

Xúc tác quang TiO₂ điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu trong dung dịch H₂O₂

• Nguyễn Hải Nam

• Lê Thị Sờ Như

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 09 tháng 03 năm 2015, nhận đăng ngày 04 tháng 08 năm 2015)

TÓM TẮT

TiO₂ trong nghiên cứu này được điều chế bằng cách đun hồi lưu keo TiO₂ trong dung dịch H₂O₂. Ảnh hưởng của pH dung dịch đun hồi lưu, thời gian đun hồi lưu, hàm lượng H₂O₂ dùng đun hồi lưu, và điều kiện sấy mẫu đến sự hình thành TiO₂ và hoạt tính quang xúc tác của chúng đã được khảo sát. Tính chất hóa lý của các mẫu được nghiên cứu bằng XRD, BET, IR, và DRS. Khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ được khảo sát qua sự giảm màu của dung

dịch methylene xanh dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả nghiên cứu cho thấy chỉ thu được tinh thể TiO₂ khi đun hồi lưu trong dung dịch H₂O₂ không điều chỉnh pH. Kéo dài thời gian đun hồi lưu, hoặc tăng nhiệt độ sấy đều làm giảm hoạt tính quang xúc tác của TiO₂. Khi tăng hàm lượng H₂O₂ trong dung dịch đun hồi lưu đến 25 mL, hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ tăng, sau đó không tăng nữa khi tiếp tục tăng lượng H₂O₂.

Từ khóa: Bột TiO₂, đun hồi lưu, H₂O₂, xúc tác quang hóa

GIỚI THIỆU

TiO₂ được biết như là chất xúc tác quang tiềm năng trong lĩnh vực làm sạch môi trường vì tro hóa học, sinh học, dễ sản xuất, không độc, và tương đối rẻ. Với những tính chất đó, TiO₂ gần như là chất xúc tác lý tưởng. Tuy nhiên chất xúc tác quang TiO₂ cũng có những hạn chế nhất định. Nhược điểm lớn nhất của TiO₂ là có năng lượng vùng cấm lớn, chỉ hấp thu ánh sáng trong vùng UV, nghĩa là chỉ hấp thu khoảng 5 % tổng số photon của ánh sáng mặt trời [1]. Hơn nữa, tốc độ tái kết hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh là rất nhanh (xấp xỉ 10 ns), làm cho các electron quang sinh và lỗ trống quang sinh không kịp tiếp xúc với các chất trong môi trường để gây ra phản ứng quang xúc tác, điều này cũng góp phần làm giảm hiệu suất quang hóa của TiO₂ [2].

Có nhiều cách khác nhau để điều chế TiO₂, gần đây phương pháp đun hồi lưu cho thấy có thể

điều chế TiO₂ tinh thể có hoạt tính xúc tác quang hóa tốt ở nhiệt độ thấp [3-8]. Các nghiên cứu cho thấy không chỉ có thể điều chế TiO₂ mà cả TiO₂ doping N hoặc Fe theo phương pháp đun hồi lưu [9, 10]. Hiện vẫn còn một số kết quả khác nhau trong các công bố về tính chất TiO₂ điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu. Lei Ge và cộng sự [6] cho rằng việc đun hồi lưu trong H₂O₂ làm xuất hiện các nhóm peroxo O-O trên bề mặt TiO₂, dẫn tới tăng hoạt tính quang xúc tác của TiO₂. Họ cho rằng kéo dài thời gian đun hồi lưu tới 10 giờ làm tăng độ tinh thể hóa của TiO₂ nhưng giảm hoạt tính xúc tác của nó do sự phân hủy các nhóm O-O khi đun hồi lưu kéo dài. Tuy nhiên, một số các công bố khác cho thấy không có sự tăng kích thước hạt hay độ tinh thể hóa của TiO₂ theo thời gian đun hồi lưu [4-6], hoặc tăng nồng độ H₂O₂ [7, 8].

Nhìn chung, các nghiên cứu điều chế TiO_2 bằng phương pháp đun hồi lưu còn ít, các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 theo phương pháp này chưa được nghiên cứu một cách hệ thống. Vì vậy nghiên cứu này sẽ điều chế TiO_2 bằng phương pháp đun hồi lưu, và khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế và tính chất quang xúc tác của sản phẩm TiO_2 tạo thành như pH dung dịch đun hồi lưu, nhiệt độ sấy mẫu, thời gian đun hồi lưu, hàm lượng H_2O_2 trong dung dịch đun hồi lưu.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Các mẫu TiO_2 trong nghiên cứu này được điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu trong dung dịch H_2O_2 . Trước tiên, 10 mL tetraisopropyl orthotitanate (TIPOT, loại AR, Merk) được thủy phân trong 80 mL ethanol (AR, Guangdong Guanghua, Trung Quốc). Kết tủa keo màu trắng được lọc, rửa, rồi phân tán vào 125 mL nước cất bằng khuấy từ kết hợp với siêu âm. Sau đó thêm 25 mL dung dịch H_2O_2 30 % (AR, Guangdong Xilong, Trung Quốc) vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy trong 30 phút, rồi đun hồi lưu ở 100 °C trong 2 giờ.

Để khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự tạo thành sản phẩm TiO_2 , các dung dịch keo TiO_2 trong H_2O_2 sẽ được điều chỉnh pH đến 0,5 – 2 hoặc 3 – 4 trước khi đun hồi lưu (bằng các dung dịch HNO_3 hoặc NH_3). Điều kiện pH thu được mẫu TiO_2 tốt nhất sẽ được dùng để khảo sát ảnh hưởng của thời gian đun hồi lưu (0 – 6 giờ), và lượng H_2O_2 trong dung dịch đun hồi lưu (0 – 35 mL).

Mẫu sau khi điều chế và mẫu so sánh (TiO_2 thương mại, Degussa, ký hiệu TiO_2 -P25) được khảo sát đặc tính hấp phụ và hoạt tính xúc tác quang hóa và chụp XRD để đánh giá cấu trúc và mức độ tinh thể hóa. Methylene xanh (MB) được dùng làm dung dịch để khảo sát khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác của các mẫu dưới

đèn VIS. Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá qua hằng số tốc độ giảm màu MB theo thời gian, tính trên giả thiết phản ứng bậc nhất [11]. Từ các kết quả về cấu trúc tinh thể và hoạt tính xúc tác quang, một số mẫu được chọn để chụp phổ IR, đo diện tích bề mặt (BET), chụp phổ phản xạ khuếch tán (DRS) để hỗ trợ giải thích ảnh hưởng của dung dịch đun hồi lưu đến hoạt tính quang xúc tác của chúng. Điều kiện đo XRD, IR, BET, và DRS của các mẫu tương tự như trong thí nghiệm trước đây [9, 10].

KẾT QUẢ - THẢO LUẬN

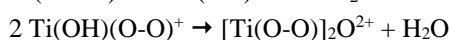
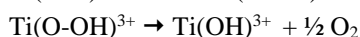
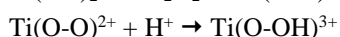
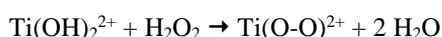
Ảnh hưởng của pH dung dịch đun hồi lưu đến sự tạo thành tinh thể TiO_2 và hoạt tính xúc tác quang của chúng

Các dung dịch keo TiO_2 trong dung dịch H_2O_2 được điều chỉnh tới pH khác nhau và đun hồi lưu trong 2 giờ cho thấy ba nhóm với hiện tượng khác nhau, được tóm tắt trong Bảng 1. Kết quả cho thấy chỉ thu được sản phẩm TiO_2 khi đun hồi lưu dung dịch không điều chỉnh pH (nhóm 2). Nhận xét đầu tiên là màu sắc của dung dịch keo TiO_2 - H_2O_2 trước khi đun hồi lưu (thường được gọi là dung dịch phức peroxo titanium(IV) [12]) thay đổi khi điều chỉnh pH dung dịch theo chiều chuyển từ màu cam sang vàng khi pH tăng. Sự thay đổi màu của các dung dịch này tương tự như các công bố trước đây, và được cho là do sự có mặt của các tiểu phân phức peroxo titanium(IV) với điện tích dương giảm dần khi pH tăng [12]. Cũng nói thêm rằng, Motoshichi Mori và cộng sự [12] đã đun các phức peroxo titanium(IV) có pH > 3,0 đến 70 °C, tất cả đều tạo thành kết tủa sau khi đun. Kết quả đó khác với hiện tượng quan sát được trong nghiên cứu của chúng tôi. Tuy nhiên, nồng độ Ti(IV) và H_2O_2 trong dung dịch phức, cũng như pH dung dịch khi đun đến 70 °C đều không được nêu lên trong bài báo của Mori và cộng sự nên không đủ cơ sở để chúng tôi so sánh với kết quả nghiên cứu này.

Bảng 1. Tóm tắt hiện tượng khi thay đổi pH của dung dịch đun hồi lưu

| | Nhóm 1 | Nhóm 2 | Nhóm 3 |
|---------------------------------|--|--|--|
| Dung dịch trước khi đun hồi lưu | pH = 0,5 – 1 – 1,5 – 2 (điều chỉnh bằng HNO ₃) Dung dịch keo, màu cam sậm, sủi bọt khí | pH = 2,5 (không điều chỉnh pH) Dung dịch keo, màu cam sậm, sủi bọt khí | pH = 3 – 3,5 – 4 (điều chỉnh bằng NH ₃) Dung dịch keo màu vàng nhạt, sủi bọt khí |
| Dung dịch sau khi đun hồi lưu | pH = 1,5 – 2 Huyền phù màu trắng, không lắng lọc được | pH = 5 – 6 Kết tủa trắng vàng, lắng lọc dễ dàng | pH = 6 – 7 Dung dịch keo màu vàng, gần như trong suốt, không lắng lọc được |

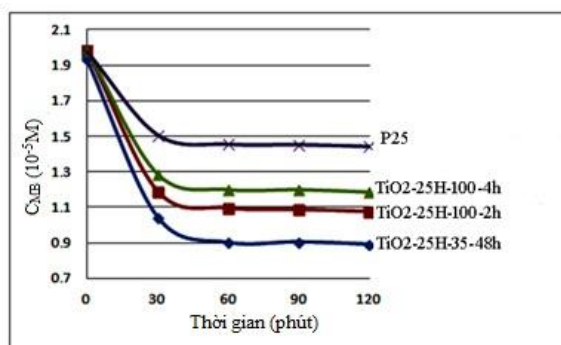
Cho đến nay, chưa có công bố nào nghiên cứu sự thay đổi pH và thành phần của dung dịch phức peroxo titanium (IV) ở các pH khác nhau khi đun hồi lưu dung dịch tới 100 °C. Trong nghiên cứu này, hiện tượng lặp lại trong các thí nghiệm là pH dung dịch sau khi đun hồi lưu tăng lên và màu dung dịch nhạt đi. Như đã đề cập ở trên, khi cho dung dịch H₂O₂ vào dung dịch keo TiO₂, các tâm phức chất hydroxo và peroxo của Ti (IV) dạng keo có điện tích bề mặt khác nhau được tạo thành [12]. Chúng tôi cho rằng việc điều chỉnh pH trước khi đun hồi lưu có thể chỉ tác động chủ yếu đến dung dịch và bề mặt một số hạt keo. Trong quá trình đun hồi lưu, dung dịch H₂O₂ ở các pH khác nhau tiếp tục phản ứng sâu hơn với các hạt keo, làm tăng pH dung dịch và phân hủy một phần phức oxo nên màu của dung dịch sau khi đun hồi lưu nhạt hơn ban đầu, thí dụ như:



Có thể sự tăng pH của dung dịch làm điện tích bề mặt của hạt TiO₂ trong dung dịch thay đổi, dẫn tới sản phẩm của nhóm 2 với pH cuối khoảng 5 – 6 là phù hợp với điều kiện keo tụ (hạt keo trung hòa), nên TiO₂ kết tủa dễ dàng nhất. Để kiểm tra điều này, chúng tôi đã điều chỉnh pH của

các dung dịch nhóm 3 sau khi đun hồi lưu: khi thêm một ít dung dịch NH₃ vào các dung dịch này thì không thấy xuất hiện kết tủa; nhưng khi cho vài giọt acid vào các dung dịch này thì có xuất hiện chất kết tủa màu vàng trắng. Điều đó phù hợp với sự điều chỉnh pH dung dịch về gần pH dung dịch nhóm 2 hơn, tức là gần với hạt keo trung hòa điện hơn nên có sự kết tủa các hạt keo. Ở các dung dịch nhóm 1, pH dung dịch vẫn còn thấp ứng với có quá nhiều ion H⁺ trên bề mặt TiO₂, làm cho các hạt TiO₂ có điện tích bề mặt dương, chúng bị đẩy nhau trong quá trình phản ứng nên các ion không tiếp xúc được với nhau, thu được hỗn hợp huyền phù có màu trắng và không lọc được sản phẩm.

Trong các thí nghiệm tiếp theo, chỉ có TiO₂ thu được trong điều kiện không điều chỉnh pH được dùng để khảo sát tiếp. Sau khi lọc, rửa, sản phẩm có màu trắng vàng khi để khô trong không khí, nhưng màu nhạt dần và chuyển sang trắng khi sấy ở 100 °C. Để kiểm tra chế độ sấy có ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của sản phẩm hay không, chúng tôi đã khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các mẫu sấy ở 35 °C – 48 h (ký hiệu mẫu: TiO₂-25H-35-48h), sấy ở 100 °C – 2 h, và 100 °C – 4 h (ký hiệu lần lượt là TiO₂-25H-100-2h và TiO₂-25H-100-4h).



Hình 1. Đồ thị biểu diễn khả năng hấp phụ MB của các mẫu TiO₂ đun hồi lưu có chế độ sấy khác nhau

Khả năng hấp phụ MB trong tối và hoạt tính quang xúc tác của ba mẫu này rất khác biệt. Hình 1 là đồ thị biểu diễn khả năng hấp phụ MB trong tối của các mẫu, cho thấy các mẫu đều đạt cân bằng hấp phụ ở khoảng 30 – 60 phút, khả năng hấp phụ MB của chúng đều cao hơn TiO₂-P25, và giảm dần khi tăng nhiệt độ và thời gian sấy. Hoạt tính quang xúc tác của chúng được đánh giá qua hằng số tốc độ giảm màu MB (Bảng 2) cho thấy hoạt tính quang xúc tác của chúng giảm dần theo khả năng hấp phụ MB, hay nhiệt độ và thời gian sấy mẫu.

Phổ XRD của các mẫu này cho thấy chúng có pha anatase với độ tinh thể hóa thấp (xem phổ XRD của mẫu TiO₂-25H-2 ở Hình 4) tương tự

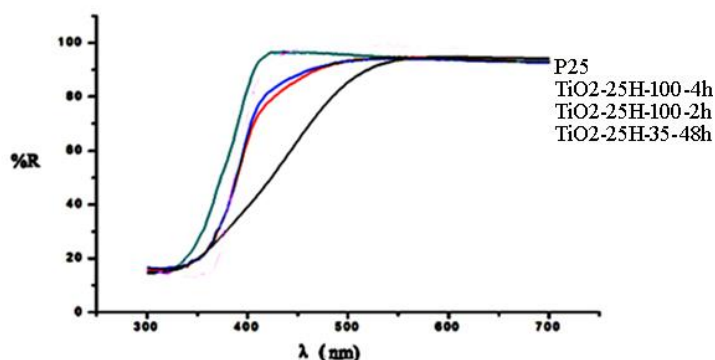
như các mẫu TiO₂ điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu trong các nghiên cứu trước đây [6, 9, 10]. Màu vàng của các mẫu nhạt dần khi tăng nhiệt độ và thời gian sấy có thể do sự phân hủy dần của phức peroxo Ti (IV) khi sấy. Điều này cũng có thể ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ ánh sáng của TiO₂. So sánh phổ phản xạ khuếch tán (DRS) của các mẫu sấy khác nhau (Hình 2) cho thấy biên hấp thụ ánh sáng của mẫu P25, TiO₂-25H-100-4h, TiO₂-25H-100-2h, TiO₂-25H-35-48h chuyển dần về vùng ánh sáng khả kiến. Đây là một yếu tố làm hoạt tính quang xúc tác dưới ánh sáng VIS của TiO₂-25H-35-48h cao hơn các mẫu khác.

Bảng 2. Biên hấp thụ ánh sáng và hoạt tính quang xúc tác của các mẫu TiO₂ sấy trong điều kiện khác nhau

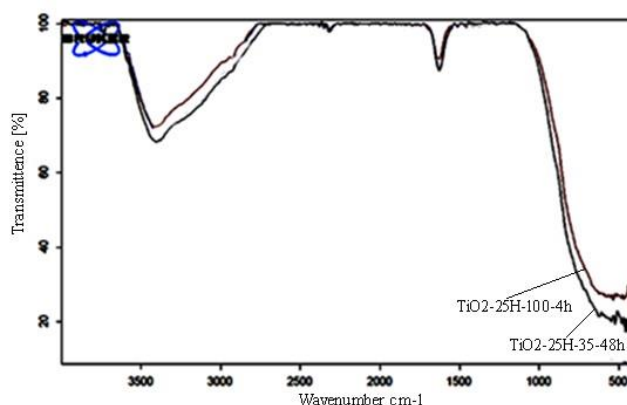
| Mẫu | Biên hấp thụ ánh sáng (eV) ^a | Hằng số tốc độ giảm màu MB | |
|------------------------------|---|---|----------------------------|
| | | \bar{k} (10 ⁻³ phút ⁻¹) ^b | Độ lệch chuẩn ^b |
| TiO ₂ -25H-35-48h | 2,48 | 5,460 | 0,176 |
| TiO ₂ -25H-100-2h | 2,92 | 3,500 | 0,345 |
| TiO ₂ -25H-100-4h | 2,95 | 3,060 | 0,090 |
| P25 | 2,99 | 1,710 | 0,030 |

Ghi chú: a. tính từ biên hấp thụ trên phổ DRS (Hình 2)

b. \bar{k} và độ lệch chuẩn tính từ kết quả 3 lần đo trên một mẫu điều chế.



Hình 2. Phổ DRS của các mẫu P25, TiO₂-25H-100-4 h, TiO₂-25H-100-2 h, và TiO₂-25H-35-48 h



Hình 3. Phổ IR của các mẫu TiO₂ có chế độ sấy khác nhau

Phổ IR của các mẫu TiO₂-25H-35-48h và TiO₂-25H-100-4h tương tự nhau (Hình 3), cho thấy các tín hiệu thông thường của liên kết Ti-O hay Ti-O-Ti (500-800 cm⁻¹), liên kết O-H (dao động hóa trị ở 3100-3500 cm⁻¹, dao động biến dạng ở 1626-1629 cm⁻¹). Tín hiệu dao động của nhóm peroxy thường thấy ở 900 cm⁻¹ [6] có thể bị che lấp bởi dao động Ti-O (sẽ đề cập chi tiết sau) nên không quan sát thấy trên phổ IR của các mẫu này. Mặc dù phổ IR của hai mẫu này đã được chụp định lượng, nhưng vẫn không thấy sự khác biệt đáng kể về cường độ tương đối của các

nhóm chức - OH và Ti-O trong hai điều kiện sấy khác nhau.

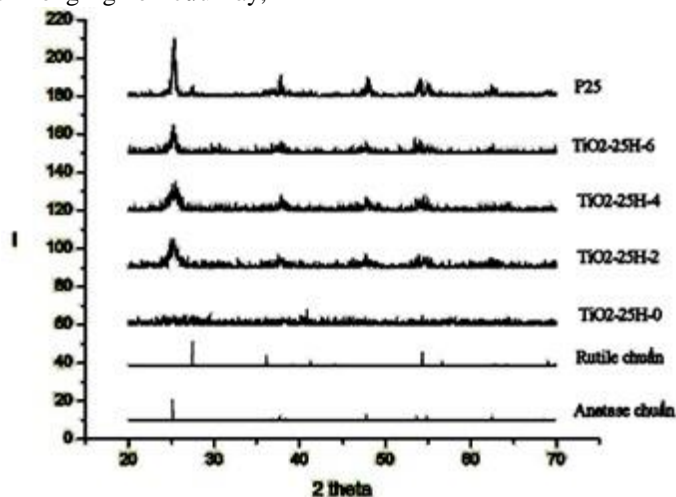
Như vậy, chỉ thu được tinh thể TiO₂ khi đun hồi lưu trong dung dịch H₂O₂ không điều chỉnh pH. Việc giảm nhiệt độ sấy và thời gian sấy mẫu có thể đã góp phần bảo toàn phức peroxy, làm dịch chuyển vùng hấp thụ ánh sáng sang vùng VIS, đây là một yếu tố làm tăng hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ trong vùng khả kiến, tuy nhiên kết quả IR không nêu lên sự khác biệt các nhóm chức hóa học của chúng. Dựa trên kết quả này, TiO₂ điều chế trong các thí nghiệm tiếp theo chỉ được làm khô trong không khí mà không sấy.

Ảnh hưởng của thời gian đun hồi lưu đến hoạt tính quang xúc tác của TiO₂

Ảnh hưởng của thời gian đun hồi lưu đến hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ đã được một số tác giả khác khảo sát trước đây [6, 9]. Lei Ge và cộng sự [6] cho rằng một trong các yếu tố làm TiO₂ đun hồi lưu trong H₂O₂ có hoạt tính quang xúc tác tốt là do sự có mặt của nhóm peroxo trên TiO₂. Các nhóm peroxo có thể tạo ra gốc tự do •OH làm khả năng quang xúc tác thông qua một loạt phản ứng trên bề mặt TiO₂. Khi kéo dài thời gian đun hồi lưu làm tăng độ tinh thể hóa TiO₂ đồng thời làm phân hủy nhóm peroxo trên nó, nên hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ điều chế theo phương pháp này sẽ tốt nhất với các mẫu đun hồi lưu trong 6 giờ. Trong nghiên cứu này,

chúng tôi khảo sát hoạt tính quang và sự hiện diện của nhóm chức peroxo trên TiO₂ ở các thời gian đun hồi lưu ngắn (0, 2, 4, 6 giờ), các mẫu sau khi đun hồi lưu chỉ làm khô ở nhiệt độ phòng.

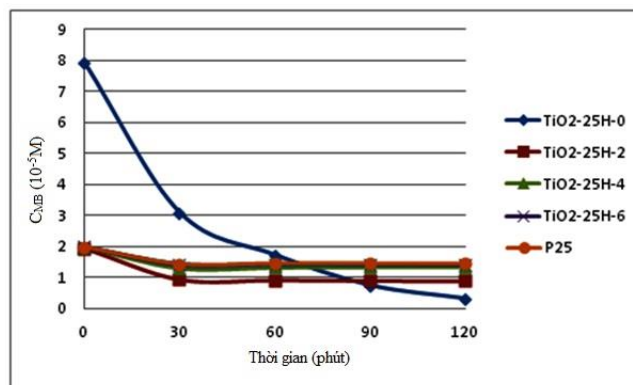
Nhận xét đầu tiên là mẫu không đun hồi lưu (TiO₂-25H-0) có màu vàng cam, khi kéo dài thời gian đun hồi lưu đến 2 và 4 giờ (TiO₂-25H-2 và TiO₂-25H-4), các mẫu chuyển sang vàng nhạt, rồi chuyển sang trắng nếu đun 6 giờ (TiO₂-25H-6). Hình 4 cho thấy trừ mẫu TiO₂-25H-0 không đun hồi lưu là vô định hình, các mẫu đun hồi lưu với thời gian từ 2 đến 6 giờ đều có pha anatase với mức độ tinh thể hóa không cao tương tự như TiO₂ điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu trong các nghiên cứu trước đây [6, 9, 10].



Hình 4. Phổ XRD của các mẫu TiO₂ có thời gian đun hồi lưu khác nhau.

Khi khảo sát cân bằng hấp phụ MB của các mẫu có thời gian đun hồi lưu khác nhau (Hình 5), chúng tôi quan sát thấy mẫu không đun hồi lưu, TiO₂-25H-0, hấp phụ MB rất cao (khoảng 10 lần) so với các mẫu đun hồi lưu và TiO₂-P25. Khác với các mẫu còn lại, mẫu TiO₂-25H-0 không đạt cân bằng hấp phụ khi kéo dài thời gian đến 120 phút. Các mẫu với thời gian đun hồi lưu khác nhau được đo diện tích bề mặt riêng của các mẫu theo phương pháp BET để kiểm tra nguyên nhân hấp phụ MB bất thường của chúng. Phép đo này được thực hiện sau khi mẫu được đuổi khí ở nhiệt

độ 150 °C. Mặc dù điều đó có thể làm bề mặt của mẫu bị thay đổi và làm sai lệch kết quả đo diện tích bề mặt của mẫu, nhưng chúng vẫn có giá trị để so sánh diện tích bề mặt các mẫu một cách tương đối. Kết quả cho thấy mẫu TiO₂-25H-0 có diện tích bề mặt hơi thấp hơn các mẫu đun hồi lưu khác (Bảng 3), nhưng vẫn hấp phụ MB cao hơn các mẫu có đun hồi lưu rất nhiều. Điều đó cho thấy diện tích bề mặt riêng không phải là yếu tố quyết định khả năng hấp phụ MB cao khác thường của mẫu TiO₂-25H-0.



Hình 5. Đồ thị biểu diễn khả năng hấp phụ MB theo thời gian của các mẫu có thời gian đun hồi lưu từ 0 đến 6 giờ

Mẫu TiO₂-25H-0 và hai mẫu đại diện TiO₂-25H-2 và TiO₂-P25 được đo điểm đẳng điện (PZC) theo phương pháp đo pH trong dung dịch NaCl, điều chỉnh pH bằng HCl hoặc NaOH [13] để tìm lý do hấp phụ cao bất thường của mẫu này. Kết quả cho thấy mẫu P25 và TiO₂-25H-2 có pH_{pzc} xấp xỉ nhau, khoảng 6,3 – 6,4, tương tự như điểm đẳng điện của TiO₂ trong các nghiên cứu trước đây [14]. Riêng mẫu TiO-25H-0 có pH_{pzc} = 3,8, rất thấp so với hai mẫu trên. Khi phân tán TiO₂-25H-0 trong dung dịch MB có pH ≈ 6, bề mặt mẫu TiO₂-25H-0 sẽ tích điện âm, đó là lý do mẫu này hấp phụ tốt chất màu cation MB so với các mẫu TiO₂ thông thường.

Mẫu TiO₂-25H-0 không đạt cân bằng hấp phụ trong thời gian khá dài (120 phút), nên không

thể xác định hoạt tính quang xúc tác của nó theo quy trình thông thường. Hoạt tính quang xúc tác của mẫu này được khảo sát bằng cách thực hiện hai thí nghiệm đo sự giảm màu MB song song, trong bóng tối và dưới ánh sáng VIS, rồi so sánh với nhau. Phép đo được tiến hành cứ mỗi 30 phút một lần, cho tới 180 phút. Kết quả cho thấy sự thay đổi nồng độ MB trong hai thí nghiệm trên hoàn toàn tương tự nhau. Điều đó chứng tỏ mẫu TiO₂-25H-0 dù hấp phụ MB rất tốt nhưng không có hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng VIS. Có thể cấu trúc vô định hình của TiO₂ hoặc hàm lượng MB hấp phụ cao trên bề mặt TiO₂ là nguyên nhân của sự bất hoạt quang của mẫu này.

Bảng 3. Các thông số hóa lý và hoạt tính quang xúc tác của các mẫu đun hồi lưu từ 0 đến 6 giờ

| Mẫu | Diện tích bề mặt BET (m ² /g) | pH _{pzc} | Biên hấp thu ánh sáng (eV) ^a | Hằng số tốc độ giảm màu MB | |
|-------------------------|--|-------------------|---|---|----------------------------|
| | | | | \bar{k} (10 ⁻³ phút ⁻¹) ^b | Độ lệch chuẩn ^b |
| TiO ₂ -25H-0 | 113,8 | 3,8 | 2,14 | - | - |
| TiO ₂ -25H-2 | 176,1 | 6,4 | 2,48 | 5,460 | 0,176 |
| TiO ₂ -25H-4 | 181,2 | - | 2,48 | 0,919 | 0,052 |
| TiO ₂ -25H-6 | 187,3 | - | 2,64 | 0,931 | 0,034 |
| P25 | - | 6,3 | 2,99 | 1,710 | 0,030 |

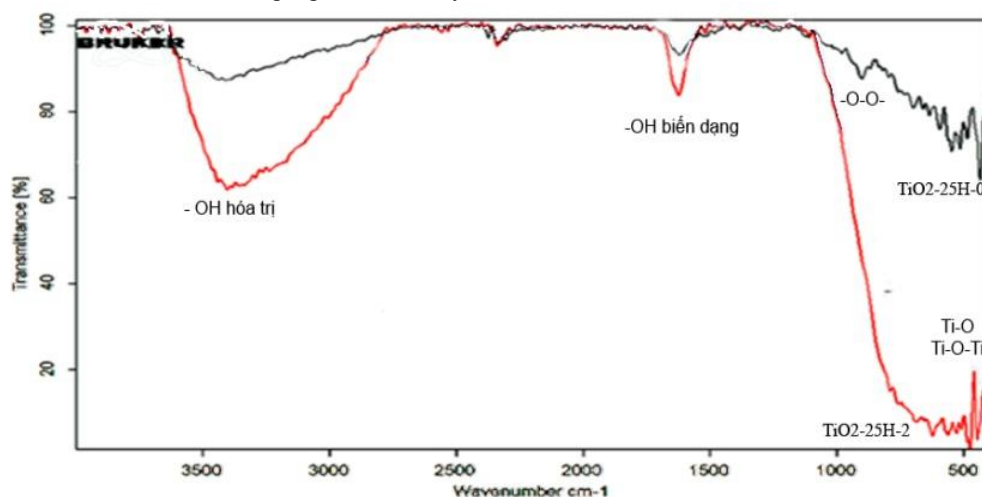
Ghi chú: a. tính từ biên hấp thu trên phổ DRS (Hình 2)

b. \bar{k} và độ lệch chuẩn tính từ kết quả 3 lần đo trên một mẫu điều chế.

Hằng số tốc độ phản ứng giảm màu MB dưới ánh sáng VIS của các mẫu TiO_2 có thời gian đun hồi lưu khác nhau (Bảng 3) cho thấy hoạt tính quang xúc tác của chúng giảm rõ rệt khi tăng thời gian đun hồi lưu trên 2 giờ. Kết quả này khác với công bố của Lei Ge và cộng sự [6], cho rằng khi tăng thời gian đun hồi lưu thì độ tinh thể hóa tăng, nhóm peroxo giảm, dẫn tới hoạt tính quang của sản phẩm tốt nhất khi đun hồi lưu 6 giờ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thấy rằng độ tinh thể hóa của TiO_2 tăng không đáng kể, nhưng màu vàng của TiO_2 giảm khi kéo dài thời gian đun hồi lưu. Như đã đề cập ở trên, màu vàng có thể liên quan tới sự có mặt của nhóm peroxo trên sản phẩm.

Phổ IR được cho là khá nhạy để phát hiện các nhóm chức hóa học. Trong nghiên cứu này,

peak đặc trưng O-O của nhóm peroxo ở khoảng 900 cm^{-1} [6] chỉ quan sát được trên phổ IR của mẫu $\text{TiO}_2\text{-25H-0}$ (không đun hồi lưu), nhưng không thấy trên phổ IR của mẫu đun hồi lưu khác, ngay cả với thời gian đun 2 giờ (Hình 6). Đáng lưu ý trên phổ IR là việc đun hồi lưu trong 2 giờ làm gia tăng đáng kể cường độ hấp thụ của dao động Ti-O trong vùng $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, có thể sự gia tăng hấp thụ của dao động Ti-O ở vùng này làm che lấp hấp thụ của nhóm peroxo. Cũng nói thêm rằng, giống như kết quả phổ IR của chúng tôi, Akbarzadeh Rokhsareh và cộng sự [15] cũng quan sát được dao động của nhóm O-O trên phổ IR khi không đun hồi lưu peroxo titanium (IV), và Naofumi Uekawa [3] không quan sát được O-O trên phổ IR khi đun hồi lưu TiO_2 .



Hình 6. Phổ IR của mẫu $\text{TiO}_2\text{-25H-0}$ và mẫu $\text{TiO}_2\text{-25H-2}$.

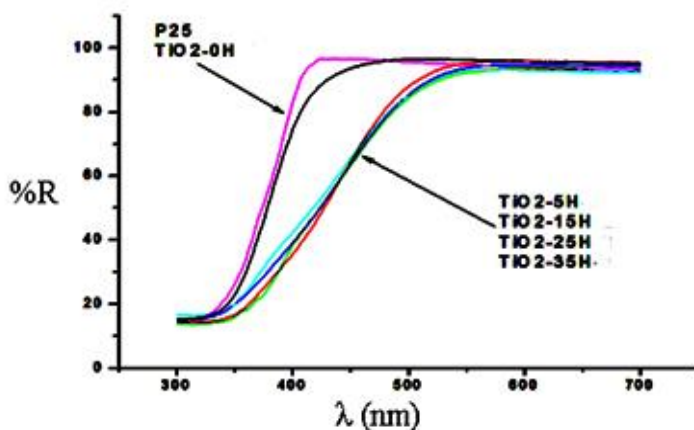
Như vậy, trong điều kiện của nghiên cứu này, sự tinh thể hóa TiO_2 trong môi trường đun hồi lưu làm cản trở quan sát dao động của nhóm peroxo trên phổ IR. Thời gian đun hồi lưu kéo dài đến 6 giờ không làm tăng đáng kể độ tinh thể hóa TiO_2 , nhưng có thể làm thay đổi phức chất peroxo trên bề mặt TiO_2 (thể hiện ở màu sắc), dẫn tới giảm hấp thụ ánh sáng khả kiến và giảm hoạt tính quang xúc tác.

Ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 đun hồi lưu đến hoạt tính quang xúc tác của TiO_2

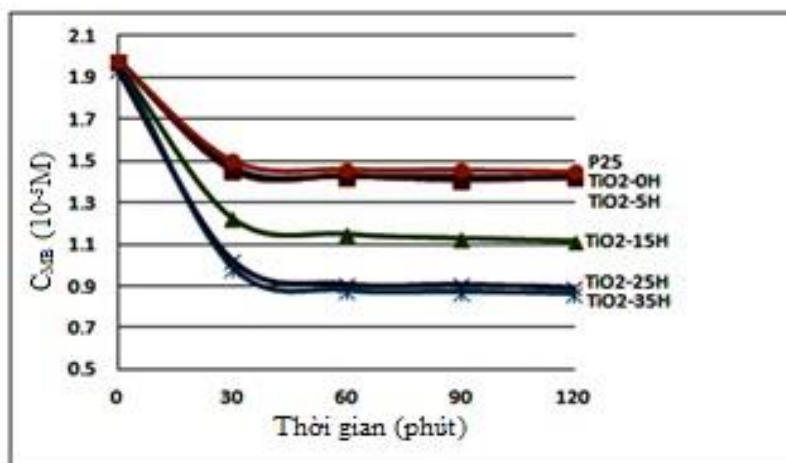
Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 đến hoạt tính quang của sản phẩm, các lượng H_2O_2 thay đổi từ 0 – 35 mL được dùng để điều chế các mẫu khác nhau. Các mẫu đều được đun hồi lưu trong 2 giờ và sản phẩm được làm khô ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được cho thấy mẫu đun hồi lưu không có H_2O_2 ($\text{TiO}_2\text{-0H}$) có màu trắng, còn các mẫu có H_2O_2 đều có màu vàng.

Màu vàng tăng dần theo chiều tăng lượng H₂O₂ khi đun hồi lưu, phù hợp với lượng phức peroxy tăng theo các quan sát trên. Khi lượng H₂O₂ thay đổi từ 5 mL đến 35 mL, sản phẩm thu được dù có màu sắc hơi thay đổi, nhưng phổ DRS của chúng hoàn toàn giống nhau (Hình 7), và đều có biên hấp thu ánh sáng chuyển về vùng khả kiến rõ rệt (E_g = 2,48 eV, tính từ giá trị tiếp

tuyến biên hấp thu) so với TiO₂-P25 và mẫu đun hồi lưu không có H₂O₂ (E_g = 2,99 eV và 2,95 eV, Bảng 4). Điều này làm mạnh hơn giả thuyết cho rằng màu vàng của TiO₂ điều chế theo phương pháp này chính là chỉ dấu của phức peroxy với Ti (IV). Chính sự có mặt của phức này đã chuyển vùng hấp thu quang của TiO₂ vào vùng khả kiến.



Hình 7. Phổ DRS của các mẫu TiO₂ đun hồi lưu với hàm lượng H₂O₂ khác nhau



Hình 8. Đồ thị biểu diễn khả năng hấp phụ MB của các mẫu TiO₂ có đun hồi lưu với hàm lượng H₂O₂ khác nhau

Bảng 4. Các thông số hóa lý và hoạt tính quang xúc tác của các mẫu đun hồi lưu với lượng H₂O₂ khác nhau (0 – 35 mL)

| Mẫu | Diện tích bề mặt BET (m ² /g) | Biên hấp thu ánh sáng (eV) ^a | Hằng số tốc độ giảm màu MB | |
|-----------------------|--|---|---|----------------------------|
| | | | \bar{k} (10 ⁻³ phút ⁻¹) ^b | Độ lệch chuẩn ^b |
| TiO ₂ -0H | 224,2 | 2,95 | 0,863 | 0,045 |
| TiO ₂ -5H | 221,2 | 2,48 | 1,290 | 0,017 |
| TiO ₂ -15H | - | 2,48 | 4,790 | 0,196 |
| TiO ₂ -25H | 176,1 | 2,48 | 5,460 | 0,176 |
| TiO ₂ -35H | - | 2,43 | 5,680 | 0,311 |

Ghi chú: a. tính từ biên hấp thu trên phổ DRS (Hình 2)

b. \bar{k} và độ lệch chuẩn tính từ kết quả 3 lần đo trên một mẫu điều chế.

Khả năng hấp phụ MB của các mẫu tăng theo lượng H₂O₂ đun hồi lưu, và đều đạt cân bằng hấp phụ trong khoảng 30 – 60 phút (Hình 8). Mẫu đun hồi lưu không có H₂O₂ (TiO₂-0H) hoặc hàm lượng H₂O₂ thấp (TiO₂-5H) hấp phụ MB tương tự như TiO₂-P25. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng của các mẫu đun hồi lưu trong nước hoặc không đun hồi lưu vẫn cao tương đương các mẫu đun hồi lưu trong H₂O₂ (Bảng 4). Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu TiO₂ biến thiên cùng chiều với khả năng hấp phụ MB của chúng, nghĩa là tăng dần theo hàm lượng H₂O₂ trong dung dịch đun hồi lưu, nhưng nếu tăng hàm lượng H₂O₂ đến khoảng 25-35 mL H₂O₂ thì hoạt tính quang xúc tác của các mẫu TiO₂ đun hồi lưu không tăng nữa. Điều này có thể là do sự bão hòa các tâm hoạt hóa quang trên mẫu.

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy bằng phương pháp đun hồi lưu trong dung dịch H₂O₂, chỉ thu được tinh thể TiO₂ khi không điều chỉnh pH của dung dịch đun hồi lưu. Sự tăng mạnh tín hiệu IR của dao động Ti-O của các mẫu điều chế theo phương pháp này có thể cản trở việc quan sát dao động của nhóm O-O trên phổ IR. Tuy nhiên, màu vàng của các mẫu TiO₂ điều chế bằng phương

pháp này có thể là chỉ dấu để nhận biết sự có mặt của phức Ti(IV)-peroxo. Các quá trình kéo dài thời gian đun hồi lưu và sấy ở 100 °C đều có thể làm phân hủy phần nào phức chất Ti(IV)-peroxo, dẫn đến giảm hấp thu quang của TiO₂ trong vùng khả kiến, và giảm hoạt tính quang của TiO₂. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy việc đun hồi lưu trong nước, hoặc cho keo TiO₂ phân tán trong dung dịch H₂O₂ mà không đun hồi lưu đều cho sản phẩm có hoạt tính quang không cao hoặc không có hoạt tính quang. Tăng hàm lượng H₂O₂ trong dung dịch đun hồi lưu không ảnh hưởng đáng kể tới độ tinh thể hóa, biên hấp thu quang, cũng như diện tích bề mặt riêng của TiO₂ tạo thành. Nhưng tăng hàm lượng H₂O₂ trong dung dịch đun hồi lưu làm tăng hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ trong khoảng hàm lượng H₂O₂ thấp, sau đó hoạt tính của TiO₂ đạt tới giới hạn. Điều kiện để thu được TiO₂ có hoạt tính quang tốt nhất trong nghiên cứu này được điều chế với tỉ lệ tác chất là 10 mL TIPOT / 25 mL H₂O₂, đun hồi lưu trong 2 giờ, mẫu TiO₂ tạo thành chỉ được làm khô ở nhiệt độ phòng.

LỜI CẢM ƠN: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2014-18-07.

TiO₂ photocatalyst synthesized by refluxing method in H₂O₂ solution

• Nguyen Hai Nam

• Le Thi So Nhu

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

In this study, TiO₂ was synthesized by refluxing gel TiO₂ in H₂O₂ solution. Experiments were carried to investigate effects of the acidity of the reactions, refluxing time, quantity of H₂O₂, and the drying condition to the formation and photocatalytic activities of products. Samples were characterized by XRD, BET, IR, and DRS. Adsorption and photocatalytic properties of samples were studied by the degradation of methylene blue (MB) under

visible light. Results showed that TiO₂ was crystallized only from the refluxing baths that were not adjusted their acidity after mixing TiO₂ sol with H₂O₂ solution. Increasing the refluxing time or drying products at 100 °C led to decreasing photocatalytic activities of TiO₂. Increasing the amount of H₂O₂ in the refluxed solutions, photocatalytic activities of TiO₂ increased to a maximum level when 25 mL of H₂O₂ was used.

Key words: H₂O₂, photocatalysis, refluxed method, TiO₂ powder.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M.A. Lazar, S. Varghese, S.S. Nair, Review photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent updates. *Catalysts* 2, 572–601 (2012).
- [2]. Y. Cui, H. Du, L. Wen, Invited Review: Doped-TiO₂ photocatalysts and synthesis methods to prepare TiO₂ films. *J. Mater. Sci. Technol*, 5, 675–682 (2008).
- [3]. N. Uekawa, J. Kajiwara, K. Kakegawa, Y. Sasaki, Low temperature synthesis and characterization of porous anatase TiO₂ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, 285–290 (2002).
- [4]. L. Ge, M. Xu, H. Fang, Fabrication, characterization and photocatalytic activities of TiO₂ thin films from autoclave-sol. *Thin Solid Films*, 515, 3414–3420 (2007).
- [5]. A. Bandgar, S. Sabale, S.H. Pawara, Studies on influence of reflux time on synthesis of nanocrystalline TiO₂ prepared by peroxotitanate complex solutions. *Ceramics International* 38, 1905–1913 (2012).
- [6]. L. Ge, M. Xu, M. Sun, H. Fang, Low-temperature synthesis of photocatalytic TiO₂ thin film from aqueous anatase precursor sols. *J. sol-gel Sci. Tech.*, 38, 47–53 (2006).
- [7]. V. Etacheri, S.J. Hinder, S.C. Pillai, Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High temperature stable, and visible-light active anatase photocatalyst. *Antenna & High Frequency Research Centre* (2011).
- [8]. J. A. Chang, M. Vithal, I.C. Baek, S.I. Seok, Morphological and phase evolution of TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: Influence of acetic acid. *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 749–756 (2009).
- [9]. T.T.X. Duyên, L.T.S. Như, Khả năng quang xúc tác của TiO₂ tạp hóa nitơ tổng hợp bằng phương pháp đun hồi lưu. *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, 15–T3, 56–64 (2012).
- [10]. L.T. Trâm, *Khảo sát ảnh hưởng của sự tạp hóa nitơ, sắt lên tính chất quang xúc tác của TiO₂ dưới ánh sáng khả kiến*, Luận văn Thạc sĩ – Đại học Khoa học Tự nhiên, HCM (2012).

- [11]. T.M. Trí; T.M. Trung, Các quá trình oxi hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2005).
- [12]. M. Mori, M. Shibata, E. Kyuno, S. Ito, Reaction of hydrogen peroxide with titanium (iv) at different ph values. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 29, 8, 904–907 (1956).
- [13]. N.T. Minh, N.Đ. Chuy, N.T. Hoà, L. Q. Khuê, C.S. Thắng, N.T. Thu, N.K. Thường, N.T. Kiên, Đ.T.T. Trà, P.T. Xuân, C.H. Nam, Kết quả bước đầu xác định điểm điện tích không của Bazan Phước Long, Tây Nguyên bằng phương pháp đo pH. *Tạp chí Địa chất A*, 313(7–8), 47–55 (2009).
- [14]. U.G Akpan, B.H Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 520–529 (2009).
- [15]. A. Rokhsareh, G. Vikram S, Titanium oxide film dried at ambient temperature for photocatalytic degradation of methylene blue in sunlight. *Int. J. Res. Chem. Environ*, 4, 93–99 (2014).