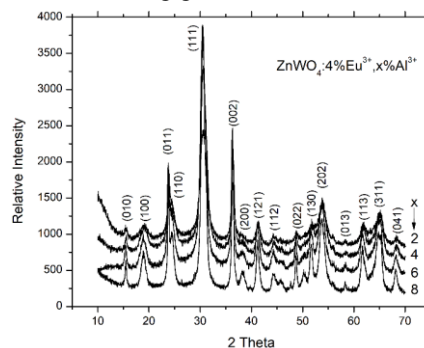
Vật liệu xúc tác  $ZnWO_4:Eu^{3+}, Al^{3+}$  được khảo sát với hàm lượng  $2 \text{ g/L}$ , nồng độ MB là  $30 \text{ ppm}$ . Đầu tiên, hệ xúc tác quang được khuấy  $30 \text{ phút}$  trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ của MB trên bề mặt xúc tác. Sau đó, hệ xúc tác được chiếu bức xạ tử ngoại xa bằng đèn UV-C ( $254 \text{ nm}$ ). Mẫu dung dịch được lấy định kỳ theo thời gian, li tâm và đo quang ở bước sóng cực đại  $660 \text{ nm}$  để xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch. Nồng độ MB được xác định bằng máy đo UV-Vis S60 Biochrom tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Xác định cấu trúc vật liệu

Các hệ vật liệu  $ZnWO_4:4\%Eu^{3+}, x\%Al^{3+}$  ( $x = 2, 4, 6, 8$ ) được xác định cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (Hình 1).

Kết quả trên Hình 1 cho thấy các tinh thể  $ZnWO_4:4\%Eu^{3+}, x\%Al^{3+}$  đều cấu trúc kiểu monoclinic ứng với thẻ chuẩn JCPDS số 15-0774, nhóm không gian: P2/c [10].



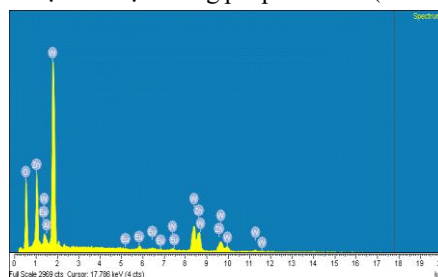
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu  $ZnWO_4:4\%Eu^{3+}, x\%Al^{3+}$

Bảng 1. Giá trị kích thước tinh thể trung bình (D) của vật liệu  $ZnWO_4:4\%Eu^{3+}, x\%Al^{3+}$

Vật liệu	$\beta$ (rad)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	D ( $\text{\AA}$ )
$ZnWO_4:4\%Eu, 2\%Al$	0,9822	30,5824	26,1
$ZnWO_4:4\%Eu, 4\%Al$	1,2330	30,5460	20,7
$ZnWO_4:4\%Eu, 6\%Al$	1,4161	30,6625	18,1
$ZnWO_4:4\%Eu, 8\%Al$	1,5395	30,6295	16,6

Kết quả Bảng 1 cho thấy, giá trị kích thước tinh thể trung bình của vật liệu  $ZnWO_4:Eu^{3+}, Al^{3+}$  giảm khi tỉ lệ pha tạp  $Al^{3+}$  tăng do bán kính ion  $Al^{3+}$  ( $53 \text{ pm}$ ) nhỏ hơn bán kính ion  $Zn^{2+}$  ( $74 \text{ pm}$ ).

Tiếp theo, các nguyên tố trong thành phần vật liệu được xác định bằng phép đo EDX (Hình 2).

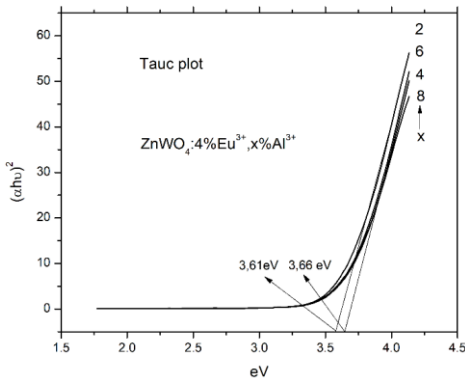


Hình 2. Giản đồ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu  $ZnWO_4:4\%Eu^{3+}, 2\%Al^{3+}$

Trên giản đồ EDX xuất hiện đầy đủ các nguyên tố trong mẫu vật liệu

ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Al<sup>3+</sup>. Tỷ lệ phần trăm nguyên tử nặng Zn : W : Eu phù hợp tốt với thành phần dự kiến, còn hàm lượng các nguyên tử nhẹ là O và Al có sai số đáng kể.

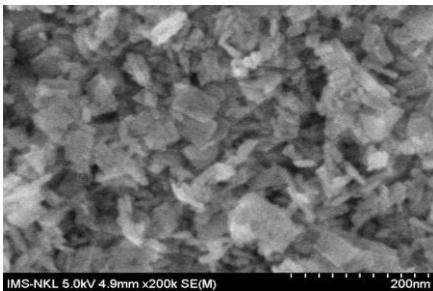
Một thông số quan trọng ảnh hưởng đến khả năng xúc tác của chất xúc tác bán dẫn là độ rộng vùng cấm. Từ số liệu đo UV-Vis mẫu rắn, năng lượng vùng cấm của các vật liệu đã được xác định theo phương pháp Tauc (Hình 3).



Hình 3. Năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnWO<sub>4</sub>:4%Eu<sup>3+</sup>,x%Al<sup>3+</sup>

Kết quả trên Hình 3 cho thấy, khi tăng hàm lượng Al<sup>3+</sup> pha tạp từ 2% đến 8%, độ rộng vùng cấm có xu hướng tăng từ 3,61 eV đến 3,66 eV. Các giá trị này phù hợp với năng lượng vùng cấm của ZnWO<sub>4</sub> trong khoảng 3,47 eV đến 3,77 eV [1].

Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu đã được xác định trên ảnh SEM (Hình 4).



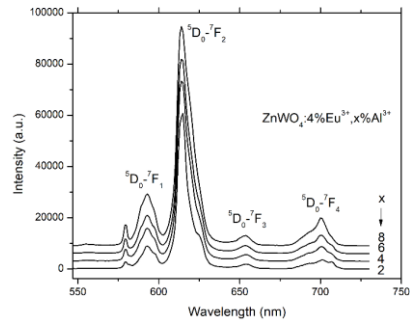
Hình 4. Ảnh SEM của hệ vật liệu nano ZnWO<sub>4</sub>:4%Eu<sup>3+</sup>,2%Al<sup>3+</sup>

Kết quả Hình 4 cho thấy các hạt vật liệu có khuynh hướng phân bố kết đám, dạng hình que với chiều dài trung bình khoảng 50 nm.

### 3.3. Tính chất huỳnh quang của vật liệu

Để khảo sát tính chất huỳnh quang, phổ huỳnh quang của các vật liệu đã được ghi lại ở bước sóng kích thích 393 nm (Hình 5).

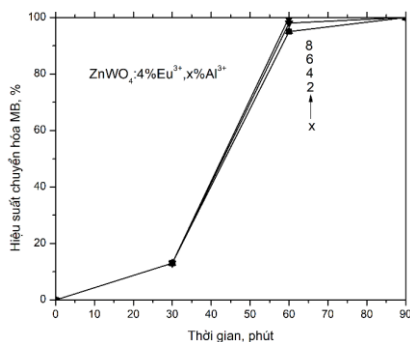
Kết quả trên Hình 5 cho thấy, các mẫu đều cho phát xạ khá mạnh trong vùng màu đỏ ở bước sóng 614 nm ứng với bước chuyển <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> của tâm phát quang Eu<sup>3+</sup> trong mạng nền [4, 9-11]. Bên cạnh đó, phổ PL còn có các đỉnh phát xạ yếu hơn ở 593 nm, 654 nm và 700 nm ứng với các bước chuyển <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>3</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>4</sub>. Mặt khác, khi hàm lượng pha tạp Al<sup>3+</sup> tăng từ 2% đến 8% thì cường độ phát huỳnh quang tăng. Điều này được lí giải là khi tăng nồng độ ion Al<sup>3+</sup> đã làm cho tính đối xứng của mạng tinh thể giảm, các bước chuyển được phép tăng, cường độ phát xạ tăng.



Hình 5. Phổ huỳnh quang của vật liệu ZnWO<sub>4</sub>:4%Eu<sup>3+</sup>,x%Al<sup>3+</sup>

### 3.4. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu

Hoạt tính xúc tác quang của hệ vật liệu nano ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Al<sup>3+</sup> trong nghiên cứu chuyển hóa MB được thực hiện dưới nguồn chiếu sáng tử ngoại với sự có mặt của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nồng độ 30 ppm. Kết quả cho thấy, tất cả các vật liệu ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> đều có hoạt tính xúc tác tốt, phân hủy trên 98% MB chỉ sau 60 phút chiếu sáng (Hình 6).



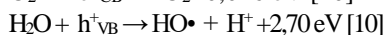
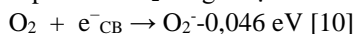
Hình 6. Sự chuyển hóa MB theo thời gian trên vật liệu xúc tác ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>

Kết quả trên Hình 6 cho thấy, trong điều kiện thí nghiệm, hệ vật liệu ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Al<sup>3+</sup> có khả năng

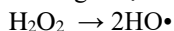
chuyển hóa gần như hoàn toàn MB, cao hơn vật liệu ZnWO<sub>4</sub> không pha tạp đạt 81% [1-2] và 87% [5].

Cơ chế của quá trình xúc tác quang của vật liệu bán dẫn trên nền ZnWO<sub>4</sub> được giải thích như sau: Khi chiếu ánh sáng tử ngoại, electron trong vùng vùng hóa trị (valence band, VB) hấp thụ ánh sáng, chuyển lên vùng dẫn (conduction band, CB). Quá trình kích thích này tạo ra electron tự do trên vùng dẫn (e<sup>-</sup><sub>CB</sub>) và lỗ trống dương dưới vùng hóa trị (h<sup>+</sup><sub>VB</sub>), tương ứng với các mức năng lượng lần lượt là -0,14 eV và +3,66 eV [10].

Tiếp đó, e<sup>-</sup><sub>CB</sub> và h<sup>+</sup><sub>VB</sub> tác dụng với các tiểu phân trong dung dịch (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), tạo ra ion superoxide O<sub>2</sub><sup>-</sup> và gốc tự do HO•:



Đồng thời, dưới vai trò xúc tác của vật liệu nền ZnWO<sub>4</sub> khi chiếu tia UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bị phân cắt thành gốc tự do:



Ion superoxide O<sub>2</sub><sup>-</sup> và gốc tự do HO• tạo thành sẽ tham gia quá trình oxi hóa phẩm nhuộm MB thành các chất vô cơ đơn giản.

#### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano ZnWO<sub>4</sub>:4%Eu<sup>3+</sup>, x%Al<sup>3+</sup> (x = 2, 4, 6, 8) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt-nung. Vật liệu thu được đều có cấu trúc đơn pha monoclinic. Các hạt vật liệu có dạng hình que, phân bố tương đối kết đám.

Các vật liệu ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> đều có khả năng phát xạ mạnh ở vùng màu đỏ ở bước sóng 614 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub>), tạo ra chất bột phát quang màu đỏ tiềm năng để chế tạo LED chiếu sáng phục vụ nông nghiệp.

Các vật liệu ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> cũng thể hiện hoạt tính xúc tác tốt, chuyển hóa gần như hoàn toàn MB khi có mặt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> chỉ sau 60 phút chiếu sáng bằng đèn UV.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Giao thông Vận tải 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]. H. L. Abubakar, J. O. Tijani, S. A. Abdulkareem (2022). A review on the applications of Zinc Tungstate (ZnWO<sub>4</sub>) photocatalyst for wastewater treatment. *HELIYON*.
- [2]. G.V. Geetha, S.P. Keerthana, K. Madhuri, R. Sivakumar (2021). Effect of

solvent volume on the properties of ZnWO<sub>4</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity for the degradation of cationic dye. *Inorganic Chemistry Communications 132*, 108810.

- [3]. Z. Kowalski, S.M. Kaczmarek, W. Drozdowski, M.E. Witkowski (2018). Radioluminescence, low temperature thermoluminescence and scintillation properties of Ca and Eu doped ZnWO<sub>4</sub> single crystals. *Radiation Measurements 118*, 1–7.

- [4]. D. Liu, Y. Liu, Y. Zhu, S. Ye, S. Bai (2021). Enhancement of luminescence properties of Zn(W–Mo)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> red phosphors by co-doped charge compensators A<sup>+</sup>(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>). *Ceramics International 47*, 28021–28031.

- [5]. N.F.A. Netoa, T.B.O. Nunes, M. Li, E. Longob, M.R.D. Bomioa, F.V. Motta (2019). Influence of microwave-assisted hydrothermal treatment time on the crystallinity, morphology and optical properties of ZnWO<sub>4</sub> nanoparticles: Photocatalytic activity. *Ceramics International*.

- [6]. K. Qureshi, M.Z. Ahmad, I. A. Bhatti (2019). Graphene oxide decorated ZnWO<sub>4</sub> architecture synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation. *Journal of Molecular Liquids 285*, 778–789.

- [7]. D. Sivaganesh, S. Saravanakumar, V. Sivakumar (2019). Surfactants-Assisted Synthesis of ZnWO<sub>4</sub> Nanostructures: A view on Photocatalysis, Photoluminescence and Electron Density Distribution Analysis. *Materials Characterization*.

- [8]. Vũ Thị Xuân, Nguyễn Văn Hải, Nguyễn Thùy Dương (2022). Vật liệu nano MWO<sub>4</sub> (M = Ca, Mn, Co): Tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác quang phân hủy phẩm nhuộm đỏ. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*. Tập 27, số 1, 42-46

- [9]. T. Yaba, R. Wangkhem, N.S. Singh (2020). Enhanced red emission from Bi<sup>3+</sup> sensitized CaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> as red component for near UV/blue LED pumped white light emission. *Journal of Alloys and Compounds*.

- [10]. M. Zhao, Y. Liu, S. Ma, D. Liu, K. Wang (2018). Investigation of energy transfer mechanism and luminescence properties in Eu<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> co-doped ZnWO<sub>4</sub> phosphors. *Journal of Luminescence 202*, 57–64.

- [11]. C. Zuo, W. Tang, Y. Li, C. Ma, X. Yuan (2021). Fabrication and optical properties of Eu<sup>3+</sup>-doped Ba(Zr, Mg, Ta)O<sub>3</sub> transparent fluorescent ceramics. *Journal of Luminescence 240*, 118408.