



Hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu nano composit $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt

Visible light photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ nanocomposite prepared using hydrothermal method

Mai Xuân Trường¹, Trần Mạnh Cường², Hầu Văn Hương², Bùi Đức Nguyên^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

²Học viện cao học, Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

*Email: ducnguyen@tnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/5/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Photocatalyst; Visible photocatalytic; Degradation; $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$; nanocomposites.

ABSTRACT

Titanium dioxide nanocomposites/multi-walled carbon nanotubes ($\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$) were successfully synthesized by hydrothermal method. The synthesized $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ nanocomposites (10, 30 and 50% $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$) nanocomposites were characterized with powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and UV–visible diffuse reflection spectrum (DRS). The photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ nanocomposite for the degradation of Rhodamin B (RhB) under visible light irradiation was studied. Compared with pure TiO_2 nanoparticles, the $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ nanocomposite displayed higher photocatalytic activity for the degradation of RhB and the 30% $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ photocatalyst exhibited the highest photocatalytic activity.

Giới thiệu chung

Hiện nay, để xử lý nguồn nước thải ô nhiễm từ các ngành công nghiệp, người ta sử dụng nhiều phương pháp khác như dùng phương pháp sinh học, keo tụ, hấp phụ, lọc màng, oxi hóa khử. Quang xúc tác là một trong những phương pháp oxi hóa cao cấp được đánh giá có nhiều ưu điểm hơn so với các phương pháp khác do tính đơn giản, hiệu quả của phương pháp này [1]. Trong các chất quang xúc tác bán dẫn, TiO_2 là chất quang xúc tác được nghiên cứu rộng rãi nhất do có ưu điểm là có hoạt tính quang xúc tác tương đối cao, giá thành rẻ, ổn định, bền hóa học, không độc hại. Tuy nhiên, TiO_2 năng lượng vùng cấm (E_g) tương đối rộng (3,2 eV) nên chỉ thể hiện hoạt tính mạnh trong vùng

ánh sáng tử ngoại (chiếm 4% trong nguồn ánh sáng mặt trời). Điều đó gây hạn chế cho việc ứng dụng trong thực tế với mục đích lợi dụng nguồn ánh sáng mặt trời.

Để nâng cao hiệu suất quang xúc tác của TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến, người ta thường thực hiện các biện pháp như pha tạp TiO_2 với các nguyên tố kim loại, phi kim; chế tạo hợp chất composit của TiO_2 với chất bán dẫn có E_g nhỏ hơn hoặc tăng nhạy bằng các chất hoạt động mạnh trong sáng vùng khả kiến [2].

Gần đây, ống nano cacbon đa lớp (MWCNTs) được sử dụng như một chất mang xúc tác làm tăng hiệu suất quang xúc tác vì MWCNTs sở hữu các tính chất kỳ thú như bền cơ học, bền hóa học, có khả năng truyền

electron, diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng hấp phụ cao [3, 4]. Việc cố định chất xúc tác quang nên MWCNTs là cách hữu hiệu để tăng dung lượng hấp phụ của vật liệu. Hơn thế nữa, các electron sinh ra từ chất xúc tác quang dưới sự chiếu sáng sẽ di chuyển sang MWCNTs và làm giảm mạnh mẽ quá trình tái tổ hợp của electron và lỗ trống mang điện dương (h^+) trong chất xúc tác. Kết quả là hiệu suất của quá trình quang xúc tác được tăng lên rõ rệt.

Đã có một số các công bố liên quan đến chế tạo và ứng dụng vật liệu TiO_2 /MWCNTs. Kirti D. Shitole và các cộng sự (2013), đã chế tạo TiO_2 /MWCNTs để xử lý một số chất màu hữu cơ ô nhiễm [5]. Mới đây, nhóm nghiên cứu của tác giả Ammara Riaz (2020) cũng đã chế tạo thành công vật liệu TiO_2 /MWCNTs và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy Metyl da cam dưới điều kiện ánh sáng tử ngoại và khả kiến [6]. Kết quả cho thấy, vật liệu TiO_2 /MWCNTs có hiệu suất cao và có nhiều triển vọng khi áp dụng trong thực tế. Tuy nhiên, các nghiên cứu ở Việt Nam đối với hệ vật liệu này chưa nhiều. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện chế tạo vật liệu TiO_2 /MWCNTs bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Sự ảnh hưởng của MWCNTs đến tính chất và hoạt tính quang xúc tác vật liệu TiO_2 /MWCNTs sẽ được nghiên cứu một cách hệ thống.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong các thí nghiệm điều chế mẫu thuộc loại tinh khiết (PA): Tetra butylorthotitanat (TBOT), $Ti(OC_4H_9)_4$ (Merck); Cacbon ống đa lớp dạng đã được hoạt hóa – Trung Quốc (Multi Walled Carbon Nanotubes – MWCNTs: độ tinh khiết >95 wt%, nồng độ -COOH hoạt hóa: 3,86 wt%, diện tích >500 m^2/g); etanol, (Trung Quốc); axit citric (Trung Quốc).

Chế tạo vật liệu TiO_2 /MWCNTs

Quy trình chế tạo vật liệu được thực hiện như sau [6]: Nhỏ từng giọt 3,4 mL TBOT cho vào cốc thủy tinh có chứa 20 mL C_2H_5OH và 20 mL CH_3COOH . Hỗn hợp được khuấy đều 30 phút. Thêm vào hỗn hợp 1 lượng MWCNTs thích hợp để thu được các sản phẩm có tỉ lệ về khối lượng của TiO_2 /MWCNTs = 10%, 30% và 50%. Tiếp tục khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ trong khoảng thời gian 30 phút.

Sau đó, hỗn hợp được chuyển toàn bộ vào bình bằng nhựa teflon đặt trong bình bằng thép và thực hiện

phản ứng thủy nhiệt ở nhiệt độ $160^\circ C$ trong thời gian 14h. Sau khi để nguội tự nhiên, chất rắn được lấy ra, lọc và rửa vài lần bằng nước cất và sau đó bằng cồn tuyệt đối. Sản phẩm được sấy khô ở $100^\circ C$ trong thời gian 6h. Để so sánh, TiO_2 được điều chế tương tự quá trình trên chỉ không thực hiện cho MWCNTs vào hỗn hợp.

Các kỹ thuật khảo sát đặc trưng cấu trúc

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu được ghi lại trong dải $2\theta = 20 - 70^\circ$ bằng máy D8 Advance – Bruker (Đức), sử dụng sự phát xạ Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0,154056$ nm) ở 40 kV và 40 mA là nguồn phát xạ tia X. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được ghi trên thiết bị JEOL JSM-2300 (Nhật Bản). Ảnh hiển vi điện tử truyền qua của vật liệu được quan sát bằng thiết bị JEM1010 (JEOL – Nhật Bản). Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy U-4100 Hitachi (Nhật Bản).

Phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB

Cân 100 mg vật liệu TiO_2 /MWCNTs cho vào 100 mL dung dịch RhB (nồng độ 10mg/l, pH=7). Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối 30 phút với tốc độ không đổi bằng máy khuấy từ để quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Sau đó, hỗn hợp được chiếu sáng bằng đèn halogen 500 W (Philips). Sau những khoảng thời gian chiếu sáng nhất định, khoảng 5 ml mẫu được lấy ra rồi ly tâm để tách xúc tác, nồng độ của dung dịch RhB sau những khoảng thời gian chiếu sáng (tương ứng với giá trị mật độ quang A_t) được xác định bằng máy quang phổ UV-1700 Shimadzu (Nhật). Với mục đích so sánh, hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 cũng được nghiên cứu với quy trình và điều kiện giống như các vật liệu TiO_2 biến tính.

Hiệu suất quang xúc tác được tính theo công thức

$$H(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

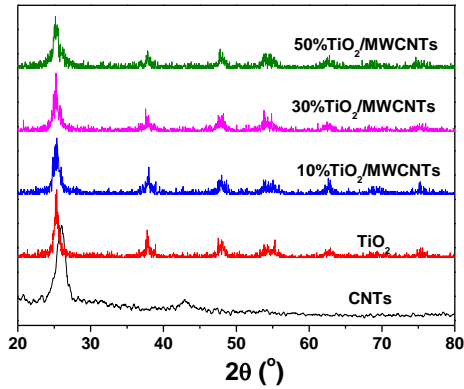
Trong đó, A_0 và A_t là độ hấp thụ quang của RhB ($\lambda_{max} = 552$ nm) tại thời điểm cân bằng hấp phụ và tại thời điểm sau chiếu sáng t phút, tương ứng.

Kết quả và thảo luận

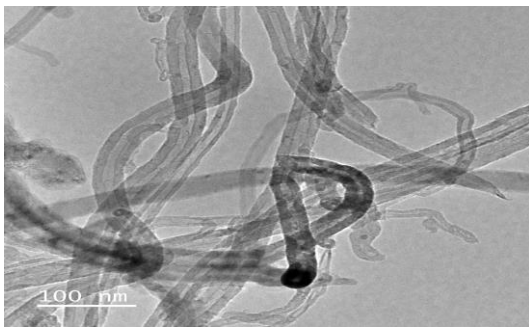
Kết quả phân tích đặc trưng cấu trúc và hình thái bề mặt của vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của TiO_2 /MWCNTs được trình bày ở hình 1 cho thấy mẫu có các đỉnh nhiễu xạ đặc

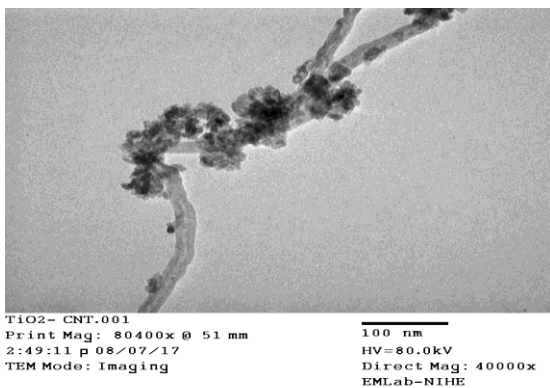
trung ở các góc $2\theta = 25,28^\circ; 37,79^\circ; 48,05^\circ; 53,89^\circ; 55,09^\circ; 62,68^\circ; 68,76^\circ$ tương ứng với mặt tinh thể của TiO_2 pha anatase (101), (111), (200), (105), (211), (204) và (116) (so sánh với thẻ chuẩn số 21-1272). Kết quả cho thấy phương pháp mà chúng tôi sử dụng để điều chế mẫu cho tạo ra các tinh thể TiO_2 dạng anatase.



Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X



Hình 2: Ảnh TEM của MWCNTs

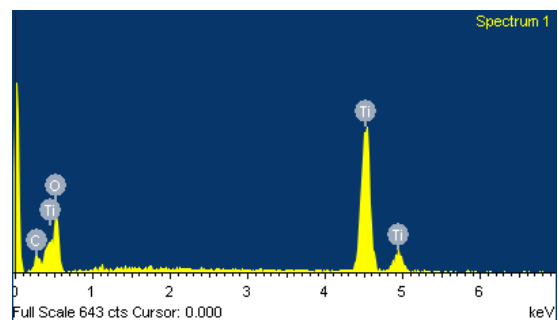


Hình 3: Ảnh TEM của 30% $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$

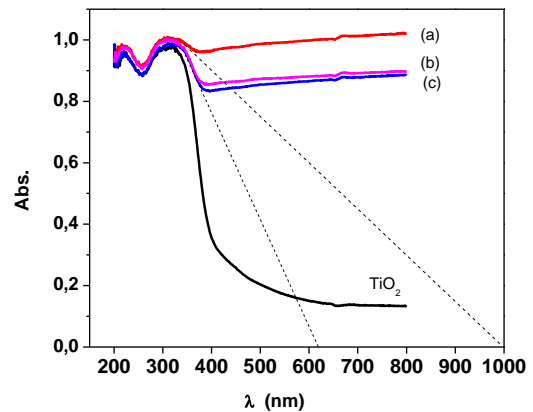
Kết quả phân tích còn cho thấy, giải đồ XRD của mẫu $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của MWCNTs điều này có thể do đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của MWCNTs trùng lặp với đỉnh nhiễu xạ của TiO_2 (ở góc $2\theta = 25,28^\circ$). Tuy nhiên, kết quả phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) đã xác nhận sự tồn tại của thành phần C, Ti, O trong mẫu nghiên cứu. Như vậy, việc tạo hợp chất composite $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$

không làm thay đổi cấu trúc mạng tinh thể của TiO_2 . Điều này cho thấy, chúng tôi đã sử dụng phương pháp hợp lý để chế tạo vật liệu đúng như mục đích đề ra là chế tạo vật liệu dạng composite.

So với ảnh TEM MWCNTs (hình 2), ảnh TEM của 30% $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ (hình 3) cho thấy có các hạt nano TiO_2 được phân bố trên các ống cacbon nano. Kết quả này cho thấy, phương pháp mà chúng tôi sử dụng đã tạo ra được vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$. Việc thực hiện quá trình điều chế vật liệu không làm biến đổi cấu trúc của ống cacbon nano. Kết quả cho thấy các tinh thể TiO_2 có kích thước khoảng 5 nm được phân bố trên ống cacbon nano có đường kính ống khoảng 40 nm.



Hình 4: Phổ EDX của mẫu 30% $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$

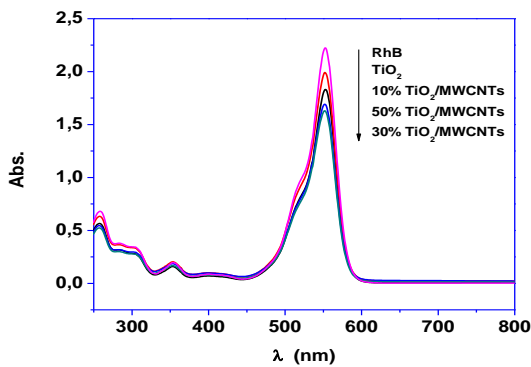


Hình 5: Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) của TiO_2 và 10% $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ (a); 30% $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ (b); 50% $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ (c)

Phổ tán sắc năng lượng tia X của mẫu 30% $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ như ở hình 4 cho biết sự tồn tại của C, Ti, O trong vật liệu nghiên cứu. Phổ phản xạ khuếch tán của TiO_2 và các mẫu $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ ở hình 5 cho thấy, các mẫu TiO_2 có bờ hấp thụ mạnh tại 400 nm tương ứng với mức năng lượng vùng cấm $E_g = 3,1 \text{ eV}$. Mẫu TiO_2 gần như không thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến từ 400 – 800 nm. Tuy nhiên, các mẫu $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ thể hiện khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng bước sóng dài. Kết quả

hình 5 cho thấy khi hàm lượng MWCNTs trong mẫu tăng (tương ứng với hàm lượng TiO₂ giảm) sự hấp thụ ánh sáng khả kiến của các mẫu TiO₂/MWCNTs tăng. Từ hình 5 nhận thấy đường kéo dài bờ hấp thụ của mẫu 30% và 50% TiO₂/MWCNTs cắt trục hoành khoảng 620 nm tương ứng với E_g = 2,0 eV; còn đường kéo dài bờ hấp thụ của mẫu 10% TiO₂/MWCNTs cắt trục hoành ở vùng ánh sáng lớn 1000 nm.

Ảnh hưởng của hàm lượng TiO₂ đến hoạt tính quang xúc tác của TiO₂/MWCNTs



Hình 6: Sự thay đổi phổ hấp thụ phân tử của dung dịch RhB xử lý bằng các vật liệu TiO₂ và x% TiO₂/MWCNTs sau 60 phút chiếu sáng

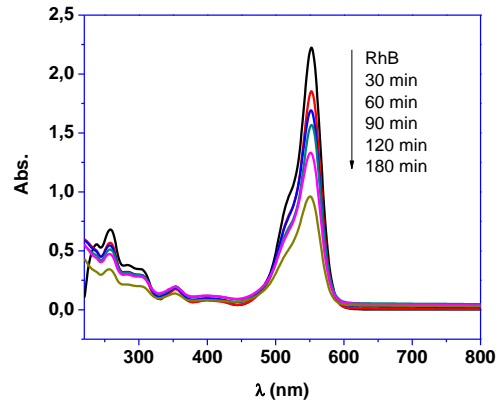
Bảng 1: Hiệu suất quang xúc tác (H) của các vật liệu nghiên cứu

Mẫu	TiO ₂	10% TiO ₂ /MWCNTs	30% TiO ₂ /MWCNTs	50% TiO ₂ /MWCNTs
H (%)	10	17	26	23

Kết quả thực nghiệm biểu diễn qua hình 6 và bảng 1 cho thấy, các mẫu có MWCNTs đều có hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB cao hơn so với TiO₂, trong đó mẫu 30 % TiO₂/MWCNTs cho hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB trong vùng ánh sáng khả kiến cao nhất và 10 % TiO₂/MWCNTs cho hiệu suất quang xúc tác có hiệu suất thấp nhất trong điều kiện khảo sát. Kết hợp với kết quả phân tích về phổ phản xạ khuếch tán ở trên chúng tôi nhận thấy, hàm lượng TiO₂ hoặc MWCNTs trong vật liệu có ảnh hưởng nhiều đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Mẫu 10 % TiO₂/MWCNTs có hàm lượng MWCNTs cao nhất nhưng cho hiệu suất, điều này có thể do lượng MWCNTs cao có thể cản trở sự hấp thụ ánh sáng của TiO₂ nên làm giảm tốc độ sản sinh ra điện tử. Kết quả là làm giảm hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB theo thời gian của vật liệu 30% TiO₂/MWCNTs

Hình 7 và bảng 2 cho biết hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB của vật liệu 30% TiO₂/MWCNTs qua các mốc thời gian là khác nhau. Sau 180 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy 30% TiO₂/MWCNTs đạt 56%. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu TiO₂/MWCNTs mà chúng tôi điều chế là bền, ổn định có hoạt tính cao cho ứng dụng xử lý ô nhiễm môi trường.



Hình 7: Phổ hấp thụ phân tử dung dịch RhB sau xử lý ở những khoảng thời gian khác nhau bằng vật liệu 30% TiO₂/MWCNTs

Bảng 2: Hiệu suất quang xúc tác (H) của mẫu 30 % TiO₂/MWCNTs

T (phút)	30	60	90	120	180
H (%)	16	25	29	40	56

Kết luận

Đã chế tạo thành công vật liệu composit TiO₂/MWCNTs bằng phương pháp thủy nhiệt. Việc tạo hỗn hợp TiO₂/MWCNTs không làm biến đổi tính chất quang hóa và cấu trúc mạng tinh thể của TiO₂. Pha tạp một lượng thích hợp MWCNTs vào TiO₂ sẽ làm tăng cường đáng kể hoạt tính quang xúc tác của hạt TiO₂, hàm lượng thích hợp của MWCNTs pha tạp vào TiO₂ cho hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB cao nhất là 30% về khối lượng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2020-TNA-12.

Tài liệu tham khảo

1. M. A. Rauf, S. S. Ashraf, Chem. Eng. J. 151 (2009) 10–18.

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>
2. N. Bao, Z.T. Wei, Z.H. Ma, F. Liu, G.B. Yin, J. Hazard. Mater. 174 (2010) 129–136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.026>
 3. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson., Nature 381(6584) (1996) 678—680. <https://doi.org/10.1038/381678a0>
 4. S. Iijima, Nature 354 (1991) 56—58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
 5. K. D. Shitole, R. K. Nainani, P. Thakur. Defen. Sci. J. 63(4) (2013) 435-441. <https://doi.org/10.14429/dsj.63.4870>
 6. A. Riaz, C. Zhou, J. Xu, Z. Hong, Inte. Ferroelectrics 211 (1) (2020). <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1336916>