

ẢNH HƯỞNG CỦA CHẾ ĐỘ XỬ LÝ XÚC TÁC VÀ ĐIỀU KIỆN PHẢN ỨNG ĐẾN HOẠT ĐỘ QUANG OXY HÓA p-XYLEN CỦA TiO₂ DEGUSA P25

NGUYỄN QUỐC TUẤN, NGUYỄN TRÍ, LƯU CẨM LỘC

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Quang xúc tác được ứng dụng rộng rãi cho phản ứng quang oxy hóa các chất hữu cơ trong pha lỏng-rắn [1 - 4], nhưng số bài báo đề cập tới phản ứng trong pha khí còn hạn chế [5 - 7]. TiO₂ dạng anatase có hoạt tính quang xúc tác cao hơn dạng rutile. Tuy nhiên nhiều nghiên cứu gần đây đã cho thấy rằng xúc tác với thành phần đơn thuần anatase sẽ không cho hiệu suất chuyển hóa cao nhất trong phản ứng quang oxy hóa. Các nghiên cứu này đã chỉ ra rằng, hiệu suất phản ứng quang oxy hóa tốt nhất trên xúc tác có tỉ lệ thành phần rutile/anatase thích hợp [8, 9]. Điều này được giải thích, do mức năng lượng vùng hóa trị của hai dạng này gần như xấp xỉ nhau, trong khi mức năng lượng vùng dẫn của dạng anatase dương hơn dạng rutile khoảng 0,3 eV. Vì vậy, electron trên vùng dẫn của anatase sẽ nhảy xuống vùng dẫn của rutile có mức năng lượng thấp hơn, kết quả giúp hạn chế sự tái kết hợp electron quang sinh và lỗ trống quang sinh của dạng anatase [10]. Bacsa và các cộng sự [11] cũng chỉ ra rằng, dạng rutile có bán kính lỗ xốp lớn hơn giúp cho quá trình hấp phụ chất trên bề mặt tốt hơn, làm tăng hoạt tính xúc tác của TiO₂. Nhiều nghiên cứu cũng cho thấy: Hoạt tính quang xúc tác bị ảnh hưởng bởi các điều kiện: kích thước hạt xúc tác, tốc độ dòng, hàm lượng oxy, độ ẩm, nhiệt độ hoạt hóa ...

Mục đích công trình nghiên cứu này nhằm khảo sát hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ khi hoạt hoá ở nhiệt độ khác nhau, xác định tính chất lí, hóa của xúc tác, khảo sát khả năng hấp phụ của xúc tác và lượng cốc bám trên bề mặt xúc tác. Đồng thời, xác định điều kiện phản ứng tối ưu cho quá trình quang oxy hoá: hàm lượng hơi nước, oxy ứng với hàm lượng p-xylen trong hỗn hợp khí 19 mg/l và lượng xúc tác 30 mg.

II. THỰC NGHIỆM

Xúc tác TiO₂- P25 Degussa (Merk – Đức) được điều chế dạng màng mang trên đĩa thủy tinh pyrex theo phương pháp nhúng phủ; sấy ở nhiệt độ 110°C; lượng TiO₂ được nhúng phủ 30 mg, diện tích nhúng phủ 68 cm². Xúc tác được hoạt hoá ở nhiệt độ 450°C, 550°C hoặc 900°C trong khoảng thời gian 4 giờ được kí hiệu là P25-450, P25-550 và P25-900. Diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp của xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ BET trên máy Chembet 3000. Thành phần pha xúc tác được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X-Ray Diffractometer XD-5A Shimadzu. Hàm lượng pha anatase trong TiO₂ được tính theo cường độ pick I_A đặc trưng cho anatase ở góc 2θ = 25,3° và cường độ đặc trưng cho pha rutile I_R ở góc 2θ = 27,5° theo [12]. Xác định năng lượng vùng trống E_{bg} bằng phương pháp đo phổ UV-VIS trên thiết bị JASCO V550 (Nhật Bản). Định tính mật độ nhóm OH trên bề mặt xúc tác bằng phương pháp đo phổ IR trên thiết bị VECTOR 22 BRUKER (Đức).

Khảo sát khả năng hấp phụ của xúc tác và hoạt tính xúc tác bằng phương pháp dòng vì lượng, sử dụng đèn UV (λ = 365 nm) tốc độ dòng tổng 100 ml/ph. Hỗn hợp phản ứng được phân tích trên máy sắc kí khí Agilen 6890 plus, đầu dò FID, cột mao quản HP-1 Methyl Siloxane (30

m; 0,32 mm; 0,25 μ m). Điều kiện phản ứng: $C_{p\text{-xylen}}^o = 19 \text{ mg/l}$; $C_{H_2O}^o = 6,4 \div 15,2 \text{ mg/l}$; $C_{O_2}^o = 300 \div 864,3 \text{ mg/l}$; $V = 6 \text{ l/h}$, nhiệt độ phản ứng: $40^\circ\text{C} - 280^\circ\text{C}$. Lượng cốc tạo thành trên bề mặt xúc tác được xác định bằng phương pháp đốt xúc tác sau phản ứng trong dòng không khí ở nhiệt độ 500°C . Hấp phụ lượng hơi nước, CO_2 tạo thành bằng anhydron và ascarit cho đến khi khối lượng cố định.

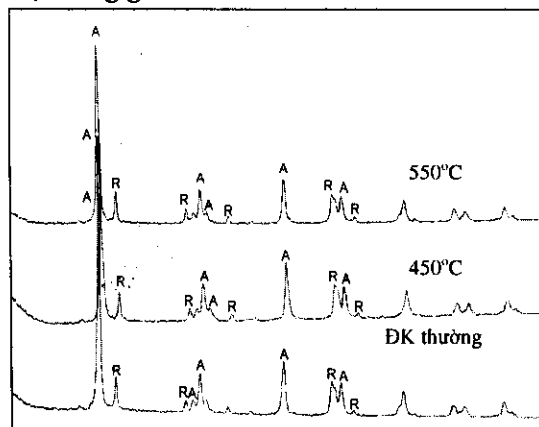
III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

1. Tính chất lí, hóa của xúc tác

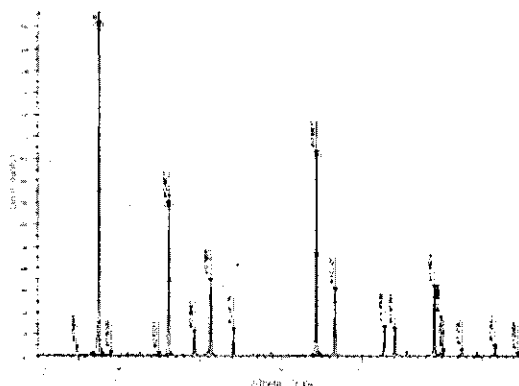
Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET} , m^2/g) và bán kính trung bình lỗ xốp (r_p , A°), vùng hấp thụ bức xạ UV, năng lượng vùng trống (E_G , eV) và hàm lượng anatase/rutile của P25 sau khi xử lí ở điều kiện khác nhau

Đại lượng	Nhiệt độ xử lí, $^\circ\text{C}$			
	P25	450 $^\circ\text{C}$	550 $^\circ\text{C}$	900 $^\circ\text{C}$
S_{BET} , m^2/g	45,5	50	19,5	10
r_p , A°	30	33	40	-
Vùng hấp thụ bức xạ UV, nm	390	325 - 430	325 - 430	370 - 445
Năng lượng vùng trống, E_G , eV	-	3,18	3,18	2,987
Tỉ lệ % anatase/rutile	82,7/17,3	81,6/18,4	81/19	0,8/99,2

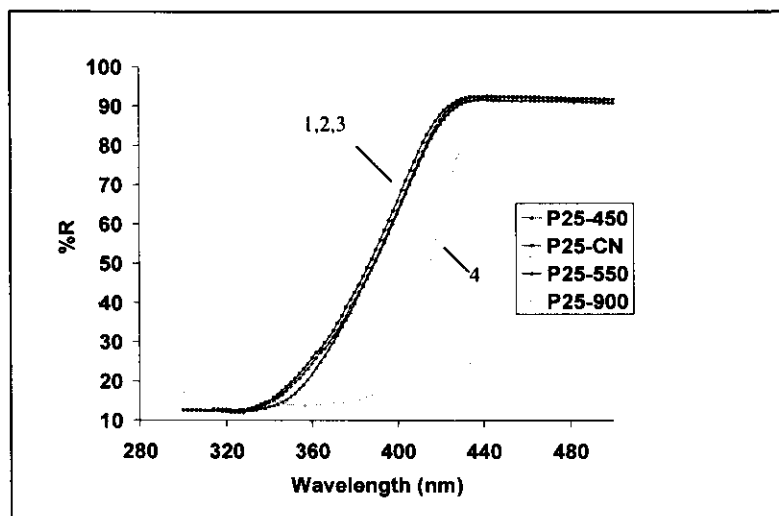
TiO_2 thương mại P25 – Degussa (Merk – Đức) có độ pH $3,5 \div 4,5$; độ tinh khiết $> 99,5\%$; tỉ trọng nén 130 g/l. Các tính chất lí hóa của P25 sau khi xử lí ở nhiệt độ khác nhau trình bày trong bảng 1. So với xúc tác P25 chưa xử lí nhiệt, xúc tác sau khi hoạt hoá ở 450°C diện tích bề mặt riêng thay đổi không đáng kể, còn xúc tác hoạt hoá 550°C diện tích bề mặt riêng giảm 2,6 lần, mặt khác kích thước lỗ xốp tăng từ 33A° lên 40A° . Kết quả này phù hợp các tác giả [13 - 16], theo đó khi hoạt hóa xúc tác ở nhiệt độ cao hơn 450°C kích thước hạt tăng và diện tích bề mặt riêng giảm.



Hình 1. Phổ XRD của xúc tác TiO_2 hoạt hoá ở nhiệt độ khác nhau



Hình 2. Phổ XRD của xúc tác TiO_2 hoạt hoá ở nhiệt độ 900°C



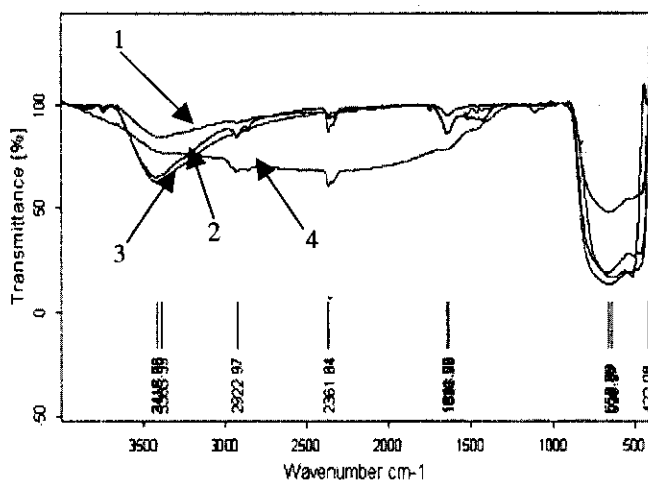
Hình 3. Phổ UV của TiO₂ Degussa P25 xử lí ở nhiệt độ khác nhau (°C)
 1- chưa nung (P25-CN); 2- xử lí ở 450°C (P25-450);
 3- xử lí ở 550°C (P25-550); 4- xử lí ở 900°C (P25-900).

Phổ XRD của P25 sau khi xử lí ở 450°C và 550°C (hình 1) tương tự nhau và đều chỉ có các mũi đặc trưng cho anatase và rutile. Tính toán hàm lượng anatase và rutile theo phổ XRD theo phương pháp [14] cho thấy, sau khi nung ở 450 và 550°C hàm lượng anatase và rutile không khác so với mẫu không xử lí nhiệt. Tỷ lệ anatase : rutile trong các mẫu bằng nhau và xấp xỉ 82 : 18. Như vậy, sau khi xử lí ở 550°C không có sự chuyển pha trong TiO₂ Degussa P25. Tuy nhiên sau khi xử lí ở 900°C trong 4 giờ hầu như toàn bộ pha anatase đã chuyển sang rutile (hình 2). Kết luận này được kiểm chứng qua phân tích phổ UV. Phổ UV (hình 3) của các mẫu Degussa P25 chưa nung và sau khi nung ở 450°C, 550°C trùng nhau, trong khi đó mẫu nung 900°C lại chuyển vào vùng có bước sóng hấp phụ cao hơn. Điểm uốn phổ UV của 3 mẫu đầu tại 390 nm, còn của mẫu nung ở 900°C - 415 nm. Với khả năng hấp phụ photon như trên việc sử dụng đèn UV với bước sóng $\lambda = 365$ nm là thích hợp. Từ đó tính năng lượng vùng trống theo công thức:

$$E_G = \frac{h.c}{\lambda}, \text{ eV} \quad (1)$$

trong đó: h - hằng số plank; c - vận tốc ánh sáng; λ - bước sóng hấp phụ.

Giá trị E_G của 3 mẫu chưa xử lí và nung ở 450°C và 550°C bằng nhau và bằng 3,18 eV còn mẫu xử lí 900°C có $E_G = 2,987$ eV, tương tự với kết quả nhận được trong tài liệu [17]. Ngoài ra, phổ UV của 3 mẫu có dạng thoải hơn, còn mẫu nung ở 900°C dốc hơn. Điều này cho thấy sau khi xử lí ở nhiệt độ không quá 550°C trong xúc tác chứa hỗn hợp các pha anatase và rutile, còn trong mẫu thứ xử lí ở 900°C chỉ chứa một pha rutile.



Hình 4. Phổ IR của TiO_2 xử lí ở nhiệt độ khác nhau ($^{\circ}\text{C}$) : 1- nhiệt độ thường, 2-450; 3-550; 4-900

Phổ IR (hình 4) của TiO_2 P25 xử lí ở nhiệt độ 450°C và 550°C tương tự nhau, còn của mẫu sau khi xử lí ở 900°C có sự thay đổi. Đối với hai mẫu đầu có phổ hấp phụ cực đại ở tần số 3418 cm^{-1} và 1635 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm OH mang tính bazơ liên kết mạng cao hơn nhiều so với TiO_2 chưa nung. Trong khi đó trong mẫu xử lí ở 900°C các peak này hầu như biến mất. Điều này có thể lí giải, khi xử lí ở nhiệt độ 450°C và 550°C thành phần pha của TiO_2 - P25 không thay đổi nên số lượng nhóm OH của các mẫu xấp xỉ nhau, nhưng sau khi xử lí ở 900°C thành phần pha và tính chất của TiO_2 đã thay đổi. Như vậy việc hoạt hóa các xúc tác ở 450°C hoặc 550°C giúp cho bề mặt của xúc tác sạch hơn và các tâm của xúc tác dễ tái tạo các nhóm hydroxyl hơn.

2. Hoạt tính xúc tác

Nghiên cứu phản ứng ở 40°C trên xúc tác P25-450 cho thấy đối với phản ứng không có hv, độ chuyển hóa p-xylene tương ứng bằng 28% và 32% khi không có (I) và có hơi nước ($8,6\text{ mg/l}$) (II), trong khi đó với điều kiện trên và có chiếu quang thì độ chuyển hoá tương ứng bằng 54% (III) và 96% (IV). Như vậy, đối với phản ứng tối, hơi nước không có ảnh hưởng rõ rệt. Trong phản ứng quang (III và IV) khi có hơi nước hoạt độ tăng gần gấp đôi. Điều này có thể giải thích như sau, dưới tác dụng của UV electron từ băng hoá trị bị kích thích nhảy lên băng dẫn, tạo lỗ trống trên băng hoá trị, nhờ đó gốc OH^{\bullet} sinh ra (chất oxy hoá mạnh), nên tăng độ chuyển hoá p-xylene. Rõ ràng, ở 40°C phản ứng quang oxy hoá chiếm ưu thế. Sau đây xét các yếu tố ảnh hưởng trong phản ứng quang oxy hoá (IV).

a. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lí xúc tác và nhiệt độ phản ứng

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đã tiến hành phản ứng quang oxy hoá p-xylene trong vùng nhiệt độ 40°C - 280°C . Kết quả thể hiện trong bảng 2. Kết quả bảng 2 cho thấy có sự khác biệt về khả năng hấp phụ xylene của 2 mẫu P25-450 và P25-550 trong 2 vùng nhiệt độ thấp và cao. Trong vùng nhiệt độ thấp (40°C và 130°C) khả năng hấp phụ của mẫu P25-450 cao hơn mẫu P25-550, còn trong vùng nhiệt độ cao là ngược lại. Điều này có thể giải thích rằng, trên mẫu P25-450 p-xylene hấp phụ vật lí, do đó khi tăng nhiệt độ đại lượng hấp phụ giảm. Trên mẫu P25-550 vừa có hấp phụ vật lí và hấp phụ hoá học p-xylene và trong vùng nhiệt độ thấp hấp phụ vật lí chiếm ưu thế, còn trong vùng nhiệt độ cao hấp phụ hoá học lại chiếm ưu thế. Đại lượng

hấp phụ của hơi nước ở 40°C trên các mẫu P25-450 và P25-550 tương ứng là 0,13 và 0,09 mg H₂O/mg TiO₂. Như vậy, ở 40°C, do diện tích bề mặt riêng của mẫu P25-450 cao hơn mẫu P25-550 nên đại lượng hấp phụ xylen và hơi nước của nó cao hơn.

Bảng 2. Khả năng hấp phụ p-xylen (A_{xyl} , mg xylen/mg xúc tác), độ chuyển hoá đầu (X_0 , %) và độ chuyển hoá sau 30 phút (X_{30} , %) của phản ứng quang oxy hoá p-xylen ở nhiệt độ khác nhau ($C^o_{p\text{-xylen}} = 19 \text{ mg/l}$; $C^o_{O_2} = 300 \text{ mg/l}$; $C^o_{H_2O} = 8,6 \text{ mg/l}$) trên P25 xử lí ở nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ phản ứng	P25-450			P25-550		
	A_{xyl}	X_0 %	X_{30} %	A_{xyl}	X_0 %	X_{30} %
40	1,33	96,0	66,7	0,56	87,2	16,7
130	1,31	80,1	60,0	1,01	85,8	12,3
210	0,91	79,6	52,7	1,09	80,2	8,3
230	0,42	78,3	58,9	0,78	30,3	12,6
250	-	65,4	49,4	-	12,5	6,1
280	0,40	64,5	52,6	1,00	47,1	29,5

Kết quả bảng 2 cho thấy độ chuyển hoá đầu (X_0) p-xylen trên xúc tác P25-450 cao hơn xúc tác P25-550 và tốc độ giảm hoạt tính của nó cũng chậm hơn. Điều này có thể liên quan đến diện tích bề mặt riêng của P25-450 cao hơn nhiều so với P25-550. Tuy nhiên, không tìm thấy mối quan hệ rõ rệt giữa đại lượng hấp phụ p-xylen và độ chuyển hoá. Tăng nhiệt độ phản ứng độ chuyển hoá xylen giảm có thể do trong vùng nhiệt độ cao hấp phụ xylen và hơi nước (để tạo gốc tự do $\cdot\text{OH}$) giảm, đồng thời cốc hoá tăng (xem kết quả phân sau).

Đại lượng hấp phụ xylen và độ chuyển hoá đầu của nó trong phản ứng quang oxy hoá trên xúc tác P25-900 rất thấp ($X_0 \approx 5\%$). Điều này có thể giải thích như sau, sau khi xử lí ở 900°C trong xúc tác chỉ còn pha rutil và các nhóm -OH không còn tồn tại. Theo Vincenzo Augugliaro [4] chính nhóm -OH với vai trò là tâm axit Lewis, sẽ là tâm hấp phụ xylen thông qua liên kết giữa nhóm -OH với hệ thống điện tử π trên phân tử xylen. Đồng thời những nhóm -OH này cũng là nguồn sinh ra gốc tự do $\cdot\text{OH}$ là tác nhân cho phản ứng oxy hoá p-xylen. Hơn nữa, mặc dù rutil không đòi hỏi nguồn năng lượng cao như anatase để thực hiện phản ứng quang nhưng có tính quang hoạt kém hơn do dạng thù hình rutil tạo điều kiện tái kết hợp electron và lỗ trống xảy ra nhanh hơn và do bề mặt riêng nhỏ nên lượng chất được hấp phụ trên bề mặt ít hơn. Một số công trình nghiên cứu còn cho thấy tính quang hoạt của TiO₂ đạt tối ưu ở một tỉ lệ anatase /rutil thích hợp, do mức năng lượng của vùng hoá trị dạng anatase và rutil xấp xỉ nhau nhưng mức năng lượng của vùng dẫn anatase cao hơn rutil + 0,3 eV, do đó điện tử vùng dẫn anatase nhảy xuống vùng dẫn của rutil có mức năng lượng thấp hơn, hạn chế sự tái kết hợp electron và lỗ trống [18].

b. Ảnh hưởng của hơi nước

Kết quả nghiên cứu phản ứng với hàm lượng hơi nước khác nhau trình bày trong bảng 3. Hàm lượng của hơi nước có ảnh hưởng rõ rệt đến phản ứng quang oxy hoá. Nhận thấy, hoạt độ xúc tác tăng khi tăng hàm lượng hơi nước đến 11,5 mg/l, tiếp tục tăng hàm lượng hơi nước độ

chuyển hoá giảm. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu quá trình quang oxy hoá toluen bằng xúc tác TiO_2 [13]. Như đã biết hơi nước có vai trò phục hồi liên tục nhóm OH bị tiêu thụ trong quá trình phản ứng. Khi có sự hiện diện của H_2O sẽ hình thành gốc tự do hydroxyl OH^\bullet để oxy hoá chất cần xử lí. Tuy nhiên, khi lượng hơi H_2O cao, ở nhiệt độ thấp chúng sẽ bao phủ trên bề mặt xúc tác, gây trở ngại cho sự tiếp xúc giữa chất phản ứng với xúc tác.

Bảng 3. Hoạt độ xúc tác TiO_2 - 450 theo thời gian phản ứng (t) ở 40°C ứng với các hàm lượng hơi nước khác nhau ($V = 6 \text{ l/h}$, $C_{\text{p-xylen}}^0 = 19 \text{ mg/l}$; $C_{\text{O}_2}^0 = 300 \text{ mg/l}$)

T (phút)	Độ chuyển hoá p-xylen, X%			
	$C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 6,4\text{mg/l}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 8,6\text{mg/l}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 11,5\text{mg/l}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 15,2\text{mg/l}$
5	48,8	95,0	99,8	74,6
10	-	93,1	99,9	61,9
15	22,8	76,3	99,7	55,8
20	16,0	73,0	-	50,8
25	-	72,1	99,8	-
30	-	66,7	99,8	49,2
35	13,2	-	-	-
40	-	66,1	94,4	53,2
45	13,9	61,3	94,2	53,6

Ở hàm lượng hơi nước 8,6 mg/l và 11,5 mg/l hoạt độ đầu của xúc tác xấp xỉ nhau., nhưng hoạt tính xúc tác trong điều kiện phản ứng với hàm lượng hơi nước 11,5 mg/l giảm chậm hơn. Điều này có thể do hơi nước hạn chế quá trình hình thành cốc, kéo dài thời gian làm việc của xúc tác [13, 19, 20].

c. Ảnh hưởng của nồng độ oxy

Độ chuyển hoá đầu (X_0) của p-xylen trên xúc tác TiO_2 - 450 ở 40°C với các hàm lượng oxy khác nhau ($V = 9 \text{ l/h}$, $C_{\text{p-xylen}}^0 = 19 \text{ mg/l}$; $C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 11,5 \text{ mg/l}$) như sau:

Hàm lượng oxy (mg/l)	300	488	676,2	864,3
X_0 , %	29	56	20	18

Tương tự như hơi nước, sự phụ thuộc của độ chuyển hoá xylen vào nồng độ oxy cũng có tính cực trị với độ chuyển hoá cao nhất khi nồng độ oxy bằng 488 mg/l. Khi tăng nồng độ oxy từ 300 mg/l lên đến 488 mg/l độ chuyển hoá đầu tăng, tiếp tục tăng nồng độ oxy độ chuyển hoá giảm. Kết quả này phù hợp với những nghiên cứu trước đây của các tác giả khác trong phản ứng quang oxy hoá benzen, tricloetylen [19]. Theo các tác giả [19] trong phản ứng quang, oxy là chất thu nhận không thuận nghịch các electron quang sinh, ngăn cản sự tái kết hợp của electron trên

vùng dẫn vào lỗ trống tích điện dương trong vùng hoá trị, kéo dài thời gian sống của các lỗ trống, dẫn đến tăng hoạt tính xúc tác.

Từ kết quả nghiên cứu cho phép lựa chọn nồng độ hơi nước và oxy tối ưu cho phản ứng quang oxy hoá p-xylene ($V = 9 \text{ l/h}$; $C_{\text{p-xylene}}^0 = 19 \text{ mg/l}$; 30 mg xúc tác) như sau:

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 11,5 \text{ mg/l}; C_{\text{O}_2}^0 = 488 \text{ mg/l} \text{ hay tỉ lệ mol giữa p-xylene:H}_2\text{O:O}_2 = 1:3,6:85,1.$$

3. Lượng cốc hình thành trên bề mặt xúc tác

Bảng 4. Lượng cốc hình thành trên bề mặt xúc tác n_C (mmol/mgTiO₂) ở nhiệt độ phản ứng khác nhau và công thức cốc (C_xH_y) sau 1 giờ phản ứng

Nhiệt độ °C	P25-450		P25-550	
	n_H	C _x H _y	n_H	C _x H _y
40	0,0275	C ₃₀ H	0,0475	C
130	0,0283	C ₄₀ H	—	—
210	0,0289	C	—	—
230	0,0294	C	0,0777	C ₇₀ H
250	0,0304	C	0,0788	C ₇₀ H
280	0,0312	C	0,0782	C ₈₀ H

Kết quả nghiên cứu cho thấy, mặc dù ở 40°C hấp phụ p-xylene và hơi nước trên P25-450 cao hơn P25-550 tương ứng là 2,3 và 1,4 lần (tương ứng với tỉ lệ lượng xylene hấp phụ : hơi nước hấp phụ giảm từ 10 : 1 xuống 6 : 1), nhưng lượng cốc tạo thành trên P25-550 lại cao gấp trên 2 lần so với P25-450. Điều này cho thấy khả năng hấp phụ xylene và hơi nước không thể hiện ảnh hưởng rõ rệt đến tạo cốc, mà lượng cốc tạo thành phụ thuộc vào tính chất vật lí của xúc tác. Xúc tác P25-450 có kích thước hạt nhỏ (30 nm) không thuận lợi cho tạo cốc, còn xúc tác sau xử lí ở 550°C do thiêu kết một phần, tạo các hạt lớn hơn, nên trên đó tạo cốc dễ dàng hơn. Trong thành phần cốc chủ yếu là cacbon, hydro rất ít, cốc này sẽ khó giải hấp bằng dòng hỗn hợp khí phản ứng, do đó hoạt độ xúc tác nhanh chóng giảm đi theo thời gian phản ứng. Sự tạo cốc cũng quan sát được qua sự thay đổi màu sắc xúc tác sau thời gian phản ứng: từ màu trắng sang màu nâu.

V. KẾT LUẬN

Từ kết quả nghiên cứu cho phép đưa ra các kết luận sau:

Sau khi xử lí ở 450°C các tính chất lí, hoá của xúc tác không thay đổi. Nung ở 550°C trong 4 giờ cấu trúc của TiO₂ Degussa P25 không thay đổi, nhưng các hạt TiO₂ bị thiêu kết khiến bề mặt giảm trên 2 lần, nung ở 900°C trong 4 giờ TiO₂ dạng thù hình anatase đã chuyển hầu như hoàn toàn thành dạng rutile, có diện tích bề mặt riêng thấp.

Degussa P25 sau khi xử lí ở 450°C và 550°C giống như nguyên liệu ban đầu có tỉ lệ anatase : rutile ≈ 82 : 18, có khả năng hấp thụ photon ở bước sóng 390 nm, còn sau khi xử lí ở 900°C trong xúc tác chỉ còn dạng thù hình rutile hấp thụ photon ở bước sóng 415 nm.

Trên xúc tác P25- 450 hấp phụ p-xylene là hấp phụ vật lý, còn trên P25-550 hấp phụ vật lý diễn ra ở vùng nhiệt độ thấp, còn ở vùng nhiệt độ cao - hấp phụ hoá học.

Trong vùng nhiệt độ thấp (< 130°C) phản ứng quang chiếm ưu thế, với điều kiện tối ưu như sau: nhiệt độ phản ứng: 40°C, nồng độ p-xylene, hơi nước và O₂ tương ứng bằng 19; 11,5 và 488 mg/l.

Xúc tác P25-450 có hoạt độ quang oxy hoá cao hơn P25-550 do có diện tích bề mặt riêng lớn, hấp phụ p-xylene và hơi nước nhiều hơn, xúc tác P25-900 với dạng thù hình rutile có hoạt độ kém. Xúc tác P25-450 có kích thước hạt nhỏ nên lượng cốc tạo thành ít hơn so với P25-550.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. Pelizzetti, N. Serpone (Eds.) -, Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis, Reidel, Dordrecht, 1986
2. M. Barbeni, E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borgarello, M. Gratzel, N. Serpone - New J. Chem. **8** (1984) 547.
3. K.Y. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, A. Itaya - Bull. Chem. Soc. Jpn. **58** (1985) 2015.
4. V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti - Toxicol. Environ. Chem. **16** (1988) 89.
5. M. R. Nimlos, W. A. Jacoby, D. M. Blake, T. A. Milne - Environ. Sci. Technol. **27** (1993) 732.
6. W. H. Glaze, J. F. Kenneke, J. L. Ferry - Environ. Sci. Technol. **27** (1993) 177.
7. J. Fan, J.T. Yates Jr. - J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 4686.
8. D. F. Ollis, C. Turchi - Environ. Prog. **9** (4) (1990) 229.
9. T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda and M. Matsumura - J. Catal. **203** (2001), 82
10. Andrew Mills, Stephen Le Hunte - J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **108** (1997) 1.
11. Bacsa . R.R . KiWi - J . Applied catalysis B: Environmental **16** (1998) 19.
12. Xiaoli Yan, Jing He, David G. Evans, Xue Duan - J. Applied catalysis B: Environmental **55** (2005) 243
13. X. Duan, D. Sun, Z. Zhu, X. Chen, and P. Shi - J. Environ. Sci. Health **A37** (4) (2002) 679.
14. K. Y. Jung and S. B. Park - Korean J. Chem. Eng. **18** (6) (2001) 879.
15. A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, and C. K. Chan - J.Catal. **192** (2000) 185.
16. S. C. Jung and N. Imaishi - Korean J. Chem. Eng. **18** (6) (2001) 867.
17. V. N. Park, N. G. Venton - Russ. J. Phys. Chem. **48** (1975), 148.
18. K. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura - J. Cat. **203** (2001) 82.
19. H. Einaga, S. Futamura and T. Ibusuki - Phys. Chem. Chem, Phys. **1** (1999) 4903.
20. H. Einaga, S. Futamura and T. Ibusuki - Applied Catalysis B: Environmental **38** (2002) 215.

SUMMARY

THE INFLUENCES OF TREATMENT MANNER AND REACTION CONDITIONS