

Tổng hợp vật liệu F-TiO₂/Bent và đánh giá hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến

Nguyễn Thị Diệu Cẩm

Trường Đại học Quy Nhơn

Đến Tòa soạn 14-9-2016; Chấp nhận đăng 6-02-2017

Abstract

Fluoride doped TiO₂ loaded on bentonite support (F-TiO₂/Bent) has been emerged as an effective catalyst for improving the activity of F-TiO₂. F-doped TiO₂/Bent material was prepared by sol-gel route from Binh Dinh ilmenite ore using KF as a dopant precursor. The experimental results revealed that F-TiO₂/Bent material exhibited a quite unique spherical structure as compared to F-TiO₂. The absorption in the visible light of the F-TiO₂/Bent was found to be improved and was shifted to longer wavelength (visible region). Compared with F-TiO₂, the as-prepared photocatalysts exhibit enhanced photocatalytic performance treatment of methylene blue (MB) under visible light.

Keywords. Titanium dioxide, fluoride, bentonite, photocatalysis, visible light.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nhiều chất xúc tác như TiO₂, ZnO, CuO, In₂O₃, C₃N₄ và CdS đã và đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học nhằm cải thiện hoạt tính quang xúc tác của chúng trong vùng ánh sáng nhìn thấy để tăng cường phạm vi ứng dụng trong thực tiễn [1-5]. Khi các chất xúc tác này bị kích thích bởi các tia bức xạ thích hợp, sẽ xảy ra sự phân tách cặp electron và lỗ trống, sau đó electron sẽ nhảy từ vùng dẫn lên vùng hóa trị và di chuyển đến bề mặt của xúc tác, tiếp xúc và có thể oxy hóa các chất hữu cơ ô nhiễm thành CO₂, H₂O và các chất vô cơ khác [6-9].

Trong số các chất xúc tác được đề cập, vật liệu TiO₂ được sử dụng rộng rãi trong xử lý môi trường do có độ bền cao và thân thiện với môi trường. Để tăng cường hiệu suất quá trình quang xúc tác của vật liệu TiO₂ trong vùng ánh sáng nhìn thấy nhằm giảm chi phí xử lý các chất ô nhiễm, nhiều nghiên cứu biến tính vật liệu TiO₂ bằng các tác nhân khác nhau như các kim loại, phi kim hay oxit kim loại đã được khảo sát. Hầu hết các sản phẩm biến tính đều có hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với TiO₂ trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Các công bố về TiO₂ biến tính bằng các nguyên tố như nitơ, lưu huỳnh, cacbon và flo [8, 10-12] cho thấy, có sự gia tăng đáng kể về hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy do có sự thu hẹp năng lượng vùng cấm của TiO₂ khi biến tính. Park và Choi [13] báo cáo rằng, TiO₂ biến tính với flo đã làm gia tăng hiệu quả quang xúc tác phân hủy một số chất ô

nhiễm nhất định chủ yếu do hình thành các vùng bẫy electron.

Mặt khác, để tăng khả năng hấp phụ các chất hữu cơ ô nhiễm cần xử lý cũng như dễ dàng thu hồi vật liệu TiO₂ biến tính bởi flo để tái sử dụng, vật liệu TiO₂ biến tính được nghiên cứu phân tán lên trên giá thể bentonit.

Trong nghiên cứu này, F-TiO₂/Bent được điều chế từ nguồn nguyên liệu là quặng ilmenit Bình Định và bentonit Thanh Hóa nên hứa hẹn sẽ thu được một loại vật liệu quang xúc tác đầy tiềm năng có thể triển khai ứng dụng trong thực tiễn nhờ giá thành thấp hơn so với việc tổng hợp từ các tiền chất titan ban đầu như ankoxit hay các muối titan.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và phương pháp đặc trưng vật liệu

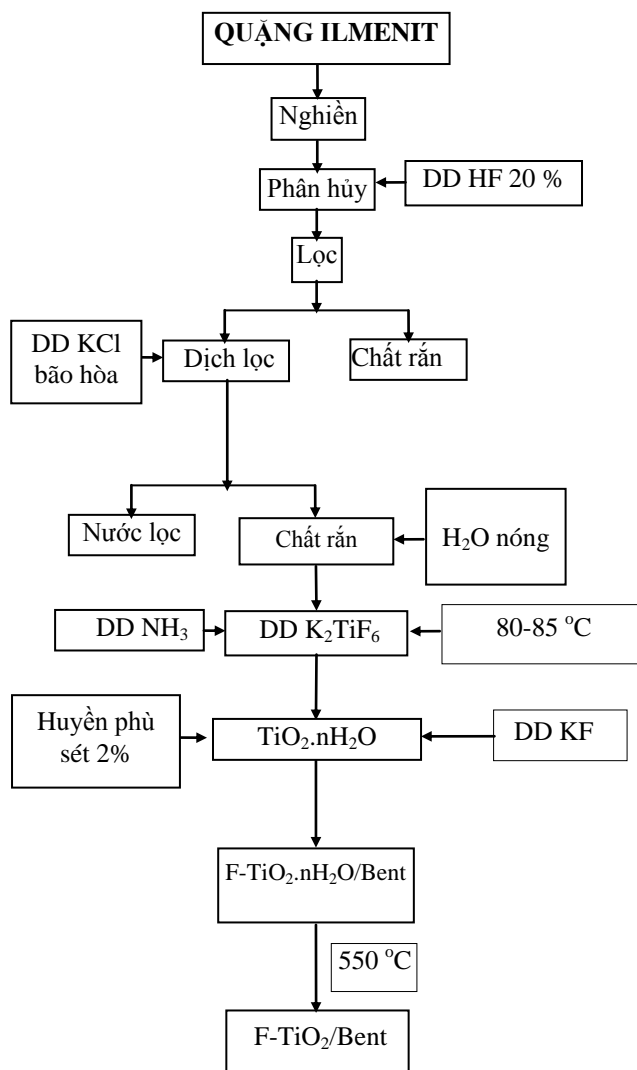
Quặng ilmenit (Mỹ Thạnh, Phù Mỹ, Bình Định); Bentonit Thanh Hóa; HF, NH₃ và KCl (Trung Quốc).

Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-Advance 5005). Khảo sát hình ảnh bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6500F). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (3101PC Shimadzu). Thành phần các nguyên tố có mặt trong mẫu xúc tác được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (Hitachi S-4700 High Resolution). Trạng thái hóa học và các liên kết giữa các nguyên tử: được xác

định bằng phổ quang điện tử tia X (XPS). Nồng độ xanh metylen được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 664 nm (UV 1800, Shimadzu).

2.2. Quy trình tổng hợp F-TiO₂/Bent

Quy trình tổng hợp vật liệu F-TiO₂/Bent được tiến hành theo sơ đồ sau:



Hình 1: Quy trình điều chế F-TiO₂/Bent

Vật liệu F-TiO₂ cũng được điều chế tương tự như quy trình ở hình 1 nhưng không sử dụng huyền phù sét 2 % và dung dịch KF.

2.3. Thí nghiệm khảo sát hoạt tính quang xúc tác

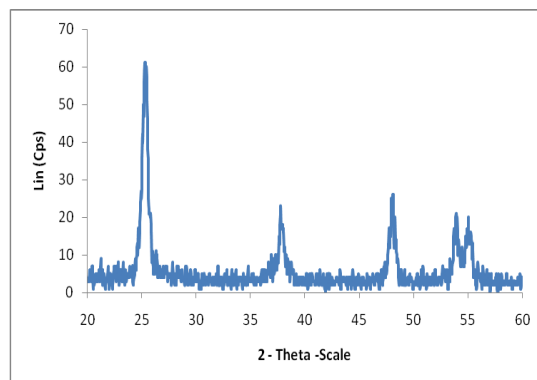
Cho 0,1 g xúc tác và 200 mL dung dịch xanh metylen 10 mg/L vào cốc 250 mL. Dùng giấy bạc bọc kín cốc, khuấy đều trên máy khuấy từ trong vòng 2 giờ, sau đó chiếu xạ bằng đèn sợi đốt (không và có kính lọc UV) và dưới ánh sáng mặt trời. Sau 6 giờ, đem ly tâm (tốc độ 6000 vòng/phút trong 15

phút), nồng độ xanh metylen còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

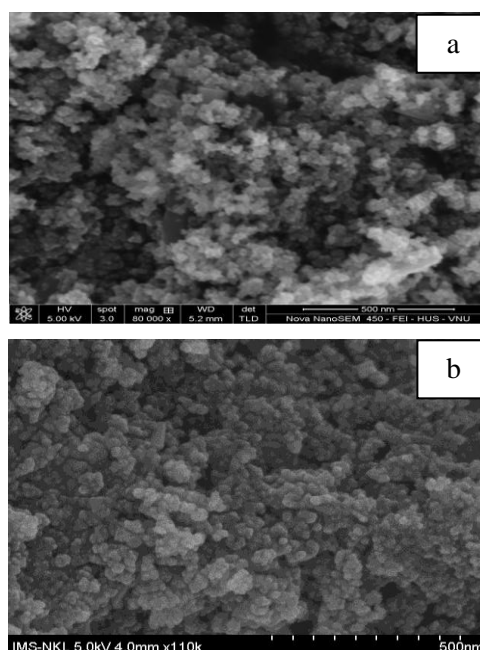
Kết quả đặc trưng về thành phần pha của vật liệu F-TiO₂/Bent được trình bày ở hình 2.



Hình 2: Giải đồ nhiễu xạ tia X của F-TiO₂/Bent

Kết quả ở hình 2 cho thấy vật liệu F-TiO₂ được tổng hợp từ quặng ilmenit Bình Định chỉ hình thành pha anatase đặc trưng của TiO₂ khi xử lý mẫu ở 550 °C ứng với các pic tại vị trí 2θ = 25,28°; 37,39°; 47,9°; 53,7° và 55,13° (theo thẻ chuẩn JCPDS: 84-1286).

Kết quả về hình thái của vật liệu F-TiO₂/Bent được trình bày ở hình 3.



Hình 3: Ảnh SEM của F-TiO₂ (a) và F-TiO₂/Bent (b)

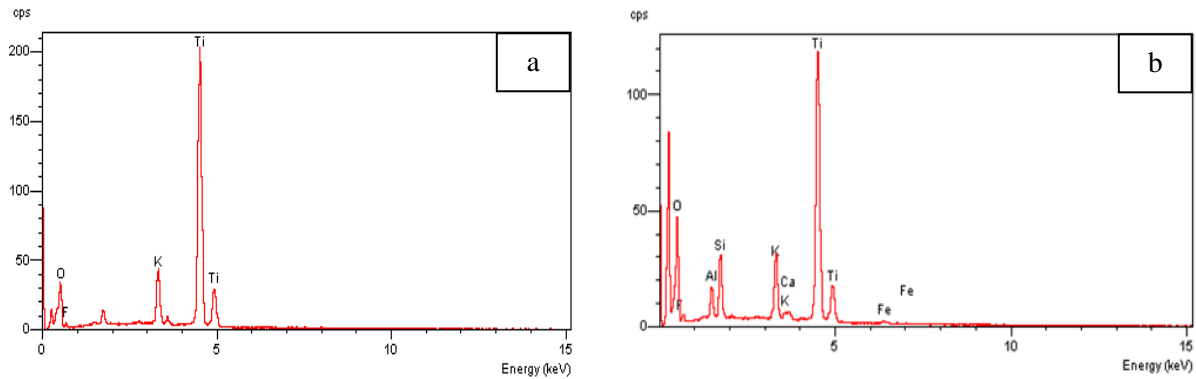
Từ ảnh SEM của vật liệu F-TiO₂/Bent (hình 3b) cho thấy, các hạt F-TiO₂ có dạng hình cầu, phân tán khá đồng đều trên nền bentonit và có kích thước hạt khoảng 25 nm. Điều này sẽ góp phần hạn chế sự co cụm xúc tác theo thời gian so với vật liệu F-TiO₂ (hình 3a) và do vậy sẽ giữ được hoạt tính quang xúc tác ổn định.

Thành phần hóa học của vật liệu F-TiO₂/Bent được xác định bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X. Kết quả được trình bày ở hình 4.

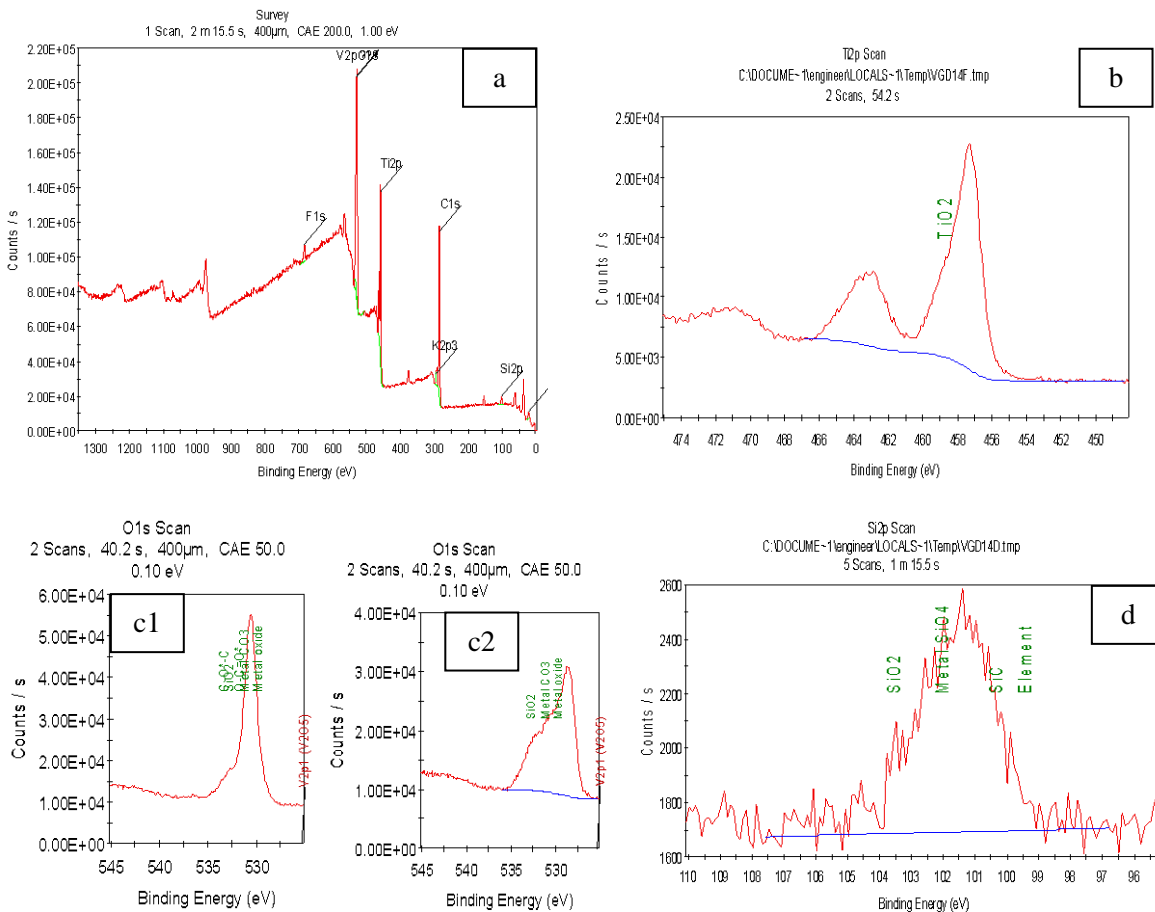
Kết quả phổ EDX ở hình 4 cho thấy, vật liệu F-TiO₂ và F-TiO₂/Bent ngoài các pic của titan (Ti)

và oxy (O) đặc trưng cho thành phần của vật liệu TiO₂, thì còn xuất hiện pic đặc trưng cho nguyên tố flo (F) chính là nguyên tố được biến tính vào TiO₂. Bên cạnh đó vật liệu F-TiO₂/Bent còn xuất hiện các pic rõ nét của nguyên tố silic (Si), nhôm (Al), sắt (Fe),... đặc trưng cho thành phần hóa học của bentonit. Điều này chứng tỏ sự có mặt của nguyên tố flo trong các mẫu vật liệu F-TiO₂ và F-TiO₂/Bent.

Để làm rõ hơn nhận định từ kết quả phổ EDX, thành phần và trạng thái hóa học bề mặt của mẫu vật liệu F-TiO₂/Bent được đặc trưng bằng kỹ thuật quang điện tử tia X, kết quả được trình bày ở hình 5.

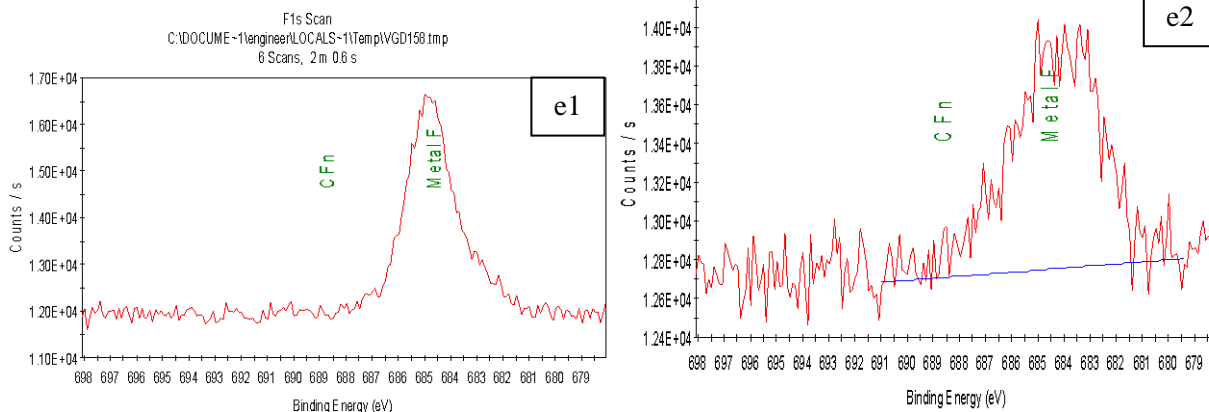


Hình 4: Phổ tán xạ năng lượng tia X của F-TiO₂ (a) và F-TiO₂/Bent (b)



Hình 5: Phổ XPS của F-TiO₂/Bent

Tiếp theo hình 5



Hình 5: Phổ XPS của F-TiO₂/Bent

Kết quả phổ XPS ở hình 5a cho thấy, vật liệu F-TiO₂/Bent có chứa các nguyên tố F, Ti, O, Si,... Kết quả này chứng tỏ đã điều chế thành công vật liệu F-TiO₂/Bent.

Pic quang điện tử của Ti 2p trong vật liệu F-TiO₂/Bent xuất hiện rõ ràng tại mức năng lượng 457,36 (Ti 2p_{3/2}) và 463 eV (Ti 2p_{1/2}) (hình 5b). Do ảnh hưởng của hợp phần bentonit nên mức năng lượng này có thấp hơn so với của Ti 2p trong vật liệu F-TiO₂ (458.4 và 464.1 eV) nhưng không đáng kể, điều này cho phép khẳng định Ti trong vật liệu F-TiO₂/Bent chỉ tồn tại ở dạng Ti⁴⁺. Pic quang điện tử của nguyên tố O 1s xuất hiện tại mức năng lượng 529,33 eV (hình 5c1) ứng với sự có mặt của O²⁻ trong oxit kim loại nhưng do trong mẫu F-TiO₂/Bent tồn tại nhiều loại oxit kim loại nên hình dạng pic tù hơn so với mẫu F-TiO₂ chỉ chứa oxit TiO₂ (5c2).

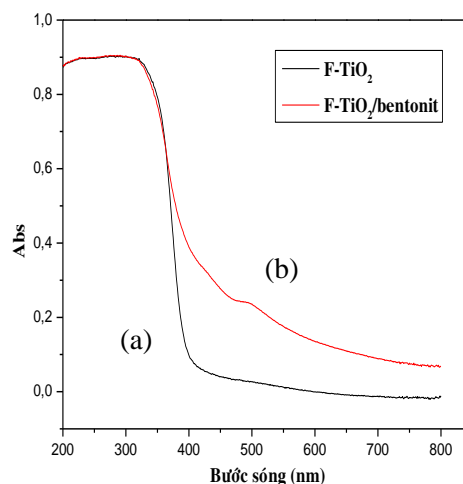
Pic quang điện tử của Si 2p xuất hiện tại mức năng lượng 101,32 eV (hình 5d) ứng với sự có mặt của Si trong oxit SiO₂.

Đặc biệt, trên phổ XPS của vật liệu F-TiO₂/Bent xuất hiện pic quang điện tử của F 1s tại mức năng lượng 684,01 eV (5e2) ứng với nguyên tố flo trong hợp chất TiOF₂ nhưng không rõ ràng và sắc nét như mẫu vật liệu F-TiO₂ (hình 5e1) do bị ảnh hưởng của hợp phần bentonit có trong vật liệu.

Để đánh giá khả năng hấp thụ bức xạ, vật liệu F-TiO₂ và F-TiO₂/Bent được đặc trưng bằng phương pháp UV-Vis mẫu rắn, kết quả được trình bày ở hình 6.

Kết quả phổ UV-Vis ở hình 6 chỉ ra rằng, khi phân tán F-TiO₂ lên trên giá thể bentonit đã làm cho bờ hấp thụ chuyển dịch về phía sóng dài hơn so với vật liệu F-TiO₂. Điều này có thể được giải thích là do khi phân tán F-TiO₂ lên trên bentonit đã làm cho các hạt F-TiO₂ phân tán đều hơn cũng như sự hấp thụ hiệp trợ của F-TiO₂ và bentonit, dẫn đến gia tăng

khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến của vật liệu.



Hình 6: Phổ UV-Vis của (a) F-TiO₂ và (b) F-TiO₂/Bent

3.2. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu tổng hợp

Trong nghiên cứu này, để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu F-TiO₂/Bent được điều chế từ quặng ilmenit Bình Định, chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng quang xúc tác của vật liệu thông qua phản ứng phân hủy dung dịch xanh metylen dưới tác dụng của bức xạ đèn sợi đốt 60W (có và không có kính lọc bức xạ UV) và dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả độ chuyển hóa xanh metylen được trình bày ở bảng 1.

Từ kết quả ở bảng 1 cho thấy, ứng với cùng thời gian phản ứng 6 giờ, dưới cả hai loại nguồn sáng kích thích là đèn sợi đốt và ánh sáng mặt trời thì độ chuyển hóa MB trên xúc tác F-TiO₂/Bent tương ứng là 84,57 % và 99,15 % lớn hơn so với trên xúc tác F-

TiO₂ tương ứng là 70,15 % và 97,11 %. Điều này khá phù hợp với nhận định thu được từ phổ UV-Vis ở hình 6.

Bảng 1: Độ chuyển hóa MB trên vật liệu F-TiO₂ và F-TiO₂/Bent với nguồn sáng khác nhau

Xúc tác	Độ chuyển hóa (%)		
	Đèn sợi đốt		Ánh sáng mặt trời
	Không lọc UV	Có lọc UV	
F-TiO ₂	70,15	57,43	97,11
F-TiO ₂ /Bent	84,57	67,88	99,15

Khi phân hủy xanh metylen trên xúc tác F-TiO₂/Bent với nguồn sáng là đèn sợi đốt có dùng thêm kính lọc tia UV, độ chuyển hóa MB trên xúc tác F-TiO₂/Bent chỉ giảm khoảng 16,69 %, điều này cho thấy vật liệu F-TiO₂/Bent có khả năng hoạt động mạnh trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu titan đioxit biến tính bởi flo phân tán trên pha nền bentonit bằng phương pháp sol - gel. Các hạt F-TiO₂ thu được có dạng hình cầu và phân tán khá đồng đều trên nền bentonit với kích thước hạt khoảng 25 nm. Khi phân tán F-TiO₂ lên trên giá thể bentonit đã làm cho bề hấp thụ chuyển dịch về phía sóng dài hơn so với vật liệu F-TiO₂, điều này liên quan đến sự phân tán F-TiO₂ đồng đều hơn cũng như sự hấp thụ hiệp trợ của F-TiO₂ và bentonit, dẫn đến tăng khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến của vật liệu. Kết quả khảo sát sự phân hủy xanh metylen trên xúc tác F-TiO₂ và F-TiO₂/Bent cho thấy, vật liệu F-TiO₂/Bent có hoạt tính xúc tác quang mạnh hơn so với vật liệu F-TiO₂ trong vùng ánh sáng khả kiến thông qua độ chuyển hóa xanh metylen.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. N. Paulino, V. M. M. Salim, N. S. Resende. *Zn-Cu promoted TiO₂ photocatalyst for CO₂ reduction with H₂O under UV light*, Applied Catalysis B: Environmental, **185**, 362-370 (2016).
2. R. Gusain, P. Kumar, O.P. Sharma, S.L. Jain, O.P. Khatri. *Reduced graphene oxide-CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation*, Applied Catalysis B: Environmental, **181**, 352-362 (2016).

Liên hệ: Nguyễn Thị Diệu Cẩm

Trường Đại học Quy Nhơn

Số 170, An Dương Vương, Thành phố Quy Nhơn, Bình Định

E-mail: nguyenthidieucam@qnu.edu.vn; Điện thoại: 0983222831.

3. Y. Liu, Q. Li, J. Zhang, W. Sun, S. Gao, J. K. Shang. *PdO loaded TiO₂ hollow sphere composite photocatalyst with a high photocatalytic disinfection efficiency on bacteria*, Chemical Engineering Journal, **249**, 63-71 (2014).
4. M. F. Ehsan, T. He. *In situ synthesis of ZnO/ZnTe common cation heterostructure and its visible-light photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄*, Applied Catalysis B: Environmental, **166-167**, 345-352 (2015).
5. M. Li, L. Zhang, M. Wu, Y. Du, X. Fan, M. Wang, L. Zhang, Q. Kong, J. Shin. *Mesostructured CeO₂/g-C₃N₄ nanocomposites: Remarkably enhanced photocatalytic activity for CO₂ reduction by mutual component activations*, Nano Energy, **19**, 145-155 (2016).
6. X. Sun, C. Li, L. Ruan, Z. Peng, J. Zhang, J. Zhao, Y. Li. *Ce-doped SiO₂@TiO₂ nanocomposite as an effective visible light photocatalyst*, Journal of Alloys and Compounds, **585**, 800-804 (2014).
7. X. Hu, Q. Zhu, X. Wang, N. Kawazoe, Y. Yang. *Nonmetal - metal - semiconductor - promoted P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ photocatalyst with superior photocatalytic activity and stability*, Journal of Materials Chemistry A, **3**, 17858-17865 (2015).
8. R. Jaiswal, J. Bharambe, N. Patel, A. Dashora, D.C. Kothari, A. Miotello. *Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity*, Applied Catalysis B: Environmental, **168-169**, 333-341 (2015).
9. R. Jaiswal, N. Patel, D.C. Kothari, A. Miotello. *Improved visible light photocatalytic activity of TiO₂ co-doped with Vanadium and Nitrogen*, Applied Catalysis B: Environmental, **126**, 47-54 (2012).
10. T. Liu, B. Liu, J. Wang, L. Yang, X. Ma, H. Li, Y. Zhang, S. Yin, T. Sato, T. Sekino, and Y. Wang. *Smart window coating based on F-TiO₂-K_xWO₃ nanocomposites with heat shielding, ultraviolet isolating, hydrophilic and photocatalytic performance*, Sci. Rep., **6**, 27373-27382 (2016).
11. T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, and M. Matsumura. *Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light*, Applied Catalysis A, **1(265)**, 115-121 (2004).
12. T. Tachikawa, S. Tojo, K. Kawai, Masayuki Endo, Mamoru Fujitsuka, Teruhisa Ohno, Kazumoto Nishijima, Zenta Miyamoto and Tetsuro Majima. *Photocatalytic oxidation reactivity of holes in the sulphur-and carbon-doped TiO₂ powders studied by time-resolved diffuse reflectance spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry B, **50(108)**, 19299-19306 (2004).
13. H. Park and W. Choi. *Effects of TiO₂ surface fluorination on photocatalytic reactions and photoelectrochemical behaviors*, Journal of Physical Chemistry B, **13(108)**, 4086-4093 (2004).

