

## NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA COBALTETRASULFOPHTHALOCYANIN TRÊN CHẤT MANG TiO<sub>2</sub>

Đến Tòa soạn 17-7-2008

LÊ THANH MINH<sup>1</sup>, PHAN THANH THẢO<sup>1</sup>, PHAN MINH TÂN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Công nghệ Hóa học

<sup>2</sup>Sở Khoa học và Công nghệ Tp. HCM

### ABSTRACT

*Cobalt-tetrasulfophthalocyanine supported on TiO<sub>2</sub> carrier has been synthesized. Investigate of oxidising sulfide by using the supported catalyst was carried out as well. The result shows that the activity of the catalyst is highest under visible light irradiation and is carried out at the pH of 10.*

### I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Metallophthalocyanine (MPc) là những phức cơ kim được sử dụng làm xúc tác cho một số phản ứng oxi hóa khử trong xử lý môi trường như: mercaptans, sulfide, hydroxyamine, phenol... Bên cạnh đó các hợp chất bán dẫn như TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS... có khả năng xúc tác cho phản ứng phân hủy những hợp chất hữu cơ độc hại khi được chiếu sáng bằng tia UV ở bước sóng thích hợp. Tuy nhiên, hiệu quả và khả năng ứng dụng trong thực tiễn của các hệ xúc tác này không cao bởi vì phổ hấp thụ của chúng có bước sóng khoảng 380 - 386 nm, nằm trong vùng UV chỉ chiếm khoảng 4% năng lượng ánh sáng mặt trời. Một hướng nghiên cứu đang được chú ý và hứa hẹn ứng dụng thực tiễn là điều chế hệ xúc tác có hoạt tính cao trong vùng phổ rộng bằng cách gắn kết các chất nhạy quang trên cơ sở Phthalocyanine trong vùng ánh sáng khả kiến và những chất bán dẫn có tính chất xúc tác quang oxi hóa trong vùng tử ngoại như TiO<sub>2</sub>.

Tiếp theo hướng nghiên cứu về tính chất xúc tác của MPc [1], trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu điều chế hệ xúc tác dị thể cobalt (II)-tetrasulfophthalocyanin

(CoTSPc) gắn trên chất mang TiO<sub>2</sub> trong phản ứng oxi hóa hợp chất sunfit.

### II - NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

CoTSPc được điều chế tại Viện Công nghệ Hóa học theo tài liệu [1, 3].

Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> (tinh khiết-Trung Quốc), Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> P25 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, axetyl axeton, N,N-dimetyl-p-phenilendiamin.2HCl (Merck).

Phổ phản xạ UV-vis được đo trên máy UV-vis Spectrometer V530 (Shimadzu).

Phổ XRD được đo trên máy D8-Advance (Bruker).

Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được đo trên máy Gieon 1400.

Nồng độ S<sup>2-</sup> hoà tan được đo bằng phương pháp so màu trên máy DR/2000 (Harch-USA). Phương pháp này dựa trên phản ứng của S<sup>2-</sup> và N,N-dimetyl-1,4-phenilenediamin với sự hiện diện của Fe<sup>3+</sup> tạo thành metylen blue. Sau đó đo mật độ quang của dung dịch tại bước sóng  $\lambda = 750$  nm, từ đường chuẩn suy ra nồng độ S<sup>2-</sup> còn lại [3].

Tải lượng CoTSPc gắn trên chất mang TiO<sub>2</sub> được xác định thông qua đo hàm lượng kim loại Cobalt tự do bằng phương pháp cực phổ trên máy VA797 (Metrohm) sau khi đã phá mẫu bởi hỗn hợp H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và tia UV trên máy 705-UV Digester (Metrohm).

### III - THỰC NGHIỆM

#### 1. Điều chế CoTSPc gắn trên chất mang TiO<sub>2</sub> (CoTSPc-TiO<sub>2</sub>)

CoTSPc-TiO<sub>2</sub> được điều chế bằng phương pháp solgel sử dụng Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> như nguồn cung cấp TiO<sub>2</sub>. Hỗn hợp gồm Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, etanol, axetyl axeton được khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 30 phút tạo thành dung dịch đồng nhất. Sau đó hỗn hợp gồm etanol, nước cất và CoTsPc được nhỏ giọt từ từ vào dung dịch trên. Hỗn hợp tiếp tục được khuấy ở nhiệt độ 40°C. Dung dịch sau cùng được siêu âm trong 60 phút tạo thành sol đồng nhất và được gel hoá bằng cách cho bay hơi tự nhiên. Chất rắn tạo thành được rửa nhiều lần với nước cất và etanol, sấy chân không ở 100°C thu được chất bột màu xanh. Với phương pháp điều chế ở trên, chúng tôi thu được CoTSPc-TiO<sub>2</sub> có màu xanh thẫm với tải lượng 25 mg CoTSPc/1g CoTSPc-TiO<sub>2</sub>.

Để kiểm tra độ bền CoTSPc-TiO<sub>2</sub> trong dung dịch kiềm, CoTSPc-TiO<sub>2</sub> được khuấy trong nước ở pH12 trong 24 giờ, lọc thu hồi sản phẩm. Kết quả cho thấy sản phẩm vẫn không bị mất màu xanh đặc trưng và dung dịch thu được trong suốt, không màu (kiểm tra trên phổ UV-vis). Điều này chứng tỏ liên kết giữa CoTSPc và TiO<sub>2</sub> bền trong môi trường kiềm.

#### 2. Phản ứng oxi hoá sulfit bằng oxi không khí được xúc tác bởi CoTSPc-TiO<sub>2</sub> khi có và không có chiếu sáng

Các thí nghiệm được tiến hành trong cùng điều kiện sục oxi không khí, khuấy bằng máy khuấy từ và nhiệt độ dung dịch phản ứng được giữ không đổi ở 32°C bằng hệ thống trao đổi nhiệt có gắn bơm nước tuần hoàn. Bình phản ứng chứa 500 ml dung dịch Na<sub>2</sub>S 100 ppm (tương đương 35,5 mg hay 1,090 mmol sulfit),

0,8 g xúc tác (tương đương 20 mg CoTSPc). Phản ứng được khảo sát ở các pH khác nhau và giữ không đổi trong suốt quá trình phản ứng. Thời gian phản ứng được theo dõi thông qua việc xác định hàm lượng sulfit còn lại. Nguồn ánh sáng sử dụng từ đèn Halogen 150 W, được lọc qua dung dịch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,006 M/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 N để đảm bảo ánh sáng sau khi qua dung dịch có bước sóng  $\lambda > 450$  nm. Phản ứng đối chứng được thực hiện khi thay CoTSPc-TiO<sub>2</sub> bằng TiO<sub>2</sub> P25. Để khảo sát sự bay hơi của sulfit, phản ứng được thực hiện trong trường hợp không sử dụng xúc tác.

### IV - KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

#### 1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của CoTSPc-TiO<sub>2</sub>

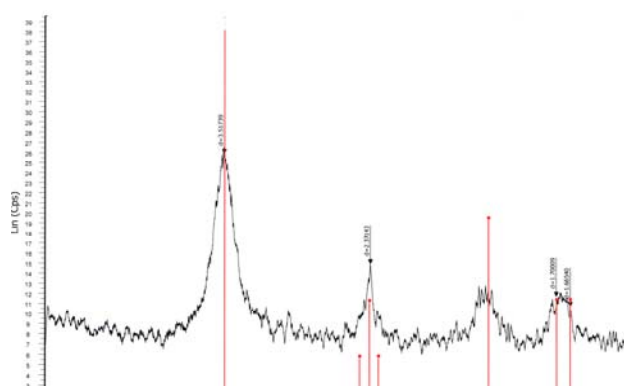
Phổ XRD của CoTSPc-TiO<sub>2</sub> (hình 1) thu được có thành phần pha chủ yếu là anatase thể hiện ở pic đặc trưng ứng với  $2\theta = 25,4$ , tỷ lệ cấu trúc pha anatase chiếm trên 90%. Kích thước hạt trung bình tính theo công thức Scherrer [6] là 8 nm.

#### 2. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

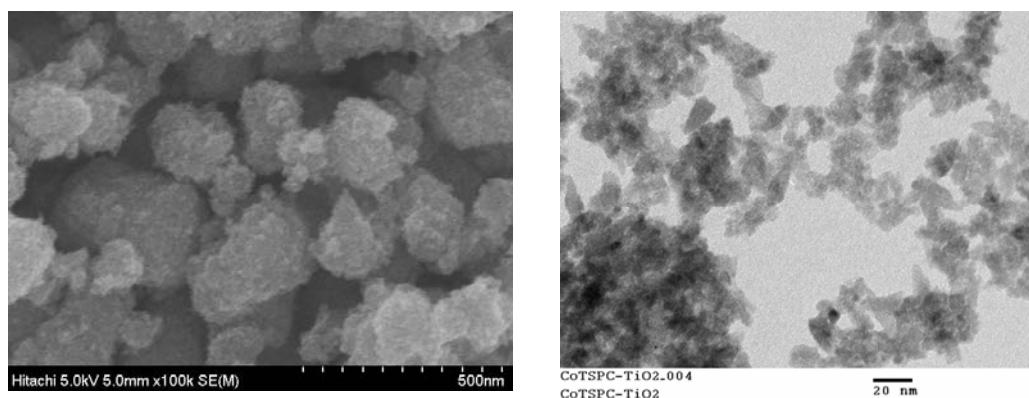
Kích thước và hình thái của CoTSPc-TiO<sub>2</sub> được thể hiện qua ảnh SEM và TEM (hình 2). Kết quả cho thấy sản phẩm bao gồm những hạt kích thước nano tương đối đều nhau. Các hạt này có khả năng phân tán tốt góp phần gia tăng hiệu quả cho quá trình xúc tác quang oxi hóa.

#### 3. Phổ phản xạ UV-Vis (UV-Vis RD)

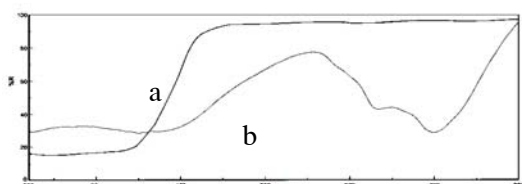
Theo kết quả đo phổ phản xạ UV-Vis, CoTSPc-TiO<sub>2</sub> có độ phản xạ ánh sáng thấp hơn rất nhiều ở vùng ánh sáng có bước sóng 600 - 700 nm so với TiO<sub>2</sub> (hình 3). Như vậy, CoTSPc-TiO<sub>2</sub> có khả năng hấp thụ ánh sáng tốt ở vùng khả kiến, đặc biệt là vùng 600 - 700 nm tương ứng với phổ hấp thụ Q band ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) của CoTSPc. Có thể kết luận rằng phổ hấp thụ của tổ hợp CoTSPc-TiO<sub>2</sub> được mở rộng từ vùng ánh sáng UV sang vùng ánh sáng khả kiến.



Hình 1: Phổ XRD của CoTSPc-TiO<sub>2</sub>



Hình 2: Ảnh SEM (trái) và TEM (phải) của CoTSPc-TiO<sub>2</sub>



Hình 3: Phổ UV-vis RD của  
a) TiO<sub>2</sub> b) CoTSPc-TiO<sub>2</sub>

#### 4. Phản ứng oxi hoá sulfit xúc tác bởi CoTSPc-TiO<sub>2</sub> có chiếu sáng theo pH thay đổi

Kết quả khảo sát hiệu suất phân hủy sulfit ở các pH khác nhau (bảng 1) với xúc tác CoTSPc-TiO<sub>2</sub> cho thấy khả năng oxy hóa sulfide của xúc tác đạt hiệu quả cao nhất ở pH = 10, khi tăng hoặc giảm pH thì hiệu suất giảm. Nguyên nhân là do ở pH thấp hơn, sulfit tồn tại dưới dạng ion

hydrosulfide HS<sup>-</sup> ( $pK_a^1 = 6,98$ ) sẽ phản ứng với oxy kém hơn so với dạng sulfit S<sup>2-</sup> ( $pK_a^2 = 12,91$ ) tồn tại chủ yếu ở pH cao. Đây là do trong cơ chế chuyển điện tử, S<sup>2-</sup> chuyển điện tử sang oxy dễ dàng hơn HS<sup>-</sup>. Tuy nhiên ở pH cao hơn có thể có sự cạnh tranh giữa ligand OH<sup>-</sup> và S<sup>2-</sup> với nguyên tử kim loại Co<sup>2+</sup> trung tâm nên tốc độ phản ứng giảm đi [2].

#### 5. Phản ứng oxi hoá sulfit xúc tác bởi CoTSPc-TiO<sub>2</sub> có chiếu sáng và không chiếu sáng

Khi khảo sát phản ứng ở pH = 10, sau thời gian 210 phút phản ứng, kết quả thu được hàm lượng sulfide bị oxy hoá trong trường hợp có chiếu sáng và không chiếu sáng tương ứng là 85,7% và 76,5% (hình 4). Trong khi đó đối với xúc tác TiO<sub>2</sub> P25 sự oxy hoá sulfit gần như

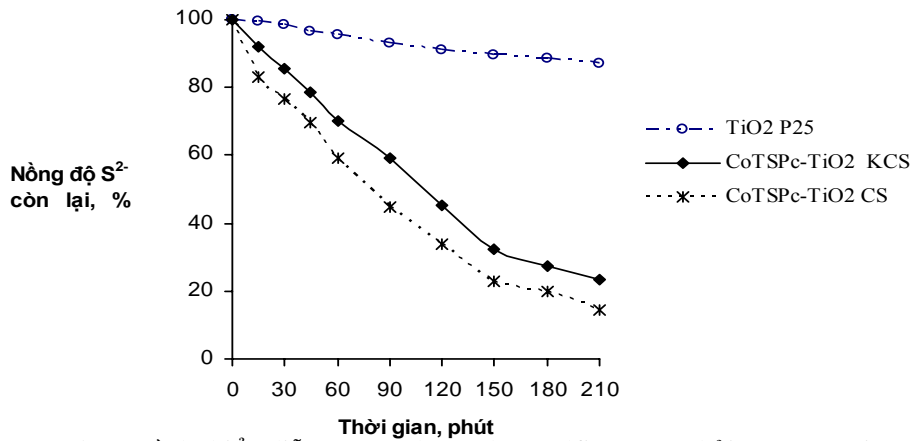
không xảy ra. Sự chênh lệch giữa lượng sulfit bị oxy hoá trong điều kiện có chiếu sáng và không chiếu

sáng cho thấy có thể do có sự dịch chuyển điện tử giữa băng dẫn của CoTSPc vào băng dẫn của TiO<sub>2</sub> khi bị kích thích bởi ánh sáng khả kiến ( $\lambda > 450 \text{ nm}$ ) [4], khi đó lượng O<sub>2</sub><sup>\*</sup> tăng lên làm tăng hiệu quả xúc tác oxy hóa của hệ (khoảng 9%) so với trường hợp không chiếu sáng.

Bảng 1: Quá trình oxy hoá sulfit theo thời gian ở các pH khác nhau

t, phút	0	30	60	90	120	150	180	210
pH	Hàm lượng sulfit còn lại, % (*)							
9	100	94,05	78,50	72,60	64,34	54,22	51,89	50,65
10	100	91,60	77,52	69,01	60,35	51,40	49,23	48,50
11	100	94,08	80,55	73,36	62,73	54,96	51,78	51,12
12	100	95,34	80,50	73,48	61,67	53,89	51,80	50,96

\*Hàm lượng sulfit đã trừ đi sự bay hơi của H<sub>2</sub>S trong trường hợp có chiếu sáng.



Hình 4: Đồ thị biểu diễn quá trình oxy hoá sulfit xúc tác bởi CoTSPc-TiO<sub>2</sub>

#### IV - KẾT LUẬN

CoTSPc đã được cố định trên chất mang TiO<sub>2</sub> với tải lượng 25 mg CoTSPc/1g CoTSPc-TiO<sub>2</sub>.

Hệ xúc tác dị thể CoTSPc-TiO<sub>2</sub> xúc tác tốt cho phản ứng oxy hóa hợp chất sulfit và đạt hiệu quả cao nhất ở môi trường có pH 10.

Kết quả thực nghiệm cho thấy xúc tác CoTSPc-TiO<sub>2</sub> có hoạt tính cao hơn khi được chiếu sáng.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Thanh Thảo, Phạm Cao Thanh Tùng,

Trần Thị Ngọc Anh. Tạp chí Hoá học, T.42 (3), tr 289 - 292 (2004).

2. Lâm Văn Xự. Luận văn tốt nghiệp, Đại học Bách khoa Tp. HCM (2004).

3. James H, Weber and Daryle H. Busch. Inorganic Chemistry. Vol.4(4) (1965).

4. Wang Zhiyu, Chen Haifeng, Tang Peisong et al, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 298, 207 - 211 (2006).

5. Bernard Munier. Chem. Rev. 92, 1411 - 1456 (1992).

6. Andrew P. Hong, Ting- Chien Chen. Environ. Sci. Technol. 27, 2404 - 2411 (1993).