

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG HÓA TiO₂/GO ỨNG DỤNG XỬ LÝ PHẨM MÀU DB71 TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

NGUYỄN MẠNH TƯỜNG

1. MỞ ĐẦU

Titan đioxit (TiO₂) là chất bán dẫn, bền hóa học, không độc và có khả năng thực hiện các phản ứng quang xúc tác trong vùng tử ngoại, được dùng để xử lý các hợp chất hữu cơ bền. Tuy nhiên các ứng dụng trong thực tiễn của TiO₂ còn hạn chế vì chỉ có những bức xạ tử ngoại, chiếm khoảng 4% bức xạ mặt trời, ứng với các photon có năng lượng lớn hơn 3,2 eV mới được hấp thụ và tạo ra hiệu quả quang hóa. Do đó việc mở rộng vùng hoạt động của TiO₂ từ tử ngoại sang khả kiến là cần thiết.

Graphen oxit (GO) là graphit đơn lớp có gắn thêm các nhóm chức chứa oxy như: hydroxyl, epoxy, cacbonyl, cacboxyl... trên bề mặt [1]. Nhờ có thêm các nhóm chức chứa oxy nên khả năng phản ứng của GO tăng lên rất nhiều, đồng thời làm tăng thêm khoảng cách giữa các lớp GO và làm tăng thêm tính ưa nước của GO. GO có những đặc điểm nổi bật như: Diện tích bề mặt riêng lớn, tính ưa nước và tính tương thích sinh học cao nên GO được ứng dụng vào nhiều lĩnh vực khác nhau như: công nghệ vật liệu, công nghệ màng để sản xuất nhiên liệu sinh học, lĩnh vực y tế, công nghệ sinh học và xử lý môi trường [2].

GO có hiệu ứng rất tích cực với TiO₂, dẫn đến hình thành một hệ xúc tác có hoạt tính quang hóa mạnh ngay trên bề mặt. Biến tính TiO₂ bằng GO được quan tâm nghiên cứu do TiO₂/GO có hoạt tính xúc tác cao đối với quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ ở vùng khả kiến [3]. Trong bài báo này, TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và được biến tính bởi GO. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu đã được nghiên cứu. Hoạt tính quang xúc tác được khảo sát với phẩm màu Direct blue 71 (DB71) trong vùng ánh sáng khả kiến.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, thiết bị

2.1.1. Nguyên liệu

Graphit, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃, KMnO₄, Etanol, TiOT (tetra isopropyl ortho titanat). Phẩm xanh DB71 (C₄₀H₂₃N₇Na₄O₁₃S₄) đều là hóa chất tinh khiết phân tích.

2.1.2. Thiết bị

- Đèn compact chữ U, 25W (hãng Philips)
- Máy đo độ hấp thụ quang: UV- VIS-Lambda- Perkin Elmer - 12

- Máy chụp SEM: Jeol 5410 LV.
- Máy chụp HR-TEM: Jeol - JEM 1010 - Japan.
- Máy chụp phổ XRD: D8 - Advance 5005.
- Máy chụp phổ FT- IR: U-4100 Spectrophotometer (Solid)

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp graphene oxit theo phương pháp Tour

Trộn hỗn hợp H_2SO_4 và H_3PO_4 vào bình cầu theo tỉ lệ thể tích tương ứng là 9:1, đặt trên khay đá làm lạnh. Khối lượng graphit và KMnO_4 được cân theo tỉ lệ tương ứng là 6:1. Tỉ lệ thể tích hỗn hợp axit : khối lượng graphit tương ứng là 100ml:1g graphit. Cho graphit vào hỗn hợp axit, khuấy nhẹ cho tới khi phân tán đều, sau đó làm lạnh bằng nước đá sao cho nhiệt độ của hệ không quá 10°C . Khi nhiệt độ của hệ đạt tới 10°C bắt đầu thêm từ từ KMnO_4 vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy thêm 10 phút nữa để đảm bảo hỗn hợp graphit và KMnO_4 phân tán đều trong hỗn hợp axit. Đun nóng hỗn hợp ở khoảng nhiệt độ 70°C ÷ 80°C trong thời gian 3 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được làm nguội tới nhiệt độ phòng, pha loãng hỗn hợp bằng nước cất trong cốc thể tích 2l. Khi pha loãng chú ý không để nhiệt độ của hỗn hợp vượt quá 70°C . Rửa hỗn hợp bằng HCl 5% cho đến khi hết KMnO_4 . Sau đó hỗn hợp được rửa bằng nước cất cho đến khi dung dịch về môi trường trung tính. Trong 3 lần rửa cuối cùng, sản phẩm và nước được đưa vào thiết bị siêu âm, siêu âm trong vòng 20 phút, sau đó li tâm và làm khô thu được sản phẩm GO.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu nano composit TiO_2/GO

Dung dịch A: Lấy 66 ml etanol vào phễu nhỏ giọt, thêm 12 ml TiOT 97% lắc đều.

Dung dịch B: Lấy 4 ml H_2O , 34 ml etanol 99%, 2 ml HNO_3 68% và 1 lượng GO xác định cho vào cốc thủy tinh 250 ml.

Nhỏ từ từ dung dịch A vào dung dịch B với tốc độ khuấy 300 vòng/ phút tại nhiệt độ 25°C . Hỗn hợp được khuấy liên tục trong 2 giờ, để già hóa 48 giờ, sau đó sấy khô trong chân không ở 80°C trong vòng 24 giờ. Đem nung trong khí trơ ở 450°C trong 2 giờ, ta thu được vật liệu TiO_2/GO .

2.2.3. Khảo sát khả năng xử lý phẩm màu DB71

2.2.3.1. Chuẩn bị dung dịch

Tiến hành khảo sát khả năng xử lý phẩm màu DB71 bằng cách pha các dung dịch phẩm màu DB71 trong nước cất ở nồng độ 20 ppm, 200ppm và 400ppm... Bước sóng có độ hấp thụ quang cực đại đối với phẩm DB71 là 555 nm.

2.2.3.2 Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ TiO_2/GO

Cân chính xác 50 mg các mẫu xúc tác TiO_2/GO với tỉ lệ khối lượng TiO_2/GO khác nhau, kí hiệu lần lượt là $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1-1)}$, $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1,5-1)}$, $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(2-1)}$ cho vào các bình nón chứa 100ml dung dịch phẩm màu DB71 nồng độ 20 ppm. Thời gian khảo sát là 90 phút, dung dịch khuấy liên tục. Dùng đèn compact chiếu sáng dung dịch phản ứng, cách bề mặt dung dịch 20 cm. Cứ sau 10 phút tiến hành lấy mẫu dung dịch, đem lọc, rồi đo quang để xác định nồng độ phẩm màu C_t sau thời gian phản ứng t (phút).

2.2.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Cân 100 mg xúc tác $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1,5-1)}$ vào các bình nón chứa 100 ml dung dịch DB71 nồng độ 20 ppm ở pH = 2, 4, 6, 8. Thí nghiệm tiến hành trong 60 phút, dung dịch được khuấy liên tục. Chiếu đèn và lấy mẫu xác định nồng độ phẩm màu C_t sau thời gian phản ứng t (phút).

2.2.3.4. Khảo sát khả năng xử lý phẩm màu khi chiếu sáng và không chiếu sáng

Cân chính xác 50 mg các loại xúc tác GO, TiO_2 và $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1,5-1)}$ vào bình nón chứa 100 ml dung dịch DB71 nồng độ 20 ppm, điều chỉnh về pH = 4. Thí nghiệm tiến hành trong 90 phút. Chiếu đèn và lấy mẫu xác định nồng độ phẩm màu C_t sau thời gian phản ứng t (phút).

Khảo sát khả năng không được chiếu sáng bằng cách dùng giấy bạc bịt kín hệ phản ứng và không dùng đèn compact. Hiệu suất xử lý phẩm màu của vật liệu theo thời gian được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

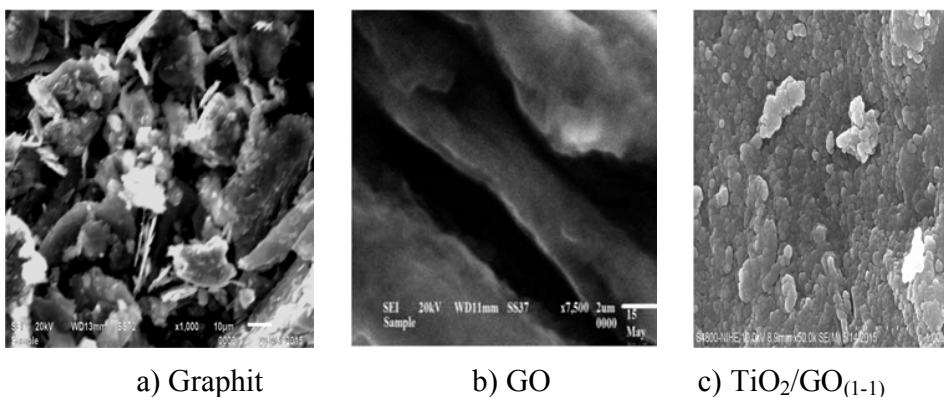
trong đó: C_0 là nồng độ phẩm tại thời điểm ban đầu (ppm);

C_t là nồng độ phẩm tại thời điểm t (ppm).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá các đặc tính của vật liệu chế tạo được

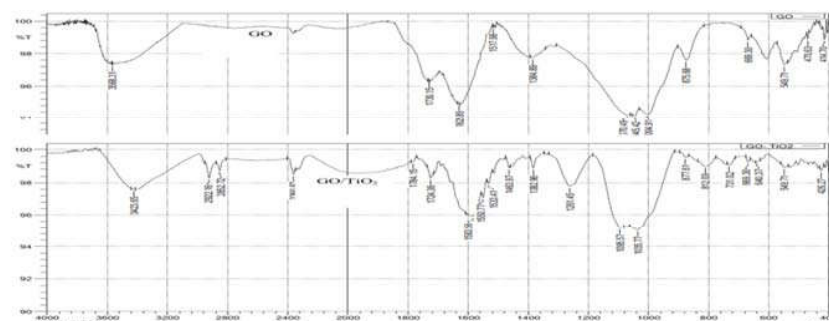
Kính hiển vi điện tử quét SEM được dùng để đánh giá hình thái học của vật liệu thu được. Kết quả được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Kết quả chụp ảnh SEM của GO và $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1-1)}$

Kết quả chụp ảnh hiển vi điện tử quét trên hình 1a cho thấy graphite ban đầu là các lớp dày chưa bị phân lớp, bề mặt không xốp còn GO (hình 1b) sau khi tổng hợp, các lớp được tách rõ ràng. GO có chiều dày từ 7÷10 nm. Với vật liệu $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1-1)}$ (hình 1c) các hạt TiO_2 có kích thước tương đối đồng đều và có dạng hình cầu sắp xếp đều trên các phiến GO. Các hạt TiO_2 thu được có kích thước khá nhỏ, bề mặt vật liệu tương đối đồng nhất.

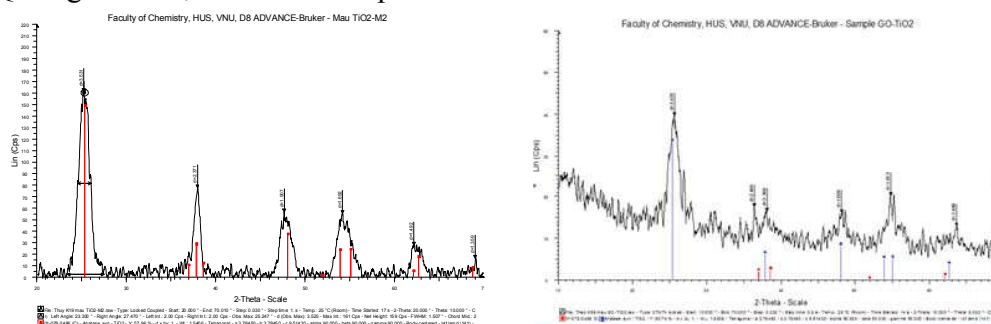
Phương pháp phổ hồng ngoại được dùng để xác định các nhóm chức trên bề mặt GO. Kết quả được trình bày ở hình 2.



Hình 2. Kết quả chụp phổ IR của vật liệu GO và $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1,5-1)}$

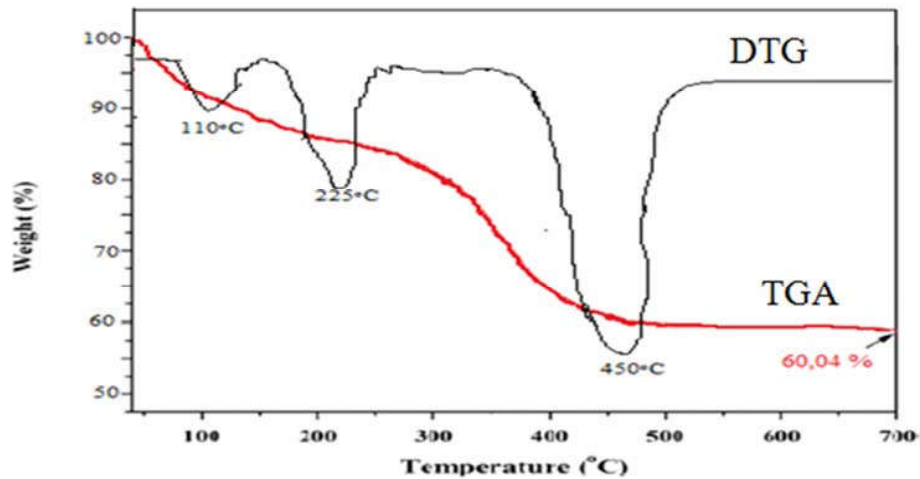
Kết quả chụp phổ IR cho thấy vật liệu GO và $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1,5-1)}$ không có sự khác nhau đáng kể. Với GO xuất hiện các pic ở 1730, 1629 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O, pic ở 1384, 1070 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết -C-O-, -C-C-, pic đặc trưng ở 3568 cm^{-1} với chân pic rộng đặc trưng cho dao động của liên kết -OH (trong nhóm -COOH). Điều này chứng tỏ các nhóm chức -COOH, -CO, -OH đã được gắn trên bề mặt của graphene. Với $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1-2)}$, pic ở 549,71 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết -Ti-O-, điều này cho thấy việc gắn thành công các hạt TiO_2 trên bề mặt của vật liệu.

Cấu trúc của vật liệu còn được xác định bằng phổ Xray. Mẫu TiO_2 và $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1-2)}$ được chụp tại khoa Hóa trường Đại học Khoa học Tự nhiên-Đại học Quốc gia Hà Nội cho hình ảnh phổ như trên hình 3.



Từ giản đồ XRD của mẫu $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1,5-1)}$ ta thấy xuất hiện pic tại các vị trí $2\theta = 25,26^\circ; 37,78^\circ; 48,00^\circ; 53,90^\circ; 53,92^\circ$ và $62,52^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc TiO_2 ở dạng pha anatase. Điều này chứng tỏ quá trình đưa xúc tác TiO_2 lên GO không làm thay đổi thành phần pha của vật liệu. Bên cạnh sự có mặt của TiO_2 còn xuất hiện các pic tại vị trí $36,97^\circ; 38,52^\circ; 51,92^\circ; 62,18^\circ; 68,83^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc GO.

Khảo sát sự phân hủy nhiệt của vật liệu được tiến hành trong môi trường không khí với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Kết quả được thể hiện trên hình 4.



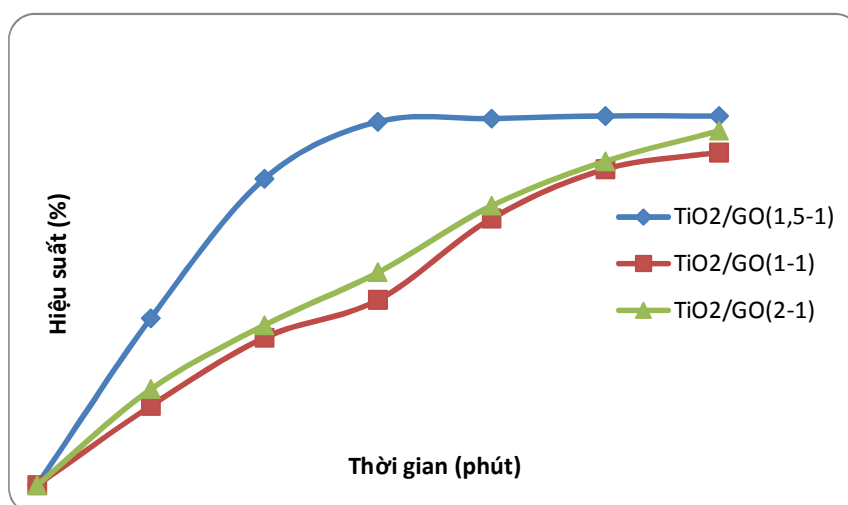
Hình 4. Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1,5-1)}$

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng TGA của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1,5-1)}$ được thể hiện ở hình 4. Theo kết quả này, từ $60\div 130^\circ\text{C}$ có sự giảm nhẹ khối lượng do hiện tượng mất hơi nước trên bề mặt vật liệu. Ở giai đoạn này trên đường DTG xuất hiện một đỉnh thu nhiệt. Giai đoạn mất khối lượng tiếp theo là từ $130\div 250^\circ\text{C}$ là do sự phân hủy các nhóm chức epoxy và cacboxyl trên GO. Giai đoạn từ $250\div 400^\circ\text{C}$ là do sự phân hủy các nhóm chức chứa oxy bền hơn như cacbonyl và hydroxyl. Từ 400°C , nguyên tử cacbon bắt đầu bị cháy. Trên đường DTG xuất hiện một đỉnh thu nhiệt ở 450°C . Ở nhiệt độ này GO đã bị cháy hoàn toàn. Nhiệt độ phân hủy của TiO_2 khá cao (trên 1800°C) nên kết quả không thể hiện sự phân hủy của TiO_2 . Do đó 60% khối lượng chất rắn còn lại được nhận định là phần TiO_2 . Kết quả này phù hợp với lượng TiO_2 đưa vào ban đầu trong hỗn hợp composit.

3.2. Kết quả khảo sát khả năng xử lý phẩm màu DB71

3.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ GO: TiO_2 đến hoạt tính xúc tác

Để đánh giá ảnh hưởng của tỉ lệ GO: TiO_2 đến hoạt tính xúc tác, tiến hành khảo sát khả năng xử lý phẩm màu của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1-1)}$, $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(1,5-1)}$, $\text{TiO}_2/\text{GO}_{(2-1)}$. Kết quả thể hiện ở hình 5.

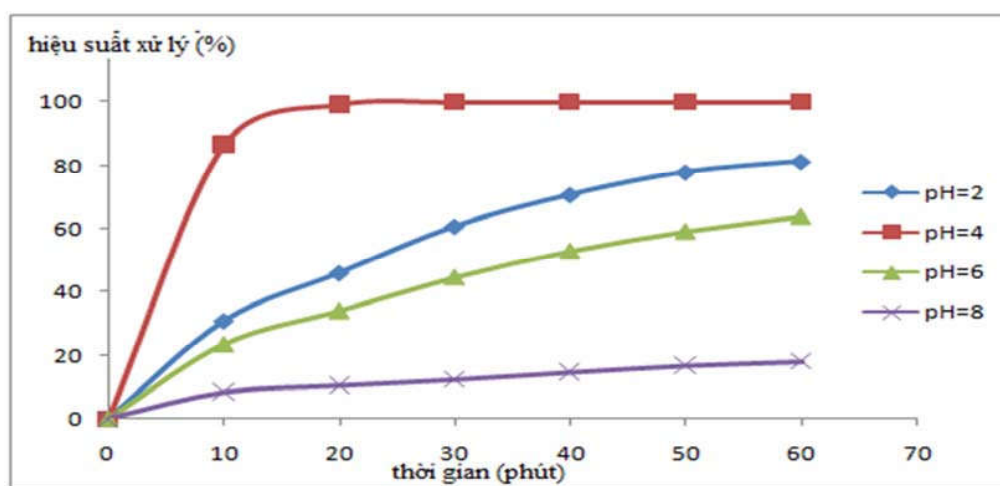


Hình 5. Hiệu suất xử lý phẩm màu của TiO₂/GO với các tỉ lệ GO:TiO₂ khác nhau

Kết quả khảo sát chỉ ra rằng sau 30 phút đầu tiên, khả năng xử lý màu của các vật liệu là rất tốt, hiệu quả đạt hơn 90%. TiO₂/GO_(1,5-1) mang lại hiệu quả xử lý tốt hơn so với TiO₂/GO₍₁₋₁₎ và TiO₂/GO₍₂₋₁₎. Điều này có thể giải thích do tỉ lệ cacbon nhiều sẽ cản trở sự tiếp xúc với ánh sáng của các hạt xúc tác TiO₂, ngoài ra dư thừa cacbon có thể tạo điều kiện thuận lợi cho việc tái kết hợp của electron và lỗ trống, dẫn đến giảm khả năng xúc tác quang của vật liệu trong vùng ánh sáng nhìn thấy [5].

3.2.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý phẩm màu của vật liệu TiO₂/GO

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý phẩm màu DB71 đối với vật được thể hiện trên hình 6.

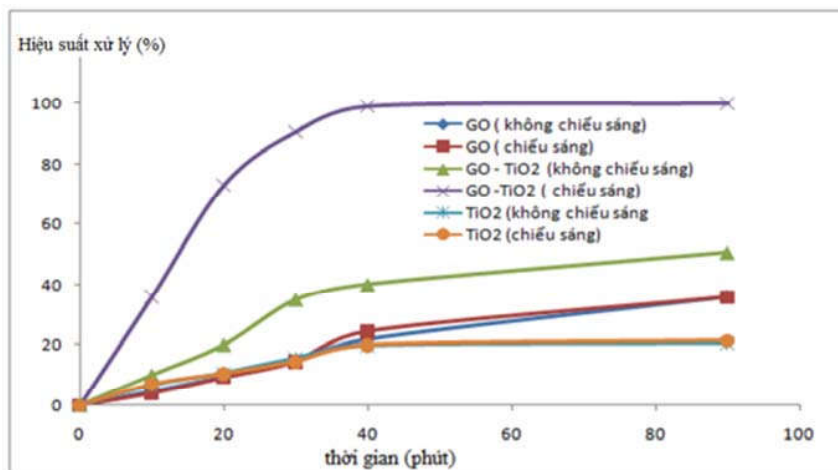


Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý DB71

Kết quả nghiên cứu này cho thấy sau thời gian 60 phút, lượng phẩm màu trong dung dịch có pH = 4 đã bị phân hủy hoàn toàn (100%) trong khi đó dung dịch có pH lần lượt là 2, 6 và 8 thì lượng phẩm màu bị phân hủy thấp hơn. Theo một số tài liệu đã công bố pH điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của TiO_2 là 5,9. Khi $pH < pH_{pzc}$, bề mặt vật liệu tích điện dương. Tính quang xúc tác của TiO_2 sẽ tốt hơn nếu pH thấp hơn pH tại điểm đẳng điện. Khi đó bề mặt xúc tác có nhiều gốc tự do $OH^\cdot$ hơn, có lợi cho sự phân hủy các hợp chất hữu cơ. Tuy nhiên nếu pH quá thấp thì $[H^+]$ sẽ vượt một ngưỡng nào đó làm giảm tốc độ phản ứng. Hơn nữa các phẩm màu azo DB71 là các muối của axit hữu cơ đa chức. Vì thế pH của dung dịch sẽ ảnh hưởng đến dạng tồn tại cũng như dạng tích điện của phẩm màu trong dung dịch. Điều này phù hợp với nhận định khả năng xử lý phẩm nhuộm của vật liệu trong môi trường có tính axit là tốt hơn so với trong môi trường kiềm [4].

3.2.3. Khả năng xử lý phẩm màu khi không được chiếu sáng của vật liệu

Để chứng minh hoạt tính xúc tác trong vùng UV-VIS của vật liệu, tiến hành khảo sát khả năng xử lý phẩm màu của các vật liệu TiO_2 , GO, $TiO_2/GO_{(1,5-1)}$ trong bóng tối. Kết quả trên cho thấy trong bóng tối hiệu suất xử lý phẩm màu của các vật liệu thấp hơn nhiều so với khi chiếu sáng bằng đèn compact (hình 7). Khả năng xử lý phẩm màu trên vật liệu $TiO_2/GO_{(1,5-1)}$ cao hơn khá nhiều so với vật liệu GO và TiO_2 . Với nồng độ phẩm màu DB71 là 20 ppm, thể tích 100ml, lượng xúc tác là 50mg, sau 40 phút chiếu sáng, hiệu suất xử lý dung dịch DB71 của vật liệu $TiO_2/GO_{(1,5-1)}$ đạt 99%, còn GO đạt 25% và TiO_2 đạt 20%. Khi không chiếu sáng, hiệu suất xử lý phẩm màu DB71 cao nhất của vật liệu TiO_2/GO_1 chỉ đạt khoảng 50%. Lượng phẩm màu giảm đối với vật liệu GO được dự đoán là do quá trình hấp phụ. Vật liệu GO- TiO_2 có hiệu suất xử lý cao hơn hẳn TiO_2 đã chứng tỏ việc đưa GO lên TiO_2 đã mở rộng vùng cấm của TiO_2 sang vùng ánh sáng nhìn thấy.



Hình 7. Hiệu suất xử lý phẩm màu của các vật liệu được chiếu sáng và không được chiếu sáng

Cơ chế xúc tác quang hóa của vật liệu có thể được giải thích như sau: Thứ nhất, dựa trên sự kích thích của các phân tử phẩm nhuộm, trong đó các phân tử này hoạt động như các chất nhạy với ánh sáng khả kiến và electron bị kích thích sẽ di chuyển từ các phân tử này đến các chất nhận electron trở thành các gốc cation, sau đó sẽ tự phân hủy hoặc bị phân hủy bởi các phản ứng oxi hóa. Electron hóa trị của TiO_2 có thể bị kích thích lên vùng dẫn sẽ để lại các lỗ trống ở vùng hóa trị. Thứ hai, dựa trên sự kích thích của vật liệu bán dẫn khi được chiếu sáng để tạo ra các electron quang sinh và lỗ trống. Các electron quang sinh di chuyển đến bề mặt của hạt xúc tác, phản ứng với oxi hòa tan và sinh ra các gốc tự do $\text{OH}^\cdot$. Các lỗ trống mang điện dương có thể phản ứng với các ion OH^- trong nước để hình thành các gốc tự do hydroxyl. Các gốc tự do này là các tác nhân oxi hóa mạnh sẽ trực tiếp tham gia vào phản ứng oxi hóa các phân tử phẩm nhuộm.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu GO đi từ tiền chất graphit ban đầu theo phương pháp Tour và cấy thành công nano TiO_2 lên GO. Vật liệu tổ hợp TiO_2/GO đã được nghiên cứu các đặc trưng cấu trúc và khảo sát khả năng quang xúc tác trong xử lý phẩm màu hữu cơ BD71. Kết quả chỉ ra rằng graphene đã hình thành trên bề mặt của TiO_2 với hàm lượng khoảng 40%, graphene có chiều dày từ 7÷10 nm. Hỗn hợp được sử dụng trực tiếp để khảo sát khả năng quang xúc tác cho kết quả tốt hơn so với TiO_2 . Với nồng độ phẩm màu DB71 là 20 ppm, pH = 4, sau 30 phút xử lý hiệu quả đạt 100% cho thấy hoạt tính xúc tác quang hóa mạnh của sản phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Guoldong Juang, Zhifen Lin, Chao chen, Lihua Zhu, Qing Chang, Nam Wang, “*TiO₂ nanoparticles assembled on grapheme oxide nano sheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants*”, Carbon, 2011, **49**:2693-2701.
2. Moaaed Motlak, Nasser A.M. Barakat, ShaheerAkhtar M., Hamza A.M., Ayman Yousef, Fouad H., O-BongYang, “*Influence of GO incorporation in TiO₂ nano fibers on the electrode efficiency in dye-sensitize dsolarcells*”, Ceramics International, Vol. 41, Issue 1, Part B, 2015, p.1205-1212.
3. Umar Ibrahim Gaya, Abdul Halim Abdullah, “*Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*”, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2008, **9**:1-12.

4. Baran W., Makowski A., Wardas W., *The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence of TiO₂*, Dyes Pigm., 2008, **76**:226-230.
5. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao, “*Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications*”, Chem. Rev., 2007, **107**:2891-2959.

SUMMARY

SYNTHESIZING PHOTOCATALYTIC MATERIAL TiO₂/GO USED FOR DIRECTLY DEGRADING BLUE 71 (DB71) IN AQUEOUS SOLUTION

In this paper a new photocatalytic material based on graphenoxit and titanium dioxide was studied. GO was synthesized by Tour method. Titanium dioxide catalyst carried on graphenoxit was successfully synthesized using the sol-gel method. The photocatalytic activity of GO/TiO₂ on degrading DB71 in depending on pH and GO:TiO₂ mass ratio were investigated. With a concentration of DB71 of 20 ppm, pH = 4 and after 30 minutes of reaction, the treatment efficiency of the TiO₂/GO with mass ratio of 1,5:1 was 100%. This result demonstrates that GO doped TiO₂ has high photocatalytic activity.

Keywords: Titanium dioxide, graphenoxide, photocatalytic, visible light.

Nhận bài ngày 01 tháng 6 năm 2017

Hoàn thiện ngày 9 tháng 10 năm 2017

Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự