

QUANG OXI HÓA P-XYLEN TRÊN XÚC TÁC TiO_2 VÀ TiO_2 BIẾN TÍNH

Trần Minh Hạnh⁽¹⁾, Nguyễn Quốc Tuấn⁽²⁾, Lưu Cẩm Lộc⁽¹⁾

⁽¹⁾ Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

⁽²⁾ Trường Đại học Đà Lạt

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, oxi hóa quang xúc tác pha hơi được quan tâm vì nó được ứng dụng mạnh trong việc làm sạch không khí. Nhiều hợp chất hữu cơ bay hơi (VOCs) như ankan [1-5], anken [4,6], các hidrocarbon thơm [5,7-11], các hợp chất chứa oxi [5,8] và trichloroetylen [2,5] bị oxi hóa ở nhiệt độ môi trường, có xúc tác TiO_2 dưới tác dụng của ánh sáng UV hoặc UV-A với chất oxi hóa là không khí hoặc oxi. Xúc tác quang TiO_2 thương phẩm (Degussa P25) là hợp phần của hai dạng thù hình anatase và rutil với tỷ lệ khoảng 80/20 có hoạt tính cao hơn hai dạng pha tinh thể anatase tinh khiết. Điều này được lý giải do bản chất đa pha của hạt đã làm tăng hiệu quả của cặp điện tử-lỗ trống quang sinh [12]. Để tăng hoạt độ và phát triển ứng dụng phản ứng, cần mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng của vật liệu. Việc đưa các nguyên tố lạ vào TiO_2 , nhằm mục đích chuyển phổ hấp thụ năng lượng ánh sáng của TiO_2 sang vùng ánh sáng khả kiến là một trong những phương pháp được biết đến nhiều nhất. Một hướng tiếp cận là đưa kim loại chuyển tiếp vào TiO_2 , Anpo et al [6] đã thay thế Ti^{4+} trong mạng TiO_2 bằng Cr^{3+} , V^{3+} hoặc V^{4+} bằng phương pháp ghép ion (ion-implantation method). Họ đã chỉ ra rằng, vùng hấp thụ ánh sáng của TiO_2 được cấy Cr^{3+} đã chuyển về vùng khả kiến. Nhiều công trình nghiên cứu [13-17] cũng đã cho thấy TiO_2 cấy N cũng có vùng hấp thụ ở miền ánh sáng khả kiến ($> 450 \text{ nm}$).

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu các đặc trưng vật lý và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các xúc tác TiO_2 cấy Nitơ, Vanadi, và TiO_2 mang trên các vật liệu mao quản trung bình (SiO_2 và MCM41) đối với phản ứng oxi hóa hơi p-xylene trong không khí ẩm.

2. Thực nghiệm

Xúc tác được điều chế từ các vật liệu TiO_2 (ST01), hỗn hợp TiO_2 -ZnO (ST31) (ISK-Nhật), TiO_2 - cấy N (N-T), TiO_2 cấy V (V-T1, V-T2) và các xúc tác TiO_2 mang trên các chất mang khác nhau: SiO_2 (Ti/Si1, Ti/Si2), MCM41 (Ti/M) ở dạng màng mang trên đĩa thủy tinh pyrex theo phương pháp nhúng phủ, sấy ở nhiệt độ 110°C . Lượng xúc tác được nhúng phủ 30 mg, diện tích nhúng phủ 68 cm^2 . Xúc tác được hoạt hoá ở nhiệt độ 450, 550°C hoặc UV ở nhiệt độ 40°C trong 4 giờ. Các mẫu TiO_2 biến tính (N-T, V-T1, V-T2)

và TiO_2 mang trên chất mang (Ti/Si1, Ti/Si2, Ti/M) được điều chế tại phòng Công Nghệ Vật Liệu Sạch, Viện Hóa Học (Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam).

Thành phần nguyên tố của xúc tác được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên thiết bị Shimadzu AAS 6800 (Nhật). Diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp của xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ BET trên máy Chembet 3000. Thành phần pha xúc tác được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X-Ray Diffractometer SIEMENS (Đức). Hàm lượng pha anatase trong TiO_2 được tính theo cường độ peak I_A đặc trưng cho anatase ở góc $2\theta = 25,3^\circ$ và cường độ đặc trưng cho pha rutil I_R ở góc $2\theta = 27,5^\circ$ theo [15]. Khảo sát hoạt tính xúc tác bằng phương pháp dòng vi lượng ở 40°C , sử dụng đèn UV ($\lambda = 365\text{nm}$), tốc độ dòng tổng 6l/giờ và hàm lượng của p-xylene, hơi nước và oxi theo [18] tương ứng là $C_{\text{p-xylene}}^\circ = 19\text{ mg/l}$; $C_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 11,5\text{ mg/l}$; $C_{\text{O}_2}^\circ = 488\text{ mg/l}$. Khả năng hấp phụ p-xylene của xúc tác được khảo sát trong điều kiện tương tự nhưng không chiếu ánh sáng. Hỗn hợp phản ứng được phân tích trên máy sắc ký khí Agilen 6890 plus, đầu dò FID, cột mao quản HP-1 Methyl Siloxane (30m; 0,32mm; 0,25 μm). Lượng cacbon lắng tụ trên bề mặt xúc tác được xác định bằng phương pháp đốt xúc tác sau phản ứng trong dòng không khí ở nhiệt độ 550°C và hấp phụ lượng hơi nước và CO_2 tạo thành bằng anhidron và ascarit cho đến khi khối lượng không đổi.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Tính chất lý - hóa của xúc tác

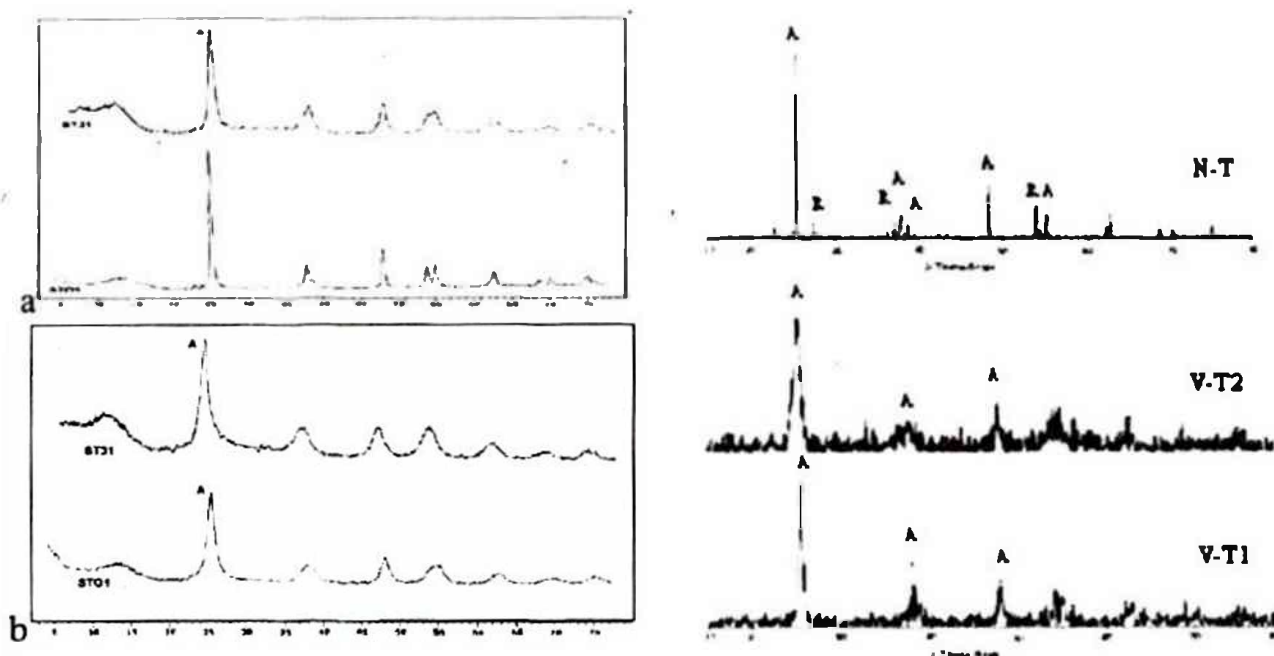
Bảng 1. Thành phần, diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) và kích thước hạt ($d_{\text{hạt}}$) của các xúc tác TiO_2 biến tính

Xúc tác	Ký hiệu	Thành phần	S_{BET} , m^2/g	$d_{\text{hạt}}$, nm	Phương pháp điều chế
ST01	ST01	95% TiO_2 (Anatas)	320	7	-
-Xử lý 450°		100% Anatas	77,2	12	
-Xử lý 550°		100% Anatas	41,2	15	
ST31	ST31	79,6% TiO_2 +20,4% ZnO	250	7	-
-Xử lý 450°			65,8	11	
-Xử lý 550°			41,6	17	
TiO_2 cấy N	N-T	-0,25%N+ TiO_2	15	80	Tắm
TiO_2 cấy V	V-T1	0,003% V_2O_5 + TiO_2	83	20	Sol-gel
TiO_2 cấy V	V-T2	0,0029% V_2O_5 + TiO_2	118	7	Kết tủa

TiO ₂ mang trên MCM41	Ti/M	1,5%TiO ₂ /MCM41	382	20	Tắm
TiO ₂ mang trên SiO ₂	Ti/Si1	1,9%TiO ₂ /SiO ₂	454	360	Sol-gel
TiO ₂ mang trên SiO ₂	Ti/Si2	2,14%TiO ₂ /SiO ₂	392	580	Sol-gel

Theo kết quả phân tích AAS, hàm lượng V₂O₅ trong mẫu V-T2 điều chế bằng phương pháp kết tủa và V-T1 điều chế bằng phương pháp sol-gel không chênh lệch nhiều (0,0029 và 0,003%). Điều đó chứng tỏ rằng hàm lượng V được cấy bằng 2 phương pháp là như nhau. Hàm lượng TiO₂ trên các mẫu mang trên chất mang (Ti/Si1, Ti/Si2 và Ti/M) chỉ khoảng 1,5 - 2%.

Kết quả bảng 1 cho thấy, diện tích bề mặt riêng của các mẫu xúc tác ST01, ST31 đều giảm nhanh sau khi xử lý nhiệt. Xử lý ở 450°C, S_{BET} của ST01 và ST31 giảm tương ứng 76 và 74%, còn xử lý ở 550°C giảm 87 và 83%. Trong khi đó kích thước hạt của chúng tăng từ 7 nm lên đến tương ứng là 12 và 11 nm sau khi xử lý ở 450°C và 15-17 nm sau khi xử lý ở 550°C.



Hình 1. Phổ XRD của các mẫu ST01 và ST31 xử lý ở 40°C bằng tia UV (a) và 450°C (b)

Hình 2. Phổ XRD của các mẫu xúc tác N-T, V-T1 và V-T2

Phổ XRD của các mẫu TiO₂ ST01 và ST31 (hình 1,a) cho thấy chỉ có các mũi đặc trưng cho pha anatase bầu, cường độ thấp. Sau khi xử lý ở 450°C (hình 1,b), các mũi trở nên nhọn và cường độ mạnh hơn. Điều này một lần nữa chứng tỏ TiO₂ sau khi xử lý ở 450°C có kích thước lớn hơn. Đây cũng là lý do vì sao diện tích bề mặt riêng của ST01 giảm 4,2 lần, còn của ST31 là 3,8 lần. Sự thay đổi dạng phổ XRD của mẫu xúc tác TiO₂ - ZnO (ST31) chậm hơn mẫu ST01, phổ XRD của ST31 sau khi nung ở 450°C thay đổi

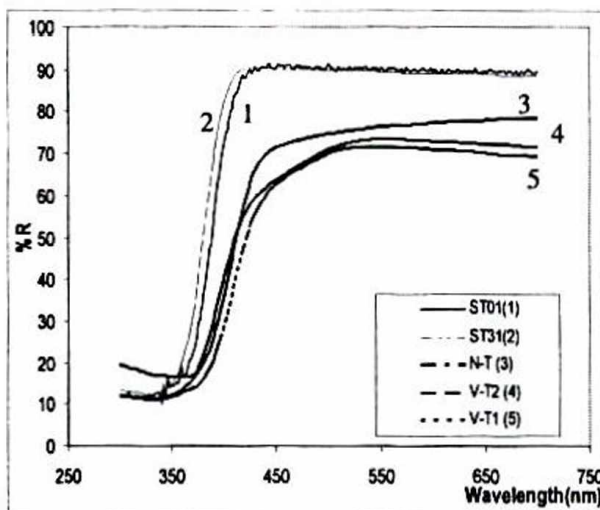
ít, vẫn tồn tại những mũi tù. Điều này phù hợp với kết quả phân tích diện tích bề mặt riêng và kích thước hạt ở trên. Tuy nhiên sự khác biệt này là không nhiều.

Trong phổ XRD của mẫu cấy Nitơ (N-T) (hình 2) xuất hiện các mũi đặc trưng cho pha rutil bên cạnh pha anatase. Hàm lượng rutil tính theo tài liệu [17] là 7%. Các mẫu xúc tác biến tính bằng vanadi có thành phần pha xúc tác chủ yếu là anatase. Với hàm lượng Nitơ và V_2O_5 rất thấp nên chúng không xuất hiện trong phổ XRD. Trong phổ XRD của các xúc tác TiO_2/SiO_2 chỉ quan sát thấy các mũi đặc trưng cho SiO_2 , không xuất hiện các mũi của TiO_2 . Điều này có thể là do hàm lượng TiO_2 rất thấp, phân tán cao nên các mũi TiO_2 không phát hiện thấy.

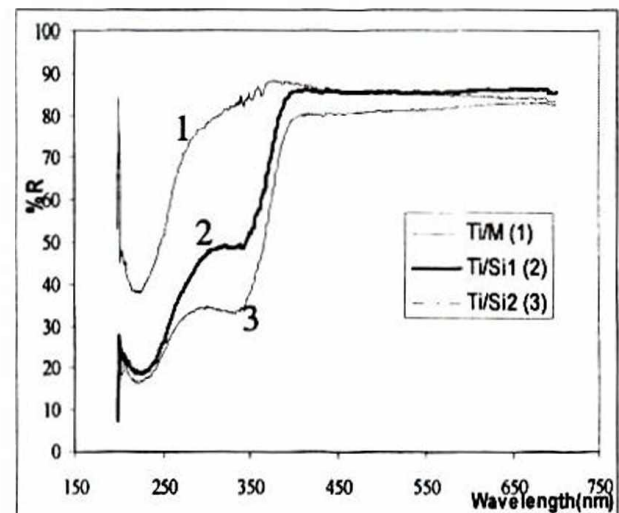
Phổ UV của các mẫu TiO_2 được thể hiện trong các hình 3 và 4. Theo phổ UV-Vis thấy rằng, khả năng hấp thụ ánh sáng của các mẫu TiO_2 biến tính đã mở rộng đến 460 (N-T) và 510nm (V-T). Năng lượng vùng cấm của các xúc tác TiO_2 và TiO_2 biến tính được tính bằng công thức [19]:

$$E_g = 1239,8/\lambda, eV$$

Với E_g là năng lượng vùng cấm (eV), λ là bước sóng tại điểm uốn trên phổ hấp thụ (nm). Kết quả được đưa ra ở bảng 2.



Hình 3. Phổ UV-Vis của các mẫu xúc tác TiO_2 cấy-N và TiO_2 cấy-V



Hình 4. Phổ UV-Vis của các mẫu xúc tác TiO_2 mang trên các chất mang

Bảng 2. Vùng bước sóng ánh sáng bị hấp thụ và năng lượng vùng cấm (E_g) của các xúc tác các TiO_2 khác nhau

Xúc tác	Bước sóng hấp thụ, nm	Điểm uốn, nm	E_g , eV
ST01	344 - 428	386	3,2
ST31	338 - 420	380	3,3
V-T1	342 - 506	420	2,95

V-T2	344 - 510	404	3,06
N-T	385 - 460	410	3,02
Ti/Si1	360 - 420	350	3,54
Ti/Si2	340 - 400	350	3,54
Ti/M	220 - 300	260	4,7

Theo năng lượng vùng cấm ta thấy, thêm phụ gia Zn khả năng hấp thụ ánh sáng của TiO_2 thay đổi không nhiều, trong khi đó cấy Nitơ và Vanadi vào titan oxit đều cho E_g thấp hơn so với ST01. Theo [20], sự dịch chuyển của phổ hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến của mẫu N-T là do các electron được giữ lại tại những vị trí khuyết của oxi và do sự hình thành beta-N (TiN) trong cấu trúc tinh thể và các tác giả đã đưa ra công thức tổng quát của xúc tác cấy N là $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$. Theo tài liệu [20] tỉ lệ N/Ti trong mạng tinh thể là không lớn hơn 0,2%. Hai xúc tác V-T1 và V-T2 có khả năng hấp thụ ánh sáng tốt hơn N-T. Đặc biệt xúc tác V-T2 có thể hấp thụ ánh sáng đến bước sóng $\lambda = 510$ nm. So sánh hai mẫu V-T1 và V-T2 ta thấy, V-T1 với kích thước hạt 20 nm có khả năng hấp thụ ánh sáng tốt hơn V-T2 với kích thước hạt 7 nm. Ở bước sóng $\lambda = 385$ nm, khả năng phản xạ ánh sáng (% R) của các mẫu như sau: ST01= 18,4; ST31= 25,8; N-T= 16,8; V-T1= 13,3 và V-T2= 15,8%. Như vậy, cấy V và N vào TiO_2 làm giảm khả năng phản xạ ánh sáng của chúng, còn thêm ZnO thì ngược lại làm tăng đại lượng này. Trong khi đó với hàm lượng $\text{TiO}_2 \approx 2\%$ cả ba xúc tác mang trên chất mang MCM41 và SiO_2 đều có năng lượng vùng cấm cao hơn ST01 và hấp thụ ánh sáng trong vùng bước sóng ngắn hơn. Trong đó đặc biệt mẫu Ti/M chỉ hấp thụ ánh sáng trong vùng 200-300 nm và năng lượng vùng cấm đạt tới 4,7eV. Như đã biết trong phổ UV-Vis vùng mũi ứng với bước sóng 210 nm đặc trưng cho sự tồn tại titan nằm trong mạng Ti- SiO_2 và vùng mũi ứng với bước sóng 300 nm đặc trưng cho sự tồn tại của titan nằm ngoài mạng lưới (dạng anatase) [21]. Từ hình 4, ta thấy: Các mẫu Ti/M, Ti/Si1 và Ti/Si2 đều tồn tại Ti nằm trong mạng chất mang và các mẫu Ti/Si còn có Ti nằm ngoài mạng SiO_2 .

3.2. Khả năng hấp phụ p-xylene và hoạt độ của các hệ xúc tác

Bảng 3. Lượng xylene hấp phụ (A_x), độ chuyển hóa đầu (X_0), độ chuyển hóa sau 30 phút (X_{30}) và lượng carbon lắng đọng (C) sau 60 phút phản ứng quang oxy hóa p-xylene trên các xúc tác được hoạt hóa ở 450°C

Xúc tác	ST01	ST31	N-T	V-T1	V-T2	Ti/M	Ti/Si1	Ti/Si2
$A_x \cdot 10^2$, mmol/m ²	0,75	0,82	-	7,2	5,8	2,0	2,1	1,9
X_0 , %	62	36	42	78	93	77	96	97
X_{30} , %	25	14	24	16	73	34	20	13
ΔX , %	60	61	43	79	21	56	79	86
C, mg/mg xúc tác	1,10	1,6	1,27	0,97	0,84	1,16	0,68	3,36

Từ bảng 3, cho thấy sự ảnh hưởng của phụ gia đến khả năng hấp phụ của xúc tác rất khác nhau. Trong khi trộn thêm 20%ZnO không làm thay đổi giá trị đại lượng hấp phụ A_x (mmol/m²) thì trên các mẫu cấy V và mang TiO₂ trên chất mang đại lượng hấp phụ A_x đều tăng so với ST01. Điều này có thể giải thích như sau, mặc dù hai mẫu ST01 và ST31 có thành phần khác nhau, nhưng tính chất lý hóa của TiO₂ và ZnO tương tự nhau, nên khả năng hấp phụ p-xylene là như nhau. Các xúc tác Ti/M, Ti/Si1 và Ti/Si2 có tính chất lý - hóa rất khác nhau (kích thước hạt, diện tích bề mặt riêng, phổ UV-Vis và XRD khác nhau), nhưng đều chứa ~2%TiO₂ nên vẫn có đại lượng hấp phụ xylene tính bằng mmol trên 1 m² bề mặt (hoặc trên 1 tâm TiO₂) xấp xỉ nhau (~2 mmol/m²) và cao hơn ST01 và ST31 2,5 lần (tính trên 1 m²) và cao gấp 125 lần nếu tính trên 1 tâm TiO₂. Từ phân tích trên ta thấy, trong các hệ xúc tác này khả năng hấp phụ p-xylene phụ thuộc vào số tâm TiO₂ có trong xúc tác, còn chất mang chỉ có tác dụng phân tán các tâm TiO₂, nhờ đó tăng số phân tử xylene hấp phụ trên 1 tâm TiO₂ lên nhiều lần. Các xúc tác cấy lượng nhỏ V₂O₅ (~0,003%) cũng làm tăng đại lượng hấp phụ A_x lên 7,4 – 9,6 lần. Điều đó chứng tỏ V₂O₅ đã làm thay đổi tính chất của TiO₂ và ảnh hưởng rất lớn đến hấp phụ p-xylene. Hai mẫu V-T1 và V-T2, có thành phần tương tự nhau, nhưng V-T1 có kích thước hạt lớn hơn (20nm so với 7nm), có đại lượng hấp phụ xylene cao hơn mẫu V-T2. Kết quả này phù hợp với kết luận trước đây của chúng tôi [22], theo đó TiO₂ có kích thước hạt lớn hơn có khả năng hấp phụ cao hơn.

Theo kết quả nghiên cứu trước đây [18] xúc tác tốt nhất là được xử lý ở 450°C trước khi tham gia phản ứng. Do đó hoạt độ trong bảng 3 đối với tất cả các xúc tác đều được xử lý ở 450°C trước khi khảo sát hoạt độ. Hoạt độ đầu (X_0) của các xúc tác giảm theo thứ tự sau:

$$Ti/Si1 \approx Ti/Si2 \approx V-T2 > V-T1 \approx Ti/M > ST01 > N-T > ST31 \quad (1)$$

Như vậy, các xúc tác mang trên SiO₂ và MCM41 đều có hoạt độ cao hơn ST01. Các xúc tác biến tính có hoạt độ rất khác nhau. Thêm ZnO và Nitơ hoạt độ đầu của xúc tác TiO₂ giảm, trong khi đó vanadi lại làm tăng hoạt độ. Xúc tác ST31 có hoạt tính kém hơn ST01 là do, mặc dù ZnO có hoạt tính quang tương tự TiO₂ nhưng khi trộn thêm ZnO vào TiO₂ xúc tác hấp thụ ánh sáng có bước sóng ngắn hơn và năng lượng vùng cấm cao hơn. Mặt khác cũng thấy rằng, xúc tác ST31 là một trong những mẫu có lượng cacbon ngưng tụ cao nhất. Xúc tác cấy N mặc dù có khả năng hấp thụ ánh sáng bước sóng dài hơn và năng lượng vùng cấm thấp hơn, nhưng do có kích thước hạt lớn, thuận lợi cho tạo cacbon ngưng kết, nên có hoạt độ thấp hơn. Có thể cho rằng một trong những nguyên nhân chính khiến cho hoạt độ của các xúc tác biến tính ZnO và N thấp cho phản ứng quang oxi hóa trong pha khí là do trên các xúc tác này một phần phản ứng diễn ra theo hướng tạo cacbon lắng tụ. Nguyên nhân khiến các xúc tác cấy V₂O₅ có hoạt

tính cao hơn ST01 là do vanadi đã làm giảm năng lượng vùng cấm của xúc tác, đồng thời làm tăng khả năng hấp phụ xylen. Một số tài liệu [23] cho rằng nguyên nhân chính mà vanadi tăng hoạt độ quang của TiO_2 là do điện tử quang sinh khi di chuyển trên bề mặt xúc tác đã bị vanadi bắt giữ, đã hạn chế việc tái kết hợp của cặp $e^- - h^+$ quang sinh. So sánh hai xúc tác V-T1 và V-T2 cho thấy V-T2 có hoạt độ cao hơn nhiều là do nó có kích thước hạt nhỏ hơn và giá trị đại lượng E_g thấp hơn. Theo [18] TiO_2 có kích thước hạt nhỏ hơn có hoạt độ cao hơn, mặc dù có đại lượng hấp phụ xylen thấp hơn. Các xúc tác mang trên chất mang Ti/Si và Ti/M mặc dù có năng lượng vùng cấm cao nhưng có hoạt độ đầu cao. Hoạt độ cao của 2 xúc tác Ti/Si có thể giải thích là do trong xúc tác tồn tại liên kết Ti-O-Si trên bề mặt $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ như đã thấy trong phổ UV-Vis là những vị trí hoạt động mà chúng có thể tương tác dễ dàng với oxi, sinh ra nhiều gốc OH^* , làm tăng hoạt tính xúc tác [15]. Cần lưu ý rằng kích thước hạt của các mẫu TiO_2 mang trên chất mang không phải là kích thước hạt của TiO_2 mà là của hệ TiO_2 - chất mang.

Lượng cacbon lắng đọng trên 1 mg xúc tác sau 60 phút phản ứng giảm theo thứ tự sau:

$$\text{Ti/Si}_2 > \text{ST31} > \text{N-T} > \text{Ti/M} > \text{ST01} > \text{V-T1} > \text{V-T2} > \text{Ti/Si}_1 \quad (2)$$

Độ ổn định của hoạt độ xúc tác tính theo chênh lệch độ chuyển hóa sau 30 phút so với độ chuyển hóa đầu (ΔX) xếp theo thứ tự sau:

$$\text{Ti/Si}_2 < \text{Ti/Si}_1 \approx \text{V-T1} < \text{ST31} \approx \text{ST01} < \text{Ti/M} < \text{N-T} < \text{V-T2} \quad (3)$$

Hai dãy (2) và (3) không hoàn toàn trùng nhau cho thấy, ảnh hưởng của cacbon lắng đọng trên các xúc tác không như nhau. Các xúc tác biến tính được điều chế bằng phương pháp sol-gel (Ti/Si_2 , Ti/Si_1 , V-T1) đều có độ bền kém nhất, kém hơn ST01. ST31 với phụ gia ZnO có độ bền xấp xỉ ST01, 3 xúc tác còn lại (Ti/M, N-T, V-T2) có độ bền cao hơn ST01, trong đó V-T2 có độ ổn định cao nhất. Các xúc tác mang trên SiO_2 được điều chế bằng phương pháp sol-gel tạo thành các quần thể kích thước quá lớn nên cacbon ngưng kết nhanh chóng che phủ các tâm TiO_2 . Hai xúc tác cấy vanadi cũng tương tự, V-T2 được điều chế bằng phương pháp kết tủa có kích thước hạt nhỏ, nên có độ bền cao, trong khi đó V-T1 được điều chế bằng phương pháp sol-gel tạo thành các hạt TiO_2 lớn hơn, có độ bền kém. Rõ ràng phương pháp điều chế có ảnh hưởng rõ rệt đến độ bền của xúc tác và V-T2 có hoạt độ và độ bền cao nhất. Tuy nhiên sau 60 phút làm việc hoạt độ của phần lớn xúc tác đều giảm ~ 70%, riêng hai xúc tác mang trên SiO_2 giảm ~90%. Độ bền thấp của xúc tác mang trên SiO_2 có thể được giải thích là do một phần tâm Ti trong mẫu Ti/Si nằm ngoài mạng, có hoạt tính cao nhưng nhanh chóng bị cacbon lắng đọng che phủ.

3.3. Ảnh hưởng của điều kiện xử lý đến hoạt tính của các xúc tác ST01 và ST31

Bảng 4. Lượng xylên hấp phụ (A_x), độ chuyển hóa đầu (X_0), độ chuyển hóa sau 30 phút (X_{30}) và lượng cacbon lắng đọng (C) sau 60 phút phản ứng quang oxy hóa p-xylên trên 2 xúc tác ST01 và ST31 được hoạt hóa ở các nhiệt độ khác nhau

Xúc tác	ST01			ST31		
	UV, 40°C	450°C	550°C	UV, 40°C	450°C	550°C
$A_x \cdot 10^2$, mmol/m ²	0,75	2,5	6,9	0,82	4,3	4,0
X_0 , %	85	62	58	68	36	24
X_{30} , %	17	25	7	7	14	7
ΔX , %	80	60	88	90	61	71
C, mg/mg xúc tác	1,88	1,10	0,92	1,68	1,6	1,28

Từ bảng 4 ta thấy sau khi xử lý ở nhiệt độ cao kích thước hạt TiO_2 tăng và khả năng hấp phụ xylên tăng. Theo kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi [18] lượng nhóm $-OH$ trong các mẫu TiO_2 xử lý bằng UV ở 40°C ít hơn nhiều so với mẫu xử lý ở nhiệt độ 450 và 550°C. Theo Vincenzo Augugliaro [24] chính nhóm $-OH$ là tâm hấp phụ xylên thông qua liên kết giữa nhóm $-OH$ với điện tử của phân tử xylên. Sau khi xử lý ở nhiệt độ cao đã có sự khác nhau giữa hai mẫu ST01 và ST31. Khả năng hấp phụ của mẫu ST31 sau khi xử lý ở 450 và 550°C xấp xỉ nhau, còn trên mẫu ST01, sự thay đổi tính chất bề mặt sau khi nung ở 550°C mạnh hơn và đại lượng A_x tiếp tục tăng khi tăng nhiệt độ.

Từ kết quả ở bảng 4 cho thấy, sau khi xử lý bằng UV ở 40°C, hoạt độ của cả 2 xúc tác ST01 và ST31 đều cao hơn nhiều so với khi xử lý nhiệt. Điều này có thể giải thích là do khi xử lý ở nhiệt độ cao đã làm tăng kích thước hạt TiO_2 , nên hoạt độ của xúc tác giảm. Tuy nhiên cũng thấy rằng, độ chuyển hóa sau 30 phút phản ứng (X_{30}) của cả 2 xúc tác sau khi xử lý ở 450°C là cao nhất, hay nói cách khác độ bền làm việc của chúng tốt hơn. Điều này có thể giải thích như sau: xử lý ở nhiệt độ cao trong xúc tác có số nhóm $-OH$ (nguồn sinh ra gốc tự do $\cdot OH$) nhiều hơn và các gốc $\cdot OH$ dễ tái sinh trong điều kiện phản ứng [24]. Như vậy xử lý xúc tác ở 450°C là phù hợp nhất. Trên cả hai xúc tác khi tăng nhiệt độ xử lý mặc dù hấp phụ p-xylên tăng nhưng lượng cacbon lắng đọng sau 60 phút làm việc lại giảm dần. Điều này có thể do hoạt độ xúc tác giảm khi tăng nhiệt độ xử lý.

4. Kết luận

Từ kết quả khảo sát hoạt độ quang oxi hóa kết hợp với phân tích tính chất lý hóa của các chất xúc tác TiO_2 và TiO_2 biến tính, có thể đưa ra một số kết luận sau:

- Đối với các chất xúc tác TiO_2 thương mại ST01 và ST31 tăng nhiệt độ xử lý, kích thước hạt TiO_2 tăng, hấp phụ p-xylene tăng, còn lượng cacbon lắng đọng giảm. Tuy nhiên xử lý xúc tác ở 450°C cho xúc tác có độ bền cao nhất. Do đó xử lý xúc tác ở 450°C là thích hợp nhất.

- Cấy 0,003%V hoặc 0,2%N vào xúc tác TiO_2 mở rộng vùng hấp phụ ánh sáng vào vùng khả kiến và giảm năng lượng vùng cấm của xúc tác. Trong khi đó, mang 2% TiO_2 trên MCM41 hoặc SiO_2 có tác dụng ngược lại, năng lượng vùng cấm tăng

- ST31 có tính chất lý - hóa tương tự ST01, nên có khả năng hấp phụ p-xylene và độ bền tương tự ST01, nhưng có hoạt độ thấp hơn do có năng lượng vùng cấm cao hơn và lượng cacbon lắng đọng nhiều hơn.

- Các xúc tác biến tính (trừ ST31) đều có khả năng hấp phụ p-xylene cao hơn ST01, trong đó xúc tác cấy vanadi có đại lượng hấp phụ p-xylene cao nhất. Số mol xylene hấp phụ trên 1m^2 bề mặt của các xúc tác mang trên các chất mang khác nhau bằng nhau không phụ thuộc vào bản chất của chất mang.

- Hoạt độ đầu của các xúc tác giảm theo thứ tự sau:

$$\text{Ti/Si1} \approx \text{Ti/Si2} \approx \text{V-T2} > \text{V-T1} \approx \text{Ti/M} > \text{ST01} > \text{N-T} > \text{ST31}$$

V_2O_5 tăng hoạt tính xúc tác do làm giảm năng lượng vùng cấm và tăng hấp phụ xylene. Các xúc tác trên chất mang mặc dù có năng lượng vùng cấm cao nhưng có hoạt độ đầu cao do có khả năng bắt giữ electron quang sinh.

- Độ bền của xúc tác tăng theo thứ tự sau:

$$\text{Ti/Si2} < \text{Ti/Si1} \approx \text{V-T1} < \text{ST31} \approx \text{ST01} < \text{Ti/M} < \text{N-T} < \text{V-T2}$$

Độ bền của xúc tác không có quan hệ chặt chẽ với lượng cacbon lắng đọng, nhưng phụ thuộc vào phương pháp điều chế xúc tác. Các xúc tác biến tính được điều chế bằng phương pháp sol-gel có độ bền kém nhất.

Chúng tôi cảm ơn TS Vũ Anh Tuấn và TS. Nguyễn Đình Tuyển phòng Công Nghệ Vật Liệu Sạch, Viện Hóa Học, Viện KH & CN Việt Nam đã cung cấp cho chúng tôi các mẫu xúc tác biến tính.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **1** (2001), 1.
2. A.J. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, *J. Catal.* **192** (2000), 185.
3. N. Djeghri, S.J. Teichner, *J. Catal.* **62** (1980), 99.
4. J.M. Herrmann, W. Mu, P. Pichat, *Heterogen. Catal. Fine Chem.* **2** (1991), 405.

5. D.S. Muggli, L. Ding, *Appl. Catal. B* **32** (2001), 181.
6. M. Anpo, K. Chiba, M. Tomonari, S. Coluccia, M. Che, M.A.Fox, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 543.
7. M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, *Nature* **293** (1981), 206.
8. J. Peral, D.F. Ollis, *J. Catal.* **136** (1992), 554.
9. L. Cao, Z. Gao, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay, J.D. Freihaut, *J. Catal.* **196** (2000), 253.
10. A.J. Maria, K.L. Yeung, J. Soria, J.M. Coronado, C. Belver, C.Y. Lee, V. Augugliaro, *Appl. Catal. B* **29** (2001), 327.
11. Hisahiro Eigana, Shigeru Futamura and Takashi Ibusuki *Applied Catalysis B: Environmental* **38** (2002), 215.
12. R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.* **92** (1991), 178.
13. Xiaoli Yan, Jing He, David G. Evans, Xue Duan, *J. Applied catalysis B: Environmental* **55**(2005), 243.
14. X. Duan, D. Sun, Z. Zhu, X. Chen and P. Shi, *J. Environ. Sci. Health*, **A37**, N.4, (2002), 679.
15. K. Y. Jung and S. B. Park, Korean, *J. Chem. Eng.* **18**, N.6 (2001), 879.
16. A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue and C. K. Chan, *J.Catal.* **192** (2000), 185.
17. M Anpo, M. Kaneko, I Okura, *Photocatalysis: Science and Technology, Kodansha & Springer, Tokyo*, 2002, pp 175- 182.
18. Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Trí, Nguyễn Quốc Tuấn. Ảnh hưởng của chế độ xử lý xúc tác và điều kiện phản ứng và đến hoạt độ quang oxi hóa p-xylene của TiO₂ degusa P25, *Tạp chí Khoa học Công nghệ* (gửi đăng).
19. H. Einaga, S. Futamura and T. Ibusuki, *Applied Catalysis B: Environmental*, **38** (2002), 215.
20. T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, *Applid Catalysis B: Environmental*, **42** (2003), 403.
21. Shunaiche, Mizue Kaneda, Osamu Terasaki and Takashi Tatsumi, "Counteranion Effect on the Formation of mesoporous Materials under Acidic Synthesis Process", International Mesosstructured Materials Association, 2002, **6**
22. Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Quốc Tuấn, Nguyễn Trí, Hồ Cẩm Hoài, Ảnh hưởng của kích thước hạt TiO₂ đến tính chất và hoạt độ xúc tác trong phản ứng quang oxi hóa p-xylene, *Tạp chí Phát triển KHCN*, ĐH Quốc gia TP. Hồ Chí Minh (gửi đăng).
23. S. Bsslmann, C. Freitag, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Temperature programmed reduction and oxidation experiments with V₂O₅/TiO₂ catalysts*, Germany (2001).
24. V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti, *Toxicol. Environ. Chem.* **16** (1988), 89.