

HIỆU ỨNG QUANG XÚC TÁC TRÊN MÀNG TiO₂ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN NHIỆT PHÂN

TS. Trần Kim Cương

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Tp. HCM

Ngày gửi bài: 12/6/2014

Ngày chấp nhận đăng: 28/3/2015

TÓM TẮT

Màng nano TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt phân dung dịch TiCl₄ trên đế thủy tinh. Thành phần pha và cấu trúc của màng được xác định bằng phân tích nhiễu xạ XRD; hình thái học bề mặt của màng được thực hiện bằng phân tích ảnh SEM và AFM. Khả năng quang xúc tác của màng được đánh giá qua khả năng phân hủy methylene xanh dưới chiếu sáng của đèn halogen. Kết quả khảo sát cho thấy màng hình thành có cấu trúc nanodơn pha anatase, màng có khả năng phân hủy methylene xanh tương đối mạnh. Điều này mở ra khả năng ứng dụng của màng trong việc xử lý môi trường.

Từ khóa: Màng nano TiO₂ phun nhiệt phân, quang xúc tác màng nano TiO₂.

ABSTRACT

Nano TiO₂ films were prepared by spray pyrolysis method from TiCl₄ solution onto glass substrate. Phase composition and structure of films were examined by pattern of XRD, and surface morphology of them were analyzed by SEM and AFM. Photocatalysis capability of the films were evaluated by blue methylene decomposed capability under illumination of halogen lamp. The experimental data showed that the forming films had single phase and anatase nanostructure, they can decompose blue methylene relatively strong. This open applied capability of nano TiO₂ films on environmental treatment.

Keywords: spray pyrolysis nano TiO₂ film, nano TiO₂ film photocatalysis.

1. MỞ ĐẦU

Từ khi phát hiện ra khả năng quang xúc tác mạnh của nano TiO₂, vật liệu này đã được rất nhiều tác giả nghiên cứu. Khả năng quang xúc tác kỷ lục của nano TiO₂ mở ra triển vọng ứng dụng rộng rãi vật liệu này trong lĩnh vực công nghệ xử lý chất thải và làm sạch môi trường.

Hiện tại, với sự phát triển mạnh của nhiều ngành kinh tế đã tạo ra sự ô nhiễm môi trường nghiêm trọng kể cả về mặt hoá học lẫn sinh học, nhiều nơi đã xuất hiện tình trạng mất cân bằng sinh thái. Nano TiO₂ với khả năng quang xúc tác được kỳ vọng trở thành vật liệu đặc lực cho loài người trong việc làm sạch môi trường. Nhiều thiết bị làm sạch môi trường nước và không khí đã được chế tạo ở quy mô công nghiệp. Nhiều chế phẩm chứa nano TiO₂ có hoạt tính kháng sinh đã được sản xuất thành thương phẩm.

Phương pháp phun nhiệt phân (SP) (spray pyrolysis method) là một trong các phương pháp đơn giản và kinh tế nhất để chế tạo các oxyt kim loại, có thể sử dụng vật liệu ban đầu là các muối kim loại rẻ và dễ tìm kiếm trên thị trường, các muối này dễ hòa tan trong nước và phân hủy ở các nhiệt độ vừa phải (thường < 500°C) [8]. Rất nhiều vật liệu khác nhau đã được chế tạo bằng hoặc trên cơ sở của phương pháp này kể cả các bột kích thước nano kim loại và các oxyt kim loại đơn cũng như đa thành phần [1,5,7,8].

Phương pháp SP đã được nhiều tác giả sử dụng để chế tạo màng nano TiO₂ kể cả màng đơn nguyên và đa nguyên từ các muối ban đầu khác nhau như: Các tác giả [11] phun nhiệt phân hỗn hợp lỏng của titanium và niobium peroxo-hydroxo trên đế thủy tinh thạch anh. Các tác giả [3] chế tạo màng TiO₂ và TiO₂ pha tạp carbon sử dụng vật liệu là titanium-tetraisopropoxide. Các tác giả [1] chế tạo màng TiO₂ trên đế thủy tinh dùng vật liệu là Titanium(IV) isobutoxide [Ti

$((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O})_4$. Các tác giả [12] chế tạo màng TiO_2 trên đế thủy tinh, dùng vật liệu $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Ti}$. Các tác giả [10] chế tạo màng TiO_2 sử dụng vật liệu ban đầu là dung dịch TiCl_3 . Các tác giả [2] chế tạo màng TiO_2 trên đế là tinh thể Si dùng vật liệu là titanium diisopropoxide.

Một số nghiên cứu cho thấy hiệu suất quang xúc tác của các hạt nc TiO_2 phụ thuộc mạnh vào tính chất vật lý của các màng. Trong các ứng dụng thực tiễn, khi sử dụng bột nano TiO_2 là chất quang xúc tác để làm sạch môi trường và khử độc, việc tái sinh TiO_2 bằng tách các hạt TiO_2 khỏi dung dịch bị nhiễm bẩn là khó khăn. Với việc sử dụng các màng mỏng TiO_2 chế tạo bằng kỹ thuật đơn giản và sử dụng vật liệu rẻ tiền, như sử dụng phương pháp SP có thể tránh được một số vấn đề đó và vì thế nâng cao được khả năng ứng dụng của chúng [1]. Ngoài sự đơn giản của phương pháp, giá thành thấp và các chất thải ít nhất, quá trình SP còn cho phép chế tạo các lớp phủ có diện tích lớn và dễ dàng áp dụng cho việc sản xuất công nghiệp [4]. Đây là ưu điểm nổi bật của phương pháp SP với các phương pháp khác.

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo màng nano TiO_2 bằng phương pháp SP dung dịch TiCl_4 trên đế nóng. Tiếp theo, bước đầu nghiên cứu khả năng quang xúc tác của màng để phân hủy chất hữu cơ trong việc xử lý môi trường, tiêu biểu là quang xúc tác phân hủy methylene xanh.

2. THỰC NGHIỆM



Hình 1. Sơ đồ khối hệ tạo màng bằng phương pháp phun nhiệt phân.

Vật liệu ban đầu là TiCl_4 99 % của hãng MECK (Đức). Đế được làm bằng thủy tinh quang học (microscope slides) của Trung Quốc sản xuất (CAT. NO. 7105), dày 1,2 mm. Methylene xanh $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ của Trung Quốc sản xuất.

Sơ đồ chế tạo màng nano TiO_2 bằng phương pháp SP dung dịch TiCl_4 trên đế nóng được biểu diễn trên hình 1. Bộ khống chế điều khiển nhiệt độ kỹ thuật số của hãng OMRON với độ chính xác hiển thị 1°C . Áp suất hơi được điều khiển qua hai van hạ áp và điều áp của UniD800 - Đài loan. Tần số phun được điều khiển bằng vi mạch có khả năng kiểm soát toàn xung cho phép thay đổi cả thời gian phun và thời gian nghỉ.

TiCl_4 được pha thành dung dịch với nồng độ trong khoảng 0,025 đến 0,15 mol/dm³ (M). Dung dịch được phun với áp suất không khí nén 1,5 at. Các nhiệt độ để được khảo sát trong

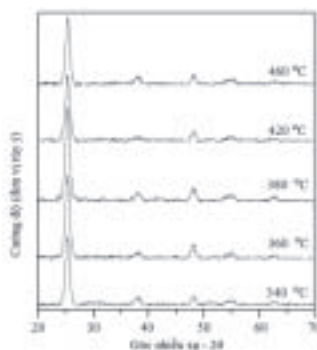
khoảng từ 350 đến 450 °C.

Cấu trúc nano của màng và kích thước hạt tinh thể được tiến hành bằng phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) thực hiện trên máy D8-AVANCE BRUKER. Hình thái học bề mặt màng được đánh giá bằng phối hợp ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) thực hiện trên máy FESEM HITACHI S4800SEM và kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) thực hiện trên máy Multimode-VEECO-USA.

Phổ hấp thụ UV-Vis của các dung dịch methylen xanh được đo trên phổ kế hấp thụ Shimadzu UV-Vis 2540.

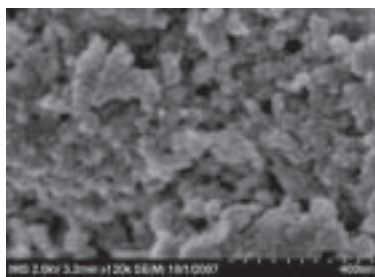
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ XRD (hình 2) của các màng chế tạo ở các nhiệt độ để khác nhau trong cùng một điều kiện thực nghiệm. Giản đồ XRD cho thấy các phản xạ Bragg rất rõ nét ở các góc nhiễu xạ điển hình $2\theta = 25.4^\circ$, 38.8° , 48.0° và 55.0° tương ứng với các mặt phẳng tinh thể: (101), (112), (200) và (211). Kết quả cho thấy trong vùng nhiệt độ khảo sát 340 – 460 °C, các màng hình thành đều có cấu trúc tinh thể đơn pha anatase. Ở ngoài khoảng nhiệt độ khảo sát này, nếu nhiệt độ cao hơn, màng khó hình thành và bám dính trên đế; ở nhiệt độ thấp hơn, sự phân hủy $TiCl_4$ để hình thành TiO_2 xảy ra không hoàn toàn, màng còn nhiều các thành phần tạp chất và cũng không bám dính chắc trên đế.



Hình 2. Giản đồ XRD của màng TiO_2 chế tạo ở các nhiệt độ khác nhau.

Kết quả tính toán từ giản đồ nhiễu xạ tia X theo công thức Scherrer cho thấy kích thước trung bình của các hạt tinh thể nano TiO_2 chỉ thay đổi trong phạm vi nhỏ (7 – 10 nm).

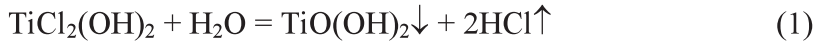


Hình 3. Ảnh SEM của màng nano TiO_2 chế tạo ở nhiệt độ 450 °C.

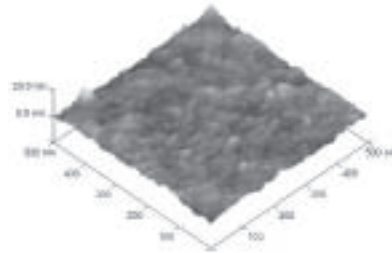
Các kết quả khảo sát hình thái học cho thấy các màng nano TiO_2 chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt phân có cấu trúc rất xốp. Điều này liên quan đến các quá trình bay hơi của dung môi và các bán thành phẩm trong quá trình nhiệt phân vật liệu ban đầu. Hình 3 và 4 là kết quả khảo sát ảnh SEM và AFM của mẫu tiêu biểu chế tạo với nồng độ dung dịch 0,1 M và ở nhiệt độ để

450 °C. Có thể thấy được cấu trúc nano của màng TiO₂ qua các ảnh này.

Khi pha loãng TiCl₄, phản ứng thủy phân xảy ra tạo thành dung dịch huyền phù chứa các hạt sol TiCl₂(OH)₂. Trong quá trình nhiệt phân, các hạt sol TiCl₂(OH)₂ sẽ phân hủy tạo thành TiO₂ theo phản ứng [9]:



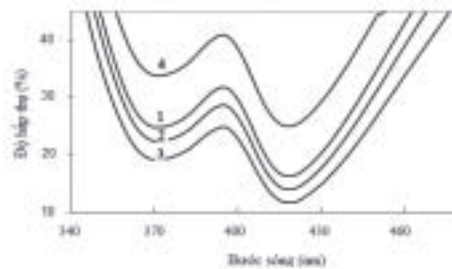
Các kết quả khảo sát cho thấy quá trình hình thành và phẩm chất của màng TiO₂ khi chế tạo trên đế thủy tinh phụ thuộc vào các yếu tố công nghệ chủ yếu như kích thước hạt sol, nhiệt độ đế, nồng độ và lượng vật liệu ban đầu.



Hình 4. Ảnh AFM của màng nano TiO₂ chế tạo ở nhiệt độ 450 °C.

Ảnh AFM cho thấy kích thước hạt tương đối đồng đều trong khoảng ~ 10 – 15 nm, độ gồ ghề của bề mặt khoảng ~ 100 nm, màng có nhiều hốc rỗng. Kết hợp với ảnh SEM có thể thấy kích thước các hốc rỗng thay đổi trong phạm vi lớn – trong khoảng từ ~ 20 nm đến ~ 200 nm. Màng hình thành có cấu trúc rất xốp nên có thể sẽ có hiệu quả cao trong ứng dụng quang xúc tác cũng như pin mặt trời quang điện hoá.

Methylen xanh (C₁₆H₁₈N₃SCl) là một hóa chất được sử dụng rộng rãi trong các ngành nhuộm vải, nilon, da, gỗ; dùng để sản xuất mực in; trong xây dựng để kiểm nghiệm đánh giá chất lượng bê tông và vữa; được sử dụng trong y học như làm thuốc sát trùng, ... methylen xanh trong chất thải có thể gây ra ô nhiễm môi trường nước và không khí. methylen xanh là một hợp chất tương đối bền, nó không bị phân hủy dưới chiếu sáng bằng ánh sáng Mặt trời hay ánh sáng của đèn halogen.



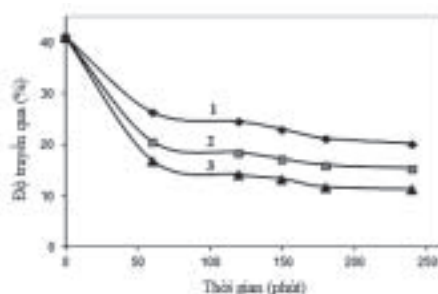
Hình 5. Phổ hấp thụ của dung dịch methylen xanh sau chiếu sáng khi có màng nano TiO₂ trong dung dịch: 1) Chiếu sáng 60'; 2) Chiếu sáng 120'; 3) Chiếu sáng 180'; 4) Dung dịch methylene không có màng nano TiO₂.

Màng có kích thước 1 cm × 1,2 cm (phủ một mặt trên đế thủy tinh) được nhúng trong dung dịch methylen xanh (C₁₆H₁₈N₃SCl) 1 %. Toàn bộ hệ được chiếu sáng bởi đèn halogen công suất

50 W. Sau những khoảng thời gian nhất định, dung dịch được đo phổ hấp thụ. Metylen xanh khi bị khử, đỉnh hấp thụ sẽ giảm xuống, do đó dung dịch sẽ bị mất màu và trở nên trong hơn. Lượng metylen xanh bị khử càng nhiều thì đỉnh hấp thụ của dung dịch thu được càng giảm mạnh. Hình 5 cho thấy kết quả của phổ hấp thụ dung dịch metylen xanh sau 60, 120, và 180 phút xử lý bằng màng TiO_2 dưới ánh sáng đèn halogen. Đỉnh hấp thụ giảm từ 41,5 % xuống còn 25 % sau 3 h xử lý, tương ứng với khả năng khử metylen xanh là 40 %.

Thí nghiệm đối chứng là cùng dung dịch metylen trong cùng điều kiện chiếu sáng. Đo phổ hấp thụ đều không có sự thay đổi so với dung dịch ban đầu chưa chiếu sáng, điều này chứng tỏ metylen xanh chỉ bị phân hủy trong điều kiện chiếu sáng khi có màng nano TiO_2 trong dung dịch.

Hình 6 biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ dung dịch metylen xanh theo thời gian xử lý và theo sự thay đổi của điều kiện chế tạo màng ở ba nhiệt độ khảo sát 350, 400 và 450 °C. Có thể thấy rằng màng chế tạo ở 450 °C cho hiệu ứng quang xúc tác mạnh nhất, vì dung dịch metylen xanh xử lý bởi mẫu này có độ hấp thụ yếu nhất. Điều này phù hợp với giải thích của các tác giả [6] là khi tăng nhiệt độ chế tạo màng, tính tinh thể của màng trở nên hoàn thiện hơn, số lượng các tâm tái hợp hạt tải giảm, vì thế khả năng quang xúc tác của màng cũng cao hơn.



Hình 6. Khả năng phân hủy xanh metylen của các màng chế tạo ở nhiệt độ khác nhau theo thời gian chiếu sáng: 1) Màng chế tạo ở 350 °C; 2) Màng chế tạo ở 400 °C; 3) Màng chế tạo ở 450 °C.

Trong 60 phút đầu tiên, tốc độ khử metylen xanh của màng khá cao, nhưng sau đó tốc độ này giảm dần và tiến đến bão hòa. Điều này có thể được giải thích bởi sau khi metylen xanh bị khử, các sản phẩm phụ của quá trình này vẫn bám vào bề mặt hạt TiO_2 , làm diện tích bề mặt hoạt động giảm dần. Điều này có thể được loại bỏ, nếu trong quá trình quang xúc tác có sự di chuyển của dòng dung dịch thử nghiệm.

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phun nhiệt phân với phương tiện đơn giản, sử dụng vật liệu ban đầu là muối TiCl_4 tương đối rẻ tiền đã chế tạo được màng nano TiO_2 đơn pha anatase với phẩm chất tinh thể và độ sạch cao. Màng có cấu trúc xốp với kích thước trung bình của các hạt tinh thể nằm trong khoảng 7–10 nm ít phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ chế tạo.

Màng nano TiO_2 chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt phân từ dung dịch TiCl_4 có khả năng quang xúc tác để phân hủy tương đối mạnh metylen xanh. Điều này mở ra hướng nghiên cứu khả năng quang xúc tác của màng để phân hủy của các hợp chất hữu cơ khác cũng như nghiên cứu ứng dụng màng trong việc làm sạch và xử lý môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Abou-Helal M.O., Seeber W.T. (2002), "Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst", *App. Surf. Sci.* **195**, pp. 53 – 6.
- [2]. Conde-Gallardo A., Guerrero A., Fragoso R., and Castillo N. (2006), "Gas-phase diffusion and surface reaction as limiting mechanisms in the aerosol-assisted chemical vapor deposition of TiO₂ films from titanium diisopropoxide", *J. Mater. Res.* **21** (12), pp. 3205 – 3209.
- [3]. Cristina S. Enache, Joop Schoonman, and Roel van de Krol (2006), "Properties of Carbon-doped TiO₂ (Anatase) Photo-Electrodes", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **885 E** ©, Materials Research Society, 0885–A10–11.1.
- [4]. Garzella C., Comini E., Tempesti E., Frigeri C., Sberveglieri G. (2000), "TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications", *Sensors and Actuators B* **68**, pp. 189 – 196.
- [5]. Gümüş C., Ozkendir O.M., Kavak H., Ufuktepe Y. (2006), "Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method", *J. Optoelect. and Adv. Mater.* **8** (1), pp. 299 – 303.
- [6]. Jaturong Jitputti, Sorapong Pavasupree, Yoshikazu Suzuki, Susumu Yoshikawa (2007), "Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method", *Journal of Solid State Chemistry* **180**, pp. 1743 – 1749.
- [7]. Jung Hyeun Kim, Thomas A. Germer, George W. Mulholland, and Sheryl H. Ehrman (2002), "Size-Monodisperse Metal Nanoparticles Via Hydrogen-Free Spray Pyrolysis", *Advanced Materials* **14** (7), pp. 518 – 521.
- [8]. Kim S.H., Liu B.Y.H., and Zachariah M.R. (2002), "Synthesis of Nanoporous Metal Oxide Particles by a New Inorganic Matrix Spray Pyrolysis Method", *Chem. Mater.* **14** (7), pp. 2889 – 2899.
- [9]. Liđin R.A., Molosco V.A., Andreeva L. L. (1996), *Tính chất lý hoá học các chất vô cơ*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà nội.
- [10]. More A.M., Gunjekar J.L., Lokhande C.D. (2008), "Liquefied petroleum gas (LPG) sensor properties of interconnected web-like structured sprayed TiO₂ films", *Sensors and Actuators B*, **129**, pp. 671 – 677.
- [11]. Nickolay Golego, Studenikin S.A., and Michael Cocivera (2000), "Sensor Photoresponse of Thin-Film Oxides of Zinc and Titanium to Oxygen Gas", *J. Elec.chem. Soc.* **147** (4), pp. 1592 – 1594.
- [12]. Pravin S. Shinde, Pramod S. Patil, Popat N. Bhosale, and Chandrakant H. Bhosalew (2008), "Structural, Optical, and Photoelectrochemical Properties of Sprayed TiO₂ Thin Films: Effect of Precursor Concentration", *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (4), pp. 1266 – 1272.