

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO** **VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Đức Toàn

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA
VẬT LIỆU NANO WO₃ VÀ WO₃-Au CHO ỨNG DỤNG
QUANG XÚC TÁC VÙNG ÁNH SÁNG NHÌN THẤY**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ CHẤT RẮN

NGUYỄN ĐỨC TOÀN

VẬT LÝ CHẤT RẮN

2022

Hà Nội - 2022

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



Nguyễn Đức Toàn

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU
NANO WO_3 VÀ WO_3 -Au CHO ỨNG DỤNG QUANG XÚC TÁC VÙNG
ÁNH SÁNG NHÌN THẤY**

Chuyên ngành : Vật lý chất rắn

Mã số: 8 44 01 04

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH
VẬT LÝ CHẤT RẮN**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. T.S. Đỗ Thị Anh Thư
2. PGS.TS. Nghiêm Thị Hà Liên

Hà Nội - 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu, dưới sự hướng dẫn của TS. Đỗ Thị Anh Thư và PGS.TS. Nghiêm Thị Hà Liên. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất, không sao chép từ bất kỳ nguồn nào. Việc tham khảo các nguồn tài liệu đã được trích dẫn theo quy định. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm.

Hà Nội, Ngày 30 tháng 9 năm 2022

Học Viên cao học

Nguyễn Đức Toàn

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc đến TS. Đỗ Thị Anh Thư và PGS.TS Nghiêm Thị Hà Liên, hai người cô trực tiếp hướng dẫn tôi. Hai cô đã truyền cho tôi những kinh nghiệm quý báu của mình và tạo cho tôi sự hứng thú, đam mê với nghiên cứu khoa học. Các cô luôn tận tình chỉ dẫn, hết lòng giúp đỡ, tạo mọi điều kiện, cũng như môi trường thuận lợi và luôn theo dõi sát sao trong suốt quá trình tôi thực hiện và hoàn thành luận văn này.

Tiếp theo, tôi xin chân thành cảm ơn đến các thầy cô trong Khoa Vật lý – Học viện Khoa học và Công nghệ những người thầy đã hết lòng dạy dỗ, truyền đạt những kiến thức chuyên môn bổ ích, cũng như kinh nghiệm nghiên cứu của mình cho chúng tôi. Bên cạnh đó tôi xin cảm ơn đến ban lãnh đạo, phòng đào tạo sau đại học Học viện Khoa học và Công nghệ và các phòng ban chức năng khác đã giúp đỡ, tạo điều kiện về cơ sở vật chất, giảng đường trong quá trình tôi học tập tại học viện. Tôi cũng xin cảm ơn anh Nguyễn Hoàng Khoa cán bộ phòng đào tạo đã hết lòng hỗ trợ các công việc, thủ tục hành chính cần thiết trong suốt quá trình tôi học tập tại học viện.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến các thành viên trong nhóm Nano biophotonics – Viện Vật lý – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ, cho tôi những lời khuyên, kiến thức và tạo mọi điều kiện về cơ sở vật chất, trang thiết bị thí nghiệm để tôi có thể hoàn thành luận văn này. Đồng thời, tôi xin cảm ơn kinh phí hỗ trợ từ đề tài KHCN thuộc Chương trình phát triển Vật lý cấp Viện HL KHCN Việt Nam, mã số KHCBVL.04/22-23.

Cuối cùng, tôi bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến những người thân trong gia đình, bạn bè, đã luôn bên cạnh ủng hộ và động viên, chia sẻ, giúp đỡ tôi khi tôi gặp khó khăn để tôi có thể hoàn thành quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận văn này.

Hà Nội, Ngày 30 tháng 9 năm 2022

Học viên cao học

Nguyễn Đức Toàn

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	1
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	2
DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	3
MỞ ĐẦU.....	5
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	8
1.1. Tổng quan về phản ứng quang xúc tác.....	8
1.1.1. Khái niệm xúc tác quang	8
1.1.2. Lịch sử hình thành và phát triển	8
1.1.3. Chất xúc tác quang bán dẫn	9
1.1.4. Cơ chế phản ứng quang xúc tác	11
1.2. Đặc điểm tính chất của vật liệu WO ₃	13
1.2.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu WO ₃	14
1.2.2. Tính chất điện của vật liệu WO ₃	18
1.2.3. Tính chất quang và cơ chế quang xúc tác của WO ₃	19
1.2.4. Cấu trúc nano một chiều (1D)	21
1.2.5. Phương pháp tổng hợp cấu trúc nano WO ₃ 1D	21
1.2.5.1. Tổng hợp từ pha hơi	21
1.2.5.2. Tổng hợp bằng kỹ thuật hóa ướt.....	21
a) Phương pháp thủy nhiệt.....	22
b) Phương pháp sol-gel.....	24
c) Lắng đọng điện hóa	24
1.3. Hiệu ứng cộng hưởng plasmonic của hạt nano Au	25
1.4. Hệ vật liệu WO ₃ -Au	27
1.4.1. Sự hình thành tiếp xúc kim loại bán dẫn	27
1.5. Giới thiệu thuốc nhuộm màu, Rhodamine B	30
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM CHẾ TẠO VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	32
2.1. Nghiên cứu chế tạo WO ₃ 1D bằng phương pháp thủy nhiệt	32
2.1.1. Thiết bị và hóa chất	32
2.1.2. Quy trình tổng hợp WO ₃ 1D bằng phương pháp thủy nhiệt	32
2.2. Tổng hợp vật liệu tổ hợp WO ₃ -Au	33
2.3. Các phương pháp nghiên cứu khảo sát tính chất vật liệu	34

2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	34
2.3.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM).....	35
2.3.3. Quang phổ tán xạ Raman	35
2.3.4. Phương pháp phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis)	36
2.3.4.1. Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis)	36
2.3.4.2. Phổ phản xạ khuếch tán (DRS).....	37
2.3.5. Phép đo huỳnh quang và kích thích huỳnh quang.....	37
2.3.6. Phương pháp đo diện tích bề mặt BET	38
2.4. Phương pháp đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu	39
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	40
3.1. Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên hình thái cấu trúc vật liệu	40
3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt.....	40
3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch	41
3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của phụ gia lên hình thái sản phẩm	41
3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của loại muối.....	44
3.2. Khảo sát các đặc trưng của mẫu dây nano.....	45
3.2.1. Xác định cấu trúc tinh thể và kích thước hạt của vật liệu	45
3.2.2. Kết quả phân tích hình thái học.....	47
3.2.3. Kết quả nghiên cứu tính chất quang.....	47
3.2.4. Kết quả đo diện tích bề mặt BET	49
3.3. Kết quả nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của mẫu dây nano WO ₃	50
3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng xúc tác	50
3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu	51
3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch chất màu.....	52
3.4. Kết quả nghiên cứu chế tạo và hoạt tính quang xúc tác của tổ hợp nano WO ₃ -Au.....	53
3.4.1. Kết quả chế tạo vật liệu tổ hợp nano WO ₃ -Au.....	53
3.4.2. Kết quả khảo sát tính chất quang của liệu tổ hợp nano WO ₃ -Au.....	54
3.4.3. Kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác của liệu tổ hợp nano WO ₃ -Au.....	55
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	58
CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN.....	59
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	60

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

KÝ HIỆU	TIẾNG ANH	TIẾNG VIỆT
AOPs	Advanced Oxidation Processes	Oxi hóa tiên tiến
LSPR	Localized surface plasmon resonance	Cộng hưởng plasmon bề mặt
NPs	Nano Particles	Hạt nano
UV-Vis	Ultraviolet – Visible	Tử ngoại – nhìn thấy
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
VB	Valence band	Vùng hóa trị
CB	Conduction band	Vùng dẫn
SC	Semiconductor	Chất bán dẫn
e_{CB}^-	Electron	Điện tử
h_{VB}^+	Hole	Lỗ trống
Eg	Energy band gap	Năng lượng vùng cấm
VPD	Physical vapor deposition	Lắng đọng hơi vật lý
XRD	X-ray diffraction	Nhiều xạ tia X
DRS	Diffuse Reflectance Spectroscopy	Phổ phản xạ khuếch tán
PL	Photoluminescence	Phổ phát quang
PLE	Photoluminescence excitation	Phổ huỳnh quang kích thích
BET	Brunauer Emmett Teller	Phương pháp đo diện tích bề mặt
RhB	Rhodamine B	

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Các pha cấu trúc tinh thể và khoảng nhiệt độ tồn tại của WO_3 [23].....	15
Bảng 1.2. Tóm tắt các cấu trúc nano WO_3 1D được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng tiền chất axit hóa.....	23

DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Số lượng bài báo đã xuất bản về chủ đề xúc tác quang và xúc tác quang loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước từ năm 1981 đến năm 2019 [12].	9
Hình 1.2. Các quá trình xảy ra sau khi kích thích điện tử trong chất bán dẫn [16]. .	11
Hình 1.3. Năng lượng vùng cấm của một số chất xúc tác quang bán dẫn và điện thế vùng dẫn (CB), điện thế vùng hóa trị của chúng(VB) [16].	12
Hình 1.4. (A) cấu trúc lập phương WO_3 ; (B) – bát diện WO_6 [22].	14
Hình 1.5. Minh họa cấu trúc mạng tinh thể của WO_3 : (a) Monoclinic (đơn tà) γ - WO_3 với $\alpha=\gamma= 90^\circ$ và $\beta= 90,9^\circ$ và (b) hexagonal [23].	15
Hình 1.6. Cấu trúc h- WO_3 biểu diễn dưới dạng bát diện WO_6 chia sẻ đỉnh [27].	16
Hình 1.7. Sơ đồ biểu diễn cấu trúc tinh thể của: (a) orthorhombic $WO_3 \cdot H_2O$ và (b) orthorhombic $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ [23].	17
Hình 1.8. Mô hình giải thích tính bán dẫn do không hợp thức của WO_3 [34].	18
Hình 1.9. Cơ chế xúc tác quang của WO_3	20
Hình 1.10. (a) Quá trình tổng hợp thủy nhiệt và (b) cấu tạo bình phản ứng [47].	22
Hình 1.11. Giải đồ minh họa hiệu ứng plasmon; (A) Au dạng khối kích thích bởi chùm tia điện tử (dưới), PSPP được kích thích bởi trường sáng (trên); (B) Au cấu trúc nano được kích thích bởi ánh sáng truyền trong không gian; (C) hiệu ứng plasmon của Au NPs mô hình hóa như dao động điều hòa của lò xo, trong đó mật độ electron tự do tương đương như khối lượng [59].	26
Hình 1.12. Sự hình thành tiếp xúc kim loại bán dẫn [60].	27
Hình 1.13. Giải đồ minh họa sự uốn cong vùng năng lượng trong cấu trúc tổ hợp oxit kim loại- kim loại (WO_3 -Au); (1) dòng chất mang điện tích; (2) hàng rào Schottky, (3) trạng thái trống ôxy; và (4) dịch chuyển điện tử quang sinh [61].	28
Hình 1.14. Cơ chế phân tách, truyền điện tử và quang xúc tác của cấu trúc dị thể WO_3 -Au	29
Hình 1.15 Cơ chế phân hủy Rhodamine B [66].	31
Hình 2.1. Sơ đồ chế tạo vật liệu nano WO_3 bằng phương pháp thủy nhiệt	32
Hình 2.2. Ảnh chụp bình thủy nhiệt (autoclave)	33
Hình 2.3. (a) Kính hiển vi điện tử quét HITACHI S – 4800; (b) Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử quét trong đó: (1) Súng điện tử; (2) Kính tụ; (3) Cuộn lái tia; (4) Vật kính; (5) Điện tử thứ cấp; (6) Mẫu; (7) Máy quét xung điện tử; (8) Máy thu điện tử thứ cấp; và (9) Màn hiển thị	35
Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lý hệ đo hấp thụ 2 chùm tia UV-2600 (Shimadzu)	36

Hình 3.1. Ảnh FE-SEM chụp bề mặt 03 mẫu thủy nhiệt trong 24h ở: (a) 170°C; (b) 180°C; (c) 190°C.....	40
Hình 3.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch lên hình thái sản phẩm.....	41
Hình 3.3. Ảnh hưởng của phụ gia lên hình thái sản phẩm.....	42
Hình 3.4. Ảnh hưởng của loại muối lên hình thái sản phẩm.	44
Hình 3.5. Giảm độ nhiễu xạ tia X của các mẫu dây nano: Sau thủy nhiệt ở 180°C trong 24h (a), Sau khi ủ 2h tại nhiệt độ 400 °C (b), 500 °C (c) và 600°C (d).	45
Hình 3.6. Phổ Raman của các mẫu dây nano: Sau thủy nhiệt ở 180°C trong 24h; Sau khi ủ 2h tại nhiệt độ 400 °C (b), 500 °C (c) và 600°C (d).	46
Hình 3.7. Ảnh SEM của mẫu WO ₃ : Sau thủy nhiệt (a); Sau khi ủ 2h tại nhiệt độ 400 °C (b); 500 °C (c) và 600°C (d).	47
Hình 3.8. Phổ hấp thụ của oxit vonfram thu được sau thủy nhiệt (a) và sau khi ủ 2h tại nhiệt độ 400°C (b), 500°C (c), 600°C (d).....	48
Hình 3.9. Phổ huỳnh quang của oxit vonfram thu được sau thủy nhiệt (a) và sau khi ủ 2h tại nhiệt độ 400°C (b); 500°C (c) và 600°C (d).....	49
Hình 3.10. Đường cong hấp phụ-giải hấp N ₂ của mẫu dây nano WO ₃ sau thủy nhiệt.	49
Hình 3.11. (a) Phổ hấp thụ của dung dịch RhB theo thời gian chiếu sáng trong sự có mặt của 0.2 g xúc tác; (b) Hiệu suất phân hủy quang xúc tác của các khối lượng xúc tác khác nhau.	50
Hình 3.12. (a) Phổ hấp thụ của dung dịch RhB (4 mg/L) theo thời gian chiếu sáng; (b) Ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu đến quá trình phân hủy RhB của xúc tác dây nano WO ₃	51
Hình 3.13. Ảnh hưởng của pH dung dịch chất màu đến quá trình phân hủy RhB của xúc tác dây nano WO ₃ : (a) pH2; (b) pH4; (c) pH7.....	52
Hình 3.14. Giảm độ nhiễu xạ tia X (a) và ảnh SEM của các mẫu WO ₃ (b) và tổ hợp nano WO ₃ -Au (c)	53
Hình 3.15. Phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của mẫu tổ hợp nano WO ₃ -Au.....	54
Hình 3.16. (a) Phổ hấp thụ của dung dịch RhB khi có mặt tổ hợp WO ₃ -Au; (b) Hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB khi có mặt dây nano WO ₃ và tổ hợp WO ₃ -Au (b).	55
Hình 3.17. Sơ đồ các mức năng lượng cho giao diện Au/WO ₃ sau khi tiếp xúc.....	56
Hình 3.18. Sơ đồ biểu diễn cơ chế quang xúc tác phân hủy chất màu RhB.	57

MỞ ĐẦU

Ngày nay, vấn đề trong xử lý ô nhiễm môi trường là mối quan tâm lớn trên toàn thế giới. Có nhiều phương pháp kỹ thuật đã được nghiên cứu và phát triển cho ứng dụng, ví dụ như phương pháp hấp phụ, màng lọc nano, ozon hóa, các kỹ thuật oxy hóa tiên tiến - AOPs... Tuy nhiên, các phương pháp kỹ thuật xử lý này chỉ đạt hiệu quả xử lý trong điều kiện nhất định tối ưu nào đó và yêu cầu các vật tư đắt tiền, tiêu hao năng lượng lớn vì vậy đã hạn chế tính năng ứng dụng ở quy mô lớn trong thực tế của chúng. Do đó, hướng nghiên cứu về các phương pháp kỹ thuật xử lý ô nhiễm thân thiện với môi trường và hiệu quả về kinh tế hiện rất được quan tâm phát triển [1]. Một trong những hướng có thể đem đến hiệu quả cao đó là sử dụng hiệu ứng quang xúc tác cho vấn đề xử lý chất thải ô nhiễm của các oxit kim loại bán dẫn (điển hình là TiO_2 , ZnO , WO_3 ,..., bởi tính bền về mặt quang hóa trong các môi trường [2]).

Trong các thiết bị liên quan đến năng lượng khác nhau đặc biệt là lĩnh vực quang xúc tác, TiO_2 đã được biết là chất bán dẫn có hoạt tính quang xúc tác cao, vì nó có các đặc tính vật lý và hóa học nổi bật như độ bền lâu, có tính ổn định hóa học cao, giá thành rẻ, phổ biến và không độc hại. Tuy nhiên, bán dẫn TiO_2 thuần có độ rộng vùng cấm lớn, nên chỉ có thể sử dụng ánh sáng cực tím (bước sóng $\lambda \leq 380\text{nm}$) để kích thích quá trình xúc tác, do đó bị hạn chế khi ứng dụng ánh sáng mặt trời vì bức xạ mặt trời chủ yếu nằm trong vùng nhìn thấy. ZnO cũng được biết có hoạt tính quang xúc tác khá cao, dễ tổng hợp được ở cấu trúc nano với các hình thái đặc thù khác nhau. Tuy nhiên, ZnO không bền trong các môi trường có tính axit hoặc bazơ. So sánh với TiO_2 và ZnO , WO_3 là một chất bán dẫn có vùng cấm hẹp hơn (khoảng 2.8 eV), nên có khả năng được kích hoạt quang hóa dịch chuyển sang vùng ánh sáng nhìn thấy ($\lambda \leq 450\text{nm}$) [2, 3]. WO_3 cho thấy khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng nhìn thấy (khoảng 12%) trong khi của TiO_2 thấp hơn nhiều (khoảng 4%) [4]. Hơn nữa, WO_3 có độ bền ăn mòn tuyệt vời trong dung dịch axit mạnh nên có thể xử lý trong điều kiện môi trường khắc nghiệt. WO_3 cũng dễ dàng được tổng hợp ở cấu trúc nano với hình thái khác nhau và đặc biệt đạt được cấu trúc đa dạng về định hướng tinh thể ưu tiên. Tuy vậy, hoạt tính quang xúc tác của WO_3 cũng gặp những hạn chế cố hữu, chẳng hạn như sự tái hợp nhanh chóng của các cặp điện tử - lỗ trống quang sinh, khả năng hấp thụ ánh sáng vùng nhìn thấy vẫn thấp làm hạn chế việc ứng dụng thực tế của WO_3 [4].

Để nâng cao hiệu suất quang xúc tác vùng nhìn thấy của vật liệu WO_3 , nhiều chiến lược đã được thực hiện, chẳng hạn như thay đổi cấu trúc hình thái định hướng tinh thể ưu tiên của WO_3 , pha tạp các hợp chất phi kim hoặc các nguyên tố kim loại để điều chỉnh cấu trúc vùng năng lượng của nó, giảm kích thước hạt của nó để giảm

thiếu khoảng cách di chuyển của các hạt tải điện và tổ hợp với các chất bán dẫn có vùng cấm nhỏ hơn để hạn chế sự tái tổ hợp không mong muốn của các cặp điện tử - lỗ trống quang sinh [5]. Đặc biệt, kết hợp với các kim loại quý như (Pt, Au, Ag,...) được coi là một phương pháp rất hữu ích vì các kim loại này có khả năng hấp thụ mạnh trong vùng khả kiến nhờ hiệu ứng cộng hưởng plasmonic bề mặt (LSPR) của hạt nano kim loại [6], và thay đổi hành vi vận chuyển hạt tải điện của oxit nền WO_3 do sự hình thành các tiếp xúc Schottky tại tiếp điểm của WO_3 và hạt nano kim loại. Do đó giúp cải thiện hiệu quả quang xúc tác của chất bán dẫn trong vùng khả kiến. Trong số các vật liệu nano kim loại các hạt nano Au (Au NPs) là một ứng viên tiềm năng, do các đặc tính điện tử và quang học tuyệt vời của nó đối với LSPR [6], chiến lược tích hợp Au NPs làm chất tăng cường thu sáng hiệu quả với các chất bán dẫn có vùng cấm rộng để nâng cao hiệu suất quang xúc tác đã thu hút sự chú ý của một số nhà nghiên cứu. Gần đây, một tổ hợp nano plasmonic WO_3/Au đã được chế tạo thành công và được ứng dụng trong quang xúc tác tách nước [7], cảm biến khí [8] và các thiết bị quang điện hữu cơ [9]. Trong đó, nhóm của Chenying He [9] đã chế tạo tổ hợp WO_3 -Au dạng quả cầu rỗng cho thấy với 4% khối lượng Au đã giảm được 50% thời gian phân hủy Rhodamine B so với mẫu WO_3 đơn chất ở cùng điều kiện thử nghiệm. Điều này cho thấy độ dẫn điện cao và hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt mạnh của hạt nano Au đã khiến nó trở thành ứng cử viên sáng giá cho tổ hợp với vật liệu WO_3 trong lĩnh vực quang xúc tác.

Tại Việt Nam, hướng nghiên cứu về vật liệu quang xúc tác dựa trên các oxit bán dẫn cho vấn đề xử lý ô nhiễm môi trường và tách hydro từ nước được nghiên cứu khá mạnh từ nhiều nhóm đến từ các Viện nghiên cứu và các Trường đại học. Các nghiên cứu này đã đạt được những thành công nhất định cả về cơ bản và phát triển ứng dụng. Tuy nhiên các nghiên cứu tập trung nhiều hơn vào cho vật liệu nano TiO_2 . Theo hiểu biết của tác giả thì vật liệu oxit WO_3 chưa được nghiên cứu nhiều ở trong nước, nhất là trong lĩnh vực quang xúc tác. Nhóm nghiên cứu của GS. Nguyễn Năng Định khi còn công tác tại Viện Khoa học vật liệu, thực hiện từ những năm 2000 đã chế tạo oxit WO_3 dạng màng mỏng cho mục đích nghiên cứu tính chất điện sắc. Nhóm nghiên cứu của GS. Nguyễn Văn Hiếu, khi còn công tác ở Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội đã có nhiều công trình nghiên cứu các cấu trúc nano WO_3 ứng dụng trong cảm biến nhạy khí. Hiện nay nhóm của TS. Nguyễn Công Tú – Viện Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội, bên cạnh mảng cảm biến khí, vài năm trở lại đây cũng bắt đầu nghiên cứu sang lĩnh vực quang xúc tác của vật liệu này. Nhóm mới có 02 công bố nghiên cứu tính chất quang xúc tác của vật liệu nano WO_3 dạng tấm và tổ hợp với

Ag, rGO, Ag₂WO₄... [10, 11]. Do vậy, xu hướng nghiên cứu trong lĩnh vực này vẫn rất sôi động, hứa hẹn có thể đạt được kết quả hết sức hấp dẫn.

Dựa vào tình hình nghiên cứu như trên chúng tôi chọn **“Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu nano WO₃ và WO₃-Au cho ứng dụng quang xúc tác vùng ánh sáng nhìn thấy”** làm đề tài nghiên cứu cho luận văn.

Mục tiêu: Nghiên cứu về công nghệ chế tạo, khảo sát một số tính chất vật liệu và ảnh hưởng của hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt, cùng với lớp chuyển tiếp dị chất bán dẫn – kim loại trong việc cải thiện hiệu suất quang xúc tác trong vùng nhìn thấy của vật liệu WO₃ – Au so với WO₃ đơn chất, nhằm ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường.

Nội dung luận văn gồm 3 phần chính:

Chương 1: Tổng quan

Nghiên cứu tổng quan về lý thuyết phản ứng quang xúc tác, tính chất vật liệu xúc tác bán dẫn WO₃ và vật liệu tổ hợp WO₃-Au, đặc điểm tính chất của lớp chuyển tiếp kim loại-bán dẫn và hiệu ứng cộng hưởng plasmonic trên bề mặt các hạt nano Au.

Chương 2: Thực nghiệm

Trình bày phương pháp thực nghiệm để chế tạo vật liệu WO₃, WO₃-Au và các phương pháp thực nghiệm để khảo sát tính chất của hệ vật liệu chế tạo được.

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Phân tích đánh giá chất lượng mẫu chế tạo khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hình thái cấu trúc từ các phương pháp đo hấp thụ - phản xạ khuếch tán UV-Vis, nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ Raman,... đánh giá hiệu suất quang xúc tác của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến qua việc làm mất hoạt tính chất màu Rhodamine B trong dung dịch thông qua đo phổ hấp thụ UV-Vis. Từ đó đánh giá khả năng hoàn thành mục tiêu đề ra của đề tài trong vấn đề quang xúc tác vùng nhìn thấy và cuối cùng là tóm tắt các kết quả thu được sau đó đưa ra nhận xét, kiến nghị và đề xuất hướng nghiên cứu tiếp theo.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về phản ứng quang xúc tác

1.1.1. Khái niệm xúc tác quang

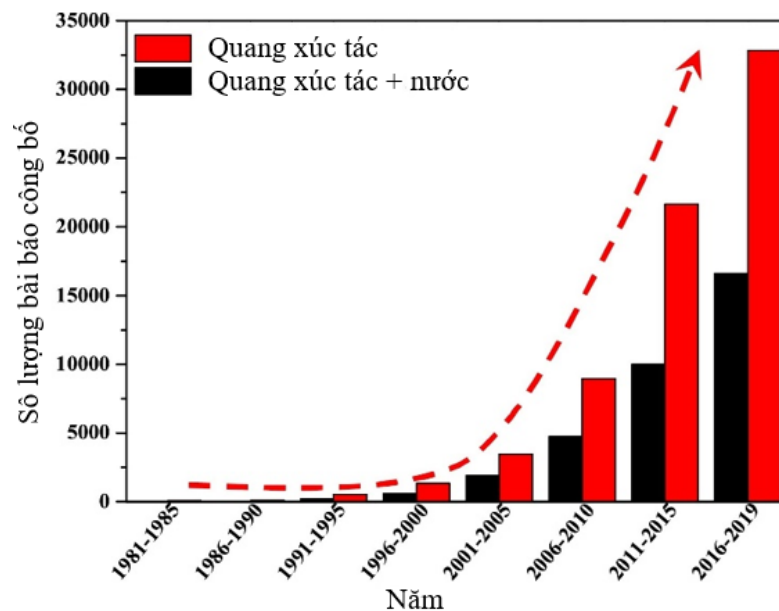
Xúc tác là quá trình làm thay đổi tốc độ phản ứng của các chất phản ứng, với sự tham gia của chất xúc tác, các chất xúc tác này sẽ không bị mất đi trong quá trình phản ứng. Xúc tác quang đề cập đến những phản ứng xảy ra dưới tác động đồng thời của các chất xúc tác và ánh sáng trong đó, ánh sáng là yếu tố kích thích chất xúc tác giúp cho phản ứng xảy ra. Do đó, xúc tác quang được định nghĩa là sự thay đổi tốc độ của một phản ứng quang hóa hay lượng chất ban đầu dưới sự tác động của bức xạ ánh sáng lên một chất xúc tác quang thường là các chất bán dẫn: TiO_2 , ZnO , WO_3 ,... Quá trình xúc tác quang thường bắt đầu diễn ra khi có sự kích thích chất xúc tác bằng một nguồn bức xạ ánh sáng như bức xạ tử ngoại, khả kiến hay hồng ngoại nhằm thúc đẩy quá trình hình thành các gốc tự do có khả năng oxi hóa khử cao (như gốc hydroxyl $\cdot\text{OH}$) tham gia vào các phản ứng oxi hóa khử, khử các chất độc hữu cơ thành CO_2 và H_2O .

Phản ứng xúc tác quang hóa là một phương pháp triển vọng, có tiềm năng ứng dụng vào trong thực tế và thân thiện với môi trường trong các vấn đề xử lý, phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ có trong môi trường, đặc biệt là trong xử lý nước thải. Trong phương pháp này chất xúc tác không bị mất đi hay thay đổi hoạt tính trong quá trình xúc tác, do đó đây là phương pháp xử lý có giá thành rẻ và cho hiệu suất xúc tác cao. Ngoài ra, ưu điểm của phương pháp này là thực hiện trong điều kiện nhiệt độ và áp suất bình thường, chất xúc tác được sử dụng thường là các chất rẻ tiền và không độc, có thể sử dụng bức xạ tự nhiên của mặt trời hoặc nguồn sáng nhân tạo để kích thích phản ứng xảy ra.

1.1.2. Lịch sử hình thành và phát triển

Năm 1964, Doerfler và Hauffe đã nhắc đến khái niệm xúc tác quang hóa lần đầu tiên trong báo cáo của mình về thí nghiệm oxi hóa CO bằng chất xúc tác ZnO dưới điều kiện chiếu sáng. Năm 1969, Muller báo cáo rằng ZnO có thể phân hủy isopropanol dưới bức xạ UV, khám phá này đã cho thấy tiềm năng của chất xúc tác quang trong phân hủy, khử độc tính của các ô nhiễm chất hữu cơ trong nước [12]. Tuy nhiên, lĩnh vực xúc tác quang dị thể chỉ thực sự được quan tâm nghiên cứu trên thế giới bắt đầu từ nghiên cứu của Fujishima và Honda vào năm 1972 [13]. Nghiên cứu của ông đã mở ra khả năng ứng dụng các vật liệu dựa trên TiO_2 cho lưu trữ và chuyển hóa năng lượng mặt trời. Trong số những nhà khoa học trên thế giới thì Carey là nhà nghiên cứu đầu tiên nghiên cứu về quá trình phân hủy hợp chất ô nhiễm hữu

cơ trong nước. Năm 1976, trong báo cáo nghiên cứu của mình ông đã trình bày về việc loại bỏ clo trong polychlorobiphenyls (PCBs) bằng phản ứng xúc tác quang hóa. Qua đó đã chứng tỏ rằng phản ứng xúc tác quang là một phương pháp xử lý mới và tiềm năng để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước. Kể từ đó, các nhà nghiên cứu đã tiến hành nghiên cứu chuyên sâu về các chất xúc tác quang, tập trung và tìm hiểu các nguyên tắc cơ bản, cơ chế phản ứng và các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xúc tác quang, cải thiện hiệu suất xúc tác quang, và mở rộng phạm vi ứng dụng của nó. Đến nay các chất xúc tác quang ngày càng thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu hơn đặc biệt trong vấn đề xử lý ô nhiễm nguồn nước [12]. Hình 1.1 minh họa số bài báo được đăng trên các tạp chí khoa học về chủ đề xúc tác quang và xúc tác quang trong xử lý nước từ năm 1981 đến năm 2019. Số lượng các bài báo tăng lên liên tục cho thấy mối quan tâm đến xúc tác quang là rất lớn.



Hình 1.1. Số lượng bài báo đã xuất bản về chủ đề xúc tác quang và xúc tác quang loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước từ năm 1981 đến năm 2019 [12].

1.1.3. Chất xúc tác quang bán dẫn

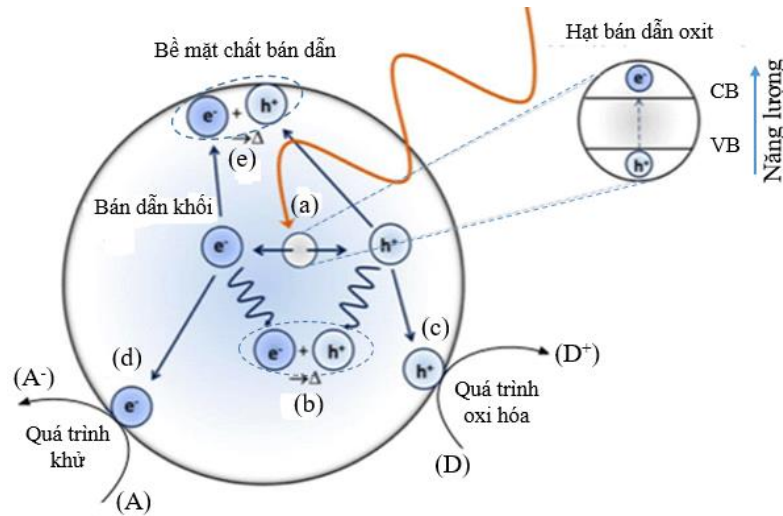
Chất xúc tác quang bán dẫn trở nên quan trọng và là mối quan tâm lớn vào cuối những năm 1970 sau công bố về tách H_2 từ nước bằng cách chiếu sáng TiO_2 với sự có mặt của điện cực kim loại quý. Kể từ đó, quang xúc tác sử dụng chất bán dẫn (SC) trở thành phương pháp quan trọng trong vấn đề xử lý ô nhiễm môi trường, nó là một phương pháp oxi hóa khử nâng cao nhờ thông qua tương tác của ánh sáng với chất bán dẫn. Các chất bán dẫn đóng vai trò là chất xúc tác trong phản ứng xúc tác quang, chúng sử dụng ánh sáng mặt trời để phân hủy các chất ô nhiễm có trong không khí, nước hay để tách hydro từ nước đem lại lợi thế lớn và tiềm năng trong lĩnh vực xử lý

nước thải và tái tạo nguồn năng lượng sạch mới. Khi chất bán dẫn hấp thụ ánh sáng quá trình quang xúc tác chất bán dẫn bắt đầu diễn ra cùng với một loạt các phản ứng và quá trình chuyển hóa phân tử đi kèm như: oxi hóa quang xúc tác, khử quang xúc tác, tách hydro, tách, loại bỏ các chất ô nhiễm, kết tủa kim loại, trong đó oxi hóa khử là phản ứng chính xảy ra để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ có trong nước hoặc không khí khi chúng tiếp xúc với chất xúc tác,... Phản ứng xúc tác diễn ra trên bề mặt của chất xúc tác, và nó liên quan đến quá trình hoạt hóa xúc tác dị thể của chất bán dẫn bởi bức xạ ánh sáng có năng lượng $h\nu \geq$ độ rộng vùng cấm (E_g) của chất bán dẫn. Hầu hết các loại hợp chất hữu cơ như hydrocacbon, phẩm nhuộm, các hóa chất diệt côn trùng,... đều có thể bị phân hủy bởi quá trình oxi hóa trong phản ứng quang xúc tác [14]. Các chất bán dẫn có vùng cấm rộng như các oxit (TiO_2 , ZnO , WO_3 và Fe_2O_3) và các sunfua kim loại (CdS , ZnS , WS_2 , MoS_2 ,...) đều có thể sử dụng làm chất quang xúc tác trong quá trình xúc tác dị thể. Tuy nhiên, các sunfua kim loại và oxit sắt bị ăn mòn điện hóa trong quá trình quang xúc tác. ZnO trong môi trường nước lại có thể bị hòa tan một phần tạo ra lớp Zn(OH)_2 trên bề mặt các hạt ZnO , làm giảm hoạt tính xúc tác của vật liệu ZnO . Trong số các chất bán dẫn, TiO_2 cho thấy là chất quang xúc tác có hoạt tính xúc tác cao vì một số tính chất đặc biệt như trơ về mặt hóa học, bền quang hóa, không độc hại, là sản phẩm dễ chế tạo và tái sử dụng [15]. Tuy nhiên TiO_2 có độ rộng vùng cấm rộng nên chỉ thích hợp làm chất xúc tác trong vùng tử ngoại do đó bị hạn chế trong ứng dụng quang xúc tác sử dụng nguồn bức xạ mặt trời. So với chất bán dẫn ZnO và TiO_2 thì WO_3 cho thấy là một ứng viên tiềm năng trong xúc tác quang ánh sáng mặt trời vì có độ rộng vùng cấm hẹp hơn, khoảng 2,5 - 2,8 eV do đó, có khả năng dịch chuyển hấp thụ sang vùng nhìn thấy và WO_3 cũng cho thấy khả năng chống ăn mòn tuyệt vời trong môi trường axit, bazơ và dễ dàng tổng hợp. Các chất bán dẫn được ứng dụng nhiều trong quang xúc tác do quá trình oxi hóa quang xúc tác dị thể của chất bán dẫn thể hiện tính ưu việt hơn so với các vật liệu khác và nó có một số ưu điểm như: Chất quang xúc tác bán dẫn là một vật liệu có giá thành rẻ. Trong quá trình quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ, không sinh ra các sản phẩm phụ có hại. Hầu hết các chất ô nhiễm hữu cơ có thể bị chuyển hóa thành H_2O và CO_2 . Phản ứng xúc tác xảy ra khá nhanh trong điều kiện môi trường bình thường.

Hiện nay, có ba loại chất xúc tác quang bán dẫn chính là: chất xúc tác quang bán dẫn kim loại chủ yếu là các oxit bán dẫn như TiO_2 , ZrO_2 , ZnO ,... chất xúc tác quang bán dẫn không chứa kim loại điển hình là gC_3N_4 và chất bán dẫn thay đổi cấu trúc tinh thể, E_g như chất bán dẫn pha tạp, hay chất bán dẫn được lai ghép với kim loại hoặc chất bán dẫn khác...

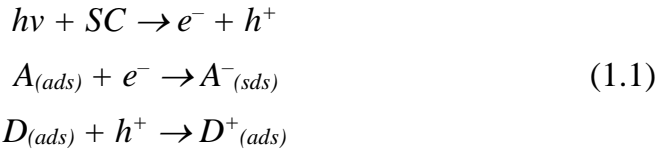
1.1.4. Cơ chế phản ứng quang xúc tác

Quá trình xúc tác quang diễn ra khi các chất bán dẫn hấp thụ các photon có năng lượng $h\nu$ lớn hơn hoặc bằng năng lượng vùng cấm E_g ($h\nu \geq E_g$) phát ra từ nguồn bức xạ mặt trời, dẫn đến sự kích thích điện tử hình thành nên cặp điện tử và lỗ trống (e_{CB}^-/h_{VB}^+) quang sinh. Các điện tử bị kích thích từ vùng hóa trị (VB) nhảy lên vùng dẫn (CB), còn lỗ trống mang điện tích dương sinh ra trong vùng hóa trị. Sự tách electron và lỗ trống này được đặc trưng bằng một thời gian sống nhất định và xảy ra các các quá trình tái hợp hoặc quá trình cho, nhận điện tử như trong hình 1.2.



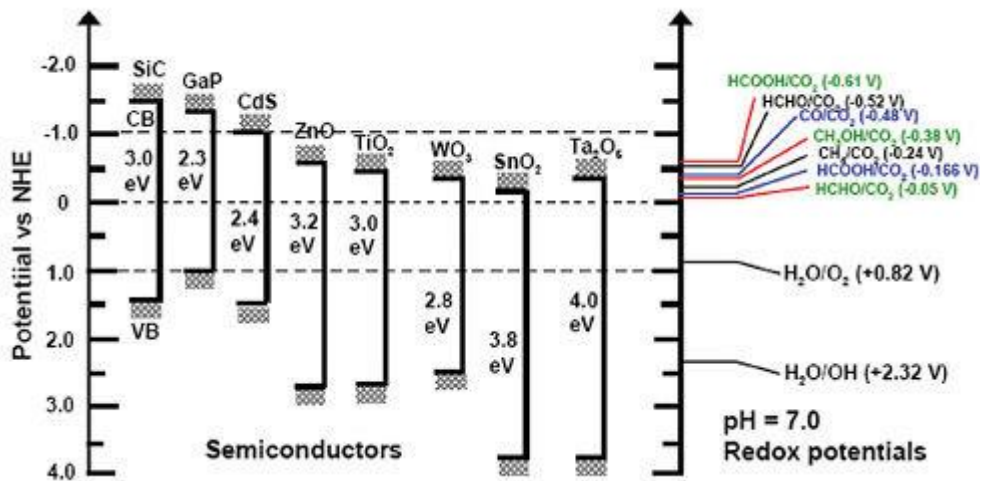
Hình 1.2. Các quá trình xảy ra sau khi kích thích điện tử trong chất bán dẫn [16].

Điện tử và lỗ trống quang sinh có thể di chuyển lên bề mặt hạt bán dẫn và tham gia vào quá trình trao đổi điện tử với các phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt của vật liệu xúc tác bán dẫn (SC) – và tại đây xảy ra phản ứng oxi hóa khử, tạo ra các gốc tự do có khả năng oxi hóa mạnh như gốc $O_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet} . Các gốc này phản ứng với chất thải độc hại và phân hủy chúng thành các vật liệu ít độc hại hơn. Các điện tử quang sinh có thể bị oxi hóa bởi một chất nhận electron A (quá trình d) và các lỗ trống quang sinh có thể bị khử bởi một chất cho electron D (quá trình c) hình 1.2. Các điện tử quang sinh có khả năng khử do đó sẽ di chuyển đến nơi có các phân tử có khả năng nhận điện tử điển hình là O_2 và H_2O và xảy ra quá trình khử thành ion $O_2^{\bullet-}$, còn các lỗ trống quang sinh có khả năng oxi hóa sẽ chuyển đến nơi có các phân tử có khả năng cho electron và thực hiện phản ứng oxi hóa tạo thành gốc OH^{\bullet} . Các ion, các gốc, oxi hóa mạnh như $O_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet} sau khi hình thành từ quá trình khử của các electron và oxi hóa của lỗ trống sẽ phản ứng các chất ô nhiễm hữu cơ qua một chuỗi các phản ứng trung gian và sau đó cho ra sản phẩm cuối cùng là các chất ít độc hại hơn như CO_2 và H_2O . Phương trình 1.1 mô tả quá trình hình thành cặp $e^- h^+$ quang sinh và quá trình oxi hóa khử của chúng.



Ngoài tham gia vào quá trình oxi hóa khử, các e^- và h^+ có thể tái kết hợp trong vùng CB khi không có chất nhận điện tử trong vùng VB như phương trình: $e^- + h^+ \rightarrow SC + E(t)$. Trong đó SC là tâm chất bán dẫn trung hòa và E là năng lượng giải phóng ra dưới dạng một photon (phát xạ) hoặc một phonon (nhiệt). Quá trình này có thể diễn ra trên bề mặt chất bán dẫn (quá trình e) hay trong thể tích khối bán dẫn (quá trình b) như trong (hình 1.2). Khi sự tái tổ hợp của các cặp điện tử - lỗ trống xảy ra, điện tử trở về vùng VB của chất bán dẫn với sự suy giảm năng lượng dẫn đến làm mất hoạt tính xúc tác của vật liệu. Để một chất quang xúc tác bán dẫn hoạt động có hiệu quả thì cần làm giảm quá trình tái hợp của $e^- h^+$ và tăng khả năng truyền điện tử quang sinh tới chất hấp phụ trên bề mặt [16].

Khả năng truyền electron quang sinh của chất bán dẫn tới các phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt, chịu sự tác động bởi các vị trí biên vùng năng lượng của chất bán dẫn và điện thế oxi hóa khử của các chất bị hấp phụ. Điện thế oxi hóa khử tương ứng của chất nhận điện tử về mặt nhiệt động học cần phải nằm thấp hơn (dương hơn) so với vị trí biên vùng dẫn của chất bán dẫn. Mặt khác, điện thế oxi hóa khử của chất cho electron cần phải nằm cao hơn (âm hơn) so với vị trí biên vùng hóa trị của chất bán dẫn. Các vị trí biên vùng năng lượng của một số chất bán dẫn được trình bày trong (hình 1.3).



Hình 1.3. Năng lượng vùng cấm của một số chất xúc tác quang bán dẫn và điện thế vùng dẫn (CB), điện thế vùng hóa trị của chúng (VB) [16].

Tốc độ của phản ứng quang xúc tác phụ thuộc vào diện tích bề mặt được chiếu sáng của chất quang xúc tác, cường độ ánh sáng, tốc độ hấp phụ chất phản ứng, tốc độ tái hợp của e^- và h^+ và nhiều tính chất khác của chất quang xúc tác. Các nghiên

cứu chỉ ra rằng, chất xúc tác có diện tích bề mặt càng lớn thì tốc độ phản ứng của e^- và h^+ với các chất bị hấp phụ càng nhanh, vì có nhiều hơn các phân tử chất bao quanh các cặp e^- và h^+ . Sự tái hợp giữa e^- và h^+ không giống với quá trình phản ứng của chúng, người ta cho rằng sự tái hợp xảy ra tại các khuyết tật tinh thể [14]. Bề mặt của tinh thể có chứa các khuyết tật, vì thế chất xúc tác với diện tích bề mặt lớn hơn sẽ có tốc độ tái hợp nhanh hơn. Nhưng nếu phản ứng bề mặt chiếm ưu thế so với phản ứng tái hợp, thì chất xúc tác với diện tích bề mặt lớn hơn sẽ có hoạt tính tốt hơn và ngược lại. Nhìn chung, có nhiều yếu tố gây ảnh hưởng đến quá trình động học và cơ chế phản ứng xúc tác quang hóa của chất bán dẫn xúc tác quang như: Pha tinh thể, bề mặt tinh thể tiếp xúc, kích thước tinh thể và sự có mặt của các chất thêm vào, tạp chất, các điều kiện quang xúc tác (pH của dung dịch, nồng độ chất ô nhiễm ban đầu, cường độ ánh sáng, nồng độ chất xúc tác) [15],...

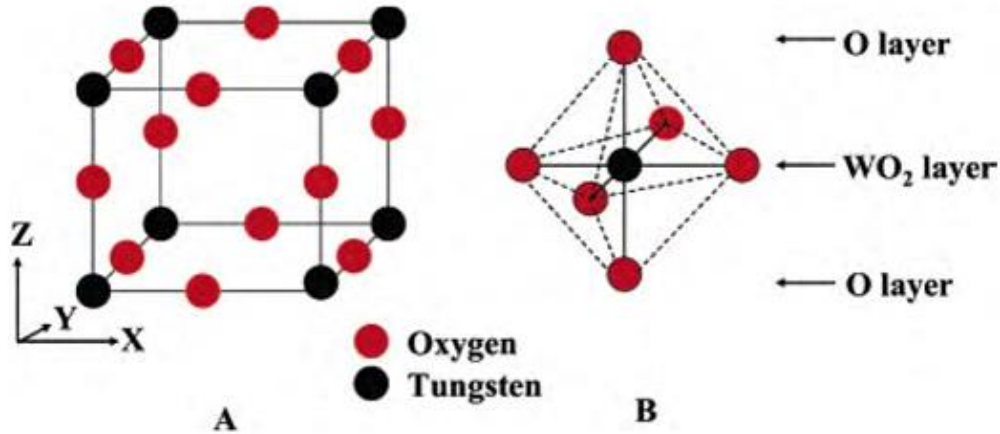
Tóm lại, xúc tác quang bao gồm nhiều bước khác nhau đi kèm với đó là một số lượng lớn các phản ứng xảy ra theo một chuỗi song song. Cơ chế tổng quát cho quá trình này đối với chất xúc tác bán dẫn dưới bức xạ mặt trời diễn ra như sau: (1) quá trình hình thành cặp e^- và h^+ , (2) quá trình dịch chuyển điện tích và bắt giữ điện tích, (3) quá trình tái kết hợp, và (4) các phản ứng cần thiết xảy ra trên bề mặt chất xúc tác [16].

1.2. Đặc điểm tính chất của vật liệu WO_3

Vật liệu oxit kim loại bán dẫn WO_3 được quan tâm nghiên cứu nhiều trên thế giới vì chúng có những tính chất lý, hóa độc đáo như: Điện sắc, quang sắc, quang xúc tác,... Vonfram ôxít (WO_3) là oxit của kim loại chuyển tiếp Vonfram, thuộc phân nhóm B, nhóm VI là chất bán dẫn oxit kim loại loại n điển hình, có độ rộng vùng cấm quang có thể điều chỉnh được trong khoảng 2,4 – 2,8 eV. WO_3 có khoảng cách vùng cấm nhỏ có khả năng hấp thụ tốt hơn trong ánh sáng nhìn thấy. Do đó WO_3 là vật liệu thích hợp để ứng dụng làm chất xúc tác quang bán dẫn loại n trong điều kiện chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy. WO_3 có nhiều trong vỏ trái đất, bền trong cả môi trường axit và bazơ, không gây hại cho con người, giá thành rẻ, dễ dàng tổng hợp được ở các dạng hình thái khác nhau như cấu trúc thanh nano, sợi nano, ống nano, tấm nano, hạt nano... Những tính chất này làm cho WO_3 trở thành một trong những oxit kim loại được nghiên cứu nhiều nhất cho các ứng dụng khác nhau như linh kiện điện sắc [17], cảm biến khí [18], xúc tác quang [19], và cửa sổ thông minh [20]... Gần đây, nghiên cứu về vật liệu WO_3 lại một lần nữa nở rộ cho các ứng dụng tiên tiến như tách nước, cửa sổ thông minh, kiểm soát bệnh tật, điện cực pin nhiên liệu, pin mặt trời, bóng bán dẫn hiệu ứng trường dạng màng và thậm chí cả để tán xạ Raman tăng cường bề mặt [21]... Các ứng dụng tiên tiến này chủ yếu dựa vào khả năng truyền điện tích cao của

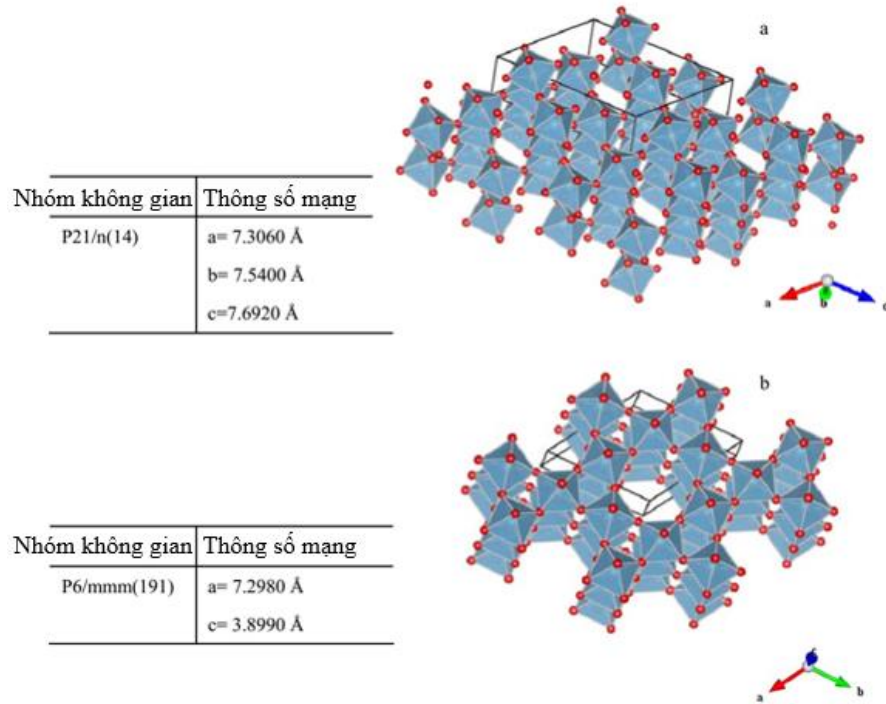
WO_3 . Khả năng truyền điện tích của oxit vonfram bắt nguồn từ cấu trúc tinh thể và nút khuyết oxy trong tinh thể WO_3 [21]. Hợp chất Vonfram thường tồn tại ở năm trạng thái oxy hóa là W^{2+} , W^{3+} , W^{4+} , W^{5+} , W^{6+} , trong đó WO_3 là oxit hóa trị cao nhất của vonfram.

1.2.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu WO_3



Hình 1.4. (A) cấu trúc lập phương WO_3 ; (B) – bát diện WO_6 [22].

Cấu trúc của oxit vonfram (WO_3) được mô tả tốt nhất là một mạng lưới ba chiều các bát diện WO_6 chia sẻ chung góc. Trong cấu trúc tinh thể WO_3 ở dạng khối này, các ion vonfram ở tâm kết hợp với 6 ion oxy tại 6 đỉnh tạo thành khối bát diện. Hai bát diện liền kề chia sẻ chung một nguyên tử Oxi ở đỉnh khối bát diện. Kết nối của mạng lưới này giống với cấu trúc lập phương tâm khối ReO_3 và cấu trúc perovskite AMO_3 khi không có cation A. Trong cấu trúc mạng tinh thể lý tưởng này độ dài liên kết W-O không đổi, góc liên kết W-O-W là 180° . Nhưng thực tế cho thấy ô cơ sở của hầu hết các cấu trúc WO_3 ở nhiệt độ phòng là đơn tà γ (monoclinic- γ), và có một sự khác biệt nhỏ về hằng số mạng và góc liên kết O-W-O, ví dụ góc liên kết trong cấu trúc đơn tà γ là $\beta = 90,9^\circ$ như mô tả trong (hình 1.5 (a)). Sự khác biệt nhỏ này khiến tính đối xứng của WO_3 bị giảm so với cấu trúc ReO_3 lý tưởng điều này liên quan đến hai biến dạng là: độ nghiêng của khối bát diện WO_6 và sự dịch chuyển của ion vonfram (W^{6+}) khỏi tâm của khối bát diện.



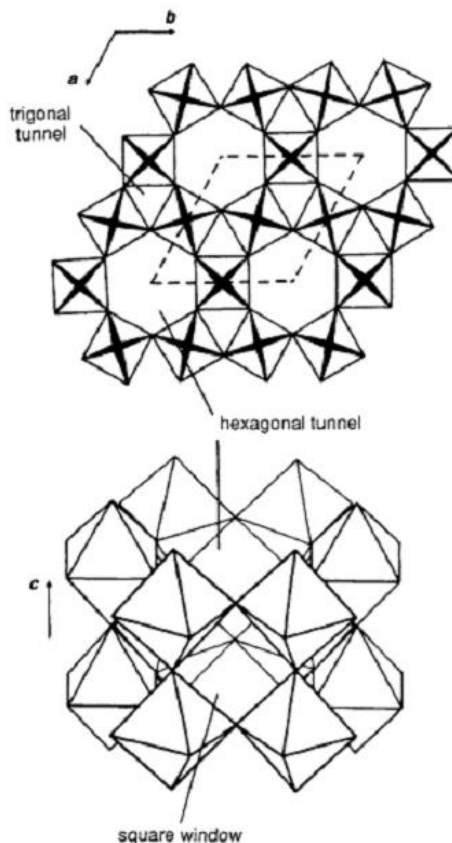
Hình 1.5. Minh họa cấu trúc mạng tinh thể của WO_3 : (a) Monoclinic (đơn tà) γ - WO_3 với $\alpha=\gamma=90^\circ$ và $\beta=90,9^\circ$ và (b) hexagonal [23].

Oxit vonfram WO_3 tồn tại một số hình thái cấu trúc khác nhau trong điều kiện nhiệt độ khác nhau. Chúng bền ở trong từng phạm vi nhiệt độ nhất định và chuyển đổi lẫn nhau một cách thuận nghịch [24]: monoclinic II (ϵ - WO_3 , $<-43^\circ C$) \rightarrow triclinic (δ - WO_3 , từ $-43^\circ C$ tới $17^\circ C$) \rightarrow monoclinic I (γ - WO_3 , từ $17^\circ C$ tới $330^\circ C$) \rightarrow orthorhombic (β - WO_3 , từ $330^\circ C$ tới $740^\circ C$) \rightarrow tetragonal (α - WO_3 , $>740^\circ C$). Các pha này của vật liệu WO_3 được liệt kê như trong bảng 1.1. Ở nhiệt độ phòng, đơn tà I (γ - WO_3) đã được báo cáo là pha ổn định nhất. Triclinic (δ - WO_3) cũng được quan sát thấy ở gần nhiệt độ này. Do đó, trừ khi được chỉ định, thuật ngữ “đơn tà” thường được sử dụng để chỉ pha I (γ - WO_3) đơn tà (hình (1.5)).

Bảng 1.1. Các pha cấu trúc tinh thể và khoảng nhiệt độ tồn tại của WO_3 [24]

Pha	Dạng cấu trúc tinh thể	Khoảng nhiệt độ tồn tại ($^\circ C$)
α - WO_3	Tetragonal (Tứ phương)	740 \rightarrow 1470
β - WO_3	Orthorhombic (Trực thoi)	330 \rightarrow 740
γ - WO_3	Monoclinic I (Đơn tà I)	17 \rightarrow 327
δ - WO_3	Triclinic (Tam tà)	-43 \rightarrow 17
ϵ - WO_3	Monoclinic II (Đơn tà II)	-273 \rightarrow -43

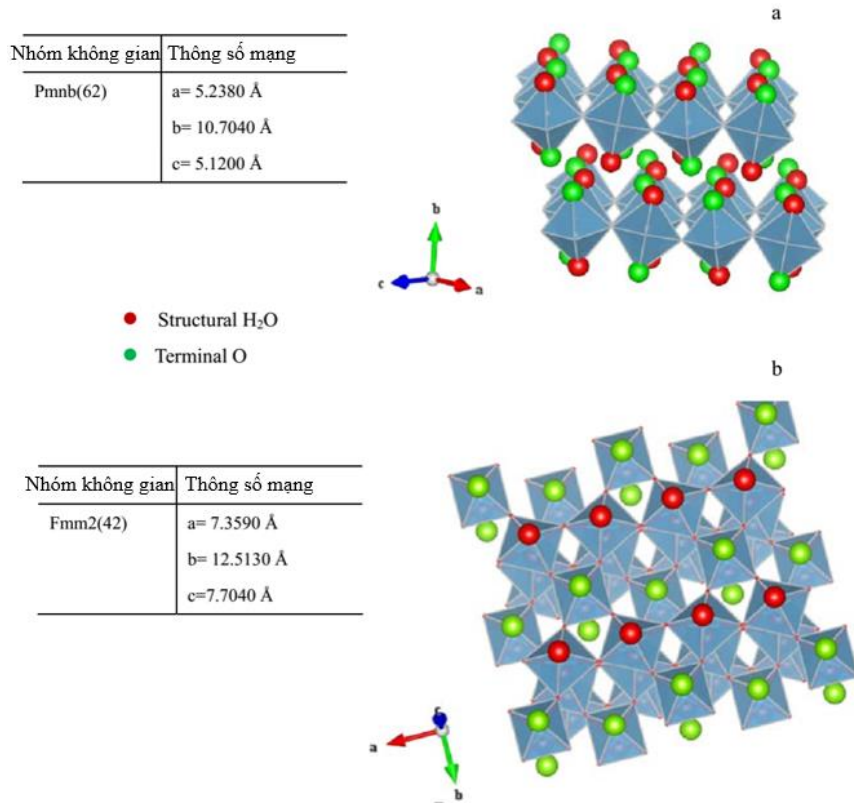
Một pha WO_3 khác ổn định ở nhiệt độ phòng là pha lục giác ($h\text{-WO}_3$). Nó được báo cáo lần đầu tiên bởi Gerand và cộng sự vào năm 1979 [25]. Lục giác ($h\text{-WO}_3$) được tạo thành bởi các lớp trong đó các bát diện WO_6 chia sẻ các góc, tạo thành các vòng ba và sáu đơn vị trong mặt phẳng ab . Đối với $h\text{-WO}_3$, việc xếp chồng các lớp này dọc theo trục $[001]$ dẫn đến hình thành các đường hầm lục giác và tam giác một chiều dọc theo hướng này (xem hình 1.5 (b) và hình 1.6). Lục giác ($h\text{-WO}_3$) ban đầu thu được từ việc loại nước của tungstat ($\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$). Tuy nhiên, pha tinh thể lục giác này là giả bền và chuyển thành cấu trúc đơn tà khi được ủ ở nhiệt độ trên 400°C [26].



Hình 1.6. Cấu trúc $h\text{-WO}_3$ biểu diễn dưới dạng bát diện WO_6 chia sẻ đỉnh [27].

Việc nghiên cứu các hydrat WO_3 ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) hoặc axit vonfamic là rất quan trọng vì chúng có liên quan chặt chẽ với WO_3 . Tầm quan trọng của $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bắt nguồn từ thực tế là trong các phương pháp tổng hợp pha lỏng, $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ được tạo ra đầu tiên, sau đó được ủ để thu được pha tinh thể mong muốn WO_3 . Gần đây, các hình thái độc đáo của $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ như ống nano, sợi nano và tấm nano đã được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau. Trong số các WO_3 hydrat, cấu trúc của $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, và $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ đã được ghi nhận rõ ràng. $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) có cấu trúc phân lớp, bao gồm các tấm đơn $\text{WO}_5(\text{OH})_2$ chia sẻ góc. Phân tử nước thứ hai của dihydrat được tìm thấy nằm giữa các lớp [28]. Monohydrat

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ có cấu trúc tinh thể hai chiều trong đó mỗi mặt bao gồm các bát diện WO_6 chia sẻ bốn trong sáu góc của chúng trong mặt phẳng ab . Trên các mặt phẳng này, một oxy tạo thành một liên kết ngắn $\text{W}=\text{O}$ và oxy kia thuộc về phân tử nước trong cấu trúc. Các mặt phẳng này được nối với nhau bằng liên kết hydro [29] (hình 1.7 (a)). Hydrat, $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ của $h\text{-WO}_3$ được Gerand và cộng sự báo cáo lần đầu tiên vào năm 1981 [30]. $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ có cấu trúc được tạo thành từ các lớp WO_6 như $h\text{-WO}_3$, tuy nhiên, một trong hai lớp bị dịch $a/2$ dọc theo trục $[001]$. Hợp chất này được đặc trưng bởi hai loại bát diện WO_6 : W (1) trong đó sáu nguyên tử oxy kết nối các bát diện với nhau bằng cách chia góc và W (2) trong đó hai nguyên tử oxy được liên kết trong một liên kết $\text{W}=\text{O}$ ngắn và một liên kết $\text{W}-\text{OH}_2$ dài hơn, cả hai liên kết dọc theo hướng $[001]$. Sự xếp chồng này dẫn đến các hốc rỗng, được chiếm bởi các phân tử nước cấu trúc [31] (hình 1.7 (b)).

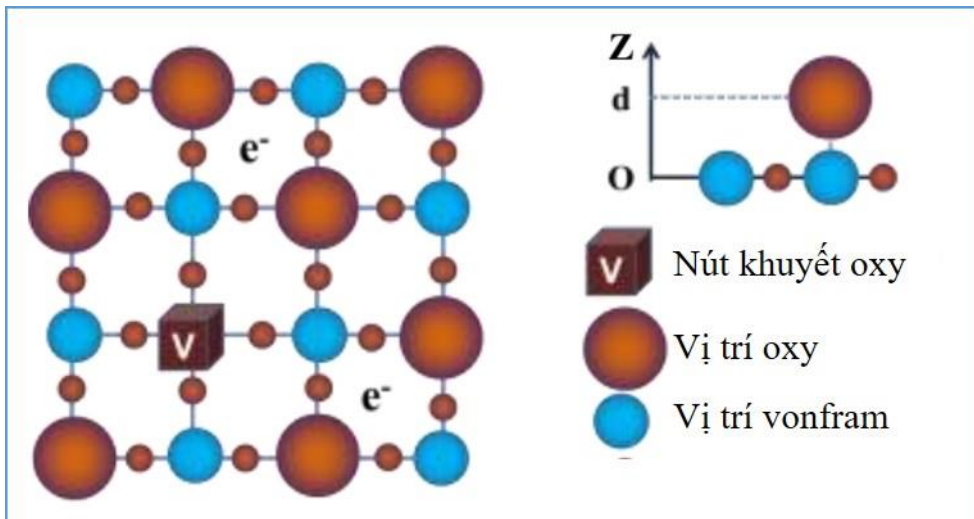


Hình 1.7. Sơ đồ biểu diễn cấu trúc tinh thể của: (a) orthorhombic $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ và (b) orthorhombic $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ [23].

Do vật liệu WO_3 có nhiều giai đoạn kết tinh và chuyển pha của cấu trúc tinh thể dẫn đến tính chất quang, điện có thể thay đổi tùy theo cách sắp xếp, định hướng của các nguyên tử trong tinh thể. Điều này ảnh hưởng đến cấu trúc vùng năng lượng điện tử trong tinh thể, vì vậy WO_3 có nhiều tính chất hóa học và vật lý khác nhau.

1.2.2. Tính chất điện của vật liệu WO₃

Vật liệu WO₃ là chất bán dẫn loại *n* vùng cấm rộng, có năng lượng vùng cấm (E_g), tương ứng với sự khác biệt giữa các mức năng lượng của vùng hóa trị, được hình thành bởi các obitan O 2*p* được điền đầy và vùng dẫn được tạo bởi các obitan W 5*d* trống [32]. Tinh thể WO₃ đã được báo cáo là cho E_g điển hình ~ 2.5 - 2.8 eV cho quá trình chuyển gián tiếp ở nhiệt độ phòng. Gần đây, một số kết quả thí nghiệm chỉ ra rằng độ rộng vùng cấm tăng lên khi giảm kích thước hạt trong màng WO₃ cấu trúc nano. Người ta cho rằng sự dịch màu xanh lam quan sát được này có thể là do hiệu ứng giam giữ lượng tử [33]. Cấu trúc mạng tinh thể của WO₃ thường tồn tại các vị trí oxy khuyết thiếu tại nút mạng. Điều này dẫn đến sự hình thành cặp điện tử tự do dễ dàng tham gia vào quá trình dẫn như được minh họa trên hình 1.8. Khi mật độ nút khuyết trên một đơn vị thể tích lớn tính dẫn điện của WO₃ tăng do nồng độ cặp điện tử tự do trên một đơn vị thể tích tăng. Trên thực tế, mật độ nút khuyết oxy trong cấu trúc mạng tinh thể WO₃ có thể được điều khiển bằng kỹ thuật xử lý nhiệt trong các môi trường khác nhau.



Hình 1.8. Mô hình giải thích tính bán dẫn do không hợp thức của WO₃ [34]

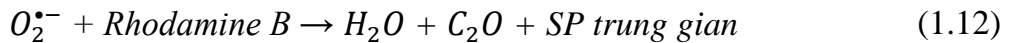
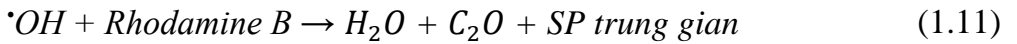
WO₃ có năng lượng vùng cấm gián tiếp 2.5 - 2.8 eV, có thể thu được khoảng 12% quang phổ mặt trời, hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến lên đến 500 nm. WO₃ là vật liệu thích hợp hơn TiO₂ ($E_g = 3.0 - 3.2$ eV) để tách nước quang điện hóa, làm vật liệu quang xúc tác vùng khả kiến. WO₃ cũng thể hiện khả năng chống ăn mòn quang cao và độ bền hóa học tốt trong môi trường nước có tính axit (pH < 4) dưới ánh sáng mặt trời. Gần đây, để cải thiện hiệu suất chuyển đổi photon thành electron tới của các quang điện cực (photoanode) WO₃, nhiều nỗ lực đã tập trung vào việc thiết kế và phát triển WO₃ dựa trên hạt nano. Các quang điện cực WO₃ dựa trên hạt nano có diện tích tiếp xúc bề mặt cao hơn so với WO₃ khối, có thể làm tăng mật độ của các

vị trí hoạt động oxy hóa khử và tăng cường hiệu quả thu nhận ánh sáng và phân tách điện tích. Có thể thấy, cấu trúc nano của WO_3 mang đến những cơ hội mới, và do đó việc tổng hợp có kiểm soát các hạt nano WO_3 vẫn là một chủ đề tập trung khám phá thêm các tính chất phụ thuộc vào cấu trúc nano.

1.2.3. Tính chất quang và cơ chế quang xúc tác của WO_3

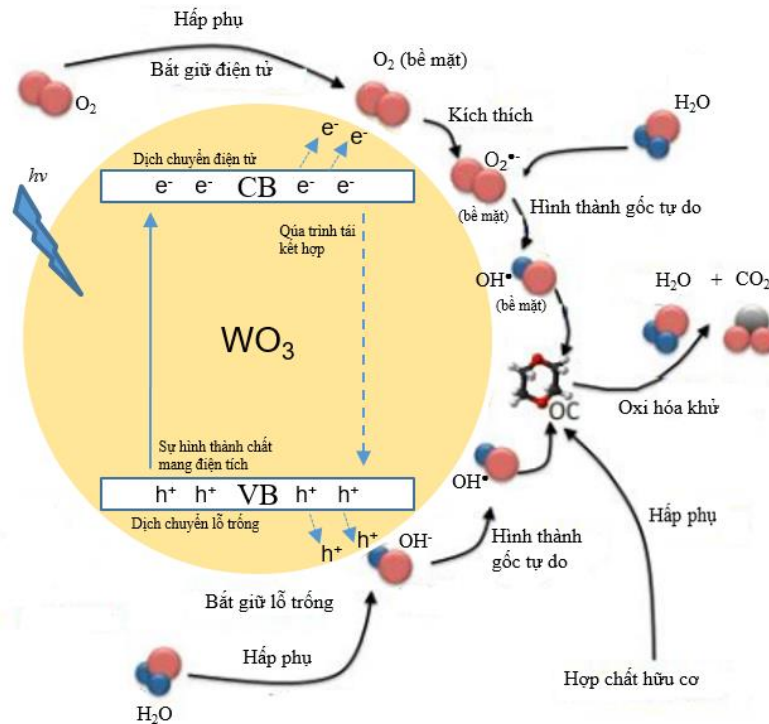
WO_3 có E_g từ 2,4 - 2,8 eV, và với đặc tính lý hóa ổn định làm cho WO_3 trở thành chất xúc tác tiềm năng trong vùng ánh sáng nhìn thấy. WO_3 ổn định về mặt hóa lý trong các dung dịch nước, đồng thời có thể dễ dàng tạo ra WO_3 có độ tinh khiết cao và chi phí thấp, làm cho nó trở thành một lựa chọn hàng đầu cho quá trình quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ dưới bức xạ mặt trời. Do đó, luận văn chọn WO_3 làm đối tượng nghiên cứu trong quang xúc tác vùng ánh sáng nhìn thấy mục đích loại bỏ Rhodamine B có trong dung dịch nhằm ứng dụng trong vấn đề xử lý ô nhiễm môi trường.

Cơ chế phản ứng quang xúc tác của WO_3 đối với sự suy giảm nồng độ của Rhodamine B dưới sự chiếu xạ của bức xạ mặt trời được trình bày trong hình 1.9 và được giải thích bằng các phương trình từ 1.2 đến 1.12.



Giống với các vật liệu xúc tác quang khác khi có bức xạ ánh sáng mặt trời chiếu vào các nguyên tử, phân tử WO_3 nhận năng lượng và sinh ra cặp hạt tải lỗ trống (h_{VB}^+ , e_{CB}^-) phương trình 1, các electron (e_{CB}^-) ở trạng thái kích thích di chuyển lên vùng CB, còn lỗ trống (h_{VB}^+) mang điện tích dương ở vùng VB. Điện thế vùng hóa trị E_{VB} của WO_3 khoảng 2,7-3,44 eV, vì vậy các lỗ trống h_{VB}^+ tạo ra trên vùng hóa trị của WO_3 có khả năng oxi hóa mạnh ($E_{VB} = +3.1-3.2 V_{NHE}$), trong đó E_{VB} là mức năng lượng cao nhất của vùng hóa trị so với thế khử của hydro ở điều kiện bình thường (NHE). Do đó, tạo điều kiện cho quá trình oxi hóa nước ($E_{H_2O/O_2} = +1.23 V_{NHE}$) hình thành

gốc hydroxyl $\cdot\text{OH}$ như được trình bày trong phương trình (1.3),(1.4) thông qua các lỗ trống quang sinh (h_{VB}^+) [35,36]. Sự khử O_2 hòa tan hoặc hấp thụ thành các gốc tự do anion superoxide ($\text{O}_2^{\bullet-}$) bởi các electron (e_{CB}^-) được trình bày trong phương trình (1.5). Gốc $\text{O}_2^{\bullet-}$ được chuyển thành hydro peroxit (H_2O_2) thông qua phương trình (1.6), hoặc ở dạng HO_2^{\bullet} nhưng có thời gian tồn tại ngắn hơn do phản ứng nhanh với $\text{O}_2^{\bullet-}$ hoặc HO_2^{\bullet} để tạo thành H_2O_2 ổn định hơn như trong phương trình (1.7),(1.8). Phương trình (1.10) thể hiện sự khử một electron của H_2O_2 để tạo ra $\cdot\text{OH}$. Do đó, $\cdot\text{OH}$ được hình thành theo hai cách: thứ nhất thông qua quá trình oxy hóa phân tử H_2O , $\cdot\text{OH}$ hoặc quá trình khử O_2 .



Hình 1.9. Cơ chế xúc tác quang của WO_3 .

Quá trình hình thành và tồn tại của các chất oxy hóa phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như: Điện thế của dải dẫn (E_{CB}), pH của chất quang xúc tác và của môi trường. Nói chung, E_{CB} thích hợp (thế khử) cho $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ là $E_{CB} = -0,28 \text{ V}_{\text{NHE}}$ và pH trung tính hoặc ($\geq 7,0$) là tốt nhất cho quá trình hình thành $\text{O}_2^{\bullet-}$, còn pH thấp hơn sẽ tạo điều kiện hình thành gốc $\cdot\text{OH}$ và H_2O_2 . Vì WO_3 có E_{CB} thấp hơn ($+0,3-0,5 \text{ V}_{\text{NHE}}$) nên nó không thể cung cấp đủ thế để khử O_2 [37,38]. Vì vậy, $\cdot\text{OH}$ chủ yếu được tạo ra thông qua các quá oxy hóa, do khả năng oxy hóa mạnh nó phá vỡ cấu trúc của chất ô nhiễm hữu cơ như Rhodamine B thành các chất trung gian nhỏ hơn hoặc các chất vô cơ như CO_2 và H_2O . Hiệu suất của quá trình này phụ thuộc vào một số yếu tố như nồng độ ban đầu của Rhodamine B, nồng độ chất xúc tác, pH, sự có mặt của các gốc tự do oxy hóa và khử mạnh.

1.2.4. Cấu trúc nano một chiều (1D)

Một đặc điểm chính giúp phân biệt cấu trúc 1D với các cấu trúc nano khác là kích thước bên của chúng ở thang nanomet. Như vậy, các electron bị giới hạn trong hai chiều nhưng tự do trong 1D. Một số ví dụ cấu trúc 1D là thanh nano, sợi nano, dây nano và ống nano. Thanh nano thường được coi là ngắn hơn và có tỷ lệ hình dạng thấp hơn so với sợi nano và dây nano [39]. Ưu điểm chính của cấu trúc nano 1D là chiều dài, tính linh hoạt, cấu trúc và tỷ lệ hình dạng cao đặc biệt của chúng, cho phép chúng được điều khiển thành các linh kiện kích thước nano khác nhau. Bên cạnh đó, hiệu ứng lượng tử duy nhất trong cấu trúc nano 1D dẫn đến các tính chất điện tử, quang và từ mới [40].

Các cấu trúc nano 1D có nhiều tiềm năng ứng dụng công nghệ của chúng trong chế tạo các linh kiện nano. Chúng cung cấp các hệ thống lý tưởng để nghiên cứu sự phụ thuộc của các tính chất vận chuyển điện, nhiệt và cơ học vào kích thước, sự giảm số chiều và giảm kích thước (hiệu ứng giam giữ lượng tử) [41]. Chúng cũng được kỳ vọng sẽ đóng vai trò quan trọng trong chế tạo các linh kiện điện tử, quang điện tử, điện hóa và điện cơ [42]. Tỷ lệ bề mặt trên thể tích cao và độ kết tinh cao của cấu trúc nano 1D làm cho tính chất điện của chúng cực kỳ nhạy với các chất hấp phụ trên bề mặt. Do đó các ứng dụng chính của chúng là nhiều loại cảm biến khí, hóa học, cảm biến nano y sinh, và photodetectors và vật liệu quang xúc tác...

1.2.5. Phương pháp tổng hợp cấu trúc nano WO_3 1D

1.2.5.1. Tổng hợp từ pha hơi

Phương pháp lắng đọng từ pha hơi vật lý (VPD) hay còn gọi là phương pháp vật lý bao gồm một loạt các kỹ thuật tổng hợp vật liệu như phún xạ, lắng đọng hơi hóa học, bốc bay nhiệt, cắt laser và phun nhiệt phân... VPD là phương pháp chia nhỏ vật liệu có kích thước lớn để thu được vật liệu kích thước nano. Nói chung, chúng liên quan đến sự ngưng tụ của vật liệu nguồn được hóa hơi vào các đế mục tiêu. Phương pháp này thường được dùng để tạo các hạt nano, màng nano. J. Thangala và cộng sự đã chế tạo thành công dây nano WO_x một chiều bằng phương pháp bốc bay nhiệt được tối ưu hóa [43]. Đường kính của các dây nano thu được nằm trong khoảng từ 20 đến 100 nm. Các hình dạng nano khác như tấm nano hai chiều và phiến nano không thu được bằng con đường tổng hợp pha hơi. Nhược điểm là yêu cầu các thiết bị chế tạo phức tạp và đắt tiền.

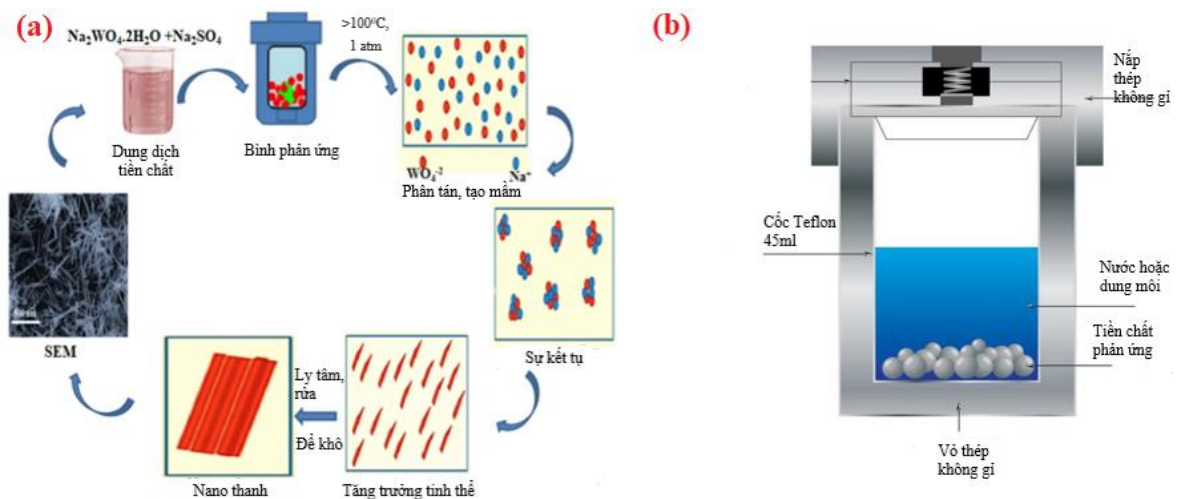
1.2.5.2. Tổng hợp bằng kỹ thuật hóa ướt

Là phương pháp tổng hợp vật liệu nano từ các phân tử, nguyên tử hoặc ion. Tổng hợp vật liệu nano bằng phương pháp hóa có hai hướng: thứ nhất là đi từ pha

lỏng như phương pháp kết tủa, sol-gel, thủy nhiệt, điện phân,... Và thứ hai là đi từ pha khí như phương pháp nhiệt phân, nhưng tự từ pha khí. Phương pháp này có thể thu được nhiều hình thái khác nhau như dây nano, hạt nano, thanh nano, ống nano, bó dây nano, hoa nano, tấm nano... có độ xốp cao [44]. Phương pháp tổng hợp từ pha lỏng không tốn kém và kiểm soát cấu trúc WO_3 tốt hơn khi so sánh với phương pháp pha hơi. Việc sử dụng tổng hợp pha lỏng có lợi cho việc chế tạo quy mô lớn. Phương pháp này có thể sử dụng nhiều tiền chất khác nhau, như vonframalkoxit WCl_6 [45] cho tiền chất không chứa nước và natri vonframat Na_2WO_4 [46] và kim loại vonfram W cho tiền chất chứa nước. Trong những năm qua, các phương pháp tổng hợp thân thiện môi trường sử dụng các tiền chất chứa nước đã được nghiên cứu để tổng hợp WO_3 ở các dạng cấu trúc nano khác nhau. Phần sau tập trung vào các phương pháp thủy nhiệt, sol-gel môi trường nước và lắng đọng điện hóa như các phương pháp tổng hợp môi trường nước.

a) Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt là phương pháp đề cập đến quá trình vật liệu được kết tinh hoặc tổng hợp thông qua các phản ứng hóa học trong một bình phản ứng kín với sự có mặt của dung môi dưới điều kiện nhiệt độ và áp suất cao hơn điều kiện thường. Quá trình tăng trưởng tinh thể được thực hiện trong một thiết bị bao gồm một bình kín chịu áp lực bằng thép (hình 1.10(b)), trong đó các dung dịch tiền chất được cung cấp cùng với nước.



Hình 1.10. (a) Quá trình tổng hợp thủy nhiệt và (b) cấu tạo bình phản ứng [47].

Trong số các phương pháp tổng hợp vật liệu nano WO_3 đã được phát triển, phương pháp thủy nhiệt được sử dụng rộng rãi do có ưu điểm là năng suất cao, dễ điều khiển và thao tác đơn giản. Các sản phẩm đa dạng được điều khiển hiệu quả bằng cách thay đổi các điều kiện tổng hợp (dung môi, nhiệt độ phản ứng và thời gian)

và/hoặc sự hỗ trợ của phụ gia hoặc khuôn mẫu. Bên cạnh đó, cũng có thể áp dụng thêm hỗ trợ bên ngoài như vi sóng và từ trường. Do đó, nhiều cấu trúc nano 1D WO_3 như sợi nano, thanh nano, ống nano và dây nano đã được chế tạo thành công.

Bảng 1.2. Tóm tắt các cấu trúc nano WO_3 1D được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng tiền chất axit hóa.

Hình thái	Pha tinh thể	Tiền chất	Axit hóa	Phụ gia/bước phụ	Nhiệt độ (°C)	Thời gian	TLTK
Kim nano L~300nm, D<50nm	$WO_3 \cdot 0.33H_2O$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	HCl	-	120	-	[48]
Sợi nano L>5 μ m D~30nm	h- WO_3	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	HCl	Li_2SO_4	180	24-48	[49]
Sợi nano L~1 μ m D~100nm	h- WO_3	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	HCl	NaCl	180	24	[50]
Sợi nano L~1.5 μ m D~30nm	h- WO_3	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	HCl	$(NH_4)_2SO_4$	180	4	[51]
Thanh nano L~700nm D~50nm	$WO_3 \cdot 0.33H_2O$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	I.E	-	180	24	[52]

L: chiều dài; D: đường kính; I.E.: phương pháp trao đổi ion (Tiền chất axit hóa không có tạp chất điều chế bằng cách cho dung dịch Na_2WO_4 đi qua nhựa trao đổi cation được proton hóa).

Phương pháp thủy nhiệt dung dịch tiền chất axit vonfram (H₂WO₄) là một kỹ thuật dễ dàng và hiệu quả về chi phí. Thông thường, tiền chất, được gọi là tiền chất axit hóa, thu được bằng cách axit hóa dung dịch natri vonframat trong nước (Na_2WO_4) bằng axit mạnh như HCl và HNO₃ [53]. Trong quá trình xử lý thủy nhiệt, diễn ra quá trình H₂WO₄ thủy phân, ngưng tụ để tạo thành kết tủa chủ yếu là $WO_3 \cdot nH_2O$ tinh thể (xem bảng 1.2). Quá trình tiếp theo sẽ thu được pha tinh thể WO_3 . Nhiều phương pháp thủy nhiệt sử dụng tiền chất axit hóa đã được nghiên cứu như trong bảng 1.2, và nó đã chỉ ra rằng hình thái và cấu trúc tinh thể của kết tủa $WO_3 \cdot nH_2O$ phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt cũng như chất phụ gia được sử dụng. Tiền chất được axit hóa rõ ràng chứa các ion Na⁺. Tuy nhiên, ảnh hưởng của sự đồng tồn tại ion Na⁺ lên tiến triển hình thái và cấu trúc của các hạt nano $WO_3 \cdot nH_2O$ vẫn chưa

rõ ràng. Ngoài ra, với việc sử dụng tiền chất axit hóa, việc thâm nhập các cation như Na^+ không thể tránh khỏi trong sản phẩm cuối cùng có thể dẫn đến ảnh hưởng tiêu cực tính năng của các hạt nano WO_3 tạo thành [54].

b) Phương pháp sol-gel

Phương pháp sol-gel rất quan trọng đối với công nghệ vật liệu, do ứng dụng thương mại rộng rãi của nó cũng như chi phí sản xuất thấp, diện tích phủ lớn. Phương pháp sol-gel đã được nghiên cứu để chế tạo màng hạt nano WO_3 . Phương pháp này thường bắt đầu với dung dịch tiền chất tạo thành các hạt rời rạc hoặc cấu trúc gel mạng lưới. Trong quá trình tạo gel, diễn ra sự thủy phân và ngưng tụ (polycondensation) khác nhau. Dung dịch axit peroxotungstic có lẽ là tiền chất được sử dụng rộng rãi nhất. Tiền chất axit hóa được đề cập ở trên được biết là một tiền chất môi trường nước cho phương pháp sol-gel trong nước. Tuy nhiên, quá trình ngưng tụ trong tiền chất này diễn ra khá nhanh, dẫn đến tinh thể lớn. Những kết tủa như vậy không phù hợp cho việc lắng đọng các màng mỏng trong suốt. Do đó, nên bèn hóa hoặc tạo keo chậm ở nhiệt độ phòng. Điều này có thể được thực hiện bằng cách thêm H_2O_2 để tạo thành dung dịch axit peroxotungstic. Có thể kiểm soát kích thước hạt bằng cách tối ưu hóa các điều kiện thực nghiệm hoặc thêm các chất phụ gia thích hợp. Srivastava và cộng sự [55] đã chế tạo màng oxit vonfram tam tà giả lập phương gồm các thanh nano bằng phương pháp sol-gel nhúng phủ, sử dụng axit peroxovonframic được axetyl hóa làm tiền chất...

c) Lắng đọng điện hóa

Lắng đọng điện hóa là một kỹ thuật tổng hợp hấp dẫn do chi phí thấp, khả năng phủ diện tích lớn và kiểm soát độ dày chính xác. Trong quá trình lắng đọng điện hóa, áp một điện thế bên ngoài vào điện cực làm việc và điện cực đối, cả hai đều được ngâm trong dung dịch điện phân. Màng oxit kim loại được tạo thành do sự tích tụ của các ion kim loại có trong dung dịch điện phân. Quá trình này thường chỉ yêu cầu một điện áp nhỏ và thời gian lắng đọng dao động từ 1 đến 30 phút vì điện áp đặt quá cao và thời gian phản ứng kéo dài sẽ dẫn đến sự hình thành các màng đặc có độ xốp thấp [56]. Các đặc tính hình thái của WO_3 tạo thành có thể được kiểm soát bằng cách lựa chọn dung dịch điện phân và các chất phụ gia thích hợp. Sự lựa chọn phổ biến nhất của chất điện phân được sử dụng là dung dịch axit peroxitungstic, trong khi rượu như isopropanol hoặc etanol có thể được thêm vào dung dịch để tăng độ ổn định [57]. Trong kỹ thuật này, ảnh hưởng của các thông số như, nồng độ, pH và mật độ dòng điện đến hình thái và cấu trúc của màng hạt nano WO_3 chưa được nghiên cứu đầy đủ.

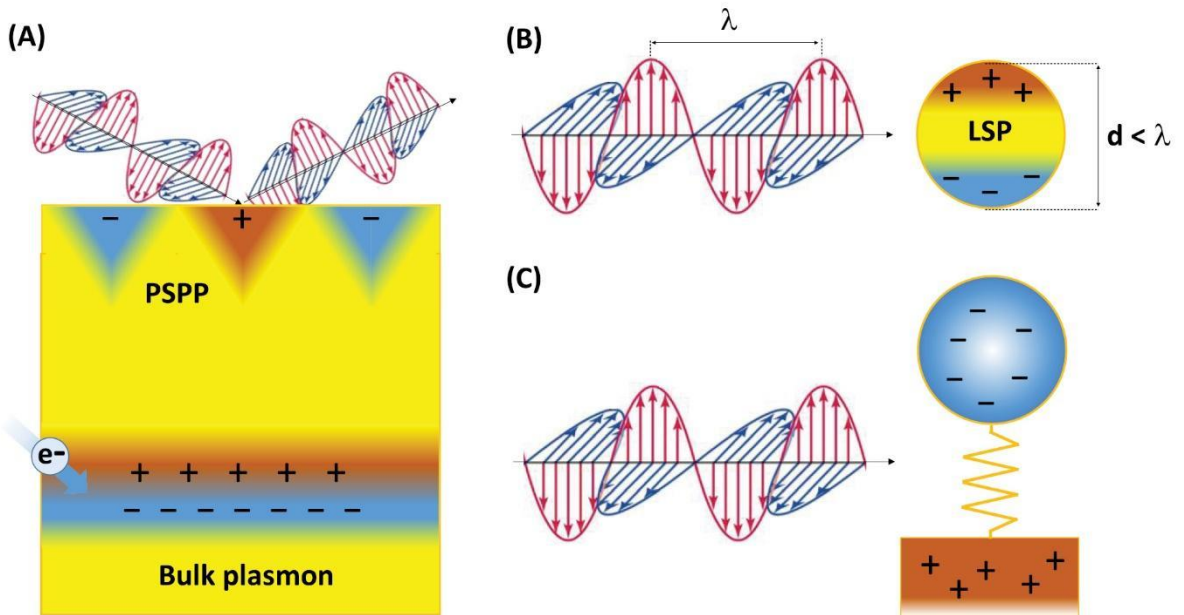
Trong các kỹ thuật chế tạo vật liệu, các phương pháp thủy nhiệt tỏ ra ưu việt trong việc chế tạo các cấu trúc nano, bằng cách thay đổi các điều kiện thực nghiệm như pH, nhiệt độ, nồng độ tương quan của các tiền chất... để có thể thu được các cấu trúc nano có hình dạng khác nhau. Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, linh hoạt, dễ kiểm soát thành phần các chất tham gia phản ứng, giá thành rẻ, có thể chế tạo được vật liệu nano dạng ống, thanh, sợi, tấm. Ngoài ra, phương pháp này cũng cho phép chế tạo số lượng lớn vật liệu, với độ đồng đều và độ kết tinh tinh thể cao tại nhiệt độ thấp hơn rất nhiều so với các phương pháp bốc bay nhiệt. Vì những lý do trên, luận văn sẽ lựa chọn phương pháp tổng hợp thủy nhiệt để chế tạo vật liệu.

1.3. Hiệu ứng cộng hưởng plasmonic của hạt nano Au

Trong những thập kỷ gần đây, hạt nano vàng (Au NPs) trở thành chủ đề nghiên cứu lớn của các nhà khoa học, các hạt Au NPs được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: cảm biến y sinh, hình ảnh tế bào, phân phối thuốc, điều trị ung thư, xúc tác,... Nhờ những đặc tính tuyệt vời như: tính ổn định lý - hóa cao, khả năng tương thích sinh học, và dễ dàng chức năng hóa bề mặt với các phân tử hữu cơ và sinh học. Do khả năng ứng dụng rộng rãi của Au NPs nên đã thúc đẩy nghiên cứu về vô số các hiệu ứng vật lý cơ bản xảy ra bên trong Au NPs, trong đó một hiệu ứng quan trọng là cộng hưởng Plasmonic bề mặt (LSPR) trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Nhờ đó hạt Au NPs có thể được ứng dụng trong quang xúc tác như một chất tăng cường khả năng oxi hóa khử, cải thiện hiệu suất quang xúc tác nhờ hiệu ứng cộng hưởng plasmon. Các khái niệm chính và các nguyên tắc cơ bản về hiệu ứng LSPR bên trong Au NPs được hiểu là: Plasmon là dao động cộng hưởng của các điện tử dẫn tại mặt phân cách giữa vật liệu mang điện âm và dương trong một hạt được kích thích bởi ánh sáng tới. Một 'plasmon' được phân loại là kích thích chuẩn hạt bosonic và tương ứng với một lượng tử của dao động plasma. Giảm đồ minh họa hiệu ứng plasmon trong cấu trúc khối và Au có cấu trúc nano được minh họa trên hình 1.11 [58, 59].

Không thể kích thích plasmon bởi điện trường của bức xạ điện từ trong vật chất dạng khối, tức là dưới độ sâu của lớp vỏ kim loại, nơi các đường cong phân bố năng lượng plasmon và photon không bao giờ cắt nhau. Mặt khác, sự hiện diện của một bề mặt trong vật liệu thực cho phép tồn tại các chế độ plasmon cụ thể, có thể bị kích thích bởi điện trường bên ngoài của bức xạ điện từ [58, 59], gây ra sự dịch chuyển của đám mây điện tích với vị trí cân bằng xung quanh các ion tích điện dương. Ánh sáng có góc tới cao (tức là với vectơ sóng gần song song với bề mặt, trong (hình 1.11(a)) kết hợp hiệu quả nhất với khí điện tử tự do, chẳng hạn như trong cấu hình suy giảm phản xạ toàn phần (Kretschmann hoặc Otto)[58]. Trên thực tế, các dạng dao

động này được gọi là các phân cực plasmon bề mặt lan truyền (PSPP), tương tự với các phonon-phân cực lan truyền [59].



Hình 1.11. Giản đồ minh họa hiệu ứng plasmon; (A) Au dạng khối kích thích bởi chùm tia điện tử (dưới), PSPP được kích thích bởi trường sáng (trên); (B) Au cấu trúc nano được kích thích bởi ánh sáng truyền trong không gian; (C) hiệu ứng plasmon của Au NPs mô hình hóa như dao động điều hòa của lò xo, trong đó mật độ electron tự do tương đương như khối lượng [59].

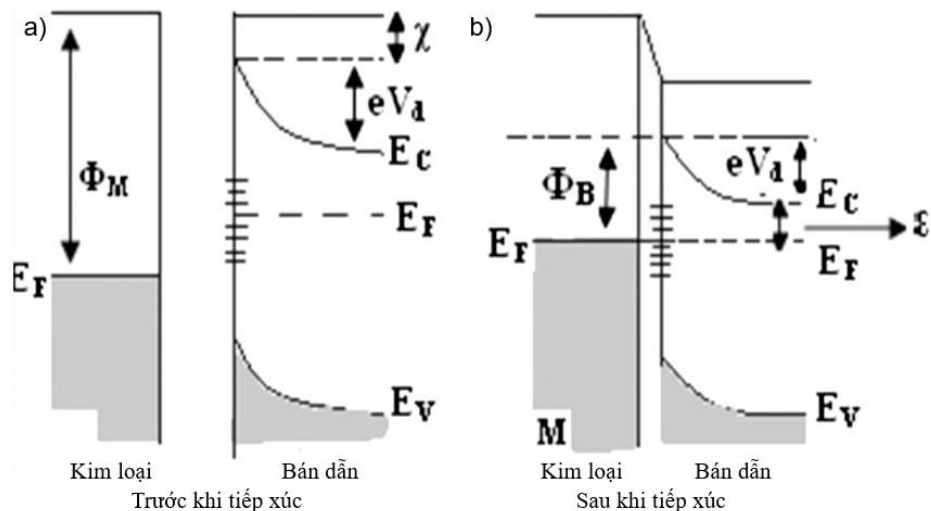
Trong trường hợp các hạt NPs kim loại (hình 1.11(b)) [59], các plasmon trong hạt nano có kích thước nhỏ hơn nhiều so với bước sóng photon là kích thích không lan truyền, tập hợp dao động của các điện tử tự do dưới sự kích thích của ánh sáng được gọi là plasmon bề mặt cục bộ (LSP), khi tần số của dao động điện tử trùng với tần số của ánh sáng tới, thì gọi là cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR), bởi vì dao động plasmon là kết quả được phân bố trên toàn bộ thể tích hạt. Sự dịch chuyển mạch lạc như vậy của các điện tử từ mạng tinh thể tích điện dương tạo ra một lực hồi phục, kéo các điện tử phân cực trở lại mạng tinh thể. Do đó, plasmon trong NPs có thể được coi là một dao động điều hòa có khối lượng được điều khiển bởi sóng ánh sáng cộng hưởng năng lượng, trong đó đám mây điện tử dao động giống như một lưỡng cực đơn giản theo hướng song song với điện trường của bức xạ điện từ (hình 1.11(c)) [59]. Chỉ ánh sáng có tần số cộng hưởng với dao động mới có thể kích thích LSP. Mô hình dao động điều hòa đàn hồi đơn giản có khối lượng, trong đó khối lượng được biểu thị bằng mật độ điện tử và hằng số lò xo được thiết lập bởi lực hồi phục Coulomb giữa các điện tử và nguyên tử mạng, đã được sử dụng nhiều lần để diễn đạt được khái niệm và các hiểu biết vật lý (bán định lượng) về plasmonic.

Cộng hưởng plasmon định xứ bề mặt (LSPR – Localized surface plasmon resonance) là đề cập đến quá trình ánh sáng tương tác với các hạt nhỏ hơn nhiều so với bước sóng tới, dẫn đến một plasmon dao động cục bộ xung quanh hạt nano với tần số nhất định, là kết quả của sự giam cầm của một plasmon bề mặt trong một hạt nano có kích thước tương đương hoặc nhỏ hơn bước sóng của ánh sáng trong phạm vi nhìn thấy hoặc ánh sáng được sử dụng để kích thích plasmon. LSPR có hai tác dụng quan trọng: Các điện trường gần bề mặt hạt nano được tăng cường đáng kể và độ hấp thụ quang học của hạt có cực đại tại tần số cộng hưởng plasmon. Đối với các hạt nano kim loại quý, điều này xảy ra ở bước sóng khả kiến và vùng gần hồng ngoại. Các hạt nano Au hoạt động như các thấu kính nano, tức là trường điện từ gần bề mặt hạt (bên trong hoặc bên ngoài NP) được tăng cường đáng kể và nhanh chóng giảm đi theo khoảng cách. Điều này vượt qua giới hạn độ phân giải của quang học xa thông thường, cho phép định xứ hóa ánh sáng trên quy mô nm hoặc gần nm [59].

1.4. Hệ vật liệu $\text{WO}_3\text{-Au}$

1.4.1. Sự hình thành tiếp xúc kim loại bán dẫn

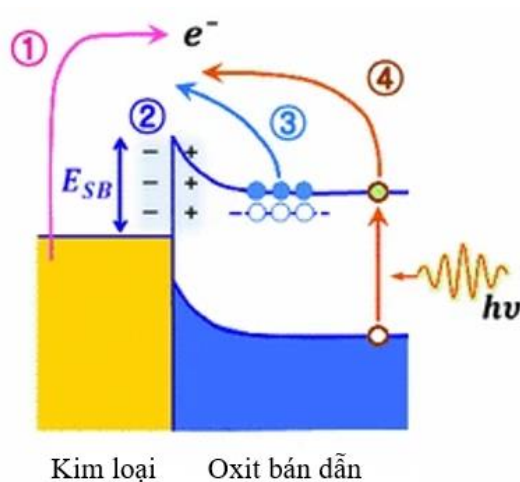
Trong cấu trúc chất xúc tác bán dẫn -kim loại quý sẽ hình thành nên hệ vật liệu tổng hợp dị thể, vật liệu tổng hợp thể hiện các đặc tính tích hợp và chưa từng có phát sinh tại giao diện cấu trúc dị thể. Do mức Fermi của kim loại và chất bán dẫn khác nhau nên khi kim loại tiếp xúc với chất bán dẫn thì mức Fermi của cả hai vật liệu sẽ dịch chuyển để đạt trạng thái cân bằng chung như hình 1.12. Trong quá trình này, sự trao đổi điện tích diễn ra giữa kim loại và chất bán dẫn. Vì kim loại thường có thế năng (Φ_m) nhỏ hơn so với chất bán dẫn, các dải năng lượng (E_C và E_V) của chất bán dẫn bị uốn cong lên khi hai pha tiếp xúc với nhau, như hình 1.12 [60,61].



Hình 1.12. Sự hình thành tiếp xúc kim loại bán dẫn [60].

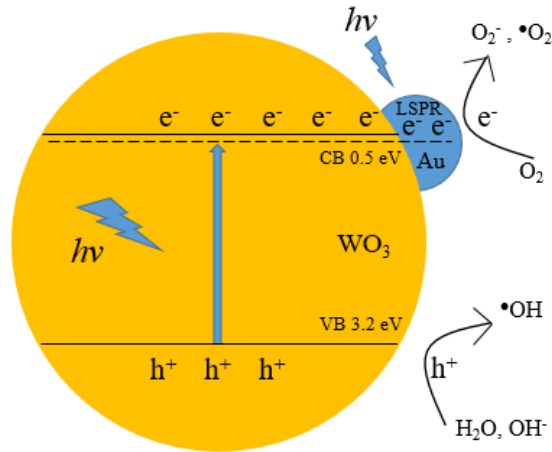
Sự cân bằng của mức Fermi là do các điện tử từ vùng dẫn của chất bán dẫn đặc biệt là tại biên tiếp giáp giữa kim loại và bán dẫn sẽ nhảy sang vùng có năng lượng thấp hơn là kim loại, do mức Fermi của kim loại có thể thấp hơn mức thế hóa của vùng dẫn trong chất bán dẫn. Các nguyên tử của chất bán dẫn ở mặt tiếp giáp bị mất điện tử và trở thành tích điện dương và ngược lại tại bề mặt tiếp giáp, kim loại sẽ nhận thêm điện tử và tích điện âm. Điều này dẫn đến việc hình thành vùng nghèo nằm ở giữa mặt tiếp giáp của hệ vật liệu và tạo nên rào thế Schottky ngăn cản quá trình tiếp tục xảy ra khi đó hệ đạt trạng thái cân bằng. Khi có xảy ra hiệu ứng cộng hưởng plasmonic, các điện tử mang năng lượng không ở trạng thái cân bằng nhiệt với nguyên tử kim loại được gọi là “điện tử nóng”. Các điện tử nóng được sinh ra ở các hạt nano kim loại có năng lượng đủ lớn sẽ vượt qua rào thế Schottky cư ngụ trong vùng dẫn của chất bán dẫn và các hạt nano kim loại được tích điện dương. Chính điều này làm tăng khả năng tách các cặp hạt tải kích thích quang trong hệ vật liệu và dẫn tới làm tăng hiệu quả của quá trình quang xúc tác.

Một trong những vấn đề quan trọng trong vật liệu dị thể oxit bán dẫn - kim loại là làm sáng tỏ vai trò của các bề mặt kim loại-oxit trong việc thay đổi hoạt tính của quang xúc tác. Trong đó cơ chế truyền dẫn điện tử là quan trọng nhất. Giảm độ vùng năng lượng cho các mặt phân cách kim loại-oxit dưới phản ứng xúc tác, sự tích tụ điện tích hoặc sự suy giảm của các điện tử nóng được tạo ra bởi sự hấp thụ photon có thể được sử dụng để kiểm soát hoạt tính của xúc tác, như được minh họa trong hình 1.13.



Hình 1.13. Giảm độ minh họa sự uốn cong vùng năng lượng trong cấu trúc tổ hợp oxit kim loại- kim loại (WO_3 -Au); (1) dòng chất mang điện tích; (2) hàng rào Schottky, (3) trạng thái trống ôxy; và (4) dịch chuyển điện tử quang sinh [61].

Cơ chế vật lý của hoạt tính quang xúc tác tăng cường, cấu trúc vùng và phản ứng xúc tác có thể có của hợp chất lai dị thể WO_3 - Au được đề xuất như trong hình 1.14.



Hình 1.14. Cơ chế phân tách, truyền điện tử và quang xúc tác của cấu trúc dị thể WO_3 -Au

Dưới sự chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy, sự cộng hưởng plasmon của các hạt nano Au có thể được kích thích, điều này có thể cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng của WO_3 -Au. Trong khi đó, điện trường mạnh của Au có thể tăng cường khả năng hấp thụ năng lượng và tạo ra điện tích của WO_3 . Hơn nữa, sự chuyển dịch điện tích giữa Au và WO_3 có thể tăng tốc độ phân tách và giảm khả năng tái hợp của cặp điện tử lỗ trống quang sinh, do đó nâng cao hiệu suất quang xúc tác. Như đã biết trong phần trước khi chiếu xạ ánh sáng, các điện tử trong vùng hóa trị của WO_3 được kích thích và di chuyển đến vùng dẫn, và lỗ trống được tạo ra trong vùng hóa trị. Các điện tử kích thích quang (e^-) này nó có thể tham gia vào phản ứng khử với oxy hoặc các chất ô nhiễm hữu cơ có sẵn trước đó đã được hấp phụ trên bề mặt của chất xúc tác hoặc chúng có thể quay trở lại VB của WO_3 [62]. Tuy nhiên do sự có mặt của Au NPs đóng vai trò như nơi bẫy điện tử vì vậy xác suất tái kết hợp sẽ ít diễn ra hơn thay vào đó nhờ sự thúc đẩy bởi năng lượng, các điện tử quang sinh trong CB của WO_3 có thể di chuyển sang hạt nano Au, dẫn đến mức Fermi bị uốn cong về phía vùng hoá trị (năng lượng thấp hơn), các điện tử dễ dàng chuyển điện tử từ WO_3 sang Au NPs. Các điện tử sẽ tham gia tăng cường phản ứng phân hủy chất xúc tác trong môi trường thay vì tái hợp với các lỗ trống ở vùng hoá trị sau quá trình kích thích bởi ánh sáng [63,64,65]. Trong quá trình quang xúc tác, các electron trên hạt nano Au có thể phản ứng trực tiếp với O_2 được hấp phụ trên bề mặt mẫu để tạo ra O_2^- . Trong khi đó, các lỗ trống được tạo ra trên WO_3 phản ứng trực tiếp với OH^- để tạo ra các gốc hydroxyl [62] và sau đó phân hủy các phân tử hữu cơ. Cùng với quá trình sinh ra cặp điện tử lỗ trống bên trong WO_3 , dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời đồng thời sinh ra hiệu ứng LSPR của các hạt nano Au có thể hoạt động như một trường điện từ kích thích việc tạo ra các hạt điện tử nóng mang năng lượng cao, các điện tử nóng plasmonic được tạo ra bởi các hạt nano Au thông qua LSPR được ưu tiên chuyển tới vùng dẫn của

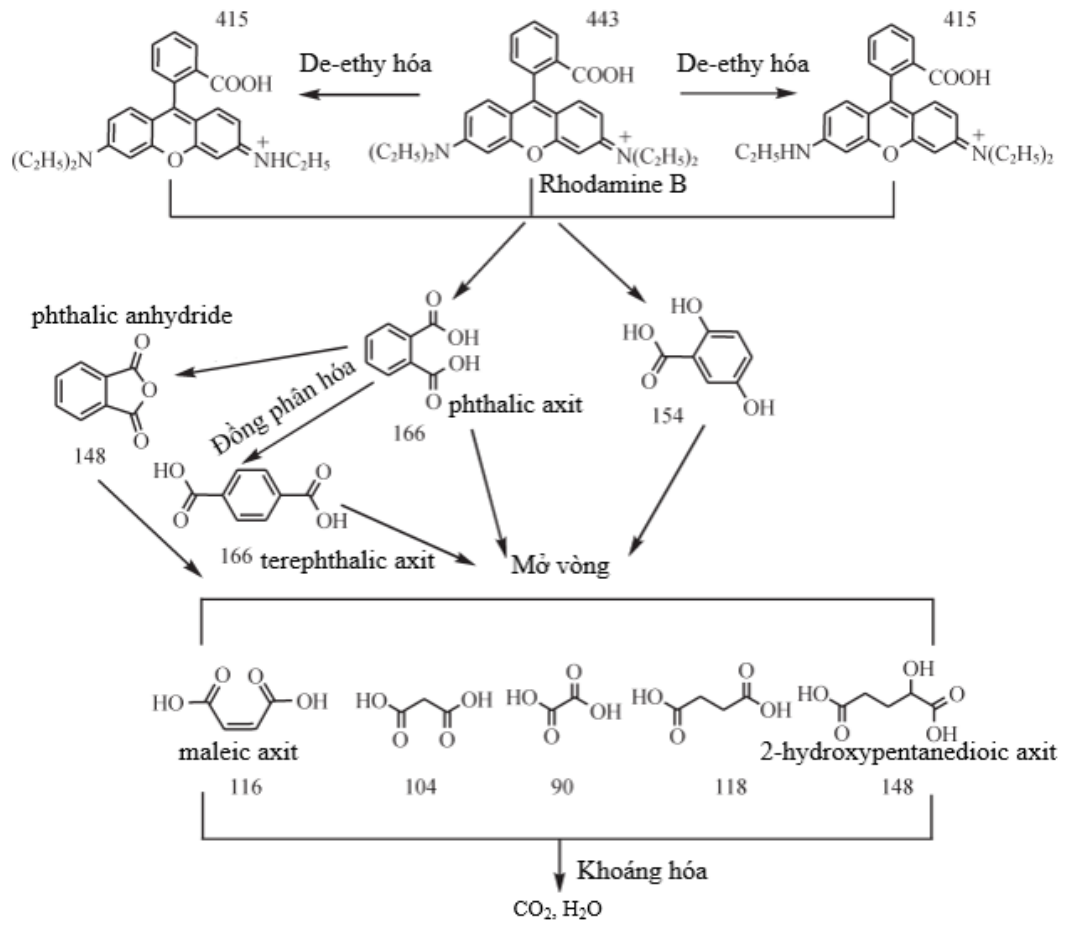
WO₃, và các lỗ trống plasmonic tương ứng tích tụ tại mặt phân cách giữa Au và WO₃, do đó dẫn đến phản ứng oxy hóa nước tại mặt phân cách này [65]. Hơn nữa, các hạt nano Au có thể hoạt động như bẫy điện tử được tạo quang làm giảm khả năng tái kết hợp của điện tử và lỗ trống. Do đó, các dị cấu trúc plasmonic WO₃/Au giúp tăng cường hoạt tính quang xúc tác so với WO₃ đơn chất

1.5. Giới thiệu thuốc nhuộm màu, Rhodamine B

Thuốc nhuộm màu là tên chung chỉ những hợp chất hữu cơ có màu, có khả năng gắn kết lên các vật liệu khác trong những điều kiện nhất định. Thuốc nhuộm màu có thể có nguồn gốc tự nhiên và tổng hợp. Tuy nhiên thuốc nhuộm màu tổng hợp hiện nay được sử dụng phổ biến hơn trong công nghiệp do chúng có màu sắc đa dạng, bền màu và giá rẻ hơn nhiều so với loại tự nhiên. Dựa vào cấu trúc hóa học, thuốc nhuộm màu được phân chia thành các loại như thuốc nhuộm azo, thuốc nhuộm indigoit, thuốc nhuộm antraquinon, thuốc nhuộm triaryl metan... Trong đó thuốc nhuộm màu tổng hợp azo được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp (60-70%) đặc biệt trong ngành dệt nhuộm.

Rhodamine B (RhB) là một chất thuốc nhuộm màu, có màu đỏ tím, công thức phân tử là C₂₈H₃₁ClN₂O₃, khối lượng phân tử 479.02 g/mol, dễ hòa tan trong môi trường nước hoặc etanol và khả năng hấp thụ mạnh trong vùng khả kiến với bước sóng hấp thụ cực đại tại 553 nm. RhB chủ yếu được tổng hợp bằng phương pháp hóa học do đó, chúng được coi là thuốc nhuộm màu công nghiệp, được sử dụng nhiều trong ngành dệt, in, giấy, nhuộm màu thực phẩm và mỹ phẩm,... Đây là một chất độc đối với cơ thể con người. Nó thường xâm nhập vào cơ thể khi trộn với thức ăn, do đó gây ra stress oxy hóa trên các tế bào và mô. Sử dụng Rhodamine B trong thực phẩm trong thời gian dài dẫn đến rối loạn chức năng gan hoặc ung thư, và khi tiếp xúc với một lượng lớn trong thời gian ngắn sẽ gây ngộ độc cấp tính. RhB có trong các chất xenobiotic được chuyển hóa bởi cytochrome P450 trong cơ thể để tạo ra các gốc tự do như ROS (các loại oxy phản ứng). Điều này ảnh hưởng đến hoạt động của Enzyme Superoxidase Dismutase (SOD), dẫn đến stress oxy hóa, tổn thương tế bào và làm tăng quá trình apoptosis ở mô tiểu não và thân não. Do đó, việc kiểm soát chống ô nhiễm nước thải thuốc nhuộm là một vấn đề quan trọng cần giải quyết trên toàn thế giới. Trong những năm gần đây, có nhiều công trình nghiên cứu sự phân hủy của RhB, hầu hết các công trình đều chỉ ra rằng cơ chế phân hủy chính là sử dụng quang xúc tác phân hủy dưới sự chiếu sáng của ánh sáng khả kiến và quá trình N-de-ethyl hóa [66]. Cơ chế xúc tác quang, phân hủy RhB được đề xuất như trong hình 1.15 nó bao gồm hai quá trình là N-de-ethyl hóa và sự phá hủy của cấu trúc liên hợp thông qua quá trình đồng phân hóa và mở vòng tạo thành maleic axit và 2-

hydroxypentanedioic axit. Các axit này sẽ bị phân hủy thành CO_2 và H_2O thông qua quá trình khoáng hóa axit như trong hình 1.15.



Hình 1.15 Cơ chế phân hủy Rhodamine B [66].

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM CHẾ TẠO VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Chương này trình bày các kỹ thuật, quy trình thực nghiệm chế tạo các vật liệu nano WO_3 thực hiện trong luận văn và các phương pháp sử dụng để xác định các đặc điểm, hình thái cấu trúc và tính chất quang của mẫu.

2.1. Nghiên cứu chế tạo WO_3 1D bằng phương pháp thủy nhiệt

2.1.1. Thiết bị và hóa chất

Vật liệu WO_3 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt – kết tủa từ dung dịch. Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, linh hoạt, giá thành rẻ, có thể chế tạo được vật liệu nano dạng ống, thanh, sợi, tấm. Mẫu chế tạo được có độ đồng đều và kết tinh cao. Các hóa chất, thiết bị sử dụng trong quá trình tổng hợp bao gồm:

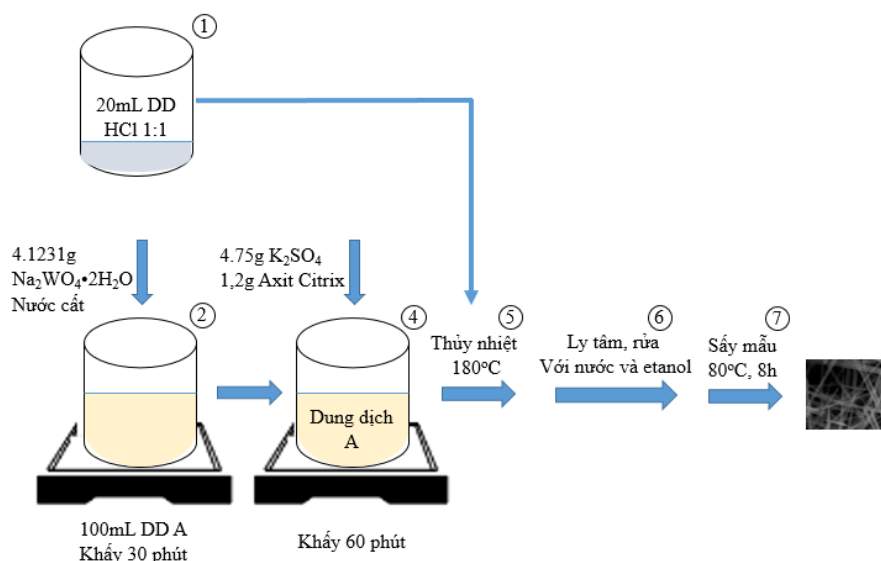
Hóa chất sử dụng:

- Natri vonfamat - $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (tinh khiết phân tích)
- Kali sulfat - K_2SO_4 (tinh khiết phân tích)
- Axit xitric - $C_6H_8O_7 \cdot 2H_2O$ (tinh khiết phân tích)
- Axit clohidric HCl (tinh khiết phân tích)
- Các hóa chất khác: NaCl, KCl, Na_2SO_4 , etanol.

Thiết bị sử dụng:

Máy đo pH, máy khuấy từ, thiết bị bình phản ứng thủy nhiệt, máy ly tâm, tủ sấy, lò ủ nhiệt.

2.1.2. Quy trình tổng hợp WO_3 1D bằng phương pháp thủy nhiệt



Hình 2.1. Sơ đồ chế tạo vật liệu nano WO_3 bằng phương pháp thủy nhiệt

Hình 2.1 là sơ đồ mô tả các bước trong quá trình chế tạo vật liệu nano WO_3 bằng phương pháp kết tủa từ dung dịch các bước này bao gồm:

- Bước 1: Cân 4.1231 g muối $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 8.75 g K_2SO_4 và 1.2 g axit xitric; Lấy 10 mL dung dịch HCl 36.5% pha thành 20mL dung dịch HCl 1:1.
- Bước 2: Hòa tan 4.1231 g muối $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất thành 100 ml dung dịch A, khuấy đều trong 30 phút.
- Bước 3: Điều chỉnh pH dung dịch đến 1.5.
- Bước 4: Thêm K_2SO_4 và axit xitric vào dung dịch A. Khuấy đều trong 60 phút.
- Bước 5: Chuyển hỗn hợp vào bình thủy nhiệt, thực hiện phản ứng ở 180°C trong 24h.
- Bước 6: Để nguội đến nhiệt độ phòng; ly tâm, rửa mẫu nhiều lần với nước và etanol.
- Bước 7: Sấy mẫu ở 80°C trong 8 giờ.
- Bước 8: Ủ mẫu ở các nhiệt độ 300, 400, 500, 600°C trong 2 giờ (với thí nghiệm nghiên cứu nhiệt độ ủ mẫu).

Hình 2.2 là ảnh chụp bình thủy nhiệt (autoclave) sử dụng để chế tạo dây nano WO_3 dạng bột bằng phương pháp thủy nhiệt.



Hình 2.2. Ảnh chụp bình thủy nhiệt (autoclave)

Sau khi chế tạo được vật liệu WO_3 cấu trúc 1D bằng phương pháp thủy nhiệt, chúng tôi thực hiện khảo sát các ảnh hưởng của các điều kiện thực nghiệm như (phụ gia, pH, nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt) lên mẫu dây nano thu được.

2.2. Tổng hợp vật liệu tổ hợp $\text{WO}_3\text{-Au}$

Chúng tôi lựa chọn 01 mẫu dây nano WO_3 tối ưu, thực hiện phương pháp quang khử để lắng đọng hạt nano Au lên các dây nano WO_3 . Khuếch tán 0,01 g dây nano WO_3 vào 50 mL dung dịch HAuCl_4 . Tiến hành chiếu sáng dung dịch bằng đèn led bước sóng 365nm (9W) trong 4h ở nhiệt độ phòng, đồng thời khuấy đều dung dịch

bằng máy khuấy từ. Vật liệu tổ hợp $\text{WO}_3\text{-Au}$ được ly tâm, rửa mẫu nhiều lần với nước và etanol, xử lý nhiệt 8h ở 80°C trong không khí để loại bỏ hoàn toàn tạp chất.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu khảo sát tính chất vật liệu

Cấu trúc, hình thái học của các mẫu sau quá trình tổng hợp được khảo bởi các phép đo sau: Nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng để xác định cấu trúc pha tinh thể, phép đo hiển vi điện tử quét (SEM) dùng để kiểm tra hình thái cấu trúc vật liệu, phép đo phản xạ khuếch tán, hấp thụ dùng để đánh giá khả năng hấp thụ ánh sáng và khả năng phân hủy Rhodamine B của mẫu, phép đo huỳnh quang (PL) và kích thích huỳnh quang (PLE) để xác định tính chất quang của mẫu.

2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Nhiễu xạ tia X là phương pháp đo hữu ích trong việc xác định nhanh, chính xác thành phần, cấu trúc pha tinh thể và kích thước tinh thể của vật liệu với độ tin cậy cao. Phương pháp nhiễu xạ tia X dựa trên nguyên lý hiện tượng nhiễu xạ và giao thoa, bằng cách chiếu một chùm tia X vào mẫu rồi phân tích chùm tia tán xạ. Khi chiếu chùm tia X lên tinh thể của chất rắn do tính tuần hoàn của cấu trúc tinh thể tạo nên các cực đại và cực tiểu nhiễu xạ. Đại lượng góc tán xạ phụ thuộc vào bước sóng của tia X, hướng tinh thể và khoảng cách các mặt phẳng nguyên tử. Khi chiếu chùm tia X có bước sóng λ đi vào bề mặt mẫu với góc tới θ , chùm tia X sẽ đi xuyên vào trong tinh thể ở đó mạng tinh thể là tuần hoàn, được phân cách nhau một khoảng d_{hkl} sẽ đóng vai trò như một cách tử nhiễu xạ. Vị trí của các đỉnh nhiễu xạ phụ thuộc vào góc nhiễu xạ và khoảng cách giữa các mặt tinh thể theo phương trình Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

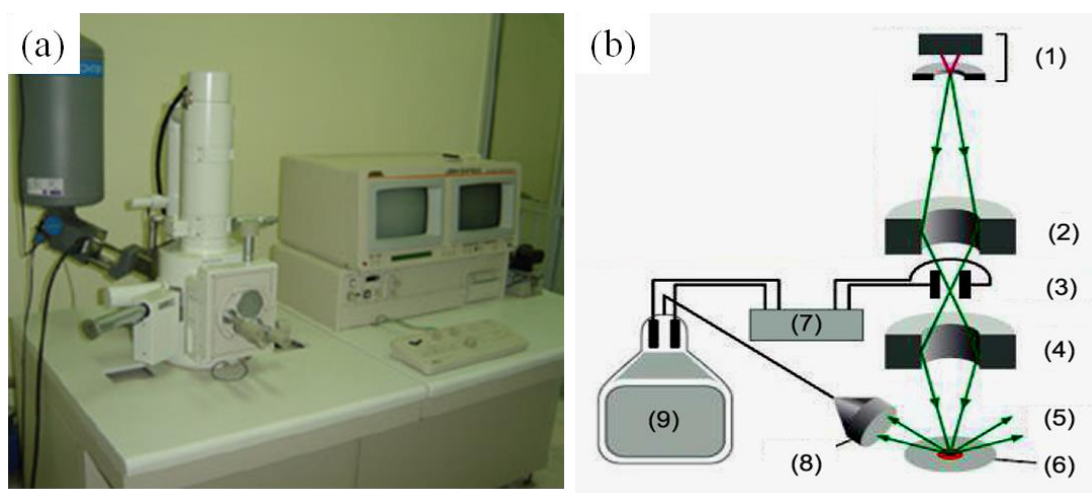
Trong đó λ là bước sóng tia X, d_{hkl} là khoảng cách hai mặt phẳng mạng, n là bậc nhiễu xạ ($n = 1, 2, 3, \dots$)

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X, ta xác định được góc nhiễu xạ 2θ từ đó tính được khoảng cách mặt phẳng mạng d_{hkl} , chỉ số Miller (hkl) của mặt mạng, hằng số mạng của tinh thể. Từ đó đối chiếu với thể chuẩn có thể xác định được cấu trúc pha, hằng số mạng của pha, thành phần chất có mặt trong mẫu. Ngoài ra, từ giản đồ nhiễu xạ tia X có thể xác định được độ tinh khiết của mẫu, kích thước tinh thể và biết được mẫu tồn tại ở dạng đơn tinh thể hay đa tinh thể.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu trong luận văn được đo trên nhiễu xạ kế SIEMEN D5005. Thiết bị sử dụng bức xạ $\text{K}\alpha$ của đồng (Cu) với bước sóng $1,5406\text{\AA}$, tại Viện Khoa học vật liệu – Viện hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam.

2.3.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Trong luận văn này, cấu trúc hình thái học bề mặt và kích thước hạt của mẫu $\text{WO}_3\text{-Au}$ được đo bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) Regulus 8100 hãng Hitachi tại Viện Vật lý – Viện hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam và mẫu WO_3 được đo trên kính hiển vi điện tử quét SEM Hitachi S-4800 tại Viện Khoa học vật liệu. Thiết bị này có độ phóng đại cao nhất có thể đạt đến 200.000 lần, độ phân giải có thể đạt được 2nm ở hiệu điện thế 1kV. Sơ đồ nguyên lý của kính được minh họa như trên hình 2.3 (b) dưới đây.



Hình 2.3. (a) Kính hiển vi điện tử quét HITACHI S – 4800; (b) Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử quét trong đó: (1) Súng điện tử; (2) Kính tụ; (3) Cuộn lái tia; (4) Vật kính; (5) Điện tử thứ cấp; (6) Mẫu; (7) Máy quét xung điện tử; (8) Máy thu điện tử thứ cấp; và (9) Màn hiển thị

2.3.3. Quang phổ tán xạ Raman

Phổ tán xạ Raman là phương pháp đo dựa trên hiện tượng tán xạ không đàn hồi xảy ra do tương tác giữa photon ánh sáng với vật liệu làm cho tần số của các photon ánh sáng thay đổi, tần số của các photon ánh sáng này có thể giảm đi hoặc tăng lên bằng với năng lượng giữa hai mức dao động của nguyên tử hoặc mạng tinh thể. Dựa vào phổ tán xạ Raman thu được, sẽ cho ta biết những thông tin về các mode dao động của nguyên tử, phân tử hay mạng tinh thể và các chuyển động quay bên trong vật liệu. Các mode dao động và chuyển động quay này là đại lượng đặc trưng cho các nguyên tử, phân tử. Do đó, ta có thể dùng để phân biệt giữa nguyên tử này với nguyên tử khác, và khẳng định được sự khuyết tật trên bề mặt vật liệu.

Phổ Raman của các mẫu trong luận văn này được đo ở nhiệt độ phòng trên thiết bị Raman LabRAM HR Evolution, hãng HORIBA, sử dụng bước sóng laser kích 532nm đặt tại Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam. Phương

pháp quang phổ tán xạ Raman được sử dụng để nghiên cứu cơ chế dao động đặc trưng của phân tử, nhóm nguyên tử trong vật liệu, hoặc dao động tập thể của mạng tinh thể chất rắn.

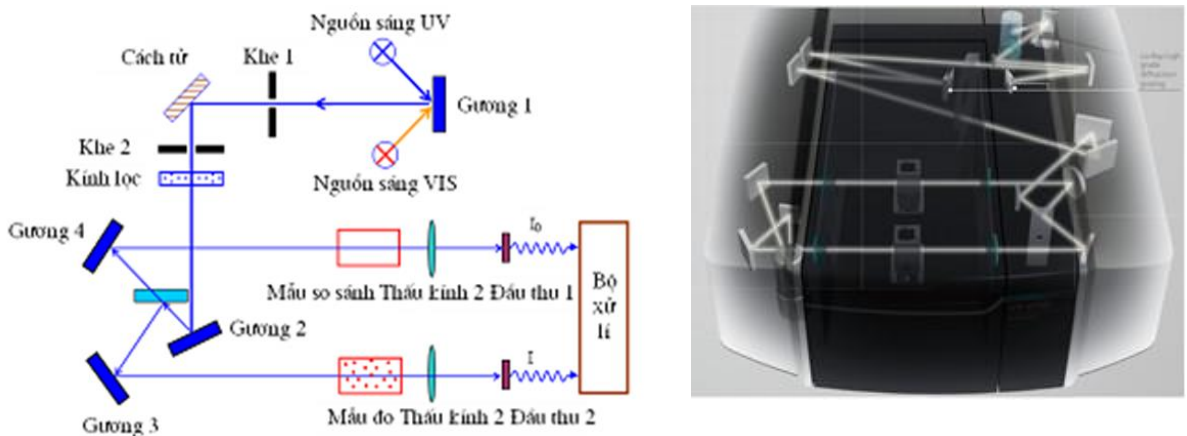
2.3.4. Phương pháp phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis)

2.3.4.1. Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis)

Phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến UV-Vis là một phương pháp hữu ích trong việc nghiên cứu tính chất quang của vật liệu, dựa trên khả năng hấp thụ một cách chọn lọc bước sóng của vật liệu để xác định tính chất của chúng. Phổ hấp thụ biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số hấp α của vật liệu vào bước sóng ánh sáng tới. Nguyên lý cơ bản của phép đo UV-Vis là chiếu một chùm ánh sáng đơn sắc có cường độ I_0 vào môi trường chứa vật liệu có bề dày l (cm), nồng độ vật liệu trong môi trường c (mol/l). Khi đó chùm tia này sẽ bị môi trường hấp thụ một phần và truyền qua một phần, bằng cách đo tín hiệu cường độ ánh sáng truyền qua I nhờ hệ thống detector và phân tích tín hiệu sẽ cho ra dạng phổ là đường phụ thuộc của hệ số hấp thụ vào bước sóng tới I_0 . Cường độ I của chùm tia truyền qua môi trường tuân theo định luật Lambert-Beer:

$$A = \epsilon l C \quad (2.2)$$

Trong đó A là độ hấp thụ quang của vật liệu hay còn gọi là mật độ quang được tính bằng $\ln(I_0/I)$, l là độ dày truyền quang (cm), C là nồng độ của mẫu (mol/l), ϵ là hằng số tỉ lệ hay độ hấp thụ quang riêng của từng mẫu được tính theo $l/mol.cm$, đại lượng I/I_0 gọi là độ truyền qua T . Hình 2.4 là sơ đồ cấu tạo, nguyên lý hệ đo hấp thụ UV-VIS-NIR sử dụng 2 chùm tia.



Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lý hệ đo hấp thụ 2 chùm tia UV-2600 (Shimadzu)

Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến UV-VIS rất thuận lợi và phổ biến để phân tích tính chất hấp thụ, truyền qua hoặc tán xạ của vật rắn từ đó, nó cho biết rất nhiều thông tin về vật liệu như: độ rộng vùng cấm, dự đoán bước sóng huỳnh

quang của vật liệu nếu vật liệu phát quang, hiệu ứng kích thước lượng tử, ước tính kích thước của vật liệu.

Trong luận văn này, phổ UV-Vis được ghi lại trên thiết bị UV-2600 (Shimadzu) được sử dụng để khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu chế tạo bằng cách phân tích định lượng nồng độ của Rhodamine B trong dung dịch sau khi được xử lý quang xúc tác thông qua việc xác định mật độ quang từ phổ hấp thụ để đánh giá hiệu suất quang xúc tác của vật liệu.

2.3.4.2. Phổ phản xạ khuếch tán (DRS)

Từ thiết bị đo UV-VIS-NIR UV-2600 bằng cách kết hợp thêm quả cầu tích phân ISR-2600 Plus với góc tới $0^\circ/8^\circ$, bên trong có phủ một lớp vật liệu phản xạ cao bari sunfat (BaSO_4) ta có thể thực hiện phép đo phản xạ khuếch tán trong vùng tử ngoại khả kiến (UV-Vis-DRS). Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS) cho biết thông tin về sự phụ thuộc của độ phản xạ khuếch tán vào bước sóng từ đó cho phép tính năng lượng vùng cấm (band gap energy, E_g) – một trong những tính chất quan trọng nhất của vật liệu bán dẫn rắn. Độ rộng vùng cấm E_g của vật liệu có thể được xác định từ phổ phản xạ khuếch tán theo phương trình lý thuyết đề xuất của Kubelka và Munk cho phổ phản xạ khuếch tán từ phương trình Tauc Plot:

$$(F(R)hv)^m = A(hv-E_g) \quad (2.3)$$

Trong đó: E_g là độ rộng vùng cấm, h là hằng số Planck, ν là tần số của ánh sáng, A là hằng số, $F(R)$ là hàm Kubelka-Munk tính bằng tỉ số giữa hệ số hấp thụ (k) với hệ số tán xạ (s), $F(R)$ tỉ lệ thuận với α :

$F(R) = \alpha = \frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R}$ R là phần trăm tán xạ thu được từ phổ DRS. Giá trị của hệ số m phụ thuộc vào chất bán dẫn ($m = 2$ với chất bán dẫn vùng cấm xiên, $m = 1/2$ với chất bán dẫn vùng cấm thẳng). Phương pháp của Kubelka và Munk chính là vẽ đồ thị của $(F(R)hv)^{1/m}$ hay $(\alpha hv)^{1/m}$ theo năng lượng của photon (hv). Trên đường cong sẽ có một phần là tuyến tính, bằng cách ngoại suy phần tuyến tính này sẽ cho ta giá trị của độ rộng vùng cấm (E_g) của vật liệu.

Trong luận văn này, các phép đo hấp thụ UV-Vis và phản xạ khuếch tán được đo trên máy UV-2600, đi kèm với quả cầu tích phân được sử dụng là ISR-2600 Plus của hãng Shimadzu đặt tại Viện Vật lý.

2.3.5. Phép đo huỳnh quang và kích thích huỳnh quang

Phổ phát quang (hay phổ huỳnh quang - PL): Sự phụ thuộc của cường độ phát quang vào năng lượng hay bước sóng của photon phát ra gọi là phổ phát quang $I = I(h\nu)$. Nghiên cứu cấu trúc phổ cho ta biết cơ chế phát quang trong mẫu. Trong khi

đó, phổ kích thích huỳnh quang (PLE) là sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang ở một bước sóng nào đó vào năng lượng hay bước sóng của ánh sáng kích thích. Nói chung phổ kích thích và phổ hấp thụ ứng với một cơ chế (một tâm) là gần như nhau vì trong phổ kích thích huỳnh quang, quá trình hấp thụ được quan sát một cách gián tiếp thông qua ánh sáng huỳnh quang do vật phát ra nhờ quá trình hấp thụ trên. Nghiên cứu phổ kích thích huỳnh quang có thể cho ta những hiểu biết về cơ chế phát huỳnh quang. Phổ PL và PLE của các mẫu được khảo sát trên phổ kế huỳnh quang FL3-22, Jobin Yvon-Spex.

2.3.6. Phương pháp đo diện tích bề mặt BET

Diện tích bề mặt là tham số quan trọng để tối ưu hóa việc sử dụng vật liệu xốp hoặc không xốp trong nhiều ứng dụng. Như đã biết diện tích bề mặt riêng của một vật liệu sẽ tăng lên khi bên trong vật liệu có các lỗ rỗng hoặc khi ta giảm kích thước vật liệu xuống. Hiện nay, diện tích bề mặt riêng của các chất hấp phụ rắn có thể được xác định bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ theo lý thuyết Brunauer-Emmett-Teller (BET) dựa trên ba giả thiết là:

- + Năng lượng bề mặt là đồng đều.
- + Không có sự tương tác giữa các phân tử chất hấp phụ.
- + Năng lượng lớp hấp phụ thứ hai bằng với năng lượng ngưng tụ.

Lý thuyết BET áp dụng cho các hệ thống hấp phụ đa lớp thường sử dụng các loại khí thăm dò không phản ứng hóa học với bề mặt vật liệu làm chất hấp phụ để định lượng diện tích bề mặt. Nitơ là chất hấp phụ dạng khí được sử dụng phổ biến để thăm dò bề mặt bằng phương pháp BET. Do đó, phương pháp phân tích BET tiêu chuẩn thường được tiến hành ở nhiệt độ sôi của N₂ (77 K). Nguyên tắc phép đo là số phân tử khí bị hấp phụ được biểu diễn thông qua thể tích V. Nó phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất P, vật liệu sử dụng. Khi áp suất đạt đến áp suất hơi bão hòa P₀, ta tiến hành đo thể tích khí hấp phụ ở các áp suất tương đối giảm dần (P/P₀) khi đó thu được đường đẳng nhiệt khử hấp phụ. Đường này thể hiện mối quan hệ giữa P-V tại một nhiệt độ nhất định. Diện tích bề mặt riêng được xác định thông qua lý thuyết BET phụ thuộc vào phân tử chất hấp phụ được sử dụng và tiết diện hấp phụ của nó. Tiết diện hấp phụ phụ thuộc vào tương tác giữa vật liệu và chất hấp phụ vào nhiệt độ hấp phụ, đối với phân tử khí N₂ tiết diện hấp phụ $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng diện tích mặt cắt ngang của các phân tử chất hấp phụ trên bề mặt theo phương trình BET (phương trình 2.4).

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{C-1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{CV_m} \quad (2.4)$$

Trong đó: V là thể tích chất bị hấp phụ tương ứng với 1g chất rắn ở áp suất cân bằng P

V_m là thể tích chất hấp phụ cần thiết để tạo một lớp đơn phân tử trên bề mặt chất bị hấp phụ

P_0 là áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ

C là hằng số BET, $C = e^{(q_1 - q_2)/RT}$

q_1 là nhiệt lượng hấp phụ tại lớp đầu tiên

q_2 là nhiệt lượng ngưng tụ

$\theta = \frac{V}{V_m}$ là phần bề mặt bị hấp phụ.

$S_{BET} = (V_m/M) \cdot N \cdot A_m \cdot d$. Trong đó N là số Avogadro $N=6,023 \cdot 10^{23}$ phân tử/mol, A_m tiết diện ngang của 1 phân tử, M và d là khối lượng mol phân tử chất bị hấp phụ và khối lượng riêng. Nếu phân tử khí được sử dụng trong đo BET là N_2 (tại 77K) có tiết diện ngang $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$; V_m có đơn vị là cm^3/g , đơn vị của S_{BET} là m^2/g thì khi đó, diện tích bề mặt được tính bằng $S_{BET} = 4,35 \cdot V_m$. Phương pháp BET có thể xác định diện tích bề mặt riêng của hầu hết các chất rắn, với áp suất tương đối P/P_0 nằm trong khoảng 0,05-0,3 và $C > 1$. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng trong luận văn này được đo trên hệ đo Tristar 3030 Micromeritics.

2.4. Phương pháp đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Hoạt tính quang xúc tác của dây nano WO_3 được đánh giá bằng quá trình quang phân hủy Rhodamine B tại nhiệt độ phòng, sử dụng ánh sáng từ đèn halogen 300 W ở khoảng cách tới bề mặt dung dịch là 20 cm. 100 ml dung dịch Rhodamine B (RhB) nồng độ khảo sát ($C_0 - \text{mg/L}$) chứa mg xúc tác, khuấy ở nhiệt độ phòng trong tối trong 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp. Sau đó, hỗn hợp chất màu và xúc tác được chiếu sáng. Sau mỗi khoảng thời gian chiếu sáng, đo độ hấp thụ của dung dịch và hiệu suất phân hủy RhB được ngoại suy từ sự thay đổi cường độ của đỉnh 554 nm. Hiệu suất của quá trình phân hủy RhB được tính theo biểu thức sau:

$$H = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% = [(I_0 - I_t)/I_0] \times 100\% \quad (2.5)$$

Trong đó C_0 và C_t là nồng độ RhB trong dung dịch lúc đầu và tại thời điểm t của quá trình phản ứng quang xúc tác; I_0 và I_t là cường độ đỉnh 554 nm trong phổ hấp thụ của RhB lúc đầu và tại thời điểm t tương ứng.

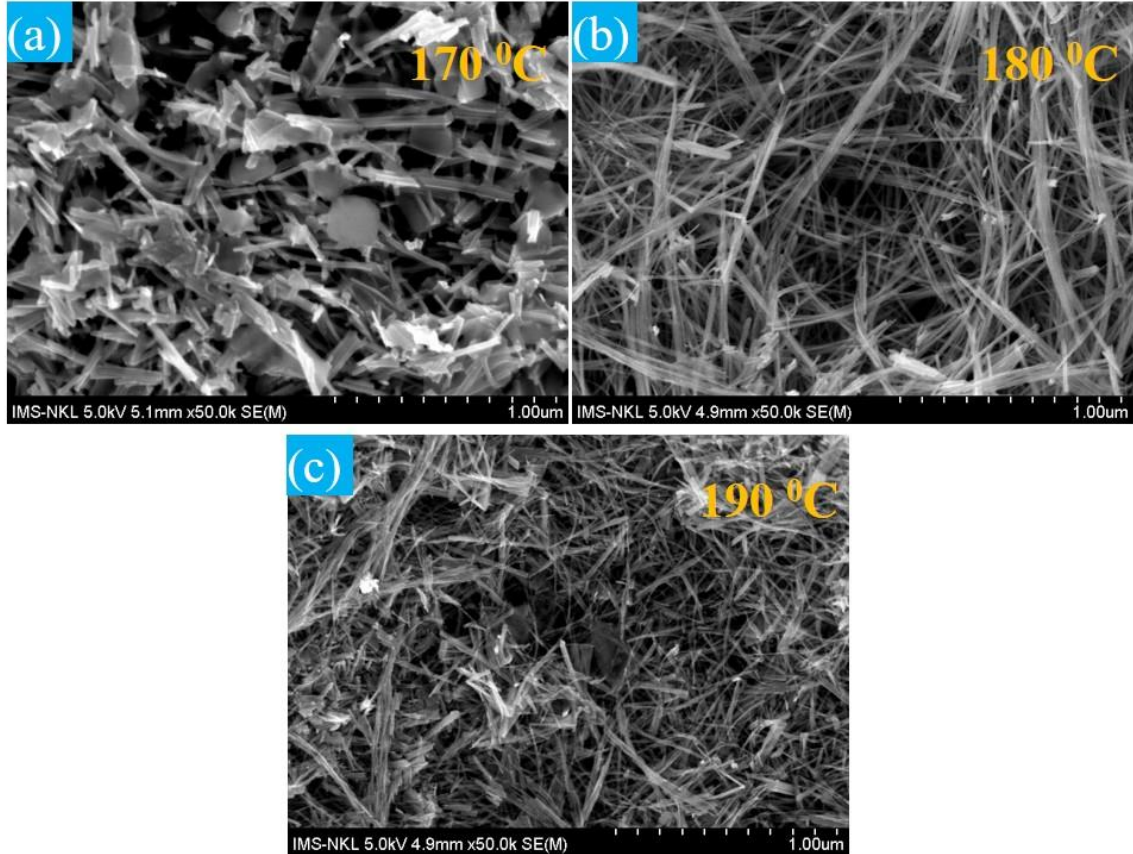
Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của vật liệu WO_3 được nghiên cứu:

- Khối lượng xúc tác (0.2; 0.4 và 1.0 g).
- Nồng độ RhB ban đầu (2; 4 và 10 mg/L).
- pH dung dịch RhB (2; 4 và 7).

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên hình thái cấu trúc vật liệu

3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt



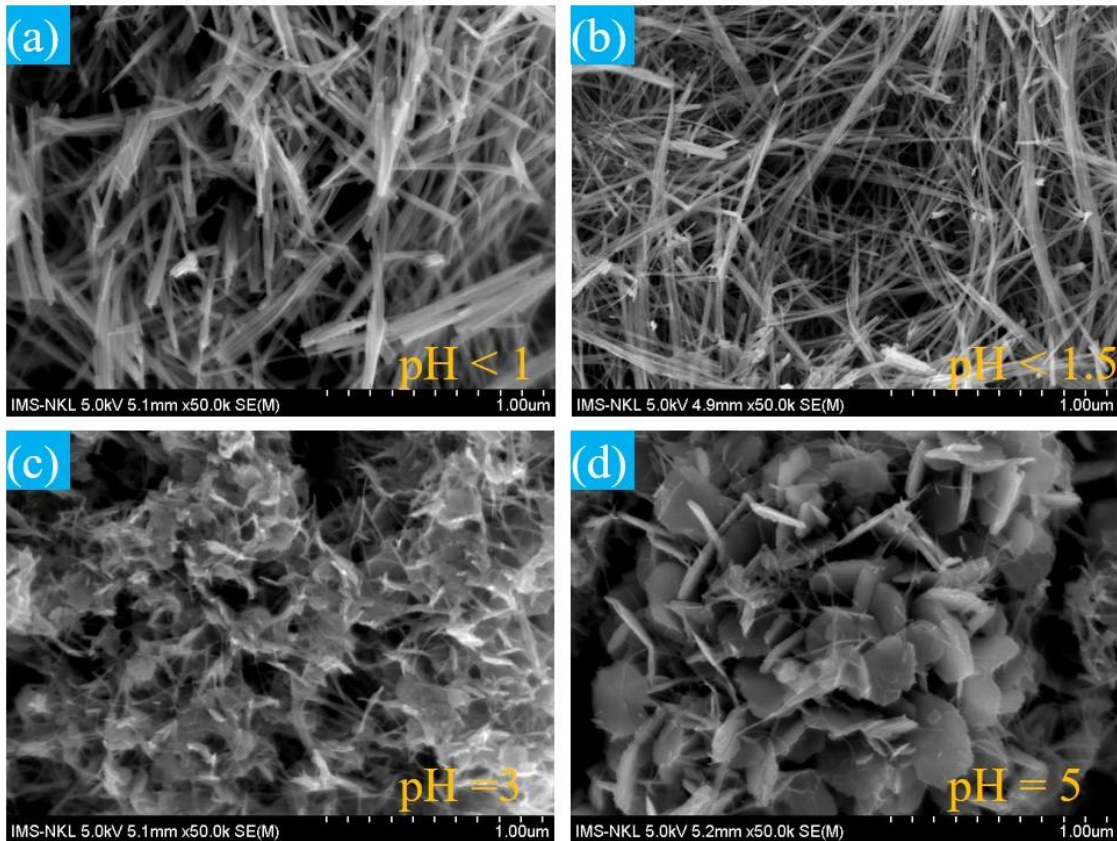
Hình 3.1. Ảnh FE-SEM chụp bề mặt 03 mẫu thủy nhiệt trong 24h ở: (a) 170°C; (b) 180°C; (c) 190°C.

Chúng tôi tiến hành chế tạo 03 mẫu với các điều kiện: nồng độ dung dịch Na_2WO_4 ; lượng K_2SO_4 và axit xitric thêm vào; pH 1.5 và thời gian thủy nhiệt 24h như nhau, chỉ khác nhiệt độ thủy nhiệt ở 170, 180 và 190°C.

Kết quả thu được như sau: mẫu thủy nhiệt ở 170°C gồm dạng tấm kích thước lớn xen lẫn với dạng thanh; mẫu thủy nhiệt ở 180°C cho sản phẩm có dạng dây nano, kích thước tương đối đồng đều đường kính 10-15 nm, chiều dài từ hàng trăm nm đến $>1 \mu\text{m}$; mẫu thủy nhiệt ở 190°C vẫn cho dạng sợi, tuy nhiên các sợi ngắn hơn, dài khoảng 300-400 nm có thể do nhiệt độ cao hơn làm gãy các sợi dài, và kích thước các sợi này cũng không đều (xem hình 3.1). Do vậy, với mục đích chế tạo mẫu dạng 1D chúng tôi lựa chọn nhiệt độ thủy nhiệt 180°C để nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số khác lên dạng sợi 1D thu được.

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch

Chúng tôi tiến hành chế tạo 04 mẫu với các điều kiện như nhau: nồng độ dung dịch Na_2WO_4 ; lượng K_2SO_4 và axit xitric thêm vào; 24h thủy nhiệt ở 180°C ; pH dung dịch khác nhau: < 1 ; 1.5; 3.0 và 5.0 (do sự hình thành cấu trúc nano WO_3 xảy ra trong môi trường axit nên chúng tôi khảo sát 4 giá trị $\text{pH} < 7$). Kết quả ảnh SEM của các mẫu được chỉ ra trong hình 3.2.



Hình 3.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch lên hình thái sản phẩm.

Chúng tôi nhận thấy rằng, khi pH quá thấp, ($\text{pH} < 1$), mẫu tồn tại cả dạng sợi và dạng thanh, đường kính không đều; trong khi ở pH cao hơn (pH 3 và 5) mẫu xuất hiện cả dạng tấm kích thước lớn, đường kính khoảng 200-300 nm bên cạnh dạng sợi đường kính nhỏ. Do vậy chúng tôi lựa chọn $\text{pH} = 1.5$ để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng khác.

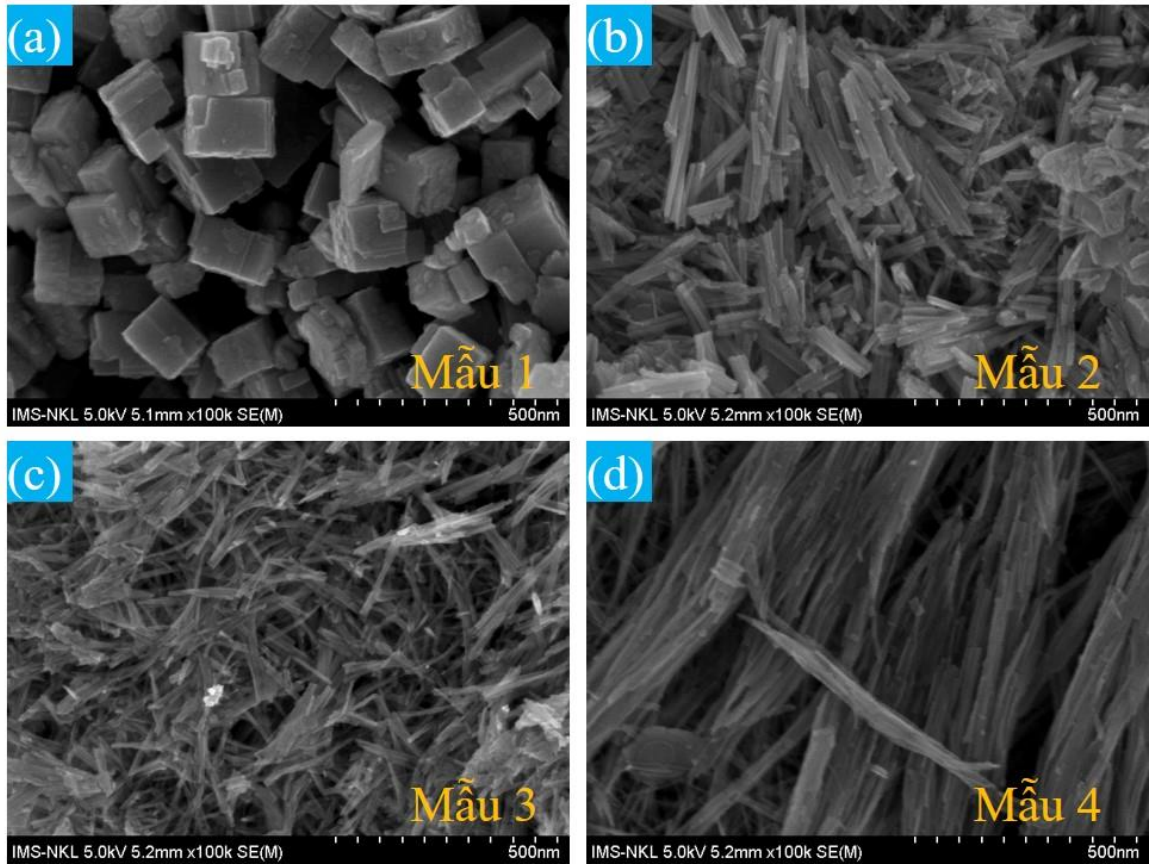
3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của phụ gia lên hình thái sản phẩm

Để làm rõ vai trò ảnh hưởng của các chất phụ gia, chúng tôi tiến hành chế tạo 04 mẫu với các điều kiện như nhau: nồng độ dung dịch Na_2WO_4 ; pH 1.5; 24h thủy nhiệt ở 180°C ; chỉ khác phụ gia như sau:

- Mẫu 1 không sử dụng K_2SO_4 ;
- Mẫu 2 không sử dụng axit xitric;

- Mẫu 3 sử dụng ít axit xitric hơn (0.9606 g);
- Mẫu 4 sử dụng nhiều axit xitric hơn (1.4409 g).

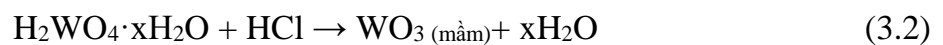
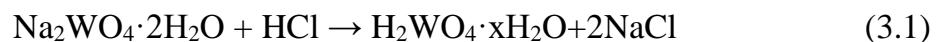
Kết quả thu được như trong hình 3.3:



Hình 3.3. Ảnh hưởng của phụ gia lên hình thái sản phẩm.

- Mẫu 1 khi không sử dụng K_2SO_4 , mẫu gồm các hạt hình khối hình chữ nhật đồng nhất, bề mặt tương đối nhẵn, cạnh từ 100-170 nm (hình 3.3 (a)).
- Mẫu 2 khi không sử dụng axit xitric, mẫu gồm các thanh không đồng đều về kích thước (hình 3.3 (b)).
- Mẫu 3 khi sử dụng ít axit xitric hơn (0.9606 g), mẫu gồm cả dạng thanh và dạng sợi, trong đó dạng thanh chiếm tỷ lệ nhiều hơn (hình 3.3 (c)).
- Mẫu 4 khi sử dụng nhiều axit xitric hơn (1.4409 g), mẫu gồm các sợi nhưng bị kết dính vào nhau (hình 3.3 (d)).

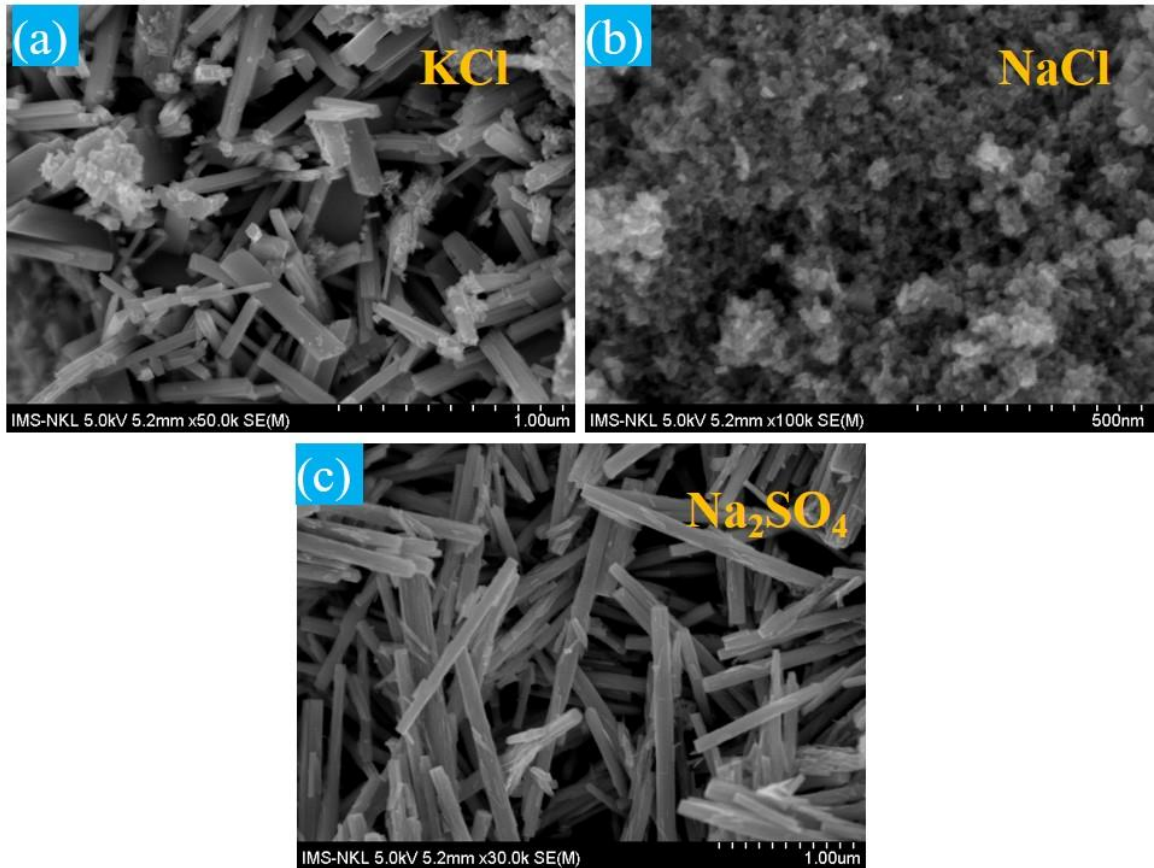
Cơ chế hình thành dây nano oxit vonfram được giải thích như phương trình dưới đây:



Ở nhiệt độ phòng, H_2WO_4 kết tủa dạng ngậm nước trong môi trường axit (phản ứng (3.1)). Sau khi xử lý thủy nhiệt ở nhiệt độ 180°C trong 24h, H_2WO_4 loại nước, tạo thành các mầm tinh thể WO_3 (phản ứng (3.2)). Như vậy, khi không sử dụng phụ gia là muối K_2SO_4 , mẫu thu được có dạng khối hình chữ nhật (hình 3.3(a)) trong khi chỉ sử dụng muối K_2SO_4 , mẫu gồm các thanh nano. Rõ ràng là muối K_2SO_4 đã tạo điều kiện để hình thành cấu trúc nano WO_3 một chiều. Theo tác giả X. Wang và cộng sự [67], khi trong dung dịch tiền chất có mặt các ion SO_4^{2-} và K^+ , chúng được hấp phụ ưu tiên lên bề mặt song song với trục c của tinh thể nano WO_3 . Sau đó, cản trở sự phát triển của các mặt phẳng tinh thể đó, trong khi mặt phẳng tinh thể vuông góc với trục c sẽ phát triển nhanh hơn, do đó dẫn đến sự phát triển ưu tiên dọc theo trục c của tinh thể, tạo điều kiện cho sự phát triển cấu trúc nano 1D. Chúng ta biết rằng axit hữu cơ đóng một vai trò quan trọng trong việc xác định hình thái của sản phẩm tổng hợp trong điều kiện thủy nhiệt. Axit xitric ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$; $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$) trong công thức phân tử có ba nhóm cacboxyl ($-\text{COOH}$) và một nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$), chúng hình thành phức chất với ion W^{6+} dạng liên kết $-\text{O-W-O}-$ trong dung dịch nước do đó, ổn định các mầm tinh thể WO_3 để các mầm này có thể phát triển trong quá trình kết tinh thủy nhiệt. Trong giai đoạn đầu của quá trình thủy nhiệt, các mầm oxit vonfram hydrat đã được hình thành. Sau đó trong quá trình tăng trưởng tinh thể, tốc độ tạo mầm bị thay đổi bởi sự có mặt của phức axit cacboxylic. Các nhóm chức $-\text{COOH}$ của axit xitric có thể liên kết chọn lọc lên các mặt tinh thể cụ thể của mầm tinh thể WO_3 mới hình thành và ức chế sự phát triển trên các mặt này. Kết quả là hiệu ứng hấp phụ chọn lọc thúc đẩy sự phát triển dị hướng và dẫn đến sự hình thành hình thái 1D với các mặt phẳng và hướng tinh thể ưu tiên cụ thể như hướng (002) [67]. Ngoài ra, liên kết hydro trong dung dịch có thể tạo ra sự tự lắp ráp và lực van der Waals thuận lợi cho việc tăng cường tính ổn định của các cấu trúc đã hình thành. Qua đó, các mầm tinh thể h-WO_3 có K_2SO_4 và axit xitric xung quanh có xu hướng tích tụ lại với nhau hơn hình thành nên cấu trúc nano 1D [68]. Như vậy, với vai trò hiệp đồng của các ion K^+ , SO_4^{2-} và axit xitric mà chúng tôi đã thu được oxit vonfram ở dạng dây nano đường kính nhỏ (10-15 nm), chiều dài từ hàng trăm nm đến hơn 1 μm . Tuy nhiên, nếu lượng axit xitric ít, mẫu bao gồm cả dạng thanh và dạng sợi, trong đó dạng thanh chiếm tỷ lệ nhiều hơn. Nhưng nếu nhiều axit xitric hơn thì có hiện tượng các sợi nano kết dính vào nhau. Trong trường hợp của chúng tôi, lượng cân 4.1231 g muối $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 8.75 g K_2SO_4 và 1.2 g axit xitric là tối ưu để thu được dạng dây nano đường kính nhỏ (10-15 nm), chiều dài từ hàng trăm nm đến hơn 1 μm .

3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của loại muối

Chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của các muối tương tự K_2SO_4 như KCl, NaCl, Na_2SO_4 với số mol như nhau, các điều kiện khác: 4.1231 g muối $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$; 1.2 g axit xitric; pH 1.5; 24h thủy nhiệt ở $180^\circ C$ như nhau. Kết quả được trình bày trong hình 3.4.



Hình 3.4. Ảnh hưởng của loại muối lên hình thái sản phẩm.

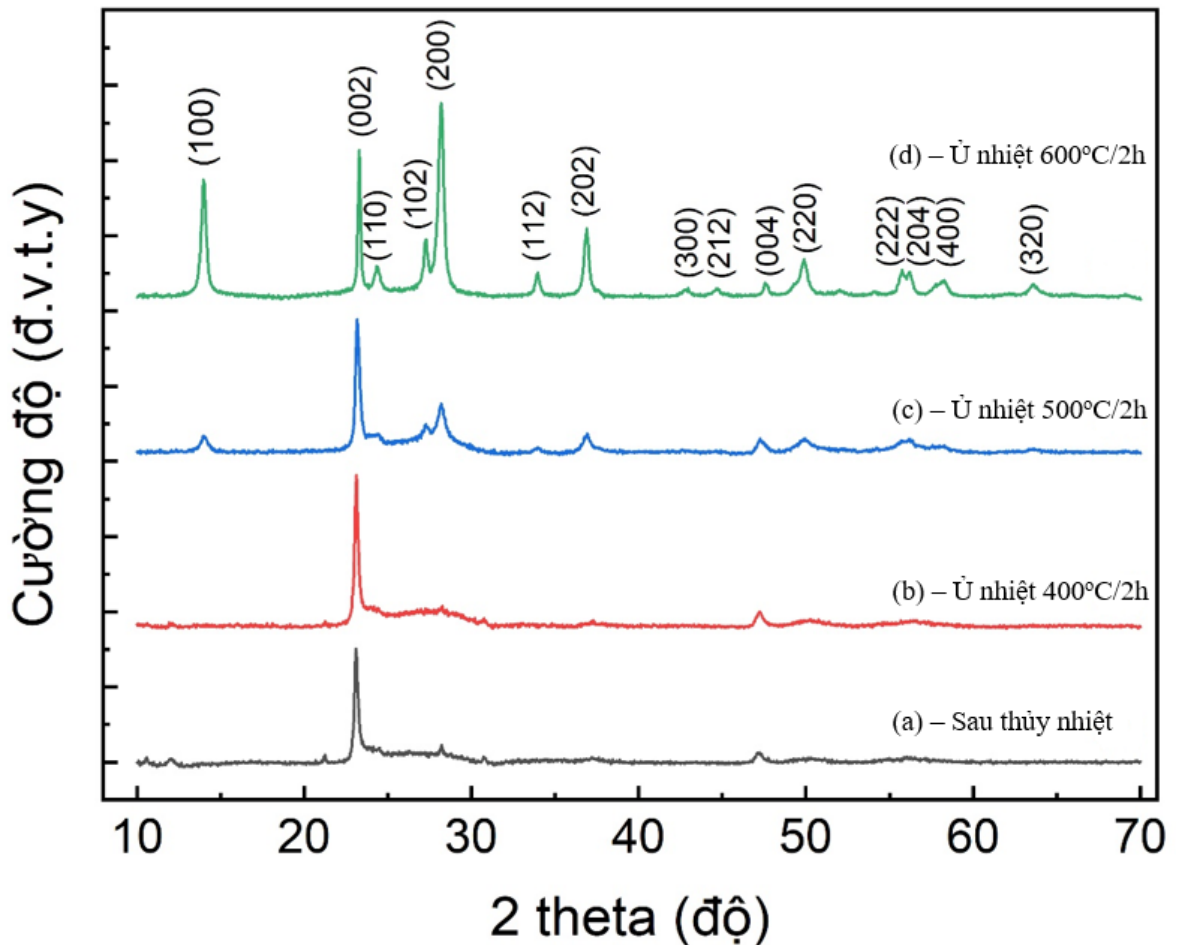
Kết quả là với KCl mẫu thu được có dạng thanh lớn và ngắn, không đều lẫn các hạt nano trên bề mặt, trong khi với NaCl, mẫu chỉ gồm các hạt nano đường kính từ 10-20 nm; với Na_2SO_4 mẫu gồm các thanh đường kính khoảng 100 nm, chiều dài lên đến 1 μm . Như vậy, một lần nữa có thể khẳng định vai trò hiệp đồng của các ion K^+ , SO_4^{2-} và axit xitric lên quá trình hình thành dạng dây nano đường kính nhỏ (10-15 nm), chiều dài từ hàng trăm nm đến hơn 1 μm trong tổng hợp WO_3 bằng phương pháp thủy nhiệt.

Chúng tôi sử dụng mẫu dây nano chế tạo với các điều kiện 4.1231 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 8.75 g K_2SO_4 , 1.2 g axit xitric, pH 1.5; thủy nhiệt ở $180^\circ C$ trong 24h để khảo sát các đặc trưng của vật liệu.

3.2. Khảo sát các đặc trưng của mẫu dây nano

3.2.1. Xác định cấu trúc tinh thể và kích thước hạt của vật liệu

Chúng tôi tiến hành đo nhiễu xạ tia X mẫu dây nano chế tạo được. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (hình 3.5 (a)) xuất hiện các đỉnh ở góc 2θ bằng 23.1° , 47.2° tương ứng với các mặt phẳng (002), (004) của mẫu WO_3 cho thấy mẫu mới chế tạo hay sau thủy nhiệt đã kết tinh ở pha hexagonal – lục giác (phù hợp thẻ chuẩn JCPDS số 01-085-2459), phát triển ưu tiên theo hướng (002). Tuy nhiên để mẫu kết tinh tốt hơn, chúng tôi tiến hành ủ các mẫu 2h tại các nhiệt độ 400, 500, 600 $^\circ\text{C}$ và khảo sát cấu trúc tinh thể. Kết quả như sau:



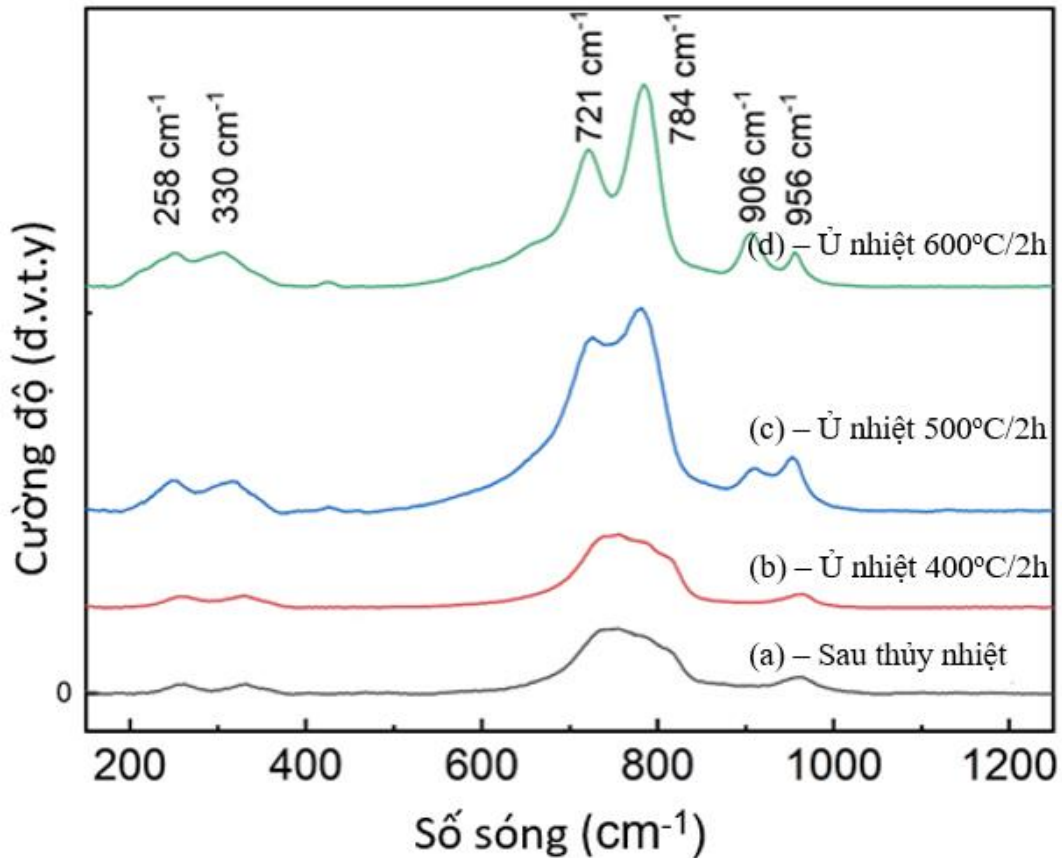
Hình 3.5. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu dây nano: Sau thủy nhiệt ở 180°C trong 24h (a), Sau khi ủ 2h tại nhiệt độ 400°C (b), 500°C (c) và 600°C (d).

Sau khi ủ 2h tại các nhiệt độ 400, 500, 600°C , các đỉnh khác của pha hexagonal (002), (200), (202), (004) đã xuất hiện rõ nét hơn, qua đó cho thấy độ kết tinh của mẫu tăng lên rõ rệt thể hiện ở tín hiệu nhiễu xạ sắc nét và mạnh hơn. Tuy nhiên chúng tôi không quan sát thấy sự chuyển pha sau khi ủ nhiệt.

Các tham số mạng tinh thể của các mẫu nano WO_3 cũng được tính toán theo công thức 3.4.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.4)$$

Các kết quả tính toán hằng số mạng đối với mặt (002) của mẫu WO_3 ủ ở 500°C :
 $a = 7,324 \text{ \AA}$; $c = 7,663 \text{ \AA}$.

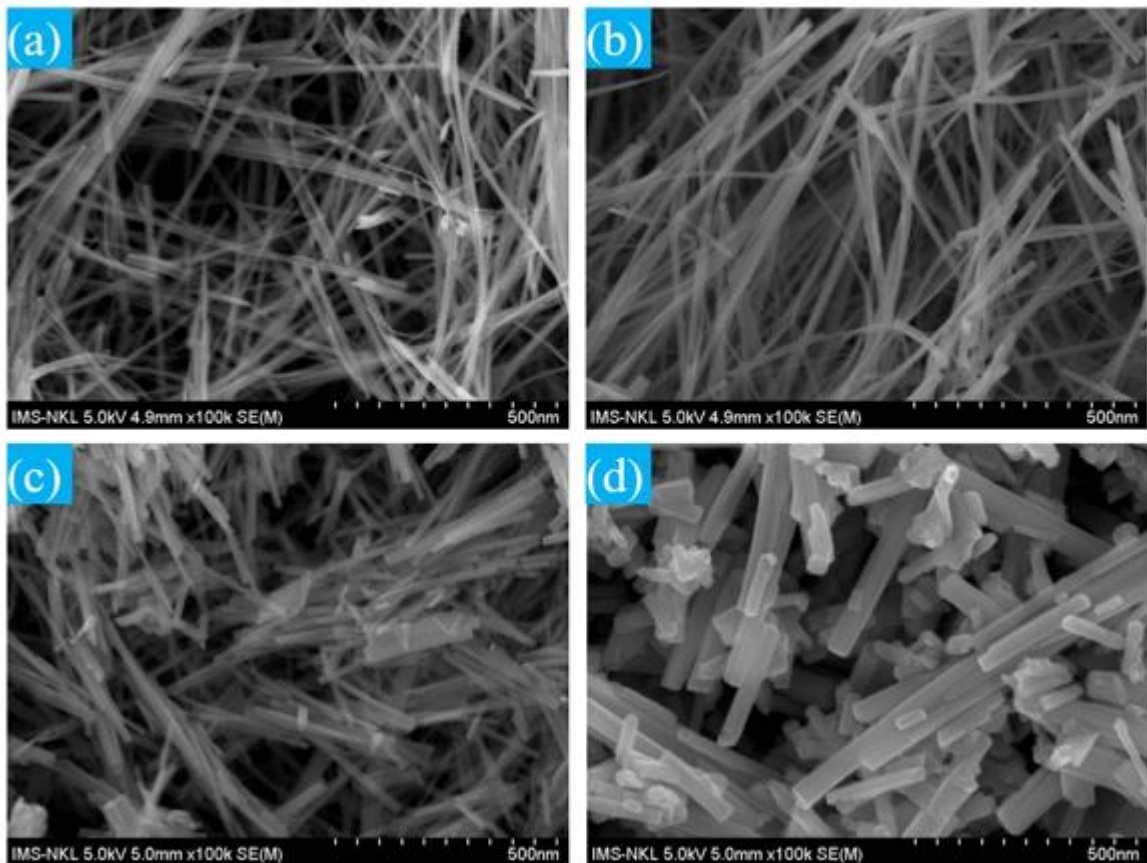


Hình 3.6. Phổ Raman của các mẫu dây nano: Sau thủy nhiệt ở 180°C trong 24h; Sau khi ủ 2h tại nhiệt độ 400°C (b), 500°C (c) và 600°C (d).

Hình 3.6 trình bày phổ Raman của mẫu dây nano mới chế tạo và mẫu sau ủ nhiệt. Các mẫu thể hiện các đỉnh dao động tương tự nhau gồm: đỉnh ở vùng 258 và 330 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn cong của liên kết O-W-O ($\delta_{(W-O-W)}$). Các đỉnh cực đại do sự chồng chập của các đỉnh 721 và 784 cm^{-1} thể hiện cho các dao động kéo của liên kết O-W-O ($\nu_{(O-W-O)}$). Các đỉnh thuộc vùng 906- 956 cm^{-1} quy cho liên kết -W=O của tinh thể WO_3 lục giác gây ra [68]. Ở mẫu ủ nhiệt, các đỉnh ở 258, 330, 721, 784, 906 và 956 cm^{-1} phân biệt rõ ràng hơn. Các đỉnh phổ Raman trở nên sắc nét và cường độ cao hơn đáng kể ở mẫu sau thủy nhiệt cho thấy ảnh hưởng rõ ràng của nhiệt độ ủ đến độ kết tinh của mẫu. Các kết quả này khẳng định thêm một lần nữa các mẫu khảo sát của chúng tôi đã tổng hợp thành công.

3.2.2. Kết quả phân tích hình thái học

Chúng tôi tiến hành phân tích hình thái học của các mẫu bằng kính hiển vi điện tử quét (hình 3.7). Kết quả cho thấy mẫu thu được sau thủy nhiệt có dạng dây nano, đường kính 10-15 nm, chiều dài lên đến hơn 1 μm . Sau khi ủ 2h ở 400°C, mẫu vẫn duy trì hình thái dây nano, đường kính lớn lên không đáng kể. Tuy nhiên khi nhiệt độ ủ tăng lên 500°C, đã có hiện tượng các dây bị gãy thành thanh ngắn và lớn hơn (hình 3.7 (c)). Và khi nhiệt độ ủ tăng đến 600°C, các dây nano đã chuyển thành các thanh ngắn, chiều rộng 30-50 nm, chiều dài 50-500 nm.

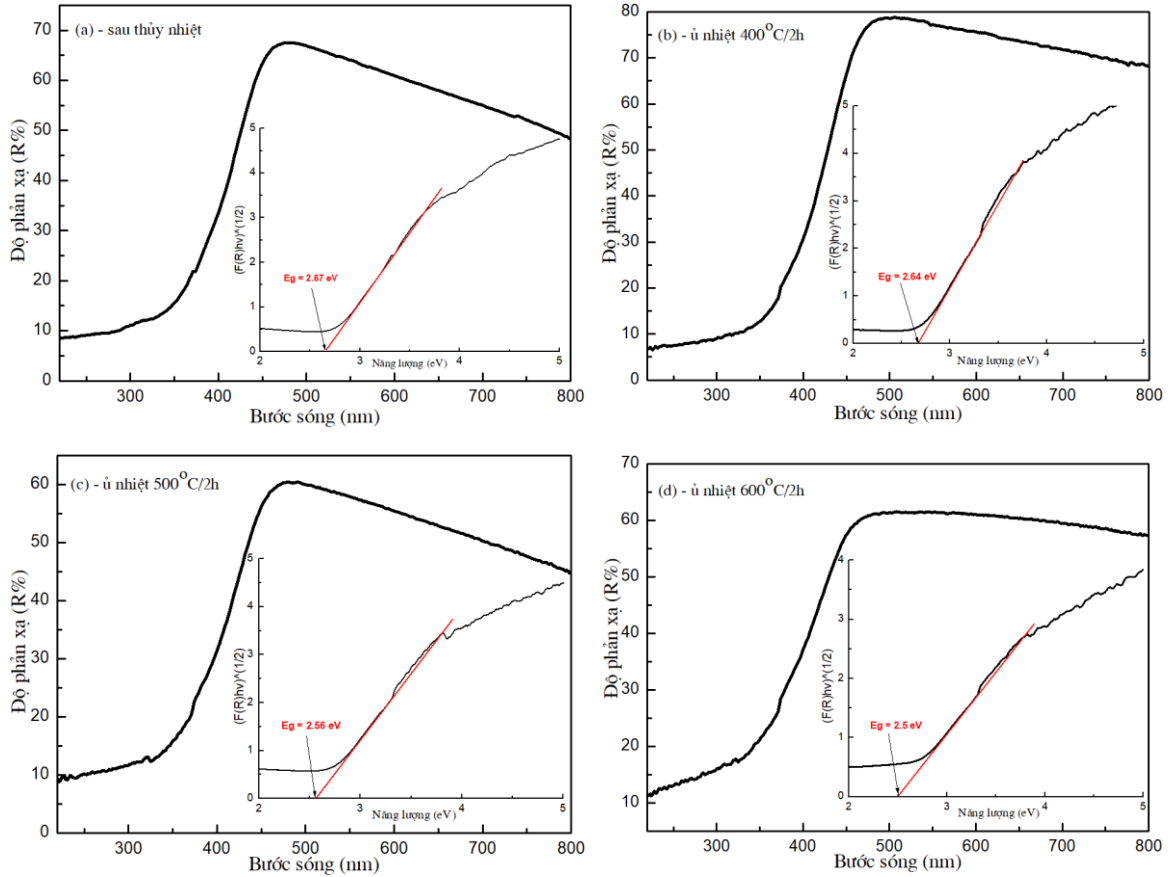


Hình 3.7. Ảnh SEM của mẫu WO_3 : Sau thủy nhiệt (a); Sau khi ủ 2h tại nhiệt độ 400°C (b); 500°C (c) và 600°C (d).

3.2.3. Kết quả nghiên cứu tính chất quang

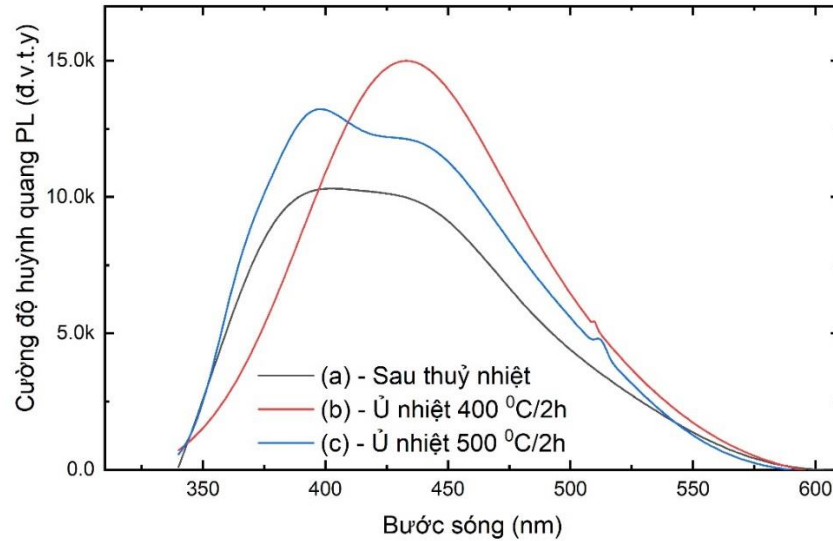
Hình 3.8 trình bày phổ hấp thụ của các mẫu. Các Mẫu sau thủy nhiệt thể hiện bờ hấp thụ trong vùng 306 nm được đặc trưng bởi sự chuyển dời giữa các quỹ đạo 5d(W) và quỹ đạo 2P(O). Quan sát phổ hấp thụ của các mẫu chúng ta thấy bờ hấp thụ của các mẫu mở rộng dần về phía bước sóng dài theo thứ tự nhiệt độ ủ tăng dần, điều đó có nghĩa quá trình ủ đã làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng của mẫu. Độ rộng vùng cấm của các mẫu được xác định bằng Hàm Kubelka – Munk như trình bày trong phần 2.3.4.2 với $m = 2$ cho vật liệu WO_3 có vùng cấm xiên. Giá trị năng lượng vùng

cấm, E_g cho các vật liệu WO_3 được xác định từ đường $(F(R)h\nu)^{1/2}$ theo $h\nu$. Từ phép ngoại suy vùng tuyến tính của đồ thị Tauc như trong các hình nhỏ trong hình 3.8, năng lượng vùng cấm xác định có giá trị tương ứng lần lượt là 2.67, 2.64, 2.56 và 2.50 eV đối với mẫu WO_3 sau ủ nhiệt, ủ 2h tại 400, 500 và 600°C.



Hình 3.8. Phổ hấp thụ của oxit vonfram thu được sau thủy nhiệt (a) và sau khi ủ 2h tại nhiệt độ 400°C (b), 500°C (c), 600°C (d).

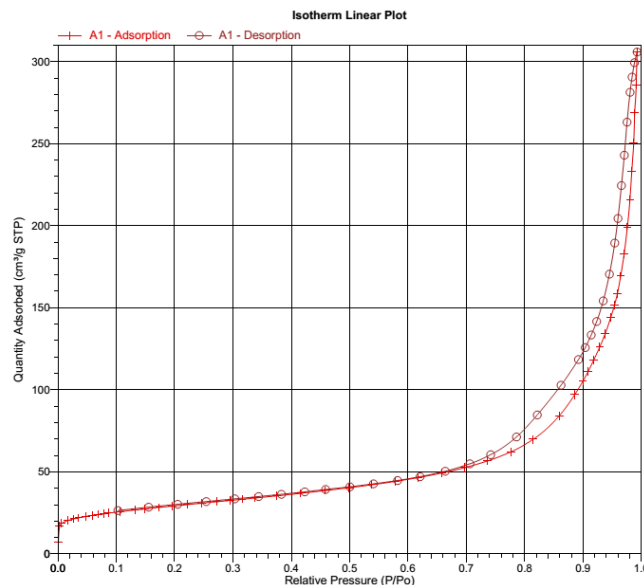
Phổ huỳnh quang (PL) là một kỹ thuật dễ dàng và hiệu quả, giúp hiểu rõ hơn quá trình phân tách điện tử - lỗ trống quang sinh. Phổ PL của các mẫu được đo tại nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích 320 nm được trình bày trong hình 3.9. Phổ PL của các mẫu WO_3 hiển thị một vùng phát xạ trong khoảng 350-550 nm. Vị trí đỉnh cực đại dịch chuyển về vùng năng lượng thấp khi nhiệt độ ủ tăng lên 400°C. Trong khi ở nhiệt độ ủ 500°C, vùng phát xạ huỳnh quang của mẫu tách thành 2 đỉnh rõ ràng với các vị trí đỉnh là 397 và 434 nm. Điều này khẳng định rằng ở nhiệt độ 400°C, vị trí đỉnh 434 nm thể hiện tính vượt trội hơn vị trí đỉnh 397 nm, khi tăng lên 500°C, độ kết tinh của các tinh thể WO_3 hoàn hảo hơn nên thể hiện rõ 2 mức chuyển dời quang học trong vùng ánh sáng nhìn thấy từ 350 đến 550 nm.



Hình 3.9. Phổ huỳnh quang của oxit vonfram thu được sau thủy nhiệt (a) và sau khi ủ 2h tại nhiệt độ 400°C (b); 500°C (c) và 600°C (d).

3.2.4. Kết quả đo diện tích bề mặt BET

Mẫu dây nano sau thủy nhiệt được đo diện tích bề mặt bằng phương pháp BET trên hệ đo Tristar 3030 Micromeritics. Kết quả được trình bày trên hình 3.10. Đồ thị này mô tả sự phụ thuộc của thể tích riêng N_2 bị hấp phụ theo áp suất tương đối P/P_0 với P_0 là áp suất khí bão hòa. Từ đường cong hấp phụ - giải hấp phụ, tính được diện tích bề mặt BET mẫu dây nano thu được sau thủy nhiệt là $101,92 \text{ m}^2/\text{g}$, diện tích bề mặt này là rất lớn thông thường chỉ vài chục m^2/g . Như đã biết trong chương 1 vật liệu có diện tích bề mặt càng lớn thì hiệu suất quang xúc tác càng cao qua đó, từ kết quả đo diện tích bề mặt có thể dự đoán được mẫu dây nano sau thủy nhiệt có hiệu quả xúc tác quang rất cao.



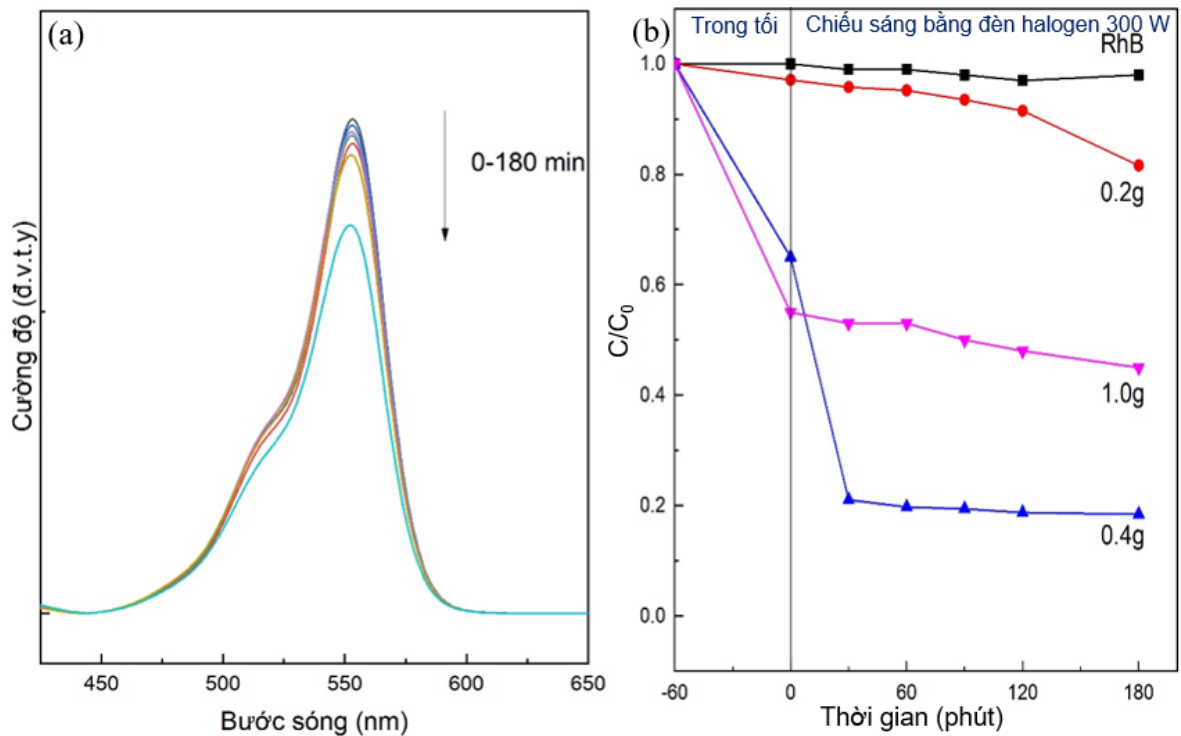
Hình 3.10. Đường cong hấp phụ-giải hấp N_2 của mẫu dây nano WO_3 sau thủy nhiệt.

3.3. Kết quả nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của mẫu dây nano WO_3

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng xúc tác

Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng xúc tác WO_3 đến hiệu quả phân hủy RhB được thực hiện ở điều kiện như sau: khối lượng xúc tác thay đổi 0.2 – 0.4 – 1.0 g; RhB 4 mg/L ở pH dung dịch là 7. Kết quả được trình bày trên hình 3.11. Rõ ràng là khi không có chất xúc tác, RhB phân hủy dưới ánh sáng rất chậm, còn khi có xúc tác, cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng của RhB giảm dần khi tăng thời gian chiếu sáng, điều này cho thấy vật liệu dây nano đã đóng vai trò chất quang xúc tác hoạt động vùng ánh sáng nhìn thấy. Sau 180 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy RhB của 0.2 g xúc tác là 18.4%; 0.4 g xúc tác là 81.6% và 1.0 g xúc tác là 55.0%.

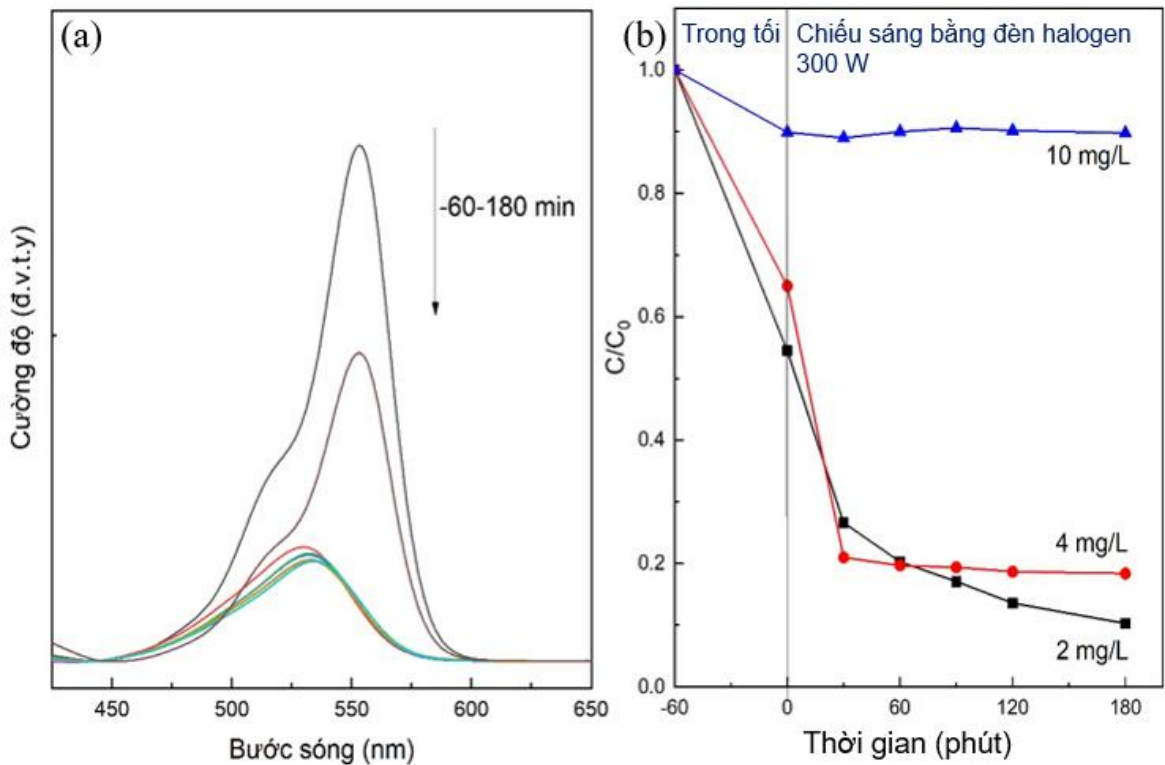
Như vậy rõ ràng là hiệu suất phân hủy RhB của xúc tác WO_3 phụ thuộc vào khối lượng xúc tác. Khối lượng xúc tác tăng làm tăng diện tích bề mặt hay lượng các tâm hoạt động bề mặt tăng, dẫn đến hiệu quả xử lý chất màu tăng. Tuy nhiên khi lượng xúc tác quá nhiều sẽ gây đục dung dịch, cản trở ánh sáng đi qua dung dịch, làm giảm hiệu quả phân hủy RhB. Do vậy chúng tôi lựa chọn khối lượng xúc tác là 0.4 g để khảo sát các điều kiện khác.



Hình 3.11. (a) Phổ hấp thụ của dung dịch RhB theo thời gian chiếu sáng trong sự có mặt của 0.2 g xúc tác; (b) Hiệu suất phân hủy quang xúc tác của các khối lượng xúc tác khác nhau.

3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu

Xúc tác quang hóa dựa trên khả năng hấp phụ các chất màu lên bề mặt xúc tác. Nồng độ ban đầu của RhB ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ phản ứng vì nó làm thay đổi hiệu suất quang hóa. Nếu nồng độ ban đầu quá cao, khả năng quang xúc tác sẽ giảm vì bề mặt chất xúc tác trở nên bão hòa nhanh chóng. Vì vậy quá trình quang xúc tác tốt nhất khi sử dụng nồng độ tối ưu.



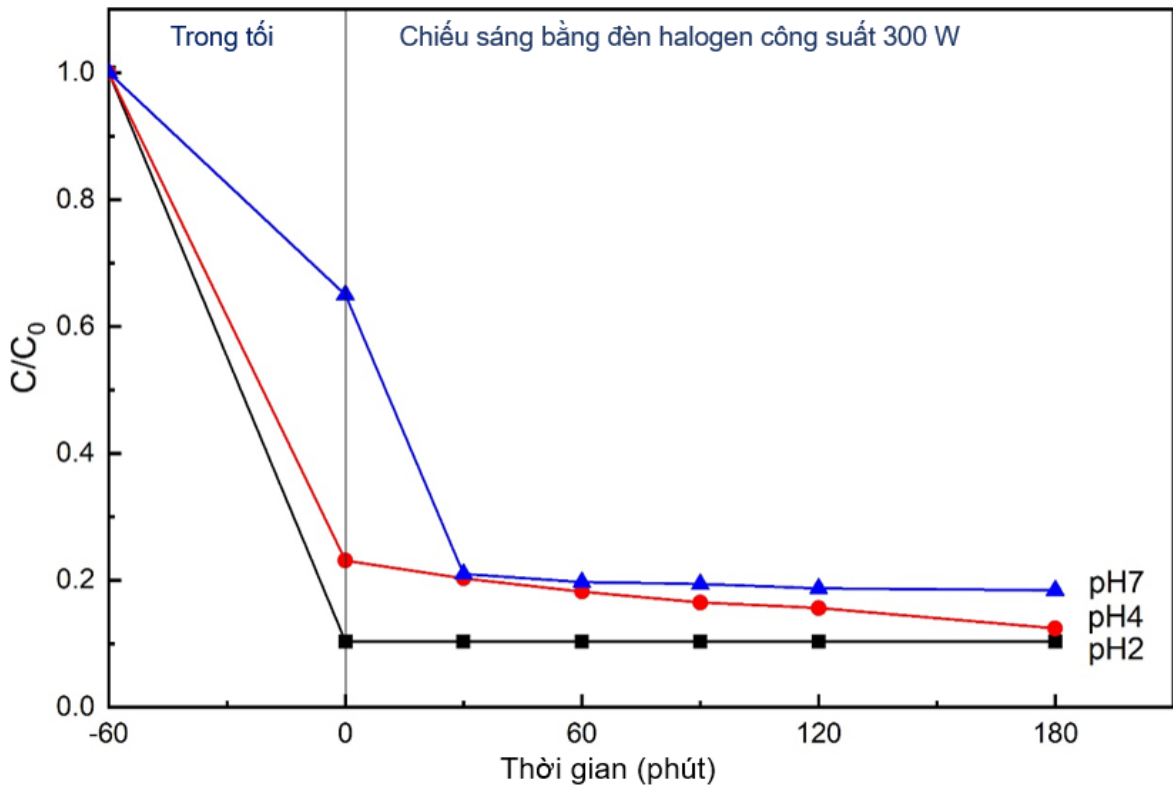
Hình 3.12. (a) Phổ hấp thụ của dung dịch RhB (4 mg/L) theo thời gian chiếu sáng; (b) Ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu đến quá trình phân hủy RhB của xúc tác dây nano WO_3 .

Chúng tôi khảo sát các nồng độ RhB 2 mg/L; 4 mg/L và 10 mg/L với lượng xúc tác cố định 0.4 g ở pH dung dịch là 7. Kết quả được trình bày trong hình 3.12. Khi nồng độ RhB thấp nhất (2 mg/L), RhB phân hủy gần như hoàn toàn sau 120 phút dưới ánh sáng nhìn thấy. Trong khi tăng lên đến 10 mg/L, hiệu suất phân hủy chỉ đạt 10.2%. Nồng độ RhB cao sẽ làm giảm sự xâm nhập của các photon ánh sáng vào dung dịch chất màu, phân tử chất màu che ánh sáng truyền vào dung dịch chất màu đến bề mặt xúc tác, dẫn đến giảm hiệu quả phân hủy. Đồng thời nồng độ chất màu cao làm tăng sự va chạm giữa các phân tử chất màu, giữa chất màu với các gốc hoạt tính sẽ giảm và kết quả là hiệu suất phân hủy sẽ giảm.

3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch chất màu

Chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch chất màu đến tương tác giữa các phân tử chất màu với bề mặt vật liệu. Ảnh hưởng của pH đến sự phân hủy RhB được nghiên cứu ở pH=2; 4 và 7, nồng độ RhB ban đầu 4 mg/L, khối lượng xúc tác 0.4 g. Kết quả được minh họa trong hình 3.13.

67



Hình 3.13. Ảnh hưởng của pH dung dịch chất màu đến quá trình phân hủy RhB của xúc tác dây nano WO_3 : (a) pH2; (b) pH4; (c) pH7.

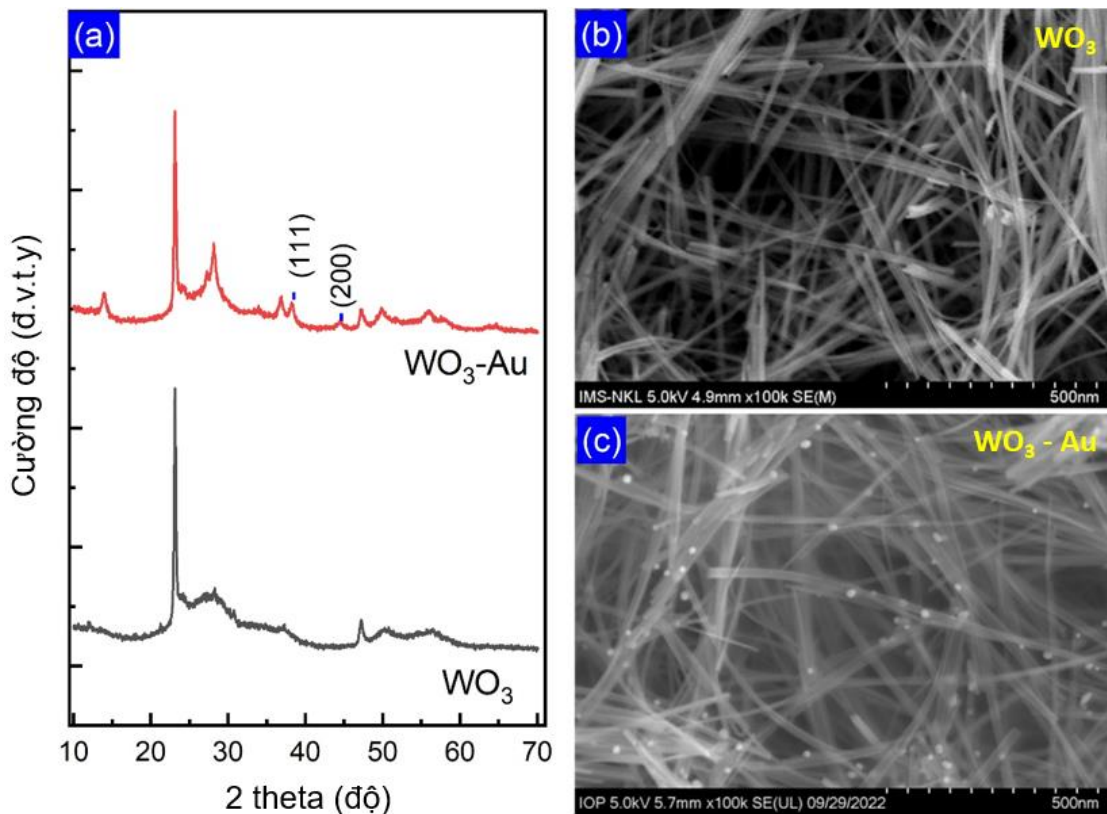
Kết quả thí nghiệm cho thấy ở pH2, dung dịch gần như mất màu ngay lập tức khi được chiếu sáng; ở pH4 hiệu suất phân hủy đạt ~88% sau 180 phút chiếu sáng; pH7 hiệu suất đạt 81.6%. Như vậy hiệu suất phân hủy RhB tăng khi pH giảm.

Theo W. Li và cộng sự [69], bề mặt WO_3 chủ yếu tích điện âm. RhB là chất màu axit với hằng số phân ly $pK_a = 3.7$ [70]. Ở $pH < 3.7$, RhB tồn tại ở dạng cation $RhBH^+$ nên xảy ra lực hút tĩnh điện giữa bề mặt xúc tác và cation $RhBH^+$ dẫn đến tăng cường hiệu quả phân hủy RhB. Ở $pH > 3.7$, RhB tồn tại ở dạng zwitterionic (RhB^+) có điện tích dương nhóm xanten và điện tích âm nhóm cacboxyl trên cùng một monome [70]. Tương tác giữa điện tích âm với điện tích dương trên monome RhB này hình thành các dime RhB, làm cho khả năng tiếp xúc giữa RhB và bề mặt WO_3 trở nên khó khăn hơn, làm giảm quá trình phân hủy RhB.

3.4. Kết quả nghiên cứu chế tạo và hoạt tính quang xúc tác của tổ hợp nano WO₃-Au

Cấu trúc (kim loại nano plasmonic)/(bán dẫn oxit kim loại) là vật liệu đầy hứa hẹn và thú vị cho việc ứng dụng trong lĩnh vực quang xúc tác, đặc biệt sử dụng quang phổ ánh sáng mặt trời. Trên thực tế, có rất nhiều công trình đã nghiên cứu về hoạt tính quang xúc tác của các cấu trúc này, và chúng cho thấy hiệu quả thậm chí còn cao hơn các bán dẫn oxit kim loại có cấu trúc nano. Các cấu trúc plasmonic với chất bán dẫn oxit kim loại với kích thước nano vẫn đang được chú ý đáng kể. Do hình thái của các hạt nano kim loại quý như Au và sự phân bố của chúng trên bề mặt của các dây nano WO₃ là rất quan trọng đối với các đặc tính của xúc tác, kỹ thuật quang khử được xem như giải pháp đơn giản và hiệu quả, cho phép các hạt nano Au phân tán một cách đồng nhất lên bề mặt các dây nano WO₃. Do đó chúng tôi đã sử dụng kỹ thuật quang khử để lắng đọng các nano Au lên bề mặt dây nano WO₃ đã chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt.

3.4.1. Kết quả chế tạo vật liệu tổ hợp nano WO₃-Au



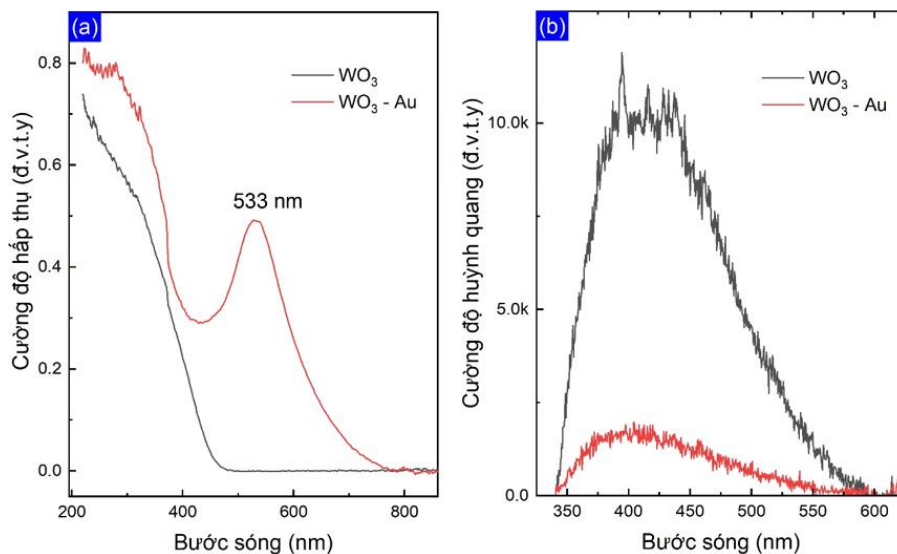
Hình 3.14. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (a) và ảnh SEM của các mẫu WO₃ (b) và tổ hợp nano WO₃-Au (c)

Hình 3.14 (a) trình bày giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu WO₃ và WO₃-Au. Mẫu tổ hợp nano có các đỉnh nhiễu xạ của WO₃ pha hexagonal (phù hợp thể chuẩn

JCPDS số 01-085-2459) và hai đỉnh nhiễu xạ bổ sung nằm ở góc $2\theta = 38,6^\circ$ và $44,6^\circ$ tương ứng với các mặt (111) và (200) của tinh thể Au lập phương tâm mặt (thể JCPDS số 4-784). Kết quả này chỉ ra rằng các hạt nano Au đã được lắng đọng thành công trên bề mặt của các dây nano WO_3 , có thể thấy rõ hơn trong ảnh FE-SEM. Như thể hiện trong hình 3.14 (c), các hạt nano Au hình cầu, bề mặt nhẵn hình thành ngẫu nhiên trên bề mặt của các dây nano WO_3 , hình thái cấu trúc của các dây nano vẫn được duy trì không bị đứt, gãy kết quả một lần nữa cho thấy hạt nano vàng đã được lắng đọng thành công nên trên bề mặt các dây nano như kết quả của nhiễu xạ tia X và quá trình lắng đọng nano Au không làm ảnh hưởng đến cấu trúc của các dây nano WO_3 . Các hạt nano Au bị hấp phụ trên bề mặt dây nano WO_3 do các điện tử quang sinh bởi WO_3 dưới ánh sáng UV đã phản ứng với các ion Au^{3+} trong dung dịch. Có thể quan sát thấy đường kính của các hạt Au nằm trong khoảng 10÷20 nm.

3.4.2. Kết quả khảo sát tính chất quang của liệu tổ hợp nano WO_3 -Au

Hình 3.15 (a) trình bày phổ hấp thụ UV-vis của các mẫu dây nano WO_3 , và tổ hợp nano WO_3 - Au. Cả hai dây nano WO_3 , và tổ hợp nano WO_3 - Au đều có mức hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại gần (từ 270 đến 460 nm). Nó được cho là do khả năng hấp thụ tia cực tím của WO_3 cao. Khác biệt, trong vùng ánh sáng nhìn thấy (460-800 nm), tổ hợp nano WO_3 -Au thể hiện sự tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy (với cực đại hấp thụ tại bước sóng 533 nm), trong khi mẫu WO_3 đơn chất không có đỉnh hấp thụ mạnh nào xuất hiện. Điều này, là do sự hấp thụ plasmon bề mặt của các hạt nano Au. Kết quả này khẳng định rằng với việc biến tính dây nano WO_3 với hạt nano Au, tổ hợp nano WO_3 -Au có thể hấp thụ đồng thời ánh sáng trong vùng tử ngoại và vùng khả kiến, điều này chỉ ra rằng tổ hợp nano WO_3 -Au có khả năng ứng dụng phân hủy quang xúc tác RhB dưới ánh sáng mặt trời.

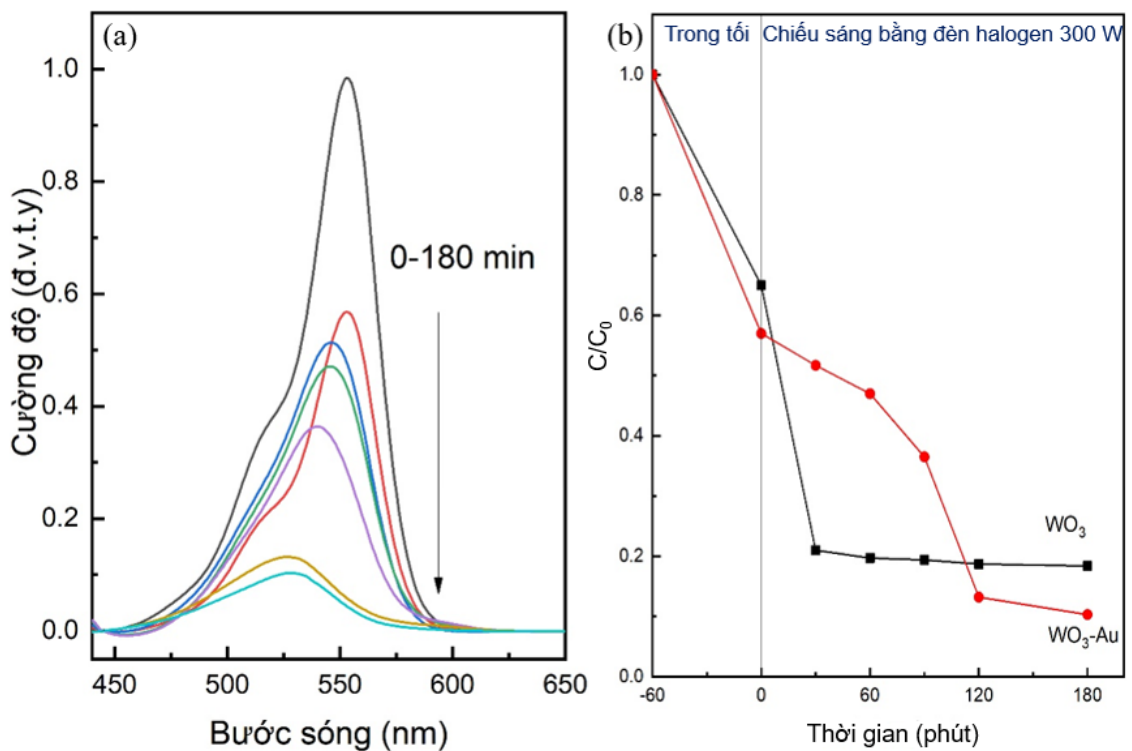


Hình 3.15. Phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của mẫu tổ hợp nano WO_3 -Au.

Các kết quả đo huỳnh quang (PL) của các mẫu, kích thích ở bước sóng 320 nm ở nhiệt độ phòng (hình 3.15 (b)) cũng chỉ ra rằng, sau khi các hạt Au liên kết trên bề mặt các dây nano WO_3 , vùng phát xạ vùng nhìn thấy bị dập tắt. Điều thú vị là cường độ đỉnh phát xạ của mẫu tổ hợp nano giảm đáng kể. Điều này chứng tỏ rằng các hạt nano Au có mặt trong vật liệu có tác dụng bẫy điện tử quang sinh, có thể kéo dài thời gian sống của hạt tải, do đó có thể ngăn chặn sự tái hợp của các cặp điện tử - lỗ trống quang sinh.

3.4.3. Kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác của liệu tổ hợp nano WO_3 -Au

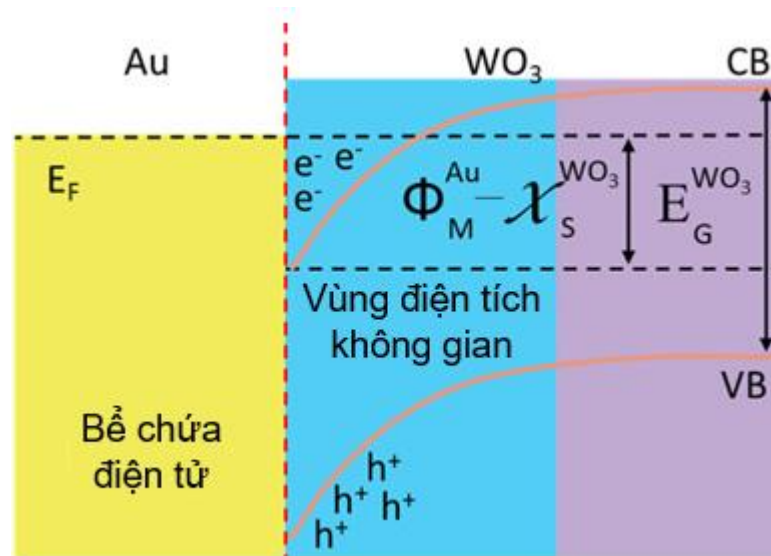
Hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB của tổ hợp nano WO_3 -Au được nghiên cứu ở pH7, nồng độ RhB ban đầu 4 mg/L, khối lượng xúc tác 0.4 g và được so sánh với mẫu dây nano WO_3 . Kết quả được trình bày trong hình 3.16. Sau 180 phút chiếu sáng, mẫu nano tổ hợp cho hiệu suất phân hủy đạt ~89.7% so với mẫu dây nano WO_3 đạt 81.6%. Như vậy rõ ràng với việc tổ hợp thêm các hạt nano Au lên dây nano WO_3 đã cải thiện đáng kể hiệu suất phân hủy RhB.



Hình 3.16. (a) Phổ hấp thụ của dung dịch RhB khi có mặt tổ hợp WO_3 -Au; (b) Hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB khi có mặt dây nano WO_3 và tổ hợp WO_3 -Au (b).

Đối với chất quang xúc tác có diện tích bề mặt lớn và cấu trúc nano xốp, tái hợp điện tử/lỗ trống (e^- / h^+) trong khối sẽ giảm và vận chuyển điện tích bề mặt sẽ nhanh, và việc bẫy hạt tải điện tích dễ dàng. Như hình 3.15 (a) minh họa phổ hấp thụ UV-Vis của tổ hợp nano WO_3 -Au, vùng hấp thụ ánh sáng của mẫu tổ hợp gần như được mở rộng ra toàn bộ vùng ánh sáng nhìn thấy (450-700 nm) do hiệu ứng LSPR của các

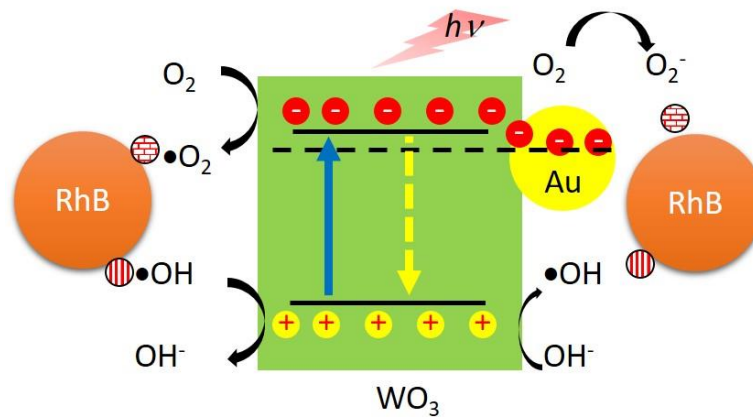
hạt nano Au. Chuyển tiếp dị chất $\text{WO}_3\text{-Au}$ và độ dẫn điện cao của các hạt nano Au đã cải thiện quá trình phân tách điện tử - lỗ trống quang sinh. Thông qua phổ PL, sự tồn tại của chuyển tiếp dị chất trong vật liệu tổ hợp nano đã được minh chứng rõ ràng. Như được minh họa trong hình 3.15 (b) cường độ phát xạ của mẫu tổ hợp $\text{WO}_3\text{-Au}$ rõ ràng yếu hơn so với WO_3 , thậm chí bị dập tắt hoàn toàn. Điều đó cho thấy rằng sự tái hợp điện tử - lỗ trống bị cản trở hiệu quả. Kết quả này minh chứng rằng sự phân tách hạt tải quang sinh được tăng cường khi đưa các hạt nano Au lên các dây WO_3 và hình thành chuyển tiếp dị chất Au-WO_3 .



Hình 3.17. Sơ đồ các mức năng lượng cho giao diện Au/WO_3 sau khi tiếp xúc

Hình 3.17 minh họa các mức năng lượng cho giao diện kim loại-bán dẫn Au/WO_3 sau khi tiếp xúc. Công thoát của Au (Φ_M^{Au}) thấp hơn ái lực điện tử của chất bán dẫn $\chi_S^{\text{WO}_3}$, chất bán dẫn thu được một điện tích âm và dịch chuyển xuống phía dưới tại bề mặt phân cách [71]. Kết quả là một vùng điện tích không gian trong đó nồng độ điện tử lớn hơn nồng độ của các nguyên tử cho đã bị ion hóa được hình thành. Nồng độ điện tử dư tại bề mặt phân cách hỗ trợ thế tiếp xúc giữa hai vật liệu. E_F và $E_G^{\text{WO}_3}$ là mức Fermi và năng lượng vùng cấm của WO_3 . Do đó, khi chất xúc tác $\text{WO}_3\text{-Au}$ được chiếu sáng, các điện tử quang sinh (e^-) trong vùng hóa trị (VB) của $\text{WO}_3\text{-Au}$ được kích thích lên vùng dẫn (CB); đồng thời, cùng một lượng lỗ trống (h^+) được tạo ra trong vùng hóa trị (VB). Hơn nữa, các dải năng lượng uốn cong trong vùng điện tích không gian tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển nhanh các điện tử quang sinh từ CB WO_3 sang các hạt nano Au; hạt nano Au đóng vai trò như một bể chứa điện tử cho quá trình này. Ngoài ra, các hạt nano Au cho thấy hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR), mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng từ vùng tử ngoại gần đến vùng ánh sáng nhìn thấy dẫn đến số lượng photon hấp thụ lớn hơn và nhiều electron hơn sẽ bị kích thích lên vùng dẫn từ WO_3 , đồng thời cũng sinh ra nhiều lỗ

trống hơn do đó, nâng cao hiệu quả phân tách các cặp điện tử - lỗ trống quang sinh [72]. Kết quả là, các điện tử quang sinh (e^-) và điện tử từ bể chứa trên các hạt nano Au có thể bị bắt bởi các phân tử O_2 trong dung dịch và tạo ra các gốc $\bullet O_2^-$. Mặt khác, các lỗ trống quang sinh (h^+) có khả năng phản ứng với các phân tử H_2O hoặc OH^- , tạo ra các gốc $\bullet OH$ (hình 3.18). Kết quả là, có nhiều gốc oxy hóa mạnh hình thành trên bề mặt vật liệu tổ hợp WO_3 -Au sẽ tham gia vào quá trình phân hủy hiệu quả các phân tử RhB với tốc độ phân hủy cao. Hình 3.18 minh họa sơ đồ, cơ chế quang xúc tác phân hủy RhB khi có mặt tổ hợp nano WO_3 -Au.



Hình 3.18. Sơ đồ biểu diễn cơ chế quang xúc tác phân hủy chất màu RhB.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận văn “*Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu nano WO₃ và WO₃-Au cho ứng dụng quang xúc tác vùng ánh sáng nhìn thấy*” được thực hiện tại Viện Khoa học vật liệu và Viện Vật lý – Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam. Các kết quả chính đạt được như sau:

- Vật liệu nano WO₃ cấu trúc 1D và vật liệu tổ hợp WO₃-Au đã được nghiên cứu và chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt và quang khử. Các dây nano WO₃ thu được có đường kính từ 10-15 nm, chiều dài từ vài trăm nm đến 1 μm ở điều kiện chế tạo nhiệt độ thủy nhiệt 180⁰C trong 24h, pH dung dịch là 1,5. Các hạt nano Au được lắng đọng trên các dây WO₃ có đường kính từ 10-20 nm.
- Kết quả khảo sát một số đặc trưng vật lý của mẫu cho thấy mẫu sau khi thủy nhiệt đã kết tinh tốt ở pha hexagonal – lục giác, theo hướng tinh thể ưu tiên (002), có diện tích bề mặt lớn là 101,92 m²/g, độ rộng vùng cấm từ 2,5 – 2,67 eV.
- Đã khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu kết quả thu được là hiệu suất xúc tác tăng lên khi khối lượng chất xúc tác tăng và đạt hiệu suất cao nhất là 81,6% với 0,4g chất xúc tác WO₃. Kết quả so sánh giữa WO₃ và WO₃-Au cho thấy mẫu tổ hợp WO₃-Au cho hiệu suất quang xúc tác cao hơn so với vật liệu WO₃ đơn chất là 89,7% so với 81,6%. Điều này cho thấy việc tổ hợp thêm nano Au đã giúp cải thiện hiệu quả quang xúc tác của vật liệu lên đáng kể nhờ vào hiệu ứng LSPR của các hạt nano Au.

KIẾN NGHỊ

- Tiếp tục nghiên cứu chế tạo vật liệu nano WO₃ ở các hình thái khác nhau 2D, 3D và khảo sát hiệu quả quang xúc tác của chúng từ đó so sánh với cấu trúc WO₃ 1D để tìm ra cấu trúc có hiệu quả xúc tác cao nhất.
- Nghiên cứu tổ hợp WO₃ với các kim loại khác như Ag, Pt,... hay các chất bán dẫn như ZnO, TiO₂,... và so sánh với hệ vật liệu WO₃ – Au.

CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN VĂN

1. **Nguyễn Đức Toàn**, Hồ Trường Giang, Giang Hồng Thái, Phạm Quang Ngân, Nghiêm Thị Hà Liên, Nguyễn Trung Hiếu, Mẫn Minh Tân, Đỗ Thị Anh Thư, 2022, “*Chế tạo và tính chất quang, quang xúc tác vùng ánh sáng nhìn thấy của dây nano WO_3* ”, 591-594, Kỷ yếu Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ XI, 13-15/8/2022, Cần Thơ, Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Dagherir, P. Drogui, D. Robert, 2012, Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238, pp. 41-52.
- [2] G. Zheng, J. Wang, H. Liu, V. Murugadoss, G. Zu, H. Che, C. Lai, H. Li, T. Ding, Q. Gao and Z. Guo, 2019, Tungsten oxide nanostructures and nanocomposites for photoelectrochemical water splitting, *Nanoscale*, 11, pp. 18968-18994.
- [3] Y. Wicaksana, S. Liu, J. Scott and R. Amal, 2014, Tungsten trioxide as visible light photocatalyst for volatile organic carbon removal, *Molecules*, 19 (11), pp. 17747-17762.
- [4] X.S. Rong, F. Qiu, J. Yan, H. Zhao, X. Zhu and D. Yang, 2015, Coupling with a narrow-band-gap semiconductor for enhancement of visible-light photocatalytic activity: preparation of Bi₂S₃/g-C₃H₄ and application for degradation of RhB, *RSC Adv.* 5, pp. 24944-24952.
- [5] H. Zhang, G. Chen, D.W. Bahnemann, 2009, Photoelectrocatalytic materials for environmental applications, *Journal of Materials Chemistry* 19(29), pp. 5089-121.
- [6] A.Sclafani, L. Palmisano, G. Marci, A.M. Venezia, 1998, Influence of platinum on catalytic activity of polycrystalline WO₃ employed for phenol photodegradation in aqueous suspension, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 51(2), pp. 203–219.
- [7] G. Zhang, W. Guan, H. Shen, X. Zhang, W. Fan, C. Lu, H. Bai, L. Xiao, W. Gu, W. Shi, 2014, Organic Additives-Free Hydrothermal Synthesis and Visible-Light-Driven Photodegradation of Tetracycline of WO₃ Nanosheets, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, pp. 5443–5450.
- [8] G.R. Bamwenda, H. Arkawa, 2001, The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders, *Applied Catalysis A: General*, 210(1-2), pp. 181–191.
- [9] C. He, X. Li, Y. Li, J. Li, G. Xi, 2017, Large-scale synthesis of Au-WO₃ porous hollow spheres and their photocatalytic properties, *Catalysis Science and Technology*, 7, pp. 3702-3706.
- [10] V.A. Tran, T.P. Nguyen, V.T. Le, I.T. Kim, S-W. Lee, C.T. Nguyen, 2021, Excellent photocatalytic activity of ternary Ag@WO₃@rGO nanocomposites under solar simulation irradiation, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 6(1), pp. 108-117.

- [11] H.S. Nguyen, G.N. Nguyen, T.A. Nguyen, N.B. Ta, T.L.A. Luu, T.T. Nguyen, N.T. Nguyen, D.C. Nguyen, H.L. Nguyen, C.T. Nguyen, 2021, Functionalization-mediated preparation via acid precipitation and photocatalytic activity of in situ $\text{Ag}_2\text{WO}_4@ \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanoplates, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 10(5), 054009.
- [12] Zeqing Long, Qiangang Li, Ting Wei, Guangming Zhang, Zhijun Ren, 2020, Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.395, 122599.
- [13] Fujishima a., Honda k., 1972, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, Vol.238, Iss.5358, pp. 37–38.
- [14] Kaneko M., and Okura I., 2002, Photocatalysis science and technology, *Springer*, Tokyo, pp. 51-68.
- [15] Lê Thị Thanh Tuyền, 2019, *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ nano ống và hoạt tính xúc tác phân hủy quang hóa trong vùng khả kiến*, Luận án tiến sĩ hóa lý, Đại học Khoa học – Đại học Huế.
- [16] K. A. Adegoke, M. Iqbal, H. Louis, S. U. Jan, A. Mateen and O. S. Bello, 2018, Photocatalytic conversion of CO_2 using ZnO semiconductor by hydrothermal method, *Pak.J.Anal.Environ.Chem*, vol 19, No.1, 1-27.
- [17] Z. Hai, Z. Wei, C. Xue, H. Xu and F. Verpoort, 2019, Nanostructured tungsten oxide thin film devices: from optoelectronics and ionics to iontronics *J. Mater. Chem. C*, 7 12968-12990.
- [18] X. V. Le, T. L. A. Luu, H. L. Nguyen, C. T. Nguyen, 2019, Synergistic enhancement of NH_3 gas-sensing properties at low temperature by compositing carbon nanotubes with WO_3 nanobricks, *Vacuum*, vol 168 pp. 108861.
- [19] M. Parthibavarman, M. Karthik, S. Prabhakaran, 2018, Facile and one step synthesis of WO_3 nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst and humidity sensing material, *Vacuum*, vol 155, pp. 224-232.
- [20] C. Yan, W. Kang, J. Wang, M. Cui, X. Wang, C. Y. Foo, K. J. Chee and P. S. Lee, 2014, Stretchable and wearable electrochromic devices, *ACS Nano*, vol 8 316.
- [21] S. Cong, Z. Wang, W. Gong, Z. Chen, W. Lu, J. R. Lombardi, Z. Zhao, 2019, Electrochromic semiconductors as colorimetric SERS substrates with high reproducibility and renewability, *Nat. Commun.* Vol 10, 678.

- [22] C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien, U. Becker, 2006, Structural stability and phase transitions in WO_3 thin films, *Journal of Physical Chemistry B*, 110(21), 10430-5.
- [23] El-Nouby. Mohamed, 2014, *Structure control and characterization of tungsten oxide nanoparticles by aqueous solution methods*, Doctoral dissertation, Graduate School of Engineering, Osaka University.
- [24] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, 2011, Nanostructured tungsten oxide – properties synthesis and applications *Advanced Functional Materials*, vol 21, pp. 2175-2196.
- [25] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz, 1979, Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide, *Journal of Solid State Chemistry*, vol 29, pp. 429-434.
- [26] M. Figlarz, 1989, New oxides in the $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ system, *Progress in Solid State Chemistry*, vol 19, pp. 1-46.
- [27] R. C. T. Slade, P. R. Hirst, B. C. West, 1991, Ammonium-ion motions in the hexagonal tungsten trioxide framework. A neutron scattering study of the bronze $(\text{NH}_4)_{0.22}\text{WO}_3$ and of $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.085}\text{WO}_3$, *Journal of Materials Chemistry*, 1, 281.
- [28] M. Deepa, P. Singh, S. N. Sharma, S. A. Agnihotry, 2006, Effect of humidity on structure and electrochromic properties of sol-gel-derived tungsten oxide films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol 90, pp. 2665-2682.
- [29] D. Chen, L. Gao, A. Yasumori, K. Kuroda, Y. Sugahara, 2008, Size-and shape-controlled conversion of tungstate-base inorganic-organic hybrid belts to WO_3 nanoplates with high specific surface areas, *Small* 4, pp. 1813-1822.
- [30] B. Gerand, G. Nowogrocki, M. Figlarz, 1981, A new tungsten trioxide, $\text{WO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$: Preparation characterization, and crystallographic study, *Journal of Solid State Chemistry*, vol 38, Issue pp. 312-320.
- [31] C. Guéry, C. Choquet, F. Dujancourt, J. M. Tarascon, J. C. Lassègues, 1997, Infrared and X-ray studies of hydrogen intercalation in different tungsten trioxides and tungsten trioxide hydrates, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol 1, pp. 199-207.
- [32] E. Ozkan, S. H. Lee, C. E. Tracy, J. R. Pitts, S. K. Deb, 2003, Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol 79, pp. 439-448.
- [33] Z. Ou, M. H. Yaacob, M. Breedon, H. D. Zheng, J. L. Campbell, K. Latham, J. D. Plessis, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, 2011, In situ Raman

- spectroscopy of H₂ interaction with WO₃ films, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol 13, pp. 7330-7339.
- [34] M. Johansson, “Nanocrystalline tungsten trioxide thin films-Structural, Optical and Electronic Characterization”, ACTA Universitatis Upsaliensis Uppsala (2014).
- [35] Thao Thi Nguyen, Seong-Nam Nam, Jooyoung Son, Jeill Oh, 2019, Tungsten Trioxide (WO₃)-assisted Photocatalytic Degradation of Amoxicillin by Simulated Solar Irradiation *Scientific Reports*, vol 9, Article 9349
- [36] Aslam, M., Ismail, I. M., Chandrasekaran, S. & Hameed, 2014, A. Morphology controlled bulk synthesis of disc-shaped WO₃ powder and evaluation of its photocatalytic activity for the degradation of phenols. *J. Hazard. Mater.* 276, pp. 120–128.
- [37] Kim, J., Lee, C. W. & Choi, 2010, W. Platinized WO₃ as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light. *Environ. Sci. Technol.* 44, pp. 6849–6854.
- [38] Kim, H. *et al.*, 2015, Effects of inorganic oxidants on kinetics and mechanisms of WO₃-mediated photocatalytic degradation. *Appl. Catal. B: Environ* 162, pp. 515–523.
- [39] G. Cao, “Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications”, Imperial College Press (2004).
- [40] S. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, D. Bera, S. Seal, 2007, One dimensional nanostructured materials, *Progress in Materials Science*, vol 52, pp 699-913.
- [41] X. S. Fang, Y. Bando, U. K. Gautam, C. Ye, D. Golberg, 2008, Inorganic semiconductor nanostructure and their field-emission application, *Journal of Materials Chemistry*, vol 18, pp. 509-522.
- [42] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, Y. Q. Yan, 2003, One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and application, *Advanced Materials*, vol 15, pp. 353-389.
- [43] J. Thangala, S. Vaddiraju, R. Bogale, R. Thurman, T. Powers, B. Deb, M. K. Sunkara, 2007, Large-scale, hot-filament-assisted synthesis of tungsten oxide and related transition metal oxide nanowires, *Small* 3, pp. 890-896.
- [44] V. Hariharan, B. Gnanavel, R. Sathiyapriya, V. Aroulmoji (2019), *A Review on Tungsten Oxide (WO₃) and their Derivatives for Sensor Applications*, International Journal of Advanced Science and Engineering, vol. 5, pp. 1163–1168.

- [45] S. Badilescu, P.V. Ashrit, 2003, Study of sol-gel prepared nanostructured WO_3 thin films and composites for electrochromic applications, *Solid State Ionics*, vol 158, pp. 187-197.
- [46] Y. G. Choi, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura, N. Yamazoe, 2002, Preparation of aqueous sols of tungsten oxide dihydrate from sodium tungstate by an ion-exchange method, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol 87, pp. 63-72.
- [47] Muhammad Ikram, Muhammad M. Sajid, Yasir Javed, Amir M. Afzal, Naveed A. Shad, Moon Sajid, Kanwal Akhtar, Muhammad Imran Yousaf, Surender Kumar Sharma, Hasnat Aslam, Tousif Hussain, Dilshad Hussain, Aamir Razaq, 2021, Crystalline growth of tungsten trioxide (WO_3) nanorods and their development as an electrochemical sensor for selective detection of vitamin C, *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 6344–6357
- [48] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz, 1979, Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide, *Journal of Solid State Chemistry*, vol 29, pp. 429-434.
- [49] Z. Gu, H. Li, T. Zhai, W. Yang, Y. Xia, Y. Ma, J. Yao, 2007, Large-scale synthesis of single-crystal hexagonal tungsten trioxide nanowires and electrochemical lithium intercalation into the nanocrystals, *Journal of Solid State Chemistry*, vol 180, pp. 98-105.
- [50] J. Wang, E. Khoo, P.S. Lee, J. Ma, 2009, Controlled synthesis of WO_3 nanorods and their electrochromic properties in H_2SO_4 electrolyte, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol 113, pp. 9655-9658.
- [51] J. Zhang, J. Tu, X. Xia, X. L. Wang, C. Gu, 2011, Multicolor electrochromic polyaniline– WO_3 hybrid thin films: One-pot molecular assembling synthesis, *Journal of Materials Chemistry*, vol 21, pp. 5492-5498.
- [52] R. F. Mo, G. Q. Jin, X. Y. Guo, 2007, Morphology evolution of tungsten trioxide nanorods prepared by an additive-free hydrothermal route, *Materials Letters*, vol 61, pp. 3787-3790.
- [53] X. Li, J. Li, Q. Zhou, Z. Peng, G. Liu, T. Qi, 2012, Direct hydrothermal precipitation of pyrochlore-type tungsten trioxide hemihydrate from alkaline sodium tungstate solution, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43 221-228.
- [54] K. O. Iwu, A. Galeckas, P. Rauwel, A. Y. Kuznetsov, T. Norby, 2012, Simple synthesis conditions of WO_3 hydrate nanorods by solvothermal process, *Journal of Solid State Chemistry*, vol 185, pp. 245-252.

- [55] A.K. Srivastava, S.A. Agnihotry, M. Deepa, 2006, Sol–gel derived tungsten oxide films with pseudocubic triclinic nanorods and nanoparticles, *Thin Solid Films*, vol 515, pp. 1419–1423.
- [56] C. C. Mardare, A.W. Hassel, 2019, Review on the versatility of tungsten oxide coatings *Phys. Status Solidi. A*, vol 216, 12.
- [57] L. Lin, C. P. Cheng, T. P. Teng, 2016, Electrodeposition-Based Fabrication and Characteristics of Tungsten Trioxide Thin Film, *J. Nanomater*, vol 2016.
- [58] A, M.S., 2007, Plasmonics: Fundamentals and Applications. *Springer*.
- [59] Vincenzo Amendola, R.P., Marco Frasconi, Onofrio M Marago, Maria Antonia Iati, 2017, Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*.
- [60] A. Bhattacharya, R. K. Gupta, P. K. Kahol, K. Ghosh, 2010, Electrical properties of rectifying contacts on selectively carrier controlled grown ZnO thin films, *Journal of Applied Physics*, Vol 108, 034514.
- [61] S. M. Kim, H. Lee, J. Y. Park, 2015, Charge transport in metal-oxide interfaces: Genesis and detection of hot electron flow and its role in heterogeneous catalysis, *Springer*, vol 145, pp. 299-308.
- [62] Jing-Wen Zou, Zhi-Di Li, Hao-Sen Kang, Wen-Qin Zhao, Jing Chuang Liu, You-Long Chen, Liang Ma, Hua-Yi Hou, Si-Jing Ding, 2021, Strong Visible Light Absorption and Abundant Hotspots in Au-Decorated WO₃ Nanobricks for Efficient SERS and Photocatalysis, *ACS Omega*, 6, 42, pp. 28347–28355.
- [63] Durán-Álvarez, J. C., Del Angel, R., Ramírez-Ortega, D., Guerrero-Araque, D., Zanella, 2020, R. An Alternative Method for the Synthesis of Functional Au/WO₃ Materials and Their Use in the Photocatalytic Production of Hydrogen. *Catal. Today*, 341, pp. 49– 58.
- [64] Ng, K. H.; Minggu, L. J.; Jaafar, N. A.; Arifin, K.; Kassim, M. B. Enhanced Plasmonic Photoelectrochemical Response of Au Sandwiched WO₃ Photoanodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2017, 172, 361– 367.
- [65] Fang Xu, Yanwen Yao, Dandan Bai, Ruishu Xu, Jingjing Mei, Dapeng Wu, Zhiyong Gao, Kai Jiang, 2015, Au nanoparticle decorated WO₃ photoelectrode for enhanced photoelectrochemical properties, *RSC Adv*, 5, pp. 60339-60344.
- [66] He Zhong, Yang Shaogui, Ju Yongming, Sun Cheng, 2009, Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO₂ supported on activated

- carbon: Mechanism implication, *Journal of Environmental Sciences*, vol 21, pp 268-272.
- [67] X. Wang, H. Zhang, L. Liu, W. Li, P. Cao, 2014, Controlled morphologies and growth direction of WO₃ nanostructures hydrothermally synthesized with citric acid, *Materials Letters*, vol 130, pp. 248-251.
- [68] Y. Li, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zhang, 2017, Fabrication of vertical orthorhombic/hexagonal tungsten oxide phase junction with high photocatalytic performance *Applied Catalysis B: Environmental*, vol 207, pp. 207-217.
- [69] W. Li, T. Wang, D. Huang, C. Zheng, Y. Lai, X. Xiao, S. Cai, W. Chen, 2019, Hexagonal WO₃·0.33H₂O Hierarchical Microstructure with Efficient Photocatalytic Degradation Activity *Catalysts*, vol 11, 496.
- [70] M. Zamouche, O. Hamdaoui, 2012, Sorption of Rhodamine B by Cedar Cone: Effect of Ph and Ionic Strength, *Energy Procedia*, vol 18, pp. 1228-1239.
- [71] J. Jiang, H. Li and L. Z. Zhang, 2012, New Insight into Daylight Photocatalysis of AgBr@Ag: Synergistic Effect between Semiconductor Photocatalysis and Plasmonic Photocatalysis, *Chem.–Eur. J.*, vol 18, pp. 6360-6369.
- [72] V. Kavinkumar, A. Verma, S. Masilamani, S. Kumar, K. Jothivenkatachalam and Y.–P. Fu, 2019, Investigation of the structural, optical and crystallographic properties of Bi₂WO₆/Ag plasmonic hybrids and their photocatalytic and electron transfer characteristics, *Dalton Trans*, vol 48, pp. 10235-10250.