



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0004462

(51) **B01J 21/00; B82Y 40/00; B82Y 30/00**
2024.01

(13) **Y**

(21) 2-2025-00791

(22) 12/08/2022

(67) 1-2022-05157

(45) 25/11/2025 452

(43) 25/10/2022 415A

(73) 1. TRƯỜNG ĐẠI HỌC PHENIKAA (VN)

Phó Nguyễn Văn Trác, phường Dương Nội, thành phố Hà Nội

2. CÔNG TY CỔ PHẦN TẬP ĐOÀN PHƯƠNG HOÀNG XANH A&A (VN)

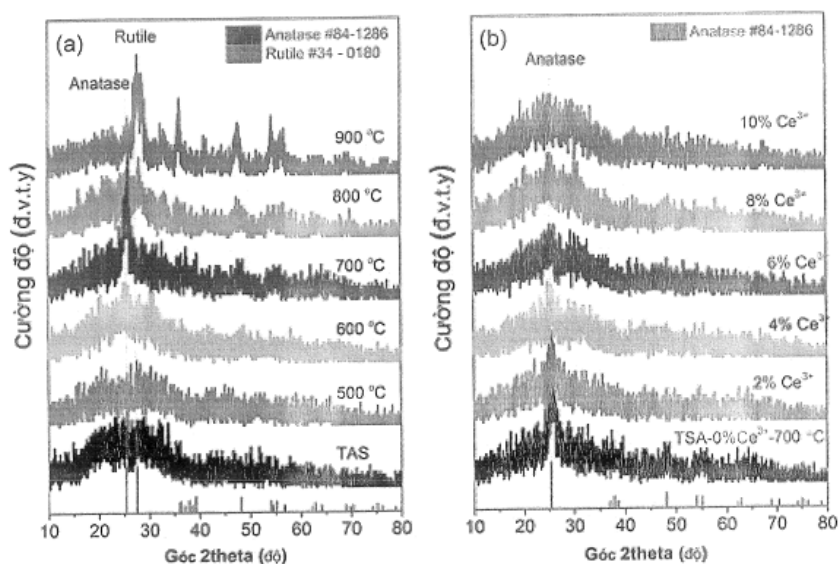
Số 167, phố Hoàng Ngân, phường Yên Hoà, thành phố Hà Nội

(72) Hà Thu Hường (VN); Phạm Thành Huy (VN); Hồ Xuân Năng (VN); Phạm Anh Tuấn (VN); Nguyễn Tư (VN); Trần Mạnh Trung (VN); Đỗ Quang Trung (VN).

(54) **VẬT LIỆU LƯỠNG CHỨC HẤP PHỤ-PHÂN HỦY QUANG XÚC TÁC Ở VÙNG
ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN TRÊN CƠ SỞ NANOCOMPOZIT $\text{TIO}_2\text{-SIO}_2\text{-AL}_2\text{O}_3$ PHA
TẠP CE^{3+}**

(21) 2-2025-00791

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến vật liệu quang xúc tác dạng bột trên cơ sở nanocompozit TSA: $x\% \text{Ce}^{3+}$ (với $x = 1,5$ đến $10,0\%$ mol) được chế tạo bằng phương pháp sol-gel và thiêu kết ở các nhiệt độ từ $500-900^\circ\text{C}$, trong đó dung dịch sol-gel được tạo thành từ tiền chất của các oxit TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 và Ce_2O_3 . Vật liệu nanocompozit TSA: Ce^{3+} dạng bột được đề xuất trong giải pháp hữu ích với kích thước hạt trung bình trong khoảng từ 3 đến 5 nm, có phổ hấp thụ UV-Vis dịch chuyển về vùng bước sóng khả kiến và vùng cấm năng lượng thu hẹp, đồng thời diện tích bề mặt riêng trung bình lớn, do đó, khả năng loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ vượt trội theo đồng thời cả hai cơ chế: hấp phụ trong bóng tối và phân hủy quang xúc tác ở vùng ánh sáng nhìn thấy. Với đặc điểm này, vật liệu quang xúc tác nanocompozit TSA: Ce^{3+} được đề xuất trong giải pháp hữu ích phù hợp ứng dụng trong lĩnh vực phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải công nghiệp và nước thải sinh hoạt ở vùng ánh sáng khả kiến.



Hình 1

Lĩnh vực sử dụng giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đề cập đến vật liệu quang xúc tác dạng bột với khả năng loại bỏ hợp chất ô nhiễm hữu cơ vượt trội theo cả hai cơ chế hấp phụ trong bóng tối và phân hủy quang xúc tác dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy trên cơ sở nanocompozit $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pha tạp ion nguyên tố đất hiếm Xeri Ce^{3+} ($\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$) với nồng độ pha tạp ion Ce^{3+} khác nhau từ 1,5 đến 10,0% mol. Vật liệu này được chế tạo bằng phương pháp sol-gel và thiêu kết ở các nhiệt độ từ 500 đến 900°C, trong đó dung dịch sol-gel được tạo thành từ tiền chất của các oxit TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 và Ce_2O_3 . Vật liệu nanocompozit $\text{TSA}:\text{x}\%\text{Ce}^{3+}$ ($\text{x} = 1,5 - 10,0\%$ mol), có phổ hấp thụ UV-Vis dịch chuyển về vùng bước sóng khả kiến (dịch chuyển đỏ) và vùng cấm năng lượng thu hẹp, đồng thời diện tích bề mặt riêng trung bình lớn, do đó có khả năng phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ dưới tác động của ánh sáng nhìn thấy và khả năng này được cải thiện khi tăng nồng độ pha tạp Ce^{3+} . Đặc biệt, với nồng độ pha tạp Ce^{3+} ở 6,0% mol, vật liệu nanocompozit $\text{TSA}:\text{6}\%\text{Ce}^{3+}$ có vùng cấm năng lượng thấp $\sim 2,64$ eV và diện tích bề mặt riêng là $201,86 \text{ m}^2/\text{g}$ với khả năng loại bỏ xanh mê-ty-len (Methylene blue - MB) đến 99,8% sau khi hấp phụ trong bóng tối 60 phút và tiếp tục phân hủy quang xúc tác dưới bức xạ đèn sợi đốt 200W trong 180 phút; hiệu suất hấp phụ bão hòa MB trong bóng tối đạt 81,90% sau 240 phút; hiệu suất loại bỏ MB sau khi chiếu đèn sợi đốt 200W đạt 100% sau 180 phút; hiệu suất loại bỏ MB trong điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời mô phỏng đạt 99,03% sau 240 phút; và hiệu suất loại bỏ MB trong điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời tự nhiên (35°C, trời nắng) đạt 100% sau 150 phút. Vật liệu quang xúc tác nanocompozit $\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$ phù hợp cho ứng dụng trong lĩnh vực xử lý chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải công nghiệp và nước thải sinh hoạt, trực tiếp sử

dụng nguồn kích thích là ánh sáng mặt trời tự nhiên.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu chế tạo các loại vật liệu mới đồng thời có khả năng hấp phụ và phân hủy quang xúc tác một cách hiệu quả đang là chủ đề hết sức được quan tâm nghiên cứu trên thế giới bởi đây được coi là chìa khóa để nâng cao khả năng xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải công nghiệp cũng như nước thải sinh hoạt. Với tính ổn định cao, không độc và giá thành rẻ, vật liệu bán dẫn TiO_2 đã được sử dụng rộng rãi trong các quá trình quang xúc tác. Tuy nhiên, TiO_2 là chất bán dẫn vùng cấm rộng ($E_g \sim 3,0 - 3,2 \text{ eV}$), có bờ hấp thụ trong vùng tử ngoại (UV) do đó nó chỉ có thể hoạt động quang xúc tác tốt dưới tác động của bức xạ UV, điều này hạn chế ứng dụng trong thực tế. Để mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu quang xúc tác ở điều kiện ánh sáng khả kiến (ánh sáng nhìn thấy), rất nhiều công trình nghiên cứu trước đây đã tìm cách biến tính TiO_2 hoặc pha tạp TiO_2 với các kim loại chuyển tiếp hay đất hiếm, hay tạo ra các hợp chất, các cấu trúc dị thể (ví dụ: $\text{TiO}_2/\text{Graphen}$, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\ldots$) nhằm dịch chuyển bờ hấp thụ về vùng khả kiến, hoặc thông qua cơ chế truyền năng lượng để tăng hoạt tính quang xúc tác dưới tác động của ánh sáng tự nhiên ban ngày, từ đó tăng khả năng ứng dụng thực tế của vật liệu này. Cụ thể hơn, việc pha tạp các ion kim loại/đất hiếm có thể hình thành nên các mức/dải năng lượng mới trong vùng cấm của TiO_2 (gần đáy vùng dẫn hay đỉnh vùng hóa trị), ở nồng độ pha tạp đủ cao, các mức năng lượng này có thể hình thành nên dải năng lượng liên tục dưới đáy vùng dẫn hay trên đỉnh vùng hóa trị, dẫn tới làm giảm độ rộng (năng lượng) vùng cấm, và mở rộng khả năng hấp thụ sang vùng ánh sáng nhìn thấy. Liu và cộng sự đã báo cáo rằng TiO_2 pha tạp Ce cho thấy sự dịch chuyển đỏ của bờ hấp thụ, dẫn đến tăng cường hoạt động phân hủy quang xúc tác của rhodamine B (RhB) dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy. Fu và cộng sự đã sử dụng bề mặt phân cách Schottky giữa các hạt nano Au và các ống nano TiO_2 để tăng tốc độ phân tách các cặp electron-lỗ trống, do đó tăng cường hoạt tính phân hủy

quang xúc tác của metyl da cam. Việc sử dụng chất xúc tác quang dị liên kết (hay dị thể) sẽ tạo ra mặt phân cách giữa TiO_2 với các chất xúc tác quang khác nhau mà các điện tử và lỗ trống sẽ tích tụ ở đáy vùng dẫn và đỉnh vùng hóa trị (VB) của chất bán dẫn dưới tác động của bức xạ ánh sáng nhìn thấy. Tuy nhiên, có hai nhược điểm chính liên quan đến hiệu suất quang xúc tác của các vật liệu quang xúc tác nêu trên bao gồm sự tái tổ hợp không mong muốn của các điện tử và lỗ trống và hiệu suất thấp khi hoạt động dưới chiếu xạ của ánh sáng nhìn thấy.

Vật liệu nanocompozit $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ đã được nghiên cứu cho các ứng dụng quang xúc tác, việc bổ sung SiO_2 không chỉ tăng độ bền nhiệt mà còn làm giảm kích thước hạt và tăng diện tích bề mặt riêng của TiO_2 , do đó, sẽ làm tăng đáng kể hiệu suất hấp phụ, dẫn đến tăng hiệu suất quang xúc tác. Vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ và $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ cho hiệu suất quang xúc tác cao là do tác dụng đồng thời của khả năng hấp phụ cao khi có mặt các thành phần SiO_2 , Al_2O_3 và khả năng quang xúc tác của TiO_2 . Tuy nhiên, điểm chung của các vật liệu này là chỉ có ở hoạt tính xúc tác quang mạnh dưới chiếu xạ của tia cực tím, điều này làm hạn chế ứng dụng thực tế của chúng. Để chế tạo chất xúc tác ánh sáng nhìn thấy, các kim loại quý khác nhau (Au, Ag và Pt), kim loại chuyển tiếp (V, Cr, Fe, Mo và Co) và phi kim (như N, S và F) đã được pha tạp vào nanocompozit $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Gần đây, vật liệu nanocompozit $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ pha tạp Ce^{3+} đã được nghiên cứu cho các ứng dụng quang xúc tác ở vùng ánh sáng nhìn thấy. Ion Ce^{3+} được pha tạp vào vật liệu nanocompozit $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ có thể làm giảm năng lượng vùng cấm của TiO_2 , điều này được giải thích là do hình thành dải tạp chất loại n giữa vùng dẫn và vùng hóa trị của TiO_2 . Hay nói một cách khác, việc pha tạp ion Ce^{3+} vào vật liệu nanocompozit $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ có vai trò tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy của vật liệu.

Sáng chế US010668458B2 bộc lộ vật liệu quang xúc tác trên cơ sở TiO_2 pha tạp các kim loại chuyển tiếp coban (Co), niken (Ni) và graphen oxit (GO) với mục đích làm giảm năng lượng vùng cấm và tăng diện tích bề mặt riêng

nhằm tăng cường hiệu suất hấp phụ-phân hủy quang xúc tác các chất hữu cơ (toluen, xylen, phenol, 2-chlorophenol) trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Trong giải pháp hữu ích này, chúng tôi đề xuất một vật liệu lưỡng chức hấp phụ - quang xúc tác hoàn toàn mới trên cơ sở nanocompozit TSA:Ce³⁺ dạng bột được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel và thiêu kết ở khoảng nhiệt độ từ 500 đến 900°C. Với thành phần pha nền bao gồm các oxit TiO₂, SiO₂ và Al₂O₃ pha tạp ion Ce³⁺ với các tỷ lệ mol khác nhau từ 1,5 đến 10,0%, vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ tạo thành có diện tích bề mặt riêng lớn và năng lượng vùng cấm giảm đáng kể. Nhờ hai đặc điểm ưu việt này, vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ có khả năng hấp phụ - quang xúc tác vượt trội dưới tác động của ánh sáng nhìn thấy. Trong đó, ở nồng độ pha tạp Ce³⁺ 6,0%mol, mẫu vật liệu TSA: 6%Ce³⁺ có khả năng loại bỏ MB lên tới 99,85% theo đồng thời cả hai cơ chế hấp phụ trong bóng tối 60 phút và quang xúc tác ở vùng ánh sáng nhìn thấy 180 phút; hiệu suất loại bỏ MB ở điều kiện hấp phụ bão hòa trong bóng tối đạt 81,90% sau 240 phút; hiệu suất loại bỏ MB sau khi chiếu đèn sợi đốt 200W đạt 100% sau 180 phút; hiệu suất loại bỏ MB khi trong điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời mô phỏng đạt 99,03% sau 240 phút; và hiệu suất loại bỏ MB trong điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời tự nhiên (35°C, trời nắng) đạt 100% sau 150 phút. Nhờ các tính chất hấp phụ-quang xúc tác vượt trội được phát hiện, vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ có nhiều tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ trong chất thải công nghiệp và cũng như nước thải sinh hoạt ở điều kiện ánh sáng nhìn thấy.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đề xuất vật liệu quang xúc tác trên cơ sở nanocompozit TiO₂-SiO₂-Al₂O₃:x%Ce³⁺ (x=1,5-10%mol) được chế tạo theo phương pháp sol-gel và thiêu kết ở các nhiệt độ từ 500 đến 900°C. Kết quả nghiên cứu đã phát hiện ra rằng, việc sử dụng tổ hợp các thành phần TiO₂, SiO₂ và Al₂O₃ trong pha nền đã giúp vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ thu được có bề mặt riêng lớn, do đó giúp tăng cường khả năng hấp phụ chất ô nhiễm hữu cơ. Đồng thời, việc pha

tạp ion Ce^{3+} vào nền $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ đã giúp vật liệu nanocompozit tạo thành có khả năng loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ vượt trội ở vùng ánh sáng nhìn thấy nhờ sự hình thành mức năng lượng mới của Ce^{3+} ở dưới đáy vùng dẫn (CB) hoặc trên đỉnh vùng hóa trị (VB) của TiO_2 dẫn đến giảm độ rộng vùng cấm và dịch chuyển “đỏ” bờ vùng hấp thụ về phía năng lượng thấp (bước sóng dài). Nhờ tính chất hấp phụ-quang xúc tác vượt trội được phát hiện, vật liệu nanocompozit TSA:Ce^{3+} có tiềm năng lớn ứng dụng trong lĩnh vực công nghiệp để loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải công nghiệp cũng như nước thải sinh hoạt theo cả hai cơ chế hấp phụ trong bóng tối và phân hủy quang xúc tác dưới tác động của ánh sáng khả kiến.

Do đó, theo một khía cạnh khác, giải pháp hữu ích đề cập đến vật liệu nanocompozit TSA:Ce^{3+} có đặc điểm bề mặt riêng lớn; đặc biệt khả năng loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ vượt trội theo đồng thời hai cơ chế: hấp phụ-quang xúc tác ở vùng ánh sáng nhìn thấy, khác biệt ở chỗ:

- thành phần pha nền của vật liệu nanocompozit bao gồm: TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , trong đó tỷ lệ theo phần trăm (% mol) tính theo tổng tỷ lệ mol của các thành phần của TiO_2 , SiO_2 và Al_2O_3 như sau:

tỷ lệ %mol của TiO_2 nằm trong khoảng từ 35 đến 72%;

tỷ lệ %mol của SiO_2 nằm trong khoảng từ 12 đến 40%;

tỷ lệ %mol của Al_2O_3 nằm trong khoảng từ 12 đến 40%; và

- thành phần pha tạp ion Ce^{3+} tính theo tổng tỷ lệ mol của các thành phần pha nền TiO_2 , SiO_2 và Al_2O_3 nằm trong khoảng từ 1,5 đến 10,0%.

Theo một khía cạnh khác, giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sol-gel để chế tạo vật liệu nêu trên, phương pháp này bao gồm các bước:

bước 1: tạo hỗn hợp dung dịch sol TSA:Ce^{3+} bằng cách thủy phân các muối của các oxit kim loại TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Ce_2O_3 theo tỷ lệ %mol nằm trong khoảng nêu trên trong hỗn hợp các dung môi isopropanol, etanol và axit axetic, có sử dụng chất xúc tác là dung dịch axit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm HCl , H_2SO_4 , HNO_3 và nước đã tách ion để tăng tốc độ thủy phân của các

muối, đồng thời có sử dụng chất đệm glycol được chọn từ nhóm bao gồm: Dietylen glycol (DEG), dipropylen glycol (DPG), etylen glycol (EG), propylen glycol (PG), glyxerin, thu được hỗn hợp gel;

bước 2: già hóa hỗn hợp gel nêu trên trong 20-24 giờ ở điều kiện môi trường tự nhiên, sau đó sấy hỗn hợp ở 70-90°C trong 20-24 giờ; và

bước 3: xử lý nhiệt (thiêu kết) hỗn hợp gel trong môi trường không khí ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 900°C trong không khí, trong thời gian từ 2 đến 4 giờ, để tạo ra vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ dạng bột.

Theo một phương án thực hiện của phương pháp nêu trên, trong đó hỗn hợp dung dịch sol TSA:Ce³⁺ được tạo thành từ tiền chất của các thành phần tương ứng, trong đó:

tiền chất của TiO₂ có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm: titan (IV) clorua - TiCl₄, titan disulfat - Ti(SO₄)₂, titan nitrat - Ti(NO₃)₄, tetrabutyl titanat - Ti(OC₄H₉)₄, titan tetraisopropoxit - (Ti(OCH(CH₃)₂)₄;

tiền chất của SiO₂ có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm: silic tetraclorua - SiCl₄, silic sulfat - Si(SO₄)₂, silic nitrat (Si(NO₃)₄), tetraetyl orthosilicat - Si(OC₂H₅)₄, silic tetraisopropoxit - (Si(OCH(CH₃)₂)₄;

tiền chất của Al₂O₃ có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm: nhôm clorua AlCl₃, nhôm nitrat Al(NO₃)₃, nhôm isopropoxit Al(OCH(CH₃)₂)₃, nhôm axetat Al(C₂H₃O₂)₃; và

tiền chất của Ce³⁺ có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm: xeri nitrat hexahydrat - Ce(NO₃)₃.6H₂O, xeri (III) axetat hydrat - Ce(CH₃CO₂)₃.xH₂O.

Theo một phương án thực hiện của phương pháp nêu trên, trong đó dung môi sử dụng để thủy phân các tiền chất của các oxit kim loại/bán dẫn bao gồm hỗn hợp các dung môi: isopropanol, etanol, axit axetic, nồng độ và tỷ lệ của mỗi thành phần trong hỗn hợp các dung môi là như sau:

isopropanol có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 65 đến 80%;

etanol có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 11,5 đến 24%; và

axit axetic có độ tinh khiết từ 99,0 đến 99,5% khối lượng được sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 5 đến 13%.

Theo một phương án thực hiện của phương pháp nêu trên, trong đó xúc tác cho phản ứng thủy phân các tiền chất có thể lựa chọn từ một trong các axit vô cơ bao gồm: HCl, H₂SO₄, HNO₃ và nước deion hóa, nồng độ và hàm lượng của mỗi axit vô cơ tương ứng để làm xúc tác như sau:

HCl có nồng độ từ 36,0 đến 36,5% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4% khối lượng;

H₂SO₄ có nồng độ từ 97,0 đến 98,0% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,8% khối lượng; và

HNO₃ có nồng độ từ 99,0 đến 99,5% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5% khối lượng.

Theo một phương án thực hiện của phương pháp nêu trên, trong đó chất đệm sử dụng trong hỗn hợp sol để thực hiện quá trình quay phủ tạo màng nanocompozit có thể lựa chọn từ một trong các glycol bao gồm: dietylen glycol (DEG), dipropylen glycol (DPG), etylen glycol (EG), propylen glycol (PG), glyxerin, nồng độ và hàm lượng của mỗi thành phần tương ứng là như sau:

DEG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,2 đến 2,0% khối lượng;

DPG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,5% khối lượng;

EG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,6% khối lượng;

PG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,2 đến 2,0% khối lượng; và

Glyxerin có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 2,0% khối lượng.

Vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ tạo thành được phân tích các đặc điểm, tính chất: thành phần pha bằng phương pháp phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD); hình thái bề mặt bằng phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM); ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM); ảnh nhiễu xạ điện tử biến đổi Fourier nhanh (FFTED); thành phần hóa học các nguyên tố bằng phương pháp đo phổ tán sắc năng lượng (EDS), năng lượng liên kết thông qua phép đo phổ quang điện tử tia X (XPS); phân tích phổ truyền qua và hấp thụ tử ngoại-khả kiến (UV-Vis); diện tích bề mặt riêng (BET) và khả năng phân hủy quang xúc tác dung dịch MB ở các điều kiện khác nhau.

Vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ tạo thành có các đặc trưng sau:

- Vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ tạo thành có kích thước nằm trong khoảng từ 3 đến 5 nm và phân bố đồng nhất.
- Vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ tạo thành có diện tích bề mặt riêng trung bình lớn, trong đó ở nhiệt độ 700°C, mẫu bột TSA:Ce³⁺ có bề mặt riêng lên tới 201,86 m²/g.
- Năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ giảm khi tăng nồng độ Ce³⁺ pha tạp, trong đó, mẫu TSA:6%Ce³⁺ có E_g thấp nhất (2,64 eV).
- Khả năng loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ phụ thuộc vào nồng độ ion Ce³⁺ pha tạp, trong đó, khi tăng nồng độ ion Ce³⁺ từ 1,5% đến 10,0% mol, khả năng loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ được cải thiện rõ rệt so với mẫu không pha tạp TSA:0%Ce³⁺, trong đó, khả năng loại bỏ MB cao nhất lên tới 99,85% thu được ở mẫu TSA:6%Ce³⁺, thiêu kết ở 700°C trong không khí 3 giờ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nanocompozit TSA:6% Ce³⁺ thiêu kết ở nhiệt độ 500 – 900°C (a) và TSA:x% Ce³⁺ (x = 0 – 10) tại 700 °C trong môi trường không khí trong 3 giờ (b);

Hình 2: là ảnh FESEM của các mẫu vật liệu nanocompozit TSA:6% Ce³⁺

dạng bột sau khi chế tạo và sấy ở 85 °C và các mẫu được thiêu kết trong không khí, ở khoảng nhiệt độ 500 – 900°C trong 3 giờ;

Hình 3: là ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (a), ảnh nhiễu xạ điện tử vùng chọn lọc (SAED) (b), ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) (c) và ảnh nhiễu xạ điện tử biến đổi Fourier nhanh (FFTED) (d) của vật liệu nanocompozit TSA:6% Ce³⁺ dạng bột thiêu kết ở các nhiệt độ trong khoảng 500 – 900°C trong không khí trong 3 giờ;

Hình 4 là phổ tán sắc năng lượng (EDS) (a) và bản đồ hình ảnh (mapping) các thành phần nguyên tố (b-g) của vật liệu nanocompozit TSA:6% Ce³⁺ dạng bột thiêu kết ở nhiệt độ 700°C trong không khí trong 3 giờ;

Hình 5 là phổ quang phổ quang tử tia X (XPS) của mẫu nanocompozit TSA:6% Ce³⁺ dạng bột được thiêu kết trong không khí ở 700°C trong 3 giờ;

Hình 6: là đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ của mẫu nanocompozit TSA:6% Ce³⁺ dạng bột được thiêu kết trong không khí ở nhiệt độ khác nhau từ 700 – 900°C trong 3 giờ;

Hình 7 là phổ hấp thụ UV-Vis (a) và kết quả tính toán năng lượng vùng cấm theo phương trình Tauc (b) của các mẫu nanocompozit TSA:x% Ce³⁺ (x = 0 – 10) dạng bột được thiêu kết trong không khí ở nhiệt độ 500 – 900°C trong 3 giờ;

Hình 8: là phổ hấp thụ UV-Vis (a) và đường chuẩn (b) với các nồng độ dung dịch MB khác nhau trong khoảng 5.10^{-6} – 25.10^{-6} mol/L;

Hình 9 là ảnh thể hiện tốc độ phân hủy quang xúc tác theo thời gian (C/C_0) của các mẫu trong 240 phút trong điều kiện hấp phụ trong bóng tối 60 phút và chiếu đèn sợi đốt 200W trong 180 phút (a) và hiệu suất loại bỏ MB lớn nhất của các chất xúc tác khác nhau (b);

Hình 10: là ảnh thể hiện tốc độ phân hủy quang xúc tác theo thời gian (C/C_0) của các mẫu TiO₂-P25; TSA:0%Ce³⁺ và TSA:6%Ce³⁺ ở các điều kiện quang xúc tác khác nhau trong 240 phút: hấp phụ trong bóng tối; quang xúc tác dưới điều kiện chiếu đèn sợi đốt 200W; quang xúc tác dưới điều kiện chiếu ánh

sáng mặt trời mô phỏng; quang xúc tác dưới điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời tự nhiên (35°C, trời nắng);

Hình 11 là ảnh thể hiện tốc độ phân hủy quang xúc tác theo thời gian (C/C_0) và hiệu suất loại bỏ MB lớn nhất của chất xúc tác TSA:6% Ce^{3+} được thiêu kết ở các nhiệt độ 500 – 900 °C (a, b) và ảnh hưởng của nồng độ dung dịch MB ban đầu đến hiệu quả phân hủy quang xúc tác MB khi sử dụng chất xúc tác TSA:6% Ce^{3+} được thiêu kết trong không khí ở 700°C trong 3 giờ (b, d);

Hình 12 là mô hình giải thích cơ chế phân hủy quang xúc tác dung dịch MB của vật liệu nanocompozit TSA: Ce^{3+} dạng bột dưới bức xạ của ánh sáng nhìn thấy.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đề xuất vật liệu quang xúc tác trên cơ sở nanocompozit TSA: Ce^{3+} dạng bột được chế tạo theo phương pháp sol-gel và thiêu kết ở nhiệt độ từ 500°C đến 900°C. Các thành phần trong pha nền là các oxit kim loại và oxit bán dẫn TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 và thành phần pha tạp được lựa chọn là ion Ce^{3+} , trong đó:

Thành phần thứ nhất được sử dụng là oxit bán dẫn TiO_2 . TiO_2 được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực quang xúc tác để làm sạch các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải và không khí do có khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ vượt trội ở vùng bức xạ UV cũng như tính sẵn có và giá thành hợp lý. Tỷ lệ mol TiO_2 có ảnh hưởng lớn đến tính chất quang xúc tác của màng phủ nanocompozit tạo thành. Sử dụng tỷ lệ TiO_2 cao, vật liệu tạo thành có tính chất quang xúc tác tốt, tuy nhiên, với tỷ lệ TiO_2 cao, vật liệu tạo thành có bề mặt riêng thấp làm giảm khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm. Ngược lại, sử dụng tỷ lệ TiO_2 thấp sẽ làm giảm tính chất quang xúc tác của vật liệu nanocompozit tạo thành. Trong giải pháp hữu ích này, thành phần TiO_2 được sử dụng với lượng từ 35 đến 72% tính theo tổng tỷ lệ mol của các thành phần pha nền bao gồm: TiO_2 , SiO_2 và Al_2O_3 .

Thành phần thứ hai được sử dụng để chế tạo màng phủ nanocompozit được đề xuất trong giải pháp hữu ích là SiO_2 . SiO_2 là một vật liệu bán dẫn với ưu điểm sẵn có, giá thành thấp nên thường được lựa chọn sử dụng làm vật liệu nền để chế tạo vật liệu nanocompozit nhằm cải thiện tính chất quang xúc tác của vật liệu tạo thành nhờ cải thiện diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Tỷ lệ SiO_2 có ảnh hưởng lớn đến đặc điểm hình thái cấu trúc, khả năng hấp thụ UV và tính chất quang xúc tác của vật liệu nanocompozit. Trong giải pháp hữu ích này, tỷ lệ mol SiO_2 được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 12% đến 40% tính theo tổng tỷ lệ mol của các thành phần pha nền bao gồm: TiO_2 , SiO_2 và Al_2O_3 . Sử dụng tỷ lệ mol SiO_2 lớn giúp vật liệu nanocompozit tạo thành có diện tích bề mặt riêng lớn. Tuy nhiên, tỷ lệ SiO_2 lớn ($>40\%\text{mol}$) thường làm giảm tính chất quang xúc tác của màng phủ nanocompozit tạo thành. Ngược lại, tỷ lệ SiO_2 trong hỗn hợp thấp ($< 12\%\text{mol}$), vật liệu nanocompozit tạo thành có diện tích bề mặt riêng thấp nên hạn chế khả năng hấp phụ chất ô nhiễm hữu cơ.

Thành phần thứ ba được sử dụng để chế tạo màng phủ nanocompozit được đề xuất trong giải pháp hữu ích là nhôm oxit (Al_2O_3). Al_2O_3 được sử dụng kết hợp với thành phần TiO_2 và SiO_2 với vai trò tăng diện tích bề mặt riêng và cải thiện tính chất quang xúc tác của vật liệu nanocompozit $\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$. Trong giải pháp hữu ích này, tỷ lệ Al_2O_3 được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 12% đến 40% mol tính theo tổng tỷ lệ mol của các thành phần pha nền bao gồm: TiO_2 , SiO_2 và Al_2O_3 .

Thành phần thứ tư là ion Ce^{3+} được sử dụng để pha tạp vào pha nền TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 với mục đích tăng cường tính chất quang xúc tác của màng phủ nanocompozit $\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$ trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Tỷ lệ mol Ce^{3+} có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất quang xúc tác của vật liệu nanocompozit $\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$ tạo thành trong đó bao gồm: phổ hấp thụ UV-Vis, năng lượng vùng cấm, khả năng phân hủy quang xúc tác các chất ô nhiễm hữu cơ. Trong giải pháp hữu ích này, đề xuất sử dụng tỷ lệ ion Ce^{3+} với lượng nằm trong khoảng từ 1,5% đến 10,0% mol tính theo tổng tỷ lệ mol của các thành

phần pha nền bao gồm: TiO_2 , SiO_2 và Al_2O_3 . Tỷ lệ mol ion Ce^{3+} tăng, phổ hấp thụ UV-Vis có sự chuyển dịch bờ vùng hấp thụ từ bước sóng vùng tử ngoại sang vùng ánh sáng nhìn thấy và độ rộng vùng cấm (E_g) của vật liệu nanocompozit giảm (Hình 7). Năng lượng vùng cấm được tính toán của mẫu bột nanocompozit TSA không pha tạp và các mẫu bột nanocompozit TSA:x%Ce với mức pha tạp 0; 2,0%; 4,0%; 6,0%; 8,0% và 10,0%mol tương ứng là 3,32; 2,96; 2,78; 2,64; 2,66 và 2,70 eV. Có thể giải thích hiện tượng này là do sự hiện diện của ion Ce^{3+} trong mạng tinh thể TiO_2 như được thể hiện trong phổ XPS (Hình 5). Sự tồn tại của ion Ce^{3+} sẽ dẫn đến việc tạo ra một trạng thái điện tử mới giữa vùng cấm năng lượng của TiO_2 , cho phép tạo ra các cặp electron-lỗ trống (e^-/h^+) chỉ với năng lượng kích thích của ánh sáng nhìn thấy với năng lượng thấp hơn so với năng lượng cần thiết để tạo ra cặp electron-lỗ trống của TiO_2 ở trạng thái pha anatase.

Vật liệu nanocompozit TSA: Ce^{3+} được đề xuất trong giải pháp hữu ích có khả năng loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ vượt trội, theo đồng thời cả hai cơ chế hấp phụ chất ô nhiễm hữu cơ trong bóng tối và cơ chế phân hủy quang xúc tác ở vùng ánh sáng khả kiến. Hiệu quả loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ phụ thuộc vào nồng độ ion Ce^{3+} pha tạp. Ví dụ, đối với quá trình phân hủy dung dịch MB với nồng độ 15.10^{-6} mol/L, đầu tiên, hiệu suất loại bỏ MB tăng lên khi tăng nồng độ Ce^{3+} từ 0% lên 6,0%mol, sau đó giảm dần trong khoảng nồng độ từ 6 đến 10,0%mol. Đặc biệt, sau 60 phút hấp phụ trong bóng tối và tiếp tục bức xạ đèn sợi đốt 200W trong 180 phút, hiệu suất loại bỏ MB cao nhất đạt được là 99,85% với nồng độ Ce^{3+} pha tạp là 6,0%mol (Hình 9). Sự tăng cường hiệu quả loại bỏ MB của chất xúc tác nanocompozit TSA: Ce^{3+} so với các mẫu TiO_2 -P25 và Ti:6% Ce^{3+} có thể được giải thích bởi hai yếu tố chính, bao gồm (i) sự gia tăng diện tích bề mặt riêng do thành phần SiO_2 và Al_2O_3 trong mạng tinh thể TSA và (ii) sự giảm độ rộng vùng cấm với độ hấp thụ ánh sáng nhìn thấy dễ dàng hơn khi ion Ce^{3+} được pha tạp vào mạng tinh thể TSA. Hiệu suất loại bỏ MB giảm dần trong khoảng nồng độ Ce^{3+} từ 6% đến 10% có thể do cản trở sự

hấp thụ ánh sáng hoặc/và việc hình thành các trung tâm tái tổ hợp e^-/h^+ ở nồng độ cao, dẫn đến sự ức chế hoạt động của chất xúc tác quang. Ngoài ra, ở nồng độ pha tạp Ce^{3+} cao (8,0 và 10,0% mol) có thể làm kích thước hạt của vật liệu tạo thành giảm dẫn tới làm tăng độ rộng vùng cấm của mẫu TSA: Ce^{3+} theo hiệu ứng kích thước lượng tử và kết quả trên Hình 7. Hơn nữa, khi kích thước hạt rất nhỏ, diện tích bề mặt lớn sinh ra các sai hỏng bề mặt có thể làm thay đổi tính chất của vật liệu.

Ngoài ra, vật liệu nanocompozit TSA:6% Ce^{3+} cho thấy khả năng loại bỏ MB vượt trội ở các điều kiện khác nhau, trong đó: hiệu suất hấp phụ bão hòa MB trong bóng tối đạt 81,90% sau 240 phút; hiệu suất loại bỏ MB sau khi chiếu đèn sợi đốt 200W đạt 100% sau 180 phút; hiệu suất loại bỏ MB khi trong điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời mô phỏng đạt 99,03% sau 240 phút; và hiệu suất loại bỏ MB trong điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời tự nhiên (35°C, trời nắng) đạt 100% sau 150 phút (Hình 10).

Khả năng loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải của vật liệu nanocompozit TSA: Ce^{3+} được đề xuất trong giải pháp hữu ích phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết vật liệu. Kết quả cho thấy hiệu quả loại bỏ MB của mẫu TSA:6% Ce^{3+} đạt giá trị lớn nhất là 99,8% ở 700°C, và sau đó giảm đáng kể khi nhiệt độ thiêu kết cao hơn, từ 800°C đến 900°C (Hình 11 a, b). Sự gia tăng hiệu quả loại bỏ MB với nhiệt độ thiêu kết trong khoảng từ 500°C đến 700°C của chất xúc tác TSA:6% Ce^{3+} có thể giải thích là do chất lượng tốt hơn của tinh thể TiO_2 anatase, với số lượng các vị trí hoạt động cao hơn của chất xúc tác. Tuy nhiên, khi nhiệt độ thiêu kết tiếp tục tăng cao từ 800°C đến 900°C có thể tạo ra sự kết tụ của các hạt nanocompozit TSA:6% Ce^{3+} , dẫn đến giảm đáng kể diện tích bề mặt riêng và giảm mạnh hiệu quả loại bỏ MB (Hình 6).

Khả năng loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải của vật liệu nanocompozit TSA: Ce^{3+} được đề xuất trong giải pháp hữu ích phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của chất ô nhiễm trong dung dịch. Kết quả cho thấy, hiệu suất loại bỏ MB của mẫu TSA:6% Ce^{3+} cao nhất tại 99,8% khi nồng độ MB 15.10^{-6}

mol/L; hiệu quả loại bỏ MB bị giảm mạnh khi nồng độ MB tiếp tục tăng từ 15.10^{-6} đến 25.10^{-6} mol/L (Hình 11c và d). Kết quả này được giải thích bởi sự cản trở ánh sáng truyền qua dung dịch khi nồng độ MB tăng cao.

Với đặc điểm này, vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ được tổng hợp trong công trình này có tiềm năng lớn để ứng dụng làm vật liệu xúc tác cho quá trình loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải công nghiệp và nước thải sinh hoạt theo đồng thời cả hai cơ chế hấp phụ trong bóng tối và phân hủy quang xúc tác dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy.

Theo một phương án khác, giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tạo ra vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ theo phương pháp sol-gel, phương pháp này bao gồm các bước:

Bước 1: tạo hỗn hợp dung dịch sol TSA:Ce³⁺ bằng cách thủy phân các muối (các tiền chất) của các oxit kim loại TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, Ce₂O₃ theo tỷ lệ %mol trong khoảng đề xuất trong hỗn hợp các dung môi isopropanol, etanol và axit acetic, với sự có mặt của chất xúc tác axit vô cơ và chất đệm glycol, trong đó chất xúc tác axit vô cơ là dung dịch axit được chọn từ nhóm bao gồm HCl, H₂SO₄, HNO₃ và nước đã tách ion để tăng tốc độ thủy phân của các muối, chất đệm glycol được chọn từ nhóm bao gồm: dietylen glycol (DEG), dipropylen glycol (DPG), etylen glycol (EG), propylen glycol (PG), glyxerin, thu được hỗn hợp gel.

Bước 2: già hóa hỗn hợp gel nêu trên trong 20-24 giờ ở điều kiện môi trường tự nhiên, sau đó sấy hỗn hợp ở 70-90°C trong 20-24 giờ; và

Bước 3: xử lý nhiệt (thiêu kết) hỗn hợp gel trong môi trường không khí ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 900°C trong không khí, trong thời gian từ 2 đến 4 giờ, để tạo ra vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ dạng bột.

Theo một phương án thực hiện của phương pháp nêu trên, trong đó hỗn hợp dung dịch sol TSA:Ce³⁺ được tạo thành từ tiền chất của các thành phần tương ứng, trong đó:

tiền chất của TiO₂ có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm:

titan (IV) clorua - TiCl_4 , titan disulfat - $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, titan nitrat - $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, tetrabutyl titanat - $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, titan tetraisopropoxit ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$;

tiền chất của SiO_2 có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm: silic tetraclorua - SiCl_4 , silic sulfat - $\text{Si}(\text{SO}_4)_2$, silic nitrat - $(\text{Si}(\text{NO}_3)_4)$, tetraetyl orthosilicat - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, silic tetraisopropoxit - $(\text{Si}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$;

tiền chất của Al_2O_3 có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm: nhôm clorua - AlCl_3 , nhôm nitrat - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, nhôm isopropoxit - $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$, nhôm axetat - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$; và

tiền chất của Ce^{3+} có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm: xeri nitrat hexahydrat - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, xeri (III) axetat hydrat - $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Theo một phương án thực hiện của phương pháp nêu trên, trong đó dung môi sử dụng để thủy phân các tiền chất của các oxit kim loại/bán dẫn bao gồm hỗn hợp các dung môi: isopropanol, etanol, axit axetic, nồng độ và tỷ lệ của mỗi thành phần trong hỗn hợp các dung môi là như sau:

isopropanol có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 65 đến 80%;

etanol có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 11,5 đến 24%; và

axit axetic có độ tinh khiết từ 99,0 đến 99,5% được sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 5 đến 13%.

Theo một phương án thực hiện của phương pháp nêu trên, trong đó xúc tác cho phản ứng thủy phân các tiền chất có thể lựa chọn từ một trong các axit vô cơ bao gồm: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 và nước deion hóa, nồng độ và hàm lượng của mỗi axit vô cơ tương ứng để làm xúc tác là như sau:

HCl có nồng độ từ 36,0 đến 36,5% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4% khối lượng;

H_2SO_4 có nồng độ từ 97,0 đến 98,0% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,8% khối lượng; và

HNO_3 có nồng độ từ 99,0 đến 99,5% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5% khối lượng.

Theo một phương án thực hiện của phương pháp nêu trên, trong đó chất đệm sử dụng trong hỗn hợp sol để thực hiện quá trình quay phủ tạo màng nanocompozit có thể lựa chọn từ một trong các glycol bao gồm: dietylen glycol (DEG), dipropylen glycol (DPG), etylen glycol (EG), propylen glycol (PG), glyxerin, nồng độ và hàm lượng của mỗi thành phần tương ứng là như sau:

DEG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,2 đến 2,0% khối lượng;

DPG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,5% khối lượng;

EG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,6% khối lượng;

PG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,2 đến 2,0% khối lượng; và

Glyxerin có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 2,0% khối lượng.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Sau đây, giải pháp hữu ích sẽ được minh họa bằng các ví dụ, trong đó ví dụ thứ nhất là mẫu để đối sánh, từ ví dụ thứ hai đến ví dụ thứ sáu là các mẫu theo giải pháp hữu ích bao gồm các thành phần định tính và định lượng để chế tạo vật liệu nanocompozit $\text{TSA:x\%Ce}^{3+}$ ($x=0-10$) dạng bột được trình bày ở bảng 1. Cần hiểu rằng phạm vi của giải pháp hữu ích không chỉ giới hạn ở các ví dụ cụ thể này.

Bảng 1: khối lượng các thành phần để chế tạo các mẫu vật liệu nanocompozit

TSA:Ce^{3+}

Thành phần	Khối lượng, g					
	ví dụ thứ nhất	ví dụ thứ hai	ví dụ thứ ba	ví dụ thứ tư	ví dụ thứ năm	ví dụ thứ sáu

	(mẫu đối sánh)					
Ký hiệu mẫu	TSA:0% Ce ³⁺	TSA:2 %Ce ³⁺	TSA:4% Ce ³⁺	TSA:6 %Ce ³⁺	TSA:8% Ce ³⁺	TSA:10 %Ce ³⁺
1. Các tiền chất của TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ và Ce ₂ O ₃						
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	2,97	2,97	2,97	2,97	2,97	2,97
Si(OC ₂ H ₅) ₄	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78
Al(OCH(CH ₃) ₂) ₃	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765
Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	0	0,141	0,282	0,432	0,564	0,705
2. Dung môi						
C ₃ H ₇ OH	63,75	63,75	63,75	63,75	63,75	63,75
C ₂ H ₅ OH	8,63	8,63	8,63	8,63	8,63	8,63
CH ₃ COOH	5,63	5,63	5,63	5,63	5,63	5,63
3. Chất xúc tác						
HNO ₃	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
H ₂ O	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
4. Chất đệm						
DEG	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38

Thực hiện quá trình chế tạo vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ dạng bột theo các bước được nêu ở phần mô tả chi tiết. Một số kết quả phân tích tính chất của vật liệu nanocompozit thu được trình bày ở Hình 1 đến Hình 11 và mô hình giải thích cơ chế phân hủy quang xúc tác dung dịch MB của vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ dạng bột dưới bức xạ của ánh sáng nhìn thấy được trình bày ở Hình 12, trong đó:

Hình 1 trình bày kết quả phân tích phổ XRD của mẫu nanocompozit TSA:6% Ce³⁺ được thiêu kết trong không khí ở các nhiệt độ 500, 600, 700, 800 và 900 °C trong 3 giờ (Hình 1a) và mẫu TSA:x% Ce³⁺ (x= 0 – 10) được thiêu

kết trong không khí ở 700 °C trong 3 giờ (Hình 1b). Từ Hình 1a nhận thấy, mẫu nanocompozit TSA:6% Ce³⁺ khi thiêu kết ở nhiệt độ thấp hơn 600 °C vẫn tồn tại ở trạng thái vô định hình. Tuy nhiên, khi mẫu được thiêu kết ở nhiệt độ 700 °C, xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2 θ = 25,3°; 48,0° và 53,9° tương ứng với các mặt tinh thể (101), (200) và (105) của cấu trúc tinh thể pha anatase của TiO₂ (JCPDS # 84-1286). Tại nhiệt độ thiêu kết 800 °C, có sự chuyển pha tinh thể của TiO₂ từ pha anatase sang pha rutil được chứng minh bởi sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2 θ = 27,4°; 36,0° và 56,6° (JCPDS # 34-0180). Ở nhiệt độ thiêu kết 900 °C, có sự tồn tại đồng thời của hai pha tinh thể anatase và rutil của TiO₂. Ảnh hưởng của nồng độ Ce³⁺ pha tạp đến đặc điểm cấu trúc tinh thể của vật liệu nanocompozit TSA:x% Ce³⁺ (x=0-10) được trình bày ở Hình 1b. Phổ XRD cho thấy chất lượng tinh thể pha anatase của TiO₂ ở mức thấp và có sự giảm đáng kể tinh thể pha anatase của các mẫu nanocompozit khi tăng nồng độ Ce³⁺ từ 2,0 lên 10,0 %mol.

Hình 2 trình bày kết quả phân tích hình thái cấu trúc vật liệu nanocompozit thu được bằng phương pháp chụp ảnh FESEM của các mẫu nanocompozit TSA:6% Ce³⁺ dạng bột sau khi chế tạo và sấy ở 85 °C và các mẫu được thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau ở các nhiệt độ 500, 600, 700, 800 và 900 °C. Kết quả trên Hình 2 nhận thấy, kích thước hạt của mẫu nanocompozit nằm trong khoảng từ 3 đến 5 nm và phân bố tương đối đồng nhất.

Hình ảnh HRTEM và phổ SAED của mẫu nanocompozit TSA:6% Ce³⁺ dạng bột được thiêu kết trong không khí ở 700 °C và trong 3 giờ được minh họa trong Hình 3 (a & b) tương ứng. Hình 3a một lần nữa khẳng định kích thước của các tinh thể nano nằm trong khoảng 3 đến 5 nm. Như đã thấy trong Hình 3c, chỉ thu được một giá trị hằng số mạng 3,53 Å trong ảnh HRTEM tương ứng với mặt phẳng (101) của anatase TiO₂ (Hình 3d).

Hình 4 trình bày phổ EDS và hình ảnh ánh xạ các thành phần nguyên tố trong mẫu nanocompozit TSA:6% Ce³⁺ dạng bột được thiêu kết trong không khí ở 700 °C trong 3 giờ. Trong Hình 4a, chỉ có sự hiện diện của Ti (30,2%),

Si (10,9%), Al (7,7%), O (40,9%) và Ce (10,2%) và không có tạp chất nào được phát hiện trong phổ EDS của TSA nanocompozit TSA:6% Ce^{3+} , cho biết độ tinh khiết cao của mẫu được chế tạo. Ngoài ra, hình ảnh ánh xạ nguyên tố của Ti, Si, Al, O và Ce trong mẫu bột nanocompozit TSA:6% Ce^{3+} cũng được thể hiện trong hình 4 (b-f), chứng minh sự phân bố đồng đều của các ion Ce^{3+} trong nền TSA.

Để khẳng định thành phần hóa học và trạng thái liên kết hóa học của mẫu nanocompozit TSA:6% Ce^{3+} phổ XPS đã được phân tích và được trình bày ở Hình 5. Trong Hình 5a, phổ XPS khảo sát cho thấy rằng tín hiệu đặc trưng của C1s, Ti2p, Si2p, Al2p, O1s và Ce3d xuất hiện. Tất cả các đỉnh trong phổ XPS đã được chuẩn hóa theo đỉnh C1s ở 384,7 eV, như được thể hiện trong phần hình chèn của Hình 5a. Từ Hình 5b nhận thấy, đỉnh XPS ứng với phân lớp 2p của Ti được tách thành hai đỉnh tương ứng $\text{Ti}2\text{p}^{3/2}$ và $\text{Ti}2\text{p}^{1/2}$ đặc trưng cho pha anatase của TiO_2 . Đỉnh Si2p thể hiện trong Hình 5c phù hợp với ba cực đại ở 101,4 eV, 102,5 eV và 104,5 eV, đặc trưng bởi các liên kết Si-Si-O, Si-O-Si và Si-OH từ SiO_2 . Ngoài ra, đỉnh Al2p trong Hình 5d với cực đại ở 74,1 eV, bắt nguồn từ các liên kết Al-O trong Al_2O_3 . Trong khi đó, đỉnh O1s bị khử điện bằng ba cực đại nằm ở 529,9 eV, 531,0 eV và 532,2 eV, được cho là do các liên kết Ti-O-Ti, Al-O-Al và Si-O-Si, tương ứng, như được hiển thị trong Hình 5e. Cuối cùng, đỉnh Ce3d trong Hình 5f cũng có thể được tách thành bốn đỉnh có cực trị tại 882,0 eV (v), 885,8 eV (v'), 899,7 eV (u) và 904,3 eV (u'). Hai đỉnh kép, (v ở 882,0 eV, u ở 889,7 eV) và (v' ở 885,8 eV, u' ở 904,3 eV) tương ứng với trạng thái ion Ce^{3+} trong cấu hình $\text{Ce } 3\text{d}^9 4\text{f}^2 - \text{O } 2\text{p}^5$ và $\text{Ce } 3\text{d}^9 4\text{f}^1 - \text{O } 2\text{p}^6$. Từ kết quả phân tích XPS có thể kết luận rằng nguyên tố Ceri xuất hiện chủ yếu dưới dạng ion Ce^{3+} , được pha tạp trong nền nanocompozit TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 .

Hình 6 trình bày kết quả phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của mẫu nanocompozit dạng bột TSA:6% Ce^{3+} được thiêu kết ở các nhiệt độ: 700, 800 và 900 °C. Diện tích bề mặt riêng trung bình BET của mẫu

TSA: 6% Ce^{3+} được ủ ở 700 °C, 800 °C và 900 °C thu được lần lượt là 201,86; 40,08 và 2,17 m^2/g . Điều này có nghĩa là diện tích bề mặt của mẫu nanocompozit TSA: 6% Ce^{3+} đã giảm đáng kể ở nhiệt độ cao hơn, điều này có thể do quá trình kết tụ của các hạt nano tạo thành các hạt hay đám hạt kích thước lớn hơn. Như vậy, ở nhiệt độ 700 °C, diện tích bề mặt riêng trung bình BET của mẫu TSA: 6% Ce^{3+} có giá trị cao nhất lên tới 201,86 m^2/g .

Hình 7a trình bày kết quả phân tích phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu nanocompozit TSA:x% Ce^{3+} (x=0-10) dạng bột được thiêu kết trong không khí ở nhiệt độ 700 °C, trong 3 giờ. Kết quả cho thấy, so với phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu nanocompozit TSA:0% Ce^{3+} , các mẫu bột TSA:x% Ce^{3+} (với x=2-10) có bờ hấp thụ dịch về vùng ánh sáng khả kiến.

Hình 7b trình bày mối quan hệ giữa $(\alpha h\nu)^2$ và $h\nu$ của các mẫu bột nanocompozit TSA: x% Ce^{3+} (x = 0 - 10). Năng lượng vùng cấm được tính toán của mẫu bột nanocompozit TSA:0% Ce^{3+} và các mẫu bột nanocompozit TSA:x% Ce^{3+} với mức pha tạp ion Ce^{3+} ở các nồng độ 2%, 4%, 6%, 8% và 10%mol tương ứng là 3,32; 2,96; 2,78; 2,64; 2,66 và 2,70 eV. Năng lượng vùng cấm của vật liệu nanocompozit thu được giảm dần khi tăng nồng độ ion Ce^{3+} .

Hình 8b minh họa đường hấp thụ tiêu chuẩn với các nồng độ MB khác nhau (0, 5, 10, 13, 15, 17, 20 và 25). 10^{-6} mol/L, được xác định trong công thức (1) sau:

$$Y = 0,06271 X + 0,00227 \quad (1)$$

với $R^2 = 0,9977$, trong đó Y là giá trị hấp thụ và X là nồng độ MB (mol/L).

Do đó, nồng độ MB có thể được tính trực tiếp từ công thức (1) bằng giá trị lớn nhất của đỉnh hấp thụ ở bước sóng 664 nm.

Hình 9a trình bày kết quả phân tích tốc độ hấp phụ trong bóng tối 60 phút và phân hủy quang xúc tác dung dịch MB với nồng độ $15 \cdot 10^{-6}$ mol/L theo thời gian từ 0 đến 180 phút của các mẫu TiO_2 -P25; (mẫu thương mại để đối chứng); mẫu Ti:6% Ce^{3+} (mẫu đối chứng) và mẫu nanocompozit TSA:0% Ce^{3+} (mẫu đối chứng) và các mẫu bột nanocompozit TSA:x% Ce^{3+} (x=2-10) được nung ở 700

°C trong 3 giờ. Kết quả cho thấy, sau 60 phút trong bóng tối, mẫu trống (mẫu chứa dung dịch MB không có xúc tác), mẫu $\text{TiO}_2\text{-P25}$; mẫu $\text{Ti:6\%Ce}^{3+}$ và $\text{TSA:0\% Ce}^{3+}$ đã loại bỏ khoảng 4,8%, 14,0%; 14,7% và 38,87% MB trong dung dịch, trong khi đó, hơn 68,3% MB được loại bỏ khi sử dụng chất xúc tác $\text{TSA:6\% Ce}^{3+}$. Giai đoạn này chủ yếu là do vật liệu đã hấp phụ MB trong dung dịch trong điều kiện không chiếu sáng nhờ vào bề mặt riêng lớn của vật liệu xúc tác. Sau khi chiếu ánh sáng khả kiến (đèn sợi đốt 200W) trong 180 phút, hiệu suất loại bỏ MB trong dung dịch của mẫu trống, $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{Ti:6\%Ce}^{3+}$, $\text{TSA:0\% Ce}^{3+}$ lần lượt là 8,6%; 28,4%; 53,7% và 60,6%. Trong khi đó, các mẫu vật liệu nanocompozit dạng bột $\text{TSA:x\%Ce}^{3+}$ ($x=2-10$) thể hiện hoạt động xúc tác quang MB vượt trội dưới bức xạ ánh sáng khả kiến, được minh họa trong Hình 9b. Hiệu quả loại bỏ MB phụ thuộc vào nồng độ của ion Ce^{3+} . Đầu tiên, hiệu suất phân hủy quang xúc tác MB tăng lên khi tăng nồng độ Ce^{3+} từ 2% lên 6%mol, sau đó giảm dần trong khoảng nồng độ 6-10%mol. Hiệu suất phân hủy MB cao nhất đạt được là 99,85% khi nồng độ Ce^{3+} pha tạp là 6,0%mol.

Sự tăng cường hiệu quả loại bỏ MB của chất xúc tác nanocompozit $\text{TSA:x\%Ce}^{3+}$ so với các mẫu $\text{TiO}_2\text{-P25}$; $\text{TiO}_2\text{:6\%Ce}^{3+}$ và $\text{TSA:0\%Ce}^{3+}$ có thể được giải thích bởi hai yếu tố chính, bao gồm (i) sự gia tăng diện tích bề mặt riêng do thành phần SiO_2 và Al_2O_3 trong mạng tinh thể TSA và (ii) sự giảm độ rộng vùng cấm với độ hấp thụ ánh sáng nhìn thấy dễ dàng hơn khi ion Ce^{3+} được pha tạp vào mạng tinh thể TSA.

Hình 10 trình bày kết quả loại bỏ MB trong dung dịch với nồng độ $15 \cdot 10^{-6}$ mol/L trong 240 phút của các mẫu $\text{TiO}_2\text{-P25}$; (mẫu thương mại để đối chứng); mẫu nanocompozit $\text{TSA:0\%Ce}^{3+}$ (mẫu đối chứng) và mẫu bột nanocompozit $\text{TSA:6\% Ce}^{3+}$ được nung ở 700 °C trong 3 giờ. Kết quả cho thấy, sau 240 phút trong bóng tối, mẫu $\text{TiO}_2\text{-P25}$; và $\text{TSA:0\% Ce}^{3+}$ đã hấp phụ 13,65% và 64,17% MB trong dung dịch, trong khi đó 81,90% MB được hấp phụ khi sử dụng chất xúc tác $\text{TSA:6\% Ce}^{3+}$. Ở điều kiện chiếu ánh sáng đèn sợi đốt 200W, sau 240 phút mẫu $\text{TiO}_2\text{-P25}$ chỉ phân hủy 21,97% MB trong dung

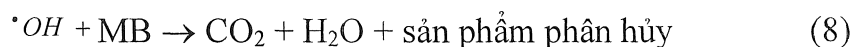
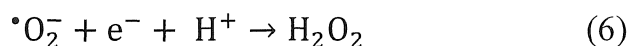
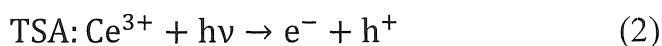
dịch, mẫu TSA: 0% Ce^{3+} đã phân hủy 69,62% MB, trong khi đó, chất xúc tác TSA:6% Ce^{3+} đã phân hủy 100% MB trong dung dịch chỉ sau 180 phút. Ở điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời mô phỏng, sau 240 phút mẫu $\text{TiO}_2\text{-P25}$ phân hủy 49,35% MB trong dung dịch, mẫu TSA: 0% Ce^{3+} đã phân hủy 79,94% MB, trong khi đó, chất xúc tác TSA:6% Ce^{3+} đã phân hủy được 99,03% MB trong dung dịch. Đặc biệt, dưới điều kiện chiếu sáng mặt trời tự nhiên (nhiệt độ môi trường 35 °C, trời nắng), chất xúc tác TSA:6% Ce^{3+} đã phân hủy được 100% MB trong dung dịch sau 150 phút, trong khi đó, ở cùng điều kiện, mẫu $\text{TiO}_2\text{-P25}$ và TSA:0% Ce^{3+} phân hủy được 48,82 và 86,54% tương ứng, sau 240 phút.

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến hiệu quả loại bỏ MB trong dung dịch đã được nghiên cứu dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy ở nhiệt độ phòng; trong đó nhiệt độ thiêu kết mẫu bột nanocompozit TSA: 6% Ce^{3+} 500, 600, 700, 800 và 900 °C, pH = 7, nồng độ MB là $15 \cdot 10^{-6}$ mol/L và thời gian phân hủy trong 180 phút. Hình 11a, b cho thấy, hiệu quả loại bỏ MB tối đa tăng lên khi nhiệt độ nung tăng từ 500 °C đến 700 °C, đạt giá trị lớn nhất là 99,8% ở 700 °C, và sau đó giảm đáng kể khi nhiệt độ thiêu kết cao hơn, từ 800 °C đến 900 °C.

Hình 11c, d thể hiện ảnh hưởng của nồng độ của MB trong khoảng $10 \cdot 10^{-6}$ - $25 \cdot 10^{-6}$ mol / L đến hiệu quả phân hủy MB của mẫu bột nanocompozit TSA: 6% Ce^{3+} với khối lượng 0,15 g, pH = 7. Kết quả cho thấy, hiệu suất loại bỏ MB tăng nhẹ từ 94,6% lên 99,8% khi nồng độ MB nằm trong khoảng $10 \cdot 10^{-6}$ - $15 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Tuy nhiên, hiệu quả phân hủy MB bị giảm mạnh khi nồng độ MB tiếp tục tăng từ $15 \cdot 10^{-6}$ mol/L đến $25 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

Cơ chế phân hủy quang xúc tác của vật liệu nanocompozit TSA:x% Ce^{3+} dạng bột dưới bức xạ của ánh sáng nhìn thấy được mô tả theo mô hình thể hiện ở Hình 12, trong đó, có thể giải thích cơ chế như sau: việc tăng nồng độ pha tạp ion Ce^{3+} trong nền nanocompozit TSA dẫn đến sự dịch chuyển đỏ của bờ hấp thụ (Hình 7) là nguyên nhân hình thành một số mức năng lượng trên đỉnh của

vùng hóa trị (VB). Khi bị kích thích bởi ánh sáng nhìn thấy ($h\nu < 3,32 \text{ eV}$), các electron bị kích thích từ mức năng lượng pha tạp Ce đến vùng dẫn (CB) của TiO_2 để tạo thành các cặp e^-/h^+ , như trình trong phương trình (2). Các điện tử trong vùng dẫn (CB) sẽ tương tác với các phân tử oxy bị hấp phụ trên bề mặt nanocompozit TSA, tạo thành các gốc anion O_2^- , như thể hiện trong phương trình (3). Trong khi đó, các lỗ trống nằm trên đỉnh vùng hóa trị sẽ tương tác với các nhóm hydroxyl (OH^-) để tạo thành các gốc hydroxyl có phản ứng cao, như được minh họa trong phương trình (4). Các điện tử/ lỗ trống cũng có thể tương tác với các phân tử nước/gốc anion superoxit để tạo thành các phân tử H_2O_2 , như được mô tả trong phương trình (5) và (6). Các phân tử H_2O_2 có thể bị phân hủy thành các gốc hydroxyl (phương trình (7)). Cuối cùng, quá trình phân hủy MB dựa trên sự tương tác giữa các gốc hydroxyl /gốc anion O_2^- , và MB được mô tả trong phương trình (8) và phương trình (9). Chúng ta đều biết rằng, tốc độ suy giảm MB phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ của các điện tử quang tạo (e^-) và lỗ trống (h^+). Điều này có nghĩa là để tăng hiệu quả phân hủy MB, cần phải có biện pháp ngăn cản quá trình tái tổ hợp của cặp electron-lỗ trống của vật liệu.



Khi nồng độ pha tạp Ce^{3+} tăng từ 2,0 đến 6,0 %mol, sự thu hẹp năng lượng vùng cấm của các mẫu bột nanocompozit TSA:x% Ce^{3+} có thể ngăn cản quá trình tái tổ hợp cặp e^-/h^+ dẫn đến hiệu quả quang xúc tác tốt hơn. Tuy nhiên,

khi tiếp tục tăng nồng độ pha tạp Ce^{3+} lên mức 8,0 và 10,0% mol, lượng ion Ce^{3+} dư thừa so với mức tới hạn có thể hoạt động như một trung tâm tái kết hợp cặp e-h^+ của TiO_2 , dẫn đến giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu $\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$. Tóm lại, hiệu quả loại bỏ MB trong điều kiện không chiếu sáng của các mẫu nanocompozit $\text{TSA}:\text{x}\%\text{Ce}^{3+}$ ($\text{x}=1,5-10$) so với các mẫu đối chứng: $\text{TiO}_2\text{-P25}$; $\text{TiO}_2:6\%\text{Ce}^{3+}$ và $\text{TSA}:0\%\text{Ce}^{3+}$ là do đồng thời cả hai yếu tố: i) sự hấp phụ tốt các phân tử hữu cơ do sự gia tăng diện tích bề mặt; ii) sự hình thành các mức năng lượng mới ở đỉnh của vùng hóa trị của TiO_2 , gây ra sự hạn chế tái tổ hợp cặp e-h^+ như được minh họa trong Hình 12.

Từ kết quả phân tích trên khẳng định vai trò của thành phần pha tạp ion Ce^{3+} trong việc cải thiện đáng kể tính chất quang xúc tác bao gồm sự dịch phổ hấp thụ UV-Vis và thu hẹp độ rộng năng lượng vùng cấm giúp cải thiện khả năng loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải của vật liệu nanocompozit $\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$ được đề xuất trong giải pháp hữu ích.

Hiệu quả có lợi của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đề cập đến vật liệu quang xúc tác dạng bột trên cơ sở nanocompozit $\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$ với nồng độ Ce^{3+} pha tạp từ 1,5 đến 10,0% mol được chế tạo bằng phương pháp sol-gel và thiêu kết ở các nhiệt độ từ 500 đến 900 °C, trong đó dung dịch sol-gel được tạo thành từ tiền chất của các oxit TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 và Ce_2O_3 . Hiệu quả có lợi của giải pháp hữu ích là đề xuất vật liệu quang xúc tác hoàn toàn mới với khả năng phân hủy hợp chất ô nhiễm hữu cơ trong dung dịch nước thải vượt trội theo đồng thời cả hai cơ chế hấp phụ trong bóng tối và phân hủy quang xúc tác dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy. Vật liệu nanocompozit $\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$ với tỷ lệ pha tạp Ce^{3+} tăng từ 1,5 đến 10,0% mol, thiêu kết ở 700 °C với kích thước hạt nano trung bình từ 3 đến 5 nm, có phổ hấp thụ UV-Vis dịch chuyển về vùng bước sóng khả kiến (dịch chuyển đỏ) và vùng cấm năng lượng thu hẹp, đồng thời diện tích bề mặt riêng trung bình lớn và khả năng loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ được cải thiện khi tăng nồng độ pha tạp Ce^{3+} . Đặc biệt, với nồng độ pha tạp Ce^{3+} ở 6,0% mol, mẫu vật liệu nanocompozit có

vùng cấm năng lượng thấp ở mức 2,64 eV và diện tích bề mặt riêng là 201,86 m²/g với khả năng loại bỏ MB (nồng độ 15.10⁻⁶ mol/L) đến 99,8% sau khi hấp phụ trong bóng tối 60 phút và tiếp tục phân hủy quang dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy của đèn sợi đốt 200W trong 180 phút. Bên cạnh đó, vật liệu nanocompozit TSA:6%Ce³⁺ có khả năng hấp phụ bão hòa MB trong dung dịch đạt 81,90% trong bóng tối sau 240 phút; hiệu suất loại bỏ MB đạt 100% sau 180 phút chiếu đèn sợi đốt 200W; 99,03% sau 240 phút chiếu ánh sáng mặt trời mô phỏng và 100% sau 150 phút bức xạ dưới điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên (35°C, trời nắng). Vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ được đề xuất trong giải pháp hữu ích phù hợp ứng dụng trong lĩnh vực loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ trong dung dịch nước thải công nghiệp và nước thải sinh hoạt theo đồng thời cả hai cơ chế hấp phụ trong bóng tối và phân hủy quang xúc tác dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy.

Yêu cầu bảo hộ

1. Vật liệu quang xúc tác nanocompozit $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pha tạp Ce^{3+} ($\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$) dạng bột được chế tạo từ các thành phần như sau:

TiO_2 có tỷ lệ %mol nằm trong khoảng từ 35 đến 72%;

SiO_2 có tỷ lệ %mol nằm trong khoảng từ 12 đến 40%;

Al_2O_3 có tỷ lệ %mol nằm trong khoảng từ 12 đến 40%; và

Ce^{3+} có tỷ lệ %mol nằm trong khoảng từ 1,5 đến 10,0%.

2. Vật liệu theo điểm 1, trong đó vật liệu này được chế tạo bằng phương pháp sol-gel, bao gồm các bước:

bước 1: tạo dung dịch sol $\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$ bằng cách thủy phân các muối của các oxit kim loại TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Ce_2O_3 theo tỷ lệ %mol nằm trong khoảng nêu trên trong hỗn hợp các dung môi isopropanol, etanol và axit axetic, có sử dụng chất xúc tác là dung dịch axit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm HCl , H_2SO_4 , HNO_3 và nước đã tách ion để tăng tốc độ thủy phân của các muối, đồng thời có sử dụng chất đệm glycol được chọn từ nhóm bao gồm: dietylen glycol (DEG), dipropylen glycol (DPG), etylen glycol (EG), propylen glycol (PG), glyxerin, thu được hỗn hợp gel;

bước 2: già hóa hỗn hợp gel nêu trên trong 20-24 giờ ở điều kiện môi trường tự nhiên, sau đó sấy hỗn hợp ở 70-90°C trong 20-24 giờ; và

bước 3: xử lý nhiệt (thiêu kết) hỗn hợp gel trong môi trường không khí ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 900°C trong không khí, trong thời gian từ 2 đến 4 giờ, để tạo ra vật liệu nanocompozit $\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$ dạng bột.

3. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ở bước 1, hỗn hợp dung dịch sol $\text{TSA}:\text{Ce}^{3+}$ được tạo thành từ tiền chất của các thành phần tương ứng, trong đó: tiền chất của TiO_2 có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm: titan (IV) clorua TiCl_4 , titan disulfat $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, titan nitrat $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, tetrabutyl titanat $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, titan tetraisopropoxit $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$; tiền chất của SiO_2 có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm: silic tetraclorua SiCl_4 , silic sulfat $\text{Si}(\text{SO}_4)_2$, silic nitrat $\text{Si}(\text{NO}_3)_4$, tetraetyl orthosilicat, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, silic

tetraisopropoxit ($\text{Si}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$;

tiền chất của Al_2O_3 có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm: nhôm clorua AlCl_3 , nhôm nitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, nhôm isopropoxit $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$, nhôm axetat $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$; và

tiền chất của Ce_{3+} có thể lựa chọn từ một trong các hợp chất bao gồm: xeri nitrat hexahydrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, xeri (III) axetat hydrat $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

4. Vật liệu theo bất kỳ các điểm từ 1 đến 3, trong đó ở bước 1, nồng độ/độ tinh khiết và tỷ lệ của mỗi thành phần trong hỗn hợp các dung môi như sau:

isopropanol có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 65 đến 80%;

etanol có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 11,5 đến 24%; và

axit axetic có độ tinh khiết từ 99,0 đến 99,5% được sử dụng với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 5 đến 13%.

5. Vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó ở bước 1, nồng độ và hàm lượng của mỗi axit vô cơ tương ứng để làm xúc tác như sau:

HCl có nồng độ từ 36,0 đến 36,5% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4% khối lượng;

H_2SO_4 có nồng độ từ 97,0 đến 98,0% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,8% khối lượng; và

HNO_3 có nồng độ từ 99,0 đến 99,5% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5% khối lượng.

6. Vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó ở bước 1, nồng độ và hàm lượng của mỗi thành phần tương ứng của chất đệm glycol như sau:

DEG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,2 đến 2,0% khối lượng;

DPG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng

nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,5% khối lượng;

EG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 1,6% khối lượng;

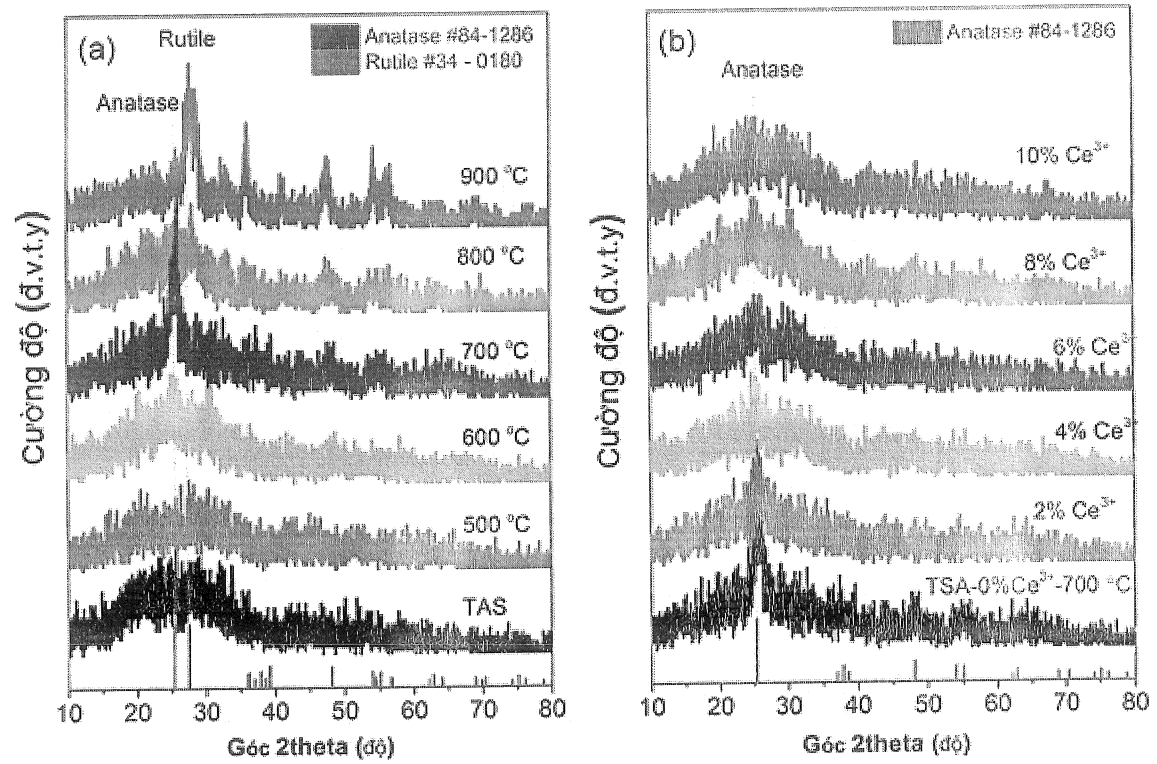
PG có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,2 đến 2,0% khối lượng; và

glyxerin có độ tinh khiết từ 99,5 đến 99,7% được sử dụng với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 2,0% khối lượng.

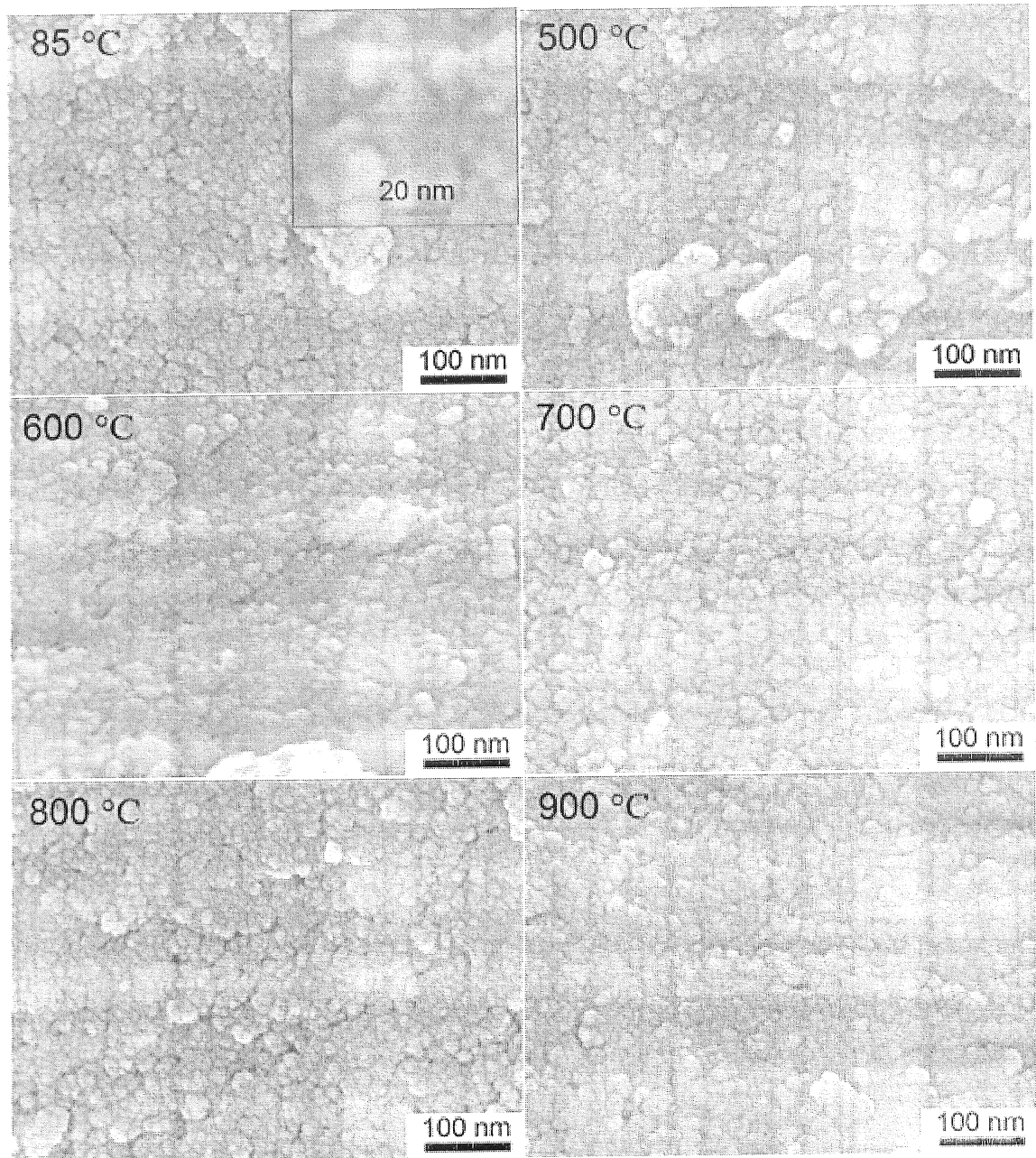
7. Vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó ở bước 2, hỗn hợp gel được già hóa trong khoảng 20 đến 24 giờ ở điều kiện môi trường tự nhiên, sau đó sấy hỗn hợp ở 70-90°C trong 20-24 giờ.

8. Vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó ở bước 3, hỗn hợp gel được xử lý nhiệt trong môi trường không khí ở nhiệt độ 500, 600, 700, 800 hoặc 900°C trong 2-4 giờ, để tạo ra vật liệu nanocompozit TSA:Ce³⁺ dạng bột.

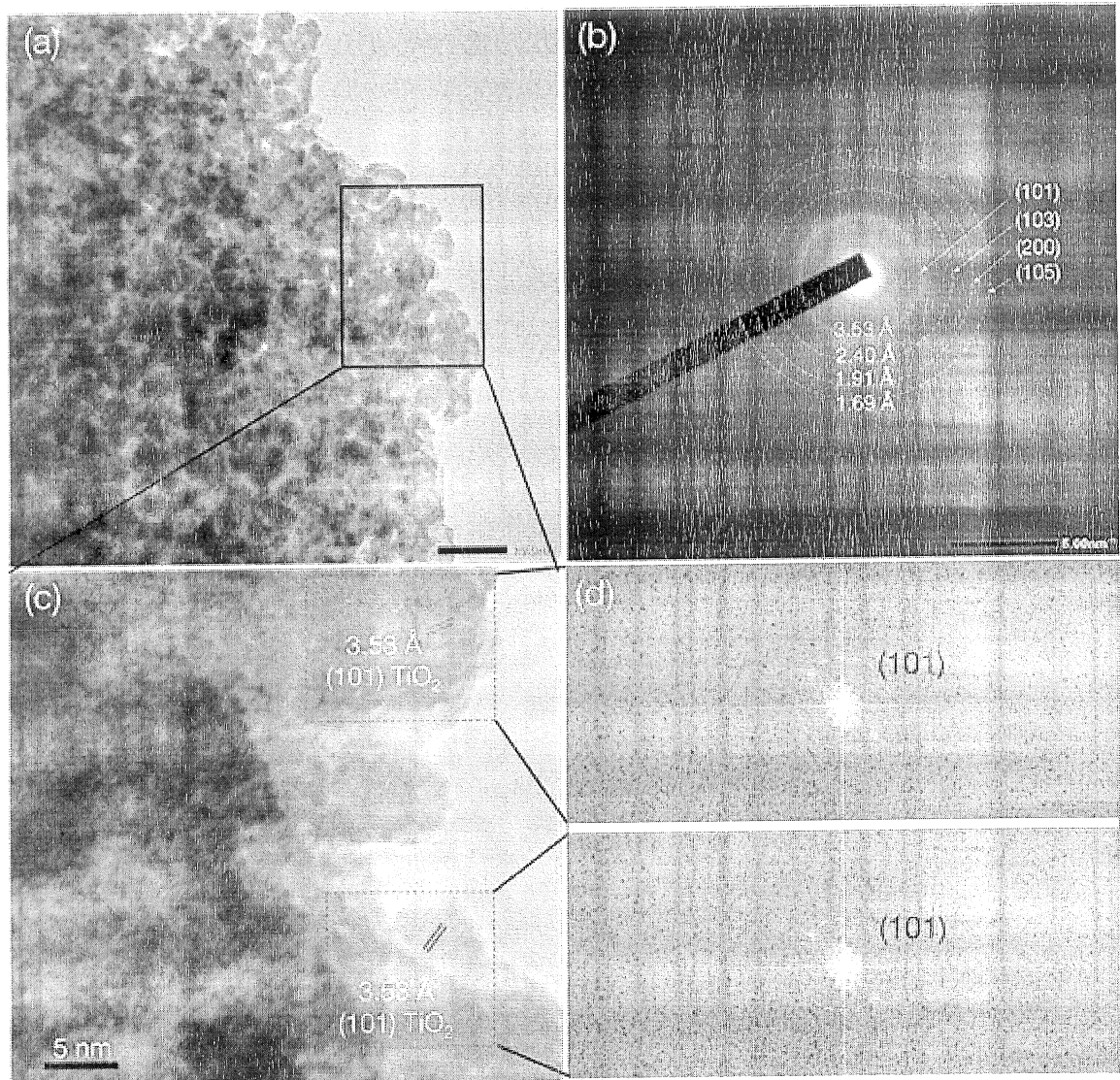
9. Vật liệu nanocompozit TiO₂-SiO₂-Al₂O₃:Ce³⁺ dạng bột theo bất kỳ các điểm từ 1 đến 8 có các đặc điểm có khả năng phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm mang màu theo cả hai cơ chế hấp phụ trong bóng tối và phân hủy quang xúc tác ở điều kiện ánh sáng nhìn thấy với hiệu suất phân hủy quang xúc tác cao nhất lên đến 100%.



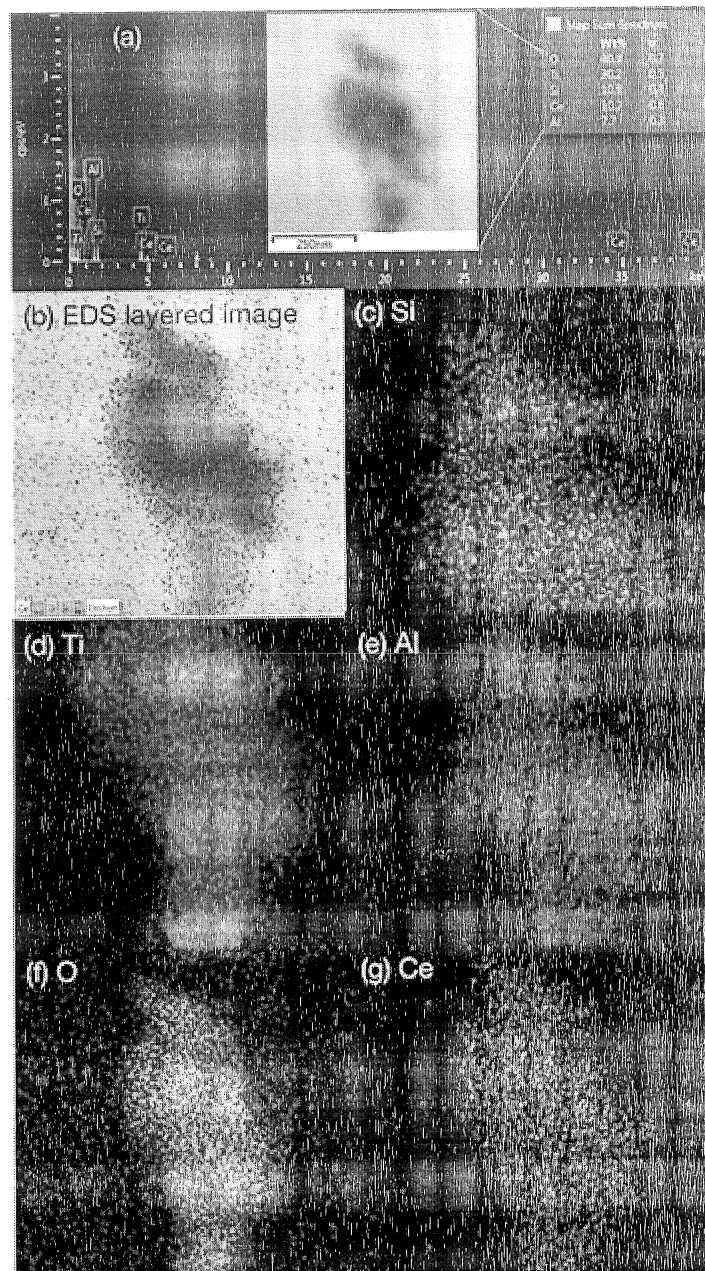
Hình 1



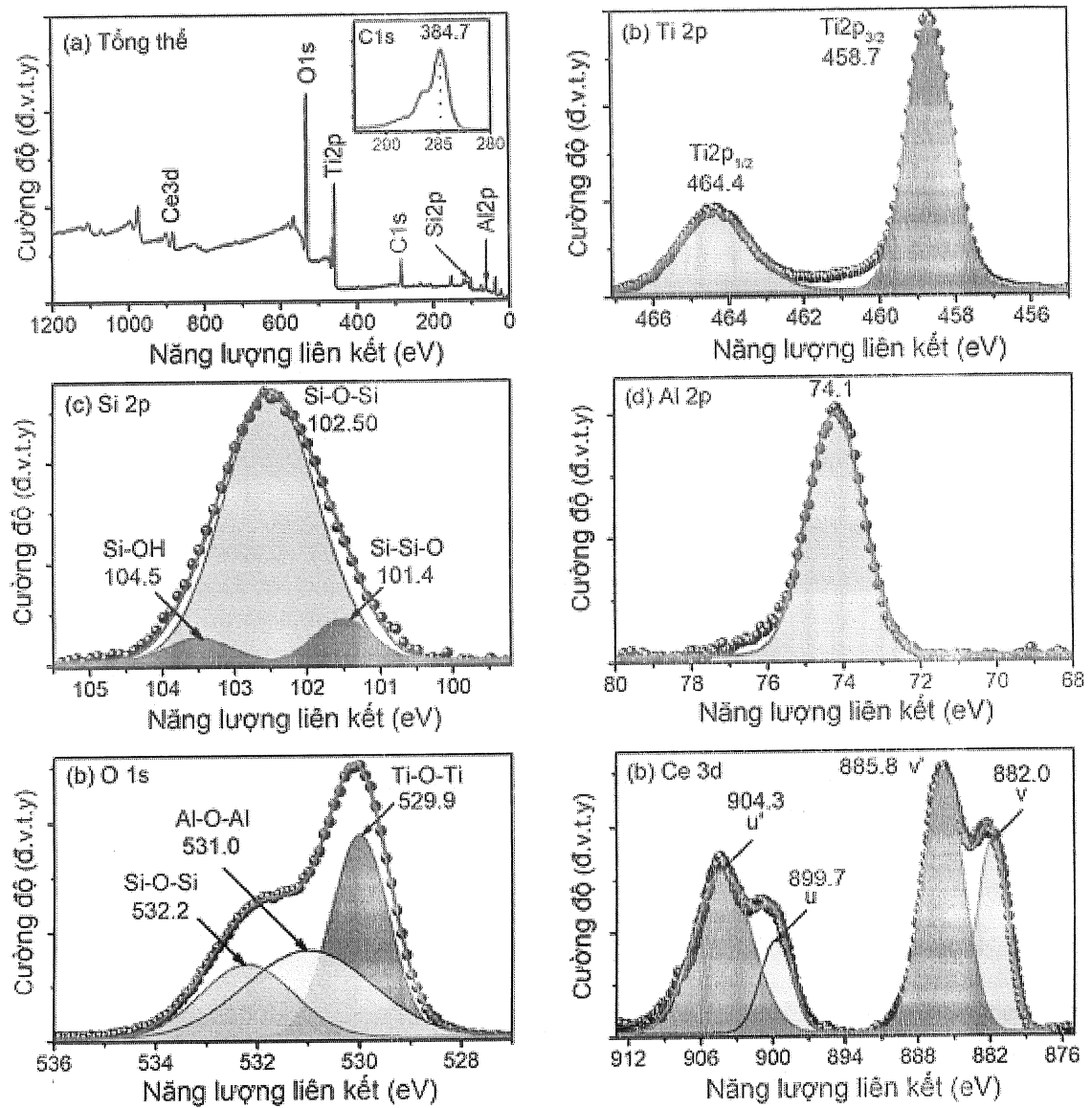
Hình 2



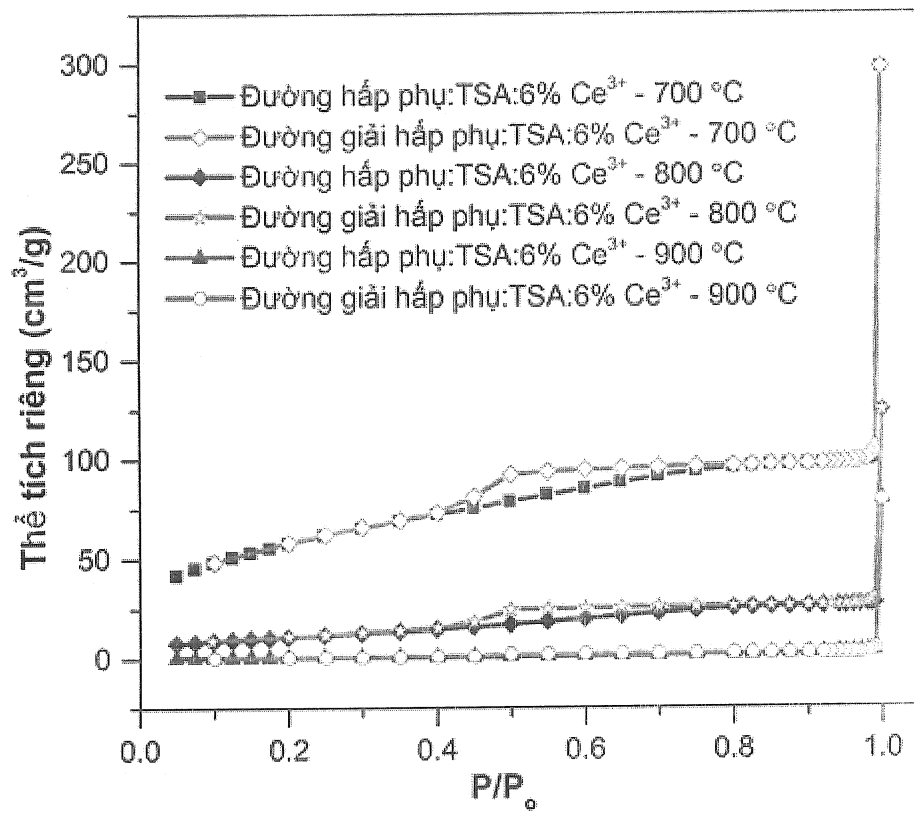
Hình 3



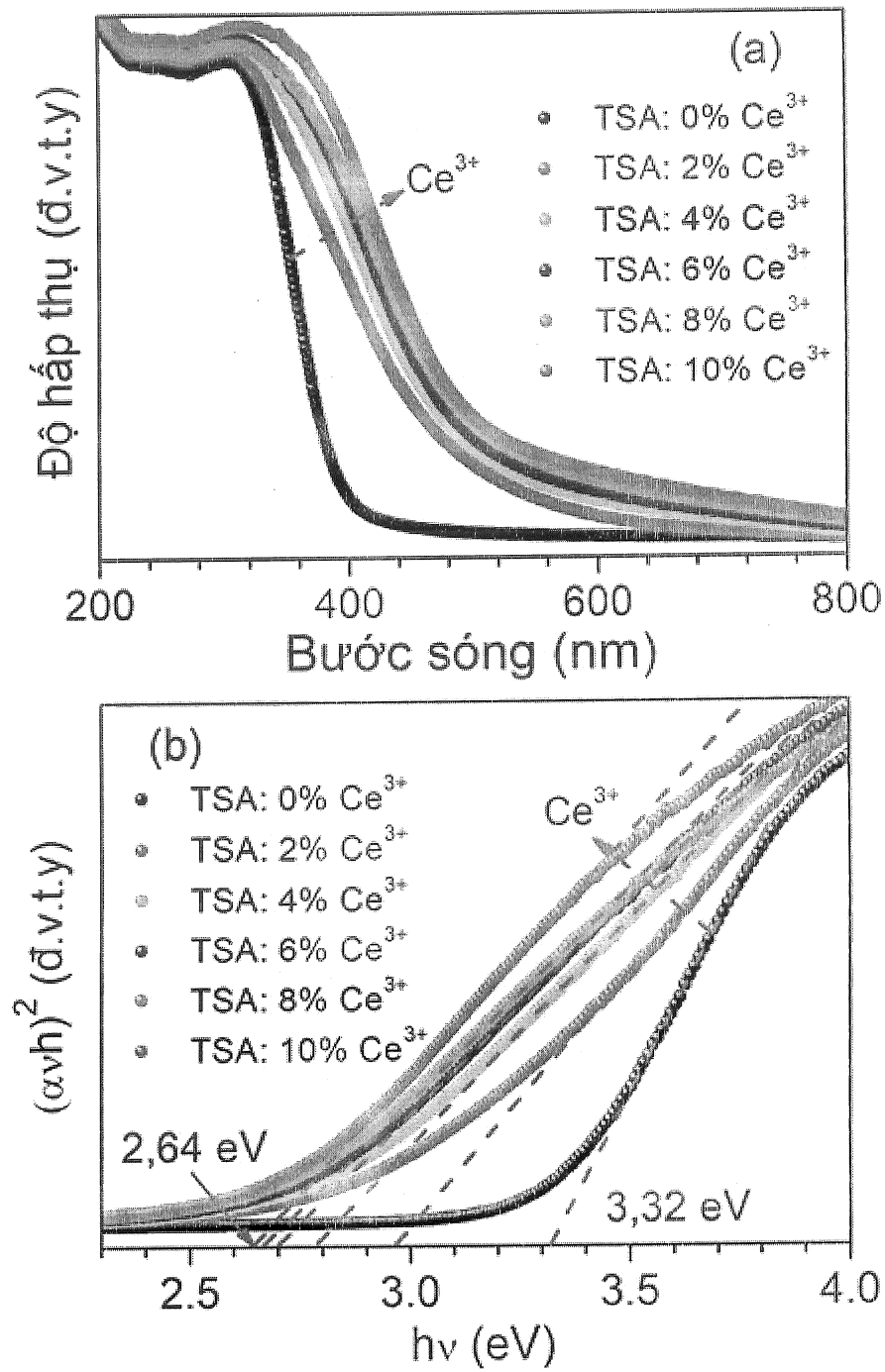
Hình 4



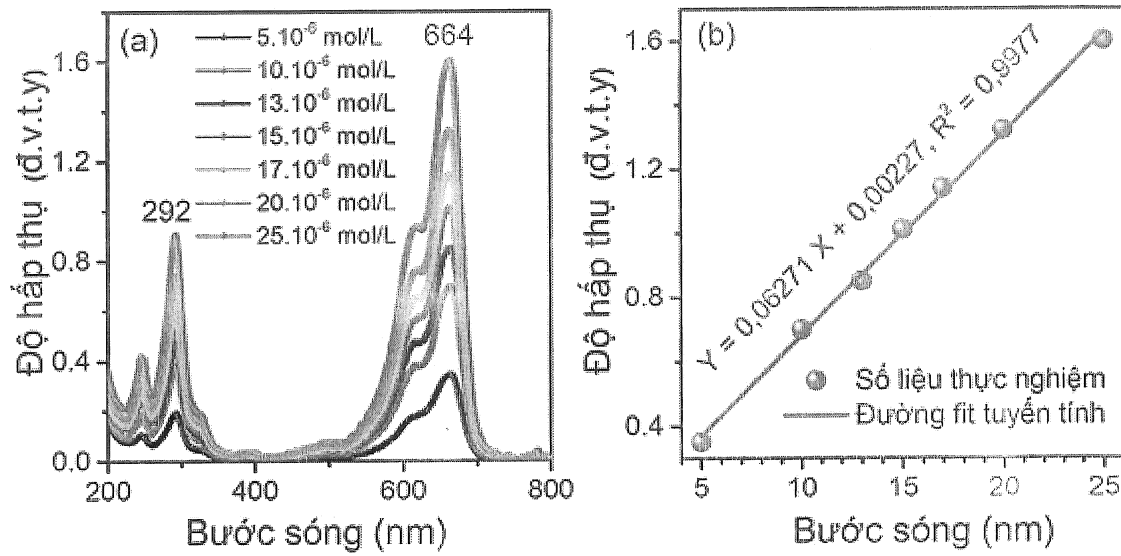
Hình 5



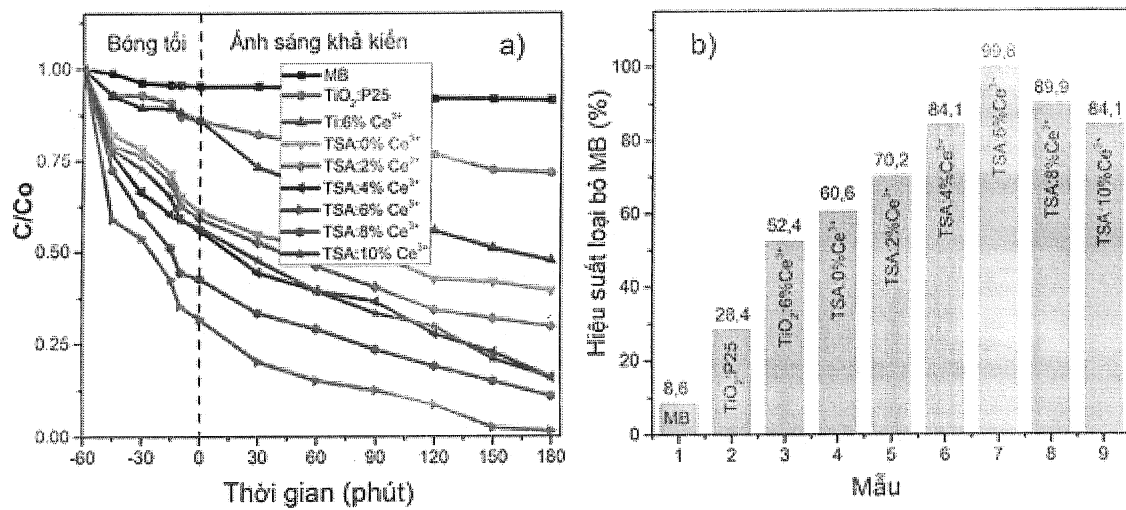
Hình 6



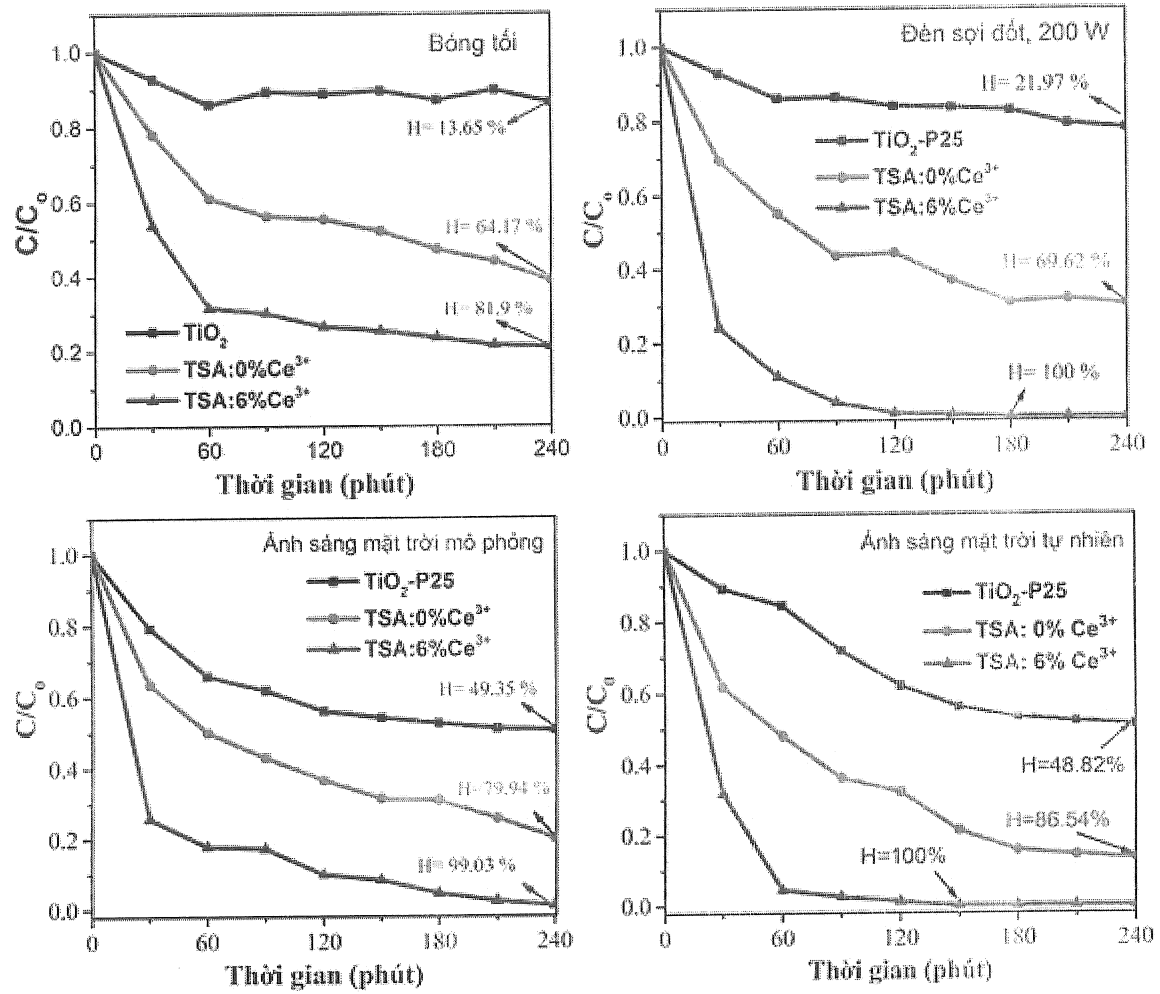
Hình 7



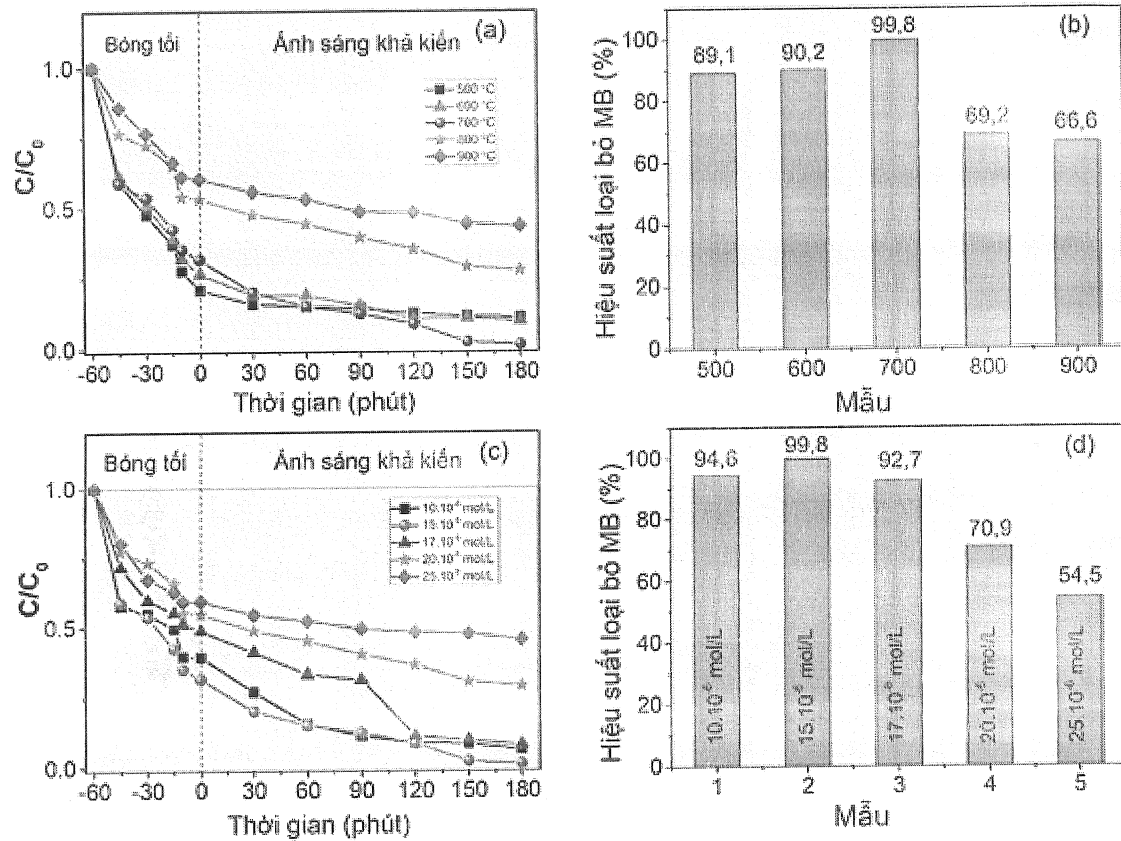
Hình 8



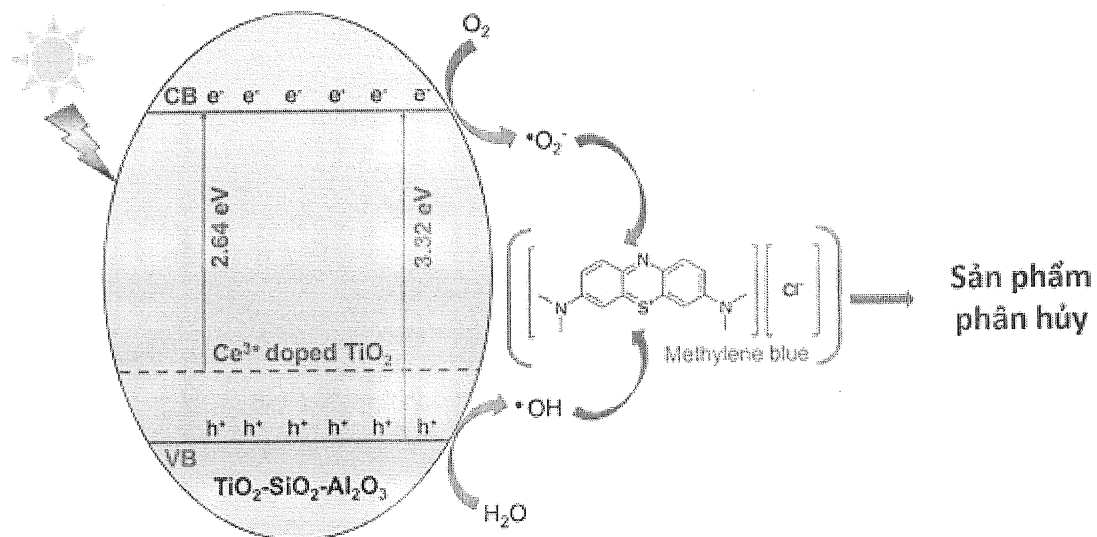
Hình 9



Hình 10



Hình 11



Hình 12