

XỬ LÝ TOLUEN BẰNG VẬT LIỆU NANO TiO_2 PHA TẠP NITƠ PHỦ TRÊN SỢI OXIT NHÔM ($\text{N-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Đến tòa soạn 24 - 8 - 2017

Nguyễn Thị Huệ

Viện Công nghệ môi trường, Trường ĐHKHCN HN, Viện HL KH&CNVN

Mã Thị Anh Thư

Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện HLKH&CNVN.

Nguyễn Mạnh Nghĩa

Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện HLKH&CNVN.

SUMMARY

TREATING TOLUEN WITH NANO TITANIUM DIOXIT DOPED NITROGEN COVER ON ALUMINA OXIT FIBER ($\text{N-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

We study photocatalysis of toluene in ambient air by using nitrogen doped TiO_2 (N-TiO_2) covered on alumina (Al_2O_3) fiber using a mixed solution of tetraisopropoxit titanium (TTIP), diethanolamine (DEA) and ethanol (EtOH) with different molar ratios (TTIP:DEA:EtOH = 1:1:34 and 1:2:34) by sol-gel method. The crystalline structure and the uniformity of N-TiO_2 layers on Al_2O_3 fiber were confirmed by XRD. The morphology of the coatings was observed by SEM. UV-VIS devices used to determine the absorption spectrum of N-TiO_2 samples.

SEM analysis indicates that N-TiO_2 is granular. XRD analysis has shown that when increasing DEA moles from 1 to 2, the N-TiO_2 particle size not be much decreases, but the crystallization is finer in the sol solution which DEA mole is 2. When doping nitrogen, that is creating the Ti-N link and the absorption edge of the N-TiO_2 have shifted into visible light region of about 27 – 40 nm compared with TiO_2 - P25.

Toluene with the concentration of 0.4 mg/m^3 can be easily decomposed by $\text{N-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ under UV light (365nm, 40W) and daylight at illuminated distance of 20 cm. The result showed that the toluen treated efficiency was 90% and 70% for UV light and daylight by $\text{N-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectively.

Thus, N-TiO_2 coated on Al_2O_3 fiber is suitable for the treatment hazardous substances in air environment.

Keyword: TiO_2 , N-TiO_2 , Al_2O_3 , toluene, ambient air.

1. MỞ ĐẦU

Để xử lý các tác nhân ô nhiễm trong không khí như VOCs, vi khuẩn, nấm, mốc,... người ta thường sử dụng một số phương pháp như hấp phụ bằng than hoạt tính, khử trùng nhiệt động, ion hóa, ozon hóa, chiếu xạ tia cực tím, ...[1]. Tuy nhiên các phương pháp này thường hay sinh ra sản phẩm phụ hoặc những phản ứng không mong muốn. Phương pháp xúc tác quang hóa với chất xúc tác là titan dioxit (TiO_2) có nhiều ưu điểm như khử hoàn toàn các chất độc thành dạng khoáng, nước, CO_2 và không sinh ra các chất phụ, thực hiện trong điều kiện nhiệt độ và áp suất thường, vật liệu lại dễ kiếm và rẻ tiền được ứng dụng để xử lý đối tượng trên rất tốt [2]. Tuy nhiên, TiO_2 có nhược điểm là độ rộng vùng cấm lớn (Eg 3,2eV), phản ứng chỉ xảy ra khi bức xạ nằm trong vùng tử ngoại, tốc độ tái kết hợp của cặp điện tử - lỗ trống cao nên hiệu suất lượng tử và hiệu quả xúc tác quang hóa thấp. Vì vậy, người ta thường pha tạp (doping) các kim loại (Ni, Fe,...) hoặc phi kim (N, S,...) vào cấu trúc mạng tinh thể của TiO_2 để thu được chất xúc tác hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến [3,4]. Trong số các nguyên tố pha tạp, nitơ được sử dụng nhiều hơn cả, do cách pha tạp nitơ thường đơn giản nhưng mang lại hiệu quả cao. TiO_2 phủ trên sợi oxit nhôm kim loại ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) là vật liệu rất có triển vọng để xử lý một số chất ô nhiễm như VOCs (toluen, benzen,...), NO_x , CO, vi khuẩn trong môi trường không khí, đặc biệt $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pha tạp nitơ ($\text{N-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) sẽ làm tăng tính ứng

dụng của vật liệu trong thực tế xử lý triệt để một số chất ô nhiễm trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Chính vì vậy, nghiên cứu chế tạo vật liệu $\text{N-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ và ứng dụng để xử lý toluen trong môi trường không khí là nội dung đề cập trong bài báo này.

2. THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT

Tetraisopropylorthotitanat (98%) (TTIP), diethanolamine (99%) (DEA), ethanol (EtOH) mua từ hãng Merck, Đức sử dụng trong quá trình pha chế dung dịch sol. TiO_2 thương mại (TiO_2 - P25) của hãng Đức được sử dụng làm mẫu so sánh. Sợi Al_2O_3 có đường kính 0,1mm, diện tích bề mặt $0,015\text{m}^2/\text{g}$ được mua từ hãng Alus, Nhật Bản dùng làm vật liệu mang tấm TiO_2 . Ống than (Supelco ORBOTM-32 Large Charcoal Tubes-400mg, Mỹ) dùng để hấp phụ toluen trong không khí. Quá trình xử lý nhiệt được thực hiện trong lò nung có chương trình điều khiển nhiệt độ tự động của hãng Yamato, Nhật Bản.

Cấu trúc tinh thể của các lớp màng được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Siemens D5000, Đức). Hình thái bề mặt và chiều dày lớp màng được quan sát bởi quá trình quét vi điện tử truyền qua SEM (Hitachi S-4800, Nhật Bản). Ngoài ra, các thiết bị Sibata MP-sigma 30NII, Nhật Bản và sắc ký khí GC-FID, GC- 2010, Shimadzu, Nhật Bản dùng để hút mẫu khí chứa toluen và phân tích nồng độ toluen.

Hệ thử nghiệm kín xử lý khí có thể tích 1m^3 gồm đường dẫn khí vào và ra, quạt gió, các nguồn sáng đèn huỳnh quang công suất 10w và đèn

UV365nm công suất 8w được sử dụng nghiên cứu quá trình phân hủy toluen.

2.1. Chuẩn bị mẫu

Chuẩn bị dung dịch sol và vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Dung dịch sol nano N- TiO_2 được điều chế bằng phương pháp sol-gel đi từ tiền chất alkoxit TTIP. Lớp phủ nano N- TiO_2 được tạo ra bằng cách lắng đọng sol TiO_2 lên vật liệu mang (sợi Al_2O_3). Thành phần hoá học ban đầu của sol N- TiO_2 là TTIP: DEA:EtOH=1:1:34 (sol S_{1-1}); 1:2:34 (sol S_{1-2}).

Các sợi Al_2O_3 được cuộn nhỏ. Theo các kết quả nghiên cứu trước của nhóm [6], thời gian nhúng sợi Al_2O_3 trong dung dịch sol N- TiO_2 tốt nhất là 60 phút, điều kiện ủ nhiệt tốt nhất để thu được tinh thể TiO_2 dạng anatase ở 470°C trong 3 giờ [5]. Mẫu sau quá trình ủ nhiệt có lớp N- TiO_2 màu vàng nhạt phủ đều xung quanh sợi Al_2O_3 . Phân tích nồng độ toluen theo tiêu chuẩn ISO/DIS 17168-3.

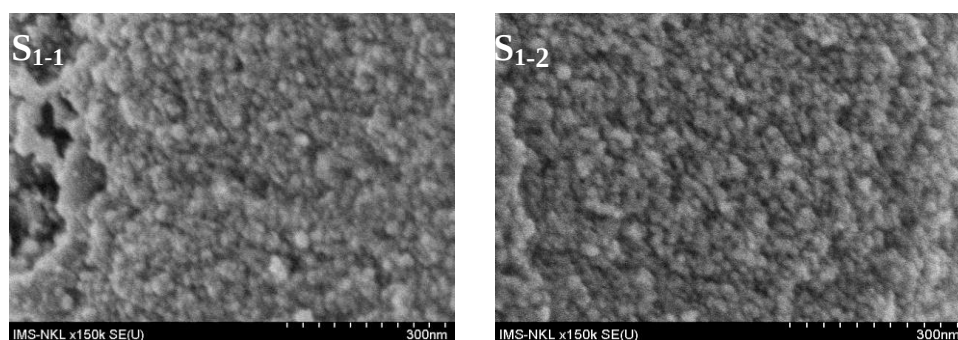
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích thành phần, cấu trúc của lớp phủ N- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

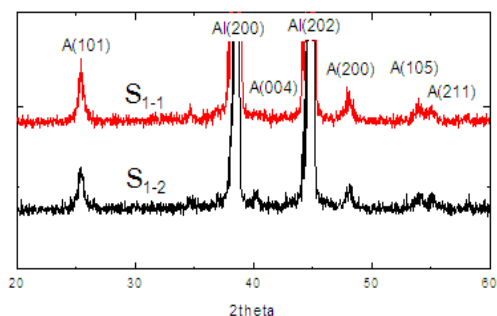
Cấu trúc và thành phần pha tinh thể của TiO_2 và hình thái bề mặt của nano TiO_2 tạo thành trong quá trình sol-gel của mẫu vật liệu N- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ được phân tích XRD và chụp ảnh SEM.

Chu trình nhúng phủ-làm khô-ủ nhiệt là 5 lần, 2 mẫu vật liệu N- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ được kí hiệu lần lượt là S_{1-1} và S_{1-2} tương ứng với dung dịch sol N- TiO_2 ở các tỉ lệ thành phần TTIP: DEA: EtOH =1:1:34 và 1:2:34. Kết quả chụp SEM đối với vật liệu N- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ở hai tỉ lệ trên cho thấy, N- TiO_2 đều ở dạng hạt trong cả 2 mẫu. Mẫu có số mol DEA là 2 có kích thước hạt đồng đều hơn so với mẫu có số mol DEA là 1. Điều này có thể do tốc độ của các phản ứng thủy phân và ngưng tụ tỉ lệ nghịch với lượng DEA. Nhận định này sẽ được làm sáng tỏ khi phân tích mẫu trên giản đồ XRD.

Hình 3.2 là kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu S_{1-1} và S_{1-2} . Kết quả cho thấy cả hai mẫu đều xuất hiện hai đỉnh phổ rất lớn Al(200) và Al(202) là của Al_2O_3 . Như vậy, Al_2O_3 không bị thay đổi cấu trúc khi ủ nhiệt ở 470°C cùng với TiO_2 .

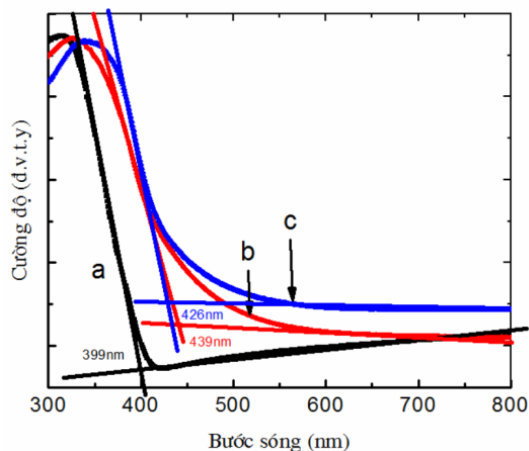


Hình 3.1. Ảnh SEM của các mẫu N- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ở tỉ lệ thành phần sol khác nhau



Hình 3.2. Giản đồ XRD của các mẫu $N\text{-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ với thành phần sol khác nhau.

Các đỉnh nhiễu xạ nhỏ hơn xuất hiện tại các vị trí góc $2\theta \approx 25,3^\circ(101)$, $37,8^\circ(004)$, $48^\circ(200)$, $54^\circ(105)$, $55^\circ(211)$ đều là pha anatase của TiO_2 , trong đó peak A(101) ở vị trí góc $2\theta \approx 25,3^\circ$ có cường độ mạnh nhất. Kích thước hạt trung bình được tính từ bán độ rộng của peak nhiễu xạ $2\theta \approx 25,3^\circ$ A(101) theo công thức Scherrer thu được kết quả là 13,5nm và 12,6nm tương ứng với mẫu S_{1-1} và S_{1-2} . Như vậy, khi tăng số mol DEA từ 1 đến 2 mol, kích thước hạt $N\text{-TiO}_2$ giảm không đáng kể. Tuy nhiên, độ sắc nét của các đỉnh phổ có sự khác nhau giữa hai mẫu, đặc biệt đỉnh phổ nhỏ A(004) tại góc $2\theta \approx 37,8^\circ$ dễ nhìn thấy trong mẫu S_{1-2} nhưng rất khó nhận ra ở mẫu S_{1-1} . Như vậy, mẫu S_{1-2} có độ kết tinh tốt hơn so với mẫu S_{1-1} . Để đánh giá khả năng hấp thụ ánh sáng vùng nhìn thấy của vật liệu $N\text{-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, tiến hành đo phổ hấp thụ của các mẫu S_{1-1} , S_{1-2} và $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$. Kết quả đo phổ hấp thụ UV-VIS của $N\text{-TiO}_2$ của các mẫu S_{1-1} , S_{1-2} và $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ được trình bày trên hình 3.3.



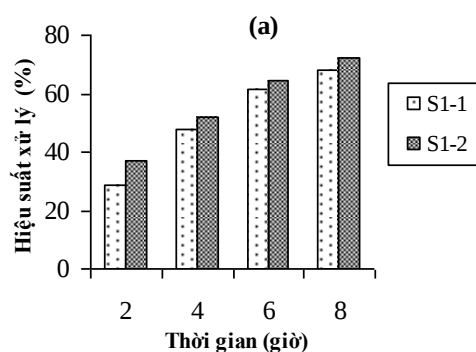
Hình 3.3. Phổ hấp thụ UV-Vis của $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ (a); $N\text{-TiO}_2$ trong mẫu S_{1-2} (b) và $N\text{-TiO}_2$ của mẫu S_{1-1} (c).

Từ hình 3.3 ta thấy, bước sóng tới hạn của mẫu $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ là 399nm, trong khi đó bước sóng tới hạn của $N\text{-TiO}_2$ trong các mẫu S_{1-1} và S_{1-2} tương ứng là 426nm và 439nm. Bờ hấp thụ của các mẫu $N\text{-TiO}_2$ dịch chuyển về phía bước sóng khả kiến so với mẫu $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ khoảng 27 – 40nm, điều này chứng tỏ khi pha tạp N vào tinh thể TiO_2 đã tạo ra các liên kết Ti-N làm dịch chuyển bờ hấp thụ ánh sáng sang vùng nhìn thấy. Như vậy, phản ứng xúc tác quang khi dùng vật liệu $N\text{-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ có thể hoạt động hiệu quả với ánh sáng khả kiến.

3.2 Thử nghiệm hoạt tính xúc tác quang đối với vật liệu $N\text{-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Toluen là hợp chất có chứa vòng benzen, cấu trúc nhân thơm bền vững nên rất khó phân hủy bằng phương pháp thông thường. Các thử nghiệm xử lý toluen được tiến hành đánh giá hiệu quả xúc tác quang của vật liệu $N\text{-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ đã chế tạo trong nguồn

sáng đèn huỳnh quang và đèn UV365nm đối với hai loại vật liệu S_{1-1} và S_{1-2} .

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nguồn sáng được trình bày trong hình 3.4a-b cho thấy, khi kích hoạt bằng đèn huỳnh quang (hình 3.4a), các mẫu N-TiO₂/Al₂O₃ cho hiệu suất tương đối cao, 68% đối với mẫu S_{1-1} và 72% với mẫu S_{1-2} . Khả năng xúc tác quang của các mẫu S_{1-1} và S_{1-2} có hiệu quả khi sử dụng đèn huỳnh quang là do TiO₂ đã



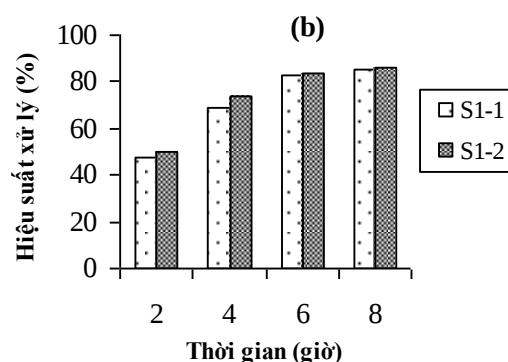
Hình 3.4a. Hiệu suất xử lý toluen của N-TiO₂/Al₂O₃ và nguồn sáng huỳnh quang

Hiệu suất xử lý toluen của N-TiO₂/Al₂O₃ và nguồn sáng UV 365nm cao hơn so với nguồn sáng huỳnh quang đối với cả hai mẫu. Điều này là do bức xạ tia cực tím chuyển hóa năng lượng photon thành năng lượng nhiệt mạnh hơn so với ánh sáng thường mẫu S_{1-2} hấp thụ ánh sáng tốt hơn và hoạt động xúc tác cho hiệu quả cao hơn so với mẫu S_{1-1} . Như vậy, vật liệu N-TiO₂ phủ trên Al₂O₃ có khả năng xúc tác quang hóa trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu N-TiO₂/Al₂O₃ được chế tạo

được pha tạp N, mặc dù ánh sáng có bước sóng nằm trong vùng khả kiến hoặc cường độ ánh sáng yếu thì vật liệu vẫn hấp thụ được năng lượng này, do đó $\cdot\text{OH}$ và $\cdot\text{O}_2^-$ vẫn được sinh ra trên bề mặt của khối N-TiO₂. Trong khi đó, khi sử dụng nguồn sáng UV-365nm, kết quả trong hình 3.4b cho thấy, hiệu suất xử lý toluen đạt 85% với mẫu S_{1-1} và 90% với mẫu S_{1-2} .



Hình 3.4b. Hiệu suất xử lý toluen của N-TiO₂/Al₂O₃ và nguồn sáng UV365nm

từ dung dịch sol - gel đi từ chất gốc TTIP, DEA và EtOH với các tỉ lệ thành phần số mol khác nhau. Khi pha tạp nitơ, đã tạo ra các liên kết Ti-N làm dịch chuyển bờ hấp thụ ánh sáng sang vùng nhìn thấy so với mẫu TiO₂ - P₂₅ khoảng 27 - 40nm. Hiệu suất xử lý toluen đạt khoảng 70% trong vùng ánh sáng. Như vậy, N-TiO₂/Al₂O₃ có thể xử lý toluen trong vùng ánh sáng nhìn thấy, đây là vật liệu có triển vọng rất tốt ứng dụng trong xử lý các hợp chất VOCs giảm tiêu tốn năng lượng và giảm chi phí xử lý.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin trân trọng cảm ơn đề tài VAST.07.02/16-17 và Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã ủng hộ cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. S. Zuraimi, G. J. Nilsson, and R. J. Magee, (2011) “Removing indoor particles using portable air cleaners: Implications for residential infection transmission” *Build. Environ.*, 2512-2519, 46, 12.
- [2]. N. Britigan, A. Alshawa, and S. A. Nizkorodov, (2006) “Quantification of Ozone Levels in Indoor Environments Generated by Ionization and Ozonolysis Air Purifiers,” *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 601- 610, 56, 5.
- [3]. W. Liang, H. He, and J. Li, (2012) *Photo-catalytic degradation of volatile*

organic compounds (VOCs) over titanium dioxit thin film. INTECH Open Access Publisher.

- [4]. J. Gong, C. Yang, J. Zhang, and W. Pu, (2014) “Origin of photocatalytic activity of W/N-codoped TiO₂: H₂ production and DFT calculation with GGA + U,” *Appl. Catal. B Environ.*, 152-153, 73, 81.
- [5]. H. T. Nguyen *et al.*, (2004) “Structural and morphological characterization of anatase TiO₂ coating on χ -Alumina scale fiber fabricated by sol-gel dip-coating method,” *J. Cryst. Growth*, 245 – 251, 271, 1.
- [6]. Ma Thi Anh Thu, Nguyen Manh Nghia, Nguyen Thi Hue, (2013) Fabrication and study on structure, photocatalysis of TiO₂:N/Al₂O₃ material for NO, CO degradation, *Journal of Science, HNUE*, 7, 94-99.

Tiếp theo trang 139

8. M.H. Nguyen., Wong, C.Y., Yip, J.H.K, (2013) *Ligand Perturbations on Fluorescence of Dinuclear Platinum Complexes of 5,12-Diethynyltetracene: A Spectroscopic and Computational Study*, *Organometallics*, 30, pp. 6383–6392.
- 9...Yip. John H. K.; Nguyen, M-H, (2011) *Metallacyclophanes of 1,6-Bis(diphenylphosphino) pyrene: Excimeric Emission and Effect of Oxygen on Stability of the Rings*, *Inorganic Chemistry*, 50, pp. 7429-7434.

- 10.Y.Yang, S. Ji, J. Zhao, (2009) *Synthesis of novel bis pyren diamin and their application as ratiometric fluorescent probes detection of DNA*, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, pp. 3442-3447.
- 11.Wang, Chunming; Wu, Cuichen; Chen, Yan; Song, Yanling; Tan, Weihong; James Yang, Chaoyong, (2011) *Pyrene Excimer for DNA Sensors*, *Current Organic Chemistry*, 4, pp. 465-476.
- 12.W Massa, (2002). *Crystal structure determination*, Springer.