

## CỐ ĐỊNH CÁC HẠT NANO N-TiO<sub>2</sub> TRÊN BENTONIT ĐỂ PHÂN HỦY QUANG XÚC TÁC XANH METYLEN TRONG DUNG DỊCH NƯỚC DƯỚI NGUỒN ÁNH SÁNG NHÌN THẤY

Đến tòa soạn 30 - 05 - 2017

**Nguyễn Văn Hưng**

*Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - KTNN, Trường Đại học Đồng Tháp*

**Ngô Sỹ Lương**

*Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội*

### SUMMARY

#### IMMOBILIZATION OF N-TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES ON BENTONITE FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METYLENE BLUE IN AQUEOUS SOLUTION UNDER VISIBLE LIGHT SOURCES

*Nanosized N-doped TiO<sub>2</sub>/bentonite materials were prepared by a simple wet agitation method of the mixture of N-TiO<sub>2</sub> and bentonite, and characterized by XRD, SEM, TEM, BET and UV-Vis-DRS. The results showed that the crystal structure of N-TiO<sub>2</sub> in bentonite was a mixture of anatase and rutile phases, the average particle size was about 4.0 to 5.0 nm and the specific surface area was 78.41 m<sup>2</sup>/g. The UV-Vis spectra indicated an increase in absorption of visible light when N-TiO<sub>2</sub>/bentonite was compared with N-TiO<sub>2</sub> and undoped TiO<sub>2</sub>. The photocatalytic activity of the N-TiO<sub>2</sub>/bentonite was higher than that of the N-TiO<sub>2</sub> and pure TiO<sub>2</sub> samples by degradation of Methylene blue in aqueous solution under visible light irradiation. Moreover, the study also showed that the bentonite inhibit of the crystal growth and improve of the phase transformation from anatase to rutile of the TiO<sub>2</sub>.*

**Keywords:** *N-doped TiO<sub>2</sub>, photocatalyst, nitrogen, photodegradation, Methylene blue.*

#### 1. MỞ ĐẦU

Trong số các loại thuốc nhuộm, xanh metylen (MB) được sử dụng phổ biến nhất để nhuộm bông, gỗ, giấy và vải lụa. Tuy nhiên, những năm gần đây,

MB là chất màu góp phần làm ô nhiễm môi trường và sức khỏe con người. Tiếp xúc nhiều với xanh metylen sẽ gây tăng tỷ lệ tim mạch,

nôn mưa, sốc, tím tái, vàng da và tứ chi, và hoại tử mô ở người [1]. Vì vậy, việc tìm kiếm một phương pháp hữu hiệu để phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại và bền vững như MB đã trở thành nhiệm vụ trọng tâm của nghiên cứu hiện tại trong lĩnh vực môi trường. Công nghệ oxi hóa quang xúc tác (QXT)  $\text{TiO}_2$  là một phương pháp hiệu quả vì nó có tính ổn định hóa học, khả năng oxi hóa mạnh và thân thiện môi trường nên được sử dụng rộng rãi trong quá trình phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải [2]. Tuy nhiên,  $\text{TiO}_2$  cũng có những hạn chế riêng trong ứng dụng QXT chẳng hạn như sự tái kết hợp dễ dàng giữa các cặp electron và lỗ trống quang sinh (giảm hiệu suất phân hủy), chỉ hoạt động QXT dưới nguồn ánh sáng tử ngoại gần, khó tách và tái chế sau quá trình xử lý nước...

Để khắc phục những hạn chế trên các nhà khoa học đã tiến hành pha tạp, biến tính bề mặt hoặc kết hợp với các chất bán dẫn khác và đồng thời cố định chúng trên các pha nền khác nhau như bentonit, zeolit, carbon... nhằm cải thiện hơn nữa hoạt tính QXT dưới nguồn ánh sáng nhìn thấy của  $\text{TiO}_2$  [2]. Vật liệu bentonit nhiều sẵn có, rẻ tiền, đặc biệt có một số tính chất quan trọng như có cấu trúc lớp, diện tích bề mặt lớn, khả năng hấp phụ, khả năng trao đổi cation và tính chịu nhiệt cao làm cho nó trở thành

chất hỗ trợ và phân tán chất xúc tác tuyệt vời.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thông báo một số kết quả về việc cố định các hạt nano  $\text{N-TiO}_2$  trên nền bentonit bằng phương pháp khuấy trộn ướt hỗn hợp bột  $\text{N-TiO}_2$  và bentonit, đồng thời đánh giá hoạt tính QXT của sản phẩm thu được dưới nguồn ánh sáng nhìn thấy thông qua khả năng phân hủy xanh metylen (MB) trong dung dịch nước.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Vật liệu và hóa chất

- Quặng bentonit Bình Thuận nguyên khai sau khi thu về được làm sạch bằng phương pháp lắng gạn trong nước. Nguyên liệu sét sau khi được làm sạch đạt một số chỉ tiêu như sau: kích thước hạt sét khoảng 100 đến 200  $\mu\text{m}$ ; diện tích bề mặt riêng khoảng 69,74  $\text{m}^2/\text{g}$ ; độ trương nở trong nước khoảng 2 ml/1 gam sét khô; dung lượng trao đổi cation CEC 105 meq/100 gam sét khô; thành phần khoáng vật gồm: montmorillonite (MMT), illite, kaolinite, clorite, thạch anh, fenspat, canxit và gotite có khoảng hàm lượng (%) tương ứng: 27-40; 11-13; 14-16; 4-6; 5-7; 10-12; 2-4 và 1-3%.

- Các hóa chất khác gồm  $\text{TiOSO}_4$  (Sigma),  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (Merck) và  $\text{NaOH}$  (Merck) đều ở dạng tinh khiết và không cần chế hóa bổ sung.

### 2.2. Điều chế vật liệu $\text{N-TiO}_2$ /bentonit

- **Bước 1, tạo dung dịch huyền phù sét:** Cho bentonit ở các lượng khác

nhau: 2,5 gam; 5,0 gam; 7,5 gam; 10,0 gam và 12,5 gam lần lượt vào các cốc đã chứa sẵn 150 ml nước cất, khuấy trộn đều và sau đó để sét trương nở qua đêm.

**- Bước 2, điều chế bột khô N-TiO<sub>2</sub>:**

Hòa tan hỗn hợp gồm 1,5 gam urê và 4,0 gam TiOSO<sub>4</sub> (tỷ lệ mol urê/Ti = 1/1) vào trong 110 ml nước cất. Tiếp tục nhỏ chậm vào dung dịch muối hỗn hợp đến hết 40 ml dung dịch NaOH 1,0 M. Khuấy trộn huyền phù trong 3 giờ, sau đó để lắng và làm gĩa kết tủa trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Tiến hành lọc, rửa kết tủa vài lần bằng nước cất và etanol đến khi không còn phát hiện ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Sản phẩm sau khi rửa được sấy khô ở 105°C trong 24 giờ, thu được bột khô N-TiO<sub>2</sub>.

**- Bước 3, điều chế vật liệu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit:**

Cho 1,0 gam bột khô N-TiO<sub>2</sub> thu được ở bước 2 vào các cốc huyền phù sét đã được tạo ra ở bước 1 và khuấy trộn mạnh hỗn hợp trong 6 giờ ở nhiệt độ phòng. Tiến hành sấy khô, nghiền mịn và sau đó nung bột hỗn hợp trong 2 giờ ở nhiệt độ xác định (tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút), thu được vật liệu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit.

**2.3. Đánh giá hoạt tính QXT của sản phẩm**

Hoạt tính QXT của sản phẩm được đánh giá bằng cách trộn 0,3 gam chất QXT vào 200 ml dung dịch MB có nồng độ 150 mg/l. Khuấy đều hỗn hợp huyền phù trong bóng tối khoảng 60 phút để đảm bảo đạt cân bằng hấp

phụ - khử hấp phụ. Sau đó, huyền phù được chiếu xạ trong 2 giờ bằng đèn compact Golstar 40W (có 3 vùng bước sóng đặc trưng là 435 nm, 545 nm và 610 nm). Hiệu suất phản ứng QXT của các mẫu được xác định bằng cách so sánh nồng độ của dung dịch MB trước và sau phản ứng (độ hấp thụ quang của dung dịch MB được đo trên máy quang phổ UV-VIS UV2450 - Shimadzu, Nhật Bản).

**2.4. Phương pháp xác định**

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu sản phẩm được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Bruker (Đức) với tia CuK<sub>α</sub> có λ = 0,154056 nm, ghi ở 25°C, góc quét 2θ thay đổi từ 0,5 ÷ 70° với tốc độ quét 0,03°/s. Kích thước hạt trung bình được tính dựa vào pic đặc trưng của pha anatata (101) trên giản đồ XRD theo phương trình Scherrer [3].

Ảnh SEM của các mẫu được chụp trên kính hiển vi điện tử quét siêu cao FE-SEM NOVA NanoSEM 450 - Nhật Bản. Ảnh TEM được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010 JEOL - Nhật Bản.

Diện tích bề mặt BET của các mẫu được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ nitơ tại 77 K trên thiết bị Micromeritics (Mỹ).

Phổ hấp thụ UV-Vis pha rắn của các mẫu được ghi bởi máy JASCO-500 (Nhật Bản) trên nền BaSO<sub>4</sub>. Hàm Kubelk-Munk được sử dụng để xác định năng lượng vùng cấm của các mẫu TiO<sub>2</sub> bằng cách vẽ đồ thị tương

quan giữa  $[F(R)E]^{1/2}$  và năng lượng vùng cấm [3].

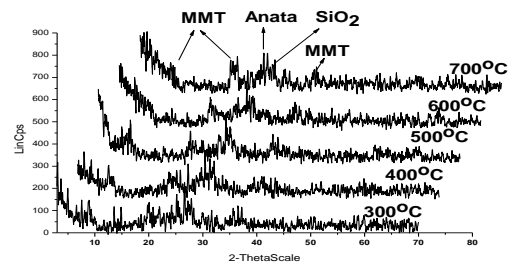
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc pha và hoạt tính QXT của sản phẩm, mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit (ở tỷ lệ mol urê/Ti = 1/1, lượng bentonit 10,0 gam) được tiến hành nung trong 2 giờ ở các nhiệt độ khác nhau: 300; 400; 500; 600 và 700°C. Giản đồ XRD của mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit theo nhiệt độ nung thay đổi được đưa ra ở hình 1. Giá trị kích thước hạt trung bình (D), khoảng cách cơ bản của sét d<sub>001</sub> và hiệu suất phân hủy quang của các mẫu được trình bày trong bảng 1.

Kết quả giản đồ XRD (hình 1) cho thấy, mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit tồn tại ở ba pha chủ yếu: MMT (góc 2θ ~ 20°), SiO<sub>2</sub> (góc 2θ ~ 26,6°) và anata (góc 2θ ~ 25,1°), trong đó MMT và SiO<sub>2</sub> là đặc trưng của bentonit, anata là đặc trưng của TiO<sub>2</sub>. Bên cạnh đó, còn xuất hiện một ít pha rutin của TiO<sub>2</sub> có pic rất thấp (góc 2θ ~ 27,3°). Khi nâng dần nhiệt độ nung từ 300 đến 700°C, kích thước hạt tăng dần, cường độ pic pha anata cao dần và độ mở rộng vạch pic hẹp dần, chứng tỏ độ tinh thể hóa của TiO<sub>2</sub> tăng dần. Khi so sánh giản đồ XRD giữa mẫu bentonit (không có mặt TiO<sub>2</sub>) và mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit ở các nhiệt độ nung khác nhau nhận thấy, mẫu bentonit ở góc 2θ ~ 9,4° không xuất hiện pic của pha MMT, trong khi đó các mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit đều xuất hiện pha

MMT với giá trị d<sub>001</sub> của sét nằm trong khoảng 9,7 đến 10,2 Å (bảng 1). Điều này chứng tỏ, ngoài các hạt N-TiO<sub>2</sub> nằm trên bề mặt còn có một phần các hạt này đi vào bên trong các lớp của sét, dẫn đến xuất hiện pic MMT ở góc 2θ ~ 9,4°. Theo nhiều nghiên cứu cho thấy, nhiệt độ chuyển pha từ anata sang rutin của TiO<sub>2</sub> thường lớn hơn 650°C, tuy nhiên trong nghiên cứu của chúng tôi nhận thấy các mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit trong khoảng nhiệt độ nung từ 300 đến 700°C đều xuất hiện pha rutin. Kết quả này có thể nhận định bentonit đã thể hiện vai trò xúc tiến quá trình chuyển pha từ anata sang rutin của TiO<sub>2</sub>.



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit theo nhiệt độ nung thay đổi từ 300 đến 700°C

Bảng 1. Kích thước hạt trung bình (D), khoảng cách cơ bản của sét (d<sub>001</sub>) và hiệu suất phân hủy quang (H) của mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit ở các nhiệt độ nung khác nhau

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ nung (°C)	D (nm)	d <sub>001</sub> (Å)	H (%)
TNTiB-300	300	-	10,26	81,37
TNTiB-400	400	-	9,70	87,42
TNTiB-500	500	4,5	9,88	91,78
TNTiB-600	600	6,2	10,07	85,76
TNTiB-700	700	9,8	10,00	83,27

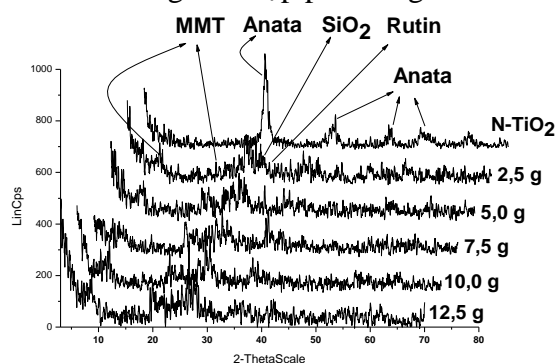
Bảng 1 còn cho thấy, khi nâng dần

nhiệt độ nung hiệu suất phân hủy quang của các mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit tăng dần và đạt giá trị lớn nhất ứng với mẫu được nung ở 500°C trong 2 giờ (H = 91,78%). Nguyên nhân có thể khi tăng dần nhiệt độ nung mức độ tinh thể hóa của vật liệu tăng dần. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nhiệt độ nung lớn hơn 500°C, hiệu suất phân hủy quang có xu hướng giảm. Điều này có thể ở nhiệt độ nung cao, mặc dù vật liệu ổn định hơn về mặt cấu trúc nhưng do có sự kết khối lớn giữa các hạt, làm tăng kích thước hạt, giảm diện tích bề mặt vật liệu nên làm giảm hiệu suất phân hủy quang.

### 3.2. Ảnh hưởng lượng bentonit

Để khảo sát ảnh hưởng của lượng bentonit đến cấu trúc pha và hoạt tính QXT của vật liệu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit, bentonit cho vào ở các khối lượng khác nhau: 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 và 12,5

gam, tỷ lệ mol urê/Ti = 1/1 và các mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit được nung ở 500°C trong 2 giờ. Đồng thời, mẫu TiO<sub>2</sub> (không có sự bổ sung urê và bentonit) và mẫu N-TiO<sub>2</sub> (tỷ lệ mol urê/Ti = 1/1, không có bentonit) cũng được tiến hành điều chế tương tự nhằm làm rõ hơn vai trò của N và bentonit trong hỗn hợp phản ứng.



Hình 2. Giản đồ XRD của các mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit theo lượng bentonit khác nhau: 0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 và 12,5 gam

Bảng 2. Kích thước hạt trung bình (D) và khoảng cách cơ bản của sét (d<sub>001</sub>) của các mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ mol urê/Ti (mol/mol)	Lượng bentonit (gam)	D (nm)	d <sub>001</sub> (Å)
N-TiO <sub>2</sub>	1/1	0	7,4	-
TNTiB-2,5	1/1	2,5	7,2	9,82
TNTiB-5,0	1/1	5,0	6,4	9,76
TNTiB-7,5	1/1	7,5	5,3	9,94
TNTiB-10,0	1/1	10,0	4 5	9,88
T TiB-12,5	1/1	12,5	-	10,13

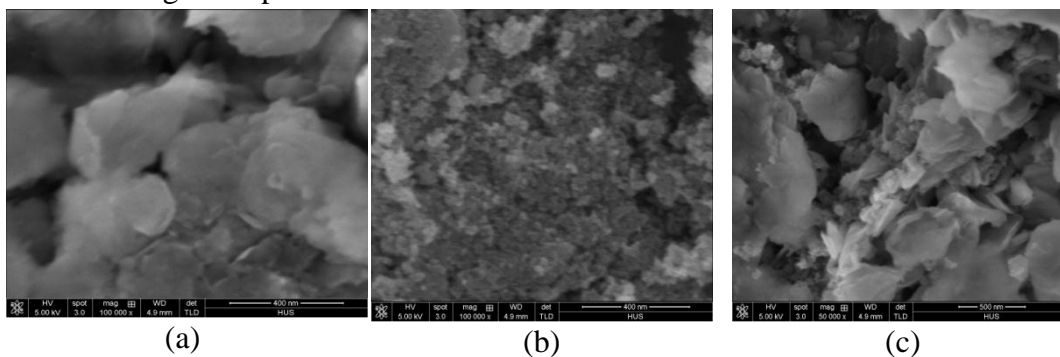
Kết quả giản đồ XRD ở hình 2 cho thấy, mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit tồn tại ở các pha: MMT (góc 2θ ~ 20°), SiO<sub>2</sub> (góc 2θ ~ 26,6°), anata (góc 2θ ~ 25,1°) và rutin (góc 2θ ~ 27,3°), trong đó MMT và SiO<sub>2</sub> là đặc trưng của bentonit còn anata và rutin là đặc trưng của TiO<sub>2</sub>. Trong khi đó, mẫu N-TiO<sub>2</sub> (điều chế trong cùng điều kiện

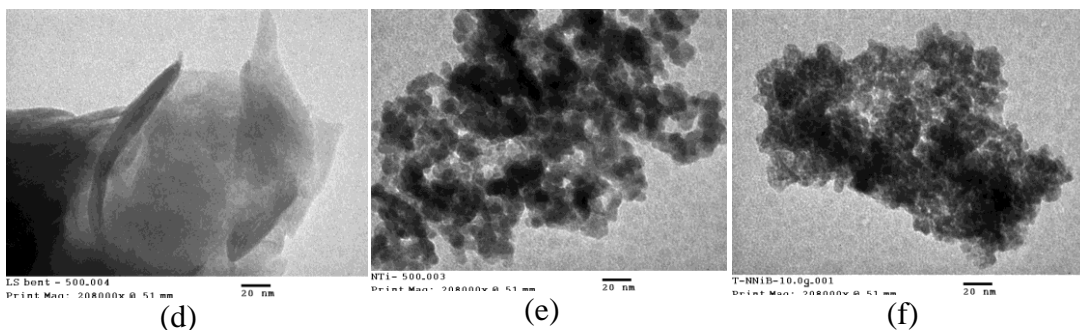
nhưng không có mặt bentonit) lại cho thấy tồn tại ở dạng đơn pha anata nên có thể cho rằng bentonit đã xúc tiến quá trình chuyển pha từ anata sang rutin. Kết quả này cũng phù hợp với công trình nghiên cứu [4] khi điều chế vật liệu bentonit được chống bởi TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp sol-gel (nung ở 400°C trong 6 giờ), nhận thấy sản

phẩm thu được cũng gồm hỗn hợp hai pha anatata và rutin.

Khi so sánh giản đồ XRD giữa mẫu bentonit nguyên chất với các mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit nhận thấy, tất cả các mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit theo lượng bentonit khác nhau đều xuất hiện pha MMT ở góc 2θ xấp xỉ 9,4° có giá trị d<sub>001</sub> của sét nằm trong khoảng 9,8 đến 10,1 Å (bảng 2), trong khi đó mẫu bentonit nguyên chất lại không xuất hiện pha MMT ở góc 2θ này. Điều này chứng tỏ các hạt nano N-TiO<sub>2</sub> đã được đưa vào trong các lớp xen giữa của sét như đã thảo luận ở mục 3.1. Theo công trình [4] có thể giải thích rằng, do MMT trong bentonit nguyên chất không có cấu trúc lớp silicat được sắp xếp và định hướng đủ để hiển thị pic (001), nhưng khi MMT được chống bởi TiO<sub>2</sub>, làm cho khoảng cách giữa các lớp sét tăng lên và do đó xuất hiện pha MMT ở góc 2θ xấp xỉ 9,4°. Kết quả trên cũng phù hợp khi chúng tôi tiến hành ghi BET hai mẫu: bentonit và N-TiO<sub>2</sub>/bentonit. Kết quả cho thấy, mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit có diện tích bề mặt 78,41 m<sup>2</sup>/g lớn hơn so với diện tích bề mặt của sét nguyên chất là 60,76 m<sup>2</sup>/g. Điều này chứng tỏ, các hạt nano N-TiO<sub>2</sub> đã đi vào bên trong các lớp của sét bentonit.

Kết quả ở bảng 2 còn cho thấy, tất cả các mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit đều có kích thước hạt trung bình bé hơn so với mẫu N-TiO<sub>2</sub> (khoảng 7,4 nm) và khi tăng dần lượng bentonit thì kích thước hạt trung bình của vật liệu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit giảm. Kết quả này chứng tỏ, bentonit đã thể hiện vai trò ức chế sự tăng trưởng các hạt tinh thể TiO<sub>2</sub>. Điều này cũng phù hợp khi chúng tôi tiến hành chụp SEM và TEM của các mẫu: bentonit, N-TiO<sub>2</sub> và N-TiO<sub>2</sub>/bentonit (hình 3). Ảnh SEM và ảnh TEM của vật liệu bentonit ở hình 3(a) và hình 3(d) tương ứng cho thấy, sét bentonit có dạng cấu trúc lớp. Ảnh SEM ở hình 3 (b) và ảnh TEM ở hình 3(e) của mẫu N-TiO<sub>2</sub> cho thấy, vật liệu N-TiO<sub>2</sub> có các hạt tinh thể bé (khoảng 7 đến 8 nm) và phân bố khá đồng đều. Đồng thời, khi so sánh các ảnh SEM và TEM giữa ba mẫu tương ứng: bentonit, N-TiO<sub>2</sub>, và N-TiO<sub>2</sub>/bentonit có thể thấy các hạt N-TiO<sub>2</sub> vừa nằm trên bề mặt vừa tham gia vào bên trong các lớp của sét. Các hạt N-TiO<sub>2</sub>/bentonit phân bố tương đối đồng đều và có kích thước hạt khoảng 4,0 đến 5,0 nm bé hơn so với các hạt N-TiO<sub>2</sub> không được đưa lên nền sét bentonit.

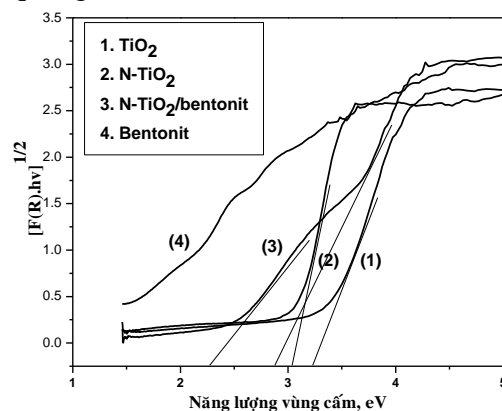




Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu (phía trên): (a) bentonit; (b) N-TiO<sub>2</sub> và (c) N-TiO<sub>2</sub>/bentonit và ảnh TEM (phía dưới) của các mẫu: (d) bentonit; (e) N-TiO<sub>2</sub> và (f) N-TiO<sub>2</sub>/bentonit

Giá trị hiệu suất phân hủy quang dung dịch MB trên vật liệu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit theo lượng bentonit thay đổi được trình bày trong bảng 3. Từ bảng 3 cho thấy, khi tăng dần lượng bentonit từ 2,5 đến 10,0 gam hiệu suất phân hủy quang tăng và đạt giá trị cực đại ở mẫu có lượng bentonit 10,0 gam (H ~ 92,57%). Nếu tiếp tục tăng lượng bentonit lớn hơn 10,0 gam, mặc dù kích thước hạt giảm nhưng hiệu suất phân hủy quang lại giảm. Điều này được giải thích, do lượng sét dư thừa sẽ ngăn cản sự tập hợp các hợp chất màu lên bề mặt các hạt N-TiO<sub>2</sub>, đồng thời

gây ra hiện tượng che chắn ánh sáng chiếu tới bề mặt các hạt này và do đó làm giảm hiệu suất phân hủy quang.



Hình 4. Phổ UV-Vis của các mẫu: TiO<sub>2</sub>, N-TiO<sub>2</sub>, N-TiO<sub>2</sub>/bentonit và bentonit

Bảng 3. Hiệu suất phân hủy quang (H) của các mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit theo lượng bentonit khác nhau

Ký hiệu mẫu	Lượng bentonit (gam)	C <sup>o</sup> <sub>MB</sub> (mg/l)	C <sub>MB</sub> (mg/l)	H (%)
TiO <sub>2</sub>	0	150	100,02	33,32
N-TiO <sub>2</sub>		150	41,43	2,38
TNTiB-2,5	2,5	150	29,07	80,62
TNTiB-5,0	5,0	150	19,94	86,71
TNTiB-7,5	7,5	150	14,60	90,27
<b>TNTiB-10,0</b>	<b>10,0</b>	<b>150</b>	<b>11,15</b>	<b>92,57</b>
TNTiB-12,5	12,5	150	21,33	85,78

Phổ UV-Vis của các mẫu: TiO<sub>2</sub>, N-TiO<sub>2</sub>, N-TiO<sub>2</sub>/bentonit và bentonit ở hình 4 cho thấy, mẫu N-TiO<sub>2</sub> và mẫu N-TiO<sub>2</sub>/bentonit có độ hấp thụ quang

chuyển dịch mạnh về vùng ánh sáng nhìn thấy hơn so với mẫu TiO<sub>2</sub> không được pha tạp. Qua sự tính toán các giá trị năng lượng vùng cấm E<sub>bg</sub> từ

hình 4 nhận thấy, mẫu  $\text{TiO}_2$  có  $E_{bg}$  khoảng 3,23 eV, mẫu N- $\text{TiO}_2$  có  $E_{bg}$  khoảng 3,04 eV và mẫu N- $\text{TiO}_2/\text{bentonit}$  có  $E_{bg}$  nằm trong khoảng 2,28 đến 2,87 eV. Như vậy, việc pha tạp N vào cấu trúc mạng tinh thể  $\text{TiO}_2$  cũng như việc đưa vật liệu N- $\text{TiO}_2$  lên nền bentonit có thể giúp thu hẹp giá trị  $E_{bg}$  của vật liệu  $\text{TiO}_2$ . Kết quả này góp phần lý giải vì sao hiệu suất phân hủy quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy của các mẫu tăng theo trật tự:  $\text{TiO}_2 \ll \text{N-TiO}_2 < \text{N-TiO}_2/\text{bentonit}$  như đã thảo luận ở trên.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát được ảnh hưởng của nhiệt độ nung và lượng bentonit đến cấu trúc và tính chất QXT của vật liệu N- $\text{TiO}_2/\text{bentonit}$  điều chế theo phương pháp trộn ướt. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu N- $\text{TiO}_2/\text{bentonit}$  được điều chế ở tỷ lệ urê/Ti = 1/1 mol/mol, lượng bentonit 10,0 gam và nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 2h tồn tại ở các pha: MMT,  $\text{SiO}_2$  của bentonit và anata, rutin của  $\text{TiO}_2$ , có kích thước hạt khoảng 4 đến 5 nm, có diện tích bề mặt riêng 78,41  $\text{m}^2/\text{g}$ , có  $E_{bg}$  khoảng 2,28 đến 2,87 eV và có hiệu suất phân hủy quang cao nhất. Dung dịch MB ở nồng độ cao (150 mg/l) gần như bị phân hủy hoàn toàn trên vật liệu điều chế được chỉ sau 2 giờ chiếu xạ. Ngoài ra, nghiên cứu còn cho thấy bentonit đã thể hiện vai trò ức chế sự tăng trưởng các hạt tinh thể và xúc tiến quá trình chuyển pha

của  $\text{TiO}_2$ . Kết quả đã tạo ra được loại vật liệu N- $\text{TiO}_2/\text{bentonit}$  có nhiều tiềm năng trong việc loại bỏ các hợp chất hữu cơ độc hại nói riêng và xử lý môi trường bị ô nhiễm nói chung.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài mã số B2015.20.01 của Bộ Giáo dục và Đào tạo. Nhóm nghiên cứu gửi lời cảm ơn đến Bộ GD và ĐT đã hỗ trợ kinh phí để đề tài có thể được triển khai.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ekkachai K., Nurak G., Raumporn T., Arthit N., (2011) *Degradation of paraquat under visible light over fullerene modified V-TiO<sub>2</sub>*, *Reac Kinet Mech Cat*, 103 (1), 227-237.
2. An T., Chen J., Li G., Ding X., Sheng G., Fu J., Mai B., Óshea K. E., (2008) *Characterization and the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalyst degradation of decabromdiphenyl ether (BDE 209)*, *Catalysis Today*, 139 (1-2), 69-76.
3. Xu L., Tang C. Q., Qian J., Huang Z. B. (2010) *Theoretical and experimental study on the electronic structure and optical absorption properties of P-doped TiO<sub>2</sub>*, *Applied Surface Science*, 256 (9), 2668-2671.
4. Sun S., Jiang Y., Yu L., Li F., Yang Z., Hou T., Hu D., Xia M., (2006) *Enhanced photocatalytic activity of microwave treated TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite*, *Materials Chemistry and Physics*, 98 (2-3), 377-381.