

# Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của $\text{TiO}_2$ fluor hóa bằng phương pháp sốc nhiệt đối với các phẩm nhuộm khác nhau

- Lê Tiến Khoa
- Hoàng Châu Ngọc
- Thái Thủy Tiên
- Lê Trung Anh
- Phạm Nguyễn Hữu Thịnh
- Nguyễn Hữu Khánh Hưng
- Huỳnh Thị Kiều Xuân

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

( Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 12 tháng 08 năm 2015)

## TÓM TẮT

*Bài báo nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình fluor hóa sốc nhiệt lên tính chất bề mặt và hoạt tính quang xúc tác của  $\text{TiO}_2$  P25 lên sự phân hủy của phẩm nhuộm cation và anion ở các pH khác nhau. Điện tích bề mặt của xúc tác được khảo sát thông qua giá trị  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Hoạt tính xúc tác của các mẫu được đánh giá thông qua phản ứng xử lý methylene xanh (phẩm nhuộm cation) và methyl cam (phẩm nhuộm anion). Kết quả cho thấy quá*

*trình fluor hóa sốc nhiệt và sự gia tăng pH môi trường có thể làm gia tăng điện tích âm trên bề mặt xúc tác, thúc đẩy sự hấp phụ methylene xanh và từ đó nâng cao hoạt tính quang xúc tác xử lý phẩm nhuộm cation này dưới ánh sáng tử ngoại và khả kiến. Ngược lại, sau khi fluor hóa, khả năng hấp phụ phẩm nhuộm anion như methyl cam bị giảm rõ rệt, dẫn đến hoạt tính quang xúc tác xử lý methyl cam cũng giảm.*

**Từ khóa:**  $\text{TiO}_2$  P25, fluor hóa, sốc nhiệt, xúc tác quang hóa,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , phẩm nhuộm cation và anion.

## MỞ ĐẦU

Xúc tác quang hóa dựa trên  $\text{TiO}_2$  là một trong những phương pháp hiệu quả để oxy hóa các phẩm nhuộm hữu cơ trong môi trường nước. Tuy nhiên, hoạt tính xúc tác quang của  $\text{TiO}_2$  thường xuyên bị hạn chế bởi quá trình tái kết hợp electron – lỗ trống quang sinh. Ngoài ra,  $\text{TiO}_2$  gần như chỉ có thể hoạt động dưới bức xạ tử ngoại, vốn chỉ chiếm từ 3 – 5 % ánh sáng mặt trời [1, 2]. Chính vì vậy, rất nhiều nghiên cứu đã được tiến hành nhằm gia tăng hoạt tính xúc tác của  $\text{TiO}_2$  dưới bức xạ tử ngoại và mở

rộng vùng hoạt động của  $\text{TiO}_2$  sang vùng ánh sáng khả kiến [3, 4]. Gần đây, việc biến tính  $\text{TiO}_2$  fluor vào cấu trúc [5, 6] hoặc fluor hóa bề mặt  $\text{TiO}_2$  [7 - 12] được nhận thấy là một trong những phương pháp đơn giản mà hiệu quả để cải thiện hoạt tính xúc tác của  $\text{TiO}_2$ .

Trong một nghiên cứu trước [10], chúng tôi đã phát triển một phương pháp mới là phương pháp sốc nhiệt (xử lý mẫu ở nhiệt độ cao trong thời

gian ngắn) để tiến hành fluor hóa TiO<sub>2</sub>. Kết quả cho thấy mẫu TiO<sub>2</sub> fluor hóa ở 500 °C thể hiện hoạt tính cao hơn hẳn TiO<sub>2</sub> P25 (xúc tác thương mại tốt nhất trên thị trường hiện tại) trong phản ứng phân hủy phẩm nhuộm methylene xanh (MB) dưới cả ánh sáng tử ngoại và khả kiến. Mẫu xúc tác fluor hóa này có thành phần pha và hình dạng tinh thể không thay đổi so với TiO<sub>2</sub> P25 nhưng trạng thái bề mặt có sự khác biệt đáng kể: có sự hiện diện của các anion F hấp phụ hóa học dưới dạng liên kết Ti-F với hàm lượng 3,4 % nguyên tử bề mặt, có các lỗ khuyết oxi với hàm lượng 7 %, có sự gia tăng hàm lượng nhóm OH bề mặt từ 5,9 - 8,2 %. Bên cạnh đó năng lượng vùng cấm của mẫu cũng hạ xuống giá trị 2,95 eV. Những yếu tố trên được cho là góp phần cải thiện hoạt tính của TiO<sub>2</sub> P25 trong vùng UV và giúp nó hoạt động hiệu quả hơn vùng khả kiến.

Tuy nhiên, phản ứng phân hủy MB trong nghiên cứu trên chỉ mới được thực hiện ở pH 7, ảnh hưởng của pH môi trường đến tính chất bề mặt và hoạt tính quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> fluor hóa vẫn chưa được khảo sát. Đồng thời MB là một loại phẩm nhuộm cation, MB chưa đặc trưng cho nhiều loại phẩm nhuộm cần xử lý. Chính vì vậy, việc mở rộng nghiên cứu hoạt tính của TiO<sub>2</sub> fluor hóa bằng số nhiệt ở các giá trị pH khác nhau và trên các đối tượng phẩm nhuộm khác nhau là điều cần thiết để khẳng định các tác dụng của phương pháp biến tính.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu hoạt tính xúc tác của TiO<sub>2</sub> P25 biến tính fluor hóa bằng phương pháp số nhiệt trong phản ứng phân hủy phẩm nhuộm methylene xanh và methyl cam (MO, một phẩm nhuộm anion) ở các pH khác nhau. Mối liên hệ giữa ảnh hưởng của quá trình fluor hóa lên cấu trúc tinh thể, hình thái, tính chất bề mặt, khả năng hấp phụ và hoạt tính

xúc tác cũng được thảo luận cụ thể trong nghiên cứu này.

## THỰC NGHIỆM

### Fluor hóa TiO<sub>2</sub> P25

TiO<sub>2</sub> P25 từ Evonik Aeroxide, KF, MB, MO (tinh khiết 99 %, Merck) được sử dụng trực tiếp trong nghiên cứu, không cần thông qua giai đoạn xử lý trước. Nước cất được sử dụng trong toàn bộ các thí nghiệm. Đầu tiên, TiO<sub>2</sub> P25 được trộn vào 10 mL KF nồng độ 0,625 mol.L<sup>-1</sup> với tỷ lệ mol F/Ti = 1/1 dưới điều kiện khuấy từ trong 15 phút. Mẫu huyền phù này sau đó được sấy ở 150 °C trong 3 giờ để thu được một lượng bột trắng. Sau đó, bột được cho vào lò nung đã chỉnh sẵn ở nhiệt độ 500 °C trong vòng 5 phút để trải qua quá trình số nhiệt. Cuối cùng, mẫu được rửa sạch trong nước cất để loại bỏ hàm lượng KF dư bám trên bề mặt và sấy ở 150 °C trong 1 giờ để thu được sản phẩm xúc tác cuối cùng (ký hiệu PFTO-500).

Sau khi tổng hợp, cấu trúc tinh thể, thành phần pha, kích thước hạt và thành phần bề mặt của TiO<sub>2</sub> P25 và PFTO-500 lần lượt được khảo sát và trình bày [10].

### Điện tích bề mặt

Ảnh hưởng của quá trình fluor hóa lên điện tích bề mặt của các mẫu xúc tác được đánh giá thông qua giá trị pH<sub>PZC</sub>. Giá trị này được khảo sát dựa trên sự chênh lệch pH của dung dịch NaCl trước và sau khi có sự phân tán của các mẫu xúc tác. Đầu tiên, một dãy các dung dịch chứa NaCl (nồng độ 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) được chuẩn bị với pH dao động từ 4,5 đến 9. 0,01 gam xúc tác được cho vào các dung dịch trên, khuấy đều trong 30 phút. Sau đó, xúc tác được lọc bỏ, pH dung dịch được xác định lại. Từ đó, giá trị pH<sub>PZC</sub> được xác định dựa trên đường biểu diễn  $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_{\text{sau}} - \text{pH}_{\text{đầu}})$  theo pH<sub>đầu</sub>.

### Khảo sát khả năng hấp phụ và hoạt tính quang hóa xúc tác

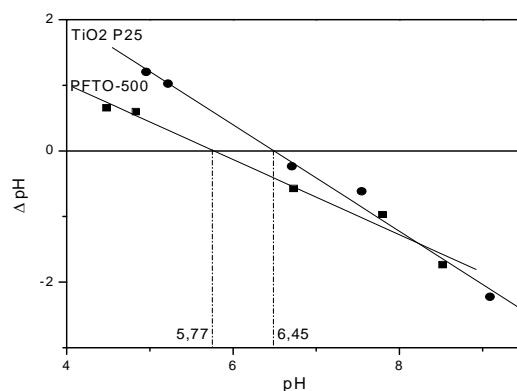
Khả năng hấp phụ phẩm nhuộm của  $\text{TiO}_2$  P25 và PFTO-500 được khảo sát đối với hai phẩm nhuộm MB và MO. Hoạt tính xúc tác quang của các mẫu xúc tác cũng được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy MB và MO dưới bức xạ UV và khả kiến. Các quá trình này đều được thực hiện ở các pH khác nhau (4,5; 6,5 và 8,5) nhằm nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác. Cụ thể, xúc tác được cho vào becher thủy tinh chứa 250 mL dung dịch phẩm nhuộm (MB  $10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ , MO  $2.10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ) đã chỉnh sẵn pH với hàm lượng xúc tác 0,5 g/L dung dịch. Becher được đặt trong hệ điều nhiệt (30 °C) và được khuấy trộn liên tục bằng máy khuấy từ trong bóng tối cho đến khi đạt được cân bằng hấp phụ giữa phẩm nhuộm và xúc tác trong thời gian 1 giờ. Nồng độ phẩm nhuộm sau cân bằng hấp phụ được xác định bằng phương pháp so màu trên máy SP-300 Optima ở bước sóng 664 nm đối với MB và 463 nm đối với MO. Sau đó, toàn bộ hệ

được chiếu sáng bằng bóng đèn UVA 8 W hoặc khả kiến 8 W daylight để phản ứng quang hóa xúc tác phân hủy phẩm nhuộm diễn ra. Sự thay đổi nồng độ dung dịch phẩm nhuộm được theo dõi bằng phương pháp so màu trên máy SP-300 Optima.

## KẾT QUẢ

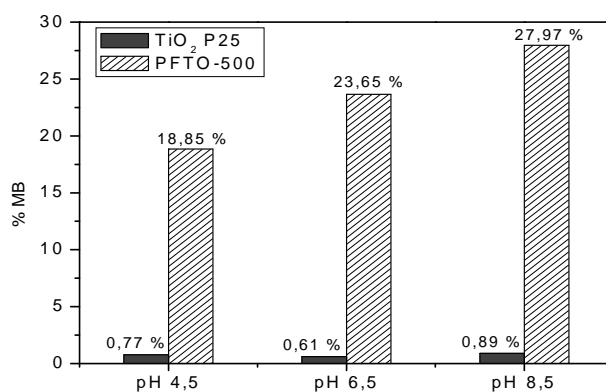
### Điện tích bề mặt

Ảnh hưởng của quá trình fluor hóa sốc nhiệt lên điện tích bề mặt của các mẫu xúc tác được đánh giá thông qua giá trị  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Hình 1 biểu diễn biến thiên giá trị  $\Delta\text{pH}$  theo pH dung dịch NaCl ban đầu.  $\text{TiO}_2$  P25 có  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  6,45, giá trị này gần với các giá trị được khảo sát bởi các nghiên cứu khác [13]. Khi  $\text{TiO}_2$  P25 được fluor hóa sốc nhiệt, giá trị  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  giảm xuống còn 5,77. Như vậy quá trình fluor hóa đã làm tăng điện tích âm trên bề mặt của xúc tác thông qua sự hiện diện của các ion  $\text{F}^-$  hấp phụ hóa học trên bề mặt của mẫu PFTO-500.



**Hình 1.** Biến thiên giá trị  $\Delta\text{pH}$  theo pH dung dịch NaCl ban đầu với các mẫu xúc tác  $\text{TiO}_2$  P25 và PFTO-500

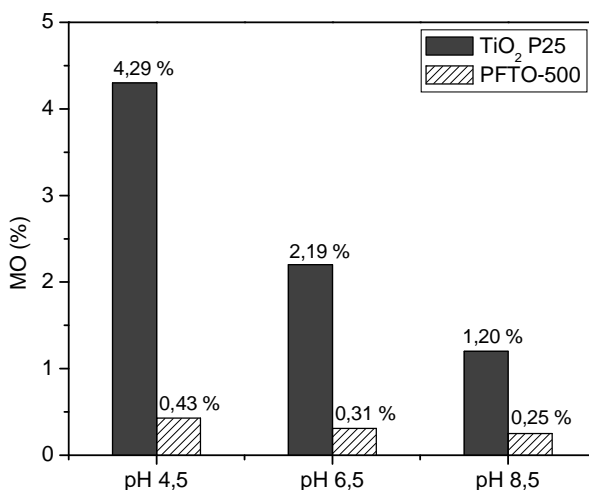
### Khả năng hấp phụ phẩm nhuộm



**Hình 2.** So sánh phần trăm MB hấp phụ lên bề mặt TiO<sub>2</sub> P25 và PFTO-500 sau khi đạt cân bằng hấp phụ ở các pH khác nhau

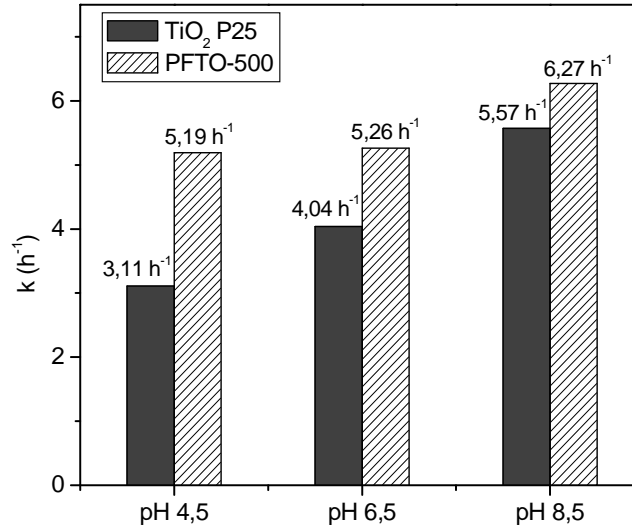
Hình 2 so sánh khả năng hấp phụ MB của 2 mẫu xúc tác TiO<sub>2</sub> P25 và FTO-500 lần lượt ở các pH 4,5; 6,5 và 8,5. Mẫu TiO<sub>2</sub> P25 hấp phụ rất ít MB ở cả 3 giá trị pH. Ngược lại PFTO-500 thể hiện khả năng hấp phụ tốt MB. Khi giá trị pH tăng từ 4,5 đến 8,5 hàm lượng MB hấp phụ trên bề mặt PFTO-500 tăng từ 18,85 – 27,97 %.

Hình 3 so sánh khả năng hấp phụ MO của 2 mẫu xúc tác TiO<sub>2</sub> P25 và PFTO-500 lần lượt ở các pH 4,5; 6,5 và 8,5. Ngược lại với MB, các mẫu TiO<sub>2</sub> fluor hóa gần như hoàn toàn không hấp phụ MO ở các giá trị pH khác nhau. Trong khi đó, TiO<sub>2</sub> P25 hấp phụ nhẹ MO và hàm lượng MO hấp phụ giảm từ 4,29 – 1,20 % khi pH tăng từ 4,5 – 6,5.



**Hình 3.** So sánh phần trăm MO hấp phụ lên bề mặt TiO<sub>2</sub> P25 và PFTO-500 sau khi đạt cân bằng hấp phụ ở các pH khác nhau

### Hoạt tính xúc tác quang hóa xử lý MB

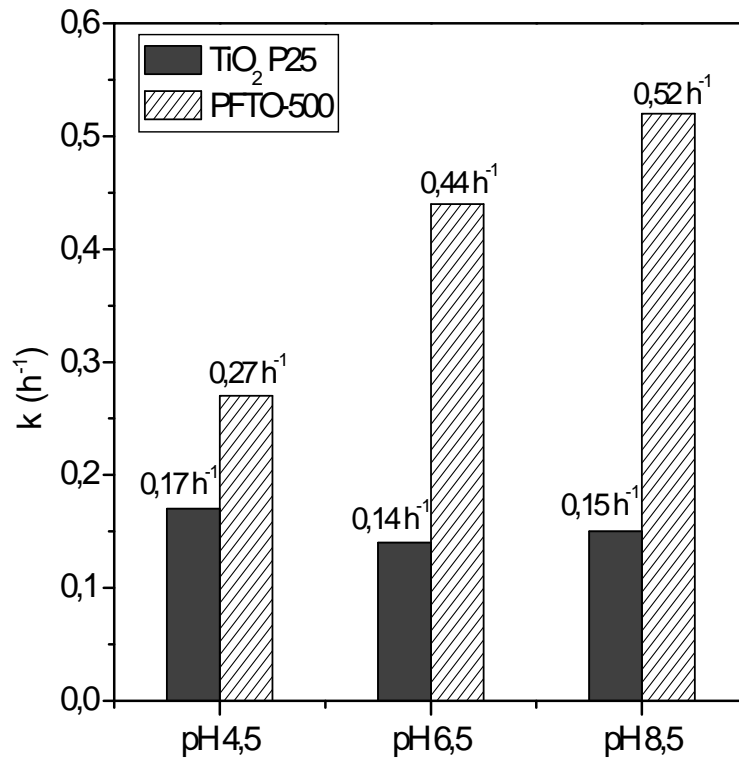


**Hình 4.** So sánh hằng số tốc độ phản ứng phân hủy các phẩm nhuộm MB ( $k$ ) trên  $\text{TiO}_2$  P25 và PFTO-500 dưới bức xạ tử ngoại ở các pH khác nhau

Nhiều nghiên cứu đã nhận thấy quá trình phân hủy các phẩm nhuộm với xúc tác quang hóa tuân theo động học của phản ứng giả bậc 1 [10, 14, 15]. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, hoạt tính xúc tác giữa các mẫu sẽ được so sánh dựa trên hằng số vận tốc  $k$  ( $\text{h}^{-1}$ ). Giá trị  $k$  được xác định dựa vào việc vẽ đồ thị biểu diễn  $\ln(C_0/C)$  theo thời gian chiếu sáng, trong đó  $C_0$  là nồng độ đầu của phẩm nhuộm,  $C$  là nồng độ phẩm nhuộm tại thời điểm khảo sát. Hình 4 so sánh hằng số vận tốc  $k$  của phản ứng phân hủy phẩm nhuộm MB ở các giá trị pH khác nhau dưới ánh sáng tử ngoại. Mẫu  $\text{TiO}_2$  P25 thể hiện giá trị  $k = 3,11 \text{ h}^{-1}$  ở pH 4,5. Khi pH môi trường tăng, giá trị  $k$  tăng theo, và đạt giá trị lớn nhất ( $k = 5,57 \text{ h}^{-1}$ ) ở pH 8,5. Mặt khác, ở mỗi giá trị pH, mẫu  $\text{TiO}_2$  fluor hóa luôn thể hiện hoạt tính cao hơn  $\text{TiO}_2$  P25. Giá trị  $k$  của PFTO-500 lần

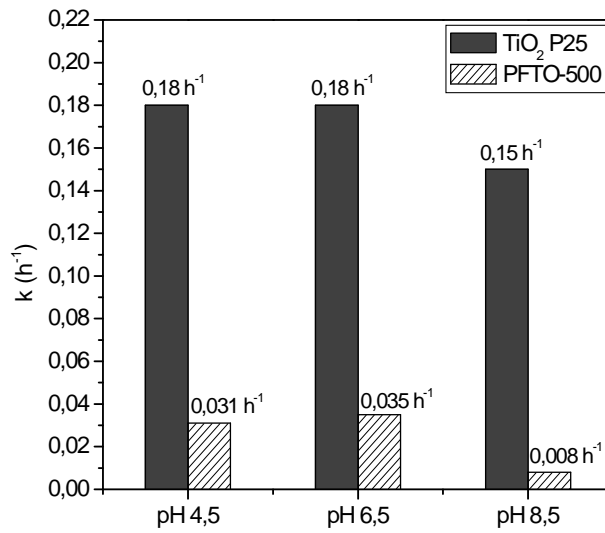
lượt tăng từ  $5,19 \text{ h}^{-1} - 6,35 \text{ h}^{-1}$  với pH thay đổi từ 4,5 - 6,5. Như vậy, quá trình fluor hóa và sự gia tăng pH môi trường rõ ràng đã nâng cao hoạt tính quang xúc tác của  $\text{TiO}_2$ .

Quá trình khảo sát hoạt tính xúc tác quang của 2 mẫu xúc tác trên MB cũng được thực hiện dưới ánh sáng khả kiến (Hình 5). Kết quả thu được tương tự như khi thực hiện dưới ánh sáng tử ngoại. Dưới bức xạ khả kiến,  $\text{TiO}_2$  P25 thể hiện hoạt tính yếu, dao động từ  $0,14 - 0,17 \text{ h}^{-1}$  trong vùng pH 4,5 - 6,5. Tuy nhiên, sau khi fluor hóa sốc nhiệt, hoạt tính quang xúc tác được cải thiện rõ rệt. Giá trị  $k$  của mẫu PFTO-500 ở các pH 4,5; 6,5 và 8,5 đều cao hơn so với  $\text{TiO}_2$  P25, lần lượt đạt 0,27; 0,44 và  $0,52 \text{ h}^{-1}$ . Đồng thời, hoạt tính phân hủy MB được nhận thấy cũng tăng theo pH môi trường.



**Hình 5.** So sánh hằng số tốc độ phản ứng phân hủy các phẩm nhuộm MB (k) trên TiO<sub>2</sub> P25 và PFTO-500 dưới bức xạ khả kiến ở các pH khác nhau

**Hoạt tính xúc tác quang hóa xử lý MO**

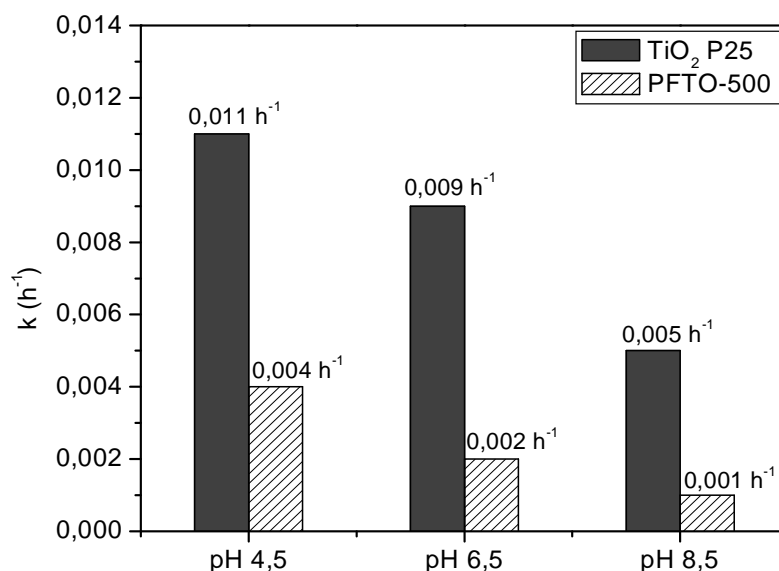


**Hình 6.** So sánh hằng số tốc độ phản ứng phân hủy các phẩm nhuộm MO (k) trên TiO<sub>2</sub> P25 và PFTO-500 dưới bức xạ tử ngoại ở các pH khác nhau

Hình 6 so sánh hằng số tốc độ phân hủy MO trên các mẫu xúc tác ở các pH khác nhau dưới ánh sáng tử ngoại. Đối với MO, các mẫu xúc tác đều có giá trị k thấp hơn so với khi xử lý MB. Đặc biệt, mẫu TiO<sub>2</sub> fluor hóa thể hiện hoạt tính thấp hơn nhiều so với mẫu TiO<sub>2</sub> P25.

Hoạt tính quang xúc tác xử lý MO dưới ánh sáng khả kiến cũng được khảo sát với hai mẫu xúc

tác TiO<sub>2</sub> P25 và PFTO-500 (Hình 7). So với kết quả dưới bức xạ tử ngoại, các mẫu xúc tác thể hiện hoạt tính rất yếu dưới ánh sáng khả kiến. Mẫu PFTO-500 gần như không thể hiện hoạt tính phân hủy MO, trong khi mẫu TiO<sub>2</sub> P25 chỉ có thể xử lý MO với tốc độ chậm. Ngoài ra, khi giá trị pH tăng từ 4,5 – 8,5, hằng số k của TiO<sub>2</sub> P25 giảm từ 0,011 – 0,005 h<sup>-1</sup>.



**Hình 7.** So sánh hằng số tốc độ phản ứng phân hủy các phẩm nhuộm MO (k) trên TiO<sub>2</sub> P25 và PFTO-500 dưới bức xạ khả kiến ở các pH khác nhau

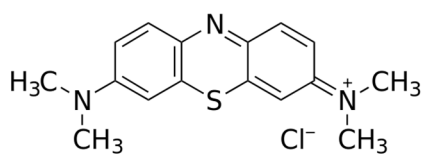
## THẢO LUẬN

Phương pháp fluor hóa sốc nhiệt dù chỉ là một phương pháp biến tính đơn giản nhưng đã thể hiện khả năng biến tính hiệu quả bề mặt của vật liệu oxide. Các kết quả khảo sát tính chất vật liệu trước đây [10] cho thấy sau khi trải qua quá trình fluor hóa sốc nhiệt, cấu trúc tinh thể, thành phần pha và kích thước hạt của TiO<sub>2</sub> P25 không thay đổi nhưng những tính chất bề mặt cũng như cấu trúc điện tử của oxide này đã có sự thay đổi rõ rệt. Bề mặt mẫu PFTO-500 có sự hiện diện của các ion F<sup>-</sup> hấp phụ hóa học, đồng thời có sự hình thành các lỗ khuyết oxi, tác nhân khiến cho giá trị năng lượng vùng cấm của mẫu giảm từ 3,21 – 2,95 eV

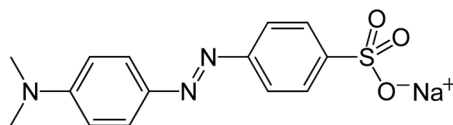
giúp cho xúc tác có thể hoạt động dưới ánh sáng khả kiến. Ngoài ra sự gia tăng nhóm OH bề mặt góp phần làm xúc tác hoạt động hiệu quả hơn trong cả vùng UV lẫn vùng VIS.

Trong nghiên cứu này, khi fluor hóa sốc nhiệt P25, giá trị pHPZC của mẫu giảm từ 6,45 xuống 5,77 rõ ràng có liên quan đến sự hiện diện của các ion F<sup>-</sup> tích điện âm trên bề mặt xúc tác, và ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ và xử lý phẩm nhuộm.

Khi TiO<sub>2</sub> được fluor hóa, bề mặt xúc tác tích điện âm hơn, vì vậy khiến cho quá trình hấp phụ các phẩm nhuộm cation như MB (Hình 8) được tăng mạnh.



Phẩm nhuộm methylene xanh



Phẩm nhuộm methyl cam

**Hình 8.** Cấu trúc phân tử của phẩm nhuộm methylene xanh và phẩm nhuộm methyl cam

Điều này càng được khẳng định khi thay đổi giá trị pH của môi trường. Khi ở môi trường  $\text{pH } 4,5 < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , bề mặt mẫu sẽ tích điện dương, cản trở quá trình tương tác với ion  $\text{MB}^+$ . Ngược lại, ở  $\text{pH } 8,5 > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , bề mặt xúc tác tích điện âm, càng thúc đẩy sự hấp phụ MB. Ngược lại, đối với MO là một phẩm nhuộm anion (Hình 8), sự gia tăng điện tích âm trên bề mặt  $\text{TiO}_2$  do fluor hóa sẽ làm giảm khả năng tương tác giữa bề mặt xúc tác và MO. Chính vì vậy, hàm lượng MO hấp phụ trên PFTO-500 thấp hơn nhiều so với  $\text{TiO}_2$  P25. Đồng thời khi pH môi trường tăng, bề mặt càng tích điện âm, khiến cho quá trình hấp phụ MO càng diễn ra khó khăn hơn. Điều này cho thấy tương tác tĩnh điện có tham gia vào cơ chế hấp phụ các chất màu lên các xúc tác quang nghiên cứu. Giá trị pH của môi trường cũng có ảnh hưởng lớn đến hoạt tính xúc tác của các mẫu. Kết quả khảo sát trong nghiên cứu này cho thấy, đối với MB, ở mỗi giá trị pH, mẫu PFTO-500 đều có hoạt tính quang xúc tác lớn hơn  $\text{TiO}_2$  P25, đồng thời khi pH càng tăng, hoạt tính dưới bức xạ tử ngoại và ánh sáng khả kiến đều tăng. Điều này có thể được giải thích nhờ vào khả năng tương tác của ion  $\text{MB}^+$  với bề mặt xúc tác. Cơ chế quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ của  $\text{TiO}_2$  dựa trên sự hình thành các gốc tự do hydroxyl trên bề mặt xúc tác dưới ánh sáng kích thích, vốn có hoạt tính mạnh, có khả năng oxi hóa hoàn toàn các phân tử hữu cơ [16]. Tuy nhiên thời gian sống của các gốc tự do này rất ngắn [17]. Chính vì vậy, khi chất hữu cơ cần xử lý được hấp phụ ngay lên bề mặt xúc tác, khả năng tương tác giữa  $\bullet\text{OH}$  và các phân tử hữu cơ sẽ càng thuận lợi, dẫn đến hoạt tính phân hủy tăng lên. Kết quả là,

khi fluor hóa bề mặt và khi pH môi trường tăng, hàm lượng MB hấp phụ lên xúc tác tăng, dẫn đến quá trình phân hủy MB được thúc đẩy hiệu quả. Ngược lại,

đối với MO, quá trình fluor hóa đã làm giảm khả năng hấp phụ MO lên bề mặt xúc tác, từ đó làm giảm hoạt tính quang xúc tác. Đồng thời, khi pH tăng, quá trình hấp phụ MO càng kém hiệu quả, dẫn đến sự sụt giảm hoạt tính. Tuy nhiên mối quan hệ giữa khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác trên từng chất màu không tuyến tính, chứng tỏ khả năng hấp phụ chỉ là một yếu tố trong nhiều yếu tố góp phần ảnh hưởng lên hiệu quả quang xúc tác.

Như vậy, phương pháp fluor hóa sốc nhiệt tỏ ra hiệu quả trong việc nâng cao hoạt tính của  $\text{TiO}_2$  đối với việc xử lý phẩm nhuộm cation MB dưới bức xạ tử ngoại lẫn khả kiến, nhưng lại không thích hợp đối với việc xử lý phẩm nhuộm anion MO. Để có thể tổng quát hóa nhận định này cần thực hiện thêm khảo sát trên nhiều các phẩm nhuộm cation và anion khác.

Một vấn đề đáng quan tâm ở đây là MB hấp phụ rất ít lên  $\text{TiO}_2$  P25 (0,6-0,9 %) ở các pH khác nhau so với MO (1,2 - 4,3 %) cho thấy ngoài cơ chế hấp phụ tĩnh điện còn có các cơ chế khác tham gia chưa được làm rõ trong nghiên cứu này. Ngoài ra dù hấp phụ rất kém lên  $\text{TiO}_2$  P25 nhưng sự giảm cấp MB lại lớn hơn trong khoảng từ 17 đến 37 lần so với MO dưới bức xạ UV cho thấy cơ chế giảm cấp hai chất màu này là hoàn toàn khác nhau với quang xúc tác  $\text{TiO}_2$  P25.



Các yếu tố trên bề mặt: lỗ trống O, Ti hóa trị dư, các ion oxide khác nhau, các nhóm OH liên kết khác nhau trên bề mặt và nhóm F đều có thể ảnh hưởng trực tiếp hoặc gián tiếp đến khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác của mẫu nghiên cứu. Nhiều khả năng tâm xúc tác và tâm hấp phụ là khác nhau và hơn nữa, ảnh hưởng của chúng lên nhau không phải là ảnh hưởng sơ cấp mà là ảnh hưởng thứ cấp vì vậy các vấn đề đặt ra này rất phức tạp và cần nghiên cứu sâu rộng hơn mới có thể giải đáp được.

### KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, hoạt tính xúc tác quang hóa của TiO<sub>2</sub> P25 fluor hóa bằng phương pháp sốc nhiệt đã được khảo sát trong phản ứng phân hủy phẩm nhuộm cation MB và phẩm nhuộm

anion MO, ở các pH khác nhau. Kết quả cho thấy hoạt tính quang xúc tác phụ thuộc không chỉ vào những tính chất bề mặt của xúc tác mà còn phụ thuộc vào pH môi trường và bản chất của phẩm nhuộm xử lý. Quá trình fluor hóa sốc nhiệt hoặc sự gia tăng pH môi trường đã làm gia

tăng điện tích âm trên bề mặt TiO<sub>2</sub>. Sự gia tăng này đã nâng cao khả năng hấp phụ các phẩm nhuộm cation MB nhưng lại hạn chế khả năng hấp phụ phẩm nhuộm anion MO, từ đó thúc đẩy phản ứng phân hủy MB dưới ánh sáng tử ngoại và khả kiến, tuy nhiên lại làm giảm hoạt tính đối với phản ứng phân hủy MO.

*Lời cảm ơn:* Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong khuôn khổ đề tài mã số 104.02-2012.53.

## Study of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> fluorinated by thermal shock method for the degradation of different dyes

- Le Tien Khoa
- Hoang Chau Ngoc
- Thai Thuy Tien
- Le Trung Anh
- Pham Nguyen Huu Thinh
- Nguyen Huu Khanh Hung
- Huynh Thi Kieu Xuan

University of Science, VNU-HCM

### ABSTRACT

TiO<sub>2</sub> P25 was fluorinated by thermal shock method in order to study the influence of thermal shock fluorination on the surface

properties and the photocatalytic activity for the degradation of cationic and anionic organic dyes at different pH values. The

surface charge of catalysts was characterized by the pHPZC measurement. The photocatalytic activity of catalysts was evaluated via the degradation of methylene blue (cationic dye) and methyl orange (anionic dye). The results showed that the thermal shock fluorination and the rise of solution pH can increase the surface negative

charge of TiO<sub>2</sub>, which enhanced the adsorption of methylene blue and then improved the photocatalytic degradation of this cationic dye under UV and visible light. On the other hand, after the fluorination, the adsorption of methyl orange on TiO<sub>2</sub> was strongly reduced, which limited the photocatalytic oxidation of this anion dye.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> P25, fluorination, thermal shock, photocatalyst, pHPZC, cationic and anionic organic dyes.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. Anpo, Preparation, characterization, and reactivities of highly functional titanium oxide-based photocatalysts able to operate under UV-visible light irradiation: approaches in realizing high efficiency in the use of visible light, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 77, 1427-1442 (2004).
- [2]. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews*, 95, 735-758 (1995).
- [3]. M. Anpo, Utilization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in green chemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1265-1270 (2000).
- [4]. M. Anpo, Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method, *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1787-1792 (2000).
- [5]. J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders, *Chemistry of Materials*, 14, 3808-3816 (2002).
- [6]. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, N.K. Labhsetwar, Fluorine-doped TiO<sub>2</sub> powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde, *Journal of Fluorine Chemistry*, 126, 69-77 (2005).
- [7]. C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols in a titanium dioxide-fluoride system, *Langmuir*, 16, 8964-8972 (2000).
- [8]. Y. Chen, F. Chen, J. Zhang, Effect of surface fluorination on the photocatalytic and photoinduced hydrophilic properties of porous TiO<sub>2</sub> films, *Applied Surface Science*, 255, 6290-6296 (2009).
- [9]. L. Junqi, W. Defang, L. Hui, H. Zuoli, Z. Zhenfeng, Synthesis of fluorinated TiO<sub>2</sub> hollow microspheres and their photocatalytic activity under visible light, *Applied Surface Science*, 257, 5879-5884 (2011).
- [10]. T.K. Le, D. Flahaut, D. Foix, S. Blanc, H.K.H. Nguyen, T.K.X. Huynh, H. Martinez, Study of surface fluorination of photocatalytic TiO<sub>2</sub> by thermal shock method, *Journal of Solid State Chemistry*, 187, 300-308 (2012).
- [11]. T.K. Le, D. Flahaut, H. Martinez, T. Pigot, H.K.H. Nguyen, T.K.X. Huynh, Surface

- fluorination of single-phase TiO<sub>2</sub> by thermal shock method for enhanced UV and visible light induced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B*, 144, 1–11 (2014).
- [12]. T.K. Le, D. Flahaut, H. Martinez, H.K.H. Nguyen, T.K.X. Huynh, Study of the effects of surface modification by thermal shock method on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> P25, *Applied Catalysis B*, 165, 260 – 268 (2015).
- [13]. G.J. Liu, X.R. Zhang, L. McWilliams, J.W. Talley, C.R. Neal, Influence of ionic strength, electrolyte type, and NOM on As(V) adsorption onto TiO<sub>2</sub>, *Journal of Environmental Science and Health A*, 43, 430-436 (2008).
- [14]. A. Vijayabalan, K. Selvam, R. Velmurugan, M. Swaminathan, Photocatalytic activity of surface fluorinated TiO<sub>2</sub>-P25 in the degradation of reactive Orange 4, *Journal of Hazardous Materials*, 172 914-921 (2009).
- [15]. Y. Chen, F. Chen, J. Zhang, Appl. Effect of surface fluorination on the photocatalytic and photo-induced hydrophilic properties of porous TiO<sub>2</sub> films, *Surface Science*, 255, 6290-6296 (2009).
- [16]. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 1, 1-21 (2000).
- [17]. M.R. Hofmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95, 69–96 (1995).