

MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY PHENOL TRÊN MÀNG TiO_2 / ĐẾ KÍNH

Đến Tòa soạn 10-4-2003

LÊ THỊ HOÀI NAM¹, BÙI TIẾN DŨNG¹, TRẦN THỊ ĐỨC², NGUYỄN THỊ DUNG³,
NGUYỄN XUÂN NGHĨA⁴

¹Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Vật lý ứng dụng và Thiết bị khoa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Viện Công nghệ hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

⁴Viện Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

Titanium dioxide (TiO_2) membranes on glasses were prepared by sol-gel method. Raman and AFM spectroscopies mainly characterized them. The catalytic activity was tested in the degradation of phenol as a model compound. It was shown that all TiO_2 membranes had good photocatalytic activity and the influential parameters such as the phenol concentration, the particle size and the adding amount of ZnO have been investigated.

I - MỞ ĐẦU

Gần đây rất nhiều công trình đã đưa ra khả năng quang xúc tác của TiO_2 trong việc phân hủy hợp chất hữu cơ độc hại trong nước và khí cho sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O [1, 2]. Với khả năng quang hóa tốt của TiO_2 , các nhà khoa học đã không ngừng nghiên cứu ứng dụng kết quả này cho mục đích bảo vệ và xử lý môi trường.

Song song với việc nghiên cứu triển khai áp dụng màng TiO_2 vào thực tế, việc nghiên cứu cơ bản về phản ứng quang hóa và phương pháp tạo nên màng bền vững ở điều kiện thường vẫn rất cần thiết và đang là mục đích theo đuổi của nhiều nhà khoa học trên thế giới.

TiO_2 đã được sử dụng ở dạng bột cũng như ở dạng màng. Mặc dù TiO_2 dạng bột có cấu trúc anatase được coi là có hoạt tính cao nhất cho nhiều phản ứng quang xúc tác khác nhau, nhưng vấn đề hạn chế để có thể áp dụng thực tiễn là phải tách loại chúng ra khỏi môi trường

sau phản ứng. Để khắc phục nhược điểm trên người ta đã tiến hành chế tạo màng TiO_2 trên các dạng đế mang khác nhau [3, 4], ngoài ra còn đưa thêm một số các oxit kim loại khác với hàm lượng nhỏ cùng với TiO_2 nhằm tăng hoạt tính của màng trong dải phổ ánh sáng và thuận lợi trong việc thu hồi và tái sinh xúc tác.

Chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo các màng TiO_2 / đế kính theo phương pháp sol-gel tại phòng thí nghiệm. Trên các màng này chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố như nồng độ phenol, kích thước hạt TiO_2 và chất pha thêm ZnO đến hoạt tính quang xúc tác khử phenol trong môi trường nước.

II - THỰC NGHIỆM

1. Chế tạo các dạng màng

a. Nguyên liệu dùng cho tạo màng TiO_2

Bột TiO_2 thương mại ký hiệu ST-01 (Nhật Bản) có kích thước hạt trung bình 7 nm và diện

tích bề mặt 138 m²/g và TiO₂ Degussa P₂₅ (Đức) có kích thước hạt trung bình 25 nm và diện tích bề mặt 50 m²/g.

- Các hóa chất khác như tetrabutyl ortho titanat, isopropanol, oxit kẽm (Trung Quốc).

b. Quy trình tạo sol và màng mỏng TiO₂ trong suốt (sol-gel)

Định lượng tetrabutyl ortho titanat (TBOT) hòa tan trong isopropanol (IP), dung dịch thu được ký hiệu là DI. Sau đó cho thêm hợp chất amin vào trong dung dịch DI và khuấy cho tan hoàn toàn. Dung dịch sol thu được phải trong suốt, ký hiệu là TiD. Để tạo màng TiO₂ trên đế mang ta dùng dung dịch TiD (theo phương pháp nhúng phủ), sau khi để lớp phủ khô, đem sấy khô màng ở 100°C trong 1 giờ và nung ở 550°C trong 1 giờ.

c. Tạo màng TiO₂ từ bột TiO₂ thương mại ST-01 và P₂₅ trên các đế kính

Ngoài việc tạo màng TiO₂ từ sol, chúng tôi còn tiến hành tạo màng TiO₂ từ dạng bột thương mại sẵn có như ST-01, P₂₅ trên đế kính. Sau quá trình xử lý nhiệt phải đảm bảo được độ bám dính của các nguồn TiO₂ thương mại trên đế kính.

d. Kiểm tra tính chất vật lý của các dạng màng đã chế tạo

Các màng TiO₂ được đặc trưng bằng hai phương pháp chính là quang phổ Raman và kính hiển vi lực nguyên tử.

Phổ Raman của các mẫu được đo tại nhiệt độ phòng trên máy vi quang phổ Raman LABRAM-1B (JOBIN-YVON, Pháp). Ảnh hiển vi lực nguyên tử được chụp trên máy hiển vi lực nguyên tử AFM3.

2. Hoạt tính quang xúc tác của màng TiO₂ trong phản ứng khử phenol

Thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng trong bình phản ứng dạng hình hộp chữ nhật có kích thước 7,5 × 20 × 2 (cm) được làm từ thủy tinh pyrex, có chứa màng xúc tác (màng TiO₂ dạng trong làm từ sol, dạng đục từ ST-01, P₂₅ và ST-01 + 5%ZnO) và đèn UV (đèn thủy ngân UV spechonic BLE (USA) 8 W có cường độ cực đại ở bước sóng 365 nm). Thể tích dung

dịch trong mỗi lần phản ứng là 80 ml. Độ dày của lớp chất lỏng là 6 mm.

Trước khi chiếu đèn dung dịch được sục không khí trong thời gian 30 phút để phenol hấp phụ bão hòa trên bề mặt màng TiO₂. Trong quá trình phản ứng mẫu được lấy ra theo từng thời điểm để phân tích các chỉ tiêu COD và nồng độ phenol để đánh giá hiệu quả quang xúc tác của từng dạng màng TiO₂.

Phenol được phân tích bằng phương pháp so màu trên máy DR-2000 (HACH) với chất hiện màu 4-amino antipirine ở bước sóng 510 nm và phổ UV-vis được xác định trên máy JASCO-V530 (Nhật) với sự hiện diện của 2 pic đặc trưng cho phenol ở bước sóng 212 nm và 267 nm.

Chỉ số COD được xác định bằng phương pháp Bicromat trên máy so màu DR-2000 ở bước sóng 600 nm.

Độ chuyển hóa phenol:

$$\alpha_{\text{phenol}} (\%) = (C_0 - C_t) \cdot 100 / C_0$$

Trong đó: C₀ là nồng độ phenol ban đầu (thời điểm 0), C_t là nồng độ phenol ở thời điểm khảo sát, α là độ chuyển hóa.

Tốc độ phản ứng được xác định theo phương trình bậc 1 biểu kiến theo phenol

$$R = \ln (C_t / C_0) = k t$$

Trong đó: k là hằng số tốc độ biểu kiến, t là thời gian phản ứng.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả tạo mẫu

Bằng các phương pháp tạo màng trên chúng tôi đã tạo được một số màng sau:

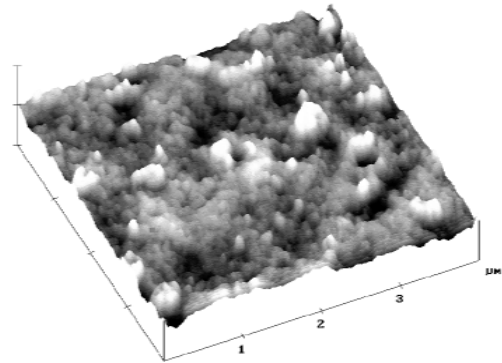
- Màng TiO₂ trong suốt (sol-gel).
- Màng TiO₂ (ST-01): đi từ nguyên liệu ST-01.
- Màng TiO₂ (P₂₅): đi từ nguyên liệu P₂₅.
- Màng TiO₂ (P₂₅) + 5% ZnO: đi từ nguyên liệu P₂₅ và ZnO.

2. Kết quả quang phổ Raman và kính hiển vi lực nguyên tử (AFM)

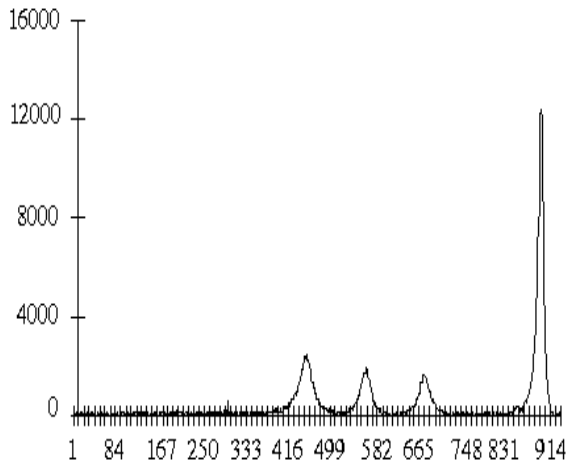
Các hình dưới đây là kết quả thu được trên màng TiO₂ dạng sol và ST-01.

Hình 1 và 2 là phổ tán xạ Raman của 2 dạng màng: màng làm từ sol và màng làm từ ST-01. Hai dạng màng trên đều qua các khâu xử lý nhiệt như nhau. Qua hai phổ thu được và so với phổ chuẩn ta nhận thấy TiO_2 tồn tại ở dạng anatase đồng thời không bị lẫn tạp các pha khác, điều này phù hợp với mục đích đặt ra. Với màng TiO_2 (P_{25}) cũng có phổ TiO_2 dạng anatase tương tự.

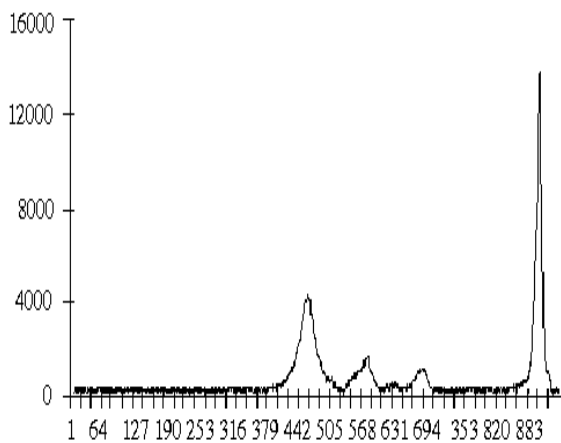
Hình 3 là ảnh hiển vi lực nguyên tử của mẫu màng TiO_2 điều chế từ dạng sol trên đế kính, qua ảnh ta thấy được độ gồ ghề của bề mặt màng và kích thước hạt trung bình khoảng 75 nm.



Hình 3: Ảnh AFM của màng mỏng TiO_2 trong suốt



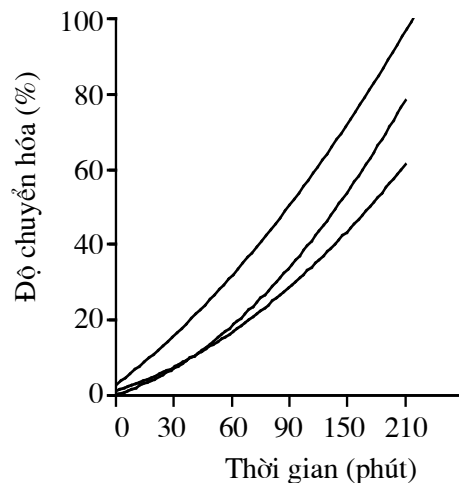
Hình 1: Phổ Raman của màng TiO_2 làm từ bột ST-01



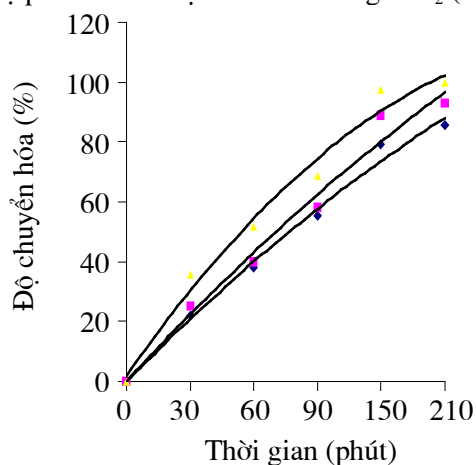
Hình 2: Phổ Raman của màng mỏng TiO_2 trong suốt

3. Ảnh hưởng của nồng độ phenol ban đầu

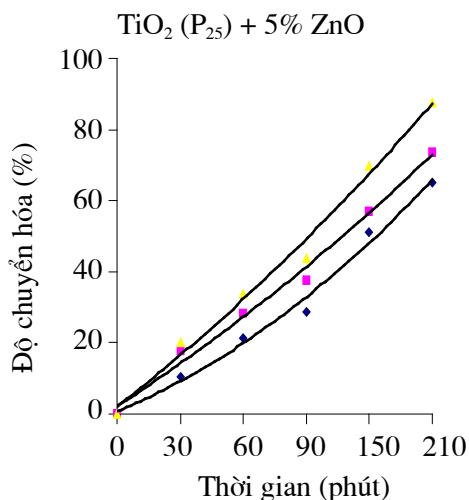
Ảnh hưởng của nồng độ phenol ban đầu đến độ chuyển hóa phenol được đưa ra trên hình 4, 5, 6 trên 3 dạng màng TiO_2 . Nhìn vào hình này ta có thể thấy là khi nồng độ phenol giảm thì độ chuyển hóa tăng với các mẫu được tiến hành cùng điều kiện phản ứng. Điều này có thể được giải thích như sau: Trong điều kiện chiếu sáng bằng một loại đèn UV không đổi có nghĩa là số photon phát ra là không đổi, khi nồng độ phenol tăng có nghĩa là mật độ các phân tử phenol trong dung dịch tăng, dẫn đến cường độ tia chiếu khi truyền tới các tâm xúc tác TiO_2 giảm do đó ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả quang xúc tác. Như vậy trong trường hợp này nồng độ phenol thích hợp nhất trong khoảng 50 - 70 mg/l.



Hình 4: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ phenol lên hoạt tính của màng TiO₂ (P₂₅)



Hình 5: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ phenol lên hoạt tính của màng



Hình 6: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ phenol lên hoạt tính của màng TiO₂ (sol-gel)

4. Ảnh hưởng của kích thước hạt TiO₂

Hoạt tính quang xúc tác của các màng TiO₂ được chế tạo từ TiO₂ các dạng bột thương mại và màng chế tạo theo phương pháp sol-gel có sự khác nhau.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt TiO₂ đến hoạt tính quang xúc tác trong phản ứng phân hủy phenol được đưa ra trong bảng 1.

Các số liệu trong bảng 1 cho thấy tốc độ phân hủy phenol sau 60 phút phản ứng đối với

các màng TiO₂ có kích thước hạt khác nhau thay đổi rất khác nhau, trong đó màng TiO₂ chế tạo từ bột TiO₂ ST-01 có tốc độ cao nhất gấp 2 lần so với TiO₂ P₂₅ và 3 lần so với màng TiO₂ sol-gel. Như vậy trong phản ứng này kích thước hạt có ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính quang xúc tác. Kích thước hạt càng nhỏ, hoạt tính càng cao. Điều này khá phù hợp với những kết quả nghiên cứu trước đây của các tác giả [1, 3] và đã được giải thích bởi các hiệu ứng bề mặt, độ phân tán xúc tác và hiệu suất lượng tử của các hạt có kích thước khác nhau.

Bảng 1: Kết quả xác định ảnh hưởng của kích thước hạt (nồng độ phenol 72 mg/l)

Dạng màng TiO ₂	Kích thước hạt (nm)	Tốc độ phân hủy riêng phenol sau 30 phút (mg/phút.g TiO ₂)
sol-gel	75	2,79
P-25	25	4,74
ST-01	7	10,37

5. Ảnh hưởng của việc đưa thêm ZnO

Việc đưa thêm các kim loại phụ gia vào hệ TiO₂ nhằm mục đích tăng hoạt tính của xúc tác trong dải phổ rộng của ánh sáng đã được nghiên cứu với kim loại kẽm. Kết quả nghiên cứu được trình bày trong bảng 2.

Từ các số liệu COD và độ chuyển hóa α_{Phenol}

ở bảng 2 ta nhận thấy việc đưa thêm ZnO kết hợp với TiO₂, đã làm tăng hoạt tính quang xúc tác trong phản ứng khử phenol. Sau 3 giờ phản ứng, hầu như phenol chuyển hóa trên 99% trong

trường hợp có pha thêm 5% ZnO vào hệ xúc tác, độ giảm chỉ số COD cũng tăng. Tuy vậy sự tăng hoạt tính này không rõ rệt, cả 2 thông số chỉ tăng khoảng 5%.

Bảng 2: Kết quả xác định ảnh hưởng của việc đưa thêm ZnO

t (phút)	Màng TiO ₂ (P ₂₅), nồng độ phenol ban đầu 72,0 mg/l				Màng TiO ₂ (P ₂₅) + 5% ZnO, nồng độ phenol ban đầu 73,1 mg/l			
	[C] phenol	α_{Phenol}	COD	α COD	[C] phenol	α_{Phenol}	COD	α COD
0	72		197		73,1		179,8	
30	51,7	28,19	182	7,61	59,2	19,02	164,9	8,29
60	45,5	36,81	160	18,78	47,2	35,43	142,5	20,75
90	24,4	66,11	133	32,49	30,7	58,00	122,7	31,76
150	16,9	76,53	88	55,33	8,2	88,78	70,6	60,73
210	2,3	96,81	43,3	78,02	0,05	99,93	30,9	82,81

Việc tìm hiểu vai trò của ZnO sẽ được chúng tôi tiếp tục nghiên cứu trong những công trình tới ở những dải phổ ánh sáng khác nhau.

IV - KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công màng TiO₂ theo phương pháp dễ làm, rẻ tiền và có độ bền cao.

Các dạng màng TiO₂ đều có hoạt tính trong phản ứng khử phenol.

Đã nghiên cứu các thông số ảnh hưởng đến hiệu quả quang xúc tác: kích thước hạt TiO₂, nồng độ phenol ban đầu, kim loại pha thêm ZnO vào hệ TiO₂.

Nồng độ phenol thích hợp cho phản ứng là 50-70 mg/l.

Kích thước hạt càng nhỏ hoạt tính càng cao.

Kim loại pha thêm ZnO làm tăng hoạt tính của xúc tác, nhưng không đáng kể trong vùng ánh sáng UV.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả trân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Vật lý ứng dụng, Chương trình hỗ trợ nghiên cứu cơ bản KT-04 và Đề tài nghiên cứu cơ bản mã số 55.03.01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and T. John. Photocatalysis on TiO₂. Surfaces. Principles, Mechanisms, and Selected Results, Chem. Rev. (1995).
2. Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann. Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev. (1995).
3. Srinivasan Sampath, Hiroyuki Uchida, and Hiroshi Yoneyama. Journal of Catalysis, Vol. 149, P. 189 - 194 (1994).
4. S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Onishi, H. Hidaka, and N. Serpone. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 37, P. 117 - 129 (2002).