BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Nguyễn Điền Trung

TỔNG HỢP MỘT SỐ HỆ XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ HỢP CHẤT TITAN CHO QUÁ TRÌNH QUANG PHÂN HỦY CINNAMIC ACID TRONG NƯỚC

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý
Mã số: 9440119

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

TP. HỒ CHÍ MINH – 2023

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học 1: TS. Hoàng Tiến Cường
Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Hà Cẩm Anh

Phản biện 1: ……
Phản biện 2: ……
Phản biện 3: ……

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi …. giờ ....', ngày ….. tháng ….. năm 2023

Có thể tìm hiểu luận án tại:
- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết

Ngày nay, ô nhiễm nguồn nước là vấn đề xã hội đang quan tâm và tác động đến cân bằng của hệ sinh thái. Nguồn nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ độc hại sinh ra từ các hoạt động nông nghiệp và công nghiệp. Trong đó, đáng quan tâm là các hợp chất phenolic acid. Các hợp chất phenolic acid không chỉ khó phân hủy mà còn gây hại đối với các vi sinh vật trong nước ở nồng độ thấp. Chính vì vậy, việc tinh sạch nguồn nước, loại bỏ các hợp chất phenolic acid trở thành vấn đề cấp thiết. Sự phân hủy các hợp chất phenolic acid trong môi trường nước bằng xúc tác quang được xem là một giải pháp xử lý hiệu quả. Điểm nổi bật của quá trình quang xúc tác trong phân hủy các hợp chất phenolic acid là chi phí thấp, hiệu suất cao, độ bền tốt, không độc hại và thực hiện ở điều kiện tự nhiên, tạo thành các sản phẩm thân thiện như: CO_2, H_2O và các acid vô cơ. Bên cạnh xúc tác quang truyền thống TiO_2 với hoạt tính quang tốt dưới ánh sáng UV, xúc tác titanate (perovskite và pseudobrookite) đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu sử dụng làm chất xúc tác quang. Trong đó, các titanate có năng lượng vùng cấm nhỏ nên hấp thụ tốt ánh sáng khả kiến. Kết hợp titanate với TiO_2 giúp tăng cường khả năng hấp thu ánh sáng, cải thiện diện tích bề mặt riêng và hạn chế sự tái kết hợp giữa electron với lỗ trống, được xem là xúc tác quang tiềm năng.

Trong nghiên cứu hiện tại, xúc tác TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở các môi trường khác nhau, còn xúc tác titanate được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và xúc tác dị cấu trúc titanate/TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel kết hợp thủy nhiệt. Hoạt tính xúc tác được đánh giá cho phản ứng quang phân hủy cinnamic acid. Từ các kết quả thu được, xác định điều kiện tốt nhất cho việc tổng hợp các xúc tác và phản ứng phân hủy cinnamic acid, làm sáng tỏ mối liên hệ giữa tính chất và hoạt tính quang của các xúc tác, và đề xuất động học quang phân hủy cinnamic acid trên các xúc tác có hoạt tính quang tốt.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Luận án "Tổng hợp một số hệ xúc tác trên cơ sở hợp chất titan cho quá trình quang phân hủy cinnamic acid trong nước" hướng đến các mục tiêu

sau: (i) tổng hợp thành công các ba nhóm xúc tác: TiO_2, titanate và titanate/TiO_2 có hoạt tính tốt cho phản ứng quang phân hủy cinnamic acid (CA); (ii) làm sáng tỏ mối quan hệ giữa thành phần, tính chất lý hóa và hoạt tính quang phân của các xúc tác và (iii) tìm ra quy luật động học của phản ứng phân hủy CA trên một số xúc tác điển hình.

3. Nội dung nghiên cứu

Để đạt được các mục tiêu đề ra, luận án "Tổng hợp một số hệ xúc tác trên cơ sở hợp chất titan cho quá trình quang phân hủy cinnamic acid trong nước" thực hiện các nội dung sau: (i) nghiên cứu tổng hợp ba nhóm xúc tác (TiO_2, titanate và titanate/TiO_2), (ii) khảo sát hoạt tính quang của ba nhóm xúc tác cho phản ứng quang phân hủy CA, (iii) phân tích các tính chất lý hóa của các xúc tác tổng hợp, (iv) nghiên cứu động học phản ứng và sự hiện diện của các tác nhân oxy hóa trong phản ứng phân hủy CA. Từ kết quả thu được, xác định mối quan hệ giữa thành phần, phương pháp tổng hợp xúc tác với tính chất lý-hóa, hoạt tính quang xúc tác và đặc điểm quy luật động học quang phân hủy CA.

4. Tính mới của luận án

Điều chỉnh được các tính chất lý-hóa và quang-hóa cơ bản như thành phần pha, năng lượng vùng cấm và điểm đẳng điện của TiO_2 thông qua thay đổi môi trường thủy nhiệt. Xúc tác TiO_2 thủy nhiệt trong môi trường acid có hoạt tính quang cao hơn P25 TiO_2 thương mại P25, trong khi TiO_2 thủy nhiệt trong môi trường nước được tổng hợp bằng phương pháp thân thiện môi trường và dễ thu hồi hơn P25.

Tổng hợp thành công các xúc tác titanate: Al_2TiO_5, Fe_2TiO_5 và $CoTiO_3$ bằng phương pháp sol-gel với nhiệt độ nung thấp. Trong đó, Al_2TiO_5 được xem là xúc tác quang mới, có hoạt tính quang tốt, độ bền tốt và dễ thu hồi.

Tổng hợp thành công các xúc tác dị cấu trúc Al_2TiO_5/TiO_2, Fe_2TiO_5/TiO_2 và $CoTiO_3/TiO_2$ bằng phương pháp sol-gel kết hợp thủy nhiệt sử dụng dung môi thân thiện môi trường có diện tích bề mặt riêng lớn, hoạt tính quang vượt trội, độ bền tốt và dễ thu hồi so với xúc tác TiO_2.

Động học của phản ứng quang oxy hóa CA dưới ánh sáng UV-A được nghiên cứu toàn diện và phương trình động học được đề xuất dựa trên sự

tổng hợp các kết quả nghiên cứu về sự ảnh hưởng của các yếu tố như các thành phần các chất có mặt trong môi trường phản ứng, cường độ ánh sáng; định lượng vai trò của các tác nhân oxy hóa (lỗ trống h^+, gốc tự do hydroxyl $HO^\bullet$ và gốc tự do superoxide $OO^{\bullet-}$) bằng phương pháp sử dụng các chất ức chế và định danh được các hợp chất trung gian.

5. Cấu trúc của luận án

Nội dung luận án trình bày trong 116 trang (không kể phụ lục 125 trang). Luận án được chia thành 3 chương: Chương 1. Tổng quan (29 trang), Chương 2. Thực nghiệm (10 trang), Chương 3. Kết quả và thảo luận (77 trang) và kết luận và kiến nghị (2 trang). Luận án có 22 Bảng, 69 Hình và 258 tài liệu tham khảo.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương 1 trình bày tổng quan về: (i) tình hình ô nhiễm nguồn nước, (ii) tính chất và độc tính của phenolic acid, (iii) cơ chế phản ứng quang, vai trò của tác nhân oxy hóa và các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác, (iv) ưu và nhược điểm của hệ xúc tác: TiO_2, titanate và dị cấu trúc, (v) các phương pháp tổng hợp xúc tác quang, (vi) động học phản ứng quang phân hủy các hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong nước.

Theo Tổ chức Y tế Thế giới (WHO), vào năm 2025 khoảng 50% người dân sống trong các khu vực khan hiếm nước sạch, trong khi nhu cầu nước sạch đạt cao điểm từ các ngành công nghiệp. Mặc dù, nước là nguồn tài nguyên thiên nhiên dồi dào nhất trên Trái Đất nhưng chỉ có khoảng 1% lượng nước được cung cấp cho con người. Giá nước sạch ngày càng tăng cùng với sự biến đổi khí hậu và sự gia tăng dân số. Vấn đề chính hiện nay là nguồn nước sinh hoạt bị ô nhiễm nghiêm trọng bởi các chất hữu cơ và vô cơ độc hại, không thích hợp cho sinh hoạt cũng như các hoạt động sản xuất. Trong tự nhiên, phenolic acid chiếm khoảng 1/3 trong số các hợp chất phenol. Phenolic acid được chia thành 2 nhóm chính: hydroxybenzoic acid và hydroxycinnamic acid. Trong đó, hydroxycinnamic acid phổ biến hơn, tồn tại ở dạng tự do hoặc hợp chất.

Xúc tác titanate (perovskite và pseudobrookite) có năng lượng vùng

cấm thấp và hấp thụ ánh sáng khả kiến. Tuy nhiên, xúc tác titanate có hoạt tính quang thấp do diện tích bề mặt riêng và độ linh động electron thấp. Kết hợp titanate năng lượng vùng cấm thấp với TiO_2 có độ linh động electron cao tạo thành hệ dị cấu trúc có diện tích bề mặt riêng lớn và phân tách electron-lỗ trống tốt, được xem là xúc tác quang mới tiềm năng. Trong các phương pháp điều chế xúc tác quang, sol-gel và thủy nhiệt là các phương pháp được sử dụng phổ biến.

Hiệu quả của phản ứng quang xúc tác phụ thuộc vào xúc tác, mặt khác chịu ảnh hưởng bởi các điều kiện phản ứng như hàm lượng xúc tác, nồng độ O_2 hòa tan, pH dung dịch và cường độ chiếu sáng. Động học phản ứng quang phân hủy trong pha lỏng còn được nghiên cứu rất ít và chưa toàn diện nên chỉ phù hợp giới hạn trong các điều kiện thực nghiệm nhất định. Trong phần lớn các công bố phản ứng quang xúc tác trong pha lỏng đều chấp nhận theo cơ chế Langmuir-Hinshelwood.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

Chương 2 trình bày: (i) phương pháp tổng hợp 3 hệ xúc tác: TiO_2, titanate và dị cấu trúc, (ii) các phương pháp phân tích tính chất và hoạt tính xúc tác, (iii) phương pháp xác định hợp chất trung gian và các tác nhân oxy hóa, (iv) phương pháp nghiên cứu động học.

2.1. Tổng hợp xúc tác

2.1.1. Tổng hợp hệ xúc tác TiO_2

Xúc tác TiO_2 tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 160 °C-12 h trong các môi trường khác nhau: acid HCl 0,9 M (Ti-a), nước (Ti-w) và base NaOH 1 M (Ti-b) với tiền chất $(C_3H_7O)_4Ti$ (TTIP). Sự ảnh hưởng của nồng độ môi trường, thể tích TTIP, nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt được khảo sát để xác định quy trình phù hợp nhất. Sau khi rửa lần lượt với C_2H_5OH và H_2O, chất rắn được sấy ở 60 °C-12 h thu được xúc tác TiO_2 và được ký hiệu là Ti-a, Ti-w và Ti-b tương ứng với môi trường thủy phân là acid, nước và base.

2.1.2. Tổng hợp hệ xúc tác titanate (MTO)

Xúc tác MTO: Al_2TiO_5 (ATO), Fe_2TiO_5 (FTO) và $CoTiO_3$ (CTO) được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ các tiền chất: $Al(NO_3)_3.9H_2O$,

$Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và $Co(NO_3)_2.6H_2O$. Hòa tan x_3 g citric acid trong x_1 mL C_2H_5OH. Sau đó, thêm tiếp x_2 g $M(NO_3)_n.mH_2O$ và khuấy trong 60 min. Thêm TTIP vào dung dịch và khuấy 60 min thu được gel. Sấy gel thu được ở 60 °C-12 h và nung ở T °C trong t giờ thu được xúc tác MTO.

2.1.3. Tổng hợp hệ xúc tác dị cấu trúc titanate/TiO_2 (MTO/Ti)

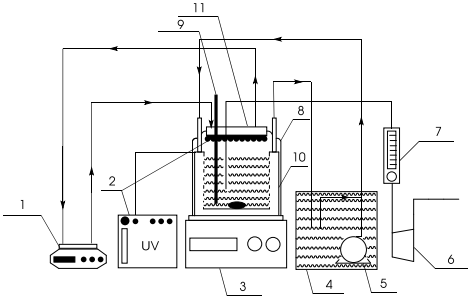
Nhỏ giọt 3,0 mL TTIP vào 40,0 mL nước. Thêm tiếp m g MTO, khuấy 30 min thu hỗn hợp. Thủy nhiệt hỗn hợp thu được ở 160 °C-12 h. Ly tâm lọc lấy chất rắn, rửa chất rắn lần lượt với C_2H_5OH và H_2O. Sấy chất rắn ở 60 °C-12 h thu được xúc tác xMTO/Ti (x là hàm lượng MTO).

2.2. Phân tích các tính chất lý hóa

Các tính chất lý hóa đặc trưng của các xúc tác được phân tích như thành phần pha (nhiễu xạ tia XRD và tán xạ tia Raman), sự chuyển pha (nhiệt trọng lượng TGA), sự hiện diện OH và các nhóm chức trên bề mặt xúc tác (hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR), diện tích bề mặt riêng, đường kính lỗ xốp (đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp BET và BJH), năng lượng vùng cấm (phản xạ khuếch tán DRS), điện tích bề mặt (điểm đẳng điện PZC) và hình thái cấu trúc bề mặt (kính hiển vi điện tử quét SEM và truyền qua TEM), thành phần các nguyên tố (tán sắc năng lượng tia X EDX).

2.3. Khảo sát hoạt tính quang

Hoạt tính quang của xúc tác được đánh giá trong phản ứng quang phân hủy dung dịch acid phenolic đại diện là cinnamic acid (CA) theo chế độ phản ứng mẻ dưới ánh sáng UV-A với bước sóng λ = 350–400 nm (Hình 2.1). Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác, lưu lượng không khí và pH dung dịch đến hoạt tính được khảo sát.



Hình 2.1. Hệ thống thiết bị phản ứng quang oxy hóa.
(1) máy bơm, (2) hệ thống điều khiển đèn, (3) máy khuấy từ, (4) bể điều chỉnh nhiệt độ phản ứng, (5) bơm tuần hoàn, (6) máy thổi oxy, (7) lưu lượng kế, (8) và (9) nhiệt kế, (10) bình phản ứng, (11) hệ thống giải nhiệt đèn UV-A.

2.4. Nghiên cứu động học phản ứng

Động học phản ứng được nghiên cứu trên 6 xúc tác có hoạt tính tốt nhất (Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti). Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng như nồng độ CA, nồng độ O_2 hòa tan, cường độ chiếu sáng, mật độ lỗ trống h^+, mật độ gốc tự do hydroxyl $HO^{\bullet}$ và mật độ gốc tự do superoxide $OO^{\bullet-}$ được đánh giá. Sự hiện diện của các sản phẩm phụ được nghiên cứu bằng phương pháp phổ HNMR. Việc tính toán để tìm ra các hệ số và bậc trong phương trình động học được thực hiện theo phương pháp bình phương cực tiểu thông qua công cụ solver trong phần mềm Microsoft Excel.

2.5. Phân tích hỗn hợp phản ứng

Mẫu dung dịch sau khi lọc xúc tác bằng màng lọc polytetrafluoroetylen kích thước lỗ xốp 0,22 μm được phân tích trên thiết bị UV-Vis. Các hợp chất trung gian trong dung dịch phản ứng được định danh và định lượng bằng cộng hưởng từ hạt nhân HNMR.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hệ xúc tác TiO_2

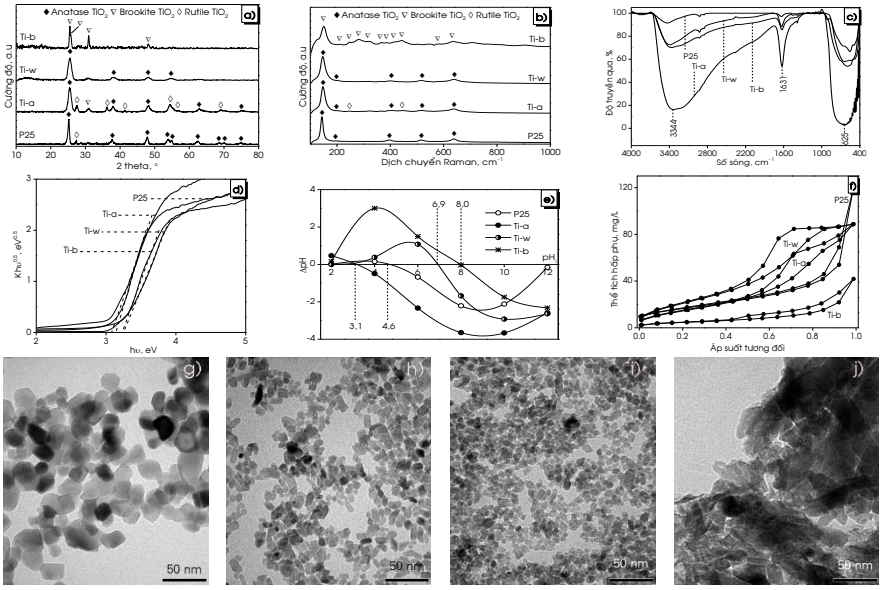
3.1.1. Ảnh hưởng môi trường tổng hợp

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ môi trường tổng hợp, thể tích TTIP, nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt xác định điều kiện thích hợp cho việc tạo thành TiO_2 như sau: sử dụng 40,0 mL dung dịch HCl 0,9 M (xúc tác Ti-a), hoặc H_2O (xúc tác Ti-w) hoặc dung dịch NaOH 0,1 M (xúc tác Ti-b), 3,0 mL TTIP và thủy nhiệt ở 160 ^oC-12 h. Tính chất lý-hóa của các xúc tác TiO_2 được tóm tắt trong Hình 3.1 và Bảng 3.1.

Giản đồ XRD (Hình 3.1a) và phổ Raman (Hình 3.1b) của các xúc tác TiO_2 cho thấy môi trường thủy nhiệt tác động đến sự tạo thành pha của các xúc tác. Dung môi trung tính (mẫu Ti-w) thuận lợi cho việc tạo thành pha anatase, môi trường base (mẫu Ti-w) thuận lợi cho sự tạo thành pha brookite. Trong khi đó, pha hỗn hợp (61,3% anatase, 18,0% rutile và 20,7% brookite) được tạo thành trong môi trường acid. Xúc tác TiO_2 Degusa P25 thương mại

có thành phần pha là 86,4% anatase và 13,6% rutile.

Trên phổ FTIR các mẫu TiO_2 đều xuất hiện đỉnh đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trên bề mặt xúc tác (Hình 3.1c). So với các xúc tác P25, Ti-b và Ti-w, mẫu Ti-a có cường độ đỉnh đặc trưng cho nhóm OH và nước hấp phụ trên bề mặt cao nhất. Sự hiện diện của nhóm OH và nước hấp phụ trên bề mặt xúc tác hỗ trợ cho sự tạo thành gốc tự do hydroxyl $HO^{\bullet}$, hạn chế sự tái kết hợp electron với lỗ trống h^+, giúp tăng cường hoạt tính quang của xúc tác.



Hình 3.1. Giản đồ XRD (a), phổ Raman (b), phổ FTIR (c), đồ thị Tauc (d), đồ thị xác định điện tích (e), đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (f) và ảnh TEM của hệ xúc tác TiO_2: P25 (g), Ti-a (h), Ti-w (i) và Ti-b (j).

Năng lượng vùng cấm của các xúc tác Ti-a, Ti-w, Ti-b xác định từ đồ thị Tauc lần lượt là 3,08; 3,14; 3,23 eV nhỏ hơn P25 (3,25 eV), với bước sóng ánh sáng hấp thu dài hơn P25: 403, 395 và 384 nm so với 382 nm (Hình 3.1d). Giá trị PZC của các xúc tác Ti-a, P25, Ti-w và Ti-b lần lượt là 3,1; 4,6; 6,9 và 8,0 (Hình 3.1e), tăng theo pH của môi trường tổng hợp. Ảnh TEM (Hình 3.1g–j) cho thấy các xúc tác P25, Ti-a và Ti-w gồm các hạt hình cầu

kích thước khoảng 5–10 nm (Ti-a và Ti-w) và 20–25 nm (P25). Trong khi đó, xúc tác Ti-b gồm các hạt hình thanh chiều dài 30–50 nm bị kết khối và các mảng lớn dạng tấm phẳng (Hình 3.1j). Với đặc điểm cấu trúc và thành phần pha là 100% brookite nên xúc tác Ti-b có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp rất nhỏ, tương ứng là 16,8 m^2/g và 0,021 mL/g. Ngược lại, xúc tác Ti-w với thành phần pha 100% anatase, kích thước hạt nhỏ nhất nên có diện tích bề mặt riêng (84,8 m^2/g) và thể tích lỗ xốp (0,100 mL/g) cao nhất. P25 và Ti-a có thành phần pha và cấu trúc tương đồng nên có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp xấp xỉ nhau, đứng thứ nhì trong các xúc tác TiO_2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của các xúc tác TiO_2 thuộc dạng IV với vòng trễ ở áp suất tương đối $P/P_o > 0,5$, đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình, lỗ xốp hình trụ, đường kính khoảng 2 nm (Hình 3.1e).

Bảng 3.1. Thành phần pha anatase (A), brookite (B) và rutile (R), kích thước tinh thể (d_{cry}), kích thước hạt (d_{par}), diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích lỗ xốp (V_{pore}), đường kính lỗ xốp (d_{pore}), năng lượng vùng cấm (E_g), bước sóng hấp thu (λ) và điểm đẳng điện (PZC) của các xúc tác TiO_2.

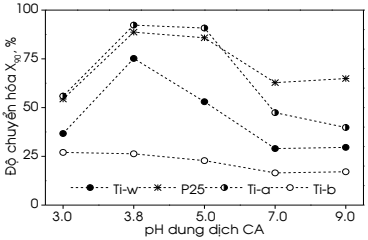
Xúc tác	Thành phần pha, %/d_{cry}, nm			d_{par}, nm	S_{BET}, m^2/g	V_{pore}, mL/g	d_{pore}, nm	E_g, eV	λ, nm	PZC
	A	B	R							
P25	86,4/ 15,1	–	13,6/ 22,7	20–25	59,6	0,060	2,44	3,25	382	4,6
Ti-a	61,3/ 7,9	20,7/ 11,3	18,0/ 14,1	5–10	58,7	0,076	2,50	3,08	403	3,1
Ti-w	100,0	–	–	5–10	84,8	0,100	2,20	3,14	395	6,9
Ti-b	–	100,0	–	30–50	16,8	0,021	2,34	3,23	384	8,0

Rõ ràng, bằng cách thay đổi môi trường thủy nhiệt có thể thay đổi toàn diện thành phần pha, tính chất lý-hóa cũng như năng lượng vùng cấm và PZC của TiO_2. Đây được xem là nguyên nhân ảnh hưởng đến hoạt tính quang của các TiO_2.

3.1.2. Hoạt tính quang ở pH dung dịch khác nhau

Xúc tác Ti-w với thành phần 100% anatase và xúc tác Ti-b với 100% pha brookite có hoạt tính quang thấp hơn so với xúc tác có sự hiện diện của hỗn hợp pha: Ti-a (anatase/brookite/rutile) và P25 (anatase/rutile) (Hình 3.2).

Sự hiện diện của hỗn hợp pha cho hoạt tính cao hơn so với dạng đơn pha nhờ vào sự chuyển electron diễn ra trong các pha hỗn hợp làm tăng phân chia điện tích, kéo dài thời gian tái kết hợp electron-lỗ trống. Hoạt tính của mẫu Ti-a cao hơn xúc tác thương mại P25 trong vùng pH acid ($\leq$ 5), nhưng thấp hơn P25 trong vùng pH cao. Điều này có thể liên quan đến giá trị PZC của vật liệu.



Hình 3.2. Hoạt tính quang của các xúc tác TiO_2 ở pH khác nhau (điều kiện phản ứng: C_{cat} = 0,25 g/L, C_{CA} = 50 mg/L, Q_{air} = 0,3 L/min, T = 25 ^oC).

Như vậy, bằng phương pháp thủy nhiệt và thay đổi môi trường tổng hợp có thể tổng hợp nano TiO_2 với các tính chất vượt trội, năng lượng vùng cấm nhỏ hơn và hoạt tính quang xúc tác cao hơn TiO_2 thương mại P25 trong môi trường pH acid.

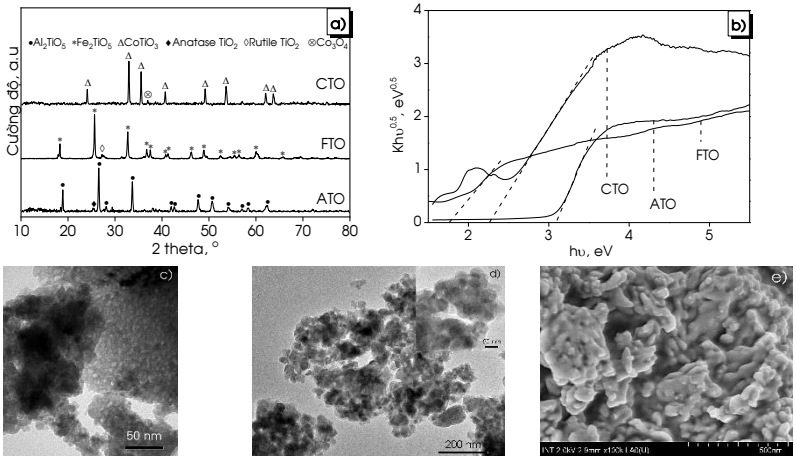
3.2. Hệ xúc tác titanate MTO

Kết quả nghiên cứu cho thấy xúc tác giàu pha Al_2TiO_5 (ATO), Fe_2TiO_5 (FTO) và $CoTiO_3$ (CTO) cấu trúc nano được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel từ các muối nitrate tương ứng và TTIP với chất tạo phức citric acid. Chế độ nung phù hợp đối với ATO, FTO và CTO tương ứng là 700 °C-3 h, 700 ^{o}C-2 h và 650 ^{o}C-2 h. Tính chất lý-hóa và quang-hóa của các mẫu xúc tác titanate tốt nhất được tóm tắt trong Bảng 3.2 và Hình 3.3.

Giản đồ XRD (Hình 3.3a) chứng minh đã tổng hợp thành công các mẫu giàu pha Al_2TiO_5, Fe_2TiO_5 và $CoTiO_3$. Kích thước tinh thể của ATO, FTO và CTO xấp xỉ nhau, dao động khoảng 31,3–36,0 nm. Ngoài ra, còn xuất hiện pha anatase TiO_2 trên xúc tác ATO, rutile TiO_2 trên xúc tác FTO, rutile TiO_2 và Co_3O_4 trên xúc tác CTO. Việc tạo thành pha Fe_2TiO_5 trên xúc tác FTO còn được khẳng định thông qua phổ Raman. Phổ FTIR chứng minh sự hiện diện của các nhóm OH trên bề mặt xúc tác ở dải bước sóng 3000–3750 cm^{-1} và nhóm OH của nước hấp phụ lên bề mặt ở 1624 cm^{-1}.

Ảnh TEM và SEM cho thấy, xúc tác ATO, FTO và CTO cấu tạo từ

các hạt hình cầu kích thước khoảng 5–10, 20–35 và 30–60 nm liên kết với nhau thành các khối lớn (Hình 3.3c–e). Do đó, các titanate có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp nhỏ. Tuy nhiên, đường kính lỗ xốp khoảng 1,8–2,2 nm phù hợp cho phản ứng phân hủy CA. Năng lượng vùng cấm FTO (E_g = 1,74 eV) và CTO (E_g = 2,26 eV) thấp, hấp thu ánh sáng khả kiến tương ứng λ = 713 và 549 nm. Xúc tác ATO có năng lượng vùng cấm cao (E_g = 3,18 eV), hấp thu ánh sáng UV-A (λ = 390 nm) nhưng diện tích bề mặt riêng cao nhất và kích thước hạt nhỏ nhất trong ba xúc tác.



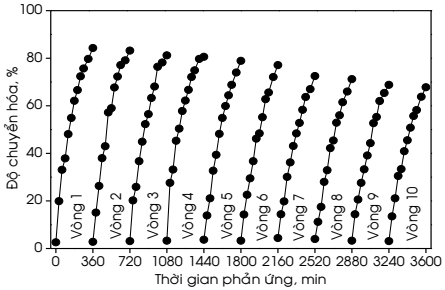
Hình 3.3. Giản đồ XRD (a), đồ thị Tauc (b) của các xúc tác: ATO, FTO và CTO; ảnh TEM (c, d) của xúc tác ATO và FTO; ảnh SEM (e) của xúc tác CTO.

Bảng 3.2. Các tính chất lý-hóa của của các xúc tác ATO, FTO và CTO.

Xúc tác	d_{par}, nm	d_{cry}, nm	S_{BET}, m^2/g	V_{pore}, mL/g	d_{pore}, nm	E_g, eV	λ, nm	PZC
ATO	5–10	33,6	26,8	0,028	2,16	3,18	390	6,2
FTO	20–35	31,3	18,1	0,008	1,80	1,74	713	6,3
CTO	30–60	36,0	11,4	0,005	1,80	2,26	549	6,9

Bằng phương pháp citrate sol-gel đã điều chế thành công các xúc tác nano titanate mao quản trung bình có năng lượng vùng cấm thấp, kích thước mao quản phù hợp và PZC trung tính. Kết quả cho thấy, vật liệu titanate như perovskite CTO và pseudobrookite (ATO và FTO) có tính chất chất lý-hóa

và quang-hóa phù hợp làm xúc tác quang. Tuy nhiên, nhược điểm của các vật liệu titanate là diện tích bề mặt riêng thấp và thể tích lỗ xốp nhỏ dẫn đến hoạt tính trong phản ứng quang phân hủy CA thấp. Độ chuyển hóa sau 360 min cao nhất của ATO, FTO, CTO lần lượt là 88,9; 24,0 và 19,7%. Độ chuyển hóa 60 min đạt 34,0; 5,0 và 4,5% so với 62,4% của xúc tác Ti-w ở điều kiện phản ứng: C_{cat} = 0,75 g/L, Q_{air} = 0,3 L/min và pH = 3,8.

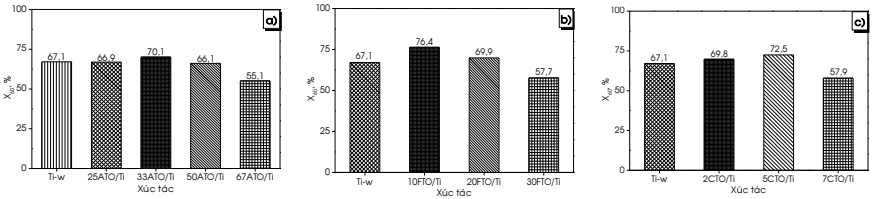


Hình 3.4. Khả năng tái sử dụng của xúc tác ATO.

Xúc tác ATO có hoạt tính cao nhất trong các mẫu MTO do có kích thước hạt nhỏ nhất, diện tích bề mặt riêng lớn nhất và thể tích lỗ xốp cao nhất so với các xúc tác MTO. Ngoài ra, xúc tác ATO có độ bền tốt, sau 10 lần tái sử dụng hoạt tính chỉ giảm 17% (Hình 3.4).

Trong phần tiếp theo, nhằm mục tiêu thu hẹp năng lượng vùng cấm và tăng cường hoạt tính quang của TiO_2 đã chế tạo xúc tác dị cấu trúc bằng cách kết hợp Ti-w với ba xúc tác MTO tốt nhất: ATO-700-3, FTO-700-2 và CTO-650-2, được ký hiệu lần lượt là ATO, FTO và CTO.

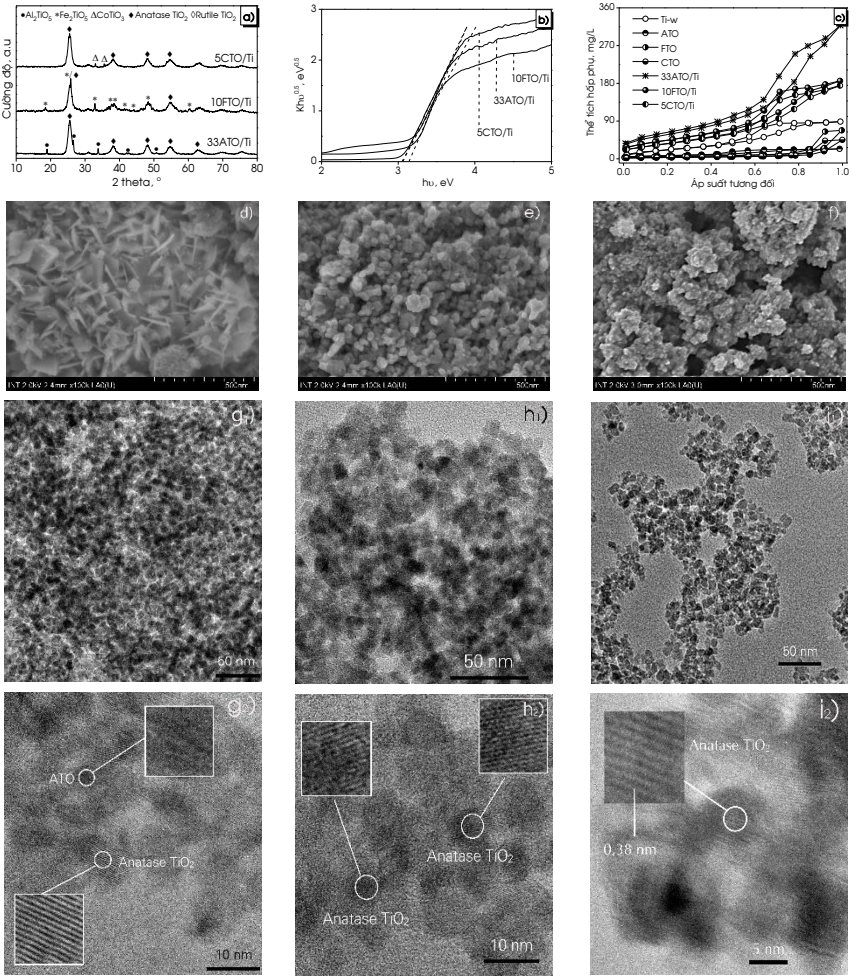
3.3. Hệ xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti



Hình 3.5. Độ chuyển hóa sau 60 min (X_{60}) phản ứng trên các xúc tác: ATO/Ti (a), FTO/Ti (b) và CTO/Ti (c).

Sự hiện diện của MTO tác động đáng kể đến hoạt tính quang của các xúc tác (Hình 3.5). Hàm lượng MTO phù hợp nhất để tạo thành các các xúc

tác dị cấu trúc ATO/Ti, FTO/Ti và CTO/Ti lần lượt là 33%ATO, 10%FTO và 5%CTO. Sau 60 min phản ứng, độ chuyển hóa CA trên các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti lần lượt là 70,1; 76,4 và 72,5%, cao hơn xúc tác Ti-w (X_{60} = 67,1%) và cao hơn nhiều so với xúc tác MTO tương ứng (ATO: 34,0%; FTO: 5,0% và CTO: 4,5%).



Hình 3.6. Giản đồ XRD (a), đồ thị Tauc (b), đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp (c), ảnh SEM (d–f) và ảnh HR-TEM (g–i) của các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti.

Giản đồ XRD và phổ Raman của các mẫu xúc tác khẳng định sự hình thành pha anatase TiO_2 và Al_2TiO_5 trong ATO/Ti, pha Fe_2TiO_5 trong FTO/Ti và $CoTiO_3$ trong CTO/Ti (Hình 3.6a). Sự hiện diện của các nhóm OH trên bề mặt xúc tác và nhóm OH của nước hấp phụ lên bề mặt được phổ FTIR khẳng định. Việc thêm MTO có xu hướng làm giảm năng lượng vùng cấm của xúc tác dị cấu trúc. Xúc tác 33ATO/Ti và 10FTO/Ti có năng lượng vùng cấm giảm xuống đến giá trị 3,05 và 3,06 eV. Trong khi việc thêm với lượng nhỏ CTO (5%) ít tác động đến năng lượng vùng cấm của xúc tác dị cấu trúc (Hình 3.6b).

Bảng 3.3. Các tính chất lý-hóa và quang-hóa của các xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti.

Xúc tác	d_{XRD}, nm		S_{BET}, m^2/g	V_{pore}, mL/g	d_{pore}, nm	E_g, eV	λ, nm	X_{90}, %
	TiO_2	MTO						
Ti-w	7,1	–	84,8	0,100	2,44	3,14	395	75,2
ATO	–	33,6	26,8	0,028	2,16	3,18	390	44,2
25ATO/Ti	7,2	33,0	135,1	0,081	1,78	3,07	404	75,6
33ATO/Ti	7,0	33,7	209,3	0,268	2,40	3,06	405	77,5
50ATO/Ti	7,9	32,6	103,5	0,064	1,84	3,04	408	75,1
FTO	–	30,9	18,1	0,022	2,28	1,74	713	8,5
10FTO/Ti	6,7	29,9	163,2	0,178	2,20	3,05	407	89,0
20FTO/Ti	7,9	30,9	86,3	0,053	2,00	3,05	407	79,4
CTO	–	39,9	11,4	0,005	1,80	2,26	549	4,6
2CTO/Ti	6,9	29,9	–	–	–	–	–	79,7
5CTO/Ti	7,9	30,9	130,5	0,171	2,44	3,14	395	80,9
7CTO/Ti	8,5	31,5	120,7	0,078	2,10	3,10	400	66,5

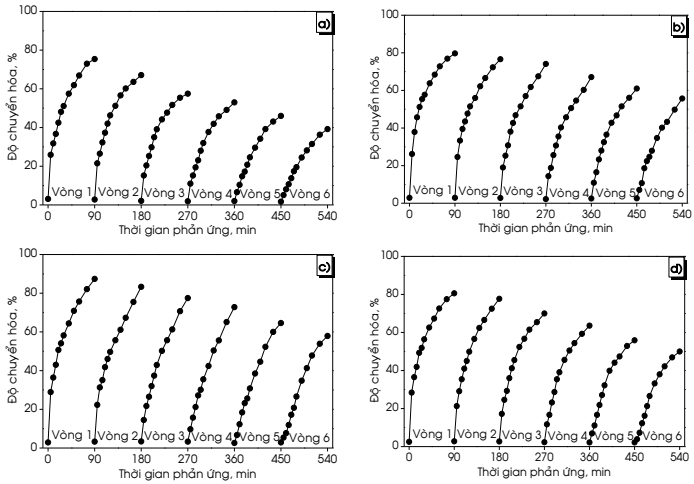
Hình 3.6c cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của các xúc tác thuộc loại IV với vòng trễ đặc trưng cho hiện tượng ngưng tụ mao quản của vật liệu mao quản trung bình. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của các xúc tác: ATO/Ti, FTO/Ti và CTO/Ti là đều có sự kết hợp giữa đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của Ti-w và MTO. Sự kết hợp của hai loại vật liệu đã mở rộng áp suất vùng trễ từ 0,8 xuống 0,5, đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp dâng cao hơn và khoảng cách giữa hai nhánh hấp phụ-giải hấp mở

rộng hơn so với MTO và Ti-w, dẫn đến diện tích bề mặt riêng tăng. Trong các xúc tác MTO/Ti, mẫu 33ATO/Ti có khoảng cách giữa nhánh hấp phụ-giải hấp rộng nhất và đường đẳng nhiệt dâng cao nhất nên có diện tích bề mặt riêng cao nhất. Đứng thứ hai là 10FTO/Ti và 5CTO/Ti đứng thứ ba. Diện tích bề mặt riêng trên các xúc tác tăng dần theo thứ tự: MTO < Ti-w < 5CTO/Ti < 10FTO/Ti < 33ATO/Ti (Bảng 3.3).

Ảnh SEM (Hình 3.6d–f) và TEM (Hình 3.6g–i) cho thấy, ở xúc tác ATO/Ti các hạt TiO_2 tồn tại ở dạng mặt vuông kích thước khoảng 100 nm, dày khoảng 1–2 nm sắp xếp tạo thành các hình hộp lập phương và các hạt Al_2TiO_5 hình cầu kích thước 3–5 nm tập hợp thành các khối hình nhụy hoa đường kính khoảng 50–150 nm phân tán bên trong. Trong khi đó, xúc tác FTO/Ti và CTO/Ti có dạng hình cầu kích thước hạt khoảng 20–35 nm. Sự sắp xếp của các hạt hình cầu tạo các khe bề dày khoảng 0,34–0,38 nm tạo nên bề mặt thứ cấp. Đặc biệt, khi kết hợp với TiO_2, các hạt CTO dạng que kích thước 50–70 nm×100 nm dính kết thành khối lớn trong mẫu $CoTiO_3$ đã chuyển sang dạng cầu tách rời với kích thước khoảng vài nm. Do đó, so với MTO tương ứng diện tích bề mặt riêng của xúc tác hỗn hợp MTO/Ti được cải thiện rõ rệt (Bảng 3.3). Mặt khác, ảnh TEM cho thấy trong xúc tác dị cấu trúc MTO và TiO_2 tương tác mạnh tạo liên diện, làm tăng độ linh động của electron.

Nhìn chung, các xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti có tính chất lý-hóa tương đồng nhau: kích thước tinh thể anatase TiO_2 xấp xỉ 7 nm, MTO khoảng 30 nm và đường kính mao quản khoảng 2 nm. Điểm đẳng điện của các xúc tác 33ATO/Ti và 10FTO/Ti là 6,4 và 5CTO/Ti là 6,6. Do đó, hoạt tính quang phân hủy CA của các xúc tác MTO/Ti khác biệt nhau không nhiều (Hình 3.5). Trong các xúc tác dị cấu trúc, FTO/Ti có năng lượng vùng cấm nhỏ nhất, mở rộng hấp thu ánh sáng sang vùng khả kiến nhiều nhất nên có hoạt tính cao nhất. Xúc tác 5CTO/Ti có năng lượng vùng cấm cao và diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn xúc tác 33ATO/Ti nhưng có hoạt tính cao hơn là do có sự tương tác mạnh giữa $CoTiO_3$ với TiO_2 tạo bề mặt liên diện, tăng độ linh động electron và làm chậm sự tái kết hợp cặp electon-lỗ trống quang sinh.

Khả năng tái sử dụng của xúc tác quang có vai trò quan trọng cho các ứng dụng thực tế. Khả năng tái sử dụng của các xúc tác Ti-w, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti được khảo sát ở các điều kiện phản ứng tốt nhất cho mỗi xúc tác. Hình 3.7 thể hiện độ chuyển hóa CA của các xúc tác sau 6 vòng tái sử dụng, thời gian mỗi vòng phản ứng là 90 min. Kết quả khảo sát cho thấy, các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti có độ bền tốt hơn so với xúc tác Ti-w. Sau 6 vòng tái sử dụng, độ chuyển hóa X_{90} trên các xúc tác 33ATO/Ti, 10FTO/Ti, 5CTO/Ti giảm so với độ chuyển hóa X_{90} lần đầu lần lượt là 30,1; 33,8; 38,0%, trong khi trên xúc tác Ti-w giảm 48,0%. Ở các xúc tác dị cấu trúc, khi tăng hàm lượng MTO sự giảm hoạt tính sau các lần tái sử dụng giảm. Xúc tác Ti-w có mức độ giảm cao nhất, tiếp đến là 5CTO/Ti, 10FTO/Ti và ít nhất là xúc tác 33ATO/Ti. Nguyên nhân là do các vật liệu MTO có khối lượng riêng lớn hơn Ti-w dẫn đến dễ thu hồi hơn so với xúc tác Ti-w.



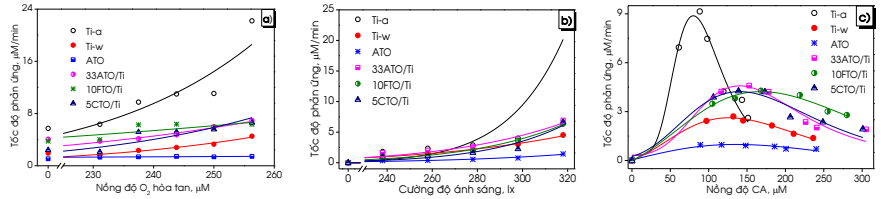
Hình 3.7. Khả năng tái sử dụng của các xúc tác: Ti-w (a), 33ATO/Ti (b), 10FTO/Ti (c) và 5CTO/Ti (d).

3.4. Động học phản ứng quang phân hủy CA

3.4.1. Ảnh hưởng của thành phần phản ứng

Sự ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến tốc độ phản ứng quang xúc

tác phân hủy CA được tóm tắt ở Hình 3.8. Đồ thị Hình 3.8a cho thấy tốc độ phản ứng tăng không tuyến tính khi nồng độ O_2 hòa tan tăng. Do đó, đại lượng nồng độ O_2 tham gia cả trong tử và mẫu số của phương trình động học. Ngoài ra, khi không cung cấp không khí phản ứng vẫn diễn ra mặc dù độ chuyển hóa khá thấp. Kết quả cho thấy, trong phản ứng quang phân hủy không chỉ có O_2 là chất oxy hóa tham gia phản ứng mà còn có các tác nhân oxy hóa khác.

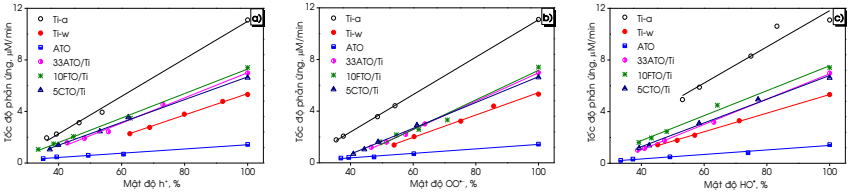


Hình 3.8. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ O_2 hòa tan (a), cường độ ánh sáng (b) và nồng độ CA (c) trên các xúc tác ở X_{CA} = 30%.

Đồ thị Hình 3.8b cho thấy, khi không chiếu sáng phản ứng không diễn ra và tốc độ phản ứng tăng khi cường độ ánh sáng tăng. Từ kết quả thu được cho thấy, cường độ ánh sáng I có mặt trên tử số của phương trình động học ở dạng I^{β}.

Sự phụ thuộc dạng parabol đi qua điểm cực đại của tốc độ phản ứng vào nồng độ CA (Hình 3.8c) trên các xúc tác cho phép kết luận: đại lượng nồng độ CA tham gia cả trong tử số và mẫu số của phương trình động học, trong đó bậc ở mẫu số cao hơn tử số.

3.4.2. Ảnh hưởng nồng độ tác nhân oxy hóa



Hình 3.9. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào mật độ các tác nhân oxy hóa: $HO^{\bullet}$ (a), $OO^{\bullet-}$ (b) và h^{+} (c) trên các xúc tác ở độ chuyển hóa X_{CA} = 30%.

Để định lượng tương đối nồng độ các tác nhân oxy hóa trên các xúc

tác Ti-w, Ti-a, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti, các chất bắt tác nhân oxy hóa với nồng độ khác nhau được thêm vào dung dịch phản ứng. Salicylic acid (SA) dùng để bắt giữ gốc tự do hydroxyl $HO^{\bullet}$, benzoquinone (BQ) bắt giữ gốc tự do superoxide $OO^{\bullet-}$ và potassium iodide (KI) dùng để bắt giữ lỗ trống h^+. Từ giá trị nồng độ CA ở các thời gian phản ứng khác nhau sẽ đánh giá được sự ảnh hưởng của mật độ các tác nhân oxy hóa đến phản ứng quang phân hủy.

Bảng 3.4. Phương trình phụ thuộc tốc độ phản ứng vào mật độ tác nhân oxy hóa ở độ chuyển hóa X_{CA} = 30% trên các xúc tác.

Xúc tác	Gốc tự do hydroxyl $HO^{\bullet}$	Gốc tự do superoxide $OO^{\bullet-}$	Lỗ trống h^+
Ti-a	$0,140 \times D - 2,201$	$0,145 \times D - 3,405$	$0,145 \times D - 3,549$
Ti-w	$0,072 \times D - 1,882$	$0,087 \times D - 3,233$	$0,083 \times D - 2,893$
ATO	$0,017 \times D - 0,364$	$0,017 \times D - 0,308$	$0,016 \times D - 0,225$
33ATO/Ti	$0,098 \times D - 2,870$	$0,110 \times D - 4,014$	$0,098 \times D - 2,757$
10FTO/Ti	$0,097 \times D - 2,104$	$0,114 \times D - 4,283$	$0,095 \times D - 2,208$
5CTO/Ti	$0,092 \times D - 2,385$	$0,100 \times D - 3,320$	$0,088 \times D - 2,141$

Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào mật độ các tác nhân oxy hóa đều có dạng tuyến tính: $r = a \times D + b$ (Hình 3.9). Trên mỗi xúc tác, hệ số a của các loại gốc tự do $HO^{\bullet}$, $OO^{\bullet-}$ và h^+ là xấp xỉ nhau, chứng tỏ các tác nhân oxy hóa có vai trò như nhau cho quá trình phân hủy CA (Bảng 3.4). Hệ số a trên các xúc tác giảm dần theo thứ tự: Ti-a > MTO/Ti > Ti-w > ATO, trùng với thứ tự hoạt tính của các xúc tác. Vì vậy, có thể xem sự ảnh hưởng của các tác nhân oxy hóa thể hiện qua hệ số a, quyết định hoạt tính quang xúc tác của các mẫu. Hệ số a của xúc tác Ti-a gấp khoảng 1,5 lần so với xúc tác MTO/Ti, 2 lần so với xúc tác Ti-w và 10 lần so với xúc tác ATO. Xúc tác Ti-a có hệ số a của cả ba loại tác nhân oxy hóa cao nhất nên có hoạt tính quang tốt nhất. Trái lại, xúc tác ATO có hệ hệ số a thấp nhất nên có hoạt tính quang thấp nhất. Đối với xúc tác đơn thành phần ATO, Ti-w và Ti-a giá trị hệ số a và độ chuyển hóa CA tăng theo thứ tự sau: ATO < Ti-w < Ti-a. Khi kết hợp MTO

với Ti-w tạo nên xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti hoạt tính tăng lên đáng kể so với Ti-w và MTO đồng thời giá trị hệ số a của cả ba loại tác nhân oxy hóa cũng tăng, cho thấy cấu trúc dị cấu trúc của các xúc tác MTO/Ti tạo ra nhiều tác nhân oxy hóa. Kết quả thu được cho thấy hoạt tính của các xúc tác phụ thuộc vào mật độ của cả ba loại tác nhân oxy hóa. Trên các xúc tác: ATO/Ti, FTO/Ti và CTO/Ti giá trị hệ số a của gốc tự do $HO^{\bullet}$ tăng 28–36%, $OO^{\bullet-}$ tăng 15–26%, và h^+ tăng 6–18% so với mẫu Ti-w. Vì vậy, việc thêm MTO làm tăng nồng độ tác nhân oxy hóa $HO^{\bullet}$ nhiều nhất, tiếp theo mật độ tâm $OO^{\bullet-}$ và tăng ít nhất là lỗ trống h^+.

3.4.3. Hợp chất trung gian

Các sản phẩm phụ tạo thành trong phản ứng được phân tích từ dung dịch phản ứng ở độ chuyển hóa CA 50% và sau 90 min phản ứng đối với các xúc tác Ti-a, Ti-w, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti; 360 min đối với xúc tác ATO. Kết quả phân tích từ phổ HNMR cho thấy, phản ứng có sự hiện diện của 15 sản phẩm phụ và CA chưa phân hủy hết. Các sản phẩm phụ tạo thành chủ yếu do sự cắt mạch nhánh của phân tử CA. Tuy nhiên, dựa vào cường độ tín hiệu của các sản phẩm phụ so với tín hiệu CA còn lại cho thấy các sản phẩm phụ có nồng độ rất thấp, tồn tại ở dạng vết. Do vậy, sản phẩm phân hủy CA xem như chỉ có sự tạo thành của CO_2 và H_2O; nồng độ của các sản phẩm phụ rất nhỏ, có thể bỏ qua trong phương trình động học.

3.4.4. Phương trình động học phản ứng

Từ kết quả nghiên cứu động học, có thể đưa ra một số đặc điểm của động học phản ứng quang phân hủy dung dịch CA như sau:

(i) Phản ứng bị kìm hãm bởi ít nhất một trong các sản phẩm phản ứng và phương trình động học có thể ở dạng phân số.

(ii) Nồng độ CA có mặt cả trên tử số và mẫu số của phương trình động học và bậc của CA ở mẫu số phải lớn hơn ở tử số.

(iii) Tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với cường độ ánh sáng I.

(iv) Các tác nhân oxy hóa: $HO^{\bullet}$, $OO^{\bullet-}$ và h^+ tham gia trong phản ứng quang oxy hóa và tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với mật độ gốc tự do hydroxyl

$HO^{\bullet}$, gốc tự do superoxide $OO^{\bullet -}$ và lỗ trống h^+. Do đó, ở tử số của phương trình động học sẽ xuất hiện tổng các đại lượng $k_{HO^{\bullet}}.C_{HO^{\bullet}} + k_{OO^{\bullet -}}.C_{OO^{\bullet -}} + k_{h^+}C_{h^+}$.

(v) Các sản phẩm phụ tồn tại ở dạng vết, không ảnh hưởng đến động học phản ứng và sản phẩm phân hủy chỉ bao gồm CO_2 và H_2O.

Từ các kết quả khảo sát, phương trình động học phản ứng quang phân hủy CA dưới ánh sáng UV-A được đề xuất có dạng tổng quát như sau:

$$r = \frac{k \times \left(k_{HO^{\bullet}}.C_{HO^{\bullet}} + k_{OO^{\bullet -}}C_{OO^{\bullet -}} + k_{h^+}C_{h^+}\right) \times C_{CA}^{n_1} \times C_{O_2}^{n_2} \times I^{\beta}}{\left(1 + k_1 C_{CA}^{m_1} + k_2 C_{CA}^{m_2} + k_3 C_{O_2}^{m_3} + k_4 C_{CO_2}^{m_4} + k_5 C_{Int}^{m_5}\right)^{2\alpha}} \quad (3.1)$$

Tính toán số liệu động học theo phương trình (3.1) cho thấy sự phù hợp tốt nhất giữa kết quả tính toán và số liệu thực nghiệm khi phương trình động học có dạng (3.2):

$$r = \frac{k \times \left(k_{HO^{\bullet}}.C_{HO^{\bullet}} + k_{OO^{\bullet -}}C_{OO^{\bullet -}} + k_{h^+}C_{h^+}\right) \times C_{CA}^{0,5} \times C_{O_2} \times I^{\beta}}{\left(1 + k_1 C_{CA}^{0,5} + k_2 C_{CA} + k_3 C_{O_2} + k_4 C_{CO_2}\right)} \quad (3.2)$$

Giá trị bậc phản ứng và hệ số động học được thể hiện ở Bảng 3.5.

Kết quả cho thấy động học phản ứng phân hủy CA trên các xúc tác: TiO_2, MTO và MTO/Ti tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir-Hinshelwood. Các chất tham gia phản ứng (O_2 và CA) ở trạng thái hấp phụ. CA tồn tại ở dạng hấp phụ phân ly ($m_1 = 0,5$) và không phân ly ($m_2 = 1,0$), trong đó, CA dạng hấp phụ phân ly chiếm ưu thế với hệ số $k_1 >> k_2$. Do đó, CA hấp phụ phân ly tham gia phản ứng và xuất hiện ở tử số ($n_1 = 0,5$). Bậc tổng của CA ở mẫu số lớn hơn ở tử số (1,5 so với 0,5) phù hợp với sự phụ thuộc có tính cực trị của tốc độ phản ứng vào nồng độ CA. Trong các xúc tác, Ti-a có giá trị của hệ số k_1 lớn nhất và cao hơn nhiều so với các xúc tác khác 3,5–10,0 lần nên đỉnh cực trị là lớn nhất.

O_2 tham gia phản ứng ở dạng hấp phụ phân tử ($m_3 = 1,0$). Sự kết hợp MTO với Ti-w làm thay đổi sự hấp phụ O_2 thể hiện qua giá trị k_3, tác động

đến độ bền của xúc tác MTO/Ti: so với Ti-w, hai xúc tác 33ATO/Ti và 5CTO/Ti có k_3 thấp hơn, trong khi xúc tác 10FTO/Ti có k_3 cao hơn. Việc giảm giá trị k_3 dẫn đến giảm sự kìm hãm của O_2. Tuy nhiên trên xúc tác FTO/Ti giá trị k_3 cao đi kèm với giá trị hằng số $k_{OO^{\bullet-}}$ cao nhất trong các xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti nên xúc tác 10FTO/Ti có hoạt độ cao nhất. Ngoài ra, xúc tác 10FTO/Ti còn có hiệu quả sử dụng ánh sáng cao (β cao) cũng là yếu tố tạo ra hoạt tính cao của mẫu xúc tác.

Bảng 3.5. Các giá trị bậc phản ứng và hằng số động học trong phương trình động học trên các xúc tác.

Tham số	Xúc tác					
	Ti-a	Ti-w	ATO	33ATO/Ti	10FTO/Ti	5CTO/Ti
k, $\mu M^{-0,5} \times lx^{-\beta} \times min^{-1} \times mg^{-1}$	$1,83\times10^{-7}$	$1,94\times10^{-7}$	$2,22\times10^{-5}$	$1,98\times10^{-6}$	$3,91\times10^{-7}$	$3,91\times10^{-7}$
$k_{HO^{\bullet}}$, μM^{-1}	$9,06\times10^{-2}$	$4,83\times10^{-2}$	$7,58\times10^{-3}$	$6,83\times10^{-2}$	$6,80\times10^{-2}$	$6,50\times10^{-2}$
$k_{OO^{\bullet-}}$, μM^{-1}	$1,58\times10^{-1}$	$5,21\times10^{-2}$	$7,56\times10^{-3}$	$7,90\times10^{-2}$	$8,10\times10^{-2}$	$7,10\times10^{-2}$
k_{h^+}, μM^{-1}	$1,56\times10^{-1}$	$5,10\times10^{-2}$	$7,45\times10^{-3}$	$7,18\times10^{-2}$	$6,14\times10^{-2}$	$5,44\times10^{-2}$
n_1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
n_2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
β	2,53	2,54	1,86	2,07	2,57	2,49
k_1, $\mu M^{-0,5}$	1,263	0,006	0,074	0,046	0,045	0,041
k_2, μM^{-1}	0,033	0,003	0,005	0,003	0,003	0,009
k_3, μM^{-1}	0,0125	0,126	0,570	0,073	0,162	0,002
k_4, μM^{-1}	3,540	2,170	3,503	2,993	8,938	4,686
k_5, μM^{-m5}	0	0	0	0	0	0
m_1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
m_2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
m_3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
m_4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
α	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Phương sai, %	25,8	20,3	12,1	21,0	22,9	22,6

Mật độ của các tác nhân oxy hóa: gốc tự do hydroxyl $OH^{\bullet}$, gốc tự do superoxide $OO^{\bullet-}$ và lỗ trống h^+ là một trong các yếu tố trực tiếp quyết định hoạt tính của các xúc tác. Thứ tự của các giá trị a, $k_{HO\bullet}$, $k_{OO\bullet-}$ và k_{h+} gần trùng với thứ tự hoạt độ của xúc tác. Sự hiện diện của MTO làm tăng các giá trị các hệ số a, $k_{HO\bullet}$, $k_{OO\bullet-}$ và k_{h+} nên hoạt tính quang của xúc tác tăng. Bên cạnh đó, tính đúng đắn của mô hình động học được thể hiện thông qua sự trùng lắp hoàn toàn giữa tỉ lệ $k_{HO\bullet} : k_{OO\bullet-} : k_{h+}$ với $a_{HO\bullet} : a_{OO\bullet-} : a_{h+}$. Trong các xúc tác, $k_{OO\bullet-}$ và $a_{OO\bullet-}$ có giá trị cao nhất chứng tỏ tác nhân $OO^{\bullet-}$ ảnh hưởng nhiều nhất đến hoạt tính quang của các xúc tác. Bên cạnh đó, hằng số tốc độ phản ứng k và hiệu quả sử dụng ánh sáng β cũng được xem là yếu tố quyết định hoạt tính quang của các xúc tác. Giá trị bậc β trên các xúc tác đều lớn hơn 1 cho thấy rằng các cặp electron-lỗ trống bị tiêu tốn trong các phản ứng hóa học nhanh hơn so với sự tái tổ hợp. Xúc tác ATO có giá trị β thấp nhất nên có hoạt tính thấp nhất, mặc dù hằng số tốc độ biểu kiến k cao nhất. Sự ảnh hưởng giá trị của β được thể hiện rõ trên xúc tác dị cấu trúc và quyết định hoạt tính của các xúc tác dị cấu trúc: 10FTO/Ti > 5CTO/Ti > 33ATO/Ti. Có thể thấy, mật độ các tác nhân oxy hóa ($OH^{\bullet}$, $OO^{\bullet-}$ và lỗ trống h^+) và hiệu quả sử dụng ánh sáng β là yếu tố quyết định hoạt tính quang của các xúc tác. Thứ tự hằng số tốc độ phản ứng k không trùng với thứ tự hoạt tính cho thấy giá trị hệ số động học k có mối quan hệ phức tạp với các tính chất của xúc tác và không thể hiện hoạt tính xúc tác.

CO_2 xuất hiện trong mẫu số của phương trình động học cho thấy CO_2 kìm hãm phản ứng. Sự hiện diện của MTO trên xúc tác dị cấu trúc làm tăng hệ số hấp phụ CO_2, dẫn đến tăng sự kìm hãm phản ứng của CO_2 đồng thời tăng oxy hóa cốc lắng đọng. Đây được xem là nguyên nhân tăng độ bền của các xúc tác dị cấu trúc. Việc kết hợp MTO với Ti-w vừa làm tăng tốc độ phản ứng vừa tăng hấp phụ CO_2 nên hoạt tính xúc tác tăng ở mức độ vừa phải và độ bền của xúc tác tăng. Trên các xúc tác, giá trị hệ số k_5 đều bằng 0 cho thấy các sản phẩm phụ với hàm lượng rất thấp và không ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Từ phương trình động học thu được còn cho thấy các chất

tham gia phản ứng hấp phụ trên cùng một loại tâm hoạt động. Giá trị số mũ $\alpha = 0,5$ cho thấy phản ứng diễn ra ở bề mặt che phủ trung bình.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

Luận án "Tổng hợp một số hệ xúc tác trên cơ sở hợp chất titan cho quá trình quang phân hủy cinnamic acid trong nước" đạt được các kết quả và đưa ra một số kết luận sau:

1) Tổng hợp thành công xúc tác TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt và điều chỉnh thành phần pha, năng lượng vùng cấm, điểm đẳng điện và tính chất lý-hóa từ đó thay đổi hoạt tính của TiO_2 bằng cách sử dụng các dung môi thủy nhiệt khác nhau. Xúc tác TiO_2 điều chế trong môi trường acid (Ti-a) có năng lượng vùng cấm thấp nhất nên có hoạt tính quang tốt hơn so với xúc tác P25. Trong khi đó, ưu điểm của xúc tác Ti-w là diện tích bề mặt cao và sử dụng dung môi thân thiện môi trường. Hoạt tính quang của các xúc tác giảm theo thứ tự sau: Ti-a > P25 > Ti-w > Ti-b.

2) Tổng hợp thành công các xúc tác titanate MTO giàu pha Al_2TiO_5, Fe_2TiO_5 và $CoTiO_3$ với năng lượng vùng cấm thấp bằng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ nung tương đối thấp. Hoạt tính quang xúc tác của nhóm vật liệu MTO thấp là do diện tích bề mặt riêng thấp, với độ chuyển hóa sau 90 min tương ứng là 44,2; 4,6 và 8,5%.

3) Tổng hợp thành công các xúc tác dị cấu trúc kết hợp giữa MTO với Ti-w bằng phương pháp sol-gel kết hợp thủy nhiệt trong dung môi nước. Các xúc tác dị cấu trúc tốt nhất: 33%ATO/Ti, 10%FTO/Ti và 5%CTO/Ti có diện tích bề mặt riêng cao và năng lượng vùng cấm thấp. Kết quả làm tăng hoạt tính quang xúc tác, tăng khả năng thu hồi và tái sử dụng. Sau 90 min phản ứng, độ chuyển hóa đạt lần lượt là 77,5; 89,0 và 80,9% so với 72,5% của Ti-w.

4) Động học phản ứng quang phân hủy CA dưới ánh sáng UV-A trên 6 xúc tác điển hình: Ti-a, Ti-w, ATO, 33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti

được nghiên cứu toàn diện bao gồm sự ảnh hưởng của nồng độ CA, O_2 hòa tan và cường độ ánh sáng cũng như vai trò của các tác nhân oxy hóa (lỗ trống h^+, gốc tự do hydroxyl $HO^\bullet$ và gốc tự do hydroperoxide $OO^{\bullet-}$) được đánh giá chi tiết và các hợp chất trung gian được định danh và định lượng. Phương trình động học được đề xuất dựa trên tổng hợp các kết quả nghiên cứu khác nhau. Kết quả cho thấy, phản ứng quang phân hủy CA dưới ánh sáng UV-A trên các xúc tác đều diễn ra theo cơ chế Langmuir-Hinshelwood và phương trình

$$r = \frac{k \times \left(k_{HO^\bullet} C_{HO^\bullet} + k_{O_2^{\bullet-}} C_{O_2^{\bullet-}} + k_{h^+} C_{h^+}\right) \times C_{CA}^{0,5} \times C_{O_2} \times I^{\beta}}{\left(1 + k_1 C_{CA}^{0,5} + k_2 C_{CA} + k_3 C_{O_2} + k_4 C_{CO_2}\right)}$$

là phương trình động học chung cho phản ứng trên các xúc tác. Kết quả xác định các yếu tố quan trọng nhất quyết định hoạt tính quang phân hủy CA của các xúc tác trên cơ sở TiO_2 và MTO/Ti là mật độ các tác nhân oxy hóa ($OH^\bullet$, $OO^{\bullet-}$ và lỗ trống h^+) và hiệu quả sử dụng ánh sáng thể hiện qua giá trị bậc β.

Kết quả cho thấy, vật liệu dị cấu trúc MTO/Ti là xúc tác tiềm năng cho xử lý nước ô nhiễm các hợp chất phenolic. Kết quả nghiên cứu về xúc tác và động học phản ứng có thể ứng dụng cho các hợp chất hữu cơ khó phân hủy khác và mở rộng đối tượng ứng dụng.

Kiến nghị

Luận án "Tổng hợp một số hệ xúc tác trên cơ sở hợp chất titan cho quá trình quang phân hủy cinnamic acid trong nước" có các kiến nghị sau:

1) Nghiên cứu đề xuất các phương pháp tổng hợp xúc tác TiO_2 có năng lượng vùng cấm thấp và hoạt tính cao hấp phụ ánh sáng mặt trời với quy mô lớn và chi phí thấp.

2) Nghiên cứu tổng hợp các xúc tác titanate: perovskite và pseudobrookite khác nhau bằng phương pháp thủy nhiệt để cải thiện diện tích bề mặt riêng.

3) Cải thiện hoạt tính quang của hệ xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti bằng cách đa dạng hóa các vật liệu nhóm MTO, biến đổi cấu trúc MTO bằng cách thay thế một phần các kim loại A và B.

4) Nghiên cứu toàn diện động học và cơ chế phản ứng quang phân hủy các chất hữu cơ khó phân hủy trong môi trường nước bằng các phương pháp khác nhau.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1) Cung cấp quy trình tổng hợp xúc tác quang với những ưu điểm vượt trội: thủy nhiệt tiền chất $(C_3H_7O)_4Ti$ có thể kiểm soát thành phần pha và điện tích bề mặt xúc tác TiO_2 thông qua pH môi trường tổng hợp; pseudobrookite (Al_2TiO_5 và Fe_2TiO_5) và perosvkite ($CoTiO_3$) tạo thành bằng phương pháp sol-gel với nhiệt độ nung thấp.

2) Tìm ra được các xúc tác quang mới tiềm năng cho phản ứng xử lý chất hữu cơ ô nhiễm nguồn nước như Ti-a, pseudobrookite Al_2TiO_5 và xúc tác dị cấu trúc MTO/Ti (33ATO/Ti, 10FTO/Ti và 5CTO/Ti). Các xúc tác có hoạt tính quang phân hủy cao hơn xúc tác thương mại P25 Degusa.

3) Đã nghiên cứu một cách toàn diện và đề xuất được phương trình động học phản ứng quang xúc tác phân hủy CA ở điều kiện môi trường thực tế của phản ứng và ở pH tự nhiên của CA. Định lượng được mức độ sự ảnh hưởng của các tác nhân oxy hóa và định danh được các hợp chất trung gian. Trên cơ sở đó đề xuất được phương trình động học theo cơ chế Langmuir-Hinshelwood. Đặc điểm của mô hình động học này là mô tả phản ứng trong điều kiện thực tế của phản ứng, đóng góp vào hiểu biết của nhóm phản ứng xúc tác dị thể mới-quang xúc tác.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. Nguyen Dien Trung, Ha Cam Anh, Nguyen Tri, Phan Thi Hong Phuong and Hoang Tien Cuong, *A low temperature fabrication and photoactivity of Al_2TiO_5 in cinnamic acid degradation*, Materials Transactions, 2019, 60(9), 2022-2027. (Q2, ISSN: 1345-9678, IF: 1.377).

2. Nguyen Dien Trung, Ha Cam Anh and Nguyen Tri, *Controlling phase composition, properties and activity of TiO_2 nano-photocatalyst synthesized by hydrothermal technique in the degradation of cinnamic acid solution*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(9), 5418-5425. (Q3, ISSN: 1533-4880, IF: 1.354).

3. Nguyen Dien Trung, Ha Cam Anh, Nguyen Tri and Luu Cam Loc, *Fabrication of TiO_2/Al_2TiO_5 nanocomposite photocatalysts*, International Journal of Nanotechnology, 2020, 17(7/8/9/10), 607-622. (Q3, ISSN: 1475-7435, IF: 0.367).

4. Nguyen Dien Trung, Nguyen Tri, Phan Hong Phuong and Ha Cam Anh, *Synthesis of highly active heterostructured Al_2TiO_5/TiO_2 photocatalyst in a neutral medium*, Journal of Nanomaterials, 2020, Article ID 6684791. (Q2, ISSN: 1687-4110, IF: 3.791).

5. Nguyen Phung Anh, Nguyen Tri, Nguyen Dien Trung, Ha Cam Anh, Hoang Tien Cuong, Nguyen Thi Thuy Van, Luu Cam Loc, *Envirronmentally friendly fabrication of Fe_2TiO_5-TiO_2 nanocomposite for enhanced photodegradation of cinnamic acid solution*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2022, 12(4), 045015. (Q2, ISSN: 2043-6262, IF: 2.379).

6. Ha Cam Anh, Nguyen Dien Trung, Nguyen Tri, *Green fabrication of heterostructured $CoTiO_3/TiO_2$ nanocatalyst for efficient photocatalytic degradation of cinnamic acid*, ACS Omega, 2022, 7(44), 40163-40175. (Q1, ISSN: 2470-1343, IF: 4.132).