

Nghiên cứu chế tạo chất xúc tác quang Nano-Composite Cu₂O/TiO₂ và khảo sát tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu Metyl dacam dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy

Tạ Ngọc Dũng^{1*}, Nguyễn Thị Tuyết Mai^{1*}, Lưu Thị Hồng², Phạm Thanh Mai³, Huỳnh Đăng Chính¹

¹Viện Kỹ thuật hoá học, Trường đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

²Viện Vật liệu xây dựng, 235 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, TP. Hà Nội

³Khoa Xây dựng, Trường đại học Kiến trúc Hà Nội, Km 10, Đường Nguyễn Trãi, Quận Thanh Xuân, TP Hà Nội

TỪ KHOÁ

Chất xúc tác quang
Cấu trúc dị thể
Cu₂O
TiO₂
Cu₂O/TiO₂
Chiếu rọi ánh sáng nhìn thấy

TÓM TẮT

Vật liệu xúc tác quang dị thể nano-composit Cu₂O/TiO₂ được chế tạo theo phương pháp thủy nhiệt. Tỷ lệ mol của Ti⁴⁺ được tính toán thay đổi là 10, 30 và 50 % mol (so với số mol của Cu²⁺) tương ứng. Các phương pháp được sử dụng để nghiên cứu các tính chất của vật liệu bao gồm: XRD, phổ Raman, SEM và phổ UV-Vis rắn. Tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu metyl dacam (MO) của vật liệu chế tạo được khảo sát dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy của đèn Osram (250W). Các mẫu nanocomposit Cu₂O/TiO₂ đều có các tinh thể hình cầu TiO₂ pha anatase, mịn bao quanh các tinh thể khối bát diện Cu₂O. Kích thước của các hạt octahedra ~400-500 nm, Kích thước của hạt TiO₂ <50-80 nm. Khe trống của các mẫu Cu₂O/10%TiO₂, Cu₂O/30%TiO₂ và Cu₂O/50%TiO₂ là tăng dần 2,47, 2,67, 2,82 eV. Các mẫu đều có tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu MO trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Hiệu suất phân hủy MO cao nhất là 92 % sau 40 phút chiếu sáng là của mẫu Cu₂O/10%TiO₂.

KEYWORDS

Photocatalysis
Heterostructure
Cu₂O
TiO₂
Cu₂O/TiO₂
Visible light irradiation

ABSTRACT

Cu₂O/TiO₂ nano-composite heterostructure photocatalysis materials were prepared by hydrothermal method. The molar ratio of Ti⁴⁺ was calculated to vary as 10, 30 and 50 mol.% (compared with Cu²⁺ in moles) respectively. The methods used to investigate the properties of materials include: XRD, Raman shift, SEM and solid UV-Vis spectra. Photocatalytic properties for degradation methyl orange (MO) dye of the fabricated materials were investigated under visible light irradiation by a Osram lamp (250W). The Cu₂O/TiO₂ nanocomposites samples all had of fine, spherical anatase TiO₂ crystals surrounding the octahedral Cu₂O crystals. The size of octahedral particles was ~400-500 nm, the size of TiO₂ particles was <50-80 nm. The band gap of the Cu₂O/10%TiO₂, Cu₂O/30%TiO₂ and Cu₂O/50%TiO₂ samples gradually increased by 2.47, 2.67, 2.82 eV. The samples had photocatalytic properties for MO dye degradation in the visible light region. The highest efficiency for MO degradation was 92% after 40 minutes of illumination that was of Cu₂O/10%TiO₂ samples.

1. Giới thiệu

Hiện nay nhu cầu về công nghệ khắc phục làm giảm ô nhiễm môi trường ngày càng tăng. Để đáp ứng những nhu cầu này thì việc chuyển đổi quang hóa bằng sử dụng năng lượng mặt trời là có tiềm năng lớn. Do bởi mặt trời cung cấp nguồn năng lượng hữu ích, hiệu quả và không cạn kiệt. Trong đó, quang xúc tác dựa trên chất bán dẫn luôn thu hút được sự chú ý như là một công nghệ “xanh” cho việc xử lý làm sạch nguồn nước, làm sạch không khí bằng năng lượng mặt trời [1-3]. Trong số đó, chất bán dẫn TiO₂ đã chứng tỏ được là một chất xúc tác quang tuyệt vời cho sự oxy hóa nhiều chất hữu cơ [4-5]. Tuy nhiên, TiO₂ có nhược điểm là có độ rộng vùng cấm quang

tương đối lớn (3,25 eV) nên chỉ giới hạn những ứng dụng kích thích được ánh sáng ở vùng tử ngoại ($\lambda < 400$ nm). Để khắc phục nhược điểm này, các chất bán dẫn có vùng cấm quang hẹp đã nhận được sự quan tâm cho những nghiên cứu ứng dụng sử dụng được kích thích của nguồn ánh sáng nhìn thấy. Oxit đồng I (Cu₂O) là một trong những chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm hẹp mong muốn (2,17 eV) [6-9], đã được sử dụng cho những ứng dụng làm cảm biến khí, pin mặt trời, quang xúc tác,... Tuy vậy, Cu₂O cũng có những mặt hạn chế nội tại đó là sự hoạt động như những điện cực ngắn mạch, sự tái tổ hợp điện tích nhanh khi có chiếu sáng của các hạt mang điện tích Cu₂O. Đây là yếu tố hạn chế cho việc cải thiện hiệu quả xúc tác quang của Cu₂O. Nhiều tài liệu đã đưa ra các biện pháp để khắc phục những nhược

*Liên hệ tác giả: dung.tangoc@hust.edu.vn

Nhận ngày 15/01/2022, sửa xong ngày 24/02/2022, chấp nhận đăng 26/05/2022

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.04.2022.363>

điểm này như: giảm kích thước hạt nano của các vật liệu đơn pha TiO_2 , Cu_2O , ZnO ...[1,2]; pha tạp vào các vật liệu đơn pha bởi các ion của các kim loại khác [4,5,7]; hoặc chế tạo vật liệu composit gồm sự kết hợp của 2 hoặc 3 vật liệu pha đơn [3,7,8]. Mục tiêu là nhằm làm giảm năng lượng vùng cấm quang (Eg), giảm tối đa sự tái kết hợp điện tích của vật liệu khi có chiếu sáng [1-5,7]. Từ đó có thể sẽ làm tăng hiệu quả xúc tác quang hoặc những ứng dụng quang hóa khác của vật liệu bán dẫn kích thích được ánh sáng trong vùng nhìn thấy.

Với những phân tích trên, trong nghiên cứu này đã tiến hành nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposit Cu_2O/TiO_2 với sự pha tạp của TiO_2 vào Cu_2O ở các tỷ lệ mol là 10, 30 và 50 % theo phương pháp thủy nhiệt. Đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu chế tạo cho phân hủy chất màu hữu cơ metyldacam (MO) dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều ở dạng tinh khiết không cần phải chế hóa bổ sung thêm bao gồm: Đồng sunphat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 99,9 %, AR-China); Natri Sunfit (Na_2SO_3 99,9 %, AR-China); Titanium Tetraisopropoxide ($C_{12}H_{28}O_4Ti$ -TTIP 98 %, Sigma Aldrich); Acetylaceton ($C_5H_8O_2$ 99 %, Sigma-Aldrich); Etanol (C_2H_5OH 99 %, AR-China); nước cất 2 lần.

2.2. Chế tạo vật liệu

Một dung dịch hỗn hợp A gồm: đồng sunphat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,1M và natri Sunfit Na_2SO_3 0,1M được trộn lẫn theo tỉ lệ mol là 1:10, dung dịch hỗn hợp có màu xanh nhạt. Dung dịch hỗn hợp được khuấy trộn đồng đều trên máy khuấy từ ở tốc độ không đổi 250 rpm trong 30 phút và bắt đầu gia nhiệt đến nhiệt độ 90 °C và giữ nhiệt độ ổn định trong 15 phút. Dung dịch hỗn hợp khác là B gồm: titanium tetraisopropoxide, etanol, acetylaceton và nước cất 2 lần (được lấy theo tỷ lệ số mol tương ứng là 1:10:0,3:1) cho khuấy trộn đồng đều trên máy khuấy từ trong 15 phút. Tiếp theo, dung dịch hỗn hợp B được nhỏ từ từ vào dung dịch hỗn hợp A, vẫn tiếp tục gia nhiệt ổn định ở 90°C và đồng thời khuấy đến khi dung dịch có kết tủa màu nâu đỏ nhạt. Hỗn hợp dung dịch được khuấy tiếp tục thêm 15 phút nữa. Để pha tạp với hàm lượng theo tính toán của TiO_2 vào Cu_2O tạo vật liệu nanocomposit $Cu_2O/x\%TiO_2$ thì dung dịch hỗn hợp B ở trên được lấy với số mol của titanium tetraisopropoxide ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) theo 3 tỷ lệ 10 %, 30 % và 50 % so với số mol của đồng sunphat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Cuối cùng, đem các hỗn hợp dung dịch này vào autoclave để thủy nhiệt ở nhiệt độ 170°C trong 12 giờ. Kết tủa thu được sau thủy nhiệt được ly tâm rửa mẫu vài lần với nước cất và etanol, sau đó đem sấy khô ở 100 °C trong 24 giờ. Sản phẩm thu được là các mẫu bột nanocomposit $Cu_2O/x\%TiO_2$ mịn màu nâu đỏ nhạt, được ký hiệu mẫu tương ứng là $Cu_2O/10\%TiO_2$, $Cu_2O/30\%TiO_2$ và $Cu_2O/50\%TiO_2$.

2.3. Các phương pháp đo đặc tính của vật liệu

Các đặc tính của vật liệu được xác định bởi các phương pháp: Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, X'pert Pro (PANalytical) MPD, $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1.54065 \text{ \AA}$), tốc độ quét $0.03^\circ/2s$); phương pháp phổ raman shift (LABRAM-1B, $\lambda_{laser} = 633 \text{ nm}$, công suất laser 6,25 mW, kính hiển vi soi Leica NPLAN L50x/0.50BD); phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM, HITACHI TM4000 Plus); phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis rắn (DRUV-Vis, Jasco V-750) sử dụng quả cầu tích hợp 60 mm (ISV-922), tốc độ quét 200 nm/min; phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis lỏng (Agilent 8453).

2.4. Khảo sát hoạt tính xúc tác quang

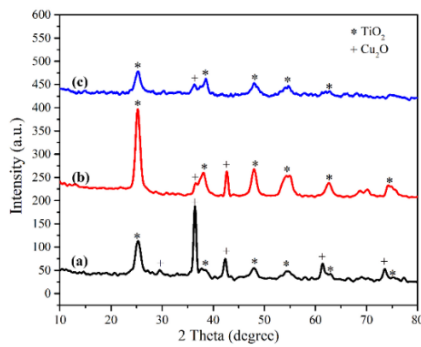
Khảo sát hoạt tính xúc tác quang được tiến hành cho phản ứng phân hủy dung dịch chất màu metyldacam (viết tắt là MO, công thức phân tử $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ và khối lượng phân tử 327,33 g/mol). Mỗi thí nghiệm khảo sát xúc tác quang được thực hiện với: khối lượng chất xúc tác được lấy 0,02g trong 100 mL dung dịch chất màu metyldacam có nồng độ pha sẵn 10 mg/L. Dung dịch H_2O_2 nồng độ 0,028 g/L được sử dụng cho mỗi phản ứng xúc tác quang làm chất trợ xúc tác. Nguồn đèn chiếu ánh sáng nhìn thấy cho phản ứng xúc tác quang được sử dụng là đèn Osram 220V-250W (bước sóng $\lambda \geq 400 \text{ nm}$). Các dung dịch hỗn hợp phản ứng được khuấy tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ- nhả hấp, sau đó được chiếu sáng bởi nguồn đèn Osram trên. Sau mỗi khoảng thời gian chiếu sáng 10 phút, trích ra một lượng dung dịch để đo độ hấp thụ quang trên máy quang phổ Agilent 8453 (bước sóng cực đại của dung dịch MO là $\lambda = 466 \text{ nm}$). Hiệu suất xúc tác quang phân hủy chất màu MO được xác định theo công thức: $H (\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100 (\%)$ (1). Trong đó: C_0 , C lần lượt là nồng độ của chất phản ứng lúc ban đầu và ở thời điểm t (mg/L).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất cấu trúc của vật liệu

Hình 1 là phổ nhiễu xạ XRD của các mẫu vật liệu chế tạo nanocomposit $Cu_2O/10\%TiO_2$ (a), $Cu_2O/30\%TiO_2$ (b) và $Cu_2O/50\%TiO_2$ (c) ($Cu_2O/x\%TiO_2$ ($x = 10, 30$ và 50)). Trên hình phổ XRD cho thấy các mẫu đều có các đỉnh phổ (pic) nhiễu xạ được mở rộng và xuất hiện pic nhiễu xạ ở các vị trí góc nhiễu xạ $2\theta \approx 25,2^\circ, 37,5^\circ, 48,4^\circ, 53,9^\circ, 62,7^\circ$ và 74° tương ứng với họ mặt mạng (101), (004), (200), (105), (204) và (303) của tinh thể TiO_2 pha anatase (theo N° card 21-1272) [1,3-5]. Cường độ pic được tăng lên khi hàm lượng pha tạp TiO_2 tăng từ 10% đến 30% và lại giảm đi khi hàm lượng TiO_2 tăng lên tiếp tục đến 50%. Thêm nữa, mẫu $Cu_2O/10\%TiO_2$ (a) có xuất hiện các pic ở vị trí góc nhiễu xạ $2\theta \approx 29,5^\circ, 36,5^\circ, 42,5^\circ, 62^\circ$ và 73° tương ứng với họ mặt mạng (110), (111), (200), (220) và (311) của tinh thể Cu_2O (theo JCPDS 05-0667) [3,7,9]. Ở mẫu $Cu_2O/30\%TiO_2$ (b) thì số pic nhiễu xạ của Cu_2O giảm đi, chỉ còn ở 2 vị trí góc nhiễu

xạ $2\theta \approx 36,5^\circ$ và $42,5^\circ$ với cường độ pic ở vị trí $36,5^\circ$ giảm mạnh. Ở mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ (c) thì chỉ có 1 pic nhiễu xạ của Cu_2O ở vị trí $2\theta \approx 36,5^\circ$ với cường độ thấp. Ngoài ra, ở các mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/x\%\text{TiO}_2$ ($x=10, 30$ và 50) đều không thấy xuất hiện pic nào có liên quan đến Cu hoặc CuO. Điều này cho thấy là các mẫu vật liệu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/x\%\text{TiO}_2$ chế tạo được ở kích thước tinh thể cỡ nano-mét và chỉ gồm 2 pha tinh thể TiO_2 anata và Cu_2O . Cường độ pic của pha tinh thể TiO_2 anata tăng lên, cường độ pic của pha tinh thể Cu_2O giảm đi khi hàm lượng mol của TiO_2 pha tạp tăng lên 10-50% (so với số mol của Cu_2O) (ký hiệu trên Hình 1: * là pha tinh thể TiO_2 anata; + là pha tinh thể Cu_2O). Áp dụng phương trình Scherrer: $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ (2) ở vị trí pic nhiễu xạ $2\theta \approx 25,2^\circ$ (tương ứng với mặt mạng (101) của TiO_2) và vị trí $2\theta \approx 36,5^\circ$ (tương ứng với mặt mạng (111) của Cu_2O) để tính kích thước tinh thể trung bình của tinh thể TiO_2 và Cu_2O tương ứng trong vật liệu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/x\%\text{TiO}_2$. Kết quả kích thước tinh thể trung bình TiO_2 và Cu_2O của các mẫu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/x\%\text{TiO}_2$ được cho trong Bảng 1.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ XRD của các mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ (a), $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ (b) và $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ (c).

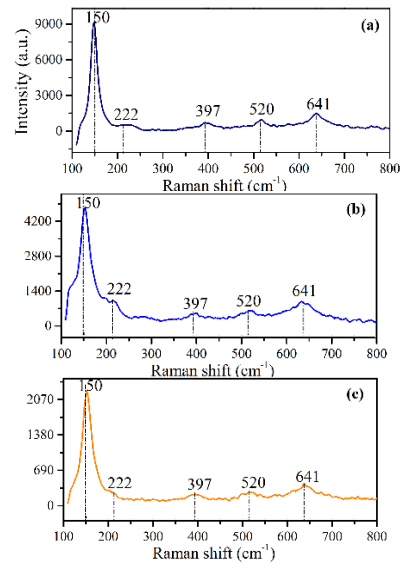
Bảng 1. Kết quả kích thước tinh thể trung bình của các mẫu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/x\%\text{TiO}_2$.

| Mẫu | $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ | $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ | $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ |
|---|--|--|--|
| Kích thước tinh thể TiO_2 anata | 6,4 nm | 6,7 nm | 6,8 nm |
| Kích thước tinh thể Cu_2O | 15,5 nm | 17,5 nm | 17,5 nm |

3.2. Phân tích phổ raman shift

Hình 2 là kết quả phổ raman của các mẫu vật liệu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ (a), $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ (b) và $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ (c). Trên hình phổ raman Hình 2 cho thấy: các mẫu vật liệu chế tạo đều có đỉnh phổ dao động ở các vị trí số sóng 150 cm^{-1} , 220 cm^{-1} , 520 cm^{-1} và 641 cm^{-1} , các vị trí số sóng này đều tương ứng với các dao động $T_{1u}(\text{LO})$, E_u , T_{2g} và $T_{1u}(\text{LO})$ của Cu_2O [6,7]. Thêm nữa, các mẫu cũng đều có dao động ở vị trí số sóng 397 cm^{-1} tương ứng với dao động điển hình B_{1g} của TiO_2 anata [4]. Mặt khác, các dao động ở vị trí số sóng 520 cm^{-1} và 641 cm^{-1} (tương ứng với các kiểu dao động T_{2g} và $T_{1u}(\text{LO})$ của Cu_2O) cũng là

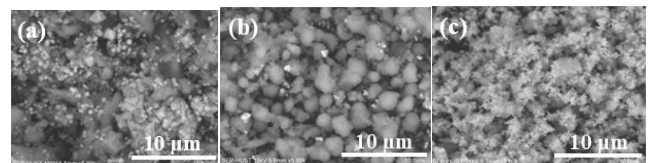
trùng với các dao động kiểu $A_{1g} + B_{1g}$ và E_g tương ứng của TiO_2 anata [4]. Ngoài ra, trên hình phổ raman không thấy xuất hiện dao động sóng nào tương ứng với kiểu dao động của Cu hoặc CuO [6,7]. Điều này có thể cho khẳng định thêm với phân tích phổ XRD ở trên là các mẫu vật liệu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/x\%\text{TiO}_2$ ($x=10, 30$ và 50) chế tạo được cho kết tinh tinh thể ở dạng 2 pha tinh thể TiO_2 anata và Cu_2O .



Hình 2. Phổ raman shift của các mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ (a), $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ (b) và $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ (c).

3.2. Hình thái học bề mặt vật liệu

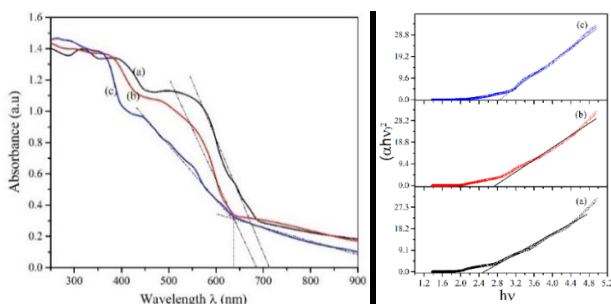
Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu vật liệu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ (a), $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ (b) và $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ (c). Trên Hình 3 cho thấy ở mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ có các hạt tinh thể hình bát diện (octahedra), được cho là các hạt tinh thể Cu_2O [9]. Kích thước của các hạt octahedra cỡ khoảng 400 đến 500 nm. Bao xung quanh các hạt tinh thể octahedra là các hạt dạng hình cầu mịn được cho là hạt tinh thể TiO_2 [1,4-5], với kích thước nhỏ mịn cỡ $<50-80\text{ nm}$. Ở mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ cho thấy là các hạt tinh thể octahedra được bao xung quanh bởi các hạt dạng hình cầu mịn với mật độ dày đặc hơn so với mẫu Cu_2O pha tạp 10 % TiO_2 . Kích cỡ của hạt composit cỡ khoảng 500-1000 nm. Ở mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ cho thấy là các hạt cầu mịn, xốp, được cho là các hạt tinh thể của TiO_2 đã che lấp hoàn toàn các hạt octahedra (được cho là các hạt tinh thể Cu_2O). Kích thước các hạt cầu mịn, xốp này cỡ khoảng $<50-80\text{ nm}$.



Hình 3. Ảnh SEM tương ứng của các mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ (a), $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ (b) và $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ (c).

3.3. Kết quả phổ UV-vis rắn

Phổ hấp thụ UV-vis rắn của các mẫu vật liệu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ (a), $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ (b) và $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ (c) được thể hiện ở Hình 4. Hình phổ hấp thụ của các mẫu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/x\%\text{TiO}_2$ cho thấy đều có bờ hấp thụ được mở rộng về vùng ánh sáng nhìn thấy với bước sóng $\lambda \approx 640-720$ nm. Mẫu nanocomposit Cu_2O với hàm lượng pha tạp TiO_2 tăng lên 10-50% thì bờ hấp thụ càng được mở rộng nhiều hơn về vùng ánh sáng nhìn thấy ($\lambda \approx 720$ nm). Với đặc tính làm mở rộng bờ hấp thụ của vật liệu bán dẫn (như TiO_2 đơn pha với $\lambda \leq 380$ nm chỉ hấp thụ ánh sáng tử ngoại [1,4-5]) về vùng ánh sáng nhìn thấy sẽ tạo khả năng các mẫu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ chế tạo có tính chất xúc tác quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu vật liệu được xác định dựa trên đồ thị quan hệ theo phương trình Taus (Hình 4): $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$ (3).



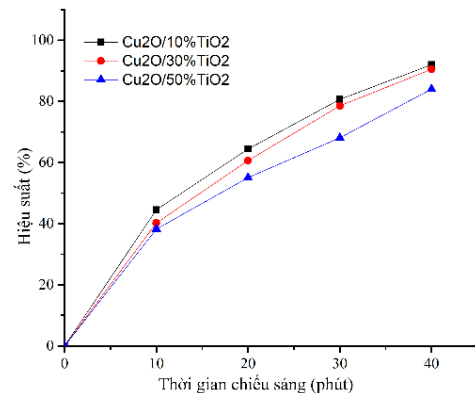
Hình 4. Phổ hấp thụ UV-Vis rắn của mẫu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ (a), $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ (b), $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ (c) và đồ thị quan hệ theo phương trình Taus của $(\alpha h\nu)^2$ với năng lượng $h\nu$.

Trong đó: B là hằng số, $h\nu$ là năng lượng của photon, α là hệ số hấp thụ [4,8]. Năng lượng vùng cấm quang (E_g) được lấy là giao điểm của đường tiếp tuyến với đoạn tuyến tính nhất của đồ thị $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ với trục năng lượng $h\nu$. Theo đồ thị quan hệ $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ xác định được E_g của các mẫu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ và $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ tương ứng là: 2,47 eV, 2,67 eV và 2,82 eV. Như vậy, có thể thấy với hàm lượng TiO_2 pha tạp vào Cu_2O tăng lên (10-50%) thì năng lượng vùng cấm quang cũng tăng lên (2,47-2,82 eV), giá trị E_g của vật liệu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/x\%\text{TiO}_2$ là lớn hơn E_g của Cu_2O tinh khiết và nhỏ hơn E_g của TiO_2 tinh khiết ($E_{g\text{Cu}_2\text{O}} \approx 2,17$ eV; $E_{g\text{TiO}_2} \approx 3,25$ eV) [1,4,5,7,9].

3.4. Khảo sát tính chất xúc tác quang

Đồ thị khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy dung dịch chất màu metyldacam (MO) của các mẫu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ (a), $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ (b) và $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ (c) được thể hiện ở Hình 5. Trên đồ thị khảo sát Hình 5 cho thấy, sau 40 phút chiếu ánh sáng nhìn thấy của đèn Osram 250W: mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ làm giảm màu dung dịch MO nhiều nhất và đạt hiệu suất phân hủy

chất màu MO là 92 %; mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ đạt hiệu suất phân hủy 90,5 %; mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ đạt hiệu suất phân hủy 84 %. So sánh với mẫu TiO_2 tinh khiết thì không làm phân hủy được chất màu trong vùng ánh sáng nhìn thấy [1,4,5]. Như vậy, với sự pha tạp hàm lượng nhất định TiO_2 vào Cu_2O để tạo nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/x\%\text{TiO}_2$ đã làm giảm được năng lượng vùng cấm $E_g \approx 2,47-2,82$ eV và làm cải thiện được tính chất xúc tác quang làm phân hủy chất màu MO kích thích được ở vùng ánh sáng nhìn thấy ($\lambda \geq 400$ nm).



Hình 5. Đồ thị hiệu suất xúc tác quang phân hủy chất màu metyldacam (MO) của các mẫu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$ (a), $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ (b), $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ (c) dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy.

4. Kết luận

Đã tổng hợp được các mẫu vật liệu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ và $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ bằng phương pháp thủy nhiệt. Các nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/x\%\text{TiO}_2$ đều do các hạt tinh thể TiO_2 anata dạng hình cầu mịn, xếp bao xung quang các hạt tinh thể Cu_2O octahedra. Kích thước của các hạt octahedra cỡ $\sim 400-500$ nm, kích thước các hạt nhỏ mịn TiO_2 cỡ $< 50-80$ nm. Khi hàm lượng pha tạp TiO_2 càng tăng 10-50% thì mật độ các hạt dạng hình cầu mịn bao xung quanh các hạt tinh thể octahedra càng dày đặc hơn. Kích thước của hạt nanocomposit cũng tăng lên cỡ $\sim 500-1000$ nm. Năng lượng vùng cấm quang E_g của các mẫu nanocomposit $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}/30\%\text{TiO}_2$ và $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$ tăng dần 2,47 eV, 2,67 eV và 2,82 eV, nhưng vẫn nhỏ hơn E_g của TiO_2 tinh khiết (3,25eV) và lớn hơn E_g của Cu_2O tinh khiết (2,17 eV). Các mẫu nanocomposit đều có tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu MO trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Hiệu suất phân hủy chất màu MO đạt cao nhất là 92 % sau 40 phút chiếu sáng là của mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/10\%\text{TiO}_2$. Hiệu suất phân hủy chất màu MO thấp nhất là 84 % là của mẫu $\text{Cu}_2\text{O}/50\%\text{TiO}_2$.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Diana V.W., Qing C.X., Mahasin A.S., Kok H.L., Tuti M.L., Timothy T.Y.T. - Experimental and theoretical studies of Fe-doped TiO_2 films prepared by peroxo sol-gel method, Appl. Catal. A: General 401 (2011) 98-105. Doi: 10.1016/j.apcata.2011.05.003.

- [2]. Dong G., Zhang Y., Pan Q., Qiu J. - A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties, *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Reviews* 20 (2014) 33-50. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002>.
- [3]. Lei H., Feng P., Hongjuan W., Hao Y., Zhong L. - Preparation and characterization of Cu₂O/TiO₂ nano-nano heterostructure photocatalysts, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1839-1843. Doi:10.1016/j.catcom.2009.06.011.
- [4]. Ibram G., Polkampally P.K., Ibram A., Jordan M.S., Mantripragada R., Neha Y.H., Gade P., Govindan S. - Preparation and characterization of Cu-doped TiO₂ materials for electrochemical, photoelectrochemical and photocatalytic application, *Appl. Surf. Sci.* 293 (2014) 229-247. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.140>.
- [5]. Kais E., Atef A., Stefano L., Latifa B., Elio G., Mohamed K. - Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped TiO₂ nanoparticles and films and their performance for photocurrent response under UV illumination, *J. Alloys and Compounds* 541 (2012) 421-427. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.010>.
- [6]. Deng Y., Handoko A.D., Du Y., Xi S., and Yeo B.S. - In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of CuIII Oxides as Catalytically Active Species, *ACS Catal.* 6 (2016) 2473-2481. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00205>.
- [7]. Kardarian K., Nunes D., Sberna P.M., Ginsburg A., Keller D.A., Pinto J.V., Deuermeier J., Anderson A.Y., Zaban A., Martins R., Fortunato E. - Effect of Mg doping on Cu₂O thin films and their behavior on the TiO₂/Cu₂O heterojunction solar cells, *Solar Ener. Mater. & Solar Cells* 147 (2016) 27-36. <http://dx.doi:10.1016/j.solmat.2015.11.041>.
- [8]. Paul D.R., Gautam S., Panchal P., Nehra S.P., Choudhary P., Sharma A. - ZnO-Modified g-C₃N₄: A Potential Photocatalyst for Environmental Application, *Amer. Chem. Soci. Omega* 5 (2020) 3828-3838. Doi: 10.1021/acsomega.9b02688.
- [9]. Khan M.A., Ullah M., Iqbal T., Mahmood H., Khan A.A., Shafique M., Majid A., Ahmed A., Khan N.A. - Surfactant Assisted Synthesis of Cuprous Oxide (Cu₂O) Nanoparticles via Solvothermal Process, *Nanosci. Nanotechnol. Research* 3(1) (2015) 16-22. Doi:10.12691/nnr-3-1-3.