

# TỔNG HỢP VẬT LIỆU HỖN HỢP $\text{TiO}_2$ - CAO LẠNH VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC TRONG PHẢN ỨNG PHÂN HỦY NORFLOXACIN CỦA CHÚNG

SYNTHETIC OF  $\text{TiO}_2$ /KAOLINITE COMPOSIT AND THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN REACTIVITY OF DISTRIBUTION NORFLOXACIN

Vũ Thị Thu Huyền<sup>1</sup>, Trần Quang Hải<sup>1</sup>,  
Nguyễn Văn Mạnh<sup>1,2,\*</sup>

## TÓM TẮT

Vật liệu hỗn hợp  $\text{TiO}_2$ /Kaolinite ( $\text{TiO}_2$ /Kao) đã được tổng hợp thành công theo một phương pháp đơn giản ở nhiệt độ thấp. Các vật liệu tổng hợp  $\text{TiO}_2$ /Kao được đặc trưng bởi tán sắc năng lượng tia X (EDX), phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM). Quá trình thử hoạt tính quang xúc tác cho thấy vật liệu có thể loại bỏ Norfloxacin trong nước.

**Từ khóa:** Vật liệu hỗn hợp,  $\text{TiO}_2$ /Kaolinite; xúc tác quang

## ABSTRACT

$\text{TiO}_2$ /kaolinite composite ( $\text{TiO}_2$ /Kao) have been successfully synthesized with a simple method at low temperature. The  $\text{TiO}_2$ /Kao composite are characterized by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction method (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM). The photocatalytic activity test showed that the material could remove Norfloxacin in water.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ /kaolinite; photocatalytic activity

<sup>1</sup>Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>2</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

\*Email: nguyenvanmanh@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 25/01/2019

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 26/4/2019

Ngày chấp nhận đăng: 23/12/2020

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, trong lĩnh vực xử lý môi trường, việc dùng các vật liệu có hoạt tính xúc tác quang hóa để phân hủy các hợp chất hữu cơ trong nước đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Các hợp chất có hoạt tính quang xúc tác đã được nghiên cứu có thể kể đến gồm:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ... Trong đó,  $\text{TiO}_2$  được nghiên cứu và sử dụng nhiều nhất vì nó có năng lượng vùng cấm trung bình, không độc, diện tích bề mặt riêng cao, giá thành rẻ, có khả năng tái chế, hoạt tính quang hóa cao, bền hóa học và quang hóa. Tuy nhiên, phần bức xạ tử ngoại trong quang phổ mặt trời đến bề mặt trái đất chỉ chiếm khoảng 4% nên việc sử dụng nguồn bức xạ này vào mục đích xử lý môi

trường với xúc tác quang  $\text{TiO}_2$  bị hạn chế. Để mở rộng khả năng sử dụng năng lượng bức xạ mặt trời vào phản ứng quang xúc tác, cần giảm năng lượng vùng cấm của  $\text{TiO}_2$  hay dịch chuyển độ rộng vùng cấm của  $\text{TiO}_2$  từ vùng tử ngoại tới vùng khả kiến. Để làm được điều này các nhà nghiên cứu đã tiến hành biến tính vật liệu  $\text{TiO}_2$  bằng nhiều phương pháp khác nhau như đưa thêm các kim loại, oxit kim loại của các nguyên tố khác nhau như: Zn, Fe, Cr, Y, Ag, Ni,... hoặc các phi kim như: N, C hay CNT (Carbon NanoTube), S, F, Cl [1, 2] hoặc các nguyên tố đất hiếm như Eu [3] hoặc hỗn hợp các nguyên tố đất hiếm hoặc các hợp chất như CoTSPc (Cobalttetrasulphophthalocyanine) KF,  $\text{SiO}_2$ , vào mạng tinh thể  $\text{TiO}_2$ . Hầu hết những sản phẩm được biến tính có hoạt tính xúc tác cao hơn so với  $\text{TiO}_2$  ban đầu trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Trong một vài nghiên cứu gần đây, kaolinite (công thức hóa học:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , là thành phần khoáng vật chủ yếu của các loại đất sét) đã được sử dụng trong việc chế tạo các vật liệu hỗn hợp với  $\text{TiO}_2$  có hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy và đã có các kết quả tốt. Đáng chú ý là các nghiên cứu của Yalei Zhang và các cộng sự [4] đã nghiên cứu tính chất và thành phần hỗn hợp pha của vật liệu hỗn hợp  $\text{TiO}_2$ /kao lạnh và đã thử hoạt tính của nó bằng cách cho phân hủy (30-50mg/l) ARG (Acid Red G) và (10mg/l) 4-Nitrophenol, kết quả hiệu suất phân hủy ARG và 4-Nitro phenol khi sử dụng nguồn đèn UV công suất 20W (bước sóng 253,7nm) đều đạt cao, sau 240 phút quang xúc tác phân hủy được 90% 4-Nitro phenol. ChunquanLi và các cộng sự [5] đã sử dụng axit acetic để hoạt hóa  $\text{TiO}_2$  khi tiến hành tổng hợp hỗn hợp  $\text{TiO}_2$ /Cao lạnh để nâng cao hoạt tính xúc tác của nó.

Norfloxacin, (công thức  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$ ) là một loại kháng sinh thuộc nhóm fluoroquinolone, được sử dụng khá phổ biến ở Việt Nam để điều trị một loạt các bệnh nhiễm trùng do vi khuẩn. Khi bị thải ra môi trường nước, Norfloxacin nói riêng và các loại kháng sinh nói chung có khả năng tích lũy trong cơ thể những loài động vật thủy sinh, gây ra sự biến đổi, chuyển hóa hoặc rối loạn, ức chế sinh lý hóa từ bên

trong sinh vật, từ đó làm ảnh hưởng rất lớn đối với hệ sinh thái và dẫn tới suy thoái môi trường.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu hỗn hợp TiO<sub>2</sub> - Cao lanh và đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu chế tạo qua quá trình phân hủy chất hữu cơ Norfloxacin trong dung dịch nước.

**2. PHƯƠNG PHÁP VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU**

**2.1. Hóa chất**

Các hóa chất TiCl<sub>4</sub> 99% loại P; Norfloxacin C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>; HCl 37,5%; đều xuất xứ từ Trung Quốc; Cao lanh (Phú Thọ, Việt Nam); nước cất hai lần.

**2.2. Chế tạo vật liệu hỗn hợp TiO<sub>2</sub>/Kaolinite**

Hỗn hợp TiO<sub>2</sub> - Cao lanh được tổng hợp theo phương pháp [4] với một số sửa đổi: Đầu tiên TiO<sub>2</sub> được tạo ra bằng phương pháp thủy phân dung dịch TiCl<sub>4</sub> 3M trong dung dịch Cao lanh 1% (Cao lanh được hòa bằng dung dịch HCl 0,5% tạo thành dung dịch huyền phù Cao lanh). Nhỏ từ từ dung dịch TiCl<sub>4</sub> 3M vào dung dịch cao lanh đến khi đạt tỉ lệ thích hợp, khuấy mạnh ở nhiệt độ 90°C trong vòng 1 giờ, sau đó để lắng trong vòng 10 giờ. Hỗn hợp thu được ly tâm và rửa sạch bằng nước cất cho đến khi pH đạt 2,0 - 2,5. Bột ẩm sau khi rửa sạch được sấy khô ở 100°C rồi đem nung ở 400°C trong 2 giờ ta được hỗn hợp TiO<sub>2</sub> - Cao lanh.

Các mẫu có tỉ lệ nồng độ Ti trong dung dịch cao lanh 1% lần lượt là từ 0 - 20 - 30 - 40 - 50mmol/l thu được bằng cách trên được ký hiệu là các mẫu VL1- mẫu VL5 (bảng 1).

Bảng 1. Các mẫu vật liệu chế tạo.

Nồng độ	0mmol/l	20mmol/l	30mmol/l	40mmol/l	50mmol/l
Mẫu	Mẫu VL1	Mẫu VL2	Mẫu VL3	Mẫu VL4	Mẫu VL5

Hoạt tính xúc tác quang của các mẫu vật liệu được đánh giá qua khả năng phân hủy kháng sinh Nofloxacin.

**2.3. Xác định cấu trúc và hoạt tính xúc tác của vật liệu hỗn hợp TiO<sub>2</sub>/Cao lanh**

Phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp tán xạ tia X (EDX) và xác định cấu trúc hình thái học bề mặt vật liệu được quan sát bằng chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electronic Microscopy) Model Joel 6510LV, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), thiết bị Siemens D-500, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam dùng để xác định đặc trưng cấu trúc tinh thể. Các mẫu xúc tác (mẫu VL1, mẫu VL2, mẫu VL3, mẫu VL4, mẫu VL5) dạng bột đã chế tạo, được đem đánh giá hoạt tính quang xúc tác trong phản ứng phân hủy kháng sinh Norfloxacin dưới bức xạ tử ngoại và bức xạ nhìn thấy. Lượng xúc tác sử dụng là 2g/l, nồng độ dung dịch Norfloxacin là 10mg/l. Hệ thí nghiệm được đặt trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ và nhả hấp phụ của Norfloxacin trên bề mặt xúc tác trong điều kiện không có bức xạ ánh sáng. Sau đó hệ phản ứng được bức xạ bằng đèn UVA (λ = 365nm, 8W, Philip - Poland). Mẫu được lấy

định kỳ theo thời gian, ly tâm và đo phổ UV - Vis để xác định nồng độ dung dịch còn lại sau thời gian bức xạ.

K là hằng số tốc độ, được xác định bằng công thức theo định luật Langmuir - Hinshelwood:  $K = -\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$

H là hiệu suất phản ứng, được xác định bằng công thức:

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

Với: C<sub>t</sub> là nồng độ Norfloxacin tại thời gian xử lí t (mg/l)

C<sub>0</sub> là nồng độ Norfloxacin ban đầu trước khi xử lí (mg/l)

Nồng độ Norfloxacin được xác định thông qua cường độ phổ hấp thụ UV-Vis thông qua việc xây dựng đường chuẩn, quá trình được tiến hành như sau:

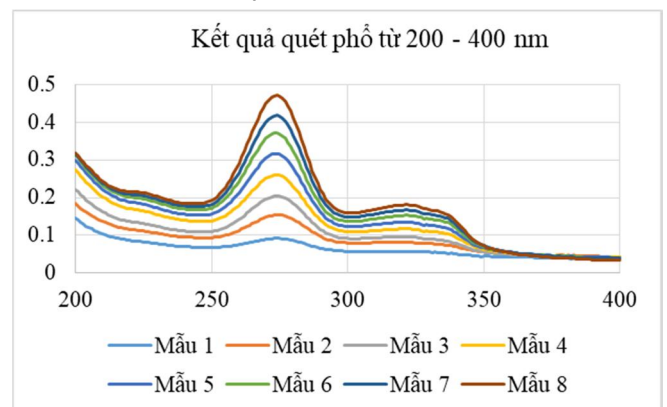
Do kháng sinh có liên kết π liên hợp nên norfloxacin dễ dàng chuyển lên mức năng lượng cao hơn và mức năng lượng đó nằm trong vùng UV. Với đặc điểm đó để đo kháng sinh norfloxacin sử dụng cuvet thạch anh và dải bước sóng được quét từ 200 - 400nm.

Cân chính xác 0,2g Norfloxacin cho vào bình định mức 1 lít và định mức bằng nước cất, khuấy đều liên tục trong 24h, được dung dịch Norfloxacin 20mg/l. Bảo quản lạnh dưới 5°C, dung dịch bền trong 1 tuần. Từ dung dịch Norfloxacin gốc 20 mg/l, chuẩn bị một dãy các dung dịch chuẩn có nồng độ 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 - 4,0mg/l để khảo sát bước sóng phát hiện chất và lập đường chuẩn.

Bảng 2. Các mẫu dung dịch chuẩn

KHM	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5	Mẫu 6	Mẫu 7	Mẫu 8
Nồng độ, mg/l	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
V <sub>Norfloxacin</sub> , ml	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20
Định mức 100ml								

Tiến hành quét phổ dãy dung dịch chuẩn bằng máy quang phổ UVLambar 35 trong dải bước sóng từ 200 đến 400nm, thu được kết quả như hình 1.

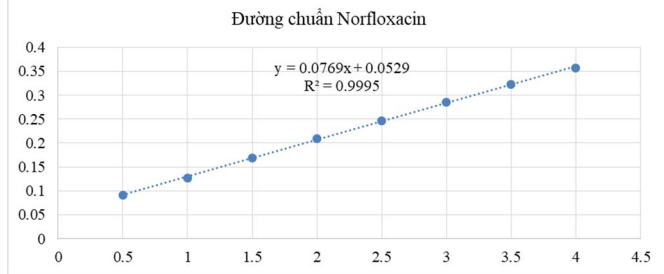


Hình 1. Biểu đồ quét phổ của Norfloxacin từ 200 - 400nm

Từ hình 1 trên ta nhận thấy rằng phổ của kháng sinh Norfloxacin có đỉnh peak hấp thụ cực đại là tại bước sóng 274nm. Như vậy, chọn 274nm là bước sóng để lập đường chuẩn của Norfloxacin thu được kết quả như bảng 3.

Bảng 3. Kết quả đo UV-Vis các mẫu dung dịch Norfloxacin tại bước sóng 274nm

KHM	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5	Mẫu 6	Mẫu 7	Mẫu 8
Nồng độ, mg/l	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Abs	0,0905	0,1273	0,1685	0,2094	0,2471	0,2855	0,3222	0,3572



Hình 2. Biểu đồ đường chuẩn của Norfloxacin

Như vậy, có thể nhận thấy trong khoảng đã khảo sát từ 0,5 – 4,0ppm, phép đo trên máy trắc quang với hệ số tương quan  $R^2=0,9995$  (hình 2).

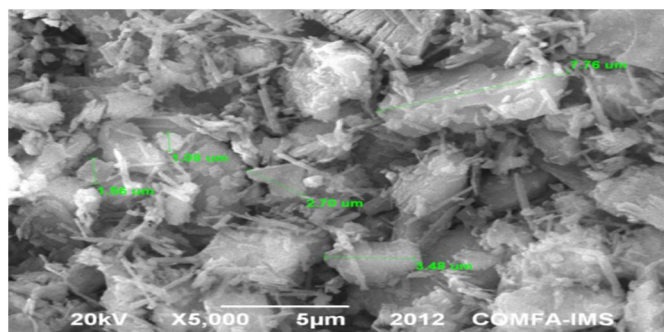
Phương trình hồi quy của đường chuẩn trên là:

$$y = 0,0769x + 0,0529$$

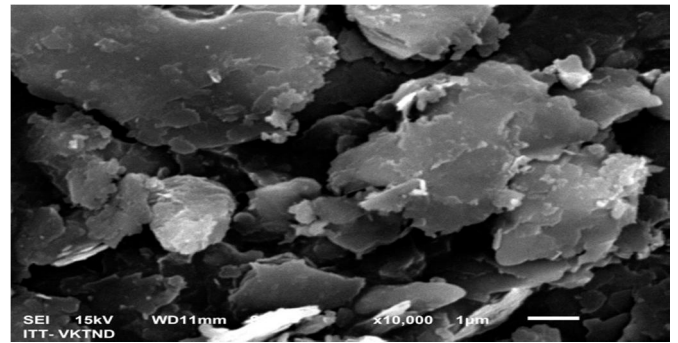
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Hình thái cấu trúc và thành phần của vật liệu

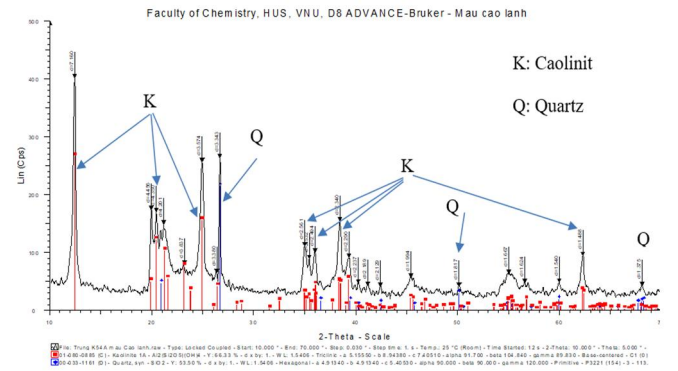
Hình 3, (A, B) chỉ ra ảnh SEM của mẫu Cao lanh và mẫu  $TiO_2$ /Cao lanh, cho thấy mẫu Cao lanh ban đầu sau khi được sấy khô, nghiền đến kích thước lọt sàng đường kính lỗ 0,041mm có hình dạng cấu trúc hỗn tạp [6], còn mẫu hỗn hợp  $TiO_2$ /Cao lanh sau nung ở 400°C trong 2h cho cấu trúc dạng lớp vảy xốp mỏng. Kết quả phân tích XRD của mẫu Cao lanh phủ thạ ban đầu và mẫu  $TiO_2$ /Cao lanh sau nung ở 400°C trong 2h được chỉ ra ở hình 3 (B, D). Kết quả nhận được cho thấy trong mẫu cao lanh trước khi nung chứa hai pha tinh thể chính là Kaolinite và Quartz. Mẫu  $TiO_2$ /Cao lanh sau khi nung ở 400°C trong 2h quan sát thấy trong hình 3D ta vẫn thấy sự tồn tại của các pha tinh thể chính là Kaolinite và Quartz của Cao lanh. Bên cạnh đó mẫu sau nung cũng chỉ ra pha anatase  $TiO_2$  (101) ở vị trí góc  $2\theta = 25,39^\circ$  (JCPDS No. 21-1272) và rutile  $TiO_2$  (110) ở vị trí góc  $2\theta = 27,5^\circ$  (JCPDS No. 04-0551). Một số pick khác xuất hiện ở  $2\theta = 30,8^\circ, 36,2^\circ$  quan sát được chỉ ra pha tinh thể brookite  $TiO_2$  (211) và brookite  $TiO_2$  (102) (JCPDS No. 65-2448).



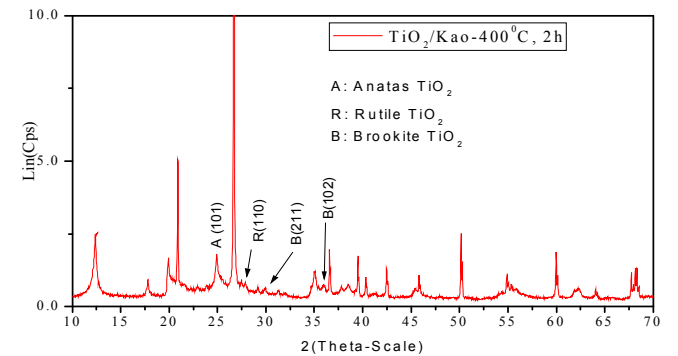
A)



B)

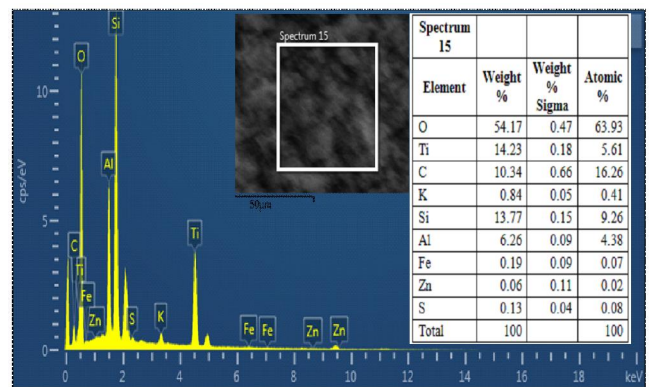


C)



D)

Hình 3. Ảnh SEM và XRD mẫu Cao lanh ban đầu (A, C) [6] và mẫu  $TiO_2$ /Cao lanh (mẫu VL3) sau khi nung ở 400°C trong 2 giờ (B, D)



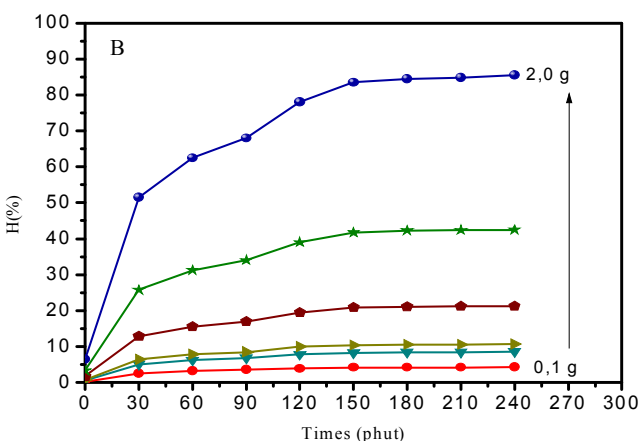
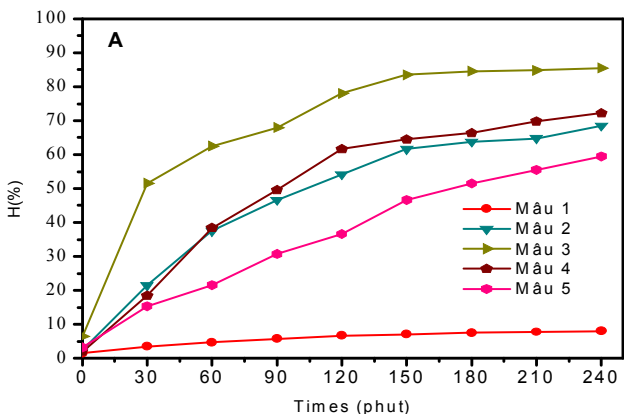
Hình 4. Ảnh EDX mẫu  $TiO_2$ /Cao lanh (mẫu 3) sau khi nung ở 400°C trong 2 giờ. Kết quả phân tích EDX (hình 4) cho thấy trong mẫu  $TiO_2$ /Cao lanh chứa các thành phần nguyên tố kim loại Fe,

Bảng 4. Nồng độ và hiệu suất phân hủy Norfloxacin bởi xúc tác đo được sau 240 phút chiếu sáng

Thời gian (phút)	Mẫu														
	Mẫu VL1			Mẫu VL2			Mẫu VL3			Mẫu VL4			Mẫu VL5		
	C <sub>t</sub> (mg/l)	-ln(C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub> )	H(%)	C <sub>t</sub> (mg/l)	-ln(C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub> )	H(%)	C <sub>t</sub> (mg/l)	-ln(C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub> )	H(%)	C <sub>t</sub> (mg/l)	-ln(C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub> )	H(%)	C <sub>t</sub> (mg/l)	-ln(C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub> )	H(%)
0	9,85	0,015	1,5	9,75	0	2,5	9,35	0	6,5	9,8	0	2	9,68	0	3,2
30	9,65	0,036	3,5	7,85	0,242	21,5	4,85	0,724	51,5	8,15	0,205	18,5	8,46	0,167	15,4
60	9,53	0,048	4,7	6,95	0,364	30,5	3,75	0,981	62,5	7,75	0,255	22,5	7,84	0,243	21,6
90	9,42	0,060	5,8	6,2	0,478	38	3,2	1,139	68	6,84	0,38	31,6	6,93	0,367	30,7
120	9,33	0,069	6,7	5,88	0,531	41,2	2,2	1,514	78	6,15	0,486	38,5	6,34	0,456	36,6
150	9,29	0,074	7,1	5,15	0,664	48,5	1,65	1,802	83,5	5,56	0,587	44,4	5,33	0,629	46,7
180	9,25	0,078	7,5	3,95	0,929	60,5	1,55	1,864	84,5	4,55	0,787	54,5	4,85	0,724	51,5
210	9,22	0,081	7,8	3,52	1,044	64,8	1,52	1,884	84,8	4,15	0,879	58,5	4,45	0,81	55,5
240	9,2	0,083	8	3,15	1,155	68,5	1,45	1,931	85,5	3,85	0,955	61,5	4,05	0,904	59,5

Al, Zn, Ti, Si, S, K, O và một số nguyên tố khác. Trong đó, Ti chiếm khoảng 14,23% khối lượng, nhôm và silic chiếm khoảng 20%, các bon chiếm khoảng 10,34%, chủ yếu oxi chiếm 54,17% còn lại là các nguyên tố khác. Lượng oxi liên kết trong các hợp chất chiếm chủ yếu chứng tỏ sự tồn tại chủ yếu các thành phần oxit có trong hỗn hợp TiO<sub>2</sub>/Cao lanh sau khi được nung ở 400°C.

3.2. Xác định hoạt tính xúc tác

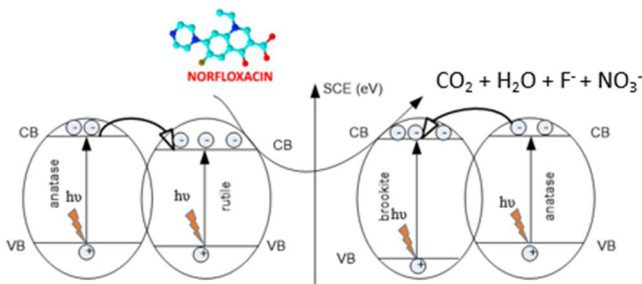


Hình 5. Sự phụ thuộc hiệu suất phân hủy Norfloxacin vào: (A) thời gian chiếu sáng; (B) lượng xúc tác sử dụng

Chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm hoạt tính của xúc tác qua phân hủy hợp chất Norfloxacin, kết quả được ghi lại trong bảng 4, hình 5A. Kết quả phân tích với mẫu Cao lanh không có TiO<sub>2</sub> (Mẫu 1) so với mẫu pha 20mmol/l TiO<sub>2</sub> (Mẫu 2) kết quả cho thấy sau 240 phút chiếu sáng hiệu suất phân hủy với mẫu 1 bằng 8%, còn với mẫu 2 là 68,5%. Khi tăng dần tỉ lệ TiO<sub>2</sub>/Cao lanh cho thấy ứng với mẫu 30mmol/l (mẫu 3) cho hiệu suất phân hủy cao nhất đạt 85,5%. Kết quả này có thể so sánh được với một số kết quả nghiên cứu trước đây: García-Muñoz.P và cộng sự sử dụng xúc tác Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> phân hủy 10mg/L Norfloxacin khi chiếu sáng bằng đèn Hg công suất 150W bước sóng từ 200 - 600nm, sau 120 phút phân hủy hiệu suất cao nhất đạt 90% [7]. Wang X và các cộng sự sử dụng 50mg xúc tác phức sắt/TiO<sub>2</sub> trong dung dịch chứa 50ml (0,313mM) Norfloxacin và sau 3h chiếu sáng bởi đèn Xenon 300W (cường độ quang thông 140mW/cm<sup>2</sup>) bước sóng 420nm hiệu suất phân hủy đạt 98% [8]. Có thể thấy rằng hiệu suất phân hủy Norfloxacin phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: vật liệu sử dụng, bước sóng ánh sáng, cường độ chiếu sáng, thời gian chiếu sáng, pH của dung dịch, lượng dùng xúc tác,... Tuy nhiên có thể thấy rõ ràng một điều là trong điều kiện ánh sáng nhìn thấy việc phân hủy Norfloxacin còn khó khăn, do đó vấn đề này cần phải được nghiên cứu nhiều hơn nữa.

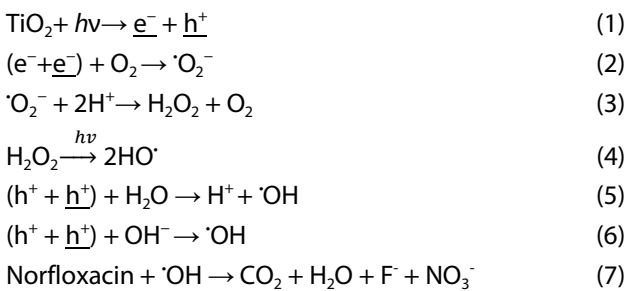
Kết quả phân hủy Norfloxacin ở trên chứng tỏ rằng khi có mặt của TiO<sub>2</sub> trong vật liệu hỗn hợp TiO<sub>2</sub>/Cao lanh hiệu suất phân hủy tăng đáng kể so với mẫu không pha TiO<sub>2</sub>. Điều này có thể giải thích do TiO<sub>2</sub> đã phân tán tốt lên bề mặt và các lỗ xốp, lỗ mao quản của Cao lanh tạo ra số lượng tâm hấp phụ và quang hoạt tính lớn dẫn đến hấp phụ và phân hủy được nhiều chất hữu cơ. Hơn nữa, hoạt tính quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> cao có lẽ liên quan đến hỗn hợp pha của TiO<sub>2</sub> trong tất cả các mẫu. Kết quả nghiên cứu XRD (hình 3D) chỉ ra ở nhiệt độ nung 400°C vật liệu hỗn hợp TiO<sub>2</sub>/Cao lanh tồn tại ở cả ba dạng pha với các mức năng lượng vùng cấm tương ứng brookite (3,26eV), anatase (3,2eV) và rutile (3,0eV) [9]. Cấu trúc hỗn tạp anatase-brookite và anatase-rutile tạo thành một dải vùng cấm xen

kế đều nhau (hình 6). Các electron sinh ra tại các tâm quang hoạt hóa bởi quá trình kích thích ánh sáng (UV) sẽ di cư từ anatase đến brookite và rutile do vùng dẫn của anatase âm hơn brookite, các electron được tạo thành sau đó được tác dụng với O<sub>2</sub> để tạo ra O<sub>2</sub><sup>-</sup> và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và rồi gốc 'OH được sinh ra từ phản ứng O<sub>2</sub><sup>-</sup> và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Gốc 'OH là yếu tố chính trong phản ứng oxy hóa các chất gây ô nhiễm trong môi trường nước. Cùng lúc các lỗ trống (h<sup>+</sup>) sẽ di cư từ vùng hóa trị (VB) của rutile và brookite đến vùng (VB) của anatase TiO<sub>2</sub>. Chính điều này có thể làm chậm sự tái tổ hợp của các cặp electron và lỗ trống làm thay đổi tính chất quang điện của TiO<sub>2</sub>, kết quả làm tăng hoạt tính của xúc tác quang [10, 11]. Các gốc \*OH và các lỗ trống (h<sup>+</sup>) sinh ra sẽ phân hủy hợp chất Norfloxacin đầu tiên tạo thành các chất oxi hóa trung gian sau đó phân hủy thành CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, F<sup>-</sup> và NO<sub>3</sub><sup>-</sup> như các công trình đã công bố [7, 8, 12]



Hình 6. Mô tả cơ chế quang xúc tác vật liệu chế tạo

Cơ chế xảy ra gồm các phản ứng sau:



#### 4. KẾT LUẬN

Bằng việc sử dụng kết hợp giữa TiO<sub>2</sub> nano tạo ra từ quá trình thủy phân TiCl<sub>4</sub> với Cao lanh chúng tôi đã thành công chế tạo vật liệu hỗn hợp TiO<sub>2</sub>/Cao lanh có hoạt tính quang xúc tác cao trong việc phân hủy hợp chất kháng sinh Norfloxacin trong môi trường nước. Bằng việc sử dụng nguồn đèn UV công suất 8W (bước sóng 365nm) và với 2g/l xúc tác, nồng độ 10mg/l dung dịch Norfloxacin trong 240 phút chiếu sáng có thể bị phân hủy tới 85,5%. Những kết quả thu được đã minh chứng rõ ràng xúc tác tổng hợp được có hoạt tính quang hóa cao. Tuy chưa có nhiều kết quả nghiên cứu sâu hơn nhưng đây là kết quả bước đầu trong việc khảo sát hoạt tính của loại vật liệu hỗn hợp TiO<sub>2</sub>/Cao lanh, trong thời gian tới chúng tôi sẽ tiến hành nghiên cứu kỹ hơn về vật liệu hỗn hợp loại này cho những ứng dụng quang xúc tác.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Văn Bình, 1999. *Hoạt tính xúc tác của bentonite Thuận Hải đã được biến tính trong phản ứng chuyển hóa một số hợp chất hữu cơ*. Luận án Tiến sĩ Hóa học, Đại học Khoa học Tự nhiên.
- [2]. Ngô Sỹ Lương, 2006. *Khảo sát quá trình điều chế titan đioxit dạng bột kích thước nano bằng phương pháp thủy phân titan tetradorua*. Tạp chí Khoa học, Khoa học tự nhiên và công nghệ, T. XXII, No 3C AP, Tr. 113 -118.
- [3]. Võ Văn Tân, Võ Quang Mai, Nguyễn Tấn Phước, 2013. *Nghiên cứu điều chế và thử hoạt tính quang xúc tác TiO<sub>2</sub> pha tạp Europi*. Tạp chí Đại học Sài Gòn, số 14, trang 88-98.
- [4]. Zhang Y., Gan H., Zhang G., 2011. *A novel mixed-phase TiO<sub>2</sub>/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants*. Chemical Engineering Journal, 172(2): 936-943.
- [5]. Li C., Sun Z., Dong X., et al., 2018. *Acetic acid functionalized TiO<sub>2</sub>/kaolinite composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance through regulating interfacial charge transfer*. Journal of Catalysis, 367, 126-138.
- [6]. Vũ Minh Khôi, 2016. *Nghiên cứu quá trình chế biến cao lanh Phú Thọ để sản xuất các hợp chất của nhôm*. Luận án Tiến sĩ - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [7]. García-Muñoz P., Zussblatt N. P., Pliego G., Zazo J. A., Fresno F., Chmelka B. F., Casas J. A., 2019. *Evaluation of photoassisted treatments for norfloxacin removal in water using mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> materials*. Journal of Environmental Management, 238, 243-250.
- [8]. Wang X., Sun Y., Yang L., Shang Q., Wang D., Guo T., Guo Y., 2018. *Novel photocatalytic system Fe-complex/TiO<sub>2</sub> for efficient degradation of phenol and norfloxacin in water*. Science of The Total Environment. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.11.419
- [9]. Hu Y., Tsai H. L., Huang C. L., 2003. *Phase transformation of precipitated TiO<sub>2</sub> nanoparticles*. Materials Science and Engineering: A, 344(1): 209-214.
- [10]. Lin H., Huang C. P., Li W., et al., 2006. *Size dependency of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol*. Applied Catalysis B: Environmental, 68(1): 1-11.
- [11]. Turchi C. S., Ollis D. F., 1989. *Mixed reactant photocatalysis: Intermediates and mutual rate inhibition*. Journal of Catalysis, 119(2): 483-496.
- [12]. Gou J., Ma Q., Deng X., Cui Y., Zhang H., Cheng X., Cheng Q., 2017. *Fabrication of Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>-Zeolite composite and its enhanced solar light photocatalytic performance and mechanism for degradation of norfloxacin*. Chemical Engineering Journal, 308, 818-826. doi:10.1016/j.cej.2016.09.089.

#### AUTHORS INFORMATION

Vu Thi Thu Huyen<sup>1</sup>, Tran Quang Hai<sup>1</sup>, Nguyen Van Manh<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Hanoi University of Industry

<sup>2</sup>Graduate University of Science and Technology, VAST