

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VÀ ĐẶC TÍNH CHẤT XÚC TÁC TiO_2 ĐƯỢC CÂY THÊM NGUYÊN TỐ NITƠ NHẪM NÂNG CAO HOẠT TÍNH QUANG HÓA Ở VÙNG ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN

PHẠM PHÁT TÂN, NGUYỄN THỊ DUNG, TRẦN MẠNH TRÍ

I. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, việc sử dụng chất xúc tác TiO_2 trong các quá trình quang hóa để xử lý môi trường, đặc biệt là xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải đã có nhiều bước phát triển đáng kể với việc sử dụng các nguồn ánh sáng khác nhau như tia UV nhân tạo hoặc tự nhiên và đã mang lại hiệu quả nhất định. Thế mạnh của quá trình quang xúc tác là khả năng phân hủy một cách hiệu quả những chất hữu cơ độc hại, khó hoặc không thể phân hủy sinh học. Nguyên nhân vì quang xúc tác là một trong những quá trình oxy hóa nâng cao (Advanced Oxidation Processes) mà bản chất của nó là tạo ra tác nhân oxy hóa cực mạnh gốc tự do $^{\bullet}\text{OH}$, đặc trưng bởi thế oxy hóa rất cao (2,8 eV). Gốc $^{\bullet}\text{OH}$ có khả năng phân hủy đến khoáng hóa hoàn toàn các chất hữu cơ khó phân hủy thành sản phẩm cuối cùng là CO_2 , H_2O , các axit vô cơ đơn giản [1 - 6].

Tuy nhiên, TiO_2 có khoảng năng lượng giữa vùng dẫn và vùng hóa trị khá lớn ($E_g = 3,2$ eV, đối với dạng anatas) tương ứng với năng lượng bước sóng ngắn hơn 385 nm, chỉ cho phản ứng quang hóa đạt hiệu quả cao nếu sử dụng đèn UV hoặc sử dụng bức xạ UV-A của ánh sáng mặt trời. Nếu giảm năng lượng này của TiO_2 xuống thấp hơn, chẳng hạn như $E_g = 2,54 - 2,66$ eV [7] thì khả năng có thể sử dụng hiệu quả ánh sáng khả kiến của phổ ánh sáng mặt trời cho quá trình quang hóa. Một trong những phương pháp làm giảm năng lượng giữa vùng dẫn và vùng hóa trị của TiO_2 là cấy thêm một lượng nhỏ nitơ vào mạng TiO_2 (nitrogen-doped TiO_2).

Gần đây có nhiều công trình nghiên cứu về lĩnh vực này đã được công bố, chất xúc tác TiO_2 cấy thêm nguyên tố Nitơ được điều chế dưới dạng bột hoặc phủ trên các loại chất mang khác nhau như:

- (i) Thoải bột TiO_2 nhiều giờ trong buồng hỗn hợp khí N_2/Ar , sau đó nung trong dòng khí N_2 [8, 9];
- (ii) Xử lý bột TiO_2 anatas trong khí NH_3/Ar [7, 8];
- (iii) Nung hỗn hợp TiO_2 -P25 với urê trong không khí [10];
- (iv) Thủy phân dung dịch muối vô cơ của titan như TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, trong dung dịch amoniac [11];
- (v) Thủy phân $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ trong dung dịch amoniac [12].

Mục đích của nghiên cứu này nhằm tìm ra mối quan hệ giữa điều kiện chế tạo xúc tác bằng phương pháp thủy phân trong môi trường amoniac và những đặc trưng cấu trúc chất xúc tác quang TiO_2 như: thành phần pha, kích thước tinh thể, khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến.

II. THỰC NGHIỆM

Các hóa chất tinh khiết được sử dụng trong thí nghiệm bao gồm Tetraisopropyl orthotitanat (Merck), dung dịch amoniac 25% (Merck), Isopropanol (UNI-chem) nhằm hạn chế tối đa ảnh hưởng của tạp chất.

Chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp thủy phân $Ti(OC_3H_7)_4$ với NH_3 25% trong dung môi isopropanol với tỉ lệ khác nhau ở nhiệt độ phòng và có khuấy trộn liên tục. Sản phẩm thủy phân được ổn định trong 24 giờ, sau đó được sấy ở $110^\circ C$ trong 30 phút và nung trong không khí ở $400^\circ C$ trong 1 giờ. Bột xúc tác thu được có màu vàng sáng đến màu tro. Bột TiO_2 DEGUSSA-P25 dùng để so sánh cũng được nung ở cùng nhiệt độ và thời gian trên.

Các mẫu xúc tác thu và mẫu TiO_2 -P25 được phân tích cấu trúc và các đặc trưng hóa lí bằng phương pháp phổ phản xạ UV-VIS ở bước sóng từ 200 nm đến 800 nm trên thiết bị JASCO V-550 (Nhật); SEM (JOEL-JSM-5500 - Nhật); XRD (SIEMENS - Đức) với điện cực anot $CuK\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$) và phổ IR (DRUKER). Để xác định kích thước hạt [11] và thành phần pha TiO_2 [14] có thể dựa vào phổ XRD và tính toán theo các công thức được đề nghị bởi Scherrer [11] như sau:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

trong đó: D : Kích thước tinh thể; λ : Bước sóng tia X; β : Độ rộng nửa mũi anatas; θ : Góc nhiễu xạ.

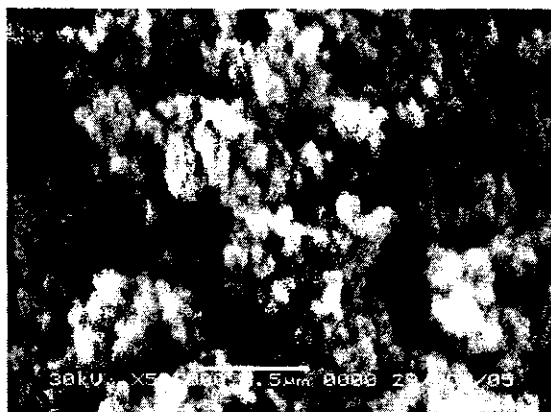
$$\%Anatas = \frac{100}{1 + I_R / 0,97I_A}$$

trong đó: I_A, I_R : lần lượt là cường độ mũi mạnh nhất của pha anatas (101) và rutil (110).

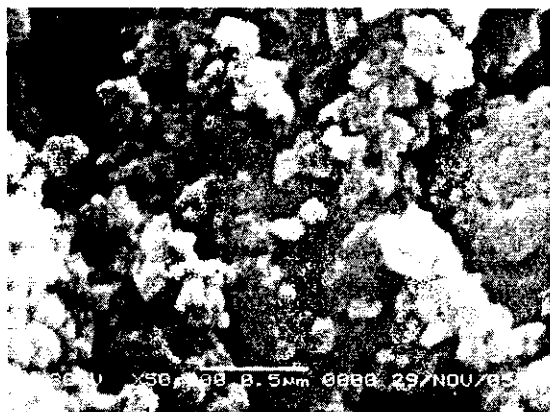
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các mẫu xúc tác điều chế được kí hiệu như sau:

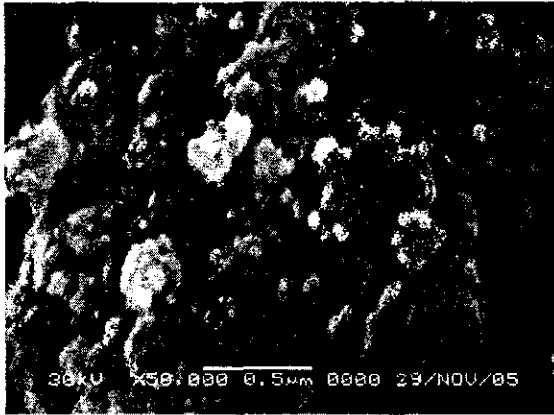
Số TT	Kí hiệu	Tỉ lệ $Ti(OC_3H_7)_4$: dung môi (theo thể tích)
1	TiO_2 -P25	-
2	TiO_2 - N_0	0
3	TiO_2 - N_1	1:4
4	TiO_2 - N_2	1:15



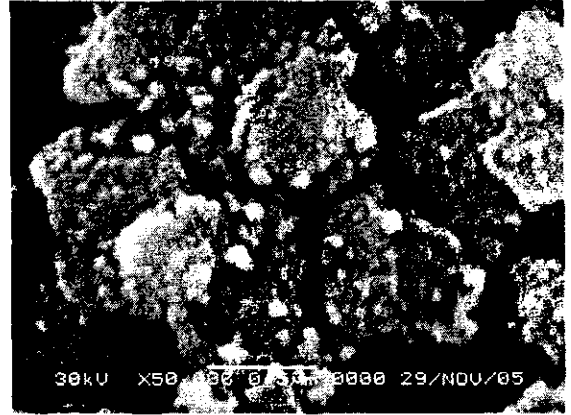
1a) TiO_2 -P25



1b) TiO_2 - N_0



1c) $\text{TiO}_2\text{-N}_1$



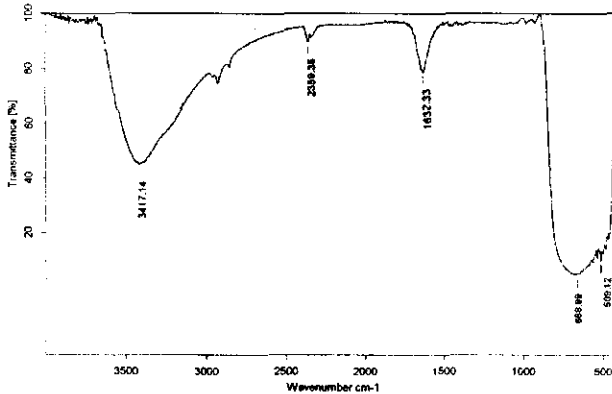
1d) $\text{TiO}_2\text{-N}_2$

Hình 1. Hình SEM của các mẫu xúc tác TiO_2

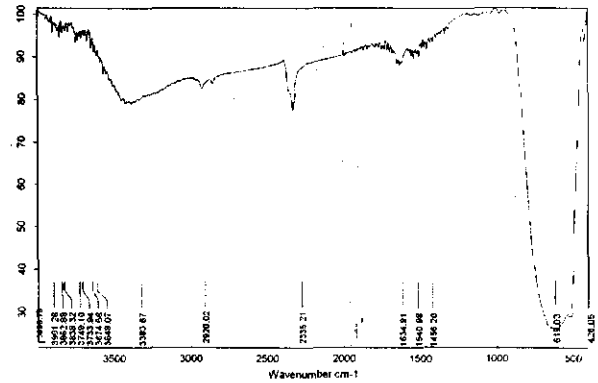
Các mẫu xúc tác đã điều chế được chụp ảnh SEM nhằm xác định kích thước và độ nét của hạt xúc tác. Kết quả thể hiện ở hình 1.

Kết quả từ các ảnh SEM cho thấy, so với bột TiO_2 DEGUSSA-P25 thương phẩm có kích thước hạt khoảng 30 nm, các mẫu xúc tác TiO_2 được điều chế bằng phương pháp thủy phân Tetraisopropyl Titanat với dung dịch NH_3 không dung môi (1b) kích thước hạt vào khoảng dưới 50 nm. Trong khi đó các mẫu xúc tác có dung môi isopropanol thì kích thước hạt giảm rõ rệt (khoảng 30 nm) (1c, 1d). Từ đó có thể thấy được vai trò của dung môi trong việc phân tán sản phẩm thủy phân không bị kết khối dẫn đến giảm kích thước hạt TiO_2 sản phẩm.

Phổ IR của xúc tác được thể hiện trong hình 2:



a)

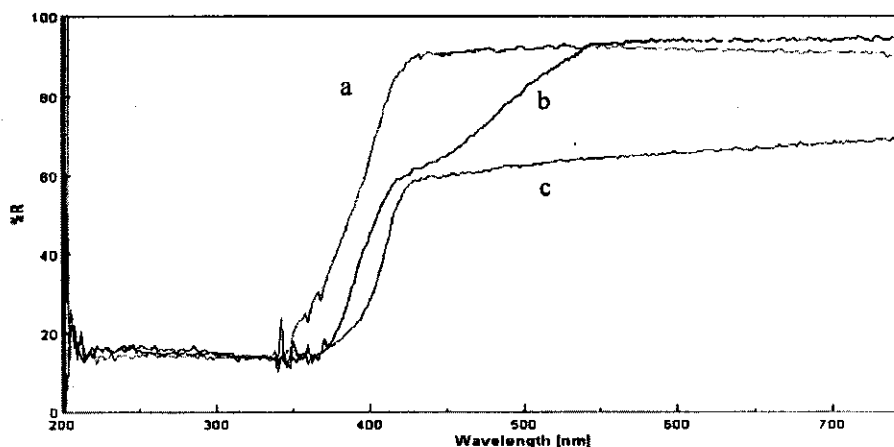


b)

Hình 2. Phổ IR các mẫu xúc tác: mẫu $\text{TiO}_2\text{-P25}$ a); mẫu $\text{TiO}_2\text{-N}_2$ b)

Kết quả cho thấy đối với mẫu $\text{TiO}_2\text{-N}_2$ xuất hiện các mũi phổ sau: các mũi hấp thụ từ 3300 - 3500 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH liên kết mạng, các mũi từ 1630 - 1640 cm^{-1} đặc trưng dao động biến dạng của nhóm OH. Dãy hấp thụ 1430 - 1456 cm^{-1} có thể là đặc trưng dao động của ion NH_4^+ [11]. Điểm đáng chú ý là sự xuất hiện các mũi từ 1516 - 1546 cm^{-1} , đặc biệt là mũi 1541 cm^{-1} chứng tỏ sự hiện diện của nhóm NH_2 [13] hoặc NO_2 và NO [7,

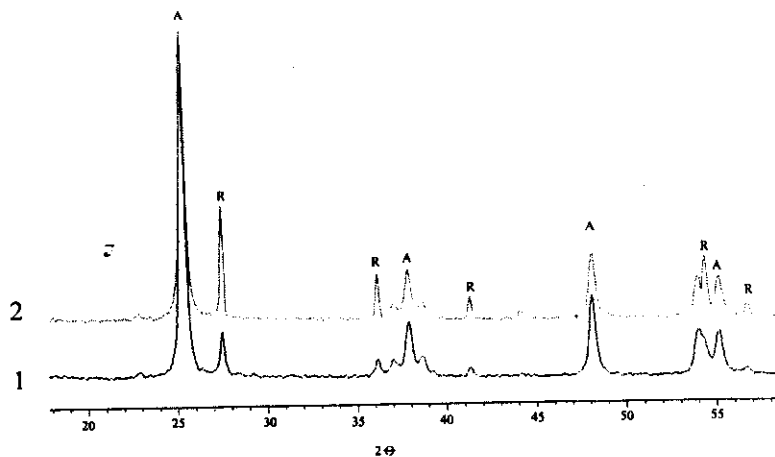
11]. Như vậy có thể bước đầu xác nhận sự hiện diện của nguyên tố nitơ trong mạng tinh thể xúc tác TiO_2 biến tính. Phổ phản xạ UV-VIS của các mẫu xúc tác được thể hiện trong hình 3.



Hình 3. Phổ UV-VIS các mẫu xúc tác: TiO_2 -P25 (a); TiO_2 -N₁ (b); TiO_2 -N₂ (c)

Kết quả cho thấy so với chất xúc tác TiO_2 -P25 thì mẫu xúc tác TiO_2 -N₁ có độ phản xạ ánh sáng giảm ở dãy có bước sóng 350 – 550 nm, tương ứng với dãy màu xanh đến màu hơi lục, còn mẫu TiO_2 -N₂ độ phản xạ ánh sáng giảm trong toàn dãy từ 380 – 800 nm. Như vậy, các mẫu chất xúc tác TiO_2 được cấy thêm nguyên tố nitơ đều có khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng khả kiến. Điều này được giải thích là do có sự giảm mức năng lượng giữa băng dẫn và băng hóa trị của xúc tác TiO_2 .

Phổ XRD của các mẫu xúc tác được đưa ra ở hình 4 cho thấy có sự kết tinh khá tốt và hầu như không chứa pha vô định hình. Các mũi phổ đặc trưng cho pha anatase và rutil của xúc tác điều chế hoàn toàn trùng lặp với phổ của mẫu so sánh TiO_2 DEGUSSA-P25. Kích thước tinh thể được tính toán theo công thức Scherrer [11] đối với các mẫu khác nhau trong khoảng từ 30 - 50 nm. Tỷ lệ thành phần pha Anatase: Rutil khoảng 70 : 30 [14].



Hình 4. Phổ XRD: 1) TiO_2 -P25; 2) TiO_2 -N₁

IV. KẾT LUẬN

Bước đầu nghiên cứu điều chế chất xúc tác TiO_2 cấy thêm nguyên tố nitơ đã thu được các kết quả sau:

1. Bằng phương pháp thủy phân muối tetraisopropyl orthotitanat bởi dung dịch amoniac trong môi trường có và không có dung môi isopropanol đã thu được các chất xúc tác TiO_2 chứa nitơ với kích thước hạt cỡ nano, khoảng 30 – 50 nm rất thích hợp cho các phản ứng quang xúc tác.

2. Chất xúc tác điều chế được có độ kết tinh cao với tỉ lệ pha Anatas: Rutil khoảng 70 : 30. Sự hiện diện của các nhóm OH, NO_2 , NO, NH_4^+ đã được thể hiện qua phổ IR, chứng tỏ nitơ đã được đưa vào mạng TiO_2 .

3. Các mẫu xúc tác chứa nitơ có màu vàng sáng đến màu xám tro và đều làm giảm khả năng phản xạ ánh sáng trong vùng khả kiến, dẫn đến chúng có thể hấp thụ ánh sáng tốt hơn trong vùng này. Điều đó mở ra triển vọng sử dụng nguồn ánh sáng mặt trời kết hợp với chất xúc tác TiO_2 cấy thêm nguyên tố nitơ cho các phản ứng phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ.

Nghiên cứu trên đây đã bước đầu xác định mối quan hệ giữa phương pháp điều chế và các đặc trưng cấu trúc của chất xúc tác quang TiO_2 được cấy thêm nguyên tố nitơ. Chúng tôi sẽ tiếp tục khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế xúc tác và thử hoạt tính của chúng các phản ứng khác nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Mạnh Trí - Sử dụng năng lượng mặt trời thực hiện quá trình quang xúc tác trên TiO_2 để xử lí nước và nước thải công nghiệp, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **42** (2005) 63-67.
2. Nguyễn Thị Dung, Phạm Phát Tân, Nguyễn Văn Khoa, Trần Thị Đức, Lê Thị Hoài Nam, Bùi Tiến Dũng - Phân hủy Phenol trên màng TiO_2 với ánh sáng tử ngoại, Tạp chí Hóa học **42** (4) (2004) 401-404.
3. J. M. Herrmann - Heterogeneous Photocatalysis: Concepts, reaction mechanisms and potential applications in Environmental problems, Trends in photochemistry and photobiology **3** (1994) 633-642.
4. D. F. Ollis - Photocatalytic purification and Treatment of water and Air, Elsevier Amsterdam, 1993.
5. Schiavello Ed - Photocatalysis And Environment, Kluwer Acad. Pub. Dordrecht, 1988.
6. N. Serpone And E. Perlizzerti - Photocatalysis, Fundamental and Applications, Wiley, New York, 1989.
7. S. Mozia, M. Tomaszewska, B. Kosowska, B. Grzmil, A. W. Morawski, K. Kalucki - Decomposition of nonionic surfactant on a nitrogen-doped photocatalyst under visible light irradiation, Appl. B **55** (2005) 195-200.
8. R. Asahi, T. Morikawa, K. Ohwaki, Y. Taga - Science **293** (2001) 269.
9. O. Diwald, T. L. Thomson, T. G. Goralski, S. D. Walck, J.T. Yates - J. Phys. Chem. B **108** (2004) 52.
10. V. T. Bich, T. T. Duc, N. T. Tinh, T. B. Ngoc, N. L. Lam, V. T. M. Hanh, and N. X. Hoai - Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides for environmental