

# NGHIÊN CỨU VÀ CHẾ TẠO VẬT LIỆU TiO<sub>2</sub> NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SIÊU ÂM - THỦY NHIỆT

Huỳnh Duy Nhân<sup>(1)</sup>, Trương Văn Chương<sup>(2)</sup>, Lê Quang Tiến Dũng<sup>(2)</sup>

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một; (2) Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế

## TÓM TẮT

Bài báo trình bày một phương pháp tổng hợp TiO<sub>2</sub> nano bằng phương pháp siêu âm - thủy nhiệt. Các mẫu sau khi chế tạo được nung theo nhiệt độ 100<sup>o</sup>C, 500<sup>o</sup>C, 600<sup>o</sup>C, 700<sup>o</sup>C và 800<sup>o</sup>C trong 15 phút. Cấu trúc và vi cấu trúc của tinh thể TiO<sub>2</sub> nano đã được xác định bằng các kỹ thuật XRD, FE-SEM. Khả năng quang xúc tác của bột TiO<sub>2</sub> được khảo sát bằng phổ UV-Vis qua khả năng phân hủy một số chất như xanh methylene. Kết quả mẫu TiO<sub>2</sub> nung ở nhiệt độ 700<sup>o</sup>C trong 15 phút có cỡ hạt khoảng 25nm, tỉ lệ anatase/rutile là 79/21, cấu trúc các hạt xen lẫn với các ống và có tính quang xúc tác mạnh nhất trong các mẫu đã được nghiên cứu khi chiếu bằng ánh sáng đèn tử ngoại và Mặt trời.

**Từ khóa:** TiO<sub>2</sub>, siêu âm – thủy nhiệt, cấu trúc, vi cấu trúc, quang xúc tác

\*

## 1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, phản ứng quang xúc tác đang thu hút nhiều sự quan tâm trong lĩnh vực nghiên cứu cơ bản và ứng dụng. Các phản ứng quang xúc tác của các chất bán dẫn như TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS và Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có cấu trúc nano được sử dụng để làm sạch môi trường bằng cách oxy hóa các chất hữu cơ dưới tác dụng của ánh sáng. Trong số những vật liệu nano đó thì TiO<sub>2</sub> kích thước nano đã và đang thu hút rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu do những ứng dụng tuyệt vời của nó trong các lĩnh vực như chuyển đổi năng lượng mặt trời, xử lý nước thải, làm sạch môi trường. Ngoài những ứng dụng trong các lĩnh vực nói trên, TiO<sub>2</sub> còn được biết đến với những đặc tính nổi bật là vật liệu rất bền, không độc và rẻ

tiền. Hoạt tính quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> có cấu trúc nano phụ thuộc vào cấu trúc pha, hình dạng và kích thước vật liệu, diện tích bề mặt... TiO<sub>2</sub> vô định hình có hoạt tính quang xúc tác không đáng kể và pha anatase có hoạt tính mạnh hơn pha rutile [3]. Có rất nhiều phương pháp để chế tạo TiO<sub>2</sub> nano như sol-gel [1,11], vi sóng [6], thủy nhiệt [7]. Tuy nhiên phương pháp kết hợp siêu âm - thủy nhiệt là một trong những phương pháp hiện nay được các nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm vì nó có thể chế tạo TiO<sub>2</sub> có cấu trúc ống nano với đường kính nhỏ, chiều dài lớn, diện tích bề mặt cao. Mặt khác cũng có thể chế tạo dạng hạt có kích thước hạt nhỏ và đồng đều, dễ điều khiển, tùy theo quy trình chế tạo. Ưu điểm phương pháp này có thể xuất

phát từ những hóa chất  $\text{TiO}_2$  thương mại rẻ tiền, mang nhiều lợi ích về kinh tế.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo  $\text{TiO}_2$  có cấu trúc nano xuất phát từ bột  $\text{TiO}_2$  thương mại bằng phương pháp kết hợp siêu âm - thủy nhiệt. Các thiết bị đều do Bộ môn Vật lý chất rắn Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế tự chế tạo. Đây là phương pháp đơn giản và dễ lặp lại.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Vật liệu

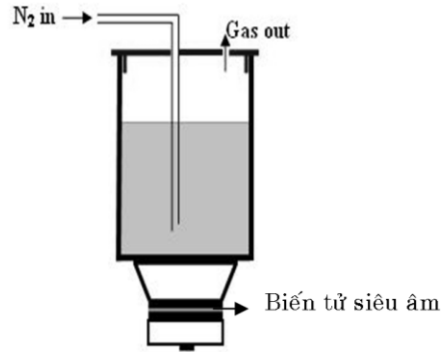
Bột  $\text{TiO}_2$  thương mại (Merk, 99%) được dùng làm nguồn  $\text{TiO}_2$  ban đầu. NaOH (99%) được dùng làm dung môi trong quá trình thủy nhiệt. HCl (98%) dùng để lọc rửa sản phẩm sau khi thủy nhiệt. Nước chưng cất, giấy quỳ kiểm tra độ pH, giấy lọc và dung dịch xanh methylene.

### 2.2 Phương pháp chế tạo

#### 2.2.1. Xây dựng hệ xử lý vật liệu bằng siêu âm

Để thực hiện quá trình tổng theo phương pháp siêu âm – thủy nhiệt, vấn đề quan trọng nhất là chế tạo được thiết bị siêu âm phù hợp. Trên cơ sở các vật liệu áp điện được chế tạo tại Bộ môn Vật lý chất rắn – Trường Đại học Khoa học – Đại

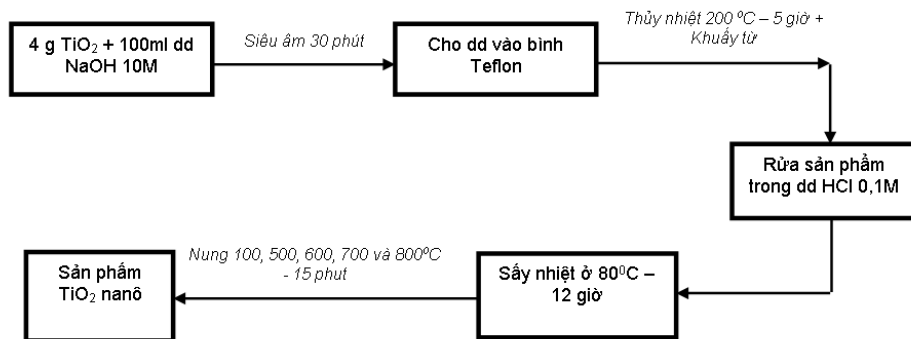
học Huế. Chúng tôi đã thiết kế được một thiết bị tổng hợp với bộ phận chính gồm 1 biến tử kép kiểu Langie-vin kép hoạt động ở tần số 35 kHz được gắn trực tiếp vào cốc thủy tinh (hình 1). Công suất siêu âm (xác định bằng phương pháp đo nhiệt lượng) của thiết bị cỡ 60W [7,8].



**Hình 1:** Thiết bị tổng hợp  $\text{TiO}_2$  theo phương pháp siêu âm

#### 2.2.2. Chế tạo mẫu

Cân 4 gam bột  $\text{TiO}_2$  thương mại chủ yếu dạng anatase cho vào cốc thủy tinh chứa 100ml dung dịch NaOH 10M. Dung dịch này được tiếp tục phân tán bằng siêu âm (35 kHz, 60 W) trong thời gian 30 phút. Dung dịch sau khi siêu âm được đưa vào bình Teflon để thủy nhiệt ở  $200^\circ\text{C}$  đồng thời kết hợp khuấy từ trong 5 giờ.



**Hình 2:** Quy trình chế tạo  $\text{TiO}_2$  nano bằng phương pháp siêu âm - thủy nhiệt

Sản phẩm thu được sau quá trình thủy nhiệt cho vào cốc và rửa nhiều lần bằng nước cất và dung dịch HCl 0,1M cho đến khi môi trường gần như trung tính (hình 2). Sản phẩm cuối cùng được sấy khô rồi xử lý nhiệt.

Bột sau khi sấy được nung ở các nhiệt độ 100<sup>o</sup>C, 500<sup>o</sup>C, 600<sup>o</sup>C, 700<sup>o</sup>C, 800<sup>o</sup>C trong thời gian 15 phút với tốc độ gia nhiệt là 5<sup>o</sup>C/phút để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên sự tạo thành cấu trúc, vi cấu trúc của bột TiO<sub>2</sub> nano.

### 2.2.3. Phương pháp đo

Cấu trúc, vi cấu trúc và thành phần pha của bột TiO<sub>2</sub> nano được đo bằng máy nhiễu xạ tia X (XRD –Siemen D-5005) với tia bức xạ là Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056$  A) và bước quét là 0,03<sup>o</sup>. Để xác định hình dạng và kích thước hạt, đo bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao (FESEM – Hitachi S 4800).

Khả năng phân hủy chất màu xanh methylene của bột TiO<sub>2</sub> nano được kiểm chứng qua phổ UV-Vis (2450 Shimadzu spectrophotometer).

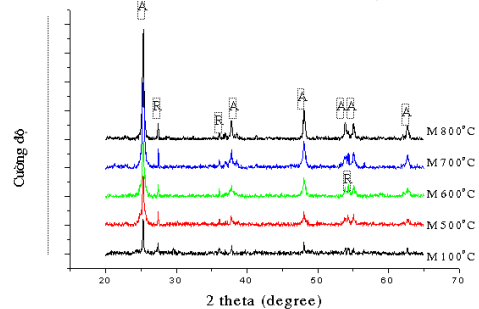
Dựa vào phương trình này chúng tôi đã tính được tỉ lệ tinh thể giữa anatase/rutile của bột TiO<sub>2</sub> nano:

**Bảng 1:** Tỉ lệ anatase/rutile của bột TiO<sub>2</sub> sau khi xử lý nhiệt

Mẫu	Nhiệt độ và thời gian nung	Tỉ lệ anatase/rutile
M100 <sup>o</sup> C	100 <sup>o</sup> C – 15 phút	72/28
M500 <sup>o</sup> C	500 <sup>o</sup> C - 15 phút	74/26
M600 <sup>o</sup> C	600 <sup>o</sup> C – 15 phút	78/22
M700 <sup>o</sup> C	700 <sup>o</sup> C – 15 phút	79/21
M800 <sup>o</sup> C	800 <sup>o</sup> C – 15 phút	84/16

Từ bảng 1 ta thấy khi nhiệt độ nung tăng dần lên, cấu trúc TiO<sub>2</sub> từ dạng rutile đã chuyển dần sang anatase.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

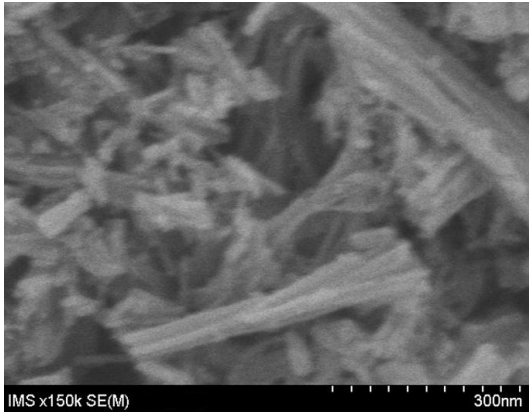


**Hình 3:** Ảnh nhiễu xạ tia X của bột TiO<sub>2</sub> được nung tại các nhiệt độ 100<sup>o</sup>C, 500<sup>o</sup>C, 600<sup>o</sup>C, 700<sup>o</sup>C, 800<sup>o</sup>C trong thời gian 15 phút.

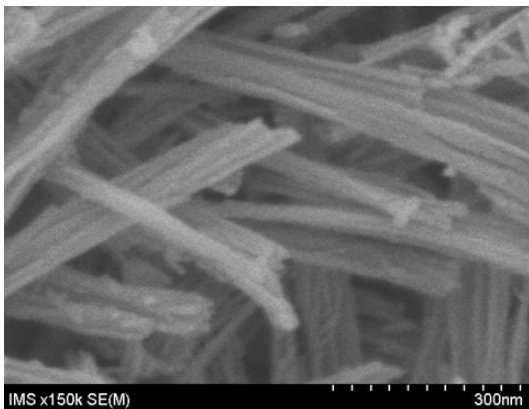
Từ hình 3, chúng ta thấy các đỉnh tại vị trí 2 $\theta$  = 25,28<sup>o</sup>; 37,78<sup>o</sup>; 48,05<sup>o</sup>, 53,84<sup>o</sup> và 55,01<sup>o</sup> ứng với TiO<sub>2</sub> có cấu trúc tinh thể dạng anatase. Vị trí đỉnh 2 $\theta$  = 27,41<sup>o</sup>; 36,05<sup>o</sup> và 54,32<sup>o</sup> ứng với tinh thể dạng rutile. Như vậy tinh thể rutile xuất hiện ở các nhiệt độ nung và không có vị trí đỉnh ứng với các chất khác như Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. Tỉ số giữa cường độ nhiễu xạ giữa mặt mạng [101] của tinh thể anatase (ứng với góc 2 $\theta$  = 25,28<sup>o</sup>) và mặt mạng [110] của tinh thể rutile (ứng với góc 2 $\theta$  = 27,41<sup>o</sup>) được dùng để xác định tỉ lệ giữa anatase và rutile theo phương trình:

$$\frac{anatase}{rutile} = 0,79 \frac{I_{101}}{I_{110}}$$

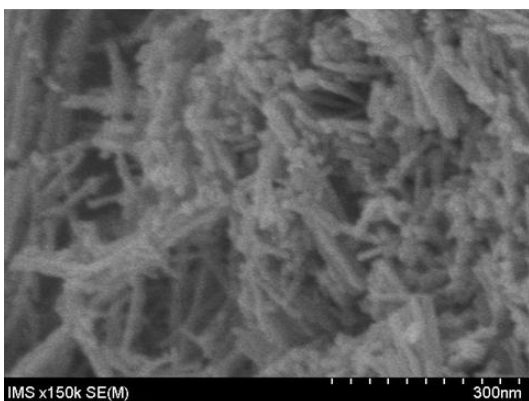
Vi cấu trúc của bột  $\text{TiO}_2$  nano được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao (FESEM – Hitachi S-4800).



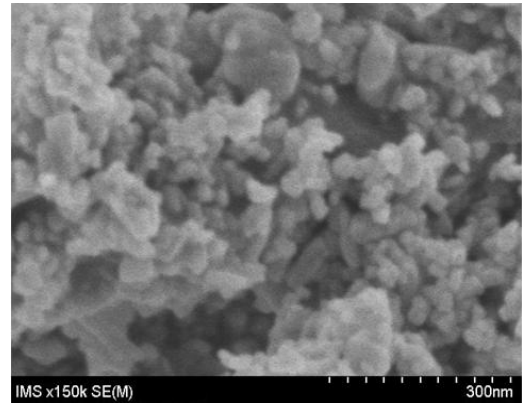
**Hình 4a:** Ảnh FESEM của mẫu  $\text{TiO}_2$  nung ở  $100^\circ\text{C}$  – 15 phút



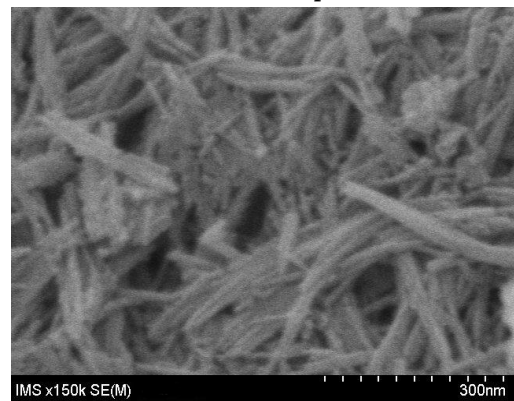
**Hình 4b:** Ảnh FESEM của mẫu  $\text{TiO}_2$  nung ở  $500^\circ\text{C}$  – 15 phút



**Hình 4c:** Ảnh FESEM của mẫu  $\text{TiO}_2$  nung ở  $600^\circ\text{C}$  – 15 phút



**Hình 4d:** Ảnh FESEM của mẫu  $\text{TiO}_2$  nung ở  $700^\circ\text{C}$  – 15 phút



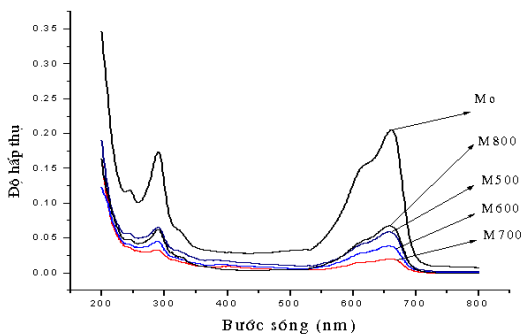
**Hình 4e:** Ảnh FESEM của mẫu  $\text{TiO}_2$  nung ở  $800^\circ\text{C}$  – 15 phút

Từ ảnh FESEM của các mẫu  $\text{TiO}_2$  nung ở các nhiệt độ 100, 500, 600, 700 và  $800^\circ\text{C}$  trong 15 phút. Chúng ta thấy bột  $\text{TiO}_2$  khi nung ở  $100^\circ\text{C}$  trong 15 phút gồm các tấm bất đầu cuộn lại (hình 4a). Khi nhiệt độ tăng các tấm dần cuộn lại thành dạng ống có thể thấy ở ảnh FESEM của mẫu nung với nhiệt độ  $500^\circ\text{C}$  trong 15 phút (hình 4b). Khi nhiệt độ nung tăng đến  $600^\circ\text{C}$  trong 15 phút, ta có thể thấy hầu như tất cả các tấm đã cuộn thành ống, đường kính ống trung bình khoảng 25 nm (hình 4c). Ở nhiệt độ nung  $700^\circ\text{C}$  trong 15 phút bên cạnh các ống bất đầu xuất hiện các hạt có kích thước khoảng 25nm (hình 4d). Tại nhiệt độ nung  $800^\circ\text{C}$  trong 15 phút hầu như toàn bộ cấu trúc

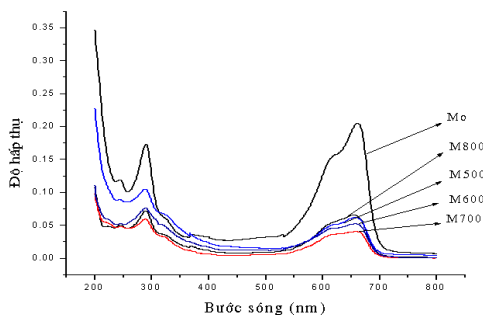
ống bị phá vỡ và chuyển thành dạng hạt, kích thước hạt tăng dần lên và có kích thước trung bình 30nm (hình 4e) .

Chúng ta thấy mẫu TiO<sub>2</sub> nung ở nhiệt độ 700<sup>o</sup>C trong 15 phút có tỉ lệ thành phần anatase/rutile là 79/21 xấp xỉ với mẫu TiO<sub>2</sub> - P25 thương mại (tỉ lệ 80/20) và có cấu trúc gồm các hạt xen lẫn với các ống.

Hình 5a và 5b là phổ UV-Vis của mẫu M0 (mẫu TiO<sub>2</sub> pha xanh methylene chưa chiếu sáng) và các mẫu M500, M600, M700, M800 (mẫu nung ở nhiệt độ 500, 600, 700 và 800<sup>o</sup>C trong 15 phút được pha vào xanh methylene theo tỉ lệ như nhau) sau khi được chiếu sáng bằng ánh sáng tử ngoại trong thời gian 60 phút và 120 phút.



**Hình 5a:** Phổ UV-Vis của các mẫu M0, M500, M600, M700 và M800 khi chiếu ánh sáng tử ngoại 60 phút



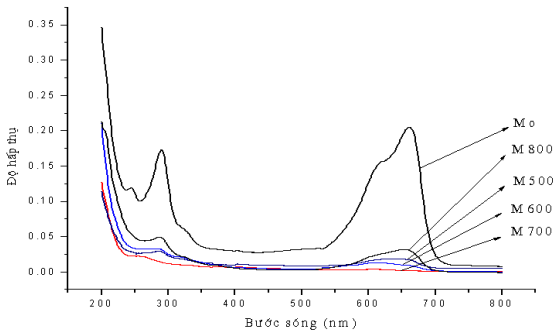
**Hình 5b:** Phổ UV-Vis của các mẫu M0, M500, M600, M700 và M800 khi chiếu ánh sáng tử ngoại 120 phút

Sau khi chiếu sáng bằng đèn tử ngoại (220 V – 15 W) trong thời gian 2 giờ. Tất cả các mẫu TiO<sub>2</sub> được tổng hợp tại các nhiệt độ ủ khác nhau đều có khả năng chuyển hoá xanh methylene thành các hợp chất khác. Các đỉnh phổ đặc trưng của chúng gần như không tồn tại. Quan sát phổ UV-Vis của các mẫu ta nhận thấy mẫu M700 cường độ các đỉnh mất hẳn và giảm nhanh nhất theo thời gian so với các mẫu M500, M600, M800. Như vậy ta có thể kết luận khi chiếu ánh sáng tử ngoại, mẫu TiO<sub>2</sub> ủ với nhiệt độ 700<sup>o</sup>C có tính quang xúc tác tốt nhất.

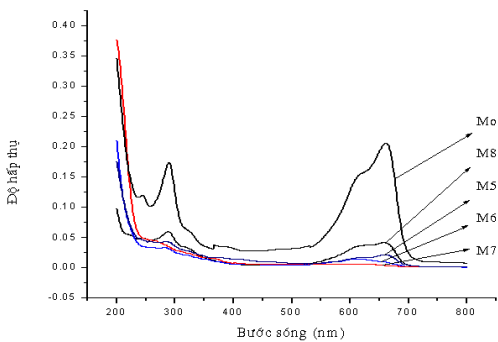
Lặp lại quá trình trên với ánh sáng chiếu là ánh sáng Mặt Trời. Các nhóm mẫu M500, M600, M700, M800 cùng lúc được chiếu sáng bằng ánh sáng Mặt trời trong thời gian 10 phút và 20 phút được lọc lấy rồi phân tích phổ UV-Vis.

Hình 6a và 6b là phổ UV-Vis của các mẫu TiO<sub>2</sub> nung ở các nhiệt độ 500<sup>o</sup>C, 600<sup>o</sup>C, 700<sup>o</sup>C và 800<sup>o</sup>C trong 15 phút khi phân huỷ xanh methylene bằng cách chiếu sáng bằng ánh sáng Mặt trời trong thời gian 10 phút và 20 phút. Cường độ các đỉnh đều giảm đi rất nhiều so với mẫu M0 (mẫu chưa chiếu ánh sáng). Trong bốn mẫu trên, cường độ các đỉnh của mẫu 700<sup>o</sup>C thấp nhất khi chiếu sáng 10 phút và gần như mất hẳn khi chiếu sáng 20 phút. Mẫu M700 giảm nhanh nhất theo thời gian như kết quả trong trường hợp chiếu ánh sáng tử ngoại.

Từ kết quả tính toán tỉ lệ anatase và rutile trong bảng 1, ta thấy khi nhiệt độ nung tăng lên, TiO<sub>2</sub> từ dạng rutile đã chuyển dần sang anatase.



**Hình 6a:** Phổ UV-Vis của các mẫu M0, M500, M600, M700 và M800 khi chiếu bằng ánh sáng Mặt trời 10 phút



**Hình 6b:** Phổ UV-Vis của các mẫu M0, M500, M600, M700 và M800 khi chiếu bằng ánh sáng Mặt trời 20 phút

Mặc dù anatase có tính quang xúc tác mạnh hơn rutile, tuy nhiên qua khảo sát chúng ta thấy rằng trong hệ quang xúc tác này với tỉ lệ anatase 79% và rutile 21% (xấp xỉ với sản phẩm P25 80 % anatase và 20% rutile) có tính quang xúc tác tốt nhất.

Như vậy mẫu nung ở nhiệt độ 700<sup>0</sup>C trong 15 phút có tính quang xúc tác tốt nhất trong bốn mẫu khi chiếu ánh sáng Mặt trời cũng như chiếu ánh sáng tử ngoại. Điều này có thể do cấu trúc và vi cấu trúc của vật liệu quyết định, đã tạo ra vật liệu có năng lượng bề mặt lớn, làm tăng khả năng hình thành các gốc ôxi hóa O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH từ O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O khi được chiếu

sáng và dễ dàng phân hủy nhanh xanh methylene.

#### 4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp siêu âm – thủy nhiệt, chúng tôi đã chế tạo thành công TiO<sub>2</sub> nano dạng ống và hạt. Phương pháp này vật liệu xuất phát là TiO<sub>2</sub> thương mại có giá thành rẻ, dễ chế tạo và có tính lặp lại cao.

Khi TiO<sub>2</sub> nano nung ở nhiệt độ từ 100<sup>0</sup>C – 600<sup>0</sup>C trong 15 phút, cấu trúc có dạng ống nhưng khi nung ở nhiệt độ cao hơn thì dạng ống bắt đầu đứt gãy thành dạng hạt. Khi nhiệt độ nung tăng thì cấu trúc anatase tăng và rutile giảm. Trong đó mẫu nung ở nhiệt độ 700<sup>0</sup>C trong 15 phút có kích thước hạt nhỏ nhất là khoảng 25nm xen kẽ với ống và tỉ lệ anatase/rutile là 79/21.

Hoạt tính quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> nano được khảo sát khi cho phân hủy xanh methylene bằng cách chiếu ánh sáng đèn tử ngoại và ánh sáng mặt trời cho thấy, các mẫu có nhiệt độ nung từ 500<sup>0</sup>C đến 800<sup>0</sup>C đều thể hiện tính quang xúc tác tốt. Tuy nhiên mẫu có nhiệt độ nung 700<sup>0</sup>C trong 15 phút có hoạt tính quang xúc tác tốt nhất, khi chiếu đèn tử ngoại (220 V – 15 W) trong thời gian 120 phút và ánh sáng mặt trời trong thời gian 20 phút thì xanh methylene bị phân hủy hoàn toàn. Đây là quy trình công nghệ chúng tôi cần lựa chọn khi chế tạo TiO<sub>2</sub> pha tạp sắt.

**INVESTIGATION AND FABRICATION OF NANOSIZED TiO<sub>2</sub> MATERIAL BY THE ULTRASONIC – HYDROTHERMAL METHOD**

**Huynh Duy Nhan<sup>(1)</sup>, Truong Van Chuong<sup>(2)</sup>, Le Quang Tien Dung<sup>(2)</sup>**

*(1) Thu Dau Mot University; (2) College of Sciences, Hue University*

**ABSTRACT**

*This paper presents a method to synthesize the TiO<sub>2</sub> nanosize by the ultrasonic - hydrothermal method. The samples after preparation were calcined by temperatures 100<sup>o</sup>C, 500<sup>o</sup>C, 600<sup>o</sup>C, 700<sup>o</sup>C, and 800<sup>o</sup>C for 15 minutes. The structure and microstructure of nanosize crystalline TiO<sub>2</sub> were determined by using XRD, FESEM techniques and photocatalyst ability of TiO<sub>2</sub> powders were considered by UV-Vis spectra to pass disintegrative ability of chemicals as blue methylene. The results of TiO<sub>2</sub> sample calcined at 700<sup>o</sup>C for 15 minutes have sized particles about 25nm, the ratio of anatase/rutile was 79/21, the structure of particles intermixed in tubes and the best strong photocatalytic for all samples have been investigated whereas they have been illuminated by UV lamp and light of the sun.*

**Keywords:** *TiO<sub>2</sub>, ultrasonic – hydrothermal, structure, microstructure, photocatalytic*

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] A.I. Kontos, I.M. Arabatzis, D.S. Tsoukleris, A.G. Kontos, M.C. Bernard, D.E. Petrakis, P. Falaras (2005), *Efficient photocatalysts by hydrothermal treatment of TiO<sub>2</sub>*, Catalysis Today 101, pp.275–281.
- [2] Cam Loc Luu, Quoc Tuan Nguyen and Si Thoang Ho (2010), *Synthesis and characterization of Fe – doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by the sol – gel method*, Adv. Nat. Sci: nanotechnol. 1(2010) 015008(5pp).
- [3] Funda Sayilkan, Meltem Asilturk, Sadiye Sener, Sema Erdemoglu, Murat Erdemoglu and Hikmet Sayilkan (2007), *Hydrothermal Synthesis Characterization and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO<sub>2</sub> Based Catalysts for Rhodamine B Degradation*, Turk J Chem 31 , pp.211 – 221.
- [4] Hồ Sĩ Thoảng và Trần Mạnh Trí, *Năng lượng cho thế kỷ 21- những thách thức và triển vọng*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2009.
- [5] Ma Yutao, Lin Yuan, Xiao Xurui, Li Xueping, Zhou Xiaowe (2005), *Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes film and its light scattering property*, Chinese Science Bulletin Vol. 50, N<sup>o</sup>. 18, pp.1985—1990.
- [6] Truong Van Chuong, Le Quang Tien Dung, Dinh Quang Khieu (2008), *Synthesis of Nano Titanium Dioxide and Its Application in Photocatalysis*, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 52, N<sup>o</sup> 5, pp.1526-1529.

- [7] Truong Van Chuong, Le Quang Tien Dung and Nguyen Van Nghia, *Ultrasonic – hydrothermal synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. Proceeding of APCTP – ASIAN workshop on Advanced materials Science and Nanotechnology*, September 15-20, 2008, Nha Trang, Vietnam, pp.574-577.
- [8] Trương Văn Chương, Lê Quang Tiến Dũng, *Nghiên cứu phát triển phương pháp siêu âm – vi sóng chế tạo vật liệu sắt điện, áp điện trên cơ sở PZT có cấu trúc nano*, đề tài nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên, mã số 409006, cấp nhà nước, 2008.
- [9] Sara Baldassari, Sridhar Komarneni, Emilia Mariani, Carla Villa (2005), *Microwave-hydrothermal process for the synthesis of rutile*, Materials Research Bulletin 40, pp.2014–2020.
- [10] Veda Ramaswamy, N.B. Jagtap, S. Vijayanand, D.S. Bhange, P.S. Awati (2008), *Photocatalytic decomposition of methylene blue on nanocrystalline titania prepared by different methods*, Materials Research Bulletin 43, pp.1145–1152.
- [11] Zhijie Lia, Bo Hou, Yao Xua, Dong Wua, Yuhan Suna, Wei Huc, Feng Deng (2005), *Comparative study of sol–gel-hydrothermal and sol–gel synthesis of titania–silica composite nanoparticles*, Journal of Solid State Chemistry 178, pp.1395–1405.