

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU TiO_2/CNTs BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY PHÂN KẾT HỢP SIÊU ÂM

NGUYỄN ĐỨC VŨ QUYÊN*
ĐẶNG XUÂN TÍN, HỒ VĂN MINH HẢI
Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế
*Email: vuquyen2702@gmail.com

Tóm tắt: Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu TiO_2/CNTs từ tetra-isopropyl-orthotitanate (TPOT) và cacbon nano ống (Carbon nanotubes-CNTs) bằng phương pháp thủy phân kết hợp siêu âm. Tỷ lệ mol TPOT/CNTs, pH và thời gian siêu âm thích hợp đã được xác định dựa vào khả năng quang xúc tác phản ứng phân hủy xanh metylen của vật liệu. Các đặc trưng của vật liệu TiO_2/CNTs được xác định bằng các phương pháp XRD, EDX, IR, SEM và DRS. Kết quả nghiên cứu cho thấy với tỉ lệ mol TPOT/CNTs = 12,5 %; pH = 8 và thời gian siêu âm 2 giờ, vật liệu TiO_2/CNTs thu được có khả năng xúc tác quang hóa tốt. Với dung dịch xanh metylen có nồng độ ban đầu 20 ppm, liều lượng 1 g/L, thời gian chiếu xạ UV 2 giờ, hiệu suất quang xúc tác phân hủy xanh metylen của vật liệu đạt 92,2 %.

Từ khóa: TiO_2/CNTs , xúc tác quang hóa, oxi hóa xanh metylen

1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm chất hữu cơ trong nước đang là vấn đề gây tác động nguy hiểm đến sức khỏe con người. Có nhiều phương pháp để xử lý ô nhiễm chất hữu cơ trong nước như sử dụng các vật liệu hấp phụ hay thực hiện các phản ứng oxi hóa. Trong đó, một phương pháp có hiệu quả khá cao đã được sử dụng với mục đích phân hủy các hợp chất hữu cơ, đặc biệt là các hợp chất màu hữu cơ, là thực hiện phản ứng oxi hóa với xúc tác quang hóa [5, 8]. Với ưu điểm không độc, bền hóa và giá thành thấp, vật liệu xúc tác quang hóa TiO_2 từ lâu đã được sử dụng phổ biến trong những phản ứng phân hủy những hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm trong nước [2, 3]. Tuy nhiên, TiO_2 chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác quang hóa mạnh trong điều kiện ánh sáng tử ngoại (UV) (do năng lượng vùng cấm khá rộng từ 3,0 đến 3,2 eV) và khả năng tái kết hợp giữa cặp electron và lỗ trống quang sinh cao nên làm giảm hoạt tính xúc tác [9, 10]. Để vượt qua giới hạn này, một trong những phương pháp hữu hiệu là sử dụng vật liệu tổ hợp giữa TiO_2 với một số vật liệu khác. Một vài nghiên cứu cho thấy những vật liệu cacbon có tác động hữu ích đến khả năng xúc tác quang hóa của TiO_2 nhờ sự tương tác giữa pha oxit kim loại và pha cacbon [9]. Trong đó, vật liệu tổ hợp giữa TiO_2 và cacbon nano ống (TiO_2/CNTs) là một trong những loại vật liệu thể hiện khả năng xúc tác quang hóa tốt hơn so với TiO_2 tinh khiết, có thể do khả năng phân bố tốt của các hạt TiO_2 nano trên bề mặt CNTs và tạo ra nhiều tâm xúc tác có hoạt tính cao, đồng thời làm giảm khả năng tái kết hợp giữa cặp electron và lỗ trống quang sinh [4,7]. Một nguyên nhân nữa được đề nghị bởi Lee [6] là liên kết

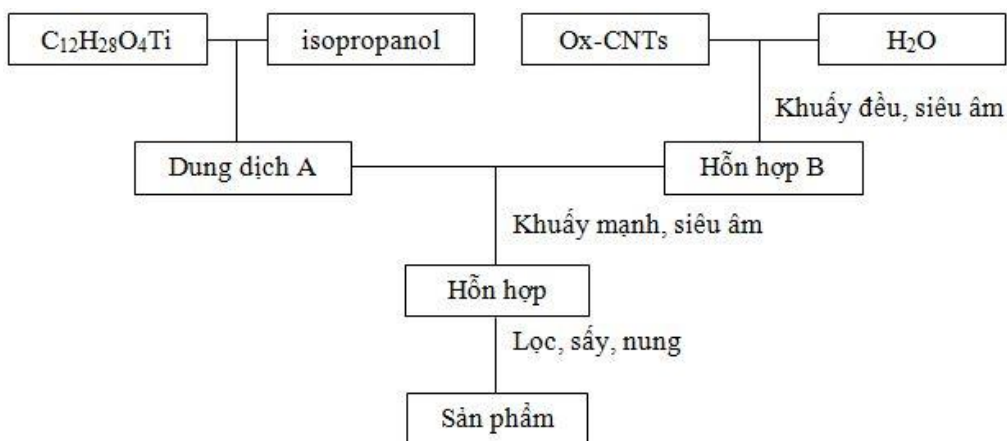
C-O-Ti có trạng thái năng lượng nằm trong vùng cấm của TiO₂ và có khả năng hấp thụ những tia sáng có bước sóng dài, do đó có thể thể hiện hoạt tính quang xúc tác không chỉ trong vùng ánh sáng tử ngoại. Do đó, việc nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng loại vật liệu này đang được nhiều nhà khoa học quan tâm [1, 4]. CNTs đã được sản xuất thương mại với giá thành khá rẻ, do đó, sự kết hợp giữa TiO₂ và CNTs vừa làm tăng hoạt tính xúc tác của TiO₂ vừa làm giảm một phần giá thành sản phẩm.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp tổng hợp vật liệu TiO₂/CNTs từ tetra-isopropyl-orthotitanate (TPOT) và CNTs bằng phương pháp thủy phân kết hợp siêu âm. Những điều kiện tổng hợp vật liệu có ảnh hưởng nhiều đến khả năng quang xúc tác cho phản ứng phân hủy xanh metylen của vật liệu thu được gồm tỷ lệ mol TPOT/CNTs, pH và thời gian siêu âm đã được khảo sát.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu TiO₂/CNTs

CNTs sử dụng cho quá trình tổng hợp vật liệu TiO₂/CNTs được tổng hợp từ LPG bằng phương pháp CVD với xúc tác Fe/Al₂O₃. CNTs có diện tích bề mặt riêng BET khoảng 134 m²/g với các ống có đường kính ngoài khoảng 50 nm. CNTs trước khi được sử dụng để tổng hợp vật liệu TiO₂/CNTs đã được oxi hóa bề mặt tạo thành vật liệu Ox-CNTs bằng hỗn hợp axit HNO₃(Merck) và H₂SO₄(Merck) với tỷ lệ thể tích 1:3. Vật liệu TiO₂/CNTs được tổng hợp bằng phương pháp thủy phân kết hợp siêu âm từ TPOT (Merck) (hòa tan trong iso-propanol (Korea)) và Ox-CNTs. Quy trình tổng hợp vật liệu được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệuTiO₂/CNTs

2.2. Đặc trưng vật liệu

Thành phần pha tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), trên thiết bị Bruker D8 Advance, ống phát tia X với anot bằng Cu có bước sóng λ (Cu Kα) = 1,5406 Å. Thành phần nhóm chức của sản phẩm được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại trên thiết bị FT-IR Affinity-1S (Shimadzu, Nhật Bản).

Hình thái vật liệu được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị JSM Jeol 5410LV (Nhật Bản). Năng lượng vùng cấm của vật liệu được xác định dựa vào phổ phản xạ khuếch tán (DRS) trên thiết bị Cary 5000 (Varian, Australia).

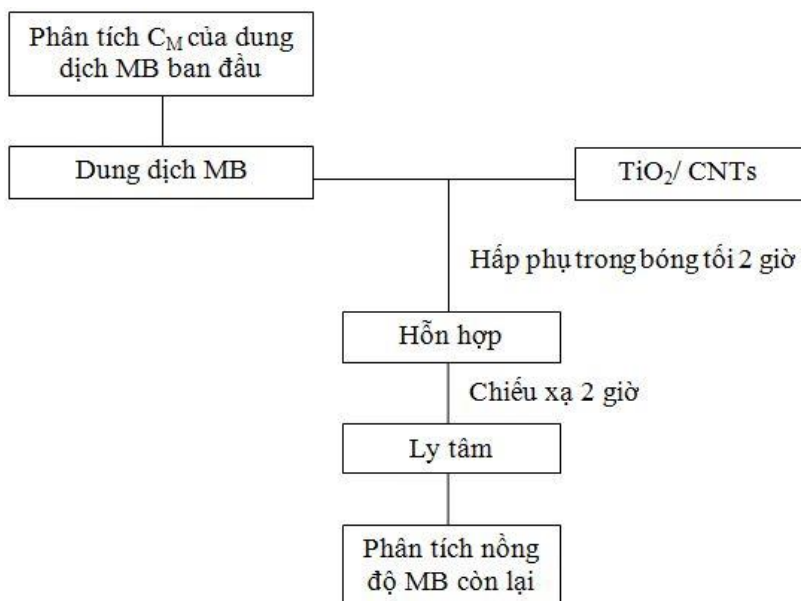
2.3. Khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu

Quá trình thực nghiệm để lựa chọn điều kiện tổng hợp vật liệu tốt nhất được thực hiện dựa trên khả năng quang xúc tác phản ứng phân hủy xanh metylen (MB) của vật liệu trong điều kiện ánh sáng UV. Quy trình tiến hành phản ứng phân hủy MB được trình bày ở hình 2. Nồng độ của MB được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử ở bước sóng 660 nm.

Hiệu suất quang xúc tác của vật liệu được xác định bởi công thức:

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

Trong đó, H là hiệu suất phản ứng quang xúc tác của vật liệu (%), C_0 và C lần lượt là nồng độ của dung dịch MB ban đầu và sau khi chiếu xạ.



Hình 2. Quy trình thực hiện phản ứng phân hủy MB

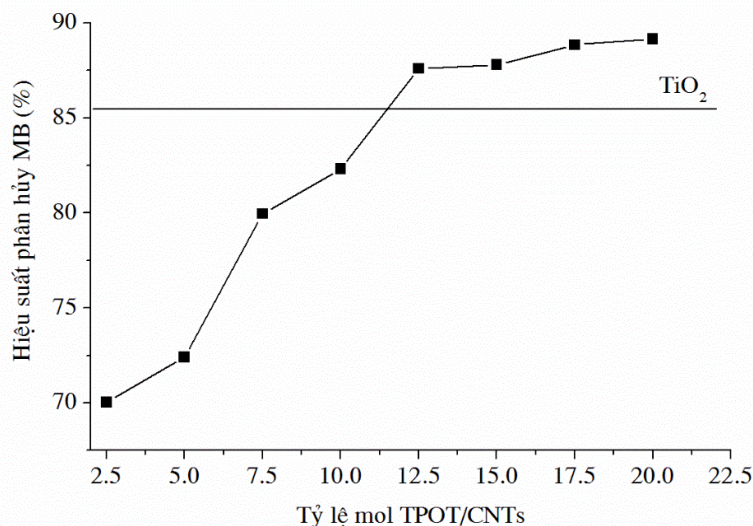
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát điều kiện tổng hợp vật liệu $TiO_2/CNTs$

- Ảnh hưởng của tỷ lệ mol TPOT/CNTs

Hàm lượng TiO_2 trong vật liệu sẽ ảnh hưởng đến khả năng quang xúc tác phân hủy MB, do đó, việc khảo sát xác định tỷ lệ mol TPOT/CNTs là cần thiết. Để xác định được tỷ lệ mol TPOT:CNTs phù hợp để tạo ra vật liệu $TiO_2/CNTs$ có khả năng quang xúc tác tốt

nhất, chúng tôi tiến hành tổng hợp 8 mẫu vật liệu TiO_2/CNTs với tỉ lệ mol TPOT:CNTs tăng dần từ 2,5 đến 20. Nồng độ MB ban đầu là 20 ppm, liều lượng xúc tác là 1 g/L. Hiệu suất phân hủy MB của các mẫu xúc tác tổng hợp với những tỷ lệ mol TPOT/CNTs khác nhau được trình bày ở hình 3.



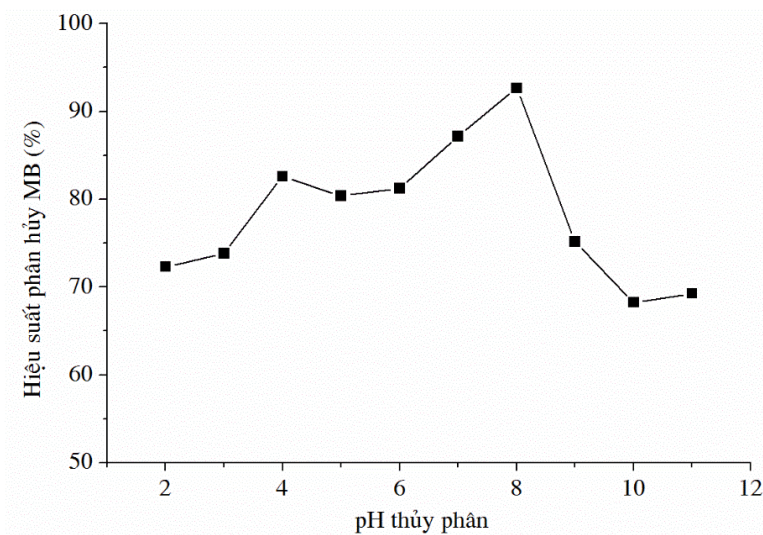
Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol TPOT/CNTs đến hiệu suất phân hủy MB

Kết quả cho thấy khi tăng tỷ lệ mol TPOT/CNTs từ 2,5 đến 12,5, vật liệu TiO_2/CNTs thu được có khả năng quang xúc tác tăng. Điều này hoàn toàn phù hợp do hàm lượng pha anatase- TiO_2 được hình thành càng nhiều khi tăng tỷ lệ mol TPOT/CNTs, nên khả năng quang xúc tác tăng, do đó, hiệu suất phân hủy MB càng tăng. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng tỷ lệ mol TPOT/CNTs từ 12,5 đến 20,0 thì hiệu suất phân hủy MB gần như không đổi, chỉ dao động quanh giá trị 88,00 %. Điều này có thể do khi tỷ lệ mol TPOT/CNTs trong vật liệu vượt quá 12,5, các tâm xúc tác đã được bão hòa, đồng thời các hạt TiO_2 dễ bị kết tụ thành đám nên khả năng xúc tác của vật liệu gần như không thay đổi. Đối với mẫu xúc tác TiO_2 tinh khiết điều chế từ TPOT bằng phương pháp thủy phân, hiệu suất phân hủy MB tuy đạt giá trị cao (85,70%) nhưng vẫn thấp hơn so với vật liệu TiO_2/CNTs . Kết quả này cho thấy hiệu quả tích cực của việc kết hợp giữa TiO_2 và CNTs để tạo nên loại vật liệu có khả năng xúc tác tốt hơn so với TiO_2 tinh khiết. Tỷ lệ mol TPOT/CNTs 12,5 đã được cố định cho những thí nghiệm tiếp theo.

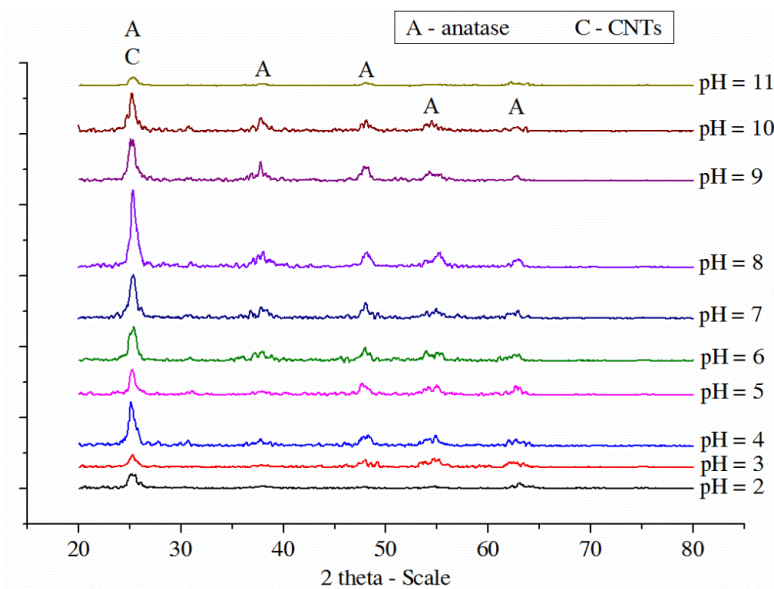
- Ảnh hưởng của pH

Trong các dạng thù hình của TiO_2 , anatase là dạng thù hình thể hiện khả năng quang xúc tác cao nhất và pH của dung dịch ảnh hưởng nhiều đến quá trình thủy phân TPOT để tạo thành pha anatase- TiO_2 . Do đó, để khảo sát tìm pH thủy phân thích hợp để tổng hợp vật liệu TiO_2/CNTs với tỉ lệ mol TPOT/CNTs được chọn là 12,5, chúng tôi tiến hành điều chỉnh pH của dung dịch B từ 2 đến 11 bằng dung dịch NaOH và HNO_3 rồi cho từ từ dung dịch A vào để thực hiện quá trình thủy phân TPOT. Tỷ lệ mol

TPOT/CNTs trong các mẫu xúc tác tổng hợp đều là 12,5. Các điều kiện khác được cố định như khảo sát trên. Hiệu suất phân hủy MB của các mẫu được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH thủy phân TPOT đến hiệu suất phân hủy MB

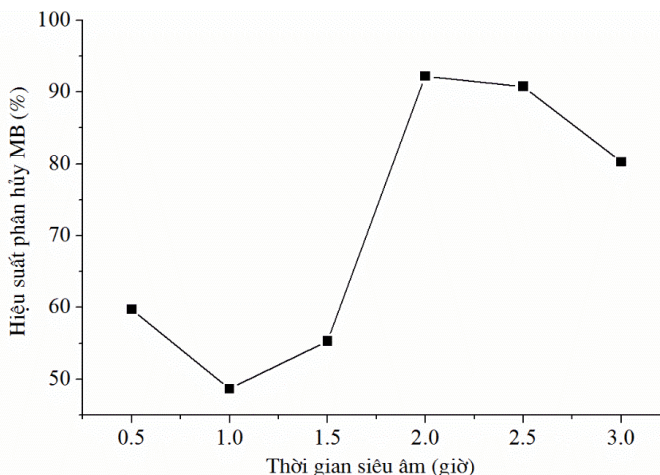


Hình 5. Giảm đồ XRD của vật liệu $TiO_2/CNTs$ ở các pH thủy phân TPOT khác nhau

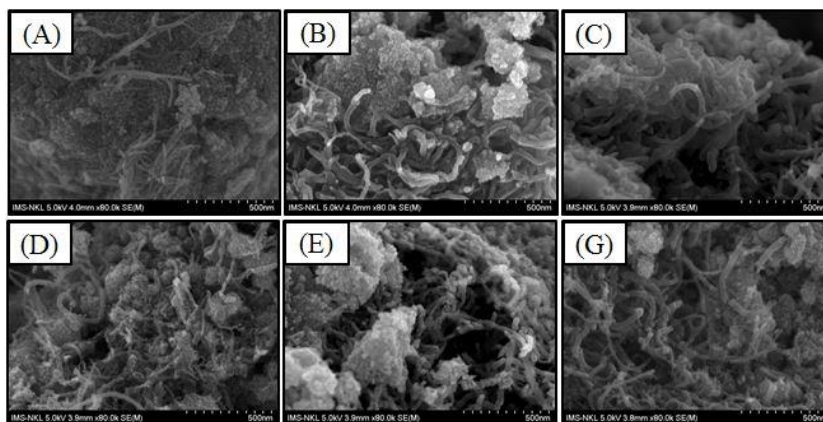
Kết quả ở hình 4 cho thấy khi tăng pH thủy phân từ 2 đến 8, hiệu suất phân hủy MB tăng dần và sau đó giảm đáng kể từ pH 8 đến pH 11. Điều này phù hợp với kết quả phân tích thành phần pha của các vật liệu ở những pH thủy phân trên thể hiện ở giảm đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu như trình bày ở hình 5. Hình 5 cho thấy từ pH 1 đến 8, cường độ pic của pha anatase- TiO_2 tăng dần nên khả năng quang xúc tác tăng, và sau đó giảm từ pH 8 đến 11. Vì vậy, chúng tôi chọn pH = 8 là pH thích hợp để tổng hợp vật liệu.

- Thời gian siêu âm

Giai đoạn siêu âm là giai đoạn để phân tán đều các hạt TiO₂ lên bề mặt CNTs, và đồng thời tạo sự gắn kết giữa TiO₂ và các ống CNTs. Quá trình khảo sát tìm thời gian siêu âm thích hợp để tổng hợp vật liệu có khả năng xúc tác tốt nhất được thực hiện ở 6 mẫu vật liệu TiO₂/CNTs có tỉ lệ mol TPOT/CNTs = 12,5 ở pH = 8 trong những thời gian siêu âm khác nhau thay đổi từ 0,5 đến 3,0 giờ. Hiệu suất phân hủy MB của các mẫu xúc tác TiO₂/CNTs được tổng hợp ở những thời gian siêu âm khác nhau được thể hiện ở hình 6.



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến hiệu suất phân hủy MB



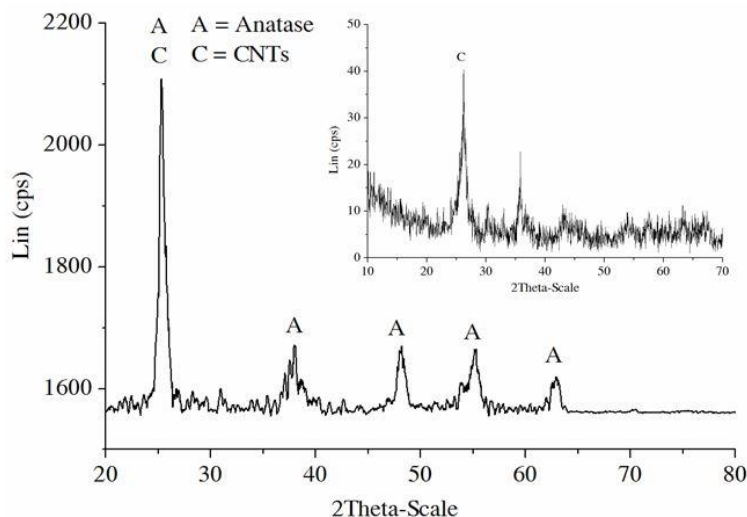
Hình 7. Ảnh SEM của các vật liệu TiO₂/CNTs tổng hợp ở những thời gian siêu âm khác nhau (A) 0,5 giờ; (B) 1 giờ; (C) 1,5 giờ; (D) 2 giờ; (E) 2,5 giờ; (G) 3 giờ

Theo kết quả trên, chúng tôi nhận thấy khi tăng thời gian siêu âm từ 0,5 đến 1,5 giờ, hiệu suất phân hủy MB của vật liệu TiO₂/CNTs thay đổi nhẹ quanh giá trị 50%, sau đó tăng mạnh đến 92,17% khi thời gian siêu âm đạt 2,0 giờ và giảm nhẹ khi thời gian siêu âm tăng lên đến 3,0 giờ. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu như trình bày ở hình 7 cho thấy trong khoảng thời gian siêu âm từ 0,5 đến 1,5 giờ, các hạt TiO₂ có kích thước 30÷40 nm vẫn chưa phân tán đều vào các ống CNTs, do đó, khả năng xúc tác chưa cao. Sản phẩm

TiO₂/CNTs được tổng hợp với thời gian siêu âm từ 2,0 giờ trở lên, cấp hạt TiO₂ nhỏ dần và phân tán khá đều vào các ống CNTs hơn, đặc biệt là ở thời gian siêu âm 2,0 giờ. Kết quả ảnh SEM khá phù hợp với kết quả quang xúc tác của vật liệu. Từ kết quả trên, chúng tôi chọn thời gian siêu âm là 2,0 giờ để tổng hợp vật liệu TiO₂/CNTs.

3.2. Đặc trưng của vật liệu TiO₂/CNTs

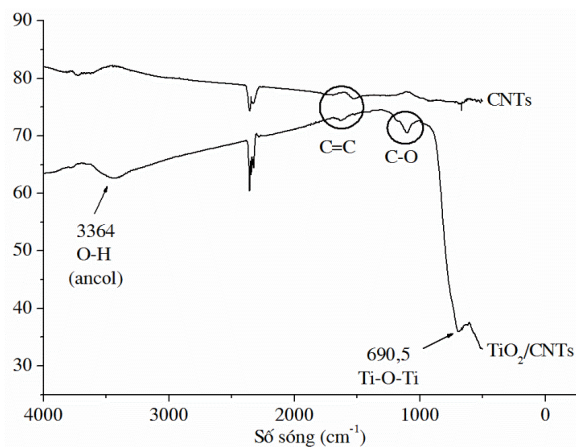
- Thành phần pha của vật liệu



Hình 8. Giảm đồ XRD của vật liệu CNTs và TiO₂/CNTs

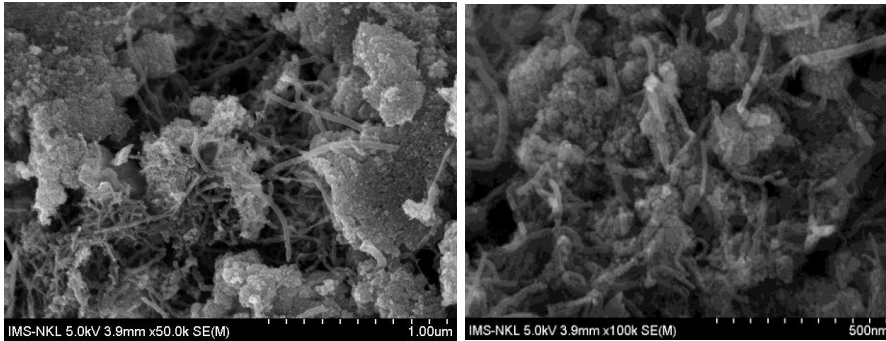
Giảm đồ XRD của vật liệu TiO₂/CNTs như trình bày ở hình 8 cho thấy pic nhiễu xạ đặc trưng của pha tinh thể cacbon và anatase-TiO₂ trùng nhau và xuất hiện ở góc 2θ khoảng 26 độ cho thấy đây là thành phần pha tinh thể chủ yếu của vật liệu TiO₂/CNTs.

- Thành phần nhóm chức và hình thái vật liệu



Hình 9. Giảm đồ IR của vật liệu TiO₂/CNTs

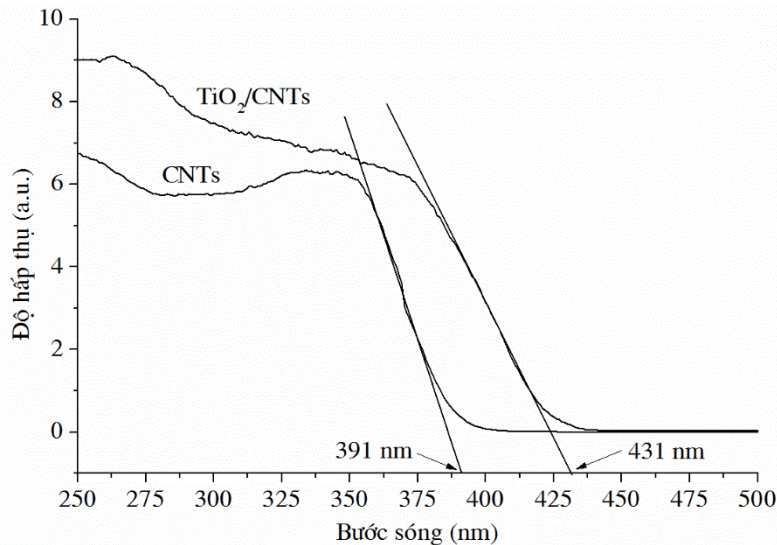
Thành phần nhóm chức của vật liệu được thể hiện thông qua giản đồ FT-IR của vật liệu như trình bày ở hình 9. Kết quả cho thấy dải phổ ở số sóng $690,5 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của các nhóm Ti-O-Ti. Dải phổ ứng với số sóng $1400\div 1700 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động của nhóm C=C, dải phổ ở số sóng 3364 cm^{-1} và 1100 cm^{-1} lần lượt tương ứng với dao động hóa trị của nhóm các nhóm chức -OH và liên kết C=O. Như vậy, các nhóm chức đặc trưng của vật liệu TiO_2/CNTs đã thể hiện rõ trong giản đồ FT-IR.



Hình 10. Ảnh SEM của vật liệu TiO_2/CNTs

Hình thái của vật liệu được quan sát thông qua ảnh SEM của vật liệu như trình bày ở hình 10. Ảnh SEM của vật liệu TiO_2/CNTs ở các độ phóng đại khác nhau cho thấy các hạt TiO_2 có dạng hình cầu với kích thước nano (khoảng $30\div 40 \text{ nm}$) đã được phân tán tốt và đồng đều vào các ống CNTs.

- Năng lượng vùng cấm của vật liệu



Hình 11. Phổ DRS của vật liệu TiO_2 và TiO_2/CNTs

Để xác định năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu TiO_2/CNTs thu được, chúng tôi tiến hành phân tích phổ DRS của vật liệu và dựa vào phương trình bên dưới.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

Trong đó: h là hằng số Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s); c là tốc độ ánh sáng ($3 \cdot 10^8$ m/s); λ là bước sóng có được do đường tiếp tuyến của phổ DRS của vật liệu cắt ngang trục hoành của đồ thị (cut off wavelength).

Từ phương trình trên, giá trị năng lượng vùng cấm của hai loại vật liệu trên được xác định và trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Năng lượng vùng cấm của vật liệu TiO_2 và $TiO_2/CNTs$

	TiO_2	$TiO_2/CNTs$
λ (cut off wavelength) (nm)	391	431
E_g (eV)	3,16	2,88

Từ kết quả ở bảng 1, chúng tôi nhận thấy sự kết hợp giữa TiO_2 và CNTs đã tạo ra loại vật liệu có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn so với TiO_2 tinh khiết. Điều này chính là một nguyên nhân giải thích cho khả năng xúc tác quang hóa tốt hơn của vật liệu $TiO_2/CNTs$ so với TiO_2 tinh khiết.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu của chúng tôi đã tổng hợp được vật liệu $TiO_2/CNTs$ từ tetra-isopropyl-orthotitanate và CNTs bằng phương pháp thủy phân kết hợp siêu âm. Tỷ lệ mol TPOT/CNTs, pH và thời gian siêu âm thích hợp tương ứng là 12,5; 8 và 2 giờ. Thành phần pha tinh thể chủ yếu của vật liệu $TiO_2/CNTs$ là anatase và pha tinh thể cacbon, ảnh SEM của vật liệu cho thấy TiO_2 và CNTs đã được phân tán vào nhau đều đặn. Vật liệu $TiO_2/CNTs$ thu được có khả năng xúc tác quang hóa tốt cho phản ứng phân hủy xanh metylen. Với nồng độ ban đầu 20 ppm, liều lượng 1 g/L, thời gian chiếu xạ 2 giờ, hiệu suất quang xúc tác phân hủy xanh metylen của vật liệu đạt 92,2 %.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Q. Cao, Q. Yu, D. W. Connell, G. Yu (2008). Titania/carbon nanotube composite (TiO_2/CNT) and its application for removal of organic pollutants, *Clean Techn Environ Policy*, 15, pp. 871-880.
- [2] V. R. Djokic, A. D. Marinkovic, M. Mitric, P. S. Uskokovic, R. D. Petrovic, V. R. Radmilovic, D. T. Janackovic (2012). Preparation of TiO_2 /carbon nanotubes photocatalysts: The influence of the method of oxidation of the carbon nanotubes on the photocatalytic activity of the nanocomposites, *Ceramics International*, 38, pp. 6123-6129.
- [3] A. Fujishima and T. N. Rao (1997). Recent advances in heterogeneous TiO_2 photocatalysis, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences*, 109(6), pp. 471-486.

- [4] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. B eguin, S. Bonnamy (2004). Synthesis and characterization of carbon nanotubes–TiO₂ nanocomposites, *Carbon*, 42, pp. 1147-1151.
- [5] J. Krysa, L. Vodhnal and J. Jirkovsky (1999). Photocatalytic degradation rate of oxalic acid on a semiconductive layer of n-TiO₂ particles in a batch mode plate photoreactor Part II: Light intensity limit, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, pp. 429-435.
- [6] S.H. Lee, G. Pyrgiotakis and W. Sigmund (2004). TiO₂-Carbon Nanotube Nanocomposite Particles, *Annals of the European Academy of Sciences*.
- [7] W. Oh and M. Chen (2008). Synthesis and Characterization of CNT/TiO₂ Composites Thermally Derived from MWCNT and Titanium(IV) n-Butoxide, *Bulletin of the Korean Cheical Society*, 29(1), pp. 159-164.
- [8] A. Piscopo, D. Robert, C. Marzolin and J. V. Weber (2000). TiO₂ supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide, *Journal of Materials Science Letters*, 19, pp. 683-684.
- [9] M. J. Sampaio, C. G. Silva, R. R.N. Marques, A. M.T. Silva, J. L. Faria (2011). Carbon nanotube-TiO₂ thin films for photocatalytic applications, *Catalysis Today*, 161, pp. 91-96.
- [10] L. Tian, L. Ye, K. Deng, L. Zan (2011). TiO₂/carbon nanotube hybrid nanostructures: Solvothermal synthesis and their visible light photocatalytic activity, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, pp. 1465-1471.

Title: A STUDY ON THE SYNTHESIS OF TiO₂/CNTs COMPOSITES BY HYDROLYSIS COMBINED ULTRASONIC METHOD

Abstract: In this paper, the synthesis of TiO₂/CNTs material by hydrolysis combined ultrasonic method from tetra-isopropyl-orthotitanate (TPOT) and carbon nanotubes (CNTs) was investigated. The suitable molar ratio of TPOT/CNTs, pH and ultrasonic time were determined via photocatalytic degradation of methylene blue. XRD, EDX, IR, SEM and DRS analyses of the obtained materials indicated that TiO₂/CNTs product synthesized in 2 hours ultrasonic irradiation with the molar ratio of TPOT/CNTs of 12.5 and pH of 8 exhibited highest photocatalytic activity. In particular, with 20 ppm solution of methylene blue, photocatalyst dose of 1 g.L⁻¹ in 2 hours light process, yield of photocatalytic degradation of methylene blue reached 92.2 %.

Keywords: TiO₂/CNTs, photocatalyst, methylene blue degradation.