NGHIÊN CỚU CHẾ TẠO VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP Fe₃O₄-TiO₂-Ag

FABRICATION OF Fe3O4-TiO2-Ag NANOCOMPOSITE AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ORGANIC DYES

Mai Quân Đoàn^{1,2}, Hoàng Văn Tuấn^{1,3*}, Vũ Ngọc Phan³, Chu Xuân Quang⁴, Lê Anh Tuấn^{3*} Lê Minh Tùng^{5**}

¹Viện Tiên tiến khoa học và công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
²Viện Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội,
³Viện Nghiên cứu nano, Trường Đại học Phenikaa
⁴Trung tâm Công nghệ vật liệu, Viện Ứng dụng công nghệ
⁵Trường Đại học Tiền Giang

Đến toà soạn ngày 17/7/2019, chấp nhận đăng ngày 12/8/2019

Tóm tắt:

Trong bài báo này, vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4 - TiO_2 -Ag được chế tạo bằng phương pháp hóa học ướt. Các đặc trưng về cấu trúc pha tinh thể, tính chất quang, tính chất từ của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hấp phụ phân tử UV-vis, phân tích từ kế mẫu rung (VSM). Kết quả cho thấy, vật liệu chế tạo được có cấu trúc đơn pha, có từ tính tốt, hấp phụ ánh sáng ở vùng khả kiến và có khả năng quang xúc tác phân hủy chất màu xanh methylen (MB) tốt ở điều kiện chiếu ánh sáng khả kiến. Hiệu suất phân hủy chất màu MB của vật liệu đạt 90,1% sau 85 phút chiếu. Vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4 - TiO_2 -Ag cho thấy tiềm năng ứng dụng trong quang xúc tác làm sạch môi trường ở điều kiện ánh sáng khả kiến, có thể để dàng thu hồi và tái sử dụng vật liệu.

Từ khóa:

Vật liệu nano bạc tổ hợp, quang xúc tác, phân hủy chất màu, ô nhiễm hữu cơ, làm sạch

môi trường.

Abstract:

In this work, Fe₃O₄-TiO₂-Ag nanocomposite were fabricated by wet chemical methods. The characteristics of crystal phase structure, optical and magnetic properties of nanocomposite were investigated by X-ray diffraction analysis (XRD), UV-Vis absorbance spectra, vibration sample magnetometer (VSM). The results showed that the nanocomposite has a single-phase structure, good magnetism, light absorption in the visible light. The photocatalytic activity for methylene blue (MB) degradation was enhanced in the test conditions. MB degradation efficiency reached 90.1% after 85 minutes irradiation. Fe₃O₄-TiO₂-Ag nanocomposite show high potential applications in photocatalyst for environment treatment in visible light conditions. It can be easily recovered and reused for water treatment.

Keywords:

Silver nanocomposite, photocatalytic, dye degradation, organic pollution, environmental treatment.

1. ĐĂT VẤN ĐỀ

Vấn đề ô nhiễm môi trường đã và đang là một trong những thách thức không nhỏ mà xã hội phải đối mặt trong sự phát triển của nền kinh tế, đặc biệt là sự bùng nổ của cuộc các mạng công nghiệp lần thứ 4. Có nhiều phương pháp, giải pháp kỹ thuật đã được áp

dụng cho xử lý môi trường, đặc biệt là xử lý nước bị ô nhiễm bởi các hợp chất màu khó phân hủy như thuốc nhuộm xanh methylen (MB), Rhodamin B, tím violets,..., và một trong những cách tiếp cận được các nhà khoa học, nhà công nghệ quan tâm là sử dụng các loại vật liệu nano có hoạt tính quang xúc tác

để làm sạch môi trường. Trong số các vật liệu nano có hoạt tính quang xúc tác như ZnO, Ta₂O₅, TiO₂,... thì TiO₂ là loại vật liệu đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi do nó có các đặc tính như bền hóa học, bền ăn mòn, không độc, giá thành rẻ, hoạt tính quang xúc tác cao [1][2].

Khả năng phân hủy hợp chất hữu cơ của TiO₂ được giải thích là do dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại, các điện tử (e⁻) dịch chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn tạo thành các điện tử tự do, để lại ở vùng hóa trị các lỗ trống (h⁺). Điện tử (e⁻) và lỗ trống (h⁺) khuếch tán ra bề mặt của TiO₂. Tại bề mặt của TiO₂, thế oxy hóa của lỗ trống ở vùng hóa trị dương hơn so với thế oxy hóa của gốc hydroxyl. Do vậy, lỗ trống của vùng hóa trị có thể oxy hóa H₂O để tạo gốc hydroxyl:

$$H_2O + h^+ = OH + H^+$$

Thế khử của điện tử tự do (e⁻) trên bề mặt TiO_2 đủ âm để có thể khử phân tử oxi trong môi trường thành superoxit:

$$O_2 + e^- = O_2^-$$

Việc tạo thành gốc hydroxyl và superoxit đóng vai trò quan trọng vào phản ứng oxy hóa các hợp chất hữu cơ tạo ra sản phẩm phân hủy là CO₂ và H₂O (không có hại cho môi trường).

Tuy nhiên, với độ rộng vùng cấm rộng (Eg = 3,2 eV), TiO₂ chỉ thể hiện được hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng tử ngoại (UV). Trong vùng ánh sáng khả biến (ánh sáng mặt trời), hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ khá thấp (bức xạ UV chỉ chiếm 3-5% trong phổ ánh sáng mặt trời). Do vậy, để ứng dụng được vật liệu TiO₂ cho làm sạch môi trường ở điều kiện ánh sáng mặt trời thì cần đưa được hiệu ứng quang xúc tác của TiO₂ lên vùng ánh sáng khả kiến [3].

Đã có nhiều nghiên cứu được thực hiện để cải thiện hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ trong vùng ánh sáng khả biến, một trong

những giải pháp được áp dụng đó là tổ hợp TiO₂ với nano bạc (Ag NPs). Hiệu ứng plasmon bề mặt của Ag NPs cho phép hấp phụ vùng ánh sáng khả biến và do đó tăng cường hoạt động quang xúc tác của vật liệu tổ hợp kim loại-bán dẫn ở vùng ánh sáng khả kiến [2][3][4].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo hệ vật liệu nano tổ hợp chứa 3 thành phần giữa TiO₂, Ag, Fe₃O₄ sử dụng phương pháp hóa học ướt. Vật liệu nano tổ hợp chế tạo được sẽ được nghiên cứu thử nghiệm khả năng tăng cường hiệu quả quang xúc tác phân hủy chất màu MB trong điều kiện ánh sáng khả kiến.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Ferrocene (C₁₀H₁₀Fe), acetone ((CH₃)₂CO), titanium tetrachloride (TiCl₄), ethanol (C₂H₅OH), amoni hydroxit (NH₄OH), bạc nitrat (AgNO₃), natri bohidrua (NaBH₄), xanh methylen (MB), nước cất 2 lần được sử dung trong tất cả các thí nghiêm.

2.2. Tổng hợp vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag

Vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag được chế tạo theo quy trình tổng hợp 3 bước, cụ thể:

■ Bước 1: chế tạo nano Fe₃O₄

0,5 gram Ferrocene được hòa tan trong acetone, khuấy đồng đều trong 30 phút, sau đó thêm một lượng vừa đủ $\rm H_2O_2$ và tiếp tục khuấy thêm 20 phút, hỗn hợp được chuyển vào bình thủy nhiệt và được đặt trong lò nung ở $\rm 200^{\circ}C$ trong 24h, sản phẩm thu được lọc rửa bằng acetone rồi đem sấy $\rm 60^{\circ}C$ trong chân không trong vòng 6h.

■ Bước 2: chế tạo nano Fe₃O₄-TiO₂

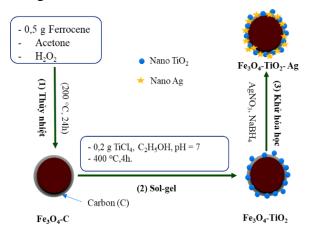
Phân tán nano Fe₃O₄ trong nước cất được hỗn hợp A. Sau đó, 0,2 gam TiCl₄ được hòa

tan trong nước cất, sau đó thêm vào dung dịch một lượng vừa đủ ethanol được hỗn hợp B, trộn hỗn hợp A với hỗn hợp B và khuấy đều trong 50 phút, thêm vào hỗn hợp một lượng vừa đủ NH₄OH để đạt được pH 7, để hỗn hợp qua 12 giờ, sau đó đem lọc rửa bằng ethanol, sản phẩm thu được sấy ở 200°C trong 4 giờ và nung tại 400°C trong 4 giờ.

■ Bước 3: chế tạo Fe₃O₄-TiO₂-Ag

0,1 gam Fe₃O₄-TiO₂ hòa tan trong nước cất, sau đó một lượng dung dịch AgNO₃ được nhỏ từ từ vào hỗn hợp, khuấy đồng đều trong 1 giờ, thêm vào hỗn hợp một lượng vừa đủ NaBH₄, khuấy tiếp 1 giờ, đem hỗn hợp lọc rửa và sấy tại 60°C trong 6 giờ.

Quy trình tổng hợp vật liệu được trình bày trong hình 1.



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu Fe₃O₄-TiO₂-Ag

2.3. Đặc trưng của vật liệu

Thành phần pha tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), trên thiết bị Siemens D5000, tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Bước sóng tới $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406$ Å và phổ XRD được lấy thang đo từ $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ với bước quét 0,01. Tính chất quang của vật liệu được xác định sử dụng phương pháp đo quang phổ hấp thụ UV-Vis trên thiết bị DR6000 spectrophotometer tại Trung tâm Công nghệ vật liệu, Viện Úng

dụng công nghệ. Đặc trưng từ tính của vật liệu được phân tích sử dụng phép đo từ kế mẫu rung VSM.

2.4. Khả năng xúc tác quang phân hủy MB của vật liệu

Tiến hành thử nghiệm khả năng xúc tác quang phân hủy MB của vật liệu ở điều kiện chiếu ánh sáng vùng tử ngoại (UV) và ánh sáng vùng khả kiến sử dụng đèn LED RGB, công suất 50 W, dải bước sóng từ 350-1100 nm. Quy trình thử nghiệm như sau: 0,1 gram vật liệu được phân tán trong 100 ml dung dịch MB nồng độ 20 ppm. Tại các thời điểm chiếu sáng khác nhau trong khoảng từ 3-85 phút, một lượng mẫu được lấy ra, ly tâm và xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch bằng phép đo quang phổ hấp thụ UV-Vis tại bước sóng 660 nm.Hiệu quả phân hủy MB của vật liệu được xác định theo công thức:

$$H (\%) = \frac{\text{Co-C}}{\text{Co}} \times 100 \tag{1}$$

Trong đó: H là hiệu suất phân hủy MB;

Co là nồng độ MB ban đầu;

C là nồng độ MB còn lại.

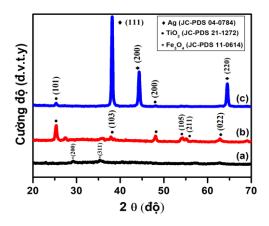
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của vật liệu

3.1.1. Thành phần pha của vật liệu

Phổ XRD của vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag được thể hiện trên hình 2 (đường c). Từ giản đồ có thể nhận thấy sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của TiO₂ và Ag. Tại vị trí các góc 25,4°; 48,1° là vị trí của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu TiO₂ tương ứng với các mặt mạng (101), (200) (mã thẻ chuẩn JCPDS 21-1272). Tại vị trí 38,1°; 44,4° và 64,6° xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ có cường độ lớn, các đỉnh nhiễu xạ này được gán cho các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của hạt nano Ag với các mặt mạng lần lượt là (111), (200) và (220) (mã thẻ chuẩn JC-PDS 04-0784).

Không thấy sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của Fe₃O₄ (đường a) (mã thẻ chuẩn JC-PDS 11-0614) tương ứng với các mặt mạng (200) và (311) trong phổ nhiễu xạ của hệ nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag và một số đỉnh nhiễu xạ khác của TiO₂ (đường b) tương ứng với các mặt mạng (103), (105) (211) và (022), điều này được giải thích là do cường độ các đỉnh nhiễu xạ của tinh thể nano Ag khá lớn nên gây ra sự che phủ các đỉnh nhiễu xạ khác.



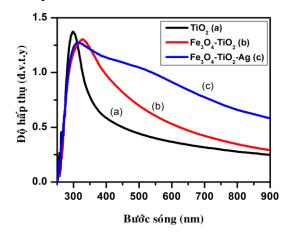
Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nano (a) Fe₃O₄, (b) Fe₃O₄-TiO₂ và (c) Fe₃O₄-TiO₂-Ag

3.1.2. Tính chất quang của vật liệu

Trên hình 3 là phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu TiO₂, Fe₃O₄-TiO₂ và Fe₃O₄-TiO₂-Ag với vùng bức xạ được sử dụng trong khoảng 200-900 nm. Ta có thể nhận thấy, vật liệu TiO₂ chỉ hấp thụ ánh sáng ở bước sóng 300 nm (ứng với vùng ánh sáng tử ngoại) và hấp thụ rất yếu ở vùng ánh sáng khả kiến (từ 380-760 nm). Đối với vật liệu Fe₃O₄-TiO₂, độ hấp thụ quang của vật liệu có sự dịch chuyển so với mẫu TiO₂ trần (đường b).

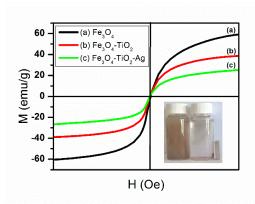
Đường (c) là độ hấp thụ của vật liệu Fe₃O₄-TiO₂-Ag, cường độ hấp thụ đã tăng lên một cách đáng kể so với mẫu TiO₂ trần và mẫu Fe₃O₄-TiO₂. Sự hấp thụ ánh sáng của vật liệu Fe₃O₄-TiO₂-Ag trải dài từ bước sóng 300 nm đến 800 nm (bao gồm cả vùng ánh sáng khả kiến từ 380 nm đến 760 nm). Nguyên nhân của sự dịch chuyển bước sóng được giải thích là do hiệu ứng plasmon bề

mặt của hạt nano Ag làm cho vật liệu nano tổ hợp có khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng khả kiến [2][5]. Điều này hứa hẹn tiềm năng sử dụng ánh sáng khả kiến để kích hoạt quá trình quang xúc tác của phản ứng phân hủy các hợp chất hữu cơ.



Hình 3. Phổ UV-Vis của vật liệu nano (a) TiO₂, (b) Fe₃O₄-TiO₂ và (c) Fe₃O₄-TiO₂-Ag.

3.1.3. Đặc trưng từ tính của vật liệu



Hình 4. Đường cong từ trễ của vật liệu nano (a) Fe₃O₄, (b) Fe₃O₄-TiO₂ và (c) Fe₃O₄-TiO₂-Ag

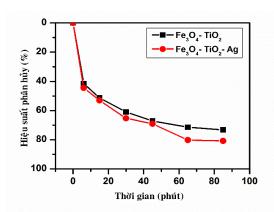
Hình 4 là đường cong từ trễ (M-H) của vật liệu Fe₃O₄, Fe₃O₄-TiO₂ và Fe₃O₄-TiO₂-Ag chế tạo được. Kết quả cho thấy từ độ bão hòa (Ms) của vật liệu giảm dần đối với các mẫu trong hệ nano tổ hợp. Điều này được giải thích là do hiệu ứng che chắn của các lớp phủ TiO₂ và Ag trên bề mặt của Fe₃O₄ [6]. Ngoài ra, hình ảnh thu hồi bằng từ trường ngoài của vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag được trình bày trong hình chèn nhỏ của Hình 4 cho thấy vật liệu có thể dễ dàng thu hồi bằng từ trường ngoài. Do vậy, vật liệu chế tạo được

cho thấy có tiềm năng ứng dụng trong xử lý môi trường.

3.2. Hiệu quả quang xúc tác của vật liệu

3.2.2. Hiệu quả quang xúc tác ở điều kiện chiếu ánh sáng UV

Trong điều kiện chiếu ánh sáng UV, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của 2 vật liệu là Fe₃O₄-TiO₂ và Fe₃O₄-TiO₂-Ag tới khả năng quang xúc tác phân hủy MB. Kết quả chỉ ra trong hình 5 cho thấy, sau 30 phút, hiệu suất phân hủy MB của vật liệu Fe₃O₄-TiO₂-Ag đạt khoảng 65,1% (Fe₃O₄-TiO₂ là 60 %). Sau 85 phút, hiệu suất phân hủy xác định được lần lượt là 73,3% và 81,1%.



Hình 5. Hiệu quả quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂ và Fe₃O₄-TiO₂-Ag ở điều kiện ánh sáng UV

Trong điều kiện ánh sáng UV, vật liệu nano tổ hợp chứa TiO₂ thể hiện được hoạt tính quang xúc tác khá rõ dệt do các điện tử bị kích thích và dịch chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn để tham gia vào quá trình quang xúc tác [1].

Ngoài ra, sự có mặt của nano Ag trong hệ vật liệu tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag cũng đóng góp vào quá trình quang xúc tác của vật liệu [3][6], giúp cho hiệu quả quang xúc tác của vật liệu được tăng cường hơn so với vật liệu Fe₃O₄-TiO₂.

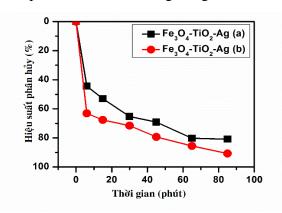
3.2.2. Hiệu quả quang xúc tác ở điều kiện chiếu ánh sáng khả kiến

Hiệu quả xúc tác phân hủy chất màu MB của

vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag ở điều kiện chiếu ánh sáng khả kiến so với khi chiếu ánh sáng UV được thể hiện trên hình 6.

Kết quả cho thấy, hiệu quả quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag được tăng cường đáng kể trong điều kiện chiếu ánh sáng khả kiến. Sau 45 phút chiếu, hiệu suất phân hủy MB đã đạt được gần 80% (tương đương với hiệu suất phân hủy MB của vật liệu sau 85 phút chiếu ánh sáng UV). Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag đạt 90,1% sau 85 phút chiếu ánh sáng khả kiến.

Một số kết quả công bố của các tác giả Tedsree và cs (2017) [6], Fauzian và cs (2017) [3] cũng đưa ra các nhận định tương tự về vai trò của nano Ag đối với hiệu quả tăng cường quang xúc tác của vật liệu nano tổ hợp ở điều kiện ánh sáng vùng khả kiến.



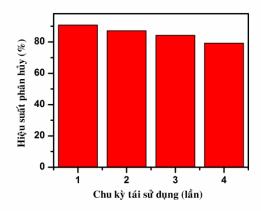
Hình 6. Hiệu quả quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag ở điều kiện chiếu (a) ánh sáng UV và (b) ánh sáng khả kiến

3.2.3. Khả năng tái sử dụng của vật liêu

Trong thí nghiệm này, chúng tôi tiến hành thu hồi vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag sau quá trình quang xúc tác phân hủy MB bằng từ trường ngoài ở chu kỳ thứ nhất, sau đó tiến hành tái sử dụng vật liệu cho các chu kỳ tiếp theo để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu, kết quả được chỉ ra trong hình 7.

Kết quả xác định hiệu suất phân hủy MB của vật liệu ở các chu kỳ tái sử dụng khác

nhau cho thấy, vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag có hiệu quả quang xúc tác tốt, hiệu suất phân hủy MB xác định được sau 4 lần tái sử dụng đạt 79,2 %.



Hình 7. Khả năng tái sử dụng của vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag cho quá trình quang xúc tác phân hủy MB

4. KÉT LUÂN

Nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp Fe₃O₄-TiO₂-Ag theo quy trình tổ hợp 3 bước bằng phương pháp hóa học ướt. Vật liệu chế tạo được có khả năng quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ xanh methylen ở vùng ánh sáng khả kiến. Sau 85 phút chiếu, hiệu suất phân hủy xanh methylen của vật liệu đạt 90,1 %. Vật liệu nano tổ hợp chế tạo được cho thấy tiềm năng ứng dụng trong làm sạch môi trường với khả năng thu hồi và tái sử dụng vật liệu.

LÒI CẨM ƠN

Công trình này đã được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài NCCB mã số 103.02-2015.94 tài trợ bởi Quỹ Nafosted.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Qian *et al.*, "Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview," *Catal. Today*, vol. 335, pp. 78–90, 2019.
- [2] P.D. Cozzoli Fanizza, E., Comparelli, R., Curri, M.L., Agostiano, A., & Laub, D., "Role of Metal Nanoparticles in TiO₂/Ag Nanocomposite-Based Microheterogeneous Photocatalysis.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 28, pp. 9623–9630.
- [3] M. Fauzian, A. Taufik, and R. Saleh, "Photocatalytic performance of Fe₃O₄/TiO₂/Ag nanocomposites for photocatalytic activity under visible light irradiation," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1862, no. July, 2017.
- [4] L. Zhang *et al.*, "Preparation of magnetic Fe₃O₄/TiO₂/Ag composite microspheres with enhanced photocatalytic activity," *Solid State Sci.*, vol. 52, pp. 42–48, 2016.
- [5] M. Nolan, "Surface modification of TiO₂ with metal oxide nanoclusters: a route to composite photocatalytic materials," *Chem Commun*, vol. 47, no. 30, pp. 8617–8619, 2011.
- [6] K. Tedsree, N. Temnuch, N. Sriplai, and S. Pinitsoontorn, "Ag modified Fe₃O₄@TiO₂ magnetic core-shell nanocomposites for photocatalytic degradation of methylene blue," *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 5, pp. 6576–6584, 2017.

Thông tin liên hệ: L**ê** Anh Tuấn

Điện thoại: 0916366088; Email: tuan.leanh@phenikaa-uni.edu.vn

Viên nghiên cứu Nano, Trường Đại học PHENIKAA.

Lê Minh Tùng

Điện thoại: 0915567707; Email: leminhtung@tgu.edu.vn

Trường Đại học Tiền Giang.