

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

PHẦN II: ẢNH HƯỞNG NHIỆT ĐỘ NUNG ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT 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 quá trình thủy phân trong điều kiện microwave, bột TiO_2 với kích thước nanômét đã được điều chế thành công từ nguyên liệu ban đầu là tinh quặng ilmenite Việt Nam. Bài báo này trình bày ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến thành phần pha và các tính chất bề mặt của TiO_2 , được đánh giá bằng các phương pháp XRD, BET, SEM và TEM. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng khi nung sản phẩm thủy phân dưới nhiệt độ $700^{\circ}C$ có thể thu được mẫu TiO_2 đơn pha anatase có kích thước hạt nhỏ hơn 20nm với độ tinh thể hoá cao. Khi tăng nhiệt độ nung, kích thước hạt TiO_2 tăng lên và quá trình chuyển pha anatase-rutile xảy ra khi nhiệt độ nung cao hơn $700^{\circ}C$.

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]. Các nghiên cứu về quá trình quang hoá cho thấy rằng có một sự liên hệ giữa hoạt tính quang hoá với một số thông số của xúc tác như kích thước hạt, diện tích bề mặt, tỉ lệ phase anatase/rutile, cường độ ánh sáng và chất tham gia phản ứng [3]. TiO_2 được sử dụng làm xúc tác quang hoá thường tồn tại ở hai phase tinh thể chủ yếu là anatase và rutile, trong đó nói chung phase anatase được xem là có hoạt tính cao hơn [4]. Phase rutile tinh khiết thường không có hoạt tính. Tuy nhiên cũng có một số thông báo rằng phase rutile tinh khiết cũng có hoạt tính quang hoá nhưng lại phụ thuộc vào phương pháp điều chế và bản chất của các nguyên liệu sử dụng [5] và bản chất của chất phản ứng [4]. Khi bột TiO_2 được nung ở nhiệt độ cao hơn, sự chuyển pha vô định hình – anatase và anatase-rutile có thể xảy ra. Sự chuyển pha vô định hình - anatase thường hoàn thành ở khoảng nhiệt độ $350-450^{\circ}C$ [6]. Sự chuyển pha anatase-rutile thường xảy ra ở các nhiệt độ khác nhau trong khoảng $600-1100^{\circ}C$ [7] phụ thuộc vào các điều kiện điều chế TiO_2 .

Nói chung, đối với mẫu TiO_2 điều chế bằng các phương pháp hoá học, để tăng cường hoạt tính quang hoá người ta thường nung mẫu ở nhiệt độ cao để ổn định thành phần phase và tăng cường độ tinh thể hoá của TiO_2 [3]. Tuy nhiên quá trình nung thường làm xấu đi các thông số liên quan đến ứng dụng xúc tác như diện tích bề mặt riêng, kích thước hạt,... Do vậy, đối với mỗi phương pháp điều chế TiO_2 cần thiết phải xác định nhiệt độ nung thích hợp sao cho có thể dung hoà được các đặc trưng thuận lợi cho ứng dụng làm vật liệu xúc tác. Gần đây, chúng tôi đã điều chế thành công TiO_2 kích thước nanômét bằng việc áp dụng quá trình thủy phân dung dịch titanyl sulfate trong điều kiện microwave [8]. Bài báo này trình bày nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến một số tính chất bề mặt và cấu trúc của sản phẩm TiO_2 .

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Điều chế TiO₂

Dung dịch titanyl sulfate được điều chế bằng việc phân huỷ tinh quặng ilmenite với acid sulfuric đậm đặc ở nhiệt độ 190-200⁰C. Sản phẩm của phản ứng phân huỷ được ngâm chiết bằng nước, khử tách sắt, lọc và thu được dung dịch titanyl sulfate có nồng độ Ti(IV) bằng 55gTiO₂/L. 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 [8]. Sản phẩm kết tủa của quá trình thủy phân được rửa sạch bằng nước cất rồi được sấy trong không khí ở nhiệt độ 110⁰C. Sau đó, được chia thành các mẫu khác nhau để nung ở các nhiệt độ 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, và 900⁰C cùng một thời gian nung 2 giờ.

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. Tỷ lệ thành phần pha rutile của mẫu được tính theo cường độ các vạch nhiễu xạ đặc trưng chính cho các pha tương ứng theo công thức:

$$\%Rutile = 1/(1+0.8I_A/I_R) \quad (1)$$

trong đó I_A là cường độ tích phân của pic phản xạ (101) đặc trưng cho pha anatase và I_R là cường độ tích phân của pic phản xạ (110) đặc trưng cho pha rutile [9]

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 theo phương trình Scherrer [10]:

$$d_{XRD} = K\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (2)$$

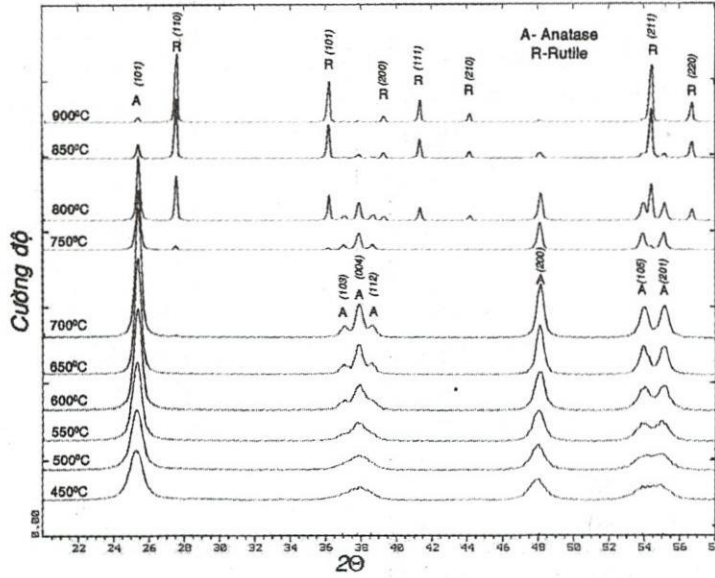
trong đó λ là bước sóng của bức xạ tia X, K là hằng số bằng 0.89, β là độ rộng ở ½ chiều cao cực đại (full widths at maximum height - fwmh) của vạch phổ đặc trưng cho pha anatase ở góc nhiễu xạ 2θ = 25.3⁰, θ là góc nhiễu xạ Bragg.

Kích thước và hình dáng hạt sơ cấp được xác định thông qua các ảnh TEM đo trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEM 1010 (Nhật) vận hành ở 80kV. Hình thái học của các hạt thứ cấp được quan sát bằng các ảnh SEM thu được bằng thiết bị hiển vi điện tử quét JMS 5500 (Jeol) vận hành ở 10kV với độ phóng đại 15000 lần. 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

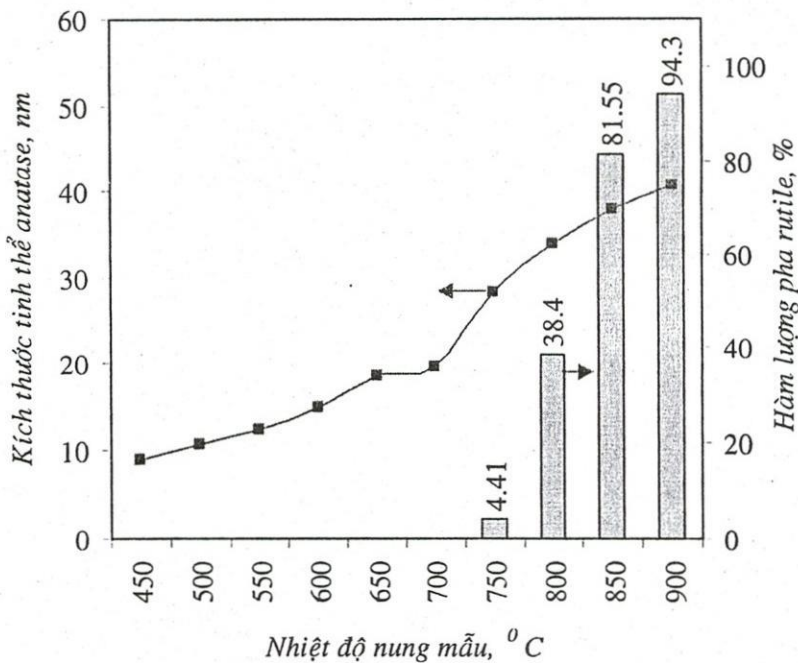
Phổ XRD của các mẫu sản phẩm TiO₂ nung ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày trên hình 1 cho thấy rằng các mẫu được nung dưới 700⁰C có thành phần pha 100% anatase, không có sự xuất hiện các pha rutile hoặc brookite. Một lượng nhỏ pha rutile xuất hiện khi mẫu được nung ở nhiệt độ 750⁰C và lượng pha rutile tăng dần khi nhiệt độ nung tăng lên. Hơn nữa, độ rộng của các vạch phổ đặc trưng giảm theo nhiệt độ nung chứng tỏ độ tinh thể hoá của các pha tương ứng tăng lên khi tăng nhiệt độ nung. Kết quả tính toán hàm lượng pha theo công thức (1) cho thấy mẫu nung ở nhiệt độ 750⁰C bắt đầu xuất hiện 4.41% pha rutile và hàm lượng phase rutile đạt đến 94.3% ở mẫu được nung ở nhiệt độ 900⁰C.

Các kết quả tính toán kích thước tinh thể pha anatase bằng phương trình (2) được trình bày trong bảng I. Kích thước tinh thể của pha anatase tăng trong khoảng từ 8,98 đến 40,76 nm, tương ứng với nhiệt độ nung tăng từ 450 đến 900⁰C. Sự thay đổi kích thước tinh



Hình 1: Phổ XRD của các mẫu TiO_2 được nung ở các nhiệt độ khác nhau.

thể theo nhiệt độ nung được biểu diễn trong hình 2. Ở các nhiệt độ nung từ 450 - 700 $^{\circ}\text{C}$, kích thước tinh thể tăng đều đặn tương ứng với sự phát triển tinh thể. Ở nhiệt độ 750 $^{\circ}\text{C}$, kích thước tinh thể pha anatase tăng một cách đột biến tương ứng với sự xuất hiện 4.4% pha rutile. Sự phát triển nhảy vọt của kích thước tinh thể anatase ở khoảng nhiệt độ này có lẽ do quá trình chuyển phase đã cung cấp nhiệt và làm gia tăng sự tăng trưởng kích thước hạt. Điều này cũng đã được xác nhận đối với trong trường hợp TiO_2 điều chế bằng phương pháp sol-gel [11].



Hình 2: Sự thay đổi kích thước tinh thể anatase và hàm lượng pha rutile theo nhiệt độ nung mẫu TiO_2

Bảng I: Sự thay đổi các thông số đặc trưng của các mẫu TiO₂ theo nhiệt độ nung

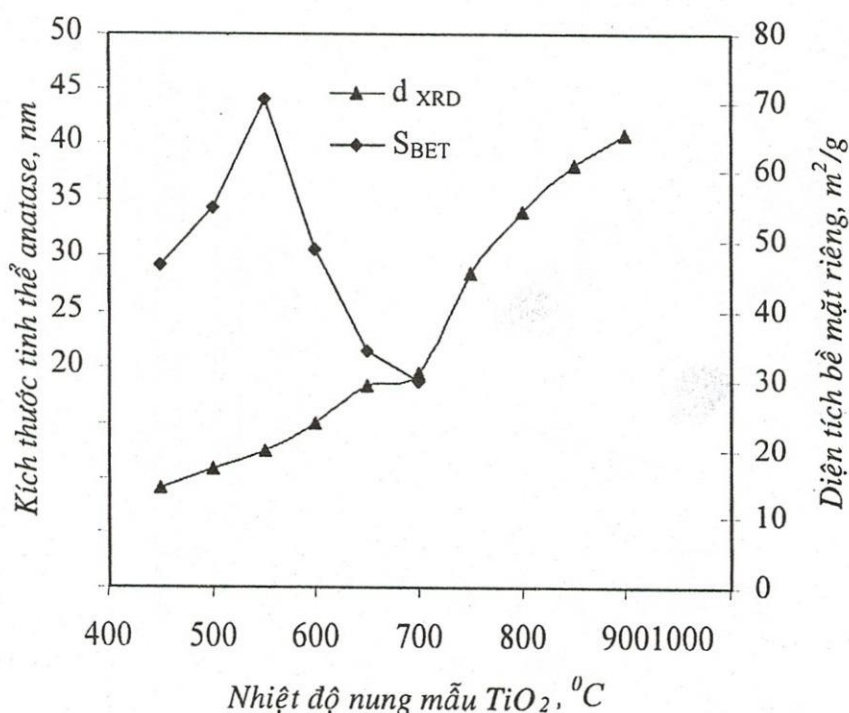
Nhiệt độ nung mẫu TiO ₂ , °C	Hàm lượng pha rutile, %	d _{XRD} (anatase) ^{a)} , nm	S _{BET} , m ² /g	d _{BET} ^{b)} , nm	d _{TEM} ^{c)} , nm
450	0	8.98	46.36	33.70	15
500	0	10.79	54.79	28.52	-
550	0	12.42	70.54	22.15	20
600	0	15.00	48.75	32.05	-
650	0	18.40	34.23	45.65	-
700	0	19.50	29.92	52.22	25
750	4.41	28.25	-	-	-
800	38.40	33.89	-	-	-
850	81.55	38.06	-	-	-
900	94.30	40.76	-	-	-

^{a)} Kích thước tinh thể anatase tính từ phổ XRD;

^{b)} Kích thước hạt trung bình tính theo S_{BET};

^{c)} Kích thước hạt trung bình đo từ ảnh TEM.

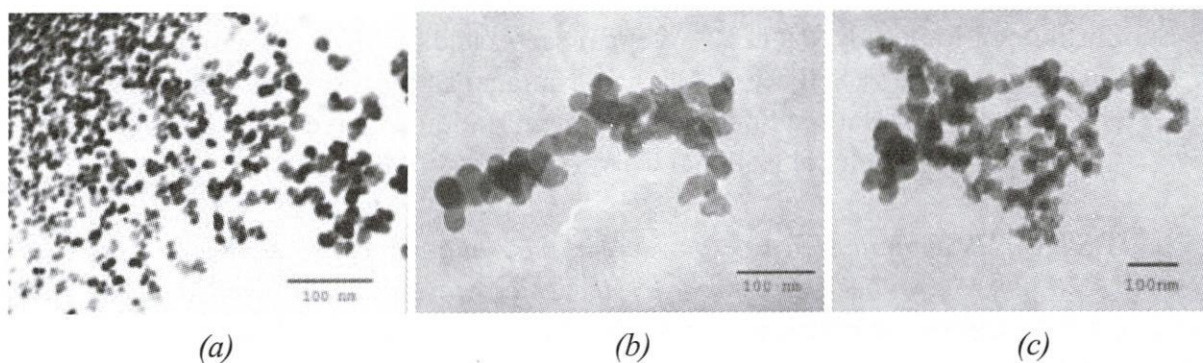
Bảng I và hình 3 cho thấy rằng diện tích bề mặt riêng của các mẫu TiO₂ cũng thay đổi theo nhiệt độ nung. Trong khi kích thước tinh thể phát triển theo nhiệt độ nung thì diện tích bề mặt riêng có sự khác biệt, diện tích bề mặt riêng của TiO₂ tăng dần khi được nung từ 450^oC đến 550^oC. Sự phát triển diện tích bề mặt riêng của TiO₂ trong vùng nhiệt độ này là do quá trình dehydrat hoá đã làm giải phóng nước liên kết và dẫn tới làm tăng diện tích bề mặt riêng của TiO₂. Khi nhiệt độ nung vượt quá 550^oC, diện tích bề mặt riêng của các mẫu giảm đi một cách rõ rệt theo nhiệt độ nung, đây là hậu quả của sự tăng kích thước tinh thể và sự chuyển phase của TiO₂.



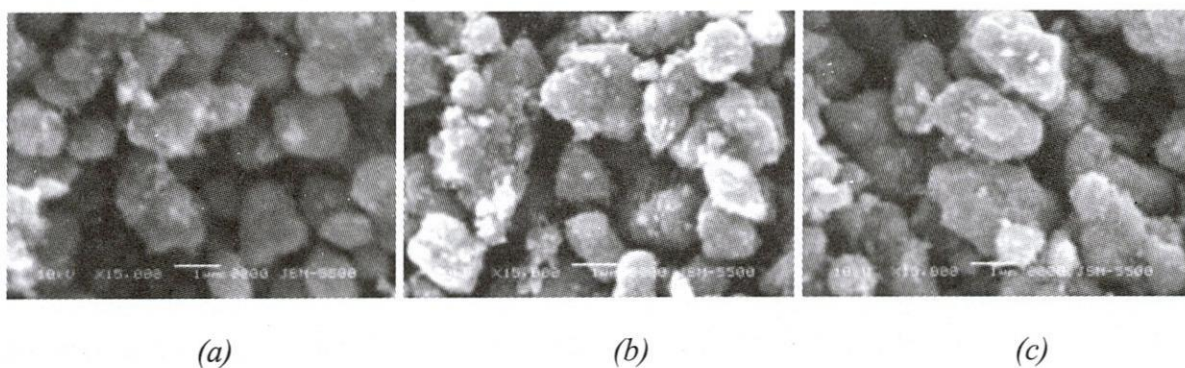
Hình 3: Sự thay đổi kích thước tinh thể và diện tích bề mặt riêng của TiO₂ theo nhiệt độ nung

Như đã biết rằng, do tác dụng của lực Van der Waals, ở trạng thái tự nhiên các hạt oxide kim loại kích thước nanô thường có khuynh hướng kết tụ với nhau và tạo thành hạt thứ cấp với kích thước lớn hơn nhiều lần so với hạt sơ cấp, các tập hợp kết tụ này dễ dàng được phân tán trong chất lỏng thích hợp [12]. Vì lý do đó, trong nghiên cứu điều chế vật liệu nanô cần phân biệt hình thái học của hạt sơ cấp và hạt thứ cấp. Trong nghiên cứu này, phân bố kích thước hạt và hình thái bề mặt của các mẫu TiO_2 nung ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày trên các ảnh TEM và SEM (hình 4 và 5).

Các ảnh TEM cho thấy các hạt TiO_2 sơ cấp có dạng hình cầu với phân bố kích thước khá đồng nhất, sự phát triển các đường nét hình khối theo nhiệt độ nung tương ứng với sự phát triển độ tinh thể. Từ các ảnh TEM, đường kính trung bình của các hạt sơ cấp ở các nhiệt độ nung 450°C , 550°C và 700°C tương ứng là 15, 20 và 25nm. Các kích thước này khá phù hợp với kích thước tinh thể tính toán từ phổ XRD (d_{XRD}), điều đó chứng tỏ rằng các hạt TiO_2 sơ cấp tồn tại ở dạng đơn phân tán (monodispersed). Tuy nhiên, cùng với sự phát triển kích thước của các hạt sơ cấp, việc gia tăng nhiệt độ nung cũng làm tăng cường mối liên kết giữa các hạt và dẫn đến sự phát triển cấu trúc chuỗi (hình 4b) thành cấu trúc mạng lưới (hình 4c) của các hạt sơ cấp. Điều đó làm hình thành cấu trúc xốp của các hạt thứ cấp, đồng thời cũng là nguyên nhân dẫn đến sự suy giảm diện tích bề mặt riêng của TiO_2 .



Hình 4: Ảnh TEM của các mẫu TiO_2 nung 2 giờ ở nhiệt độ 450°C (a), 550°C (b), 700°C (c).



Hình 5: Ảnh SEM của các mẫu TiO_2 nung 2 giờ ở nhiệt độ 450°C (a), 550°C (b), 700°C (c)

Các ảnh SEM ở hình 5 cho thấy các hạt thứ cấp có hình dạng khác nhau với phân bố kích thước không đồng đều khi tăng nhiệt độ nung, kích thước của các hạt thứ cấp cỡ micromet, kích thước này lớn hơn nhiều lần so với đường kính hạt tương đương suy ra từ kết quả đo diện tích bề mặt riêng (d_{BET}). Do đó có thể nói rằng, các hạt TiO_2 thứ cấp là tập hợp có cấu trúc xốp gồm nhiều lớp hạt sơ cấp kích thước nanômét.

4. KẾT LUẬN

Bột TiO₂ kích thước nanômét đã được điều chế bằng phương pháp thủy phân dung dịch titanyl sulfate trong điều kiện microwave. Nhiệt độ nung là một yếu tố quan trọng để kiểm soát quá trình điều chế vật liệu xúc tác quang hoá TiO₂. Khi nung sản phẩm thủy phân dưới nhiệt độ 700⁰C có thể thu được mẫu TiO₂ đơn pha anatase có kích thước hạt nhỏ hơn 20nm với độ tinh thể hoá cao. Khi tăng nhiệt độ nung cao hơn 700⁰C, quá trình chuyển pha anatase-rutile xảy ra cùng với sự phát triển nhảy vọt của kích thước tinh thể anatase.

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 TiO₂ FROM ILMENITE ORE PART II: INFLUENCES OF CALCINATION TEMPERATURE ON PROPERTIES OF TITANIA

Nguyen Van Dung⁽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: Titanium dioxide powder, in pure anatase phase with an average grain size of 20 nm, have been prepared by the microwave-assisted method. This paper investigates the influences of calcination temperature on structural and surface properties of titania. The products were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), the Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement and the electron micrographs (SEM and TEM). The dependence of phase content, specific surface area, particle size on calcination temperature were also studied. The results of this study indicated that prepared samples are highly crystalline and pure anatase phase with the onset temperature of rutilation over 700⁰C.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [10]. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo, (1999).
- [11]. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95, pp.69-96, (1995).
- [12]. Q. Zhang, L. Gao, J. Guo. "Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis". *Applied Catalysis B: Environmental*, 26, pp.207–215, (2000).
- [13]. K. Tanaka, T. Hisanaga, A. Rivera, "Effect of Crystal Form of TiO₂ on the Photocatalytic Degradation of Pollutants", *Photocatalytic Treatment of Water*

- and Air*, Edited by D.F.Ollis and H.Al-Ekabi, Elsevier Science Publishers B.V.Amsterdam, pp.169 – 178, (1993).
- [14]. A. Sclafani , L. Palmisano, M. Schiavello, “Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion”, *J. Phys. Chem.*, 94, pp.829-832, (1990).
- [15]. Sun-Jae Kim, Soon-Dong Park, Yong Hwan Jeong, Sung Park, “Homogeneous Precipitation of TiO₂ Ultrafine Powders from Aqueous TiOCl₂ Solution”, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (4), pp.927-932, (1999).
- [16]. J. Ovenstone, K.Yanagisawa, “Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination”, *Chem. Mater.*, 11(10), pp. 2770-2774 (1999).
- [17]. 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.
- [18]. R.A. Spurr, H. Myers, “Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer”, *Anal. Chem.*, 29, pp.760-765 (1957).
- [19]. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Adison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [20]. X. Ding, X. Liu, “Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders”. *Journal Of Alloys And Compounds*, 248, pp.143-145, (1997).
- [21]. M. Fan, *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, 4, p. 270 (1991).