

ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG MAGIÊ ĐẾN CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH CỦA CHẤT XÚC TÁC QUANG TiO_2 TRONG PHẢN ỨNG PHÂN HỦY PHENOL VỚI ÁNH SÁNG UV-VIS

Đến Tòa soạn 25-5-2007

PHẠM PHÁT TÂN¹, NGUYỄN THỊ DUNG¹, NGUYỄN VĂN BÉ TÁM¹, TRẦN MẠNH TRÍ²

¹Viện Công nghệ Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trung tâm Công nghệ Hóa học và Môi trường

SUMMARY

In this study, MgO loaded TiO_2 Degussa P25 powders were prepared by wet impregnation with difference of Mg amount content (i.e 0.5-10%). X-ray patterns studies have not proven the new phases in the MgO loaded TiO_2 catalysts as well as BET and SEM studies have not shown the change of its particle size and specific surface area in compared with initial TiO_2 . The PZC values of TiO_2 -Mg samples were higher than that of TiO_2 -P25 and increased with the enhancement of Mg amount. The higher the PZC values were, the lower the saturated adsorption of TiO_2 surface to phenol was, because of the basicity of MgO and the negatively charged catalyst surface. The photocatalytic degradation of phenol by using MgO loaded (0.5-10% w/w in Mg) TiO_2 catalysts has been studied. Catalyst with ~1% w/w Mg content shows a better catalytic behavior than non-loaded TiO_2 . If the Mg amount was increased more than 1%, the activity of Mg coated TiO_2 decreased. The MgO enhancement of photocatalytic activity of TiO_2 with optimal content ~1% Mg under UV-Visible light may be due to the ability of trapping of photogenerated electron of MgO.

I - MỞ ĐẦU

Thời gian gần đây, các nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu nhằm nâng cao hoạt tính chất xúc tác quang TiO_2 kết hợp với nguồn năng lượng mặt trời. Một trong những hướng nghiên cứu là biến tính TiO_2 để có thể giảm năng lượng vùng trống nhằm mở rộng sự hấp thụ ánh sáng về vùng khả kiến hoặc giảm tốc độ tái kết hợp cặp lỗ trống và electron quang sinh, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tạo gốc tự do OH^* , tác nhân oxi hóa rất mạnh cho các phản ứng phân hủy chất hữu cơ [1].

Việc biến tính xúc tác TiO_2 bởi các ion kim loại chuyển tiếp đã được nhiều tác giả đề cập và một số công trình nghiên cứu đã được công bố:

chất xúc tác TiO_2 được biến tính bởi các nguyên tố Cu, Ag, Fe, Ni, Pt, Pd, Zn, Zr, Cr, W, Ru... đã mang lại hiệu quả nhất định trong phản ứng phân hủy các chất hữu cơ [2 - 8]. Đặc biệt J. Bandara và cộng sự nghiên cứu điều chế hệ MgO/TiO_2 bằng cách trộn bột TiO_2 -P25 với MgO và thực hiện phản ứng phân hủy 2,4-DCP và axit 4-aminobenzoic với tia UV [9].

Mặc dù có nhiều nghiên cứu biến tính TiO_2 bởi các nguyên tố khác nhau nhưng cũng chưa có nhiều công trình đề cập một cách đầy đủ về hệ xúc tác Mg- TiO_2 . Vì vậy trong nghiên cứu này, chất xúc tác quang TiO_2 biến tính bởi Mg được điều chế bằng phương pháp tẩm ướt TiO_2 -P25 Degussa với dung dịch $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ và tiến hành nghiên cứu các đặc trưng cấu trúc của

chúng cũng như khảo sát hoạt tính quang hóa trong phản ứng phân hủy phenol với ánh sáng UV-VIS.

II - THỰC NGHIỆM

1. Biến tính TiO₂ với Mg

Bột TiO₂-P25 Degussa (anatase ≈ 80%, rutil ≈ 20%, diện tích bề mặt BET ≈ 50 m²/g, kích thước hạt ≈ 30 nm) được tẩy bởi dung dịch Mg(NO₃)₂ với nồng độ cho trước sao cho hàm lượng Mg trong chất xúc tác đạt 0,5; 1; 3; 5 và 10%. Hỗn hợp được khuấy trộn đều trong 2 giờ, sau đó ổn định 24 giờ. Sấy khô mẫu ở 110°C trong 3 giờ và nung ở 450°C trong 3 giờ. Chất xúc tác được nghiền mịn trước khi khảo sát đặc trưng lý-hóa và hoạt tính của chúng. Mẫu so sánh TiO₂-P25 được tiến hành tương tự như các điều kiện trên nhưng không có mặt Mg(NO₃)₂ trong dung dịch tẩy.

2. Hệ phản ứng và nguồn sáng

Hoạt tính của chất xúc tác TiO₂ biến tính được khảo sát trên hệ phản ứng không liên tục bằng thủy tinh pyrex, thể tích 150 ml, cao 160 mm, đường kính trong 42 mm. Đèn halogen 150W (OSRAM HLX) có bước sóng từ 360 đến 830 nm được đặt trong ống thạch anh và được làm mát bằng lớp nước xung quanh.

Chất phản ứng là phenol có nồng độ 50 mg/l.

3. Qui trình và phương pháp phân tích

Các mẫu xúc tác biến tính được phân tích cấu trúc và những đặc trưng lý - hóa bằng các phương pháp như: nhiễu xạ tia X (XRD), mẫu được đo trên máy XRD (SIEMENS - Đức) với điện cực anốt CuKα (1,5406 Å), góc quét 2θ từ 15° đến 70°; SEM được thực hiện trên máy SEM (JOEL-JSM-5500-Nhật Bản); BET được thực hiện trên máy CHEMBET 3000. Trị số điểm đẳng điện (PZC) được xác định bằng phương pháp chuẩn độ pH [10].

Hoạt tính của xúc tác được đánh giá qua độ chuyển hóa phenol (α) và độ khoáng hóa (β). Nồng độ phenol ở các thời điểm phản ứng được xác định tại các mũi hấp thụ đặc trưng: 211 và 270 nm (đo trên máy UV-VIS Jasco V530,

Nhật), độ khoáng hóa được xác định trên máy ANATOC II, Úc). Các công thức tính toán như sau:

$$\alpha_{phenol} (\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100$$

Trong đó: C_o là nồng độ đầu của phenol, C_t là nồng độ phenol tại thời điểm t, α là độ chuyển hóa phenol tại thời điểm t.

$$\beta_{TOC} (\%) = \frac{TOC_o - TOC_t}{TOC_o} \cdot 100$$

Trong đó, TOC_o, TOC_t là tổng lượng cacbon hữu cơ ban đầu và tại thời điểm t của mẫu chất phản ứng tương ứng, β là độ khoáng hóa.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Nghiên cứu cấu trúc các chất xúc tác điều chế

Đặc tính lý-hóa của các chất xúc tác quang TiO₂-Mg được thể hiện trong bảng 1.

Kết quả phân tích phổ XRD của các mẫu xúc tác TiO₂ chứa Mg với hàm lượng dưới 10% đều không thấy xuất hiện các pic đặc trưng của MgO ở 2θ = 42,8 và 62,2. Mặt khác, ngoài các pic đặc trưng của pha TiO₂ anatase (2θ = 25,3; 37,8; 48,1) và của pha rutil (2θ = 27,5; 36,1; 54,4) không có pic mới được phát hiện, từ đó cho thấy Mg chưa đi sâu vào mạng tinh thể TiO₂ để tạo pha mới mà chỉ định vị trên bề mặt TiO₂. Điều này được thể hiện rõ hơn khi hàm lượng Mg trong chất xúc tác chiếm 25%, khi đó phổ XRD xuất hiện thêm các pic đặc trưng của MgO ở 2θ = 42,8 và 62,2 (hình 1b).

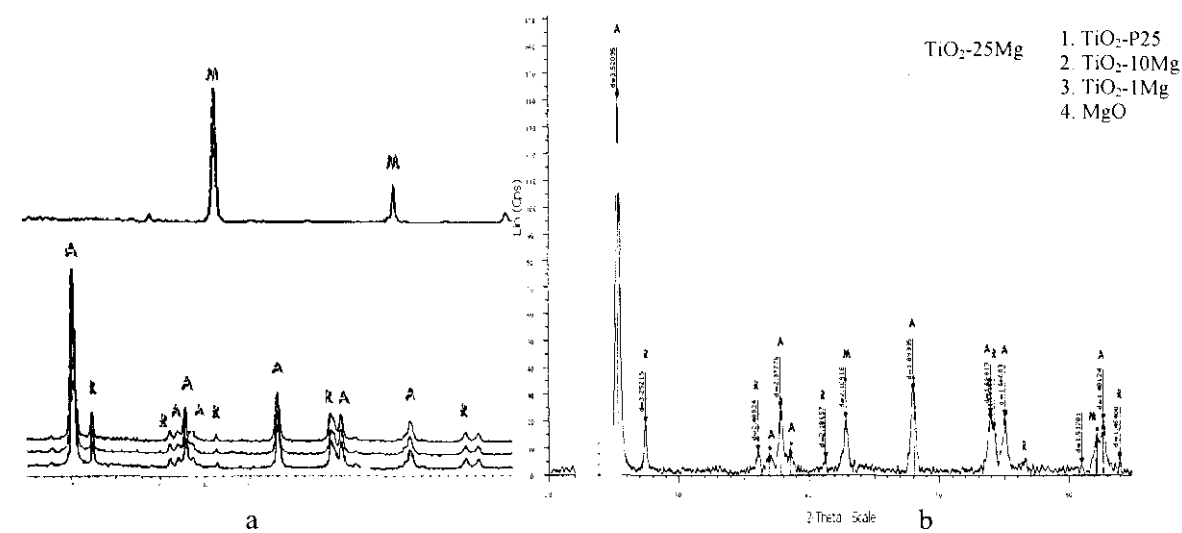
Các hình SEM (hình 2) các mẫu xúc tác chứa Mg hầu như tương tự mẫu TiO₂ P25 ban đầu. Các giản đồ phân bố kích thước hạt cho kết quả như nhau, kích thước hạt các mẫu khoảng 30 nm. Như vậy sự có mặt của Mg với hàm lượng thấp trong hệ xúc tác TiO₂ không làm thay đổi kích thước hạt và không gây hiện tượng thiêu kết khi chất xúc tác được nung ở 450°C.

Kết quả đo BET thể hiện trong bảng 2 cho thấy bề mặt riêng chất xúc tác chứa Mg hầu như không thay đổi so với chất xúc tác TiO₂ Degusa

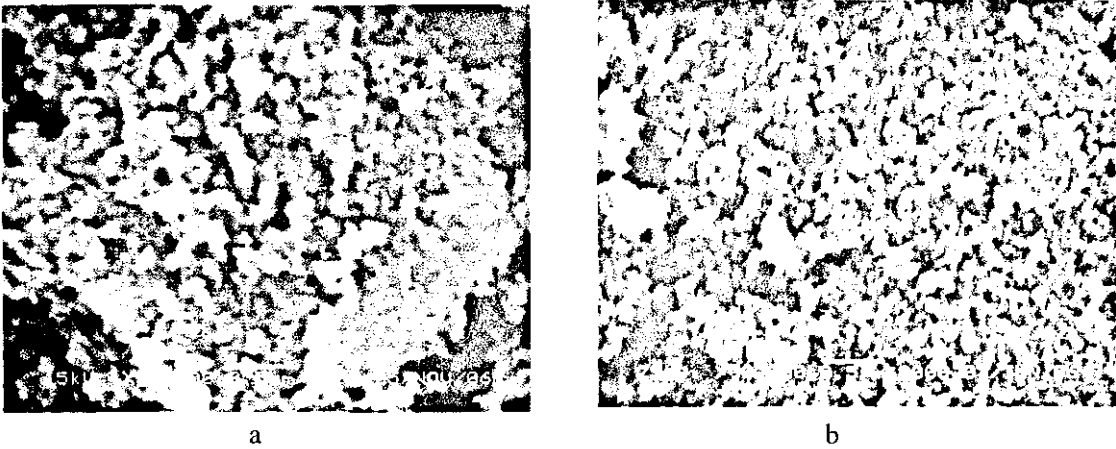
P25 ban đầu và dao động từ khoảng 50 đến 60 m²/g, trong đó bề mặt riêng tăng khoảng 18% khi hàm lượng Mg đạt 10%. Điều này có thể do các hạt MgO định vị trên bề mặt TiO₂ có cấu trúc xốp góp phần làm tăng bề mặt riêng của cả hệ xúc tác.

Bảng 1: Đặc tính lý- hóa của các chất xúc tác TiO₂-Mg

Tên mẫu	Tỷ lệ Mg, %	PZC	S _{BET} , m ² /g	Kích thước hạt TB theo XRD, nm
TiO ₂	0	3,98	50,3	30,0
TiO ₂ -0,5Mg	0,5	3,98	50,5	30,0
TiO ₂ -1Mg	1	4,14	50,4	31,7
TiO ₂ -3Mg	3	6,87	50,7	31,2
TiO ₂ -5Mg	5	8,33	51,2	31,2
TiO ₂ -10Mg	10	9,90	61,9	30,7



Hình 1: Phổ XRD của các mẫu xúc tác TiO₂-P25: Anatas (A), Rutil (R); MgO (M)



Hình 2: Hình SEM của các chất xúc tác: (a) TiO₂ Degussa P25; (b) TiO₂-1Mg

Giá trị PZC của các chất xúc tác $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ tăng khi hàm lượng nguyên tố Mg trong mẫu tăng, đặc biệt các mẫu $\text{TiO}_2\text{-5Mg}$ và $\text{TiO}_2\text{-10Mg}$ có giá trị PZC rất cao (8,3 và 9,9). Kết quả trên cho thấy với hàm lượng Mg lớn hơn 3% làm cho bề mặt chất xúc tác TiO_2 có tính bazơ và mang điện tích âm. Điều này hoàn toàn phù hợp vì MgO là 1 bazơ mạnh và cũng chứng minh rằng các hạt MgO đã định vị trên bề mặt TiO_2 chứ không phải bên trong cấu trúc tinh thể. Như vậy, để có được các chất xúc tác TiO_2 với bề mặt mang điện tích âm hoặc dương, có thể biến tính

chúng bằng các nguyên tố thích hợp, ở điều kiện nhất định.

2. Hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính của các chất xúc tác TiO_2 chứa Mg được tiến hành khảo sát trong phản ứng phân hủy phenol trong nước với nguồn chiếu UV-VIS.

Kết quả khảo sát thể hiện qua độ chuyển hóa phenol và độ khoáng hóa sau 180 phút phản ứng được trình bày ở bảng 2 và hình 3.

Bảng 2: So sánh hoạt tính của các chất xúc tác $\text{TiO}_2\text{-Mg}$

Mẫu xúc tác	Độ chuyển hóa phenol, %	Độ khoáng hóa, %
TiO_2	44,70	38,97
$\text{TiO}_2\text{-0,5Mg}$	52,50	48,67
$\text{TiO}_2\text{-1Mg}$	76,20	73,70
$\text{TiO}_2\text{-3Mg}$	46,68	43,81
$\text{TiO}_2\text{-5Mg}$	20,31	18,16
$\text{TiO}_2\text{-10Mg}$	14,00	13,02

Điều kiện phản ứng: dung dịch phenol 50 mg/l, $\text{TiO}_2 = 0,25$ mg/l, nhiệt độ phòng, nguồn sáng: UV-VIS (đèn Halogen 150 W).

Các kết quả trên cho thấy chất xúc tác $\text{TiO}_2\text{-1Mg}$ có hoạt tính cao nhất, độ chuyển hóa phenol và độ khoáng hóa (76,2 và 73,7 tương ứng) cao hơn so với $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (44,7 và 39,0 tương ứng). Đối với các chất xúc tác TiO_2 có hàm lượng Mg lớn hơn 1% hoạt tính của chúng giảm nhanh khi tăng hàm lượng Mg, từ đó cho thấy khi có mặt Mg ở hàm lượng tối ưu đã có thể làm tăng hoạt tính của chất xúc tác ở vùng khả kiến.

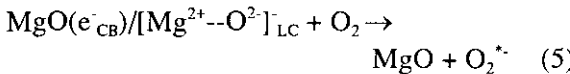
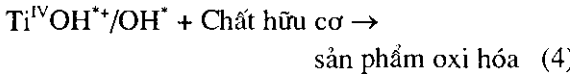
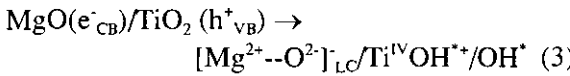
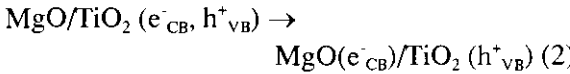
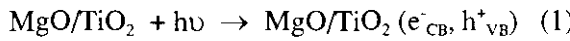
Phổ UV-VIS của phenol được trình bày trong hình 4. Vùng hấp thụ đặc trưng của phenol ở bước sóng 270 nm được chọn để biểu thị cho sự thay đổi nồng độ phenol ở các thời điểm khác nhau. Đối với phản ứng trên chất xúc tác $\text{TiO}_2\text{-1Mg}$ thì sau 180 phút phản ứng cường độ hấp thụ thấp hơn nhiều so với chất xúc tác $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Nguyên nhân chính dẫn đến hoạt tính của chất xúc tác $\text{TiO}_2\text{-1Mg}$ tăng cao có liên quan đến sự hiện diện của MgO phủ trên bề mặt TiO_2 .

Theo Pachioni và các đồng sự [11] MgO trên bề mặt TiO_2 là những trung tâm bắt giữ

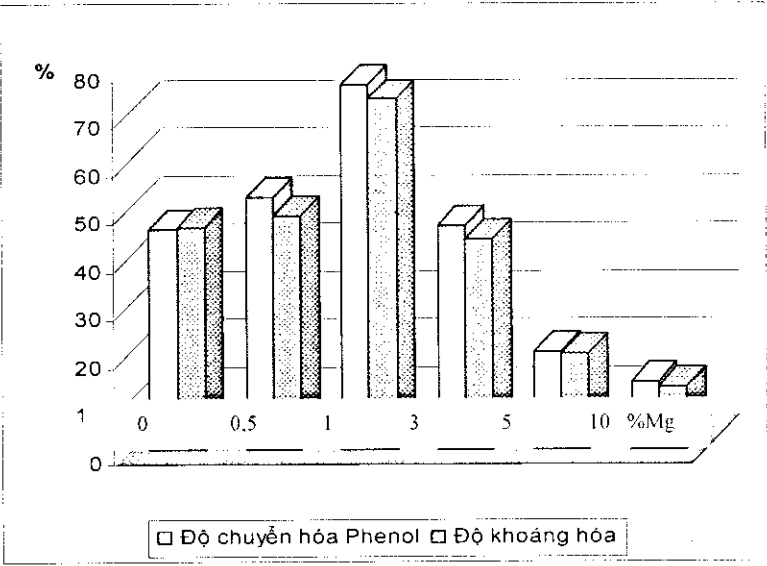
electron quang sinh trên băng dẫn khi bề mặt TiO_2 được kích hoạt bởi ánh sáng. Chính nhờ khả năng này có thể đã làm giảm sự tái kết hợp lỗ trống - electron quang sinh và do đó sự tạo thành các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ từ lỗ trống quang sinh sẽ thuận lợi hơn.

Ngoài ra tại các tâm bắt giữ electron sẽ xảy ra phản ứng với oxy để tạo thành gốc $\text{O}_2^{\cdot-}$, gốc này cũng đóng vai trò là tác nhân oxy hóa mạnh.

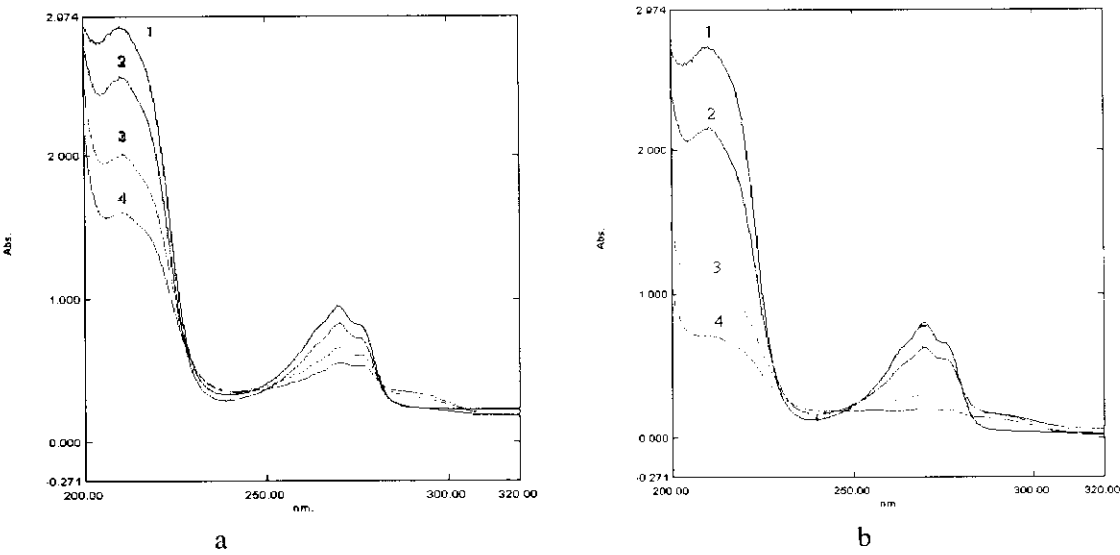
Các quá trình này đã được J. Bandara mô tả như sau:



LC: chỉ những mặt khuyết tật do có số phối trí bất bão hòa (Lower Coordination)



Hình 3: So sánh hoạt tính của các chất xúc tác TiO_2 - Mg theo độ chuyển hóa phenol và độ khoáng hóa sau 180 phút phản ứng



Hình 4: Phổ UV của các mẫu sản phẩm trong phản ứng phân hủy phenol theo thời gian: (a) Với xúc tác TiO_2 , (b) Với xúc tác TiO_2 -1Mg
Trong đó: (1) Thời điểm ban đầu, (2) Sau 30 phút phản ứng, (3) Sau 120 phút phản ứng, (4) Sau 180 phút phản ứng

Theo tác giả Hargreaves và các đồng sự [12] hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 tăng lên có thể là do tinh thể MgO có cấu trúc bất diện, trong đó mặt (1 0 0) chiếm ưu thế có những trạng thái

khuyết tật do số phối trí bất bão hòa. Từ đó làm cho bề mặt MgO có các khoảng trống anion và khoảng trống cation. Trong đó các khoảng trống anion thiếu electron nên đóng vai trò là trung

tâm bắt giữ electron. Nhờ đặc điểm này MgO có thể bắt giữ các e^-_{CB} trở thành $[Mg^{2+}-O^{\cdot-}]_{LC}$.

Tuy nhiên hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 không tăng đồng biến với hàm lượng Mg, hoạt tính giảm khi hàm lượng Mg >1%. Nguyên nhân do MgO có năng lượng vùng cấm rất cao (8-9 eV), bản thân chất này không có hoạt tính quang hóa nên với hàm lượng càng lớn chất này sẽ gây cản trở sự hấp thụ ánh sáng của TiO_2 và ngăn cản sự khuếch tán h^+_{VB} và e^-_{CB} ra bề mặt TiO_2 và như vậy dẫn đến giảm hoạt tính xúc tác. Mặt khác, sự có mặt MgO với nồng độ cao (trên 1%) trên bề mặt TiO_2 đã làm giảm khả năng hấp phụ phenol đáng kể (giảm hơn 18%) do hiệu ứng đẩy tĩnh điện, điều này góp phần làm giảm hoạt tính của hệ xúc tác.

IV - KẾT LUẬN

Chất xúc tác TiO_2 Degussa P25 biến tính Mg với hàm lượng khác nhau (0,5 -10%) bằng phương pháp tẩm cho thấy:

Sự hiện diện của lớp MgO trên bề mặt chất xúc tác TiO_2 hầu như không làm thay đổi kích thước hạt, bề mặt riêng của các mẫu xúc tác này cũng như không tạo thành các pha mới.

Trị số PZC của các mẫu TiO_2 -Mg đều cao hơn so với TiO_2 Degussa P25 và tăng dần khi hàm lượng Mg tăng. Chất xúc tác có trị số PZC càng lớn độ hấp phụ bão hòa phenol trên bề mặt càng thấp. Điều đó cho thấy bề mặt xúc tác chứa MgO có tính bazơ và tích điện âm, tính chất này thể hiện càng rõ khi hàm lượng Mg tăng.

Hoạt tính xúc tác tăng khi hàm lượng Mg từ 0,5-1% và đạt cao nhất khi lượng Mg đạt 1%, sau đó giảm dần khi lượng Mg lớn hơn 1% trong phản ứng phân hủy phenol với ánh sáng UV-VIS. Điều này được giải thích là do Mg với hàm lượng nhất định đã thể hiện vai trò bắt giữ electron quang sinh làm tăng hoạt tính chất xúc tác, từ đó mở ra triển vọng có thể kết hợp chất xúc tác trên với nguồn năng lượng mặt trời trong

việc xử lý chất ô nhiễm hữu cơ trong nước.

Lời cảm ơn: Các tác giả chân thành cảm ơn Hội đồng Khoa học Tự nhiên Nhà nước đã tài trợ cho đề tài nghiên cứu cơ bản, mã số 55.03.04 để thực hiện công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. C. Colmenares, M. A. Araméda, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano. Appl. Cata. A, 306, 120 - 127 (2006).
2. V. Iliev, D. Tomova, R. Todorovska, D. Oliver, L. Petrov, D. Todorovsky, M. Uzunova-Bujnova. Appl. Cata. A, 313, 115 - 121 (2006).
3. M. A. Barakat, H. Schaeffer, G. Hayes, S. Ismat-Shah. Appl. Cata. B 57, 23 - 30 (2005).
4. J. C. Xu, J. E. Huang, B. Wang, H. L. Li. J. Mole. Cata., 219, 351 - 355 (2004).
5. W. Zang, Y. Li, S. Zhu, F. Wang. Cata. Today, 93 - 95, 589 - 594 (2004).
6. J. Wang, S. Uma, K. J. Klabunde. Appl. Cata. B, 48, 151 - 154 (2004).
7. P. D. Vaidya, V. V. Mahajani. Appl. Cata. B, 51, 21 - 31 (2004).
8. Cao Thế Hà, Nguyễn Thị Bích Lộc, Vũ Hiệp Hào. Hội nghị khoa học Phân tích, Hóa, Lý, Sinh học Việt Nam lần 2, 2005.
9. J. Bandara, C. C. Hadapangoda, W. G. Jayasekera. Appl. Cata. B 50, 83 - 88 (2004).
10. T. Preocanin and N. Kallay. Chemical ACTA, 71 (4), 1117 - 1125 (1998).
11. G. Pachioni, A. M. Ferrari. Catal. Today 50, 533 (1999).
12. J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R.W. Joyner, C. J. Kiely. J. Catal., 135, 576 (1986).