

Nghiên cứu khả năng quang xúc tác của BiNbO₄ phân hủy metyl da cam dưới ánh sáng trong vùng khả kiến

Nguyễn Thị Hà Chi¹, Đoàn Trung Dũng¹, Dương Thị Lịm², Đào Ngọc Nhiệm^{1*}

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Địa lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 28-3-2016; Chấp nhận đăng 25-10-2016

Abstract

BiNbO₄ nanopowders prepared by combustion urea gel method were tested photocatalytic degradation under visible – light irradiation for methyl orange solution. BiNbO₄ were synthesized in optimal conditions, such as molar ratio Bi/Nb/urea = 1/1/6, pH 1, gel is formed after calcination on temperature of 120°C for 4 hours and calcination temperature from 550 °C to 1050 °C for 2 hours. The prepared samples were characterized by X-Ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, thermal gravimetric and differential thermal analysis and ultraviolet-visible light spectrophotometry. The effect of calcination temperature on phase formation and methylene orange degradation were investigated. The result shows that the synthesized BiNbO₄ for the optimized sample have size that smaller than 70 nm. Also decomposing methyl orange solution illumination for 2 hours at a rate of 0.25 g/l BiNbO₄ turns liquid were capacity ≈ 99 %. After the 3rd time of regeneration the BiNbO₄ also able to be used by evidence of 97.20 % of removing methyl orange.

Keywords. BiNbO₄, methyl orange, photocatalytic degradation, visible – light irradiation.

1. GIỚI THIỆU

Nguồn năng lượng từ ánh sáng mặt trời đã và đang được nghiên cứu sử dụng trong nhiều lĩnh vực như: sản xuất điện năng từ pin năng lượng mặt trời, bình nước nóng năng lượng mặt trời, hay xử lý môi trường,... nhưng tổng năng lượng được khai thác và sử dụng này vẫn còn rất nhỏ so với tổng năng lượng các bức xạ mặt trời phát ra đến bề mặt trái đất.

Với ngành khoa học môi trường, việc xử lý môi trường nước đặc biệt là nước thải dệt nhuộm đang được nghiên cứu rộng rãi [1]. Đặc biệt là hướng xử lý theo phản ứng quang xúc tác nhằm tận dụng các bức xạ mặt trời để phân hủy các hợp chất hữu cơ trong nước thải. Các vật liệu xúc tác quang đang được nghiên cứu phần lớn dưới ánh sáng tử ngoại [2, 3]. Nhưng bức xạ tử ngoại chỉ chiếm khoảng 8% tổng bức xạ mặt trời, trong đó có đến 48% là các bức xạ trong vùng khả kiến. Vì vậy, việc nghiên cứu các vật liệu xúc tác quang có năng lượng vùng cấm trong vùng ánh sáng khả kiến là rất quan trọng nhằm tận dụng nguồn năng lượng mặt trời đồng thời giảm thiểu sự ô nhiễm môi trường nước. Hệ oxit phức hợp chứa bitmut có năng lượng vùng cấm Eg trong khoảng 2,1-2,8 eV [4-8] đang là hệ vật liệu mới được nghiên cứu rộng rãi trong lĩnh vực xử lý phẩm màu.

Nghiên cứu này tổng vật liệu BiNbO₄ bằng phương pháp đốt cháy gel urê và đánh giá khả năng xúc tác quang của chúng với dung dịch metyl da cam dưới tác dụng của ánh sáng trong vùng khả kiến.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất được sử dụng gồm Bi(NO₃)₃.5H₂O, (NH₄)₃NbO(C₂O₄)₃, axit nitric HNO₃, urê đều có độ sạch phân tích.

Dung dịch làm việc metyl da cam (MO) được pha từ dung dịch chuẩn MO 1000 ppm và dung dịch H₂O₂ 30% có độ sạch phân tích.

Máy khuấy từ gia nhiệt IRE (Ý), tủ sấy M400 (Đức), lò nung S 4800 (Mỹ), hệ thiết bị quang xúc tác Ace photochemical U.V power supplies & mercury vapor lamps (Mỹ).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Hòa tan một lượng Ure trong nước ở nhiệt độ 80 °C, sau đó nhỏ từ từ các dung dịch Bi(NO₃)₃ và (NH₄)₃NbO(C₂O₄)₃ vào với tỉ lệ mol kim loại trên ure = 1/1/6, hệ có pH = 1. Khuấy đều trên máy

khuyến từ trong 2 giờ hệ gel BiNbO₄ được hình thành. Gel được mang sấy trong 4 giờ ở 120 °C và đem nung ở các nhiệt độ thu được các mẫu vật liệu tương ứng.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

Các tính chất của vật liệu BiNbO₄ được xác định bằng các phương pháp sau:

- Phương pháp phân tích nhiệt vi sai TG-DTA/DSC trên thiết bị Labsys Evo của hãng Setaram (Pháp).

- Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) dùng để xác định thành phần pha của mẫu vật liệu được đo trên máy Siemens D-5000 (Đức) với bức xạ CuK_α với bước sóng λ = 1,5406 Å.

- Xác định vi hình thái học bề mặt của mẫu bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM trên máy S-4800 Hitachi (Nhật Bản)

Khả năng quang xúc tác của vật liệu được tiến hành trên hệ thiết bị quang xúc tác Mỹ (đèn phát ánh sáng mercury vapor lamps) có bước sóng được mô phỏng theo ánh sáng mặt trời trong vùng tử ngoại (λ > 280 nm) và khả kiến. Đèn có công suất 450 W, 220 V. Khoảng cách từ tâm đèn đến bề mặt dung dịch d (cm) có thể thay đổi, dung tích bình phản ứng 500 ml. Hệ thiết bị được làm mát bằng hệ thống nước làm mát tuần hoàn và được đặt trong một tủ kín. Một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng quang xúc tác của vật liệu như thời gian, nhiệt độ nung vật liệu được nghiên cứu và khảo sát khả năng tái sử dụng vật liệu.

Quy trình đánh giá như sau: cho vật liệu và dung dịch phẩm màu với tỉ lệ (g/l) nhất định vào hệ thiết bị quang xúc tác, chiếu sáng trong thời gian nhất định và cách một khoảng thời gian Δt dung dịch được xác định lại nồng độ bằng phương pháp trắc quang so màu. Trong quá trình thực nghiệm thay đổi một số điều kiện thí nghiệm (vật liệu, nồng độ dung dịch phẩm màu, ánh sáng...) để nghiên cứu ảnh hưởng của chúng tới khả năng quang xúc tác của vật liệu.

- Nồng độ dung dịch MO được xác định bằng phương pháp trắc quang so màu trên máy UV-Vis Shimadzu (Nhật Bản) ở bước sóng λ = 464 nm.

- Khả năng quang xúc tác phân hủy MO của vật liệu BiNbO₄ được đánh giá bởi hiệu suất phân hủy được tính như sau:

$$H (\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \%$$

Trong đó:

H là hiệu suất phân hủy MO của vật liệu (%);

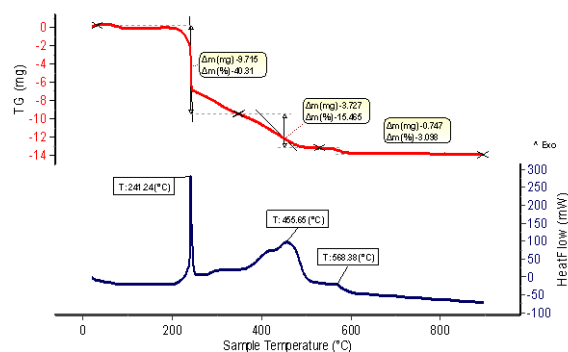
C₀ là nồng độ ban đầu của MO (ppm);

C_f là nồng độ sau phản ứng của MO (ppm).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới sự hình thành pha của BiNbO₄

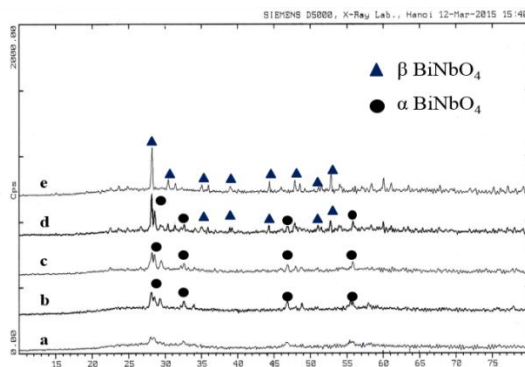
Gel sau khi chế tạo như phần 2.2 được mang đo phân tích nhiệt trên máy Setaram (Pháp) ở điều kiện: tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút trong môi trường không khí từ nhiệt độ phòng đến 900 °C. Kết quả phân tích nhiệt vi sai của mẫu gel vật liệu BiNbO₄ được ghi lại ở hình 1.



Hình 1: Giảm đồ phân tích nhiệt của mẫu gel BiNbO₄

Từ giảm đồ phân tích nhiệt hình 1 có thể thấy: có 3 hiệu ứng mất khối lượng tương ứng với 3 hiệu ứng nhiệt. Các hiệu ứng nhiệt đều là hiệu ứng tỏa nhiệt, có thể gắn cho các phản ứng đốt cháy các phân tử hữu cơ trong gel BiNbO₄. Từ nhiệt độ > 550 °C thì không còn hiệu ứng nhiệt và khối lượng mẫu không đổi. Vì vậy, hiệu ứng tỏa nhiệt ở 564 °C có thể là nhiệt chuyển pha hình thành tinh thể của vật liệu BiNbO₄.

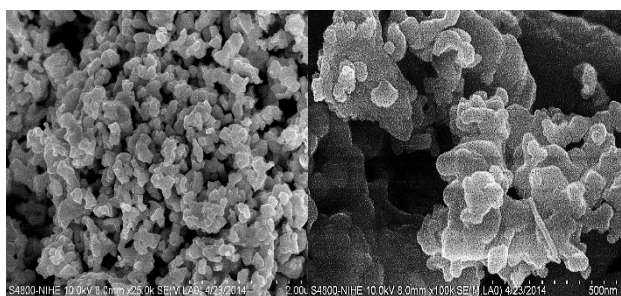
Để xác định sự tồn tại các pha trong vật liệu BNO chúng tôi sử dụng phương pháp XRD với các vật liệu BiNbO₄ được nung ở nhiệt độ khác nhau 550, 750, 850, 950 và 1050 °C trong 2 giờ. Kết quả XRD được ghi lại trong hình 2.



Hình 2: Giảm đồ XRD của các mẫu BiNbO₄ được nung ở nhiệt độ khác nhau: (a) 550 °C, (b) 750 °C, (c) 850 °C, (d) 950 °C, (e) 1050 °C

Từ giản đồ XRD của các mẫu vật liệu cho thấy, ở nhiệt độ nung 550 °C vật liệu vẫn còn tồn tại ở dạng vô định hình chỉ có một phần nhỏ đã tạo thành tinh thể dạng α -BiNbO₄. Chúng tỏ hiệu ứng tỏa nhiệt ở nhiệt độ ~ 564 °C (hình 1) ứng với nhiệt chuyển pha tạo tinh thể BiNbO₄ của mẫu gel BiNbO₄ là phù hợp. Ở nhiệt độ nung 750 °C và 850 °C thì tín hiệu đặc trưng cho pha tinh thể dạng α -BiNbO₄ đã hình thành rõ ràng và cường độ lớn hơn. Khi nâng nhiệt độ lên 950 °C kết quả phân tích XRD cho thấy ngoài pha kết tinh tinh thể α -BiNbO₄ còn có xuất hiện các tín hiệu đặc trưng cho pha tinh thể dạng β -BiNbO₄ và ở nhiệt độ nung 1050 °C thì mẫu thu được là pha kết tinh tinh thể dạng β -BiNbO₄. Từ nghiên cứu chỉ ra rằng nhiệt độ nung ảnh hưởng rất lớn vào sự hình thành pha kết tinh tinh thể của vật liệu BiNbO₄. Kết quả nghiên cứu này tương tự như kết quả công bố của H.-F. Zhai và cộng sự [8]. Để thu được đơn pha α -BiNbO₄ mẫu cần nung từ 750 đến 850 °C còn để thu được hỗn hợp pha α -BiNbO₄ và β -BiNbO₄ mẫu cần nung ở 950 °C và khi nung ở 1050 °C thì mẫu thu được là pha β -BiNbO₄.

Mẫu vật liệu α -BiNbO₄ nung ở 850 °C trong 2 giờ được đem phân tích vi hình thái học trên máy S-4800 Hitachi. Kết quả vi hình thái của mẫu vật liệu α -BiNbO₄ được biểu diễn ở hình 3.



Hình 3: Ảnh FE-SEM của vật liệu BiNbO₄ nung ở nhiệt độ 850 °C trong 2 giờ

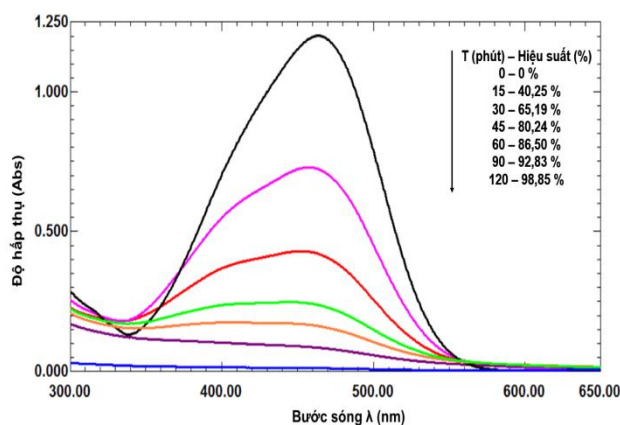
Từ kết quả vi hình thái học (hình 3) của vật liệu BiNbO₄ cho thấy, mẫu BiNbO₄ được chế tạo bằng phương pháp đốt cháy gel ure có kích thước tương đối đồng đều < 70 nm.

3.2. Khả năng quang xúc tác của vật liệu BiNbO₄

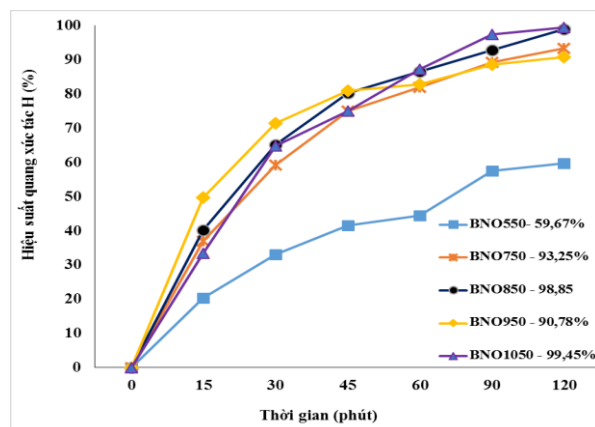
Khả năng quang xúc tác của vật liệu được nghiên cứu với dung dịch metyl da cam dưới ánh sáng trong vùng khả kiến. Cân 0,25 g vật liệu BiNbO₄ cho vào 100 ml dung dịch MO 5 ppm với sự có mặt của 0,1 ppm H₂O₂ trong hệ quang xúc tác. Trước khi phản ứng quang diễn ra, vật liệu được tiến hành thử đánh giá khả năng hấp phụ trong dung dịch MO. Cứ sau 1 giờ, dung dịch được xác định lại nồng

độ và cho đến khi nồng độ dung dịch trong hệ không thay đổi chứng tỏ vật liệu không còn khả năng hấp phụ đối với metyl da cam thì đem đánh giá khả năng quang xúc tác của chúng.

Khả năng quang xúc tác phân hủy MO của vật liệu BiNbO₄ theo thời gian được thí nghiệm và đánh giá như ở phần 2.3 kết quả nghiên cứu được phân tích, tính toán và biểu diễn ở hình 4. Từ kết quả thí nghiệm cho thấy hiệu suất quang xúc tác của vật liệu giảm dần theo thời gian, hiệu suất quang xúc tác lớn nhất trong 15 phút đầu sau khi chiếu sáng và sau 1 giờ chiếu sáng hiệu suất phân hủy đã đạt 80 % và đạt giá trị ~ 99 % sau 120 phút chiếu sáng.



Hình 4: Phổ UV-Vis của các mẫu MO sau khi quang phân hủy với vật liệu BiNbO₄ nung ở 850 °C trong 2 giờ với thời gian khác nhau



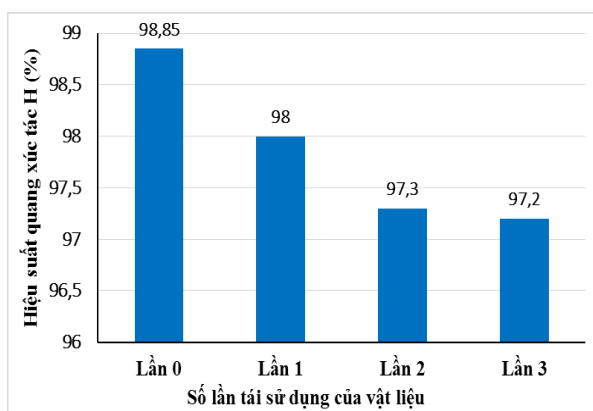
Hình 5: Ảnh hưởng nhiệt độ nung đến khả năng quang xúc tác của vật liệu BiNbO₄

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng quang xúc tác của hệ vật liệu BiNbO₄ được nghiên cứu với các thí nghiệm tương tự như trên. Kết quả nghiên cứu được tính toán và biểu diễn trên hình 5. Từ đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng quang xúc tác của vật liệu (hình 5) cho thấy, nhiệt độ nung gel ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất quang xúc tác phân hủy MO. Vật liệu BiNbO₄

được nung ở 550 °C có hiệu suất phân hủy MO thấp nhất 59,67 % và cao nhất đối với vật liệu BNO được nung ở 850 và 1050 °C (hiệu suất ~ 99 %). Khi nhiệt độ nung tăng thì cấu trúc vật liệu thay đổi từ dạng α -BiNbO₄ sang β -BiNbO₄. Khi tăng nhiệt độ nung mẫu BNO từ 550 °C đến 1050 °C thì hiệu suất phân hủy MO cũng tăng lần lượt từ 59,67 % đến 99,45 %. Ảnh hưởng của hình thái cấu trúc đến quá trình phân hủy MO là một điều khá thú vị sẽ được nghiên cứu một cách hệ thống kỹ mỹ ở công trình sau.

3.3. Khả năng tái sử dụng của vật liệu

Để đánh giá khả năng sử dụng lại của vật liệu α -BiNbO₄ nung ở 850 °C trong 2 giờ được tiến hành tương tự như trên với dung dịch MO 5 ppm (không thu hồi và xử lý vật liệu). Kết quả thí nghiệm được phân tích, tính toán và biểu diễn ở hình 6. Hình 6 cho thấy, sau 3 lần sử dụng lại hiệu suất phân hủy dung dịch methyl da cam của vật liệu dưới ánh sáng khả kiến giảm không đáng kể (từ 98,85 % sau 3 lần tái sử dụng hiệu suất phân hủy MO của vật liệu H > 97,2 %). Chứng tỏ, có thể sử dụng vật liệu nhiều lần mà hiệu suất xúc tác của vật liệu vẫn không giảm mặc dù vật liệu không được thu hồi và xử lý.



Hình 6: Khả năng tái sử dụng của vật liệu BiNbO₄ nung ở nhiệt độ 850 °C trong 2 giờ

4. KẾT LUẬN

Vật liệu α -BiNbO₄ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel ure ở các điều kiện thí nghiệm như: tỉ lệ mol Bi/Nb/urê = 1/1/6, pH = 1, gel sau khi được sấy ở 120 °C trong 4 giờ và đem nung ở 850

°C trong 2 giờ có kích thước đồng đều < 70 nm (FE-SEM).

Khả năng quang xúc tác của vật liệu α -BiNbO₄ nung ở 850 °C trong 2 giờ với dung dịch methyl da cam dưới bức xạ khả kiến cho kết quả tốt với hiệu suất phân hủy MO đạt 99 % sau 2 giờ chiếu sáng. Khả năng tái sử dụng của vật liệu sau 3 lần có hiệu suất phân hủy MO > 97 %.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia (NAFOSTED) thuộc đề tài mã số 103.02-2013.12 tài trợ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đặng Trần Phòng, Trần Hiếu Nhuệ. *Xử lý nước cấp và nước thải dệt nhuộm*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2005).
2. C. G. Silva, W. Wang, J. L. Faria. *Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **181**, 314-324 (2006).
3. K. Vinodgopal and D. E. Wynkoop. *Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye, Acid Orange 7, on TiO₂ Particles Using Visible Light*, Environ. Sci. Technol., **30(5)**, 1660-1666 (1996).
4. I. Ullah, S. Ali, M. A. Hanif, S. Ali Shahid, *Nanoscience for environmental remediation: A review*, Int. J. Chem. Biochem. Sci., **2**, 60-77 (2012).
5. A. D. Paola, E. G. Lopez, G. Marci, L. Palmisano, *A survey of photocatalytic materials for environmental remediation*, J. Hazard. Mater., **211-212**, 3-29 (2012).
6. S. S. Dunkle, K. S. Suslick. *Photodegradation of BiNbO₄ Powder during Photocatalytic Reactions*, The journal of physical chemistry letters, **113**, 10341-10345 (2009).
7. H. K. Timmaji. *Bismuth-based oxide semiconductors: mild and practical applications*, Ph. D dissertation, The University of Texas at Arlington, (2011).
8. H. -F. Zhai, A. -D. Li, J. -Z. Kong, X. -F. Li, J. Zhao, B.-L. Guo, J. Yin, Z.-S. Li, D. Wu. *Preparation and visible-light photocatalytic properties of BiNbO₄ and BiTaO₄ by a citrate method*, J. Solid State Chem., **202**, 6-14 (2013).

Liên hệ: **Đào Ngọc Nhiệm**

Viện Khoa học vật liệu

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: nhiemdn@ims.vast.ac.vn; Điện thoại: 0915417696.