



Ảnh hưởng của sự hấp phụ lên khả năng quang xúc tác phân hủy rhodamine B của WS₂ pha tạp Cu
Effect of adsorption on photocatalytic activity for rhodamine B degradation of copper-doped tungsten disulfide

Nguyễn Công Minh¹, Nguyễn Phạm Chí Thành², Nguyễn Thị Mỹ Duyên³, Nguyễn Văn Phúc², Trương Duy Hường³, Võ Viễn^{2*}

⁽¹⁾ Khoa Sư phạm, ⁽²⁾ Viện Nghiên cứu ứng dụng khoa học và công nghệ, ⁽³⁾ Khoa Khoa học Tự nhiên
 Trường Đại học Quy Nhơn - 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định
 *Email: vovien@gnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 24/4/2020
 Accepted: 30/6/2020

Keywords:

Copper-doped WS₂, WS₂, rhodamine B, adsorption, photocatalytic, WS₂ pha tạp Cu, hấp phụ, quang xúc tác

ABSTRACT

In this study, the Cu-doped WS₂ materials were synthesized by a simple solid-state calcination of mixture of tungstic acid, thiourea and copper (II) acetate monohydrate in Ar gas at 650 °C for 1h, and denoted as xCu-WS₂, where x is atomic percentage ratios of Cu/W (x= 1, 3, 5%) and weigh ratio of tungstic acid/thiourea is constant (1:5). The obtained products were characterized by X-ray diffraction, infrared, energy-dispersive X-ray spectroscopy, scan electron microscopy and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The photocatalytic performance of the samples was assessed through photodegradation of rhodamine B (RhB). Interestingly, there is a synergistic relationship between adsorption and photocatalysis, in which, a higher relative adsorption might give a better photocatalytic results due to reactive species reacting with absorbed organic matter on the catalyst surface rather than in the bulk of solution. The photodegradation of RhB over the 1Cu-WS₂ catalyst was enhanced significantly with the highest efficiency up to 95.35% at pH 8 for 6 hours of visible light irradiation, which is attributed to the high adsorption of RhB cationic dye on the material surface. The photocatalytic mechanism was discussed as well.

Giới thiệu chung

Trong những năm trở lại đây, việc tận dụng và chuyển đổi hiệu quả năng lượng mặt trời thành các dạng năng lượng sạch để xử lý các chất ô nhiễm môi trường thông qua các quá trình xúc tác quang đã được coi là một trong những giải pháp dài hạn nhất góp phần giải quyết các vấn đề năng lượng và môi trường toàn cầu [1]. Các vật liệu bán dẫn hai chiều (2D) như nanocarbon 2D, graphene 2D, g-C₃N₄,... với các tính chất nổi bật

như có trúc xếp, diện tích bề mặt lớn, khả năng dẫn điện cao và bền hóa học, nên được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực quang xúc tác [2], lưu trữ năng lượng [3], xúc tác cho các phản ứng hữu cơ [4]. Tương tự như các vật liệu bán dẫn hữu cơ 2D này, gần đây các vật liệu dichalcogenides của kim loại chuyển tiếp (TMDs) như MoS₂ hay WS₂ có cấu trúc lớp tương tự, với năng lượng vùng cấm nhỏ, khoảng 1,8 eV, có khả năng hoạt động mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến, cũng được ứng dụng nhiều làm chất xúc tác quang [5]. Trong đó

WS₂ là một trong các vật liệu TMDs có giá thành rẻ, dễ dàng tổng hợp, đã và đang trở thành ứng viên tiềm năng để nghiên cứu trong lĩnh vực này.

Như đã biết, phản ứng quang phân hủy các hợp chất hữu cơ dưới tác dụng của chất xúc tác được chia thành 6 giai đoạn: (i) khuếch tán các chất tham gia phản ứng từ môi trường đến bề mặt xúc tác, (ii) các chất tham gia phản ứng được hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác, (iii) vật liệu quang xúc tác hấp thụ photon ánh sáng tạo ra electron và lỗ trống, (iv) xảy ra các phản ứng quang hóa sơ cấp và thứ cấp cùng sự hình thành và phản ứng của các gốc tự do với chất hữu cơ, (v) giải hấp phụ các sản phẩm và (vi) khuếch tán các sản phẩm trở lại môi trường [6]. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu chỉ tập trung vào phản ứng của các gốc tự do như e⁻, h⁺, •OH, •O₂⁻,... với sự phân hủy các hợp chất hữu cơ khi chiếu sáng mà bỏ qua ảnh hưởng của quá trình hấp phụ chất ô nhiễm lên bề mặt chất xúc tác [7-9]. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra bên cạnh cấu trúc, hình thái, khả năng hấp phụ chất ô nhiễm trên bề mặt của vật liệu cũng ảnh hưởng quan trọng đến hiệu quả xúc tác quang của chúng. Điều đó có nghĩa là, việc tăng cường khả năng hấp phụ giữa chất xúc tác và các chất ô nhiễm sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng phân hủy chúng khi chiếu sáng vì cả hai quá trình hấp phụ và hoạt động của các gốc tự do tạo ra bởi quá trình xúc tác quang với chất gây ô nhiễm đều xảy ra trên bề mặt của vật liệu [10-13]. Nghiên cứu của Yidan Luo và cộng sự đã cho thấy tốc độ hấp phụ và phản ứng phân hủy thuốc nhuộm Red 120 xảy ra trên bề mặt vật liệu g-C₃N₄ lớn hơn nhiều tốc độ phản ứng của các gốc tự do ở trong lòng dung dịch thuốc nhuộm [14]. Kết quả chứng tỏ sự hấp phụ đóng một vai trò quan trọng trong phản ứng xúc tác quang.

Ở công bố trước, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ và xúc tác quang trên vật liệu WS₂ trong phản ứng phân hủy dung dịch thuốc nhuộm Rhodamine B. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung khảo sát ảnh hưởng của hấp phụ đến khả năng xúc tác quang trên WS₂ khi pha tạp kim loại Cu.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu này là thiourea ((NH₂)₂CS), tungstic acid (H₂WO₄), copper (II) acetate (Cu(CH₃COO)₂.H₂O), rhodamine B (RhB), đều có nguồn gốc từ Xilong Chemical Co. Ltd. (Trung Quốc) có độ tinh khiết trên 99%.

Phương pháp tổng hợp mẫu

Vật liệu WS₂ pha tạp Cu được tổng hợp bằng phương pháp nung đơn giản ở pha rắn theo quy trình như sau: (i) Nghiền mịn hỗn hợp H₂WO₄, (NH₂)₂CS và Cu(CH₃COO)₂.H₂O theo tỉ lệ khối lượng H₂WO₄ và (NH₂)₂CS là 1: 5, với tỉ lệ mol của Cu/W lần lượt là 1%, 3% và 5%. Cho hỗn hợp rắn vào cốc thủy tinh 250 mL; thêm 10 mL nước cất và 30 mL C₂H₅OH khuấy đều trong 1h; sau đó cô cạn dung dịch ở 40 °C, rồi đem sấy 12 giờ ở 80 °C. (ii) Nghiền mịn chất rắn thu được, cho vào cốc sứ và bọc kín bằng giấy nhôm; nung mẫu trong dòng khí Ar ở 650 °C trong 1 giờ. Để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, nghiền mẫu và rửa nhiều lần với nước cất và C₂H₅OH, sau đó sấy mẫu 12 giờ ở 80 °C. Mẫu thu được kí hiệu là xCu-WS₂ (x = 1, 3, 5%).

Vật liệu WS₂ không pha tạp Cu cũng được tổng hợp theo quy trình trên nhưng không có mặt Cu(CH₃COO)₂.H₂O, mẫu được kí hiệu là WS₂.

Phương pháp đặc trưng

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo trên nhiễu xạ kế Bruker D8 Advance với ống phát xạ tia X của Cu có bước sóng λ (CuKα) = 1,540 Å, công suất 30 kV, dòng 0,01 A. Phổ hồng ngoại (IR) được ghi trên phổ kế IRAffinity-1S (Shimadzu) trong khoảng số sóng từ 400 đến 4000 cm⁻¹. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis-DRS) trạng thái rắn của mẫu được đo trên máy Cary 5000 (Varian, Australia). Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được chụp trên máy Nova NanoSEM 450.

Xác định điểm điện tích không của vật liệu 1Cu-WS₂

Điểm điện tích không (pH_{pzc}) của vật liệu 1Cu-WS₂ được xác định theo tài liệu [15]. Theo đó, cho 50 mL dung dịch NaCl 0,1M vào các cốc thủy tinh 100 mL. Dùng dung dịch NaOH và HCl để điều chỉnh pH của dung dịch đầu về các giá trị pH đầu nằm trong khoảng từ 1 - 12. Sau đó cho 0,03 gam vật liệu 1Cu-WS₂ vào dung dịch trên khuấy trong bóng tối 24 giờ, lọc bỏ phần rắn, phần dung dịch đem đi đo lại pH được giá trị pH cuối. Xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giá trị pH cuối vào pH đầu. Giao giữa đường cong đồ thị và đường thẳng pH cuối = pH đầu là điểm pH_{pzc}. Giá trị pH của các dung dịch được đo trên máy đo pH HANA HI2211.

Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Khả năng hấp phụ và hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu xCu-WS₂ và WS₂ được đánh giá qua phản ứng phân hủy dung dịch rhodamine B (nồng độ 30 mg/L) trong bóng tối và dưới ánh sáng của đèn LED (220V-30W). Nồng độ của RhB được xác định bằng cách đo

độ hấp thụ quang trên máy UV – Vis CECIL CE-2011 ở bước sóng 553 nm.

Hiệu suất hấp phụ, xúc tác quang (h) được tính theo công thức:

$$h = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100\%$$

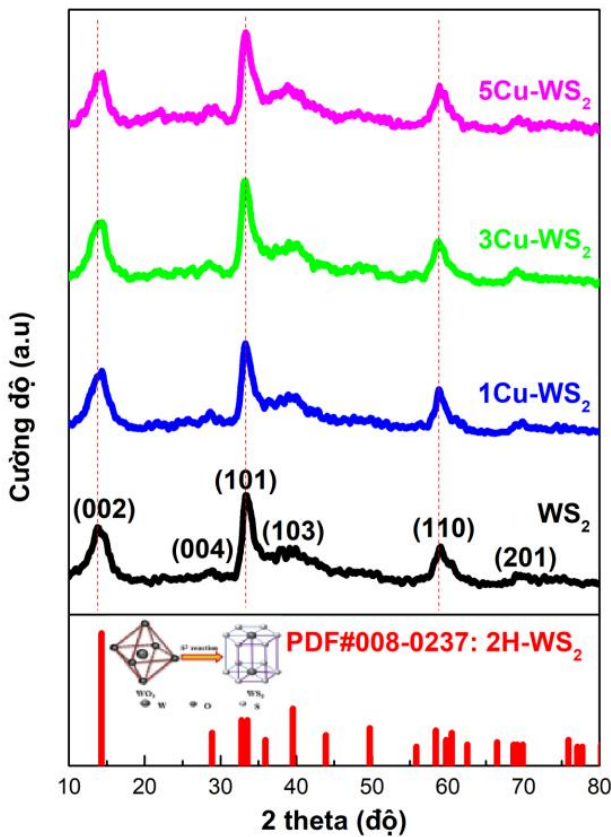
Trong đó, C_o và C_t là nồng độ ban đầu và nồng độ tại thời điểm t (giờ) của dung dịch rhodamine B (mg/L).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

XRD

Thành phần và cấu trúc pha tinh thể của các mẫu WS_2 pha tạp Cu và WS_2 được đặc trưng nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở Hình 1.



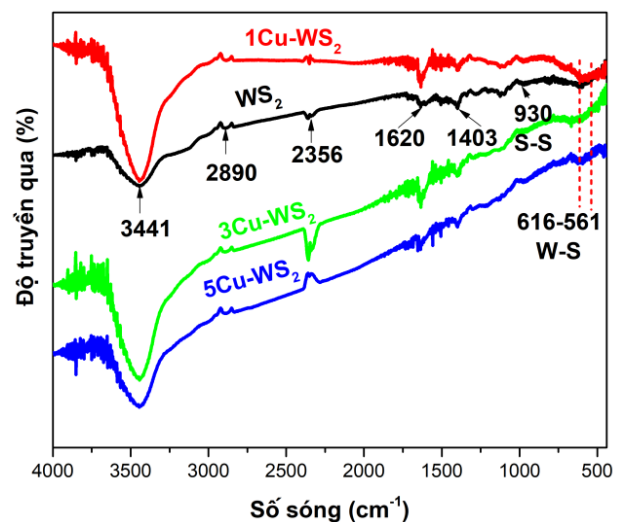
Hình 1: Giảm nhiễu xạ tia X của WS_2 và $xCu-WS_2$

Nhìn chung, giảm nhiễu xạ ghi nhận được các mẫu WS_2 pha tạp Cu đều có các pic đặc trưng của WS_2 , vị trí các pic hầu như không thay đổi nhiều. Cụ thể, các pic nhiễu xạ chính của WS_2 có cường độ mạnh tại $2\theta = 14,2^\circ; 28,9^\circ; 32,8^\circ; 39,5^\circ; 43,9^\circ$ và $69,1^\circ$ tương ứng với các mặt (002), (004), (101), (103), (110) và (201) hoàn toàn phù hợp với pha 2H- WS_2 (JPCDS No. 008-0237) [16,17].

Khoảng cách giữa các lớp WS_2 được sắp xếp dọc theo trục c của cấu trúc 2H- WS_2 tương ứng với mặt phản xạ (002) được tính theo phương trình Vulf-Bragg với $2\theta = 14,2^\circ$ là $d_{002} = 6,2 \text{ \AA}$. Giá trị này chính là bề dày của một tấm WS_2 [5,18]. Ngoài ra, quan sát phổ XRD các mẫu WS_2 pha tạp Cu, pic ứng mặt (002) trên các mẫu pha tạp đều có sự dịch chuyển nhẹ sang góc 2 theta lớn hơn, từ $14,2^\circ$ sang $14,5^\circ$ làm cho khoảng cách giữa các lớp WS_2 giảm từ 6,2 Å xuống 6,1 Å trên các mẫu $xCu-WS_2$, cho thấy sự pha tạp thành công Cu vào WS_2 . Hiện tượng này cũng được quan sát đối với WS_2 pha tạp Co [17]. Theo đó, trong các vật liệu $xCu-WS_2$ có thể Cu đã thay thế các vị trí của W trong WS_2 .

Phổ IR

Hình 2 biểu diễn các liên kết hóa học của WS_2 và $xCu-WS_2$ đặc trưng bởi phổ hồng ngoại. Trên phổ IR của WS_2 xuất hiện dải hấp thụ vai rộng ở 3441 cm^{-1} và các pic ở $2890, 1620 \text{ cm}^{-1}$ lần lượt được gán cho các dao động hóa trị kéo dài và dao động biến dạng của nhóm OH của nước hấp phụ. Các tín hiệu khác ở 2356 và 1403 cm^{-1} được quy cho các dao động của phân tử CO_2 hấp phụ trên WS_2 từ không khí. Ngoài ra, dải hấp thụ yếu tại 930 cm^{-1} và các tín hiệu ở $561-616 \text{ cm}^{-1}$ được gán cho liên kết S-S và W-S đặc trưng của WS_2 [5]. Trên phổ IR của các mẫu $xCu-WS_2$ đều xuất hiện các tín hiệu đặc trưng cho các liên kết trong WS_2 , các tín hiệu của liên kết Cu-S khó xác định được ở 608 cm^{-1} có thể bị chõng lẫn bởi các tín hiệu của W-S [18].

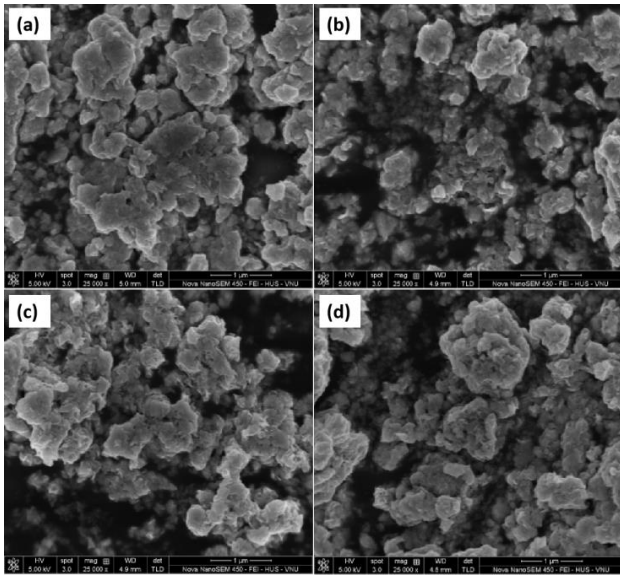


Hình 2: Phổ IR của WS_2 và $xCu-WS_2$

Ảnh SEM và EDX

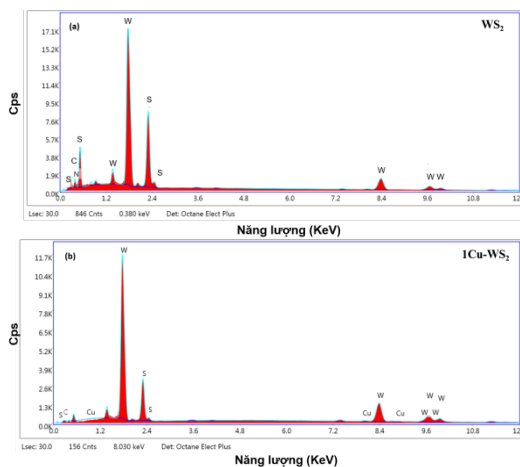
Hình thái của các vật liệu WS_2 pha tạp Cu và WS_2 được đặc trưng bằng kỹ thuật SEM. Hình 3 cho thấy, mẫu WS_2 tổng hợp được có dạng như hình bông hoa tủa cầu, được hình thành từ các tấm. Các mẫu $xCu-WS_2$ có

hình dạng tương tự mẫu WS_2 và không có sự thay đổi nhiều trong cấu trúc giữa các mẫu pha tạp



Hình 3: Ảnh SEM của WS_2 (a), 1Cu- WS_2 (b), 3Cu- WS_2 (c) và 5Cu- WS_2 (d)

Thành phần và hàm lượng các nguyên tố cấu thành của mẫu WS_2 và 1Cu- WS_2 đại diện được phân tích phổ EDX kết quả được trình bày ở Hình 4. Trên phổ EDX chỉ thấy xuất hiện các nguyên tố W, S là hai nguyên tố chính chiếm hàm lượng lớn, ngoài ra còn có C và N với hàm lượng không đáng kể. Trên mẫu 1Cu- WS_2 , ngoài hai nguyên tố chính W, S còn có nguyên tố Cu (Hình 4b). Kết quả này cho thấy vật liệu WS_2 và 1Cu- WS_2 tổng hợp được có độ tinh khiết tương đối cao.

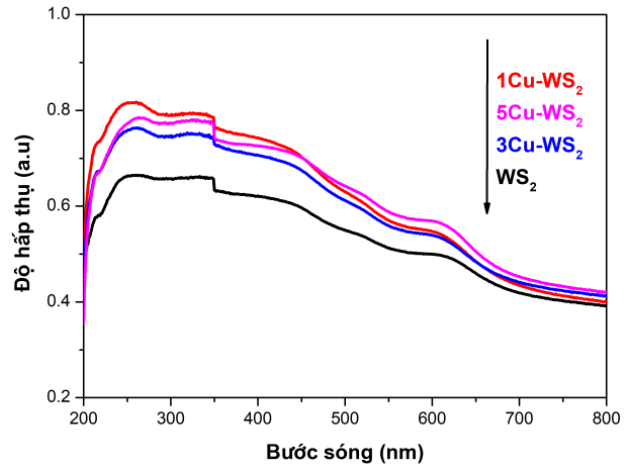


Hình 4: Phổ EDX của WS_2 (a) và 1Cu- WS_2 (b) đại diện

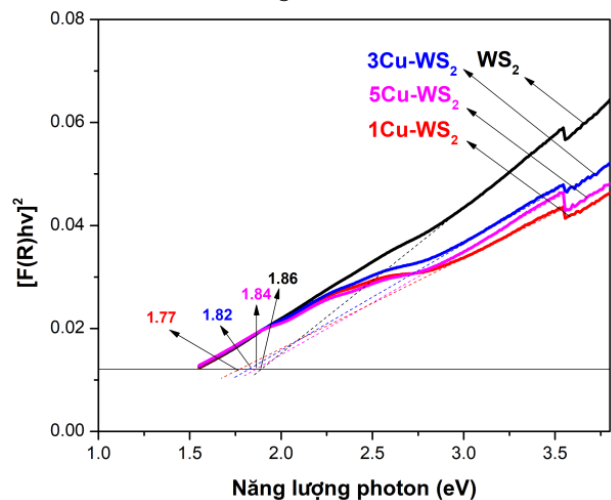
UV-Vis-DRS

Độ hấp thụ quang của các mẫu WS_2 pha tạp Cu và WS_2 được đặc trưng phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến, kết quả được trình bày ở Hình 5. Phổ UV-vis

rắn cho thấy ở các mẫu vật liệu đều có dải hấp thụ kéo dài từ đỉnh nằm trong vùng tử ngoại gần, bờ hấp thụ mạnh và trải dài sang vùng khả kiến, trong đó các mẫu pha tạp với tỉ lệ mol Cu 1%, 3% và 5% cho khả năng hấp thụ ánh sáng tốt hơn so với WS_2 không pha tạp. Điều này chứng tỏ sự có mặt của nguyên tố pha tạp Cu đã làm tăng khả năng hấp thụ quang của vật liệu.



Hình 5: Phổ UV-Vis trạng thái rắn của WS_2 và xCu- WS_2



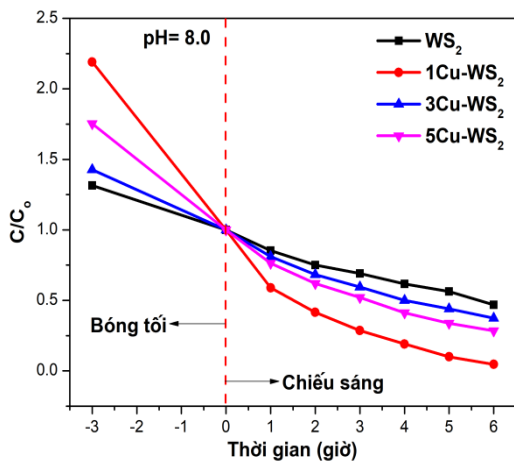
Hình 6: Năng lượng vùng cấm của WS_2 và xCu- WS_2 xác định theo hàm Kubelka – Munk

Hình 6 trình bày năng lượng vùng cấm của các vật liệu được xác định qua phương trình Kubelka-Munk $[F(R)/hv]^2 \sim (\alpha hv)^2 \sim (hv - E_g)$. Năng lượng vùng cấm của các vật liệu WS_2 , 1Cu- WS_2 , 3Cu- WS_2 và 5Cu- WS_2 tính được lần lượt là 1,86; 1,77; 1,82 và 1,84 eV, kết quả này phù hợp với tài liệu đã công bố [5]. Các mẫu xCu- WS_2 đều có năng lượng vùng cấm giảm so với WS_2 và với năng lượng vùng cấm hẹp, các vật liệu WS_2 pha tạp Cu có khả năng hấp thụ ánh sáng tốt hơn, ưu thế trong xúc tác quang dưới ánh sáng khả kiến.

Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Sự suy giảm nồng độ RhB trên các chất xúc tác khác nhau 1Cu- WS_2 , 3Cu- WS_2 , 5Cu- WS_2 và WS_2 , được trình

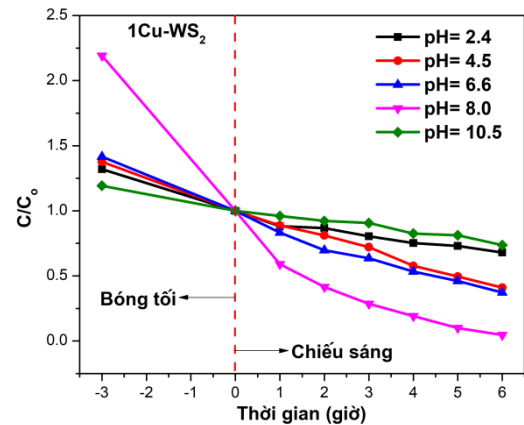
bày ở Hình 7. Kết quả thu được cho thấy các vật liệu WS₂ pha tạp Cu, cũng như WS₂ đều có khả năng xúc tác quang phân hủy tốt dung dịch RhB với hiệu suất đạt trên 50% sau 6 giờ chiếu sáng, trong đó vật liệu 1Cu-WS₂ đạt cao nhất, hiệu suất quang xúc tác tương ứng trên các vật liệu WS₂, 3Cu-WS₂, 5Cu-WS₂ và 1Cu-WS₂ lần lượt là 53,16%; 62,62%; 71,58% và 95,35%. Mặt khác, trong 3 giờ phản ứng trong tối, độ giảm nồng độ RhB do hấp phụ cũng đạt cao nhất trên mẫu 1Cu-WS₂. Kết quả chứng minh sự hấp phụ có ảnh hưởng mạnh trong quá trình xúc tác quang dị thể [19].



Hình 7: Sự thay đổi nồng độ RhB theo thời gian trên các vật liệu WS₂ và xCu-WS₂ (m_{xt} = 0,03 g; V_{RhB} = 150 mL; C_{RhB} = 30 mg/L, đèn LED 220V-30W)

Trong một nghiên cứu tương tự Huan-Yan Xu và cộng sự [20] đã cho thấy nồng độ methylene blue (MB) hấp phụ trên bề mặt vật liệu ảnh hưởng mạnh đến khả năng xúc tác quang của g-C₃N₄. Ở nồng độ thuốc nhuộm cao hơn sẽ làm giảm các tâm hoạt động của bề mặt g-C₃N₄ do sự hấp phụ của thuốc nhuộm nhiều hơn, cản trở sự hấp thụ ánh sáng và hình thành các gốc tự do hoạt động (\bullet OH và \bullet O₂⁻). Mặt khác khi nồng độ hấp phụ của thuốc nhuộm thấp khả năng xúc tác quang cũng kém do sự tương tác giữa các gốc tự do tạo ra bởi chất xúc tác và thuốc nhuộm hấp phụ trên bề mặt vật liệu giảm. Kết quả này cũng được quan sát trong một nghiên cứu khác của Yidan Luo và cộng sự [13], với mô hình động học Evolich áp dụng cho thấy khi hấp phụ tương đối sẽ cho kết quả xúc tác quang tốt và các gốc tự do phản ứng với các chất hữu cơ dạng hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác hơn là phản ứng với chất hữu cơ ở trong dung dịch.

Để hiểu thêm về mối quan hệ giữa xúc tác và hấp phụ, hoạt tính xúc tác quang của mẫu 1Cu-WS₂ được đánh giá qua phản ứng phân hủy dung dịch rhodamine B trong khoảng pH từ 2 đến 10, kết quả được trình bày ở Hình 8 và Bảng 1.



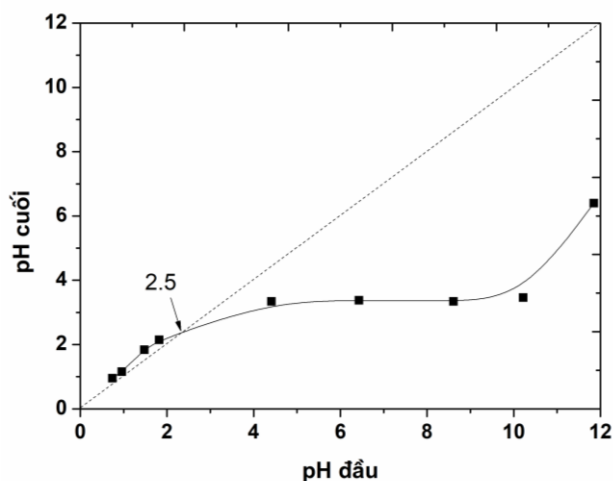
Hình 8: Sự thay đổi nồng độ RhB ở các pH khác nhau theo thời gian trên mẫu 1Cu-WS₂ (m_{xt} = 0,03 g; V_{RhB} = 150 mL; C_{RhB} = 30 mg/L, đèn LED 220V-30W)

Bảng 1: Độ chuyển hóa của RhB sau 6 giờ chiếu sáng trên vật liệu 1Cu-WS₂

Giá trị pH	Độ chuyển hóa RhB (%)
2,4	32,05
4,5	59,06
6,6	62,77
8,0	95,35
10,5	26,28

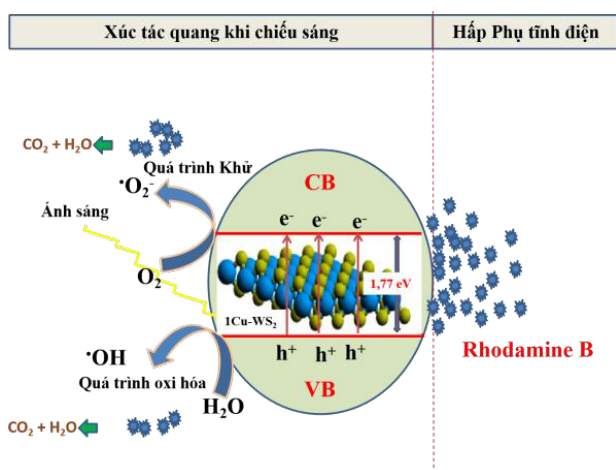
Kết quả Hình 8 cho thấy vật liệu 1Cu-WS₂ cho khả năng xúc tác tốt trong vùng pH rộng từ 2 đến 10. Ở pH = 8,0 độ giảm nồng độ RhB trên vật liệu 1Cu-WS₂ lớn nhất sau 3 giờ chạy trong bóng tối với hiệu suất xúc tác quang đạt 95,35% cao nhất sau 6 giờ chiếu sáng. Hiệu suất hấp phụ sau 3 giờ trong tối giảm dần ở các giá trị pH thấp hơn (pH = 2,4; 4,5 và 6,6) hay ở giá trị pH cao hơn (pH = 10,5), dẫn đến hiệu suất xúc tác quang giảm khi chiếu sáng ở các giá trị pH tương ứng. Điều này có thể được giải thích dựa vào sự tương tác giữa điện tích bề mặt của vật liệu với thuốc nhuộm cation. Hình 9 cho thấy pH_{pzc} của vật liệu 1Cu-WS₂ khảo sát là 2,5. Trong dung dịch nước, khi pH < pH_{pzc} bề mặt vật liệu tích điện dương và với pH > pH_{pzc} bề mặt vật liệu tích điện âm. Trong khi đó, rhodamine B là thuốc nhuộm cation, trong dung dịch nước phân tách thành ion clorua (Cl⁻) và cation amoni. Ở giá trị pH > pH_{pzc}, bề mặt vật liệu 1Cu-WS₂ mang điện tích âm, có lợi cho sự hấp phụ của thuốc nhuộm cation lên 1Cu-WS₂ thông qua tương tác tĩnh điện. Do đó, tốc độ hấp phụ được cải thiện khi thay đổi giá trị pH từ 4,5 đến 8,0 do số lượng bề mặt tích điện âm tăng lên khi tăng giá trị pH ở phạm vi này. Khi giá trị pH cao hơn 8,0, tốc độ hấp phụ của WS₂ đối với thuốc nhuộm cation giảm khi giá trị pH tăng hơn

nữa có thể giải thích là do tương tác của ion OH^- với thuốc nhuộm cation mạnh hơn tương tác tĩnh điện giữa vật liệu WS_2 với thuốc nhuộm cation [21]. Ở giá trị $\text{pH} = 2,4 < \text{pH}_{\text{pzc}}$, bề mặt vật liệu 1Cu-WS_2 mang điện tích dương, làm giảm sự hấp phụ của thuốc nhuộm cation lên 1Cu-WS_2 do tương tác đẩy tĩnh điện tăng, làm cho hiệu suất xúc tác quang thấp, chỉ còn 32,03% sau 6 giờ chiếu sáng.



Hình 9: Đồ thị xác định pH_{pzc} của vật liệu 1Cu-WS_2

Như vậy, sự hấp phụ của các phân tử thuốc nhuộm lên bề mặt chất xúc tác tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân hủy chúng bằng phương pháp xúc tác quang. Do đó, chúng tôi có lý do để tin rằng sự hấp phụ là cơ sở và tiền đề của xúc tác quang. Các nghiên cứu tương tự đã được khảo sát cho các chất xúc tác quang khác [22,23], trong khi đây là nghiên cứu đầu tiên về mối quan hệ giữa xúc tác và hấp phụ trên cơ sở vật liệu WS_2 pha tạp kim loại Cu.



Hình 10: Sơ đồ cơ chế quang xúc tác của vật liệu 1Cu-WS_2 với dung dịch RhB

Cơ chế của quá trình hiệp trợ giữa xúc tác và hấp phụ có thể được mô tả như sau (Hình 10): (i) đầu tiên các phân tử thuốc nhuộm được chọn lọc hấp phụ lên trên hoặc gần bề mặt của chất xúc tác quang 1Cu-WS_2 thông qua lực hút tĩnh điện, dẫn đến nồng độ thuốc nhuộm cao hơn tại các vùng tiếp xúc này; (ii) sau đó các phân tử thuốc nhuộm bị oxi hóa và phân hủy tại bề mặt của $x\text{Cu-WS}_2$ qua phản ứng của các gốc tự do hoạt động ($\bullet\text{OH}$ và $\bullet\text{O}_2^-$) sinh ra do quang xúc tác; (iii) cuối cùng các sản phẩm trung gian được khuếch tán vào dung dịch từ bề mặt chất xúc tác 1Cu-WS_2 và các phân tử thuốc nhuộm tiếp tục được hấp phụ lên bề mặt vật liệu để phản ứng liên tục. Ba bước trên tiến hành lặp lại theo một chu trình cho đến khi các phân tử thuốc nhuộm được phân hủy thành nước và CO_2 .

Kết luận

Vật liệu WS_2 pha tạp Cu và WS_2 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nung đơn giản trong dòng khí Ar ở pha rắn. Các phương pháp phân tích như XRD, IR, SEM, EDX và UV-vis DRS đã được tiến hành để đặc trưng vật liệu. Các vật liệu tổng hợp được đều cho khả năng hấp phụ và xúc tác quang tốt với thuốc nhuộm cation RhB ở khoảng pH rộng từ 2,4 đến 10,5, trong đó vật liệu 1Cu-WS_2 cho hiệu suất hấp phụ cũng như xúc tác quang phân hủy RhB cao nhất với hiệu suất xúc tác quang đạt 95,35% sau 6 giờ chiếu sáng. Có mối quan hệ hiệp trợ giữa hấp phụ và xúc tác, trong đó, hấp phụ tương đối sẽ cho kết quả xúc tác tốt do các gốc tự do phản ứng với các chất hữu cơ dạng hấp phụ trên bề mặt xúc tác hơn là phản ứng với chất hữu cơ ở trong lòng dung dịch. Trên cơ sở kết quả thu được, mô hình phản ứng xúc tác quang của 1Cu-WS_2 với dung dịch thuốc nhuộm RhB đã được thảo luận để đưa ra góc nhìn rõ hơn về mối quan hệ giữa hấp phụ và xúc tác trong phản ứng xúc tác quang phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường hiện nay. Việc nghiên cứu hàm lượng pha tạp Cu thấp hơn sẽ được chúng tôi quan tâm trong một công trình sau.

Lời cảm ơn

Các tác giả cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện công trình này thông qua đề tài mã số NĐT.52.KR/19.

Tài liệu tham khảo

1. M. D. Karkas, O. Verho, E. V. Johnston, B. Akermark, Chem. Rev., 114, 24, (2014) 11863-12001. <https://doi.org/10.1021/cr400572f>
2. H. Zhang,

- ACS Nano, 9, (2015) 9451-9469. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05040>
3. X. Peng, L. Peng, C. Wu, Y. Xie, *Chem. Soc. Rev.*, 43, (2014) 3303-3323. <https://doi.org/10.1039/C3CS60407A>
 4. X. Sun, H. Deng, W. Zhu, Z. Yu, C. Wu, Y. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 5, (2016) 1704-1709. <https://doi.org/10.1002/anie.201508571>
 5. S. V. Vattikuti, C. Byon, V. Chitturi, *Superlattices and Microstructures*, 2016, 94, (2016) 39-50. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.042>
 6. Y. Nosaka, A. Y. Nosaka, *Chemical Reviews*, 117(17), (2017) 11302-11336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>
 7. H. S. Son, S. J. Lee, I. H. Cho, K. D. Zoh, *Chemosphere*, 57, (2004) 309-317. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.008>
 8. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, *Appl. Catal. B: Environ.*, 85, (2009) 148-154. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.004>
 9. C. Martínez, M. L. Canle, M. I. Fernández, J. A. Santaballa, J. Faria, *Appl. Catal. B: Environ.*, 102, (2011) 563-571. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.039>
 10. W. Zou, B. Gao, Y. Ok, L. Dong, *Chemosphere*, 218, (2019) 845-859. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.175>
 11. D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, *Appl. Catal. B: Environ.*, 99, (2010) 398-406. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.014>
 12. C. B. Mendive, T. Bredow, A. Feldhoff, M. Blesa, D. Bahnemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, (2008), 1960-1974. <https://doi.org/10.1039/B800140P>
 13. T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. C*, 111, (2007) 5259-5275. <https://doi.org/10.1021/jp069005u>
 14. Y. Luo, X. Wei, B. Gao, W. Zou, Y. Zheng, Y. Yang, Y. Zhang, Q. Tong, L. Dong, *Chemical Engineering Journal*, 375 (2019) 122019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122019>
 15. Y. Yang, Y. Chun, G. Sheng, and M. Huang, *Langmuir*, 20 (2004) 6736-6741. <https://doi.org/10.1021/la049363t>
 16. A. Khataee, Eghbali, M. H. Irani-Nezhad, A. Hassani, *Ultrasonics Sonochemistry*, 48, (2018) 329-339. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.06.003>
 17. S. Wang, G. Li, G. Du, L. Li, X. Jiang, C. Feng, Z. Guo, S. Kim, *Nanoscale Research Letters*, 5(8), (2010) 1301-1306. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9642-x>
 18. J. Theerthagiri, R. A. Senthil, A. Malathi, A. Selvi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, *RSC Advances*, 5(65), (2015) 52718-52725. <https://doi.org/10.1039/C5RA06512G>
 19. C. C. Wang, C. K. Lee, M. D. Lyu, L. C. Juang, *Dyes Pigment.*, 76, (2008) 817-824. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.02.004>
 20. H.-Y. Xu, L.-C. Wu, H. Zhao, L.-G. Jin, S.-Y. Qi, *PLoS ONE*, 10(11), (2015) e0142616. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0142616>
 21. Qin, Y. Yang, X. Zhang, J. Niu, H. Yang, S. Tian, J. Zhu, M. Lu, *Nanomaterials*, 8(1), (2018), 4. <https://doi.org/10.3390/nano8010004>
 22. R. Jiang, H. Y. Zhu, G. M. Zeng, L. Xiao, Y. J. Guan, *J Cent South Univ Technol.*; 17, (2010) 1223-1229. <https://doi.org/10.1007/s11771-010-0623-0>
N. Rioja, Benguria, F. J. Peñas, S. Zorita, *Environ Sci Pollut Res.*, 21, (2014) 11168-11177. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2593-5>