

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG HÓA TiO_2 TỪ SA KHOÁNG ILMENITE. PHẦN III: ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG HOÁ XÚC TÁC CỦA TiO_2 TRONG PHẢN ỨNG QUANG PHÂN HUỖ AXÍT ORANGE 10

Nguyễn Văn Dũng⁽¹⁾, Phạm Thị Thuý Loan⁽²⁾, Đào Văn Lượng⁽³⁾, Cao Thế Hà⁽⁴⁾

(1) Phân Viện Khoa học Vật liệu tại Tp.HCM – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

(2) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM

(3) Sở KH&CN Tp.Hồ Chí Minh

(4) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HN

(Bài nhận ngày 24 tháng 11 năm 2005, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 10 tháng 02 năm 2006)

TÓM TẮT: Với việc áp dụng quá trình thủy phân trong điều kiện vi sóng, bột TiO_2 có kích thước nanômét đã được điều chế thành công từ nguyên liệu ban đầu là tinh quặng ilmenite Việt Nam. Kích thước tinh thể trung bình của pha anatase nằm trong khoảng 9-40nm. Bài báo này nhằm đánh giá hoạt tính quang xúc tác của sản phẩm TiO_2 thông qua phản ứng phân huỷ quang hoá thuốc nhuộm azo (Acid Orange 10). Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng, có mối tương quan giữa độ tinh thể hoá của pha anatase với hoạt tính quang hoá xúc tác của TiO_2 . Hoạt tính quang hóa tốt nhất thu được với mẫu có độ tinh thể hoá cao với kích thước tinh thể trung bình của pha anatase khoảng 20nm, tương ứng với mẫu được nung ở nhiệt độ bắt đầu xảy ra sự chuyển pha cấu trúc anatase-rutile.

1. GIỚI THIỆU

Trong hai thập kỷ gần đây, quá trình xúc tác quang hoá bán dẫn trên TiO_2 được xem như là một phương pháp hiệu quả và có triển vọng thay thế các phương pháp truyền thống để xử lý các chất hữu cơ trong môi trường nước hoặc không khí [1,2]. Khi các hạt bán dẫn TiO_2 được chiếu sáng với bức xạ UV có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm của bán dẫn sẽ làm phát sinh ra cặp điện tử và lỗ trống (e^-/h^+) mà sau đó các cặp e^-/h^+ này có thể di chuyển ra bề mặt của hạt để khởi đầu cho những phản ứng oxy hoá khử đối với các chất hữu cơ được hấp phụ trên bề mặt TiO_2 và trong đa số trường hợp, quá trình oxy hóa khử này dẫn đến sự vô cơ hóa hoàn toàn chất hữu cơ thành CO_2 và H_2O [1,2]. Một trong những giới hạn chính của quá trình quang hoá xúc tác là giá trị hiệu suất lượng tử tương đối thấp do sự tái hợp của các cặp e^-/h^+ trước khi chúng tham gia các phản ứng oxy hoá khử với cơ chất [3]. Nhằm đạt được hiệu quả quang hoá cao, cần thiết phải hạn chế các quá trình tái hợp của các cặp e^-/h^+ . Các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất lượng tử là kích thước hạt, cấu trúc và mức độ tinh thể hoá của TiO_2 [3-7]. Và các thông số này thay đổi rõ rệt tùy thuộc vào phương pháp điều chế TiO_2 [8].

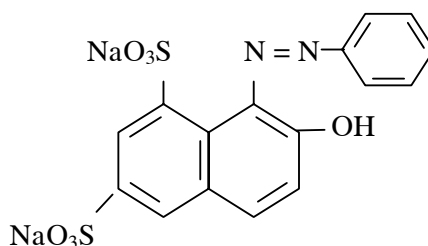
Gần đây chúng tôi thành công trong việc điều chế TiO_2 kích thước nanômét từ ilmenite với việc áp dụng quá trình thủy phân trong điều kiện vi sóng [9,10]. Bài báo này nhằm đánh giá hoạt tính quang hóa xúc tác và nghiên cứu trong mối tương quan giữa hoạt tính quang hoá và với các yếu tố đặc trưng của sản phẩm TiO_2 .

2. THỰC NGHIỆM

Các mẫu TiO_2 thu được bằng quá trình thủy phân dung dịch titanyl sulfate thô trong điều kiện vi sóng [10]. Sản phẩm kết tủa của quá trình thủy phân được rửa sạch bằng nước cất và sau đó được nung ở các nhiệt độ 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, và 900°C cùng một thời gian nung 2 giờ. Kí hiệu các mẫu TiO_2 tương ứng với các nhiệt độ nung trên đây lần lượt là T450, T500, T550, T600, T650, T700, T750, T800, T850 và T900. Các thông số đặc trưng cho các mẫu TiO_2 nghiên cứu được nêu trong bảng I.

Hoạt tính quang hoá của các mẫu TiO_2 được đánh giá thông qua hiệu quả quá trình phân huỷ quang xúc tác thuốc nhuộm azo Acid Orange 10 (mác phân tích, Merck). Dung dịch thuốc nhuộm AO 10 được chuẩn bị bằng nước khử ion ($\text{EC} = 5\mu\text{S}/\text{cm}$) đã bão hòa oxy với nồng độ ban đầu của AO10 là 10^{-4}mol/l .

Quá trình quang hoá được thực hiện trong hệ phản ứng tĩnh sử dụng các cốc thủy tinh 250mL chứa 200mL dung dịch AO10. Mỗi cốc dung dịch phản ứng được bổ sung mỗi mẫu xúc tác TiO_2 khác nhau với cùng hàm lượng $1\text{gTiO}_2/\text{l}$. Mẫu TiO_2 thương mại P-25 của Degussa (30% rutile, 30nm, $50\text{m}^2/\text{g}$) cũng được sử dụng nhằm mục đích so sánh. Trước thời điểm chiếu UV, các dung dịch phản ứng được khuấy từ trong tối trong thời gian 1 giờ để bão hòa hấp phụ AO10 trên bề mặt TiO_2 . Trong quá trình chiếu UV, hệ huyền phù được trộn liên tục bằng máy khuấy từ và được ổn định ở nhiệt độ $32\pm 1^\circ\text{C}$ bằng nước làm mát bên ngoài các cốc phản ứng. Nguồn bức xạ UV-A dùng trong phản ứng được phát ra từ 2 đèn huỳnh quang 15W có đỉnh bức xạ ở 360nm (FL15BL-360, Mitsubishi/Osram), được đặt ở vị trí 10 cm phía trên bề mặt các dung dịch phản ứng. Giá trị cường độ ánh sáng trung bình trong khoảng bức xạ 340-400nm được xác định bằng potassium ferrioxalate [11] ở trên bề mặt dung dịch phản ứng bằng $1.30\text{mW}/\text{cm}^2$. Trong quá trình chiếu UV, sau những khoảng thời gian xác định, 5ml mẫu dung dịch phản ứng được rút ra để ly tâm và lọc qua giấy lọc $0.45\mu\text{m}$ nhằm tách hết TiO_2 trước khi phân tích. Nồng độ AO10 còn lại trong dung dịch được xác định thông qua phổ hấp thụ, đo bằng thiết bị quang phổ UV-VIS hai chùm tia (JASCO V-550).



Hình 1. Cấu tạo của thuốc nhuộm Acid Organe 10 (AO10)
($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$; MW = 452,30 g/mol)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 trình bày sự thay đổi phổ hấp thụ của dung dịch AO10 theo thời gian phản ứng khi sử dụng các mẫu xúc tác TiO_2 khác nhau. Một cách tổng quát, cường độ hấp thụ trong vùng uv-vis (200-600nm) của dung dịch đều suy giảm theo thời gian chiếu UV. Sự suy giảm cường độ vân hấp thụ ở dải bước sóng đặc trưng của AO10 ($\lambda_{\text{max}} = 482\text{nm}$) như chỉ ra trong hình tương ứng với sự khử màu của dung dịch azo trong quá trình phản ứng. Như vậy, khi sử dụng mẫu xúc tác P-25, quá trình khử màu hoàn toàn dung dịch AO10 đạt được sau 240 phút chiếu UV, và sự khử màu hoàn toàn cũng đạt được đối với các dung dịch sử dụng mẫu xúc tác T650 và T700 sau 300 phút chiếu UV. Với các dung dịch sử dụng những mẫu xúc tác còn lại sự khử màu hoàn toàn không đạt được sau 300 phút chiếu UV.

Ký hiệu mẫu TiO ₂	Hàm lượng pha rutile, %	d _{XRD} (anatase), nm	S _{BET} , m ² /g	Hiệu suất phân huỷ AO10 ^{*)} , %
T450	0	8.98	46.36	52
T500	0	10.79	54.79	53
T550	0	12.42	70.54	59
T600	0	15.00	48.75	61
T650	0	18.40	34.23	73
T700	0	19.50	29.92	72
T750	4.41	28.25	-	58
T800	38.40	33.89	-	39
T850	81.55	38.06	-	14
T900	94.30	40.76	-	9
P-25	30	30	50	94

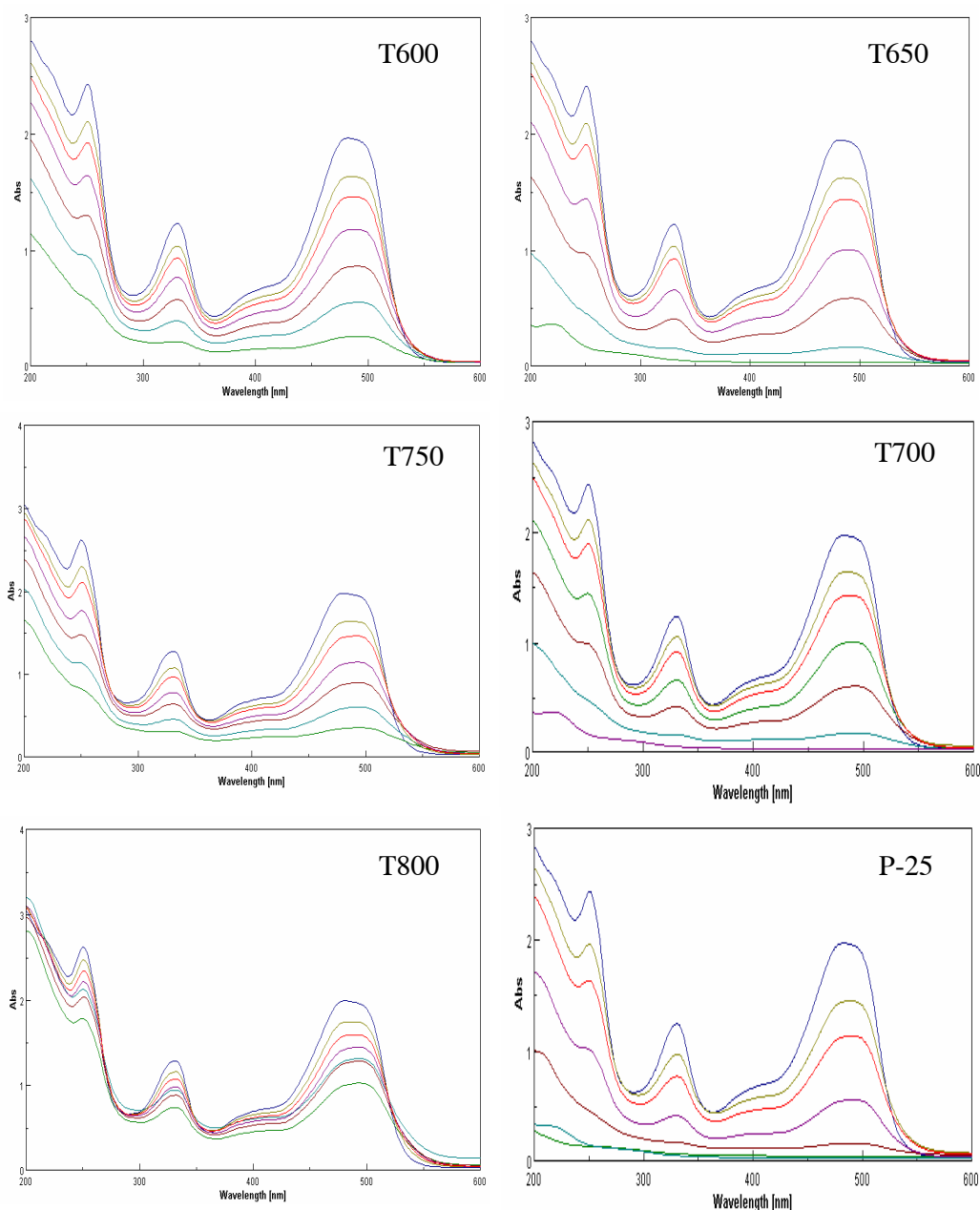
Bảng 1. Các thông số đặc trưng của các mẫu TiO₂ sử dụng

^{*)} Sau 180 phút chiếu UV

Mặt khác, từ lý thuyết về phổ uv-vis, các dải phổ hấp thụ của các hợp chất hữu cơ mạch nhánh hoặc mạch vòng xuất hiện trong vùng bước sóng 200-300nm [12], do đó sự suy giảm cường độ hấp thụ trong vùng bước sóng này cung cấp thông tin định tính về quá trình khoáng hoá của các sản phẩm trung gian của AO10 trong quá trình phản ứng. Hình 2 cho thấy rằng, cường độ hấp thụ trong dải bước sóng 200-300nm của các dung dịch sử dụng các mẫu xúc tác T650, T700 và P-25 đều suy giảm rõ rệt theo thời gian chiếu UV. Như vậy, với việc sử dụng các mẫu xúc tác này, bên cạnh việc khử màu hoàn toàn quá trình quang hoá xúc tác còn có khả năng khoáng hoá dung dịch AO10 đến các sản phẩm vô cơ.

Từ các số liệu của phổ uv-vis, hiệu suất khử màu dung dịch AO10 (hay là hiệu suất phân huỷ thuốc nhuộm AO10) sau 180 phút chiếu UV của các quá trình quang hoá xúc tác trên đây được trình bày trong bảng I và hình 3. Như vậy, hoạt tính quang hoá của các mẫu TiO₂ thay đổi khi được nung ở các nhiệt độ khác nhau: Với các mẫu được nung dưới 700⁰C, hoạt tính quang hoá tăng dần theo nhiệt độ nung, và hoạt tính quang hoá giảm dần theo nhiệt độ nung đối với các mẫu được nung cao hơn 700⁰C. Nhiều nghiên cứu cho thấy rằng hoạt tính quang hoá của titania bị ảnh hưởng bởi phương pháp xử lý nhiệt và thành phần cấu trúc tinh thể [3-5]. Trong trường hợp của nghiên cứu này, do mức độ tinh thể hoá của pha anatase tăng lên cùng với nhiệt độ nung [10], vì vậy việc tăng hoạt tính của các mẫu được nung dưới 700⁰C có thể giải thích là do sự tăng mức độ tinh thể hoá của pha anatase [6,7].

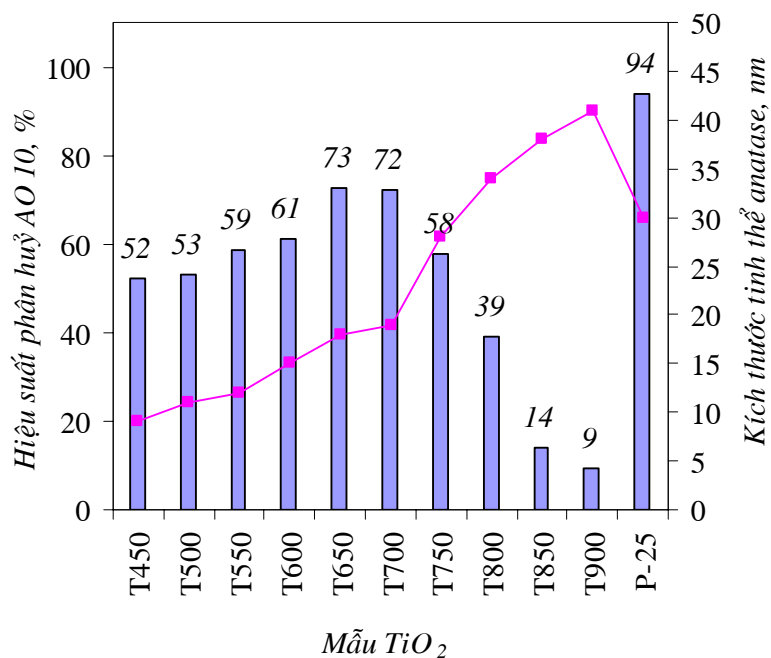
Mặt khác, sự giảm hoạt tính xúc tác của các mẫu nung trên 700⁰C có thể được giải thích là do sự xuất hiện của pha rutile (bảng I). Bên cạnh đó, dù không có số liệu về diện tích bề mặt riêng, sự phát triển nhảy vọt của kích thước tinh thể khi xuất hiện pha rutile của các mẫu nung ở nhiệt độ cao hơn 700⁰C [10] có thể đã làm giảm nhanh chóng diện tích bề mặt riêng của TiO₂, và điều này cũng là một nguyên nhân quan trọng dẫn đến sự suy giảm hoạt tính xúc tác của các mẫu này.



Hình 2. Sự thay đổi phổ UV-Vis của dung dịch AO10 trong quá trình quang hoá xúc tác với các mẫu TiO_2 khác nhau. Cường độ hấp thụ của các phổ suy giảm theo hướng từ trên xuống tương ứng với các thời gian chiếu UV là 0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 phút.

Hình 3 cũng cho thấy mối tương quan giữa hoạt tính quang hoá và kích thước tinh thể của các mẫu TiO_2 . Đối với các mẫu được nung dưới 700°C , nghĩa là trong giai đoạn chưa xảy ra sự chuyển pha anatase- rutile, hoạt tính quang hoá tăng dần cùng với sự phát triển tinh thể anatase dù rằng sự phát triển kích thước hạt đã dẫn đến sự giảm diện tích bề mặt riêng của xúc tác (bảng I). Có thể giải thích điều này như sau, việc tăng độ tinh thể hoá đã làm giảm đáng kể các khuyết tật trong thể khối cũng như trên bề mặt của các hạt TiO_2 dẫn tới việc hạn chế đáng kể sự tái hợp của các hạt mang điện quang sinh và làm tăng hiệu suất lượng tử, điều đó đã làm tăng mật độ tâm hoạt tính trên bề mặt xúc tác nên mặc dù diện tích bề mặt riêng giảm nhưng hoạt tính xúc tác tổng cộng vẫn tăng lên. Kết luận này phù hợp với một số tác giả khác khi cho rằng độ tinh thể hoá quan trọng hơn diện tích bề mặt riêng của xúc tác [6]. Khi bắt đầu xảy ra sự chuyển pha anatase-rutile (hơn 700°C), hoạt tính quang hoá giảm nhanh chóng cùng với sự phát triển kích thước của tinh thể anatase. Như vậy, trong trường hợp của nghiên cứu

này, kích thước tối ưu của tinh thể anatase đối với quá trình quang phân huỷ AO10 trong môi trường nước vào khoảng 20nm.



Hình 3. Hiệu suất phân huỷ AO10 sau 180 phút chiếu UV của các quá trình quang hoá xúc tác được thực hiện với các mẫu TiO_2 .

Hình 3 cũng cho thấy rằng, trong số các mẫu TiO_2 nghiên cứu, mẫu T650 có hoạt tính quang hoá tốt nhất độ phân huỷ AO10 sau 180 phút phản ứng đạt khoảng 77% so với trường hợp của mẫu P-25. Tuy nhiên, hiệu suất phân huỷ AO10 biểu diễn trên hình 3 được so sánh trong điều kiện phản ứng sử dụng cùng hàm lượng xúc tác ($1gTiO_2/l$). Vì vậy, khi chuẩn hoá hiệu suất phân huỷ AO10 theo diện tích bề mặt riêng của các mẫu xúc tác sử dụng, hoạt tính quang hoá của mẫu T700 lớn hơn so với mẫu T650. Hơn thế nữa, hiệu suất phân huỷ AO10 của các mẫu T650 ($S_{BET}=34.23m^2/g$) và T700 ($S_{BET}=29.92m^2/g$) có thể đạt đến 113% và 128% tương ứng so với mẫu P-25 ($S_{BET}=50 m^2/g$).

4.KẾT LUẬN

Với việc áp dụng quá trình thủy phân trong điều kiện vi sóng, bột TiO_2 có kích thước nanômét đã được điều chế thành công từ nguyên liệu ban đầu là tinh quặng ilmenite Việt Nam. Nhiệt độ nung là một yếu tố quan trọng để kiểm soát hoạt tính quang hoá của TiO_2 . Quá trình tăng nhiệt độ nung sản phẩm thủy phân dưới nhiệt độ chuyển pha anatase-rutile làm phát triển độ tinh thể hoá của pha anatase và tăng cường hoạt tính quang hoá của TiO_2 .

PREPARATION OF PHOTOCATALYST TiO_2 FROM ILMENITE ORE. PART III: PHOTOCATALYTIC ACTIVITY FOR THE DECOMPOSITION OF ACID ORANGE 10

Nguyen Van Dzung⁽¹⁾, Pham Thi Thuy Loan⁽²⁾, Dao Van Luong⁽³⁾ Cao The Ha⁽⁴⁾,

(1) Institute of Materials Science_HCMC Branch – VAST

(2) University of Natural Sciences – VNU-HCM

(3) Science & Technology Service of HCM

(4) University of Natural Sciences – VNU-HN

ABSTRACT: *With the thermal hydrolysis process carried out with microwave heating, Nano-sized powder of TiO_2 has been prepared from ilmenite ore. The average crystalline size of anatase phase was 9-40nm. In this study, the photoactivity of the prepared TiO_2 powder was evaluated by the photodegradation reaction of an azo-dye (Acid Orange 10) in water. The results showed that there was a relationship between the crystallinity and the photoactivity of titania. Among the studied powders, the sample calcined at 700°C with pure anatase, highly crystallinity was shown to have the highest photoactivity for the decomposition AO10.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chem. Rev., 95, pp.69-96 (1995).
- [2]. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., *Photochemical processes for water treatment*, Chem. Rev., 93, 671-698 (1993).
- [3]. Zhang Q., Gao L., Guo J., *Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO_2 powders prepared by TiCl_4 hydrolysis*, Appl. Cat.B: Environ , 26, pp. 207–215 (2000).
- [4]. Zhang Z., Wang C.C., Zakaria R., Ying J.Y., *Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -Based photocatalysts*, J. Phys. Chem. B, 102, pp.10871-10878 (1998).
- [5]. Tsai S.-J., Cheng S., *Effect of TiO_2 crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants*, Catal. Today, 33, pp. 227-237 (1997).
- [6]. Nishimoto S.-I., Ohtani B., Kajiwarra H., Kagiya T., *Correlation of the crystal structure of titanium dioxide prepared from titanium tetra-2-propoxide with the photocatalytic activity for redox reactions in aqueous propan-2-ol and silver salt solution*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 81, pp. 61-68 (1985).
- [7]. Jung K.Y., Park S.B., *Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 127, pp. 117-122 (1999).
- [8]. Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M., *Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion*, J. Phys. Chem. 94, pp. 829-832 (1990).
- [9]. Nguyễn Văn Dũng, Hoàng Hải Phong, Phạm Thị Thuý Loan, Đào Văn Lượng, *Nghiên cứu điều chế vật liệu xúc tác quang hóa TiO_2 từ sa khoáng ilmenite. Phần I: Ảnh hưởng của nồng độ Ti(IV) trong dung dịch thủy phân đến các tính chất bề mặt của TiO_2* , Tạp chí Phát Triển Khoa Học & Công Nghệ, Tập 8, Số 9, tr.22-26 (2005).
- [10]. Nguyễn Văn Dũng, Hoàng Hải Phong, Phạm Thị Thuý Loan, Đào Văn Lượng, *Nghiên cứu điều chế vật liệu xúc tác quang hóa TiO_2 từ sa khoáng ilmenite. Phần II: Ảnh*

hưởng của nhiệt độ nung đến các tính chất bề mặt của TiO_2 , Tạp chí Phát Triển Khoa Học & Công Nghệ, Tập 8, Số 9, tr.27-33 (2005).

- [11]. Hatchrd C.G., Parker C.A., *A New Sensitive Chemical Actinometer*, Proc. R. Soc.London, Ser.A, 235, pp. 518- 536 (1956).
- [12]. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà, *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, NXB Giáo Dục (1999).