



CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN PHẢN ỨNG PHÂN HỦY QUANG HÓA XANH METHYLENE BẰNG HỆ XÚC TÁC $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ NANOTUBES

Lê Thị Thanh Tuyền^{1,4*}, Đào Anh Quang³, Trần Thanh Tâm Toàn¹,
Trương Quý Tùng², Trần Thái Hòa¹

¹Trường Đại Học Khoa Học, Đại Học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

²Đại Học Huế, 3 Lê Lợi, Huế, Việt Nam

³Trường Cao Đẳng Công Nghiệp, 70 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

⁴Trường THPT Chuyên Lê Quý Đôn, 1 Vũ Văn Dũng, Đà Nẵng, Việt Nam

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, sự phân hủy quang hóa xanh methylene (MB) dưới bức xạ khả kiến được tiến hành với sự có mặt của vật liệu xúc tác ống nano TiO_2 pha tạp CeO_2 ($\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-NTs}$). Ảnh hưởng của các yếu tố khác nhau như pH của dung dịch, nồng độ đầu của dung dịch MB, nhiệt độ nung và tỉ lệ pha tạp Ce:Ti đến khả năng xúc tác quang hóa phân hủy MB của vật liệu $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-NTs}$ cũng được khảo sát chi tiết. Kết quả cho thấy $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-NTs@0,1}$ (tỉ lệ mol Ce:Ti là 0,1) nung ở 550 °C có hoạt tính xúc tác quang tốt nhất, phân hủy gần 97 % MB ($C_0 = 15$ ppm, pH = 6,5) sau hơn 2 h chiếu xạ.

Từ khóa: ống nano TiO_2 pha tạp CeO_2 , ánh sáng khả kiến, hoạt tính xúc tác quang

1 Mở đầu

Đối với khoa học vật liệu hiện đại, hệ các oxit kim loại đang trở nên có tính chiến lược do những đặc điểm cấu trúc đặc trưng và hoạt tính xúc tác tuyệt vời ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp. Trong các ứng dụng đó, hoạt tính của hệ oxit kim loại thể hiện trong các quá trình chuyển đổi hóa học, phân hủy quang chất độc và sản xuất năng lượng xanh [3, 7, 22, 23]. Những nghiên cứu trong lĩnh vực vật liệu đa oxit kim loại, do đó đang dần dần hướng đến việc phát triển những hệ chất mới với những tính chất hấp dẫn chưa từng có. Hệ oxit gồm xeri oxit (CeO_2) và titan oxit (TiO_2) là đối tượng khảo sát của nhiều nhà khoa học từ trước đến nay do những tính chất độc đáo và những ứng dụng xuất phát từ sự kết hợp hai oxit riêng biệt này. Hệ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ có các kết cấu thú vị vượt trội, đặc biệt là các tính chất hóa lý và tính chất điện tử không có trong các oxit riêng rẽ ban đầu, và do đó việc phát triển hệ hỗn hợp hai oxit này dự kiến sẽ đem lại nhiều kết quả đầy triển vọng [6, 9, 17].

TiO_2 là một chất bán dẫn được sử dụng rộng rãi trong công nghệ phân hủy quang các chất hữu cơ độc hại do những đặc tính nổi bật như không độc, giá thành thấp, độ bền hóa học, độ bền quang học và tính tro sinh học cao [5]. TiO_2 cấu trúc ống nano ($\text{TiO}_2\text{-NTs}$) đã và đang thu hút sự chú ý của nhiều nhà nghiên cứu nhờ khả năng quang xúc tác cao do có những tính chất bề mặt

* Liên hệ: lethanhtuyendn@gmail.com

và tính chất điện tử độc đáo. So với TiO_2 dạng hạt nano, TiO_2 -NTs có những tính chất ưu việt hơn trong lĩnh vực xúc tác quang. Với khả năng lưu trữ oxy, hoạt tính xúc tác quang và là chất ưa nước đặc biệt, CeO_2 đã thu hút sự quan tâm đáng kể khi kết hợp với TiO_2 với vai trò là một chất xúc tác quang [28]. CeO_2 được biết đến nhiều nhờ tính chất oxy hóa khử của nó, cho phép chuyển đổi dễ dàng giữa hai trạng thái oxy hóa và khử (Ce^{4+} và Ce^{3+}) tùy thuộc vào những điều kiện bên ngoài. Điều này khiến CeO_2 có những tính chất đặc biệt trong sự chuyển dịch điện tử và tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng của nó [30]. Nhiều công bố đã chứng tỏ rằng CeO_2 khi kết hợp với TiO_2 sẽ tạo thành hệ xúc tác quang hoạt động mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến [1, 4, 8, 10]. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu cải thiện hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 -NTs bằng việc biến tính với CeO_2 tạo nên vật liệu TiO_2 -NTs pha tạp CeO_2 dạng ống nano (CeO_2 - TiO_2 -NTs). Ảnh hưởng của tỉ lệ pha tạp Ce:Ti, nhiệt độ nung, pH dung dịch và nồng độ MB ban đầu đến cấu trúc, hình thái, thành phần và tính chất hấp thụ bức xạ khả kiến của CeO_2 - TiO_2 -NTs cũng như khả năng xúc tác quang hóa phân hủy MB sẽ được thảo luận trong bài báo này.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Vật liệu xúc tác được điều chế từ các tiền chất Ceri(III) nitrat hexahydrat- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99 %), titan (IV) oxit, Anatase- TiO_2 (DaeJung, 98 %), NaOH (Guang zhou), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Guang Zhou, 25–28 %), HCl (Guang zhou). Thí nghiệm xúc tác quang hóa được tiến hành với chất màu là Methylene blue (MB) – $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ (Merck).

2.2 Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp ống nano TiO_2 : TiO_2 -NTs được tiến hành tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ bằng siêu âm trên cơ sở các tài liệu tham khảo [21, 22]. Quy trình tổng hợp như sau: Phân tán 3 gam bột TiO_2 vào bình Teflon chứa 70 mL dung dịch NaOH 10 M, xử lý bằng siêu âm 15 min rồi khuấy hỗn hợp với tốc độ thích hợp bằng máy khuấy từ trong 3 h. Thủy nhiệt hỗn hợp ở 160 °C trong 20 h. Rửa sản phẩm thu được bằng cách ngâm 2 h trong dung dịch HCl 0,2 M rồi rửa lại bằng nước cất nhiều lần, khuấy 5 min mỗi lần để đưa về môi trường gần như trung tính. Ly tâm lọc chất rắn. Sấy khô ở nhiệt độ 100–105 °C trong 12 h. Nghiền sản phẩm thu được bằng cối mã não. Nung mẫu TiO_2 -NTs ở 550 °C để làm thí nghiệm so sánh (ký hiệu là TiO_2 -NTs 550).

Tổng hợp CeO_2 - TiO_2 -NTs: Vật liệu CeO_2 - TiO_2 -NTs với các tỉ lệ $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ khác nhau, ký hiệu là CeO_2 - TiO_2 -NTs@X (X = 0,05; 0,08; 0,1; 0,2 và 0,5) được tiến hành tổng hợp theo Zhao và cs. [29] như sau: Trộn một thể tích thích hợp dung dịch $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,02 M với 0,8 gam TiO_2 -NTs tổng hợp ở trên và khuấy liên tục trong 2 h, đồng thời nhỏ từng giọt dung dịch NH_3 25–28 % vào bình chứa hỗn hợp trên, đưa pH của hỗn hợp về khoảng pH = 10. Sản phẩm sau đó được làm già ở nhiệt độ phòng trong 4 h (nhằm đảm bảo sự hình thành CeO_2 đã phủ đều lên bề mặt của TiO_2). Sấy khô sản phẩm ở 105 °C trong 12 h và tiếp tục nung sản phẩm thu được ở các nhiệt độ khác nhau (300, 400, 450, 500, 550 và 600 °C) trong 2 h.

2.3 Thí nghiệm đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu được đánh giá bằng sự phân hủy quang hóa methylene xanh (MB). Chúng tôi sử dụng bóng đèn Philip ML 250 W có kèm theo kính lọc tia UV ($\lambda > 420$ nm) để làm nguồn ánh sáng khả kiến. Cho 0,08 g chất xúc tác đã được nghiền mịn vào cốc chứa 100 mL dung dịch MB (15 ppm) đặt trên máy khuấy từ và khuấy liên tục. Trước khi chiếu sáng, hỗn hợp được khuấy trong bóng tối 30 min để đạt cân bằng hấp phụ – giải hấp. Trong suốt quá trình chiếu sáng, định kỳ 20 phút lấy 5 mL mẫu một lần bằng xilanh (có đầu lọc) cho vào các ống nghiệm nhỏ và giữ ống nghiệm trong bóng tối. Sau khi lấy mẫu cuối cùng, tất cả các mẫu được ly tâm và lọc để tách hết bột xúc tác. Phần dung dịch sau khi lọc xúc tác được mang đi đo mật độ quang bằng máy quang phổ UV-Vis (UViline 9400) và nồng độ MB được xác định theo định luật Beer – Lambert ở bước sóng $\lambda = 664$ nm và được tính theo công thức:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A}{A_0}$$

trong đó C_0 và C là nồng độ của dung dịch MB ở thời điểm ban đầu và tại thời điểm t ; A và A_0 là độ hấp thụ của dung dịch MB ở thời điểm ban đầu và tại thời điểm t .

Hiệu suất phân hủy quang hóa MB (H) được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C_{0a} - C}{C_{0a}} \cdot 100\%$$

trong đó C_{0a} và C lần lượt là nồng độ đầu của MB sau cân bằng hấp phụ và nồng độ còn lại của MB.

3 Kết quả và thảo luận

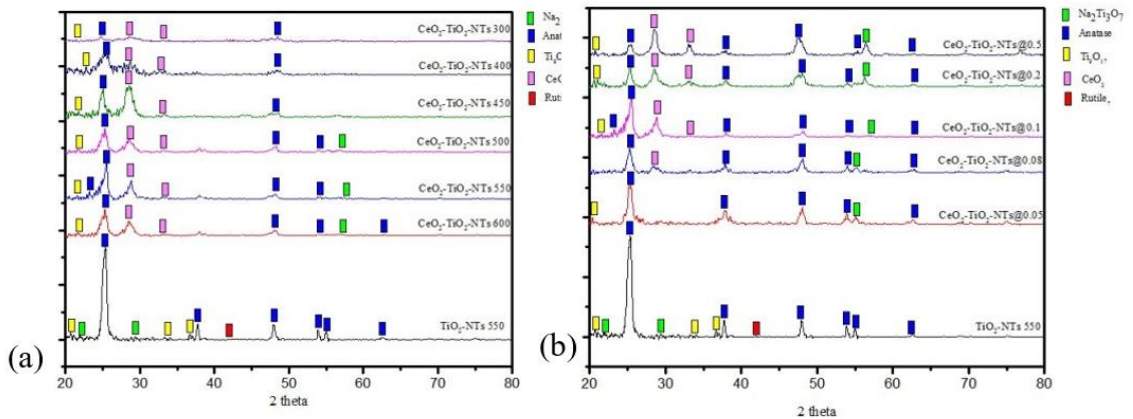
3.1 Đặc trưng và tính chất quang của vật liệu tổng hợp

Hình 1a và 1b cho thấy mẫu TiO_2 -NTs nung ở 550°C có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase ở $25,3^\circ$ sắc nhọn và có cường độ cao hơn rất nhiều so với các mẫu CeO_2 - TiO_2 -NTs, cùng với sự xuất hiện khá rõ nét của các nhiễu xạ ở các mặt (004), (200), (105), (211) và (204). Tinh thể lập phương tâm mặt CeO_2 cũng được phát hiện trong hầu hết các mẫu pha tạp dựa vào sự có mặt của các nhiễu xạ ở các mặt (111) và (200). Sự tồn tại pha anatase của TiO_2 và pha CeO_2 lập phương tâm mặt chứng tỏ sự phân tách của các oxit này trong quá trình tổng hợp; nói cách khác, vật liệu tổng hợp được tồn tại theo kiểu composite. Ngoài ra, nhiệt độ nung ảnh hưởng rất lớn đến cấu trúc tinh thể và thành phần pha của vật liệu. Dưới 400°C , vật liệu có cấu trúc tinh thể chưa hoàn thiện bao gồm một hỗn hợp của pha anatase và CeO_2 với các đỉnh nhiễu xạ khó phân tách. Khi nhiệt độ tăng đến 500°C , cường độ nhiễu xạ tại đỉnh đặc trưng của pha anatase và CeO_2 cũng mạnh lên, thể hiện xu hướng tinh thể hóa tăng dần; tinh thể anatase TiO_2 và lập phương CeO_2 đã hình thành rõ ràng. Ở 550°C , cấu trúc tinh thể anatase thu được là hoàn chỉnh nhất với cường độ nhiễu xạ của đỉnh đặc trưng ở mặt (101) cao nhất và sắc nét hơn cả. Tinh thể CeO_2 tạo thành ở nhiệt độ này cũng hoàn thiện hơn với đỉnh nhiễu xạ ở góc $2\theta 28,5^\circ$ rất nhọn và rõ ràng. Tuy nhiên,

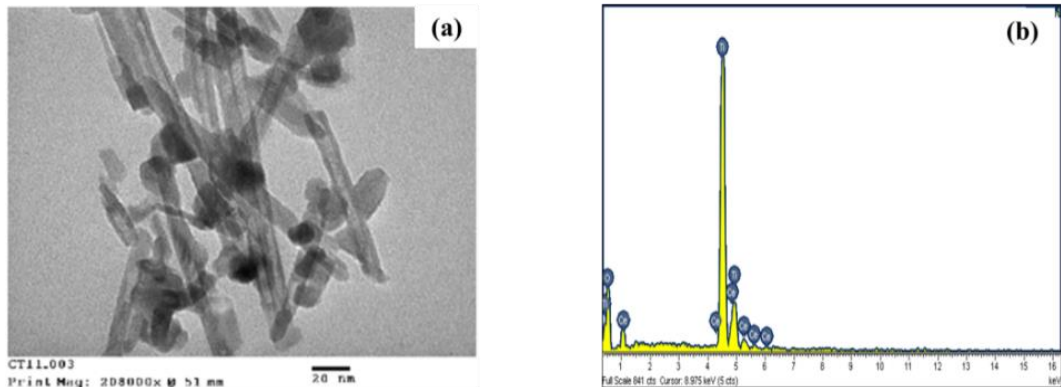
khi tăng nhiệt độ nung đến 600 °C, có sự giảm dần về cường độ nhiễu xạ ở các đỉnh đặc trưng của cả hai pha tinh thể anatase và CeO₂.

Từ Hình 1b có thể thấy rõ sự giảm mạnh cường độ peak nhiễu xạ đặc trưng của TiO₂ anatase sau khi thêm CeO₂. Khi tỉ lệ mol Ce:Ti tăng hơn 0,08, các peak nhiễu xạ đặc trưng của CeO₂ bắt đầu xuất hiện và có cường độ tăng dần cùng với sự tăng dần của hàm lượng CeO₂. Các pic nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể CeO₂ không thấy xuất hiện trên giản đồ XRD đối với các mẫu CeO₂-TiO₂-NTs@0,05 hay CeO₂-TiO₂-NTs@0,08 ngoại trừ một peak rất yếu ở vị trí 28,3° của mẫu CeO₂-TiO₂-NTs@0,08, có lẽ là do hàm lượng CeO₂ thấp và/hoặc các hạt CeO₂ đã phân tán tốt trên bề mặt các ống nano TiO₂.

Quan sát từ ảnh TEM (Hình 2a) cho thấy sự kết tụ của các tinh thể CeO₂ trên bề mặt ống nano TiO₂ với kích thước hạt vào khoảng 5–10 nm và chiều dài ống vào khoảng 200 nm. Phổ EDX của mẫu CeO₂-TiO₂-NTs@0,1 cho thấy các nguyên tố Ti, Ce, và O đều có mặt trong mẫu pha tạp (Hình 2b). Như vậy, chúng tôi đã tổng hợp thành công các ống nano TiO₂ pha tạp CeO₂ thông qua phương pháp thủy nhiệt kết hợp với phương pháp ngâm tẩm đơn giản.



Hình 1. XRD của TiO₂-NTs 550 và a) CeO₂-TiO₂-NTs@0,1 ở các nhiệt độ nung khác nhau; b) CeO₂-TiO₂-NTs 550 với các tỉ lệ Ce:Ti khác nhau



Hình 2. a) Ảnh TEM của CeO₂-TiO₂-NTs@0,1; b) Phổ EDX của CeO₂-TiO₂-NTs@0,1

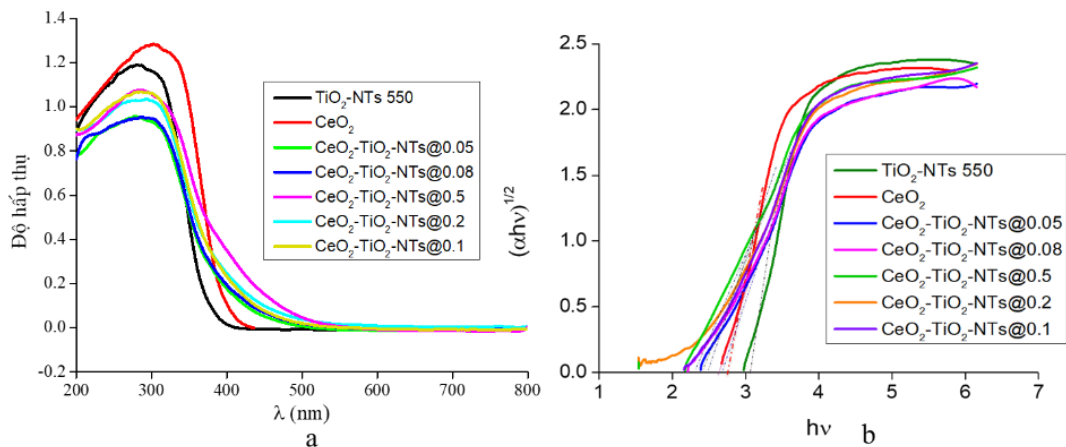
Hình 3 trình bày phổ UV-Vis DR của các mẫu $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 550, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-NTs@X}$ và CeO_2 cùng năng lượng vùng cấm được tính từ sự tương quan $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ và năng lượng photon $h\nu$. So với mẫu $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ và CeO_2 thuần túy chưa pha tạp, các mẫu $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-NTs@X}$ đều thể hiện gờ hấp thụ rộng hơn trong vùng ánh sáng khả kiến (bước sóng lớn hơn 400 nm). Điều này cho thấy có sự chuyển dịch đỏ (red-shift) và sự chuyển dịch về vùng ánh sáng khả kiến này xảy ra nhiều hơn khi tăng lượng Ce trong mẫu pha tạp. Kết quả này tương đồng với công bố của nhiều tác giả [8, 14, 15, 20, 21]. Bảng 1 trình bày giá trị năng lượng vùng cấm suy ra từ đồ thị Tauc ở Hình 3. Có thể thấy giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu oxit pha tạp $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-NTs@X}$ giảm nhẹ theo chiều tăng dần lượng CeO_2 pha tạp (2,68–2,48 eV). Các giá trị năng lượng này đều nhỏ hơn nhiều so với năng lượng vùng cấm của mẫu $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 550 (3,08 eV) hay mẫu CeO_2 (2,93 eV). Các thông tin này chứng tỏ khả năng hấp thụ năng lượng ở vùng ánh sáng khả kiến của các vật liệu pha tạp này được cải thiện rất nhiều so với các oxit thuần túy.

3.2 Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu

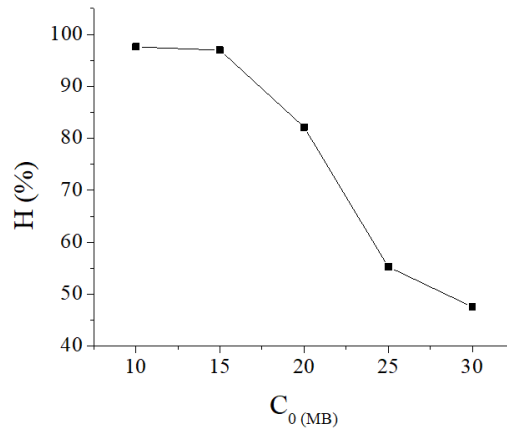
Nồng độ chất màu ban đầu là một thông số quan trọng của hầu hết các quá trình phân hủy quang hóa. Bằng việc thay đổi nồng độ MB ban đầu (10, 15, 20, 25, 30 ppm) trong khi vẫn giữ nguyên lượng chất xúc tác là 0,08 g và thời gian bức xạ là 120 min, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ đầu đến hiệu suất phản ứng xúc tác quang phân hủy MB trên vật liệu xúc tác chứa Ce và Ti (CT) (Hình 4). Có thể thấy hiệu suất phân hủy MB giảm từ 97,61 % xuống còn 47,54 % khi tăng nồng độ MB ban đầu từ 10 ppm lên 30 ppm.

Bảng 1. Giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 550, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-NTs@X}$ và CeO_2

Mẫu	$\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 550	X = 0,05	X = 0,08	X = 0,1	X = 0,2	X = 0,5	CeO_2
E_g (eV)	3,08	2,68	2,66	2,64	2,62	2,48	2,93



Hình 3. a) Phổ UV-vis DR của mẫu tổng hợp ở các tỉ Ce:Ti khác nhau; b) Đồ thị Tauc tính năng lượng E_g

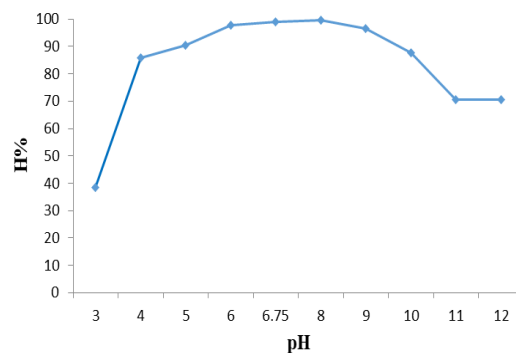


Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến phản ứng quang xúc tác ($V = 100$ mL, nồng độ đầu: $C_0 = 10\text{--}30$ ppm, khối lượng chất xúc tác: $m = 0,08$ gam, thời gian chiếu xạ: 120 min, nhiệt độ phòng).

Chúng tôi cho rằng tốc độ phân hủy quang hóa liên quan đến sự hình thành gốc $\cdot\text{OH}$ trên bề mặt chất xúc tác và khả năng phản ứng giữa gốc $\cdot\text{OH}$ với chất màu. Nồng độ MB ban đầu tăng kéo theo một lượng lớn hơn MB hấp phụ trên các tâm hoạt động bề mặt của chất xúc tác CT, và do đó sự hấp phụ của các ion hydroxyl (OH^-) trên cùng số tâm hoạt động này giảm, nghĩa là tốc độ hình thành các gốc $\cdot\text{OH}$ – tác nhân oxi hóa chính cần thiết cho việc gia tăng hiệu suất phân hủy quang – giảm theo. Mặt khác, theo định luật Beer-Lambert, khi nồng độ chất màu tăng, chiều dài đường dẫn các photon vào trong dung dịch giảm và các photon có thể bị chắn trước khi tiến đến bề mặt xúc tác; do đó, sự hấp thụ photon của chất xúc tác giảm đi, kết quả là sự phân hủy quang hóa bị giảm [2, 12, 13, 25].

3.3 Ảnh hưởng của pH

pH của dung dịch là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy nhiều chất hữu cơ trong quá trình xúc tác quang hóa [18]. Hiệu suất phân hủy MB tăng mạnh khi tăng pH từ 3 đến 4, rồi tiếp tục tăng chậm khi pH thay đổi từ 4 đến 8 nhưng sau đó lại giảm mạnh khi pH tăng đến 12 (Hình 5).



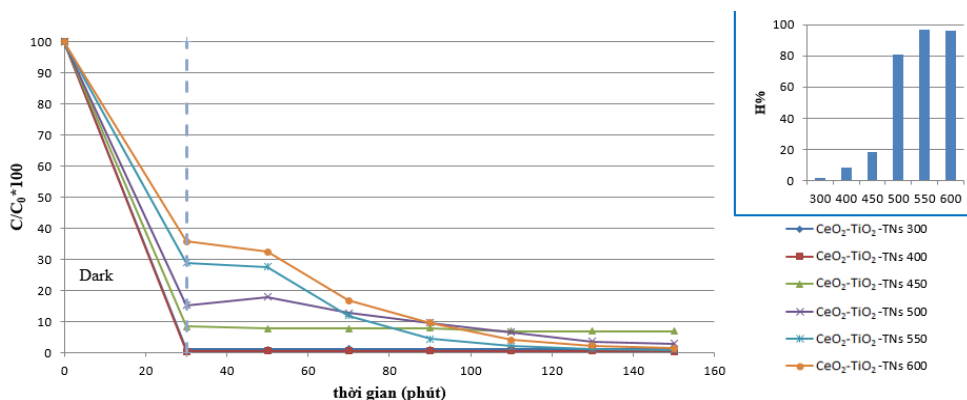
Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến quá trình phân hủy quang xúc tác MB ($V = 100$ mL, nồng độ đầu MB: $C_0 = 15$ ppm, khối lượng chất xúc tác: $m = 0,08$ gam, thời gian chiếu xạ: 120 min, nhiệt độ phòng, pH: 3–12)

Việc giải thích tác động của pH đến quá trình phân hủy quang xúc tác theo một số tác giả [19, 16] là rất khó khăn. Kết quả thu được ở trên có thể giải thích dựa vào điện tích bề mặt của vật liệu xúc tác và của chất màu như sau: Thứ nhất, MB là chất màu cơ bản tồn tại ở dạng cation trong môi trường nước với giá trị $pK_a = 3,8$. Khi $pH > 3,8$ thì bề mặt phân tử MB tích điện dương [11]. Thứ hai, giá trị điểm đẳng điện pH_{PZC} của vật liệu CeO_2-TiO_2-NTs tương ứng là 3,97. Ở $pH = 3 < pH_{PZC}$, bề mặt vật liệu mang điện tích dương do quá trình proton hóa trong khi phân tử MB lại không mang điện nên tương tác chủ yếu giữa bề mặt xúc tác và chất màu chủ yếu là tương tác yếu van der Waals, dẫn đến khả năng hấp phụ MB lên bề mặt xúc tác là rất kém, kéo theo phản ứng phân hủy quang hóa xảy ra với hiệu suất rất thấp. Hơn nữa, với sự tích điện dương của bề mặt có thể hạn chế sự cung cấp ion hydroxyl cần cho việc tạo thành gốc tự do có vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy chất màu. Khi $pH = 4$ (lớn hơn giá trị pH_{PZC} của vật liệu cũng như giá trị pK_a của MB), hiệu suất phân hủy quang hóa tăng mạnh do tương tác tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu tích điện âm (từ quá trình tách proton) và cation phẩm nhuộm tích điện dương chiếm ưu thế kéo theo sự tăng mạnh độ hấp phụ và làm cho phản ứng quang hóa xảy ra mạnh hơn. Hiệu suất phân hủy MB tiếp tục tăng khi tăng pH và đạt cao nhất là 99,66 % ở $pH = 8$. Tuy nhiên, khi $pH > 8$, sự phân hủy quang hoá bị ức chế bởi vì ion hydroxyl cạnh tranh với phân tử MB trong sự hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác.

Bởi vì sự chênh lệch hiệu suất phân hủy quang hóa MB ở $pH = 6,5$ và $pH = 8$ sau 120 min chiếu sáng chỉ khoảng 3 %, vì thế chúng tôi chọn $pH = 6,5$ để tiến hành các thí nghiệm khảo sát. Với các thí nghiệm tiến hành ở điều kiện pH này không phải thêm bất cứ chất điện ly nào để điều chỉnh pH của dung dịch.

3.4 Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng phân hủy quang hóa MB của vật liệu CeO_2-TiO_2-NTs được thể hiện trên Hình 6. Kết quả phân tích cho thấy mẫu có hoạt tính xúc tác quang cao nhất được nung ở nhiệt độ 550 °C – gần 97 % sau 120 min bức xạ. Ở nhiệt độ thấp 300 °C và 400 °C, chúng tôi ghi nhận vật liệu chỉ thể hiện khả năng hấp phụ mạnh, dung dịch chuyển hoàn toàn sang không màu chỉ sau 30 min khuấy trong tối. Ở 450 °C, khả năng hấp phụ của vật liệu kém hơn và khả năng phân hủy quang cũng rất kém, hầu như không thể hiện rõ sau 120 min chiếu xạ.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hoạt tính xúc tác của $CeO_2-TiO_2-NTs@0,1$

Biểu đồ ở góc phải của Hình 6 trình bày hiệu suất phân hủy quang hóa MB của các mẫu vật liệu ứng với các nhiệt độ nung khác nhau. Rõ ràng là nhiệt độ càng cao thì hoạt tính xúc tác càng tăng. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng cao đến 600 °C thì bắt đầu có sự giảm nhẹ hoạt tính xúc tác. Do đó, có thể coi 550 °C là nhiệt độ nung thích hợp để tổng hợp vật liệu với hoạt tính xúc tác quang phân hủy MB tốt nhất.

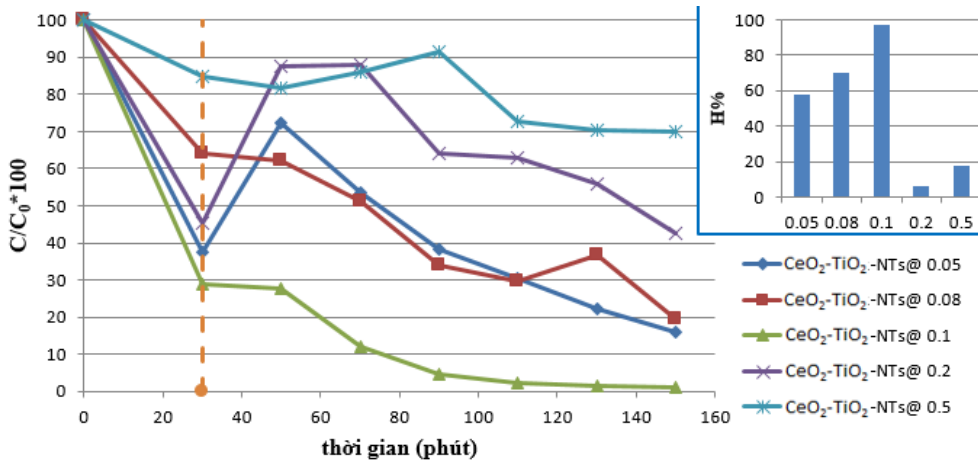
3.5 Ảnh hưởng của tỉ lệ pha tạp CeO₂/TiO₂

Hình 7 trình bày ảnh hưởng của các tỉ lệ Ce:Ti đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu CeO₂-TiO₂-NTs. Chúng tôi nhận thấy hoạt tính xúc tác quang tăng khi tăng lượng Ce pha tạp và hiệu suất phân hủy đạt được cao nhất ứng với tỉ lệ Ce:Ti là 0,1. Có thể CeO₂ phân tán trên bề mặt TiO₂-NT đã đóng vai trò hấp thụ năng lượng bức xạ khả kiến và các điện tử quang sinh tạo thành được chuyển đến TiO₂ để thực hiện các phản ứng phân hủy MB. Điều này dẫn đến sự phân tách hiệu quả các điện tử và lỗ trống quang sinh thông qua mặt tiếp xúc giữa TiO₂ và CeO₂, do đó làm giảm tốc độ tái kết hợp điện tử – lỗ trống. Tuy nhiên, khi lượng Ce pha tạp lớn hơn giá trị tối ưu (tỉ lệ Ce:Ti vượt quá 0,1) thì các phân tử CeO₂ lại trở thành các tâm tái kết hợp điện tử – lỗ trống. Độ dày của lớp điện tích không gian (space charge layer) giảm khi tăng nồng độ của CeO₂ pha tạp và khi giá trị này nhỏ hơn so với độ sâu thâm thấu của ánh sáng vào trong TiO₂ thì sự tái kết hợp cặp điện tử – lỗ trống dễ dàng hơn và do đó hoạt tính xúc tác quang giảm đi [26]. Ngoài ra, với một lượng lớn CeO₂ tồn tại trên bề mặt TiO₂-NTs thì các điện tử và lỗ trống được tạo ra từ CeO₂ dễ dàng tái kết hợp với nhau trước khi các điện tử di chuyển đến mặt tiếp giáp giữa CeO₂ và TiO₂. Đồng thời, tăng lượng Ce pha tạp đồng nghĩa với việc tạo ra sự che phủ các tâm hoạt động của TiO₂, tức là làm giảm phần bề mặt TiO₂ tiếp xúc với MB, và do đó cản trở phản ứng của MB với các gốc hydroxyl. Điều này thể hiện rõ sự giảm khả năng phân hủy màu MB khi pha tạp với lượng lớn CeO₂.

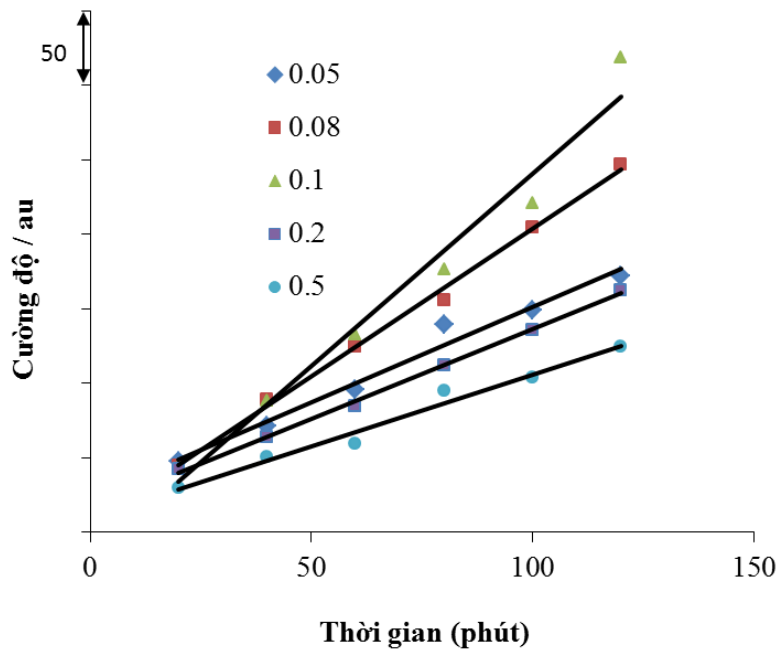
Hình 8 trình bày sự biến thiên cường độ phổ huỳnh quang ở bước sóng 426 nm theo thời gian chiếu xạ của các vật liệu CeO₂-TiO₂-NTs ứng với các tỉ lệ pha tạp CeO₂/TiO₂ khác nhau. Chúng tôi nhận thấy cường độ huỳnh quang chiếu xạ bằng bức xạ khả kiến của dung dịch axit terephthalic gần như tăng tuyến tính theo thời gian chiếu xạ. Có thể thấy được tốc độ hình thành gốc ·OH trên bề mặt chất xúc tác biến đổi theo các tỉ lệ pha tạp CeO₂/TiO₂ khác nhau như sau: tốc độ tạo thành ·OH tăng dần khi tăng tỉ lệ pha tạp từ 0,05 đến 0,1 và sau đó giảm dần từ 0,1 đến 0,5. Kết quả này khẳng định sự có mặt của CeO₂ đã ảnh hưởng đáng kể đến khả năng tạo gốc hydroxyl tự do của vật liệu tổng hợp và giá trị tối ưu tỉ lệ pha tạp CeO₂/TiO₂ để đạt được lượng ·OH hình thành cao nhất là 0,1.

Mặt khác, có thể thấy được thứ tự về khả năng xúc tác quang hóa và tốc độ hình thành gốc ·OH là giống nhau đối với các tỉ lệ pha tạp CeO₂/TiO₂. Điều này có nghĩa là tốc độ hình thành gốc ·OH càng lớn thì khả năng phân hủy quang hóa càng mạnh; nói cách khác, hoạt tính xúc tác quang hóa tỉ lệ thuận với tốc độ hình thành gốc ·OH. Trong suốt quá trình xúc tác quang hóa với bức xạ khả kiến, sự hấp thụ photon của chất xúc tác dẫn đến sự kích thích các điện tử từ vùng hóa trị lên vùng dẫn, tạo ra các cặp điện tử – lỗ trống quang sinh. Các phân tử oxy hòa tan sẽ bắt giữ các điện tử trong vùng dẫn tạo ra các gốc superoxit ·O₂⁻ và các phân tử nước phản ứng với các lỗ trống để tạo ra các gốc ·OH; các gốc ·OH này ngay sau đó oxi hóa các phân tử chất màu bị hấp

phụ trên bề mặt xúc tác. Theo Zuo và cs. [31], trước tiên các gốc ·OH hình thành từ quá trình oxy hóa nước sẽ hấp phụ lên bề mặt của TiO₂, và sau đó các gốc ·OH này sẽ oxy hóa các phân tử MB. Chính vì thế mà tốc độ hình thành gốc ·OH càng lớn thì hiệu suất phân hủy quang hóa chất màu càng cao. Như vậy, với tỉ lệ pha tạp tối ưu là 0,1 thì sự tái kết hợp cặp điện tử – lỗ trống bị hạn chế một cách hiệu quả và đạt được tốc độ hình thành gốc ·OH cao nhất, kéo theo hoạt tính xúc tác quang hóa đạt được cũng cao nhất.



Hình 7. Ảnh hưởng của tỉ lệ pha tạp đến hoạt tính xúc tác của CeO₂-TiO₂-NTs



Hình 8. Mối quan hệ giữa cường độ phổ huỳnh quang ở bước sóng 426 nm theo thời gian chiếu xạ ứng với các tỉ lệ CeO₂/TiO₂ khác nhau

4 Kết luận

Vật liệu xúc tác CeO₂-TiO₂-NTs đã được tổng hợp và sử dụng để phân hủy quang hóa MB với bức xạ khả kiến. Giá trị pH tối ưu cho phản ứng phân hủy quang hóa MB là 6,5. Sự tăng nồng độ MB ban đầu kéo theo sự giảm hiệu suất phân hủy MB. Nhiệt độ càng cao thì hoạt tính xúc tác quang càng tăng. Khi tăng lượng Ce pha tạp thì hoạt tính xúc tác quang tăng và hiệu suất phân hủy đạt được cao nhất ứng với tỉ lệ Ce:Ti là 0,1. Việc thêm CeO₂ đã mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng của TiO₂ về phía vùng khả kiến, cải thiện hoạt tính xúc tác quang của vật liệu pha tạp so với các oxit thuần túy ban đầu. CeO₂-TiO₂-NTs@0,1 nung ở 550 °C có thể phân hủy gần 97 % sau hơn 2 h chiếu xạ.

Tài liệu tham khảo

1. Abdullah H., Khan M. R., Pudukudy M., et al. (2015), CeO₂-TiO₂ as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO₂ to methanol, *Journal of Rare Earths*, 33(11), 1155–1161.
2. Amalraj A., Pius A. (2014), Photocatalytic Degradation of Alizarin Red S and Bismarck Brown R Using TiO₂, *Journal of Chemistry & Applied Biochemistry*, 1(1), 1–7.
3. Ampelli C., Passalacqua R., Genovese C., Perathoner S., Centi G., Montini T., Gombac V., Fornasiero P. (2013), Solar energy and biowaste conversion into H₂ on CuO \times TiO₂ nanocomposites, *Chemical Engineering Transactions*, 35, 583–588.
4. Contreras-García M. E., García-Benjume M. L., Macas-Andrés V. I., Barajas-Ledesma E., Medina-Flores A., Espitia-Cabrera M.I. (2014), Synergic effect of the TiO₂-CeO₂ nanoconjugate system on the band-gap for visible light photocatalysis, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 183(1), 78–85.
5. Eskandarloo H., Badiei A., Behnajady M. A. (2014), TiO₂/CeO₂ Hybrid photocatalyst with enhanced photocatalytic activity: Optimization of synthesis variables, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(19), 7847–7855.
6. Galindo F., Gómez R., Aguilar M. (2008), Photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on nanocrystalline TiO₂-CeO₂ sol-gel catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281(1–2), 119–125.
7. Hanafi S. A., El-Syed H. A., Soltan E. -S. A. (2008), High Quality Diesel by Hydrotreating Gas Oil over Modified Titania-supported NiMo Catalysts, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30(8), 698–722.
8. Hao C., Li J., Zhang Z., Ji Y., Zhan H., Xiao F., Wang D., Liu B., Su F. (2015), Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles doped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation, *Applied Surface Science*, 331, 17–26.
9. Johnston-Peck A. C., Senanayake S. D., Plata J. J., Kundu S., Xu W., Barrio L., Graciani J., Sanz J.F., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Stach E.A., Rodriguez J.A. (2013), Nature of the mixed-oxide interface in ceria-titania catalysts: Clusters, chains, and nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*, 117(28), 14463–14471.
10. Karunakaran C., Gomathisankar P. (2013), Solvothermal Synthesis of CeO₂ -TiO₂ Nanocomposite for Visible Light Photocatalytic Detoxification of Cyanide, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(12), 1555–1563.

11. Kim J. R., Santiano B., Kim H., Kan E. (2013), Heterogeneous Oxidation of Methylene Blue with Surface-Modified Iron-Amended Activated Carbon, *American Journal of Analytical Chemistry*, 2013 (July), 115–122.
12. Krishnakumar B., Swaminathan M. (2011), Influence of operational parameters on photocatalytic degradation of a genotoxic azo dye Acid Violet 7 in aqueous ZnO suspensions, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81(1), 739–744.
13. Laoufi N. a, Tassalit D., Bentahar F. (2008), The degradation of phenol in water solution by tio 2 photocatalysis in a helical reactor, *Global NEST Journal*, 10(3), 404–418.
14. Lu X., Li X., Qian J., Miao N., Yao C., Chen Z. (2016), Synthesis and characterization of CeO₂/TiO₂ nanotube arrays and enhanced photocatalytic oxidative desulfurization performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 661, 363–371.
15. Matějová L., Kočí K., Reli M., Čapek L., Hospodková A., Peikertová P., Matěj Z., Obalová L., Wach A., Kuštrowski P., Kotarba A. (2014), Preparation, characterization and photocatalytic properties of cerium doped TiO₂: On the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 152–153, 172–183.
16. Panizza M., Oturan M. A. (2011), Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode, *Electrochimica Acta*, 56(20), 7084–7087.
17. Periyat P., Baiju K. V., Mukundan P., Pillai P.K., Warriar K.G.K. (2007), Aqueous colloidal sol-gel route to synthesize nanosized ceria-doped titania having high surface area and increased anatase phase stability, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 43(3), 299–304.
18. Saien J., Khezrianjoo S. (2008), Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies, *Journal of Hazardous Materials*, 157(2–3), 269–276.
19. Sun J., Wang Y., Sun R., Dong S. (2009), Photodegradation of azo dye Congo Red from aqueous solution by the WO₃-TiO₂/activated carbon (AC) photocatalyst under the UV irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), 303–308.
20. Tomova D., Iliev V., Eliyas A., Rakovsky S. (2015), Promoting the oxidative removal rate of oxalic acid on gold-doped CeO₂/TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiation, *Separation and Purification Technology*, 156, 715–723.
21. Tsai C. -C., Teng H. (2004), Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment, *Chemistry of Materials*, 16(22), 4352–4358.
22. Viriya-empikul N., Charinpanitkul T., Sano N., Soottitawat A., Kikuchi T., Faungnawakij K., Tanthapanichakoon W. (2009), Effect of preparation variables on morphology and anatase–brookite phase transition in sonication assisted hydrothermal reaction for synthesis of titanate nanostructures, *Materials Chemistry and Physics*, 118(1), 254–258.
23. Wang Y., Zhao J., Wang T., Li Y., Li X., Yin J., Wang C. (2016), CO₂ photoreduction with H₂O vapor on highly dispersed CeO₂/TiO₂ catalysts: Surface species and their reactivity, *Journal of Catalysis*, 337, 293–302.
24. Xiang Li, Xiansheng Li, Junhua Li J.H. (2016), Identification of the arsenic resistance on MoO₃ doped CeO₂/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia, *Journal of Hazardous Materials*, 318, 615–622.
25. Xiong L., Yang F., Yan L., Yan N., Yang X., Qiu M., Yu Y. (2011), Bifunctional photocatalysis of TiO₂/Cu₂O composite under visible light: Ti³⁺ in organic pollutant degradation and water splitting, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72(9), 1104–1109.

26. Xue W., Zhang G., Xu X., Yang X., Liu C., Xu Y. (2011), Preparation of titania nanotubes doped with cerium and their photocatalytic activity for glyphosate, *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 397–402.
27. Yetim T., Tekin T. (2017), A kinetic study on photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of textile dyes, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 61(2), 102–108.
28. Yuan, B., Long, Y., Wu, L., Liang, K., Wen, H., Luo, S., Huo, H., Yang, H. and Ma J. (2016), TiO₂@h-CeO₂: a composite yolk-shell microsphere with enhanced photodegradation activity, *Catalysis Science & Technology*, 6, 6396–6405.
29. Zhao H., Dong Y., Jiang P., Wang G., Zhang J. (2015), Highly Dispersed CeO₂ on TiO₂ Nanotube: A Synergistic Nanocomposite with Superior Peroxidase-Like Activity, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(12), 6451–6461.
30. Zhou Q., Xing A., Li J., Zhao D., Zhao K., Lei M. (2016), Synergistic enhancement in photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A by CeO₂ and reduced graphene oxide co-modified TiO₂ nanotube arrays in combination with Fenton oxidation, *Electrochimica Acta*, 209, 379–388.
31. Zuo R., Du G., Zhang W., Liu L., Liu Y., Mei L., Li Z. (2014), Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO₂ Impregnated Diatomite, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1–7.

PARAMETERS AFFECTING PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE BY CeO₂-DOPED TiO₂ NANOTUBES

Le Thi Thanh Tuyen^{1,4*}, Dao Anh Quang³, Tran Thanh Tâm Toan¹,
Truong Quy Tung², Tran Thai Hoa¹

¹ University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue street, Hue city, Viet Nam

² Hue University, 03 Le Loi, Hue city, Viet Nam

³ Hue Industrial College, 70 Nguyen Hue street, Hue city, Viet Nam

⁴ Le Quy Don Gifted High School, 01 Vu Van Dung, Da Nang city, Viet Nam

Abstract. In the present paper, the photocatalytic degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation using CeO₂-doped TiO₂ nanotubes (CeO₂-TiO₂-NTs) as a photocatalyst was investigated. The effects of different parameters such as pH of the solution, initial MB concentration, cerium doping content, and calcination temperature on the reaction were analyzed. The results indicated that CeO₂-TiO₂-NTs@0,1 annealed at 550 °C exhibited the best photocatalytic activity, and the degradation degree of MB (C₀ = 15 ppm, pH = 6,5) under visible light was 97 % during 2 h of irradiation.

Keywords: CeO₂-doped TiO₂ nanotubes, visible light, photocatalytic activity