



Tổng hợp vật liệu C, N, S đồng pha tạp vào TiO₂ phủ trên silicone ứng dụng trong xử lý chất kháng sinh tetracycline dưới ánh sáng khả kiến

Synthesis of C,N,S-tridoped TiO₂ distribute onto silicone for photocatalytic on degradation of tetracycline under visible light irradiation

Lê Thị Thanh Thúy^{1*}, Huỳnh Thanh Tùng¹, Nguyễn Phi Hùng^{2*}

¹Khoa KHTN, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

²Viện Khoa học giáo dục, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

*Email: lethithanhthuy@qnu.edu.vn; nguyenphihung@qnu.edu.vn

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 10/8/2020

Accepted: 30/8/2020

Keywords:

photocatalyst, titanium dioxide, tetracycline, silicone, visible light.

ABSTRACT

Using carbon, nitrogen, and sulfur sourced from thiourea to co-doped TiO₂ (C,N,S-TiO₂), was prepared via hydrothermal method using precursors of titanyl sulfate TiOSO₄, obtained by decomposition of ilmenite ore in Binh Dinh. The material used to make the substrate is glass and distributed onto it is silicone and photocatalytic. The structure and properties of materials system were investigated by modern physicochemical analysis methods including scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectra, diffuse reflection spectroscopy UV-Vis, transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and nitrogen isothermal adsorption. The photocatalytic ability of materials system after being carried by silicone is demonstrated by decomposing tetracycline (10 mg/L) in aqueous solution with the yield more than 88% efficiency after 6 hours under visible light irradiation. The optimum dose of the photocatalyst was 0.6 g/L under visible light irradiation. The results indicated that C, N, S co-doped TiO₂ demonstrated the highest photocatalytic efficiency and a perspective recyclable potential when it is distributed onto silicone.

Giới thiệu chung

Trong thời gian gần đây, titan đioxit được biết đến như một xúc tác quang đầy tiềm năng vì những thuộc tính quang học và tính chất điện tử của nó, chi phí thấp, bền về mặt hóa học và không độc. Tuy nhiên TiO₂ chỉ thể hiện hoạt tính trong vùng bức xạ tử ngoại đã giới hạn khả năng ứng dụng của loại xúc tác này. Để có thể

tăng hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến, nhiều nghiên cứu đã cho thấy việc biến tính TiO₂ bằng phi kim như C, N, P, Cl,... đã đem lại những ưu điểm vượt trội như làm giảm năng lượng vùng cấm của xúc tác [1], tăng độ nhạy quang và giảm sự tái kết hợp electron và lỗ trống quang sinh [2]. Ngoài ra, hiện nay có rất ít công trình nghiên cứu thu hồi xúc tác ở dạng nano sau khi xử lý nước thải. Vấn đề đặt ra là xúc tác sau khi tổng hợp ở vẫn ở dạng nano nhưng được gắn

trên giá thể có kích thước lớn có thể lấy ra khỏi dung dịch xử lý một cách dễ dàng thì sẽ đem đến những thuận lợi trong quá trình xử lý nước thải. Muốn vậy cần có các chất gắn kết có những đặc điểm như: gắn kết tốt với xúc tác; không có tác dụng phân hủy xúc tác; có diện tích bề mặt lớn. Đã có một số chất mang được lựa chọn nghiên cứu như than hoạt tính, zeolite, bentonite, cellulose... Bài báo này trình bày các kết quả về điều chế vật liệu TiO_2 (từ nguồn quặng ilmenite Bình Định) pha tạp đồng thời bởi C, N, S phủ trên silicone, ứng dụng trong xử lý chất kháng sinh tetracycline dưới ánh sáng khả kiến.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu

Hóa chất: Quặng ilmenite Bình Định, ancol etylic (99,97%), thiourea, tetracycline ($C_{22}H_{25}ClN_2O_8$), H_2SO_4 đặc (98%), nước cất, silicone, tấm kính.

- Tổng hợp vật liệu C,N,S- TiO_2 :

+ Tổng hợp $TiOSO_4$: từ nguồn Ti có trong quặng ilmenite Bình Định theo quy trình của nhóm chúng tôi đã công bố [3].

+ Tổng hợp C,N,S- TiO_2 : Cân 3,60 g $TiOSO_4$ và 3,42 g thiourea cho vào cốc thủy tinh 250 mL. Thêm vào cốc 100 ml nước cất và đặt trên máy khuấy từ trong vòng 1 giờ. Cho hỗn hợp trên vào autoclave, rồi đưa hệ vào tủ thủy nhiệt ở nhiệt độ 180 °C trong 12 giờ. Sau khi thủy nhiệt, autoclave để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Lọc kết tủa trắng thu được rồi rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi nước lọc có pH không đổi. Sản phẩm thu được sấy khô 80 °C trong 3 giờ và tiến hành nung ở 500 °C trong 2 giờ thu được vật liệu TiO_2 pha tạp C, N, S.

.+ Tổng hợp TiO_2 từ quặng ilmenite Bình Định: Mẫu vật liệu TiO_2 không pha tạp cũng được tổng hợp tương tự như mẫu đã pha tạp C, N, S nhưng không cho thiourea vào dung dịch $TiOSO_4$.

- Phân tán vật liệu C,N,S- TiO_2 lên silicone:



(a)

(b)

Hình 1: Đế thủy tinh gắn silicone (a) và đế thủy tinh gắn silicone có phủ xúc tác (b)

Chuẩn bị một tấm kính có đường kính 20 mm, dày cỡ 2 mm. Sau khi bề mặt thủy tinh được làm sạch bởi hỗn hợp K_2CrO_7 và H_2SO_4 , tiến hành rửa lại bằng nước cất và lau khô bằng etanol 90°. Cuối cùng đem đi siêu âm cẩn thận để loại bỏ hết các tạp chất bám trên bề mặt. Tiếp theo phủ một lượng dung dịch silicone trong suốt lên bề mặt đã được làm sạch. Độ dày lớp silicone khoảng 2 mm. Cân 0,08 gam vật liệu C,N,S- TiO_2 tương ứng cho quá trình xử lý 100 mL tetracycline hydrochloride (TC) rồi để xúc tác và silicon khô tự nhiên ta thu được tấm vật liệu TiO_2 pha tạp C, N, S đã gắn trên pha nền (Hình 1).

Thí nghiệm khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác được khảo sát dựa trên phản ứng phân hủy tetracycline hydrochloride (10 mg/L) với tỉ lệ xúc tác (0,6 g/L). Hỗn hợp được cho vào cốc 250 mL và khuấy trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ, sau đó chiếu sáng bằng đèn Led 40 W. Nồng độ tetracycline còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang trên máy UV – Vis CECIL 2011 tại bước sóng 355 nm.

Đối với quá trình khảo sát sự phân hủy TC trên vật liệu xúc tác đã được cố định trên đế thủy tinh thông qua silicone thì cũng tiến hành tương tự nhưng thay quá trình khuấy bằng máy lắc để tạo sự trộn đều trong quá trình xử lý.

Phương pháp phân tích

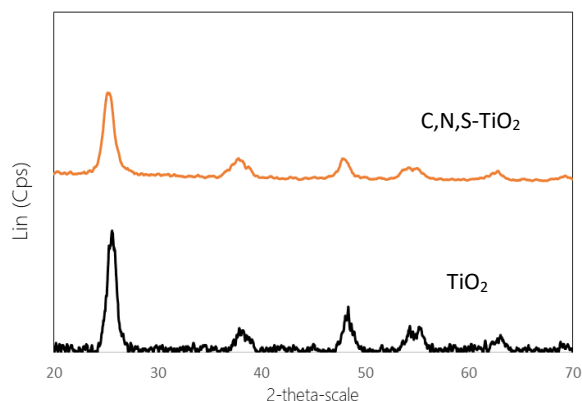
Thành phần pha của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 – Advance 5005), kích thước hạt được tính từ phương trình Debye – Scherrer $\bar{r} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$. Thành phần

nguyên tố trong mẫu được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (JEOL-JSM 6490). Hình thái và kích thước hạt được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi S4800) và hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEOL JEM-1010 Electron Microscope). Khả năng hấp thụ ánh sáng của các hệ xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (Tasco-V670 photospectrometer). Độ xốp và diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ BET. Các nhóm liên kết trong vật liệu được xác định bằng phổ FT-IR.

Kết quả và thảo luận

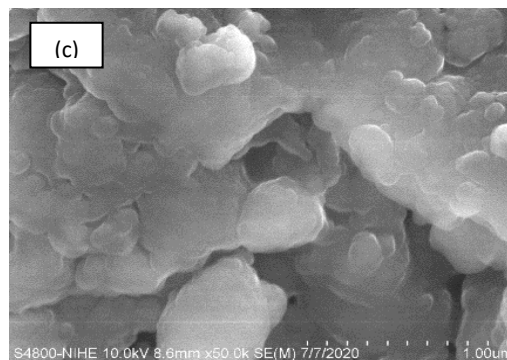
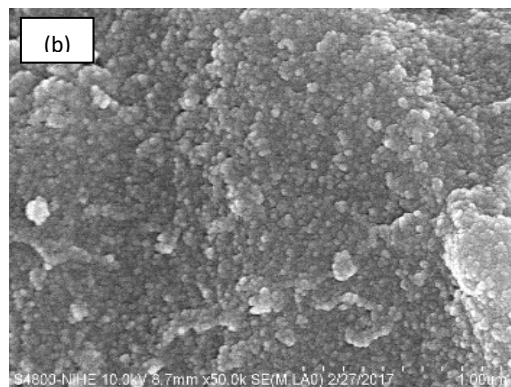
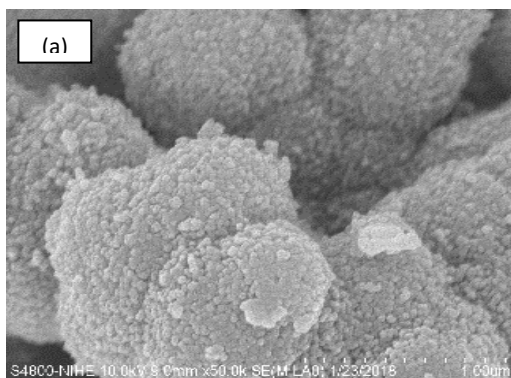
Đặc trưng vật liệu

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 2) cho thấy mẫu TiO₂ chưa biến tính và mẫu TiO₂ sau khi biến tính bởi C, N, S chỉ tồn tại các pic đặc trưng cho cấu trúc TiO₂ ở dạng pha anatase tại các vị trí 2θ = 25,26°; 37,78°; 38,56°; 48,00°; 53,90°; 53,92°; 62,52; 68,8°; 70,3° và 75,1° tương ứng với các mặt mạng tinh thể (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215). Như vậy có thể thấy rằng việc sử dụng các tác nhân pha tạp khác nhau không làm ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của vật liệu.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của TiO₂ và C,N,S-TiO₂

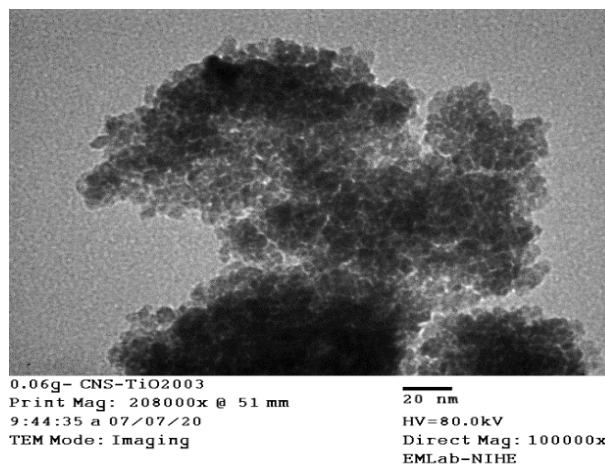
Hình ảnh SEM cho thấy mẫu TiO₂ và C,N,S-TiO₂ (Hình 3a,b) đều có các khối hình cầu trên bề mặt, tuy nhiên các mẫu C,N,S-TiO₂ có các khối hình cầu mịn, sắc nét và cấu trúc bề mặt xốp hơn.



Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu TiO₂ (a); C,N,S-TiO₂ (b) và C,N,S-TiO₂/silicone (c)

Chứng tỏ khi thủy nhiệt các mẫu C,N,S-TiO₂ có thể đã có sự pha tạp (C, N, và S) làm bề mặt của TiO₂ thay đổi, sự xuất hiện của các khối cầu có thể làm diện tích bề mặt TiO₂ tăng lên đáng kể và có thể làm giảm kích thước tinh thể. Điều này phù hợp với kích thước ước tính từ giản đồ XRD. Việc tăng diện tích bề mặt và giảm kích thước tinh thể sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho hoạt tính xúc tác quang. Ở mẫu xúc tác gắn lên silicone (Hình 3c) cho thấy các hạt nano đã được kết dính một phần bởi silicone trong suốt.

Kết quả ảnh TEM (Hình 4) cho thấy mẫu C,N,S-TiO₂/silicone vẫn ở dạng nano.

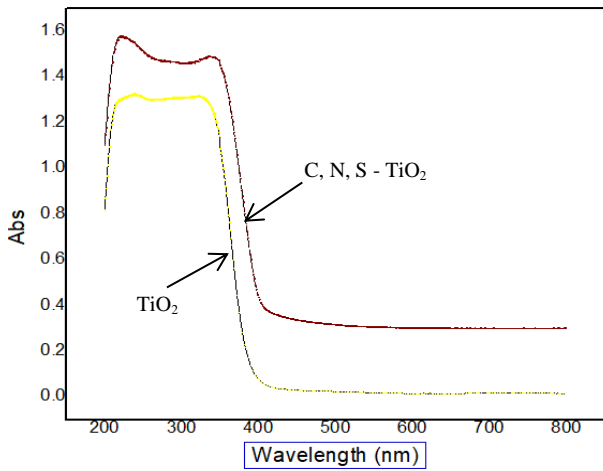


Hình 4: Ảnh TEM mẫu C,N,S-TiO₂/silicone

Phổ UV-Vis của TiO₂ và các mẫu C,N,S-TiO₂ cho thấy tất cả mẫu đều có mặt của dải hấp phụ rộng ở khoảng 260 nm cho thấy sự tồn tại pha anatase. Biên hấp phụ được mở rộng về phía vùng khả kiến khi pha tạp N, C, S vào TiO₂. Điều này cho thấy việc biến tính TiO₂ bằng C, N và S đã giúp làm giảm năng lượng vùng cấm TiO₂.

Kết quả phổ hồng ngoại FT-IR (Hình 6) cho thấy mẫu TiO₂ sau khi biến tính bằng C, N, S có sự xuất hiện thêm nhiều pic đặc trưng cho liên kết của C, N, S với TiO₂. Tại đỉnh 3396 cm⁻¹ có cường độ dao động mạnh

đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -OH trên bề mặt TiO₂ [4].



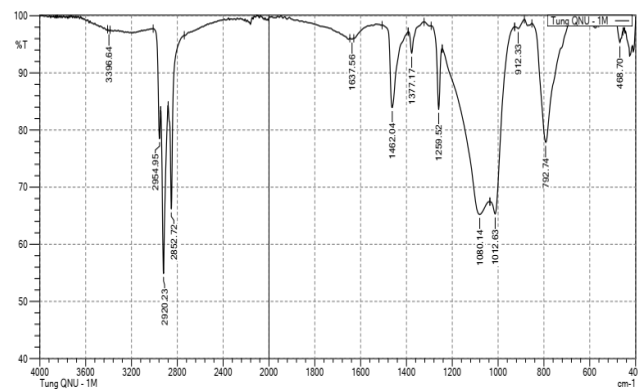
Hình 5: Phổ UV-vis của TiO₂; C,N,S-TiO₂

Sự xuất hiện nhiều nhóm -OH trên bề mặt TiO₂ giúp cho xúc tác có hoạt tính tốt hơn trong quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ [5]. Các pic 1012 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết Ti-S khi TiO₂ được biến tính bởi lưu huỳnh [2]. Các pic 1259 cm⁻¹ và 1462 cm⁻¹ tương ứng với sự hiện diện của liên kết C-O và C=O trong nhóm cacbonat [6]. Chính các nhóm này phủ trên bề mặt TiO₂ giúp tăng độ nhạy quang cho vật liệu [7]. Dải yếu ở 1377 cm⁻¹ được đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết N-H [8]. Ngoài ra, vùng 469 - 430 cm⁻¹ ứng với dao động của Ti-O-C [1]. Thành phần silicone gắn trên mẫu vật liệu cũng được khẳng định tại pic 1080 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo giãn của các liên kết Si-O [9]. Vùng dao động 2954 - 2852 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo giãn của liên kết Si-C [9]. Các kết quả này phù hợp với những đặt trưng của phổ EDX. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại một lần nữa khẳng định sự thành công khi biến tính TiO₂ bằng C, N, S phủ trên bề mặt silicone.

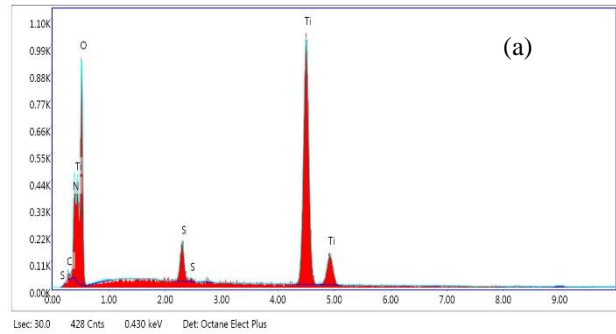
9/4/2020 3:38:14 PM
Instrument: FTIR Affinity - 1S

Department of Inorganic Chemistry, HUS-VNU

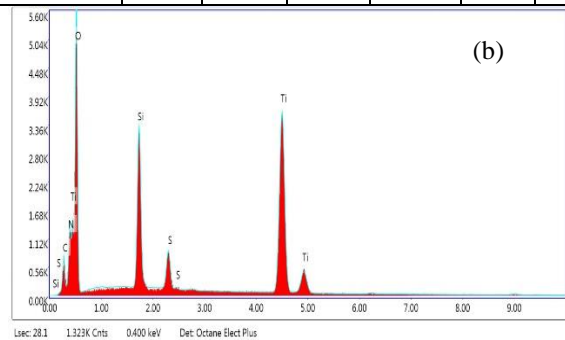
SHIMADZU



Hình 6: Phổ FT-IR của mẫu C,N,S-TiO₂/silicone



| Mẫu vật liệu | Nguyên tố (% khối lượng) | | | | | Tổng (%) |
|------------------------|--------------------------|-------|------|-------|------|----------|
| C,N,S-TiO ₂ | Ti | O | C | N | S | |
| | 28,31 | 56,24 | 3,01 | 10,01 | 2,44 | 100 |



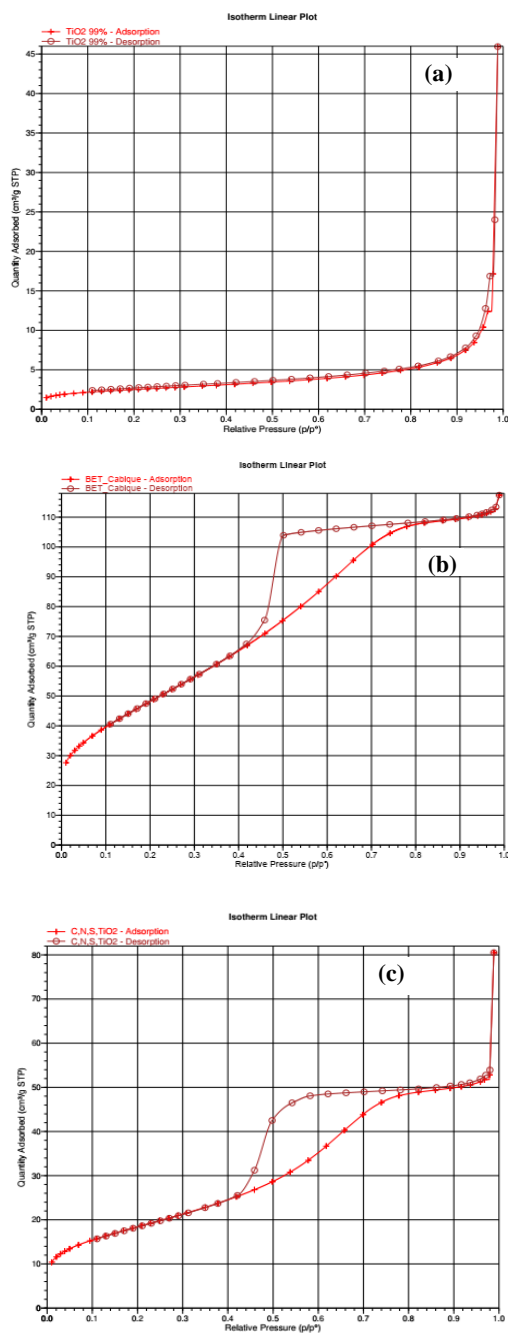
| Mẫu vật liệu | Nguyên tố (% khối lượng) | | | | | | Tổng (%) |
|------------------------|--------------------------|-------|------|------|------|------|----------|
| C,N,S-TiO ₂ | Ti | O | C | N | S | Si | |
| | 28,31 | 43,70 | 5,60 | 2,01 | 2,99 | 8,79 | 100 |

Hình 7: Kết quả phân tích EDX của mẫu C,N,S-TiO₂ (a) và mẫu C,N,S-TiO₂ gắn trên silicone (b)

Kết quả phân tích phổ EDX (Hình 7a) của mẫu C,N,S-TiO₂ cho thấy chỉ có sự xuất hiện của các nguyên tố titan, oxy, cacbon, nitơ và lưu huỳnh trong mẫu vật liệu TiO₂ biến tính và không xuất hiện pic của nguyên tố lạ. Kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X ở Hình 7b cho thấy mẫu ngoài các nguyên tố chính Ti, O và các nguyên tố pha tạp là C, N, S thì còn có sự xuất hiện thành phần Si có trong silicone. Điều này cho thấy đã có sự gắn kết xúc tác trên silicone.

Bảng 1: Diện tích bề mặt và độ xốp của các mẫu

| Mẫu | Diện tích bề mặt (m ² /g) | Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g) | Kích thước lỗ xốp (nm) |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| TiO ₂ | 8,8711 | 0,025231 | 15,8288 |
| C,N,S-TiO ₂ | 177,8598 | 0,168287 | 3,7487 |
| C,N,S-TiO ₂ /silicone | 67,0389 | 0,079572 | 4,7005 |



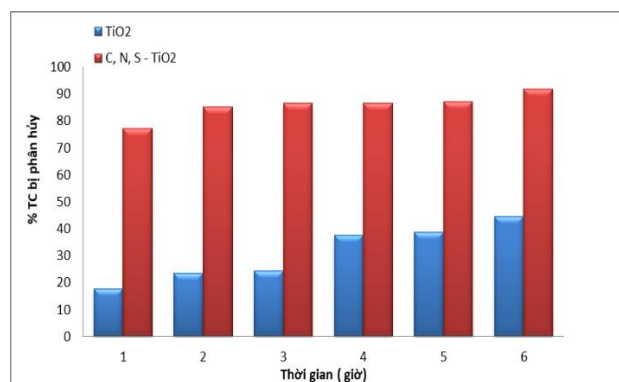
Hình 8: Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ (BET) của TiO₂ (a); C,N,S-TiO₂ (b) và C,N,S-TiO₂/silicone (c)

Kết quả Hình 8 và Bảng 1 chỉ ra rằng vật liệu C,N,S-TiO₂ có diện tích bề mặt tương đối lớn, tăng hơn so với TiO₂ chưa biến tính. Điều này có thể giải thích do sự pha tạp C, N, S đã góp phần làm giảm kích thước hạt, do đó diện tích bề mặt tăng. Khi xúc tác C,N,S-TiO₂ được gắn trên silicone diện tích bề mặt bị giảm một ít. Điều này có thể được giải thích do silicone đã kết dính các hạt xúc lại với nhau và làm tăng kích hạt nên diện tích bề mặt giảm. Kết quả này cũng phù hợp với quan sát từ ảnh SEM. Như vậy xúc tác tổng hợp được có diện tích

bề mặt lớn, kích thước lỗ nhỏ, có hệ thống mao quản đồng đều là yếu tố quan trọng góp phần tăng hoạt tính của xúc tác.

Từ các kết quả đặc trưng vật liệu đã cho thấy sự thành công của quá trình pha tạp C, N, S vào TiO₂ phủ trên silicone. Kết quả đã cho một dự đoán rằng sự tạp này sẽ dẫn đến sự giảm năng lượng vùng cấm của xúc tác và xúc tác có thể hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến. Ngoài ra sự có mặt của C, N, S cũng có vai trò tăng độ nhạy quang và giúp giảm sự tái kết hợp electron và lỗ trống quang sinh giúp tăng hoạt tính của xúc tác. Điều này mở ra triển vọng thu được xúc tác có hoạt tính cao trong vùng ánh sáng khả kiến.

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổng hợp trên sự phân hủy tetracycline

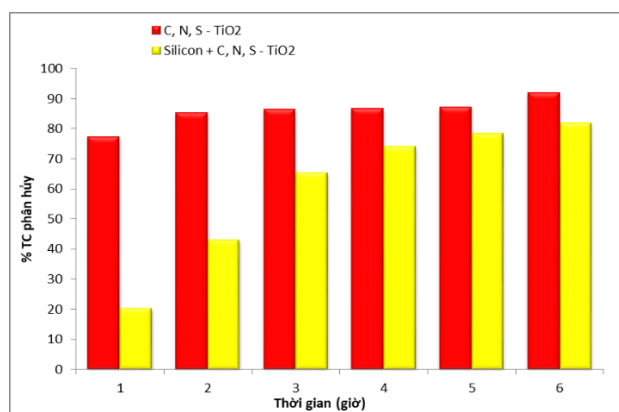


Hình 9: Hiệu suất phân hủy TC của mẫu TiO₂ và C,N,S-TiO₂ theo thời gian chiếu sáng

Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác quang dưới sự chiếu sáng bởi ánh sáng khả kiến (Hình 9) cho thấy hiệu suất phân hủy TC bởi vật liệu C,N,S-TiO₂ cao hơn rất nhiều so với TiO₂ không pha tạp. Sau 6 giờ hiệu suất phân hủy TC của vật liệu C,N,S-TiO₂ đã đạt 91,81%. Điều này cho thấy, vật liệu TiO₂ khi được biến tính bởi C, N, S đã giúp giảm sự tái kết hợp electron và lỗ trống quang sinh, tăng hoạt tính quang xúc tác tăng trong vùng ánh sáng khả kiến.

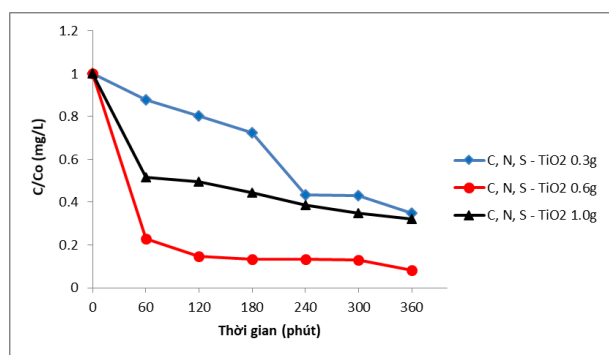
Với cùng một lượng xúc tác nano khi xử lý cùng một lượng TC như nhau nhưng khi để xúc tác ở dạng bột thì hiệu quả xử lý cao hơn đưa lên silicone (Hình 10). Điều này có thể được giải thích bởi thành phần silicone đã che khuất một số tâm hoạt động của xúc tác. Tuy nhiên kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác sau 6 giờ chiếu sáng, hiệu suất phân hủy TC của vật liệu C,N,S-TiO₂ gắn trên silicone vẫn còn đạt hiệu quả cao 81,79%. Điều quan trọng vật liệu thu được có thể tách ra khỏi dung dịch sau khi xử lý và tái sử dụng một cách dễ dàng. Kết quả này đem đến triển vọng ứng dụng vật

liệu trong xử lý nước thải.



Hình 10: Hiệu suất phân hủy TC của mẫu C,N,S-TiO₂ và C,N,S-TiO₂/silicone theo thời gian chiếu sáng

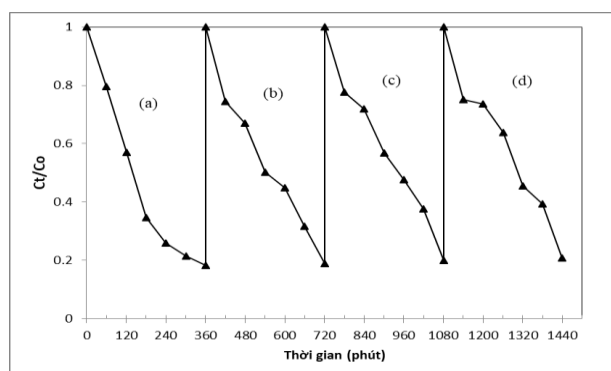
Ảnh hưởng của lượng xúc tác C,N,S-TiO₂ đến quá trình phân hủy tetracycline



Hình 11: Hiệu suất phân hủy TC theo thời gian chiếu sáng với lượng xúc tác C,N,S-TiO₂ khác nhau

Kết quả trình bày trên hình 10 cho thấy khả năng phân hủy TC tốt nhất là 91,81% tại lượng xúc tác là 0,6 g/L. Khi lượng xúc tác tăng lên thì khả năng phân hủy cũng như tốc độ phản ứng đều giảm, do đã xảy ra sự cản quang bởi chính chất xúc tác.

Khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng xúc tác



Hình 12: Kết quả phân hủy TC bởi xúc tác C,N,S-TiO₂/silicone sau sử dụng lần 1 (a), lần 2 (b), lần 3 (c), lần 4 (d)

Độ bền của xúc tác trong quá trình phân hủy TC dưới ánh sáng khả kiến được thể hiện qua Hình 12. Xúc tác sau khi phủ trên silicone và được dán trên miếng thủy tinh sau những lần sử dụng chỉ cần lấy ra khỏi dung dịch, rửa bằng nước mà không cần xử lý gì thêm. Kết quả cho thấy xúc tác vẫn thể hiện hoạt tính tốt sau 4 lần sử dụng. Nghiên cứu này đã cho thấy xúc tác C,N,S-TiO₂ gắn trên silicone là một vật liệu xúc tác quang hóa có độ bền cao, phù hợp khi ứng dụng vào thực tiễn trong xử lý nước thải.

Kết luận

Sự biến tính vật liệu nano TiO₂ (được điều chế từ quặng ilmenite Bình Định) bởi C, N, S đã cải thiện đáng kể tính chất xúc tác quang của vật liệu. Sự đưa C, N, S vào TiO₂ đã giúp ngăn sự tái kết hợp electron và lỗ trống quang sinh, chuyển vùng hoạt động của xúc tác từ tử ngoại sang khả kiến, tăng độ nhạy quang cho xúc tác. Xúc tác sau khi được phủ trên silicone không làm giảm nhiều hoạt tính của xúc tác, nhưng có thể hoàn nguyên dễ dàng và tái sử dụng tốt. Điều này mở ra triển vọng ứng dụng xúc tác trong xử lý nước thải trên thực tế.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam trong đề tài khoa học công nghệ với mã số B2019-DQN-13.

Tài liệu tham khảo

1. H. Liu, Y. Wu, and J. Zhang, Appl. Mater. Interfaces (2011) 10 1021-1027. <https://10.1021/am200248q>
2. G. Zhang, et al., Appl. Catal. B: Environ. (2014) 144 614-621. <https://10.1016/j.apcatb.2013.07.058>
3. Nguyễn Thị Lan, Lê Thị Thanh Thúy, Nguyễn Thị Việt Kiều, Nguyễn Phi Hùng, Võ Viễn, Tạp chí phân tích lý hóa và sinh học (2019) 24 (1) 1-7.
4. X. Cheng, Yu. X, and Zing, Z., J. phys. Chem. Sol. (2013) 74 684-690. <https://10.1016/j.jpcs.2013.01.004>
5. Y. Wu, Zhang, J., Xiao, L., and Chen, F., Appl. Surf. Sci. (2010) 256 4260-4268. <https://10.1016/j.apsusc.2010.02.012>
6. X. Wang, Tang, Y., Li, M.Y., and Lim, T.T., Appl. Catal. A: General (2011) 409-410 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.011>
7. H. J. Yun, Lê, H., Joo, J.B., Kim, N.D., Kang, M.Y. and Yi, J., Appl. Catal. B: Environ. (2010) 94 241-247 <https://10.1016/j.apcatb.2009.11.014>
8. X. Wang and Lim, T.T., Appl. Catal. B: Environ. (2010)

100 355-364 <https://10.1016/j.apcatb.2010.08.012>
9. T. N. Tran, T. V. A. Pham, M. L. P. Le, T. P. T. Nguyen

and V. M. Tran, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*
(2013) 4 1-6 <https://10.1088/2043-6262/4/4/045007>