Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Tổng hợp các ống nano TiO_2 được pha tạp Fe bằng phương pháp thủy nhiệt để phân hủy quang methylene blue trong nước

Synthesis of Fe-doped TiO_2 nanotubes by hydrothermal method for photodegradation of methylene blue from aqueous solutions

Nguyễn Văn Hưng[1*], Trần Thị Yến Nhi[1], Nguyễn Hữu Nghị[1], Bùi Thị Minh Nguyệt[1]

[1] *Trường Đại học Đồng Tháp, 783-Phạm Hữu Lầu, phường 6, TP. Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp*
**Email: nguyenvanhung@dthu.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021
Accepted: 25/3/2021
Published: 30/6/2021

Keywords:

Fe doping, TiO_2 nanotubes, hydrothermal synthesis, methylene blue, photodegradation

ABSTRACT

Fe-doped TiO_2 nanotubes were prepared by hydrothermal method using ferric nitrate and commercial TiO_2 powder. The obtained materials were characterized by means of XRD, TEM, BET, FT-IR and UV-Vis-DRS. The photocatalytic activity was evaluated based on photodegradation of methylene blue under visible light irradiation. The results show that Fe^{3+} ions might incorporate into the lattice of TiO_2 nanotubes. Fe-doped TiO_2 materials showed narrower band gap energies, higher specific surface areas, more hydroxyl groups on the surface and significantly improved photocatalytic activity. The optimum Fe doping at the molar ratios of Fe/Ti = 0.5% showed the highest photocatalytic activity and was 3.08 times higher than that of undoped TiO_2. The kinetic studies showed the decomposition of MB followed pseudo first-order kinetics with the rate constant were determined $k_{app} = 5.64\times10^{-2}$ min^{-1}.

Giới thiệu chung

Methylene blue (MB) là loại thuốc nhuộm cơ bản, cổ điển, ban đầu được tổng hợp bởi Heinrich Caro và được bán phổ biến trên thị trường sau lần đầu tiên được sản xuất bởi BASF vào năm 1876 [1]. Nó thường được sử dụng rộng rãi như làm thuốc nhuộm cho tóc, da và sợi cellulose, chỉ thị oxi hóa khử, chất ô nhiễm thử nghiệm ISO trong đánh giá hoạt tính quang xúc tác (QXT) của chất bán dẫn, chất chống oxy hóa và khử trùng [1], v.v.

Tuy nhiên, gần đây nó được báo cáo là có thể gây nên chứng bệnh Alzheimer và các bệnh thoái hóa thần kinh khác [1]. Tiếp xúc nhiều với MB sẽ gây tăng tỷ lệ tim mạch, nôn mửa, sốc, tím tái, vàng da, liệt tứ chi, và hoại tử mô ở người [1,2]. Vì vậy, việc nghiên cứu loại bỏ MB ra khỏi các nguồn nước thải trước khi thải ra môi trường là vô cùng quan trọng.

Quá trình oxy hóa nâng cao nhờ sử dụng các chất bán dẫn có hoạt tính QXT hiện đang được áp dụng phổ biến trong xử lý nước, đặc biệt là đối với nước thải có chứa các chất hữu cơ độc hại và bền vững. Quá trình này sẽ giúp phân hủy hoàn toàn các chất ô nhiễm hữu cơ thông qua các gốc hydroxyl và superoxide hoạt động mà không phát sinh bùn thải hoặc chất ô nhiễm thứ cấp [2,3]. Trong nhiều chất bán dẫn có hoạt tính QXT đã biết như TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, ZnO,... TiO_2 đã được chứng minh là phù hợp nhất cho các ứng dụng trong xử lý nước [2]. Trong số các cấu trúc nano của TiO_2, các dạng ống nano, dây nano và sợi nano đã được thừa nhận ứng dụng tuyệt vời trong lĩnh vực QXT [4]. Ống nano TiO_2 được coi là một trong những cấu

https://doi.org/10.51316/jca.2022.005

trúc đầy hứa hẹn do diện tích bề mặt riêng lớn và mật độ thấp [4,5]. Điều này dẫn đến việc sử dụng hiệu quả chất xúc tác, thiết bị bán dẫn và tế bào quang điện [5]. Tuy nhiên, nhược điểm nhỏ của TiO_2 là có năng lượng vùng cấm lớn (khoảng 3,05-3,25 eV [3]), chỉ bị kích thích bởi nguồn ánh sáng tử ngoại gần, do đó giảm khả năng ứng dụng thực tế. Để khắc phục hạn chế này, nhiều kỹ thuật biến tính TiO_2 khác nhau như pha tạp, tẩm chất nhạy quang, điều khiển hình thái, cặp đôi với các oxide bán dẫn khác [3],... đã được sử dụng. Trong số các kỹ thuật này, sự pha tạp ion thường được sử dụng để giảm năng lượng vùng cấm bằng cách tạo ra các chất cho hoặc chất nhận trong vùng, có lợi để tách các điện tử và lỗ trống quang sinh và hạn chế sự tái tổ hợp nhanh chóng của chúng, và sự pha tạp Fe là hấp dẫn nhất trong số đó bởi vì nó tạo ra những thay đổi lớn về cấu trúc vi mô và các hành vi hóa lý của TiO_2 cấu trúc nano [6]. Ví dụ, J. Yu và các cộng sự bằng cách pha tạp TiO_2 với 0,5% mol Fe, kết quả cho thấy các thanh nano TiO_2 thu được có hoạt tính QXT mạnh hơn gấp hai lần so với Degussa P25 [7]. Tuy nhiên, theo hiểu biết của chúng tôi đến thời điểm hiện tại việc kết hợp đồng thời kỹ thuật pha tạp và điều khiển hình thái vẫn còn khá khiêm tốn.

Trong công trình này, chúng tôi đã xem xét việc tổng hợp cấu trúc ống nano TiO_2 được pha tạp bởi ion Fe^{3+} bằng cách xử lý thủy nhiệt các hạt nano TiO_2 thương mại trong môi trường kiềm có mặt của muối $Fe(NO_3)_3$ ở các điều kiện tối ưu để tạo tạo ra cấu trúc ống nano Fe/TiO_2. Quá trình tổng hợp này được cho là phản ứng một bước với giá cả phải chăng, không cần dụng cụ đắt tiền cũng như hóa chất đặc biệt. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Fe/Ti đến cấu trúc và hình thái của TiO_2 đã được khảo sát. Đồng thời, hoạt tính QXT của các mẫu sản phẩm cũng được đánh giá thông qua khả năng phân hủy MB trong dung dịch nước.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Tất cả các hóa chất sử dụng trong thực nghiệm theo chuẩn phân tích, được sử dụng trực tiếp mà không cần phải chế hóa bổ sung, bao gồm: Titan(IV) dioxide (TiO_2, ≥ 99,0%), nhận được từ Công ty UNI-Chem LLC, và Iron(III) nitrate nonahydrate ($Fe(NO_3)_3$, ≥ 99,0%), sodium hydroxide (NaOH, ≥ 99%), hydrochloric acid (HCl, 37%), methylene blue ($C_{16}H_{18}N_3SCl.xH_2O$, 99.5%), tất cả đều nhận được từ hãng Merck.

Tổng hợp ống nano TiO_2 được pha tạp Fe

Cho 2,0 gam bột TiO_2 thương mại vào trong cốc (loại 100 mL) đã chứa sẵn 50 mL dung dịch NaOH 6,0 M. Muối $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ ở các khối lượng khác nhau lần lượt được cho vào dung dịch hỗn hợp ở trên sao cho đạt tỷ lệ mol Fe/Ti = 0,1; 0,5; 1,0 và 5,0%, khuấy trộn đều hỗn hợp trong 30 phút trên máy khuấy từ. Tiếp đến, chuyển toàn bộ hỗn hợp dung dịch vào lõi bình teflon (của autoclave) có dung tích 90 mL và tiến hành thủy nhiệt ở 180 °C trong 16 giờ. Sản phẩm sau khi thủy nhiệt được gạn lấy phần rắn và chuyển vào cốc thủy tinh, rửa với dung dịch HCl 0,1 M đến khi giá trị pH được nâng lên xấp xỉ 7. Kết tủa sau đó được lọc-rửa tiếp vài lần bằng nước cất đến khi không còn phát hiện ion Cl^- có mặt trong dịch lọc. Điều này có thể được xác nhận bằng cách thêm 10 mL dung dịch $AgNO_3$ 1,0 M vào dịch lọc và không quan sát thấy độ đục của hỗn hợp. Tiến hành sấy khô kết tủa ở 105 °C trong 12 giờ và sau đó nung trong không khí ở 500 °C trong 2 giờ (tốc độ nâng nhiệt 10 °C/phút), thu được sản phẩm ống nano TiO_2 được pha tạp Fe. Để so sánh, mẫu TiO_2 xử lý thủy nhiệt với NaOH được tiến hành điều chế tương tự như trên nhưng không có sự bổ sung lượng muối $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và mẫu TiO_2 không pha tạp được thủy nhiệt trong sự vắng mặt của $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và 50 mL dung dịch NaOH được thay bằng 50 mL nước cất.

Phương pháp đặc trưng vật liệu

Nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi bởi máy đo nhiễu xạ tia X D8 Advance (Bruker, Đức) với nguồn bức xạ CuKα, λ = 0,15406 nm. Giới hạn góc quét 2θ nằm trong khoảng từ 20 đến 80° với tốc độ quét 0,03 °/phút. Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được ghi nhận bởi kính hiển vi điện tử truyền qua JEOL JEM 1400 (Nhật Bản). Phổ DRS-UV-Vis được ghi nhận bởi thiết bị UV-2600 (Shimadzu) trên nền $BaSO_4$. Diện tích bề mặt riêng (BET) được xác định bằng cách ghi đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp N_2 ở nhiệt độ nitơ lỏng (77K) sử dụng thiết bị hấp phụ Quantachrome TriStar 3000V6.07A. Phổ hồng ngoại FT-IR của các mẫu được ghi nhận trên thiết bị IR Affinity-1S spectrophotometer (Shimadzu).

Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

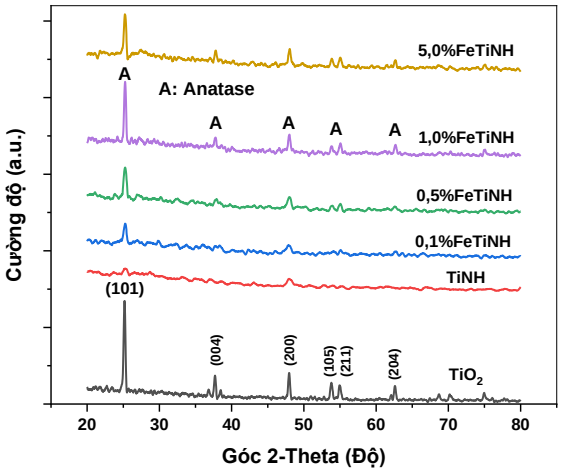
Cho 0,15 g chất xúc tác vào trong cốc đã chứa sẵn 200 mL dung dịch MB ở nồng độ 30 mg/L, pH = 6.5 và sau đó đặt cốc dưới giá sắt đỡ đèn. Nguồn sáng là đèn Compact 45W-220V (Điện Quang) được chiếu sáng xuyên qua kính lọc B+WF-Pro 010 UV-Haze E 77 để cắt lọc các tia tử ngoại (λ ≤ 420 nm, d = 77 mm). Huyền

phù được khuấy trộn trong bóng tối trong 30 phút để đảm bảo đạt cân bằng hấp phụ và sau đó được chiếu sáng trong các khoảng thời gian khác nhau: 15; 30; 45; 60; 75 và 90 phút cho phản ứng quang hóa diễn ra. 3 mL huyền phù được rút ra tại thời điểm xác định và được ly tâm để loại bỏ chất xúc tác rắn. Nồng độ MB trong các dung dịch thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV-Vis tại λ_{max} = 664 nm. Hiệu suất phân hủy của MB được tính toán bằng cách so sánh sự khác nhau giữa nồng độ MB trước và sau sự phân hủy.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất của vật liệu

Phổ XRD của mẫu TiO_2 không được pha tạp (TiO_2), mẫu TiO_2 được xử lý thủy nhiệt với NaOH (TiNH) và các mẫu TiO_2 được xử lý thủy nhiệt trong NaOH với sự có mặt của muối $Fe(NO_3)_3$ ở tỷ lệ mol Fe/Ti khác nhau: 0,1% (0,1%FeTiNH), 0,5% (0,5%FeTiNH), 1,0% (1,0%FeTiNH) và 5,0% (5,0%FeTiNH) được trình bày trong Hình 1. Nó cho thấy rằng, tất cả các mẫu đều tồn tại ở dạng đơn pha anatase với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các giá trị góc 2-theta 25,2°; 37,8°; 48,0°; 53,9°; 55,1° và 62,1°, tương với các mặt (101); (004); (200); (105); (211) và (204) [5]. Mẫu TiNH có đỉnh nhiễu xạ (101) giảm mạnh so với mẫu TiO_2, chứng tỏ sự thủy nhiệt trong môi trường kiềm mạnh đã làm thay đổi đáng kể cấu trúc tinh thể của TiO_2. Theo các tài liệu [4,5,8], cơ chế hình thành ống nano TiO_2 được chấp nhận rộng rãi nhất trong quá trình thủy nhiệt bao gồm bốn bước: (1) hòa tan tiền chất TiO_2 và phá vỡ liên kết Ti-O-Ti trong dung dịch kiềm đậm đặc; (2) sự hình thành và phát triển của các tấm nano phân lớp; (3) bong tróc các tấm nano và cuối cùng (4) phát triển các tấm nano với xu hướng ngày càng cuộn lại dẫn đến sự hình thành các ống nano. Như vậy, từ kết quả phổ XRD có thể dự đoán trong quá trình thủy nhiệt đã có sự chuyển đổi từ cấu trúc hạt tinh thể ban đầu của TiO_2 sang cấu trúc lớp vô định hình và/hoặc cấu trúc ống nano vốn có độ kết tinh không cao của TiO_2 và nội dung này sẽ được quan sát rõ hơn khi thảo luận về kết quả TEM tiếp theo sau. Hình 1 cho thấy, khi có sự pha tạp Fe trong giới hạn tỷ lệ mol Fe/Ti từ 0,1% đến 1,0% các mẫu TiO_2 được pha tạp có cường độ nhiễu xạ (101) tăng dần so với mẫu TiNH, chứng tỏ trong giới hạn tỷ lệ mol này Fe đã làm tăng độ tinh thể hóa cho TiO_2. Tuy nhiên, khi tăng tỷ lệ mol Fe/Ti đến 5% cường độ nhiễu xạ theo xu hướng giảm. K. Naeem và các cộng sự [9] khi điều chế các hạt nano được pha tạp Fe cũng quan sát thấy ban đầu có sự tăng cường độ nhiễu xạ pha anatase trong giới hạn pha tạp 0,2% đến 0,5% mol Fe-TiO_2 và sau đó cường độ nhiễu xạ giảm nếu tiếp tục tăng tỷ lệ pha tạp lớn hơn 0,5% mol Fe-TiO_2. K. Naeem cho rằng sự tăng cường pha anatase được cho là do sự chuyển đổi từ vô định hình sang anatase khi pha tạp ion Fe^{3+} ở nồng độ thấp. Điều này có thể xảy ra do Fe^{3+} phân tán vào trong mạng tinh thể TiO_2 tạo thành dung dịch rắn do có sự tương đồng về bán kính giữa ion Fe^{3+} (0,64 Å) và ion Ti^{4+} (0,68 Å) nên không gây ra tình trạng hỗn loạn đáng kể trong pha anatase tinh thể và Fe^{3+} có thể chiếm một số các vị trí mạng tinh thể titan [9]. W.Q. Han [10] cũng thừa nhận rằng các ion Fe^{3+} có thể thay thế Ti^{4+} vì bán kính ion tương đồng của chúng cho phép hình thành dung dịch rắn sắt-titan ở nồng độ Fe^{3+} thấp. Teoh và cộng sự [11] báo cáo rằng giới hạn hòa tan của Fe trong TiO_2 đạt được ở tỷ lệ Fe/Ti xấp xỉ 0,05%. Hình 1 còn cho thấy, đối với tất cả các mẫu TiO_2 được pha tạp Fe, thậm chí mẫu TiO_2 được pha tạp ở tỷ lệ mol Fe/Ti cao đến 5,0% đều ở dạng đơn pha anatase, không thấy xuất hiện pha sắt oxide hay bất kỳ pha lạ nào khác trong mẫu. Điều này có thể do ion Fe^{3+} đã được cộng hợp thành công vào trong cấu trúc mạng tinh thể TiO_2 hoặc cũng có thể do nồng độ sắt có trong mẫu bé, nó không thể được phát hiện bởi XRD [7].



Hình 1: Phổ XRD của các mẫu: TiO_2 không được pha tạp; TiO_2 được xử lý thủy nhiệt với NaOH và các mẫu TiO_2 được pha tạp Fe theo tỷ lệ mol Fe/Ti khác nhau

Kích thước tinh thể trung bình và các giá trị thông số mạng của các mẫu theo phổ XRD trong Hình 1 được tính toán dựa vào các phương trình (1) [4] và (2) [9] dưới đây.

$$D = \frac{0{,}89.\lambda}{\beta.cos\theta} \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2_{(hkl)}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

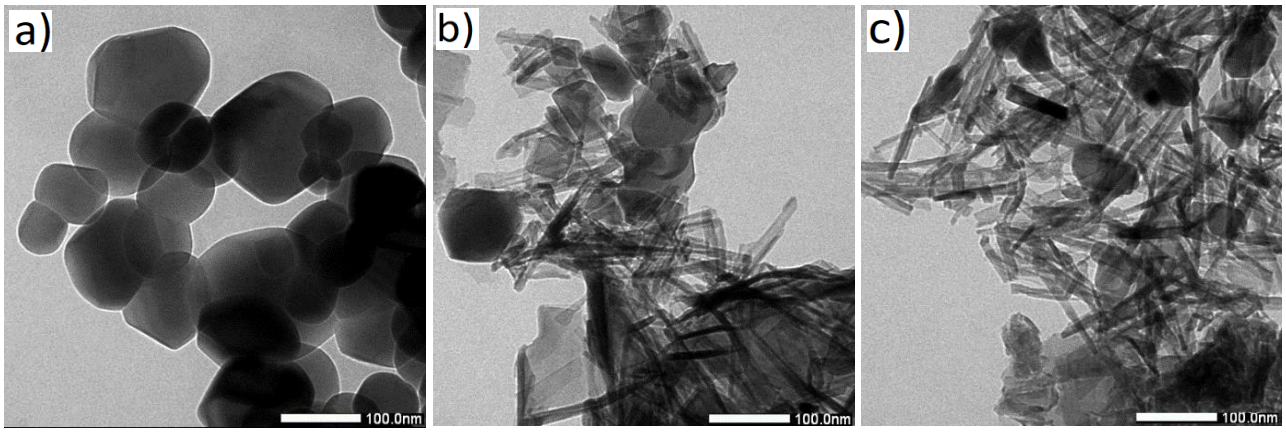
trong đó, D (nm) là kích thước tinh thể trung bình tính theo đỉnh nhiễu xạ (101); λ là bước sóng tia X (λ =

https://doi.org/10.51316/jca.2022.005

0,15406 nm); β (radian) là độ rộng bán cực đại; θ (độ) là góc nhiễu xạ Bragg; *d* (nm) là khoảng cách giữa các mặt mạng và (hkl) là chỉ số Miller. Các giá trị về kích thước tinh thể trung bình và thông số mạng của các mẫu được trình bày trong Bảng 1. Kết quả cho thấy rằng mẫu TiNH và các mẫu TiO_2 được pha tạp Fe đều có kích thước bé hơn đáng kể so với mẫu TiO_2 không được pha tạp. Trong giới hạn tỷ lệ mol Fe/Ti từ 0,1% đến 0,5% kích thước tinh thể trung bình của các mẫu TiO_2 pha tạp Fe giảm tương ứng từ 17,5 nm đến 15,9 nm, sau đó nếu tiếp tục tăng tỷ lệ mol Fe/Ti > 0,5% kích thước tinh thể trung bình tăng. Sự giảm kích thước tinh thể của TiO_2 khi được pha tạp Fe có thể được giải thích dựa vào sự thay thế ion Ti^{4+} bởi ion Fe^{3+} có bán kính bé hơn như đã được đề cập ở trên, tuy nhiên khi tăng nồng độ ion Fe^{3+} quá ngưỡng thích hợp có thể dẫn đến sự tương tác đẩy mạnh giữa các ion Fe^{3+} trong cấu trúc mạng TiO_2, làm mở rộng cấu trúc mạng tinh thể và do đó có thể làm tăng kích thước tinh thể. Nhận định này càng được cũng cố thêm khi từ Bảng 1 quan sát thấy có sự tăng dần các giá trị thông số mạng a và c của TiO_2 cùng với sự gia tăng nồng độ Fe pha tạp. Sự sai khác giữa các giá trị hằng số mạng a và c giữa các mẫu TiO_2 được pha tạp Fe và mẫu TiO_2 không được pha tạp (Bảng 1) góp phần khẳng định có sự tham gia của ion Fe^{3+} vào trong cấu trúc mạng tinh thể TiO_2 như đã đề cập trước đó. Sự tăng kích thước tinh thể trung bình của TiO_2 khi pha tạp Fe có nồng độ > 0,5% mol cũng được tìm thấy trong nghiên cứu [9] đã được báo cáo trước đây.

Bảng 1: Kích thước tinh thể trung bình (*D*) và các thông số mạng của các mẫu

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ mol Fe/Ti (%)	*D* (nm)	Thông số mạng	
			a = b (nm)	c (nm)
TiO_2	0	27,8	0,3791	0,9528
TiNH	0	18,1	-	-
0.1%FeTiNH	0,1	17,5	0,3786	0,9497
0,5%FeTiNH	0,5	15,9	0,3787	0,9517
1,0%FeTiNH	1,0	20,9	0,3785	0,9518
5,0%FeTiNH	5,0	25,7	0,3785	0,9522



Hình 2: Ảnh TEM của các mẫu a) TiO_2 không pha tạp, b) TiO_2 xử lý thủy nhiệt với NaOH (TiNH) và c) TiO_2 xử lý thủy nhiệt với NaOH có mặt ion Fe^{3+} ở tỷ lệ mol Fe/Ti = 0,5% (0,5%FeTiNH)

Ảnh TEM của ba mẫu TiO_2, TiNH và 0,5%FeTiNH được đưa ra ở Hình 2. Hình 2a cho thấy rằng mẫu TiO_2 tồn tại ở dạng các hạt cầu với kích thước hạt dao động trong khoảng từ 50 nm đến 150 nm. Sau quá trình thủy nhiệt trong môi trường kiềm mạnh và tiếp theo sau bởi sự rửa mẫu bằng acid đã có sự hình thành cấu trúc ống nano trên cả hai mẫu TiNH (Hình 2b) và 0,5%FeTiNH (Hình 2c) với độ dài của ống từ vài trăm nanomet đến vài micromet và đường kính ngoài của ống dao động khoảng 8 đến 10 nm. Sự quan sát các ảnh TEM (Hình 2b-2c) cho thấy ngoài dạng ống nano TiO_2 chiếm đa số còn có sự xuất hiện một số hạt và tấm nano TiO_2 trên hai mẫu TiNH và 0,5%FeTiNH, chứng tỏ các hạt nano TiO_2 chưa thể biến đổi hoàn toàn sang dạng tấm và dạng tấm chưa kịp bong tróc và cuộn lại thành cấu trúc ống nano. Sự so sánh giữa Hình 2b và Hình 2c cho thấy rằng số lượng ống nano trên mẫu 0,5%FeTiNH được tạo ra nhiều và phân bố tương đối đồng đều hơn so với mẫu TiNH.

Điều này chứng tỏ sự có mặt của ion Fe^{3+} đã giúp ổn định cấu trúc ống nano cho TiO_2 và nó có liên quan đến sự tăng cường độ kết tinh của TiO_2 như đã đánh giá theo phổ XRD ở trên. Không thể quan sát thấy các hạt hoặc cụm nano chứa Fe trên các ống nano TiO_2. C.C. Tsai và cộng sự [12] báo cáo rằng chỉ có thể quan

https://doi.org/10.51316/jca.2022.005

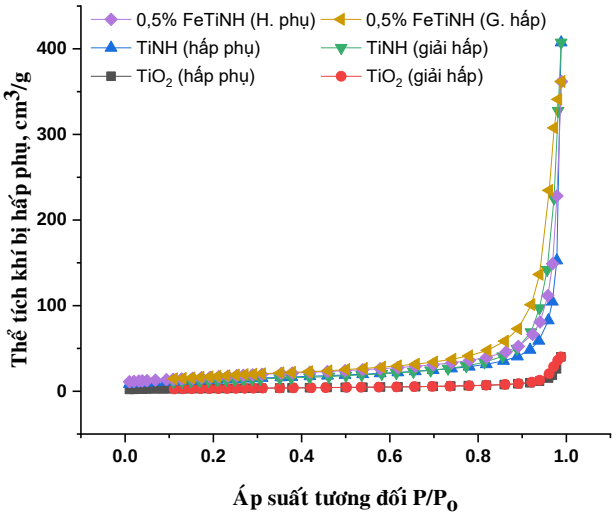
sát sự đưa các ion kim loại Cr^{3+} vào không gian lớp xen giữa trong ảnh TEM ở nồng độ cao của kim loại (10% mol).

Bảng 2: Kết quả phân tích BET của ba mẫu TiO_2, TiNH và 0,5%FeTiNH

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	D_{pore} (nm)
TiO_2	11,07	0.061	26,95
TiNH	46,96	0.627	59,21
0,5%FeTiNH	59.27	0.557	55,49

S_{BET} là diện tích bề mặt riêng; V_{pore} thể tích mao quản và D_{pore} là đường kính mao quản trung bình

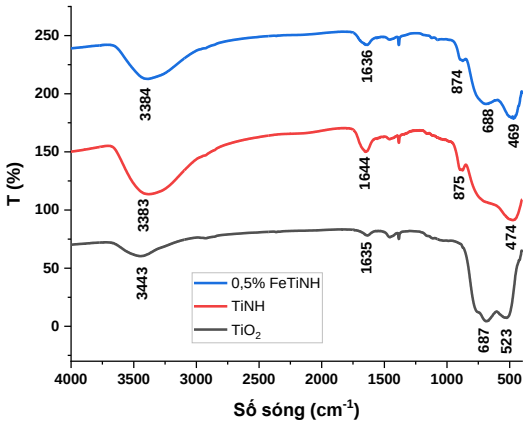
Hình 3 cho thấy các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nitơ của ba mẫu TiO_2, TiNH và 0,5%FeTiNH và các thông số phân tích BET được trình bày trong Bảng 2. Dựa theo sự phân loại của IUPAC, tất cả các mẫu đều có đường đẳng nhiệt loại IV điển hình với vòng trễ H3. Đồng thời, ba mẫu TiO_2, TiNH và 0,5%FeTiNH có giá trị đường kính mao quản trung bình lần lượt là 26,95 nm, 59,21 nm và 55,49 nm nên mẫu TiO_2 kết tinh theo kiểu cấu trúc mao quản trung bình (2 nm < d < 50 nm), trong khi đó cả hai mẫu TiNH và 0,5%FeTiNH cùng tồn tại ở dạng cấu trúc đại mao quản (d > 50 nm) [7]. Mẫu 0,5%FeTiNH có đường kính và thể tích mao quản bé hơn đôi chút so với mẫu TiNH (Bảng 2), mà nguyên nhân có thể do một số ion Fe^{3+} pha tạp đã chèn vào bên trong các lỗ mao quản của ống nano TiO_2.



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N_2 của các mẫu TiO_2, TiNH và 0,5%FeTiNH

Tuy nhiên, đường kính và thể tích mao quản của hai mẫu này khác nhau không nhiều nên việc nạp Fe^{3+} không ảnh hưởng lớn đến cấu trúc mesoporous của các ống nano TiO_2. Bên cạnh đó, từ Hình 3 quan sát thấy cả hai mẫu TiNH và 0,5%FeTiNH có sự gia tăng đáng kể của sự hấp phụ N_2 ở áp suất tương đối (P/P_0) từ 0,6 đến 1,0 là do sự xuất hiện của sự ngưng tụ mao quản trong các ống nano TiO_2 và sự hấp phụ đa lớp N_2 trong mesoporous [13].

Giá trị diện tích bề mặt riêng của ba mẫu TiO_2, TiNH và 0,5%FeTiNH tương ứng là 11,07 m^2/g, 46,96 m^2/g và 59,27 m^2/g (Bảng 2). Như vậy, sự pha tạp ion Fe^{3+} đã cải thiện đáng kể diện tích bề mặt riêng của TiO_2.



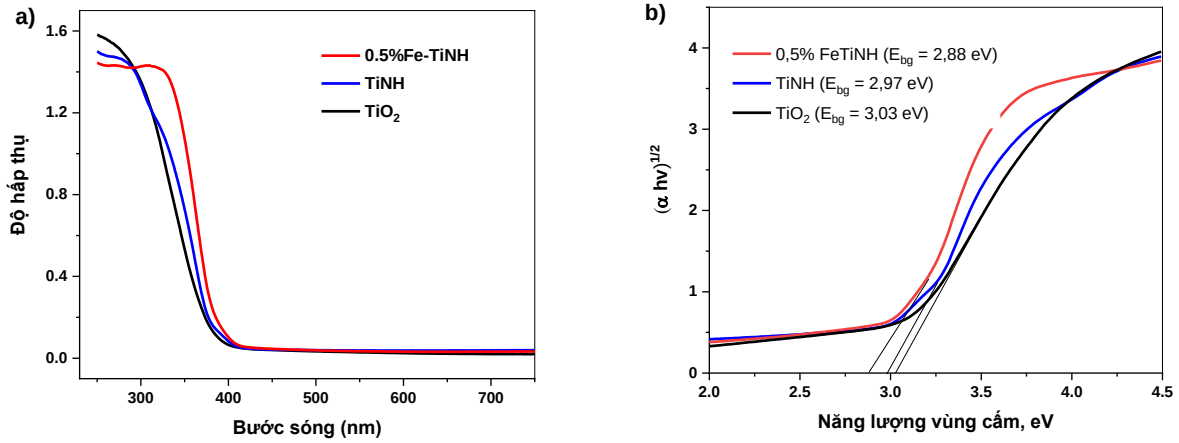
Hình 4: Phổ FT-IR của các mẫu TiO_2, TiNH và 0,5%FeTiNH

Ba mẫu TiO_2, TiNH và 0,5%FeTiNH được ghi phổ FT-IR trong khoảng số sóng từ 400 đến 4000 cm^{-1} và phổ của chúng được đưa ra ở Hình 4. Nó cho thấy rằng, vị trí của các đỉnh hấp thụ trên cả ba mẫu này khá giống nhau. Vùng hấp phụ trong khoảng từ 3385 đến 3343 cm^{-1} được quy gán cho sự dao động hóa trị của các liên kết -OH liên kết trên bề mặt vật liệu [14]. Các đỉnh hấp thụ trong vùng lân cận 1635 cm^{-1} có liên quan đến dao động biến dạng của O-H trong các phân tử nước được hấp phụ [14,15]. Cả hai mẫu TiNH và 0,5%FeTiNH đều cho thấy cường độ hấp thụ có liên quan đến dao động của nhóm hydroxyl cao hơn so với mẫu TiO_2. Nhiều nhóm hydroxyl hơn sẽ có lợi cho các phản ứng QXT phân hủy các hợp chất ô nhiễm hữu cơ. Các đỉnh hấp thụ trong khoảng rộng từ 900 đến 400 cm^{-1} được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết Ti-O [14,15].

Phổ UV-Vis của các mẫu TiO_2, TiNH và 0,5%FeTiNH ở Hình 5a cho thấy mẫu 0,5%FeTiNH có cạnh hấp thụ quang chuyển dịch nhẹ sang vùng ánh sáng nhìn thấy, chứng tỏ rằng nguyên tố Fe pha tạp liên quan đã thực sự được kết hợp vào mạng tinh thể của ống nano TiO_2, do đó đã làm thay đổi cấu trúc tinh thể và cấu trúc điện tử của nó [7]. Năng lượng vùng cấm từ dữ liệu hấp thụ được tính toán bằng cách vẽ đồ thị $(\alpha h\nu)^{1/2}$ so với năng lượng photon E = $h\nu$ (Hình 5b) [15]. Kết quả tính toán thu được giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu 0,5%FeTiNH, TiHN và TiO_2 lần lượt là 2,88 eV,

https://doi.org/10.51316/jca.2022.005

2,97 eV và 3,03 eV. Kết quả này chứng tỏ sự pha tạp ion Fe^{3+} đã giúp thu hẹp năng lượng vùng cấm của TiO_2 do nó đưa vào mức năng lượng mới (Fe^{3+}/Fe^{4+}) của các ion kim loại chuyển tiếp vào vùng cấm của ống nano TiO_2 [16].



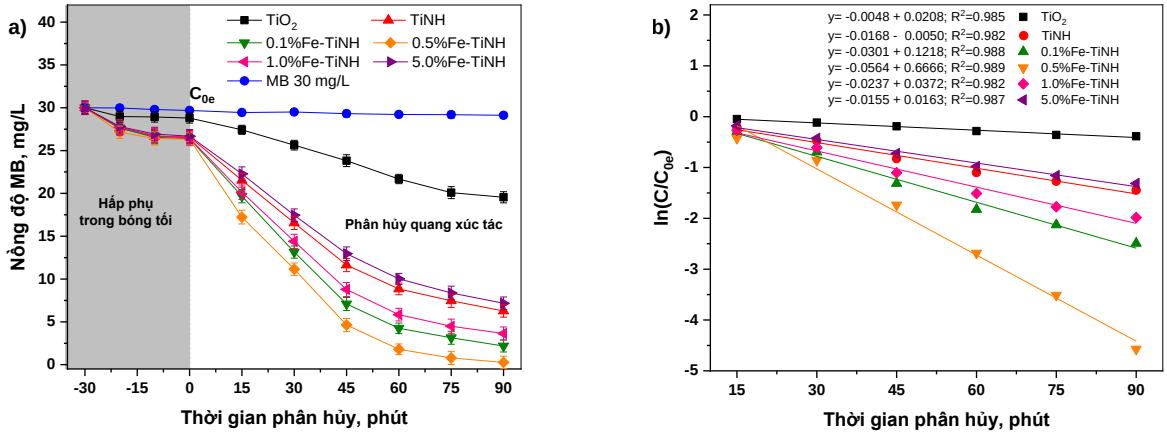
Hình 5: Phổ UV-Vis của các mẫu TiO_2, TiNH và 0,5%FeTiNH (a) và đồ thị theo Tauc tương ứng (b)

Hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính QXT của mẫu TiO_2, mẫu TiNH và các mẫu TiO_2 được pha tạp Fe ở các tỷ lệ mol Fe/Ti khác nhau được đánh giá thông qua sự phân hủy MB trong dung dịch nước. Thực nghiệm đánh giá được tiến hành ở những điều kiện tối ưu đã được chúng tôi khảo sát nhưng không được thông báo ở đây, bao gồm: lượng chất xúc tác 0,15 gam, nồng độ MB 30 mg/L và pH = 6.5. Tiến hành hấp phụ trong bóng tối 30 phút và sau đó chiếu xạ trong các khoảng thời gian thay đổi từ 0 đến 90 phút. Đối với mẫu trắng MB cũng được tiến hành tương tự trong sự vắng mặt của chất xúc tác. Để đánh giá động học phân hủy MB, phương trình động học biểu kiến bậc một Langmuir–Hinshelwood [9] đã được sử dụng, và nó được biểu diễn theo phương trình toán học như sau:

$$ln\frac{C_t}{C_{oe}} = -k_{app}t \quad (3)$$

trong đó, C_{oe} và C_t (mg/L) tương ứng với nồng độ thuốc nhuộm tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ trước khi chiếu xạ (t = 0) và sau khi chiếu xạ tại thời điểm t, t (phút) là thời gian phân hủy và k_{app} (phút^{-1}) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc một. Kết quả thực nghiệm thu được như thể hiện ở Hình 6 và được tóm tắt như trình bày trong Bảng 3.



Hình 6: Các đồ thị về a) mô tả cân bằng hấp phụ và phân hủy QXT và b) biểu diễn sự phụ thuộc giữa lnC_t/C_{oe} và thời gian phân hủy MB trên các loại vật liệu TiO_2, TiNH và x%FeTiNH

Đối với mẫu trắng MB, từ Hình 6a quan sát thấy nồng độ của nó gần như không thay đổi trong khoảng thời gian chiếu sáng từ 0 đến 90 phút, chứng tỏ MB bền trong điều kiện khảo sát. Hiệu suất hấp phụ trên bề mặt của ống nano TiO_2 pha tạp Fe sau 30 phút được đo là khoảng 9,1 đến 11,3%. Do đó, loại bỏ nhiều MB

chủ yếu là do quá trình phân hủy QXT (sự hấp phụ trong Hình 6a). Kết quả ở Bảng 3 cho thấy tỷ lệ mol Fe/Ti có ảnh hưởng mạnh đến hoạt tính QXT của các mẫu TiO_2 được pha tạp bởi Fe. Khi tăng tỷ lệ mol Fe/Ti từ 0,1% đến 0,5% hiệu suất phân hủy MB của các mẫu TiO_2 được pha tạp Fe tăng tương ứng từ 91,72% đến 98,97% mà nguyên nhân có thể do kích thước tinh thể của vật liệu giảm (Bảng 1). Hơn nữa, ở nồng độ thấp ion Fe^{3+} thể hiện hiệu ứng thu nhận electron, ngăn cản sự tái tổ hợp giữa electron trong vùng dẫn và lỗ trống trong vùng hóa trị, dẫn đến tăng hiệu quả của quá trình phân hủy quang. Phản ứng xảy ra có thể được biểu diễn như sau:

$$Fe^{3+} + e_{CB}^{-} \rightarrow Fe^{2+} \quad (4)$$

Theo lý thuyết trường tinh thể, Fe^{2+} tương đối không bền so với Fe^{3+} do có cấu hình lớp vỏ d^5 (bán bão hòa). Do đó, Fe^{2+} dễ dàng nhường electron được bẫy để trở lại Fe^{3+}. Tuy nhiên, mức năng lượng Fe^{2+}/Fe^{3+} nằm gần mức Ti^{3+}/Ti^{4+}. Do sự gần nhau này, electron được bẫy trong Fe^{2+} có thể dễ dàng chuyển sang bề mặt lân cận Ti^{4+} và sau đó Ti^{4+} kết hợp với phân tử oxy để tạo thành các gốc hydroxyl hoạt động •OH giúp phân hủy MB. Trái lại, nếu ở hàm lượng ion Fe^{3+} vượt ngưỡng thích hợp ion Fe^{3+} có thể hoạt động như tâm tái kết hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh, dẫn đến giảm hiệu quả QXT [9]. Mặt khác, khi nồng độ pha tạp cao, Fe^{3+} đưa vào mạng tinh thể đã trở nên bão hòa, do đó Fe^{3+} dư thừa sẽ kết hợp với TiO_2 thành pha riêng biệt cũng có thể làm giảm hiệu quả QXT. Do đó, từ Bảng 3 cho thấy nếu tiếp tục tăng tỷ lệ mol Fe/Ti > 0,5% hiệu suất phân hủy MB giảm mạnh và tại tỷ lệ mol Fe/Ti = 5,0% hiệu phân hủy MB chỉ đạt 73,12%. Như vậy, trong nghiên cứu này cho thấy để cải thiện hoạt tính QXT thì sự pha tạp TiO_2 cần được thực hiện ở nồng độ chất pha tạp thấp (pha tạp nông). Hiệu suất phân hủy MB của TiO_2 đạt giá trị lớn nhất tại tỷ lệ mol Fe/Ti = 0,5% và nó cao hơn gấp 3,08 lần so với mẫu TiO_2 không được pha tạp.

Bảng 3. Hiệu suất phân hủy (*H*%) và các thông số động học phân hủy MB trên các vật liệu khác nhau

Mẫu	Tỷ lệ mol Fe/Ti (%)	k_{app} (phút^{-1})	R^2	*H* (%)
TiO_2	0	$0,48\times10^{-2}$	0,985	32,10
TiNH	0	$1,68\times10^{-2}$	0,982	76,42
0,1%FeTiNH	0,1	3.01×10^{-2}	0,988	91,72
0,5%FeTiNH	0,5	$5,64\times10^{-2}$	0,989	98,97
1,0%FeTiNH	1,0	$2,37\times10^{-2}$	0,982	86,24
5,0%FeTiNH	5,0	$1,55\times10^{-2}$	0,987	73,12

Ảnh hưởng của sự tăng thêm nồng độ chất pha tạp Fe^{3+} trong ống nano TiO_2 có thể được nghiên cứu dựa trên giá trị k_{app}. Giá trị k_{app} thu được bằng cách dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính $\ln C_t/C_{oe}$ theo thời gian phân hủy MB (Hình 6b). Các giá trị k_{app} đối với các chất xúc tác ở tỷ lệ mol Fe/Ti = 0,1; 0,5, 1,0 và 5,0% lần lượt là 3.01×10^{-2}; $5,64\times10^{-2}$; $2,37\times10^{-2}$ và $1,55\times10^{-2}$ phút^{-1}. Trong khi đó, đối với hai mẫu TiO_2 không pha tạp và TiO_2 được xử lý với NaOH thì giá trị k_{app} thu được chỉ khoảng $0,48\times10^{-2}$ và $1,68\times10^{-2}$ phút^{-1}, tương ứng. Dựa trên sự so sánh theo giá trị k_{app} cho thấy mẫu TiO_2 được pha tạp Fe tại tỷ lệ mol Fe/Ti tối ưu 0,5% có tốc độ phân hủy cao hơn gấp 11,75 lần so với mẫu TiO_2 không được pha tạp và 3,35 lần so với mẫu TiO_2 đơn giản chỉ được xử lý với NaOH. Giá trị k_{app} thu được của mẫu TiO_2 pha tạp Fe tại nồng độ tối ưu trong nghiên cứu này cũng cho thấy lớn hơn so với một số công trình nghiên cứu khác đã được báo cáo trước đây [2,17]. Điều này cho thấy vật liệu ống nano TiO_2 được pha tạp Fe có tiềm năng ứng dụng xử lý thuốc nhuộm MB trong nước thải.

Kết luận

Ống nano TiO_2 pha tạp Fe đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt trong dung dịch NaOH 6,0 M. Kết quả cho thấy ion Fe^{3+} có thể chiếm vị trí thay thế cho Ti^{4+} của ống nano TiO_2 do có sự tương đồng về bán kính giữa Fe^{3+} và Ti^{4+}. So với TiO_2 không pha tạp, diện tích bề mặt riêng và các nhóm hydroxyl của ống nano TiO_2 được pha tạp Fe tăng lên trong khi năng lượng vùng cấm giảm nhẹ. Nghiên cứu đã chứng minh có sự tăng cường đáng kể hoạt tính QXT tại tỷ lệ mol pha tạp tối ưu Fe/Ti = 0,5%. Ngoài ra, nghiên cứu động học cho thấy sự phân hủy MB tại nồng độ 30 mg/L trên các ống nano TiO_2 được pha tạp Fe tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 1. Ống nano TiO_2 được pha tạp Fe tại tỷ lệ tối ưu có giá trị k_{app} là $5,64\times10^{-2}$ phút^{-1}.

Tài liệu tham khảo

1. A. Mills, D. Hazafy, J. Parkinson, T. Tuttle, M.G. Hutchings, Dyes and Pigments 88 (2011) 149. https://10.1016/j.dyepig.2010.05.015
2. M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, Applied Catalysis A: General 382 (2010) 322. https://10.1016/j.apcata.2010.05.017
3. O. Carp, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33. https:// 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001

4. M.A. Lopez Zavala, S.A. Lozano Morales, M. Avila-Santos, Heliyon 3 (2017) e00456. https://10.1016/j.heliyon.2017.e00456

5. M. Shahrezaei, S. Habibzadeh, A.A. Babaluo, H. Hosseinkhani, M. Haghighi, A. Hasanzadeh, R. Tahmasebpour, Journal of Experimental Nanoscience 12 (2016) 45. https://10.1080/17458080.2016.1258495

6. S. Zhiming, M. Rui, Z. Xiyu, W. Lina, W. Xiaohuan, Rare Metal Materials and Engineering 46 (2017) 3244. https://10.1016/s1875-5372(18)30037-7

7. J. Yu, Q. Xiang, M. Zhou, Applied Catalysis B: Environmental 90 (2009) 595. https://10.1016/j.apcatb.2009.04.021

8. N.M. A. Ranjitha, M. Thambidurai, D. Velauthapillai, S. Agilan, R. Balasundaraprabhu, Optik 126 (2015) 2491. https://10.1016/j.ijleo.2015.06.022

9. F.O. Kashif Naeem, Physica B 405 (2010) 221. https://10.1016/j.physb.2009.08.060

10. W.W. Wei-Qiang Han, Ding Yi, Zhenxian Liu, Mathew M. Maye, Laura Lewis, Jonathan Hanson, and Oleg Gang, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14339. https://10.1021/jp074381f

11. W. Y. Teoh, R. Amal, L. Ma¨dler, S. E. Pratsinis, Catalysis Today 120 (2007) 203. https://10.1016/j.cattod.2006.07.049

12. C.-C. Tsai, H. Teng, Applied Surface Science 254 (2008) 4912. https://10.1016/j.apsusc.2008.01.140

13. T. Puangpetch, P. Sommakettarin, S. Chavadej, T. Sreethawong, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 12428. https://10.1016/j.ijhydene.2010.08.138

14. S. Sood, A. Umar, S.K. Mehta, S.K. Kansal, J Colloid Interface Sci 450 (2015) 213. 10.1016/j.jcis.2015.03.018

15. X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, Applied Surface Science 258 (2012) 3244. https://10.1016/j.apsusc.2011.11.072

16. T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, D. He, J Hazard Mater 155 (2008) 572. https://10.1016/j.jhazmat.2007.11.106

17. D.-S. Lee, S.-Y. Lee, K.Y. Rhee, S.-J. Park, Current Applied Physics 14 (2014) 415. https://10.1016/j.cap.2013.12.018