

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

VÕ THỊ THU NHƯ

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU Ag/TiO_2 ,
 $\text{Ag-Ni}/\text{TiO}_2$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾU XẠ
TIA $\gamma\text{CO-60}$ ỨNG DỤNG LÀM XÚC TÁC QUANG
HOÁ PHÂN HUỶ CHẤT MÀU HỮU CƠ**

Chuyên ngành: Kỹ thuật hóa học

Mã số chuyên ngành: 62520301

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT

TP. HỒ CHÍ MINH NĂM 2018

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

TẠP CHÍ

1. Vo Thi Thu Nhu, Huynh Nguyen Anh Tuan, Do Quang Minh, Nguyen Quoc Hien, "Synthesis of Ag nano/TiO₂ by γ -irradiation and optimisation of photocatalytic degradation of rhodamine B", International Journal of Nanotechnology, 15 (1/2/3), pp. 118-134, 2018.
2. Vo Thi Thu Nhu, Do Quang Minh, Nguyen Ngoc Duy, Nguyen Quoc Hien, "Photocatalytic Degradation of Azo Dye (Methyl Red) In Water under Visible Light Using Ag-Ni/TiO₂ Synthesized by γ - Irradiation Method", International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology (IJEAB), 2 (1), pp. 529-538, 2017.
3. Vo Thi Thu Nhu, Huynh Nguyen Anh Tuan, Nguyen Pham Tu Ngan, Do Quang Minh, Nguyen Ngoc Duy, Nguyen Quoc Hien, "photocatalytic degradation of Rhodamine B using Ag nano doped TiO₂ prepared by γ -irradiation method", Journal of Science and Technology ,54 (4), pp. 494-500, 2016.
4. Nguyen Thi Kim Lan, Nguyen Ngoc Duy, Vo Thanh Long, Nguyen Thai Hoang, Vo Thi Thu Nhu, Nguyen Quoc Hien, "Synthesis of Ag nano/TiO₂ material by gamma Co-60 ray irradiation method for dye-sensitized solar cell application", Nuclear Science and Technology, 6 (1), pp. 37-42, 2016.

HỘI NGHỊ

1. Vo Thi Thu Nhu, Nguyen Quoc Hien, "Photodegradation of methyl red under visible light using Ag/TiO₂ synthesized by γ -irradiation method", Proceedings of the 3rd International Conference on Green Technology and Sustainable Development (GTSD 2016), November, 24-26, Taiwan, pp. 267-269, 2016.
2. Vo Thi Thu Nhu, Huynh Nguyen Anh Tuan, Nguyen Pham Tu Ngan, Do Quang Minh, Nguyen Quoc Hien, "Optimization of photocatalytic degradation of Rhodamine B by Ag nano/TiO₂ synthesized using γ -irradiation method", Proceedings of the 5th International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA 2015), 11-14 November 2015, Vung Tau, Viet Nam, pp. 540-543, 2015.
3. Vo Thi Thu Nhu, Do Quang Minh, Nguyen Quoc Hien, "Preparation and catalytic activity comparison of Ag nano/TiO₂ and Ag-Ni nano/TiO₂ on the degradation dyes", Proceedings of the 6th International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA 2017), 6 - 8 November 2017, Phan Thiet, Viet Nam, pp. 555-557, 2017.

MỞ ĐẦU

TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ TÀI

Sử dụng vật liệu xúc tác quang hóa trong xử lý chất ô nhiễm đang được nghiên cứu và áp dụng rộng rãi. Trong số các chất xúc tác quang hóa, TiO_2 là chất xúc tác quang hóa phổ biến nhất vì TiO_2 có hoạt tính xúc tác cao, ổn định hóa học, không độc hại và rẻ tiền [3, 4]. Tuy nhiên, TiO_2 có năng lượng vùng cấm lớn nên chỉ có một phần nhỏ ánh sáng mặt trời chứa tia UV (khoảng 3 - 5%) có thể được sử dụng [5]. Mặt khác, thời gian tái kết hợp giữa điện tử và lỗ trống quang sinh trong TiO_2 cao dẫn tới giảm hiệu quả xúc tác quang hóa của TiO_2 [6]. Để nâng cao hiệu quả của phản ứng xúc tác quang hóa, phải giảm năng lượng vùng cấm của TiO_2 và tăng thời gian phân chia điện tử và lỗ trống quang sinh của TiO_2 . Một trong những cách hiệu quả nhất để cải thiện hoạt tính xúc tác của TiO_2 là biến tính bằng kim loại hoặc phi kim loại để làm giảm năng lượng vùng cấm, dẫn đến thay đổi phổ hấp thụ về bước sóng ánh sáng của vùng khả kiến [7, 8]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy Ag, Cr, Cu, Fe và Mn, Ni là các kim loại cho kết quả tốt nhất [9]. Hơn nữa một số nghiên cứu cho thấy TiO_2 biến tính đồng thời hai nguyên tố sẽ cho hiệu suất xúc tác quang hoá cao hơn khi chỉ biến tính chỉ một nguyên tố [10-12].

Có nhiều phương pháp điều chế vật liệu TiO_2 biến tính bằng kim loại khá phong phú như: sol – gel, khử, thủy nhiệt, nhũ tương.... Ngoài ra, phương pháp khử bằng tia bức xạ gamma dùng để biến tính vật liệu TiO_2 bằng kim loại được sử dụng gần đây [13]. Phương pháp chiếu xạ biến tính TiO_2 bằng kim loại trên cơ sở phân ly nước dưới bức xạ gamma từ nguồn Co-60 tạo các gốc khử mạnh, các gốc khử này khử các ion kim loại thành kim loại kích thước nano, các kim loại nano này thay thế xen kẽ vào trong mạng của TiO_2 hoặc bám trên bề mặt TiO_2 làm gia tăng hoạt tính quang hóa của TiO_2 . Khử ion kim loại thành kim loại bằng tia bức xạ là phương pháp hiệu quả với nhiều ưu điểm như: quá trình chế tạo tiến hành ở điều kiện thường, dễ kiểm soát thông qua điều chỉnh liều xạ, sản phẩm tạo ra có độ tinh khiết cao, không chứa chất khử và ion kim loại dư, có thể điều chỉnh kích

thước hạt thông qua lựa chọn nồng độ ban đầu, hoặc sử dụng mầm dị thể, có thể áp dụng chế tạo qui mô lớn với giá thành cạnh tranh, quy trình sản xuất đáp ứng yêu cầu sản xuất sạch... [14].

Việc tiến hành đề tài: “Nghiên cứu chế tạo Ag/TiO₂, Ag-Ni/TiO₂ bằng phương pháp chiếu xạ tia γ Co-60 ứng dụng làm xúc tác quang hóa phân hủy chất màu hữu cơ” nhằm tạo ra chất xúc tác quang hóa mới, phát triển phương pháp chế tạo vật liệu nano bằng bức xạ, góp phần giải quyết vấn đề môi trường cấp thiết hiện nay là rất cần thiết.

MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU

Chế tạo vật liệu xúc tác quang hóa Ag/TiO₂, Ag-Ni/TiO₂ bằng tia bức xạ gamma từ nguồn Co-60 từ TiO₂ thương mại (P25).

Khảo sát đặc trưng cấu trúc và hoạt tính xúc tác quang hóa trên các hợp chất hữu cơ rhodamine B và methyl red của Ag/TiO₂ và Ag-Ni/TiO₂. Từ đó lý giải về sự gia tăng hoạt tính xúc tác quang hoá của Ag/TiO₂ và Ag-Ni/TiO₂ so với TiO₂ ban đầu.

NỘI DUNG NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN ÁN

1. Chế tạo và khảo sát đặc trưng cấu trúc của vật liệu Ag/TiO₂
2. Chế tạo và khảo sát đặc trưng cấu trúc của vật liệu Ag-Ni/TiO₂
3. Khảo sát khả năng xúc tác quang hóa của Ag/TiO₂ và Ag-Ni/TiO₂ phân hủy hai chất hữu cơ rhodamine B và methyl red.
4. Quy hoạch thực nghiệm quá trình phân hủy quang hoá rhodamine B bằng vật liệu Ag/TiO₂. Đưa ra mô hình hiệu suất phân hủy rhodamine B theo các yếu tố ảnh hưởng là: thời gian phản ứng, nồng độ rhodamine B ban đầu, hàm lượng chất xúc tác và pH.
5. Đề xuất cơ chế phân hủy rhodamine B bằng vật liệu Ag/TiO₂.

Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ THỰC TIỄN CỦA LUẬN ÁN

Ý nghĩa khoa học

Luận án đã đóng góp cơ sở lý luận về phương pháp chiếu xạ chế tạo vật liệu xúc tác quang hóa cụ thể là vật liệu Ag/TiO₂ và Ag-Ni/TiO₂ có hoạt tính xúc tác phân hủy hiệu quả chất hữu cơ ô nhiễm trong nước. Đồng thời luận án cũng đưa ra các cơ sở lý luận để lý giải sự tăng cường hoạt tính xúc tác của vật liệu Ag/TiO₂ và Ag-Ni/TiO₂.

Ý nghĩa thực tiễn

Chế tạo thành công vật liệu Ag/TiO₂ và Ag-Ni/TiO₂ bằng phương pháp chiếu xạ tia γ từ nguồn Co-60. Vật liệu chế tạo được có hiệu ứng xúc tác quang hóa phân hủy hiệu quả chất hữu cơ ô nhiễm trong nước. Do vậy có tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn.

BỐ CỤC CỦA LUẬN ÁN

Luận án bao gồm phần mở đầu và phần nội dung có bốn chương: tổng quan, thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu, kết quả và bàn luận, kết luận và kiến nghị, phần tài liệu tham khảo, các phụ lục. Nội dung của luận án được trình bày trong 125 trang, trong đó có 59 hình, 23 bảng biểu và 188 tài liệu tham khảo. Phần phụ lục gồm 49 trang. Phần lớn kết quả luận án được công bố trong 4 bài báo được đăng trên 2 tạp chí nước ngoài và 2 tạp chí trong nước, ngoài ra còn có 3 bài báo cáo hội nghị trong nước và nước ngoài.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

1.1 Vật liệu xúc tác quang hóa TiO₂

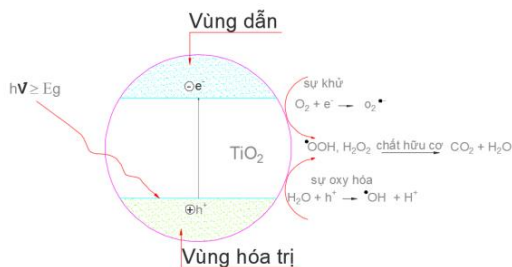
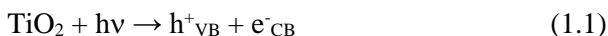
1.1.1. TiO₂ làm chất xúc tác quang hóa

Nghiên cứu sử dụng xúc tác quang hóa bán dẫn TiO₂ bắt đầu từ thập kỷ 70 của thế kỷ 20, các nhà nghiên cứu đã sử dụng hệ thống quang điện hóa và các hệ thống quang điện tử dùng để chuyển đổi năng lượng mặt trời thành hóa năng. Hệ thống quang điện đầu tiên để tách nước thành hydro và oxy được nghiên cứu bởi

Fujishima và Honda [30]. Hiện nay, các ứng dụng của xúc tác quang hóa trong các lĩnh vực xử lý nước ô nhiễm, chuyển đổi năng lượng mặt trời thành hóa năng thông qua việc tách nước (tạo hydro) và khử CO₂ thành hydrocarbon nhẹ đang thu hút nhiều nhà nghiên cứu [39].

1.1.2. Cơ chế phản ứng của TiO₂ khi làm chất xúc tác quang hóa

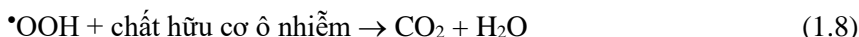
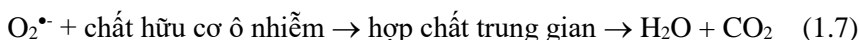
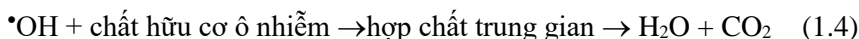
Trong quá trình xúc tác quang hóa, đòi hỏi ánh sáng kích thích có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm của chất bán dẫn để kích thích điện tử từ vùng hóa trị sang vùng dẫn. Đối với TiO₂ năng lượng vùng cấm rộng khoảng 3,2 – 3,8 eV, chỉ được hoạt hoá nhờ tia tử ngoại UV (chiếm 5% năng lượng bức xạ mặt trời đến trái đất) [40]. Khi hấp thụ photon ánh sáng tử ngoại sẽ kích thích điện tử từ vùng hóa trị sang vùng dẫn (e⁻_{CB}) và tạo lỗ trống quang sinh ở vùng hóa trị (h⁺_{VB}).



Hình 1.5 Cơ chế xúc tác quang hóa của TiO₂

Hạt mang điện có thể tạo các khuyết tật Ti³⁺ và O⁻ trong mạng tinh thể TiO₂, hoặc có thể tái kết hợp, phóng thích năng lượng. Mặt khác, các hạt mang điện có thể di chuyển đến bề mặt của các chất xúc tác và thực hiện các phản ứng oxy hóa khử với các chất hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác [41]. Các lỗ trống quang sinh tích điện dương có thể oxy hóa H₂O trên bề mặt để tạo các gốc •OH, đó là một tác nhân oxy hóa mạnh. Các gốc hydroxyl này sau đó có thể oxy hóa các chất hữu cơ tạo thành các chất trung gian, cuối cùng phân huỷ thành CO₂ và H₂O (phương trình 1.7) [42].

Các điện tử quang sinh trong vùng dẫn có thể nhanh chóng chuyển tới phân tử O_2 hấp phụ trên bề mặt các hạt TiO_2 , hình thành gốc superoxit $O_2^{\bullet-}$ và có thể phản ứng với H^+ tạo gốc hydroperoxit ($\bullet OOH$) và H_2O_2 . Các gốc oxy hóa này tiếp theo có thể gây ra hàng loạt phản ứng oxy hóa phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm [42].



1.2. Vật liệu TiO_2 biến tính

TiO_2 là gần như là một chất xúc tác quang hóa lý tưởng và với hiệu suất xúc tác cao, có tính kinh tế, ổn định trong dung dịch và không độc. Do vậy, đã có nhiều nghiên cứu sử dụng TiO_2 làm chất xúc tác quang hóa trong xử lý môi trường. Nhưng TiO_2 cũng có hạn chế là năng lượng vùng cấm lớn nên không hấp thụ ánh sáng nhìn thấy, thời gian xảy ra tái kết hợp giữa điện tử và lỗ trống quang sinh nhanh [16]. Để khắc phục vấn đề này, một số nghiên cứu đã đề ra một số phương pháp như thuốc gắn thuốc nhuộm nhạy quang, biến tính bằng kim loại hoặc phi kim, kết hợp nhiều bán dẫn...

TiO_2 biến tính bằng cách pha tạp là quá trình trong đó nguyên tử hoặc ion của các chất khác được đưa vào cấu trúc của chất bán dẫn. Bằng cách biến tính có thể cải thiện tính chất của vật liệu cho các ứng dụng khác nhau. Việc biến tính TiO_2 bằng các kim loại không chỉ làm cho năng lượng vùng cấm giảm để TiO_2 có hoạt tính quang hóa trong vùng ánh sáng nhìn thấy mà còn giảm sự tái tổ hợp điện tử và lỗ trống quang sinh. Để nâng cao hiệu quả của các phản ứng xúc tác quang hóa, thời gian tồn tại của các điện tử và lỗ trống quang sinh trong TiO_2 phải được tăng trước khi tái tổ hợp xảy ra [6]. Với TiO_2 có kích thước nano cho thấy khả năng

thay đổi cấu trúc dễ hơn so với vật liệu TiO_2 có kích thước lớn hơn. Do đó, việc biến tính của các hạt nano TiO_2 dễ dàng hơn so với việc biến tính các hạt TiO_2 kích thước lớn hơn [70].

1.2.1. Tình hình nghiên cứu và sử dụng TiO_2 biến tính làm chất xúc tác trong nước

Vật liệu xúc tác quang hóa TiO_2 biến tính đã và đang được nghiên cứu chế tạo trong nước rất rộng rãi, đã có nhiều tác giả công bố các công trình nghiên cứu chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính và khảo sát khả năng gia tăng hoạt tính xúc tác của chúng. Công trình [114] đã chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính bởi Fe phủ lên hạt silicagel (SiO_2) bằng phương pháp sol-gel, kết quả phân hủy dung dịch methylene blue (MB) nồng độ 10 ppm cho thấy mẫu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ biến tính bởi Fe cho hiệu suất phân hủy MB cao hơn mẫu $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ không có Fe. Công trình [115] đã biến tính TiO_2 bởi Fe_2O_3 bằng phương pháp sol-gel với các hàm lượng Fe_2O_3 trong TiO_2 là 0,025; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00 và 2,00 % (mol). Kết quả phân hủy p-xylene dưới bức xạ đèn BLED cho thấy các mẫu xúc tác Fe- TiO_2 có hoạt tính phân hủy cao gấp 2-3 lần so với TiO_2 không biến tính. Việc kết hợp sử dụng đèn UV và đèn khả kiến nâng cao đáng kể hiệu suất chuyển hoá p-xylene trên mẫu TiO_2 chứa 2% Fe_2O_3 . Ngoài ra các công trình [116 -121] nghiên cứu biến tính TiO_2 bởi các kim loại như Nd, F, Ag, N đều làm nâng cao khả năng xúc tác quang hóa của TiO_2 .

1.2.2. Tình hình nghiên cứu và sử dụng TiO_2 biến tính làm chất xúc tác quang hóa trên thế giới

Nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới đã tập trung nghiên cứu biến tính TiO_2 bởi kim loại, phi kim hoặc biến tính TiO_2 với đồng thời nhiều nguyên tố. Công trình [123] đã tiến hành một loạt nghiên cứu hoạt tính quang hóa của TiO_2 được biến tính bởi 21 ion kim loại khác nhau. Việc biến tính bằng các kim loại như Fe (III), Mo (V), Ru (III), Os (III), Re (V) và V (V) tăng cường đáng kể các hoạt tính quang hóa của TiO_2 đối với quá trình phân hủy CHCl_3 and của CCl_4 . Công trình [102] đã tổng hợp hạt nano TiO_2 biến tính bởi các ion nhóm họ lanthanum (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} và Yb^{3+}) bằng phương pháp sol-gel. TiO_2 biến tính bởi

Gd^{3+} có năng lượng vùng cấm thấp nhất, kích thước hạt nhỏ nhất, diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp cao nhất trong các mẫu. Các ion họ lanthanum được sử dụng để biến tính TiO_2 đã làm tăng cường hoạt tính xúc tác của TiO_2 và TiO_2 biến tính bởi Gd^{3+} có hiệu quả xúc tác quang hóa cao nhất. Công trình [128] đã nghiên cứu hoạt tính quang hóa của TiO_2 biến tính bởi các ion kim loại chuyển tiếp Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn phân hủy thuốc nhuộm Acid Blue 92. Kết quả cho thấy hoạt tính xúc tác quang hóa của TiO_2 biến tính bởi các kim loại trên đã được tăng lên đáng kể và TiO_2 biến tính bởi Fe cho hiệu quả xúc tác quang hóa cao nhất. Các kim loại bao gồm Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Rh và Cu đã được chứng minh là rất hiệu quả trong việc tăng cường hoạt tính xúc tác quang hóa của TiO_2 trong các công trình [132-138]. Các công trình nghiên cứu biến tính TiO_2 bằng các phi kim như B, C, N cũng đã cải thiện hoạt tính xúc tác quang hóa của TiO_2 trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Mặt khác, nhiều công trình đã nghiên cứu biến tính TiO_2 với đồng thời hai nguyên tố và kết quả đã gia tăng hoạt tính quang hóa của TiO_2 so với biến tính TiO_2 bởi một nguyên tố. Công trình [150] đã biến tính TiO_2 với đồng thời hai nguyên tố N và Cu, kết quả vật liệu có phổ hấp thụ giãn rộng đến bước sóng 590 nm và có hiệu suất xúc tác quang hóa phân hủy xylenol orange cao hơn TiO_2 chỉ biến tính bởi Cu hoặc N. Công trình [153] đã đồng biến tính TiO_2 với kim loại Pt và Cr, V, Ni. Kết quả cho thấy TiO_2 đồng biến tính bởi các kim loại có khả năng xúc tác phân hủy methylene blue và phenol cao hơn TiO_2 chỉ biến tính với một kim loại.

CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, thiết bị

- Các hóa chất sử dụng chính: bột TiO_2 thương mại (P25) của hãng Degussa, Đức, bạc nitrate 99,8% ($AgNO_3$), niken nitrate 99% ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ethanol 99,7% (C_2H_5OH) của hãng Xilong Trung Quốc, rhodamine B 99,9% (của Ấn Độ) và methyl red 99,8% (của Trung Quốc).

- Thiết bị sử dụng: buồng chiếu xạ của nguồn Gamma Chamber 5000, BRIT, Ấn Độ ở Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Đà Lạt, Việt Nam.

2.2. Các quy trình chế tạo vật liệu

- Quy trình chế tạo Ag/TiO₂ bằng phương pháp chiếu xạ tia γ Co-60 (hình 2.3).
- Quy trình chế tạo Ag-Ni/TiO₂ bằng phương pháp chiếu xạ tia γ Co-60 (hình 2.4).

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

Đặc trưng cấu trúc của các vật liệu được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định thành phần pha, phổ tán sắc năng lượng EDX xác định sự có mặt các nguyên tố, phương pháp đo kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được sử dụng để xác định kích thước hạt, phương pháp phổ phản xạ khuếch tán (DRS) và phần mềm phụ trợ được dùng để xác định năng lượng vùng cấm của vật liệu, diện tích bề mặt riêng của mẫu vật liệu được xác định bằng phương pháp đo diện tích bề mặt riêng BET, thành phần và trạng thái hóa học của các nguyên tố trong mẫu được xác định bằng phổ quang điện tử tia X (XPS). Hoạt tính xúc tác quang hóa của các vật liệu được đánh giá thông qua hiệu suất phân hủy rhodamine B và methyl red trong dung dịch nước.

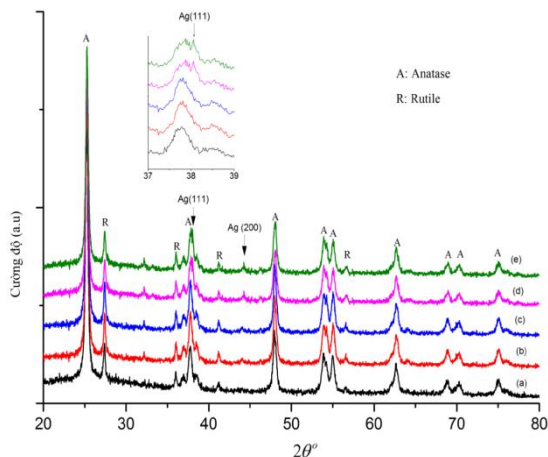
2.4. Nghiên cứu khảo sát khả năng xúc tác quang hóa phân hủy chất hữu cơ của vật liệu

Để khảo sát khả năng ứng dụng làm chất xúc tác quang hóa của vật liệu Ag/TiO₂ và Ag-Ni/TiO₂, dung dịch rhodamine B (RB) và methyl red (MR) đã được chọn với vai trò chất ô nhiễm hữu cơ. Nguồn phát ánh sáng UV-Vis là đèn halogen 150W, cường độ 1,6 klx.

CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu Ag/TiO₂

3.1.1. Giải đồ XRD

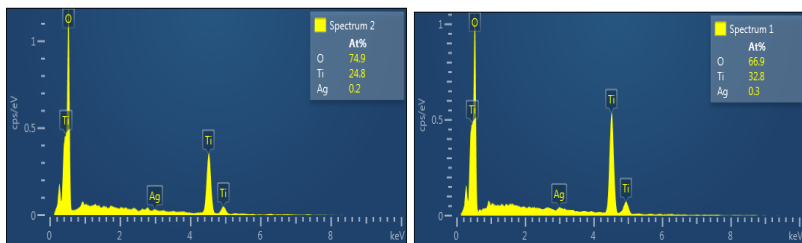


Hình 3.2. Giải đồ XRD của TiO_2 (a); $\text{Ag}_{0.5}/\text{TiO}_2$ (b); $\text{Ag}_{1.0}/\text{TiO}_2$ (c); $\text{Ag}_{1.5}/\text{TiO}_2$ (d); $\text{Ag}_{2.0}/\text{TiO}_2$ (e).

Kết quả đo XRD của các mẫu Ag/TiO_2 đều có pha anatase và rutile. Các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí $2\theta = 25,2^\circ$; $37,6^\circ$; $48,0^\circ$; $53,9^\circ$; $55,1^\circ$; $62,4^\circ$; $68,7^\circ$; $70,2^\circ$ và $75,1^\circ$ đại diện cho pha anatase, trong khi pha rutile thể hiện trên các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí $2\theta = 27,4^\circ$; $36,1^\circ$; $41,3^\circ$ và $56,6^\circ$. Với các mẫu Ag/TiO_2 có hàm lượng Ag ban đầu 0,5% và 1,0% thì trên giản đồ XRD không thể hiện các đỉnh nhiễu xạ của Ag. Các mẫu chứa hàm lượng Ag ban đầu 1,5% và 2,0% có sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của Ag ở các góc $38,1^\circ$ và $44,2^\circ$ ứng với mặt phẳng tinh thể [111] và [200] tương ứng. Các đỉnh nhiễu xạ thể hiện cho Ag tương đối yếu vì hàm lượng Ag trong mẫu thấp.

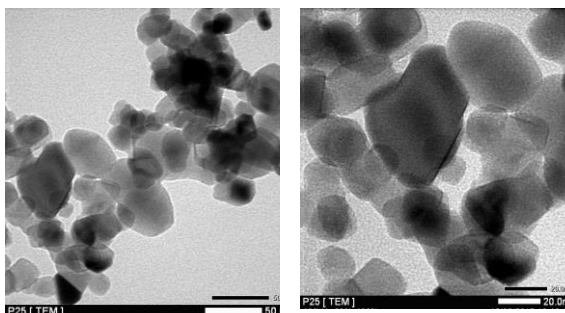
3.1.2. Ảnh SEM và giản đồ EDX

Giải đồ EDX của mẫu $\text{Ag}_{1.0}/\text{TiO}_2$ và $\text{Ag}_{1.5}/\text{TiO}_2$ trong vùng năng lượng liên kết từ 0 - 10 keV (hình 2) cho thấy: tín hiệu của Ti, O và Ag tương ứng là 5,508; 0,525 và 2,983 keV. Chứng tỏ trong mẫu Ag/TiO_2 có sự có mặt của nguyên tố Ag. Ngoài ra, mẫu chỉ bao gồm các nguyên tố Ti, O, Ag chứng tỏ mẫu sau khi được chế tạo không lẫn các tạp chất khác.

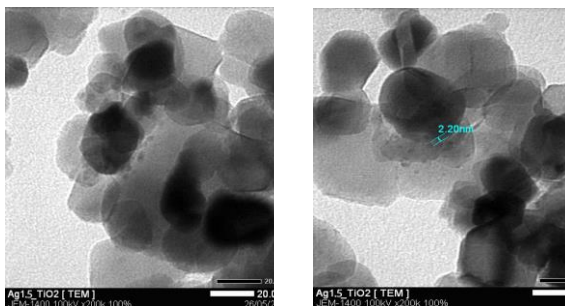


Hình 3.3. Giản đồ EDX của mẫu Ag1.0/TiO₂ và Ag1.5/TiO₂

3.1.3. Ảnh TEM



Hình 3.4. Ảnh TEM của TiO₂ (P25)

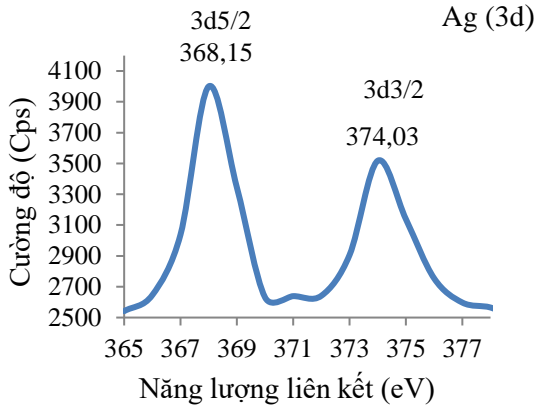


Hình 3.5. Ảnh TEM của mẫu Ag1.5/TiO₂

Kết quả ảnh TEM của mẫu TiO₂ (P25) trên hình 3.4 và mẫu Ag_{1.5}/TiO₂ trên hình 3.5 cho thấy các hạt TiO₂ rời rạc, có kích thước khá đồng đều. Mẫu TiO₂ và Ag_{1.5}/TiO₂ có kích thước hạt TiO₂ trung bình từ 20 - 40 nm. Mẫu Ag_{1.5}/TiO₂ quan sát được sự có mặt của hạt Ag có kích thước khoảng 1 - 3 nm bám trên bề mặt TiO₂.

3.1.4. *Giải đồ XPS*

Giải đồ XPS của mẫu Ag1.5/TiO₂ cho thấy ngoài các nguyên tố Ti, O, C còn có mặt nguyên tố Ag. Giải đồ XPS của Ag3d thể hiện trên hình 3.8 cho thấy sự xuất hiện hai trạng thái năng lượng (BE) là 368,15 và 374,03 eV đặc trưng cho trạng thái liên kết của Ag 3d5/2 và 3d3/2 của Ag⁰ [186]. Ngoài ra, không có sự tồn tại của các trạng thái khác của Ag. Điều này phù hợp với kết quả đo XRD.



Hình 3.8. Giải đồ XPS của Ag3d của mẫu Ag1.5/TiO₂

3.1.5. *Diện tích bề mặt riêng*

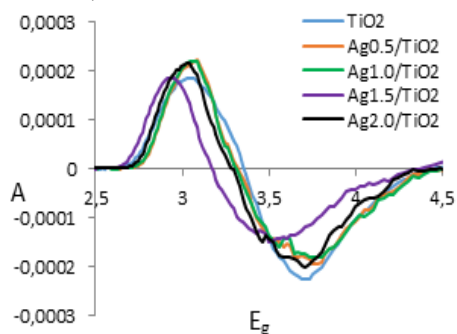
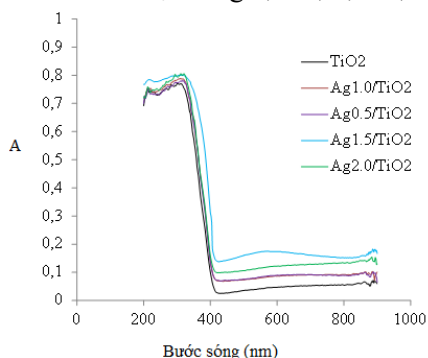
Bảng 3.2. Diện tích bề mặt riêng TiO₂ và các mẫu Ag-TiO₂

STT	Vật liệu	S _{BET} (m ² /g)
1	TiO ₂	53,100
2	Ag 0.5/TiO ₂	56,694
3	Ag 1.0/TiO ₂	53,262
4	Ag 1.5/TiO ₂	53,282
5	Ag 2.0/TiO ₂	51,914

3.1.6. *Năng lượng vùng cấm*

Giải đồ DRS kết hợp với phần mềm Spectra Analysis (DRS, JASCO V550) đã được sử dụng để xác định năng lượng vùng cấm của vật liệu xúc tác quang hóa Ag/TiO₂ và TiO₂. Kết quả cho thấy năng lượng vùng cấm E_g của TiO₂ là 3,348

eV và các mẫu Ag0.5/TiO₂, Ag1.0/TiO₂, Ag1.5/TiO₂ và Ag2.0/TiO₂ có E_g thấp hơn và lần lượt bằng 3,330; 3,312; 3,167 và 3,295 eV.



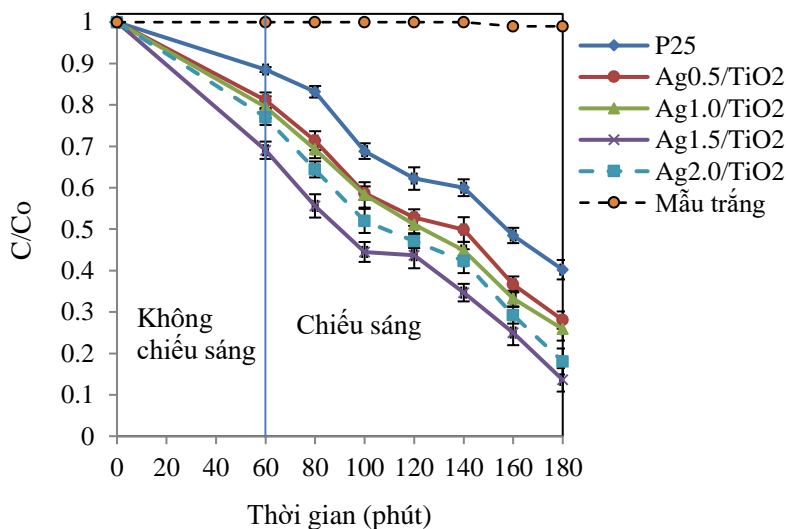
Hình 3.10. Giản đồ khuếch tán phản xạ (DRS) của TiO₂ và Hình 3.11. Đạo hàm bậc hai đường cong DRS của các mẫu TiO₂, Ag/TiO₂

3.2. Khảo sát khả năng quang xúc tác của vật liệu Ag/TiO₂

3.2.1. Khảo sát khả năng phân hủy dung dịch rhodamine B

Kết quả phân hủy RB dung dịch 10⁻⁵M của các mẫu vật liệu TiO₂ (P25) và các mẫu Ag/TiO₂ với hàm lượng vật liệu sử dụng như nhau: 0,5g/L, thời gian chiếu sáng khác nhau từ 20 -120 phút được thể hiện trên hình 3.14 cho thấy hiệu suất phân hủy của vật liệu TiO₂ được biến tính bằng Ag cao hơn so với TiO₂ (P25). Nhìn chung khi tăng hàm lượng Ag thì hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu tăng. Mẫu với khối lượng Ag ban đầu 1,5% cho hiệu suất phân hủy cao nhất. Hiệu suất phân hủy RB của mẫu Ag1.5/TiO₂ là 84,83% so với hiệu suất 59,56% của TiO₂ (P25) với thời gian chiếu sáng 120 phút. Như vậy, khối lượng Ag cần biến tính để cho hiệu suất phân hủy cao nhất đối với quá trình phân hủy RB là 1,5%. Vì hiệu quả cộng hưởng giữa Ag và TiO₂ thì cần một lượng Ag tối ưu cao để ảnh hưởng đến bề mặt vật liệu cũng như ngăn cản quá trình tái kết hợp điện tử - lỗ trống quang sinh. Ngoài ra Ag⁰ có thể chuyển tiếp điện tích và ngăn cản sự tái kết hợp cặp điện tử và lỗ trống quang sinh nhờ vào khả năng bẫy điện tử cao, do đó làm gia tăng hoạt tính xúc tác quang hoá của TiO₂. Mặc khác, khi hàm lượng Ag quá cao, Ag nano có thể đóng vai trò là các trung tâm tái kết hợp điện tử và lỗ trống quang sinh và dẫn đến kết quả giảm hoạt tính xúc tác [188]. Nghiên

cứu của Crabowska và cộng sự [13] cho thấy mẫu Ag/TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp chiếu xạ tia γ Co-60 với tỉ lệ khối lượng Ag/TiO₂ ban đầu là 1,0% cho hiệu suất xúc tác quang hóa phân hủy phenol cao nhất dưới ánh sáng khả kiến. Sung-Suh và cộng sự [173] đã tổng hợp Ag/TiO₂ bằng phương pháp sol-gel và áp dụng phân hủy rhodamine B dưới ánh sáng UV-Vis (sử dụng đèn halogen 200 W), kết quả cho thấy mẫu với hàm lượng Ag 2% cho hiệu quả phân hủy cao nhất. Sau 2 h chiếu sáng mẫu Ag 2%/TiO₂ phân hủy 70% rhodamine B 10⁻⁵M. Như vậy so với mẫu Ag/TiO₂ chế tạo bằng phương pháp sol-gel thì mẫu chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ có hoạt tính xúc tác quang hóa cao hơn.



Hình 3.14. So sánh khả năng xúc tác quang hóa phân hủy rhodamine B của TiO₂ với Ag/TiO₂

3.2.2. Quy hoạch thực nghiệm quá trình phân hủy rhodamine B bằng vật liệu Ag/TiO₂

Hiệu suất phân hủy rhodamine B bằng vật liệu Ag/TiO₂ chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố như: thời gian phản ứng, nồng độ RB ban đầu, hàm lượng chất xúc tác và pH. Để khảo sát đồng thời các yếu tố ảnh hưởng lên hiệu suất phân hủy rhodamine B, tiến hành quy hoạch thực nghiệm với mục tiêu lập phương trình

hồi quy biểu diễn sự phụ thuộc hiệu suất phân huỷ RB vào các yếu tố: thời gian phản ứng, nồng độ RB ban đầu, hàm lượng chất xúc tác và pH.

Theo các kết quả thí nghiệm khảo sát sơ bộ ảnh hưởng của thời gian phản ứng, nồng độ RB ban đầu, hàm lượng chất xúc tác và pH đến hiệu suất phân huỷ RB (từ mục 3.3.1.2 đến 3.3.1.5), ta đưa ra khoảng giá trị để khảo sát cho các yếu tố như sau: thời gian phản ứng (chiếu sáng) từ 20-120 phút, nồng độ RB ban đầu từ 10^{-5} M đến 10^{-4} M, hàm lượng chất xúc tác từ 1-3 g/L, pH từ 4-8.

Bảng 3.5. Các mức và giá trị của các biến thực nghiệm

Các mức	Các yếu tố			
	A (phút)	B (mM)	C (g/L)	D
Mức trên (+)	120	0,100	3	8
Mức cơ sở	70	0,055	2	6
Mức dưới (-)	20	0,010	1	4

Dựa vào phần mềm Design – Expert 7 (DX7) (của State-Ease, Inc., Minneapolis, Hoa Kỳ), thiết lập mô hình nghiên cứu hiệu suất phân huỷ của RB, phân tích các hệ số hồi quy, bề mặt đáp ứng và tối ưu hoá. Phần mềm đã đưa ra mô hình thực nghiệm gồm 29 thí nghiệm (ma trận thực nghiệm Box-Behnken) cho 4 yếu tố ảnh hưởng với hàm mục tiêu là hiệu suất phân huỷ RB.

Kết quả thu được từ 29 thí nghiệm được đưa vào phần mềm thống kê DX7, ta thu được mô hình liên quan giữa hàm kỳ vọng (hiệu suất phân huỷ RB) và các biến đầu vào liên quan. Tiến hành phân tích hồi quy sự có ý nghĩa của các hệ số và sự tương thích của mô hình được phương trình hồi quy biểu diễn mối tương quan giữa hiệu suất phản ứng với các yếu tố thời gian phản ứng, nồng độ RB ban đầu, hàm lượng chất xúc tác và pH được thể hiện qua mô hình bậc 2 như sau:

$$Y = 34,85 + 8,31A - 36,18B + 2,90C + 1,70D - 4,59AB - 4,46BC - 4,21A^2 + 17,90B^2 - 2,24D^2 \quad (3.1)$$

Để tối ưu hoá hiệu suất phân huỷ RB theo các điều kiện: thời gian phản ứng (chiếu sáng) từ 20-120 phút, hàm lượng vật liệu Ag1.5/TiO₂ trong khoảng 1-3 g/L, pH dung dịch từ 4-8 và nồng độ trong khoảng 0,01-0,1 mM bằng phần mềm

DX 7. Kết quả tìm được 55 phương án. Trong đó, phương án tối ưu để đạt hiệu suất RB cao nhất trong điều kiện trên theo mô hình là phương án: hiệu suất phân huỷ đạt 98,67% với hàm lượng chất xúc tác 2,72 g/L, nồng độ RB ban đầu: 0,011 mM, thời gian chiếu sáng: 101 phút và pH 5,58.

3.2.3. Dự đoán các sản phẩm trung gian và cơ chế phân huỷ rhodamine B bằng vật liệu Ag/TiO₂

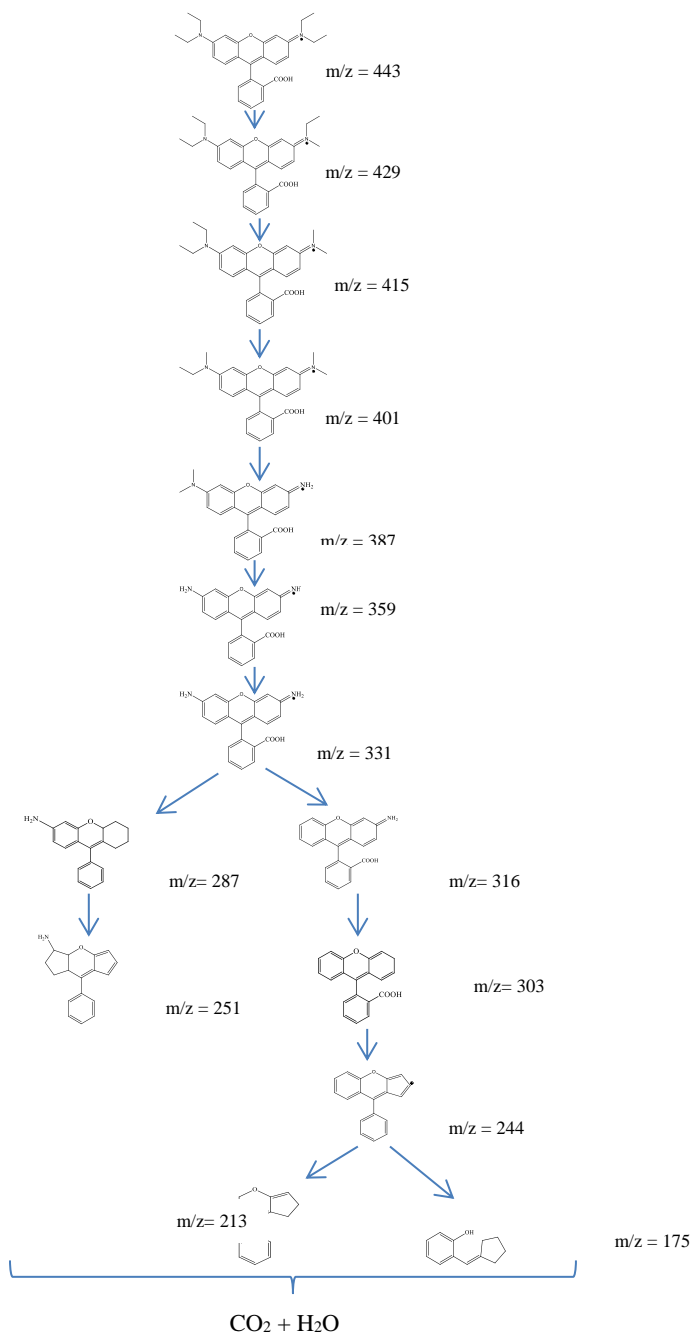
Tiến hành phân huỷ các mẫu chứa 50 mL dung dịch RB 10⁻⁵M bằng 0,1g vật liệu Ag/TiO₂ trong các khoảng thời gian chiếu sáng khác nhau. Sau các khoảng thời gian xác định mẫu được trích ra 5mL, ly tâm và đo HPLC và LC/MS. Mẫu được phân tích bằng máy phân tích phổ khối lượng TOF/Q-TOF, nguồn: Dual AJS ESI để xác định khối lượng phân tử các chất trong mẫu. Kết quả phân tích mẫu RB ban đầu, mẫu chiếu sáng 1h, 2h và 5h cho các kết quả m/z. Từ đó ta dự đoán công thức cấu tạo các chất.

Để làm rõ hơn kết quả phân tích, ta sử dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng (HPLC) để xác định nồng độ RB còn lại của các mẫu sau thời gian phân huỷ trong tối 60 phút, chiếu sáng 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 300 phút. Kết quả bảng 3.11 cho thấy nồng độ RB còn lại giảm theo thời gian chiếu sáng. Với thời gian chiếu sáng 300 phút thì mẫu không còn RB, chứng tỏ RB đã bị phân huỷ hoàn toàn thành CO₂ và H₂O.

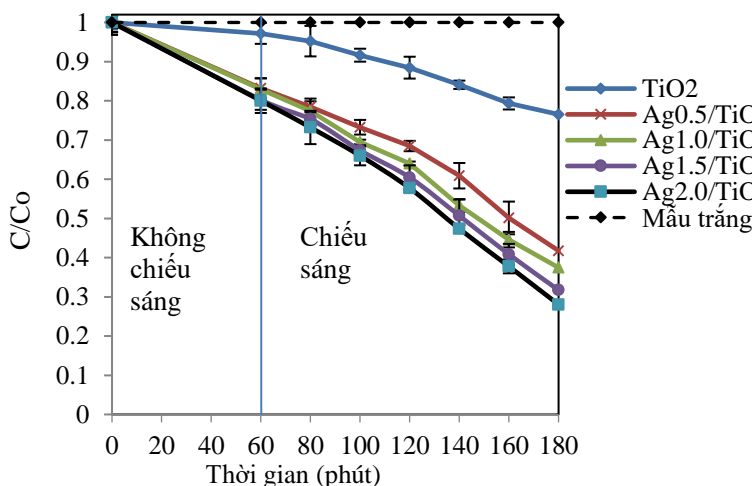
Bảng 3.11. Kết quả đo nồng độ RB còn lại của các mẫu sau các khoảng thời gian chiếu sáng khác nhau bằng phương pháp HPLC

Thời gian chiếu sáng (phút)	Diện tích pick (μV.s)	Nồng độ RB	
		(mg/L)	(μM)
0	433434	2.363	4,93
20	275414	1,500	3,132
40	159297	0,840	1,753
60	98782	0,530	1,106
80	47646	0,256	0,534
100	24105	0,127	0,265
120	10863	0,055	0,115
300	0	0	0

Đề xuất cơ chế phân hủy rhodamine B bằng vật liệu Ag/TiO₂



3.2.4. Khảo sát khả năng phân huỷ dung dịch methyl red bởi vật liệu Ag/TiO₂



Hình 3.21. So sánh khả năng xúc tác quang hóa phân huỷ methyl red của TiO₂ và vật liệu Ag/TiO₂ với nồng độ methyl red 10⁻⁵, hàm lượng vật liệu 0,5g/L.

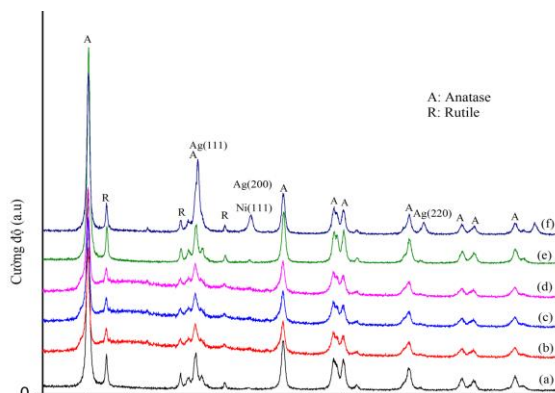
Kết quả phân huỷ MR của TiO₂ và các mẫu Ag/TiO₂ được thể hiện trên hình 3.21 cho thấy hiệu suất phân huỷ MR của các mẫu Ag/TiO₂ cao hơn so với TiO₂. Sau 120 phút chiếu sáng hiệu suất phân huỷ dung dịch MR 10⁻⁵M của TiO₂ là 23,45% trong khi các mẫu Ag0.5/TiO₂, Ag1.0/TiO₂, Ag1.5/TiO₂, Ag2.0/TiO₂ có hiệu suất phân huỷ MR lần lượt là 58,24%; 62,53%; 68,26%; 71,96%. Mẫu vật liệu với hàm lượng Ag 2,0% cho hiệu suất quang hoá xúc tác cao nhất.

3.3. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu Ag-Ni/TiO₂

3.3.1. Giảm đồ XRD

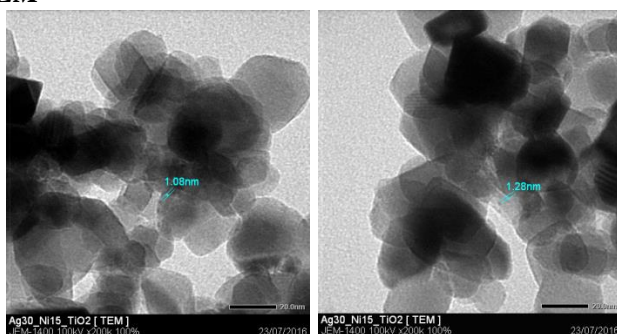
Kết quả đo XRD của TiO₂ và các mẫu Ag-Ni/TiO₂ được thể hiện qua hình 3.25 Giảm đồ XRD của mẫu TiO₂ và các mẫu Ag-Ni/TiO₂ với hàm lượng Ag và Ni khác nhau thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đại diện cho pha rutile và anatase của TiO₂. Các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí 2θ = 25,2°; 37,6°; 48,0°; 53,9°; 55,1°; 62,4°; 68,7°; 70,2° và 75,1° tương ứng lần lượt với các mặt phẳng tinh thể [101], [004], [200], [105], [211], [204], [116], [220] và [201] hiển thị cho pha anatase. Các đỉnh nhiễu xạ ở

vị trí $2\theta = 27,4^\circ$; $36,1^\circ$; $41,3^\circ$ và $56,6^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng tinh thể [110], [101], [200] và [112] hiển thị cho pha rutile. Kết quả XRD cho thấy xuất hiện đỉnh nhiễu xạ thể hiện cho Ag(0) có giá trị góc 2θ tại $38,1^\circ$; $44,1^\circ$; $64,7^\circ$ và $77,4^\circ$ tương ứng với mặt phẳng tinh thể [111], [200], [220] và [311]. Ngoài ra đỉnh nhiễu xạ thể hiện cho Ni(0) có giá trị góc 2θ tại $44,5^\circ$ tương ứng với mặt phẳng tinh thể [111].



Hình 3.25. Giản đồ XRD của TiO_2 (a), $\text{Ag}_{0.75}\text{-Ni}_{1.5}/\text{TiO}_2$ (b), $\text{Ag}_{1.5}\text{-Ni}_{0.75}/\text{TiO}_2$ (c), $\text{Ag}_{1.5}\text{-Ni}_{1.5}/\text{TiO}_2$ (d), $\text{Ag}_{1.5}\text{-Ni}_{3.0}/\text{TiO}_2$ (e), $\text{Ag}_{3.0}\text{-Ni}_{1.5}/\text{TiO}_2$ (f)

3.3.2. Ảnh TEM

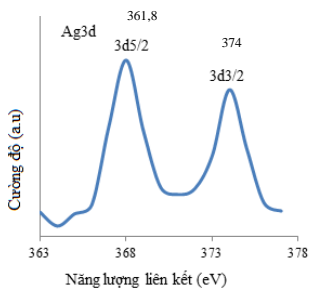


Hình 3.28. Ảnh TEM của mẫu $\text{Ag}_{3.0}\text{-Ni}_{1.5}/\text{TiO}_2$

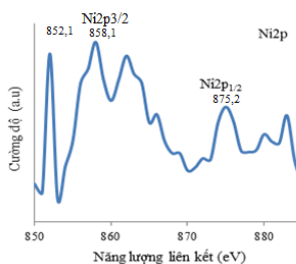
Để xác định kích thước hạt, sử dụng phương pháp đo kính hiển vi điện tử truyền qua TEM. Kết quả đo TEM trên hình 3.28 của mẫu TiO_2 biến tính bởi Ag và Ni

với hàm lượng Ag và Ni lần lượt là 3% và 1,5% cho thấy kích thước hạt TiO_2 của cả hai mẫu có giá trị khoảng 10 – 40 nm. Ngoài ra trên mẫu $\text{Ag}_{3.0}\text{-Ni}_{1.5}/\text{TiO}_2$ tồn tại các hạt Ag và Ni bám trên bề mặt TiO_2 với kích thước khoảng 1- 3 nm.

3.3.3. Giải đồ XPS



Hình 3.30. Giải đồ XPS của Ag



Hình 3.31. Giải đồ XPS của Ni

Kết quả đo XPS của mẫu $\text{Ag}_{3.0}\text{-Ni}_{1.5}/\text{TiO}_2$ cho thấy trong mẫu vật liệu bao gồm các nguyên tố Ag, Ni, Ti, O.

Giải đồ XPS của $\text{Ag}3d$ trong hình 3.30 thể hiện hai peak của Ag tại các mức năng lượng và 374 eV hiển thị cho Ag $3d_{5/2}$ và Ag $3d_{3/2}$. Mức năng lượng liên kết của Ag $3d_{5/2}$ tại 368,1 eV và Ag $3d_{3/2}$ tại 374 eV hiển thị cho Ag kim loại [117]. Trong giải đồ XPS của Ag chỉ tồn tại một trạng thái oxy hoá của Ag là Ag^0 . Như vậy Ag^+ đã được khử hoàn toàn thành Ag^0 . Điều này phù hợp với kết luận từ giải đồ XRD.

Giải đồ XPS của $\text{Ni}2p$ được thể hiện qua hình 3.31. Peak tại mức năng lượng 852,1 eV hiển thị cho kim loại Ni [118]. Peak tại mức năng lượng 858,1 eV và 875,2 hiển thị cho Ni^{2+} [119]. Như vậy Ni^{2+} được khử thành Ni^0 và các nguyên tử Ni tạo thành có thể phản ứng với O_2 tạo NiO .

3.3.4. Diện tích bề mặt riêng

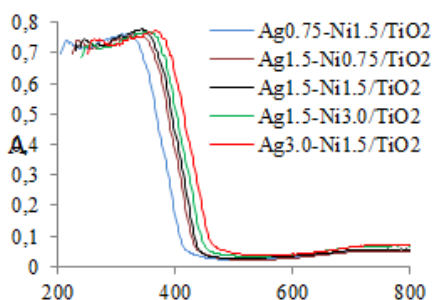
Theo kết quả bảng 3.14 cho thấy diện tích bề mặt của các mẫu TiO_2 biến tính Ag và Ni không thay đổi nhiều so với mẫu TiO_2 (P25) ban đầu.

Bảng 3.14. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu TiO_2 và Ag-Ni/TiO_2

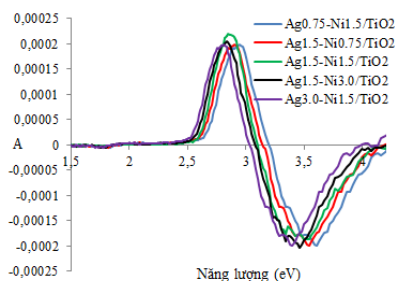
Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)
TiO_2	53,100
$\text{Ag0.75-Ni1.5/TiO}_2$	53,083
$\text{Ag1.5-Ni0.75/TiO}_2$	55,991
Ag1.5-Ni1.5/TiO_2	56,200
Ag1.5-Ni3.0/TiO_2	53,747
Ag3.0-Ni1.5/TiO_2	51,800

3.3.5. Giảm đồ khuếch tán phản xạ (DRS) và năng lượng vùng cấm

Giá trị tính toán năng lượng vùng cấm của vật liệu được tính toán dựa trên kết quả đo giảm đồ khuếch tán phản xạ (DRS) (hình 3.33) thông qua phần mềm tính toán Spectra Analysis (DRS, Jasco V550), vẽ được đường cong đạo hàm bậc hai của đường DRS, xác định tọa độ điểm các điểm uốn (ứng với $f'' = 0$). Từ đó xác định được năng lượng vùng cấm của vật liệu (năng lượng vùng cấm là hoành độ điểm uốn) (hình 3.34). Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu Ag-Ni/TiO_2 với cùng hàm lượng Ag là 1,5% và hàm lượng Ni thay đổi từ 0,75 đến 3,0% thay đổi không đáng kể và có giá trị lần lượt là 3,151; 3,123 và 3,102 eV. Mẫu với hàm lượng Ag là 3,0% và hàm lượng Ni là 1,5% có giá trị năng lượng vùng cấm thấp nhất, bằng 3,024 eV. Mẫu với hàm lượng Ag là 0,75 và hàm lượng Ni là 1,5% có năng lượng vùng cấm cao nhất, bằng 3,180 eV. Như vậy, các mẫu với cùng hàm lượng Ag, hàm lượng Ni tăng dần thì giá trị năng lượng vùng cấm có xu hướng giảm.



Hình 3.33. Giảm đồ khuếch tán phản xạ (DRS) của các mẫu Ag-Ni/TiO_2 .



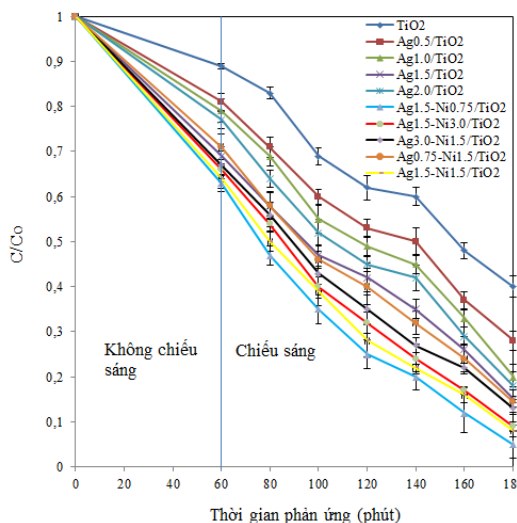
Hình 3.34. Đường cong đạo hàm bậc hai của các mẫu: Ag-Ni/TiO_2

3.4. Khảo sát khả năng xúc tác quang hoá của vật liệu Ag-Ni/TiO₂

3.4.1. Khảo sát khả năng phân huỷ dung dịch rhodamine B

Kết quả phân huỷ dung dịch RB 10^{-5} M của các mẫu vật liệu TiO₂ (P25), Ag/TiO₂ và Ag-Ni/TiO₂ với hàm lượng vật liệu sử dụng như nhau: 0,5g/L, nồng độ RB ban đầu: 10^{-5} M, thời gian chiếu sáng khác nhau từ 20 -120 phút được thể hiện trên hình 3.35 cho thấy hiệu suất phân huỷ quang hóa của vật liệu TiO₂ được biến tính bằng Ag và Ni cao hơn so với TiO₂ (P25) dưới điều kiện ánh sáng khả kiến. Sau 120 phút chiếu sáng các mẫu Ag0.75-Ni1.5/TiO₂, Ag3.0-Ni1.5/TiO₂, Ag1.5-Ni0.75, Ag1.5-Ni1.5/TiO₂ và Ag1.5-Ni3.0/TiO₂ có hiệu suất phân huỷ RB lần lượt là 85,5; 86,30; 94,93; 92,34; 90,69%. So sánh các mẫu cùng hàm lượng Ag thì mẫu có hàm lượng Ni thấp hơn sẽ có hiệu suất phân huỷ RB cao hơn. Vì hiệu quả cộng hưởng giữa Ag, Ni và TiO₂ thì cần một lượng Ag và Ni tối ưu để ảnh hưởng đến bề mặt vật liệu cũng như ngăn cản quá trình tái kết hợp điện tử - lỗ trống quang sinh. Các hạt nano Ag-Ni đóng vai trò bắt giữ điện tử làm giảm sự tái kết hợp các điện tử và lỗ trống quang sinh khi chất xúc tác được kích thích ánh sáng. Do đó nhiều lỗ trống quang sinh tham gia vào các phản ứng xúc tác quang hoá, làm gia tăng hoạt tính xúc tác quang hóa.

Mặt khác, kết quả cho thấy hiệu suất phân huỷ của các mẫu vật liệu Ag-Ni/TiO₂ đều cao hơn so với Ag/TiO₂ trong toàn bộ thời gian chiếu sáng từ 20 -120 phút. Mẫu vật liệu Ag/TiO₂ với hàm lượng Ag 1,5% cho hiệu suất phân huỷ RB cao nhất so với các mẫu Ag/TiO₂ còn lại, với hiệu suất phân huỷ RB sau 120 phút chiếu sáng là 85,27%, trong khi đó mẫu vật liệu TiO₂ biến tính bởi hàm lượng Ag 1,5% và hàm lượng Ni 0,75% cho hiệu suất phân huỷ RB cao nhất so với các mẫu vật liệu Ag-Ni/TiO₂, với hiệu suất phân huỷ RB sau 120 phút chiếu sáng là 94,93%. Mẫu vật liệu TiO₂ biến tính với hàm lượng Ag là 1,5% và hàm lượng Ni khác nhau từ 0,75 đến 3,0% đều có kết quả hiệu suất phân huỷ RB cao hơn mẫu TiO₂ biến tính bởi Ag với hàm lượng 1,5%. Như vậy TiO₂ đồng biến tính bởi Ag và Ni nano sẽ có hoạt tính xúc tác quang hoá cao hơn so với TiO₂ chỉ biến tính bởi Ag nano.



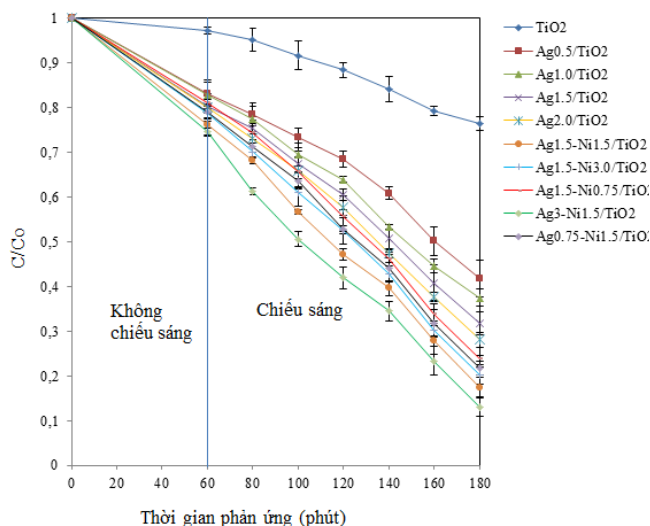
Hình 3.35. So sánh khả năng phân hủy rhodamine B của các vật liệu TiO_2 , Ag/TiO_2 và Ag-Ni/TiO_2

3.4.2. Khảo sát khả năng phân hủy dung dịch methyl red

Kết quả phân hủy methyl red 10^{-5}M của các mẫu vật liệu TiO_2 (P25), Ag/TiO_2 và Ag-Ni/TiO_2 với hàm lượng vật liệu sử dụng như nhau: 0,5g/L, thời gian chiếu sáng khác nhau từ 20 -120 phút được thể hiện trên hình 3.36 cho thấy hiệu suất phân hủy MR của vật liệu TiO_2 được biến tính bằng Ag và Ni cao hơn so với TiO_2 (P25) dưới điều kiện ánh sáng khả kiến. Sau 120 phút chiếu sáng, mẫu có hiệu suất phân hủy MR cao nhất là mẫu chứa 3% Ag và 1,5% Ni với hiệu suất 86,94%. Mẫu TiO_2 biến tính với cùng hàm lượng Ag 1,5% và hàm lượng Ni từ 0,75 đến 3,0% thì mẫu chứa hàm lượng Ni 1,5% cho hiệu suất phân hủy MR cao nhất.

Mặt khác, hiệu suất phân hủy của các mẫu vật liệu Ag-Ni/TiO_2 đều cao hơn so với Ag/TiO_2 dưới điều kiện ánh sáng khả kiến trong toàn bộ thời gian chiếu sáng từ 20 -120 phút. Các mẫu Ag1.5-Nix/TiO_2 (x: 0,75 -3.0) đều có hiệu suất phân hủy MR cao hơn mẫu Ag1.5/TiO_2 . Như vậy các mẫu TiO_2 biến tính đồng thời

Ag và Ni đều có hoạt tính xúc tác quang hoá phân huỷ MR cao hơn mẫu TiO_2 biến tính Ag.



Hình 3.36. So sánh khả năng phân huỷ methyl red của các vật liệu TiO_2 , Ag/TiO_2 và $\text{Ag-Ni}/\text{TiO}_2$

Chương 4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công vật liệu Ag nano/ TiO_2 bằng phương pháp chiếu xạ tia $\gamma\text{Co-60}$ trên cơ sở tiền chất ban đầu là TiO_2 thương mại và AgNO_3 . Đây là một phương pháp khử ion kim loại ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thường, quy trình tổng hợp đáp ứng yêu cầu sản xuất sạch (không chứa chất khử dư cũng như ion kim loại dư).

- Năng lượng vùng cấm của vật liệu Ag/TiO_2 với hàm lượng AgNO_3 ban đầu khác nhau đều thấp hơn so với TiO_2 ban đầu. Năng lượng vùng cấm của TiO_2 3,348 eV, năng lượng vùng cấm của các mẫu Ag/TiO_2 với hàm lượng Ag tiền chất ban đầu 0,5; 1,0; 1,5; 2,0% lần lượt là 3,330; 3,312; 3,167; 3,295 eV.

- Khả năng quang hoá xúc tác phân huỷ rhodamine B và methyl red của Ag/TiO_2 cao hơn so với TiO_2 ở cùng điều kiện phản ứng. Mẫu vật liệu với phần trăm hàm

lượng Ag ban đầu 1,5% có hiệu suất phân hủy rhodamine B cao nhất. Hiệu suất phân hủy RB của mẫu Ag1.5/TiO₂ là 84,83% so với hiệu suất 59,56% của P25 với thời gian chiếu sáng 120 phút. Đối với phân hủy methyl red thì mẫu với phần trăm hàm lượng Ag ban đầu 2,0% cho hiệu suất phân hủy cao nhất đạt 71,96% sau 120 phút chiếu sáng trong khi hiệu suất phân hủy dung dịch MR 10⁻⁵M của TiO₂ (P25) là 23,45%.

- Vật liệu Ag/TiO₂ có khả năng tái sử dụng cao với thí nghiệm 4 lần tái sử dụng mà vẫn cho hiệu suất phân hủy RB cao, đạt 90,11%.

- Vật liệu Ag/TiO₂ có khả năng phân hủy hoàn toàn chất hữu cơ ô nhiễm (rhodamine B). Theo kết quả phân tích HPLC và LC-MS sau 20h phân hủy rhodamine B đã chuyển hoá hoàn toàn thành CO₂ và H₂O.

2. Quy hoạch thực nghiệm và tối ưu hoá hiệu suất phân hủy quang hoá RB bằng vật liệu Ag/TiO₂ với hàm lượng Ag ban đầu là 1,5% theo các yếu tố ảnh hưởng: hàm lượng chất xúc tác, thời gian phản ứng, nồng độ RB ban đầu, pH bằng phần mềm Design Expert 7. Đưa ra mô hình toán học mô tả ảnh hưởng của các yếu tố (hàm lượng chất xúc tác, thời gian phản ứng, nồng độ RB ban đầu, pH) lên mục tiêu là hiệu suất phân hủy RB. Kết quả phương án tối ưu để đạt hiệu suất RB cao nhất trong điều kiện trên theo mô hình là phương án: hiệu suất phân hủy đạt 98,67% với hàm lượng chất xúc tác 2,72 g/L, nồng độ RB ban đầu: 0,011 mM, thời gian chiếu sáng: 101 phút và pH 5,58.

3. Đã tổng hợp thành công vật liệu mới TiO₂ biến tính đồng thời Ag và Ni nano bằng phương pháp chiếu xạ tia γ Co-60 trên cơ sở tiền chất ban đầu là TiO₂ thương mại, AgNO₃, Ni(NO₃)₂.

- Năng lượng vùng cấm của vật liệu Ag-Ni/TiO₂ đều thấp hơn so với TiO₂ ban đầu. Các mẫu Ag-Ni/TiO₂ có giá trị năng lượng vùng cấm: 3,024; 3,102; 3,123; 3,151 và 3,180 eV.

- Khả năng xúc tác quang hóa phân hủy rhodamine B và methyl red của Ag-Ni/TiO₂ cao hơn so với Ag/TiO₂ ở cùng điều kiện phản ứng. Sau 120 phút chiếu

sáng các mẫu $\text{Ag}_{0.75}\text{-Ni}_{1.5}/\text{TiO}_2$, $\text{Ag}_{3.0}\text{-Ni}_{1.5}/\text{TiO}_2$, $\text{Ag}_{1.5}\text{-Ni}_{0.75}$, $\text{Ag}_{1.5}\text{-Ni}_{1.5}/\text{TiO}_2$ và $\text{Ag}_{1.5}\text{-Ni}_{3.0}/\text{TiO}_2$ có hiệu suất phân huỷ RB lần lượt là 85,5; 86,30; 94,93; 92,34; 90,69%. Mẫu có hiệu suất phân huỷ MR cao nhất là mẫu chứa 3%Ag và 1,5% Ni với hiệu suất 86,94%.

- Vật liệu $\text{Ag-Ni}/\text{TiO}_2$ có khả năng tái sử dụng cao. Hiệu suất phân huỷ rhodamine B bằng $\text{Ag-Ni}/\text{TiO}_2$ sau 4 lần tái sử dụng đạt 90,87%.