

N-TiO₂ điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu với dung dịch H₂O₂-urea: điểm điện tích không, khả năng hấp phụ, và hoạt tính quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến

• Huỳnh Thị Hải Yến

• Lê Thị Sở Như

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 16 tháng 01 năm 2015, nhận đăng ngày 04 tháng 08 năm 2015)

TÓM TẮT

Tạp hóa TiO₂ bằng nito được quan tâm vì có thể chuyển vùng hấp thu quang của TiO₂ về ánh sáng khả kiến. Trong nghiên cứu này, N-TiO₂ được điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu keo TiO₂ trong dung dịch H₂O₂-urea. Hai yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của sản phẩm điều chế được khảo sát là lượng urea và lượng H₂O₂ trong dung dịch đun hồi lưu. Các mẫu được khảo sát khả năng hấp phụ, hoạt tính quang xúc tác oxi hóa methylen xanh (MB), và các đặc trưng hóa lý bởi XRD, FT-IR, pH_{PZC}, BET, và DRS. Kết quả cho thấy N-TiO₂ tạo thành theo phương pháp này ở pha anatase với độ

tinh thể hóa thấp, diện tích bề mặt cao, trong khoảng 150 – 200 m²/g, pH_{PZC} trong khoảng 1 – 1,5, có khả năng hấp phụ MB cao, và biên hấp thu ánh sáng dịch chuyển về vùng khả kiến khoảng 80 – 100 nm so với TiO₂-P25. Khi tăng nồng độ urea thêm vào dung dịch đun hồi lưu từ 1 M lên 2 M và 3 M, khả năng hấp phụ của các mẫu tăng, nhưng hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB giảm. Khi thay đổi hàm lượng H₂O₂ đưa vào giai đoạn đun hồi lưu, mẫu với 10 mL H₂O₂ cho hiệu suất xúc tác quang hóa phân hủy MB cao nhất.

Từ khóa: Điểm điện tích không, đun hồi lưu, H₂O₂, xúc tác quang hóa, TiO₂ tạp hóa N.

GIỚI THIỆU

TiO₂ là một chất bán dẫn, khi nhận được photon với năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm, electron hóa trị của TiO₂ có thể chuyển lên vùng dẫn, tạo lỗ trống quang sinh h⁺_{VB} trên vùng hóa trị và electron quang sinh e⁻_{CB} trong vùng dẫn. Các lỗ trống quang sinh di chuyển ra bề mặt xúc tác, kết hợp với các phân tử nước và tạo gốc •OH, là một chất oxi hóa rất mạnh với thế khử chuẩn là 2,8 V, lớn hơn nhiều so với O₃ (2,07 V)

hay H₂O₂ (1,78 V) [1]. Với thế khử chuẩn trên, •OH có thể vô cơ hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ, vì vậy TiO₂ được quan tâm như là một chất xúc tác quang hứa hẹn trong lĩnh vực làm sạch môi trường. Về mặt này, TiO₂ có nhiều ưu điểm như ổn định về hóa học và sinh học, không bị ăn mòn dưới tác dụng của ánh sáng và hoá học, không độc hại, giá thành không đắt [1, 2]. Tuy nhiên xúc tác quang TiO₂ có một số hạn chế nhất

định, đó là năng lượng vùng cấm khá lớn ($E_g = 3,2$ eV với cấu trúc anatase) [1-3] nên TiO_2 chỉ hoạt động quang hóa trong vùng UV, tức là chỉ một phần rất nhỏ của năng lượng mặt trời. Ngoài ra, quá trình tái kết hợp của các lỗ trống quang sinh và electron quang sinh cũng làm hạn chế hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 [1-3].

Để khắc phục các nhược điểm đó, nhiều nghiên cứu đã được tiến hành nhằm giảm năng lượng vùng cấm của TiO_2 và giảm sự tái kết hợp lỗ trống quang sinh - electron quang sinh. Gần đây các nghiên cứu biến tính TiO_2 bằng các phi kim như B, C, N, F, S, Cl... đang được quan tâm. Trong đó, TiO_2 pha tạp N, N- TiO_2 , được biết là một xúc tác quang đầy hứa hẹn để cải thiện hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 trong vùng khả kiến [4-6]. Người ta cho rằng, sự thay thế O bằng N trong TiO_2 dẫn tới sự pha tạp trạng thái 2p của N với 2p của O, hình thành các mức năng lượng chuyển tiếp nằm trên vùng hóa trị của TiO_2 , kết quả là năng lượng vùng cấm của N- TiO_2 được thu hẹp nên nó có thể hoạt động quang hóa trong vùng khả kiến. Ngoài ra, các tâm khuyết O ở biên hạt đóng vai trò quan trọng đối với sự hấp bức xạ khả kiến, và sự thế N ở các tâm khuyết O đó đóng vai trò như một tấm chắn ngăn chặn quá trình tái kết hợp, dẫn đến tăng hoạt tính xúc tác quang của N- TiO_2 [7].

Có nhiều phương pháp khác nhau để pha tạp N vào TiO_2 , như phương pháp sol gel [4-6, 8], thủy phân [9-13], đun hồi lưu [14, 15], thủy nhiệt [16], phản ứng pha rắn [17]. Trong đó TiO_2 pha tạp N bằng phương pháp đun hồi lưu gel N- TiO_2 trong dung dịch H_2O_2 thu được sản phẩm tuy có độ tinh thể hóa thấp nhưng diện tích bề mặt cao, và có hoạt tính quang xúc tác oxi hóa MB dưới bức xạ UVA và VIS đều tốt hơn N- TiO_2 điều chế bằng phương pháp nung hoặc đun hồi lưu trong nước [14]. Tuy nhiên, những yếu tố có thể ảnh hưởng đến tính chất của xúc tác như cách pha tạp N, nồng độ các chất trong dung dịch đun hồi lưu vẫn chưa được biết rõ. Trong nghiên cứu này,

N- TiO_2 sẽ được điều chế bằng cách sol hóa keo TiO_2 trong dung dịch H_2O_2 , rồi thêm urea vào và đun hồi lưu; đồng thời, ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 và urea trong dung dịch đun hồi lưu đến hoạt tính quang xúc tác của N- TiO_2 dưới ánh sáng khả kiến sẽ được khảo sát.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Các hóa chất chính dùng trong nghiên cứu này gồm tetraisopropyl orthotitanate (TTiP, loại AR, Merck), urea (AR, Guangdong), ethanol tuyệt đối (EtOH, AR, Guangdong), H_2O_2 30 % (AR, Guangdong). Trừ H_2O_2 được kiểm tra lại hàm lượng trước khi dùng, các hóa chất khác đều được dùng mà không có xử lý gì thêm.

Đầu tiên, cho 10 mL TTiP thủy phân trong 190 mL EtOH [14, 18]. Kết tủa keo $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ được lọc rửa trong EtOH và nước cất rồi cho phân tán vào 150 mL nước cất bằng máy khuấy từ. Sau đó cho thêm từ từ 15 mL dung dịch H_2O_2 30 %, khuấy cho đến thu được sol màu vàng đậm (tỉ lệ thể tích giữa TTiP/nước cất/ H_2O_2 = 1/15/1,5 [14, 18]). Tiếp tục cho 10 mL dung dịch urea 0 M (nước cất), 1 M, 2 M, hoặc 3 M vào sol, khuấy đều, rồi đun hồi lưu trong 3 giờ ở 100 °C (nồng độ urea trong các dung dịch đun hồi lưu tương ứng là 0 M; 0,057 M; 0,11 M; và 0,17 M). Cuối cùng lọc, rửa sản phẩm với nước cất, sấy trong 2 giờ ở 100 °C, sản phẩm được nghiền thành bột mịn, kí hiệu các mẫu là lần lượt là $\text{TiO}_2\text{-N0-H15}$, $\text{TiO}_2\text{-N1-H15}$, $\text{TiO}_2\text{-N2-H15}$, và $\text{TiO}_2\text{-N3-H15}$.

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 đun hồi lưu đến hoạt tính quang xúc tác của sản phẩm, nồng độ dung dịch urea của mẫu có hoạt tính quang xúc tác cao nhất trong dãy trên được chọn giữ nguyên, thay đổi lượng H_2O_2 thêm vào lần lượt là 5 mL, 10 mL, 15 mL, và 20 mL khi điều chế mẫu. Quy trình điều chế mẫu tương tự trên, ký hiệu các mẫu tạo thành là $\text{TiO}_2\text{-N1-H5}$, $\text{TiO}_2\text{-N1-H10}$, $\text{TiO}_2\text{-N1-H15}$, và $\text{TiO}_2\text{-N1-H20}$. Ngoài ra, $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (Degusa) được dùng làm mẫu so sánh.

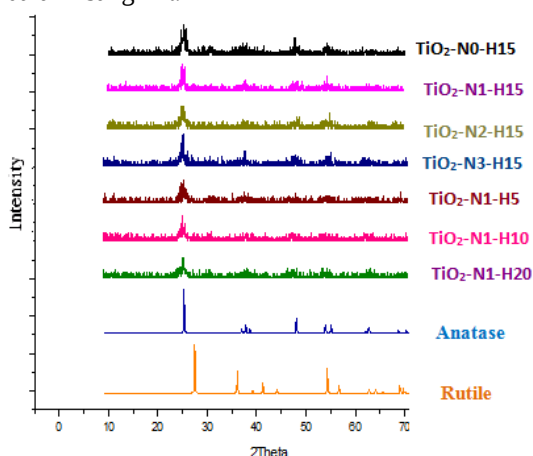
Trong nghiên cứu này, thông tin về cấu trúc tinh thể và mức độ kết tinh của các mẫu được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Phương pháp phổ hồng ngoại (IR) được tiến hành nhằm khảo sát sự có mặt của các nhóm chức chứa N trong mẫu. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu được đo theo phương pháp hấp phụ - giải hấp N_2 và tính theo phương trình BET. Phổ phản xạ khuếch tán (DRS) được sử dụng để khảo sát khả năng hấp thụ ánh sáng của các mẫu trong vùng UV-Vis. Điều kiện chụp XRD, IR, BET, và DRS tương tự như trong thí nghiệm trước đây [14]. Điểm điện tích không của TiO_2 được xác định bằng phương pháp đo pH_{PZC} trong dung dịch NaCl 0,1 M được điều chỉnh pH bằng NaOH hoặc HCl [19].

Khả năng hấp phụ và hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 được đánh giá qua độ giảm màu dung dịch methylen xanh (MB), đo bằng phương pháp trắc quang. Mật độ quang của dung dịch MB được đo ở bước sóng $\lambda = 660$ nm trên máy Optima SP – 300. Trong mỗi thí nghiệm, 0,05 gam mẫu xúc tác quang được phân tán vào 200 mL dung dịch MB có nồng độ đều khác nhau, sao cho nồng độ dung dịch MB sau cân bằng hấp phụ của các mẫu xấp xỉ nhau ($\sim 1,7 \times 10^{-5}$ M) để thuận tiện cho việc so sánh hoạt tính xúc tác của chúng. Sau khi đạt cân bằng hấp phụ, dung dịch MB được chiếu ánh sáng khả

kiến từ đèn compact Điện Quang có công suất 9W, khoảng cách từ đèn đến mặt thoáng dung dịch khảo sát được cố định ở 10 cm. Mật độ quang của dung dịch MB được đo sau mỗi 30 phút trong 3 giờ, hằng số tốc độ giảm màu của MB được tính dựa trên giả định phản ứng bậc nhất [1, 14].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

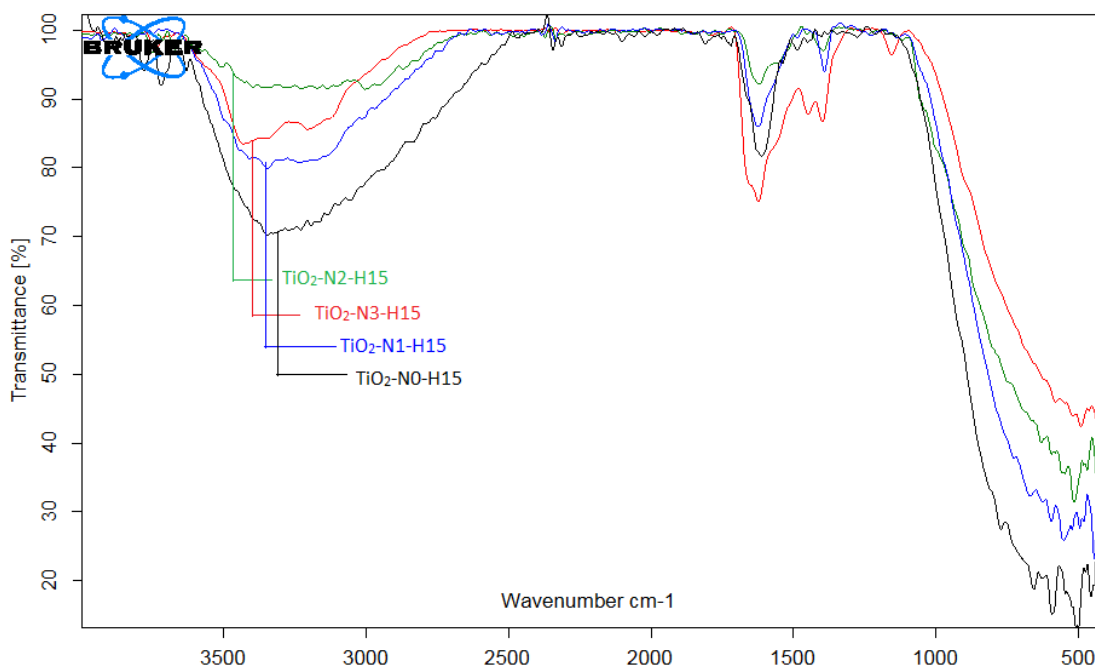
Phổ XRD của tất cả các mẫu điều chế trong nghiên cứu được biểu diễn trong Hình 1 cho thấy có sự hình thành pha tinh thể anatase tuy độ tinh thể hóa không cao. So với $TiO_2 \cdot xH_2O$ thu được sau khi thủy phân titan alcolxide thường ở dạng vô định hình [14], kết quả trong nghiên cứu này tương tự với các công bố trước đây [14, 15, 18], đồng thời khẳng định khả năng tinh thể hóa TiO_2 ở nhiệt độ thấp bằng phương pháp đun hồi lưu. Tuy nhiên, khác với đun hồi lưu keo TiO_2 -N trong dung dịch H_2O_2 tạo sản phẩm là hỗn hợp pha anatase-rutil với tỉ lệ gần 1/1 [14], sản phẩm đun hồi lưu keo TiO_2 trong dung dịch H_2O_2 -urea ở đây chỉ thấy pha anatase. Điều này một lần nữa khẳng định phương pháp điều chế và thành phần dung dịch đun hồi lưu ảnh hưởng đáng kể tới pha tinh thể của TiO_2 tạo thành. Ngoài ra, nghiên cứu này cho thấy sự thay đổi hàm lượng urea hoặc H_2O_2 trong khoảng nghiên cứu đều không ảnh hưởng đến thành phần pha của sản phẩm.



Hình 1. Phổ XRD của các mẫu điều chế so với phổ chuẩn anatase [20] và rutil [21].

Phổ IR của các mẫu TiO_2 đun hồi lưu trong dung dịch với lượng urea khác nhau (Hình 2) đều quan sát được các hấp thụ đặc trưng của dao động O-H ($3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ và $1626\text{--}1629\text{ cm}^{-1}$) và Ti-O ($630\text{--}670\text{ cm}^{-1}$) [6, 12, 14]. Ngoài ra, phổ IR của cả 3 mẫu đun hồi lưu trong dung dịch có urea đều thấy hấp thụ ở vùng 1400 cm^{-1} của liên

kết của N-H tương tự như các công bố điều chế TiO_2 biến tính N trước đây [6, 12, 14]. Dao động này không xuất hiện trong phổ IR của mẫu đun hồi lưu trong dung dịch chỉ có H_2O_2 , không có urea (mẫu $\text{TiO}_2\text{-N0-H15}$). Như vậy, đun hồi lưu keo TiO_2 trong dung dịch H_2O_2 -urea đã tạo được N- TiO_2 .

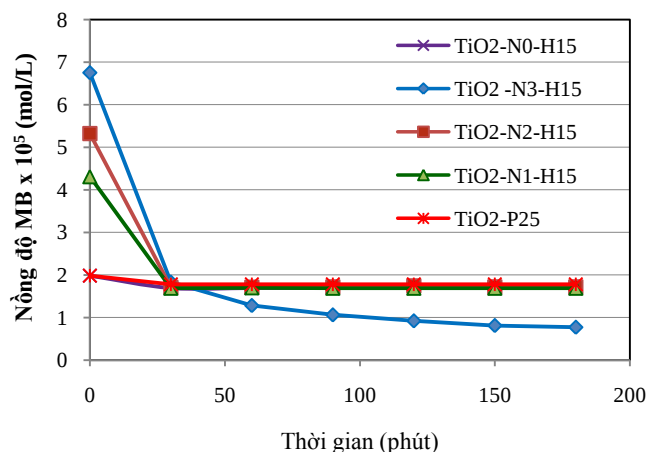


Hình 2. Phổ IR của các mẫu đun hồi lưu trong dung dịch H_2O_2 -urea với lượng urea khác nhau.

Ảnh hưởng của hàm lượng urea trong dung dịch đun hồi lưu đến khả năng hấp phụ MB và hoạt tính quang của N- TiO_2

Khác với N- TiO_2 điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu keo $\text{TiO}_2\text{-N}$ trong dung dịch H_2O_2 [14], các mẫu đun hồi lưu keo TiO_2 trong dung dịch H_2O_2 -urea trong nghiên cứu này có khả năng hấp phụ MB rất cao. Chúng hấp phụ MB cao gấp 15 – 30 lần so với mẫu $\text{TiO}_2\text{-P25}$ và mẫu đun hồi lưu trong dung dịch không có urea ($\text{TiO}_2\text{-N0-H15}$). Trong khi đó mẫu chỉ đun hồi lưu trong dung dịch không có urea ($\text{TiO}_2\text{-N0-H15}$) hấp phụ MB tương đương $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Với dung dịch MB có nồng độ đầu như nhau, $2 \times 10^{-5}\text{ M}$, nồng độ MB sau khi hấp phụ của các mẫu chênh lệch

nhau quá nhiều, không thuận lợi cho việc so sánh hoạt tính quang xúc tác của các mẫu khác nhau. Vì vậy, trong thí nghiệm này chúng tôi đã dùng các dung dịch MB có nồng độ đầu khác nhau sao cho nồng độ MB sau khi hấp phụ xấp xỉ nhau để thuận tiện cho việc so sánh hoạt tính quang xúc tác về sau. Hình 3 biểu diễn sự hấp phụ MB của các mẫu đun hồi lưu trong dung dịch có nồng độ urea khác nhau. Khả năng hấp phụ MB của các mẫu tăng theo nồng độ urea trong dung dịch đun hồi lưu. Đặc biệt, mẫu $\text{TiO}_2\text{-N3-H15}$ đun hồi lưu trong dung dịch urea nồng độ cao hấp phụ MB xanh rất nhiều, và vẫn không đạt cân bằng hấp phụ khi thời gian kéo dài đến 3 giờ.



Hình 3. Sự hấp phụ MB của TiO₂-P25 và các mẫu đun hồi lưu với nồng độ urea thay đổi.

Diện tích bề mặt của các mẫu TiO₂-N điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu trong dung dịch H₂O₂-urea đều trong khoảng 150-200 m²/g (Bảng 1), tương tự như các sản phẩm TiO₂ đun hồi lưu trong các công bố trước đây [14, 15], và cao hơn hẳn TiO₂-P25 [22]. Điều đáng lưu ý là, mẫu TiO₂-N0-H15 đun hồi lưu trong dung dịch

H₂O₂ không có urea dù có diện tích bề mặt cao xấp xỉ các mẫu đun hồi lưu khác, nhưng vẫn hấp phụ MB tương tự TiO₂-P25. Vậy diện tích bề mặt cao không phải là nguyên nhân chính làm cho các mẫu N-TiO₂ điều chế trong nghiên cứu này có khả năng hấp phụ MB cao bất thường.

Bảng 1. Các thông số hóa lý và hoạt tính quang xúc tác của các mẫu

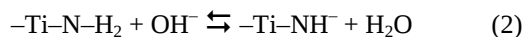
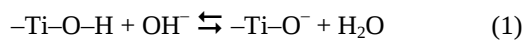
Mẫu	Diện tích bề mặt BET (m ² /g)	pH _{PZC}	Biên hấp thu ^(a) (nm)	E _g ^(b) (eV)	Hằng số tốc độ giảm màu MB	
					K (phút ⁻¹)	R ²
TiO ₂ -N0-H15	165	6,0	490	2,53	0,0013	0,994
TiO ₂ -N1-H15	171	1,4	510	2,43	0,0022	0,994
TiO ₂ -N2-H15	146	1,1	-	-	0,0019	0,993
TiO ₂ -N3-H15	205	1,0	-	-	-	-
TiO ₂ -N1-H5	-	-	-	-	0,0019	0,979
TiO ₂ -N1-H10	180	1,4	510	2,43	0,0026	0,989
TiO ₂ -N1-H20	-	-	-	-	0,0015	0,997
TiO ₂ -P25	56 [22]	5,9	410	3,02	0,0020	0,997

(a) Xác định từ phổ DRS bằng phương pháp vẽ tiếp tuyến.

(b) Tính từ giá trị biên hấp thu ở (a)

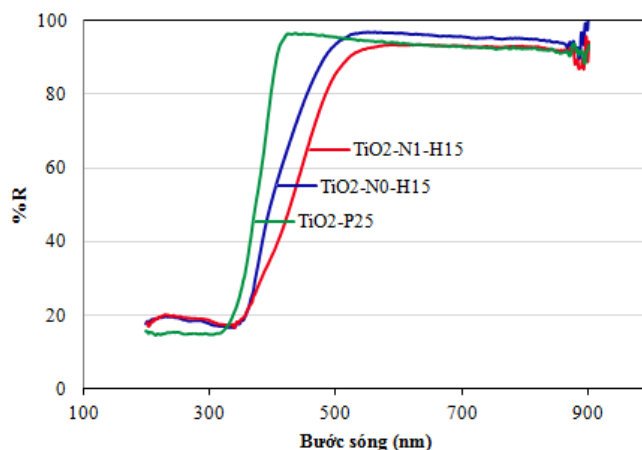
Kết quả đo pH_{PZC} cho thấy điểm đẳng điện của các mẫu khác biệt nhau một cách rõ rệt. Mẫu TiO_2 -P25 và TiO_2 -N0-H15 có khả năng hấp phụ MB như nhau đều có pH_{PZC} khoảng 6 (Bảng 1), xấp xỉ với pH_{PZC} của TiO_2 điều chế theo phương pháp sol-gel hay thủy phân và nung thông thường [23]. Với giá trị pH_{PZC} như vậy, bề mặt TiO_2 -P25 và TiO_2 -N0-H15 gần như không tích điện trong dung dịch MB có $pH \sim 6,3$, do đó lượng MB hấp phụ lên các mẫu này ít, chủ yếu là do hấp phụ vật lý. Các mẫu đun hồi lưu trong dung dịch H_2O_2 -urea điều chế trong nghiên cứu này có pH_{PZC} khoảng 1 – 1,5 (Bảng 1), khác xa hai mẫu TiO_2 -P25 và TiO_2 -N0-H15 đã nói trên. Bề mặt các mẫu đun hồi lưu trong dung dịch H_2O_2 -urea sẽ điện tích âm trong dung dịch MB, do đó chúng hấp phụ rất tốt MB, vốn là chất màu cation. Chúng tôi cũng dùng dung dịch orange II (chất màu anion) có cùng nồng độ với dung dịch MB để kiểm tra khả năng hấp phụ anion mang màu của các mẫu này. Kết quả cho thấy các mẫu đun hồi lưu trong dung dịch H_2O_2 -urea hấp phụ MB khoảng 20 lần cao hơn hấp phụ orange II. Như vậy, phương pháp đun hồi lưu keo TiO_2 trong dung dịch H_2O_2 -urea tạo thành N- TiO_2 có pH_{PZC} rất thấp so với các phương pháp điều chế TiO_2 thông thường, do đó các sản phẩm này có khả năng hấp phụ MB, chất màu cation, tốt trong dung dịch gần trung tính.

Trong quá trình điều chế mẫu, chúng tôi cũng quan sát thấy rằng khi kết thúc đun hồi lưu, pH của dung dịch không có urea là 5 – 6, trong khi đó pH các dung dịch chứa urea là 8 – 9. Sự tăng pH của dung dịch đun hồi lưu khi có mặt urea là do một phần urea bị phân hủy trong quá trình đun hồi lưu tạo ra NH_3 tan trong dung dịch, làm tăng pH. Sự tăng pH này có thể làm tăng các tâm tích điện âm trên bề mặt mẫu theo các cân bằng (1) và (2), dẫn tới các mẫu này có pH_{PZC} thấp và khả năng hấp phụ cation cao.



Vì mẫu TiO_2 -N3-H15 không đạt cân bằng hấp phụ khi kéo dài thời gian tiếp xúc với dung dịch MB, để so sánh hoạt tính quang xúc tác giữa các mẫu đun hồi lưu với lượng urea khác nhau, các mẫu được để ổn định trong dung dịch MB trong 30 phút, sau đó tiến hành chiếu đèn trong 180 phút. Sự chênh lệch nồng độ MB trong khoảng thời gian này là tổng nồng độ MB hấp phụ và hoạt tính quang. Các mẫu cũng được đo và trừ đi độ hấp phụ MB trong thời gian tương tự trong bóng tối. Kết quả cho thấy độ giảm nồng độ MB do hoạt tính quang của các mẫu TiO_2 -N1-H15, TiO_2 -N2-H15, và TiO_2 -N3-H15 lần lượt là $0,53 \times 10^{-5} M$, $0,43 \times 10^{-5} M$, và $0,29 \times 10^{-5} M$. Tức là, hoạt tính quang xúc tác của các mẫu giảm theo lượng urea đưa vào dung dịch đun hồi lưu. Như đã biết, hoạt tính xúc tác quang của các chất xúc tác bán dẫn chỉ thể hiện khi các chất đó nhận được photon với năng lượng thích hợp để electron nhảy từ vùng dẫn lên vùng hóa trị [1, 3]. Trong trường hợp này, mẫu đun hồi lưu trong dung dịch urea nồng độ càng cao càng hấp phụ MB mạnh, các phân tử MB hấp phụ có thể che lấp bề mặt mẫu quá nhiều, làm giảm khả năng nhận photon của mẫu, nên hoạt tính quang xúc tác giảm.

Các mẫu TiO_2 -N0-H15, TiO_2 -N1-H15, TiO_2 -N2-H15, và TiO_2 -P25 đạt cân bằng hấp phụ MB sau 30 phút. Chúng được đo độ giảm màu MB trong từng khoảng 30 phút, từ đó tính hằng số tốc độ phản ứng giảm màu MB theo động học phản ứng bậc nhất để thuận tiện cho việc so sánh hoạt tính quang xúc tác giữa các mẫu. Kết quả trong Bảng 1 cho thấy các mẫu TiO_2 -N1-H15 và TiO_2 -N2-H15 đun hồi lưu trong dung dịch H_2O_2 -urea có hoạt tính quang xúc tác xấp xỉ hoặc hơi cao hơn mẫu TiO_2 -N0-H15 (chỉ đun hồi lưu trong H_2O_2) và TiO_2 -P25.

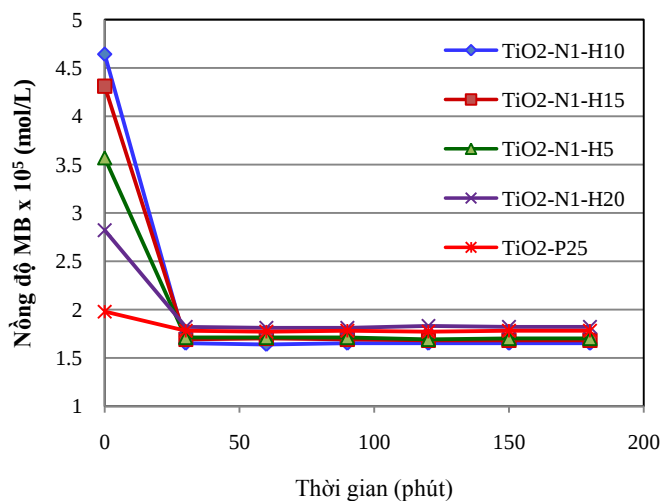


Hình 4. Phổ DRS của mẫu $\text{TiO}_2\text{-N0-H15}$, $\text{TiO}_2\text{-N1-H15}$, và $\text{TiO}_2\text{-P25}$

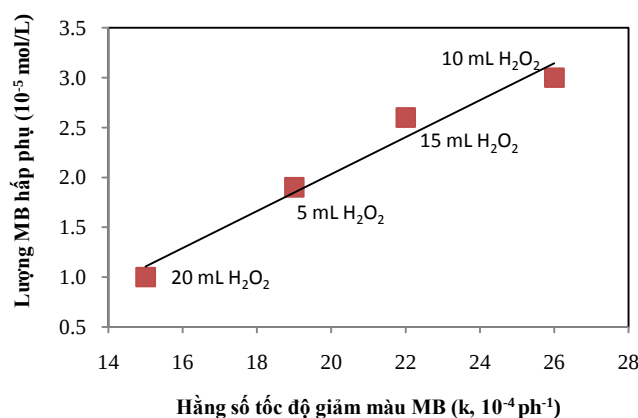
Phổ DRS (Hình 4), giá trị biên hấp thụ ánh sáng, và E_g tương ứng (Bảng 1) cho thấy vùng hấp thụ ánh sáng của mẫu $\text{TiO}_2\text{-N1-H15}$ chuyển về ánh sáng khả kiến khoảng 80 – 100 nm so với mẫu $\text{TiO}_2\text{-N0-H15}$ và $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Đây cũng là một nguyên nhân làm tăng hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 đun hồi lưu trong $\text{H}_2\text{O}_2\text{-urea}$.

Ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 trong dung dịch đun hồi lưu đến khả năng hấp phụ MB và hoạt tính quang của sản phẩm

Tương tự như mẫu $\text{TiO}_2\text{-N1-H15}$, các mẫu đun hồi lưu với hàm lượng urea tương tự nhưng lượng H_2O_2 thay đổi đều có khả năng hấp phụ MB cao và đạt cân bằng hấp phụ sau 30 phút (Hình 5). Tuy nhiên, khả năng hấp phụ MB của các mẫu tăng khi lượng H_2O_2 đun hồi lưu tăng từ 5 mL lên 10 mL, nhưng sau đó giảm khi lượng H_2O_2 tiếp tục tăng. Điều thú vị là có mối quan hệ tuyến tính giữa khả năng hấp phụ MB và hằng số tốc độ giảm màu MB của các mẫu xúc tác (Hình 6).



Hình 5. Sự hấp phụ MB theo thời gian của các mẫu đun hồi lưu trong dung dịch có lượng H_2O_2 khác nhau.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn khả năng hấp phụ MB theo hằng số tốc độ giảm màu MB của các mẫu xúc tác điều chế với lượng H_2O_2 khác nhau

Trong nghiên cứu này, mẫu $\text{TiO}_2\text{-N1-H10}$ có độ hấp phụ MB và hoạt tính xúc tác quang phân hủy MB cao nhất, cao hơn $\text{TiO}_2\text{-P25}$ rõ rệt. Mẫu $\text{TiO}_2\text{-N1-H10}$ có diện tích bề mặt riêng, pH_{PZC} , và biên hấp thu ánh sáng tương đương với $\text{TiO}_2\text{-N1-H15}$ (Bảng 1). Có thể thấy rằng, sự thay đổi hàm lượng H_2O_2 đun hồi lưu có thể thay đổi hoạt tính quang xúc tác nhưng không ảnh hưởng đáng kể đến một số thông số hóa lý như diện tích bề mặt, pH_{PZC} , khả năng hấp thu ánh sáng của sản phẩm. Trong quá trình thực nghiệm, chúng tôi quan sát thấy thời gian tạo gel của các mẫu giảm dần khi tăng lượng H_2O_2 thêm vào. Thời gian tạo gel của các mẫu $\text{TiO}_2\text{-N1-H10}$, $\text{TiO}_2\text{-N1-H15}$, và $\text{TiO}_2\text{-N1-H20}$ lần lượt là 120 phút, 90 phút, và 60 phút. Riêng mẫu $\text{TiO}_2\text{-N1-H5}$ vẫn không gel hóa sau 150 phút. Có thể thấy lượng urea 5 mL không đủ để gel hóa hoàn toàn lượng TiO_2 trong dung dịch, do đó mẫu $\text{TiO}_2\text{-N1-H5}$ tạo thành có tính xúc tác quang thấp hơn các mẫu khác. Với lượng H_2O_2 quá cao (15-20 mL), H_2O_2 có thể phản ứng với urea trong dung dịch cũng như các dạng N hấp phụ trên bề mặt TiO_2 , hình thành nên các dạng NO_2 , NO_2^- và làm giảm hiệu quả N doping vào TiO_2 [11], làm giảm hoạt tính xúc tác của các mẫu.

KẾT LUẬN

Các kết quả khảo sát trong nghiên cứu này cho thấy có thể điều chế N- TiO_2 bằng cách đun hồi lưu keo TiO_2 trong dung dịch $\text{H}_2\text{O}_2\text{-urea}$. N- TiO_2 điều chế theo phương pháp này có điểm đẳng điện thấp hơn hẳn TiO_2 chỉ đun hồi lưu trong H_2O_2 , hoặc TiO_2 điều chế theo các phương pháp thủy phân hay sol-gel thông thường. Sản phẩm điều chế theo phương pháp này có khả năng hấp phụ MB cao, hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến cũng tăng lên so với TiO_2 không dop N và $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Thay đổi hàm lượng H_2O_2 và urea trong quá trình đun hồi lưu ảnh hưởng không nhiều đến các tính chất hóa lý của chất xúc tác như thành phần pha tinh thể, diện tích bề mặt, điểm điện tích không, biên hấp thu ánh sáng, nhưng ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp phụ MB và hoạt tính quang xúc tác của N- TiO_2 tạo thành. Tăng nồng độ urea đun hồi lưu trong khoảng 0,057 – 0,17 M làm tăng khả năng hấp phụ MB nhưng làm giảm khả năng quang xúc tác phân hủy MB của sản phẩm. Với nồng độ urea 0,057 M, khi tăng lượng H_2O_2 đun hồi lưu, khả năng hấp phụ MB tăng tỉ

lệ thuận với hoạt tính quang xúc tác của nó, sau đó giảm khi lượng H_2O_2 tăng quá cao. Mẫu có hoạt tính quang xúc tác cao nhất trong nghiên cứu này được điều chế với tỉ lệ thể tích các tác

chất là 10 mL TTIP/ 10 mL H_2O_2 / 10 mL dung dịch urea 1M.

LỜI CẢM ƠN: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2014-18-07.

N-TiO₂ synthesized by reflux method in H₂O₂-urea solution: point of zero charge, adsorption properties, and photocatalytic activities under visible light

• Huynh Thi Hai Yen

• Le Thi So Nhu

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Nitrogen-doped TiO₂ has been attractive because it showed photocatalytic activities under visible light. In this study, N-TiO₂ was synthesized by refluxing gel TiO₂ in the solutions of H₂O₂-urea. The influences of the concentration of urea and H₂O₂ solutions on photocatalytic activities of N-TiO₂ were investigated. Samples were characterized by XRD, IR, pH_{PZC}, BET, DRS. Adsorption and photocatalytic properties were studied by the degradation of methylene blue (MB) under

visible light. The samples showed anatase phase with low crystalline, but high surface area. They had low pH_{PZC} of 1-1.5, and adsorbed well cation dyes such as MB. When the concentration of urea increased from 1 M to 2 M, and 3 M, the adsorption capacity increased, but the photocatalysis decreased. Sample with the highest photocatalytic activity was obtained when refluxing in the solution containing 10 mL H₂O₂.

Key words: H₂O₂ solution, photocatalytic activity, point of zero charge, reflux, TiO₂ doping N.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. T.M. Trí, T.M. Trung, Các quá trình oxi hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2005).
- [2]. Y. N. Tan, C. L. Wong, A. R. Mohamed, An overview photocatalytic activity of nano-doped-tio₂ in the degradation of organic pollutants, *International Scholarly Research Network Materials Science* ID 261219, 18 pages (2011).

- [3]. S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles, *Physical Chemistry*, 56, 1639 – 1657 (2011).
- [4]. M. Chekini, M.R. Mohammadizadeh, S.M. V. Allaei, Photocatalytic and superhydrophilicity properties of N-doped TiO₂ nano thin films, *Applied Surface Science*, 257, 7179 – 7183 (2011).
- [5]. H. Khatibnezhad, M.A.F. Sani, Y. Namkhah, An investigation on photocatalytic behavior of N-doped TiO₂ thin film, coated on glass surface by sol-gel dip coating method, *Proceedings of 5th International*, (2014).
- [6]. Y. Huang, Z. Xuxu, Y. Zhongyi, T. Feng, F. Beibei, H. Keshan, J. Chin, Preparation of nitrogen-doped tio₂ nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light, *Chemistry England* 15, 802 – 807 (2007).
- [7]. A. Zaleska, Doped - TiO₂: A Review, *Recent Patents on Engineering*, 2, 157 – 164, (2008).
- [8]. Y.T. Lin, C.H. Weng, H.J. Hsu, Y.H. Lin, C.C. Shiesh, the synergistic effect of nitrogen dopant and calcination temperature on the visible-light-induced photoactivity of N-doped TiO₂, *International Journal of Photoenergy* ID 268723, 13 pages (2013).
- [9]. Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 26, 207 – 215 (2000).
- [10]. M. Factorovich, L. Guz, R. Candal, N-TiO₂: Chemical synthesis and photocatalysis, *Advances in Physical Chemistry*, ID 821204, 8 pages (2011).
- [11]. M. Xing, J. Zhang, F.C. Xing, New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 563 – 569 (2009).
- [12]. W. Guo, Y. Shen, G. Boschlo, A. Hagfeldt, T. Ma, Influence of nitrogen dopants on N-doped TiO₂ electrodes and their applications in dye sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 56, 4611 – 4617, (2011).
- [13]. H. Sun, Y. Bai, H. Liu, W. Jin, N. Xu, Photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol over an efficient N-doped TiO₂ under sunlight irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 201, 15 – 22, (2009).
- [14]. T.T.X. Duyên, L.T.S. Như, Khả năng quang xúc tác của TiO₂ tạp hóa nitơ tổng hợp bằng phương pháp đun hồi lưu. *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, 15-T3, 56 – 64, (2012).
- [15]. H.C. Li, D.Y. Wu, Effect of reflux time on photocatalytic properties of N-TiO₂ synthesized by reflux method, *Advanced Materials Research*, 777, 55 – 57 (2013).
- [16]. S. Ho, A. Wang, X. Li, H. Lowe, Hydrothermal synthesis of well-dispersed ultrafine N-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 156 – 162 (2010).
- [17]. Y.C. Tang, X.H. Huang, H.Q. Yu, L.H. Tang, Nitrogen-doped tio₂ photocatalyst prepared by mechanochemical method: doping mechanisms and visible photoactivity of pollutant degradation, *International Journal of Photoenergy*, ID 960726, 10, (2012).
- [18]. L. Ge, M. Xu, M. Sun, H. Fang, Low-temperature synthesis of photocatalytic TiO₂ thin film from aqueous anatase precursor sols, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 38, 47 – 53 (2006).
- [19]. N.T. Minh, N.Đ. Chuy, N.T. Hoà, L.Q. Khuê, C.S. Thắng, N.T. Thu, N.K. Thường, N.T. Kiên, Đ.T.T. Trà, P.T.Xuân, C.H. Nam, Kết quả bước đầu xác định điểm điện tích không của bazan Phước Long, *Tạp chí Địa chất A*, 313(7-8), 47 – 55 (2009).

- [20]. http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?ANATASE+192
- [21]. http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?RUTILE+4028
- [22]. K.J.A. Raj, B. Viswanathan, Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile, *Indian Journal of Chemistry* 48A, 1378 – 1382 (2009).
- [23]. T. Preoanin, N. Kallay, Point of Zero Charge and surface charge density of tio_2 in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titratio, *Croatica Chemica Acta*, 79, 95 – 106 (2006).