

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ

Nguyễn Thị Khánh Vân

CHẾ TẠO HẠT NANO TiO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA
VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ KHÍ NO_x BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG
XÚC TÁC

Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện nano

Mã số: 944012801QTD

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO

Hà Nội – 2023

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS. TS. Đặng Văn Thành
2. GS.TS. Nguyễn Năng Định

Phản biện:.....

.....

Phản biện:.....

.....

Phản biện:.....

.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia chấm luận án tiến sĩ họp tại

vào hồi giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong những năm gần đây, tổng hợp và sử dụng các ôxit kim loại như TiO_2 , ZnO , V_2O_5 , WO_3 , In_2O_3 , v.v đã được cộng đồng khoa học đặc biệt quan tâm do tính chất độc đáo và ứng dụng của chúng trong các lĩnh vực khác nhau. Trong đó, titan dioxide (TiO_2) và ZnO là hai loại vật liệu thu hút sự quan tâm nghiên cứu nhiều nhất trong các ứng dụng khác nhau như pin mặt trời, cảm biến, sản xuất hydro v.v... đặc biệt trong quang xúc tác (loại bỏ các chất ô nhiễm, tự làm sạch, diệt khuẩn) do tính ổn định, không độc hại, tương thích sinh học cao, trở về mặt hóa học và thân thiện môi trường, hiệu suất quang xúc tác cao. Một trong những ưu điểm khi sử dụng TiO_2 và ZnO là chúng có thể tái sử dụng sau quá trình thực hiện quang xúc tác, sản phẩm từ sự phân hủy này an toàn, không phát sinh thêm các chất thải thứ cấp. Đặc biệt, chúng có khả năng oxy hóa được nhiều hợp chất hữu cơ và chất vô cơ độc hại, có khả năng phát huy tác dụng xúc tác quang hóa nhanh ở điều kiện bình thường (như nhiệt độ phòng, áp suất khí quyển) sử dụng ánh sáng nhân tạo hoặc bức xạ tự nhiên của mặt trời. Tuy nhiên, TiO_2 có hạn chế là độ rộng vùng cấm lớn (3,2 eV đối với pha anatase và 3,0 eV - pha rutile) nên chúng chỉ hấp thụ bức xạ vùng tử ngoại - UV (chiếm ít hơn 5% phổ bức xạ mặt trời). Điều này dẫn đến hiệu suất quang xúc tác vẫn còn thấp dưới tác dụng của bức xạ mặt trời tự nhiên. Mặt khác, do sự tái hợp của cặp điện tử và lỗ trống (tan rã exciton) sinh ra khi TiO_2 được kích thích bởi bức xạ làm giảm đáng kể hiệu suất quang xúc tác của vật liệu. Do vậy, yêu cầu mở rộng dải hấp thụ của TiO_2 sang vùng bước sóng khả kiến, tăng khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu, đồng thời giảm sự tái hợp của điện tử-lỗ trống trong quá trình quang xúc tác vẫn là vấn đề còn mở cả về khoa học lẫn công nghệ. Để cải thiện hiệu quả quang xúc tác, các biện pháp thường được các nhà khoa học áp dụng là: Chế tạo vật liệu TiO_2 có diện tích bề mặt tiếp xúc môi trường tăng; pha tạp ion kim loại, phi kim với mục đích làm xuất hiện các mức tạp chất trong vùng cấm để mở rộng dải hấp thụ bức xạ khả kiến và giảm xác suất tái hợp điện tử-lỗ trống. Một trong các giải pháp công nghệ đó là lựa chọn pha tạp TiO_2 với cacbon (C) hoặc lưu huỳnh (S), flo (F), nitơ (N). Trong các tạp chất trên, nitơ với trạng thái N-2p nằm gần vùng hóa trị của trạng thái O-2p được đánh giá là phù hợp nhất do kích thước nguyên tử tương đương cũng như năng lượng ion hóa thấp, bền và ổn định giúp tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO_2 . Do đó, các kỹ thuật khác nhau đã được sử dụng để chế tạo TiO_2 pha tạp nitơ ($\text{TiO}_2\text{:N}$), như solgel, thủy nhiệt, hóa siêu âm. Ưu điểm của các kỹ thuật này là có thể tổng hợp vật liệu dưới nhiều dạng khác nhau (sợi, màng, hạt, ống nano), vật liệu thu được có độ tinh khiết cao, có thể điều khiển kích thước và hình dạng vật liệu trong khi chế tạo. Tuy nhiên, các phương pháp này thường yêu cầu thiết bị đặc biệt hoặc làm việc trong môi trường áp suất và nhiệt độ cao, thường yêu cầu sử dụng các dung môi độc hại, điều kiện vận hành máy móc nghiêm ngặt để đảm bảo an toàn hoặc sử dụng tiền chất đắt tiền trong quá trình tổng hợp, quy trình chế tạo cũng thường phải tiến hành nhiều bước, khó tự động hóa để tăng sản lượng và đưa vào ứng dụng thực tiễn. Vì vậy, nghiên cứu tìm kiếm phương pháp chế tạo đơn giản tại nhiệt độ phòng, với thiết bị và vật tư đầu vào hợp lý, có khả năng tự động hóa, mở rộng sản xuất cho ứng dụng thực tiễn vẫn là thách thức và mang tính thời sự, cấp bách.

Kỹ thuật anốt hóa được coi là một trong những phương pháp đơn giản, hiệu quả để pha tạp nitơ vào mạng tinh thể TiO_2 . Trong kỹ thuật này thường sử dụng dung dịch điện ly khác nhau chứa ion nitơ, chẳng hạn như urê, diethylenetriamine, ethylenediamine, v.v. Vật liệu ống nano TiO_2 pha tạp nitơ đã được chế tạo bằng phương pháp điện hóa hai bước từ tấm Ti, sử dụng chất điện phân NH_4F , trong dung dịch chứa ion nitơ diethylenetriamine, triethylamine, ethylenediamine, urê. Tuy nhiên, nhược điểm của kỹ thuật là thời gian phản ứng dài, tốc độ phản ứng chậm. Một trong các giải pháp được lựa chọn là kết hợp điện hóa với sóng siêu âm để tận dụng các hiệu ứng hóa lý của siêu âm, tạo thành hệ điện hóa siêu âm. Có 2 cách kết hợp siêu

âm, thứ nhất là kết hợp nguồn phát dạng đầu dò (probe) đồng bộ với hệ potentiostat/galvanostat điều khiển chính xác dưới chế độ xung chạy trong chế độ 3 điện cực, ở đó quá trình tạo vật liệu dạng hạt nano được tiến hành bởi quá trình điện phân chế độ xung để tạo ra màng điện cực âm (cathode) đồng thời cùng việc tác dụng một sung siêu âm đồng bộ với xung điện phân để tách hạt kim loại ra khỏi bề mặt mũi dò điện cực cực âm (cathode). Ưu điểm nổi trội của phương pháp này là có thể nhận được vật liệu kích thước hạt nhỏ, đồng đều và độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, giá thành cao và yêu cầu điều khiển chính xác của các thiết bị và tiêu tốn đầu dò. Một cấu hình khác đơn giản hơn được sử dụng là hệ điện hóa 2 điện cực truyền thống đặt trong bể siêu âm. Cấu hình này có ưu điểm là đơn giản, tận dụng được các trang thiết bị có sẵn tại các phòng thí nghiệm như bể rửa siêu âm, nguồn điện một chiều. Tuy nhiên, do hạn chế về quãng đường truyền năng lượng siêu âm trong bình điện hóa, nên kỹ thuật này vẫn chỉ áp dụng được ở quy mô phòng thí nghiệm, khó tự động hóa để mở rộng quy mô sản xuất, v.v.

Để giải quyết các vấn đề nêu trên, chúng tôi lựa chọn thực hiện luận án trên hai loại vật liệu chính là nano $\text{TiO}_2\text{:N}$ và nano ZnO chế tạo bằng phương pháp điện hóa siêu âm một bước tại nhiệt độ phòng.

2. Mục tiêu nghiên cứu

- Chế tạo vật liệu nano TiO_2 pha N ($\text{TiO}_2\text{:N}$) và nano ZnO bằng phương pháp điện hóa siêu âm .
- Nghiên cứu các đặc trưng cấu trúc và tính chất quang xúc tác, đánh giá hiệu suất quang xúc tác của vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{:N}$ và nano ZnO đối với hai loại chất gây ô nhiễm giả lập Cr(VI) và xanh methylen (MB).

3. Bố cục của luận án:

Luận án gồm 131 trang với 10 bảng và 81 hình vẽ. Các nội dung chính trong luận án được trình bày trong 4 chương.

Chương 1. Tính chất quang xúc tác và các phương pháp chế tạo vật liệu nano TiO_2 , TiO_2 pha tạp và nano ZnO

Chương 2. Thực nghiệm chế tạo mẫu và kỹ thuật phân tích

Chương 3. Khảo sát đặc trưng của vật liệu chế tạo bằng phương pháp điện hóa siêu âm

Chương 4. Tính chất quang xúc tác của vật liệu chế tạo

4. Những đóng góp mới của luận án

- Bằng phương pháp điện hóa siêu âm đã chế tạo thành công vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{:N}$ và nano ZnO có tính chất quang xúc tác cải thiện. Phân tích rõ và tìm ra cơ chế hình thành vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{:N}$ và nano ZnO. Qua đó, luận án cho thấy ưu điểm của kỹ thuật sử dụng là khả năng tự động hoá cao để mở rộng quy mô sản xuất cho ứng dụng thực tiễn.
- Sản phẩm nhận được là vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{:N}$ với kích thước hạt khoảng 6,5 nm, diện tích tiếp xúc bề mặt $\sim 202,85 \text{ m}^2/\text{g}$ và nano ZnO với kích thước hạt trong từ 40 đến 100 nm, diện tích tiếp xúc bề mặt $7,68 \text{ m}^2/\text{g}$ với hoạt tính quang xúc tác cao nhận được trực tiếp ngay sau khi anốt hóa mà không cần xử lý nhiệt.

CHƯƠNG I. TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO TiO_2 , TiO_2 PHA TẠP VÀ NANO ZnO

1.1. Vật liệu TiO_2

1.1.1. Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO_2

1.1.2. Cơ chế quang xúc tác xử lý chất ô nhiễm của vật liệu TiO_2

1.2. Vật liệu ZnO

1.2.1. Cấu trúc tinh thể của ZnO

1.2.2. Cơ chế xúc tác quang của vật liệu ZnO

- 1.3. Các phương pháp cải thiện hiệu suất quang xúc tác của vật liệu nano TiO₂
 - 1.3.1. Biến tính TiO₂ bằng chất màu nhạy quang
 - 1.3.2. Tổ hợp nano TiO₂ với vật liệu khác
 - 1.3.3. Pha tạp chất vào nano TiO₂
- 1.4. Các phương pháp chế tạo vật liệu nano TiO₂ pha tạp N
 - 1.4.1. Phương pháp sol-gel
 - 1.4.2. Phương pháp thủy nhiệt
 - 1.4.3. Phương pháp điện hóa
 - 1.4.4. Phương pháp điện hóa siêu âm
- 1.5. Tính chất và ứng dụng của vật liệu TiO₂:N
- 1.6. Tình hình nghiên cứu quang xúc tác của nano TiO₂ và nano TiO₂ pha tạp
 - 1.6.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới
 - 1.6.2. Tình hình nghiên cứu trong nước

CHƯƠNG II. THỰC NGHIỆM CHẾ TẠO MẪU VÀ KỸ THUẬT PHÂN TÍCH

- 2.1. Hóa chất và thiết bị thí nghiệm
 - 2.1.1 Hóa chất
 - 2.1.2 Thiết bị thí nghiệm
 - 2.1.1. Chế tạo hạt nano TiO₂:N sử dụng điện hóa siêu âm hai điện cực
 - 2.1.2. Chế tạo hạt nano TiO₂:N sử dụng điện hóa siêu âm đa điện cực
- 2.3. Chế tạo hạt nano ZnO sử dụng điện hóa siêu âm hai điện cực
- 2.4. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu
 - 2.4.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X
 - 2.4.2. Phương pháp tán xạ micro Raman
 - 2.4.3. Phổ quang điện tử tia X
 - 2.4.4. Hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM)
 - 2.4.5. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)
 - 2.4.6. Phương pháp đo diện tích bề mặt BET
 - 2.4.7. Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán
- 2.5. Các phép đo hoạt tính quang xúc tác của vật liệu
 - 2.5.1. Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử
 - 2.5.2. Phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis
- 2.6. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO₂:N
 - 2.6.1. Lập đường chuẩn xác định nồng độ Cr (VI) và MB
 - 2.6.2. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu **UT45Error! Bookmark not defined.**
 - 2.6.3. Quang xúc tác khử Cr(VI) sử dụng vật liệu nano TiO₂:N
 - 2.6.3.1. Quang xúc tác ở vùng bức xạ khả kiến
 - 2.6.3.2. Cơ chế khử Cr (VI) thành Cr (III) trong nước bằng quá trình quang xúc tác
 - 2.6.3.3. Quang xúc tác với ánh sáng mặt trời giả lập
 - 2.6.4. Quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu TiO₂:N
- 2.7. Xúc tác phân hủy MB của các hạt nano ZnO

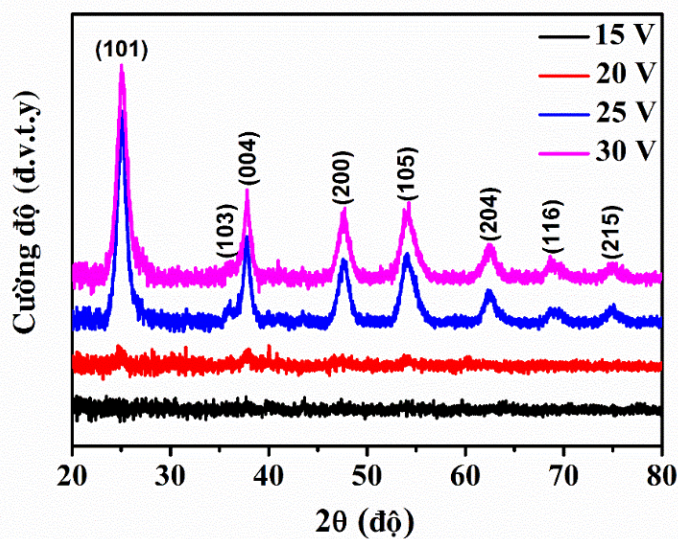
CHƯƠNG 3. KHẢO SÁT ĐẶC TRƯNG CỦA VẬT LIỆU CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA SIÊU ÂM

3.1. Chế tạo vật liệu $\text{TiO}_2\text{:N}$ bằng phương pháp điện hóa siêu âm sử dụng hệ điện hóa hai điện cực

3.1.1. Ảnh hưởng của điều kiện chế tạo tới đặc trưng cấu trúc tinh thể của vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{:N}$

3.1.1.1. Ảnh hưởng của điện áp giữa hai điện cực

Khi điện áp đặt vào tăng lên 15 V, cực dương sẽ hòa tan với nhiều khí thoát ra từ cả hai điện cực và sự hình thành các hạt $\text{TiO}_2\text{:N}$ được quan sát rõ ràng. Đặc biệt, ở điện áp 15 - 20 V, vật liệu chế tạo được cho thấy ở dạng vô định hình trong khi các hạt nano $\text{TiO}_2\text{:N}$ pha anatase xuất hiện ở điện thế 25 - 30 V. Kết quả này được thể hiện trong Hình 3.1.

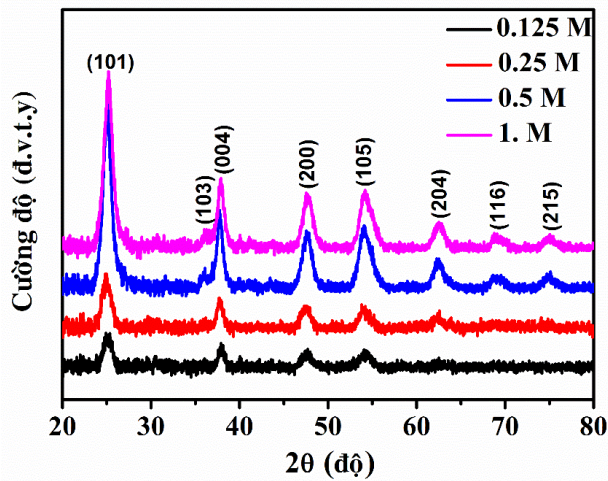


Hình 3.1. XRD của hạt nano TiO_2 được chế tạo ở các điện áp làm việc khác nhau

Điện áp cao hơn góp phần thúc đẩy quá trình bóc tách điện hóa từ điện cực anốt xảy ra nhanh hơn thể hiện thông qua khối lượng vật liệu thu được tại các giá trị điện thế khác nhau 0, 15, 20, 25 và 30 V là 0; 0,473; 1,26; 2,125 và 4,1 g, tương ứng.

3.1.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly

Giản đồ XRD của các mẫu được chế tạo ở các nồng độ khác nhau của dung dịch điện ly NH_4NO_3 trong khoảng từ 0,125 đến 1,0 M, với điện áp đặt vào 25 V, thời gian điện hóa siêu âm là 45 phút được trình bày trên Hình 3.2.

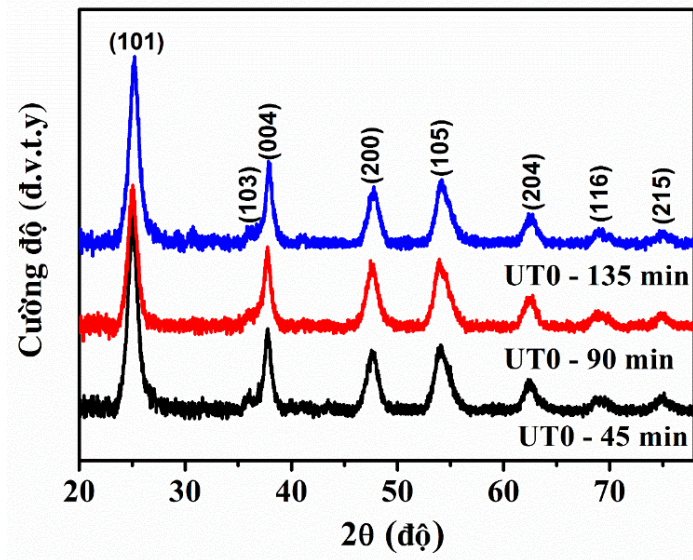


Hình 3.2. Giản đồ XRD của nano TiO₂ được chế tạo ở các nồng độ chất điện ly khác nhau

Khi nồng độ chất điện ly tăng lên, lượng vật liệu thu được cũng tăng. Khối lượng của vật liệu thu được là khoảng 0,32 và 1,14 g ở nồng độ 0,125 M và 0,25 M, tương ứng. Khối lượng này tăng lên 2,125 g và 2,85 g ở nồng độ cao hơn tương ứng là 0,5 và 1 M. Đồng thời, nồng độ chất điện ly cũng ảnh hưởng tới độ kết tinh của các hạt nano TiO₂:N. So với hai nồng độ 0,125 và 0,25 M, số lượng đỉnh nhiễu xạ nhiều hơn, sắc nét được quan sát thấy với nồng độ 0,5 và 1 M.

3.1.1.3. Ảnh hưởng của thời gian điện hóa siêu âm

Thời gian phản ứng không ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của vật liệu chế tạo như được trình bày trên Hình 3.3 với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase trong tinh thể TiO₂. Thêm vào đó, lượng vật liệu thu được tăng dần theo chiều tăng dần thời gian phản ứng từ 45 phút lên 135 phút.



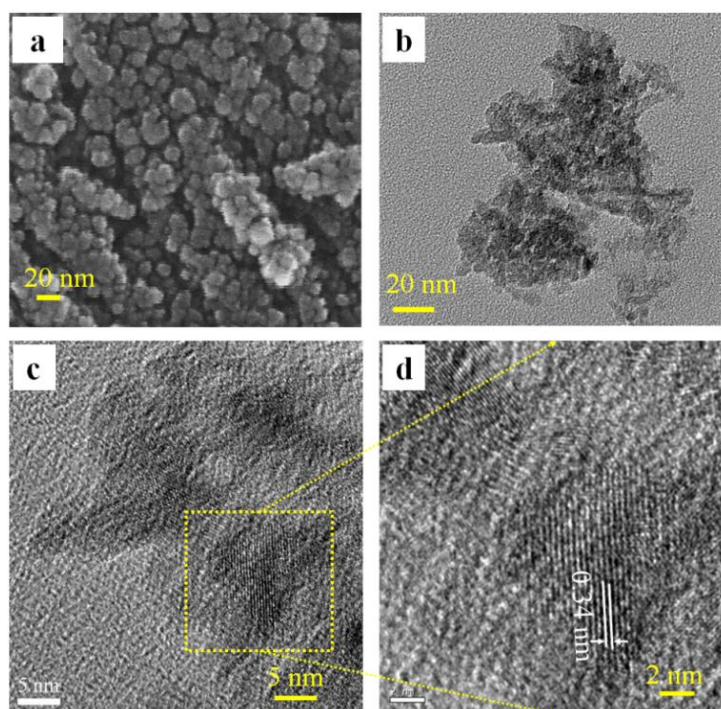
Hình 3.3. Giản đồ XRD của nano TiO₂ chế tạo ở các thời gian điện hóa siêu âm khác nhau

Tổng hợp các ảnh hưởng của các tham số thí nghiệm (điện thế, nồng độ chất điện phân và thời gian) đến hiệu suất của quá trình điện hóa siêu âm được trình bày trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Ảnh hưởng của điện thế, nồng độ dung dịch NH_4NO_3 và thời gian điện hóa siêu âm đến khối lượng vật liệu thu được

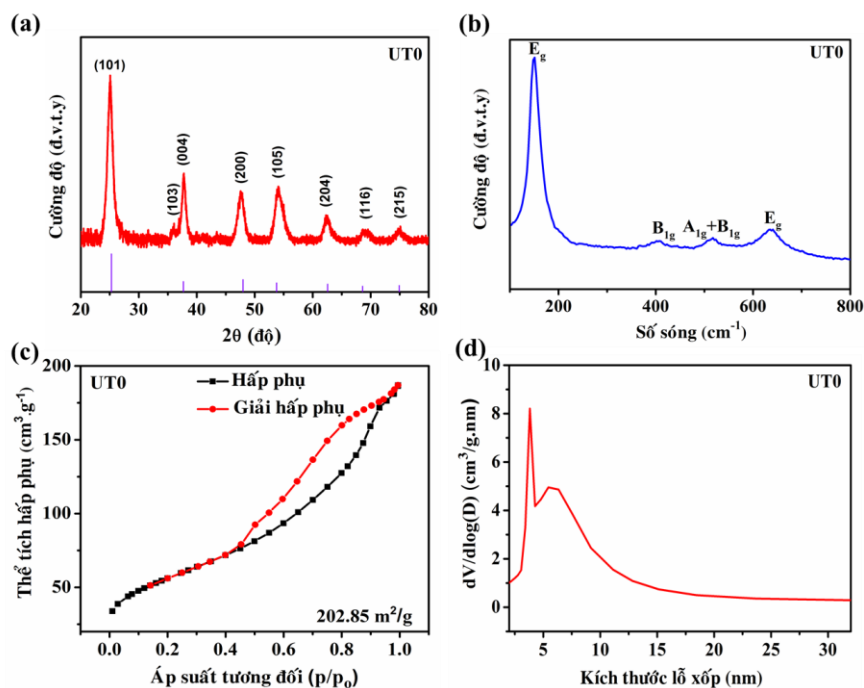
Nồng độ (M)	Điện áp (V)	Thời gian (phút)	Khối lượng thu được (g)
0.125	25	45	.32 g
0.25	25	45	1.14
0.5	25	45	2.125
1.0	25	45	2.856
0.5	25	90	4.69
0.5	25	13	7.05
0.5	15	45	0,473
0.5	20	45	1,26
0.5	30	45	4,1

3.1.2. Đặc trưng hình thái và cấu trúc của vật liệu chế tạo



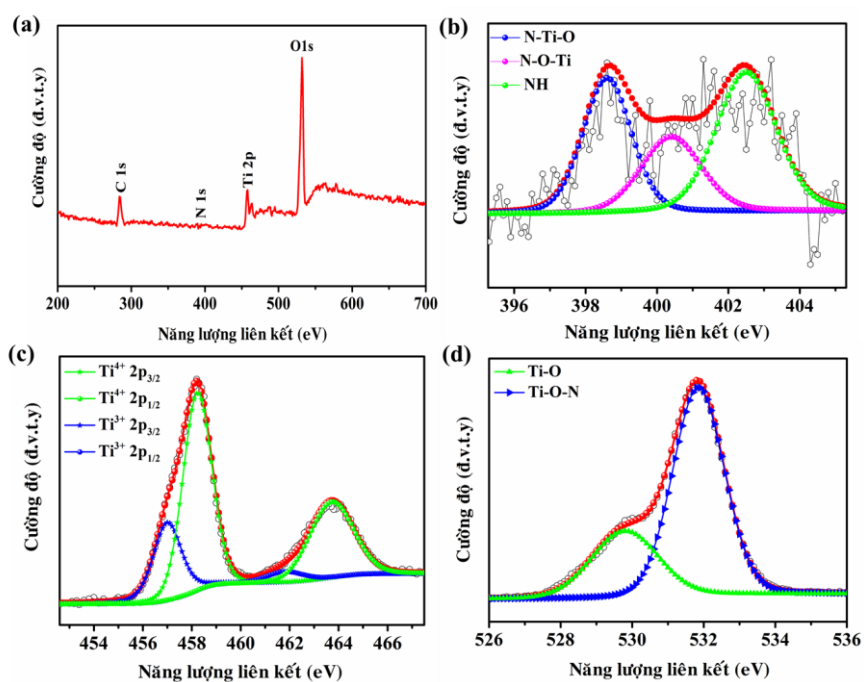
Hình 3.4 . Ảnh SEM (a), TEM (b), HRTEM độ phân giải thấp (c) và cao (d) của mẫu các hạt nano $TiO_2:N$ khi chưa ủ

Hình 3.4 cho thấy hình thái của các hạt $TiO_2:N$ được chế tạo bởi quá trình anốt hóa của thanh Ti trong chất điện ly NH_4NO_3 0,5 M với điện áp 25 V, có sự hỗ trợ của siêu âm khi vừa chế tạo (kí hiệu mẫu: UT0), bao gồm đám các hạt có kích thước nhỏ (Hình 3.4 (a-c)). Ảnh HR-TEM trên Hình 3.4d cho thấy khoảng cách giữa hai mặt phẳng mạng khoảng 0,34 nm. Đây là khoảng cách đặc trưng cho mặt (101) của pha cấu trúc anatase của vật liệu TiO_2 [126].



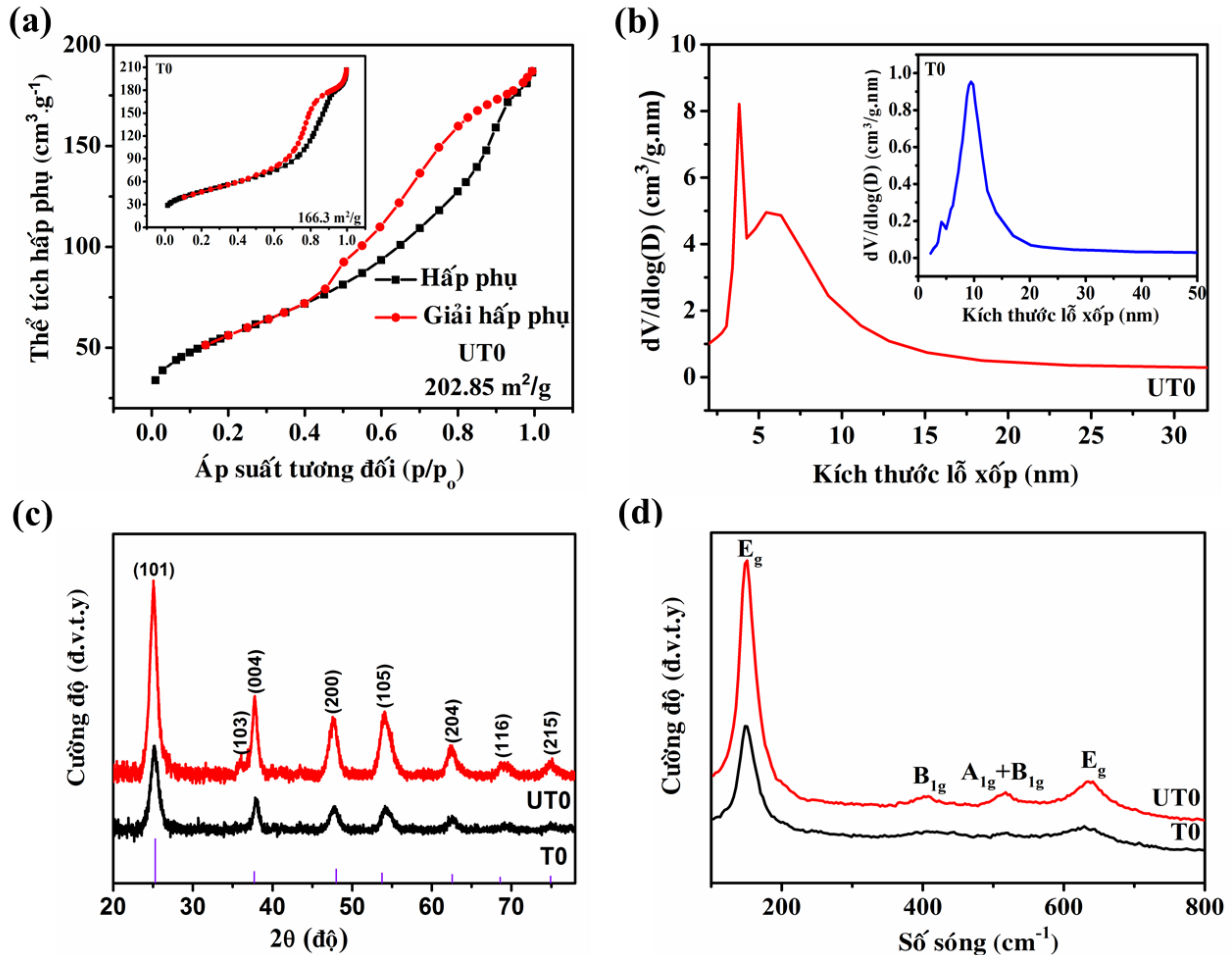
Hình 3.5. (a) Giảm đồ nhiễu xạ XRD, (b) Phổ Raman, (c) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 , (d) phân bố kích thước lỗ xốp BJH của các hạt nano $TiO_2:N$ khi chưa ủ

Giảm đồ nhiễu xạ XRD của mẫu UT0 được thể hiện trong Hình 3.5a. Nó hiển thị các đỉnh nhọn, cho thấy sự kết tinh của vật liệu xúc tác được chế tạo trong nghiên cứu với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase. Các mode dao động Raman đặc trưng E_g , B_{1g} , $A_{1g}+B_{1g}$, và E_g của TiO_2 pha anatase được quan sát thấy ở các vị trí có các số sóng 149.8 cm^{-1} , 403.6 cm^{-1} , 516.1 cm^{-1} và $635,5\text{ cm}^{-1}$, tương ứng (Hình 3.5 b). Các kết quả này kiểm chứng sự tồn tại pha anatase của $TiO_2:N$ thể hiện qua XRD và HRTEM. Kết quả BET cho thấy các hạt $TiO_2:N$ thu được có diện tích bề mặt riêng rất lớn vào khoảng $202,85\text{ m}^2/\text{g}$. Nó cao hơn gần bốn lần so với diện tích bề mặt của vật liệu P25.



Hình 3.6. Phổ XPS của các hạt $TiO_2:N$ (mẫu UT0): (a) phổ khảo sát, (b) đỉnh N1s, (c) đỉnh Ti2p và (d) O1s

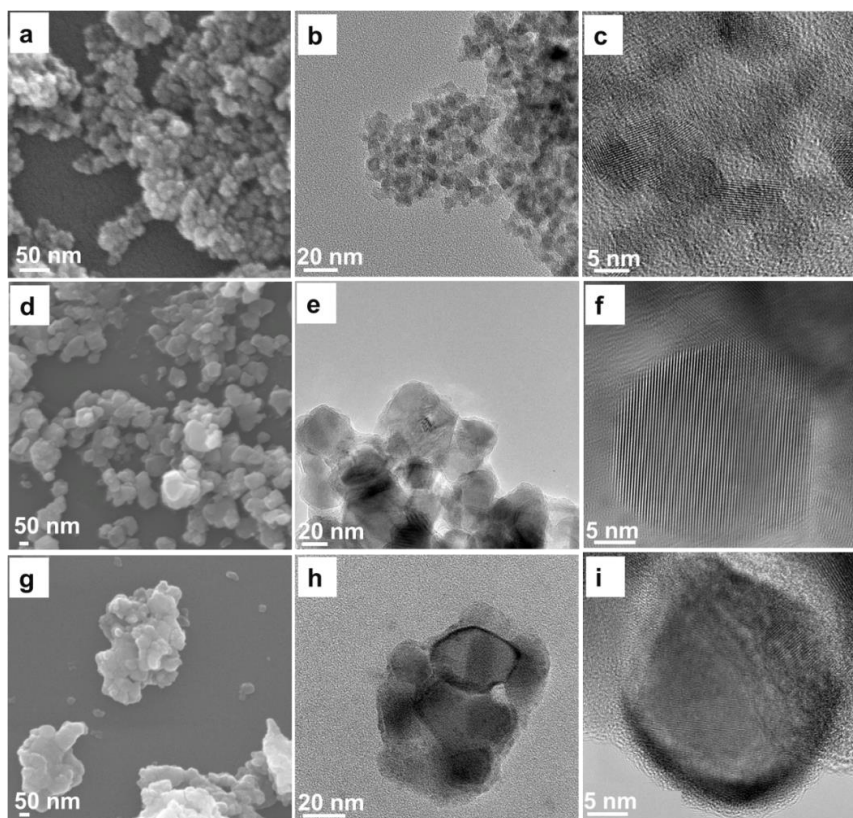
Sự pha tạp thành công nitơ vào vật liệu thể hiện được khẳng định thông qua kết quả đo XPS (Hình 3.6). Đặc biệt, Hình 3b thể hiện trạng thái liên kết hóa học của N 1s trong mẫu chế tạo với một đỉnh rộng trong khoảng 396 tới 405 eV. Đỉnh XPS được quan sát thấy ở 398.6 eV, có thể được quy cho pha tạp thay thế trong khi vị trí đỉnh năng lượng liên kết ở 400.4 eV tương ứng với pha tạp xen kẽ của N trong mạng tinh thể.



Hình 3.7. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂, (b) Biểu đồ phân bố kích thước lỗ xốp BJH, (c) Giảm độ nhiễu xạ XRD và (d) Phổ Raman của các hạt TiO₂:N đã điều chế có (UT0) và không có (T0) sự hỗ trợ của sóng siêu âm

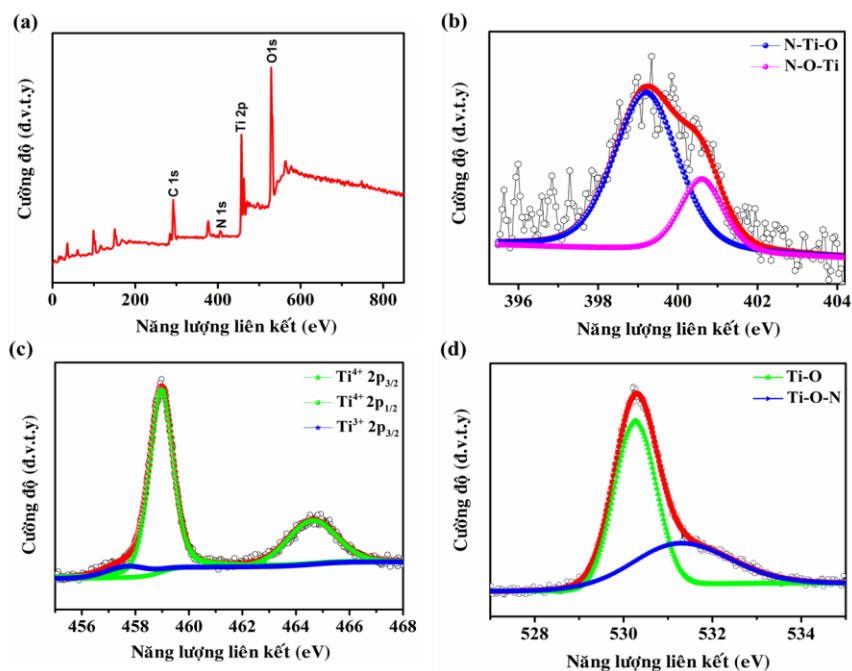
Có thể quan sát thấy rằng cả hai mẫu chế tạo khi có và không có siêu âm đều thể hiện dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ loại IV với vòng trễ ở áp suất tương đối (P/P₀) trong khoảng 0,4 – 0,9 (Hình 3.7a). Điều thú vị là các hạt nano TiO₂:N đã tổng hợp có diện tích bề mặt riêng lớn. Hơn nữa, sự gia tăng giá trị diện tích bề mặt BET của UT0 so với T0 được xác nhận (166,3 m²/g đối với T0 và 202,85 m²/g đối với UT0). Kết quả này cho thấy vai trò của sóng siêu âm trong việc giảm sự kết tụ của các hạt nano được tạo ra trong quá trình điện hóa.

Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ tới hình thái vật liệu chế tạo thể hiện qua kết quả Hình 3.8. Khi tăng nhiệt độ ủ, kích thước hạt tăng nên đáng kể. Các kết quả trên được giải thích do khi tăng nhiệt độ ủ đã thúc đẩy sự phát triển và hoàn thiện pha tinh thể, đồng thời dẫn đến sự kết khối của các hạt làm tăng kích thước hạt. Kết quả trên ảnh HR-TEM Hình 3.8 chỉ ra khi ủ ở 450 °C vật liệu tồn tại ở dạng hạt với kích thước vào khoảng 10 nm, ở trạng thái pha cấu trúc anatase. Khi ủ ở nhiệt độ 700 đến 800 °C vật liệu tồn tại hai pha cấu trúc anatase và rutile.



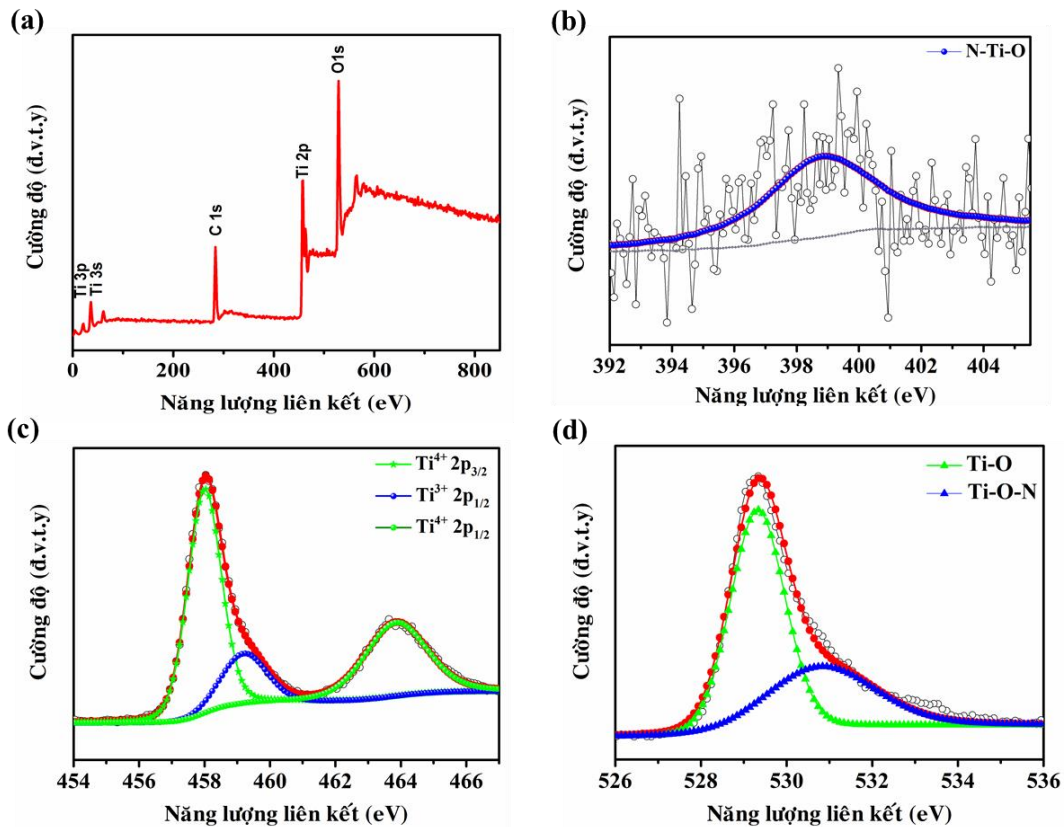
Hình 3.8. Ảnh SEM của UT45 (a), UT70 (d) và UT80 (g) ; TEM của UT45 (b), UT70 (e) và UT80 (h); ảnh HRTEM của mẫu UT45 (c), UT70 (f) và UT80 (i)

Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ tới nồng độ nitơ pha tạp được thể hiện qua Hình 3.13 và Hình 3.14.



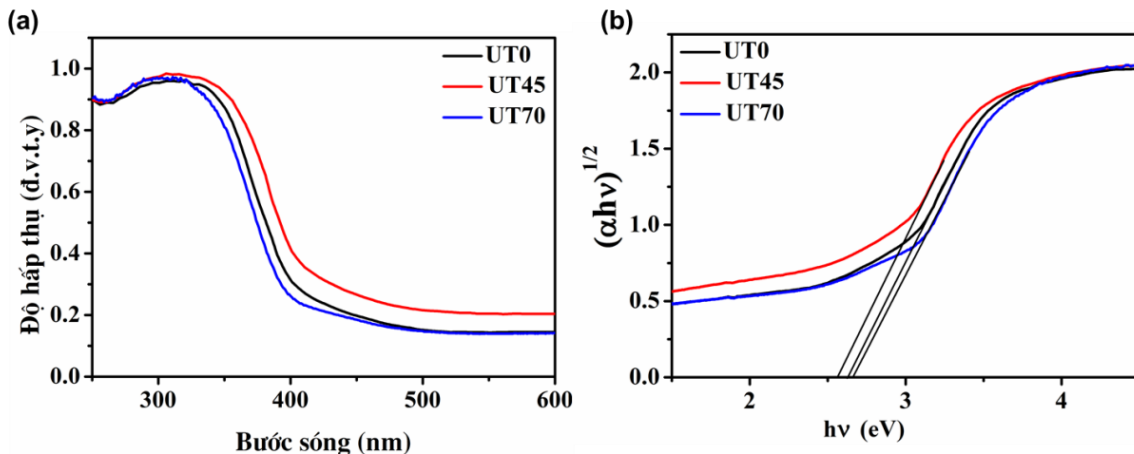
Hình 3.13. Phổ XPS của UT45: (a) survey, (b) N1s, (c) Ti2p, và (d) O1s

Khi tăng nhiệt độ ủ thì nồng độ nitơ pha tạp giảm. Hàm lượng nitơ được phát hiện trong mẫu UT45 là 6,1%, trong khi đó trong mẫu UT70 chỉ là 1,06 %. Sự giảm nồng độ nitơ pha tạp khi tăng nhiệt độ ủ có thể gây ra bởi việc mất nitơ trong quá trình nung. Sự giảm nồng độ nitơ pha tạp khi tăng nhiệt độ ủ có thể gây ra bởi việc mất nitơ trong quá trình nung.



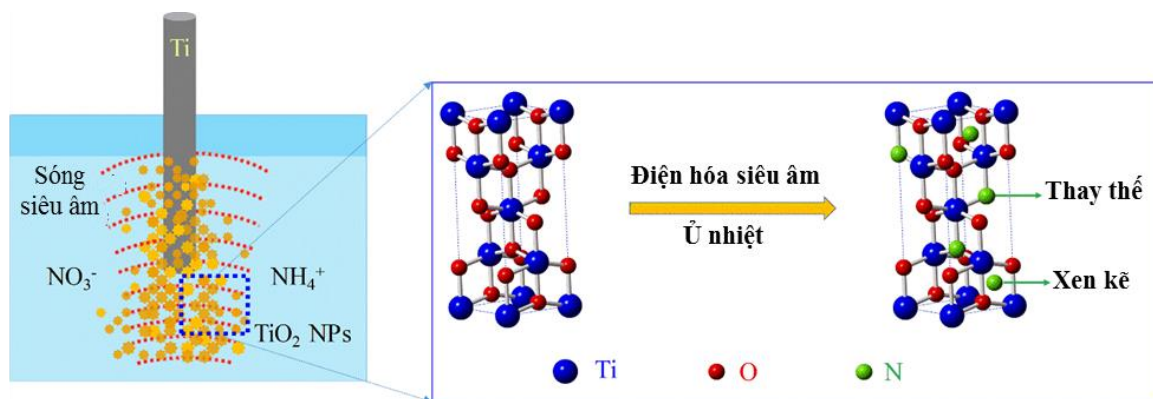
Hình 3.14. Phổ XPS của UT70: (a) survey, (b) N1s, (c) Ti2p, và (d) O1s

Các mẫu chế tạo có sự mở rộng sự hấp thụ vào vùng khả kiến. So với mẫu chưa ủ và ủ 700 °C, mẫu UT45 cho thấy độ hấp thụ mạnh hơn trong dải bước sóng của ánh sáng nhìn thấy. Các giá trị E_g được tính toán là 2,63; 2,57; 2,66 eV cho UT0, UT45 và UNT70, tương ứng. Như vậy, mức độ pha tạp nitơ có ảnh hưởng mạnh đến sự hấp thụ ánh sáng nhìn thấy của vật liệu TiO_2 trong nghiên cứu.



Hình 3.15. Phổ phản xạ khuếch tán UV – vis của các mẫu UT0, UT45 và UT70; (b) đồ thị $(\alpha hv)^{1/2}$ so với năng lượng photon hv

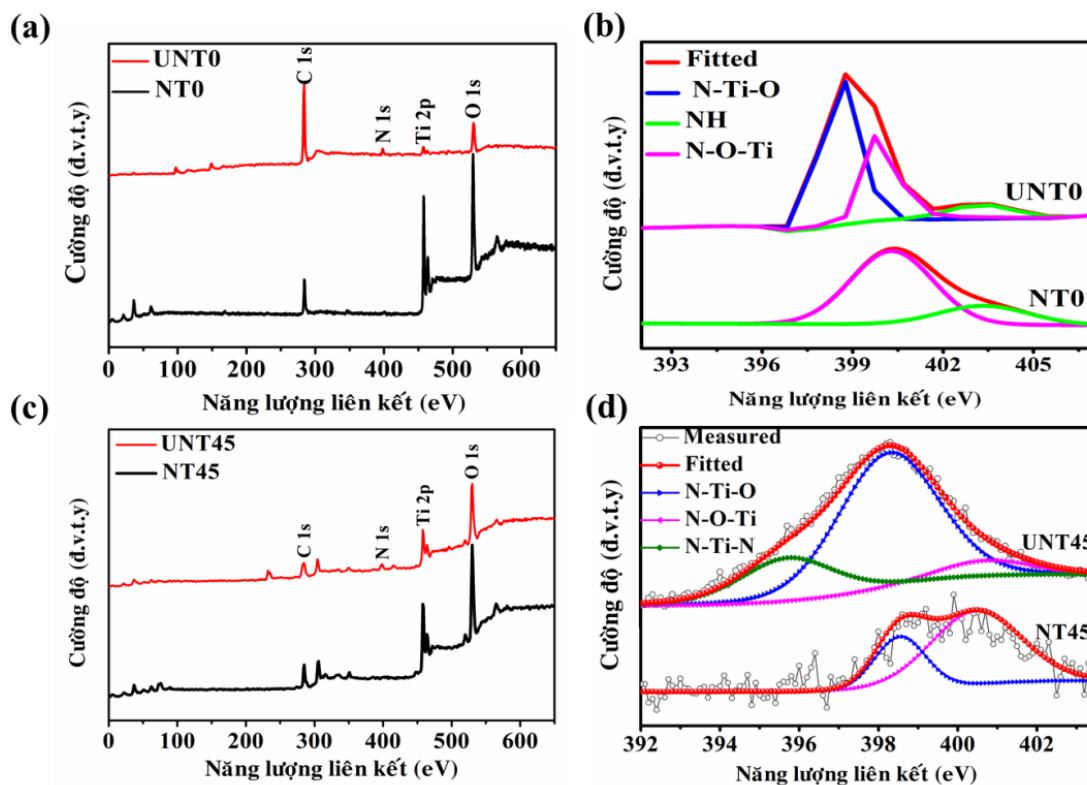
Căn cứ vào kết quả thực nghiệm trên, kết hợp với các phân tích về XRD, Ramam, XPS, chúng tôi đề xuất cơ chế hình thành các hạt nano $TiO_2:N$ diễn ra qua hai bước: (i) Các hạt nano TiO_2 : được tạo ra tại điện cực anot (ii) Sự hình thành nitơ được hấp thụ hóa học nhỏ trên bề mặt và nitơ thay thế, xen kẽ ở trong mạng tinh thể TiO_2 thông qua quá trình anốt hóa có sự hỗ trợ của siêu âm. Thông qua quá trình ủ nhiệt, nitơ được pha tạp thêm vào mạng tinh thể TiO_2 . Sự tạo thành các hạt nano $TiO_2:N$ bằng phương pháp điện hóa siêu âm có thể được giải thích qua sơ đồ được minh họa trên Hình 3.16 .



Hình 3.16. Cơ chế đề xuất của sự hình thành các hạt nano $TiO_2:N$ bằng phương pháp điện hóa siêu âm

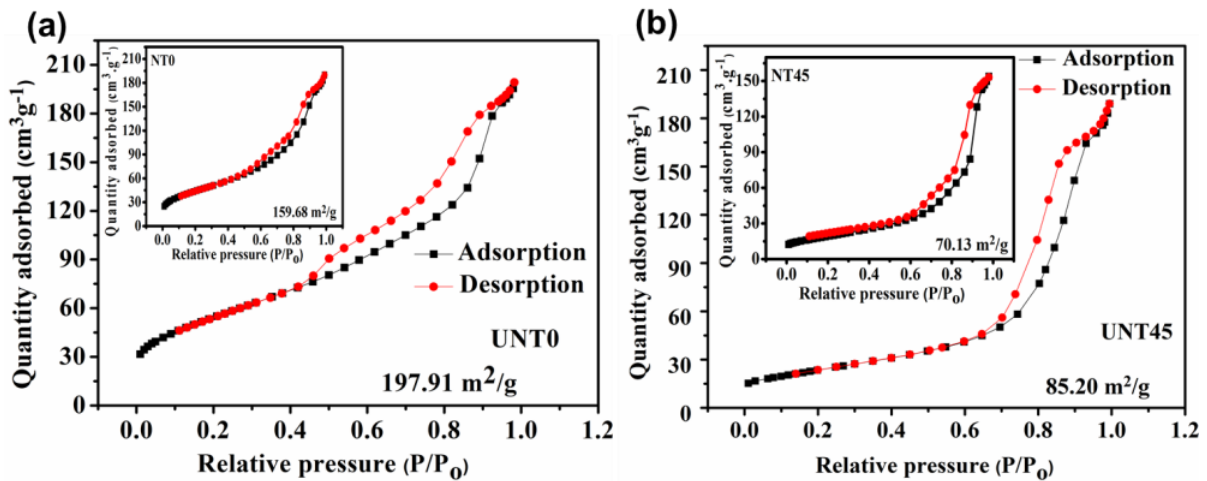
3.2. Chế tạo vật liệu $TiO_2:N$ bằng phương pháp điện hóa siêu âm sử dụng hệ điện hóa đa điện cực

Để tăng khối lượng vật liệu chế tạo được cho các ứng dụng quang xúc tác, nhóm nghiên cứu đã cải tiến hệ điện hóa siêu âm từ hai thành hệ 10 điện cực Ti (5 điện cực dương, 5 điện cực âm) đặt trong bể rung siêu âm công suất lớn. Khối lượng vật liệu thu được trong 45 phút khoảng 11,4 g, lớn hơn rất nhiều so với khi chỉ sử dụng hai điện cực.



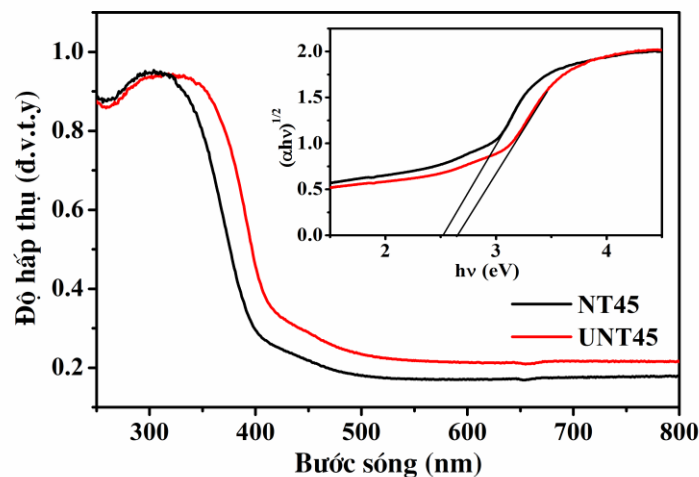
Hình 3.17. XPS của các hạt TiO_2 pha tạp N: (a) phổ khảo sát NT0 và UNT0, (b) N1s các đỉnh của NT0 và UNT0, (c) phổ khảo sát của NT45 và UNT45, (d) N1s đỉnh của NT45 và UNT45, (e) Ti2p đỉnh của UNT45, và đỉnh (f) O1s của UNT45

Khi tăng số điện cực sử dụng trong hệ điện hóa siêu âm, nitơ vẫn được pha tạp thành công vào mạng tinh thể TiO_2 dưới hai dạng xen kẽ và thay thế tương tự như với hệ hai điện cực. Đồng thời, hàm lượng nitơ pha tạp thu được cao hơn so với khi sử dụng hệ hai điện cực. Điều này được thể hiện thông qua các phân tích XPS của các mẫu khi không ủ (NT0 và UNT0) và sau bước ủ (NT45 và UNT45) trên Hình 3.17.



Hình 3.19. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của (c) UNT0 (trong đó là kết quả của NT0) và (d) UNT45 (phần trong là kết quả của NT45)

Các giá trị diện tích bề mặt BET của vật liệu NT0, UNT0, NT45 và UNT45 được đo là 159,68, 197,91, 70,13 và 85,20 $m^2.g^{-1}$, tương ứng. Kết quả này chứng tỏ sự cải thiện về diện tích bề mặt của vật liệu $TiO_2:N$ bằng siêu âm thông qua việc ngăn chặn sự kết tụ của vật liệu để tạo thành các hạt nano kích thước nhỏ (Hình 3.19).

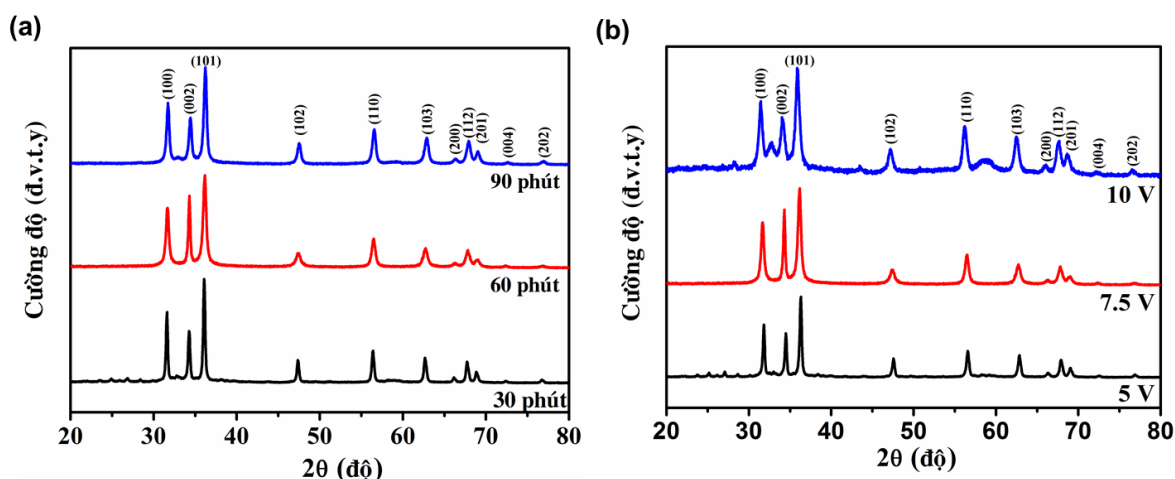


Hình 3.21. (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV - vis của các mẫu NT45 và UNT45

Sự kết hợp của nitơ trong mạng tinh thể TiO_2 với hệ đa điện cực được xác nhận thêm bằng cách sử dụng phổ phản xạ khuếch tán UV - vis (Hình 3.21) cho mẫu khi có và không có sự hỗ trợ của sóng siêu âm. Rõ ràng, giống như với UT45 của hệ hai điện cực, trong phản xạ khuếch tán của UNT45 cũng quan sát rõ sự dịch bờ hấp thụ sang vùng ánh sáng nhìn thấy. Như vậy, các hạt nano $TiO_2:N$ chế tạo bằng hệ đa điện cực cũng có khả năng làm việc trong vùng ánh sáng khả kiến tương tự như với vật liệu UT45 ở nghiên cứu trước.

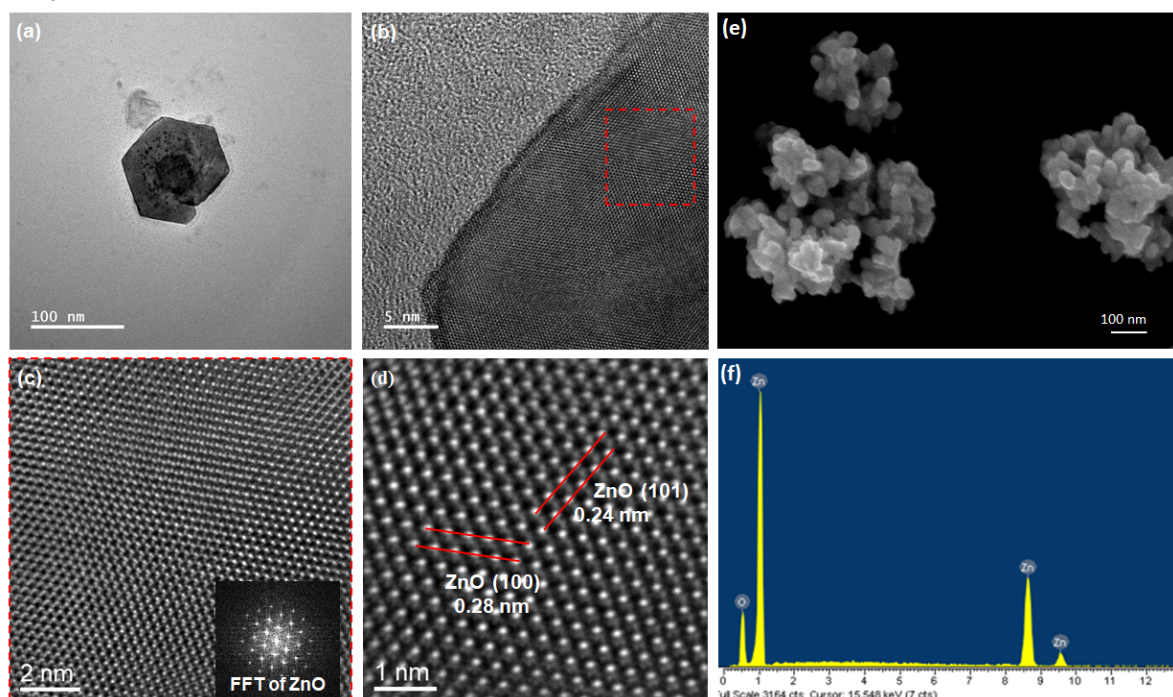
3.3. Chế tạo hạt nano ZnO bằng phương pháp điện hóa siêu âm

Hình 3.22 hiển thị giản đồ nhiễu xạ XRD của các hạt nano ZnO chế tạo bằng phương pháp điện hóa siêu âm (UEZ). Kết quả phân tích XRD xác nhận các đỉnh nhiễu xạ sắc nét đặc trưng của cấu trúc lục giác wurtzite của ZnO.



Hình 3.22. Giải đồ XRD của UEZ ở các thời gian phản ứng khác nhau (30, 60, 90 phút) và điện áp anốt hóa khác nhau (5V; 7,5V; 10V)

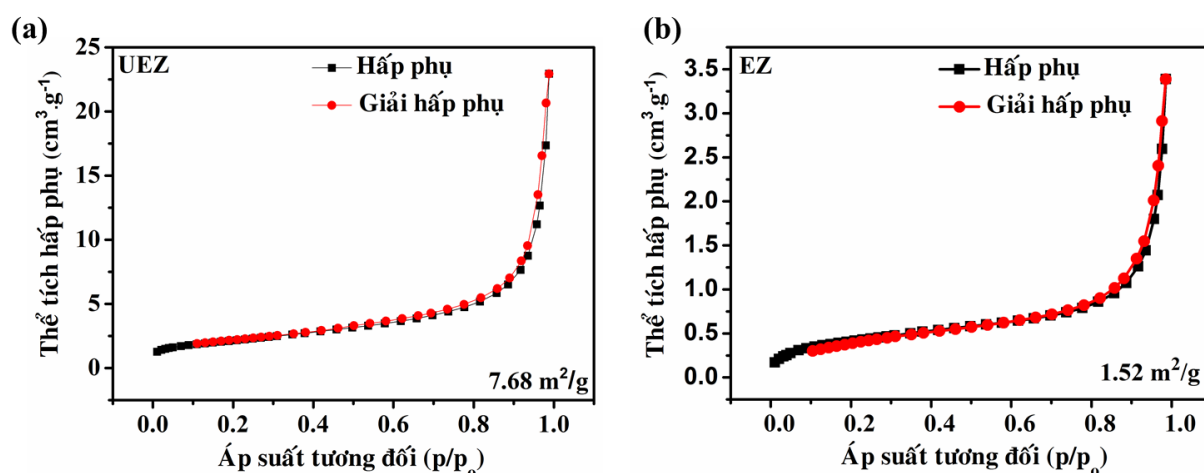
Để đánh giá thêm, các yếu tố thời gian phản ứng và hiệu điện thế phân cực được khảo sát. Kết quả cho thấy (Hình 3.22 a) thời gian không ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc vật liệu ZnO. Cấu trúc tinh thể lục giác wurtzite được giữ nguyên sau 30, 60 và 90 phút chế tạo. Bắt đầu từ 5V, vật liệu tổng hợp được là ZnO pha wurtzite với tốc độ phản ứng bóc tách còn chậm. Đặc biệt, ở điện thế 10 V, xuất hiện các đỉnh nhỏ liên quan đến việc giảm độ tinh khiết pha của ZnO, có thể do phản ứng của chất điện ly khi làm việc dưới điện áp cao. Do đó, nồng độ KCl 0,5 M và thời gian 60 phút, điện áp 7,5 V là các điều kiện tối ưu cho tổng hợp các hạt nano ZnO, ký hiệu là UEZ.



Hình 3.23. Đặc tính của hạt nano ZnO. (a) Ảnh TEM trường tối có độ phóng đại thấp hiển thị các hạt nano ZnO cấu trúc wurtzite, (b,c,d) ảnh HRTEM độ phân giải cao của ZnO đơn tinh thể với FFT tương ứng trong hình nhỏ, (e) Ảnh SEM và (f) EDS của UEZ

Các nghiên cứu hình thái của vật liệu tổng hợp UEZ được thực hiện bằng cách sử dụng phép đo TEM và SEM ở nồng độ chất điện ly 0,5 M, điện áp 7,5 V, thời gian điện hóa siêu âm 60 phút. Trong Hình 3.23 a, ảnh TEM trường tối có độ phóng đại thấp cho thấy một vật liệu thu được có dạng hạt nano kích thước

trong khoảng 40-100 nm với cấu trúc wurtzite. Các cấu trúc vi mô chi tiết và thành phần nguyên tố của các hạt nano ZnO sau đó được phân tích thêm bằng HRTEM và EDS (Hình 3.23 b, c, d, f). Nhận thấy rõ, UEZ được điều chế có cấu trúc lục giác wurtzite điển hình. Đáng chú ý, hình ảnh HRTEM của UEZ (Hình 3.23 d) chỉ rõ khoảng cách giữa các mặt phẳng là 0,28 nm và 0,24 nm, tương ứng với các mặt phẳng (100) và (101) của ZnO wurtzite lục giác. Hơn nữa, ảnh SEM trong Hình 3.23 e minh họa hình thái khá đồng nhất của các hạt nano với sự phân bố tốt và tương ứng FFT (Phép biến đổi Fourier nhanh) trong hình nhỏ. Phân tích nguyên tố của các hạt nano ZnO bằng phổ EDX trên Hình 3.23 f cho thấy chỉ gồm nguyên tố Zn và O và không có đỉnh nào khác được quan sát cho thấy UEZ nhận được có độ tinh khiết cao.



Hình 3.24. Đường đẳng nhiệt N_2 cho vật liệu UEZ và EZ (0,5 M, 7,5 V, 60 phút)

Phân tích BET được thực hiện để đánh giá vai trò của siêu âm tới sự giảm kết tụ của vật liệu thay thế cho việc sử dụng chất hoạt động bề mặt. Kết quả được chỉ ra thông qua đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của UEZ và EZ trong Hình 3.24. Đáng chú ý, UEZ có diện tích bề mặt lớn hơn ($7,68 \text{ m}^2/\text{g}$) so với EZ ($1,52 \text{ m}^2/\text{g}$). Diện tích bề mặt khá thấp này có thể là do sự kết tụ của hạt nano khi không có siêu âm trong quá trình chế tạo.

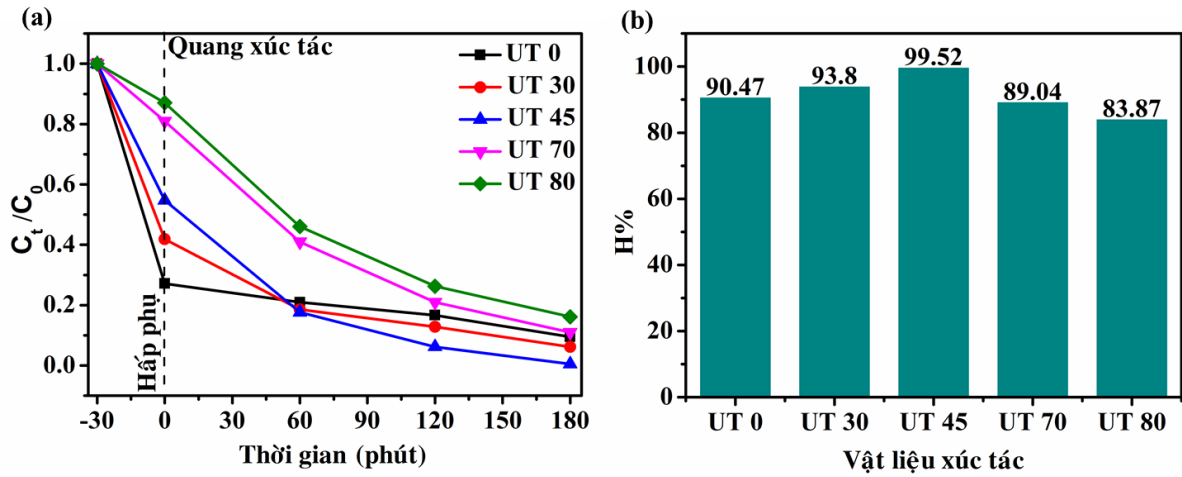
CHƯƠNG 4. TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU CHẾ TẠO

4.1. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các hạt nano $\text{TiO}_2:\text{N}$ với hệ điện hóa hai điện cực

4.1.1. Quang xúc tác ánh sáng nhìn thấy xử lý ion Cr(VI)

4.1.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ tới hoạt tính quang xúc tác ánh sáng nhìn thấy

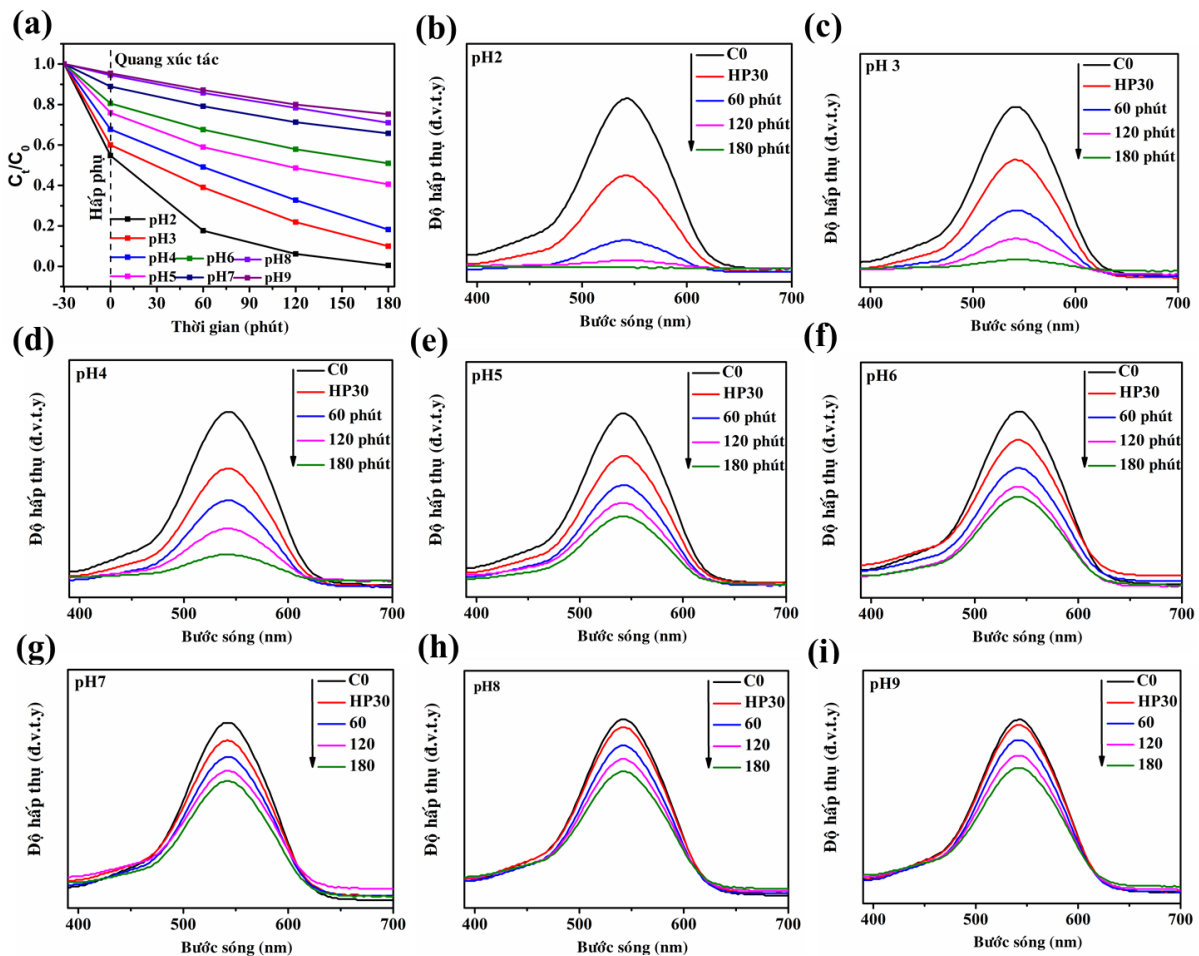
Sự loại bỏ ion Cr (VI) theo thời gian bởi chất xúc tác quang $\text{TiO}_2:\text{N}$ khi vừa chế tạo và ủ ở nhiệt độ khác nhau trong các thí nghiệm quang xúc tác ánh sáng nhìn thấy ($\lambda > 400 \text{ nm}$) được mô tả như trong Hình 4.1. Hiệu suất quang xúc tác loại bỏ ion Cr(VI) lớn hơn của vật liệu ủ $450 \text{ }^\circ\text{C}$ so với vật liệu chưa ủ và ủ $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Phần trăm hoạt tính quang xúc tác được tính UT 0, UT 30 và UT 45 là 90,47%, 93,8% và 99,52%. Tuy nhiên, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu lại giảm khi nhiệt độ ủ tăng từ $450 \text{ }^\circ\text{C}$ lên 700 và $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Điều này được giải thích rõ hơn bởi kết quả đo BET. Diện tích bề mặt của $\text{TiO}_2:\text{N}$ giảm khi tăng nhiệt độ ủ từ 450 lên 700 và $800 \text{ }^\circ\text{C}$ với UT45 ($84,82 \text{ m}^2/\text{g}$) so UT70 ($4,91 \text{ m}^2/\text{g}$) và UT80 ($0,75 \text{ m}^2/\text{g}$)



Hình 4.1 Hoạt tính quang xúc tác của $TiO_2:N$ trong vùng khả kiến phụ thuộc vào nhiệt độ ủ khác nhau (UT0 - không ủ, UT30 - ủ $300^\circ C$, UT45-ủ $450^\circ C$, UT70 - ủ $700^\circ C$, UT80 - ủ $800^\circ C$): Đồ thị của C_t/C_0 theo thời gian chiếu sáng (a) và hiệu suất khử (b); điều kiện: $V = 200 mL$, $C_0 = 1 ppm$, $pH = 2$, $m_{xúc\ tác} = 0.1g$, thời gian chiếu đèn 180 phút.

4.1.1.2. Ảnh hưởng của pH

Trong quá trình quang xúc tác loại bỏ Cr (VI), pH của dung dịch không chỉ quy định đến dạng tồn tại của Cr (VI) mà còn ảnh hưởng tới tính chất hóa lý của chất xúc tác như điện tích bề mặt.

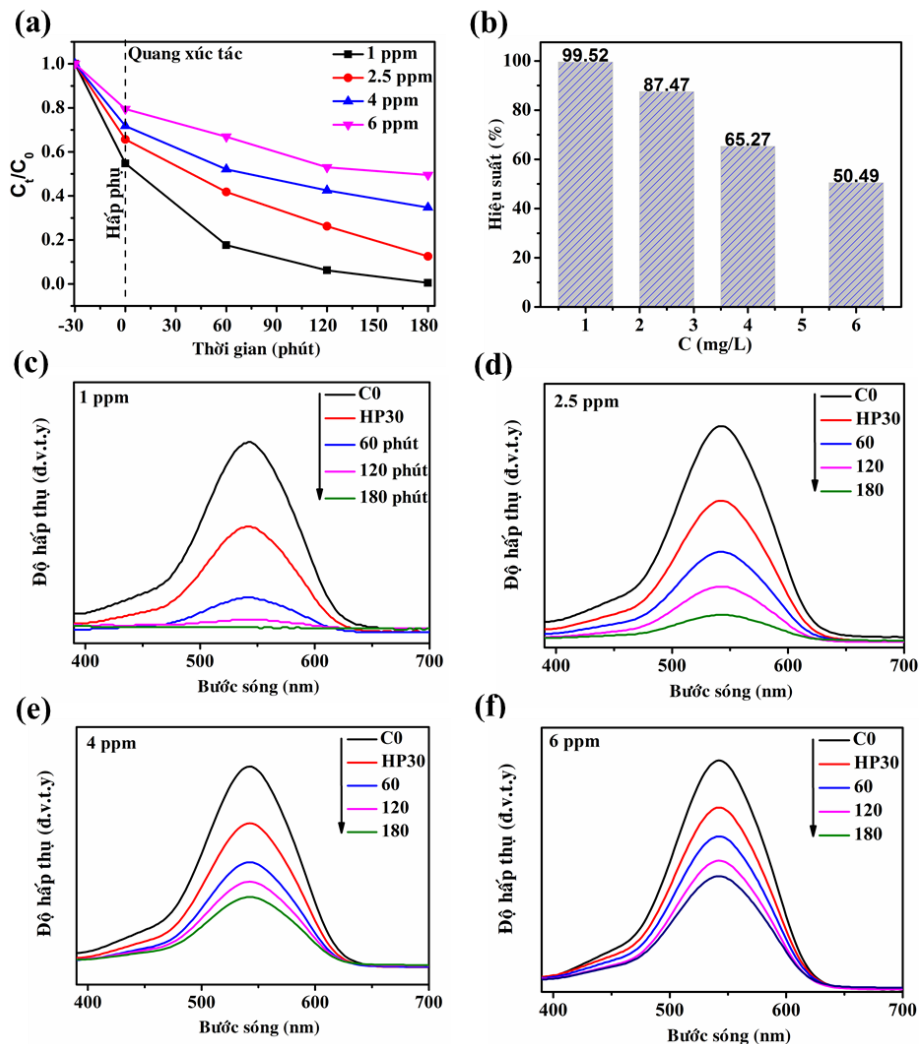


Hình 4.3. Ảnh hưởng của pH đến sự khử Cr (VI) bằng vật liệu xúc tác quang UT45; nồng độ 1 ppm, khối lượng vật liệu xúc tác UT45 0,1 g, thời gian 180 phút

Ảnh hưởng của pH đến sự phân hủy quang xúc tác của ion Cr(VI) được nghiên cứu trong khoảng pH từ 2 đến 8 với nồng độ 1 ppm và lượng chất xúc tác tối ưu (0,1g/0,2L). Như thể hiện trong Hình 4.3, cường độ hấp thụ Cr(VI) thay đổi dần dần sau khi chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy. Cường độ hấp thụ yếu dần theo thời gian chiếu xạ. Hiệu suất loại bỏ ion Cr (VI) bằng vật liệu UT45 phụ thuộc vào giá trị pH ban đầu. Hiệu quả loại bỏ cao hơn thu được khi thí nghiệm xảy ra trong môi trường axit so với trong môi trường kiềm.

4.1.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ ion Cr(VI) ban đầu

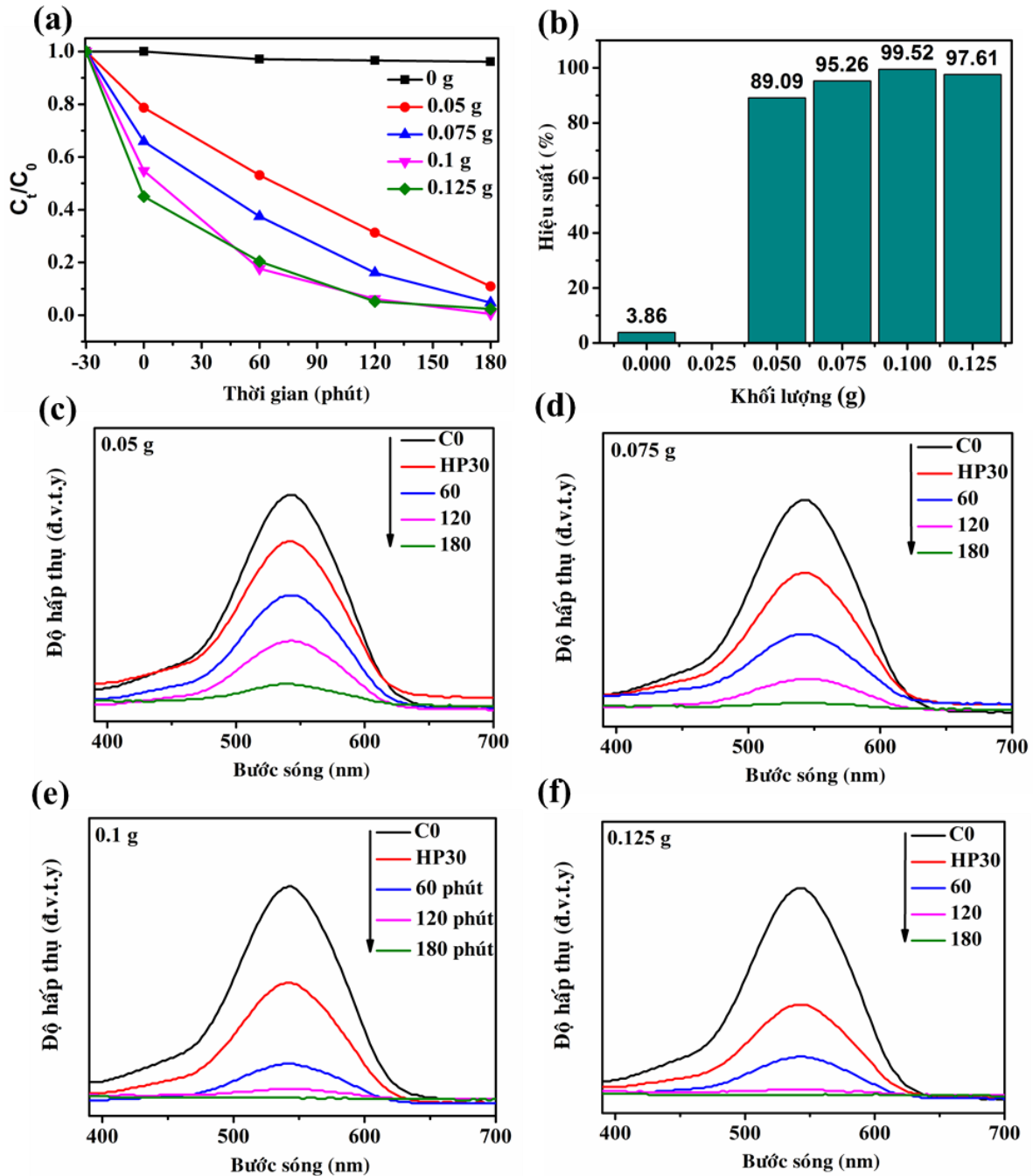
Nồng độ Cr(VI) ban đầu đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu $TiO_2:N$, thí nghiệm được thực hiện ở pH tối ưu (pH = 2), khối lượng vật liệu xúc tác 0,1 g/0,2L, thời gian chiếu xạ 180 phút bằng cách thay đổi nồng độ tương ứng từ 1 đến 6 ppm (Hình 4.4). Sự loại bỏ ion Cr (VI) như một hàm của thời gian chiếu xạ và hiệu quả khử Cr (VI) giảm dần cùng với sự tăng của nồng độ ban đầu của Cr (VI) từ 1 đến 6 ppm. Điều này được giải thích với cường độ ánh sáng và khối lượng TiO_2 được cố định nên cùng lượng vật liệu chỉ tạo ra các cặp điện tử-lỗ trống có khả năng oxy hóa nhất định nên chỉ khử được một lượng nhất định Cr(VI). Vì vậy, lượng Cr(VI) còn lại sau thí nghiệm tỷ lệ thuận với lượng Cr(VI) ban đầu.



Hình 4.4. Ảnh hưởng của nồng độ Cr(VI) ban đầu đến sự khử ion Cr(VI) sử dụng vật liệu xúc tác UT45(a); Hiệu suất quang xúc tác khử ion Cr(VI) (b) và phổ hấp thụ UV-Vis của ion Cr(VI) ở các nồng độ khác nhau; Nồng độ 1 ppm, pH = 2, khối lượng vật liệu xúc tác UT45 0,1 g.

4.1.1.4. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu xúc tác

Với mục đích tối ưu hóa lượng chất xúc tác cần cho sự khử Cr (VI) để được hiệu quả quang xúc tác cao nhất, ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác đến hiệu suất loại bỏ Cr (VI) đã được nghiên cứu trong khoảng 0 - 0,125 g/200m L (Hình 4.5).



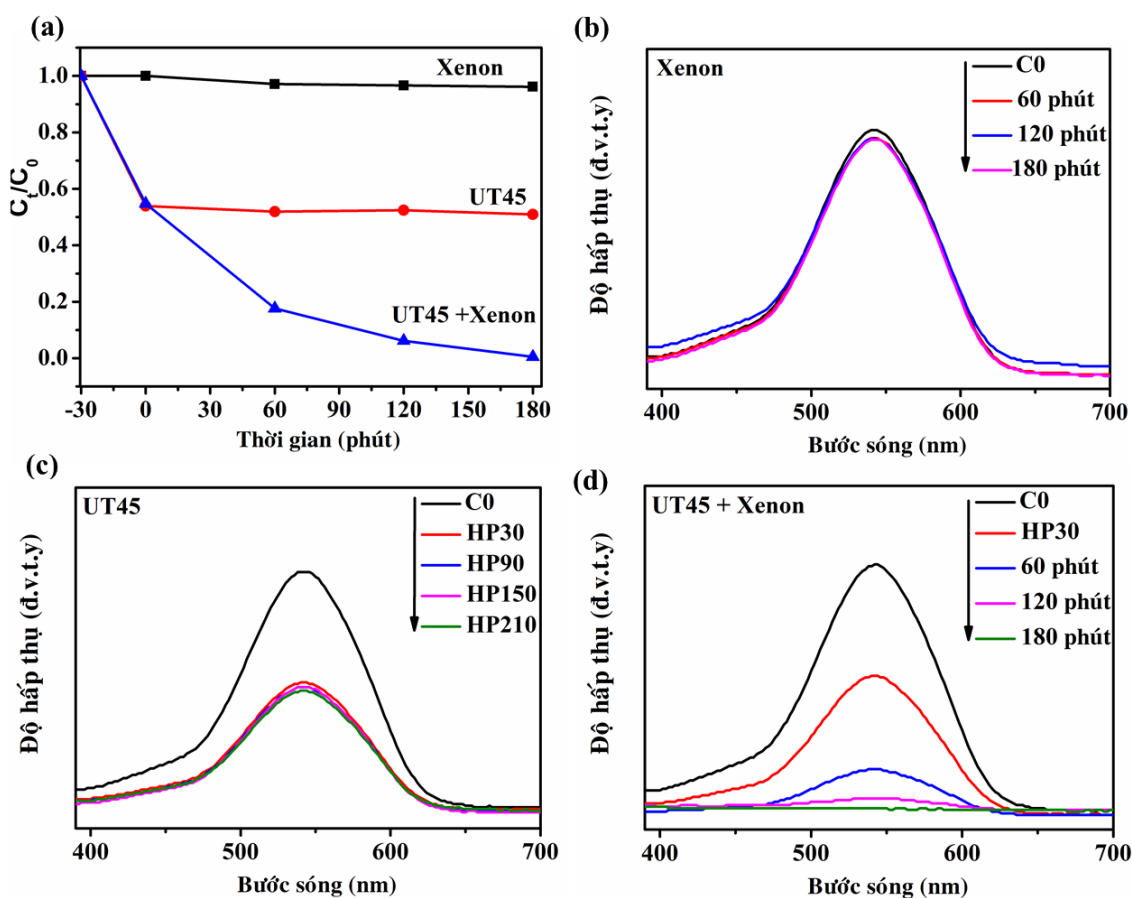
Hình 4.5. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu xúc tác UT45 đến sự khử ion Cr(VI); Hiệu suất quang xúc tác khử ion Cr(VI) (b) và phổ hấp thụ UV-Vis của ion Cr(VI) ở các khối lượng vật liệu khác nhau; Nồng độ 1 ppm, pH = 2, thời gian quang xúc tác 180 phút

Từ Hình 4.5 nhận thấy, hiệu quả loại bỏ Cr (VI) phụ thuộc vào lượng chất xúc tác. Rõ ràng, sự khử Cr (VI) tăng lên khi tăng khối lượng chất xúc tác $TiO_2:N$ từ 0 đến 50 mg và 100 mg. Sự khử Cr (VI) khi không có vật liệu không đáng kể sau 180 phút, trong khi giảm 99,52 % đạt được với khối lượng 100 mg. Tuy

nhiên, sự khử bị chậm lại sau đó và thậm chí còn trở nên ổn định với hiệu suất khử đối với 100 mg và 125 mg/L là gần như nhau. Kết quả này được giải thích do các vị trí hấp thụ trên chất quang xúc tác quang $TiO_2:N$ có thể tăng lên do lượng lớn vật liệu xúc tác quang, do đó, việc tạo ra các điện tử-lỗ trống quang trong vật liệu cũng tăng lên giúp tạo ra nhiều gốc tự do hơn trong quá trình quang xúc tác này.

4.1.1.5. Vai trò của ánh sáng và vật liệu xúc tác

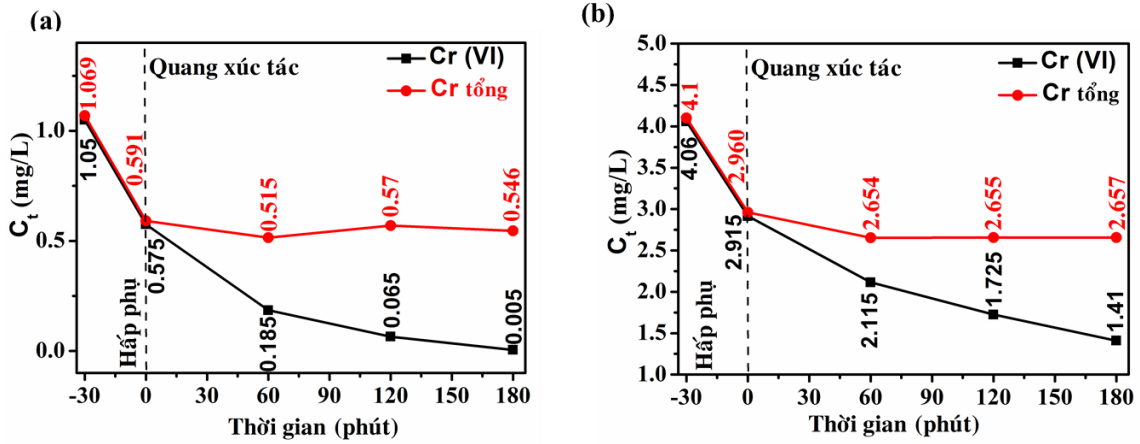
Vai trò của ánh sáng và vật liệu xúc tác được đánh giá bằng khả năng của nó trong việc loại bỏ Cr (VI) dưới ánh sáng nhìn thấy không có UT45, cũng như trong bóng tối chỉ có vật liệu UT45 và quá trình quang xúc tác của UT45 (Hình 4.6). Hầu như không có sự suy giảm ion Cr(VI) được quan sát khi chỉ dưới sự chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy đèn xenon trong khi khoảng 45% ion Cr(VI) bị hấp phụ bởi vật liệu UT45 khi không chiếu đèn. Trong khi đó, vật liệu UT45 thể hiện hoạt tính xúc tác tuyệt vời với tốc độ khử Cr (VI) trong nước đạt 99,52 % trong vòng 180 phút dưới ánh sáng nhìn thấy.



Hình 4.6. Vai trò của vật liệu xúc tác UT45 trong sự khử ion Cr (VI) bằng ánh sáng nhìn thấy (a); Phổ hấp thụ UV-Vis của ion Cr (VI) khi không có vật liệu (b), khi chỉ có vật liệu UT45(c) và dưới ánh sáng khả kiến kết hợp UT45 (d); Nồng độ 1 ppm, pH = 2, khối lượng vật liệu xúc tác UT45 0,1 g

4.1.1.6. Cơ chế khử Cr(VI) thành Cr(III) trong nước bằng quá trình quang xúc tác

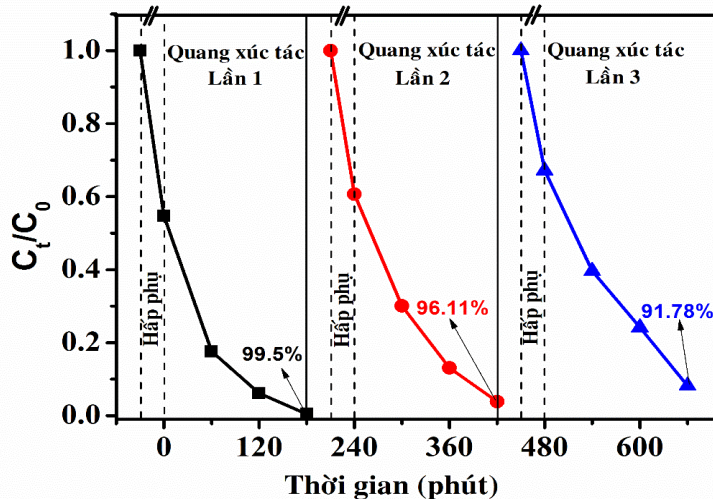
Cơ chế loại bỏ Cr(VI) bằng vật liệu xúc tác dưới ánh sáng khả kiến thông qua quá trình khử hóa học Cr(VI) về Cr(III) được chứng minh bằng việc kết hợp phương pháp quang phổ UV- vis của dung dịch Cr(VI) chưa và đã qua xử lý được kết hợp với phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Kết quả cho thấy, khi nồng độ Cr(VI) trong mẫu 1 ppm rất thấp khoảng 0,005 ppm (đường màu đen) thì hàm lượng Cr tổng trong mẫu xác định được là 0,546 ppm (đường màu đỏ) như thể hiện trong Hình 4.7 a. Điều này đã chứng minh Cr(VI) đã thực sự phân hủy thành Cr(III) dưới ánh sáng khả kiến sử dụng vật liệu UT45. Một xu hướng tương tự cũng được quan sát cho nồng độ Cr(VI) ban đầu là 4 ppm (Hình 4.7 b).



Hình 4.7. Sự phân hủy ion Cr(VI) xác định bằng phổ hấp thụ UV-vis (đường màu đen) và hàm lượng Cr trong mẫu (đường màu đỏ) xác định bằng phổ hấp thụ nguyên tử AAS của nồng độ 1 ppm (a) và 4ppm (b) sử dụng vật liệu xúc tác UT45 dưới ánh sáng khả kiến; pH = 2, khối lượng vật liệu xúc tác 0,1 g

4.1.1.7. Đánh giá độ bền vật liệu xúc tác

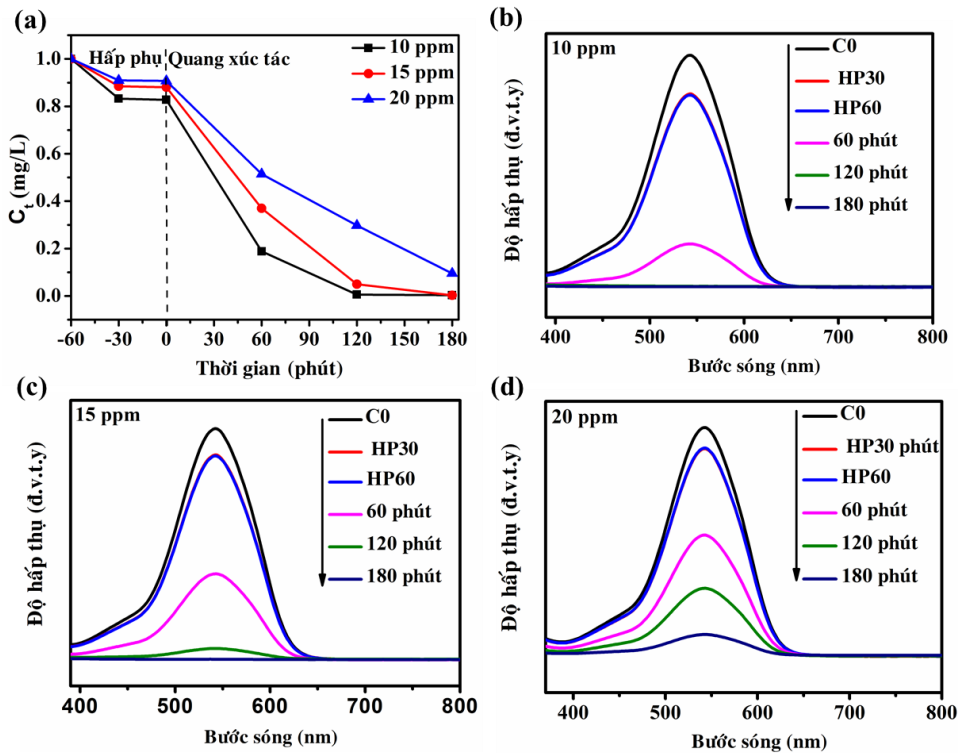
Hiệu suất phản ứng quang xúc tác dưới ánh sáng nhìn thấy của UT45 được khảo sát trong ba chu kỳ và % khử của Cr (VI) thành Cr (III) được so sánh (Hình 4.9). Kết quả cho thấy, chất xúc tác quang UT45 vẫn giữ được hiệu suất khá cao của nó trong ba chu kỳ, chỉ có sự giảm nhẹ trong phần trăm % loại bỏ.



Hình 4.9. Độ bền của vật liệu trong phản ứng quang xúc tác

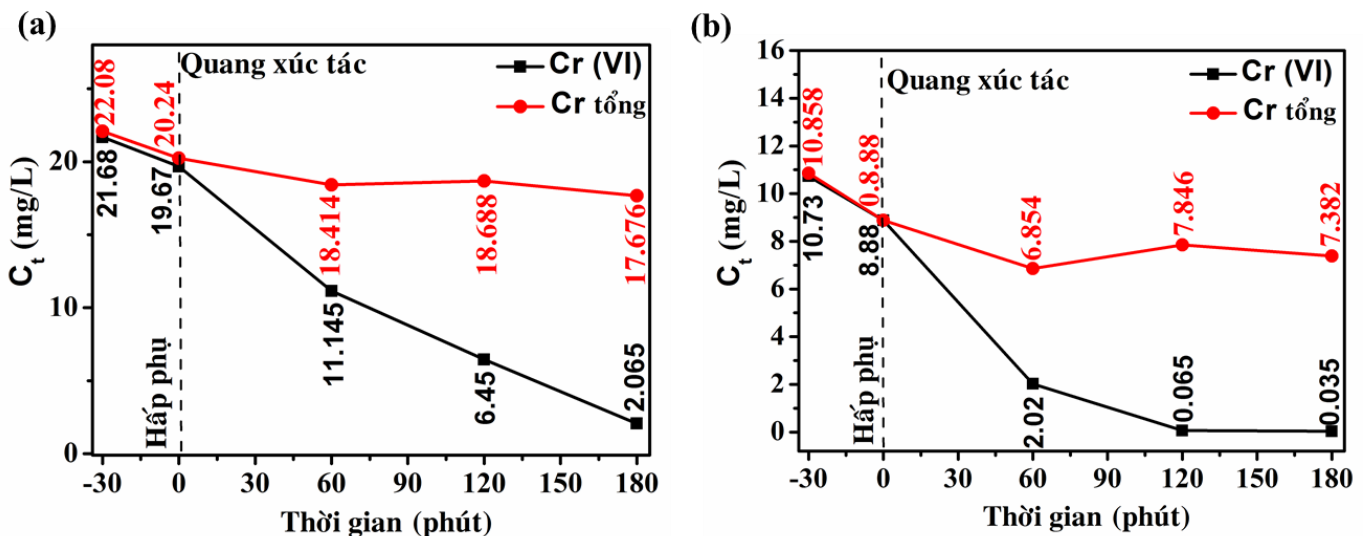
4.1.2. Quang xúc tác xử lý ion Cr(VI) dưới ánh sáng mặt trời giả lập

Vật liệu TiO₂:N chế tạo bằng phương pháp điện hóa siêu âm cho hoạt tính quang xúc tác hiệu quả không chỉ dưới ánh sáng khả kiến mà còn dưới ánh sáng mặt trời giả lập (Hình 4.10). Với nồng độ ban đầu của Cr(VI) là 10 ppm và 15 ppm, khoảng 99% ion Cr (VI) bị loại khỏi dung dịch sau 180 phút. Cùng với sự gia tăng gấp hai lần nồng độ ban đầu của Cr (VI) từ 10 lên 20 ppm, khoảng 90% Cr(VI) đã bị phân hủy thành Cr (III).



Hình 4.10. Tốc độ quang xúc tác khử ion $Cr(VI)$ ở các nồng độ khác nhau sử dụng vật liệu xúc tác UT45 dưới ánh sáng mặt trời giả lập và phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch $Cr(VI)$ ở các nồng độ khác nhau (b-d); $pH = 2$ khối lượng vật liệu xúc tác UT45 0,1 g

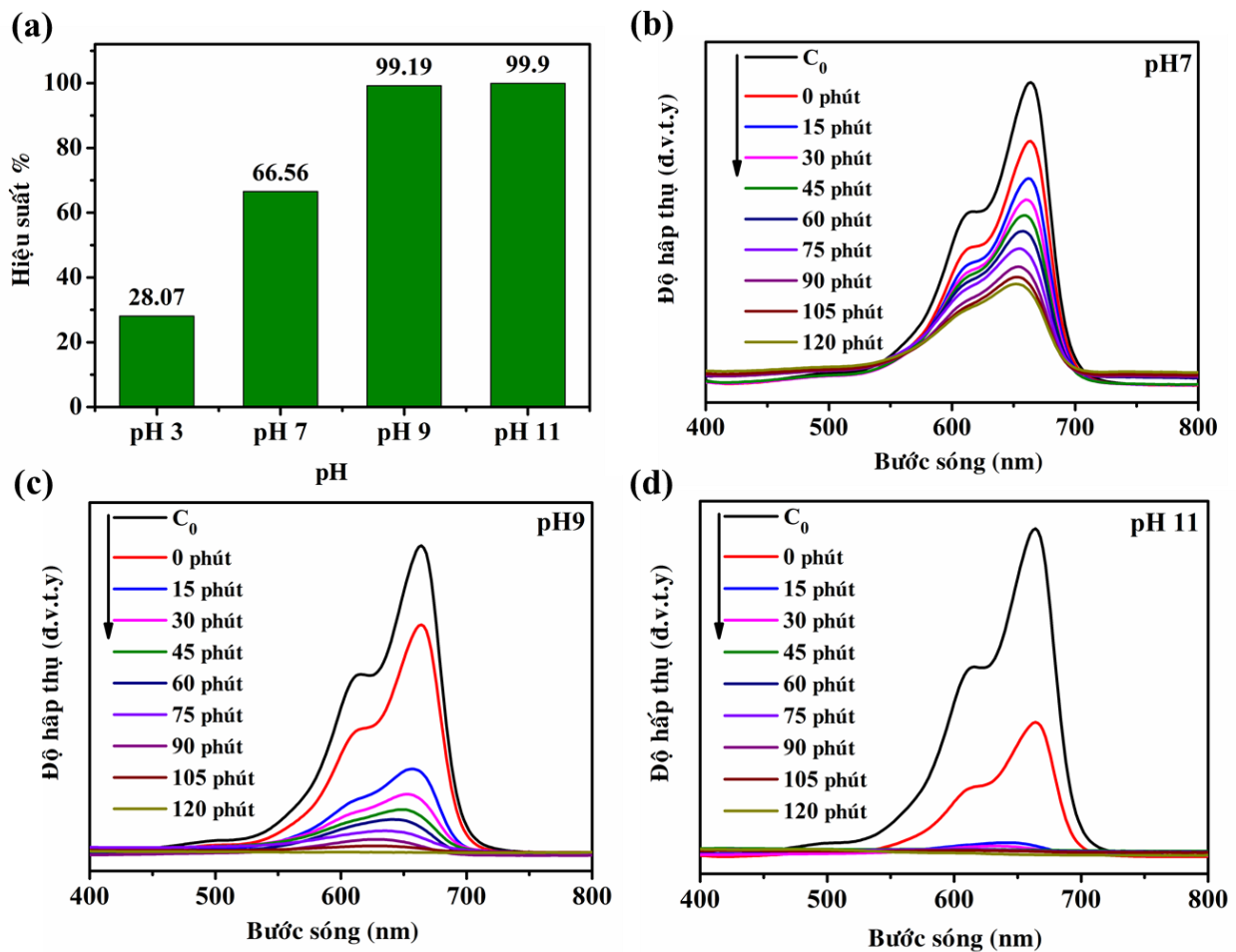
Cơ chế quang xúc tác của UT45 trong sự khử ion $Cr(VI)$ thành $Cr(III)$ dưới ánh sáng mặt trời giả lập được tiếp tục khẳng định qua kết quả xác định nồng độ $Cr(VI)$ và hàm lượng Cr tổng trong dung dịch. Tương tự cơ chế của quá trình quang xúc tác của vật liệu UT45 dưới ánh sáng nhìn thấy, khi nồng độ $Cr(VI)$ gần như bị loại bỏ hoàn toàn (đường màu đen - Hình 4.11) thì phép đo AAS xác định hàm lượng Cr tổng trong mẫu là 7,382 ppm và 17.676 ppm ứng với nồng độ ban đầu $Cr(VI)$ là 10 ppm và 20 ppm.



Hình 4.11. Sự phân hủy ion $Cr(VI)$ xác định bằng phổ hấp thụ UV-vis (đường màu đen) và hàm lượng Cr trong mẫu (đường màu đỏ) xác định bằng phổ hấp thụ nguyên tử AAS của dung dịch nồng độ 10 ppm (a) và 20 ppm (b) sử dụng vật liệu xúc tác UT45 dưới ánh sáng mặt trời giả lập; $pH = 2$, khối lượng vật liệu xúc tác 0,1 g

4.1.3. Quang xúc tác xử lý MB trong vùng ánh sáng nhìn thấy

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB trong vùng ánh sáng khả kiến của các hạt nano $\text{TiO}_2\text{:N}$ đã được tiến hành theo các bước trình bày trong mục 2.6.4 với vật liệu xúc tác UT45 tại các giá trị pH khác nhau của dung dịch MB ở pH 3,7,9 và 11.

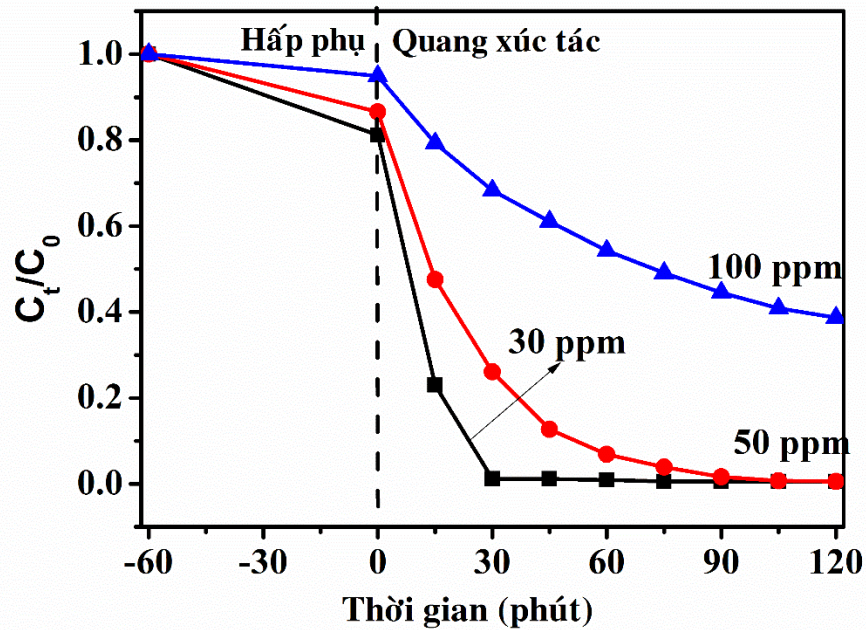


Hình. 4.12. (a) Ảnh hưởng pH đến sự phân hủy MB và sự suy giảm nồng độ của dung dịch MB theo thời gian chiếu sáng tại các pH khác nhau (b,c,d)

Khả năng quang xúc tác của các hạt UT45 tổng hợp tỷ lệ thuận với độ pH của dung dịch thuốc nhuộm. Do đó, khi pH của dung dịch thuốc nhuộm tăng từ 3 đến 11, sự phân hủy thuốc nhuộm MB cũng tăng lên. Dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy, phân hủy thuốc nhuộm MB đạt 28,07, 66,56, 99,19 và 99,9 % ở pH 3,7,9,11 tương ứng. Các kết quả này chứng minh khả năng quang xúc tác tốt với đối tượng chất màu hữu cơ của vật liệu chế tạo dưới ánh sáng nhìn thấy.

4.1.4. Quang xúc tác xử lý MB của vật liệu $\text{TiO}_2\text{:N}$ dưới ánh sáng mặt trời giả lập

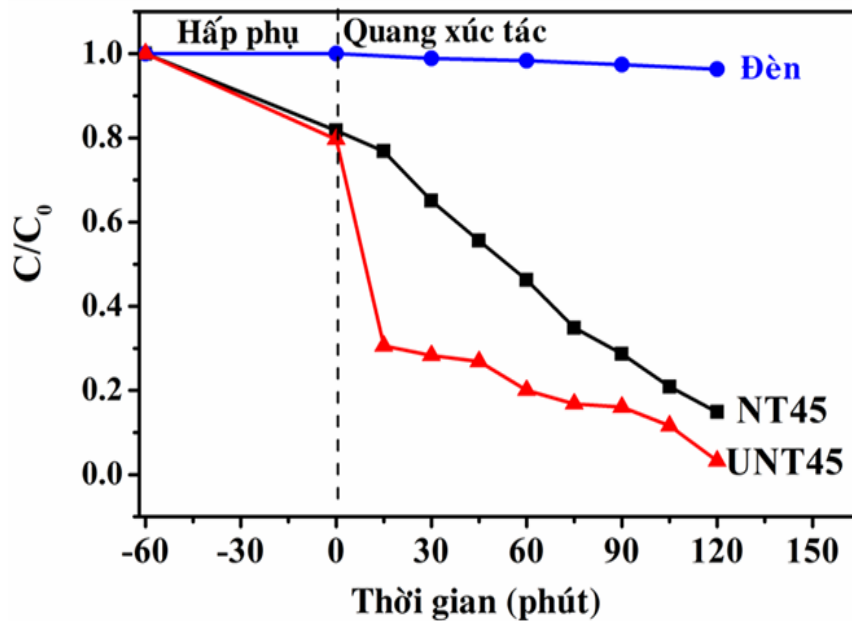
Mối quan hệ giữa khả năng phân hủy MB của chất xúc tác UT45 và nồng độ thuốc nhuộm đã được nghiên cứu với điều kiện pH = 9, khối lượng chất xúc tác 50 mg/100 mL và thời gian chiếu đèn 120 phút ở các nồng độ MB khác nhau 30, 50 và 100 ppm. Kết quả Hình 4.13 chỉ ra rõ ràng vật liệu UT45 có khả năng quang xúc tác rất tốt với đối tượng chất màu hữu cơ MB trong điều kiện ánh sáng mặt trời giả lập với hiệu suất đạt 99 % cho 30, 50 ppm và 60 % với 100 ppm.



Hình 4.13. Sự phân hủy MB ở các nồng độ khác nhau

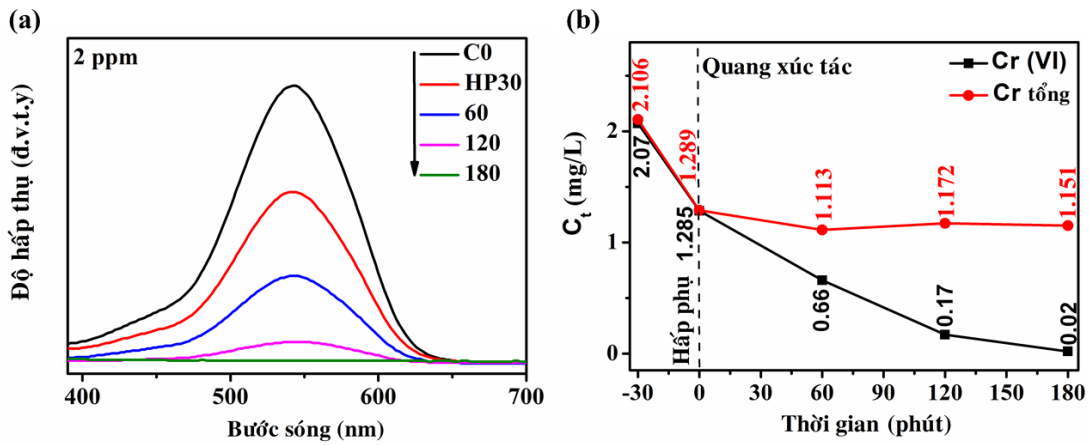
4.2. Tính chất quang xúc tác ánh sáng nhìn thấy của các hạt nano $TiO_2:N$ sử dụng hệ đa điện cực

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu NT45 và UNT45 với chất ô nhiễm giả lập MB được thực hiện ở điều kiện pH = 9, nồng độ MB 10 ppm. Kết quả được hiển thị trong Hình 4.14.



Hình 4.14. Sự phân hủy quang xúc tác của MB dưới ánh sáng khả kiến tại các thời điểm khác nhau khi có mặt UNT45 và NT45.

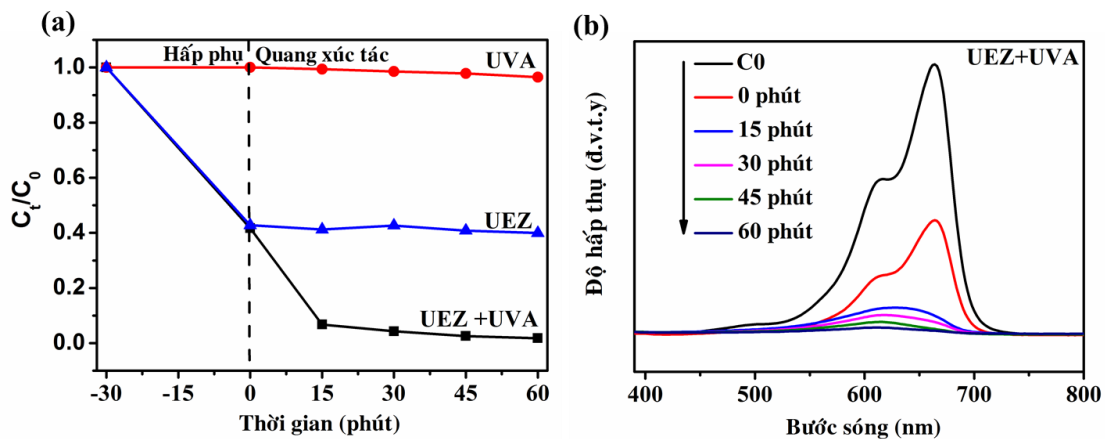
So với mẫu NT45, hiệu suất phân hủy quang xúc tác của MB bằng mẫu UNT45 tăng đáng kể từ 85,12% lên 96,75%, cho thấy hàm lượng nitơ có ảnh hưởng lớn đến khả năng quang xúc tác của vật liệu dưới ánh sáng nhìn thấy. Với chất ô nhiễm là ion kim loại nặng, 99,03% ion Cr(VI) trong dung dịch được loại bỏ hiệu quả bằng phản ứng quang xúc tác dưới ánh sáng nhìn thấy với nồng độ 2 ppm trong vòng 3 giờ (Hình 4.15).



Hình 4.15. (a) Sự thay đổi phổ UV-Vis phụ thuộc vào thời gian của dung dịch Cr (VI) khi có mặt TiO₂ và đèn xenon, (b) Tốc độ khử Cr(VI) theo thời gian

4.3. Khả năng phân hủy MB của vật liệu dưới ZnO

Hình 4.16 trình bày ứng dụng tiềm năng của UEZ thông qua quá trình phân hủy MB bằng quang xúc tác dưới chiếu sáng đèn UVA. Có thể thấy sự giảm mạnh cường độ đỉnh hấp thụ đồng nghĩa việc giảm nồng độ của dung dịch MB ở bước sóng 664 nm theo thời gian chiếu. Sau 60 phút chiếu xạ, hiệu quả xử lý đạt 98,2%. Sự loại bỏ của MB là không đáng kể ở mức 3,54 % khi chiếu tia UVA mà không có vật liệu xúc tác UEZ.



Hình 4.16. (a) Sự phân hủy quang xúc tác của MB dưới sự chiếu xạ của tia UVA, với sự có mặt của UEZ dưới sự chiếu xạ của tia UVA, (b) Sự thay đổi quang phổ UV-vis của MB

KẾT LUẬN

1). Chế tạo thành công và xác lập quy trình chế tạo một bước vật liệu nano TiO₂ pha N (TiO₂:N) và ZnO bằng phương pháp điện hóa siêu âm sử dụng hệ hai điện cực truyền thống tại nhiệt độ phòng, thân thiện môi trường. Điều kiện tối ưu đối với TiO₂:N là điện áp 25 V, nồng độ chất điện ly là NH₄NO₃ 0,5 M, thời gian 45 phút; đối với ZnO điện thế là 7,5 V, nồng độ chất điện ly KCl 0,5 M, thời gian 60 phút.

- Thiết lập hệ điện hóa siêu âm đa điện cực để mở rộng quy mô chế tạo hạt nano TiO₂:N sử dụng chất điện ly NH₄NO₃, hiệu điện thế 25 V, thời gian 45 phút với khối lượng thu được 11,4 g cho mỗi mẻ phản ứng. Thành phần của mẫu chế tạo bao gồm Ti2p, O1s và N1s với hàm lượng nitơ pha tạp trong mẫu khoảng 9,3 % cho mẫu UNT45.
- Sóng siêu âm có hai vai trò: (i) giảm sự kết tụ của vật liệu chế tạo, (ii) nâng cao hàm lượng nitơ pha tạp từ 1,07 % khi không có siêu âm (NT45) lên đến 9,3 % khi có siêu âm (UNT45).

2). Đối với $\text{TiO}_2\text{:N}$

- Các thông số công nghệ bao gồm nồng độ dung dịch, thời gian phản ứng, nhiệt độ ủ, năng lượng sóng siêu âm đóng vai trò quan trọng tới quá trình kết tinh của vật liệu: (i) Các hạt nano khi vừa chế tạo đã tồn tại pha anatase, có kích thước trung bình 6,5 nm, diện tích bề mặt tiếp xúc lớn giúp nâng cao hiệu suất quang xúc tác của vật liệu; (ii) Khi tăng nhiệt độ ủ lên 450 °C pha anatase vẫn được duy trì, hàm lượng pha tạp nitơ tăng với sự tồn tại ở hai dạng nitơ xen kẽ và thay thế. Hàm lượng nitơ giảm còn 1,06 % khi nhiệt độ ủ tăng lên 700 °C với sự tồn tại đồng thời pha anatase và rutile của TiO_2 ; (iii) Các hạt nano $\text{TiO}_2\text{:N}$ ủ tại 450 °C (UT45) kết tinh tốt, dẫn đến sự dịch bờ hấp thụ mạnh sang vùng khả kiến khiến vật liệu này có khả năng quang xúc tác tốt ở vùng bức xạ khả kiến.
- Vật liệu UT45 có hoạt tính quang xúc tác tốt đối với Cr(VI) và MB trong môi trường nước, dưới tác dụng của bức xạ khả kiến. Hiệu suất loại bỏ Cr(VI) đạt 99,52 % với thể tích phản ứng 200 mL dung dịch Cr (VI), nồng độ đầu vào 1 ppm tại điều kiện tối ưu 0,1 g vật liệu UT45, pH 2, 180 phút chiếu đèn xenon. Đối với MB, hiệu suất loại bỏ đạt 99,19 % với thể tích phản ứng 100 mL MB, nồng độ đầu 10 ppm sử dụng 0,05 g UT45, pH 9, thời gian chiếu đèn xenon 120 phút.
- Cơ chế quang xúc tác của vật liệu $\text{TiO}_2\text{:N}$ xử lý Cr(VI) được giải thích theo phản ứng quang khử Cr(VI) thành Cr(III) trong nước bằng phép đo UV-vis kết hợp AAS. Vật liệu UNT45 thu được từ hệ đa điện cực thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng nhìn thấy khi xử lý MB nồng độ 10 ppm và Cr(VI) nồng độ 2 ppm trong nước với hiệu suất khoảng 96,75 đối với MB và 99,03 % cho Cr(VI).

3). Đối với vật liệu nano ZnO

- Vật liệu nano ZnO chế tạo một bước sử dụng phương pháp điện hóa siêu âm hai điện cực thu được có cấu trúc lục giác wurtzite với kích thước hạt từ 40 đến 100 nm, diện tích tiếp xúc bề mặt $\sim 7,68 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Vật liệu thu được có hoạt tính quang xúc tác tốt khi phân hủy MB nồng độ 10 ppm dưới sự chiếu sáng đèn UVA trong 60 phút với hiệu suất phân hủy đạt 98,2 %.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

1. **Nguyen Thi Khanh Van**, Nguyen Nang Dinh, Nguyen Thanh Trung, Nguyen Nhat Huy, Nguyen Thi Thuy, Dang Van Thanh, Vu Thi Thuy, Pham Huong Quynh, Pham Van Hao, "Straightforward sonoelectrochemical synthesis of TiO_2 nanoparticles for photocatalytic removal of Cr(VI) in water", *Materials Letters* 349 (2023) 134800 (*Tạp chí thuộc SCI*)
2. **Nguyen Thi Khanh Van**, Nguyen Nang Dinh, Nguyen Van Chien, Nguyen Nhat Huy, Nguyen Thanh Trung, Tran Quoc Toan and Dang Van Thanh, "A simple and efficient ultrasonic-assisted electrochemical approach for scalable production of nitrogen-doped TiO_2 nanocrystals ", *Nanotechnology* (2021), 32, 465602. (*Tạp chí thuộc SCI*)
3. **Nguyễn Thị Khánh Vân**, Nguyễn Nhật Huy, Nguyễn Năng Định, Phạm Văn Hào, Đặng Văn Thành, Nguyễn Văn Đăng "Nghiên cứu quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy xử lý nước thải dệt nhuộm sử dụng vật liệu nano TiO_2 , Những tiến bộ trong Quang học Quang tử Quang phổ và Ứng dụng XI, NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, 2021, tr. 323-329. (Hội thảo Quốc gia uy tín)
4. **Nguyen Thi Khanh Van**, Nguyen Van Hao, Trinh Dinh Kha, Nguyen Thi Ha, Vu Hong Hanh, Nguyen Thanh Hai, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Duc Trung, Dang Van Thanh, and Nguyen Nhat Huy, "Antibacterial activity of titania nanotubes prepared from hydrothermal method under UV-A irradiation", *Regional Conference on Environmental Engineering*, Đại học Bách Khoa Hà Nội, 2017, pp. 72-74. (Hội thảo Quốc tế uy tín)