

ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ CHẤT ĐỆM LÊN QUÁ TRÌNH HÌNH THÀNH VÀ TÍNH CHẤT CỦA BỘT NANO TiO_2 CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT - THỦY PHÂN

Trần Kim Cương

Trường Đại học Thủ Dầu Một

TÓM TẮT

Bột nano TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp nhiệt - thủy phân từ muối vô cơ TiCl_4 trong môi trường đệm là dung dịch muối vô cơ NaCl không phân hủy nhiệt. Nhờ môi trường đệm mà có thể giảm được đáng kể nhiệt độ nung kết cũng như kích thước hạt nano TiO_2 . Ảnh hưởng của nồng độ chất đệm lên sự hình thành pha cũng như kích thước hạt của bột nano TiO_2 đã được nghiên cứu. Thành phần pha và các tính chất của các bột nano TiO_2 hình thành được xác định qua XRD, SEM, EDX và phổ hấp thụ UV-Vis. Phương pháp chế tạo có ưu thế đặc biệt là đơn giản, sử dụng các nguyên liệu rẻ tiền, tiết kiệm năng lượng, có thể ứng dụng rộng rãi trong sản xuất công nghiệp.

Từ khóa: nhiệt - thủy phân, nano TiO_2 , bột nano TiO_2

1. Mở đầu

Oxit titan (TiO_2) được sử dụng rất nhiều trong đời sống hàng ngày. Nó có ba dạng cấu trúc chính anatase rutile và brookite. Mỗi dạng có tính chất vật lý riêng. Trong ba dạng này, pha anatase có hoạt tính quang xúc tác cao nhất [1-5]. Những nghiên cứu gần đây tập trung chủ yếu vào chế tạo bột nano TiO_2 dạng anatase do hoạt tính quang xúc tác rất mạnh của nó khi được chiếu sáng bằng bức xạ tử ngoại. Nhiều chất gây ô nhiễm như NO_x , SO_x và các hợp chất hữu cơ khác đều có thể bị phân hủy khi chúng tiếp xúc với bề mặt của các hạt nano TiO_2 quang xúc tác. Bột nano TiO_2 pha anatase vì thế ngày càng được sử dụng ứng dụng rộng rãi trong các ứng dụng quang xúc tác như pin mặt trời quang điện hóa, làm sạch và khử độc môi trường, diệt khuẩn... Vì vậy đã phát

*

triển nhiều phương pháp khác nhau từ nhiều vật liệu ban đầu khác nhau để chế tạo nano TiO_2 pha anatase với kích thước hạt tối ưu để có diện tích bề mặt phản ứng quang xúc tối ưu nhất. Các phương pháp đã được sử dụng như sol-gel [6-8], nhiệt phân [9,10], thủy nhiệt [9,11, 16-19], thủy phân [12,13], nhiệt phân ngọn lửa [14] để chế tạo nano TiO_2 .. Các phương pháp này đều phải nung kết ở nhiệt độ cao và thời gian dài nên tốn phí năng lượng. Ngoài ra, hầu hết các phương pháp sử dụng vật liệu ban đầu là muối hữu cơ của kim loại nên giá thành cao, đòi hỏi các điều kiện chế tạo chặt chẽ cùng với các chất phụ gia đắt tiền khác [1,3,6]. Ngược lại, phương pháp nhiệt - thủy phân không đòi hỏi nhiệt độ quá cao, phương tiện phức tạp cũng như các vật liệu đắt tiền để chế tạo bột nano TiO_2 [15].

Trong số các vật liệu ban đầu được sử dụng để chế tạo bột nano TiO₂, muối vô cơ TiCl₄ là một trong số các vật liệu rẻ tiền và thông dụng nhất. Một số công trình nghiên cứu đã sử dụng TiCl₄ để chế tạo bột nano TiO₂ bằng các phương pháp chế tạo khác nhau như: sol-gel [8], thủy nhiệt [9,11,16], nhiệt phân [10], thủy phân [12,13], nhiệt phân ngọn lửa [14].

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo bột nano TiO₂ bằng phương pháp nhiệt - thủy phân muối TiCl₄ trong môi trường đệm, vật liệu đệm là muối vô cơ NaCl rẻ tiền thông dụng. Một số tính chất chủ yếu của vật liệu hình thành được nghiên cứu để tìm ra qui trình tối ưu để có thể sử dụng trong dây chuyền sản xuất công nghiệp bột nano TiO₂ với giá thành thấp và chất lượng cao.

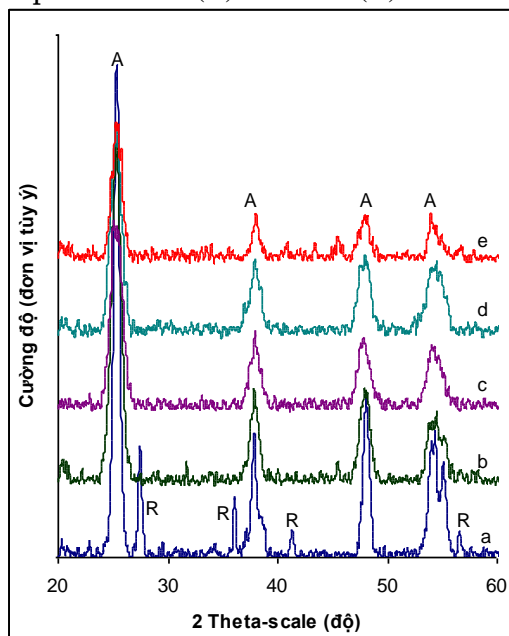
2. Thực nghiệm

Bột nano TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp nhiệt - thủy phân trong môi trường đệm. Vật liệu ban đầu sử dụng là TiCl₄ (99 % của hãng MERCK - Đức). Môi trường đệm là dung dịch muối ăn NaCl thông dụng. TiCl₄ được pha với nước thành dung dịch với nồng độ 3 M (mol/lít). NaCl được hòa tan trong nước đến bão hòa (nồng độ ~ 6 M). Hai dung dịch này được hỗn hợp với nhau theo các tỉ lệ khảo sát. Hỗn hợp được đun sôi và khuấy đều cho đến khi chất kết tủa khô nước. Chất kết tủa được nung kết ở các nhiệt độ khảo sát và trong thời gian 0.5h. Khi nguội, chất ủ được hòa với nước, khuấy trộn để thành phần NaCl trong chất ủ hòa tan trong nước, bột nano TiO₂ hình thành sau khi ủ không tan trong nước sẽ lắng đọng. Sau khi gạn lọc nhiều lần để loại bỏ NaCl, sản phẩm cuối cùng còn lại là bột nano TiO₂.

Thành phần pha và cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp XRD (D8-AVANCE BRUKER), SEM (FESEM HITACHI S4800) và EDX (QUANTA-200-FEI-USA). Tính chất của vật liệu được khảo sát bằng phổ hấp thụ UV – Vis (V-670).

3. Kết quả và thảo luận

Bằng phương pháp XRD (hình 1) có thể thấy rằng vật liệu hình thành sau quá trình nhiệt - thủy phân trong môi trường đệm với các nồng độ chất đệm (tỉ lệ % mol của NaCl/TiCl₄ trong hỗn hợp dung dịch) khác nhau ở nhiệt độ nung kết 500 °C đều là đơn pha nano TiO₂ anatase (các giản đồ b, c, d, e). Khi không có chất đệm (nồng độ chất đệm bằng 0), vật liệu hình thành gồm hai pha anatase (A) và rutile (R).

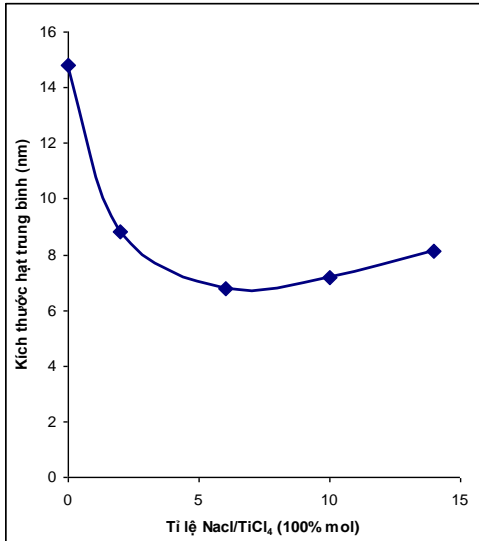


Hình 1: Giản đồ XRD của bột nano TiO₂ chế tạo bằng phương pháp nhiệt - thủy phân trong môi trường đệm ở nhiệt độ nung kết 500 °C với tỉ lệ thành phần NaCl/TiCl₄ (100% mol) trong hỗn hợp dung dịch: a) 0; b) 200; c) 600; d) 1000; e) 1400.

Hình 2 biểu diễn kích thước trung bình của các hạt tinh thể nano TiO₂ tính theo công thức Scherrer:

$$d = \frac{0,9\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

với: d là kích thước hạt, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ là bước sóng tia X đặc trưng với anot Cu, θ là góc ứng với đỉnh cực đại nhiễu xạ, $\Delta\theta$ là độ rộng của bán cực đại nhiễu xạ.

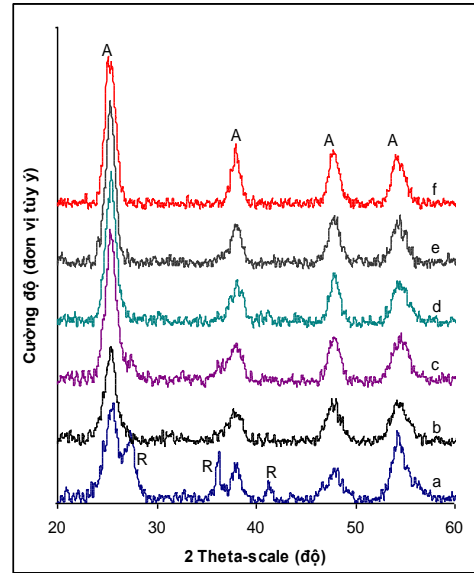


Hình 2: Kích thước trung bình của hạt tinh thể nano TiO₂ của các mẫu tương ứng trong hình 1 phụ thuộc nồng độ chất đệm.

Từ đồ thị (hình 2) có thể thấy rằng ở nhiệt độ nung kết 500 °C khi không có chất đệm, kích thước trung bình của hạt tinh thể nano TiO₂ anatase hình thành là lớn nhất (~ 14.8 nm). Kích thước trung bình của hạt thay đổi theo nồng độ chất đệm và đạt giá trị nhỏ nhất (~ 6,7 nm) ở nồng độ chất đệm 600 % (tỉ lệ mol NaCl/TiCl₄ trong hỗn hợp dung dịch).

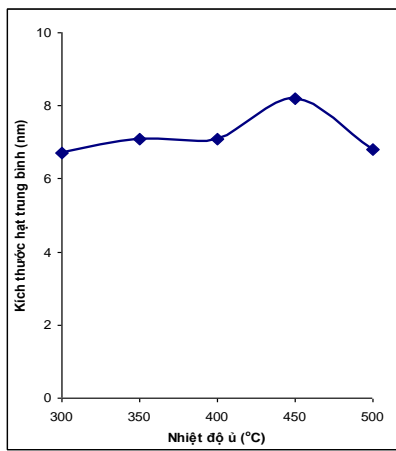
Hình 3 Biểu diễn giản đồ XRD của các mẫu chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau với cùng nồng độ chất đệm 600 % mol. Có thể thấy rằng ở các nhiệt độ nung kết trong khoảng từ 300 °C đến 500 °C, vật liệu hình thành đều là đơn pha nano TiO₂ anatase. Ở nhiệt độ nung kết thấp hơn (250 °C), vật liệu hình thành bao gồm hai pha anatase và rutile.

Kích thước trung bình của các hạt tinh thể nano TiO₂ anatase của các mẫu bột có



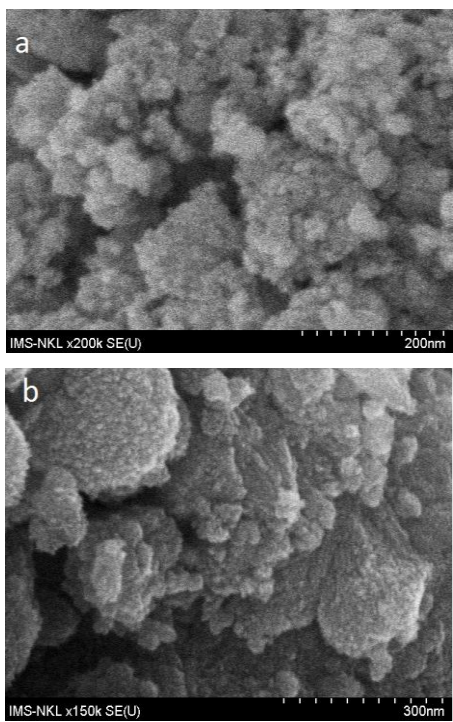
Hình 3: Giản đồ XRD của các mẫu chế tạo với tỉ lệ thành phần NaCl/TiCl₄ (mol) trong hỗn hợp dung dịch là 600 % (mol) ở các nhiệt độ nung kết khác nhau: a) 250 °C; b) 300 °C; c) 350 °C; d) 400 °C; e) 450 °C; f) 500 °C.

giản đồ XRD tương ứng trong hình 3 được biểu diễn trên hình 4, đồ thị cho thấy ở nhiệt độ nung kết 300 °C cho kích thước trung bình của hạt tinh thể nano TiO₂ anatase hình thành là nhỏ nhất (~ 6.7 nm). Khi nhiệt độ nung kết tăng lên, kích thước trung bình của hạt tinh thể nano tăng theo và đạt cực đại ở nhiệt độ nung kết 450 °C (~ 8.2nm); sau đó kích thước trung bình của hạt tinh thể nano giảm khi nhiệt độ nung kết tăng lên 500°C. Như vậy với cùng một nồng độ chất đệm, kích thước trung bình của các hạt tinh thể nano TiO₂ anatase hình thành thay đổi theo nhiệt độ nung kết. Điểm đáng chú ý ở đây là ở nhiệt độ thấp hơn (300°C) lại cho kích thước hạt nhỏ nhất, điều này rất có lợi về mặt năng lượng khi chế tạo vật liệu ở qui mô công nghiệp; mặt khác, kích thước hạt tinh thể càng nhỏ thì diện tích riêng bề mặt càng lớn, càng có lợi khi sử dụng vật liệu với các hiệu ứng bề mặt như quang xúc tác, pin mặt trời quang điện hóa...



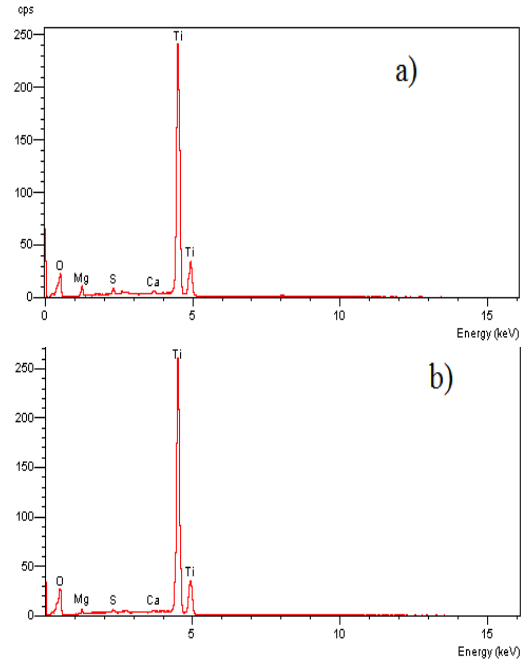
Hình 4: Sự phụ thuộc của kích thước trung bình của hạt tinh thể nano TiO₂ của các mẫu tương ứng trong hình 2a vào nhiệt độ nung kết.

Ảnh SEM của các mẫu (hình 5) với cùng nồng độ chất độn 600 % mol ở hai nhiệt độ nung kết 500 °C và 300 °C cho thấy vật liệu hình thành đều có cấu trúc nano xốp, ở nhiệt độ nung kết thấp hơn (300 °C) các hạt kết tụ thành khối rõ nét hơn ở nhiệt độ nung kết cao hơn (500 °C).



Hình 5: Ảnh SEM của các mẫu chế tạo với tỉ lệ thành phần NaCl/TiCl₄ (mol) trong hỗn hợp dung dịch là 600 % (mol) ở các nhiệt độ nung kết khác nhau a) 500 °C; b) 300 °C.

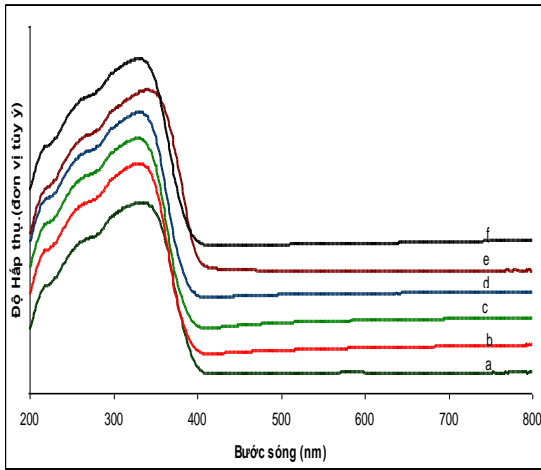
Hình 6 biểu diễn giản đồ EDX của hai mẫu tương ứng trong hình 3 cho thấy không có đỉnh của nguyên tố Cl, điều này chứng tỏ ở cả hai nhiệt độ nung kết đã có sự phân hủy hoàn toàn của vật liệu để tạo thành TiO₂.



Hình 6: Giản Đồ EDX của các mẫu chế tạo với tỉ lệ thành phần NaCl/TiCl₄ (mol) trong hỗn hợp dung dịch là 600 % (mol) ở các nhiệt độ nung kết khác nhau: a) 500 °C; b) 300 °C.

Hình 7 biểu diễn phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu bột nano TiO₂ chế tạo ở các nhiệt độ nung kết khác nhau với cùng tỉ lệ chất độn là 600 % mol. Có thể thấy các mẫu đều có cùng dạng phổ hấp thụ. Dạng của phổ hấp thụ giống với của các tác giả khác thu được khi chế tạo màng hay bột nano TiO₂ bằng các phương pháp khác từ TiCl₄ [20,21]. Mẫu nung kết ở nhiệt độ 300 °C có phổ hấp thụ dịch khả kiến tốt nhất, nguyên nhân do sự phân hủy các thành phần vật liệu gốc ở nhiệt độ thấp dẫn tới tạo ra thành phần không hợp thức của các hạt nano TiO₂. Sự lệch hợp thức dẫn tới việc tạo ra các chỗ trống ôxi (Ti³⁺) hoạt

động như các mức bẫy trong các hạt nano TiO₂ dẫn tới sự giảm độ rộng vùng cấm và do đó có sự hấp thụ dịch khả kiến.



Hình 7: Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu bột nano TiO₂ chế tạo ở các nhiệt độ nung kết khác nhau: a) 500°C; b) 450°C; c) 400°C; d) 350°C; e) 300°C; f) 250°C.

Bảng 1 trình bày kết quả phân tích năng lượng tán sắc từ giản đồ EDX của hai mẫu trong hình 4 cho thấy thành phần nguyên tố chủ yếu tồn tại trong các mẫu là Ti và O. Còn tồn tại một lượng nhỏ các nguyên tố Mg và Ca có nguồn gốc là tạp chất trong muối ăn NaCl dân dụng do quá trình gạn lọc chưa hết còn sót lại. Lượng O trong các mẫu dư thừa khá nhiều so với tỉ lệ hợp thức của oxit các nguyên tố tồn tại trong mẫu là do O được hấp thụ trên bề mặt của các hạt nano TiO₂.

Bảng 1: Tỉ lệ % nguyên tử của các nguyên tố tồn tại trong các mẫu từ kết quả phân tích năng lượng tán sắc tia X trên giản đồ EDX

Nguyên tố	Tỉ lệ % nguyên tử	
	Mẫu ủ 500 °C	Mẫu ủ 300 °C
O	73.43	75.62
Mg	4.78	2.28
Ca	0.44	0.23
Ti	20.92	21.56

Các kết quả thực nghiệm cho thấy chất đệm ảnh hưởng đến quá trình hình thành, kích thước cũng như cấu trúc của bột nano

TiO₂ chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Nhiều công trình nghiên cứu đều giới hạn độ pH của dung dịch TiCl₄ khi chế tạo nano TiO₂ bằng các phương pháp khác nhau như thủy nhiệt, nhiệt phân, thủy phân hay sol-gel. Một số công trình khác đã cho thấy độ pH có ảnh hưởng đến kích thước và cấu trúc của các hạt nano TiO₂ hình thành. Vai trò của chất đệm NaCl ở đây một mặt làm thay đổi độ pH của dung dịch, mặt khác nó tạo ra một pha vừa ngăn cách vừa tương tác với vật liệu chủ làm thay đổi nhiệt độ nung kết cũng như cấu trúc của vật liệu hình thành.

4. Kết luận

Bằng phương pháp nhiệt - thủy phân đơn giản muối TiCl₄ thông dụng trong môi trường đệm đã chế tạo được bột nano TiO₂ với kích thước hạt nhỏ đơn pha anatase nhạy quang để dùng cho các mục đích quang xúc tác và pin mặt trời quang điện hóa.

Sự có mặt của thành phần đệm NaCl đã làm giảm đáng kể nhiệt độ cũng như thời gian nung kết, do đó tiết kiệm được nhiều năng lượng trong quá trình chế tạo. Chỉ cần nung kết ở 300 °C trong thời gian 0.5h đã thu được sản phẩm là bột nano TiO₂ với phẩm chất tốt. Các tác giả khác chế tạo bột nano TiO₂ từ TiCl₄ bằng phương pháp thủy nhiệt [11] hoặc solgel [8] phải nung kết ở nhiệt độ 500 °C trong thời gian từ 1 – 2h mới thu được sản phẩm là bột nano TiO₂.

Qui trình chế tạo và thiết bị chế tạo đơn giản, sử dụng vật liệu gốc là các muối vô cơ thông dụng, giá rẻ; đặc biệt chất đệm có thể thu hồi bằng biện pháp đơn giản để tái sử dụng nên hiệu quả kinh tế cao và không gây ô nhiễm môi trường.

Kết quả cho thấy có thể triển khai rộng rãi phương pháp nhiệt - thủy phân trong công nghiệp sản xuất bột nano TiO₂. Kết quả cũng tạo tiền đề cho các nghiên cứu

tiếp theo để hạ nhiệt độ và thời gian nung kết cũng như giảm kích thước hạt hơn nữa nhằm mục đích chế tạo được sản phẩm tốt nhất với giá thành hạ nhất.

*

STUDYING TO PRODUCE NANO TiO₂ POWDER BY HYDRO-PYROLYSIS METHOD IN GROUND SUBSTANCE MEDIUM

Tran Kim Cuong

Thu Dau Mot University

ABSTRACT

Nano TiO₂ powder prepared by hydro-pyrolysis method may be controlled size of grain and economic ability because of decrease in considerably calcining temperature by ground substance medium. The synthesized powders were characterized by XRD, SEM, EDX and UV-Vis spectrophotometer. Obtained results showed that nano TiO₂ powder has higher quality and smaller than different prepared method. This prepared method used simple equipments, inexpensive commonly used raw and working material that can be applied commodiously to produce at industrial scale.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Spicera P.T., Chaoulb O., Tsantilisc S. and Pratsinisc S.E., *Titanium Formation by TiCl₄ Gas Phase Oxidation, Surface Growth and Coagulation*, J. Aeros. Sci. **33** (2002), pp. 17-34.
- [2] Yang S., Gao L., *Preparation of Titanium Dioxide Nanocrystallite with High Photocatalytic Activities*, J. Am. Ceram. Soc. **88** (2005), pp. 968-970.
- [3] Tang W. S., Wan L., Wei K. and Li D., *Preparation of Nano-TiO₂ photocatalyst by Hydrolyzation-precipitation Method with Metatitanic Acid as the Precursor*, J. Mater. Sci. **39** (2004), pp. 1139-1141.
- [4] Sathyamoorthy R., Sudhagar P., Chandramohan S., and Vijayakumar K.P., *Photoelectrical properties of crystalline titanium dioxide thin films after thermo-annealing*, Crys. Res. Tech. **42**(5) (2007), pp. 498-503.
- [5] Shah S.I., Li W., Huang C.P., Jung O., and Ni C., *Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNASA6) **99**(2) (2002), pp. 6482-6486.
- [6] Sivakumar S., Krishna Pillai P., Mukundan P., and Warriar K.G.K., *Sol-gel Synthesis of Nanosized Anatase from Titanyl Sulfate*, Material Letters **57** (2002), pp. 330-335.
- [7] Souhir Boujday, Frank Wunsch, Patrick Portes, Jean-Francois Bocquet, Christophe Colbeau-Justin, *Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying*, Solar Energy Materials and Solar Cells **83** (2004), pp. 421-433.
- [8] Yongfa Zhu, Li Zhang, Chong Gao, Lili Cao, *The synthesized of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor*, J. Mater. & Sci. **35** (2000), pp. 4049-4054.

- [9] Madhusudan Reddy K., Gopal Reddy C.V., Manorama S.V., *Preparation, characterization, and spectral studies on nanocrystalline anatase TiO₂*, Journal of Solid State Chemistry **158** (2001), pp. 180-186.
- [10] M. Scarisoreanu, M. R. Alexandrescu, R. Birjega, I. Voicu, E. Popovici, I. Soare, L. Gavrilă-Florescu, O. Cretu, G. Prodan, V. Ciupina, E. Figgemeier, *Effects of some synthesis parameters on the structure of titania nanoparticles obtained by laser pyrolysis*, Appl. Surf. Sci. **253**(19) (2007), pp. 7908-7911.
- [11] P.K. Khanna, Narendra Singh, Shobhit Charan, *Synthesis of nano-particles of anatase-TiO₂ and preparation of its optically transparent film in PVA*, Materials Letters **61** (2007), pp. 4725-4730.
- [12] R. Chu, J. Yan, S. Lian, Y. Wang, F. Yan, D. Chen, *Shape-controlled synthesis of nanocrystalline titania at low temperature*, Solid State Commun. **130**(12) (2004), pp. 789-792.
- [13] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Effect of hydrolysis conditions on morphology and crystallization of nanosized TiO₂ powder*, J. Eur. Ceram. Soc. **20** (2000), pp. 2153-2158.
- [14] WO/2003/070640, *Mixed-Metal Oxide Particles by Liquid Feed Flame Spray Pyrolysis of Oxide Precursors in Oxygenated Solvents Cross-Reference to Related Applications*, Patentscope® (2002) Serial No. 60/358, 496.
- [15] Kolen Y.V. , Churagulov B.R. , Kunst M., Mazerolles L. and Justin C.C., *Photocatalytic Properties of Titania Powders Prepared by Hydrothermal Method*, Appl.Catal.B **54** (2004), pp. 51-58.
- [16] CHAI Li-yuan, YU Yan-fen, ZHANG Gang, PENG Bing, WEI Shun-wen, *Effect of surfactants on preparation of nanometer TiO₂ by pyrohydrolysis*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **17** (2007), pp. 176-180.
- [17] Giuseppe Cappelletti, Silvia Ardizzone, Claudia L. Bianchi, Stefano Gialanella, Alberto Naldoni, Carlo Pirola, Vittorio Ragaini, *Photodegradation of Pollutants in Air: Enhanced Properties of Nano-TiO₂ Prepared by Ultrasound*, Nanoscale Res Lett **4** (2009), pp. 97-105.
- [18] Ubonwan Chutipunphinyo, Siriporn Larpkittaworn and Pornapa Sujaridworakun, *Synthesis of Nanosized Anatase Particles from Commercial Rutile Powder by Using Hydrothermal Method*, Chiang Mai J. Sci. **35**(1) (2008), pp. 1-5.
- [19] Churl Hee Cho, Moon Hee Han, Do Hyeong Kim, Do Kyung Kim, *Morphology evolution of anatase TiO₂ nanocrystals under a hydrothermal condition (pH = 9.5) and their ultra-high photo-catalytic activity*, Mat. Chem. and Phys. **92** (2005), pp. 104-111.
- [20] Xinming Qian, Dongqi Qin, Qing Song, Yubai Bai, Tiejin Li, Xinyi Tang, Erkang Wang and Shaojun Dong, *Surface photovoltage spectra and photo electrochemical properties of semiconductor-sensitized nanostructured TiO₂ electrodes*, Thin solid films **385**(1-2) (2001), pp. 152-161.
- [21] Madhusudan Reddy K., Gopal Reddy C.V., and Manorama S.V., *Preparation, characterization, and spectral studies on nanocrystalline anatase TiO₂*, Journal of Solid State Chemistry **158** (2001), pp. 180-186.