

# Khảo sát đặc tính cấu trúc và khả năng quang xúc tác của vật liệu nano dạng thanh TNTs/TiO<sub>2</sub>, 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> so sánh với Degussa P25

Phạm Thanh Mai<sup>1</sup>, Nguyễn Dương Định<sup>2</sup>, Tạ Ngọc Dũng<sup>2\*</sup>, Huỳnh Đăng Chính<sup>2</sup>, Lưu Thị Hồng<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Khoa Xây dựng, Trường Đại học Kiến Trúc Hà Nội, Km 10, Đường Nguyễn Trãi, Quận Thanh Xuân, TP Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Kỹ thuật Hóa Học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, TP. Hà Nội

<sup>3</sup>Viện Vật liệu Xây dựng, 235 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, TP. Hà Nội

## TỪ KHÓA

Chất bán dẫn TiO<sub>2</sub>  
Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>  
gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> thanh nano  
Sợi nano  
Chiếu xạ ánh sáng mặt trời

## TÓM TẮT

Các vật liệu Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> và 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (TNTs/TiO<sub>2</sub> và 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub>) được tổng hợp từ nguyên liệu đầu Degussa P25 (TiO<sub>2</sub>). Vật liệu đã được khảo sát đặc tính cấu trúc theo các phương pháp XRD, SEM, EDX và phổ UV-vis. Tính chất xúc tác quang cũng đã được khảo sát cho phân hủy chất màu metylen xanh (MB) dưới chiếu xạ bởi ánh sáng mặt trời. Các vật liệu TNTs/TiO<sub>2</sub> và 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> được cho thấy là có hình dạng hạt tinh thể ở dạng thanh nano với chiều dài thanh ~5-10 μm và chiều rộng thanh ~80-100 nm. Degussa P25 thương mại có hình dạng hạt tinh thể hình cầu với kích thước 40-60 nm, được sử dụng làm mẫu so sánh. Vật liệu pha tạp 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> có kích thước tinh thể trung bình (d<sub>TiO<sub>2</sub>anata</sub> = 5,02 nm; d<sub>TNTs</sub> = 14,53 nm) nhỏ hơn vật liệu không pha tạp TNTs/TiO<sub>2</sub>. Năng lượng khe trống của 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> (E<sub>g</sub> = 3,12 eV) cũng được giảm nhỏ hơn so với vật liệu TNTs/TiO<sub>2</sub> (E<sub>g</sub> = 3,21 eV). Hiệu quả xúc tác quang của 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> làm phân hủy chất màu metylen xanh (MB) dưới chiếu xạ ánh sáng mặt trời đạt được cao nhất (78,8 %) so với vật liệu không pha tạp TNTs/TiO<sub>2</sub> và vật liệu so sánh Degussa P25 (đạt hiệu suất tương ứng là 42,6 % và 28 %).

## KEYWORDS

TiO<sub>2</sub> Semiconductor  
Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>  
gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> nanorods  
Nanofibers  
Sunlight Irradiation

## ABSTRACT

The Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (TNTs/TiO<sub>2</sub> and 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub>) were synthesized from the Degussa P25 (TiO<sub>2</sub>) commercial material. The material's structural properties were investigated by methods such as XRD, SEM, EDX and UV-vis spectra. Their photocatalytic properties have also been investigated for the degradation of methylene blue (MB) dye under sunlight irradiation. The TNTs/TiO<sub>2</sub> and 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> materials were shown to have a crystalline grain shape in the form of nanorods with bar length ~5-10 μm and bar width ~80-100 nm. The commercial Degussa P25 has a spherical crystalline grain shape with a size of 40-60 nm used as a comparison sample. The average crystal size of the 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> sample (d<sub>TiO<sub>2</sub>anata</sub> = 5.02 nm; d<sub>TNTs</sub> = 14.53 nm) was smaller than that of the TNTs/TiO<sub>2</sub> undoped samples. The gap band energy of 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> sample (E<sub>g</sub> = 3.12 eV) was also reduced smaller than that of TNTs/TiO<sub>2</sub> sample (E<sub>g</sub> = 3.21 eV). The photocatalytic efficiency of 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> sample for degradate methylene blue (MB) dye under sunlight irradiation was the highest (78.8%) compared with the TNTs/TiO<sub>2</sub> undoped sample and the commercial Degussa P25 sample (42.6% and 28%, respectively).

## 1. Giới thiệu

TiO<sub>2</sub> đã được biết đến là chất bán dẫn với khe trống rộng (E<sub>g</sub> ≈ 3,2 eV đối với TiO<sub>2</sub> dạng anata và E<sub>g</sub> ≈ 3,0 eV đối với TiO<sub>2</sub> dạng rutin). Chất bán dẫn TiO<sub>2</sub> có nhiều ưu điểm nổi trội như hoạt tính xúc tác quang tốt, không có độc tính, bền về mặt hóa học và sinh học, giá thành rẻ,... TiO<sub>2</sub> được nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực ứng dụng rộng làm pin mặt trời màng mỏng, tế bào quang điện, sensor khí, vật liệu tự làm sạch, vật liệu chống sương mù, vật liệu cho xử lý môi

trường làm sạch nguồn nước thải... [1-3]. Tuy nhiên, mặt hạn chế của vật liệu TiO<sub>2</sub> là: khe trống rộng nên chỉ thực hiện các phản ứng quang hóa trong vùng tử ngoại; tốc độ tái kết hợp cặp điện tử- lỗ trống (e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>) quang sinh trong phản ứng quang hóa là nhanh nên đã làm giảm rõ rệt hiệu suất phản ứng; hình dạng hạt tinh thể của TiO<sub>2</sub> chế tạo được từ các phương pháp truyền thống thì đa số chỉ ở dạng hạt hình cầu nano, khó để thực hiện việc điều chỉnh được các hạng hạt tinh thể hình que, sợi, thanh, râu hay hình hoa nano... mà những hình dạng hạt tinh thể biến dạng này của vật liệu đã được xác nhận

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

Nhận ngày 13/11/2021, sửa xong ngày 03/01/2022, chấp nhận đăng 08/09/2022

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.05.2022.409>

là một trong những biện pháp làm giảm tốc độ tái kết hợp cặp  $e^-$ ,  $h^+$  quang sinh. Do đó cũng là một trong những biện pháp để làm tăng cao hơn hiệu suất phản ứng quang hóa của vật liệu [1,2,4-7].

Gần đây, nhiều nghiên cứu đã chú ý đến hệ vật liệu nano  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  (TNTs) làm vật liệu ghép trong những ứng dụng của vật liệu có phản ứng quang hóa. Vật liệu  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  có khe trống rộng ( $E_{g(\text{gián tiếp})} \approx 3,61 \text{ eV}$ ,  $E_{g(\text{trực tiếp})} \approx 3,88 \text{ eV}$ ). Tuy nhiên, ưu điểm của vật liệu là dễ dàng để chế tạo được ở dạng hạt tinh thể dạng sợi hoặc thanh nano [7-9]. Do vậy, việc nghiên cứu để chế tạo vật liệu ghép nano  $\text{Na}_2\text{TiO}_3/\text{TiO}_2$  (TNTs/ $\text{TiO}_2$ ) hoặc pha tạp thêm với loại vật liệu có khe trống hẹp như  $\text{gC}_3\text{N}_4$  ( $E_g \approx 2,7 \text{ eV}$ ) sẽ là hy vọng có cơ sở để làm giảm được khe trống rộng của vật liệu ban đầu, làm kéo dài được thời gian sống của cặp  $e^-$ ,  $h^+$  quang sinh. Dẫn đến nâng cao được hiệu suất trong các phản ứng quang hóa của vật liệu [4-9].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày “Khảo sát đặc tính cấu trúc và tính chất xúc tác quang của vật liệu thanh nano 5% $\text{gC}_3\text{N}_4$ -TNTs/ $\text{TiO}_2$ , TNTs/ $\text{TiO}_2$  và vật liệu Degussa P25 Titan dioxide thương mại ( $\text{TiO}_2\text{P25}$ ) trong phân hủy metylen xanh (MB) dưới chiếu xạ ánh sáng mặt trời”.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng: Urea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \geq 46,3 \%$ , AR-Vietnam); Thiourea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CS} \geq 99 \%$ , AR- China); Natri hidroxit ( $\text{NaOH} \geq 90 \%$ , AR- China); Degussa P25 Titan dioxide thương mại ( $\text{TiO}_2\text{P25} \geq 99,9 \%$ , -Đức); nước cất 2 lần.

### 2.2. Quy trình thực nghiệm

Chế tạo vật liệu thanh nano TNTs/ $\text{TiO}_2$  và 5% $\text{gC}_3\text{N}_4$ -TNTs/ $\text{TiO}_2$ : Hòa tan đều 0,01 mol bột thương mại Degussa Titan dioxide ( $\text{TiO}_2\text{P25}$ ) vào 100 mL dung dịch NaOH 10M trên máy khuấy từ tốc độ 250 rpm trong 10 phút. Thêm tiếp vào dung dịch hỗn hợp này một lượng là 5% mol bột nano  $\text{gC}_3\text{N}_4$ , được tính so với số mol của  $\text{Ti}^{4+}$  (bột nano  $\text{gC}_3\text{N}_4$  được chế tạo theo phần nghiên cứu của chúng tôi bởi phương pháp nung hỗn hợp Urea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) và Thiourea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ) ở tỷ lệ mol 1:1 tại 500°C trong 2 giờ, và đã được trình bày kỹ hơn ở báo cáo trước của chúng tôi). Dung dịch hỗn hợp sau đó để khuấy đồng đều thêm 10 phút nữa rồi cho chuyển vào bình thủy nhiệt và đặt ở chế độ thủy nhiệt 150°C trong 24 giờ. Bột nhào thu được sau thủy nhiệt đem rửa sạch bằng ly tâm nhiều lần với nước cất 2 lần đến điểm đo pH=7. Bột sạch sau rửa ly tâm được đem sấy 90°C qua đêm. Sản phẩm mẫu thu được là bột màu trắng sạch mịn với ký hiệu mẫu là 5% $\text{gC}_3\text{N}_4$ -TNTs/ $\text{TiO}_2$ .

Mẫu vật liệu TNTs/ $\text{TiO}_2$  được chế tạo hoàn toàn tương tự như quy trình trên nhưng không cho bổ sung thêm bột nano  $\text{gC}_3\text{N}_4$ . Mẫu bột thương mại Degussa Titan dioxide ( $\text{TiO}_2\text{P25}$ ) cũng được sử dụng làm mẫu so sánh trong phần khảo sát này. Các mẫu vật liệu chế tạo TNTs/ $\text{TiO}_2$ , 5% $\text{gC}_3\text{N}_4$ -TNTs/ $\text{TiO}_2$  và mẫu so sánh  $\text{TiO}_2\text{P25}$  được

khảo sát các đặc tính cấu trúc và tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu hữu cơ dưới chiếu xạ bởi ánh sáng mặt trời.

+ Phép đo các đặc tính của vật liệu khảo sát gồm: Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, X'pert Pro (PANalytical), tia bức xạ  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54065 \text{ \AA}$ ), tốc độ quét 0.03°/2s, góc quét  $2\theta \approx 25-75^\circ$ ); phương pháp hiển vi điện tử quét/ phổ tán xạ năng lượng EDX (SEM/EDX, HITACHI TM4000 Plus); phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis rắn (DRUV-Vis, Jasco V-750) với sử dụng quả cầu tích hợp 60 mm (ISV-922), tốc độ quét 200 nm/min. Phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis lỏng thực hiện trên thiết bị 8453 UV-Visible Spectrophotometer (Agilent 8453).

### 2.3. Khảo sát tính chất xúc tác quang

Tính chất xúc tác quang của các mẫu vật liệu khảo sát TNTs/ $\text{TiO}_2$ , 5% $\text{gC}_3\text{N}_4$ -TNTs/ $\text{TiO}_2$  và mẫu so sánh  $\text{TiO}_2\text{P25}$  đã được làm thực nghiệm bằng phản ứng phân hủy dung dịch chất màu metylen xanh (MB -công thức phân tử là  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Tiến hành chuẩn bị 3 cốc thủy tinh pyrex 100 mL. Mỗi cốc thủy tinh được lấy vào chính xác 0,015g mẫu bột vật liệu (TNTs/ $\text{TiO}_2$ , 5% $\text{gC}_3\text{N}_4$ -TNTs/ $\text{TiO}_2$  và  $\text{TiO}_2\text{P25}$ ). Tiếp theo, thêm vào mỗi cốc thủy tinh đó 50mL dung dịch chất màu metylen xanh (MB), bổ sung thêm 0,028  $\text{gL}^{-1}$  của dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Các dung dịch hỗn hợp này cho khuấy tới 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ-nhả hấp. Sau đó, dung dịch hỗn hợp được đem khuấy dưới chiếu xạ bởi ánh sáng mặt trời (thực nghiệm khảo sát được tiến hành trong ngày nắng nhiều). Sau mỗi khoảng thời gian chiếu sáng mặt trời 10 phút, dung dịch được trích ra 2 mL, đem li tâm lọc lấy dung dịch trong, sau đó đem đo độ hấp thụ trên máy quang phổ Agilent 8453 (tại bước sóng cực đại của dung dịch MB là  $\lambda = 660 \text{ nm}$ ). Hiệu suất xúc tác quang phân hủy dung dịch chất màu MB được xác định theo công thức (1):

$$H (\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100 (\%) \quad (1)$$

Với  $C_0$ , C lần lượt là nồng độ của chất phản ứng lúc ban đầu và ở thời điểm t (mg/L).

## 3. Kết quả thực nghiệm

### 3.1. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD)

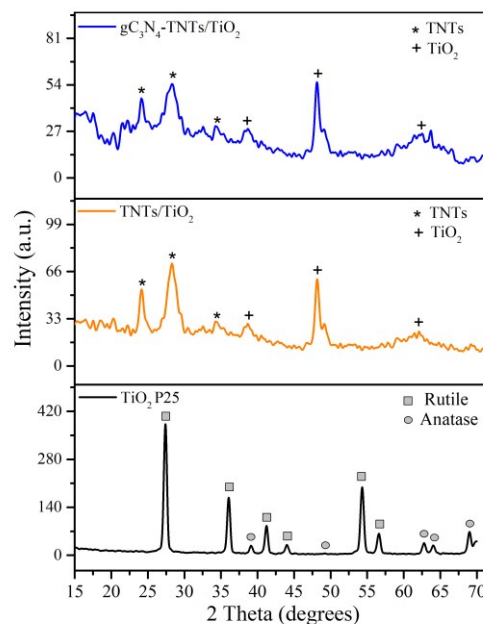
Hình 1 thể hiện kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu TNTs/ $\text{TiO}_2$ , 5% $\text{gC}_3\text{N}_4$ -TNTs/ $\text{TiO}_2$  và mẫu so sánh  $\text{TiO}_2\text{P25}$ . Trên hình phổ XRD có thể thấy: mẫu TNTs/ $\text{TiO}_2$  và 5% $\text{gC}_3\text{N}_4$ - TNTs/ $\text{TiO}_2$  đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ (pic nhiễu xạ) ở các vị trí góc nhiễu xạ  $2\theta \approx 23,5^\circ$ ,  $28,2^\circ$ ,  $34,2^\circ$  tương ứng với các họ mặt mạng tinh thể (211), (310), (321) của pha tinh thể  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  (ký hiệu là: TNTs) [8-9]. Thêm đó, các mẫu TNTs/ $\text{TiO}_2$  và 5% $\text{gC}_3\text{N}_4$ - TNTs/ $\text{TiO}_2$  còn có các pic nhiễu xạ ở các vị trí góc nhiễu xạ  $2\theta \approx 38,2^\circ$ ,  $48,3^\circ$ ,  $62,5^\circ$  tương ứng với các họ mặt mạng tinh thể (112), (200), (204) của pha tinh thể  $\text{TiO}_2$  anatata [2-5] (trên phổ XRD của hai mẫu TNTs/ $\text{TiO}_2$  và  $\text{gC}_3\text{N}_4$ -TNTs/ $\text{TiO}_2$  được ký hiệu: (\*) là pic của pha tinh thể  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ; (+) là pic của pha tinh thể  $\text{TiO}_2$  anatata (A)). Ngoài ra, trên hình phổ XRD của mẫu  $\text{gC}_3\text{N}_4$ -TNTs/ $\text{TiO}_2$  không quan sát thấy có pic đặc trưng của

$gC_3N_4$ , điều này có thể là do sự pha tạp 5% của  $gC_3N_4$  vào vật liệu TNTs/ $TiO_2$  được cho là lượng pha tạp nhỏ. Các mẫu TNTs/ $TiO_2$  và  $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$  cũng không quan sát thấy các pic của Ti hay Na, điều này cho thấy là mẫu vật liệu TNTs/ $TiO_2$  và  $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$  chế tạo được tồn tại ở hai pha tinh thể  $Na_2TiO_3$  (TNTs) và  $TiO_2$  dạng anata. Phổ nhiễu xạ của mẫu so sánh  $TiO_2$ P25 cho thấy là tồn tại ở hai pha tinh thể  $TiO_2$  anata và rutin (ký hiệu vị trí pic trên phổ XRD mẫu  $TiO_2$ P25 là:  $TiO_2$  anata (A);  $TiO_2$  rutin(R)).

Áp dụng phương pháp Debye-Scherrer [3] dựa vào độ bán mở rộng vạch (FWHM  $-\beta$ ) của pic có cường độ mạnh nhất cho mỗi pha tinh thể từ phổ XRD, tính được kích thước tinh thể trung bình của các mẫu 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$ , TNTs/ $TiO_2$  và mẫu so sánh  $TiO_2$ P25. Kết quả tính được thể hiện ở Bảng 1.

Theo kết quả tính toán nhận được ở Bảng 1 cho thấy: các mẫu vật liệu chế tạo 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$ , TNTs/ $TiO_2$  và mẫu so sánh  $TiO_2$ P25 đều có kích thước tinh thể trung bình cỡ nano-mét; mẫu 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$  có kích thước tinh thể trung bình của 2 pha tinh thể  $TiO_2$  anata ( $d_{TiO_2anata} = 5,02$  nm) và TNTs ( $d_{TNTs} = 14,53$  nm) đều tương ứng nhỏ hơn so với mẫu TNTs/ $TiO_2$  ( $d_{TiO_2anata} = 5,8$  nm và  $d_{TNTs} = 18,36$  nm). Điều này có thể được giải thích là do có sự pha tạp thêm 5%  $gC_3N_4$  đã làm ngăn cản sự phát triển lớn lên các tinh thể, dẫn đến làm giảm được kích thước tinh thể của vật liệu được pha tạp hơn so với vật liệu không pha tạp [4-6]. Việc làm giảm được kích thước tinh thể trung bình của vật liệu đã được cho là một trong những lợi thế làm nâng cao hiệu quả xúc tác quang

trong phân hủy chất màu, ứng dụng trong lĩnh vực xử lý nước thải công nghiệp [2-5].



**Hình 1.** Phổ XRD của các mẫu thanh nano 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$ , TNTs/ $TiO_2$  và mẫu so sánh  $TiO_2$ P25.

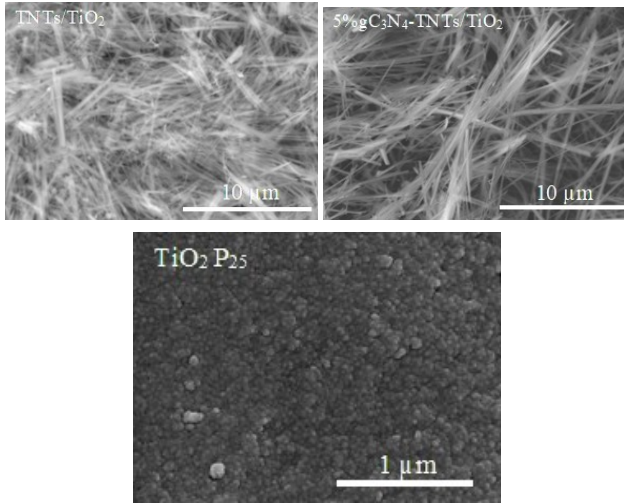
**Bảng 1.** Vị trí pic tương ứng với cường độ mạnh nhất của mỗi pha tinh thể từ phổ XRD,  $d_{hkl}$  và kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$ , TNTs/ $TiO_2$  và mẫu so sánh  $TiO_2$ P25.

| Mẫu vật liệu                | Vị trí 2θ của pic cường độ mạnh nhất từ phổ XRD |                           |                           | $\beta_{(310)}$ | $\beta_{(200)}$ | $\beta_{(110)}$ | Kích thước tinh thể trung bình (nm) |                    |                    |
|-----------------------------|---|---------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|
|                             | vị trí (310) ( $Na_2TiO_3$ )                    | vị trí (200) ( $TiO_2$ A) | vị trí (110) ( $TiO_2$ R) |                 |                 |                 | tinh thể $Na_2TiO_3$ (TNTs)         | tinh thể $TiO_2$ A | tinh thể $TiO_2$ R |
| 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$ | 28,32   | 48,2                      | -                         | 1,8             | 0,82            | -               | 5,02                                | 14,53              | -                  |
| TNTs/ $TiO_2$               | 28,3  | 48,25                     | -                         | 1,56            | 0,65            | -               | 5,8                                 | 18,36              | -                  |
| $TiO_2$ P25                 | -   | -                         | 27,35                     | -               | -               | 0,5             | -                                   | -                  | 15,42              |

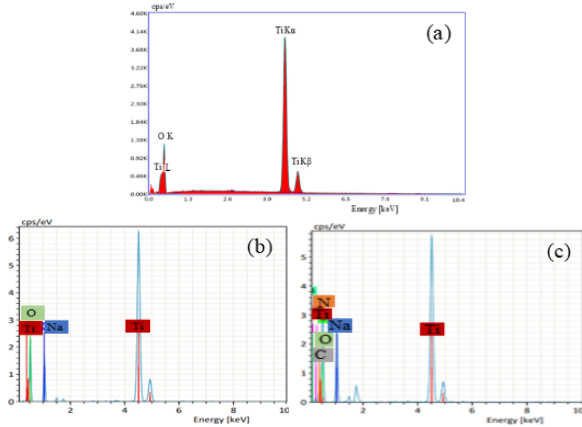
**3.2. Kết quả hiển vi điện tử quét (SEM)**

+ Kết quả hiển vi điện tử quét (SEM): Hình 2 là kết quả hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu vật liệu TNTs/ $TiO_2$ , 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$  và mẫu so sánh  $TiO_2$ P25. Trên hình SEM cho thấy các mẫu TNTs/ $TiO_2$  và 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$  đều có cấu trúc tinh thể dạng thanh nano dài và mảnh, với kích thước chiều dài thanh cỡ khoảng 5-10  $\mu m$ , kích thước rộng của thanh cỡ 80-100 nm. Tuy nhiên, có thể quan sát thấy ở mẫu 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$  có sự phân bố của các thanh nano được định hướng hơn, đồng đều hơn và độ xấp cao hơn. Ở mẫu so sánh  $TiO_2$ P25 cho thấy là hình dáng hạt tinh thể dạng hình cầu, xếp khít nhau và được phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt vật liệu, kích thước hạt hình cầu cỡ khoảng 40-60 nm.

+ Kết quả phổ tán xạ năng lượng (EDX): Phổ tán xạ năng lượng của mẫu so sánh  $TiO_2$ P25 (a) và các mẫu vật liệu chế tạo TNTs/ $TiO_2$  (b), 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$  (c) được thể hiện trên Hình 3(a,b,c). Trên Hình 3a là phổ EDX của mẫu so sánh  $TiO_2$ P25 cho quan sát thấy là chỉ gồm có pic của các nguyên tố Ti ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ , L) và O (L), thuộc thành phần các nguyên tố của vật liệu  $TiO_2$ . Trên Hình 3b là phổ EDX của mẫu TNTs/ $TiO_2$  cho quan sát thấy là gồm các pic của các nguyên tố Na, Ti và O, thuộc thành phần các nguyên tố của 2 pha tinh thể  $TiO_2$  và  $Na_2TiO_3$ (TNTs). Trên Hình 3c là phổ EDX của mẫu 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$  cho quan sát thấy là ngoài pic của các nguyên tố Na, Ti và O thì còn có thêm pic của các nguyên tố C và N. Điều này cho thấy, mẫu vật liệu chế tạo 5% $gC_3N_4$ -TNTs/ $TiO_2$  là có thành phần các nguyên tố của các pha tinh thể  $TiO_2$ ,  $Na_2TiO_3$ (TNTs) và  $gC_3N_4$ .



**Hình 2.** Hình vi điện tử quét của các mẫu thanh nano 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub>, TNTs/TiO<sub>2</sub> và mẫu so sánh TiO<sub>2</sub>P25.



**Hình 3.** Phổ tán xạ năng lượng EDX của mẫu TiO<sub>2</sub>P25 (a), mẫu TNTs/TiO<sub>2</sub> (b) và mẫu 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> (c)

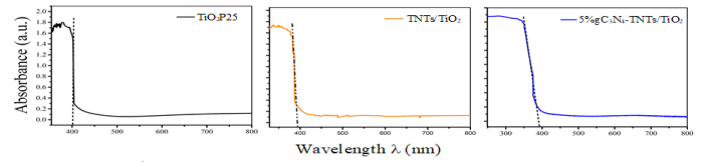
**3.3. Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis**

Hình 4 là phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu so sánh TiO<sub>2</sub>P25 và các mẫu vật liệu TNTs/TiO<sub>2</sub>, 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub>. Trên phổ hấp thụ UV-vis Hình 4 cho thấy, mẫu so sánh TiO<sub>2</sub>P25 có bờ hấp thụ nằm trong vùng bước sóng tử ngoại gần ( $\lambda \leq 400$  nm). Mẫu TNTs/TiO<sub>2</sub> và mẫu 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> cũng có bờ hấp thụ nằm trong vùng bước sóng tử ngoại gần ( $\lambda \leq 396-398$  nm). Phổ hấp thụ UV-vis rắn của các mẫu TiO<sub>2</sub>P25 và TNTs/TiO<sub>2</sub>, 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> đo được ở thực nghiệm này là phù hợp với các tài liệu [2,3,5,9].

Năng lượng vùng cấm Eg của các mẫu vật liệu được xác định bằng áp dụng công thức (2) [2].

$$Eg = \frac{1239.5}{\lambda} \tag{2}$$

Trong đó, bước sóng  $\lambda$  trong công thức được xác định là giao điểm của đường tiếp tuyến với bờ hấp thụ mở rộng từ phổ UV-vis với trục hoành (trục  $\lambda$ ). Kết quả xác định giá trị năng lượng vùng cấm Eg của các mẫu vật liệu được thể hiện ở Bảng 2.



**Hình 4.** Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu so sánh TiO<sub>2</sub>P25 và các mẫu thanh nano TNTs/TiO<sub>2</sub>, 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub>.

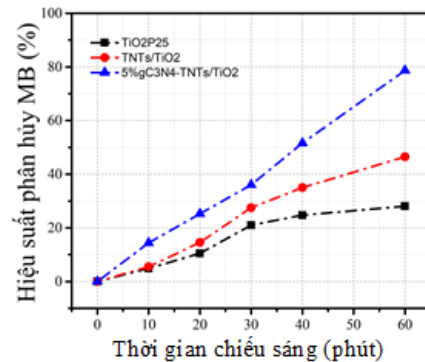
**Bảng 2.** Năng lượng vùng cấm Eg của mẫu so sánh TiO<sub>2</sub>P25 và các mẫu TNTs/TiO<sub>2</sub>, 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub>.

| Mẫu vật liệu           | TiO <sub>2</sub> P25 | TNTs/TiO <sub>2</sub> | 5%gC <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -TNTs/TiO <sub>2</sub> |
|------------------------|----------------------|-----------------------|---|
| Giá trị $\lambda$ (nm) | 400                  | 396                   | 398   |
| Eg (eV)                | 3,09                 | 3,21                  | 3,12  |

Theo kết quả tính toán giá trị Eg ở Bảng 1 cho nhận xét: Mẫu TiO<sub>2</sub>P25 có giá trị năng lượng vùng cấm Eg  $\approx 3,09$  eV là phù hợp theo các tài liệu tham khảo [2,5]. Mặt khác cũng cho thấy, giữa phương pháp tính giá trị năng lượng vùng cấm Eg theo công thức (1) và phương pháp tính giá trị năng lượng vùng cấm Eg theo hàm Taus là có sự lệch nhau, nhưng độ lệch giá trị tính toán này nằm trong phạm vi chấp nhận được [2,9]. Mẫu vật liệu có sự pha tạp thêm 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub>) đã làm thu hẹp được năng lượng vùng cấm Eg hơn so với vật liệu không pha tạp TNTs/TiO<sub>2</sub>.

**3.4. Kết quả khảo sát tính chất xúc tác quang**

Hình 5 là đồ thị khảo sát hiệu suất xúc tác quang phân hủy dung dịch chất màu xanh metylen (MB) của các mẫu vật liệu TNTs/TiO<sub>2</sub>, 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> và mẫu so sánh TiO<sub>2</sub>P25. Trên Hình 5 có thể thấy, mẫu so sánh TiO<sub>2</sub>P25 đạt hiệu suất xúc tác quang 28% trong phân hủy chất màu MB sau 60 phút chiếu ánh sáng mặt trời. Mẫu TNTs/TiO<sub>2</sub> đạt hiệu suất xúc tác quang 42,6% trong phân hủy chất màu MB sau 60 phút chiếu ánh sáng mặt trời. Mẫu 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub> đạt hiệu suất xúc tác quang cao nhất 78,8% trong phân hủy chất màu MB sau 60 phút chiếu ánh sáng mặt trời.



**Hình 5.** Hiệu suất xúc tác quang phân hủy dung dịch chất màu MB dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy của mẫu so sánh TiO<sub>2</sub>P25 và các mẫu TNTs/TiO<sub>2</sub>, 5%gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TNTs/TiO<sub>2</sub>.

Điều này có thể giải thích: trong phổ ánh sáng mặt trời (trong ngày nắng nhiều) thì đều có tới khoảng 5% là tia tử ngoại (UV). Các mẫu vật liệu với giá trị năng lượng vùng cấm  $E_g \approx 3.09-3.21$  eV, kích thích được bước sóng ánh sáng  $\lambda \approx 380-400$  nm, tương ứng với bước sóng ánh sáng thuộc vùng tử ngoại gần. Do vậy các mẫu vật liệu trong khảo sát trên  $\text{TiO}_2\text{P25}$ ,  $\text{TNTs}/\text{TiO}_2$  và  $5\%g\text{C}_3\text{N}_4\text{-TNTs}/\text{TiO}_2$  vẫn đạt được hiệu quả xúc tác quang phân hủy chất màu hữu cơ (MB) dưới chiếu ánh sáng mặt trời là phù hợp. Tuy nhiên, mẫu  $5\%g\text{C}_3\text{N}_4\text{-TNTs}/\text{TiO}_2$  đạt hiệu suất xúc tác quang cao hơn hẳn (78,8%) còn có lý do, đó là sự tái kết hợp của cặp điện tử-lỗ trống ( $e^-$ ,  $h^+$ ) quang sinh trong mẫu pha tạp  $5\%g\text{C}_3\text{N}_4$  được giảm hơn hẳn. Điều này, dẫn tới làm tăng hiệu quả xúc tác quang của vật liệu pha tạp cũng như vật liệu được xử lý bề mặt[2-7].

#### 4. Kết luận

Từ các kết quả khảo sát trên rút ra một số kết luận sau:

- Vật liệu  $\text{TNTs}/\text{TiO}_2$  và  $5\%g\text{C}_3\text{N}_4\text{-TNTs}/\text{TiO}_2$  được tổng hợp từ nguyên liệu đầu Degussa P25 thương mại ( $\text{TiO}_2\text{P25}$ ) có dạng thanh nano với kích thước chiều dài thanh cỡ khoảng 5-10  $\mu\text{m}$ , kích thước rộng của thanh cỡ 80-100 nm. Trong khi mẫu so sánh  $\text{TiO}_2\text{P25}$  có dạng hạt hình cầu với kích thước 40-60 nm. Phổ EDX cho xác định là trong các mẫu vật liệu khảo sát chỉ chứa các nguyên tố cấu thành lên thành phần pha tinh thể của mỗi vật liệu tương ứng và không chứa nguyên tố lạ khác.

- Với việc pha tạp thêm  $5\%g\text{C}_3\text{N}_4$  vào  $\text{TNTs}/\text{TiO}_2$  đã làm giảm kích thước tinh thể trung bình ( $d_{\text{TiO}_2\text{anata}} = 5,02$  nm;  $d_{\text{TNTs}} = 14,53$  nm) so với mẫu không pha tạp  $\text{TNTs}/\text{TiO}_2$  ( $d_{\text{TiO}_2\text{anata}} = 5,8$  nm và  $d_{\text{TNTs}} = 18,36$  nm). Năng lượng vùng cấm  $E_g$  của mẫu  $5\%g\text{C}_3\text{N}_4\text{-TNTs}/\text{TiO}_2$  cũng được làm thu hẹp hơn so với mẫu không pha tạp  $\text{TNTs}/\text{TiO}_2$  ( $E_{g(5\%g\text{C}_3\text{N}_4\text{-TNTs}/\text{TiO}_2)} = 3,12$  eV,  $E_{g(\text{TNTs}/\text{TiO}_2)} = 3,21$  eV). Mẫu  $5\%g\text{C}_3\text{N}_4\text{-TNTs}/\text{TiO}_2$  đạt hiệu suất xúc tác quang phân hủy chất màu metylen xanh (MB) dưới chiếu xạ ánh sáng mặt trời là 78,8%, cao hơn hẳn so với mẫu không pha tạp  $\text{TNTs}/\text{TiO}_2$  và mẫu so sánh  $\text{TiO}_2\text{P25}$  (hiệu suất đạt tương ứng là 42,6% và 28%).

#### Tài liệu tham khảo

- [1]. Akira Fujishima, Kazuhito Hashimoto, Toshiya Watanabe.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis Fundamentals and Applications, Printed in Japan by Koyo Printing Co.,Ltd, First Edition, (1999).
- [2]. S. Wang, J.S. Lian, W.T. Zheng, Q. Jiang. Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile  $\text{TiO}_2$  nanocrystal particles prepared by sol-gel technique, Applied Surface Science 2-6 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.040>.
- [3]. Yulong Liao, Peng Deng, Xiaoyi Wang, Dainan Zhang, Faming Li, Qinghui Yang, Huaiwu Zhang and Zhiyong Zhong. A Facile Method for Preparation of  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  NTA Heterojunction with Visible- Photocatalytic Activity, Nanoscale Research Letters 3:221 (2-8) (2018). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2637-8>.
- [4]. Kang Hu, Ruiqi Li, Chenlu Ye, Anqi Wang, Weiqi Wei, Di Hu, Rongliang Qiu, Kai Yan. Facile synthesis of Z-scheme composite of  $\text{TiO}_2$  nanorod/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nanosheet efficient for photocatalytic degradation of ciprofloxacin, Journal of Cleaner Production, JCLP 120055 1-31 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120055>.
- [5]. Hongjian Yan, Haoxin Yang.  $\text{TiO}_2\text{-}g\text{C}_3\text{N}_4$  composite materials for photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution under visible light irradiation, Journal of Alloys and Compounds, 509 L26-L29 (2011). Doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.201.
- [6]. Mengyao Liu, Rui Zhou, Zhekun Chen, Huangping Yan, Jingqin Cui, Wanshan Liu, Jia Hong Pan and Minghui Hong. Tunable Hierarchical Nanostructures on Micro-Conical Arrays of Laser Textured  $\text{TC}_4$  Substrate by Hydrothermal Treatment for Enhanced Anti-Icing Property, Coatings 10 450(1-13) (2020). Doi:10.3390/coatings10050450.
- [7]. Matthew D. Wadge, Bryan W. Stuart, Kathryn G. Thomas, David M. Grant. Generation and characterisation of gallium titanate surfaces through hydrothermal ion-exchange processes, Materials and Design 155 264-277 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.060>.
- [8]. Shufeng Song, Masashi Kotobuki, Yingqian Chen, Sergei Manzhos, Chaohe Xu, Ning Hu & Li Lu. Na-rich layered  $\text{Na}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.06$ ): Na-ion battery cathode materials with high capacity and long cycle life, Scientific Reports, 7: 373 (1-10) (2017). [Doi:10.1038/s41598-017-00346-x](https://doi.org/10.1038/s41598-017-00346-x).
- [9]. Fancheng Meng, Yahui Liu, Lina Wang, Desheng Chen, Hongxin Zhao, Weijing Wang, Tao Qi. Structural, vibrational, and thermodynamic properties of  $\gamma\text{-Na}_2\text{TiO}_3$ : first-principles and experimental studies, Ceramics International, CER116571 (1-33) (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.152>.