

**ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU NANO TiO_2 TỪ QUẶNG ILMENIT BÌNH ĐỊNH
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SUNFAT NHẪM ỨNG DỤNG PHÂN HỦY
CÁC CHẤT HỮU CƠ Ô NHIỄM**

Đến tòa soạn 20-9-2016

Nguyễn Thị Diệu Cẩm, Lâm Dương Đình, Cao Văn Hoàng

Khoa Hóa - Trường Đại học Quy Nhơn

SUMMARY

**PREPARATION TITANIUM DIOXIDE NANOMATERIAL FROM BINH
DINH ILMENITE ORE BY SULFATE PROCESS AND APPLICATION FOR
DECOMPOSITION OF ORGANIC POLLUTANTS**

Preparation of titanium dioxide nanomaterial from Binh Dinh illmenite using sulfuric acid factor to decompose ore was investigated. The titanium dioxide photocatalyst was prepared under the conditions of 90% sulfuric acid aqueous, the ratio between ilmenite mass and sulfuric acid volume was 3:1, ore was decomposed about 210 °C for 6 hours and calcination temperature of $\text{TiO}(\text{OH})_2$ was 650 °C in two hours. The obtained TiO_2 material with the present of elements such as iron and sulfur show better photocatalytic activity than that of a commercial TiO_2 powder for degradation of methylene blue even under ultraviolet radiation.

Keywords: *Ilmenite, sulfuric acid, decompose, titanium dioxide, photocatalytic activity.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Titan đioxit là một trong những chất xúc tác quang bán dẫn rất hữu hiệu cho quá trình phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm bền vững trong môi trường nước [3, 12, 14]. Vật liệu TiO_2 có kích thước nanomet dùng để làm chất xúc tác quang thường được điều chế từ các tiền chất ban đầu như ankoxit, muối sunfat, muối clorua của titan nên có giá thành

khá cao [3], [5 -9]. Vì vậy, việc điều chế TiO_2 từ các nguồn khoáng tự nhiên như quặng ilmenit sẽ làm giảm giá thành của loại vật liệu này và cho phép mở rộng phạm vi ứng dụng của nó, đặc biệt là trong lĩnh vực xử lý môi trường. Mặt khác, việc điều chế TiO_2 từ quặng ilmenit có thể giữ lại một số nguyên tố tạp chất trong điều kiện điều chế nhất định, điều này sẽ làm tăng hiệu quả

quang xúc tác của TiO_2 do sự có mặt của các nguyên tố tạp chất đã tạo ra những khuyết tật bề mặt và trở thành các tâm hoạt động có khả năng làm giảm sự tái kết hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh [15]. Có nhiều phương pháp điều chế TiO_2 như phương pháp sunfat hóa, kiềm hóa, clo hóa, florua,... và mỗi phương pháp đều có những ưu nhược điểm nhất định về khả năng ứng dụng trong thực tiễn [1, 2, 4, 10, 13, 14].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành điều chế vật liệu TiO_2 từ quặng ilmenit Bình Định bằng phương pháp sunfat và khảo sát tiềm năng ứng dụng của vật liệu này trong lĩnh vực xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước nhằm góp phần sử dụng có hiệu quả nguồn nguyên liệu ilmenit sẵn có ở địa phương.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Quặng ilmenit (Mỹ Thạnh, Phù Mỹ, Bình Định); H_2SO_4 98%, phoi sắt (Trung Quốc), cát.

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). Diện tích bề mặt và phân bố mao quản được đo bởi kỹ thuật hấp phụ và giải hấp phụ N_2 ở 77 K (Micromeritics Tristar 300) và phương pháp phân tích nhiệt (Shimadzu DTA – 50 H). 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 TiO_2

Cho dung dịch axit sunfuric 90% vào bình cầu và tiến hành gia nhiệt ở khoảng 120-135 °C trên bếp cách cát, cho từ từ quặng ilmenit vào với tỉ lệ giữa khối lượng quặng ilmenit và thể tích axit sunfuric là 3:1 và duy trì tốc độ khuấy 500 vòng/phút, sau đó nhiệt độ của hệ phản ứng được nâng lên và giữ ổn định trong khoảng 200 – 210 °C trong suốt quá trình phân hủy quặng.

Sản phẩm sau khi phân hủy được để nguội tự nhiên rồi đem hoà tách bằng dung dịch H_2SO_4 0,1 M trên bếp khuấy từ gia nhiệt trong khoảng 3 giờ ở nhiệt độ khoảng 70 °C. Để lắng hỗn hợp khoảng 8 giờ, sau đó tách phần dung dịch lỏng và phần bã rắn. Phần dung dịch lọc được tiến hành tách loại sắt. Sau đó đem thuỷ phân trên bếp khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng 90 °C trong 3 giờ, rửa kết tủa thu được bằng nước cất và axeton. Sau đó kết tủa được sấy khô ở 80 °C trong 5 giờ, rồi nung ở nhiệt độ xác định trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút.

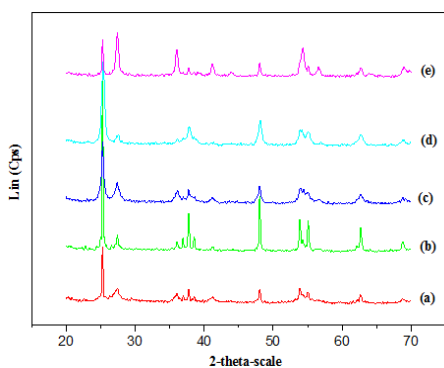
2.3. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Lấy 0,1 g TiO_2 và 200 mL dung dịch xanh metylen 10 mg/L vào cốc thủy tinh 500 mL. Dùng giấy bạc bọc kín cốc, khuấy đều cốc trên máy khuấy từ trong 2 giờ, sau đó chiếu xạ bằng đèn UV. Sau thời gian nhất định, 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. Đặc trưng vật liệu

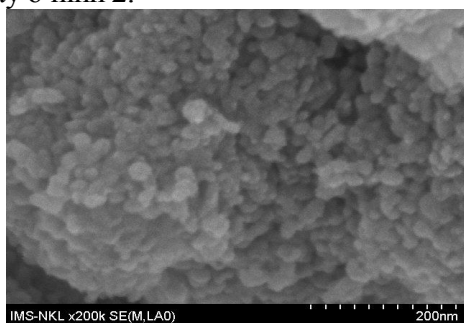
Kết quả đặc trưng về thành phần pha của vật liệu TiO_2 nung ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu TiO_2 a (500 °C); b (550 °C); c (600 °C); d (650 °C) và e (700 °C)

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 1) của các vật liệu TiO_2 lần lượt nung ở nhiệt độ 500, 550, 600, 650 và 700 °C (T500, T550, T600, T650 và T700) cho thấy, cả 5 mẫu T500, T550, T600, T650 và T700 đều xuất hiện các pic tại các vị trí $2\theta = 25,26^\circ$; $37,78^\circ$; $38,56^\circ$; $48,00^\circ$; $53,90^\circ$; $53,92^\circ$ và $62,52^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể dạng anatase của ứng với TiO_2 . Bên cạnh đó, trên giản đồ còn có các pic đặc trưng cho cấu trúc tinh thể dạng rutil ($2\theta = 27,33^\circ$), đặc biệt mẫu T700 có phần trăm tỉ lệ rutil cao hơn anatase. Điều này cho thấy nhiệt độ nung đã ảnh hưởng mạnh đến thành phần pha của TiO_2 . Kết hợp với việc khảo sát sơ bộ thông qua phản ứng phân hủy xanh metylen chúng tôi nhận thấy vật liệu T650 thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt hơn so với các vật liệu còn lại nên nhiệt độ xử lý mẫu được chọn là 650 °C.

Ảnh vi cấu trúc của vật liệu TiO_2 điều chế ở 650°C được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét. Kết quả được trình bày ở hình 2.

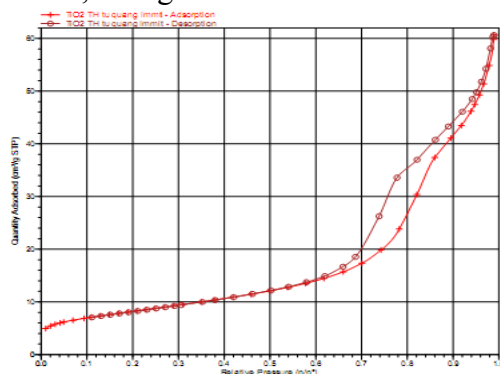


Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu T650

Từ ảnh SEM của mẫu vật liệu T650 (hình 2) cho thấy, các hạt TiO_2 có dạng hình cầu tương đối đồng đều, có kích thước hạt trung bình khoảng 20 nm và khá phân tán, tách rời nhau.

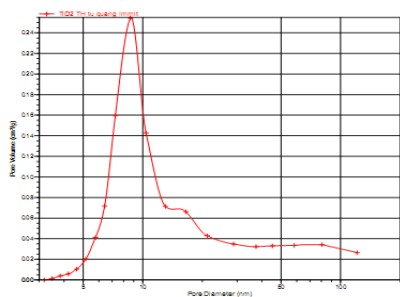
Tính chất xốp và cấu trúc mao quản của vật liệu T650 được nghiên cứu bằng phép đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ ở 77 K. Kết quả được trình bày ở hình 3.

Từ hình 3 cho thấy, hình dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 ở 77 K của vật liệu T650 thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC, ngưng tụ mao quản xảy ra rõ ràng ở áp suất tương đối 0,61, đường đẳng nhiệt có một vòng trễ kiểu H3, điều này chứng tỏ vật liệu TiO_2 điều chế ở 650 °C có cấu trúc mao quản trung bình. Diện tích bề mặt riêng của bột TiO_2 điều chế được tính từ phép đo là $33,1 \text{ m}^2/\text{g}$.



Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 của vật liệu T650

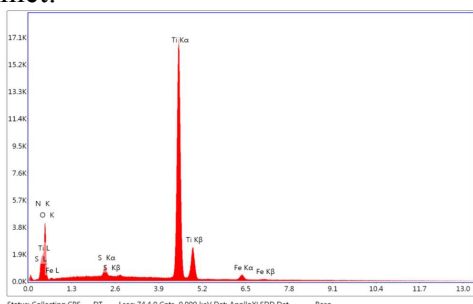
Từ kết quả ở hình 4 cho thấy, đường phân bố kích thước mao quản của vật liệu T650 trải dài với nhiều pic trong khoảng từ 5 đến 100 nm. Điều này cho thấy vật liệu thu được có nhiều loại mao quản có kích thước khác nhau. Pic cực đại sắc nét ứng với đường kính mao quản khoảng 8,5 nm, do vậy vật liệu T650 chủ yếu gồm các mao quản trung bình, điều này khá phù hợp với nhận định thu được từ đường hấp phụ - giải hấp phụ nitơ ở hình 3.



Hình 4. Đường phân bố kích thước mao quản của vật liệu T650

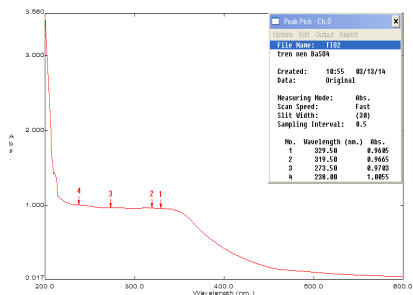
Để kiểm tra sự có mặt của các nguyên tố trong mẫu T650, vật liệu được đặc trưng bằng phổ EDS. Kết quả được trình bày ở hình 5.

Từ phổ EDS ở hình 5 chỉ ra rằng, vật liệu TiO_2 điều chế ở 650°C bên cạnh các nguyên tố là titan, oxi còn có một số các nguyên tố khác như lưu huỳnh, sắt,... với hàm lượng rất nhỏ. Điều này cho phép dự đoán vật liệu TiO_2 thu được sẽ cải thiện đáng kể hoạt tính quang xúc tác so với vật liệu TiO_2 tinh khiết.



Hình 5. Phổ EDS của mẫu T650

Để đặc trưng cho khả năng hấp thụ bức xạ của T650, vật liệu được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis. Kết quả được trình bày ở hình 6.



Hình 6. Phổ hấp thụ UV-VIS của vật liệu T650

Phổ hấp thụ UV-Vis mẫu rắn của vật liệu T650 ở hình 6 cho thấy, vật liệu T650 có khả năng hấp thụ mạnh bức xạ có bước sóng nằm trong vùng tử ngoại, đặc biệt có sự có mặt mở rộng nhẹ bề hấp thụ về vùng ánh sáng khả kiến (đến 600 nm). Sở dĩ có sự mở rộng nhẹ bề hấp thụ về vùng ánh sáng khả kiến có thể do sự có mặt của các nguyên tố tạp chất (Fe, S,...) trong quá trình điều chế TiO_2 , chúng đóng vai trò như các tác nhân biến tính [15]. Nhận định này khá phù hợp với dữ liệu thu được từ phổ EDS. Những kết quả này định hướng cho việc tận dụng các nguyên tố sẵn có trong quặng ilmenit làm tác nhân biến tính và tiến hành đồng thời trong quá trình điều chế.

3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu T650

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu T650 tổng hợp được, thí nghiệm phân hủy xanh metylen trên T650 và P25 được tiến hành. Kết quả độ chuyển hóa xanh metylen sau các thời gian phân hủy khác nhau được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Độ chuyển hóa của dung dịch xanh metylen trên vật liệu T650

Độ chuyển hóa (%)							
Thời gian (phút)		30	60	90	120	150	180
Xúc tác	T650	16,4	20,5	25,6	29,6	34,6	34,6
	P25	9,4	12,6	16,3	21,6	26,2	26,5

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu T650 tốt hơn so với vật liệu P25, cụ thể tại thời điểm 30 phút, độ chuyển hóa xanh metylen trên vật liệu T650 và P25 lần lượt là 16,4% và 9,5% và sau 180 phút độ chuyển hóa tương ứng đạt 34,6% và 26,5%. Từ những kết quả trên cho thấy hoạt tính quang xúc tác đầy triển vọng của vật liệu TiO_2 điều chế từ quặng ilmenit Bình Định.

4. KẾT LUẬN

Đã điều chế thành công vật liệu titan đioxit từ quặng ilmenit Bình Định bằng phương pháp sunfat, vật liệu thu được có kích thước hạt trung bình khoảng 20 nm, diện tích bề mặt riêng là 33,1 m²/g. Khi xử lý mẫu ở nhiệt độ 650 °C, vật liệu TiO₂ tồn tại cả pha anatase và pha rutil. Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis cho thấy, vật liệu TiO₂ có khả năng hấp thụ bức xạ có bước sóng nằm trong vùng tử ngoại, đặc biệt có sự có mặt của một đỉnh hấp thụ về vùng ánh sáng khả kiến do sự có mặt của các nguyên tố tạp chất trong quá trình điều chế. Kết quả khảo sát sự phân hủy xanh metylen trên xúc tác T650 cho thấy, vật liệu T650 có hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với vật liệu TiO₂ thương mại P25. Điều này cho thấy tiềm năng ứng dụng phương pháp sunfat để điều chế chất xúc tác quang từ quặng ilmenit sẵn có ở nước ta.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Li, B. Liang, H. Song, J. Q. Xu and X. Q. Wang, (2008) "Preparation of porous rutile titania from ilmenite by mechanical activation and subsequent sulfuric acid leaching", *Microporous Mesoporous Mater*, 115, 293–300.
2. C. Sasikumar, D.S. Rao, S. Srikanth, N.K. Mukhopadhyay and S.P. Mehrotra, (2008) "Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H₂SO₄", *Hydrometallurgy*, 88 154–169.
3. D.B. Nguyen, T.D.C. Nguyen, T.P. Dao, H.T. Tran, V.N.N. Nguyen, D.H. Ahn, (2012) "Preparation, characterization and evaluation of catalytic activity of titania modified with silver and bentonite", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1764–1767.
4. J. P. Van Dyk, N. M. Vegter and P. C Pistorius, (2002) "Kinetics of ilmenite dissolution in hydrochloric acid",

Hydrometallurgy, 65, 31–36.

5. F. Ren, H. Li, Y. Wang, J. Yang, (2015) "Enhanced photocatalytic oxidation of propylene over V-doped TiO₂ photocatalyst: Reaction mechanism between V⁵⁺ and single-electron-trapped oxygen vacancy", *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 160-172.
6. M. Tahir, B. Tahir, (2016) "Dynamic photocatalytic reduction of CO₂ to CO in a honeycomb monolith reactor loaded with Cu and N doped TiO₂ nanocatalysts", *Applied Surface Science*, 377, 244-252.
7. M. Tahir, N.S. Amin, (2016) "Performance analysis of nanostructured NiO-In₂O₃/TiO₂ catalyst for CO₂ photoreduction with H₂ in a monolith photoreactor", *Chemical Engineering Journal*, 285, 635-649.
8. M. Tahir, B. Tahir, N.A.S. Amin, (2015) "Gold-nanoparticle-modified TiO₂ nanowires for plasmon-enhanced photocatalytic CO₂ reduction with H₂ under visible light irradiation", *Applied Surface Science*, 356, 1289-1299.
9. P.N. Paulino, V.M.M. Salim, N.S. Resende, (2016) "Zn-Cu promoted TiO₂ photocatalyst for CO₂ reduction with H₂O under UV light", *Applied Catalysis B: Environmental*, 185, 362-370.
10. S. Athapon, T. Wirunmongkol, S. Pavasupree and W. Pecharapaa, (2013) "Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral" *Ceramics International*, 39, 2497–2502.
11. T.D. Pham, B.K. Lee, (2015) "Novel adsorption and photocatalytic oxidation for removal of gaseous toluene by V-doped TiO₂/PU under visible light", *Journal of Hazardous Materials*, 300, 493-503.

(xem tiếp tr. 21)