

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM  
VIETNAM ACADEMY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

# TẠP CHÍ HÓA HỌC

VIETNAM JOURNAL OF CHEMISTRY

ISSN 0866-7144

3e12 53  
2015

# TẠP CHÍ HÓA HỌC

Tổng biên tập:  
**TRẦN VĂN SUNG**  
Phó Tổng biên tập:  
**TRẦN VINH DIỆU.**

# HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Nguyễn Việt Bắc, Trần Vĩnh Diệu, Lưu Minh Đại, Trịnh Xuân Giản, Lê Xuân Hiền, Vũ Đình Hoàng, Nguyễn Đức Hùng, Lê Quốc Hùng, Nguyễn Cửu Khoa, Nguyễn Văn Khôi, Phan Văn Kiệm, Lưu Cẩm Lộc, Châu Văn Minh, Đặng Vũ Minh, Nguyễn Hữu Niều, Nguyễn Kim Phi Phụng, Dương Tuấn Quang, Phan Tống Sơn, Trần Văn Sung, Đặng Như Tại, Lê Văn Tân, Ngô Thị Thuận, Vũ Quốc Trung, Đào Văn Tường, Nguyễn Văn Tuyển, Quách Đăng Triều, Đặng Ứng Vận, Peter Langer, Young Ho Kim, Kotohiro Nomura, Toru Fujii, Nguyễn Minh Thọ.

## Tác giả gửi bài đăng chú ý:

- Tạp chí Hóa học đăng những công trình nghiên cứu có giá trị khoa học và thực tiễn trong các lĩnh vực hóa học, công nghệ hóa học, hóa sinh, hóa môi trường, sinh thái và tài nguyên sinh vật, y, dược, sinh dược, công nghệ vật liệu, công nghệ nano, công nghệ sinh học ... của các nhà khoa học trong và ngoài nước. Tạp chí được xuất bản bằng tiếng Việt và tiếng Anh.
- Do sự hạn chế của khuôn khổ, Tạp chí chỉ có thể đăng những bài không dài quá 5 trang in, kể cả hình vẽ, bảng số liệu và tài liệu tham khảo, trừ những trường hợp ngoại lệ do Hội đồng Biên tập yêu cầu. Trong mỗi bài có không quá 5 hình vẽ. Những công trình công bố dưới dạng *Thông báo ngắn* sẽ được rút ngắn thời gian chờ đăng.
- Bản thảo gửi đến Tòa soạn cần được đánh máy rõ ràng, hình vẽ đặt đúng chỗ, ký hiệu và công thức phải viết rõ ràng và chính xác. Tài liệu tham khảo, nếu là tạp chí cần ghi theo thứ tự: tên tạp chí, tên tác giả, tên bài, tên tạp chí, tập, số, trang, năm; nếu là sách: tên tác giả, tên sách, trang, nhà xuất bản, lần xuất bản, năm xuất bản; nếu là báo cáo hội nghị: tên tác giả, tên báo cáo, tên hội nghị và tuyển tập, trang, năm; nếu là đề tài (hoặc luận văn, luận án): tên tác giả, tên đề tài/luận án, luận văn, nơi bảo vệ, năm; trong mọi trường hợp năm đề trong ngoặc đơn. Nếu tài liệu tham khảo thuộc hệ chữ tượng hình thì dịch sang tiếng Việt, thuộc hệ Slavơ thì phiên âm ra chữ La tinh. Bài gửi đăng phải có tóm tắt nội dung bằng tiếng Anh, để phía trên bài. Phần tóm tắt nội dung bằng tiếng Anh của bài viết bằng tiếng Việt phải nêu được đầy đủ nội dung của bài (từ 250 từ đến 300 từ), có thể dài hết trang thứ nhất của bài báo. Các bài đều phải có đầu đề bằng cả hai thứ tiếng Việt và tiếng Anh.
- Tên tác giả Việt Nam cần viết đầy đủ theo thứ tự họ, tên đệm và tên (không viết tắt), tác giả nước ngoài cần viết tắt tên, có dấu chấm sau từ viết tắt, họ cần viết đầy đủ. Phải viết tên tắt cả tác giả, không sử dụng ký hiệu... hoặc "và cộng sự"....
- Để tiện liên lạc, người viết cần ghi rõ địa chỉ cơ quan, địa chỉ email, số điện thoại cơ quan và số điện thoại nhà riêng (nếu có) của tác giả liên hệ vào phía dưới cùng của bản thảo, góc trái
- Tạp chí xuất bản mỗi năm (1 tập) 6 số, trước mắt số 2 và số 5 đăng toàn văn bằng tiếng Anh, các số còn lại đăng bằng tiếng Việt. Khi nào thay đổi Tòa soạn sẽ thông báo sau.
- Bài không đăng không trả lại bản thảo.

Thư kí Tòa soạn: Đoàn Thị Yến Oanh

Thư từ, bài viết xin gửi theo địa chỉ:

Tòa soạn Tạp chí Hóa học

Tầng 3, nhà A16, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Điện thoại: 3 7917412

E-mail: tchh@vjs.ac.vn; tchh62@yahoo.com.

© Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST)



# PHƯƠNG PHÁP ĐƠN GIẢN ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU NANO TiO<sub>2</sub> PHA TẠP ĐỒNG THỜI BỞI N VÀ W CÓ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CAO TRONG VÙNG ÁNH SÁNG NHÌN THẤY

Nguyễn Văn Hưng<sup>1\*</sup>, Phạm Minh Xuân<sup>1</sup>, Lê Thế Tâm<sup>2</sup>, Đặng Thị Thanh Lê<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - Kỹ thuật nông nghiệp, Trường Đại học Đồng Tháp

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Vinh

<sup>3</sup>Trung tâm Nghiên cứu phát triển và Chuyển giao công nghệ, Đại học Công nghiệp Hà Nội

Đến Toà soạn 28-4-2015; Chấp nhận đăng 10-5-2015

## Abstract

(N, W) co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts were synthesized by simple wet chemical method and characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS). The photocatalytic activity of undoped TiO<sub>2</sub> and (N, W) co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts was evaluated by the photocatalytic oxidation of methylene blue in aqueous solution under visible light irradiation. The results showed that nitrogen and tungsten were incorporated into the lattice of titania nanocrystals, which resulted in narrowing the band gap and promoting the separation of photoexcited hole-electron pairs, respectively, and showing expected red-shifts and enhanced photocatalytic activity under visible light. Moreover, the study also showed that, the doping N and W atoms suppress the growth of the TiO<sub>2</sub> crystal and phase transformation.

**Keywords.** Titanium dioxide, photocatalyst, co-doping, methylene blue, wet chemical method, N, W.

## 1. GIỚI THIỆU

Vật liệu TiO<sub>2</sub> đã được biết đến với nhiều ứng dụng như: chế tạo vật liệu tự làm sạch, trong pin mặt trời, dùng làm vật liệu QXT trong xử lý môi trường [1]. Tuy nhiên, TiO<sub>2</sub> ở dạng tinh khiết có năng lượng vùng cấm rộng (khoảng 3,0 đến 3,2 eV) [1] nên chỉ hoạt động QXT trong vùng ánh sáng tử ngoại gần, hạn chế khả năng ứng dụng thực tế của nó. Do đó, nhiều ion khác nhau đã được pha tạp vào cấu trúc mạng tinh thể nhằm nâng cao hơn nữa hoạt tính QXT của TiO<sub>2</sub> trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Gần đây, việc pha tạp đồng thời các ion phi kim, các ion kim loại hoặc các ion kim loại - phi kim vào mạng tinh thể TiO<sub>2</sub> đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu nhằm khắc phục những hạn chế trên các dòng vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp đơn. Chẳng hạn, Liu và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu nano TiO<sub>2</sub> được pha tạp đồng thời bởi La và N bằng phương pháp sol-gel với chất đầu là TiCl<sub>4</sub> [2]. Liu nhận thấy, cả N và nguyên tử La đã tích hợp vào mạng tinh thể TiO<sub>2</sub> giúp thúc đẩy việc chuyển và tách các cặp electron - lỗ trống quang sinh do quá trình bẫy electron bị kích thích từ vùng hóa trị của TiO<sub>2</sub>. Mặt khác, các ion N<sup>3-</sup> tích hợp vào mạng tinh thể TiO<sub>2</sub> giúp thu hẹp năng lượng vùng cấm và bẫy các lỗ trống quang sinh. Hai yếu tố trên góp phần

nâng cao hoạt tính QXT của vật liệu TiO<sub>2</sub> được pha tạp đồng thời bởi N và La.

Trong công trình này, chúng tôi thông báo một số kết quả về điều chế vật liệu nano N-W-TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp hóa học ướt đơn giản. Đồng thời, đánh giá hoạt tính QXT của sản phẩm thông qua khả năng phân hủy quang hợp chất màu xanh metylen trong dung dịch nước dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy từ đèn Compact.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Thực nghiệm

Các hóa chất được sử dụng trong thực nghiệm đều của hãng Merck bao gồm: TiOSO<sub>4</sub>, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, NaOH và C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

#### - Điều chế bột N-W-TiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub>:

Hòa tan 4 gam TiOSO<sub>4</sub> vào 100 ml nước. Nhỏ chậm 80 ml dung dịch NaOH 0,5 M vào dung dịch TiOSO<sub>4</sub>, khuấy đều Ti(OH)<sub>4</sub> thu được ở nhiệt độ phòng khoảng 1,5 giờ. Huyền phù sau khi thủy phân được rửa vài lần bằng nước cất và sau đó là etanol cho đến khi không còn phát hiện ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> trong nước rửa (thử với dung dịch BaCl<sub>2</sub> 0,2 M). Cho tiếp 100 ml dung dịch hỗn hợp gồm: etanol - nước (tỷ lệ thể tích etanol/nước là 1/1), amoni wonframat (tỷ lệ



TCHH, T. 53(3e12), 2015

mol W/Ti là 0,005) cố định cho tất cả các mẫu) và urê (tỷ lệ mol urê/Ti thay đổi: 1, 2, 3, 4 và 5) vào huyền phù  $Ti(OH)_4$  thu được ở trên. Các mẫu được kí hiệu tương ứng từ TWU1 đến TWU5. Hỗn hợp được khuấy đều ở nhiệt độ phòng khoảng 1,5 giờ. Sau đó sấy khô, nghiền mịn rồi nung trong 2 giờ ở nhiệt độ thích hợp thu được bột nano N-W-TiO<sub>2</sub>. Mẫu TiO<sub>2</sub> không pha tạp (TWU0) được điều chế tương tự nhưng không có sự bổ sung lượng amoni wonframmat và urê.

**- Đánh giá hoạt tính QXT của sản phẩm:**

Hoạt tính QXT của các mẫu được đánh giá bằng cách trộn 0,15 gam bột sản phẩm vào 200 ml dung dịch xanh metylen có nồng độ 10 mg/l. Khuấy trộn hỗn hợp 30 phút trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ-giải hấp. Sau đó chiếu xạ hỗn hợp bằng đèn Compact Goldstar 40 W (có 3 vùng bước sóng đặc trưng là 435, 545 và 610 nm) trong 30 phút. Hiệu suất phản ứng quang QXT được xác định bằng cách so sánh độ hấp thụ quang (Abs) của dung dịch trước và sau phản ứng ở cực đại hấp thụ  $\lambda = 664$  nm trên máy UV2450 - Shimadzu, Nhật Bản.

**2.2. Các phương pháp xác định**

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu bột TiO<sub>2</sub> được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Bruker (Đức) với tia  $CuK_{\alpha}$  có  $\lambda = 0,154056$  nm. Kích thước hạt trung bình và thành phần pha được xác định dựa vào các pic đặc trưng của pha anata (101) và pha rutin (110) trên giản đồ XRD theo [3].

Các ảnh TEM của sản phẩm được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010 (JEOL-Nhật Bản).

Phổ UV-Vis DRS của các mẫu bột TiO<sub>2</sub> được ghi bởi máy JASCO-V550 (Nhật Bản) trên nền BaSO<sub>4</sub>. Hâm 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 ánh sáng. Ngưỡng hấp thụ quang ( $\lambda_g$ ) được xác định dựa vào phương trình  $\lambda_g = 1240/E_g$ , trong đó  $E_g$  là năng lượng vùng cấm [3].

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung**

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc pha và hoạt tính QXT của sản phẩm, mẫu N-W-TiO<sub>2</sub> (tỷ lệ mol Urê/W/Ti là 3/0,005/1) được nung ở các nhiệt độ khác nhau: 600; 650, 700, 750 và 800 °C. Các mẫu này được kí hiệu tương ứng từ TWU600 đến TWU800. Đồng thời để so sánh, mẫu TiO<sub>2</sub> không pha tạp cũng được nung ở các nhiệt độ

trên và các mẫu được kí hiệu tương ứng từ T600 đến T800. Giản đồ XRD của mẫu TiO<sub>2</sub> và N-W-TiO<sub>2</sub> ở các nhiệt độ nung khác nhau được đưa ra tương ứng ở hình 1 và hình 2. Giá trị kích thước hạt trung bình, thành phần pha và hiệu suất phân hủy quang được trình bày trong bảng 1.

Kết quả từ giản đồ XRD cho thấy, cả hai mẫu TiO<sub>2</sub> và N-W-TiO<sub>2</sub> nếu được nung trong khoảng nhiệt độ từ 600°C đến 650°C đều có độ kết tinh thấp (đường nền giản đồ XRD còn nhiều). Khi tăng dần nhiệt độ nung, độ tinh thể hóa và kích thước hạt trung bình tăng dần. Các mẫu N-W-TiO<sub>2</sub> có kích thước hạt trung bình bé hơn so với mẫu TiO<sub>2</sub> ở cùng nhiệt độ nung tương ứng. Nhóm nghiên cứu của Y. Yin khi tiến hành điều chế bột nano N-TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp sol-gel từ  $Ti(OC_2H_5)_4$  và các nguồn N khác nhau: NH<sub>4</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N và dung dịch NH<sub>3</sub> nhận thấy, tất cả các mẫu bột N-TiO<sub>2</sub> đều có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn so với mẫu TiO<sub>2</sub> không được pha tạp [4]. L. J. Alemany lại thấy kích thước hạt TiO<sub>2</sub> giảm đi đáng kể khi tiến hành pha tạp đơn ion W<sup>6+</sup> vào trong cấu trúc mạng tinh thể của nó [5]. L. Alemany cho rằng, việc hạn chế sự khuếch tán các vị trí khuyết tật oxi và các nhóm hydroxyl khi TiO<sub>2</sub> được pha tạp bởi ion W<sup>6+</sup> là nguyên nhân làm giảm kích thước hạt [5]. Do đó, sự có mặt đồng thời của ion W<sup>6+</sup> và ion N<sup>3-</sup> trong mạng tinh thể TiO<sub>2</sub> có thể gây ức chế sự phát triển tinh thể. Sajjad khi tiến hành điều chế vật liệu N-W-TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp sol-gel cũng nhận thấy quy luật giảm kích thước hạt khi tăng dần nồng độ chất pha tạp [6]. Sajjad cho rằng, cả N và W đã tham gia vào cấu mạng TiO<sub>2</sub> dưới dạng các liên kết N-Ti-O, N-W-O, Ti-O-N và W-O-N, từ đó ức chế sự phát triển tinh thể các hạt TiO<sub>2</sub> [6].

Mặt khác, mẫu TiO<sub>2</sub> trong khoảng nhiệt độ nung từ 500 đến 750°C (hình 1) là đơn pha anata với đỉnh pic đặc trưng ứng góc 2θ xấp xỉ 25,3°. Nhiệt độ bắt đầu chuyển pha từ anata sang rutin trên mẫu TiO<sub>2</sub> khoảng 800°C với đỉnh pic đặc trưng cho pha rutin xấp xỉ 27,5°. Trong khi đó, mẫu N-W-TiO<sub>2</sub> trong khoảng nhiệt độ nung từ 500 đến 800°C là đơn pha anata. Điều này chứng tỏ rằng, sự có mặt của hai ion: W<sup>6+</sup> và N<sup>3-</sup> trong mạng tinh thể TiO<sub>2</sub> đã ức chế quá trình chuyển pha từ anata sang rutin. L. J. Alemany cho rằng, sự khuếch tán của các nhóm hydroxyl là quá trình chủ yếu cho sự chuyển pha. Do tương tác giữa các ion W<sup>6+</sup> với các nhóm hydroxyl bề mặt làm hạn chế sự khuếch tán của các nhóm hydroxyl nên giảm nhiệt độ nung kết và ức chế quá trình chuyển pha [6]. G. Liu đã nghiên cứu quá trình chuyển pha khi nghiền TiO<sub>2</sub> thương mại trong dòng khí N<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> kết quả cho thấy, sự có mặt của N đã làm chậm quá trình chuyển pha từ anata sang rutin và làm tăng diện tích bề mặt riêng của sản phẩm lên



được hai lần [7]. A. K. L. Sajjad cho rằng, sự hiện diện của các chất pha tạp trong mạng tinh thể  $TiO_2$  không có thể làm chậm sự tăng trưởng tinh thể và từ đó làm quá trình chuyển pha từ anata sang rutin [8]. Sajjad cũng nhận thấy, khi pha tạp đồng thời N và W vào cấu trúc mạng tinh thể  $TiO_2$  đã làm chậm sự phát triển tinh thể và ức chế quá trình chuyển pha [9].

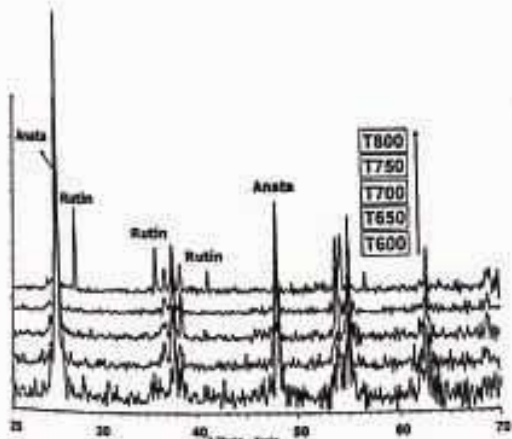
Kết quả ở bảng 1 còn cho thấy, ban đầu khi tăng dần nhiệt độ nung cả hai mẫu  $TiO_2$  không được pha tạp và mẫu N-W- $TiO_2$  đều có hiệu suất phân hủy quang tăng và đạt giá trị cực đại ứng với mẫu được

Phương pháp đơn giản điều chế vật liệu...

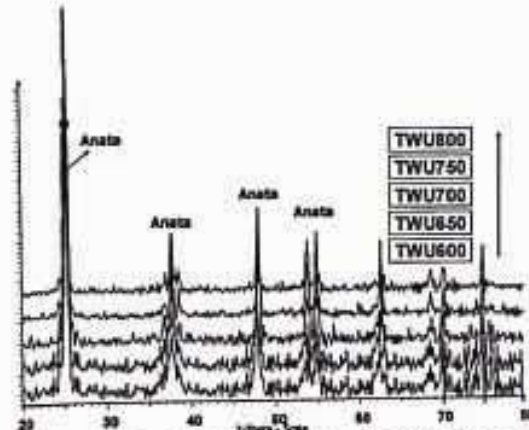
nung ở  $750^\circ C$ . Điều này có thể khi tăng dần nhiệt độ nung vật liệu ổn định hơn về mặt cấu trúc. Nhưng nếu tiếp tục nhiệt độ nung lớn hơn  $750^\circ C$  hiệu suất phân hủy quang giảm. Nguyên nhân có thể do kích thước hạt trung bình tăng. Các tác giả [8] cũng phát hiện thấy quy luật giảm hiệu suất phân hủy quang khi tăng nhiệt độ nung quá ngưỡng thích hợp. Nhìn chung, vật liệu N-W- $TiO_2$  đều có hiệu suất phân hủy quang cao hơn so với mẫu  $TiO_2$  không pha tạp ở cùng nhiệt độ nung tương ứng. Như vậy, nhiệt độ nung thích hợp cho quá trình điều chế là khoảng  $750^\circ C$  trong 2 giờ.

Bảng 1: Kích thước hạt trung bình (D), thành phần pha và hiệu suất phân hủy quang (H) của mẫu  $TiO_2$  và N-W- $TiO_2$  ở các nhiệt độ nung khác nhau: 600; 650; 700; 750 và  $800^\circ C$

Mẫu $TiO_2$	D, nm	Thành phần pha		H, %	Mẫu N, W- $TiO_2$	D, nm	Thành phần pha		H, %
		Anata, %	Rutin, %				Anata, %	Rutin, %	
T600	13,1	100	0	30,80	TWU600	9,0	100	0	75,32
T650	19,8	100	0	33,08	TWU650	14,6	100	0	80,21
T700	24,7	100	0	37,39	TWU700	18,0	100	0	85,45
T750	28,1	100	0	45,34	TWU750	23,7	100	0	98,45
T800	35,2	70	30	40,73	TWU800	26,2	100	0	84,79



Hình 1: Giản đồ XRD của mẫu  $TiO_2$  ở các nhiệt độ nung: 600; 650; 700; 750 và  $800^\circ C$



Hình 2: Giản đồ XRD của mẫu N-W- $TiO_2$  ở các nhiệt độ nung: 600; 650; 700; 750 và  $800^\circ C$

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Urê/W/Ti

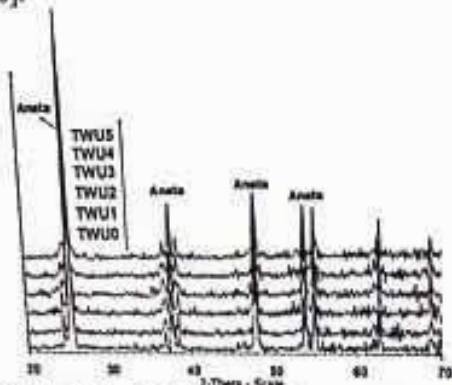
Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol Urê/W/Ti đến cấu trúc và hoạt tính QXT của  $TiO_2$ , lượng urê và muối amoni wonframat được cho vào huyền phù  $Ti(OH)_4$  như đã được trình bày ở mục 2.1. Sản phẩm  $TiO_2$  được nung ở  $750^\circ C$  trong 2 giờ và được đánh giá hoạt tính QXT thông qua khả năng phân hủy quang dung dịch xanh metylen trong 30 phút-chiếu xạ bởi đèn Compact. Giản đồ XRD của các mẫu theo tỷ lệ mol Urê/W/Ti khác nhau được đưa ra ở hình 3. Giá trị kích thước hạt trung bình, thông số mạng và dạng pha của các mẫu này được trình bày

trong bảng 2.

Từ hình 3 cho thấy, trong khoảng tỷ lệ mol Urê/W/Ti từ 0/0/1 đến 5/0,005/1 sản phẩm  $TiO_2$  tồn tại ở dạng đơn pha anata với đỉnh pic đặc trưng ứng với góc  $2\theta$  xấp xỉ  $25,3^\circ$ . Ngoài pic đặc trưng cho pha anata không thấy xuất hiện pha  $WO_3$  hoặc pha lạ nào khác trong mẫu. Điều này có thể do cả hai ion  $W^{6+}$  và  $N^{3-}$  đã tham gia vào cấu trúc mạng tinh thể  $TiO_2$ . Sự thay thế Ti bởi W và O bởi N trong cấu trúc mạng tinh thể  $TiO_2$  dẫn đến sự sai khác các giá trị hằng số mạng cấu trúc tinh thể giữa các mẫu N-W- $TiO_2$  so với mẫu  $TiO_2$  không pha tạp. Bảng 2 cho thấy, tất cả các mẫu N-W- $TiO_2$  đều có giá trị hằng số



mạng a lớn hơn so với mẫu  $TiO_2$  không pha tạp. Nguyên nhân có thể do lực đẩy giữa các ion  $W^{6+}$  và ion  $N^{3-}$  khi tham gia vào cấu trúc mạng tinh thể  $TiO_2$  [9, 10].



Hình 3: Giảm đồ XRD của mẫu N-W- $TiO_2$  ở các tỷ lệ mol urê/W/Ti khác nhau

Bảng 2 còn cho thấy, khi giữ cố định tỷ lệ mol W/Ti (0,005) và tăng dần tỷ lệ mol urê/Ti từ 1 đến 3, kích thước hạt trung bình của vật liệu N-W- $TiO_2$  giảm dần. Nếu tiếp tục tăng tỷ lệ mol urê/Ti lớn hơn 3 thì kích thước hạt trung bình của vật liệu N-W- $TiO_2$  có xu hướng tăng. Nhưng nhìn chung, tất cả các mẫu N-W- $TiO_2$  đều có kích thước hạt trung bình bé hơn so với mẫu  $TiO_2$  không được pha tạp. Điều



Hình 4: Ảnh TEM của mẫu  $TiO_2$  không được pha tạp (nung ở 750°C trong 2 giờ)

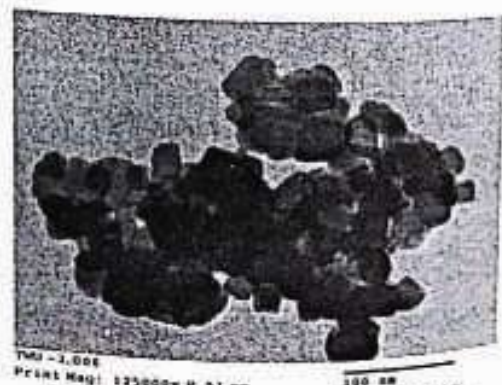
Phổ UV-Vis DRS của mẫu  $TiO_2$  không pha tạp và mẫu N-W- $TiO_2$  ở tỷ lệ mol urê/W/Ti tương ứng 3/0,005/1 được đưa ra ở hình 6. Từ hình 6 cho thấy, vùng ánh sáng nhìn thấy hơn so với mẫu  $TiO_2$  không được pha tạp. Năng lượng vùng cấm của mẫu  $TiO_2$  và mẫu N-W- $TiO_2$  qua sự tính toán từ hình 6 có giá trị tương ứng là: 3,12 eV và trong khoảng 2,25 đến 2,76 eV. Như vậy, sự tham gia đồng thời của hai ion  $W^{6+}$  và  $N^{3-}$  vào trong mạng tinh thể  $TiO_2$  có thể giúp chuyển dịch mạnh độ hấp thụ quang về vùng ánh sáng nhìn thấy và do vậy đã thu hẹp được giá trị

này tiếp tục chứng tỏ rằng, khi có sự tham gia của hai ion  $W^{6+}$  và  $N^{3-}$  vào cấu trúc mạng  $TiO_2$  đã ức chế sự phát triển các hạt tinh thể như đã được thảo luận ở phần 3.1.

Bảng 2: Kích thước hạt trung bình (D), thông số mạng và dạng pha của mẫu N-W- $TiO_2$  ở các tỷ lệ mol urê/W/Ti khác nhau

Kí hiệu mẫu	Tỷ lệ mol urê/W/Ti	D, nm	Thông số mạng		Dạng pha
			a = b, Å	c, Å	
TWU0	0/0/1	29,5	3,782	9,508	Anata
TWU1	1/0,005/1	26,5	3,783	9,505	Anata
TWU2	2/0,005/1	25,8	3,783	9,504	Anata
TWU3	3/0,005/1	24,3	3,785	9,511	Anata
TWU4	4/0,005/1	25,1	3,784	9,520	Anata
TWU5	5/0,005/1	25,5	3,789	9,543	Anata

Ảnh TEM của mẫu  $TiO_2$  không được pha tạp (nung ở 750°C trong 2 giờ) và mẫu N-W- $TiO_2$  (ở tỷ lệ mol urê/W/Ti là 3/0,005/1, nung ở 750°C trong 2 giờ) được đưa ra tương ứng ở hình 4 và hình 5. Từ các ảnh TEM cho thấy, mẫu N-W- $TiO_2$  có kích thước hạt bé và phân bố tương đối đồng đều hơn so với mẫu  $TiO_2$  không được pha tạp.



Hình 5: Ảnh TEM của mẫu N-W- $TiO_2$  (ở tỷ lệ mol urê/W/Ti tương ứng 3/0,005/1 và được nung ở 750 °C trong 2 giờ)

năng lượng vùng cấm của  $TiO_2$ . Giá trị hiệu suất phân hủy quang các mẫu  $TiO_2$  ở các tỷ lệ mol urê/W/Ti khác nhau được trình bày trong bảng 3. Kết quả cho thấy, khi giữ cố định tỷ lệ mol W/Ti và tăng dần tỷ lệ mol urê/Ti từ 1 đến 5, hiệu suất phân hủy quang tăng và đạt giá trị cực đại ở mẫu có tỷ lệ mol urê/Ti là 3. Hiệu suất phân hủy quang tăng có thể do ion  $W^{6+}$  và  $N^{3-}$  khi tích hợp vào mạng tinh thể  $TiO_2$  đã giúp thu hẹp năng lượng vùng cấm và giảm sự tái kết hợp giữa các cặp điện tử và lỗ trống quang sinh nên tăng cường hoạt tính quang [2, 6]. Tuy nhiên, nếu tăng nồng độ các ion pha tạp



... của nó sẽ hoạt động như các tâm tái hợp electron và lỗ trống và làm giảm hiệu suất phân hủy quang. Do đó, từ bảng 3 cho thấy nếu tiếp tục tăng tỷ lệ mol urê/Ti lớn hơn 3, hiệu suất phân hủy quang sẽ giảm. Nhưng nhìn chung, các mẫu N-W-TiO<sub>2</sub> đều có hiệu suất phân hủy quang xanh metylen cao hơn so với mẫu TiO<sub>2</sub> không pha tạp. Mẫu N-W-TiO<sub>2</sub> ở tỷ lệ mol urê/W/Ti 3/0,005/1 có hiệu suất phân hủy quang cao hơn khoảng 2,25 lần so với mẫu TiO<sub>2</sub> không pha tạp chỉ sau 30 phút chiếu sáng.

**KẾT LUẬN**

Đã điều chế thành công vật liệu nano N-W-TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp hóa học ướt đơn giản. Vật liệu N-W-TiO<sub>2</sub> điều chế được ở dạng đơn pha anata, kích thước hạt trung bình khoảng 25 nm. Mẫu N-W-TiO<sub>2</sub> ở tỷ lệ mol urê/W/Ti 3/0,005/1 và được nung ở 750 °C trong 2 giờ có hoạt tính QXT cao nhất và cao hơn khoảng 2,25 lần so với mẫu TiO<sub>2</sub> không pha tạp. Xanh metylen trong dung dịch nước gần như bị phân hủy hoàn toàn chỉ sau 30 phút chiếu sáng bởi đèn Compact. Kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng

**Bảng 3:** Hiệu suất phân hủy quang xanh metylen trong dung dịch nước trên các mẫu TiO<sub>2</sub> ở những tỷ lệ mol urê/W/Ti khác nhau

Kí hiệu mẫu	TWU0	TWU1	TWU2	TWU3	TWU4	TWU5
Tỷ lệ mol urê/W/Ti	0/0/1	1/0,005/1	2/0,005/1	3/0,005/1	4/0,005/1	5/0,005/1
Hiệu suất phân hủy, %	44,38	80,72	91,52	99,82	92,47	80,27

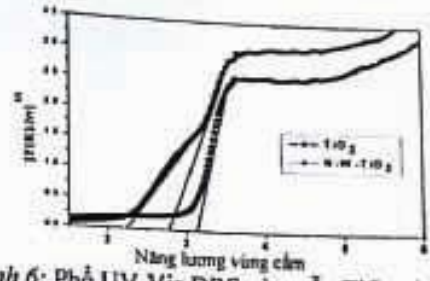
Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài số B2015.20.01 của Bộ Giáo dục và Đào tạo.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima. *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A historical overview and future prospects*, Japanese Journal of Applied Physics, **44**, 8269-8285 (2005).
2. Z. Liu, Y. Zhou, Z. Li, Y. Wang, C. Ge. *Enhanced photocatalytic activity of (La, N) co-doped TiO<sub>2</sub> by TiCl<sub>4</sub> sol-gel autoigniting synthesis*, Journal of University of Science and Technology Beijing, **14**, 552-557 (2007).
3. L. Xu, C. Q. Tang, J. Qian, Z. B. Huang. *Theoretical and experimental study on the electronic structure and optical absorption properties of P-doped TiO<sub>2</sub>*, Applied Surface Science, **256**, 2668-2671 (2010).
4. Y. Yin, W. Zhang, S. Chen, S. Yu. *Theoretical and experimental study on the electronic structure and optical absorption properties of nitrogen-doped nanometer TiO<sub>2</sub>*, Materials Chemistry and Physics, **213**, 982-985 (2009).
5. L. J. Alemany, M. A. Larrubia, M. C. Jiménez, F.

**Phương pháp đơn giản điều chế vật liệu... của vật liệu N-W-TiO<sub>2</sub> trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ.**

Ngoài ra, nghiên cứu còn cho thấy cả hai ion: W<sup>6+</sup> và N<sup>3-</sup> đã tích hợp vào cấu trúc mạng tinh thể TiO<sub>2</sub>, dẫn đến thu hẹp năng lượng vùng cấm, hạn chế khả năng tái kết hợp giữa các cặp electron và lỗ trống quang sinh, ức chế sự phát triển các hạt tinh thể và quá trình chuyển pha từ anata sang rutin.



**Hình 6:** Phổ UV-Vis DRS của mẫu TiO<sub>2</sub> và mẫu N-W-TiO<sub>2</sub> sau khi chuyển tương ứng từ bước sóng hấp thụ sang năng lượng vùng cấm theo hàm Kubelka-Munk [3]

6. Delgado, J. M. Biasco. *WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts: morphological and structural properties*, Reactions Kinetics and Catalysis Letters, **60**, 41-47 (1997).
7. A. K. L. Sajjad, S. Shamaifa, J. Zhang. *Study of new states in visible light active W, N co-doped TiO<sub>2</sub> photo catalyst*, Materials Research Bulletin, **47**, 3083-3089 (2012).
8. G. Liu, F. Li, Z. Chen, G. Q. Lu, H. M. Cheng. *The role of NH<sub>3</sub> atmosphere in preparing nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> by mechanochemical reaction*, Journal of Solid State Chemistry, **179**, 331-335 (2006).
9. Saepurahman, M. A. Abdullah, F. K. Chong. *Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation*, Journal of Hazardous Materials, **176**, 451-458 (2010).
10. J. A. L. Ramos, D. Kibanova, P. S. Jacinto, Y. M. Santiago, M. T. Valdez. *Synthesis, characterization and photocatalytic properties of tungsten-doped hydrothermal TiO<sub>2</sub>*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, **57**, 43-50 (2011).
11. R. Brahim, Y. Bessekhouad, M. Trari. *Physical properties of N<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel route*, Physica B, **407**, 3897-3904 (2012).

Lưu hệ: **Nguyễn Văn Hưng**  
 Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - Kỹ thuật nông nghiệp, Trường Đại học Đồng Tháp  
 E-mail: nguyenvanhung.chem@gmail.com; Điện thoại: 0988 44 99 05.

- Synthesis of material  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phosphorescence: Eu(II), Dy(III) using the substance starch. *Trần Dương, Phạm Thị Bé* 173
- 38 Nghiên cứu đặc trưng của vật liệu khung cơ kim trong hấp phụ khí.  
Studies on properties of metal-organic frameworks materials using on gas adsorption.  
*Trần Văn Chính, Nguyễn Duy Anh, Đoàn Thị Ngã, Nguyễn Thị Hoài Phương,  
Lê Thanh Bắc, Phan Thanh Xuân, Nguyễn Công Thắng* 177
- 39 Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu MOF Cr-BDC bằng phương pháp thủy nhiệt.  
Investigation on the affect factors to preparation process of MOF Cr-BDC by hydrothermal method.  
*Nguyễn Thị Hoài Phương, Ninh Đức Hà, Đoàn Thị Ngã* 182
- 40 Nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu nano  $\text{SiO}_2$  điều chế từ tro trấu đến cường độ của bê tông xi măng nhiều tro bay.  
Study on effect of nano  $\text{SiO}_2$  prepared from rice husk ash to strength of fly-ashed cement concrete.  
*Đặng Thị Thanh Lê, Vương Đặng Lê Mai, Vũ Việt Cường, Hoàng Anh Tuấn,  
Nguyễn Văn Hưng* 189
- 41 Phương pháp đơn giản điều chế vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  pha tạp đồng thời bởi N và W có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy.  
Simple method of preparing N, W co-doped  $\text{TiO}_2$  nanomaterials of hight photocatalytic activity under visible light.  
*Nguyễn Văn Hưng, Phạm Minh Xuân, Lê Thế Tâm, Đặng Thị Thanh Lê* 194
- 42 Điều chế hydroxit kép Mg-Fe từ nguồn dung dịch Fe(II) bằng phương pháp đồng kết tủa hợp oxi hóa.  
Preparation of Mg-Fe layered double hydroxide by combined co-precipitation and oxidation from aqueous solution of  $\text{Fe}^{2+}$ .  
*Phạm Minh Xuân, Nguyễn Quốc Chính, Lê Thế Tâm, Đặng Thị Thanh Lê, Nguyễn Văn Hưng* 199
- 43 Ảnh hưởng của  $\text{TiO}_2$  và MgO đến cấu trúc gốm hàm lượng oxit nhôm cao.  
Effects of  $\text{TiO}_2$  and MgO to the structure of high aluminum oxide ceramics.  
*Ngô Minh Tiến, Vũ Minh Thành, Phạm Tuấn Anh, Điền Trung Nghĩa, Lê Văn Thụ* 204
- 44 Một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chống thấm, chịu lực của bê tông khi sử dụng xi măng nanocompozit ba thành phần: clinke – nanoclay - ống nanocacbon.  
Some factors effect to waterproof, loaded capabilities of concrete using three components nanocomposite cement: clinke – nanoclay – carbon nanotubes.  
*Nguyễn Văn Thao, Vũ Minh Thành, Ngô Minh Tiến, Lê Văn Thụ* 208
- 45 Nghiên cứu ảnh hưởng của giá trị đường khử (DE) đến sự hình thành vật liệu phức hợp sắt-polysaccarit.  
Influence of dextrose equivalent (DE) on the formation of iron polysaccharide complex.  
*Nguyễn Đình Vinh, Đào Quốc Hương, Phan Thị Ngọc Bích,  
Nguyễn Thị Hạnh, Vũ Duy Hiến* 213
- 46 Nghiên cứu phản ứng benzyl hóa *p*-xylen bằng benzyl clorit trên xúc tác Fe-bentonit.



- Improves dispersion of iron on the graphene oxide materials.  
*Nguyễn Thị Vương Hoàn, Nguyễn Ngọc Minh, Cao Văn Hoàng, Võ Viễn*
- 76 Nghiên cứu sự ảnh hưởng của giá trị pH và nhiệt độ đến sự hình thành goethite. 365  
Influence of pH value and temperature on the formation of goethite.  
*Nguyễn Đình Vinh, Ngô Thị Hồng Thu, Đào Quốc Hương, Nguyễn Thị Hạnh*
- 77 Nghiên cứu tổng hợp vật liệu lai hữu cơ-vô cơ pha phức chất đất hiếm europium định hướng ứng dụng cho tinh thể quang tử. 370  
Study of synthesis and properties of europium complex doped hybrid organic-inorganic materials for photonic crystals.  
*Hoàng Thị Khuyên, Nguyễn Thanh Hương, Nguyễn Mạnh Hùng, Vũ Doãn Miên, Tống Quang Công, Lại Ngọc Diệp*
- 78 Nghiên cứu chế tạo xúc tác cacbon hóa xenlulozơ, ứng dụng cho quá trình chuyển hóa dầu hạt cao su thành biodiesel. 375  
Preparation of cellulose based catalyst for converting rubber seed oil to biodiesel.  
*Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Vũ Đình Duy*
- 79 Nghiên cứu cải thiện tính ổn định nhiệt của vật liệu ziconi oxit sunfat hóa dạng mao quản trung bình. 382  
Study on improving thermal stability of mesoporous sulfated ziconia.  
*Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Phạm Văn Phong*
- 80 Nghiên cứu chế tạo vật liệu phát quang trên nền  $\text{LaPO}_4$  pha tạp Eu(III). 387  
Study of the synthesis luminescent materials doped Eu(III) in  $\text{LaPO}_4$ .  
*Võ Văn Tân, Lê Minh Tiến*
- 81 Nghiên cứu tổng hợp nano  $\text{CeO}_2$  bằng phương pháp sol-gel và thử khả năng quang xúc tác. 393  
Study synthesis of nano  $\text{CeO}_2$  by sol-gel method and testing capability photocatalyst.  
*Võ Văn Tân, Nguyễn Thị Trang*
- 82 Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và thăm dò hoạt tính sinh học của phức chất Cu(I) với thiosemicacbazon menton. 398  
Synthesis, characterization and biological activity of Cu(I) complex with methone thiosemicarbazon.  
*Phan Thị Hồng Tuyết, Hà Phương Thư, Lê Thế Tâm*
- 83 Tổng hợp vật liệu nano phát quang  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  bằng phương pháp phản ứng nổ. 403  
Combustion synthesis of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  nanophosphors.  
*Phạm Đức Roãn, Hoàng Văn Thiệu, Bùi Thị Kim Cúc, Trần Thị Kim Chi, Nguyễn Vũ*
- 84 Tổng hợp và tính chất quang của vật liệu nano  $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ . 407  
Combustion synthesis and optical properties of  $\text{YBO}_3:\text{Eu}$  nanophosphors.  
*Mẫn Hoài Nam, Trần Thị Kim Chi, Đinh Mạnh Tiến, Phạm Đức Roãn, Hoàng Thị Lan, Nguyễn Thị Thu Hiền, Bùi Thị Kim Cúc, Nguyễn Vũ*
- 85 Nghiên cứu làm giàu quặng apatit Lào Cai loại II theo phương pháp nung - hydrat hóa và gan. 412  
A study of beneficiation of type II - Lao Cai apatite ore by calcination - hydration and