



Tổng hợp, đặc trưng và tính chất quang xúc tác của vật liệu composite TiO₂/biochar từ cây sậy
 Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of reed biochar/TiO₂ composites

Bùi Thị Minh Nguyệt¹, Nguyễn Thanh Tươi², Lê Thanh Tuyền³, Lê Thị Thanh Thảo¹, Nguyễn Văn Hưng^{1*}

¹ Trường Đại học Đồng Tháp, 783-Phạm Hữu Lầu, phường 6, TP. Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp

² Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, Huế, Việt Nam

³ Trường THCS Hậu Mỹ Bắc A, tỉnh Tiền Giang, Việt Nam

*Email: nguyenvanhung@dthu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/02/2024

Accepted: 28/4/2024

Published: 30/6/2024

Keywords:

Titania, biochar, photodegradation
 TiO₂/biochar, doxycycline

ABSTRACT

In this study, TiO₂/biochar (TBC) materials were successfully synthesized by simple hydrolysis. The photocatalytic activity of the products was evaluated through the photodegradation ability of doxycycline (DC) in aqueous solution. Characterization shows that TiO₂ nanoparticles are well dispersed on the biochar surface. The presence of biochar helped improve the specific surface area, narrow the band gap and enhance the optical absorption in the visible light region of TiO₂. The TBC composite at TiO₂/biochar mass ratio = 1/0.25 showed the highest photodegradation efficiency, about 3.77 times higher than pure TiO₂. Kinetic studies showed that DC degradation followed an apparent first-order kinetic model with rate constant $k_{app} = 2.66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ at DC concentration of 7.0 mg/L. Research shows that TiO₂/biochar material has great potential for treating antibiotic-contaminated wastewater.

1. Giới thiệu chung

Gần đây, quang xúc tác (QXT) bán dẫn đã thu hút được sự chú ý đáng kể vì tiềm năng to lớn của nó trong việc giải quyết ô nhiễm môi trường do kháng sinh hữu cơ gây ra [1]. Là phương pháp xanh, nó đã được sử dụng rộng rãi để loại bỏ hầu hết các hợp chất hữu cơ độc hại gây ra [1]. Trong số các chất xúc tác quang, titanium dioxide (TiO₂) được sử dụng nhiều nhất và có nhiều ưu điểm như hoạt tính QXT cao, chi phí thấp, ổn định hóa học và không độc hại. Tuy nhiên, TiO₂ tinh khiết chỉ có thể bị kích thích bởi bức xạ tử ngoại gần do vùng cấm lớn ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) [1]. Ngoài ra, electron quang sinh (e^-) trong vùng dẫn (CB) và lỗ trống (h^+) trong vùng hóa trị (VB) rất dễ kết hợp lại nhanh chóng, điều này làm giảm đáng kể hiệu quả QXT [2].

Trong số các vật liệu carbon, than sinh học (biochar - BC) được ưa chuộng do có dung lượng hấp phụ cao và có thể được tạo ra từ nhiều loại như chất thải rừng, phụ phẩm nông nghiệp, bã thải sinh khối và đô thị [1]. Các chất mang carbon cung cấp lượng lớn các vị trí hấp phụ và tăng cơ hội tiếp xúc giữa các chất ô nhiễm và bề mặt hoạt động của TiO₂ [2]. Trong khi đó, do hiệu suất vận chuyển electron tốt, mạng lưới BC làm giảm sự tái kết hợp giữa các cặp electron-lỗ trống (e^-h^+), cải thiện hoạt tính QXT của chất xúc tác [2]. BC từ sinh khối đã trở thành điểm nóng trong lĩnh vực vật liệu liên quan đến BC, vì nó có các nhóm chức chứa oxy có thể tạo ra các loại oxy phản ứng có lợi cho việc loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ [2]. Việc tổng hợp vật liệu nanocomposite đã được chứng minh là phương pháp đầy hứa hẹn để cải thiện hoạt tính QXT cho chất xúc tác. Chất bán dẫn

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.032>

nano kết hợp với BC có thể tích hợp các ưu điểm của cả BC và chất xúc tác quang.

Doxycycline (DC) là loại kháng sinh bán tổng hợp thuộc nhóm tetracycline và nó thường được sử dụng cho cả người và thú y [3]. Do đặc tính kháng khuẩn, ngay cả ở nồng độ thấp, nó có thể gây ra tình trạng kháng kháng sinh ở vi sinh vật, dẫn đến tác động tiêu cực đến vi sinh vật, do đó có thể gây nguy cơ nghiêm trọng cho con người và các động vật khác [3,4]. Vì nước thải bị ô nhiễm chủ yếu do nguồn cung cấp kháng sinh cho môi trường nước nên việc phát triển các phương pháp xử lý nước thải hiệu quả là cần thiết để loại bỏ các hợp chất có hại này [4].

Dựa trên những xem xét ở trên, nhằm nâng cao hiệu suất QXT của TiO_2 . Trong nghiên cứu này, chúng tôi điều chế chất xúc tác quang TiO_2/BC bởi sự thủy phân BC (thu được từ sự nhiệt phân biomass từ cây sậy) trong dung dịch TiOSO_4 . Các đặc tính hóa lý của các mẫu thu được được đặc trưng bởi các phương pháp XRD, SEM, TEM, BET, FT-IR và UV-Vis-DRS. Hơn nữa, hoạt tính QXT của sản phẩm được đánh giá thông qua khả năng phân hủy quang kháng sinh DC trong dung dịch nước dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất chính được sử dụng trong thực nghiệm, bao gồm: titanium(IV) oxysulfate ($\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\geq 29\%\text{Ti}$), sodium hydroxide (NaOH , $\geq 97\%$) và doxycycline hyclate ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\geq 93,5\%$). Tất cả các hóa chất sử dụng đều nhận được từ hãng Sigma, theo chuẩn phân tích, được sử dụng trực tiếp mà không cần phải chế hóa bổ sung.

Cho 3,0 gam biomass sậy thô (cellulose 43,31%; hemicellulose 30,82% và lignin 20,37%) vào thuyền sứ, bóc giấy nhôm, chuyển vào lò nung ống được bảo hòa khí N_2 và tiến hành nung ở 400°C trong 2 giờ (tốc độ gia nhiệt $3^\circ\text{C}/\text{phút}$). Sản phẩm đầu tiên được rửa với 50 mL dung dịch HCl 1,0 M và tiếp đến là rửa vài lần bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính. Sấy khô sản phẩm ở 105°C trong 12 giờ để thu được BC.

Hòa tan 4,0 gam TiOSO_4 vào trong 80 mL nước cất. Cho tiếp x gam BC ($x = 0,25; 0,5; 1,0$ và $2,0$ gam) vào dung dịch TiOSO_4 để đạt được tỷ lệ khối lượng TiO_2/BC được tính toán trước lần lượt là 1/0,125; 1/0,25; 1/0,5 và 1/1 (gam/gam). Các mẫu được ký hiệu tương ứng là TBC1/0.125; TBC1/0.25; TBC1/0.5 và TBC1/1. Khuấy trộn đều hỗn hợp trong 12 giờ. Cho từ từ đến hết 50 mL dung dịch NaOH 1,0 M, tiến hành thủy phân hỗn hợp ở 30°C trong 3 giờ và sau đó để yên làm già hỗn hợp

trong 2 giờ. Hỗn hợp rắn sau khi thủy phân được lọc, rửa vài lần bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính và sau đó được sấy khô đến khối lượng không đổi. Tiến hành nung bột rắn trong lò nung ống được bảo hòa bởi khí N_2 ở nhiệt độ 450°C trong 2 giờ, thu được sản phẩm $\text{TiO}_2/\text{biochar}$ (TBC). Để so sánh, mẫu TiO_2 tinh khiết cũng được điều chế tương tự như trên trong sự vắng mặt của BC.

Phương pháp đặc trưng vật liệu

Nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi bởi máy đo nhiễu xạ tia X D8 Advance (Bruker, Đức). Hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp bởi thiết bị FE-SEM NOVA NanoSEM 450 (Nhật Bản). Các ảnh TEM của mẫu được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua TEM JEOL JEM-1400 (USA). Phổ UV-Vis-DRS được ghi nhận bởi thiết bị UV-2600 (Shimadzu) trên nền BaSO_4 . Diện tích bề mặt riêng (BET) được xác định bằng cách ghi đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N_2 ở nhiệt độ 77K trên thiết bị hấp phụ Quantachrome TriStar 3000V6.07A. Phổ hồng ngoại FTIR được ghi nhận bởi thiết bị IR Affinity-1S spectrophotometer (Shimadzu). Điểm đẳng điện (pH_{PZC}) của mẫu $\text{TiO}_2/\text{biochar}$ (TBC) được xác định bằng phương pháp pH drift [5].

Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Cho 0,1 gam chất xúc tác vào trong cốc đã chứa sẵn 200 mL dung dịch DC có nồng độ và pH xác định, đặt cốc dưới giá sắt đỡ đèn. Chiều xạ huyền phù thông qua kính lọc B+WF-Pro 010 UV-Haze E 77 ($\lambda \leq 400\text{ nm}$) bởi đèn Compact 45W-220V (Điện Quang). Huyền phù trước tiên được khuấy trộn trong bóng tối 60 phút và sau đó được chiếu sáng ở các khoảng thời gian thay đổi từ 0 đến 150 phút. Tại thời điểm cần lấy mẫu, 5,0 mL huyền phù được rút ra và được ly tâm để loại bỏ chất xúc tác rắn. Nồng độ DC trong các dung dịch thu được được phân tích bởi máy quang phổ UV-Vis (Spectro UV-2650, Labomed- USA) tại $\lambda_{\text{max}} = 346\text{ nm}$. Hiệu suất hấp phụ DC (A%) được tính toán dựa theo phương trình (1):

$$A(\%) = \frac{(C_0 - C_{0e})}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó: C_0 (mg/L) và C_{0e} (mg/L) lần lượt là nồng độ DC ban đầu và nồng độ DC tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ. Hiệu suất phân hủy QXT (D%) được tính toán dựa theo phương trình (2) dưới đây:

$$D(\%) = \frac{(C_{0e} - C_t)}{C_{0e}} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó: C_{0e} và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ của DC tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ và tại thời điểm chiếu xạ t (phút). Theo mô hình động học biểu kiến bậc

một Langmuir-Hinshelwood (L-H), quá trình phân hủy QXT DC có thể được biểu diễn dưới dạng phương trình động học như sau:

$$\ln \frac{C_t}{C_{0e}} = -k_{app} t \quad (3)$$

Trong đó: t (phút) là thời gian phân hủy và k_{app} (1/phút) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc một.

3. Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất của vật liệu

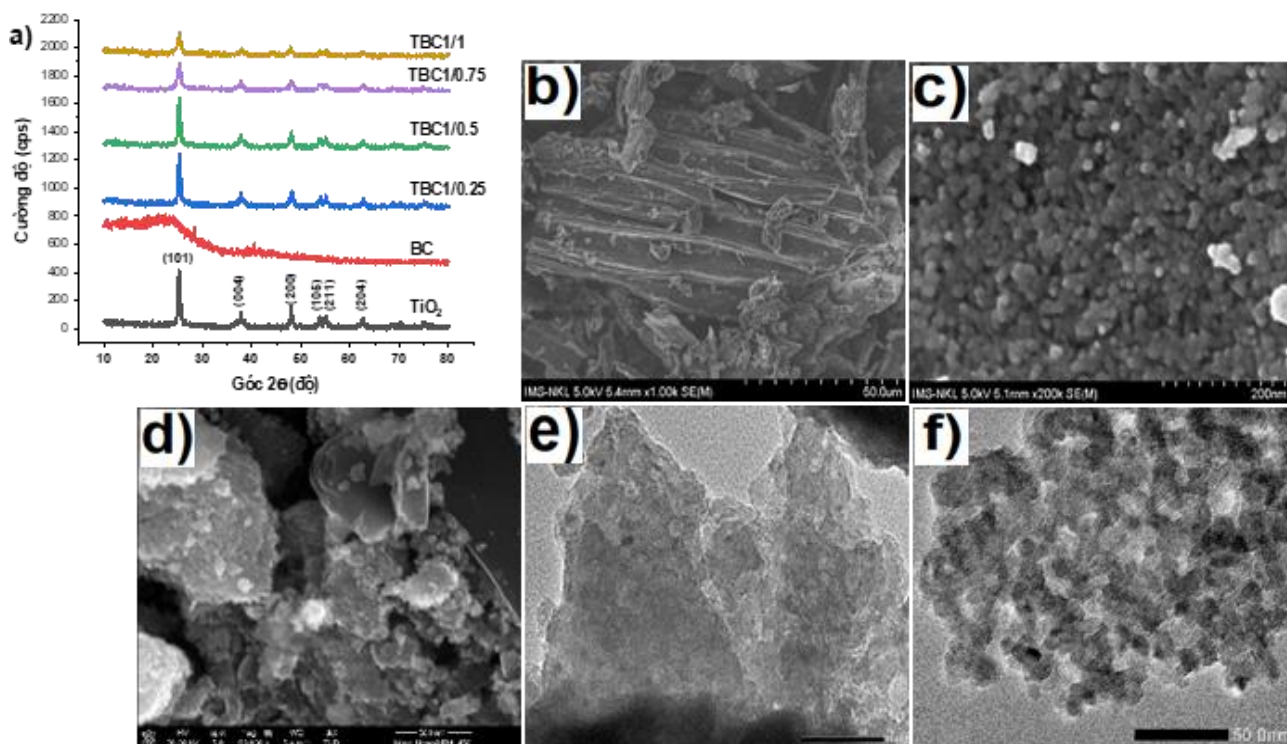
Giản đồ XRD cho thấy, mẫu BC xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp và rộng xung quanh giá trị $2\theta = 23,7^\circ$ và $44,3^\circ$ ứng với các mặt (002) và (100) của tấm graphite (Hình 1a) [5]. Nhưng nhìn chung mẫu BC không có đỉnh nhiễu xạ mạnh và sắc nét (Hình 1a), chứng tỏ BC chủ yếu tồn tại ở dạng pha carbon vô định hình [5]. Mẫu TiO_2 xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại $25,2^\circ$; $37,8^\circ$; $48,0^\circ$; $53,9^\circ$; $55,1^\circ$ và $62,1^\circ$, tương với các mặt (101); (004); (200); (105); (211) và (204) [6]. Đối với các mẫu composite TBC ở các tỷ lệ khối lượng TiO_2/BC khác nhau cũng xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của TiO_2 , tuy nhiên cường độ nhiễu xạ của chúng có xu hướng giảm dần cùng với sự gia tăng hàm lượng BC. Điều này gián tiếp chứng tỏ tác dụng ức chế sự phát triển tinh thể TiO_2 của BC. Hình 1a còn cho thấy, tất cả các mẫu TBC đều có đỉnh nhiễu xạ TiO_2 thấp hơn

so với mẫu TiO_2 tinh khiết, chứng tỏ đã có sự tương tác mạnh giữa các mặt tinh thể của TiO_2 và BC và có thể dẫn đến sự hình thành liên kết mới trong composite thay vì liên kết Ti-O. Nhận định về vai trò ức chế sự phát triển tinh thể TiO_2 của BC càng được củng cố khi nhận thấy kích thước tinh thể trung bình của TiO_2 trong các mẫu composite (dao động từ 14 đến 16 nm) đều bé hơn so với mẫu TiO_2 tinh khiết (17,9 nm) (Bảng 1).

Bảng 1: Kích thước tinh thể trung bình (d nm) và hiệu suất phân hủy quang DC ($D\%$) của mẫu TiO_2 và các mẫu composite TBC

Các mẫu	TiO_2	TBC1/0.25	TBC1/0.25	TBC1/0.5	TBC1/1
d (nm)	17,9	13,7	11,8	15,6	16,0
D (%)	25,20	85,17	93,18	86,71	81,28

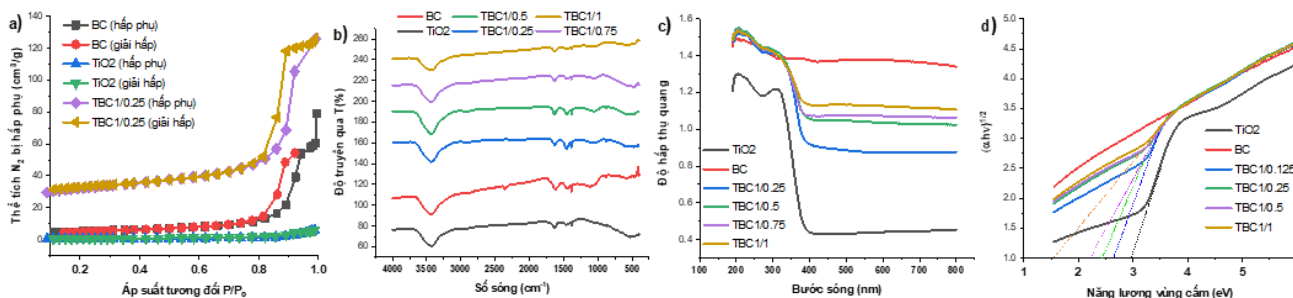
Kết quả chụp SEM cho thấy mẫu BC vẫn còn có thể quan sát được dạng sợi và bề mặt của nó trông khá nhẵn bóng (Hình 2b). Mẫu TiO_2 ở dạng các hạt cầu với đường kính dao động trong khoảng 15 đến 20 nm và chúng có xu hướng kết tụ lại với nhau (Hình 2c). Sau khi hình thành nên composite TiO_2/BC các hạt TiO_2 đã phủ đồng đều và dày đặc trên bề mặt BC (Hình 2d). Quan sát TEM cho thấy các hạt TiO_2 trong composite TBC có kích thước hạt bé và phân bố đồng đều hơn so với mẫu TiO_2 tinh khiết (Hình 2e và 2f).



Hình 1: a) Giản đồ XRD của các mẫu TiO_2 , BC và các mẫu composite TBC; Ảnh SEM của các mẫu b) BC, c) TiO_2 , và d) TBC1/0.25 và Ảnh TEM của các mẫu e) TiO_2 và f) composite TBC1/0.25

Kết quả phân tích BET cho thấy mẫu TiO₂ tinh khiết có đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N₂ thuộc loại I, trong khi đó cả BC và composite TBC1/0.25 cùng hiển thị dạng đường đẳng nhiệt kiểu loại IV, cho biết sự hình thành cấu trúc mesoporous (Hình 2a) [7]. Điều này cũng phù hợp khi tính toán được giá trị đường kính mao quản trung bình (D_{pore}) của các mẫu BC, và TBC1/0.25 lần lượt là 12,4 nm và

16,2 nm, tức là nằm trong khoảng từ 2 nm < D_{pore} < 50 nm nên chúng thuộc kiểu cấu trúc mesoporous theo sự phân loại IUPAC [7]. Hình 2a còn cho thấy, cả hai mẫu BC và TBC1/0.25 trong khoảng áp suất tương đối (P/P_0) từ 0,6 đến 1,0 có sự hấp phụ N₂ tăng đáng kể là do xuất hiện sự ngưng tụ mao quản và sự hấp phụ đa lớp N₂ trong mesoporous của hai loại vật liệu này [7].



Hình 2: a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ của các mẫu TiO₂, BC và composite TBC1/0.25; b) Phổ FTIR, c) Phổ UV-Vis-DRS và d) đồ thị theo Tauc tương ứng với c) của các mẫu TiO₂; BC và các mẫu TBC

Kết quả phân tích BET còn cho thấy vật liệu TiO₂ có diện tích bề mặt riêng bé nhất (2,1 m²/g), kể đến là BC (22,8 m²/g) và lớn nhất là composite TBC1/0.25 (112,0 m²/g). Như vậy, sự phân tán các hạt nano TiO₂ lên bề mặt BC đã giúp cải thiện đáng kể diện tích bề mặt riêng cho vật liệu composite TBC thu được.

Phổ FT-IR ở Hình 2b cho thấy mẫu BC có dải hấp thụ trong giới hạn 3200-3600 cm⁻¹ là dao động hóa trị của nhóm O-H [1]. Đỉnh tại 2924 cm⁻¹ là do dao động C-H aliphatic [8] và đỉnh tại 2360 cm⁻¹ được quy gán cho sự hấp phụ CO₂ trên bề mặt mẫu. Đỉnh tại 1462 cm⁻¹ tương ứng với dao động C=C [9], tại 1385 cm⁻¹ và 848 cm⁻¹ tương ứng với sự biến dạng -OH của mạch carbon aliphatic và dao động hóa trị C-O [9]. Các đỉnh tại 1106 cm⁻¹ và 596 cm⁻¹ tương ứng với dao động C-C và O-H [8]. Các đỉnh hấp thụ của TiO₂ được quan sát xung quanh 3400 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹ và 500 cm⁻¹ liên quan đến các dao động hóa trị -OH, H-O-H và Ti-O [9]. Đối với tất cả các mẫu composite TBC cũng quan sát thấy có các vùng dao động hóa trị đặc trưng của TiO₂ và BC thành phần, chứng tỏ đã có sự tạo thành liên kết dị thể trong composite TiO₂/BC.

Kết quả Phổ hấp thụ UV-Vis pha rắn của các mẫu TiO₂, BC và các mẫu composite TBC cho thấy mẫu BC thể hiện một dải hấp thụ nhẹ bao phủ toàn bộ vùng ánh sáng tử ngoại-khả kiến [5] (Hình 2c). Tất cả các mẫu composite TBC đều có cạnh hấp thụ quang chuyển dịch nhẹ sang vùng ánh sáng nhìn thấy hơn so với mẫu TiO₂ tinh khiết, mà nguyên nhân do vật liệu carbon có đặc điểm hấp thụ mạnh ánh sáng nhìn thấy. Cũng vì lý do này nên khi tăng dần hàm lượng BC khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy của các

composite TBC tăng dần (Hình 2c). Năng lượng vùng cấm từ dữ liệu hấp thụ được tính toán bằng cách vẽ đồ thị $(\alpha h\nu)^{1/2}$ so với năng lượng photon $E = h\nu$ (Hình 2d). Kết quả tính toán thu được giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu TiO₂; TBC1/0.125; TBC1/0.25; TBC1/0.5 và TBC1/1 lần lượt là 2,96 eV; 2,65 eV; 2,45 eV; 2,23 eV và 1,57 eV. Giá trị E của các mẫu TBC có xu hướng giảm dần cùng với sự gia tăng hàm lượng BC trong composite cũng được tìm thấy ở công trình nghiên cứu [9] đã được báo cáo trước đây.

Kết quả hiệu suất phân hủy quang của mẫu TiO₂ và các mẫu TBC ở các tỷ lệ khối lượng TiO₂/BC khác nhau cho thấy mẫu TiO₂ có hiệu suất phân hủy DC ($D = 25,20\%$) thấp hơn đáng kể so với tất cả các mẫu TBC1/0.125 ($D = 85,17\%$), TBC1/0.25 ($D = 93,18\%$), TBC1/0.5 ($D = 86,71\%$) và TBC1/1 ($D = 81,28\%$) (Bảng 1). Kết quả này chứng tỏ việc phân tán các hạt nano TiO₂ lên mạng lưới BC đã giúp cải thiện đáng kể hoạt tính QXT trong vùng ánh sáng nhìn thấy của TiO₂. Trong số các mẫu kể trên, mẫu TBC1/0.25 cho hiệu suất phân hủy quang cao nhất và cao hơn khoảng 3,77 lần so với mẫu TiO₂ tinh khiết và mẫu này được chúng tôi sử dụng để khảo sát sự phân hủy quang DC trong dung dịch nước như được trình bày tiếp theo dưới đây.

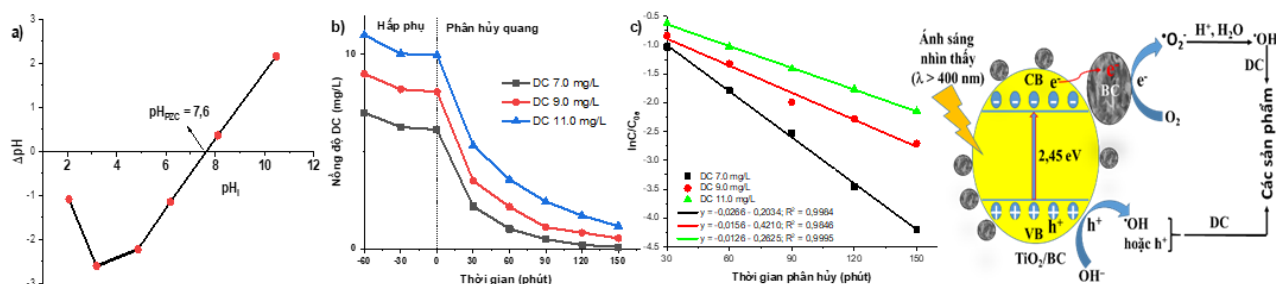
Sự phân hủy quang xúc tác

Ảnh hưởng của pH dung dịch DC ban đầu

Thí nghiệm được tiến hành bằng cách thay đổi pH của dung dịch DC đạt ở các giá trị khác nhau: 1; 3; 5; 7 và 9. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy quang DC tăng trong khoảng pH từ 1 đến 7 và sau

đó chúng có xu hướng giảm khi tăng giá trị pH > 7 (Bảng 2). Điều này có thể được giải thích thông qua sự tương tác giữa DC bị proton hóa trong dung dịch và khả năng tích điện trên bề mặt vật liệu TBC1/0.25 theo sự thay đổi giá trị pH. Giá trị điểm đẳng điện pH_{PZC} của TBC1/0.25 được xác định là 7,6 (Hình 3a). Do đó, trong môi trường acid có độ pH < $pH_{PZC} = 7,6$, bề mặt của TBC có xu hướng tích điện dương, dẫn đến các loại điện tích âm có xu hướng hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác. Trái lại, ở pH > pH_{PZC} , bề mặt của TBC có xu hướng tích điện âm nên các điện tích dương có xu hướng hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác. Mặt khác, theo công trình [3]

phân tử DC tồn tại ở bốn trạng thái ion hóa khác nhau tùy vào khoảng giá trị pH (H_3DC^+ ở pH < 3,5, H_2DC^+ ở 3,5 < pH < 7,07, HDC^- ở 7,49 < pH < 9,13 và DC^{2-} ở 9,13 < pH). Do đó, nếu pH dung dịch DC ≤ 3 bề mặt tích điện dương của TBC sẽ tương tác đẩy với H_3DC^+ nên hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy quang thấp. Trong khoảng pH từ 3,0 đến 7,0 bề mặt tích điện dương của TBC⁺ sẽ hút lấy phần âm của H_2DC^+ , kết quả làm tăng hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy DC. Trái lại, khi pH > 7,6 bề mặt tích điện âm của TBC⁻ sẽ tương tác đẩy tĩnh điện với các ion HDC^- và/hoặc DC^{2-} , kết quả làm giảm hiệu suất hấp phụ và hiệu suất phân hủy quang DC.



Hình 3: a) Đồ thị mô tả điểm đẳng điện (pH_{PZC}) của vật liệu composite TBC1/0.25; b) Động học hấp phụ và phân hủy DC trên mẫu TBC1/0.25; c) biểu diễn sự phụ thuộc giữa $\ln C_t/C_{0e}$ và thời gian phân hủy DC trên mẫu TBC1/0.25 và d) Sơ đồ đề xuất về cơ chế phản ứng QXT phân hủy DC có thể có của composite TiO_2/BC

Bảng 2: Ảnh hưởng của pH dung dịch DC ban đầu đến hiệu suất hấp phụ (A%) và hiệu suất phân hủy (D%) của DC trên TBC1/0.25 (lượng chất xúc tác 0,1 gam, nồng độ DC 9,0 mg/L, chiếu xạ trong 150 phút)

pH (DC)	C_0 (DC) (mg/L)	C_{0e} (DC) (mg/L)	C_t (DC) (mg/L)	A (%)	D (%)
1	9,0	8,32	1,82	7,55	78,12
3	9,0	8,15	1,36	9,44	83,31
5	9,0	7,94	0,76	11,78	90,42
7	9,0	7,91	0,54	12,11	93,17
9	9,0	8,08	0,87	10,22	89,23

Ảnh hưởng của nồng độ DC ban đầu, động học phân hủy quang DC trên vật liệu TBC1/0.25

Kết quả cho thấy sự hấp phụ DC trên TBC1/0.25 gần như đạt cân bằng trong 60 phút (Hình 3b). Trong khoảng thời gian chiếu xạ từ 0 đến 150 phút, hiệu suất phân hủy quang DC giảm cùng với sự gia tăng nồng độ DC ban đầu. Điều này do nồng độ ban đầu cao của DC sẽ ngăn chặn các tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác và làm giảm sự tương tác của các photon [10].

Nghiên cứu động học cho thấy tại ba giá trị nồng độ DC khác nhau 7,0; 9,0 và 11,0 mg/L các đường tuyến tính đều có hệ số hồi quy $R^2 > 0,98$ (Hình 3c), chỉ ra rằng sự phân hủy quang DC trên bề mặt chất xúc tác được mô tả tốt bởi mô hình động học L-H. Các giá trị k_{app} tại ba giá trị nồng độ ở trên giảm lần lượt theo trật tự: $2,66 \times 10^{-2} > 1,56 \times 10^{-2} > 1,26 \times 10^{-2}$ (1/phút) (Hình 3c). Chúng tôi nhận thấy rằng giá trị k_{app} trong nghiên cứu này có phần

lớn hơn so với k_{app} ở các nghiên cứu [11-13], chứng tỏ vật liệu TiO_2/BC có nhiều tiềm năng trong ứng dụng xử lý kháng sinh DC trong nước thải.

Cơ chế phân hủy có thể xảy ra của chất xúc tác quang TiO_2/BC được trình bày trong Hình 3d. Dưới ánh sáng khả kiến, composite này bị kích thích nhanh chóng do năng lượng vùng cấm của nó thấp (~ 2,45 eV). Các electron được chuyển đến CB, tạo ra các lỗ trống trong VB. Tiếp theo, các electron được chuyển sang các hạt BC, khuếch tán lên bề mặt chất xúc tác quang [14]. Các electron này sẽ phản ứng với O_2 trong hệ phản ứng để tạo ra các gốc $\bullet O_2^-$ hoạt động, tham gia vào quá trình QXT phân hủy DC [15]. Các h^+ trên vùng hóa trị của chất xúc tác quang có thể trực tiếp trải qua các phản ứng oxy hóa khử với DC [14,15]. Ngoài ra, h^+ có thể không phản ứng với H_2O để tạo thành $\bullet OH$, nhưng $\bullet OH$ tham gia vào quá trình phân hủy DC.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu $\text{TiO}_2/\text{biochar}$ bằng phương pháp thủy phân đơn giản. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu composite TBC được tổng hợp ở tỷ lệ khối lượng $\text{TiO}_2/\text{BC} = 1/0,25$, nung chân không ở 450°C trong 2 giờ ở dạng các hạt cầu nano TiO_2 (khoảng 10 đến 15 nm) và phân tán tốt trên bề mặt BC. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu TBC đạt $112,0 \text{ m}^2/\text{g}$, dạng cấu trúc mesoporous với đường kính mao quản đạt 16,2 nm, độ rộng vùng cấm 2,45 eV. Kết quả cho thấy vật liệu composite TBC có hiệu suất phân hủy quang DC cao nhất và cao hơn gấp khoảng 3,77 lần so với mẫu TiO_2 tinh khiết. Ngoài ra, nghiên cứu còn cho thấy pH dung dịch và nồng độ DC ban đầu có ảnh hưởng mạnh đến sự phân hủy quang. Dữ liệu thực nghiệm cho sự phân hủy DC trên composite TBC được mô tả tốt bởi phương trình động học biểu kiến bậc một với các giá trị k_{app} tại ba nồng độ DC 7,0; 9,0 và 11,0 mg/L lần lượt là $2,66 \times 10^{-2}$, $1,56 \times 10^{-2}$ và $1,26 \times 10^{-2}$ 1/phút. Các kết quả cho thấy rằng vật liệu $\text{TiO}_2/\text{biochar}$ có nhiều tiềm năng trong ứng dụng xử lý tồn dư kháng sinh trong nước thải.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài cấp Bộ GD&ĐT mã số B2022.SPD.562.07

Tài liệu tham khảo

1. X. Feng, X. Li, B. Su, J. Ma, *Diamond and Related Materials* 131 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109560>
2. J.R. Kim, E. Kan, *J Environ Manage* 180 (2016) 94. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.016>
3. J. Bolobajev, M. Trapido, A. Goi, *Chemosphere* 153 (2016) 220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.042>
4. A. Mohammadi, S. Pourmoslemi, *Water Science & Technology* 2017 (2018) 791. [10.2166/wst.2018.237](https://doi.org/10.2166/wst.2018.237)
5. Y. He, Y. Wang, J. Hu, K. Wang, Y. Zhai, Y. Chen, Y. Duan, Y. Wang, W. Zhang, *Journal of Materials Research and Technology* 11 (2021) 1308. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.077>
6. M. Shahrezaei, S. Habibzadeh, A.A. Babaluo, H. Hosseinkhani, M. Haghghi, A. Hasanzadeh, R. Tahmasebpour, *Journal of Experimental Nanoscience* 12 (2016) 45. <https://doi.org/10.1080/17458080.2016.1258495>
7. J. Yu, Q. Xiang, M. Zhou, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 595. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.04.021>
8. M. Jafari, M.R. Rahimi, M. Ghaedi, H. Javadian, A. Asfaram, *J Colloid Interface Sci* 507 (2017) 172. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.056>
9. T. Fazal, A. Razzaq, F. Javed, A. Hafeez, N. Rashid, U.S. Amjad, M.S. Ur Rehman, A. Faisal, F. Rehman, *J Hazard Mater* 390 (2020) 121623. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121623>
10. O. Bechambi, S. Sayadi, W. Najjar, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 32 (2015) 201. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.017>
11. Z. Pan, L. Qian, J. Shen, J. Huang, Y. Guo, Z. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 426 (2021) 130385. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130385>
12. D. Liang, Y. Huang, F. Wu, J. Luo, X. Yi, J. Wang, X. Qiu, *Applied Surface Science* 487 (2019) 322. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.088>
13. W. Liu, J. Zhou, Z. Hu, *Separation and Purification Technology* 227 (2019) 115665. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.06.003>
14. M. Lin, F. Li, W. Cheng, X. Rong, W. Wang, *Chemosphere* 288 (2022) 132620. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132620>
15. L. Meng, W. Yin, S. Wang, X. Wu, J. Hou, W. Yin, K. Feng, Y.S. Ok, X. Wang, *Chemosphere* 239 (2020) 124713. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124713>