

TỔNG HỢP VẬT LIỆU V - TiO₂ VÀ ỨNG DỤNG LÀM CHẤT XÚC TÁC QUANG KHỬ CO₂ THÀNH NHIÊN LIỆU TÁI SINH

Đến tòa soạn 23-1-2017

Nguyễn Thị Diệu Cẩm, Cao Văn Hoàng

Khoa Hóa - Trường Đại học Quy Nhơn

SUMMARY

SYNTHESIS OF V-TiO₂ MATERIAL AS PHOTOCATALYSTS FOR REDUCTION OF CO₂ TO RENEWABLE FUELS

In the study, vanadium was used as a dopant defected into the TiO₂ lattice leading to formation of Ti³⁺ and oxygen vacancies in the lattice. The formed Ti³⁺ acted as an intermediate band between the valence band and the conduction band of the TiO₂ to enhance electron – hole separation efficiency. The formed oxygen vacancies on the photocatalyst surface enhanced the CO₂ adsorption leading to increase in its photocatalytic activity even under the visible light. Therefore, the photocatalytic activity of the V doped TiO₂ was much higher than that of non-doped TiO₂. The visible light adsorption and photocatalytic activity of the V-TiO₂ depended on the V doping ratios. The optimal V doping ratio was 3 wt%.

Keywords: Titanium oxide, doping, vanadium, photocatalytic, CO₂, visible light.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sự phát thải khí cacbon đioxit (CO₂) vào khí quyển từ hoạt động công nghiệp đã làm gia tăng hiệu ứng nhà kính, gây ra hiện tượng nóng lên toàn cầu và biến đổi khí hậu, điều này đã ảnh hưởng nghiêm trọng đến đời sống của con người nói riêng và của các sinh vật trên trái đất nói chung [1, 2]. Mặt khác, nhân loại đã và đang phải đối mặt với sự khủng hoảng năng lượng, do nguồn cung cấp năng lượng cho các hoạt động công nghiệp và sinh hoạt hiện nay chủ yếu là nguồn nhiên liệu hóa thạch. Các

báo cáo gần đây cho thấy, nguồn nguyên liệu này ngày càng trở nên khan hiếm và cạn kiệt [3-5]. Vì vậy, các nghiên cứu liên quan đến sự chuyển hóa CO₂ thành các loại nhiên liệu có giá trị như metan, metanol, axit fomic đã trở thành một trong những hướng nghiên cứu hấp dẫn nhất trong thời gian gần đây, nhằm giải quyết hai vấn đề lớn đang được quan tâm hiện nay là sự nóng lên toàn cầu và khủng hoảng năng lượng.

Nhiều chất xúc tác như TiO₂, ZnO₂, In₂O₃, C₃N₄ và CdSe đã được quan tâm

nghiên cứu về hiệu quả chuyển hóa CO_2 thành nhiên liệu [6, 7]. Khi chất xúc tác bị kích thích bởi các tia bức xạ, sẽ xảy ra sự phân tách cặp electron và lỗ trống, sau đó electron sẽ nhảy từ vùng dẫn lên vùng hóa trị và di chuyển đến bề mặt của của xúc tác, tiếp xúc và có thể khử CO_2 để tạo thành các loại nhiên liệu có giá trị như CH_4 , CH_3OH , HCOOH ... [1, 8]. TiO_2 là một trong số các chất xúc tác quang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi nhất do tính ổn định, không độc và giá thành thấp [9, 10]. Tuy nhiên, nhược điểm của TiO_2 là chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác dưới tác dụng của bức xạ UV do có năng lượng vùng cấm khoảng 3,2 eV và tốc độ tái kết hợp electron quang sinh và lỗ trống nhanh [11, 12]. Điều này hạn chế khả năng ứng dụng của TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến hoặc ánh sáng mặt trời. Để tăng cường hiệu suất quá trình quang xúc tác của vật liệu TiO_2 trong vùng ánh sáng nhìn thấy, nhiều nghiên cứu biến tính vật liệu TiO_2 bằng các tác nhân khác nhau như các kim loại, phi kim hay oxit kim loại đã được khảo sát. Một

số công bố gần đây cho thấy, kim loại V đã được sử dụng phổ biến để pha tạp vào TiO_2 và kết quả đã làm gia tăng hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 [13, 14].

Do vậy, trong nghiên cứu này, vanadi được sử dụng như một tác nhân biến tính chèn vào mạng tinh thể TiO_2 nhằm hướng đến sự phân tách cặp electron – lỗ trống hiệu quả hơn.

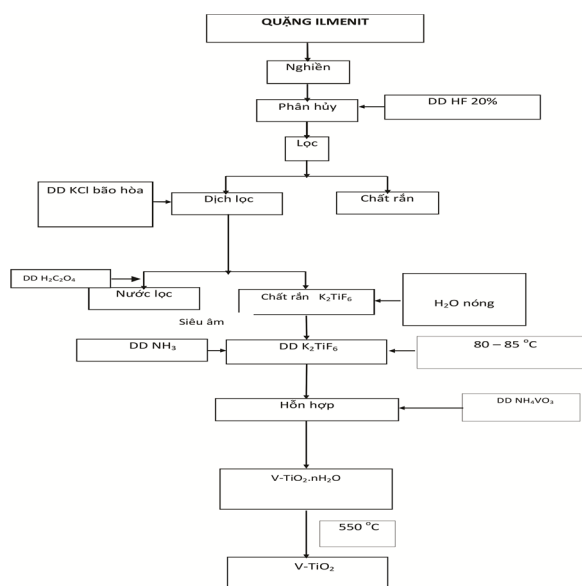
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Đặc trưng vật liệu

Thành phần các hợp phần trong mẫu vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-Advance 5005). Khảo sát hình ảnh bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (JEOL TEM-2010F). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (3101PC Shimadzu). Trạng thái hóa học và các liên kết giữa các nguyên tử: được xác định bằng phổ quang điện tử tia X (XPS) (Kratos Axis ULTRA).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Quy trình tổng hợp vật liệu V- TiO_2 được tiến hành theo sơ đồ sau:



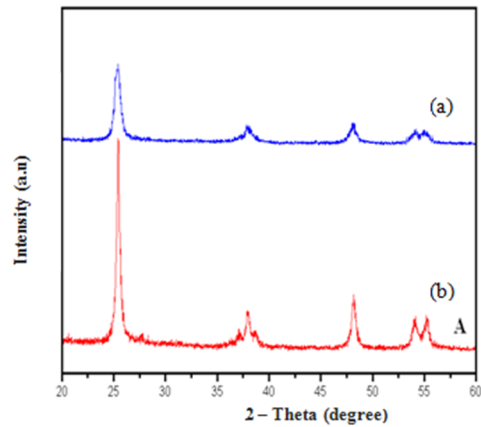
Hình 1. Quy trình điều chế V- TiO_2

2.3. Thí nghiệm chuyển hóa CO₂

Thí nghiệm khử CO₂ trong môi trường hơi nước được thực hiện trên hệ phản ứng nối tiếp. Hệ phản ứng bao gồm 3 phần chính: Nguồn khí, bể phản ứng và hệ thống phân tích. Nguồn khí bao gồm 1 bình CO₂ tinh khiết (99,99%), một máy tạo độ ẩm và hệ thống các van khí. Bể phản ứng là một hộp hình chữ nhật được bọc kín (50 × 25 × 50 cm³) bên trong có 2 bóng đèn và 1 bình phản ứng. Cường độ ánh sáng khả kiến tiếp xúc với xúc tác quang trong bình phản ứng là 0,05 W/cm². 2 g xúc tác quang dạng xốp (36 cm³) được sử dụng cho mỗi phản ứng quang khử CO₂. Trước khi bắt đầu phản ứng quang khử, dòng CO₂ tinh khiết được nạp đầy bình phản ứng và sau đó được rút cạn kiệt để đuổi sạch không khí trong bình phản ứng. Khi bình phản ứng đã được làm sạch, dòng CO₂ có lưu lượng 50 mL/phút được dẫn qua máy tạo độ ẩm rồi sau đó được dẫn vào bình phản ứng. Thời gian lưu của CO₂ ở trong bình phản ứng là 144 s. Nhiệt độ của bình phản ứng được giữ ổn định ở mức 32 °C trong toàn bộ quá trình quang khử CO₂. Để xác định thành phần các khí sau phản ứng, 100 µL khí sinh ra được tự động nạp vào hệ thống sắc ký khí trong mỗi khoảng thời gian 20 phút. Hệ thống sắc ký khí sử dụng đầu dò FID kết hợp với 1 thiết bị mê tan hóa tự động.

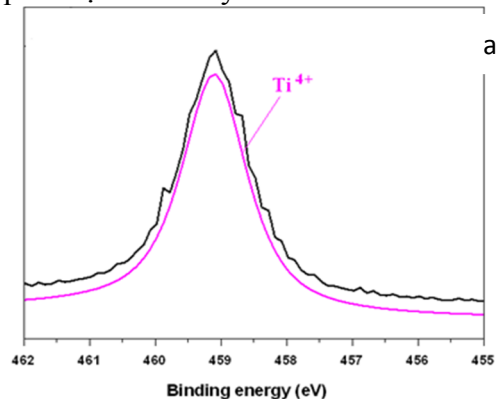
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

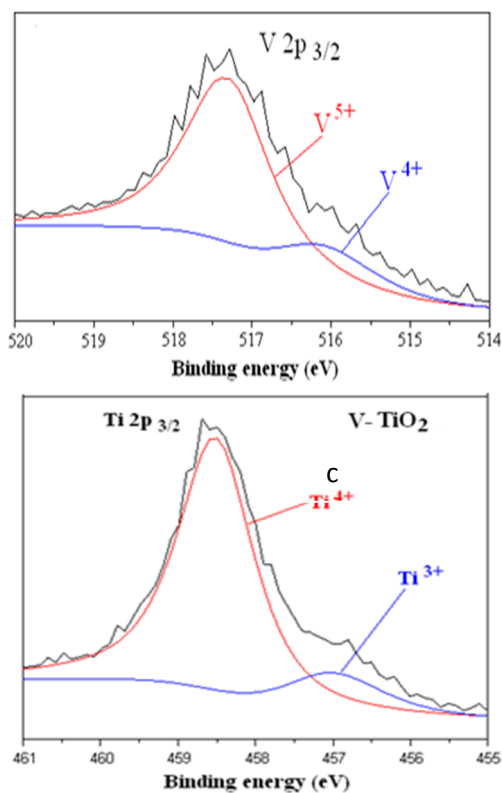
Để xác định các hợp phần trong vật liệu điều chế, vật liệu TiO₂ và V-TiO₂ được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở Hình 1.



Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của V-TiO₂

Từ giảm đồ nhiễu xạ tia X ở Hình 1 của vật liệu TiO₂ và V-TiO₂ cho thấy, xuất hiện các pic tại các vị trí 2θ lần lượt là 25,35°; 37,80°; 48,10°; 53,85°; 55,13° và 62,70° đặc trưng cấu trúc tinh thể anatase của TiO₂ (theo thẻ chuẩn JCPDS: 84-1286). Bên cạnh đó, trên giảm đồ XRD của vật liệu TiO₂ còn xuất hiện pic có cường độ rất yếu tại vị trí 27,60° đặc trưng cho cấu trúc tinh thể dạng rutile của TiO₂ (theo thẻ chuẩn JCPDS 88-1175), các pic đặc trưng cho sự có mặt của V không xuất hiện trên giảm đồ XRD, điều này được giải thích có thể do hàm lượng của V khá nhỏ và/hoặc phân tán khá đều nên không được phát hiện bởi phương pháp XRD. Do vậy để xác nhận sự có mặt của V cũng như để làm rõ thành phần và trạng thái hóa học bề mặt, vật liệu V-TiO₂ được đặc trưng bằng kỹ thuật quang điện tử tia X, kết quả được trình bày ở hình 2.

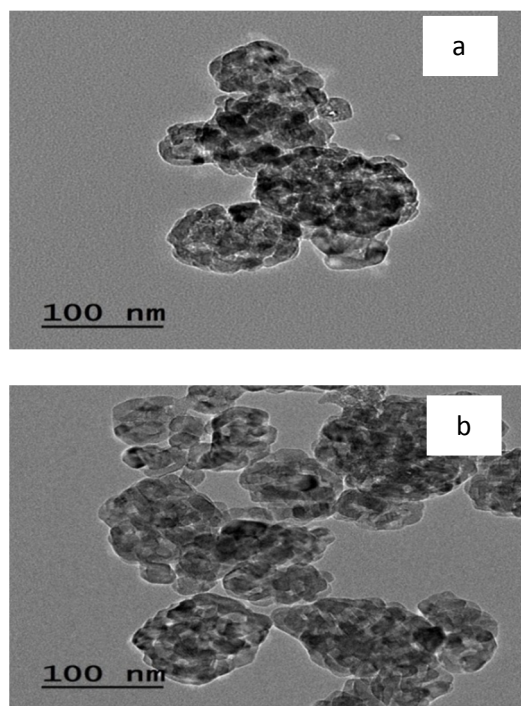




Hình 2. Phổ XPS của vật liệu V-TiO₂

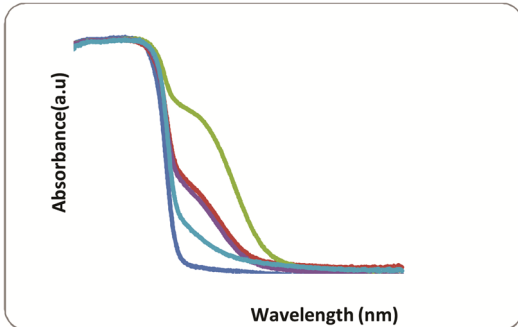
Kết quả đo phổ XPS ở hình 2a cho thấy, pic quang điện tử của 2p_{3/2} của V xuất hiện rõ ràng tại hai mức năng lượng là 458,39 eV và 465 eV tương ứng với V ở dạng V⁴⁺ và V⁵⁺. Trong đó, V⁵⁺ được biết tồn tại ở dạng oxit V₂O₅ và được hình thành trong quá trình điều chế do sự phân hủy muối NH₄VO₃ [15, 16]. Sự hình thành trong ion V⁴⁺ trong vật liệu có thể do sự khử V⁵⁺ bởi axit oxalic trong quá trình điều chế [17, 18]. Kết quả ở hình 2b và 2c chỉ ra rằng Ti trong vật liệu TiO₂ chỉ tồn tại ở dạng Ti⁴⁺, trong khi đó Ti ở trong vật liệu V-TiO₂ tồn tại cả dạng Ti⁴⁺ and Ti³⁺. Điều này cho thấy, tác nhân biến tính V trong mạng TiO₂ đã ảnh hưởng đến dạng tồn tại của Ti. Sở dĩ như vậy là do có sự tương đồng về bán kính giữa Ti⁴⁺ (74 Å) và V⁴⁺ (72 Å), nên V⁴⁺ có thể thay thế vào vị trí Ti⁴⁺ trong mạng tinh thể TiO₂ trong suốt quá trình điều chế. Sự thay thế Ti⁴⁺ bởi V⁴⁺ tạo nên các lỗ

trống oxy trong mạng tinh thể TiO₂, dẫn đến có sự chuyển Ti⁴⁺ thành Ti³⁺ [17, 18], điều này sẽ dẫn đến sự phân tách cặp electron – lỗ trống hiệu quả hơn. Kết quả này đã chứng minh rằng Ti và V trong vật liệu V-TiO₂ tồn tại ở cả dạng Ti⁴⁺, Ti³⁺, V⁵⁺ và V⁴⁺. Sự hình thành Ti³⁺ trong vật liệu V-TiO₂ có thể do ảnh hưởng của sự pha tạp V⁴⁺ vào mạng tinh thể TiO₂ đã làm xuất hiện các lỗ trống oxy, chính điều này dẫn đến hình thành nên liên kết Ti-O-V và kết quả là một phần Ti⁴⁺ bị khử thành Ti³⁺. Kết quả về hình thái của vật liệu TiO₂ và V-TiO₂ được trình bày ở hình 3. Từ ảnh TEM (hình 3) của vật liệu TiO₂ và V-TiO₂ cho thấy, các hạt TiO₂ và V-TiO₂ đều có dạng hình cầu và có kích thước khoảng 25 nm. Tuy nhiên, dễ dàng nhận thấy các hạt V-TiO₂ phân tán rời rạc hơn so với các hạt TiO₂. Điều này cho thấy, sự có mặt của tác nhân biến tính V đã ảnh hưởng đến sự phân tán các hạt xúc tác.



Hình 3. Ảnh TEM của vật liệu TiO₂ (a) và (b) V-TiO₂

Để đánh giá khả năng hấp thụ bức xạ của vật liệu V-TiO₂ theo % tỉ lệ V/TiO₂ biến tính khác nhau (1%; 2%; 3% và 4%), các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp UV-Vis mẫu rắn, kết quả được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Phổ hấp thụ UV-Vi của TiO₂ (a) và 1%V-TiO₂ (b); 2% V-TiO₂ (c); 3%V-TiO₂ (d); 4%V-TiO₂ (e) Kết quả phổ UV-Vis ở hình 4 chỉ ra rằng, khi tăng tỉ lệ % khối lượng V/TiO₂ từ 1% đến 4% thì bờ hấp thụ ánh sáng của vật liệu V-TiO₂ mở rộng về vùng sóng dài hơn so với TiO₂. Kết quả này khá phù hợp với dữ liệu thu được từ phổ XPS rằng trong vật liệu V/TiO₂ tồn tại đồng thời Ti⁴⁺, Ti³⁺, V⁴⁺ và V³⁺ tạo ra một hỗn hợp với đa dạng mức năng lượng Fermi [19, 20]. Khi đó các mức năng lượng thấp đóng vai trò như là chất trung gian chuyển electron vùng hóa trị (mức Fermi của O 2p) lên mức Fermi trung gian của V⁴⁺ 3d, Ti³⁺ 3d và V⁵⁺ 3d, cuối cùng chuyển đến vùng dẫn của TiO₂ (Ti⁴⁺ 3d). Vì vậy, khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy của vật liệu V-TiO₂ là cao hơn so với TiO₂. Trong khoảng giá trị tỉ lệ V/TiO₂ khảo sát thì khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy mạnh nhất ứng với tỉ lệ V/TiO₂ là 3% và khi tỉ lệ này lớn hơn 3% thì khả năng hấp thụ bức xạ nhìn thấy giảm xuống. Điều này được giải thích là do khi tăng % khối lượng V/TiO₂ thì lượng V³⁺ và Ti³⁺ tăng lên nên khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy của vật liệu V-TiO₂ tăng lên. Tuy

nhien, khi tỉ lệ này lớn hơn 3% có thì lượng V₂O₅ tạo thành phủ ở bên ngoài vật liệu V-TiO₂ lớn nên khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy giảm xuống do sự cản trở ánh sáng đến vật liệu TiO₂ [21].

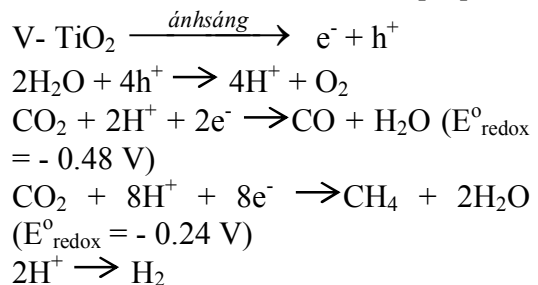
3.2. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác chuyển hóa CO₂

Trong nghiên cứu này, để đánh giá hoạt tính quang xúc tác khử CO₂ thành CO và CH₄ của vật liệu V-TiO₂ tổng hợp, chúng tôi tiến hành khảo sát như ở mục 2.3, kết quả độ chuyển hóa CO₂ thành được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Hiệu quả quá trình chuyển hóa CO₂ thành nhiên liệu

Xúc tác	Tốc độ (μmol. g ⁻¹ cat. h ⁻¹)			
	CO	CH ₄	O ₂	H ₂
TiO ₂	0,78	1,47	-	-
1%V-TiO ₂	175	286	-	-
2% V-TiO ₂	123	221	-	-
3%V-TiO ₂	197	310	9	325
4%V-TiO ₂	142	256	-	-

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, TiO₂ gần như không thể hiện hoạt tính quang xúc tác khử CO₂ khi bị kích hoạt bởi ánh sáng nhìn thấy do có năng lượng vùng cấm lớn (3,2 eV). Khi biến tính TiO₂ bằng V, vật liệu thể hiện mạnh hoạt tính quang khử CO₂ thành CO và CH₄ trong vùng ánh sáng khả kiến do có sự hình thành V⁵⁺, V⁴⁺ và Ti³⁺ (Hình 2), đặc biệt sự có mặt của V₂O₅ được biết đến làm tăng khả năng hấp phụ CO₂ trên bề mặt vật liệu. Cơ chế phản ứng hình thành CO và CH₄ tham khảo như sau [21]:



Dữ liệu ở bảng 1 cũng chỉ ra rằng, độ chuyển hóa CO trên xúc tác 3%V-TiO₂ là cao hơn so với các vật liệu ở các tỉ lệ V/TiO₂ khác. Điều này được giải thích là do khi tăng % khối lượng V/TiO₂ thì lượng V³⁺ và Ti³⁺ tăng nên hoạt tính khử CO₂ vật liệu V-TiO₂ tăng lên. Tuy nhiên, khi tỉ lệ này lớn hơn 3% thì khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy giảm xuống do liên quan đến lượng V₂O₅ tạo thành lớn trên bề mặt vật liệu V-TiO₂ [21].

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu V-TiO₂ bằng phương pháp sol – gel kết hợp với siêu âm. Các hạt V-TiO₂ thu được có dạng hình cầu với kích thước hạt khoảng 25 nm và bề hấp thụ chuyển dịch về phía sóng dài hơn so với vật liệu TiO₂, điều này liên quan đến sự pha tạp V vào mạng tinh thể TiO₂, dẫn đến tăng khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến của vật liệu. Kết quả khảo sát sự chuyển hóa CO₂ thành CO và CH₄ trong vùng ánh sáng khả kiến trên vật liệu TiO₂ và V-TiO₂ cho thấy, vật liệu V-TiO₂ có hoạt tính xúc tác quang khử CO₂ khá mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Gusain, P. Kumar, O.P. Sharma, S.L. Jain, O.P. Khatri, (2016) “Reduced graphene oxide–CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 352-362.
2. P.N. Paulino, V.M.M. Salim, N.S. Resende, (2016) “Zn-Cu promoted TiO₂ photocatalyst for CO₂ reduction with H₂O under UV light”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 185, 362-370.
3. H.J. Herzog, (2011) “Scaling up carbon dioxide capture and storage: From megatons to gigatons”, *Energy*

Economics, 33, 597-604.

4. J. Low, B. Cheng, J. Yua, M. Jaroniec, (2016) “Carbon-based two-dimensional layered materials for photocatalytic CO₂ reduction to solar fuels”, *Energy Storage Materials*, 3, 24-25.
5. J.H. Yoon, K.H. Sim, (2015) “Why is South Korea's renewable energy policy failing? A qualitative evaluation”, *Energy Policy*, 86, 369-379.
6. Y. Liu, Q. Li, J. Zhang, W. Sun, S. Gao, J.K. Shang, (2014) “PdO loaded TiO₂ hollow sphere composite photocatalyst with a high photocatalytic disinfection efficiency on bacteria”, *Chemical Engineering Journal*, 249 63-71.
7. M.F. Ehsan, T. He, (2015) “In situ synthesis of ZnO/ZnTe common cation heterostructure and its visible-light photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 345-352.
8. W. Pipornpong, R. Wanbayor, V. Ruangpornvisuti, (2011) “Adsorption CO₂ on the Perfect and Oxygen Vacancy Defect Surfaces of Anatase TiO₂ and its Photocatalytic Mechanism of Conversion to CO”, *Applied Surface Science*, 257, 10322-10328.
9. M.M. Mohamed, M.S. Al-Sharif, (2013) “Visible light assisted reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on Ag/TiO₂ photocatalysts synthesized by hybrid templates”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 432-441.
10. F. Menga, Z. Sun, (2009) “Enhanced photocatalytic activity of silver nanoparticles modified TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *Materials Chemistry and Physics* 118, 349-353.
11. Z. Xiong, H. Wang, N. Xu, H. Li, B. Fang, Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng, (2015) “Photocatalytic reduction of

- CO_2 on Pt^{2+} - Pt^0/TiO_2 nanoparticles under UV/Vis light irradiation: A combination of Pt^{2+} doping and Pt nanoparticles deposition”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 10049-10062.
12. A.V. Rosario, E.C. Pereira, (2014) “The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles: The limit between doping and metallization”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 840-845.
 13. T.D. Pham , B.K. Lee, (2015) “Novel adsorption and photocatalytic oxidation for removal of gaseous toluene by V-doped TiO_2/PU under visible light”, *Journal of Hazardous Materials*, 300, 493-503.
 14. M. Khan, Y. Song, N. Chen, W. Cao, (2013) “Effect of V doping concentration on the electronic structure, optical and photocatalytic properties of nano-sized V-doped anatase TiO_2 ”, *Materials Chemistry and Physics*, 142, 148-153.
 15. W. Cha, S. Chin, E. Park, S.T. Yun, J. Jurng, (2014) “Photocatalytic performance of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ materials prepared by chemical vapor condensation and impregnation method under visible-light”, *Powder Technology*, 258, 352-357.
 16. R. Jaiswal, N. Patel, D.C. Kothari, A. Miotello, (2012) “Improved visible light photocatalytic activity of TiO_2 co-doped with Vanadium and Nitrogen”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 47-54.
 17. C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, A. Garcia, M. Llusar, J. Badenes, G. Monros, (2011) “New vanadium doped calcium titanate ceramic pigment”, *Ceramics International*, 37 3665-3670.
 18. I. Cimieri, H. Poelman, J. Ryckaert, D. Poelman, (2013) “Novel sol-gel preparation of V- TiO_2 films for the photocatalytic oxidation of ethanol in air”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 263 1-7.
 19. M. Gurulakshmi, M. Selvaraj, A. Selvamani, P. Vijayan, N.R.S. Rekha, K. Shanthi, (2012) “Enhanced visible-light photocatalytic activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{S-TiO}_2$ nanocomposites”, *Applied Catalysis A: General*, 449, 31-46.
 20. S. N. R. Inturi, T. Boningari, M. Suidan, P. G. Smirniotis, (2014) “Visible light induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO_2 ”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 333-342.
 21. B. Wang, G. Zhang, X. Leng, Z. Sun, S. Zheng, (2015) “Characterization and improved solar light activity of vanadium doped TiO_2 /diatomite hybrid catalysts”, *Journal of Hazardous Materials*, 284, 212-220.
 22. Y. Wei, J. Jiao, Z. Zhao, J. Liu, J. Li, G. Jiang, Y. Wang, A. Duan, (2015) “Fabrication of inverse opal TiO_2 -supported Au@CdS core-shell nanoparticles for efficient photocatalytic CO_2 conversion”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 422-432.