

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XÚC TÁC QUANG HÓA KHỬ MÀU METYL DACAM CỦA Cu_2O KÍCH THƯỚC NANOMET

Đến Tòa soạn 4-12-2007

TRIỆU THỊ NGUYỆT, PHẠM ANH SƠN, NGUYỄN THỊ LỰA, ĐINH THỊ HIỀN

Khoa Hoá học, Trường ĐHKHTN, ĐHQGHN

SUMMARY

The photocatalytic activity of Cu_2O nano-particles was investigated by degradation reaction of methyl orange in aqueous solution under visible light (using E27 Mercury 125W lamp). The obtained results indicated that nano-sized Cu_2O has good photocatalytic efficiency: the decomposition level of methyl orange reaches 75% and 84% after 2 hours and 4 hours, respectively; and the photocatalytic activity of recycled Cu_2O decreased slightly after each time it was used for catalysing.

I - MỞ ĐẦU

Trong số các oxit kim loại chuyển tiếp có tính bán dẫn thì Cu_2O được quan tâm và nghiên cứu tương đối rộng rãi. Cu_2O có màu đỏ, là chất bán dẫn loại p với độ rộng vùng cấm khoảng 2,0 - 2,2eV [1] nên nó dễ dàng bị kích thích bởi ánh sáng trong vùng trông thấy. Do đó Cu_2O được ứng dụng nhiều trong các thiết bị chuyển hoá năng lượng mặt trời [2], để chế tạo các chất xúc tác có hoạt tính với bức xạ khả kiến — một đặc tính quý giá mà một số chất xúc tác khác như TiO_2 [3], CdS [4] không có được (do các chất này chỉ thể hiện hoạt tính quang hoá với bức xạ tử ngoại).

Ngày nay việc xử lý phẩm nhuộm và các chất thải công nghiệp đang thu hút sự chú ý của nhiều nhà khoa học và các nhà môi trường vì chúng là những hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm và không dễ dàng bị phân hủy trong tự nhiên [3, 5, 6]. Metyl dacam là một trong những thành phần của một số loại thuốc nhuộm [7, 8]. Đã có một số chất xúc tác được sử dụng để phân hủy metyl dacam trong nước thải [7]. Gần đây Cu_2O nano bắt đầu được quan tâm sử dụng để làm chất xúc tác quang hóa vì nó không gây độc hại cho môi

trường, giá thành rẻ, quá trình tổng hợp khá đơn giản [9, 10]. Trong công trình này chúng tôi thử khả năng xúc tác quang hóa của Cu_2O kích thước nano mét cho phản ứng phân hủy metyl dacam dưới tác dụng của bức xạ khả kiến.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp đồng (I) oxit

a) Tổng hợp Cu_2O kích thước nanomet

Cu_2O kích thước nanomet được tổng hợp theo quy trình đã được đưa ra trong công trình [11]. Phương pháp này tiến hành khử $CuCl_2$ bằng hidrazin trong môi trường kiềm khi có mặt chất hoạt động bề mặt polyvinylancol để thu được Cu_2O .

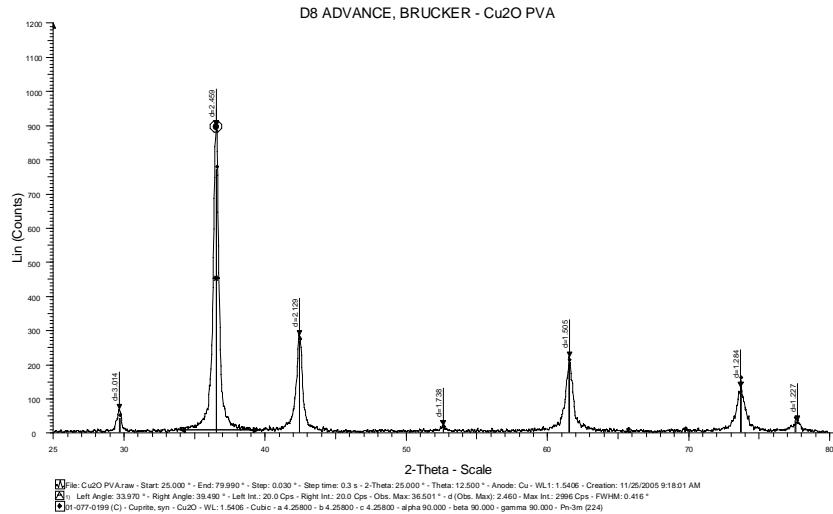
Bằng phương pháp này chúng tôi thu được Cu_2O tinh khiết có kích thước hạt khoảng 20 nm và có diện tích bề mặt BET khoảng 10 m²/g [11]. Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của Cu_2O có kích thước nanomet.

b) Tổng hợp Cu_2O thô

Cu_2O thô được tổng hợp theo phương pháp khử bằng glucô khi không có mặt chất bảo vệ:

Hòa tan 19 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ trong 110 ml nước ấm, thêm dần 8 g glucô trong 15 ml nước. Sau đó trộn nhanh 12 g NaOH trong 60 ml nước vào

hỗn hợp trên, khuấy đều và để yên 90 phút. Lọc rửa kết tủa nhiều lần, sấy trong tủ sấy chân không ở 60°C trong 3 giờ.



Hình 1: Giảm đồ XRD của Cu_2O nano ban đầu

2. Khảo sát hoạt tính xúc tác quang hóa của Cu_2O trong phản ứng phân hủy metyl dacam

Hòa tan 12,5 mg metyl dacam vào 500 ml nước cất. Thêm một lượng nhất định Cu_2O (tùy vào từng thí nghiệm) vào cốc chứa dung dịch metyl dacam ở trên. Khuấy đều trên máy khuấy từ, đồng thời chiếu sáng liên tục bằng đèn cao áp thủy ngân E27 Mercury 125 W để phản ứng xúc tác quang hóa xảy ra. Cứ 30 phút lấy khoảng 5ml dung dịch phản ứng ra li tâm để tách xúc tác Cu_2O khỏi dung dịch. Đo mật độ quang dung dịch sau khi li tâm tại bước sóng 471 nm. Tiến hành phản ứng trong 4 giờ để thu thập dữ liệu.

Phần trăm phân hủy của metyl dacam được tính theo công thức thức sau:

$$C = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100(\%) \quad (*)$$

Trong đó C là phần trăm metyl dacam bị phân hủy, A_0 và A tương ứng là độ hấp thụ quang của dung dịch phản ứng tại thời điểm ban đầu và từng thời điểm lấy ra đo độ hấp thụ quang.

Sau khi phản ứng kết thúc, tiến hành thu hồi xúc tác bằng cách li tâm, rửa xúc tác vài lần

bằng nước cất và sấy khô trong tủ sấy chân không ở 60°C . Ghi giảm đồ nhiễu xạ tia X của Cu_2O vừa được thu hồi. Xúc tác này được giữ lại để tiến hành phản ứng lần thứ hai với quy trình tương tự như trên.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Với quy trình thử hoạt tính xúc tác như phần II.2, chúng tôi làm các thí nghiệm với lượng xúc tác Cu_2O nano khác nhau (0,2 g; 0,50 g; 0,75 g và 1,00 g). Để làm đối chứng chúng tôi tiến hành thêm hai thí nghiệm: một thí nghiệm thử phản ứng với 1g xúc tác Cu_2O thô và một thí nghiệm phản ứng không có xúc tác. Kết quả được trình bày trong các bảng 1, 2 và các hình 2, 3.

Kết quả thu được cho thấy khi không có xúc tác hoặc xúc tác là Cu_2O thô thì metyl dacam không bị mất màu dưới tác dụng của ánh sáng.

Khi có mặt Cu_2O nano thì nồng độ metyl dacam trong dung dịch phản ứng giảm mạnh theo thời gian. Sau thời gian phản ứng 4 giờ nồng độ metyl dacam tiếp tục giảm không nhiều, do vậy trong tất cả các thí nghiệm chúng tôi tiến hành thử hoạt tính xúc tác trong 240

phút để thu thập dữ liệu. Khi lượng xúc tác tăng lên thì độ phân hủy của methyl dacam tăng rất nhanh, đối với mẫu sử dụng 1g xúc tác sau 2 giờ độ phân hủy đạt ~75% và sau 4 giờ độ phân hủy đạt ~84%.

Cu₂O nano đã dùng làm xúc tác được thu

hồi để làm xúc tác lần 2. Bảng 3 và hình 4 đưa ra kết quả làm mất màu methyl dacam khi dùng Cu₂O nano xúc tác lần 1 và lần 2 khi dùng 0.5g Cu₂O cho 500 ml dung dịch chứa 12.5mg methyl dacam.

Bảng 1: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Cu₂O nano đến độ hấp thụ quang của dung dịch phản ứng.

Thời gian (phút)	Độ hấp thụ quang của dung dịch methyl dacam (ABS) (lần thứ nhất)					
	Không có xúc tác	Cu ₂ O thô	Cu ₂ O nano			
		1g	0,25g	0,5g	0,75g	1g
0	1,964	1,964	1,964	1,964	1,964	1,964
30	1,964	1,964	1,936	1,909	1,565	1,101
60	1,964	1,963	1,870	1,843	1,346	0,823
90	1,964	1,964	1,636	1,500	1,191	0,604
120	1,964	1,963	1,323	1,182	1,012	0,471
150	1,964	1,965	1,073	0,924	0,816	0,452
180	1,964	1,964	0,857	0,712	0,551	0,412
210	1,964	1,963	0,816	0,663	0,467	0,362
240	1,964	1,963	0,695	0,597	0,457	0,317

Bảng 2: Tính toán độ phân hủy của methyl dacam theo thời gian phản ứng.

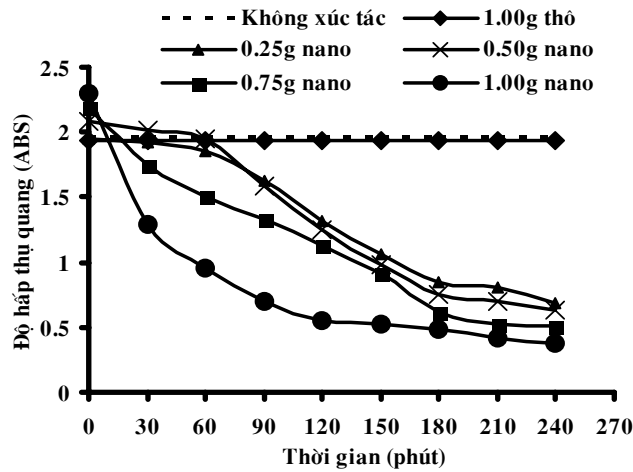
Thời gian, phút	Độ chuyển hóa của methyl da cam, %					
	Không có xúc tác	Cu ₂ O thô	Cu ₂ O nano			
		1g	0,25g	0,5g	0,75g	1g
0	0	0	0	0	0	0
30	0	0	1,44	2,79	20,33	43,94
60	0	0	4,77	6,16	31,48	58,07
90	0	0	16,72	23,62	39,33	69,24
120	0	0	32,62	39,83	48,47	76,00
150	0	0	45,38	52,96	58,43	76,96
180	0	0	56,36	63,73	71,95	79,01
210	0	0	58,46	66,23	76,24	81,54
240	0	0	64,62	69,60	76,75	83,86

Kết quả thu được cho thấy khả năng xúc tác lần 2 của Cu₂O nano chỉ giảm chút ít so với xúc tác lần 1: sau 4 giờ mẫu dùng xúc tác lần 1 và lần 2 có độ chuyển hoá tương ứng là ~70% và

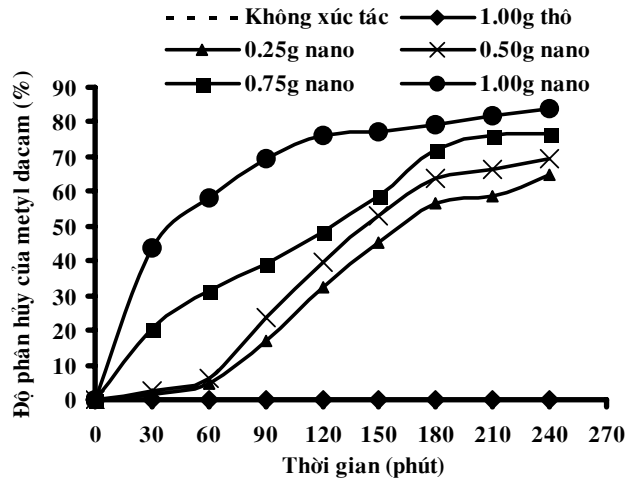
~67%. Điều này có thể giải thích là do sự giảm hoạt tính của các trung tâm hoạt động và Cu₂O bị oxi hoá một phần bởi oxi hoà tan trong dung dịch tạo thành CuO sau mỗi lần sử dụng. Kết

quả XRD của các mẫu Cu₂O nano (hình 5) cho thấy mẫu Cu₂O sau hai lần xúc tác đã bắt đầu xuất hiện pic của pha CuO (pic tương đối yếu được kí hiệu bằng dấu + trên giản đồ). Kết quả tính toán kích thước hạt theo công thức Debye-Scherrer cũng chỉ ra rằng kích thước hạt Cu₂O

sau khi được sử dụng làm xúc tác hầu như không thay đổi so với mẫu mới điều chế. Như vậy có thể kết luận rằng Cu₂O có hoạt tính xúc tác quang hoá tốt khi có mặt ánh sáng trông thấy và hoạt tính ít bị thay đổi nên có thể tái sử dụng nhiều lần.



Hình 2: Sự thay đổi độ hấp thụ quang của metyl dacam theo thời gian phản ứng

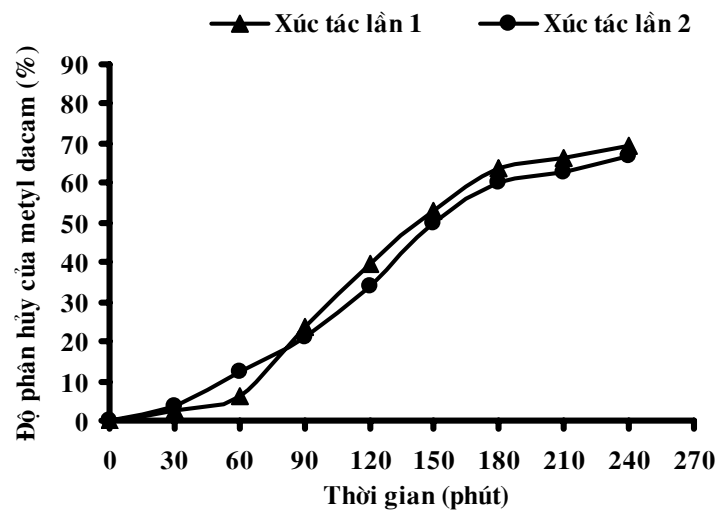


Hình 3: Độ phân hủy của metyl dacam theo thời gian phản ứng

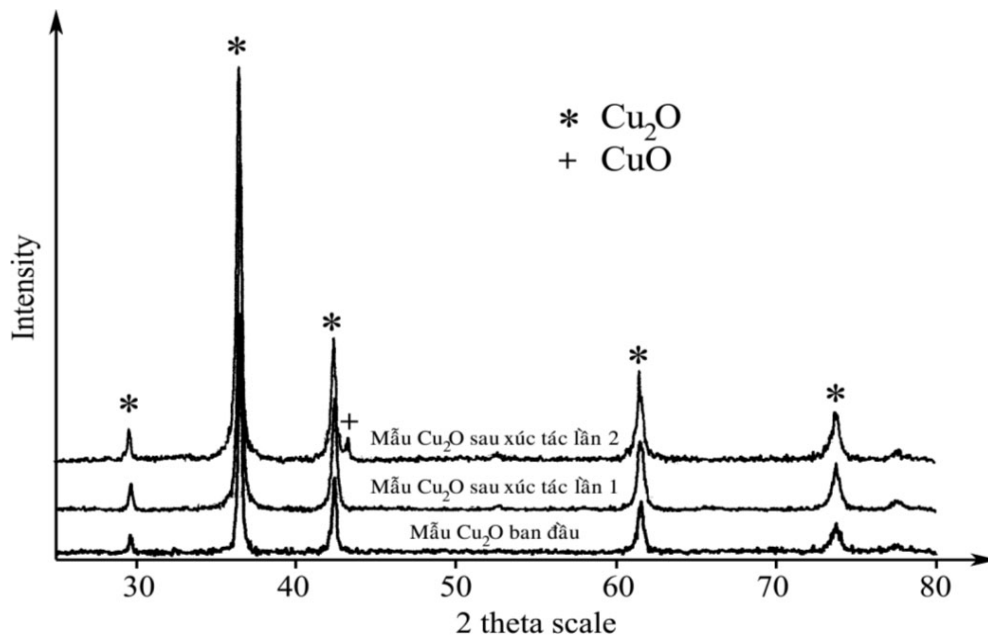
Bảng 3: Độ chuyển hoá của metyl dacam khi dùng Cu₂O nano làm xúc tác lần 1 và lần 2

Thời gian (phút)	Cu ₂ O nano xúc tác lần 1		Cu ₂ O nano xúc tác lần 2	
	Độ hấp thụ quang (ABS)	Độ chuyển hoá, %	Độ hấp thụ quang (ABS)	Độ chuyển hoá, %
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
0	1,964	0,00	1,964	0,00

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
30	1,909	2,79	1,896	3,46
60	1,843	6,16	1,726	12,12
90	1,500	23,62	1,546	21,28
120	1,182	39,83	1,302	33,71
150	0,924	52,96	0,984	49,90
180	0,712	63,73	0,782	60,18
210	0,663	66,23	0,732	62,73
240	0,597	69,60	0,655	66,65



Hình 4: Độ chuyển hoá của methyl dacetat khi dùng Cu_2O xúc tác lần 1 và lần 2



Hình 5: Giảm đồ XRD của các mẫu xúc tác Cu_2O ban đầu và sau các lần xúc tác

IV - KẾT LUẬN

Đã khảo sát phản ứng xúc tác quang hoá làm mất màu methyl dacam bằng xúc tác Cu_2O với bức xạ khả kiến. Kết quả cho thấy Cu_2O thô không kích thích phản ứng, còn Cu_2O nano có khả năng xúc tác cho quá trình mất màu methyl dacam rất tốt: 1g chất xúc tác cho 12,5 mg methyl dacam sau 2 giờ đạt độ phân huỷ 75% và đạt 84% sau 4 giờ. Kết quả cũng cho thấy xúc tác Cu_2O nano có thể tái sử dụng nhiều lần, sau mỗi lần sử dụng hoạt tính xúc tác của nó giảm nhẹ do một phần rất nhỏ Cu_2O bị oxi hoá thành CuO .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. I. Grozdano. Mater. Lett., Vol. 19, 281 - 285 (1994).
2. A. J. Nozik. Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion, Annual Review of Physical Chemistry, Vol. 29, 189 - 222 (Volume publication date Oct. 1978).
3. A. Qaradawi, S. R. Salman. J. Photochem. Photobiol. A, Vol. 148, 161 - 168 (2002).
4. C. Baiocchi, M. C. Brussino, E. Pramauro, A.B. Prevot, L. Palmisano, Int. J. Mass Spectrom., Vol. 214, 247 - 256 (2002).
5. F. Chen, Y. Xie, J. He, J. Zhao. J. Photochem. Photobiol. A, Vol. 138, 139 - 146 (2001).
6. H. Yang, C. Hang, X. Li. Matter. Chem. Phys., Vol. 90, 155 - 158 (2005).
7. H. Yang, J. Ouyang, A. Tang, Y. Xiao, X. Li, X. Dong, Y. Yu. Materials Research Bulletin, Vol. 41, 1310 - 1318 (2006).
8. P. He, X. Shen, H.C. Gao. J. Colloid and Inter. Sci., Vol. 284, 510 - 515 (2005).
9. W. Wang, G. Wang, X. Wang, Y. Zhan, Y. Liu, C. Zheng. Adv. Mater., Vol. 14, 67 - 69 (2002).
10. W. Siripala, A. Ivanovskaya, T. F. Jaramillo, S. H. Baeck, E. W. McFarland. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 77, 229 - 237 (2003).
11. Vũ Đăng Độ, Triệu Thị Nguyệt, Phạm Anh Sơn, Nguyễn Thị Lụa, Nguyễn Minh Hải, Tạp chí Khoa học và Công nghệ ĐHQGHN, T. XXII (3A), 34 - 38 (2006).
12. Vũ Đăng Độ, Triệu Thị Nguyệt, Phạm Anh Sơn, Nguyễn Thị Lụa, Nguyễn Minh Hải, Tạp chí Hóa học, T. 45 (3), 299 - 303 (2007).