

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT XÚC TÁC QUANG HÓA CỦA SỢI NANO TiO₂

Nguyễn Trung Hiếu¹

Tóm tắt: Sợi nano TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp phun điện thể quay (electrospinning) từ hỗn hợp dung dịch polyme có thành phần là polyvinyl pyrrolidone (PVP) và tiền chất của TiO₂, tetrabutyl titanate (Ti(OC₄H₉)₄) (TBT). Sợi TBT/PVP sau khi chế tạo được phân tích các đặc tính riêng bằng các phương pháp hiện đại như phân tích nhiệt (TG-DTA), phân tích nhiễu xạ (XRD), hiển vi điện tử quét (FE-SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả cho thấy không thể tạo màng từ hỗn hợp chỉ chứa polyme PVP, trong khi đó màng tạo ra từ hỗn hợp PVP và TBT ở dạng sợi mượt và đồng đều. Sau khi nung ở nhiệt độ 500 °C, sợi nano TiO₂ chứa các tinh thể TiO₂ ở dạng anatase được hình thành có đường kính trung bình khoảng 100 nm. Đặc tính xúc tác quang hóa của sợi nano TiO₂ được khảo sát dựa trên khả năng phân hủy methylene blue (MB) và diệt vi khuẩn E.coli.

Từ khóa: Sợi nano TiO₂; phương pháp điện thể quay; xúc tác quang; diệt khuẩn.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, chất xúc tác quang, đặc biệt là TiO₂ đã và đang là đối tượng được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trong rất nhiều các lĩnh vực như bio-sensor, dược phẩm, mỹ phẩm... do TiO₂ là chất bán dẫn và có bề mặt riêng khá lớn, đặc biệt khi tồn tại ở kích thước nano (Nguyễn Văn Dũng nnk., 2006; Nguyễn Văn Hưng nnk., 2014; Lakshmi nnk., 1995). Dưới tác động của năng lượng tia tử ngoại, TiO₂ có khả năng phân hủy rất nhiều loại chất ô nhiễm hữu cơ hấp phụ lên bề mặt của nó, do vậy đây được coi là một trong những vật liệu quan trọng dùng trong xử lý môi trường (Ding nnk., 2008; Doh nnk., 2008; Im nnk., 2008). Đa số các sản phẩm có khả năng xúc tác quang hóa làm từ TiO₂, khi đưa vào sử dụng đều gặp khó khăn trong việc thu hồi và tận dụng chất xúc tác quang, ở đây chính là các hạt nano TiO₂. Các hạt này bị tách ra khỏi khối vật liệu xúc tác, phân tán và trôi theo cùng với nước thải (Doh nnk., 2008). Để giải quyết vấn đề này, các nhà nghiên cứu đã tạo ra nhiều dạng TiO₂ có cấu

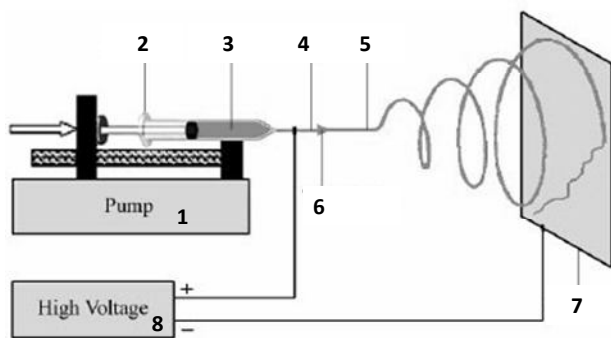
trúc đơn chiều (1D) như dạng que, dạng mảnh, dạng sợi và dạng ống (Nuansing nnk., 2006), để có thể gắn vào các chất mang như gốm, sợi thủy tinh, quartz, thép, các-bon hoạt tính và zeolit (Doh nnk., 2008; Im nnk., 2008; Park nnk., 2009). Các phương pháp dùng để tạo ra loại vật liệu 1D này thường áp dụng phương pháp thủy nhiệt, phương pháp sấy đông lạnh, phương pháp nhiệt bốc hơi (Zhao nnk., 2008), phương pháp sol-gel hoặc nghiền cơ học (Ding nnk., 2008; Zhang nnk., 2008).

Tuy nhiên những phương pháp này tương đối phức tạp, lượng vật liệu chế tạo ra không lớn và khá tốn kém. Gần đây, phương pháp phun điện thể quay được sử dụng như một bước tiến kỹ thuật mới trong việc chế tạo ra các vật liệu composit dạng màng có cấu trúc sợi nano (Ding nnk., 2008). Phương pháp này sử dụng một nguồn điện thể một chiều có điện áp cao (vài kV đến vài chục kV), cực dương tiếp xúc với dung dịch phun, cực âm tiếp xúc với tấm thu mẫu sợi làm bằng vật liệu dẫn điện (Hình 1). Dưới tác dụng của lực điện trường, dung dịch bị nhiễm điện dương sẽ bị hút về bản cực âm, nơi có tấm thu mẫu. Dung dịch phun là dung dịch chứa polyme nên có độ nhớt cao, chùm tia bắn ra bị

¹ Bộ môn Kỹ thuật Hóa học, Khoa Môi trường, Đại học Thủy lợi.

kéo dài tạo thành sợi. Trên đường tới tấm thu mẫu, một phần lớn dung môi trong chùm tia bị bay hơi và tạo ra sợi phủ trên bề mặt của tấm thu tạo thành một lớp màng. Nhờ có bơm đẩy mà quá trình này được thực hiện liên tục.

Trong nghiên cứu này, màng có cấu trúc sợi nano TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp phun điện thể quay, sử dụng nguyên liệu là một hỗn hợp dung dịch polyme polyvinyl pyrrolidone (PVP) và tetrabutyl titanate (TBT). Các đặc tính về hình thái, cấu trúc cũng như hoạt tính xúc tác quang hóa của sợi nano TiO_2 được khảo sát tại các nhiệt độ nung khác nhau và trên các đối tượng phân hủy xúc tác quang khác nhau như xanh methylene (MB) và vi khuẩn *E.coli*. Nghiên cứu này góp phần chế tạo ra loại vật liệu mới ở dạng sợi nano, có khả năng diệt khuẩn khi được chiếu tia tử ngoại hoặc dưới ánh sáng mặt trời.



Hình 1. Cấu tạo máy phun điện thể quay Electrospinning: 1. Bơm đẩy; 2. Xy-lanh; 3. Dung dịch phun; 4. Kim phun inox; 5. Chùm tia dung dịch; 6. Giọt dung dịch tích điện dương; 7. Tấm thu sợi nối với điện cực âm; 8. Bộ cấp nguồn cao thế.

2. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

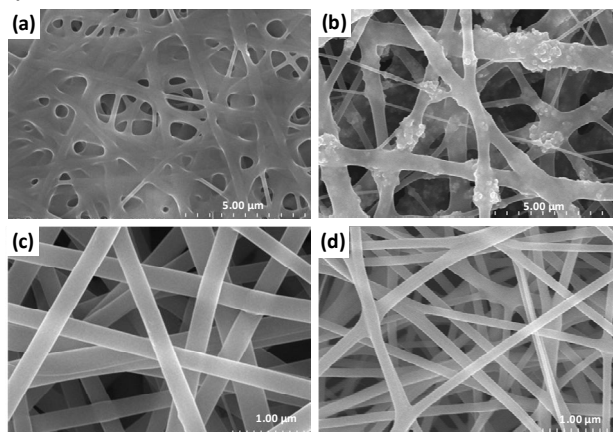
Dung dịch phun được chuẩn bị bằng cách pha chế hỗn hợp gồm polyme PVP ($M_w = 1.300.000$ g/mol) Alfa Aesar; TBT ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 97%) ALDRICH và các dung môi N,N-dimethylformamide (DMF) 99,5% Junsei, ethanol và axit acetic. Mẫu so sánh được pha tương tự, thay TBT bằng bột nano TiO_2 anatase (ALDRICH, 99,8%, ~ 25 nm) phân tán trong hỗn hợp bằng máy siêu âm tần số cao. Các hỗn

hợp dung dịch được khuấy liên tục ở nhiệt độ 40°C trong vòng 6 h trước khi đưa vào xy-lanh 5mL có kim phun inox loại 22-gauge và được phun trên máy phun điện thể quay Electrospinning/Electrospray System (ESR200R2, eS-robot[®]) với điện áp 7 kV, khoảng cách hai cực 12 cm và tốc độ đẩy bơm là 0,5 mL/h. Tấm thu mẫu là tấm nhôm mỏng, tiếp xúc với cực âm của máy.

Các mẫu màng chế tạo được sau đó được nung ở các nhiệt độ khác nhau 400, 500, 600 và 700°C trong vòng 2 h. Các mẫu này được phân tích cấu trúc pha tinh thể của TiO_2 bằng nhiễu xạ tia X (XRD); phân tích hình thái, cấu trúc, kích thước sợi bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và điện tử truyền qua (TEM). Đặc tính nhiệt được phân tích bằng phân tích nhiệt TG/DTA. Khả năng xúc tác quang của mẫu vật liệu còn được nghiên cứu với xanh methylene (Lakshmi nnk., 1995), với sự hỗ trợ của máy đo quang so màu UV-vis spectrophotometer UV-1601 SHIMADZU Nhật Bản ở bước sóng 665 nm, và vi khuẩn *E.coli* được nuôi cấy trên dung dịch dinh dưỡng Nutrient Broth ở nhiệt độ 37°C trong 15 h đặt trong thiết bị nuôi cấy vi khuẩn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái, cấu trúc và tính chất của sợi nano TiO_2

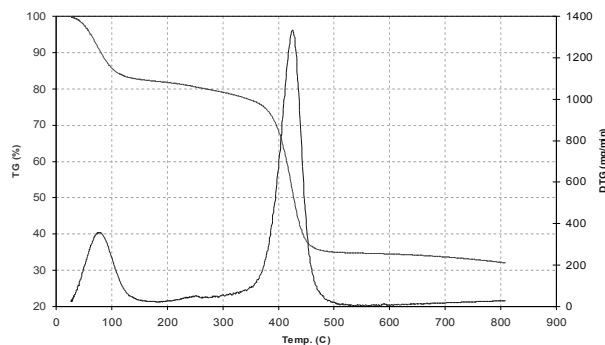


Hình 2. Ảnh FE-SEM của màng PVP (a), màng TiO_2 dạng bột/PVP (b), màng TBT/PVP trước khi nung (c) và sau khi nung ở 500°C (d).

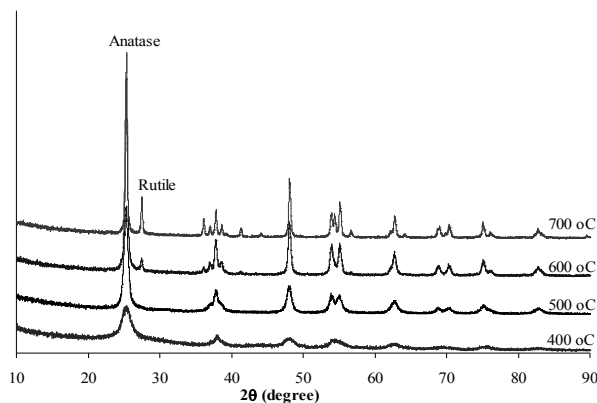
Để nghiên cứu hình thái, cấu trúc và tính chất của sợi nano TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp điện thể quay hỗn hợp TBT/PVP, các mẫu sợi polyme PVP (đóng vai trò chất nền) và sợi

PVP chứa nano TiO_2 dạng bột thương mại (TiO_2 bột/PVP, dùng để so sánh) cũng được chế tạo và nghiên cứu cùng phương pháp. Ảnh FE-SEM trên Hình 2 cho thấy hình dạng, kích thước của các mẫu sợi trên. Ảnh của sợi PVP (Hình 2a) không định dạng rõ ràng; các sợi bị dính liền và có xu hướng nhập lại với nhau tạo ra một lớp màng đồng nhất. Nguyên nhân do PVP là một polyme rất ưa nước, khi sợi tạo thành bám trên tấm thu lập tức tiếp xúc với hơi nước trong không khí và bị tan chảy, không còn hình dạng sợi. Trong khi đó, các mẫu sợi TiO_2 bột/PVP (Hình 2b) và TBT/PVP (Hình 2c) có hình dạng sợi rõ ràng, các sợi tách biệt nhau tạo ra một cấu trúc màng xốp với nhiều khoảng trống, có bề mặt riêng lớn. Tuy nhiên, sợi TiO_2 bột/PVP có kích thước đường kính sợi lớn, trung bình ~ 700 nm, không đồng đều và vẫn có xu hướng kết dính, trong đó các hạt TiO_2 có kích thước 50 nm phân bố không đồng đều trên bề mặt và trong lòng sợi. Sợi TBT/PVP có hình dạng trơn mượt và đồng đều hơn, kích thước đường kính vào khoảng 200 nm trước khi nung và đặc biệt sau khi nung (Hình 2d) kích thước giảm xuống còn ~ 100 nm. Nguyên nhân kích thước sợi giảm do ở nhiệt độ nung 500°C trong không khí sau 2 h, PVP và một phần nhỏ dung môi còn lại trong sợi bị phân hủy hoàn toàn, đồng thời tiền chất TBT cũng bị thủy phân tạo thành tinh thể TiO_2 dẫn đến hiện tượng giảm khối lượng và kích thước của sợi. Điều này được chứng minh trên giản đồ phân tích nhiệt TG/DTA của sợi TBT/PVP trong giải nhiệt $25\text{--}800^\circ\text{C}$ (Hình 3). Khối lượng của sợi giảm mạnh trong giải nhiệt $300\text{--}450^\circ\text{C}$ do sự phân hủy PVP. Ở nhiệt độ cao hơn xảy ra sự biến đổi về cấu trúc của TiO_2 từ vô định hình tồn tại trong TBT thành TiO_2 tinh thể tồn tại trong sợi sau khi nung. Quá trình biến đổi pha theo nhiệt độ của TiO_2 trong sợi TBT/PVP được thể hiện rõ trên giản đồ nhiễu xạ XRD ở Hình 4. Tinh thể TiO_2 dạng anatase bắt đầu hình thành ở 400°C , tiếp tục phát triển đơn pha tới 500°C . Từ 600°C xuất hiện tinh thể TiO_2 ở dạng pha rutile. Do vậy trong nghiên cứu này, để thu được tinh thể TiO_2 dạng anatase trong sợi nano TiO_2 , dạng mà

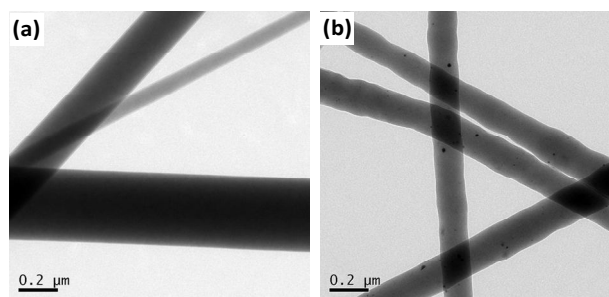
hoạt tính xúc tác của nó hiệu quả nhất, thì chế độ nung được chọn ở 500°C trong 2 h. Hình dạng của TiO_2 trong sợi cũng được thể hiện rõ trên ảnh TEM (Hình 5b) với kích thước $5\text{--}10$ nm phân bố đều trong sợi, trong khi đó sợi TBT/PVP trước khi nung (Hình 5a) không có dấu hiệu tồn tại của tinh thể TiO_2 do vẫn ở dạng vô định hình.



Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt TG/DTA của sợi TBT/PVP



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ XRD của TBT/PVP nung ở các nhiệt độ khác nhau

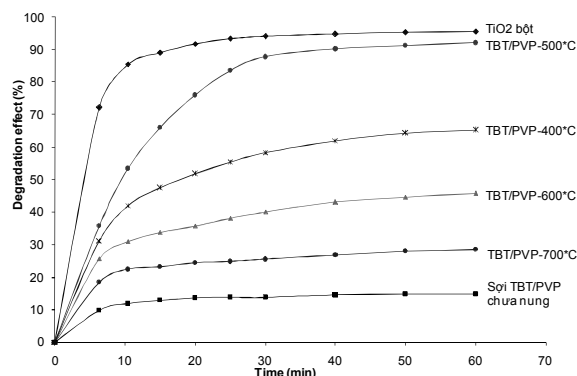


Hình 5. Ảnh TEM của TBT/PVP trước khi nung (a) và sau khi nung ở 500°C , 2 h (b)

3.2. Khảo sát khả năng xúc tác quang của sợi nano TiO_2

Để khảo sát hoạt tính xúc tác quang của sợi nano TiO_2 , các mẫu sợi nano TiO_2 nung ở nhiệt

độ khác nhau được thử hoạt tính phân hủy MB và so sánh với mẫu bột TiO_2 thương mại. Hình 6 biểu diễn đồ thị phân hủy MB của các mẫu theo thời gian. Mẫu sợi TiO_2 nung ở $500\text{ }^\circ\text{C}$ thể hiện khả năng phân hủy MB cao nhất trong các mẫu được chế tạo. Sau 30 phút hoạt động, hơn 75% MB bị phân hủy và còn tiếp tục bị phân hủy tới 92% sau 60 phút hoạt động, gần với khả năng phân hủy của TiO_2 dạng bột thương mại. Điều này có ý nghĩa ứng dụng rất lớn khi mà chất xúc tác quang TiO_2 có cấu trúc sợi nano, có bề mặt riêng lớn, khả năng tiếp xúc với chất cần phân hủy cao, có thể chế tạo thành màng có độ dày mỏng tùy ý, phù hợp để chế tạo các loại màng lọc, tấm dán hoặc lớp phủ bề mặt có tác dụng diệt khuẩn, chống nấm mốc. Đặc biệt khi TiO_2 được chế tạo ở dạng màng sẽ có ưu điểm hơn so với TiO_2 ở dạng bột ở chỗ: dạng màng có tính ứng dụng cao; thuận lợi cho việc chế tạo, lắp ráp và vận hành thiết bị; tổn thất vật liệu ít và có khả năng thu hồi, tái sử dụng vật liệu.



Hình 6. Hoạt tính phân hủy MB của màng nano TiO_2 nung ở các nhiệt độ khác nhau và bột TiO_2 thương mại

Mẫu màng nano TiO_2 nung ở $500\text{ }^\circ\text{C}$ được lựa chọn để tiếp tục khảo sát hoạt tính xúc tác quang diệt vi khuẩn E.coli. Kết quả trên Bảng 1 cho thấy khi sử dụng màng nano TiO_2 dưới tác

dụng của tia UV trong vòng 15 phút, 90% lượng vi khuẩn E.coli bị tiêu diệt. Khi thời gian xử lý tăng lên 30 phút, vi khuẩn E.coli bị tiêu diệt hoàn toàn. So sánh với kết quả của mẫu thí nghiệm không sử dụng màng nano TiO_2 , lượng vi khuẩn E.coli bị tiêu diệt chỉ 10% sau 15 phút và 40% sau 60 phút chiếu tia UV. Điều này cho thấy bản thân tia UV cũng có tác dụng diệt khuẩn, tuy nhiên thời gian chậm hơn nhiều so với khi sử dụng màng nano TiO_2 . Hơn nữa, khi ngừng chiếu tia UV, vi khuẩn vẫn có khả năng phát triển trở lại nhanh chóng.

Bảng 1. Khả năng xúc tác quang diệt vi khuẩn E.coli của màng nano TiO_2

Mẫu thí nghiệm	Lượng E.coli còn lại (%)			
	0 phút	15 phút	30 phút	60 phút
Không XT	100	90	85	60
Có XT	100	10	0	0

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, sợi nano TiO_2 được chế tạo thành công bằng phương pháp phun điện thể quay dung dịch hỗn hợp của tiền chất tetrabutyl titanate ($Ti(OC_4H_9)_4$) và polyme polyvinyl pyrrolidone. Sau khi nung ở nhiệt độ $500\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 h thu được sợi nano TiO_2 có dạng tinh thể anatase có kích thước đường kính sợi vào khoảng 100 nm. Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác quang cho thấy khả năng phân hủy MB của sợi nano TiO_2 gần bằng với của bột nano TiO_2 thương mại; khả năng diệt khuẩn E.coli của sợi nano TiO_2 đạt 100% sau 30 phút chiếu tia UV. Với kết quả này, sợi nano TiO_2 chế tạo ra được xem là một loại vật liệu xúc tác quang có khả năng ứng dụng cao trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là xử lý môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Nguyễn Văn Dũng, Phạm Thị Thuý Loan, Đào Văn Lượng, Cao Thế Hà, (2006), "Nghiên cứu điều chế vật liệu xúc tác quang hóa TiO_2 từ sa khoáng ilmenite. Phần III: Đánh giá hoạt tính quang hóa xúc tác của TiO_2 trong phản ứng quang phân hủy axit orange 10", Tạp chí phát triển KH&CN, 9(1), tr. 25-31.
- Nguyễn Văn Hưng, Đặng Thị Thanh Lê, (2014), "Phương pháp đơn giản điều chế bột nano $N-TiO_2$ có hoạt tính quang xúc tác cao dưới nguồn ánh sáng nhìn thấy", Tạp chí Hóa học, T.52, S.1, tr.30-35.

- Ding, Y., Zhang, P., Long, Z., Jiang, Y., Xu, F., Lei, J., (2008), “*Fabrication and photocatalytic property of TiO₂ nanofibers*”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 46, tr. 176-179.
- Doh, S. J., Kim, C., Lee, S. G., Lee, S. J., Kim, H., (2008), “*Development of photocatalytic TiO₂ nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants*”, Journal of Hazardous Materials, 154, tr. 118-127.
- Im, J. S., Kim, M. I., Lee, Y.-S., (2008), “*Preparation of PAN-based electrospun nanofiber webs containing TiO₂ for photocatalytic degradation*”, Materials Letters, 62, tr. 3652-3655.
- Lakshmi, S., Renganathan, R., Fujita, S., (1995), “*Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue*”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 88, tr. 163-167.
- Nuansing, W., Ninmuang, S., Jarernboon, W., Maensiri, S., Seraphin, S., (2006), “*Structural characterization and morphology of electrospun TiO₂ nanofibers*”, Materials Science and Engineering: B, 131, tr 147-155.
- Park, J., Kim, S., (2009), “*Effects of processing parameters on the synthesis of TiO₂ nanofibers by electrospinning*”, Metals and Materials International, 15, tr. 95-99.
- Zhang, S., Chen, Z., Li, Y., Wang, Q., Wan, L., You, Y., (2008), “*Preparation of TiO₂ fibers by two-step synthesis method and their photocatalytic activity*”, Materials Chemistry and Physics, 107, tr. 1-5.
- Zhao, J., Jia, C., Duan, H., Li, H., Xie, E., (2008), “*Structural properties and photoluminescence of TiO₂ nanofibers were fabricated by electrospinning*”, Journal of Alloys and Compounds, 461, tr. 447-450.

Abstract:

FABRICATION AND STUDY ON PHOTOCATALYTIC PROPERTY OF ELECTROSPUN TiO₂ NANOFIBERS

TiO₂ nanofibers prepared from tetrabutyl titanate (Ti(OC₄H₉)₄) (TBT) and polyvinyl pyrrolidone (PVP), were fabricated via an electrospinning method. The nanofibers were characterized by TGA-DTA, XRD, FE-SEM and TEM analysis. The results show that the electrospun non-woven web fabricated from only PVP was a wet web while the nanofibers including TBT in this study were smooth and uniform. Anatase crystalline titanium oxide particles were found on the nanofiber wall after calcination at 500°C in oxidative atmosphere for 2 h. Average diameter of the TiO₂ nanofibers was about 100 nm. Photocatalytic properties of the electrospun TiO₂ nanofibers was evaluated through photodecomposition of methylene blue (MB) and E.coli bacteria.

Keywords: Titanium nanofibers; electrospinning; photocatalyst; anti-bacteria.

Ngày nhận bài: 08/9/2017

Ngày chấp nhận đăng: 01/11/2017