

Khảo sát ảnh hưởng của quá trình sốc nhiệt đến hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 P25

LÊ TIỀN KHOA, NGUYỄN HỮU KHÁNH HƯNG, HUỖNH THỊ KIỀU XUÂN

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

DELPHINE FLAHAUT, HERVÉ MARTINEZ

Đại học Pau, Pháp

Trong nghiên cứu này, các tác giả đã tiến hành biến tính xúc tác quang hóa TiO_2 P25 bằng phương pháp sốc nhiệt ở nhiều nhiệt độ khác nhau nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình sốc nhiệt đến cấu trúc tinh thể, tính chất bề mặt và hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 P25. Cấu trúc tinh thể, hình thái và thành phần bề mặt của các mẫu xúc tác sốc nhiệt được khảo sát lần lượt bằng nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ quang điện tử tia X (XPS). Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá thông qua phản ứng xúc tác phân hủy methylene xanh dưới ánh sáng khả kiến và tử ngoại. Kết quả cho thấy quá trình sốc nhiệt ở 500°C không làm thay đổi cấu trúc pha, kích thước hạt nhưng đã làm gia tăng các lỗ khuyết oxy trên bề mặt xúc tác, có khả năng thúc đẩy phản ứng phân hủy methylene xanh dưới ánh sáng tử ngoại. Trong khi đó, sốc nhiệt từ 700°C trở lên đã thúc đẩy quá trình chuyển pha anatase sang rutile, từ đó nâng cao hoạt tính quang xúc tác dưới bức xạ khả kiến.

Từ khóa: TiO_2 , sốc nhiệt, khả năng hấp phụ, tính chất bề mặt, hoạt tính quang xúc tác.

STUDY ON THE EFFECTS OF THERMAL SHOCK METHOD ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO_2 P25

Summary

In this study, we have modified TiO_2 P25 photocatalyst by thermal shock method at different temperatures in order to study the effects of thermal shock process on the crystal structure, surface properties and photocatalytic activity of TiO_2 P25. The crystal structure, morphology and surface composition were respectively investigated by X ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) and X ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photocatalytic activity was evaluated via the degradation of methylene blue under UV and visible light irradiation. The results show that the thermal shock at 500°C did not modify the crystal structure, the particle size but increased the oxygen vacancies on the catalyst surface, which can improve the photocatalysis under both UV and visible light. On the other hand, the thermal shock from 700°C promoted the phase transition from anatase to rutile and improved photocatalytic activity under visible irradiation.

Key words: TiO_2 , thermal shock, adsorption behavior, surface properties, photocatalytic activity

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, xúc tác quang hóa dị thể dựa trên nền tảng các hợp chất bán dẫn đã được đẩy mạnh nghiên cứu ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực, trong đó nổi bật nhất là lĩnh vực xử lý môi trường, phân hủy chất thải độc hại. Giữa các hợp chất bán dẫn khác nhau, TiO_2 là vật liệu xúc tác quang hóa phổ biến nhất nhờ vào hoạt tính quang hóa xúc tác cao, giá thành thấp, bền hóa học và thân thiện với môi trường [1]. Tuy nhiên, hoạt tính của TiO_2 vẫn còn tương đối thấp đối với các ứng dụng thực tiễn trên quy mô lớn do quá trình tái kết hợp electron và lỗ trống quang sinh diễn ra song song với quá trình kích thích electron. Bên cạnh đó, do vùng band gap rộng ($E_g = 3,0\text{-}3,2\text{ eV}$), xúc tác quang hóa này chỉ hoạt động hiệu quả dưới bức xạ tử ngoại (UV) [2], trong khi tia UV chỉ chiếm một phần

nhỏ (3-5%) trong năng lượng mặt trời, điều này làm hạn chế rất nhiều các ứng dụng dành cho TiO_2 .

Chính vì vậy, đã có rất nhiều nghiên cứu được triển khai nhằm làm tăng hoạt tính của TiO_2 dưới bức xạ UV hoặc mở rộng vùng hoạt động của xúc tác qua vùng khả kiến [3, 4, 5]. TiO_2 đã được biến tính bằng rất nhiều phương pháp khác nhau, từ việc phủ các kim loại quý như Pt [6], Ag, Au [7] lên trên bề mặt TiO_2 đến việc pha tạp hóa cấu trúc TiO_2 bằng các tác nhân anion như N [8, 9], C [10], S [11]. Gần đây, chúng tôi đã tiến hành fluor hóa thành công TiO_2 bằng phương pháp sốc nhiệt, một phương pháp đơn giản, dễ dàng thực hiện trong điều kiện các phòng thí nghiệm ở Việt Nam [12]. Mặc dù TiO_2 fluor hóa đã được tiến hành bởi nhiều nghiên cứu trước đó, cho thấy fluor khi tồn tại trên bề mặt hoặc thâm nhập vào cấu trúc của TiO_2 chỉ làm tăng hoạt tính xúc tác dưới bức xạ UV, xúc tác của chúng tôi sau khi fluor hóa bằng phương pháp sốc nhiệt không chỉ thể hiện một hoạt tính vượt trội trong bức xạ UV mà còn cả trong bức xạ khả kiến khi so với xúc tác không biến tính. Điều này cho thấy phương pháp sốc nhiệt có một vai trò quan trọng ảnh hưởng đến cơ chế hoạt động của oxit này.

Tuy nhiên, vai trò và mức độ ảnh hưởng của quá trình sốc nhiệt riêng lẻ đến hoạt tính quang hóa xúc tác của TiO_2 vẫn chưa được làm rõ. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của quá trình sốc nhiệt riêng lẻ ở nhiều nhiệt độ khác nhau lên cấu trúc tinh thể, kích thước hạt và thành phần bề mặt của TiO_2 , từ đó đánh giá hoạt tính xúc tác quang hóa của các mẫu điều chế lần lượt dưới hai nguồn bức xạ, UV và khả kiến.

2. Thực nghiệm

2.1. Điều chế xúc tác

TiO_2 P25 (Evonik Aeroxide), một hỗn hợp giữa hai pha anatase và rutile với kích thước hạt trong khoảng 20-50 nm, vốn được xem là xúc tác quang hóa thương mại có hoạt tính tốt nhất, được chúng tôi sử dụng trong toàn bộ nghiên cứu sốc nhiệt này. TiO_2 P25 được rửa bằng nước cất và sấy ở 150°C trong 1 giờ. Sau đó các mẫu này được cho vào chén nung bằng nhôm oxit để tiến hành sốc nhiệt trong lò nung điện tử ở lần lượt các nhiệt độ khác nhau: 500°C , 700°C , 950°C trong vòng 5 phút. Sau khi sốc nhiệt, mẫu sẽ được nghiền mịn để thu được sản phẩm cuối cùng, ký hiệu là PTO-X, với X là nhiệt độ sốc nhiệt ($X = 500, 700$ và 950).

2.2. Khảo sát cấu trúc, hình thái, bề mặt

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác được đo trên máy nhiễu xạ SIEMENS D5000 sử dụng tia Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) nhằm khảo sát cấu trúc tinh thể và

thành phần pha. Thế gia tốc và cường độ dòng sử dụng lần lượt là 40 kV và 20 mA. Dữ liệu được thu thập từ 20° đến 80° (2θ) với bước nhảy là $0,03^\circ$ và thời gian nhảy là 0,8 s. Hình dáng và kích thước hạt được quan sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Hitachi S-4800 hoạt động ở 10^{-10} A và 30 keV.

Thành phần bề mặt và môi trường hóa học của các nguyên tử trên bề mặt các mẫu xúc tác được phân tích bằng phổ quang điện tử tia X (XPS) đo trên máy Thermo K-alpha sử dụng tia Al $K\alpha$ đơn sắc ($1486,6 \text{ eV}$) ở 75 W dưới áp suất $1 \times 10^{-7} \text{ mBar}$. Diện tích khu vực phân tích là $200 \mu\text{m}^2$. Điện tích bề mặt sinh ra trong quá trình phân tích được giảm thiểu tối đa bằng một thiết bị phun electron và ion Ar^+ năng lượng thấp lên trên bề mặt mẫu. Phổ sau khi thu được sẽ được hiệu chỉnh sao cho peak ứng với carbon tạp chất trên bề mặt C 1s luôn có năng lượng liên kết $285,0 \text{ eV}$. Hình dạng các peak phổ được xử lý bằng cách sử dụng đường nền không tuyến tính dạng Shirley [13]. Thành phần bề mặt được định lượng dựa trên các thông số nhạy cảm Scofield [14].

2.3. Khảo sát hấp phụ và hoạt tính quang hóa xúc tác

Hoạt tính quang hóa xúc tác của TiO_2 P25 và các mẫu sốc nhiệt được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy methylene xanh (MB) dưới bức xạ UV và khả kiến. Trước khi phản ứng, xúc tác được cho vào becher thủy tinh chứa 250 ml dung dịch MB 10^{-5} mol/l (hàm lượng xúc tác 0,5 g/l dung dịch). Becher được đặt trong hệ điều nhiệt (30°C) và được khuấy trộn liên tục bằng máy khuấy từ trong bóng tối cho đến khi đạt được cân bằng hấp phụ giữa MB và xúc tác. Nồng độ MB sau cân bằng hấp phụ được xác định bằng phương pháp so màu trên máy SP-300 Optima ở bước sóng 684 nm. Sau đó, toàn bộ hệ được chiếu sáng bằng bóng đèn UV 8 W (350 nm) hoặc khả kiến 8 W (420 nm) để phản ứng quang hóa xúc tác phân hủy MB diễn ra. Trong quá trình phản ứng, pH của dung dịch cố định ở pH 7. Sự thay đổi nồng độ dung dịch MB được theo dõi bằng phương pháp so màu trên máy SP-300 Optima.

3. Kết quả và biện luận

3.1. Cấu trúc tinh thể và hình thái

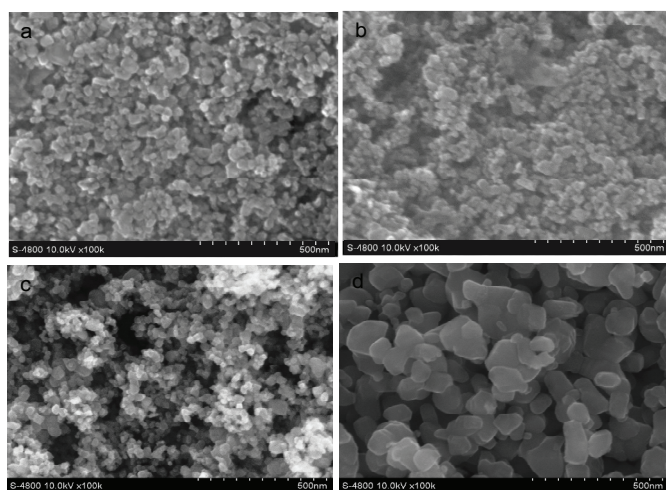
Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của TiO_2 P25 và các mẫu điều chế bằng phương pháp sốc nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau được khảo sát bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (giản đồ nhiễu xạ tia X không trình bày ở đây). Hiệu chỉnh Rietveld được tiến hành trên phần mềm Fullprof 2009 [15]. Thông số mạng và thành phần pha của các mẫu được tóm tắt trong bảng 1. Mẫu TiO_2 P25 bao gồm 2 pha tinh thể anatase (nhóm không gian $I4_1/amd$, JCPDS No. 21-1272) và rutile (nhóm không gian $P4_2/mnm$, JCPDS No. 21-1276), trong đó anatase

chiếm 91,7%, rutile chiếm 8,3%. Khi sốc nhiệt ở 500°C, tỷ lệ 2 pha tinh thể gần như không thay đổi, cũng như không có sự xuất hiện pha mới. Độ rộng của các peak trong mẫu PTO-500 cũng gần tương tự với mẫu P25, cho thấy không có sự thay đổi kích thước tinh thể. Tuy nhiên khi sốc nhiệt ở 700°C, hàm lượng rutile bắt đầu tăng nhẹ (10,0%) trong khi anatase bắt đầu giảm (90,0%). Điều này phù hợp với quá trình chuyển pha từ anatase sang rutile diễn ra ở khoảng 700°C [16]. Đến khi sốc nhiệt ở 950°C, kết quả XRD cho thấy toàn bộ pha anatase trong TiO_2 P25 ban đầu đã chuyển hoàn toàn sang rutile. Đường nền phẳng thể hiện độ ổn định cao trong tinh thể.

Bảng 1: thành phần pha và thông số mạng của TiO_2 P25 và các mẫu biến tính bằng phương pháp sốc nhiệt

Mẫu	Anatase		Rutile	
	Thành phần (%)	Thông số mạng	Thành phần (%)	Thông số mạng
TiO_2 P25	89,8 ± 0,8	a = b = 3,7864(2) Å; c = 9,5049(8) Å	10,1 ± 0,3	a = b = 4,595(1) Å; c = 2,959(2) Å
PTO-500	90,0 ± 1,5	a = b = 3,7879(7) Å; c = 9,510(2) Å	10,0 ± 0,6	a = b = 4,596(1) Å; c = 2,959(1) Å
PTO-700	86 ± 1	a = b = 3,7875(6) Å; c = 9,506(1) Å	14,0 ± 0,5	a = b = 4,595(1) Å; c = 2,958(1) Å
PTO-950			100 ± 3	a = b = 4,5943(6) Å; c = 2,9593(4) Å

Hình thái bề mặt và vi cấu trúc của các mẫu được quan sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 1a trình bày hình thái bề mặt của mẫu TiO_2 P25, bao gồm các hạt hình cầu tụ hợp lại nhau, có kích thước trong khoảng 20-50 nm. Hình dáng và kích thước các hạt này không bị thay đổi khi mẫu bị sốc nhiệt ở 500°C (hình 1b) và cả ở 700°C (hình 1c). Chỉ khi mẫu được sốc nhiệt ở 950°C, kích thước hạt mới có sự thay đổi rõ rệt. Hình 1d cho thấy các hạt TiO_2 có kích thước 100-250 nm, chứng tỏ quá trình chuyển pha từ anatase sang rutile ở nhiệt độ cao đã làm gia tăng kích thước hạt oxit.

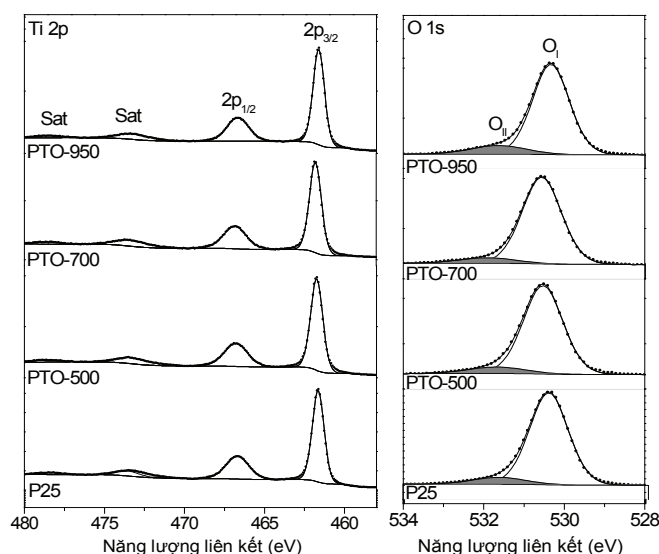


Hình 1: hình kính hiển vi điện tử quét (SEM) của (a) TiO_2 P25, (b) PTO-500, (c) PTO-700 và (d) PTO-950

3.2. Phân tích thành phần và cấu trúc bề mặt

Thành phần bề mặt cũng như trạng thái oxy hóa, môi trường hóa học của các nguyên tố C, O, Ti trên bề mặt các mẫu được khảo sát bằng phổ XPS. Kết quả được trình bày trong bảng 2. Hình 2 lần lượt trình bày phổ XPS Ti 2p và O 1s của TiO_2 P25 và các mẫu sốc nhiệt.

Do hiệu ứng ghép spin-orbit, mỗi phổ Ti 2p của các mẫu sẽ bao gồm hai thành phần chính Ti 2p_{3/2} (khoảng 459,1 eV) và Ti 2p_{1/2} (khoảng 464,9 eV). Năng lượng liên kết của các peak này đặc trưng cho trạng thái của ion Ti^{4+} trong môi trường oxygen bao quanh [17, 18, 19]. Bên cạnh hai thành phần chính, phổ Ti 2p còn chứa 2 peak vệ tinh lần lượt có năng lượng liên kết cao hơn 13 eV so với hai peak chính. Nguồn gốc hai peak vệ tinh này có lẽ bắt nguồn từ sự kích thích electron nằm trong vân đạo lai hóa mạnh giữa vân đạo kim loại d và vân đạo oxygen p [20]. Khi TiO_2 P25 bị sốc nhiệt ở nhiệt độ tăng dần, năng lượng liên kết ứng với vị trí các peak Ti 2p thay đổi không đáng kể, chứng tỏ quá trình sốc nhiệt không ảnh hưởng đến môi trường hóa học của ion Ti^{4+} .



Hình 2: phổ XPS Ti 2p và O 1s của TiO_2 P25 và các mẫu biến tính bằng phương pháp sốc nhiệt ("sat" tương ứng với các peak vệ tinh)

Tương tự như phổ Ti 2p, phổ O 1s cũng có thành phần giữa các mẫu giống nhau. Peak O 1s có dạng bất đối xứng, có thể được chia thành hai peak nhỏ, trong đó peak chính (O_I , diện tích lớn) nằm ở 530,4 eV, năng lượng đặc trưng cho các anion O^{2-} trong mạng tinh thể của oxit. Peak phụ (O_{II} , có diện tích nhỏ hơn) nằm ở 531,6 eV, tương ứng với các nguyên tử oxy trong nhóm chức hydroxyl gắn trên bề mặt của các mẫu [21].

Tuy nhiên, các tính toán định lượng dựa trên diện tích các peak (bảng 2) cho thấy thành phần các nguyên

tử trên bề mặt TiO_2 có thay đổi khi bắt đầu sốc nhiệt từ 500°C trở lên. Cụ thể, đối với mẫu TiO_2 P25, tỷ lệ diện tích peak $\text{O}_1/\text{Ti} = 1,90$. Tỷ lệ nhỏ hơn 2 (tỷ lệ hợp thức của TiO_2) này cho thấy bề mặt của TiO_2 P25 có chứa những lỗ khuyết oxy. Với mẫu PTO-500, tỷ lệ O_1/Ti giảm mạnh, chỉ còn 1,84. Như vậy quá trình sốc nhiệt ở 500°C đã làm tăng hàm lượng lỗ khuyết oxy trên bề mặt. Đến khi sốc nhiệt ở 700°C trở lên, tỷ lệ O_1/Ti bắt đầu tăng trở lại (1,92), cho thấy số lượng lỗ khuyết oxy bắt đầu giảm. Ở 950°C , lỗ khuyết gần như không còn (tỷ lệ $\text{O}_1/\text{Ti} = 1,98$), phù hợp với độ ổn định của tinh thể khi quan sát trong giản đồ XRD.

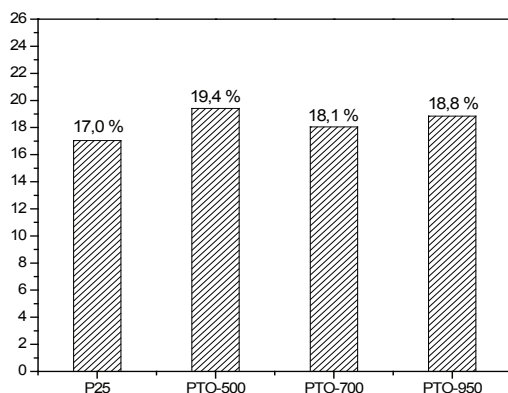
Bảng 2: dữ liệu XPS của TiO_2 P25 và các mẫu biến tính bằng phương pháp sốc nhiệt

	P25		PTO-500		PTO-700		PTO-950	
	E_b (eV)	%	E_b (eV)	%	E_b (eV)	%	E_b (eV)	%
C 1s	285,0 (1,6)	5,24	285,0 (1,6)	6,12	285,0 (1,4)	14,62	285,0 (1,4)	5,65
	286,7 (1,6)	1,38	286,5 (1,6)	1,31	286,5 (1,6)	1,64	286,4 (1,6)	1,41
	289,4 (1,5)	1,03	289,5 (1,6)	0,82	289,2 (1,3)	0,99	289,3 (1,5)	0,98
$\text{Ti } 2p_{3/2,1/2}$ Vệ tinh	459,1-464,9 (1,0-1,9)	29,49	459,3-465,0 (0,9-1,9)	30,21	458,9-464,6 (0,9-1,9)	26,66	459,1-464,8 (1,2-2,1)	28,18
	472,3-478,2		471,7-478,6		471,6-478,0		471,5-478,4	
O 1s I	530,4 (1,1)	55,92	530,5 (1,1)	55,72	530,1 (1,1)	51,35	530,3 (1,1)	55,80
O 1s II	531,6 (1,5)	6,18	531,7 (1,6)	5,81	531,5 (1,6)	4,74	531,6 (1,6)	7,98
# E_b ($\text{Ti } 2p_{3/2}$ - $\text{O } 1s$) (eV)	71,3		71,2		71,2		71,2	
O_1/Ti	1,90		1,84		1,93		1,98	
O_1/Ti	0,20		0,19		0,17		0,28	

Ngoài ra, tỷ lệ O_1/Ti cũng có sự thay đổi theo quá trình sốc nhiệt. Khi sốc nhiệt ở 700°C , tỷ lệ O_1/Ti giảm nhẹ, nhưng khi sốc nhiệt ở 950°C , tỷ lệ O_1/Ti tăng mạnh, cho thấy ở nhiệt độ cao, hàm lượng nhóm hydroxyl bề mặt có khả năng gia tăng mạnh.

3.3. Khả năng hấp phụ và hoạt tính quang hóa xúc tác

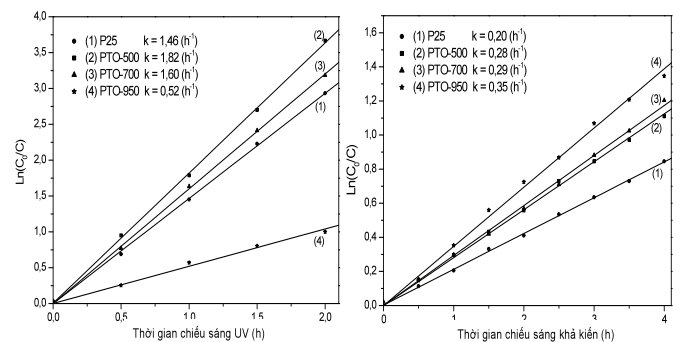
Hình 3 so sánh khả năng hấp phụ MB của các mẫu xúc tác. Hàm lượng MB bị hấp phụ trên các mẫu sốc nhiệt chỉ tăng nhẹ so với mẫu TiO_2 P25. Đáng chú ý ở



Hình 3: so sánh hàm lượng MB hấp phụ trên bề mặt của các mẫu xúc tác

mẫu PTO-950, quan sát bằng phương pháp SEM cho thấy kích thước hạt có sự gia tăng rõ rệt, có khả năng làm giảm diện tích bề mặt riêng của xúc tác và từ đó làm giảm khả năng hấp phụ MB. Tuy nhiên, kết quả khảo sát hấp phụ cho thấy dù kích thước hạt tăng, mẫu PTO-950 thể hiện khả năng hấp phụ MB gần như tương tự với các mẫu xúc tác được sốc nhiệt ở nhiệt độ khác. Điều này có thể được giải thích dựa vào hàm lượng lớn nhóm OH^- trên bề mặt của PTO-950. MB tan trong nước tồn tại dưới dạng cation MB^+ . Sự gia tăng hàm lượng nhóm hydroxyl bởi quá trình sốc nhiệt ở 950°C rất có thể đã làm tăng điện tích âm trên bề mặt xúc tác, khiến nó có thể tương tác tốt với các phân tử cation MB^+ thông qua tương tác tĩnh điện, và vì thế thu hút nhiều cation MB^+ đến bề mặt.

Hình 4 so sánh hoạt tính quang hóa xúc tác phân hủy methylene xanh trên các mẫu xúc tác lần lượt dưới bức xạ UV và khả kiến. Từ giản đồ thể hiện $\ln(C_0/C)$ theo thời gian t, chúng tôi nhận thấy phản ứng phân hủy MB trên các mẫu đều là phản ứng giả bậc 1. Chính vì thế, hoạt tính xúc tác giữa các mẫu sẽ được so sánh dựa trên hằng số vận tốc k (h^{-1}). Dưới bức xạ UV, mẫu TiO_2 P25 thể hiện giá trị $k = 1,46 \text{ h}^{-1}$. Sau khi sốc nhiệt



Hình 4: đồ thị biểu diễn $\ln(C_0/C)$ theo thời gian chiếu sáng để xác định hằng số vận tốc k (h^{-1}) của phản ứng phân hủy MB lần lượt dưới bức xạ UV và khả kiến

ở 500°C , hoạt tính xúc tác tăng lên rõ rệt ($k = 1,81 \text{ h}^{-1}$). Như vậy quá trình sốc nhiệt đã làm gia tăng hoạt tính xúc tác của TiO_2 dưới bức xạ UV trong khi không làm thay đổi cấu trúc tinh thể, thành phần pha và kích thước hạt. Sốc nhiệt ở 500°C cũng không làm tăng hàm lượng gốc OH^- trên bề mặt của xúc tác. Điều này cho thấy sự gia tăng hoạt tính xúc tác dưới bức xạ UV chỉ có thể được giải thích bởi sự gia tăng hàm lượng lỗ khuyết oxy trên bề mặt xúc tác. Theo các nghiên cứu trước đây [22, 23], lỗ khuyết oxy trên bề mặt xúc tác đóng vai trò như những trung tâm bắt electron, cho phép tách electron và lỗ trống quang sinh hiệu quả hơn và nhờ vậy kéo dài thời gian sống của electron và lỗ trống. Các lỗ trống này

khi đó sẽ có nhiều cơ hội phản ứng với các gốc OH trên bề mặt hoặc các phân tử nước hấp phụ để hình thành nên các gốc tự do $\text{OH}^\bullet$ có khả năng oxy hóa các phân tử hữu cơ. Như vậy việc tăng hàm lượng lỗ khuyết oxy hoàn toàn có thể làm gia tăng hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 . Tuy nhiên, khi sốc nhiệt từ 700°C trở lên, hoạt tính xúc tác bắt đầu giảm, phù hợp với sự giảm lỗ khuyết trên bề mặt PTO-700. Mẫu PTO-950 thể hiện hằng số vận tốc phân hủy MB thấp nhất trong các mẫu. Kết quả này cũng tương ứng với độ giảm mạnh lỗ khuyết trên bề mặt, đồng thời tương ứng với sự chuyển pha hoàn toàn từ anatase sang rutile, pha tinh thể được cho là có hoạt tính dưới bức xạ UV kém hơn anatase.

Tương tự như dưới bức xạ UV, phản ứng phân hủy MB trong vùng khả kiến cũng tuân theo phản ứng giả bậc 1. Mẫu TiO_2 P25 có $k = 0,20 \text{ h}^{-1}$ trong khi mẫu PTO-500 có $k = 0,28 \text{ h}^{-1}$. Kết quả này chứng tỏ phương pháp sốc nhiệt không chỉ làm tăng hoạt tính của TiO_2 P25 trong vùng UV mà còn nâng cao hoạt tính trong vùng khả kiến. Sự gia tăng hoạt tính này một lần nữa rất có thể bắt nguồn từ sự gia tăng hàm lượng lỗ khuyết oxy trên bề mặt, vì các yếu tố còn lại như thành phần pha, kích thước hạt đều không thay đổi. Những lỗ khuyết oxy này đã được báo cáo trong [24, 25, 26] có thể hình thành những vùng năng lượng trung gian nằm giữa vùng dẫn và vùng hóa trị trong cấu trúc điện tử của TiO_2 , vì vậy làm giảm năng lượng cần thiết kích thích và từ đó tạo ra hoạt tính xúc tác trong vùng khả kiến. Khi hàm lượng lỗ khuyết được tăng lên, các vùng năng lượng trung gian càng làm giảm năng lượng kích thích hiệu quả hơn và dẫn đến hoạt tính dưới bức xạ khả kiến gia tăng. Đối với mẫu PTO-700, hằng số tốc độ phân hủy MB chỉ tăng nhẹ ($k = 0,29 \text{ h}^{-1}$) so với mẫu PTO-500 trong khi ở 900°C , hằng số tốc độ này tăng mạnh ($k = 0,34 \text{ h}^{-1}$) mặc dù ở hai mẫu này, số lượng lỗ khuyết oxy đã bắt đầu giảm. Quan sát này tuy nhiên, lại phù hợp với kết quả nhiễu xạ tia X phân tích trước đó. Từ 700°C trở lên, nhiễu xạ tia X cho thấy hàm lượng rutile bắt đầu tăng nhẹ trong thành phần pha của TiO_2 . So với anatase, pha rutile có band gap thấp hơn (khoảng 3,0 eV), có thể hoạt động dưới kích thích khả kiến (khoảng 420-450 nm). Do đó, khi hàm lượng rutile tăng, xúc tác càng có khả năng hoạt động trong vùng khả kiến. Đến 950°C , mẫu PTO-950 gần như chứa hoàn toàn pha rutile. Ngoài ra mẫu PTO-950 còn là mẫu có hàm lượng gốc OH cao nhất trên bề mặt. Hai nguyên nhân này đã khiến cho PTO-950 là mẫu cho hoạt tính xúc tác cao nhất trong vùng khả kiến.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tìm hiểu những ảnh hưởng của quá trình sốc nhiệt ở những nhiệt độ khác nhau lên cấu trúc tinh thể, hình thái, thành phần bề mặt và hoạt tính quang hóa xúc tác của TiO_2 P25.

Ở 500°C , phương pháp sốc nhiệt không làm thay đổi thành phần pha, hình thái bề mặt của oxit, nhưng đã làm gia tăng hàm lượng lỗ khuyết trên bề mặt, tác nhân chính cải thiện hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 dưới bức xạ UV và khả kiến. Ở nhiệt độ sốc nhiệt cao hơn, lỗ khuyết oxy trên bề mặt bắt đầu giảm dần, tuy nhiên sự gia tăng hàm lượng rutile trong thành phần pha của các mẫu đã thúc đẩy hoạt tính xúc tác của TiO_2 trong vùng khả kiến ■

Tài liệu tham khảo

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C **1**, 1 (2000).
- [2] Y. Matsumoto, H. Nagai and E.I. Sato, J. Phys. Chem. **86**, 4664 (1982).
- [3] M. Anpo, Bull. Chem. Soc. Jpn. **77**, 1427 (2004).
- [4] M. Anpo, Pure Appl. Chem. **72**, 1265 (2000).
- [5] M. Anpo, Pure Appl. Chem. **72**, 1787 (2000).
- [6] K.C. Cho, K.C. Hwang, T. Sano, K. Takeuchi and S. Matsuzawa, J. Photochem. Photobiol. A **161**, 155 (2004).
- [7] I. Paramasivam, J.M. Macak and P. Schmuki, Electrochem. Commun. **10**, 71 (2008).
- [8] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, Science **293**, 269 (2001).
- [9] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou and X. Chen, J. Phys. Chem. B **108**, 1230 (2004).
- [10] S.U.M. Khan, M. Al-Shahry and W.B. Ingler, Science **297**, 2243 (2002).
- [11] Y. Cui, H. Du and L. Wen, Solid State Commun. **149**, 634 (2009).
- [12] T.K.Le, D. Flahaut, D. Foix, S. Blanc, H.K.H. Nguyen, T.K.X. Huynh and H. Martinez, J. Solid State Chem. **187**, 300 (2012).
- [13] D.A. Shirley, Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
- [14] J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8**, 129 (1976).
- [15] J. Rodriguez-Carvajal, Commission of Powder Diffraction, IUCr Newsletter **26**, 12 (2001).
- [16] R.G. Nair, S. Paul and S.K. Samdarshi, Sol. Energ. Mat. Sol. C **95**, 1901 (2011).
- [17] M.G. Faba, D. Gonbeau and G. Pfister-Guillouzo, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **73**, 65 (1995).
- [18] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier and A. Levasseur, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 1319 (2000).
- [19] C. Guimon, A. Gervasini and A. Auroux, J. Phys. Chem. B **105**, 10316 (2001).
- [20] J.C. Parlebas, M.A. Khan, T. Uozumi, K. Okada and A. Kotani, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **71**, 117 (1995).
- [21] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier and A. Levasseur, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 1319 (2000).
- [22] D.R. Park, J. Zhang, K. Ikenue, H. Yanashita and M. Anpo, J. Catal. **185**, 114 (1999).
- [23] B. Xin, D. Ding, Y. Gao, X. Jin, H. Fu and P. Wang, Appl. Surf. Sci. **255**, 5896 (2009).
- [24] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi and N.K. Labhsetwar, J. Fluorine Chem. **126**, 69 (2005).
- [25] D. Li, H. Haneda, N.K. Labhsetwar, S. Hishita and N. Ohashi, Chem. Phys. Lett. **401**, 579 (2005).
- [26] W. Ho, J.C. Yu and S. Lee, Chem. Commun. **10**, 1115 (2006).