

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH TiO₂ ANATASE BẰNG KF VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH QUANG HÓA TRONG VÙNG KHẢ KIẾN

Huỳnh Thị Kiều Xuân, Lê Tiến Khoa, Tăng Ngọc Bảo Thụy, Nguyễn Hữu Khánh Hưng

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG- HCM

(Bài nhận ngày 08 tháng 01 năm 2009, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 22 tháng 04 năm 2010)

TÓM TẮT: Trong phạm vi đề tài này, chúng tôi tiến hành tìm kiếm phương pháp biến tính TiO₂ thương mại (TO) với mục tiêu tạo ra một xúc tác quang hóa mới giá thành rẻ có thể hoạt động hiệu quả dưới bức xạ khả kiến. Phương pháp biến tính là nung hỗn hợp TiO₂ và KF ở nhiệt độ từ 800-1000°C ở các thời gian khác nhau để có các mẫu FTO. Dữ liệu XRD cho thấy sự tồn tại của 3 pha tinh thể bao gồm K₂Ti₆O₁₃, K₄Ti₄F₁₀O₆.3H₂O và pha anatase. Các ảnh chụp SEM cho thấy các hạt TiO₂ ban đầu (TO) có hình dạng khối lệch với kích thước dao động từ 100 – 500 nm, trong khi các hạt FTO nằm ở dạng thanh trụ dài với độ dài hơn 1 μm. Dưới bức xạ khả kiến, hoạt tính quang hóa của FTO trong việc phân hủy xanh methylene tương đương với Degussa P25 (đạt độ chuyển hóa trên 60% sau 4 giờ), cao gấp đôi so với TO.

Từ khóa: Xúc tác quang hóa; Bức xạ khả kiến; F-TiO₂; K₂Ti₆O₁₃; K₄Ti₄F₁₀O₆.3H₂O; Xanh methylene.

1. GIỚI THIỆU

Bên cạnh khả năng ứng dụng TiO₂ như một xúc tác quang hóa triển vọng, chất bán dẫn này vẫn còn tồn tại một số hạn chế. Quá trình tái kết hợp các tiểu phân mang điện làm giảm đáng kể hiệu quả xúc tác. Đồng thời, TiO₂ chỉ thực sự hoạt động dưới bức xạ UV, có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm, trong khi bức xạ UV chỉ chiếm từ 3 – 5% năng lượng mặt trời. Vì vậy, biến tính TiO₂ trở thành một trong những hướng nghiên cứu quan trọng nhằm nâng cao hiệu quả xúc tác cũng như ứng dụng năng lượng mặt trời vào trong hệ thống xúc tác quang hóa TiO₂.

Những biến đổi bề mặt của các chất bán dẫn xúc tác quang hóa có thể gây ra những ảnh hưởng đáng kể lên các quá trình quang hóa xúc tác xảy ra trên bề mặt tiếp xúc. Gần đây đã có một số nghiên cứu sự fluor hóa bề mặt TiO₂ (FTO) bằng một số phương pháp khác nhau. Khi thêm natri fluorur NaF vào trong dung dịch phản ứng, ion fluorur sẽ phản ứng với các nhóm hydroxyl trên bề mặt để hình thành các tiểu phân ≡Ti-F. Việc fluor hóa bề mặt TiO₂ bởi phản ứng trao đổi đơn giản ion F⁻ trong huyền phù TiO₂ làm tăng hoạt tính xúc tác dưới bức xạ UV đối với những chất có cơ chế phân hủy thông qua gốc tự do trung gian OH[•] [1, 2, 5,6]. Trong khi đó fluor hóa bằng kỹ thuật phun nhiệt phân không chỉ cải thiện hoạt tính của TiO₂ trong vùng UV mà còn mở rộng khả năng hoạt động của xúc tác này qua vùng khả kiến

[1,2]. Các nguyên tử fluor cũng có thể được đưa vào cấu trúc tinh thể của TiO₂ trong suốt quá trình điều chế với NH₄F đóng vai trò là chất đồng kết tủa fluorur. [3, 4]

Trong phạm vi đề tài này, chúng tôi tiến hành tìm kiếm phương pháp biến tính TiO₂ thương mại bằng tác nhân fluor với mục tiêu tạo ra một xúc tác quang hóa giá thành rẻ có thể hoạt động hiệu quả dưới bức xạ từ ngoại lẫn khả kiến. Phương pháp biến tính sử dụng là phản ứng pha rắn giữa TiO₂ và KF ở nhiệt độ cao trong một thời gian nhất định. Hoạt tính của những mẫu xúc tác khác nhau đã điều chế sẽ được so sánh với TiO₂ ban đầu và Degussa P25.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp biến tính

Chúng tôi đã tiến hành biến tính TiO₂ thương mại (UNI-Chem) bằng KF với tỷ lệ khối lượng KF:TiO₂ 0,5:1; 1:1 và 2:1. Quá trình biến tính được thực hiện như sau: Hòa tan một lượng x (g) KF khan trong nước cất. Khuấy trộn đều dung dịch KF trên trong vòng 15 – 30 phút với bột TiO₂, thu được một dạng bột nhão. Đem sấy khô bột nhão này ở 80 °C, mẫu sau khi sấy khô hoàn toàn được sốc nhiệt ở nhiệt độ từ 950°C đến 1000°C trong thời gian từ 2 đến 10 phút. Mẫu được ký hiệu theo ví dụ sau:

FTO-1-950-5: mẫu biến tính với tỉ lệ KF:TiO₂ 1:1, tốc nhiệt ở 950°C trong thời gian 5 phút.

2.2. Phương pháp khảo sát cấu trúc và hình thái tinh thể của sản phẩm biến tính

Cấu trúc tinh thể của các sản phẩm rắn được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Siemens D5000 với nguồn K α Cu. Hình thái hạt pha rắn được đánh giá qua ảnh Kính hiển vi điện tử quét (SEM) thực hiện trên máy Hitachi S4800.

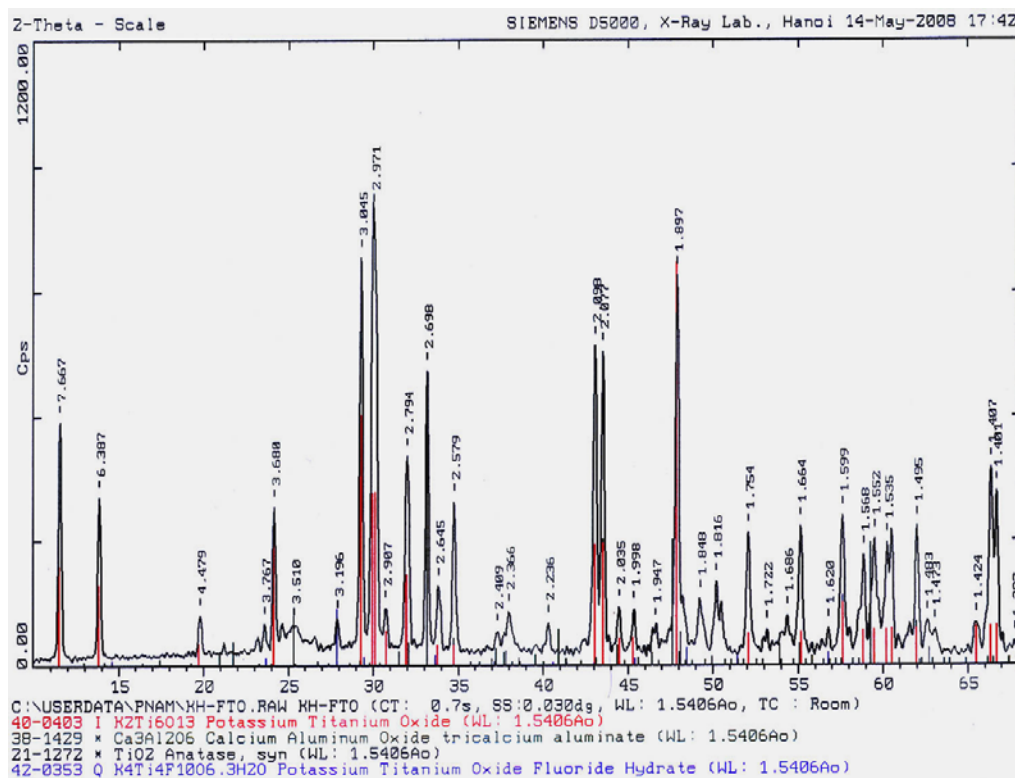
2.3. Phản ứng khảo sát hoạt tính xúc tác quang hóa

Hoạt tính quang hóa xúc tác của các mẫu sản phẩm được nghiên cứu trên cơ sở phản ứng phân hủy xanh methylen dưới điều kiện chiếu sáng bằng bức xạ VIS hoặc UV. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Nồng độ đầu của xanh methylen là 10⁻⁵ M. Hàm lượng xúc tác sử dụng là 1g/l. Hệ số chuyển hóa xanh methylen được đánh giá bằng phương pháp trắc quang tại bước sóng 660nm.

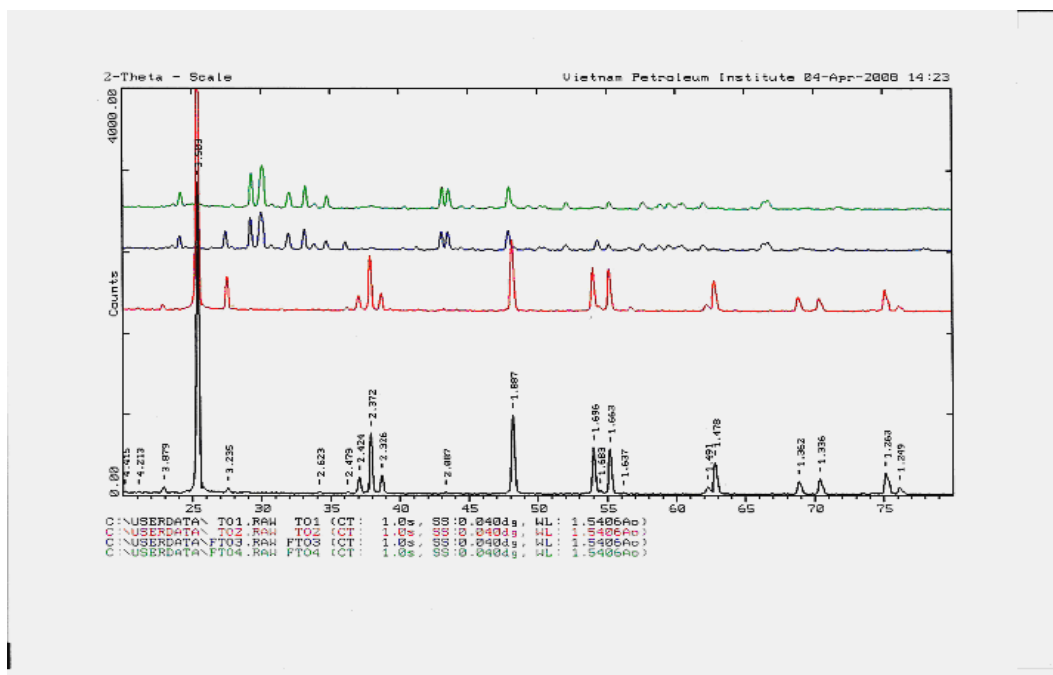
3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1. Khảo sát cấu trúc và hình thái tinh thể sản phẩm

Các kết quả phân tích gián đồ nhiễu xạ tia X (Hình 1, 2) cho thấy mẫu TiO₂ thương mại ban đầu (TO) có chứa cả 2 pha anatase và rutile, trong đó chủ yếu là pha anatase, chỉ có 1 phần rất nhỏ là pha rutile, tinh thể rất ổn định. Giản đồ XRD của TO-950 gần như tương đồng hoàn toàn với TO, điều này chứng tỏ điều kiện tốc nhiệt này không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của TiO₂. Khi biến tính với KF, cấu trúc của sản phẩm bị thay đổi. Có thể nhận thấy rõ ràng trong mẫu FTO-1-950-5 có sự xuất hiện của các pha mới K₂Ti₆O₁₃ và K₄Ti₄F₁₀O₆.3H₂O với hàm lượng lớn, đồng thời hàm lượng các pha anatase và rutile bị giảm đáng kể. Cấu trúc tinh thể các mẫu FTO thiếu ổn định thể hiện qua sự dao động mạnh của đường nền và tính đối xứng kém của các mũi trong giản đồ XRD.



Hình 1. Phổ XRD của FTO-1-950-5

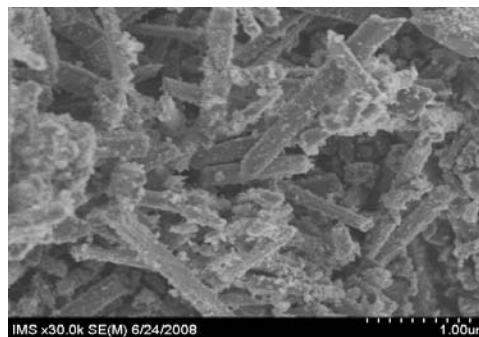


Hình 2. Phổ XRD (theo thứ tự từ dưới lên) của TO, TO-950,FTO-1-950-5 và FTO-0,5-950-5

Các nghiên cứu trên ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy độ phân giải của phương pháp này thích hợp để khảo sát hình thái các mẫu xúc tác TiO_2 . Các hạt TiO_2 ban đầu (TO) có hình dạng khối bị lệch với kích thước dao động từ 100 – 500 nm, bề mặt hạt TO nhẵn, các hạt có khuynh hướng tụ hợp lại với nhau. Mẫu FTO có hình thái khác hẳn: các hạt có dạng thanh trụ với độ dài hơn 1 μm , bề mặt hơi sần sùi, thô, mức độ phân tán cao hơn mẫu TO.



Hình 3. Ảnh SEM của mẫu TO



Hình 4.Ảnh SEM của mẫu FTO-1-950-5

3.2.Đánh giá hoạt tính xúc tác quang hóa

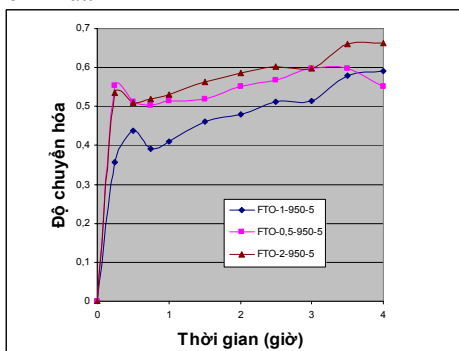
3.2.1.Khả năng oxy hóa xanh methylene bằng oxygen không khí

Để đánh giá đầy đủ chúng tôi tiến hành thử nghiệm khả năng oxy hóa xanh methylene bằng oxygen không khí không có sự hiện diện của xúc tác quang. Điều kiện tiến hành tương tự như đã mô tả nhưng thay vì dùng xúc tác, chúng tôi sục O_2 liên tục vào hệ.Kết quả cho thấy xanh methylene không bị phân hủy trong điều kiện sục O_2 không khí bình thường. Hiệu

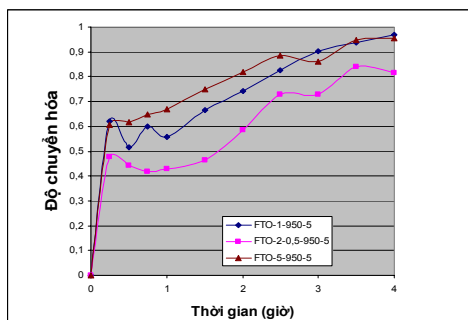
suất chuyển hóa khi không sử dụng xúc tác là 0.044 sau 4 giờ.

3.2.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ KF:TiO₂ đến hoạt tính xúc tác

Nhằm khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ KF:TiO₂ trong quá trình điều chế lên hoạt tính xúc tác quang hóa, chúng tôi tiến hành thí nghiệm phân hủy xanh methylene trên 3 mẫu: FTO-1-950-5, FTO-0.5-950-5 và FTO-2-950-5, dưới 2 điều kiện chiếu sáng khác nhau: trong vùng VIS và UV. Các kết quả (Hình 7, 8) cho thấy tỉ lệ KF:TiO₂ trong điều chế ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính xúc tác của các mẫu FTO. Dưới ánh sáng khả kiến, độ chuyển hóa sau 4 giờ đạt được giá trị cao nhất trên mẫu FTO-2-950-5 (0.663). Đồng thời, tốc độ phân hủy xanh methylene trên mẫu xúc tác này cũng nhanh hơn so với FTO-0.5-950-5, và hơn đáng kể mẫu FTO-1-950-5. Tuy nhiên dưới bức xạ UV, độ chuyển hóa lẫn tốc độ chuyển hóa xanh methylene trên mẫu FTO-2-950-5 gần như tương đương với mẫu FTO-1-950-5. Trong khi đó, mẫu FTO-0.5-950-5 lại thể hiện hoạt tính kém nhất.



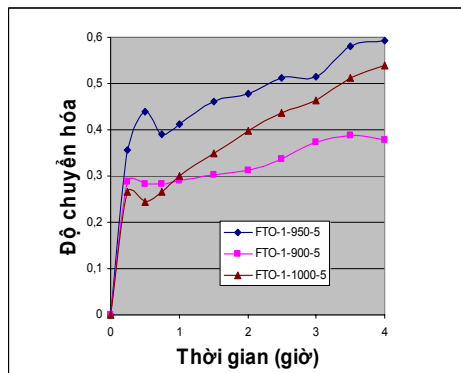
Hình 5. Độ chuyển hóa của MB với các mẫu xúc tác có tỉ lệ KF:TiO₂ khác nhau dưới bức xạ VIS



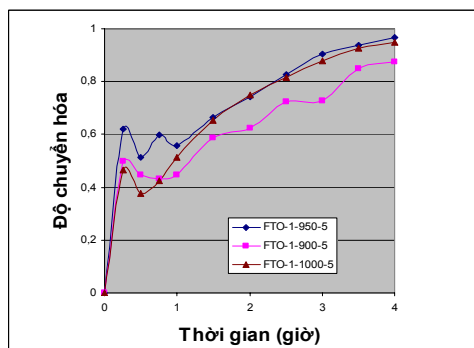
Hình 6. Độ chuyển hóa của MB với các mẫu xúc tác có tỉ lệ KF:TiO₂ khác nhau dưới bức xạ UV

3.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ sốc nhiệt đến hoạt tính xúc tác

Các kết quả (Hình 9, 10) cho thấy dưới bức xạ khả kiến, hoạt tính của 3 mẫu xúc tác thể hiện rất khác nhau. Độ chuyển hóa xanh methylene trên mẫu xúc tác sốc nhiệt ở 950°C (FTO-1-950-5) vượt trội hơn 2 mẫu còn lại, nhất là mẫu ở 900°C (FTO-1-900-5).



Hình 7. Độ chuyển hóa của MB với các mẫu xúc tác có nhiệt độ sốc nhiệt khác nhau dưới bức xạ VIS



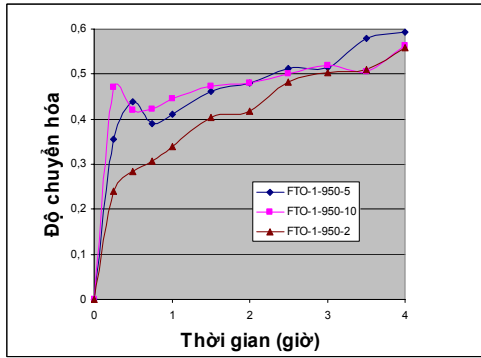
Hình 8. Độ chuyển hóa của MB với các mẫu xúc tác có nhiệt độ sốc nhiệt khác nhau dưới bức xạ UV

Dưới bức xạ UV, dù thể hiện hoạt tính xúc tác gần giống nhau, nhưng FTO-1-950-5 vẫn là mẫu có hoạt tính cao nhất và FTO-1-900-5 là mẫu có hoạt tính thấp nhất. Như vậy 950°C là nhiệt độ hiệu quả nhất để biến tính TiO₂. Các khảo sát trên các tỉ lệ F khác nhau cũng cho kết quả tương tự.

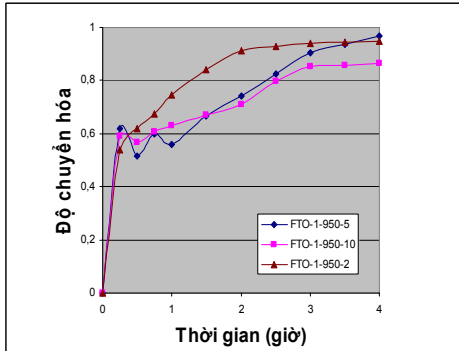
Ảnh hưởng của thời gian sốc nhiệt đến hoạt tính xúc tác

Thời gian sốc nhiệt khảo sát là 2, 5 và 10 phút. Các kết quả cho thấy dưới cả 2 điều kiện kích thích khác nhau, khả kiến và UV, hoạt tính của các mẫu không có sự khác biệt nhiều, Hoạt

tính có hơi giảm đối với mẫu FTO-1-950-10 dưới bức xạ UV, nhưng không đáng kể.



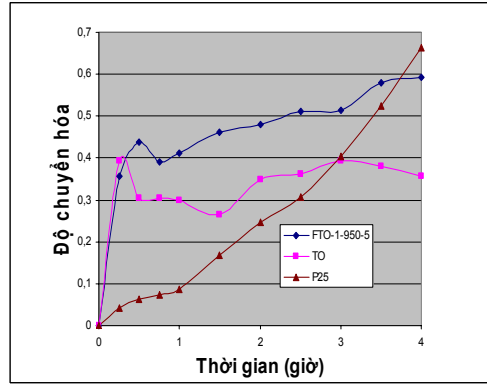
Hình 9.Độ chuyển hóa của MB với các mẫu xúc tác có thời gian sốc nhiệt khác nhau dưới bức xạ VIS



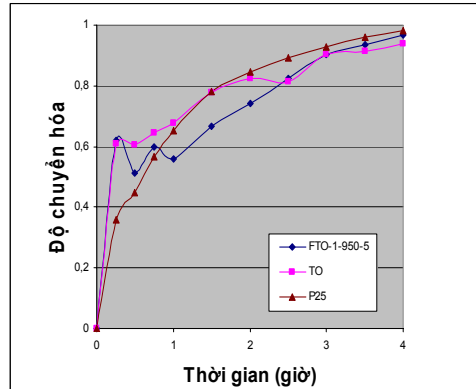
Hình 10.Độ chuyển hóa của MB với các mẫu xúc tác có thời gian sốc nhiệt khác nhau dưới bức xạ UV

So sánh khả năng quang hóa xúc tác giữa FTO, TO và P25

Chúng tôi tiến hành so sánh hoạt tính xúc tác phân hủy xanh methylene trên 3 mẫu xúc tác: mẫu biến tính FTO-1-950-5, là mẫu cho kết quả tốt nhất của chúng tôi, với mẫu ban đầu TO và mẫu Degussa P25.



Hình 11. Độ chuyển hóa của MB theo thời gian trên các mẫu xúc tác dưới bức xạ VIS



Hình 12. Độ chuyển hóa của MB theo thời gian trên các mẫu xúc tác dưới bức xạ UV

Các kết quả (Hình 5, 6) cho thấy dưới ánh sáng khả kiến, FTO thể hiện hoạt tính xúc tác hơn hẳn TO. Sau 4 giờ phản ứng, độ chuyển hóa của xanh methylene trên FTO là 0.59 so với 0.36 trong trường hợp TO. Như vậy, việc sốc nhiệt TiO₂ với KF đã tạo ra một xúc tác quang hóa mới có khả năng hoạt động hơn dưới bức xạ khả kiến. Độ chuyển hóa sau 4 giờ trên FTO (0.59) thấp hơn trên P25 (0.66), nhưng trong thời gian phản ứng ngắn hơn, FTO lại thể hiện khả năng xúc tác cho sự phân hủy methylene xanh vượt trội so với P25.

Dưới kích thích của bức xạ UV, cả 3 mẫu xúc tác đều thể hiện hoạt tính rất mạnh, xanh methylene gần như bị phân hủy hoàn toàn sau 4 giờ phản ứng.

3.3. Biện luận

Phương pháp biến tính nhiệt TiO₂ với KF bằng sốc nhiệt trong thời gian ngắn đã làm xuất hiện những pha tinh thể mới K₂Ti₆O₁₃ và

$K_4Ti_4F_{10}O_6 \cdot 3H_2O$, cùng với sự giảm hàm lượng thành phần các pha cũ như anatase rõ ràng đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao hoạt tính của TiO_2 biến tính dưới bức xạ khả kiến lẫn UV. Tuy nhiên vai trò của từng pha tinh thể trong hoạt tính xúc tác vẫn chưa được làm rõ. Sự thay đổi hoàn toàn hình thái hạt trên các mẫu xúc tác biến tính FTO thông qua ảnh chụp SEM, có thể cũng đã đóng góp vào sự gia tăng hoạt tính quang hóa xúc tác và khả năng hấp phụ của bột FTO.

Nhiệt độ $950^\circ C$ là một trong những yếu tố quan trọng nhất khi biến tính TiO_2 . Nhiệt độ thấp hơn có thể sẽ không đảm bảo đủ tốc độ của phản ứng pha rắn, trong khi nhiệt độ cao hơn dường như sẽ thúc đẩy quá trình tái kết tinh bề mặt không thuận lợi cho phản ứng quang xúc tác. Mặt khác, theo kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung, chúng tôi cho rằng ở $950^\circ C$, phản ứng giữa KF và TiO_2 gần như diễn ra tức thời và hoàn toàn.

Hàm lượng fluor chắc chắn có liên quan đến tỷ lệ các pha hình thành trong cấu trúc sản phẩm. Tỷ lệ này không đồng biến với vận tốc phân hủy xanh methylene, chứng tỏ ảnh hưởng

của mỗi pha tinh thể lên hoạt tính xúc tác của TiO_2 là rất phức tạp.

Trong vùng ánh sáng khả kiến các xúc tác FTO thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn rõ so với TiO_2 ban đầu và có thể so sánh với Degussa P25 trong chừng mực nhất định. Các kết quả ban đầu này là rất đáng phấn khởi nếu so sánh giá thành của Degussa P25. Có thể thấy mức độ chuyển hóa của MB theo thời gian trên Degussa P25 diễn ra đều đặn hơn trong khi ở mẫu FTO lẫn mẫu TO đều có độ tăng cao mức độ chuyển hóa MB ngay thời gian đầu, có thể do tác động của việc hấp phụ MB lên pha rắn. Điều này còn cần khảo sát chi tiết.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp sốc nhiệt nhanh TiO_2 với KF ở $950^\circ C$ đã hình thành thêm các pha $K_2Ti_6O_{13}$, $K_4Ti_4F_{10}O_6 \cdot 3H_2O$ bên cạnh anatase, phản ứng xảy ra hầu như tức thời. Việc tăng đáng kể hoạt tính quang hóa trong vùng khả kiến thể hiện qua hiệu quả phân hủy xanh metylen của mẫu biến tính so với ban đầu bên cạnh sự đơn giản về mặt thiết bị và hóa chất cho thấy đây là phương pháp đáng để tiếp tục nghiên cứu sâu.

MODIFICATION OF ANATASE TiO_2 WITH KF AND ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN VISIBLE REGION

Huynh Thi Kieu Xuan, Le Tien Khoa, Tang Ngoc Bao Thuy, Nguyen Huu Khanh Hung
University of Sciences, VNU- HCM

ABSTRACT : *In this study, we searched for methods to modify commercial titania in pursuit of new low cost photocatalyst which can operate effectively under visible irradiation. Mixtures of TiO_2 and KF were calcined in the region of $800 - 1000^\circ C$ at different calcine duration to obtain FTO. XRD data indicated the existence of 3 phases $K_2Ti_6O_{13}$, $K_4Ti_4F_{10}O_6 \cdot 3H_2O$ and anatase. SEM photographs revealed that initial TiO_2 particles (TO) had distorted cubic shape and their size ranged from 100 to 500 nm. While FTO particles had cylindrical form of more $1 \mu m$ in length.*

Under visible irradiation, photoactivity of FTO on blue methylene decomposition is equivalent to P25 (conversion 60% after 4 hours) and double TO.

Keywords: *Photocatalysis; Visible irradiation; F- TiO_2 ; $K_2Ti_6O_{13}$; $K_4Ti_4F_{10}O_6 \cdot 3H_2O$; Blue methylene.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Masakazu Anpo; *Pure Appl. Chem.*; 72; 1265 – 1270; (2000).
- [2]. Masakazu Anpo; *Pure Appl. Chem.*; 72; 1787 – 1792; (2000).
- [3]. Di Li, Hajime Haneda, Shunichi Hishita, Naoki Ohashi, Nitin K. Labhsetwar; *Journal of Fluorine Chemistry*; 126; 69 – 77; (2005).
- [4]. Di Li, Naoki Ohashi, Shunichi Hishita, Taras Kolodiaznyi, Hajime Haneda; *Journal of Solid State Chemistry*; 178; 3293 – 3302; (2005).
- [5]. Hyunwoong Park, Wonyong Choi; *J. Phys. Chem. B*; 108; 4086 – 4093; (2004).
- [6]. YANG Shi-ying, CHEN You-yuan, ZHENG Jian-guo, CUI Ying-jie; *Journal of Environmental Sciences*; 19; 86 – 89; (2007).