

NGHIÊN CỨU CÁC CHẤT QUANG XÚC TÁC TiO_2 ĐƯỢC BIẾN TÍNH BỞI Fe_2O_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Đến Tòa soạn 19-10-2008

NGUYỄN QUỐC TUẤN¹, LƯU CẨM LỘC², HỒ SĨ THOẢNG²

¹Trường Đại học Đà Lạt

²Viện Công nghệ Hóa học tại Tp. Hồ Chí Minh

ABSTRACT

Thin layers of pure TiO_2 and TiO_2 doped by different amounts of Fe_2O_3 have been prepared by sol-gel method with tetraisopropyl orthotitanate and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Physico-chemical properties of the catalysts were studied by the methods of BET Adsorption, X-ray Diffraction (XRD), FE-SEM, as well as Raman, IR and UV-Vis spectroscopies. Photocatalytic activity of the obtained materials was investigated in the reaction of complete oxidation of p-xylene in gas phase under the radiation of UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) and Blue LED ($\lambda = 470 \text{ nm}$) lamps. It has been found that particle size of all the samples is distributed in the range of 20-30 nm. The content of rutile phase in Fe-doped TiO_2 samples varied from 6.8 to 41.8% depending on the Fe content. Iron oxide doped into TiO_2 enables to move the photon absorbing zone of TiO_2 from UV toward visible wave lengths as well as to reduce its band gap energy from 3.2 eV to 2.67 eV. Photocatalytic activities of the TiO_2 samples promoted by Fe^{3+} have been found to be higher than those of pure TiO_2 .

I - MỞ ĐẦU

Titan dioxide TiO_2 là một chất quang xúc tác được sử dụng nhiều nhất trong phân hủy các chất gây ô nhiễm nước và không khí [1, 2]. Khi một lượng nhỏ ion kim loại chuyển tiếp, như Fe, V, Cu được cấy vào, hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 được nâng cao [3 - 6] do chúng làm thay đổi giá trị đại lượng năng lượng vùng cấm và tốc độ tái kết hợp của cặp điện tử-lỗ trống quang sinh. TiO_2 thuần có hoạt tính quang hóa rất thấp dưới bức xạ của ánh sáng khả kiến, bởi vì vùng ánh sáng mà TiO_2 thuần có thể hấp thụ chỉ chiếm khoảng 3,5% phổ ánh sáng mặt trời [7, 8]. Khi được biến tính bằng các kim loại chuyển tiếp vùng hấp thụ ánh sáng của TiO_2 dịch chuyển từ vùng tử ngoại sang vùng khả kiến. Khả năng dịch chuyển phổ hấp thụ ánh sáng của TiO_2 về phía ánh sáng đỏ giảm theo

thứ tự sau: V > Cr > Mn > Fe > Ni [9]. Khi tăng nồng độ Mn, V, Fe và Cr phổ hấp thụ UV-Vis của TiO_2 càng chuyển về vùng ánh sáng đỏ [9, 10]. Phương pháp sol-gel thường được dùng để điều chế vật liệu có kích thước nano với độ tinh khiết và đồng đều cao [11, 12]. Mục tiêu của công trình là điều chế các mẫu TiO_2 được biến tính bởi Fe (Fe-TiO_2) bằng phương pháp sol-gel và nghiên cứu thành phần, tính chất lý-hóa và hoạt độ quang xúc tác của chúng trong phản ứng oxy hóa sâu hơi p-xylene trong không khí ẩm ở vùng ánh sáng khả kiến.

II - THỰC NGHIỆM

Mẫu TiO_2 được cấy Fe với nồng độ khác nhau được điều chế theo phương pháp sol-gel như sau: cho 3 ml tetraisopropyl orthotitanat (TTIP) vào 50 ml etanol tinh khiết đã được axit

hóa bằng HNO₃ để có pH = 3 - 4, khuấy mạnh, tạo dung dịch chứa TTIP trong suốt. Hòa tan một lượng cần thiết Fe(NO₃)₃ trong nước cất. Lấy 2ml dung dịch Fe(NO₃)₃ với nồng độ thích hợp (từ 0,00125 — 0,1M) cho vào dung dịch TTIP, sao cho hàm lượng Fe₂O₃ trong TiO₂ là 0,025; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00 và 2,00 (mol)%, khuấy trong 90 phút tạo sol. Để yên dung dịch trong không khí khoảng 24 giờ để lượng TTIP bị thủy phân hoàn toàn và tạo gel. Lọc, rửa sản phẩm thu được lần lượt bằng etanol và nước cất. Sấy mẫu thu được ở 110 °C trong 1 giờ để đuổi lượng alcol và nước dư, sau đó nung mẫu ở 550°C trong 4 giờ để kết tinh. Các tính chất lý-hóa của vật liệu được xác định bằng các phương pháp sau đây: đo diện tích bề mặt riêng bằng hấp phụ khí N₂ ở nhiệt độ nitơ lỏng (-196°C) trên thiết bị Chembet 3000, khảo sát phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị XRD Ray Diffraction XD-5A của hãng Shimadzu, chụp ảnh FE-SEM trên máy HITACHI S-4800, ghi phổ Raman trên máy đo phổ Perkin-Elmer 2000 NIR FT-Raman, phổ hấp thụ UV-Vis trên thiết bị Jasco V-550 và phổ hồng ngoại IR trên thiết bị VECTOR 22 BRUKER (Đức). Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được xác định trong phản ứng oxy hóa sâu hơi p-xylene ở 40°C. Xúc tác được tạo màng trên ống thủy tinh pyrex với diện tích màng là 68 cm² có khối lượng mẫu là 5

mg. Nguồn phát sáng là đèn UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) với công suất mỗi đèn là 8 w và 80 đèn LED xanh - BLED ($\lambda = 400\text{-}510 \text{ nm}$) công suất 0,24 w/bóng. Hỗn hợp phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí trên máy GC Agilen 6890 Plus, detector FID, cột mao quản HP-1 methyl siloxane (30 m; 0,32 mm; 0,25 μm).

III - KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

1. Các tính chất lý-hóa

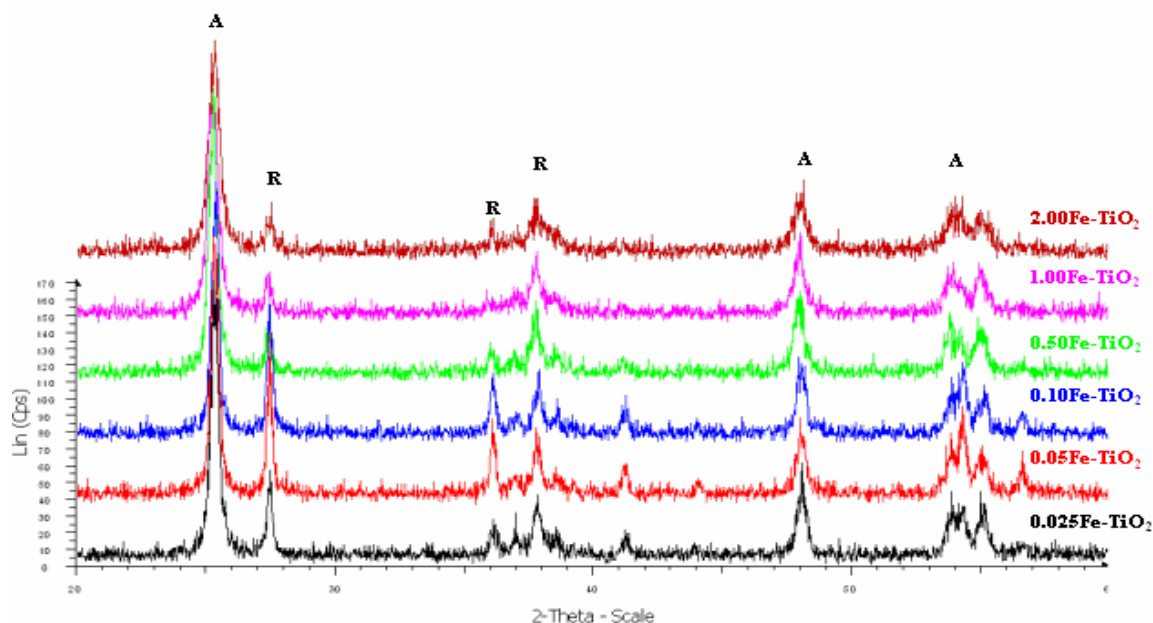
Thành phần và một số đặc trưng lý-hóa của các mẫu Fe-TiO₂ được trình bày trong bảng 1.

Phổ XRD của các mẫu TiO₂ biến tính với hàm lượng Fe₂O₃ thay đổi từ 0 đến 2% trên hình 1 cho thấy, các mẫu Fe-TiO₂ đều có các đỉnh đặc trưng của TiO₂ ở hai dạng anatase ($2\theta = 25,3^\circ$) và rutile ($2\theta = 27,5^\circ$). Ngoài các đỉnh này, không thấy sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng cho Fe₂O₃, cũng như các đỉnh lạ khác. Điều này chứng tỏ rằng, Fe đã được đưa vào mạng tinh thể của TiO₂; các ion Fe³⁺ đã thay thế vị trí của các ion Ti⁴⁺ trong mạng tinh thể của TiO₂.

Kích thước hạt TiO₂ được tính theo công thức Scherrer. Kết quả trong bảng 1 cho thấy, các xúc tác TiO₂ biến tính đều có thành phần pha anatase là chủ yếu.

Bảng 1: Ký hiệu, thành phần pha, kích thước hạt (d), diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), bước sóng ánh sáng hấp thụ (λ) và năng lượng vùng cấm (E_{bg}) của các mẫu Fe-TiO₂ được điều chế.

Mẫu	TiO ₂	0,025Fe-TiO ₂	0,050Fe-TiO ₂	0,100Fe-TiO ₂	0,500Fe-TiO ₂	1,00Fe-TiO ₂	2,00Fe-TiO ₂
Hàm lượng Fe, %	0	0,025	0,05	0,10	0,50	1,00	2,00
Anatase, %	93,2	75,9	58,3	58,9	81,0	80,4	81,8
Rutile, %	6,8	24,1	40,8	41,1	19,0	19,6	18,2
d, nm	30,0	27,6	29,5	30,3	24,8	21,6	19,5
S _{BET} , m ² /g	45	15,5	11,2	9,6	34,6	36,9	42,9
Điểm uốn λ , nm	387	425	424	423	442	449	464
E _{bg} , eV	3,20	2,92	2,93	2,93	2,80	2,76	2,67



Hình 1: Phổ XRD của các mẫu Fe-TiO₂ với hàm lượng Fe₂O₃ khác nhau (A — anatase, R — rutile)

Hàm lượng các pha anatase và rutile trong xúc tác thay đổi tùy vào hàm lượng Fe. Lúc đầu, khi tăng hàm lượng Fe₂O₃ từ 0 đến 0,1% hàm lượng rutile tăng mạnh; với nồng độ Fe₂O₃ 0,1% hàm lượng rutile trong xúc tác đạt tới 41%. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nồng độ Fe₂O₃, hàm lượng rutile bắt đầu giảm và thành phần pha của các mẫu chứa từ 0,5 đến 2,0% Fe tương tự thành phần pha của TiO₂ Degussa P25 thương phẩm. Song song với sự thay đổi thành phần pha, kích thước hạt TiO₂ và diện tích bề mặt riêng của các mẫu cũng thay đổi. Trong nhóm các mẫu chứa hàm lượng Fe₂O₃ thấp (dưới 0,1%) tỉ lệ pha rutile lên đến 24,1 — 41,1%, còn giá trị đại lượng d thay đổi trong khoảng 28 — 30 nm và diện tích bề mặt riêng giảm dần từ 15,6 xuống ~ 9,6 m²/g khi hàm lượng Fe tăng từ 0,025 lên đến 0,10%. Tuy nhiên, khi hàm lượng Fe₂O₃ lên đến 0,50% hoặc cao hơn, tỉ lệ pha rutile trong các mẫu chỉ trong khoảng 18 — 20% thì kích thước các hạt TiO₂ giảm mạnh và hàm lượng Fe càng cao thì kích thước hạt càng nhỏ, diện tích bề mặt lại lớn lên. Mẫu 2,00Fe-TiO₂ có kích thước hạt nhỏ nhất, chỉ xấp xỉ 19,5 nm và diện tích bề mặt riêng cao nhất, đạt 42,9 m²/g. Điều này cho thấy Fe có ảnh hưởng đến sự hình thành tinh thể TiO₂.

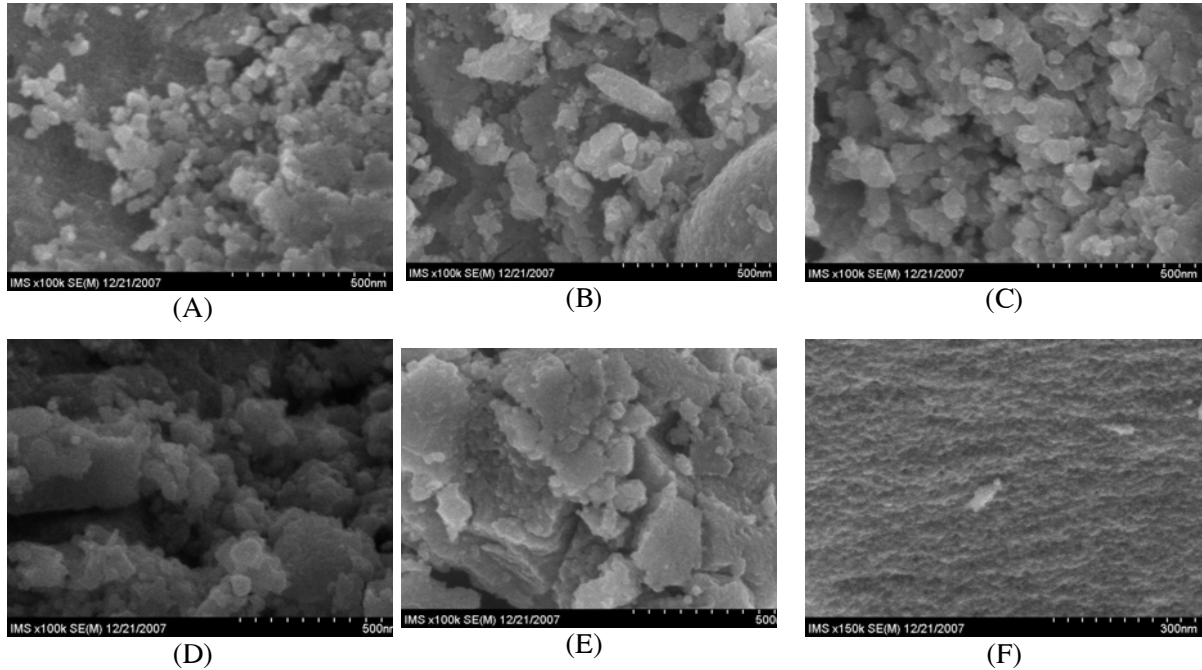
Ảnh FE-SEM (hình 2) cho thấy, mẫu 0,025Fe-TiO₂ có các hạt kết tinh khá đồng đều. Khi tăng hàm lượng Fe₂O₃ lên 0,05 %, bắt đầu xuất hiện những hạt TiO₂ kết khối lớn. Trong các mẫu với hàm lượng Fe₂O₃ từ 0,10 đến 1,00% vẫn tồn tại những hạt TiO₂ nhỏ lẫn với các khối TiO₂ lớn. Tuy nhiên, ảnh FE-SEM của mẫu 2,00Fe-TiO₂ lại hoàn toàn khác; các hạt TiO₂ mịn phân bố đều trên bề mặt và không còn tồn tại các khối TiO₂.

Phổ Raman của các mẫu biến tính (hình 3a) có các đỉnh ở các tần số 407, 522, 648 và 853 cm⁻¹, so với mẫu TiO₂ thuần (hình 3b), tương ứng với các đỉnh hấp thụ của TiO₂ dạng anatase là 144, 399, 519, 639 cm⁻¹ [13]; không thấy xuất hiện đỉnh đặc trưng của sắt. Sự hiện diện của sắt đã làm dịch chuyển các đỉnh hấp thụ của TiO₂ về phía có tần số lớn.

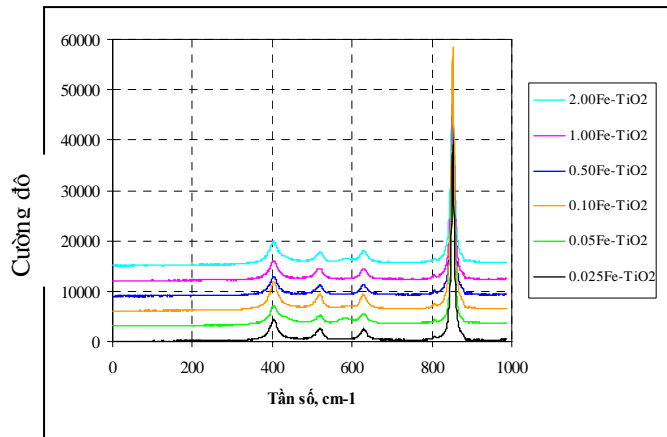
Hiện tượng này được các tác giả [14] giải thích là do kích thước hạt của các mẫu biến tính nhỏ đi. Đặc điểm nổi bật trên phổ Raman của các mẫu Fe-TiO₂ so với phổ của mẫu TiO₂ thuần là đỉnh đặc trưng cho dạng anatase trong các mẫu biến tính thay vì xuất hiện ở 144 cm⁻¹ lại xuất hiện ở 853 cm⁻¹, chứng tỏ có Fe³⁺ cài vào cấu trúc TiO₂. Khi hàm lượng Fe₂O₃ tăng từ

0,025 đến 2,00 % phổ Raman của các mẫu cũng đều có 4 đỉnh ở vị trí gần như thế, chỉ khác nhau về cường độ. Điều đó cho thấy, sự thay đổi hàm lượng sắt không ảnh hưởng đến cấu trúc và đặc

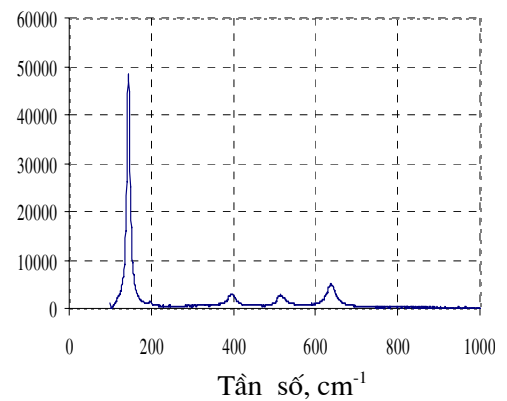
tính liên kết mà chỉ ảnh hưởng đến kích thước hạt. Phổ Raman của mẫu 1,00 Fe-TiO₂ có các đỉnh cao nhất và hẹp nhất, đồng thời đây cũng là mẫu có kích thước hạt lớn nhất.



Hình 2: Ảnh Fe-SEM của các mẫu Fe-TiO₂ biến tính với hàm lượng Fe₂O₃ (%k.l.) (A) - 0,025; (B) 0,050; (C) 0,100; (D) 0,500; (E) 1,00; (F) 2,000



Hình 3a: Phổ Raman của các mẫu TiO₂ biến tính bởi Fe với các hàm lượng khác nhau



Hình 3b: Phổ Raman của các mẫu TiO₂ thuần

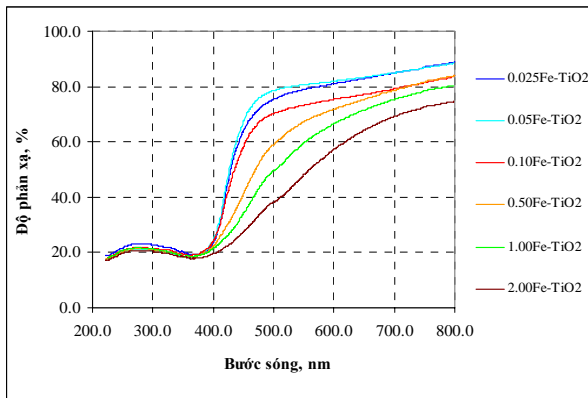
Mẫu TiO₂ không biến tính có năng lượng vùng cấm xấp xỉ của TiO₂ dạng anatase (xem bảng 1). Phổ UV-Vis của các mẫu được biến tính

Fe-TiO₂ (hình 4) cho thấy, khi hàm lượng Fe₂O₃ tăng từ 0,025 lên 2,00%, vùng hấp thụ ánh sáng chuyển dịch về phía ánh sáng đỏ và giá trị của

đại lượng năng lượng vùng cấm giảm dần. Tất cả các mẫu biến tính đều dịch chuyển bước sóng hấp thụ sang vùng ánh sáng > 420 nm. Theo kết quả phân tích phổ UV-Vis và bảng 1 có thể chia các mẫu biến tính thành làm hai nhóm chính: Nhóm thứ nhất gồm các mẫu với hàm lượng Fe₂O₃ thấp (0,025 - 0,10%), có năng lượng vùng cấm tương tự nhau, trong khoảng 2,92 - 2,93 eV và bước sóng hấp thụ ánh sáng 423 - 425 nm. Có thể thấy, ở nồng độ thấp hơn 0,10 %, sắt bắt đầu có ảnh hưởng đến tính chất quang của TiO₂, nhưng chưa rõ rệt. Đối với nhóm thứ hai, với hàm lượng Fe₂O₃ từ 0,50 đến 2,00%, bước sóng ánh sáng hấp thụ của các mẫu dịch chuyển mạnh về phía ánh sáng đỏ và sự dịch chuyển này càng mạnh khi hàm lượng sắt càng cao. Mẫu chứa 2,00% Fe₂O₃ có bước sóng hấp thụ trung bình lớn nhất (464 nm) và năng lượng vùng cấm nhỏ nhất

(2,67 eV). Kết quả này phù hợp với màu sắc quan sát được của các mẫu; khi tăng hàm lượng sắt oxit từ 0 đến 2%, màu của các mẫu chuyển dần từ trắng sang vàng nhạt và cuối cùng là vàng, ứng với mẫu 2,00Fe-TiO₂.

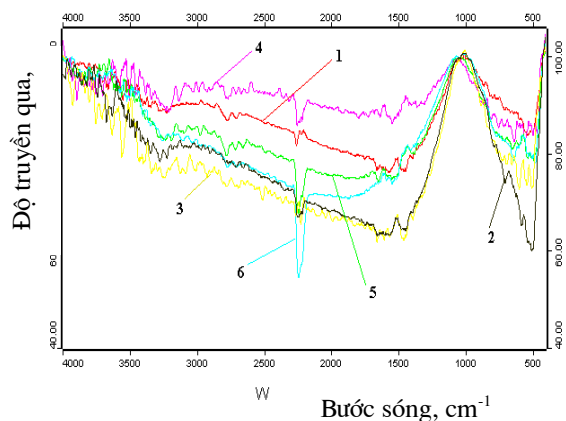
Như vậy, bằng cách cấy Fe vào TiO₂, ngoài việc làm giảm kích thước hạt, còn có thể làm chuyển dịch vùng hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến, là vùng bước sóng có mật độ lớn hơn trong phổ ánh sáng mặt trời, tạo điều kiện thuận lợi cho việc sử dụng TiO₂ trong thực tế. Đồng thời, cũng cần lưu ý rằng, tuy mẫu 2,00Fe-TiO₂ có thành phần anatase, rutile và diện tích bề mặt riêng tương tự như mẫu TiO₂ Degussa (P25), nhưng nó có kích thước hạt nhỏ hơn, hấp thụ được ánh sáng có bước sóng trong vùng khả kiến và giá trị đại lượng năng lượng vùng cấm thấp hơn nhiều.



Hình 4: Phổ UV-VIS của các mẫu TiO₂ được biến tính bởi Fe³⁺

Phân tích kết quả phổ IR (hình 5) cho thấy, trong các mẫu Fe-TiO₂ đều xuất hiện các đỉnh ứng với dao động của nhóm OH bề mặt ($\nu = 3225 \text{ cm}^{-1}$), của nước phân tử ($\nu = 1621 \text{ cm}^{-1}$) và dao động của các liên kết trong TiO₂ (dao động Ti—O ở $653 - 550 \text{ cm}^{-1}$ và Ti—O—Ti ở $495 - 436 \text{ cm}^{-1}$) như trong mẫu TiO₂ thuần. Đặc biệt, trong các mẫu TiO₂ biến tính có thêm đỉnh dao động ở $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$ với cường độ tăng dần theo hàm lượng sắt trong các mẫu như sau:

2,00Fe-TiO₂ > 1,00Fe-TiO₂ > 0,500Fe-TiO₂ > 0,100Fe-TiO₂ > 0,050Fe-TiO₂ > 0,025Fe-TiO₂.



Hình 5: Phổ IR của các mẫu TiO₂ biến tính bởi Fe³⁺ với hàm lượng (%k.l): (1) 0,025; (2) 0,050; (3) 0,100; 4) 0,500; 5) 1,00 và (6) 2,00

Có thể cho rằng, đây là đỉnh đặc trưng cho tần số dao động của Ti—O—Fe.

2. Hoạt tính quang oxy hóa *p*-xylen

Sản phẩm phản ứng chủ yếu là CO₂ và H₂O. Các sản phẩm phụ được phát hiện bằng phân tích sắc ký-khối phổ, gồm 2-metylbenzadehyt, 4-metylbenzadehyde, phthalic anhydrit với hàm lượng rất thấp (vết).

Hoạt độ quang oxy hóa sâu hơi *p*-xylen trong không khí ẩm được thể hiện trong bảng 2. Từ bảng 2 ta thấy, đa số các mẫu biến tính đều có

hoạt độ ban đầu cao hơn so với mẫu TiO₂ không biến tính. Có thể cho rằng, nguyên nhân của hiệu ứng này là do Fe³⁺ làm tăng số tâm hoạt động của các mẫu xúc tác. Bởi vì, sự hình thành liên kết Fe—O—Ti trong mạng tinh thể TiO₂ có khả năng tạo ra các khuyết tật trên bề mặt là các vị trí bẫy electron, làm hạn chế được sự tái kết hợp của electron quang sinh và lỗ trống quang sinh, cũng như tăng được khả năng tạo ra gốc tự do OH^{*}. Nguyên nhân khác có thể là do Fe³⁺ đã làm giảm năng lượng vùng cấm và giảm kích thước hạt. Độ chuyển hóa ban đầu của p-xylene trên các mẫu xúc tác dưới ánh sáng đèn BLED ($\lambda = 470$ nm) luôn thấp hơn so với khi chúng được chiếu đèn UV ($\lambda = 365$ nm). Đặc biệt, đối với mẫu TiO₂ thuần giá trị đại lượng X₀ trong trường hợp thứ hai thấp hơn trường hợp thứ nhất khoảng 3 lần. Điều này liên quan với việc, xúc tác TiO₂ hấp thụ chủ yếu ánh sáng có $\lambda = 365$

nm, còn các mẫu Fe-TiO₂ hấp thụ chủ yếu ánh sáng trong vùng bước sóng dài hơn ($\lambda = 424 — 464$ nm). Tuy có hoạt độ đầu cao hơn, nhưng các mẫu xúc tác chứa Fe có độ ổn định dưới ánh sáng tử ngoại kém hơn, cho nên, có hiệu suất chuyển hóa p-xylene kém hơn xúc tác TiO₂ thuần. Tuy nhiên, trong vùng ánh sáng khả kiến bức tranh hoàn toàn khác, tất cả các mẫu xúc tác đều có hoạt độ ổn định trong suốt 60 phút, cho nên, hiệu suất chuyển hóa p-xylene trên các mẫu xúc tác được cấy Fe đều cao hơn hẳn so với xúc tác TiO₂ thuần. Có thể cho rằng, đối với xúc tác Fe-TiO₂ dưới ánh sáng tử ngoại quá trình lắng đọng cacbon trên bề mặt xúc tác diễn ra mạnh hơn so với xúc tác TiO₂, nhưng dưới ánh sáng khả kiến thì quá trình này bị hạn chế và các xúc tác đều làm việc ổn định, khi đó hiệu suất chuyển hóa p-xylene chỉ phụ thuộc vào hoạt độ của xúc tác.

Bảng 2: Độ chuyển hóa ban đầu của p-xylene (X₀) và hiệu suất chuyển hóa trong 60 phút (H) trên các mẫu xúc tác có hàm lượng Fe₂O₃ khác nhau (nhiệt độ phản ứng 40°C; tốc độ thể tích dòng 6 l/h; nồng độ (C) các tác chất: C_{xylene} = 19 mg/l; C_{O₂} = 300 mg/l; C_{H₂O} = 11,5 mg/l)

Xúc tác	TiO ₂	0,025Fe-TiO ₂	0,050Fe-TiO ₂	0,100Fe-TiO ₂	0,500Fe-TiO ₂	1,00Fe-TiO ₂	2,00Fe-TiO ₂
3 đèn UV, $\lambda = 365$ nm (tổng công suất 24 W)							
X ₀ , %	41,7	93,3	40,6	65,5	100,0	42,4	55,0
H, g/g xúc tác	8,10	5,59	3,48	3,02	5,34	2,74	2,52
80 đèn BLED, $\lambda = 470$ nm (tổng công suất 19,2W)							
X ₀ , %	14,3	26,3	38,7	61,5	52,1	58,7	43,3
H, g/g xúc tác	1,88	3,62	3,72	5,88	4,29	4,09	5,64

Từ kết quả trên ta thấy, mặc dù đã chuyển được bước sóng ánh sáng hấp thụ sang vùng khả kiến, nhưng bước sóng dài nhất mới đạt tới 464 nm ở mẫu xúc tác chứa 2%Fe, ngắn hơn so với vùng ánh sáng chủ yếu của đèn BLED. Để có thể nâng cao hơn nữa khả năng oxy hóa p-xylene và phát huy ưu điểm về độ ổn định cao của các mẫu xúc tác biến tính làm việc trong vùng ánh sáng khả kiến, chúng tôi đã tiến hành phản ứng trên mẫu xúc tác 2,00Fe-TiO₂ trong điều kiện chiếu kết hợp cả đèn tử ngoại và đèn khả kiến,

đồng thời, để tăng sự ổn định của mẫu xúc tác trong vùng ánh sáng tử ngoại, thời gian lưu của p-xylene được giảm đi một nửa. Kết quả được trình bày trong bảng 3.

So sánh số liệu trong hai bảng 2 và 3 ta thấy, khi tăng gấp đôi tốc độ dòng, với đèn chiếu sáng UV (A), độ chuyển hóa ban đầu của xylene giảm do thời gian lưu giảm, nhưng chất xúc tác làm việc ổn định hơn, nên có hiệu suất chuyển hóa cao hơn. Hoạt độ của mẫu xúc tác 2,00Fe-TiO₂ khi chiếu kết hợp hai loại đèn (C) tại các thời

Bảng 3: Độ chuyển hóa của *p*-xylen ở các thời điểm khác nhau (X,%) và hiệu suất chuyển hóa trong 60 phút (H) trên mẫu xúc tác 2,00Fe-TiO₂ trong các điều kiện chiếu sáng khác nhau:

A) 3 đèn UV; B- 80 đèn BLED; C) 1 đèn UV và 80 đèn BLED
(T = 40°C; V= 12 l/h; C_{xylen}= 6,33 mg/l; C_{O₂}= 300 mg/l; C_{H₂O} = 7,83 mg/l)

Điều kiện phản ứng	Độ chuyển hoá <i>p</i> -xylen, X %				H, g/g xúc tác
	1	5	30	60	
Thời gian phản ứng, phút					
A	31,2	38,0	33,1	24,8	4,72
B	14,4	22,3	13,8	13,2	2,08
C	72,7	80,9	68,4	69,3	10,5

điểm khảo sát cao hơn khi chỉ dùng đèn UV (A) 2-3 lần hoặc đèn BLED (B) 4-5 lần. Đồng thời, độ ổn định của mẫu xúc tác cũng tăng. Điều này có thể giải thích là, việc kết hợp đèn UV và đèn BLED đã phát huy được cường độ mạnh của đèn UV và bước sóng phát xạ phù hợp của đèn BLED, bên cạnh đó, điều kiện phản ứng cũng hạn chế bớt phản ứng phụ (tạo carbon lắng đọng) làm tăng độ bền làm việc của chất xúc tác. Nhờ đó, hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen trong 60 phút trên xúc tác 2,00Fe-TiO₂ ở chế độ đèn kết hợp (UV+BLED) cao gấp 2,2 lần so với khi chỉ chiếu đèn tử ngoại và 5 lần khi chỉ chiếu đèn BLED. Kết quả này khẳng định ưu thế vượt trội của việc sử dụng đèn kết hợp (UV+BLED) đối với phản ứng quang oxy hóa *p*-xylen trong pha khí. Đồng thời, đây cũng là điều kiện tương tự như khi dùng ánh sáng mặt trời. Do đó, các kết quả nhận được có thể làm cơ sở khoa học cho việc tiếp tục nghiên cứu ứng dụng vào thực tiễn các hệ quang xúc tác TiO₂ biến tính.

IV - KẾT LUẬN

Cấy ion Fe³⁺ vào TiO₂ đã làm thay đổi thành phần và một số tính chất của titan oxit, như mở rộng vùng ánh sáng hấp thụ, giảm giá trị đại lượng năng lượng vùng cấm, thay đổi thành phần pha, kích thước hạt và diện tích bề mặt riêng. Với nồng độ sắt nhỏ, hàm lượng rutile tăng và kích thước hạt giảm. Các mẫu chứa 0,50 — 2,00%Fe có thành phần, kích thước hạt tương tự xúc tác TiO₂ Degussa P25, nhưng lại có tính chất quang hóa hoàn toàn khác; Fe³⁺ làm giảm giá trị đại lượng năng lượng vùng cấm của TiO₂, giúp các mẫu biến tính có thể hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến. Dưới bức xạ của đèn

BLED các mẫu xúc tác Fe-TiO₂ có hoạt tính phân hủy *p*-xylen cao gấp 2 — 3 lần so với TiO₂ không biến tính. Việc kết hợp sử dụng đèn UV và đèn khả kiến có khả năng nâng cao đáng kể hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen trên mẫu TiO₂ chứa 2% Fe₂O₃.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Su, B-Y. Hong, C-M Tseng. Catal. Today, 96, 119 - 126 (2004).
2. S. Carvinen, R-J. Lamminmaki. Solid state Sciences, 5, 1159 - 1166 (2003).
3. A. D. Paola, E. Garcia—Lopez, S. Ikeda, G. Marcia, B. Ohtanib, L. Palmisano. Catal. Today, 95, 87 - 93 (2002)
4. J.C-S. Wu and C.H. Chen. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1963, 509 - 515 (2004)
5. H. Slamet, W. Nasution, E. Purnama, S. Kosela, S. Gunlazuadi. Catal. Commun. 6, 313 - 322 (2005)
6. J. C. Colmenares, M. A. Aramendia, A. Marina, J. M. Marina, F. J. Urabano. Appl. Catal., A: General, 306, 120 - 127 (2006).
7. M. Anpo. Pure & Appl. Chem, 72, 1787-1792 (2000).
8. M. Romero, J. Blanco, B. Sanchez, A. Vidal, S. Malato, A. I. Cardona and E. Garcia. Solar Energy, 66, 169 - 182 (1999).
9. A. Di Paola, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani and L. Palmisano. International Journal of Photoenergy, 3 (4), 171 - 176 (2001).
10. M. Anpo, M. Takeuchi. J. Catal., 216 (1-2), 505 - 516 (2003).

11. X. Z. Li, H. Lin, L. F. Cheng, H. J. Tong. J. Environ. Sci. Technol., 37 (17), 3989 - 3994 (2003).
12. Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 157, 47 - 53 (2003).
13. T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki. J. Raman Spectroscopy, 7 (6), 321 - 324 (1978).
14. V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky, R. A. Caruso, D. G. Shchukin, B. C. Muddle. Phys. Rev., B 71, 184302 (2005).

Tác giả liên hệ: **Lưu Cẩm Lộc**

Viện Công nghệ Hóa học, số 1 Mạc Đĩnh Chi, Quận 1, Tp. Hồ Chí Minh