

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO XÚC TÁC QUANG TRÊN CƠ SỞ VẬT LIỆU $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ VÀ ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ NƯỚC NHIỄM PHENOL

Nguyễn Việt Cường⁽¹⁾, Nguyễn Thế Vinh⁽²⁾

(1) Sở Tài nguyên Môi trường Bình Định

(2) Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 13 tháng 11 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 27 tháng 02 năm 2009)

TÓM TẮT: Nghiên cứu được thực hiện bao gồm việc tổng hợp các hợp chất $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ và $\text{N-TiO}_2\text{-SiO}_2$ bằng phương pháp sol-gel; đồng thời tiến hành đánh giá đặc tính cấu trúc tinh thể của sản phẩm và khảo sát hoạt tính xúc tác quang thông qua hiệu quả xử lý phenol trong điều kiện sử dụng ánh sáng UVA và ánh sáng mặt trời tự nhiên. Kết quả nghiên cứu cho thấy, việc bổ sung SiO_2 và N đều góp phần làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu so với sản phẩm TiO_2 không pha tạp. Ngoài ra, các sản phẩm $\text{N-TiO}_2\text{-SiO}_2$ còn thể hiện rõ nét sự chuyển dịch phổ hấp thụ ánh sáng UV-Vis sang vùng khả kiến. Hoạt tính xúc tác quang của các sản phẩm trong điều kiện sử dụng ánh sáng UVA đạt tốt nhất ở tỷ lệ khối lượng $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ là 90:10, tương thích với sự tương quan hợp lý nhất giữa diện tích bề mặt riêng và độ tinh thể hoá của vật liệu. Còn trong điều kiện sử dụng ánh sáng mặt trời tự nhiên tại TPHCM, vật liệu pha tạp $\text{N-TiO}_2\text{-SiO}_2$ thể hiện hiệu quả xử lý phenol đạt khoảng 90%, vượt trội so với các vật liệu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ và TiO_2 (lần lượt là 62% và 60%).

Từ khóa: Xúc tác quang; TiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$; $\text{N-TiO}_2\text{-SiO}_2$; Nước nhiễm phenol

1. GIỚI THIỆU

Năm 1972, hai nhà khoa học người Nhật, Fujishima và Honda [1] đã khám phá khả năng phân tách nước bằng các điện cực TiO_2 dưới tác dụng của ánh sáng. Sự kiện này đã mở ra một kỷ nguyên mới trong lĩnh vực nghiên cứu hệ xúc tác quang dị thể trên cơ sở vật liệu TiO_2 . Các sản phẩm chứa chất xúc tác quang TiO_2 cũng đã được thương mại hoá và ứng dụng rộng rãi trong rất nhiều các lĩnh vực của đời sống xã hội như y học, xây dựng, xử lý ô nhiễm môi trường, sản xuất pin mặt trời, ...[2].

Những năm gần đây, những nghiên cứu trên thế giới được thực hiện tập trung vào việc cố định các chất xúc tác quang TiO_2 trên những chất mang khác nhau nhằm mục đích thu hồi vật liệu và giảm giá thành sản phẩm [2-5]. Bên cạnh đó, việc nâng cao đặc tính cấu trúc và tăng cường hoạt tính xúc tác quang của các sản phẩm TiO_2 cũng được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm [2,6]. Trong đó, đáng chú ý là những nghiên cứu nhằm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu, tăng độ tinh thể hoá, hoặc tạo ra những hợp chất chứa thành phần chính TiO_2 có khả năng hấp thụ tốt hơn ánh sáng trong vùng khả kiến để có thể ứng dụng trong điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên [7-11]. Để tăng diện tích bề mặt riêng, rất nhiều nghiên cứu đã cố gắng pha tạp SiO_2 vào mạng phân tử TiO_2 [7-8]. Tuy nhiên, hợp chất $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ thu được lại chuyển dịch khả năng hấp thụ ánh sáng sang vùng tử ngoại gần [7-9]. Trong nghiên cứu này, việc tăng diện tích bề mặt riêng của $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ được thực hiện nhưng vẫn bảo đảm khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến của vật liệu. Hợp chất $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ với các tỷ lệ khối lượng khác nhau sẽ được chế tạo bằng phương pháp sol-gel và khảo sát các đặc tính cấu trúc vật liệu như diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), độ tinh thể hoá (XRD), phổ hấp thụ ánh sáng (UV-Vis DRS). Đồng thời thực hiện thí nghiệm pha tạp N vào hợp chất $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ và nung ở các nhiệt độ khác nhau để đánh giá sự biến đổi trong phổ hấp thụ ánh sáng. Do phenol là một hóa chất độc hại phổ biến được thải ra môi trường từ nhiều ngành công nghiệp khác nhau, nên các sản

phẩm tạo thành trong nghiên cứu này được thử nghiệm đánh giá hoạt tính xúc tác quang thông qua mô hình xử lý nước nhiễm phenol. Nguồn chiếu sáng được sử dụng là đèn UV-A và ánh sáng mặt trời tự nhiên.

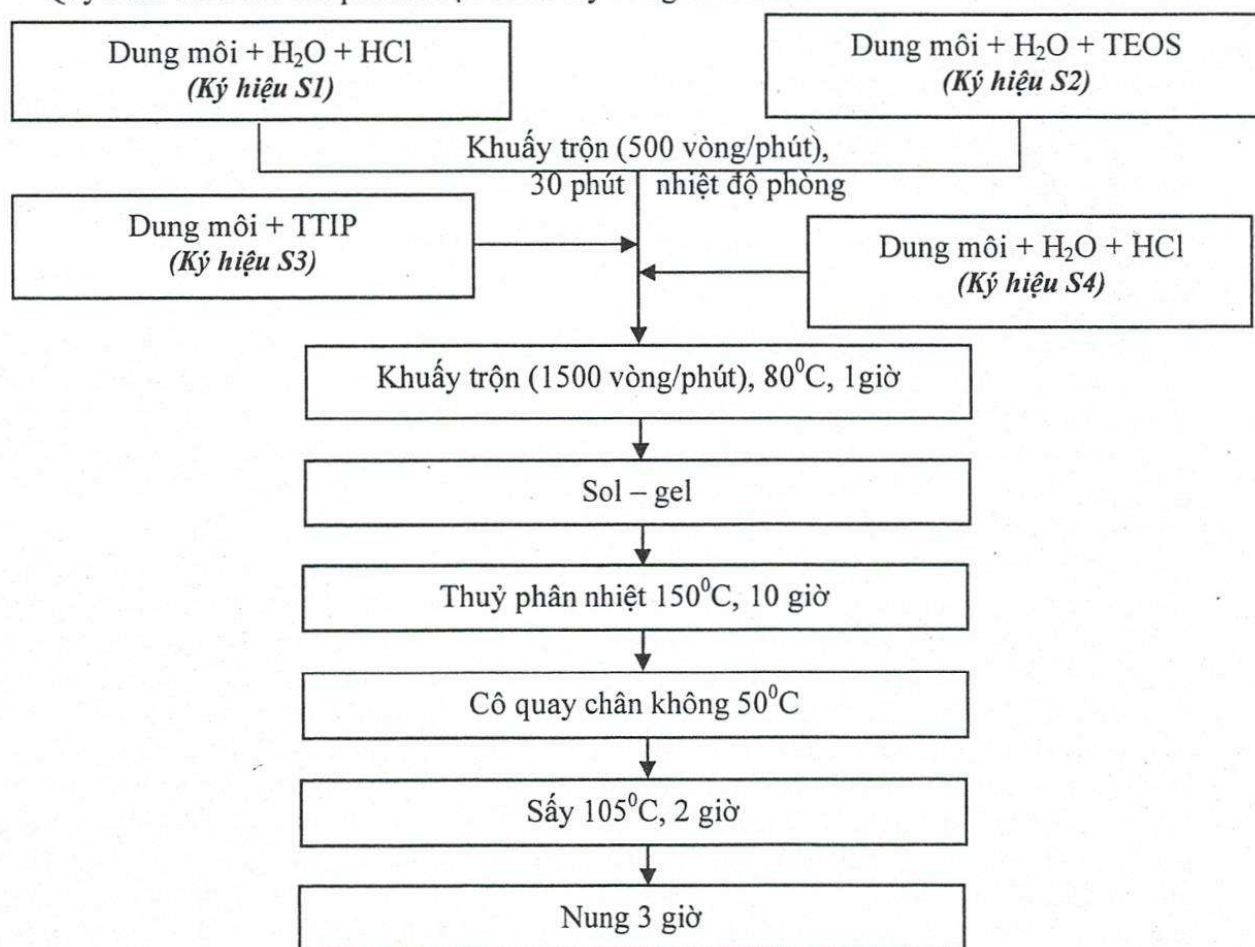
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

Hợp chất xúc tác trên cơ sở vật liệu TiO_2-SiO_2 được điều chế từ các tiền chất Titanium (IV) isopropoxide 98% (TTIP) (Merck – Đức) và Tetraethyl orthosilicat 98% (TEOS) (Merck – Đức). Ngoài ra còn sử dụng nước như tác nhân thủy phân và các dung môi ethanol, n-propanol (Shantou – Trung Quốc). Acid hydrochloric và acid nitric (Shantou – Trung Quốc) được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng tạo sol-gel. Urea (Merck – Đức) được sử dụng làm tiền chất của N để điều chế hợp chất pha tạp N- TiO_2-SiO_2 .

2.2. Quy trình điều chế

Quy trình điều chế sản phẩm được trình bày trong sơ đồ sau:



Hình 1. Sơ đồ điều chế mẫu xúc tác trên cơ sở vật liệu TiO_2-SiO_2

Dung môi được sử dụng là hỗn hợp ethanol và n-propanol với tỷ lệ thể tích 1:1. Lượng nước dùng trong phản ứng có tỷ lệ số mole bằng 4 lần tổng số mole của Ti và Si nhằm đảm bảo quá trình

thủy phân xảy ra hoàn toàn. Lượng TTIP và TEOS được sử dụng để đạt các tỷ lệ về khối lượng khác nhau của sản phẩm $TiO_2:SiO_2$ là (100:0), (99:1), (97:3), (95:5), (90:10) và (85:15).

Trong quá trình điều chế, các hỗn hợp S1, S2 và S3 sau khi được khuấy trộn độc lập bằng máy khuấy đĩa với tốc độ 500 vòng/phút trong điều kiện nhiệt độ phòng sẽ được hoà trộn với nhau trong thiết bị phản ứng. Dung dịch S4 được bổ sung từ từ (10ml/5phút) vào hỗn hợp thu được ở trên. Hỗn hợp này sau đó được khuấy trộn mạnh với tốc độ 1500 vòng/phút ở $80^{\circ}C$ trong 1 giờ. Sản phẩm Sol-gel tạo thành từ quá trình phản ứng được thủy phân ở nhiệt độ $150^{\circ}C$ và áp suất cao trong bình kín hai lớp (bao gồm một lớp bên ngoài bằng thép CT3 và một lớp teflon bên trong) để giúp cho quá trình hình thành tinh thể tốt hơn. Dung dịch nhũ tương được tạo thành sau quá trình thủy phân nhiệt sẽ được cô quay chân không để tách dung môi. Sản phẩm gel thu được sau khi cô quay được sấy ở $105^{\circ}C$ trong 1 giờ và nung ở $550^{\circ}C$ trong 3 giờ.

Đối với thí nghiệm điều chế hợp chất pha tạp N- TiO_2-SiO_2 , Urea được hoà tan vào dung dịch S4 với tỷ lệ số mole urea : (Ti+Si) là 1:1 và tỷ lệ khối lượng $TiO_2:SiO_2$ được cố định là 95:5. Acid HCl sử dụng trong các dung dịch S1 và S4 được thay thế bằng acid HNO_3 . Nhiệt độ nung các mẫu được thay đổi $350^{\circ}C$, $400^{\circ}C$, $450^{\circ}C$, $500^{\circ}C$, $550^{\circ}C$ và $600^{\circ}C$ để thu được các sản phẩm khác nhau.

2.3. Phương pháp phân tích đặc tính chất xúc tác

Cấu trúc pha tinh thể của sản phẩm điều chế được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction XRD) với nguồn phát xạ Cu- $K\alpha$ ($\lambda=0,15406$ nm), sử dụng máy D8-ADVANCE tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng. Lượng mẫu sử dụng cho phân tích được cố định để đảm bảo việc so sánh kết quả là tương đối chính xác. Góc đo được thực hiện $2\theta = 20^{\circ}$ - 60° .

Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ N_2 lỏng ở nhiệt độ 77K, sử dụng máy CHEMBET 3000 tại Viện Công nghệ Hoá Học.

Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS của vật liệu được xác định bằng máy JASCO 500 tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, có gắn bộ đo mẫu rắn ISV-469 và mẫu chuẩn sử dụng là $BaSO_4$.

2.4. Thí nghiệm đánh giá hoạt tính của chất xúc tác

0,15g chất xúc tác dưới dạng bột đã được nghiền mịn cho vào beaker 1 lít có chứa 300ml dung dịch phenol 10 mg/l. Dung dịch phenol tổng hợp này được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trộn đều bằng máy khuấy từ với tốc độ khoảng 200 vòng/phút. Nguồn sáng sử dụng bao gồm 02 đèn UV-A với tổng công suất 30W và có định bước sóng cực đại là 365nm.

Trong quy trình thí nghiệm, mẫu nước và xúc tác được khuấy trộn đều trong bóng tối 30 phút để đảm bảo quá trình hấp phụ và giải hấp phenol trên bề mặt chất xúc tác đạt trạng thái cân bằng. Sau đó, 02 đèn UV-A được bật sáng và định kỳ 20 phút tiến hành lấy 5ml mẫu phân tích. Thời gian chiếu đèn trong thí nghiệm là 120 phút. Các beaker được làm mát bằng nước để đảm bảo nhiệt độ luôn duy trì ở $30\pm 1^{\circ}C$. Ngoài ra, mô hình thí nghiệm này cũng được sử dụng để thử nghiệm hiệu quả xử lý phenol trong điều kiện ánh sáng mặt trời thực tại TPHCM (từ 11 - 13 giờ), cường độ ánh sáng mặt trời trong suốt thời gian thí nghiệm được xác định bằng máy LUX 5924 của hãng HANNA.

Mẫu nước phân tích được ly tâm 6000 vòng/phút trong vòng 10 phút, sau đó được lọc tách hạt xúc tác bằng đầu lọc 0,45 μm (Merck-Đức). Chỉ tiêu Phenol trong nước được phân tích bằng phương pháp so màu trên máy UV-Vis CARY VARIAN 50 theo phương pháp chuẩn của Standard Method.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kết quả phân tích đặc tính chất xúc tác

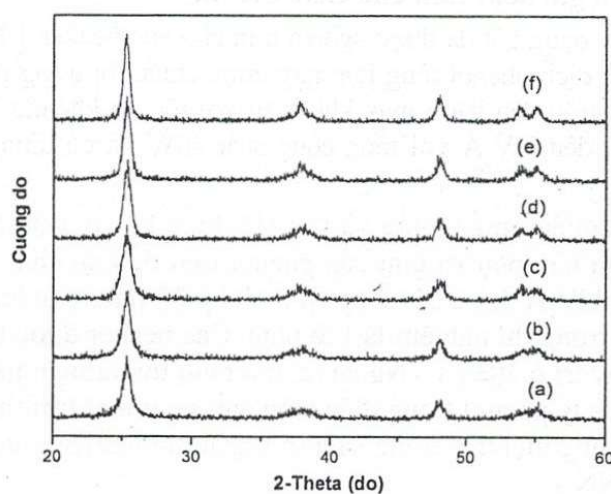
3.1.1. Thí nghiệm thay đổi tỷ lệ khối lượng $TiO_2:SiO_2$

Bảng 1. S_{BET} của các chất xúc tác khi thay đổi tỷ lệ khối lượng $TiO_2:SiO_2$

TT	Mẫu	Tỷ lệ khối lượng $TiO_2:SiO_2$	S_{BET} (m^2/g)
1	P25 (TiO_2)	100 : 0	53,1
2	TiO_2	100 : 0	82,7
3	TiO_2-SiO_2	99 : 1	99,5
4	TiO_2-SiO_2	97 : 3	120,4
5	TiO_2-SiO_2	95 : 5	143,5
6	TiO_2-SiO_2	90 : 10	164,5
7	TiO_2-SiO_2	85 : 15	169,7

Kết quả phân tích từ bảng 1 cho thấy, với phương pháp điều chế trong nghiên cứu này có thể tạo ra sản phẩm TiO_2 có S_{BET} lên đến $82,7 m^2/g$, kết quả này cao hơn nhiều so với sản phẩm TiO_2 thương mại thường được sử dụng làm chất so sánh trong những nghiên cứu khác nhau trên thế giới là P25 của hãng Degussa - Đức ($53,1 m^2/g$).

Đồng thời, khi tăng tỷ lệ thành phần khối lượng SiO_2 trong hợp chất $TiO_2:SiO_2$ cũng làm tăng nhanh diện tích bề mặt riêng S_{BET} của vật liệu. Khi tăng tỷ lệ khối lượng của SiO_2 trong hợp chất TiO_2-SiO_2 đến 15% thì S_{BET} của vật liệu được xác định là $169,7 m^2/g$; giá trị này cao gấp trên 2 lần so với S_{BET} của vật liệu không có bổ sung SiO_2 . Như vậy, việc bổ sung SiO_2 vào hợp chất $TiO_2:SiO_2$ hứa hẹn sẽ góp phần gia tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu.

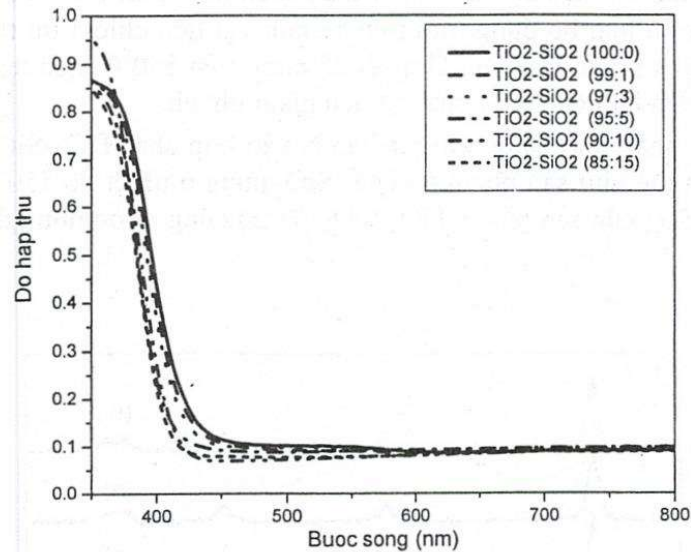


Hình 2. Giảm độ XRD các mẫu xúc tác khi thay đổi tỷ lệ $TiO_2:SiO_2$

(a) 85:5 (b) 90:10 (c) 95:5 (d) 97:3 (e) 99:1 (f) 100:0

Kết quả phân tích XRD từ hình 2 thể hiện, khi tỷ lệ khối lượng SiO_2 trong hợp chất TiO_2-SiO_2 tăng lên thì độ tinh thể hoá của vật liệu có xu hướng giảm dần. Các mẫu xúc tác đều thể

hiện rõ pha tinh thể anatase, không có sự xuất hiện của pha tinh thể rutile. Cũng từ hình 2 ta nhận thấy thành phần SiO_2 không thể hiện cấu trúc pha tinh thể trong hợp chất $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Như vậy, chính sự có mặt của SiO_2 trong hợp chất đã có tác động hạn chế sự hình thành tinh thể của TiO_2 . Việc giảm độ tinh thể hoá của vật liệu cũng đồng thời kéo theo sự gia tăng diện tích bề mặt riêng của chúng theo kết quả trình bày ở bảng 1. Kết quả này cũng đã từng được quan sát trong một số nghiên cứu của các tác giả khác [7]. Đồng thời, theo một số nghiên cứu, SiO_2 trong hợp chất $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ còn làm chậm quá trình chuyển pha từ anatase sang rutile của vật liệu TiO_2 do mỗi liên kết Ti-O-Si khá bền vững [7,8].



Hình 3. Phổ UV-Vis DRS của các mẫu xúc tác có tỷ lệ khối lượng $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ khác nhau

Phổ hấp thụ ánh sáng UV-Vis DRS của các mẫu xúc tác có tỷ lệ khối lượng của SiO_2 trong $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ khác nhau được thể hiện trong hình 3. Theo kết quả này cho thấy độ hấp thụ ánh sáng trong khoảng bước sóng từ 350 – 800 nm của các mẫu xúc tác với sự thay đổi tỷ lệ khối lượng $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ có sự biến đổi không đáng kể. Khi tỷ lệ khối lượng SiO_2 càng giảm thì phổ hấp thụ chuyển dịch nhẹ qua vùng ánh sáng khả kiến.

3.1.2. Thí nghiệm thay đổi nhiệt độ nung các mẫu xúc tác N/ $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$

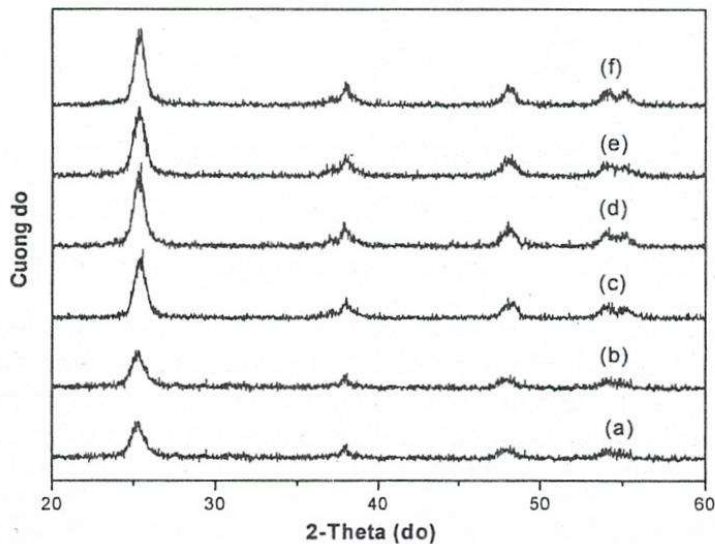
Bảng 2. S_{BET} của các mẫu chất xúc tác có pha tạp Nitơ khi thay đổi nhiệt độ nung

TT	Mẫu	Nhiệt độ nung ($^{\circ}\text{C}$)	S_{BET} (m^2/g)
1	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	350	198,7
2	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	400	229,8
3	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	450	124,4
4	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	500	145,7
5	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	550	165,7
6	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	600	133,2

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng ở bảng 2 cho thấy, nhiệt độ nung trong quá trình điều chế chất xúc tác có ảnh hưởng rõ nét đến S_{BET} của sản phẩm. Khi nhiệt độ nung thấp sẽ không đủ để tinh thể hoá hoàn toàn cấu trúc hợp chất pha tạp N-TiO₂-SiO₂. Điều này thể hiện khá rõ trong kết quả xác định độ tinh thể hoá XRD (được trình bày ở phần sau); trong đó, độ tinh thể hoá của vật liệu khi nung ở nhiệt độ 350^oC và 400^oC rất thấp so với khi nung ở nhiệt độ trên 450^oC. Một phần tính vô định hình của vật liệu đã góp phần làm tăng S_{BET} của chúng. Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với một số nghiên cứu trước đây [7].

Khi nhiệt độ nung tăng dần từ 450^oC đến 600^oC sẽ xảy ra đồng thời hai quá trình có ảnh hưởng lớn đến S_{BET} của vật liệu, bao gồm quá trình loại bỏ dung môi trên bề mặt vật liệu và quá trình kết cụm các hạt vật liệu cơ bản thành các hạt có kích thước lớn hơn. Ở nhiệt độ nung nhỏ hơn 550^oC, quá trình loại bỏ dung môi trên bề mặt vật liệu chiếm ưu thế đã làm cho S_{BET} của vật liệu tăng khi tăng nhiệt độ nung. Ở nhiệt độ nung trên 550^oC, quá trình kết cụm các hạt vật liệu chiếm ưu thế nên làm cho S_{BET} của vật liệu giảm nhanh.

Mặt khác, ta cũng nhận thấy rằng, khi pha tạp N vào hợp chất TiO₂-SiO₂ đã giúp làm tăng S_{BET} của sản phẩm. Cụ thể như sản phẩm N-TiO₂-SiO₂ nung ở nhiệt độ 550^oC có S_{BET} là 165,7 m²/g, cao hơn so với S_{BET} của sản phẩm TiO₂-SiO₂ (95:5) cũng được nung ở nhiệt độ 550^oC là 143,5 m²/g.



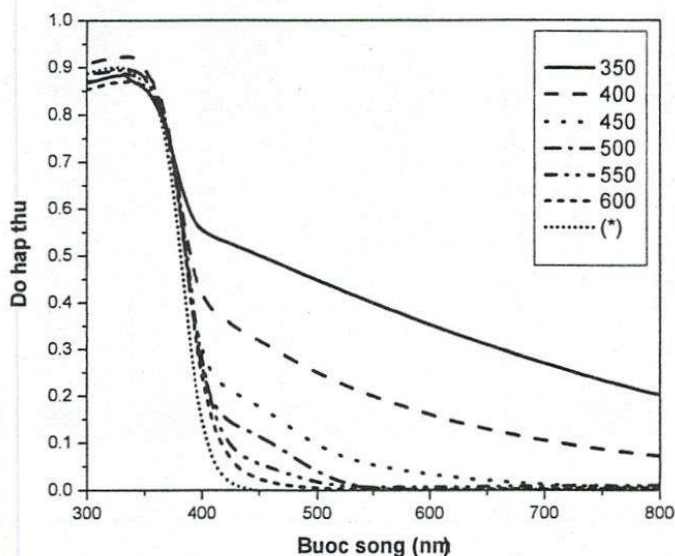
Hình 4. Kết quả XRD các mẫu chất xúc tác N-TiO₂-SiO₂ khi thay đổi nhiệt độ nung.

(a) 350^oC (b) 400^oC (c) 450^oC (d) 500^oC (e) 550^oC (f) 600^oC

Sự thay đổi nhiệt độ nung cũng ảnh hưởng rõ nét đến sự hình thành cấu trúc tinh thể của chất xúc tác pha tạp N-TiO₂-SiO₂. Từ hình 4 cho thấy, với nhiệt độ nung thay đổi từ 350^oC-600^oC, các mẫu vật liệu đều có sự hình thành pha tinh thể anatase và không có sự xuất hiện của pha tinh thể rutile. So sánh với một số nghiên cứu khác, khi nung ở 350^oC, cấu trúc tinh thể vật liệu ở dạng vô định hình và khi nung ở nhiệt độ 600^oC có sự xuất hiện của pha tinh thể rutile [5]. Như vậy, quá trình điều chế được thực hiện trong nghiên cứu cho kết quả khá tốt và pha tinh thể anatase rất ổn định đối với sự thay đổi nhiệt độ nung. Kết quả này có thể một phần

là do công đoạn thủy phân nhiệt đã cố định khá tốt mạng tinh thể của vật liệu pha tạp N-TiO₂-SiO₂.

Ngoài ra, khi nhiệt độ nung càng tăng độ tinh thể hoá của sản phẩm cũng tăng; điều này thể hiện thông qua cường độ và độ sắc nét các peak của pha anatase tại vị trí 2θ là $25,4^\circ$. Khi nhiệt độ nung càng tăng thì cường độ và độ sắc nét của peak tại vị trí 2θ là $25,4^\circ$ càng tăng.



Hình 5. Phổ UV-Vis DRS các mẫu chất xúc tác N-TiO₂-SiO₂ khi thay đổi nhiệt độ nung

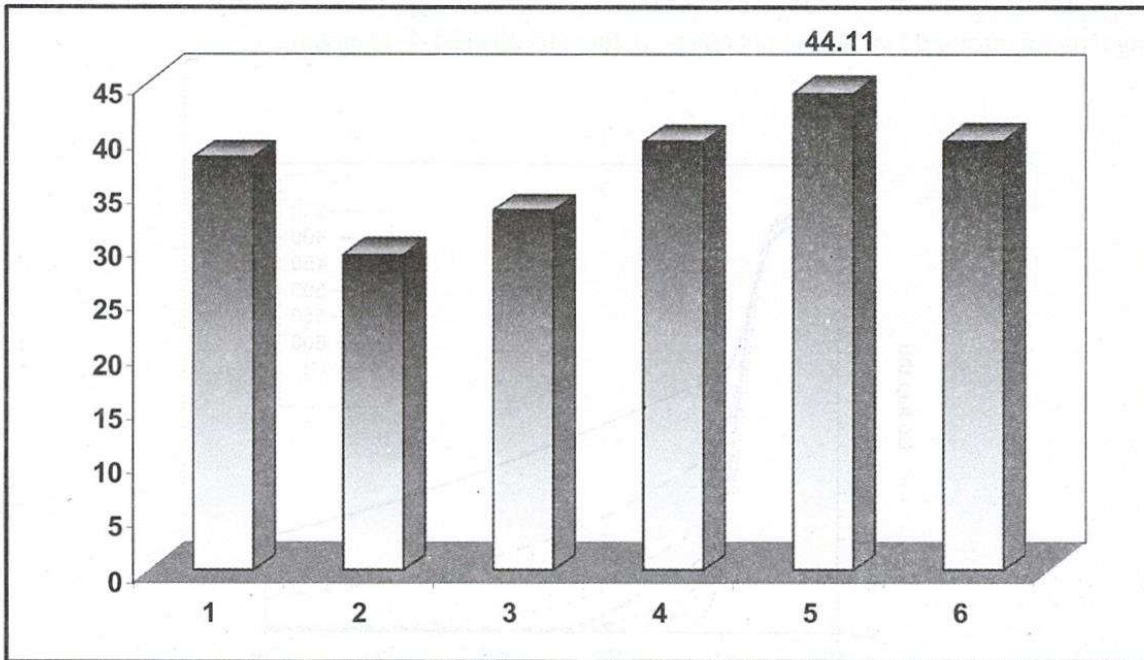
(*) Mẫu TiO₂-SiO₂

Hình 5 thể hiện phổ hấp thụ UV-Vis DRS của các mẫu chất xúc tác TiO₂-SiO₂ có pha tạp N khi nung ở các nhiệt độ khác nhau. Như vậy, khi nhiệt độ nung thay đổi thì phổ hấp thụ cũng thay đổi theo hướng nhiệt độ nung càng giảm thì phổ hấp thụ của mẫu chuyển dịch sang vùng ánh sáng khả kiến. Điều này được giải thích một phần là do khi tăng nhiệt độ nung giúp cho quá trình phân huỷ triệt để các hợp chất hữu cơ trong mẫu. Kết quả quan sát màu sắc các mẫu thu được bằng mắt thường cũng thể hiện rõ, với các mẫu được nung ở nhiệt độ trên 550°C có màu trắng, còn những mẫu nung ở nhiệt độ $400-500^\circ\text{C}$ có màu vàng và mẫu nung ở nhiệt độ 350°C có màu nâu. Ngoài ra, theo một số nghiên cứu trên thế giới có kết quả tương tự, hiện tượng này được giải thích là do khi bổ sung urea vào mẫu TiO₂, thành phần N sẽ tồn tại ở 2 dạng N₂ tự do bị hấp phụ hoá học và N liên kết trong cấu trúc tinh thể. Khi xử lý nhiệt, dạng N₂ sẽ giảm nhanh do quá trình giải hấp còn dạng N liên kết giảm chậm [10-12]. Dạng N liên kết trong mạng TiO₂ sẽ giúp làm thu hẹp năng lượng vùng cấm và do đó chuyển dịch phổ hấp thụ sang vùng ánh sáng khả kiến [10-12].

Cũng từ hình 5 cho thấy, phổ UV-Vis DRS của mẫu xúc tác có pha tạp N có sự thay đổi so với mẫu không pha tạp N với cùng nhiệt độ nung 550°C là sự chuyển dịch sang vùng ánh sáng khả kiến. Việc xác định năng lượng vùng cấm cũng thể hiện kết quả tương tự, mẫu pha tạp N có $E_g = 2,99 \text{ eV}$ nhỏ hơn so với mẫu không pha tạp N có $E_g = 3,06 \text{ eV}$. Nguyên nhân chính là do sự thay thế của nguyên tử N vào một số vị trí của nguyên tử O trong mạng liên kết phân tử TiO₂ [12]

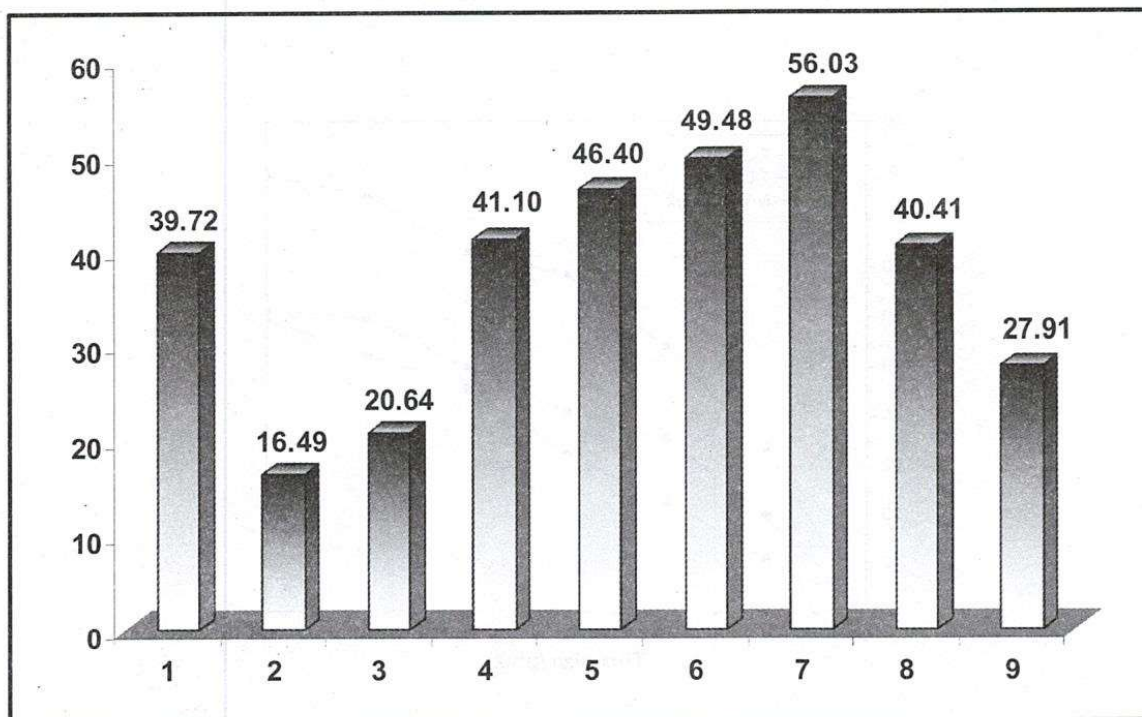
3.2. Kết quả thử nghiệm hoạt tính của các mẫu chất xúc tác

3.2.1. Kết quả thử nghiệm trong điều kiện chiếu tia UV-A



Hình 6. Biểu đồ so sánh hiệu quả xử lý phenol của các mẫu xúc tác TiO₂-SiO₂
 (1): TiO₂ (2): TiO₂-SiO₂ (99:1) (3): TiO₂-SiO₂ (97:3)
 (4): TiO₂-SiO₂ (95:5), (5): TiO₂-SiO₂ (90:10), (6): TiO₂-SiO₂ (85:15).

Từ hình 6 cho thấy việc pha tạp SiO₂ vào các mẫu xúc tác TiO₂ làm thay đổi hiệu quả xử lý phenol. Tuy nhiên, với tỷ lệ khối lượng 99:1 và 97:3 cho hiệu quả thấp hơn so với mẫu xúc tác không bổ sung SiO₂. Mẫu xúc tác có tỷ lệ khối lượng TiO₂:SiO₂ là 90:10 cho hiệu quả xử lý phenol cao nhất. Như vậy, khi pha tạp SiO₂ vào các mẫu xúc tác TiO₂ tuy làm tăng S_{BET} nhưng ngược lại làm giảm độ tinh thể hoá, đây chính là lý do làm cho hoạt tính xúc tác quang của vật liệu không tăng tuyến tính mà có giá trị tốt nhất ở tỷ lệ khối lượng TiO₂:SiO₂ là 90:10. Ở những tỷ lệ SiO₂ được pha tạp thấp (#3%), sự tăng hoạt tính xúc tác do tăng S_{BET} không bù trừ được cho độ giảm hoạt tính xúc tác do giảm độ tinh thể hoá nên hiệu quả xử lý thấp hơn so với mẫu xúc tác không pha tạp SiO₂. Khi tỷ lệ khối lượng của SiO₂ trong hợp chất TiO₂:SiO₂ lớn hơn 5%, sự tăng hoạt tính xúc tác do tăng S_{BET} cao hơn so với độ giảm hoạt tính xúc tác do giảm độ tinh thể hoá nên hiệu quả xử lý được tăng dần và đạt cực đại trên xúc tác TiO₂-SiO₂ (90:10). Tuy nhiên, khi tỷ lệ khối lượng của SiO₂ trong hợp chất TiO₂:SiO₂ vượt quá 10%, sự tăng hoạt tính xúc tác do tăng S_{BET} trở nên thấp hơn so với độ giảm hoạt tính xúc tác do giảm độ tinh thể hoá nên hiệu quả xử lý trở nên giảm dần.

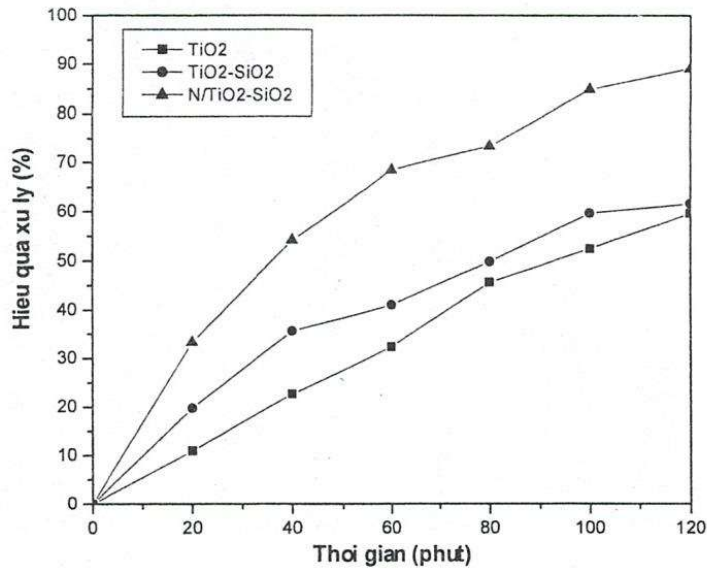


Hình 7. Biểu đồ so sánh hiệu quả xử lý phenol của các mẫu xúc tác $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ có pha tạp N
 (1): $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (550°C) (2): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (350°C) (3): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (400°C) (4): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (450°C)
 (5): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (500°C)
 (6): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (550°C) (7): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (600°C) (8): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (700°C) (9): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (900°C)

Đối với thí nghiệm đánh giá hiệu quả xử lý phenol trong điều kiện sử dụng nguồn sáng UV-A của các chất xúc tác quang có pha tạp N khi thay đổi nhiệt độ nung hoạt tính xúc tác cũng thay đổi đáng kể. Đối với các mẫu nung ở nhiệt độ 350°C , 400°C tuy có S_{BET} cao nhưng độ tinh thể hoá lại rất thấp nên có hiệu quả xử lý phenol thấp. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung đến 550°C , S_{BET} và độ tinh thể hoá của vật liệu tăng đồng thời đã làm cho hiệu quả xử lý phenol tăng nhanh. Ở nhiệt độ nung 600°C , tuy S_{BET} giảm xuống nhưng có lẽ sự gia tăng độ tinh thể hoá đã có thể bù trừ được với độ giảm S_{BET} nên hoạt tính xúc tác quang tiếp tục tăng. Ngược lại, ở nhiệt độ trên 600°C , sự tăng độ tinh thể hoá không bù trừ được so với độ giảm S_{BET} nên hiệu quả xử lý phenol giảm xuống. Qua đó cho thấy, việc lựa chọn nhiệt độ thích hợp nung đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao hoạt tính xúc tác quang của vật liệu.

Bên cạnh đó, hiệu quả xử lý phenol của sản phẩm $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (49,48%) cao hơn so với sản phẩm $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 95:5 (39,72%) ở cùng nhiệt độ nung 550°C và cũng cao hơn so với mẫu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 90:10 (44,11%). Kết quả này có thể được giải thích là do khi pha tạp N vào hợp chất $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ đã làm tăng S_{BET} và đồng thời chuyển dịch phổ hấp thụ ánh sáng của xúc tác thu được sang vùng ánh sáng khả kiến (Hình 5), từ đó làm tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu.

3.2.2. Kết quả thử nghiệm trong điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên.



Hình 8. Biểu đồ hiệu quả xử lý phenol của một số chất xúc tác trong điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên

(Thí nghiệm được thực hiện từ 11 giờ đến 13 giờ ngày 17/9/2007 tại sân Phòng thí nghiệm Khoa Môi trường – ĐHBK TP.HCM)

Kết quả thử nghiệm xử lý phenol trong điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên với 03 mẫu TiO₂, TiO₂-SiO₂ và N-TiO₂-SiO₂ nung ở cùng nhiệt độ 550⁰C cho thấy, hiệu quả xử lý phenol của mẫu xúc tác có chứa thành phần SiO₂ cao hơn so với mẫu không được pha tạp SiO₂. Đặc biệt, khi pha tạp N vào mẫu xúc tác TiO₂-SiO₂ góp phần làm tăng đáng kể hiệu quả xử lý phenol trong điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên. Mẫu xúc tác pha tạp N-TiO₂-SiO₂ có hiệu quả xử lý phenol trong 2 giờ là 89,05% cao gấp 1,5 lần so với mẫu xúc tác không có pha tạp N (61,46%). Kết quả này được giải thích là do khi bổ sung N vào hợp chất xúc tác TiO₂-SiO₂ đã làm tăng S_{BET} và đồng thời chuyển dịch phổ hấp thụ ánh sáng của vật liệu sang vùng ánh sáng khả kiến.

4. KẾT LUẬN

Các hợp chất TiO₂-SiO₂ với tỷ lệ khối lượng TiO₂:SiO₂ khác nhau được điều chế bằng phương pháp sol-gel sử dụng các tiền chất alkoxide là TTIP và TEOS. Kết quả khảo sát đặc tính vật liệu cho thấy, khi tăng tỷ lệ khối lượng SiO₂ trong hợp chất sẽ làm tăng nhanh diện tích bề mặt riêng, nhưng ngược lại làm cho độ tinh thể hoá giảm xuống. Trong khi đó, phổ hấp thụ ánh sáng UV-Vis DRS của những hợp chất này hầu như không thay đổi đáng kể. Chính vì vậy hiệu quả xử lý phenol của các hợp chất TiO₂-SiO₂ khi chiếu tia UV-A tăng dần khi tăng tỷ lệ khối lượng SiO₂ và đạt tốt nhất ở tỷ lệ TiO₂:SiO₂ là 90:10, sau đó giảm xuống khi tiếp tục tăng tỷ lệ SiO₂. Ngoài ra, các hợp chất pha tạp N-TiO₂-SiO₂ cũng được điều chế trong nghiên cứu này. Khi tăng nhiệt độ nung của các hợp chất pha tạp N-TiO₂-SiO₂ độ tinh thể hoá của chúng cũng tăng theo. Mặt khác, các mẫu pha tạp N-TiO₂-SiO₂ thể hiện rất rõ sự chuyển dịch

phổ hấp phụ ánh sáng sang vùng khả kiến. Kết quả này dẫn đến hiệu quả xử lý phenol của các hợp chất pha tạp N-TiO₂-SiO₂ trong điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên vượt trội (đạt xấp xỉ 90%), gấp 1,5 lần so với hợp chất không pha tạp N. Điều này cũng cho thấy khả năng ứng dụng thực tế rất cao của loại xúc tác này, vừa xử lý rất hiệu quả nước ô nhiễm phenol vừa đồng thời tận dụng được nguồn ánh sáng mặt trời tự nhiên dồi dào tại Việt Nam phục vụ mục tiêu tiết kiệm năng lượng.

STUDY ON SYNTHESIS OF TiO₂-SiO₂-BASED PHOTOCATALYST AND ITS APPLICATION IN DEGRADATION OF AQUEOUS PHENOL

Nguyen Viet Cuong⁽¹⁾, Nguyen The Vinh⁽²⁾

(1)Department of Natural Resources and Environment of Binh Dinh

(2)University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT: Gel derived TiO₂-SiO₂ and N-TiO₂-SiO₂ mixed oxides are synthesized and employed for phenol removal under UVA light and natural sunlight in this study. Both SiO₂ and N are interestingly found to improve the specific surface area of resulting catalysts as compared to bare TiO₂. Meanwhile, only 1 is observed to significantly shift the light absorption of derived catalyst to visible range. Optimization between specific surface area and crystallinity is found to give rise to the superior photoactivity of TiO₂-SiO₂ catalyst in comparison with TiO₂ counterpart. Under natural sunlight in Hochiminh City in September, N-TiO₂-SiO₂ presents the outstanding photoactivity towards phenol removal with the efficiency up to 90% as compared to those of 62% and 60% for bare TiO₂-SiO₂ and bare TiO₂, respectively.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Akira Fujishima, K.Honda, *Nature* 37, 238, (1972)
- [2]. Fujishima, Kazuhito Hashimoto, Toshiya Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo, (1999).
- [3]. P. Van landuyt, J.-M. Streydio, F. Delannay, *Comparison of surface treatment methods for promoting the adhesion of glass on titanium*, *Journal of Materials Science* 33, 4991 – 4999, (1998).
- [4]. Jiaguo Yu, Xiujian Zhao, Jincheng Du and Wenmei Chen, *Preparation, Microstructure and Photocatalytic Activity of the Porous TiO₂ Anatase Coating by Sol-Gel Processing*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 17, 163–171, (2000).
- [5]. Hui-Chi Huang a,b, Gan-Lin Huang b, Hsin-Lung Chen a, Yu-Der Lee, *Immobilization of TiO₂ nanoparticles on Fe-filled carbon nanocapsules for photocatalytic applications*, *Thin Solid Films*, (2006).
- [6]. S. Rengaraj, X.Z. Li, *Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 243, 60–67, (2006).

- [7]. The-Vinh Nguyen, O-Bong Yang, *Photoresponse and AC impedance characterization of TiO_2 - SiO_2 mixed oxide for photocatalytic water decomposition*, Catalysis Today 87, 69-75, (2003).
- [8]. The-Vinh Nguyen, Hyun-Cheol Lee, O-Bong Yang, *The effect of prethermal treatment of TiO_2 nano-particles on the performances of dye-sensitized solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells 90, 967-981, (2006).
- [9]. The-Vinh Nguyen, SungSik Kim, O-Bong Yang, *Water decomposition on TiO_2 - SiO_2 and RuS_2/TiO_2 - SiO_2 photocatalysts: the effect of electronic characteristics*, Catalysis Communications 5, 59-62, (2004).
- [10]. JianYuan, Mingxia Chen, Jianwei Shi, Wenfeng Shangguan, *Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO_2 from urea and titanium tetrachloride*, International Journal of Hydrogen Energy 31, 1326 - 1331, (2006).
- [11]. Zhengpeng Wang, Weimin Cai, Xiaoting Hong, Xiaolian Zhao, Fang Xu, Chuanguang Cai, *Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO_2 suspensions with various light sources*, Applied Catalysis B: Environmental 57, 223-231, (2005).
- [12]. Soon-Kil Joung, Takashi Amemiya, Masayuki Murabayashi, Kiminori Itoh, *Relation between photocatalytic activity and preparation conditions for nitrogen-doped visible light-driven TiO_2 photocatalysts*, Applied Catalysis A: General 312, 20-26, (2006).