ẢNH HƯỞNG CỦA THÀNH PHẦN Mn PHA TẠP VÀ NHIỆT ĐỘ NUNG ĐẾN CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO Mn-TiO_2

Đến tòa soạn 05/12/2016

Mạc Đình Thiết
Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì
Nguyễn Thị Lan Anh
Khoa Kỹ thuật Phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

EFFECTS OF Mn-DOPED COMPONENTS AND CALCINATION TEMPERATURE ON THE STRUCTURE, PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF NANO Mn-TiO_2 MATERIALS

TiO_2 nanocrystalline powders with various Mn-doping levels were synthesized by the sol-gel method. The crystal structure, morphology, and optical absorption property of the obtained samples were analyzed. SEM results showed that the synthesized Mn-TiO_2 powders were spherical particals in nanosize. UV–Vis analyses proved the red shift of the absorption edge was achievable by increased Mn content, leading to gigantically narrowed energy gap to permit absorption well into the visible spectral region. Investigated the photocatalytic activity of products for methylene blue bleaching under solar light exposure, we found that the highest photocatalytic activity in our study were obtained for 0.2%Mn-TiO_2 and calcining heat 600 ^oC in annealing time 1 h.

Keywords: *sol-gel, Mn-TiO_2, nano materials, photocatalysis.*

1. MỞ ĐẦU

TiO_2 kích thước nanomet có thể sử dụng làm chất quang xúc tác hiệu quả cao, tiết kiệm năng lượng mà không gây ô nhiễm môi trường. Do đó, nó trở thành sự lựa chọn tuyệt vời cho các ứng dụng trong việc loại bỏ các chất hữu cơ, vô cơ gây ô nhiễm môi trường nước và khí, quang phân hủy nước thu H_2 và O_2, chế tạo điện cực cho pin mặt trời, tạo bề mặt siêu thấm nước,… Tuy vậy các ứng dụng của TiO_2 còn bị hạn chế, nguyên nhân chủ yếu là do vùng cấm rộng của TiO_2 và sự tái kết hợp nhanh của các cặp electron - lỗ trống được tạo ra khi chiếu xạ tia tử ngoại vào các hạt TiO_2 [1, 2]. Để làm tăng hiệu suất quang hoá của TiO_2 (giảm sự tái kết hợp của e^- - h^+) và mở rộng vùng ánh sáng kích thích (sang vùng nhìn thấy), nhiều nhà

khoa học đã và đang tìm cách pha tạp các nguyên tố chuyển tiếp vào TiO_2.

Trong số các kim loại 3d, về lý thuyết Mn có lợi thế rất lớn là cho phép hấp thụ phần lớn ánh sáng trong vùng nhìn thấy của ánh sáng mặt trời, thông qua ảnh hưởng kết hợp sự thu hẹp vùng cấm của TiO_2 và tạo ra các mức tạp trong vùng cấm. Bên cạnh đó, Mn còn dễ dàng chuyển hoá giữa hai dạng Mn(IV) ↔ Mn(III) nên có khả năng ngăn cản được sự tái kết hợp của các cặp e^- - h^+ quang sinh [3-5]. Ở Việt Nam, các nghiên cứu về vật liệu quang xúc tác TiO_2 có pha tạp Mn còn rất hạn chế, chưa phân tích có hệ thống về các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất và hoạt tính của vật liệu. Bài báo này, chúng tôi tổng hợp vật liệu nano Mn-TiO_2 theo phương pháp sol-gel, sử dụng các phương pháp vật lý hiện đại nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần Mn pha tạp, nhiệt độ nung mẫu đến cấu trúc tinh thể, kích thước hạt, độ hấp thụ quang và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Hóa chất: $Ti(C_4H_9O)_4$ (Merck, Đức), $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ (Anh), HNO_3, ethanol, xanh metylen (Trung Quốc), nước cất.

Một số thiết bị chính được sử dụng gồm: Tủ sấy, lò nung, cân phân tích có độ chính xác ± 0,001g, pH met, máy khuấy từ. Các thiết bị phân tích: phân tích nhiệt Setaram (Pháp), hiển vi điện tử quét - SEM Hitachi-S4800 (Nhật Bản), XRD - D8 Advance (Đức) và máy phổ Cary 5000 Spectro Photometer.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu nano Mn-TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Quá trình thực hiện như sau: Pha chế dung dịch hỗn hợp gồm $Mn(CH_3COO)_2$ và $Ti(C_4H_9O)_4$ (TBOT) với% mol nguyên tử Mn thay đổi từ 0,0 ÷ 0,5% trong dung môi ethanol (EtOH), dùng HNO_3 điều chỉnh pH của dung dịch từ 1,5 ÷ 2,0. Thuỷ phân dung dịch hỗn hợp thu được bằng hỗn hợp nước - rượu (EtOH/TBOT = 4/1 (v/v), H_2O/TBOT = 4/1 (mol/mol)), khuấy đều cho đến khi thu được gel. Già hoá gel ở nhiệt độ phòng, sấy 100 ^oC, nghiền mịn và nung trong môi trường oxi không khí ở nhiệt độ 500 ^oC, với thời gian lưu nhiệt nung 1 giờ.

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung, mẫu 0,2% Mn-TiO_2 được tiến hành nung ở các nhiệt độ từ 400 ÷ 700 ^oC. Mẫu TiO_2 không pha tạp cũng được tổng hợp tương tự để so sánh.

2.3. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

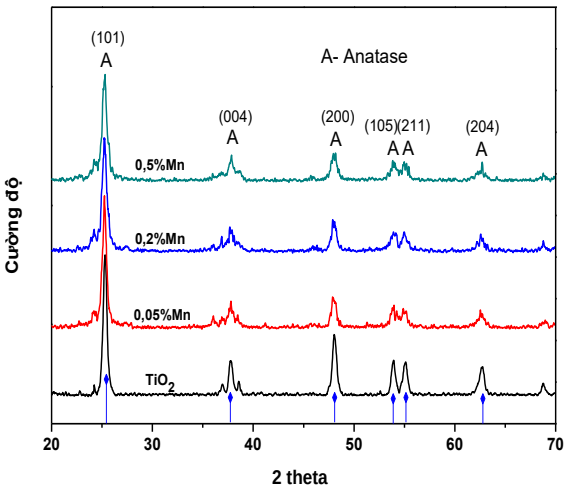
Hoạt tính quang xúc tác (QXT) của vật liệu Mn-TiO_2 được xác định qua khả năng phân huỷ làm mất màu xanh metylen (MB) dưới ánh sáng mặt trời. Tiến hành phân tán 0,05 g chất xúc tác vào trong 100 ml dung dịch MB (10 mg/l), khuấy trong tối 30 phút để đạt được cân bằng hấp phụ. Dung dịch huyền phù được chiếu sáng trực tiếp bằng ánh sáng mặt trời (cường độ ánh sáng trung bình ~ 13 mW/cm^2), thời gian thử hoạt tính 45 phút trong điều kiện khuấy lên tục. Lượng MB còn lại được xác định bằng

cách đo mật độ quang ở bước sóng 661 nm, từ đó tính hiệu suất phân huỷ quang.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của thành phần Mn pha tạp

Giản đồ XRD (Hình 1) cho thấy mẫu TiO_2 và các mẫu Mn-TiO_2 nung ở 500 ^oC chỉ có cấu trúc tinh thể anatase, chưa xuất hiện pha rutile và cũng không có mặt pha tinh thể đặc trưng của mangan oxit. Khi% Mn tăng, cường độ của các pic nhiễu xạ đặc trưng cho pha anatase giảm dần, điều này có thể do sự có mặt của Mn trong vật liệu TiO_2 đã có tác động làm chậm quá trình chuyển pha của TiO_2 từ dạng vô định hình sang anatase. Kết luận này cũng phù hợp với kết luận công trình [4]. Kích thước tinh thể trung bình của vật liệu được tính theo công thức Sherrer: $\bar{r} = (0,9\lambda)/(\beta.\cos\theta)$, với: λ - bước sóng tia bức xạ CuKα (λ = 0,154056 nm); β- bề rộng ở nửa chiều cao của pic đặc trưng (FWHM) mặt 101 trên giản đồ XRD; θ-góc nhiễu xạ ứng với cực đại của pic đặc trưng, kết quả trên Bảng 1.



Hình 1. Giản đồ XRD mẫu TiO_2 và các mẫu Mn-TiO_2

Bảng 1. Ảnh hưởng của% Mn đến kích thước tinh thể, thành phần pha, hiệu suất QXT mẫu Mn-TiO_2

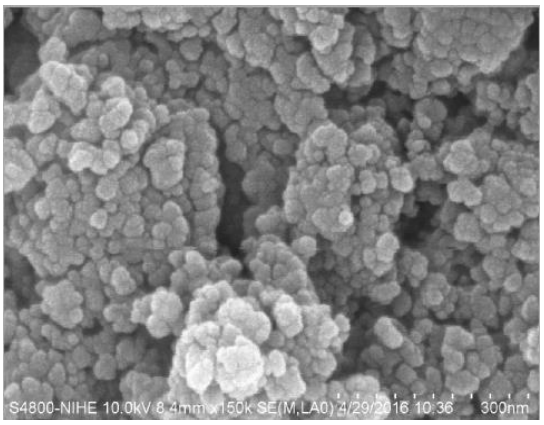
Lượng Mn pha tạp (% mol)	$\bar{r}$, anatase (nm)	Thành phần pha		Thông số mạng anatase		Hiệu suất QXT (%)
		A (%)	R (%)	a = b (Å)	c (Å)	
0,00	18,5	100,0	0,0	3,785	9,514	69,3
0,05	17,4	100,0	0,0	3,795	9,512	75,8
0,20	**16,0**	**100,0**	**0,0**	**3,799**	**9,508**	**80,5**
0,50	14,3	100,0	0,0	3,795	9,512	74,6

Bảng 1 cho thấy, các thông số mạng lưới tinh thể anatase trong vật liệu Mn-TiO_2 có thay đổi nhẹ so với mẫu TiO_2 không pha tạp (thông số a = b hơi tăng lên, thông số c hơi giảm xuống), sự có mặt của ion mangan pha tạp đã phần nào làm biến dạng ô mạng cơ sở anatase trong vật liệu TiO_2 [3]. Khi% mol Mn trong vật liệu Mn-TiO_2 tăng 0,0 ÷ 0,5% kích thước tinh thể anatase giảm 18,5 ÷ 14,3 nm.

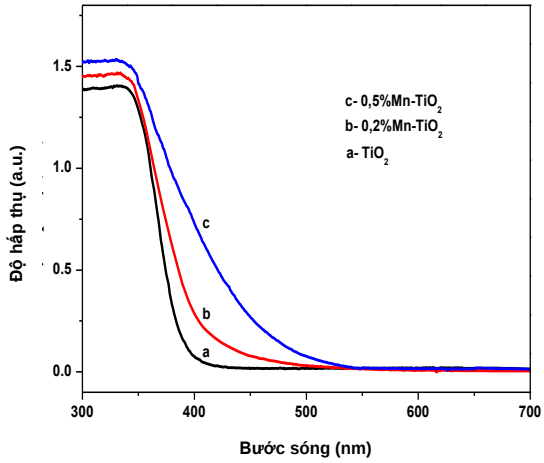
Từ ảnh SEM mẫu 0,2% Mn-TiO_2 (Hình 2), các hạt sản phẩm dạng hình cầu, kích thước hạt nằm trong khoảng 20 ÷ 25 nm.

Khả năng hấp thụ ánh sáng của các mẫu TiO_2 không pha tạp và Mn-TiO_2 được xác định qua phổ hấp thụ UV-Vis (Hình 3).

Biên hấp thụ ánh sáng (λ) và năng lượng vùng cấm (E_g = 1240/λ) của các mẫu được đưa ra ở Bảng 2.



Hình 2. Ảnh SEM mẫu 0,2%Mn-TiO_2



Hình 3. Phổ UV-Vis mẫu TiO_2 và các mẫu Mn-TiO_2

Bảng 2. Giá trị biên hấp thụ ánh sáng λ và năng lượng vùng cấm E_g các mẫu

Mẫu	TiO_2	0,2% Mn	0,5% Mn
λ (nm)	392	406	449
Eg (eV)	3,16	3,05	2,76

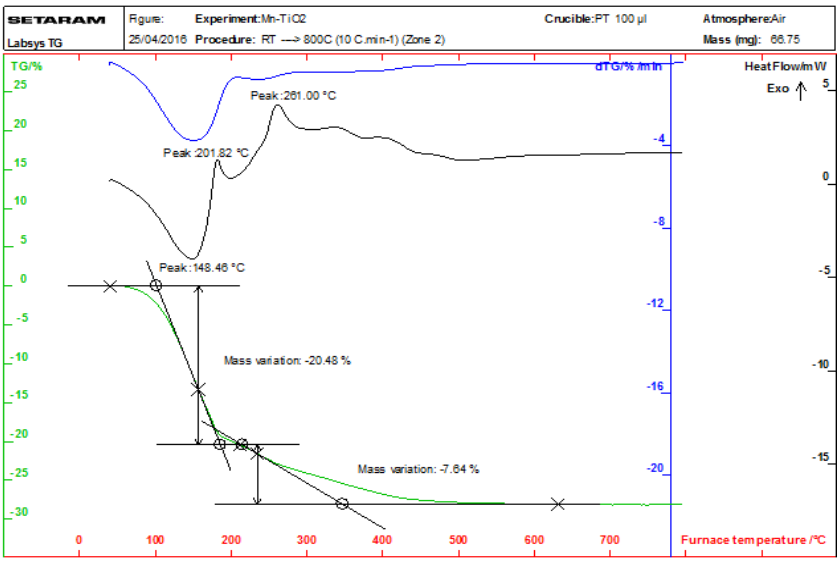
Kết quả cho thấy, sự có mặt của Mn pha tạp và khi hàm lượng Mn tăng, biên hấp thụ ánh sáng của vật liệu Mn-TiO_2 ngày càng dịch chuyển sang vùng nhìn thấy (năng lượng vùng cấm E_g giảm), biên vùng hấp thụ có bước sóng nằm trong khoảng 400 ÷ 500 nm.

Sự phân huỷ quang MB bởi TiO_2 không pha tạp và Mn-TiO_2 được thể hiện trên Bảng 1. Kết quả cho thấy, sự có mặt của Mn đã làm tăng hiệu suất phân hủy MB của TiO_2 và tốt nhất ở mẫu 0,2% Mn-TiO_2 với hiệu suất phân huỷ 80,5%.

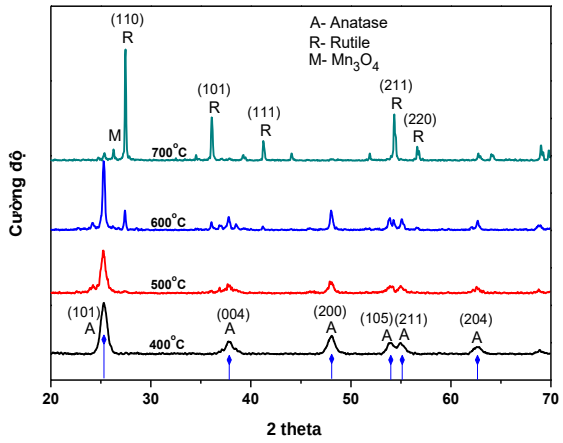
Hoạt tính quang xúc tác của mẫu Mn-TiO_2 tăng so với mẫu TiO_2 không pha tạp là do: Mn pha tạp đã tác động làm hẹp vùng cấm của TiO_2-anatase, cho phép sử dụng cả ánh sáng trong vùng nhìn thấy của bức xạ mặt trời. Mn có thể dễ dàng chuyển hóa giữa các dạng Mn(IV) ↔ Mn(III), nên Mn còn đóng vai trò là tâm bắt để bẫy các electron quang sinh, ngăn cản sự tái hợp giữa các electron và lỗ trống [3]. Ngoài ra khi hàm lượng Mn pha tạp tăng, đã làm giảm kích thước tinh thể (hạt) sản phẩm nên cũng tác động làm tăng hoạt tính quang xúc tác. Tuy nhiên, Mn(III) cũng có thể kết hợp với các lỗ trống vùng hóa trị của TiO_2 (Mn(III) $+ h^+_{(TiO_2)} \rightarrow$ Mn(IV)) và khi nồng độ Mn pha tạp tăng cao, mức năng lượng tạp của Mn(IV, III) sẽ mở rộng và nằm sâu hơn trong vùng cấm của TiO_2. Vì vậy, vị trí Mn(IV)/Mn(III) lại dần trở thành tâm tái hợp electron và lỗ trống, làm giảm hiệu suất phân hủy quang của TiO_2. Vai trò của Mn pha tạp cũng đã được khẳng định trong các tài liệu [4,5].

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu

Ghi giản đồ TG-DSC đối với mẫu gel khô tổng hợp vật liệu 0,2% Mn-TiO_2 (Hình 4).



Hình 4. Giản đồ TGA-DSC của mẫu gel khô 0,2%Mn-TiO_2.

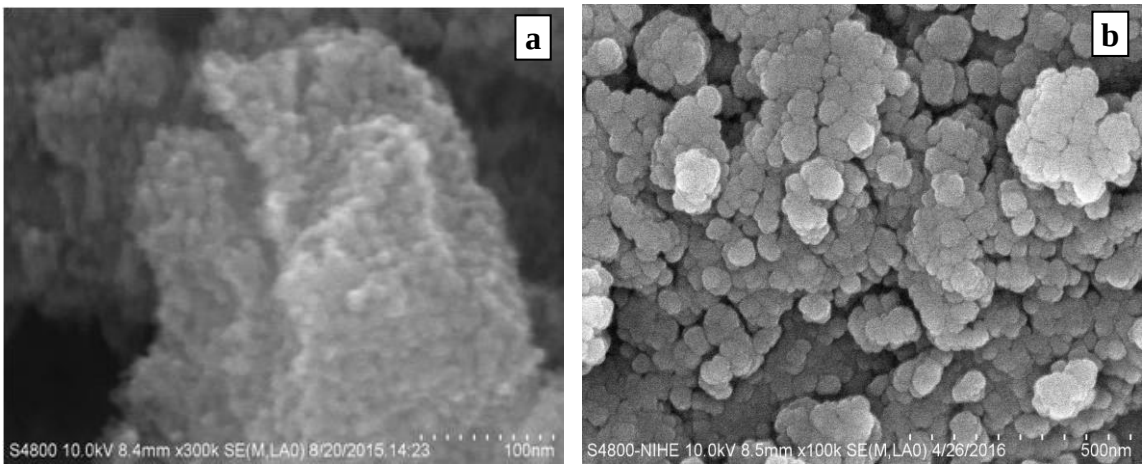


Hình 5. Giản đồ XRD của mẫu 0,2% Mn-TiO_2 ở các nhiệt độ nung

Phân tích nhiệt mẫu Mn-TiO_2 cho thấy: Pic thu nhiệt ở 148 ^oC kèm theo hiệu ứng mất khối lượng, ứng với sự tách nước hấp phụ; Pic tỏa nhiệt ở 201 ^oC kèm theo mất khối lượng, ứng với sự cháy của ethanol (dung môi) có trong gel khô; Pic tỏa nhiệt ở 261 ^oC cũng kèm theo hiệu ứng mất khối lượng, ứng với sự cháy của CH_3COO^-, NO_3^- và hợp chất chứa cacbon còn sót lại nằm sâu trong cấu trúc gel kết hợp với mất nước cấu trúc của vật liệu; Đến 500 ^oC có được sự ổn định về khối lượng sản phẩm. Từ giản đồ TGA-DSC mẫu gel Mn-TiO_2, để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến các tính chất và hiệu suất QXT của vật liệu Mn-TiO_2, mẫu 0,2%Mn-TiO_2 được tiến hành nung ở các nhiệt độ từ 400 ÷ 700 ^oC trong 1 giờ. Giản đồ XRD của các mẫu trên Hình 5 cho thấy, nhiệt độ nung tăng từ 400 ÷ 500 ^oC mẫu Mn-TiO_2 chỉ có cấu trúc pha anatase, ở 600 ^oC xuất hiện thêm pha rutile, đến 700 ^oC hầu như chủ yếu là pha rutile và bắt đầu xuất hiện pha tinh thể của mangan oxit (Mn_3O_4)

Ảnh SEM của mẫu 0,2% Mn-TiO_2, nung ở nhiệt độ 400 ^oC và 600 ^oC trong 1 giờ được đưa ra trên Hình 6. Hình ảnh cho thấy, các hạt sản phẩm ở hai nhiệt độ nung khác nhau đều có dạng cầu, khi nhiệt độ nung tăng từ 400 ^oC lên 600 ^oC có sự phát triển mạnh về kích thước hạt sản phẩm. Kết quả tính kích thước tinh thể hạt theo Scherrer, thành phần pha của mẫu 0,2% Mn-TiO_2 ở nhiệt độ nung khác nhau và hiệu suất phân hủy quang MB dưới ánh

sáng mặt trời trong thời gian 45 phút, được trình bày ở Bảng 3.



Hình 6. Ảnh SEM mẫu 0,2% Mn-TiO_2 nung 400 ^oC (a); nung 600 ^oC (b)

Bảng 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến kích thước tinh thể, thành phần pha và hiệu suất phân hủy quang MB của mẫu 0,2%Mn-TiO_2 (chiếu sáng 45 phút)

Nhiệt độ nung (^oC)	**$\bar{r}$, anatase - rutile (nm)**	**Thành phần pha**		**Hiệu suất QXT (%)**
		A (%)	**R (%)**	
400	10,8 - 0,0	100,0	0,0	71,6
500	16,0 - 0,0	100,0	0,0	80,5
600	**29,8 - 46,7**	**72,9**	**27,1**	**90,7**
700	49,7 - 54,9	6,1	93,9	56,2

Kết quả ở Bảng 3 cho thấy, nhiệt độ nung tăng kích thước tinh thể của sản phẩm tăng dần. Nhiệt độ nung 400 ÷ 500 ^oC các mẫu Mn-TiO_2 chỉ có cấu trúc pha anatase, hai yếu tố cơ bản tác động đến hiệu suất phân hủy quang của sản phẩm là mức độ kết tinh và kích thước tinh thể (hạt) sản phẩm, trong đó yếu tố mức độ kết tinh chiếm ưu thế đã thúc đẩy hoạt tính quang xúc tác của sản phẩm. Nhiệt độ nung 600 ^oC trở lên, các mẫu Mn-TiO_2 có mặt của pha rutile với tỉ lệ tăng dần theo nhiệt độ. Mẫu nung 600 ^oC có hiệu suất phân hủy quang MB tốt nhất, do sản phẩm có được tỉ lệ pha rutile/anatase thích hợp (20 ÷ 30% rutile và 80 ÷ 70% anatase). Sự có mặt của pha rutile tạo thuận lợi cho quá trình hấp thụ ánh sáng (do có E_g hẹp 3,0 eV) cũng như quá trình phân tách electron và lỗ trống [6]. Tiếp tục tăng nhiệt độ nung (ở 700 ^oC), tỉ lệ pha rutile tăng mạnh (93,9%), pha rutile có hoạt tính quang xúc tác kém hơn so với pha anatase kết hợp với sự tăng của kích thước hạt nên hoạt tính xúc tác của sản phẩm giảm mạnh. Vì vậy, mẫu nhiệt độ nung 600 ^oC có hoạt tính quang xúc tác tốt nhất.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đặc tính của sản phẩm bằng

các phương pháp vật lý hiện đại như XRD, SEM, UV-Vis cho thấy, đã tổng hợp thành công vật liệu Mn-TiO_2 có kích thước nanomet bằng phương pháp sol-gel. Vật liệu Mn-TiO_2 giữ được cấu trúc tinh thể đặc trưng của TiO_2. Mn pha tạp có tác động làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu TiO_2 trong vùng nhìn thấy, đồng thời kìm hãm sự phát triển của tinh thể TiO_2-anatase. Vì vậy, pha tạp Mn đã làm tăng đáng kể hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 dưới ánh sáng mặt trời, hoạt tính quang xúc tác tốt nhất ở mẫu 0,2% Mn-TiO_2 và nhiệt độ nung thích hợp là 600^{o}C, thời gian lưu nhiệt nung 1 giờ với tốc độ nâng nhiệt 5 ^{o}C/phút.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V. D. Binas, K. Sambani, T. Maggos, A. Katsanaki, G. Kiriakidis, "Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO_2 nanostructured powders under UV and visible light", *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, 79-86 (2012).

2. S. Chang, L. Wei-szu, "The role of surface-doped metal ions (V, Mn, Fe, Cu, Ce and W) in the interfacial behavior of TiO_2 photocalalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 466-475 (2014).

3. R. Chauhan, A. Kumar, R. P. Chaudhary, "Structural and photocatalytic studies of Mn doped TiO_2 nanoparticles", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98, 256-264 (2012).

4. Q. R. Deng, X. H. Xia, L. M. Guo, Y. Gao, G. Shao, "Mn-doped TiO_2 nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity", *Materials letters*, 65, 2051-2054 (2011).

5. F. Quan, Y. Hu, X. Zhang, C. Wei, "Simple preparation of Mn-N-codoped TiO_2 photocatalyst and the enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation", *Applied Surface Science*, 320, 120-127 (2014**)**.

6. K. A. Michalow, "Flame spray synthesis and characterization of doped TiO_2 nano particles for photoelectric and photocatalytic applications", *Ph. D. Thesis, IM.Stanislawa Technology in Krakow, Academy of Mining and Metallurgy* (2009).