

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANOTUBE TiO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT VÀ ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ KHÍ NO

Huỳnh Xuân Thành⁽¹⁾, Nguyễn Phương Hạnh⁽¹⁾, Lê Thị Phở⁽¹⁾

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một

Ngày nhận bài 04/5/2023; Ngày gửi phản biện 20/5/2023; Chấp nhận đăng 30/6/2023

Liên hệ email: pholt@tdmu.edu.vn

<https://doi.org/10.37550/tdmu.VJS/2023.04.456>

Tóm tắt

Trong vài năm qua, Titanium dioxide (TiO_2) ngày càng trở thành một chất xúc tác quang thương mại phổ biến trong một số lĩnh vực, đặc biệt là trong quá trình quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm trong nước và không khí bởi các tính chất đặc trưng về quang học. Để nâng cao hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 , quá trình tổng hợp hạt nanotube TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt đã được tiến hành ở điều kiện $135^\circ C$ trong 24h. Kết quả đo phổ FTIR cho thấy vật liệu sau khi tổng hợp có các nhóm chức của dạng anatase của TiO_2 ở các đỉnh pic đặc trưng, và kết quả đo XRD phù hợp với phổ chuẩn của TiO_2 . Hiệu suất xử lý khí NO tăng mạnh sau 5 phút đầu tiên và đạt 36% sau 30 phút. TiO_2 là một vật liệu rất rẻ tiền và thân thiện với môi trường, vì vậy nghiên cứu này có thể đặt nền tảng thiết yếu để phát triển pha tạp nanotube TiO_2 để loại bỏ xử lý môi trường.

Từ khóa: FTIR, nanotube, thủy nhiệt, TiO_2 , xử lý khí NO

Abstract

SYNTHETIC NANOTUBE TiO_2 BY HYDROTHERMALLY AND EFFICIENT PHOTO-OXIDATION OF NO

Over the past few years, Titanium dioxide (TiO_2) has become more and more of a commercial photocatalyst popular in several fields, especially in the photocatalytic decomposition of pollutants in water and air. To improve the photocatalytic activity of TiO_2 , the synthesis of TiO_2 nanotubes by hydrothermal method was carried out at $135^\circ C$ for 24h. FTIR spectroscopy results show that the synthesized material has functional groups of the anatase form of TiO_2 at the characteristic peaks, and the XRD measurement results are consistent with the standard spectrum of TiO_2 . NO treatment efficiency increased sharply after the first 5 minutes and reached 36% after 30 minutes. TiO_2 is a very inexpensive and environmentally friendly material, so this study can lay the essential foundation for the development of doped TiO_2 nanotubes for environmental remediation.

1. Mở đầu

Hiện nay, ở Việt nam và trên thế giới, có nhiều nhà nghiên khoa học đã nghiên cứu và tìm ra các chất bán dẫn quang xúc tác có hiệu quả cao xử lý các chất hữu cơ độc hại có trong môi trường không khí và trong môi trường nước, đặc biệt ứng dụng xúc tác quang bán dẫn trong xử lý chất hữu cơ Titan đioxit (TiO_2) là một trong những chất xúc tác quang bán dẫn dùng để xúc tác phân hủy nước và các chất ô nhiễm hữu cơ trong không khí, được sử dụng rộng rãi do tính chất lý hóa ổn định, hoạt tính xúc tác cao, dễ tổng hợp. Tuy nhiên, chưa có nhiều nghiên cứu về cải thiện hoạt tính của TiO_2 đối với quá trình quang xúc tác phân hủy các hợp chất hữu cơ trong oxit bán dẫn. Ngoài ra, các nghiên cứu về sự biến tính của TiO_2 bởi các oxit trong cùng điều kiện xử lý các chất hữu cơ độc hại sẽ phần nào cho phép chúng ta hiểu liệu các hợp chất đồng có tác dụng khác nhau hay không. Hoạt tính xúc tác của các chất xúc tác khác nhau trên TiO_2 (Phạm Văn Việt, 2012).

TiO_2 dạng nano được tổng hợp theo nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp thủy nhiệt, phương pháp sol-gel, phương pháp oxy hoá trực tiếp, phương pháp điện kết tủa... Trong các phương pháp nêu trên thì phương pháp sol-gel thường được sử dụng nhiều nhất. Tuy nhiên, phương pháp sol-gel thường đi từ các nguồn alkoxit titan có giá thành cao, cộng thêm các điều kiện khắc nghiệt khi nung ở nhiệt độ cao để tạo pha anatas (pha tinh thể hoạt tính quang hóa nhất của TiO_2) khiến cho giá thành xúc tác tăng lên rất 2 nhiều. Vì vậy, phương pháp thủy nhiệt được xem như một phương pháp hiệu quả và kinh tế nhất. Đây là một phương pháp có thể đi từ nguồn TiO_2 thương mại có giá thành thấp, tiến hành đơn giản, góp phần giảm giá thành của chất xúc tác. Điều này sẽ có ý nghĩa rất lớn khi triển khai rộng rãi (Trần Ngọc Chấn, 2001).

Ô nhiễm oxit nitơ (NO_x) được hình thành bất cứ khi nào nhiên liệu được đốt cháy ở nhiệt độ cao bằng cách 'cố định' nitơ trong không khí pha loãng của buồng đốt thành NO_x . Nhiều oxit nitơ không màu và không mùi. Tuy nhiên, một loại NO_x phổ biến, nitơ đioxit (NO_2), cùng với các hạt trong không khí, thường có thể được nhìn thấy dưới dạng một lớp màu nâu đỏ trong không khí ở các khu vực đô thị. NO_x là một trong những thành phần chính liên quan đến sự hình thành ozon trên mặt đất, có thể gây ra các vấn đề nghiêm trọng về hô hấp. Nó cũng phản ứng để tạo thành các hạt nitrat và sol khí có tính axit, góp phần hình thành mưa axit. Các hạt nitrat sinh ra từ NO_x góp phần tạo thành các hạt mịn trong khí quyển có thể gây suy giảm tầm nhìn. Khí NO_x cũng góp phần gây ra vấn đề nóng lên toàn cầu (Lê Thị Thanh Tuyền, 2019).

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện tổng hợp nanotube TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng vật liệu nanotube TiO_2 trong xử lý khí NO trong phòng thí nghiệm.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị

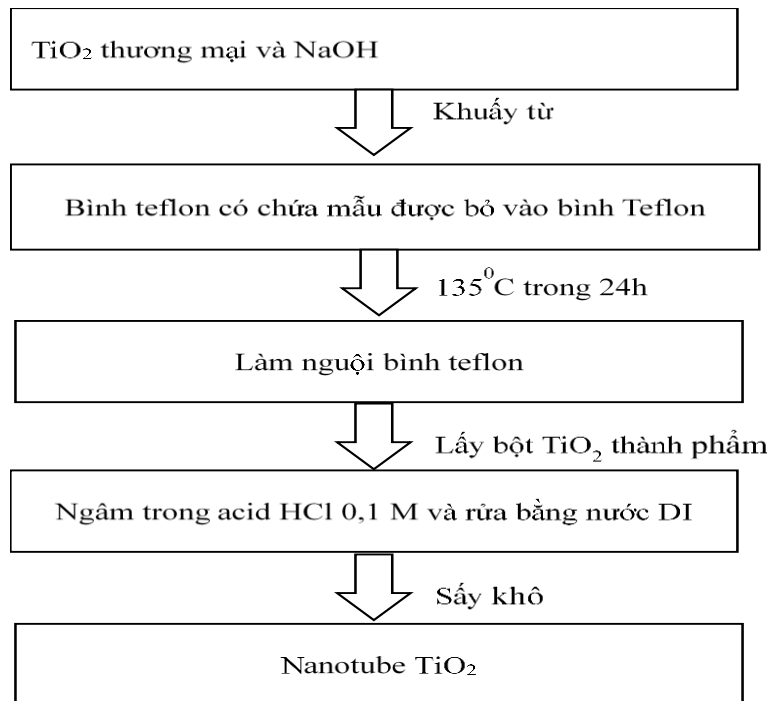
Hóa chất: Bột TiO_2 thương mại dạng tinh thể (Trung Quốc), NaOH (Đức) dạng tinh thể, độ tinh khiết $\geq 99\%$, Axít HCl (Trung Quốc), KI dạng tinh thể (Anh), Benzoquinone dạng tinh thể (Trung Quốc), KBr dạng tinh thể (Đức), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dạng tinh thể (Trung Quốc).

Thiết bị: Máy Quang Phổ Hồng Ngoại FT-IR 4700/JASCO, máy phân tích NO/NO₂/NO_x môi trường xung quanh Sabio model 6040.

2.2. Thực nghiệm

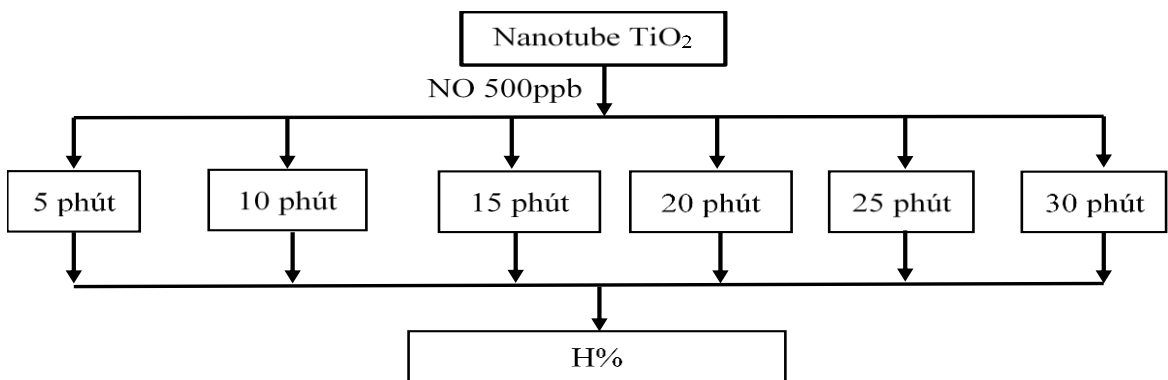
Thí nghiệm 1: Tổng hợp vật liệu nanotube TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt

Cân 1,7g bột TiO₂ thương mại được hòa tan trong 157mL NaOH 10M, sau đó khuấy đồng nhất trong 30 phút. Tiếp tục cho hỗn hợp này vào bình Teflon và đun nóng ở 135°C trong 24h. Sau khi nung xong, làm mát tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được xử lý bằng acid HCl và nước khử ion DI cho đến khi giá trị pH đạt 7. Cuối cùng, mẫu được sấy khô ở 80°C trong 5 giờ thu được TNTs nanotubes (Phạm Văn Việt, 2012).



Hình 1. Sơ đồ thí nghiệm tổng hợp vật liệu Nanotube TiO₂

Thí nghiệm 2: Khảo sát hiệu suất xử lý khí NO của vật liệu Nanotube TiO₂



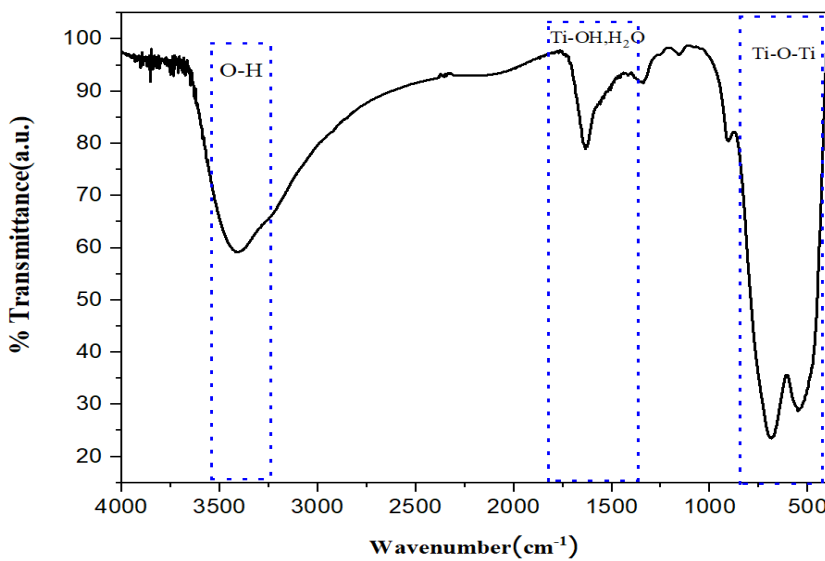
Hình 2. Sơ đồ thí nghiệm khảo sát hiệu suất xử lý khí NO của vật liệu Nanotube TiO₂

Khả năng loại bỏ NO ở mức ppb từ lò phản ứng liên tục dưới ánh sáng có thể nhìn thấy được. Đầu tiên, 0,2g mẫu TNTs/g-C₃N₄ được nghiền bằng sóng âm và phân tán trong etanol, sau đó được dán đều lên đáy của hai đĩa nuôi cấy (làm bằng thủy tinh, đường kính 10cm). Các đĩa được làm khô chân không và đặt vào giữa bình phản ứng hình chữ nhật (30 × 15 × 10 cm) để xúc tác quang. Nồng độ NO ban đầu 500ppb (pha loãng bằng không khí) với tốc độ là 2,4ml.min⁻¹ sử dụng đèn sợi đốt được đặt trên lò phản ứng. Khi không khí và nồng độ NO ổn định, đèn được bật sáng và máy phân tích bắt đầu ghi lại nồng độ NO theo thời gian thực.

Hiệu suất loại bỏ NO (η) được tính bằng công thức: $H = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%$ trong đó C₀ và C biểu thị nồng độ NO trong dòng vào và dòng ra tương ứng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Xác định cấu trúc của vật liệu

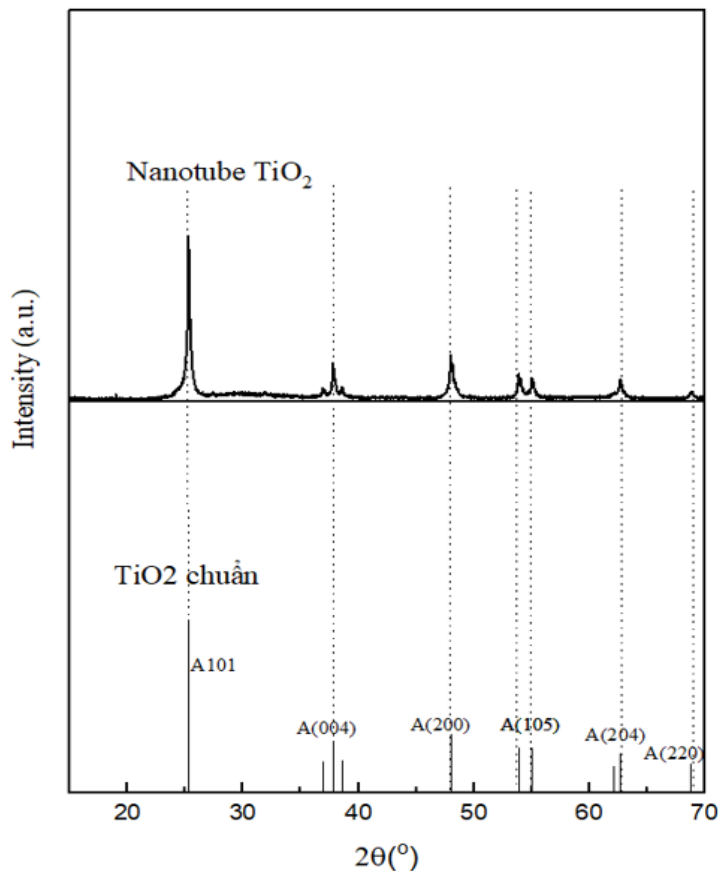


Hình 3. Kết quả đo phổ FTIR của nanotube TiO₂

Kết quả đo phổ FTIR của nanotube TiO₂ sau khi thủy nhiệt được thể hiện trong hình 3. Phản ứng giữa các nguyên liệu tiền thân của TiO₂ tạo ra sản phẩm dạng bột màu trắng. Để làm rõ các hạt TiO₂ có nhóm chức tương ứng hay không, cấu trúc hóa học của TiO₂ được đặc trưng bằng quang phổ FTIR. Nghiên cứu FTIR của hạt nanotube TiO₂ cho thấy đặc điểm hình thành sản phẩm có độ tinh khiết cao và mô tả các pic tương ứng với TiO₂. Đỉnh ở 1634cm⁻¹ tương ứng với Ti-OH, H₂O rung động kéo dài và uốn cong liên quan đến các dao động uốn của các phân tử nước bị hấp thụ (Banki, 2016). Đỉnh tại 450-720 cm⁻¹ được gán cho dao động kéo dãn Ti-O-Ti. Các đỉnh dao động kéo dài Ti-O trở nên rộng hơn là những đóng góp từ anatase titania. Theo phổ chuẩn của TiO₂, pic ở 463,88cm⁻¹ được cho là do dao động của liên kết Ti-O trong mạng TiO₂ (anatase titania),

chứng tỏ phối tử hữu cơ đã bị loại bỏ hoàn toàn sau khi thủy nhiệt. Đồng thời, oxit kim loại TiO_2 được hình thành bằng cách nhiệt phân sản phẩm dạng bột. Dải quang phổ được quan sát thấy ở khoảng 3450cm^{-1} là vùng của liên kết O-H được thể hiện rõ sau khi tổng hợp và có sự hiện diện của các dải OH trong phổ là do H_2O được hấp phụ về mặt hóa học và vật lý trên bề mặt của các hạt nano (Tao Li, 2021). Các Cường độ cực đại của Ti–O–S tăng khi tăng tỉ lệ pha tạp S, xác nhận sự kết hợp của S vào vị trí cation trong TNTs. Từ kết quả trên cho thấy việc pha tạp S vào TNTs đã thành công.

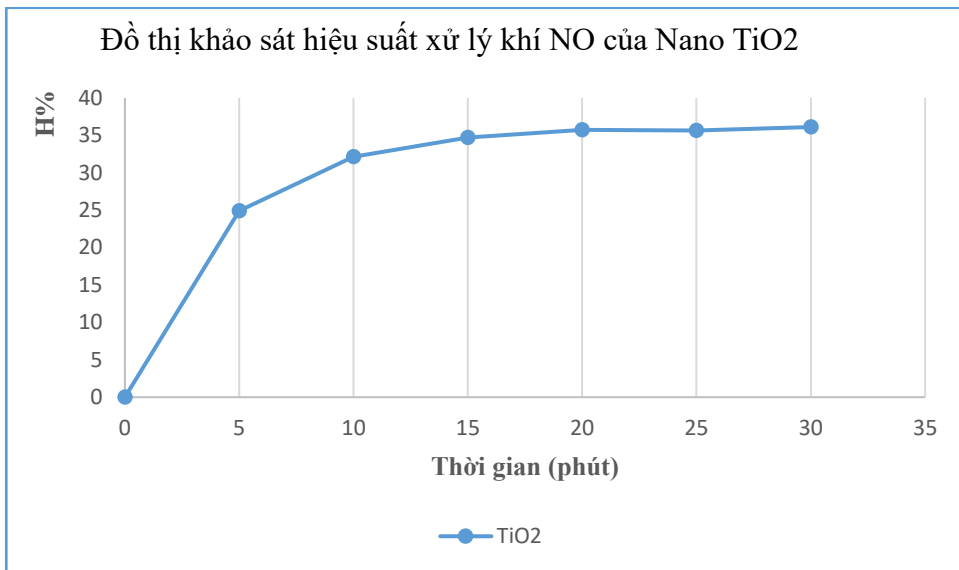
Kết quả nghiên cứu này tương tự kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại FTIR của S– TiO_2 và các hạt nanotube TiO_2 tinh khiết của S. Arunmetha, (2021) cho thấy đỉnh hấp thụ rộng nằm trong khoảng từ 450 đến 800cm^{-1} tương ứng với các chế độ kéo dài Ti–O và Ti–O–Ti. Các chế độ kéo dài của C–O Các liên kết, C–N và CH_3 chịu trách nhiệm cho các đỉnh nhìn thấy ở 1120cm^{-1} . Hai đỉnh nằm ở khoảng 1130 và 1050cm^{-1} tương ứng với hai loại S riêng biệt trong các mẫu S–TNTs, đỉnh ở 1130cm^{-1} tương ứng với phân tử SO_2 được hấp thụ trên bề mặt TNTs và không ảnh hưởng đến cấu trúc điện tử của chất rắn. Trong khi đó, đỉnh ở 1050cm^{-1} được gây ra bởi các dao động kéo dài của các liên kết Ti–O–S, cho thấy rằng nguyên tử S đã được kết hợp vào mạng TiO_2 xác nhận sự pha tạp thành công nguyên tử lưu huỳnh vào các mẫu (S. Arunmetha và nnk., 2021).



Hình 4. Kết quả đo phổ XRD của nanotube TiO_2

Cấu trúc tinh thể của các hạt nanotube TiO_2 được phân tích bằng giản đồ XRD và kết quả được trình bày trong hình 4. Giản đồ XRD của nanotube TiO_2 cho thấy sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ là 25.14° , 37.80° , 48.07° , 53.66° , 55.14° , 62.64° , 68.75° tương ứng với các mặt mạng lần lượt đặc trưng cho các mặt mạng (101), (004), (200), (105), (204), (220) của pha anatase (JCPDS 84- 1286). Hình ảnh nhiễu xạ thu được cho thấy chỉ có sự hình thành tinh thể TiO anatase (không quan sát thấy cấu trúc rutil và brookite). Tỷ lệ tín hiệu trên tạp âm chỉ ra rằng tổng hợp hạt nano là tinh thể. Đã có báo cáo rằng sự biến đổi anatase thành rutil trong quá trình ủ không xảy ra ở nhiệt độ dưới 400°C (Lisebigler, 1995). Thủy nhiệt là phương pháp phổ biến được sử dụng để cải thiện độ kết tinh của bột TiO_2 . Kết quả này chứng tỏ vật liệu nanotube TiO_2 đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt.

3.2. Kết quả khảo sát hiệu suất xử lý khí NO của vật liệu nanotube TiO_2 theo thời gian

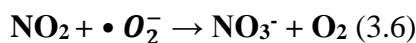
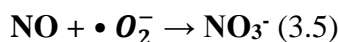
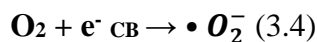
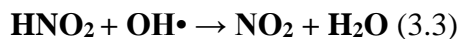
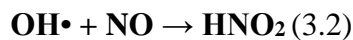
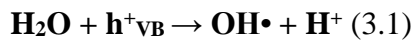


Hình 5. Kết quả khảo sát hiệu suất xử lý khí NO của vật liệu nanotube TiO_2 theo thời gian

Kết quả khảo sát hiệu suất xử lý khí NO của vật liệu nanotube TiO_2 theo thời gian được thể hiện trên hình 5. Hiệu suất xử lý khí NO tăng mạnh sau 5 phút đầu tiên, đạt 24.9%, sau đó tiếp tục tăng đến 32.2% ở phút thứ 10. Từ phút thứ 15-30, hiệu suất chỉ tăng nhẹ từ 34.7% đến 36.1% và tương đối ổn định. Hình 3 thể hiện hoạt tính quang xúc tác loại bỏ NO của các vật liệu theo thời gian chiếu sáng. Trong điều kiện sử dụng chất xúc tác nanotube TiO_2 kết quả cho thấy có sự thay đổi về tỉ lệ nồng độ C/C_0 của NO, điều đó chứng tỏ nanotube TiO_2 có hoạt tính trong quang xúc tác phân hủy khí NO trong điều kiện ánh sáng khả kiến. Với sự tạo thành nanotube TiO_2 cũng hoạt động mạnh ở vùng UV, thể oxy hoá của nó cao hơn thể tạo $\bullet\text{OH}$. Chính $\bullet\text{OH}$ Là nguyên nhân chính cho quá trình xử lý.

Sau khi có ánh sáng kích thích, các cặp electron lỗ trống quang sinh được tạo ra. Các điện tử quang sinh sẽ dịch chuyển từ vùng hóa trị VB (VB - Valence Band) lên mức

vùng dẫn CB (CB - Conduction Band) của TiO_2 và cũng đồng thời dịch chuyển lên mức HOMO. Bởi vì sự chênh lệch thế, các điện tử quang sinh trên mức LUMO sẽ một phần nhỏ chuyển về mức CB. Phần lớn các điện tử sẽ chuyển về mức năng lượng HOMO nhằm tái hợp với các lỗ trống quang sinh tại đây do việc tạo thành các gốc tự do thông qua kết quả đo bắt giữ các tác nhân phản ứng. Nhờ vào sự dịch chuyển của các điện tử quang sinh nên đã hình thành mô hình quang xúc dị thể. Hầu hết các điện tử tại mức CB đã tái hợp với lỗ trống tại mức HOMO, vì thế chỉ có những điện tử nằm trên mức năng lượng LUMO thực hiện phản ứng với $\text{O}_2/\bullet\text{O}_2^-$ ($-0,33$ eV), dẫn đến sự hình thành của gốc $\bullet\text{O}_2^-$. Bên cạnh đó, điện tử này sẽ tạo ra một loạt phản ứng với nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu để hình thành ra các gốc $\bullet\text{OH}$. Tương tự, các lỗ trống sẽ được hình thành tại mức VB của TiO_2 . Các lỗ trống quang sinh tại mức VB sẽ di chuyển lên mức HOMO do sự chênh lệch về thế và các lỗ trống này sẽ tái hợp với các điện tử quang sinh tại mức VB. Ngoài ra, các lỗ trống tại mức VB sẽ đóng vai trò oxi hóa $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ để hình thành các gốc $\bullet\text{OH}$. Tiếp theo, các gốc $\bullet\text{OH}$ sẽ phản ứng với các phân tử khí NO bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu để tạo ra loạt sản phẩm như HNO_2 và khí NO_2 . Bên cạnh đó, các gốc $\bullet\text{O}_2^-$ cho thấy một vai trò quan trọng trong việc phân hủy khí NO. Các gốc này phản ứng trực tiếp với các phân tử khí NO hấp phụ trên vật liệu để tạo thành các anion NO_3^- và phản ứng với khí NO_2 độc hại để tạo thành các sản phẩm thứ cấp sạch hơn. Thông qua kết quả bẫy gốc tự do đến hoạt tính quang xúc tác, có thể nhận thấy electron chính là tác nhân chính của quá trình quang xúc tác đồng thời h^+ , $\bullet\text{O}_2^-$ và $\bullet\text{OH}$ thông qua các phương trình phản ứng (3.1-3.6).



4. Kết luận

Các nano tinh thể nanotube TiO_2 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả XRD cho thấy các tinh thể nano tổng hợp được thuộc pha anatase phù hợp với phổ chuẩn. Các sự tồn tại của các nhóm chức năng (Ti-O-Ti, Ti-OH, H_2O , O-H) được xác định bằng phép đo FT-IR. Hiệu suất xử lý khí NO tăng mạnh ở 5 phút đầu tiên và đạt ở mức 36% sau 30 phút. Đây là một vật liệu rẻ tiền và thân thiện với môi trường, vì vậy cần có khả năng ứng dụng nhiều trong xử lý ô nhiễm và cần có các nghiên cứu tiếp theo để cải tiến hiệu suất xử lý.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bùi Thị Trang (2016). *Nghiên cứu chế tạo hạt nano TiO_2 bằng phương pháp điện hóa và ứng dụng xử lý khí độc NO và NO_2 dùng phương pháp quang xúc tác* (Luận văn Thạc sĩ). Đại học Thái Nguyên.
- [2] Lê Thị Thanh Liễu (2022). *Nghiên cứu tổng hợp và tính chất xúc tác quang của vật liệu composite TiO_2 trên nền Graphene và Cacbon Nitrua* (Luận án Tiến sĩ). Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- [3] Lê Thị Thanh Tuyền (2019). *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu CeO_2/TiO_2 nano ống và hoạt tính xúc tác phân hủy quang hóa trong vùng khả kiến* (Luận án Tiến sĩ). Đại học Khoa học Huế.
- [4] Lezner M., Grabowska E., Zaleska A. (2012). Preparation and photocatalytic activity of iron-modified titanium dioxide photocatalyst. *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 48(1), pp. 193-200.
- [5] Lisebigler A.L., Lu G. and Yates J.T. (1995). Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95, pp. 735-758.
- [6] Magesh G., Viswanathan B., Viswanathan R.P., Varadarajan T.K. (2009). Photocatalytic behavior of CeO_2-TiO_2 system for the degradation of methylene blue. *Indian Journal of Chemistry*, 48A, pp. 480-488.
- [7] Mills A. and Hunte S.L. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 108, pp. 1-35.
- [8] Mills A., Devies R.H. and Worsley D. (1993). Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, pp. 417-425.
- [9] Nguyễn Văn Nghĩa (2021). *Nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp nano TiO_2 dạng sợi ứng dụng trong lĩnh vực quang điện hóa* (Luận án tiến sĩ). Đại học Khoa học Huế.
- [10] Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 25, pp. 1522-1529.
- [11] Phạm Văn Việt (2012). *Tổng hợp vật liệu nano TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt* (Luận văn Thạc sĩ). Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [12] Trần Ngọc Chấn (2001). *Ô nhiễm không khí và xử lý khí thải*, tập 1. NXB Khoa học và Kỹ thuật.
- [13] Võ Thị Thanh Thùy, Nguyễn Hoàng Mỹ Linh, Nguyễn Nhật Huy (2020). Nghiên cứu ứng dụng vật liệu TiO_2 dạng ống biến tính xử lý HCHO trong không khí. *Tạp chí môi trường*.