

## NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP TiO<sub>2</sub> PHA TẠP N VỚI GRAPHENE

Nguyễn Cao Khang<sup>1,\*</sup>, Nguyễn Mạnh Hùng<sup>2</sup>, Đoàn Thị Thuý Phương<sup>3</sup>,  
Lê Thị Mai Oanh<sup>1</sup>, Đào Việt Thắng<sup>2</sup>, Lâm Thị Hằng<sup>1</sup>, Ngô Thị Liên<sup>1</sup>

**Tóm tắt:** Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo các mẫu TiO<sub>2</sub>/graphene, TiO<sub>2</sub> pha tạp N/graphene với các tỷ lệ mol khác nhau và nghiên cứu một số tính chất của chúng. Kết quả chỉ ra rằng các hạt TiO<sub>2</sub> có kích thước 20nm đến 30nm bám dính trên bề mặt graphene. Ảnh hưởng của việc pha tạp, của graphene lên cấu trúc, tính chất quang của mẫu cũng đã được khảo sát thông qua các phép đo kính hiển vi điện tử quét, nhiễu xạ tia X và phổ hấp thụ UV-Vis. Nguồn gốc tính chất quang xúc tác, khả năng quang xúc tác cao của các mẫu cũng được thảo luận và làm rõ trong nghiên cứu này.

**Từ khóa:** TiO<sub>2</sub>; Graphene; Quang xúc tác.

### 1. TỔNG QUAN

TiO<sub>2</sub> là chất xúc tác quang được nghiên cứu rộng rãi do có nhiều ứng dụng trong việc giải quyết vấn đề năng lượng và môi trường. TiO<sub>2</sub> được ứng dụng làm pin quang điện, chất xúc tác quang hóa, vật liệu tự làm sạch, xử lý nước và không khí bị ô nhiễm [1, 2]. Vật liệu TiO<sub>2</sub> có lợi thế là hoạt động theo cơ chế quang xúc tác nên bản thân không bị tiêu hao, nghĩa là đầu tư một lần và sử dụng lâu dài. Thêm nữa, TiO<sub>2</sub> là vật liệu không độc hại, sản phẩm từ sự phân huỷ chất này cũng an toàn, giá thành tương đối thấp [3]. Tuy nhiên, nhược điểm của TiO<sub>2</sub> là hoạt tính quang xúc tác chỉ thể hiện trong vùng ánh sáng tử ngoại, phần bức xạ chỉ chiếm khoảng 4-5% trong quang phổ mặt trời đến bề mặt trái đất, nên việc sử dụng TiO<sub>2</sub> vào mục đích xử lý môi trường bị hạn chế [4]. Để mở rộng khả năng sử dụng năng lượng bức xạ mặt trời cả ở vùng ánh sáng nhìn thấy vào phản ứng quang xúc tác, cần giảm độ rộng vùng cấm của TiO<sub>2</sub>. Mặt khác, các cặp điện tử - lỗ trống sinh ra khi TiO<sub>2</sub> được chiếu sáng có khuynh hướng dễ tái hợp trở lại làm giảm hiệu suất lượng tử [5]. Do vậy, tăng hiệu suất quang xúc tác bằng cách giảm khả năng tái hợp của điện tử - lỗ trống cũng là một trong những hướng nghiên cứu thu được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học.

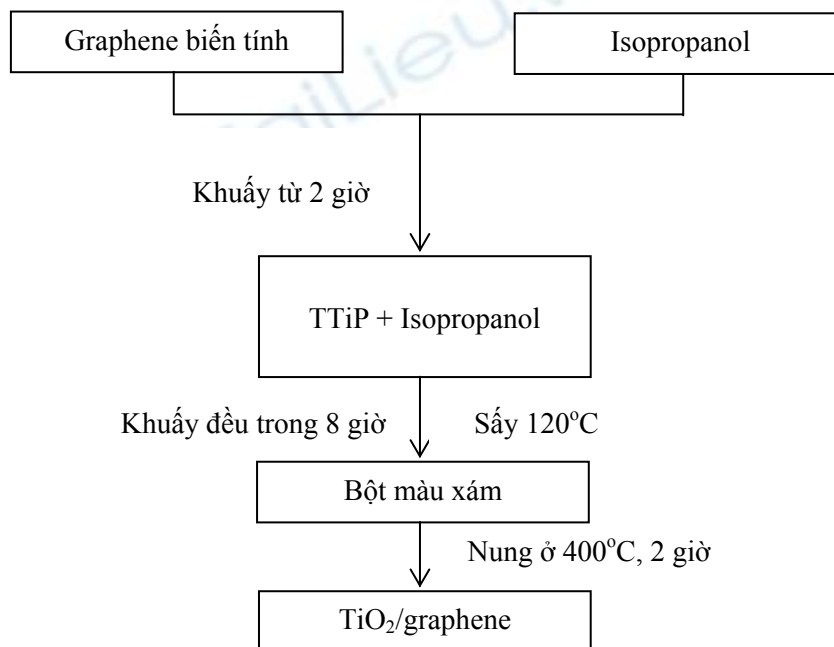
Các nghiên cứu gần đây đã cho thấy bằng cách kết hợp TiO<sub>2</sub> với vật liệu cacbon cấu trúc nano như các ống nano cacbon [6], fullerenes [7], graphene [8], than hoạt tính [9] sẽ tăng cường hiệu suất quang xúc tác của TiO<sub>2</sub>. Vật liệu cacbon cấu trúc nano có độ linh động điện tử cao và diện tích bề mặt riêng lớn nên khi kết hợp với TiO<sub>2</sub> sẽ làm tăng khả năng quang xúc tác. Trong số họ vật liệu cacbon cấu trúc nano, vật liệu graphene có nhiều tính chất cơ, lý, hóa nổi trội hơn cả: diện tích bề mặt lớn nhất; độ linh động điện tử lớn nhất, trở về mặt hóa học. Chính vì vậy, tổ hợp vật liệu TiO<sub>2</sub> trên nền graphene hiện đang là một trong những lĩnh vực thu hút mạnh mẽ sự quan tâm nghiên cứu. Theo nghiên cứu của Gao và các cộng sự [10], vật liệu TiO<sub>2</sub>/graphene có khả năng tăng cường tính chất quang xúc tác là do ba cơ chế: i) tăng khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm, ii) giảm sự tái hợp điện tử- lỗ trống và iii) giảm độ rộng vùng cấm. Tuy nhiên, ảnh hưởng của từng cơ chế trong từng thí nghiệm cụ thể khác nhau là khác nhau.

Mục đích chính của nghiên cứu này là chế tạo tổ hợp vật liệu TiO<sub>2</sub>/graphene (TiO<sub>2</sub>/G), TiO<sub>2</sub> pha tạp N/graphene (TiO<sub>2</sub>-N/G) nhằm tăng hiệu suất quang xúc tác của chúng. Đồng thời pha tạp N và tổ hợp graphene vào TiO<sub>2</sub> không những sẽ làm giảm bề rộng dải cấm, mà còn làm giảm tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống của vật liệu này. Ngoài ra, việc dùng nguồn graphene bằng cách khử graphene oxide trong nghiên cứu này cũng là một cách làm mới, đơn giản và rẻ tiền, hứa hẹn khả năng ứng dụng vào thực tiễn cao.

## 2. THỰC NGHIỆM

Quy trình chế tạo  $\text{TiO}_2/\text{graphene}$  được thực hiện như trên sơ đồ hình 1. Graphene trước khi sử dụng được hoạt hoá bề mặt theo quy trình: 100mg graphene được phân tán trong 200ml dung dịch  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  (tỉ lệ thể tích 1:3). Hỗn hợp được khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút ở  $70^\circ\text{C}$  trong 5 giờ. Sau đó lọc nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ axit đến khi môi trường trung tính, sản phẩm thu được có thể phân tán trong các dung môi hoặc đem sấy khô trong không khí. Việc pha tạp N được tiến hành bằng cách cho thêm vào dung dịch phản ứng một hàm lượng urea xác định trước khi sấy khô và nung ở  $400^\circ\text{C}$ .

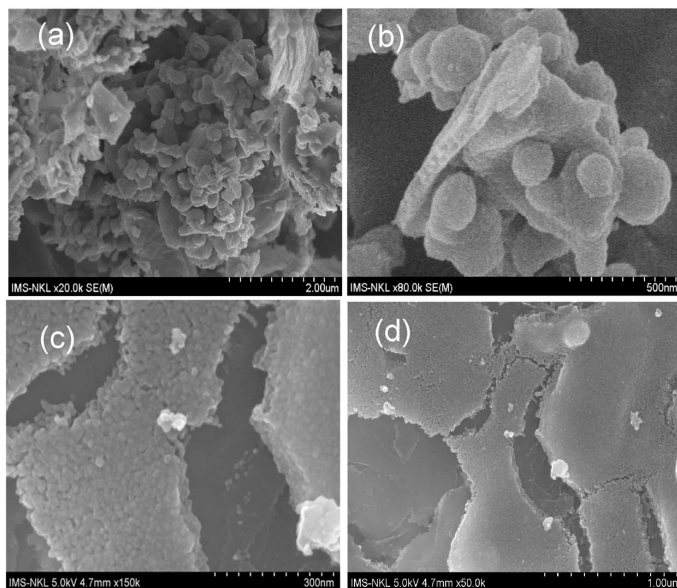
Để khảo sát tính chất của mẫu, Phép đo kính hiển vi điện tử quét (SEM) được thực hiện trên hệ S-4800 Hitachi, giản đồ nhiễu xạ tia X được đo trên hệ D5005 Siemens, và phép đo phổ hấp thụ thực hiện trên hệ UV-Vis Jasco V670. Thí nghiệm quang xúc tác được tiến hành bằng thử nghiệm phân huỷ MB. 50mg mẫu được dùng cho 50ml dung dịch MB nồng độ 10ppm, khảo sát đo nồng độ dung dịch MB còn lại sau mỗi giờ thông qua việc xác định cường độ đỉnh hấp thụ cực đại 665nm của dung dịch MB.



Hình 1. Quy trình chế tạo  $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ .

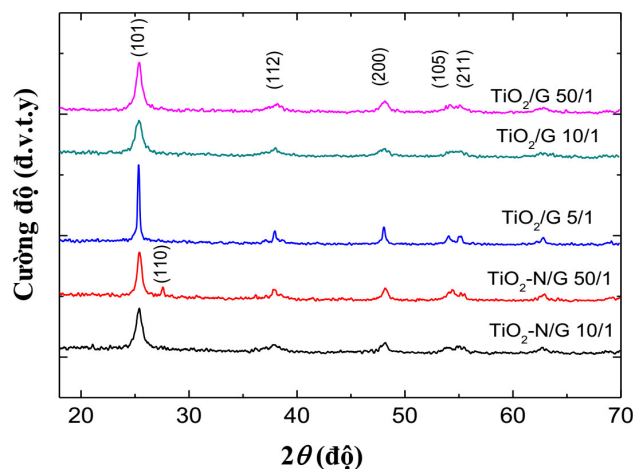
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để khảo về hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu, mẫu chế tạo đã được tiến hành chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét SEM. Hình 2 là ảnh SEM của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{G}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-N/G}$  với tỷ lệ mol giữa  $\text{TiO}_2/\text{Graphene}$  lần lượt là 10/1 và 50/1. Ảnh SEM của các mẫu đều cho thấy có sự xuất hiện của các hạt  $\text{TiO}_2$  kích thước khoảng 20-30nm phủ trên các tấm graphene. Kích thước hạt  $\text{TiO}_2$  còn có thể được tính toán từ công thức Debye-Scherrer dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X. Kết quả cho thấy kích thước hạt tính theo giản đồ tia X là trong khoảng từ 10 đến 13nm, nhỏ hơn kết quả quan sát trên ảnh SEM. Điều này chứng tỏ vật liệu  $\text{TiO}_2$  chế tạo được là đa tinh thể. Bên cạnh những hạt  $\text{TiO}_2$  bám dính trên bề mặt graphene, ảnh SEM các mẫu còn cho thấy sự kết đám của các hạt  $\text{TiO}_2$ . Nguyên nhân của hiện tượng này là do hàm lượng graphene nhỏ sẽ không đủ bề mặt nên để các hạt  $\text{TiO}_2$  phát triển trên đó nên các hạt này có xu hướng kết đám với nhau.



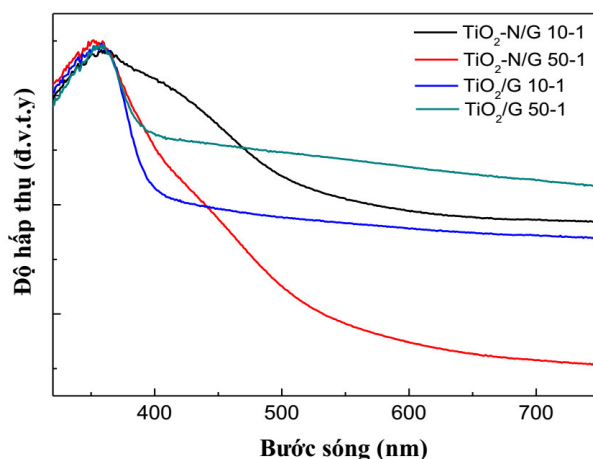
**Hình 2.** Ảnh SEM của các mẫu (a)  $\text{TiO}_2/\text{G}$  10/1, (b)  $\text{TiO}_2/\text{G}$  50/1, (c)  $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{G}$  10/1, và (d)  $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{G}$  50/1.

Phương pháp nhiễu xạ tia X được dùng để khảo sát cấu trúc pha của vật liệu. Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{G}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{G}$  với các tỷ lệ mol khác nhau. Kết quả cho thấy các mẫu tổ hợp  $\text{TiO}_2/\text{G}$  xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu  $\text{TiO}_2$  tại các vị trí  $2\theta$  lần lượt là  $25,27^\circ$ ;  $37,86^\circ$ ;  $48,06^\circ$ ;  $53,96^\circ$ ;  $55,02^\circ$ ;  $62,67^\circ$  tương ứng với các mặt phẳng mạng (101), (004), (200), (105), (211) và (204). Các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn phù hợp với thẻ chuẩn của vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha anatase JCPDS số 21-1272. Ở mẫu  $\text{TiO}_2$  trên graphene pha tạp N với tỉ lệ khối lượng  $\text{TiO}_2$  trên graphene là 50/1 ta thấy có thêm sự xuất hiện của pha rutile. Đỉnh nhiễu xạ của pha rutile ứng với góc  $2\theta$  là  $28^\circ$  ứng với họ mặt phẳng (110). Ở tất cả các mẫu, do hàm lượng graphene thấp, nên các đỉnh phổ của graphene gần như không quan sát được trên giản đồ nhiễu xạ tia X. Kết quả này cho thấy các mẫu  $\text{TiO}_2$  là đơn pha anatase, việc pha tạp N cũng như sự xuất hiện của graphene gần như không làm thay đổi nhiều tới cấu trúc, kích thước hạt tinh thể của chúng.

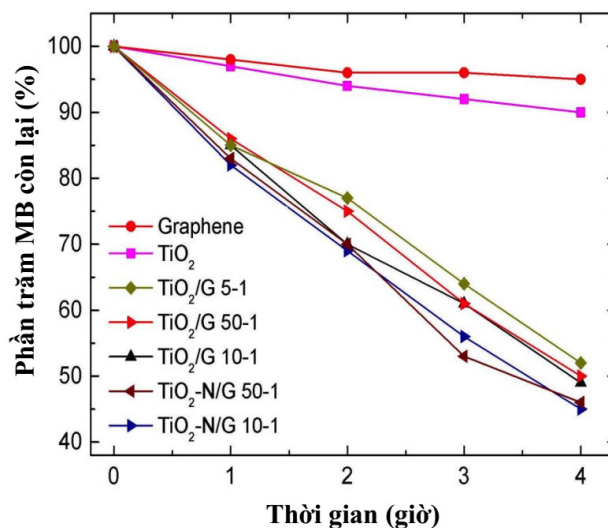


**Hình 3.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{G}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{G}$  với các tỷ lệ mol khác nhau.

Hình 4 là kết quả phổ hấp thụ của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{G}$  và  $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{G}$ . Phổ hấp thụ cho thấy mẫu  $\text{TiO}_2/\text{G}$  có bờ hấp thụ trong khoảng từ 400 đến 420nm, trong khi mẫu  $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{G}$  hấp thụ tốt những bức sóng trong khoảng từ 400 đến 550nm. So với vật liệu  $\text{TiO}_2$  tinh khiết chỉ hấp thụ những bức xạ có bước sóng khoảng 380nm, các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{G}$  có sự dịch bờ hấp thụ về phía ánh sáng đỏ. Một số nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng sự có mặt của graphene không những làm giảm tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống của  $\text{TiO}_2$ , mà còn làm giảm bề rộng dải cấm của vật liệu này. Bề rộng dải cấm của vật liệu càng được thu hẹp hơn khi pha tạp N vào  $\text{TiO}_2$ . Các mẫu  $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{G}$  có bề rộng dải cấm từ 2,6 tới 2,8eV, chúng hấp thụ tốt những bức xạ có bước sóng từ 400 đến 550nm như chỉ ra trên phổ hấp thụ.



Hình 4. Phổ hấp thụ của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{G}$  và  $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{G}$  với các tỷ lệ mol khác nhau.



Hình 5. Kết quả xử lý MB của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{G}$  và  $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{G}$  với các tỷ lệ mol khác nhau.

Khả năng quang xúc tác của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{G}$  được đánh giá thông qua việc xử lý dung dịch MB dưới ánh sáng nhìn thấy (hình 5). Nguồn sáng được sử dụng để xử lý MB là đèn dây tóc 100W với bước sóng nằm chủ yếu trong vùng bức xạ khả kiến. Sự thay đổi về nồng độ của dung dịch theo thời gian được tính toán dựa theo sự sụt giảm về độ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian tại đỉnh hấp thụ chính của dung dịch MB tại bước sóng hấp thụ cực đại 665nm. Kết quả trên cho thấy vai trò của graphene trong việc tăng cường

hoạt tính xúc tác cho TiO<sub>2</sub> là khá rõ ràng. Các mẫu tổ hợp TiO<sub>2</sub>/G, TiO<sub>2</sub>-N/G đều thể hiện hoạt tính quang xúc tác trong vùng bức xạ khả kiến tốt hơn so với mẫu TiO<sub>2</sub> nano. Khi tăng thời gian chiếu sáng thì nồng độ MB còn lại ở tất cả các mẫu đều giảm. Mẫu TiO<sub>2</sub>-N/G với tỷ lệ mol TiO<sub>2</sub>/Graphene bằng 10/1 có hiệu suất quang xúc tác tốt nhất, sau 4 giờ chiếu sáng nồng độ MB còn lại là 45%. Các mẫu tổ hợp còn lại tuy cho kết quả xử lý quang xúc tác kém hơn, nhưng hiệu suất quang xúc tác của các mẫu này là cao hơn đáng kể nếu so sánh với TiO<sub>2</sub> tinh khiết. Điều này chứng tỏ sự xuất hiện của graphene trong các mẫu tổ hợp có vai trò hỗ trợ và tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu tổ hợp TiO<sub>2</sub>/G. Nhờ những tính chất ưu việt của graphene như diện tích bề mặt riêng lớn, độ hấp phụ cao làm tăng cường quá trình tiếp xúc và dẫn đến cải thiện hoạt tính quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Graphene có khả năng dẫn điện tốt nên các điện tử kích thích trong dải dẫn của tinh thể TiO<sub>2</sub> dễ dàng di chuyển vào trong graphene, làm giảm tốc độ tái hợp điện tử lỗ trống, từ đó làm tăng hiệu quả quang xúc tác của các mẫu tổ hợp.

#### 4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp thành công TiO<sub>2</sub> trên graphene và TiO<sub>2</sub> pha tạp N trên graphene với các tỷ lệ mol khác nhau. Các hạt nano TiO<sub>2</sub> có kích thước đồng đều từ 20 đến 30nm bám dính trên bề mặt graphene, đồng thời có sự kết đám. Tinh thể TiO<sub>2</sub> là đơn pha anatase, cấu trúc này không bị ảnh hưởng nhiều bởi sự pha tạp N cũng như sự xuất hiện của graphene. Sự có mặt đồng thời của cả N và graphene làm giảm đáng kể bề rộng dải cấm của TiO<sub>2</sub>, làm chúng có khả năng hấp thụ tốt những bức xạ trong vùng từ 400 đến 550nm. Các mẫu TiO<sub>2</sub>/G, TiO<sub>2</sub>-N/G đều cho hiệu suất quang xúc tác cao hơn TiO<sub>2</sub> tinh khiết từ 4 đến 6 lần. Hiệu suất quang xúc tác cao nhất với mẫu TiO<sub>2</sub>-N/G có tỷ lệ mol TiO<sub>2</sub>/Graphene là 10/1, sau 4 giờ chiếu sáng, 55% hàm lượng MB trong dung dịch đã bị phân hủy thành chất khác.

*Lời cảm ơn:* Công trình được thực hiện dưới sự tài trợ của đề tài Nafosted mã số: 103.02-2016.66.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. H. Wang, J. Zhuang, D. Velado, Z. Wei, H. Matsui, and S. Zhou, "Near-Infrared- and Visible-Light-Enhanced Metal-Free Catalytic Degradation of Organic Pollutants over Carbon-Dot-Based Carbocatalysts Synthesized from Biomass", ACS Appl. Mater. Interfaces., **Vol.7**, (2015), pp. 27703-27712.
- [2]. Z. Luo, A. S. Poyraz, C. H. Kuo, R. Miao, Y. Meng, S. Y. Chen, T. Jiang, C. Wenos, and S. L. Suib, "Crystalline Mixed Phase (Anatase/Rutile) Mesoporous Titanium Dioxides for Visible Light Photocatalytic Activity", Chem. Mater., **Vol. 27**, (2015), pp. 6-17.
- [3]. C. Wang, J. Rabani, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, "Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO<sub>2</sub> photocatalysts", J. Photoch. Photobio. A, **Vol. 148**, (2002), pp. 169-176.
- [4]. S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", Catal. Today., **Vol. 147**, (2009), pp. 1-59.
- [5]. L. L. Tan, S. P. Chai, and A. R. Mohamed, "Synthesis and Applications of Graphene-Based TiO<sub>2</sub> Photocatalysts", ChemSusChem., **Vol. 5**, (2012), pp. 1868-1882.
- [6]. Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R. M. Lueptow, and K. A. Gray, "Photoreactive TiO<sub>2</sub>/Carbon Nanotube Composites: Synthesis and Reactivity", Environ. Sci. Technol. , **Vol. 42**, (2008), pp. 4952-4957.



- [7]. S. Wang, C. Liu, K. Dai, P. Cai, H. Chen, C. Yang, and Q. Huang, "Fullerene  $C_{70}$ - $TiO_2$  hybrids with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation", *J. Mater. Chem. A.*, **Vol. 3**, (2015), pp. 21090-21098.
- [8]. K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, and C. Li, "Preparation of graphene- $TiO_2$  composites with enhanced photocatalytic activity", *New. J. Chem.*, **Vol. 35**, (2011), pp. 353-359.
- [9]. Y. Li, X. Li, J. Li, and J. Yin, " $TiO_2$ -coated active carbon composites with increased photocatalytic activity prepared by a properly controlled sol-gel method", *Mater. Lett.*, **Vol. 59**, (2005), pp. 2659-2663.
- [10]. B. Gao, G. Z.Chen, and G. L. Puma, "Carbon nanotubes/titanium dioxide ( $CNTs/TiO_2$ ) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity", *Appl. Catal. B-Environ.*, **Vol. 89**, (2009), pp. 503-509.

### ABSTRACT

#### SYNTHESIS AND STUDY OF STRUCTURE, OPTICAL PROPERTIES OF THE NANOHYBRIDS $TiO_2$ /GRAPHENE

*In this research,  $TiO_2$ /graphene,  $TiO_2$  doped N/graphene with difference mole ratio are synthesised and their properties are studied. The results indicate that  $TiO_2$  samples with the size from 20nm to 30nm were on the surface of graphene. The effect of the N doped, the graphene to structure and optical properties of the samples were also investigated through scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and UV-Vis absorption spectroscopy. The origin of the photocatalytic properties of the sample, the high photocatalytic potential of the samples was also demonstrated and discussed in this study.*

**Keywords:**  $TiO_2$ ; Graphene; Photocatalytic.

Nhận bài ngày 28 tháng 02 năm 2018

Hoàn thiện ngày 20 tháng 3 năm 2018

Chấp nhận đăng ngày 25 tháng 3 năm 2018

Địa chỉ: <sup>1</sup> Trung tâm Khoa học và Công nghệ nano, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội;  
<sup>2</sup> Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất;  
<sup>3</sup> Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Giao thông Vận tải.  
\* Email: khangnc@hnue.edu.vn.