

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

VŨ HOÀNG HƯƠNG

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU
TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU QUANG XÚC TÁC TiO_2 , SnO_2
PHA TẠP Fe VÀ CẤU TRÚC DỊ THỂ LIÊN QUAN

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ HỌC

Hà Nội - 2025

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

VŨ HOÀNG HƯƠNG

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU
TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU QUANG XÚC TÁC TiO_2 , SnO_2
PHA TẠP Fe VÀ CẤU TRÚC DỊ THỂ LIÊN QUAN

Chuyên ngành: Vật lý Chất rắn
Mã số: 9440130.02

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ HỌC

Người hướng dẫn khoa học:

- PGS. TS. Ngạc An Bang
- PGS.TS. Trịnh Thị Loan

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS. TS. Ngạc An Bang và PGS. TS. Trịnh Thị Loan. Kết quả trình bày trong luận án trích dẫn từ các bài báo đã xuất bản của tôi cùng các thành viên trong nhóm nghiên cứu. Số liệu và kết quả trong luận án là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác. Tôi xin cam đoan luận án được tiến hành nghiên cứu một cách nghiêm túc và trung thực, trích dẫn nguồn cụ thể của các công bố nghiên cứu đã có.

Tác giả luận án

Vũ Hoàng Hương

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến thầy, cô giáo PGS.TS. Ngạc An Bang và PGS.TS. Trịnh Thị Loan. Thầy, cô đã luôn tận tình hướng dẫn, giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình thực hiện luận án. Những chỉ bảo quý báu của thầy, cô không chỉ giúp em vững bước vượt qua những khó khăn, mà còn là nguồn động lực vô cùng lớn lao giúp em hoàn thành luận án và thiện bản thân.

Em xin chân thành cảm ơn Đại học Quốc gia Hà Nội, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Khoa Vật lý và Bộ môn Vật lý Đại cương đã tạo điều kiện cho em được học tập và nghiên cứu tốt nhất.

Em xin cảm ơn Trung tâm Hỗ Trợ Nghiên Cứu Châu Á – Đại Học Quốc Gia Hà Nội, chủ nhiệm đề tài cũng như các thành viên của đề tài ARC.21.5A đã tạo điều kiện và hỗ trợ em hoàn thành luận án này.

Em xin được gửi lời cảm ơn đến các thầy, cô giáo và các anh, chị, em đồng nghiệp trong Bộ môn Vật Lý Đại Cương, trong Khoa Vật Lý, trong Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên đã luôn giúp đỡ, động viên và tạo điều kiện thuận lợi cho em trong suốt thời gian thực hiện luận án.

Em xin cảm ơn GS. Yuan-Ron Ma, TS. Phạm Văn Duy, TS. Nguyễn Văn Huy ở Khoa vật Lý, Trường Đại học Quốc gia Đông Hoa, Đài Loan đã giúp đỡ em có các kiến thức hữu ích và giúp em thực hiện một số phép đo trong luận án.

Em xin gửi lời cảm ơn chân thành tới TS. Nguyễn Văn Cần, Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Quốc gia Thành công, Đài Loan. Em cảm ơn anh đã luôn dành thời gian, công sức và tận tâm chia sẻ kinh nghiệm, kiến thức quý báu và hỗ trợ em trong việc đo đạc.

Cuối cùng, em xin dành những tình cảm trân trọng và biết ơn sâu sắc nhất tới gia đình và bạn bè thân thiết. Sự động viên, chia sẻ và tình yêu thương của mọi người là nguồn động lực giúp em vững vàng vượt qua mọi thử thách.

Hà Nội, ngày 08 tháng 04 năm 2025

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN

LỜI CẢM ƠN

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	4
DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU	10
MỞ ĐẦU	11
Chương 1: TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU	18
1.1. Một số tính chất cơ bản của các chất bán dẫn TiO_2 , SnO_2 , $g\text{-C}_3\text{N}_4$	18
1.1.1. Chất bán dẫn TiO_2	18
1.1.2. Vật Liệu SnO_2	22
1.1.3. Vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$	23
1.2. Quang xúc tác của chất bán dẫn	25
1.2.1. Quá trình và cơ chế hoạt động quang xúc tác của chất bán dẫn	25
1.2.2. Một số phương pháp tăng cường hiệu quả xúc tác quang của chất bán dẫn vùng cấm rộng với ánh sáng khả kiến	26
1.2.3. Lý thuyết hàm mật độ	29
1.2.4. Chất nhuộm màu RhB và chất kháng sinh CIP	32
1.3. Tổng quan các kết quả nghiên cứu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2$ và $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ tăng cường hiệu quả quang xúc tác	33
1.3.1. Vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$	33
1.3.2. Vật liệu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$	36
1.3.3. Vật liệu chuyển tiếp dị thể	37
Kết luận chương 1	40
Chương 2: PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM	41
2.1. Chế tạo vật liệu	41
2.1.1. Vật liệu TiO_2	41
2.1.2. Chế tạo các hạt nano $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ bằng phương pháp thủy nhiệt	42
2.1.3. Chế tạo SnO_2	42
2.1.4. Chế tạo hệ mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$	43

2.1.5. Chế tạo hệ mẫu chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$	43
2.1.6. Chế tạo hệ mẫu chuyển tiếp dị thể $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	44
2.2. Các phương pháp nghiên cứu các tính chất đặc trưng của vật liệu.....	45
2.2.1. Nhiễu xạ tia X.....	45
2.2.2. Kính hiển vi điện tử.....	45
2.2.3. Đo diện tích và bề mặt riêng BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	45
2.2.4. Phổ quang điện tử tia X.....	45
2.2.5. Phổ cộng hưởng thuận từ.....	45
2.2.6. Phổ phản xạ khuếch tán.....	46
2.2.7. Phổ huỳnh quang và phổ huỳnh quang phân giải theo thời gian.....	46
2.2.8. Phép đo điện hóa.....	46
2.2.9. Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis.....	47
2.3. Phương pháp khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu.....	47
2.4. Phương pháp lý thuyết hàm mật độ DFT.....	48
2.4.1. Tính toán DFT cho SnO_2 và SnO_2 pha tạp Fe.....	48
2.4.2. Tính toán DFT cho hệ $\text{Fe-TiO}_2/\text{SnO}_2$	49
2.4.3. Tính toán DFT cho hệ $\text{Ovs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	49
Kết luận chương 2.....	50
CHƯƠNG 3: TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA CÁC MẪU TiO_2 VÀ $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$	51
3.1. Tính chất và khả năng quang xúc tác của các mẫu TiO_2 chế tạo theo các quy trình và tiền chất khác nhau.....	51
3.1.1. Hình thái học và tính chất cấu trúc của các mẫu TiO_2	51
3.1.2. Tính chất quang và tính chất điện của các mẫu TiO_2	52
3.1.3. Hoạt tính và cơ chế quang xúc tác của các mẫu TiO_2	55
3.2. Tính chất và khả năng quang xúc tác của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$	57
3.2.1. Tính chất cấu trúc và hình thái học của $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$	57
3.2.2. Tính chất quang của $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$	62
3.2.3. Tính chất quang xúc tác của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$	66
Kết luận chương 3.....	67

CHƯƠNG 4: TÍNH CHẤT VÀ KHẢ PHÂN HỦY CHẤT KHÁNG SINH CIP CỦA CÁC MẪU $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$	68
4.1. Ảnh hưởng của dung môi và điều kiện chế tạo lên hình thái học, tính chất cấu trúc và tính chất quang của vật liệu SnO_2	68
4.1.1. Hình thái học và cấu trúc tinh thể của vật liệu SnO_2	68
4.1.2. Tính chất quang của vật liệu SnO_2	70
4.2. Tính chất và khả năng phân hủy CIP của các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$	71
4.2.1. Nghiên cứu cấu trúc và hình thái của các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$	71
4.2.2. Tính chất quang và quang điện của các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$	77
4.2.3. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$	81
4.2.4. Các tâm hoạt tính	85
4.2.5. Cơ chế quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh CIP.....	88
Kết luận chương 4	91
Chương 5: TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA CÁC CHUYỂN TIẾP DỊ THỂ $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ VÀ $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	92
5.1. Chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$	92
5.1.1 Các tính chất đặc trưng của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$	92
5.1.2. Hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$	99
5.1.3. Cơ chế hoạt động của chất quang xúc tác của vật liệu	105
5.2. Chuyển tiếp dị thể $\text{OVs -TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	111
5.2.1. Cấu trúc tinh thể và hình thái học của hệ vật liệu $\text{OVs -TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	112
5.2.2. Các tính chất quang, quang điện và cấu trúc vùng của OVs-TCN	118
5.2.3. Hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu $\text{OVs -TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	124
5.2.4. Cơ chế quang xúc tác phân hủy RhB của hệ $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	130
Kết luận chương 5	136
KẾT LUẬN	136
DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	141
TÀI LIỆU THAM KHẢO	142

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Kí tự	Tên tiếng anh	Tên tiếng việt
RhB	Rhodamine B	Rhodamine B (thuốc nhuộm hữu cơ)
CIP	Ciprofloxacin	Ciprofloxacin (một loại kháng sinh)
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
SEM	Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
HR-TEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ nhiễu xạ tia X quang điện tử
EPR	Electron Paramagnetic Resonance	Cộng hưởng từ điện tử
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	Phổ trở kháng điện hóa
CV	Cyclic Voltammetry	Phương pháp đo volt-ampe tuần hoàn
PL	Photoluminescence	Phổ huỳnh quang
TRFL	Time-Resolved Fluorescence	Huỳnh quang phân giải thời gian
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1. Cấu trúc vùng năng lượng và giản đồ mật độ trạng thái của các pha anatase (a), rutile (b), brookite (c) và hình dạng cân bằng của rutile và anatase theo cấu trúc Wulff (d).....	20
Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể (a) [27], cấu trúc vùng năng lượng (b), giản đồ mật độ trạng thái (c) [162] của SnO ₂	22
Hình 1.3. Cấu trúc heptazin và trienzin của g-C ₃ N ₄ (a-b) [34], cấu trúc vùng năng lượng và PDOS của g-C ₃ N ₄ (c).....	24
Hình 1.4. Cơ chế hoạt động của một chất quang xúc tác.	25
Hình 1.5. Cơ chế truyền điện tích trong chuyển tiếp dị thể S-scheme.	28
Hình 1.6. Cấu trúc tối ưu và mật độ trạng thái của mặt (101) A-TiO ₂ hoàn hảo (a,c), có VO (b,d); độ lệch mật độ điện tích theo trục Z và 3D của A-TiO ₂ /g- C ₃ N ₄ (e).	30
Hình 2.1. Mô hình hệ quang xúc tác.	48
Hình 3.1. Ảnh FESEM của mẫu S1 (a), ảnh TEM của mẫu S2 (b) và mẫu S3 (c). .	51
Hình 3.2. Giản đồ XRD (a) và phổ Raman (b) của các mẫu S1, S2 và S3.	52
Hình 3.3. Phổ phản xạ khuếch tán (a), hàm Kubelka-Munk F(R) (b) của các mẫu S1, S2 và S3, giản đồ các mức năng lượng đơn giản hóa dựa trên tính toán của Daude và cộng sự (c) [36], các đồ thị [F(R)hv] ^{1/2} theo năng lượng photon của các mẫu S1, S2 và S3 (d-f).....	53
Hình 3.4. Phổ huỳnh quang kích thích tại 300 nm của các mẫu S1, S2 và S3.....	54
Hình 3.5. Đồ thị mật độ dòng quang điện phụ thuộc vào thời gian bật tắt ánh sáng (a) và quang phổ trở kháng điện hóa của các mẫu S1, S2 và S3 (b).	55
Hình 3.6. Hoạt tính quang xúc tác (a), hiệu suất phân hủy quang xúc tác (b) của các mẫu S1, S2 và S3, phổ UV-Vis phụ thuộc thời gian của RhB của mẫu S3 (c).	56
Hình 3.7. Cơ chế xúc tác quang phân hủy phẩm màu RhB của mẫu S3.....	56
Hình 3.8. Ảnh TEM của các mẫu TiO ₂ pha tạp Fe ³⁺ với 8 (a) và 16 % mol (b).	57
Hình 3.9. Giản đồ XRD của các mẫu TiO ₂ :Fe ³⁺ với các nồng độ: 0 % mol (a), 1 % mol (b), 4 % mol (c), 8 % mol (d), 10 % mol (e), 16 % mol (f) và 25 % mol (g).....	58
Hình 3.10. Phổ tán xạ Raman của các mẫu TiO ₂ :Fe ³⁺ với các nồng độ: 0 % mol (a), 4	

% mol (b), 8 % mol (c), 10 % mol (d), 16 % mol (e) và 25 % mol (g).	60
Hình 3.11. Đồ thị của $[F(R).hv]^2$ (a) và $[F(R)hv]^{1/2}$ (b) theo năng lượng photon của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$ với các nồng độ khác nhau.	62
Hình 3.12. Đồ thị của $\ln[F(R)]$ theo hv của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$	63
Hình 3.13. Phổ huỳnh quang của mẫu TiO_2 không pha tạp kích thích tại các bước sóng khác nhau (a) và của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$ kích thích tại bước sóng 320 nm (b).	65
Hình 3.14. Hoạt tính quang xúc tác (a), hiệu suất phân hủy RhB (b) của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$, phổ hấp thụ theo thời gian của RhB khi sử dụng mẫu 4 mol% Fe^{3+} (c)..	66
Hình 4.1. Ảnh TEM và SEM của các hạt (a) và các thanh nano SnO_2 (b).	68
Hình 4.2. Giảm độ nhiễu xạ tia X (a), phổ Raman (b) phổ EPR (c) của các thanh và các hạt nano SnO_2	69
Hình 4.3. Đồ thị $(\alpha hv)^2$ theo năng lượng photon (a), phổ huỳnh quang kích thích tại bước sóng 290 nm (b) và 350 nm (c) của các thanh và các hạt nano SnO_2	70
Hình 4.4. Giảm độ nhiễu xạ tia X (a) và thể tích ô cơ sở (b) của các mẫu $SnO_2:Fe^{3+}$	72
Hình 4.5. Phổ Raman của các mẫu SnO_2 , $SnFe1$, $SnFe3$ và $SnFe6$ (a), phổ Raman phân tách của mẫu SnO_2 (b).	73
Hình 4.6. Ảnh TEM (a), HRTEM (b) và SAED (c) của mẫu SnO_2 ; ảnh TEM (d), HRTEM (e) và ảnh HRTEM phóng to (f) của mẫu $SnFe3$	75
Hình 4.7. Phổ XPS tổng quát (a), phổ XPS phân giải cao của Sn 3d (b), O 1s(c) của các mẫu SnO_2 , $SnFe3$ và nguyên tố Fe 2p (d) của mẫu $SnFe3$	77
Hình 4.8. Phổ UV-Vis DRS của SnO_2 và $SnFe3$ (a), biểu đồ Mott-Schottky của SnO_2 (c) và $SnFe3$ (b), cấu trúc vùng của SnO_2 và $SnFe3$ (d).	78
Hình 4.9. Đồ thị mật độ dòng quang điện theo thời gian (a), đồ thị Nyquist (b), phổ huỳnh quang kích thích tại 270 nm của các mẫu $SnO_2:Fe^{3+}$ (c), phổ huỳnh quang phân giải thời gian của SnO_2 và $SnFe3$ (d).	79
Hình 4.10. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy CIP (a), đồ thị $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian (b), hằng số tốc độ k của các mẫu $SnO_2:Fe^{3+}$ (c), phổ UV-Vis của dung dịch CIP trong quá trình phân hủy khi dùng chất xúc tác $SnFe3$ (d).	82

Hình 4.11. Sự phân hủy CIP ở các độ pH (a), các anion (b) khác nhau của SnFe ₃ , độ bền (c) và giản đồ XRD (d) của SnFe ₃ trước và sau 5 lần tái sử dụng.....	83
Hình 4.12. Sự tương tác của phân tử CIP với bề mặt SnFe ₃ ở các độ pH khác nhau.	84
Hình 4.13. Phổ Py-FTIR (a,b), các chu trình CV (c,d), đồ thị dòng điện theo tốc độ quét (e) của các mẫu SnO ₂ và SnFe ₃	85
Hình 4.14. Thế năng tĩnh điện trên mặt (110) đẳng mật độ điện tử (a,b), hình chiếu từ trên xuống (c,d) của SnO ₂ và SnO ₂ :Fe ³⁺ . Màu đỏ: giàu điện tử, màu xanh: nghèo điện tử. Màu nguyên tố, O: đỏ, Sn: xám, Fe: tím. Giá trị bề mặt đẳng bằng 0,02....	87
Hình 4.15. Hình chiếu ngang trên mặt (110) của mô hình tối ưu hóa hấp phụ của: phân tử O ₂ (a,b), phân tử H ₂ O (c,d), nhóm C=O (e,g), vòng piperazine (f, h) trong phân tử CIP trên các tâm hoạt tính axit Lewis đối với SnO ₂ và SnO ₂ :Fe ³⁺	88
Hình 4.16. Thí nghiệm bắt gốc tự do (a), hiệu suất phân hủy CIP (b), phổ ESR phân tán trong nước đối với DMPO-•OH (c) và DMPO-•O ₂ ⁻ (d) của mẫu SnFe ₃	89
Hình 4.17. Cơ chế phân hủy CIP của SnFe ₃ dưới ánh sáng UV.	90
Hình 5.1. Giản đồ XRD của các mẫu TiO ₂ , SnO ₂ -Ovs, TS và TFS-X (a), đỉnh nhiễu xạ ứng với mặt (101) của các mẫu TiO ₂ và TFS-X.....	92
Hình 5.2. Các ảnh TEM (a), HR-TEM (b), IFFT của các vùng được đánh dấu trên ảnh HR-TEM (c-d), EDS mapping của Ti, Fe, Sn và O (e-h) của mẫu TFS-7.	94
Hình 5.3. Đường hấp phụ đẳng nhiệt – giải hấp nitơ (a), đường phân bố kích thước lỗ xốp (b) của các mẫu SnO ₂ -OVs, TF-7 và TFS-7.	95
Hình 5.4. Các phổ XPS tổng quát (a), XPS phân giải cao của Ti 2p (b), Sn 3d (c), Fe 2p (d), O 1s (e) và EPR (f) của các TF-7, SnO ₂ -Ovs, TFS-7.....	96
Hình 5.5. Phổ hấp thụ UV-Vis (a) và đồ thị (αhv) ^{1/2} theo năng lượng photon (b) của các mẫu SnO ₂ -OVs, TiO ₂ , TS và TFS-X.	98
Hình 5.6. Hoạt tính phân hủy RhB của TFS-7 ở các điều kiện phản ứng (a), độ pH (b), nồng độ H ₂ O ₂ (c) khác nhau; hoạt tính (d), hằng số tốc độ (e) phân hủy RhB của các mẫu; phổ UV-Vis của RhB trong quá trình phân hủy khi dùng TFS-7 (f).	100
Hình 5.7. Độ bền (a), giản đồ XRD (b) của TFS-7 trước và sau 5 lần tái sử dụng.	105

Hình 5.8. Thí nghiệm bắt gốc tự do (a), phổ huỳnh quang bẫy gốc $\bullet\text{OH}$ của dung dịch $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TA}$ (b) sử dụng mẫu TFS-7, phổ huỳnh quang (c) và phổ huỳnh quang phân giải thời gian (d) của các mẫu TF-7 và TFS-7.	106
Hình 5.9. Giảm đồ Tauc chuyển đổi từ phổ UV–Vis (a,b), phổ UPS (c), cấu vùng năng lượng (d) của các mẫu TF-7 và $\text{SnO}_2\text{-OVs}$	107
Hình 5.10. Mô hình cấu trúc (a,b), cấu trúc vùng năng lượng (c,d), PDOS (e,f) và thế tĩnh điện (g,h) của các mẫu TF-6,67 và $\text{SnO}_2\text{-OVs}$	109
Hình 5.11. Cơ chế xúc tác photo - Fenton đề xuất cho sự phân hủy RhB của TFS-7.	110
Hình 5.12. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (a), phổ FT-IR (b) của các mẫu chế tạo.....	113
Hình 5.13. Ảnh TEM (a), HR-TEM (b), ảnh phân bố nguyên tố C, N, Ti và O (c-f) của mẫu OVs-TCN10 , đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp nitơ (g), đường phân bố kích thước lỗ xốp (h) của các mẫu $\text{g-C}_3\text{N}_4$, OVs-TiO_2 và OVs-TCN10	114
Hình 5.14. Phổ XPS tổng quát (a), XPS phân giải cao của C 1s (b), N 1s (c), Ti 2p (d) và O 1s (e) của các mẫu OVs-TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và OVs-TCN10 , phổ EPR (f) của các mẫu OVs-TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, OVs-TCN10 , OVs-TCN30 và OVs-TCN50	116
Hình 5.15. Phổ hấp thụ UV-Vis (a), đồ thị Tauc của TiO_2 , OVs-TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và OVs-TCN10 (b), phổ VB-XPS (c) và cấu trúc vùng (d) của OVs-TiO_2 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$	118
Hình 5.16. Đồ thị mật độ dòng quang điện theo thời gian tắt bật ánh sáng (a), phổ tổng trở điện hóa (b), các chu trình CV ở các tốc độ quét khác nhau (c-e), đồ thị tuyến tính mật độ dòng theo tốc độ quét (e), phổ huỳnh quang (g) và phổ huỳnh quang phân giải thời gian (h) của các mẫu $\text{g-C}_3\text{N}_4$, OVs-TiO_2 và OVs-TCN10	120
Hình 5.17. Cấu trúc vùng năng lượng (a-c) và mật độ trạng thái (d-e) của các mẫu $\text{g-C}_3\text{N}_4$, OVs-TiO_2 và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Mức Fermi được đặt bằng 0.....	122
Hình 5.18. Cấu trúc vùng năng lượng (a-b), mật độ trạng thái (c-d) của các mẫu TiO_2 và $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Mức Fermi được đặt bằng 0.	123
Hình 5.19. Hoạt tính quang xúc tác (a), đồ thị $-\ln(C_0/C)$ theo thời gian (b), hằng số tốc độ (c) của các mẫu $\text{g-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 , OVs-TiO_2 , OVs-TCN10 , OVs-TCN30 và OVs-TCN50 , phổ UV-Vis của RhB trong quá trình phân hủy dùng OVs-TCN10 (d), hoạt tính quang xúc tác (e), hiệu suất phân hủy RhB (f) của TCN10 và OVs-TCN10 . .	125

Hình 5.20. Độ bền (a), giản đồ XRD (b) của chất quang xúc tác OV _s -TCN10 trước và sau 5 lần tái sử dụng.....	126
Hình 5.21. Quá trình sản xuất khí H ₂ của các mẫu OV _s -TCN10, g-C ₃ N ₄ và OV _s -TiO ₂ (a), hiệu suất lượng tử sản xuất H ₂ của OV _s -TCN10 phủ 3 wt% Pt dưới các ánh sáng đơn sắc (b) trong quá trình phân hủy RhB.....	128
Hình 5.22. Thí nghiệm bắt gốc tự do (a), hiệu suất phân hủy RhB (b) với các chất bắt gốc khác nhau, phổ ESR sau khi thêm DMPO trong ethanol (c) và DMPO trong nước(d) của OV _s -TCN10.....	130
Hình 5.23. Cấu trúc tối ưu của các mặt (101) OV _s -TiO ₂ và (001) g-C ₃ N ₄ và mặt tiếp xúc của chúng khi tạo thành chuyển tiếp dị thể (101) OV _s -TiO ₂ /(001) g-C ₃ N ₄	131
Hình 5.24. Công thoát trên (101) OV _s -TiO ₂ (a) và(001) g-C ₃ N ₄ (b), sự chênh lệch về mật độ điện tích 3D (c, d) và mật độ điện tích trung bình của mặt tiếp xúc dọc theo trục z (e, f) của OV _s -TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ và TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ , phân tích điện tích theo Mulliken tại mặt tiếp xúc của OV _s -TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (g).....	132
Hình 5.25. Phổ UPS của g-C ₃ N ₄ (a) và OV _s -TiO ₂ (b), cấu trúc vùng năng lượng của OV _s -TiO ₂ và g-C ₃ N ₄ trước (c) và sau (d) liên kết, cơ chế quang xúc tác đề xuất cho sự phân hủy RhB của OV _s -TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ (e).....	135

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Thông số cấu trúc tinh thể của TiO ₂ pha Rutile, Anatase và Brookite.	19
Bảng 3.1. Các thông số hằng số mạng, thể tích của ô cơ sở và kích thước tinh thể trung bình của các mẫu TiO ₂ pha tạp Fe ³⁺ với các nồng độ khác nhau.	59
Bảng 3.2. Vị trí các mode Raman pha anatase của các mẫu TiO ₂ :Fe ³⁺	61
Bảng 3.3. Độ rộng vùng cấm quang ứng với các chuyển mức thẳng, nghiêng và năng lượng E _u của TiO ₂ :Fe ³⁺ pha anatase và rutil với nồng độ Fe khác nhau.	63
Bảng 4.1. Các thông số hằng số mạng, thể tích ô cơ sở và kích thước tinh thể trung bình của các mẫu SnO ₂ :Fe ³⁺	72
Bảng 5.1. Thông số hằng số mạng, kích thước tinh thể trung bình và độ rộng vùng cấm của các mẫu tổng hợp.	93
Bảng 5.2. Các kết quả nghiên cứu gần đây về hiệu suất quang xúc tác của lên quan đến các chất TiO ₂ , SnO ₂ và các chuyển tiếp dị thể TiO ₂ /SnO ₂	103
Bảng 5.3. Các kết quả nghiên cứu gần đây về sự phân hủy quang xúc tác của RhB sử dụng chất xúc tác chuyển tiếp dị thể TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	127
Bảng 5.4. Nghiên cứu gần đây về quá trình phân hủy RhB quang xúc tác và đồng thời sản xuất H ₂ dưới ánh sáng khả kiến.	129
Bảng 5.5. Tổng điện tích nguyên tử Mulliken của OVs-TiO ₂ và g-C ₃ N ₄ trước và sau khi tiếp xúc.	134

MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước, đã và đang trở thành vấn đề nghiêm trọng và cấp bách mà các quốc gia trên toàn thế giới phải đối mặt trong bối cảnh công nghiệp hóa và đô thị hóa phát triển mạnh mẽ [167]. Các hoạt động sản xuất và sinh hoạt của con người, đặc biệt các ngành công nghiệp dệt may, mỹ phẩm, chế biến thực phẩm đã và đang thải ra môi trường một lượng lớn các chất ô nhiễm, trong đó thuốc nhuộm màu và kháng sinh là hai nhóm chất điển hình. Trong các chất gây ô nhiễm môi trường, Rhodamine B (RhB) là chất đại diện cho thuốc nhuộm màu và kháng sinh Ciprofloxacin (CIP) phổ biến có mặt rộng rãi trong môi trường nước, đặc biệt là trong các nguồn nước thải từ công nghiệp và y tế [55, 59]. Các chất này gây ô nhiễm nguồn nước nghiêm trọng và có ảnh hưởng không tốt trực tiếp đến sức khỏe của con người và hệ sinh thái [59]. Vì vậy, việc phát triển và ứng dụng các phương pháp xử lý ô nhiễm hiệu quả, bền vững, thân thiện với môi trường là yêu cầu cấp thiết được đặt ra trong các nghiên cứu hiện nay.

Phương pháp quang xúc tác đang thu hút sự chú ý đặc biệt nhờ khả năng phân hủy các chất ô nhiễm dưới ánh sáng mặt trời, đồng thời hạn chế các tác động tiêu cực đến môi trường [21, 182]. Các vật liệu quang xúc tác bán dẫn như TiO_2 , SnO_2 đã được nghiên cứu rộng rãi trong các ứng dụng xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm màu và các hợp chất hữu cơ khác. Tuy nhiên, do có độ rộng vùng cấm lớn nên khả năng quang xúc tác của TiO_2 và SnO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến kém. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc pha tạp các kim loại chuyển tiếp, phi kim như Fe, Cu, Ag, N, S vào chúng [79, 87]. Thêm vào đó, nút khuyết oxy (OVs) cũng gây được sự chú ý, vì nó có khả năng hình thành các trạng thái năng lượng mới nằm trong vùng cấm, hỗ trợ quá trình phân tách điện tử và lỗ trống, giúp tăng cường khả năng phân hủy các chất ô nhiễm trong môi trường nước [65]. Mặt khác, việc kết hợp TiO_2 và SnO_2 tạo cấu trúc dị thể đã chứng minh khả năng cải thiện hiệu quả phân hủy các chất ô nhiễm do sự truyền điện tích ở lớp tiếp xúc, giảm thiểu hiện tượng tái hợp của điện tử - lỗ trống ($e^- - h^+$) [50]. Bên cạnh đó, việc sử dụng tính toán lý thuyết hàm mật độ (DFT) có thể xây dựng cơ chế truyền điện tích trên chuyển tiếp dị thể giúp hiểu rõ được các cơ chế quang xúc tác của vật liệu [165].

Tại Việt Nam, vật liệu quang xúc tác đã được nhiều nhóm nghiên cứu thực hiện, chủ yếu tập trung vào việc chế tạo các vật liệu như ZnO, TiO₂, g-C₃N₄, WO₃... ứng dụng trong xử lý phân hủy các loại chất hữu cơ làm ô nhiễm nguồn nước như phẩm màu hoặc các loại kháng sinh [57, 111, 141]. Phương pháp biến tính vật liệu như pha tạp kim loại và phi kim nhằm mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng khả kiến cũng đã được quan tâm nghiên cứu. Tuy nhiên, các công trình nghiên cứu trong nước chủ yếu mới dừng lại ở mức khảo sát hoạt tính quang xúc tác cơ bản, hiệu suất còn hạn chế, ít chú trọng đến việc nghiên cứu cơ chế truyền điện tích cũng như ảnh hưởng của nút khuyết oxy. Đặc biệt, các nghiên cứu về hệ dị thể TiO₂ pha tạp Fe/SnO₂ và TiO₂/g-C₃N₄ còn rất ít và hầu như chưa có công trình nào kết hợp giữa thực nghiệm và tính toán lý thuyết hàm mật độ. Chính vì vậy, đề tài này có ý nghĩa thiết thực trong việc góp phần bổ sung khoảng trống nghiên cứu trong nước, đồng thời nâng cao năng lực ứng dụng vật liệu quang xúc tác vào xử lý ô nhiễm môi trường. Trên cơ sở đó, luận án lựa chọn đề tài **“Chế tạo và nghiên cứu tính chất của vật liệu quang xúc tác TiO₂, SnO₂ pha tạp Fe và cấu trúc dị thể liên quan”** nhằm góp phần bổ sung những khoảng trống nghiên cứu và nâng cao hiệu quả ứng dụng vật liệu quang xúc tác. Trong số các ion kim loại chuyển tiếp, Fe³⁺ là đối tượng thích hợp với các mạng nền TiO₂ và SnO₂. Vì trong trường bán diện, bán kính ion hiệu dụng của Fe³⁺ (0,645 Å) gần với bán kính ion hiệu dụng của Ti⁴⁺ (0,605 Å) và Sn⁴⁺ (0,69 Å) nên Fe³⁺ dễ dàng thay thế các ion chủ trong tinh thể nền mà không gây biến dạng lớn [4, 150]. Mặt khác, lớp điện tử ngoài cùng được lấp đầy một nửa ([Ar]3d⁵), tạp chất Fe³⁺ sẽ tạo ra các mức năng lượng mới trong vùng cấm giúp thu hẹp vùng cấm, mở rộng phạm vi hấp thụ ánh sáng vào vùng nhìn thấy của các mạng nền TiO₂ và SnO₂. Điều này không chỉ tăng cường khả năng hấp thụ năng lượng từ ánh sáng mặt trời mà còn cải thiện hiệu quả phân tách các hạt tích điện, giảm thiểu hiện tượng tái hợp các cặp e⁻ - h⁺. Để mở rộng, phát triển và tối ưu hóa nhằm tăng cường khả năng xử lý các chất ô nhiễm RhB hoặc CIP trong môi trường nước, các chuyển tiếp dị thể TiO₂:Fe³⁺/SnO₂-OVs và OV-S-TiO₂/g-C₃N₄ với các nồng độ Fe³⁺ và hàm lượng g-C₃N₄ khác nhau đã được chế tạo. Các tính chất đặc trưng, khả năng quang xúc tác của chúng đã được khảo sát, đánh giá.

Mục tiêu của luận án:

- Xây dựng các quy trình chế tạo các vật liệu $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2\text{:Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ có khả năng quang xúc tác tối ưu.
- Đánh giá sự ảnh hưởng của điều kiện chế tạo mẫu, nồng độ tạp chất Fe^{3+} đến các tính chất cấu trúc, hình thái học, tính chất quang và quang điện các vật liệu $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2\text{:Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.
- Tìm các điều kiện tối ưu cho hiệu quả quang xúc tác tốt nhất của các vật liệu $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2\text{:Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ qua khảo sát sự phân hủy các chất ô nhiễm RhB hoặc CIP trong môi trường nước dưới sự kích thích của ánh sáng.

Phương pháp nghiên cứu:

Phương pháp nghiên cứu trong luận án là phương pháp thực nghiệm kết hợp với tính toán lý thuyết hàm mật độ với mong muốn phân tích, giải thích chặt chẽ hơn các kết quả thu được. Các vật liệu $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2\text{:Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đã được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt, kết hợp với phương pháp ủ nhiệt. Cấu trúc, hình thái học và kích thước hạt của các vật liệu được phân tích, đánh giá thông qua các giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman, ảnh FESEM, ảnh TEM và HR-TEM. Diện tích bề mặt riêng và sự phân bố kích thước của các lỗ xốp trên bề mặt vật liệu đã được xác định thông qua phép đo BET (Brunauer-Emmett-Teller). Tính chất quang, độ rộng vùng cấm quang của các vật liệu được nghiên cứu thông qua phổ huỳnh quang, phổ phản xạ khuếch tán và phổ hấp thụ UV-Vis. Để xác định được thế năng của vùng dẫn và vùng hóa trị của các vật liệu, các phép đo UPS, hóa trị XPS và Mott-schotky đã được thực hiện. Thành phần và sự phân bố của các nguyên tố hóa học của các mẫu được phân tích thông qua hình ảnh phân bố các nguyên tố (EDS mapping). Hóa trị của các nguyên tố và năng lượng liên kết của chúng trong các vật liệu chế tạo được xác định thông qua phổ XPS. Sự tồn tại của các nút khuyết oxy được xác định thông qua phổ XPS, EPR và tính toán lý thuyết DFT. Các cơ chế truyền điện tích trong các chuyển tiếp dị thể đã được xây dựng dựa trên sự phối hợp giữa các kết quả thực nghiệm và kết quả tính toán lý thuyết DFT. Để

đánh giá sự phân tách và truyền điện tích, các phép đo mật độ dòng quang điện và tổng trở điện hóa, phổ huỳnh quang phân giải theo thời gian đã được sử dụng. Nhằm nâng cao hiệu quả quang xúc tác, định lượng các tâm hoạt động trên bề mặt của các vật liệu đã được xác định từ các phép đo điện tích bề mặt của các tâm hoạt động (Electrochemically Active Surface Area -EASA) và phổ hồng ngoại hấp phụ pyridine (Py-FTIR).

Các kết quả chính, ý nghĩa khoa học, thực tiễn của luận án

- Đã nghiên cứu và tìm ra các quy trình chế tạo thành công các vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ với các nồng độ tạp Fe^{3+} khác nhau.
- Tạp chất Fe^{3+} gây ra hiện tượng giãn mạng, mở rộng và dịch chuyển các mode Raman đặc trưng của TiO_2 và tăng cường quá trình chuyển pha TiO_2 từ anatase thành rutile ở điều kiện nhiệt độ thấp; gây ảnh hưởng đáng kể đến dạng phổ huỳnh quang của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$; khiến năng lượng vùng cấm quang của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ giảm sâu về phía năng lượng vùng ánh sáng khả kiến; giúp cải thiện đáng kể trong khả năng quang xúc tác của vật liệu TiO_2 . Mẫu TiO_2 pha tạp Fe^{3+} với nồng độ 4 %mol được tìm thấy có hiệu suất phân hủy RhB cao nhất, cao hơn mẫu TiO_2 không pha tạp khoảng 1,78 lần.
- Tạp chất Fe^{3+} làm giảm các thông số hằng số mạng, khiến các mode Raman bị mở rộng và khiến mật độ dòng quang điện của SnO_2 tăng đáng kể; tạo các mức năng lượng mới trong vùng cấm của SnO_2 , gần đáy vùng dẫn, giúp tăng cường sự phân tách, truyền điện tử và làm giảm khả năng tái hợp của $e^- - h^+$; đóng vai trò như một tâm hoạt tính, thúc đẩy sự hấp phụ và kích hoạt CIP, đồng thời cải thiện khả năng phân tách các hạt tải quang sinh trong mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Mẫu SnFe_3 thể hiện hiệu suất phân hủy CIP cao nhất, đạt 98,23% sau 120 phút tiếp xúc với ánh sáng, cao hơn 18,6 lần so với SnO_2 không pha tạp.
- Các kết quả nghiên cứu về chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ giúp đưa ra một phương pháp tiềm năng để thiết kế các chuyển tiếp dị thể S-scheme cho quá trình photo-Fenton hiệu quả, ứng dụng tốt trong việc loại bỏ các chất gây ô nhiễm hữu cơ, mở ra một hướng nghiên cứu mới, chưa được khai thác ở Việt Nam cũng

nhu trên thế giới. Trong các mẫu, chuyển tiếp dị thể pha tạp Fe^{3+} với nồng độ 7 %mol có hoạt tính quang xúc tác cao nhất với hằng số tốc độ phản ứng bằng $17,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, cao hơn 8,4 lần so với các đơn chất $\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và 2,1 lần so với TiO_2 pha tạp Fe^{3+} cùng nồng độ.

- Việc mở rộng nghiên cứu trên đối tượng chuyển tiếp dị thể $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ vừa giúp phân hủy chất gây ô nhiễm RhB vừa tạo hiệu quả sinh khí H_2 . Trong các mẫu, OVs-TCN10 cho hoạt tính quang xúc tác cao nhất, với hằng số tốc độ $0,021 \text{ phút}^{-1}$, cao hơn 12,17 lần so với $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và 5,75 lần so với OVs-TiO_2 . Tốc độ sản xuất H_2 đối với OVs-TCN10 bằng $150 \mu\text{mol h}^{-1}$ và AQY bằng 15,4% dưới ánh sáng có bước sóng 420 nm. Các giá trị này cao hơn khoảng 9 và 3 lần so với các đơn chất OVs-TiO_2 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$.
- Bằng cách kết hợp phân tích các kết quả thực nghiệm và tính toán DFT, vai trò của OVs , tâm tạp Fe^{3+} đến sự tăng cường hiệu suất quang xúc tác của các vật liệu đã được làm rõ. Quá trình truyền điện tích trên các lớp cấu trúc dị thể đã được nghiên cứu. Các cơ chế quang xúc tác của các hệ vật liệu đã được xây dựng. Độ ổn định và khả năng tái sử dụng của các vật liệu quang xúc tác đã được đánh giá.

Như vậy việc nghiên cứu một cách hệ thống, các kết quả thu được của luận án đã góp phần làm phong phú và sâu sắc hơn những hiểu biết về ảnh hưởng của nồng độ Fe^{3+} , vai trò của nút khuyết oxy đến các tính chất cấu trúc, tính chất quang, tính chất quang điện, khả năng và cơ chế quang xúc tác phân hủy RhB hoặc CIP của các hệ vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Các cơ chế quang xúc tác phân hủy RhB hoặc CIP của các hệ vật liệu đã được xây dựng dựa trên cả phân tích các kết quả thực nghiệm và tính toán lý thuyết nên có độ chính xác và mang tính tổng quát. Các kết quả thu được của luận án là những bước tiến quan trọng trong việc cải thiện hiệu suất và khả năng ứng dụng của vật liệu xúc tác quang dựa trên các vật liệu bán dẫn trong phân hủy RhB hoặc CIP. Chúng có thể mở ra cơ hội phát triển công nghệ xử lý nước thải hiệu quả, góp phần vào sự bảo vệ và cải thiện chất lượng môi trường nước, hướng đến một tương lai phát triển bền vững.

Mặt khác, kết quả thu được về quy trình chế tạo mẫu cho phép chế tạo dễ dàng các vật liệu bán dẫn đơn chất, các chuyển tiếp dị thể có tính chất cấu trúc, tính chất

quang và quang điện mong muốn nhằm tăng cường và mở rộng khả năng ứng dụng của chúng trong thực tế. Đồng thời, các nội dung nghiên cứu trong luận án có thể là các tài liệu tham khảo hữu ích cho các nghiên cứu khác cùng lĩnh vực.

Bố cục của luận án

Các kết quả của luận án, ngoài phần mở đầu, kết luận, danh mục các hình, danh mục các bảng biểu, danh mục các ký hiệu và chữ viết tắt, tài liệu tham khảo, nội dung của luận án được trình bày trong 4 chương.

Chương 1: Trình bày các tính chất cơ bản về cấu trúc tinh thể, tính chất vật lý và cấu trúc vùng năng lượng của các vật liệu bán dẫn TiO_2 , SnO_2 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$; cơ chế hoạt động quang xúc tác của các chất bán dẫn, các phương pháp tăng cường hiệu quả xúc tác quang của chất bán dẫn vùng cấm rộng với ánh sáng khả kiến, cấu tạo và tác hại của chất nhuộm màu RhB và chất kháng sinh CIP; tổng quan các kết quả đã được nghiên cứu bởi các nhà khoa học về các vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2$ và $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ tăng cường hiệu quả quang xúc tác. Dựa trên cơ sở phân tích các tài liệu tham khảo, các vấn đề khai thác mà luận án có thể thực hiện được đã được hình thành.

Chương 2: Trình bày các quy trình chế tạo mẫu sử dụng trong luận án; các phép đo thực nghiệm nghiên cứu tính chất đặc trưng của các vật liệu; các hệ thiết kế dùng để khảo sát khả năng quang xúc tác cho các vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$; các thông số tính toán lý thuyết hàm mật độ DFT cụ thể cho các mô hình cấu trúc vùng và mật độ trạng thái năng lượng cho từng hệ vật liệu cũng được nêu ra trong chương này.

Chương 3: Trình bày và thảo luận các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của các tiền chất, các quy trình chế tạo cũng như nồng độ tạp chất Fe^{3+} lên hình thái học, cấu trúc tinh thể, tính chất quang và khả năng quang xúc tác của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$.

Chương 4: Chương này trình bày và thảo luận các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của dung môi, điều kiện chế tạo cũng như ảnh hưởng của Fe^{3+} lên hình thái học, cấu trúc tinh thể, tính chất quang, cấu trúc vùng năng lượng và khả năng quang xúc tác phân hủy CIP của các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Đặc biệt tiềm năng kết hợp các phép tính DFT với các phương pháp thực nghiệm để thiết kế và tối ưu hóa các chất xúc tác quang

hiệu quả cho quá trình phân hủy CIP được trình bày trong chương này.

Chương 5: Chương này trình bày và thảo luận các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ tạp chất Fe^{3+} cũng như hàm lượng g- C_3N_4 lên các tính chất cấu trúc, tính chất hấp thụ và khả năng quang xúc tác dưới sự kích thích của ánh sáng khả kiến của hai chuyển tiếp dị thể S-scheme $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Cơ chế truyền điện tích S-scheme của từng chuyển tiếp dị thể xây dựng từ các kết quả thực nghiệm và phép tính DFT được trình bày trong chương này.

Chương 1: TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU

Chương này trình bày các tính chất cơ bản về cấu trúc tinh thể, tính chất vật lý và cấu trúc vùng năng lượng của các vật liệu bán dẫn TiO_2 , SnO_2 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$; cơ chế hoạt động quang xúc tác, các phương pháp tăng cường hiệu quả xúc tác quang của chất bán dẫn vùng cấm rộng với ánh sáng khả kiến, cấu tạo và tác hại của chất nhuộm màu RhB và chất kháng sinh CIP; tổng quan các kết quả đã được nghiên cứu bởi các nhà khoa học về các vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2$ và $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ tăng cường hiệu quả quang xúc tác. Dựa trên cơ sở phân tích các tài liệu tham khảo, các vấn đề nghiên cứu của luận án được hình thành.

1.1. Một số tính chất cơ bản của các chất bán dẫn TiO_2 , SnO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$

1.1.1. Chất bán dẫn TiO_2

TiO_2 là chất bán dẫn đã và đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của rất nhiều các nhà khoa học trên toàn thế giới. TiO_2 có ứng dụng tiềm năng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như cảm biến khí, quang xúc tác, tế bào năng lượng mặt trời, thiết bị quang điện, xử lý môi trường và kháng khuẩn.... TiO_2 có các tính chất lý, hóa và quang điện tử khá đặc biệt, có độ bền cao, có tính quang xúc tác mạnh và thân thiện với môi trường. TiO_2 có rất nhiều ứng dụng trong cuộc sống như hóa mỹ phẩm, dược phẩm chất màu, sơn, chế tạo các loại thủy tinh, men và gốm chịu nhiệt. Kể từ năm 1972, khi nhóm tác giả Fujishima và Honda công bố về hoạt tính quang điện hóa của nước trên điện cực TiO_2 , TiO_2 đã gây được sự chú ý đặc biệt của các nhà khoa học.

1.1.1.1. Cấu trúc tinh thể TiO_2

TiO_2 có ba trạng thái cấu trúc tinh thể phổ biến được tìm thấy trong tự nhiên: pha anatase, pha brookite và pha rutile. Các thông số về cấu trúc tinh thể các pha này của TiO_2 được chỉ ra trong bảng 1.1 [80].

TiO_2 pha anatase có cấu trúc tinh thể tứ giác, trong đó một nguyên tử titan (Ti^{4+}) được bao quanh bởi sáu nguyên tử oxy (O^{2-}) tạo thành một cấu trúc bát diện $[\text{TiO}_6]$ [63]. TiO_2 pha rutile cũng có cấu trúc tinh thể tứ giác, nhưng khác với pha anatase, các bát diện $[\text{TiO}_6]$ được sắp xếp theo một cấu trúc dày đặc với các liên kết Ti-O ngắn hơn (khoảng 1,94 Å) [126]. Điều này giúp TiO_2 rutile có độ bền cơ học cao. TiO_2 pha brookite có cấu trúc tinh thể trục thoi (orthorhombic), là pha ít gặp hơn

so với các pha anatase và rutile. Cấu trúc của brookite khá phức tạp, với sự sắp xếp của các bát diện $[TiO_6]$ không đồng đều, dẫn đến nhiều kiểu liên kết Ti-O khác nhau tạo lên mạng lưới tinh thể ít ổn định hơn. Do khó tổng hợp và tính chất không ổn định, brookite ít được ứng dụng trong thực tế mà chủ yếu được nghiên cứu trong các phòng thí nghiệm để tìm hiểu tính chất.

Bảng 1.1. Thông số cấu trúc tinh thể của TiO_2 pha Rutile, Anatase và Brookite.

Tính chất	Rutile	Anatase	Brookite
Cấu trúc tinh thể	Tứ giác	Tứ giác	Trực thoi
Hằng số mạng (Å)	$a = 4,5936$ $c = 2,9587$	$a = 3,784$ $c = 9,515$	$a = 9,184$ $b = 5,447$ $c = 5,154$
Nhóm không gian	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Thể tích/1 ô cơ sở (Å ³)	62,4	34,061	32,172
Mật độ (g.cm ⁻³)	4,13	3,79	3,99
Chiều dài liên kết Ti-O (Å)	1,949 (4) 1,980 (2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87–2,04
Góc giữa liên kết O-Ti-O (°)	81,2 90,0	77,7 92,6	77,0–105
Độ rộng vùng cấm (eV)	3,03	3,2	3,1–3,4
Bước sóng bờ hấp thụ (nm)	408	387	364–400

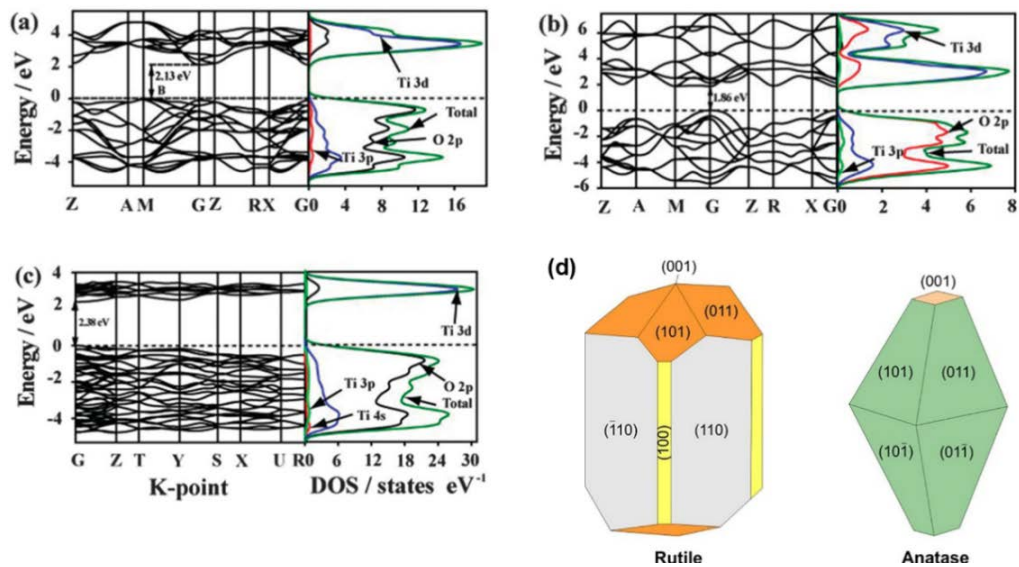
Dưới tác động của nhiệt độ, TiO_2 pha anatase có thể chuyển thành pha rutile. Đây là một đặc tính đặc trưng của TiO_2 đã được nghiên cứu rộng rãi và nhiệt độ chuyển pha của TiO_2 phụ thuộc nhiều vào phương pháp chế tạo [37]. Thông thường, pha anatase của TiO_2 ổn định trong khoảng nhiệt độ từ 400 đến 600 °C. Khi nhiệt độ tăng vượt quá 600 °C, TiO_2 thường tồn tại ở dạng hỗn hợp giữa pha anatase và rutile. Khi nhiệt độ trên 900 °C, TiO_2 chuyển pha hoàn toàn sang pha rutile. Sự có mặt của cả hai pha anatase và rutile đôi khi tối ưu hóa được khả năng ứng dụng của vật liệu. Một ví dụ điển hình về vật liệu quang xúc tác thương mại là Degussa P-25 trong đó TiO_2 pha anatase chiếm khoảng 70% và rutile chiếm khoảng 30% [123]. Sự kết hợp giữa hai pha này trong Degussa P-25 cho phép tối ưu hóa hiệu suất quang xúc tác,

nhờ vào sự tương tác đồng thời giữa anatase và rutile.

1.1.1.2. Tính chất vật lý và cấu trúc vùng năng lượng của TiO_2

Như được biết trong nguyên tử, điện tử tồn tại trên những mức năng lượng gián đoạn. Trong chất rắn, các nguyên tử kết hợp lại với nhau tạo thành các khối, nên các mức năng lượng này phủ lên nhau và trở thành các vùng năng lượng. Có ba vùng năng lượng chính: vùng hóa trị, vùng dẫn và vùng cấm. Đối với các pha anatase, rutile và brookite vùng dẫn được tạo thành bởi các trạng thái điện tử của các orbital Ti-3d trong khi vùng hóa trị được tạo thành bởi các orbital O-2p (hình 1.1(a-c)) [173].

Do TiO_2 có độ rộng vùng cấm lớn, ($E_g = 3,2$ eV đối với pha anatase và $E_g = 3,03$ eV đối với pha rutile) nên vật liệu này chỉ hấp thụ được năng lượng ánh sáng trong vùng cực tím (Ultraviolet- UV), chỉ chiếm khoảng 5% tổng lượng bức xạ mặt trời. Các photon ánh sáng trong vùng khả kiến không đủ năng lượng để kích thích điện tử từ vùng dẫn lên vùng hóa trị. Đây là hạn chế của vật liệu TiO_2 mà các nhà khoa học đã và đang nỗ lực nghiên cứu và khắc phục bằng nhiều phương pháp độc đáo khác nhau. Trong ba pha tinh thể của TiO_2 , rutile có hệ số chiết suất cao nhất (cỡ 2,66). Do đó vật liệu TiO_2 pha rutile có khả năng khúc xạ mạnh đối với ánh sáng nhìn thấy và vì vậy nó trở nên lý tưởng cho các ứng dụng yêu cầu độ phản xạ cao như các sản phẩm sơn [63].



Hình 1.1. Cấu trúc vùng năng lượng và giản đồ mật độ trạng thái của các pha anatase (a), rutile (b), brookite (c) và hình dạng cân bằng của rutile và anatase theo cấu trúc Wulff (d).

1.1.1.3. Năng lượng bề mặt của TiO_2

Năng lượng bề mặt là một yếu tố quan trọng quyết định hình thái và tính ổn định của các cấu trúc tinh thể của TiO_2 . Theo nguyên lý nhiệt động học, tổng năng lượng bề mặt của tinh thể cần được giảm xuống thấp nhất để hệ thống đạt trạng thái năng lượng thấp nhất. Điều này dẫn đến việc chỉ những mặt phẳng có năng lượng thấp nhất mới được ưu tiên xuất hiện trên bề mặt tinh thể [139].

Để xác định hình thái năng lượng thấp nhất của một tinh thể, mô hình Wulff được sử dụng. Mô hình này dựa trên nguyên tắc, tinh thể sẽ hình thành sao cho tổng năng lượng bề mặt của tất cả các mặt phẳng tinh thể là thấp nhất có thể. Theo mô hình này, hình dạng của tinh thể phản ánh tỷ lệ nghịch giữa kích thước các mặt phẳng với năng lượng bề mặt của chúng. Đối với anatase TiO_2 , các tính toán lý thuyết cho biết mặt phẳng (101) có năng lượng bề mặt thấp nhất bằng $0,44 \text{ J/m}^2$, trong khi các mặt phẳng (100) và (001) đều có năng lượng bằng $0,9 \text{ J/m}^2$ [63]. Do đó, hình thái Wulff của anatase TiO_2 được dự đoán như hình 1.1(d), với 94% diện tích bề mặt thuộc về các mặt phẳng (101). Sự ưu tiên của mặt phẳng (101) dẫn đến việc các hạt anatase thường có cấu trúc tứ diện với các mặt phẳng (101) và (001) chiếm ưu thế.

Như đã biết, TiO_2 pha rutile có cấu trúc ổn định hơn về mặt nhiệt động học so với anatase ở mọi nhiệt độ và áp suất nhờ tổng năng lượng tự do thấp hơn, bao gồm cả năng lượng bề mặt và năng lượng thể tích. Mặt phẳng chính của TiO_2 rutile bao gồm (110) với năng lượng bề mặt khoảng $0,83 \text{ J/m}^2$, (100) với $0,90 \text{ J/m}^2$, và (101) với $0,55 \text{ J/m}^2$ (hình 1.1(d)) [64]. Mặc dù rutile có tổng năng lượng tự do thấp hơn, tuy nhiên với kích thước nano, anatase lại có lợi thế về năng lượng bề mặt nhờ diện tích bề mặt cao hơn. Điều này làm cho các hạt TiO_2 kích thước nano ở pha anatase thường ổn định hơn so với pha rutile.

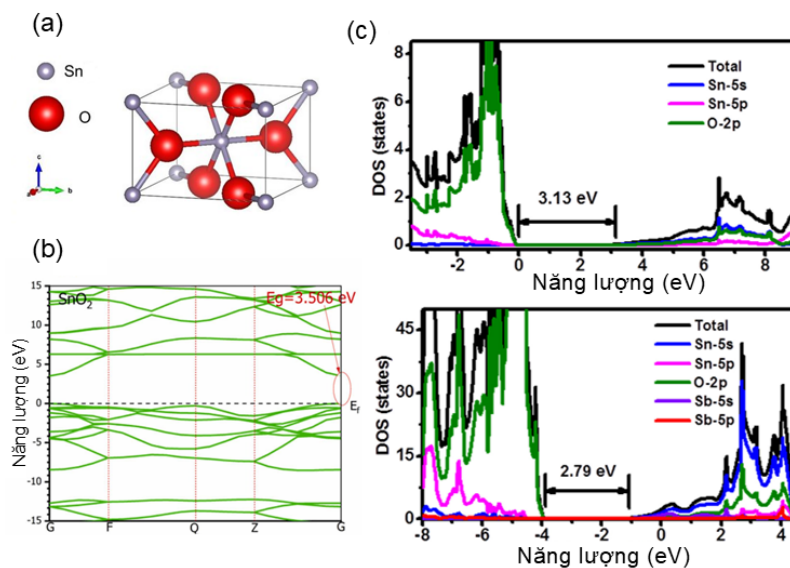
Hình thái học của các hạt TiO_2 ảnh hưởng đáng kể đến chức năng của chúng trong nhiều ứng dụng như xúc tác quang phân, cảm biến khí và chuyển đổi năng lượng. TiO_2 có nhiều hình thái khác nhau như hình cầu, que, dây, ống, thanh và tấm, mỗi hình thái mang lại các cấu trúc bề mặt khác nhau có thể điều chỉnh tính chất phản ứng. Bằng cách điều chỉnh các điều kiện tổng hợp như nhiệt độ, áp suất và môi trường phản ứng, các nhà khoa học có thể kiểm soát hình thái của các hạt TiO_2 để phù hợp

với các ứng dụng cụ thể, tối ưu hóa diện tích bề mặt và các mặt phẳng tái hoạt.

1.1.2. Vật Liệu SnO₂

SnO₂ là một vật liệu bán dẫn không độc hại, có giá thành thấp. Với độ linh động điện tử cao, SnO₂ được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như pin Lithium, pin mặt trời, cảm biến nhạy khí và xúc tác quang [25, 97].

1.1.2.1. Cấu trúc tinh thể và cấu trúc vùng năng lượng của SnO₂



Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể (a) [27], cấu trúc vùng năng lượng (b), giản đồ mật độ trạng thái (c) [162] của SnO₂.

Hình 1.2(a) trình bày mạng tinh thể cấu trúc tứ giác của SnO₂ kiểu rutile với các ô cơ sở thuộc hệ tứ giác tâm khối với nhóm đối xứng P4₂/mm. Mỗi ô cơ sở có 6 nguyên tử trong đó có 2 nguyên tử thiếc (Sn) và 4 nguyên tử oxy, các nguyên tử Sn liên kết với 6 nguyên tử oxy tạo thành mạng lập phương tâm khối và các nguyên tử oxy nằm trên 6 đỉnh của một bát diện gần đều [27]. Ở nhiệt độ phòng, tinh thể khối SnO₂ được xác định bằng thực nghiệm có độ rộng vùng cấm bằng 3,6 eV. Tuy nhiên, các tính toán lý thuyết DFT về độ rộng vùng cấm của SnO₂ lại đưa ra các giá trị nhỏ hơn và rất khác nhau như 3,506 eV, 3,13 eV (hình 1.2(c)), nguyên nhân là do hàm trao đổi tương quan trong kỹ thuật tính toán DFT còn chưa hoàn toàn chính xác tuyệt đối. Đồ thị mật độ trạng thái đã cho thấy vùng hóa trị của SnO₂ chủ yếu được hình thành từ các orbital 2p của nguyên tử oxy, trong khi vùng dẫn bao gồm các orbital 5s của nguyên tử thiếc (hình 1.2(c)). Bên cạnh đó, việc tính toán DFT cấu trúc vùng

năng lượng của SnO₂ đã thay đổi khi pha tạp các nguyên tố như Sb (hình 1.2(d)).

1.1.2.2. Một số tính chất vật lý của SnO₂

Vật liệu SnO₂ tồn tại dưới dạng chất rắn kết tinh màu trắng hoặc không màu, thường xuất hiện dưới dạng bột mịn hoặc tinh thể. Với khối lượng riêng khoảng 6,95 g/cm³, SnO₂ có mật độ nguyên tử cao và cấu trúc tinh thể chặt chẽ. SnO₂ có khả năng chịu nhiệt và ổn định nhiệt cao, thể hiện qua điểm nóng chảy khoảng 1630°C và điểm sôi khoảng 1800°C [31]. Ở nhiệt độ phòng, SnO₂ không tan trong nước và hầu hết các dung môi hữu cơ. SnO₂ có chỉ số khúc xạ cao, nằm trong khoảng 2,0065 đến 2,2775, nên khả năng phản xạ và khúc xạ ánh sáng của SnO₂ rất tốt.

Về tính chất quang, với độ rộng vùng cấm lớn, SnO₂ cho phép ánh sáng khả kiến truyền qua và hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng tử ngoại nên rất hữu ích trong các ứng dụng quang điện tử, sơn và mỹ phẩm. Khi hấp thụ photon có năng lượng cao hơn độ rộng vùng cấm, SnO₂ có thể tạo ra các cặp e⁻ - h⁺ nên tăng cường tính dẫn điện thông qua hiệu ứng quang dẫn. Ngoài ra, SnO₂ có thể phát xạ ánh sáng khi bị kích thích bởi năng lượng cao, cho thấy tiềm năng trong các ứng dụng quang điện tử.

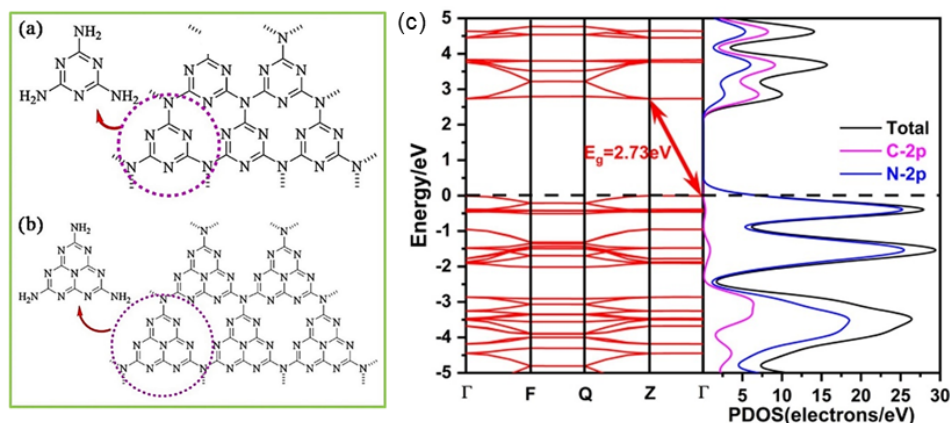
1.1.3. Vật liệu g-C₃N₄

Là một polymer bán dẫn vùng cấm hẹp (khoảng 2,7 eV) có khả năng dẫn điện và độ bền cơ học cao, g-C₃N₄ thường được ứng dụng trong các lĩnh vực như pin nhiên liệu, xúc tác điện hóa, quang xúc tác và tế bào quang điện.

1.1.3.1. Cấu trúc tinh thể và vùng năng lượng của g-C₃N₄

Cấu trúc cơ bản của g-C₃N₄ bao gồm các đơn vị triazine (C₃N₃) hình 1.3(a) hoặc heptazine (C₆N₇) hình 1.3(b) liên kết với nhau tạo thành các lớp phẳng. Các lớp này được xếp chồng lên nhau với khoảng cách là 3,723 Å [117]. Các khoảng trống bao quanh bởi các nguyên tử nitơ, tạo ra các "khoảng trống nitơ". Sự hiện diện của các khoảng trống này cùng với sự xoay liên kết N-N giữa các đơn vị lõi triazine hoặc heptazine khiến các lớp lớn khó phát triển, nên cấu trúc thường mang tính vô định hình và độ kết tinh yếu [60]. Với dạng cấu trúc 2D, có diện tích tiếp xúc bề mặt lớn nên g-C₃N₄ có thể hấp thụ ánh sáng tốt hơn, tham gia vào các phản ứng bề mặt tốt hơn trong ứng dụng quang xúc tác [28]. Dựa trên các tính toán DFT, độ rộng vùng cấm của g-C₃N₄ được xác định bằng 2,7 eV, giá trị này có sự phù hợp tốt với các kết

qua thực nghiệm. Trong cấu trúc g-C₃N₄, vùng hóa trị chủ yếu được tạo các orbital N-2p, trong khi vùng dẫn bao gồm sự lai hóa giữa các orbital C-2p và N-2p [161]. Sự phân bố này phản ánh mối liên kết mạnh giữa các nguyên tử nitơ và carbon, tạo nên một hệ thống liên hợp hiệu quả cho việc hấp thụ ánh sáng khả kiến.



Hình 1.3. Cấu trúc heptazin và trienzin của g-C₃N₄ (a-b) [34], cấu trúc vùng năng lượng và PDOS của g-C₃N₄ (c).

1.1.3.2. Tính chất vật lý của g-C₃N₄

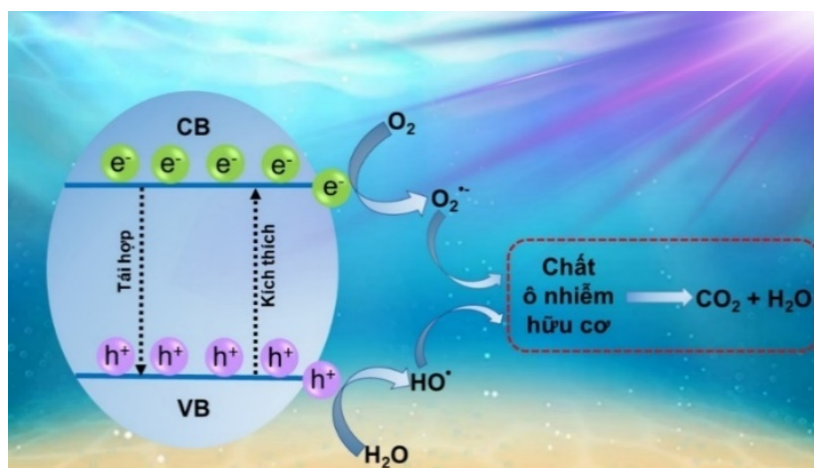
g-C₃N₄ không tan trong các dung môi hữu cơ, kiềm hay axit và duy trì cấu trúc ổn định ở nhiệt độ lên đến 600 °C trong không khí. Các nghiên cứu cho thấy g-C₃N₄ có thể chịu được nhiệt độ cao như vậy là nhờ vào cấu trúc triazine/heptazine vững chắc. Sự ổn định hóa học của g-C₃N₄ được đảm bảo bởi sự tương tác van der Waals mạnh giữa các lớp, nên g-C₃N₄ không tan trong nhiều loại dung môi như nước, cồn, và các dung môi hữu cơ khác, đồng thời chống chịu tốt với các tác nhân hóa học.

Về tính chất quang, g-C₃N₄ có đặc tính hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến với độ rộng vùng cấm khoảng 2,67–2,80 eV, thể hiện qua phổ hấp thụ bắt đầu ở khoảng 420 - 465 nm. Vật liệu này có khả năng phát huỳnh quang ánh sáng xanh mạnh ở nhiệt độ phòng, với các đỉnh huỳnh quang rộng từ 430 - 550 nm, liên quan đến sự tái hợp của các cặp e⁻ - h⁺. Ngoài ra, diện tích bề mặt lớn của g-C₃N₄, kết hợp với các khoảng trống nitơ nội tại và các liên kết N-N xoay, tạo điều kiện thuận lợi cho việc hấp phụ các phân tử và tăng cường hiệu suất trong các ứng dụng như xúc tác và siêu tụ điện. Sự hấp thụ nước và thay đổi màu sắc trong môi trường ẩm cũng là những đặc điểm vật lý đáng chú ý, phản ánh tính ưa nước của vật liệu.

1.2. Quang xúc tác của chất bán dẫn

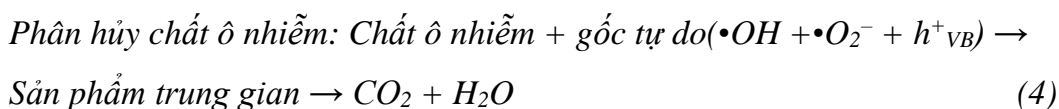
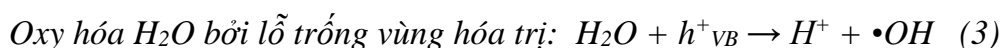
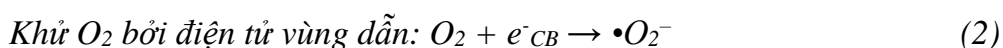
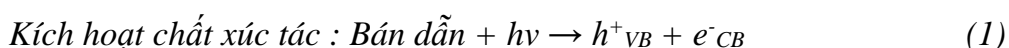
1.2.1. Quá trình và cơ chế hoạt động quang xúc tác của chất bán dẫn

Quá trình quang xúc tác là một trong những quá trình oxy hóa tiên tiến đã được nghiên cứu rộng rãi và ngày càng thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Phương pháp này sử dụng ánh sáng để kích hoạt chất xúc tác, nhằm thúc đẩy các phản ứng hóa học để phân hủy các chất ô nhiễm và được coi là một công nghệ bền vững trong việc xử lý môi trường, đặc biệt trong xử lý nước thải. Yêu cầu của vật liệu được sử dụng làm chất quang xúc tác cần phải bền trong các môi trường khác nhau, có khả năng tái sử dụng, chi phí hợp lý và quan trọng nhất là không độc hại. Các chất quang xúc tác phổ biến được sử dụng rộng rãi trong các nghiên cứu bao gồm các vật liệu bán dẫn như TiO_2 , ZnO , SnO_2 , và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [108].



Hình 1.4. Cơ chế hoạt động của một chất quang xúc tác.

Hiện nay, xu hướng nghiên cứu đang tập trung vào việc sử dụng nguồn ánh sáng khả kiến nhằm tăng tính ứng dụng thực tiễn của công nghệ này. Cơ chế quang xúc tác của chất bán dẫn được mô tả trên hình 1.4. Các phản ứng xảy ra trong quá trình quang xúc tác:



Một trong những yếu tố ảnh hưởng đến quá trình quang xúc tác là quá trình tái

hợp $e^- - h^+$, dẫn đến giảm số lượng gốc tự do và giảm hiệu suất phản ứng [74]. Bên cạnh đó yếu tố pH có vai trò quan trọng trong việc hình thành gốc $\bullet\text{OH}$ và quyết định trạng thái bề mặt của chất xúc tác. Một giá trị pH phù hợp sẽ tối ưu hóa quá trình oxy hóa - khử, tăng cường hiệu quả phân hủy chất ô nhiễm. Thêm vào đó, ảnh hưởng của cường độ và bước sóng của ánh sáng cũng được xem xét đến vì nó ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ photon và kích thích điện tử. Loại và nồng độ chất xúc tác là các yếu tố quyết định tốc độ và hiệu suất phản ứng xúc tác.

1.2.2. Một số phương pháp tăng cường hiệu quả xúc tác quang của chất bán dẫn vùng cấm rộng với ánh sáng khả kiến

Như đã nêu ở phần trên, các chất bán dẫn vùng cấm rộng chỉ có thể hấp thụ được năng lượng ánh sáng trong vùng cực tím. Năng lượng này chỉ chiếm khoảng 5% tổng lượng bức xạ mặt trời. Đây là một hạn chế của các vật liệu bán dẫn vùng cấm rộng nói chung, vật liệu TiO_2 và SnO_2 nói riêng. Để cải thiện, các nhà Khoa học đã không ngừng tìm cách thu hẹp độ rộng vùng cấm quang của các chất bán dẫn. Một số cách thường được sử dụng trong thực nghiệm như tạo nút khuyết oxy trong chất bán dẫn, pha tạp chất vào chất bán dẫn và tạo tiếp xúc dị thể. Điều đáng lưu ý trong những thập kỷ gần đây, với sự phát triển nhanh chóng của vật lý lý thuyết, hóa học và các phương pháp tính toán, phép tính toán DFT đã trở thành một công cụ quan trọng dùng để xây dựng cơ chế truyền điện tích trên chuyển tiếp dị thể, giúp hiểu rõ được các cơ chế quang xúc tác của vật liệu, từ đó giúp cải thiện và nâng cao hiệu suất quang xúc tác của vật liệu. Vì vậy, lý thuyết hàm mật độ có thể được coi là một phương pháp gián tiếp giúp tăng cường hiệu quả xúc tác quang của chất bán dẫn.

1.2.2.1. Tạo nút khuyết oxy

Nút khuyết oxy (OVs) là một loại sai hỏng nội tại trong cấu trúc mạng tinh thể của các vật liệu ôxít. OVs xuất hiện khi một hay nhiều nguyên tử oxy bị khuyết thiếu trong cấu trúc mạng tinh thể của vật liệu. Khi một nguyên tử oxy bị khuyết thiếu trong cấu trúc mạng tinh thể sẽ dẫn đến có 2 điện tử tự do ở vị trí khuyết thiếu, để duy trì được trạng thái cân bằng điện tích, các điện tử này sẽ được chuyển cho các nguyên tử kim loại, hình thành lên OVs tích điện dương và làm giảm hóa trị của kim loại trong mạng tinh thể. Một trong các phương pháp tạo OVs là mang chất oxít ủ trong

môi trường thiếu oxy [89]. Các trạng thái điện tích của OV_o có thể có: V_o⁻ nút khuyết oxy đã bắt được 2e và ở trạng thái trung hòa, V⁺ nút khuyết oxy đã bắt được 1e, V⁺⁺ nút khuyết oxy chưa bắt được điện tử nào. OV_o đóng vai trò quan trọng trong việc mở rộng phạm vi hấp thụ ánh sáng của chất xúc tác. Điều này được thực hiện thông qua việc tạo thành các mức năng lượng trong vùng cấm, dẫn đến việc thu hẹp độ rộng vùng cấm quang của chất bán dẫn. Ngoài ra, OV_o đóng vai trò như các tâm bẫy, bắt giữ e⁻ hoặc h⁺, từ đó giảm thiểu hiện tượng tái hợp e⁻ - h⁺. Việc kéo dài thời gian sống của các cặp e⁻ - h⁺ này giúp tăng cường hiệu quả các phản ứng xúc tác quang. OV_o cũng tạo ra các tâm hoạt tính trên bề mặt vật liệu, nơi các phản ứng hóa học có thể diễn ra dễ dàng hơn. Các tâm này giúp tăng cường sự hấp thụ và phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong quá trình xử lý nước thải hoặc không khí.

1.2.2.2. Pha tạp chất

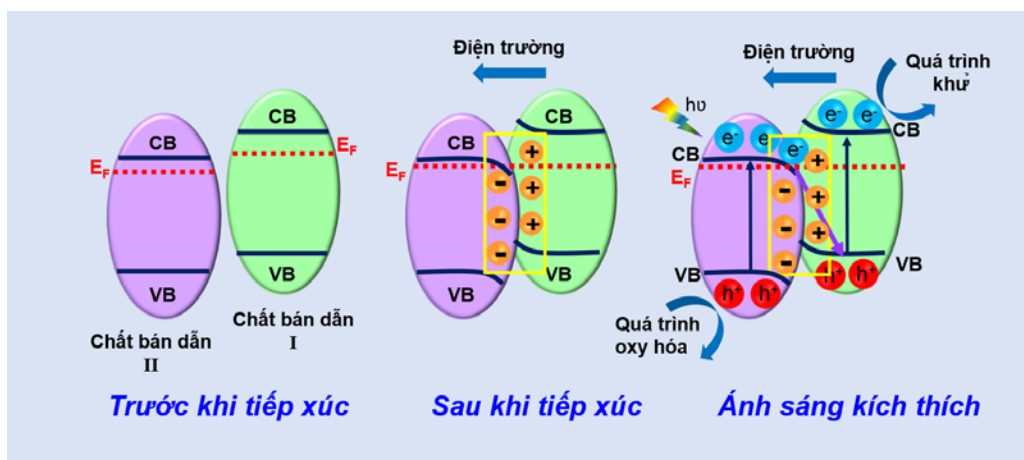
Pha tạp chất là quá trình bổ sung một hoặc nhiều nguyên tố khác vào cấu trúc tinh thể của vật liệu gốc nhằm điều chỉnh các đặc tính điện tử, quang học, từ học và cấu trúc của vật liệu. Tạp chất pha vào có thể đóng vai trò là các donor hoặc acceptor trong chất bán dẫn. Thêm vào đó, nếu ion tạp chất có hóa trị thấp hơn ion mạng nền được thay thế, OV_o sẽ được tạo ra để duy trì sự mất cân bằng điện tích. Như vậy việc pha tạp chất giúp thu hẹp độ rộng vùng cấm quang, cải thiện khả năng phân tách các hạt mang điện tích, từ đó nâng cao hiệu suất xúc tác quang với ánh sáng khả kiến.

1.2.2.3. Chuyển tiếp dị thể

Các chất xúc tác được tạo ra từ các chuyển tiếp dị thể giữa hai loại bán dẫn mang lại nhiều lợi ích hơn so với các chất xúc tác chỉ gồm một thành phần. Cụ thể, nó vừa mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng, vừa tăng cường hiệu suất oxy hóa-khử, giúp nâng cao hiệu quả xúc tác quang. Đến nay, nhiều loại chất bán dẫn đã được kết hợp với TiO₂, SnO₂ và g-C₃N₄ để tạo thành các loại chuyển tiếp dị thể, giúp cải thiện đáng kể hiệu suất xúc tác quang. Có ba loại chuyển tiếp dị thể nổi bật bao gồm: chuyển tiếp dị thể loại II, chuyển tiếp dị thể Z-scheme và chuyển tiếp dị thể S-scheme. Mỗi loại có cơ chế phân tách và truyền điện tích riêng biệt. Trong đó, chuyển tiếp dị thể S-scheme được đánh giá là cho hoạt động quang xúc tác tối ưu hơn cả.

Chuyển tiếp dị thể S-scheme được tạo ra bởi sự tiếp xúc của hai chất bán dẫn

loại khử và loại oxy hóa, trong đó chất bán dẫn loại khử có thể oxy hóa khử vùng dẫn, vùng hóa trị và mức Fermi cao hơn so với chất bán dẫn loại oxy hóa (hình 1.5). Do có sự chênh lệch về mức Fermi cho nên khi tiếp xúc, các điện tử tự do của chất bán dẫn loại khử sẽ di chuyển sang chất bán dẫn loại oxy hóa thông qua lớp tiếp xúc giữa chúng cho đến khi mức Fermi của hai chất bán dẫn đạt đến trạng thái cân bằng. Tại thời điểm này, vùng nghèo điện tử được hình thành trên bán dẫn loại khử và vùng giàu điện tử được hình thành trên bán dẫn loại oxy hóa. Do đó, tại bề mặt tiếp xúc giữa 2 chất bán dẫn hình thành một điện trường nội hướng từ bán dẫn loại khử sang bán dẫn loại oxy hóa. Sự tồn tại của trường điện nội này làm điện tử di chuyển từ bán dẫn loại oxy hóa sang bán dẫn loại khử thay vì ngược lại. Đồng thời do tác động của điện trường, mức năng lượng của vùng dẫn và vùng hóa trị của chất bán dẫn loại khử sẽ bị uốn cong lên, trong khi mức năng lượng của chất bán dẫn loại oxy hóa bị uốn xuống dưới. Khi được chiếu sáng, dưới tác động của điện trường ở lớp tiếp xúc, các điện tử trên vùng dẫn của bán dẫn loại oxy hóa sẽ tái hợp với các lỗ trống trong vùng dẫn của chất bán dẫn loại khử. Đồng thời do có sự uốn cong dải năng lượng tại lớp tiếp xúc giữa hai bán dẫn, dẫn đến việc ngăn chặn hiệu quả sự di chuyển điện tử từ vùng dẫn của bán dẫn loại khử sang vùng dẫn của bán dẫn loại oxy như cơ chế truyền điện tử của tiếp xúc dị thể loại II. Kết quả là các điện tử trên vùng dẫn của bán dẫn loại khử duy trì được khả năng khử mạnh và các lỗ trống sinh ra trong vùng hóa trị của bán dẫn loại oxy hóa duy trì được khả năng oxy hóa mạnh, do đó cải thiện khả năng oxy hóa khử.



Hình 1.5. Cơ chế truyền điện tích trong chuyển tiếp dị thể S-scheme.

1.2.3. Lý thuyết hàm mật độ

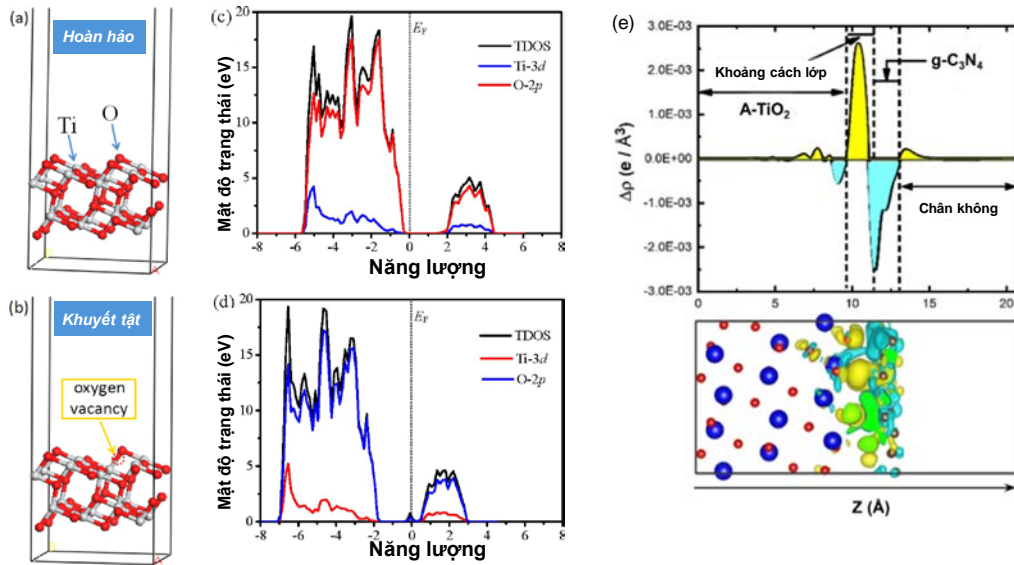
Sự tiến bộ của khoa học máy tính cùng với sự phát triển mạnh của các chương trình mô phỏng đã giúp nhà khoa học có thể dự đoán một cách chính xác được cấu trúc và tính chất của các loại vật liệu [62]. Do đó, các nghiên cứu về lý thuyết và mô phỏng có ý nghĩa rất lớn trong lĩnh vực khoa học vật liệu, mang lại hiệu suất sử dụng cao và tiết kiệm được chi phí. DFT là một phương pháp lý thuyết trong cơ học lượng tử, được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu các tính chất điện tử của hệ nhiều hạt, đặc biệt trong nghiên cứu vật liệu rắn và phân tử. Các tính toán cấu trúc điện tử của lý thuyết mật độ hàm Kohn-Sham, dựa trên phương trình Schrodinger không phụ thuộc thời gian hiện nay được coi là công cụ chiếm ưu thế nhất trong khoa học vật liệu tính toán và vật lý chất rắn [109]. Bản chất cốt lõi của DFT là có thể tính toán chính xác năng lượng trạng thái cơ bản của các điện tử tại các vị trí cụ thể trong điều kiện hữu hạn thông qua việc sử dụng các hàm tương quan và phương pháp xấp xỉ. Điều này cho phép xác định chính xác các tính chất vật lý của vật liệu. Vì vậy, tính toán DFT như một cầu nối cụ thể giữa lý thuyết và thực nghiệm, có tiềm năng lớn trong việc khám phá cơ chế phản ứng trong lĩnh vực quang xúc tác và hướng dẫn thiết kế chất xúc tác hiệu quả. Các lợi thế cụ thể của tính toán DFT trong quang xúc tác bao gồm: (1) xác định được cấu trúc điện tử, độ rộng vùng cấm của vật liệu quang xúc tác; (2) dự đoán được khả năng phản ứng bề mặt của vật liệu quang xúc tác bằng cách tính toán năng lượng hấp phụ, và năng lượng hoạt hóa cho các phản ứng bề mặt; (3) làm sáng tỏ các chi tiết quá trình truyền điện tích của vật liệu, v.v [36].

Phương pháp Kohn-Sham là một trong những phương pháp được sử dụng phổ biến trong DFT để tính toán năng lượng, cấu trúc và các tính chất của các nguyên tử và phân tử bằng cách sử dụng một hệ hỗ trợ giả tưởng để mô phỏng hệ bao gồm nhiều điện tử. Theo phương pháp Kohn-Sham, năng lượng của một hệ có thể được tính như sau:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{XC}[\rho] \quad (5)$$

Trong đó: $T_s[\rho]$ là động năng của hệ giả tưởng, $v(r)$ là thế năng của một điện tử tại điểm r , $\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr'$ là năng lượng đẩy giữa các điện tử, $E_{XC}[\rho]$ là năng lượng trao đổi- tương quan.

Các tính toán DFT giúp xác định sự ảnh hưởng của nút khuyết oxy đến cấu trúc điện tử tổng thể của vật liệu. Ví dụ như để hiểu rõ hơn sự ảnh hưởng của các nút khuyết oxy đối với cấu trúc vùng năng lượng của TiO_2 , Kezhen Qi và các cộng sự đã xây dựng mô hình TiO_2 (101) có và không có nút khuyết oxy như trong hình 1.6(a-b) [124]. Kết quả mật độ trạng thái điện tử (DOS) (Hình 1.6(c-d)), có thể thấy rằng một trạng thái mới xuất hiện bên dưới vùng, dẫn đến việc thu hẹp khoảng cách dải từ 2,30 xuống 2,00 eV. Thu hẹp độ rộng vùng cấm đã góp phần mở rộng phạm vi hấp thụ ánh sáng và giảm năng lượng kích thích để hoạt hóa điện tử. Điều này được xác nhận thêm bằng kết quả thực nghiệm quang xúc tác và quang điện.



Hình 1.6. Cấu trúc tối ưu và mật độ trạng thái của mặt (101) A- TiO_2 hoàn hảo (a,c), có VO (b,d); độ lệch mật độ điện tích theo trục Z và 3D của A- TiO_2 /g- C_3N_4 (e).

Trong phân tích khả năng quang xúc tác của chuyển tiếp dị thể S-scheme bằng phương pháp DFT, sự khác biệt mật độ điện tích giúp chúng ta có thể trực quan hóa và hiểu rõ cơ chế truyền điện tử tại mặt tiếp xúc giữa hai chất bán dẫn. Sự khác biệt mật độ điện tích được xác định bằng công thức:

$$\Delta\rho(r) = \rho_t - \rho_{sc1} - \rho_{sc2} \quad (6)$$

Trong đó, ρ_t là mật độ điện tích của cả dị thể, ρ_{sc1} và ρ_{sc2} lần lượt là mật độ điện tích của bán dẫn 1 và bán dẫn 2. Bằng cách tính toán $\Delta\rho(r)$ có thể giúp xác định rõ ràng các vùng có sự tích hoặc mất điện tử, từ đó minh họa được quá trình truyền điện tử giữa 2 chất bán dẫn. Hình ảnh 3D mô tả điện tích của $\Delta\rho(r)$ được trực quan

hóa thông qua Isosurface, nơi một giá trị cố định của $\Delta\rho$ được chọn để tạo thành bề mặt cách điện tích. Isosurface là một bề mặt trong không gian ba chiều mà tại mọi điểm trên bề mặt này mật độ điện tích đều bằng một giá trị nhất định. Chúng ta có thể chọn các giá trị khác nhau của Isosurface để có thể biểu diễn được trực quan nhất sự phân bố điện tích, ví dụ như giá trị $\pm 0,001 e/\text{\AA}^3$. Điều này giúp đánh giá hiệu quả của quá trình phân tách điện tử và xác định tính ổn định của lớp tiếp xúc, từ đó hỗ trợ tối ưu hóa cấu trúc để nâng cao hiệu suất quang điện của quang xúc tác.

Bên cạnh đó, sự khác biệt mật độ điện tử trung bình theo mặt phẳng cũng thường được sử dụng để thể hiện sự truyền điện tích trong chuyển tiếp dị thể giữa hai bán dẫn. Nó bổ sung cho phân tích sự khác biệt mật độ điện tích bằng cách cung cấp một cái nhìn tổng quát và rõ ràng hơn về sự phân bố điện tử theo một chiều của lớp tiếp xúc. Sự khác biệt mật độ điện tử trung bình được tính bằng công thức [165]:

$$\Delta\rho(z) = \int \Sigma(z) \Delta\rho(r) dx dy = \sum_{ij} \Delta\rho_i, j \Delta xi \Delta yj \quad (7)$$

Trong đó, $\Delta\rho(z)$ là sự khác biệt mật độ điện tích trung bình theo phương Z, Δxi và Δyj là khoảng cách giữa các điểm giữ liệu theo hướng x và y. Phương pháp này giúp đơn giản hóa và làm rõ các xu hướng chuyển tải điện tử từ một thành phần sang thành phần khác trong chuyển tiếp dị thể S-scheme. Sự phân bố điện tích này sẽ tạo thành một trường điện từ.

Nghiên cứu của D. Li và các cộng sự về dị thể g-C₃N₄/TiO₂ đã chỉ ra sự khác biệt về mật độ điện tích như trong hình 1.6 (e) [81]. Các vùng màu vàng biểu thị sự tích tụ của điện tử và màu lục lam biểu thị vùng không có điện tử. Tại lớp tiếp xúc giữa g-C₃N₄ và TiO₂ có thể quan sát thấy các điện tử tích trên TiO₂, ngược lại ở phía g-C₃N₄ có các vùng không có sự tồn tại của điện tử. Tính toán về sự khác biệt mật độ điện tích trung bình theo phương Z, tác giả đã thu được một kết quả phù hợp với phân tích về mật độ điện tích. Trong đó, theo phương Z, tại lớp tiếp xúc giữa g-C₃N₄ và TiO₂, mật độ điện tích tại TiO₂ rất cao trong khi mật độ điện tích tại g-C₃N₄ là rất thấp. Sự kết hợp giữa hai biểu đồ này giúp phân tích và hiểu rõ cơ chế truyền điện tích tại lớp tiếp xúc, điều này rất quan trọng cho các ứng dụng trong quang xúc tác.

Với mong muốn tăng cường hiệu suất xúc tác quang dựa trên các chất bán dẫn TiO₂ và SnO₂, trong luận án này, các vật liệu bán dẫn TiO₂ và SnO₂ pha tạp chất Fe³⁺,

các chuyển tiếp dị thể S-scheme $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2$ và $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ được nghiên cứu chế tạo; ảnh hưởng của nồng độ Fe^{3+} , tỷ lệ khối lượng giữa TiO_2 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ đến một số tính chất vật lý cũng như hiệu suất quang xúc tác của các vật liệu đã được phân tích, đánh giá; lý thuyết hàm mật độ được sử dụng để đánh giá vai trò của nút khuyết oxy, tâm tạp Fe^{3+} đến sự tăng cường hiệu suất quang xúc tác của vật liệu và giúp xây dựng cơ chế truyền điện tích trên chuyển tiếp dị thể để hiểu rõ được các cơ chế quang xúc tác của vật liệu. Hiệu suất quang xúc tác của các vật liệu chế tạo được đánh giá dựa trên sự phân hủy chất nhuộm màu RhB hoặc chất kháng sinh CIP.

1.2.4. Chất nhuộm màu RhB và chất kháng sinh CIP

1.2.4.1. Chất nhuộm màu RhB

RhB là một loại thuốc nhuộm tổng hợp thuộc nhóm xathen, luôn được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp dệt may, giấy, nhựa, da và thực phẩm [12]. RhB được hòa tan mạnh trong nước, ethanol và butanol. Ngoài ra, RhB là một chất có khả năng phát huỳnh quang mạnh nên còn được sử dụng nhiều trong các ứng dụng nghiên cứu sinh học và phân tử.

Với cấu trúc phân tử lớn, RhB không dễ bị phân hủy trong môi trường tự nhiên. RhB có thể tồn tại dưới nhiều dạng ion khác nhau tùy thuộc vào độ pH của môi trường. Ở môi trường axit, RhB tồn tại dưới dạng cation với nhóm carboxylate bị proton hóa. Trong môi trường kiềm, RhB tồn tại dưới dạng zwitterion với cả nhóm chức mang điện tích dương (diethylamino) và âm (carboxylate). Khi được xả thải vào môi trường, RhB có thể tồn tại trong thời gian dài, làm cản trở sự thâm nhập của ánh sáng vào các tầng nước, ức chế quang hợp dẫn đến các sinh vật như tảo và các loài thực vật thủy sinh khác bị chết, làm mất cân bằng hệ sinh thái của tự nhiên. Nghiên cứu của Adegoke và các cộng sự đã cho thấy nồng độ RhB trong nước có thể rất thấp, chỉ khoảng 1mg/L, đã có khả năng gây ô nhiễm môi trường nước [3]. Nghiên cứu của Kooh và cộng sự đã chỉ ra rằng RhB ở nồng độ 84 mg/L có thể gây hại đến loài cá nước ngọt *Cyprinodon Variegatus* [77]. Đối với con người khi tiếp xúc trực tiếp với RhB có thể bị gây kích ứng cho niêm mạc mắt và nếu nồng độ RhB cao có thể dẫn đến các triệu chứng khó chịu cấp tính như buồn nôn và khó thở hoặc gây ra các triệu chứng ngộ độc nghiêm trọng [47]. Các nghiên cứu trên động vật cho thấy RhB có khả

năng gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng đến hệ thần kinh trung ương cũng như các cơ quan gan, thận hoặc não [167]. Do đó RhB đã bị cấm sử dụng trong ngành công nghiệp thực phẩm.

1.2.4.2. *Chất kháng sinh Ciprofloxacin*

CIP được biết đến là một loại kháng sinh thuộc nhóm Fluoroquinolone, được sử dụng rộng rãi trong y tế để điều trị nhiễm khuẩn [135]. CIP là một hợp chất rắn có độ hòa tan trong nước tương đối cao khoảng 30 g/L nên dễ dàng lan truyền trong môi trường nước [20]. CIP có khả năng tồn tại dưới các dạng khác nhau như cation, anion và zwitterion, tùy thuộc vào độ pH của môi trường. CIP thường được tìm thấy trong các nguồn nước thải từ bệnh viện, các cơ sở chăn nuôi gia súc, gia cầm, thủy sản... Đây là một trong những loại kháng sinh phổ biến thứ hai tồn tại trong môi trường tự nhiên. CIP có khả năng gây hại cho sinh vật thủy sinh như tảo, vi khuẩn, và động vật không xương sống, gây ảnh hưởng xấu đến chuỗi thức ăn trong hệ sinh thái nước. Ở người và động vật, CIP được hấp thụ nhanh với thời gian bán thải từ 3 đến 5 giờ, nhưng lại không được chuyển hóa hoàn toàn và chủ yếu được bài tiết qua đường thận. Một số nghiên cứu đã chỉ ra CIP có thể ảnh hưởng đến hệ thần kinh trung ương, gây ra nhiều triệu chứng như co giật hoặc suy giảm chức năng của các cơ quan nội tạng người [19, 153]. CIP tồn tại trong môi trường có thể dẫn đến sự phát triển của các vi khuẩn kháng kháng sinh, làm tăng nguy cơ xuất hiện các chủng vi khuẩn kháng thuốc trong hệ sinh thái và đe dọa sức khỏe con người.

Việc xử lý ô nhiễm môi trường nước do các loại phẩm màu và chất kháng sinh nói chung, RhB và CIP nói riêng đã và đang trở thành một vấn đề cấp bách trong lĩnh vực nghiên cứu và bảo vệ môi trường, tránh các ảnh hưởng không tốt đến sức khỏe của con người cũng như sự cân bằng của hệ sinh thái.

1.3. Tổng quan các kết quả nghiên cứu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2$ và $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ tăng cường hiệu quả quang xúc tác

1.3.1. Vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$

Trong nghiên cứu của M. Ismael đã chọn các hạt nano $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ làm chất xúc tác để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ [61]. So với các dạng hình thù khác, hạt nano TiO_2 có diện tích tiếp xúc bề mặt lớn hơn nên có khả năng hấp thụ được nhiều

năng lượng ánh sáng và tương tác mạnh với các chất ô nhiễm, giúp mang hiệu quả đáng kể trong phản ứng xúc tác quang. Trong nghiên cứu này, tác nhóm tác giả đã chế tạo được các hạt nano TiO₂ anatase với kích thước 20 - 25 nm. Một điểm thú vị trong nghiên cứu là kết quả của phép đo BET chỉ ra TiO₂ có diện tích bề mặt riêng 38,5 m²/g; diện tích bề mặt riêng có xu hướng tăng khi nồng độ tạp Fe³⁺ tăng và đạt giá trị lớn nhất bằng 78,4 m²/g với nồng độ tạp chất bằng 0,1 %mol; tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ tạp Fe³⁺ thì diện tích bề mặt riêng lại có xu hướng giảm. Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng hiệu suất phân hủy phẩm màu MO của mẫu TiO₂ pha tạp 0,1 %mol Fe³⁺ có hiệu suất tốt nhất, phân hủy 95% MO sau 4 giờ chiếu sáng và tốc độ tạo khí H₂ lớn nhất đạt 2423 μmol/h. Ngoài ra so với các hình thái học khác như dạng dây, thanh, cầu, cấu trúc lõi vỏ, TiO₂ dạng hạt tương đối dễ chế tạo và dễ dàng đạt được kích thước hạt nhỏ.

Như đã biết, nút khuyết oxy trong mạng tinh thể đóng vai trò như các bẫy điện tử hoặc lỗ trống, sự có mặt của những nút khuyết oxy còn có thể làm thay đổi cấu trúc điện tử và thu hẹp độ rộng vùng cấm của chất bán dẫn TiO₂ [118]. Quá trình thay thế Ti⁴⁺ bởi các nguyên tử kim loại chuyển tiếp có thể dẫn đến hình thành nút khuyết oxy trong mạng tinh thể TiO₂. Nhiều nghiên cứu hướng đến chọn những nguyên tố kim loại chuyển tiếp có hóa trị thấp hơn so với hóa trị IV của Ti để pha tạp như những kim loại hóa trị III (Fe³⁺, Cr³⁺, Ce³⁺) hoặc kim loại hóa trị II (Co²⁺, Zn²⁺) [24]. Đối với chất bán dẫn TiO₂ nghiên cứu về kiểm soát nút khuyết oxy bởi phương pháp pha tạp vẫn đang là một chủ đề hay và thu hút nhiều sự nghiên cứu của các nhà khoa học. Các kết quả nghiên cứu cho thấy nồng độ pha tạp kim loại chuyển tiếp vào mạng tinh thể TiO₂ thông thường từ 1 đến 5 %mol cho hiệu quả tối ưu nhất. D. Komaraiah sử dụng phương pháp sol-gel nghiên cứu TiO₂ pha tạp Fe với nồng độ 3 và 7 % mol [76]. Kết quả tính toán độ rộng vùng cấm từ phổ phản xạ khuếch tán của các mẫu TiO₂, TiO₂ -3% Fe; TiO₂ -7% Fe lần lượt là 3,2eV, 2,8 eV và 2,44 eV. Tạp chất Fe trong mạng tinh thể TiO₂ là các bẫy điện tử làm giảm tốc độ tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống. Tuy nhiên, nghiên cứu cũng chỉ ra rằng mẫu TiO₂ pha tạp 3% Fe cho hiệu quả xúc tác quang xử lý phẩm màu cao hơn so với mẫu TiO₂ pha tạp 7% Fe vì mẫu pha tạp 7% Fe có nhiều bẫy điện tử dẫn đến hình thành các tâm tái hợp cặp điện tử -

lỗ trống, làm giảm hiệu suất xúc tác quang của vật liệu. Tương tự, đối với một số nghiên cứu khác của TiO₂ pha tạp kim loại chuyển tiếp như Cu²⁺; Zn²⁺; Co²⁺... đều tìm thấy nồng độ pha tạp tối ưu khoảng 1 đến 3 %mol.

Ở Việt Nam, ảnh hưởng của tạp chất Fe³⁺ đến cấu trúc và khả năng quang xúc tác của vật liệu TiO₂ cũng được nghiên cứu sôi nổi. Năm 2010, nhóm nghiên cứu của GS. Lưu Cẩm Lộc [98] Viện công nghệ Hóa học TP. Hồ Chí Minh, đã chế tạo thành công các màng mỏng TiO₂:Fe bằng phương pháp sol - gel với nồng độ từ 0,025 đến 2,00 %mol. Lượng tạp chất Fe³⁺ có ảnh hưởng lớn đến tỷ lệ thành phần các pha trong mẫu. Oxit sắt pha tạp vào TiO₂ giúp làm giảm năng lượng vùng cấm của mẫu từ 3,2 xuống 2,67 eV. Dưới ánh sáng bức xạ của đèn LED, hoạt động quang xúc tác của các mẫu TiO₂ được biến tính bởi Fe³⁺ đã được phát hiện là cao hơn hoạt động của TiO₂ tinh khiết khoảng 2,5 lần. Năm 2016, nhóm nghiên cứu của GS. Trần Đại Lâm [142], Viện Hàn Lâm Và Khoa Học Công Nghệ Việt Nam, đã tổng hợp các hạt nano TiO₂ pha Fe bằng phương pháp thủy phân, thu được pha anatase với kích thước trung bình khoảng 8 nm. Khi hàm lượng Fe tăng từ 0 đến 13 %mol, độ rộng vùng cấm giảm từ ~3,2 eV xuống còn ~2,1 eV. Dưới sự kích thích của ánh sáng khả kiến, hiệu suất phân hủy methylene blue của các mẫu pha tạp Fe đạt tới 65 % sau 4 giờ chiếu sáng, trong khi TiO₂ tinh khiết có hiệu suất rất thấp. Kết quả cho thấy hiệu suất không phụ thuộc rõ ràng vào nồng độ Fe, nhưng sự pha tạp giúp mở rộng vùng hấp thụ quang và tạo tâm bắt giữ điện tử, góp phần nâng cao hiệu quả quang xúc tác. Cấu trúc xốp và diện tích bề mặt lớn (lên đến 120 m²/g) cũng là yếu tố then chốt giúp cải thiện hoạt tính xúc tác của vật liệu. Năm 2022, nhóm nghiên cứu của PGS. Nguyễn Văn Hưng Trường Đại học Đồng Tháp, đã chế tạo thành công các ống nano TiO₂ đơn pha anatase pha tạp Fe với nồng độ mol từ 0,1 đến 5,0 % bằng phương pháp thủy nhiệt để phân hủy quang MB [112]. Sự có mặt của các ion Fe³⁺ giúp ổn định cấu trúc ống nano cho TiO₂ và làm giảm năng lượng vùng cấm. Sử dụng nguồn sáng là đèn Compact 45W với kính lọc để lọc các tia tử ngoại ($\lambda \leq 420$ nm, d = 77 mm), hiệu suất phân hủy MB của mẫu pha tạp từ 0,1 đến 0,5 %mol tăng từ 91,72 đến 98,97 %. Kết quả này được nhóm tác giả giải thích là do sự giảm kích thước tinh thể của vật liệu. Thêm vào đó, ở nồng độ thấp ion Fe³⁺ thể hiện hiệu ứng thu nhận điện tử, ngăn cản sự tái hợp giữa

điện tử-lỗ trống, dẫn đến tăng hiệu quả của quá trình phân hủy quang. Ở Trường Đại học Cần Thơ, nhóm nghiên cứu của PGS. Văn Phạm Đan Thủy bằng phương pháp quay điện (electrospinning) đã kết hợp các hạt nano hình cầu $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ với đường kính 20 nm (chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt) với các polime PVA (Polyvinyl alcohol) và CS (Chitosan) chế tạo thành công các sợi nano $\text{TiO}_2:\text{Fe}/\text{PVA}/\text{CS}$ dùng làm chất hấp phụ và quang xúc tác [144]. Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy MB của mẫu có tạp chất Fe đạt 94 wt%, trong khi hiệu suất của mẫu không có Fe chỉ đạt khoảng 84 wt%.

Có thể thấy vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ đã thu hút được sự chú ý của nhiều các nhà khoa học trong và ngoài nước. Tuy nhiên, các kết quả phân tích cho thấy ảnh hưởng của Fe^{3+} lên các tính chất của vật liệu tổng hợp phụ thuộc vào nhiều yếu tố như các tiền chất, quy trình, phương pháp tổng hợp và nồng độ pha tạp. Với mong muốn làm phong phú thêm, ảnh hưởng của tạp Fe^{3+} lên cấu trúc, tính chất quang và khả năng quang xúc tác của $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, các hạt nano $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ đã trở thành đối tượng nghiên cứu của luận án.

1.3.2. Vật liệu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$

Khác với vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, các nghiên cứu trong lĩnh vực quang xúc tác của vật liệu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ rất ít. Trong nghiên cứu của A. Das và các cộng sự đã sử dụng phương pháp đồng kết tủa đơn giản để pha tạp Fe vào mạng tinh thể SnO_2 [119]. Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X, tác giả đã chỉ ra khi tăng nồng độ pha tạp Fe từ 0 đến 10 %, các đỉnh nhiễu xạ (101) và (211) có xu hướng mở rộng đỉnh phổ và dịch chuyển về góc 2θ lớn hơn, thể hiện Fe^{3+} đã thay thế vị trí của Sn^{4+} trong mạng SnO_2 . Kết quả nghiên cứu của L.Z. Peng [121] cho thấy khi tăng nồng độ Fe từ 0 % đến 3%, độ rộng vùng cấm của SnO_2 giảm từ 3,67 eV xuống 3,43 eV. Thí nghiệm trên chất màu MB của Z. Zhang và các cộng sự đã cho thấy các hạt $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ thu được cho hiệu suất quang xúc tác cao hơn nhiều so với các tinh thể nano SnO_2 không pha tạp khi phân hủy RhB [172]. Sau 75 phút chiếu xạ, mức độ phân hủy RhB đối với các hạt Fe/SnO_2 7 at% đạt ~95%, trong khi đối với các tinh thể nano SnO_2 tinh khiết chỉ đạt 44%. Gần đây đã có một số công trình nghiên cứu về vật liệu SnO_2 pha tạp Fe^{3+} [67, 91, 172]. Tuy nhiên, các nghiên cứu này chỉ tập trung vào phân tích các cấu trúc, tính

chất quang, tính chất từ của vật liệu mà chưa làm rõ được ảnh hưởng đồng thời hai yếu tố kim loại tạp Fe và các nút khuyết oxy đã ảnh hưởng thế nào đến hiệu suất xúc tác quang của vật liệu. Theo sự tìm hiểu của chúng tôi, ở Việt Nam vật liệu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ chưa được nghiên cứu.

Trong luận án này, vật liệu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Ảnh hưởng của Fe^{3+} đến các tính chất cấu trúc, tính chất quang và hiệu suất quang xúc tác trong phân hủy CIP được khảo sát. Đặc biệt ở đây, sự kết hợp phân tích thực nghiệm với tính toán DFT được thực hiện để đưa ra đề xuất một cơ chế quang phân hủy chi tiết cho $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Nghiên cứu này sẽ cung cấp những hiểu biết mới về cơ chế phân hủy quang xúc tác của CIP thông qua sự tương tác giữa các tâm hoạt tính của $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ và các phân tử CIP.

1.3.3. Vật liệu chuyển tiếp dị thể

1.3.3.1. $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2$

Vật liệu bán dẫn SnO_2 là một ứng cử viên tiềm năng để tạo liên kết dị thể với vật liệu TiO_2 vì có sự phù hợp mạng tinh thể tuyệt vời giữa chúng. Cả hai đều thuộc cùng cấu trúc tinh thể tứ diện. Mỗi nguyên tử Sn^{4+} trong một ô đơn vị của SnO_2 được bao quanh bởi sáu nguyên tử oxy và mỗi nguyên tử oxy được bao quanh bởi ba nguyên tử Sn^{4+} do đó SnO_2 có số phối trí (6, 3). Tương tự với SnO_2 , TiO_2 cũng có số phối trí (6, 3). Sự phù hợp về mặt cấu trúc tinh thể giúp TiO_2 có thể dễ dàng tạo được liên kết bề mặt với SnO_2 tạo sự thuận lợi cho quá trình truyền điện tích. Hassan đã dùng phương pháp sol-gel đơn giản để tạo hỗn hợp hạt $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ [50]. Kết quả XRD cho thấy xuất hiện đồng thời hai pha anatase và rutile của TiO_2 . Tác giả đã báo cáo rằng sự tồn tại đồng thời của cả hai pha TiO_2 này kết hợp với sự có mặt của SnO_2 đã làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Hiệu suất của vật liệu tốt nhất phân hủy phẩm màu MB và RhB đạt 100 % và 90 % sau 2 giờ chiếu sáng tia UV. Tuy nhiên, cơ chế hoạt động của vật liệu vẫn chưa được tác giả làm rõ. Tìm hiểu chúng tôi thấy rằng, chất xúc tác $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ chủ yếu được các nhà nghiên cứu sử dụng phân hủy chất gây ô nhiễm dưới tác dụng của ánh sáng UV [29, 50, 143]. Điều này được các tác giả giải thích do $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ có độ rộng vùng cấm lớn và chỉ hấp thụ được năng lượng ánh sáng tử ngoại; để $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ hấp thụ được năng lượng ánh sáng trong vùng

khả kiến, một số nhóm nghiên cứu sử dụng các tinh thể kim loại quý như Ag [181] và Pt [173] bám trên thành phần TiO_2 ; vật liệu TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} tiếp xúc dị thể với SnO_2 chưa được nghiên cứu.

Trong luận án này, chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Các phân tích về cấu trúc, hình thái học, hiệu suất quang xúc tác và cơ chế hoạt động truyền điện tích của vật liệu được thực hiện chi tiết. Việc pha tạp chất Fe^{3+} vào TiO_2 và tạo OV_s trên vật liệu SnO_2 hứa hẹn tạo ra chất quang xúc tác chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ có hiệu suất cao dưới ánh sáng khả kiến. Cơ chế quang xúc tác của chuyển tiếp sẽ được xây dựng dựa trên cả kết quả phân tích thực nghiệm và tính toán DFT.

1.3.3.2 Vật liệu chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Được biết, vật liệu bán dẫn $\text{g-C}_3\text{N}_4$ là chất bán dẫn loại khử với thế oxy hóa khử của vùng dẫn và vùng hóa trị lần lượt xấp xỉ - 1,5 eV và 1,2 eV. Bên cạnh đó, TiO_2 là bán dẫn thuộc loại oxy hóa với thế oxy hóa khử vùng dẫn và vùng hóa trị lần lượt khoảng -0,2 eV và 3 eV. Do đó khi cho TiO_2 tiếp xúc với $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sẽ tạo được chuyển tiếp dị thể S-scheme $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ với ưu điểm vượt trội về khả năng oxy hóa khử, nên cải thiện được khả năng quang xúc tác của vật liệu. Các chuyển tiếp dị thể 2D/0D [166, 171], 2D/1D [10, 54, 68, 94], 2D/2D [40, 46] và 2D/3D [18, 100, 147, 149] của $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ đã được các tác giả ngoài nước nghiên cứu rộng rãi. Min Yuan cùng các cộng sự đã phát triển dị thể 0D/2D $\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2/\text{P-doped g-C}_3\text{N}_4$ theo cơ chế S-scheme, nhằm tăng hiệu suất phản ứng quang xúc tác tạo H_2 [166]. Vật liệu TPCN100 đạt hiệu suất $280,38 \mu\text{mol g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, cao gấp 8 lần so với $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pha tạp P và gấp 7,1 lần so với $\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2$, nhờ khả năng phân tách và chuyển tải điện tích vượt trội. Cấu trúc 0D/2D tạo nên diện tích tiếp xúc lớn và đường truyền điện tử ngắn, tối ưu hóa hiệu ứng cộng hưởng và tương tác dị thể. K. Yan cùng các cộng sự đã sử dụng phương pháp thủy nhiệt để tạo TiO_2 dạng thanh sau đó cho kết hợp với $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dạng tấm để tạo thành composite $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 2D/1D [54]. Hiệu suất phân hủy của $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ chế tạo đạt 93,4% trong 60 phút chiếu sáng bằng ánh sáng mô phỏng mặt trời. Hiệu suất này gấp 2,3 lần và 7,5 lần so với TiO_2 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$. M. Wu và các cộng sự đã tạo ra TiO_2 dạng 2D bằng phương pháp thủy nhiệt có kích thước 500 x 600 nm, sau đó

nó được kết hợp với g-C₃N₄ dạng 2D để tạo thành g-C₃N₄/TiO₂ 2D/2D [46]. Tốc độ phân hủy phẩm màu MO đạt 0,189 min⁻¹ và tốc độ sinh khí H₂ là 18200 μmol/g/h dưới điều kiện chiếu sáng của ánh sáng mô phỏng mặt trời. Z. Sun cùng các cộng sự đã phủ Ag lên cấu trúc g-C₃N₄/TiO₂ 2D/2D để có hiệu quả phân hủy kháng sinh Tetracycline tốt hơn [40]. Tác giả đã chứng minh rằng tốc độ phân hủy Tetracycline của cấu trúc g-C₃N₄/TiO₂ 2D/2D phủ Ag là 0,067 min⁻¹, tốc độ này gấp 1,91, 1,63 và 1,31 lần so với TiO₂, g-C₃N₄ và g-C₃N₄/TiO₂ không được phủ Ag. Trong nghiên cứu của W. Zhou và các cộng sự đã tạo ra quả cầu TiO₂ có đường kính trung bình khoảng 200 nm, chúng được đính trên bề mặt của g-C₃N₄ để tạo thành TiO₂/Ag/g-C₃N₄ 3D/2D [18]. Tác giả đã báo cáo rằng vật liệu TiO₂/Ag/g-C₃N₄ 3D/2D có thể phân hủy phẩm màu MO và phẩm màu MB đạt hiệu suất 97 và 99 % khi được kích thích bằng ánh sáng trong vùng khả kiến trong thời gian 180 phút.

Ở Việt Nam, năm 2024, GS. Võ Viễn và các cộng sự ở Trường Đại học Quy Nhơn đã chế tạo chuyển tiếp dị thể S-scheme TiO₂@g-C₃N₄/graphen để tăng cường hoạt tính xúc quang khi sử dụng ánh sáng khả kiến để kích hoạt vật liệu [141]. Kết quả cho thấy khi sử dụng 0,1% khối lượng graphen, hiệu suất phân hủy phẩm màu RhB là lớn nhất, đạt 91,1 % trong 6 tiếng chiếu ánh sáng khả kiến.

Vai trò của các OVs trong sự tăng cường hấp thụ ánh sáng và cải thiện hiệu quả quang xúc tác của các chuyển tiếp dị thể được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm. Tuy nhiên, phần lớn nghiên cứu của họ chưa có sự kết hợp kết quả thực nghiệm với tính toán trên mặt tiếp xúc của chuyển tiếp dị thể. Hơn nữa, việc kiểm soát các OVs trong TiO₂ thường bỏ qua. Luận án này sẽ đưa ra một cách thức mới về việc kiểm soát OVs trong chuyển tiếp dị thể 2D/0D g-C₃N₄/TiO₂-OVs. Việc kiểm soát OVs một cách hợp lý và áp dụng cơ chế S-scheme g-C₃N₄/TiO₂-OVs có thể giúp tăng hiệu suất quang xúc của vật liệu dưới ánh sáng khả kiến, mở ra một hướng nghiên cứu mới chưa được khai thác; các tính toán mô phỏng liên quan đến mặt tiếp xúc của lớp chuyển tiếp dị thể 2D/0D g-C₃N₄/TiO₂ được thực hiện; đặc biệt ở luận án này, trong quá trình phân hủy RhB, việc sản xuất H₂ cũng sẽ được đánh giá.

Kết luận chương 1

Trong chương 1, luận án đã trình bày ba nội dung chính. Thứ nhất, các tính chất cơ bản của vật liệu bán dẫn TiO_2 , SnO_2 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$, bao gồm cấu trúc tinh thể, tính chất vật lý và cấu trúc vùng năng lượng. Thứ hai, cơ chế quang xúc tác của chất bán dẫn, các phương pháp tăng cường hoạt tính quang xúc tác của chất bán dẫn vùng cấm rộng dưới ánh sáng khả kiến, cùng với những tác hại điển hình của chất nhuộm RhB và kháng sinh CIP đối với môi trường và sức khỏe. Thứ ba, tổng quan một số kết quả nghiên cứu về vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ và $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nhằm nâng cao hiệu suất quang xúc tác.

Các kết quả tổng quan cho thấy, trên thế giới, các vật liệu bán dẫn TiO_2 , SnO_2 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ đã được nghiên cứu rộng rãi với nhiều phương pháp biến tính như pha tạp kim loại hoặc phi kim, tạo khuyết tật oxy và xây dựng các chuyển tiếp dị thể. Đặc biệt, mô hình chuyển tiếp dị thể S-scheme được xem như là một hướng đi đầy hứa hẹn nhằm tăng cường hiệu quả tách và truyền điện tích, cải thiện đáng kể hiệu suất quang xúc tác trong phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ.

Trong nước, một số công trình đã tập trung vào TiO_2 , SnO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và vật liệu tổ hợp trong xử lý phẩm màu và kháng sinh. Một số nghiên cứu đã thành công trong việc chế tạo TiO_2 pha tạp Fe, cũng như dị thể $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ với hiệu quả cải thiện rõ rệt. Tuy nhiên, các nghiên cứu chủ yếu mới dừng lại ở mức đánh giá hoạt tính cơ bản, thiếu các phân tích cơ chế truyền điện tích, hầu như chưa khai thác vai trò đồng thời của tạp Fe^{3+} và khuyết tật oxy, cũng như chưa kết hợp phương pháp thực nghiệm với tính toán DFT để xây dựng cơ chế toàn diện. Các nghiên cứu về hệ SnO_2 pha tạp Fe^{3+} , TiO_2 pha tạp $\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ còn rất hạn chế và rời rạc.

Từ phân tích trên có thể nhận định, khoảng trống nghiên cứu hiện nay nằm ở việc thiết kế và tối ưu hóa các hệ vật liệu dị thể TiO_2 , SnO_2 pha tạp Fe^{3+} và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có sự điều khiển hợp lý các khuyết tật oxy, đồng thời sử dụng tính toán DFT để mô phỏng, giải thích cơ chế quang xúc tác một cách hệ thống. Luận án này được thực hiện với mục tiêu góp phần đánh giá hiệu quả quang xúc tác của các hệ vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, từ đó xây dựng và giải thích cơ chế truyền điện tích của dị thể S-scheme.

Chương 2: PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Chương này trình bày các phương pháp chế tạo các mẫu trong luận án; các phép đo thực nghiệm được sử dụng để nghiên cứu tính chất đặc trưng của các vật liệu; các hệ thiết kế dùng để khảo sát khả năng quang xúc tác cho các vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$; các thông số tính toán lý thuyết hàm mật độ DFT cụ thể cho các mô hình cấu trúc vùng và mật độ trạng thái năng lượng cho từng hệ vật liệu.

2.1. Chế tạo vật liệu

Các vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đã được chúng tôi tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hoặc phương pháp sol – gel đơn giản với các quy trình chi tiết được trình bày trong các mục sau.

2.1.1. Vật liệu TiO_2

2.1.1.1. Chế tạo dây nano TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt

Đưa 0,5 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ vào hòa tan hoàn toàn trong 80 mL dung dịch NaOH 10 M trong cốc thủy tinh. Sau đó, 1 g bột TiO_2 thương mại được cho vào hỗn hợp này và khuấy mạnh ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Cho hỗn hợp thu được vào bình Teflon và đưa vào tủ sấy ở nhiệt độ 200°C trong 24 giờ. Sau khi được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, kết tủa thu được được lọc, rửa bằng HCl, nước cất và ethanol. Kết tủa được cho trở lại bình Teflon và thủy nhiệt trong môi trường nước cất ở 160°C trong 15 giờ. Cuối cùng, kết tủa thu được lọc rửa bằng cồn và nước khử ion và sấy khô trong không khí ở nhiệt độ 120°C trong 24 giờ. Sản phẩm thu được từ quá trình này được đặt tên là mẫu S1.

2.1.1.2. Chế tạo hạt nano TiO_2 bằng phương pháp sol-gel

80 mL dung dịch ethanol được cho vào một cốc thủy tinh 250 mL. Sau đó, 2 mL dung dịch TiCl_4 ($d = 1,73 \text{ g/ml}$) được nhỏ giọt vào dung dịch ethanol này và được khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 5 phút. Nâng nhiệt độ máy khuấy từ lên 60°C , khuấy và duy trì hỗn hợp dung dịch ở nhiệt độ 60°C cho đến khi một gel có độ nhớt cao hình thành. Gel được sấy khô trong không khí ở nhiệt độ 120°C trong 24 giờ, sau đó nung ở 600°C trong 5 giờ. Sản phẩm thu được từ quá trình này là được ký hiệu là

mẫu S2.

2.1.1.3. Chế tạo hạt nano TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt

Đầu tiên, 20 mL dung dịch H_2SO_4 (10%) ở $5^\circ C$ được cho vào một cốc thủy tinh 250 mL. Cốc này được đặt trong một bể nước đá để duy trì nhiệt độ thấp của hệ. Đưa 2 mL dung dịch $TiCl_4$ nhỏ vào dung dịch H_2SO_4 ở trên và khuấy trong 5 phút. Sau đó, hỗn hợp dung dịch được đưa ra khỏi bể nước đá và được khuấy ở nhiệt độ $60 - 70^\circ C$ trong 1 giờ cho đến khi tạo thành dung dịch trong suốt. Tiếp theo, nhỏ từ từ dung dịch NH_4OH vào dung dịch cho đến khi giá trị pH đạt khoảng 7 và kết tủa trắng xuất hiện. Lọc, rửa kết tủa bằng cồn và nước cất. Sau đó, kết tủa được chuyển vào bình Teflon chứa 50 ml nước cất hai lần và đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ $220^\circ C$ trong 24 giờ. Cuối cùng, kết tủa được lọc và sấy khô trong không khí ở nhiệt độ $120^\circ C$ trong 24 giờ, thu được mẫu S3.

2.1.2. Chế tạo các hạt nano $TiO_2:Fe^{3+}$ bằng phương pháp thủy nhiệt

Quy trình chế tạo các hạt nano TiO_2 (S3) bằng phương pháp thủy nhiệt trình bày trong mục **2.1.1.3** được sử dụng để chế tạo các hạt nano $TiO_2:Fe^{3+}$. Để pha tạp chất Fe^{3+} vào TiO_2 , trước khi nhỏ 2 mL dung dịch $TiCl_4$, một lượng dung dịch $FeCl_3$ theo tính toán đã được đưa vào 20 mL dung dịch H_2SO_4 (10%) ở $5^\circ C$.

2.1.3. Chế tạo SnO_2

2.1.3.1. Chế tạo các thanh nano SnO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt

Hòa 2,25 g $SnCl_4.5H_2O$ vào 20 mL H_2O . Sau đó, cho thêm 2g NaOH và 20 mL C_2H_5OH vào dung dịch trên và khuấy đều trong 30 phút. Hỗn hợp dung dịch trên được đưa đi thủy nhiệt ở nhiệt độ $180^\circ C$ trong 24 giờ. Kết tủa thu được được đem đi rửa sạch bằng nước khử ion, tách chất rắn và dung dịch bằng máy quay li tâm 4000 vòng/phút. Rửa nhiều lần bằng nước khử ion đến khi hoàn toàn loại bỏ được các tạp chất không mong muốn. Chất rắn thu được đem đi sấy ở tủ sấy chân không $80^\circ C$ trong 12 giờ, chất rắn thu được có màu trắng xanh và rất mịn.

2.1.3.2. Chế tạo các hạt nano SnO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt

30 mL C_2H_5OH được đưa vào 30 mL nước khử ion và khuấy đều trên máy khuấy từ. Bổ sung 4,2 g $SnCl_4.5H_2O$ vào hỗn hợp dung dịch trên và khuấy đều cho đến khi

thu được dung dịch trong suốt. Tiếp theo, thêm từ từ từng giọt NH_4OH vào cho đến khi pH của hỗn hợp dung dịch bằng 6,5, khuấy đều dung dịch trong 15 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó đưa hỗn hợp dung dịch vào bình Teflon thể tích 100 mL và đưa đi thủy nhiệt ở nhiệt độ 200 °C trong 24 h. Kết tủa thu được sau quá trình thủy nhiệt được rửa sạch bằng cồn và nước cất. Sau đó mẫu được sấy chân không qua đêm ở nhiệt độ 80°C.

2.1.4. Chế tạo hệ mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$

Quy trình chế tạo các hạt nano SnO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt trình bày trong mục 2.1.3.2 được sử dụng để chế tạo các hạt nano $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Ngay trước khi thêm dung dịch NH_4OH , một lượng dung dịch FeCl_3 theo tính toán đã được bổ sung vào hỗn hợp dung dịch. Các mẫu thu được được đặt tên là SnF-X, trong đó X là tỷ lệ phần trăm Fe^{3+} pha tạp, từ 1 đến 6 mol%.

2.1.5. Chế tạo hệ mẫu chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$

5 mL $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ được thêm từ từ vào 30 mL $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ chứa trong một cốc thủy tinh. Sau đó, một lượng dung dịch FeCl_3 0,2 M theo tính toán được thêm vào dung dịch trên. Khuấy đều hỗn hợp dung dịch trong 30 phút. Tiếp theo, thêm từ từ dung dịch acid citric vào cho đến khi pH của hỗn hợp dung dịch bằng 4 và tiếp tục khuấy trong 2 giờ để thu được hỗn hợp dung dịch trở nên trong suốt và đồng nhất. Chuyển dung dịch vào bình Teflon thể tích 100 mL. Sau đó thực hiện quá trình thủy nhiệt trong ở nhiệt độ 200°C trong 24 giờ. Lọc, rửa sạch kết tủa thu được từ quá trình thủy nhiệt nhiều lần bằng ethanol anhydrous và nước khử ion. Sau đó sấy khô kết tủa trong môi trường chân không qua đêm ở nhiệt độ 80°C. Sau khi sấy khô, kết tủa được nung ở nhiệt độ 400 °C trong 5 giờ, sản phẩm thu được là $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Các mẫu thu được được đặt tên là TF-X, trong đó X là tỷ lệ phần trăm Fe^{3+} pha tạp, từ 1 đến 9 mol%.

Tiếp theo, một lượng mẫu TF-X được đưa vào cốc chứa hỗn hợp dung dịch đồng nhất bao gồm 30 mL ethanol và 30 mL. Hỗn hợp dung dịch này được rung siêu âm ở nhiệt độ 25°C trong 10 phút và tiếp tục được khuấy đều trong 30 phút để đảm bảo rằng các thành phần trong dung dịch được phân tán đồng nhất. Sau đó, một lượng thích hợp dung dịch SnCl_4 được thêm vào hỗn hợp dung dịch trên sao cho tỷ lệ mol $\text{Sn}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ bằng 1/10 và nhỏ từ từ dung dịch NH_4OH sao cho pH của hỗn hợp dung

dịch đạt 7. Khuấy đều hỗn hợp dung dịch trong 2 giờ để đảm bảo rằng các thành phần phản ứng hoàn toàn và dung dịch trở nên đồng nhất. Sau đó, chuyển hỗn hợp dung dịch vào bình Teflon và thủy nhiệt ở nhiệt độ 150°C trong 24 giờ. Sau khi để bình thủy nhiệt nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, lọc và rửa sạch kết tủa thu được bằng ethanol và nước khử ion và đem sấy khô kết tủa trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 80°C trong 24 giờ. Các mẫu chế tạo được đặt tên là TFS-X, trong đó X là tỷ lệ phần trăm Fe³⁺ pha tạp, từ 1 đến 9 mol%.

2.1.6. Chế tạo hệ mẫu chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄

Chế tạo các tấm g-C₃N₄: Cho 10 g urea vào một chén sứ có nắp đậy và đem nung ở nhiệt độ 550 °C trong 3 giờ, với tốc độ tăng nhiệt là 5°C/phút. Sau khi để nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng, sản phẩm được lấy ra, nghiền mịn và tiếp tục đưa đi nung ở 520°C trong 2 giờ. Sản phẩm thu được sau quá trình này là g-C₃N₄. Đưa 100 mg bột g-C₃N₄ vào 50 mL ethanol và tiến hành dung siêu âm trong 2 giờ để tách lớp g-C₃N₄ trong ethanol. Các tấm g-C₃N₄ được đưa đi sấy khô trong môi trường chân không ở nhiệt độ 60°C trong 24 giờ.

Chế tạo OV_s-TiO₂: Đưa từ từ 5 mL C₁₂H₂₈O₄Ti vào cốc chứa 30 mL isopropanol và khuấy đều hỗn hợp này trong 30 phút. Dùng axit citric để điều chỉnh sao cho pH của dung dịch bằng 4 và khuấy đều dung dịch trong 2 giờ để dung dịch trở nên trong suốt. Sau đó, chuyển hỗn hợp dung dịch này vào bình Teflon và tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ 200°C trong 24 giờ. Lọc, rửa sạch kết tủa thu được bằng cồn và nước khử ion. Sản phẩm thu được là mẫu OV_s-TiO₂.

Tổng hợp OV_s-TiO₂/g-C₃N₄: Đưa 50 mg OV_s-TiO₂ vào cốc chứa 60 mL methanol và rung siêu âm để phân tán hỗn hợp trong 1 giờ. Tiếp theo, thêm một lượng g-C₃N₄ cần thiết vào hỗn hợp dung dịch và khuấy đều ở 60 °C trong 2 giờ. Khi methanol bay hơi hết, đưa mẫu đi nung ở 400°C trong 2 giờ. Các mẫu chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ với tỷ lệ khối lượng g-C₃N₄ và OV_s-TiO₂ bằng 10%, 30%, và 50% đã được chế tạo và lần lượt được đặt tên là OV_s-TCN10, OV_s-TCN30 và OV_s-TCN50.

Để so sánh, mẫu TCN10 được tổng hợp từ g-C₃N₄ và TiO₂ mà không có sự hiện diện của OV_s, bằng cách nung mẫu ở 500°C trong 1 giờ trong môi trường oxy.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu các tính chất đặc trưng của vật liệu

2.2.1. Nhiễu xạ tia X

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để đánh giá cấu trúc tinh thể, độ kết tinh và kích thước tinh thể của vật liệu. Các giản đồ nhiễu xạ tia X trong luận án được thực hiện trên hệ máy nhiễu xạ PaNalytical Empyrean, Malvern Panalytical, Anh, đặt tại Khoa Vật Lý, trường ĐHKHTN.

2.2.2. Kính hiển vi điện tử

Hình thái học của các vật liệu trong luận án được xác định qua ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Các ảnh FESEM được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường JEOL-JSM 540 LV đặt tại Khoa Vật lý, Trường ĐHKHTN. Các ảnh TEM được thực hiện trên máy đo TEM - JEM-2100, JEOL Ltd, Mỹ, đặt tại phòng Kính hiển vi điện tử - Viện khoa học vật liệu – Viện hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

2.2.3. Đo diện tích và bề mặt riêng BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Phương pháp BET được sử dụng để xác định các thông số về cấu trúc hình thái vật liệu, diện tích riêng bề mặt vật liệu, thể tích mao quản dựa trên sự hấp phụ và giải hấp đẳng nhiệt của khí N₂. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp phụ nitơ và các đường phân bố kích thước lỗ xốp được đo trên máy đo Micromeritics ASAP 2020, Mỹ, đặt tại Khoa Hóa Kỹ Thuật – Trường Đại Học Thành Công – Đài Loan.

2.2.4. Phổ quang điện tử tia X

Phổ quang điện tử tia X (XPS) được sử dụng để nghiên cứu các trạng thái điện tử bề mặt của vật liệu, bao gồm các thành phần hóa học, hóa trị và các liên kết hóa học. Phương pháp này đặc biệt hữu ích trong việc xác định các thông số bề mặt ở độ sâu dưới 10 nm, thông qua việc đo sự thay đổi năng lượng liên kết (Binding Energy - BE) của các electron lõi khi bị kích thích bởi tia X. Các kết quả đo XPS của luận án được thực hiện trên máy đo XPS, Khoa vật lý, Đại học quốc gia Đông Hoa, Đài Loan.

2.2.5. Phổ cộng hưởng thuận từ

Trong luận án này, nồng độ nút khuyết oxy trong các vật liệu chế tạo được đánh giá qua kết quả của phép đo phổ cộng hưởng thuận từ (EPR). Các phổ cộng hưởng thuận từ được đo trên máy đo Bruker EMX microX, Bruker, Mỹ, đặt tại Trường Hóa Học – Khoa Học và Sự Sống – Đại học Bách Khoa Hà Nội.

2.2.6. Phổ phản xạ khuếch tán

Phổ phản xạ khuếch tán được sử dụng để đánh giá sự hấp thụ và xác định độ rộng vùng cấm của các mẫu chế tạo. Các phổ phản xạ khuếch tán trong luận án được đo trên 2 hệ thiết bị: hệ thứ nhất là UV-VIS- DRS UH4150, Hitachi, Nhật Bản, đặt tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm vật liệu tiên tiến ứng dụng xanh – Khoa Hóa Học – Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên; hệ thứ hai là UV-VIS- NIR CARY 5000 đặt tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Vật lý, Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội

2.2.7. Phổ huỳnh quang và phổ huỳnh quang phân giải theo thời gian

Để đánh giá khả năng tái hợp bức xạ của các vật liệu và thời gian sống của các hạt tải, các phổ huỳnh quang và huỳnh quang phân giải theo thời gian được sử dụng. Các phổ huỳnh quang (PL) trình bày trong luận án được đo trên máy Spex FL3-22 Fluorolog, Horiba Jobin Yvon, Mỹ, đặt tại Trung tâm Khoa Học Vật Liệu – Khoa Vật Lý – Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên. Các phổ huỳnh quang phân giải theo thời gian (TRPL) được đo trên máy FS5, Edinburgh Instruments, Anh, sử dụng Laser kích thích 365 nm, đặt tại Khoa Hóa Kỹ Thuật – Trường Đại Học Thành Công – Đài Loan.

2.2.8. Phép đo điện hóa

Các đặc tính điện hóa của vật liệu được phân tích trong cấu hình ba điện cực bằng cách sử dụng các kỹ thuật như đo dòng quang điện theo thời gian và phổ trở kháng điện hóa (EIS), Mott-schotkey.

Các điện cực làm việc được chuẩn bị bằng cách nhỏ phủ dung dịch huyền phù gồm 10 mg vật liệu quang xúc tác, 1 mL isopropanol và 20 μ L dung dịch Nafion (5%) lên đế FTO ($10 \times 10 \text{ mm}^2$), sau đó để khô tự nhiên trong 1 giờ để đảm bảo lớp phủ bám dính và đồng đều. Các phép đo điện hóa được tiến hành trên hệ ba điện cực, bao gồm điện cực làm việc (FTO phủ vật liệu), điện cực đối (dây Pt) và điện cực so sánh (Ag/AgCl), trong dung dịch Na_2SO_4 0,2 M làm chất điện ly. Các đường cong Mott-Schottky được ghi tại tần số 100 và 1000 Hz, trong khoảng thế từ $-1,0 \text{ V}$ đến $+0,6 \text{ V}$ (so với Ag/AgCl).

Trong luận án này, tất cả các phép đo điện hóa được đo trên máy CHI614B, CH Intrument, Mỹ, đặt tại Bộ Môn Vật Lý Đại Cương – Khoa Vật Lý – Trường Đại

Học Khoa Học Tự Nhiên.

2.2.9. Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis

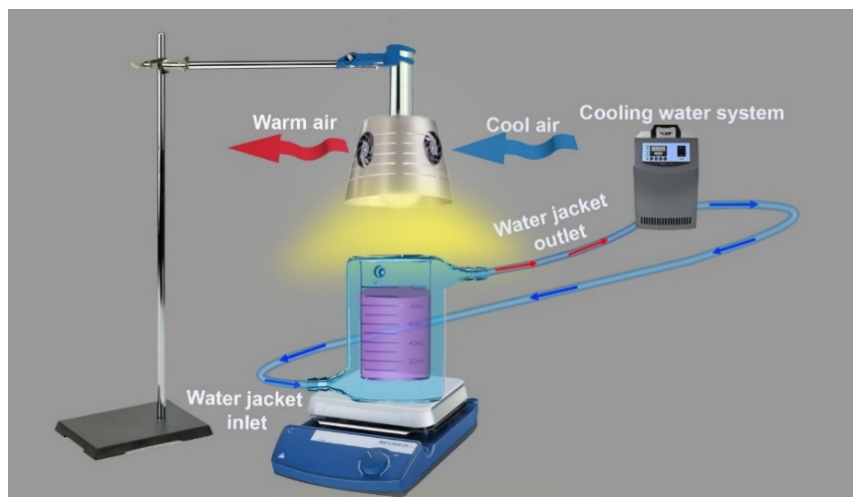
Phổ hấp thụ UV-Vis được sử dụng để xác định nồng độ RhB và CIP trong dung dịch trước và sau phản ứng quang xúc tác. Các phép hấp thụ trình bày trong luận án được đo trên máy UV-VIS V-750, Jas.co, Nhật, đặt tại Bộ Môn Vật Lý Đại Cương – Khoa Vật Lý – Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên.

2.3. Phương pháp khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu

Hệ quang xúc tác được thiết kế như trình bày trên hình 2.7. Một cốc thủy tinh 2 lớp thể tích 150 mL làm mát bởi hệ thống nước tuần hoàn. Đèn chiếu ánh sáng được sử dụng trong thí nghiệm là đèn Osram 250 W cùng với một kính lọc tia UV, để không bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ, một hệ thống quạt tuần hoàn đã được sử dụng làm mát đèn. Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu được đánh giá thông qua sự phân hủy phẩm màu RhB dưới sự kích thích của ánh sáng.

Tính chất quang xúc tác của vật liệu được tiến hành khảo sát theo quy trình sau: Trước tiên, chuẩn bị dung dịch RhB với thể tích 100 ml có nồng độ được điều chỉnh tùy vào từng thí nghiệm. Lấy 2 ml dung dịch để xác định nồng độ ban đầu. Tiếp theo, một lượng vật liệu xúc tác được cho vào dung dịch trên, khuấy hỗn hợp trong bóng tối 30 phút để đạt được trạng thái cân bằng hấp phụ. Sau đó, hỗn hợp dung dịch được đưa đi chiếu ánh sáng. Cứ sau khoảng thời gian nhất định thì 2 mL dung dịch được lấy để đánh giá sự thay đổi nồng độ theo thời gian của RhB. Nhiệt độ của hệ thống xúc tác được duy trì liên tục ở mức 25 °C. Sau khi chiếu sáng, tất cả các mẫu được ly tâm để tách chất xúc tác ra khỏi dung dịch. Sau đó, các dung dịch phản ứng được phân tích bằng máy quang phổ UV-Vis để xác định mức độ hấp thụ, sử dụng đỉnh đặc trưng của CIP ở 272 nm và RhB ở 554 nm để tính toán.

Trong luận án này, đối với hệ mẫu SnO₂ pha tạp Fe được sử dụng làm chất xúc tác phân hủy kháng sinh CIP, quy trình thực hiện quang xúc tác cũng tương tự như trên. Tuy nhiên, đèn chiếu ánh sáng kích thích được sử dụng trong thí nghiệm là đèn UV 25W. Dung dịch CIP được phân tích bằng máy quang phổ UV-Vis tại đỉnh đặc trưng 272 nm.



Hình 2.1. Mô hình hệ quang xúc tác.

2.4. Phương pháp lý thuyết hàm mật độ DFT

Trong luận án, lý thuyết hàm mật độ DFT được sử dụng để xác định các mô hình cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái năng lượng của các vật liệu. Các tính toán được thực hiện bằng phần mềm CASTEP, trong Material Studio 2020. Giả thế ultrasoft, hàm trao đổi - tương quan Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) thuộc lớp Generalized Gradient Approximation (GGA) được sử dụng để mô phỏng chính xác các tương tác giữa các điện tử trong vật liệu.

2.4.1. Tính toán DFT cho SnO_2 và SnO_2 pha tạp Fe

Để đảm bảo độ chính xác của các tính toán, các giá trị cực đại của tham số lực và biến dạng nguyên tử lần lượt bằng 0,05 eV/Å và 0,002 Å, ngưỡng hội tụ trường tự điều chỉnh là $2,0 \times 10^{-6}$ eV/atom. Năng lượng Cut-off (E_{cut}) là năng lượng cắt cực tiểu để mô phỏng chính xác các trạng thái điện tử được đặt bằng 300 eV. Lưới Monkhorst-Pack Grid với kích thước $2 \times 1 \times 1$ được sử dụng để tối ưu hóa cấu trúc và xác định tính chất điện của vật liệu.

Chúng tôi chọn mặt phẳng (110) của SnO_2 làm mô hình nghiên cứu chính. Để tránh các tương tác giữa các lớp trong mô hình, một lớp chân không 10 Å đã được thêm vào. Siêu ô mạng (supercell) được sử dụng có kích thước $6,3727 \times 20,9853 \times 38,8055$ Å, với 108 nguyên tử (bao gồm 36 nguyên tử Sn và 72 nguyên tử O) chia thành 5 lớp. Trong mô hình SnO_2 pha tạp Fe chúng tôi thay thế một nguyên tử Sn bằng một nguyên tử Fe và loại bỏ một nguyên tử O, tạo ra một supercell với 31 nguyên tử Sn, 1 nguyên tử Fe, và 31 nguyên tử O. Mô hình này giúp nghiên cứu ảnh hưởng của sự pha tạp Fe lên tính chất điện tử của SnO_2 .

Để nâng cao độ chính xác trong phân tích cấu trúc điện tử của SnO₂, chúng tôi đã sử dụng phương pháp GGA+U, với giá trị U lần lượt bằng 10,8 và 11,5 đối với nguyên tử thiếc (Sn), sắt (Fe) và oxy (O). Lưới K-point được thiết lập theo cấu hình 2×1×1, giúp tối ưu hóa hiệu suất tính toán. Để mô phỏng chính xác các tương tác giữa phân tử CIP lớn và các mô hình cấu trúc của SnO₂ hoặc SnO₂ pha tạp Fe, chúng tôi đã sử dụng hàm DFT-D3 của Grimme trong quá trình tính toán.

Năng lượng hấp thụ (E_{ads}) được định nghĩa như sau:

$$E_{ads} = E_{tot} - E_{catalyst} - E_{species} \quad (8)$$

Trong đó E_{tot} , $E_{catalyst}$, and $E_{species}$ lần lượt là năng lượng tổng của cả hệ, SnO₂/SnO₂ pha tạp Fe, và O₂ hoặc H₂O, hoặc CIP.

2.4.2. Tính toán DFT cho hệ Fe-TiO₂/SnO₂

Trong trường hợp này, để đảm bảo độ chính xác của các tính toán, các giá trị cực đại của tham số lực và biến dạng nguyên tử lần lượt bằng 0,01 eV/Å và 0,002 Å, ngưỡng hội tụ trường tự điều chỉnh là $1,0 \times 10^{-5}$ eV/atom. Năng lượng $E_{cut} = 400$ eV. Chúng tôi sử dụng lưới Monkhorst-Pack Grid với kích thước 1×1×1 để tối ưu hóa cấu trúc và 3×3×1 để xác định tính chất của điện tử.

Mặt (101) của TiO₂ được tạo ra bằng cách cắt khối TiO₂ anatase, tạo ra bề mặt (101) TiO₂ gồm 96 nguyên tử. Mặt (110) TiO₂ được xây dựng dưới dạng supercell với kích thước $7,552 \times 20,419 \times 25,000$ Å, với $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Đối với mô hình TiO₂ pha Fe, hai nguyên tử Ti trong TiO₂ nguyên chất được thay thế bằng hai nguyên tử Fe, đạt tỷ lệ pha tạp là 6,67 at%. Để tránh sự tương tác giữa các mạng tinh thể, một lớp chân không có chiều cao 15 Å đã được thêm vào.

Mặt (110) SnO₂ được chọn để nghiên cứu, và một supercell có kích thước $6,372 \times 20,098 \times 26,000$ Å ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) đã được sử dụng, gồm tổng cộng 108 nguyên tử (36 nguyên tử Sn và 72 nguyên tử O). Một lớp chân không có độ dày 15 Å đã được thêm vào để giảm thiểu sự tương tác giữa các mạng tinh thể. Để khảo sát ảnh hưởng của khuyết tật oxy đối với SnO₂, hai nguyên tử oxy cầu nổi đã được loại bỏ, và cấu trúc tối ưu hóa sau đó đã được phân tích.

2.4.3. Tính toán DFT cho hệ Ovs-TiO₂/g-C₃N₄

Trong phần này, các giá trị cực đại của tham số lực và biến dạng nguyên tử

lần lượt bằng 0,01 eV/Å và 0,002 Å, ngưỡng hội tụ trường tự điều chỉnh là $1,0 \times 10^{-5}$ eV/atom. Năng lượng $E_{\text{cut}} = 400$ eV. Lưới Monkhorst-Pack Grid với kích thước $3 \times 3 \times 1$ được lựa chọn để tối ưu hóa cấu trúc và để xác định tính chất của điện tử. Mặt (100) g-C₃N₄ đã được tạo ra với 28 nguyên tử trong đó có 12 nguyên tử C và 16 nguyên tử N. Nhằm có sự phù hợp khi hình thành chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄, mặt (100) g-C₃N₄ đã được mở rộng theo tỷ lệ $\sqrt{3} \times 2$. Điều này có mục đích tạo ra một supercell có kích thước phù hợp và tương đối với bề mặt (101) TiO₂. Mặt (101) TiO₂ gồm 42 nguyên tử được tạo ra bằng cách cắt khối TiO₂ anatase và sau đó mở rộng 2×2 .

Kết luận chương 2

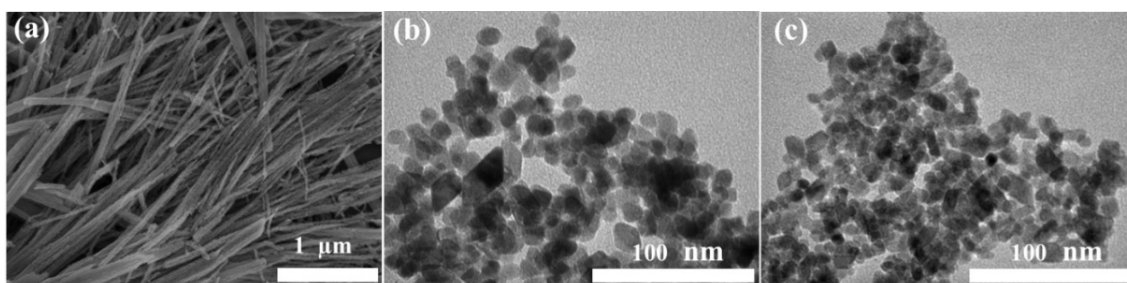
Chương này trình bày các quy trình chế tạo; các phép đo khảo sát các tính chất; phương pháp khảo sát tính chất quang xúc tác và các thông tin, thông số sử dụng trong phương pháp lý thuyết hàm mật độ DFT cho các vật liệu TiO₂:Fe³⁺, SnO₂:Fe³⁺, TiO₂:Fe³⁺/SnO₂-OV_s và OV_s-TiO₂/g-C₃N₄.

CHƯƠNG 3: TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA CÁC MẪU TiO₂ VÀ TiO₂:Fe³⁺

Chương này trình bày và thảo luận các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của các tiền chất, các quy trình chế tạo cũng như nồng độ tạp chất Fe³⁺ lên hình thái học, cấu trúc tinh thể, tính chất quang và khả năng quang xúc tác của các mẫu TiO₂ và TiO₂:Fe³⁺.

3.1. Tính chất và khả năng quang xúc tác của các mẫu TiO₂ chế tạo theo các quy trình và tiền chất khác nhau

3.1.1. Hình thái học và tính chất cấu trúc của các mẫu TiO₂

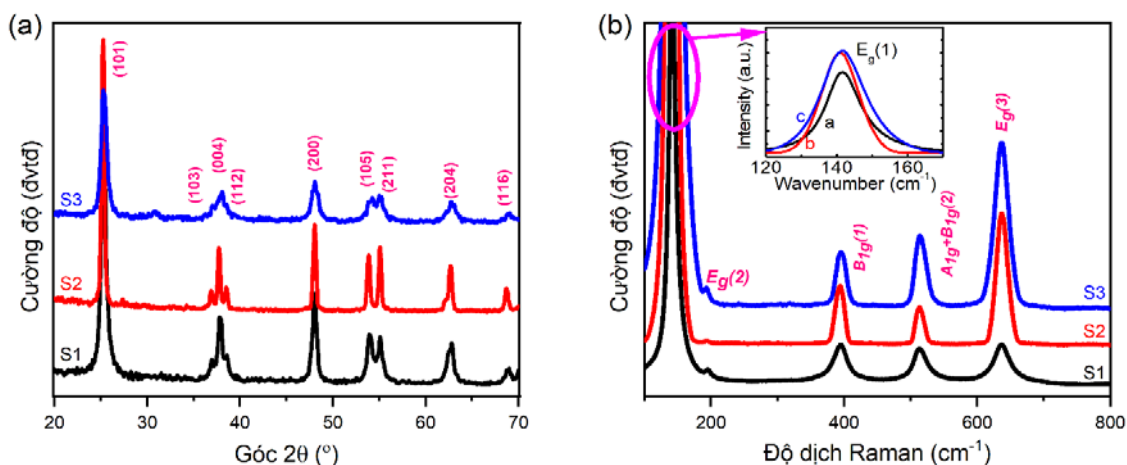


Hình 3.1. Ảnh FESEM của mẫu S1 (a), ảnh TEM của mẫu S2 (b) và mẫu S3 (c).

Ảnh FESEM của mẫu S1 trình bày trên hình 3.1(a) cho thấy hình thái học của mẫu là các dây nano. Kích thước trung bình của các dây nano của mẫu S1 xác định được khoảng 38,6 nm. Ảnh TEM của mẫu S2 và S3 trình bày lần lượt trên các hình 3.1(b) và 3.1(c) cho thấy rõ hình thái học của mẫu S2 và S3 là các hạt nano bất đối xứng. Kích thước các hạt nano của mẫu S3 nhỏ hơn so với mẫu S2. Kích thước hạt nano trung bình của mẫu S2 và S3 xác định được lần lượt là 12,8 nm và 13,7 nm.

Tính chất cấu trúc của các mẫu S1, S2 và S3 được phân tích thông qua các giản đồ XRD và phổ tán xạ Raman. Hình 3.2a trình bày giản đồ XRD của các mẫu S1, S2 và S3. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu đều đơn pha TiO₂ anatase (JCPDS: 04 – 477). Dễ dàng nhận thấy cường độ và đặc biệt là sự phân tách giữa các đỉnh nhiễu xạ của mẫu S2 là mạnh và rõ ràng hơn các mẫu còn lại, nên mẫu S2 có độ kết tinh tốt hơn cả. Mẫu S3 cho cường độ các đỉnh nhiễu xạ yếu, sự phân tách giữa các đỉnh nhiễu xạ liền kề không rõ ràng. Điều này chứng tỏ mẫu S3 có độ kết tinh kém nhất trong ba mẫu và do đó có thể trong mẫu S3 chứa nhiều sai hỏng mạng tinh thể. Từ giản đồ XRD, khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng và các thông số hằng số mạng của các

mẫu S1, S2 và S3 xác định được lần lượt bằng $a = b = 3,783 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 9,475 \pm 0,027 \text{ \AA}$; $a = b = 3,788 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c = 9,550 \pm 0,008 \text{ \AA}$; và $a = b = 3,786 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 9,528 \pm 0,048 \text{ \AA}$. Kết quả cho thấy có sự sai khác nhỏ giữa các giá trị trung bình của các thông số hằng số mạng tương ứng của các mẫu. Tuy nhiên, trong phạm vi sai số, sự khác biệt này là không đáng kể. Hơn nữa, chúng có giá trị rất gần với các giá trị của mẫu TiO₂ anatases chuẩn: $a = b = 3,783 \text{ \AA}$ và $c = 9,510 \text{ \AA}$ (JCPDS: 04 – 477).



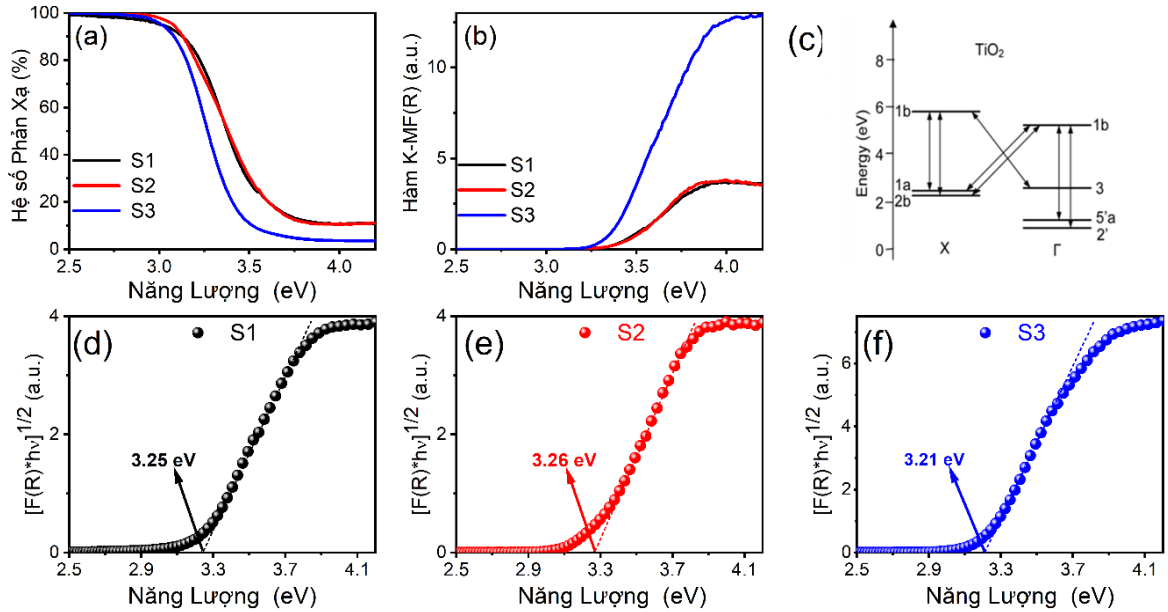
Hình 3.2. Giảm đồ XRD (a) và phổ Raman (b) của các mẫu S1, S2 và S3.

Phổ Raman đo tại nhiệt độ phòng của các mẫu S1, S2 và S3 được trình bày trên hình 3.2b. Trên mỗi đường phổ chỉ thấy sự xuất hiện của 5 đỉnh Raman ứng với các mode $E_g(1)$, $E_g(2)$, $B_{1g}(1)$, $A_{1g} + B_{1g}(2)$ và $E_g(3)$ đặc trưng cho đơn pha TiO₂ anatase [116]. Các mode E_g chủ yếu thuộc về dao động kéo giãn đối xứng của các liên kết O-Ti, các mode B_{1g} liên quan đến dao động uốn đối xứng của các liên kết O-Ti-O và mode A_{1g} được quy cho dao động uốn không đối xứng của các liên kết O-Ti-O trong TiO₂ [116]. Kết quả này phù hợp với kết quả nhận được từ giảm đồ XRD.

3.1.2. Tính chất quang và tính chất điện của các mẫu TiO₂

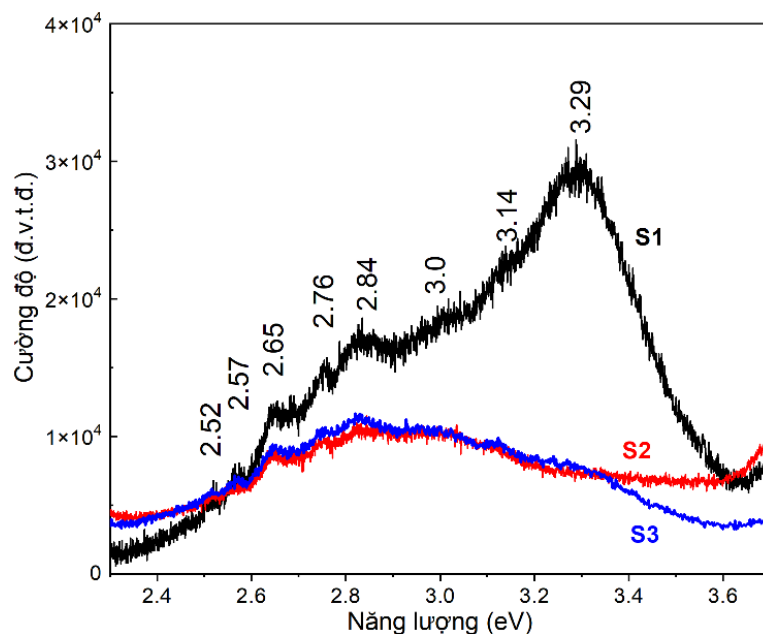
Phổ phản xạ khuếch tán của các mẫu S1, S2 và S3 được trình bày trên hình 3.3 (a). Hàm Kubelka-Munk $F(R)$ của các mẫu thu được từ số liệu phổ phản xạ khuếch tán được trình bày trên hình 3.3 (b). Năng lượng vùng cấm quang của các mẫu được xác định thông qua phương trình Tauc: $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$, với α là hệ số hấp thụ, $h\nu$ là năng lượng photon, E_g là vùng cấm quang, A là hằng số và n là tham số bằng $\frac{1}{2}$ cho chuyển mức thẳng được phép và bằng 2 cho chuyển mức nghiêng được phép [145]. Hệ số hấp thụ α tỷ lệ thuận với hàm $F(R)$. So với mẫu S1 và S2, thấy rõ bờ hấp

thụ của mẫu S3 ở phía năng lượng thấp hơn.



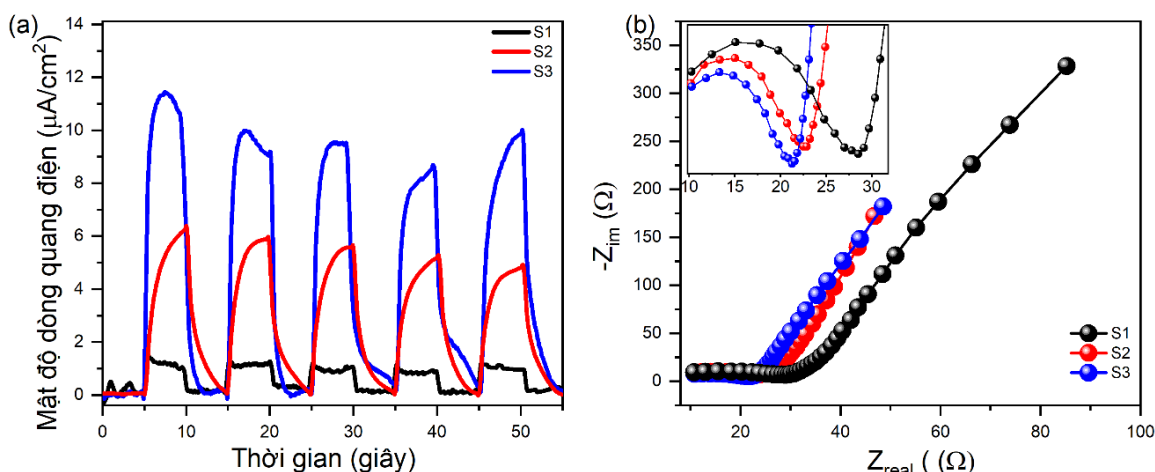
Hình 3.3. Phổ phản xạ khuếch tán (a), hàm Kubelka-Munk $F(R)$ (b) của các mẫu S1, S2 và S3, giản đồ các mức năng lượng đơn giản hóa dựa trên tính toán của Daude và cộng sự (c) [36], các đồ thị $[F(R)hv]^{1/2}$ theo năng lượng photon của các mẫu S1, S2 và S3 (d-f).

Để xác định năng lượng vùng cấm quang E_g đối với chuyển mức nghiêng được phép, đồ thị $[F(R)hv]^{1/2}$ theo năng lượng photon của các mẫu S1, S2 và S3 được vẽ và trình bày trên các hình 3.3 (d-f). Các giá trị E_g xác định được bằng cách ngoại suy phần tuyến tính của đồ thị với trục hoành. Giá trị E_g xác định được của các mẫu S1, S2 và S3 lần lượt là 3,25 eV, 3,26 eV và 3,21 eV. Các giá trị này có sự phù hợp tốt với các giá trị được tính toán cho chuyển mức nghiêng từ trạng thái Γ_3 lên trạng thái X_{1b} (3,19 eV) của Daude và các cộng sự [30] (hình 3.3 (c)). Các giá trị này cũng có sự phù hợp tốt với các giá trị thu được từ thực nghiệm của López và các cộng sự [93]. So với mẫu S1 và S2, mẫu S3 có giá trị E_g nhỏ hơn. Như kết quả phân tích từ giản đồ XRD, mẫu S3 có thể chứa nhiều sai hỏng mạng tinh thể. Các sai hỏng này có thể gây ra sự biến đổi về cấu trúc vùng năng lượng của mẫu và chúng cũng có thể tạo ra các trạng thái năng lượng mới nằm trong vùng cấm của TiO_2 khiến độ rộng vùng cấm quang của mẫu S3 nhỏ hơn so với các mẫu S1 và S2.



Hình 3.4. Phổ huỳnh quang kích thích tại 300 nm của các mẫu S1, S2 và S3.

Phổ huỳnh quang kích thích tại bước sóng 300 nm của các mẫu S1, S2 và S3 được trình bày trên hình 3.4. So với 2 mẫu S2 và S3, tín hiệu huỳnh quang của mẫu S1 lớn hơn đáng kể. Trên phổ huỳnh quang của mẫu S1 quan sát thấy sự xuất hiện của một đỉnh huỳnh quang rộng có cường độ lớn nhất, nằm trong khoảng năng lượng cao 2,9-3,6 eV với cực đại ở 3,29 eV, và các đỉnh huỳnh quang yếu hơn ở các vị trí 2,84 eV, 2,76 eV, 2,65 eV, 2,57 eV và 2,52 eV. Phổ huỳnh quang của mẫu có thể được chia ra thành ba vùng. Vùng thứ nhất chứa đỉnh huỳnh quang nằm trong dải năng lượng cao 2,9-3,6 eV, thường liên quan đến các chuyển mức tái hợp phát xạ vùng - vùng của các cặp $e^- - h^+$ từ $\Gamma_{1b} \rightarrow X_{1b}$, X_{2b} và $X_{1b} \rightarrow \Gamma_3$ [72, 92] (hình 3.3(c)). Vùng thứ hai bao gồm các đỉnh huỳnh quang ở 2,84 eV và 2,76 eV, thường liên quan đến sự tái hợp của các cặp $e^- - h^+$ thông qua OV_s với hai điện tử bị bẫy (tâm F) [72, 92]. Vùng thứ ba, với các đỉnh huỳnh quang ở 2,52, 2,57 và 2,65 eV, thường được cho là do huỳnh quang từ các trạng thái bề mặt TiO₂ anatase, trong đó phát xạ là kết quả của sự tái hợp bức xạ của lỗ trống sinh với một điện tử chiếm giữ sai hỏng bề mặt [92]. Phổ huỳnh quang của mẫu S2 và S3 tương tự nhau. Trên phổ huỳnh quang của các mẫu S2 và S3, vùng huỳnh quang thứ hai liên quan đến tâm F chiếm ưu thế, trong khi vùng huỳnh quang thứ nhất liên quan đến tái hợp vùng-vùng gần như không được quan sát thấy.



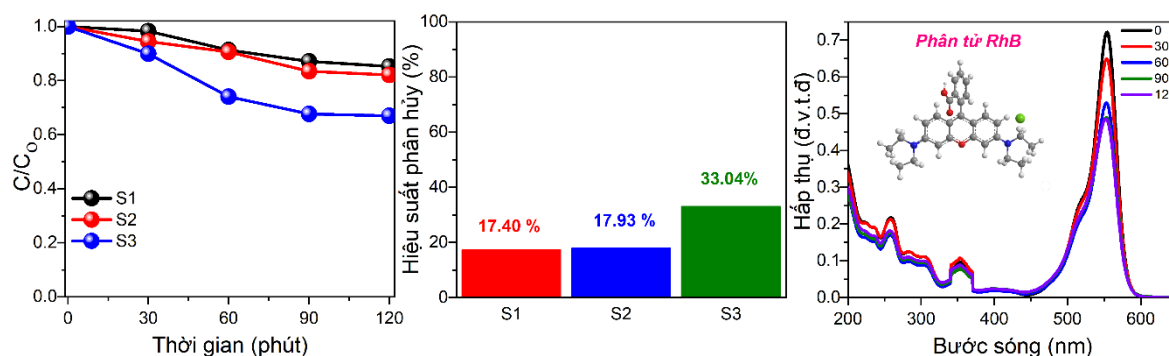
Hình 3.5. Đồ thị mật độ dòng quang điện phụ thuộc vào thời gian bật tắt ánh sáng (a) và quang phổ trở kháng điện hóa của các mẫu S1, S2 và S3 (b).

Các đường đồ thị mật độ dòng quang điện phụ thuộc vào thời gian và quang phổ trở kháng điện hóa của các mẫu S1, S2 và S3 được trình bày trên hình 3.5. Kết quả cho thấy, khi chiếu ánh sáng, mật độ dòng quang điện của mẫu S3 cao nhất và tiếp theo sau là mẫu S2 (hình 3.5 (a)). Điều này chứng tỏ sự phân tách điện tích trong mẫu S3 là cao nhất [58]. Trong khi đó, vòng cung bán nguyệt của mẫu S3 lại là nhỏ nhất (hình 3.6 (b)), điều này thể hiện điện trở truyền điện tích R_{ct} , đại diện cho mức độ cản trở quá trình truyền điện tử kích thích từ bề mặt chất xúc tác sang dung dịch, trong mẫu S3 là nhỏ nhất [175]. Theo kết quả khảo sát ở phần trên, phổ huỳnh quang của mẫu S1 là lớn nhất và phổ huỳnh quang của mẫu S2 và S3 là tương tự nhau (hình 3.6). Điều này chứng tỏ khi tiếp xúc với ánh sáng, mẫu S3 có khả năng phân tách các cặp $e^- - h^+$ cao hơn và tốc độ tái hợp nhỏ hơn so với các mẫu S1, S2. Không những thế, mẫu S3 còn chứa các hạt nano TiO_2 có kích thước hạt nhỏ nhất nên diện tích tiếp xúc bề mặt của mẫu này là lớn nhất. Do vậy, dự đoán mẫu S3 sẽ có khả năng quang xúc tác cao nhất.

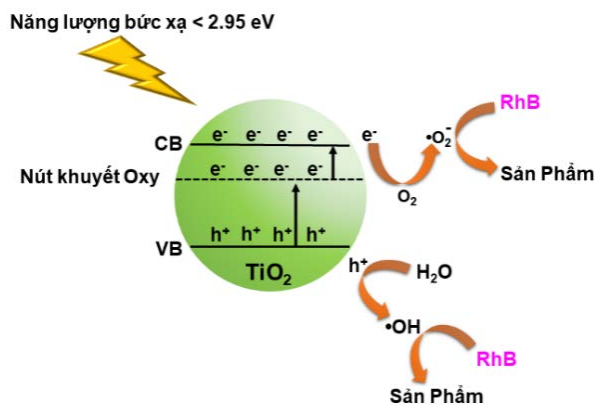
3.1.3. Hoạt tính và cơ chế quang xúc tác của các mẫu TiO_2

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu S1, S2 và S3 dựa trên sự phân hủy RhB dưới ánh sáng khả kiến được khảo sát và trình bày trên hình 3.6. Kết quả cho thấy hoạt tính quang xúc tác của mẫu S1 là thấp nhất và mẫu S3 là cao nhất. Hiệu suất phân hủy RhB được tính theo công thức: Hiệu suất phân hủy (%) = $\frac{C_0 - C}{C_0} * 100\%$,

trong đó, C_0 là nồng độ ban đầu và C là nồng độ cuối cùng của RhB. Sau 120 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy của các mẫu S1, S2 và S3 lần lượt là 17,40%, 17,93% và 33,04% (hình 3.6 (b)). Phổ hấp thụ UV-Vis theo thời gian của RhB với chất xúc tác S3 trình bày trên hình 3.6 (c) cho thấy: cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng của RhB ở 554 nm giảm đáng kể theo thời gian chiếu sáng. Trong quá trình phân hủy không thấy đỉnh hấp thụ mới nào xuất hiện, thể hiện không sinh sản phẩm trung gian độc hại, chứng minh quá trình phân hủy diễn ra một cách hoàn toàn và an toàn.



Hình 3.6. Hoạt tính quang xúc tác (a), hiệu suất phân hủy quang xúc tác (b) của các mẫu S1, S2 và S3, phổ UV-Vis phụ thuộc thời gian của RhB của mẫu S3 (c).



Hình 3.7. Cơ chế xúc tác quang phân hủy phẩm màu RhB của mẫu S3.

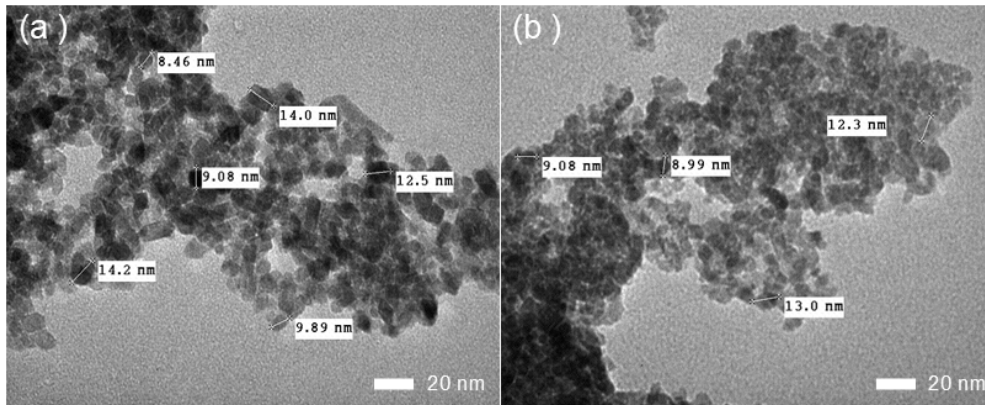
Dựa trên các kết quả nêu trên, cơ chế quang xúc tác của mẫu S3 được đề xuất và minh họa như trong hình 3.7. OV tạo ra mức năng lượng mới ở dưới vùng dẫn của mẫu S3. Khi được chiếu ánh sáng khả kiến, OV này sẽ bắt giữ các điện tử từ vùng hóa trị lên một cách hiệu quả. Sau đó, một phần điện tử bị bắt này có thể di chuyển tiếp đến vùng dẫn, nơi chúng phản ứng với O_2 để tạo ra gốc tự do $\cdot\text{O}_2^-$. Đồng thời, các lỗ trống sinh ra trong vùng hóa trị sẽ phản ứng với H_2O tạo thành gốc tự do hydroxyl ($\cdot\text{OH}$). Sau đó, các gốc tự do này sẽ tham gia phản ứng oxy hóa khử phân

từ RhB, dẫn đến RhB bị phân hủy.

3.2. Tính chất và khả năng quang xúc tác của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$

Trong phần này, quy trình và tiền chất dùng để chế tạo mẫu S3 được chọn để chế tạo các mẫu TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} với các nồng độ 1 %mol, 4 %mol, 8 %mol, 10 %mol, 16 %mol và 25 %mol.

3.2.1. Tính chất cấu trúc và hình thái học của $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$

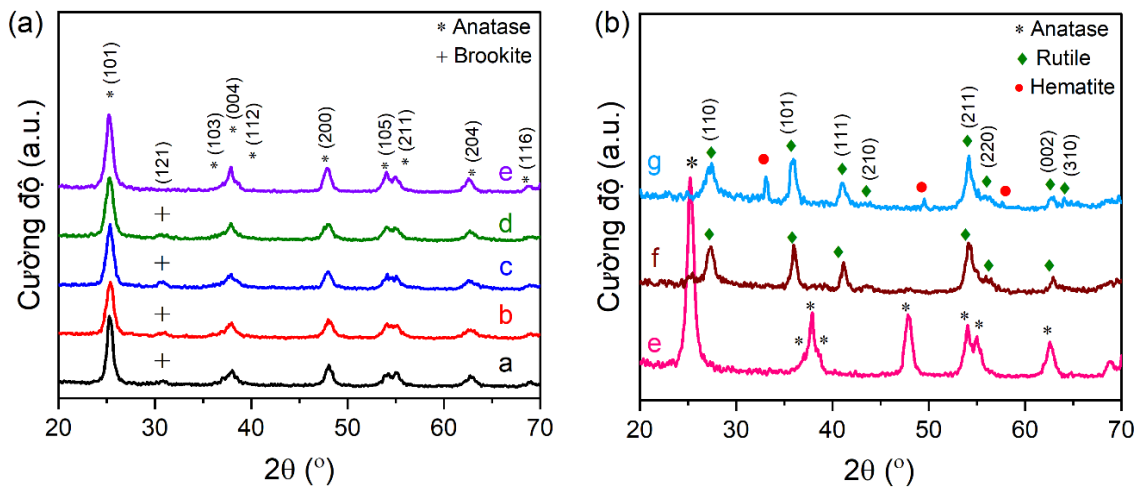


Hình 3.8. Ảnh TEM của các mẫu TiO_2 pha tạp Fe^{3+} với 8 (a) và 16 %mol (b).

Từ ảnh TEM (hình 3.8 (a-b)), kích thước hạt nano trung bình của các mẫu TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} với các nồng độ 8 và 16 %mol xác định lần lượt bằng 11,4 nm và 10,8 nm. Kết hợp với mẫu S3, có thể thấy kích thước hạt nano của các mẫu có xu hướng giảm khi nồng độ tạp chất Fe^{3+} trong mẫu tăng. Điều này cho thấy sự có mặt của tạp chất Fe^{3+} ngăn cản sự phát triển kích thước của các hạt nano $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$.

Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{3+} đến giản đồ XRD của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ đã được khảo sát và trình bày trên hình 3.9. Để thuận tiện cho việc quan sát, hệ mẫu được phân tách ra thành 2 hình: hình 3.9(a) trình bày giản đồ XRD của các mẫu TiO_2 pha Fe^{3+} với các nồng độ 0, 1, 4, 8, 10 %mol và hình 3.9(b) gồm các giản đồ XRD của các mẫu pha Fe^{3+} với 10, 16 và 25 % mol. Kết quả cho thấy, giản đồ XRD của mẫu TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} với nồng 10 %mol chỉ bao gồm các đỉnh đặc trưng cho pha anatase, chứng tỏ mẫu là đơn pha anatase (đường e trong hình 3.9). Trong khi, giản đồ XRD của các mẫu TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} với nồng ≤ 8 %mol xuất hiện thêm một đỉnh nhiễu xạ rất yếu ở góc 2θ bằng $30,7^\circ$. Theo tìm hiểu ban đầu, đỉnh nhiễu xạ này có thể liên quan đến mặt phẳng mạng (121) của pha TiO_2 brookite. Sự có mặt của pha TiO_2 brookite trong các mẫu này sẽ được xác định thêm thông qua phổ tán xạ Raman

trình bày ở phần kế tiếp.



Hình 3.9. Giản đồ XRD của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$ với các nồng độ: 0 %mol (a), 1 %mol (b), 4 %mol (c), 8 %mol (d), 10 %mol (e), 16 %mol (f) và 25 %mol (g).

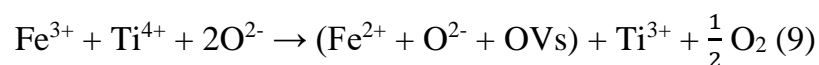
Các thông số hằng số mạng, thể tích ô cơ sở và kích thước tinh thể trung bình của các mẫu được tính toán từ giản đồ XRD và trình bày trong bảng 3.1. Các giá trị thông số hằng số mạng cho pha anatase xấp xỉ với các giá trị chuẩn $a = b = 3,783 \text{ \AA}$ và $c = 9,510 \text{ \AA}$ (JCPDS: 04–477). Thể tích trung bình của một ô cơ sở của các mẫu có xu hướng tăng khi nồng độ tạp chất Fe^{3+} tăng, trong khi kích thước tinh thể trung bình của các mẫu lại có xu hướng giảm. Với mẫu pha tạp chất Fe^{3+} lên đến 16 %mol, các đỉnh XRD đặc trưng của pha anatase gần như không được quan sát thấy, thay vào đó là sự hiện diện của các đỉnh XRD mới đặc trưng của pha rutile (đường f trên hình 3.9(b)). Các thông số hằng số mạng tính toán được đối với mẫu pha 16 %mol tạp chất Fe^{3+} là $a = b = 4,613 \pm 0,007 \text{ (\AA)}$, $c = 2,964 \pm 0,006 \text{ (\AA)}$, lớn hơn một chút so với các giá trị chuẩn $a = b = 4,5933 \text{ \AA}$, $c = 2,9592 \text{ \AA}$ (JCPDS: 21–1276). Đáng chú ý, mẫu pha tạp chất Fe^{3+} lên tới 16 %mol vẫn không quan sát thấy sự xuất hiện của các pha khác liên quan đến tạp chất như Fe , Fe_2TiO_5 , $FeTiO_3$, Fe_2O_3 và Fe_3O_4 . Kết quả này cho thấy, các ion Fe đã được kết hợp đúng cách vào và phân bố đều trong mạng TiO_2 . Chỉ trong mẫu pha 25 %mol tạp chất Fe^{3+} , bên cạnh các đỉnh XRD đặc trưng của pha rutile mới thấy sự xuất hiện của các đỉnh XRD yếu thuộc về pha α - Fe_2O_3 (hematite) (JCPDS: 33–0664) (đường g trên hình 3.9(b)). Các đỉnh XRD đặc trưng của pha anatase không thấy xuất hiện trong mẫu này. Như vậy, mẫu TiO_2 pha 25 %mol tạp

chất Fe³⁺ chứa hai pha TiO₂ rutile và α- Fe₂O₃.

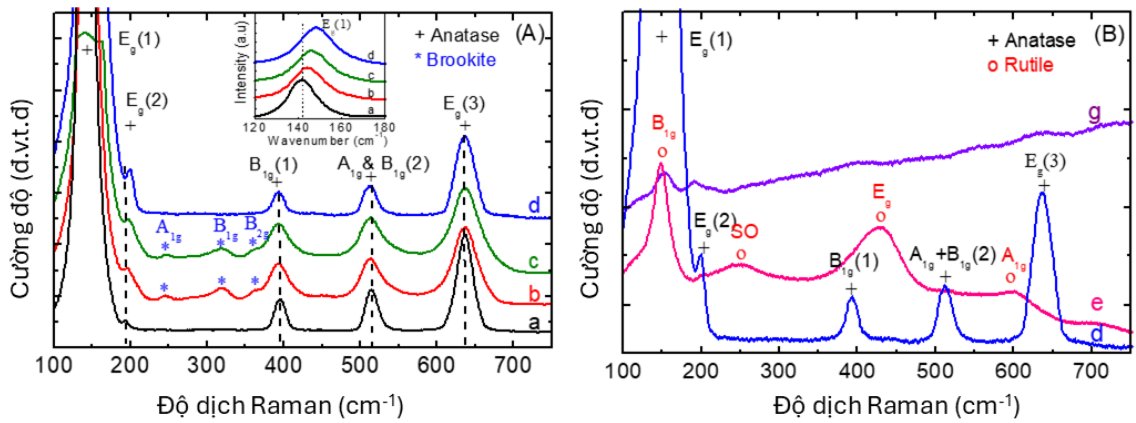
Bảng 3.1. Các thông số hằng số mạng, thể tích của ô cơ sở và kích thước tinh thể trung bình của các mẫu TiO₂ pha tạp Fe³⁺ với các nồng độ khác nhau.

Nồng độ Fe ³⁺ (%mol)	Thông số hằng số mạng		Thể tích ô cơ sở trung bình (Å ³)	Kích thước tinh thể trung bình
	a = b (Å)	c (Å)		
0 (anatase)	3,788 ± 0,004	9,479 ± 0,037	136,297	13
1 (anatase)	3,783 ± 0,008	9,452 ± 0,064	134,601	11
4 (anatase)	3,783 ± 0,004	9,491 ± 0,039	135,256	11
8 (anatase)	3,787 ± 0,004	9,498 ± 0,040	136,541	10
10 (anatase)	3,799 ± 0,002	9,502 ± 0,017	136,974	11
16 (rutile)	4,613 ± 0,007	2,964 ± 0,006	63,073	12
25 (rutile + hematite)	4,601 ± 0,023	2,978 ± 0,018	63,041	9

Kết quả khảo sát này cho thấy tạp chất Fe thúc đẩy quá trình chuyển pha anatase thành rutile. Các tài liệu tham khảo đã chỉ ra rằng quá trình chuyển pha anatase thành rutile của TiO₂ nói chung phụ thuộc vào thành phần, kích thước hạt, tạp chất, bản chất, hàm lượng pha tạp và quá trình xử lý nhiệt,... Việc thúc đẩy quá trình chuyển pha anatase thành rutile bởi tạp Fe đã được công bố bởi Hirano và các cộng sự [52], với mẫu TiO₂:Fe³⁺ ủ ở nhiệt độ cao (800-950 °C). Nghiên cứu vai trò của các tạp chất trong TiO₂, Hanaor và các cộng sự chỉ ra rằng đối với các tạp chất cation có hóa trị thấp (<4) sẽ thúc đẩy quá trình chuyển pha anatase thành rutile và các cation có hóa trị cao (> 4) sẽ ức chế quá trình chuyển pha anatase thành rutile. Trong trường hợp của chúng tôi, các mẫu TiO₂: Fe³⁺ không trải qua quá trình ủ ở nhiệt độ cao nên lý do tăng cường quá trình chuyển pha anatase thành rutile có thể là do ion Fe³⁺ có hóa trị thấp. Sự thay thế của các ion Ti⁴⁺ bằng các ion Fe³⁺ dẫn đến sự hình thành OV_s và các ion Ti³⁺ điền kẽ bởi phản ứng sau [48]:



Như vậy, OV_s tăng cường quá trình chuyển pha anatase thành rutile.



Hình 3.10. Phổ tán xạ Raman của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$ với các nồng độ: 0 %mol (a), 4 %mol (b), 8 %mol (c), 10 %mol (d), 16 %mol (e) và 25 %mol (g).

Phổ Raman ở nhiệt độ phòng của các mẫu chế tạo được khảo sát và trình bày trên hình 3.10. Như đã biết, các pha anatase và rutile của TiO_2 có cấu trúc tứ giác và lần lượt thuộc nhóm không gian $D^{19}_{4h}(I4/amd)$ và $D^{14}_{4h}(P4/mnm)$. Brookite có cấu trúc trực thoi và thuộc nhóm không gian $D^{15}_{2h}(Pbca)$. Theo phân tích lý thuyết nhóm, tại điểm Γ của vùng Brillouin biểu diễn tối giản các dao động quang đối với các pha anatase, rutile và brookite của TiO_2 có dạng [38]:

$$\text{Anatase: } \Gamma_{opt} = A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_g + 2E_u \quad (10)$$

$$\text{Rutile: } \Gamma_{opt} = 1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u \quad (11)$$

$$\text{Brookite } \Gamma_{opt} = 9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g} + 9A_{1u} + 8B_{1u} + 8B_{2u} + 8B_{3u} \quad (12)$$

trong đó, pha anatase có 6 mode Raman: $1A_{1g}$, $2B_{1g}$ và $3E_g$; pha rutil có 4 mode Raman: B_{1g} , E_g , A_{1g} và B_{2g} ; pha brookite có 36 mode Raman: $9A_{1g}$, $9B_{1g}$, $9B_{2g}$ và $9B_{3g}$.

So với mẫu không pha tạp S1, trên phổ Raman của các mẫu TiO_2 pha Fe^{3+} với các nồng độ 4 và 8 %mol có thêm sự xuất hiện rõ nét của 3 đỉnh ở các vị trí $245,7 \text{ cm}^{-1}$, $319,1 \text{ cm}^{-1}$ và $363,4 \text{ cm}^{-1}$ (đường b, c trên hình 3.10(a)). Các đỉnh Raman này lần lượt ứng với các mode A_{1g} , B_{1g} và B_{2g} của pha brookite [26], phù hợp với kết quả phân tích từ XRD. Trên phổ Raman của tất cả các mẫu TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} với nồng độ ≤ 10 %mol không thấy sự xuất hiện của các mode đặc trưng của các pha liên quan đến chất Fe. Vị trí các mode Raman của pha anatase của các mẫu chế tạo được xác định và trình bày trong Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Vị trí các mode Raman pha anatase của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$.

Nồng độ Fe^{3+} (% mol)	$E_g(1)$ (cm^{-1})	$E_g(2)$ (cm^{-1})	$B_{1g}(1)$ (cm^{-1})	A_{1g} & $B_{1g}(2)$ (cm^{-1})	$E_g(3)$ (cm^{-1})
0	141,6	194,2	395,3	514,1	636,8
4	144,2	195,9	393,3	513,0	636,8
8	146,1	197,5	393,0	512,5	636,7
10	148,0	199,4	392,7	511,6	636,7

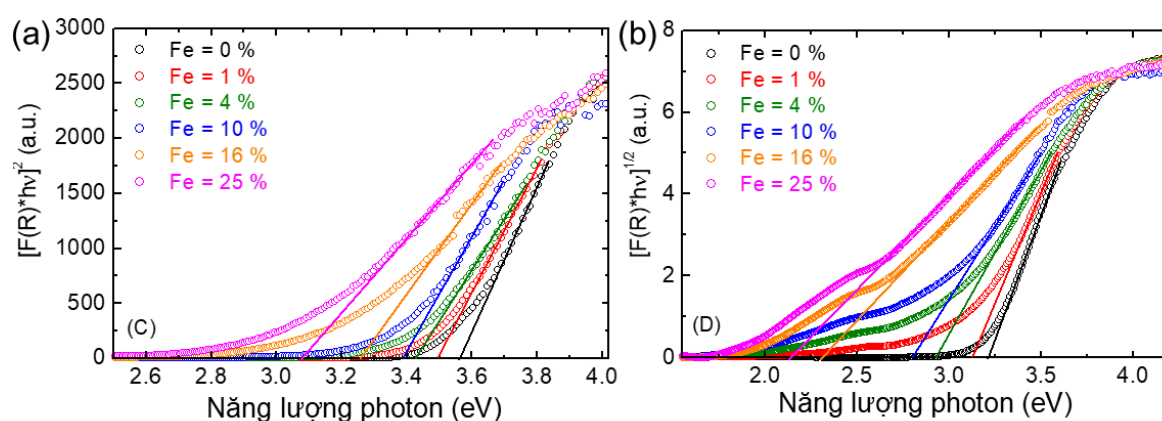
Điều thú vị, khi nồng độ tạp chất Fe^{3+} trong mẫu tăng, các mode $E_g(1)$, $E_g(2)$ dịch chuyển và mở rộng về phía số sóng lớn, trong khi các mode $B_{1g}(1)$, A_{1g} & $B_{1g}(2)$ lại dịch chuyển và mở rộng về phía số sóng nhỏ, và mode $E_g(3)$ được mở rộng nhưng không dịch chuyển. Mode $E_g(1)$ với cường độ cao nhất dịch chuyển từ vị trí 141,6 cm^{-1} đến 148,0 cm^{-1} ($\Delta_1 = 6,4 cm^{-1}$) và bán độ rộng của đỉnh phổ thay đổi từ 13,3 cm^{-1} đến 16,4 cm^{-1} ($\Delta_2 = 3,1 cm^{-1}$) khi hàm lượng Fe^{3+} tăng từ 0 đến 10 % mol. Theo các báo cáo trước đây, sự thay đổi về vị trí và độ rộng của các mode Raman có nguồn gốc khác nhau. Sự dịch chuyển và mở rộng của mode $E_g(1)$ thường được cho là liên quan đến sự giảm kích thước hạt, OV, không hợp thức hóa học, giam giữ phonon, hiệu ứng phi điều hòa [43, 115]. Trong trường hợp của chúng tôi, sự dịch chuyển và mở rộng của các mode Raman không phải do giảm kích thước hạt, vì kích thước tinh thể thay đổi không đáng kể như được chỉ ra trong bảng 3.2. Các ion Ti^{4+} có hóa trị cao hơn các ion Fe^{3+} , nên khi các ion Fe^{3+} thay thế các ion Ti^{4+} , các OV được hình thành để duy trì trung hòa điện tích cục bộ, dẫn đến sự dịch chuyển và mở rộng các mode Raman [51, 174]. Ngoài ra, các liên kết mới liên quan đến tạp chất Fe cũng được tạo ra, ví dụ như liên kết O-Fe-O và Fe-O-Ti. Điều này có thể dẫn đến sự thay đổi độ phân cực cũng như độ lớn của liên kết O-Ti-O, dẫn đến sự dịch chuyển và mở rộng của các mode Raman.

Đối với mẫu TiO_2 pha tạp Fe 16 % mol, các mode Raman đặc trưng của pha anatase không quan sát thấy, thay vào đó là sự xuất hiện bốn cực đại mới nằm ở 148,9 cm^{-1} , 248,6 cm^{-1} , 428,2 cm^{-1} và 603,3 cm^{-1} (đường e trên hình 3.10(b)). Bốn cực đại này lần lượt tương ứng với các mode B_{1g} , SOE (second-order effect), E_g và A_{1g} của

pha rutile. Có thể thấy rõ, mode B_{1g} có cường độ lớn nhất và mode A_{1g} có cường độ yếu nhất. Mode E_g liên quan đến dao động uốn không đối xứng của các liên kết O-Ti-O trong mặt phẳng (001), mode A_{1g} được đặc trưng bởi sự kéo giãn đối xứng của các liên kết O-Ti-O trong mặt phẳng (110) và B_{1g} là sự kết hợp của dao động uốn không đối xứng của các liên kết O-Ti-O trong các mặt phẳng (001), (110) và (-110) [176]. Đối với mẫu được pha tạp với 25 mol% Fe^{3+} , các mode Raman của pha rutile hầu như không được quan sát thấy. Điều này có thể là do lượng tạp chất Fe^{3+} quá lớn, gây ra nhiễu loạn lớn trong các chuyển động dao động của các cation Ti^{4+} và anion O^{2-} . Hơn nữa, với hàm lượng Fe này, mẫu là hỗn hợp của pha rutile $TiO_2:Fe^{3+}$ và pha $\alpha-Fe_2O_3$ như được chỉ ra qua kết quả khảo sát XRD.

3.2.2. Tính chất quang của $TiO_2:Fe^{3+}$

Hình 3.11(a-b) trình bày các đồ thị $[F(R)hv]^2$ và $[F(R)hv]^{1/2}$ theo năng lượng photon được xác định từ hàm Kubelka-Munk $F(R)$ của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$ với các nồng độ khác nhau. Các giá trị E_g xác định được của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$ với các nồng độ khác nhau được trình bày trong bảng 3.3. Kết quả cho thấy độ rộng vùng cấm quang trong trường hợp chuyển mức thẳng giảm từ 3,57 xuống 3,06 eV và trong trường hợp chuyển mức nghiêng giảm từ 3,21 xuống 2,14 eV khi nồng độ Fe^{3+} tăng từ 0 đến 25 mol%. Kết quả này trái ngược với kết quả nhận được của Zahid và các cộng sự [168], nhưng phù hợp với kết quả tham khảo khác [70].

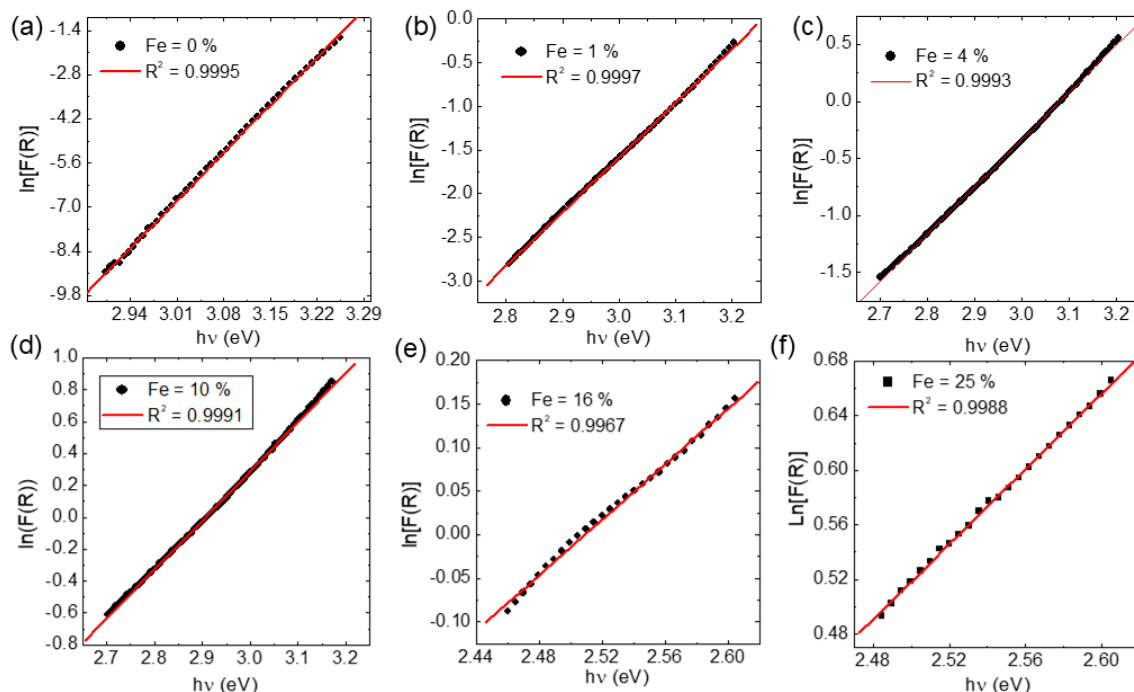


Hình 3.11. Đồ thị của $[F(R) \cdot hv]^2$ (a) và $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$ (b) theo năng lượng photon của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$ với các nồng độ khác nhau.

Bảng 3.3. Độ rộng vùng cấm quang ứng với các chuyển mức thẳng, nghiêng và năng lượng E_u của $TiO_2:Fe^{3+}$ pha anatase và rutil với nồng độ Fe khác nhau.

Nồng độ Fe^{3+} (mol%)	E_g (eV)		E_u (meV)
	Chuyển mức thẳng	Chuyển mức nghiêng	
0 (anatase)	$3,57 \pm 0,02$	$3,21 \pm 0,02$	46
1 (anatase)	$3,51 \pm 0,02$	$3,13 \pm 0,02$	160
4 (anatase)	$3,45 \pm 0,02$	$2,93 \pm 0,02$	241
10 (anatase)	$3,37 \pm 0,02$	$2,82 \pm 0,02$	324
16 (rutile)	$3,25 \pm 0,02$	$2,32 \pm 0,02$	628
25 (rutile+hematite)	$3,06 \pm 0,02$	$2,14 \pm 0,02$	723

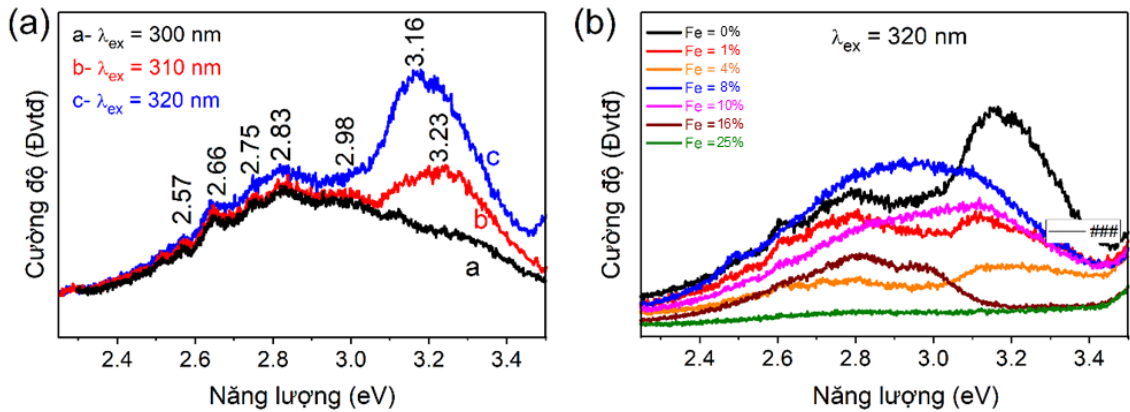
Tính toán lý thuyết của Wang và các cộng sự [151] cho thấy đỉnh vùng hóa trị của vật liệu TiO_2 không pha tạp được hình thành bởi các trạng thái 2p O, và đáy vùng dẫn được hình thành bởi các trạng thái 3d Ti. Khi các ion Fe^{3+} được pha tạp trong TiO_2 , sự thay thế các ion Ti^{4+} bằng các ion Fe^{3+} đã tạo ra OV's và Ti^{3+} điền kẽ. Các sai hỏng này tạo ra các trạng thái định xứ trong vùng cấm và gây ra sự giảm độ rộng vùng cấm quang của mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$. Sự biến đổi cấu trúc vùng của TiO_2 do pha tạp Fe^{3+} có thể được kiểm chứng bằng cách xác định năng lượng Urbach (E_u).



Hình 3.12. Đồ thị của $\ln[F(R)]$ theo $h\nu$ của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$.

Năng lượng E_u cho biết mức độ sự rối loạn cấu trúc trong vật liệu và được xác định theo công thức [73]: $\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right)$, trong đó, α là hệ số hấp thụ, α_0 là hằng số phụ thuộc vào vật liệu, hv là năng lượng photon. Năng lượng E_u được tính bằng cách vẽ đồ thị $\ln\alpha$ theo hv như trong hình 3.12. Giá trị của E_u bằng nghịch đảo độ dốc của phần tuyến tính của đồ thị $\ln[F(R)]$ theo hv . Các giá trị thu được của E_u được trình bày trong Bảng 3.3. Kết quả cho thấy giá trị năng lượng E_u tăng khi nồng độ tạp Fe^{3+} tăng. Điều này chứng tỏ lượng tạp chất Fe^{3+} được pha vào trong nền TiO_2 càng nhiều thì càng có nhiều mức năng lượng sai hỏng được hình thành trong vùng cấm, dẫn đến độ rộng vùng cấm quang của $TiO_2:Fe^{3+}$ giảm.

Phổ huỳnh quang của mẫu TiO_2 không pha tạp, mẫu S3, kích thích tại các bước sóng 300, 310 và 320 nm được trình bày trên hình 3.13(a). Có thể thấy rằng, trong dải năng lượng 2,4 - 2,85 eV, phổ huỳnh quang của mẫu không phụ thuộc vào bước sóng kích thích. Trong dải này, trên mỗi đường phổ đều quan sát thấy các đỉnh liên quan đến sự tái hợp của các tâm F được hình thành từ OV_s ở 2,84 và 2,75 eV; các đỉnh liên quan đến các trạng thái sai hỏng bề mặt của TiO_2 ở 2,56 và 2,65 eV [72, 92]. Tuy nhiên, trong dải năng lượng 2,85 - 3,45 eV, cấu trúc phổ huỳnh quang của mẫu lại phụ thuộc đáng kể vào bước sóng kích thích. Tại bước sóng kích thích 300 nm, trong khoảng 2,85 - 3,45 eV không thấy rõ ràng đỉnh phát xạ nào. Trong khi với bước sóng kích thích 310 nm, hai đỉnh phát xạ ở khoảng 3,23 eV và 2,98 eV đã được quan sát thấy. Dưới bước sóng kích thích 320 nm, đỉnh phát xạ rộng ở khoảng 3,16 eV xuất hiện. Theo tính toán của Daude và các cộng sự [30] đối với các hạt TiO_2 anatase: đỉnh phát xạ ở 3,23 eV liên quan đến sự chuyển nghiêng của điện tử từ $X_{1b} \rightarrow \Gamma_3$; đỉnh phát xạ ở 3,16 eV và 2,98 eV lần lượt liên quan đến chuyển mức nghiêng của các điện tử từ $\Gamma_{1b} \rightarrow X_{1b}$ và X_{2b} tương ứng (xem hình 3.5(c)). Như vậy, dải huỳnh quang từ 2,85 đến 3,45 eV liên quan đến các chuyển mức vùng-vùng của các điện tử.

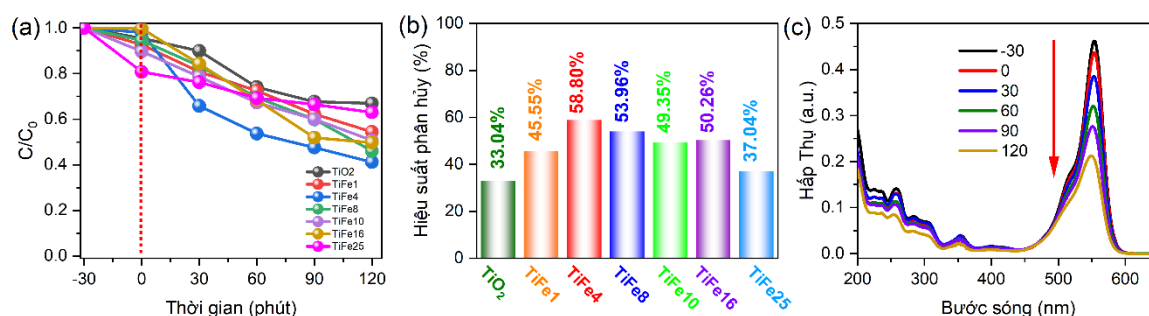


Hình 3.13. Phổ huỳnh quang của mẫu TiO_2 không pha tạp kích thích tại các bước sóng khác nhau (a) và của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ kích thích tại bước sóng 320 nm (b).

Để nghiên cứu ảnh hưởng của tạp chất Fe^{3+} đến tín hiệu huỳnh quang của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, phổ huỳnh quang kích thích tại bước sóng 320 nm của các mẫu TiO_2 pha Fe^{3+} với các nồng độ 0, 1, 4, 8, 10, 16 và 25 %mol đã được khảo sát và trình bày trên hình 3.13(b). Có thể thấy rằng cường độ huỳnh quang của các mẫu pha tạp chất Fe^{3+} với nồng độ 1 % mol và 4% mol giảm dần so với mẫu không pha tạp. Trong đó, cường độ của dải huỳnh quang liên quan đến phát xạ vùng-vùng giảm nhanh hơn. Sự giảm cường độ huỳnh quang theo nồng độ tạp chất Fe^{3+} đã được báo cáo trong một số bài báo [82, 88] và được cho là do sự giảm tốc độ tái tổ hợp của cặp $e^- - h^+$ khi hàm lượng Fe trong mẫu tăng lên. Điều đáng chú ý, khi hàm lượng Fe tăng lên đến 8 % mol và 10 % mol, phổ huỳnh quang thay đổi rõ rệt. Phổ huỳnh quang gồm một dải mạnh và rộng từ 2,4 eV đến 3,4 eV. Điều này có thể do với lượng tạp chất Fe trong mẫu cao, nhiều dạng sai hỏng mới được hình thành và chúng hoạt động như các tâm tái hợp bức xạ. Romero và các cộng sự đã quan sát thấy sự tăng cường cường độ huỳnh quang ở nồng độ tạp chất Fe cao [82] và giải thích do lượng Fe^{3+} dư hoạt động như tâm tái hợp đối với các hạt tải điện. Đối với mẫu TiO_2 pha tạp 16 %mol Fe có cấu trúc rutile, phổ PL bao gồm hai cực đại yếu nằm ở 2,83 eV và 2,98 eV. Hai đỉnh huỳnh quang này lần lượt liên quan đến sự tái hợp của các tâm F hình thành từ OVs và chuyển mức nghiêng từ $\Gamma_{1b} \rightarrow X_{1a}$ của TiO_2 rutil [1]. Mẫu TiO_2 pha tạp Fe 25 %mol không phát xạ. Điều này có thể do hàm lượng Fe quá cao, bản thân các ion Fe^{3+} đã trở thành các tâm dập tắt.

3.2.3. Tính chất quang xúc tác của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$

Việc nghiên cứu phân hủy quang xúc tác RhB dưới ánh sáng kích thích khả kiến được tiến hành nhằm đánh giá hiệu suất và cơ chế hoạt động của các chất xúc tác quang của vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu TiO_2 và TiO_2 pha tạp Fe với các nồng độ 1 % mol (TiFe1), 4 % mol (TiFe4), 8 % mol (TiFe8), 10 % mol (TiFe10), 16 % mol (TiFe16) và 25 % mol (TiFe25) được khảo sát và trình bày trên hình 3.14(a). Sau 120 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy RhB của các chất xúc tác quang TiO_2 , TiFe1, TiFe4, TiFe8, TiFe10, TiFe16 và TiFe25 lần lượt đạt 33,04%, 45,55%, 58,80%, 53,96%, 49,35%, 50,26% và 37,04%. So với TiO_2 nguyên chất, mẫu TiFe4 thể hiện hiệu suất phân hủy RhB cao hơn khoảng 1,78 lần, chứng tỏ sự cải thiện đáng kể trong khả năng quang xúc tác nhờ tạp chất Fe^{3+} . Như đã nêu ở phần trên, việc pha tạp Fe^{3+} vào cấu trúc TiO_2 góp phần tạo ra các trạng thái năng lượng mới nằm trong vùng cấm và tạo ra OV, giúp giảm độ rộng vùng cấm của chất xúc tác, mở rộng phổ hấp thụ về phía ánh sáng khả kiến. Thêm vào đó, các ion Fe^{3+} còn có thể hoạt động như các tâm bẫy bắt giữ điện tử làm giảm tốc độ tái hợp $e^- - h^+$, từ đó kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện và tăng cường hiệu quả quang xúc tác của vật liệu. Tuy nhiên, khi nồng độ Fe^{3+} tăng lên vượt quá 4 % mol, hiệu suất quang xúc tác lại giảm. Nguyên nhân chính là do sự hiện diện quá mức các ion Fe^{3+} tạo thành các tâm tái kết hợp mới, thúc đẩy quá trình tái hợp $e^- - h^+$ nhanh hơn. Hình 3.14(c) trình bày phổ hấp thụ UV-Vis của RhB trong dải 200 nm - 650 nm khi sử dụng chất xúc tác TiFe4. Các đỉnh hấp thụ giảm dần theo thời gian chiếu sáng, phản ánh sự phân hủy hiệu quả của RhB. Việc không xuất hiện các đỉnh mới trong phổ hấp thụ cho thấy không có sự hình thành của các sản phẩm trung gian độc hại, chứng minh quá trình phân hủy diễn ra một cách hoàn toàn và an toàn.



Hình 3.14. Hoạt tính quang xúc tác (a), hiệu suất phân hủy RhB (b) của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, phổ hấp thụ theo thời gian của RhB khi sử dụng mẫu 4 mol% Fe^{3+} (c).

Kết luận chương 3

Các mẫu S1, S2 và S3 không pha tạp có cấu trúc TiO₂ anatase đã được chế tạo thành công theo ba quy trình khác nhau, với các tiền chất khác nhau. Các kết quả khảo sát cho thấy: trong ba mẫu, mẫu S3 có kích thước hạt, độ rộng vùng cấm, điện trở truyền điện tích, tốc độ tái hợp cặp e⁻ - h⁺ nhỏ nhất, và có khả năng phân tách điện tích cao nhất. Khả năng quang xúc tác của mẫu S3 được xác định là cao nhất, đạt 33,04% phân hủy RhB trong 120 phút dưới ánh sáng khả kiến. Các kết quả nghiên cứu trong phần này bước đầu giúp lựa chọn được quy trình chế tạo vật liệu TiO₂ cho hiệu quả quang xúc tác tối ưu.

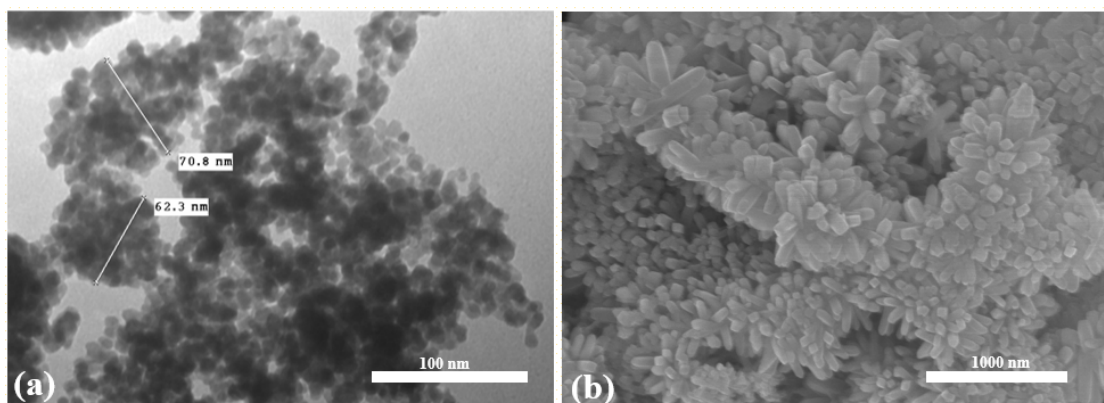
Tiền chất và quy trình chế tạo mẫu S3 đã được lựa chọn để chế tạo các hạt nano TiO₂ pha tạp chất Fe³⁺ với nồng độ thay đổi từ 0 đến 25 %mol. Điều đáng lưu ý, mặc dù không trải qua quá trình xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao nhưng cả phân tích XRD và phổ tán xạ Raman đều cho thấy tạp chất Fe³⁺ đã tăng cường quá trình chuyển pha TiO₂ từ anatase thành rutile. Phép đo phản xạ khuếch tán chỉ ra năng lượng vùng cấm quang của các mẫu TiO₂:Fe³⁺ giảm từ 3,57 xuống 3,06 eV đối với chuyển mức thẳng và từ 3,21 xuống 2,14 eV đối với chuyển mức nghiêng khi tăng nồng độ pha tạp Fe³⁺ từ 0 đến 25 %mol. Phổ huỳnh quang bao gồm các đỉnh phát xạ liên quan đến các điện tử chuyển mức vùng - vùng và trạng thái sai hỏng tồn tại trong mẫu. Tạp chất Fe³⁺ gây ảnh hưởng đáng kể đến dạng phổ huỳnh quang của các mẫu TiO₂:Fe³⁺. Như vậy, chỉ bằng cách thay đổi nồng độ tạp chất Fe³⁺, các tính chất cấu trúc và tính chất quang của vật liệu TiO₂:Fe³⁺ đã được thay đổi. Sự cải thiện đáng kể trong khả năng quang xúc tác của vật liệu TiO₂ nhờ tạp chất Fe³⁺ đã được thị hiện. Các ion tạp chất Fe³⁺ hoạt động như các tâm bẫy bắt giữ điện tử làm giảm tốc độ tái hợp e⁻ - h⁺, kéo dài thời gian sống của các hạt tải và tăng cường hiệu quả quang xúc tác của vật liệu. Các kết quả khảo sát đã chỉ ra mẫu TiO₂ pha tạp Fe³⁺ với nồng độ 4 %mol cho hiệu suất phân hủy RhB cao nhất, cao hơn mẫu TiO₂ không pha tạp khoảng 1,78 lần.

CHƯƠNG 4: TÍNH CHẤT VÀ KHẢ PHÂN HỦY CHẤT KHÁNG SINH CIP CỦA CÁC MẪU $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$

Chương này trình bày và thảo luận các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của dung môi, điều kiện chế tạo cũng như ảnh hưởng của Fe^{3+} lên hình thái học, cấu trúc tinh thể, tính chất quang, cấu trúc vùng năng lượng và khả năng quang xúc tác phân hủy CIP của các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Đặc biệt, tiềm năng kết hợp các phép tính DFT với các phương pháp thực nghiệm để thiết kế và tối ưu hóa các chất xúc tác quang hiệu quả cho quá trình phân hủy CIP đã được trình bày trong chương này.

4.1. Ảnh hưởng của dung môi và điều kiện chế tạo lên hình thái học, tính chất cấu trúc và tính chất quang của vật liệu SnO_2

4.1.1. Hình thái học và cấu trúc tinh thể của vật liệu SnO_2

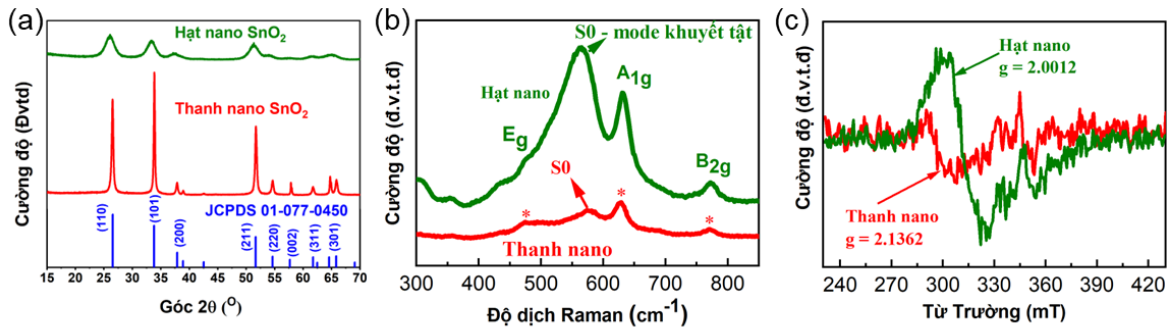


Hình 4.1. Ảnh TEM và SEM của các hạt (a) và các thanh nano SnO_2 (b).

Ảnh TEM và ảnh SEM của các hạt và thanh nano SnO_2 được trình bày trên các hình 4.1. Có thể thấy, các hạt nano SnO_2 có hình dạng không đồng đều và có xu hướng kết tụ với nhau, đường kính trung bình của các hạt nano SnO_2 xác định được khoảng 6 nm (hình 4.1(a)); các thanh nano SnO_2 mọc ra theo nhiều hướng khác nhau với đường kính trung bình khoảng 67 nm (hình 4.1(b)).

Giản đồ XRD của các hạt và thanh nano SnO_2 trình bày trong hình 4.2(a) cho thấy các mẫu chế tạo đều có cấu trúc đơn pha SnO_2 rutile (JCPDS: 01-077-0450). Tuy nhiên, cường độ và độ bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ của mẫu thanh nano mạnh và hẹp hơn đáng kể so với các hạt nano SnO_2 , thể hiện các thanh nano SnO_2 kết tinh tốt hơn nhiều so với các hạt nano SnO_2 . Các thông số hằng số mạng trung bình xác định được từ XRD của các thanh và các hạt nano SnO_2 là $a = b = 4,746 \text{ \AA}$ và $c = 3,193 \text{ \AA}$;

$a = b = 4,752 \text{ \AA}$ và $c = 3,183 \text{ \AA}$, chúng có độ sai lệch không đáng kể so với mẫu chuẩn $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ và $c = 3,188 \text{ \AA}$ (JCPDS: 01-077-0450).



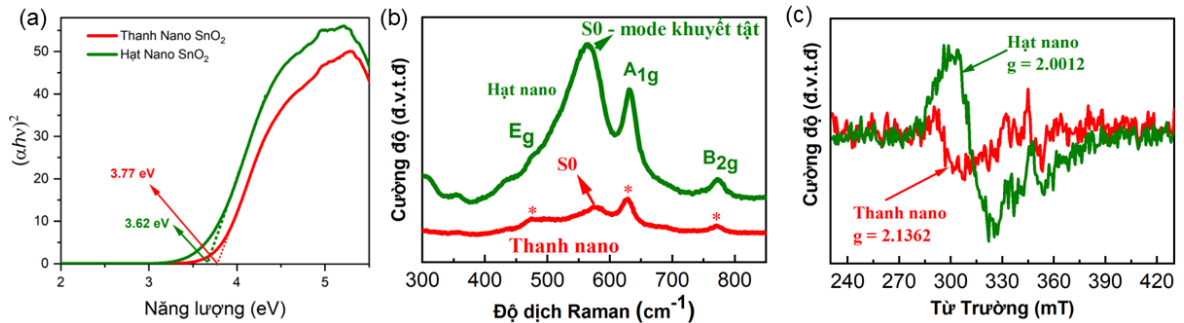
Hình 4.2. Giải độ nhiễu xạ tia X (a), phổ Raman (b) phổ EPR (c) của các thanh và các hạt nano SnO₂.

Hình 4.2(b) trình bày phổ tán xạ Raman của các thanh và các hạt nano SnO₂. Trên phổ Raman của các hạt nano SnO₂, một đỉnh phổ rộng và mạnh nhất, ký hiệu là S0, xuất hiện tại vị trí 570 cm⁻¹. Theo tìm hiểu, mode S0 biểu thị cho các sai hỏng bề mặt của vật liệu nano SnO₂ và chủ yếu liên quan đến OV_s [177]. Bên cạnh đó, các đỉnh Raman yếu hơn ở các vị trí 478,4 cm⁻¹, 628,8 cm⁻¹ và 772,2 cm⁻¹ lần lượt ứng với các mode dao động E_g, A_{1g} và B_{2g}, đặc trưng cho cấu trúc SnO₂ rutile cũng được quan sát thấy [71]. Khác so với các hạt nano SnO₂, trên phổ Raman của các thanh nano SnO₂, mode Raman có cường độ mạnh nhất lại là A_{1g}. Điều này thể hiện trong mẫu thanh nano SnO₂ có ít sai hỏng bề mặt hơn so với mẫu hạt nano SnO₂, phù hợp với kết quả phân tích XRD.

Được biết, sự tồn tại của OV_s trong vật liệu có thể được đánh giá thông qua phép đo phổ cộng hưởng thuận từ điện tử EPR [65]. Hình 4.2(c) trình bày phổ cộng hưởng thuận từ điện tử của các hạt và các thanh nano SnO₂. Phổ EPR của các hạt nano SnO₂ cho thấy một tín hiệu mạnh với giá trị $g \approx 2,0012$, tại $B = 330 \text{ mT}$, đây là tín hiệu điển hình của sự hiện diện OV_s trên bề mặt của các hạt nano SnO₂ [2]. Cường độ mạnh của tín hiệu này hiển thị số lượng lớn OV_s tồn tại trong cấu trúc hạt nano SnO₂. So với các hạt nano, phổ EPR của các thanh nano SnO₂ có cường độ tín hiệu yếu hơn đáng kể và có giá trị $g \approx 2,1362$. Kết quả khảo sát này cho thấy sự hiện diện của OV_s trong mẫu thanh nano SnO₂ ít hơn đáng kể so với mẫu hạt nano SnO₂ và có thể có sự khác biệt về bản chất của các sai hỏng chính tồn tại trong hai mẫu.

4.1.2. Tính chất quang của vật liệu SnO₂

Hình 4.3(a) trình bày đồ thị của hàm $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng photon được xác định từ phổ hấp thụ của các thanh và hạt nano SnO₂. Độ rộng vùng cấm theo chuyển mức thẳng của các hạt và thanh nano SnO₂ xác định được lần lượt là 3,62 eV và 3,77 eV. Kết quả này là hợp lý vì theo sự đánh giá của phần trên, mặc dù các thanh nano SnO₂ có kích thước tinh thể lớn hơn và có độ kết tinh tốt hơn so với các hạt nano SnO₂, nhưng số lượng OV_s tồn tại trong mẫu hạt nano SnO₂ lại được xác định là lớn hơn đáng kể so với mẫu thanh nano SnO₂. Như trình bày trong phần tổng quan, sự tồn tại của OV_s đã giúp thu hẹp độ rộng vùng cấm quang của các hạt nano SnO₂.



Hình 4.3. Đồ thị $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng photon (a), phổ huỳnh quang kích thích tại bước sóng 290 nm (b) và 350 nm (c) của các thanh và các hạt nano SnO₂.

Hình 4.3(b) trình bày phổ huỳnh quang của các hạt và thanh nano SnO₂ kích thích tại bước sóng 290 nm. Trên phổ huỳnh quang của cả hai dạng thù hình đều cho thấy sự xuất hiện của một đỉnh tại bước sóng 360 nm (3,44 eV). Đỉnh phát xạ này có năng lượng thấp hơn độ rộng vùng cấm nên nó không thể ứng với quá trình tái hợp bức xạ vùng -vùng của $e^- - h^+$. Theo công trình công bố trước, đỉnh huỳnh quang 360 nm có thể liên quan đến tái hợp bức xạ gần bờ vùng của các điện tử [101]. Trong vùng ánh sáng khả kiến, phổ huỳnh quang của các thanh nano SnO₂ xuất hiện một đỉnh huỳnh quang rộng ở khoảng 435 nm. Đỉnh huỳnh quang này được cho là liên quan đến các Sn điền kẽ [129]. Đối với các hạt nano SnO₂, tại bước sóng kích thích 290 nm, đỉnh huỳnh quang trong vùng khả kiến không được quan sát chọn vẹn. Để khắc phục, phổ huỳnh quang kích thích tại bước sóng 350 nm của các mẫu được khảo sát và trình bày trên hình 4.3(c). Trên phổ huỳnh quang của các thanh nano SnO₂ đỉnh huỳnh quang 435 nm được quan sát thấy rõ nét hơn. Đặc biệt, một đỉnh phát xạ mạnh

và rộng ở khoảng 570 nm đã được ghi nhận trên phổ huỳnh quang của các hạt nano SnO₂. Theo tìm hiểu, đỉnh phát xạ ở 570 nm có thể có nguồn gốc từ sự chuyển dời của các điện tử từ các mức donor nông của V_O⁰ đến các trạng thái bề mặt và các mức V_O⁺ [127]. Như vậy, huỳnh quang trong vùng ánh sáng khả kiến của các thanh nano SnO₂ liên quan đến các điền kẽ Sn, trong khi của các hạt nano SnO₂ lại liên quan đến các nút khuyết oxy V_O⁰ và V_O⁺. Kết quả này giúp làm rõ thêm sự khác biệt trong phổ EPR của các hạt và các thanh nano SnO₂ đã ghi nhận được ở phần trên.

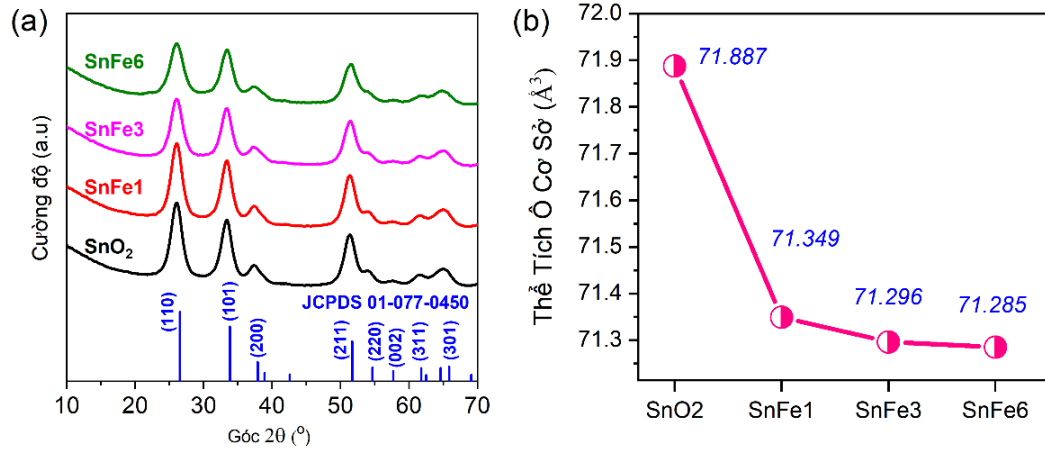
4.2. Tính chất và khả năng phân hủy CIP của các mẫu SnO₂:Fe³⁺

Căn cứ vào các kết quả nghiên cứu trình bày trong mục 4.1, kết hợp với mong cải thiện tính chất quang xúc tác của vật liệu SnO₂, quy trình chế tạo các hạt nano SnO₂ đã được lựa chọn để chế tạo các mẫu SnO₂:Fe³⁺ với các nồng độ 1 % mol (SnFe1), 3 % mol (SnFe3) và 6 % mol (SnFe6). Quy trình chế tạo mẫu được nêu chi tiết trong mục 2.2.4 của chương 2. Ảnh hưởng của nồng độ tạp chất Fe³⁺ lên các tính chất hình thái học, cấu trúc, tính chất quang và khả năng quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh CIP của các mẫu SnO₂:Fe³⁺ được phân tích và đánh giá. Đặc biệt trong phần này, các phân tích thực nghiệm đã được kết hợp với tính toán lý thuyết DFT để làm rõ cơ chế hoạt động của chất xúc tác SnO₂:Fe³⁺.

4.2.1. Nghiên cứu cấu trúc và hình thái của các mẫu SnO₂:Fe³⁺

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu SnO₂, SnFe1, SnFe3 và SnFe6 được trình bày trên hình 4.4(a). Kết quả chỉ ra rằng tất cả các mẫu chế tạo được đều là đơn pha SnO₂ rutile. Khi nồng độ tạp chất Fe³⁺ trong mẫu SnO₂:Fe³⁺ tăng, cường độ các đỉnh nhiễu xạ giảm và bán độ rộng (FWMM) của chúng tăng. Các thông số hằng số mạng của các mẫu tính toán sử dụng phần mềm Rietveld, thể tích ô cơ sở, kích thước tinh thể trung bình được trình bày trên bảng 4.1. Kết quả tính toán chỉ ra rằng khi nồng độ tạp chất Fe³⁺ tăng, các thông số hằng số mạng tương ứng cũng như thể tích ô cơ của mẫu SnO₂:Fe³⁺ giảm. Đồ thị mô tả sự phụ thuộc của thể tích ô cơ sở vào nồng độ pha tạp Fe³⁺ của các mẫu SnO₂:Fe³⁺ trình bày trên hình 4.4(b). Kết quả này chứng tỏ các ion Fe³⁺ đã được kết hợp đúng cách vào và phân bố đều trong mạng SnO₂ rutile. Trong trường bát diện, bán kính ion của Fe³⁺(0,645 Å) nhỏ hơn so với bán kính của ion Sn⁴⁺(0,69 Å), nên khi Fe³⁺ thay thế Sn⁴⁺ trong mạng SnO₂ mạng sẽ bị co lại và

thể tích ô cơ sở giảm.



Hình 4.4. Giản đồ nhiễu xạ tia X (a) và thể tích ô cơ sở (b) của các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$.

Bảng 4.1. Các thông số hằng số mạng, thể tích ô cơ sở và kích thước tinh thể trung bình của các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$.

Mẫu	Thông số hằng số mạng trung bình		Thể tích ô cơ sở (Å^3)	Góc 2 Theta	FWMM (rad)	Kích thước tinh thể trung bình (nm)
	a = b (Å)	c (Å)				
SnO ₂	4,752	3,183	71,877	26,032	1,811	4,5
SnFe1	4,736	3,181	71,349	26,047	1,935	4,2
SnFe3	4,735	3,180	71,296	26,046	2,142	3,8
SnFe6	4,735	3,179	71,285	26,156	2,349	3,5

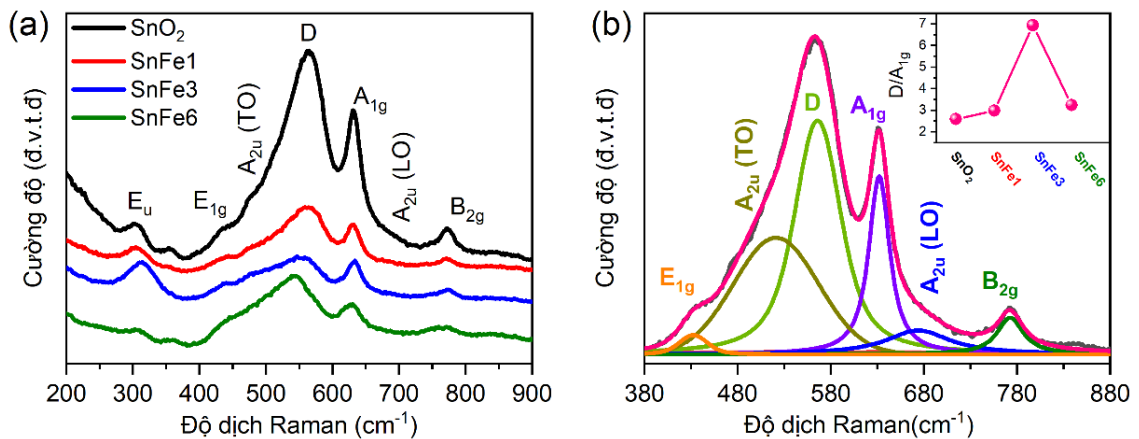
Ở đây, phổ Raman cũng được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc và các sai hỏng trong vật liệu. Theo phân tích lý thuyết nhóm tại điểm Γ của vùng Brillouin cho thấy biểu diễn tối giản của dao động quang học đối với SnO₂ rutile biểu thị [134]:

$$\Gamma_{opt} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + A_{2u} + 2B_u + 3E_u \quad (13)$$

trong đó, các mode B_{1g} , B_{2g} , A_{1g} (dao động trong mặt phẳng vuông góc với trục c) và E_g (dao động theo phương của trục c) là hoạt động Raman; các mode A_{2u} và E_u (cả nguyên tử Sn và O đều dao động trong mặt phẳng vuông góc với trục c) là hoạt động hồng ngoại (IR); A_{2g} và B_{1u} (dao động của các nguyên tử Sn và O dọc theo trục c) là mode âm, không hoạt động cả Raman và hồng ngoại; A_{2g} và E_u là các mode âm.

Hình 4.5(a) trình bày phổ Raman của các mẫu SnO₂ pha tạp chất Fe^{3+} với các nồng độ khác nhau. Trên phổ Raman của mẫu không pha tạp thấy sự xuất hiện của

các đỉnh Raman ở $304,2\text{ cm}^{-1}$, $358,2\text{ cm}^{-1}$, $434,5\text{ cm}^{-1}$, $476,3\text{ cm}^{-1}$, $563,5\text{ cm}^{-1}$, $631,5\text{ cm}^{-1}$, $680,2\text{ cm}^{-1}$ và $773,6\text{ cm}^{-1}$. Các đỉnh Raman ở $434,5\text{ cm}^{-1}$, $631,5\text{ cm}^{-1}$ và $773,6\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các mode dao động đặc trưng E_{1g} , A_{1g} , và B_{2g} của liên kết Sn-O theo các hướng khác nhau trong mạng tinh thể SnO_2 [134]. Các đỉnh Raman ở $304,2\text{ cm}^{-1}$, $476,3\text{ cm}^{-1}$ và $680,2\text{ cm}^{-1}$ lần lượt ứng với các mode dao động E_u , A_{2u} (TO), và A_{2u} (LO). Được biết, các mode Raman câm, các mode IR và các mode không hoạt động quang có thể chuyển đổi thành các mode hoạt động Raman do hiệu ứng kích thước và sự hiện diện của OV. Sự có mặt của OV gây ra sự sai lệch so với cấu trúc tinh thể lý tưởng, góp phần tạo ra sự mất trật tự mạng tinh thể của mẫu chế tạo. Sự mất trật tự này có thể gây ra sự tán xạ phonon và sự mở rộng các mode Raman do các biến đổi về năng lượng phonon và động lượng từ mạng tinh thể mất trật tự [11]. Đỉnh Raman mạnh S0 xuất hiện ở $563,5\text{ cm}^{-1}$ liên quan đến OV trên bề mặt SnO_2 [83]. Đỉnh Raman ở $358,2\text{ cm}^{-1}$ đã được quan sát thấy trong các mẫu có kích thước nano 3-5 nm và không thấy xuất hiện trong các mẫu tinh thể nano SnO_2 có kích thước lớn hơn. Sự xuất hiện của đỉnh này được cho là do sự nhiễu loạn của quy tắc lựa chọn Raman do giảm kích thước hạt xuống còn vài nanomet, cũng như nồng độ cao của OV và rối loạn mạng tinh thể [180].

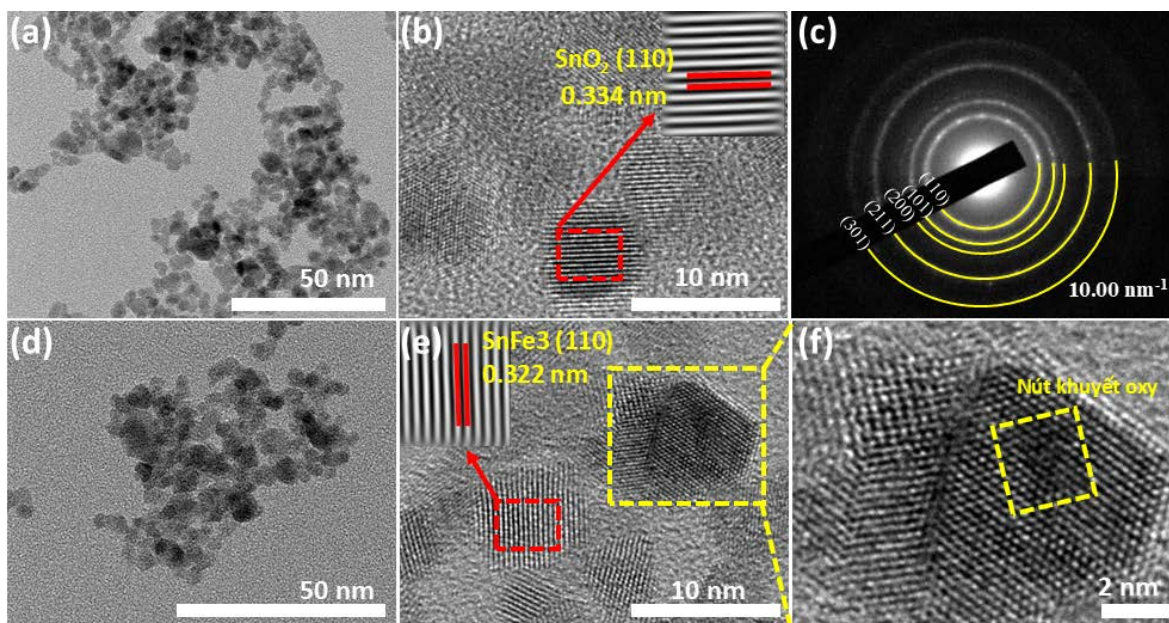


Hình 4.5. Phổ Raman của các mẫu SnO_2 , SnFe1 , SnFe3 và SnFe6 (a), phổ Raman phân tách của mẫu SnO_2 (b).

Khi nồng độ tạp chất Fe trong mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ tăng, cường độ của các đỉnh Raman giảm và mở rộng. Hiện tượng này do việc thay thế các ion Sn^{4+} bởi các ion Fe^{3+} trong mạng SnO_2 gây ra ứng suất mạng do sự khác biệt về bán kính ion giữa

chúng. Ứng suất này phá vỡ cấu trúc đồng nhất của mạng tinh thể, làm thay đổi khoảng cách giữa các nguyên tử và ảnh hưởng đến các dao động phonon. Thêm vào đó, các rỗ loạn bề mặt, mạng tinh thể, kết hợp với OV_s trong các tinh thể nano đã tạo ra các gián đoạn cục bộ trong mạng tinh thể. Phonon, hay các dao động mạng lượng tử khi di chuyển qua các gián đoạn này bị phân tán và giới hạn trong vùng lân cận của các rỗ loạn bề mặt và ranh giới tinh thể. Sự phân tán này làm thay đổi động lượng và năng lượng của phonon, dẫn đến sự dịch chuyển các vectơ sóng, gây ra sự lan truyền năng lượng và động lượng phonon, khiến các mode Raman bị mở rộng [134].

Phổ Raman của mẫu SnO₂ không pha tạp sau khi được phân tích chi tiết bằng phương pháp phân tách phổ được trình bày trên hình 4.5(b). Như đã biết, mode S₀ liên quan đến OV_s, trong khi mode A_{1g} lại đại diện cho sự kết tinh của các tinh thể SnO₂. Để ước tính tỷ lệ OV_s có mặt trong mỗi mẫu, tỷ lệ diện tích của đỉnh S₀ so với đỉnh A_{1g} đã được xác định và trình bày trong hình phụ của hình 4.5(b). Kết quả chỉ ra rằng khi nồng độ tạp chất tăng từ 0 đến 3 % mol, tỷ lệ diện tích của các đỉnh S₀/A_{1g} tăng, tuy nhiên khi nồng độ tạp chất tăng lên 6%, tỷ lệ này lại giảm xuống. Điều này cho thấy lượng tạp chất Fe³⁺ 3 % mol là tối ưu để tạo ra số lượng OV_s lớn nhất trong mạng tinh thể SnO₂:Fe³⁺. Với mẫu pha tạp nồng độ 6 % mol, mật độ các ion Fe³⁺ trong mạng tăng và chúng có thể tập hợp hoặc kết cụm lại với nhau, khiến sự tương tác với các nguyên tử oxy giảm và giảm sự hình thành OV_s [102].



Hình 4.6. Ảnh TEM (a), HRTEM (b) và SAED (c) của mẫu SnO₂; ảnh TEM (d), HRTEM (e) và ảnh HRTEM phóng to (f) của mẫu SnFe₃.

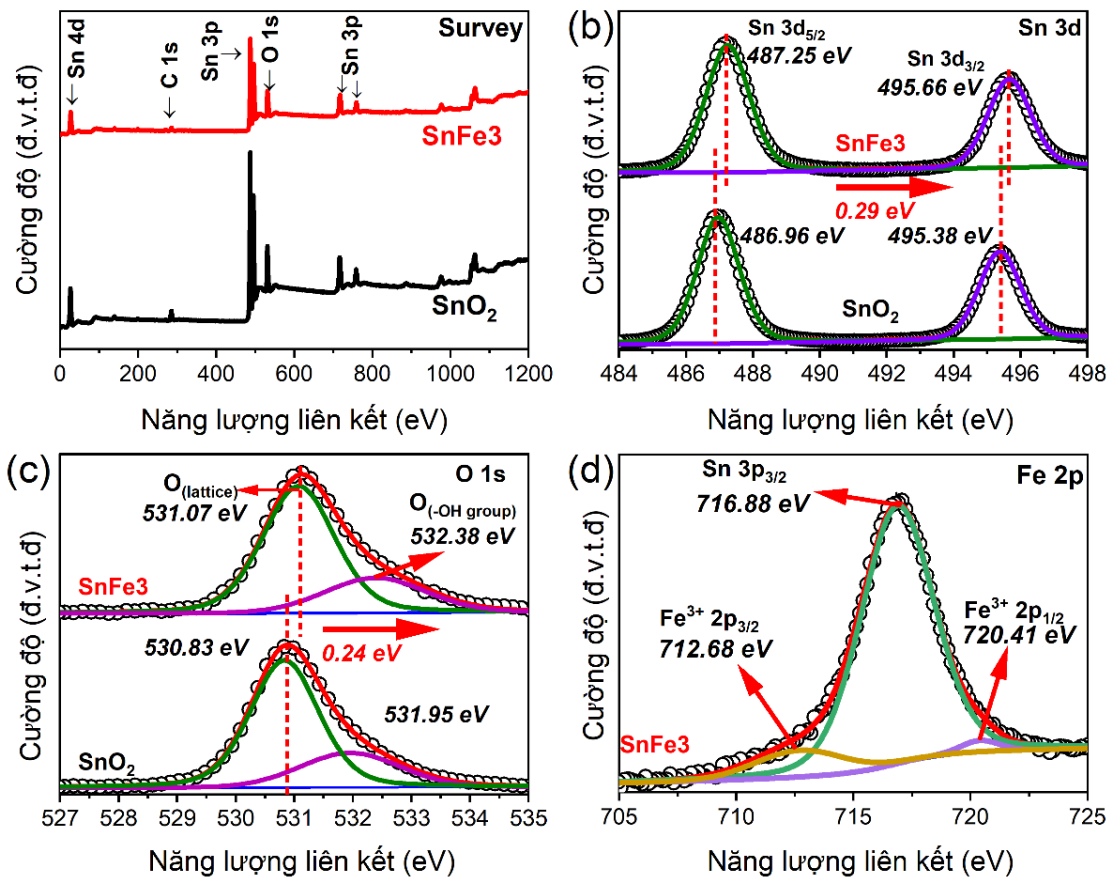
Hình 4.6(a) và hình 4.6(d) lần lượt trình bày ảnh TEM của các hạt nano SnO₂ và SnFe₃. Các hình ảnh này cho thấy các hạt nano SnO₂ có hình dạng không đều. Sử dụng phần mềm phân tích hình ảnh Image, kích thước trung bình của các hạt nano xác định được trong mẫu SnO₂ bằng 6,0 nm và mẫu SnFe₃ bằng 3,7 nm, phù hợp với kích thước tinh thể trung bình được xác định từ số liệu XRD. Ảnh HRTEM của mẫu SnO₂ hiển thị trong hình 4.6(b), cho thấy rõ các vân tinh thể với khoảng cách giữa các vân bằng 0,334 nm, phù hợp với khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng (110) của SnO₂. Phân tích ảnh HRTEM của SnFe₃ xác định được khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng (110) của SnO₂ giảm xuống còn 0,322 nm (hình 4.8(e)). Sự giảm này thể hiện rõ việc pha tạp chất Fe³⁺ làm giảm các thông số hằng số mạng của SnO₂:Fe³⁺. Các hình ảnh nhiễu xạ điện tử vùng (SAED), được mô tả trong hình 4.6(c), bao gồm các vòng nhiễu xạ với bán kính lần lượt là 0,334, 0,274, 0,192 và 0,165 nm tương ứng với các khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể của các mặt (110), (101), (200), (211) và (301). Các kết quả này hoàn toàn khớp với các vị trí đỉnh được xác định trong phân tích XRD. Đặc biệt, trên hình 4.6(e) chỉ ra một khu vực có sự hỗn loạn đáng chú ý trên bề mặt của các hạt nano SnFe₃, được đánh dấu bởi ô vẽ từ các đường nét đứt màu vàng. Để quan sát được rõ hơn, hình 4.6(f) đưa ra hình ảnh phóng

to hơn của khu vực này. Như vậy, sự có mặt của các ion tạp chất Fe^{3+} trong mẫu SnFe_3 đã tạo ra rối loạn mạng tinh thể là OV's trên bề mặt mẫu SnFe_3 .

Để xác định thành phần và các trạng thái oxy hóa của các nguyên tố hóa học, phổ XPS của các mẫu SnO_2 và SnFe_3 được khảo sát và trình bày trên hình 4.7(a). Kết quả cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố Sn và O trong các mẫu. Tuy nhiên, nguyên tố Fe chưa được phát hiện rõ trong phổ khảo sát của mẫu SnFe_3 . Điều này có thể do hàm lượng Fe trong mẫu SnFe_3 nhỏ nên các tín hiệu liên quan đến nguyên tố Fe yếu. Thêm vào đó, có thể các nguyên tố Sn và Fe ở các mức năng lượng liên kết rất gần nhau nên các đỉnh XPS của Fe có thể bị che khuất bởi các đỉnh XPS lớn mạnh của nguyên tố Sn. Mặc dù vậy nhưng sự có mặt của tạp chất Fe^{3+} đã khiến cường độ XPS của mẫu SnFe_3 yếu hơn đáng kể so với mẫu SnO_2 .

Phổ XPS phân giải cao của Sn 3d của các mẫu SnO_2 và SnFe_3 được trình bày trong hình 4.7(b). Phổ Sn 3d của mẫu SnO_2 bao gồm hai đỉnh ở các năng lượng liên kết 486,96 và 495,38 eV lần lượt ứng với các trạng thái phân tách spin quỹ đạo $\text{Sn}^{4+} 3d_{5/2}$ và $\text{Sn}^{4+} 3d_{3/2}$ [137]. So với mẫu SnO_2 , các đỉnh XPS tương ứng của mẫu SnFe_3 dịch chuyển về phía năng lượng liên kết cao hơn khoảng 0,29 eV. Điều này cho thấy mật độ đám mây điện tử xung quanh nguyên tử Sn giảm đi do sự có mặt của các ion Fe^{3+} trong mạng tinh thể. Kết quả này có thể do bán kính ion của Fe^{3+} nhỏ hơn Sn^{4+} nên Fe^{3+} có khả năng hút điện tử mạnh hơn Sn^{4+} . Khi Fe^{3+} thay thế Sn^{4+} hoặc nằm trong vị trí điền kẽ trong mạng tinh thể SnO_2 , Fe^{3+} sẽ hút điện tử từ các ion lân cận, bao gồm cả Sn^{4+} , khiến mật độ đám mây điện tử xung quanh Sn giảm.

Phổ XPS phân giải cao phân tách của O 1s trong mẫu SnO_2 và SnFe_3 được trình bày trên hình 4.7(c). Phổ O 1s của mẫu SnO_2 bao gồm hai đỉnh ở các năng lượng liên kết 530,83 eV và 531,95 eV. Hai đỉnh này lần lượt liên quan đến O^{2-} trong mạng tinh thể và các nhóm -OH trên bề mặt vật liệu [121]. So với mẫu SnO_2 , đỉnh XPS ứng với O^{2-} trong mạng tinh thể của mẫu SnFe_3 dịch về phía năng lượng liên kết cao hơn khoảng 0,24 eV. Kết quả này chỉ ra rằng mật độ đám mây điện tử xung quanh O giảm, khi có mặt tạp chất Fe^{3+} trong mẫu SnFe_3 .

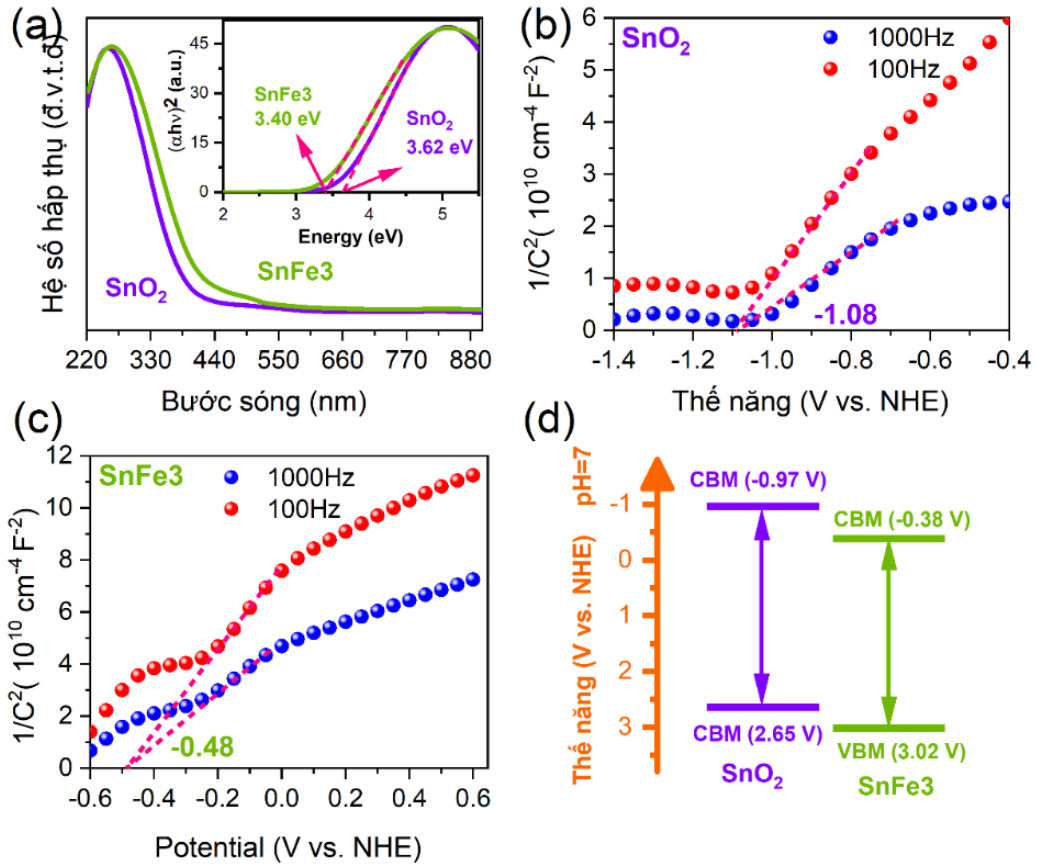


Hình 4.7. Phổ XPS tổng quát (a), phổ XPS phân giải cao của Sn 3d (b), O 1s(c) của các mẫu SnO₂, SnFe₃ và nguyên tố Fe 2p (d) của mẫu SnFe₃.

Phổ XPS phân tách của Fe 2p trong mẫu SnFe₃ trình bày trên hình 4.9(d) cho thấy sự xuất hiện của ba đỉnh ở các năng lượng liên kết 712,68 eV, 716,88 eV và 720,41 eV. Đỉnh có cường độ lớn nhất ở 716,88 eV được xác định ứng với trạng thái Sn⁴⁺ 3p_{3/2}. Hai đỉnh yếu còn lại ở 712,68 eV và 720,41 eV lần lượt tương ứng với các trạng thái Fe³⁺ 2p_{3/2} và Fe³⁺ 2p_{1/2} [159]. Điều này chứng tỏ các ion Fe³⁺ đã thay thế thành công vào các vị trí của các ion Sn⁴⁺ trong mạng tinh thể SnO₂.

4.2.2. Tính chất quang và quang điện của các mẫu SnO₂:Fe³⁺

Hình 4.8(a) trình bày phổ UV-Vis DRS của mẫu SnO₂ và SnFe₃. So với mẫu SnO₂, bờ hấp thụ của mẫu SnFe₃ dịch về phía năng lượng thấp hơn. Độ rộng vùng cấm quang ứng với chuyển mức thẳng của các mẫu SnO₂ và SnFe₃ lần lượt xác định được bằng 3,62 eV và 3,40 eV (hình nhỏ trong hình 4.8(a)).



Hình 4.8. Phổ UV-Vis DRS của SnO₂ và SnFe₃ (a), biểu đồ Mott-Schottky của SnO₂ (c) và SnFe₃ (b), cấu trúc vùng của SnO₂ và SnFe₃ (d).

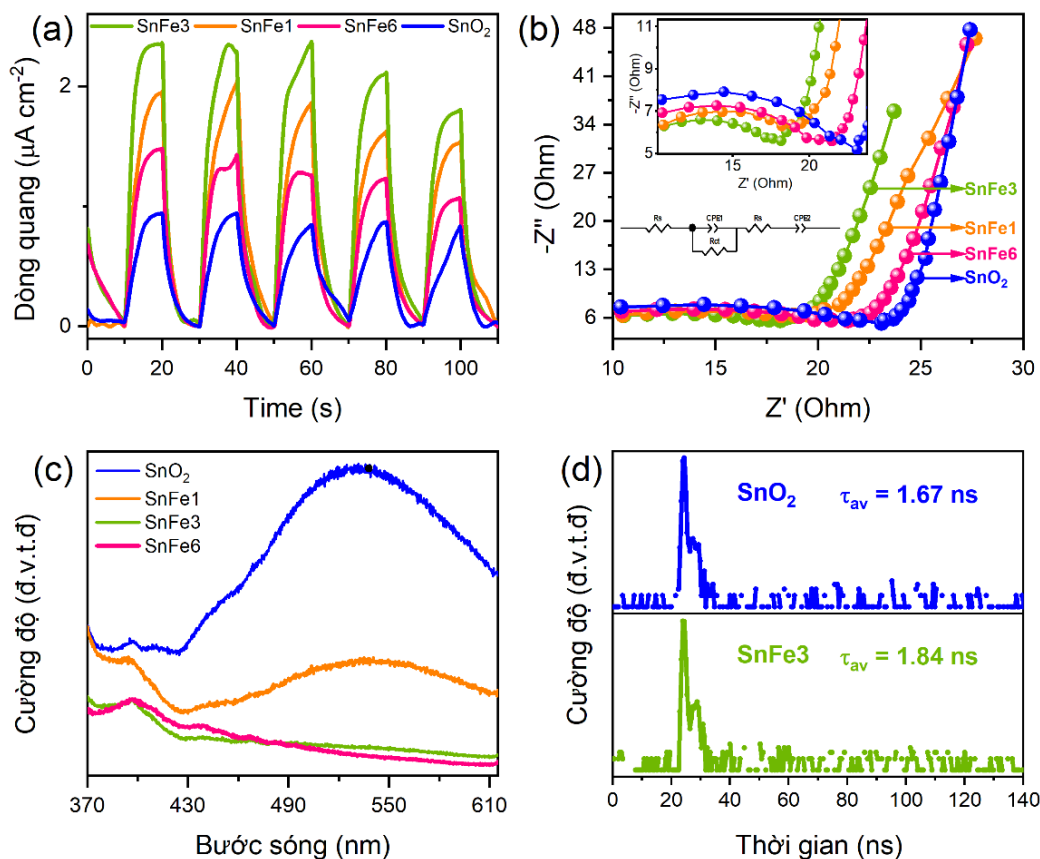
Để xác định thế vùng phẳng (E_{fb}) của các mẫu SnO₂ và SnFe₃, phân tích Mott-Schottky được thực hiện ở các tần số 100 và 1000 Hz như trình bày trên hình 4.8(b-c). Độ dốc dương của các đồ thị này xác nhận SnO₂ và SnFe₃ là các chất bán dẫn loại n [122]. Phương trình Mott-schottky được biểu diễn như sau [22]:

$$C^{-2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_d A^2} (V_a - V_{fb} - \frac{kT}{e}) \quad (14)$$

trong đó C là điện dung của vùng điện tích không gian, ϵ và ϵ_0 là hằng số điện môi của bán dẫn và chân không, V_a và V_{fb} là thế đặt vào và thế vùng phẳng. N_d , A và k lần lượt là mật độ donor, diện tích vùng không gian và hằng số Boltzman.

Từ độ dốc của đồ thị Mott-schottky, thế vùng phẳng của SnO₂ và SnFe₃ được xác định lần lượt bằng -1,08 V và -0,48 V (so với điện cực hydro chuẩn, NHE, tại pH = 7). Với bán dẫn loại n, thế vùng dẫn thường cao hơn thế vùng phẳng khoảng 0,1 V. Nên thế vùng dẫn E_{CB} của SnO₂ và SnFe₃ được xác định lần lượt là -0,97 V và -0,38 V. Sử dụng công thức $E_g = E_{VB} - E_{CB}$ với các giá trị E_g được xác định ở trên, thế vùng

hóa trị (E_{VB}) của SnO_2 và SnFe_3 tính được lần lượt bằng 2,65 V và 3,02 V. Hình 4.8(d) mô tả cấu trúc vùng của SnO_2 và SnFe_3 . Mẫu SnFe_3 có vùng hóa trị dương hơn, nên khả năng tăng cường tạo ra các gốc $\bullet\text{OH}$ để phân hủy CIP của mẫu cao hơn.



Hình 4.9. Đồ thị mật độ dòng quang điện theo thời gian (a), đồ thị Nyquist (b), phổ huỳnh quang kích thích tại 270 nm của các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ (c), phổ huỳnh quang phân giải thời gian của SnO_2 và SnFe_3 (d).

Để đánh giá khả năng phân tách điện tích và tái hợp $e^- - h^+$ dưới ánh sáng, mật độ dòng quang điện của các mẫu SnO_2 , SnFe_1 , SnFe_3 và SnFe_6 được khảo sát với chu kỳ bật tắt ánh sáng kích thích tuần hoàn $T = 10$ s. Kết quả hiển thị trên hình 4.9(a) cho thấy sự có mặt của tạp chất Fe^{3+} khiến mật độ dòng quang điện của SnO_2 tăng đáng kể, thể hiện sự phân tách điện tích hiệu quả bởi các tâm bẫy Fe^{3+} . Mật độ dòng quang điện của mẫu SnO_2 pha tạp 3% mol Fe^{3+} đạt giá trị lớn nhất khoảng 2,3 $\mu\text{A/cm}^2$. So với mẫu SnFe_3 , mật độ dòng quang điện của mẫu SnFe_6 nhỏ hơn. Điều này có thể do nồng độ tạp Fe^{3+} cao có thể đóng vai trò như các tâm tái hợp, thúc đẩy quá trình tái hợp của các cặp $e^- - h^+$ quang sinh.

Để nghiên cứu sâu hơn các đặc tính quang điện và khả năng truyền điện tích tại mặt tiếp xúc giữa chất quang xúc tác với dung dịch, phổ điện hóa trở kháng EIS đã được khảo sát. Hình 4.9(b) trình bày các đồ thị Nyquist được suy ra từ dữ liệu EIS cho tất cả các mẫu. Đồ thị Nyquist là một công cụ hữu hiệu trong việc đánh giá các đặc tính dẫn điện của vật liệu, đặc biệt là khả năng truyền điện tích tại mặt tiếp xúc giữa vật liệu và dung dịch điện ly [44]. Giá trị trở kháng truyền điện tích R_{ct} được suy ra từ đường kính cung của vòng bán nguyệt. Có thể thấy, đường kính cung của tất cả các mẫu SnO₂ pha tạp chất Fe³⁺ đều nhỏ hơn đáng kể so với của SnO₂, chứng tỏ khả năng truyền điện tích tốt hơn của chúng tại mặt tiếp xúc giữa chất quang xúc tác với dung dịch. Trong mô hình mạch tương đương và sử dụng phần mềm Zview để fit đường cong Nyquist, các giá trị R_{ct} tính được cho SnO₂, SnFe1, SnFe3 và SnFe6 lần lượt bằng 75, 56, 28, 19 và 44 Ω. Như vậy, R_{ct} của mẫu SnFe3 là nhỏ nhất, chỉ bằng 19 Ω. Điều này cho thấy khả năng phân tách điện tích và truyền điện tích vượt trội tại mặt tiếp xúc giữa chất quang xúc tác SnFe3 với dung dịch so với các mẫu còn lại.

Để đánh giá sự tái hợp của các cặp e⁻ - h⁺, phổ huỳnh quang của các mẫu chế tạo được khảo sát và trình bày trên hình 4.9(c). Kết quả cho thấy cường độ huỳnh quang của mẫu SnFe3 là thấp nhất, thể hiện sự tái hợp của các cặp e⁻ - h⁺ giảm. Việc pha tạp chất Fe³⁺ vào SnO₂ tạo ra các mức năng lượng trung gian trong vùng cấm của vật liệu. Các mức năng lượng này giống như các tâm bắt giữ điện tử và ngăn chặn quá trình tái hợp nhanh giữa e⁻ - h⁺. Điều này không chỉ làm giảm cường độ huỳnh quang mà còn kéo dài thời gian sống của các điện tử, từ đó tăng cường hiệu quả phân tách điện tích. Để xác định thời gian sống của các điện tử, phổ huỳnh quang phân giải theo thời gian (TRPL) đã được thực hiện và trình bày trên hình 4.9(d). Sử dụng công thức $I(t) = A_1e^{(-t/\tau_1)} + A_2e^{(-t/\tau_2)}$ đường cong phân giải đã được mô phỏng, trong đó A₁, A₂ là các hệ số tỷ lệ tương ứng với tỷ lệ các điện tử có thời gian sống τ_1 và τ_2 . Các tham số mô phỏng xác định được từ phổ huỳnh quang phân giải thời gian của mẫu SnO₂ là $\tau_1 = 0,3804$ ns, A₁ = 95,27 %, $\tau_2 = 4,3914$ ns, A₂ = 4,73 % và của mẫu SnFe3 là $\tau_1 = 0,3876$ ns, A₁ = 90,36 %, $\tau_2 = 3,1483$ ns, A₂ = 9,64 %. Thời gian sống trung bình (τ_{ave}) của các điện tử của được xác định theo công thức [83]:

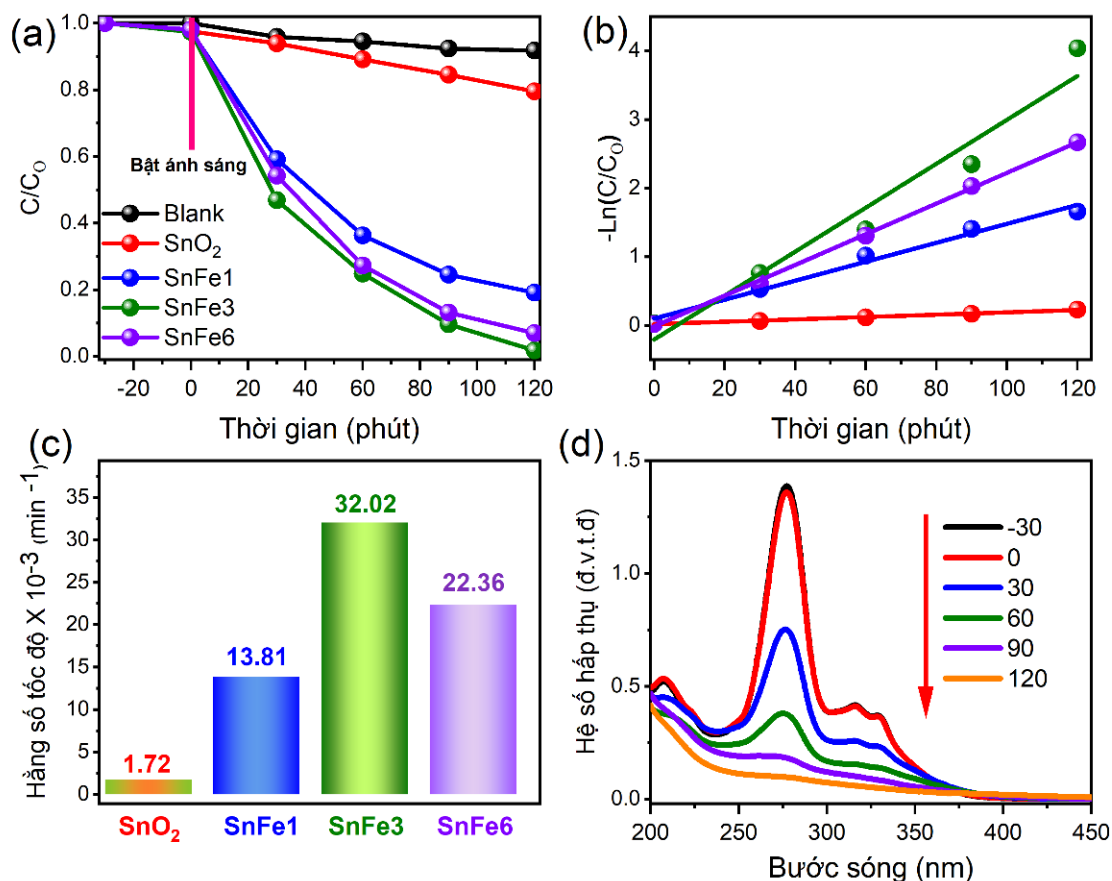
$$\tau_{ave} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (15)$$

Thời gian sống trung bình của các điện tử trong mẫu SnFe3 và SnO₂ lần lượt bằng 1,84 ns và 1,67 ns. Thời gian sống của các điện tử trong mẫu SnFe3 lớn hơn so với mẫu SnO₂ chỉ ra rằng tạp chất Fe³⁺ giúp cải thiện quá trình truyền điện tích và làm giảm quá trình tái hợp e⁻ - h⁺.

Như vậy, tất cả các kết quả phân tích mật độ dòng quang điện, EIS, huỳnh quang và TRPL đều chứng tỏ tạp chất Fe³⁺ không chỉ cải thiện phân tách điện tử hiệu quả mà còn tăng cường khả năng truyền điện tích trong mạng tinh thể SnO₂, giúp vật liệu có tiềm năng cao hơn trong ứng dụng làm vật liệu quang xúc tác.

4.2.3. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu SnO₂:Fe³⁺

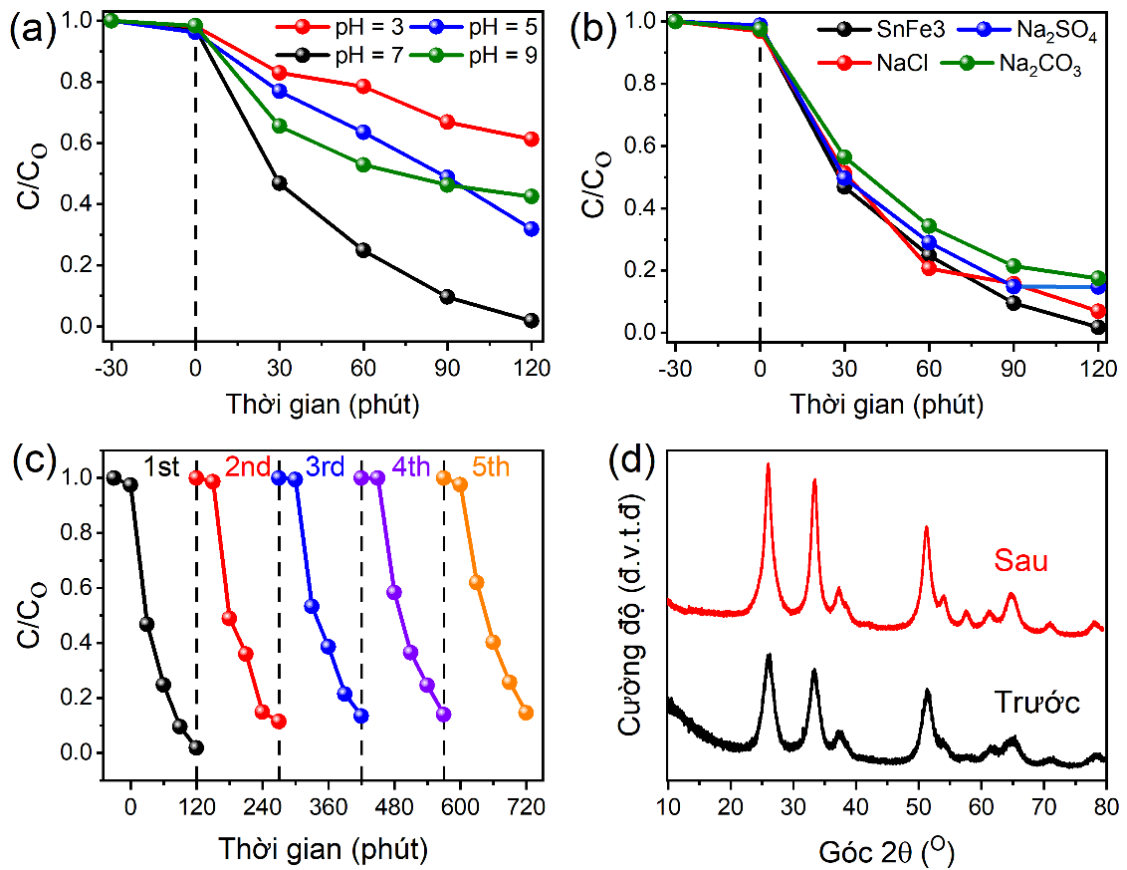
Hiệu suất quang xúc tác của các mẫu SnO₂:Fe³⁺ được đánh giá qua việc phân hủy chất kháng sinh CIP dưới ánh sáng UV, ở pH = 7 và nhiệt độ 25 °C. Kết quả trình bày trên hình 4.10(a) cho thấy khi không có chất xúc tác, quá trình phân hủy CIP hầu như không xảy ra, việc loại bỏ CIP không đáng kể. Khi sử dụng SnO₂ làm chất xúc tác, hiệu suất phân hủy CIP chỉ đạt 20,49% sau 120 phút. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy CIP của các mẫu SnO₂:Fe³⁺ được cải thiện rõ rệt. Hiệu suất phân hủy của các mẫu SnFe1, SnFe6 và SnFe3 lần lượt đạt 80,94%, 93,05% và 98,23%. Trong số các mẫu, SnFe3 cho hiệu suất phân hủy CIP cao nhất, lên đến 98,23%. Đáng chú ý, so với mẫu SnFe3, hiệu suất phân hủy CIP của mẫu SnFe6 giảm. Điều này cho thấy việc pha tạp với nồng độ cao có thể dẫn đến sự hình thành các tâm tái hợp, làm giảm hiệu suất phân hủy CIP. Từ kết quả thực nghiệm thu được trên hình 4.10(a), hằng số tốc độ phản ứng k của từng mẫu được xác định dựa vào biểu thức: $\ln \frac{C_0}{C_t} = kt$, với C₀, C_t và t lần lượt biểu diễn nồng độ CIP ban đầu, nồng độ CIP tại thời điểm t, thời điểm phản ứng. Hình 4.10(b) trình bày đồ thị $-\ln(C/C_0)$ vào thời gian chiếu sáng của các mẫu SnO₂:Fe³⁺, hằng số tốc độ phản ứng k của từng mẫu được xác định từ độ dốc của đường hồi quy tuyến tính. Hằng số tốc độ xác định được cho các mẫu SnO₂, SnFe1, SnFe3 và SnFe6 lần lượt là $1,72 \times 10^{-3}$, $13,81 \times 10^{-3}$, $32,02 \times 10^{-3}$ và $22,36 \times 10^{-3}$ (phút⁻¹) (hình 4.10(c)). Trong số các mẫu, SnFe3 có hằng số tốc độ phản ứng cao nhất, cao hơn mẫu SnO₂ khoảng 18,6 lần.



Hình 4.10. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy CIP (a), đồ thị $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian (b), hằng số tốc độ k của các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ (c), phổ UV-Vis của dung dịch CIP trong quá trình phân hủy khi dùng chất xúc tác SnFe_3 (d).

Hình 4.10(d) trình bày phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch CIP trong quá trình phân hủy CIP của mẫu SnFe_3 . Trong 120 phút chiếu sáng, cường độ đỉnh hấp thụ CIP ở 272 nm giảm mạnh, thể hiện khả năng quang xúc tác vượt trội của mẫu SnFe_3 .

Trong phần này, ảnh hưởng của độ pH cũng như của các anion phổ biến trong môi trường tự nhiên như Cl^- , SO_4^{2-} và CO_3^{2-} đến quá trình phân hủy CIP của chất xúc tác quang SnFe_3 đã được khảo sát và đánh giá. Hiệu suất phân hủy CIP của chất xúc tác quang SnFe_3 ở các pH bằng 3, 5, 7 và 9 được trình bày trên hình 4.11(a). Sau 120 phút, hiệu suất phân hủy CIP ở các pH bằng 3, 5, 7 và 9 của chất xúc tác SnFe_3 xác định được bằng 38,74%, 68,13%, 98,23% và 57,54%. Có thể thấy môi trường trung tính, pH = 7 là điều kiện tối ưu để SnFe_3 phân hủy CIP, thể hiện khả năng ứng dụng thực tế tốt của chất quang xúc tác này.



Hình 4.11. Sự phân hủy CIP ở các độ pH (a), các anion (b) khác nhau của SnFe₃, độ bền (c) và giản đồ XRD (d) của SnFe₃ trước và sau 5 lần tái sử dụng.

Sự phụ thuộc của tốc độ phân hủy vào độ pH có thể liên quan đến các tương tác tĩnh điện giữa các phân tử CIP và bề mặt của các hạt nano SnFe₃. Do cấu trúc hóa học CIP có khả năng proton hóa và khử proton. CIP chứa một nhóm axit carboxylic (pKa₁ = 6,1) và nhóm amin trong vòng piperazine (pKa₂ = 8,7) nên nó tạo ra nhiều dạng ion khác nhau phụ thuộc vào độ pH [110]. Cụ thể, CIP chủ yếu ở trạng thái cation được proton hóa (CIP⁺) với pH < 6,1, ở trạng thái trung tính (CIP⁰) với pH = 6,1 ÷ 8,6 và ở trạng thái anion (CIP⁻) với pH > 8,6 [15]. Điểm tích điện bằng không (PZC) của SnFe₃ được xác định ở pH = 6,5. Điều này cho thấy bề mặt của SnFe₃ mang điện tích dương ở các giá trị pH < 6,5 và mang điện tích âm ở các giá trị pH > 6,5. Sự chênh lệch điện tích này dẫn đến hiện tượng đẩy tĩnh điện giữa CIP mang điện tích âm và bề mặt SnFe₃ mang điện tích âm tại pH cao, cũng như giữa CIP mang điện tích dương và bề mặt SnFe₃ mang điện tích dương tại pH thấp, cản trở các tương tác quang xúc tác và làm giảm hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP (hình 4.12).

pH	3.0	5.0	6.5	7.0	9.0	
Điện tích bề mặt của chất xúc tác	+ + + + + + + + +			0	- - - - - - - - -	
Trạng thái CIP	CIP ³⁺ CIP ²⁺ CIP ⁺			Zwitterionic/ Neutral	CIP ⁻	
Tương tác tĩnh điện	← ⊕ ⊕ →			● ●	← ⊖ ⊖ →	

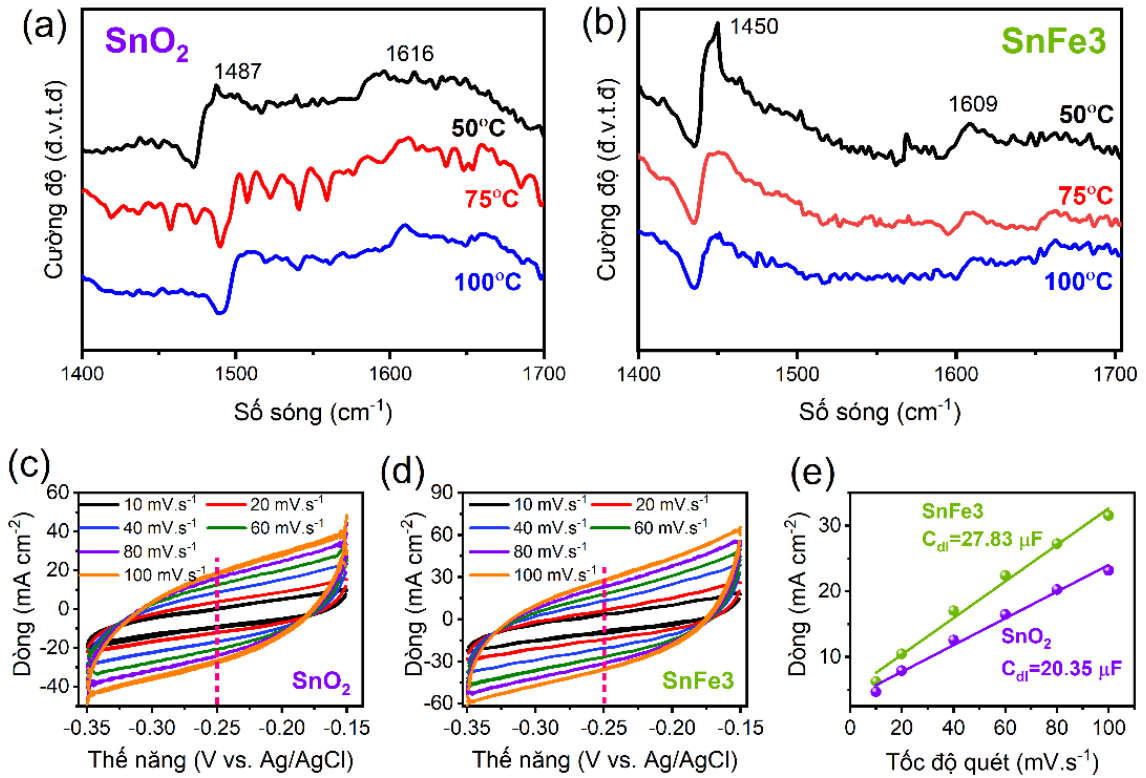
Hình 4.12. Sự tương tác của phân tử CIP với bề mặt SnFe₃ ở các độ pH khác nhau.

Hình 4.11(b) cho thấy sự có mặt của các anion Cl⁻, SO₄²⁻ và CO₃²⁻ có ảnh hưởng không đáng kể đến quá trình phân hủy CIP của chất xúc tác SnFe₃. Sau 120 phút chiếu sáng, sự có mặt của các anion SO₄²⁻ và CO₃²⁻ lần lượt làm giảm nhẹ hiệu suất phân hủy CIP xuống còn 85,3% và 82,49%. Sự giảm này có thể do các anion phản ứng với các gốc •OH, tạo thành các sản phẩm trung gian bởi các phản ứng [140]:



Khả năng tái sử dụng của chất xúc tác quang là yếu tố quan trọng để đánh giá độ ổn định trong quá trình quang phân hủy CIP. Để đánh giá điều này, sau mỗi lần thực hiện phản ứng quang xúc tác, mẫu SnFe₃ đã được thu hồi và tái sử dụng, lặp lại qua năm chu kỳ phân hủy CIP. Hình 4.11(c) cho thấy hiệu suất phân hủy CIP của SnFe₃ ở chu kỳ thứ năm vẫn đạt 85,32%, giảm 12,91 % chu kỳ đầu tiên. Điều này cho thấy mẫu quang xúc tác SnFe₃ khá ổn định. Sự suy giảm hiệu suất phân hủy CIP qua 5 chu kỳ liên tiếp cho thấy sự mất các tâm hoạt tính, có khả năng là do sự giảm các OV. Để kiểm tra, giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu SnFe₃ sau năm chu kỳ tái sử dụng được khảo sát. Kết quả trình bày trên hình 4.11(d) cho thấy sau 5 chu kỳ tái sử dụng, tuy vị trí các đỉnh nhiễu xạ của mẫu vẫn khá tương đồng nhưng cường độ của chúng lại tăng lên so với mẫu ban đầu. Kích thước tinh thể trung bình xác định được từ giản đồ XRD của mẫu SnFe₃ sau năm chu kỳ tái sử dụng xác định được bằng 5,41 nm, lớn hơn so với mẫu SnFe₃ ban đầu (3,8 nm). Kết quả này có thể do trong quá trình phản ứng, lọc và ủ nhiệt, sự kết tinh trong cấu trúc tinh thể của vật liệu đã được cải thiện nên lượng OV trong mẫu giảm.

4.2.4. Các tâm hoạt tính



Hình 4.13. Phổ Py-FTIR (a,b), các chu trình CV (c,d), đồ thị dòng điện theo tốc độ quét (e) của các mẫu SnO₂ và SnFe₃.

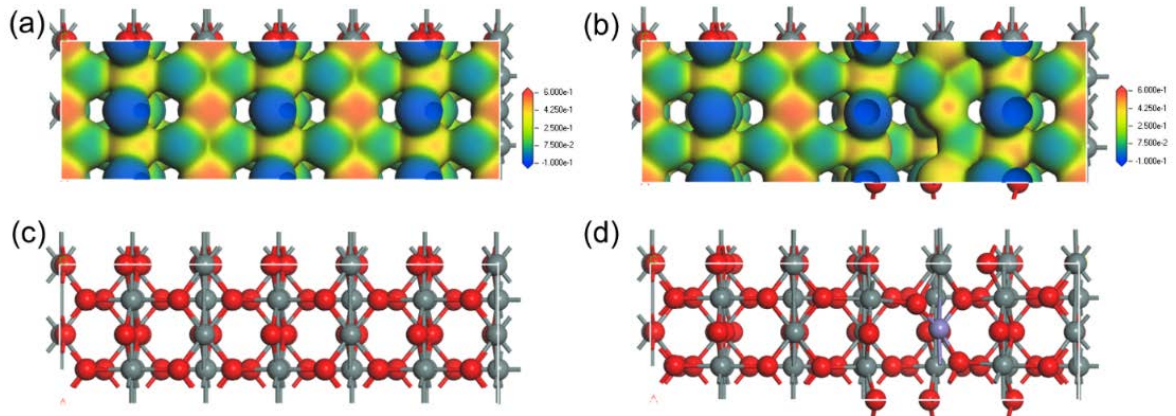
Được biết các tâm hoạt tính trên bề mặt chất xúc tác cải thiện hiệu suất xúc tác, nên việc chỉ ra sự tồn tại của tâm hoạt tính này sẽ giúp có được những hiểu biết sâu sắc về cơ chế xúc tác [66]. Ở đây, phổ hấp thụ pyridine (Py-FTIR) được sử dụng để khảo sát các tâm hoạt tính axit Lewis trên các mẫu SnO₂ và SnFe₃ [164]. Trên phổ Py-FTIR của mẫu SnO₂ quan sát thấy sự xuất hiện của hai đỉnh ở 1487 cm⁻¹ và 1610 cm⁻¹ (hình 4.14(a)). Các đỉnh này là kết quả của sự tương tác giữa pyridine với các tâm hoạt tính axit Lewis, bao gồm các ion Sn⁴⁺ và OVs [45]. Khi nhiệt độ tăng từ 50°C lên 100°C, cường độ của các đỉnh hấp phụ pyridine có sự giảm nhẹ, điều này chứng minh sự ổn định của các tâm hoạt tính axit Lewis. Các kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây [45]. Ở 50 °C, so với mẫu SnO₂, các đỉnh hấp phụ pyridine của mẫu SnFe₃ có cường độ lớn hơn (hình 4.14(b)). Kết quả này thể hiện tạp chất Fe³⁺ trong mạng tinh thể SnO₂ đóng vai trò như một tâm hoạt tính, thúc đẩy sự hấp phụ và kích hoạt CIP, đồng thời cải thiện khả năng phân tách các hạt tải quang

sinh trong mẫu SnFe3 [85]. Tương tự như mẫu SnO₂, các đỉnh hấp phụ đặc trưng của pyridine trên SnFe3 cũng giảm nhẹ khi nhiệt độ thí nghiệm tăng.

Để định lượng các tâm hoạt tính, điện dung lớp kép điện hóa của các mẫu SnO₂ và SnFe3 được đánh giá bằng cách sử dụng phép đo điện hóa CV ở các tốc độ quét khác nhau [9], như trình bày trên hình 4.14(c,d). Điện dung lớp kép được xác định bằng các thí nghiệm quét thế tuần hoàn CV trong vùng thế không Faradaic là khoảng điện thế mà không xảy ra phản ứng oxi hóa - khử tại bề mặt điện cực, ở các tốc độ quét thế 10, 20, 40, 60, 80 và 100 mV.s⁻¹. Với mỗi tốc độ quét khác nhau, giá trị dòng điện trung bình (i_{tb}) tại một điện thế cố định trong vùng thế không Faradic được xác định theo công thức: $i_{tb} = (i_{thuận} + i_{ngược})/2$, trong đó $i_{thuận}$ là dòng điện xác định từ đồ thị CV khi quét thế thuận, $i_{ngược}$ là dòng điện xác định từ đồ thị CV khi quét thế ngược. Lập đồ thị tương quan giữa i_{tb} theo tốc độ quét, điện dung C_{dl} được tính toán từ độ dốc của đường hồi quy tuyến tính (hình 4.14(e)). Giá trị C_{dl} của mẫu SnO₂ bằng 20,35 $\mu\text{F cm}^2$, trong khi của mẫu SnFe3 bằng 27,83 $\mu\text{F cm}^2$. Giá trị C_{dl} của mẫu SnFe3 lớn hơn so với của mẫu SnO₂ thể hiện mật độ của các tâm hoạt tính trên SnFe3 cao hơn, dẫn đến hiệu suất phân hủy quang CIP của SnFe3 lớn hơn [53].

Trong tính toán DFT, mật độ điện tử, là một biểu diễn ba chiều của các điểm mà mật độ điện tích không đổi, cung cấp hình ảnh trực quan rõ ràng về hình dạng và sự phân bố của các đám mây điện tử trong vật liệu [120]. Thế tĩnh điện tại một điểm bất kỳ trong không gian được định nghĩa là thế năng mà điện tích dương đó có được ở vị trí đó. Thế năng này được tính bằng tổng các tương tác tĩnh điện giữa điện tích dương đó với tất cả các điện tử và hạt nhân trong hệ. Do đó, hình ảnh điện thế tĩnh điện trên các mặt phẳng mật độ điện tích mang lại cái nhìn trực quan có giá trị về phản ứng hóa học và các tâm hoạt tính. Các hình ảnh này đóng vai trò quan trọng trong việc xác định các vùng bên trong phân tử dễ bị tác động bởi nucleophile (ESP thấp) hoặc electrophile (ESP cao), giúp nâng cao hiểu biết về phản ứng phân tử. Điện thế tĩnh điện trên các mặt phẳng mật độ điện tích của SnO₂ và SnO₂:Fe³⁺ được mô tả trong hình 4.15. Các hình ảnh chứng minh rằng ở các vị trí tạp chất Fe xảy ra sự phân bố lại điện tử. Điện tử truyền từ nguyên tử Sn⁴⁺ sang Fe³⁺, dẫn đến các vùng suy giảm điện tử trong mẫu SnO₂:Fe³⁺. Do đó, các vị trí Fe³⁺ này có nhiều khả năng đóng vai

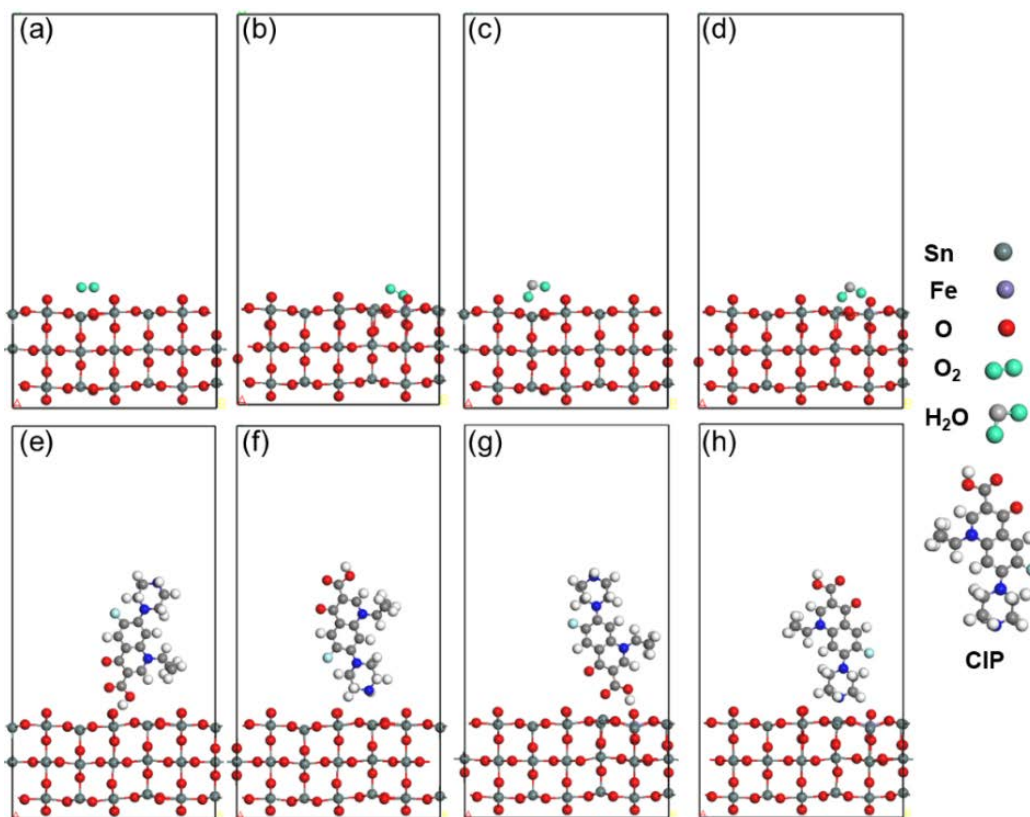
trò là các tâm hoạt tính cho quá trình quang phân hủy CIP trong $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$.



Hình 4.14. Thế năng tĩnh điện trên mặt (110) đẳng mật độ điện tử (a,b), hình chiếu từ trên xuống (c,d) của SnO_2 và $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Màu đỏ: giàu điện tử, màu xanh: nghèo điện tử. Màu nguyên tố, O: đỏ, Sn: xám, Fe: tím. Giá trị bề mặt đẳng bằng 0,02.

Để nghiên cứu sâu hơn, các tính toán DFT đã được thực hiện để kiểm tra sự hấp phụ và hoạt hóa các phân tử O_2 , H_2O và CIP trên các tâm hoạt tính axit Lewis trên bề mặt của SnO_2 và $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Trong các tính toán này, mặt (110) của tất cả các mẫu được lựa chọn sử dụng vì mặt này chiếm ưu thế về năng lượng và ổn định. Trên mặt (110), năng lượng hấp phụ (E_{ads}) của O_2 đối với mẫu SnO_2 và $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ xác định được lần lượt bằng 0,28 và -3,60 eV, như thể hiện trên hình 4.16(a,b); E_{ads} của H_2O đối với mẫu SnO_2 và SnO_2 pha tạp Fe xác định được lần lượt bằng -0,46 eV và -1,60 eV (hình 4.16(c,d)). Các kết quả này chỉ ra rằng OV's trên bề mặt làm tăng đáng kể sự hấp phụ và hoạt hóa các phân tử O_2 và H_2O . Sự tương tác của các phân tử CIP với các bề mặt này cũng được khám phá, đặc biệt là tập trung vào sự phân bố điện tử khác biệt trong nhóm C=O (axit carboxylic) và vòng piperazine của phân tử CIP, điều này ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của chúng [132]. Khả năng hấp phụ các phân tử CIP trên mặt (110) của các mẫu SnO_2 và $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ cũng được khảo sát. Phân tích đặc biệt tập trung vào sự tương tác điện tử khác biệt giữa các nhóm chức trong phân tử CIP bao gồm nhóm C=O (axit carboxylic) và vòng piperazine [132]. Năng lượng hấp phụ cho vòng piperazine và nhóm C=O được xác định lần lượt là -1,31 eV và -1,43 eV đối với $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ (hình 4.16(g,h)), là -0,36 eV và -0,53 eV đối với SnO_2 (hình 4.16(e,f)). Có thể thấy, năng lượng hấp phụ cho vòng piperazine và nhóm C=O của mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ thấp hơn đáng kể so với các giá trị tương ứng của mẫu SnO_2 . Kết

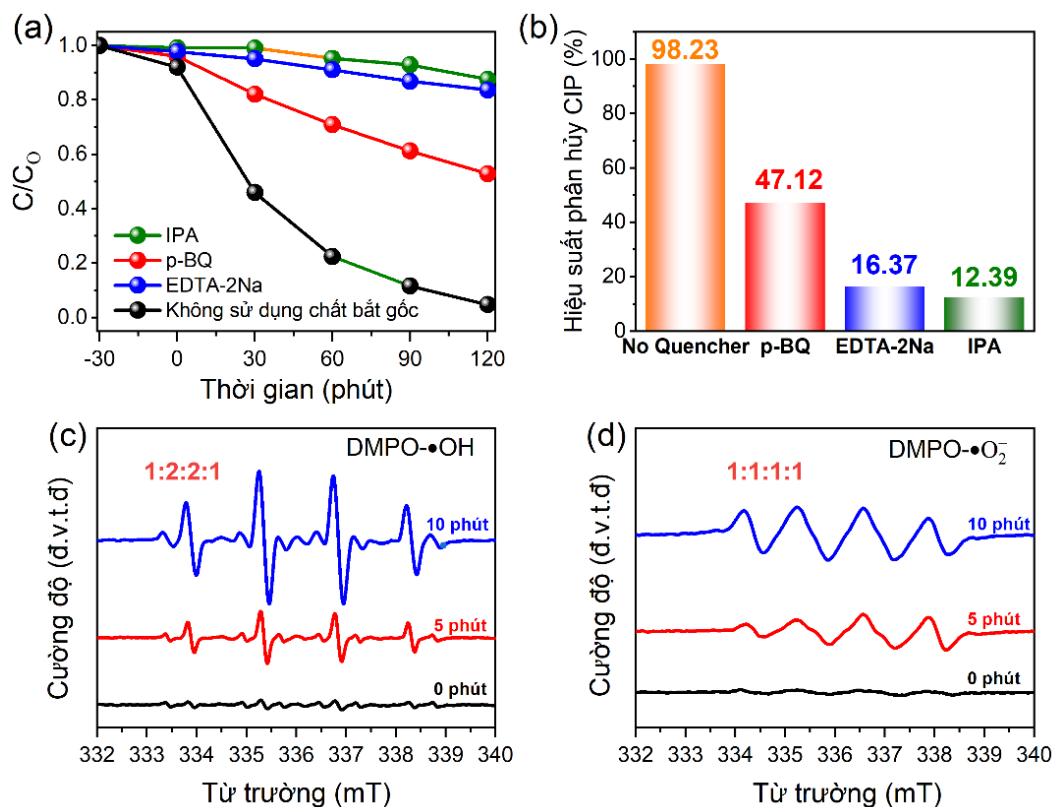
qua này chứng minh rằng các phân tử O_2 , H_2O và CIP được hấp thụ và kích hoạt hiệu quả bởi OV's và các tâm hoạt tính axit Lewis trên bề mặt mẫu $SnO_2:Fe^{3+}$.



Hình 4.15. Hình chiếu ngang trên mặt (110) của mô hình tối ưu hóa hấp phụ của: phân tử O_2 (a,b), phân tử H_2O (c,d), nhóm $C=O$ (e,g), vòng piperazine (f, h) trong phân tử CIP trên các tâm hoạt tính axit Lewis đối với SnO_2 và $SnO_2:Fe^{3+}$.

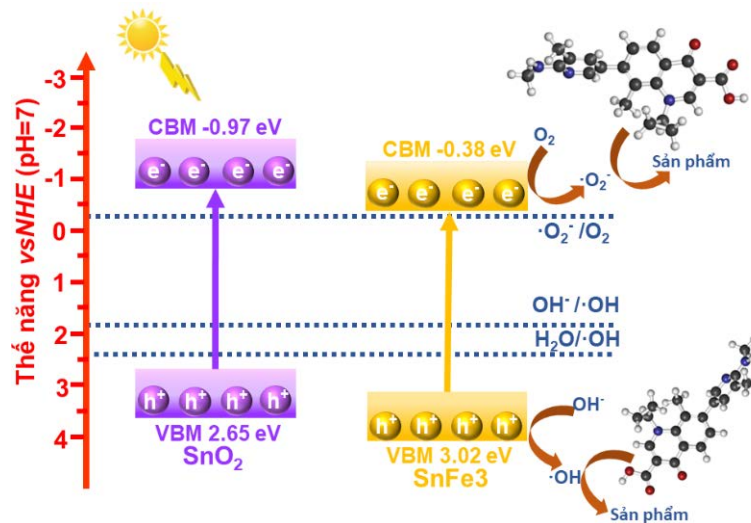
4.2.5. Cơ chế quang xúc tác phân hủy chất kháng sinh CIP

Để xác định các gốc tự do tham gia vào quá trình quang xúc tác phân hủy CIP, các thí nghiệm bẫy gốc tự do $\bullet OH$, h^+ và $\bullet O_2^-$ đã được thực hiện [95]. Trong các thí nghiệm, axit ethylenđiamin tetraacetic (EDTA-2Na), iso-propanol (IPA), và benzoquinone (BQ) lần lượt được sử dụng làm chất bẫy để chọn lọc bắt giữ các gốc h^+ , $\bullet OH$, và $\bullet O_2^-$ [13]. Kết quả phân hủy CIP của $SnFe_3$ khi có mặt các chất bẫy trình bày trên hình 4.17(a) cho thấy: trong 120 phút chiếu ánh sáng UV, hiệu suất phân hủy CIP đạt 98,23% khi không sử dụng các chất bẫy gốc tự do. Tuy nhiên, khi bổ sung p-BQ, EDTA-2Na, và IPA, hiệu suất phân hủy giảm mạnh xuống còn 47,12%, 16,37%, và 12,39%, tương ứng (hình 4.17(b)). Điều này thể hiện cả 3 gốc tự do trên đều hoạt động trong quá trình phân hủy CIP, trong đó $\bullet OH$ là tác nhân chính.



Hình 4.16. Thí nghiệm bắt gốc tự do (a), hiệu suất phân hủy CIP (b), phổ ESR phân tán trong nước đối với DMPO-•OH (c) và DMPO-•O₂⁻ (d) của mẫu SnFe₃.

Để xác định thêm, 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) được sử dụng kết hợp với kỹ thuật cộng hưởng spin điện tử (ESR) để bắt giữ và phân tích các gốc tự do •OH và •O₂⁻ [130]. Hình 4.17(c,d) trình bày phổ ESR phân tán trong nước đối với DMPO-•OH và DMPO-•O₂⁻ sau các khoảng thời gian chiếu sáng khác nhau. Trên hình 4.17(c), bốn đỉnh ESR với tỉ lệ cường độ 1:2:2:1 được quan sát thấy, đặc trưng cho tương tác giữa DMPO với gốc tự do •OH [130]. Trên hình 4.17(d), bốn đỉnh ESR với tỉ lệ cường độ 1:1:1:1 được quan sát thấy, đặc trưng cho tương tác giữa DMPO với gốc tự do •O₂⁻ [169]. Có thể thấy, cường độ của đỉnh trên mỗi đường phổ ESR tương ứng đối với DMPO-•OH và DMPO-•O₂⁻ đều tăng dần theo khoảng thời gian chiếu sáng, xác nhận rằng SnFe₃ thúc đẩy sự tạo thành gốc •OH và •O₂⁻ trong quá trình quang phân hủy CIP. Tuy nhiên, tín hiệu đặc trưng cho tương tác giữa DMPO với gốc tự do •O₂⁻ yếu hơn so với tín hiệu của gốc •OH, phù hợp với kết quả từ các thí nghiệm bắt gốc tự do. Như vậy, tất cả các thí nghiệm đều xác nhận rằng gốc •OH là tác nhân hoạt động chính trong quá trình phân hủy chất kháng sinh CIP.



Hình 4.17. Cơ chế phân hủy CIP của SnFe3 dưới ánh sáng UV.

Dựa trên các kết quả phân tích của các phần trên, cơ chế phân hủy CIP của mẫu SnFe3 dưới ánh sáng UV được đề xuất và hiển thị trên hình 4.18. Trước tiên, các phân tử O_2 và H_2O bị bắt bởi OV, trong khi các phân tử CIP liên kết và được hoạt hóa bởi các tâm hoạt tính axit Lewis trên bề mặt SnFe3. Trong quá trình phản ứng quang xúc tác, dưới sự kích thích của ánh sáng UV, các điện tử trong vùng hóa trị của SnFe3 được kích thích lên vùng dẫn, tạo ra các lỗ trống trong vùng hóa trị. Tiếp theo, các điện tử trong vùng dẫn tương tác với phân tử O_2 để tạo thành các gốc tự do $\bullet O_2^-$. Phản ứng này xảy ra nhờ thế năng vùng dẫn của SnFe3 âm hơn so với thế oxy hóa khử của cặp $O_2/\bullet O_2^-$ (-0,33 eV) [125]. Tiếp theo, các gốc tự do $\bullet O_2^-$ oxy hóa trực tiếp kháng sinh CIP. Đồng thời, các lỗ trống trong vùng hóa trị có thể oxy hóa trực tiếp các phân tử CIP đã hấp phụ thành các phân tử nhỏ hơn. Ngoài ra, các lỗ trống này cũng phản ứng với các phân tử H_2O hoặc ion OH^- có trong nước để tạo thành các gốc $\bullet OH$, do thế năng vùng hóa trị của SnFe3 là 3,02 eV dương hơn so với thế oxy hóa khử của cặp $H_2O/\bullet OH$ (2,32 eV so với NHE) và $OH^-/\bullet OH$ (1,99 eV so với NHE) [125]. Cuối cùng, các phân tử CIP bị phân hủy thành các phân tử nhỏ hơn như CO_2 và H_2O thông qua tác động kết hợp của các gốc tự do h^+ , $\bullet O_2^-$, và $\bullet OH$, hoàn thành quá trình phản ứng quang xúc tác. So với các mẫu khác, trên bề mặt của mẫu SnFe3 có mật độ các tâm hoạt tính axit Lewis và nồng độ OV lớn hơn, nên hiệu suất phân hủy quang xúc tác tốt hơn.

Kết luận chương 4

Chương 4 đã đạt được mục tiêu nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện chế tạo và nồng độ tạp Fe^{3+} đến đặc trưng cấu trúc, tính chất quang và hiệu suất xúc tác quang của SnO_2 .

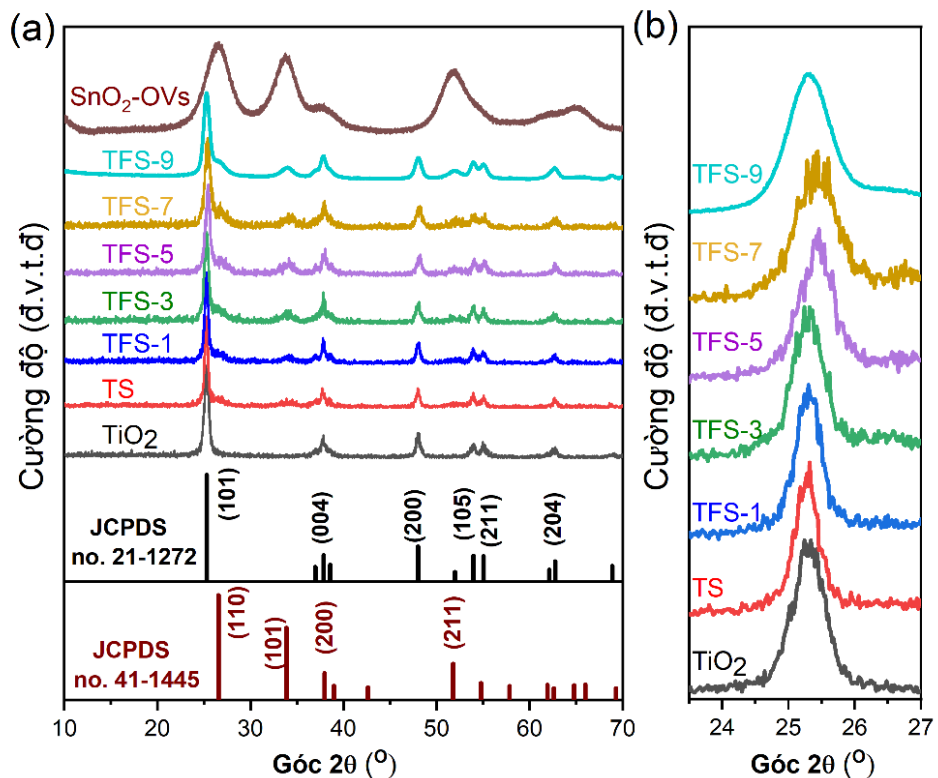
1. Bằng phương pháp thủy nhiệt, các thanh nano và hạt nano SnO_2 đã được chế tạo thành công. Trong đó, hạt nano SnO_2 có kích thước nhỏ ~ 6 nm, đồng thời chứa mật độ khuyết tật oxy nhiều hơn so với thanh nano. Phân tích Raman và EPR đã khẳng định sự khác biệt này.
2. Trên cơ sở điều kiện chế tạo hạt nano SnO_2 , các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ với nồng độ tạp từ 0–6 %mol đã được tổng hợp, có kích thước 3–6 nm, tạo diện tích bề mặt lớn thuận lợi cho phản ứng quang xúc tác. Phân tích Raman, XPS, HRTEM và EPR cho thấy sự hình thành OV_s trên bề mặt các mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, đồng thời chứng minh vai trò kết hợp của Fe^{3+} và OV_s trong điều chỉnh tính chất điện tử.
3. Hoạt tính quang xúc tác của SnO_2 được tăng cường đáng kể nhờ pha tạp Fe^{3+} . Mẫu SnFe_3 cho hiệu suất phân hủy CIP cao nhất (98,23% sau 120 phút), cao hơn 18,6 lần so với SnO_2 không pha tạp. Sự cải thiện này xuất phát từ: (i) các mức năng lượng trung gian do Fe^{3+} tạo ra gần đáy vùng dẫn, (ii) các tâm hoạt tính axit Lewis giúp hấp phụ và hoạt hóa CIP, và (iii) sự tham gia của OV_s trong quá trình hấp phụ, hoạt hóa O_2 và hạn chế tái hợp $e^- - h^+$.
4. Kết quả nghiên cứu đồng thời nhấn mạnh triển vọng kết hợp thực nghiệm với tính toán DFT để giải thích cơ chế quang xúc tác của vật liệu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ trong phân hủy quang xúc tác các chất ô nhiễm hữu cơ, đặc biệt là kháng sinh CIP.

Chương 5: TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA CÁC CHUYỂN TIẾP DỊ THỂ $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ VÀ $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Chương này trình bày và thảo luận các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ tạp chất Fe^{3+} cũng như hàm lượng $\text{g-C}_3\text{N}_4$ lên các tính chất cấu trúc, tính chất hấp thụ và khả năng quang xúc tác dưới sự kích thích của ánh sáng khả kiến của hai chuyển tiếp dị thể S-scheme $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Cơ chế truyền điện tích S-scheme của từng chuyển tiếp dị thể xây dựng từ các kết quả thực nghiệm và phép tính DFT được trình bày trong chương này.

5.1. Chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$

5.1.1 Các tính chất đặc trưng của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$



Hình 5.1. Giản đồ XRD của các mẫu TiO_2 , $\text{SnO}_2\text{-Ovs}$, TS và TFS-X (a), đỉnh nhiễu xạ ứng với mặt (101) của các mẫu TiO_2 và TFS-X.

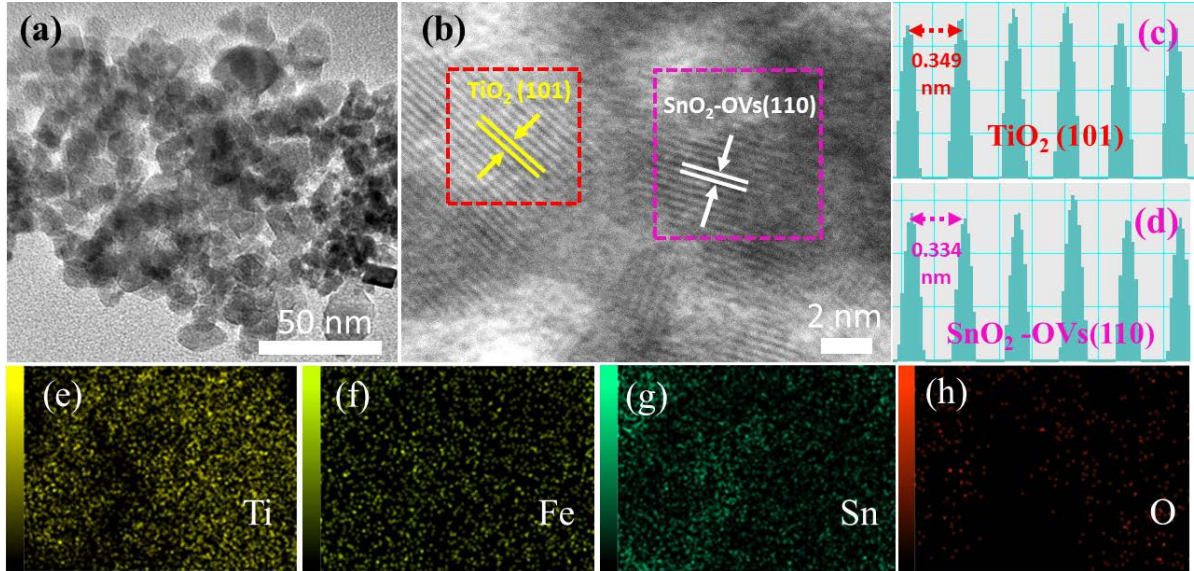
Hình 5.1 trình bày giản đồ XRD của các mẫu TS, TFS-1, TFS-3, TFS-5, TFS-7 và TFS-9. Trên hình này, các đường nhiễu xạ của các mẫu đơn chất TiO_2 , $\text{SnO}_2\text{-OVs}$, các vạch nhiễu xạ của SnO_2 rutile theo thẻ chuẩn JCPDS: 41-1445 và của TiO_2 anatase theo thẻ JCPDS: 21-1272 cũng được đưa vào để so sánh [128, 158].

Bảng 5.1. Thông số hằng số mạng, kích thước tinh thể trung bình và độ rộng vùng cấm của các mẫu tổng hợp.

Mẫu	TiO ₂			SnO ₂ -OVs			E _g (eV)
	Thông số hằng số mạng (Å)		Kích thước tinh thể trung bình (nm)	Thông số hằng số mạng (Å)		Kích thước tinh thể trung bình (nm)	
	a = b	c		a = b	c		
TiO ₂	3,790	9,527	11,6	–	–	–	2,96
SnO ₂	–	–	–	4,756	3,196	3,4	3,40
TS	3,789	9,509	16,6	4,659	3,246	3,3	3,03
TFS-1	3,789	9,510	17,8	4,747	3,224	3,3	2,98
TFS-3	3,792	9,522	13,0	4,761	3,176	4,8	2,31
TFS-5	3,794	9,515	11,3	4,834	3,325	2,6	2,26
TFS-7	3,790	9,528	11,4	4,734	3,160	5,6	2,22
TFS-9	3,786	9,507	11,1	4,732	3,182	4,18	2,47

Trên giản đồ XRD của các mẫu TFS-X chỉ thấy sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha TiO₂ anatase và SnO₂ rutile. Trong đó, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của TiO₂ anatase có cường độ lớn hơn đáng kể so với đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của SnO₂ rutile. Điều thú vị, mặc dù với cùng một tỷ lệ mol đầu vào (Sn⁴⁺/Ti⁴⁺ = 1/10), nhưng khi nồng độ tạp chất Fe³⁺ tăng, cường độ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha SnO₂ tăng. Điều này chứng tỏ, tỷ lệ hàm lượng thành phần pha SnO₂ trong các mẫu TFS-X tăng theo sự tăng của nồng độ Fe³⁺. Thêm vào đó, đỉnh nhiễu xạ ứng với mặt (101) của pha TiO₂ anatase có sự dịch nhẹ và mở rộng về phía góc 2θ lớn hơn khi nồng độ Fe³⁺ trong mẫu tăng (hình 5.1b). Sự dịch chuyển này có thể liên quan đến sự tạo thành chuyển tiếp dị thể TiO₂:Fe³⁺/SnO₂-OVs và ảnh hưởng của đỉnh nhiễu xạ ứng với mặt (110) SnO₂ rutile ở ngay sát bên cạnh. Từ giản đồ XRD, các thông số hằng số hằng số mạng, kích thước tinh thể trung bình của các mẫu đã được tính toán cho từng pha và trình bày trên bảng 5.1. Có thể thấy kích thước tinh thể trung bình của TiO₂ (~12 nm) gấp khoảng 3 lần của SnO₂-OVs (~ 4 nm), nên các hạt nano SnO₂-

OVs dễ dàng phân bố đều trên bề mặt hạt nano TiO_2 , giúp thúc đẩy sự hình thành các chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ -OVs. Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu TFS-X giảm nhẹ khi nồng độ tạp chất Fe^{3+} trong mẫu tăng.

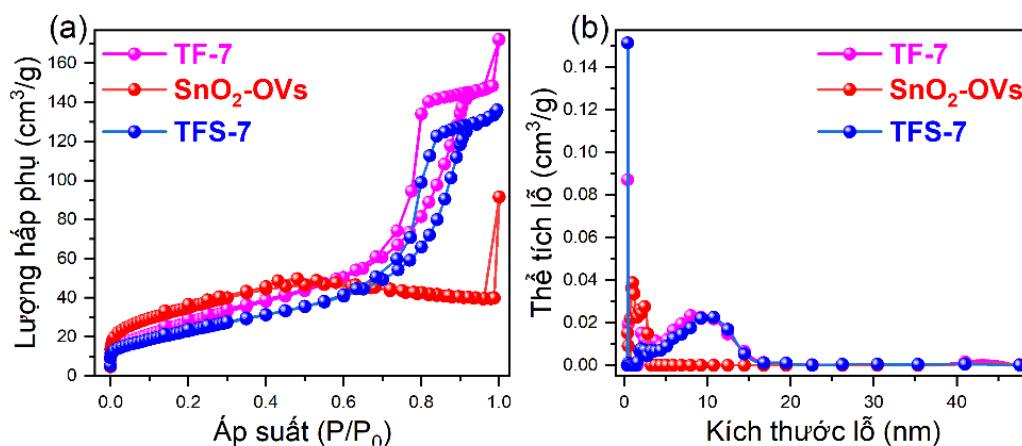


Hình 5.2. Các ảnh TEM (a), HR-TEM (b), IFFT của các vùng được đánh dấu trên ảnh HR-TEM (c-d), EDS mapping của Ti, Fe, Sn và O (e-h) của mẫu TFS-7.

Ảnh TEM và HR-TEM của mẫu đại diện TFS-7 được khảo sát và trình bày trên hình 5.2. Kích thước hạt trung bình xác định từ ảnh TEM của mẫu TFS-7 (5.2(a)) bằng khoảng 13 nm, phù hợp với kết quả xác định được từ giản đồ XRD. Do có kích thước nhỏ, chỉ khoảng 4 nm, nên các hạt nano SnO_2 khó được xác định rõ ràng trên ảnh TEM. Tuy nhiên, ảnh HR-TEM đã cung cấp thông tin chi tiết về cấu trúc tinh thể và sự kết hợp giữa SnO_2 với $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ (hình 5.2(b)). Quan sát ảnh HR-TEM của mẫu TFS-7 thấy sự xuất hiện rõ ràng của các vân mạng. Sử dụng phần mềm Gatan để phân tích ảnh IFFT trên hai vùng vân tinh thể ở ngay sát nhau được đánh dấu trên ảnh HR-TEM, khoảng cách giữa hai vân tinh thể với khoảng cách $d = 0,349$ nm ứng với mặt (101) của TiO_2 và $d = 0,334$ nm ứng với mặt (110) của SnO_2 -Ovs đã được xác định (hình 5.2(c-d)). Sự hiện diện đồng thời của hai loại vân mạng này ở ngay sát nhau cho thấy tinh thể SnO_2 đã gắn kết được với tinh thể $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Điều này hiển thị cấu trúc chuyển tiếp dị thể giữa SnO_2 và $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ đã được tạo thành.

Sự phân bố của các nguyên tố Ti, Fe, Sn và O trong mẫu TFS-7 trình bày trên hình 5.2(e-h) cho thấy: trên cùng một vùng đều có sự xuất hiện đồng đều của các

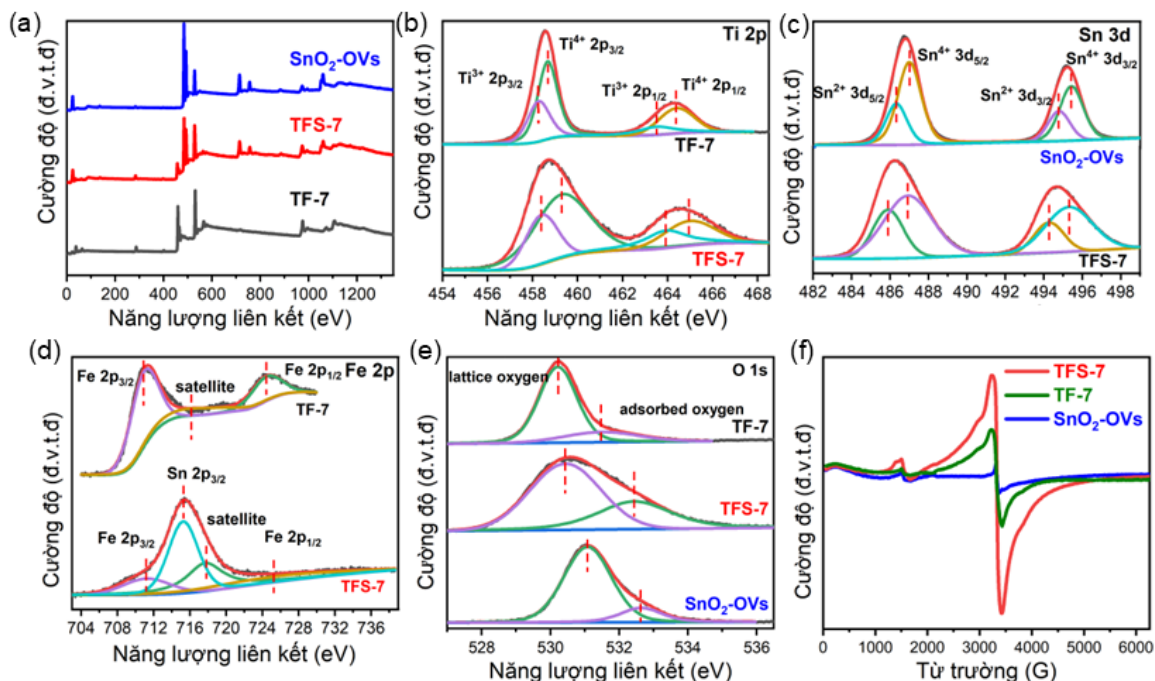
nguyên tố Ti, Fe, Sn và O; tuy nhiên, mật độ phân bố của nguyên tố O thấp hơn đáng kể so với mật độ phân bố của Ti và Sn, điều này bước đầu giúp xác nhận sự tồn tại của OV_s trong mẫu TF-7. Sự tồn tại của OV_s sẽ góp phần tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng và hiệu suất quang xúc tác của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến.



Hình 5.3. Đường hấp phụ đẳng nhiệt – giải hấp nito (a), đường phân bố kích thước lỗ xốp (b) của các mẫu SnO₂-OV_s, TF-7 và TFS-7.

Diện tích bề mặt BET và sự phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu SnO₂-OV_s, TF-7 và TFS-7 được khảo sát và trình bày trên hình 5.3. Tất cả các đường hấp phụ đẳng nhiệt – giải hấp nito đều thể hiện đặc trưng loại IV điển hình với vòng lặp H3 (hình 5.3(a)), cho thấy đặc trưng cấu trúc mesoporous của cả hai vật liệu trước và sau khi được biến tính [133]. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) tính toán được đối với SnO₂-OV_s, TF-7 và TFS-7 lần lượt bằng 127,5 m²/g, 103,5 m²/g và 85,6 m²/g. Các hạt nano SnO₂-OV_s có S_{BET} lớn nhất trong ba mẫu. Khi kết hợp SnO₂-OV_s với TF-7, S_{BET} giảm đáng kể. Các đường phân bố kích thước lỗ xốp (BJH) trình bày trong hình 5.3(b) chỉ ra rằng mẫu SnO₂-OV_s có kích thước lỗ xốp khoảng 3 nm, trong khi kích thước lỗ của TF-7 và TFS-7 nằm trong khoảng 9 ~ 12 nm. Như vậy, các mẫu SnO₂-OV_s, TF-7 và TFS-7 đều có cấu trúc xốp, giúp tăng cường các tâm hoạt tính trên vật liệu và tăng cường hiệu suất quang xúc tác.

Thành phần hóa học và trạng thái oxy hóa của các nguyên tố trong các mẫu TF-7, SnO₂-OV_s và TFS-7 được xác định thông qua các phổ XPS. Kết quả trình bày trong hình 5.4(a) cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố Ti, Fe và O trong mẫu TF-7; Sn và O trong mẫu SnO₂-OV_s; các nguyên tố Ti, Fe, Sn và O trong mẫu TFS-7.



Hình 5.4. Các phổ XPS tổng quát (a), XPS phân giải cao của Ti 2p (b), Sn 3d (c), Fe 2p (d), O 1s (e) và EPR (f) của các TF-7, SnO₂-OVs, TFS-7.

Phổ XPS phân giải cao của Ti 2p trong các mẫu TF-7 và TFS-7 được phân tách và trình bày trên hình 5.4(b). Phổ XPS của mẫu TF-7 được phân tách thành bốn đỉnh, hai đỉnh có cường độ lớn ở các năng lượng liên kết 458,67 eV và 464,4 eV lần lượt ứng với Ti⁴⁺ 2p_{3/2} và Ti⁴⁺ 2p_{1/2}, hai đỉnh còn lại có cường độ yếu hơn ở 458,27 eV, 463,51 eV lần lượt ứng với Ti³⁺ 2p_{3/2}, Ti³⁺ 2p_{1/2} [136]. Sự tồn tại của các ion Ti³⁺ chứng tỏ trong mẫu có sự hiện diện của OV_s. Đối với mẫu TFS-7, các đỉnh năng lượng liên kết ứng với Ti⁴⁺ 2p_{3/2} và Ti⁴⁺ 2p_{1/2} lần lượt ở 459,28 eV và 463,92 eV, các đỉnh năng lượng liên kết ứng với Ti³⁺ 2p_{3/2} và Ti³⁺ 2p_{1/2} lần lượt ở 458,4 eV và 463,92 eV. So với mẫu TF-7, phổ Ti 2p của mẫu TFS-7 có sự dịch chuyển nhẹ về phía năng lượng liên kết cao hơn. Điều này cho thấy mật độ điện tử xung quanh các ion Ti trong mẫu TFS-7 giảm so với mẫu TF-7.

Phổ XPS phân giải cao của Sn 3d trong các mẫu SnO₂-OV_s và TFS-7 được trình bày trên hình 5.4(c). Phổ Sn 3d của mẫu TFS-7 được phân tách thành bốn đỉnh riêng biệt, hai đỉnh có cường độ thấp ở 486,3 eV và 494,8 eV lần lượt ứng với Sn²⁺ 3d_{5/2} và Sn²⁺ 3d_{3/2}, hai đỉnh còn lại ở 487,0 eV và 495,4 eV có cường độ cao hơn lần lượt ứng với Sn⁴⁺ 3d_{5/2} và Sn⁴⁺ 3d_{3/2} [84]. So với mẫu SnO₂-OV_s, các đỉnh Sn 3d của

mẫu TFS-7 dịch về phía năng lượng liên kết thấp hơn, thể hiện sự giảm mật độ điện tử trong chuyển tiếp dị thể TFS-7. Sự có mặt của các ion Sn^{2+} chứng tỏ sự tồn tại của OV_s trong các mẫu trong các mẫu SnO_2 -OV_s và TFS-7.

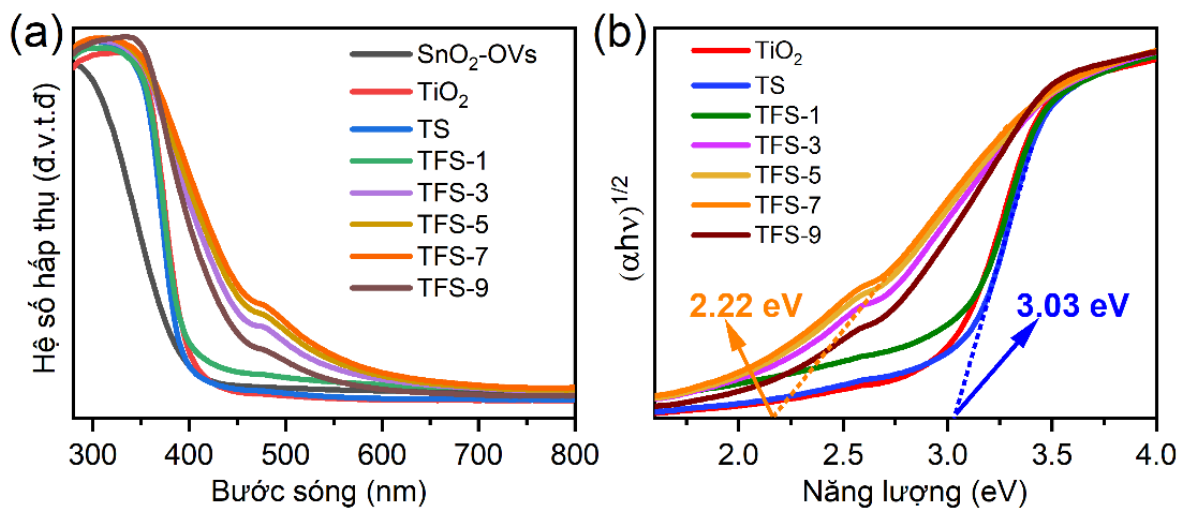
Phổ XPS phân giải cao của Fe 2p trong các mẫu TF-7 và TFS-7 được trình bày trong hình 5.4(d). Phổ Fe 2p của mẫu TF-7 hiển thị hai đỉnh rõ ràng ở 710,9 eV và 724,4 eV lần lượt ứng với $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ và $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$. Ở giữa 2 đỉnh này, một đỉnh rất yếu xuất hiện ở 716,2 eV, giúp xác nhận thêm sự hiện diện của Fe^{3+} trong mẫu [146]. Phổ Fe 2p của mẫu TFS-7 bao gồm bốn đỉnh, với ba đỉnh liên quan đến Fe^{3+} tương tự như mẫu TF-7 ở các vị trí 711,2 eV, 717,7 eV, 725,3 eV; và một đỉnh với cường độ nổi trội ở năng lượng liên kết 715,1 eV liên quan đến $\text{Sn}^{4+} 3p$ của các hạt nano SnO_2 . So với mẫu TF-7, các đỉnh ứng của Fe 2p trong mẫu TFS-7 dịch chuyển về phía năng lượng liên kết cao hơn. Kết quả này có thể do sự xuất hiện của các hạt nano SnO_2 trong mẫu TFS-7 gây ảnh hưởng đến mật độ điện tử của các ion Fe^{3+} và dẫn đến sự dịch chuyển của các đỉnh Fe 2p trong phổ XPS.

Phổ XPS phân giải cao của O 1s trong các mẫu TF-7, SnO_2 -OV_s và TFS-7 được trình bày trong hình 5.4(e). Các phổ này có dạng bất đối xứng và đã được phân tách thành hai đỉnh riêng biệt: một đỉnh ở khoảng 529,5 eV ứng với O^{2-} mạng tinh thể trong các liên kết Ti-O và Sn-O, và một đỉnh ở khoảng 531,0 eV phản ánh các nhóm -OH trên bề mặt vật liệu [113]. Trong mẫu TFS-7, năng lượng liên kết của O 1s lớn hơn so với mẫu TF-7 và nhỏ hơn so với mẫu SnO_2 -OV_s. Kết quả này cho thấy so với mẫu TF-7, mật độ điện tử quanh nguyên tử O trong mẫu TFS-7 ít hơn. Tuy nhiên, so với SnO_2 -OV_s, mật độ điện tử quanh O trong TFS-7 lại nhiều hơn. Sự dịch chuyển năng lượng liên kết của các nguyên tử trong chuyển tiếp dị thể TFS-7 so với TF-7 và SnO_2 -OV_s cho thấy sự truyền điện tích đã xảy ra từ TF-7 đến SnO_2 -OV_s tại mặt tiếp xúc của chúng. Điều này dẫn đến sự xuất hiện của một trường điện nội ở mặt tiếp xúc giữa hai vật liệu, giúp tăng cường sự phân tách các điện tích quang sinh. Sự dịch chuyển năng lượng liên kết này cung cấp cái nhìn sâu sắc về các đặc điểm của mặt tiếp xúc và giúp hiểu cơ chế truyền điện tích trong chuyển tiếp dị thể.

Sự tồn tại của OV_s trong các mẫu được xác thực thông qua phổ cộng hưởng thuận từ điện tử EPR. Phổ EPR của các mẫu SnO_2 -OV_s, TF-7 và TFS-7 trình bày trên

hình 5.4(f) đưa ra tín hiệu tại $g = 2,002$, đặc trưng cho OV_s [163]. Đáng chú ý, tín hiệu EPR của mẫu TFS-7 là mạnh nhất, chứng tỏ mẫu này có nồng độ OV_s cao nhất. Như vậy, sự kết hợp giữa TF-7 và SnO₂-OV_s không chỉ tạo ra sự truyền điện tích tại mặt tiếp xúc giữa chúng mà còn thúc đẩy sự hình thành OV_s trên bề mặt, giúp nâng cao hiệu suất quang xúc tác của mẫu.

Sự hấp thụ ánh sáng của các mẫu TiO₂, SnO₂-OV_s và các chuyển tiếp dị thể TFS-X khảo sát thông qua phổ hấp thụ UV-Vis và được trình bày trên hình 5.5(a). Có thể thấy bờ hấp thụ của các mẫu TiO₂ anatase và SnO₂-OV_s lần lượt ở khoảng 400 nm và 389 nm. Bờ hấp thụ của mẫu chuyển tiếp dị thể TS nằm ở giữa hai bờ hấp thụ của hai mẫu TiO₂ anatase và SnO₂-OV_s, khoảng 391 nm. Kết quả này chỉ ra rằng khả năng hấp thụ ánh sáng của mẫu TS trong vùng ánh sáng khả kiến vẫn còn hạn chế. Tuy nhiên, khi pha tạp Fe vào TiO₂ đã quan sát thấy sự dịch chuyển rõ rệt của bờ hấp thụ của các mẫu TFS-X về phía vùng ánh sáng khả kiến. Bờ hấp thụ của mẫu TFS-7 được xác định là có độ dịch chuyển lớn nhất trong tất cả các mẫu chế tạo. Dựa vào đồ thị $(\alpha h\nu)^{1/2}$ theo năng lượng photon $h\nu$ (hình 5.5(b)), độ rộng vùng cấm quang của các mẫu TS, TFS-1, TFS-3, TFS-5, TFS-7 và TFS-9 xác định được lần lượt bằng 3,03 eV, 2,98 eV, 2,31 eV, 2,26 eV, 2,22 eV và 2,47 eV (bảng 5.1). Sự mở rộng vùng hấp thụ và giảm độ rộng vùng cấm là những yếu tố quan trọng giúp tăng cường hiệu suất quang xúc tác của các mẫu chế tạo dưới ánh sáng khả kiến.



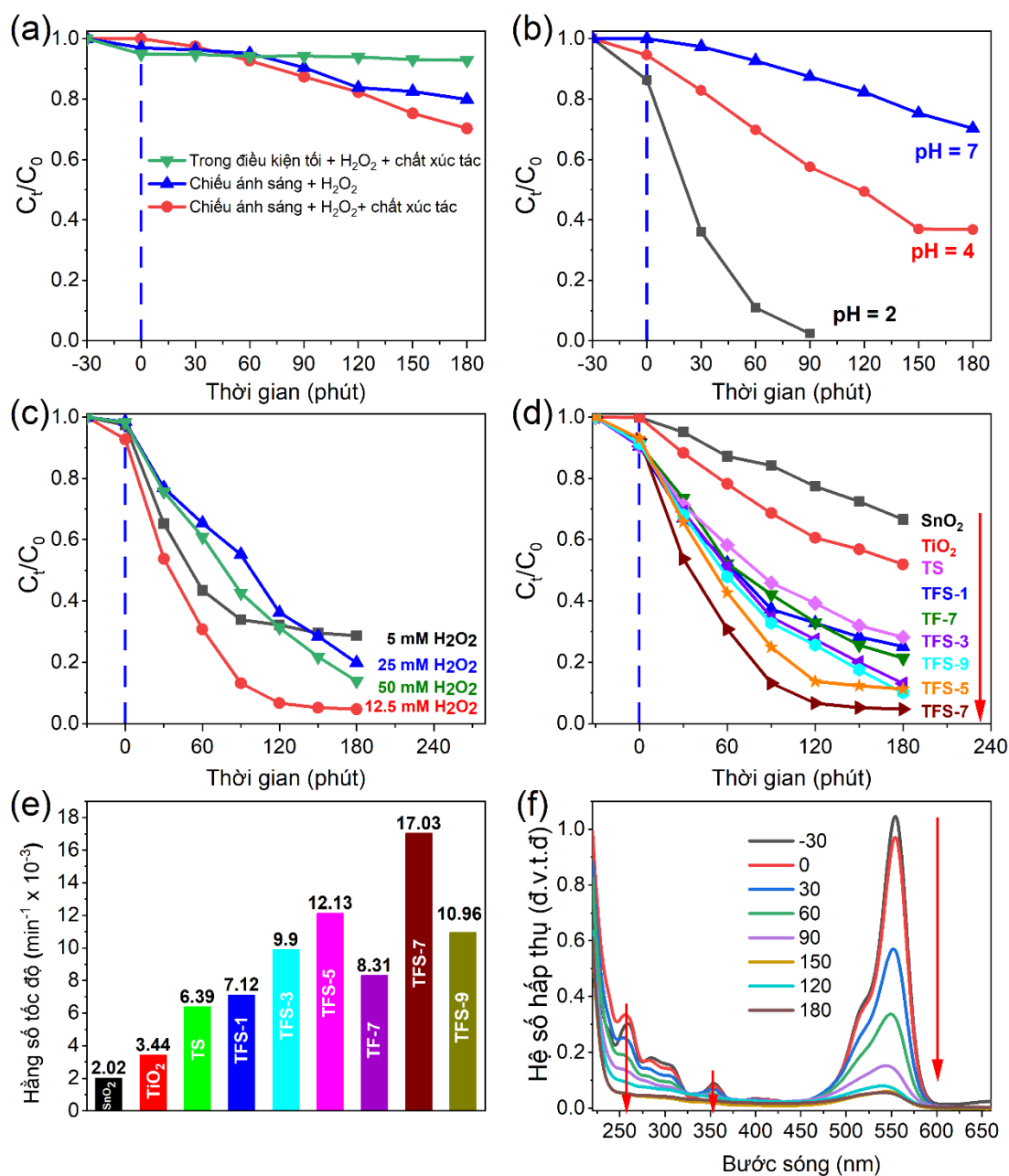
Hình 5.5. Phổ hấp thụ UV-Vis (a) và đồ thị $(\alpha h\nu)^{1/2}$ theo năng lượng photon (b) của các mẫu SnO₂-OV_s, TiO₂, TS và TFS-X.

5.1.2. Hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$

Trong phần này, phản ứng photo-Fenton được sử dụng để đánh giá hiệu suất hoạt tính quang xúc tác của vật liệu trong việc phân hủy RhB dưới ánh sáng khả kiến. Phản ứng photo-Fenton cho phép khử ion Fe^{3+} thành Fe^{2+} dưới sự kích thích thích của ánh sáng, tạo thành một vòng tuần hoàn tái sinh Fe^{2+} và Fe^{3+} , nhờ đó giảm thiểu lượng Fe^{3+} cần thiết, tăng hiệu quả xử lý chất ô nhiễm. Được biết, hiệu suất của phản ứng photo-Fenton chịu ảnh hưởng từ nhiều yếu tố, bao gồm tính chất của vật liệu xúc tác, điều kiện phản ứng, độ pH và lượng H_2O_2 . Để đạt được hiệu quả tối ưu trong phản ứng photo-Fenton, việc khảo sát chi tiết ảnh hưởng các tham số này và xác định các điều kiện phản ứng lý tưởng là vô cùng quan trọng. Trong phần này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu, đánh giá một cách hệ thống các điều kiện phản ứng, độ pH và nồng độ H_2O_2 tối ưu nhằm xác định các thông số mang lại hiệu suất phân hủy phẩm màu RhB cao nhất. Vật liệu quang xúc tác TFS-7 được chọn sử dụng cho các thí nghiệm khảo sát vì có độ rộng vùng cấm nhỏ nhất.

5.1.2.1. Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến phân hủy RhB

Điều kiện chung cho các nghiệm là môi trường dung dịch trung tính, có độ pH = 7. Trước tiên, thí nghiệm với 25 mg vật liệu quang xúc tác TFS-7 kết hợp với 1 mL H_2O_2 nồng độ 0,12 M và không sử dụng ánh sáng kích thích (trong bóng tối) được thực hiện. Kết quả cho thấy sau 180 phút, nồng độ ban đầu RhB chỉ giảm đi 9%, hiệu suất phân hủy RhB rất thấp (hình 5.6(a)).



Hình 5.6. Hoạt tính phân hủy RhB của TFS-7 ở các điều kiện phản ứng (a), độ pH (b), nồng độ H₂O₂ (c) khác nhau; hoạt tính (d), hằng số tốc độ (e) phân hủy RhB của các mẫu; phổ UV-Vis của RhB trong quá trình phân hủy khi dùng TFS-7 (f).

Tiếp theo, thí nghiệm với không có vật liệu quang xúc tác, chỉ có 1ml H₂O₂ nồng độ 0,12M được thực hiện. Kết quả cho thấy sau 180 phút chiếu ánh sáng khả kiến, nồng độ ban đầu RhB đã giảm được 20%. Điều này cho thấy dưới sự kích thích của ánh sáng khả kiến, H₂O₂ đã tạo ra các gốc •OH nên khả năng oxy hóa và phân hủy RhB được tăng cường. Tiếp theo, thí nghiệm với sự kết hợp của 25 mg vật liệu

xúc tác TFS-7 và 1mL H₂O₂ nồng độ 0,12 M được thực hiện. Sau 180 phút chiếu ánh sáng khả kiến, hiệu suất phân hủy RhB đã tăng lên 31%. Có thể thấy sự kết hợp của TFS-7 và H₂O₂ đã tăng cường hiệu suất phân hủy RhB dưới ánh sáng khả kiến. Để đánh giá trở lên đầy đủ và hiệu quả hơn, ảnh hưởng của độ pH đến sự phân hủy RhB dưới ánh sáng khả kiến của chất xúc tác TFS-7 được khảo sát. Kết quả sẽ giúp tối ưu hóa các điều kiện phản ứng và phát triển các ứng dụng quang xúc tác hiệu quả trong xử lý ô nhiễm môi trường nước.

5.1.3.2. Ảnh hưởng của độ pH đến sự phân hủy RhB

Để xác định điều kiện pH tối ưu cho phản ứng photo-Fenton, thí nghiệm với độ pH bằng 2, 4 và 7, sử dụng 25 mg chất xúc tác TFS-7 cùng với 1 mL H₂O₂ nồng độ 0,12 M đã được thực hiện để phân hủy RhB dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến (hình 5.6(b)). Như kết quả nhận được ở thí nghiệm nêu trên tại pH = 7, hiệu suất phân hủy RhB đạt 31% sau 180 phút chiếu sáng. Thật thú vị, tại giá trị pH = 2, hiệu suất phân hủy RhB đạt 100% chỉ trong vòng 90 phút chiếu sáng. Sự phân hủy hiệu quả này có thể do tương tác giữa Fe³⁺ và H₂O₂ trở lên mạnh ở pH thấp, dẫn đến gốc •OH được sinh ra nhiều hơn. Các gốc •OH này có khả năng oxy hóa mạnh, góp phần nâng cao hiệu suất phân hủy RhB. Đáng chú ý, với pH = 4, hiệu suất phân hủy RhB đạt 70% sau 180 phút chiếu sáng. Đây là mức pH phù hợp cho phản ứng photo-Fenton vì nó gần với các giá trị pH thường gặp trong môi trường nước thải tự nhiên.

5.1.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂

Từ các kết quả khảo sát ở trên thấy được sự kết hợp giữa H₂O₂ và chất quang xúc tác đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện hiệu suất phân hủy RhB. Nồng độ H₂O₂ ảnh hưởng trực tiếp đến sự hình thành gốc •OH. Tuy nhiên, nếu nồng độ H₂O₂ quá cao, nó có thể tự phân hủy hoặc phản ứng với các gốc •OH làm giảm hiệu suất tổng thể của phản ứng. Do đó, việc kiểm soát nồng độ H₂O₂ là cần thiết để thu được hiệu suất tối ưu. Hình 5.6(c) trình bày ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ đến hiệu suất phân hủy RhB với pH = 4. Tại nồng độ 5 mM H₂O₂, hiệu suất phân hủy RhB đạt 65,6% và khi nồng độ H₂O₂ tăng lên 12,5 mM, hiệu suất phân hủy tăng lên đáng kể, đạt 95,5%. Sự gia tăng này là do lượng gốc •OH tăng lên, thúc đẩy quá trình oxy hóa và phân hủy RhB hiệu quả hơn. Tuy nhiên, khi nồng độ H₂O₂ tiếp tục tăng lên 25

mM, hiệu suất phân hủy giảm xuống còn 84%, và tại 50 mM, hiệu suất tiếp tục giảm xuống còn 79,8%. Sự giảm hiệu suất này là do lượng H₂O₂ dư thừa có thể phản ứng trực tiếp với các gốc •OH, tạo thành các sản phẩm phụ không tham gia vào quá trình phân hủy RhB, từ đó giảm khả năng oxy hóa tổng thể của hệ [96]. Như vậy, nồng độ H₂O₂ tối ưu cho phân hủy RhB được xác định là 12,5 mM. Nồng độ này cung cấp hiệu suất phân hủy cao với lượng H₂O₂ tương đối thấp, giúp giảm chi phí và tối ưu hóa quá trình photo-Fenton.

5.1.2.4. Đánh giá hiệu suất photo-Fenton

Hình 5.6(d) trình bày hoạt tính phân hủy phẩm màu RhB tại pH = 4, nồng độ 12,5 mM H₂O₂ của 25 mg các mẫu TiO₂, SnO₂, TS, TF7, TFS-1, TFS-3, TFS-5, TFS-7 và TFS-9. So với các mẫu TiO₂, SnO₂ và TS, hiệu suất quang xúc tác của các mẫu TF7 và TFS-X đã được cải thiện. Khi nồng độ tạp chất Fe³⁺ trong mẫu TFS-X tăng, hiệu suất quang xúc tác của các mẫu tiếp xúc dị thể cũng tăng, đạt giá trị cao nhất bằng 95,5% sau 180 phút chiếu sáng ánh sáng khả kiến khi sử dụng chất quang xúc tác TFS-7. Khi nồng độ pha tạp Fe³⁺ tăng lên 9 mol %, hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB của mẫu TFS-9 giảm. Kết quả này có thể do sự gia tăng các tâm tái hợp Fe³⁺ đã làm suy giảm khả năng phân tách điện tử và lỗ trống.

Từ kết quả thực nghiệm thu được trên hình 5.6(d), hằng số tốc độ phản ứng k của từng mẫu được xác định. Kết quả bày trên hình 5.6(e) cho thấy TFS-7 có hoạt tính quang xúc tác cao nhất với hằng số tốc độ phản ứng bằng $17,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, cao hơn 8,4 lần so với SnO₂-OVs và 2,1 lần so với TF-7. Với chất xúc tác là mẫu TFS-7 và tại pH=4, phổ hấp thụ của RhB phân hủy ở các thời gian khác nhau đã khảo sát và được trình bày trên hình 5.6(f). Theo thời gian, các đỉnh hấp thụ của RhB giảm đều và không xuất hiện thêm đỉnh mới. Điều này chỉ ra rằng quá trình quang xúc tác đã phân hủy hoàn toàn RhB mà không sinh ra các chất độc hại thứ cấp.

Để so sánh với các nghiên cứu đã báo cáo về sự phân hủy thuốc nhuộm của các chất quang xúc tác liên quan đến các chất bán dẫn TiO₂, SnO₂ và các chất chuyển tiếp dị thể, các số liệu từ các nghiên cứu gần đây về hiệu suất quang xúc tác của TiO₂:Fe, SnO₂ và chuyển tiếp dị thể TiO₂/SnO₂ đã được tập hợp và trình bày trong bảng 5.2. Các kết quả đã công bố chỉ ra rằng hiệu suất của quá trình quang xúc tác

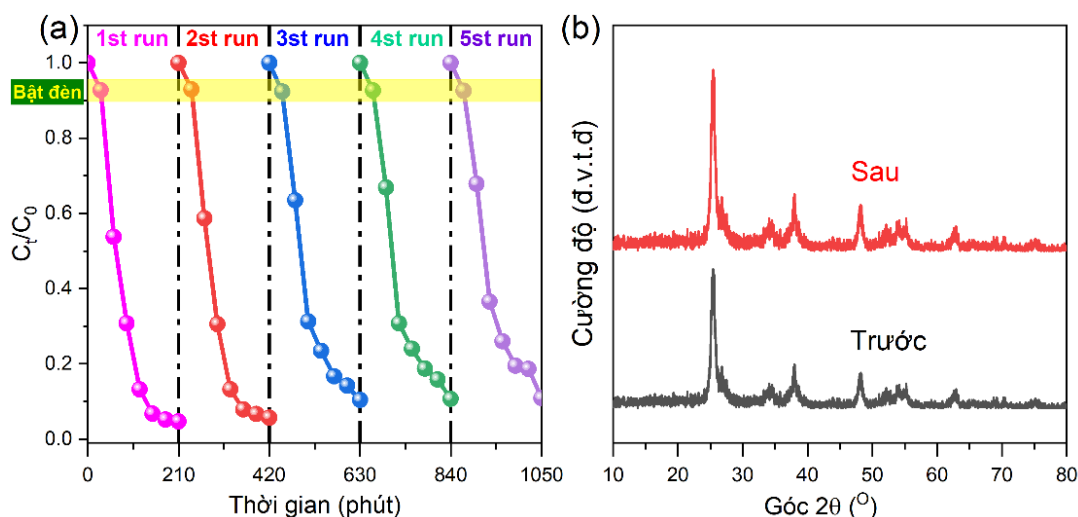
phân hủy thuốc nhuộm dưới bức xạ khả kiến chỉ ở mức trung bình [16, 29, 86, 105, 138]. Một số nghiên cứu có liên quan đã sử dụng $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ làm chất xúc tác để hấp thụ ánh sáng cực tím và việc sử dụng ánh sáng mặt trời còn hạn chế [5, 35, 148]. Hầu hết các nghiên cứu đều không làm sáng tỏ các tính toán của lý thuyết mật độ hàm để mô tả đặc điểm của cấu trúc dị thể $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ và cơ chế quang xúc tác của chất xúc tác trong dung dịch [6, 32, 35, 56, 148]. Kết quả nghiên cứu của luận án đã chỉ ra việc pha tạp chất Fe^{3+} vào mạng TiO_2 đã khiến độ rộng vùng cấm của mẫu dịch về vùng ánh sáng khả kiến và thúc đẩy quá trình photo-Fenton. Sự xuất hiện của điện trường nội ở mặt tiếp xúc của chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ đã giúp tăng cường sự phân tách các điện tích quang sinh. Dưới sự kết hợp của phản ứng photo-Fenton và sự truyền điện tích đã khiến chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ có khả năng quang xúc tác phân hủy RhB rất tốt.

Tính ổn định và khả năng tái sử dụng của các chất quang xúc tác là yếu tố then chốt quyết định tiềm năng ứng dụng thực tế. Để kiểm tra độ bền của mẫu TFS-7, các thí nghiệm tái sử dụng đã được tiến hành và kết quả được trình bày trong hình 5.7(a). Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy RhB theo cơ chế photo - Fenton giảm nhẹ từ 95,50% xuống 89,13% sau năm chu kỳ phản ứng. Kết quả này cho thấy chất quang xúc tác TFS-7 có khả năng duy trì hiệu suất cao trong hệ thống xúc tác photo-Fenton qua nhiều lần sử dụng. Để đánh giá thêm tính ổn định hóa học của TFS-7, giản đồ nhiễu xạ tia X của TFS-7 trước và sau năm chu kỳ tái sử dụng được trình bày trong hình 5.7(b).

Bảng 5.2. Các kết quả nghiên cứu gần đây về hiệu suất quang xúc tác của liên quan đến các chất TiO_2 , SnO_2 và các chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$.

Chất quang xúc tác	Thuốc nhuộm	Định lượng	Hằng số tốc độ (min^{-1})	Nguồn sáng	Tài liệu TK
TiO_2 : Ag, Fe	100 ml MB (5ppm)	50 mg	$6,89 \times 10^{-3}$	Đèn Xenon 300 W ($\lambda > 420$ nm)	[138]
$\text{TiO}_2:\text{Fe}$ (5% mol)	100 ml MO (20 ppm)	50 mg	$0,56 \times 10^{-3}$	Đèn Xenon 300W ($\lambda > 400$)	[105]

				nm)	
SnO ₂	100ml RhB (10 ppm)	45 mg	9,59 x 10 ⁻³	Đèn Mercury 175W (365 nm)	[86]
TiO ₂ /SnO ₂ : N (10%)	40 ml 4- chlorophenol (5 ppm)	5 mg	1,71 x 10 ⁻³	Philips HPA 400/30S, Belgium (λ> 400 nm)	[16]
TiO ₂ /SnO ₂	50 ml CIP (7,5 ppm)	7,5 mg	1,81 x 10 ⁻³	Đèn UVC 35 W (253 nm)	[29]
TiO ₂ /SnO ₂	100 ml MO (20 ppm)	100 mg	-	Đèn Xeon 300W (UV)	[33]
α-Fe ₂ O ₃ /g- C ₃ N ₄	100 ml Tetracycline (20 ppm)	50 mg	16,47 x 10 ⁻³	Đèn Xeon 300W (λ> 400 nm)	[157]
TiO ₂ -SnO ₂	100 ml MB (20 ppm)	50 mg	-	Đèn Mercury 300W (UV)	[56]
TiO ₂ /SnO ₂	100 ml MO (10 ppm)	100 mg	0,487	Đèn Xeon 300W (UV)	[35]
TiO ₂ @SnO ₂	200 ml MO (30 ppm)	100 mg	-	Đèn Mercury lamp 300W (UV)	[148]
TiO ₂ -SnO ₂	80 ml 4- Chlorophenol (200 ppm)	100 mg	-	Đèn Xenon short arc 150 W (UV)	[66]
TFS	100 ml RhB (25 ppm)	25 mg	17,03 x 10⁻³	Đèn Hg áp suất cao 250 W (λ> 420 nm)	Luận án

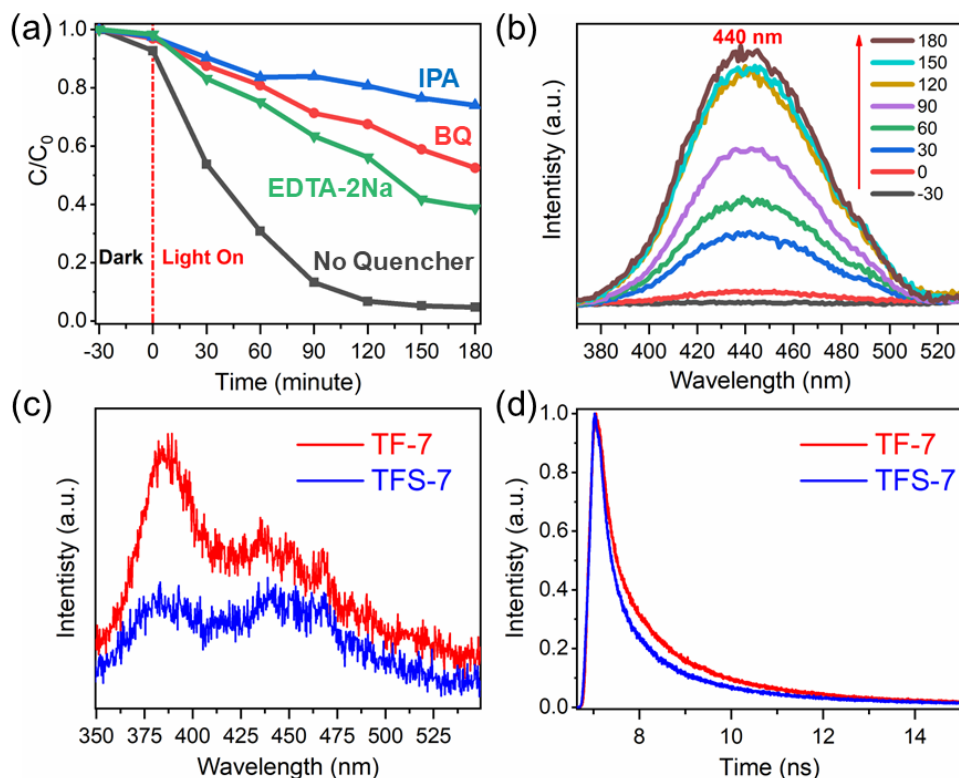


Hình 5.7. Độ bền (a), giản đồ XRD (b) của TFS-7 trước và sau 5 lần tái sử dụng.

Kết quả cho thấy không có sự thay đổi đáng kể trong cấu trúc tinh thể giữa mẫu tái sử dụng và mẫu mới, khẳng định rằng cấu trúc của TFS-7 không bị phá hủy sau năm chu kỳ. Điều này không chỉ nhấn mạnh tính ổn định hóa học và khả năng tái sử dụng vượt trội của TFS-7 mà còn khẳng định tiềm năng ứng dụng lâu dài của nó trong các hệ xúc tác quang thực tế.

5.1.3. Cơ chế hoạt động của chất quang xúc tác của vật liệu

Để hiểu được ảnh hưởng của các loại gốc tự do lên phản ứng photo-Fenton, các thí nghiệm loại bỏ các gốc tự do $\bullet\text{OH}$, h^+ và $\bullet\text{O}_2^-$ lần lượt được thực hiện bằng cách sử dụng các chất IPA, EDTA-2Na và BQ. Các kết quả khảo sát trình bày trong hình 5.8(a) cho thấy việc đưa EDTA-2Na, BQ và IPA vào đã làm giảm hiệu suất phân hủy RhB từ 95,5% xuống còn 62%, 46% và 23%. Như vậy, cả ba loại gốc tự do $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$ và h^+ đều có ảnh hưởng đến phản ứng photo-Fenton, với tác nhân chính oxy hóa-khử RhB là gốc tự do $\bullet\text{OH}$. Để xác nhận sự hiện diện của các gốc $\bullet\text{OH}$ trong phản ứng, đầu dò huỳnh quang axit terephthalic (TA) đã được sử dụng. Khi phản ứng với các gốc $\bullet\text{OH}$, TA tạo ra axit 2-hydroxylterephthalic (HTA), thể hiện các đỉnh huỳnh quang mạnh ở khoảng 425 nm dưới bước sóng kích thích 325 nm [131]. Trong kết quả khảo sát của luận án, như thể hiện trong hình 5.8(b), đỉnh huỳnh quang của HTA quan sát thấy ở khoảng 440 nm và cường độ của nó tăng lên theo thời gian chiếu sáng. Điều này cho thấy số lượng các gốc $\bullet\text{OH}$ được tạo ra trong phản ứng photo-Fenton tăng lên theo thời gian chiếu sáng.

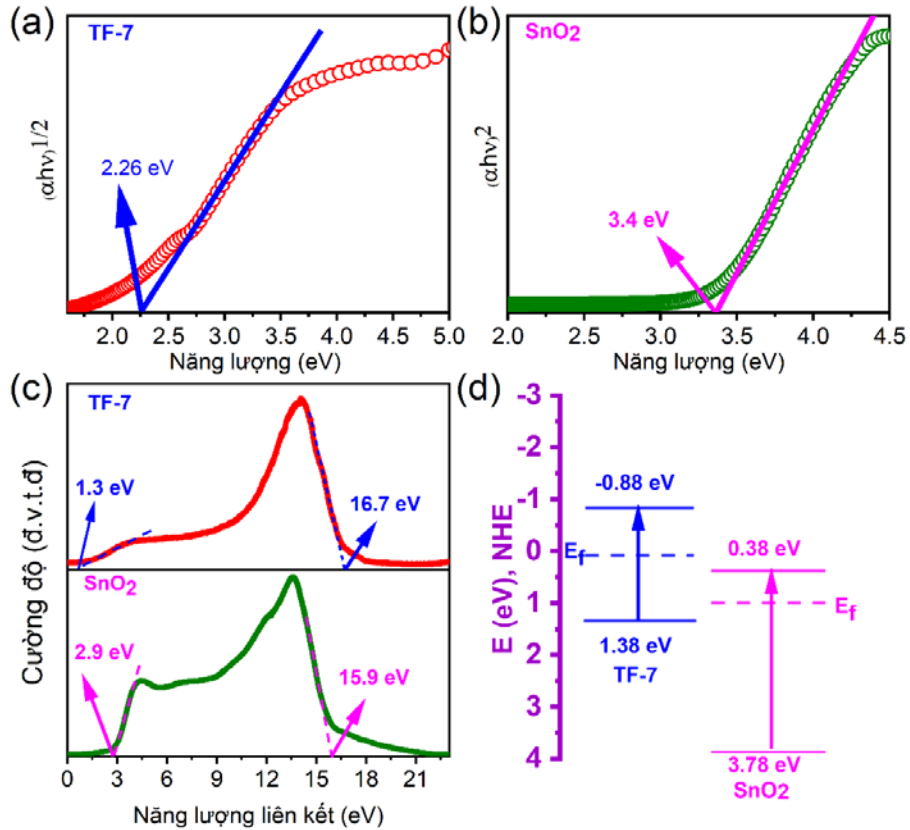


Hình 5.8. Thí nghiệm bắt gốc tự do (a), phổ huỳnh quang bẫy gốc $\bullet\text{OH}$ của dung dịch $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TA}$ (b) sử dụng mẫu TFS-7, phổ huỳnh quang (c) và phổ huỳnh quang phân giải thời gian (d) của các mẫu TF-7 và TFS-7.

Như đã biết, các chất xúc tác có tốc độ tái hợp các cặp $e^- - h^+$ trong quá trình chiếu sáng thấp là đặc trưng biểu hiện cho vật liệu có hiệu suất quang xúc tác lớn [49]. Sự tái hợp và phân tách của các cặp $e^- - h^+$ trong chất xúc tác quang có thể được đánh giá thông qua các phổ huỳnh quang và phổ huỳnh quang phân giải thời gian [170]. Hình 5.8(c-d) lần lượt trình bày phổ huỳnh quang và phổ huỳnh quang phân giải thời gian của các chất xúc tác quang TF-7 và TFS-7 ở bước sóng kích thích 350 nm. Kết quả cho thấy cường độ PL của mẫu TFS-7 yếu hơn so với TF-7 (hình 5.8(c)), có nghĩa là sự tái hợp điện $e^- - h^+$ của mẫu TFS-7 yếu hơn so với TF-7. Trong khi đó, từ hình 5.8(d) thời gian sống trung bình của các hạt tải xác định được trong mẫu TF-7 (3,514 ns) lại lớn hơn trong mẫu TFS-7 (2,903 ns) một lượng $\Delta\tau = 0,611$ ns. Điều này cho thấy đã xảy ra hiện tượng truyền điện tích từ TF-7 sang $\text{SnO}_2\text{-OVs}$.

Như vậy, các kết quả phân tích từ các phổ XPS, phổ huỳnh quang và phổ huỳnh quang phân giải thời gian đều thể hiện đã xảy ra sự truyền điện tích từ TF-7

sang SnO₂-OVs tại mặt tiếp xúc của chuyển tiếp dị thể TFS-7. Sự truyền điện tích tạo ra một trường điện nội tại tại mặt tiếp xúc của TiO₂:Fe³⁺ và SnO₂-OVs, giúp tăng cường sự phân tách các điện tích quang sinh, ngăn chặn sự tái hợp của e⁻ - h⁺ và thể hiện sự vượt trội về hiệu ứng quang xúc tác của mẫu TFS-7.



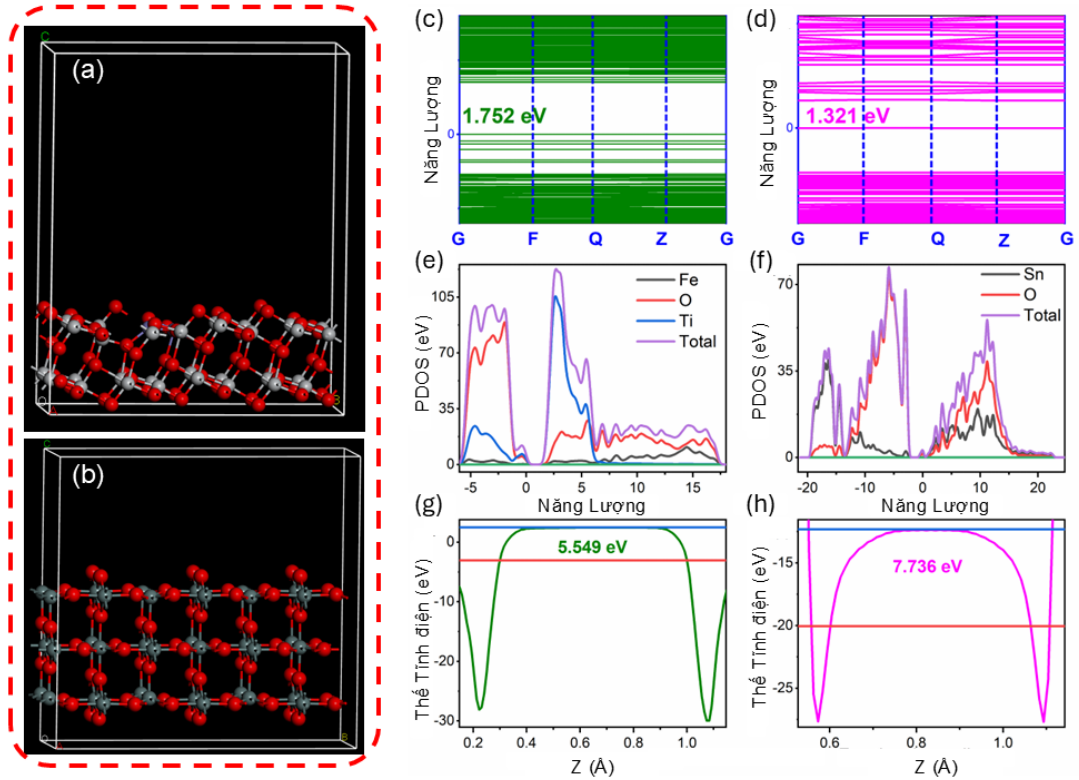
Hình 5.9. *Giản đồ Tauc chuyển đổi từ phổ UV–Vis (a,b), phổ UPS (c), cấu vùng năng lượng (d) của các mẫu TF-7 và SnO₂-OVs.*

Thế oxy hóa khử của TFS-7 và SnO₂-OVs có thể được tính toán thông qua phổ UV–Vis và phổ UPS của chúng [8]. Độ rộng vùng cấm quang của các mẫu TF-7 và SnO₂ xác định được lần lượt là 2,26 eV và 3,40 eV (hình 5.9(a-b)). Phổ UPS của TF-7 và SnO₂-OVs được thể hiện trong hình 5.9(c). Từ phổ UPS giá trị công thoát điện tử được xác định bởi công thức: $\Phi = 21,22 - E_{B2}$ (eV) với 21,22 (eV): là giá trị năng lượng của nguồn chiếu sáng He chiếu vào mẫu, E_{B2} là năng lượng liên kết tại điểm cắt thứ cấp trên phổ UPS. Giá trị công thoát xác định được của mẫu TF-7 bằng 4,52 eV, bé hơn so với mẫu giá trị công thoát của mẫu SnO₂-OVs (5,32 eV) một lượng $\Delta\Phi = 0,80$ eV. Điều này có nghĩa là mẫu TF-7 có mức Fermi cao hơn so với mẫu

SnO₂-OVs. Sự chênh lệch này khiến cho khi tiếp xúc, các điện tử tự do từ TF-7 sẽ di chuyển sang SnO₂-OVs thông qua lớp tiếp xúc giữa chúng cho đến khi mức Fermi của hai chất bán dẫn đạt trạng thái cân bằng. Kết quả tạo ra sự gia tăng mật độ điện tử trên bề mặt của SnO₂-OVs và mật độ lỗ trống trên bề mặt của TF-7, làm xuất hiện điện trường nội ở mặt tiếp xúc giữa hai chất, giúp phân tách hiệu quả các cặp e⁻ - h⁺ và cho khả năng oxy hóa-khử mạnh. Kết quả này hoàn toàn thống nhất với các kết quả thực nghiệm nhận được khi phân tích phổ XPS, phổ huỳnh quang và phổ huỳnh quang phân giải thời gian.

Để xác định mức năng lượng đỉnh vùng hóa trị từ phổ UPS, công thức: $E_{VBM} = 21,22 - (E_{B2} - E_{B1})$ (eV) đã được sử dụng, trong đó: E_{VBM} là mức năng lượng đỉnh vùng hóa trị, 21,22 eV là năng lượng của nguồn sáng He chiếu vào mẫu, E_{B2} là năng lượng liên kết tại điểm cắt thứ cấp trên phổ UPS và E_{B1} là giá trị năng lượng khác biệt giữa mức Fermi và E_{VBM} . Các mức năng lượng ở đỉnh vùng hóa trị (E_{VBM}) của các mẫu TF-7 và SnO₂-OVs xác định được lần lượt bằng 5,82 eV và 8,22 eV so với chân không, tương đương với 1,38 eV và 3,78 eV so với NHE. Từ đó, các mức năng lượng ở đáy vùng dẫn (E_{CB}) của các mẫu TF-7 và SnO₂-OVs lần lượt xác định được bằng - 0,88 eV và 0,38 eV so với NHE. Các kết quả này chỉ ra rằng chuyển tiếp di thể S-scheme đã được hình thành giữa mặt tiếp xúc của TF-7 và SnO₂-OVs với TF-7 là chất khử và SnO₂-OVs là chất oxy hóa. Giản đồ cấu trúc vùng năng lượng của TF-7 và SnO₂-OVs xác định được dựa vào phổ UPS và phổ UV-Vis được mô tả trong hình 5.9(d). Giản đồ này cung cấp các thông tin về giá trị thế oxy hóa - khử của chất xúc tác, cho phép hiểu toàn diện hơn về các tính chất điện tử và tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong quang xúc tác.

Chuyển tiếp di thể S- scheme hình thành giữa TF-7 và SnO₂-OVs cũng được kiểm chứng qua phép tính toán DFT. Các tính toán lý thuyết về cấu trúc vùng năng lượng và công thoát của các mẫu TiO₂ pha tạp chất Fe³⁺ với nồng độ 6,67 % mol (TF-6,67) và SnO₂-OVs đã được thực hiện. Mô hình cấu trúc Ti₃₀Fe₂O₆₂ (TF-6,67) và Sn₃₆O₇₀ (SnO₂ thiếu 2 nguyên tử O) được mô tả trong hình 5.10(a-b). Hình 5.10(c-d) trình bày cấu trúc vùng năng lượng của các mẫu TF-6,67 và SnO₂-OVs được tính toán sử dụng nguyên lý thứ nhất DFT.

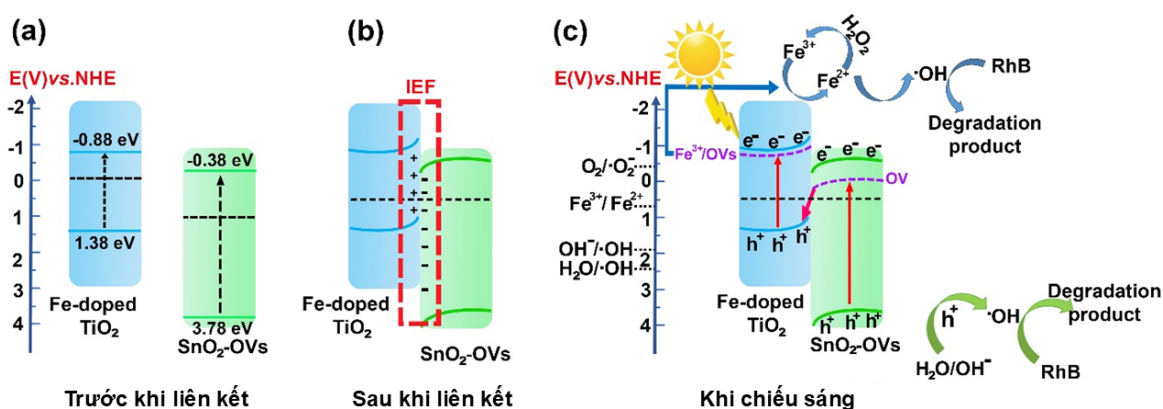


Hình 5.10. Mô hình cấu trúc (a,b), cấu trúc vùng năng lượng (c,d), PDOS (e,f) và thế tĩnh điện (g,h) của các mẫu TF-6,67 và SnO₂-OVs.

Giá trị năng lượng vùng cấm xác định được theo lý thuyết của mẫu TF-6,67 và mẫu SnO₂-OVs lần lượt bằng 1,752 eV và 1,321 eV. So với năng lượng vùng cấm quang xác định được từ thực nghiệm, các giá trị năng lượng vùng cấm xác định lý thuyết của các mẫu là nhỏ hơn. Sự sai lệch này cũng đã được ghi nhận bởi các công trình nghiên cứu trước và được giải thích là do giới hạn của các hàm năng lượng trao đổi-tương quan trong lý thuyết hàm mật độ và không có ảnh hưởng đáng kể đến việc nghiên cứu cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu [103]. Hình 5.10(e-f) trình bày kết quả mật độ trạng thái phân lớp (PDOS) của các mẫu TF-6,67 và SnO₂-OVs. Phân tích cho thấy vùng dẫn (CB) của TF-6,67 chủ yếu được tạo thành từ các trạng thái Ti 3d, O 2p và Fe 3d, trong khi vùng hóa trị (VB) bao gồm các trạng thái O 2p và Ti 3d. Vùng dẫn của SnO₂-OVs chủ yếu được cấu tạo từ các trạng thái Sn 4d và O 2p, và vùng hóa trị được hình thành hoàn toàn từ các trạng thái O 2p. Thế tĩnh điện tính toán của mặt (101) của TF-6,67 và mặt (110) của SnO₂-OVs lần lượt được trình bày trong hình 5.10(e-f). Kết quả cho thấy công thoát của TF-6,67 bằng 5,549 eV, nhỏ hơn của

SnO₂-OVs (7,736 eV) một lượng $\Delta\Phi = 2,187$ eV. Sự chênh lệch này cho thấy có sự truyền điện tích từ vật liệu TF-6,67 sang vật liệu SnO₂-OVs tại mặt tiếp xúc của chuyển tiếp dị thể TiO₂:Fe/SnO₂-OVs. Điều này chứng tỏ chuyển tiếp dị thể S-scheme được hình thành tại mặt tiếp xúc của TF-6,67 và SnO₂-OVs, với TF-6,67 là chất khử và SnO₂-OVs là chất oxy hóa, phù hợp với kết quả thực nghiệm.

Như vậy, từ các kết quả phân tích thực nghiệm và phép tính toán DFT, cơ chế S-scheme được đề xuất như trong hình 5.11 nhằm giải thích cơ chế quang xúc tác photo-Fenton của chuyển tiếp dị thể TiO₂:Fe³⁺/SnO₂-OVs trong việc phân hủy RhB. Trước khi tiếp xúc, mức Fermi và các mức năng lượng đáy vùng dẫn, đỉnh vùng hóa trị của SnO₂-OVs thấp hơn so với TF-7, như được thể hiện trong Hình 5.11(a). Khi SnO₂-OVs tiếp xúc với TF-7, các điện tử trên bề mặt tiếp xúc của TF-7 di chuyển sang phía SnO₂-OVs qua lớp tiếp xúc cho đến khi năng lượng mức Fermi của hai chất bán dẫn cân bằng nhau, như minh họa trong hình 5.11(b). Khi mức Fermi của hai chất bán dẫn cân bằng nhau, mật độ điện tử được tích ở bề mặt của SnO₂-OVs tăng lên và mật độ điện tử ở bề mặt của TF-7 giảm đi. Điều này khiến vùng dẫn và vùng hóa trị gần lớp tiếp xúc của SnO₂-OVs bị cong hướng xuống dưới, vùng dẫn và vùng hóa trị gần lớp tiếp xúc của TF-7 bị cong hướng lên trên. Một điện trường nội ở tại lớp tiếp xúc có hướng từ TF-7 đến SnO₂-Ovs được hình thành.

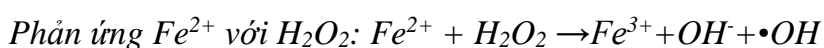
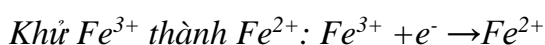


Hình 5.11. Cơ chế xúc tác photo - Fenton đề xuất cho sự phân hủy RhB của TFS-7.

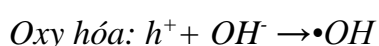
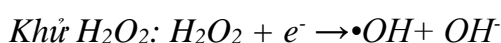
Khi được kích thích bằng ánh sáng khả kiến, các điện tử của TF-7 và SnO₂-OVs được nhận năng lượng, chuyển lên các trạng thái tạp chất Fe³⁺ và OV của TF-7, cũng như các trạng thái OV của SnO₂-OVs, như được trình bày trong hình 5.11(c).

Do sự tiếp xúc giữa lớp tiếp xúc của TF-7 và SnO₂-OVs, một phần điện tử được kích thích lên các trạng thái OV_s của SnO₂-Ovs sẽ tái hợp với các lỗ trống trong vùng hóa trị của TF-7. Các điện tử không bị tái hợp ở các trạng thái Fe³⁺/OV_s có khả năng khử mạnh, cho phép chuyển đổi O₂ thành các gốc •O₂⁻ hiệu quả, vì thế khử của chúng thấp hơn so với thế khử chuẩn của O₂/•O₂⁻ (-0,33 eV so với NHE) [7]. Đồng thời, vùng hóa trị của SnO₂-OV_s chứa các lỗ trống có đặc tính oxy hóa mạnh, cho phép chuyển OH⁻ thành các gốc •OH, vì thế oxy hóa của vùng hóa trị này cao hơn so với thế oxy hóa chuẩn của •OH/OH⁻ (1,99 eV so với NHE) [7].

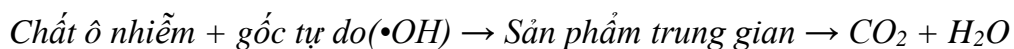
Mặt khác, để tăng cường hoạt tính quang xúc tác, H₂O₂ đã được thêm vào hệ thống phản ứng để tạo ra phản ứng photo - Fenton xảy ra trên bề mặt của TFS-7. Vì thế năng của mức Fe³⁺ trong TF-7 âm hơn thế năng chuẩn của thế khử Fe³⁺ thành Fe²⁺ (0,77 eV so với NHE), nên các điện tử sinh ra do ánh sáng chiếu vào từ TF-7 có thể tham gia vào chu trình khử ion Fe³⁺ thành Fe²⁺ theo các phản ứng sau [160]:



Bên cạnh đó, còn có thêm phản ứng:



Phản ứng phân hủy chất ô nhiễm:



Như vậy, sự phối hợp đồng thời giữa quang xúc tác và phản ứng photo-Fenton đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện hiệu suất phân hủy RhB của chuyển tiếp dị thể S-scheme TiO₂:Fe/SnO₂-OV_s.

5.2. Chuyển tiếp dị thể OV_s -TiO₂/g-C₃N₄

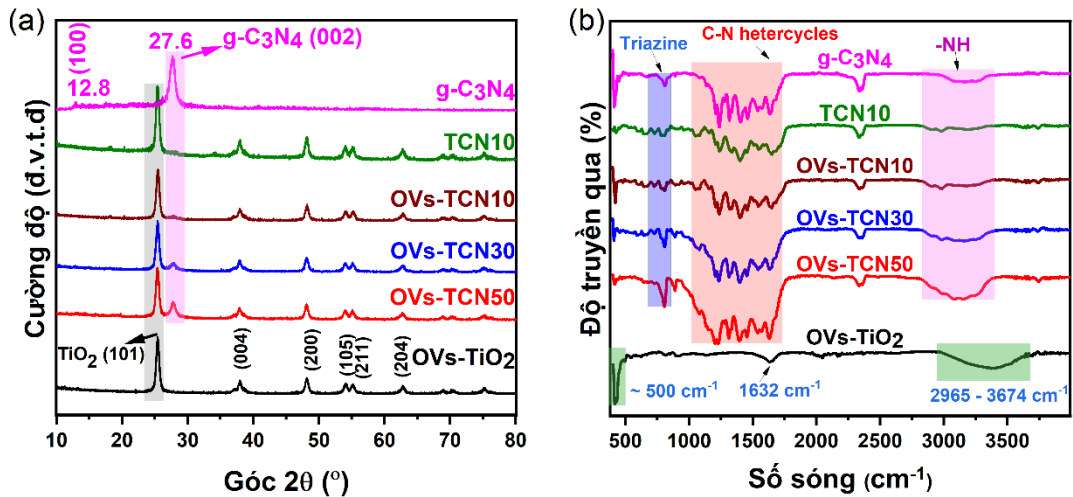
Phân trên vừa trình bày các kết quả nghiên cứu về chuyển tiếp dị thể được tạo ra từ hai chất bán dẫn vùng cấm rộng TiO₂ và SnO₂. Để tăng cường hiệu suất quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến, tạp chất Fe³⁺ đã được pha vào TiO₂ và OV_s đã được

tạo ra trong SnO₂ để thu hẹp độ rộng cấm quang, tăng cường khả năng phân tách và truyền điện tử. Với mong muốn tăng cường hiệu suất quang xúc tác và mở rộng phạm vi nghiên cứu, luận án đã tiến hành nghiên cứu trên chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ được tạo ra từ một chất bán dẫn vùng cấm rộng TiO₂ chứa OV_s và một chất bán dẫn vùng cấm hẹp g-C₃N₄.

Trong phần này, các tính chất đặc trưng cũng như khả năng quang xúc tác phân hủy RhB và sản xuất H₂ vượt trội của chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ (OV_s-TCN) được trình bày. Bằng cách thay đổi tỷ lệ khối lượng giữa g-C₃N₄ và TiO₂, lượng OV_s trong chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN được điều chỉnh. Các kết quả phân tích thực nghiệm và phép tính toán DFT về sự khác biệt mật độ điện tích, cùng với phân tích Mulliken tại mặt tiếp xúc của OV_s-TCN đã xác nhận OV_s-TCN là chuyển tiếp dị thể S-scheme. Nội dung trình bày trong phần này sẽ cung cấp những cái nhìn mới về việc điều khiển OV_s và cơ chế phản ứng tại mặt tiếp xúc trong các chuyển tiếp dị thể, góp phần thúc đẩy các ứng dụng quang xúc tác tiên tiến.

5.2.1. Cấu trúc tinh thể và hình thái học của hệ vật liệu OV_s -TiO₂/g-C₃N₄

Giản đồ XRD của các mẫu OV_s-TCN với các tỷ lệ khối lượng của g-C₃N₄ và TiO₂ bằng 10% (OV_s-TCN10), 30% (OV_s-TCN30) và 50% (OV_s-TCN50) được khảo sát và trình bày trên hình 5.12(a). Trên hình này, giản đồ XRD của các mẫu OV_s-TiO₂, TCN10 và g-C₃N₄ đã được đưa vào để so sánh. Kết quả chỉ ra rằng các mẫu OV_s-TiO₂ và g-C₃N₄ chế tạo được đều là các mẫu đơn pha anatase (JCPDS: 21-1272) và g-C₃N₄ (JCPDS: 87-1526). Trên giản đồ XRD của các mẫu chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cả pha TiO₂ anatase và g-C₃N₄, không có đỉnh nhiễu xạ lạ nào được quan sát thấy. Đặc biệt, khi hàm lượng g-C₃N₄ trong các mẫu tăng, cường độ đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha g-C₃N₄ ở 2 θ = 27,6° tăng lên. Kết quả này thể hiện ảnh hưởng của g-C₃N₄ đối với việc hình thành chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN. Thêm vào đó, có thể thấy giản đồ XRD của mẫu TCN10 không có OV_s và của mẫu OV_s-TCN10 có OV_s là tương tự nhau. Điều này cho thấy sự có mặt của OV_s không ảnh hưởng đến cấu trúc dị thể giữa TiO₂ và g-C₃N₄.

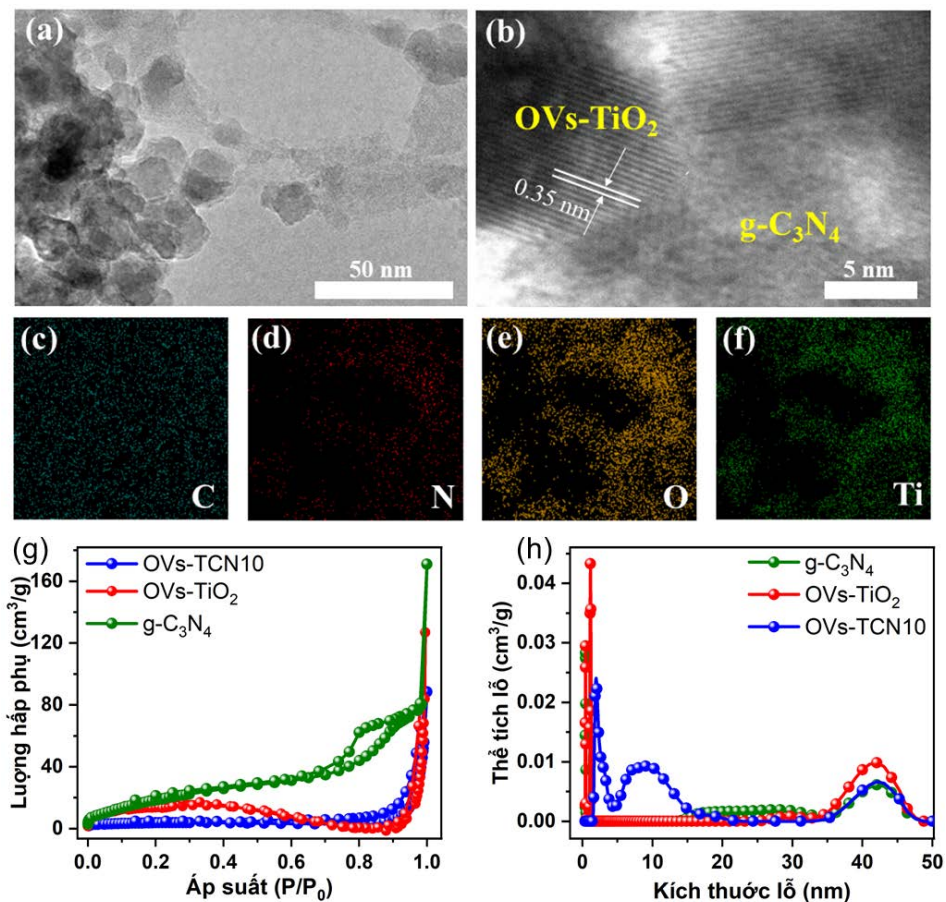


Hình 5.12. *Giản đồ nhiễu xạ tia X (a), phổ FT-IR (b) của các mẫu chế tạo.*

Phổ hồng ngoại (FT-IR) của các mẫu OV_s-TiO₂, TCN10, OV_s-TCN10, OV_s-TCN30, OV_s-TCN50 và g-C₃N₄ được khảo sát và trình bày trên hình 5.12(b). Phổ FT-IR của mẫu đơn chất OV_s-TiO₂ bao gồm ba vùng hấp thụ chính: vùng thứ nhất là một dải hấp thụ rộng nằm trong khoảng 2965 - 3674 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động dẫn O-H của nước hấp thụ vật lý trên bề mặt OV_s-TiO₂; vùng thứ hai là một dải hấp thụ hẹp ở 1632 cm⁻¹, liên quan đến dao động uốn O-H của phân tử nước; vùng thứ ba ở dưới số sóng 500 cm⁻¹, liên quan đến sự hấp thụ của dao động Ti-O-Ti [104]. Phổ FT-IR của đơn chất g-C₃N₄ cũng bao gồm ba vùng hấp thụ nổi bật: vùng hấp thụ thứ nhất thuộc dải 2900 - 3366 cm⁻¹, liên quan đến dao động kéo giãn của liên kết N-H [23]; vùng hấp thụ thứ hai nằm trong dải 1100 - 1750 cm⁻¹, liên quan đến dao động kéo giãn của các dị vòng C-N [23]; vùng còn lại chứa một đỉnh hấp thụ ở khoảng 800 cm⁻¹, đại diện cho dao động tương ứng với các đơn vị triazine (triazine units) trong g-C₃N₄ [23]. Trên phổ FT-IR của các chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN, các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho cả OV_s-TiO₂ và g-C₃N₄ đều xuất hiện. Khi lượng g-C₃N₄ trong mẫu tăng, các đỉnh dao động đặc trưng cho g-C₃N₄ trên phổ FT-IR của mẫu trở nên rõ ràng hơn. Quan sát này chỉ ra sự tương tác giữa g-C₃N₄ và OV_s-TiO₂ trong các OV_s-TCN. Các kết quả này cung cấp những hiểu biết có giá trị về các dao động phân tử và sự tương tác giữa hai vật liệu trong chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN.

Ảnh TEM và HR-TEM của mẫu OV_s-TCN10 trình bày trên các hình 5.13(a-b) cho thấy sự bao phủ của các hạt nano OV_s-TiO₂ trên bề mặt các tấm nano g-C₃N₄.

Kích thước trung bình của các hạt nano OV_s-TiO₂ xác định được vào khoảng 14,6 nm. Với kích thước nhỏ, các hạt nano OV_s-TiO₂ thuận lợi tăng cường tiếp xúc với các tấm nano g-C₃N₄, từ đó thúc đẩy sự hình thành các cấu trúc chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN. Trên ảnh HR-TEM của OV_s-TCN10, khoảng cách d giữa các mặt phẳng mạng được xác định từ các vân tinh thể vào khoảng 0,35 nm, ứng với mặt tinh thể (101) của pha TiO₂ anatase (hình 5.13(b)). Các vùng không hiển thị vân tinh thể được xác định là g-C₃N₄ [41]. Phân tích TEM và HR-TEM của mẫu OV_s-TCN10 cho thấy các tấm nano g-C₃N₄ có diện tích bề mặt lớn, tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân bố của các hạt nano OV_s-TiO₂ và thiết lập sự tiếp xúc giữa chúng, thuận lợi hình thành các chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10.



Hình 5.13. Ảnh TEM (a), HR-TEM (b), ảnh phân bố nguyên tố C, N, Ti và O (c-f) của mẫu OV_s-TCN10, đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp nito (g), đường phân bố kích thước lỗ xốp (h) của các mẫu g-C₃N₄, OV_s-TiO₂ và OV_s-TCN10.

Sự phân bố các nguyên tố trong mẫu OV_s-TCN10 được hiển thị trên các hình

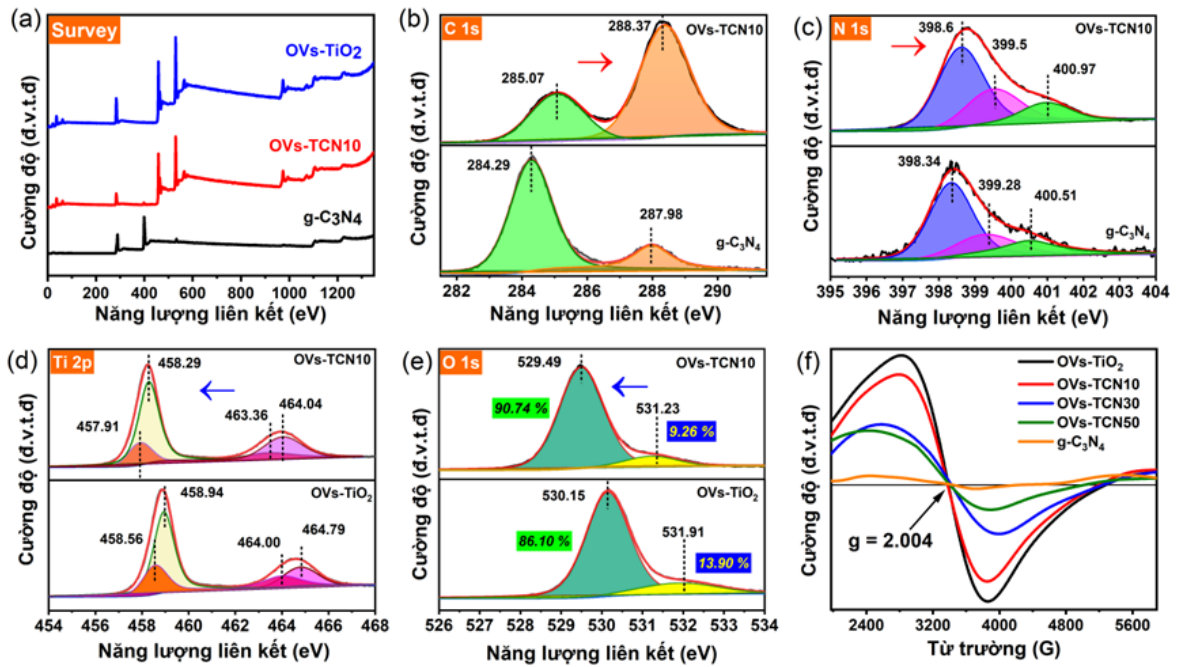
5.13(c-f). Màu xanh dương nhạt biểu thị sự hiện diện của nguyên tố C (hình 5.13(c)), màu đỏ biểu thị cho nguyên tố N (hình 5.13(d)), màu ô liu biểu thị cho nguyên tố O (hình 5.13(e)) và màu xanh lá cây biểu thị cho nguyên tố Ti (hình 5.13(f)). Có thể thấy các nguyên tử C phân bố đồng đều trên toàn bộ bề mặt của OV_s-TCN10, trong khi, các nguyên tử N, Ti và O lại được quan sát thấy chỉ tập trung ở các khu vực cụ thể. Kết quả này xác nhận sự phân bố thành công của các hạt nano OV_s-TiO₂ trên bề mặt của các tấm nano g-C₃N₄, dẫn đến sự hình thành các chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp nitơ và đường phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu g-C₃N₄, OV_s-TiO₂ và OV_s-TCN10 được khảo sát và trình bày trên các hình 5.13(g,h). Các đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp nitơ trong hình 5.13(g) thể hiện đặc trưng của loại IV với vòng trễ H3, đặc trưng cho vật liệu cấu trúc xốp [133]. Cấu trúc xốp có vai trò quan trọng trong việc cải thiện hiệu suất quang xúc tác của vật liệu nhờ cung cấp nhiều tâm hoạt tính cho các quá trình hấp phụ và phản ứng. Từ các đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp nitơ, diện tích bề mặt BET của g-C₃N₄ và OV_s-TiO₂ xác định được lần lượt khoảng 131,4 và 50,6 m²g⁻¹. Khi kết hợp g-C₃N₄ với OV_s-TiO₂ để tạo thành chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10, diện tích bề mặt BET giảm xuống còn 77,1 m² g⁻¹. Nguyên nhân của việc giảm diện tích bề mặt này có thể được do sự tái cấu trúc và sự che khuất một phần lỗ xốp trên bề mặt do kết hợp giữa g-C₃N₄ và OV_s-TiO₂. Sự liên kết ở mặt tiếp xúc giữa g-C₃N₄ và OV_s-TiO₂ có thể làm giảm khả năng tiếp cận các vị trí bề mặt, dẫn đến diện tích bề mặt tổng thể thấp hơn.

Đường phân bố kích thước lỗ xốp, tính toán bằng phương pháp Barrett-Joyner-Halenda (BJH), trình bày trên hình 5.13(h) cho thấy kích thước lỗ xốp của g-C₃N₄ chủ yếu nằm trong khoảng 20 – 45 nm, trong khi OV_s-TiO₂ có kích thước lỗ xốp dao động từ 40 - 45 nm. Điều này cho thấy OV_s-TiO₂ có không gian trống tương đối lớn hơn so với g-C₃N₄. Những lỗ xốp lớn này thể hiện tiềm năng tăng cường hoạt động quang xúc tác của vật liệu. Khi g-C₃N₄ kết hợp với OV_s-TiO₂ để tạo thành chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10, vật liệu thu được hiển thị có cả kích thước lỗ xốp nhỏ và lớn. Các lỗ xốp nhỏ có kích thước 3–10 nm cho thấy sự hiện diện của các lỗ xốp tương đối nhỏ bên trong chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10. Các lỗ xốp lớn có kích thước 40–

45 nm cho thấy sự đóng góp cấu trúc xốp của OV_s-TiO₂ trong vật liệu OV_s-TCN10. Như vậy, sự kết hợp của g-C₃N₄ và OV_s-TiO₂ trong OV_s-TCN10 dẫn đến sự thay đổi cấu trúc lỗ xốp so với các thành phần riêng lẻ. Sự thay đổi trong phân bố kích thước lỗ xốp này có thể ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp phụ, khuếch tán và các đặc tính bề mặt tổng thể của vật liệu, tác động đến hiệu suất quang xúc tác của vật liệu.

Thành phần hóa học trên bề mặt và trạng thái oxy hóa của các nguyên tố trong các mẫu g-C₃N₄, OV_s-TiO₂ và OV_s-TCN10 được phân tích thông qua phổ XPS (hình 5.14(a)). Trên phổ XPS tổng quát của mẫu OV_s-TCN10 có sự xuất hiện của các nguyên tố C, N, Ti và O, giúp xác nhận sự kết hợp của OV_s-TiO₂ trên bề mặt g-C₃N₄.



Hình 5.14. Phổ XPS tổng quát (a), XPS phân giải cao của C 1s (b), N 1s (c), Ti 2p (d) và O 1s (e) của các mẫu OV_s-TiO₂, g-C₃N₄ và OV_s-TCN10, phổ EPR (f) của các mẫu OV_s-TiO₂, g-C₃N₄, OV_s-TCN10, OV_s-TCN30 và OV_s-TCN50.

Phổ XPS phân giải cao C 1s của g-C₃N₄ và OV_s-TCN10 được trình bày trên hình 5.14(b). Phổ C 1s của mẫu g-C₃N₄ bao gồm hai đỉnh riêng biệt ở 284,29 eV và 287,98 eV, chúng lần lượt tương ứng với các liên kết carbon-carbon (C-C) và carbon sp² trong vòng aromatic chứa nitơ (N-C=N) [106]. So với mẫu g-C₃N₄, các đỉnh C 1s tương ứng của mẫu OV_s-TCN10 dịch chuyển về phía năng lượng liên kết cao hơn. Điều này chứng tỏ có sự truyền điện tử từ g-C₃N₄ sang OV_s-TiO₂ ở lớp tiếp xúc của

chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10.

Phổ XPS phân giải cao N 1s của mẫu g-C₃N₄ và OV_s-TCN10 được trình bày trên hình 5.14(c). Phổ N 1s của mẫu g-C₃N₄ được phân tách thành ba đỉnh, với đỉnh ở 398,34 eV ứng với liên kết C-N=C, đỉnh ở 399,28 eV ứng với liên kết N-(C)₃ và đỉnh ở 400,51 eV ứng với liên kết C-N-H [113]. So với mẫu g-C₃N₄, các đỉnh N 1s tương ứng của mẫu OV_s-TCN10 dịch về phía năng lượng liên kết cao hơn so với mẫu g-C₃N₄. Kết quả này một lần nữa xác nhận có sự truyền điện tử từ g-C₃N₄ sang OV_s-TiO₂ tại lớp tiếp xúc của chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄.

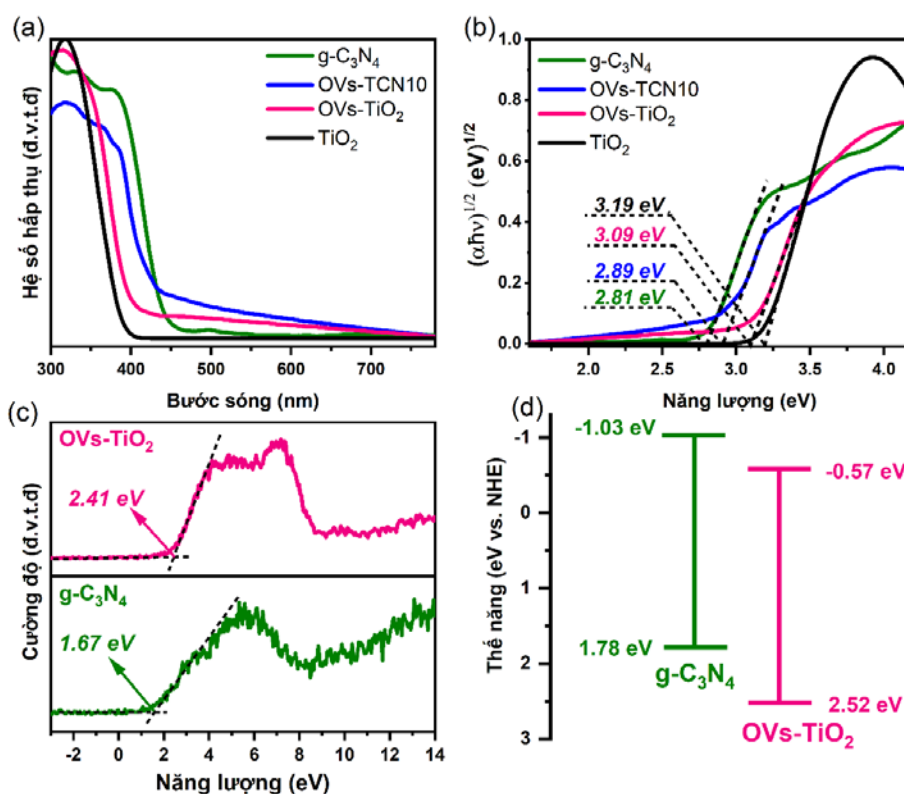
Phổ XPS phân giải cao Ti 2p của OV_s-TiO₂ và OV_s-TCN10 được trình bày trên hình 5.14(d). Phổ Ti 2p của mẫu OV_s-TiO₂ được phân tách thành bốn đỉnh, với hai đỉnh yếu ở 458,56 eV và 464,00 eV lần lượt ứng với Ti³⁺ 2p_{3/2} và Ti³⁺ 2p_{1/2}, hai đỉnh mạnh ở 458,94 eV và 464,79 eV lần lượt ứng với Ti⁴⁺ 2p_{3/2} và Ti⁴⁺ 2p_{1/2} [136]. So với mẫu OV_s-TiO₂, các đỉnh Ti 2p tương ứng của mẫu OV_s-TCN10 dịch về phía năng lượng liên kết thấp hơn. Kết quả này chỉ ra sự thay đổi các tính chất điện tử tại mặt tiếp xúc của chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10 và nó có thể có ảnh hưởng đến hiệu suất quang xúc tác của chuyển tiếp dị thể. Sự hiện diện của các đỉnh Ti³⁺ 2p cho thấy sự xuất hiện của các Ovs trong các mẫu OV_s-TiO₂ và OV_s-TCN10.

Phổ XPS phân giải cao O 1s của các mẫu OV_s-TiO₂ và OV_s-TCN10 được trình bày trên Hình 5.10(e). Phổ O 1s của mẫu OV_s-TiO₂ với các đỉnh được phân tách ở 530,15 eV ứng với liên kết mạng tinh thể Ti-O và ở 531,91 eV ứng O trong các OV_s hoặc O hấp phụ hóa học O-H trên bề mặt [113]. So với mẫu OV_s-TiO₂, các đỉnh O 1s của OV_s-TCN10 cũng chuyển về phía năng lượng thấp hơn. Kết quả phân tích cho thấy tỷ lệ diện tích tích phân đỉnh liên quan đến OV_s giảm từ 13,9% (OV_s-TiO₂) xuống còn 9,26% (OV_s-TCN10) sau khi hình thành dị thể. Kết quả này chứng tỏ lượng OV_s trên bề mặt của dị thể có thể được điều chỉnh trong quá trình kết hợp OV_s-TiO₂ với g-C₃N₄.

Như vậy, các kết quả phân tích phổ XPS chỉ ra rằng đã xảy ra sự truyền điện tích từ chất bán dẫn g-C₃N₄ sang chất bán dẫn OV_s-TiO₂ tại mặt tiếp xúc giữa chúng. Điều này dẫn đến sự hình thành một trường điện nội, giúp tăng cường sự phân tách và giảm tái hợp các điện tích quang sinh.

Sự hiện diện của OV_s trong các mẫu OV_s-TiO₂, g-C₃N₄, OV_s-TCN10, OV_s-TCN30 và OV_s-TCN50 đã được xác nhận từ sự phân tích phổ cộng hưởng thuận từ điện tử EPR (hình 5.14(f)). Tín hiệu đặc trưng của OV_s tại g = 2,002 được thể hiện rất mạnh đối với mẫu OV_s-TiO₂ và rất yếu đối với mẫu g-C₃N₄. Các mẫu OV_s-TCN10, OV_s-TCN30 và OV_s-TCN50 cũng hiển thị tín hiệu đặc trưng của OV_s, nhưng với cường độ thấp hơn so với OV_s-TiO₂, phù hợp với kết quả phân tích XPS ở trên. Đáng lưu ý, theo chiều tăng của tỷ lệ % khối lượng của g-C₃N₄, cường độ tín hiệu đặc trưng của OV_s giảm. Như vậy, mật độ OV_s trên bề mặt của chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ có thể điều chỉnh được bằng cách thay đổi tỷ lệ thành phần khối lượng giữa g-C₃N₄ và OV_s-TiO₂. Kết quả này là do các trạng thái sai hỏng điện tử của OV_s bề mặt trên TiO₂ có thể tương tác với các cặp đơn điện tử của các nguyên tử nitơ trên g-C₃N₄.

5.2.2. Các tính chất quang, quang điện và cấu trúc vùng của OV_s-TCN



Hình 5.15. Phổ hấp thụ UV-Vis (a), đồ thị Tauc của TiO₂, OV_s-TiO₂, g-C₃N₄ và OV_s-TCN10 (b), phổ VB-XPS (c) và cấu trúc vùng (d) của OV_s-TiO₂ và g-C₃N₄.

Khả năng hấp thụ ánh sáng của các mẫu TiO₂, g-C₃N₄, OV_s-TiO₂ và OV_s-

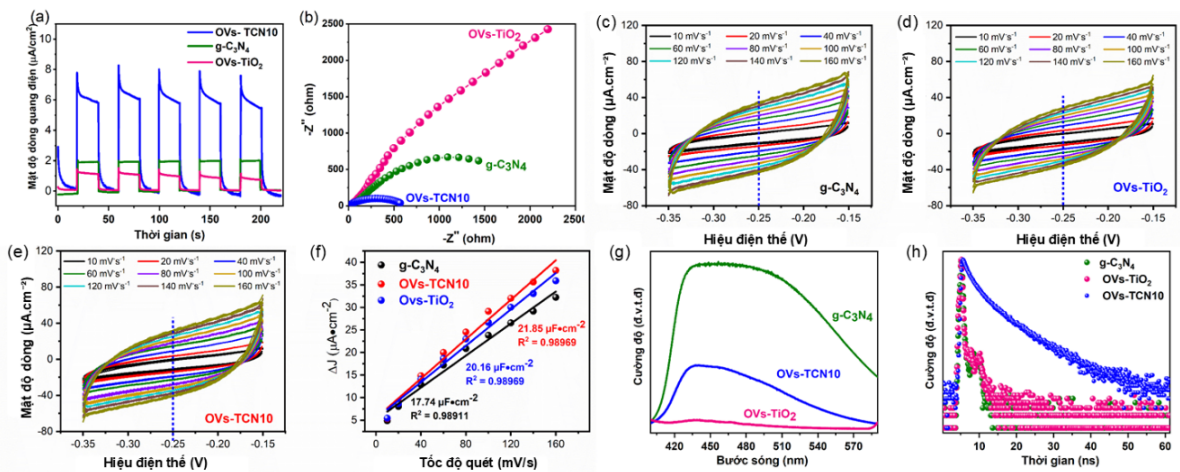
TCN10 được đánh giá thông qua phổ hấp thụ UV-Vis trình bày trên hình 5.15(a). Từ đồ thị có thể thấy TiO_2 chỉ hấp thụ ánh sáng UV có bờ hấp thụ khoảng 380 nm, điều này làm hạn chế khả năng tận dụng ánh sáng mặt trời để thực hiện các phản ứng quang xúc tác. Với sự có mặt của OV_s, bờ hấp thụ của mẫu OV_s- TiO_2 đã dịch về phía số sóng dài hơn so với mẫu TiO_2 . Điều này chứng tỏ sự xuất hiện của OV_s đã làm thay đổi tính chất quang của vật liệu, giúp thu hẹp năng lượng vùng cấm quang và cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Mẫu g- C_3N_4 có bờ hấp thụ nằm trong vùng ánh sáng khả kiến, dưới 450 nm. Đáng chú ý, chuyển tiếp dị thể OV_s- TiO_2 /g- C_3N_4 thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh trong dải 400–600 nm, cho thấy khả năng làm giảm hàng rào năng lượng giữa các chất bán dẫn, cải thiện khả năng liên kết điện tử giữa chúng và tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến [34].

Độ rộng vùng cấm quang của các mẫu TiO_2 , g- C_3N_4 , OV_s- TiO_2 và OV_s-TCN10 xác định được lần lượt bằng 3,19 eV, 3,09 eV, 2,81 eV và 2,89 eV (hình 5.15(b)). Sự hình thành lớp chuyển tiếp ở bề mặt tiếp xúc giữa hai vật liệu g- C_3N_4 , OV_s- TiO_2 đã giúp thay đổi giá trị E_g của OV_s-TCN10. Như kết quả nhận được từ phân tích phổ XPS, tại mặt tiếp xúc giữa OV_s- TiO_2 và g- C_3N_4 đã xảy ra sự truyền điện tử từ g- C_3N_4 sang OV_s- TiO_2 , dẫn đến độ rộng vùng cấm quang của OV_s-TCN10 giảm và khiến nó hấp thụ tốt hơn dưới ánh sáng khả kiến.

Để xác định được cấu trúc vùng năng lượng của các vật liệu OV_s- TiO_2 và g- C_3N_4 , phổ VB-XPS đã được khảo sát. Từ hình 5.15(c), thông qua phép ngoại suy tiếp tuyến, các giá trị năng lượng VB-XPS ($E_{\text{VB-XPS}}$) của OV_s- TiO_2 và g- C_3N_4 xác định được lần lượt là 2,41 eV và 1,67 eV [39]. Thế năng vùng hóa trị so với điện cực hydro chuẩn (E_{VB} với NHE) của các chất xúc tác OV_s- TiO_2 và g- C_3N_4 được tính từ công thức: $E_{\text{VB}} = E_{\text{VB-XPS}} + \varphi - 4,44 \text{ eV}$, với $\varphi = 4,55 \text{ eV}$ (công thoát điện tử của máy XPS) lần lượt bằng 2,52 và 1,78 eV [39]. Từ các giá trị độ rộng vùng cấm quang và thế năng vùng hóa trị xác định được ở phần trên, thế năng vùng dẫn của OV_s- TiO_2 và g- C_3N_4 xác định được lần lượt bằng -0,57 và -1,03 eV. Căn cứ vào các kết quả tính toán này, cấu trúc vùng của OV_s- TiO_2 và g- C_3N_4 được thiết lập và trình bày trên hình 5.15(d). Có thể thấy hai chất bán dẫn OV_s- TiO_2 và g- C_3N_4 có cấu trúc vùng năng lượng giữa so le nhau, đây là cơ sở hình thành chuyển tiếp dị thể S-scheme.

Hình 5.16(a) trình bày kết quả khảo sát mật độ dòng quang điện của các mẫu OV_s-TiO₂, g-C₃N₄ và OV_s-TCN10 theo chu kỳ bật tắt sáng kích thích tuần hoàn. Kết quả cho thấy mẫu OV_s-TCN10 có mật độ dòng quang điện tốt nhất, đạt 8,5 $\mu\text{A cm}^{-2}$, cao hơn OV_s-TiO₂ (1,5 $\mu\text{A cm}^{-2}$) và g-C₃N₄ (2,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$) lần lượt khoảng 5,6 lần và 4,2 lần. Sự gia tăng mật độ dòng quang điện này phản ánh hiệu quả trong việc cải thiện khả năng phân tách cặp $e^- - h^+$ của chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10.

Quá trình truyền và phân tách điện tích cảm ứng quang điện được làm rõ thông qua đồ thị Nyquist được phân tích từ phổ điện hóa trở kháng EIS trình bày trên hình 5.16(b). So với các mẫu OV_s-TiO₂ và g-C₃N₄, bán kính cung Nyquist của mẫu OV_s-TCN10 là nhỏ nhất. Kết quả này cho thấy trở kháng truyền điện tích R_{ct} trong mẫu OV_s-TCN10 là nhỏ nhất, tạo điều kiện cho quá trình truyền điện tích nhanh và phân tách hiệu quả các cặp $e^- - h^+$ cảm ứng quang điện tại bề mặt tiếp xúc.



Hình 5.16. Đồ thị mật độ dòng quang điện theo thời gian tắt bật ánh sáng (a), phổ tổng trở điện hóa (b), các chu trình CV ở các tốc độ quét khác nhau (c-e), đồ thị tuyến tính mật độ dòng theo tốc độ quét (e), phổ huỳnh quang (g) và phổ huỳnh quang phân giải thời gian (h) của các mẫu g-C₃N₄, OV_s-TiO₂ và OV_s-TCN10.

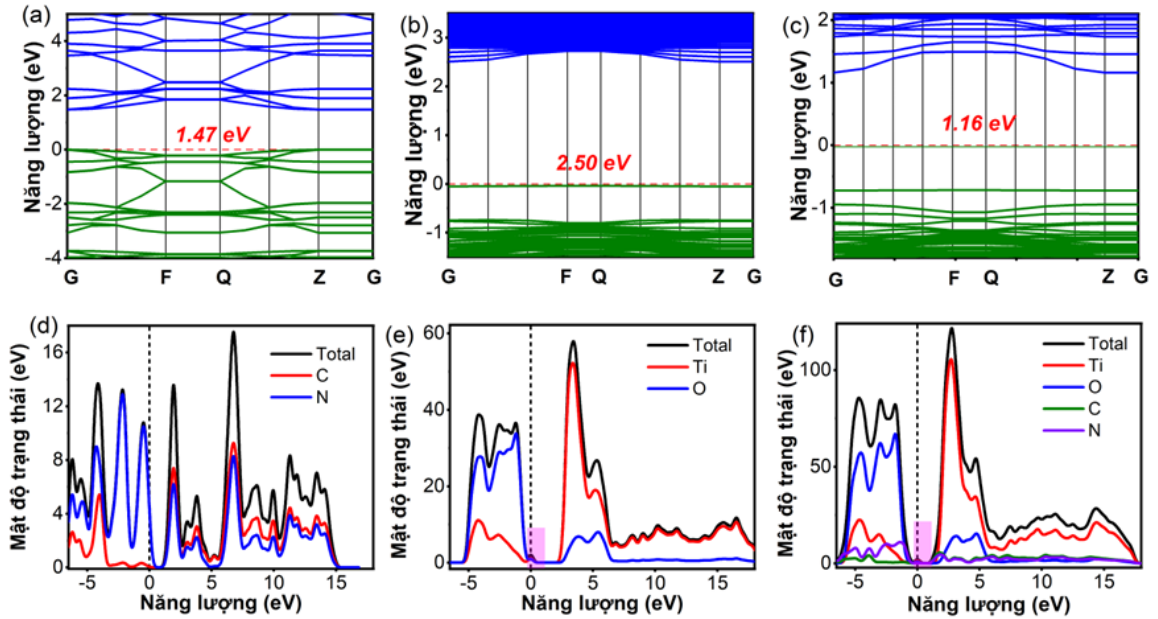
Để định lượng các tâm hoạt tính trên các mẫu, phép đo điện dung lớp kép (C_{dl}) của g-C₃N₄, OV_s-TiO₂ và OV_s-TCN10 đã được tính toán dựa trên phép đo CV [9]. Hình 5.16(c-e) trình bày các chu trình CV của các mẫu OV_s-TCN10, OV_s-TiO₂ và g-C₃N₄ với các tốc độ quét khác nhau. Từ độ dốc của các đường thẳng mô tả trên hình 5.16(f) các giá trị điện dung lớp kép của các mẫu OV_s-TCN10, OV_s-TiO₂ và g-C₃N₄ xác định được lần lượt bằng 21,85 $\mu\text{F.cm}^{-2}$, 20,16 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ và 17,75 $\mu\text{F.cm}^{-2}$. Như

vậy, mẫu OV_s-TCN10 có lượng tâm hoạt tính cao nhất, nên sẽ cho hiệu suất phản ứng quang xúc tác lớn nhất.

Sự tái hợp và phân tách của các cặp $e^- - h^+$ trong các mẫu quang xúc tác OV_s-TiO₂, g-C₃N₄ và OV_s-TCN10 được đánh giá thông qua các phổ huỳnh quang và phổ huỳnh quang phân giải thời gian. Hình 5.16(g) và 5.16(h) lần lượt trình bày phổ huỳnh quang và phổ huỳnh quang phân giải thời gian của các mẫu OV_s-TiO₂, g-C₃N₄ và OV_s-TCN10. Có thể thấy cường độ huỳnh quang của mẫu OV_s-TCN10 yếu hơn so với g-C₃N₄ và lớn hơn so với mẫu OV_s-TiO₂ (hình 5.16(g)), điều này cho thấy sự tái hợp phát xạ $e^- - h^+$ của mẫu OV_s-TCN10 yếu hơn so với g-C₃N₄ và lớn hơn so với mẫu OV_s-TiO₂. Kết quả này cho thấy sự phân tách và truyền điện tích hiệu quả ở mặt tiếp xúc chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10. Từ phổ huỳnh quang phân giải thời gian của các mẫu OV_s-TiO₂, g-C₃N₄ và OV_s-TCN10 (hình 5.16), thời gian sống trung bình của các điện tử trong mẫu OV_s-TCN10 xác định được bằng 6,16 ns, lớn gấp 3 lần so với mẫu OV_s-TiO₂ (2,05 ns) và gấp hơn 4 lần so với mẫu g-C₃N₄ (1,45 ns). Thời gian sống của các điện tử quang sinh của mẫu OV_s-TCN10 lớn như vậy có thể do các ảnh hưởng của sự hình thành chuyển tiếp dị thể. Lớp tiếp xúc giữa hai chất bán dẫn đã tạo ra một môi trường phân tách và truyền điện tích hiệu quả, giảm thiểu sự tái hợp $e^- - h^+$ và cải thiện hoạt tính quang xúc tác của chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10.

Cấu trúc vùng năng lượng của g-C₃N₄, OV_s-TiO₂ và OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ được nghiên cứu sâu hơn trong các phép tính toán DFT. Trên hình 5.17(a-c), độ rộng vùng cấm tính toán được từ trên mặt (001) của g-C₃N₄ ((001) g-C₃N₄), mặt (101) của OV_s-TiO₂ ((101) OV_s-TiO₂) và chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ lần lượt bằng 1,47 eV, 2,50 eV và 1,16 eV. Đáng chú ý, sự hình thành chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ đã dẫn đến việc giảm đáng kể độ rộng vùng cấm. Kết quả này có thể liên quan đến sự tương tác điện tử và sự biến đổi cấu trúc tại lớp tiếp xúc giữa hai vật liệu. Sự biến đổi này thúc đẩy sự truyền điện tích hiệu quả và tăng cường các tính chất điện tử của chuyển tiếp. Có thể thấy độ rộng vùng cấm thu được thông qua phép tính toán DFT của g-C₃N₄, OV_s-TiO₂ và OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ có giá trị thấp hơn so với các giá trị tương ứng xác định được từ phổ hấp thụ. Như được trình bày ở phần trên, điều này là do giới hạn của các hàm năng lượng trao đổi-tương quan trong DFT [103]. Tuy

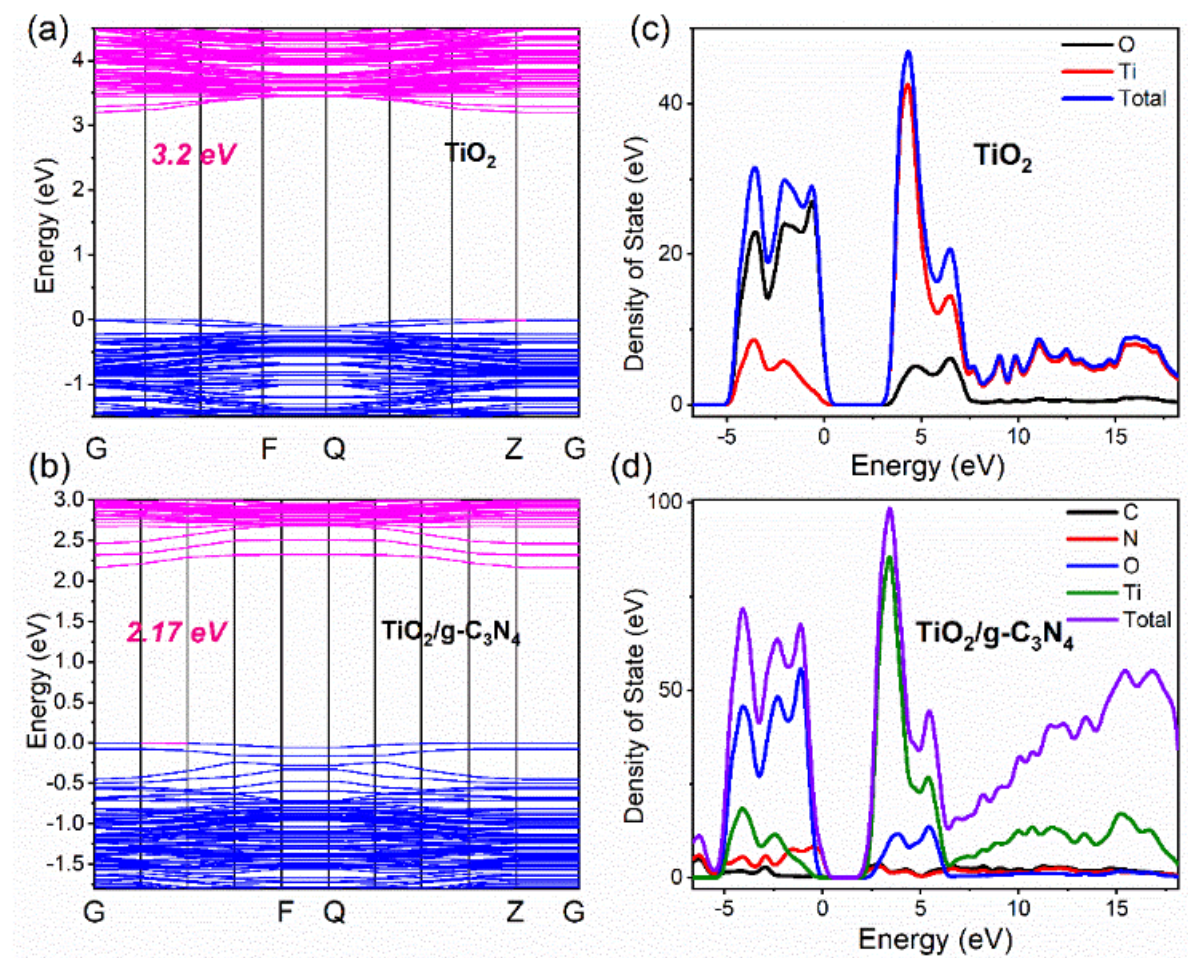
nhien, sự sai lệch này không ảnh hưởng đến việc nghiên cứu lý thuyết các cấu trúc điện tử đã được thực hiện.



Hình 5.17. Cấu trúc vùng năng lượng (a-c) và mật độ trạng thái (d-e) của các mẫu $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{OV}_s\text{-TiO}_2$ và $\text{OV}_s\text{-TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$. Mức Fermi được đặt bằng 0.

Để phân tích ảnh hưởng của OV_s đến cấu trúc điện tử, mật độ trạng thái của các mẫu $\text{OV}_s\text{-TiO}_2$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ và $\text{OV}_s\text{-TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ đã được tính toán. Kết quả trình bày trên hình 5.17(d-f) cho thấy vùng hóa trị của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ chủ yếu được đặc trưng bởi các orbital của nguyên tử N, trong khi vùng hóa trị của $\text{OV}_s\text{-TiO}_2$ chủ yếu bao gồm các orbital của nguyên tử O. Vùng dẫn của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được hình thành bởi các orbital của nguyên tố N và C, trong khi vùng dẫn của $\text{OV}_s\text{-TiO}_2$ được hình thành bởi các orbital của nguyên tố Ti. Phân tích kết quả mật độ trạng thái của cấu trúc dị thể $\text{OV}_s\text{-TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (hình 5.17(f)) xác nhận rằng các orbital của nguyên tử N đóng góp chính trong vùng hóa trị và các orbital của nguyên tử Ti đóng góp chính trong vùng dẫn. Đáng chú ý, cường độ của mật độ trạng thái trong cấu trúc dị thể của $\text{OV}_s\text{-TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ tăng đáng kể so với cả $g\text{-C}_3\text{N}_4$ và $\text{OV}_s\text{-TiO}_2$ đơn lẻ. Kết quả này có thể do khi hai vật liệu tiếp xúc với nhau để tạo thành chuyển tiếp dị thể, các orbital nguyên tử ở vùng tiếp xúc có thể xen phủ nhau, dẫn đến sự lai hóa các trạng thái năng lượng. Kết quả là các mức năng lượng được hình thành nhiều hơn, làm tăng mật độ trạng thái.

Hơn nữa, sự xuất hiện của các mật độ trạng thái mới trong vùng cấm của OV_s-TiO₂ và chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ đã được quan sát thấy rõ ràng trên các hình 5.17(e,f). Điều này khiến năng lượng vùng cấm quang của các mẫu OV_s-TiO₂ và OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ giảm. Hiện tượng này có thể liên quan đến sự tồn tại của các OV_s trong các mẫu OV_s-TiO₂ và trong dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄.



Hình 5.18. Cấu trúc vùng năng lượng (a-b), mật độ trạng thái (c-d) của các mẫu TiO₂ và TiO₂/g-C₃N₄. Mức Fermi được đặt bằng 0.

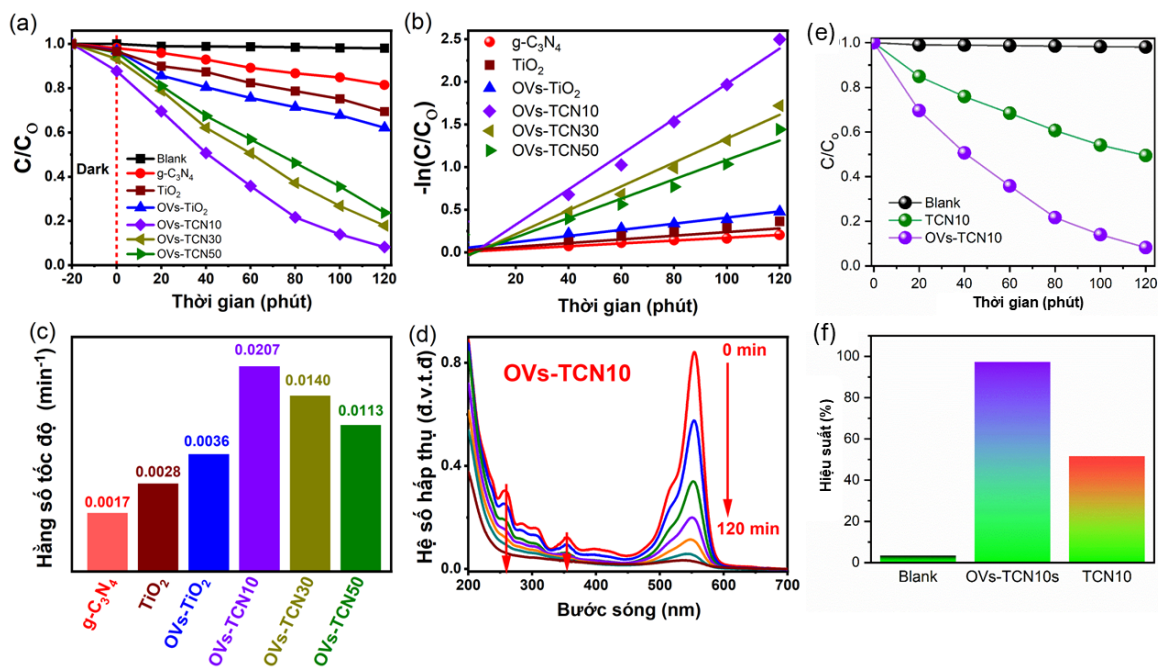
Trong trường hợp không có OV_s, cấu trúc vùng năng lượng tính toán từ DFT của các mẫu TiO₂ và TiO₂/g-C₃N₄ đã được thực hiện và trình bày trên hình 5.18(a-b). Độ rộng vùng cấm tính toán được của TiO₂ và TiO₂/g-C₃N₄ lần lượt là 3,2 eV và 2,17 eV. So với các mẫu OV_s-TiO₂ và OV_s-TiO₂/g-C₃N₄, độ rộng vùng cấm tính toán được tương ứng của các mẫu TiO₂ và TiO₂/g-C₃N₄ có giá trị lớn hơn. Kết quả này là do sự có mặt

của OV_s đã tạo ra các trạng thái năng lượng mới trong vùng cấm và làm cho độ rộng vùng cấm của các mẫu giảm đáng kể.

Để kiểm tra, phân tích mật độ trạng thái được thực hiện trong trường hợp không có OV_s trên cả TiO₂ và TiO₂/g-C₃N₄. Kết quả trình bày trên hình 5.18(c-d) cho thấy không có bất kỳ một mật độ trạng thái mới nào xuất hiện trong vùng cấm của cả TiO₂ và TiO₂/g-C₃N₄. Như vậy, OV_s có ảnh hưởng đáng kể lên cấu trúc vùng năng lượng của TiO₂ và chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄.

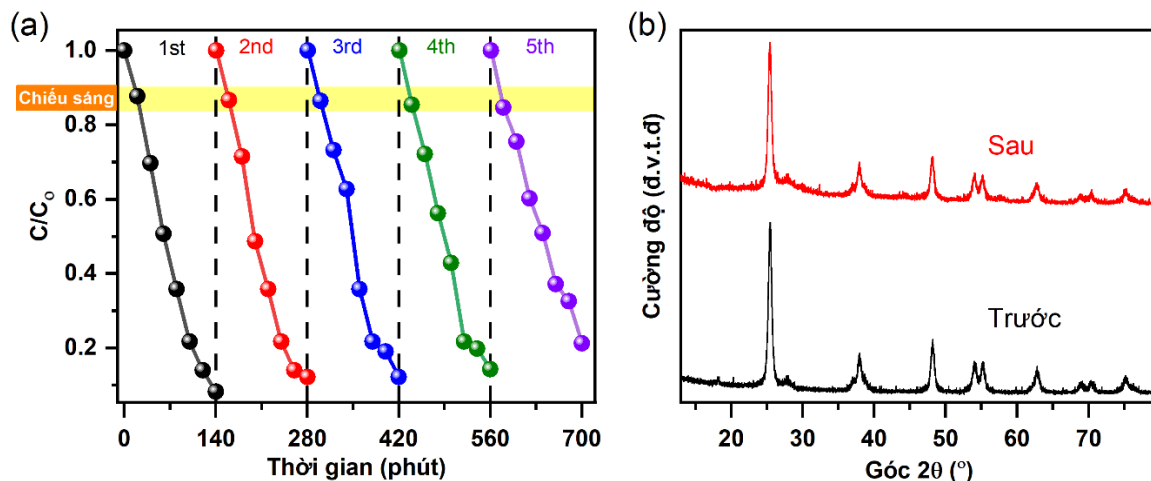
5.2.3. Hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu OV_s -TiO₂/g-C₃N₄

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu g-C₃N₄, TiO₂, OV_s-TiO₂, OV_s-TCN10, OV_s-TCN30 và OV_s-TCN50 được đánh giá thông qua sự phân hủy RhB dưới sự chiếu sáng của ánh sáng khả kiến, với 100 ml RhB nồng độ 15 ppm, pH = 7, T = 25 °C, khối lượng chất xúc tác bằng 25 mg. Kết quả hiển thị trên hình 5.19(a) cho thấy: sau 120 phút chiếu sáng, sự phân hủy RhB không xảy ra khi không có chất xúc tác; hiệu suất phân hủy RhB của các chất xúc tác đơn chất g-C₃N₄, TiO₂, OV_s-TiO₂ lần lượt bằng 20%, 31% và 40,3%; hiệu suất phân hủy của các chất xúc tác chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10, OV_s-TCN30 và OV_s-TCN50 lần lượt bằng 97,2 %, 93,2 %, 88,63 %. So với các mẫu đơn chất, hiệu suất quang xúc tác của các mẫu chuyển tiếp dị thể được cải thiện đáng kể. Mẫu OV_s-TCN10 có hiệu suất phân hủy RhB cao nhất, bằng 97,2 %, cao hơn 4,8 lần so với mẫu g-C₃N₄ và 2,4 lần so với mẫu OV_s-TiO₂. Kết quả khảo sát cho thấy khi hàm lượng g-C₃N₄ trong mẫu chuyển tiếp dị thể tăng, hiệu suất phân hủy RhB của mẫu giảm. Sự giảm hiệu suất phân hủy RhB này được cho là do sự che phủ của g-C₃N₄ và đặc biệt, do sự giảm OV_s trong quá trình hình thành chuyển tiếp dị thể. Nhằm làm rõ hơn ảnh hưởng của OV_s đến hiệu suất phân hủy RhB, hoạt tính quang xúc tác của mẫu TCN10 không có OV_s đã được khảo sát và trình bày trên hình 5.19(e). Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy RhB của mẫu TCN10 chỉ đạt 51,45% (hình 5.19(f)), thấp hơn đáng kể so với mẫu OV_s-TCN10.



Hình 5.19. Hoạt tính quang xúc tác (a), đồ thị $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian (b), hằng số tốc độ (c) của các mẫu $g-C_3N_4$, TiO_2 , $OVs-TiO_2$, $OVs-TCN10$, $OVs-TCN30$ và $OVs-TCN50$, phổ UV-Vis của RhB trong quá trình phân hủy dùng $OVs-TCN10$ (d), hoạt tính quang xúc tác (e), hiệu suất phân hủy RhB (f) của $TCN10$ và $OVs-TCN10$.

Hình 5.19(b) trình bày sự phụ thuộc của hàm $-\ln(C/C_0)$ vào thời gian chiếu sáng của các mẫu $g-C_3N_4$, TiO_2 , $OVs-TiO_2$, $OVs-TCN10$, $OVs-TCN30$ và $OVs-TCN50$. Hằng số tốc độ phản ứng k của từng mẫu được xác định từ độ dốc của các đường hồi quy tuyến tính tương ứng. Kết quả trình bày trên hình 5.19(c) cho thấy mẫu $OVs-TCN10$ có hằng số tốc độ phản ứng lớn nhất, đạt $0,0207 \text{ phút}^{-1}$. Hình 5.19(d) trình bày phổ hấp thụ của dung dịch RhB phân hủy theo thời gian khi sử dụng chất xúc tác $OVs-TCN10$. Trong dải bước sóng 200 nm - 650 nm, sự hấp thụ của dung dịch RhB giảm dần theo thời gian chiếu sáng. Đặc biệt, không có đỉnh hấp thụ lạ nào xuất hiện. Điều này cho thấy sự phá vỡ các cấu trúc vòng thành các sản phẩm nhỏ hơn và không phát sinh sản phẩm độc hại thứ cấp.



Hình 5.20. Độ bền (a), giản đồ XRD (b) của chất quang xúc tác OV_s-TCN10 trước và sau 5 lần tái sử dụng.

Khả năng tái sử dụng của OV_s-TCN10 trong phân hủy RhB dưới ánh sáng khả kiến được đánh giá thông qua hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB trong năm chu kỳ. Kết quả trình bày trong hình 5.20(a) chứng tỏ OV_s-TCN10 có khả năng tái sử dụng cao và có thể trở thành vật liệu quang xúc tác đầy tiềm năng cho các ứng dụng làm sạch môi trường nước. Thêm vào đó, phân tích XRD của vật liệu OV_s-TCN10 sau năm chu kỳ tái sử dụng không phát hiện thấy bất kỳ sự thay đổi tinh thể đáng kể nào, cung cấp bằng chứng về độ bền của vật liệu (hình 5.20(b)).

Để so sánh, số liệu về sự phân hủy thuốc nhuộm, chất ô nhiễm trong môi trường nước sử dụng chất quang xúc tác chuyển tiếp dị thể TiO₂/g-C₃N₄ của các nghiên cứu gần đây đã được tập hợp và trình bày trên bảng 5.3. Kết quả cho thấy mẫu OV_s-TCN10 có hằng số tốc độ phân hủy quang xúc tác RhB thuộc vào nhóm cao.

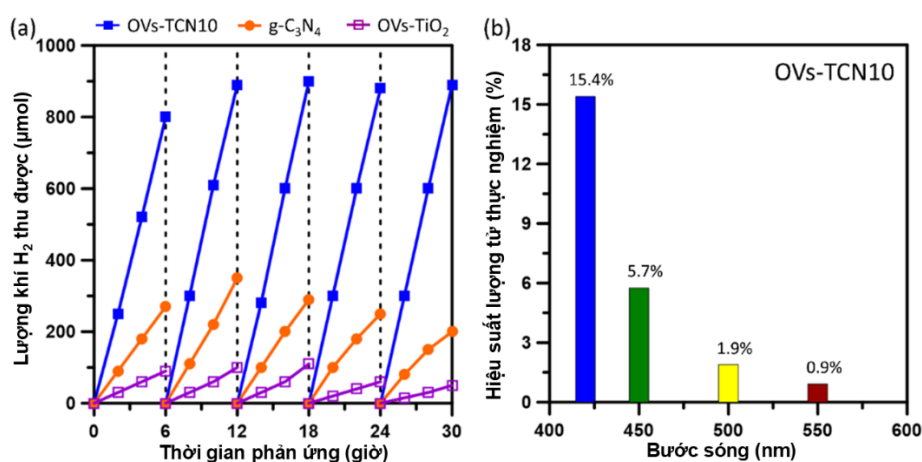
Đáng chú ý, trong quá trình phân hủy RhB dưới ánh sáng khả kiến, chất quang xúc tác OV_s-TCN10 còn thể hiện khả năng sản xuất khí H₂. Kết quả của quá trình sản xuất H₂ từ sự phân hủy RhB của các mẫu OV_s-TCN10, g-C₃N₄ và OV_s-TiO₂ trong 30 giờ được trình bày trên hình 5.21(a). Tốc độ sản xuất khí H₂ khi dùng OV_s-TCN10 đạt 150 μmol h⁻¹, cao gấp 3 lần so với khi sử dụng g-C₃N₄ (58 μmol h⁻¹) và gấp 9 lần so với OV_s-TiO₂ (16 μmol h⁻¹). Hơn thế nữa, OV_s-TCN10 cho thấy khả năng duy trì sản xuất H₂ ổn định trong suốt 30 giờ chiếu sáng.

Bảng 5.3. Các kết quả nghiên cứu gần đây về sự phân hủy quang xúc tác của RhB sử dụng chất xúc tác chuyển tiếp dị thể $TiO_2/g-C_3N_4$.

Chất xúc tác	Phẩm màu	Khối lượng xúc tác (mg)	Hằng số tốc độ min^{-1}	Nguồn sáng	Ref.
OVs-$TiO_2/g-C_3N_4$	100 mL RhB (15 ppm)	25	0,0207	Đèn Hg cao áp 250 W ($\lambda > 420$ nm)	Luận án
$TiO_2/g-C_3N_4$	Phenol 160 mL (10 ppm)	80	0,0068	Đèn Hg 500 W ($\lambda > 420$ nm)	[152]
Ag- $TiO_2/g-C_3N_4$	25 mL Cr(VI) (5 ppm)	35	0,0127	Đèn Xenon 300 W ($\lambda > 420$ nm)	[78]
g- $C_3N_4/TiO_2/Fe_3O_4$	100 mL RhB (5ppm)	50	0,0200	($\lambda > 420$ nm)	[107]
$TiO_2/g-C_3N_4$ - PMS	50 mL RhB (20 ppm)	100	0,0136	Đèn LED 200W	[178]
$TiO_2@g-C_3N_4$	3 mL MO (10 ppm)	20	0,0140	Đèn Xenon 300 W (400 – 800 nm)	[156]
g- $C_3N_4(0,5)/TiO_2$	50 mL RhB (5 ppm)	2,41	0,0022	Đèn Xenon 300 W ($\lambda > 420$ nm)	[179]

Thêm vào đó, do khả năng hấp thụ UV hạn chế, OVs- TiO_2 đã thể hiện tốc độ

sản xuất H₂ thấp nhất. Trong khi, g-C₃N₄ cho thấy sự suy giảm tốc độ sản xuất H₂ sau 12 giờ chiếu sáng. Sự hấp thụ ánh sáng được cải thiện do chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10 đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường đáng kể hoạt tính trong các phản ứng quang xúc tác. Sự cải thiện hoạt tính này được quyết định bởi thời gian sống dài của các điện tử kích thích trong chất xúc tác chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN10. Các kết quả phân tích trong mục 5.2.2 đã chỉ ra có sự truyền điện tích từ g-C₃N₄ sang OV_s-TiO₂, nên thời gian sống của các điện tử quang sinh được kéo dài hiệu quả và vì vậy thúc đẩy quá trình khử H₂O và sản xuất H₂. Hơn nữa, quá trình phân hủy RhB loại bỏ lỗ trống nên thúc đẩy thêm quá trình sản xuất H₂ trong dung dịch RhB.



Hình 5.21. Quá trình sản xuất khí H₂ của các mẫu OV_s-TCN10, g-C₃N₄ và OV_s-TiO₂ (a), hiệu suất lượng tử sản xuất H₂ của OV_s-TCN10 phủ 3 wt% Pt dưới các ánh sáng đơn sắc (b) trong quá trình phân hủy RhB.

Để định lượng khả năng sản xuất H₂ từ quá trình quang xúc tác phân hủy RhB, hiệu suất lượng tử thực (AQY) của chất xúc tác OV_s-TCN10 dưới ánh sáng kích thích đơn sắc có bước sóng 420 nm được xác định. Với cường độ chiếu sáng ở 420 nm là 0,59 mW cm⁻² và diện tích chiếu sáng là 9,56 cm², AQY của OV_s-TCN10 được xác định thông qua biểu thức [114]:

$$AQY = \frac{\text{Số phân tử H}_2 \text{ được sản xuất} \times 2}{\text{Số photon tới}} \times 100$$

Với cường độ chùm photon tới tính toán được bằng 71,4 μmol h⁻¹, tốc độ sản xuất H₂ (V_H) của mẫu OV_s-TCN10 xác định được bằng 5,5 μmol h⁻¹, tương ứng với giá trị AQY là 15,4%. Để so sánh, các kết quả nghiên cứu về sản xuất H₂ của các vật liệu

xúc tác đã được tổng hợp và trình bày trên bảng 5.4. Đáng chú ý, giá trị AQY của mẫu OV_s-TCN10 xếp vào nhóm cao nhất được báo cáo trong các nghiên cứu hiện có. Hiệu suất vượt trội của OV_s-TCN10 đã nhấn mạnh tính hiệu quả của việc sử dụng chuyên tiếp dị thể trong việc nâng cao hoạt động quang xúc tác. Ngoài ánh sáng đơn sắc có bước sóng 420 nm, các giá trị AQY của chất xúc tác OV_s-TCN10 đối với việc sản xuất H₂ dưới ánh sáng đơn sắc có các bước sóng 450 nm, 500 nm và 550 nm cũng đã được xác định và hiển thị trên hình 5.21(b). Kết quả cho thấy khi bước sóng ánh sáng đơn sắc tăng, giá trị AQY của chất xúc tác OV_s-TCN10 giảm. Kết quả này phù hợp với tính chất hấp thụ ánh sáng của mẫu OV_s-TCN10.

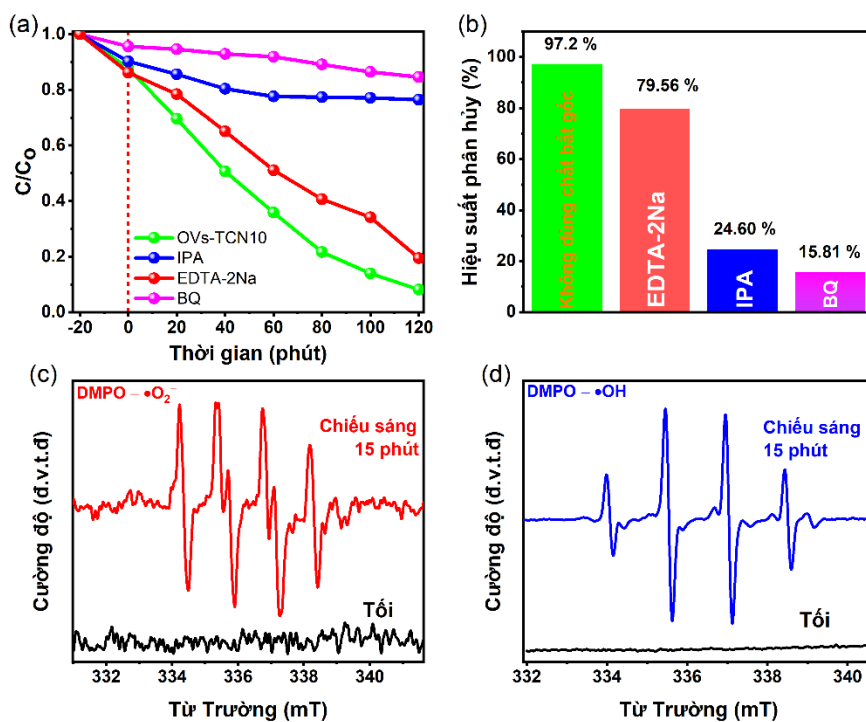
Bảng 5.4. Nghiên cứu gần đây về quá trình phân hủy RhB quang xúc tác và đồng thời sản xuất H₂ dưới ánh sáng khả kiến.

Vật liệu xúc tác	Đồng xúc tác	C _{RhB}	V _{RhB} (mL)	V _H (μmolh ⁻¹)	tần định (h)	AQY	Ref.
OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ (50 mg)	Pt 3 wt%	60 ppm	250	150 (với I = 0,59 mW/cm²)	30	15,4 % (420 nm)	Luận án
Nafion/P25 (0.1 g)	Pt 0,5 wt%	2,7 mg	270	370 (với I = 200 mW/cm ²)	11	–	[154]
MIL-125-NH ₂ ⁽¹⁾ (17 mg)	Ni ₂ P 9,2 wt%	0,02 mg	17	5,7	8	–	[69]
Pt/TiO ₂ /Nafion (15 mg)	Pt	20 μM	30	5,8	12	–	[75]
NGC/ZIS ⁽²⁾ (100mg)	MoC	10 mg/L	200	9,5	2	–	[90]

BiVO ₄ -CdS (BBC-3) (30 mg)	Pt 1 wt%	10 mg/L	50	1,8	16	-	[155]
CeO ₂ /Cu-I-bpy ⁽³⁾ (10 mg)	-	30 mg/L	60	1,45	16	-	[14]

5.2.4. Cơ chế quang xúc tác phân hủy RhB của hệ OV_s-TiO₂/g-C₃N₄

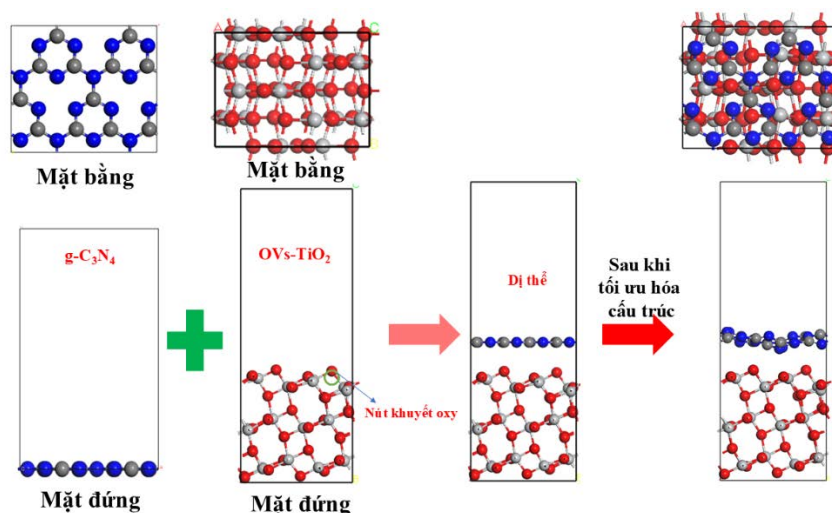
Tương tự như các hệ mẫu khác, EDTA-2Na, IPA, và p-BQ lần lượt được sử dụng làm chất bẫy để chọn lọc bắt giữ các gốc tự do h⁺, •OH, and •O₂⁻ đối với chất xúc tác OV_s-TCN10 [13]. Các kết quả khảo sát trình bày trong hình 5.21(a-b) cho thấy khi p-BQ và IPA được thêm vào, hiệu suất phân hủy RhB giảm đáng kể; trong khi, việc thêm chất EDTA-2Na chỉ thấy hiệu suất phân hủy RhB giảm nhẹ. Điều này thể hiện •OH và •O₂⁻ là các gốc tự do hoạt động chính trong quá trình quang xúc tác phân hủy phẩm màu RhB.



Hình 5.22. Thí nghiệm bắt gốc tự do (a), hiệu suất phân hủy RhB (b) với các chất bắt gốc khác nhau, phổ ESR sau khi thêm DMPO trong ethanol (c) và DMPO trong nước (d) của OV_s-TCN10.

Để khẳng định thêm, 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) được sử dụng kết hợp với kỹ thuật cộng hưởng spin điện tử (ESR) để bắt giữ và phân tích gốc $\bullet\text{OH}$ và $\bullet\text{O}_2^-$ [130]. Hình 5.22(c-d) cho thấy các tín hiệu đặc trưng của DMPO – $\bullet\text{O}_2^-$ và DMPO – $\bullet\text{OH}$ được tạo ra trong quá trình phản ứng quang xúc tác. Điều này xác nhận rằng cả $\bullet\text{O}_2^-$ và $\bullet\text{OH}$ đều là các tự do ứng chính được tạo ra trong quá trình phân hủy RhB bởi chất xúc tác quang OV_s-TCN10.

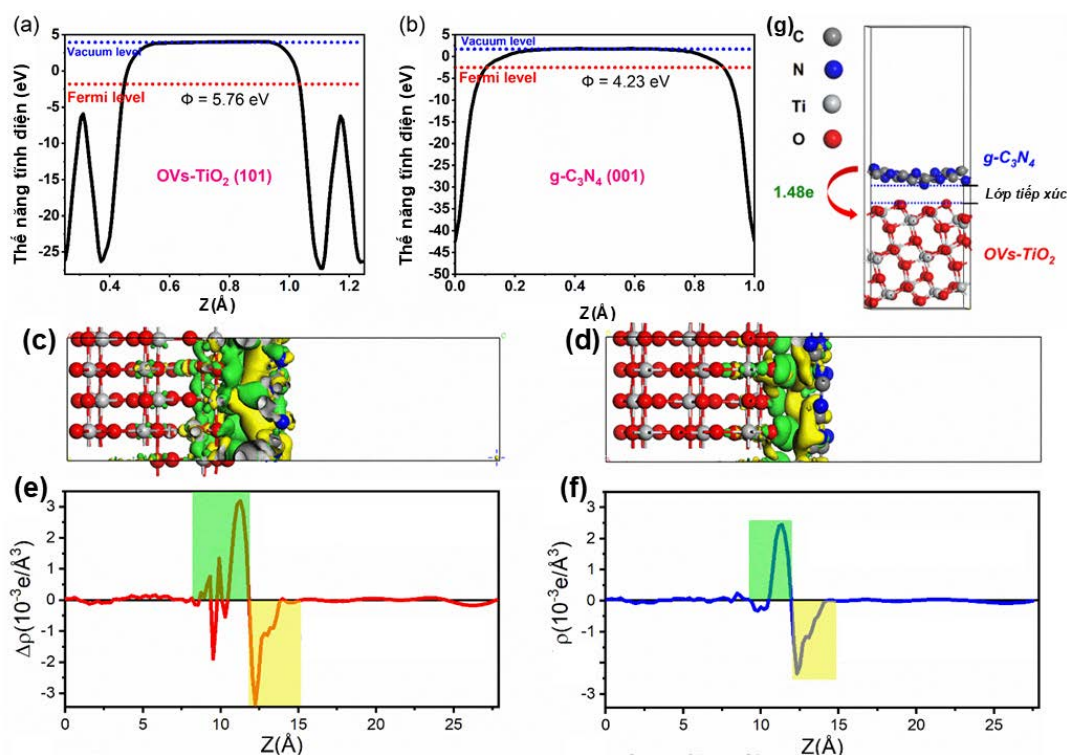
Nhằm đánh giá khả năng hình thành chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄, mô hình cấu trúc tối ưu hóa của các mặt (101) OV_s-TiO₂ và (001) g-C₃N₄ được xây dựng và trình bày trên hình 5.23. g-C₃N₄ với 1 lớp nguyên tử bao gồm 12 nguyên tử C và 16 nguyên tử N. OV_s-TiO₂ với 3 lớp nguyên tử bao gồm 24 nguyên tử Ti và 47 nguyên tử oxy. (001) g-C₃N₄ có kích thước ô mạng là $\sqrt{3} \times 2$ và (101) OV_s-TiO₂ kích thước ô mạng là 2×2 với các tham số mạng lần lượt bằng ($a = 10,210 \text{ \AA}$, $b = 7,552 \text{ \AA}$) và ($a = 9,889 \text{ \AA}$, $b = 7,9194 \text{ \AA}$). Độ lệch mạng giữa 2 cấu trúc được xác định bởi công thức [17]: $\varepsilon = (a_{\text{TiO}_2} - a_{\text{g-C}_3\text{N}_4}) \times a_{\text{TiO}_2} \times 100 \%$. Mặt tiếp xúc (101) OV_s-TiO₂ / (001) g-C₃N₄ thể hiện tỷ lệ lệch mạng bằng 3,14 % đối với hằng số a và 4,86 % đối với hằng số b. Với các tỷ lệ lệch mạng nhỏ này cho thấy tiếp xúc giữa OV_s-TiO₂ và g-C₃N₄ có thể dễ dàng được hình thành.



Hình 5.23. Cấu trúc tối ưu của các mặt (101) OV_s-TiO₂ và (001) g-C₃N₄ và mặt tiếp xúc của chúng khi tạo thành chuyển tiếp dị thể (101) OV_s-TiO₂ / (001) g-C₃N₄.

Nhằm hiểu rõ hơn về cơ chế hình thành và truyền điện tích của chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄, các tính toán DFT đã được thực hiện. Hình 5.24(a-b) trình bày

kết quả tính toán thế tĩnh điện trên các mặt (101) của OV_s-TiO₂ và (001) của g-C₃N₄. Các giá trị công thoát bề mặt Φ tính toán được bằng 5,76 eV đối với (101) của OV_s-TiO₂ và 4,23 eV đối với (001) của g-C₃N₄. Mức năng lượng Fermi được tính bằng biểu thức: $E_f = E_{vac} - \Phi$, trong đó E_{vac} là mức năng lượng chân không. Kết quả tính toán này cho thấy mức Fermi của g-C₃N₄ cao hơn mức Fermi của OV_s-TiO₂. Do đó, khi mặt tiếp xúc giữa g-C₃N₄ và OV_s-TiO₂ hình thành, điện tích sẽ truyền từ g-C₃N₄ sang OV_s-TiO₂ cho đến khi mức Fermi của hai chất bán dẫn đạt đến trạng thái cân bằng. Các vùng hóa trị và vùng dẫn của OV_s-TiO₂ bị uốn cong xuống và các vùng hóa trị và vùng dẫn của g-C₃N₄ bị uốn cong lên trên và chuyển tiếp dị thể S-scheme được hình thành.



Hình 5.24. Công thoát trên (101) OV_s-TiO₂ (a) và (001) g-C₃N₄ (b), sự chênh lệch về mật độ điện tích 3D (c, d) và mật độ điện tích trung bình của mặt tiếp xúc dọc theo trục z (e, f) của OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ và TiO₂/g-C₃N₄, phân tích điện tích theo Mulliken tại mặt tiếp xúc của OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ (g).

Để nghiên cứu quá trình truyền điện tích hiệu quả tại mặt tiếp xúc của chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄, các tính toán chênh lệch mật độ điện tích trung bình theo mặt phẳng đã được thực hiện. Sự chênh lệch về mật độ điện tích $\Delta\rho$ được tính

theo công thức:

$$\Delta\rho = \rho(\text{OVs-TiO}_2 + \text{g-C}_3\text{N}_4) - \rho(\text{OVs-TiO}_2) - \rho(\text{g-C}_3\text{N}_4) \quad (18)$$

trong đó, $\rho(\text{OVs-TiO}_2 + \text{g-C}_3\text{N}_4)$, $\rho(\text{OVs-TiO}_2)$, và $\rho(\text{g-C}_3\text{N}_4)$ lần lượt là mật độ điện tích của $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, OVs-TiO_2 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Phân tích sự chênh lệch mật độ điện tích 3D đã xác nhận sự xuất hiện của một điện trường nội trong chuyển tiếp dị thể $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (hình 5.24(c)). Các vùng màu xanh lá cây biểu thị sự tích thêm điện tích, trong khi các vùng màu vàng biểu thị sự suy giảm điện tích. Bề mặt $\text{g-C}_3\text{N}_4$ chủ yếu hiển thị các vùng màu vàng, biểu thị sự mất điện tích, trong khi bề mặt OVs-TiO_2 chủ yếu có màu xanh lá cây với một số vùng màu vàng, biểu thị sự tích tụ điện tích. Điều này dẫn đến việc hình thành một điện trường nội trong chuyển tiếp dị thể $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Đáng chú ý khi so sánh với sự chênh lệch về mật độ điện tích 3D của chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (không chứa nút khuyết oxy), hình ảnh phân bố điện tích cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa hai hệ. Ở cấu trúc không chứa khuyết tật, sự tích lũy và mất điện tích chủ yếu tập trung tại vùng giao diện trong khi đó, với sự xuất hiện của khuyết tật oxy trên bề mặt TiO_2 , phân bố điện tích trở nên rộng hơn, xâm nhập sâu vào TiO_2 . Khuyết tật oxy đã tạo ra các trạng thái điện tử trung gian và thúc sự đẩy truyền điện tích. Nhờ đó, hiệu ứng phân tách điện tích được tăng cường, giúp hạn chế tái tổ hợp cặp e^-h^+ và từ đó nâng cao hiệu suất quang xúc tác của vật liệu.

Sự chênh lệch mật độ điện tích trung bình của mặt tiếp xúc x-y dọc theo trục z của chuyển tiếp dị thể $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ được xác định bởi [165]:

$$\Delta\rho(z) = \int \sum(z) \Delta\rho(r) dx dy = \sum_{ij} \Delta\rho_{i,j} \Delta x_i \Delta y_j \quad (19)$$

Kết quả tính toán được mô tả trong hình 5.24(e), trong đó các giá trị dương biểu thị sự tích thêm điện tích và các giá trị âm biểu thị sự suy giảm điện tích. Điện tử chủ yếu tích trên bề mặt OVs-TiO_2 , trong khi các lỗ trống chủ yếu tập trung trên bề mặt $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Điều này chứng tỏ một trường điện nội ở mặt tiếp xúc của chuyển tiếp dị thể được hình thành, dẫn đến sự truyền điện tích hiệu quả từ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sang OVs-TiO_2 . Hình 5.24(f) mô tả sự chênh lệch về mật độ điện tích trung bình dọc theo trục z của mô hình chuyển tiếp dị thể $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ không chứa OVs. So sánh với chuyển tiếp $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, cho thấy cường độ đỉnh của cả sự tích điện tích và sự suy

giảm điện tích tại giao diện của $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ yếu hơn đáng kể. Điều này thể hiện các OV_s tăng cường quá trình truyền điện tích giữa các lớp tiếp xúc và sự hình thành của điện trường nội trong các cấu trúc chuyển tiếp dị thể.

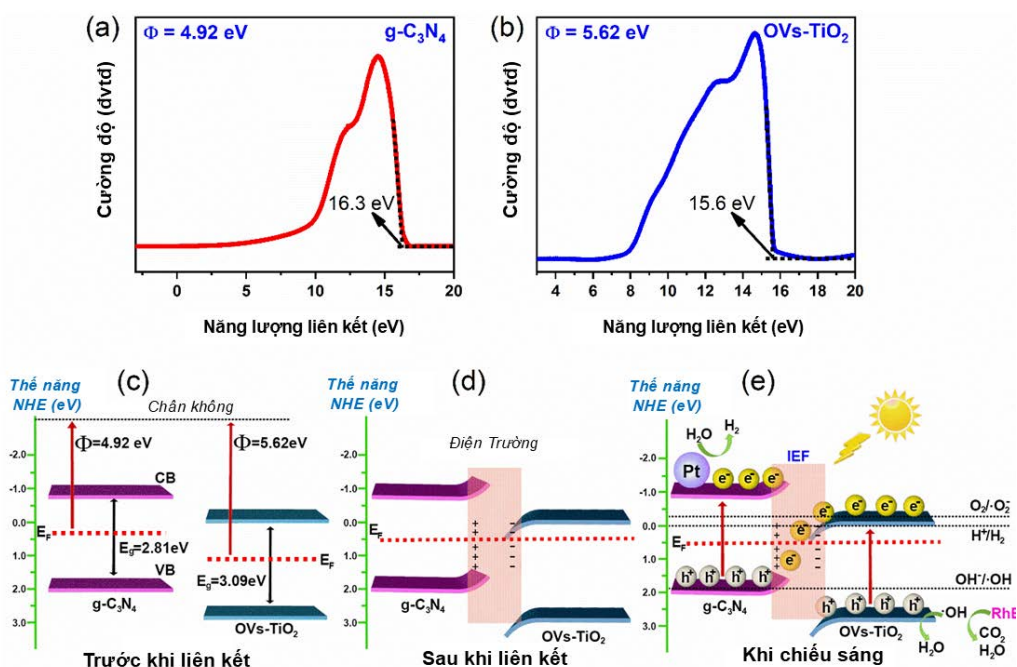
Như đã biết, phân bố điện tích Mulliken là phương pháp định lượng để phân tích điện tích phân bố giữa các nguyên tử trong một hệ vật liệu, dựa trên kết quả tính toán lý thuyết hàm mật độ. Để đánh giá định lượng sự truyền điện tích tại lớp tiếp xúc, chúng tôi đã tiến hành tính toán sự thay đổi tổng điện tích của các nguyên tử tại vùng tiếp xúc giữa OV_s- TiO_2 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [99]. Tổng điện tích của bề mặt (101) của OV_s- TiO_2 và bề mặt (001) của $\text{g-C}_3\text{N}_4$, cả trước và sau khi tiếp xúc, được trình bày trong bảng 5.5. Kết quả cho thấy: tại mặt tiếp xúc của OV_s- $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, tổng điện tích trên các nguyên tử C và N trên mặt (001) của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ bằng -1,48e; trong khi tổng điện tích trên các nguyên tử Ti và O trên mặt của (101) OV_s- TiO_2 bằng 1,48e. Như vậy, có 1,48e truyền từ lớp $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sang lớp OV_s- TiO_2 tại mặt tiếp xúc của OV_s- $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (minh họa trên hình 5.24(g)), phù hợp với các kết quả phân tích chênh lệch mật độ điện tích trình bày ở trên.

Bảng 5.5. Tổng điện tích nguyên tử Mulliken của OV_s- TiO_2 và $\text{g-C}_3\text{N}_4$ trước và sau khi tiếp xúc.

	Tổng điện tích nguyên tử Mulliken			
	C	N	Ti	O
g-C₃N₄ (trước)	6,96	-6,98	-	-
OV_s-TiO₂ (trước)	-	-	34,10	-34,13
g-C₃N₄ (sau)	3,77	-5,27	-	-
OV_s-TiO₂ (sau)	-	-	33,90	-32,45
điện tích truyền	-3,19	1,71	-0,20	1,68

Để xác nhận sự hình thành chuyển tiếp dị thể S-scheme đối với OV_s- $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, phổ UPS của các mẫu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và OV_s- TiO_2 được khảo sát và trình bày trên hình 5.25 (a-b). Các giá trị công thoát của các mẫu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và OV_s- TiO_2 xác định được từ phổ UPS lần lượt bằng 4,92 eV và 5,62 eV (hình 5.25 (a-b)), phù hợp tốt với kết quả của các tính toán DFT ở phía trên. Kết hợp phân tích cấu trúc vùng năng

lượng với các giá trị công thoát, quá trình truyền điện tích ở mặt tiếp xúc của chuyển tiếp dị thể được thiết lập và trình bày trên các hình 5.25 (c-e). Trước khi tiếp xúc, $OVs-TiO_2$ có vùng dẫn, vùng hóa trị và mức Fermi thấp hơn so với $g-C_3N_4$ (hình 5.23(c)). Khi hai vật liệu tiếp xúc với nhau, sự chênh lệch về mức Fermi dẫn đến việc truyền điện tích từ $g-C_3N_4$ sang $OVs-TiO_2$ cho đến khi mức Fermi ở hai chất bán dẫn cân bằng nhau. Kết quả dẫn đến tại miền chuyển tiếp, các vùng năng lượng của $OVs-TiO_2$ bị uốn cong xuống dưới còn các vùng năng lượng của $g-C_3N_4$ bị uốn cong ở lên và hình thành một điện trường nội hướng từ $g-C_3N_4$ sang $OVs-TiO_2$, như được mô tả trong hình 5,23(d). Điện trường nội này thúc đẩy sự di chuyển có hướng của các điện tử và ngăn cản sự tái hợp các cặp $e^- - h^+$ quang sinh trong quá trình quang xúc tác.



Hình 5.25. Phổ UPS của $g-C_3N_4$ (a) và $OVs-TiO_2$ (b), cấu trúc vùng năng lượng của $OVs-TiO_2$ và $g-C_3N_4$ trước (c) và sau (d) liên kết, cơ chế quang xúc tác đề xuất cho sự phân hủy RhB của $OVs-TiO_2/g-C_3N_4$ (e).

Khi được chiếu ánh sáng khả kiến, các điện tử từ vùng hóa trị của cả $g-C_3N_4$ và $OVs-TiO_2$ được kích thích lên vùng dẫn của $g-C_3N_4$ và mức OV của $OVs-TiO_2$. Tại lớp tiếp xúc, các điện tử từ mức OV và vùng dẫn của $OVs-TiO_2$ tái hợp với các lỗ trống trong vùng hóa trị của $g-C_3N_4$. Các điện tử còn lại trong vùng dẫn của $g-C_3N_4$ (-1,03 eV) có thể năng khử mạnh, âm hơn so với thế năng khử tiêu chuẩn của $O_2/\bullet O_2^-$

(-0,33 eV so với NHE), cho thấy khả năng chuyển đổi O_2 thành $\bullet O_2^-$ [42]. Đồng thời, vùng hóa trị của OV_s-TiO₂ chứa các lỗ trống có thể năng oxi hóa lớn, cho phép chuyển đổi OH^- thành $\bullet OH$, do thế năng vùng hóa trị của OV_s-TiO₂ (1,99 eV so với NHE) lớn hơn thế năng khử tiêu chuẩn của $\bullet OH/OH^-$ [7]. Các gốc tự do $\bullet O_2^-$ và $\bullet OH$ sinh ra và tương tác với các phân tử RhB, thúc đẩy quá trình phân hủy RhB.

Kết luận chương 5

Hai chuyển tiếp dị thể S-scheme khác biệt TiO₂:Fe³⁺/SnO₂-OV_s và OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ đã được chế tạo thành công dựa trên các phương pháp thủy nhiệt và ủ nhiệt. Cơ chế quang xúc tác phân hủy RhB của các chuyển tiếp dị thể đã được xây dựng và làm rõ.

Với sự có mặt của H₂O₂, hoạt tính xúc tác photo-Fenton đặc biệt của TiO₂:Fe³⁺/SnO₂-OV_s đã được thể hiện đối với quá trình phân hủy RhB dưới ánh sáng khả kiến. Mẫu TFS-7 có hiệu suất loại bỏ RhB cao nhất, đạt 95,5% trong 180 phút với hằng số tốc độ phản ứng của mẫu TFS-7 xác định bằng $17,03 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$, cao hơn 8,4 lần so với các mẫu đơn chất SnO₂-OV_s và 2,1 lần so với TF-7. Các điều kiện tối ưu trong phản ứng photo-Fenton của mẫu TFS-7 được xác định là $m_{TFS-7} = 25 \text{ mg}$, pH = 4,0 và nồng độ $C_{H_2O_2} = 12,5 \text{ mM}$. Phản ứng photo Fenton bị cản trở hiệu quả bởi cả $\bullet OH$, h^+ và $\bullet O_2^-$. Tính ổn định hóa học và khả năng tái sử dụng vượt trội của TF-7 đã được xác nhận. Sự phối hợp đồng thời của quang xúc tác và phản ứng Fenton đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện hiệu suất phân hủy RhB của chuyển tiếp dị thể TiO₂:Fe/SnO₂-OV_s. Nghiên cứu này đưa ra một phương pháp tiềm năng để thiết kế và chế tạo các chuyển tiếp dị thể S-scheme cho quá trình photo-Fenton hiệu quả, có ứng dụng rộng rãi trong việc loại bỏ các chất gây ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước.

Vai trò của OV_s trong việc tăng cường khả năng quang xúc tác của chuyển tiếp dị thể S-scheme OV_s-TCN đã được tìm hiểu. Sự có mặt của OV_s đã tạo ra các trạng thái năng lượng mới trong vùng cấm và làm giảm đáng kể độ rộng vùng cấm của TiO₂. Không những thế, sự tồn tại của OV_s còn giúp tăng cường quá trình truyền điện tích giữa các lớp tiếp xúc và sự hình thành của điện trường nội trong các cấu trúc chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN. Nồng độ OV_s trong chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN có

thể điều khiển được nhờ sự thay đổi tỷ lệ khối lượng giữa g-C₃N₄ và TiO₂. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng mẫu OV_s-TCN10 có lượng OV_s thích hợp, vùng cấm hẹp và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến hiệu quả. Dưới 120 phút chiếu ánh sáng khả kiến, với 100 ml RhB nồng độ 15 ppm, pH = 7, T = 25 °C, khối lượng chất xúc tác bằng 25 mg, hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB của OV_s-TCN10 đạt 97,2%, ứng với hằng số tốc độ biểu kiến là 0,021 phút⁻¹. Giá trị hiệu suất này cao hơn 12,17 lần so với g-C₃N₄ và 5,75 lần so với OV_s-TiO₂. •OH và •O₂⁻ là các gốc tự do hoạt động chính trong quá trình phân hủy RhB. Đáng chú ý, trong sản xuất H₂ khi sử dụng OV_s-TCN10 đạt được tốc độ 150 μmol h⁻¹ và AQY bằng 15,4% dưới ánh sáng có bước sóng 420 nm. Các giá trị này cao hơn khoảng 9 và 3 lần so với các đơn chất OV_s-TiO₂ và g-C₃N₄. Ngoài ra, các khảo sát chuyên sâu về cơ chế truyền điện tích S-scheme trong chuyển tiếp dị thể OV_s-TiO₂/g-C₃N₄ đã được thực hiện. Sự khác biệt về mật độ điện tích tính toán đã chứng minh sự có mặt của một trường điện nội tại mặt tiếp xúc giữa OV_s-TiO₂ và g-C₃N₄. Trường điện nội này tạo điều kiện cho sự phân tách e⁻ - h⁺ hiệu quả, do đó cải thiện đáng kể tốc độ quang xúc tác phân hủy RhB và sản xuất H₂. Nghiên cứu này mở ra triển vọng mới trong việc thiết kế và phát triển các vật liệu dị thể quang xúc tác S-scheme hiệu quả, góp phần quan trọng vào các lĩnh vực xử lý nước thải.

KẾT LUẬN

- Các quy trình chế tạo thành công các vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và $\text{OVs-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ cho khả năng quang xúc tác tối ưu đã được xây dựng.
- Tạp chất Fe^{3+} gây ra hiện tượng giãn mạng, mở rộng, dịch chuyển các mode Raman đặc trưng của TiO_2 và tăng cường quá trình chuyển pha TiO_2 từ anatase thành rutile ở ngay điều kiện nhiệt độ thấp; gây ảnh hưởng đáng kể đến dạng phổ huỳnh quang của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$; khiến năng lượng vùng cấm quang của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ giảm sâu về phía năng lượng vùng ánh sáng khả kiến, giúp cải thiện đáng kể trong khả năng quang xúc tác của vật liệu TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến. Sau 120 phút chiếu ánh sáng khả kiến, các kết quả khảo sát đã chỉ ra mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ 4 % mol Fe^{3+} cho hiệu suất phân hủy RhB cao nhất, đạt 58,80%, cao hơn mẫu TiO_2 không pha tạp 1,78 lần.
- Tạp chất Fe^{3+} làm giảm các thông số hằng số mạng, khiến các mode Raman bị mở rộng và khiến mật độ dòng quang điện của SnO_2 tăng đáng kể; tạo các mức năng lượng mới trong vùng cấm của SnO_2 , gần đáy vùng dẫn, giúp tăng cường sự phân tách, truyền điện tử và làm giảm khả năng tái hợp của $e^- - h^+$; đóng vai trò như một tâm hoạt tính, thúc đẩy sự hấp phụ và kích hoạt CIP, đồng thời cải thiện khả năng phân tách các hạt tải quang sinh trong mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$, giúp tăng cường khả năng quang xúc tác. Sau 120 phút chiếu ánh sáng UV, mẫu $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$ 6 % mol Fe^{3+} cho hiệu suất phân hủy CIP cao nhất, đạt 98,23%, cao hơn mẫu SnO_2 không pha tạp 4,79 lần.
- Tạp chất Fe^{3+} làm tăng tỷ lệ hàm lượng thành phần pha SnO_2 so với TiO_2 trong các mẫu TFS-X; làm giảm năng lượng vùng cấm quang. Với sự có mặt của H_2O_2 , hoạt tính xúc tác photo-Fenton đặc biệt của $\text{Fe-TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-OVs}$ đã được thể hiện đối với quá trình phân hủy RhB dưới ánh sáng khả kiến. Mẫu TFS-7 có hiệu suất loại bỏ RhB cao nhất, đạt 95,5% trong 180 phút với hằng số tốc độ phản ứng của mẫu TFS-7 xác định bằng $17,03 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$, cao hơn 8,4 lần so với $\text{SnO}_2\text{-OVs}$ và 2,1 lần so với TF-7. Nghiên cứu này đưa ra một phương pháp tiềm năng để

- thiết kế và chế tạo các chuyển tiếp dị thể S-scheme cho quá trình photo-Fenton hiệu quả, có ứng dụng rộng rãi trong việc loại bỏ các chất gây ô nhiễm hữu cơ.
- Nồng độ OV_s trong chuyển tiếp dị thể OV_s-TCN có thể điều khiển được bằng việc thay đổi tỷ lệ khối lượng giữa g-C₃N₄ và TiO₂. Cả phân tích thực nghiệm và tính toán DFT đều cho thấy mẫu OV_s-TCN10 có lượng OV_s thích hợp, vùng cấm hẹp và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến hiệu quả để cho hiệu quả quang xúc tác tốt nhất. Hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB của OV_s-TCN10 đạt 97,2%, với hằng số tốc độ biểu kiến là 0,021 phút⁻¹, cao hơn 12,17 lần so với g-C₃N₄ và 5,75 lần so với OV_s-TiO₂. Đáng chú ý, trong sản xuất H₂ khi sử dụng OV_s-TCN10 đạt được tốc độ 150 μmol h⁻¹ và AQY bằng 15,4% dưới ánh sáng có bước sóng 420 nm.
 - Bằng cách kết hợp phân tích các kết quả thực nghiệm với tính toán lý thuyết hàm mật độ, vai trò của OV_s, tâm tạp Fe³⁺ đến sự tăng cường hiệu suất quang xúc tác của các vật liệu đã được làm rõ. Cơ chế truyền điện tích trên chuyển tiếp dị thể đã được khảo sát. Từ đó, các cơ chế quang xúc tác của các hệ vật liệu đã được xây dựng. Bên cạnh đó, độ ổn định và khả năng tái sử dụng của chất xúc tác quang cũng đã được đánh giá.

ĐỊNH HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

Trên cơ sở những kết quả luận án đã đạt được, nghiên cứu sinh tiếp tục nghiên cứu theo định hướng của đề tài trong thời gian tới, một số hướng nghiên cứu cụ thể như sau:

- 1- Sử dụng vật liệu đã chế tạo được nghiên cứu thử nghiệm hiệu quả của hệ Dual S-scheme. Hệ Dual S-scheme là cấu trúc dị thể ba thành phần với cấu trúc vùng năng lượng được thiết kế so le nhau nhằm tạo ra hiệu quả gấp đôi về khả năng oxy hóa khử của vật liệu cấu trúc dị thể.
- 2- Kết hợp vật liệu SnO_2 , TiO_2 đã chế tạo được với các vật liệu khác để nghiên cứu ứng dụng tách nước sinh khí H_2 và nghiên cứu pin Zinc-Air.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

Danh mục công bố trên tạp chí quốc tế uy tín

- 1- Trinh Thi Loan, **Vu Hoang Huong**, Nguyen Thi Huyen, Lai Van Quyet, Ngac An Bang, Nguyen Ngoc Long, (2021), "Anatase to rutile phase transformation of iron-doped titanium dioxide nanoparticles: The role of iron content", *Optical Materials*, (111), pp. 110651, (*IF* =3.8)
- 2- **Vu Hoang Huong**, Van-Can Nguyen, Minh Ngoc Ha, Pham Van Duy, Nguyen Thanh Binh, Yuan-Ron Ma , Ngac An Bang , Trinh Thi Loan, (2023)"A S-scheme heterojunction Fe-doped TiO₂/SnO₂ with rich oxygen vacancies for photo-Fenton degradation of Rhodamine B under visible light illumination", *Optical Materials*, (140), pp. 113864, (*IF* =3.8)
- 3- **Vu Hoang Huong**, Trinh Thi Loan, Khanh-Phong Pham, Minh Ngoc Ha, Quang Hoa Nguyen, Yuan-Ron Ma, An Bang Ngac, Van-Can Nguyen, (2024), "Unveiling the Synergistic Interplay of Appropriate Oxygen Vacancies and S-scheme Heterojunction Structures in OVs-TiO₂/g-C₃N₄ catalyst for Efficient RhB Photodegradation and H₂ Production", *Journal of Alloys and Compounds*, (972), pp. 172722, (*IF* =5.8)
- 4- **Vu Hoang Huong**, Van-Can Nguyen, Khanh-Phong Pham, Thanh Binh Nguyen, An Bang Ngac, Trinh Thi Loan, (2024),"Construction dual active sites on SnO₂ via Fe doping for effective Ciprofloxacin photodegradation", *Journal of Alloys and Compounds*, (1005), pp. 176020, (*IF* =5.8)

Danh mục công bố trên tạp chí quốc gia

- 1- **Vu Hoang Huong**, Nguyen Thanh Binh, Trinh Thi Loan, Ngac An Bang, Oxygen vacancy related luminescence properties of SnO₂ nanorods and nanoparticles, *Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy & Applications XII*, ISBN: 978-604-357-120, pp. 326 - 330.
- 2- **Vu Hoang Huong**, Trinh Thi Loan, A Comparison Study of Photocatalytic Performance of TiO₂ Anatase Phase Prepared from Different Procedures, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, Vol. 40, No. 3 (2024) 1-10.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Abazović N.D., Čomor M.I., Dramićanin M.D., Jovanović D.J., Ahrenkiel S.P., Nedeljković J.M. (2006), "Photoluminescence of Anatase and Rutile TiO₂ Particles", *The Journal of Physical Chemistry B* 110(50), pp. 25366-25370.
- [2] Acharyya S., Kumar Guha P. (2024), "Enhanced formaldehyde sensing performance employing plasma-treated hierarchical SnO₂ nanosheets through oxygen vacancy modulation", *Applied Surface Science* 655, pp. 159640.
- [3] Adegoke K.A., Adegoke O.R., Araoye A.O., Ogunmodede J., Agboola O.S., Bello O.S. (2022), "Engineered raw, carbonaceous, and modified biomass-based adsorbents for Rhodamine B dye removal from water and wastewater", *Bioresource Technology Reports* 18, pp. 101082.
- [4] Ahmed A., Siddique M.N., Ali T., Tripathi P. (2019), "Defect assisted improved room temperature ferromagnetism in Ce doped SnO₂ nanoparticles", *Applied Surface Science* 483, pp. 463-471.
- [5] Alagarasi A., Rajalakshmi P.U., Shanthi K., Selvam P. (2019), "Solar-light driven photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline TiO₂, SnO₂, and TiO₂-SnO₂ composites", *Materials Today Sustainability* 5, pp. 100016.
- [6] Ali W., Ullah H., Zada A., Muhammad W., Ali S., Shaheen S., Alamgir M.K., Ansar M.Z., Khan Z.U., Bilal H., Yap P.-S. (2020), "Synthesis of TiO₂ modified self-assembled honeycomb ZnO/SnO₂ nanocomposites for exceptional photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol and bisphenol A", *Science of The Total Environment* 746, pp. 141291.
- [7] Bai J., Chen W., Hao L., Shen R., Zhang P., Li N., Li X. (2022), "Assembling Ti₃C₂ MXene into ZnIn₂S₄-NiSe₂ S-scheme heterojunction with multiple charge transfer channels for accelerated photocatalytic H₂ generation", *Chemical Engineering Journal* 447, pp. 137488.
- [8] Bai J., Shen R., Chen W., Xie J., Zhang P., Jiang Z., Li X. (2022), "Enhanced photocatalytic H₂ evolution based on a Ti₃C₂/Zn_{0.7}Cd_{0.3}S/Fe₂O₃ Ohmic/S-scheme hybrid heterojunction with cascade 2D coupling interfaces", *Chemical Engineering Journal* 429, pp. 132587.

- [9] Balu S., Chen Y.-L., Chen S.-W., Yang T.C.K. (2022), "Rational synthesis of $\text{Bi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_4$ heterostructures impregnated sulfur-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$: A visible-light-driven type-II heterojunction photo(electro)catalyst for efficient photodegradation of roxarsone and photoelectrochemical OER reactions", *Applied Catalysis B: Environmental* 304, pp. 120852.
- [10] Bi X., Yu S., Liu E., Liu L., Zhang K., Zang J., Zhao Y. (2020), "Construction of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanotube arrays Z-scheme heterojunction to improve visible light catalytic activity", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 603, pp. 125193.
- [11] Bonu V., Das A., Sivadasan A.K., Tyagi A.K., Dhara S. (2015), "Invoking forbidden modes in SnO_2 nanoparticles using tip enhanced Raman spectroscopy", *Journal of Raman Spectroscopy* 46(11), pp. 1037-1040.
- [12] Bora L.V., Mewada R.K. (2017), "Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 76, pp. 1393-1421.
- [13] Borah D., Saikia P., Rout J., Gogoi D., Ghosh N.N., Bhattacharjee C.R. (2024), "Sustainable green synthesis of SnO_2 quantum dots: A stable, phase-pure and highly efficient photocatalyst for degradation of toxic dyes", *Materials Today Sustainability* 26, pp. 100770.
- [14] Bu D., Yang C., Bu D., Huang S. (2023), "Co-catalyst free direct Z-scheme photocatalytic system with simultaneous hydrogen evolution and degradation of organic pollutants", *International Journal of Hydrogen Energy* 48(2), pp. 576-585.
- [15] Buu T.T., Hai N.D., Cong C.Q., Nam N.T.H., Khoa T.D., Vy D.G., Nguyen N.T., Oanh D.T.Y., Hieu N.H. (2024), "A case study of different bismuth oxyhalides BiOX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$)/biochar-derived rice husk@graphitic carbon nitride for the robustness of H_2O_2 photoproduction and antibiotic photodegradation", *Journal of Water Process Engineering* 57, pp. 104558.
- [16] Cao H., Huang S., Yu Y., Yan Y., Lv Y., Cao Y. (2017), "Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{SnO}_2$ heterostructure photocatalyst and its photocatalytic mechanism", *Journal of Colloid and Interface Science* 486, pp. 176-183.

- [17] Cao L., Deng Y., Gao H., Wang Y., Chen X., Zhu Z. (2015), "Towards high refrigeration capability: the controllable structure of hierarchical Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ flakes on a metal electrode", *Physical Chemistry Chemical Physics* 17(10), pp. 6809-6818.
- [18] Cao Y., Xing Z., Li Z., Wu X., Hu M., Yan X., Zhu Q., Yang S., Zhou W. (2018), "Mesoporous black TiO_{2-x}/Ag nanospheres coupled with g-C₃N₄ nanosheets as 3D/2D ternary heterojunctions visible light photocatalysts", *Journal of Hazardous Materials* 343, pp. 181-190.
- [19] Channa M.A., Janjua M.Z. (2003), "Effects of ciprofloxacin on foetal hepatocytes", *JPMA. The Journal of the Pakistan Medical Association* 53(10), pp. 448-450.
- [20] Chee-Sanford J.C., Mackie R.I., Koike S., Krapac I.G., Lin Y.-F., Yannarell A.C., Maxwell S., Aminov R.I. (2009), "Fate and Transport of Antibiotic Residues and Antibiotic Resistance Genes following Land Application of Manure Waste", 38(3), pp. 1086-1108.
- [21] Chen D., Cheng Y., Zhou N., Chen P., Wang Y., Li K., Huo S., Cheng P., Peng P., Zhang R., Wang L., Liu H., Liu Y., Ruan R. (2020), "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review", *Journal of Cleaner Production* 268, pp. 121725.
- [22] Chen F., Wu M., Xu Y., Zhang J., Luo J., Tian M. (2025), "Construction of schottky-assisted Z-scheme heterojunction Cd_{0.3}Zn_{0.7}S@Ti₃C₂/Ag/CeO₂ boosted carriers charge separation for efficient photocatalytic hydrogen production", *Separation and Purification Technology* 354, pp. 128895.
- [23] Chen Y., Ding F., Khaing A., Yang D., Jiang Z. (2019), "Acetic acid-assisted supramolecular assembly synthesis of porous g-C₃N₄ hexagonal prism with excellent photocatalytic activity", *Applied Surface Science* 479, pp. 757-764.
- [24] Cheng G., Liu X., Song X., Chen X., Dai W., Yuan R., Fu X. (2020), "Visible-light-driven deep oxidation of NO over Fe doped TiO₂ catalyst: Synergic effect of Fe and oxygen vacancies", *Applied Catalysis B: Environmental* 277, pp. 119196.
- [25] Choi E., Lee D., Shin H.-J., Kim N., Valladares L.D.L.S., Seo J. (2021), "Role of Oxygen Vacancy Sites on the Temperature-Dependent Photoluminescence of

- SnO₂ Nanowires", *The Journal of Physical Chemistry C* 125(27), pp. 14974-14978.
- [26] Choudhury B., Verma R., Choudhury A. (2014), "Oxygen defect assisted paramagnetic to ferromagnetic conversion in Fe doped TiO₂ nanoparticles", *RSC Advances* 4(55), pp. 29314-29323.
- [27] Cojocaru B., Avram D., Kessler V., Parvulescu V., Seisenbaeva G., Tiseanu C. (2017), "Nanoscale insights into doping behavior, particle size and surface effects in trivalent metal doped SnO₂", *Scientific Reports*, pp.
- [28] Cong C.Q., Huong L.M., Dat N.M., Nam N.T.H., An H., Hai N.D., Vu N.H., Hieu N.H. (2024), "Preparation strategies, properties highlights, and emerging applications across environmental, biological, and energy industries of silver-loaded graphitic carbon nitride: A critical review", *Advances in Colloid and Interface Science*, pp. 103307.
- [29] Costa L.N., Nobre F.X., Lobo A.O., de Matos J.M.E. (2021), "Photodegradation of ciprofloxacin using Z-scheme TiO₂/SnO₂ nanostructures as photocatalyst", *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 16, pp. 100466.
- [30] Daude N., Gout C., Jouanin C. (1977), "Electronic band structure of titanium dioxide", *Physical Review B* 15(6), pp. 3229-3235.
- [31] Delorme F., Dujardin R., Schoenstein F., Pintault B., Belleville P., Autret C., Monot-Laffez I., Giovannelli F. (2019), "Nanostructuring of dense SnO₂ ceramics by Spark Plasma Sintering", *Ceramics International* 45(7, Part A), pp. 8313-8318.
- [32] Deshmukh S.M., Patil S.S., Babar S.B., Alshehri S., Ghoneim M.M., Tamboli A.M., Lam N.H., Truong N.T., Kim C.D., Tamboli M.S., Khetre S.M., Bamane S.R., TiO₂-SnO₂ Nanocomposites for Photocatalytic Environmental Remediation under UV-Light, in: *Metals*, 2022.
- [33] Deshmukh S.M., Patil S.S., Babar S.B., Alshehri S., Ghoneim M.M., Tamboli A.M., Lam N.H., Truong N.T.N., Kim C.D., Tamboli M.S., Khetre S.M., Bamane S.R. (2022), "TiO₂-SnO₂ Nanocomposites for Photocatalytic Environmental Remediation under UV-Light", *Metals*, 12(5), pp. 733.
- [34] Ding C., Lu Y., Guo J., Gan W., Qi S., Yin Z., Zhang M., Sun Z. (2022), "Internal electric field-mediated sulfur vacancies-modified-In₂S₃/TiO₂ thin-film

heterojunctions as a photocatalyst for peroxymonosulfate activation: Density functional theory calculations, levofloxacin hydrochloride degradation pathways and toxicity of intermediates", *Chemical Engineering Journal* 450, pp. 138271.

[35] Du F., Zuo X., Yang Q., Yang B., Li G., Ding Z., Wu M., Ma Y., Jin S., Zhu K. (2016), "Facile assembly of TiO₂ nanospheres/SnO₂ quantum dots composites with excellent photocatalyst activity for the degradation of methyl orange", *Ceramics International* 42(11), pp. 12778-12782.

[36] Du S., Zhang F. (2024), "General applications of density functional theory in photocatalysis", *Chinese Journal of Catalysis* 61, pp. 1-36.

[37] Dubey R.S. (2018), "Temperature-dependent phase transformation of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method", *Materials Letters* 215, pp. 312-317.

[38] Ekoi E.J., Gowen A., Dorrepaal R., Dowling D.P. (2019), "Characterisation of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: Influence of oxide properties", *Results in Physics* 12, pp. 1574-1585.

[39] Fu X., Tao J., He Z., Gao Y., Xia Y., Zhao Z. (2023), "Synergy of Z-scheme heterostructure with interfacial S–O bonding in In₂S₃/BiOBr for efficient tetracycline hydrochloride degradation and Cr(VI) reduction", *Journal of Alloys and Compounds* 936, pp. 168202.

[40] Gan W., Fu X., Guo J., Zhang M., Li D., Ding C., Lu Y., Wang P., Sun Z. (2022), "Ag nanoparticles decorated 2D/2D TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction for efficient removal of tetracycline hydrochloride: Synthesis, degradation pathways, and mechanism", *Applied Surface Science* 606, pp. 154837.

[41] Gan W., Guo J., Fu X., Jin J., Zhang M., Chen R., Ding C., Lu Y., Li J., Sun Z. (2023), "Introducing oxygen-doped g-C₃N₄ onto g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction for efficient catalytic gatifloxacin degradation and H₂O₂ production", *Separation and Purification Technology* 317, pp. 123791.

[42] Gan W., Guo J., Fu X., Zhang M., Ding C., Hai Y., Lu Y., Li J., Li Z., Sun Z. (2023), "Dual-defects modified ultrathin 2D/2D TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction for efficient removal of levofloxacin: Performance, degradation pathway, and mechanism", *Separation and Purification Technology* 306, pp. 122578.

- [43] Gao K. (2007), "Strongly intrinsic anharmonicity in the low-frequency Raman mode in nanocrystalline anatase TiO₂", *Physica B: Condensed Matter* 398(1), pp. 33-37.
- [44] Ghorbani M., Sheibani S., Abdizadeh H., Golobostanfard M.R. (2024), "Efficient synthesis of recyclable porous BiFeO₃/rGO thin film via sol-gel method as an enhanced photocatalyst", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 686, pp. 133429.
- [45] Gu P., Li K., Jin G., Su H. (2023), "Construction of a reusable Ce-Fe bimetallic oxide flocculant featuring coordinately unsaturated Fe³⁺ Lewis acid sites for highly efficient and selective removal of Congo Red", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 678, pp. 132522.
- [46] Gu W., Lu F., Wang C., Kuga S., Wu L., Huang Y., Wu M. (2017), "Face-to-Face Interfacial Assembly of Ultrathin g-C₃N₄ and Anatase TiO₂ Nanosheets for Enhanced Solar Photocatalytic Activity", *ACS Applied Materials & Interfaces* 9(34), pp. 28674-28684.
- [47] Hamza M.A., Zidan A., Abd El-Rahman S.A., El-Naggar A.M., Abou-Gamra Z.M. (2024), "Effect of Thiophene-Hydrazinyl-Thiazole derivative as an efficient dye sensitizer and performance enhancer of TiO₂ toward rhodamine B photodegradation", *Chemosphere* 365, pp. 143325.
- [48] Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. (2011), "Review of the anatase to rutile phase transformation", *Journal of Materials Science* 46(4), pp. 855-874.
- [49] Hao R., Wang G., Tang H., Sun L., Xu C., Han D. (2016), "Template-free preparation of macro/mesoporous g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental* 187, pp. 47-58.
- [50] Hassan S.M., Ahmed A.I., Manna M.A. (2019), "Preparation and characterization of SnO₂ doped TiO₂ nanoparticles: Effect of phase changes on the photocatalytic and catalytic activity", *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 4(3), pp. 400-412.
- [51] Hazem R., Izerrouken M., Cheraitia A., Djehlane A. (2019), "Raman study of

ion beam irradiation damage on nanostructured TiO₂ thin film", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 444, pp. 62-67.

[52] Hirano M., Joji T., Inagaki M., Iwata H. (2004), "Direct Formation of Iron(III)-Doped Titanium Oxide (Anatase) by Thermal Hydrolysis and Its Structural Property", *Journal of the American Ceramic Society* 87(1), pp. 35-41.

[53] Hu J., Chen F., Mao J., Ni L., Lu J. (2023), "Direction regulation of interface carrier transfer and enhanced photocatalytic oxygen activation over Z-scheme Bi₄V₂O₁₁/Ag/AgCl for water purification", *Journal of Colloid and Interface Science* 641, pp. 695-706.

[54] Hu K., Li R., Ye C., Wang A., Wei W., Hu D., Qiu R., Yan K. (2020), "Facile synthesis of Z-scheme composite of TiO₂ nanorod/g-C₃N₄ nanosheet efficient for photocatalytic degradation of ciprofloxacin", *Journal of Cleaner Production* 253, pp. 120055.

[55] Hu X., Hu X., Peng Q., Zhou L., Tan X., Jiang L., Tang C., Wang H., Liu S., Wang Y., Ning Z. (2020), "Mechanisms underlying the photocatalytic degradation pathway of ciprofloxacin with heterogeneous TiO₂", *Chemical Engineering Journal* 380, pp. 122366.

[56] Huang M., Yu J., Li B., Deng C., Wang L., Wu W., Dong L., Zhang F., Fan M. (2015), "Intergrowth and coexistence effects of TiO₂-SnO₂ nanocomposite with excellent photocatalytic activity", *Journal of Alloys and Compounds* 629, pp. 55-61.

[57] Huong N.T., Phuong D.M., Duong T.A., Khoa N.V., Hanh N.T., Phuong N.M., Pham T.-D., Trang H.T., Van Noi N. (2023), "Investigation of doping effects of Ni to enhance photocatalytic activity of WO₃ for advanced degradation of tetracycline in aqueous environment", *MRS Communications* 13(6), pp. 1119-1124.

[58] Huong V.H., Loan T.T., Pham K.-P., Ha M.N., Nguyen Q.H., Ma Y.-R., Ngac A.B., Nguyen V.-C. (2024), "Unveiling the synergistic interplay of appropriate oxygen vacancies and S-scheme heterojunction structures in OVs-TiO₂/g-C₃N₄ catalyst for efficient RhB photodegradation and H₂ production", *Journal of Alloys and Compounds* 972, pp. 172722.

- [59] Igwegbe C.A., Oba S.N., Aniagor C.O., Adeniyi A.G., Ighalo J.O. (2021), "Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 93, pp. 57-77.
- [60] Inagaki M., Tsumura T., Kinumoto T., Toyoda M. (2019), "Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials", *Carbon* 141, pp. 580-607.
- [61] Ismael M. (2020), "Enhanced photocatalytic hydrogen production and degradation of organic pollutants from Fe (III) doped TiO₂ nanoparticles", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(2), pp. 103676.
- [62] Jain A., Shin Y., Persson K.A. (2016), "Computational predictions of energy materials using density functional theory", *Nature Reviews Materials* 1(1), pp. 15004.
- [63] Janczarek M., Klapiszewski Ł., Jędrzejczak P., Klapiszewska I., Ślosarczyk A., Jesionowski T. (2022), "Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review", *Chemical Engineering Journal* 430, pp. 132062.
- [64] Jiang F., Yang L., Zhou D., He G., Zhou J., Wang F., Chen Z.-G. (2018), "First-principles atomistic Wulff constructions for an equilibrium rutile TiO₂ shape modeling", *Applied Surface Science* 436, pp. 989-994.
- [65] Jiang W., Loh H., Low B.Q.L., Zhu H., Low J., Heng J.Z.X., Tang K.Y., Li Z., Loh X.J., Ye E., Xiong Y. (2023), "Role of oxygen vacancy in metal oxides for photocatalytic CO₂ reduction", *Applied Catalysis B: Environmental* 321, pp. 122079.
- [66] Jiang W., Low B.Q.L., Long R., Low J., Loh H., Tang K.Y., Chai C.H.T., Zhu H., Zhu H., Li Z., Loh X.J., Xiong Y., Ye E. (2023), "Active Site Engineering on Plasmonic Nanostructures for Efficient Photocatalysis", *ACS Nano* 17(5), pp. 4193-4229.
- [67] Jithin P.V., Sudheendran K., Sankaran K.J., Kurian J. (2021), "Influence of Fe-doping on the structural and photoluminescence properties and on the band-gap narrowing of SnO₂ nanoparticles", *Optical Materials* 120, pp. 111367.
- [68] Jo W.-K., Natarajan T.S. (2015), "Influence of TiO₂ morphology on the photocatalytic efficiency of direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ photocatalysts for

- isoniazid degradation", *Chemical Engineering Journal* 281, pp. 549-565.
- [69] Kampouri S., Nguyen T.N., Spodaryk M., Palgrave R.G., Züttel A., Smit B., Stylianou K.C. (2018), "Concurrent Photocatalytic Hydrogen Generation and Dye Degradation Using MIL-125-NH₂ under Visible Light Irradiation", *Advanced Functional Materials* 28(52), pp. 1806368.
- [70] Kapridaki C., Xynidis N., Vazgiouraki E., Kallithrakas-Kontos N., Maravelaki-Kalaitzaki P., Characterization of Photoactive Fe-TiO₂ Lime Coatings for Building Protection: The Role of Iron Content, in: *Materials*, 2019.
- [71] Kar A., Sain S., Kundu S., Bhattacharyya A., Kumar Pradhan S., Patra A. (2015), "Influence of size and shape on the photocatalytic properties of SnO₂ nanocrystals", *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* 16(5), pp. 1017-1025.
- [72] Kernazhitsky L., Shymanovska V., Gavrilko T., Naumov V., Fedorenko L., Kshnyakin V., Baran J. (2014), "Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ powders", *Journal of Luminescence* 146, pp. 199-204.
- [73] Khan H., Swati I.K. (2016), "Fe³⁺-doped Anatase TiO₂ with d–d Transition, Oxygen Vacancies and Ti³⁺ Centers: Synthesis, Characterization, UV–vis Photocatalytic and Mechanistic Studies", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55(23), pp. 6619-6633.
- [74] Ki S.J., Park Y.-K., Kim J.-S., Lee W.-J., Lee H., Jung S.-C. (2019), "Facile preparation of tungsten oxide doped TiO₂ photocatalysts using liquid phase plasma process for enhanced degradation of diethyl phthalate", *Chemical Engineering Journal* 377, pp. 120087.
- [75] Kim J., Park Y., Park H. (2014), "Solar Hydrogen Production Coupled with the Degradation of a Dye Pollutant Using TiO₂ Modified with Platinum and Nafion", *International Journal of Photoenergy* 2014(1), pp. 324859.
- [76] Komaraiah D., Radha E., Kalarikkal N., Sivakumar J., Ramana Reddy M.V., Sayanna R. (2019), "Structural, optical and photoluminescence studies of sol-gel synthesized pure and iron doped TiO₂ photocatalysts", *Ceramics International* 45(18, Part B), pp. 25060-25068.

- [77] Kooh M.R.R., Lim L.B.L., Lim L.H., Dahri M.K. (2016), "Separation of toxic rhodamine B from aqueous solution using an efficient low-cost material, *Azolla pinnata*, by adsorption method", *Environmental Monitoring and Assessment* 188(2), pp. 108.
- [78] Kuang J., Xing Z., Yin J., Li Z., Zhu Q., Zhou W. (2019), "Surface plasma Ag-decorated single-crystalline $\text{TiO}_{2-x}(\text{B})$ nanorod/defect-rich g- C_3N_4 nanosheet ternary superstructure 3D heterojunctions as enhanced visible-light-driven photocatalyst", *Journal of Colloid and Interface Science* 542, pp. 63-72.
- [79] Kumaravel V., Mathew S., Bartlett J., Pillai S.C. (2019), "Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO_2 : A review of recent advances", *Applied Catalysis B: Environmental* 244, pp. 1021-1064.
- [80] Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. (2012), "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 ", *Journal of Physics: Condensed Matter* 24(19), pp. 195503.
- [81] Li D., Li R., Zeng F., Yan W., Deng M., Cai S. (2023), "The photoexcited electron transfer and photocatalytic mechanism of g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterojunctions: Time-domain ab initio analysis", *Applied Surface Science* 614, pp. 156104.
- [82] Li J.-Q., Wang D.-F., Guo Z.-Y., Zhu Z.-F. (2012), "Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO_2 microspheres photocatalysts", *Applied Surface Science* 263, pp. 382-388.
- [83] Li P., Lan Y., Zhang Q., Zhao Z., Pullerits T., Zheng K., Zhou Y. (2016), "Iodinated SnO_2 Quantum Dots: A Facile and Efficient Approach To Increase Solar Absorption for Visible-Light Photocatalysis", *The Journal of Physical Chemistry C* 120(17), pp. 9253-9262.
- [84] Li S., Qin F., Peng Q., Liu S., Zhang Z., Zhang D., Liu C., Li D., Liu J., Qi J., Hu Y., Rong Y., Mei A., Han H. (2020), "van der Waals Mixed Valence Tin Oxides for Perovskite Solar Cells as UV-Stable Electron Transport Materials", *Nano Letters* 20(11), pp. 8178-8184.
- [85] Li X., Wang S., An H., Dong G., Feng J., Wei T., Ren Y., Ma J. (2021), "Enhanced photocatalytic reduction of nitrate enabled by Fe-doped LiNbO_3 materials

- in water: Performance and mechanism", *Applied Surface Science* 539, pp. 148257.
- [86] Li Y., Yang Q., Wang Z., Wang G., Zhang B., Zhang Q., Yang D. (2018), "Rapid fabrication of SnO₂ nanoparticle photocatalyst: computational understanding and photocatalytic degradation of organic dye", *Inorganic Chemistry Frontiers* 5(12), pp. 3005-3014.
- [87] Li Z., Wang S., Wu J., Zhou W. (2022), "Recent progress in defective TiO₂ photocatalysts for energy and environmental applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 156, pp. 111980.
- [88] Lin H.-J., Yang T.-S., Wang M.-C., Hsi C.-S. (2014), "Structural and photodegradation behaviors of Fe³⁺-doping TiO₂ thin films prepared by a sol-gel spin coating", *Journal of Alloys and Compounds* 610, pp. 478-485.
- [89] Liu H., Ma H.T., Li X.Z., Li W.Z., Wu M., Bao X.H. (2003), "The enhancement of TiO₂ photocatalytic activity by hydrogen thermal treatment", *Chemosphere* 50(1), pp. 39-46.
- [90] Liu S., Zhou X., Qin J., Wei C., Hu Y. (2023), "3-D nitrogen-doped carbon cage encapsulated ultrasmall MoC nanoparticles for promoting simultaneous ZnIn₂S₄ photocatalytic hydrogen generation and organic wastewater degradation", *Journal of Colloid and Interface Science* 635, pp. 59-71.
- [91] Lizhi P., Liu T. (2021), "Effects of Fe Doping on Defects, Structural Disorder, and Optical and Magnetic Properties of SnO₂ Nanoparticles", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 34, pp. 1-10.
- [92] Loan T.T., Huong V.H., Tham V.T., Long N.N. (2018), "Effect of zinc doping on the bandgap and photoluminescence of Zn²⁺-doped TiO₂ nanowires", *Physica B: Condensed Matter* 532, pp. 210-215.
- [93] López R., Gómez R. (2012), "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 61(1), pp. 1-7.
- [94] Lu D., Fang P., Wu W., Ding J., Jiang L., Zhao X., Li C., Yang M., Li Y., Wang D. (2017), "Solvothermal-assisted synthesis of self-assembling TiO₂ nanorods on large graphitic carbon nitride sheets with their anti-recombination in the

photocatalytic removal of Cr(vi) and rhodamine B under visible light irradiation", *Nanoscale* 9(9), pp. 3231-3245.

[95] Lu Y., Ding C., Guo J., Gan W., Chen P., Zhang M., Sun Z. (2022), "Highly efficient photodegradation of ciprofloxacin by dual Z-scheme Bi₂MoO₆/GQDs/TiO₂ heterojunction photocatalysts: mechanism analysis and pathway exploration", *Journal of Alloys and Compounds* 924, pp. 166533.

[96] Luo T., Feng H., Tang L., Lu Y., Tang W., Chen S., Yu J., Xie Q., Ouyang X., Chen Z. (2020), "Efficient degradation of tetracycline by heterogeneous electro-Fenton process using Cu-doped Fe@Fe₂O₃: Mechanism and degradation pathway", *Chemical Engineering Journal* 382, pp. 122970.

[97] Luque P.A., Garrafa-Gálvez H.E., Nava O., Olivas A., Martínez-Rosas M.E., Vilchis-Nestor A.R., Villegas-Fuentes A., Chinchillas-Chinchillas M.J. (2021), "Efficient sunlight and UV photocatalytic degradation of Methyl Orange, Methylene Blue and Rhodamine B, using Citrus×paradisi synthesized SnO₂ semiconductor nanoparticles", *Ceramics International* 47(17), pp. 23861-23874.

[98] Luu C.L., Nguyen Q.T., Ho S.T. (2010), "Synthesis and characterization of Fe-doped TiO₂ photocatalyst by the sol-gel method", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 1(1), pp. 015008.

[99] Ma X., Hu J., He H., Dong S., Huang C., Chen X. (2018), "New Understanding on Enhanced Photocatalytic Activity of g-C₃N₄/BiPO₄ Heterojunctions by Effective Interfacial Coupling", *ACS Applied Nano Materials* 1(10), pp. 5507-5515.

[100] Ma X., Liu G., Wang L., Xin S., Zhang B., Chen Q., Yan Q., Zhang G., Zhang Y., Xin Y. (2023), "High efficiency 2D/0D/3D Z-scheme rGO@g-C₃N₄/TiO₂ nanobelt-tubes heterojunction for tetracycline degradation under visible light: Electrochemical synthesis, performance, and mechanisms", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11(5), pp. 110483.

[101] Mani R., Vivekanandan K., Vallalperuman K. (2017), "Synthesis of pure and cobalt (Co) doped SnO₂ nanoparticles and its structural, optical and photocatalytic properties", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28(5), pp. 4396-4402.

- [102] Manikandan D., Boukhvalov D.W., Amirthapandian S., Zhidkov I.S., Kukharenko A.I., Cholakh S.O., Kurmaev E.Z., Murugan R. (2018), "An insight into the origin of room-temperature ferromagnetism in SnO₂ and Mn-doped SnO₂ quantum dots: an experimental and DFT approach", *Physical Chemistry Chemical Physics* 20(9), pp. 6500-6514.
- [103] Mazumder J.T., Mayengbam R., Tripathy S.K. (2020), "Theoretical investigation on structural, electronic, optical and elastic properties of TiO₂, SnO₂, ZrO₂ and HfO₂ using SCAN meta-GGA functional: A DFT study", *Materials Chemistry and Physics* 254, pp. 123474.
- [104] Meng F., Ling C., Xu X., Zhang S. (2024), "Surface fluorinated anatase TiO₂ nanosheets for NO deep oxidation in O₃/H₂O₂ system: Enhanced mechanism and oxidation characteristics", *Separation and Purification Technology* 346, pp. 127475.
- [105] Moradi V., Jun M.B.G., Blackburn A., Herring R.A. (2018), "Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO₂ using an acid treatment process", *Applied Surface Science* 427, pp. 791-799.
- [106] Mu F., Dai B., Wu Y., Yang G., Li S., Zhang L., Xu J., Liu Y., Zhao W. (2022), "2D/3D S-scheme heterojunction of carbon nitride/iodine-deficient bismuth oxyiodide for photocatalytic hydrogen production and bisphenol A degradation", *Journal of Colloid and Interface Science* 612, pp. 722-736.
- [107] Narzary S., Alamelu K., Raja V., Jaffar Ali B.M. (2020), "Visible light active, magnetically retrievable Fe₃O₄@SiO₂@g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposite as efficient photocatalyst for removal of dye pollutants", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(5), pp. 104373.
- [108] Nemiwal M., Zhang T.C., Kumar D. (2021), "Recent progress in g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity", *Science of The Total Environment* 767, pp. 144896.
- [109] Neugebauer J., Hickel T. (2013), "Density functional theory in materials science", *WIREs Computational Molecular Science* 3(5), pp. 438-448.
- [110] Ngo T.-H., Le P.-N.-M., Truong C.-H., Huynh N.-D.-T., Tran T.-H., Luan V.-H., Dang B.-T., Rafie Johan M., Sagadevan S., Le M.-V. (2024), "Development of

bismuth-rich bismuth oxyhalides based photocatalyst for degradation of a representative antibiotic under simulated solar light irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 446, pp. 115157.

[111] Ngo Thi T.D., Nguyen L.H., Nguyen X.H., Phung H.V., The Vinh T.H., Van Viet P., Van Thai N., Le H.N., Pham D.T., Van H.T., Than Thi L.H., Pham Thi T.D., Le Minh T., Phan Quang H.H., Nguyen Vu H.P., Duc T.T., Nguyen H.M. (2022), "Enhanced heterogeneous photocatalytic peroxide degradation of amoxicillin by ZnO modified TiO₂ nanocomposites under visible light irradiation", *Materials Science in Semiconductor Processing* 142, pp. 106456.

[112] Nguyen Van Hung T.T.Y.N.N.H.N.B.T.M.N. (2022), "Synthesis of Fe-doped TiO₂ nanotubes by hydrothermal method for photodegradation of methylene blue from aqueous solutions", *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* 11(1), pp. 29-36.

[113] Ni S., Fu Z., Li L., Ma M., Liu Y. (2022), "Step-scheme heterojunction g-C₃N₄/TiO₂ for efficient photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride under UV light", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 649, pp. 129475.

[114] Nimbalkar D.B., Nguyen V.-C., Shih C.-Y., Teng H. (2022), "Melem-derived poly(heptazine imide) for effective charge transport and photocatalytic reforming of cellulose into H₂ and biochemicals under visible light", *Applied Catalysis B: Environmental* 316, pp. 121601.

[115] Ohsaka T. (1980), "Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO₂", *Journal of the Physical Society of Japan* 48(5), pp. 1661-1668.

[116] Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y. (1978), "Raman spectrum of anatase, TiO₂", *Journal of Raman Spectroscopy* 7(6), pp. 321-324.

[117] Ong W.-J., Tan L.-L., Ng Y.H., Yong S.-T., Chai S.-P. (2016), "Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?", *Chemical Reviews* 116(12), pp. 7159-7329.

[118] Pacchioni G. (2003), "Oxygen Vacancy: The Invisible Agent on Oxide

Surfaces", 4(10), pp. 1041-1047.

[119] Pan S., Bera S., Sen S., Das A. (2023), "Insights into the surface chemistry induced photoreactivity of Fe-doped SnO₂ in dye degradation", *Inorganic Chemistry Communications* 152, pp. 110672.

[120] Parr R.G., Weitao Y., Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, in, Oxford University Press, 1995.

[121] Peng L., Liu T. (2021), "Effects of Fe Doping on Defects, Structural Disorder, and Optical and Magnetic Properties of SnO₂ Nanoparticles", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 34(4), pp. 1287-1296.

[122] Pham V.V., Pham N.N.T., Le H.V., Cao T.M. (2023), "Enhancing photocatalytic visible-light-driven oxidation of NO_x over Mott-Schottky Ag/SnO₂ nanorod heterojunctions", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11(6), pp. 111556.

[123] Pozo-Antonio J.S., Dionísio A. (2017), "Self-cleaning property of mortars with TiO₂ addition using real diesel exhaust soot", *Journal of Cleaner Production* 161, pp. 850-859.

[124] Qi K., Liu S.-y., Qiu M. (2018), "Photocatalytic performance of TiO₂ nanocrystals with/without oxygen defects", *Chinese Journal of Catalysis* 39(4), pp. 867-875.

[125] Qian X., Ma Y., Arif M., Xia J., He G., Chen H. (2023), "Construction of 2D/2D Bi₄O₅Br₂/Bi₂WO₆ Z-scheme heterojunction for highly efficient photodegradation of ciprofloxacin under visible light", *Separation and Purification Technology* 316, pp. 123794.

[126] Rajashekhar K.E., Devi L.G. (2013), "Polymorphic phase transformation of Degussa P25 TiO₂ by the chelation of diaminopyridine on TiO₆²⁻ octahedron: Correlation of anatase to rutile phase ratio on the photocatalytic activity", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 374-375, pp. 12-21.

[127] Roy S., Joshi A.G., Chatterjee S., Ghosh A.K. (2018), "Local symmetry breaking in SnO₂ nanocrystals with cobalt doping and its effect on optical properties", *Nanoscale* 10(22), pp. 10664-10682.

- [128] Sato K., Yokoyama Y., Valmalette J.-C., Kuruma K., Abe H., Takarada T. (2013), "Hydrothermal Growth of Tailored SnO₂ Nanocrystals", *Crystal Growth & Design* 13(4), pp. 1685-1693.
- [129] Sefardjella H., Boudjema B., Kabir A., Schmerber G. (2013), "Structural and photoluminescence properties of SnO₂ obtained by thermal oxidation of evaporated Sn thin films", *Current Applied Physics* 13(9), pp. 1971-1974.
- [130] Sha J., Li L., An Z., He M., Yu H., Wang Y., Gao B., Xu S. (2022), "Diametrically opposite effect of Cu²⁺ on sulfamerazine and ciprofloxacin adsorption-photodegradation in g-C₃N₄/visible light system: behavior and mechanism study", *Chemical Engineering Journal* 428, pp. 131065.
- [131] Shekar G. C S., Alkanad K., Hezam A., Alsalme A., Al-Zaqri N., N. K L. (2021), "Enhanced photo-Fenton activity over a sunlight-driven ignition synthesized α -Fe₂O₃-Fe₃O₄/CeO₂ heterojunction catalyst enriched with oxygen vacancies", *Journal of Molecular Liquids* 335, pp. 116186.
- [132] Siddhardhan E.V., Steephen A., Jose M., Arumanayagam T. (2024), "Efficient removal of TC and CIP antibiotics by surface modified g-C₃N₄/CdS nanocomposite under sunlight irradiation", *Dyes and Pigments* 225, pp. 112052.
- [133] Sing K.S.W. (1985), "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)", 57(4), pp. 603-619.
- [134] Singh G., Thangaraj R., Singh R.C. (2016), "Effect of crystallite size, Raman surface modes and surface basicity on the gas sensing behavior of terbium-doped SnO₂ nanoparticles", *Ceramics International* 42(3), pp. 4323-4332.
- [135] Sodhi K.K., Singh D.K. (2021), "Insight into the fluoroquinolone resistance, sources, ecotoxicity, and degradation with special emphasis on ciprofloxacin", *Journal of Water Process Engineering* 43, pp. 102218.
- [136] Song M., Li M., Guo Y., Huang X., Wang S., Ren L., Li L., Wu Y. (2021), "Facile fabrication of ordered assembled TiO₂/g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic activity", *Ceramics International* 47(11), pp. 15594-15603.
- [137] Song X., Qin G., Cheng G., Jiang W., Chen X., Dai W., Fu X. (2021), "Oxygen

defect-induced NO⁻ intermediates promoting NO deep oxidation over Ce doped SnO₂ under visible light", *Applied Catalysis B: Environmental* 284, pp. 119761.

[138] Sukhadeve G.K., Bandewar H., Janbandhu S.Y., Jayaramaiah J.R., Gedam R.S. (2023), "Photocatalytic hydrogen production, dye degradation, and antimicrobial activity by Ag-Fe co-doped TiO₂ nanoparticles", *Journal of Molecular Liquids* 369, pp. 120948.

[139] Szymon D., Marta K., Anna Z.-J., Crystal Facet Engineering of TiO₂ from Theory to Application, in: B. Bochra (Ed.) Updates on Titanium Dioxide, IntechOpen, Rijeka, 2023, pp. Ch. 3.

[140] Tamyiz M., Venkatesan P., Thi Ngoc Anh N., Dung Nguyen M., Doong R.-a. (2023), "Enhanced visible-light-responsive photodegradation of ciprofloxacin by direct Z-scheme ZnFe₂O₄@g-C₃N₄ nanocomposites", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 443, pp. 114897.

[141] Thi Le T.-L., Thi Le T.-H., Tran Huu H., Thi To Nu D., Nguyen Thi L., Trang Phan T.T., Nguyen V.T., Nguyen Van K., Nguyen Phi H., Nguyen L.T., Vo V. (2024), "Designing S-scheme of TiO₂@g-C₃N₄/graphene Heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible light: Experiments and DFT calculations", *Journal of Alloys and Compounds* 995, pp. 174716.

[142] Thu D.X., Trung V.Q., Nghia N.M., Khang N.C., Lam T.D. (2016), "Effects of Fe Doping on the Structural, Optical, and Magnetic Properties of TiO₂ Nanoparticles", *Journal of Electronic Materials* 45(11), pp. 6033-6037.

[143] Tsai C.-Y., Liu C.-W., Fan C., Hsi H.-C., Chang T.-Y. (2017), "Synthesis of a SnO₂/TNT Heterojunction Nanocomposite as a High-Performance Photocatalyst", *The Journal of Physical Chemistry C* 121(11), pp. 6050-6059.

[144] Van-Pham D.-T., Thi Yen Nhi P., Vu Bao Long T., Nguyen C.-N., Minh Nhan L., Thi Bich Quyen T., Thi Cam Tuyen L., Truong Ngoc Mai N., Van Hong Thien D. (2022), "Electrospun Fe-doped TiO₂/chitosan/PVA nanofibers: Preparation and study on photocatalytic and adsorption properties", *Materials Letters* 326, pp. 132930.

[145] Viezbicke B.D., Patel S., Davis B.E., Birnie Iii D.P. (2015), "Evaluation of the

Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system", *physica status solidi (b)* 252(8), pp. 1700-1710.

[146] Wang F., Li T., Fang Y., Wang Z., Zhu J. (2021), "Heterogeneous structured Mn₂O₃/Fe₂O₃ composite as anode material for high performance lithium ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds* 857, pp. 157531.

[147] Wang J., Wang G., Wang X., Wu Y., Su Y., Tang H. (2019), "3D/2D direct Z-scheme heterojunctions of hierarchical TiO₂ microflowers/g-C₃N₄ nanosheets with enhanced charge carrier separation for photocatalytic H₂ evolution", *Carbon* 149, pp. 618-626.

[148] Wang J., Wang X., Dong X., Zhang X., Ma H., Fei X. (2014), "Multilayered TiO₂@SnO₂ hollow nanostructures: facile synthesis and enhanced photocatalytic performance", *RSC Advances* 4(103), pp. 59503-59507.

[149] Wang Q., Zhang L., Guo Y., Shen M., Wang M., Li B., Shi J. (2020), "Multifunctional 2D porous g-C₃N₄ nanosheets hybridized with 3D hierarchical TiO₂ microflowers for selective dye adsorption, antibiotic degradation and CO₂ reduction", *Chemical Engineering Journal* 396, pp. 125347.

[150] Wang S., Zhu Y., Sun X., An S., Cui J., Zhang Y., He W. (2021), "Microwave synthesis of Fe-doped anatase TiO₂/N-doped modified graphene composites with superior sodium storage properties", *Diamond and Related Materials* 116, pp. 108442.

[151] Wang Y., Zhang R., Li J., Li L., Lin S. (2014), "First-principles study on transition metal-doped anatase TiO₂", *Nanoscale Research Letters* 9(1), pp. 46.

[152] Wei H., McMaster W.A., Tan J.Z.Y., Cao L., Chen D., Caruso R.A. (2017), "Mesoporous TiO₂/g-C₃N₄ Microspheres with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity", *The Journal of Physical Chemistry C* 121(40), pp. 22114-22122.

[153] Weyers A.I., Ugnia L.I., García Ovando H., Gorla N.B. (2002), "Ciprofloxacin increases hepatic and renal lipid hydroperoxides levels in mice", *Biocell : official journal of the Sociedades Latinoamericanas de Microscopia Electronica ... et. al* 26(2), pp. 225-228.

- [154] Wu C., Yin M., Zhang R., Li Z., Zou Z., Li Z. (2020), "Further studies of photodegradation and photocatalytic hydrogen production over Nafion-coated Pt/P25 sensitized by rhodamine B", *International Journal of Hydrogen Energy* 45(43), pp. 22700-22710.
- [155] Xia G., Xiao S., Su J., Zhou H., Liu Y., Zhu X. (2023), "A dual-functional catalyst: wood-templated BiVO₄-CdS for wood dye wastewater", *RSC Advances* 13(3), pp. 1823-1833.
- [156] Xiao G., Xu S., Li P., Su H. (2018), "Visible-light-driven activity and synergistic mechanism of TiO₂@g-C₃N₄ heterostructured photocatalysts fabricated through a facile and green procedure for various toxic pollutants removal", *Nanotechnology* 29(31), pp. 315601.
- [157] Xu F., Chai B., Liu Y., Liu Y., Fan G., Song G. (2022), "Superior photo-Fenton activity toward tetracycline degradation by 2D α -Fe₂O₃ anchored on 2D g-C₃N₄: S-scheme heterojunction mechanism and accelerated Fe³⁺/Fe²⁺ cycle", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 652, pp. 129854.
- [158] Xu X., Yang G., Liang J., Ding S., Tang C., Yang H., Yan W., Yang G., Yu D. (2014), "Fabrication of one-dimensional heterostructured TiO₂@SnO₂ with enhanced photocatalytic activity", *Journal of Materials Chemistry A* 2(1), pp. 116-122.
- [159] Xue F., Liu X., Liu J. (2019), "Oxygen Vacancy as a Medium-Induced Ferromagnetism in (Fe, Sb) Codoped SnO₂ Films", *The Journal of Physical Chemistry C* 123(1), pp. 684-690.
- [160] Yan J., Chai B., Liu Y., Fan G., Song G. (2023), "Construction of 3D/2D ZnFe₂O₄/g-C₃N₄ S-scheme heterojunction for efficient photo-Fenton degradation of tetracycline hydrochloride", *Applied Surface Science* 607, pp. 155088.
- [161] Yang C., Zhao Z., Liu Q. (2022), "Regulating effect on photocatalytic water splitting performance of g-C₃N₄ via confinement of single atom Pt based on energy band engineering: A first principles investigation", *Applied Surface Science* 577, pp. 151916.
- [162] Yang L., Huang J., Shi L., Cao L., Zhou W., Chang K., Meng X., Liu G., Jie Y., Ye J. (2017), "Efficient hydrogen evolution over Sb doped SnO₂ photocatalyst

- sensitized by Eosin Y under visible light irradiation", *Nano Energy* 36, pp. 331-340.
- [163] Yang Y., Wang Y., Yin S. (2017), "Oxygen vacancies confined in SnO₂ nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity", *Applied Surface Science* 420, pp. 399-406.
- [164] Yong X.-Y., Ji Y.-X., Yang Q.-W., Li B., Cheng X.-L., Zhou J., Zhang X.-Y. (2024), "Fe-doped g-C₃N₄ with dual active sites for ultrafast degradation of organic pollutants via visible-light-driven photo-Fenton reaction: Insight into the performance, kinetics, and mechanism", *Chemosphere* 351, pp. 141135.
- [165] Yu X., Xie J., Liu Q., Dong H., Li Y. (2021), "The origin of enhanced photocatalytic activity in g-C₃N₄/TiO₂ heterostructure revealed by DFT calculations", *Journal of Colloid and Interface Science* 593, pp. 133-141.
- [166] Yuan M., Huang K., Dai D., Yin H., Zhao W., Jiang Y., Feng Y. (2024), "0D/2D Ti³⁺-TiO₂/P-doped g-C₃N₄ S-scheme heterojunctions for efficient photocatalytic H₂ evolution", *Materials Science in Semiconductor Processing* 184, pp. 108858.
- [167] Yusuf T.L., Orimolade B.O., Masekela D., Mamba B., Mabuba N. (2022), "The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: a review", *RSC Advances* 12(40), pp. 26176-26191.
- [168] Zahid R., Manzoor M., Rafiq A., Ikram M., Nafees M., Butt A.R., Hussain S.G., Ali S. (2018), "Influence of Iron Doping on Structural, Optical and Magnetic Properties of TiO₂ Nanoparticles", *Electronic Materials Letters* 14(5), pp. 587-593.
- [169] Zang L.Y., Misra H.P. (1992), "EPR kinetic studies of superoxide radicals generated during the autoxidation of 1-methyl-4-phenyl-2,3-dihydropyridinium, a bioactivated intermediate of parkinsonian-inducing neurotoxin 1-methyl-4-phenyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine", *The Journal of biological chemistry* 267(33), pp. 23601-23608.
- [170] Zhang J., Sun X., Ma J., Yi Z., Xian T., Wang S., Liu G., Wang X., Yang H. (2023), "Development of highly-efficient 0D/1D/0D dual Z-scheme CdS/ZnWO₄/ZnS heterojunction photocatalysts in pollutant removal and involved mechanism", *Applied Surface Science* 611, pp. 155681.

- [171] Zhang J., Wang X., Dai J., Songsiriritthigul P., Oo T.Z., Zaw M., Lwin N.W., Aung S.H., Chen F. (2024), "Defect engineering in 0D/2D TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction for boosting photocatalytic degradation of tetracycline in a tetracycline/Cu²⁺ combined system", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 680, pp. 132624.
- [172] Zhang J., Ye J., Chen H., Qu Y., Deng Q., Lin Z. (2017), "One-pot synthesis of echinus-like Fe-doped SnO₂ with enhanced photocatalytic activity under simulated sunlight", *Journal of Alloys and Compounds* 695, pp. 3318-3323.
- [173] Zhang J., Zhou P., Liu J., Yu J. (2014), "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂", *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(38), pp. 20382-20386.
- [174] Zhang L., Zhu L., Hu L., Li Y., Song H., Ye Z. (2016), "Interfacial effect on Mn-doped TiO₂ nanoparticles: from paramagnetism to ferromagnetism", *RSC Advances* 6(62), pp. 57403-57408.
- [175] Zhang M., Arif M., Dong Y., Chen X., Liu X. (2022), "Z-scheme TiO_{2-x}@ZnIn₂S₄ architectures with oxygen vacancies-mediated electron transfer for enhanced catalytic activity towards degradation of persistent antibiotics", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 649, pp. 129530.
- [176] Zhang Y., Harris C.X., Wallenmeyer P., Murowchick J., Chen X. (2013), "Asymmetric Lattice Vibrational Characteristics of Rutile TiO₂ as Revealed by Laser Power Dependent Raman Spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry C* 117(45), pp. 24015-24022.
- [177] Zhang Y., Li L., Zheng J., Li Q., Zuo Y., Yang E., Li G. (2015), "Two-Step Grain-Growth Kinetics of Sub-7 nm SnO₂ Nanocrystal under Hydrothermal Condition", *The Journal of Physical Chemistry C* 119(33), pp. 19505-19512.
- [178] Zhang Z., Chen X., Chen S., Dong Q., Zhang X., Jiang A., Zhang D., Di Y., Li T. (2022), "Synergistic interaction of Z-scheme TiO₂/g-C₃N₄ photocatalyst and peroxydisulfate for improving the photocatalytic efficiency of Rhodamine B", *Optical Materials* 133, pp. 113081.
- [179] Zhao W., Yang X., Liu C., Qian X., Wen Y., Yang Q., Sun T., Chang W., Liu

X., Chen Z., Facile Construction of All-Solid-State Z-Scheme g-C₃N₄/TiO₂ Thin Film for the Efficient Visible-Light Degradation of Organic Pollutant, in: *Nanomaterials*, 2020.

[180] Zhou J.X., Zhang M.S., Hong J.M., Yin Z. (2006), "Raman spectroscopic and photoluminescence study of single-crystalline SnO₂ nanowires", *Solid State Communications* 138(5), pp. 242-246.

[181] Zhou X., Cao J., Xu M., Wang Z., Lu J. (2013), "Enhancement of visible light activity in Ag modified SnO₂/TiO₂", *Materials Research Bulletin* 48(11), pp. 4942-4946.

[182] Zhu K., Li X., Chen Y., Huang Y., Yang Z., Guan G., Yan K. (2024), "Recent advances on the spherical metal oxides for sustainable degradation of antibiotics", *Coordination Chemistry Reviews* 510, pp. 215813.