# TĂNG CƯỜNG HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG VÙNG KHẢ KIẾN CỦA TỉO<sub>2</sub> Bằng Vật Liệu lai ghép tỉO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>

Đến tòa soạn 26-7-2019

Lê Thị Thanh Thúy, Nguyễn Hữu Lân Bộ môn Hóa học, khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

#### SUMMARY

# ENHANCED PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF VISIBLE LIGHT TiO<sub>2</sub> BY TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> HYBRID MATERIAL

The nanocomposites photocatalyst of  $TiO_2$ -WO<sub>3</sub> was prepared by sol-gel and combined with calcination method at 425°C in one hour. The mesoporous WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with different loadings of W (12, 14, 15, 17 and 20) wt% were used to remove methylene blue (MB 20%) from aqueous solution. The prepared photocatalysts were characterized by XRD, FTIR, BET, SEM, UV vis and EDX analysis. The XRD showed that the samples  $TiO_2$ -WO<sub>3</sub> have signals of phases of  $TiO_2$  and WO<sub>3</sub>. However, the sample  $TiO_2$ -WO<sub>3</sub> (>20 wt% W) has signals of rutile phases of  $TiO_2$ . The ultraviolet visible diffuse reflection spectra (DRS) indicated that the addition of WO<sub>3</sub> to  $TiO_2$  decrease the band gap energy. The photocatalytic measurements showed that WO<sub>3</sub> combined with  $TiO_2$ , by which could hinder the recombination rate of excited electrons/holes and increased the photodegradation of MB to 99% after 150 minutes on the sample 15 wt%  $TiO_2$ -WO<sub>3</sub>. The experimental results indicate that under visible-light irradiation, the optimal dose of the photocatalyst was 1.4 g/l. The  $TiO_2$ -WO<sub>3</sub> photocatalytic had a high potential for recycling.

Keywords. Photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> Methylene blue.

### 1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, việc sử dụng TiO<sub>2</sub> như là một chất quang xúc tác trong quá trình oxi hóa tăng cường để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ bền đang rất được quan tâm. Tuy nhiên, ứng dụng của xúc tác  $TiO_2$  trong thực tiễn còn hạn chế, vì nó có mức năng lượng vùng cấm lớn nên chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác trong vùng UV và hoạt tính xúc tác chỉ thể hiện mạnh khi ở dạng nano. Để có thể tăng hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến, người ta đã nghiên cứu biến tính TiO<sub>2</sub> bằng kim loai, phi kim hoăc tao composite với những oxit bán dẫn khác như TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>,...[1,2,3,4]. Theo những nghiên cứu gần đây cho thấy, WO<sub>3</sub> là dạng ổn định nhất trong họ wolframdioxit, cho phép ứng dụng trong thực tế [5]. Khi lai ghép TiO<sub>2</sub> với WO<sub>3</sub> sẽ giúp giảm năng lượng vùng cấm TiO<sub>2</sub>, giảm sự tái kết hợp electron và lỗ trống từ đó nâng cao hoạt tính xúc tác quang ở vùng khả kiến hoặc có thể sử dụng ở điều kiện ánh sáng mặt trời [2, 6]. Trên thế giới hiện nay số lượng công trình công bố về lĩnh vực này ngày càng tăng, điều đó cho thấy tầm quan trọng của vấn đề. Ở Việt Nam, số lượng công trình công bố về việc điều chế TiO<sub>2</sub> biến tính, đặc biệt là nghiên cứu biến tính TiO<sub>2</sub> bằng các oxit của kim loại chuyển tiếp đang còn ít và chưa toàn diện.

Trong nghiên cứu này, vật liệu xúc tác quang  $TiO_2$  và  $TiO_2$  -  $WO_3$  được tổng hợp theo phương pháp sol gel với tiền chất  $TiO_2$  lấy từ TTIP (Titanium isopropoxide) và  $WO_3$  lấy từ

natri vonframat đihyđrat (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O). Vật liệu được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp XRD, SEM, TEM, FT-IR, UV-Vis EDX, BET. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu được kiểm chứng trên sự phân hủy xanh metylen (20 mg/l) dưới ánh sáng khả kiến.

### 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp vật liệu

#### Hóa chất:

TTIP (Titanium isopropoxide 98% -Merck), acid nitric (HNO<sub>3</sub> 68%), ancol etylic ( $C_2H_5OH$ 99,7% - PA) và natri vonframat dihydrat Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (Merck), xanh metylen ( $C_{16}H_{18}CIN_3S.3H_2O$ ).

Tổng hợp vật liệu TiO<sub>2</sub>

- Dung dịch A: 6 ml TTIP hòa tan vào 34 ml  $C_2H_5OH$ .

- Dung dịch B: 17 ml  $C_2H_5OH$  khan; 0,4 ml HNO<sub>3</sub>; 1,6 ml nước cất.

- Nhỏ từ từ dung dịch A vào dung dịch B đồng thời khuấy mạnh ở nhiệt độ phòng trong vòng 2 giờ cho đến khi thu được dạng sol trong suốt. Sol được làm già đi ở nhiệt độ thường trong vòng 2 ngày sẽ thu được gel. Gel được sấy khô ở 100°C trong vòng 24 giờ, rồi chuyển sang nung trong vòng 3 giờ ở 425°C ta thu được vật liệu TiO<sub>2</sub>. Mẫu vật liệu được nghiền lại thật mịn bằng cối mã não.

### Tổng hợp vật liệu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>

Thực hiện quá trình tương tự như tổng hợp TiO<sub>2</sub> nhưng ở dung dịch B ta cho thêm một lượng muối vonframat đihyđrat lần lượt là: 0,8 gam; 0,9 gam; 1,0 gam; 1,2 gam; 1,4 gam tương ứng với tỉ lệ phần trăm khối lượng W trong mẫu lần lượt là x% (với x% là 12%; 14%; 15%; 17%; 20%) tương ứng với kí hiệu mẫu là TiO<sub>2</sub> - WO<sub>3</sub> x%.

#### 2.2. Thí nghiệm khảo sát hoạt tính xúc tác

Cho 100 ml dung dịch xanh metylen (MB) (20 mg/l) vào cốc dung tích 250 ml, tiếp đó thêm một lượng xúc tác thí ch hợp, khuấy ở tốc độ không đổi. Để trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ, sau đó đem chiếu sáng bằng đèn Led 40W (Kingled LB-40-T120). Sau các khoảng thời gian chiếu sáng nhất định, nồng độ chất hữu cơ còn lại sẽ được xác định bằng phương pháp phân tích trắc quang.

### 2.3. Phương pháp phân tích

Thành phần pha của vật liệu được xác định bằng phương pháp phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 – Advance 5005), kích thước hạt được tính từ phương trình Debye - Scherrer  $\bar{r} = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$  Thành phần nguyên tố trong

. Thành phần nguyên tố trong mẫu được xác đinh bằng phương pháp phổ tán xa năng lượng tia X - EDX (JEOL-JSM 6490). Khảo sát hình dạng bề mặt hạt, biên giới và kích thước hat bằng kính hiển vi điên tử quét SEM (Hitachi S4800) và hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEOL JEM-1010 Electron Microscope). Khả năng hấp thụ ánh sáng của các hệ xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thu UV-Vis (Tasco-V670 photospectrometer). Khảo sát độ xốp và diện tích bề mặt riêng của vật liệu bằng phương pháp BET. Liên kết trong vật liệu được xác định bằng phổ FTIR. Nồng độ xanh metylen được xác định bằng phương pháp trắc quang tại bước sóng 663 nm (UV-vis Novaspec II, Đức).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 3.1. Đặc trưng vật liệu



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của TiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 15%

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 1) cho thấy TiO<sub>2</sub> chưa biến tính và TiO<sub>2</sub> sau khi biến tính bởi WO<sub>3</sub> chỉ tồn tại các pic đặc trưng cho cấu trúc TiO<sub>2</sub> ở pha anatase tại các vị trí  $2\theta =$  $25,29^{\circ}$ ;  $37,78^{\circ}$ ;  $48,00^{\circ}$ ;  $53,90^{\circ}$ ;  $53,92^{\circ}$ ;  $62,74^{\circ}$ tương ứng với các mặt phẳng (101), (004), (200), (105), (211), (204). Kết quả này phù hợp với các báo cáo cho rằng khi pha tạp WO<sub>3</sub> vào TiO<sub>2</sub> đã không làm biến đổi thành phần pha của vật liệu. Vật liệu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>15% vẫn ở dạng pha anatase. Tín hiệu tương ứng với phản xạ chính của WO<sub>3</sub> cũng được phát hiện tại  $23,11^{\circ}$ ;  $23,67^{\circ}$ ;  $24,23^{\circ}$ ; và  $33,85^{\circ}$ ; tương ứng với các mặt (002), (020), (200), and (202). Ngoài ra kích thước tinh thể được tính theo công thức Debye scherrer cho thấy có sự giảm từ 9 nm (mẫu TiO<sub>2</sub>) xuống còn 7 nm (mẫu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>15%). Kết quả phân tích XRD cho thấy có sự tồn tại của pha WO<sub>3</sub> trong TiO<sub>2</sub> và mẫu sau khi biến tính, khả năng có hoạt tính xúc tác quang cao hơn TiO<sub>2</sub> chưa biến tính.



(a) (b) Hình 2. Ảnh SEM của mẫu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>15% ở độ phóng đại 200 nghìn lần (a) và 50 nghìn lần (b)

Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét (hì nh 2) cho thấy mẫu thu được ở dạng nano, các hạt khá đồng đều và bề mặt tương đối đồng nhất dạng tinh thể. Kích thước hạt của vật liệu khoảng 9 nm. Mẫu thu được có màu sắc biến đổi so với màu trắng của TiO<sub>2</sub> dạng nguyên chất.



Hình 3. Phổ FTIR của mẫu TiO<sub>2</sub> -WO<sub>3</sub> 15%

Phổ FTIR của mẫu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> được thể hiện trong hình 3. Pic 3400 cm<sup>-1</sup> và 1629 cm<sup>-1</sup> với cường độ mạnh đặc trưng cho dao động kéo dãn và dao động uốn của nhóm -OH của các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Tại đỉnh pic 833 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động biến dạng của Ti-O. Tại pic 1384 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho sư dao động của liên kết W=O trong tinh thể WO<sub>3</sub>. Trong đó một số pic tại vùng 1368 cm<sup>-1</sup> đến 1401 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết W=O trong tinh thể WO<sub>3</sub>. Kết quả phổ hồng ngoại đã cho thấy sự thành công trong tổng hợp vật liệu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> và cũng đã chứng minh sự thành công của quá trình lai ghép WO<sub>3</sub> vào TiO<sub>2</sub>. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ giản đồ nhiễu xạ tia X. Sự có mặt của W trên vật liệu TiO2 -WO<sub>3</sub> 15% cũng được chứng minh qua kết quả phân tích EDX.



Nguyên tố	O K	Na K	Ti K	W M	Tổng
% Khối	38.18	3.36	38.83	19.63	100.00
lượng					
% Nguyên	69.17	4.23	23.50	3.10	100.00
tử					

Hình 4. Phô EDX của mâu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>15%

Kết quả phân tích phổ EDX (hình 4) của mẫu  $TiO_2$ -WO<sub>3</sub> cho thấy thành phần các nguyên tố ngoài những nguyên tố chính Ti, O còn có sự tồn tại của nguyên tố wolfram với tỉ lệ % số mol của W/Ti khoảng 13-15% ở 5 vị trí lấy mẫu khác nhau. Kết quả này gần với tỉ lệ % wolfram theo tính toán pha tạp ban đầu. Điều này cho thấy sự thành công trong quá trình tổng hợp vật liệu nano  $TiO_2$  với WO<sub>3</sub>. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích FTIR, SEM.



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (a) và diện tích bề mặt BET (b) của mẫu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 15%

- Diện tích bề mặt: 19,67 m²/g
- Thể tích lỗ: 0,039 cm³/g
- Kích thước lỗ: 6,59 nm

Kết quả hình 5 chỉ ra rằng đường cong hấp phụ-giải hấp phụ N<sub>2</sub> thuộc loại IV theo cách phân loại IUPAC. Vật liệu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>15% có dạng mao quản với diện tích bề mặt là 19,67 (m<sup>2</sup>/g). Vật liệu có kích thước lỗ lớn nên đã góp phần lưu giữ các phân tử chất hữu cơ có kích thích lớn trên bề mặt, tạo thuận lợi cho quá trình phân hủy các chất hữu cơ bởi xúc tác. Như vậy xúc tác tổng hợp được có kích thước lỗ lớn, có hệ thống mao quản đồng đều là yếu tố quan trọng góp phần tăng hoạt tính của xúc tác.

Vai trò WO<sub>3</sub> khi lai ghép với TiO<sub>2</sub> được thấy rõ hơn ở kết quả phân tích phổ UV-Vis ở dạng mẫu rắn.



Hình 6. Phổ UV-Vis của mẫu TiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub>-WO3 15%

Phổ hấp thụ UV-Vis ở dạng mẫu rắn (hình 6) cho thấy biên độ hấp thụ của TiO<sub>2</sub> được mở rộng nhiều về phía vùng sáng khả kiến khi ghép với WO<sub>3</sub>. Sự giảm năng lượng vùng cấm được giải thích như sau: việc đưa WO<sub>3</sub> vào tinh thể TiO<sub>2</sub> đã tạo thành cặp chất bán dẫn với TiO<sub>2</sub> tạo bước chuyển điện tích theo kiểu bậc thang (hình 7) [2,7]. Điều này giúp rút ngắn quá trình chuyển dịch điện tích nên làm giảm năng lượng vùng cấm và xúc tác TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> có thể hoạt động trong vùng khả kiến [2, 5,7].



Hình 7. Cơ chế quá trình kết hợp TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Như vậy, việc lai ghép TiO<sub>2</sub> với WO<sub>3</sub> đã góp phần làm giảm năng lượng vùng cấm, xúc tác chuyển vùng hoạt động về vùng khả kiến, góp phần giảm sự tái kết hợp electron và lỗ trống quang sinh. Điều này sẽ giúp tăng hoạt tính của xúc tác.

3.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổng hợp trên sự phân hủy xanh metylen



Hình 8. Hiệu suất phân hủy xanh metylen trên các mẫu xúc tác TiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>15%

Từ kết quả thu được ở hình 8 cho thấy hiệu suất phân hủy xanh metylen dưới điều kiện ánh sáng khả kiến của TiO<sub>2</sub> sau khi lai ghép wolfram oxit cao hơn so với TiO2 chưa thực hiện lai ghép. Trong khoảng thời gian 150 phút, hiệu suất phân hủy xanh metylen của mẫu TiO<sub>2</sub> biến tính đã đạt trên 90%. Hiệu quả xúc tác TiO<sub>2</sub> tăng khi tạo vật liệu lai ghép với WO3 được giải thích như sau: khi lai ghép oxit WO<sub>3</sub> vào TiO<sub>2</sub> đã tạo nên cặp chất bán dẫn (hình 7). Vì vậy khi bị ánh sáng chiếu vào TiO<sub>2</sub>, electron trước khi trở về vùng hóa trị đã nhảy sang vùng dẫn của WO3 và truyền electron trên dãy năng lượng của WO<sub>3</sub>. Điều này giúp rút ngắn bước chuyển electron và thời gian lưu giữ electron quang sinh lâu hơn nên xúc tác đã chuyển vùng hoạt động từ tử ngoại sang khả kiến và có hoạt tính tốt hơn TiO2 không lai ghép. Kết quả này mở ra triển vong ứng dụng xúc tác để phân hủy các hợp chất hữu cơ bền dưới ánh sáng khả kiến.

### 3.3. Khảo sát ảnh hưởng của lượng wolfram đến quá trình tổng hợp vật liệu



Hình 9. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> x% (với x hàm lượng wolfram khác nhau)

Từ kết quả nhiễu xạ tia X (hình 9) cho thấy các mẫu chứa thành phần wolfram pha tạp khác nhau đều xuất hiện pha của TiO<sub>2</sub> và WO<sub>3</sub>. Tuy nhiên thành phần pha của mẫu TiO<sub>2</sub> chứa lượng lớn wolfram (>20%) có khuynh hướng chuyển sang dạng pha rutile. Điều này cho thấy với lượng wolfram thích hợp sẽ giúp ngăn sự chuyển pha từ anatase sang rutile.



Hình 10. Đồ thị biểu diễn % xanh metylen phân hủy theo thời gian chiếu sáng của các mẫu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>x% (x% = 12%; 14%; 15%; 17%; 20%)

Hình 10 cho thấy, khi tăng lượng wolfram trong mẫu từ 12% đến 15% thì hiệu suất xúc tác quang tăng. Nếu tiếp tục tăng %W trong mẫu lớn hơn 15% thì hiệu suất xúc tác quang giảm. Điều này có thể được giải thích khi lượng wolfram trong mẫu nhỏ hơn 15% thì hiệu quả kết hợp với TiO<sub>2</sub> để tạo cặp chất bán dẫn chưa cao nhưng ngược lại khi hàm lượng wolfram quá lớn thì mức độ tái kết hợp giữa electron và lỗ trống quang sinh tăng nên hiệu suất phân hủy quang giảm. Vậy %W thích hợp nhất cho việc tổng hợp vật liệu là 15% thì hiệu suất phân hủy xanh metylen là tối ưu nhất.

### 3.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy xanh metylen trên hệ xúc tác TiO2-WO3

3.4.1. Ånh hưởng của nguồn sáng kích thích



Hình 11. Đồ thị sự phân hủy MB trên xúc tác TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> ở điều kiện chiếu sáng khác nhau

Kết quả sự phân hủy xanh metylen (hình 11) cho thấy, xúc tác tổng hợp được là xúc tác quang hóa. Khi không được chiếu sáng, hiệu suất phân hủy gần như không đáng kể. Khi được chiếu sáng hiệu quả xúc tác tăng mạnh. Kết quả cho thấy khi xúc tác được chiếu sáng bởi đèn led thì hiệu quả xử lý gần tương đương với ánh sáng mặt trời (chứa 5% tia UV). Điều này thuận lợi cho việc ứng dụng xúc tác dưới điều kiện ánh sáng mặt trời. Tuy nhiên để thuận lợi và ổn định cho việc nghiên cứu không phải phụ thuộc vào thời tiết, chúng tôi đã lựa chọn đèn led làm nguồn ánh sáng cho quá trình xúc tác quang.

3.4.2. Ånh hưởng của lượng chất xúc tác TiO2-WO3



Hình 12. Đồ thị ảnh hưởng của lượng chất xúc tác TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> đến hiệu suất phân hủy MB

Từ kết quả Hình 12 cho thấy lượng xúc tác  $TiO_2$ -WO<sub>3</sub> tối ưu dùng cho quá trình phân hủy

xanh metylen là 1,4 g/l. Nếu sử dụng lượng xúc tác quá nhiều có thể sẽ tăng độ đục của dung dịch, gây sự cản quang làm giảm hoạt tính của xúc tác dẫn đến hiệu quả xử lý giảm hoặc có thể khi tăng lượng xúc tác làm tăng khả năng liên kết giữa các hạt xúc tác lại với nhau để tạo nên hạt lớn hơn kém hoạt động nên cũng có thể làm giảm hiệu quả xử lý của xúc tác.

3.4.3. Ánh hưởng của pH dung dịch xanh metylen đến kết quả xử lý



Hình 13. Sự phụ thuộc  $\Delta pH_i$  vào  $pH_i$  của mẫu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>15%

Kết quả ở hình 13 cho thấy, đối với vật liệu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>15%, có đồ thị cắt trục hoành tại pH<sub>i</sub> = 6,78. Do đó có thể xác định được điểm điện tích không (PZC) của vật liệu này là 6,78. Nghĩa là, tại pH < pH<sub>PZC</sub>, bề mặt vật liệu tích điện dương, ngược lại, tại pH > pH<sub>PZC</sub>, bề mặt vật liệu tích điện âm.



Hình 14. Sự thay đổi C/Co theo thời gian chiếu sáng với dung dich xanh metylen ở pH khác nhau

Hình 14 cho thấy, trong vùng pH axit mạnh hoặc kiềm mạnh thì hiệu suất phân hủy của xanh metylen thấp (H% < 60%) sau 150 phút chiếu sáng. Trong vùng pH gần về môi trường trung tính (pH = 7,09), hiệu suất phân hủy của xanh metylen là tốt nhất (H% > 90%). Điều này có thể giải thích như sau: Vì điểm điện tích không của TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>15% là 6,78 nên khi tăng pH từ 7,09 đến 10,02 thì lượng OH<sup>-</sup> trong dung dịch tăng. Khi đó xúc tác sẽ chuyển thành ion tích điện âm (phương trình a):

$$TiOH + OH^- \rightleftharpoons TiO^- + H_2O(a)$$
  
 $TiOH + H^+ \rightleftharpoons TiOH_2^+ (b)$ 

Xanh metylen cũng bị ion hóa nên mang điện tích âm. Điều này làm giảm khả năng hấp phụ xanh metylen trên bề mặt xúc tác nên hiệu suất phân hủy giảm. Ở pH thấp (pH < 6,78) hiệu quả phân hủy thấp. Điều này có thể do ở pH thấp, vật liệu lúc này tích điện dương nên xanh metylen bị hấp phụ với lượng lớn trên bề mặt chất xúc tác gây cản trở trong việc nhận ánh sáng. Kết quả cho thấy pH dung dịch tốt nhất cho quá trình phân hủy dung dịch xanh metylen là 7,09. Như vậy vật liệu tỏ ra có khả năng hoạt động trong một vùng pH khá rộng và phù hợp với môi trường tự nhiên.

3.5. Khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng xúc tác



Hình 15. Kết quả tái sử dụng xúc tác TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> sau lần 1 (a), lần 2 (b), lần 3 (c)

Độ bền của xúc tác trong quá trình phân hủy xanh metylen dưới ánh sáng khả kiến được thể hiện qua hình 15. Xúc tác sau những lần sử dụng chỉ cần tách khỏi dung dịch, rửa bằng nước mà không cần xử lý gì thêm. Kết quả cho thấy xúc tác vẫn thể hiện hoạt tính tốt sau 3 lần sử dụng. Khả năng phân hủy xanh metylen qua 3 lần sử dụng vẫn đạt hiệu suất cao (H% > 90%). Từ những kết quả nghiên cứu đã cho thấy xúc tác TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>15% là một vật liệu xúc tác quang hóa có độ bền cao, phù hợp về mặt kinh tế khi ứng dụng vào thực tiễn.

### 4. KÉT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> theo phương pháp sol gel kết hợp với nung. Việc lai ghép một tỉ lệ thích hợp WO<sub>3</sub> với TiO<sub>2</sub> đã giúp ngăn sự chuyển pha anatase sang rutile, chuyển vùng hoạt động của xúc tác từ tử ngoại sang khả kiến, hoạt tính xúc tác quang được tăng cường nhờ quá trình tạo cặp chất bán dẫn làm giảm tốc độ tái kết hợp electron và lỗ trống. Thành phần pha của TiO<sub>2</sub> trong mẫu biến tính ở dạng pha anatase và hạt thu được có kích thước khoảng 9 nm. Thành phần pha WO<sub>3</sub> trong vật liệu cũng đã được khẳng định. Nghiên cứu này cho thấy vật liệu TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> là một chất xúc tác quang hóa có tiềm năng ứng dung trong quá trình phân hủy các chất hữu cơ độc hại dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.

**Lời cảm ơn.** Nghiên cứu này được tài trợ một phần kinh phí từ Dự án TEAM (mã số ZEIN2016PR431).

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jiahui Zhang, et al. Magnetically separable attapulgite  $TiO_2$ -Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> composites with superior activity towards photodegradation of methyl orange under visible light radiation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3884–3889 (2014).

(Xem tiếp Tr. 142)