

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG TRÊN BỀ MẶT VẬT LIỆU NỔI ĐỂ XỬ LÝ CHẤT MÀU HỮU CƠ

RESEARCH SYNTHESIS OF PHOTOCATALYSTS ON THE SURFACE OF FLOATING MATERIALS TO USE CLEANING ORGANIC COLOR CHEMICALS

Lê Anh Vũ¹, Trần Vũ Luân¹, Trịnh Xuân Hiệp¹,
Phạm Phương Nam¹, Hoàng Văn Thắng^{1,*}, Nguyễn Thế Hữu²

TÓM TẮT

Tổng hợp thành công xúc tác quang Ag/TiO₂ gắn lên vật liệu nổi bằng phương pháp quang với kích thước hạt nano Ag từ 5 - 20nm bám. Điều kiện thời gian tổng hợp hạt lại khác nhau cho thấy sự phân bố Ag/TiO₂ cũng khác nhau và ở thời gian 3 giờ cho kết quả hạt phân bố đồng đều. Cùng với đó, nồng độ AgNO₃ phù hợp nhất là 0,02 cho kết quả ổn định. Kết quả đo BET cho thấy diện tích bề mặt riêng của Ag là 147,6552m²/g, diện tích bề mặt riêng tương đối lớn. Việc sử dụng vật liệu xúc tác quang hóa Ag/TiO₂ để xử lý chất màu hữu cơ trong nước cho hiệu quả cao đối với xanh methylen 1%.

Từ khóa: Ag/TiO₂, vật liệu nổi, phân hủy xanh methylen

ABSTRACT

Successfully synthesized Ag/TiO₂ photocatalyst attached to the supernatant by optical method with Ag nanoparticle size from 5 - 20nm. The different hybridization time conditions showed that the Ag/TiO₂ distribution was also different and at 3 h, the seeds were uniformly distributed. Along with that, the most suitable AgNO₃ concentration is 0.02 for stable results. The BET measurement results show that the specific surface area of Ag is 147,6552 m²/g, the specific surface area is relatively large.. The use of Ag/TiO₂ photocatalyst materials to treat organic pigments in water for high efficiency against 1% methylene blue.

Keywords: Ag/TiO₂, floating materials, decompose methylene blue.

¹Lớp Kỹ thuật Hóa học 1 - K14, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: vanthang1st@gmail.com

1. MỞ ĐẦU

Sử dụng vật liệu xúc tác quang hóa trong xử lý chất ô nhiễm đang được nghiên cứu và áp dụng rộng rãi. Trong số các chất xúc tác quang hóa, TiO₂ là chất xúc tác quang hóa phổ biến nhất vì TiO₂ có hoạt tính xúc tác cao, ổn định hóa học, không độc hại và rẻ tiền [3, 4]. Tuy nhiên, TiO₂ có năng lượng vùng cấm lớn nên chỉ có một phần nhỏ ánh sáng mặt trời chứa tia UV (khoảng 3 - 5%) có thể được sử dụng

[5]. Mặt khác, thời gian tái kết hợp giữa điện tử và lỗ trống quang sinh trong TiO₂ cao dẫn tới giảm hiệu quả xúc tác quang hóa của TiO₂ [6]. Để nâng cao hiệu quả của phản ứng xúc tác quang hóa, phải giảm năng lượng vùng cấm của TiO₂ và tăng thời gian phân chia điện tử và lỗ trống quang sinh của TiO₂. Một trong những cách hiệu quả nhất để cải thiện hoạt tính xúc tác của TiO₂ là biến tính bằng kim loại hoặc phi kim loại để làm giảm năng lượng vùng cấm, dẫn đến thay đổi phổ hấp thụ về bước sóng ánh sáng của vùng khả kiến [7, 8]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy Ag, Cr, Cu, Fe và Mn, Ni là các kim loại cho kết quả tốt nhất [9]. Hơn nữa một số nghiên cứu cho thấy TiO₂ biến tính đồng thời hai nguyên tố sẽ cho hiệu suất xúc tác quang hóa cao hơn khi chỉ biến tính chỉ một nguyên tố [10-12].

Có nhiều phương pháp điều chế vật liệu TiO₂ biến tính bằng kim loại khá phong phú như: sol - gel, khử, thủy nhiệt, nhũ tương... Ngoài ra, phương pháp nhiễm xạ tia X dùng để biến tính vật liệu TiO₂ bằng kim loại được sử dụng gần đây [13]. Phương pháp chiếu xạ biến tính TiO₂ bằng kim loại trên cơ sở phân ly nước dưới bức xạ tia X từ đèn UV tạo các gốc khử mạnh, các gốc khử này khử các ion kim loại thành kim loại kích thước nano, các kim loại nano này thay thế xen kẽ vào trong mạng của TiO₂ hoặc bám trên bề mặt TiO₂ làm gia tăng hoạt tính quang hóa của TiO₂. Khử ion kim loại thành kim loại bằng tia bức xạ là phương pháp hiệu quả với nhiều ưu điểm như: quá trình chế tạo tiến hành ở điều kiện thường, dễ kiểm soát thông qua điều chỉnh liều xạ, sản phẩm tạo ra có độ tinh khiết cao, không chứa chất khử và ion kim loại dư, có thể điều chỉnh kích thước hạt thông qua lựa chọn nồng độ ban đầu, hoặc sử dụng mầm dị thể, có thể áp dụng chế tạo qui mô lớn với giá thành cạnh tranh, quy trình sản xuất đáp ứng yêu cầu sản xuất sạch... [14]. Chính vì vậy việc nghiên cứu tổng hợp, tổ hợp, phối trộn để chế tạo ra những sản phẩm, vật liệu mới, ưu việt hơn, phục vụ đời sống con người cũng như ứng dụng trong các ngành công nghiệp, hàng tiêu dùng, dụng cụ chứa đựng thực phẩm. Một loại vật liệu vừa có khả năng kháng khuẩn nhưng đồng thời cũng phổ biến và giá thành sản phẩm thấp sẽ là một vật liệu nanocomposit được quan tâm.

2. HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

TiO₂: Hàm lượng 99,5%; kích thước < 100nm, Trung Quốc; AgNO₃: Hàm lượng 99,5%; Trung Quốc; FeCl₂.4H₂O, FeCl₃.6H₂O, Trung Quốc; NaOH khan, Trung Quốc; Xanh methylene 1% của hãng HD Pharma.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

* Tổng hợp xúc tác quang hóa Ag/TiO₂ trên bề mặt vật liệu nổi

Cân 0,1g TiO₂ và các nồng độ của AgNO₃ lần lượt từ 0,01M đến 0,04M cho vào trong cốc thủy tinh chứa 100ml nước cất rồi cho cốc thủy tinh có chứa hỗn hợp ZnO và AgNO₃ lên máy khuấy từ có con khuấy, khuấy trong thời gian khảo sát từ 5 giờ đến 7 giờ dưới ánh sáng của đèn UV. Để lắng lọc phần chất rắn phía dưới đem đi sấy ở 95 - 100°C đến khi khô.

Mẫu hạt lai được đem đi đo UV-VIS, TEM để đánh giá kích thước hạt, khả năng phân tán của vật liệu.

* Thử khả năng phân hủy chất màu hữu cơ như methylene blue

Chuẩn bị các cốc dung tích 250ml, mỗi cốc chứa 100ml dung dịch xanh methylene có nồng độ 10ppm. Cho hỗn hợp bạc, titan oxit bám trên dây thừng sợi đay vào cốc chứa 100ml dung dịch xanh methylene có nồng độ 10ppm. Khuấy trong bóng tối 30 phút để đạt sự cân bằng hấp thụ và sự phân tán đều của các hạt xúc tác. Các dung dịch huyền phù này được chiếu sáng trực tiếp bằng đèn compact 40W trong điều kiện khuấy liên tục trong suốt quá trình phản ứng và bóng đèn được để cách dung dịch phản ứng khoảng 20cm, với thời gian thực hiện phản ứng quang hóa là 150 phút. Sau thời gian phân hủy, các dung dịch được li tâm tách loại bột xúc tác, tiến hành đo mật độ quang trên máy đo quang ở bước sóng 665nm và dựa vào đường chuẩn để suy ra nồng độ xanh methylene trong dung dịch.

3. YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP XÚC TÁC TRÊN VẬT LIỆU NỔI

3.1. Ảnh hưởng của ánh sáng đến quá trình tổng hợp xúc tác quang Ag/TiO₂

Bảng 1. Ảnh hưởng của điều kiện ánh sáng đến quá trình tổng hợp hạt lai

Điều kiện ánh sáng	Kích thước hạt hạt lai (nm)	Sự phân bố Ag/TiO ₂
Không ánh sáng	4-7	Hạt tạo ra ít
Ánh sáng mặt trời	6-12	Phân tán đồng đều
Chiếu đèn	5-10	Phân tán chưa đồng đều

Ta thấy, khi điều kiện ánh sáng thay đổi thì kích thước hạt và sự phân bố của bạc trên TiO₂ cũng thay đổi. Quá trình tổng hợp hạt lai trong điều kiện ánh sáng yếu thì sự phân tán của hỗn hợp bạc, titan oxit trên dây thừng là không đồng đều hoặc rất ít hạt được tạo ra, kích thước hạt nhỏ nhưng khi điều kiện ánh sáng mạnh hơn thì kích thước hạt tạo ra lớn hơn, phân bố đồng đều hơn. Như vậy quá

trình tổng hợp hạt lai có chịu tác động của điều kiện ánh sáng. Do vậy điều kiện ánh sáng thuận lợi cho quá trình tổng hợp hạt lai là điều kiện ánh sáng mặt trời.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình tổng hợp hạt lai

Thời gian tổng hợp hạt lai (giờ)	Kích thước hạt hạt lai (nm)	Sự phân bố Ag/TiO ₂
1	Hạt tạo ra rất ít	Hạt tạo ra ít
2	4-15	Phân tán chưa đều
3	5-20	Phân tán đồng đều
4	13-25	Co cụm

Kích thước hạt hạt lai, sự phân bố của các hạt nano bạc trên bề mặt của chất mang TiO₂ của hạt lai phụ thuộc vào thời gian tổng hợp hạt lai. Nếu thời gian tổng hợp hạt lai quá ngắn thì các hạt nano Ag chưa có nhiều và khả năng bám chặt trên bề mặt hạt titan oxit trên dây thừng là thấp từ đó làm cho hoạt tính của hạt lai không cao, độ chọn lọc của phản ứng thấp, tạo nhiều sản phẩm không mong muốn, hiệu suất phản ứng thấp. Nếu thời gian tổng hợp quá dài thì sẽ gây ra hiện tượng co cụm cục bộ từ đó cũng làm cho diện tích bề mặt hạt lai giảm. Do vậy chọn thời gian cho quá trình tổng hợp hạt lai là 3 giờ cho các quá trình khảo sát tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ AgNO₃

Phản ứng được tiến hành ở điều kiện cố định các yếu tố khác chỉ thay đổi nồng độ của dung dịch AgNO₃ lần lượt là 0,01; 0,02; 0,03; 0,04(M).

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ AgNO₃ đến quá trình tổng hợp hạt lai

Nồng độ (M)	0,01	0,02	0,03	0,04
Tính chất				
Kích thước hạt nano bạc (nm)	Hạt tạo ra ít	10-20	20-40	40-60
Độ phân bố	Không ổn định	Phân tán đồng đều	Phân tán đồng đều	Co cụm
Độ ổn định	Không ổn định	Ổn định	Ổn định	Ổn định

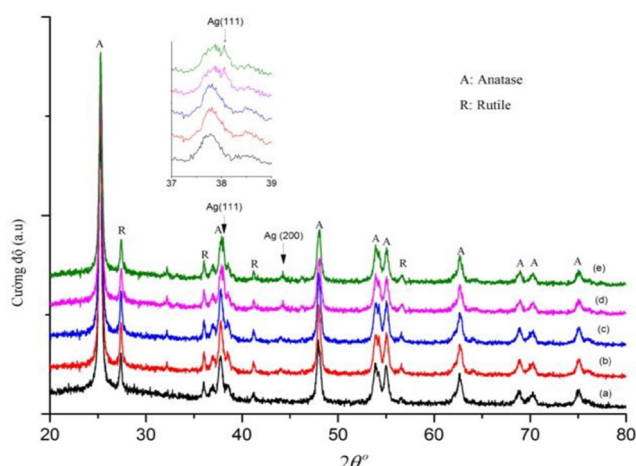
Qua quá trình khảo sát cho thấy khi nồng độ bạc nitrat càng thấp kích thước các hạt nano bạc càng nhỏ, lượng tạo ra ít, độ phân bố chưa đồng đều, độ ổn định chưa cao. Ở nồng độ phản ứng cao hơn thì kích thước hạt tăng dần, lượng hạt tạo ra nhiều hơn, độ phân bố và độ ổn định cũng cao hơn. Trong thực nghiệm này, nồng độ được sử dụng là 0,02(M) vừa đảm bảo được kích thước nano của hạt bạc vừa đảm bảo được yếu tố kinh tế (chi phí tổng hợp). Từ kết quả khảo sát lựa chọn nồng độ dung dịch AgNO₃ trên xấp xỉ là 0,02M để cho các quá trình khảo sát tiếp theo.

3.4. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu xúc tác quang

a) Kết quả XRD

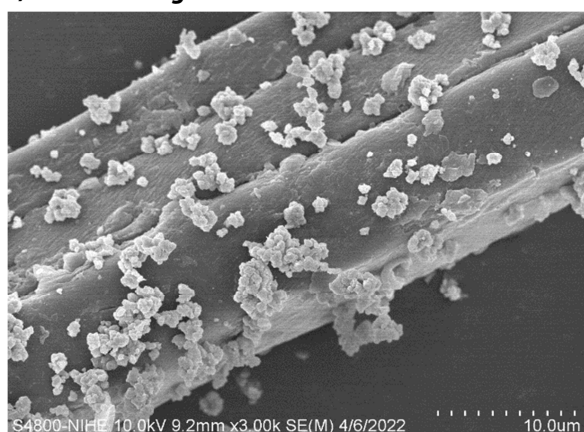
Với các mẫu Ag/TiO₂ có hàm lượng Ag ban đầu 0,5% và 1,0% thì trên giản đồ XRD không thể hiện các đỉnh nhiễu xạ của Ag. Các mẫu chứa hàm lượng Ag ban đầu 1,5% và 2,0%

có sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của Ag ở các góc $38,1^\circ$ và $44,2^\circ$ ứng với mặt phẳng tinh thể và tương ứng. Các đỉnh nhiễu xạ thể hiện cho Ag tương đối yếu vì hàm lượng Ag trong mẫu thấp.



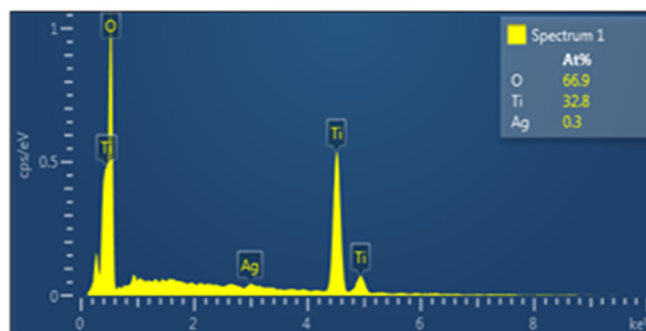
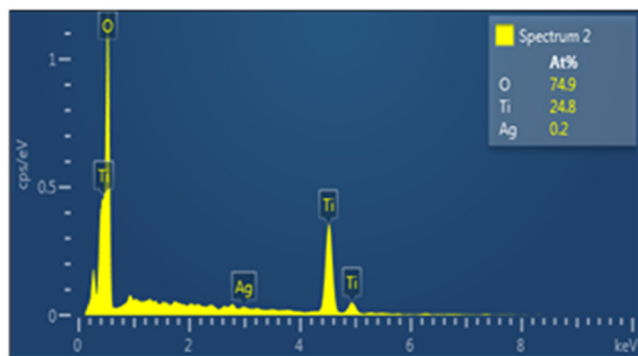
Hình 1. Giản đồ XDR của vật liệu

b) Ảnh SEM và giản đồ EDX



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu Ag/TiO₂ trên dây thừng

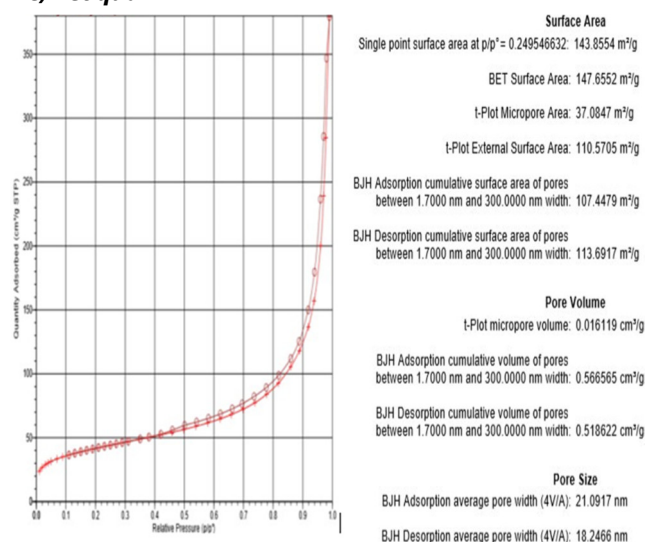
Từ kết quả của phương pháp SEM (hình 2) ta có thể thấy các hạt có hình dạng là các khối đa diện có hình thù khác nhau. Các hạt xúc tác có kích thước tương đối đồng đều và có cấu trúc bề mặt xốp hơn, bên cạnh đó chúng ta thấy rõ sự xuất hiện các hạt nano Ag phân tán trên bề mặt chất mang TiO₂. Qua kết quả đo SEM của mẫu hỗn hợp bạc, titan oxit trên dây thừng cho thấy quá trình phối trộn vật liệu đã thành công



Hình 3. Giản đồ EDX của mẫu Ag_{1.0}/TiO₂ và Ag_{1.5}/TiO₂

Giản đồ EDX của mẫu Ag_{1.0}/TiO₂ và Ag_{1.5}/TiO₂ trong vùng năng lượng liên kết từ 0 - 10keV (hình 3) cho thấy: tín hiệu của Ti, O và Ag tương ứng là 5,508; 0,525 và 2,983keV. Chứng tỏ trong mẫu Ag/TiO₂ có sự có mặt của nguyên tố Ag. Ngoài ra, mẫu chỉ bao gồm các nguyên tố Ti, O, Ag chứng tỏ mẫu sau khi được chế tạo không lẫn các tạp chất khác.

c) Kết quả BET



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ ở 77°K của vật liệu hạt lai Ag/TiO₂ quang

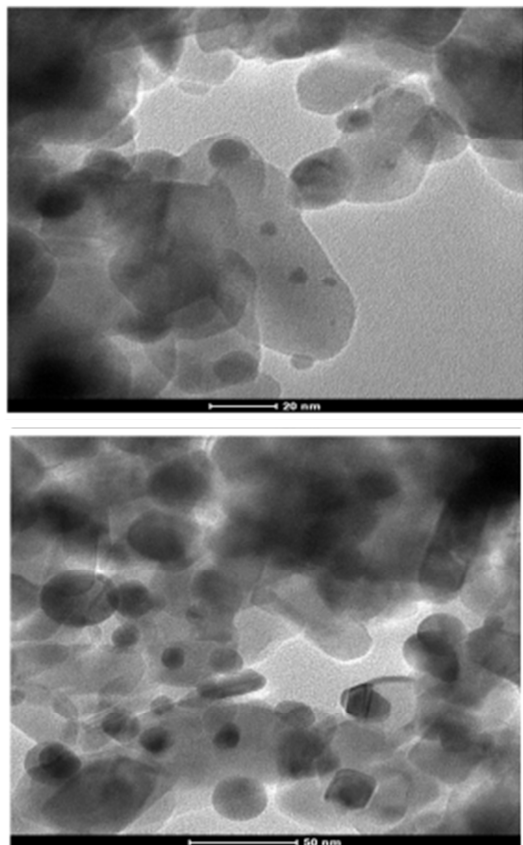
Hình 4 cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N₂ của các mẫu hạt lai hỗn hợp bạc, titan oxit trên dây thừng quang có dạng VI (theo phân loại IUPAC) đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình.

* Diện tích bề mặt riêng của mẫu vật liệu hạt lai hỗn hợp bạc, titan oxit trên dây thừng

Diện tích bề mặt riêng của Ag là 147,6552m²/g. Do vậy, giá trị diện tích bề mặt riêng của vật liệu hạt lai hỗn hợp bạc, titan oxit là tương đối lớn. Nguyên nhân là do các hạt TiO₂ có độ xốp cao, các hạt Ag bám trên bề mặt. Mao quản tạo thành do các hạt hạt lai sắp xếp lên nhau (đây được gọi là mao quản ngoài) nên diện tích bề mặt riêng tương đối lớn.

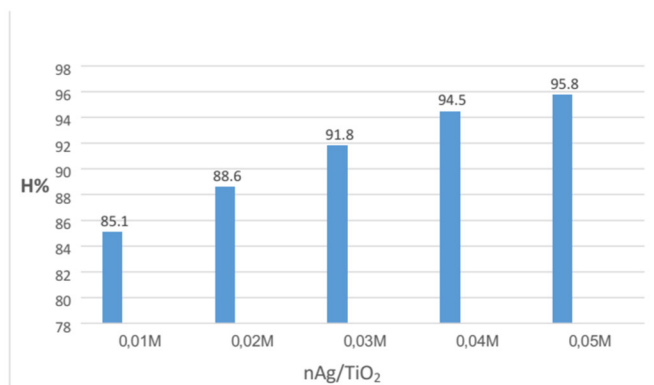
d) Ảnh TEM

Ảnh TEM (hình 5) cho thấy rằng các hạt nano Ag đã phân tán và bám đều trên bề mặt chất mang nan TiO₂.



Hình 5. Ảnh TEM của vật liệu lai quang Ag/TiO₂

4. KẾT QUẢ ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU Ag/TiO₂ TRÊN VẬT LIỆU NỔI VỚI SỰ PHÂN HỦY CỦA XANH METHYLENE



Hình 6. Hiệu suất xử lý xanh methylene với các hàm lượng nano bạc khác nhau

Từ kết quả này, có thể thấy việc tăng dần lượng AgNO₃ đã làm tăng mạnh hiệu suất phân hủy xanh methylene và ở giá trị pha vào 0,05(M) AgNO₃, chất xúc tác quang có hoạt tính quang xúc tác cao nhất. Khi tỷ lệ mol AgNO₃ tăng từ 0,01M đến 0,05M, hiệu suất xử lý xanh metylen tăng từ 85,1% đến 95,8%.

Kết quả này có thể giải thích như sau: Quá trình này làm giảm sự tái tổ hợp electron và lỗ trống mang điện tích dương (h⁺) trên bề mặt TiO₂. Do đó, khiến cho điện tử dễ

dàng chuyển lên vùng dẫn hoặc lỗ trống dễ dàng di chuyển xuống vùng hóa trị.

5. KẾT LUẬN

Nghiên cứu chế tạo thành công xúc tác quang Ag/TiO₂ trên bề mặt vật liệu nổi. Được tiến hành với các điều kiện như sau: điều kiện ánh sáng mặt trời, thời gian tiến hành tổng hợp 6 giờ, nồng độ của AgNO₃ 0,02M, sau khi lọc, rửa, sấy khô thu được vật liệu hỗn hợp bạc, titanium (IV) oxit trên dây thừng sợi đay.

Xác định các tính chất hóa lý đặc trưng của vật liệu bằng các phương pháp hiện đại như : XRD, SEM và BET. Kết quả cho thấy hỗn hợp bạc, titanium(IV) oxit trên dây thừng có diện tích bề mặt tương đối lớn là 147,6552 m²/g

Thử khả năng phân hủy chất màu hữu cơ của vật liệu xúc tác quang Ag/TiO₂ (chất màu ở đây là Xanh methylen) dưới điều kiện ánh sáng mặt trời. Kết quả cho thấy xúc tác quang Ag/TiO₂ bám tối trên vật liệu nổi trong môi trường nước và cho khả năng phân hủy Xanh methylen tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. <https://ims.ac.vn/vat-lieu-xuc-tac-quang-tren-co-so-vat-lieu-nano-tio2trong-phan-huy-chat-mau-huu-co.html>.
- [2]. <https://123docz.net/document/2569862-xuc-tac-quang-hoa-tio2.htm>
- [3]. <http://vniosh.vn/Details/id/4523/Xay-dung-quy-trinh-phan-tich-cac-kimloai-Fe-Mn-Cr-Ni-trong-khong-khi-tai-khu-vuc-lam-viec-bang-phuong-phapquang-pho-hap-thu-nguyen-tu-GF-AAS>.
- [4]. <https://tekkom.com.vn/xu-ly-cac-thanh-phan-co-hai-trong-khong-khibang-ung-dung-cong-nghe-quang-xuc-tac/>.
- [5]. https://repository.vnu.edu.vn/bitstream/VNU_123/8293/1/01050000692.pdf.
- [6]. <https://text.xemtailieu.net/tai-lieu/tong-hop-vat-lieu-nano-tio2-bien-tinhva-ung-dung-93667.html>.
- [7]. <https://123docz.net/document/3062390-tong-hop-vat-lieu-nano-tio2-bientinh-va-ung-dung.htm>.
- [8]. <https://tailieu.vn/doc/nguyen-cuu-tinh-chat-quang-xuc-tac-cua-tio2-phatap-fe-phu-tren-hat-silica-gel-2015784.html>.
- [9]. <https://text.123docz.net/document/5442706-nguyen-cuu-che-tao-vat-lieuagtio2-ag-nitio2-bang-phuong-phap-chieu-xa-tia-co-60-ung-dung-lam-xuctac-quang-hoa-phan-huy-chat-mau-huu-co-tt.htm>.
- [10]. <https://123docz.net/document/5727563-nguyen-cuu-che-tao-vat-lieu-agtio2-ag-ni-tio2-bang-phuong-phap-chieu-xa-tia-co-60-ung-dung-lam-xuc-tacquang-hoa-phan-huy-chat-mau-huu-co-tt.htm>.