

BỘ GIÁO DỤC & ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HỒ CHÍ MINH  
KHOA KHOA HỌC ỨNG DỤNG



KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP  
NGÀNH CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU

**CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG CỦA  
VẬT LIỆU PHÁT QUANG TIO<sub>2</sub> PHA TẠP ĐẤT HIÉM**

GVHD: TS. LÊ THỦY THANH GIANG  
PGS. TS. TRẦN THỊ THANH VÂN  
SVTH: PHẠM QUỐC TRUNG  
MSSV: 16130078



Tp. Hồ Chí Minh, tháng 03/2021

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT THÀNH PHỐ HỒ CHÍ  
MINH**

**KHOA KHOA HỌC ỨNG DỤNG  
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU**



**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT  
LIỆU PHÁT QUANG  $TIO_2$  PHA TẠP ĐẤT HIẾM**

**GVHD: TS. LÊ THỦY THANH GIANG  
PGS.TS. TRẦN THỊ THANH VÂN  
SVTH: PHẠM QUỐC TRUNG  
MSSV: 16130078**

Tp. Hồ Chí Minh, tháng 3 năm 2021

**KHOA KHOA HỌC ỨNG DỤNG  
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU**

**CỘNG HÒA XÃ HỘI VIỆT NAM  
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc**

\*\*\*\*\*

**NHẬN XÉT CỦA GIÁO VIÊN HƯỚNG DẪN**

Họ và tên Sinh viên: Phạm Quốc Trung

MSSV: 16130078

Ngành: Công Nghệ Vật liệu

Tên đề tài: Chế tạo và khảo sát tính chất quang của vật liệu phát quang TiO<sub>2</sub> pha tạp đất hiếm

Họ và tên Giáo viên hướng dẫn: TS. Lê Thụy Thanh Giang

PGS.TS. Trần Thị Thanh Vân

Cơ quan công tác của GV hướng dẫn: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Thành phố Hồ Chí Minh.

Địa chỉ: 227 Nguyễn Văn Cừ, phường 4, quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh.

**NHẬN XÉT**

1. Về nội dung đề tài và khối lượng thực hiện:

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

2. Tinh thần học tập, nghiên cứu của sinh viên:

.....  
.....

3. Ưu điểm

.....  
.....  
.....

4. Khuyết điểm:

.....  
.....  
.....

5. Đề nghị cho bảo vệ hay không?

.....

6. Điểm: ..... (Băng chữ: .....)  
Tp. Hồ Chí Minh, ngày ... tháng 03 năm 2021

Giáo viên hướng dẫn

(Ký & ghi rõ họ tên)

**KHOA KHOA HỌC ỨNG DỤNG  
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU**

**CỘNG HÒA XÃ HỘI VIỆT NAM  
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc**

\*\*\*\*\*

**NHẬN XÉT CỦA GIÁO VIÊN PHẢN BIỆN**

Họ và tên Sinh viên: .....MSSV: .....

Ngành: .....

Tên đề tài: .....

Họ và tên Giáo viên phản biện: .....

Cơ quan công tác của GV phản biện: .....

Địa chỉ: .....

**NHẬN XÉT**

1. Về nội dung đề tài và khối lượng thực hiện:

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

2. Ưu điểm:

.....  
.....  
.....

3. Khuyết điểm:

.....  
.....  
.....

4. Kiến nghị và câu hỏi:

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

5. Đề nghị cho bảo vệ hay không?

..... (Bằng chữ: .....)

Tp. Hồ Chí Minh, ngày ... tháng 03 năm 2021

Giáo viên hướng dẫn

(Ký & ghi rõ họ tên)

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT  
TP. HCM

KHOA KHOA HỌC ỨNG DỤNG  
BM CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA  
VIỆT NAM

Độc lập - Tự do – Hạnh phúc

Tp. Hồ Chí Minh, ngày 05 tháng 06 năm 2020

**NHIỆM VỤ KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

Giảng viên hướng dẫn: TS. LÊ THÙY THANH GIANG

PGS.TS. TRẦN THỊ THANH VÂN

Cơ quan công tác của giảng viên hướng dẫn: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG, Thành phố Hồ Chí Minh.

Sinh viên thực hiện: PHẠM QUỐC TRUNG

MSSV: 16130078

**1. Tên đề tài:**

- Chế tạo và khảo sát tính chất quang của vật liệu phát quang TiO<sub>2</sub> pha tạp đất hiếm

**2. Nội dung chính của khóa luận:**

- Chế tạo vật liệu TiO<sub>2</sub> và vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp đất hiếm bằng phương pháp sol – gel.
- Khảo sát cấu trúc của vật liệu TiO<sub>2</sub> với sự thay đổi nhiệt độ nung.
- Khảo sát tính chất quang, hình dạng và kích thước hạt của vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp đất hiếm với từng nguyên tố đất hiếm khác nhau.

**3. Các sản phẩm dự kiến:**

- Vật liệu phát quang TiO<sub>2</sub> pha tạp Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> và đồng pha tạp
- Kết quả phân tích cấu trúc và tính chất của vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp và đồng pha tạp nguyên tố đất hiếm

**4. Ngày giao đồ án: 05/06/2020**

**5. Ngày nộp đồ án: 01/03/2021**

**6. Ngôn ngữ trình bày**

Bản báo cáo:

Tiếng Anh

Tiếng Việt

Trình bày bảo vệ:

Tiếng Anh

Tiếng Việt

**TRƯỜNG BỘ MÔN**

((Ký & ghi rõ họ tên)

**GIẢNG VIÊN HƯỚNG DẪN**

((Ký & ghi rõ họ tên)

## LỜI CẢM ƠN

Đề tài: “**Chế tạo và khảo sát tính chất quang của vật liệu phát quang TiO<sub>2</sub> pha tạp đất hiếm**” là đề tài em chọn làm luận văn tốt nghiệp của mình.

Đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến PGS.TS Trần Thị Thanh Vân và TS.Lê Thụy Thanh Giang – người cô đã tận tình hướng dẫn, chỉ dạy, động viên và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình thực hiện luận văn.

Em xin cảm ơn thầy Trần Quang Trung đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất và trang thiết bị sử dụng cho luận văn này.

Em cũng xin cảm ơn các thầy, cô Khoa Khoa học ứng dụng đã dùi dắt em trong những ngày đầu trong thời sinh viên, các kiến thức và kinh nghiệm các thầy cô truyền đạt đã giúp đỡ em rất nhiều trong việc hoàn thành khóa luận.

Lời cuối cùng, em xin gửi lời cảm ơn đến gia đình, người thân và bạn bè đã luôn quan tâm, động viên và là chỗ dựa vững chắc trong suốt cuộc đời này.

Xin cảm ơn.

Hồ Chí Minh, ngày 1 tháng 3 năm 2021.

Phạm Quốc Trung

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan những kết quả đạt được trong luận văn này là nghiên cứu của chính chúng tôi. Các số liệu kết quả phân tích thực nghiệm đều là trung thực, chưa từng công bố trong bất kì công trình nghiên cứu nào. Mọi tham khảo, trích dẫn đều có ghi rõ nguồn trong phần danh mục tài liệu tham khảo.

Hồ Chí Minh, ngày 1 tháng 3 năm 2021  
Tác giả

Phạm Quốc Trung

## MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN .....	i
LỜI CAM ĐOAN .....	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC KÝ HIỆU VÀ TỪ VIẾT TẮT .....	v
DANH MỤC BẢNG VÀ SƠ ĐỒ .....	vi
DANH MỤC HÌNH ẢNH .....	vii
LỜI MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN KIẾN THỨC VỀ VẬT LIỆU PHÁT QUANG TiO <sub>2</sub> PHA TẠP ĐẤT HIÉM.....	3
1.1. VẬT LIỆU TiO <sub>2</sub> .....	3
1.1.1. Cấu trúc vật liệu TiO <sub>2</sub> .....	3
1.1.2. Cấu trúc vùng năng lượng của TiO <sub>2</sub> .....	6
1.1.3. Một số ứng dụng của vật liệu TiO <sub>2</sub> nano.....	6
1.2. LÝ THUYẾT VỀ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIÉM.....	12
1.2.1. Tổng quan về các nguyên tố đất hiếm .....	12
1.2.2. Sự chuyển dịch mức năng lượng của ion đất hiếm .....	14
1.2.3. Đặc trưng quang phổ của các nguyên tố đất hiếm.....	15
1.3. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VẬT LIỆU TiO <sub>2</sub> NANO .....	17
1.3.1. Phương pháp Sol-gel.....	17
1.3.2. Phương pháp thủy nhiệt.....	18
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH .....	20
2.1. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ.....	20
2.1.1. Hóa chất sử dụng .....	20
2.1.2. Thiết bị sử dụng .....	20
2.2. QUY TRÌNH THỰC NGHIỆM .....	21
2.3. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH .....	23
2.3.1. Nhiêu xạ tia X (XRD) .....	23
2.3.2. Phương pháp phổ hấp thụ khả kiến (UV-vis).....	23
2.3.3. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại FT – IR.....	24
2.3.4. Phương pháp phổ tán xạ Raman.....	25

2.3.5. Phương pháp phổ phát quang .....	25
2.3.6. Kính hiển vi điện tử quét SEM.....	26
<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1. KHẢO SÁT CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TIO<sub>2</sub> PHA TẠP ĐẤT HIÉM.....</b>	<b>28</b>
3.1.1. Ảnh SEM bề mặt của vật liệu TiO <sub>2</sub> pha tạp Er.....	28
3.1.2. Phổ tán xạ Raman của vật liệu TiO <sub>2</sub> thuần và TiO <sub>2</sub> pha tạp Er .....	28
3.1.3 Phổ hồng ngoại (FT-IR) của vật liệu TiO <sub>2</sub> pha tạp Er.....	31
3.1.4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu TiO <sub>2</sub> thuần và TiO <sub>2</sub> pha tạp Er .....	32
3.1.5. Phổ EDX của vật liệu TiO <sub>2</sub> pha tạp Er .....	33
3.1.6. Phổ huỳnh quang của vật liệu TiO <sub>2</sub> pha tạp Er .....	34
<b>3.2. KHẢO SÁT ÚNG DỤNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO TIO<sub>2</sub> VÀ VẬT LIỆU NANO TIO<sub>2</sub> PHA TẠP RE.....</b>	<b>35</b>
3.2.1. Kích thích bằng tia UV.....	36
3.2.2. Kích thích bằng bước sóng $\lambda = 980$ nm .....	39
<b>KẾT LUẬN CHUNG .....</b>	<b>42</b>
<b>KIẾN NGHỊ VÀ ĐỊNH HƯỚNG PHÁT TRIỂN .....</b>	<b>43</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>	<b>44</b>

## **DANH MỤC KÝ HIỆU VÀ TỪ VIẾT TẮT**

<b>Chữ viết tắt</b>	<b>Tên Tiếng Anh</b>	<b>Tên Tiếng Việt</b>
RE	Rare Earth	Đất hiếm
XRD	X – ray Diffraction	Kỹ thuật nhiễu xạ tia X
DSSC	Dye Sensitized Solar Cells	
VB	Valence Band	Vùng hóa trị
CB	Conduction Band	Vùng dẫn
UV	Ultra Violet	Tia cực tím
DNA	Deoxyribonucleic axit	
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Phô hấp thụ hồng ngoại
PL	Photo luminescent	Phô huỳnh quang
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử truyền qua
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phô tán sắc năng lượng tia X

## DANH MỤC BẢNG VÀ SƠ ĐỒ

Bảng	Tên bảng	Trang
1.1	Tính chất tinh thể học của rutile, anatase và brookite	4
1.2	Các thông số đặc trưng của TiO <sub>2</sub> anatase và rutile	5
1.3	Các ứng dụng phổ biến của TiO <sub>2</sub> cấu trúc nano	6
1.4	Cấu trúc điện tử và trạng thái cơ bản của các ion RE <sup>3+</sup>	12
1.5	Tổng hợp điều kiện thực nghiệm và tính chất hình thái của nano TiO <sub>2</sub> sản xuất bằng phương pháp sol – gel	18
1.6	Tổng hợp điều kiện thí nghiệm và tính chất hình thái của nano TiO <sub>2</sub> sản xuất bằng phương pháp thủy nhiệt	19
2.1	Danh sách hóa chất được sử dụng	20
2.2	Danh sách thiết bị được sử dụng	20, 21
3.1	Vị trí đỉnh đặc trưng của mẫu TiO <sub>2</sub> :0,2Er thay đổi theo nhiệt độ nung	31
3.2	Kích thước hạt nano TiO <sub>2</sub> thuần được tính dựa theo giãn đồ XRD	33
3.3	Phân trăm theo khối lượng và nguyên tử của vật liệu TiO <sub>2</sub> pha tạp Er	34
3.4	So sánh hiệu suất phân tách MB của TiO <sub>2</sub> thuần và TiO <sub>2</sub> pha tạp với kích thích tia UV	38
3.5	So sánh hiệu suất phân tách MB của TiO <sub>2</sub> thuần và TiO <sub>2</sub> pha tạp dưới kích thích $\lambda = 980$ nm	40

Sơ đồ	Tên sơ đồ	Trang
2.1	Quy trình chế tạo hạt nano	22

## DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình	Tên	Trang
1.1	Tế bào đơn vị của rutile, anatase và brookte (từ trái sang phải)	3
1.2	Sự sắp xếp chuỗi bát diện $Ti-6O^{2-}$ trong cấu trúc rutile và anatase	4
1.3	Giản đồ vùng năng lượng của $TiO_2$	6
1.4	Cấu trúc của DSSC	7
1.5	Nguyên lý hoạt động của DSSC	8
1.6	Cơ chế tách nước để sản xuất hydro trên bề mặt của các hạt nano $TiO_2$	9
1.7	Sự phá vỡ cấu trúc DNA của tia cực tím	10
1.8	Cấu trúc của nguyên tử ion $Re^{3+}$ (trái) và kim loại chuyển tiếp (phải)	13
1.9	Giản đồ cấu trúc mức năng lượng Dieke	13
1.10	Phổ phát xạ của ion $Eu^{3+}$	16
1.11	Phổ phát xạ của ion $Er^{3+}$	16
1.12	Phổ phát xạ của ion $Tm^{3+}$	17
2.1	Máy nhiễu xạ tia X	23
2.2	Thiết bị đo phổ Uv-vis	24
2.3	Thiết bị đo phổ FT – IR	24
2.4	Cấu tạo hệ đo phổ quang phát quang	25
2.5	Các bộ phận của thiết bị SEM	26
2.6	Thiết bị đo SEM	27
3.1	a) Ảnh SEM bề mặt và b) giản đồ phân bố kích thước hạt của vật liệu $TiO_2$ pha tạp Er	28
3.2	Phổ tán xạ Raman của hạt nano $TiO_2$ sau khi nung tại: $600^{\circ}C$ , $700^{\circ}C$ , $800^{\circ}C$ , $900^{\circ}C$	29
3.3	Phổ tán xạ Raman của vật liệu $TiO_2$ pha tạp Er sau khi nung tại $600^{\circ}C$ , $700^{\circ}C$ , $800^{\circ}C$	30
3.4	Phổ FT – IR của vật liệu $TiO_2$ pha tạp Er sau khi được xử lý ở $600^{\circ}C$ và $800^{\circ}C$	32
3.5	Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $TiO_2$ và $TiO_2:Er$	32
3.6	Phổ EDX của vật liệu $TiO_2$ pha tạp Er	33
3.7	Phổ huỳnh quang của vật liệu $TiO_2$ pha tạp Er	34
3.8	Giản đồ các mức năng lượng của $TiO_2:Er$ dưới $\lambda_{EX} = 325$ nm	35
3.9	Sơ đồ hệ thống khảo sát ứng dụng quang xúc tác	36

3.10	a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của $\text{TiO}_2$ dưới kích thích tia UV	36
3.11	a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ dưới kích thích tia UV	37
3.12	a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của $\text{TiO}_2:\text{Er}$ dưới kích thích tia UV	37
3.13	a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của $\text{TiO}_2:\text{Tm}$ dưới kích thích tia UV	37
3.14	Độ phân hủy MB dưới kích thích tia UV của $\text{TiO}_2$ thuần và $\text{TiO}_2$ pha tạp	38
3.15	a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của $\text{TiO}_2$ dưới kích thích $\lambda = 980 \text{ nm}$	39
3.16	a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ dưới kích thích $\lambda = 980 \text{ nm}$	39
3.17	a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của $\text{TiO}_2:\text{Er}$ dưới kích thích $\lambda = 980 \text{ nm}$	39
3.18	a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của $\text{TiO}_2:\text{Tm}$ dưới kích thích $\lambda = 980 \text{ nm}$	40
3.19	Độ phân hủy MB dưới dưới kích thích $\lambda = 980 \text{ nm}$ của $\text{TiO}_2$ thuần và $\text{TiO}_2$ pha tạp	40

## LỜI MỞ ĐẦU

Trong vài năm gần đây, ngành công nghệ vật liệu nano đã và đang phát triển nhanh chóng. Các loại vật liệu kích thước nano được con người chế tạo nhằm đáp ứng nhu cầu đời sống hàng ngày của con người.

Khi giảm kích thước đến mức nano, vật liệu có nhiều tính chất vật lý, hóa học đặc biệt thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học nghiên cứu tìm tòi. Vật liệu nano TiO<sub>2</sub> là một sự lựa chọn mới lạ do có nhiều tính chất đặc biệt và khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực quan trọng như: vật liệu tự làm sạch, tế bào năng lượng mặt trời, điều trị và ngăn ngừa ung thư, sản xuất hydro, công nghệ chiếu sáng và thiết bị quang. Vật liệu nano TiO<sub>2</sub> còn có nhiều dạng thù hình đặc biệt như: dạng hình cầu, dạng hình ống, dạng thanh, hình dây, hình tấm và hình sợi [14, 26, 27] phù hợp với nhiều ứng dụng đặc biệt trong việc chế tạo cảm biến khí.

Với ưu điểm như ổn định ở nhiệt độ cao, bền với các tác nhân môi trường, không độc hại với người sử dụng cùng với tính chất quang đặc biệt, TiO<sub>2</sub> được sử dụng như một chất nền hiệu quả suất cao trong việc pha tạp các ion nguyên tố đất hiếm để nâng cao hiệu suất phát quang. Vật liệu TiO<sub>2</sub> nano có độ rộng vùng cấm khoảng 3,0 ~ 3,2 eV [9], có năng lượng photon thấp, do vậy, xác suất chuyển đổi phát xạ cao. Vì vậy, vật liệu phát quang của ion RE trên nền TiO<sub>2</sub> cấu trúc nano với độ chói và hiệu suất phát quang cao, phát bức xạ trong vùng ánh sáng nhìn thấy đang được quan tâm và nghiên cứu.

Các ion đất hiếm sở hữu các tính chất nổi bật như: cường độ lớn, tuổi thọ dài, bước sóng phát xạ rộng từ vùng khả kiến đến vùng hồng ngoại. Ví dụ như ion Eu, sẽ phát ra bức xạ nằm trong vùng khả kiến tại 580, 593, 613, 653 và 702 nm [22, 34].

Có rất nhiều phương pháp tiếp cận vật liệu nano TiO<sub>2</sub> như: phương pháp lăng đọng hơi hóa học, phương pháp sol – gel, phương pháp phun xạ, phương pháp thủy nhiệt. Với các ưu điểm như phương pháp chế tạo đơn giản, sử dụng các trang thiết bị có sẵn, hóa chất dễ tìm ít độc hại, thời gian thực hiện nhanh, chúng tôi chọn phương pháp sol – gel để thực hiện đề tài “**Chế tạo và khảo sát tính chất quang của vật liệu phát quang TiO<sub>2</sub> pha tạp đất hiếm**”.

Bộ cục luận văn được chia làm 3 chương:

- **Chương 1:** Kiến thức tổng quan về vật liệu TiO<sub>2</sub>, các nguyên tố đất hiếm, tính chất phát xạ của ion đất hiếm, các phương pháp chế tạo và ứng dụng.

- **Chương 2:** Trình bày quy trình thực nghiệm chế tạo vật liệu TiO<sub>2</sub>:RE bằng phương pháp sol – gel, các phương pháp đo, các kỹ thuật phân tích cấu trúc, hình thái, tính chất quang của vật liệu.

- **Chương 3:** Trình bày các kết quả nghiên cứu về vật liệu TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>: RE như giàn đồ nhiễu xạ tia X, phổ Raman, phổ huỳnh quang, kính hiển vi điện tử

quét. Khảo sát hiệu ứng quang xúc tác của vật liệu TiO<sub>2</sub> thuần và TiO<sub>2</sub>: RE dưới ánh sáng tử ngoại thông qua sự mất màu của dung dịch MB.

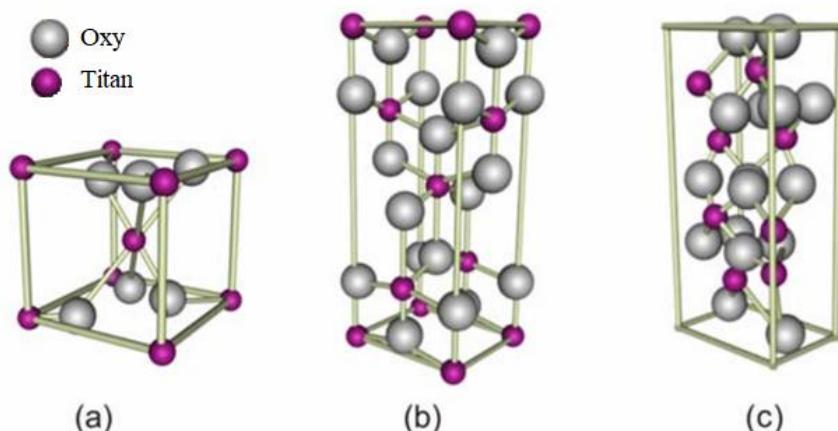
# CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN KIẾN THỨC VỀ VẬT LIỆU PHÁT QUANG TiO<sub>2</sub> PHA TẠP ĐẤT HIẾM

## 1.1. VẬT LIỆU TiO<sub>2</sub>

### 1.1.1. Cấu trúc vật liệu TiO<sub>2</sub>

Titanium dioxide, còn được gọi là titan (IV) oxit là một loại bán dẫn điện hình được hình thành ở nhiệt độ cao khi Ti tác dụng với O, nó có trọng lượng phân tử là 79,87 g/mol, có công thức hóa học TiO<sub>2</sub>. Trạng thái oxi hóa đặc trưng và bền nhất của nguyên tố Ti là +4 (TiO<sub>2</sub>) do các Ti<sup>4+</sup> có cấu hình bền của khí hiếm (18 điện tử). Ngoài ra Ti có thể tồn tại ở các trạng thái oxi hóa thấp hơn là +2 (TiO) và +3 (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nhưng dễ chuyển sang trạng thái +4 bền hơn. TiO<sub>2</sub> kích thước micro rất bền về mặt hóa học, trong khi TiO<sub>2</sub> kích thước nano có thể tham gia phản ứng với các axit mạnh. Các dạng oxit, hydroxit và các hợp chất của Ti (IV) đều có tính chất lưỡng tính. Ngoài ra TiO<sub>2</sub> có một số tính chất ưu việt thích hợp để dùng làm chất quang xúc tác.

TiO<sub>2</sub> tồn tại ở ba dạng đa hình riêng biệt: brookite, rutile và anatase (hình 1.1). Trong tự nhiên, pha brookite rất phong phú nhưng không ổn định và dễ bị chuyển đổi thành những pha khác, pha anatase và rutile là phổ biến và được nghiên cứu nhiều nhất. Pha rutile ổn định nhất và được hình thành trong nhiệt độ tương đối cao còn pha anatase thì được hình thành ở nhiệt độ thấp hơn (khoảng 450°C) [15]. Giai đoạn anatase biến đổi không thể đảo ngược thành pha rutile ở nhiệt độ cao, liên quan đến sự vỡ và hình thành các liên kết mới. Tuy nhiên, giai đoạn chuyển đổi này anatase – rutile, không diễn ra tại nhiệt độ nhất định mà còn phụ thuộc vào quá trình tổng hợp của nó và các đặc điểm khác như hình dạng và kích thước hạt.

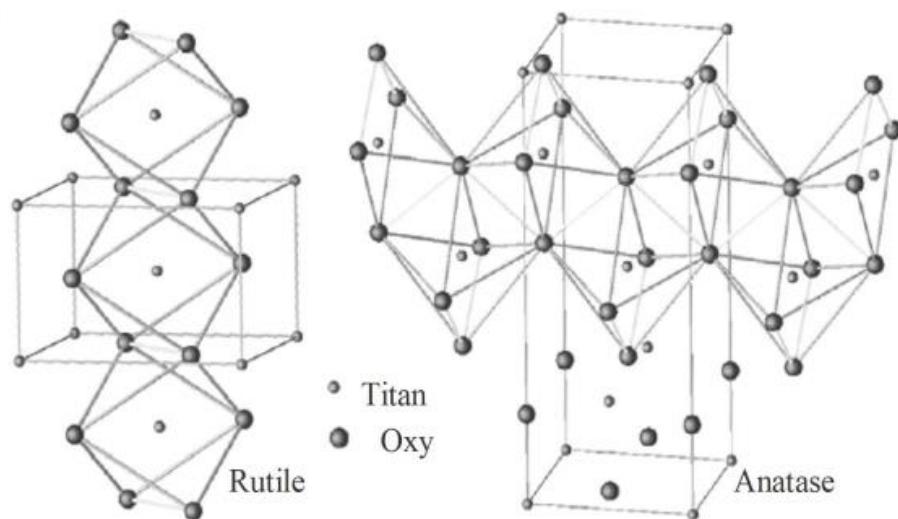


Hình 1.1. Tế bào đơn vị của rutile, anatase và brookite (từ trái sang phải)

Bảng 1.1. Tính chất tinh thể học của rutil, anatase và brookite

Cấu trúc tinh thể	Khối lượng riêng (kg/m <sup>3</sup> )	Hệ thống tinh thể	Nhóm không gian	Hàng số mạng (nm)		
				a	b	c
Rutile	4240	Tứ phương	P4 <sub>2</sub> / mnm	0,4584		0,2953
Anatase	3830	Tứ phương	I4 <sub>1</sub> / amd	0,3758		0,9514
Brookite	4170	Ba phương	Pbca	0,9166	0,5436	0,5135

Đơn vị cấu trúc cơ bản trong ba tinh thể TiO<sub>2</sub> này tạo thành từ các đơn vị bát diện TiO<sub>6</sub> và có các chế độ sắp xếp khác nhau như được trình bày trong hình 1.2. Ở dạng rutil, bát diện TiO<sub>6</sub> liên kết bằng cách chia sẻ một cạnh dọc theo trục c để tạo ra các chuỗi. Các chuỗi này sau đó được liên kết với nhau bằng cách chia sẻ các nguyên tử oxy ở góc để tạo thành một khung ba chiều. Ngược lại, trong anatase, khung ba chiều được tạo ra bởi liên kết chia sẻ cạnh giữa các bát diện TiO<sub>6</sub>. Điều này có nghĩa là các khối bát diện trong anatase có bốn cạnh và được sắp xếp theo chuỗi ngoằn ngoèo. Trong brookite, các khối bát diện có chung cả cạnh và góc tạo thành cấu trúc hình thoi [28].



Hình 1.2. Sự sắp xếp chuỗi bát diện Ti – 6O<sup>2-</sup> trong cấu trúc rutile và anatase

Pha anatase với nhóm không gian I4<sub>1</sub>/amd và rutile với nhóm không gian P4<sub>2</sub>/mnm. Hai cấu trúc này khác nhau bởi sự biến dạng của mỗi khối bát diện và cách liên kết giữa các bát diện, TiO<sub>6</sub>. Mỗi ion Ti<sup>4+</sup> nằm trong khối bát diện được bao bọc bởi 6 ion O<sup>2-</sup> như trong hình 1.2. Trong pha anatase bốn O<sup>2-</sup> được kết nối ở

khoảng cách 1,94 Å từ titan và hai oxy còn lại ở 1,99 Å. Trong pha rutile có bốn oxy ở khoảng cách 1,95 Å và hai oxy tại 1,98 Å [9].

Thông số điện tử và tính chất như độ hòa tan, độ cứng của TiO<sub>2</sub> anatase và rutile, hiển thị trong bảng 1.2.

Bảng 1.2. Các thông số đặc trưng của TiO<sub>2</sub> anatase và rutile [9]

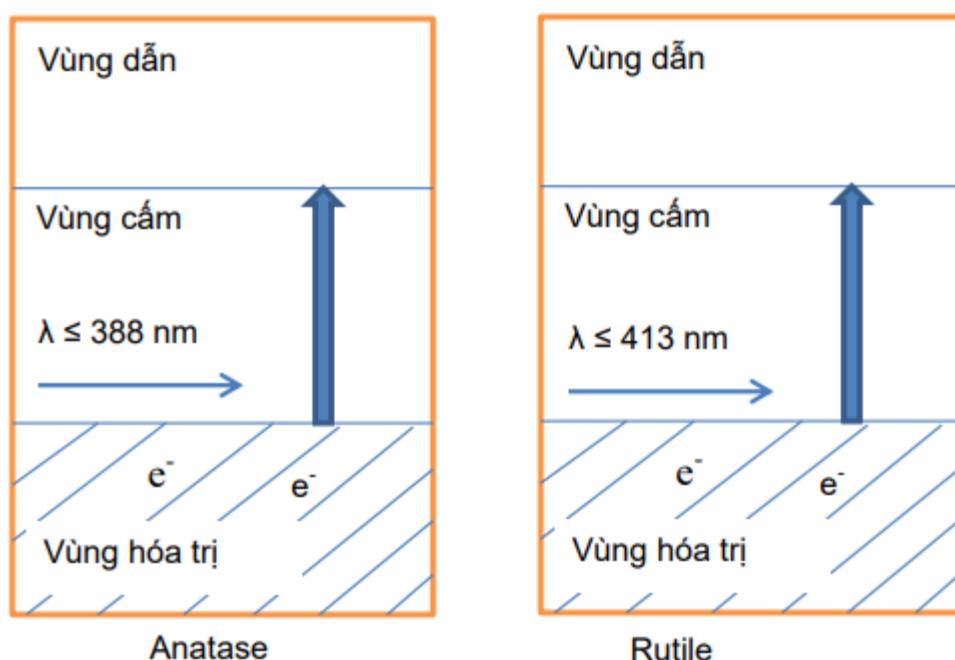
Thông số	Pha Anatase	Pha Rutile
Cấu trúc tinh thể	Tetragonal	Tetragonal
Số nguyên tử trên tế bào đơn nhất Z	4	2
Nhóm không gian	I4 <sub>1</sub> /amd	P4 <sub>2</sub> /mnm
Thông số mạng (Å)	a = 3,785 c = 9,515	a = 4,594 c = 2,959
Thể tích đơn vị tế bào (Å <sup>3</sup> )	136,300	62,499
Khối lượng riêng (kg.m <sup>-3</sup> )	3894	4250
Eg tính toán trực tiếp (eV) (nm)	3,23 – 3,59 345,4 – 383,9	3,02 – 3,24 382,7 – 410,1
Eg thực nghiệm (eV) (nm)	~3,2 ~387	~3,0 ~413
Chỉ số khúc xạ	2,54 – 2,49	2,79 – 2,903
Hòa tan trong axit HF	Hòa tan	Không hòa tan
Hòa tan trong nước	Không hòa tan	Không hòa tan
Độ cứng (Mohs)	5,5 - 6	6 – 6,5

Kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện để xác định cấu trúc tinh thể cũng như kích thước hạt tinh thể của anatase, rutil và brookite. Các đỉnh anatase trong nhiễu xạ tia X xảy ra ở  $\theta = 12,65^\circ, 18,9^\circ$  và  $24,054^\circ$ , các đỉnh rutil được tìm thấy ở  $\theta = 13,75^\circ, 18,1^\circ$  và  $27,2^\circ$  trong khi đỉnh brookite gấp ở  $\theta = 12,65^\circ, 12,85^\circ, 15,4^\circ$  và  $18,1^\circ$  [2].

Kỹ thuật phổ tán xạ Raman cũng là một phương pháp để xác định cấu trúc tinh thể của TiO<sub>2</sub> thể hiện qua các đỉnh đặc trưng. Anatase có sáu chế độ hoạt động Raman: A<sub>1g</sub>, 2 B<sub>1g</sub>, 3 E<sub>g</sub>. Trong số đó, ba chế độ Eg ở giữa khoảng 144cm<sup>-1</sup>, 197cm<sup>-1</sup> và 640 cm<sup>-1</sup> [được chỉ định ở đây E<sub>g</sub>(1), E<sub>g</sub> (2) và E<sub>g</sub> (3)]; hai chế độ B<sub>1g</sub> ở mức 400 và 515cm<sup>-1</sup> [được chỉ định B<sub>1g</sub> (1) và B<sub>1g</sub> (2)], vì vị trí của A<sub>1g</sub> và B<sub>1g</sub> (2) gần nhau ở tương tự nên không cần phân biệt rõ ràng. Mạnh nhất là chế độ E<sub>g</sub>(1) tương ứng với mạng đối xứng rung động góc là đỉnh đặc trưng của anatase TiO<sub>2</sub>. Rutile có bốn chế độ hoạt động Raman: A<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub>, E<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub> được phát hiện ở xung quanh: B<sub>1g</sub>: 143 cm<sup>-1</sup>; E<sub>g</sub>: 447 cm<sup>-1</sup>; A<sub>1g</sub>: 612 cm<sup>-1</sup>; và B<sub>2g</sub>: 826 cm<sup>-1</sup>. Với cường độ mạnh hơn nhiều, E<sub>g</sub> và A<sub>1g</sub> được gọi là các đỉnh đặc trưng của TiO<sub>2</sub> rutile [8].

### 1.1.2. Cấu trúc vùng năng lượng của TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> là một bán dẫn có độ rộng vùng cấm tương đối lớn, vùng hóa trị được lắp đầy electron, vùng dẫn hoàn toàn trống. TiO<sub>2</sub> ở pha anatase có độ rộng vùng cấm khoảng 3,2 eV, tương ứng với năng lượng của một lượng tử ánh sáng với bước sóng khoảng 388 nm, còn TiO<sub>2</sub> pha rutile có độ rộng vùng cấm khoảng 3,0 eV tương ứng với năng lượng của một lượng tử ánh sáng với bước sóng khoảng 413 nm.



Hình 1.3. Giản đồ vùng năng lượng của TiO<sub>2</sub>

### 1.1.3. Một số ứng dụng của vật liệu TiO<sub>2</sub> nano

Gần đây vật liệu nano TiO<sub>2</sub>, với kích thước nhỏ hơn 100 nm đã được chế tạo thành công với các dạng thù hình như: hình cầu, ống nano, thanh nano, dây nano, tấm nano và sợi nano [14, 26 27]. Bảng 1.3 tóm tắt các ứng dụng tiềm năng của vật liệu nano TiO<sub>2</sub>.

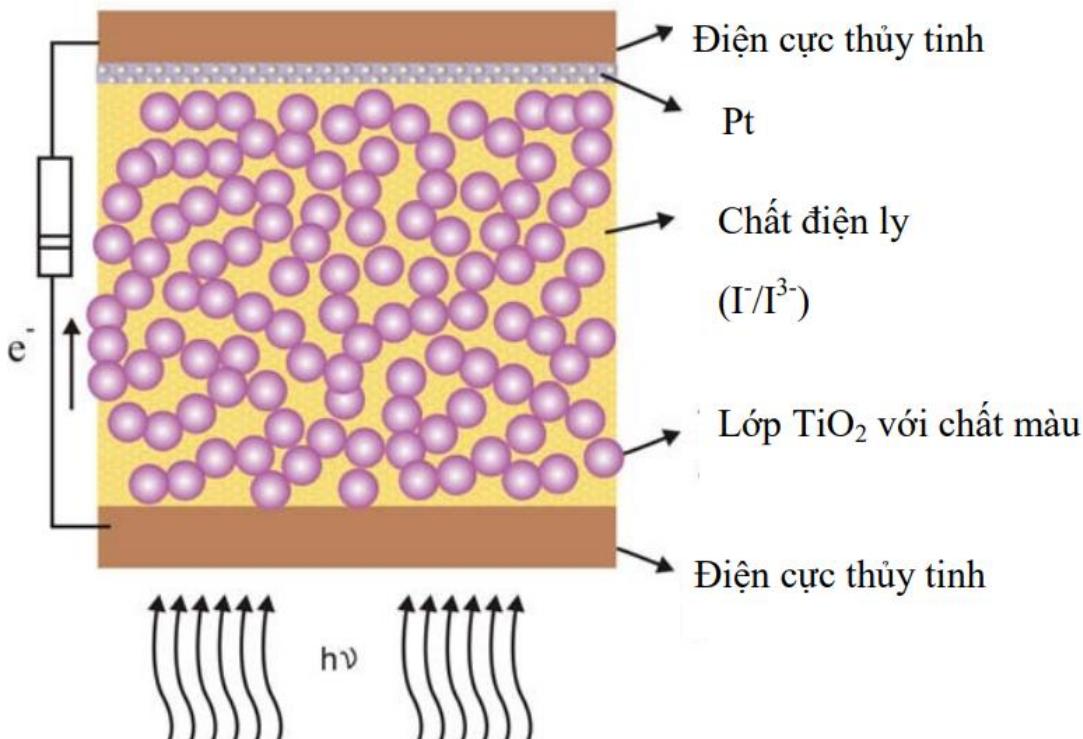
Bảng 1.3. Các ứng dụng phổ biến của vật liệu TiO<sub>2</sub> cấu trúc nano

Ứng dụng	Ví dụ
Tế bào quang điện	Dye – sensitized solar cell
Sản xuất và lưu trữ khí hidro	Sản xuất hidro từ nước biển
Cảm biến	Cảm biến độ ẩm, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , VOC, CH <sub>3</sub> , oxy và hidro
Pin	Pin lithium
Điều trị và ngăn ngừa ung thư	Kem chống nắng Úc chế tế bào ung thư
Kháng khuẩn và tự làm sạch	Vật liệu cho các tòa nhà cao tầng, phòng bệnh

Các thiết bị điện	Đèn led
-------------------	---------

### 1.1.3.1. Dye-Sensitized Solar Cells

Một pin mặt trời điện hình (DSSC) bao gồm hai kính trong suốt dẫn điện, màng  $\text{TiO}_2$  nhạy cảm với thuốc nhuộm ruthenium, một lớp xúc tác bạch kim và chất điện phân lỏng chứa cặp đôi oxy hóa khử  $\text{I}^- / \text{I}^{3-}$  (hình 1.4) [31, 32]. Hình 1.4 và 1.5 minh họa cấu trúc và nguyên tắc hoạt động của pin mặt trời nhạy cảm với thuốc nhuộm. Ở trung tâm của hệ thống, có một màng  $\text{TiO}_2$  trung tính với một lớp thuốc nhuộm chuyển điện tích được gắn trên bề mặt của nó. Phim được đặt tiếp xúc với chất điện phân oxy hóa khử hoặc chất dẫn lõi hữu cơ. Quang kích thích của thuốc nhuộm đưa một điện tử vào vùng dẫn của  $\text{TiO}_2$ . Electron có thể được dẫn ra mạch ngoài để truyền tải và tạo ra năng lượng điện. Trạng thái ban đầu của thuốc nhuộm sau đó được khôi phục bằng cách cho điện tử từ chất điện phân. Đây hoàn toàn là một dung môi hữu cơ có chứa hệ thống oxy hóa khử như cặp đôi iodua / triiodide. Sự tái sinh của chất nhạy cảm bằng iodua ngăn cản sự thu lại điện tử vùng dẫn bởi thuốc nhuộm đã bị oxy hóa. Iodide được tái tạo lần lượt bằng cách khử triiodide ở điện cực đối, với mạch được hoàn thành thông qua sự di chuyển điện tử qua tải bên ngoài. Điện áp được tạo ra dưới ánh sáng tương ứng với sự khác biệt giữa mức Fermi của  $\text{TiO}_2$  và thế oxy hóa khử của chất điện phân.

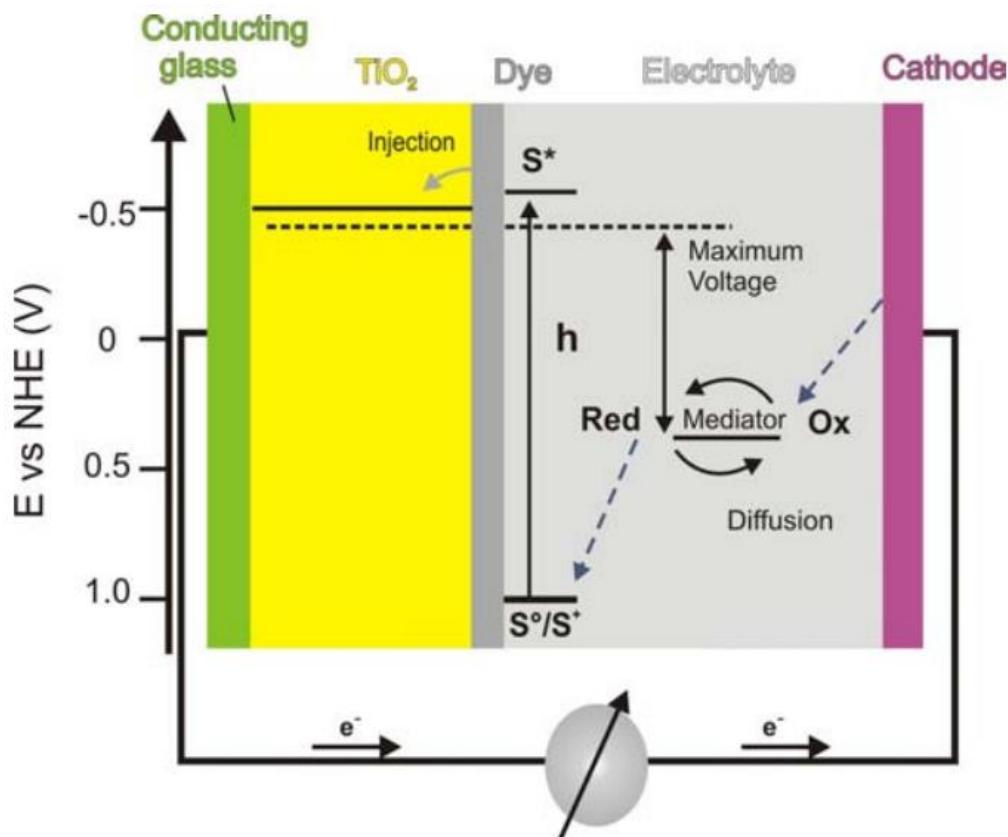


Hình 1.4. Cấu trúc của DSSC

Khi pin mặt trời  $\text{TiO}_2$  tiếp xúc với ánh sáng, ba phản ứng chính sẽ diễn ra:

- (a) sự đưa điện tử từ trạng thái kích thích thuốc nhuộm sang vùng dẫn của  $\text{TiO}_2$ ,
- (b) quá trình đưa điện tử nóng hoặc quá trình thư giãn / làm mát của điện tử nóng trong vùng dẫn và ở trạng thái bãy,

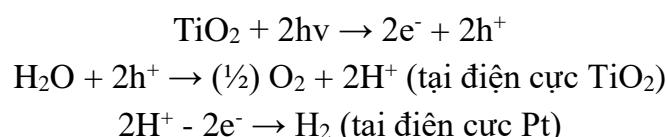
(c) sự tái tổ hợp giữa điện tử vùng dẫn và cation nhuộm và / hoặc bắt giữ bởi các bãy [5,17,18].



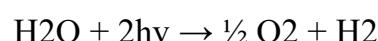
Hình 1.5. Nguyên lý hoạt động của DSSC

### 1.1.3.2. Sản xuất Hydro

Cơ chế sản xuất hydro quang xúc tác bởi  $\text{TiO}_2$  được thể hiện trong hình 1.6. Khi chất bán dẫn bị kích thích bởi các photon có năng lượng bằng hoặc cao hơn mức năng lượng vùng cấm của chúng, các electron nhận năng lượng từ photon và do đó được đẩy lên từ vùng hóa trị (VB) đến vùng dẫn (CB). Đối với chất bán dẫn  $\text{TiO}_2$ , phản ứng được biểu thị bằng các phương trình.

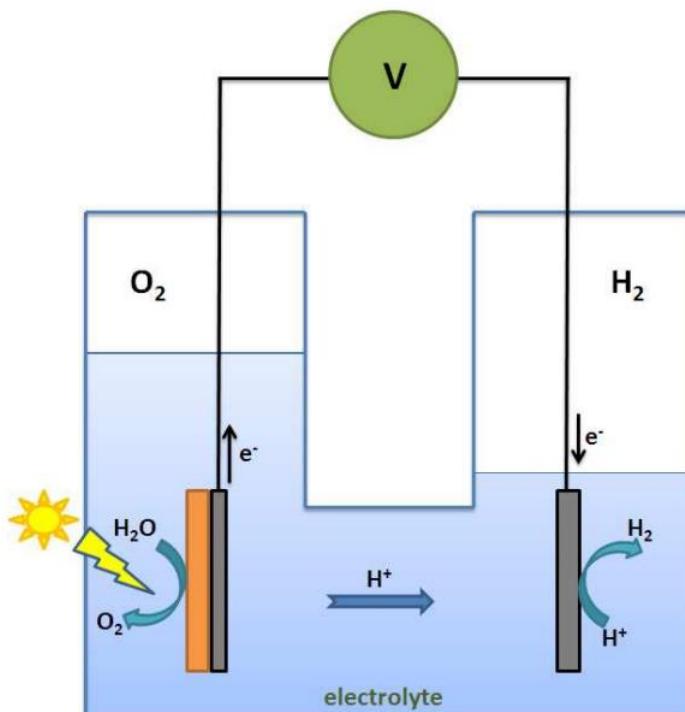


Phương trình tổng quát:



Các phản ứng khử và phản ứng oxy hóa lần lượt là cơ chế cơ bản của quá trình sản xuất hydro quang xúc tác và lọc nước / không khí bằng xúc tác quang. Cả hai phản ứng hấp phụ bề mặt cũng như quang xúc tác có thể được tăng cường bởi chất bán dẫn nano vì có nhiều diện tích bề mặt phản ứng hơn. Đối với sản xuất hydro, mức vùng dẫn phải âm hơn mức tạo hydro ( $E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ ), trong khi vùng hóa trị phải dương hơn mức oxy hóa của nước ( $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ ) để sản xuất oxy hiệu quả từ nước bằng xúc tác quang .. Do hoạt tính xúc tác mạnh, độ ổn định hóa học cao, tránh

được sự ăn mòn quang hóa và thời gian tồn tại lâu dài của các cặp electron / lỗ trống, TiO<sub>2</sub> là chất quang xúc tác được sử dụng rộng rãi nhất [7,19,30].



Hình 1.6. Cơ chế tách nước để sản xuất hydro trên bề mặt của các hạt nano TiO<sub>2</sub>

### 1.1.3.3. Lưu trữ Hydro

Nano TiO<sub>2</sub> dạng ống có thể lưu trữ tới ~ 2% trọng lượng H<sub>2</sub> ở nhiệt độ phòng và áp suất 6 MPa. Tuy nhiên, chỉ có khoảng 75% lượng H<sub>2</sub> trữ này có thể giải phóng khi áp suất H<sub>2</sub> được hạ xuống điều kiện xung quanh do hiện tượng hấp thụ vật lý. Khoảng 13% được hấp thụ hóa học yếu và có thể được giải phóng ở 70°C dưới dạng H<sub>2</sub> và khoảng 12% được liên kết với các ion oxit và chỉ được giải phóng ở nhiệt độ trên 120°C dưới dạng phân tử H<sub>2</sub>O. Tại nhiệt độ phòng và áp suất ~ 6 MPa, tỷ lệ nguyên tử H/TiO<sub>2</sub> là ~ 1,6 tương ứng với ~ 2,0 wt% H<sub>2</sub> đối với ống nano TiO<sub>2</sub>, so với nồng độ H<sub>2</sub> thấp hơn nhiều là ~ 0,8wt% đối với TiO<sub>2</sub> dạng khô. Tính chọn lọc như vậy của ống nano TiO<sub>2</sub> ngoài hấp thụ hydro còn được sử dụng trong thiết kế các màng để tách hydro khỏi các khí khác [12].

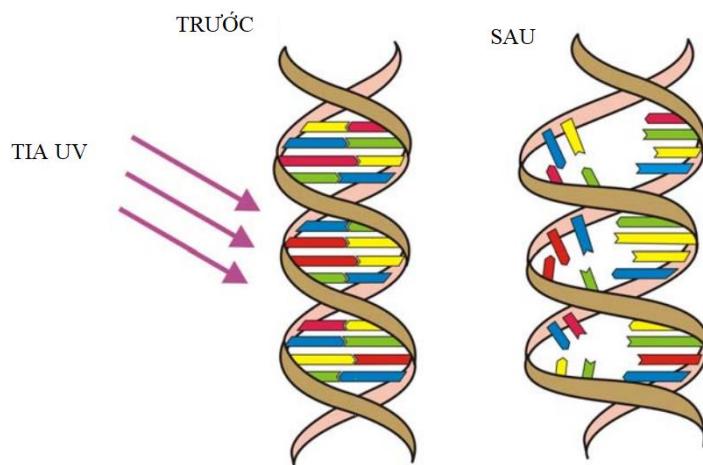
### 1.1.3.4. Cảm biến

Tính chọn lọc khí là một đặc tính rất quan trọng để đo lường khả năng của cảm biến để xác định chính xác một loại khí cụ thể.. Nhiều nghiên cứu được thực hiện để tăng hiệu suất cảm biến và tính chọn lọc [6, 20]. Một cảm biến H<sub>2</sub> mới đã được chế tạo có tính chọn lọc cao dựa trên màng hai lớp TiO<sub>2</sub>/PtO–Pt. Ở 180–200°C, cảm biến cấu trúc nano được chuẩn bị có độ nhạy tốt với H<sub>2</sub> trong không khí, miễn nhiễm với nhiều loại khí khử khác (ví dụ như CO, NH<sub>3</sub> và CH<sub>4</sub>). Cảm biến có thể nhận biết với 1% H<sub>2</sub> trong không khí, trong khi giới hạn nhận biết H<sub>2</sub> trong nito là dưới 1000 ppm.

### 1.1.3.5. Phòng ngừa và điều trị ung thư

Để nghiên cứu tác dụng tiêu diệt tế bào khối u của hạt nano TiO<sub>2</sub> (đường kính trung bình 30 nm) bằng tia UV. Một thí nghiệm với tế bào HeLa đã được quan sát trong ống nghiệm với các hạt nano TiO<sub>2</sub> được xử lý quang học và nhận thấy sự phát triển khối u của các tế bào HeLa bị ức chế đáng kể bằng cách xử lý các hạt nano TiO<sub>2</sub> bằng chiếu tia UV [1]. Trong thí nghiệm này, tế bào Hela được cấy vào vật chủ là chuột. Sau 2 tuần, khối u đã đạt được kích thước theo yêu cầu. Sau đó Các hạt nano TiO<sub>2</sub> được tiêm vào khối u và các mô dưới da xung quanh. Ba ngày sau, khối u được chiếu xạ trực tiếp bằng đèn thủy ngân trong 1 h (300-400 nm). Theo kết quả thử nghiệm và quan sát, việc điều trị với nano TiO<sub>2</sub> đã ức chế rõ ràng sự phát triển của khối u trong thời gian rất ngắn (2 – 3 ngày).

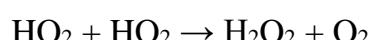
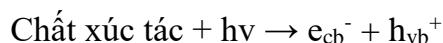
Tia mặt trời được biết là nguyên nhân gây ra hiện tượng quang hóa không thể phục hồi cho da còn được biết đến với cái tên ung thư da. Phương pháp hiện tại để chống lại loại bức xạ có hại này bao gồm bằng việc dùng một chất hấp thụ hoặc tán xạ bức xạ cực tím. Chất này ở dạng nhũ tương, còn được gọi là kem chống nắng, để phủ lên da trước khi tiếp xúc lâu với ánh nắng [11]. Kem chống nắng chứa “bộ lọc”, là các hợp chất hữu cơ hấp thụ mạnh mẽ tia UV, chẳng hạn như TiO<sub>2</sub> và ZnO ngăn chặn tia UV thông qua sự hấp thụ, phản xạ và tán xạ [16].

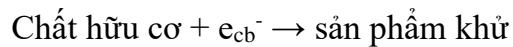
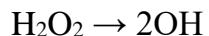


Hình 1.7. Sự phá vỡ cấu trúc DNA của tia cực tím

### 1.1.3.6. Các ứng dụng kháng khuẩn và tự làm sạch

Khi được chiếu sáng bằng ánh sáng thích hợp, TiO<sub>2</sub> có thể tạo ra một loạt quy trình giống như phản ứng oxy hóa – khử và các phân tử ở dạng chuyển tiếp có khả năng oxy hóa – khử mạnh. Với khả năng oxy – hóa mạnh, các lỗ trống (h<sup>+</sup>) này có thể phản ứng trực tiếp với H<sub>2</sub>O để tạo ra gốc hydroxyl có hoạt tính cao (-OH). Cả lỗ trống và gốc hydroxyl đều có khả năng oxy hóa rất mạnh, chúng có thể oxy hóa hầu hết các chất hữu cơ bám lên bề mặt.





Lưu ý rằng quá trình tự làm sạch phụ thuộc vào điều kiện chiếu sáng, lượng mưa và tốc độ phân hủy, v.v. Sử dụng vật liệu có lớp phủ nano TiO<sub>2</sub> có thể tiết kiệm thời gian và chi phí bảo trì vệ sinh các tòa nhà cao tầng, sân thể thao và vật liệu nhựa dẻo (ví dụ: mái vòm, tán và lều) [25]. Nano TiO<sub>2</sub> có thể phân hủy được chất độc hại bền vững như dioxin, thuốc trừ sâu, benzen ... cũng như một số loại virus, vi khuẩn gây bệnh với hiệu suất cao hơn so với các phương pháp khác [10]. Các vật liệu hữu cơ bị hấp thụ như dầu có thể bị phân hủy bởi tính chất quang xúc tác của TiO<sub>2</sub>, trong khi các chất bẩn và bụi hữu cơ có thể bị rửa trôi bởi nước mưa do tính chất siêu ura nước của TiO<sub>2</sub>.

## 1.2. LÝ THUYẾT VỀ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM

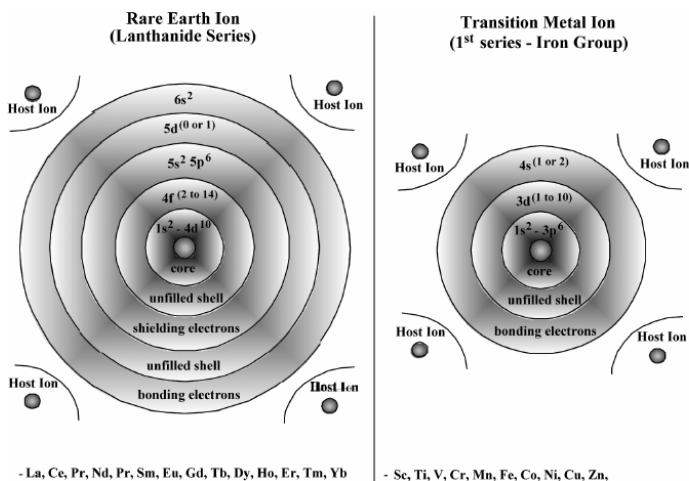
### 1.2.1. Tổng quan về các nguyên tố đất hiếm

Các nguyên tố đất hiếm gồm có họ Lanthan, bao gồm 15 nguyên tố từ Lantan tới Luteti (La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) và hai nguyên tố Scandium (Sc) và Yttrium (Y). Trong tự nhiên, Yttrium và Scandium thường thấy trong cùng lớp trầm tích với họ Lanthan, và có tính chất hóa học tương đồng. Do đó chúng cũng được xem là đất hiếm. Cấu hình điện tử của đất hiếm được đưa ra trong bảng 1.4.

Bảng 1.4. Cấu trúc điện tử và trạng thái cơ bản của các ion RE<sup>3+</sup>

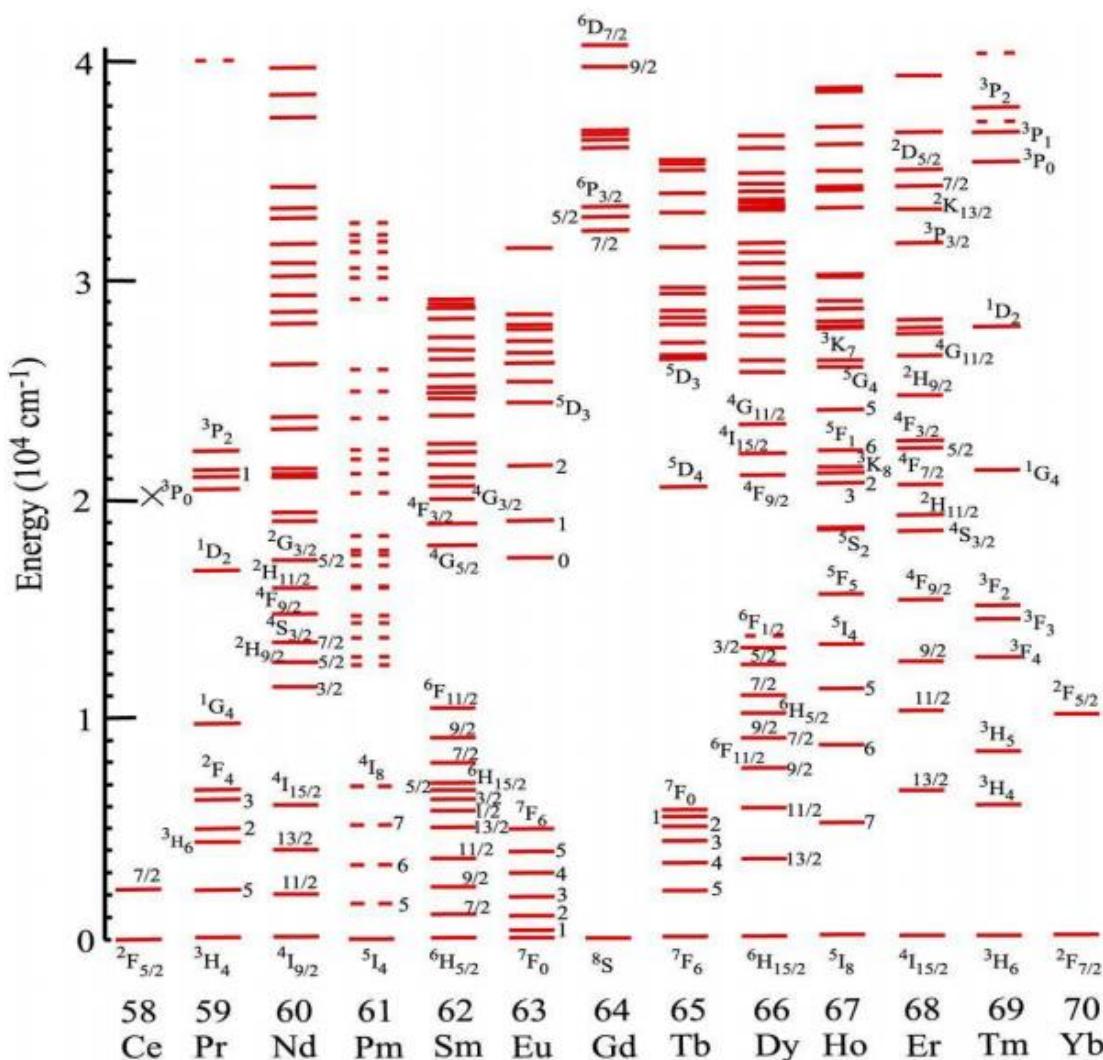
Số nguyên tử	Tên	Ion đất hiếm	RE	RE <sup>3+</sup>	${}^{2S+1}L_J$	RE <sup>3+</sup> (Å)
57	Lanthanum	La	$4f^05d^16s^2$	[XE]	${}^1S_0$	1,032
58	Cerium	Ce	$4f^15d^16s^2$	$4f^1$	${}^2F_{5/2}$	1.020
59	Praseodymium	Pr	$4f^36s^2$	$4f^2$	${}^3H_4$	0.990
60	Neodymium	Nd	$4f^46s^2$	$4f^3$	${}^4I_{9/2}$	0.983
61	Promethium	Pm	$4f^56s^2$	$4f^4$	${}^5I_4$	0.970
62	Samarium	Sm	$4f^66s^2$	$4f^5$	${}^6H_{5/2}$	0.958
63	Europium	Eu	$4f^76s^2$	$4f^6$	${}^7F_0$	0.947
64	Gadolinium	Gd	$4f^75d^16s^2$	$4f^7$	${}^8S_{7/2}$	0.938
65	Terbium	Tb	$4f^96s^2$	$4f^8$	${}^7F_6$	0.923
66	Dysprosium	Dy	$4f^{10}6s^2$	$4f^9$	${}^{11}H_{15/2}$	0.912
67	Holmium	Ho	$4f^{11}6s^2$	$4f^{10}$	${}^5I_8$	0.901
68	Erbium	Er	$4f^{12}6s^2$	$4f^{11}$	${}^4I_{15/2}$	0.890
69	Thulium	Tm	$4f^{13}6s^2$	$4f^{12}$	${}^3H_6$	0.880
70	Ytterbium	Yb	$4f^{14}6s^2$	$4f^{13}$	${}^2F_{7/2}$	0.868
71	Lutetium	Lu	$4f^{14}5d^16s^2$	$4f^{14}$	${}^1S_0$	0.861

Theo thuyết cấu tạo hóa học thì cấu trúc các lớp điện tử trong nguyên tử của các nguyên tố đất hiếm hình thành như sau: sau khi bão hòa lớp điện tử S của lớp thứ sáu  $6s^2$  bằng hai điện tử thì lớp điện tử 4f được lấp đầy dần bằng 14 điện tử, tức là cấu hình điện tử có lớp chưa lấp đầy là 4f, do sự khác nhau về cấu trúc lớp vỏ điện tử 4f nên chúng khác nhau về tính chất vật lý, đặc biệt là tính chất quang (Eu<sup>3+</sup> phát ánh sáng đỏ, Sm<sup>3+</sup> phát ánh sáng cam, Tb<sup>3+</sup> phát ánh sáng xanh lá cây, Tm<sup>3+</sup> phát ánh sáng xanh dương). Phân lớp 4f của các ion RE được bao bọc bởi hai phân lớp bên ngoài là 5s và 5p, giúp tránh khỏi các nhiễu loạn từ bên ngoài. Chính những phân lớp này đã bảo vệ các điện tử quang học (điện tử của phân lớp 4f) ít bị ảnh hưởng bởi trường tinh thể (xem hình 1.8).



Hình 1.8. Cấu trúc của nguyên tử ion  $\text{Re}^{3+}$  (trái) và kim loại chuyển tiếp (phải)

Nhà vật lý học Dieke và nhóm nghiên cứu đã khảo sát chính xác các mức năng lượng của điện tử 4f cho 13 nguyên tố đất hiếm. Giản đồ năng lượng từ trạng thái cơ bản đến các trạng thái kích thích được mô tả theo thang năng lượng ( $\text{cm}^{-1}$ ) và được trình bày trong hình gọi là giản đồ Dieke.



Hình 1.9. Giản đồ cấu trúc mức năng lượng Dieke

### 1.2.2. Sự chuyển dịch mức năng lượng của ion đất hiếm

Đối với đất hiếm, 2 orbital khác nhau tham gia vào quá trình chuyển dịch điện tử:

- Orbital 4f: Các electron không bắt cặp của orbital 4f là nguồn gốc của những tính chất điện và từ, đặc biệt của đất hiếm. Các orbital này được che chắn bởi các orbital có bán kính lớn hơn 5s và 5d. Tính chất quang liên quan đến chuyển dịch 4f - 4f hoàn toàn độc lập với mạng nền.

- Orbital 5d: Về mặt năng lượng, mức 5d nằm cao hơn mức cơ bản 4f. Vị trí năng lượng tương ứng với 5 orbital 5d nằm ở ngoài và chịu tác động mạnh mẽ bởi trường tinh thể và tính đối xứng của mạng nền. Trong trường hợp của ion  $\text{Ce}^{3+}$  và  $\text{Eu}^{2+}$ , các orbital này nằm ở mức năng lượng thấp, dẫn đến sự phát quang trong vùng nhìn thấy (hấp thụ 4f-5d và phát xạ 5d-4f). Do tính nhạy cảm với bản chất hóa chất hóa học của mạng nền, một lượng lớn màu sắc phát xạ đa dạng có thể được tạo ra. Ví dụ,  $\text{Eu}^{2+}$  có thể phát xạ màu xanh dương trong nhôm hydroxit, nhưng phát xạ màu đỏ trong sulphit SrS [13].

Các dịch chuyển điện tử trong vật liệu pha tạp đất hiếm được phân loại như sau:

- Dịch chuyển điện tử trong cấu hình 4f: 4f-4f
- Dịch chuyển điện tử giữa cấu hình 4f và 5d (4f5d):  $4\text{f}^n \rightarrow 4\text{f}^{n-1}-5\text{d}^1$
- Chuyển đổi điện tích (CT) giữa 4f và phối tử (L): dịch chuyển  $4\text{f}^n-\text{L} \rightarrow 4\text{f}^{n+1}-\text{L}^{n-1}$

Bản chất và cường độ của dịch chuyển điện tử giữa các mức năng lượng được giải thích bởi tương tác giữa trường điện tử và vật liệu, dẫn đến nhiều dịch chuyển cho phép hay bị cấm: lưỡng cực điện (ED), lưỡng cực từ (MD), từ cực điện (EQ), ...

Theo quy tắc lựa chọn Laporte, dịch chuyển ED xảy ra khi các orbital có tính đối xứng khác nhau: 4f-5d và dịch chuyển CT. Ngược lại, ED bị cấm với dịch chuyển 4f-4f. Trong trường hợp này, dịch chuyển MD được cho phép. Quy tắc lựa chọn luôn đúng với electron tự do. Trong vật liệu, quy tắc này có thể không còn đúng do tác động của mạng nền. Ví dụ, nếu ion đất hiếm đặt ở vị trí không đối xứng, sự trộn lẫn giữa orbital 4f và 5d gây ra bởi trường tinh thể cho phép dịch chuyển ED. Kiểu dịch chuyển như vậy gọi là “cảm ứng” hay là “cường bức”. Điều này thể hiện rõ trong trường hợp vật liệu phát quang pha tạp ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Trong mọi trường hợp, tương tác lưỡng cực điện luôn có cường độ lớn hơn hẳn ( $\text{ED} \gg \text{MD}$ ). Ví dụ như sự tách mức năng lượng của ion  $\text{Eu}^{3+}$ :

Các đặc trưng chính của chuyển dịch 4f-4f được trình bày như sau:

- Chúng luôn tạo ra các đỉnh phát xạ nhọn do trường tinh thể của mạng nền không gây ra tác động động học. Nói cách khác, sự bắt cặp với các phonon (dao động mạng) là rất yếu.

- Năng lượng (hay bước sóng) của dịch chuyển đặc trưng 4f-4f đối với mỗi đất hiếm là như nhau, chỉ có cường độ thay đổi. Điều này là do tác động của trường tinh thể của mạng nền lên các mức năng lượng trong cấu hình 4f là không đáng kể.

- Cường độ phát xạ thấp, vì theo quy tắc lựa chọn, dịch chuyển ED bị cấm.

- Do số lượng lớn các mức năng lượng (xem giản đồ Dieke), hầu hết đất hiếm đều cho thấy rất nhiều dịch chuyển điện tử trong cấu hình 4f, tạo ra chất lượng màu sắc thấp. Điều này được xem là bất lợi trong ứng dụng.

Các đặc trưng của dịch chuyển 4f-5d được trình bày như sau:

- Phổ hấp thụ - phát xạ của các dịch chuyển 4f-5d/5d-4f luôn gồm 1 dải rộng.

Tác động của trường tinh thể lên orbital 5d lớn. Sự bắt cặp với phonon cao.

- Năng lượng (bước sóng) của dịch chuyển 4f-5d phụ thuộc vào bản chất hóa học của mạng nền.

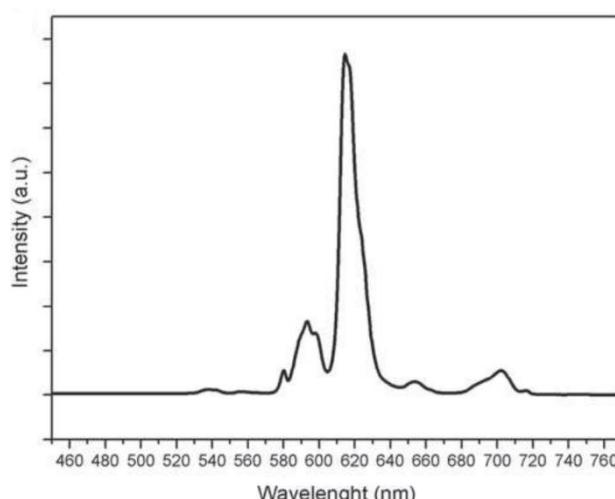
- Cường độ phát xạ cao (dịch chuyển ED cho phép).

- Đối với hầu hết đất hiếm, các dịch chuyển 4f-5d quá mạnh về mặt năng lượng để có ứng dụng thực tế. Trong các RE<sup>3+</sup>, chỉ có Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> và Pr<sup>3+</sup> là có dịch chuyển 4f-5d không quá xa vùng khả kiến (khoảng 200nm).

### 1.2.3. Đặc trưng quang phổ của các nguyên tố đất hiếm

#### - Quang phổ của nguyên tố Europium (Eu)

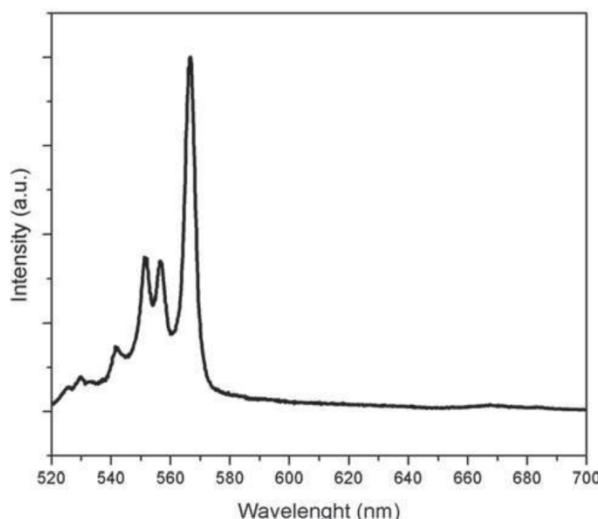
Mức kích thích thấp nhất (5D<sub>0</sub>) của ion Eu<sup>3+</sup> là mức đơn không suy biến (J = 0), cùng với sự chuyển tiếp trường tinh thể 5D<sub>0</sub> → 7F<sub>1</sub> và 5D<sub>0</sub> → 7F<sub>2</sub>. Sau khi sự hấp thụ UV dưới 400 nm, phổ phát xạ tại nhiệt độ phòng được trình bày trong hình 1.10 cho thấy rõ ràng rằng các phát xạ từ các chuyển tiếp 5D<sub>0</sub> → 7F<sub>J</sub> (J = 0–4) có tâm tương ứng ở khoảng 580, 593, 613, 653 và 702 nm. Một phát xạ nhỏ quan sát được ở bước sóng 540 nm là phát xạ từ mức 5D<sub>1</sub> được kích thích cao hơn. Vị trí và cường độ tương đối của phát xạ rộng tương ứng với dữ liệu tài liệu rộng rãi [22,34].



Hình 1.10. Phổ phát xạ của ion Eu<sup>3+</sup>

### - Đặc trưng quang phổ của nguyên tố Erbium (Er)

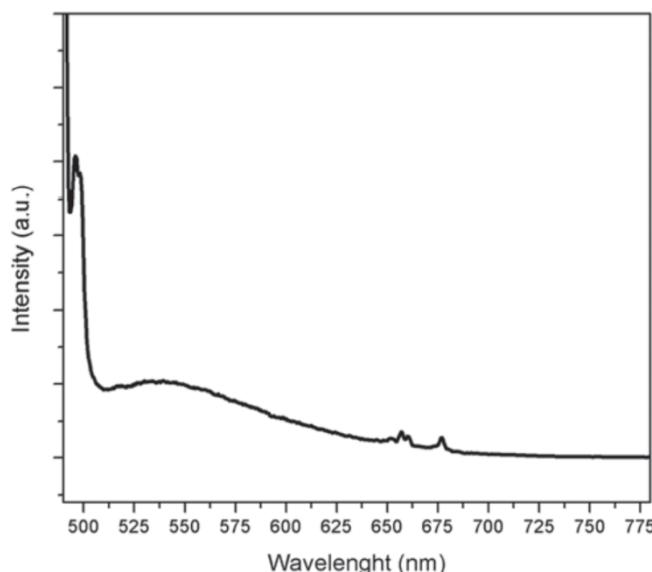
Sự hấp thụ của ion  $\text{Er}^{3+}$  trong  $\text{TiO}_2$  trong dải quang phổ từ UV đến 700 nm, lên đến 800 nm [24], và khi kết hợp với ion  $\text{Yb}^{3+}$  lên đến 1200 nm [4]. Để đặc trưng cho sự phát xạ trong khoảng 520–700 nm, bước sóng kích thích 488 nm được sử dụng, và phổ được trình bày trong hình 1.11. Từ sự kết hợp của quá trình chuyển đổi  $2\text{H}_{11/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$  và  $4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ , có thể quan sát thấy phát xạ rộng trong phạm vi 540–575 nm.



Hình 1.11. Phổ phát xạ của ion  $\text{Er}^{3+}$

### - Đặc trưng quang phổ của nguyên tố Thulium (Tm)

Sự hấp thụ của ion thulium trong mẫu cho thấy sự hấp thụ nhỏ ở bước sóng 470 nm, cũng như sự hấp thụ mạnh hơn ở 690, 795 và 1210 nm. Để kích thích trực tiếp ion  $\text{Tm}^{3+}$  bước sóng 470 nm được sử dụng. Phổ phát xạ trong khoảng 490–780 nm được trình bày trong hình 1.12. cho thấy đỉnh cực đại ở 495 nm bắt nguồn từ quá trình chuyển đổi  $1\text{G}_4 \rightarrow 5\text{H}_6$  và cường độ rất thấp của nhánh vạch trong khoảng 650–670 nm có thể là do quá trình chuyển đổi  $1\text{G}_4 \rightarrow 3\text{F}_4$ .



Hình 1.12. Phô phát xạ của ion Tm<sup>3+</sup>

### 1.3. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VẬT LIỆU TiO<sub>2</sub> NANO

#### 1.3.1. Phương pháp Sol-gel

Trong ngành công nghệ vật liệu, sol – gel có lịch sử tương đối lâu đời, nó bắt đầu với việc chế tạo gốm thủy tinh và gốm sứ khoảng 30 năm về trước. Nhờ quy trình tổng hợp khá đơn giản, thao tác dễ dàng, độ đồng đều của vật liệu cao, đảm bảo độ tinh khiết và có thể tổng hợp TiO<sub>2</sub> nano có dạng bột, hạt, màng và dạng khối.

Phương pháp sol-gel bắt đầu từ một dung dịch tiền chất, gồm: hợp chất kim loại muối halogen, để làm nguồn tạo oxit kim loại; nước làm chất thủy phân; rượu là dung môi và axit hoặc bazơ làm xúc tác. Các hợp chất kim loại, trải qua các phản ứng thủy phân và đa trùng ngưng, tạo thành sol trong đó chứa các polyme hoặc các hạt nhỏ phân tán. Các phản ứng tiếp tục làm tăng kích thước các hạt, kết nối các hạt cho đến khi sol đạt đến điểm gel. Lúc này, sol đã trở thành gel ướt, gồm một bộ khung oxit kim loại liên tục trong một môi trường lỏng, thường là nước và dung môi. Ở và sấy gel ướt để dung môi và nước bay hơi, chúng ta có gel khô hay xerogel. Tiếp tục nung gel đến vài trăm độ, hay các nhiệt độ cao hơn nữa chúng ta thu được gel nung có cấu trúc chặt hơn.

Trong chế tạo vật liệu nano TiO<sub>2</sub>, phản ứng thủy phân xảy ra khi thêm nước vào, ở đây xảy ra quá trình thay thế các gốc alkoxide kết hợp với Ti(IV) bằng các gốc hydroxyl (OH). Phản ứng trùng ngưng là quá trình biến đổi các liên kết Ti – OH thành các liên kết Ti – O – Ti, sản phẩm phụ là nước và rượu.

Bảng 1.5. Tổng hợp điều kiện thực nghiệm và tính chất hình thái của nano TiO<sub>2</sub> sản xuất bằng phương pháp sol – gel [3]

Tiền chất	Chất thủy phân	Nhiệt độ và thời gian nung	Kích thước tinh thể (nm)	Tỉ lệ pha và hình thái
TTIP	CH <sub>3</sub> OH	500°C, 5 h	17	69% A 31% R Tinh thê
TTIP	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> CO OH	500°C, 0,5h	d = 4 l = 40	A Thanh
TTIP	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	400°C, 10h		A Thanh

TTIP	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	700°C, 30h	d = 100 - 300	R Thanh
TTIP	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, H <sub>2</sub> O	500°C, 3h	-	B Hạt

A: Anatase

R: Rutile

B: Brookite

### 1.3.2. Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp này được tiến hành trong bình thép áp suất cao được gọi là nồi hấp, có hoặc không có bình Teflon lót, phản ứng xảy ra trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, có tác dụng làm tăng độ hòa tan và tốc độ phản ứng giữa các chất.

Phương pháp thủy nhiệt bao gồm các giai đoạn:

- Tổng hợp thủy nhiệt
- Phát triển tinh thể
- Sу nung kết thủy nhiệt
- Sу phân hủy thủy nhiệt
- Sу khử nước
- Quá trình ổn định cấu trúc vật liệu

Trong quá trình sản xuất tinh thể nano, các thông số như áp suất nước, nhiệt độ, thời gian xử lý và hệ thống sản phẩm tiền chất tương ứng có thể được điều chỉnh để duy trì tỷ lệ tạo mầm cao và phân bố kích thước thích hợp. Phương pháp xử lý thủy nhiệt là một trong những kỹ thuật quan trọng để điều chế các hạt TiO<sub>2</sub> có kích thước, hình dạng mong muốn, tính đồng nhất về thành phần và độ kết tinh cao ở nhiệt độ xử lý tương đối thấp. Các tính năng quan trọng là nó hỗ trợ giảm sự kết tụ giữa các hạt, phân bố kích thước hạt hẹp (các hạt đơn phân tán), tính đồng nhất pha và hình thái hạt được kiểm soát. Phương pháp này cũng cung cấp thành phần đồng nhất, độ tinh khiết cao của sản phẩm và kiểm soát hình dạng và kích thước của các hạt.

Bảng 1.6. Tổng hợp điều kiện thí nghiệm và tính chất hình thái của nano TiO<sub>2</sub> sản xuất bằng phương pháp thủy nhiệt [3]

Tiền chất	Nhiệt độ và thời gian	Kích thước tinh thể (nm <sup>2</sup> )	Tỉ lệ pha và hình thái
TiCl <sub>4</sub>	220°C, 18h	16 - 42	100% R Hạt
TTIP	240°C, 4h	7 - 25	100% A Hạt
TiCl <sub>4</sub>	40°C, 16h	5 - 15	100% R

			Hình cầu và thanh
TBO	130°C, 12h	8	100% A Hình xốp
TBO	130°C, 12h	3 - 4	100% A Hình xốp
TBOT	180°C, 10h	7	100% A Hình xốp và sợi

A: Anatase

R: Rutile

TBO: Titanium (IV) butoxide ( $\text{Ti(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ )

TBOT: Tetrabutyl orthotitanate ( $\text{Ti(OCH}_4\text{H}_9)_4$ )

Ngoài hai phương pháp được sử dụng nhiều nhất ở trên, các phương pháp được dùng để chế tạo vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  là phương pháp lắng đọng hơi hóa học, phương pháp điện hóa, phương pháp điện hóa, phương pháp Micelle và Micelle nghịch đảo, phản ứng hóa học có sự hỗ trợ của sóng siêu âm.

## CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

### 2.1. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ

#### 2.1.1. Hóa chất sử dụng

Quá trình chế tạo vật liệu TiO<sub>2</sub> và vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp đất hiếm cần dùng các loại hóa chất trong bảng 2.1. Các hóa chất sử dụng trực tiếp làm thí nghiệm mà không cần qua giai đoạn tinh chế và được bảo quản tại phòng thí nghiệm hóa thuộc bộ môn Vật lý chất rắn, Khoa Vật lý – Vật lý kỹ thuật của trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQG Thành phố Hồ Chí Minh.

Bảng 2.1. Danh sách hóa chất sử dụng

Tên hóa chất	Công thức	Độ tinh khiết
Tetraisopropyl orthotitanate - TTIP	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti	98%
Axit nitric	HNO <sub>3</sub>	65-68%
Nước cất	H <sub>2</sub> O	
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99,5%
RE (III) nitrat RE: Eu, Er, Tm	RE(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	99%
MB		

#### 2.1.2. Thiết bị sử dụng

Trong quá trình chế tạo vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp đất hiếm, các thiết bị sử dụng được cung cấp bởi bộ môn Vật lý chất rắn phòng, Trường đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG, thành phố Hồ Chí Minh. Các thiết bị này được trình bày trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Danh sách thiết bị được sử dụng

Tên thiết bị	Công dụng	Hình ảnh
Máy siêu âm	Vệ sinh dụng cụ thí nghiệm, giúp hòa tan muối vào dung dịch	
Lò sấy chân không	Sấy khô các dụng cụ thí nghiệm	

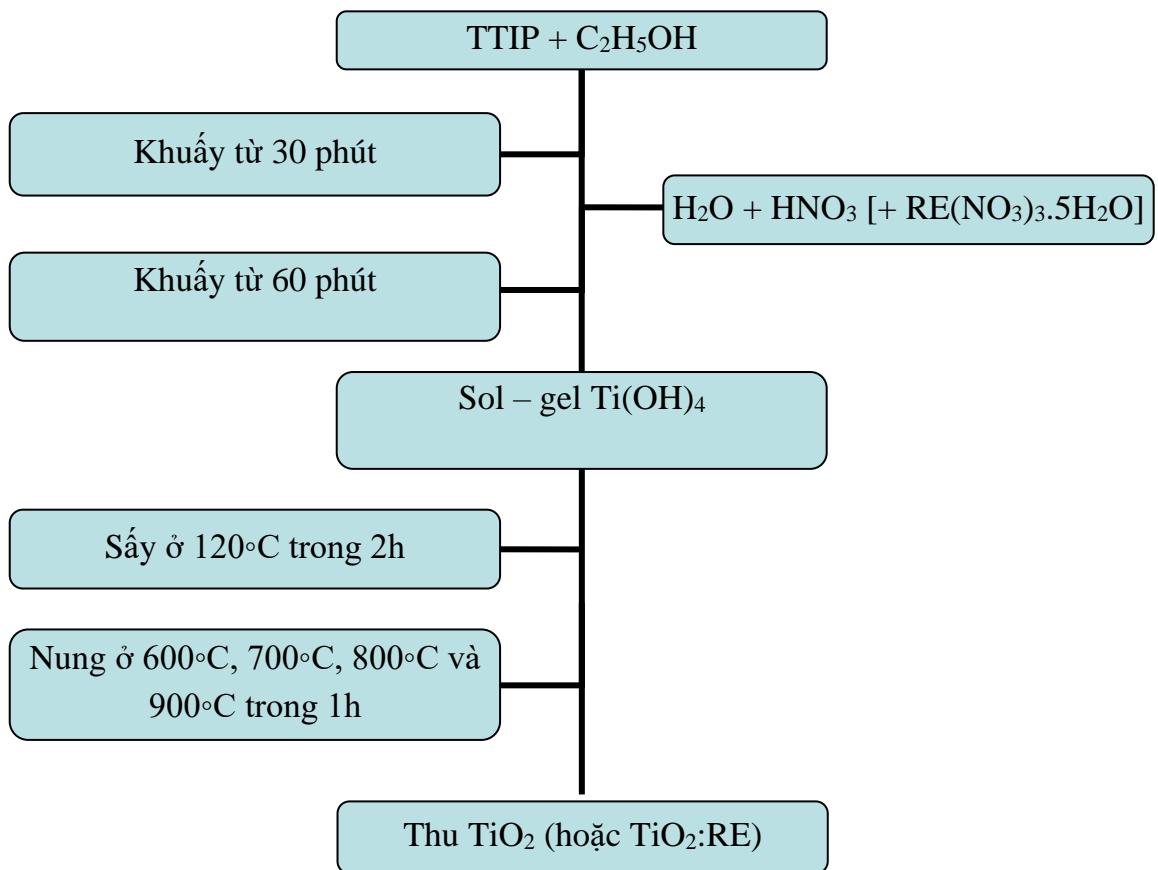
Máy khuấy từ	Khuấy đều hóa chất trong cốc, làm tăng tốc độ phản ứng	
Cân tiểu ly	Cân hóa chất chính xác với độ chia nhỏ nhất 1mg	
Lò nung	Nung mẫu ở nhiệt độ cao	

Ngoài các thiết bị ở trên, trong thí nghiệm này tôi còn sử dụng các dụng cụ trong phòng thí nghiệm như: ống nghiệm, ống đong, cốc thủy tinh, chai lọ thủy tinh, cuvet nhựa, cá từ.

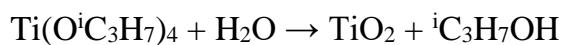
## 2.2. QUY TRÌNH THỰC NGHIỆM

- Bước 1: Làm sạch các dụng cụ thí nghiệm
- Bước 2: Đong lần lượt thể tích các chất sau: tetraisopropyl orthotitanate (TTIP), ethanol, axit nitric và nước cất là 14,7 ml, 58 ml, 0,26 ml, 2,7 ml. Và cân lần lượt khối lượng của  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  là 0,0445g; 0,0443g; 0,0445g.
- Bước 3: Cho từ từ TTIP vào dung dịch ethanol đang đặt trên máy khuấy từ. Sau đó tiếp tục khuấy trong 30 phút.
- Bước 4: Cho tiếp từ từ hỗn hợp dung dịch của axit nitric và nước cất (và  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nếu chế tạo mẫu pha tạp) vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy từ trong 60 phút
- Bước 5: Sau khi quá trình gel hóa hoàn tất, sấy mẫu ở  $120^\circ\text{C}$  trong 2h (mẫu chuyển sang màu vàng).
- Bước 6: Nung mẫu ở từng nhiệt độ khác nhau ( $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ), trong 1h.
- Bước 7: Để mẫu hạ nhiệt xuống nhiệt độ phòng và bắt đầu các phương pháp phân tích.

Sơ đồ 2.1. Quy trình chế tạo hạt nano TiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub> pha tạp



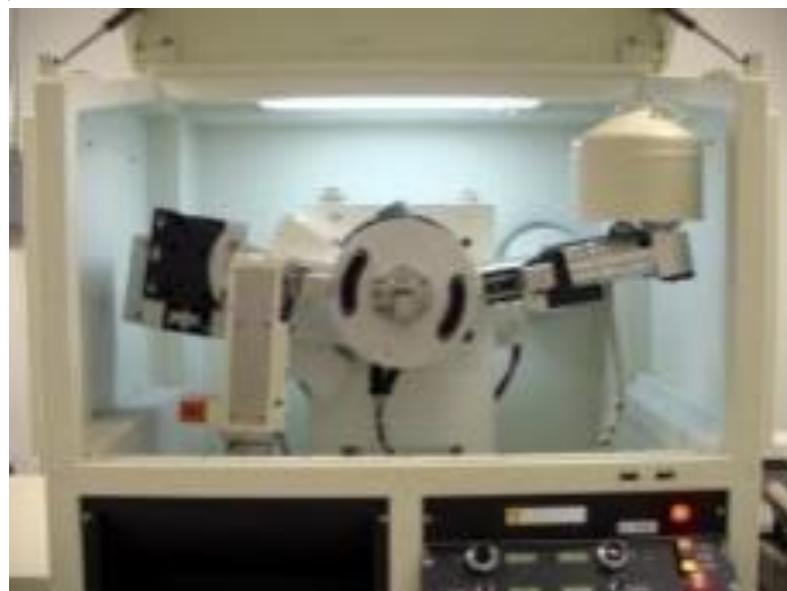
Phương trình tổng quát:



## 2.3. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

### 2.3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Nhiễu xạ tia X là hiện tượng các chùm tia X nhiễu xạ trên các mặt tinh thể của chất rắn do tính tuần hoàn của cấu trúc tinh thể tạo nên các cực đại và cực tiểu nhiễu xạ. Giản đồ nhiễu xạ sẽ là sự phụ thuộc của cường độ nhiễu xạ vào 2 lần góc nhiễu xạ ( $2\theta$ ).



Hình 2.1. Máy nhiễu xạ tia X

Dựa vào phương pháp nhiễu xạ tia X, ta có thể tính được kích thước hạt bằng phương trình Scherrer

$$D = K\lambda/\beta \cos(2\theta)$$

K là hằng số không thứ nguyên

$\lambda$  là bước sóng của bức xạ tia X

$2\theta$  là nhiễu xạ góc

$\beta$  là chiều rộng đáy đú ở nửa cực đại (FWHM) của nhiễu xạ đỉnh

Tỉ lệ pha anatase,  $X_A$ , trong vật liệu được tính toán bởi phương trình dưới đây trong đó,  $I_A$ ,  $I_R$  tương ứng là cường độ của đỉnh anatase (101), góc nhiễu xạ  $2\theta$  tương ứng  $25,3^\circ$  và rutile (110), góc nhiễu xạ  $2\theta$  tương ứng  $27,4^\circ$ .

$$X_A(\%) = 100 \cdot I_A / (I_A + 1,265I_R)$$

### 2.3.2. Phương pháp phổ hấp thụ khả kiến (UV-vis)

Khi chiếu một chùm sáng có bước sóng phù hợp đi qua một dung dịch chất màu, các phân tử hấp thụ sẽ hấp thụ một phần năng lượng chùm sáng, một phần ánh sáng truyền qua dung dịch. Xác định cường độ chùm ánh sáng truyền qua đó ta có thể xác định được nồng độ của dung dịch. Sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch tuân theo định luật Bughe – Lambert – Beer:

$$A = \epsilon \times l \times C$$

$\epsilon$  là độ hấp thụ quang riêng, với giá trị là hằng số khác nhau với từng chất

$l$  là độ dày truyền quang (cm)

$C$  là nồng độ mẫu (mol/l)



Hình 2.2. Thiết bị đo phô Uv-vis

### 2.3.3. Phương pháp phô hấp thụ hồng ngoại FT – IR

Khi được chiếu sáng, các liên kết hóa học có trong vật liệu có khả năng hấp thụ có chọn lọc bước sóng hồng ngoại, sau đó chúng dao động với nhiều vận tốc khác nhau. Phô dao động được ghi lại gọi là phô hấp thụ hồng ngoại (FT – IR). Phô FT – IR cung cấp thông tin về cấu trúc phân tử nhanh chính xác mà không cần đòi hỏi các phương pháp tính toán phức tạp.



Hình 2.3. Thiết bị đo phô FT – IR

### 2.3.4. Phương pháp phổ tán xạ Raman

Trong quang phổ Raman, mẫu được chiếu xạ bởi chùm laser cường độ mạnh trong vùng tử ngoại – khả kiến ( $v_0$ ) và chùm ánh sáng tán xạ thường được quan sát theo phương vuông góc với chùm tia tới. Ánh sáng tán xạ bao gồm hai loại: một được gọi là chùm tia Rayleigh, rất mạnh và có tần số giống với tần số tia tới ( $v_0$ ); loại còn lại được gọi là tán xạ Raman, rất yếu ( $\sim 10^{-15}$  chùm tia tới) có tần số là  $v_0 \pm v_m$ , trong đó  $v_m$  là tần số dao động phân tử. Vạch  $v_0 - v_m$  được gọi là vạch Stockes. Do đó, trong quang phổ Raman, chúng ta đo tần số dao động ( $v_m$ ) như là sự dịch chuyển so với tần số chùm tia tới ( $v_0$ ). Khác với phổ hồng ngoại, Raman được đo trong vùng tử ngoại – khả kiến mà ở đó các vạch kích thích (laser) cũng như các vạch Raman cùng xuất hiện.

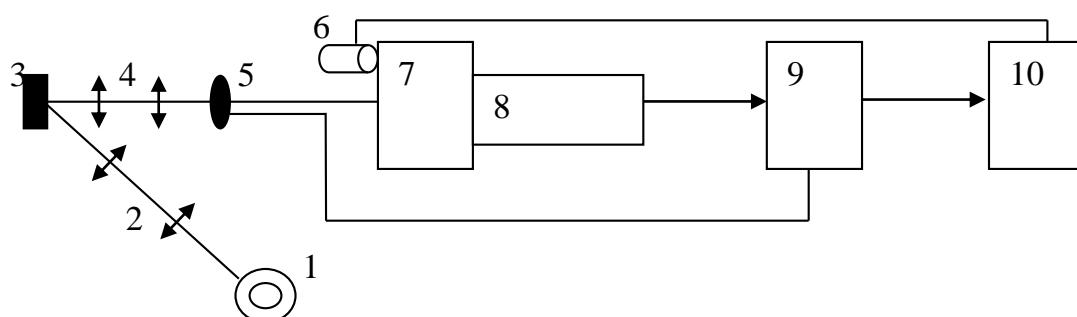
Phương pháp phổ Raman có những ưu điểm sau:

- Không tiếp xúc với mẫu và không phá hủy chúng.
- Chỉ cần một lượng nhỏ mẫu và không cần chuẩn bị mẫu trước.
- Có thể áp dụng cho chất rắn, lỏng, dung dịch và một vài chất khí.
- Phân tích tương đối nhanh và cho kết quả chính xác.

### 2.3.5. Phương pháp phổ phát quang

Phổ phát quang biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ phát quang ( $I_{PL}$ ) theo bước sóng ứng với một bước xạ kích thích.

Phổ PL được dùng để thu nhận các thông tin về cấu trúc điện tử của các tinh thể (như các ion  $Er^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ), và các quá trình truyền năng lượng giữa các tinh thể khác nhau. Phổ PL còn cung cấp thông tin về năng lượng vùng cấm  $E_g$  của bán dẫn, sự phụ thuộc nhiệt độ của nó. Phổ phát quang biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ ánh sáng phát quang (IPL) theo bước sóng ứng với một bước xạ kích thích xác định. Hình dạng phổ bức xạ ứng với sự chuyển dời giữa các mức năng lượng điện tử có thể là các vạch hẹp hoặc dài rộng tùy thuộc vào tinh thể quang học và trường tinh thể.



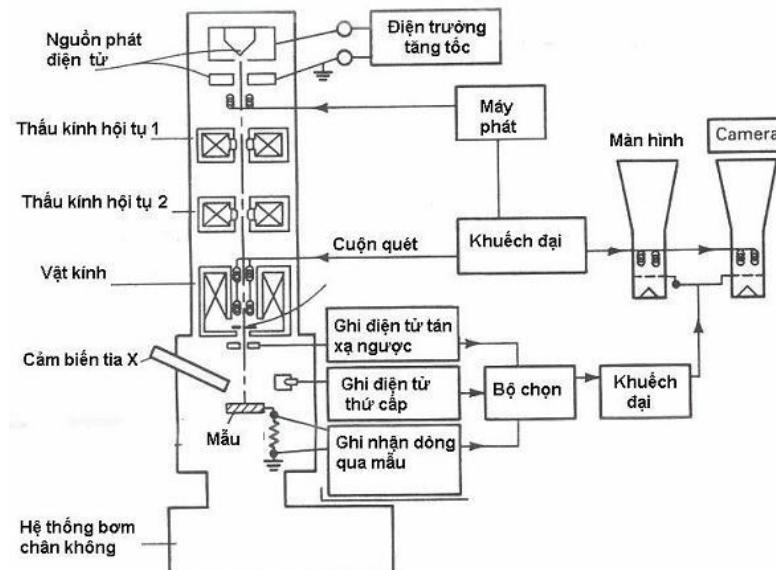
Hình 2.4 Cấu tạo hệ đo phổ quang phát quang

- |                                |                       |
|--------------------------------|-----------------------|
| 1: Nguồn kích thích đơn sắc    | 7: Máy đơn sắc bức xạ |
| 2,4: Hệ thống thấu kính hội tụ | 8: Nhân quang điện    |
| 3: Giá mẫu                     | 9: Bộ khuếch đại      |
| 5: Bộ điều biến                | 10: Máy tính          |
| 6: Motor bước                  |                       |

### 2.3.6. Kính hiển vi điện tử quét SEM

SEM là một loại kính hiển vi điện tử có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao với bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử (electron) hẹp quét trên bề mặt mẫu, khi điện tử tương tác với bề mặt mẫu vật, sẽ có các bức xạ phát ra (chủ yếu là điện tử thứ cấp và điện tử tán xạ ngược). Sự tạo ảnh trong SEM và các phép phân tích được thực hiện thông qua việc phân tích các bức xạ này. Các thông tin thu được là

- Đối với điện tử thứ cấp: thu được ảnh hai chiều của bề mặt mẫu.
- Đối với điện tử tán xạ ngược: thu được thành phần hóa học ở bề mặt mẫu, cấu trúc tinh thể, thông tin về các domain sắt điện,...



Hình 2.5. Các bộ phận của thiết bị SEM

Tuy còn độ phân giải tốt như TEM) nhưng SEM lại sở hữu điểm mạnh là phân tích mà không cần phá hủy mẫu vật, các thao tác điều khiển đơn giản hơn rất nhiều khiến cho việc sử dụng dễ dàng hơn nhiều và giá thành của SEM cũng thấp hơn so với TEM.



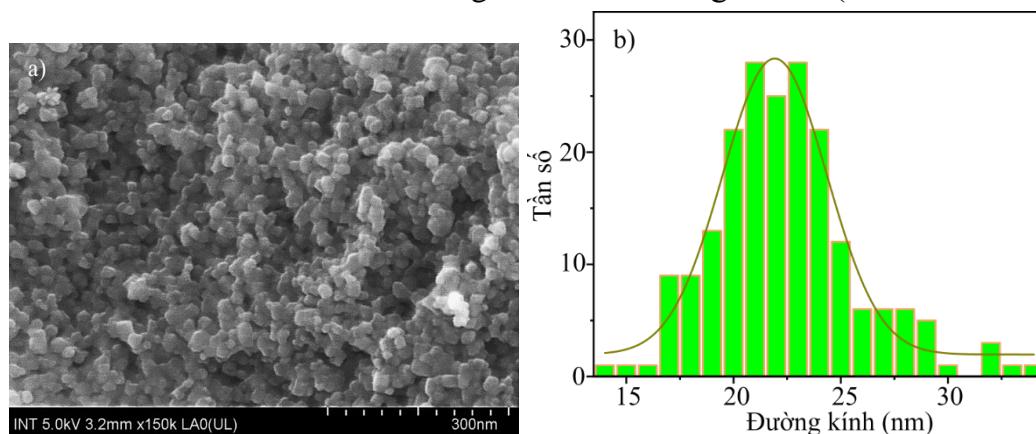
Hình 2.6. Thiết bị đo SEM

## CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. KHẢO SÁT CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU $\text{TiO}_2$ PHA TẠP ĐẤT HIẾM

#### 3.1.1. Ảnh SEM bề mặt của vật liệu $\text{TiO}_2$ pha tạp Er

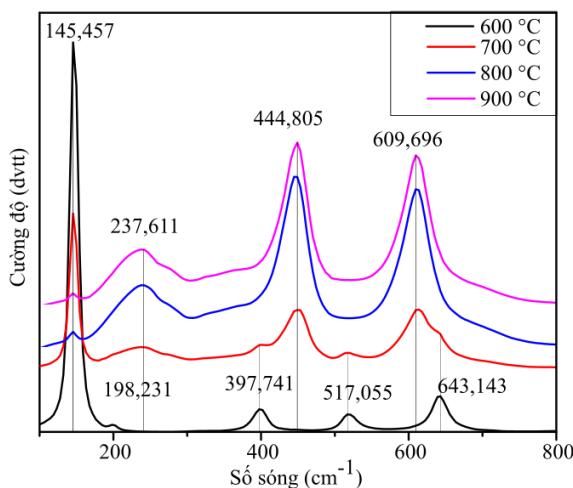
Hạt nano  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er sau khi được tổng hợp bằng phương pháp sol – gel như đã trình bày ở phần 2.2 thu được sản phẩm ở dạng bột mịn, màu trắng sau khi nung ở  $600^\circ\text{C}$ . Một mẫu  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er được sử dụng để xác định hình thái học bề mặt bằng kính hiển vi điện tử SEM. Hình 3.1a cho thấy hạt có kích thước phân bố đồng đều. Dùng phần mềm ImageJ đo kích thước của hơn 100 hạt và fit theo hàm Gauss, nhận được kích thước trung bình vào khoảng 22 nm (như hình 3.1b)



Hình 3.1.a) Ảnh SEM bề mặt và b) gián đồ phân bố kích thước hạt của vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er

#### 3.1.2. Phổ tán xạ Raman của vật liệu $\text{TiO}_2$ thuần và $\text{TiO}_2$ pha tạp Er

Trong quá trình chế tạo vật liệu, các thông số kỹ thuật trong quy trình sol - gel có thể thay đổi được như: thời gian quay ly tâm, nhiệt độ nung, thời gian nung đều có thể làm thay đổi cấu trúc của vật liệu. Để kiểm chứng pha cấu trúc của hạt  $\text{TiO}_2$  chế tạo được, phổ tán xạ Raman của loạt mẫu  $\text{TiO}_2$  được chế tạo bằng phương pháp sol – gel với 4 nhiệt độ khác nhau lần lượt là  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  và  $900^\circ\text{C}$  được đo dưới kính thích bằng tia laser có bước sóng  $\lambda = 532$  nm và phổ được đo tại nhiệt độ phòng. Từ hình 3.2, chúng tôi nhận thấy rằng các đỉnh đặc trưng cho  $\text{TiO}_2$  anatase được quan sát trong khoảng  $100 - 800 \text{ cm}^{-1}$ .



Hình 3.2. Phô tán xạ Raman của hạt nano  $\text{TiO}_2$  sau khi nung tại: 600°C, 700°C, 800°C, 900°C

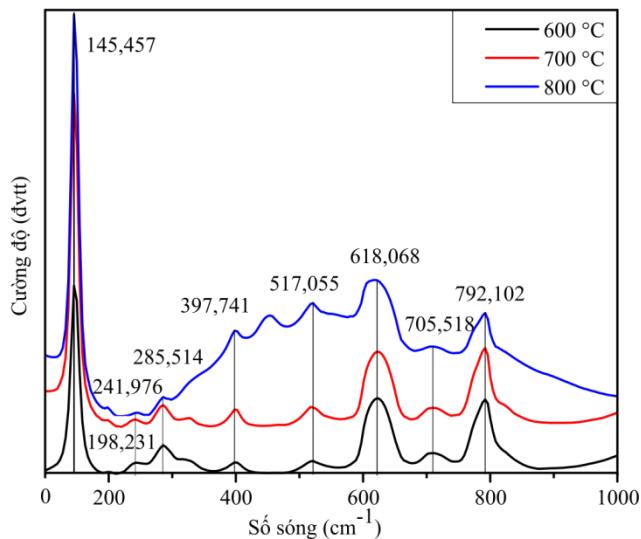
Phô tán xạ Raman của hạt  $\text{TiO}_2$  được nung ở 600°C, với các dãy phô có đỉnh cực đại  $E_{g(1)}$  đặc trưng của pha anatase tại vị trí  $145,457\text{ cm}^{-1}$ , các đỉnh còn lại tại các vị trí  $E_{g(2)} 198,231\text{ cm}^{-1}$ ;  $E_{g(3)} 643,143\text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g(1)} 397,741\text{ cm}^{-1}$ ;  $B_{1g(2)}$  và  $A_{1g}$  trùng nhau tại  $517,055\text{ cm}^{-1}$  và không có bất kì đỉnh nào của pha rutile.

- Đỉnh nằm ở bước sóng Raman  $145,457\text{ cm}^{-1}$  thể hiện sự kéo dài đối xứng của liên kết  $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ .

Phô tán xạ Raman của hạt  $\text{TiO}_2$  được nung ở 700°C, cho thấy ngoài các đỉnh của pha anatase, có thể thấy cường độ đỉnh cực đại đặc trưng của pha anatase giảm hơn một nửa và xuất hiện hai đỉnh đặc trưng của pha rutile  $E_g 444,805\text{ cm}^{-1}$  và  $A_{1g} 609,696\text{ cm}^{-1}$ .

Phô tán xạ Raman của mẫu  $\text{TiO}_2$  được nung lần lượt ở 800°C và 900°C, các đỉnh của pha anatase hoàn toàn biến mất, thay vào đó dãy phô còn các đỉnh đặc trưng của pha rutile ngoài  $E_g$ ,  $A_{1g}$  tại vị trí kề trên là  $B_{2g} 827,971\text{ cm}^{-1}$  và  $B_{1g} 145,457\text{ cm}^{-1}$  cũng xuất hiện với cường độ thấp. Vị trí đỉnh tại bước sóng 237,611  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho quá trình đa photon.

Sự thay đổi pha tinh thể của  $\text{TiO}_2$  từ pha anatase sang pha rutile có thể thấy khi tăng nhiệt độ nung, sự chuyển pha của nano  $\text{TiO}_2$  bắt đầu ở nhiệt độ thấp hơn 700°C, và khi đạt ngưỡng chuyển pha rutile hoàn toàn, tăng nhiệt độ vẫn không ảnh hưởng đến pha tinh thể rutile của  $\text{TiO}_2$ , bằng chứng là vị trí đỉnh trong phô Raman của hai mẫu  $\text{TiO}_2$  800°C và 900°C gần như trùng nhau.



Hình 3.3. Phổ tán xạ Raman của vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er sau khi nung tại 600°C, 700°C, 800°C

Phổ tán xạ Raman của vật liệu sau khi được pha tạp xuất hiện rất nhiều đỉnh không tách biệt và sát nhau khi nung tới nhiệt độ 800°C. Nhưng nhìn chung mạng nền của  $\text{TiO}_2$  sau khi pha tạp Er không thay đổi, phổ Raman vẫn xuất hiện các đỉnh đặc trưng của pha anatase tại  $145,457 \text{ cm}^{-1}$ ,  $198,23 \text{ cm}^{-1}$ ,  $397,741 \text{ cm}^{-1}$  và  $517,055 \text{ cm}^{-1}$  ngay cả nâng nhiệt lên 800°C. Việc pha tạp Er ( có bán kính nguyên tử  $r_{\text{Er}} = 175 \text{ pm}$  xấp xỉ bán kính nguyên tử  $\text{Ti}$   $r_{\text{Ti}} = 147 \text{ pm}$ ) đã ngăn cản sự chuyển pha từ anatase sang rutile khi nhiệt độ nung tăng bằng việc thay thế vị trí của nguyên tử  $\text{Ti}$  trong cấu trúc tinh thể của vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er.

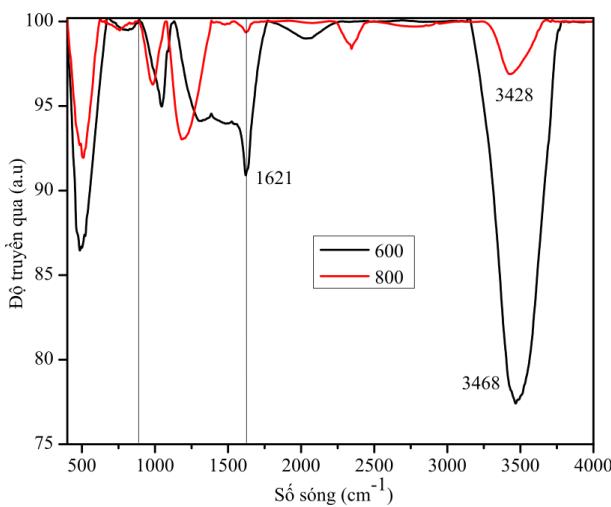
### 3.1.3 Phổ hồng ngoại (FT-IR) của vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp Er

Bảng 3.1 Vị trí đỉnh đặc trưng của mẫu TiO<sub>2</sub>:Er thay đổi theo nhiệt độ nung

Số thứ tự đỉnh	TiO <sub>2</sub> :Er 800°C	TiO <sub>2</sub> :Er 600°C
Vị trí đỉnh (cm <sup>-1</sup> )	Vị trí đỉnh (cm <sup>-1</sup> )	
1	3427,71	3467,79
2	2774,22	
3	2344,71	
4	2073,1	2029,57
5	1621,1	1620,57
6	1477,73	1482,84
7	1184,22	1318,23
8	984,91	1046,08
9	758,09	816,58
10	660,16	
11	509,94	485,46

Phổ FT – IR của mẫu TiO<sub>2</sub> pha tạp Er sau khi được xử lý ở nhiệt độ 600°C và 800°C, cho thấy các sự thay đổi các đỉnh đặc trưng. Vùng 3400 cm<sup>-1</sup> và 1600 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho quá trình hấp phụ vật lý của nhóm –OH (được cho là của dung môi ethanol và nước trong quá trình chế tạo vật liệu theo phương pháp sol – gel). Khi xử lý mẫu ở nhiệt độ 600°C, đỉnh xuất hiện lần lượt ở vị trí 3467,79 cm<sup>-1</sup> và 1620,57cm<sup>-1</sup> với cường độ đỉnh cao, chứng tỏ có rất nhiều nhóm –OH tồn tại trên bề mặt mẫu. Sau khi nâng nhiệt độ lên 800°C ,đỉnh xuất hiện tại 3427,71 cm<sup>-1</sup> và 1621,1 cm<sup>-1</sup> với cường độ thấp một cách rõ rệt, chứng tỏ khi nâng nhiệt độ xử lý mẫu đã làm khử hoàn toàn liên kết –OH còn sót lại trong vật liệu đảm bảo chất lượng cho việc ứng dụng sau này.

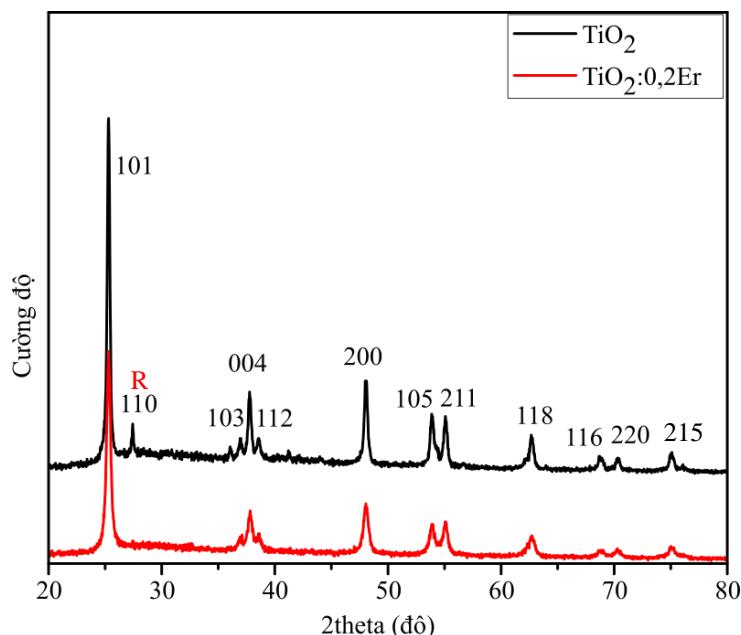
Các đỉnh nằm trong khoảng từ 400-800 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết của Ti – O.



Hình 3.4. Phổ FT – IR của vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er sau khi được xử lý ở  $600^{\circ}\text{C}$  và  $800^{\circ}\text{C}$

### 3.1.4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{TiO}_2$ thuần và $\text{TiO}_2$ pha tạp Er

Để xác định cấu trúc của vật liệu  $\text{TiO}_2$  thuần và  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er chế tạo được, mẫu đã được gửi đo nhiễu xạ tia X tại cục Kiểm Định Hải Quan 3. Giản đồ nhiễu xạ ở hình 3.5 và so sánh với tài liệu tham khảo [2] cho thấy sự tồn tại của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của  $\text{TiO}_2$  thuần pha anatase tại các góc  $2\theta = 25,3^{\circ}; 37,8^{\circ}; 48,1^{\circ}; 53,9^{\circ}; 55,1^{\circ}; 62,7^{\circ}; 75,1^{\circ}$  tương ứng với các họ mặt màng (101), (004), (200), (105), (211), (204) và (215). Bên cạnh đó, mẫu vẫn tồn tại pha rutile nhưng với tỉ lệ nhỏ do xuất hiện một đỉnh với cường độ nhỏ tại  $27,4^{\circ}$  tương ứng với họ mặt màng (110).



Hình 3.5. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu  $\text{TiO}_2$  và  $\text{TiO}_2:\text{Er}$   
Dựa vào các giản đồ XRD và các phép tính toán

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Trong đó:

D: Đường kính hạt (nm)

$$\lambda_{\text{CuKa}} = 1,5418 \text{ \AA} = 0,15418 \text{ nm}$$

$\theta$ : góc theta được tính theo rad

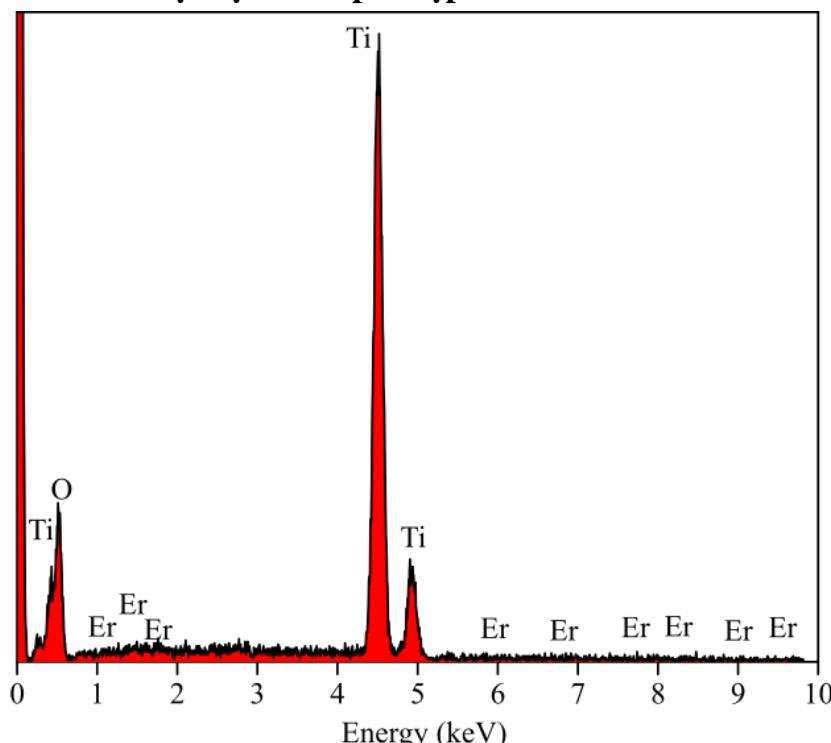
$\beta$  (FWHM): độ bán rộng của phô (rad)

Đường kính của hạt nano  $\text{TiO}_2$  thuần được xác định từ công thức trên có giá trị  $20,5 \text{ nm} \pm 4,0 \text{ nm}$  và các thông số tính toán được trình bày ở bảng 3.2

Bảng 3.2. Kích thước hạt nano  $\text{TiO}_2$  thuần được tính dựa theo giãn đồ XRD

$2\theta$ (độ)	$\theta$ (rad)	Cos $\theta$ (rad)	FWHM (rad)	D(nm)	$\bar{D}$ (nm)
25,29765	0,22076	0,97573	0,00551	25,79629	20,5 $\pm$ 4,0
37,77983	0,32969	0,94614	0,00662	22,14826	
48,05673	0,41937	0,91334	0,00665	22,86336	
53,93633	0,47068	0,89126	0,0099	15,71951	
55,08422	0,4807	0,88667	0,00764	20,48305	
62,688	0,54706	0,85406	0,01028	15,80824	

### 3.1.5. Phô EDX của vật liệu $\text{TiO}_2$ pha tạp Er



Hình 3.6. Phô EDX của vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er

Để khảo sát sự hiện diện của các nguyên tố Ti, O, Er trong vật liệu được chế tạo, đồng thời xem xét vật liệu có bị lẫn các nguyên tố nào khác có trong quá trình chế tạo hay không, phô EDX được thực hiện bởi hệ La Edx H-7593 HORIBA,

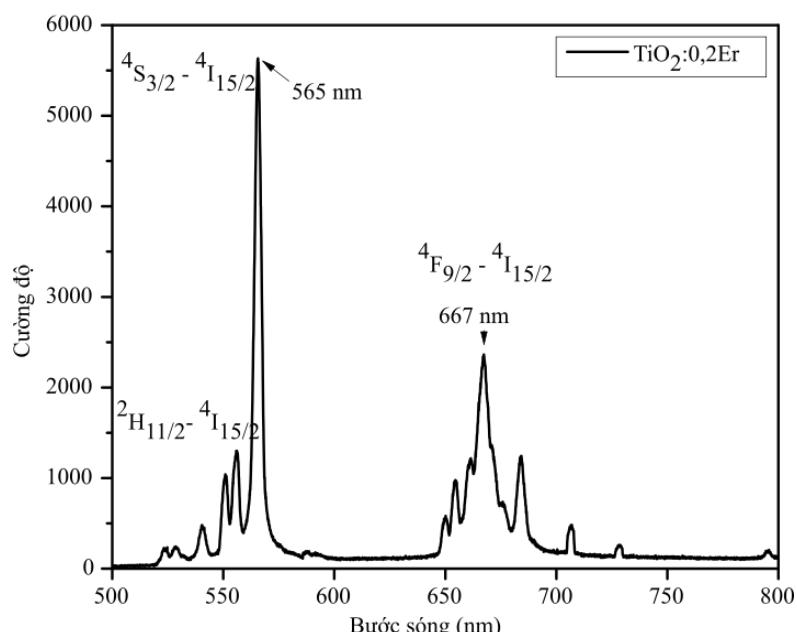
England. Kết quả của chỉ ra rằng trong 100% thành phần nguyên tố của vật liệu chỉ chứa 3 nguyên tố là Ti, O và Er chứng tỏ quá trình chế tạo đảm bảo không lẫn tạp chất ngoài ý muốn.

Theo như tính toán nồng độ pha tạp Er là 0,2% theo phần trăm về số nguyên tử nhưng thực tế chỉ ra trong vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er sau khi chế tạo chỉ có 0,12% số nguyên tử Er, sự mất mát này có thể hiểu rằng sự sai số trong quá trình cân đo và trong quá trình cắt giữ nguồn pha tạp.

Bảng 3.3. Phần trăm theo khối lượng và nguyên tử của vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er

Nguyên tử	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
O K	38,29	65,21
Ti K	60,95	34,67
Er K	0,76	0,12
Tổng	100	100

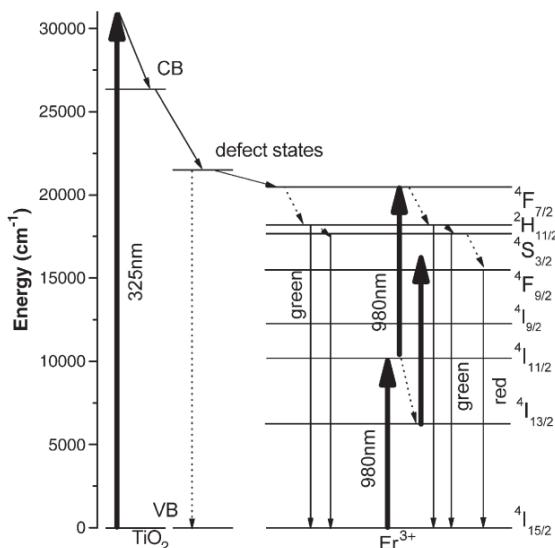
### 3.1.6. Phổ huỳnh quang của vật liệu $\text{TiO}_2$ pha tạp Er



Hình 3.7. Phổ huỳnh quang của vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er

Kết quả phân tích phổ huỳnh quang được thể hiện trong hình 3.7. Trong hình này, có thể thấy những đỉnh xuất hiện trải dài từ 500 nm cho đến 750 nm. Khi được kích thích, năng lượng của tia UV được hấp thụ bởi vật liệu  $\text{TiO}_2$  sẽ truyền qua các trạng thái khiếm khuyết của vật liệu nền  $\text{TiO}_2$  sang các ion Er dẫn đến các phát xạ có thể nhìn thấy. Sau khi chiếu xạ tia UV 325 nm, các điện tử vùng hóa trị của vật liệu nền  $\text{TiO}_2$  được kích thích nhảy lên vùng dẫn điện, sau đó chuyển dời đến các trạng thái khiếm khuyết, tiếp theo là chuyển đến các mức năng lượng thấp hơn là  $^4\text{F}_{7/2}$  của Er, nhưng chúng chỉ tồn tại một thời gian ngắn rồi sẽ tiếp tục di chuyển

sang các mức năng lượng thấp hơn gọi là sự phân rã không bức xạ. Từ mức  $^2H_{11/2}$  và  $^4S_{3/2}$ , các điện tử nhảy về mức năng lượng cơ bản  $^4I_{15/2}$  và phát quang màu xanh lá (~ 565 nm). Từ mức  $^4F_{9/2}$  các điện tử nhảy về mức  $^4I_{15/2}$  và phát quang màu đỏ (~ 667 nm). Dưới sự kích thích của tia UV 325 nm, phát quang màu xanh có cường độ cao hơn màu đỏ.



Hình 3.8. Giản đồ các mức năng lượng của  $TiO_2:Er$  dưới  $\lambda_{EX} = 325$  nm

### 3.2. KHẢO SÁT ÚNG DỤNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO $TiO_2$ VÀ VẬT LIỆU NANO $TiO_2$ PHA TẠP RE

Để nghiên cứu ứng dụng quang xúc tác của vật liệu nano  $TiO_2$  và vật liệu nano  $TiO_2$  pha tạp, chúng tôi sử dụng  $TiO_2$  làm chất khử màu thuốc nhuộm (Methylen Blue). Thí nghiệm được tiến hành như sau:

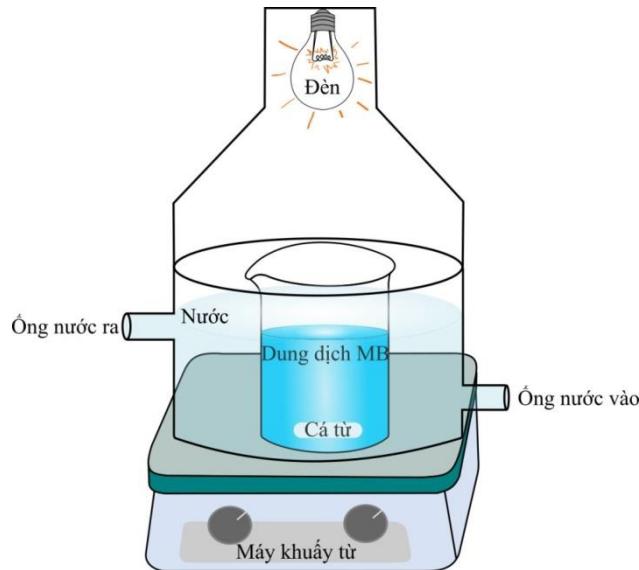
Bước 1: Chuẩn bị dung dịch MB được pha loãng bằng nước cất theo tỉ lệ thể tích (ml) MB:  $H_2O = 12:50$ .

Bước 2: Cân 0,05g  $TiO_2$  và  $TiO_2$  pha tạp lần lượt Eu, Er, Tm.

Bước 3: Cho 0,05g  $TiO_2$  và  $TiO_2$  pha tạp vào dung dịch MB đã chuẩn bị ở bước 1, khuấy từ không chiểu xá trong 1h, để loại bỏ hoàn toàn sự hấp phụ của vật liệu  $TiO_2$  và dụng cụ thí nghiệm.

Bước 4: Sau đó tiến hành chiểu xá bằng đèn UV trong vòng 2h, trong suốt quá trình chiểu xá, cứ 15 phút mẫu được lấy ra một lần, mẫu được để trong tối để tránh sự ảnh hưởng của ánh sáng môi trường sau thời gian chiểu xá.

Bước 5: Cuối cùng, mẫu được đem đi đo bằng phô kẽ UV-Vis để xác định phô hấp thụ và tốc độ phân hủy MB của vật liệu nano  $TiO_2$  theo thời gian.

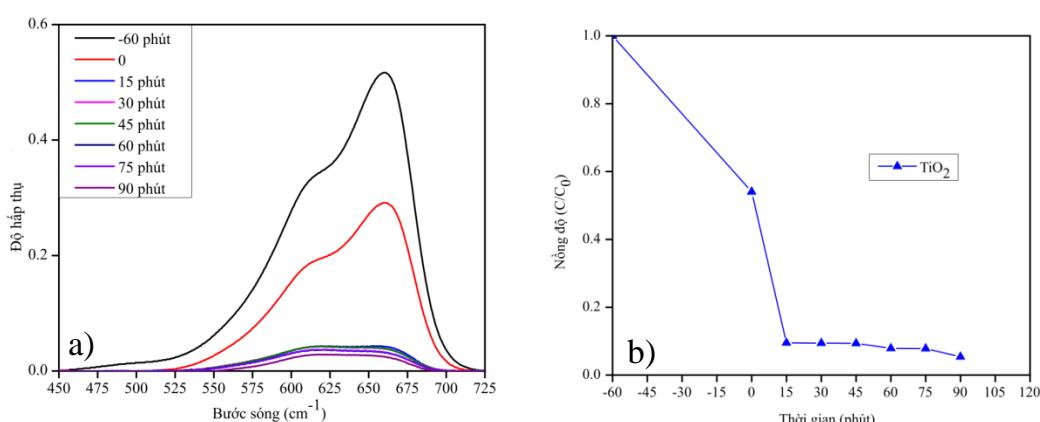


Hình 3.9. Sơ đồ hệ thống khảo sát ứng dụng quang xúc tác

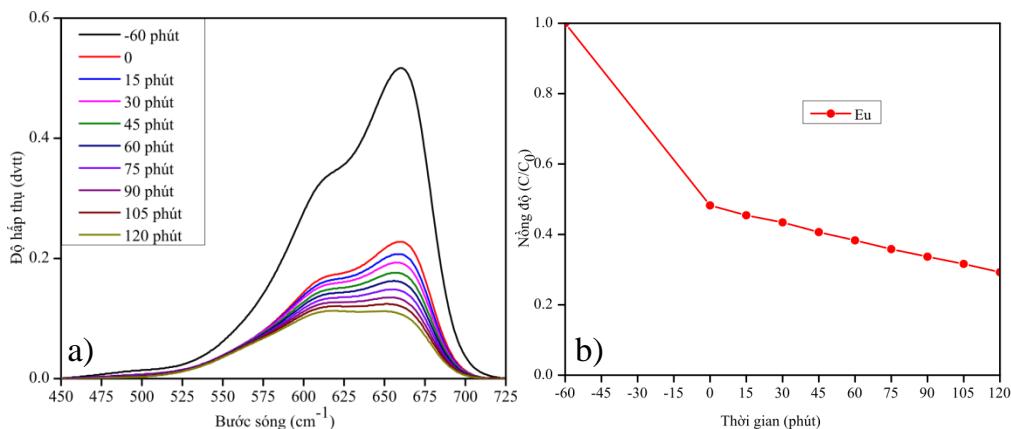
Hình 3.9 mô tả hệ thống dùng để khảo sát hiện tượng quang xúc tác của vật liệu  $TiO_2$  thuần và vật liệu  $TiO_2$  pha tạp chế tạo được. Trong đó, buồng tối được đặt cố định trên máy khuấy từ để đảm bảo việc khuấy liên tục, có hai đường nước vào/ra để làm mát hệ thống, tránh việc dung dịch MB bị mất màu do nhiệt, đèn được thiết kế cách dung dịch tầm 5 cm. Trong thí nghiệm này, chúng tôi quy ước khoảng thời gian trên trục tọa độ x từ -60 phút đến 0 phút là thời gian mẫu không được chiếu xạ. Trong thời gian này, sự suy giảm nồng độ chất màu MB chủ yếu do sự hấp thụ của vật liệu. Trong khoảng thời gian từ 0 phút đến 90 phút, mẫu được chiếu xạ, do đó, nồng độ của dung dịch MB giảm chủ yếu do hấp thụ.

### 3.2.1. Kích thích bằng tia UV

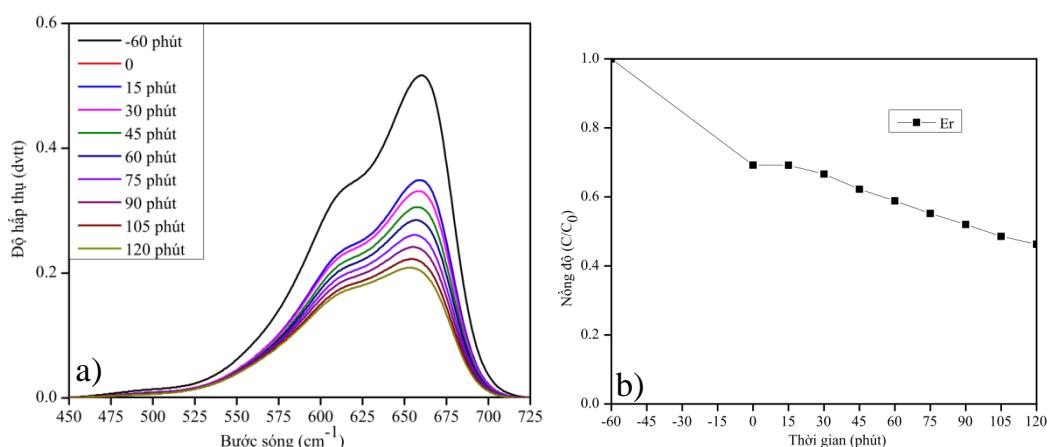
Phổ hấp thụ của MB từ 450 – 725 nm được đo và quan sát sự thay đổi cường độ theo thời gian chiếu đèn. Hình 3.10.a, 3.11.a, 3.12.a, 3.13.a cho thấy các đỉnh có sự giảm nhẹ sau thời gian chiếu đèn từ 0 phút đến 120 phút.



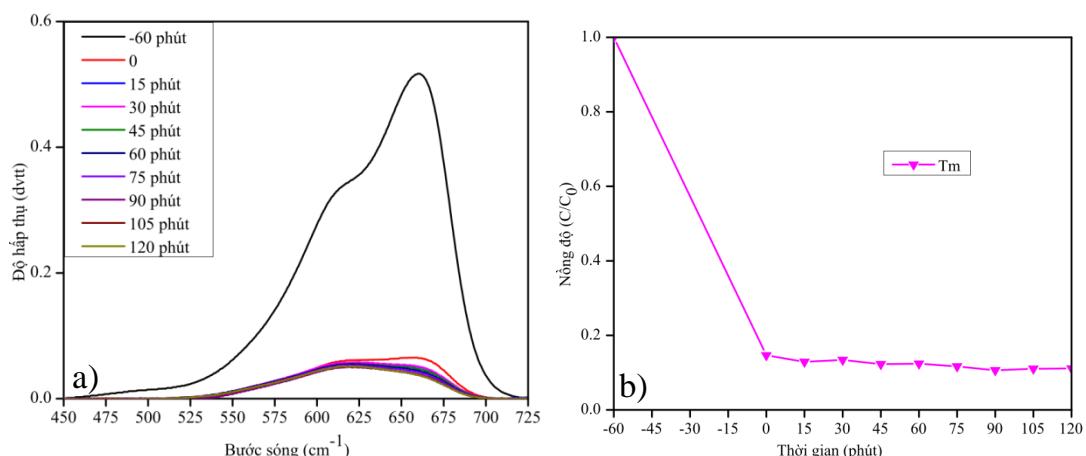
Hình 3.10.a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của  $TiO_2$  dưới kích thích tia UV



Hình 3.11.a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của TiO<sub>2</sub>:Eu dưới kích thích tia UV



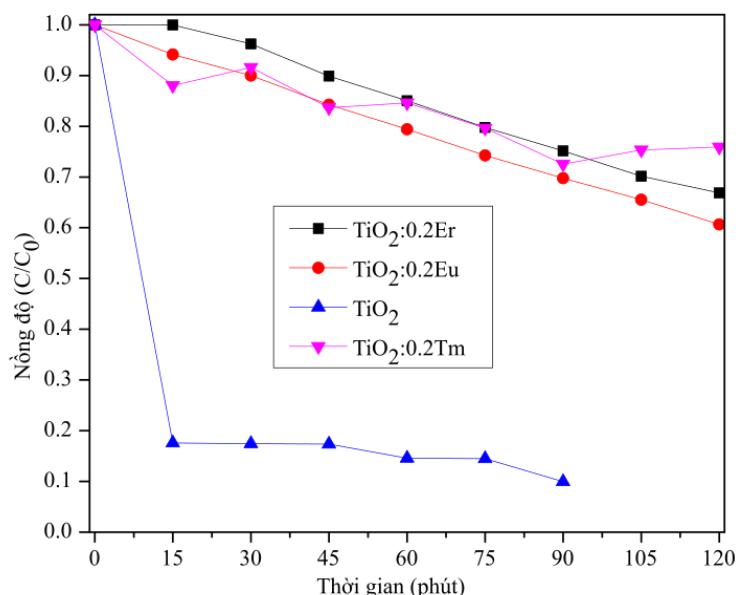
Hình 3.12.a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của TiO<sub>2</sub>:Er dưới kích thích tia UV



Hình 3.13.a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của TiO<sub>2</sub>:Tm dưới kích thích tia UV

Qua phổ UV – Vis ở hình 3.10a, 3.11a, 3.12a, 3.13a, chúng tôi thấy được độ hấp thụ MB của vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp không đáng kể, còn vật liệu TiO<sub>2</sub> thuần hấp thụ mạnh trong 15 phút đầu của quá trình kích thích. Để làm rõ sự thay đổi cường độ phổ hấp thụ, tích phân cường độ của tất cả các phổ hấp thụ theo từng mẫu lấy được và vẽ theo thời gian chiếu đèn. Hình 3.14 cho thấy 3 mẫu pha tạp cho kết quả

tương tự nhau ngoài trừ sự giảm mạnh độ nồng độ MB của  $\text{TiO}_2$  thuần khi được chiếu tia UV. Kết quả này chưa cho thấy sự khác biệt rõ ràng khi nghiên cứu tính chất xúc tác quangg dưới kính tinh tia UV của 3 vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp chế tạo được.



Hình 3.14. Độ phân hủy MB dưới kính tinh tia UV của  $\text{TiO}_2$  thuần và  $\text{TiO}_2$  pha tạp

Dưới đây là bảng so sánh hiệu suất phân hủy chất màu MB của 4 loại mẫu khác nhau.

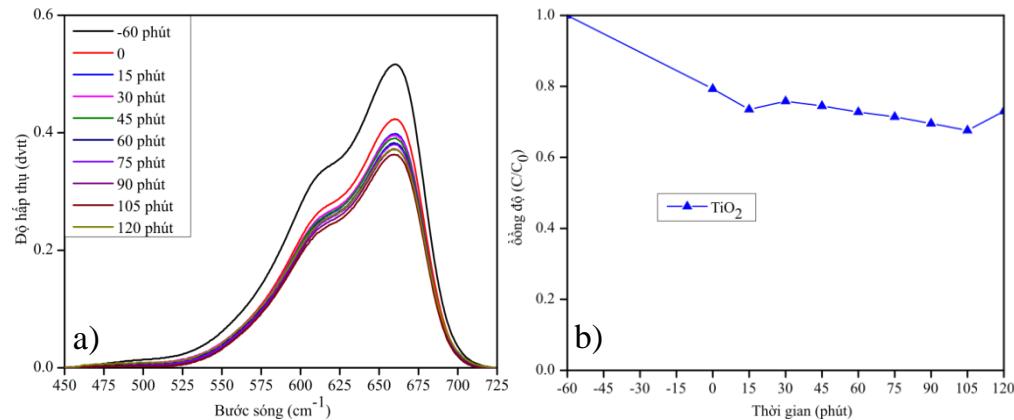
Bảng 3.4. So sánh hiệu suất phân hủy MB của  $\text{TiO}_2$  thuần và  $\text{TiO}_2$  pha tạp với kính tinh tia UV

UV	Hiệu suất phân hủy MB trong 180 phút	Phân hủy MB do hấp thụ (60 phút đầu)	Phân hủy MB do hấp thụ (120 phút sau)
$\text{TiO}_2$	94,63%	46%	48,63%
$\text{TiO}_2:\text{Er}$	53,71%	30,79%	22,92%
$\text{TiO}_2:\text{Eu}$	70,74%	51,76%	18,98%
$\text{TiO}_2:\text{Tm}$	88,87%	85,35%	3,52%

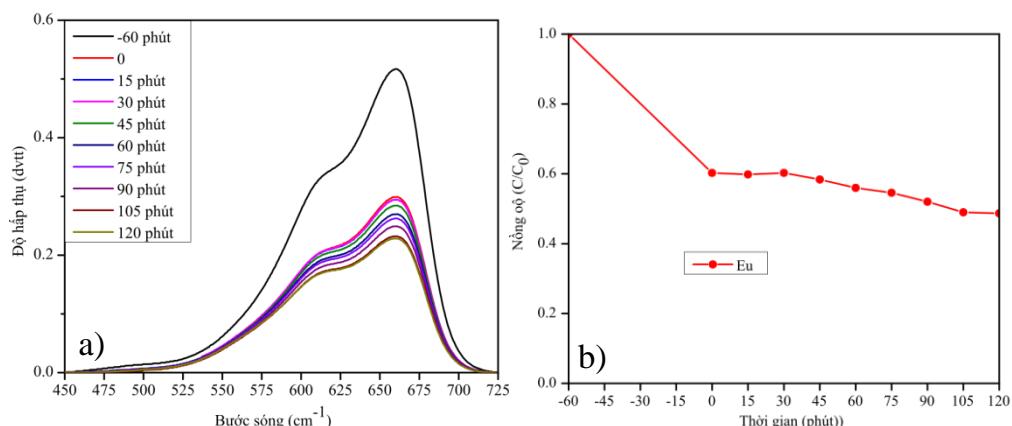
Các kết quả đã tính toán đưa ra từ bảng 3.4 cho thấy hiệu suất phân hủy chất màu MB của  $\text{TiO}_2$  và  $\text{TiO}_2$  pha tạp RE khá cao (trên 70% ngoại trừ  $\text{TiO}_2$  pha tạp Er). Pha tạp khác nhau thì hiệu suất phân hủy cũng khác nhau. Mẫu  $\text{TiO}_2$  có hiệu suất phân hủy lớn nhất (94,63%) và nhỏ nhất là  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  (53,71%). Mẫu  $\text{TiO}_2:\text{Tm}$  có hiệu suất phân hủy do hấp thụ khi chưa chiếu sáng là lớn nhất 85,35% và  $\text{TiO}_2$  có hiệu suất phân hủy cho hấp thụ dưới điều kiện chiếu tia UV là lớn nhất (48,63%).

### 3.2.2. Kích thích bằng bước sóng $\lambda = 980$ nm

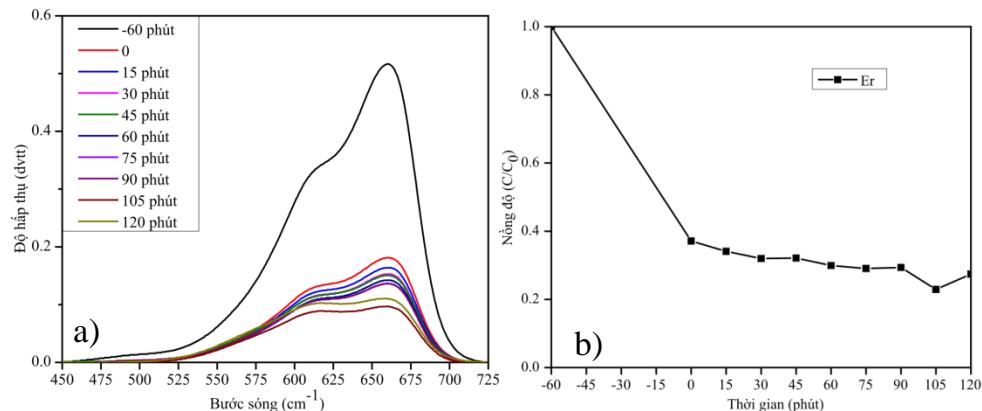
Ngoài khảo sát hiệu ứng quang xúc tác dưới kích thích tia UV, chúng tôi cũng tiến hành khảo sát khả năng quang xúc tác của mẫu dưới đèn có bước sóng  $\lambda = 980$  nm. Dưới đây là phổ hấp thụ và tỉ lệ phân hủy MB của  $\text{TiO}_2$  thuần và  $\text{TiO}_2$  pha tạp.



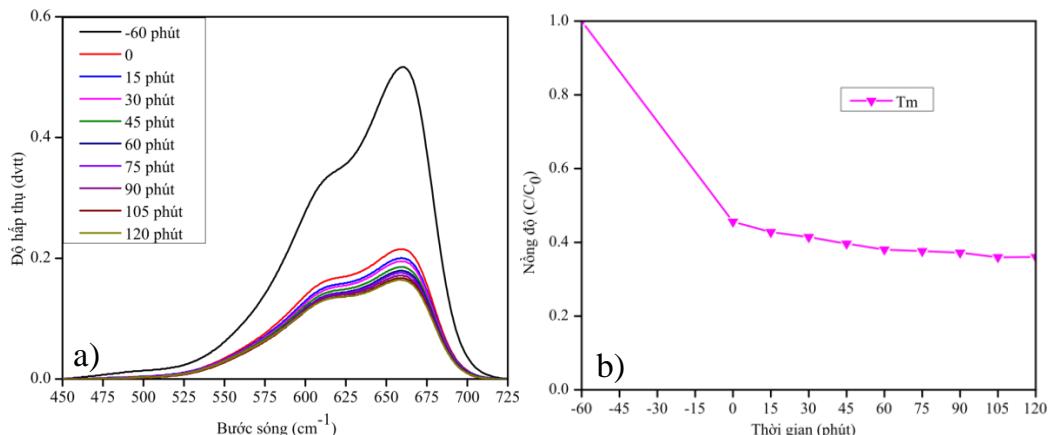
Hình 3.15.a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của  $\text{TiO}_2$  dưới kích thích  $\lambda = 980$  nm



Hình 3.16.a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của  $\text{TiO}_2:\text{Eu}$  dưới kích thích  $\lambda = 980$  nm

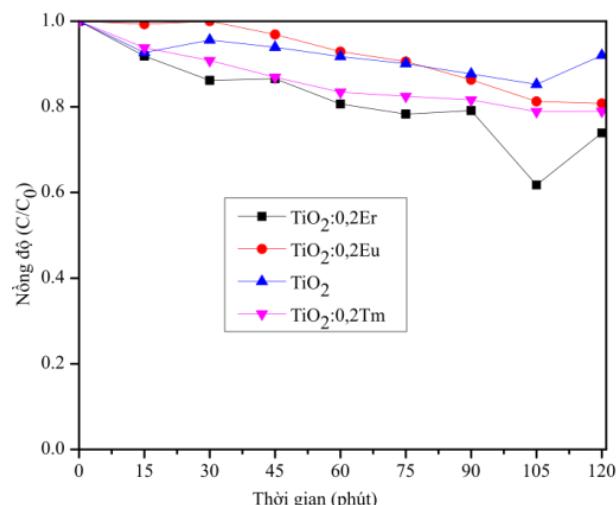


Hình 3.17.a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  dưới kích thích  $\lambda = 980$  nm



Hình 3.18.a) Phổ hấp thụ và b) khả năng phân hủy chất màu MB của  $\text{TiO}_2:\text{Tm}$  dưới kích thích  $\lambda = 980 \text{ nm}$

Từ hình 3.15a, 3.16a, 3.17a, 3.18a, chúng tôi nhận thấy rằng các mẫu chứa  $\text{TiO}_2$  thuần và  $\text{TiO}_2$  pha tạp có độ hấp thụ giảm dần theo thời gian, đối với độ hấp phụ thì ở những mẫu pha tạp có độ hấp phụ mạnh hơn mẫu  $\text{TiO}_2$  thuần. Để làm rõ sự thay đổi cường độ phổ hấp thụ, tích phân cường độ của tất cả các phổ hấp thụ theo từng mẫu lấy được và vẽ theo thời gian chiếu đèn như hình 3.19, chúng tôi nhận thấy rằng, mặc dù không có sự cách biệt nhiều trong độ suy giảm nồng độ của chất màu MB, nhưng hiệu quả của sự hấp phụ MB thì  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  có hiệu quả tốt nhất.



Hình 3.19. Độ phân hủy MB dưới dưới kích thích  $\lambda = 980 \text{ nm}$  của  $\text{TiO}_2$  thuần và  $\text{TiO}_2$  pha tạp

Bảng 3.5. So sánh hiệu suất phân hủy MB của  $\text{TiO}_2$  thuần và  $\text{TiO}_2$  pha tạp dưới kích thích  $\lambda = 980 \text{ nm}$

$\lambda = 980 \text{ nm}$	Hiệu suất phân hủy MB trong 180 phút	Phân hủy MB do hấp phụ (60 phút đầu)	Phân hủy MB do hấp thụ (120 phút sau)
$\text{TiO}_2$	27,02%	20,7%	6,32%

TiO <sub>2</sub> :Er	72,56%	62,89%	9,64%
TiO <sub>2</sub> :Eu	51.32%	39.74%	11.58%
TiO <sub>2</sub> :Tm	63,98%	54,4%	9,58%

Thông qua bảng 3.5, chúng tôi nhận thấy rằng, trong khoảng thời gian -60 phút đến 0 phút, mẫu TiO<sub>2</sub>:Er có độ phân hủy MB cao nhất (62,89%) do hấp phụ và khoảng thời gian từ 0 phút đến 120 phút, mẫu TiO<sub>2</sub>:Eu có độ phân hủy MB cao nhất (11,58%) do hấp thụ dưới kích thích của bước sóng  $\lambda = 980$  nm.

Từ hai bảng 3.4 và 3.5 so sánh về hiệu suất phân hủy MB dưới hai điều kiện kích thích khác nhau, chúng tôi rút ra được kết luận, mẫu TiO<sub>2</sub> thuần có hiệu ứng quang xúc tác mạnh nhất dưới điều kiện kích thích tia UV và mẫu TiO<sub>2</sub> pha tạp Er có hiệu ứng quang xúc tác mạnh nhất dưới điều kiện kích thích tia hồng ngoại.

## KẾT LUẬN CHUNG

Trong khóa luận này, chúng tôi đã tập trung nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính quang của vật liệu nano TiO<sub>2</sub> pha tạp đất hiếm cụ thể là Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> và Tm<sup>3+</sup>. Các dạng vật liệu chế tạo được đều thu được cấu trúc và hình thái mong muốn, góp phần mang lại tính ứng dụng cao trong thực tế như chế tạo vật liệu tự làm sạch, các thiết bị linh kiện điện tử.

1. Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu TiO<sub>2</sub> và vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp đất hiếm bằng phương pháp sol – gel. Khảo sát được hình dạng và cấu trúc của hạt nano TiO<sub>2</sub> thuần và TiO<sub>2</sub> pha tạp. Khảo sát được kích thước trung bình của hạt nano TiO<sub>2</sub> pha tạp Er là 22 nm

2. Phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu được kích thích ở bước sóng 325 nm cho các chuyển đổi với bước xạ màu xanh lá  $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$  tại bước sóng 565 nm và đó  $^4F_{9/2}$  tại bước sóng 667 nm.

3. Khảo sát hiệu ứng quang hóa phân hủy MB của hạt nano TiO<sub>2</sub> thuần và TiO<sub>2</sub> pha tạp dưới đèn UV và đèn hồng ngoại, thì thu được hiệu ứng quang hóa phân hủy MB. Dưới kích thích đèn UV thì mẫu TiO<sub>2</sub> là tốt nhất, còn dưới kích thích của đèn hồng ngoại thì mẫu TiO<sub>2</sub> pha tạp Er là tốt nhất.

## KIẾN NGHỊ VÀ ĐỊNH HƯỚNG PHÁT TRIỂN

Vì thời gian thực hiện đề tài có giới hạn nên chúng tôi chưa nghiên cứu sâu về cấu trúc, tính chất quang cũng như ứng dụng của vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp đất hiếm. Các hướng nghiên cứu tiếp theo của đề tài bao gồm:

1. Thực hiện thêm một số phép đo nhằm phân tích và tính toán các vị trí có thể có của các ion Re<sup>3+</sup> trong mạng nền vật liệu TiO<sub>2</sub>, sự ảnh hưởng của vị trí của nó đến cấu trúc và tính chất quang của vật liệu.

2. Tiếp cận với một số phương pháp khác đồng thời thay đổi một vài thông số như nhiệt độ, độ pH, thời gian, tiền chất để chế tạo vật liệu TiO<sub>2</sub> với những dạng thù hình khác nhau (hình cầu, hình dây, hình bông hoa, hình bông súp lơ) và ứng dụng vào chế tạo cảm biến khí.

3. Thay đổi nồng độ pha tạp và ứng dụng vào việc chế tạo các thiết bị linh kiện điện huỳnh quang, các thiết bị thông tin quang.

4. Khảo sát hiệu ứng quang xúc tác thông qua làm mát màu dung dịch MB của vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp nhiều loại nguyên tố khác và đồng pha tạp, dưới nhiều điều kiện chiếu xạ khác nhau như ánh sáng hỗn hợp, ánh sáng tự nhiên để ứng dụng vào các vật liệu tự làm sạch.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Fujishima, R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto (1992). “Induction of cytotoxicity by photoexcited TiO<sub>2</sub> particles”. *Cancer Research*. 52, pp. 2346–2348.
- [2]. A.R. Khataee (2009). “Photocatalytic removal of C.I. Basic Red 46 on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Artificial neural network modeling”. *Environmental Technology*. 30, pp. 1155–1168.
- [3]. Alireza Khataee, G Ali Mansoori, Nanostructured Titanium Dioxide Materials – Properties, Preparation and Applications, p 20-21,31-32.
- [4]. Bhethanabotla VC, Russell DR, Kuhn JN (2017). “Assessment of mechanisms for enhanced performance of Yb/Er/titania photocatalysts for organic degradation: Part 2. Role of rare earth elements in the titania phase”. *Applied Catalysis B: Environmental*. 202, pp. 156-164.
- [5]. C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt (2002). “Interfacial electron–transfer dynamics in ru(tctery)(NCS)<sub>3</sub>–sensitized TiO<sub>2</sub> nanocrystalline solar cells”. *Journal of Physical Chemistry B*. 106, pp. 12693–12704.
- [6]. C. Han, D. Hong, S. Han, J. Gwak, K.C. Singh (2007). “Catalytic combustion type hydrogen gas sensor using TiO<sub>2</sub> and UV–LED”. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 125, pp. 224–228.
- [7]. C. Walsh, D.V. Bavykin, J.M. Friedrich (2006). “Protonated Titanates and TiO<sub>2</sub> nanostructured materials: synthesis, properties and applications”, *Advanced Materials*. 18, pp. 2807–2824.
- [8]. Chang-Hu Yang and Zhong-Quan Ma (2012). “Raman spectral analysis of TiO<sub>2</sub> thin films doped with rare-earth samarium”. *Applied Optics*. 51(22), pp. 5439.
- [9]. D. Hanaor and C. Sorrell (2011). “Review of the anatase to rutile phase transformation”. *Journal of Materials Science*, 2011. 46(4), pp. 855-874.
- [10]. Dang Mau Chien (2018), “Vật liệu nano phương pháp chế tạo, đánh giá và ứng dụng”, Nhà xuất bản đại học quốc gia thành phố Hồ Chí Minh, Trang 61-62.
- [11]. G.Ali Mansoori, P. Mohazzabi, P. McCormack, S. Jabbari (2007). “Nanotechnology in cancer prevention, detection and treatment: bright future lies ahead”. *World Review of Science, Technology and Sustainable Development*. 4, pp. 226–257.
- [12]. J. Lin, S. Lim, J. Luo, Z. Zhong, W. Ji (2005). “Room–temperature hydrogen uptake by TiO<sub>2</sub> nanotubes”, *Inorganic Chemistry*. 44 (12), pp. 4124 –4126.
- [13]. J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, and W. Daventport (2015). “Introduction to Rare Earth Luminescent Materials”. *Rare earths*. pp. 251-208.
- [14]. J.M. Macak, F. Schmidt–Stein, P. Schmuki (2007), “Efficient oxygen reduction on layers of ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes loaded with Au nanoparticles”. *Electrochemistry Communication*. 9, pp. 1783–1787.

- [15]. L. Castaneda (2003). “Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films”. Materials Chemistry and Physics. 77(3), pp. 938–944.
- [16]. M. Ann English, B. Shen, J.C. Scaiano (2006). “Zeolite encapsulation decreases TiO<sub>2</sub>– photosensitized ROS generation in cultured human skin fibroblasts”. Photochemistry and photobiology. 82, pp. 5–12.
- [17]. M. Grätzel (2004). “Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye– sensitized solar cells”. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 164, pp. 3–14.
- [18]. M. Grätzel (2004). “Photovoltaic performance and long–term stability of dye– sensitized mesoscopic solar cells”. Comptes Rendus Chimie. 9, pp. 578–583.
- [19]. M. Ni, M. Leung, D. Leung, K. Sumathy (2007). “A review and recent developments in photocatalytic water–splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production”, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 11, pp. 401–425.
- [20]. O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, C.A. Grimes (2003). “Hydrogen sensing using titania nanotubes”. Sensors and Actuators B. 93, pp. 338–344.
- [21]. R Marchand, L. Brohan, and M. Tournoux (1980). “TiO<sub>2</sub> (B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>”. Materials Research Bulletin. 15(8), pp. 1129–1133.
- [22]. Ruifen Wang, Fuming Wang , Shengli An, Jinling Song, Yin Zhang (2015). “Y/Eu co-doped TiO<sub>2</sub> : synthesis and photocatalytic activities under UV-light”. Journal of Rare Earths. 33(2), pp. 154–159.
- [23]. S. Bouonyavong (2017). “Chế tạo khảo sát tính chất quang và cấu trúc của vật liệu chứa đất hiếm Dy<sup>3+</sup> và Sm<sup>3+</sup>”.
- [24]. S. Obregón, A Kubacka, M Fernández-García, Colón G (2013). “High-performance Er<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> system: Dual up-conversion and electronic role of the lanthanide”. Journal of Catalysis. 299, pp. 298–306.
- [25]. T. Kallio, S. Alajoki, V. Pore, M Ritala, J. Laine, M. Leskelä, P. Stenius (2006). “Antifouling properties of TiO<sub>2</sub> : Photocatalytic decomposition and adhesion of fatty and rosin acids, sterols and lipophilic wood extractives”. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 291, pp. 162–176.
- [26]. T. Yates, Jr, A.L. Linsebigler, G. Lu (1995), “Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms and selected results”. Chemical Reviews. 95, pp. 735–758.
- [27]. T. Yates, Jr, T.L. Thompson (2006), “Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> new photochemical processes”. Chemical Reviews. 106, pp. 4428–4453.
- [28]. U. Diebold (2003). “The surface science of titanium dioxide”. Surface Science Reports. 48, pp. 53–229.

- [29]. V. Subramanian, A. Karki, K.I. Gnanasekar, Fannie Posey Eddy, B. Rambabu (2006). “Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (anatase) for Li–ion batteries”. *Journal of Power Sources*. 159, pp. 186–192.
- [30]. X. Chen, S.S. Mao (2007). “Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications”. *Chemical Reviews*. 107, pp. 2891–2959.
- [31]. Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida (2004), “I<sup>−</sup> /I<sup>3−</sup> redox reaction behavior on poly(3,4–ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye–sensitized solar cells”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 164, pp. 153–157.
- [32]. Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida (2002). “Application of Poly (3, 4 – ethylenedioxythiophene) to counter electrode in dye–sensitized solar cells”. *Chemistry Letters*. 31, pp. 1060.
- [33]. Y. Yang, Z. Zhang, Z. Gong (2004). “Electrochemical performance and surface properties of bare and TiO<sub>2</sub>–coated cathode materials in lithium–ion batteries”. *Journal of Physical chemistry B*. 108(45), pp. 17546–17552.
- [34]. Z Antić, Kršmanović RM, Nikolić MG, Marinović-Cincović M, Mitrić M, Polizzi S, Dramićanin MD (2012). “Multisite luminescence of rare earth doped TiO<sub>2</sub> anatase nanopar- ticles”. *Materials Chemistry and Physics*. 135(2-3), pp. 1064-1069.

