

**TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG COMPOSITE $Ag_3VO_4/N-TiO_2$
NHẪM ỨNG DỤNG PHÂN HỦY CÁC CHẤT HỮU CƠ Ô NHIỄM
TRONG VÙNG ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN**

Đến tòa soạn 9-10-2019

Mai Hùng Thanh Tùng

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học quốc gia Hà Nội

Nguyễn Hồng Thụ, Nguyễn Thị Lan, Trần Thị Thu Phương, Đặng Nguyễn Thoại,

Nguyễn Tấn Lâm, Nguyễn Thị Diệu Cẩm

Trường Đại học Quy Nhơn

Nguyễn Thúy Hương

Trường Đại học Trần Quốc Tuấn

Nguyễn Thị Phương Lệ Chi, Phạm Thanh Đồng, Nguyễn Văn Nội

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP HCM, Việt Nam

SUMMARY

**SYNTHESIS OF $Ag_3VO_4/N-TiO_2$ COMPOSITE PHOTOCATALYST APPLYING FOR
THE TREATMENT OF ORGANIC POLLUTION UNDER VISIBLE LIGHT**

$Ag_3VO_4/N-TiO_2$ composites were prepared by an hydrothermal method at 140 °C. The crystal phase, morphology and optical properties of the $Ag_3VO_4/N-TiO_2$ composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and Ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-vis). The $Ag_3VO_4/N-TiO_2$ composites exhibited the good photocatalytic activity for tetracycline hydrochloride (TC) under visible light irradiation. The obtained result indicated that all $Ag_3VO_4/N-TiO_2$ composite samples exhibited distinctly enhanced photocatalytic activities than pure Ag_3VO_4 and $N-TiO_2$. The optimal Ag_3VO_4 content of the $Ag_3VO_4/N-TiO_2$ composite was determined for the photodegradation activity of TC.

Keywords: *Ag_3VO_4 , $N-TiO_2$, visible light, photocatalytic activity, tetracycline hydrochloride, hydrothermal.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sử dụng quang xúc tác bán dẫn là một trong những kỹ thuật hứa hẹn nhằm cung cấp năng lượng sạch, phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ khó sinh hủy. Công nghệ xúc tác quang sử dụng TiO_2 có nhiều ưu điểm như độ ổn định cao, chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, TiO_2 có năng lượng vùng cấm lớn (khoảng 3,2 eV) nên chỉ có thể bị kích thích bởi các photon có bước sóng nằm trong vùng tử ngoại, chỉ chiếm khoảng 5-7% trong ánh

sáng mặt trời. Thêm vào đó, sự tái tổ hợp nhanh của các cặp điện tử và lỗ trống quang sinh cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm của TiO_2 [1]. Phương pháp pha tạp TiO_2 bằng nguyên tố phi kim loại như nitơ có sự cải thiện đáng kể hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 do hình thành một dải năng lượng trung gian, điều này làm giảm năng lượng vùng cấm của TiO_2 và chuyển vùng hấp thụ về vùng ánh sáng khả kiến [2, 3]. Tuy nhiên, $N-TiO_2$ cũng có tốc độ

tái tổ hợp của cặp điện tử và lỗ trống quang sinh khá nhanh, nên làm giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.

Bên cạnh đó, các vật liệu xúc tác quang trên cơ sở các hợp chất của bạc có khả năng hoạt động tốt trong vùng ánh sáng khả kiến và đã nhận được nhiều sự chú ý từ các nhà khoa học như: Ag_2CO_3 [4], Ag_2O [5], Ag_3PO_4 [6] và AgX ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) [7, 8]. Trong số các chất bán dẫn chứa hợp phần bạc, vanadat bạc Ag_3VO_4 được biết là một chất bán dẫn có tiềm năng ứng dụng và đã thu hút nhiều sự quan tâm sau khi Konta và các cộng sự có các công bố về loại vật liệu này [9]. Ag_3VO_4 có năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,0 eV) nên có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến [8]. Tuy nhiên, hiệu suất quang xúc tác của Ag_3VO_4 nguyên chất bị hạn chế bởi tốc độ tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống quang sinh khá nhanh. Để nâng cao hiệu quả quang xúc tác, vật liệu bán dẫn Ag_3VO_4 đã được nghiên cứu ghép với các hợp chất bán dẫn khác như $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [10], AgI [11] TiO_2 ,... nhằm tạo ra hiệu quả dẫn truyền điện tử và lỗ trống trong hệ vật liệu bán dẫn, điều này làm giảm sự tái tổ hợp của chúng và dẫn đến làm tăng hiệu quả quang xúc tác xử lý các chất hữu cơ ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Trong nghiên cứu này, để khắc phục nhược điểm của từng vật liệu riêng lẻ, vật liệu Ag_3VO_4 được kết hợp với N-TiO_2 để tạo ra một hệ vật liệu composite thể hệ mới có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

2.1.1 Tổng hợp vật liệu Ag_3VO_4

Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch AgNO_3 0,1 M (với thể tích 60 mL) vào 20 mL dung dịch NH_4VO_3 0,1M và khuấy mạnh. Sau đó, dùng NaOH 4M để điều chỉnh pH của dung dịch có giá trị 11. Sau khi khuấy hỗn hợp trong khoảng 10 phút, huyền phù thu được đem chuyển vào bình Teflon. Bình được duy trì ở nhiệt độ thủy nhiệt là 140 °C trong 8 giờ, sau đó làm mát tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm của quá trình thủy nhiệt được ly tâm và rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol. Cuối cùng, sản phẩm

được nghiền, sấy khô ở 100 °C, thu được vật liệu Ag_3VO_4 .

2.2.2. Tổng hợp vật liệu N-TiO_2

Trộn 100 mL dung dịch amoni hydroxit (25%) với 100 mL nước cất trong 200 mL etanol (99,5%) thu được dung dịch A. Nhỏ từ từ từng giọt titanium isopropoxide (TTIP) vào hỗn hợp dung dịch A được đặt trong chậu nước đá (được kiểm soát ở khoảng 4 °C) và khuấy liên tục trong 4 giờ. Sau đó tiếp tục khuấy ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Dung dịch thu được tiếp tục để ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Chất gel thu được đem ly tâm, và rửa kĩ bằng nước cất để loại bỏ hoàn toàn chất dư sau phản ứng. Cuối cùng, gel được đem sấy ở 105 °C qua đêm trong không khí, sau đó nghiền mịn thành bột bằng cối mã não và đem nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút, làm mát tự nhiên đến nhiệt độ phòng, thu được vật liệu N-TiO_2 .

2.2.3. Tổng hợp vật liệu composite $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{N-TiO}_2$

Lấy 0,1 gam N-TiO_2 cho vào cốc thủy tinh có chứa 50mL nước cất, khuấy trong 30 phút. Cân lấy 0,1 gam Ag_3VO_4 cho vào cốc thủy tinh tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 1 giờ. Hỗn hợp thu được đem siêu âm trong 1 giờ. Sau đó hỗn hợp được chuyển vào bình Teflon quá trình thủy nhiệt được duy trì ở 140 °C trong 8 giờ và làm mát đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm sau khi thủy nhiệt đem ly tâm, rửa sạch bằng nước cất nhiều lần và sấy khô ở nhiệt độ 80 °C trong 12 giờ, thu được vật liệu composite $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{N-TiO}_2$. Mẫu vật liệu thu được ký hiệu ANT-x, với x là tỉ lệ khối lượng $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{N-TiO}_2$ ($x = 50; 70; 100; 130\%$).

2.2. Đặc trưng vật liệu

Vật liệu được khảo sát hình ảnh bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6500F). Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-Advance 5005). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (3101PC Shimadzu).

2.3. Thí nghiệm phân hủy TC

Cho 0,04 g xúc tác và 80 mL dung dịch TC 10 mg/L vào cốc 250 mL, dùng giấy bạc bọc

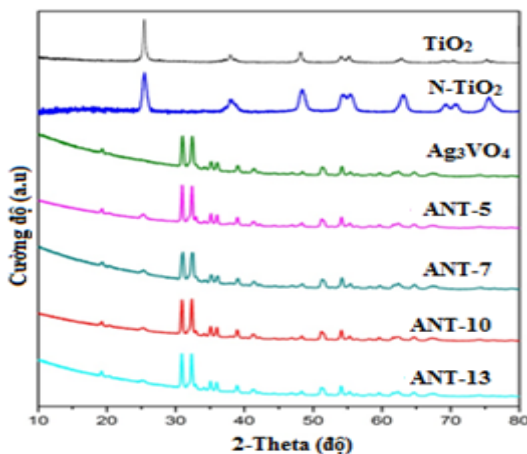
kín cốc sau đó khuấy đều cốc trên máy khuấy từ trong 2 giờ để cho quá trình hấp phụ - giải hấp phụ cân bằng. Gỡ giấy bạc và tiếp tục khuấy đều cốc hồ dưới điều kiện ánh sáng đèn led (220V - 30W). Sau thời gian tương ứng 30; 60; 90; 120; 150 và 180 phút, mẫu được đem ly tâm (tốc độ 6000 vòng/phút trong 15 phút), nồng độ TC còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 355 nm trên máy UV – Vis (CE-2011).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

Để xác định các hợp phần trong vật liệu tổng hợp, các vật liệu TiO_2 , $N-TiO_2$, Ag_3VO_4 và các composite ANT-5, ANT-7, ANT-10, ANT-13 được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả trình bày ở Hình 1.

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở Hình 1 của các vật liệu TiO_2 , $N-TiO_2$, Ag_3VO_4 và các composite ANT-5, ANT-7, ANT-10, ANT-13 cho thấy, trên giản đồ nhiễu xạ tia X của TiO_2 và $N-TiO_2$ hiện diện đầy đủ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha duy nhất ở dạng anatase với các đỉnh có cường độ mạnh và sắc nét tại vị trí 2θ bằng $25,45^\circ$; $37,25^\circ$; $38,31^\circ$; $38,67^\circ$; $49,95^\circ$; $53,89^\circ$ và $55,06^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (101); (103); (004); (112); (200); (105) và (211). Ngoài ra, còn có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp hơn ở 2θ gồm $62,87^\circ$, $69,33^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (204) và (116) [12, 13].

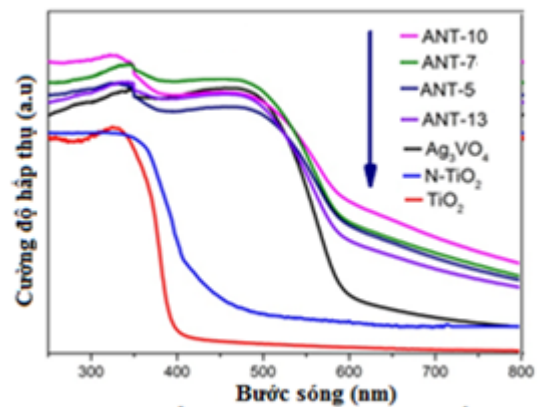


Hình 1. Giản đồ XRD của các vật liệu TiO_2 , $N-TiO_2$, Ag_3VO_4 và các vật liệu composite ANT-5, ANT-7, ANT-10, ANT-13

Đối với giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu Ag_3VO_4 , xuất hiện đỉnh có cường độ mạnh tại góc nhiễu xạ $31,0^\circ$; $32,4^\circ$ và các đỉnh có cường độ thấp hơn ứng với Ag_3VO_4 ở dạng cấu trúc pha tinh thể monoclinic (theo thẻ chuẩn JCPDS 45-0543) [14].

Đối với các vật liệu composite tổng hợp ở các tỉ lệ khối lượng $Ag_3VO_4/N-TiO_2$ khác nhau, xuất hiện đồng thời các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu Ag_3VO_4 và TiO_2 .

Để đánh giá khả năng hấp thụ bức xạ của các hợp phần riêng lẻ Ag_3VO_4 , $N-TiO_2$ và các vật liệu composite ANT-x, các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp phổ phân xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến.

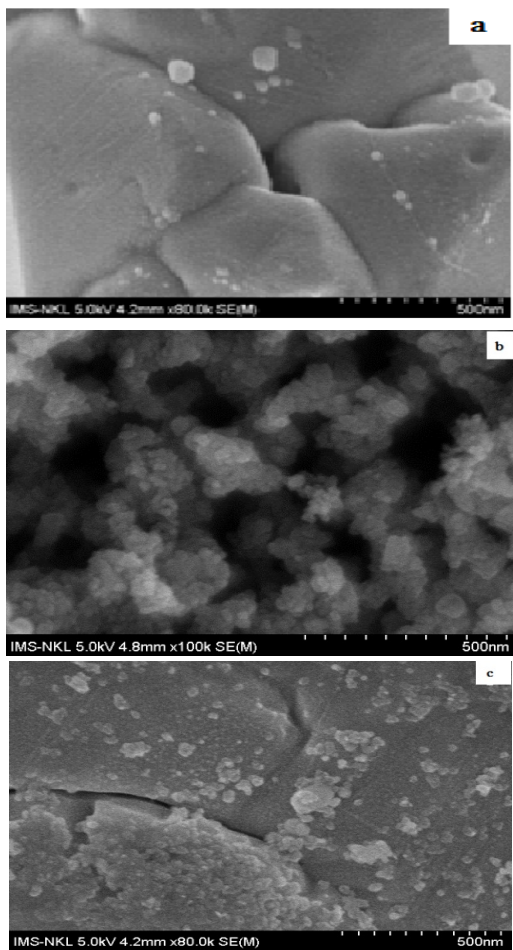


Hình 2. Phổ UV – Vis trạng thái rắn của Ag_3VO_4 , TiO_2 , $N-TiO_2$ và các composite ANT-x
 Kết quả thu được ở Hình 2 cho thấy, phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu TiO_2 có đỉnh và phần lớn bờ hấp thụ ánh sáng hầu như nằm gần vùng tử ngoại. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu Ag_3VO_4 , $N-TiO_2$ và các vật liệu composite ANT-x đều có khả năng hấp thụ bức xạ ánh sáng vùng khả kiến. So với vật liệu Ag_3VO_4 , $N-TiO_2$, các vật liệu composite ANT-x tổng hợp đều có bờ hấp thụ ánh sáng khả kiến mạnh hơn các hợp phần Ag_3VO_4 , $N-TiO_2$ riêng lẻ. Giá trị năng lượng vùng cấm được xác định theo phương pháp Kubelka-Munk của các vật liệu $N-TiO_2$, Ag_3VO_4 và các composite ANT-5, ANT-7, ANT-10, ANT-13 được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Năng lượng vùng cấm E_g của các vật liệu Ag_3VO_4 , $N-TiO_2$ và các composite ANT-5, ANT-7, ANT-10, ANT-13

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm (eV)
Ag_3VO_4	2,25
$N-TiO_2$	2,98
ANT-5	2,18
ANT-7	2,21
ANT-10	2,17
ANT-13	2,24

Từ Bảng 1 cho thấy, năng lượng vùng cấm của các vật liệu composite đều nhỏ hơn năng lượng vùng cấm của hai hợp phần $N-TiO_2$ và Ag_3VO_4 . Điều này cho phép dự đoán sự gia tăng hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu composite trong vùng ánh sáng khả kiến so với các vật liệu $N-TiO_2$ và Ag_3VO_4 riêng lẻ.

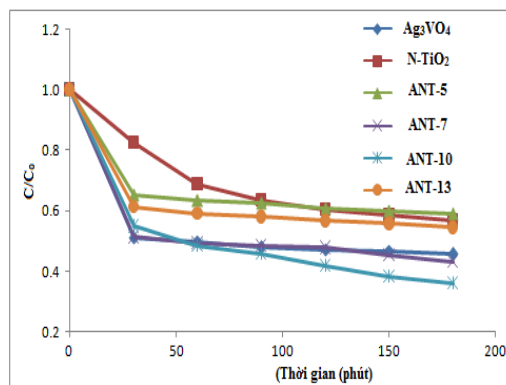


Hình 3. Ảnh SEM của các vật liệu Ag_3VO_4 (a), $N-TiO_2$ (b) và ANT-10 (c)

Từ ảnh SEM (Hình 3) cho thấy, các hạt Ag_3VO_4 có hình dạng và kích thước kém đồng đều, các hạt $N-TiO_2$ có hình dạng cầu với kích thước hạt khoảng 30nm. Đối với ảnh SEM của vật liệu ANT-10 cho thấy sự phân tán $N-TiO_2$ trên Ag_3VO_4 .

3.2. Hoạt tính quang xúc tác

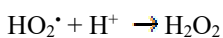
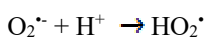
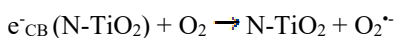
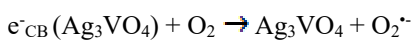
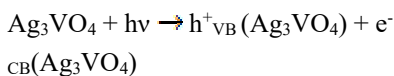
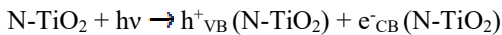
Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu Ag_3VO_4 , $N-TiO_2$ và các vật liệu composite $Ag_3VO_4/N-TiO_2$ tổng hợp được, thí nghiệm phân hủy TC được tiến hành. Kết quả độ chuyển hóa TC được trình bày ở Hình 4.



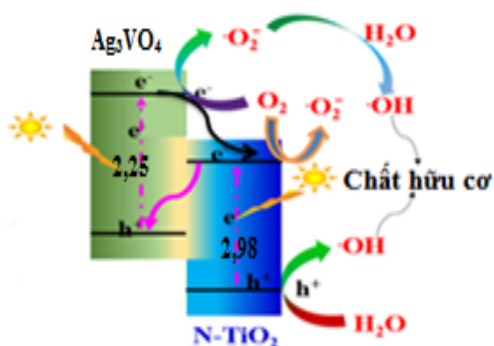
Hình 4. Đồ thị sự phụ thuộc giá trị C/C_0 của TC theo thời gian chiếu sáng của các vật liệu composite ANT-x

Kết quả ở Hình 4 cho thấy rằng, khi so sánh bốn vật liệu biến tính ở các tỉ lệ khác nhau, mẫu ANT-10 có hoạt tính quang xúc tác cao nhất. Sau 3 giờ phản ứng độ chuyển hóa của TC của vật liệu ANT-10 đạt 63,88%. Trong khi đó, đối với các vật liệu ANT-5, ANT-7 và ANT-13 có hiệu suất phân hủy TC lần lượt đạt 40,95%; 56,98% và 45,52%. Vật liệu composite ANT-5 và ANT-7 thể hiện hoạt tính quang xúc tác phân hủy TC cao hơn so với vật liệu $N-TiO_2$ (43,19%) và Ag_3VO_4 (54,38%) riêng lẻ. Điều này được giải thích là do tốc độ tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống quang sinh trong vật liệu composite nhỏ hơn so với các vật liệu riêng lẻ. Cụ thể, dưới sự chiếu xạ của ánh sáng nhìn thấy, Ag_3VO_4 bị kích thích và sau đó các electron quang sinh được chuyển sang vùng dẫn của $N-TiO_2$. Các electron ở vùng dẫn của Ag_3VO_4 và $N-TiO_2$ sẽ tham gia phản ứng

với O₂ hòa tan hấp phụ trên bề mặt để tạo thành anion O₂⁻. Sau đó, sản phẩm trung gian HO[•] được hình thành bằng phản ứng giữa electron quang sinh và H₂O₂. Hơn nữa, các lỗ trống quang sinh ở vùng hóa trị của vật liệu N-TiO₂ có thể oxy hóa trực tiếp H₂O để tạo thành HO[•] và nó có vai trò chủ chốt trong quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ. Quá trình xúc tác quang xảy ra trên bề mặt vật liệu Ag₃VO₄/N-TiO₂ diễn ra như sau:



Quá trình tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh được hạn chế tối đa do quá trình di chuyển của các electron quang sinh từ vùng dẫn của Ag₃VO₄ đến vùng hóa trị của N-TiO₂ và từ vùng dẫn của N-TiO₂ đến vùng hóa trị của Ag₃VO₄ (Hình 5).



Hình 4. Sự chuyển điện tử của vật liệu composite Ag₃VO₄/N-TiO₂ khi bị chiếu sáng

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu composite Ag₃VO₄/N-TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu composite Ag₃VO₄/N-TiO₂ tổng hợp có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng khả kiến

hơn so với từng hợp phần Ag₃VO₄ và N-TiO₂ riêng lẻ. Kết quả khảo sát sự phân hủy TC trên các vật liệu tổng hợp được cho thấy, hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu composite Ag₃VO₄/N-TiO₂ đạt 63,88 % sau 180 phút xử lý, giá trị này cao hơn so với hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu Ag₃VO₄ và N-TiO₂ trong vùng ánh sáng khả kiến do hạn chế sự tái tổ hợp của các cặp điện tử và lỗ trống quang sinh trong vật liệu composite.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục & Đào tạo dưới đề tài cấp Bộ mã số B2019-DQN-562-04.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. López and R. Gómez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61,1-7 (2012).
2. H. Li, Y. Hao, H. Lu, L. Liang, Y. Wang, J. Qiu, X. Shi, Y. Wang, J. Yao, "A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method", *Applied Surface Science*, 344, 112-118 (2015).
3. Y.-T. Lin, C.-H. Weng, H.-J. Hsu, Y.-H. Lin, and C.-C. Shieh. "The synergistic effect of nitrogen dopant and calcination temperature on the visible-light-induced photoactivity of N-doped TiO₂", *International Journal of Photoenergy* (2013).
4. H. Dong, G. Chen, J. Sun, C. Li, Y. Yu, and D. Chen, "A novel high-efficiency visible-light sensitive Ag₂CO₃ photocatalyst with universal photodegradation performances: Simple synthesis, reaction mechanism and first-principles study", *Appl. Catal. B Environ*, 134-135 (2013).
5. X. Zou, Y. Dong, X. Zhang, Y. Cui, "Synthesize and characterize of Ag₃VO₄/TiO₂ nanorods photocatalysts and its photocatalytic activity under visible light irradiation", *Applied Surface Science*, 366, 173-180 (2016).

(Xem tiếp Tr. 140)