



Original Article

The Role of Carboxymethyl Cellulose and Na_2SiO_3 in the Process of Coating TiO_2 Nanotube on Quartz Substrate

Tran Duc Khanh, Vu Ha Giang, Trinh Thi Phong Huong, Vu Thanh Luan, Nguyen Thi Lam, Dao Thi Thu Thuy, Le Tuan Anh, Pham Thanh Dong, Nguyen Thi Minh Chau, Le Thi Hoang Oanh, Hoang Van Ha*

VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Received 01 July 2021

Revised 08 August 2021; Accepted 09 August 2021

Abstract: Titanium dioxide (TiO_2) is widely applied in the field of pollution treatment due to its good catalytic properties and being an environmentally friendly material. In this study, TiO_2 nanotubes were prepared from commercial TiO_2 particles. The effects of carboxymethyl cellulose (CMC) and liquid glass (sodium silicate) on catalyst activity and catalyst adhesion on quartz tubes were investigated. Transmission microscopy (TEM), scanning microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray energy dispersive spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used for the characterization of the catalyst. In this study, the ethanol degradation ability of the catalyst, which was added with 0; 0.5; 1, and 1.5% liquid glass and calcined at 400 and 500 °C, was determined. TiO_2 nanotubes after preparation have a uniform diameter from 10-12 nm and an average length of about 150nm, specific surface area increases markedly compared to commercial granules (nearly 15 times). The results showed that CMC plays an important role in the thickness and distribution of TiO_2 on the quartz surface. Liquid glass significantly affects the ethanol degradation efficiency.

Keywords: Scientific publications, data science, data analysis.

* Corresponding author.

E-mail address: hoangvanha@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5268>

Vai trò của Carboxymethyl Cellulose và Na_2SiO_3 trong quá trình phủ ồng Nano TiO_2 lên nền thạch anh

Trần Đức Khánh, Vũ Hà Giang, Trịnh Thị Phong Hương, Vũ Thành Luân, Nguyễn Thị Lâm, Đào Thị Thu Thủy, Lê Tuấn Anh, Phạm Thanh Đồng, Nguyễn Thị Minh Châu, Lê Thị Hoàng Oanh, Hoàng Văn Hà*

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 01 tháng 07 năm 2021

Chỉnh sửa ngày 08 tháng 8 năm 2021; Chấp nhận đăng ngày 09 tháng 8 năm 2021

Tóm tắt: TiO_2 được ứng dụng phổ biến trong lĩnh vực xử lý ô nhiễm do có đặc tính xúc tác tốt và là loại vật liệu thân thiện với môi trường. Trong nghiên cứu này TiO_2 dạng ồng nano được tiến hành điều chế từ dạng hạt TiO_2 thương mại. Ảnh hưởng của cacboxymethyl cellulose (CMC) và thủy tinh lỏng (natri silicat) đến quá trình phủ xúc tác TiO_2 và độ bám dính của xúc tác lên ồng thạch anh được khảo sát. Các phương pháp chụp ảnh kính hiển vi thường, kính hiển vi truyền qua (TEM), kính hiển vi quét (SEM) nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán sắc năng lượng tia X, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được sử dụng để xác định đặc điểm hình thái và pha tinh thể, thành phần của mẫu xúc tác. Trong nghiên cứu này cũng tiến hành khảo sát hoạt tính xử lý etanol của các mẫu xúc tác được bổ sung thêm 0; 0,5; 1 và 1,5% thủy tinh lỏng được nung ở 400 và 500 °C. ồng nano TiO_2 sau khi điều chế có kích thước đường kính đồng đều từ 10-12 nm và chiều dài trung bình khoảng 150 nm, diện tích bề mặt riêng tăng rõ rệt so với dạng hạt thương mại (tăng gấp gần 15 lần). Kết quả nghiên cứu cho thấy CMC đóng vai trò quan trọng tới độ dày và sự phân bố TiO_2 trên bề mặt thạch anh. Natri silicat ảnh hưởng đáng kể tới hiệu suất xử lý hơi etanol trong không khí.

Từ khóa: Titan dioxit, ồng nano, thủy nhiệt, xúc tác quang, CMC, thủy tinh lỏng.

1. Mở đầu

Các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) là nhóm các chất chính gây ô nhiễm môi trường trong nhà và ảnh hưởng tiêu cực tới sức khỏe con người. Đã có nhiều kỹ thuật như lọc, hấp phụ khác nhau để loại bỏ VOCs, tuy nhiên phương pháp oxi hóa quang xúc tác dị thể bằng cách sử dụng các chất xúc tác như TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS , CdS ,... được kích hoạt bằng tia UV ở điều kiện nhiệt độ môi trường xung quanh cho thấy tiềm năng để xử lý VOCs [1]. Titan dioxit là vật liệu xúc tác được sử dụng phổ biến trong xử lý môi trường hiện nay do khả năng xúc tác tốt, tính bền vững về mặt hoá học,

không độc hại và giá thành rẻ [2]. TiO_2 có 3 dạng thù hình là anatase ($E_g = 3,2$ eV), rutile ($E_g = 3,02$ eV) và brookite ($E_g = 3,14$ eV) [3]. Trong quá trình xúc tác quang oxi hoá, dạng thù hình anatase hoạt động tốt hơn rutile do đặc điểm vị trí vùng dẫn của nó thúc đẩy các phản ứng liên hợp của các điện tử hiệu quả hơn [4]. Năng lượng vùng cấm của dạng thù hình anatase là khoảng 3,2 eV do vậy các điện tử trong vật liệu này sẽ được kích thích khi chiếu xạ bước sóng nhỏ hơn 387 nm, quá trình kích thích này sẽ tạo ra cặp điện tử - lỗ trống. Khi cặp điện tử - lỗ trống này ở trên bề mặt vật liệu sẽ có một số cặp có thể tái kết hợp, giải phóng năng lượng dưới dạng ánh sáng hoặc nhiệt, trong khi những cặp khác có thể phản ứng với O_2 , H_2O và OH được hấp thụ trên bề mặt TiO_2 để tạo thành các gốc tự do có thể oxy hóa các phân tử chất ô nhiễm tạo thành CO_2 và nước.

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hoangvanha@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5268>

Cùng với thanh nano (nanorods) và dây nano (nanowires)..., ống nano (nanotubes) thuộc nhóm có cấu trúc thể một chiều (1D) [5]. So với các hạt nano TiO_2 thường được sử dụng, ống nano TiO_2 cho thấy các đặc tính riêng có lợi trong quá trình quang xúc tác: i) Diện tích bề mặt riêng tăng lên đáng kể so với hạt TiO_2 (100 - 478 m^2/g) [6] và thể tích lỗ rỗng cũng rất lớn (0,25 - 1,10 cm^3/g) [7]; ii) Khả năng vận chuyển điện tử nhanh, giảm khả năng tái tổ hợp electron và lỗ trống [8]; và iii) Tăng cường hấp thụ ánh sáng do tỷ lệ giữa chiều dài và đường kính ống là tương đối lớn [9]. Những đặc trưng này cho thấy tiềm năng phát triển trong nghiên cứu và ứng dụng của vật liệu ống nano TiO_2 . Phương pháp thủy nhiệt được sử dụng phổ biến để điều chế TiO_2 dạng ống do hiệu suất cao, quy trình đơn giản và chi phí thấp và vật liệu được tạo ra có độ đồng nhất cao. Những yếu tố như: tiền chất TiO_2 , điều kiện thủy nhiệt (nhiệt độ, nồng độ chất phản ứng, thời gian thủy nhiệt), quá trình ngâm rửa vật liệu (nồng độ axit, thời gian rửa) đóng vai trò quan trọng và kiểm soát cấu trúc, tính chất hóa lý của vật liệu [10, 11].

Trong nghiên cứu này, để tối ưu hóa khả năng xúc tác quang của vật liệu TiO_2 ống nano, TiO_2 sẽ được phủ lên các ống thạch anh do ống thạch anh có khả năng truyền, phản xạ ánh sáng tốt và giúp khuếch tán dòng khí qua lớp vật liệu xúc tác tốt hơn. Ngoài ra vật liệu phủ lên ống thạch anh sẽ tiết kiệm được vật liệu hơn so với khi phủ lên các dạng giá thể khác như dạng tấm thạch anh hoặc kính phẳng. Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của CMC đến lớp phủ xúc tác trên ống thạch anh và ảnh hưởng của thủy tinh lỏng đến độ bám dính của xúc tác.

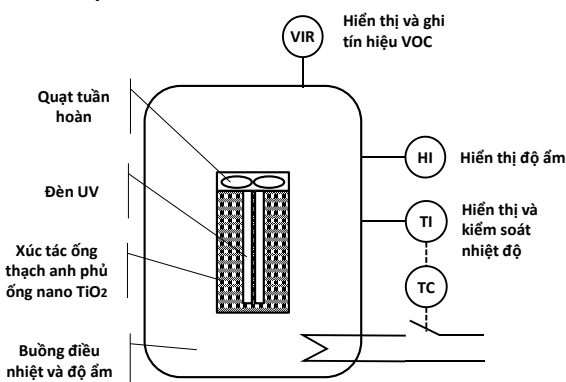
2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, thiết bị

Trong nghiên cứu này, các hoá chất được sử dụng gồm có TiO_2 dạng hạt thương mại KA100 Hàn Quốc có hàm lượng 99% cỡ hạt 50-300 nm, carboxymethyl cellulose (CMC), Na_2SiO_3 (thủy tinh lỏng 40%), NaOH, HNO_3 tiêu chuẩn phân tích. Ống thạch anh đường kính trong 2,8 mm thành dây 0,4 mm.

Thiết bị, dụng cụ: XRD MiniFlex 300/600, TEM TECNAI G2 20, Nova Nano SEM 450-FEI, autoclave hình trụ 100 mL hai lớp (teflon vỏ thép không gỉ), máy rung siêu âm CJ-010 thể tích 2 L công suất 80 W và các dụng cụ thiết bị khác, lò nung, tủ sấy, máy khuấy từ gia nhiệt.

Hệ thí nghiệm để đánh giá hiệu quả xúc tác quang xử lý etanol có dạng hình hộp kín được bọc giấy phản quang giúp tận dụng triệt để năng lượng ánh sáng trong buồng phản ứng. Hệ vi mạch điều khiển với công kết nối máy tính lấy dữ liệu thực nghiệm tín hiệu VOC và bộ cấp nguồn cho đèn. Bộ phận kiểm soát nhiệt độ được kết nối với một rơ-le để điều khiển bộ phận gia nhiệt. Ngăn xúc tác gồm đèn UV 254 nm ở giữa và vật liệu xúc tác xung quanh. Bên trên ngăn xúc tác là quạt tuần hoàn giúp không khí cần xử lý đi qua xúc tác và phân tán đều khắp hệ. Các cảm biến được sử dụng trong thí nghiệm bao gồm cảm biến VOCs và cảm biến nhiệt ẩm.



Hình 1. Cấu tạo hệ thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác.

2.2. Điều chế TiO_2 dạng ống nano

Cân lượng chính xác 2 g TiO_2 dạng bột thương mại sau đó phân tán trong 100 ml dung dịch NaOH đặc rồi thực hiện khuấy từ trong 30 phút để thu được hỗn hợp huyền phù đồng nhất. Hỗn hợp sau đó được cho vào bình thủy nhiệt và để trong autoclave trong 6 giờ. Sau khi thủy nhiệt, vật liệu được lọc, rửa sạch bằng nước cất rồi ngâm trong dung dịch axit HNO_3 0,1 M trong 2 h. Sau đó, tiếp tục rửa đến khi pH trung tính và sấy khô ở 105 °C.

2.3. Phương pháp phủ TiO₂ lên ống thạch anh

Nguyên liệu ống nano TiO₂ được cho vào ống ly tâm, sau đó dung dịch CMC 1% sẽ được thêm vào và cuối cùng bổ sung nước cất sao cho đạt nồng độ TiO₂ là 20 mg/ml, nồng độ CMC khảo sát là 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 và 0,75%. Các ống ly tâm này sẽ được rung siêu âm 3 lần công suất 80 w, mỗi lần 15 phút. Khi rung siêu âm xong tiến hành phủ dung dịch này lên các ống thạch anh (đường kính trong 2,8 mm, độ dày 0,4 mm) bằng phương pháp phủ nhúng, rồi sấy khô ở 80 °C trong 15 phút. Khi ống đã khô tiến hành quan sát và chụp lại lớp phủ bên trong ống bằng kính hiển vi ở độ phóng đại 40 lần.

Sau khi tìm được nồng độ CMC phù hợp sẽ sử dụng nồng độ này trong thí nghiệm kiểm tra ảnh hưởng của thủy tinh lỏng đến sự bám dính của TiO₂ lên ống thạch anh. Thủy tinh lỏng sẽ được bổ sung vào dung dịch phân tán TiO₂ sao cho đạt nồng độ cuối là 0,5; 1 và 1,5%. Quy trình phủ ống tiến hành tương tự như trên, sau đó các ống thạch anh đã được phủ xúc tác sẽ được đem nung ở các nhiệt độ 400 và 500 °C trong 2 h, quá trình gia nhiệt tuyến tính sau 20 phút đạt nhiệt độ cần nung. Để đánh giá độ bám dính của TiO₂ lên ống thạch anh, tiến hành rung các mẫu ống thạch anh 3 lần, mỗi lần 15 phút trong nước. Khối lượng ống trước khi phủ, sau khi nung, sau rung siêu âm được ghi lại để đánh giá độ bám dính qua công thức sau:

$$m = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100(\%)$$

Trong đó:

- i) m là phần trăm khối lượng bám dính của TiO₂ (%);
- ii) m₁ là khối lượng ống thạch anh (g);
- iii) m₂ là khối lượng ống thạch anh sau khi nung (g);
- iv) m₃ là khối lượng ống thạch anh sau khi rung siêu âm (g).

2.4. Đánh giá hiệu quả xử lý etanol của các mẫu xúc tác

Một lượng thể tích xác định etanol được bơm vào buồng phản ứng chứa vật liệu xúc tác, đến khi tín hiệu điện của cảm biến VOC ổn

định sẽ bật đèn UV để thu thập tín hiệu điện, nhiệt độ và độ ẩm. Kết quả được quy đổi từ tín hiệu điện ΔE mà cảm biến thu nhận được sang nồng độ etanol trong buồng phản ứng thông qua phương trình đường chuẩn:

$$y = 0,0019x^3 - 0,4093x^2 + 31,683x - 740,19$$

Hiệu suất xử lý của etanol được tính theo công thức sau:

$$H(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\%$$

Trong đó, C_o và C_t lần lượt là nồng độ etanol ban đầu và sau xử lý (sau thời gian t) trong buồng phản ứng. Trong nghiên cứu này, nồng độ C_o = 350,06 mg/m³ được áp dụng cho tất cả các mẫu xúc tác.

2.5. Nghiên cứu đặc trưng của vật liệu xúc tác

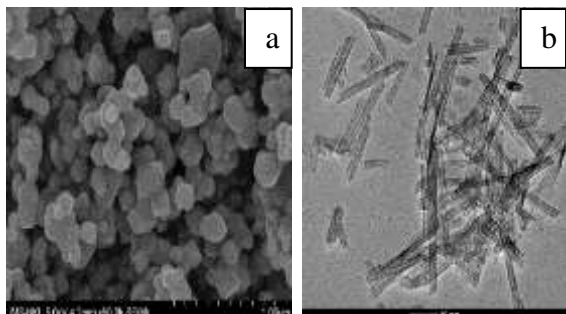
Giản đồ XRD của TiO₂ dạng ống nano được đo bằng thiết bị MiniFlex 300/600 với bức xạ CuKα (λ = 1.54nm), tốc độ quét là 7 °C/phút hoặc 0.02 °C/step và khoảng đo góc 2θ = 20 tới 80 °C. Phổ hồng ngoại IRAffinity-1S của Shimadzu, được sử dụng để xác định các liên kết đặc trưng của vật liệu TiO₂ cũng như liên kết Ti-O-Si giữa vật liệu và ống thạch anh. Ngoài ra, phương pháp EDS (phổ tán sắc năng lượng tia X) được áp dụng nhằm xác định những thành phần hóa học của vật liệu. Kính hiển vi thông thường với độ phóng đại 40 lần dùng để quan sát lớp màng phủ ống nano TiO₂ lên thạch anh. Vi cấu trúc và hình thái học của TiO₂ dạng ống nano được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) bằng thiết bị TEM TECNAI G2 20 và kính hiển vi điện tử quét (SEM) Nova Nano SEM 450-FEI với độ phóng đại 145000 lần.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc điểm hình thái của TiO₂ dạng ống nano

Quan sát trên ảnh SEM cho thấy TiO₂ thương mại có dạng hạt với đường kính cỡ 150-250 nm. Sau quá trình thủy nhiệt và ngâm rửa trong dung dịch axit HNO₃ đã chuyển hóa

hoàn toàn thành TiO_2 dạng ống với đường kính khoảng 10-12 nm, chiều dài cỡ 150 nm (Hình 2).

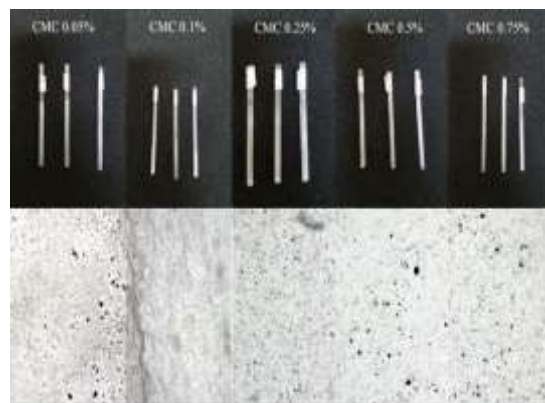


Hình 2. Ảnh SEM mẫu bột TiO_2 thương mại (a) và ảnh TEM của mẫu TiO_2 dạng ống nano (b).

Sự hình thành ống nano TiO_2 trong quá trình thủy nhiệt đã được mô tả với cơ chế như sau: Trong môi trường thủy nhiệt kiềm liên kết Ti-O-Ti bị phá vỡ và hình thành nên các liên kết Ti-O-Na, Ti-OH. Sau khi thủy nhiệt ống nano chưa được hình thành, tuy nhiên cấu trúc dạng hạt đã bắt đầu chuyển sang cấu trúc dạng tấm. Mẫu này sau đó tiếp tục rửa bằng nước khử ion pH 7 và cấu trúc dạng tấm vẫn duy trì. Sự ổn định cấu trúc này được cho là do có sự tồn tại của liên kết Ti-O- Na^+ trên bề mặt TiO_2 , điện tích tổng thể cân bằng nhưng có điện tích dư ở dạng vi mô này. Lực đẩy tĩnh điện sẽ duy trì trạng thái tấm và đẩy chúng ra xa nhau từ tâm hạt TiO_2 ban đầu. Khi rửa bằng nước, Ti-O- Na^+ bị thay thế dần bởi Ti-OH và ổn định bởi môi trường nước. Liên kết Ti-O-Ti và liên kết hydro Ti-O,... H-O-Ti chỉ hình thành bởi quá trình tách nước khi rửa bằng dung dịch axit loãng 0,1 - 0,2 M (HCl hoặc HNO_3), khi đó khoảng cách liên kết giữa các phân tử Ti trên bề mặt giảm dần đến sự cuộn lại của tấm TiO_2 , từ đó hình thành cấu trúc ống nano. Khi nồng độ axit đậm đặc, điện tích trên bề mặt tấm TiO_2 mất đột ngột dẫn đến sự co cụm tấm TiO_2 theo bốn hướng và tương tác với các tấm bên cạnh nên ống nano TiO_2 không được hình thành. Quá trình trao đổi ion của vật liệu sau thủy nhiệt trong môi trường axit góp phần loại bỏ các ion Na^+ dư thừa và thay thế các ion Na^+ bên trong cấu trúc của xúc tác dạng ống nano bằng các ion H^+ , đồng thời làm cho xúc tác có cấu trúc ống đồng nhất hơn [12]. Kết quả đo BET cho

thấy diện tích bề mặt riêng cho thấy TiO_2 ở dạng ống nano tăng đáng kể so với dạng hạt thương mại từ 5,5 (m^2/g) lên 81,7 (m^2/g).

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ CMC tới sự phân tán của ống nano TiO_2 trên ống thạch anh



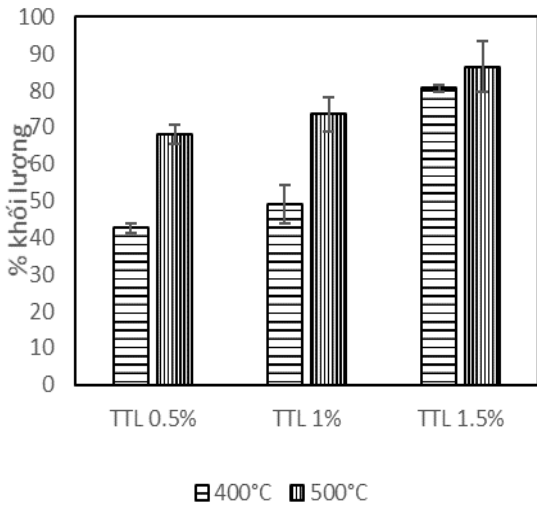
Hình 3. Hình ảnh lớp màng phủ xúc tác quan sát bằng kính hiển vi thường có độ phóng đại 40 lần.

Cacboxymetyl xelulozơ (CMC) là một dẫn xuất anion polysaccharit từ xelulozơ, nó đã được coi là một vật liệu phủ do có đặc tính tạo màng tốt [13, 14]. CMC được bổ sung vào huyền phù TiO_2 để phủ lên ống thạch anh, sau khi trải qua quá trình sấy sẽ giúp hình thành lớp màng chứa TiO_2 trên ống thạch anh. Quan sát lớp màng trên kính hiển vi các điểm đen là vị trí ống thạch anh không được phủ TiO_2 , mảng màu xám là lớp phủ mỏng và màu trắng là lớp phủ dày. Ảnh chụp hình 3 cho thấy CMC 0,25% cho lớp phủ mịn và phân tán đều không có các khoảng trống. Tại các nồng độ khác thấy xuất hiện các lỗ rỗng lớn, vật liệu bám không đồng đều trên ống thạch anh. Do vậy, nghiên cứu này sẽ lựa chọn nồng độ CMC là 0,25% cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Độ bám dính của các lớp phủ trên bề mặt ống thạch anh và thành phần các lớp phủ

Huyền phù TiO_2 được bổ sung CMC và Na_2SiO_3 với hàm lượng khác nhau rồi phủ trong lòng ống thạch anh sau đó nung ở hai nhiệt độ là 400 và 500 °C. Trên Hình 4 là đồ thị biểu diễn % độ bám dính của lớp phủ TiO_2 trên bề mặt ống thạch anh sau khi rung siêu âm. Kết quả cho thấy độ bám dính tỉ lệ thuận với nồng

độ thủy tinh lỏng và nhiệt độ nung ống thạch anh. Khi tăng nồng độ thủy tinh lỏng thì lượng TiO_2 bám lên nhiều trên ống, giúp giữ được xúc tác lâu hơn. Lớp phủ không có thành phần thủy tinh lỏng thì sau khi rung siêu âm sẽ bị rửa trôi.



Hình 4. Phần trăm khối lượng bám dính của các mẫu xúc tác bổ sung thủy tinh lỏng nung ở 400 °C và 500 °C.

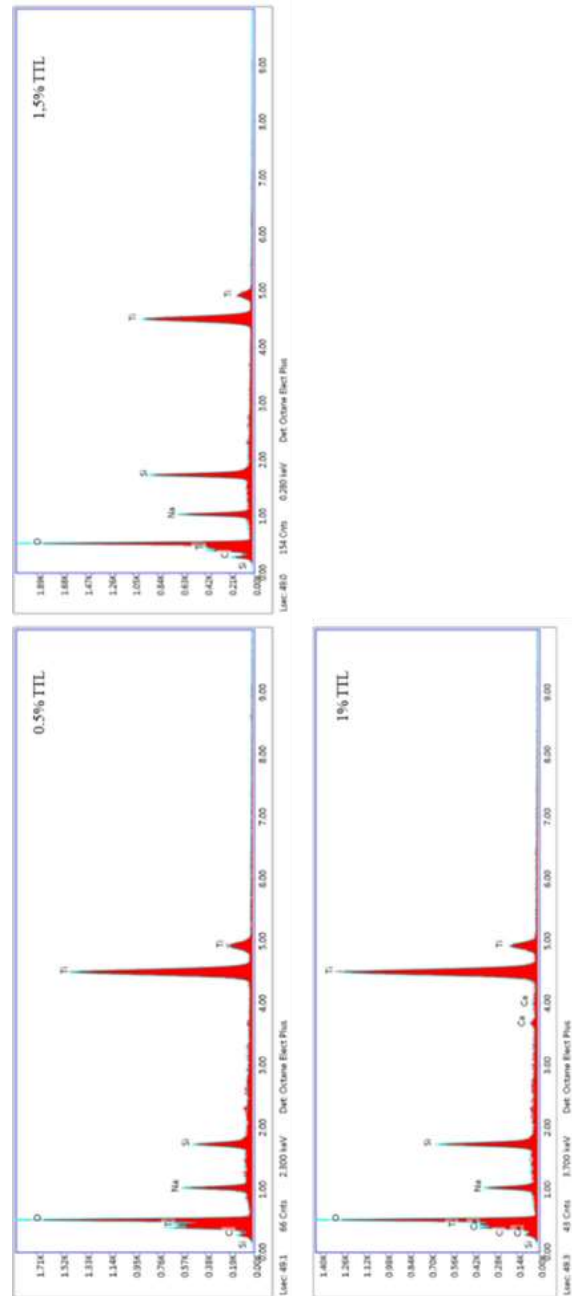
Quan sát trên giản đồ EDS của mẫu xúc tác bổ sung thủy tinh lỏng với nồng độ lần lượt là 0,5; 1 và 1,5% thì lượng Si trong mẫu xúc tác tăng dần lên cho thấy đã thành công trong việc đưa thủy tinh lỏng kết hợp với TiO_2 giúp tạo liên kết với ống thạch anh (Hình 5). Ngoài ra, vẫn nhận thấy sự xuất hiện của các nguyên tố C và O là các nguyên tố đặc trưng cho CMC cho thấy ở 500 °C, CMC vẫn chưa bị phân hủy bởi nhiệt hoàn toàn. Sự xuất hiện nguyên tố Ca với lượng không đáng kể ở mẫu xúc tác bổ sung 1% thủy tinh lỏng.

3.4. Đặc trưng nhiễu xạ tia X

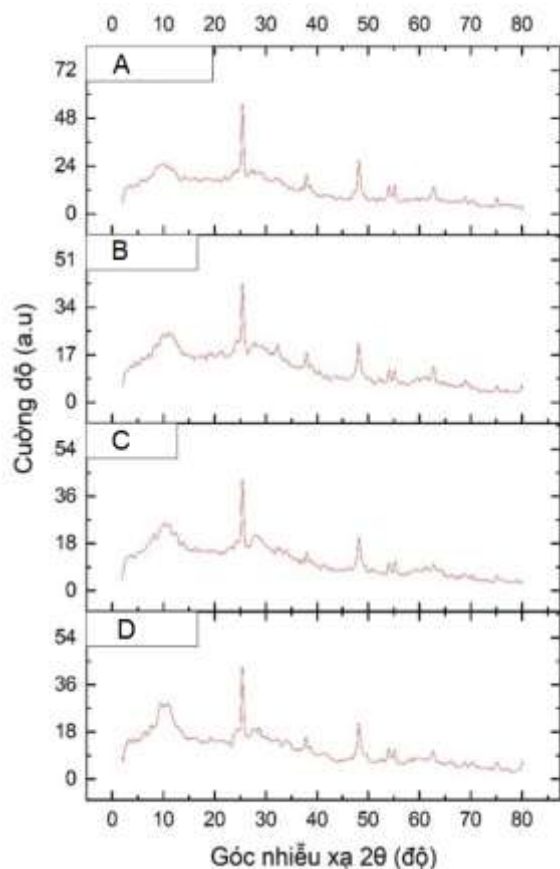
Trên hình 6 thể hiện giản đồ XRD của mẫu xúc tác ống nano TiO_2 đã pha trộn thêm CMC và thủy tinh lỏng. Khi mẫu xúc tác nung tại nhiệt độ 500 °C, TiO_2 vẫn tồn tại ở dạng tinh thể anatase và được đặc trưng bởi các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ bằng 25,42 °C; 38,12 °C; 48,14 °C; 55,15 °C. Khi nồng độ thủy tinh lỏng tăng dần từ 0,5% đến 1,5%, làm tăng nhiều nền

cho thấy có thể có sự phá vỡ cấu trúc tinh thể của mẫu xúc tác và sự tham gia của silicat vào cấu trúc hỗn hợp với ống nano TiO_2 .

Tất cả các mẫu xúc tác đều không xuất hiện TiO_2 dạng thù hình rutile, vẫn giữ các pic anatase điển hình.



Hình 5. Giản đồ EDS của các mẫu xúc tác bổ sung thủy tinh lỏng nung ở 500 °C.

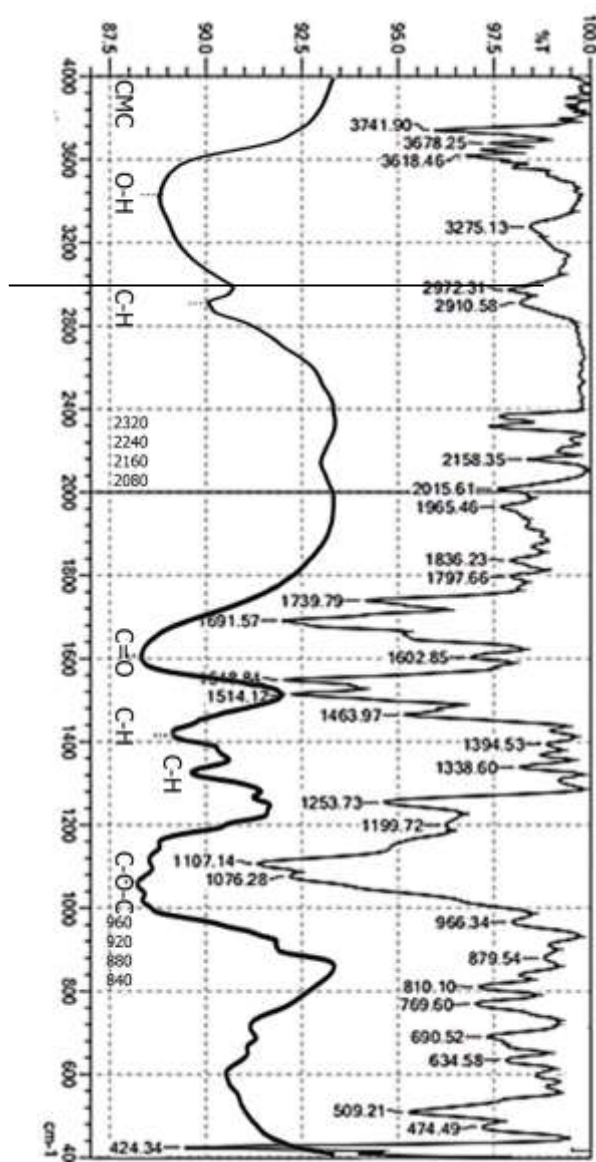


Hình 6. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu không bổ sung Na_2SO_3 (A), có bổ sung 0,5% (D); 1% (C) và 1,5% (B).

3.5. Phổ FT-IR mẫu vật liệu chứa thủy tinh lỏng

Chất phân tán CMC có các đỉnh pic tại 3439, 2910, 1605, 1410, 1328, 1059 cm^{-1} . Dải số sóng rộng và mạnh đỉnh có là 3439 cm^{-1} do dao động kéo dài O-H đối với các liên kết được tạo ra bởi nhiều nhóm hydroxyl và cacboxyl trong CMC, phần đỉnh kép trong dải số sóng 2880 tới 3000 cm^{-1} do dao động kéo dài C-H. Dải số sóng lân cận 1605 cm^{-1} do dao động không đối xứng C=O trong các nhóm cacboxyl. Các dải có pic ở 1410 và 1328 cm^{-1} liên quan đến dao động kéo giãn đối xứng của các nhóm alkyl trong CMC. Đỉnh ở pic ở 1059 biểu thị dao động kéo dài C-O-C.

Phổ FT-IR của mẫu xúc tác có sự thay đổi hoàn toàn do CMC bị oxi hóa và phân hủy trong quá trình nung cùng với sự có mặt của TiO_2 và Na_2SiO_3 .

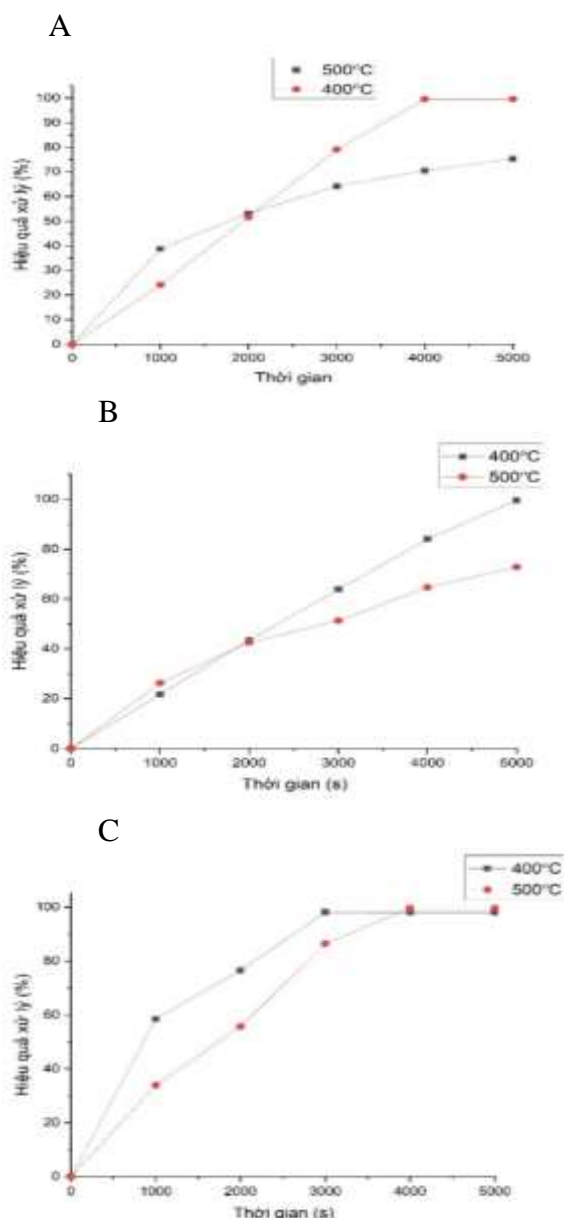


Hình 7. Phổ IR của CMC và của mẫu xúc tác TiO_2 dạng ống nano bổ sung thủy tinh lỏng 1%.

Dải số sóng có pic trung bình, nhọn 3700-3584 cm^{-1} đặc trưng cho dao động giãn của các nhóm O-H tự do. Pic có số sóng 3275 đặc trưng do giao động dẫn O-H liên kết phân tử. Nhóm pic trong giải 1800 tới 2400 xuất hiện do sự phân hủy và tách nước CMC tạo ra các hợp chất chứa nối đôi và nối ba, như dao động dẫn yếu C=C (2260-2190 cm^{-1}), dao động dẫn trung bình C=C=C (1900-2000 cm^{-1}) [15-17].

Số sóng có đỉnh tại $690,52\text{ cm}^{-1}$ do dao động kéo dài Ti-O đặc trưng cho TiO_2 [18]. Ti-OH dao động trong khoảng số sóng $580\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ [19]. Có thể xuất hiện liên kết Ti-O-Si giữa TiO_2 dạng ống nano với SiO_2 hoặc nhóm silicate ở số sóng $926\text{-}916\text{ cm}^{-1}$ [20].

3.6. Hiệu suất xử lý Etanol



Hình 8. Hiệu quả xử lý etanol của các mẫu xúc tác bổ sung thủy tinh lỏng 0% (A); 1% (B) và 1,5% (C), nhiệt độ nung 400 và 500 °C.

Hình 8 cho biết ảnh hưởng của nhiệt độ nung xúc tác và hàm lượng thủy tinh lỏng tới khả năng xử lý hơi etanol. Xu hướng chung cho thấy nhiệt khi nung mẫu xúc tác ở 500 °C cho hiệu quả kém hơn khi nung ở 400 °C. Nguyên nhân do nhiệt độ nung cao kéo dài làm mất thành phần hydrogen titanate trong ống nano và một số điều kiện có thể chuyển hóa một phần dạng anatase sang rutile dẫn đến làm giảm hoạt tính xúc tác [5, 10].

Hình 8A khi không bổ sung thủy tinh lỏng mẫu xúc tác nung ở 400 °C cho hiệu suất xử lý hơi etanol tốt hơn mẫu xúc tác nung ở 500 °C, đạt tới 100% sau khoảng 4000 s. Kết quả này tốt hơn khi xúc tác TiO_2 dạng ống nano được phủ lên tấm kính, hiệu suất xử lý etanol sau 4800 s chỉ đạt 40 % [11] cho thấy việc phủ xúc tác vào ống thạch anh cho hiệu quả xử lý tốt hơn đáng kể. Khi bổ sung 1% thủy tinh lỏng các mẫu xúc tác nung ở 400 và 500 °C (Hình 8B) không thay đổi nhiều về hiệu quả xử lý khi so với mẫu không bổ sung thủy tinh lỏng. Tuy nhiên khi hàm lượng thủy tinh lỏng bổ sung là 1,5% hiệu quả xử lý hơi etanol của các mẫu xúc tác tăng đáng kể, mẫu nung ở 400 °C cần khoảng 3000 s, mẫu nung ở 500 °C cần khoảng 4000 s để oxi hóa hoàn toàn hơi etanol. Như vậy việc bổ sung thêm thủy tinh lỏng ở hàm lượng phù hợp không chỉ giúp tăng độ bám dính mà còn giúp làm tăng hiệu suất xử lý etanol và giảm thời gian xử lý. Kết quả cũng cải thiện đáng kể so với mẫu xúc tác TiO_2 dạng ống nano trong nghiên cứu trước, sau 4800 s chỉ xử lý etanol với hiệu suất khoảng 18% [21].

Sự bổ sung thủy tinh lỏng với tỷ lệ nhỏ 1,5% giảm hàm lượng TiO_2 tuy nhiên giúp tăng tổng lượng vật liệu bám trên thạch anh. Ngoài ra, nó có thể giúp tăng độ xốp của vật liệu xúc tác đặc biệt là tăng khả năng hấp phụ hơi nước, một điều kiện thiết yếu của xúc tác TiO_2 .

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tạo ra được vật liệu ống nano TiO_2 phủ trên nền ống thạch anh đường kính cỡ 4 mm dài 15 mm cho hiệu suất xử lý etanol đạt 100% sau 3000 s. Việc bổ sung CMC ở nồng độ 0,25% giúp cho tạo lớp màng phủ vật

liệu TiO₂ dạng ống nano đồng đều trên ống thạch anh. Việc bổ sung thủy tinh lỏng sẽ giúp cho lớp vật liệu bám dính tốt hơn lên ống thạch anh ngoài ra khi tăng nhiệt độ nung và tăng lượng thủy tinh lỏng bổ sung vào dung dịch phủ ống thạch anh sẽ làm tăng khả năng bám dính của xúc tác lên ống thạch anh. Đã có sự hình thành liên kết giữa TiO₂ dạng ống nano và ống thạch anh do xuất hiện liên kết đặc trưng Si-O-Ti trên phổ IR mẫu xúc. Kết quả khảo sát hiệu suất xử lý etanol cho thấy nhiệt độ nung ảnh hưởng đến khả năng xử lý etanol mẫu xúc tác không bổ sung thủy tinh lỏng, khi tăng nhiệt độ nung làm giảm hiệu quả phân hủy etanol. Mẫu xúc tác bổ sung 1%, 1,5% thủy tinh lỏng nung ở 400 °C cho hiệu quả xử lý tốt hơn nung ở 500 °C và làm giảm thời gian xử lý so với mẫu không bổ sung thủy tinh lỏng.

Lời cảm ơn

Nhóm nghiên cứu cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Sở Khoa học và Công nghệ Hà Nội mã số đề tài 01C-09/04-2018-3.

Tài liệu tham khảo

- [1] Z. Shayegan, C. S. Lee, F. Haghghat, TiO₂ Photocatalyst for Removal of Volatile Organic Compounds in Gas Phase - A Review, *Chem, J. Eng*, Vol. 334, 2018, pp. 2408-2439, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>.
- [2] Z. Shayegan, C. S. Lee, F. Haghghat, TiO₂ Photocatalyst for Removal of Volatile Organic Compounds in Gas Phase - A Review, *Chem, J. Eng*, Vol. 334, 2018, pp. 2408-2439, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>.
- [3] X. Chen, S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem, Rev*, Vol. 107, 2007, pp. 2891-2959, <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- [4] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst, *Catalysts*, Vol. 3, 2013, pp. 3673, <https://doi.org/10.3390/catal3010036>.
- [5] R. R. Guimaraes, A. L. A. Parussulo, K. Araki, Impact of Nanoparticles Preparation Method on the Synergic Effect in Anatase/rutile Mixtures, *Electrochim, Acta*, Vol. 222, 2016, pp. 1378-1386, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.114>.
- [6] D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, F. C. Walsh, The Effect of Hydrothermal Conditions on the Mesoporous Structure of TiO₂ Nanotubes, *J. Mater, Chem*, Vol. 14, 2004, pp. 3370, <https://doi.org/10.1039/b406378c>.
- [7] F. Song, Y. Zhao, Q. Zhong, Adsorption of Carbon Dioxide on Amine-modified TiO₂ Nanotubes, *J. Environ, Sci*, Vol. 25, 2013, pp. 554-560, [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60097-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60097-7).
- [8] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir*, Vol. 14, 1998, pp. 3160-3163, <https://doi.org/10.1021/la9713816>.
- [9] K. Rajeshwar, M. E. Osugi, W. Chanmanee, C. R. Chenthamarakshan, M. V. B. Zaroni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-ayer, Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Organic Dyes in Air and Aqueous Media, *J. Photochem, Photobiol, C Photochem, Rev*, Vol. 9, 2008, pp. 171-192, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2008.09.001>.
- [10] V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, J. Kunze, P. Schmuki, Phase Composition, Size, Orientation, and Antenna Effects of Self-assembled Anodized Titania Nanotube Arrays: A Polarized Micro-Raman Investigation, *J. Phys, Chem, C*, Vol. 112, 2008, pp. 12687-12696, <https://doi.org/10.1021/jp8027462>.
- [11] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, J. W. Schwank, A Review on TiO₂-based Nanotubes Synthesized Via Hydrothermal Method: Formation Mechanism, Structure Modification, and Photocatalytic Applications, *Catal, Today*, Vol. 225, 2014, pp. 34-51, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.090>.
- [12] H. M. Nguyen, H. G. Vu, V. P. Pham, T. H. O. Le, V. H. Hoang, Synthesis, Characteristics of Titan Dioxide Nanotube and Photocatalytic Decomposition of Ethanol, *VNU J. Sci. Nat, Sci, Technol*, Vol. 34, 2018, pp. 83-90, <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4744>.
- [13] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing, *Adv, Mater*, Vol. 11, 1999, pp. 1307-1311, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)15214095\(199910\)11:15<1307::AIDADMA1307>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)15214095(199910)11:15<1307::AIDADMA1307>3.0.CO;2-H).
- [14] M. Yadav, K. Y. Rhee, I. H. Jung, S. J. Park, Eco-friendly Synthesis, Characterization and Properties of a Sodium Carboxymethyl Cellulose/graphene Oxide Nanocomposite Film, *Cellulose*, Vol. 20, 2013, pp. 687-698, <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9855-5>.
- [15] A. A. Oun, J. W. Rhim, Preparation and Characterization of Sodium Carboxymethyl Cellulose/cotton Linter Cellulose Nanofibril Composite Films, *Carbohydr, Polym*, Vol. 127, 2015, pp. 101-109, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.073>.

- [16] M. E. Sakhawy, H. A. S. Tohamy, A. Salama, S. Kamel, Thermal Properties of Carboxymethyl Cellulose Acetate Butyrate, *Cellul, Chem, Technol*, Vol. 53, 2019, pp. 667-675, <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.65>.
- [17] I. Volov, T. Saito, A. C. West, Investigation of Copper Plating and Additive Interactions in the Presence of Fe³⁺/Fe²⁺ Redox J. Couple, *Electrochem, Soc*, Vol. 158, 2011, pp. 384, <https://doi.org/10.1149/1.3575638>.
- [18] D. D. Britto, O. B. G. Assis, Thermal Degradation of Carboxymethylcellulose in Different Salty Forms, *Thermochim, Acta*, Vol. 494, 2009, pp. 115-122, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.028>.
- [19] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO₂-assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review, *Appl, Catal, B Environ*, Vol. 49, 2004, pp. 1-14, <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2003.11.010>.
- [20] A. I. Apopei, N. Buzgar, A. Buzatu, Raman and Infrared Spectroscopy of Kaersutite and Certain Common Amphiboles, *Analele Stiint, Ale Univ, "A. I. Cuza" Din Iasi, Geol*, Vol. 57, 2011, pp. 35-58, http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0.84878809655&partnerID=tZOTx3y1%5Cnhttp://geology.uaic.ro/auig/art_arch.php?tom=57&tome=Tom%e57/2011&issue=2.
- [21] V. A. Zeitler, C. A. Brown, The Infrared Spectra of Some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si Compounds, *J. Phys, Chem*, Vol. 61, 1957, pp. 1174-1177, <https://doi.org/10.1021/j150555a010>.
- [22] L. T. H. Yen, D. V. Thuan, N. T. Hanh, N. H. T. Vy, T. T. M. Hang, H. V. Ha, T. D. Pham, A. K. Sharma, M. V. Nguyen, N. M. Dang, N. T. T. Truc, Synthesis of N and S Co-doped TiO₂ Nanotubes for Advanced Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Gas Phase, *Top, Catal*, Vol. 63, 2020, pp. 1077-1085, <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01347-3>.