

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU TiO_2/CNTs

Tôn Thất Quang*, Lê Thị Thanh Hà, Đỗ Thị Cam

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế

* Email: thatquang.1507@gmail.com

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu TiO_2/CNTs bằng phương pháp siêu âm từ TiO_2 nanatase thương mại và cacbon nano ống (Carbon nanotubes-CNTs). Tỷ lệ khối lượng $\text{TiO}_2:\text{CNTs}$, thời gian siêu âm thích hợp đã được khảo sát dựa vào khả năng xúc tác quang hóa phân 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, IR và SEM. Kết quả nghiên cứu cho thấy với tỉ lệ khối lượng $\text{TiO}_2:\text{CNTs} = 20:1$, 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 nồng độ 10 ppm, liều lượng 0,5 g/L, thời gian chiếu xạ 2 giờ, hiệu suất quang xúc tác phân hủy xanh metylen của vật liệu đạt 73,5 %.

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, 11]. 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 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, 12]. Một nguyên nhân nữa được đề nghị bởi Lee [6] rằng liên kết C-O-Ti có trạng thái năng lượng nằm trong

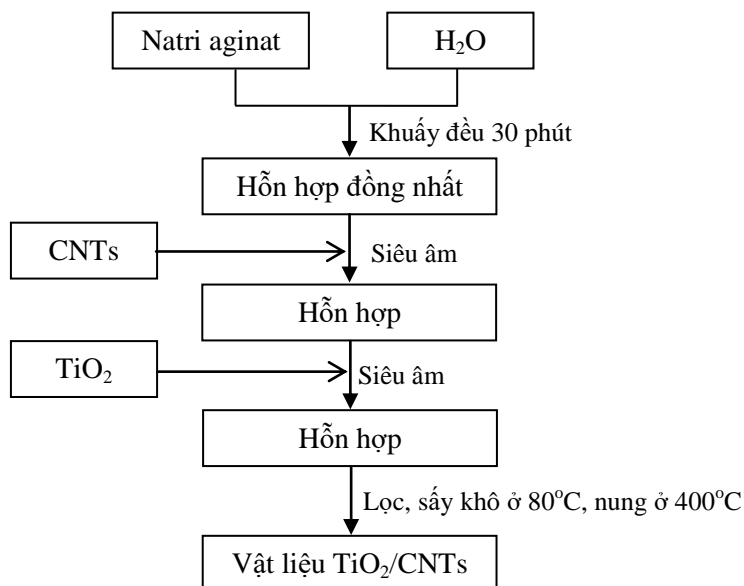
vùng năng lượng vùng cấm của TiO_2 và có khả năng hấp thụ những tia sáng có bước sóng dài, do đó có thể thể hiện hoạt tính quang xúc tác không chỉ trong vùng ánh sáng tử ngoại. Do đó, việc nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng loại vật liệu này đang được nhiều nhà khoa học quan tâm [1, 4, 12, 13]. Ở Việt Nam, hầu như chưa có nghiên cứu nào đầy đủ về sự kết hợp giữa TiO_2 và CNTs và ứng dụng xúc tác quang hóa cho những phản ứng oxy hóa chất hữu cơ trong nước. CNTs đã được sản xuất thương mại với giá thành khá rẻ, do đó, sự kết hợp giữa TiO_2 và CNTs vừa làm tăng hoạt tính xúc tác của TiO_2 vừa làm giảm một phần giá thành sản phẩm.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp tổng hợp vật liệu $TiO_2/CNTs$ từ TiO_2 anatase thương mại và CNTs. Hai điều kiện tổng hợp vật liệu có ảnh hưởng nhiều đến khả năng xúc tác cho phản ứng phân hủy xanh metylen (MB) của vật liệu thu được gồm tỷ lệ khối lượng $TiO_2:CNTs$, thời gian siêu âm đã được khảo sát.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu $TiO_2/CNTs$

CNTs sử dụng cho quá trình tổng hợp vật liệu $TiO_2/CNTs$ được tổng hợp từ LPG bằng phương pháp CVD với xúc tác Fe/Al_2O_3 (Đà Nẵng, Việt Nam). CNTs có diện tích bề mặt riêng theo BET từ 170-200 m^2/g với các ống có đường kính trong từ 5-7 nm và đường kính ngoài từ 10-30 nm. Vật liệu $TiO_2/CNTs$ được tổng hợp bằng phương pháp siêu âm từ TiO_2 anatase thương mại (Merck) và CNTs. Quy trình tổng hợp vật liệu được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu $TiO_2/CNTs$

2.2. Đặc trưng của sản phẩm

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 và kích thước vật liệu được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị JSM Jeol 5410LV (Nhật Bản). Thành phần pha tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), trên thiết bị Brucker D8 Advance, ống phát tia X với anot bằng Cu có bước sóng λ (Cu K α) = 1,5406 Å.

2.3. Khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu

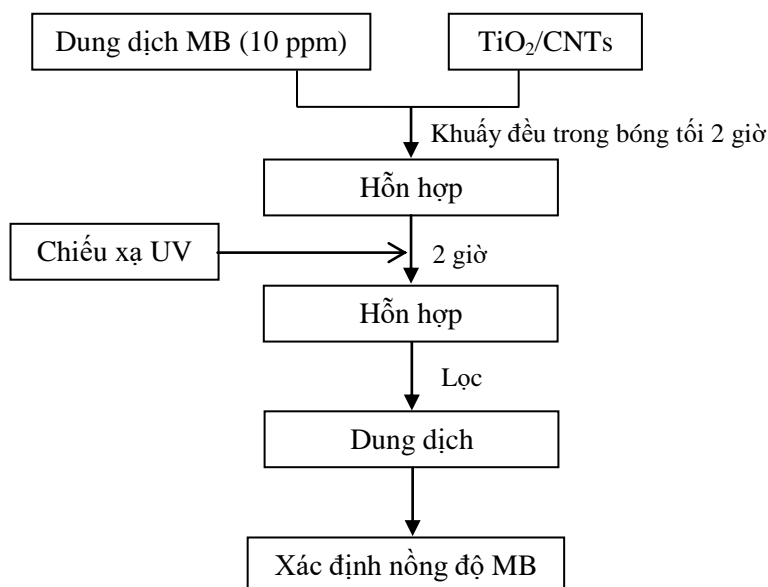
Quá trình thực nghiệm để lựa chọn điều kiện tổng hợp vật liệu tốt nhất được thực hiện dựa trên khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu. Cơ sở để lựa chọn điều kiện tổng hợp thích hợp là khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu trong điều kiện ánh sáng UV.

Để đánh giá khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu TiO₂/CNTs, chúng tôi tiến hành thử nghiệm đối với dung dịch MB. 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 xúc tác quang hóa của vật liệu được xác định bởi công thức:

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

Trong đó, H là hiệu suất xúc tác quang hóa của vật liệu (%), C₀ 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 $TiO_2/CNTs$

- Tỷ lệ khối lượng $TiO_2:CNTs$

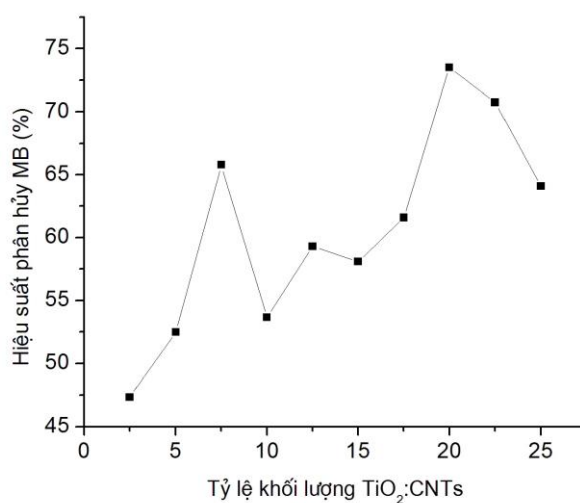
Tỷ lệ khối lượng $TiO_2:CNTs$ có ảnh hưởng nhiều đến khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu tạo thành, do đó, để tìm được tỷ lệ thích hợp nhất, 10 mẫu vật liệu $TiO_2/CNTs$ được tổng hợp với tỷ lệ khối lượng $TiO_2:CNTs$ thay đổi từ 2,5 đến 25 tương ứng với các ký hiệu mẫu từ A1 đến A10. Quy trình tổng hợp như đã được trình bày trong mục 2.1. Tỷ lệ thích hợp sẽ tạo ra vật liệu có khả năng xúc tác tốt. Quá trình thực hiện phản ứng oxi hóa đã được trình bày ở 2.2. Điều kiện tổng hợp vật liệu và hiệu suất phân hủy MB sau khi thực hiện phản ứng phân hủy được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện tổng hợp và hiệu suất phân hủy MB của các mẫu $TiO_2/CNTs$ được tổng hợp với tỷ lệ khối lượng $TiO_2:CNTs$ khác nhau

Kí hiệu mẫu	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
Tỷ lệ khối lượng $TiO_2:CNTs$	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5	25,0
Hiệu suất phân hủy MB (%)	59,0	52,5	65,8	53,7	59,3	58,1	61,6	73,5	70,8	64,1

ĐKTN: $m_{Natri\ aginat} = 0,4\ g$; $m_{CNTs} = 0,3\ g$; $t_{siêu\ âm} = 2\ giờ$; $niệt\ độ\ nung = 400^{\circ}C$; $thời\ gian\ nung = 2\ giờ$; $nồng\ độ\ MB = 10\ mg/L$; $thời\ gian\ chiếu\ xạ = 2\ giờ$; $liều\ lượng\ TiO_2/CNTs = 0,5\ g/L$.

Hình 3 biểu diễn sự thay đổi hiệu suất phân hủy MB của các mẫu vật liệu. Kết quả ở hình 3 cho thấy khi hàm lượng TiO_2 trong mẫu vật liệu tăng, hiệu suất phân hủy MB có xu hướng tăng. Điều này hoàn toàn hợp lý là do khi hàm lượng TiO_2 càng lớn thì khả năng xúc tác quang hóa sẽ càng tăng nên hiệu suất phân hủy tăng. Tuy nhiên, từ tỷ lệ khối lượng $TiO_2:CNTs$ lớn hơn 20 (tương ứng mẫu A9 và A10), hiệu suất phân hủy có xu hướng giảm. Điều này có thể do khi lượng TiO_2 quá lớn, bề mặt $CNTs$ quá nhỏ để phân bố hết tất cả các hạt TiO_2 làm tăng khả năng tạo thành các hạt TiO_2 lớn, làm giảm khả năng xúc tác. Với tỷ lệ khối lượng $TiO_2:CNTs = 20:1$, sản phẩm thu được có khả năng xúc tác quang hóa tốt nhất (73,5 %) so với các tỷ lệ còn lại. Yuan Yao cũng đã đưa ra tỷ lệ này trong công bố năm 2008 [12]. Do đó, chúng tôi chọn tỷ lệ này cố định cho những thí nghiệm sau.



Hình 3. Hiệu suất phân hủy MB của các mẫu TiO₂/CNTs được tổng hợp với các tỷ lệ khối lượng TiO₂:CNTs khác nhau

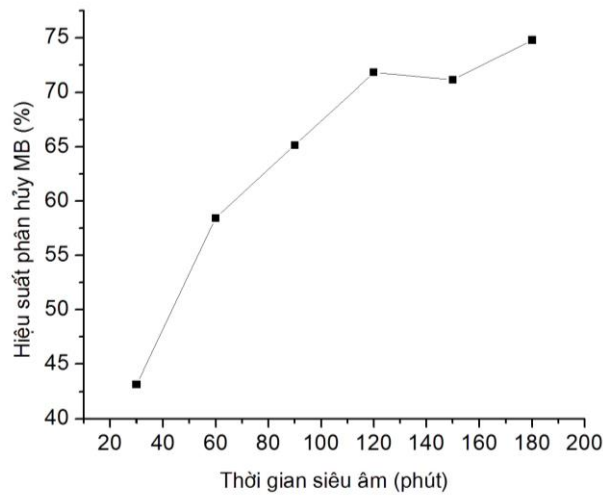
- Thời gian siêu âm

Giai đoạn siêu âm là giai đoạn phân bố đều và gắn kết giữa các ống cacbon và TiO₂, do đó có ảnh hưởng khá nhiều đến khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu tạo thành. Quá trình khảo sát tìm thời gian siêu âm thích hợp cũng được thực hiện tương tự như trên, 6 mẫu vật liệu TiO₂/CNTs với tỷ lệ khối lượng TiO₂:CNTs bằng 20:1 được tổng hợp với những thời gian siêu âm khác nhau thay đổi từ 30 phút đến 180 phút tương ứng với các ký hiệu mẫu từ B1 đến B6. Vật liệu thu được được sử dụng làm xúc tác quang hóa cho phản ứng phân hủy MB trong điều kiện ánh sáng UV. Quá trình tổng hợp vật liệu và thực hiện phản ứng đã được trình bày ở mục 2.1 và 2.2. Điều kiện tổng hợp vật liệu và hiệu suất phân hủy MB sau khi thực hiện phản ứng phân hủy được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Điều kiện tổng hợp và hiệu suất phân hủy MB của các mẫu TiO₂/CNTs được tổng hợp với thời gian siêu âm khác nhau

Kí hiệu mẫu	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Thời gian siêu âm	30	60	90	120	150	180
Hiệu suất phân hủy MB (%)	43,1	58,4	65,2	71,8	71,1	74,8

ĐKTN: $m_{\text{Natri aginat}} = 0,4 \text{ g}$; $m_{\text{CNTs}} = 0,3 \text{ g}$; tỷ lệ khối lượng TiO₂:CNTs = 20:1; nhiệt độ nung = 400°C; thời gian nung = 2 giờ; nồng độ MB = 10 mg/L; thời gian chiếu xạ = 2 giờ; liều lượng TiO₂/CNTs = 0,5 g/L.



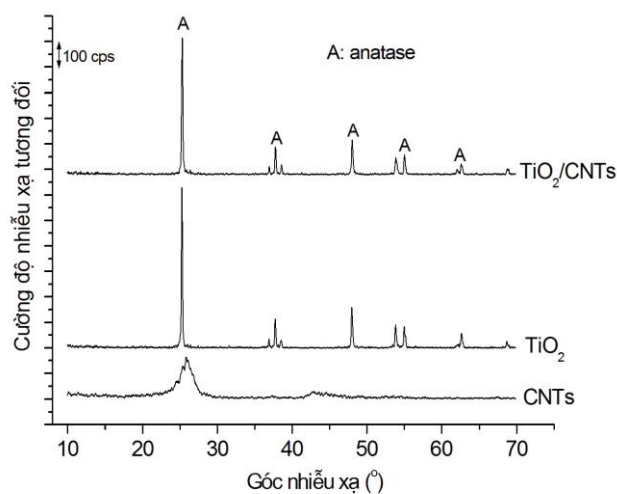
Hình 4. Hiệu suất phân hủy MB của các mẫu $TiO_2/CNTs$ được tổng hợp với các thời gian siêu âm khác nhau

Sự thay đổi hiệu suất phân hủy MB của các mẫu vật liệu trình bày ở hình 4 cho thấy khi tăng thời gian biến tính, hiệu suất phân hủy MB cũng tăng mạnh. Có thể giải thích rằng khi tăng thời gian siêu âm, các hạt TiO_2 phân tán đều trên bề mặt CNTs, tăng khả năng phân bố giữa TiO_2 và CNTs, do đó làm tăng khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu. Khi thời gian siêu âm tăng từ 2 giờ đến 3 giờ, hiệu suất phân hủy MB tăng hầu như không đáng kể. Do đó, để giảm chi phí tổng hợp, chúng tôi chọn thời gian siêu âm thích hợp để tổng hợp vật liệu là 2 giờ.

3.2. Đặc trưng của vật liệu $TiO_2/CNTs$

- Thành phần pha của vật liệu

Giản đồ XRD của CNTs, TiO_2 và vật liệu $TiO_2/CNTs$ được trình bày ở hình 5.

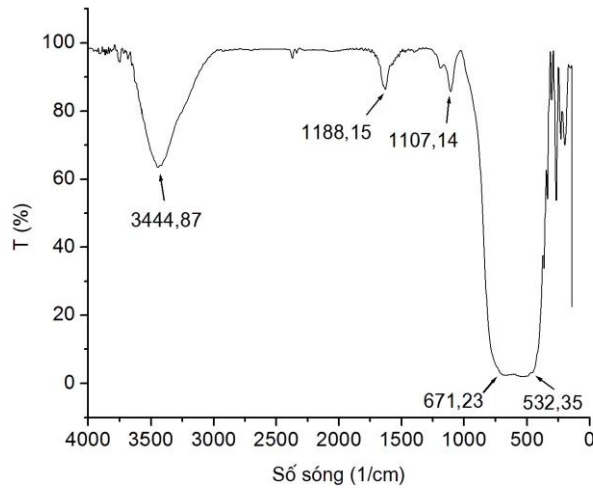


Hình 5. Giản đồ XRD của CNTs, TiO_2 và vật liệu $TiO_2/CNTs$

Kết quả cho thấy: trên giản đồ XRD của vật liệu TiO_2/CNTs xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng của TiO_2 -anatase với cường độ rất mạnh, pic sắc nhọn. Trong khi đó, pic nhiễu xạ đặc trưng của CNTs không xuất hiện, điều này có thể do mức độ tinh thể hóa của CNTs ban đầu thấp, mặt khác hàm lượng CNTs trong vật liệu chỉ chiếm khoảng 4,76%.

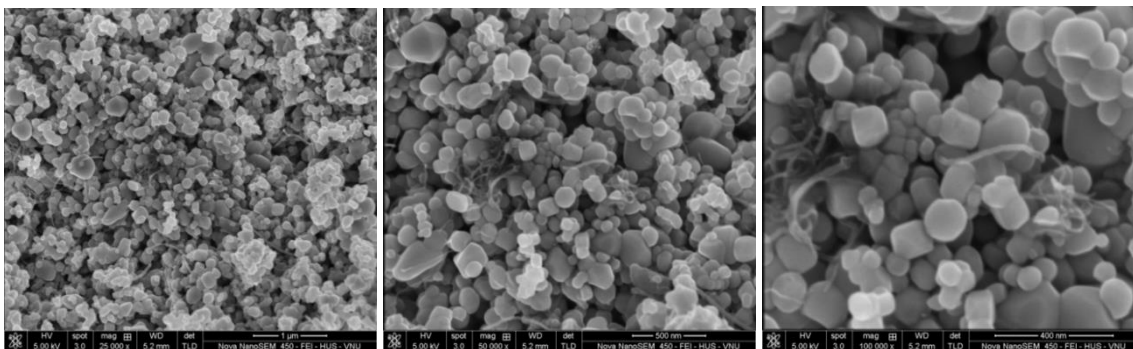
- Thành phần nhóm chức và hình thái vật liệu

Để xác định các nhóm chức đặc trưng của vật liệu tổng hợp được và chứng minh sự có mặt của Ti và CNTs trong vật liệu, chúng tôi tiến hành phân tích giản đồ FT-IR của vật liệu như trình bày ở hình 6. Kết quả cho thấy các pic ở số sóng 532 và 671 cm^{-1} với cường độ mạnh là tương ứng với dao động hóa trị của các nhóm Ti-O, các pic ở số sóng 1107 và 1188 cm^{-1} tương ứng với dao động của nhóm C-C, pic ở số sóng 3444 thể hiện dao động hóa trị của nhóm các nhóm chức -OH. Kết hợp với kết quả của giản đồ XRD ở hình 5, có thể thấy rõ sự có mặt của Ti và C trong vật liệu thu được.



Hình 6. Giản đồ IR của vật liệu TiO_2/CNTs

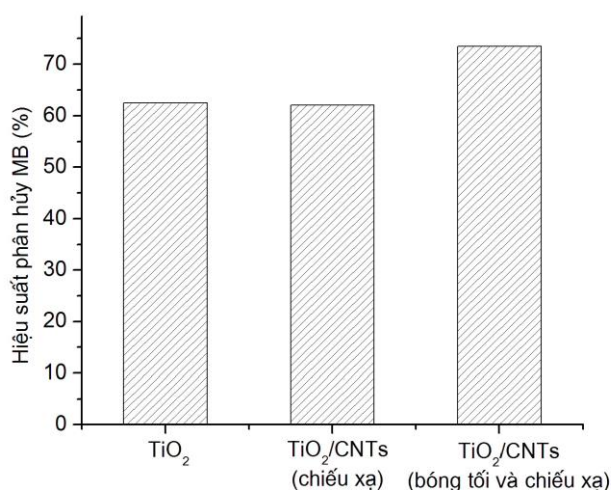
Hình 7 trình bày ảnh SEM với độ phân giải khác nhau. Kết quả cho các hạt TiO_2 với kích thước nano khá đều đặn (khoảng 70-100 nm) và CNTs đã được phân tán vào nhau.



Hình 7. Ảnh SEM của vật liệu TiO_2/CNTs

- Khả năng xúc tác quang hóa cho phản ứng oxi hóa MB

Để so sánh khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu TiO_2/CNTs tổng hợp được và vật liệu TiO_2 thương mại tinh khiết, chúng tôi thực hiện phản ứng phân hủy MB trong cùng điều kiện đối với hai loại vật liệu này. Kết quả ở hình 8 cho thấy trong cùng điều kiện chiếu xạ, liều lượng xúc tác và với nồng độ MB ban đầu như nhau, trong trường hợp chỉ quan tâm đến khả năng xúc tác quang của TiO_2 có trong vật liệu thì hai loại vật liệu này có khả năng xúc tác tương đương nhau, hiệu suất phân hủy MB đều dao động trong khoảng 62%. Tuy nhiên, đối với vật liệu TiO_2/CNTs , có thể thấy vai trò của CNTs trong vật liệu là làm tăng hiệu suất phản ứng phân hủy MB (73,5 %). Điều này là do một phần MB đã được CNTs hấp phụ trong giai đoạn đầu thực hiện phản ứng trong bóng tối. Có thể nói rằng sự kết hợp giữa TiO_2 và CNTs đã làm tăng hiệu suất phản ứng phân hủy MB.



Hình 8. Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu TiO_2/CNTs và TiO_2

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được vật liệu TiO_2/CNTs từ TiO_2 anatase thương mại và CNTs bằng phương pháp siêu âm. Tỷ lệ khối lượng $\text{TiO}_2:\text{CNTs}$ và thời gian siêu âm thích hợp tương ứng là 20:1 và 2 giờ. Thành phần pha tinh thể chủ yếu của vật liệu TiO_2/CNTs là anatase, 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 cho phản ứng phân hủy MB. Với nồng độ ban đầu 10 ppm, liều lượng 0,5 g/L, thời gian chiếu xạ UV 2 giờ, hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu đạt 73,5 %.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Q. Cao, Q. Yu, D. W. Connell, G. Yu (2008). Titania/carbon nanotube composite (TiO₂/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 TiO₂/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 TiO₂ 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 Chemical 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.
- [11]. X. Wang, Y. Jiang, H. Zhu and J. Zhand (2011). Methanol Oxidation over TiO₂-modified Multi-walled Carbon Nanotubes Supported Pt-Mo Electrocatalyst, *Chemical Research in Chinese Universities* 27(3), pp.486-489.
- [12]. Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R. M. Lueptow and K. A. Gray (2008). Photoreactive TiO₂/Carbon Nanotube Composites: Synthesis and Reactivity, *Journal of Environmental Science and Technology* 42, pp. 4952-4957.
- [13]. Y. Zhang, I. Utke, J. Michler, G. Ilari, M. D. Rossell and R. Erni (2014). Growth and characterization of CNT-TiO₂ heterostructures, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 5, pp. 946-955.

A STUDY ON THE SYNTHESIS OF TiO₂/CNTs COMPOSITES

Ton That Quang*, Le Thi Thanh Ha, Do Thi Cam

Department of Chemistry, Hue University College of Sciences

** Email: thatquang.1507@gmail.com*

ABSTRACT

In this paper, the synthesis of TiO₂/CNTs material by ultrasonic method from commercial anatase TiO₂ and carbon nanotubes (CNTs) was demonstrated. The mass ratio of TiO₂:CNTs and ultrasonic time were investigated based on the photocatalytic degradation of methylene blue. XRD, IR and SEM analyses of the obtained materials indicated that TiO₂/CNTs product synthesized in 2 hours ultrasonic irradiation with the mass ratio of TiO₂:CNTs of 20:1 exhibited highest photocatalytic activity. In detail, with 10 ppm solution of methylene blue, photocatalyst dose of 0.5 g.L⁻¹ in 2 hours light process, yield of photocatalytic degradation of methylene blue reached 73.5 %.

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