



## Nghiên cứu tổng hợp hệ vật liệu cấu trúc dị thể MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ứng dụng làm xúc tác cho quá trình quang phân hủy 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

### Study on the synthesis of heterostructure MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> material for photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

Nguyễn Hoàng Hào<sup>2</sup>, Đào Thị Tuấn<sup>1</sup>, Phùng Thị Lan<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Mơ<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Hà<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thu Hà<sup>1</sup>, Lê Minh Cầm<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Sư Phạm Tự Nhiên, Trường Đại học Vinh

\*Email: camlm@hnue.edu.vn

#### ARTICLE INFO

Received: 15/12/2020

Accepted: 25/4/2021

Published: 30/6/2021

#### Keywords:

2,4-D, heterostructure, nanoflower MoS<sub>2</sub>, nanowire TiO<sub>2</sub>

#### ABSTRACT

Nanoflower MoS<sub>2</sub>, nanowire TiO<sub>2</sub>(NNW) and 3D MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nano-heterostructure have been synthesized successfully by simple typical hydrothermal reaction method followed by 200°C calcination under an argon atmosphere. The prepared samples are characterized in detail by XRD, FESEM, UV-vis DRS, EDX and BET. The results suggest that the TiO<sub>2</sub> NNW is successfully coupled with MoS<sub>2</sub> to form the heterojunction nanostructure. The hybrid heterostructures can effectively utilize visible-light and solar energy to degrade 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). The degradation rate of 2,4-D is as high as 99%. The improved photocatalytic activity owes to the decreased band-gap and the heterosurface properties of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, promoting the electron-hole pairs separation and absorption capacity to visible light. This work presents a facile approach for fabricating the MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures for efficient photocatalytic 2,4-D solution, which will facilitate the development of designing photo catalysts applied in environment and energy.

#### Giới thiệu chung

Axit 2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D) là một loại thuốc diệt cỏ axit phenoxy. 2,4-D và muối của nó cũng như các este, là những chất diệt cỏ hiệu quả, có tính chọn lọc cao [1] và chất điều hòa sinh trưởng thực vật [2]. Được đăng ký lần đầu tiên vào năm 1947, 2,4-D đến nay vẫn là một trong những chất diệt cỏ được sử dụng nhiều nhất trên thế giới [3]. Tuy nhiên, 2,4-D có thể xâm nhập vào các vùng nước sau khi sử dụng

trong đất nông nghiệp [4], hoặc thải bỏ không đúng cách [5], dẫn đến tồn dư rộng rãi trong môi trường [6]. Tiếp xúc với hóa chất này đã được chứng minh là có hại cho sức khỏe của cả người và động vật [7]. Sự phân hủy 2,4-D trong nước rất chậm, với thời gian bán hủy khoảng 6 đến hơn 170 ngày trong các tình huống khác nhau [8,9]. Do đó, việc loại bỏ hóa chất này khỏi nước là cần thiết. Cho đến nay, nhiều phương pháp loại bỏ 2,4-D, ví dụ, hấp phụ [10], phân hủy sinh học [11], cũng như phân hủy quang xúc tác [12,13] đã được nghiên cứu trong nhiều công bố trước đây. Trong số

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.059>

các phương pháp này, xúc tác quang được cho là phù hợp với nhu cầu phá hủy toàn bộ cấu trúc hóa học của 2,4-D, giá thành không cao và khả năng tiếp cận tốt giữa chất cần xử lý với chất xúc và nguồn sáng.

TiO<sub>2</sub> được biết như một chất bán dẫn sẵn có, thân thiện môi trường nhưng do khoảng cách vùng cấm rộng và sự tái tổ hợp của cặp electron - lỗ trống quang sinh làm hạn chế khả năng ứng dụng thực tế của nó. Những cố gắng nhằm cải thiện những hạn chế này là pha tạp các kim loại/á kim hoặc kết hợp với các chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm hẹp để có thể làm giảm năng lượng bandgap, từ đó mở rộng dải phổ hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến.

Là một hợp chất của kim loại chuyển tiếp có cấu trúc 2D, molybden disulfide (MoS<sub>2</sub>) đã được tổng hợp với nhiều cấu trúc nano khác nhau, như hạt nano, dây nano, hoa nano, màng mỏng, mesopores và quantum dots (QDs). Gần đây, hệ vật liệu trên cơ sở MoS<sub>2</sub> đã trở thành hệ chất xúc tác quang đầy hứa hẹn cho quá trình tách nước để tổng hợp H<sub>2</sub> vì hiệu suất xúc tác tuyệt vời của nó [14].

Bài báo này trình bày một phương pháp đơn giản và hiệu quả để tổng hợp hệ chất bán dẫn cấu trúc dị thể MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Hoạt tính quang xúc tác vượt trội trong vùng ánh sáng nhìn thấy của các mẫu tổng hợp được chứng minh qua quá trình phân hủy 2,4-D. Hiệu ứng hiệp trợ xúc tác được giải thích là do tác dụng của nano MoS<sub>2</sub> với năng lượng vùng cấm hẹp trong cấu trúc dị thể làm giảm khoảng cách vùng cấm của TiO<sub>2</sub> và hạn chế sự tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Titanium dioxide P25, natri hydroxit (NaOH), axit clohydric (HCl), ammonium heptamolybdate ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O), citric acid monohydrate (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O) và thioure (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S), tất đều của hãng Aladdin, Trung Quốc.

### Tổng hợp các dây nano TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> NNW)

Dây nano TiO<sub>2</sub> được tổng hợp theo qui trình được mô tả trong [15]: 0,1g bột TiO<sub>2</sub> P25 được đưa vào 20 mL dung dịch NaOH 10 M và khuấy từ trong 15 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó hỗn hợp được thủy nhiệt ở 150°C trong 12 giờ. Chất rắn thu được được rửa bằng nước cất đến pH = 7, sau đó được ngâm trong HCl

0,1M trong 10 giờ. Cuối cùng chất rắn được rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy và nung ở 500°C trong 3 giờ. Sản phẩm dây nano TiO<sub>2</sub> được ký hiệu TiO<sub>2</sub>NNW.

### Tổng hợp hệ cấu trúc dị thể MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

0,35g ammonium heptamolybdate, lượng nhỏ citric acid và 0,35 g thioure được hòa tan trong 50 mL nước. 1g bột dây nano TiO<sub>2</sub> được thêm vào dung dịch trên và khuấy, đánh siêu âm để tạo huyền phù. Hỗn hợp sau đó được chuyển vào autoclave, thủy nhiệt ở 200°C trong 22 giờ. Chất rắn sau khi ly tâm và sấy khô ở 70°C trong 12 giờ sẽ thu được MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Để so sánh, nano MoS<sub>2</sub> được tổng hợp trong cùng điều kiện nhưng không có thêm TiO<sub>2</sub> NNW.

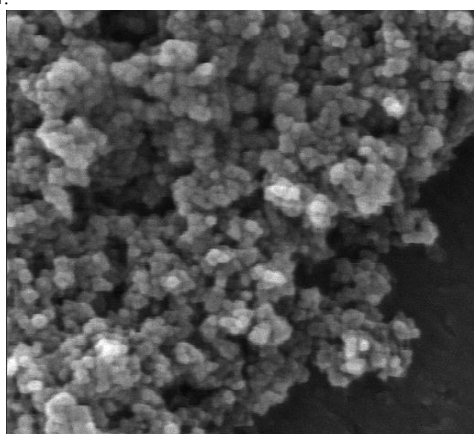
Các đặc trưng vật liệu: Cấu trúc tinh thể được đánh giá qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên máy đo nhiễu xạ Bruker D 8 Advance với nguồn bức xạ Cu K (= 0,15418 nm). Hình thái học bề mặt được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, Hitachi S-4800). Phổ phản xạ khuếch tán UV – vis (DRS) được thực hiện trên máy quang phổ TU-1800 trong phạm vi 200–800 nm. Độ tinh khiết của pha được phân tích qua phổ hồng ngoại sử dụng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) với dải quang phổ 400–4000 cm<sup>-1</sup> trên máy Shimadzu Prestige 21. Thành phần các nguyên tố hóa học trong mẫu được xác định nhờ phổ tán sắc năng lượng EDX trên thiết bị JEOL SEM-6510LV. Tính chất xốp của bề mặt được đánh giá thông qua phép đo hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> ở 77K trên máy Tri-Start-3000 Micromeritics. Phổ huỳnh quang được đo trên máy FL 8500 Perkinelmer.

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu tổng hợp được đánh giá qua sự phân hủy 2,4-D trong dung dịch. Đèn Xenon công suất 250W được sử dụng làm nguồn sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời được cố định cách dung dịch phản ứng 30 cm. Trong mỗi thí nghiệm 10 mg mẫu chất được phân tán trong 50 mL dung dịch 2,4-D (nồng độ tùy thuộc mục đích của từng thí nghiệm). Trước khi được chiếu xạ tất cả các mẫu thử nghiệm đều được khuấy trong bóng tối 30 phút để đạt được cân bằng hấp phụ-giải hấp phụ giữa 2,4-D và các chất xúc tác quang. Nồng độ 2,4-D được theo dõi như một hàm của thời gian phản ứng và được phân tích trên thiết bị HPLC Model HP-1100 của hãng Agilent Mỹ với các thông số kỹ thuật: cột phân tích SB-C18 (4,5×150 mm, 5 μm); Pha động: ACN:H<sub>2</sub>O:axit axetic = 50:49:1 (V:V:V); Bước sóng: λ = 280 nm; Nhiệt độ cột: 30 °C; Tốc độ dòng: 1mL/phút; và Thể tích vòng bơm mẫu: 20 μL; thời gian lưu của 2,4-D là 4,966 phút.

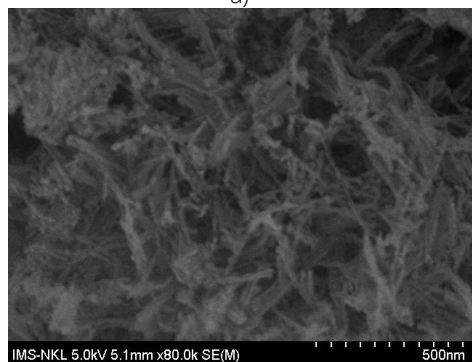
## Kết quả và thảo luận

### TiO<sub>2</sub> nanowire (TiO<sub>2</sub> NNW)

Hình 1a và 1b trình bày kết quả ảnh FESEM lần lượt của TiO<sub>2</sub> P25 và TiO<sub>2</sub> sau biến tính. Có thể thấy TiO<sub>2</sub> P25 (hình 1a) có cấu trúc dạng hạt, khá đồng đều với kích thước hạt trung bình khoảng 30 nm. Sau khi biến tính, hình thái học của bề mặt có thay đổi rõ rệt: từ cấu trúc dạng cầu sang dạng sợi, rộng khoảng 100-200nm và độ dài trung bình khoảng vài micromet. Không thấy sự tồn tại của các hạt cầu (dạng khối) trong ảnh FESEM của TiO<sub>2</sub> NNW chứng tỏ cấu trúc xốp với kích thước sợi nhỏ dẫn đến diện tích bề mặt riêng cao của TiO<sub>2</sub> có thể đạt được bằng phương pháp thủy nhiệt trong NaOH.



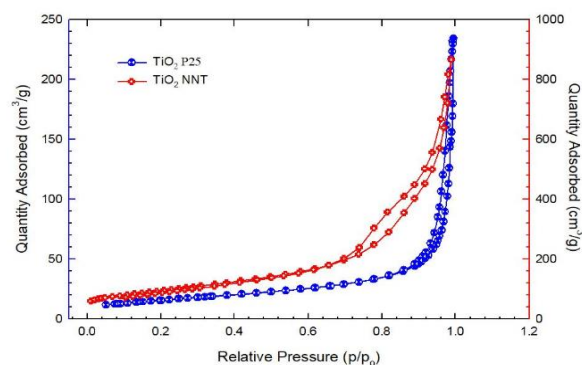
a)



b)

Hình 1: Ảnh SEM của TiO<sub>2</sub> thương mại P25 (a) và TiO<sub>2</sub> NNW(b)

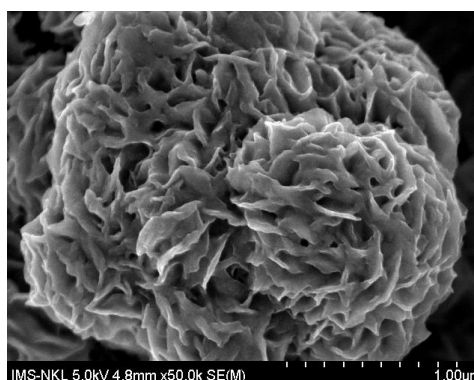
Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> của TiO<sub>2</sub> có dạng thuộc kiểu V theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình không có vi mao quản [16]. Khi được biến tính, TiO<sub>2</sub> NNW có cải thiện đáng kể về độ xốp của bề mặt: diện tích bề mặt riêng đạt 339 m<sup>2</sup>/g (so với 56 m<sup>2</sup>/g của TiO<sub>2</sub> P25) với tổng thể tích khe rỗng lên tới 1,3326 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.



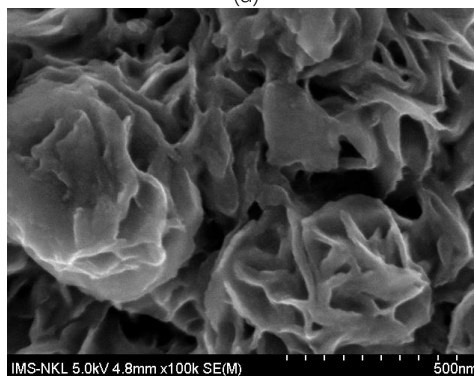
Hình 2: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> của TiO<sub>2</sub> P25 và TiO<sub>2</sub> NNW

### MoS<sub>2</sub> nanoflower

Ảnh FESEM với độ phóng đại khác nhau (Hình 3 (a) và 3 (b)) cho thấy các nanoflower hình cầu đều đặn, khá đồng nhất về cả hình thái và sự phân bố kích thước. Ở độ phóng đại cao (hình 2b) cho thấy độ dày của mỗi cánh hoa khoảng 20 nm. Theo Lin Ling và các cộng sự [17], cấu trúc nanoflower thể hiện hình thái 3D với cấu trúc mở cuối giống hình bông hoa cung cấp một bề mặt đặc biệt lớn. Cấu trúc mở hình hoa này hy vọng sẽ tạo cơ chế xúc tác hiệu quả hơn do có nhiều bề mặt giao diện giúp sự khuếch tán, tiếp xúc của các chất dễ dàng.



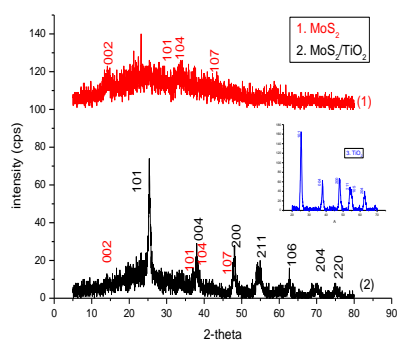
(a)



b)

Hình 3: Ảnh FESEM của MoS<sub>2</sub> nanoflower ở thang μm (a) và thang nm (b)

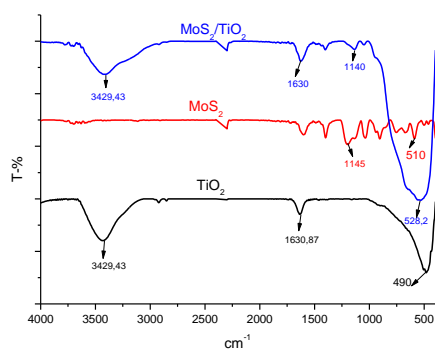
Nhiều xạ tia X (XRD) dạng bột được thực hiện để phân tích cấu trúc tinh thể của nano MoS<sub>2</sub> (hình 4). Giản đồ XRD trên hình 4 xuất hiện các pic tại 2θ = 14°; 33°; 38° và 47° tương ứng với mặt phẳng tinh thể **(002)**, **(101)**, **(104)**, **(107)** đặc trưng cho cấu trúc hexagonal MoS<sub>2</sub> (a = b = 0,3167 nm, c = 1,8804, JCPDS No. 37-1492).



Hình 4: Giản đồ XRD của nanoflower MoS<sub>2</sub>, và MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Phân tích kết quả EDX (bảng 1) cho thấy MoS<sub>2</sub> nanoflower tổng hợp tinh khiết thành phần nguyên tố chủ yếu là Mo và S. Một lượng nhỏ oxygen có thể là sự hình thành MoO<sub>3</sub> trong quá trình tổng hợp [18]

Phổ FT-IR của nanoflower MoS<sub>2</sub> được trình bày trên hình 5. Dải band ở 510 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết Mo-S, và ở 1145 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết S-S [19]. Dải hấp thụ từ 1100 cm<sup>-1</sup> đến 1650 cm<sup>-1</sup> được coi là dao động uốn của liên kết O-H nhóm hydroxyl.



Hình 5: Phổ FT-IR của nanoflower MoS<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> NNW và MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

### Hệ cấu trúc dị thể MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Hệ cấu trúc dị thể MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> được tổng hợp với tỉ lệ mol của Mo: Ti = 1:5,8. Tỉ lệ này được chọn dựa theo tài liệu [20] được cho là phù hợp để tạo hệ dị thể có hiệu ứng hiệp trợ hấp thụ quang vượt trội. Thành phần

hóa học thực của hệ vật liệu được xác định bằng phương pháp EDX. Kết quả được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1: Kết quả phân tích thành phần nguyên tố chính trong mẫu MoS<sub>2</sub> và MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Tên mẫu	% khối lượng						Tỉ lệ mol (Mo:Ti)
	C	O	Ti	Mo	S	%	
MoS <sub>2</sub>	28,01	7,97	-	40,55	22,59	100	-
c	7,28	38,71	34,88	13,11	5,15	100	1:5,3

Có thể thấy mẫu thu được khá tinh khiết, không bị lẫn tạp chất.

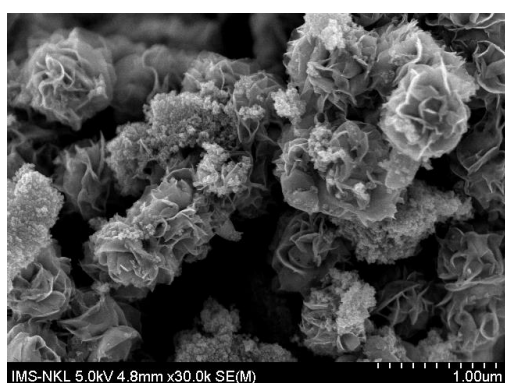
Giản đồ XRD của MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (hình 4) đều xuất hiện các pic đặc trưng riêng cho pha tinh thể tetragonal TiO<sub>2</sub> dạng anatase điển hình (a = b = 0,3804 nm, c = 0,9510 nm JCPDS # 21-1272), tương ứng với các mặt tinh thể **(101)**, **(004)**, **(200)**, **(211)**, **(105)**, **(204)**, (tại 2θ = 25°; 37°; 48°; 54°; 55°; 62°) và các pic đặc trưng cho pha tinh thể của MoS<sub>2</sub> dạng hexagonal (lục giác) (JCPDS # 37-1492) tương ứng với các mặt tinh thể **(002)**, **(101)**, **(104)**, **(107)**, (tại 2θ = 14°; 33°; 38° và 47°). Như vậy, kết quả XRD xác nhận sự tồn tại hai pha tinh thể nhưng cấu trúc tinh thể chủ yếu là của TiO<sub>2</sub> anatase, các pic đặc trưng cho tinh thể MoS<sub>2</sub> xuất hiện yếu cụ thể cường độ của đỉnh nhiễu xạ tại 14° tương ứng với mặt **(002)** của MoS<sub>2</sub> trong MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> yếu hơn so với trong MoS<sub>2</sub> nguyên chất. Đỉnh nhiễu xạ tại 14° tương ứng với mặt tinh thể **(002)** đặc trưng cho cấu trúc lớp sandwich S-Mo-S của MoS<sub>2</sub>. Sự vắng mặt của pic này đồng nghĩa với sự phát triển tinh thể dọc theo trục c bị hạn chế. Điều này có thể là do các cấu trúc nano TiO<sub>2</sub> nội tại ngăn cản sự hình thành nanoflower MoS<sub>2</sub> mà ưu tiên hình thành cấu trúc nano vài lớp [20].

Kết quả XDR cho thấy tổ hợp dị thể MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> có cấu trúc 3D với những liên kết Ti-O-Mo. Sự tồn tại vùng liên kết dị thể này (heterojunction) có thể sẽ là nguyên nhân tạo những khác biệt về độ hấp thụ quang của hệ vật liệu so với từng hợp phần riêng rẽ.

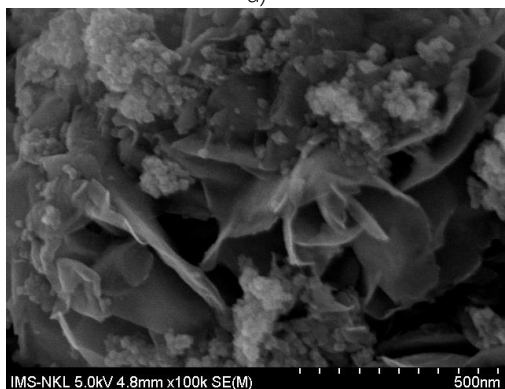
Phổ IR của TiO<sub>2</sub>NNW (hình 5) chỉ ra một pic khoảng 3500 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo dãn đối xứng cũng như bất đối xứng của nhóm hydroxyl (Ti-OH hoặc/và của nước hấp phụ), pic tại 1630,87 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động uốn của liên kết O-H của nước hấp phụ và pic tại 490 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động của Ti-O-Ti trong mạng tinh thể TiO<sub>2</sub> anatase. Khi tạo composite MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> các pic đặc trưng cho các dao

động của các nhóm chức của từng hợp phần ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  NNW) về cơ bản không mất đi, nhưng vị trí của các pic có dịch chuyển đôi chút phản ánh sự tương tác của các hợp phần tạo nên composite. Ví dụ pic đặc trưng cho dao động của liên kết Mo-S và pic đặc trưng cho dao động của Ti-O-Ti có sự xen phủ lẫn nhau thành 1 pic từ lớn tại  $528\text{ cm}^{-1}$ . Sự dịch chuyển nhẹ của dải  $1145\text{ cm}^{-1}$  (trong  $\text{MoS}_2$ ) về  $1140\text{ cm}^{-1}$  (trong  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ ) có thể là do sự hình thành những tinh thể  $\text{MoS}_2$  kích thước nhỏ hơn khi kết hợp với  $\text{TiO}_2$ .

Ảnh FESEM của  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  được trình bày trên hình 6. Ở thang  $\mu\text{m}$  (hình 6a) cho thấy những cụm tinh thể có dạng gần cầu, kích thước khá đồng đều giống hình các bông hoa mà xen kẽ giữa các phiến mỏng (cánh hoa) là  $\text{TiO}_2$  nanowire.



a)



b)

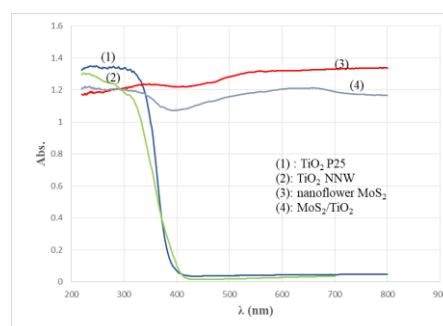
Hình 6. Ảnh FESEM của  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  ở các độ phóng đại khác nhau

Ở độ phóng đại cao hơn (thang nm, hình 6b) có thể thấy rõ hơn các tinh thể  $\text{TiO}_2$  NNW nằm phân tán xen kẽ giữa các các màng mỏng  $\text{MoS}_2$ .

Kết quả FESEM cũng cho thấy sự cấu trúc lại bề mặt của  $\text{MoS}_2$  khi tạo composite với  $\text{TiO}_2$ . FESEM, cùng với XRD và FT-IR, minh chứng rằng cấu trúc dị thể  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  được hình thành trong quá trình thủy nhiệt.

### Khả năng hấp thụ quang và đặc tính tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh của nanoflower $\text{MoS}_2$ , $\text{TiO}_2/\text{NNW}$ và tổ hợp dị thể $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$

Để giải thích hoạt tính quang hóa, các mẫu tổng hợp được phân tích bằng phổ phản xạ khuếch tán UV – vis (DRS) và phổ photoluminescence. Phổ phản xạ khuếch tán của ba mẫu vật liệu nanoflower  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{NNW}$  và  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  được ghi ở nhiệt độ phòng trong vùng UV và vùng vis (bước sóng 200–800 nm), được trình bày trên hình 7.  $\text{TiO}_2$  P25 cũng được xác định UV-vis để so sánh.

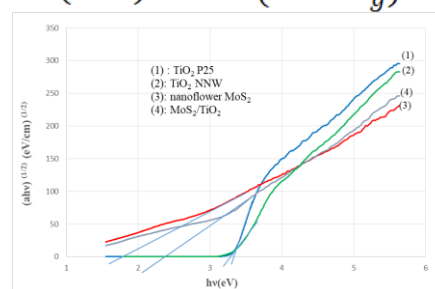


Hình 7: Phổ UV-Vis (DRS) của  $\text{TiO}_2$  NNW, nanoflower  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  và  $\text{TiO}_2/\text{P25}$

Phân tích hình 7 cho thấy phổ của  $\text{TiO}_2$  NNW có bờ hấp thụ ở khoảng 390 nm trong khi nanoflower  $\text{MoS}_2$  thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Đáng chú ý, khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến của  $\text{TiO}_2$  được tăng cường đáng kể sau khi kết hợp với  $\text{MoS}_2$ .

Độ rộng vùng cấm (bandgap) của ba mẫu xúc tác được xác định bằng phương trình Tauc sử dụng các dữ liệu hấp thụ quang gần bờ hấp thụ [21]

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$$



Hình 8: Tauc plot của các mẫu vật liệu

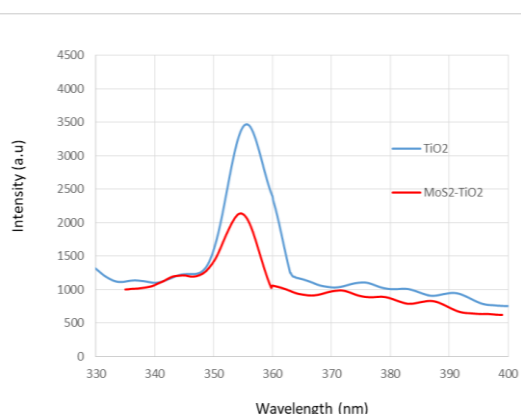
Vẽ sự phụ thuộc của  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vào  $h\nu$  (Hình 8). Giao điểm của đường tiếp tuyến với trục hoành cho các giá trị năng lượng của vùng cấm tương ứng. Kết quả được trình bày trên bảng 2.

Bảng 2: Giá trị năng lượng vùng cấm của các hệ vật liệu TiO<sub>2</sub> NNW, nanoflower MoS<sub>2</sub> và MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm (eV)
TiO <sub>2</sub> P25	3,2
TiO <sub>2</sub>	3,09
MoS <sub>2</sub>	1,8
MoS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.4

Nanoflower MoS<sub>2</sub> có E<sub>g</sub> được xác định bằng 1,8 eV, khá gần với những công bố trước đây [22]. TiO<sub>2</sub> NNW có bờ hấp thụ khoảng 390 nm tương ứng với năng lượng vùng cấm xác định bằng phương pháp Kubelkae-Munk là 3.09 eV. Khi tạo composite với MoS<sub>2</sub>, bờ hấp thụ có sự dịch chuyển về phía bước sóng dài hơn (chuyển dịch đỏ), khoảng 420 nm tương ứng với năng lượng vùng cấm của vật liệu này là 2,4eV.

Hình 9 là phổ phát quang ở nhiệt độ phòng của 2 mẫu vật liệu TiO<sub>2</sub> NNW và MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.



Hình 9: Phổ PL của TiO<sub>2</sub> NNW và tổ hợp dị thể MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Hình ảnh phổ phát quang cho thấy TiO<sub>2</sub> NNW có cường độ phát xạ mạnh hơn nhiều MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, tức là sự tái tổ hợp cặp electron và lỗ trống quang sinh của MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> bị hạn chế.

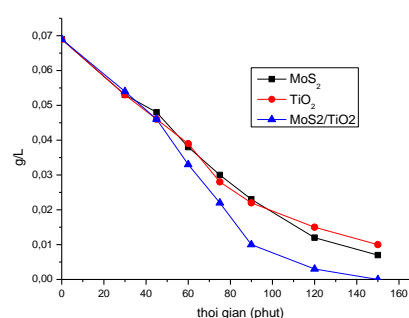
**Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu tổng hợp đối với quá trình phân hủy 2,4-D**

Độ phân hủy 2,4-D trên các hệ vật liệu TiO<sub>2</sub> NNW, nanoflower MoS<sub>2</sub> và tổ hợp dị thể MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Thí nghiệm quang hóa được tiến hành như đã mô tả trong phần thực nghiệm với nồng độ 2,4-D là 69 mg L<sup>-1</sup>. Phổ HPLC của dung dịch 2,4-D được ghi trong 25

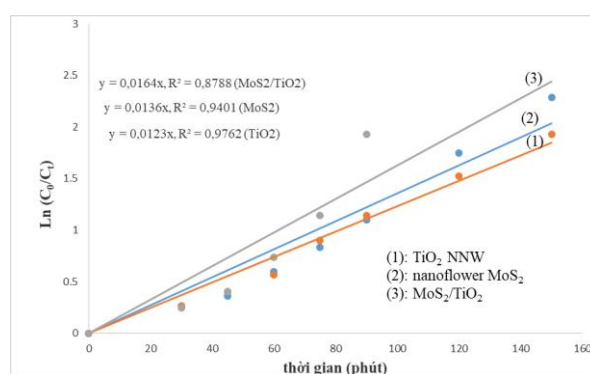
phút, không phát hiện được pic nào khác ngoài pic đặc trưng cho 2,4-D.

Kết quả khảo sát được trình bày trên hình 10. Có thể thấy các vật liệu đều thể hiện khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng khả kiến. Với hai mẫu riêng biệt nanoflower MoS<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub> NNW hiệu suất phân hủy chỉ đạt dưới 90% (85% trên mẫu TiO<sub>2</sub> NNW và 89% trên nanoflower MoS<sub>2</sub>). Việc tạo nên tổ hợp ghép nanoflower MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> NNW với bề mặt dị thể có khả năng luân chuyển electron và lỗ trống quang sinh giúp vừa làm giảm bandgap, vừa giảm được sự tái tổ hợp electron-lỗ trống dẫn đến cải thiện hoạt tính quang hóa. Hiệu suất phân hủy 2,4-D trên hệ xúc tác này đạt tới trên 99%.



Hình 10: Sự giảm nồng độ của dung dịch 2,4-D theo thời gian trên các hệ chất xúc tác TiO<sub>2</sub> NNW, nanoflower MoS<sub>2</sub> và hệ composite MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

**Động học phản ứng chuyển hóa 2,4-D trên vật liệu TiO<sub>2</sub> NNW, MoS<sub>2</sub> nanoflower và composite MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>**



Hình 11: Sự phụ thuộc giá trị ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>) vào thời gian theo mô hình Langmuir-Hinshelwood của TiO<sub>2</sub> NNW, nanoflower MoS<sub>2</sub> và MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (C<sub>0</sub> (2,4-D) = 69 mg L<sup>-1</sup>, khối lượng xúc tác = 10mg)

được trình bày trên hình 11. Vì đường biểu diễn của ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>) theo thời gian là một đường thẳng qua gốc tọa độ với hệ số tương quan khá lớn nên có thể nói phản ứng phân hủy 2,4-D trên các hệ xúc tác nghiên cứu trong điều kiện khảo sát tuân theo phương trình

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.059>

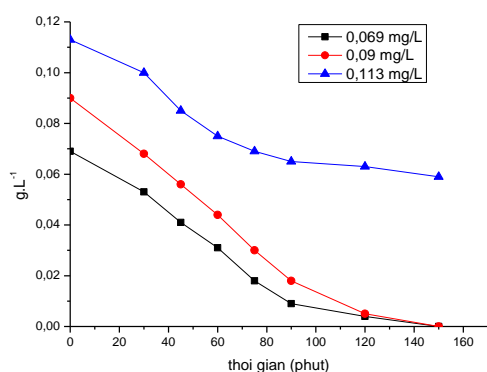
động học bậc 1 với các hằng số tốc độ phản ứng được trình bày trên bảng 3. Dễ thấy rằng hằng số tốc độ phân hủy 2,4-D trên  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  lớn hơn trên  $\text{TiO}_2\text{NNW}$  và nanoflower  $\text{MoS}_2$ . Hiệu ứng hiệp trợ xúc tác này được giải thích là do cấu trúc dị thể của hệ  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  và chính sự tồn tại của các bề mặt dị thể giữa nano $\text{MoS}_2$  và  $\text{TiO}_2$  đã làm tăng khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy của  $\text{TiO}_2$  đồng thời ngăn cản quá trình tái tổ hợp electron-lỗ trống quang sinh.

Bảng 3: Giá trị hằng số tốc độ phân hủy 2,4-D trên các vật liệu  $\text{TiO}_2$  NNW, nanoflower  $\text{MoS}_2$  và  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$

Hệ xúc tác	$\text{TiO}_2$ NNW	nanoflower $\text{MoS}_2$	$\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$
Hằng số tốc độ phản ứng $k(\text{ph}^{-1})$	0,0123	0,0136	0,0164
Hệ số tương quan $R^2$	0,9762	0,9401	0,8788

### Ảnh hưởng của nồng độ chất 2,4-D đến khả năng quang hóa của vật liệu $\text{MoS}_2\text{-TiO}_2$

Ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng 2,4-D được khảo sát bằng thực hiện phản ứng quang hóa phân hủy 2,4-D với ba nồng độ đầu khác nhau ( $69 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $90 \text{ mg L}^{-1}$  và  $113 \text{ mg/L}$ ) trên xúc tác  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ . Các điều kiện tiến hành phản ứng khác được giữ nguyên. Kết quả phân hủy 2,4-D được trình bày trên hình 12.



Hình 12: Sự biến đổi nồng độ dung dịch 2,4-D theo thời gian với các nồng độ đầu khác nhau:  $69 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $90 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $113 \text{ mg L}^{-1}$  trên hệ xúc tác quang  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$

Kết quả hình 12 cho thấy cũng sẽ có một giới hạn về nồng độ chất phản ứng mà từ đó hoạt tính quang hóa của vật liệu giảm. Trong khi khả năng phân hủy 2,4-D trên  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  đạt hiệu suất 98% với nồng độ  $69 \text{ mg L}^{-1}$  và nồng độ  $90 \text{ mg L}^{-1}$  thì tốc độ phân hủy 2,4-D

chậm dần và hiệu suất xử lý tại 120 phút mới chỉ đạt 48% nếu nồng độ dung dịch 2,4-D là  $113 \text{ mg L}^{-1}$ .

### Kết luận

Bằng phương pháp thủy nhiệt đã tổng hợp thành công  $\text{MoS}_2$  nanoflower, biến tính  $\text{TiO}_2$  P25 thành  $\text{TiO}_2$  có dạng nanowire và hệ cấu trúc dị thể  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ . Thành phần hóa học, đặc tính quang học, hình thái, cấu trúc tính chất bề mặt của các hệ chất xúc tác quang tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý phù hợp như UV-vis (DRS), BET, FE SEM, XRD và FT-IR. Những phương pháp đặc trưng đã chứng minh sự hình thành cấu trúc dị thể của hệ vật liệu composite  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ . Hoạt tính quang hóa vượt trội của các hệ vật liệu được minh chứng qua sự phân hủy quang xúc tác của 2,4-D trong khoảng nồng độ  $70 - 120 \text{ mg L}^{-1}$  bằng đèn mô phỏng ánh sáng mặt trời. Tốc độ phân hủy của 2,4-D có thể đạt trên 98% trong 120 phút khi tỷ lệ mol của molybden (Mo) trên titanium (Ti) là 1: 5,8 và nồng độ khối lượng của chất xúc tác quang là  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Hoạt tính quang xúc tác tăng cường của hệ composite  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  được cho là do sự hình thành cấu trúc dị thể lõi-vỏ (core-shell heterojunction structure) có thể ức chế hiệu quả sự tái tổ hợp của các cặp electron-lỗ trống quang sinh. Sự vượt trội về khả năng phân hủy quang xúc tác 2,4-D là một kết quả khả quan so với các hệ vật liệu xúc tác khác đã được công bố [23-25].

Nghiên cứu này cung cấp một cách tiếp cận thực tế để có thể tổng hợp chất xúc tác quang có khả năng hoạt động trong vùng ánh sáng nhìn thấy và xử lý các chất gây ô nhiễm ở nồng độ thấp.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa Học và Công Nghệ trong đề tài mã số ĐTĐL.CN-66/19.

### Tài liệu tham khảo

- Munoz, M., B. Gullett, A. Touati, R. Font, Environ. Sci. Technol 46 (2012) 9308–9314. <https://doi.org/10.1021/es301954t>
- C A Gehring, H R Irving, R W Parish, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 87 (1990) 9645–9649. <https://doi.org/10.1073/pnas.87.24.9645>
- Ronald D. Wilson, Joseph Geronimo, James A. Armbruster, Environ. Toxicol. Chem 16 (1997) 1239–1246. <https://doi.org/10.1002/etc.5620160620>

4. A. Laganà, A. Bacaloni, I. Leva, A. Faberi, G. Fago, A. Marino, *Anal. Chim. Acta* 462 (2002) 187–198. [https://10.1016/S0003-2670\(02\)00351-3](https://10.1016/S0003-2670(02)00351-3)
5. Wang Y., Wu C., Wang X., Zhou S, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 941–947. <https://10.1016/j.jhazmat.2008.08.097>
6. Ang, C.; Meleady, K.; Wallace, L., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 42 (1989) 595–602. <https://10.1002/tox.20690>
7. Pochettino, A.A.; Bongiovanni, B.; Duffard, R.O.; Duffard, A.M.E., *Environ. Toxicol.* 28 (2013) 1–10. <https://10.1002/tox.20690>
8. Aly, O.M.; Faust, S.D., *J. Agric. Food Chem.* 12 (1964) 541–546. <https://doi.org/10.1021/jf60136a016>
9. Erne, K., *Acta Chem. Scand.* 17 (1963) 1663–1676. <https://10.3891/acta.chem.scand.17-1663>
10. Ayar, N.; Bilgin, B.; Atun, G., *Chem. Eng. J.* 138 (2008) 239–248. <https://10.1016/j.cej.2007.06.032>
11. Cupples, A.M.; Sims, G.K., *Soil Biol. Biochem.* 39 (2007) 232–238. <https://10.1016/j.soilbio.2006.07.011>
12. Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Abdel, M.M.; Ocampo-Pérez, R., *Appl. Catal. B* 126 (2012) 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.015>
13. X. Bian, J. Chen and R. Ji, *Materials* 6 (2013) 1530–1542. <https://10.3390/ma6041530>
14. X. Liu, Z. Xing, Y. Zhang, Z. Li, X. Wu, S. Tan, X. Yu, Q. Zhu, W. Zhou, *Appl. Catal. B: Environ.* 201 (2017) 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.031>
15. W. J. Zhou , G. J. Du , P. G. Hu , G. H. Li , D. Z. Wang , H. Liu , J. Y. Wang , R. I. Boughton , D. Liu , H. D. Jiang , *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7937–7945. <https://10.1039/c1jm10588d>
16. T. Matthias, K. Katsumi, Neimark Alexander V., Olivier James P., R. Francisco, R. I Jean and Sing Kenneth S. W., *Pure Appl. Chem.* (2015) 1 – 19. <https://10.1515/pac-2014-1117>
17. L. Ling, C. Wang, K. Zhang, T. Li, L. Tang, C. Li, L. Wang, Y. Xu, Q. Song and Y. Yao, *RSC Adv.* 6 (2016) 18483–18489. DOI: 10.1039/C5RA24908B
18. G. Nagaraju, C. N. Tharamani, G. T. Chandrappa, and J. Livage, *Nano. Res. Lett.*, vol. 2, no. 9 (2007) 461–468. <https://10.1007/s11671-007-9087-z>
19. Z. Xing, W. Zhou, F. Du, L. Zhang, Z. Li, H. Zhang, W. Li, *ACS Appl. Mater. Inter.* 6 (2014) 16653–16660. <https://doi.org/10.1021/am5034236>
20. W. Zhang, X. Xiao, L. Zheng and C. Wan, *the Canadian J. chem. Eng.* Vol.93 (2015) 1594–1602. <https://doi.org/10.1002/cjce.22245>
21. S. V. Prabhakar Vattikuti and Chan Byon, *J. Nanomater.* (2015) Article ID 710462. <https://doi.org/10.1155/2015/710462>
22. M. Zhong, Z. Wei, X. Meng, F. Wu, and J. Li, *European J. Inorg. Chem.* 20 (2014) 3245–3251. <https://10.1002/ejic.201402079>
23. X., J. Chen and R. Ji, *Mater.* 6 (2013) 1530–1542. <https://10.3390/ma6041530>
24. M. Golshan, B. Kakavandi, M. Ahmadi, M. Azizi, *J. Hazard. Mater.* 359 (2018) 325–337. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.069>
25. A. Adak, I. Das, B. Mondal, S. Koner, P. Datta, L. Blaney, *Emer. Conta.* 5 (2019) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.02.004>