

Biến tính titan đioxit bằng flo nhằm ứng dụng phân hủy các chất hữu cơ trong vùng ánh sáng khả kiến

Nguyễn Thị Diệu Cẩm¹, Lê Thu Hà¹, Nguyễn Tấn Lâm^{1,*}, Nguyễn Văn Nội²

¹Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

²Trường ĐHKHTN, Đại học Quốc Gia Hà Nội

Nhận ngày 07 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 30 tháng 7 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Titan đioxit biến tính được điều chế từ quặng inmenit Bình Định sử dụng tác nhân biến tính là kali florua. Vật liệu TiO₂ biến tính bởi flo được điều chế trong điều kiện: nồng độ dung dịch NH₃ dùng để thủy phân K₂TiF₆ bằng 3,5 M, nồng độ dung dịch KF biến tính là 1 M và nung kết tủa Ti(OH)₄ ở nhiệt độ 550°C, vật liệu thu được có kích thước hạt trung bình khoảng 20 nm, chi tồn tại pha anatase và xuất hiện cực đại hấp thụ ở bước sóng dài hơn vật liệu TiO₂, mở rộng về vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả thí nghiệm chỉ ra rằng, độ chuyển hóa xanh metylen trên vật liệu titan đioxit pha tạp flo dưới bức xạ đèn sợi đốt và ánh sáng mặt trời cao hơn so với titan đioxit.

Từ khoá: Titan đioxit, biến tính, flo, xúc tác quang, ánh sáng khả kiến.

1. Đặt vấn đề

TiO₂ là một trong số các chất xúc tác quang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi nhất trong lĩnh vực xử lý môi trường do tính ổn định, không độc và giá thành thấp. Tuy nhiên, nhược điểm của TiO₂ là chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác dưới tác dụng của bức xạ UV do có năng lượng vùng cấm lớn (khoảng 3,2 eV) [1]. Điều này hạn chế khả năng ứng dụng của TiO₂ dưới ánh sáng mặt trời (bức xạ UV chỉ chiếm khoảng 5%). Vì vậy, việc biến tính TiO₂ bằng các kim loại, phi kim, các oxit bán dẫn, ... đã trở thành một trong những hướng nghiên cứu tiềm năng nhằm nâng cao hiệu quả quang xúc tác của TiO₂ trong vùng ánh sáng khả kiến [2, 3, 4].

Mặt khác, vật liệu quang xúc tác TiO₂ thường được tổng hợp từ các tiền chất như ankoxit hoặc các muối của titan (sunfat, clorua, ...) có giá thành khá cao. Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng quặng inmenit làm nguyên liệu điều chế TiO₂ biến tính bằng flo nhằm tạo ra vật liệu quang xúc tác TiO₂ có giá thành thấp và có hiệu quả xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và phương pháp đặc trưng vật liệu

- Quặng inmenit (Mỹ Thạnh, Phù Mỹ, Bình Định) [5]; HF 40% (Trung Quốc); KCl (Trung Quốc); NH₃ 25% (Trung Quốc); KF (Trung Quốc).

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-912011765

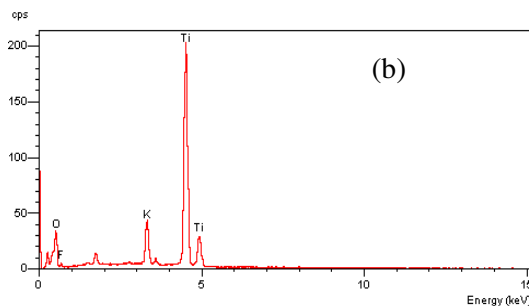
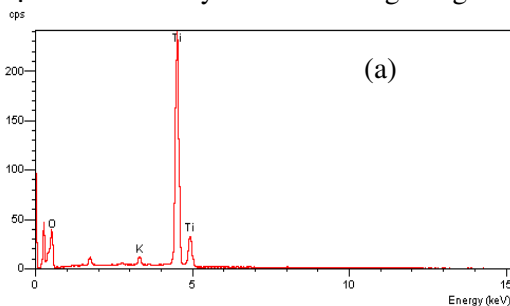
Email: nguyentanlam@qnu.edu.vn

- Khảo sát hình ảnh bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6500F). Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-Advance 5005). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (3101PC Shimadzu). Thành phần các nguyên tố có mặt trong mẫu xúc tác được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (Hitachi S-4700 High Resolution). Nồng độ xanh metylen được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 664 nm (UV 1800, Shimadzu).

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Tổng hợp F-TiO₂

Phân hủy quặng inmenit bằng dung dịch HF 20%. Sau 5 giờ lọc lấy dung dịch lọc. Cho dung dịch nước lọc vào cốc nhựa và thêm từ từ dung dịch KCl bão hòa vào, khuấy đều. Sau đó lọc kết tủa, thu được nước lọc và chất rắn (K₂TiF₆) màu trắng. K₂TiF₆ được hòa tan bằng nước nóng và tiến hành thủy phân ở 80 °C-85 °C bằng dung dịch NH₃ đến khoảng pH= 9 - 10. Huyền phù Ti(OH)₄ thu được đem lọc, rửa đến pH=7. Huyền phù sau khi được chế hóa với dung dịch KF đem sấy ở 80 °C trong 12 giờ.



Hình 1. Phổ tán xạ năng lượng tia X (a) TiO₂ (b) F-TiO₂.

Kết quả ở hình 1 cho thấy, ngoài các pic của titan (Ti) và oxi (O) đặc trưng cho thành phần của vật liệu TiO₂ (hình 1a), vật liệu F-TiO₂ còn có sự xuất hiện pic của nguyên tố flo (F) (hình 1b). Điều này chứng tỏ sự có mặt của flo trong mẫu F-TiO₂ [6].

Từ kết quả phổ IR trong hình 2 chỉ ra rằng, trên phổ hồng ngoại của vật liệu TiO₂ và F-TiO₂

Sau đó đem nung ở 500 °C trong 5 giờ thu được F-TiO₂. Vật liệu TiO₂ cũng được điều chế trong điều kiện tương tự nhưng không sử dụng tác nhân biến tính KF.

2.2.2. Thí nghiệm khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Cho 0,1 g F-TiO₂ và 200 mL dung dịch xanh metylen 10 mg/L vào cốc 250 mL. Dùng giấy bạc bọc kín cốc, khuấy đều trên máy khuấy từ trong vòng 2 giờ, sau đó chiếu xạ bằng đèn sợi đốt và dưới ánh sáng mặt trời. Sau 6 giờ, đem ly tâm (tốc độ 6000 vòng/phút trong 15 phút), nồng độ xanh metylen còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang.

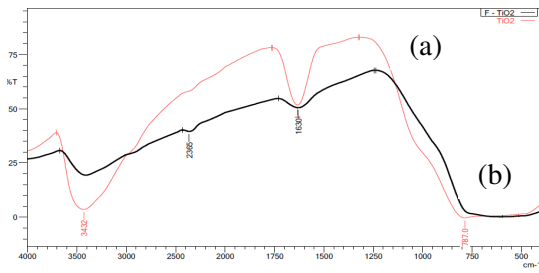
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu F-TiO₂ 550

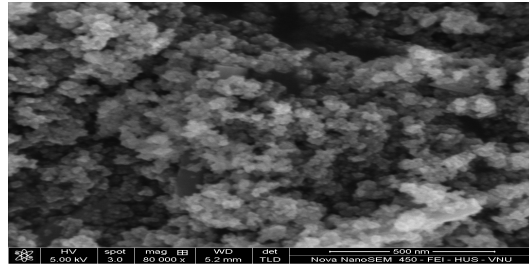
Thành phần hóa học của vật liệu TiO₂ và vật liệu TiO₂ biến tính bởi F được đặc trưng bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X. Kết quả được trình bày ở hình 1.

đều xuất hiện các pic ứng với các tần số ở 3432 cm⁻¹, 1643 cm⁻¹, 787 cm⁻¹. Ngoài ra, trên phổ IR của F-TiO₂ xuất hiện thêm pic 2366 cm⁻¹ được cho là của dao động liên quan đến liên kết của F.

Kết quả ảnh SEM ở hình 3 cho thấy, vật liệu F-TiO₂ có hình thái cấu trúc rõ ràng, các hạt đồng đều và kích thước hạt trung bình khoảng 20 nm.



Hình 2. Phổ IR của vật liệu (a) TiO_2 (b) F-TiO_2

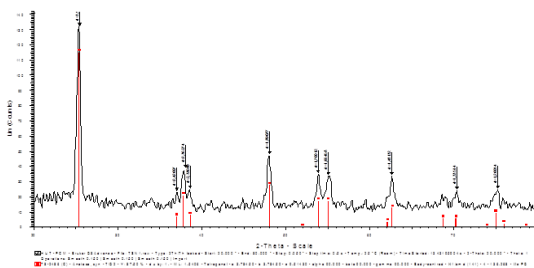


Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu F-TiO_2

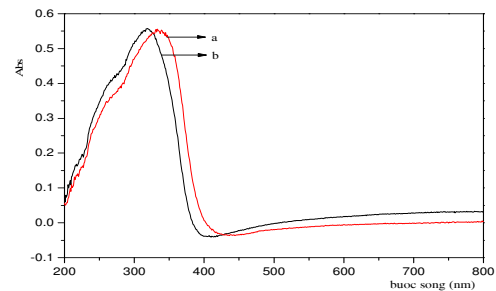
Thành phần pha của vật liệu F-TiO_2 được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở hình 4. Kết quả ở hình 4 cho thấy vật liệu F-TiO_2 được tổng hợp từ quặng inmenit Bình Định chỉ hình thành pha anatase khi xử lý mẫu ở 550°C ứng với các pic tại vị trí $2\theta = 25,28^\circ; 37,39^\circ; 47,9^\circ; 53,7^\circ; 55,13^\circ; 62,79^\circ$.

Kết quả ở hình 5 chỉ ra rằng TiO_2 có cực đại hấp thụ ánh sáng kích thích tại bước sóng 317

nm, với giá trị năng lượng vùng cấm được tính toán theo kết quả đo UV-vis ở trạng thái rắn thông qua hàm Kubelka–Munk là 3,25 eV. Vật liệu F-TiO_2 xuất hiện cực đại hấp thụ ở bước sóng 339 nm và bờ hấp thụ mở rộng về vùng ánh sáng khả kiến, với giá trị năng lượng vùng cấm tương ứng là 3,09 eV. Đây là cơ sở minh chứng cho hoạt tính quang xúc tác của F-TiO_2 tốt hơn TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến.



Hình 4. Giảm nhiễu xạ tia X của vật liệu F-TiO_2

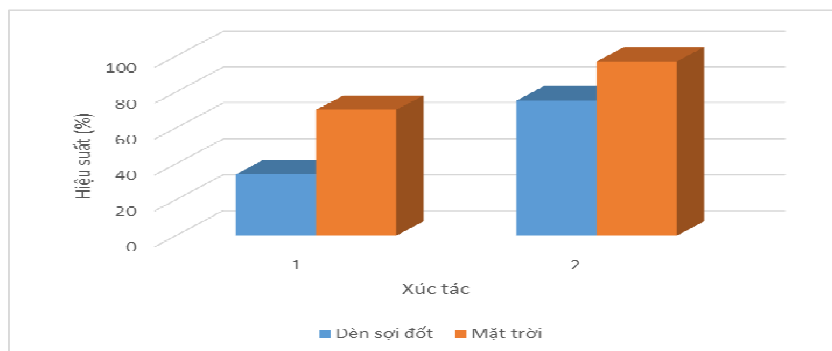


Hình 5. Phổ UV-VIS của (a) F-TiO_2 và (b) TiO_2

3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO_2 và vật liệu F-TiO_2

Từ kết quả của hình 6, cho thấy độ chuyển hóa xanh metylen của vật liệu F-TiO_2 cao hơn trên vật liệu TiO_2 cả khi kích thích bằng đèn sợi đốt (F-TiO_2 : 70,15%; TiO_2 : 34,25%) hoặc ánh sáng mặt trời (F-TiO_2 : 97,11%; TiO_2 : 75,32%), điều này được giải thích, do sự có mặt của F đã làm giảm sự tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh và vật liệu F-TiO_2 có khả năng hấp

thụ bức xạ sóng dài hơn so với TiO_2 . Mặt khác, kết quả ở hình 6 cũng cho thấy rằng, độ chuyển hóa xanh metylen dưới ánh sáng mặt trời là cao hơn đáng kể so với dưới tác dụng của bức xạ đèn sợi đốt trên cả hai loại xúc tác. Điều này có thể được giải thích là do đèn sợi đốt có nguồn ánh sáng đơn sắc vàng, trong khi ánh sáng mặt trời tự nhiên có khoảng 5% tia tử ngoại nên kích thích sự phân tách cặp electron và lỗ trống tốt hơn.



Hình 6. Độ chuyển hóa xanh metylen của vật liệu (1) TiO_2 và (2) F-TiO_2

Từ kết quả của hình 6, cho thấy độ chuyển hóa xanh metylen của vật liệu F-TiO_2 cao hơn trên vật liệu TiO_2 cả khi kích thích bằng đèn sợi đốt (F-TiO_2 : 70,15%; TiO_2 : 34,25%) hoặc ánh sáng mặt trời (F-TiO_2 : 97,11%; TiO_2 : 75,32%), điều này được giải thích, do sự có mặt của F đã làm giảm sự tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh và vật liệu F-TiO_2 có khả năng hấp thụ bức xạ sóng dài hơn so với TiO_2 . Mặt khác, kết quả ở hình 6 cũng cho thấy rằng, độ chuyển hóa xanh metylen dưới ánh sáng mặt trời là cao hơn đáng kể so với dưới tác dụng của bức xạ đèn sợi đốt trên cả hai loại xúc tác. Điều này có thể được giải thích là do đèn sợi đốt có nguồn ánh sáng đơn sắc vàng, trong khi ánh sáng mặt trời tự nhiên có khoảng 5% tia tử ngoại nên kích thích sự phân tách cặp electron và lỗ trống tốt hơn.

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu titan đioxit biến tính bởi flo, có kích thước hạt trong khoảng 20 nm bằng phương pháp sol - gel. Khi xử lý mẫu ở nhiệt độ 550 °C, vật liệu F-TiO_2 chỉ tồn tại ở dạng anatase và có cực đại hấp thụ chuyển dịch về phía sóng dài hơn so với TiO_2 . Kết quả khảo sát sự phân hủy xanh metylen trên xúc tác F-TiO_2 và TiO_2 cho thấy, vật liệu F-TiO_2

có hoạt tính xúc tác quang mạnh hơn TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến thông qua độ chuyển hóa xanh metylen.

Tài liệu tham khảo

- [1] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews 6 (2005) 186.
- [2] M. Tahir, N.S. Amin, Performance analysis of nanostructured $\text{NiO-In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for CO_2 photoreduction with H_2 in a monolith photoreactor, Chemical Engineering Journal 285 (2016) 635.
- [3] H. Xu, S. Ouyang, L. Liu, D. Wang, T. Kako, J. Ye, Porous-structured $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nanojunction material toward efficient CO_2 photoreduction, Nanotechnology 25 (2014) 165402.
- [4] H. Nishikiori, Y. Fukasawa, Y. Yokosuka, T. Fujii, Nitrogen doping into titanium dioxide by the sol-gel method using nitric acid, Res. Chem. Intermed 37 (2011) 869.
- [5] Nguyễn Tấn Lâm, Trần Duy Dâm, Nguyễn Thị Diệu Cẩm, Nguyễn Văn Nội, Nghiên cứu điều chế K_2TiF_6 từ ilmenite bằng tác nhân phân giải quặng axit flohidric, Tạp chí Hóa học 53(4E1) 2015 47.
- [6] T. Liu, B. Liu, J. Wang, L. Yang, X. Ma, H. Li, Y. Zhang, S. Yin, T. Sato, T. Sekino, and Y. Wang, Smart window coating based on $\text{F-TiO}_2\text{-K}_x\text{WO}_3$ nanocomposites with heat shielding, ultraviolet isolating, hydrophilic and photocatalytic performance, Sci Rep 6 (2016) 27373.

Modification of Titanium Dioxide by Fluoride for Degradation of Organic Compounds under Visible Light

Nguyen Thi Dieu Cam¹, Le Thu Ha¹, Nguyen Tan Lam¹, Nguyen Van Noi²

¹Chemical Department, Quy Nhon University

²VNU University of Science

Abstract: F-TiO₂ nanomaterial was synthesized from Binh Dinh ilmenite ore using KF as dopant precursor. The F-TiO₂ material, which was synthesized under the conditions of 3.5 M NH₃ solution, 1M KF solution and calcination temperature of Ti(OH)₄ was 550°C, showed the average particles size of approximately 20 nm and only existed in anatase phase. Modification of titania with fluoride has changed light absorption ability of catalyst. The obtained UV-vis absorption spectra results indicated that the maximum absorption wavelength of F-TiO₂ was larger than that of the TiO₂. The experimental results indicated that the photocatalytic degradation of blue methylene by the F-TiO₂ material was higher than that by the TiO₂ material.

Keywords: Titanium dioxide, modified, fluoride, photocatalysis, visible light.