

NGHIÊN C U CH T O XÚC TÁC QUANG TRÊN C S V T LI U TiO₂-SiO₂ VÀ NG D NG TRONG X LÝ N C NHI M PHENOL

Nguy n Vi t C ng⁽¹⁾, Nguy n Th Vinh⁽²⁾

(1)S Tài nguyên Môi tr ng Bình nh

(2)Tr ng ì h c Bách khoa, HQG-HCM

(Bài nh n ngày 13 tháng 11 n m 2008, hoàn ch nh s a ch a ngày 27 tháng 02 n m 2009)

TÓM T T: Nghiên c u c th c hi n bao g m vi c t ng h p các h p ch t TiO₂-SiO₂ và N-TiO₂-SiO₂ b ng ph ng pháp sol-gel; ng th i ti n hành ánh giá c tính c u trúc tinh th c a s n ph m và kh o sát ho t tính xúc tác quang thông qua hi u qu x lý phenol trong i u ki n s d ng ánh sáng UVA và ánh sáng m t tr i t nhiên. K t qu nghiên c u cho th y, vi c b sung SiO₂ và N u góp ph n làm t ng đi n tích b m t riêng c a v t li u so v i s n ph m TiO₂ không pha t p. Ngoài ra, các s n ph m N-TiO₂-SiO₂ còn th hi n rõ nét s chuy n d ch ph h p thu ánh sáng UV-Vis sang vùng kh ki n. Ho t tính xúc tác quang c a các s n ph m trong i u ki n s d ng ánh sáng UVA t t t nh t t l kh i l ng TiO₂:SiO₂ là 90:10, t ng thích v i s t ng quan h p lý nh t gi a đi n tích b m t riêng và tinh th hoá c a v t li u. Còn trong i u ki n s d ng ánh sáng m t tr i t nhiên t i TPHCM, v t li u pha t p N-TiO₂-SiO₂ th hi n hi u qu x lý phenol t kho ng 90%, v t tr i so v i các v t li u TiO₂-SiO₂ và TiO₂ (l n l t là 62% và 60%).

T khóa: Xúc tác quang; TiO₂; TiO₂-SiO₂; N-TiO₂-SiO₂; N c nhi m phenol

1. GI I THI U

N m 1972, hai nhà khoa h c ng i Nh t, Fujishima và Honda [1] ã khám phá kh n ng phân tách n c b ng các i n c c TiO₂ d i tác d ng c a ánh sáng. S ki n này ã m ra m t k nguyên m i trong l nh v c nghiên c u h xúc tác quang d th trên c s v t li u TiO₂. Các s n ph m ch a ch t xúc tác quang TiO₂ c ng ã c th ng m i hoá và ng d ng r ng rãi trong r t nhi u các l nh v c c a i s ng xã h i nh y h c, xây d ng, x lý ô nhi m môi tr ng, s n xu t pin m t tr i, ...[2].

Nh ng n m g n ây, nh ng nghiên c u trên th gi i c th c hi n t p trung vào vi c c nh các ch t xúc tác quang TiO₂ trên nh ng ch t mang khác nhau nh m m c ích thu h i v t li u và gi m giá thành s n ph m [2-5]. Bên c nh ó, vi c nâng cao c tính c u trúc và t ng c ng ho t tính xúc tác quang c a các s n ph m TiO₂ c ng c các nhà khoa h c c bi t quan tâm [2,6]. Trong ó, áng chú ý là nh ng nghiên c u nh m t ng đi n tích b m t riêng c a v t li u, t ng tinh th hoá, ho c t o ra nh ng h p ch t ch a thành ph n chính TiO₂ có kh n ng h p thu t th n ánh sáng trong vùng kh ki n có th ng d ng trong i u ki n ánh sáng m t tr i t nhiên [7-11]. t ng đi n tích b m t riêng, r t nhi u nghiên c u ã c g ng pha t p SiO₂ vào m ng phân t TiO₂ [7-8]. Tuy nhiên, h p ch t TiO₂-SiO₂ thu c l i chuy n d ch kh n ng h p thu ánh sáng sang vùng t ngo i g n [7-9]. Trong nghiên c u này, vi c t ng đi n tích b m t riêng c a TiO₂-SiO₂ c th c hi n nh ng v n b o m kh n ng h p thu ánh sáng trong vùng kh ki n c a v t li u. H p ch t TiO₂-SiO₂ v i các t l kh i l ng khác nhau s c ch t o b ng ph ng pháp sol-gel và kh o sát các c tính c u trúc v t li u nh đi n tích b m t riêng (S_{BET}), tinh th hoá (XRD), ph h p thu ánh sáng (UV-Vis DRS). ng th i th c hi n thí nghi m pha t p N vào h p ch t TiO₂-SiO₂ và nung các nhi t khác nhau ánh giá s bi n i trong ph h p thu ánh sáng. Do phenol là m t hóa ch t c h i ph bi n c th i ra môi tr ng t nhi u ngành công nghi p khác nhau, nên các s n

ph m t o thành trong nghiên c u này c th nghi m ánh giá ho t tính xúc tác quang thông qua mô hình x lý n c nhi m phenol. Ngu n chi u sáng c s đ ng là ãn UV-A và ánh sáng m t tr i t nhiên.

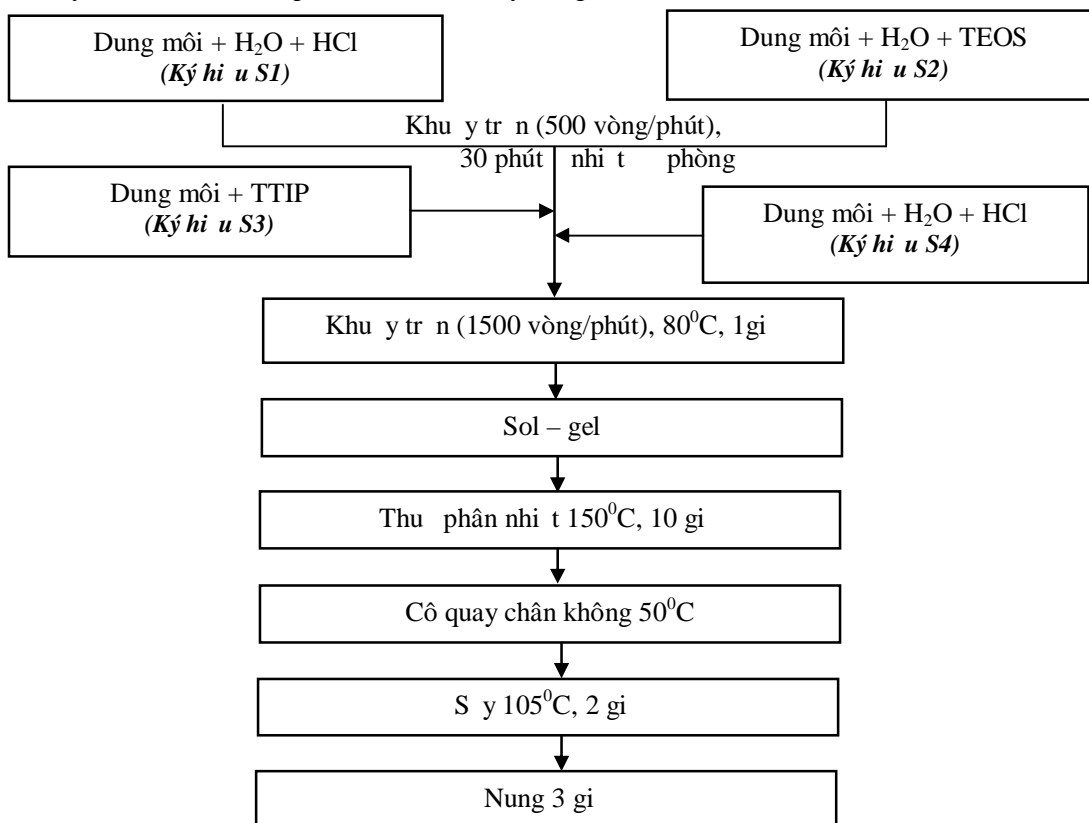
2. TH C NGHI M

2.1. Hoá ch t

H p ch t xúc tác trên c s v t li u TiO_2-SiO_2 c i u ch t các ti n ch t Titanium (IV) isopropoxide 98% (TTIP) (Merck – c) và Tetraethyl orthosilicat 98% (TEOS) (Merck – c). Ngoài ra còn s đ ng n c nh tác nhân thu phân và các dung môi ethanol, n-propanol (Shantou – Trung Qu c). Acid hydrochloric và acid nitric (Shantou – Trung Qu c) c s đ ng làm xúc tác cho ph n ng t o sol-gel. Urea (Merck – c) c s đ ng làm ti n ch t c a N i u ch h p ch t pha t p N- TiO_2-SiO_2 .

2.2. Quy trình i u ch

Quy trình i u ch s n ph m c trình bày trong s sau:



Hình 1. S i u ch m u xúc tác trên c s v t li u TiO_2-SiO_2

Dung môi c s đ ng là h n h p ethanol và n-propanol v i t l th tích 1:1. L ng n c dùng trong ph n ng có t l s mole b ng 4 l n t ng s mole c a Ti và Si nh m m b o quá trình

thu phân x y ra hoàn toàn. L ng TTIP và TEOS c s d ng t các t l v kh i l ng khác nhau c a s n ph m $TiO_2:SiO_2$ là (100:0), (99:1), (97:3), (95:5), (90:10) và (85:15).

Trong quá trình i u ch , các h n h p S1, S2 và S3 sau khi c khu y tr n c l p b ng máy khu y a v i t c 500 vòng/phút trong i u ki n nhi t phòng s c hoà tr n v i nhau trong thi t b ph n ng. Dung d ch S4 c b sung t t (10ml/5phút) vào h n h p thu c trên. H n h p này sau ó c khu y tr n m nh v i t c 1500 vòng/phút $80^{\circ}C$ trong 1 gi . S n ph m Sol-gel t o thành t quá trình ph n ng c thu phân nhi t $150^{\circ}C$ và áp su t cao trong bình kín hai l p (bao g m m t l p bên ngoài b ng thép CT3 và m t l p teflon bên trong) giúp cho quá trình hình thành tinh th t t h n. Dung d ch nh t ng c t o thành sau quá trình thu phân nhi t s c cô quay chân không tách dung môi. S n ph m gel thu c sau khi cô quay c s y $105^{\circ}C$ trong 1 gi và nung $550^{\circ}C$ trong 3 gi .

i v i thí nghi m i u ch h p ch t pha t p N-TiO₂-SiO₂, Urea c hoà tan vào dung d ch S4 v i t l s mole urea : (Ti+Si) là 1:1 và t l kh i l ng TiO₂:SiO₂ c c nh là 95:5. Acid HCl s d ng trong các dung d ch S1 và S4 c thay th b ng acid HNO₃. Nhi t nung các m u c thay i $350^{\circ}C$, $400^{\circ}C$, $450^{\circ}C$, $500^{\circ}C$, $550^{\circ}C$ và $600^{\circ}C$ thu c các s n ph m khác nhau.

2.3. Ph ng pháp phân tích c tính ch t xúc tác

C u trúc pha tinh th c a s n ph m i u ch c xác nh b ng ph ng pháp nhi u x tia X (X-ray diffraction XRD) v i ngu n phát x Cu-K α ($\lambda=0,15406$ nm), s d ng máy D8-ADVANCE t i Vi n Khoa h c V t li u ng d ng. L ng m u s d ng cho phân tích c c nh m b o v i c so sánh k t qu là t ng i chính xác. Góc o c th c hi n $2\theta = 20^{\circ}$ - 60° .

Di n tích b m t riêng (S_{BET}) c a v t li u c xác nh b ng ph ng pháp h p ph N₂ l ng nhi t 77K, s d ng máy CHEMBET 3000 t i Vi n Công ngh Hoá H c.

Ph ph n x khu y ch tán UV-Vis DRS c a v t li u c xác nh b ng máy JASCO 500 t i Vi n Khoa h c V t li u ng d ng, có g n b o m u r n ISV-469 và m u chu n s d ng là BaSO₄.

2.4. Thí nghi m ánh giá ho t tính c a ch t xúc tác

0,15g ch t xúc tác d i d ng b t ã c nghi n m n cho vào beaker 1 lít có ch a 300ml dung d ch phenol 10 mg/l. Dung d ch phenol t ng h p này c chu n b trong phòng thí nghi m. H n h p ph n ng c khu y tr n u b ng máy khu y t v i t c kho ng 200 vòng/phút. Ngu n sáng s d ng bao g m 02 òn UV-A v i t ng công su t 30W và có nh b c sóng c c i là 365nm.

Trong quy trình thí nghi m, m u n c và xúc tác c khu y tr n u trong bóng t i 30 phút m b o quá trình h p ph và gi i h p phenol trên b m t ch t xúc tác t tr ng thái cân b ng. Sau ó, 02 òn UV-A c b t sáng và nh k 20 phút t i n hành l y 5ml m u phân tích. Th i gian chỉ u òn trong thí nghi m là 120 phút. Các beaker c làm mát b ng n c m b o nhi t luôn duy trì $30\pm 1^{\circ}C$. Ngoài ra, mô hình thí nghi m này c ng c s d ng th nghi m hi u qu x lý phenol trong i u ki n ánh sáng m t tr i th c t i TPHCM (t 11 - 13 gi), c ng ánh sáng m t tr i trong su t th i gian thí nghi m c xác nh b ng máy LUX 5924 c a hãng HANNA.

M u n c phân tích c ly tâm 6000 vòng/phút trong vòng 10 phút, sau ó c l c tách h t xúc tác b ng u l c 0,45 :m (Merck- c). Ch tiêu Phenol trong n c c phân tích b ng ph ng pháp so màu trên máy UV-Vis CARY VARIAN 50 theo ph ng pháp chu n c a Standard Method.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kết quả phân tích đặc tính chất xúc tác

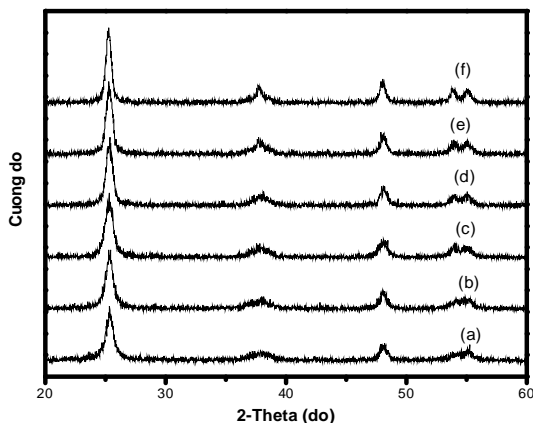
3.1.1. Thí nghiệm thay thế tỉ lệ khối lượng $TiO_2:SiO_2$

Bảng 1. S_{BET} của các chất xúc tác khi thay thế tỉ lệ khối lượng $TiO_2:SiO_2$

TT	Mẫu	Tỉ lệ khối lượng $TiO_2:SiO_2$	S_{BET} (m^2/g)
1	P25 (TiO_2)	100 : 0	53,1
2	TiO_2	100 : 0	82,7
3	TiO_2-SiO_2	99 : 1	99,5
4	TiO_2-SiO_2	97 : 3	120,4
5	TiO_2-SiO_2	95 : 5	143,5
6	TiO_2-SiO_2	90 : 10	164,5
7	TiO_2-SiO_2	85 : 15	169,7

Kết quả phân tích tổng hợp cho thấy, với phương pháp in situ trong nghiên cứu này có thể tạo ra sản phẩm TiO_2 có S_{BET} lên đến 82,7 m^2/g , kết quả này cao hơn nhiều so với sản phẩm TiO_2 thương mại thông thường sản xuất làm chất so sánh trong những nghiên cứu khác nhau trên thị trường là P25 của hãng Degussa - Đức (53,1 m^2/g).

Đồng thời, khi tăng tỉ lệ thành phần khối lượng SiO_2 trong hợp chất $TiO_2:SiO_2$ cũng làm tăng nhanh diện tích bề mặt riêng S_{BET} của vật liệu. Khi tăng tỉ lệ khối lượng của SiO_2 trong hợp chất TiO_2-SiO_2 đến 15% thì S_{BET} của vật liệu xác định là 169,7 m^2/g ; giá trị này cao gấp 2 lần so với S_{BET} của vật liệu không có bổ sung SiO_2 . Như vậy, việc bổ sung SiO_2 vào hợp chất $TiO_2:SiO_2$ đã góp phần gia tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu.

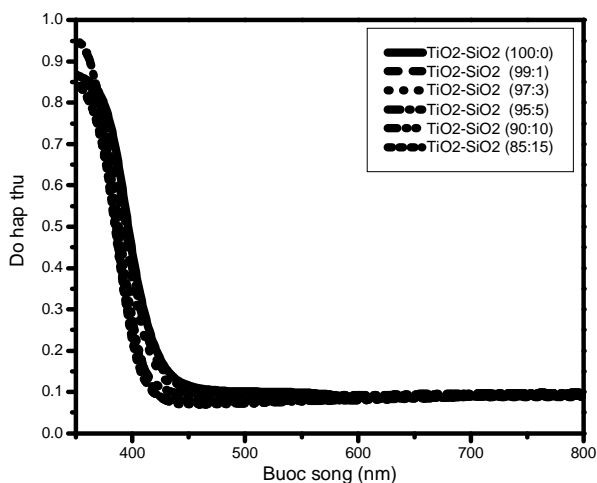


Hình 2. Hình XRD các mẫu xúc tác khi thay thế tỉ lệ $TiO_2:SiO_2$

(a) 85:5 (b) 90:10 (c) 95:5 (d) 97:3 (e) 99:1 (f) 100:0

Kết quả phân tích XRD từ hình 2 thể hiện, khi tỉ lệ khối lượng SiO_2 trong hợp chất TiO_2-SiO_2 tăng lên thì tình trạng tinh thể của vật liệu có xu hướng giảm dần. Các mẫu xúc tác

hiện rõ pha tinh thể anatase, không có sự xuất hiện của pha tinh thể rutile. Cũng từ hình 2 ta nhận thấy thành phần SiO_2 không thể hiện cấu trúc pha tinh thể trong hợp chất $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Như vậy, chính sự có mặt của SiO_2 trong hợp chất đã có tác động ngăn chặn sự hình thành tinh thể của TiO_2 . Vì vậy, sự hình thành pha tinh thể của vật liệu cũng sẽ phụ thuộc vào thành phần của các thành phần riêng biệt của chúng theo quy trình bày ở bảng 1. Kết quả này cũng đã được quan sát trong một số nghiên cứu của các tác giả khác [7]. Như vậy, theo một số nghiên cứu, SiO_2 trong hợp chất $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ còn làm chậm quá trình chuyển pha từ anatase sang rutile của vật liệu TiO_2 do mật độ liên kết Ti-O-Si khá bền vững [7,8].



Hình 3. Phổ UV-Vis DRS của các mẫu xúc tác có tỉ lệ khác nhau $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ khác nhau

Phép thu ánh sáng UV-Vis DRS của các mẫu xúc tác có tỉ lệ khác nhau của SiO_2 trong $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ khác nhau thể hiện trong hình 3. Theo kết quả này cho thấy phép thu ánh sáng trong khoảng bước sóng từ 350 – 800 nm của các mẫu xúc tác vis thay đổi tỉ lệ khác nhau $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ có sự biến đổi không đáng kể. Khi tỉ lệ khác nhau SiO_2 càng giảm thì phép thu chuyển dần qua vùng ánh sáng khả kiến.

3.1.2. Thí nghiệm thay đổi nhiệt độ nung các mẫu xúc tác N/ $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$

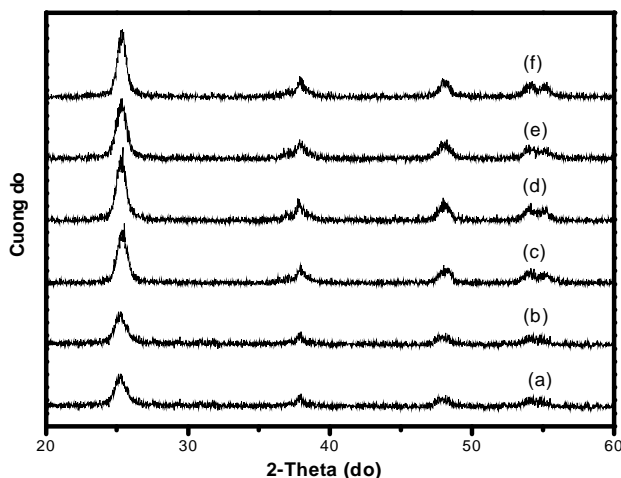
Bảng 2. S_{BET} của các mẫu chất xúc tác có pha tạp Nitơ khi thay đổi nhiệt độ nung

TT	Mẫu	Nhiệt độ nung ($^{\circ}\text{C}$)	S_{BET} (m^2/g)
1	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	350	198,7
2	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	400	229,8
3	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	450	124,4
4	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	500	145,7
5	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	550	165,7
6	N- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	600	133,2

Kết quả phân tích bề mặt riêng biệt cho thấy, nhiệt độ nung trong quá trình xử lý chất xúc tác có ảnh hưởng rõ rệt đến S_{BET} của sản phẩm. Khi nhiệt độ nung thấp không tinh thể hoá hoàn toàn cấu trúc pha tạp N-TiO₂-SiO₂. Điều này thể hiện khá rõ trong kết quả xác định tinh thể hoá XRD (được trình bày phần sau); trong đó, tinh thể hoá cấu trúc vật liệu khi nung nhiệt 350°C và 400°C rất thấp vì khi nung nhiệt trên 450°C. Mặt phân tích vô hình cấu trúc vật liệu đã góp phần làm tăng S_{BET} của chúng. Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đây [7].

Khi nhiệt độ nung tăng dần từ 450°C đến 600°C xảy ra hai quá trình có ảnh hưởng lớn đến S_{BET} cấu trúc vật liệu, bao gồm quá trình loại bỏ dung môi trên bề mặt vật liệu và quá trình kết tủa các hạt vật liệu để biến thành các hạt có kích thước lớn hơn. Nhiệt độ nung như ở 550°C, quá trình loại bỏ dung môi trên bề mặt vật liệu chỉ mới bắt đầu làm cho S_{BET} cấu trúc vật liệu tăng khi nhiệt độ nung. Nhiệt độ nung trên 550°C, quá trình kết tủa các hạt vật liệu chỉ mới bắt đầu nên làm cho S_{BET} cấu trúc vật liệu giảm nhanh.

Mặt khác, ta cũng nhận thấy rằng, khi pha tạp N vào hợp chất TiO₂-SiO₂ đã giúp làm tăng S_{BET} của sản phẩm. Cấu trúc sản phẩm N-TiO₂-SiO₂ nung nhiệt 550°C có S_{BET} là 165,7 m²/g, cao hơn so với S_{BET} của sản phẩm TiO₂-SiO₂ (95:5) cũng nung nhiệt 550°C là 143,5 m²/g.



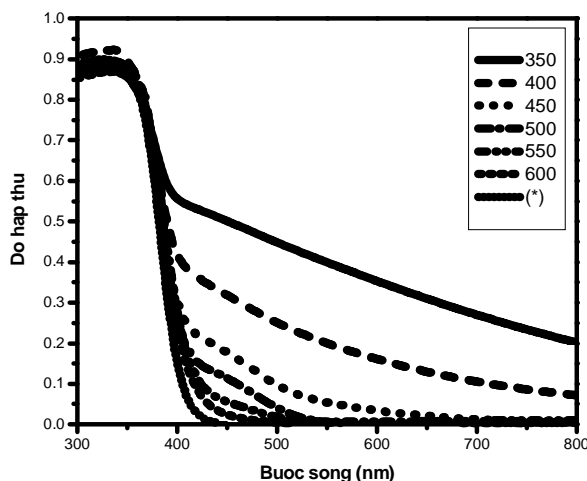
Hình 4. Kết quả XRD các mẫu chất xúc tác N-TiO₂-SiO₂ khi thay đổi nhiệt độ nung.

(a) 350°C (b) 400°C (c) 450°C (d) 500°C (e) 550°C (f) 600°C

Sự thay đổi nhiệt độ nung cũng ảnh hưởng rõ rệt đến sự hình thành cấu trúc tinh thể của chất xúc tác pha tạp N-TiO₂-SiO₂. Hình 4 cho thấy, với nhiệt độ nung thay đổi từ 350°C-600°C, các mẫu vật liệu đều có sự hình thành pha tinh thể anatase và không có sự xuất hiện của pha tinh thể rutile. So sánh với kết quả nghiên cứu khác, khi nung 350°C, cấu trúc tinh thể vật liệu đồng vô hình và khi nung nhiệt 600°C có sự xuất hiện của pha tinh thể rutile [5]. Như vậy, quá trình xử lý chất xúc tác chỉ nên nghiên cứu cho kết quả nhất định và pha tinh thể anatase rất cần thiết để thay đổi nhiệt độ nung. Kết quả này có thể mặt phân

là do công o n thu phân nhi t ã c nh khá t t m ng tinh th c a v t li u pha t p N-TiO₂-SiO₂.

Ngoài ra, khi nhi t nung càng t ng tinh th hoá c a s n ph m c ng t ng; i u này th hi n thông qua c ng và s c nét các peak c a pha anatase t i v trí 2 là 25,4°. Khi nhi t nung càng t ng thì c ng và s c nét c a peak t i v trí 2 là 25,4° càng t ng.



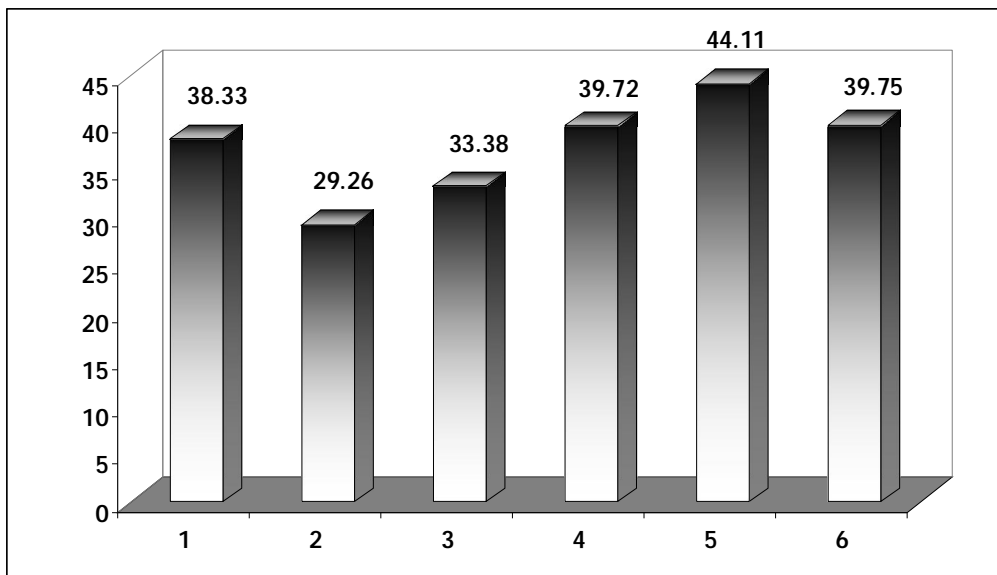
Hình 5. Ph UV-Vis DRS các m u ch t xúc tác N-TiO₂-SiO₂ khi thay i nhi t nung (*) M u TiO₂-SiO₂

Hình 5 th hi n ph h p thu UV-Vis DRS c a các m u ch t xúc tác TiO₂-SiO₂ có pha t p N khi nung các nhi t khác nhau. Nh v y, khi nhi t nung thay i thì ph h p thu c ng thay i theo h ng nhi t nung càng gi m thì ph h p thu c a m u chuy n d ch sang vùng ánh sáng kh ki n. i u này c gi i thích m t ph n là do khi t ng nhi t nung giúp cho quá trình phân hu tri t các h p ch t h u c trong m u. K t qu quan sát màu s c các m u thu c b ng m t th ng c ng th hi n rõ, v i các m u c nung nhi t trên 550⁰C có màu tr ng, còn nh ng m u nung nhi t 400-500⁰C có màu vàng và m u nung nhi t 350⁰C có màu nâu. Ngoài ra, theo m t s nghiên c u trên th gi i có k t qu t ng t , hi n t ng này c gi i thích là do khi b sung urea vào m u TiO₂, thành ph n N s t n t i 2 d ng N₂ t do b h p ph hoá h c và N liên k t trong c u trúc tinh th . Khi x lý nhi t, d ng N₂ s gi m nhanh do quá trình gi i h p còn d ng N liên k t gi m ch m [10-12]. D ng N liên k t trong m ng TiO₂ s giúp làm thu h p n ng l ng vùng c m và do ó chuy n d ch ph h p thu sang vùng ánh sáng kh ki n [10-12].

C ng t hình 5 cho th y, ph UV-Vis DRS c a m u xúc tác có pha t p N có s thay i so v i m u không pha t p N v i cùng nhi t nung 550⁰C là s chuy n d ch sang vùng ánh sáng kh ki n. Vì c xác nh n ng l ng vùng c m c ng th hi n k t qu t ng t , m u pha t p N có E_g = 2,99 eV nh h n so v i m u không pha t p N có E_g = 3,06 eV. Nguyên nhân chính là do s thay th c a nguyên t N vào m t s v trí c a nguyên t O trong m ng liên k t phân t TiO₂ [12]

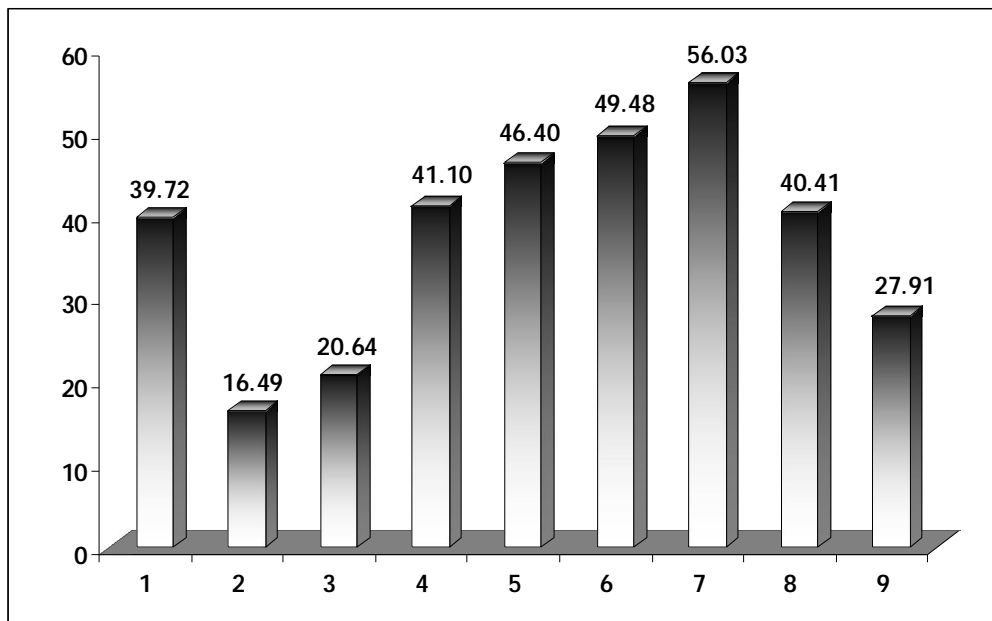
3.2. Kết quả thí nghiệm hoạt tính của các mẫu xúc tác

3.2.1. Kết quả thí nghiệm trong điều kiện chiếu tia UV-A



Hình 6. Biểu đồ so sánh hiệu suất xử lý phenol của các mẫu xúc tác $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
(1): TiO_2 (2): $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (99:1) (3): $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (97:3)
(4): $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (95:5), (5): $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (90:10), (6): $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (85:15).

Hình 6 cho thấy việc pha tạp SiO_2 vào các mẫu xúc tác TiO_2 làm thay đổi hiệu suất xử lý phenol. Tuy nhiên, với tỉ lệ 99:1 và 97:3 cho hiệu suất phần trăm của mẫu xúc tác không bổ sung SiO_2 . Mẫu xúc tác có tỉ lệ $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ là 90:10 cho hiệu suất xử lý phenol cao nhất. Như vậy, khi pha tạp SiO_2 vào các mẫu xúc tác TiO_2 tuy làm tăng S_{BET} nhưng cũng làm giảm tính tinh thể hoá, đây chính là lý do làm cho hoạt tính xúc tác quang của vật liệu không tăng tuyến tính mà có giá trị tối nhất ở tỉ lệ $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ là 90:10. Khi pha tạp 3% SiO_2 vào các mẫu xúc tác, sự thay đổi hoạt tính xúc tác do tăng S_{BET} không bù trừ được cho giảm hoạt tính xúc tác do giảm tính tinh thể hoá nên hiệu suất xử lý phần trăm của mẫu xúc tác không pha tạp SiO_2 . Khi tỉ lệ SiO_2 trong hợp chất $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ là 5%, sự thay đổi hoạt tính xúc tác do tăng S_{BET} cao hơn so với giảm hoạt tính xúc tác do giảm tính tinh thể hoá nên hiệu suất xử lý tăng dần và đạt cực đại trên xúc tác $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (90:10). Tuy nhiên, khi tỉ lệ SiO_2 trong hợp chất $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ vượt quá 10%, sự thay đổi hoạt tính xúc tác do tăng S_{BET} trở nên thấp hơn so với giảm hoạt tính xúc tác do giảm tính tinh thể hoá nên hiệu suất xử lý trở nên giảm dần.

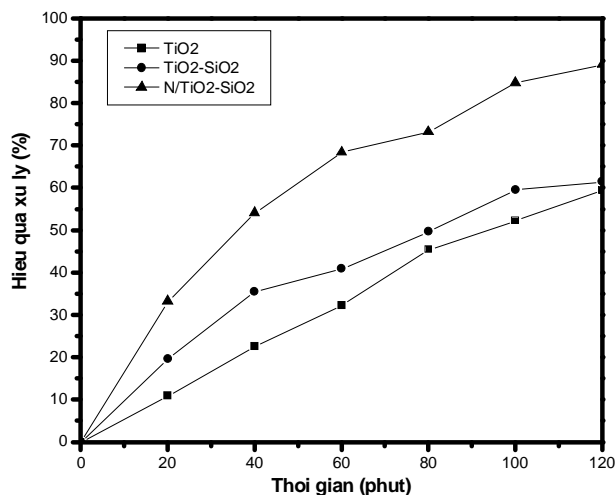


Hình 7. Biểu đồ so sánh hiệu suất xử lý phenol của các mẫu xúc tác $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ có pha tạp N (1): $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (550°C) (2): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (350°C) (3): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (400°C) (4): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (450°C) (5): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (500°C) (6): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (550°C) (7): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (600°C) (8): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (700°C) (9): $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (900°C)

Trong thí nghiệm đánh giá hiệu suất xử lý phenol trong điều kiện sử dụng nguồn sáng UV-A của các chất xúc tác quang có pha tạp N khi thay thế nhiệt độ nung hoặc tính xúc tác bằng thay thế ánh sáng. Trong các mẫu nung nhiệt 350°C , 400°C tuy có S_{BET} cao nhưng tình trạng hoạt động của chúng nên có hiệu suất xử lý phenol thấp. Khi tiếp xúc với nhiệt độ nung 550°C , S_{BET} và tình trạng hoạt động của vật liệu cũng như thế này làm cho hiệu suất xử lý phenol tăng nhanh. Nhiệt độ nung 600°C , tuy S_{BET} giảm xuống nhưng có lợi ích gia tăng tình trạng hoạt động cũng có thể bù trừ cho việc giảm S_{BET} nên hoạt tính xúc tác quang tiếp tục tăng. Ngược lại, nhiệt độ trên 600°C , sự tăng tình trạng hoạt động không bù trừ cho sự giảm S_{BET} nên hiệu suất xử lý phenol giảm xuống. Qua đó cho thấy, vì các lý do khác nhau thích hợp nung đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao hoạt tính xúc tác quang của vật liệu.

Bên cạnh đó, hiệu suất xử lý phenol của sản phẩm $\text{N/TiO}_2\text{-SiO}_2$ (49,48%) cao hơn so với sản phẩm $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 95:5 (39,72%) cùng nhiệt độ nung 550°C và cũng cao hơn so với mẫu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 90:10 (44,11%). Kết quả này có thể giải thích là do khi pha tạp N vào hợp chất $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ đã làm tăng S_{BET} và ngược lại chuyển đổi thành phần hấp thụ ánh sáng của xúc tác thu được sang vùng ánh sáng khả kiến (Hình 5), đó làm tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu.

3.2.2. Kết quả thí nghiệm trong điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên.



Hình 8. Biểu đồ hiệu quả xử lý phenol của mẫu xúc tác trong điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên

(Thí nghiệm do tác giả tiến hành ngày 17/9/2007 tại sân Phòng thí nghiệm Khoa Môi trường – HBK TP.HCM)

Kết quả thí nghiệm xử lý phenol trong điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên với 0,3 ml TiO₂, TiO₂-SiO₂ và N-TiO₂-SiO₂ nung cùng nhiệt độ 550^oC cho thấy, hiệu quả xử lý phenol của mẫu xúc tác có chứa thành phần SiO₂ cao hơn so với mẫu không chứa thành phần SiO₂. Đặc biệt, khi pha thành phần N vào mẫu xúc tác TiO₂-SiO₂ góp phần làm tăng đáng kể hiệu quả xử lý phenol trong điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên. Mẫu xúc tác thành phần N-TiO₂-SiO₂ có hiệu quả xử lý phenol trong 2 giờ là 89,05% cao gấp 1,5 lần so với mẫu xúc tác không có thành phần N (61,46%). Kết quả này có giả thiết là do khi bổ sung N vào hợp chất xúc tác TiO₂-SiO₂ đã làm tăng S_{BET} và tăng hiệu suất chuyển đổi chất hấp thụ ánh sáng của vật liệu sang vùng ánh sáng khả kiến.

4. KẾT LUẬN

Các hợp chất TiO₂-SiO₂ với tỉ lệ khối lượng TiO₂:SiO₂ khác nhau được lựa chọn bằng phương pháp sol-gel sử dụng các tiền chất alkoxide là TTIP và TEOS. Kết quả khảo sát tính vật lý cho thấy, khi tăng tỉ lệ khối lượng SiO₂ trong hợp chất sẽ làm tăng nhanh diện tích bề mặt riêng, nhúng ngược lại làm cho tính thẩm thấu giảm xuống. Trong khi đó, hiệu suất hấp thụ ánh sáng UV-Vis DRS của hợp chất này dường như không thay đổi đáng kể. Chính vì vậy hiệu quả xử lý phenol của các hợp chất TiO₂-SiO₂ khi chiếu tia UV-A tăng dần khi tăng tỉ lệ khối lượng SiO₂ và tỉ lệ thành phần TiO₂:SiO₂ là 90:10, sau đó giảm xuống khi tỉ lệ thành phần SiO₂. Ngoài ra, các hợp chất thành phần N-TiO₂-SiO₂ cũng được lựa chọn trong nghiên cứu này. Khi tăng nhiệt độ nung của các hợp chất thành phần N-TiO₂-SiO₂ tính thẩm thấu của chúng cũng tăng theo. Mặt khác, các mẫu thành phần N-TiO₂-SiO₂ thể hiện rõ sự chuyển đổi

ph h p ph ánh sáng sang vùng kh ki n. K t qu này d n n hi u qu x lý phenol c a các h p ch t pha t p N-TiO₂-SiO₂ trong i u ki n ánh sáng m t tr i t nhiên v t tr i (t x p x 90%), g p 1,5 l n so v i h p ch t không pha t p N. i u này c ng cho th y kh n ng ng d ng th c t r t cao c a lo i xúc tác này, v a x lý r t hi u qu n c ô nhi m phenol v a ng th i t n d ng c ngu n ánh sáng m t tr i t nhiên d i dào t i Vi t Nam ph c v m c tiêu ti t ki m n ng l ng.

STUDY ON SYNTHESIS OF TiO₂-SiO₂-BASED PHOTOCATALYST AND ITS APPLICATION IN DEGRADATION OF AQUEOUS PHENOL

Nguyen Viet Cuong⁽¹⁾, Nguyen The Vinh⁽²⁾

(1)Department of Natural Resources and Environment of Binh Dinh

(2)University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT: Gel derived TiO₂-SiO₂ and N-TiO₂-SiO₂ mixed oxides are synthesized and employed for phenol removal under UVA light and natural sunlight in this study. Both SiO₂ and N are interestingly found to improve the specific surface area of resulting catalysts as compared to bare TiO₂. Meanwhile, only N is observed to significantly shift the light absorption of derived catalyst to visible range. Optimization between specific surface area and crystallinity is found to give rise to the superior photoactivity of TiO₂-SiO₂ catalyst in comparison with TiO₂ counterpart. Under natural sunlight in Hochiminh City in September, N-TiO₂-SiO₂ presents the outstanding photoactivity towards phenol removal with the efficiency up to 90% as compared to those of 62% and 60% for bare TiO₂-SiO₂ and bare TiO₂, respectively.

TÀI LI U THAM KH O

- [1]. Akira Fujishima, K.Honda, *Nature* 37 , 238, (1972)
- [2]. Fujishima, Kazuhito Hashimoto, Toshiya Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo, (1999).
- [3]. P. Van landuyt, J.-M. Streydio, F. Delannayy, *Comparison of surface treatment methods for promoting the adhesion of glass on titanium*, *Journal of Materials Science* 33, 4991 – 4999, (1998).
- [4]. Jiaguo Yu, Xiujian Zhao, Jincheng Du and Wenmei Chen, *Preparation, Microstructure and Photocatalytic Activity of the Porous TiO₂ Anatase Coating by Sol-Gel Processing*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 17, 163–171, (2000).
- [5]. Hui-Chi Huang a,b, Gan-Lin Huang b, Hsin-Lung Chen a, Yu-Der Lee, *Immobilization of TiO₂ nanoparticles on Fe-filled carbon nanocapsules for photocatalytic applications*, *Thin Solid Films*, (2006).
- [6]. S. Rengaraj, X.Z. Li, *Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 243, 60–67, (2006).

- [7]. The-Vinh Nguyen, O-Bong Yang, *Photoresponse and AC impedance characterization of TiO_2 - SiO_2 mixed oxide for photocatalic water decomposition*, *Catalysis Today* 87, 69-75, (2003).
- [8]. The-Vinh Nguyen, Hyun-Cheol Lee, O-Bong Yang, *The effect of prethermal treatment of TiO_2 nano-particles on the performances of dye-sensitized solar cells*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 967-981, (2006).
- [9]. The-Vinh Nguyen, SungSik Kim, O-Bong Yang, *Water decomposition on TiO_2 - SiO_2 and RuS_2/TiO_2 - SiO_2 photocatalysts: the effect of electronic characteristics*, *Catalysis Communications* 5, 59-62, (2004).
- [10]. JianYuan, Mingxia Chen, Jianwei Shi, Wenfeng Shangguan, *Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO_2 from urea and titanium tetrachloride*, *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 1326 – 1331, (2006).
- [11]. Zhengpeng Wang, Weimin Cai, Xiaoting Hong, Xiaolian Zhao, Fang Xu, Chuenguang Cai, *Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO_2 suspensions with various light sources*, *Applied Catalysis B: Environmental* 57, 223-231, (2005).
- [12]. Soon-Kil Joung, Takashi Amemiya, Masayuki Murabayashi, Kiminori Itoh, *Relation between photocatalytic activity and preparation conditions for nitrogen-doped visible light-driven TiO_2 photocatalysts*, *Applied Catalysis A: General* 312, 20-26, (2006).