

Tổng hợp hạt nano TiO₂ bằng phương pháp sol-gel kết hợp thủy nhiệt và khảo sát khả năng xúc tác quang hóa đối với chất màu metylen xanh

Luu Thị Lan Anh, Nguyễn Ngọc Trung, Nguyễn Thị Tuyết Mai*,
Nguyễn Thị Lan, Trần Thị Thu Huyền, Trịnh Xuân Anh,
Phan Trung Nghĩa, Tạ Ngọc Dũng, Huỳnh Đăng Chính

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 15 tháng 8 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 28 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Titan oxit (TiO₂) cấu trúc nano có tính ổn định vật lý và hóa học cao có nhiều ứng dụng, đặc biệt là trong các giải pháp về môi trường. Các phương pháp tổng hợp TiO₂ cấu trúc nano bao gồm các phương pháp hóa học và vật lý. Trong tổng hợp hóa học, việc kết hợp hai phương pháp sol - gel và thủy nhiệt là một trong những hướng đi mới cho việc nghiên cứu TiO₂ cấu trúc nano.

Trong nghiên cứu này, trình bày quá trình tổng hợp của các hạt nano TiO₂ bằng phương pháp sol-gel kết hợp thủy nhiệt sử dụng tetra isopropyl titanat (Ti(OC₃H₇)₄) như tiền chất. Đặc trưng của vật liệu TiO₂ được đánh giá bằng các phương pháp XRD, FESEM, và UV-Vis. Xúc tác quang hóa được khảo sát đối với chất màu metylen xanh.

Từ khóa: Titan oxit (TiO₂), sol gel, thủy nhiệt, xúc tác quang hóa, metylen xanh.

1. Giới thiệu

Công nghệ nano đang là một hướng công nghệ mũi nhọn của thế giới. Nhiều vấn đề then chốt như: an toàn năng lượng, an ninh lương thực, môi trường sinh thái, sức khỏe... được giải quyết thuận lợi hơn dựa trên sự phát triển của công nghệ nano. Trong số đó, có hai mối quan tâm hàng đầu đối với loài người mà các nhà khoa học kỳ vọng vào khả năng giải quyết của công nghệ nano là vấn đề môi trường và năng lượng. Sự phát triển mạnh và thiếu kiểm soát của nhiều ngành kinh tế đã tạo ra sự ô nhiễm môi trường nghiêm trọng: khí thải

CO₂ gây ra hiệu ứng nhà kính; nguồn nước và không khí bị nhiễm các chất độc hại môi sinh và gây bệnh hiểm nghèo cho con người. Mối quan hệ trái ngược giữa phát triển kinh tế và ô nhiễm môi trường sống có thể giải quyết được dựa trên các loại vật liệu xúc tác phân hủy các chất độc hại, điển hình là nano titan oxit (TiO₂). TiO₂ cấu trúc nano có tính ổn định vật lý và hóa học cao được sử dụng trong một loạt các ứng dụng như giải pháp về môi trường [1-4], y sinh học [5] và tế bào năng lượng mặt trời [6-8]. Các phương pháp tổng hợp TiO₂ cấu trúc nano bao gồm tổng hợp hóa học, tổng hợp vật lý. Trong tổng hợp hóa học, sự kết hợp giữa hai phương pháp sol-gel và thủy nhiệt đã mở ra hướng mới cho nghiên cứu TiO₂ cấu trúc nano. Sol-gel là một trong những kỹ thuật thành công

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-983213728
Email: maibk73@gmail.com

nhất để chế tạo vật liệu oxit kim loại kích thước nano với đặc tính mong muốn.

Bằng cách lựa chọn cấu trúc hóa học của tiền chất và kiểm soát các thông số tổng hợp, các sản phẩm cấu trúc nano có thể đạt được với độ tinh khiết cao. Trong quá trình sol-gel, TiO_2 được tạo thành bởi quá trình thủy phân và ngưng tụ của alkoxides titan. Để kiểm soát quá trình thủy phân và có được mạng lưới TiO_2 đồng nhất, một số chất tạo phức như diol, axit cacboxylic, hoặc các hợp chất diketonat được thêm vào [9]. Sự ngưng tụ thường được thực hiện bằng quá trình gel hóa hoặc nung. Ngưng tụ kéo theo sự tạo thành các hạt gel với kích thước rất nhỏ từ đó hình thành lên tinh thể oxit kim loại. Quá trình nung đặc biệt quan trọng để loại bỏ các phân tử hữu cơ từ các sản phẩm cuối cùng và hoàn thành quá trình kết tinh. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ nung cao sẽ dẫn đến quá trình kết đám hoặc chuyển pha hoặc ảnh hưởng đến vi cấu trúc cũng như các thuộc tính của TiO_2 [10]. Tổng hợp thủy nhiệt là một "phương pháp hóa học mềm" chế tạo các cấu trúc nano oxit kim loại hoặc kim loại trong điều kiện phản ứng vừa phải, nghĩa là nhiệt độ thấp và thời gian phản ứng ngắn [2, 4]. Do khả năng tạo độ tinh khiết cao và tinh thể đồng nhất, quá trình thủy nhiệt đã trở nên phổ biến đáng kể trong việc tổng hợp các cấu trúc nano với sự kiểm soát về kích thước hạt và hình thái học.

Trong bài báo này, phương pháp sol-gel kết hợp thủy nhiệt phân đã được sử dụng để chế tạo nano TiO_2 sử dụng tetra isopropyl titanat ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})_4$) như tiền chất ứng dụng làm xúc tác quang hóa xử lý phân hủy methylen blue. Các đặc trưng của mẫu được đánh giá bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét và phương pháp UV-Vis. Xúc tác quang hóa được khảo sát đối với chất màu methylen xanh.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu

Tất cả các hóa chất sử dụng đều là hóa chất tinh khiết. Nước cất hai lần được sử dụng trong

tất cả các thực nghiệm. Cho vào cốc thủy tinh dung tích 100ml một thể tích rượu isopropyllic và axetyl axeton, khuấy đều, sau đó thêm từ từ dung dịch TTIP vào hỗn hợp trên sao cho hỗn hợp có tỉ lệ về số mol: TTIP: ACAC: isopropyllic = 1:1:30. (dung dịch A).

Hòa tan 0,72ml nước cất vào cốc thủy tinh dung tích 50ml đựng sẵn 5ml rượu isopropyllic, sau đó nhỏ từ từ hỗn hợp này vào dung dịch A và khuấy thêm 30 phút ở nhiệt độ phòng để thu được dung dịch sol có độ nhớt nhất định.

Sau đó cho dung dịch sol ở trên vào thiết bị thủy nhiệt phân. Tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ $T = 160^\circ\text{C}$ trong các khoảng thời gian khác nhau. Sản phẩm tạo thành được rửa sạch bằng cồn hoặc nước cất nhiều lần, sấy khô ở nhiệt độ $T = 90^\circ\text{C}$ trong khoảng thời gian $t = 24\text{h}$.

2.2. Khảo sát khả năng phân hủy methylen xanh

Cân chính xác 0,0097g bột methylen xanh cho vào 500ml nước cất để tạo dung dịch có nồng độ $52\mu\text{M}$. Dùng 15mg bột TiO_2 thu được cho vào 50ml dd trên. quy trình xúc tác phân hủy methylen xanh như sau:

Dung dịch methylen xanh chứa nano TiO_2 được khuấy trong điều kiện tối 30 phút để cân bằng hấp phụ và nhả hấp phụ, sau đó li tâm để lắng bột TiO_2 , phần dung dịch trong đem đo phổ hấp thụ A0.

Chiếu sáng dung dịch bằng đèn UV Osram SUPRATEC HTT 150-211 công suất 150W (công suất phát tia UVA là 22W), sau các khoảng thời gian $t = 1\text{h}, 2\text{h} \dots$ lấy ra đo phổ hấp thụ A1, A2... tại bước sóng hấp thụ đặc trưng của vật liệu này $\lambda = 660\text{nm}$ cho đến khi nồng độ methylen xanh giảm còn nhỏ hơn 5%.

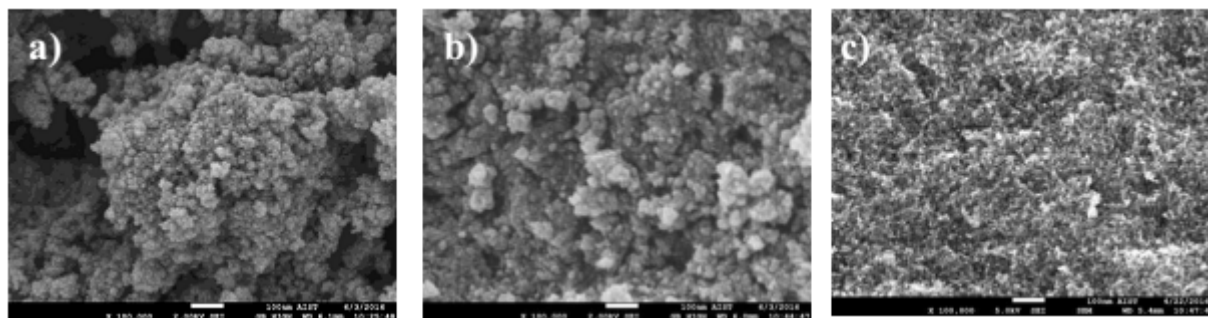
Đặc trưng cấu trúc của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp nhiễu xạ tia X mẫu bột trên hệ nhiễu xạ Brucker D8 Advance tại Khoa Hóa, trường Đại học Khoa học Tự nhiên và hệ X'Pert PRO của hãng PANalytical-Phillip tại bộ môn Quang học- quang điện tử, trường Đại học Bách Khoa Hà Nội. Tia X được sử dụng là bức xạ Cu-K α với bước sóng $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ở nhiệt độ phòng. Hình thái bề mặt của vật liệu được

được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM trên hệ JEOL JSM-7600F thuộc phòng thí nghiệm Hiển vi điện tử và Vi phân tích (BKEMMA) thuộc Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST). Xúc tác quang hóa được khảo sát đối với chất màu methyl blue và sử dụng phương pháp UV-Vis để đánh giá.

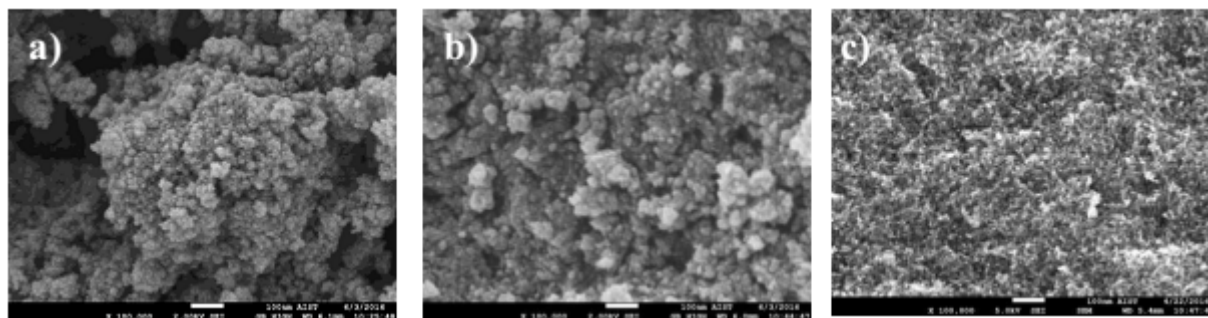
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng của vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột các mẫu tổng hợp ở nhiệt độ $T = 160^{\circ}\text{C}$ trong các khoảng thời gian khác nhau biểu diễn trên hình 1. Có thể nhận thấy, cường độ nhiễu xạ không cao nhưng vẫn nhận thấy sự xuất hiện rõ nét của các pic ở các góc $2\theta \approx 25,40; 38; 48; 54; 62,73$ được quy cho ứng với các mặt 101; 004; 200; 105; 204 của TiO_2 pha Anatase (JCPDS 21-1272- thể phổ chuẩn TiO_2). Ngoài ra không nhận thấy sự xuất hiện của các pha khác. Khi thời gian thủy nhiệt tăng, cũng nhận thấy cường độ các pic nhiễu xạ tăng rất ít, có thể giải thích do trong quá trình chế tạo, các hạt nano TiO_2 tạo thành bị bao bọc bởi lớp vỏ hữu cơ cản trở tia nhiễu xạ hoặc do độ kết tinh chưa tốt, TiO_2 còn ở dạng vô định hình.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột TiO_2 trong các thời gian thủy nhiệt: a) 3h; b) 6h; c) 9h và d) 24h.



Hình 2. Ảnh FESEM mẫu bột TiO_2 tổng hợp trong các khoảng thời gian thủy nhiệt: a) 3h; b) 6h; c) 9h và d) 24h.

Trên hình 2 biểu diễn ảnh FESEM của mẫu tổng hợp ở nhiệt độ $T = 160^{\circ}\text{C}$ trong các khoảng thời gian khác nhau. Có thể nhận thấy, các hạt tinh thể TiO_2 đã hình thành. Các hạt có

Kích thước hạt tinh thể có thể tính theo phương trình Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (1)$$

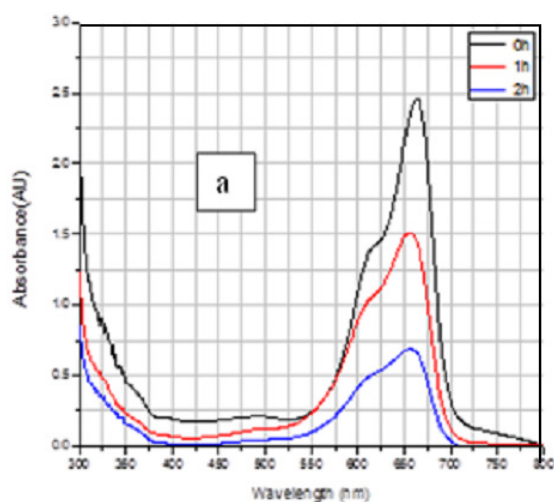
Trong đó, D là kích thước tinh thể, nm; λ là bước sóng ánh sáng, nm; $k = 0,90$; θ là góc Bragg, radians và β_{hkl} là FWHM. Kích thước hạt tinh thể tính được đều khoảng $d \approx 9\text{nm}$. Trong khoảng nhiệt độ và thời gian khảo sát, kích thước hạt không thay đổi nhiều chứng tỏ các hạt hình thành trong thời gian ngắn và không phát triển thêm về thể tích. Kích thước tinh thể phụ thuộc nhiều vào hệ dung môi, loại tiền chất và pH của dung dịch sol.

kích thước đồng đều từ 8nm đến 10nm. Tuy nhiên khi nâng thời gian thủy nhiệt trong dung môi isopropanol lên $t = 24\text{h}$ (hình 2c) thì các hạt thu được có xu hướng kéo dài ra gần giống

dạng thanh, chiều dài $L \approx 15 \div 20 \text{nm}$ và gấp khoảng 3 lần chiều ngang.

3.2. Hoạt tính xúc tác quang

Để khảo sát hoạt tính quang xúc tác của nano TiO_2 tổng hợp được, ta tiến hành phản ứng phân hủy metylen xanh (MB). Hình 3 dưới đây là kết quả đo phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch metylen xanh sau các thời gian phản ứng với mẫu nano TiO_2 và tính toán hiệu suất phân hủy thông qua sự suy giảm hệ số hấp thụ của dung dịch MB tại bước sóng $\lambda \approx 660 \text{nm}$.

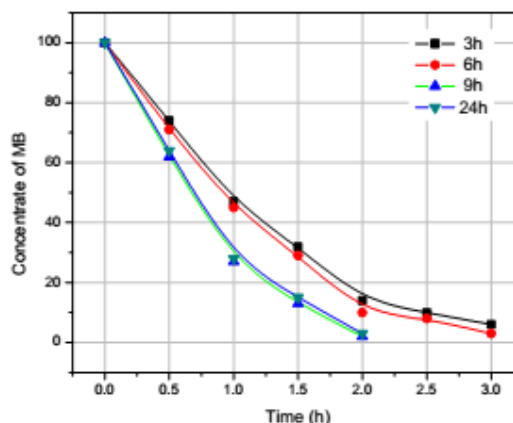


Hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch metylen xanh sau các thời gian phản ứng khác nhau với mẫu TiO_2 .

Trên hình phổ 3 có thể thấy, khi thời gian phản ứng tăng thì cường độ đỉnh phổ giảm dần, điều này chứng tỏ mẫu nano TiO_2 tổng hợp có hoạt tính xúc tác quang hóa trong phản ứng phân hủy MB.

Nồng độ MB còn lại sau các khoảng thời gian phản ứng khác nhau đối với các mẫu nano TiO_2 tổng hợp ở các thời gian khác nhau biểu diễn trên hình 4. Có thể nhận thấy, trong tất cả các mẫu nồng độ MB đều giảm theo thời gian phản ứng. Mẫu phản ứng cho thời gian phân hủy nhanh nhất là mẫu tổng hợp sau 9h, chỉ sau 1h phản ứng TiO_2 đã phân hủy được 75% và

sau 2h phân hủy gần như hoàn toàn lượng MB có trong dung dịch chỉ còn khoảng 2,8%.



Hình 4. Nồng độ MB còn lại sau các khoảng thời gian phản ứng khác nhau đối với các mẫu nano TiO_2 tổng hợp ở các thời gian khác nhau.

4. Kết luận

Nghiên cứu sự hình thành tinh thể nano TiO_2 thông qua khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tiền chất và dung môi, duy trì tỉ số phức không đổi $x = \text{ACAAC}:\text{TTIP} = 1$. Kết quả thực nghiệm cho thấy, các hạt nano TiO_2 đơn pha anatase được kết tinh ở nhiệt độ thấp, kích thước đồng đều, và khoảng 10nm với dung môi isopropanol. Khảo sát tính chất xúc tác quang với mẫu nano TiO_2 cho thấy, trong khoảng khảo sát, mẫu cho kết quả xúc tác quang tốt nhất là mẫu 9h, 0,1M thủy nhiệt trong dung môi isopropanol ở 160°C , hiệu suất phân hủy đạt 97,2% sau 2h phản ứng.

Tài liệu tham khảo

- [1] K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima (2005), "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 44 (12), pp. 8269-8285.
- [2] K. Byrappa, M. Yoshimura (2001), "Handbook of Hydrothermal Technology", WILLIAM ANDREW PUBLISHING, LLC Norwich, New York, U.S.A.

- [3] A. Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk (2000), "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (1), pp. 1-21.
- [4] Hsin-Hung Ou, Shang-Lien Lo (2007), "Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application", *Separation and Purification Technology* (58), pp. 179-191.
- [5] K. Byrappa, S. Ohara and T. Adschiri (2008), "Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology - towards biomedical applications", *Advanced Drug Delivery Reviews* (60), pp. 299-327.
- [6] Maurice H. Francombe (2000), "Handbook of Thin Film Devices", Volume 2: Semiconductor Optical and Electro-Optical Devices.
- [7] Haining Tian, Xichuan Yang, Jiayan Cong, Ruikui Chen, Chao Teng, Jing Liu, Yan Hao, Lei Wang, Licheng Sun (2010), "Effect of different electron donating groups on the performance of dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*" (84), pp. 62-68.
- [8] A. Duta, S.A. Manolache, M. Nanu, A. Goossens, J. Schoonman (2006), "TiO₂ Thin Layers with Controlled Morphology for ETA (Extremely Thin Absorber) Solar Cells", *Thin Solid Films*, pp. 195-198.
- [9] P. Novotna, J. Krysa, J. Maixner, P. Kluson, P. Novak (2010), "Photocatalytic activity of sol-gel TiO₂ thin films deposited on soda lime glass and soda lime glass precoated with a SiO₂ layer" *Surface & Coatings Technology* (204), pp. 2570-2575.
- [10] Xiaobo Chen, Samuel S. Mao (2007), "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and application", *Chem. Rev.* (107), pp. 2891-2959.

Synthesis of TiO₂ Nano Particles by Sol Gel-hydrothermal Method and Investigation of Their Photocatalytic Capability for Methylene Blue

Luu Thi Lan Anh, Nguyen Ngoc Trung, Nguyen Thi Tuyet Mai,
Nguyen Thi Lan, Tran Thi Thu Huyen, Trinh Xuan Anh,
Phan Trung Nghia, Ta Ngoc Dung, Huynh Dang Chinh

Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet, Hanoi, Vietnam

Abstract: Nanostructures Titanium oxide (TiO₂), with high physico-chemical stability, have been widely used in diverse applications especially for environmental treatment technology. The combination of sol-gel and hydrothermal method for the characterization of nanostructured TiO₂ has recently received considerable attention. In this study, we present the process of synthesis of TiO₂ nanoparticles by sol-gel method combined with hydrothermal method using isopropyl titanate [Ti(OC₃H₇)₄] as precursors. The characteristics of TiO₂ materials were evaluated using XRD, SEM and UV-VIS. The photochemical catalysis was investigated for methylene blue.

Keywords: Titanium oxide (TiO₂), sol gel, hydrothermal, photocatalytic, methylene blue.