

Nghiên cứu tổng hợp TiO₂ ống nano bằng phương pháp anod hóa ứng dụng trong quang xúc tác

- Thái Thủy Tiên
- Lê Văn Quyền
- Âu Vạn Tuyền
- Hà Hải Nhi
- Nguyễn Hữu Khánh Hưng
- Huỳnh Thị Kiều Xuân

Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG – HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 01 năm 2013, nhận đăng ngày 10 tháng 9 năm 2013)

TÓM TẮT

Việc điều chế TiO₂ dạng ống nano được thực hiện bằng phương pháp anod hóa với anod Ti trong dung môi ethylene glycol hòa tan nước với sự hiện diện của NH₄F. Sản phẩm được thử hoạt tính quang xúc tác giảm cấp methylene xanh dưới bức xạ UV A (bước sóng từ 320-380 nm). Các yếu tố: thành phần dung dịch điện phân, điện thế, thời gian điện phân, thời gian nung được khảo sát nhằm tìm ra điều kiện chế tạo mẫu

TiO₂ có hoạt tính quang xúc tác tốt nhất. Các tác giả đã điều chế được mạng ống nano TiO₂ dạng anatase có độ trật tự cao, với đường kính trong đạt từ 65 đến 130 nm, độ dài ống trong khoảng 2–3 μm, có độ bám dính tốt trên Ti kim loại. Độ chuyển hóa của mẫu tốt nhất (diện tích 2x2cm) là 69% với 100ml methylene xanh nồng độ 5.10⁻⁶M sau 3 giờ được bức xạ dưới tia UV A.

Từ khóa: TiO₂ ống nano, xúc tác quang hóa, ethylene glycol, anod hóa.

MỞ ĐẦU

TiO₂ là xúc tác quang hóa phổ biến nhất nhờ có hiệu quả cao, giá thành thấp, trơ hóa học, bền quang hóa. Mạng ống nano TiO₂ trên nền kim loại với những tính chất hóa lý rất đặc trưng hứa hẹn sẽ được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực này. Năm 2001, Gong và các cộng sự [4] lần đầu tiên điều chế ra cấu trúc mạng lưới TiO₂ dài 500 nm cố định trên nền titan bằng phương pháp anod hóa kim loại titan trong dung dịch điện phân nước có HF. Quá trình tổng hợp anod hóa mạng ống nano TiO₂ [1–6] có thể được chia thành các giai đoạn từ anod hóa Ti trong dung dịch điện phân nước, trong dung dịch điện phân đậm, trong

dung dịch điện phân chứa dung môi hữu cơ phân cực có chứa F⁻ đến anod hóa Ti trong dung dịch điện phân không chứa F⁻. Việc ứng dụng các nghiên cứu này trong lĩnh vực xúc tác quang hóa cũng đã được bắt đầu chú ý vài năm gần đây [7–10]. Các ưu điểm nổi bật có thể kể đến là: độ trật tự cao của các đơn vị cấu trúc cỡ nano, được cố định trên nền nền để thu hồi và tái sử dụng, diện tích bề mặt xúc tác lớn. Dung dịch điện phân đã được lựa chọn cho ứng dụng quang xúc tác là ethylene glycol–HF [7], propantriol–HF, NaF [8], dung dịch nước NaF–Na₂SO₄ [9], glycerol–NH₄F [10]. Tùy vào điều kiện điều chế ban đầu như lựa

chọn dung môi và hàm lượng F^- trong dung dịch điện phân, thế điện phân, thời gian điện phân... mà tính chất xúc tác quang hóa khác biệt nhau. Vì vậy việc triển khai nghiên cứu trong các điều kiện cụ thể để xác định mối tương quan giữa: Kỹ thuật điều chế – Hình thái, Cấu trúc sản phẩm – Hoạt tính quang xúc tác luôn là cần thiết để hướng tới việc điều khiển được toàn bộ quy trình và nâng cao hiểu biết căn bản về vấn đề quang xúc tác.

Trong phạm vi đề tài này, chúng tôi tiến hành điều chế TiO_2 ống nano được cố định trên nền Ti với mục tiêu tạo ra một xúc tác quang hóa bằng phương pháp anod hóa Ti. Dung dịch điện phân được lựa chọn là ethylene glycol với tỉ lệ xác định nước hòa tan NH_4F . Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá qua việc giảm cấp methylene xanh.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Điện cực

Anod: Tấm titanium kích thước $2 \times 3 \times 0,3$ cm, độ tinh khiết $> 98\%$, được mài với giấy nhám nước cỡ 1200, rửa sạch ngâm trong dung dịch HNO_3 1:1, sau đó rửa sạch bằng nước cất rồi sấy khô ở $100^\circ C$ trong 5 phút. Nối với cực dương của nguồn điện một chiều.

Catod: Tấm carbon graphit, kích thước $2 \times 3 \times 0,3$ cm, mài với giấy nhám nước cỡ 1200 rồi rửa sạch bằng nước cất, sấy khô. Nối với cực âm của nguồn điện một chiều.

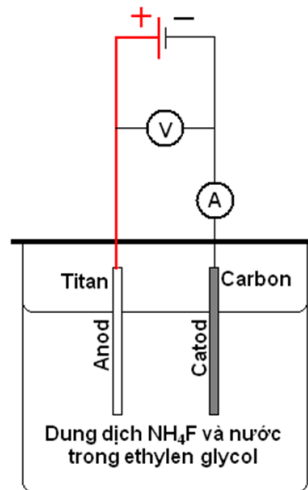
Dung dịch điện phân

Dung dịch điện phân được chuẩn bị dựa trên cơ sở dung môi ethylene glycol hòa tan một lượng xác định dung dịch nước chứa NH_4F .

Phương pháp điều chế mạng lưới ống nano TiO_2 phủ trên bề mặt điện cực Ti

Điều chế mạng lưới ống nano TiO_2 gắn trên bề mặt điện cực Ti kim loại tại nhiệt độ phòng

với sơ đồ điện phân như Hình 1. Khoảng cách giữa 2 điện cực là 2 cm. Mẫu sau khi điện phân được rửa sạch bằng nước cất, để khô và đem nung ở $500^\circ C$ để chuyển từ pha vô định hình sang pha tinh thể anatase.



Hình 1. Sơ đồ minh họa bình điện phân

Các mẫu được điều chế để khảo sát ảnh hưởng của từng yếu tố theo chế độ một biến như sau: Nhóm A: thay đổi điện thế ($20-60V$); Nhóm B: thay đổi thời gian điện phân ($1-10$ giờ); Nhóm C: thay đổi khối lượng NH_4F ($0,25-1,0\%$); Nhóm D: thay đổi tỉ lệ thể tích nước: ethylene glycol ($2-10\%$) và Nhóm E: thay đổi thời gian nung ($1-5$ giờ).

Khảo sát hoạt tính xúc tác của sản phẩm bằng phản ứng phân hủy methylene xanh (*methylene blue - MB*)

Hệ thống được đặt ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Thể tích khảo sát MB là 100ml với nồng độ khởi điểm $5 \times 10^{-6} M$. Các mẫu TiO_2 được treo trong dung dịch (bề mặt mẫu xúc tác song song với bề mặt thoáng) với khoảng cách từ mẫu đến bề mặt dung dịch là 1 cm.

Mẫu	Hiệu điện thế, V	Thời gian điện phân, giờ	% NH ₄ F	% H ₂ O	Thời gian nung, giờ
aV-bh-c%-d%-eh	a	b	c	d	e
40V-3h-0.5%-4%-3h	40	3	0,5	4	3

Dung dịch được khuấy trong vòng 60 phút trong buồng tối để đạt cân bằng hấp phụ trước khi chiếu sáng bằng đèn UV tím 9W. Nồng độ MB ban đầu được xác định sau khi cân bằng hấp phụ và nồng độ sau khi chiếu xạ 3 giờ được so sánh để đánh giá hiệu quả xúc tác.

Phương pháp phân tích

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên máy Bruker D8 Advance.

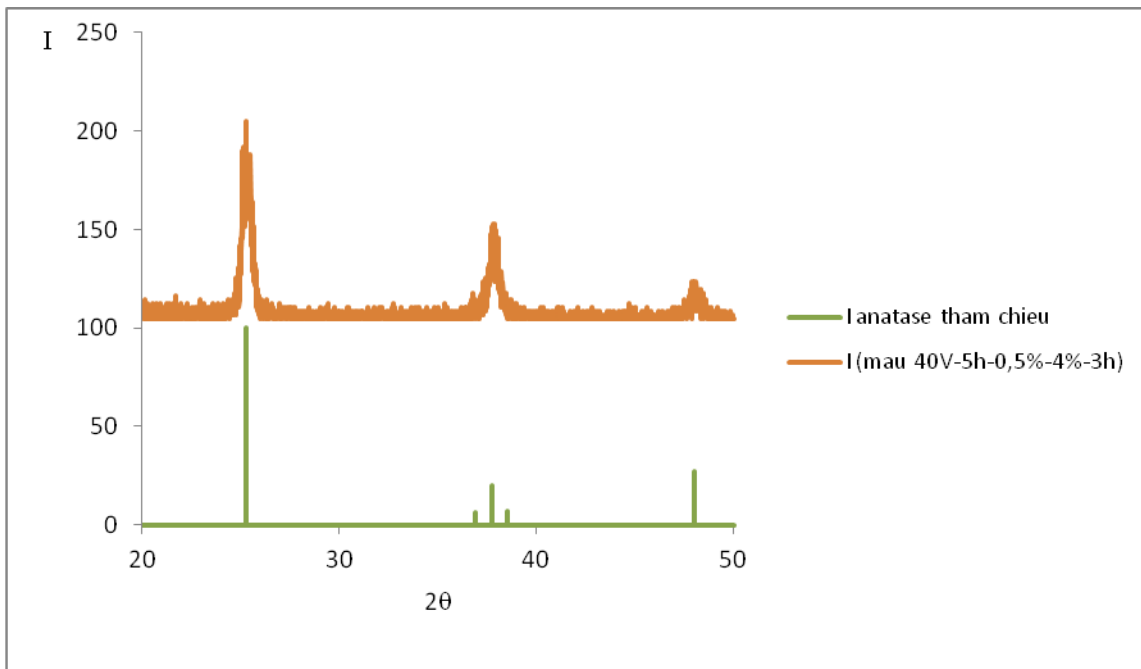
Phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) được thực hiện trên máy FE-SEM S4800.

Nồng độ MB được xác định bằng phương pháp trắc quang trên máy Optima SP-300 tại bước sóng 660 nm.

KẾT QUẢ -THẢO LUẬN

Khảo sát cấu trúc, hình thái tinh thể sản phẩm

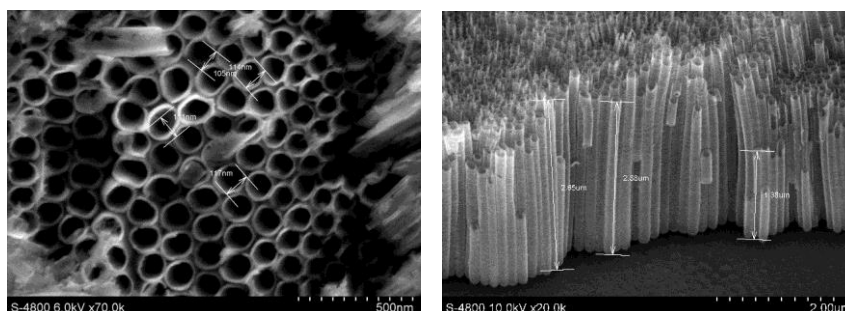
Giản đồ XRD bề mặt của mẫu 40V-5h-0,5%-4%-3h trong Hình 2 cho thấy thành phần pha trên bề mặt mẫu xúc tác là anatase.



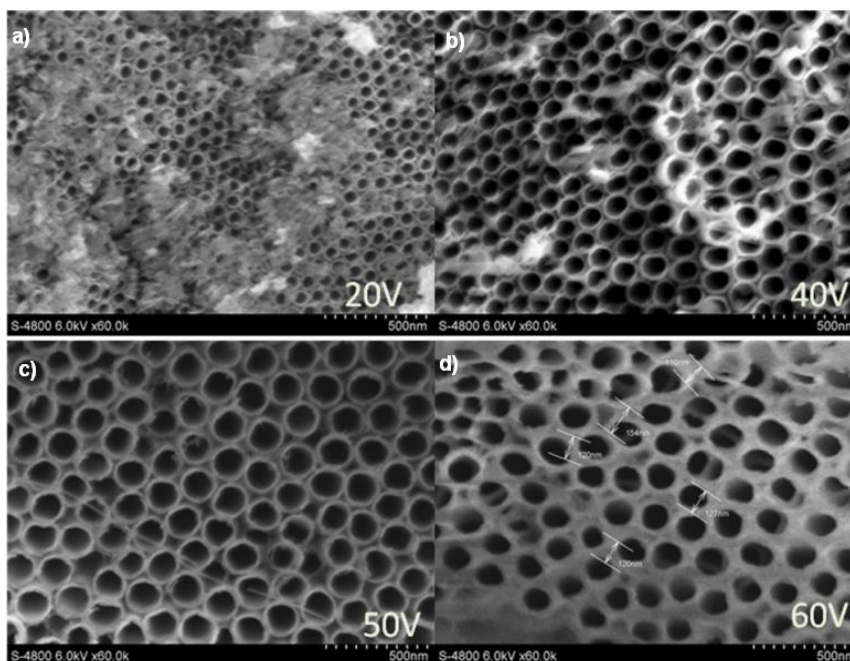
Hình 2. Giản đồ XRD bề mặt của mẫu 40V-5h-0,5%-4%-3h

Ảnh SEM (Hình 3, Hình 4) cho thấy mẫu xúc tác có dạng ống dài kích thước nano, được sắp xếp trật tự và bám dính tốt trên nền Ti kim loại. Các ống phát triển thẳng, vuông góc với nền

titan kim loại. Nền titan kim loại để lại các vết lõm sau khi tách bỏ lớp oxid, chứng tỏ các ống được hình thành theo cơ chế ăn mòn hóa học.



Hình 3. Ảnh SEM của mẫu 40V-5h-0,5%-4%-3h



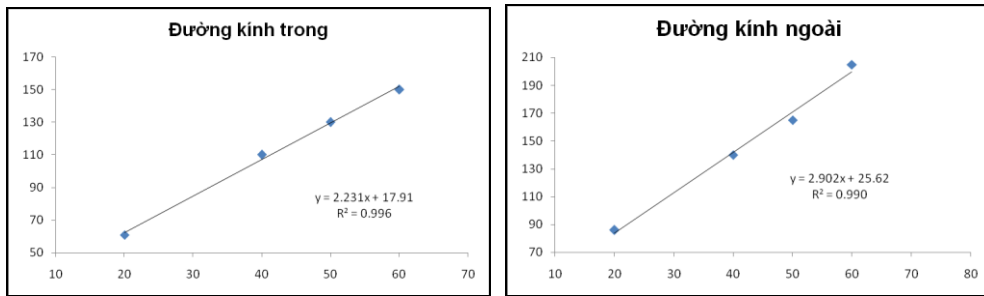
Hình 4. Ảnh SEM bề mặt các mẫu xúc tác điều chế ở điện thế khác nhau: a) Mẫu 20V-5h-0,5%-4%-3h; b) Mẫu 40V-5h-0,5%-4%-3h; c) Mẫu 50V-5h-0,5%-4%-3h; d) Mẫu 60V-5h-0,5%-4%-3h

Hình thái của ống thay đổi tùy theo điều kiện điện phân. Khi thay đổi điện thế, đường kính trong của ống và bề dày thành ống thay đổi tuyến tính với điện thế điện phân (Bảng 1, Hình 5). Khi điện thế tăng làm tăng điện trường thu hút ion F^- đến, hỗ trợ quá trình hòa tan lớp oxid đặc sít ban

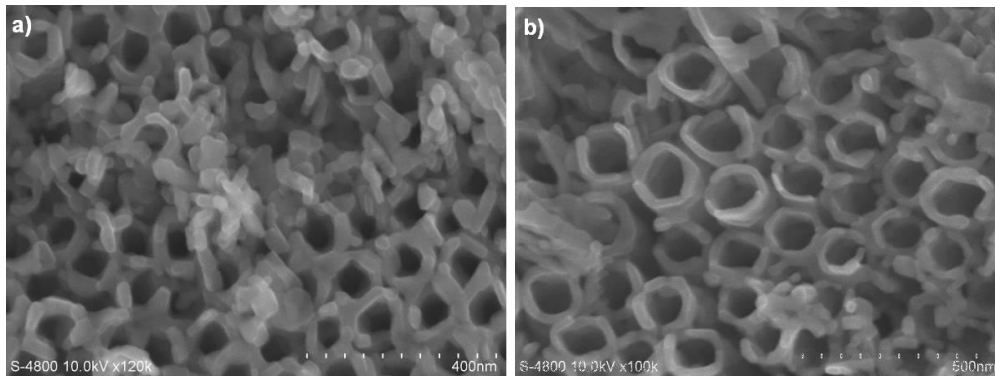
đầu, mở rộng đáy lỗ xốp ban đầu nên đường kính ống tăng. Chiều dài ống cũng tăng khi tăng điện thế, cụ thể với mẫu 40V-5h-0,5%-4%-3h, chiều dài ống trung bình 2,5-3 μ m trong khi với mẫu 60V-5h-0,5%-4%-3h, chiều dài ống trung bình là 5-6 μ m.

Bảng 1. Đường kính trong và ngoài trung bình của ống nano TiO_2 khi điện phân ở điện thế khác

Điện thế (V)	20	40	50	60
Đường kính trong (nm)	61	110	130	150
Đường kính ngoài (nm)	86	140	165	205



Hình 5. Biến thiên đường kính của ống nano TiO_2 theo điện thế điện phân



Hình 6. Ảnh SEM bề mặt các mẫu xúc tác điều chế ở hàm lượng nước khác nhau

a) Mẫu 40V-4h-0,5%-2%-3h; b) Mẫu 40V-4h-0,5%-10%-3h

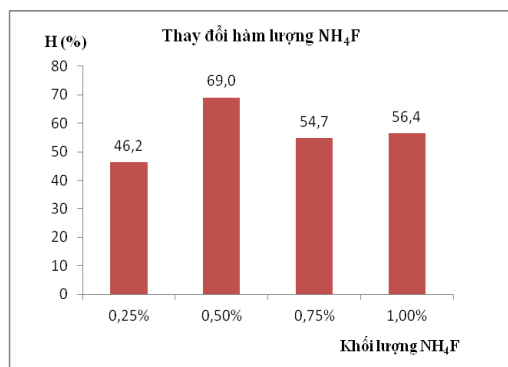
Sự tăng hàm lượng nước làm tăng đường kính ống (Hình 6). Thời gian điện phân tăng làm tăng đường kính thành ống. Các nhận xét này giống như các tác giả đã tiến hành anod hóa trong dung dịch điện phân có chứa F^- dù khác điều kiện điện phân [1-6]. Tuy nhiên, biến thiên nồng độ NH_4F trong vùng khảo sát từ 0,25 và 1,00% khối lượng không ảnh hưởng đáng kể đến kích thước và bề dày của ống TiO_2 .

Hoạt tính quang xúc tác trong phản ứng phân hủy methylene xanh

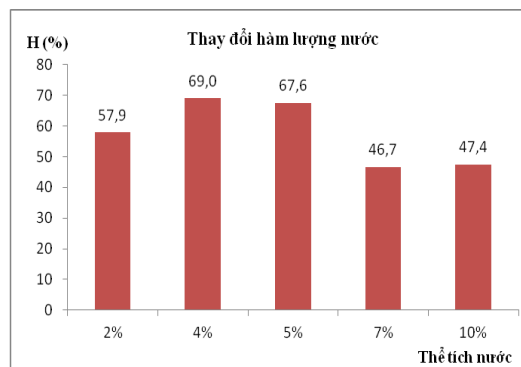
Ảnh hưởng của thành phần dung dịch điện phân đến hoạt tính xúc tác

Chúng tôi thực hiện nhóm thí nghiệm C với các mẫu 40V-4h-x%-4%-3h: thay đổi hàm lượng NH_4F (0,25; 0,50; 0,75 và 1,00% khối lượng dung dịch điện phân) và nhóm thí nghiệm D với các mẫu 40V-4h-0,5%-x%-3h: thay đổi hàm lượng nước (2; 4; 5; 7 và 10 % thể tích dung

dịch điện phân). Các kết quả được trình bày trong Hình 7 và 8 cho thấy lượng NH_4F và H_2O trong dung dịch điện phân ethylene glycol ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của các mẫu. Trong đó, mẫu có hàm lượng NH_4F và H_2O là 0,5% khối lượng NH_4F và 4% thể tích nước có hoạt tính xúc tác cao nhất (hiệu suất chuyển hóa đạt được sau 3 giờ dưới bức xạ UV là 69,0%). Dù kết quả chụp ảnh SEM cho thấy hàm lượng NH_4F không ảnh hưởng nhiều đến kích thước và bề dày ống, nhưng các mẫu này cho hoạt tính quang xúc tác khác nhau, có thể chịu ảnh hưởng của độ gồ ghề của thành ống và chiều dài ống. Sự biến thiên của hiệu quả xúc tác mẫu khi tăng hàm lượng nước cũng cho thấy hoạt tính xúc tác chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố phức tạp tương hỗ với nhau, chủ yếu liên quan đến kích thước, bề dày và độ gồ ghề của thành ống.



Hình 7. Biến thiên độ chuyển hóa MB (%) theo hàm lượng NH₄F với các mẫu 40V-4h-x%-4%-3h



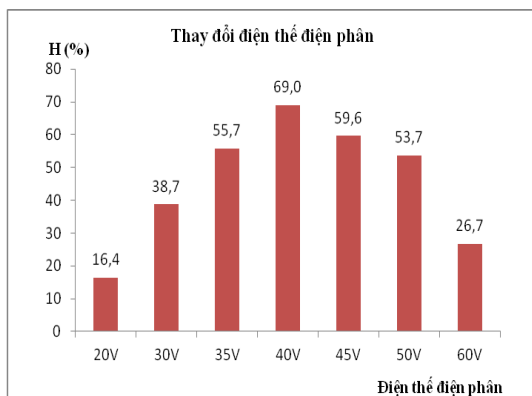
Hình 8. Biến thiên độ chuyển hóa MB (%) theo hàm lượng nước với các mẫu 40V-4h-0,5%-x%-3h

Ảnh hưởng của điện thế của quá trình điện phân đến hoạt tính xúc tác

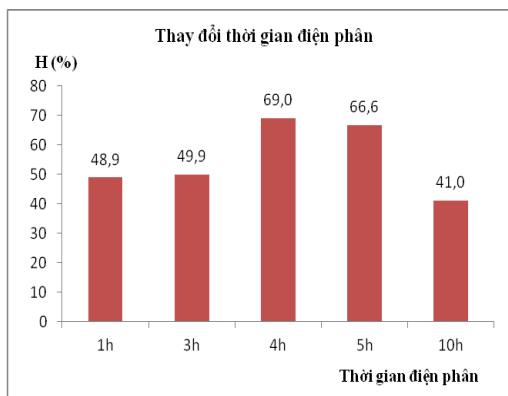
Chúng tôi thực hiện nhóm thí nghiệm A với các mẫu xV-4h-0,5%-4%-3h: thay đổi điện thế điện phân (20; 30; 35; 40; 45; 50 và 60V).

Kết quả trình bày trong Hình 9 cho thấy khi tăng điện thế điện phân từ 20V đến 60V, hoạt tính xúc tác quang tăng và đạt cực đại ở điện thế 40V rồi sau đó lại giảm. Việc tăng điện thế làm tăng đường kính ống và bề dày thành ống nano như đã thấy ở Hình 4, đồng thời làm tăng chiều

dài ống. Việc tăng đường kính ống nano sẽ giúp khuếch tán MB vào trong ống dễ dàng làm tăng sự tiếp xúc giữa MB và TiO₂. Nhưng đường kính ống quá lớn sẽ làm giảm diện tích bề mặt riêng của xúc tác khiến cho hoạt tính xúc tác giảm. Chiều dài ống càng tăng đồng nghĩa với diện tích bề mặt xúc tác càng lớn. Tuy nhiên, ống quá dài sẽ làm giảm sự khuếch tán MB vào, cũng như việc hấp thụ bức xạ UV sâu bên trong lòng ống giảm làm ảnh hưởng đến hiệu năng xúc tác quang hóa.



Hình 9. Biến thiên độ chuyển hóa MB (%) theo điện thế điện phân với các mẫu xV-4h-0,5%-4%-3h



Hình 10. Biến thiên độ chuyển hóa MB (%) theo thời gian điện phân với các mẫu 40V-xh-0,5%-4%-3h

Ảnh hưởng của thời gian điện phân đến hoạt tính xúc tác

Chúng tôi thực hiện nhóm thí nghiệm B với các mẫu 40V-xh-0,5%-4%-3h: thay đổi thời

gian điện phân (1; 3; 4; 5 và 10 giờ). Kết quả trên Hình 10 cho thấy hoạt tính xúc tác tăng theo thời gian điện phân đạt cực đại ở 4 giờ và giảm sau đó. Như vậy ở thời gian điện phân 4 giờ, các mối

liên quan giữa yếu tố đường kính ống, bề dày thành ống, chiều dài ống và sự gồ ghề bề mặt ống là thuận lợi nhất để có được TiO₂ ống nano có hiệu quả xúc tác quang cao nhất đối với MB.

Ảnh hưởng của thời gian nung đến hoạt tính xúc tác

Bảng 2. Độ chuyển hóa H (%) của MB trên các mẫu xúc tác có thời gian nung khác nhau dưới bức xạ UV

Nhóm E	40V-5h-0,50%-4%-1h	40V-5h-0,50%-4%-3h	40V-5h-0,50%-4%-5h
H (%)	Bong tróc lớp oxid	66,6	49,7

Mẫu nung 1 giờ bám dính kém trên nền oxid có thể do quá trình dehydrat không hoàn toàn, nên lớp TiO₂ bên ngoài sẽ co lại so với lớp TiO(OH)₂ bên trong khiến cho lớp mạ bị bong ra khỏi kim loại nền. Mẫu được nung trong 5 giờ có hoạt tính xúc tác thấp hơn 3 giờ; có thể cho rằng quá trình nung từ 3 giờ đến 5 giờ có sự tái kết tinh khiến cho hoạt tính xúc tác giảm.

KẾT LUẬN

Đã điều chế thành công TiO₂ ống nano với cấu trúc anatase có độ bám tốt trên nền kim loại bằng phương pháp điện phân anod hóa trong

Chúng tôi thực hiện nhóm thí nghiệm E với các mẫu sau khi điện phân 40V-5h-0,5%-4%-xh: thay đổi thời gian nung mẫu (1; 3 và 5 giờ) ở nhiệt độ 500°C với kết quả thể hiện trên Bảng 2.

dung môi ethylene glycol-dung dịch NH₄F. Các yếu tố hàm lượng F⁻ và H₂O trong dung dịch điện phân, điện thế điện phân và thời gian điện phân ảnh hưởng đến hình thái ống nano TiO₂, qua đó ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác quang hóa. Sản phẩm TiO₂ ống nano được tổng hợp ở điện thế điện phân 40V, dung dịch điện phân có thành phần 0,5% khối lượng NH₄F và 4% thể tích nước, thời gian điện phân 4 giờ, thời gian nung 3 giờ ở 500°C có hoạt tính quang xúc tác cao nhất trong việc giảm cấp methylene xanh dưới bức xạ UV A so với các mẫu khác.

Synthesis of TiO₂ nanotubes by electrochemical anodization method for photocatalytic application

- Thai Thuy Tien
- Le Van Quyen
- Au Van Tuyen
- Ha Hai Nhi
- Nguyen Huu Khanh Hung
- Huynh Thi Kieu Xuan

University of Science, VNU – HCM

ABSTRACT

Self-organized TiO₂ nanotube arrays were synthesized by anodization of Ti foil in

ethylene glycol electrolyte containing water and NH₄F. The photocatalytic activities of

fabricated samples were evaluated by the degradation of methylene blue under UV A irradiation. Various factors such as electrolyte composition, voltage, anodization time, annealing time were also investigated in order to find out the conditions for synthesis of TiO₂ nanotube arrays which show the highest photocatalytic activity. The as-synthesized TiO₂ nanotubes were highly

ordered, with the inner diameter of 6–130nm and the length of 2–3µm. The nanotubes presented a good adhesion with the Ti foil. The photocatalytic efficiency of the best sample (2x2cm area) reached 69% in the photo-degradation of 100ml of 5.10⁻⁶M methylene blue after 3 hours under UV A irradiation.

Keywords: TiO₂ nanotube, photocatalysis, ethylene glycol, anodization.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C.A. Grimes, G.K. Mor, TiO₂ Nanotube Arrays Synthesis, Properties, and Applications, Springer, Chapter 1 (2009).
- [2]. D.V. Bavykin, F.C. Walsh, Titanate and Titania Nanotubes Synthesis Properties and Applications, RSC publishing, Chapter 2 (2010).
- [3]. D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, *J. Mater. Res.*, 3331-3334 (2006).
- [4]. D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J. Mater Res*, 16, 3331–3334 (2001).
- [5]. M. Paulose, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, Peng L, K.C. Popat, G.K. Mor, T.A. Desai, C.A. Grimes, *J. Phys Chem*, 111, 14992–14997 (2007).
- [6]. H.E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, C.A. Grimes, *J. Phys Chem*, 111, 7235–7241 (2007).
- [7]. J.M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, *Small*, 3, 300 (2007).
- [8]. S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, R. Hahn, P. Schmuki, *Nano Lett.*, 7, 1286–1289 (2007).
- [9]. N. Liu, I. Paramasivam, M. Yang, P. Schmuki, *J Solid State Electrochem*, DOI 10.1007/s10008–012–1799–z (2012).
- [10]. N.K. Shrestha, M. Yang, I. Paramasivam, P. Schmuki, *Semicond. Sci. Technol.*, 26, DOI:10.1088/0268-1242/26/9/092002 (2011).