

KHẢO SÁT MỘT SỐ ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO F-TiO₂

Đến tòa soạn 20-09-2016

Nguyễn Thị Diệu Cẩm, Cao Văn Hoàng

Khoa Hóa - Trường Đại học Quy Nhơn

SUMMARY

INVESTIGATE EFFECTS OF EXPERIMENTAL CONDITIONS ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF F-TiO₂ NANOMATERIALS

In the present paper, a study on synthesis of F-TiO₂ under different conditions by sol-gel process and photocatalytic activity for oxidative methylen blue were demonstrated. Optimum synthesis conditions of F-TiO₂ material were found to be 3.5 M NH₃ solution, reaction time between KF and sol 45 minutes, 14,25% the F/TiO₂ mass ratio and calcination temperature of Ti(OH)₄ at 550 °C. The photocatalytic degradation of blue methylene by the F-TiO₂ material was higher than that of TiO₂ material at the same conditions.

Keywords: *Fluoride doped-titania, optimum conditions, photocatalysis, methylen blue, visible light.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu nano titan đioxit (TiO₂) biến tính là một trong những vật liệu tiềm năng được nghiên cứu mạnh mẽ trong những năm gần đây nhằm gia tăng hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ trong vùng ánh sáng khả kiến và mở rộng phạm vi ứng dụng của nó [1, 3, 14]. Vật liệu titan đioxit biến tính có những tính chất lý, hóa, quang điện tử khá đặc biệt, có độ bền cao và thân thiện với môi trường. Do vậy, hai lĩnh vực được nghiên cứu và triển khai ứng dụng đang được quan tâm nhất hiện nay là năng lượng và môi trường [1, 3, 7, 14]. Để

tăng cường hiệu suất quá trình quang xúc tác của vật liệu TiO₂ trong vùng ánh sáng khả kiến, các nhà khoa học đã nghiên cứu biến tính vật liệu TiO₂ bằng nhiều tác nhân khác nhau như biến tính bằng kim loại (Zn, Fe, Cr, Ag,...) hoặc phi kim (N, C, S, F, Cl,...) hoặc oxit kim loại hoặc đồng thời hỗn hợp một số nguyên tố trên [8-10], [12]. Hầu hết vật liệu TiO₂ biến tính đều có hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với vật liệu TiO₂ ban đầu trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Tuy nhiên, khả năng hấp thụ bức xạ khả kiến và hiệu quả quang xúc tác của các vật liệu biến tính gần như phụ

thuộc đáng kể vào lượng chất biến tính pha tạp vào TiO_2 . Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát hàm lượng tác nhân KF dùng để biến tính TiO_2 bên cạnh một số yếu tố ảnh hưởng khác như nồng độ dung dịch NH_3 thủy phân muối K_2TiF_6 , hàm lượng KF biến tính, thời gian chế hóa huyền phù và ảnh hưởng của nhiệt độ nung nhằm tạo ra vật liệu quang xúc tác TiO_2 có hiệu quả xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Quặng ilmenit (Mỹ Thanh, Phù Mỹ, Bình Định); HF 40 % (Trung Quốc); KCl (Trung Quốc).

Khảo sát hình ảnh bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6500F). Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-Advance 5005). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (3101PC Shimadzu). Thành phần các nguyên tố có mặt trong mẫu xúc tác được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (Hitachi S-4700 High Resolution). Trạng thái hóa học và các liên kết giữa các nguyên tử: được xác định bằng phổ quang điện tử tia X. Nồng độ xanh metylen được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 664 nm (UV 1800, Shimadzu).

2.2. Tổng hợp vật liệu F- TiO_2

Tiến hành phân hủy quặng ilmenit bằng dung dịch HF 20% trong thời gian 5 giờ lọc lấy dung dịch lọc, cho dung dịch lọc vào cốc nhựa và thêm từ từ dung dịch KCl bão hòa vào, khuấy đều. Sau đó lọc kết tủa, thu được nước lọc và chất rắn (K_2TiF_6) màu trắng. K_2TiF_6 được hòa tan bằng nước nóng và tiến hành thủy phân ở 80 °C bằng dung dịch NH_3 (lần lượt hay đổi từ 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5 và 5 M) đến khoảng pH= 9 – 10 (thời gian thủy phân thay đổi lần

lượt 15, 30, 45, 60, 90 và 120 phút). Huyền phù $\text{Ti}(\text{OH})_4$ thu được đem lọc, rửa đến pH=7. Huyền phù sau khi được chế hóa với dung dịch KF (tỉ lệ khối lượng F/ TiO_2 thay đổi lần lượt là: 3,56; 7,13; 14,25; 21,37; 28,50; 42,75 và 57,00%), đem rửa, sấy ở 80 °C trong 12 giờ. Sau đó đem nung (nhiệt độ thay đổi lần lượt là 400; 450; 500; 550 và 600 °C) trong 5 giờ thu được các vật liệu F- TiO_2 . Vật liệu TiO_2 cũng được điều chế trong điều kiện tương tự nhưng không sử dụng tác nhân biến tính KF.

2.3. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

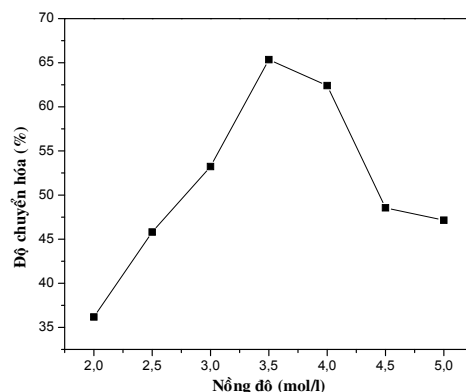
Cho 0,1 g xúc tác và 200 mL dung dịch xanh metylen 10 mg/L vào cốc 250 mL. Dùng giấy bạc bọc kín cốc, khuấy đều trên máy khuấy từ trong vòng 2 giờ, sau đó chiếu xạ bằng đèn sợi đốt và dưới ánh sáng mặt trời. Sau 6 giờ, đem ly tâm (tốc độ 6000 vòng/phút trong 15 phút), nồng độ xanh metylen còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính của xúc tác

Ảnh hưởng nồng độ dung dịch NH_3

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng nồng độ dung dịch NH_3 dùng để thủy phân K_2TiF_6 đến hoạt tính xúc tác quang của F- TiO_2 được trình bày ở hình 1.

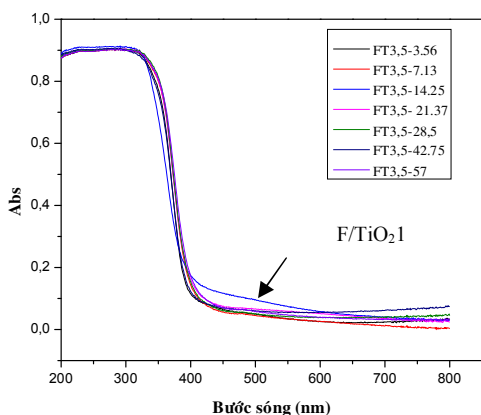


Hình 1. Ảnh hưởng nồng độ dung dịch

NH₃ đến hoạt tính xúc tác của F-TiO₂
 Kết quả ở hình 1 cho thấy, độ chuyển hóa MB trên xúc tác F-TiO₂ khi sử dụng dung dịch NH₃ để thủy phân có nồng độ thay đổi từ 1,0 M đến 3,5 M thì độ chuyển hóa tăng dần và cao nhất tại 3,5 M với độ chuyển hóa đạt 65,35%. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nồng độ NH₃ đến 5,0 M thì độ chuyển hóa MB lại giảm. Điều này có thể giải thích là do khi tăng nồng độ NH₃ đã làm cho quá trình thủy phân diễn ra mạnh, dẫn đến kích thước hạt TiO₂ tăng nên làm giảm hoạt tính xúc tác. Do đó, nồng độ dung dịch NH₃ thích hợp được chọn là 3,5 M.

Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng F/TiO₂

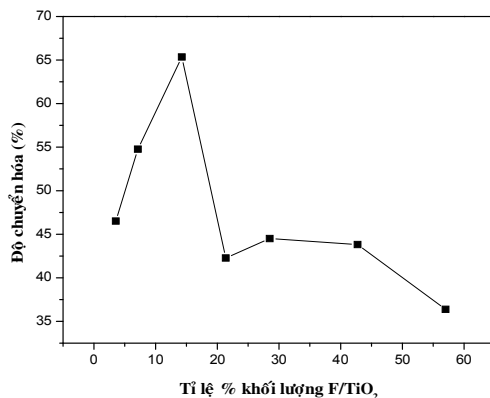
Kết quả đặc trưng khả năng hấp thụ bức xạ của các mẫu vật liệu có tỉ lệ % khối lượng F/TiO₂ khác nhau bằng phổ UV-Vis được trình bày ở hình 2.



Hình 2. Phổ UV-vis của vật liệu F-TiO₂ với các tỉ lệ khối lượng F/TiO₂ khác nhau

Kết quả phổ UV-vis ở hình 2 cho thấy, khi tăng tỉ lệ % khối lượng F/TiO₂ từ 3,56% đến 57% thì vật liệu ứng với tỉ lệ % khối lượng F/TiO₂ là 14,25% có bờ hấp thụ mở rộng về vùng sóng dài. Điều này cho phép dự đoán vật liệu TiO₂ biến tính bởi F ở tỉ lệ % khối lượng F/TiO₂ là 14,25% sẽ cho hiệu quả xúc tác quang tốt nhất trong vùng khảo sát.

Để làm rõ nhận định trên chúng tôi tiến hành khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu thông qua phản ứng phân hủy xanh metylen. Kết quả được trình bày ở hình 3.

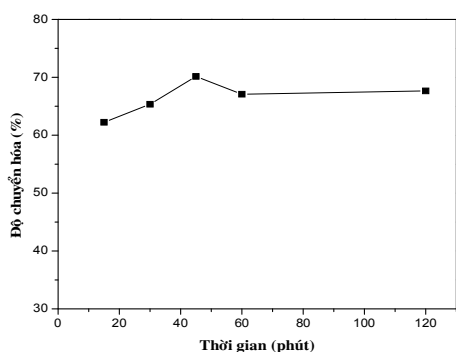


Hình 3. Ảnh hưởng của tỉ lệ % khối lượng F/TiO₂ đến hoạt tính xúc tác của F-TiO₂

Kết quả ở hình 3 cho thấy, khi tăng tỉ lệ % khối lượng F/TiO₂ từ 3,56% đến 57%, độ chuyển hóa xanh metylen tăng lên và đạt cực đại ở tỉ lệ % khối lượng F/TiO₂ là 14,25% (với độ chuyển hóa 65,35%). Nếu tiếp tục tăng tỉ lệ % khối lượng F/TiO₂ thì độ chuyển hóa MB giảm. Điều này có thể được giải thích là do khi sử dụng nồng độ dung dịch KF lớn, vật liệu chứa nhiều tâm F đã trở thành những tâm tái kết hợp cặp electron và lỗ trống quang sinh dẫn đến hoạt tính quang xúc tác giảm. Kết quả thực nghiệm này cũng khá phù hợp với nhận định rút ra từ phổ UV-Vis hình 1. Do đó, tỉ lệ % khối lượng F/TiO₂ phù hợp được chọn là 14,25%.

Ảnh hưởng của của thời gian chế hóa huyền phù với KF

Sự ảnh hưởng của thời gian chế hóa huyền phù đến độ chuyển hóa xanh metylen trên vật liệu F-TiO₂ được trình bày ở hình 4.

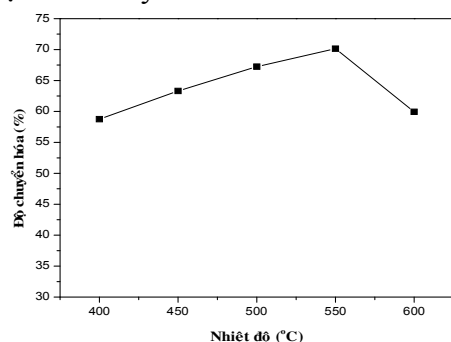


Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian biến tính đến hoạt tính xúc tác 3 của F-TiO₂

Kết quả ở hình 4 cho thấy, khi tăng thời gian chế hóa huyền phù với dung dịch KF từ 15 phút đến 45 phút, độ chuyển hóa xanh metylen tăng lên và đạt cực đại ở thời gian chế hóa huyền phù với dung dịch KF là 45 phút (độ chuyển hóa đạt 70,15%), sau 45 phút thì độ chuyển hóa gần như không thay đổi. Điều này có thể được giải thích là do ở thời gian chế hóa nhỏ hơn 45 phút quá trình chế hóa diễn ra chưa hoàn tất, còn ở thời gian lớn hơn 45 phút có thể do tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn nên hiệu quả xúc tác thấp hơn ở thời gian chế hóa 45 phút. Vì vậy, thời gian chế hóa huyền phù thích hợp là 45 phút.

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung TiO₂.nH₂O biến tính

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung TiO₂.nH₂O biến tính đến hoạt tính quang xúc tác của F-TiO₂ được trình bày ở hình 5.



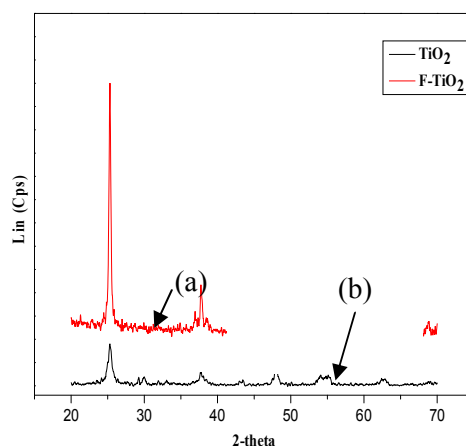
Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hoạt tính xúc tác của F-TiO₂

Kết quả ở hình 5 cho thấy, khi tăng nhiệt độ nung từ 400 °C đến 550 °C, độ chuyển hóa xanh metylen tăng lên và đạt cực đại ở nhiệt độ nung là 550 °C (độ chuyển hóa đạt 70,15%), nếu tiếp tục tăng nhiệt độ nung lên 600 °C thì độ chuyển hóa giảm mạnh. Điều này được giải thích là do khi tăng nhiệt độ nung lên đến 600 °C có thể do kích thước hạt TiO₂ lớn hơn và TiO₂ anatase bắt đầu chuyển hóa thành dạng rutil nhưng không đạt được tỉ lệ thích hợp, dẫn đến hoạt tính xúc tác của vật liệu bị giảm đáng kể. Do vậy, nhiệt độ nung thích hợp được chọn trong nghiên cứu này là 550 °C.

3.2. Đặc trưng vật liệu

Vật liệu TiO₂ biến tính bởi flo được điều chế ở các điều kiện thích hợp: thủy phân K₂TiF₆ bằng dung dịch NH₃ 3,5 M, chế hóa huyền phù trong thời gian 45 phút bằng dung dịch KF 1 M, sấy khô ở 80 °C trong 12 giờ nung Ti(OH)₄ ở nhiệt độ 550 °C. Vật liệu TiO₂ biến tính bởi flo ở điều kiện trên được kí hiệu là F-TiO₂550.

Thành phần pha của vật liệu TiO₂550 và F-TiO₂550 được xác định theo phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở hình 6.

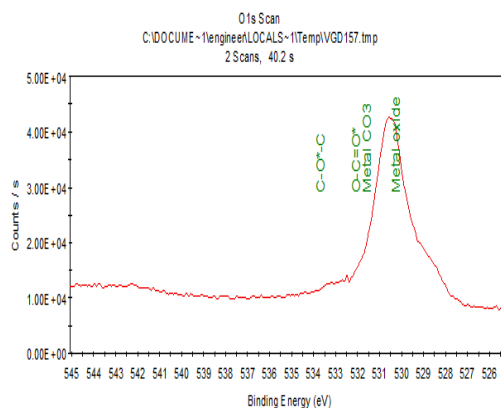
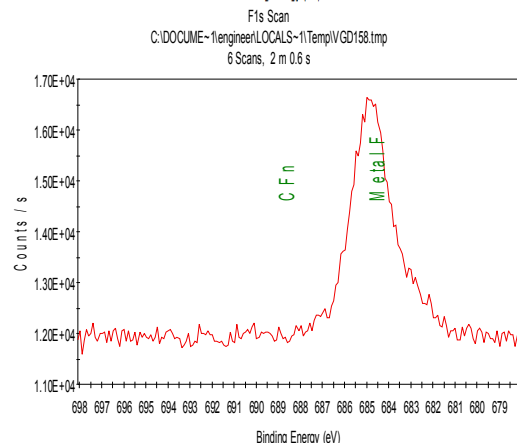
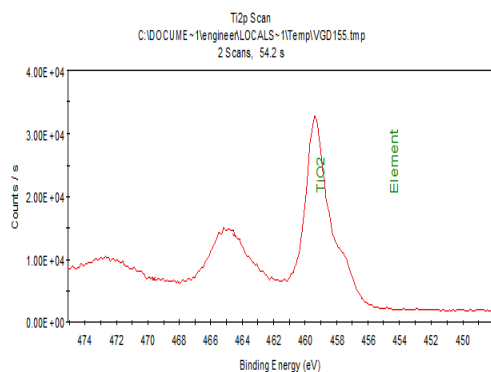
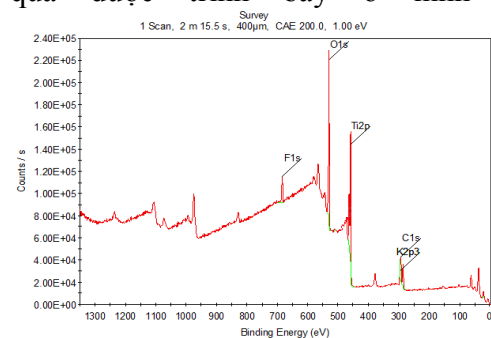


Hình 6. Giản đồ nhiễu xạ tia X của TiO₂550 (a) và F-TiO₂550 (b)

Kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở hình 6 cho thấy, khi nung vật liệu F-TiO₂550

và TiO_2 550 ở 550 °C chỉ hình thành TiO_2 ở dạng anatase với các pic có cường độ mạnh và sắc nét tại vị trí $2\theta = 25,28^\circ$; $37,39^\circ$; $47,9^\circ$; $53,7^\circ$; $55,13^\circ$ và $62,79^\circ$. Tuy nhiên, mẫu F- TiO_2 550 có các pic ở pha anatase với cường độ mạnh hơn mẫu TiO_2 550.

Để xác định thành phần hoá học của mẫu xúc tác F- TiO_2 550 và trạng thái hoá trị của các nguyên tố có mặt trong mẫu, vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp quang điện tử tia X. Kết quả được trình bày ở hình 7.



Hình 7. Phổ XPS của F- TiO_2 550

Kết quả đo phổ XPS ở hình 7a cho thấy, trong vật liệu F- TiO_2 có chứa các nguyên tố F, Ti, O. Kết quả này chứng tỏ sự có mặt của F trong mẫu F- TiO_2 550.

Pic quang điện tử của Ti 2p xuất hiện rõ ràng tại mức năng lượng 458,39 eV và 465 eV (hình 7b). Điều này khẳng định Ti ở bề mặt chỉ tồn tại ở dạng Ti^{4+} . Pic quang điện tử của O 1s cũng xuất hiện tại mức năng lượng 529,78 eV (hình 7c) ứng với sự có mặt của O^{2-} trong oxit kim loại. Pic quang điện tử của F 1s xuất hiện tại mức năng lượng 684,3 eV (hình 3.18) ứng với nguyên tử flo ở dạng TiF_4 mà không tạo trung tâm khử Ti^{3+} và/hoặc hấp phụ vật lý F^- trên bề mặt TiO_2 [13], pic tại mức năng lượng 685,4 eV liên quan đến cấu trúc TiOF_2 [1, 4]. Kết quả này cho thấy flo đã được pha tạp vào trong mạng tinh thể TiO_2 .

Việc biến tính TiO_2 bằng F đang có những công bố theo hai hướng: (1) việc biến tính TiO_2 bằng F chỉ tạo ra các vùng bẫy electron hoặc những khuyết tật bề mặt của tinh thể TiO_2 và những khuyết tật này trở thành các tâm hoạt động làm giảm sự tái kết hợp cặp electron và lỗ trống mà không làm thay đổi năng lượng vùng cấm [5, 6]; (2) việc biến tính TiO_2 bằng F đã làm cho F được thay thế vào vị trí O trong mạng tinh thể của TiO_2 , dẫn đến làm giảm năng lượng vùng cấm [11].

Với kết quả đặc trưng vật liệu F-TiO₂ từ phổ XPS trong nghiên cứu của chúng tôi cho thấy, F đã được pha tạp vào mạng tinh thể TiO₂.

3.3. Hoạt tính quang xúc tác

Trong nghiên cứu này, để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu TiO₂550 và F-TiO₂550 điều chế được từ quặng ilmenit Bình Định, chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng quang xúc tác của các vật liệu thông qua phản ứng phân hủy dung dịch xanh metylen. Kết quả độ chuyển hóa xanh metylen được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Độ chuyển hóa MB trên vật liệu TiO₂550 và F-TiO₂550

Xúc tác	Độ chuyển hóa (%)	
	Không kính lọc UV	Kính lọc UV
TiO ₂	34,25	20,15
F-TiO ₂	70,15	57,43

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, độ chuyển hóa xanh metylen trên xúc tác F-TiO₂550 cao hơn so với TiO₂550. Với nguồn kích thích là đèn sợi đốt có kính lọc tia UV, độ chuyển hóa MB trên xúc tác F-TiO₂550 giảm khoảng 12,72%, điều này cho thấy vật liệu F-TiO₂550 có khả năng hoạt động mạnh trong vùng ánh sáng nhìn thấy do sự pha tạp F vào mạng tinh thể TiO₂550.

4. KẾT LUẬN

Đã điều chế thành công vật liệu TiO₂ biến tính bởi flo từ nguồn nguyên liệu ban đầu là quặng inmenit Bình Định và đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu TiO₂ biến tính F như nồng độ dung dịch NH₃ thủy phân muối K₂TiF₆, hàm lượng KF biến tính, thời gian chế hóa huyền phù và ảnh hưởng của nhiệt độ nung. Kết quả thu được cho thấy, điều kiện thích hợp để điều chế TiO₂ biến tính bởi flo là: thủy phân K₂TiF₆ bằng dung dịch NH₃ 3,5 M, chế hóa huyền phù trong

thời gian 45 phút bằng dung dịch KF 1 M và nung Ti(OH)₄ ở nhiệt độ 550 °C. Kết quả khảo sát sự phân hủy xanh metylen trên xúc tác TiO₂ và F-TiO₂ cho thấy, vật liệu F-TiO₂ có hoạt tính xúc tác quang mạnh hơn TiO₂ trong vùng ánh sáng khả kiến thông qua độ chuyển hóa xanh metylen và độ chuyển hóa MB trên xúc tác F-TiO₂550 giảm khoảng 12,72% với nguồn kích thích là đèn sợi đốt có kính lọc tia UV.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. M. Czoska, S. Livraghi, M. Chiesa, E. Giamello, S. Agnoli, G. Granozzi, E. Finazzi, C. Di Valentin and G. Pacchioni, (2008) “*The Nature of Defects in Fluorine-Doped TiO₂*”, *J. Phys. Chem. C*, 112 (24), 8951–8956.
2. A. V. Rosario, E.C. Pereira, (2014) “*The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: The limit between doping and metallization*”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 840-845.
3. C. X. Sun, Y. Wang, A.P. Jia, S.X. Chen, M.F. Luo, J.Q. Lu, (2014) “*Gas-phase epoxidation of 3,3,3-trifluoropropylene over Au/Cu-TiO₂ catalysts with N₂O as the oxidant*”, *Journal of Catalysis*, 312, 139-151.
4. D. Li, H. Haneda, N. K. Labhsetwar, S. Hishita, and N. Ohashi, (2005) “*Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies*”, *Chemical Physics Letters*, 401, 579–584.
5. D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazny, and H. Haneda, (2005) “*Origin of visible-light-driven photocatalysis: a comparative study on N/F-doped and N-F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations*”, *Journal of Solid State*

Chemistry, 178, 3293–3302.

6. J. Yu, J. C. Yu, M. K.-P. Leung, et al., (2003) “Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania”, *Journal of Catalysis*, 217, 69–78.

7. L. Lin, W. Lin, Y. Zhu, B. Zhao, Y. Xie, (2005) “Phosphor-doped titania - A novel photocatalyst active in visible light”, *Chemistry Letters*, 34, 284-285.

8. R. Jaiswal, J. Bharambe, N. Patel, A. Dashora, D.C. Kothari, A. Miotello. (2015) “Copper and Nitrogen co-doped TiO_2 photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169, 333-341.

9. R. Jaiswal, N. Patel, D.C. Kothari, A. Miotello, (2012) “Improved visible light photocatalytic activity of TiO_2 co-doped with Vanadium and Nitrogen”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 47-54.

10. T. Liu, B. Liu, J. Wang, L. Yang, X. Ma, H. Li, Y. Zhang, S. Yin, T. Sato, T. Sekino, and Y. Wang, (2016) “Smart window coating based on $\text{F-TiO}_2\text{-K}_x\text{WO}_3$ nanocomposites with heat

shielding, ultraviolet isolating, hydrophilic and photocatalytic performance”, *Sci Rep*, 6, 27373.

11. T. Giannakopoulou, N. Todorova, C. Trapalis, and T. Vaimakis, (2007) “Effect of fluorine doping and SiO_2 under-layer on the optical properties of TiO_2 thin films”, *Materials Letters*, 61, 4474–4477.

12. T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, and M. Matsumura. (2004) “Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light”, *Applied Catalysis A*, 1 (265), 115–121.

13. Yamaki, T. Sumita, and S. Yamamoto, (2002) “Formation of $\text{TiO}_2\text{-xF}_x$ compounds in fluorine-implanted TiO_2 ”, *Journal of Materials Science Letters*, 21, 33–35.

Z. Xiong, H. Wang, N. Xu, H. Li, B. Fang, Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng, (2015) “Photocatalytic reduction of CO_2 on Pt^{2+} - Pt^0/TiO_2 nanoparticles under UV/Vis light irradiation: A combination of Pt^{2+} doping and Pt nanoparticles deposition”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 10049-10062.