QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY METYL DA CAM VÀ THUỐC NHUỘM RY145 SỬ DỤNG VẬT LIỆU MẢNG ỐNG NANO C
dS/TiO $_{\rm 2}$

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYL ORANGE AND RED YELLOW 145 USING A CdS/TiO₂ NANOTUBE ARRAYS

Nguyễn Văn Mạnh^{1,*}, Ngô Trịnh Tùng²

TÓM TẮT

Để cải thiện tốt hơn kỹ thuật quang xúc tác cho xử lí và làm sạch nước thải. Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác quang ánh sáng nhìn thấy dạng điện cực mảng ống nano CdS/TiO₂ (TiO₂ NTAs), bằng cách điền các lượng tử CdS lên ống TiO₂ bằng kỹ thuật hấp thụ lớp lắng đọng hóa học (SILAR). Các vật liệu nano tổng hợp được đem thử hoạt tính quang xúc tác cho thấy có khả năng loại bỏ metyl da cam và RY145 trong môi trường nước.

Từ khóa: CdS, Ti O_2 ; xúc tác quang.

ABSTRACT

To further improve the photocatalytic techniques for water purification and wastewater treatment. We have been fabricated a visible-light active photocatalyst, CdS/TiO₂ nanotube arrays (NTAs) photoelectrode, was prepared by deposition of CdS quantum dots (QDs) using successive ion layer adsorption and reaction (SILAR) methods onto TiO₂ NTA. The synthesized nanomaterials showed that the material was able to remove methyl orange and RY145 in water.

Keywords: CdS; *TiO*₂; *photocatalyst*.

¹Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội
²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
^{*}Email: nguyenvanmanh@haui.edu.vn
Ngày nhận bài: 11/01/2020
Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 25/6/2020
Ngày chấp nhận đăng: 25/4/2021

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trên thế giới vấn đề xử lý ô nhiễm chất màu hữu cơ trong nguồn nước mặt, nước thải đã được nghiên cứu, đề cập, quan tâm [1]. Có rất nhiều công nghệ xử lý hiệu quả về mặt chất lượng, tuy nhiên chi phí xử lý cao nên rất khó áp dụng được cho các nhà máy sản xuất ở nước đang phát triển như Việt Nam. Xử lý loại bỏ chất màu hữu cơ cao trong nguồn nước mặt là một vấn đề rất cấp thiết và có ý nghĩa to lớn trong việc xử lý nước sạch cấp cho các nhu cầu sống của con người, đảm bảo chất lượng nước cấp và an toàn cho sức khoẻ con người. Việc xử lý các chất thải nguy hại, khó phân hủy sinh học đang là mối quan tâm và thu hút các nhà nghiên cứu trong nước và quốc tế, việc nâng cao hiệu quả các biện pháp xử lý cũng như giảm giá thành, chi phí,... cũng là vấn đề rất đáng quan tâm. Việc nghiên cứu các vật liệu mới, vật liệu tiên tiến ứng dụng cho xử lí môi trường đã đang và vẫn tiếp tục được được các nhà khoa học trong nước cũng như trên thế giới đặc biệt chú trong quan tâm. Ở nước ta, sự phát triển của ngành công nghệ dệt nhuộm cùng với nó là sự gia tăng nguy cơ phát thải các chất thải màu hữu cơ, vì vây vấn đề nghiên cứu hoàn thiên quy trình và tìm ra các biện pháp xử lí làm sạch các chất thải hữu cơ hiệu quả, kinh tế là vấn đề rất cần thiết. Trong những năm gần đây hệ vật liệu xúc tác quang trên cơ sở oxit titan và oxit kẽm đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [2, 3]. So với vật liệu nano loại màng, TiO₂ mảng ống nano có diện tích bề mặt riêng cao hơn, quá trình chuyển điện tích nhanh hơn và tốc đô tái kết hợp các điện tử - lỗ hổng chậm hơn, dẫn đến hiệu quả và hoạt tính quang xúc tác của nó cao hơn [4]. Sử dụng chất bán dẫn CdS có năng lượng khe hẹp nhỏ (Eg = 2,4eV) pha tạp với vật liệu TiO₂ đã phát huy tốt khả năng bắt giữ ánh sáng hiệu quả trong vùng ánh sáng nhìn thấy và tăng cường tính chất quang điện hóa cho những ứng dụng phân hủy các chất độc hại trong môi trường nước [5, 6]. Từ kết quả nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu mảng ống nano CdS/TiO₂ trong bài báo này chúng tôi tiếp tục nghiên cứu và khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy hợp chất metyl da cam (MO) và chất màu phẩm nhuộm Red Yellow 145 (RY145), là chất thải độc hại trong môi trường nước [7].

2. PHƯƠNG PHÁP VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Tấm Ti dày 0,14mm, độ tinh khiết 99,7% (xuất xứ Hàn Quốc), NaF (98% dạng hạt, màu trắng, xuất xứ Sigma), NaHSO₄.H₂O (98,5% dạng hạt, màu trắng, xuất xứ Trung Quốc), HF (dạng lỏng, không màu, xuất xứ Sigma), etanol, metanol (dạng lỏng, không màu, xuất xứ Sigma), Na₂S.9H₂O 98% xuất xứ Trung Quốc, Cd(NO₃)₂.4H₂O 99% xuất xứ Sigma, chất màu hữu cơ metyl da cam (MO), RY145, nước cất 2 lần sử dụng trong suốt quá trình thực nghiệm.

2.2. Chế tạo vật liệu CdS/TiO₂ NTAs

TiO₂ NTAs được tổng hợp theo phương pháp [5, 8]. Titan tấm (Titan tấm độ tinh khiết 99,7% độ dày 0,14mm) kích thước 1x3,5cm được làm sạch bề mặt bằng cách nhúng trong dung dịch HF 3% trong vài lần, rồi rửa sạch bằng nước cất sau đó đem anốt hóa ở điện thế 20(V) trong dung dịch NaHSO₄ 0,5M và NaF 0,1M trong thời gian 2h. Mẫu thu được đem rửa, sấy khô sau đó cho vào lò nung ở 500°C trong thời gian 3h để thu được dạng anatas TiO₂ mảng ống nano. Điện cực TiO₂ mảng ống nano lần lượt được nhúng trong dung dịch Cd(NO₃)₂ 0,5M trong 5 phút sau đó rửa bằng dung dịch etanol, rồi tiếp đến nhúng trong dung dịch Na₂S 0,5M trong 5 phút, sau đó rửa lại điện cực bằng dung dịch metanol. Mỗi chu kỳ như vậy được gọi là một bước SILAR (hấp phụ lớp ion và phản ứng hóa học). Nhúng trong vài lần điện cực được vớt ra và đem đi sấy khô ở nhiệt độ 50°C trong 2h. Sau đó nung điện cực ở 350°C trong vòng 60 phút với tốc độ tăng nhiệt 2°C/phút. Kết quả thu được là chế tạo được thành công vật liệu có hình thái cấu trúc và thành phần pha như được chỉ ra trong hình 1.





Hình 1 A, B, C, D. Ảnh SEM các mẫu CdS/TiO₂ sau 1, 3 và 5 lần nhúng và XRD của mẫu CdS/TiO₂ sau 3 lần nhúng

Hình 1D cho biết thành phần trạng thái pha của vật liệu. Các píc quan sát được ở 20 bằng 25,3° tương ứng với pha anatas (101) TiO₂ còn ở các góc 2 θ = 38,56°, 40,3°, 53,1°, 63,06°, 70,76° ứng với pha amorphous TiO₂ nó liên quan đến pha kim loại Ti nền. Píc quan sát được ở 2 θ = 26,8 ứng với pha tinh thể của hình lập phương tương ứng với mặt phẳng (111) của các lượng tử CdS [9, 10].

2.3. Quy trình thí nghiệm đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu chế tạo ở đây thông qua quá trình phân huỷ các chất hữu cơ trong dung dịch nước chúng tôi đã khảo sát trên đối tượng là dung dịch metyl da cam và thuốc nhuộm RY145 tại pH = 7 được điều chỉnh bằng NaOH 1M và HCl 1M. Kết quả xác định bước sóng hấp phụ của MO và RY145 được tiến hành đo bằng máy quang phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến UV-Vis SP- 3000nano (Viện Hóa học - VAST) trong dải bước sóng từ 200 đến 800nm.



Hình 2. Sơ đồ mô tả hệ thiết bị phản ứng quang xúc tác

Quá trình phân hủy MO và RY145 được thực hiện bởi xúc tác TiO₂/CdS đầu tiên được đặt trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ và nhả hấp phụ của chất màu hữu cơ trên bề mặt điện cực trong điều kiện không có bức xạ ánh sáng. Sau đó hệ phản ứng được bức xạ bằng 4 đèn UVA mô phỏng ánh sáng mặt trời công suất mỗi đèn là 15W có 4 - 6% tia UV (bước sóng từ 340nm - 315nm),

khoảng cách từ đèn đến bề điện cực là 20cm. Sơ đồ hệ thí nghiệm được mô tả như hình 2: Các đèn được đặt song song với điện cực và chiếu sáng vuông góc tới bề mặt điện cực. Nguồn biến trở ban đầu duy trì ở cường độ dòng bằng 0 Ampe, điện thế ban đầu 0 Vol. Máy ổn nhiệt có vai trò ổn định nhiệt độ cho hệ thống ở nhiệt độ không đổi 25°C. Máy khuấy từ khuấy nhẹ dung dịch ở tốc độ 500 vòng/phút có tác dụng để nồng độ dung dịch được đảo trộn tránh phân cực nồng độ trên bề mặt điện cực.

Mẫu được lấy định kỳ sau 30 phút và đo phổ UV - Vis để xác định hiệu suất phân hủy sau thời gian bức xạ.

H là hiệu suất phân hủy, được xác định bằng công thức:

$$H = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100\%$$

Với: A_t , C_t là cường độ hấp thụ và nồng độ chất màu tại thời gian xử lí t (phút).

 A_0 , C_0 là cường độ đỉnh píc hấp thụ và nồng độ chất màu ban đầu trước khi xử lí.

Trong thí nghiệm này quá trình phân hủy chất màu hữu cơ được tiến hành khảo sát với các điện cực và pH khác nhau. Nồng độ các chất hữu cơ được đem khảo sát lấy bằng 10mg/l đối với MO và 10mg/l đối với RY145

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH



Hình 3. Hiệu suất phân hủy MO và RY145 với các điều kiện pH khác nhau

Trong thí nghiệm này, pH của dung dịch MO 10mg/l và RY145 10mg/l được điều chỉnh bằng dung dịch chuẩn HCl 1N và NaOH 1N. Mỗi 60ml dung dịch MO hay RY145 được tiến hành thử nghiệm ở các độ pH khác nhau pH = 1, 3, 5, 7, 10, 13 sử dụng điện cực CdS/TiO₂ với thời gian chiếu sáng là 120 phút. Sau khi chiếu sáng Kết quả thu được cho ở hình 3.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy MO và RY145 cho thấy ở pH = 1 hiệu suất phân hủy của các chất này là lớn nhất. Khi pH tăng hiệu suất phân hủy các hợp chất đều giảm đi, khi pH = 4 hay pH = 5 điều kiện axit yếu các ion H⁺ phản ứng với 'OH và đặc tính quang xúc tác yếu đi làm giảm hiệu suất phân hủy. Trong điều kiện môi trường kiềm khi pH = 7 - 10 các phần tử chất màu khó bị hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác do lực đẩy tĩnh điện do đó tốc độ phân hủy giảm khi tăng giá trị pH. Tuy nhiên khi pH tăng lên đến pH = 13 thì hiệu suất phân hủy tăng đáng kể, điều này được giải thích do các gốc 'OH tạo ra nhiều hơn và phản ứng nhanh với các chất màu ở điều kiện pH cao. Trong thực tế nguồn nước thải công nghiệp có dải pH rộng nhưng theo kinh nghiệm thực tế nước thải xử lí thường ở điều kiện pH = 6 - 8.

3.2. Khảo sát quá trình phân hủy chất màu với các điện cực xúc tác chế tạo khác nhau

Quá trình phân hủy MO và RY145 được tiến hành ở điều kiện pH = 7 và thực hiện như sơ đồ hình 4, ở đó WE là điện cực làm việc cụ thể ở đây 60ml mỗi dung dịch MO hay RY145 được tiến hành thử nghiệm với các điện cực TiO₂, 1CdS/TiO₂; 3CdS/TiO₂ và 5CdS/TiO₂. Đầu tiên điện cực được lắp vào hệ thống và được nhúng trong dung dịch chất màu khuấy trong 30 phút trong bóng tối rồi lấy 1ml mẫu đem đo UV-Vis. Tiếp đến, mẫu được chiếu sáng cứ sau 30 phút lấy 1ml dung dịch đem đo UV-Vis một lần. Các kết quả nhận được như chỉ ra trong bảng 1 và 2.

Bảng 1. Kết quả đo UV-Vis ghi cường độ hấp thụ quang dung dịch MO ở các đỉnh pic tại bước sóng 465nm

Thời gian Mẫu	-30	0	30	60	90	120	150	180
60ml dung dịch MO 10mg/l	0,77	0,77	0,76	0,74	0,73	0,725	0,722	0,72
60ml dung dịch MO 10mg/l và điện cực TiO ₂	0,77	0,768	0,713	0,695	0,688	0,651	0,635	0,621
60ml dung dịch MO 10mg/l và điện cực 1CdS/TiO ₂	0,77	0,766	0,657	0,632	0,611	0,573	0,551	0,534
60ml dung dịch MO 10mg/l và điện cực 3CdS/TiO ₂	0,77	0,763	0,598	0,532	0,502	0,465	0,436	0,416
60ml dung dịch MO 10mg/l và điện cực 5CdS/TiO ₂	0.77	0,767	0,578	0,549	0,535	0,513	0,496	0,472

KHOA HỌC CÔNG NGHỆ

Bảng 2. Kết quả đo UV-Vis	ghi cường độ	hấp thụ quan	g dung dịch	RY145 d
các đỉnh pic tai bước sóng 425nn	n			

Thời gian Mẫu	-30	0	30	60	90	120	150	180
60ml dung dịch RY145 10mg/l	0,091	0,091	0,0899	0,0885	0,0884	0,0883	0,088	0,0879
60ml dung dịch RY145 10mg/l và điện cực TiO ₂	0,091	0,090	0,082	0,080	0,078	0,073	0,071	0,068
60ml dung dịch RY145 10mg/l và điện cực 1CdS/TiO ₂	0,091	0,087	0,072	0,065	0,058	0,053	0,047	0,042
60ml dung dịch RY145 10mg/l và điện cực 3CdS/TiO ₂	0,091	0,087	0,063	0,055	0,049	0,041	0,037	0,029
60ml dung dịch RY145 10mg/l và điện cực 5CdS/TiO ₂	0,091	0,085	0,066	0,059	0,052	0,046	0,041	0,036



Hình 4 A, B. Hiệu suất phân hủy MO và RY145 tương ứng với các điều kiện khác nhau

Từ các số liêu đo đạc được bảng 1 và 2 hay hiệu suất phân hủy hình 4 A,B của MO và RY145 tương ứng ta thấy: Ở điều kiện tiến hành thí nghiệm khi không có xúc tác - chỉ chiếu guang hiệu suất phân hủy các chất MO bằng 6,5% và RY145 là rất thấp 3,4%, chứng tỏ MO và RY145 là những chất khó bị phân hủy. Sau 30 phút khuấy từ trong bóng tối đảm bảo chắc chắn vật liệu bão hòa chất màu hấp phụ. Nồng độ dung dịch MO và RY145 gần như không thay đổi nhiều. Sau đó các mẫu được chiếu sáng, quá trình kích thích quang lên bề mặt xúc tác đã làm tăng hoạt tính xúc tác quang cu thể hiệu suất phân hủy các chất tăng lên rõ rêt đối với tất cả các mẫu so với mẫu không xúc tác. Hiệu suất phân hủy các chất màu với các điện cực có CdS cao hơn hẳn so với mẫu TiO₂. Mẫu ở 3 vòng điền CdS cho hiệu suất phân hủy cao nhất với cả MO (45,97%) và RY145 (68,13%). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu tính chất quang điện ở trên. Cho thấy tính chất xúc tác quang của mẫu điền CdS với 3 lần cho kết quả tốt nhất, kết quả này ngụ ý rằng sự tái tổ hợp các cặp điện tử lỗ trống trong composite CdS/TiO₂ sinh ra bởi quá trình chiếu sáng ít hơn hơn so với các mẫu khác. Đứng trên cơ chế xúc tác quang xét thấy các h⁺ sinh ra ở đây là nhiều nhất và có thời gian sống lâu nhất tạo điều kiện phân hủy nhiều chất màu hữu cơ. Khi lượng CdS nhiều quá trình vận tải điện tích từ CdS đến TiO₂ chậm làm tăng cơ hội tái tổ hợp h⁺- e⁻ dẫn đến tính chất xúc tác quang giảm, điều này cho thấy ở hiệu suất phân hủy chất màu thấp hơn đối với xúc tác 5CdS/TiO₂.



Hình 5. Hiệu suất phân hủy MO và RY145 sử dụng xúc tác 3CdS/TiO $_2$ sau 3 lần lặp lại

Để đánh giá độ ổn định làm việc của các điện cực xúc tác quang, ở đây sử dụng điện cực $3CdS/TiO_2$ sau khi tiến hành phân hủy chất màu hữu cơ lần thứ nhất, điện cực được rung siêu âm 20 phút và rửa sạch bằng nước cất 2 lần rồi tiếp tục đưa vào sử dụng để phân hủy lần kế tiếp. Quá trình lặp lại 3 lần cho ta kết quả như chỉ ra ở hình 5.

Qua 3 lần lặp lại hiệu suất xúc tác quang phân hủy RY145 giảm 5,5% (giảm từ 68,13% xuống 66,54 ở lần thử nghiệm thứ hai và 64,42% sau lần thử nghiệm thứ ba), còn với quá trình phân hủy MO thì hiệu suất giảm 5,3% (giảm từ 45,974% xuống 44,29 ở lần thử nghiệm thứ 2 và 43,502% sau lần thử nghiệm thứ 3), kết quả cho thấy xúc tác làm việc khá ổn định.

3.3. Cơ chế phân hủy chất màu

Quá trình phân hủy chất màu được giải thích theo cơ chế gồm các phản ứng sau:

 $CdS + hv \rightarrow CdS (e^{-}) + CdS (h^{+})$

$$\text{TiO}_2(\text{e}^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{O}_2$$

 $CdS (h^+) + H_2O \rightarrow H^+ + OH + CdS$

 $CdS(h^+) + OH^- \rightarrow OH + CdS$

(Dye) + OH → Sản phẩm phân hủy

(Dye) + $h^+ \rightarrow$ Sản phẩm oxi hóa

 $(Dye) + O_2^- \rightarrow San pham khử$

Khi TiO₂, CdS kết hợp cùng nhau, các electron sinh ra bởi quá trình kích thích quang sẽ chuyển từ vùng dẫn cao hơn của CdS xuống vùng dẫn thấp hơn của TiO₂ do sự khác nhau về mức Fermi của TiO₂ và CdS. Các electron của TiO₂, và CdS được kích thích từ vùng hóa trị lên vùng dẫn. Các điện tử từ CdS được chuyển qua vùng dẫn của TiO₂ rồi phản ứng với các chất nhận điện tử như O₂ hòa tan trong nước tạo thành 'O₂⁻ [11]. Đồng thời các lỗ trống sinh ra do sự di dời của các điện phản ứng với H₂O/OH⁻ tạo thành gốc 'OH [12]. Những gốc 'OH và 'O₂⁻ đóng vai trò quan trọng trong việc phân hủy các chất hữu cơ.

4. KẾT LUẬN

Từ những kết quả nghiên cứu cho thấy vật Kết quả chỉ ra ở pH = 7 sau 180 phút chiếu sáng hiệu suất phân hủy của vật liệu mảng ống nano $3CdS/TiO_2$ đều cho hiệu suất phân hủy cao bằng 45,97% với MO và 68,13% với RY145. Điều đó cho thấy vật liệu nano xúc tác quang chế tạo CdS/TiO₂ dạng mảng ống nano có hoạt tính quang xúc tác tốt và có thể ứng dụng cho phân hủy các chất màu hữu cơ MO, RY145 và các hợp chất hữu cơ khác.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu trân trọng cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu thông qua đề tài mã số GUST.STS.DDT/HH04

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Wang Q., et al., 2020. *Development of a new framework to identify pathways from socioeconomic development to environmental pollution*. Journal of Cleaner Production 253: p. 119962.

[2]. Cao H., et al., 2020. *Well-organized assembly of ZnO hollow cages and their derived Ag/ZnO composites with enhanced photocatalytic property.* Materials Characterization, 160: p. 110125.

[3]. Cheng X., et al., 2020. *Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of anatase-TiO2(B) nanobelts decorated with CdS nanoparticles.* Solid State Sciences 99: p. 106075.

[4]. Liao J., et al., 2012. *Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using a Ti0₂/Ti Mesh Electrode with 3D Nanotube Arrays.* ACS Applied Materials & Interfaces 4(1): p. 171-177.

[5]. Nguyen V., et al., 2016. *A CdS/ZnSe/TiO*₂ nanotube array and its visible light photocatalytic activities. Journal of Colloid and Interface Science 462: p. 389-396.

[6]. Ma Q., et al., 2018. Construction of CuS/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light photoelectrocatalytic decomposition and mechanism of penicillin G. Electrochimica Acta 283: p. 1154-1162.

[7]. Aguedach A., et al., 2005. *Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 57(1): p. 55-62.

[8]. Nguyen V., Q. Cai, C.A. Grimes, 2016. *Towards efficient visible-light active photocatalysts: CdS/Au sensitized TiO*₂ *nanotube arrays.* Journal of Colloid and Interface Science 2016. 483: p. 287-294.

[9]. Ai Z., et al., 2018. *Phase junction CdS: High efficient and stable photocatalyst for hydrogen generation*. Applied Catalysis B: Environmental. 221: p. 179-186.

[10]. Lv P., et al., 2019. The influence of scattering layer thin film on photoelectric properties of $Bi_2S_3/CdS/TiO_2$ electrode. Vacuum 161: p. 21-28.

[11]. Joseph C.G., et al., 2009. *Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review*. Ultrasonics Sonochemistry 16(5): p. 583-589.

[12]. Serpone N., et al., 1995. *Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 85(3): p. 247-255.

AUTHORS INFORMATION Nguyen Van Manh¹, Ngo Trinh Tung² ¹Hanoi University of Industry

²Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology