

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

HÀN THỊ PHƯƠNG NGA

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ PHẨM NHUỘM TRONG NƯỚC
BẰNG VẬT LIỆU OXIT TITAN VÀ MỘT SỐ KIM LOẠI
CHUYỂN TIẾP TRÊN CHẤT MANG SEPIOLITE**

Chuyên ngành: HÓA MÔI TRƯỜNG

Mã số: 9440112.05

(DỰ THẢO) TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HA NỘI – 2021

MỞ ĐẦU

Ngày nay, ô nhiễm môi trường và biến đổi khí hậu là vấn đề nóng mang tính toàn cầu chứ không giới hạn trong biên giới của một quốc gia nào. Cùng với sự phát triển công nghiệp và quá trình đô thị hóa diễn ra nhanh ở Việt Nam khiến cho nước thải công nghiệp, dân sinh đã và đang gây ra ô nhiễm môi trường nước nếu như không được xử lý thận trọng. Dệt may là một trong những ngành công nghiệp trọng điểm của nước ta và nước thải của ngành dệt luôn có thuốc nhuộm dư độc hại. Nhiều quy trình xử lý truyền thống như: lắng, lọc, keo tụ, tuyển nổi, vi sinh có thể không xử lý triệt để được độc tính trong nước thải dệt nhuộm.

Hiện nay, hướng nghiên cứu đang được các nhà khoa học quan tâm là các vật liệu xúc tác chứa titan và một số kim loại chuyển tiếp để xử lý nước thải. Mặc dù vật liệu TiO_2 có một số nhược điểm như phản ứng quang hóa xảy ra ở vùng ánh sáng tử ngoại, thời gian xúc tác ngắn...nên việc ứng dụng chúng còn nhiều khó khăn. Các nghiên cứu gần đây hướng tới cải thiện xúc tác TiO_2 thực hiện được ở điều kiện thuận lợi hơn.

Dựa trên những nghiên cứu về vật liệu TiO_2 và vật liệu song lớp chứa TiO_2 và vật liệu song lớp chứa Ti, với mục đích xử lý hiệu quả phẩm nhuộm trong nước, điển hình là rhodamine B trong nước thải của ngành công nghiệp dệt may, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu phát triển hệ xúc tác phức hợp chứa titan và các kim loại chuyển tiếp khác phân tán trên chất mang có diện tích bề mặt lớn để thực hiện quá trình oxy hóa rhodamine B trong nước. Từ đó, chúng tôi đã tiến hành thực hiện đề tài **“Nghiên cứu xử lý phẩm nhuộm trong nước bằng vật liệu oxit titan và một số kim loại chuyển tiếp mang trên chất mang sepiolite”**.

Nghiên cứu bước đầu đã điều chế thành công các hệ vật liệu TiO_2 /sepiolite, Zn-Ti-OH và Zn-Ti-OH/sepiolite, các hệ xúc tác này đều thể hiện khả năng xúc tác quang hóa trong quá trình xử lý phẩm nhuộm rhodamine B trong nước ở điều kiện ánh sáng khả kiến, và pH trung tính. Điều này có ý nghĩa quan trọng trong việc nghiên cứu phát triển hơn nữa hệ xúc tác quang hóa chứa TiO_2 có hoạt tính xúc tác tốt đối với nước thải dệt nhuộm, trong điều kiện ánh sáng khả kiến, việc giảm thiểu sử dụng TiO_2 với mong muốn giảm chi phí trong ứng dụng vật liệu xúc tác quang hóa này vào xử lý công nghiệp, tạo tiền đề cho việc nghiên cứu ứng dụng thực tiễn vật liệu ở quy mô lớn hơn.

Những đóng góp mới của luận án:

✓ Tổng hợp thành công hệ Zn-Ti hydroxit làm vật liệu xúc tác trong phản ứng quang hóa xử lý RhB ở điều kiện ánh sáng thường, oxi không khí và pH trung tính. Việc đưa Ti(IV) vào lớp kẽm hydroxit đã cải thiện khả năng phản ứng của ion Ti(IV) trong vùng ánh sáng khả kiến. Các ion Ti(IV) trong mạng tinh thể Zn-Ti-OH hydroxit hoạt động hơn ion Ti(IV) ở dạng oxit (TiO_2) trong phản ứng quang xúc tác phân hủy rhodamine B trong nước ở cùng điều kiện. Độ bền, hoạt tính xúc tác được cải thiện do Ti(IV) ion được cố định trong lớp hydroxit.

✓ Tiến hành phân tán hệ vật liệu Zn-Ti hydroxit mang trên sepiolite. Việc kết hợp đồng thời hoạt tính quang của xúc tác Zn-Ti hydroxit và tính chất bề mặt sepiolite đã làm tăng hiệu quả xử lý phẩm nhuộm rhodamine B

✓ Hệ xúc tác Zn-Ti-OH hay Zn-Ti-OH/sepiolite đều thực hiện phản ứng oxi hóa phân hủy RhB tốt ở điều kiện pH gần như trung tính. Đây là ưu điểm quan trọng để phát triển một hệ xúc tác rẻ, tốn ít chi phí trong xử lý phẩm màu ở quy mô lớn hơn.

Bố cục của luận án

Luận án gồm 114 trang (không kể phụ lục) với 53 hình vẽ, đồ thị và ảnh; 14 bảng, 120 tài liệu tham khảo. Bố cục luận án gồm 3 trang mở đầu, 7 trang danh mục viết tắt, hình, bảng và mục lục; 36 trang tổng quan tài liệu; 10 trang trình bày các phương pháp điều chế, qui trình thực nghiệm của luận án; 54 trang kết quả và thảo luận; 3 trang kết luận; 1 trang các công trình công bố có liên quan và 7 trang tài liệu tham khảo.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN CÁC VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

- 1.1. Phẩm nhuộm và xử lý nước thải chứa phẩm nhuộm
- 1.2. Tình hình nghiên cứu vật liệu hydroxit lớp kép trong xử lý môi trường
- 1.3. Giới thiệu về chất mang Sepiolite

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Điều chế xúc tác chứa Titan

2.1.1. Tổng hợp xúc tác chứa titan đioxit trên chất mang sepiolite

Một lượng TiO_2 (99%) nhất định được thêm vào 25 mL ethanol tuyệt đối và khuấy ở nhiệt độ phòng. Dung dịch huyền phù được khuấy trong 10 phút trước khi thêm một lượng sepiolite khô. Hỗn hợp được tiếp tục khuấy ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ và sau đó làm bay hơi ở 70-75°C trong 15 giờ thu được bột màu trắng. Chất rắn sau đó được nung ở 400°C trong 2 giờ nhận được hỗn hợp TiO_2 /sepiolite. Các mẫu xúc tác titan oxit mang trên chất mang sepiolite là dãy xúc tác thứ nhất kí hiệu x% TiO_2 /sepiolite với giá trị x lần lượt là 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 và 15,0% khối lượng.

2.2.2. Tổng hợp xúc tác phức hợp titan – kẽm hydroxit

Bảng 2.1 Thành phần từng mẫu xúc tác thứ hai

Kí hiệu	Công thức dự kiến	Thể tích Ti(OC ₃ H ₇) ₄ (mL)	Khối lượng Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (g)
0Ti-5Zn	Zn ₄ (OH) ₆ CO ₃ .xH ₂ O	0	2,68
0.5Ti-5Zn	Zn ₅ Ti _{0.5} (OH) ₈ (CO ₃) ₂ .xH ₂ O	1,35	2,68
1Ti-5Zn	Zn ₅ Ti ₁ (OH) ₈ (CO ₃) ₃ .xH ₂ O	2,7	2,68
2Ti-5Zn	Zn ₅ Ti ₂ (OH) ₈ (CO ₃) ₅ .xH ₂ O	5,4	2,68
3Ti-5Zn	Zn ₅ Ti ₃ (OH) ₈ (CO ₃) ₇ .xH ₂ O	8,1	2,68
1Ti-6Zn	Zn ₆ Ti ₁ (OH) ₈ (CO ₃) ₄ .xH ₂ O	2,2	2,68

2.2.3. Tổng hợp xúc tác titan – kẽm hydroxit phân tán trên chất mang sepiolite

Bảng 2.2 Dãy xúc tác thứ ba titan-kẽm/sepiolite

Kí hiệu	Thành phần xúc tác
MTS-05	5% Zn ₅ Ti ₁ (OH) ₈ (CO ₃) ₅ /sepiolite
MTS-10	10% Zn ₅ Ti ₁ (OH) ₈ (CO ₃) ₅ /sepiolite
MTS-15	15% Zn ₅ Ti ₁ (OH) ₈ (CO ₃) ₅ /sepiolite
MTS-20	20% Zn ₅ Ti ₁ (OH) ₈ (CO ₃) ₅ /sepiolite

2.3. Thục nghiệm xử lý phẩm nhuộm rhodamine B trong nước

2.4. Nghiên cứu đặc trưng xúc tác

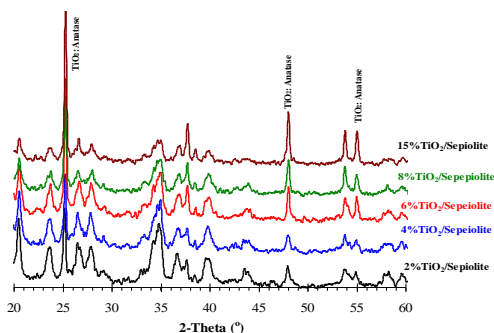
Xúc tác TiO₂/sepiolite, Ti-Zn hydroxit đã tổng hợp được nghiên cứu các đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp: giản đồ nhiễu xạ tia X dạng bột (XRD), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), phổ tử ngoại chất rắn (UV-vis), kính hiển vi điện tử quét qua (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET).

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Dãy xúc tác thứ nhất: TiO₂/sepiolite

3.1.1. Nghiên cứu đặc trưng xúc tác

3.1.1.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

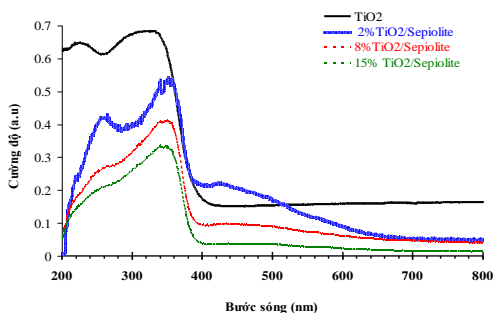


Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu xúc tác TiO₂/sepiolite

Chúng ta nhận thấy các tín hiệu phản xạ ở góc 2-theta của 20,6; 23,8; 26,7; 28,0; 35,6; 37,9; 39,9; 43,8° đặc

trung cho tín hiệu nhiễu xạ của sepiolite, phù hợp với dữ liệu phổ chuẩn của sepiolite trong atlas XRD (JCPDS, mã số 00-013-0558). Như vậy, pha sepiolite tồn tại độc lập và việc mang và xử lý nhiệt hỗn hợp TiO_2 và sepiolite ở 400°C không ảnh hưởng đến cấu trúc sepiolite. Hình 3.1 cũng quan sát thấy tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng cho pha anatase của TiO_2 xuất hiện tại vị trí $49,9$ và $53,2^\circ$. Cường độ của các pic này tăng mạnh khi lượng TiO_2 trên sepiolite tăng lên.

3.1.1.2. Phổ tử ngoại của xúc tác rắn TiO_2 /sepiolite

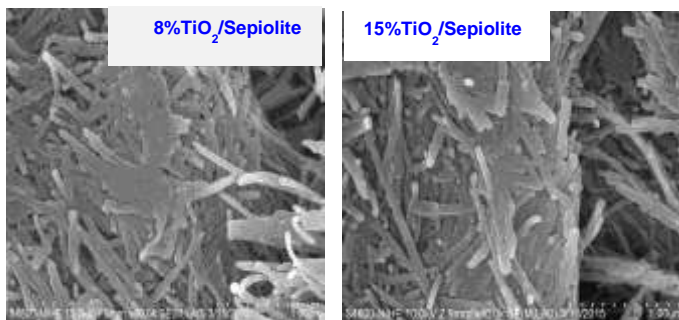


Hình 3.3. Phổ UV-vis của mẫu xúc tác $x\%\text{TiO}_2$ /sepiolite

Ta thấy phổ UV-vis của ba mẫu cho thấy một bước sóng tương tự của cạnh hấp phụ của TiO_2 /sepiolite ở bước sóng 392 nm ($3,20\text{ eV}$), trùng với bước sóng

hấp thụ của TiO_2 tinh khiết. Kết quả này cũng chứng minh không có tương tác hóa học giữa TiO_2 và sepiolite như phổ XRD đã chỉ ra.

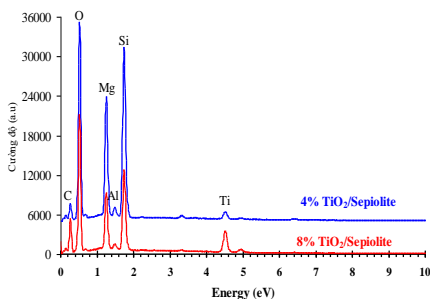
3.1.1.4. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét



Hình 3.4. Ảnh SEM của 2 mẫu xúc tác TiO_2 /sepiolite

Chúng ta nhận thấy các thanh tròn đều là các sợi chất mang sepiolite. Các sợi này có kích thước đồng đều, đường kính của các sợi này xấp xỉ 70 nm .

3.1.1.5. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)



Hình 3.5. Phổ tán sắc tia X của mẫu xúc tác TiO₂/sepiolite

Tín hiệu của Ti⁴⁺ tỷ lệ phần trăm trọng lượng TiO₂ trên sepiolite gần với giá trị lý thuyết. Kết quả ghi phổ EDS tại các điểm khác nhau trên bề mặt đều có nồng độ titan tương tự nhau chứng tỏ oxit titan đã phân tán tốt trên chất mang sepiolite [6,14].

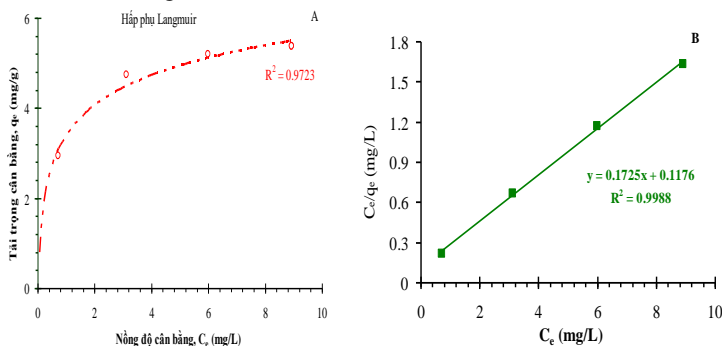
3.1.2. Khả năng xử lý phẩm màu rhodamine B trong nước trên TiO₂/sepiolite

3.1.2.1. Khả năng hấp phụ rhodamine B chất mang sepiolite

Bảng 3.1. Dữ liệu hấp phụ Rhodamine B trên chất mang sepiolite theo Langmuir

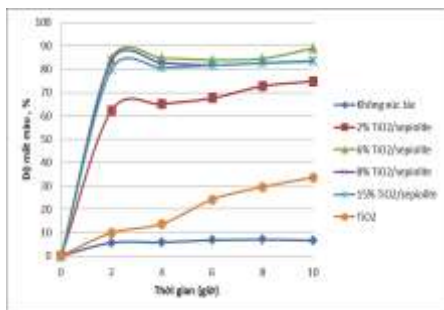
C_o	C_e	q_e
4.707705	0.705343	2.947985
8.906884	3.109701	4.754736
12.37109	5.976497	5.203502
15.71868	8.912641	5.38513

Từ những dữ liệu cho phép xác định được tải trọng hấp phụ tối đa của sepiolite đối với RhB và hằng số hấp phụ Langmuir tương ứng là $q_{max} = 5,979$ mg/g, $K_L = 1,467$ mg/L. Do đó có thể xác định khoảng 44% RhB hấp phụ trên chất mang sepiolite trong quá trình phản ứng quang xúc tác, sử dụng nồng độ ban đầu của RhB là 20 mg/L.

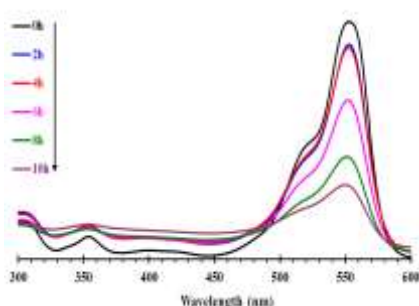


Hình 3.6. Dữ liệu hấp phụ rhodamine B trên chất mang sepiolite theo Langmuir

3.1.2.2. Khả năng xử lý rhodamine B trong nước trên TiO₂/sepiolite



Hình 3.7. Hoạt tính xúc tác TiO₂/sepiolite với phản ứng oxi hóa RhB bằng oxi không khí (20 mg/L RhB, 0,30g xúc tác, pH =6, nhiệt độ phòng, ánh sáng đèn compact 20W)



Hình 3.8. Phổ hấp thụ UV-vis của RhB trong quá trình xử lý với oxi không khí trên xúc tác 8%TiO₂ (20 mg/L RhB, 0,30 xúc tác, pH = 6, nhiệt độ phòng, ánh sáng phòng thí nghiệm)

Hình 3.8 biểu diễn phổ UV-vis của rhodamine B trong dung dịch theo thời gian phản ứng trên xúc tác chứa TiO₂. Chúng ta nhận thấy cường độ đỉnh hấp thụ ở bước sóng 553 nm giảm mạnh nhưng không có sự dịch chuyển bước sóng, chứng tỏ xảy ra quá trình phá hủy nhân thơm của phân tử rhodamine B (Hình 3.8) [4,5,17,18]. Tuy nhiên, hiệu suất mất màu theo RhB trên xúc tác TiO₂ tinh khiết là không cao có thể là do sự tiếp xúc kém giữa hạt TiO₂ có kích thước lớn và chất phản ứng. Để cải thiện điều này, chúng tôi phân tán TiO₂ trên sepiolite và theo dõi độ mất màu của RhB theo thời gian. Hình 3.7 cho thấy các mẫu xúc tác 6% TiO₂/sepiolite có độ mất màu RhB cao ngay sau 1 giờ tiến hành phản ứng. Độ mất màu RhB gần như đạt 75-90% và duy trì ổn định sau 1 giờ phản ứng với oxi không khí.

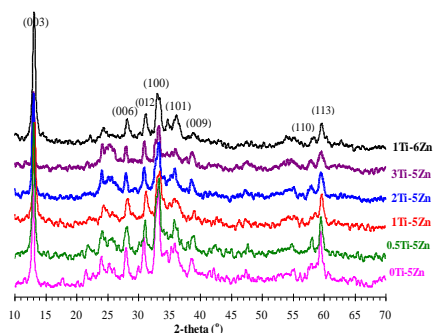
3.2. Dây xúc tác thứ hai: Titan – kềm hydroxit

3.2.1. Đặc trưng xúc tác

Bảng 3.2. Công thức dự kiến của các mẫu xúc tác titan – kemx hydroxit

Ký hiệu mẫu	Tỉ lệ Ti:Zn	Công thức dự kiến
0Zn-5Ti	0:5	Zn(OH) ₂
0,5Ti-5Zn	0,5:5	Zn _{9/10} Ti _{1/10} (OH) ₂ (CO ₃) _{1/10} .xH ₂ O
1Ti-5Zn	1: 5	Zn _{5/6} Ti _{1/6} (OH) ₂ (CO ₃) _{1/6} .xH ₂ O
2Ti-5Zn	2:5	Zn _{5/7} Ti _{2/7} (OH) ₂ (CO ₃) _{2/7} .xH ₂ O
3Ti-5Zn	3:5	Zn _{5/8} Ti _{3/8} (OH) ₂ (CO ₃) _{3/8} .xH ₂ O
1Ti-6Zn	1:6	Zn _{6/7} Ti _{1/7} (OH) ₂ (CO ₃) _{1/7} .xH ₂ O.

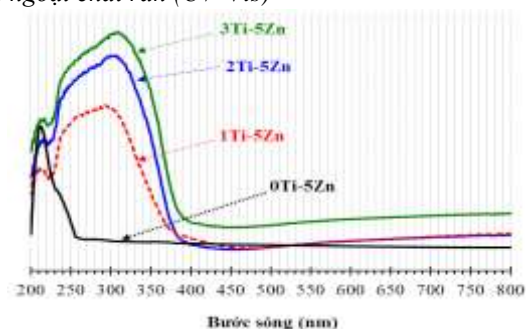
3.2.1.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X



Hình 3.9. Giản đồ nhiễu xạ tia X của dãy xúc tác phức hợp titan-kẽm hydroxit với tỉ lệ Ti/Zn khác nhau

Giản đồ XRD của tất cả các mẫu đều cho thấy các tín hiệu phản xạ tại 2-theta của 13,31; 28,37; và 38,89° tương ứng với các mặt cơ sở (003), (006) và (009) của hydroxit song lớp. Hơn nữa, các pic yếu tại 2-theta là 31,01; 33,45 và 35,99° tương ứng cho sự phản xạ của mặt phẳng (100), (101) và (012). Các đỉnh nhiễu xạ này đặc trưng cho vật liệu cấu trúc loại hydroxit lớp kép (LDH). Do đó, phân tích kết quả XRD chỉ ra rằng các hydroxit lớp kép này (Zn/Ti) có cấu trúc lớp trong đó các ion Ti^{4+} và Zn^{2+} nằm ở lớp bát diện hydroxit tương tự như lớp brucite của $Mg(OH)_2$.

3.2.1.2. Phổ tử ngoại chất rắn (UV-Vis)



Hình 3.10. Kết quả phổ UV-Vis chất rắn các mẫu Zn-Ti hydroxit

Chúng ta nhận thấy mẫu không chứa titan cho dải hấp phụ ở bước sóng dưới 250 nm liên quan đến sự có mặt của cation Zn^{2+} trong các chất rắn hydroxit. Đỉnh hấp thụ cường độ ở bước sóng dài hơn (giữa 320–360 nm) liên quan đến sự có mặt của các nguyên tử Ti trong trường bát diện và tạo thành liên kết Ti – O – Zn. Dải hấp thụ này chuyển sang bước sóng dài hơn khi tăng

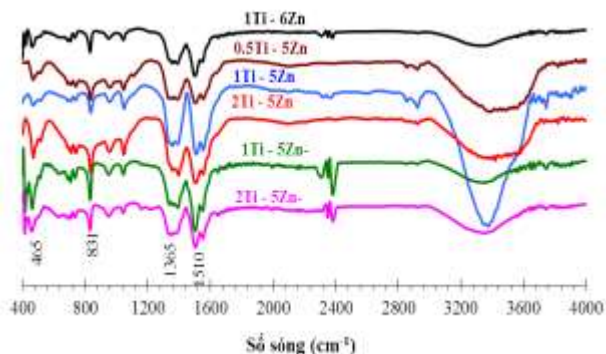
lượng titan trong xúc tác do một phần titan tồn tại dạng oxit hay hydroxit ngoài mạng tinh thể Ti-Zn-OH hydroxit lớp kép.

Bảng 3.4. Bước sóng hấp phụ và năng lượng band-gap của các mẫu xúc tác

Mẫu xúc tác	Bước sóng hấp phụ cực đại (nm)		Năng lượng band-gap (eV)
1Ti-5Zn	211	293	4,2
2Ti-5Zn	212	306	4,05
3Ti-5Zn	212	309	4,01

Bảng 3.4 thể hiện bước sóng hấp phụ cực đại và năng lượng band gap của các mẫu xúc tác, ta thấy rằng các mẫu có lượng Ti lớn hơn thì có bước sóng hấp phụ tăng lên, và năng lượng band gap giảm đi (hình 3.10).

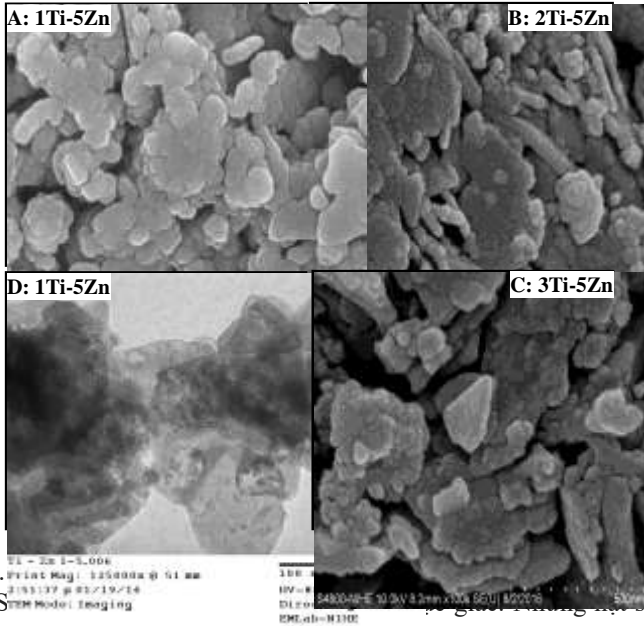
3.2.1.3. Phổ hồng ngoại



Hình 3.11. Phổ hồng ngoại của dãy xúc tác phức hợp titan-kẽm hydroxit với tỉ lệ Ti/Zn khác nhau

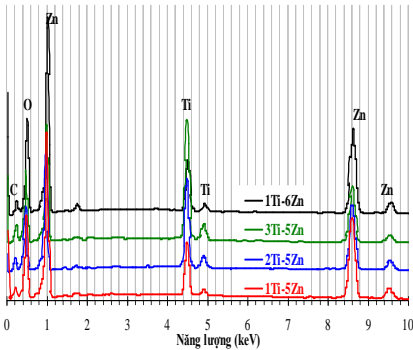
Phổ IR của các mẫu xúc tác đều có hình dạng tương tự nhau. Các dải băng rộng từ 3600 đến 3200 cm^{-1} được gán cho dao động của các nhóm hydroxyl bề mặt và các phân tử nước hấp phụ trong lớp xen giữa. Đỉnh phổ có cường độ yếu ở 2920 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị của nhóm OH của các phân tử nằm trong không gian hẹp của lớp xen giữa 2 tấm kim loại hydroxit. Băng tần ở 1510 cm^{-1} được gán cho dao động biến dạng của nhóm OH trong phân tử nước. Ở vùng số sóng thấp hơn, băng tần ở 1365 cm^{-1} là dao động không đối xứng của các anion cacbonate trong lớp xen giữa. Dải hấp thụ cường độ yếu ở 831 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị phẳng của các anion cacbonat.

3.2.1.4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)



Hình 3.12. Hình ảnh SEM và TEM của vật liệu hydroxit titan-kẽm. Hình ảnh SEM cho thấy các hạt có kích thước đồng đều tập trung lại với nhau tạo thành các cụm có kích thước trung bình 100-200 nm. Hình ảnh TEM của 1Ti-5Zn quan sát thấy cấu trúc lớp mỏng đặc trưng cho vật liệu hydroxide LDHs. Đối với các mẫu có lượng titan lớn, các hạt nhỏ kết tụ lại với nhau để tạo thành các cụm lớn hơn (Hình 3.13).

3.2.1.5. Phổ tán sắc năng lượng tia X



Hình 3.13. Phổ EDS của các mẫu vật liệu hydroxide titan – kẽm

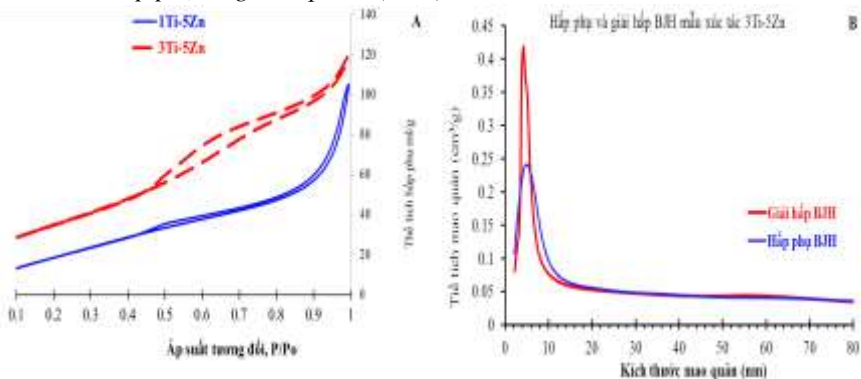
Quan sát hình ảnh phổ EDS ta thấy trong mẫu vật liệu Ti-Zn hydroxide có chứa tất cả các nguyên tố ban đầu, thành phần của chúng được thể hiện trong bảng 3.5.

Bảng 3.5. Thành phần các nguyên tố trong vật liệu Ti-Zn hydroxit

	1Ti-5Zn		2Ti-5Zn		3Ti-5Zn	
C	3,07	1:3,7	2,37	2:3,7	2,62	3:3,9
O	10,14		9,06		9,15	
Si	0,99		1,00		0,78	
Ti	18,33		30,4		37,7	
Zn	67,45		57,17		49,75	

Kết quả cho thấy thành phần nguyên tố của các mẫu xúc tác tương ứng công thức dự kiến ban đầu (bảng 3.2). Phần trăm nguyên tử của Zn thay đổi rất ít phù hợp với sự cố định Zn^{2+} trong công thức dự kiến. Không có sự khác biệt lớn về tỷ lệ phần trăm các phần tử trong các mẫu cho thấy sự phân tán tốt các phần tử trong các lớp kẽm hydroxit kích thước micromet. Đặc biệt sự xuất hiện tín hiệu của cacbon đặc trưng cho sự tồn tại của anion cacbonat xen giữa hai lớp hydroxit kim loại của vật liệu LDHs.

3.2.1.6. Hấp phụ và giải hấp nitơ (BET)



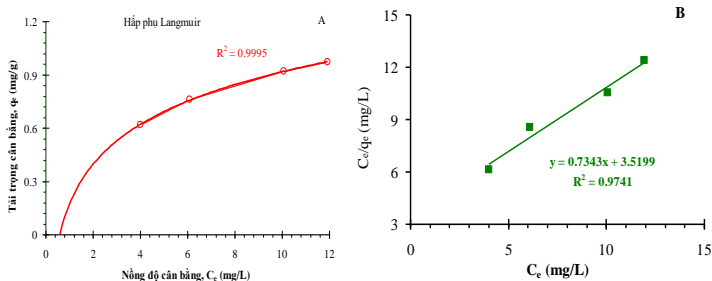
Hình 3.14. Đường hấp phụ - giải hấp nitơ của 2 mẫu xúc tác

Đường cong hấp phụ/giải hấp của các mẫu hydroxide Ti-Zn không đổi trong vùng áp suất tương đối từ 0-0,4 và xuất hiện sự trễ ở áp suất tương đối từ 0,4-1,0; đặc trưng cho hệ vật liệu chứa các mao quản trung bình. Ở đây, mao quản được hình thành do sự chồng xếp của các hạt xúc tác. Kích thước mao quản theo phân bố BJH tập trung chủ yếu trong khoảng 4-6 nm, phù hợp với kết quả phân tích của họ vật liệu có cấu trúc tương tự hydroxide.

Từ việc nghiên cứu đặc trưng các hệ xúc tác phức hợp Ti-Zn hydroxit đã khẳng định việc điều chế thành công hệ xúc tác song lớp hydroxit của titan và kẽm.

3.2.2. Oxi hóa rhodamine B trên xúc tác phức hợp titan – kẽm hydroxit

3.2.1.1. Khảo sát sự hấp phụ của RhB trên xúc tác titan – kẽm hydroxit



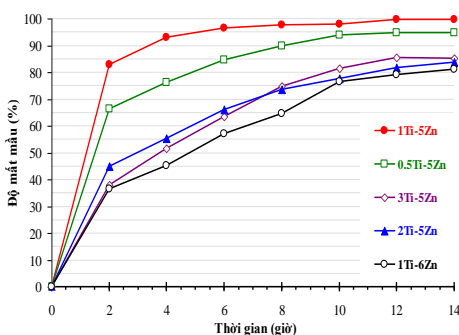
Hình 3.15. Dữ liệu hấp phụ rhodamine B trên 1Ti-5Zn theo hấp phụ Langmuir

Như chúng tôi đã trình bày ở trên, q_{\max} là khả năng hấp phụ đơn lớp tối đa của chất hấp phụ (mg/g) và K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg) (Hình 3.15). Từ những dữ liệu cho phép chúng tôi xác định được tải trọng hấp phụ tối đa của 2Ti-5Zn đối với RhB và hằng số hấp phụ Langmuir tương ứng là $q_{\max} = 1,36$ mg/g, $K_L = 0,209$ mg/L.

3.2.2.2. Hoạt tính xúc tác của hệ titan-kẽm hydroxit với phản ứng oxi hóa RhB

a) Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ Ti/Zn

Hình 3.16 mô tả hiệu suất xử lý theo rhodamine B thay đổi theo thời gian phản ứng. Chúng ta quan sát thấy tốc độ mất màu của rhodamine B xảy ra nhanh trong 30 phút ban đầu bởi vì cả quá trình hấp phụ và phân hủy RhB xảy ra đồng thời.



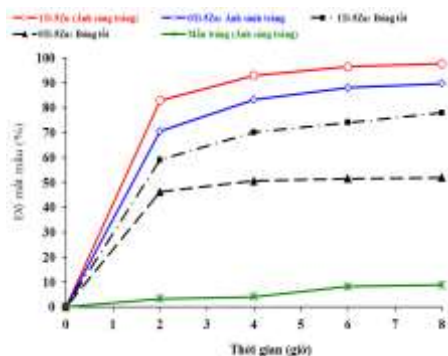
Hình 3.16. Ảnh hưởng của tỉ lệ Ti/Zn đến hoạt tính xúc tác Ti-Zn hydroxit đối với phản ứng oxi hóa mất màu rhodamine B (điều kiện chiếu sáng bằng bóng đèn compact 20W, 20 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, pH = 6)

Độ mất màu của RhB trên tất cả các xúc tác hầu như ít thay đổi sau 8 giờ. Đối với mẫu 1Ti-5Zn, hiệu suất đạt gần 99,8%.

Đồng thời, chúng ta quan sát thấy sự thay đổi lớn về hình dạng phổ UV-vis của dung dịch phản ứng theo thời gian phản ứng (Hình 3.20). Hoạt tính quang xúc tác tăng như sau $1\text{Ti-6Zn} < 2\text{Ti-5Zn} \approx 3\text{Ti-5Zn} < 0,5\text{Ti-5Zn} < 1\text{Ti-5Zn}$.

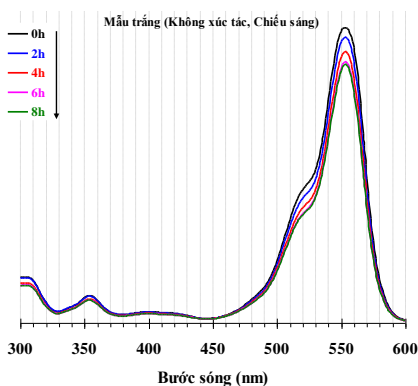
b) Ảnh hưởng của điều kiện chiếu sáng

Hình 3.17 cho thấy hiệu suất xử lý theo rhodamine B tăng tuyến tính trong 2 giờ và dần đạt giá trị không đổi khi thời gian phản ứng 4 giờ ngoại trừ mẫu TiO₂. Hiệu suất xử lý theo RhB cao nhất quan sát được trên mẫu 1Ti-5Zn (ánh sáng) đạt gần 96% sau 6 giờ. Hiệu suất xử lý theo RhB giảm theo thứ tự xúc tác 1Ti-5Zn (ánh sáng) > 0Ti-5Zn (ánh sáng) > 1Ti-5Zn (tối) > 0Ti-5Zn (tối).



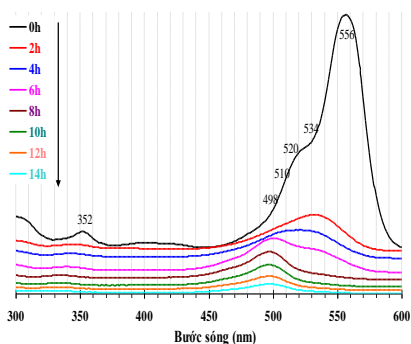
Hình 3.17. Phản ứng oxy hóa mất màu rhodamine B trong điều kiện chiếu sáng và bóng tối trên các xúc tác tổng hợp (20 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, pH = 6)

Để làm sáng tỏ độ hoạt động quang xúc tác của các mẫu Ti-Zn hydroxit, chúng tôi theo dõi sự thay đổi phổ UV-vis của RhB trong quá trình phân hủy RhB ở các thời điểm phản ứng khác nhau (Hình 3.16 – 3.17). Một số điểm quan trọng được rút ra khi quan sát sự thay đổi phổ hấp thụ UV-vis của các dung dịch phản ứng. Thứ nhất, chúng ta biết rằng phổ UV-vis của rhodamine B hiển thị hai dải hấp thụ chính ở 553 và 352 nm (Hình 3.18). Đỉnh hấp thụ bước sóng dài mô tả sự chuyển dịch electron $n \rightarrow \pi^*$ trong khi đỉnh phổ hấp thụ ở bước sóng ngắn hơn là hấp thụ ánh sáng ở cấu trúc vòng benzen của rhodamine B.



Hình 3.18. Phổ UV-vis của dung dịch RhB trong quá trình phản ứng oxy hóa mất màu RhB bằng oxy không khí mẫu trắng (không có xúc tác) trong điều kiện chiếu sáng (20 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, pH = 6)

Đôi thí nghiệm trắng (không có xúc tác), cường độ của hai đỉnh hấp thụ này giảm rất ít trong thời gian phản ứng từ 0 đến 2 giờ và không có sự thay đổi bước sóng hấp thụ (Hình 3.18). Ngược lại, phổ UV-vis của dung dịch phản ứng thay đổi cả cường độ và bước sóng hấp thụ khi các thí nghiệm thực hiện với mẫu xúc tác 1Ti-5Zn (Hình 3.19).

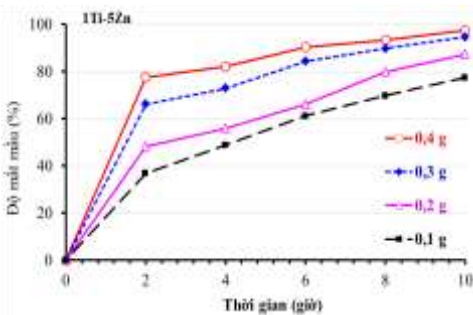


Hình 3.19. Phổ UV-vis của dung dịch RhB trong quá trình phản ứng oxy hóa mất màu RhB bằng oxy không khí trên mẫu xúc tác 1Ti-5Zn trong điều kiện chiếu sáng (bóng đèn compact 20W, 20 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, pH = 6)

Đài hấp thụ chuyển sang bước sóng màu xanh tương ứng với quá trình de-ethyl hóa của rhodamine B. Trong các trường hợp này, hiệu suất

xử lý màu theo rhodamine B đạt gần 90 và 98% sau 8 giờ (hình 3.19), phản ánh khả năng quang xúc tác phân hủy rhodamine B dưới ánh sáng khả kiến trên vật liệu Ti-Zn hydroxit. Từ đó có thể thấy sự hiện diện của Ti trong lớp bát diện của kẽm hydroxit đã thúc đẩy hoạt động quang xúc tác của kẽm hydroxit trong quá trình oxy hóa của rhodamine B bằng không khí.

c) Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

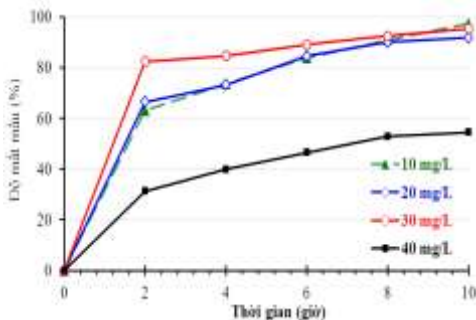


Hình 3.20. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến độ mất màu RhB trên xúc tác 1Ti-5Zn (chiếu sáng bằng bóng đèn compact 20W, 20 mg/L RhB, nhiệt độ phòng, pH = 6)

Như kết quả ở hình 3.20, lượng xúc tác dùng 0,4 g và 0,3 g cho hiệu suất xử lý khá tốt, hiệu suất xử lý theo RhB đạt gần

100%, sau đó là lượng 0,2 g xúc tác; 0,15 g và 0,1 g xúc tác cho hiệu suất xử lý gần như tương đương. Như vậy hiệu suất xử lý màu theo thời gian là nhanh hơn khi tăng lượng xúc tác.

d) Ảnh hưởng của nồng độ rhodamine B đến hiệu suất xử lý của phản ứng

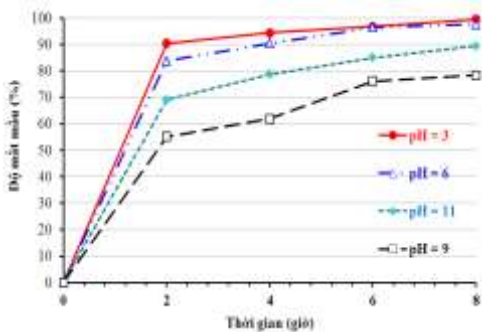


Hình 3.21. Ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu đến hoạt tính xúc tác 1Ti-5Zn (chiếu sáng bằng bóng đèn compact 20W, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, pH = 6)

Từ hình 3.21 chúng ta thấy các thí nghiệm tiến hành ở các nồng độ RhB thấp hơn 30 mg/L độ mất màu RhB đạt trên 94%, còn ở nồng độ RhB là 40 mg/L chỉ cho độ mất màu là 70%. Như vậy ta thấy với

lượng xúc tác sử dụng là 0,3 g thì hiệu quả xử lý đạt 94% ở nồng độ RhB ban đầu là 30 mg/L.

e) Ảnh hưởng của pH dung dịch phản ứng



Hình 3.22. Ảnh hưởng của pH dung dịch phản ứng đến độ mất màu RhB trên xúc tác 1Ti-5Zn (chiếu sáng bằng bóng đèn compact 20W, 20 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng)

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất xử lý theo RhB được chỉ ra ở hình 3.22. Sau 8 giờ phản ứng, hiệu suất xử lý theo RhB ở các

thí nghiệm trên đều khá cao (hơn 70-100%). Nhìn chung, chúng ta nhận thấy môi trường pH thấp thì tốt cho quá trình oxi hóa RhB trong nước. Mặt khác, khi giá trị pH tăng lên, hoạt tính của chất xúc tác giảm nhẹ. Mặc dù pH = 3 mang lại hiệu quả tốt nhất, nhưng giá trị pH chưa phải là tối ưu theo quan điểm thực nghiệm. Ở pH = 6 cũng cho hiệu quả xử lý khá cao và gần môi trường trung tính nên pH = 6 được xem là thích hợp cho quá trình xử lý RhB trong nước bằng oxi không khí.

3.3. XÚC TÁC Ti-Zn HYDROXIT/SEPIOLITE

3.3.1. Tổng hợp và đặc trưng dãy xúc tác phức hợp Ti-Zn hydroxit/sepiolite

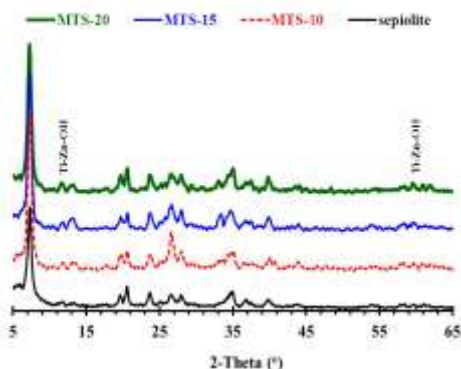
Qua kết quả nghiên cứu đặc trưng và hoạt tính xúc tác của dãy thứ hai kể trên (mục 3.2), chúng tôi nhận thấy mẫu song lớp hydroxit $Zn_{5/7}Ti_{1/7}(OH)_2(CO_3)_{2/7}.xH_2O$ (tỷ lệ Ti:Zn= 1:5) có hoạt tính xúc tác tốt cho phản ứng oxi hóa mất màu RhB bằng tác nhân oxy không khí. Do đó chúng tôi lựa chọn mẫu

$Zn_{5,7}Ti_{1,7}(OH)_2(CO_3)_{2,7}.xH_2O$ để mang lên sepiolite với thành phần khối lượng thay đổi từ 0 đến 20% theo tính toán lý thuyết. Ký hiệu các mẫu xúc tác đã được trình bày ở bảng 3.8. Đặc trưng xúc tác đầu tiên chúng tôi quan tâm là giản đồ nhiễu xạ tia X của dãy vật liệu điều chế.

Bảng 3.8. Ký hiệu các mẫu xúc tác Zn-Ti-OH/sepiolite được điều chế

Kí hiệu	Thành phần xúc tác
MTS-05	5% $Zn_5Ti_1(OH)_8(CO_3)_5$ /sepiolite
MTS-10	10% $Zn_5Ti_1(OH)_8(CO_3)_5$ /sepiolite
MTS-15	15% $Zn_5Ti_1(OH)_8(CO_3)_5$ /sepiolite
MTS-20	20% $Zn_5Ti_1(OH)_8(CO_3)_5$ /sepiolite

3.3.1.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X

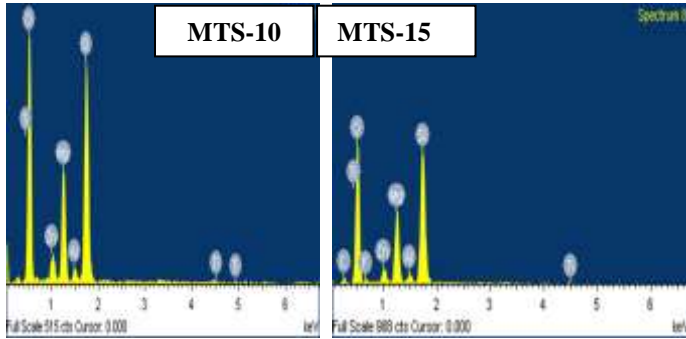


Hình 3.29. Giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu xúc tác Ti-Zn hydroxit/sepiolite

So sánh phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác Ti-Zn hydroxit /sepiolite với chất mang sepiolite ta thấy các pic ở 2-theta là 7; 20,6; 23,8; 26,7; 28,0; 35,6; 37,9; 39,9; 43,8 $^\circ$ xuất hiện trong tất cả mẫu tác. Đây là những tín hiệu nhiễu xạ tia X của chất mang sepiolite. Đối với mẫu Ti-Zn hydroxit/sepiolite, giản đồ nhiễu xạ xuất hiện 2 pic ở 13,4 và 33,5 $^\circ$ tương ứng với các mặt (003) và (101) của cấu trúc trong vật liệu Ti-Zn hydroxit. Kết quả phân tích XRD khẳng định sự tồn tại của Ti-Zn hydroxit trên chất mang sepiolite.

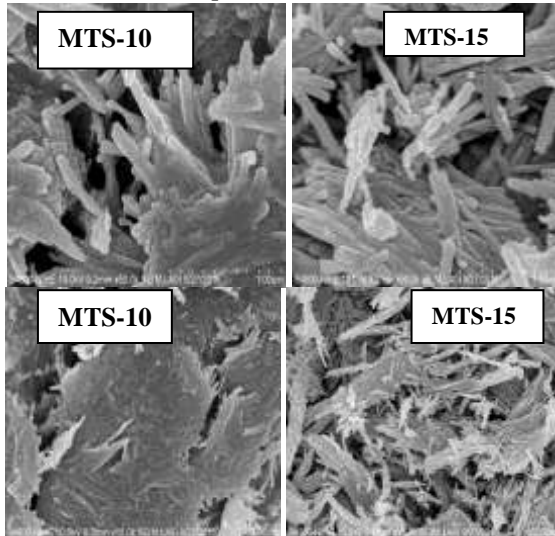
3.3.1.2. Phổ tán sắc năng lượng tia X

Phổ tán sắc tia X của các mẫu Ti-Zn hydroxit/sepiolite được đưa ra ở hình 3.30 và tỷ lệ các nguyên tố thể hiện ở bảng 3.9. Chúng ta nhận thấy các tín hiệu của các nguyên tố Si, Mg, O cường độ rất mạnh vì đây là thành phần chủ yếu của sepiolite. Các tín hiệu Ti và Zn rõ nét, tỉ lệ với hàm lượng Ti-Zn hydroxit mang trên chất mang sepiolite. Tỉ lệ mol của thành phần Ti/Zn xác định được từ phổ tán sắc năng lượng tia X gần với giá trị tính toán thực nghiệm ở bảng 3.9 chứng tỏ thành phần Ti-Zn hydroxit chủ yếu nằm trên bề mặt của sepiolite.



Hình 3.30. Phổ tán sắc năng lượng tia X của hai mẫu MTS-10 và MTS-15

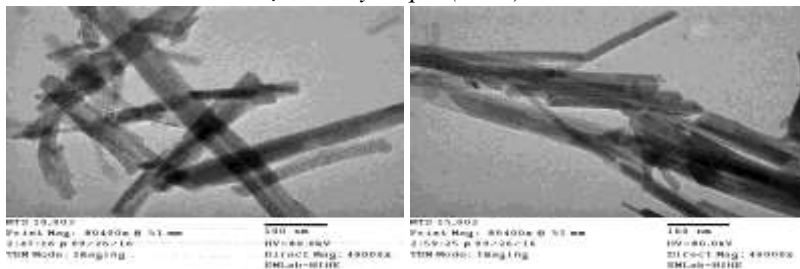
3.3.1.4. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 3.32. Ảnh SEM của hai mẫu xúc tác MTS-10 và MTS-15

Để nghiên cứu kỹ hơn về cấu trúc của xúc tác, chúng tôi tiến hành ghi ảnh kính hiển vi điện tử quét. Ảnh SEM của 2 mẫu MTS-10 và MTS-15 được thể hiện ở hình 3.32. Ảnh SEM cho ta thấy các mẫu xúc tác vẫn giữ nguyên được cấu trúc dạng sợi của sepiolite. Các sợi magie silicat có chiều dài và chiều rộng là 1,0-1,2 μm x 70-90 nm, hình dạng và kích thước đồng đều định hướng 1 chiều. Khi mang Ti-Zn hydroxit lên trên sepiolite, kích thước của các sợi này không thay đổi đáng kể suy ra hợp phần Ti-Zn-OH phân bố tốt trên chất mang sepiolite.

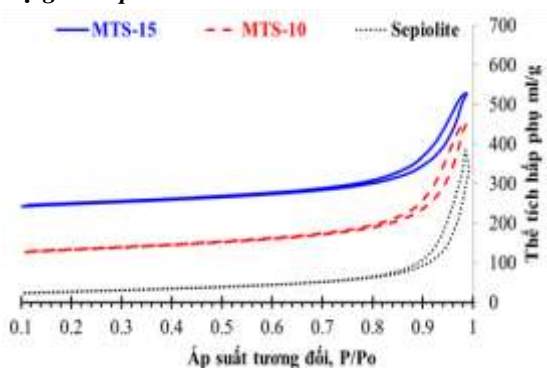
3.3.1.5. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)



Hình 3.33. Ảnh TEM của hai mẫu xúc tác MTS-10 và MTS-15

Ảnh TEM của 2 mẫu xúc tác ở hình 3.33 cho thấy mẫu xúc tác có cấu trúc hạt phẳng, mỏng, phân bố đồng đều. Các sợi sepiolite sắp xếp 1 chiều, chồng xếp lên nhau. Quan sát kỹ nhận thấy các kênh, rãnh ngoài trên từng sợi sepiolite. Khi sử dụng phần mềm xử lý ảnh ImageJ để xác định kích thước hạt trên ảnh TEM chúng tôi nhận được thông tin chi tiết hơn. Khi tăng lượng Ti-Zn-OH mang thì các sợi sepiolite sắp xếp hỗn độn hơn. Do đó thể tích lồng ghép của các thanh sepiolite nhiều hơn. Kết hợp ảnh SEM hình 3.32 và ảnh TEM hình 3.33 nhận thấy khi kích thước hạt tăng thì phần thể tích rỗng giữa các hạt tăng. Điều này được khẳng định bởi các dữ liệu hấp phụ vật lý nitơ.

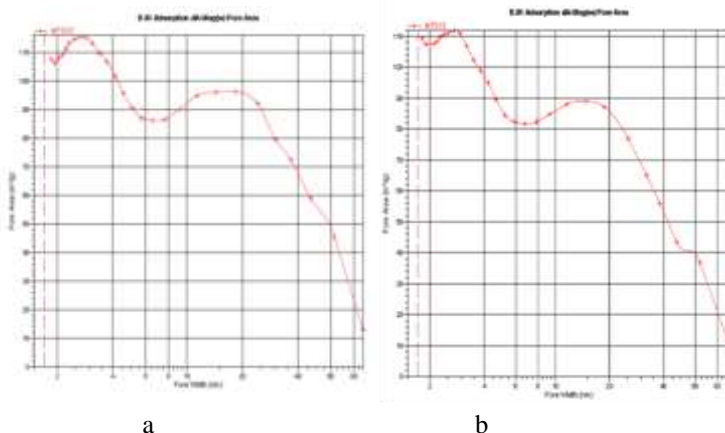
3.3.1.2. Hấp phụ/giải hấp nitơ



Hình 3.34. Đường hấp phụ - giải hấp nitơ của 3 mẫu vật liệu xúc tác

Dạng của đường hấp phụ - giải hấp của 3 mẫu xúc tác thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC. Hơn nữa đường giải hấp bắt đầu ngay khi sự hấp phụ hoàn thành dẫn đến hình thành vòng trễ theo kiểu H3; do sự tồn tại của các khoảng trống có đường kính không đều. Đường cong hấp phụ/giải hấp của các mẫu Ti-Zn hydroxit/sepiolite không đổi trong vùng áp suất tương đối từ 0-0,8

và xuất hiện sự trễ ở áp suất tương đối từ 0,8-1,0; đường cong hấp phụ giải hấp gần như trùng khớp đặc trưng cho hệ vật liệu có tính chất mao quản micropore. Ở đây, các mao quản được hình thành do sự chồng xếp của các hạt xúc tác, tạo nên các khoảng không gian giống như mao quản hở như đã chỉ ra bởi kết quả ảnh SEM (hình 3.32) và ảnh TEM (hình 3.33). Điều này được khẳng định rõ hơn khi xem xét đến sự phân bố mao quản xác định theo phương pháp BJH (hình 3.35a, b).



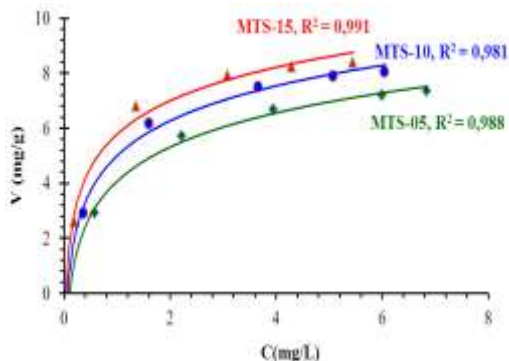
Hình 3.33. Sự phân bố mao quản BJH của mẫu MTS 15 (a) MTS-10; (b) MTS-15

Bằng phương pháp BET, chúng ta xác định được diện tích bề mặt của sepiolite là $143 \text{ m}^2/\text{g}$ còn của MTS-10 là $187 \text{ m}^2/\text{g}$ và của MTS-15 là $170 \text{ m}^2/\text{g}$. Như vậy việc đưa hydroxit lên trên bề mặt sepiolite cũng làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu.

3.3.2. Oxi hóa rhodamine B trên xúc tác Ti-Zn hydroxit/sepiolite

3.3.2.1. Khả năng hấp phụ RhB của xúc tác titan – kẽm hydroxit/sepiolite

Vì sepiolite là chất mang có tính hấp phụ mạnh nên trước khi nghiên cứu hoạt tính xúc tác của hệ Ti-Zn trong phản ứng oxi hóa mất màu RhB, chúng ta cần xem xét khả năng hấp phụ RhB của các vật liệu này.

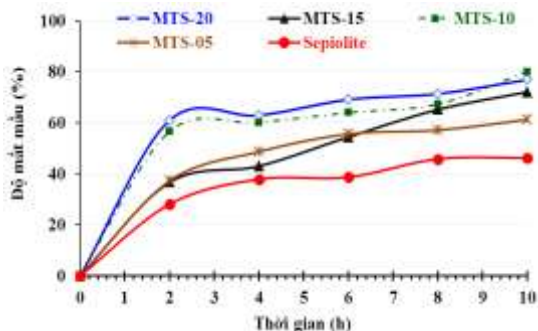


Hình 3.36. Dữ liệu hấp phụ RhB trên 3 mẫu xúc tác theo hấp phụ Langmuir

Bằng phương pháp đồ thị, tải trọng hấp phụ của các mẫu vật liệu tính toán theo hấp phụ Langmuir. Từ những dữ liệu cho phép, chúng tôi tính được tải trọng hấp phụ lần lượt trên ba mẫu xúc tác MTS-05, 10 và 15 tương ứng là 8,5; 9,05; 9,12 mg/g (tương đương 25,5%; 27,1%; 27%). Kết quả cho phép khẳng định các mẫu vật liệu trên có khả năng hấp phụ một phần rhodamine B trong nước.

3.3.2.2. Ảnh hưởng lượng titan – kẽm hydroxit/sepiolite đến độ mất màu RhB trong nước

Trong phần thí nghiệm này, chúng tôi tăng nồng độ rhodamine B lên tới 100 mg/L thay vì 30 mg/L như các thí nghiệm trình bày ở mục 3.2.2. Lý do là vật liệu hydrotalcite Ti-Zn/sepiolite hấp phụ một phần RhB (mục 3.2.2.1). Do đó, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Zn-Ti hydroxit mang trên sepiolite ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý dung dịch RhB 100 mg/L bằng tác nhân oxi không khí. Hình 3.37 thể hiện độ mất màu RhB theo thời gian. Chúng ta thấy rằng sau 10 giờ các mẫu xúc tác đều cho hiệu quả xử lý trên 70%, trong đó mẫu MTS-10 là có hiệu quả xử lý tốt nhất (79%). Ở đây do có cả sự oxi hóa và sự hấp phụ nên kết quả tốt hơn so với mẫu Zn-Ti hydroxit.



Hình 3.37. Ảnh hưởng của hàm lượng titan-kẽm hydroxit mang trên chất mang đến sự mất màu RhB (100 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, tác nhân oxi không khí, pH = 6, chiếu sáng bằng bóng đèn 20 W)

Để xác định chi tiết hoạt tính xúc tác- hấp phụ của các mẫu vật liệu sử dụng, chúng tôi xác định hiệu suất hấp phụ và hiệu suất xử lý RhB bởi quá trình oxi hóa trên hệ xúc tác Ti-Zn-OH/sepiolite tại bảng 3.10.

Bảng 3.10. Hiệu suất xử lý RhB trên xúc tác Ti-Zn-OH/sepiolite

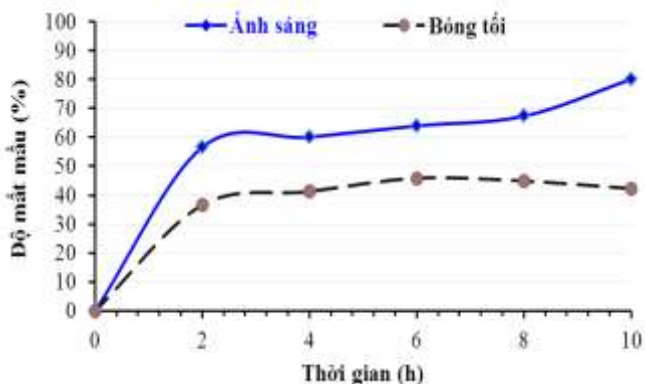
Xúc tác	Tải trọng hấp phụ (mg/g)	Hiệu suất hấp phụ RhB (%)	Hiệu suất oxi hóa (%)	Tổng hiệu suất xử lý (%)
MTS-05	8,5	25,5	35,5	61
MTS-10	9,05	27,1	52,9	80
MTS-15	9,12	27	45,0	72
MTS-20	8,38	25,1	50,9	76

Từ bảng 3.10 ta thấy các mẫu đều có tỷ lệ RhB bị hấp phụ khá đồng đều sau 10 giờ phản ứng (25-27%). Trái lại, hiệu suất xử lý bằng phản ứng oxi hóa thay đổi theo hàm lượng Ti-Zn hydroxit mang trên chất mang. Cụ thể, mẫu xúc tác MTS-10 cho mức độ xử lý 52,9%. Điều này khá phù hợp khi so sánh hiệu suất xử lý của mẫu MTS-10 có tác nhân ánh sáng và oxy không khí so với mẫu phản ứng trong bóng tối (chỉ có hấp phụ). Như vậy xúc tác Ti-Zn-OH/sepiolite thực sự hoạt động tốt đối với quá trình oxi hóa RhB trong nước so với mẫu Ti-Zn-OH tinh khiết.

3.3.2.3. Ảnh hưởng của tác nhân ánh sáng đến hoạt tính của xúc tác titan – kẽm hydroxit/sepiolite

Để thấy rõ vai trò hoạt động của ion Ti(IV) trong hệ xúc tác titan – kẽm hydroxit/sepiolite, chúng tôi thực hiện phản ứng oxi hóa RhB với MTS-10 trong điều kiện chiếu sáng và bóng tối (100 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, tác nhân oxi không khí, pH = 6). Lưu ý nồng độ ban đầu RhB sử dụng

cho chuỗi thí nghiệm của dãy xúc tác thứ ba này là 100 mg/L, gấp 5 lần nồng độ RhB sử dụng trong các thí nghiệm trước đây (20 mg/L). Hình 3.38 cho thấy hiệu suất mất màu theo RhB tăng mạnh khi dung dịch được chiếu sáng. Điều này giải thích vai trò xúc tác của hỗn hợp Ti-Zn hydroxit trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

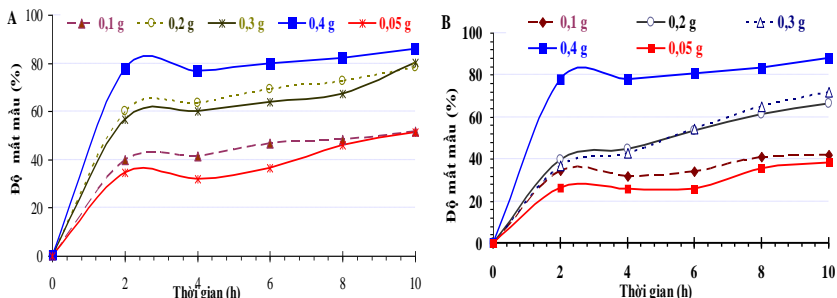


Hình 3.38. Hoạt tính xúc tác MTS-10 trong điều kiện chiếu sáng và bóng tối đối với sự mất màu RhB (chiếu sáng bằng bóng đèn compact 20W, 100 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, tác nhân oxi không khí, pH = 6)

Trái lại, khi thực hiện phản ứng trong bóng tối nhận được khoảng 42-43% rhodamine B bị loại bỏ khỏi dung dịch phản ứng. Hình 3.38 cho thấy vai trò hoạt động của hệ xúc tác ở điều kiện chiếu sáng khác nhau. Với phản ứng thực hiện dưới ánh sáng nhìn thấy, phổ tử ngoại của RhB (hình 3.39A) có sự dịch chuyển dần cực đại hấp thụ ở bước sóng 554 nm về phía sóng ngắn, đồng thời cường độ hấp thụ giảm mạnh sau 2 giờ phản ứng. Tiếp tục duy trì chiếu xạ ánh sáng và sục dòng không khí vào hỗn hợp phản ứng nhưng độ mất màu không thay đổi nhiều.

3.3.2.4. Ảnh hưởng lượng xúc tác đến độ mất màu RhB trong nước

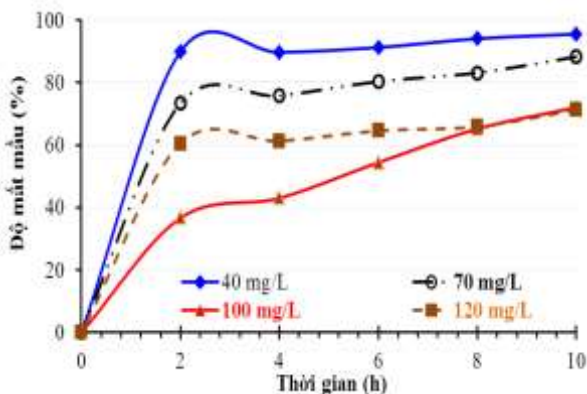
Để khảo sát ảnh hưởng của lượng chất xúc tác đến hiệu quả xử lý màu RhB chúng tôi đã sử dụng 2 mẫu xúc tác là MTS-10 và MTS-15 với hàm lượng khác nhau, kết quả được thể hiện trên hình 3.39



Hình 3.39. Ảnh hưởng của lượng xúc tác MTS-10 (A) và MST-15 (B) đến sự mất màu RhB (100 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, pH = 6, tác nhân oxi không khí, chiếu sáng bằng bóng đèn 20 W)

Theo như kết quả trên ở 3.39, khi lượng xúc tác tăng lên thì hiệu suất xử lý cũng tăng, lượng xúc tác 0,3 g và 0,4 g cho hiệu suất xử lý khá tốt, độ mất màu RhB đối với thí nghiệm chứa 0,4 g xúc tác đạt gần 90%, trong khi với lượng 0,05 g và 0,1 g thì chỉ đạt 50%. Thí nghiệm dùng lượng xúc tác 0,4 g kết quả đạt tốt nhất trong dãy thí nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác.

3.3.2.5. Ảnh nồng độ RhB ban đầu đến hoạt tính xúc tác

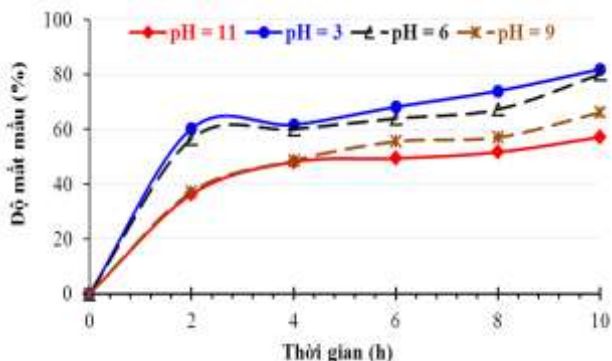


Hình 3.40. Ảnh hưởng nồng độ RhB ban đầu đến hoạt tính xúc tác MTS-10 (0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, pH = 6, tác nhân oxi không khí, chiếu sáng bằng bóng đèn 20 W)

Từ hình biểu diễn hiệu suất xử lý màu RhB theo thời gian (hình 3.40), chúng ta thấy ở nồng độ 40 mg/L và 70 mg/L sau 10 giờ hiệu suất xử lý là trên 95%. Đối với nồng độ 100 và 120 mg/L thì hiệu suất xử lý theo RhB sau 10

giờ đạt khoảng 70%. Điều này là dễ hiểu vì ở nồng độ cao đòi hỏi thời gian dài để chuyển hóa lượng RhB dư trong dung dịch.

3.3.2.6. Ảnh của pH đến hoạt tính xúc tác



Hình 3.42. Ảnh hưởng của pH dung dịch phản ứng đến hiệu suất xử lý theo RhB - xúc tác MTS-10 (100 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, pH = 6, tác nhân oxi không khí, chiếu sáng bằng bóng đèn 20 W)

Từ đồ thị trên ta thấy, sau 10 giờ độ mất màu đều khá cao, tuy nhiên ở pH thấp cho hiệu quả xử lý cao hơn. Mặt khác, khi giá trị pH tăng lên, hiệu suất xử lý giảm nhẹ. Điều này có thể dự đoán là do trong môi trường kiềm, sự tăng nồng độ NaOH làm cho độ nhớt dung dịch tăng lên, làm giảm sự va chạm giữa các phân tử. Đồng thời trong môi trường này, tốc độ giải phóng CO₂ chậm hơn do cacbon dioxit có tính axit. Do đó, đối với môi trường pH > 7, khả năng phân hủy RhB thấp hơn so với pH thấp. Với mong muốn thực hiện phản ứng trong môi trường gần trung tính và không phải chỉnh lại pH sau quá trình xử lý, giá trị pH = 6 là lựa chọn để phù hợp với điều kiện thực nghiệm cho phản ứng phân hủy RhB trong nước. Độ mất màu của RhB đạt được khoảng 80% ở điều kiện phản ứng 100 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, pH = 6, tác nhân oxi không khí, chiếu sáng bằng bóng đèn 20 W trên mẫu xúc tác MST-10.

Từ các kết quả nghiên cứu trên, chúng ta nhận thấy vai trò quang xúc tác của pha hoạt động Ti-Zn-OH trong môi trường gần trung tính. Việc thực hiện quá trình xử lý RhB trong môi trường pH trung tính sẽ tiết kiệm năng lượng, chi phí, duy trì trạng thái hoạt động của xúc tác ở điều kiện thường, đặc biệt hơn nữa là giảm thiểu sự ăn mòn axit hay bazo đối với các thiết bị công nghiệp. Đây là một trong những yếu tố quan trọng để triển khai ứng dụng các hệ xúc tác quang hóa quy mô công nghiệp.

KẾT LUẬN

Luận án đã tổng hợp được 3 hệ xúc tác chứa TiO_2 cho phản ứng quang hóa phân hủy Rhodamine B và đã thu được một số kết quả quan trọng như sau:

1) Hệ xúc tác thứ nhất: 0-20% khối lượng TiO_2 /chất mang sepiolite:

Việc phân tán TiO_2 trên chất mang sepiolite không ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của pha TiO_2 cũng như pha chất mang và cho phép thực hiện phản ứng quang hóa phân hủy RhB bằng oxi không khí trong khoảng thời gian dài. Độ hoạt động xúc tác giảm theo thứ tự 6% TiO_2 /sepiolite \geq 8,0% TiO_2 /sepiolite $>$ 4,0% TiO_2 /Sepiolite $>$ 10% TiO_2 /sepiolite trong khoảng 60 phút đầu phản ứng. Hoạt tính quang xúc tác cao hơn đối với 6% TiO_2 /sepiolite liên quan đến số tâm hoạt động Ti^{4+} và độ phân tán của TiO_2 trên bề mặt sepiolite. Hiệu suất xử lý màu theo Rhodamine B đạt 90% sau 10 giờ phản ứng đối với dung dịch Rhodamine B 20mg/l, ánh sáng thường.

2) Hệ xúc tác thứ hai: Zn-Ti hydroxit

Xúc tác Zn-Ti hydroxit có cấu trúc lớp với các anion cacbonat trong các vùng xen kẽ của các lớp Ti-Zn hydroxit. Các vật liệu điều chế được có kích thước hạt đồng đều và diện tích bề mặt bên riêng lớn. Việc thay thế Zn^{2+} bởi Ti^{4+} trong các lớp hydroxit tạo ra hiệu ứng kếp đôi với phản ứng quang xúc tác phân hủy dung dịch nước rhodamine B bằng không khí. Chất xúc tác hydroxit lớp Ti-Zn cho thấy một hoạt động tốt trong việc phá hủy rhodamine B ở pH của 6. Hiệu quả suất phân hủy RhB vào lượng Ti^{4+} hydroxit trong lớp và các điều kiện phản ứng. Các ion Ti^{4+} trong lớp là các tâm hoạt động oxi hóa phân hủy rhodamine B trong khi titan ngoài lớp hydroxit hoặc TiO_2 thể hiện hoạt tính phân hủy rhodamine B thấp hơn. Hoạt tính quang xúc tác tăng như sau $1\text{Ti}-6\text{Zn} < 2\text{Ti}-5\text{Zn} \approx 3\text{Ti}-5\text{Zn} < 0,5\text{Ti}-5\text{Zn} < 1\text{Ti}-5\text{Zn}$. Độ mất màu rhodamine B là 99,8% trên xúc tác 1Ti-5Zn sau 1 giờ phản ứng đối với dung dịch Rhodamine B nồng độ 30 mg/L, 0,3 g xúc tác, ánh sáng thường, pH = 6. Xúc tác Zn-Ti-OH có độ bền và độ ổn định hoạt tính cao sau nhiều lần tái sử dụng xúc tác.

3) Hệ xúc tác thứ ba: Zn-Ti hydroxit/sepiolite:

Hệ xúc tác thứ ba có hoạt tính xúc tác vượt trội do sự kết hợp các tính chất quan trọng của Zn-Ti hydroxit phân tán trên sepiolite. Hoạt tính xúc tác phụ thuộc vào bản chất ion Ti(IV) trong mạng tinh thể của $\text{Zn}_{5,7}\text{Ti}_{1,7}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{2,7}$ và khả năng hấp phụ của chất mang sepiolite. Tổng hiệu suất xử lý RhB đạt được khoảng 80% ở điều kiện phản ứng 100 mg/L RhB, 0,3 g xúc tác, nhiệt độ phòng, pH = 6, tác nhân oxi không khí, chiếu sáng bằng bóng đèn 20 W trên mẫu xúc tác MST-10.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN LUẬN ÁN

I. Công bố quốc tế danh mục ISI/Scopus

1. Nguyen Tien Thao, Doan Thi Huong Ly, Han Thi Phuong Nga, Dinh Minh Hoan (2016), "Oxidative removal of rhodamine B over Ti-doped layered zinc hydroxide catalysts", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol.4, pp. 4012–4020. (ISSN: 2213-3437), Q1, IF = 1.189

II. Công bố trong nước

2. Nguyễn Tiên Thảo, Hán Thị Phương Nga (2019), "Nghiên cứu hấp phụ rhodamine B trên sepiolite được hỗ trợ bởi Zn-Ti hydrotalcite", *Tạp chí Hóa học* T.57(4E1,2), tr. 77-81.
3. Han Thi Phuong Nga, Nguyen Bich Ngoc, Nguyen Tien Thao (2018), "Oxidative Removal of rhodamine B Solution over Ti-Zn-CO₃ hydroxides loaded sepiolite, *VN Journal of Chemistry*" Vol.56(6), pp. 304-308. (ISSN: 0866-7144).
4. Nguyen Tien Thao, Doan Thi Huong Ly, Dinh Minh Hoan, Han Thi Phuong Nga (2017), "Catalytic Activity of TiO₂/Sepiolite in the Degradation of Rhodamine B aqueous solution", *VN Journal of Chemistry* Vol.55, pp. 183 -187. (ISSN: 0866-7144).
5. Nguyen Tien Thao, Doan Thi Huong Ly, Ta Thi Huyen, Han Thi Phuong Nga (2016), "Characteristics and Rhodamine B Adsorption Ability of modified sepiolite", *VNU Journal of Science* Vol.32(4), pp. 64-71. (ISSN: 0866-8612).
6. Nguyen Tien Thao, Doan Thi Huong Ly, Huynh Thi Thuy Hoa, Nguyen Que Vo, Han Thi Phuong Nga (2016), "Decoloration of Rhodamine B aqueous solution over Ti-Zn hydroxide catalysts", *VN Journal of Chemistry* Vol.54(5e), pp. 375-379.
7. Nguyen Tien Thao, Doan Thi Ly, Han Thi Phuong Nga (2015), "Preliminary Investigation of TiO₂/Sepiolite Catalytic activity in the decoloration of Rhodamine B", *VN Journal of Adsorption and Catalysis* Vol.4(4), pp. 110-114.