

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

HỒ THỊ NGỌC SƯƠNG

CHẾ TẠO HỆ QUANG XÚC TÁC $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ TRÊN MONOLITH ĐỂ
XỬ LÝ DƯ LƯỢNG PHENOL TRONG NƯỚC

Ngành: KỸ THUẬT HÓA HỌC

Mã số ngành: 9520301

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TP. HỒ CHÍ MINH - NĂM 2024

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM**

Người hướng dẫn 1: PGS.TS Lê Minh Viễn

Người hướng dẫn 2: PGS.TS Ngô Mạnh Thắng

Phản biện độc lập

Phản biện độc lập

Phản biện

Phản biện

Phản biện

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án họp tại

.....
.....
vào lúc giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia Tp.HCM
- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp.HCM

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Tạp chí quốc tế

1. Thi-Ngoc-Suong Ho, Manh- Thang Ngo, Minh-Vien Le: “Enhancing the photocatalytic activity of Ag-TiO₂/SiO₂ and its potential application in water treatment”, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 2021, 947, 012016.
2. Ngoc-Quoc-Duy Vo, Ngoc-Diem-Trinh Huynh, Huu-Tai Huynh, Triet-Han Ngo, Van Hoang Luan, Thi Ngoc Suong Ho, Van-Huy Nguyen, Minh-Vien Le: “TiO₂-SiO₂ coatings onto cordierite honeycomb monolith support for effective photocatalytic degradation of β-naphthol in a water solution”, Materials Letters, 2021, 302, 130461.
3. Thi-Ngoc-Suong Ho, Tuan-Thanh Nguyen, Thi-Hoang-Thuy Pham, Manh-Thang Ngo, Minh-Vien Le: “Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Solutions Using TiO₂/SiO₂ Composite”, Chemical Engineering Transactions, 2020, 78, 427-432.
4. Duy Thao Nguyen, Thi Ngoc Suong Ho, Minh Vien Le: “ Removal of β-naphthol in Water via Photocatalytic Degradation over N-TiO₂/SiO₂ Nanocomposite under Simulated Solar Light Irradiation”, Chemical Engineering Transactions, 2019, 72, 1-6.

Tạp chí trong nước

1. Le Minh-Vien, Huynh Huu Tai, Nguyen Thi Kieu Oanh, Ngo Manh Thang, Ho Thi Ngoc Suong:” Enhanced photocatalytic degradation performance of Bisphenol A over TiO₂-SiO₂ photocatalyst by improving specific surface area under simulated natural light irradiation”, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 2020, 9(4), 49-57.

THÔNG TIN CHUNG VỀ LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

Môi trường nước hiện nay đang gặp nhiều vấn đề ô nhiễm, đặc biệt là do chất thải hữu cơ độc hại từ nhiều ngành công nghiệp. Việc xả các hợp chất này mà không được xử lý triệt để có thể gây hại cho sức khỏe con người và các sinh vật sống. Phenol là một trong những chất hữu cơ phổ biến nhất gây ô nhiễm nguồn nước. Sự độc hại của phenol thể hiện ngay cả ở nồng độ thấp (5 ppm), do vậy việc tìm ra các phương pháp xử lý phenol hiệu quả và tiết kiệm là cần thiết. Các quá trình oxy hóa tiên tiến (AOPs) là lựa chọn nhiều hứa hẹn để xử lý phenol trong nước thải ở những năm gần đây. Trong tất cả các AOPs, xúc tác quang bán dẫn TiO_2 được xem là xúc tác hiệu quả trong việc chuyển hóa các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy sinh học thành sản phẩm thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, TiO_2 thương phẩm có năng lượng vùng cấm rộng (3,2 eV), diện tích bề mặt riêng tương đối thấp ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) và sự tái tổ hợp electron (e^-) với lỗ trống (h^+) quang sinh dễ dàng. Với năng lượng vùng cấm rộng, TiO_2 chỉ thể hiện hoạt tính khi bị chiếu xạ bởi nguồn sáng có tia UV. Hơn nữa, xúc tác TiO_2 có kích thước nano mét ở dạng bột gây nhiều khó khăn cho việc thu hồi sau quá trình xử lý và tái sử dụng cho các lần xử lý tiếp theo. Vì vậy mà xúc tác nano TiO_2 gặp nhiều trở ngại khi ứng dụng vào thực tế trong việc phân hủy các chất hữu cơ trong nước. Do vậy, để phát huy tiềm năng của xúc tác TiO_2 , vật liệu này cần điều chế và biến tính nhằm làm giảm năng lượng vùng cấm, giảm tốc độ tái tổ hợp electron (e^-) với lỗ trống (h^+), cải thiện diện tích bề mặt nhằm tăng hiệu quả phân hủy chất hữu cơ. Ngoài ra, các xúc tác TiO_2 biến tính cần được cố định lên chất mang (bền cơ học, cấu trúc phù hợp và có khả năng mở rộng quy mô) cần được nghiên cứu.

2. Mục tiêu của luận án

Mục tiêu tổng quát của luận án là nghiên cứu chế tạo hệ xúc tác quang Ag- TiO_2 - SiO_2 phủ trên monolith, định hướng ứng dụng xử lý phenol trong nước. Để hướng tới mục tiêu chính này, các mục tiêu cụ thể qua các giai đoạn thực hiện luận án bao gồm:

- Nghiên cứu chế tạo hệ xúc tác quang Ag-TiO₂-SiO₂ dạng bột, định hướng ứng dụng phân hủy phenol trong nước.
- Nghiên cứu cố định hệ bột xúc tác quang Ag-TiO₂-SiO₂ chế tạo được trên monolith dạng tổ ong.
- Nghiên cứu được hoạt tính quang xúc tác của hệ xúc tác quang Ag-TiO₂-SiO₂ dạng lớp phủ trên monolith.
- Đánh giá được tính ổn định và độ bền của xúc tác quang Ag-TiO₂-SiO₂ trên monolith trong quá trình sử dụng.

3. Tính mới của luận án

- Chế tạo thành công hệ xúc tác quang composite Ag-TiO₂-SiO₂ có thành phần phù hợp dạng lớp phủ lên trên bề mặt các kênh của monolith.
- Kết hợp sử dụng xúc tác quang composite Ag-TiO₂-SiO₂/monolith với sự tích hợp của sợi quang để cải thiện sự truyền sáng trong các kênh monolith, nâng cao hiệu quả quang xúc tác.
- Nâng cao khả năng triển khai ứng dụng xử lý nước trong thực tế của hệ xúc tác quang composite Ag-TiO₂-SiO₂ dạng lớp phủ trên monolith với sự hỗ trợ của hệ sợi quang, potassium monopersulfat và điều kiện vận hành phù hợp, để triển khai ứng dụng, thu hồi và tái sử dụng.

4. Ý nghĩa của luận án

Ý nghĩa khoa học:

- Từ nghiên cứu tổng quan tài liệu, luận án đã xác định được các thông số tối ưu cho qui trình chế tạo vật liệu composite Ag-TiO₂-SiO₂ dạng bột và được đánh giá bằng các phương pháp hiện đại, có độ tin cậy cao. Vật liệu thu được với tỉ lệ Ag:Ti = 3% và Ti:Si = 95:5 có diện tích bề mặt riêng cao hơn (127,85 m²/g) so với TiO₂ chưa biến tính (64,61 m²/g), năng lượng vùng cấm thấp hơn (2,93 eV) so với TiO₂ (3,15 eV) và hiệu suất phân hủy phenol đạt 97,4% so với TiO₂ nguyên chất chỉ đạt 38,5%.

- Với kỹ thuật nhúng kết hợp siêu âm, vật liệu Ag(3%)-TiO₂-SiO₂ dạng bột đã được cố định thành lớp phủ ổn định, khá bền trên monolith. Hiệu suất loại bỏ dư lượng phenol trong mẫu ở điều kiện khảo sát chỉ giảm 8% sau 4 lần tái sử dụng. Điều này cho thấy lớp xúc tác phủ lên monolith khá bền, và có hoạt tính quang xúc tác ổn định.
- Khi tích hợp sợi quang, hiệu suất loại bỏ dư lượng phenol trong mẫu của lớp phủ xúc tác Ag(3%)-TiO₂-SiO₂ trên monolith tăng thêm 24% sau 4 giờ chiếu sáng, đạt 49,5%. Sự bổ sung potassium monopersulfat (PMS) tiếp tục cải thiện hiệu suất lên đến 99,5%, cho thấy khả năng cải thiện và hiệu quả vượt trội trong quá trình loại bỏ chất gây ô nhiễm trong nước.

Ý nghĩa thực tiễn: Đề tài có ý nghĩa quan trọng đối với xã hội và môi trường vì việc loại bỏ các chất hữu cơ độc hại trong nước là một vấn đề rất cấp bách đối với sức khỏe con người và môi trường sống. Bên cạnh đó, đề tài còn thể hiện ý nghĩa của việc tiếp cận và kế thừa các thành tựu khoa học, kỹ thuật hiện đại thông qua việc lựa chọn phương pháp nghiên cứu và đánh giá vật liệu. Mặt khác, đề tài tham gia giải quyết vấn đề đang được quan tâm trong việc thu hồi và tái sử dụng xúc tác. Nghiên cứu này sẽ đóng góp vào việc phát triển các công nghệ xử lý nước mới, hiệu quả và bền vững.

5. Bố cục của luận án

Luận án gồm 135 trang, không kể phần phụ lục, được chia thành các phần như sau: Mở đầu: 3 trang; Chương 1-Tổng quan: 33 trang; Chương 2-Thực nghiệm: 17 trang; Chương 3-Kết quả và bàn luận: 63 trang; Kết luận: 2 trang; có 171 tài liệu tham khảo.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

1.1 Khái quát về TiO₂

1.1.1 Tổng quát

TiO₂ là oxit kim loại chuyển tiếp, được biết đến chủ yếu ở dạng tinh thể hoặc vô định hình, trong đó dạng tinh thể là anatase, rutile và brookite. Pha anatase và rutile có cấu trúc tứ giác, nhưng pha brookite có cấu trúc trực thoi. TiO₂ anatase có năng lượng vùng cấm 3,2 eV trong khi rutile là 3,0 eV, diện tích bề mặt riêng tương đối thấp (50 m²/g) và sự tái tổ hợp giữa electron (e⁻) và lỗ trống (h⁺) dễ dàng.

1.1.2 Phương pháp tổng hợp TiO₂

Có nhiều kỹ thuật khác nhau để tổng hợp nano TiO₂, gồm phương pháp lắng đọng, phương pháp sono hóa và hỗ trợ vi sóng, phương pháp thủy nhiệt/dung nhiệt, phương pháp oxy hóa trực tiếp và phương pháp sol-gel. So với các phương pháp khác, quá trình sol-gel có triển vọng để tổng hợp vật liệu nano TiO₂ vì tính linh hoạt, mức độ tinh khiết cao của sản phẩm, tính đồng nhất thành phần ở cấp độ phân tử, kích thước và hình dạng hạt dễ kiểm soát. Nhờ những ưu điểm đó nên phương pháp sol-gel thường được sử dụng để điều chế các hạt nano TiO₂.

1.1.3 Quá trình oxy hóa khử

Khi chiếu xạ, trên bề mặt của TiO₂ xảy ra sự phân tách của hai loại hạt, điện tử (e⁻) và lỗ trống (h⁺) như mô tả ở phương trình (1.1):



Oxy đóng vai trò như chất nhận e⁻, và bị khử bởi electron kích thích trong vùng dẫn tạo thành ion superoxide ($\bullet\text{O}_2^-$) như mô tả ở phương trình (1.2):



H₂O đóng vai trò là chất cho e⁻, bị oxy hóa bởi h⁺ trong vùng hóa trị tạo thành gốc tự do hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) như mô tả ở phương trình (1.3):



Ion superoxide và gốc hydroxyl là hai gốc có tính oxy hóa mạnh, có thể oxy hóa các chất hữu cơ độc hại thành những chất thân thiện với môi trường.

1.2 Nghiên cứu tổng hợp composite TiO₂-SiO₂

Việc thay đổi cấu trúc của TiO₂ bằng SiO₂ làm tăng đáng kể diện tích bề mặt riêng của chất quang xúc tác trên cơ sở TiO₂. Sự tồn tại của SiO₂ trong TiO₂-SiO₂ composite nâng cao khả năng bền nhiệt của pha anatase TiO₂, ức chế sự phát triển của hạt TiO₂, do đó cải thiện hoạt tính quang xúc tác.

1.2.1. Biến tính vật liệu TiO₂-SiO₂

Để làm giảm năng lượng vùng cấm TiO₂, Ag được cho là thích hợp để biến tính TiO₂-SiO₂ vì không độc hại và chi phí tương đối chấp nhận được, thấp hơn nhiều so với các kim loại quý khác. Hơn nữa, khi sử dụng Ag để biến tính, khi chiếu sáng sẽ xảy ra hiện tượng Ag⁺ bị khử thành Ag⁰ trên bề mặt của vật liệu, điều này sẽ làm ức chế các hạt mang điện, thuận lợi cho quá trình oxy hóa. Tỷ lệ tái tổ hợp của các e⁻ và h⁺ giảm xuống, một số lượng lớn e⁻ và h⁺ tham gia vào quá trình quang hóa dẫn đến cải thiện hoạt tính quang xúc tác của Ag-TiO₂-SiO₂.

1.2.2. Hạn chế của xúc tác quang dạng bột

Xúc tác khi ở dạng bột, dễ phân tán trong nước dẫn đến sự tiếp xúc giữa xúc tác và chất ô nhiễm tốt, dễ dàng xảy ra phản ứng phân hủy. Tuy nhiên, để ứng dụng các xúc tác quang dạng bột ở quy mô lớn trong thực tế thì còn gặp một số khó khăn trong vấn đề thu hồi. Việc phủ xúc tác lên chất mang phù hợp sẽ tăng tính ổn định và giảm thiểu sự mất mát của xúc tác trong quá trình sử dụng. Monolith có tỷ lệ bề mặt/thể tích cao, truyền khối tốt, đơn giản và giá rẻ nên được các nhà nghiên cứu trên toàn thế giới quan tâm, sử dụng làm chất mang xúc tác để tăng khả năng thu hồi và tái sử dụng.

1.3. Monolith

Honeycomb monolith có hình dạng độc đáo của tổ ong và có thành phần 2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂, diện tích bề mặt nhỏ hơn 1 m²/g, các thông số kỹ thuật gồm

đường kính 4 cm và 152 kênh dẫn (2x2 mm). Trong phạm vi đề tài, phương pháp phủ nhúng được chọn để phủ xúc tác lên monolith, hơn nữa, trước khi nhúng, monolith được xử lý trước bởi HNO_3 , sau đó được phủ một lớp trung gian SiO_2 trước khi phủ xúc tác. SiO_2 với đặc tính về diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng hấp phụ tốt, độ bền cơ học cao, có thể dung hòa hệ số dẫn nhiệt của monolith và xúc tác. Để tăng hoạt tính quang xúc tác, trước khi thực hiện xử lý phenol, các kênh monolith đã được tích hợp thêm các sợi quang để cải thiện sự truyền sáng.

1.4 Phenol

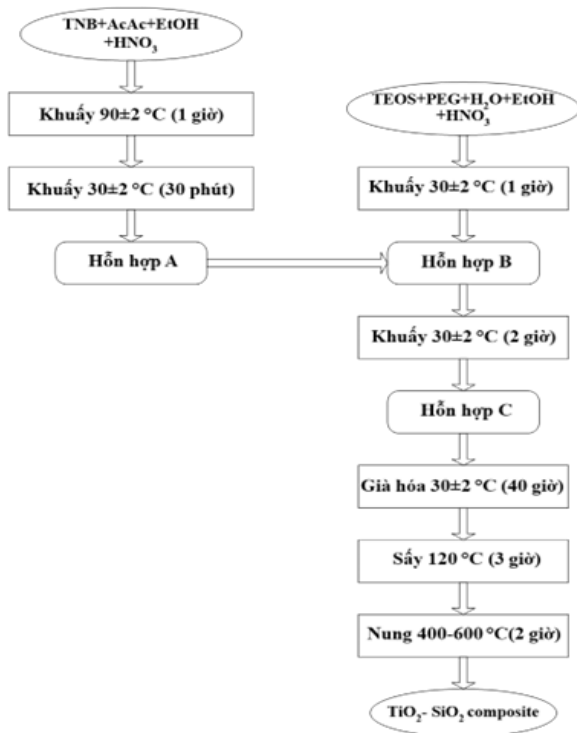
Phenol là một trong những chất hữu cơ phổ biến nhất gây ô nhiễm nước, vì sự độc hại thể hiện ngay cả ở nồng độ thấp. Phenol thường xuyên được chọn làm chất gây ô nhiễm kiểu mẫu vì có nhiều dữ liệu về việc loại bỏ và phân hủy phenol trong quá trình xử lý nước thải. Nồng độ phenol cho phép thải ra môi trường không được vượt quá 5 ppm, phenol có độ hòa tan hạn chế (8,3 g/100 mL), đường kính phân tử là 0,75 nm và hoạt động như một axit yếu (pK_a là 9,95).

CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM

2.1 Tổng hợp xúc tác dạng bột

Vật liệu TiO_2 - SiO_2 composite được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, quy trình tổng hợp được mô tả trên hình 2.1. Ban đầu, để tổng hợp vật liệu TiO_2 - SiO_2 composite, 4,0 g TNB được kết hợp với một lượng AcAc. Tiếp theo, 5,0 mL EtOH được thêm vào hỗn hợp và sau đó thêm HNO_3 (0 và 0,5 mL) để điều chỉnh pH (pH = 7 và pH = 4). Hỗn hợp được khuấy mạnh trong 1 giờ ở 90 °C, sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng trong 30 phút, được gọi là hỗn hợp A. Tiếp theo, hỗn hợp B được chuẩn bị bằng cách khuấy mạnh TEOS (0,052; 0,130; 0,260; 0,390 và 0,650 g), HNO_3 (0,5 và 1,0 mL), 2,4 mL H_2O , 5,0 mL EtOH và một lượng PEG trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp A sau đó được cho vào hỗn hợp B dưới điều kiện khuấy trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng, tạo ra hỗn hợp C với tỉ lệ mol Ti/Si là 98:2 (TS02), 95:5 (TS05), 90:10 (TS10), 85:15 (TS15) và 75:25 (TS25). Tiếp theo, hỗn hợp C được ủ ở nhiệt độ phòng trong 40 giờ, sấy 120 °C

trong 3 giờ và nung 400-600 °C trong 2 giờ ở lò điện, tạo ra vật liệu TiO₂-SiO₂ composite.



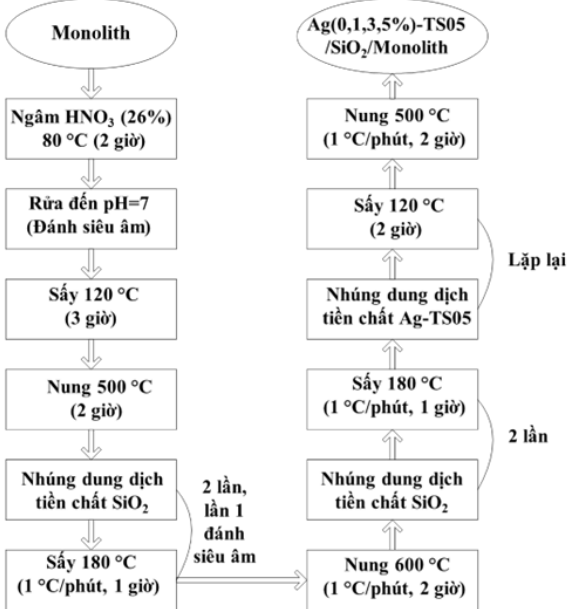
Hình 2.1. Quy trình tổng hợp vật liệu TiO₂-SiO₂

Vật liệu TiO₂ nguyên chất được tổng hợp như quy trình trên nhưng không sử dụng TEOS. Vật liệu Ag-TiO₂-SiO₂ được tổng hợp tương tự vật liệu composite TiO₂-SiO₂ với tỉ lệ mol Ti:Si là 95:5 và AgNO₃ được cho vào ở hỗn hợp A với tỉ lệ mol của Ag so với Ti là 1%, 3% và 5%, mẫu được ký hiệu Ag(1%)-TS05, Ag(3%)-TS05 và Ag(5%)-TS05.

2.2 Điều chế xúc tác Ag(0,1,3,5%)-TS05/SiO₂/Monolith

Monolith có cấu trúc tổ ong (38x97 mm) với 152 kênh (2x2 mm) được phủ xúc tác Ag(0, 1, 3, 5%)-TS05 bằng phương pháp nhúng (Hình 2.2). Monolith trước khi nhúng được hoạt hóa bằng dung dịch HNO₃ 26% ở 80 °C trong 2 giờ, sau đó rửa lại bằng nước cất cho đến pH = 7, sấy ở 120 °C (3 giờ) và nung ở 500 °C

trong 2 giờ. Monolith sau khi xử lý được phủ một lớp trung gian SiO₂ trên bề mặt của monolith. Dung dịch tiền chất SiO₂ được tổng hợp bằng cách khuấy TEOS, EtOH và H₂O với tỉ lệ thể tích 2:2:1 trong vòng 18 giờ.



Hình 2.2. Quy trình phủ nhúng monolith

Ống monolith được nhúng vào dung dịch tiền chất SiO₂ trong 30 phút, sau đó được sấy ở nhiệt độ 180 °C (1 °C/phút, 1 giờ), quá trình được lặp lại 2 lần, ở đó lần thứ nhất được thực hiện trong bể siêu âm. Monolith sau khi phủ SiO₂ được nung ở nhiệt độ 600 °C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút (mẫu được ký hiệu S/M). Tiếp theo đó monolith được tiếp tục nhúng dung dịch tiền chất SiO₂ trong 30 phút và sấy ở 180 °C (1 °C/phút, 1 giờ), quá trình này được lặp lại 2 lần. Sau khi kết thúc quy trình phủ lớp trung gian SiO₂, ống monolith được đem phủ dung dịch tiền chất Ag-TS05 và sấy ở 120 °C (2 giờ), quá trình được lặp lại cho đến khi thu được vật liệu có hoạt tính cao nhất. Cuối cùng, ống monolith được nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút, thu được mẫu vật liệu Ag(0, 1, 3, 5%)-TS05/SiO₂/monolith, được gọi tên TS05/S/M, Ag(1%)-TS05/S/M, Ag(3%)-TS05/S/M và Ag(5%)-TS05/S/M.

2.3 Đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

2.3.1 Xúc tác dạng bột

Hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu bột TiO₂, TS05, Ag(1, 3, 5%)-TS05 được đánh giá thông qua sự phân hủy phenol trong nước. Trong mỗi thí nghiệm, 300 mg mẫu xúc tác được phân tán trong 300 mL dung dịch phenol (10 ppm). Suốt quá trình quang xúc tác, hỗn hợp được khuấy trộn liên tục ở nhiệt độ phòng và được chiếu xạ bởi đèn compact với cường độ mạnh nhất tại bước sóng khoảng 540 nm. Hỗn hợp được khuấy 60 phút trong tối để đạt được cân bằng hấp phụ-giải hấp trước khi bật đèn. Sau những khoảng thời gian nhất định, 4 mL mẫu được lấy từ hỗn hợp phân tán trên, pha lỏng được tách ra bằng cách qua đầu lọc nylon 0,45 μ m và được tạo phức màu với 4-amino antipyrine và potassium hexacyanoferrate(III) (theo tiêu chuẩn ASTM 9065). Mẫu sau khi tạo phức màu được đo quang ở độ hấp thụ ở 510 nm bằng máy quang phổ Hitachi UV-Vis. Ngoài ra, nồng độ phenol còn lại cũng được xác định bằng phương pháp đo HPLC trên hệ thống HPLC Agilent 1200, mẫu được đo ở bước sóng 270 nm.

2.3.2 Xúc tác hệ monolith

Hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu TS05/S/M, Ag1%-TS05/S/M, Ag3%-TS05/S/M và Ag5%-TS05/S/M được đánh giá thông qua sự phân hủy phenol trong nước, sử dụng thiết bị quy mô phòng thí nghiệm. Trước khi thực hiện thí nghiệm, mẫu monolith sau khi được tích hợp bởi các sợi quang, được đặt vào thiết bị phản ứng, 300 mL dung dịch phenol (10 ppm) được bơm qua hệ thống với tốc độ dòng 100 mL/phút, sử dụng máy bơm YW21-SP25.

Suốt quá trình quang xúc tác, hệ thống phản ứng được chiếu xạ bởi đèn Led (UVA 395 nm, 100 W), đèn được đặt phía trên bình phản ứng và cách mực chất lỏng khoảng 10 cm (Hình 2.3). Hệ thống được để trong tối để đạt được cân bằng hấp phụ-giải hấp trước khi bật đèn, thời gian cho quá trình phản ứng quang xúc tác được thực hiện trong 4 giờ. Sau những khoảng thời gian nhất định, 4 mL mẫu được lấy từ hệ thống phản ứng và nồng độ phenol còn lại được xác định như đã đề cập ở phần xúc tác dạng bột (Mục 2.3.1).

2.4 Đánh giá số liệu thực nghiệm

2.4.1 Động học phản ứng

Phản ứng quang xúc tác phân hủy phenol được nghiên cứu theo động học phản ứng giả bậc nhất và động học phản ứng giả bậc hai.

2.4.2 Xác định nồng độ phenol còn lại sau phản ứng

Để xác định nồng độ phenol còn lại sau quá trình phân hủy quang xúc tác bằng phương pháp so màu UV-Vis, được kiểm chứng lại bằng phương pháp HPLC.

2.5 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Các yếu tố cần phải khảo sát gồm tỉ lệ mol tiền chất Ti:Si, nhiệt độ nung, tỉ lệ mol TNB:AcAc và tỉ lệ khối lượng TNB:PEG.

2.6 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu $\text{Ag-TiO}_2\text{-SiO}_2$

Các yếu tố khảo sát gồm hàm lượng Ag, liều lượng xúc tác, nồng độ ban đầu của phenol, pH của dung dịch phenol ban đầu, sự đóng góp của các gốc tự do và sự có mặt của chất oxy hóa PDS, thí nghiệm được tiến hành với mẫu Ag(3%)-TS05.

2.7 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của xúc tác hệ monolith

Các yếu tố khảo sát gồm sợi quang, số lần nhúng xúc tác, hàm lượng Ag trong xúc tác, so sánh hoạt tính quang dưới sự hỗ trợ của PDS và PMS, hoạt tính quang xúc tác dưới sự hỗ trợ của PMS.

2.8 Khảo sát độ bền và khả năng tái sử dụng xúc tác TS05/S/M và Ag3%-TS05/S/M dưới sự hỗ trợ của PMS

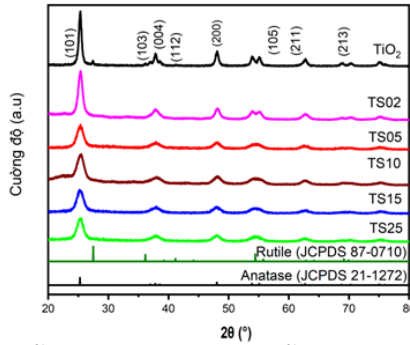
Thí nghiệm khảo sát độ bền xúc tác được tiến hành với mẫu TS05/S/M và Ag3%-TS05/S/M. Hệ thống quang phản ứng sau mỗi chu kỳ tiến hành trong 4 giờ, vật liệu được xử lý bằng cách rửa, sấy và nung hoạt hóa ở 300 °C trong 2 giờ ở lò điện trước khi tái sử dụng.

CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tổng hợp vật liệu TiO_2-SiO_2

3.1.1. Đặc trưng của vật liệu TiO_2-SiO_2

Kết quả đo XRD cho thấy vật liệu thu được có pha anatase TiO_2 duy nhất, khi có mặt của SiO_2 trong composite, kích thước tinh thể của của các mẫu TiO_2-SiO_2 giảm đáng kể so với TiO_2 nguyên chất (Hình 3.5).



Hình 3.5. Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2-SiO_2 composite nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ

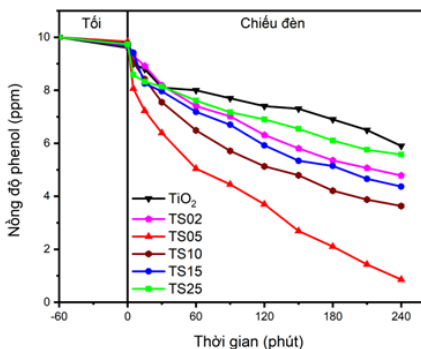
Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nitrogen của các mẫu TiO_2 , TS02, TS05, TS10, TS15 và TS25 cho thấy vật liệu có đường kính mao quản trung bình. Ảnh chụp TEM cho thấy vật liệu TS02, TS05, TS10, TS15 và TS25 có kích thước hạt nhỏ hơn TiO_2 .

Bảng 3.2. Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp, đường kính lỗ xốp và kích thước tinh thể của các mẫu TiO_2 , TiO_2-SiO_2 nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ

| STT | Mẫu | S_{BET} (m^2/g) | Thể tích lỗ xốp BJH (cm^3/g) | Đường kính lỗ xốp BJH (Å) | Kích thước tinh thể (nm) |
|-----|---------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 1 | TiO_2 | 64,61 | 0,17 | 11 | 14,55 |
| 2 | TS02 | 106,63 | 0,20 | 57 | 7,94 |
| 3 | TS05 | 170,93 | 0,26 | 59 | 5,57 |
| 4 | TS10 | 209,37 | 0,27 | 40 | 4,22 |
| 5 | TS15 | 214,86 | 0,23 | 29 | 5,50 |
| 6 | TS25 | 274,58 | 0,25 | 11 | 5,60 |

3.1.2. Hoạt tính quang xúc tác TiO_2-SiO_2

Khảo sát hoạt tính quang của các mẫu cho thấy mẫu TS05 với tỉ lệ Ti:Si là 95:5 có hoạt tính quang cao nhất, đạt 91,5%, so với các mẫu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ khác. Có các tỉ lệ mol TNB:AcAc là 1:1, tỉ lệ khối lượng TNB:PEG là 20:1 và vật liệu được nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ được trình bày trong hình 3.9.



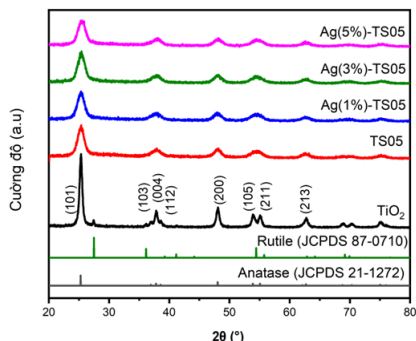
Hình 3.9. Sự phân hủy phenol theo thời gian của TiO_2 và các mẫu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ

3.2. Vật liệu Ag- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

3.2.1. Đặc trưng tính chất của mẫu biến tính bằng bạc

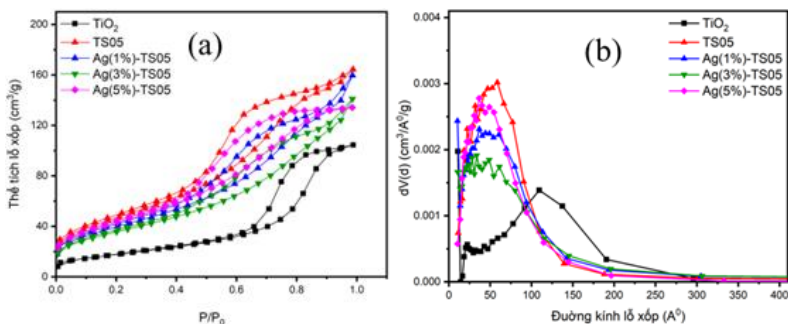
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 , TS05, Ag(1%)-TS05, Ag(3%)-TS05 và Ag(5%)-TS05 được biểu diễn trên hình 3.15. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu các peak nhiễu xạ đều thuộc peak điển hình của TiO_2 anatase. Giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu pha tạp bạc không có sự xuất hiện pha mới của TiO_2 và cường độ peak gần như không đổi, từ đó cho thấy quá trình pha tạp không ảnh hưởng đến cấu trúc anatase của TiO_2 .

Kết quả chụp SEM cho thấy các hạt của TiO_2 có dạng hình tròn, trơn trong khi các hạt TS05, Ag(3%)-TS05 có bề mặt nhám hơn. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nitrogen của các mẫu TiO_2 , TS05, Ag(1%)-TS05, Ag(3%)-TS05 và Ag(5%)-TS05 được biểu diễn trên Hình 3.24a. Các mẫu đều có đường hấp phụ đẳng nhiệt thuộc kiểu IV theo phân loại của IUPAC. Các vùng lặp trễ tại khoảng $P/P_0=0,4-1,0$ là do quá trình ngưng tụ trong mao quản, cho thấy mẫu thuộc vật liệu mao quản trung bình.



Hình 3.15. Giải đồ nhiễu xạ tia X của TiO_2 , TS05 và Ag-TS05

Diện tích bề mặt riêng của TS05 lớn hơn rất nhiều so với TiO_2 , tuy nhiên khi có mặt của Ag thì diện tích bề mặt riêng của composite nhỏ lại. Cấu trúc của các mẫu TiO_2 , TS05, Ag(1%)-TS05, Ag(3%)-TS05 và Ag(5%)-TS05 được tóm tắt trong Bảng 3.11. Xu hướng này có thể giải thích như sau, khi Ag có mặt trong composite, Ag có thể lấp và chặn các lỗ xốp của TS05, do đó lỗ xốp của composite sẽ giảm. Đối với mẫu Ag(1%)-TS05, đường kính lỗ xốp 10 \AA chiếm ưu thế, nhưng vẫn tồn tại những lỗ xốp có kích thước lớn. Khi tăng Ag lên 3%, những lỗ xốp nhỏ có thể bị triệt tiêu nên lỗ xốp lớn hơn chiếm ưu thế, do đó Ag(3%)-TS05 có diện tích bề mặt riêng nhỏ lại nhưng lỗ xốp lớn chiếm ưu thế hơn. Tuy nhiên, khi hàm lượng Ag tăng lên 5%, các hạt Ag trên bề mặt TiO_2 có thể góp phần làm tăng diện tích bề mặt riêng nhưng thay đổi kích thước lỗ xốp không đáng kể so với Ag có hàm lượng 3%.

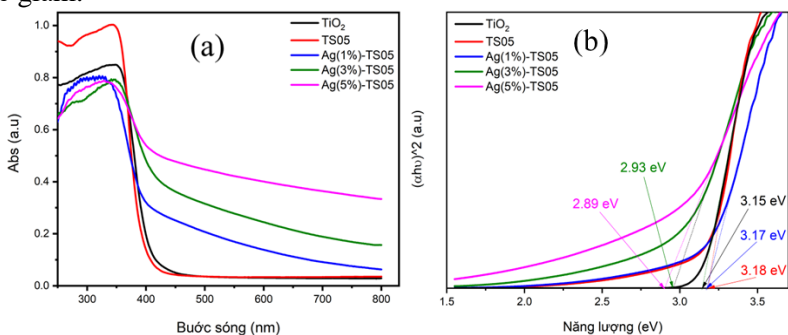


Hình 3.1. a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nitrogen và b) phân bố kích thước lỗ xốp BJH của các mẫu TiO_2 , TS05 và Ag-TS05

Bảng 3.11. Diện tích bề mặt riêng, đường kính và thể tích lỗ xốp của TiO₂ và Ag-TS05

| STT | Mẫu | S _{BET} (m ² /g) | V _{lỗ xốp} (cm ³ /g) | d _{lỗ xốp} (Å) |
|-----|------------------|--------------------------------------|--|-------------------------|
| 1 | TiO ₂ | 64,61 | 0,17 | 11,0 |
| 2 | TS05 | 170,93 | 0,26 | 59,0 |
| 3 | Ag(1%)-TS05 | 143,00 | 0,26 | 10,3 |
| 4 | Ag(3%)-TS05 | 127,85 | 0,23 | 33,6 |
| 5 | Ag(5%)-TS05 | 155,20 | 0,21 | 36,5 |

Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu vật liệu TiO₂, TS05, Ag(1%)-TS05, Ag(3%)-TS05 và Ag(5%)-TS05 được biểu diễn trên Hình 3.25a. Nhìn trên hình cho thấy sự hấp thụ mạnh dưới 380 nm có thể được quy cho việc dịch chuyển e⁻ từ vùng hóa trị sang vùng dẫn [123]. Cường độ hấp thụ mạnh hơn ở vùng thấp đối với TS05, đồng thời cường độ hấp thụ của toàn bộ các mẫu Ag-TS05 trong vùng ánh sáng nhìn thấy tăng khi tăng hàm lượng Ag. Từ đây có thể thấy, khi có mặt của SiO₂, năng lượng vùng cấm của vật liệu tăng và khi pha tạp Ag, năng lượng vùng cấm sẽ giảm.



Hình 3.2. a) Phổ hấp thụ UV-Vis và b) mối liên hệ giữa $(\alpha h\nu)^2$ và năng lượng photon của các xúc tác TiO₂, TS05 và Ag-TS05

Hình 3.25b cho thấy mối quan hệ giữa $(\alpha h\nu)^2$ và $h\nu$ (tính bằng eV), ở đó năng lượng vùng cấm của TiO₂, TS05, Ag(1%)-TS05, Ag(3%)-TS05 và Ag(5%)-TS05 lần lượt được xác định là 3,15 eV, 3,18 eV, 3,17 eV, 2,93 eV và 2,89 eV. Các giá trị năng lượng vùng cấm thu được của mẫu TiO₂ tinh khiết và TS05 khác nhau

không nhiều, do đó, vai trò chính của SiO_2 là làm chậm tốc độ tái tổ hợp giữa e^- - h^+ hơn là vai trò làm giảm năng lượng vùng cấm. Vai trò của Ag pha tạp trong vật liệu composite được thể hiện rõ ràng là năng lượng vùng cấm giảm khi tăng hàm lượng Ag pha tạp từ 1% đến 5%, do đó hoạt tính quang xúc tác dưới sự chiếu sáng của ánh sáng khả kiến sẽ được cải thiện.

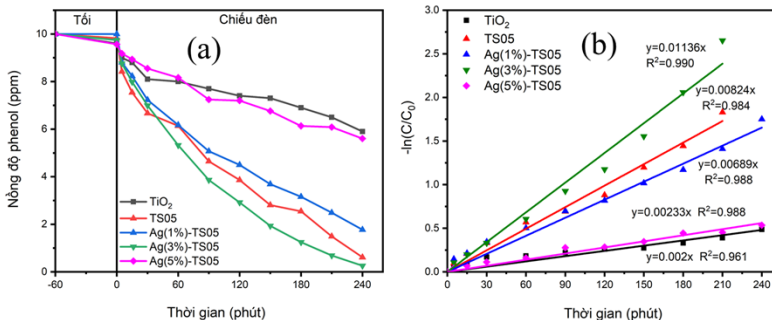
Kết quả quang phổ phát quang cho thấy cường độ phát quang của Ag(3%)-TS05 giảm đi rất nhiều so với TiO_2 và TS05, điều này có thể kết luận sự hiện diện Ag trong mẫu đã làm giảm tốc độ tái tổ hợp e^- - h^+ , thuận lợi cho quá trình quang xúc tác. Ảnh xạ EDX được sử dụng để xác nhận sự hiện diện và xác định sự phân bố của Ag trên bề mặt TS05, các tín hiệu Ag, Ti, Si và O chỉ ra rằng các hạt nano Ag đã được kết hợp thành công trong chất xúc tác quang và lắng đọng đồng đều trên bề mặt TS05. Hàm lượng Ag thực tế có trong mẫu Ag (3%)-TS05 được phân tích bởi phương pháp ICP-MS, kết quả phân tích được trình bày ở Bảng 3.12. Trong phương pháp phân tích ICP-MS, hàm lượng Ag phân tích được là 3,01%, trong khi hàm lượng Ti chiếm 49,2%, như vậy tỉ lệ mol Ag:Ti là 2,7%. Như vậy sai số 10% so với số liệu lý thuyết (Ag:Ti = 3%).

Bảng 3.1. Phần trăm khối lượng các nguyên tố trên điểm phân tích EDX và phương pháp ICP-MS của mẫu Ag(3%)- TS05

| STT | Nguyên tố | Khối lượng theo EDX (%) | Khối lượng theo ICP-MS (%) | Khối lượng lý thuyết (%) |
|-----|-----------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1 | Ag | 3,54 | 3,01 | 3,81 |
| 2 | Ti | 58,66 | 49,20 | 56,47 |
| 3 | Si | 1,73 | 2,70 | 1,86 |
| 4 | O | 36,06 | - | - |

3.2.2. Hoạt tính quang xúc tác Ag-TiO₂-SiO₂

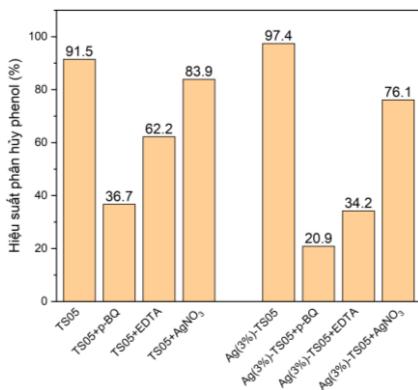
Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu pha tạp Ag được trình bày trên hình 3.21. Đối với các mẫu, mẫu có tỉ lệ pha tạp là 3% có hiệu suất phân hủy phenol cao nhất, đạt 97,4%. Với nồng độ ban đầu của phenol là 10 ppm, lượng xúc tác 1 g/L. pH môi trường từ pH = 3,01 đến pH = 9,94 chỉ ảnh hưởng nhẹ đến sự phân hủy phenol của xúc tác Ag(3%)-TS05.



Hình 3.29. a) Sự phân hủy phenol và b) Động học phân hủy phenol giả bậc nhất của TiO₂ và Ag-TS05

3.2.3. Phân tích sự đóng góp của các gốc tự do đến hiệu quả phân hủy phenol

Các gốc hoạt động tương tác trong quá trình phân hủy phenol được phát hiện bằng cách thêm 1 mM AgNO₃, 1 mM p-benzoquinone (BQ) và 1 mM EDTA để loại bỏ các gốc anion •OH, superoxide (•O₂⁻), và các lỗ trống (h⁺) tương ứng.



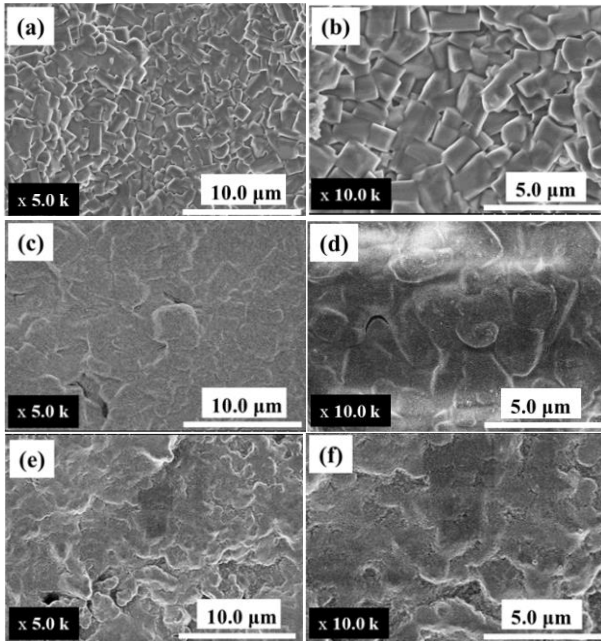
Hình 3.3. Hiệu suất phân hủy phenol của TS05, Ag(3%)-TS05 với sự có mặt của chất bắt gốc tự do ở 240 phút

Kết quả chỉ ra trong trường hợp của xúc tác TS05, sự phân hủy quang xúc tác chủ yếu được thúc đẩy bởi sự tham gia của các gốc •O₂⁻ có hoạt tính cao. Đối với xúc tác Ag(3%)-TS05, ngoài •O₂⁻ là gốc chi phối chính quá trình, gốc h⁺ cũng tham gia đáng kể vào quá trình phân hủy phenol.

3.3. Vật liệu Ag-TiO₂-SiO₂ phủ lên monolith

3.3.1. Hình thái, cấu trúc của vật liệu Ag-TiO₂-SiO₂ phủ lên monolith

Ảnh chụp SEM bề mặt của các mẫu monolith ban đầu, monolith đã phủ SiO₂ và monolith phủ xúc tác được biểu diễn trên hình 3.38. Kết quả thu được chứng minh rằng SiO₂ đã được phủ thành công trên monolith bằng cách nung ở 600°C và giúp lớp Ag(3%)-TS05 bám chặt trên bề mặt nhờ liên kết Ti-O-Si và hạn chế việc chất xúc tác bị chôn bên trong lỗ xốp trên bề mặt monolith. Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong mẫu Ag(3%)-TS05 bằng phương pháp EDX, các tín hiệu Ag, Ti, Si và O chỉ ra rằng các hạt Ag đã được kết hợp thành công trong chất xúc tác quang và lắng đọng đồng đều trên bề mặt TS05/S/M.

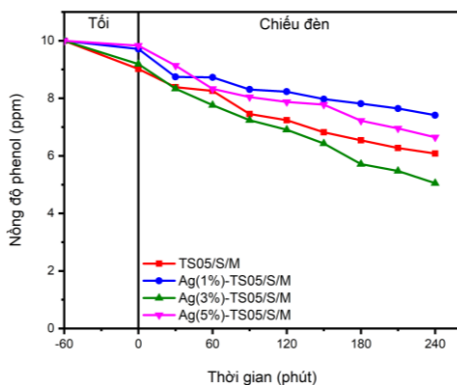


Hình 3.38. Ảnh SEM bề mặt trong của các mẫu a,b) Monolith; c,d) S/M; e,f) Ag (3%)-TS05/S/M

Kết quả chụp phổ Raman của mẫu Ag(3%)-TS05/S/M cho thấy các peak đều thuộc anatase TiO₂, phù hợp với kết quả chụp XRD (mẫu bột). Điều này cho thấy mẫu Ag(3%)-TS05/S/M, được chế tạo bởi phương pháp phủ nhúng kết hợp với siêu âm, chỉ có 1 pha duy nhất là anatase TiO₂.

3.3.2. Hoạt tính quang xúc tác Ag-TiO₂-SiO₂ phủ lên monolith

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu được thể hiện trên hình 3.45. Hoạt tính của các mẫu xúc tác phủ trên monolith thấp hơn rất nhiều so với xúc tác dạng bột. Xúc tác Ag (3%)-TS05/S/M vẫn có hoạt tính cao nhất với hiệu suất phân hủy phenol là 49,5% sau 4 giờ chiếu xạ, trong khi Ag (1%)-TS05/S/M là 25,9% và Ag (5%)-TS05/S/M là 33,6%.



Hình 3.45. Sự phân hủy phenol của Ag-TS05/S/M

Ban đầu, khi chưa có sợi quang, nồng độ phenol còn lại sau khi xử lý bởi xúc tác Ag(3%)-TS05/S/M là 6,02 ppm, ứng với hiệu suất 39,8%. Tuy nhiên, sau khi chèn sợi quang vào, nồng độ phenol sau khi phân hủy giảm xuống mức 5,05 ppm, đạt hiệu suất 49,5% sau 4 giờ chiếu sáng, tương đương với mức tăng 24%.

3.3.3. So sánh hiệu quả quang xúc tác của TS05/S/M dưới sự có mặt của PMS và PDS

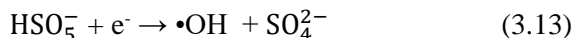
Các chất oxy hóa PDS và PMS được tiến hành thực nghiệm với các thông số nồng độ chất oxy hóa ban đầu là 1 mM. Kết quả cho thấy, trong cùng điều kiện thí nghiệm, sự hỗ trợ của PMS đến quá trình phân hủy phenol cao hơn đáng kể so với PDS. Cụ thể, nồng độ phenol chỉ còn 0,52 ppm sau 4 giờ chiếu xạ, ứng với hiệu suất 94,8%. Tương tự, khi có mặt của PDS thì nồng độ phenol còn 5,6 ppm, hiệu suất đạt 44% sau 4 giờ chiếu sáng. Từ đây có thể chọn PMS để hỗ trợ cho quá trình phân hủy phenol cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3.4. Ảnh hưởng hàm lượng PMS đến hiệu suất phân hủy phenol

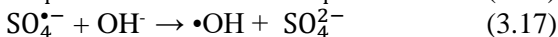
Khảo sát ảnh hưởng hàm lượng PMS đến hiệu suất phân hủy phenol của xúc tác Ag(3%)-TS05/S/M với các giá trị nồng độ PMS từ 0,2 mM đến 2,0 mM. Kết quả cho thấy, PMS với nồng độ càng cao thì hiệu suất phân hủy phenol càng cao. Hiệu suất phenol đạt 99,5% sau 4 giờ chiếu xạ khi nồng độ PMS là 1,0 mM, sau đó tốc độ phân hủy phenol chậm lại khi nồng độ PMS càng tăng. Xu hướng trên có thể được giải thích, ban đầu khi chưa có PMS, khi chiếu xạ, trên bề mặt của xúc tác sẽ xảy ra sự phân tách của hai loại hạt, điện tử và lỗ trống:



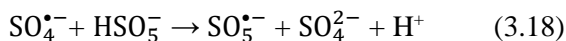
Khi có mặt PMS, sẽ xảy ra các quá trình sau đây:



Sau đó H₂O và OH⁻ hấp phụ trên bề mặt của xúc tác phản ứng với SO₄^{•-} sinh ra gốc tự do •OH, được biểu diễn ở phương trình 3.16 và 3.17.



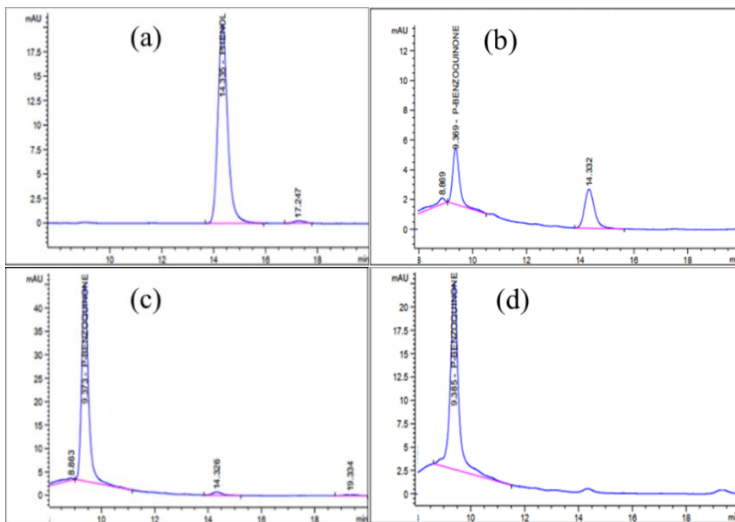
Các gốc tự do •O₂⁻, •OH, h⁺ là các gốc có tính oxy mạnh, sẽ oxy hóa phenol thành những hợp chất trung gian trước khi khoáng hóa hoàn toàn thành CO₂ và H₂O. Khi nồng độ PMS càng cao, PMS sẽ phản ứng với các gốc SO₄^{•-} sinh ra gốc SO₅^{•-} (được thể hiện ở phương trình (3.18)), có hoạt tính oxy hóa yếu hơn do đó hiệu quả phân hủy phenol sẽ không tăng nữa và có thể chậm lại.



3.3.5. Phân tích chất trung gian

Kết quả phân tích dung dịch phenol và chất trung gian sau khi bị phân hủy bởi xúc tác Ag(3%)-TS05/S/M với sự có mặt của PMS bằng phương pháp HPLC được trình bày trên hình 3.51. Thời gian lưu của phenol ở 14,335 phút và của BQ ở 9,369 phút. Ban đầu, mẫu không có sự hiện diện của BQ (Hình 3.51a), tuy

nhiên, khi có xúc tác và PMS mà chưa chiếu sáng, chất trung gian (BQ) bắt đầu xuất hiện với nồng độ 0,32 ppm (Hình 3.51b). Lượng BQ cao nhất được sinh ra là 1,85 ppm tại thời điểm 120 phút chiếu sáng, tuy nhiên, khi chiếu sáng tiếp tục, lượng phenol trong dung dịch và lượng BQ cũng giảm. Cụ thể, sau 240 phút chiếu sáng thì lượng phenol còn lại trong dung dịch là 1,37 ppm và lượng BQ được sinh ra là 1,14 ppm. Kết quả cho thấy, chỉ có BQ là chất trung gian xuất hiện trong quá trình phân hủy phenol, không có hydroquinone và catechol như những tài liệu tham khảo đề cập.



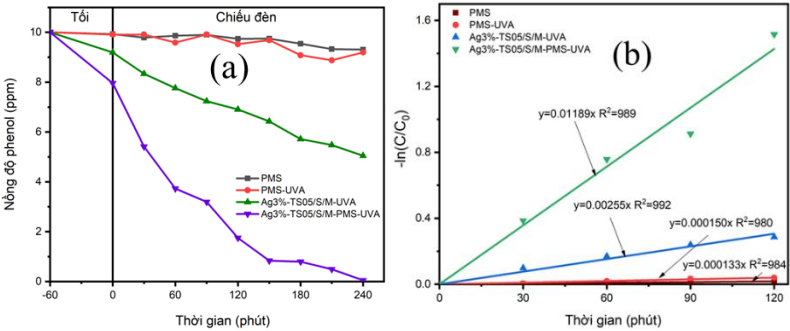
Hình 3.4. Sắc ký đồ HPLC của phenol và chất trung gian sinh ra từ quá trình quang xúc tác phân hủy phenol của xúc tác Ag(3%)-TS05/S/M-PMS theo thời gian chiếu xạ: a) ban đầu; b) 60 phút tối; c) 120 phút và d) 240 phút.

3.3.6. Sự phân hủy phenol trong các hệ thống phản ứng khác nhau

Sự phân hủy phenol trong các hệ thống phản ứng khác nhau được thể hiện trên hình 3.52. Trong nghiên cứu này, đã tiến hành các thí nghiệm để đánh giá hoạt tính xúc tác của Ag(3%)-TS05/S/M và kích hoạt PMS để phân hủy phenol. Kết quả cho thấy rằng khi chỉ sử dụng PMS, phenol bị phân hủy không đáng kể, cho thấy rằng PMS có hoạt tính yếu. Tương tự, khi chỉ sử dụng xúc tác một mình

trong dung dịch phenol, không có PMS và không chiếu sáng, có một sự thay đổi nhẹ nồng độ phenol. Tuy nhiên, khi kết hợp quang xúc tác và PMS, hiệu quả phân hủy phenol đã tăng lên đáng kể.

Sử dụng Ag(3%)-TS05/S/M làm xúc tác, nồng độ phenol còn lại trong các hệ thống khác nhau đã được đo sau 4 giờ phản ứng. Nồng độ phenol còn lại sau phản ứng khoảng 9 ppm, ứng với hiệu suất là 10% trong hệ thống chỉ có Ag(3%)-TS05/S/M. Trong khi đó, nồng độ phenol còn 9,3 ppm (đạt 7%) và 9,2 ppm (đạt 8%) khi hệ thống chỉ có PMS và PMS-UVA tương ứng. Nồng độ phenol còn lại sau phân hủy đối với g(3%)-TS05/S/M-UVA và xúc tác Ag(3%)-TS05/S/M-PMS-UVA lần lượt là 5,05 ppm (49,5%) và 0.05 ppm (99,5%). Theo Hình 3.52, trong giai đoạn hấp phụ, nồng độ phenol giảm 10% trong hệ thống chỉ có xúc tác, trong khi đối với hệ thống có cả xúc tác và PMS là khoảng 20%. Điều này có thể do PMS cũng là một chất oxy hóa, có khả năng oxy hóa phenol, nên khi có mặt của PMS, nồng độ phenol giảm nhiều hơn trong trường hợp chỉ có xúc tác.



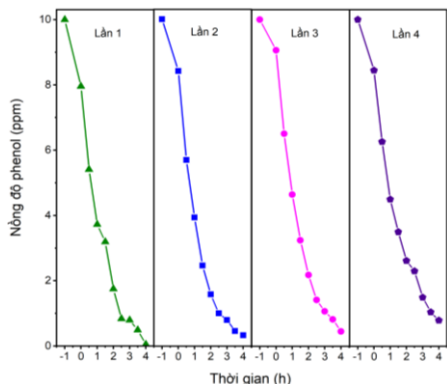
Hình 3.52. a) Sự phân hủy phenol theo thời gian; b) Động học phân hủy phenol giả bậc nhất ở các hệ thống phản ứng khác nhau trong 120 phút

Có thể thấy rằng chất xúc tác Ag(3%)-TS05/S/M có hiệu quả phân hủy phenol được cải thiện dưới ánh sáng UVA (49,5%) và hiệu quả được tăng cường hơn nữa khi kết hợp thêm PMS (99,5%). Điều này cho thấy rằng kết hợp giữa xúc tác và kích hoạt PMS/UVA là một phương pháp hiệu quả để phân hủy các chất độc hại như phenol. Tuy vậy dư lượng PMS còn lại sau quá trình phân hủy phenol

cũng đáng quan tâm, phải đảm bảo dư lượng PMS được giảm xuống đến mức an toàn trước khi thải ra môi trường.

3.3.7. Khả năng tái sử dụng xúc tác dưới sự có mặt của PMS

Trong ứng dụng thực tế, đánh giá độ bền của xúc tác là một yếu tố quan trọng không kém hoạt tính quang xúc tác. Khả năng tái sử dụng của xúc tác Ag(3%)-TS05/S/M được trình bày trên hình 3.54. Nhìn trên hình cho thấy, hiệu quả phân hủy phenol giảm nhẹ qua các chu kỳ sử dụng. Nồng độ phenol còn lại sau 4 giờ chiếu sáng ở các chu kỳ như sau: 0,05 ppm (chu kỳ 1), 0,39 ppm (chu kỳ 2), 0,39 ppm (chu kỳ 3) và 0,79 ppm (chu kỳ 4), ứng với hiệu suất ở các chu kỳ lần lượt là 99,5%, 96,1%, 96,1% và 92,1%.



Hình 3.5. Khả năng tái sử dụng của xúc tác Ag(3%)-TS05/S/M (1 mM PMS)

So sánh kết quả đo nồng độ phenol sau khi xử lý bằng hai phương pháp HPLC và UV-Vis. Kết quả cho thấy sự khác biệt giữa hai phương pháp không đáng kể và hiệu suất phân hủy phenol chênh lệch nhau không nhiều. Do đó, các kết quả đo bằng phương pháp UV-Vis trong nghiên cứu có độ tin cậy cao.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Các kết quả nghiên cứu trình bày cho thấy mục tiêu chính của luận án đề ra cơ bản đã đạt được: Chế tạo được vật liệu composite $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ biến tính bởi Ag với thành phần phù hợp. Cố định trên bề mặt monolith tổ ong, có hoạt tính quang xúc tác phân hủy phenol trong nước đáng kể và có thể dễ dàng hoạt hóa để tái sử dụng nhiều lần. Vai trò tích cực của sợi quang dẫn sáng vào các kênh monolith tổ ong và chất oxy hóa phụ trợ potassium monopersulfat (PMS) bước đầu chỉ ra khả năng ứng dụng kết quả nghiên cứu của luận án vào thực tiễn xử lý dư lượng phenol trong nước.

Nỗ lực nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ hoặc $\text{Ag-TiO}_2\text{-SiO}_2$ trực tiếp trên bề mặt monolith tổ ong nhằm mục đích nâng cao độ bám dính, độ bền của lớp vật liệu này không đưa đến kết quả mong muốn.

Mục tiêu của luận án đã đạt được là qui trình chế tạo gồm 2 giai đoạn:

- i) Chế tạo vật liệu $\text{Ag-TiO}_2\text{-SiO}_2$ dạng bột bằng phương pháp sol-gel với các thông số tối ưu kết quả luận án chỉ ra. Đáng kể nhất là thành phần vật liệu cho hiệu suất quang xúc tác phân hủy phenol trong nước cao nhất trong điều kiện khảo nghiệm – tỉ lệ mol Ti:Si là 95:5, Ag/Ti là 3% – và điều kiệnnung sản phẩm: Nhiệt độ 500 °C, thời gian 2 giờ.
- ii) Cố định sản phẩm từ giai đoạn 1 lên bề mặt monolith tổ ong (đã phủ lót một lớp nền SiO_2 để tăng bề mặt riêng và khả năng bám dính) bằng phương pháp nhúng phủ lặp lại có hỗ trợ siêu âm, mô tả chi tiết trong luận án.

Hiệu suất xử lý phenol trong nước của lớp phủ $\text{Ag-TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{monolith}$ ở điều kiện nghiên cứu của luận án (nồng độ phenol ban đầu 10 ppm, chiếu đèn LED 100 W phát tia UVA thời gian 4 giờ) chỉ đạt 39,8%, chưa thể hiện khả năng ứng dụng thực tiễn tuy đã đáp ứng nhu cầu thu hồi tái sử dụng vật liệu xúc tác.

Hiệu suất xử lý phenol trong nước của lớp phủ $\text{Ag-TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{monolith}$ ở điều kiện nêu trên được cải thiện rõ rệt – gần gấp đôi – lên 49,5% khi gắn thêm

sợi quang vào các kênh trong monolith tổ ong. Sơ bộ có thể nhận định là phương thức gắn nối sợi quang trong luận án góp phần tăng gấp đôi hiệu quả sử dụng quang năng ở điều kiện khảo sát.

Khả năng ứng dụng thực tiễn xử lý phenol trong nước của lớp phủ Ag-TiO₂-SiO₂/SiO₂/monolith được tăng cường rõ rệt khi sử dụng hóa chất phụ trợ. Potassium monopersulfat (PMS) ở nồng độ 1 mM góp phần làm tăng gấp đôi hiệu quả xử lý phenol trong nước, từ 49,5% nêu trên lên 99,5%.

Khả năng tái sử dụng lớp phủ Ag-TiO₂-SiO₂/SiO₂/monolith được xác nhận. Hiệu quả xử lý phenol trong nước sau 4 lần tái sử dụng ở cùng điều kiện chỉ giảm 8%.

2. Kiến nghị

Tuy mục tiêu chính của luận án cơ bản đã đạt được, luận án còn một số thiếu sót cần được nghiên cứu sâu hơn, rõ rệt nhất là:

- Kỹ thuật nhúng phủ lặp lại để cố định vật liệu composite Ag-TiO₂-SiO₂ lên bề mặt SiO₂/monolith tổ ong cũng như nhúng phủ tạo lớp lót SiO₂ lên bề mặt monolith tổ ong còn khá đơn giản, tuy có sử dụng hỗ trợ siêu âm. Độ đồng đều của lớp phủ dọc ống monolith chưa được đảm bảo là một trong các nguyên nhân làm hiệu quả xử lý phenol thấp (39,8% khi không có sợi quang, 49,5% khi có sợi quang).

- Vai trò của sợi quang gắn vào các kênh monolith còn chưa được nghiên cứu một cách hệ thống, chưa so sánh hiệu quả sử dụng các loại sợi quang khác nhau cũng như phương thức, số lượng sợi quang đưa vào các kênh monolith.

- Chưa xác định, đánh giá ảnh hưởng (nếu có) của hóa chất phụ trợ PMS tới các đặc trưng của lớp phủ Ag-TiO₂-SiO₂ trên bề mặt SiO₂/monolith tổ ong, cũng như ảnh hưởng của sản phẩm chuyển hóa phenol trong nước sau xử lý với hệ xúc tác quang này.