

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG HÓA TiO_2 TỪ SA KHOÁNG ILMENITE.

PHẦN I: ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ $Ti(IV)$ TRONG DUNG DỊCH THỦY PHÂN ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT BỀ MẶT CỦA TiO_2

Nguyễn Văn Dũng⁽¹⁾, Hoàng Hải Phong⁽¹⁾, Phạm Thị Thuý Loan⁽²⁾,
Cao Thế Hà⁽³⁾, Đào Văn Lượng⁽⁴⁾

(1) Phân Viện Khoa học Vật liệu tại Tp.HCM – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

(2) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh

(3) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

(4) Đại học Quốc gia TP.HCM

TÓM TẮT: Với việc áp dụng kỹ thuật cấp nhiệt bằng bức xạ microwave, bột TiO_2 với kích thước nhỏ hơn 16nm đã được điều chế từ nguyên liệu đầu là tinh quặng ilmenite Việt Nam. Bài báo này trình bày ảnh hưởng của nồng độ $Ti(IV)$ trong dung dịch thủy phân đến các tính chất bề mặt của TiO_2 , được đánh giá bằng các phương pháp XRD, BET. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng nồng độ $Ti(IV)$ trong dung dịch thủy phân là một yếu tố quan trọng để kiểm soát quá trình điều chế vật liệu xúc tác quang hoá TiO_2 kích thước nanômét.

1. GIỚI THIỆU

Trong thời gian gần đây, TiO_2 kích thước nanômét được xem là một vật liệu bán dẫn có hoạt tính quang hoá xúc tác cao và được quan tâm nghiên cứu ứng dụng trong công nghệ xử lý các chất hữu cơ độc hại trong môi trường [1,2]. Một trong những yếu tố quan trọng để tăng cường hoạt tính quang hoá là tăng diện tích bề mặt riêng và làm giảm kích thước hạt sơ cấp của xúc tác. Cho đến nay, có nhiều phương pháp có khả năng điều chế TiO_2 với kích thước nanômét đã được công bố như: phương pháp sol-gel, phương pháp lắng đọng từ pha khí, phương pháp oxy hoá,... sử dụng nguyên liệu ban đầu là các hoá chất công nghiệp như $TiCl_4$ hoặc các alkoxides titanium [1,2]. Tuy nhiên, do $TiCl_4$ hoặc các alkoxides dễ bị thủy phân trong không khí ẩm nên vấn đề bảo quản khó khăn, bên cạnh đó giá thành cao của alkoxides đã làm hạn chế khả năng thương mại chúng. Vì vậy, các nhóm nghiên cứu đang quan tâm đến các phương pháp điều chế TiO_2 từ các muối sulfate của titan. Yu Wei và các cộng tác viên đã điều chế TiO_2 với kích thước trung bình khoảng 80nm bằng phương pháp thủy phân cưỡng bức dung dịch $Ti(SO_4)_2$ [3]. Nhóm nghiên cứu của Y.V. Kolen'ko đã điều chế TiO_2 với kích thước khoảng 20–50nm bằng phương pháp xử lý nhiệt các dung dịch $TiOSO_4$, $H_2TiO(C_2O_4)_2$ và $TiO(NO_3)_2$ [4].

Gần đây, áp dụng quá trình thủy phân trong điều kiện microwave, chúng tôi đã điều chế TiO_2 kích thước nanômét trực tiếp từ ilmenite thay vì từ các dung dịch hoá chất tinh khiết [5]. Bài báo này trình bày nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ $Ti(IV)$ trong dung dịch thủy phân đến một số tính chất bề mặt của sản phẩm TiO_2 .

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Điều chế TiO_2

Dung dịch titanyl sulfate được điều chế bằng phân huỷ tinh quặng ilmenite với acid sulfuric đậm đặc ở nhiệt độ 190-200°C. Sản phẩm của phản ứng phân huỷ được ngâm chiết bằng nước, khử tách sắt, lọc và thu được dung dịch titanyl sulfate. Dùng nước cất để pha

loãng dung dịch titanyl sulfate sao cho nồng độ Ti(IV) trong dung dịch trước thủy phân lần lượt là 15, 35, 55, 70, 90 và 105gTiO₂/l. Các quá trình thủy phân được thực hiện trong điều kiện đun hồi lưu ở nhiệt độ sôi trong thời gian 2 giờ bằng lò microwave [6]. Sản phẩm kết tủa của các quá trình thủy phân được rửa sạch bằng nước cất, sau đó được sấy khô và nung ở nhiệt độ 600⁰C trong thời gian 2 giờ. Các mẫu sản phẩm TiO₂ tương ứng với nồng độ Ti(IV) trong các dung dịch thủy phân bằng 15, 35, 55, 70, 90 và 105gTiO₂/l được kí hiệu là Ti-15, Ti-35, Ti-55, Ti-90 và Ti-105.

2.2. Phân tích các đặc trưng của TiO₂

Phổ XRD của các mẫu sản phẩm TiO₂ thu được bằng nhiễu xạ kế SIEMENS D5000 với nguồn bức xạ CuK_α (λ = 0.15406 nm) và bộ lọc Ni. Từ độ rộng vạch phổ của pic đặc trưng chính cho pha anatase (2θ = 25.3⁰), kích thước tinh thể của pha anatase được tính toán theo phương trình Scherrer [7]:

$$d_{\text{XRD}} = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

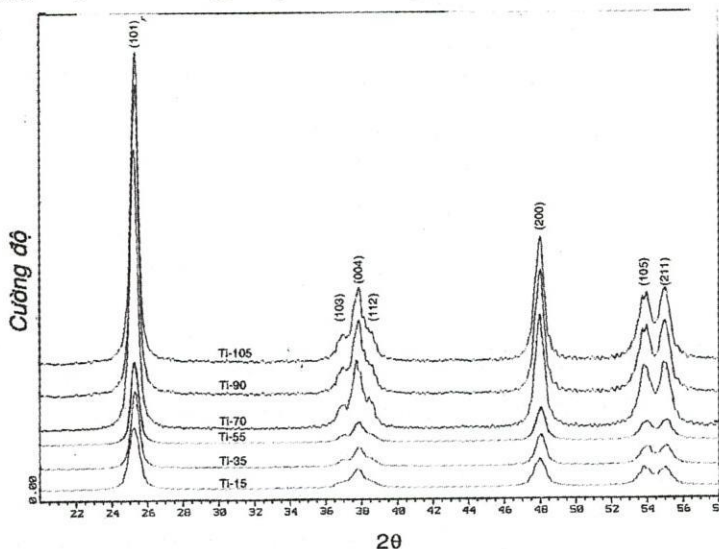
trong đó λ là bước sóng của bức xạ tia X, K là hằng số bằng 0.89, β là độ rộng ở ½ chiều cao cực đại (full widths at maximum half-height - fwmh) của vạch phổ đặc trưng cho pha anatase ở góc nhiễu xạ 2θ = 25.3⁰, θ là góc nhiễu xạ Bragg.

Diện tích bề mặt riêng được đo bằng phương pháp hấp phụ nitrogen ở nhiệt độ 77K dùng thiết bị CHEMBET 3000.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ XRD của các mẫu nghiên cứu được trình bày trong hình 1. Các mẫu đều có cấu trúc đơn pha anatase, không có sự xuất hiện các pha rutile hoặc brookite. Tuy nhiên, khi xét đến độ tinh thể hoá qua độ rộng các vạch phổ đặc trưng ta thấy có sự khác biệt, các mẫu Ti-70, Ti-90, Ti-105 có fwmh của các vạch phổ đặc trưng nhỏ hơn so với các mẫu Ti-15, Ti-35, Ti-55. Bên cạnh đó, sự phân tách rõ ràng các vạch nhiễu xạ (103), (004) và (112) chứng tỏ ở các mẫu Ti-70, Ti-90, Ti-105 có sự phát triển mức độ tinh thể hoá (crystallinity) cao hơn.

Từ các số liệu của phổ XRD, kích thước tinh thể d_{XRD} của các mẫu TiO₂ tính theo phương trình (1) được trình bày trên bảng I. Các số liệu về diện tích bề mặt riêng S_{BET} xác định bằng phương pháp BET cũng được trình bày trên bảng này.



Hình 1: Phổ XRD của các mẫu TiO₂ điều chế từ các dung dịch có nồng độ Ti(IV) ban đầu khác nhau.

Với giả sử rằng, các hạt TiO_2 có dạng hình cầu không xốp với thể tích v , kích thước hạt thứ cấp của các hạt TiO_2 có thể được tính từ diện tích bề mặt riêng S_{BET} bằng các giả sử rằng, các hạt TiO_2 có dạng hình cầu không xốp với thể tích v , kích thước hạt thứ cấp của các hạt TiO_2 có thể được tính từ diện tích bề mặt riêng S_{BET} bằng các phương trình sau:

$$M = N\rho v \quad (2)$$

$$S = Ns \quad (3)$$

$$S_{BET} = S/M = s/\rho v \quad (4)$$

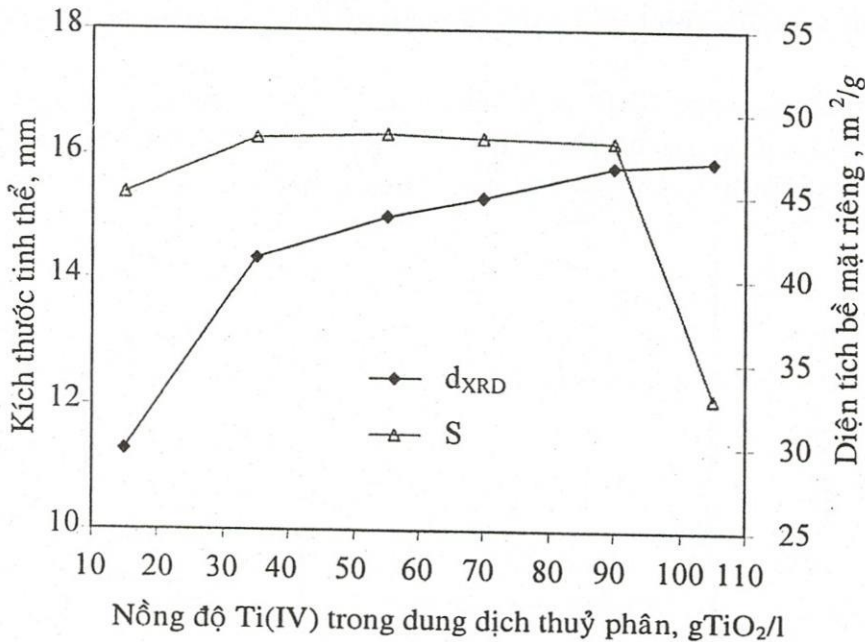
$$d_{BET} = 6/\rho S_{BET} \quad (5)$$

trong đó, M là khối lượng của N hạt TiO_2 , v và s tương ứng là thể tích và diện tích bề mặt trung bình của một hạt TiO_2 . Đường kính trung bình của các hạt thứ cấp (d_{BET}) tính theo công thức (5) với $\rho = 3.84 \text{ g/cm}^3$ là tỉ trọng của TiO_2 có cấu trúc anatase.

Bảng I: Kích thước tinh thể và diện tích bề mặt riêng của các mẫu TiO_2

Kí hiệu mẫu TiO_2	Kích thước tinh thể d_{XRD} , nm	Diện tích bề mặt riêng S_{BET} , m^2/g	Kích thước hạt thứ cấp d_{BET} , nm
Ti-15	11.29	45.13	34.62
Ti-35	14.34	48.32	32.27
Ti-55	15.00	48.75	32.05
Ti-70	15.31	48.50	32.22
Ti-90	15.80	48.25	32.38
Ti-105	15.88	32.91	47.48

Một cách tổng quát, việc thay đổi nồng độ $Ti(IV)$ trong dung dịch thủy phân đã làm ảnh hưởng đến kích thước tinh thể pha anatase và diện tích bề mặt riêng của sản phẩm TiO_2 . Mối tương quan này được biểu diễn trên hình 2.



Hình 2: Sự thay đổi kích thước tinh thể và diện tích bề mặt riêng của TiO_2 theo nồng độ $Ti(IV)$ trong dung dịch thủy phân.

Như vậy, trong cùng điều kiện thủy phân và xử lý nhiệt, kích thước tinh thể của các sản phẩm TiO_2 tăng khi nồng độ $Ti(IV)$ trong dung dịch thủy phân tăng. Tuy nhiên về tốc

độ phát triển tinh thể có sự khác nhau theo vùng nồng độ Ti(IV). Khi nồng độ Ti(IV) nhỏ hơn $35\text{gTiO}_2/\text{l}$, kích thước tinh thể tăng nhanh khi tăng nồng độ Ti(IV) trong dung dịch thủy phân. Khi nồng độ Ti(IV) lớn hơn $35\text{gTiO}_2/\text{l}$, tốc độ phát triển tinh thể chậm lại và gần như không đổi khi nồng độ Ti(IV) đạt đến $90\text{gTiO}_2/\text{l}$.

Như đã biết rõ rằng, do tính chất dễ kết tụ của hydroxit titan (sự liên kết của các nhóm OH) trong quá trình thủy phân, các hạt sơ cấp hình thành từ các mầm kết tinh ban đầu sẽ kết tụ với nhau tạo nên hạt thứ cấp với kích thước lớn hơn nhiều lần so với hạt sơ cấp [8]. Vì lý do đó, sản phẩm bột màu TiO_2 công nghiệp thường có kích thước giới hạn trong khoảng $0.1-0.4\mu\text{m}$ [9].

Trong nghiên cứu này, việc tạo ra các dao động phân tử ở tần số rất cao của quá trình cấp nhiệt bằng microwave đã góp phần làm ngăn trở sự kết tụ của các hạt sơ cấp hình thành trong quá trình thủy phân và sản phẩm TiO_2 đạt được kích thước nanômét. Tuy nhiên, hiệu lực ngăn trở kết tụ của sóng microwave cũng phụ thuộc vào nồng độ Ti(IV) trong dung dịch thủy phân, điều này dẫn đến sự thay đổi diện tích bề mặt riêng của sản phẩm TiO_2 như được biểu diễn trên hình 2. Ở vùng nồng độ Ti(IV) trong khoảng $15-35\text{gTiO}_2/\text{l}$, cùng với sự phát triển kích thước tinh thể, diện tích bề mặt riêng tăng dần khi tăng nồng độ Ti(IV). Ở vùng nồng độ $35-90\text{gTiO}_2/\text{l}$, việc tăng nồng độ Ti(IV) không làm ảnh hưởng đến diện tích bề mặt riêng của TiO_2 . Khi nồng độ Ti(IV) lớn hơn $90\text{gTiO}_2/\text{l}$, sự kết tụ thặng thệ và dẫn đến sự giảm nhanh chóng diện tích bề mặt riêng của TiO_2 khi tăng nồng độ Ti(IV) trong dung dịch thủy phân.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu xúc tác quang hoá TiO_2 kích thước nanômét đã được điều chế bằng phương pháp thủy phân dung dịch titanyl sulfate trong điều kiện microwave. Nồng độ Ti(IV) trong dung dịch thủy phân là một yếu tố quan trọng để kiểm soát các tính chất bề mặt của sản phẩm TiO_2 . Với vùng nồng độ Ti(IV) trong khoảng $35-90\text{gTiO}_2/\text{l}$, có thể điều chế được TiO_2 có phân bố kích thước tinh thể trong khoảng $14-16\text{nm}$ với diện tích bề mặt riêng lớn hơn $48\text{m}^2/\text{g}$, thích hợp cho các ứng dụng làm vật liệu xúc tác.

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ một phần kinh phí từ Chương trình Công nghệ Môi trường của Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

PREPARATION OF PHOTOCATALYST TiO_2 FROM ILMENITE ORE PART I: INFLUENCES OF CONCENTRATION OF Ti(IV) IN HYDROLYSIS SOLUTION ON PROPERTIES OF TITANIA

Nguyen Van Dzung⁽¹⁾, Hoang Hai Phong⁽¹⁾, Pham Thi Thuy Loan⁽²⁾,
Cao The Ha⁽³⁾, Dao Van Luong⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Sub-Institute of Materials Science – Vietnamese Academy of Science and Technology

⁽²⁾ University of Natural Sciences – Vietnam National University – Ho Chi Minh City

⁽³⁾ University of Natural Sciences – Vietnam National University – Ha Noi

⁽⁴⁾ Vietnam National University-Ho Chi Minh City

ABSTRACT: Nano-sized powders of TiO_2 with crystallite sizes less than 16nm and surface areas up to $48\text{m}^2/\text{g}$ have been prepared from ilmenite ore, in which the thermal hydrolysis process carried out with microwave heating. This paper investigates the

influences of concentration of Ti(IV) in hydrolysis solution on surface properties of titania. The products were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and the Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement. The results show that the concentration of Ti(IV) have a lot of influences upon the properties of nanosized TiO₂.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo, (1999).
- [2]. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95, pp.69-96, (1995).
- [3]. Y.Wei, R.Wu, Y.Zhang, "Preparation of monodispersed spherical TiO₂ powder by forced hydrolysis of Ti(SO₄) solution", *Materials Letters*, 41, pp.101-103, (1999).
- [4]. Y.V. Kolen'ko, A.A.Burukhin, B.R.Churagulov, N.N.Oleynikov. "Synthesis of nanocrystalline TiO₂ powders from aqueous TiOSO₄ solutions under hydrothermal conditions", *Materials Letters* 57, pp 1124-1129, (2003).
- [5]. N. V. Dzung, H. H. Phong, P. T. T. Loan, D.V. Luong. "A novel preparation of nanocrystallite TiO₂ and its photocatalytic activity". Proceedings of The Second International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (IWONN'04), Hanoi, Vietnam - October 22-23, 2004, pp.213-216.
- [6]. N.V.Dũng, N.N.Long, H.T.T.Phương, N.H.Trí. "Nghiên cứu ứng dụng microwave trong điều chế vật liệu xúc tác titanium dioxide có kích thước nanômét". Tuyển tập Báo cáo Hội nghị Vật lý Ứng dụng toàn quốc lần thứ 2, TP.HCM, 12/2004, tr.130-134.
- [7]. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Adison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [8]. E. Santacesaria, M. Tonello, G. Storti, *et.al.*, "Kinetic of Titanium Dioxide Precipitation by Thermal Hydrolysis", *J.Colloid Interface Sci.* 111, pp 44-53, (1986).
- [9]. B. Xia, W. Li, B. Zhang, Y. Xie. "Low Temperature Vapor-phase Preparation of TiO₂ Nanopowder", *J. Materials Science* 34, pp.3505-3511, (1999).