

# ẢNH HƯỞNG CỦA Nd<sup>3+</sup> ĐẾN CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA BỘT Nd-TiO<sub>2</sub> KÍCH THƯỚC NANO ĐIỀU CHẾ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THUYẾT NHIỆT VÀ THUYẾT PHÂN

Nguyễn Văn Hưng<sup>1,\*</sup>, Ngô Sỹ Lương<sup>2</sup>, Đặng Thị Thanh Lê<sup>3</sup>,  
Nguyễn Văn Khanh<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Đồng Tháp

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học KHTN Hà Nội

<sup>3</sup>Bộ môn Hóa học, Trường Đại học GTVT

<sup>4</sup>Đại học Công nghiệp Việt Trì

\*Email: [nguyenvanhung.chem@gmail.com](mailto:nguyenvanhung.chem@gmail.com)

Đến Tòa soạn: 20/3/2012; Chấp nhận đăng: 17/11/2012

## TÓM TẮT

Bột Nd-TiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub> không biến tính được điều chế bằng cách thuyết nhiệt và thuyết phân dung dịch TiOSO<sub>4</sub> với sự có mặt của urê. Các đặc tính của sản phẩm được xác định bởi các phương pháp: XRD, UV-VIS, TEM và BET. Kết quả cho thấy, ion Nd<sup>3+</sup> có tác dụng ức chế sự phát triển tinh thể, giảm kích thước hạt, tăng diện tích bề mặt, kìm hãm quá trình chuyển pha từ anatase sang rutile và tăng cường khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy của TiO<sub>2</sub>. Sản phẩm Nd-TiO<sub>2</sub> ở tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> 25 × 10<sup>-3</sup> % trong cả hai phương pháp điều chế là đơn pha anatase, kích thước hạt bé (~ 7 nm trong phương pháp điều chế thuyết nhiệt và ~ 31 nm trong phương pháp điều chế thuyết phân) và có hiệu suất phân hủy quang metylen xanh trong dung dịch nước cao hơn khoảng 1,4 lần so với mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính. Cả hai phương pháp đều tỏ ra hiệu quả trong việc điều chế vật liệu Nd-TiO<sub>2</sub>. Tuy nhiên, vật liệu Nd-TiO<sub>2</sub> điều chế theo phương pháp thuyết phân cho hiệu suất phân hủy quang (98,48 % chỉ sau 1,5 giờ chiếu xạ) cao hơn so với mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> được điều chế bằng phương pháp thuyết nhiệt (95,84 % sau 2 giờ chiếu xạ).

*Từ khóa:* titan đioxit, chất quang xúc tác, thuyết nhiệt, thuyết phân, Nd-TiO<sub>2</sub>, biến tính, Nd<sup>3+</sup>.

## 1. GIỚI THIỆU

TiO<sub>2</sub> tinh khiết có năng lượng vùng cấm khá lớn, chủ yếu bị kích hoạt bởi nguồn ánh sáng UV. Điều này hạn chế khả năng tận dụng nguồn ánh sáng dồi dào từ mặt trời và ánh sáng nhìn thấy từ các nguồn bức xạ khác. Do đó, kỹ thuật biến tính được sử dụng nhằm sửa đổi cấu trúc điện tử và nâng cao hoạt tính quang xúc tác (QXT) của TiO<sub>2</sub> trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Theo một số tài liệu, việc biến tính TiO<sub>2</sub> bằng các ion kim loại đất hiếm có thể tăng diện tích bề mặt, tăng dung lượng hấp phụ các hợp chất hữu cơ và do đó tăng cường hoạt tính QXT của TiO<sub>2</sub> [1, 2, 3].

Đã có một số công trình nghiên cứu điều chế vật liệu Nd-TiO<sub>2</sub> bằng các phương pháp khác nhau và đánh giá, so sánh hoạt tính QXT của sản phẩm. Xuejun Quan [2] nghiên cứu điều chế và đánh giá hoạt tính QXT bột TiO<sub>2</sub> tinh khiết và TiO<sub>2</sub> được biến tính với các ion đất hiếm trong đó có ion Nd<sup>3+</sup> bằng cả hai phương pháp: sol-gel và đồng kết tủa. Kết quả cho thấy, vật liệu Nd-TiO<sub>2</sub> có khả năng phân hủy dung dịch Rhodamine B trong vùng ánh sáng UV cao hơn so với TiO<sub>2</sub> tinh khiết và các chất QXT điều chế bằng sự đồng kết tủa cho thấy hoạt động QXT cao hơn so với phương pháp sol-gel. Kết quả này cũng được tìm thấy tương tự trong công trình [3]. Như vậy, điều kiện biến tính TiO<sub>2</sub> bị ảnh hưởng không chỉ bởi bản chất của ion biến tính như bán kính ion, nồng độ, nhiệt độ, mà còn theo phương pháp điều chế.

Để điều chế vật liệu TiO<sub>2</sub> biến tính, người ta có thể đi từ các chất đầu và phương pháp điều chế khác nhau. Tuy nhiên, phương pháp thủy phân dung dịch muối vô cơ chứa Ti<sup>4+</sup> (TiCl<sub>4</sub>, TiOSO<sub>4</sub>,...) có mặt urê là phương pháp đơn giản, có thể được dễ dàng thực thi trong sản xuất, tạo ra chất QXT có giá thành thấp, diện tích bề mặt lớn và khả năng QXT cao [1, 4].

Trong công trình này, chúng tôi thông báo một số kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ ion Nd<sup>3+</sup>, nhiệt độ nung đến cấu trúc và tính chất của bột TiO<sub>2</sub> được điều chế bằng cách thủy nhiệt và thủy phân dung dịch TiOSO<sub>4</sub> có mặt urê. Đồng thời, đánh giá và so sánh hoạt tính QXT của nó thông qua khả năng phân hủy dung dịch metylen xanh dưới bức xạ đèn compact.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hóa chất và thực nghiệm

- **Các hóa chất sử dụng:** titan(IV) oxysulfat hydrat (Sigma, > 99 %), neodim(III) nitrat (Sigma, 99,9 %), urê (Merck, > 99 %), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck, 98 %), metylen xanh (Xilong, > 99 %).

- **Phương pháp thủy nhiệt:** Hòa tan 4 gam TiOSO<sub>4</sub> vào 50 ml nước được axit hoá bằng dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cho tiếp 10 gam urê và lượng muối Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> xác định vào dung dịch TiOSO<sub>4</sub> thu được và khuấy đều trong khoảng 15 phút. Dung dịch hỗn hợp này được cho vào autoclave dung tích 100 ml và tiến hành thủy nhiệt ở 200 °C trong 18 giờ. Huyền phù thu được sau khi thủy nhiệt được rửa vài lần bằng nước cất và sau đó là etanol cho đến khi không còn phát hiện ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> trong nước rửa (thử với dung dịch BaCl<sub>2</sub> 0,2 M). Bột Nd-TiO<sub>2</sub> thu được bằng cách sấy khô huyền phù sau khi rửa ở 110 °C trong 24 giờ. Mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính được điều chế tương tự nhưng không có sự bổ sung Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

- **Phương pháp thủy phân:** Tiến hành tương tự như trong phương pháp thủy nhiệt, nhưng dung dịch hỗn hợp sau khi hoà tan urê và Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> được pha loãng bằng nước cất hai lần đến 220 ml. Dung dịch này được tiến hành thủy phân ở 100°C trong 3 giờ, thu được huyền phù. Huyền phù được rửa, sấy khô và nung ở 750°C trong 4 giờ, thu được sản phẩm bột Nd-TiO<sub>2</sub>.

- **Đánh giá hoạt tính QXT:** Hoạt tính QXT của các mẫu được thử bằng cách trộn 0,15 gam bột sản phẩm với 200 ml dung dịch metylen xanh có nồng độ 10 mg/l, khuấy trộn hỗn hợp 30 phút trong bóng tối để cân bằng hấp phụ-giải hấp trước khi chiếu xạ bằng đèn compact Golstar 40 W với 3 vùng bước sóng đặc trưng là 435 nm, 545 nm và 610 nm, thời gian chiếu xạ 2 giờ đối với các mẫu được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt và 1,5 giờ đối với các mẫu được điều chế bằng phương pháp thủy phân. Hiệu suất phản ứng QXT được xác định bằng cách so sánh độ hấp thụ quang của dịch metylen xanh trước và sau phản ứng ở cực đại hấp thụ  $\lambda = 663$  nm.

### 2.2. Các phương pháp xác định

Giản đồ XRD của bột TiO<sub>2</sub> được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Brucker (Đức) với tia K<sub>α</sub> của anot Cu có λ = 0,154056 nm, nhiệt độ ghi 25°C, góc 2θ: 10 ÷ 70°, tốc độ quét 0,03 °/s. Kích thước hạt trung bình được xác định dựa vào pic đặc trưng trên giản đồ XRD theo công thức Scherrer và thành phần khối lượng của pha anatata và pha rutin trong các mẫu bột được tính dựa vào pic đặc trưng của pha anatata (101) và pha rutin (110).

Phổ UV-VIS của sản phẩm được ghi trên máy JASCO-V670 (Nhật Bản), bước sóng quét từ 250÷800 nm, tốc độ quét 400 nm/phút. Các ảnh TEM của sản phẩm bột TiO<sub>2</sub> được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010 (JEOL-Nhật Bản) có hệ số phóng đại M = ×50 đến ×600.000, độ phân giải δ = 3 Å, điện áp gia tốc U = 40 đến 100 kV. Diện tích bề mặt BET được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ tại 77 K trên thiết bị Micromeritics (Mỹ).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ Nd<sup>3+</sup> đến đặc tính của bột TiO<sub>2</sub>

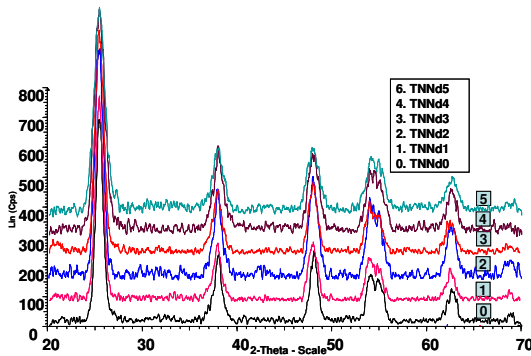
Đối với cả hai phương pháp thủy nhiệt và thủy phân, lượng Nd<sup>3+</sup> cho vào dung dịch phản ứng sao cho đều ứng với các tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> khác nhau: 0, 6,25.10<sup>-3</sup>, 12,5.10<sup>-3</sup>, 25.10<sup>-3</sup>, 37,5.10<sup>-3</sup> và 50.10<sup>-3</sup>%. Giản đồ XRD của các mẫu ở tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> khác nhau đối với hai phương pháp này được đưa ra tương ứng ở hình 1 và hình 2. Từ hình 1 và hình 2 cho thấy, các mẫu TiO<sub>2</sub> tồn tại ở dạng đơn pha anatata với đỉnh pic đặc trưng ứng với góc 2θ khoảng 25,3°. Ngoài pic đặc trưng cho pha anatata, không thấy pic đặc trưng cho pha Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hoặc pha lạ nào khác trong mẫu. Kết quả này chứng tỏ Nd<sup>3+</sup> đã tham gia vào mạng TiO<sub>2</sub>. Điều này cũng phù hợp khi chúng tôi khảo sát thông số mạng lưới của các mẫu TiO<sub>2</sub>. Các giá trị thông số mạng lưới, kích thước hạt trung bình và hiệu suất phân hủy quang của các mẫu ở tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> khác nhau theo phương pháp thủy nhiệt và thủy phân được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Các giá trị thông số mạng lưới, kích thước hạt trung bình và hiệu suất phân hủy quang của các mẫu ở tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> khác nhau trong phương pháp thủy nhiệt và thủy phân

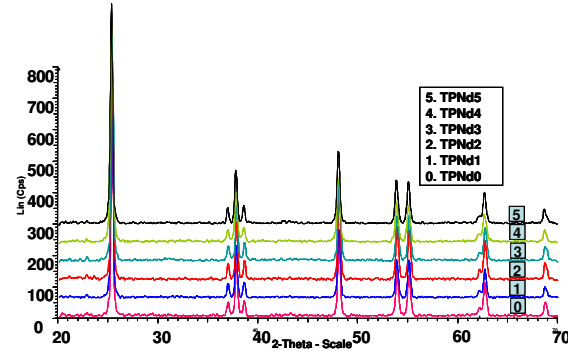
Tỉ lệ mol Nd/TiO <sub>2</sub> (%)	Phương pháp thủy nhiệt					Phương pháp thủy phân				
	Kí hiệu mẫu	Thông số mạng		$\bar{r}$ (nm)	H (%)	Kí hiệu mẫu	Thông số mạng		$\bar{r}$ (nm)	H (%)
		a = b (Å)	c (Å)				a = b (Å)	c (Å)		
0	TNNd0	3,785	9,502	8,4	67,90	TPNd0	3,781	9,521	37,6	70,45
6,25.10 <sup>-3</sup>	TNNd1	3,792	9,491	8,2	82,72	TPNd1	3,785	9,523	32,7	85,49
12,5.10 <sup>-3</sup>	TNNd2	3,792	9,488	7,5	90,14	TPNd2	3,782	9,511	31,5	91,35
<b>25,0.10<sup>-3</sup></b>	<b>TNNd3</b>	<b>3,789</b>	<b>9,491</b>	<b>7,4</b>	<b>95,84</b>	<b>TPNd3</b>	<b>3,783</b>	<b>9,523</b>	<b>31,2</b>	<b>98,48</b>
37,5.10 <sup>-3</sup>	TNNd4	3,807	9,491	6,3	90,00	TPNd4	3,785	9,514	27,5	94,42
50,0.10 <sup>-3</sup>	TNNd5	3,796	9,491	5,9	84,50	TPNd5	3,785	9,523	29,6	88,55

Từ bảng 1 nhận thấy, có sự sai khác hằng số mạng a và c giữa mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính và các mẫu Nd-TiO<sub>2</sub>. Sự sai khác theo chiều hướng hằng số mạng a của các mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> lớn hơn so với mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính. Điều này có thể do bán kính của ion Nd<sup>3+</sup> (0,98 Å) lớn hơn bán kính ion Ti<sup>4+</sup> (0,68 Å) [1] nên khi có sự tham gia của Nd<sup>3+</sup> vào cấu trúc mạng lưới TiO<sub>2</sub> sẽ dẫn đến sự sai khác theo chiều hướng lớn hơn.

Bảng 1 cho thấy, trong cả hai phương pháp thủy nhiệt và thủy phân khi tăng dần tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub>, kích thước hạt trung bình đều giảm. Quy luật biến đổi kích thước hạt này cũng được tìm thấy ở các công trình [1, 5]. Điều này chứng tỏ ion Nd<sup>3+</sup> đã ức chế sự tăng trưởng của các hạt TiO<sub>2</sub>.



Hình 1. Giảm đồ XRD của các mẫu TiO<sub>2</sub> theo tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> khác nhau trong phương pháp thủy nhiệt



Hình 2. Giảm đồ XRD của các mẫu TiO<sub>2</sub> theo tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> khác nhau trong phương pháp thủy phân

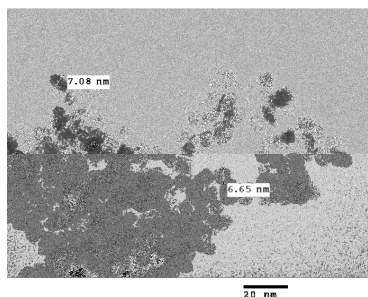
Trong cả hai phương pháp thủy nhiệt và thủy phân đều cho thấy, ban đầu khi tăng dần tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> hiệu suất phân hủy quang tăng và đạt giá trị cực đại ở mẫu có tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> = 25×10<sup>-3</sup> %. El-Bahy [1] cho rằng, Ti<sup>4+</sup> có thể thay thế các ion đất hiếm ở trạng thái oxi hóa (+3) trong RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE<sup>3+</sup>: La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> và Yb<sup>3+</sup>) và tạo ra sự mất cân bằng điện tích. Sự mất cân bằng điện tích phải được thỏa mãn, nên các ion hydroxyl sẽ được hấp phụ trên bề mặt TiO<sub>2</sub> để giữ cân bằng điện tích. Những ion hydroxyl trên bề mặt có thể đón nhận các lỗ trống mang điện tích dương, tạo ra các gốc hydroxyl hoạt động (\*OH), do đó làm giảm tỉ lệ tái kết hợp giữa các cặp electron-lỗ trống và tăng cường hoạt tính QXT của TiO<sub>2</sub> khi được biến tính với các ion đất hiếm này. Sau đó, nếu tiếp tục tăng tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> lớn hơn 25×10<sup>-3</sup> % hiệu suất phân hủy quang giảm. Nguyên nhân có thể ở nồng độ cao của ion Nd<sup>3+</sup> trong mạng lưới TiO<sub>2</sub> đã làm tăng khả năng tái kết hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh.

Tuy nhiên từ bảng 1 cho thấy, trong phương pháp thủy nhiệt các mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> đều có kích thước hạt bé hơn nhưng lại cho hiệu suất phân hủy quang thấp hơn so với các mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> được điều chế bằng phương pháp thủy phân ở cùng tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> tương ứng. Mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> ở tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> 25×10<sup>-3</sup> % điều chế theo phương pháp thủy nhiệt đạt hiệu suất phân hủy quang 95,84 % sau 2 giờ chiếu sáng. Trong khi đó, mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> ở tỉ lệ này điều chế theo phương pháp thủy phân, hiệu suất phân hủy quang đạt đến 98,48 % chỉ sau 1,5 giờ chiếu sáng. Điều này chúng tôi cho rằng, trong phương pháp thủy phân do bột Nd-TiO<sub>2</sub> được nung ở 750 °C trong 4 giờ nên vật liệu ổn định hơn về mặt cấu trúc và cũng có thể ở nhiệt độ nung này đã có sự tham gia tốt của ion Nd<sup>3+</sup> trong cấu trúc mạng lưới TiO<sub>2</sub>. Nhưng nhìn chung, cả hai phương pháp đều tỏ ra hiệu quả trong việc điều chế vật liệu Nd-TiO<sub>2</sub>. Tất cả các mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> đều có hiệu suất phân hủy quang cao hơn nhiều so với mẫu TiO<sub>2</sub> không được biến tính.

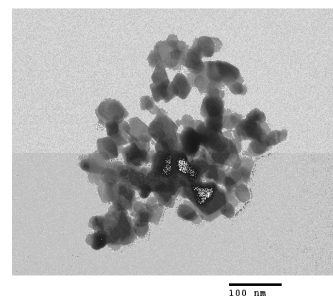
Kết quả BET của các mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính và các mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> ở tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> = 25×10<sup>-3</sup> % được điều chế theo phương pháp thủy nhiệt và thủy phân được trình bày trong bảng 2. Từ bảng 2 cho thấy, các mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> đều có diện tích bề mặt riêng lớn hơn so với mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính. Như vậy, sự hiện diện của ion Nd<sup>3+</sup> trong cấu trúc mạng lưới TiO<sub>2</sub> đã làm giảm kích thước hạt và tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu TiO<sub>2</sub> biến tính điều chế được.

Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu  $TiO_2$  không biến tính và mẫu  $Nd-TiO_2$  được điều chế theo phương pháp thủy nhiệt và phương pháp thủy phân

Mẫu	Phương pháp thủy nhiệt		Phương pháp thủy phân	
	$TiO_2$	$Nd-TiO_2$	$TiO_2$	$Nd-TiO_2$
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	149,6	158,2	14,7	18,2

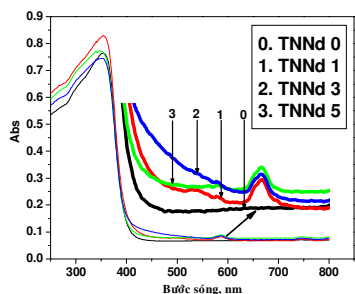


Hình 3. Ảnh TEM của mẫu  $Nd-TiO_2$  được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt

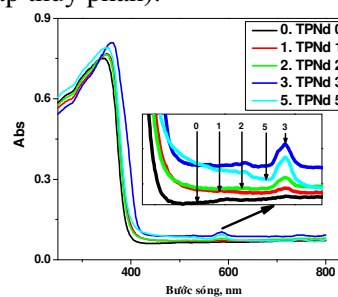


Hình 4. Ảnh TEM của mẫu  $Nd-TiO_2$  được điều chế bằng phương pháp thủy phân

Ảnh TEM của các mẫu  $Nd-TiO_2$  ở tỉ lệ mol  $Nd/TiO_2 = 25 \times 10^{-3} \%$  được điều chế theo phương pháp thủy nhiệt và thủy phân được thể hiện tương ứng ở hình 3 và hình 4. Từ các ảnh TEM nhận thấy, các mẫu  $Nd-TiO_2$  điều chế theo hai phương pháp này các hạt phân bố đồng đều và có kích thước hạt khá phù hợp với việc xác định kích thước hạt trung bình dựa trên các phổ XRD (khoảng 7 nm đối với mẫu  $Nd-TiO_2$  điều chế theo phương pháp thủy nhiệt và khoảng 30 - 32 nm đối với mẫu  $Nd-TiO_2$  điều chế theo phương pháp thủy phân).



Hình 5. Phổ UV-VIS của các mẫu  $TiO_2$  được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt



Hình 6. Phổ UV-VIS của các mẫu  $TiO_2$  được điều chế bằng phương pháp thủy phân

Phổ UV-VIS của các mẫu ở các tỉ lệ mol  $Nd/TiO_2$ : 0 ;  $6,25 \times 10^{-3}$  ;  $12,5 \times 10^{-3}$  ;  $25 \times 10^{-3}$  và  $50 \times 10^{-3} \%$  điều chế theo phương pháp thủy nhiệt và thủy phân được thể hiện tương ứng ở hình 5 và hình 6. Từ hình 5 và hình 6 cho thấy, cả hai phương pháp khi tăng dần tỉ lệ mol  $Nd/TiO_2$  từ 0 đến  $25 \times 10^{-3} \%$ , độ hấp thụ quang tăng và đạt giá trị cực đại ở tỉ lệ mol  $Nd/TiO_2 = 25 \times 10^{-3} \%$ . Nếu tiếp tục tăng tỉ lệ này lớn hơn  $25 \times 10^{-3} \%$ , độ hấp thụ quang giảm. Nhưng nhìn chung, các mẫu  $Nd/TiO_2$  đều có độ hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy cao hơn so với mẫu  $TiO_2$  không biến tính. Đặc biệt các mẫu  $Nd-TiO_2$  còn có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng có bước sóng từ 560 - 610 nm. Theo C. Huang [5], vùng hấp thụ tại 560 - 610 nm được quy cho sự chuyển electron f-f của  $Nd^{3+}$ . Sự xuất hiện vùng hấp thụ này góp phần nâng cao hoạt tính QXT của các mẫu  $Nd/TiO_2$  so với mẫu  $TiO_2$  không biến tính.

### 3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc và đặc tính của bột TiO<sub>2</sub>

Theo khảo sát của chúng tôi, dưới điều kiện thủy nhiệt ở nhiệt độ khoảng 200 °C trong 18 giờ vật liệu Nd-TiO<sub>2</sub> đã ổn định về mặt cấu trúc. Quá trình nung mẫu sau khi xử lý thủy nhiệt đã không cải thiện (thậm chí còn giảm) hoạt tính QXT của vật liệu TiO<sub>2</sub> biến tính điều chế được. Ngược lại, bột Nd-TiO<sub>2</sub> sau khi sấy khô trong quá trình thủy phân vật liệu chưa thật sự ổn định cấu trúc nên quá trình nung mẫu sau khi thủy phân có ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc và hoạt tính QXT của vật liệu TiO<sub>2</sub> biến tính điều chế được.

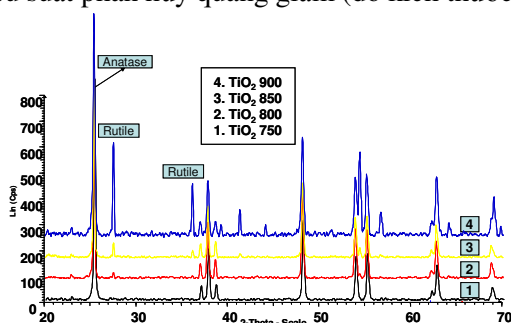
Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc và đặc tính của bột TiO<sub>2</sub> được điều chế theo phương pháp thủy phân, mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> (ở tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> = 0,025 %) và TiO<sub>2</sub> không biến tính sau khi sấy khô ở 110 °C trong 24 giờ được tiến hành nung trong 4 giờ ở các nhiệt độ khác nhau: từ 750 – 900 °C (đối với TiO<sub>2</sub>) và từ 600 – 900 °C (đối với Nd-TiO<sub>2</sub>). Giảm đồ XRD của các mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính và các mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> ở các nhiệt độ nung khác nhau được thể hiện ở hình 7 và hình 8. Kết quả cho thấy, nhiệt độ bắt đầu chuyển pha từ anata sang rutin của mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính ~ 800 °C còn đối với mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> là ~ 900 °C. Điều này chứng tỏ Nd<sup>3+</sup> đã kìm hãm quá trình chuyển pha. Theo El-Bahy [1], do bán kính ion của Ti<sup>4+</sup> (0,68 Å) bé hơn so với bán kính ion Nd<sup>3+</sup> (0,98 Å), nên Ti<sup>4+</sup> đã thay thế Nd trong mạng oxit Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> để hình thành các tâm tứ diện hoặc bát diện Ti (ở dạng liên kết Ti-O-Nd). Sự tương tác giữa các nguyên tử Ti tứ diện khác nhau hoặc giữa nguyên tử Ti tứ diện và nguyên tử Ti bát diện ức chế quá trình chuyển pha từ anata sang rutin. Theo Dorian [6], nhiệt độ bắt đầu chuyển pha từ anata sang rutin của TiO<sub>2</sub> tinh khiết thường khoảng 600 – 700 °C. Tuy nhiên, mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính theo phương pháp điều chế của chúng tôi có nhiệt độ chuyển pha khá cao (~ 800 °C). Nguyên nhân có thể do sự hiện diện của ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> trong dung dịch thủy phân. Các tác giả [6] cho rằng, sự hiện diện của SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> có tác dụng làm giảm kích thước hạt, tinh thể ổn định cao và tạo ra sự chuyển đổi cấu trúc từ rutin sang anata.

Bảng 3. Kích thước hạt trung bình, thành phần pha và hiệu suất phân hủy quang của các mẫu TiO<sub>2</sub> ở các nhiệt độ nung khác nhau

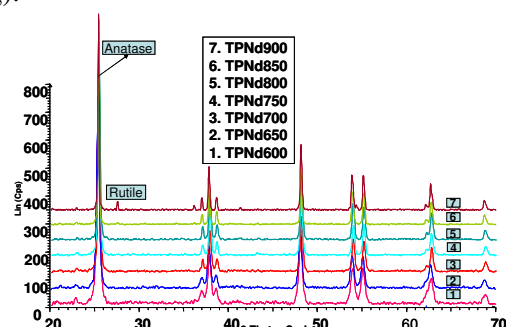
Mẫu TiO <sub>2</sub>	$\bar{r}$ (nm)	Thành phần pha		H (%)	Mẫu Nd-TiO <sub>2</sub>	$\bar{r}$ (nm)	Thành phần pha		H (%)
		% A	% R				%A	%R	
-	-	-	-	-	TPNd 600	19,2	100	0	66,16
-	-	-	-	-	TPNd 650	22,7	100	0	85,68
-	-	-	-	-	TPNd 700	28,6	100	0	91,30
<b>TiO<sub>2</sub> 750</b>	<b>37,62</b>	<b>100</b>	<b>0</b>	<b>73,06</b>	<b>TPNd 750</b>	<b>30,9</b>	<b>100</b>	<b>0</b>	<b>98,89</b>
TiO <sub>2</sub> 800	39,27	96,33	3,67	55,00	TPNd 800	31,2	100	0	94,45
TiO <sub>2</sub> 850	43,66	91,23	8,77	48,20	TPNd 850	40,3	100	0	82,68
TiO <sub>2</sub> 900	46,54	76,19	23,81	45,90	TPNd 900	46,8	94,5	4,5	68,69

Giá trị kích thước hạt trung bình, thành phần pha và hiệu suất phân hủy quang của các mẫu TiO<sub>2</sub> theo nhiệt độ nung khác nhau được trình bày ở bảng 3. Từ bảng 3 cho thấy, khi tăng dần nhiệt độ nung thì mức độ kết tinh và kích thước hạt tăng dần. Tất cả các mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính đều có kích thước hạt lớn hơn các mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> ở cùng nhiệt độ nung tương ứng, chứng tỏ việc đưa ion Nd<sup>3+</sup> vào mạng lưới TiO<sub>2</sub> đã làm giảm đáng kể kích thước hạt của sản phẩm. Tất cả các mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> đều có hoạt tính QXT cao hơn so với mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính. Đối với các mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> khi tăng dần nhiệt độ nung, ban đầu hiệu suất phân hủy quang tăng và đạt giá trị

cực đại ứng với nhiệt độ nung 800 °C, nhưng nếu tiếp tục tăng nhiệt độ nung lớn hơn 800 °C thì hiệu suất phân hủy quang giảm (do kích thước hạt tăng).



Hình 7. Giảm đồ XRD của mẫu TiO<sub>2</sub> theo nhiệt độ nung thay đổi từ 750 – 900 °C



Hình 8. Giảm đồ XRD của mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> theo nhiệt độ nung thay đổi từ 600 – 900 °C

#### 4. KẾT LUẬN

Bằng các phương pháp XRD, UV-VIS, TEM và BET đã khảo sát ảnh hưởng của Nd<sup>3+</sup> đến cấu trúc và đặc tính quang xúc tác của bột TiO<sub>2</sub> được điều chế theo hai phương pháp thủy nhiệt và thủy phân. Kết quả cho thấy, ion Nd<sup>3+</sup> có tác dụng ức chế sự phát triển tinh thể, giảm kích thước hạt, tăng diện tích bề mặt, kìm hãm quá trình chuyển pha từ anatase sang rutile và tăng cường khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy của TiO<sub>2</sub>. Sản phẩm Nd-TiO<sub>2</sub> ở tỉ lệ mol Nd/TiO<sub>2</sub> 25 × 10<sup>-3</sup>% trong cả hai phương pháp điều chế là đơn pha anatase, kích thước hạt bé (~ 7 nm trong phương pháp điều chế thủy nhiệt và ~ 31 nm trong phương pháp điều chế thủy phân) và có hiệu suất phân hủy quang metylen xanh trong dung dịch nước cao hơn khoảng 1,4 lần so với mẫu TiO<sub>2</sub> không biến tính. Cả hai phương pháp đều tỏ ra hiệu quả trong việc điều chế vật liệu Nd-TiO<sub>2</sub>. Tuy nhiên, vật liệu Nd-TiO<sub>2</sub> điều chế theo phương pháp thủy phân cho hiệu suất phân hủy quang (98,48 % chỉ sau 1,5 giờ chiếu xạ) cao hơn so với mẫu Nd-TiO<sub>2</sub> được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt (95,84 % sau 2 giờ chiếu xạ).

*Lời cảm ơn.* Công trình này được sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài mã số B2011-20-01 của Bộ Giáo dục và Đào tạo.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. El-Bahy Z. M., Ismail A. A., Mohamed R. M. - Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue), *Journal of Hazardous Materials* **166** (2009) 138-143.
2. Quan X., Zhao Q., Tan H., Sang X., Wang F., Dai Y. - Comparative study of lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts prepared by coprecipitation and sol-gel process, *Materials Chemistry and Physics* **114** (2009) 90-98.
3. Hewer T. L. R., Souza E. C. C., Martins T. S., Muccillo E. N. S., Freire R. S. - Influence of neodymium ions on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel and precipitation methods, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **336** (2011) 58-63.
4. Lukač J., Klementová M., Bezdic̃ka P., Bakardjieva S., Šubrt J., Szatmař L., Bastl Z., Jirkovský J. - Influence of Zr as TiO<sub>2</sub> doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Applied Catalysis B: Environmental* **74** (2007) 83-91.

5. Huang C., You W., Dang L., Lei Z., Sun Z., Zhang L., Effect of Nd<sup>3+</sup> Doping on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Water Decomposition to Hydrogen, *Chin J Catal*, **27** (2006) 203-209.
6. Hanaor D. A. H., Sorrell C. C. - Review of the anatase to rutile phase transformation, *J Mater Sci* **46** (2011) 855-874.
7. S. N. Aisyiyah Jenie, Dona S. Kusuma, Anis Kristiani, Joddy A. Laksmono, Silvester Tursiloadi - Preparation and characterization of sulfated titania catalysts for the isomerisation of citronellal, *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS* **10** (2010) 5-10.

### ABSTRACT

#### EFFECT OF Nd<sup>3+</sup> ON STRUCTURE AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF NANOSIZED Nd-TiO<sub>2</sub> POWDERS SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL AND HYDROLYSIS METHODS

Nguyen Van Hung<sup>1,\*</sup>, Ngo Sy Luong<sup>2</sup>, Dang Thi Thanh Le<sup>3</sup>, Nguyen Van Khanh<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of Chemistry, University Dong Thap*

<sup>2</sup>*Faculty of Chemistry, VNU Hanoi University of Science*

<sup>3</sup>*University of Transport Hanoi*

<sup>4</sup>*Viet Tri University of Industry (VUI)*

\*Email: [nguyenvanhung.chem@gmail.com](mailto:nguyenvanhung.chem@gmail.com)

Nd-doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> without Nd<sup>3+</sup> powders were prepared by hydrothermal and hydrolyzing TiOSO<sub>4</sub> solution with the presence of urea. Characterizations of these products were determined by XRD, UV-VIS, TEM and BET methods. The results showed that the addition of Nd<sup>3+</sup> ion caused an improvement of crystallinity, a decrease of the particle size, an increase of the surface area, and it prevented phase transition from anatase to rutile and enhanced the photo-adsorption under visible light of TiO<sub>2</sub>. The sample Nd-TiO<sub>2</sub> with molar ratio Nd/TiO<sub>2</sub> was 25 × 10<sup>-3</sup> % in both the two methods were of single anatase phase, small particle size (~ 7 nm in hydrothermal and ~ 31 nm in hydrolysis) and the yield of photo-degradation methylene blue aqueous solution 1,4 times higher than the sample without doping. The Nd-TiO<sub>2</sub> sample prepared by hydrothermal method had the photo-degradation yield better than the sample prepared by hydrolysis method with 98,48 % during 1,5 h irradiation for the hydrothermal method and 95,84 % during 2 h irradiation for the hydrolysis.

*Keywords:* titanium dioxide, photocatalyst, hydrothermal, hydrolysis, Nd-TiO<sub>2</sub>, doping, Nd<sup>3+</sup>