

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC PHENIKAA**



PHẠM TUẤN ANH

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG
TiO₂/WO₃/Ag VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ MỘT SỐ HỢP CHẤT
HỮU CƠ Ô NHIỄM TRONG NƯỚC**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

HÀ NỘI – 2024

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC PHENIKAA

PHẠM TUẤN ANH

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU Xúc TÁC QUANG
 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Ag}$ VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ MỘT SỐ HỢP CHẤT
HỮU CƠ Ô NHIỄM TRONG NƯỚC

Ngành: Kỹ thuật hóa học

Mã số: 8520301

LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

TS. Đặng Việt Quang

TS. Trần Văn Tân

HÀ NỘI - 2024

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN.....	i
LỜI CAM ĐOAN.....	ii
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT	iii
DANH MỤC BẢNG.....	iv
DANH MỤC HÌNH	v
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1. VẬT LIỆU TiO_2	3
1.1.1. Giới thiệu về TiO_2	3
1.1.2. Cơ chế của phản ứng quang xúc tác với TiO_2	4
1.1.3. Giới thiệu về vật liệu TiO_2 biến tính.....	7
1.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP BIẾN TÍNH TiO_2	7
1.2.1. Biến tính TiO_2 bởi nguyên tố kim loại.....	7
1.2.2. Biến tính TiO_2 bởi nguyên tố phi kim.....	9
1.2.3. Biến tính TiO_2 bởi hỗn hợp nguyên tố kim loại và phi kim	9
1.2.4. Biến tính TiO_2 với chất bán dẫn khác.....	9
1.3. MỘT SỐ KẾT QUẢ CỦA XÚC TÁC QUANG BIẾN TÍNH.....	11
1.3.1. Hiệu quả khi biến tính TiO_2 bởi nguyên tố kim loại.....	11
1.3.2. Hiệu quả khi biến tính TiO_2 bởi nguyên tố phi kim	12
1.4. GIỚI THIỆU VỀ CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ TRONG NƯỚC.....	13
1.4.1. Nguồn gốc phát sinh	13
1.4.2. Thực trạng	13
1.4.3. Khái quát về thuốc nhuộm	14
1.4.4. Tổng quan về Methylene Blue (MB)	14
1.4.5. Tổng quan về Rhodamine B (RhB)	16
1.5. NỘI DUNG TẬP TRUNG NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN VĂN.....	17

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP, KỸ THUẬT NGHIÊN CỨU	18
2.1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	18
2.1.1. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)	18
2.1.2. Phương pháp chụp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS)	20
2.1.3. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	20
2.1.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	21
2.1.3. Phương pháp đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR	23
2.1.4. Phương pháp quang phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến UV-Vis DRS	25
2.1.5. Phương pháp quang phổ hấp phụ phân tử UV-Vis	26
2.2. THỰC NGHIỆM.....	33
2.2.1. Dụng cụ, thiết bị và hóa chất.....	33
2.2.2. Chế tạo vật liệu.....	34
2.2.3. Khảo sát đặc tính vật liệu.....	36
2.2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu.....	36
2.2.5. Khảo sát khả năng xử lý chất hữu cơ ô nhiễm của vật liệu	36
2.2.6. Nghiên cứu cơ chế xúc tác	37
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	38
3.1. Đặc tính của vật liệu tổng hợp bằng phương pháp tẩm ướt.....	38
3.1.1. Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD)	38
3.1.2. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM).....	40
3.1.3. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) .. Error! Bookmark not defined.	
3.1.4. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR..... Error! Bookmark not defined.	
3.1.5. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến UV-Vis DRS	43
3.1.6. Khả năng hấp phụ của vật liệu	44
3.1.7. Khả năng xử lý chất hữu cơ ô nhiễm của vật liệu.....	45

3.1.8. Cơ chế xử lý chất hữu cơ ô nhiễm của vật liệu.....	48
3.2. Đặc tính của vật liệu tổng hợp bằng phương pháp sol-gel	50
3.2.1. Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD)	50
3.2.2. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM).....	51
3.2.3. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)	52
3.2.3. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM	55
3.2.3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR.....	56
3.2.4. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến UV-Vis DRS.....	57
3.2.4. Khả năng xử lý chất hữu cơ ô nhiễm của vật liệu.....	58
KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ.....	59
TÀI LIỆU THAM KHẢO	60

Copies for internal use only in Phenikha University

LỜI CẢM ƠN

Luận văn đã được hoàn thành tại khoa Công nghệ sinh học, hóa học và kỹ thuật môi trường, trường Đại học Phenikaa. Trước tiên, em xin được bày tỏ sự biết ơn tới hai thầy là TS. Đặng Viết Quang và TS. Trần Văn Tân đã hướng dẫn tận tình, tạo điều kiện thuận lợi nhất để giúp em hoàn thành tốt luận văn.

Em xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các thầy giáo, cô giáo, cán bộ, nhân viên, các nghiên cứu viên trong khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường nói riêng và trường Đại học Phenikaa nói chung đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình học tập và hoàn thiện luận văn.

Cuối cùng, em xin bày tỏ sự cảm ơn sâu sắc tới những người thân trong gia đình, bạn bè, đồng nghiệp đã luôn tin tưởng, động viên, sẵn sàng giúp đỡ, tạo mọi điều kiện thuận lợi để em có thể hoàn thành tốt luận văn này.

Quá trình nghiên cứu có khối lượng công việc lớn, thời gian nghiên cứu có hạn, khả năng nghiên cứu còn nhiều hạn chế, dù bản thân đã rất cố gắng nhưng chắc chắn luận văn còn nhiều thiếu sót. Rất hoan nghênh và mong muốn nhận được những ý kiến đóng góp từ quý thầy giáo, cô giáo và bạn đọc để ngày càng hoàn thiện.

Xin chân thành cảm ơn!

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận văn này là công trình nghiên cứu do tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của hai thầy là TS. Đặng Viết Quang và TS. Trần Văn Tân. Các số liệu và kết quả nghiên cứu, bao gồm phần phụ lục trong luận văn, là trung thực và khách quan, đã được sự đồng ý của cơ sở nơi nghiên cứu. Nghiên cứu này không trùng lặp với bất kỳ nghiên cứu nào khác đã được công bố.

Hà Nội, ngày 10 tháng 04 năm 2024

Phạm Tuấn Anh

Copies for internal use only in Phenikaa University

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Từ đầy đủ	Nghĩa tiếng Việt
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy	Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
MB	Methylene Blue	Xanh metylen
MO	Methyl orange	Metyl da cam
RhB	Rhodamine B	Rhodamin B
SEM	Scanning Electronic Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
UV-Vis	Ultra violet – Visible	Quang phổ tử ngoại – khả kiến
UV-Vis DRS	UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy	Quang phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiều xạ tia X

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Đặc điểm một số vật liệu TiO_2 biến tính	10
<i>Bảng 1.2. Hiệu quả của một số vật liệu TiO_2 biến tính.....</i>	<i>11</i>
Bảng 3.2. Kết quả xây dựng đường chuẩn MB.....	30
Bảng 3.3. Kết quả số liệu xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ RhB	31
Bảng 2.1. Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu.....	33
<i>Bảng 2.2. Lượng chất sử dụng chế tạo vật liệu</i>	<i>35</i>
<i>Bảng 2.2. Lượng chất sử dụng chế tạo vật liệu</i>	<i>35</i>
<i>Bảng 3.1. Thành phần pha của vật liệu</i>	<i>39</i>
<i>Bảng 3.1. Thành phần các nguyên tố của vật liệu</i>	<i>54</i>

Copies for internal use only in Phenikaa University

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể các dạng thù hình của TiO_2	3
Hình 1.2. Cơ chế phản ứng quang xúc tác của vật liệu TiO_2 khi được chiếu sáng [9]	5
Hình 1.3. Công thức cấu tạo MB [36].....	15
Hình 1.4. Dung dịch MB.....	15
Hình 1.5. Công thức cấu tạo RhB	16
Hình 1.6. Dung dịch RhB.....	16
Hình 2.1. Sơ đồ tương tác giữa chùm điện tử với vật liệu	19
Hình 2.2. Thiết bị đo SEM Hitachi TM4000Plus	20
Hình 2.3. Sơ đồ minh họa nhiễu xạ tia X trên các mặt tinh thể	22
Hình 2.4. Máy đo phổ nhiễu xạ tia X Miniflex 600 Rigaku.....	23
Hình 2.5. Thiết bị đo phổ hồng ngoại FT-IR Spectrum Two, Perkin Elmer	24
Hình 2.6. Thiết bị đo quang phổ UV-Vis DRS, Ocean	26
Hình 2.7. Sơ đồ thiết bị quang phổ UV-Vis.....	27
Hình 2.8. Máy đo quang phổ UV-Vis Jenway 6850	28
Hình 2.9. Đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc mật độ quang D vào nồng độ C	29
Hình 2.10. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir	Error! Bookmark not defined.
Hình 2.11. Sự phụ thuộc C_e/q_e vào C_e	Error! Bookmark not defined.
Hình 2.12. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich....	Error! Bookmark not defined.
Hình 3.1. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu	51
Hình 3.2. Kết quả đo EDS của mẫu M1	52
Hình 3.3. Phổ XRD của các mẫu vật liệu	38
Hình 3.6. Phổ FT-IR của các mẫu vật liệu	Error! Bookmark not defined.
Hình 3.7. Phổ UV-Vis DRS ở bước sóng a) 200 – 800 nm; b) 350 – 460 nm	43
Hình 3.8. Quang phổ MB ở nồng độ 1 mg/L	29
Hình 3.9. Đường chuẩn xác định nồng độ MB	30
Hình 3.10. Phổ RhB trong khoảng bước sóng 400 – 700 nm	31
Hình 3.11. Đường chuẩn xác định nồng độ RhB	32
Hình 3.12. Khả năng hấp phụ MB	44
Hình 3.13. Khả năng phân hủy MB	45
Hình 3.14. Khả năng phân hủy RhB	47

MỞ ĐẦU

Với sự phát triển không ngừng của xã hội, môi trường sống của chúng ta đang ngày càng bị ô nhiễm. Quá trình đô thị hóa, công nghiệp hóa đã làm phát thải ra môi trường số lượng lớn các hợp chất hữu cơ, trong số đó có nhiều hợp chất gây ô nhiễm nghiêm trọng môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Vì vậy, vấn đề xử lý các hợp chất ô nhiễm này là rất cần thiết. Điều này đòi hỏi các nhà khoa học phải nghiên cứu các phương pháp để xử lý các chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường nước.

Trong khoảng thời gian gần đây, vật liệu quang xúc tác được xem là một hướng nhiều tiềm năng cung cấp năng lượng sạch và xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm. Điều đặc biệt của xúc tác loại này là khi được ánh sáng chiếu tới sẽ có khả năng phân hủy chất hữu cơ độc hại thành những chất không gây hại đến môi trường (như: CO_2 , H_2O ...). Điều này đặc biệt hữu ích khi chi cần năng lượng từ ánh sáng là đã có thể xử lý các hợp chất hữu cơ này [1].

Các vật liệu được dùng làm xúc tác quang chủ yếu là những vật liệu bán dẫn. Theo lý thuyết vùng, trong kim loại có một vùng gồm những orbital phân tử liên kết đã được điền đầy các electron - được gọi là vùng hoá trị (valence band) và một vùng gồm những orbital phân tử phản liên kết còn trống electron - được gọi là vùng dẫn (conduction band). Hai vùng này bị chia cắt bởi hố năng lượng ngăn cách được gọi là vùng cấm (band gap), cũng chính là độ chênh lệch về năng lượng giữa hai vùng nói trên. Vào năm 1967, Fujishima và Honda [2] đã phát hiện ra khả năng phân tách nước bằng quang xúc tác của TiO_2 (titanium dioxide) và công bố công trình của họ vào năm 1972 trên tạp chí Nature. Từ đó đến nay, các vật liệu xúc tác quang đã được rất nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [1].

Mặc dù hiện nay có rất nhiều chất xúc tác quang nhưng TiO_2 vẫn là một trong các chất quang xúc tác phổ biến vì thân thiện với môi trường, có trữ lượng lớn, bền hóa học, hiệu quả về chi phí và có năng lượng vùng cấm thích hợp [3]. Đã có nhiều

ngiên cứu khám phá rõ ràng về các quá trình cơ bản của quang xúc tác TiO_2 [4]. Do vậy, TiO_2 là chất thích hợp ứng dụng trong xử lý môi trường.

Khi có ánh sáng tử ngoại, một số điện tử và lỗ trống tham gia các phản ứng oxi hóa - khử với các phân tử O_2 và H_2O hấp phụ trên bề mặt TiO_2 để tạo ra các gốc tự do có khả năng oxi hóa mạnh, phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm. Tuy nhiên, hạn chế của xúc tác quang TiO_2 là chỉ có hoạt tính trong điều kiện chiếu sáng vùng tử ngoại, chiếm chưa tới 5% năng lượng ánh sáng mặt trời, nên khó có khả năng ứng dụng rộng rãi, ít hiệu quả về mặt sử dụng năng lượng và làm tăng giá thành. Vì vậy, xu hướng hiện nay là biến tính TiO_2 để nâng cao khả năng ứng dụng trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Đến nay, đã có nhiều nghiên cứu biến tính TiO_2 bởi các cation kim loại chuyển tiếp hay bởi các phi kim. Trong số đó, TiO_2 được biến tính bởi các kim loại đã cho thấy kết quả tốt, tăng cường tính chất quang xúc tác. Xét về tính an toàn và bảo vệ môi trường thì Ag và W có nhiều ưu điểm [5], [6]. Vì vậy, đề tài: “Nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác quang $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Ag}$ và ứng dụng xử lý một số hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong nước” đã được lựa chọn.

Đề tài có hai mục tiêu nghiên cứu:

- 1) Tổng hợp vật liệu xúc tác quang $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Ag}$ để nâng cao khả năng xúc tác so với TiO_2 chưa biến tính.
- 2) Sử dụng vật liệu xúc tác quang $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Ag}$ để xử lý một số chất hữu cơ ô nhiễm trong nước.

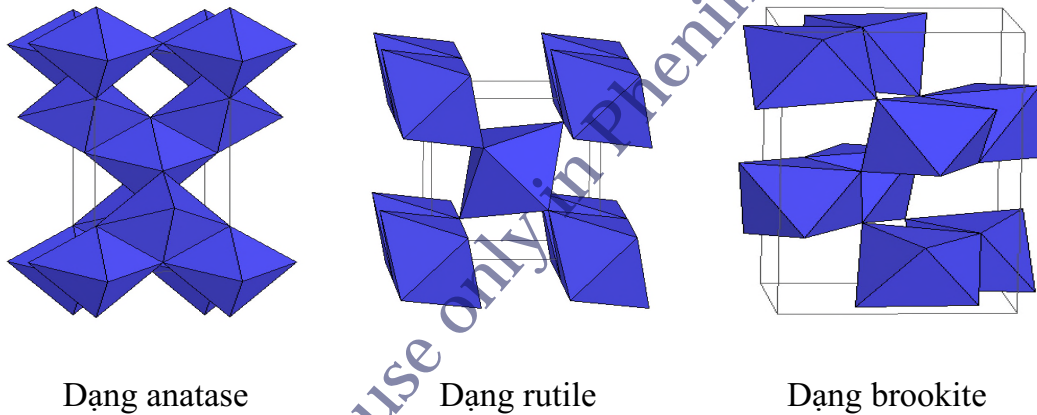
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. VẬT LIỆU TiO_2

1.1.1. Giới thiệu về TiO_2

TiO_2 là chất rắn màu trắng, khi đun nóng có màu vàng, khi làm lạnh thì trở lại màu trắng. Tinh thể TiO_2 có độ cứng cao, khó nóng chảy ($T_{nc} = 1870\text{ }^\circ\text{C}$).

Trong tự nhiên, TiO_2 có bốn dạng thù hình gồm: dạng vô định hình cùng ba dạng tinh thể là anatase (tetragonal), rutile (tetragonal) và brookite (orthorhombic). Dạng anatase và rutile thường được sử dụng làm quang xúc tác. Cấu trúc tinh thể của ba dạng thù hình anatase, rutile và brookite được đưa ra trong hình 1.1.



Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể các dạng thù hình của TiO_2

Rutile là dạng bền và phổ biến nhất của TiO_2 , có mạng lưới tứ phương trong đó mỗi ion Ti^{4+} được ion O^{2-} bao quanh kiểu bát diện, đây là kiến trúc điển hình của hợp chất có công thức MX_2 , anatase và brookite là các dạng giả bền và chuyển thành rutile khi nung nóng.

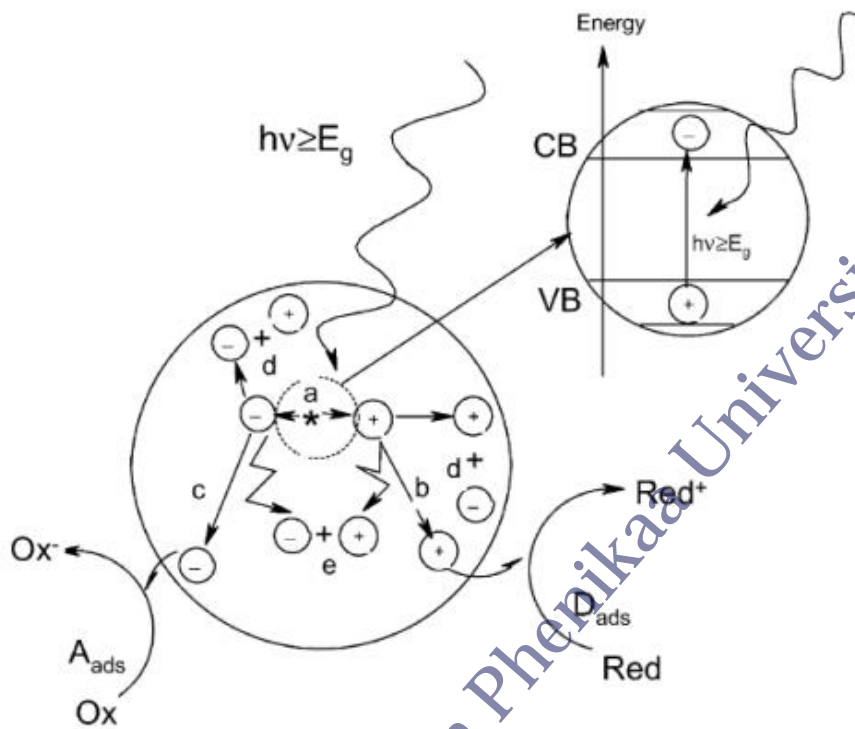
TiO_2 ở dạng anatase có hoạt tính quang hóa cao hơn các dạng tinh thể khác, điều này được giải thích dựa vào cấu trúc vùng năng lượng. Như chúng ta đã biết, trong cấu trúc của chất rắn có 3 miền năng lượng là vùng hóa trị, vùng cấm và vùng dẫn. Tất cả các hiện tượng hóa học xảy ra đều là do sự dịch chuyển electron giữa các vùng với nhau. Anatase có năng lượng vùng cấm là 3,2 eV, tương đương với một lượng tử ánh sáng có bước sóng 388 nm. Rutile có năng lượng vùng cấm là 3,0 eV

tương đương với một lượng tử ánh sáng có bước sóng 414 nm. Vùng dẫn của rutile có giá trị gần với thế khử nước thành khí hydro ($E_0 = 0,0$ V), trong khi với anatase thì cao hơn mức này một chút, tức là một thế khử mạnh hơn. Vì vậy, dạng anatase có khả năng khử O_2 thành $O_2^{\bullet-}$ còn rutile thì không. Hai dạng $O_2^{\bullet-}$ và $\bullet OH$ có hoạt tính oxi hóa rất mạnh, giúp phân hủy hoàn toàn chất hữu cơ thành H_2O và CO_2 .

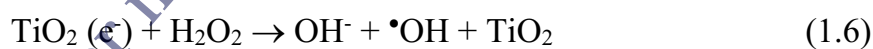
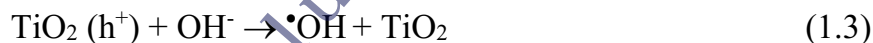
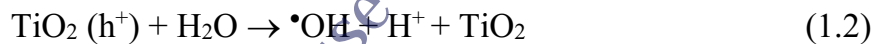
Kích thước hạt và thành phần pha TiO_2 cũng ảnh hưởng nhiều đến khả năng xúc tác quang hoá [7]. Bột TiO_2 có kích thước càng nhỏ thì hoạt tính xúc tác càng cao. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng TiO_2 dạng bột kích thước nano mét có tỉ lệ anatase/rutile thích hợp cho hoạt tính xúc tác cao nhất [8]. Điều này có thể giải thích do mức năng lượng vùng dẫn của anatase và rutile gần bằng nhau. Các electron trên vùng dẫn của dạng anatase sẽ nhảy xuống vùng dẫn của dạng rutile có mức năng lượng thấp hơn. Điều này giúp hạn chế sự tái kết hợp của các electron và các lỗ trống.

1.1.2. Cơ chế của phản ứng quang xúc tác với TiO_2

Nguyên lý cơ bản về khả năng quang xúc tác trên các chất bán dẫn là khi được kích thích bởi ánh sáng có năng lượng lớn hơn hay bằng độ rộng vùng cấm của chất bán dẫn sẽ tạo ra cặp electron - lỗ trống (e^- , h^+) ở vùng dẫn và vùng hóa trị. Những cặp electron - lỗ trống này sẽ di chuyển ra bề mặt để thực hiện phản ứng oxi hóa - khử. Các lỗ trống có thể tham gia trực tiếp vào phản ứng oxi hóa các chất độc hại, hoặc có thể tham gia vào giai đoạn trung gian tạo thành các gốc tự do hoạt động $O_2^{\bullet-}$ và $\bullet OH$. Tương tự như thế các electron sẽ tham gia vào các quá trình khử tạo thành các gốc tự do. Các gốc tự do sẽ tiếp tục oxi hóa các chất hữu cơ bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác thành sản phẩm cuối cùng không độc hại là CO_2 và H_2O . Cơ chế xảy ra như sau:



Hình 1.2. Cơ chế phản ứng quang xúc tác của vật liệu TiO_2 khi được chiếu sáng [9]



Từ các phương trình (1.2) - (1.4) ở trên ta thấy rằng điện tử chuyển từ chất hấp phụ sang TiO_2 . Từ phương trình (1.5) ta thấy phân tử O_2 có mặt trong môi trường sẽ nhận điện tử để trở thành $O_2^{\bullet -}$. Từ các phương trình trên cho thấy quá trình oxi hoá

phân huỷ chủ yếu phụ thuộc vào nồng độ của gốc OH^\bullet hấp phụ trên bề mặt TiO_2 (phương trình 1.2) và lượng oxi hoà tan (phương trình 1.5).

Sự bổ sung thêm H_2O_2 vào sẽ làm tăng hiệu quả phản ứng (phương trình 1.6) và gốc O_2^\bullet sinh ra cũng tham gia vào phản ứng (phương trình 1.7 và 1.9). Các gốc sinh ra có tính oxi hóa rất mạnh (chủ yếu là OH^\bullet và HO_2^\bullet).

Hợp chất hữu cơ sẽ bị hấp phụ trên bề mặt TiO_2 và bị oxi hoá bởi OH^\bullet và HO_2^\bullet . Các hợp chất hữu cơ trong dung dịch thường bị phân huỷ thành các sản phẩm trung gian trước khi tạo ra sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O .

Trong quá trình xúc tác quang, hiệu suất phản ứng có thể bị giảm bởi sự tái kết hợp của các electron và lỗ trống.



Trong đó, (SC) là tâm bán dẫn trung hoà và E là năng lượng được giải phóng ra dưới dạng bức xạ điện từ ($h\nu' \leq h\nu$) hoặc nhiệt.

Và hiệu suất lượng tử của quá trình quang xúc tác được tính bằng:

$$\Phi = \frac{k_c}{k_c + k_k} \quad (1.11)$$

Trong đó: k_c : tốc độ vận chuyển electron

k_k : tốc độ tái kết hợp của các electron và lỗ trống

Như vậy để tăng hiệu suất phản ứng quang xúc tác, có hai cách: thứ nhất tăng tốc độ vận chuyển điện tích và thứ hai là giảm tốc độ tái kết hợp của các electron và lỗ trống. Để thực hiện giảm tốc độ tái kết hợp, “bẫy điện tích” được sử dụng nhằm thúc đẩy sự bẫy điện tử và lỗ trống trên bề mặt, tăng thời gian tồn tại của electron và lỗ trống trong chất bán dẫn. Điều này giúp làm tăng hiệu quả của quá trình chuyển điện tích tới chất phản ứng. Bẫy điện tích có thể được tạo ra bằng cách biến tính bề mặt chất bán dẫn như đưa thêm ion kim loại, chất biến tính vào hoặc sự tổ hợp với các chất bán dẫn khác dẫn tới sự giảm tốc độ tái kết hợp điện tử - lỗ trống và kết quả là tăng hiệu suất lượng tử của quá trình quang xúc tác.

1.1.3. Giới thiệu về vật liệu TiO₂ biến tính

Khi có ánh sáng tử ngoại, một số điện tử và lỗ trống tham gia các phản ứng oxi hóa - khử với các phân tử oxi và nước hấp phụ trên bề mặt TiO₂ để tạo ra các gốc oxi tự do có khả năng oxi hóa mạnh, phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm. Tuy nhiên, hạn chế của xúc tác quang TiO₂ là chỉ có hoạt tính trong điều kiện chiếu sáng vùng tử ngoại, chiếm chưa tới 5% năng lượng ánh sáng mặt trời, nên khó có khả năng ứng dụng rộng rãi, ít hiệu quả về mặt sử dụng năng lượng và làm tăng giá thành. Vì vậy, xu hướng hiện nay là biến tính TiO₂ bằng cách pha tạp để nâng cao khả năng ứng dụng trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Các nhà nghiên cứu quan tâm nhiều đến việc thu hẹp bớt giá trị năng lượng vùng cấm của TiO₂ bằng cách đưa các ion kim loại và phi kim loại vào trong mạng lưới tinh thể TiO₂. Sự pha tạp TiO₂ có thể thực hiện trong quá trình hình thành tinh thể TiO₂ hoặc sau khi hình thành tinh thể TiO₂. Các phương pháp vật lý và hóa học thường dùng như: Phương pháp sol-gel, phương pháp thủy phân, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp tẩm ướt TiO₂ với dung dịch tiền chất kim loại, lắng đọng pha hơi hóa học (CVD), ...

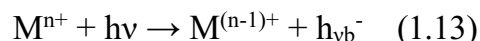
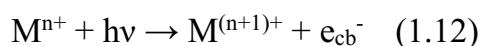
1.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP BIẾN TÍNH TiO₂

1.2.1. Biến tính TiO₂ bởi nguyên tố kim loại

Nhiều nhà nghiên cứu đã thành công khi biến tính TiO₂ bằng cách pha tạp các nguyên tố kim loại như: Ag, Ni, Co, Au, Cu, V, Ru, Fe, ... Việc này giúp tăng cường hoạt tính chất xúc tác bằng cách đẩy nhanh quá trình loại bỏ electron khỏi các hạt và chuyển chúng thành oxi phân tử [10].

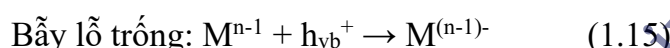
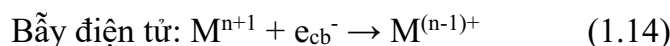
Pha tạp nguyên tố kim loại có nghĩa là một phần Ti trong TiO₂ được thay thế bằng kim loại khác. Sự pha tạp nguyên tố kim loại có thể ngăn chặn sự tái tổ hợp của các cặp electron – lỗ trống, điều này cho phép TiO₂ tạo ra nhiều electron và lỗ trống hơn. Do đó, hiệu suất quang xúc tác của TiO₂ được nâng cao.

Khi ion kim loại được kết hợp vào mạng tinh thể của TiO₂, các mức năng lượng tạp chất được hình thành trong vùng cấm của TiO₂ theo quá trình như sau:



Trong đó M và M^{n+1} lần lượt là kim loại và ion kim loại pha tạp.

Hơn nữa, sự trao đổi điện tử (lỗ trống) giữa ion kim loại và TiO_2 có thể làm thay đổi sự tái hợp điện tử - lỗ trống:



Mức năng lượng của $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ phải kém âm hơn cạnh vùng dẫn của TiO_2 , còn mức năng lượng của $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ phải dương hơn cạnh vùng hóa trị của TiO_2 . Đối với những phản ứng quang xúc tác, quá trình dịch chuyển hạt tải cũng quan trọng như quá trình bẫy hạt tải. Chỉ khi điện tử và lỗ trống bị bẫy được dịch chuyển tới bề mặt, phản ứng xúc tác quang mới có thể xảy ra. Do đó, ion kim loại phải được pha tạp gần bề mặt của hạt TiO_2 để sự dịch chuyển của điện tích được tốt hơn. Trong trường hợp pha tạp sâu, do sự dịch chuyển điện tử, lỗ trống tới bề mặt khó khăn hơn, ion kim loại thường “cư xử” như những tâm tái hợp. Hơn nữa, tồn tại nồng độ tối ưu của ion kim loại pha tạp, trên mức đó, quá trình quang xúc tác bị giảm do làm tăng cường sự tái hợp.

Từ năm 1993, Choi và cộng sự [11] đã thực hiện một nghiên cứu có hệ thống về các hạt nano TiO_2 được pha tạp 21 ion kim loại bằng phương pháp sol-gel. Nghiên cứu cho thấy, sự có mặt của các tạp chất ion kim loại ảnh hưởng đáng kể đến khả năng quang phản ứng, tốc độ tái kết hợp hạt tải điện và tốc độ truyền điện tử giữa các bề mặt.

Theo báo cáo của Sajid I. Mogal và cộng sự [12] hiệu quả quang xúc tác của TiO_2 được tăng cường đáng kể bằng cách pha tạp một ion kim loại thích hợp như: Ag, Ni, Co, Au, Cu, V, Ru, Fe, La, ...

Nghiên cứu của Ahadi và cộng sự [13] đã cho thấy rằng pha tạp Fe bằng phương pháp hợp kim cơ học có thể làm giảm tốc độ tái hợp của các cặp electron - lỗ trống đáng kể hơn so với pha tạp Cu.

1.2.2. Biến tính TiO₂ bởi nguyên tố phi kim

Các nhà nghiên cứu đã thử nghiệm biến tính TiO₂ bằng cách pha tạp nhiều loại phi kim khác nhau (như: S, N, C, P, I, ...) [14], [15], [16]. Pha tạp nguyên tố phi kim có nghĩa là một phần oxo trong TiO₂ được thay thế bằng phi kim khác. Không giống như các ion kim loại, các phi kim ít có khả năng hình thành các trung tâm tái hợp và do đó hiệu quả hoạt tính quang hoá được nâng cao hơn.

R. Asahi và cộng sự [16] pha tạp TiO₂ với nguyên tố N đã giúp mở rộng hoạt tính xúc tác sang vùng ánh sáng khả kiến của TiO₂. Morikawa và cộng sự [17] cũng tiến hành pha tạp TiO₂ với nguyên tố N cho kết quả tương tự. Điều này được lí giải là do mức năng lượng N-2p lai hóa với O-2p giúp làm giảm năng lượng vùng cấm.

Yuan và cộng sự [18] pha tạp thành công TiO₂ với nguyên tố C bằng phương pháp nung kết hợp thủy nhiệt.

Gao và cộng sự [19] đã tiến hành đồng pha tạp TiO₂ với nguyên tố N và S bằng phương pháp sol-gel cho kết quả là dải hấp thụ quang dịch chuyển sang vùng màu đỏ của ánh sáng khả kiến.

1.2.3. Biến tính TiO₂ bởi hỗn hợp nguyên tố kim loại và phi kim

Hạn chế của việc pha tạp đơn kim loại hoặc phi kim là sẽ hình thành các trung tâm tái hợp, làm giảm hiệu suất sinh hạt tải bằng kích thích quang. Do đó nhiều nghiên cứu đã biến tính TiO₂ bằng cách đồng pha tạp kim loại và phi kim loại nhằm loại bỏ các trung tâm tái hợp. Kết quả thực nghiệm cho thấy, đây là một phương pháp tốt để tạo ra xúc tác hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến.

Lí và cộng sự [20] đã tổng hợp thành công TiO₂ đồng pha tạp C và Mo cho hoạt tính quang xúc tác tốt đối với sự phân hủy của RhB và axeton dưới ánh sáng khả kiến.

1.2.4. Biến tính TiO₂ với chất bán dẫn khác

Phương pháp này sử dụng chất đồng xúc tác (hay còn gọi là xúc tác hỗ trợ, chất xúc tác sơ đồ Z) dựa trên việc tạo hỗn hợp composite của TiO₂ với các chất bán dẫn khác (chủ yếu là bán dẫn vô cơ). Khi sử dụng chất đồng xúc tác thích hợp, các hạt

mang điện (e^- , h^+) từ TiO_2 đều dễ dàng chuyển đến chất đồng xúc tác, tạo thuận lợi cho quá trình hình thành electron của hạt TiO_2 dưới ánh sáng kích thích liên tục diễn ra dẫn tới làm tăng hiệu suất lượng tử của hạt TiO_2 .

Trên thực tế, có nhiều công trình nghiên cứu sự biến tính hoạt tính quang của TiO_2 bằng các oxit bán dẫn như SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , In_2O_3 , CdS , ... Kết quả đều cho thấy việc dùng chất đồng xúc tác là phương pháp rất hiệu quả để hạn chế sự tái tổ hợp nhanh chóng của các điện tử.

Fallah Shojaei và cộng sự [21] đã tổng hợp thành công các hạt $WO_3/TiO_2/Fe_3O_4$ bằng phương pháp sol-gel.

Meng và cộng sự [22] đã điều chế được vật liệu TiO_2/CdS để tăng cường hoạt tính nhằm tách H_2 từ H_2O .

Một số kết quả sau khi biến tính TiO_2 được hệ thống trong bảng 1.1.

Bảng 1.1. Đặc điểm một số vật liệu TiO_2 biến tính

Mẫu	Phương pháp biến tính	Năng lượng vùng cấm (eV)	Tài liệu tham khảo
TiO_2 pha tạp Ag	Sol – gel	1,86	[23]
TiO_2 pha tạp Fe	Sol – gel	1,70	[24]
TiO_2 pha tạp Ni	Sol – gel	2,48	[25]
TiO_2 pha tạp Cu	Sol – gel	1,25	[25]
TiO_2 pha tạp N	Sol – gel	2,51	[26]
TiO_2 đồng pha tạp N và F	Thủy nhiệt	2,80	[27]
TiO_2 đồng pha tạp N và S	Sol – gel	2,89	[19]
TiO_2 đồng pha tạp N và Pd	Nung sản phẩm thủy phân	1,85	[28]
TiO_2 pha tạp WO_3	Thủy nhiệt	2,83	[29]
TiO_2 pha tạp CdS	Phản ứng trong dung dịch	2,19	[30]

1.3. MỘT SỐ KẾT QUẢ CỦA XÚC TÁC QUANG BIẾN TÍNH

1.3.1. Hiệu quả khi biến tính TiO₂ bởi nguyên tố kim loại

Theo nghiên cứu của Ahadi và cộng sự [13], dung dịch 2 mg/L MB đã bị mẫu TiO₂ pha tạp 2,5% khối lượng Fe phân hủy tới 78% sau 240 phút chiếu xạ ánh sáng khả kiến với năng lượng vùng cấm là 2,8 eV.

Gnanasekaran và cộng sự [31] đã pha tạp Mn, Co, Zr vào TiO₂ cho kết quả như bảng 1.2 dưới đây.

Bảng 1.2. Hiệu quả của một số vật liệu TiO₂ biến tính

Mẫu	Năng lượng vùng cấm (eV)	Khả năng phân hủy dưới ánh sáng tử ngoại (%)		Khả năng phân hủy dưới ánh sáng khả kiến (%)	
		MB sau 60 phút	MO sau 60 phút	MB sau 240 phút	MO sau 240 phút
TiO ₂ không pha tạp	3,25	72,4	65,3	6,2	4,1
TiO ₂ pha tạp Mn	2,93	93,6	85,2	73,2	65,2
TiO ₂ pha tạp Co	3,01	86,4	78,2	64,3	53,2
TiO ₂ pha tạp Zr	3,09	77,3	70,1	38,2	22,6

Bhatia và Dhir [32] đã tạo ra Bi-TiO₂ và Ni-TiO₂ bằng phương pháp sol-gel và thấy rằng tốc độ phân hủy tối đa của Ibuprofen bằng Bi-TiO₂ và Ni-TiO₂ lần lượt đạt 89% và 78%.

Khả năng quang hoạt của TiO₂ pha tạp kim loại có thể được giải thích bằng một mức năng lượng mới được đưa vào vùng cấm của TiO₂ do sự phân tán của các hạt nano kim loại trong nền TiO₂. Với TiO₂ pha tạp phi kim loại, một electron bị kích thích từ vùng hóa trị của oxi đến vùng dẫn bằng một mức năng lượng photon mới. Sau đó, các electron bị quang kích thích di chuyển đến vùng dẫn của titan, nơi chúng di chuyển về phía bề mặt của chất xúc tác cho các phản ứng oxi hóa khử. Một lợi ích nữa của pha tạp kim loại là khả năng các ion kim loại hoạt động như

một cái bẫy điện tử để ức chế sự tái hợp điện tử-lỗ trống trong quá trình di chuyển điện tích. Sự giảm tái hợp của các cặp electron-lỗ trống dẫn đến khả năng quang hóa được tăng cường dưới cả tia cực tím và ánh sáng khả kiến.

1.3.2. Hiệu quả khi biến tính TiO₂ bởi nguyên tố phi kim

Li và cộng sự [33] đã điều chế TiO₂ pha tạp N bằng phương pháp sol-gel, kết quả phân hủy thuốc nhuộm MO cho thấy tốc độ phân hủy của TiO₂ tinh khiết chưa đến 5% sau 180 phút dưới ánh sáng khả kiến, trong khi đó sử dụng N pha tạp là trên 95% sau 90 phút. Sự pha tạp N đã tăng cường đáng kể khả năng phân hủy MO dưới ánh sáng khả kiến vì N và Ti³⁺ hoạt động phối hợp với nhau để thu hẹp khoảng cách vùng cấm của TiO₂ pha tạp N.

Jyothi và cộng sự [27] điều chế TiO₂ đồng pha tạp N và F bằng phương pháp thủy nhiệt để loại bỏ bromoethane trong dung dịch. Yếu tố pha tạp đã ức chế sự tái hợp electron - lỗ trống quang sinh để tạo ra gốc hydroxyl (•OH). Tốc độ loại bỏ bromoethane trong 90 phút tăng từ 54% với TiO₂ tinh khiết lên 94% với TiO₂ đồng pha tạp N và F.

Rahbar và cộng sự [34] điều chế vật liệu tổng hợp từ chấm lượng tử carbon (CQD)/TiO₂ đồng pha tạp S và N bằng phương pháp thủy nhiệt. Tỷ lệ phân hủy của AR88 có tính axit (thuốc nhuộm azo) dưới bức xạ ánh sáng khả kiến là 54%, cao hơn so với TiO₂ tinh khiết. Họ cũng báo cáo rằng CQD cho phép tách điện tích do đặc tính vận chuyển điện tử. Ngoài ra, nhóm chức bề mặt đã tạo dung lượng hấp phụ cao hơn trên bề mặt chất xúc tác giúp thúc đẩy phản ứng quang xúc tác.

Mặc dù pha tạp các nguyên tố phi kim giúp mở rộng hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến của TiO₂, nhưng khi đó khoảng cách vùng cấm giảm. Kết quả là khả năng oxy hóa của TiO₂ bị giảm, các chất bị hấp phụ không thể bị phân hủy hoàn toàn. Vì vậy, sự phát triển của pha tạp phi kim vẫn còn nhiều vấn đề phải giải quyết.

1.4. GIỚI THIỆU VỀ CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ TRONG NƯỚC

1.4.1. Nguồn gốc phát sinh

Hàng năm, hàng triệu tấn chất hữu cơ trên toàn cầu được sản xuất ra với mục đích đa dạng nhằm phục vụ nhu cầu sản xuất và sinh hoạt của con người. Cùng với đó, một lượng không nhỏ các chất hữu cơ chưa xử lý bị phát tán ra ngoài môi trường đặc biệt là môi trường nước.

Trong những năm gần đây, đất nước ta ngày càng phát triển, nền công nghiệp đang có sự phát triển mạnh mẽ làm thay đổi bộ mặt đất nước. Tuy nhiên, một trong những vấn đề đặt ra cho các nước đang phát triển trong đó có Việt Nam là giảm thiểu môi trường ô nhiễm từ các chất độc hại do nền công nghiệp tạo ra. Trong nước thải của một số ngành như: công nghiệp giấy, dệt nhuộm, sản xuất dược phẩm, chế biến thực phẩm,... thường còn nhiều chất hữu cơ chưa xử lý triệt để, gây ô nhiễm nghiêm trọng môi trường nước.

Dựa vào đặc điểm dễ bị phân hủy có thể chia các chất này thành hai nhóm:

Các chất hữu cơ dễ bị phân hủy: các chất chứa protein, glucit, chất. Đây là các chất gây ô nhiễm chính có nhiều trong nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp.

Các chất hữu cơ khó bị phân hủy: chất hữu cơ loại này thường chứa vòng thơm, các chất đa vòng ngưng tụ và các hợp chất hữu cơ chứa clo. Đa phần các chất này là các hợp chất hữu cơ tổng hợp, khó phân hủy trong điều kiện môi trường tự nhiên, lưu trữ lâu dài trong cơ thể sinh vật gây độc tích lũy.

1.4.2. Thực trạng

Tại nhiều quốc gia, vẫn có một lượng lớn nước thải chưa qua xử lý được xả trực tiếp hoặc gián tiếp ra ngoài môi trường hằng ngày, gây ô nhiễm nghiêm trọng nguồn nước. Hậu quả trước tiên là gây mất cân bằng sinh thái, một số loài sinh vật bị biến mất do không thích nghi được với nguồn nước bị ô nhiễm, tiếp đến là ảnh hưởng đến sức khỏe con người, gây ra các bệnh như: da liễu, tiêu hóa, ...

Cùng với sự phát triển của đất nước ta, ngành công nghiệp dệt nhuộm ngày

càng có nhiều nhà máy mới ra đời. Hiện nay, ngành công nghiệp dệt nhuộm nước ta có những bước phát triển mạnh mẽ, tạo ra nhiều sản phẩm đa dạng có chất lượng cao, đáp ứng nhu cầu ngày càng tăng của thị trường trong và ngoài nước. Với đặc thù là ngành sử dụng nhiều nước và khối lượng lớn hóa chất, nước thải ngành dệt nhuộm có mức ô nhiễm cao, ảnh hưởng xấu tới môi trường.

Vì vậy, ô nhiễm môi trường do nước thải ngành dệt nhuộm rất cần có giải pháp xử lý và là nhiệm vụ thiết yếu.

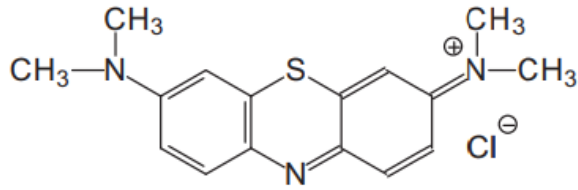
1.4.3. Khái quát về thuốc nhuộm

Thuốc nhuộm là những hợp chất hữu cơ mang màu (có nguồn gốc tự nhiên hay tổng hợp) rất đa dạng về màu sắc cũng như chủng loại, hấp thụ mạnh một phần nhất định của quang phổ ánh sáng nhìn thấy và có khả năng nhuộm màu, nghĩa là có thể gắn màu trực tiếp cho các vật liệu khác.

Theo thuyết mang màu của O.N. Witt được thành lập vào năm 1876 thì màu sắc của các hợp chất hữu cơ về cơ bản là do sự hiện diện của các nhóm mang màu trong phân tử, đó là những nhóm nguyên tử không bão hòa [35]. Nhóm mang màu là những nhóm chứa các nối đôi liên hợp với hệ điện tử không cố định. Những nhóm mang màu quan trọng là: $-C=C-$ (nhóm etylen); $-N=N-$ (nhóm azo); $-C=N$ (nhóm azo metyl); $-N=O$ (nhóm nitrozo); $-NO_2$ (nhóm nitro); $=C=O$ (nhóm cacbonyl). Ngoài ra, còn có các nhóm trợ màu giúp màu sắc sâu hơn. Nhóm trợ màu là những nhóm cho hoặc nhận điện tử như: $-NH_2$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$, ... đóng vai trò tăng cường màu bằng cách dịch chuyển năng lượng của hệ điện tử.

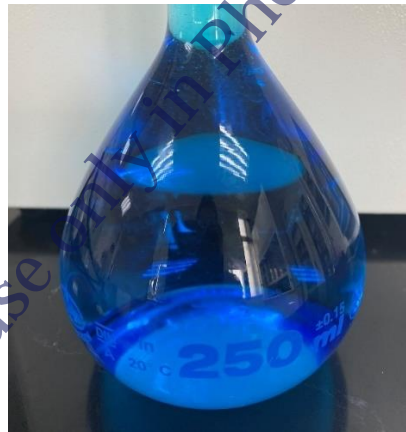
1.4.4. Tổng quan về Methylene Blue (MB)

MB tồn tại ở thể rắn có màu xanh lá cây đậm, không mùi, khi hòa tan vào nước tạo dung dịch màu xanh lam. MB khó tan trong nước lạnh và rượu etylic, dễ tan hơn khi đun nóng. MB có công thức phân tử là $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, khối lượng phân tử là 319,85 g/mol. MB thuộc họ thiozin, phân ly trong nước dưới dạng cation (MB^+).



Hình 1.3. Công thức cấu tạo MB [36]

MB được sử dụng rộng rãi trong các ngành nhuộm vải, nilon, sản xuất mực in, kiểm nghiệm đánh giá chất lượng bê tông, vữa, và y học. Trong thủy sản, MB được sử dụng vào giữa thế kỉ XIX để điều trị các bệnh về vi khuẩn, nấm và kí sinh trùng. Ngoài ra, MB cũng được cho là hiệu quả trong việc chữa bệnh máu nâu do Met-hemoglobin quá nhiều trong máu.



Hình 1.4. Dung dịch MB

MB hấp thụ mạnh bởi các loại đất khác nhau. Trong môi trường nước, MB bị hấp thụ vào vật chất lơ lửng, bùn đáy ao và không có khả năng bay hơi ra ngoài môi trường nước hay ở bề mặt nước. Khi ước lượng chỉ số tích lũy sinh học, cơ quan Bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (EPA) cho rằng MB không có sự tích lũy sinh học trong thủy sinh vật. Nếu MB tiếp xúc trực tiếp với mắt, nó có thể gây thương tích vĩnh viễn cho động vật và con người. Sử dụng trực tiếp nước chứa MB có thể dẫn đến tiêu chảy, nôn mửa, buồn nôn, viêm nhiễm dạ dày, mê sảng và đổ mồ hôi nhiều.

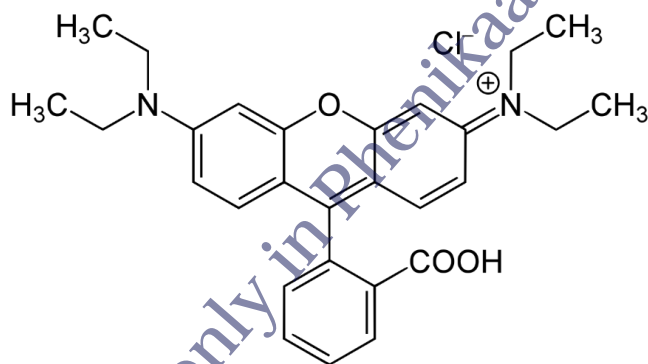
1.4.5. Tổng quan về Rhodamine B (RhB)

RhB là một trong những thuốc nhuộm được sử dụng chủ yếu để nhuộm len, lụa và làm laser công suất màu. Ngoài ra, RhB còn được dùng để nhuộm tế bào trong công nghệ sinh học.

Công thức phân tử: $C_{25}H_{31}N_2O_3Cl$.

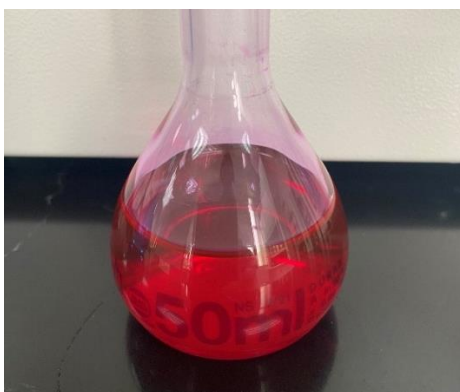
Khối lượng phân tử: 479,02 g/mol.

Công thức cấu tạo của RhB:



Hình 1.5. Công thức cấu tạo RhB

RhB là những tinh thể màu xanh lá đậm, nhiệt độ nóng chảy khoảng 210°C đến 211°C. RhB là một thuốc nhuộm lưỡng tính, độc hại, tan tốt trong methanol, ethanol, nước (khoảng 50 g/l).



Hình 1.6. Dung dịch RhB

Dung dịch RhB trong nước và trong ethanol có màu đỏ, ánh xanh, phát quang mạnh, đặc biệt trong các dung dịch loãng, phát quang trong vùng bước sóng 550 nm đến 650 nm. RhB khi tan trong nước có màu hồng và hấp thụ mạnh ở 2 bước sóng 517 nm và 552 nm, pH từ 1,5 – 2,5.

RhB gây độc cấp và mãn tính. Qua tiếp xúc gây dị ứng hoặc làm mẩn ngứa da, mắt... Qua đường hô hấp gây ho, ngứa cổ, khó thở, đau ngực. Qua đường tiêu hóa gây nôn mửa, có hại cho gan và thận. Nếu tích tụ dần trong cơ thể gây nhiều tác hại đối với gan, thận, hệ sinh sản, hệ thần kinh cũng như có thể gây ung thư [37].

1.5. NỘI DUNG TẬP TRUNG NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN VĂN

Các nghiên cứu đã có thường tập trung biến tính TiO_2 bởi một nguyên tố kim loại hay phi kim hoặc hỗn hợp kim loại và phi kim. Số lượng nghiên cứu biến tính TiO_2 bởi hai nguyên tố kim loại còn chưa nhiều. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng: Ag và W có nhiều ưu điểm về hiệu quả, tính an toàn và bảo vệ môi trường [5], [6]. Vì vậy, luận văn này tập trung vào việc biến tính TiO_2 bởi hai nguyên tố kim loại là Ag và W.

Để nghiên cứu có tính khả thi cao khi áp dụng trong thực tiễn thì xu hướng tất yếu là sử dụng các phương pháp đơn giản, chi phí không cao, có thể sản xuất lượng lớn. Theo đánh giá hiện tại về tính hiệu quả và chi phí thì vật liệu TiO_2 biến tính thích hợp cho các hệ thống xử lý chất hữu ô nhiễm quy mô nhỏ [1]. Có nhiều phương pháp biến tính TiO_2 như: sol-gel, thủy phân, thủy nhiệt, tẩm ướt TiO_2 với dung dịch tiền chất kim loại, lắng đọng pha hơi hóa học (CVD), sử dụng vi sóng, ... Trong số đó, phương pháp sol-gel là phương pháp đáp ứng tốt các yêu cầu đó.

Vì vậy, nghiên cứu này sử dụng hai phương pháp là tẩm ướt và sol-gel để chế tạo vật liệu xúc tác quang $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Ag}$. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua sự phân hủy hai chất hữu cơ ô nhiễm là MB và RhB.

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP, KỸ THUẬT NGHIÊN CỨU

2.1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1.1. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)

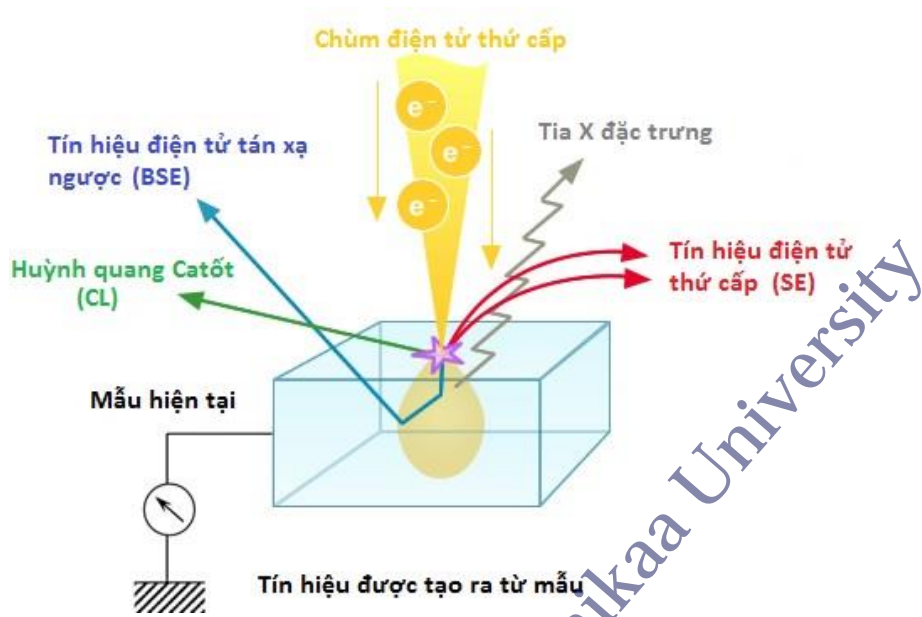
Kính hiển vi điện tử quét là một loại kính hiển vi điện tử có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử (chùm các electron) hẹp quét trên bề mặt mẫu. Việc tạo ra ảnh của mẫu vật được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu.

Để tăng độ phóng đại của phương pháp hiển vi, thay vì dùng chùm sáng, người ta dùng chùm điện tử để quan sát. Các điện tử có xung lượng tương ứng bước sóng ngắn hơn nhiều ($3,7 \cdot 10^{-3}$ nm tại 100 keV) so với ánh sáng khả kiến (từ 400 – 700 nm), nhờ đó, kính hiển vi điện tử có độ phân giải tốt hơn nhiều so với hiển vi quang học [38].

Điện tử thứ cấp (secondary electron – SE): là chế độ ghi ảnh thông dụng nhất của SEM, chùm điện tử thứ cấp có năng lượng thấp (thường nhỏ hơn 50 eV) phát ra từ bề mặt mẫu với độ sâu vài nm, chúng tạo ra ảnh hai chiều của bề mặt mẫu.

Điện tử tán xạ ngược (backscattered electron – BSE): là chùm điện tử ban đầu khi tương tác với bề mặt mẫu bị bật ngược trở lại, do đó chúng thường có năng lượng cao. Sự tán xạ này phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học ở bề mặt mẫu, do đó ảnh sử dụng điện tử tán xạ ngược rất hữu ích cho phân tích về độ tương phản trong thành phần hóa học.

Các thiết bị SEM thế hệ mới có thể phân tích được đồng thời 2 loại tín hiệu trên.



Hình 2.1. Sơ đồ tương tác giữa chùm điện tử với vật liệu

Ảnh SEM có thể cung cấp các thông tin:

- Ảnh topo (topography): ảnh SEM cho biết đặc điểm hình dáng bề mặt
- Hình thái cấu trúc (morphology): ảnh SEM cung cấp thông tin về sự kết tinh, kích thước hạt, cho phép quan sát vi cấu trúc.
- Thành phần cấu tạo: ảnh SEM cho biết thành phần pha, sự tương tác giữa các pha, sự phân bố và tỷ lệ giữa các thành phần cấu tạo.

Một số phân tích kèm theo SEM:

- Huỳnh quang catot: là các ánh sáng phát ra do tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu. Phép phân tích này rất phổ biến và hữu ích cho việc phân tích các tính chất quang, điện của vật liệu.
- Phân tích phổ tia X: tương tác giữa điện tử với vật chất có thể sản sinh phổ tia X đặc trưng, rất hữu ích cho phân tích thành phần hóa học của vật liệu.

Yêu cầu đối với mẫu đo: mẫu đo phải ở thể rắn, dạng khối, màng hay bột có kích thước phù hợp, đồng thời phải chịu được điều kiện làm việc trong chân không.



Hình 2.2. Thiết bị đo SEM Hitachi TM4000Plus

Thiết bị đo SEM Hitachi TM4000Plus được tích hợp máy quang phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) cho phép phân tích nguyên tố của các mẫu đo.

2.1.2. Phương pháp chụp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS)

Khi chùm tia X có năng lượng cao được chiếu vào vật rắn, nó sẽ đâm xuyên sâu vào nguyên tử vật rắn và tương tác với các lớp điện tử bên trong của nguyên tử, làm các điện tử nhảy lên mức có năng lượng cao hơn. Khi đó, các điện tử ở các lớp ngoài nhảy về điền vào chỗ trống và phát ra năng lượng dư dưới dạng tia X tán xạ ngược. Tùy theo điện tử nhảy về lớp nào mà ta thu được năng lượng tán xạ có giá trị xác định, tương ứng với các peak được ghi trên phổ EDS. Giá trị năng lượng này phụ thuộc vào bản chất của từng nguyên tố hóa học. Vì vậy, dựa trên phổ tán xạ năng lượng tia X, có thể xác định được thành phần hóa học của mẫu vật rắn cả về định tính và định lượng.

2.1.3. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Nguyên tắc tạo ảnh trong TEM tương tự trong SEM. Khi một chùm electron được gia tốc bởi điện áp cao xuyên qua một mẫu mỏng, chúng sẽ tương tác với các nguyên tử trong mẫu. Chùm tia truyền qua mẫu được khuếch đại thành ảnh hiển vi điện tử. Phân tích các ảnh hiển vi điện tử này cho thấy thông tin về kích thước, hình

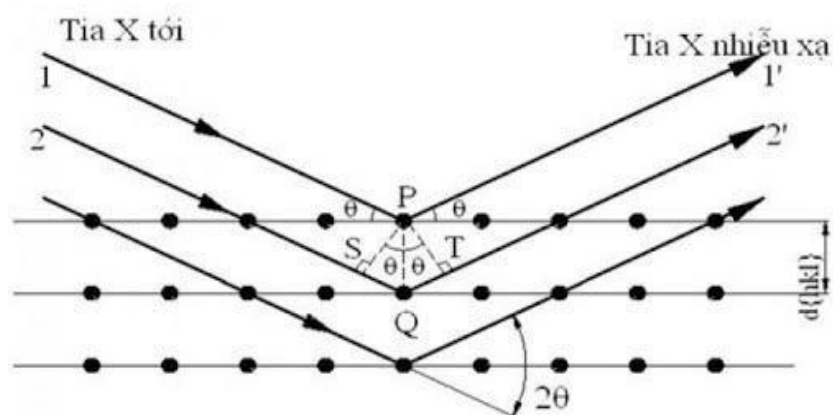
dạng, sự phân bố của các hạt tinh thể, khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng và sai hỏng của cấu trúc bên trong mẫu vật liệu.



Hình 2.3. Kính hiển vi điện tử truyền qua JEM-2100

2.1.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Kỹ thuật nhiễu xạ tia X được dùng để nghiên cứu sự sắp xếp nguyên tử trong tinh thể chất rắn. Phương pháp XRD được thực hiện bằng cách chiếu một chùm tia X vào mẫu rồi phân tích chùm tia tán xạ. Đại lượng góc tán xạ phụ thuộc vào bước sóng tia X, hướng tinh thể và khoảng cách các mặt phẳng nguyên tử do đó có thể đặc trưng cho cấu trúc vật liệu.



Hình 2.4. Sơ đồ minh họa nhiễu xạ tia X trên các mặt tinh thể

Chiếu chùm tia X vào tinh thể tạo với tinh thể góc θ , khoảng cách giữa các mặt tinh thể là d . Khi chiếu tia X vào các mạng tinh thể, các tia X phản xạ từ 2 mặt phẳng liên tiếp nhau có hiệu quang trình: $\Delta = 2d \sin \theta$

Khi các tia này giao thoa sẽ thu được đại giao thoa thỏa mãn phương trình theo định luật Vulf-Bragg:

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta$$

Trong đó:

- d : khoảng cách giữa các mặt song song
- θ : góc giữa tia X và mặt phẳng pháp tuyến
- n : số bậc phản xạ
- λ : chiều dài bước sóng

Nghiên cứu cấu trúc bằng tia X là một trong những phương pháp quan trọng và hiệu quả nhất vì nó cho phép xác định vị trí của các nguyên tử trong tế bào cơ bản (độ dài liên kết và góc liên kết), kiểm tra sự đơn pha (độ tinh khiết), xác định kích thước tinh thể, xác định các vật liệu chưa biết.

Có hai loại thiết bị XRD:

- Loại thiết bị $\theta:2\theta$ nguồn phát giữ cố định, giá mẫu quay với tốc độ $\theta^\circ/\text{phút}$ và detector quay với tốc độ $2\theta^\circ/\text{phút}$.
- Loại thiết bị $\theta:\theta$ nguồn phát giữ cố định, giá mẫu quay với tốc độ $\theta^\circ/\text{phút}$ và detector quay với tốc độ $\theta^\circ/\text{phút}$.



Hình 2.5. Máy đo phổ nhiễu xạ tia X Miniflex 600 Rigaku

2.1.3. Phương pháp đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR

Phương pháp đo phổ hồng ngoại là một trong các phương pháp được sử dụng rộng rãi trong hóa học để xác định định tính (nhận biết chất), phân tích định lượng và đặc biệt xác định cấu trúc phân tử [39].

Một trong những lợi thế lớn của quang phổ hồng ngoại là hầu như bất kỳ mẫu nào ở hầu hết mọi trạng thái đều có thể được nghiên cứu: chất lỏng, dung dịch, bột nhão, bột, phim, sợi, khí và bề mặt đều có thể được kiểm tra bằng sự lựa chọn hợp lý của kỹ thuật lấy mẫu [40].

Bức xạ hồng ngoại nằm giữa vùng nhìn thấy và vùng viba có độ dài bước sóng từ 0,8 đến 1000 μm và chia thành ba vùng [38].

- Vùng hồng ngoại gần (near infrared): 12500-4000 cm^{-1} ($\lambda = 0,8-2,5\mu\text{m}$)
- Vùng hồng ngoại trung (medium infrared): 4000-400 cm^{-1} ($\lambda = 2,5-50\mu\text{m}$)
- Vùng hồng ngoại xa (far infrared): 400-10 cm^{-1} ($\lambda = 50-100\mu\text{m}$)

Các số liệu ghi nhận được từ phổ hồng ngoại cung cấp rất nhiều thông tin về chất nghiên cứu. Phương pháp quang phổ hồng ngoại có một số ứng dụng trong:

- Phân tích định tính: nhận biết được các chất, các thành phần hóa học của vật liệu bằng cách xác định các nhóm chức, các liên kết hóa học.
- Phân tích định lượng: lượng chất có thể được xác định ở dạng tinh khiết hoặc ở dạng hỗn hợp của hai hay nhiều hợp chất, sử dụng kỹ thuật đường cơ sở để xác định số lượng của chất.

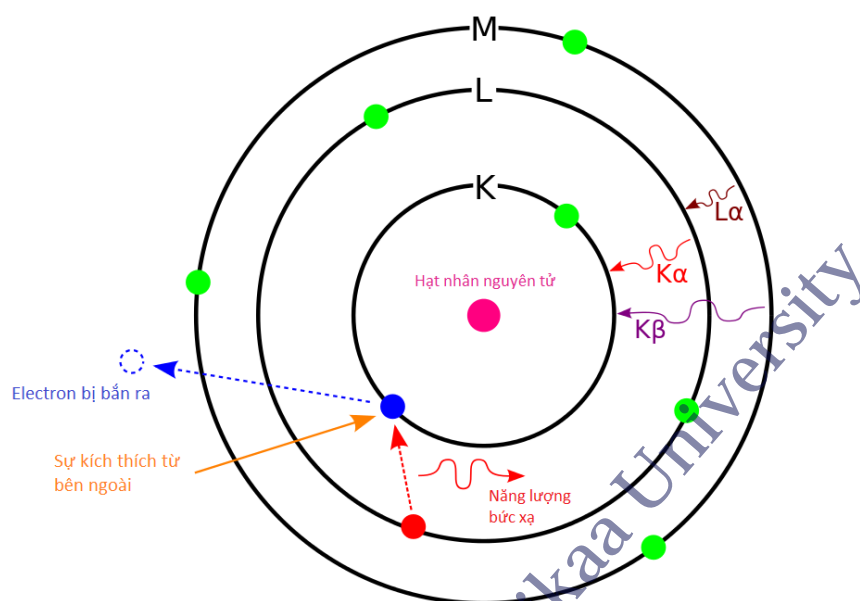


Hình 2.6. Thiết bị đo phổ hồng ngoại FT-IR Spectrum Two, Perkin Elmer

2.1.4. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Phổ tán xạ năng lượng tia X hay phổ tán sắc năng lượng là kỹ thuật phân tích thành phần hóa học của vật rắn dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các bức xạ (mà chủ yếu là chùm điện tử có năng lượng cao trong các kính hiển vi điện tử) [41]. Kỹ thuật này thường được viết tắt là EDS hay EDX xuất phát từ tên gọi tiếng Anh Energy Dispersive Analysis of X-rays spectroscopy.

Kỹ thuật EDX chủ yếu được thực hiện trong các kính hiển vi điện tử mà ở đó, ảnh vi cấu trúc vật rắn được ghi lại thông qua việc sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao tương tác với vật rắn [41]. Khi chùm điện tử có năng lượng lớn được chiếu vào vật rắn, nó sẽ đâm xuyên sâu vào nguyên tử vật rắn và tương tác với các lớp điện tử bên trong của nguyên tử. Tương tác này dẫn đến việc tạo ra các tia X có bước sóng đặc trưng, tỉ lệ với nguyên tử số (Z) của nguyên tử. Thu nhận tia X phản hồi từ mẫu sẽ cho thông tin về các thành phần hóa học của cả khối mẫu [38].



Hình 2.7. Nguyên lý hoạt động của EDX

Phổ tán xạ năng lượng tia X trong thiết bị SEM có khả năng:

- Phân tích định tính: xác định các nguyên tố thành phần mẫu.
- Phân tích định lượng: tính toán được tỷ phần khối lượng hay nguyên tử các nguyên tố thành phần của cả khối mẫu.
 - Xây dựng bản đồ nguyên tố: xác định được sự phân bố nồng độ nguyên tố theo sự thay đổi cường độ năng lượng tia X đặc trưng, từ đó có thể thiết lập được bản đồ phân bố nguyên tố của mẫu đo.
 - Phân tích mặt cắt: chiếu chùm điện tử dọc theo mặt cắt có thể thiết lập sự biến thiên nồng độ nguyên tố dọc theo mặt cắt của mẫu dựa vào giá trị cường độ năng lượng tia X đặc trưng.

2.1.4. Phương pháp quang phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến UV-Vis DRS

Khi ánh sáng va đập vào mẫu rắn, chùm sáng không xuyên qua được mẫu mà bị va đập vào mẫu rắn gây ra hai loại phản xạ gồm phản xạ gương và phản xạ khuếch tán. Phổ phản xạ khuếch tán nằm ở vùng khả kiến hay vùng tử ngoại còn gọi là phổ UV-Vis DRS. Phương pháp này dựa trên bước nhảy của electron từ orbital có mức năng lượng thấp lên orbital có mức năng lượng cao khi bị kích thích bằng các tia bức

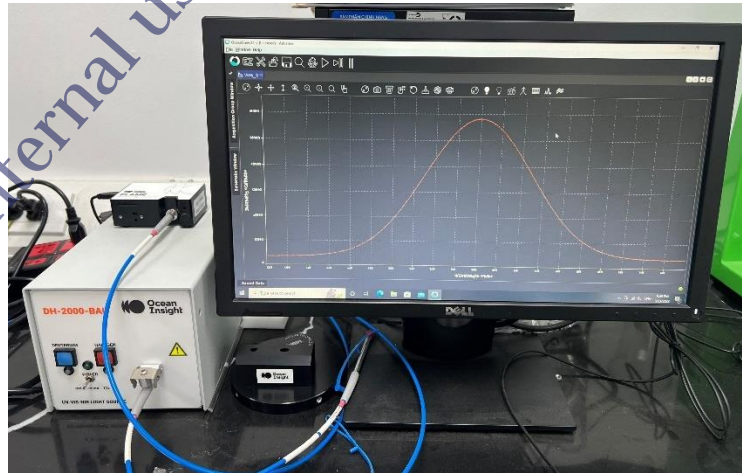
xạ trong vùng quang phổ tử ngoại và khả kiến có bước sóng nằm trong khoảng 200 – 800 nm.

Tính toán sử dụng cho phổ UV-Vis DRS được biểu diễn bằng hàm Kubelka - Munk như sau:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty})$$

Trong đó, K và S là hệ số đặc trưng cho sự hấp thụ và tán xạ trên một đơn vị độ dày mẫu. Khi độ dày mẫu thay đổi, giá trị R sẽ thay đổi. Giá trị R_{∞} là giá trị R đạt được khi độ dày mẫu thay đổi mà R không thay đổi. Trong chất bán dẫn, sự hấp thụ ánh sáng liên quan đến năng lượng vùng cấm, do đó phổ UV-Vis DRS có thể được dùng để tính năng lượng vùng cấm. Dựa vào kết quả đo phổ này, điểm uốn giữa phần truyền qua và hấp thụ cao được xác định. Bước sóng λ tương ứng với điểm uốn này gọi là bờ hấp thụ. Giá trị năng lượng vùng cấm E_g được tính theo phương trình Planck:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \text{ (eV)}$$



Hình 2.8. Thiết bị đo quang phổ UV-Vis DRS, Ocean

2.1.5. Phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis

Nguyên lý: Khi chiếu một chùm bức xạ đơn sắc có bước sóng xác định trong vùng UV-Vis có cường độ I_0 qua một lớp dung dịch có chiều dày l và có nồng độ C

thì sẽ bị hấp thụ một phần, cường độ bức xạ I sau khi đi qua dung dịch bị giảm đi do quá trình hấp phụ, phản xạ, tán xạ... Cường độ I phụ thuộc vào nồng độ mẫu theo biểu thức định luật Lambert– Beer:

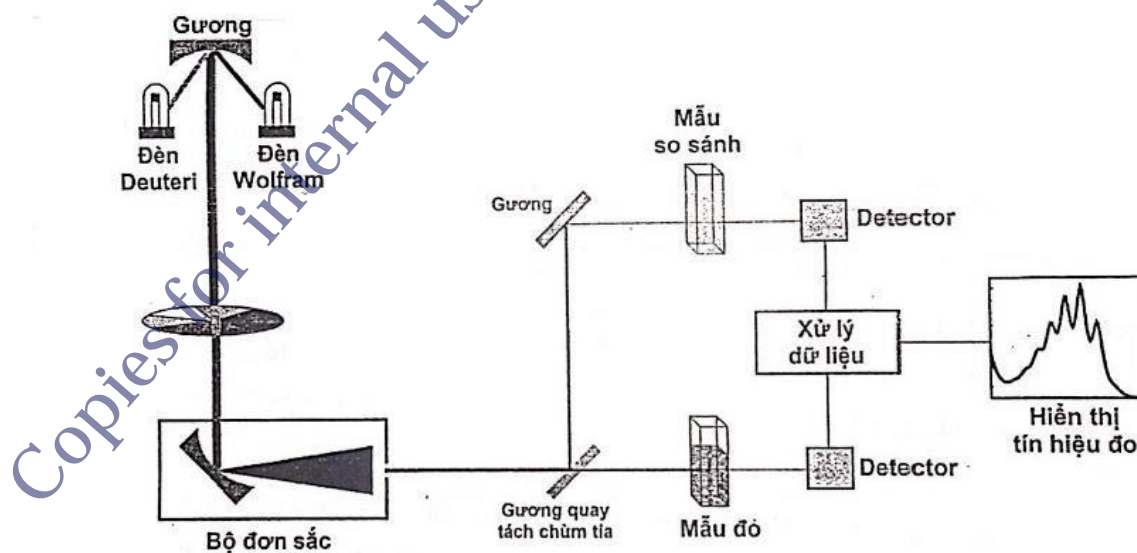
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Trong đó:

- I_0 : Cường độ ánh sáng ban đầu
- I : Cường độ ánh sáng đi ra
- ϵ : Hệ số hấp thụ phân tử ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
- C : Nồng độ dung dịch (mol/l)
- l : Chiều dày mẫu nơi ánh sáng truyền qua (cuvet), thường có giá trị 1cm
- A : Độ hấp thụ quang của dung dịch tại bước sóng λ

$$\text{Độ truyền qua } T = \frac{I}{I_0}$$

$$\text{Độ hấp thụ } A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0}$$



Hình 2.9. Sơ đồ thiết bị quang phổ UV-Vis



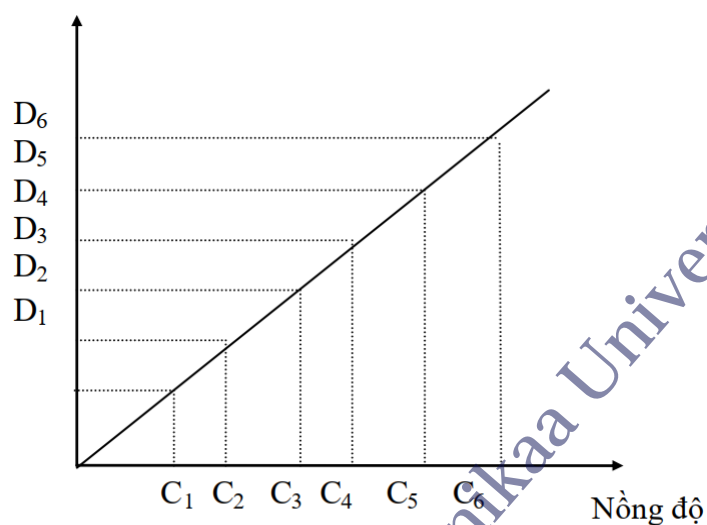
Hình 2.10. Máy đo quang phổ UV-Vis Jenway 6850

Có nhiều phương pháp khác nhau để định lượng một chất bằng quang phổ hấp thụ phân tử. Trong đề tài này, phương pháp đường chuẩn được sử dụng để định lượng MB và RhB. Phương pháp đường chuẩn có ưu điểm là tiện lợi, dễ sử dụng, kinh tế, có thể áp dụng cho hàng loạt mẫu [42]. Quy trình thực hiện như sau:

- Chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn có nồng độ chính xác, tăng dần nhất định $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ của chất chuẩn phân tích, chất chuẩn phân tích X đã được đưa về dạng phức màu bằng thuốc thử thích hợp.

- Đo mật độ quang $D_1, D_2, D_3, D_4, D_5, D_6$ của các dung dịch chuẩn tại bước sóng λ_{max} đã khảo sát.
- Xây dựng đường chuẩn $D = f(C)$.
- Chuẩn bị mẫu trong điều kiện tương tự, đo mật độ quang D_x .
- Dựa vào đường chuẩn suy ra nồng độ C_x .

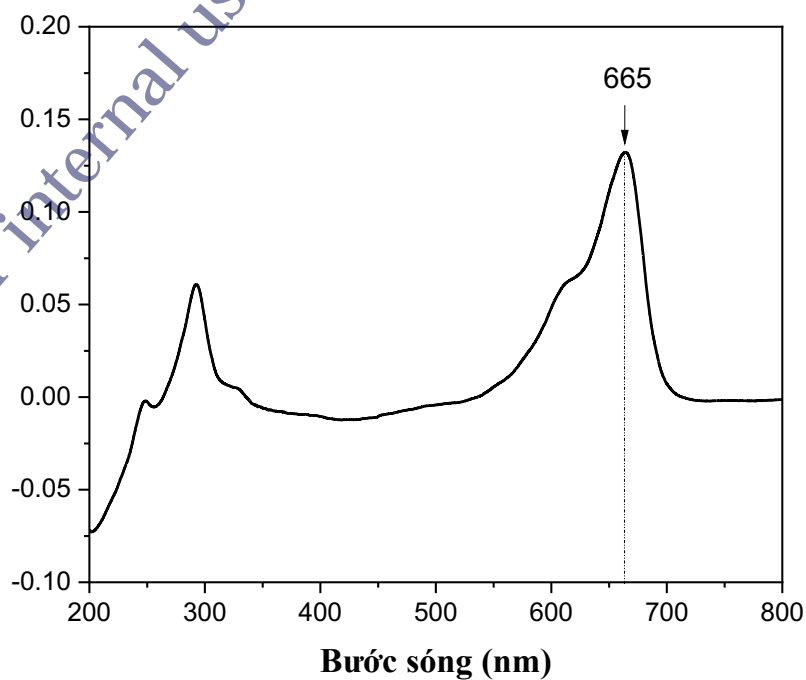
Mật độ quang



Hình 2.11. Đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc mật độ quang D vào nồng độ C

Đường chuẩn xác định nồng độ MB

Kết quả quét phổ MB ở nồng độ 1 mg/L cho thấy bước sóng hấp thụ cực đại ở 665 nm.

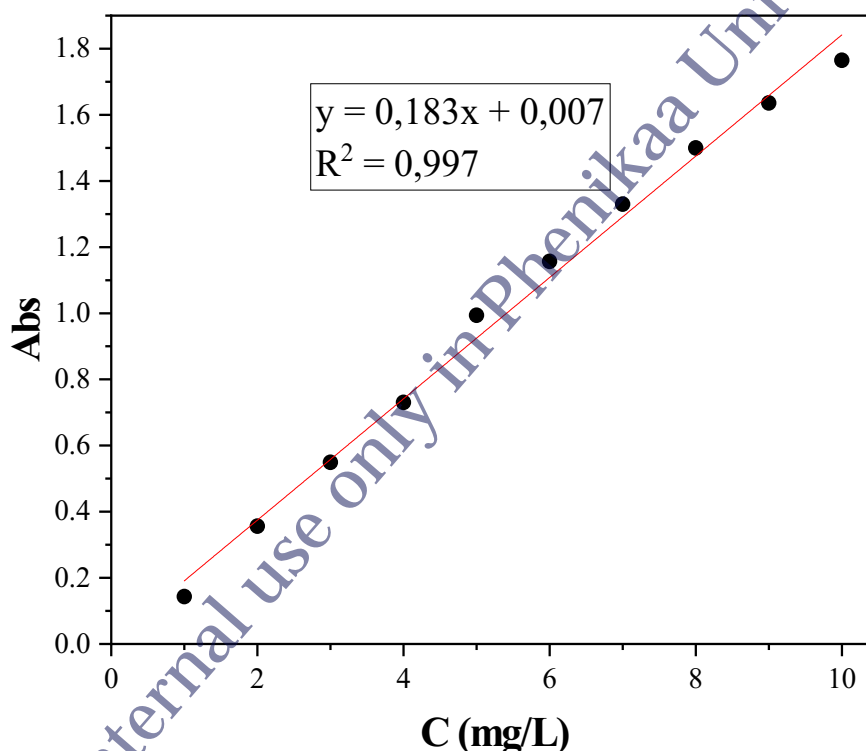


Hình 2.12. Quang phổ MB ở nồng độ 1 mg/L

Từ bước sóng cực đại ta xây dựng đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào nồng độ phẩm màu.

Bảng 2.1. Kết quả xây dựng đường chuẩn MB

C (mg/L)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Abs	0,1429	0,3562	0,5493	0,7305	0,9937	1,1570	1,3301	1,5000	1,6358	1,7648



Hình 2.13. Đường chuẩn xác định nồng độ MB

Từ kết quả thực nghiệm, ta có đường biểu diễn sự tương quan giữa độ hấp thụ quang và nồng độ MB theo phương trình:

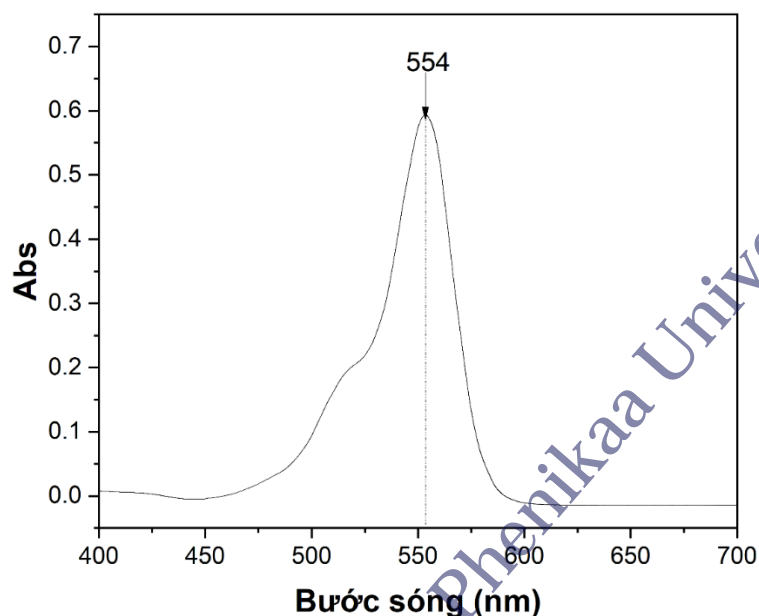
$$y = 0,183x + 0,007$$

với hệ số tương quan $R^2 = 0,997$. Từ đó, ta xác định được:

$$\text{Nồng độ phẩm màu MB (mg/L): } C = (\text{Abs} - 0,007) : 0,183$$

Đường chuẩn xác định nồng độ RhB

RhB đã được quét phổ trên máy hấp phụ phân tử UV-Vis và thu được kết quả $\lambda_{max} = 554 \text{ nm}$.

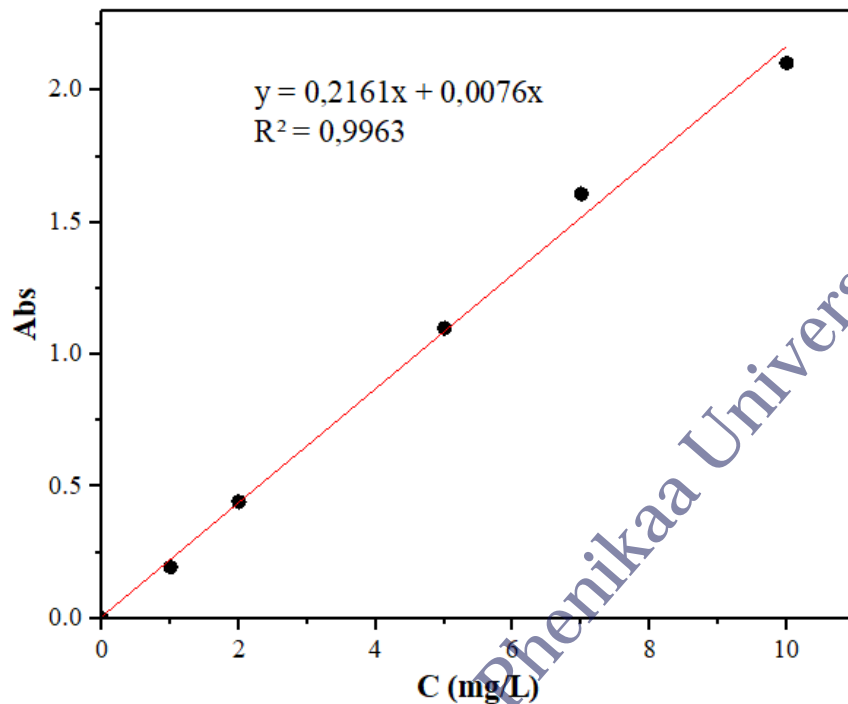


Hình 2.14. Phổ RhB trong khoảng bước sóng 400 – 700 nm

Sau khi tiến hành đo mật độ quang của RhB ở bước sóng $\lambda_{max} = 554 \text{ nm}$ trên máy quang phổ ở các nồng độ khác nhau ta xây dựng được đường chuẩn thể hiện sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang A vào nồng độ RhB

Bảng 2.2. Kết quả số liệu xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ RhB

C (mg/L)	0	1	2	5	7	10
Abs	0	0,1948	0,4419	1,0993	1,6079	2,1039



Hình 2.15. Đường chuẩn xác định nồng độ RhB

Từ kết quả thực nghiệm, ta thu được phương trình biểu diễn sự tương quan giữa độ hấp thụ quang với nồng độ. Từ kết quả thực nghiệm, ta có đường biểu diễn sự tương quan giữa độ hấp thụ quang và nồng độ RhB theo phương trình:

$$y = 0,2161x + 0,0076$$

với hệ số tương quan $R^2 = 0,9963$. Từ đó, ta xác định được:

$$\text{Nồng độ phẩm màu RhB (mg/L): } C = (\text{Abs} - 0,0076) : 0,2161$$

Hiệu suất xử lý:

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$$

Trong đó:

C_0 : Nồng độ dung dịch tại thời điểm ban đầu.

C : Nồng độ dung dịch tại thời điểm lúc sau.

Kết quả xây dựng đường chuẩn cho thấy có sự tương quan tuyến tính giữa nồng độ dung dịch MB và RhB với độ hấp thụ quang trong khoảng nồng độ từ 0 đến

10 mg/L. Với hệ số tương quan R^2 cao ($> 0,995$), nồng độ MB và RhB có độ tin cậy cao khi xác định dựa vào các phương trình tuyến tính vừa xây dựng được.

2.2. THỰC NGHIỆM

2.2.1. Dụng cụ, thiết bị và hóa chất

Dụng cụ và thiết bị:

- Cốc thủy tinh các loại.
- Bình định mức các loại.
- Pipet các loại.
- Cối, chày mã nã.
- Máy khuấy từ.
- Máy lắc tròn hiện số HY-5A.
- Máy ly tâm Hettich MIKRO 220.
- Tủ sấy.
- Lò nung.
- Cân phân tích.
- Đèn cực tím Philips TL-D 18W BLB loại 60cm.
- Các dụng cụ, thiết bị cần thiết khác trong phòng thí nghiệm.

Hóa chất:

Bảng 2.3. Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu

STT	Tên hóa chất	Công thức	Xuất xứ
1	Axit axetic	CH_3COOH	Xilong, Trung Quốc
2	Titan đioxit	TiO_2	Xilong, Trung Quốc
3	Isopropyl alcohol (IPA)	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	Xilong, Trung Quốc

4	Bạc nitrat	AgNO ₃	Merck, Đức
5	Natri vonfamat	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	Xilong, Trung Quốc
6	Nước cất hai lần	H ₂ O	Việt Nam
7	Xanh metylen	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S.3H ₂ O	Xilong, Trung Quốc
8	Rhodamine B	C ₂₅ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl	HiMedia, Ấn Độ
9	Titanium isopropoxide (TTIP)	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Damas-beta, Trung Quốc
10	Axit nitric	HNO ₃	Xilong, Trung Quốc

2.2.2. Phương pháp chế tạo vật liệu

Chế tạo hệ xúc tác Ag/WO₃/TiO₂ bằng phương pháp biến tính TiO₂

- Hệ xúc tác Ag/WO₃/TiO₂ được chế tạo bằng cách biến tính TiO₂ với các ion Ag⁺ và WO₄²⁻ trên cơ sở cải tiến phương pháp tẩm ướt TiO₂ với các kim loại chuyển tiếp kết hợp nung ở nhiệt độ cao như đã được đề xuất trong các nghiên cứu trước (https://drive.google.com/file/d/12r-I-lZdRCjL_NpXnmZUQ5noBBi3qQGM/view?usp=sharing) (https://drive.google.com/file/d/18nPQbqNnOVi0Q5YhLtlTB6vet_8Fou5/view?usp=sharing). Theo đó, 2 g TiO₂ được cân chính xác, cho vào cốc thủy tinh dung tích 50 ml có chứa sẵn 25 ml dung dịch axit axetic (CH₃COOH) 1,5M và khuấy đều trên máy khuấy từ với tốc độ khoảng 300 vòng/ phút ở điều kiện nhiệt độ phòng. Sau đó, V ml dung dịch bạc nitrat (AgNO₃) 0,01M và V ml dung dịch natri vonfamat (Na₂WO₄) 0,01M lần lượt được thêm vào để tạo thành hỗn hợp có chứa AgNO₃, Na₂WO₄ và TiO₂. Trong đó, tỷ lệ phần trăm mol của các chất biến tính gồm Ag và W trên tổng số mol của Ag, W và Ti là X% (Ag và W có cùng số mol trong hỗn hợp nên tỷ lệ phần trăm trong hỗn hợp bằng nhau). Sau khi khuấy ở nhiệt độ phòng trong khoảng 24 h, mẫu được lọc, sấy ở 105 °C trong 1h sau đó được nung ở 500 °C trong 2h. Các mẫu xúc tác được nghiền mịn bằng cối mã não, đưa vào lọ chứa và được ký

hiệu từ M1 đến M4 tương ứng với các hàm lượng Ag và W khác nhau như trình bày trong bảng 2.4.

Bảng 2.4. Lượng chất sử dụng chế tạo vật liệu

Tên mẫu	M0	M1	M2	M3	M4
Giá trị					
X (%)=Ag (%) + W (%)	0	0,02	0,1	0,2	1,0
Ag (%)	0	0,01	0,05	0,1	0,5
W (%)	0	0,01	0,05	0,1	0,5
V (ml)	0	0,2504	1,252	2,504	12,52

Chế tạo hệ xúc tác Ag/WO₃/TiO₂ bằng phương pháp sol-gel

- Lấy 25 mL IPA (isopropyl alcohol) vào cốc.
- Thêm từ từ 5 mL TTIP (titanium isopropoxide), duy trì khuấy đều.
- Thêm lần lượt 8,355 mL dung dịch AgNO₃ xM và 8,355 mL dung dịch Na₂WO₄ xM theo tỉ lệ phần trăm số mol so với Ti là 0,5; 1; 2,5 và 5% (Mẫu không pha tạp dùng nước cất).

Bảng 2.5. Tỉ lệ pha tạp trong vật liệu

Tên mẫu	S0	S1	S2	S3	S4
Giá trị					
x	0	0,01	0,02	0,05	0,1
% mol Ag, WO ₃ /Ti	0	0,5	1	2,5	5

- Thêm 0,5 mL dung dịch HNO₃ đặc đến pH ≈ 1.
- Khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ.
- Để yên 24 giờ.

- Sau đó, chất rắn thu được đem sấy khô rồi nghiền mịn.
- Nung các mẫu thu được ở 500°C trong 1h, gia nhiệt 5°C/phút.

2.2.3. Khảo sát đặc tính vật liệu

Sử dụng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại để nghiên cứu cấu trúc và đặc tính vật liệu. Các mẫu vật liệu được đo trên các thiết bị sau:

- Máy đo phổ nhiễu xạ tia X Miniflex 600, hãng Rigaku.
- Kính hiển vi điện tử quét SEM Hitachi TM4000Plus.
- Kính hiển vi điện tử truyền qua JEM-2100, hãng JEOL.
- Máy đo quang phổ hồng ngoại FT-IR Spectrum Two, hãng Perkin Elmer.
- Thiết bị đo quang phổ UV-Vis DRS, hãng Ocean.

2.2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu

Để phân tích hàm lượng chất trong dung dịch, nghiên cứu này sử dụng máy đo quang phổ UV-Vis hai chùm tia Jenway 6850.

Quy trình như sau:

- Cân chính xác 20 mg mỗi mẫu cho vào cốc 100 mL.
- Thêm vào mỗi cốc 50 mL dung dịch MB 10 ppm.
- Để trong bóng tối, duy trì tốc độ lắc 150 vòng/phút.
- Lấy mẫu đo sau các khoảng thời gian để khảo sát dung lượng hấp phụ.

2.2.5. Khảo sát khả năng xử lý chất hữu cơ ô nhiễm của vật liệu

Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ biến tính qua khả năng xử lý hai chất hữu cơ ô nhiễm là MB và RhB trong dung dịch. Các bước tiến hành với dung dịch MB như sau:

- Cân chính xác 20 mg mỗi mẫu cho vào cốc 100 mL.
- Thêm vào mỗi cốc 50 mL dung dịch MB 10 ppm.

- Để trong bóng tối, duy trì tốc độ lắc 150 vòng/phút trong 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ.

- Dung dịch được chiếu sáng bằng hai đèn cực tím Philips TL-D 18W BLB loại 60cm, duy trì lắc đều.

- Lấy mẫu đo sau các khoảng thời gian để khảo sát khả năng xúc tác.

Các bước tiến hành tương tự khi khảo sát với dung dịch RhB.

2.2.6. Nghiên cứu cơ chế xúc tác

Khảo sát cơ chế xúc tác của TiO_2 biến tính qua khả năng phân hủy MB trong dung dịch. Các bước tiến hành như sau:

- Cân chính xác 20 mg 4 mẫu M4 cho vào cốc 100 mL:

- T1: Giữ nguyên.
- T2: Thêm 1 mL isopropanol (bắt giữ gốc $\cdot\text{OH}$).
- T3: Thêm 50 mg muối ethylenediamine tetraacetic acid disodium (bắt giữ h^+).
- T4: Thêm 50 mg 1-4-benzoquinone (bắt giữ gốc $\text{O}_2^{\cdot-}$).

- Thêm vào mỗi cốc 50 mL dung dịch MB 10 ppm.

- Để trong bóng tối, duy trì tốc độ lắc 150 vòng/phút trong 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ.

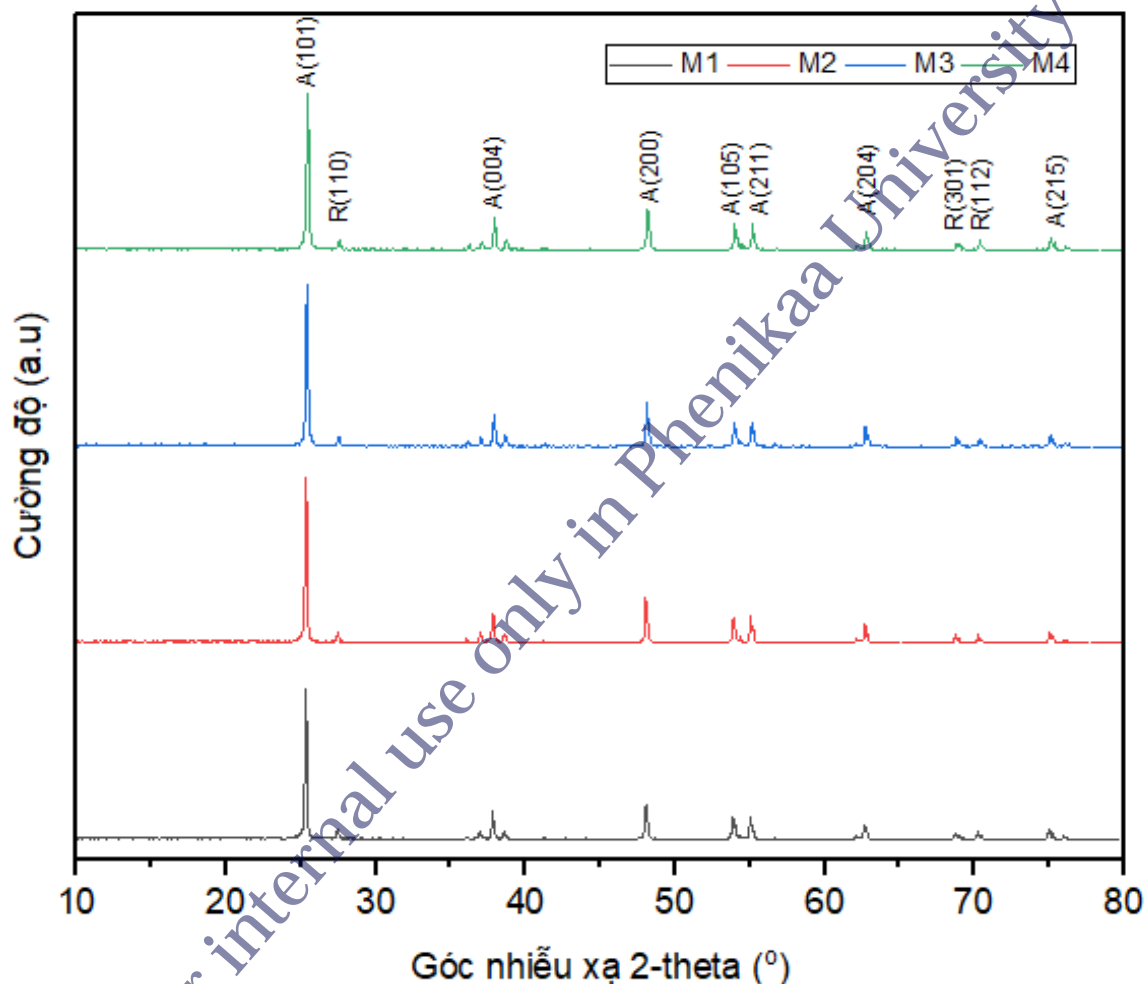
- Dung dịch được chiếu sáng bằng hai đèn cực tím Philips TL-D 18W BLB loại 60cm, duy trì lắc đều.

- Lấy mẫu đo sau 2 giờ.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hệ xúc tác Ag/WO₃/TiO₂ chế tạo bằng phương pháp biến tính TiO₂

3.1.1. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 3.1. Phổ XRD của các mẫu vật liệu

Hình 3.1 cho thấy các mẫu vật liệu có các peak đặc trưng của pha anatase và pha rutile phù hợp với giá trị tiêu chuẩn đã công bố (anatase là JCPDS card no. 21-1272 và rutile là JCPDS card no. 21-1276). Trên phổ XRD không thấy xuất hiện các peak đặc trưng của Ag và WO₃. Kết quả này hoàn toàn tương đồng với các nghiên cứu trước khi tiến hành xử lý TiO₂ với các ion kim loại như Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Ag⁺, Cr²⁺ hay Fe²⁺

(https://drive.google.com/file/d/18nPQbqNnOVi0Q5YhLtlTB6vet_8Fou5/view?us)

[p=sharing](#))

(https://drive.google.com/file/d/18nPQbqNnOVi0Q5YhLtlTB6vet_8Fou5/view?usp=sharing). Theo các nghiên cứu trước [43]

(https://drive.google.com/file/d/18nPQbqNnOVi0Q5YhLtlTB6vet_8Fou5/view?usp=sharing), không xuất hiện peak đặc trưng cho các hợp chất của Ag và WO_3 có thể do tỉ lệ của các chất này nhỏ nên bị che lấp bởi TiO_2 . Tayade và cộng sự cho rằng việc vắng mặt các peak đặc trưng này có thể do các ion kim loại này đã thế vào một số vị trí trong mạng lưới tinh thể của TiO_2 . Chúng cũng có thể đã xen vào các vị trí lỗ rỗng trong cấu trúc TiO_2 ví dụ như các hốc trống trong cấu trúc bát diện của tinh thể TiO_2 (https://drive.google.com/file/d/12r-I-lZdRCjL_NpXnmZUO5noBBi3qQGM/view?usp=sharing). Sự thay thế các ion kim loại hoặc xen kẽ các ion này trong cấu trúc của TiO_2 có thể diễn ra một cách thuận lợi hơn đối với các ion có đường kính nhỏ.

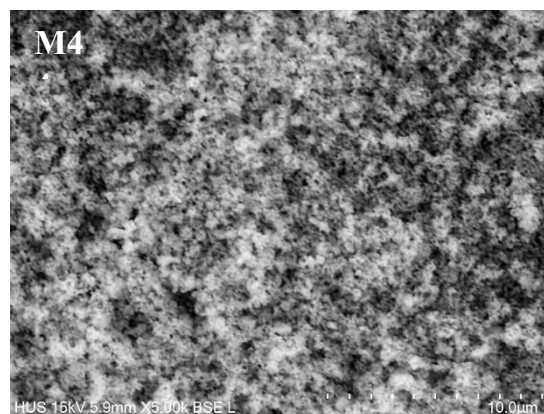
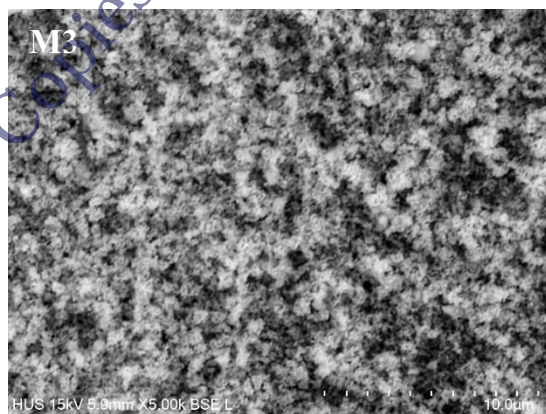
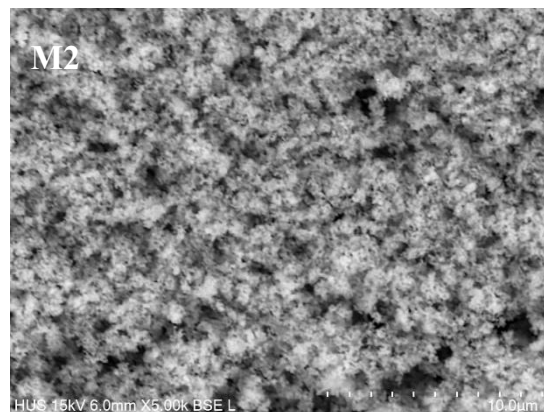
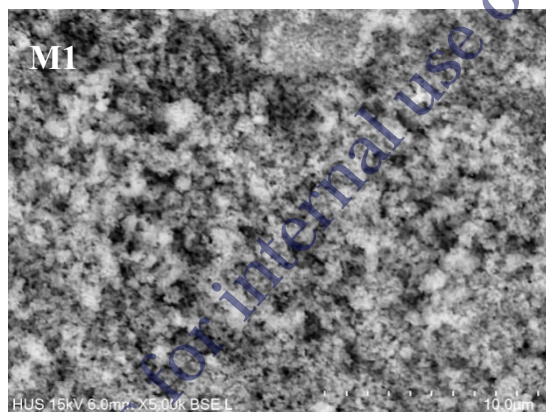
Kết quả phân tích thành phần các pha anatase và rutile từ phổ XRD được thể hiện trong bảng 3.1. Kết quả cho thấy, các mẫu đều có thành phần pha anatase chiếm ưu thế từ 86,9 đến 96,2%. Thành phần pha anatase và pha rutile các mẫu có sự thay đổi theo lượng Ag và WO_3 sử dụng. Mẫu tổng hợp M2 có tỉ lệ pha anatase cao nhất với 96,2%. Thực sự, rất khó lý giải cho sự thay đổi tỷ lệ pha này. Các nghiên cứu trước đã cho thấy sự thay thế hoặc xen kẽ các ion kim loại thực tế không làm thay đổi các pha tinh thể của TiO_2 , tuy nhiên, tỷ lệ các pha có thay đổi nhưng rất khó giải thích. Trong nghiên cứu thực hiện bởi Amorós-Pérez và cộng sự (https://drive.google.com/file/d/18nPQbqNnOVi0Q5YhLtlTB6vet_8Fou5/view?usp=sharing), khi xử lý TiO_2 bằng 1% khối lượng của Cr, Co, Ni và Cu đã làm tỷ lệ rutile tăng từ 11% lên tương ứng là 13%, 14%, 12% và 12%. Khi biến tính bằng Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , và Fe^{2+} Tayade cũng thấy sự tăng tỷ lệ rutile từ 8% lên 10% (https://drive.google.com/file/d/12r-I-lZdRCjL_NpXnmZUO5noBBi3qQGM/view?usp=sharing). Như vậy có thể thấy trong các nghiên cứu trước rằng sự thêm các đơn ion kim loại đã làm tăng tỷ lệ pha rutile. Tuy nhiên, xu hướng thay đổi này không hoàn toàn phù hợp với quá trình biến

tính TiO₂ bằng hỗn hợp Ag và W. Khi biến tính với tỷ lệ mol là 0,02 % (0,01%Ag và 0,01% W), tỷ lệ pha rutile tăng mạnh từ 7,2 lên 13,1% nhưng sau đó lại giảm khi lượng chất biến tính tăng. Điều này rất khó lý giải, sự thay đổi này có thể do sự có mặt của WO₄²⁻ hoặc cũng có thể do sự biến tính xảy ra trong môi trường axit (CH₃COOH). Mặc dù vậy, sự thay đổi này chứng tỏ rằng quá trình biến tính đã thành công.

Bảng 3.1. Thành phần pha của vật liệu

Tên mẫu Pha (% mol)	M0	M1	M2	M3	M4
Anatase	92,8	86,9	96,2	93,2	93,1
Rutile	7,2	13,1	3,8	6,8	6,9

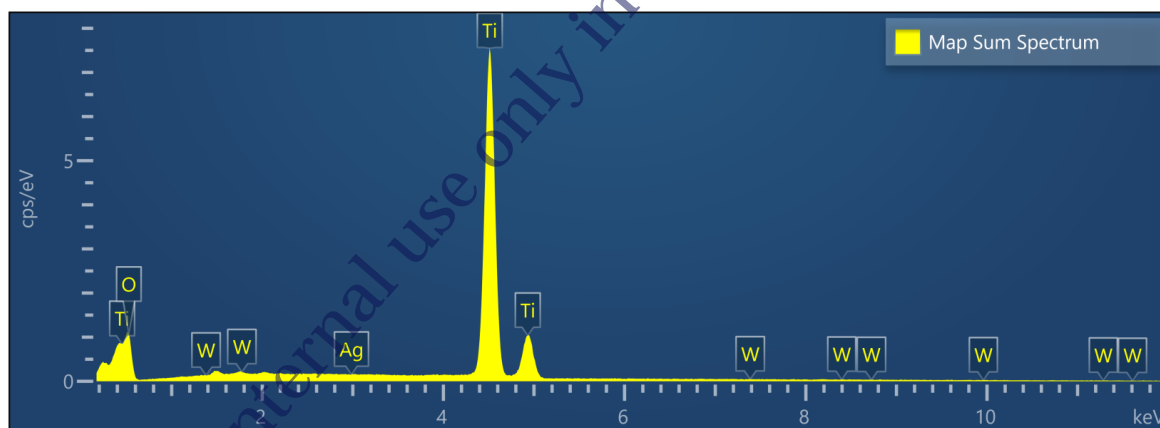
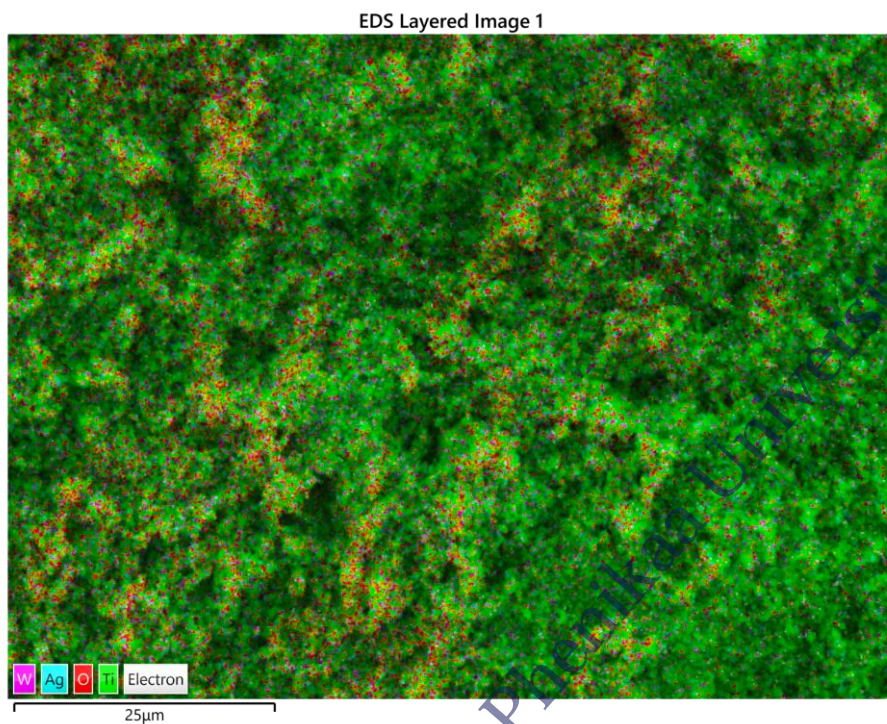
3.1.2. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 3.2. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu

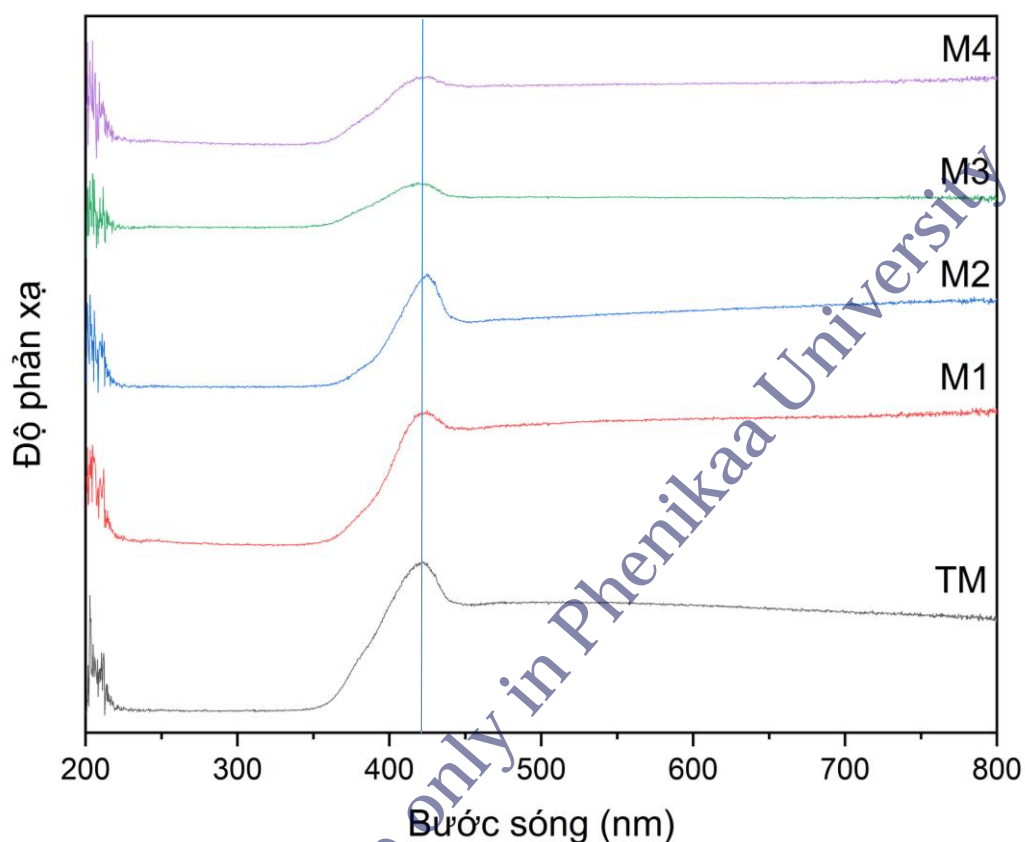
Hình ảnh SEM của các mẫu cho thấy vật liệu Ag/WO₃/TiO₂ được tạo thành từ các hạt TiO₂ nhỏ liên kết với nhau thành một mạng lưới có độ xốp cao. Bên cạnh đó, ảnh SEM không cho thấy sự khác biệt giữa mẫu TiO₂ gốc và mẫu đã được biến tính. Kết quả quan sát này cũng tương tự trong nghiên cứu trước (https://drive.google.com/file/d/12r-I-IzdRCjL_NpXnmZUO5noBBi3qQGM/view?usp=sharing). Thông thường, khi xử lý TiO₂ ở nhiệt độ cao có thể làm vật liệu trở nên đặc khít hơn khi tăng nhiệt độ. Trong nghiên cứu này, nhiệt độ xử lý được giữ cố định ở 500 °C và thời gian xử lý không đổi. Do vậy, kết quả quan sát trên SEM cũng có thêm các lập luận ở phần trên rằng các ion Ag⁺ và WO₄²⁻ có thể đã xen vào các lỗ rỗng và thay thế các nút trong mạng lưới tinh thể của TiO₂ và do đó không là thay đổi trạng thái tập hợp của vật liệu. Thực tế từ nghiên cứu trên quang phổ quang điện tử tia X (XPS) đã chỉ ra rằng, khi các ion kim loại sau khi được xử lý đã có tương tác với TiO₂ (https://drive.google.com/file/d/18nPObqNnOVi0Q5YhLtlTB6vet_8Fou5/view?usp=sharing).

Để chứng minh sự có mặt và nghiên cứu sự phân bố Ag và W trong hệ xúc tác Ag/WO₃/TiO₂, thành phần và bản đồ phân bố các nguyên tố đã được phân tích bằng kỹ thuật EDX và thể hiện trên Hình 3.3. Kết quả cho thấy nguyên tố Ag và W phân bố đồng đều trong TiO₂. Kết quả của mẫu đại diện M1 cho biết % số mol Ag là 0,01% và W là 0,06%. Điều này đã khẳng định được sự có mặt của Ag và W trong vật liệu. Mật độ phân bố của chúng đồng đều (không thấy sự chát đống) trên bề mặt TiO₂ chứng tỏ chúng Ag và W đã có tương tác với TiO₂. Điều này có ý nghĩa rất quan trọng, chúng có thể sẽ ảnh hưởng lớn đến khả năng quang xúc tác của TiO₂.



Hình 3.3. Bản đồ phân bố các nguyên tố và giản đồ phân tích EDX của xúc tác.

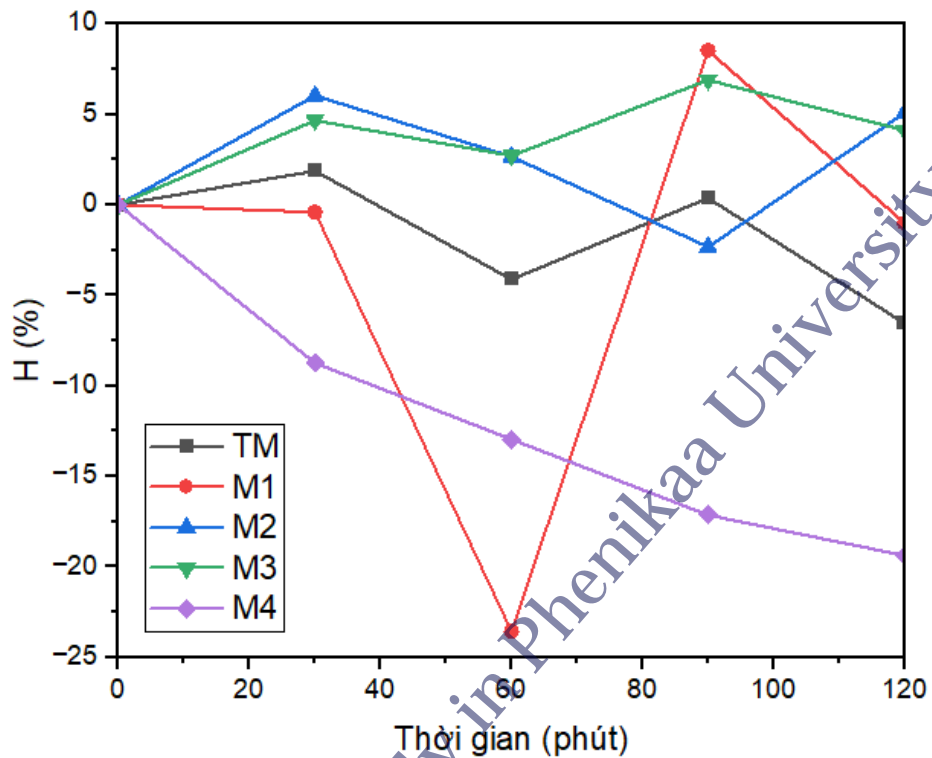
3.1.4. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến UV-Vis DRS



Hình 3.3. Phổ UV-Vis DRS ở bước sóng 200 – 800 nm

Hình ảnh phổ UV-Vis DRS cho biết khả năng hấp thụ - phản xạ khuếch tán ánh sáng của các mẫu vật liệu. Kết quả đo phổ phản xạ khuếch tán được trình bày trong Hình 3.4. Mẫu TiO_2 sau khi được biến tính có sự chuyển dịch nhưng không đáng kể. Tính toán dựa vào hàm Kubelka–Munk theo phương pháp Tauc cho biết 4 mẫu vật liệu tổng hợp M1, M2, M3, M4 đều có năng lượng vùng cấm (E_g) xấp xỉ mẫu M0 là $\sim 3,2$ eV. Chứng tỏ khả năng hấp thụ ánh sáng vẫn nằm chủ yếu ở vùng tử ngoại. Các tài liệu tham khảo đã chỉ ra rằng, quá trình xử lý TiO_2 bằng kim loại chuyển tiếp thường thay đổi trạng thái vùng cấm và làm tăng khả năng quang xúc tác. Sự thay đổi này có thể do việc tạo thành một mức năng lượng mới phía dưới vùng dẫn làm giảm năng lượng vùng cấm hoặc tạo ra các bẫy electron (e^-) làm tăng thời gian sống của lỗ rỗng (h^+) và giảm tốc độ tái hợp của cặp e^-/h^+ .

3.1.5. Khả năng hấp phụ của vật liệu

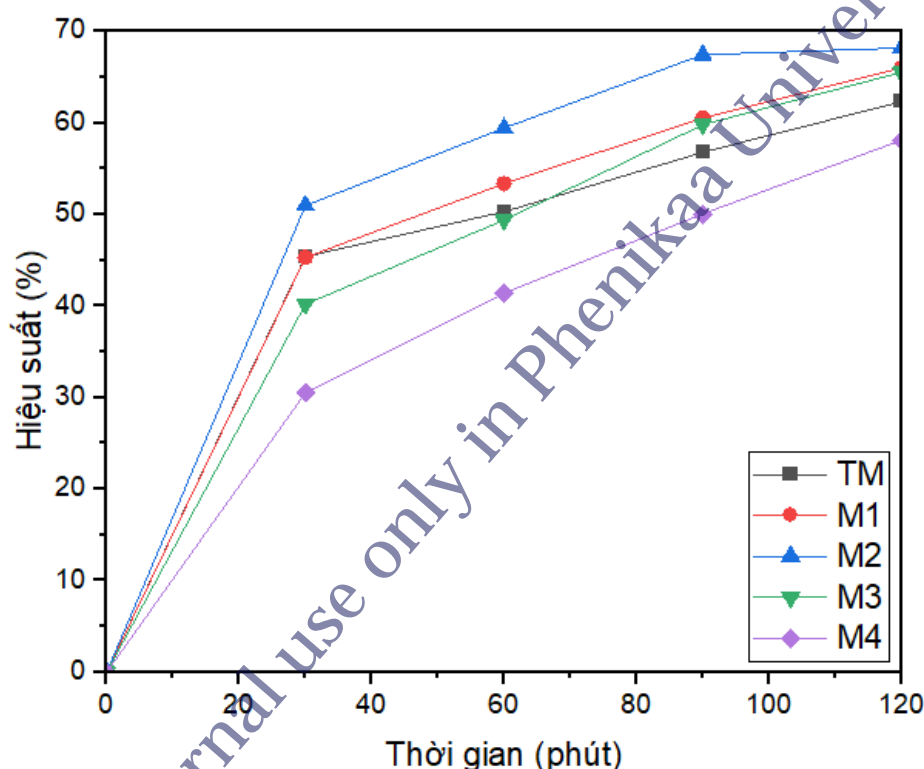


Hình 3.4. Khả năng hấp phụ MB

Sự hấp phụ các chất hữu cơ có ý rất lớn đối với xúc tác quang, quá trình này thường xảy ra trước quá trình phân hủy xúc tác. Hấp phụ có vai trò hút các chất ô nhiễm lên bề mặt xúc tác, ở đó quá trình phân hủy quang sẽ diễn ra. Có thể nói, quá trình phân hủy chất hữu cơ bằng xúc tác quang diễn ra theo hai giai đoạn, giai đoạn 1 là hấp phụ và giai đoạn 2 là phân hủy. Xúc tác hấp phụ kém sẽ không có khả năng phân hủy quang học tốt. Chính vì vậy việc đánh giá khả năng hấp phụ của xúc tác là rất cần thiết. Khả năng hấp phụ của hệ xúc tác $\text{Ag}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ được thể hiện trong hình 3.5. Có thể thấy rằng, khả năng hấp phụ của TiO_2 là tương đối kém, chỉ khoảng 0,5 mg/g. Sau khi biến tính, đã có sự thay đổi đáng kể về khả năng hấp phụ, mẫu M1, M2 và M3 đã đạt đến độ hấp phụ khoảng 1,5 đến 2 mg/g sau 60 phút. Tuy nhiên, sau khi biến tính bằng hỗn hợp 1,0% (0,5% Ag và 0,5% W) trong mẫu M4, khả năng hấp phụ giảm rất nhiều, gần như không hấp phụ. Điều này có thể lý giải bởi khả năng tương tác giữa các phân tử MB và các điểm hấp phụ trên bề mặt TiO_2 . Biến tính bởi Ag^+ và

WO_4^{2-} đã làm tăng mật độ các điểm hấp phụ trên TiO_2 nhưng khi hàm lượng chất biến tính cao đến 1%, có lẽ các khe hở và lỗ xốp ở mức độ vi mô đã bị lấp đầy làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu.

3.1.6. Khả năng quang xúc tác của vật liệu

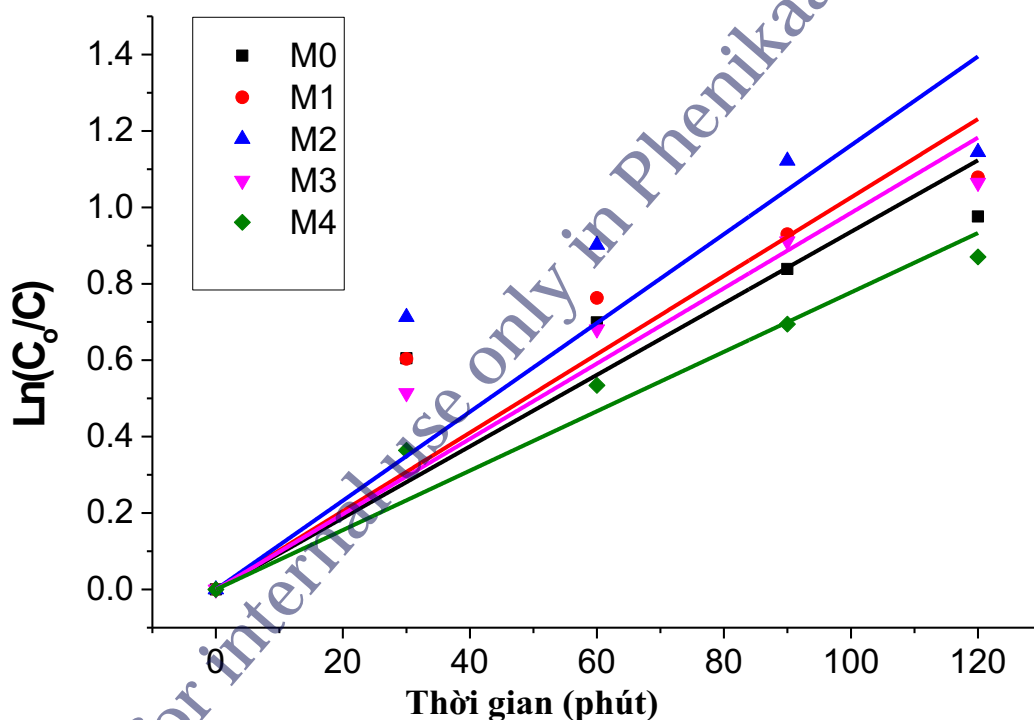


Hình 3.5. Khả năng phân hủy MB

Kết quả đánh giá khả năng quang xúc tác của hệ $\text{Ag}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ được thể hiện ở Hình 3.6. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khả năng quang xúc tác của TiO_2 tăng lên một cách rõ rệt sau khi được xử lý với AgNO_3 và Na_2WO_4 ở 3 mẫu M1, M2, M3. Khả năng quang xúc tác của mẫu M4 là thấp nhất, hiệu suất xử lý có xu hướng tăng theo thời gian, nhưng mới đạt 58,1% sau 120 phút. Với mẫu M2 đạt hiệu suất cao nhất, là TiO_2 xử lý bằng dung dịch AgNO_3 và Na_2WO_4 với tỉ lệ số mol Ag/Ti và W/Ti là 0,05%. Sau 120 phút mẫu có khả năng phân hủy 68,2% MB so với vật liệu TiO_2 ban đầu là 62,3%. Kết quả này có thể nói đã được dự đoán trước khi M4 có khả năng hấp phụ MB kém nhất.

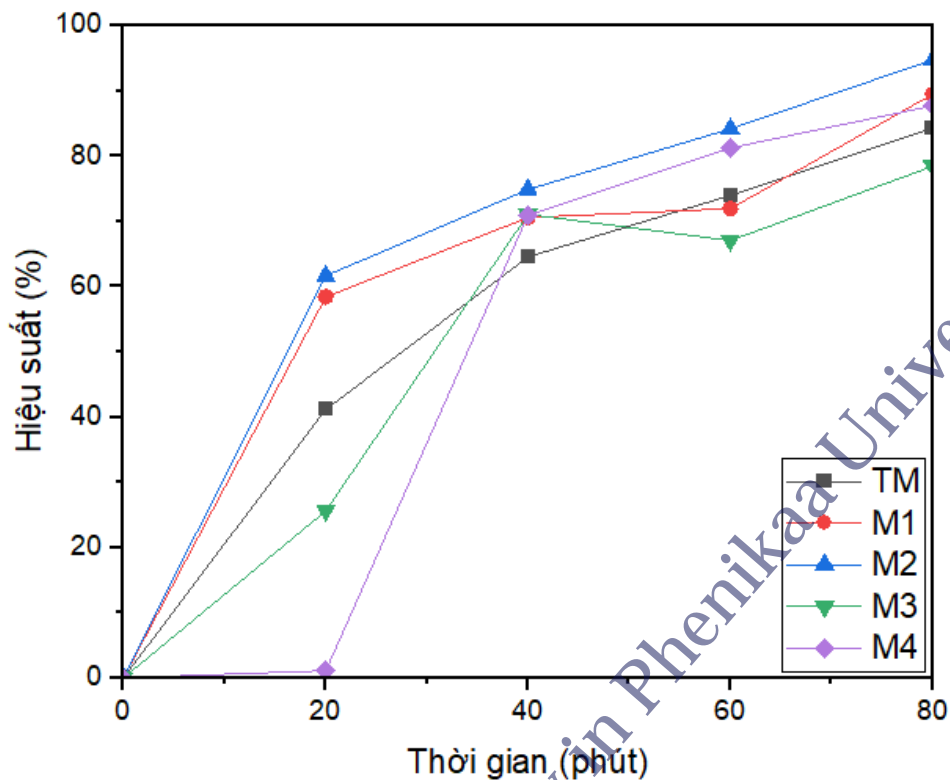
Động học quá trình phân hủy MB bằng hệ xúc tác quang Ag/WO₃/TiO₂ được phân tích bằng phương trình động học Langmuir-Hinshelwood có dạng phương trình đường thẳng là (phương trình 3.1). Kết quả phân tích trình bày trong hình 3.7 cho thấy quá trình phân hủy tuân theo định luật bậc 1. Mẫu M1, M2, M3 có hằng số tốc độ đạt 0,01026 s⁻¹, 0,00985 s⁻¹, 0,01162 s⁻¹ cao hơn so với TiO₂ gốc (0,00936 s⁻¹). Mẫu M4 có tốc độ thấp nhất đạt 0,00777 s⁻¹. Kết quả này chứng minh rằng, mẫu M2 cho tốc độ phân hủy MB nhanh nhất.

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad 3.1$$



Hình 3.7. Động học quá trình quang xúc tác phân hủy MB

Để đánh giá thêm khả năng quang xúc tác của vật liệu, thí nghiệm phân hủy các chất hữu cơ đã được thực hiện với phẩm màu RhB và kết quả được trình bày trong Hình 3.8.

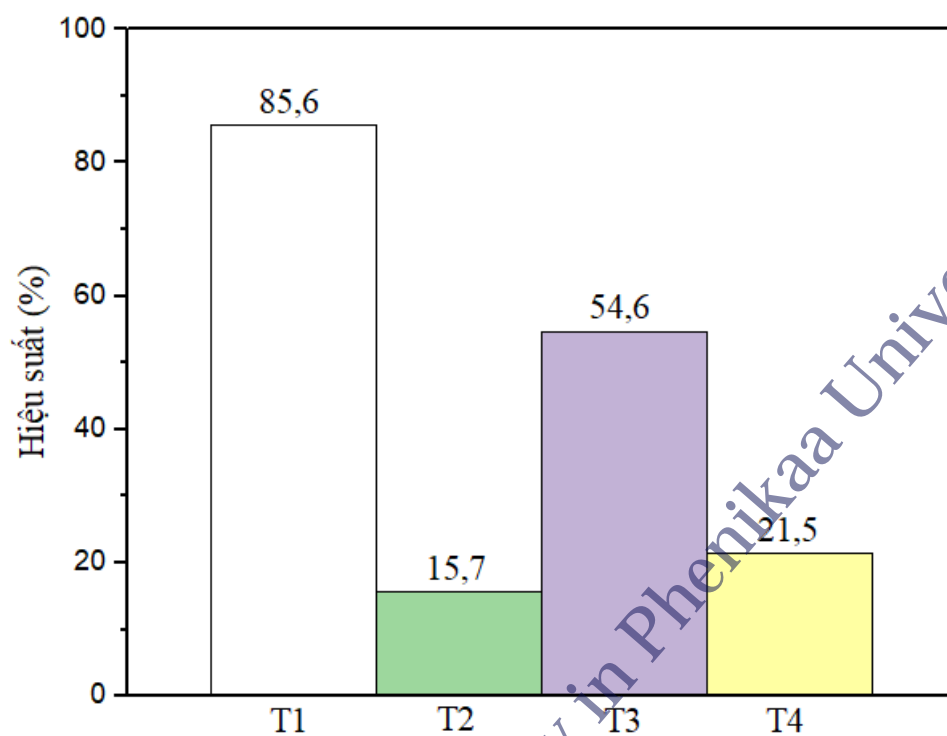


Hình 3.6. Khả năng phân hủy RhB

Kết quả khi phân hủy RhB cũng cho thấy, khả năng quang xúc tác của TiO_2 tăng lên một cách rõ rệt sau khi được xử lý với AgNO_3 và Na_2WO_4 . Chỉ sau 80 phút, mẫu M2 đạt hiệu quả phân hủy 94,8% cao hơn đáng kể so với mẫu TiO_2 không biến tính chỉ đạt 84,3%.

Kết quả phân hủy MB và RhB chứng tỏ hệ xúc tác quang $\text{Ag}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ với tỉ lệ số mol $\text{W} : \text{Ag} : \text{Ti} = 1 : 1 : 2000$ (0,05%) cho hiệu suất phân hủy các chất hữu cơ cao nhất so với các mẫu khác và cao hơn khoảng 10% so với mẫu TiO_2 chưa biến tính. Kết quả này có nghĩa rất lớn góp phần xây dựng phương pháp biến tính và chế tạo hệ xúc tác quang có giá thành phải chăng mà cho hiệu quả xúc tác cao. Trên thực tế, các loại TiO_2 thương mại thường có giá thành thấp nhưng hiệu quả xúc tác không cao. Phương biến tính đơn giản mà nâng cao hiệu quả xúc tác, do vậy sẽ có tính ứng dụng cao trong thực tế.

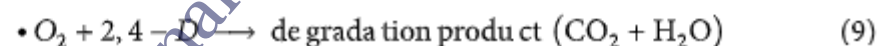
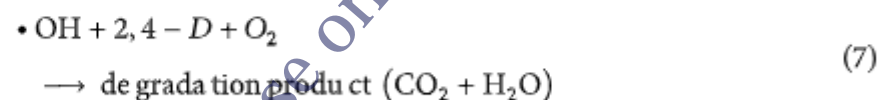
3.1.7. Cơ chế phân hủy chất hữu cơ



Hình 3.7. Khả năng phân hủy RhB sau 2 giờ chiếu sáng

Copies for internal use only in Phenikaa University

It is well known that the radicals such as OH, O⁻², h⁺ generated during UV light irradiation are responsible for the photodegradation of 2,4-D. To elucidate the role of those radicals on the photodegradation, radical scavengers—benzoquinone, EDTA, and isopropanol— were used as scavengers to capture O⁻², h⁺, and OH, respectively. Experimental results showed that 2,4-D degradation efficiency slightly changes when benzoquinone was added, while the effect was significant as EDTA and isopropanol were used (Figure 7(a)). The 2,4-D degradation efficiency was reduced from 66% to 53.3% and 47.3% with the addition of EDTA and isopropanol, respectively. These results imply that h⁺ and OH radicals are the most influential radical on the 2,4-D degradation. This observation is in good agreement with a previous study where the contribution of •OH is dominant after 50 min irradiation on TiO₂/activated carbon system [21]. This suggests a mechanism for 2,4-D degradation over FPC, as described in equations (3)–(9). Under UV light, TiO₂ generates electrons and holes, which subsequently react with H₂O and O₂, to produce •OH and •O₂⁻ radicals. The radicals and h⁺ can oxidize 2,4-D molecules. Total organic carbon contents in the samples decreased significantly after UV irradiation (Figure 7(b)) indicating that 2,4-D was mineralized to CO₂ and H₂O.

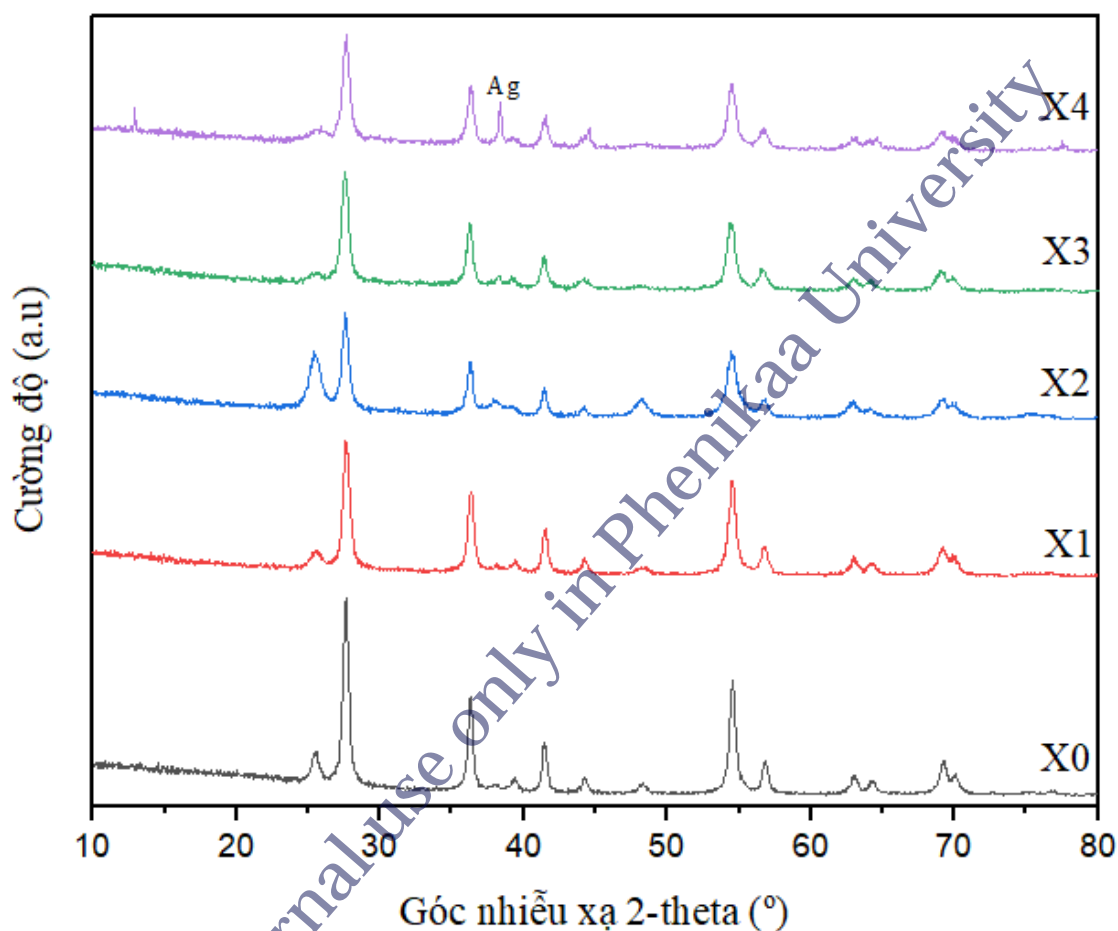


Khi

thêm các chất bắt giữ gốc tự do, khả năng quang xúc tác của mẫu M4 bị giảm xuống, điều này chứng tỏ vai trò của các gốc tự do tham gia vào quá trình quang xúc tác. Hiệu suất sau 2 giờ chiếu sáng của mẫu T2 (với isopropanol bắt giữ gốc •OH) và T4 (với 1,4-benzoquinone bắt giữ gốc O₂⁻) giảm hơn 4 lần mẫu đối chứng T1 chứng tỏ vai trò chính của các gốc này trong quá trình quang xúc tác. Mẫu T4 (với ethylenediamine tetraacetic acid disodium bắt giữ h⁺) giảm gần 50% so với mẫu T1, cho biết vai trò hỗ trợ quang xúc tác của lỗ trống h⁺.

3.2. Hệ xúc tác Ag/WO₃/TiO₂ chế tạo bằng phương pháp

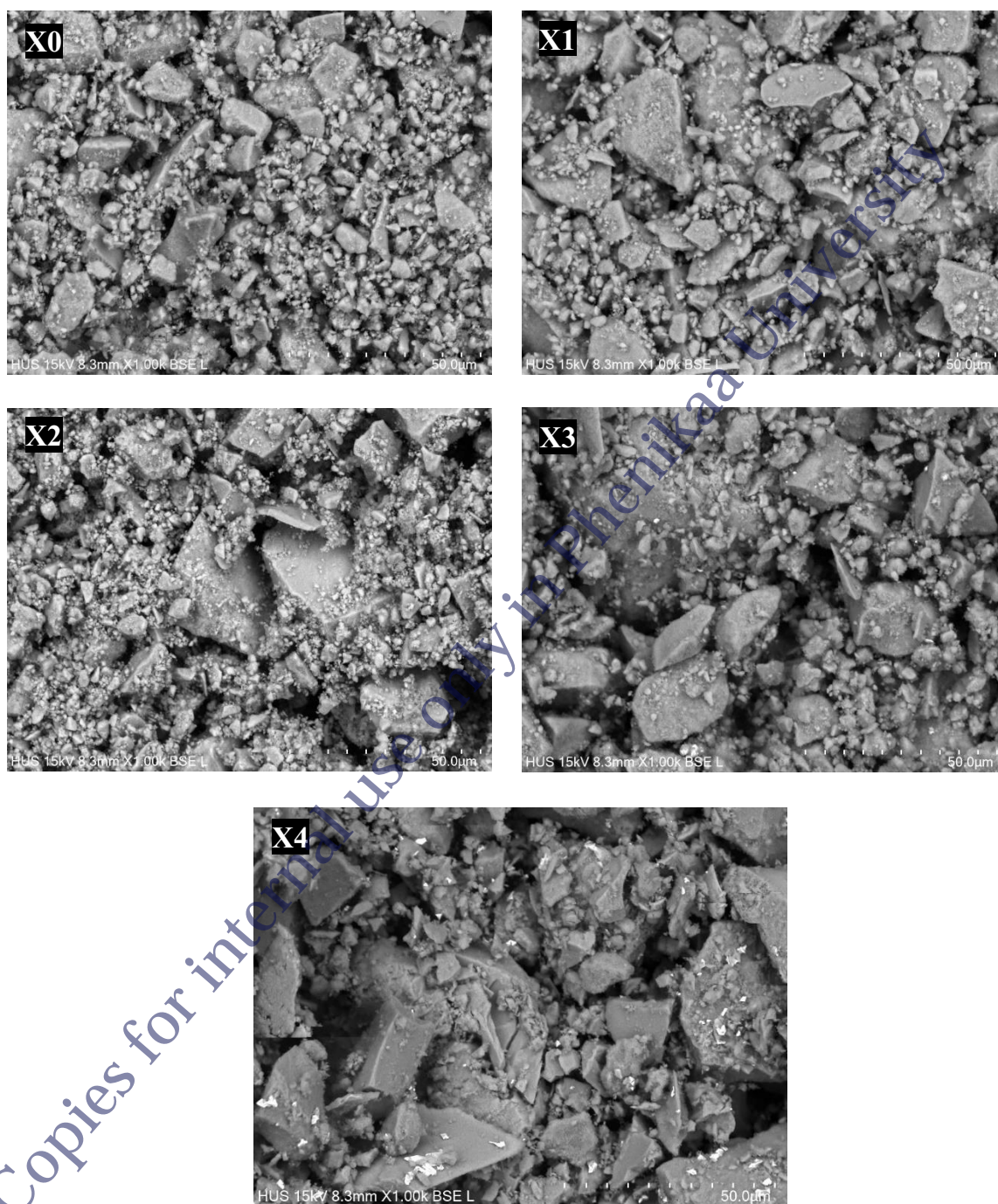
3.2.1. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 3.8. Phổ XRD của các mẫu vật liệu

Hình 3.9 cho thấy các mẫu vật liệu có các peak đặc trưng của pha anatase và pha rutile phù hợp với giá trị tiêu chuẩn đã công bố (anatase là JCPDS card no. 21-1272 và rutile là JCPDS card no. 21-1276). Trong hình, ở mẫu X4 cho thấy peak đặc trưng của Ag ở 38,12° tương ứng với mặt (111) theo giá trị tiêu chuẩn JCPDS, file No. 04-0783. Peak của WO₃, và Ag trong các mẫu còn lại không thấy xuất hiện có thể do tỉ lệ của các chất này nhỏ nên bị che khuất, tương tự nghiên cứu trước đó [43].

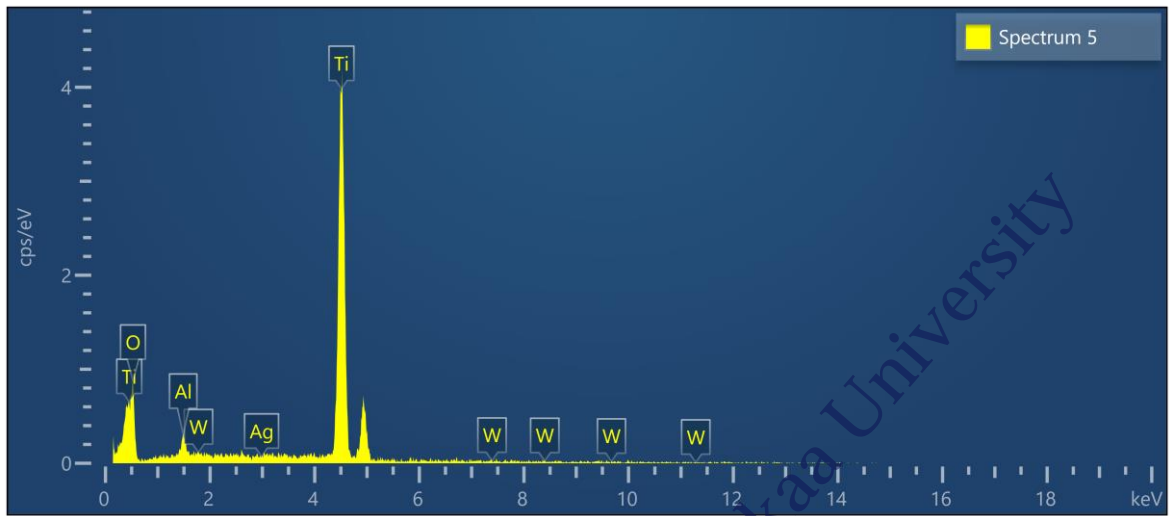
3.2.2. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)



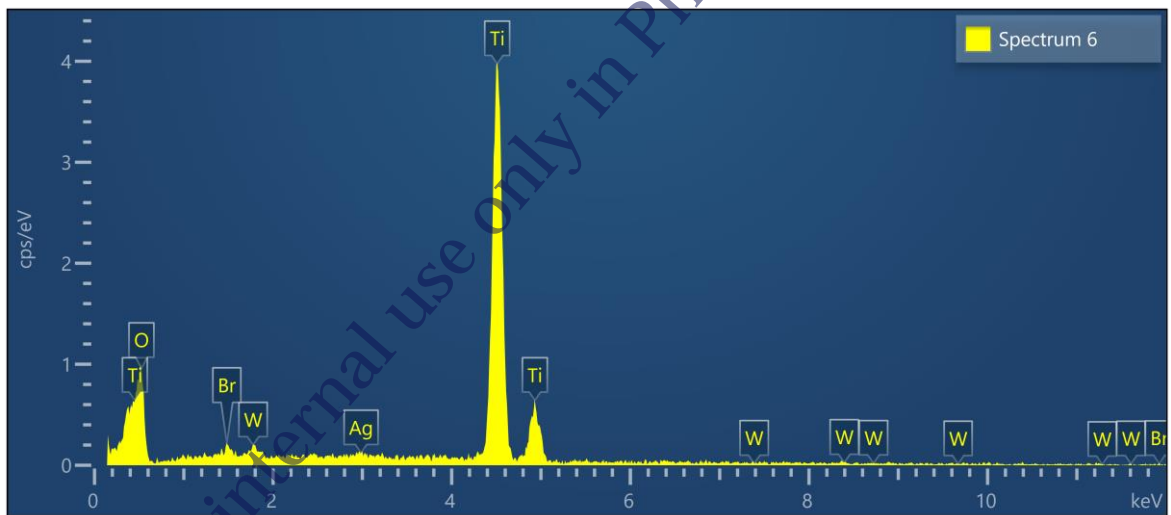
Hình 3.9. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu

Hình ảnh SEM của 5 mẫu cho thấy bề mặt tất cả vật liệu Ag/WO₃/TiO₂ đều có độ xốp cao, nhiều lỗ rỗng, thuận lợi cho các phân tử chất hữu cơ gắn vào. Từ đó, giúp quá trình quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm đạt hiệu quả cao.

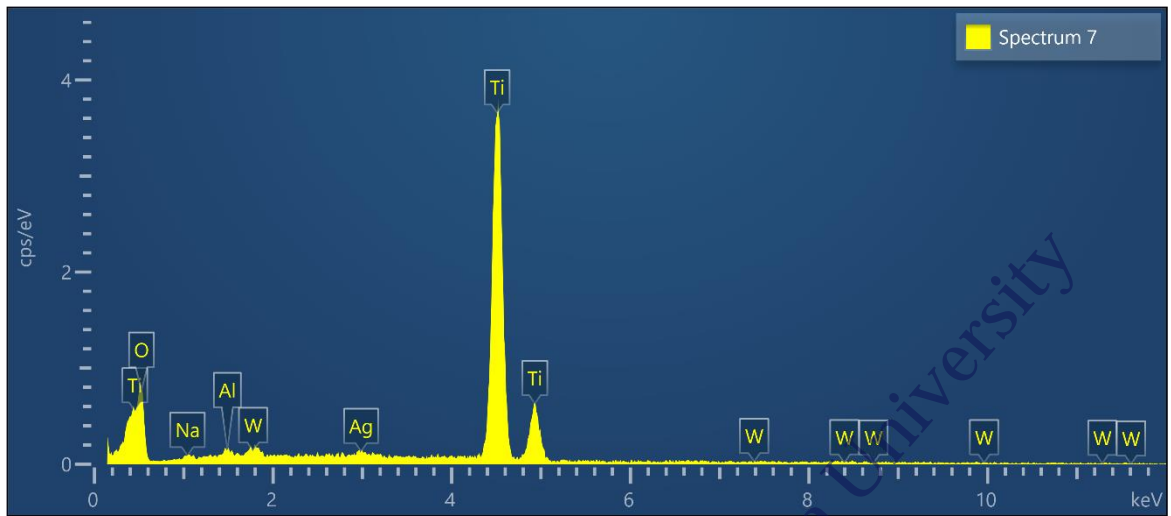
3.2.3. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)



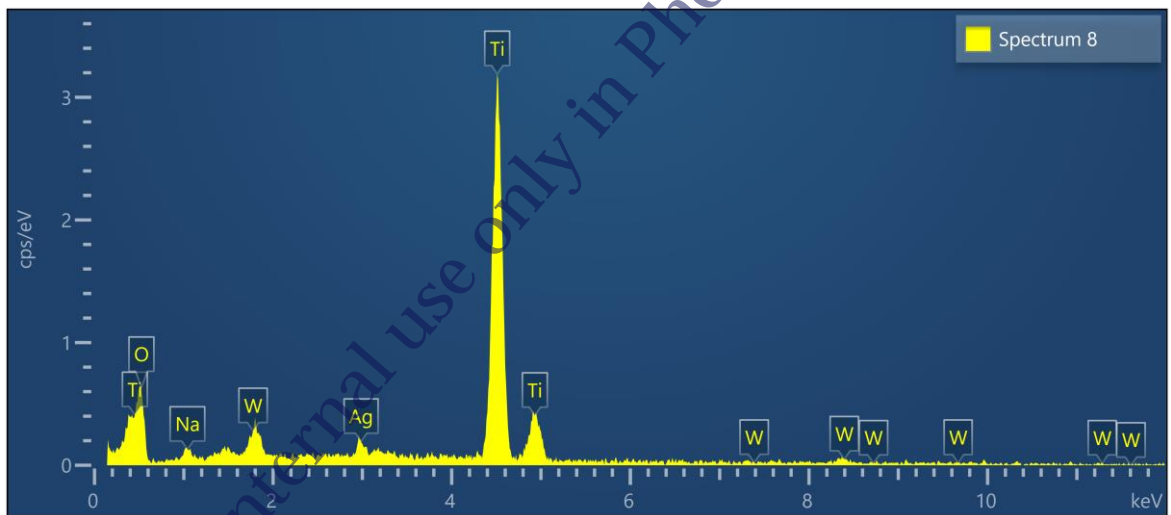
Hình 3.10. Kết quả đo EDS của mẫu X0



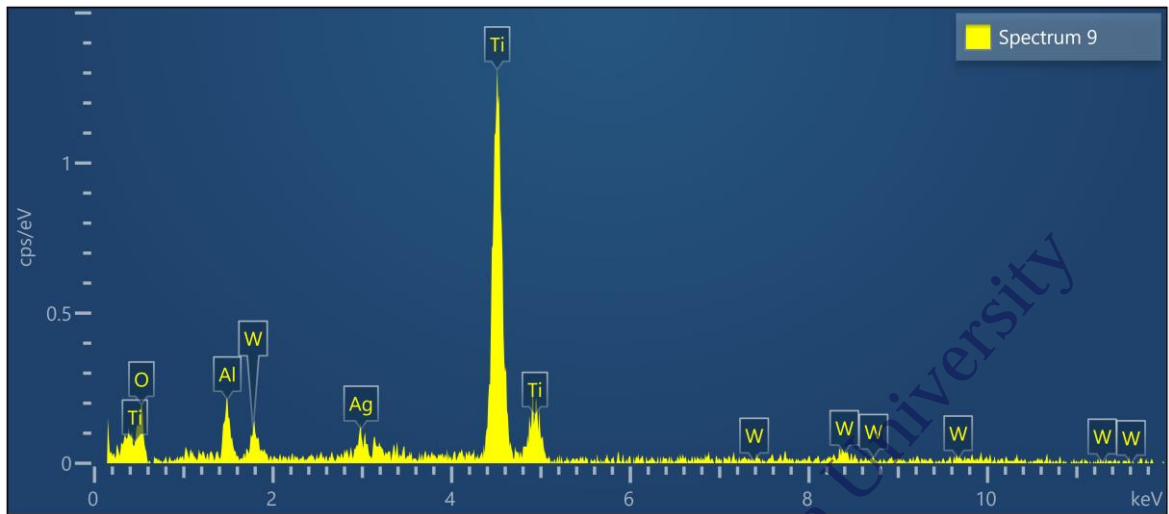
Hình 3.11. Kết quả đo EDS của mẫu X1



Hình 3.12. Kết quả đo EDS của mẫu X2



Hình 3.13. Kết quả đo EDS của mẫu X3



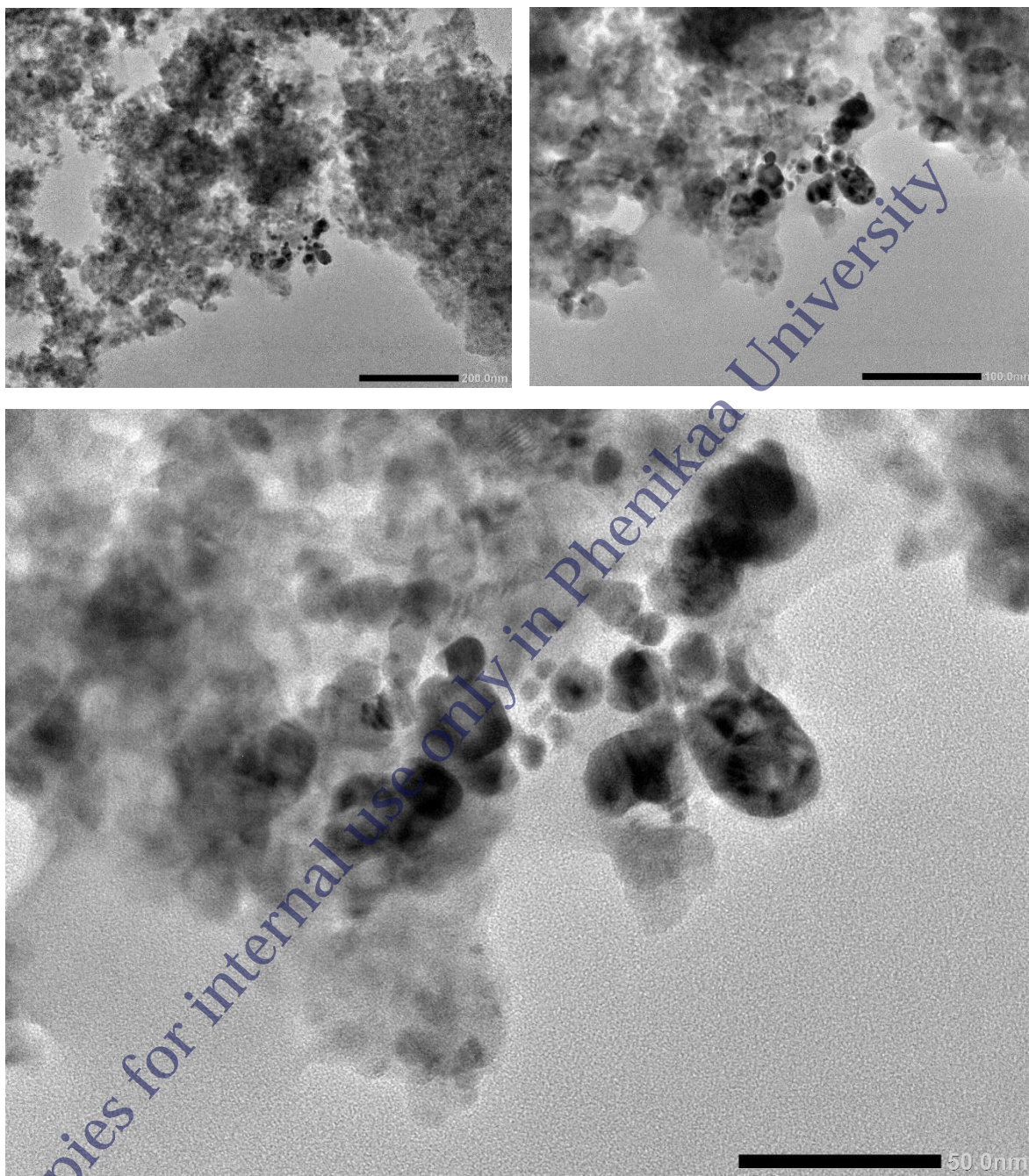
Hình 3.14. Kết quả đo EDS của mẫu X4

Kết quả đo EDS của cả năm mẫu đều phát hiện nguyên tố Ti và O đúng như phổ nhiễu xạ tia X đã thể hiện. Các nguyên tố Al, Na và Br chỉ xuất hiện ở một vài mẫu đo nên có thể đây chỉ là sai số của phép đo. Các mẫu từ X0 đến X5 có xu hướng gia tăng tỉ lệ các nguyên tố Ag và W theo đúng như quy trình chế tạo. Tuy nhiên, tỉ lệ % các nguyên tố có sự sai lệch so với mục tiêu chế tạo, điều này có thể lí giải bởi sai số của phép đo.

Bảng 3.2. Thành phần các nguyên tố của vật liệu

Tên mẫu Tỉ lệ (% mol)	X0	X1	X2	X3	X4
Ti	36,60	32,57	36,02	34,52	41,02
O	62,16	66,71	62,41	62,44	52,56
Ag	-	0,20	0,28	0,93	1,51
W	0,02	0,20	0,23	0,71	0,79
Al	1,22	-	0,49	-	4,12
Na	-	-	0,58	-	-
Br	-	0,32	-	-	-

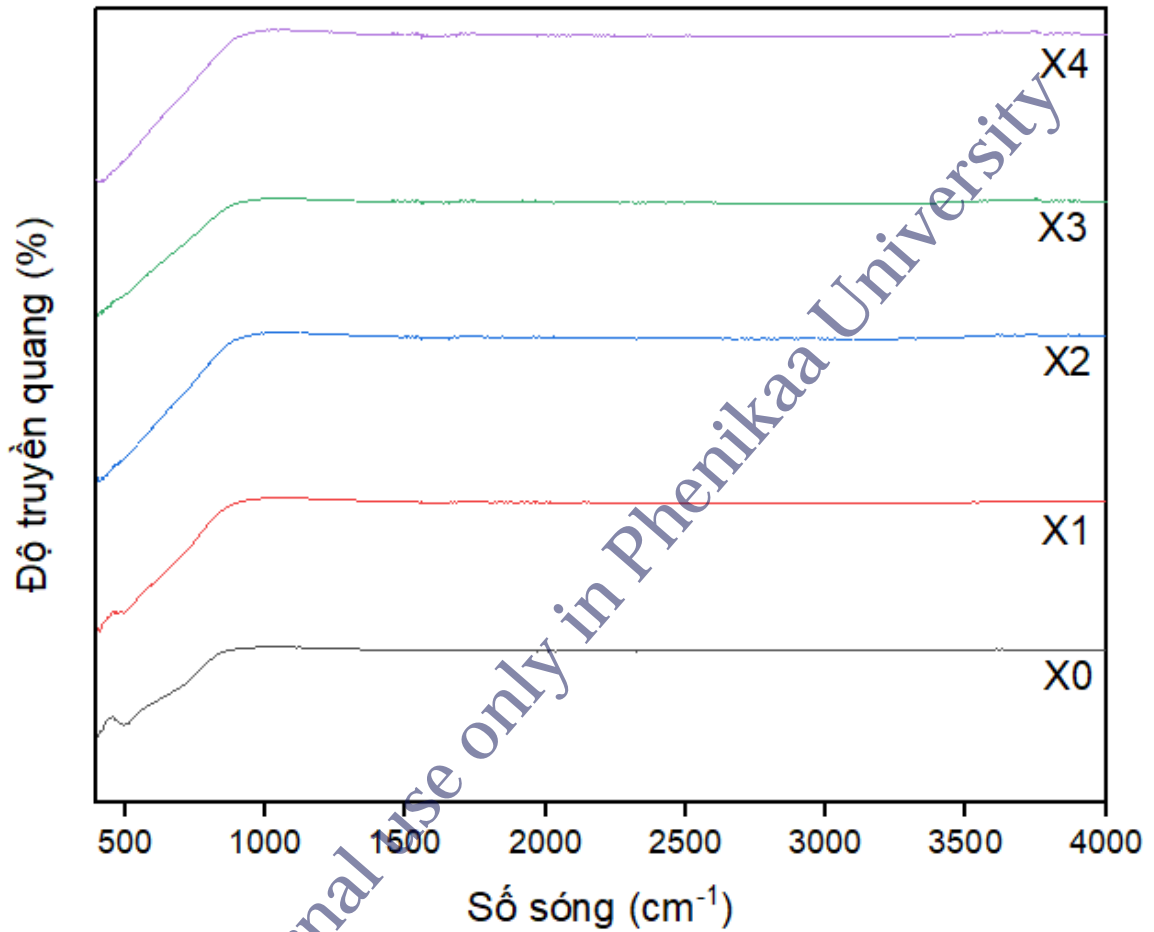
3.2.3. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM



Hình 3.15. Kết quả chụp ảnh TEM của mẫu X3

Hình ảnh TEM của mẫu đại diện X3 cho thấy các tinh thể Ag và WO_3 màu đen xen lẫn các tinh thể TiO_2 màu trắng. Có thể nhìn thấy hai dạng tinh thể là anatase (tetragonal) và rutile (tetragonal) của TiO_2 , kích thước hạt khoảng 10 nm. Một số hạt kết hợp với nhau hình thành các đám hạt.

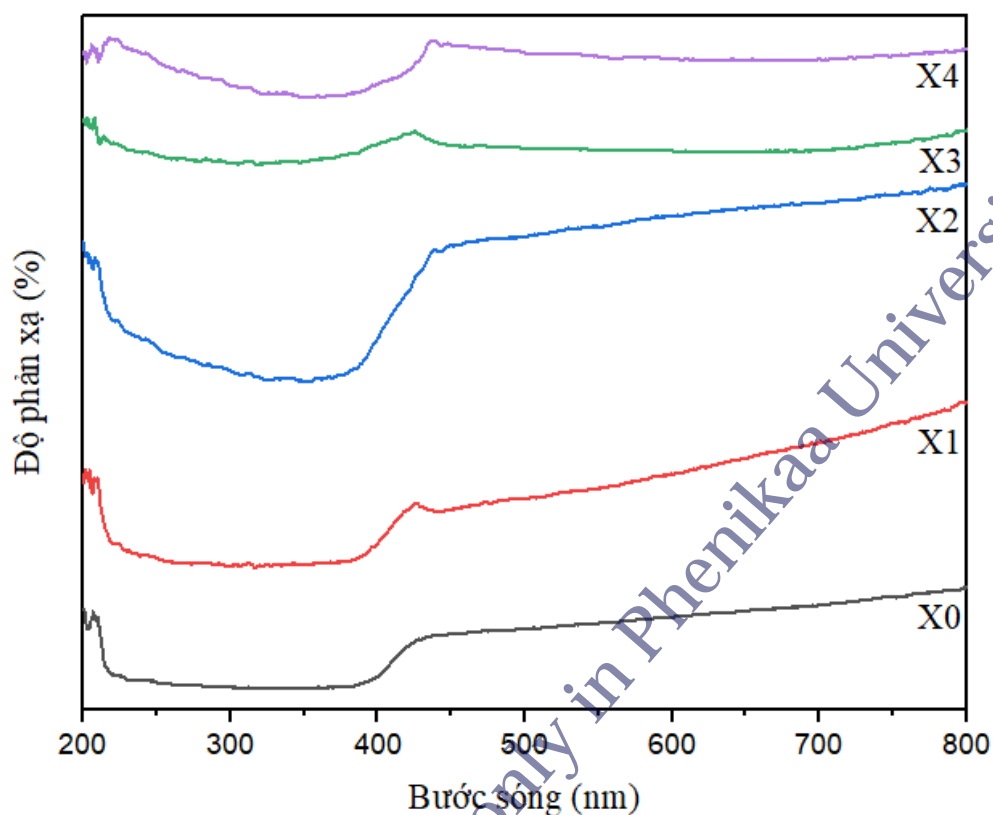
3.2.3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR



Hình 3.16. Phổ FT-IR của các mẫu vật liệu

Phổ FT-IR cho thấy, không có sự thay đổi về liên kết trong các mẫu pha tạp X1, X2, X3, X4 so với mẫu đối chứng X0. Điều đó chứng tỏ Ag và WO₃ tạo hỗn hợp composite với TiO₂ mà chưa tạo liên kết bền vững.

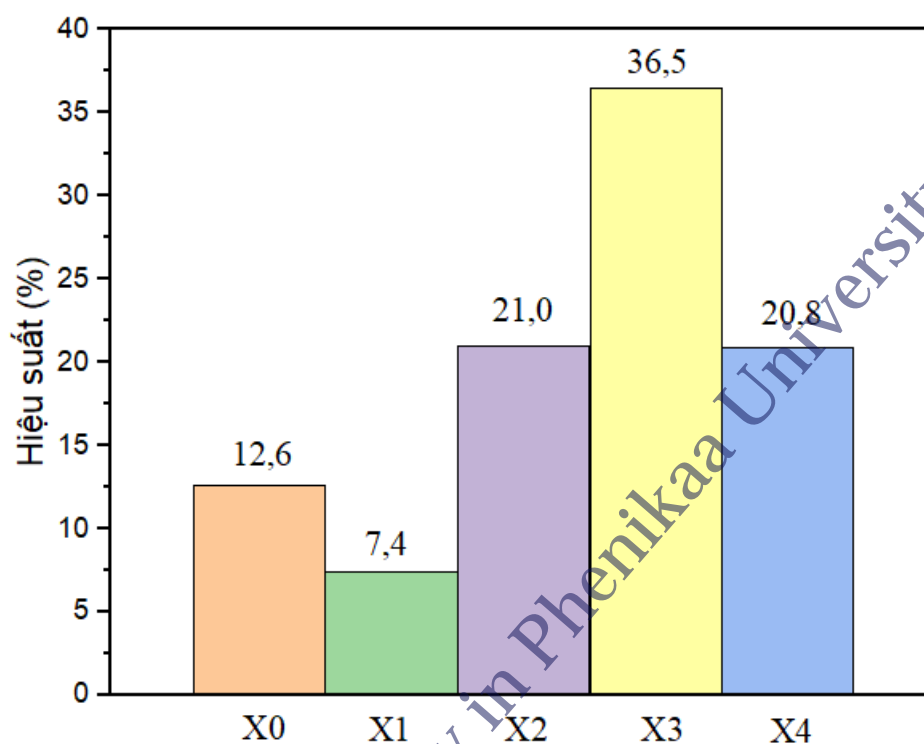
3.2.4. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến UV-Vis DRS



Hình 3.17. Phổ UV-Vis DRS ở bước sóng 200 – 800 nm

Tất cả 5 mẫu vật liệu tổng hợp đều có khả năng hấp thụ tốt năng lượng ở vùng ánh sáng cực tím. Tính toán theo phương pháp Tauc cho biết cả 5 mẫu vật liệu tổng hợp đều có năng lượng vùng cấm (E_g) xấp xỉ nhau là 3,0 eV. Điều này chứng tỏ không có sự chuyển dịch đáng kể năng lượng vùng cấm. Sự tăng cường hoạt tính quang xúc tác có thể chủ yếu dựa vào hỗn hợp composite $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Ag}$.

3.2.4. Khả năng xử lý chất hữu cơ ô nhiễm của vật liệu



Hình 3.18. Khả năng phân hủy MB sau 60 phút

Kết quả nghiên cứu cho thấy, khả năng quang xúc tác của TiO_2 tăng lên một cách rõ rệt sau khi được xử lý với AgNO_3 và Na_2WO_4 . Mẫu X3 là TiO_2 pha tạp với tỉ lệ số mol $\text{W} : \text{Ag} : \text{Ti} = 1 : 1 : 40$ (2,5%) cho khả năng phân hủy MB 36,5% gấp 2,9 lần so với vật liệu TiO_2 ban đầu là 12,6%.

KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ

Việc tăng cường hoạt động quang xúc tác của TiO_2 pha tạp bằng hai phương pháp là tẩm ướt và sol-gel đều có kết quả tốt, song cần tiếp tục phát triển các phương pháp biến tính để nâng cao hơn nữa hiệu suất xúc tác. Để có thể đưa vật liệu vào các ứng dụng thực tế thì việc tăng hiệu quả xúc tác với chi phí phù hợp có ý nghĩa quyết định.

Vì vậy, cần khảo sát thêm các điều kiện để tổng hợp được chất xúc tác quang hiệu suất cao và phải tối ưu hóa các điều kiện để phản ứng quang xúc tác đạt hiệu quả cao nhất có thể.

Copies for internal use only in Phenikaa University

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. B. Djurišić, Y. He, and A. M. C. Ng, “Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges,” *APL Materials*, vol. 8, no. 3. American Institute of Physics Inc., Mar. 01, 2020. doi: 10.1063/1.5140497.
- [2] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [3] S. K. Loeb *et al.*, “The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset?,” *Environ Sci Technol*, vol. 53, no. 6, pp. 2937–2947, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.est.8b05041.
- [4] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang, “Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 50, p. 1901997, Dec. 2019, doi: 10.1002/adma.201901997.
- [5] N. Strigul, A. Koutsospyros, P. Arienti, C. Christodoulatos, D. Dermatas, and W. Braida, “Effects of tungsten on environmental systems,” *Chemosphere*, vol. 61, no. 2, pp. 248–258, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.083.
- [6] S. J. Yu, Y. G. Yin, and J. F. Liu, “Silver nanoparticles in the environment,” *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, vol. 15, no. 1, pp. 78–92, 2013. doi: 10.1039/c2em30595j.
- [7] D. Chen, M. Sivakumar, and A. K. Ray, “Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation,” 2000.
- [8] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, “Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases,” *J Catal*, vol. 203, no. 1, pp. 82–86, 2001, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>.
- [9] G. Vincent and O. Zahraa, “Réduction de la nuisance olfactive par oxydation photocatalytique,” May 2009.
- [10] H. Gerischer and A. Heller, “Photocatalytic Oxidation of Organic Molecules at TiO₂ Particles by Sunlight in Aerated Water,” *J Electrochem Soc*, vol. 139, no. 1, pp. 113–118, Jan. 1992, doi: 10.1149/1.2069154.

- [11] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, "Effects of Metal-Ion Dopants on the Photocatalytic Reactivity of Quantum-Sized TiO₂ Particles," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 33, no. 10, pp. 1091–1092, Jun. 1994, doi: 10.1002/anie.199410911.
- [12] S. I. Mogal, M. Mishra, V. G. Gandhi, and R. J. Tayade, "Metal doped titanium dioxide: Synthesis and effect of metal ions on physico-chemical and photocatalytic properties," *Materials Science Forum*, vol. 734, pp. 364–378, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.734.364.
- [13] S. Ahadi, N. S. Moalej, and S. Sheibani, "Characteristics and photocatalytic behavior of Fe and Cu doped TiO₂ prepared by combined sol-gel and mechanical alloying," *Solid State Sci.*, vol. 96, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.105975.
- [14] R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert, "Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 10, pp. 3581–3599, Mar. 13, 2013. doi: 10.1021/ie303468t.
- [15] R. Li, T. Li, and Q. Zhou, "Impact of titanium dioxide (TiO₂) modification on its application to pollution treatment—a review," *Catalysts*, vol. 10, no. 7, MDPI, Jul. 01, 2020. doi: 10.3390/catal10070804.
- [16] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides," *Science (1979)*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, Jul. 2001, doi: 10.1126/science.1061051.
- [17] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Band-Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Nitrogen Doping," 2001.
- [18] Y. Yuan, X. Qian, H. Han, and Y. Chen, "Synthesis of carbon modified TiO₂ photocatalysts with high photocatalytic activity by a facile calcinations assisted solvothermal method," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 14, pp. 10028–10034, Jul. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6761-5.
- [19] H. T. Gao, Y. Y. Liu, C. H. Ding, D. M. Dai, and G. J. Liu, "Synthesis, characterization, and theoretical study of N, S-codoped nano-TiO₂ with photocatalytic activities," *International Journal of Minerals, Metallurgy*

- and Materials*, vol. 18, no. 5, pp. 606–614, Oct. 2011, doi: 10.1007/s12613-011-0485-y.
- [20] Y. F. Li, D. Xu, J. il Oh, W. Shen, X. Li, and Y. Yu, “Mechanistic study of codoped titania with nonmetal and metal ions: A case of C + Mo Codoped TiO₂,” *ACS Catal*, vol. 2, no. 3, pp. 391–398, Mar. 2012, doi: 10.1021/cs2006668.
- [21] A. Fallah Shojaei, A. Shams-Nateri, and M. Ghomashpasand, “Comparative study of photocatalytic activities of magnetically separable WO₃/TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposites and TiO₂, WO₃/TiO₂ and TiO₂/Fe₃O₄ under visible light irradiation,” *Superlattices Microstruct*, vol. 88, pp. 211–224, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.spmi.2015.09.014.
- [22] A. Meng, B. Zhu, B. Zhong, L. Zhang, and B. Cheng, “Direct Z-scheme TiO₂ /CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ - production activity,” *Appl Surf Sci*, vol. 422, pp. 518–527, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.028.
- [23] M. Hatami, K. V. Rao, M. Ahmadipour, and V. Rajendar, “Formation Nano Size Ag–TiO₂ Composite by Sol–Gel Method and Investigation of Band Gap Decline,” *Adv Sci Eng Med*, vol. 5, no. 10, pp. 1039–1043, Oct. 2013, doi: 10.1166/asem.2013.1388.
- [24] N. M. Nghia, N. T. Hue, M. T. A. Thu, P. T. Len, V. T. Thu, and T. D. Lam, “Preparation and Characterization of Fe-Doped TiO₂ Films Covered on Silicagel,” *J Electron Mater*, vol. 45, no. 7, pp. 3795–3800, Jul. 2016, doi: 10.1007/s11664-016-4524-3.
- [25] T. Raguram and K. S. Rajni, “Synthesis and analysing the structural, optical, morphological, photocatalytic and magnetic properties of TiO₂ and doped (Ni and Cu) TiO₂ nanoparticles by sol–gel technique,” *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 125, no. 5, May 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2581-1.
- [26] E. Pérez, M. F. Torres, G. Morales, V. Murgia, and E. Sham, “Synthesis of N-TiO₂ Effect of the Concentration of Nitrogen in the Band Gap,” *Procedia Materials Science*, vol. 8, pp. 649–655, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.121.
- [27] M. S. Jyothi, P. D’Souza Laveena, R. Shwetharani, and G. R. Balakrishna, “Novel hydrothermal method for effective doping of N and

- F into nano Titania for both, energy and environmental applications,” *Mater Res Bull*, vol. 74, pp. 478–484, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.materresbull.2015.11.020.
- [28] A. T. Kuvarega, R. W. M. Krause, and B. B. Mamba, “Nitrogen/palladium-codoped TiO₂ for efficient visible light photocatalytic dye degradation,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 45, pp. 22110–22120, Nov. 2011, doi: 10.1021/jp203754j.
- [29] U. O. Bhagwat, K. R. Kumar, A. Syed, N. Marraiki, V. K. Ponnusamy, and S. Anandan, “Facile Hydrothermal Synthesis of Tungsten Tri-oxide/Titanium Di-oxide Nanohybrid Structures as Photocatalyst for Wastewater Treatment Application,” *J Clust Sci*, vol. 33, no. 4, pp. 1327–1336, Jul. 2022, doi: 10.1007/s10876-021-02053-0.
- [30] X. Li, T. Xia, C. Xu, J. Murowchick, and X. Chen, “Synthesis and photoactivity of nanostructured CdS-TiO₂ composite catalysts,” *Catal Today*, vol. 225, pp. 64–73, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.10.086.
- [31] L. Gnanasekaran, R. Hemamalini, R. Saravanan, K. Ravichandran, F. Gracia, and V. K. Gupta, “Intermediate state created by dopant ions (Mn, Co and Zr) into TiO₂ nanoparticles for degradation of dyes under visible light,” *J Mol Liq*, vol. 223, pp. 652–659, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.08.105.
- [32] V. Bhatia and A. Dhir, “Transition metal doped TiO₂ mediated photocatalytic degradation of anti-inflammatory drug under solar irradiations,” *J Environ Chem Eng*, vol. 4, no. 1, pp. 1267–1273, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.01.032.
- [33] H. Li *et al.*, “A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method,” *Appl Surf Sci*, vol. 344, pp. 112–118, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.071.
- [34] M. Rahbar, M. Mehrzad, M. Behpour, S. Mohammadi-Aghdam, and M. Ashrafi, “S, N co-doped carbon quantum dots/TiO₂ nanocomposite as highly efficient visible light photocatalyst,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 50, Sep. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab40dc.

- [35] Cao Hữu Trọng and Hoàng Thị Lĩnh, *Hóa học thuốc nhuộm*. Hà Nội: Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 1995.
- [36] M. M. Ayad, A. Abu El-Nasr, and J. Stejskal, “Kinetics and isotherm studies of methylene blue adsorption onto polyaniline nanotubes base/silica composite,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, no. 6, pp. 1964–1969, 2012, doi: 10.1016/j.jiec.2012.05.012.
- [37] Trần Thị Thanh Nga, “Xác định Rhodamine B trong thực phẩm bằng kỹ thuật sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC sử dụng detector UV,” Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội, 2011.
- [38] Nguyễn Tuấn Dung, *Các phương pháp nghiên cứu vật liệu*. Hà Nội, 2019.
- [39] Hồ Việt Quý, *Các phương pháp phân tích công cụ trong Hóa học hiện đại*. Nhà xuất bản Đại học Sư phạm, 2009.
- [40] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. doi: 10.1002/0470011149.
- [41] Nguyễn Năng Định, Nguyễn Phương Hoài Nam, and Phạm Đức Thắng, *Các phương pháp phân tích vật liệu*. Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, 2016.
- [42] Nguyễn Văn Ri, *Các phương pháp phân tích công cụ*. Hà Nội: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 2016.
- [43] L. N. Tai *et al.*, “Photocatalytic and water-splitting properties of TiO₂ and Ag–TiO₂ films in the visible light region,” *AIP Adv*, vol. 11, no. 7, p. 075118, Jul. 2021, doi: 10.1063/5.0058116.