

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**



HOÀNG THANH VÂN

**CHẾ TẠO VẬT LIỆU TiO_2 VÀ NGHIÊN CỨU
KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA CHÚNG**

TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

Chuyên ngành: Vật lý chất rắn

Mã số: 60 44 07

Hà Nội - 2011

MỞ ĐẦU

Có hai nguồn tài nguyên thiên nhiên vô tận với dung lượng vô cùng lớn đang hiện hữu trong cuộc sống thường nhật của chúng ta mà đến nay chưa được khai thác một cách hiệu quả. Thứ nhất là ánh sáng mặt trời, một nguồn năng lượng rất lớn, ước tính mỗi năm vào khoảng 3,9 triệu exajoule ($3,9 \times 10^{24}$ J) và không gây ô nhiễm môi trường. Thứ hai là nước, chiếm $\frac{3}{4}$ diện tích bề mặt trái đất, mà từ đó có thể chế tạo ra hydro - một chất đốt cho năng lượng lớn hơn cồn, rượu 7 lần; hơn xăng, dầu 3 lần [32, 38] mà không thải ra khí CO₂ như các nhiên liệu hóa thạch. Trong nhiều năm qua nguồn năng lượng mặt trời đã được sử dụng, nhưng chỉ chiếm một tỷ phần rất nhỏ (chưa đến 1%) trong tổng năng lượng tiêu thụ của thế giới. Việc tìm kiếm công nghệ thích hợp để sử dụng hiệu quả năng lượng mặt trời và tách hydro từ nước đã thôi thúc các nhà khoa học và công nghệ trong nhiều thập kỷ qua. Những thành công mới nhất trong những năm gần đây đã mở ra khả năng to lớn trong việc chế tạo hydro từ nước bằng quang xúc tác sử dụng năng lượng mặt trời. Hiệu suất tách hydro đã đạt được trên 50% khi sử dụng giải pháp công nghệ đồng xúc tác vật liệu NiO với vật liệu NaTaO₃ pha tạp La [18]. Một số cơ sở nghiên cứu ở nhiều trường đại học của Mỹ, Nhật và một số nước tiên tiến khác đang chạy đua trong việc thực hiện dự án chế tạo thiết bị tạo ra hydro bằng năng lượng mặt trời đạt hiệu suất trên 10% trong thời gian gần. Đặc biệt, trường Đại học Công nghệ Nam Dương, Singapore đã khởi động dự án 2 triệu USD nghiên cứu chế tạo hydro từ nước, một dự án lớn nhất về đề tài này ở Đông Nam Á, nhằm mục tiêu tìm nguồn năng lượng tái tạo, sạch, không gây ô nhiễm môi trường.

Vật liệu TiO₂ là chất bán dẫn có tính năng quang xúc tác rất mạnh được sử dụng trong các ứng dụng xử lý môi trường, nó đã gây được sự quan tâm to lớn của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước. Với sự có mặt của TiO₂, các nhà nghiên cứu nhận thấy các chất hữu cơ, các chất bẩn dễ dàng bị phân huỷ, đặc biệt trong môi trường nước. Khả năng đặc biệt này của TiO₂ đã được ứng dụng trong công nghệ làm sạch nước, không khí và diệt khuẩn. Tuy nhiên, với độ rộng vùng cấm khoảng $3,2 \div 3,5$ eV, vật liệu TiO₂ chỉ có thể cho hiệu ứng xúc tác trong vùng ánh sáng tử ngoại (UV). Trong khi đó bức xạ UV chỉ chiếm khoảng 3% năng lượng mặt trời nên hiệu ứng xúc tác ngoài trời thường đạt hiệu suất thấp [22]. Để sử dụng trực tiếp năng lượng mặt trời có hiệu quả hơn, phổ hấp thụ của TiO₂ cần được mở rộng về vùng ánh sáng khả kiến, loại bức xạ chiếm gần

45% năng lượng mặt trời. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy khi thay thế một phần Ti bằng các nguyên tố kim loại như Fe, La, Mo... [10, 14] hay thay thế O bằng các nguyên tố phi kim như C, N, F, S...[42, 48] đã chứng minh rằng việc thay thế đạt hiệu quả cao trong việc tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu [42]. Tuy nhiên việc pha tạp đơn kim loại hoặc phi kim sẽ hình thành các tâm tái hợp, làm giảm hiệu suất sinh hạt tải bằng kích thích quang. Do đó nhiều nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm biến tính TiO_2 bằng cách đồng pha tạp kim loại và phi kim loại như C, Mo, và Bo nhằm loại bỏ các tâm tái hợp đã được thực hiện. Kết quả thực nghiệm cho thấy đây là một phương pháp thích hợp để tạo ra TiO_2 hoạt động tốt trong vùng ánh sáng khả kiến [11, 46].

Các công trình nghiên cứu gần đây cho thấy, khi các ôxít bán dẫn NiO và CuO kết hợp với TiO_2 thì chúng đóng vai trò như chất đồng xúc tác (cocatalysts). Phát hiện quan trọng này mở ra triển vọng chế tạo một hợp chất nền TiO_2 có khả năng đáp ứng cả hai yêu cầu cơ bản của ứng dụng xúc tác tách hydro dùng năng lượng mặt trời: thứ nhất là việc chế tạo TiO_2 hoạt động xúc tác quang học trong vùng ánh sáng khả kiến, và thứ hai là đồng thời kết hợp TiO_2 với NiO và CuO để tạo ra được một hệ thống đồng xúc tác. Do đó đề tài "**Chế tạo vật liệu TiO_2 và nghiên cứu khả năng quang xúc tác của chúng**" đã được lựa chọn cho nội dung luận văn.

Chương 1: TỔNG QUAN

1.1. Năng lượng mặt trời

Trái đất nhận được khoảng 174 petawatts (PW) bức xạ mặt trời ở tầng thượng quyển. Khoảng 30% được phản xạ trở lại không gian, phần còn lại được hấp thụ bởi các đám mây, đại dương và các vùng đất. Ngoài năng lượng nhiệt, phổ ánh sáng mặt trời ở bề mặt của trái đất chủ yếu là vùng nhìn thấy, vùng cận hồng ngoại và một phạm vi nhỏ trong vùng cận tử ngoại (hình 1.1).

1.2. Hiệu ứng quang xúc tác

Trước thực trạng các nguồn tài nguyên thiên nhiên đang bị khai thác cạn kiệt, tình trạng ô nhiễm môi trường và biến đổi khí hậu toàn cầu đang trở nên ngày càng trầm trọng. Việc nghiên cứu chuyển hóa có hiệu quả nguồn năng lượng mặt trời thành các dạng năng lượng hữu dụng khác phục vụ đời sống con người không chỉ là một thách thức mà còn là một nhiệm vụ cấp bách của khoa học và công nghệ. Một trong những hướng nghiên cứu rất được quan tâm hiện nay là sử dụng các chất bán dẫn đóng vai trò

quang xúc tác để chuyển hóa năng lượng ánh sáng mặt trời thành điện năng hoặc hóa năng. Hiệu ứng quang xúc tác đã mở ra khả năng ứng dụng to lớn trong nhiều lĩnh vực như:

- Chế tạo hydro từ việc phân tách nước sử dụng chất bán dẫn.
- Chuyển hóa CO₂ thành các khí hydrocarbon khác trong môi trường nước.
- Thủy tinh tự làm sạch bề mặt.
- Khử trùng thiết bị y tế và làm sạch môi trường nước.
- Phân hủy dầu thô trong công nghiệp hóa dầu.

1.3. Quang xúc tác tách hydro

Phương pháp quang xúc tác tách hydro mang những đặc điểm của một công nghệ hầu như tuyệt đối thân thiện với môi trường: trong khi nguyên liệu đầu vào là nước, nhiên liệu sử dụng là ánh sáng mặt trời thì sản phẩm tạo ra là khí H₂ và O₂.

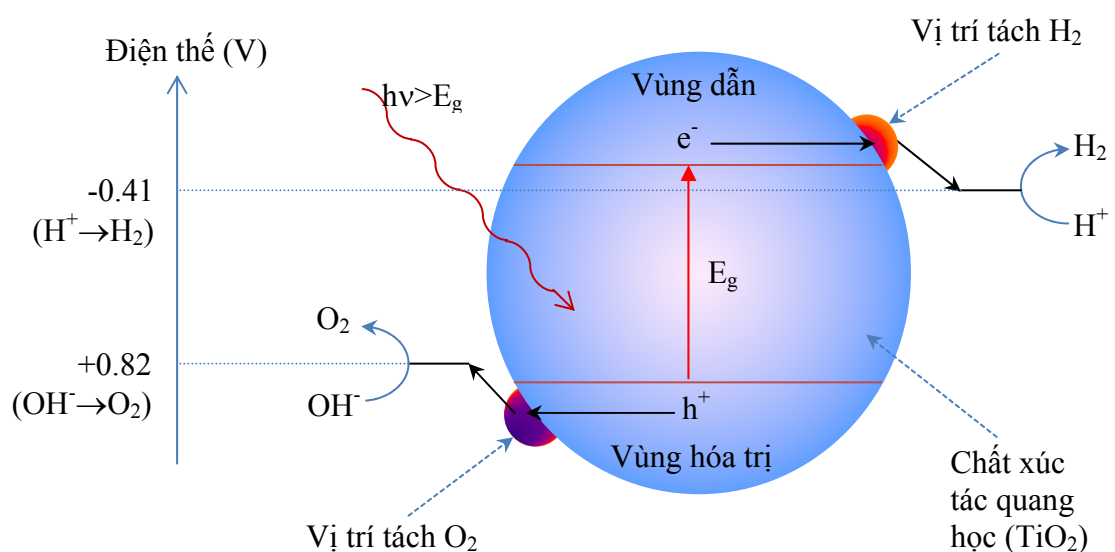
1.3.1. Cơ chế xúc tác đơn photon

Sơ đồ phản ứng của quá trình phân tách nước có thể được mô tả như trong hình 1.2 dưới đây.

- Khi TiO₂ được kích thích bởi ánh sáng (tần số ν) có năng lượng $h\nu$ lớn hơn khe năng lượng E_g của chất bán dẫn, các điện tử trong vùng hóa trị sẽ chuyển lên vùng dẫn và sinh ra các cặp điện tử - lỗ trống ($e^- - h^+$):



- Các cặp $e^- - h^+$ có thể tái hợp và sinh nhiệt, làm nóng dung dịch. Mặt khác, chúng



Hình 1.2. Sơ đồ nguyên lý của quá trình phân tách nước thành H₂ và O₂ sử dụng chất xúc tác quang học bán dẫn (quá trình đơn photon) [12].

cũng có thể khuếch tán ra bề mặt TiO_2 , tham gia phản ứng oxy hóa và khử với các ion OH^- và H^+ phân ly trong nước:



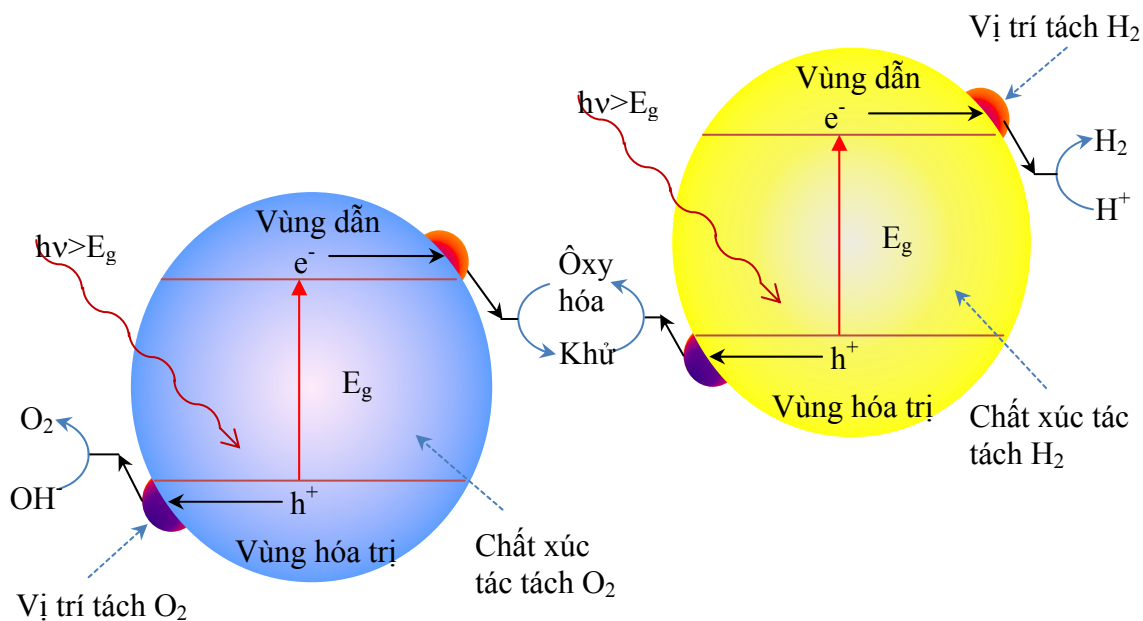
Phương trình phản ứng tổng quát có thể viết thành:



Trong dung dịch nước với độ pH = 7, do độ chênh thế hóa giữa 2 phản ứng $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ và $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ là 1,23 V. Do vậy năng lượng tối thiểu cho toàn bộ phản ứng oxy hóa khử này xảy ra là 1,23 eV. Nói cách khác, một chất bán dẫn xúc tác quang học có khả năng tham gia tách nước phải có độ rộng vùng cấm $E_g > 1,23$ eV, có đáy vùng dẫn nằm cao hơn mức thế năng tách H_2 và đỉnh vùng hóa trị nằm dưới mức tách O_2 .

1.3.2. Đồng xúc tác và cơ chế đa photon

Sơ đồ nguyên lý của quá trình xúc tác hai photon được mô tả trên hình 1.3. Với sự có mặt của các chất đồng xúc tác, quá trình xúc tác trở nên phức tạp hơn (xúc tác đa photon), trong đó điện tử phát sinh từ một quá trình xúc tác này có thể trở thành yếu tố bị khử cho một quá trình xúc tác khác. Cơ chế xúc tác hai photon được mô phỏng khá tương tự theo quá trình quang hợp của cây xanh và đôi khi được gọi là “Z-Scheme” (gọi tắt là “Sơ đồ Z”) do các quá trình kích thích quang học và phản ứng xúc tác đích đích của



Hình 1.3. Sơ đồ nguyên lý của quá trình phân tách nước xúc tác hai bước (quá trình 2 photon) [7].

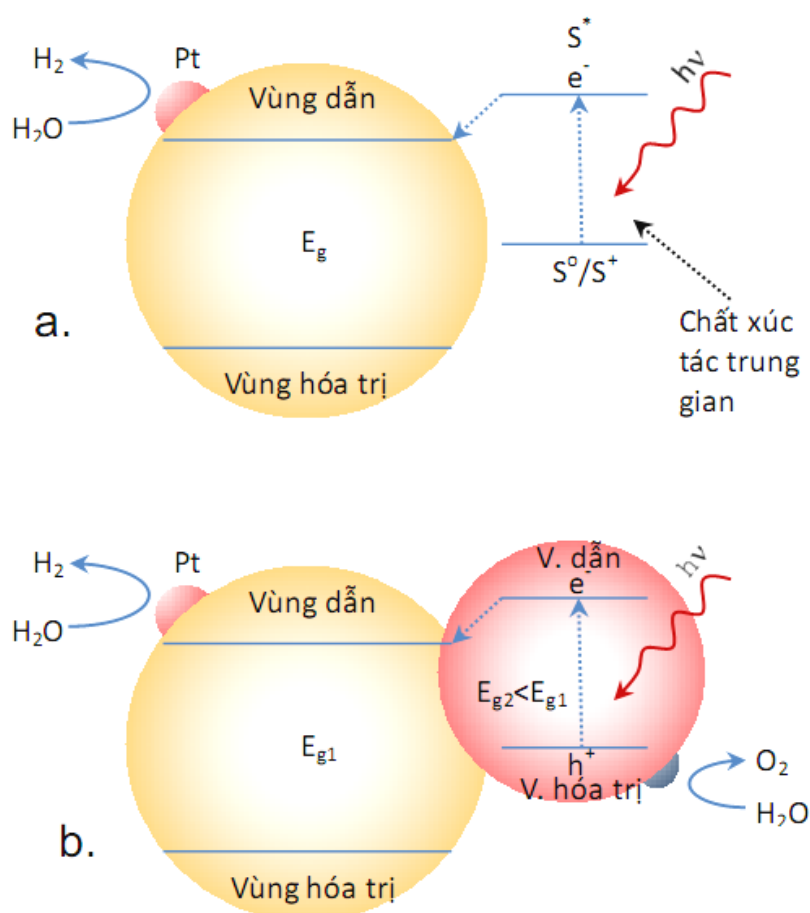
nó. Ưu điểm cơ bản của cơ chế xúc tác này là nó cho phép một khoảng rộng hơn của phổ ánh sáng tham gia kích thích và khả năng phân tách riêng rẽ H_2 và O_2 .

1.3.3. Cơ chế tiêm điện tử

Ngoài cơ chế “Sơ đồ Z” như được trình bày ở trên, sự có mặt của các chất đồng xúc tác hoặc môi trường trung gian nhạy sáng (hay còn gọi là “màu nhuộm quang học”) còn có thể dẫn đến cơ chế tiêm điện tử. Trong đó điện tử được sinh ra bởi quá trình xúc tác quang học từ môi trường trung gian hoặc từ một chất bán dẫn vùng cấm hẹp được tiêm vào vùng dẫn của chất bán dẫn vùng cấm rộng được gắn với một điện cực Pt, tại đó quá trình tách H_2 xảy ra [27]. Các cơ chế này được mô tả trên hình 1.4.

1.3.4. Chất hy sinh và cơ chế bán phản ứng

Các chất hy sinh (sacrificial reagent) thường được sử dụng để kiểm tra hoạt tính quang xúc tác của một chất đối với việc tách H_2 hoặc O_2 từ nước. Khi phản ứng quang



Hình 1.4. Sơ đồ nguyên lý mô tả quá trình tiêm điện tử kích thích từ a: chất nhuộm màu quang học và b: chất xúc tác bán dẫn vùng cấm hẹp sang chất bán dẫn vùng cấm rộng dưới tác dụng của ánh sáng [27].

xúc tác xảy ra trong một dung dịch có chứa một chất khử (có các tâm cho điện tử như rượu và các ion sulfide), các lỗ trống sinh ra từ phản ứng quang xúc tác sẽ oxy hóa chất khử này thay vì oxy hóa nước để tạo O_2 . Việc này đã làm giàu thêm điện tử trong vùng dẫn (do giảm khả năng tái hợp), giảm phản ứng ngược do đó làm tăng hiệu suất tách H_2 . Chất khử vì thế được gọi là chất hy sinh và quá trình này được gọi là bán phản ứng.

1.4. Các vật liệu dùng cho quang điện hoá tách hydro

1.4.1. Các hợp chất quang xúc tác hoạt tính cao chứa Ta

Các công trình nghiên cứu gần đây đã cho thấy các hợp chất ôxít chứa Ta thường có hoạt tính tách H_2 rất cao, song những hợp chất này lại chủ yếu hoạt động trong vùng tử ngoại. Sự có mặt của chất đồng xúc tác phù hợp là một yếu tố cơ bản làm tăng hiệu suất tách H_2 của các hợp chất ôxít chứa Ta. Kết nghiên cứu cho thấy tuy $NaTaO_3$ không phải là hợp chất có hoạt tính tách H_2 cao nhưng khi pha tạp với 0,05% chất đồng xúc tác NiO, hoạt tính của hỗn hợp này tăng tới 13 lần và đạt giá trị cao nhất trong số các chất quang xúc tác ôxít chứa Ta [18]. Một ví dụ khác là với $K_2PrTa_5O_{15}$ [26], chỉ với 0,1% đồng xúc tác NiO, hoạt tính của hỗn hợp này được tăng cường một cách ấn tượng: 155 lần với H_2 và 276 lần với O_2 .

1.4.2. Các chất quang xúc tác ôxít bán dẫn vùng cấm rộng hoạt động trong vùng tử ngoại

Hầu hết là các ôxít hoặc hợp chất ôxít của các kim loại chuyển tiếp. Vùng dẫn của các ôxít này được hợp thành bởi các mức quỹ đạo d^0 và d^{10} của kim loại chuyển tiếp, vùng hóa trị là các mức quỹ đạo $2p$ của ôxy. Tiêu biểu là các hợp chất ôxít nền Ti, nền Nb và nền Ta. Một đặc điểm đáng lưu ý khác là NiO_x có thể được sử dụng làm chất đồng xúc tác với hầu hết các chất bán dẫn vùng cấm rộng khác. Mặc dù TiO_2 không phải là hợp chất có hoạt tính cao nhất nhưng nó lại là một đối tượng sáng giá được ưu tiên nghiên cứu trong lĩnh vực tách nước bằng phản ứng quang xúc tác bởi hợp chất này có nhiều phẩm chất tốt như: độ ổn định rất cao, thân thiện với môi trường, khả năng chống chịu ăn mòn quang hóa rất cao và công nghệ chế tạo khá đơn giản.

1.4.3. Các chất quang xúc tác ôxít bán dẫn vùng cấm rộng hoạt động trong vùng tử ngoại với sự có mặt của chất hy sinh

Như đã trình bày ở trên, chất hy sinh chủ yếu dùng để kiểm tra hoạt tính của một chất quang xúc tác. Trong đó, Methanol (CH_3OH) được sử dụng khá phổ biến như một chất hy sinh trong quá trình tách chiết H_2 và $AgNO_3$ thường được dùng trong tách chiết

O₂. Sự có mặt của chất hy sinh tuy không làm thay đổi hoạt tính của chất xúc tác nhưng lại dẫn đến một cơ chế bán phản ứng và do đó làm tăng cường hiệu suất chiết tách.

1.4.4. Các chất quang xúc tác hoạt động trong vùng ánh sáng nhìn thấy

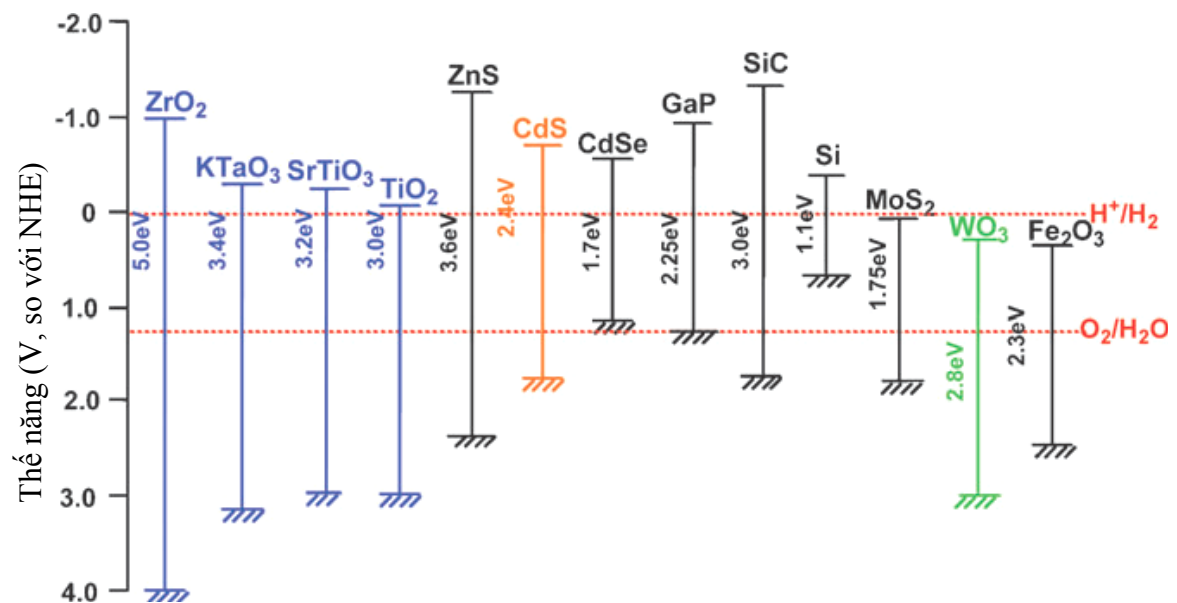
Do hầu hết các chất quang xúc tác tách nước đều là các chất bán dẫn vùng cấm rộng, việc điều chỉnh khe năng lượng để làm việc trong vùng ánh sáng nhìn thấy là một trong những hướng ưu tiên để tăng hiệu suất chiết tách. Một trong những phương pháp đơn giản nhất là pha tạp với các kim loại chuyển tiếp để thu hẹp vùng cấm hoặc để tạo ra các mức năng lượng trung gian trong vùng cấm. Khi hạ thấp đáy vùng dẫn sẽ làm suy giảm hiệu suất phản ứng khử nước để tách H₂ nên việc thu hẹp khe năng lượng thường được thực hiện thông qua việc nâng cao đỉnh vùng hóa trị.

1.5. Vật liệu TiO₂ và hiệu ứng quang điện hoá tách hydro bằng TiO₂

1.5.1. Cấu trúc của vật liệu TiO₂

TiO₂ là chất bán dẫn tồn tại ở ba dạng thù hình khác nhau trong tự nhiên, đó là rutile, anatase, và brookite. Trong các dạng thù hình khác nhau của TiO₂, chỉ có pha rutile (tetragonal) là có cấu trúc bền, hai pha còn lại là anatase (tetragonal) và brookite (orthorhombic) đều là những cấu trúc giả bền.

Pha rutile và anatase đều có cấu trúc tetragonal lần lượt chứa 6 và 12 nguyên tử tương ứng trên một ô đơn vị. Trong cả hai cấu trúc, mỗi cation Ti⁺⁴ được phối trí với sáu anion O²⁻, mỗi anion O²⁻ được phối trí với ba cation Ti⁺⁴. Trong mỗi trường hợp nói trên khối bát diện TiO₆ bị biến dạng nhẹ, với hai liên kết Ti-O lớn hơn một chút so với



Hình 1.10. Độ rộng vùng cấm của các chất bán dẫn và thế năng tách nước của chúng [27].

bốn liên kết còn lại và một vài góc liên kết lệch khỏi 90° . Sự biến dạng này thể hiện trong pha anatase rõ hơn trong pha rutile. Mặt khác, khoảng cách Ti-Ti trong anatase lớn hơn trong rutile nhưng khoảng cách Ti-O trong anatase lại ngắn hơn so với rutile. Điều này ảnh hưởng đến cấu trúc điện tử của hai dạng tinh thể, kéo theo sự khác nhau về các tính chất vật lý và hóa học.

1.5.2. Tính năng quang xúc tác

Do có độ rộng vùng cấm bé hơn năng lượng tử ngoại, TiO_2 có khả năng hấp thụ mạnh tia này và được sử dụng làm kính chắn tia tử ngoại, kem chống nắng. Ở dạng bột mịn, TiO_2 còn được sử dụng trong sơn, men sứ, nhựa, giấy, mực in, mỹ phẩm, ... thậm chí cả trong thực phẩm và thuốc. Quang xúc tác là một trong những tính năng đặc biệt của các hạt nano tinh thể TiO_2 . Với hoạt tính quang xúc tác cao do có tính oxy hóa khử mạnh, giá thành thấp và dễ chế tạo, cấu trúc bền, chống chịu tốt với sự ăn mòn quang hóa và không độc, vật liệu TiO_2 được cho là vật liệu triển vọng nhất để giải quyết rất nhiều vấn đề môi trường nghiêm trọng và thách thức từ sự ô nhiễm. Đồng thời TiO_2 cũng là vật liệu được hy vọng sẽ mang đến những lợi ích to lớn trong vấn đề khử năng lượng thông qua sử dụng năng lượng mặt trời để sản xuất hydro, một loại khí cháy giải phóng năng lượng cao và hoàn toàn thân thiện với môi trường.

1.5.3. Biến tính TiO_2

1.6. Tổng quan về phương pháp chế tạo TiO_2

1.6.1. Phương pháp nghiền phản ứng

1.6.2. Phương pháp phản ứng pha rắn

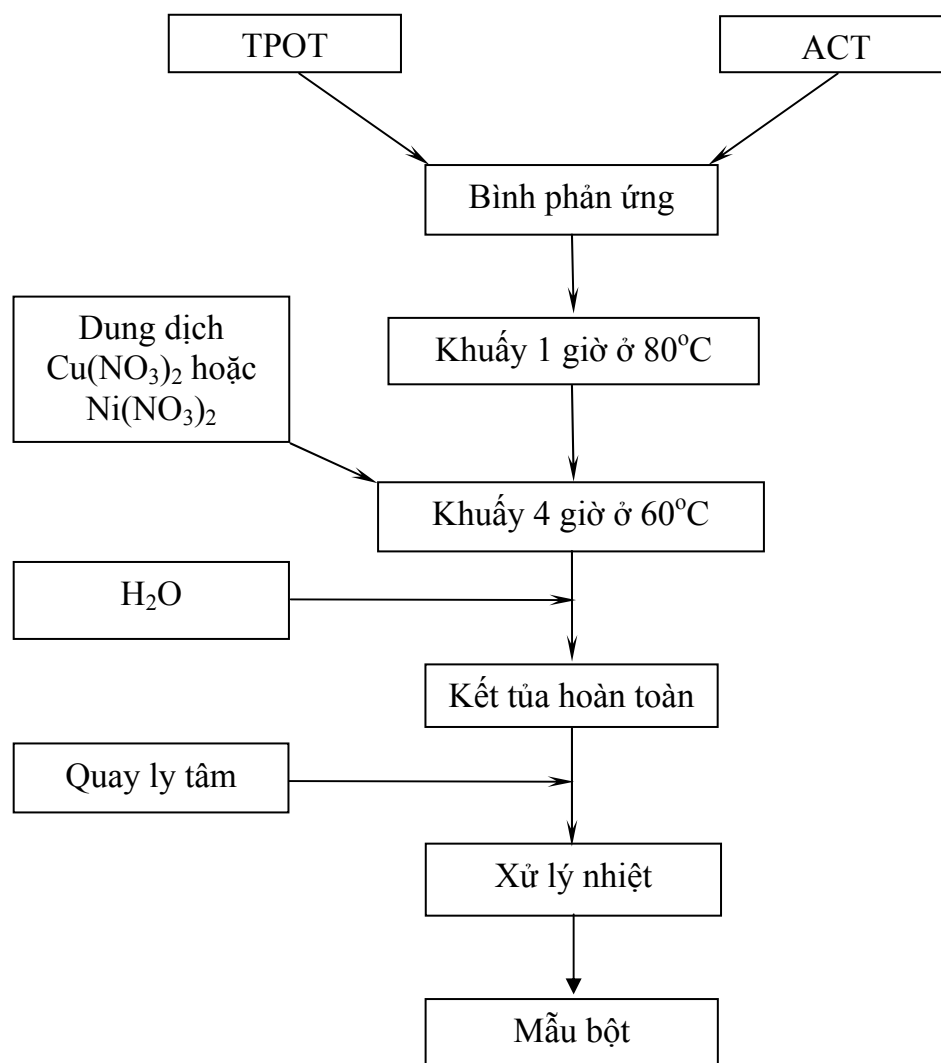
1.6.3. Phương pháp đồng kết tủa

1.6.4. Phương pháp Sol-gel

Chương 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo vật liệu

Các mẫu vật liệu bột TiO_2 pha tạp Ni (hoặc Cu) được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt [3]. Các bước của quy trình chế tạo vật liệu được trình bày trong hình 2.1 dưới đây.



Hình 2.1. Sơ đồ quy trình chế tạo các mẫu vật liệu TiO_2 pha Ni và Cu.

2.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Lý thuyết nhiễu xạ tia X được Willam L. Bragg xây dựng năm 1913, trong đó phương trình Bragg được xem là điều kiện để xảy ra hiện tượng nhiễu.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.1)$$

Những đặc trưng quan trọng nhất của các giản đồ nhiễu xạ tia X là vị trí, cường độ, và đường cong phân bố của các vạch nhiễu xạ (VNX). Bằng việc phân tích giản đồ nhiễu xạ ta có thể thu được các thông tin về định tính, định lượng pha tinh thể, xác định được hệ cấu trúc và các hằng số mạng tinh thể... Với các vật liệu có kích thước tinh thể cỡ nanô mét, ta có thể xác định được kích thước trung bình của các hạt tinh thể, đường phân bố kích thước hạt theo tần suất... từ các số liệu nhiễu xạ tia X.

2.3. Phương pháp phân tích huỳnh quang tia X

Phổ kế huỳnh quang tia X (PKHQTX) là thiết bị ghi nhận phổ tia X huỳnh quang của mẫu khi được kích thích phù hợp. Để phân tích hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu TiO_2 pha Ni và Cu sau khi chế tạo, chúng tôi đã sử dụng phổ kế huỳnh quang tia X EDS của Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4. Phương pháp phổ tán xạ Raman

Phổ tán xạ Raman của hệ vật liệu TiO_2 pha tạp Cu (hoặc Ni) được đo trên máy Micro-Raman LABRAM-1B của hãng Jobin-Yvon (Cộng hoà Pháp) đặt tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.5. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét

Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được dùng để đánh giá hình thái học, kích thước hạt trên bề mặt của đối tượng nghiên cứu nhờ độ phóng đại đến hàng chục nghìn lần.

2.6. Phương pháp đo phổ hấp thụ

Đo phổ hấp thụ là kỹ thuật đo sự phụ thuộc của độ hấp thụ ánh sáng vào bước sóng thông qua việc so sánh cường độ của ánh sáng trước và sau khi tương tác với vật chất. Thông qua việc nghiên cứu sự tương tác của vật liệu với ánh sáng chiếu vào ta có thể biết được thông tin về các quá trình hấp thụ xảy ra tương ứng với các chuyển dời quang học từ một số trạng thái cơ bản m_j đến một số trạng thái kích thích n_j .

2.7. Phương pháp đo phổ huỳnh quang

Phổ huỳnh quang là hàm số phân bố năng lượng do chất huỳnh quang bức xạ theo tần số hoặc theo bước sóng. Chúng phụ thuộc mạnh vào thành phần, cấu trúc của những tâm huỳnh quang và môi trường bên ngoài. Khi các phân tử hấp thụ photon kích thích, các điện tử nhảy lên mức năng lượng cao hơn (trạng thái kích thích). Khi trở về trạng thái cơ bản chúng giải phóng ra các photon có năng lượng bằng hoặc nhỏ hơn hiệu năng lượng giữa mức kích thích ban đầu và mức cơ bản. Hiện tượng này được gọi là sự phát huỳnh quang.

Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả chế tạo vật liệu nanô TiO_2 anatase pha tạp Ni và Cu

3.1.1. Kết quả chế tạo vật liệu nanô TiO_2 anatase pha tạp Ni

Để xác định chính xác nồng độ Ni cũng như nồng độ Cu (sẽ được trình bày trong mục 3.1.2) thực tế có trong các mẫu, chúng tôi đã sử dụng phương pháp phổ huỳnh quang tia X [2]. Các mẫu thu được có nồng độ pha tạp Ni khác nhau, ký hiệu là Ni0, Ni1, Ni2, Ni3 và được trình bày trong bảng 3.1.

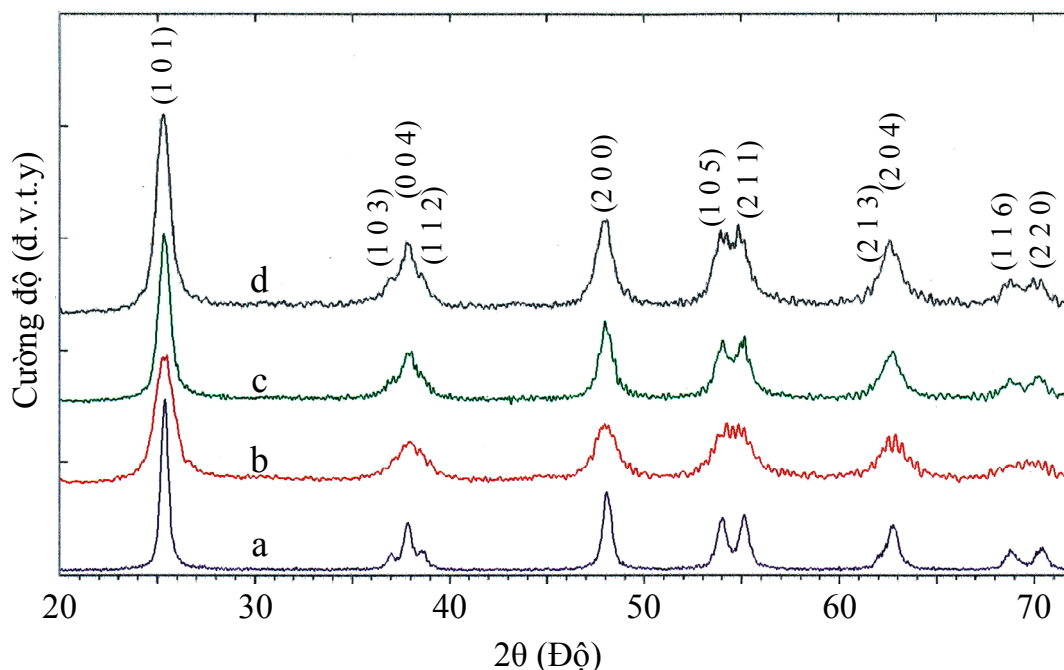
Bảng 3.1. Kết quả xác định nồng độ ion Ni^{2+} trong các mẫu TiO_2 đã chế tạo.

Ký hiệu mẫu	Ni0	Ni1	Ni2	Ni3
Nồng độ Ni^{2+} (% nguyên tử)	0	1	3	8

Hình 3.1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột của bốn mẫu TiO_2 pha tạp Ni với các nồng độ khác nhau. Kết quả cho thấy pha tinh thể TiO_2 đã hình thành khi mẫu được nung tại $500^\circ C$ trong 5 giờ. Các mẫu thu được đều đơn pha TiO_2 anatase. Kết quả phân tích định tính pha tinh thể và xác định kích thước hạt trung bình của các mẫu Ni0, Ni1, Ni2 và Ni3 được trình bày trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Kết quả phân tích cấu trúc pha tinh thể và kích thước hạt trung bình của các mẫu TiO_2 pha tạp các nồng độ Ni khác nhau.

Mẫu	Ni0	Ni1	Ni2	Ni3
Pha tinh thể	TiO_2 anatase	TiO_2 anatase	TiO_2 anatase	TiO_2 anatase
$\langle D \rangle$ (nm)	10,9	5,6	6,8	6,2



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột đo tại nhiệt độ phòng của các mẫu TiO_2 pha tạp Ni, a: Ni0 (0 % Ni); b: Ni1 (1 % Ni); c: Ni2 (3 % Ni); d: Ni3 (8 % Ni).

3.1.2. Kết quả chế tạo vật liệu nanô TiO_2 anatase pha tạp Cu

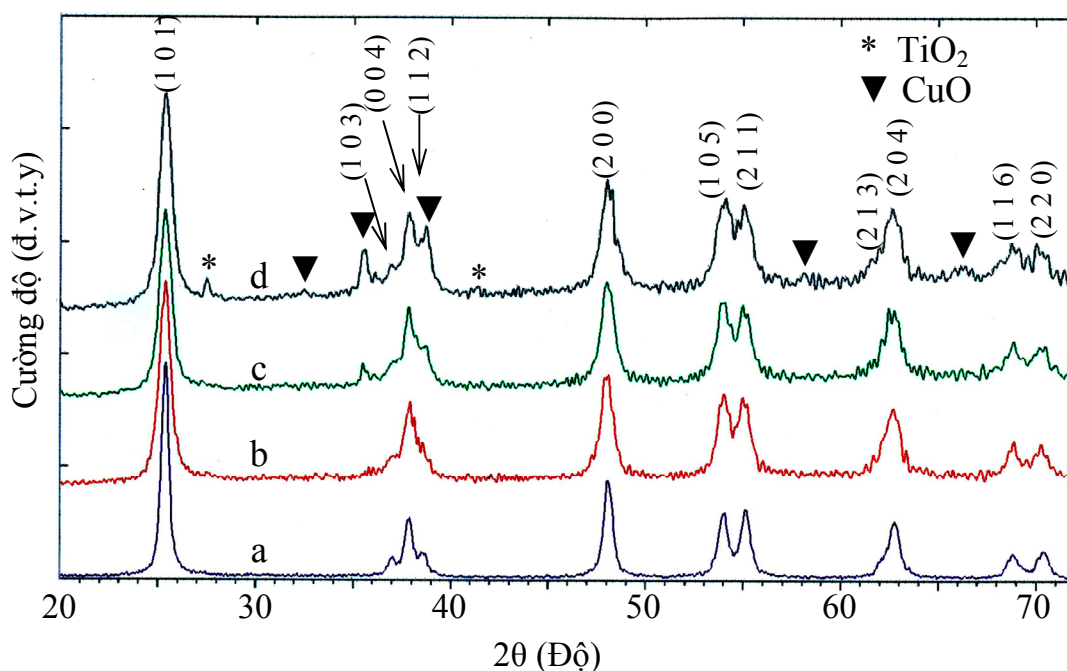
Trong trường hợp này, Cu đã được chủ ý đưa vào với nồng độ cao hơn so với trường hợp pha Ni ở trên nhằm mục đích tạo ra sản phẩm có một phần Cu thay thế vị trí Ti trong cấu trúc TiO_2 anatase và một phần Cu kim loại dư nằm ngoài cấu trúc TiO_2 . Khi mẫu được xử lý nhiệt 5 giờ tại 500°C trong không khí lượng Cu kim loại dư này sẽ bị oxy hóa và chuyển thành CuO. Kết quả là ta sẽ thu được vật liệu tổ hợp của hai chất bán dẫn $\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-6} - \text{CuO}$.

Kết quả xác định nồng độ ion Cu^{2+} trong các mẫu bằng phương pháp huỳnh quang tia X được trình bày trong bảng 3.3. Kết quả phân tích cho thấy, các mẫu này đều có nồng độ Cu^{2+} khá cao (từ 8 đến 18 %) đúng theo dự định đã đặt ra.

Bảng 3.3. Kết quả xác định nồng độ ion Cu^{2+} trong các mẫu TiO_2 pha tạp Cu.

Ký hiệu mẫu	Cu0	Cu1	Cu2	Cu3
Nồng độ Cu^{2+} (% nguyên tử)	0	8	13	18

Hình 3.3 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột của các mẫu TiO_2 pha tạp Cu với các nồng độ khác nhau. Kết quả phân tích cho thấy, pha tinh thể TiO_2 và pha CuO đã hình thành khi nung mẫu tại 500°C trong 5 giờ. Tương tự như trường hợp pha Ni, kết quả phân tích pha tinh thể và kích thước hạt trung bình của các mẫu TiO_2 pha tạp Cu được trình bày trong bảng 3.4 dưới đây.



Hình 3.3. Giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột đo tại nhiệt độ phòng của các mẫu TiO_2 pha tạp Cu, a: Cu0 (0% Cu); b: Cu1 (8% Cu); c: Cu2 (13% Cu); d: Cu3 (18% Cu).

Bảng 3.4. Kết quả phân tích pha tinh thể và kích thước hạt trung bình của các mẫu TiO₂ pha tạp Cu.

Mẫu	Pha tinh thể	<D> (nm)
Cu0	TiO ₂ anatase	10,9
Cu1	TiO ₂ anatase	6,4
Cu2	TiO ₂ anatase, CuO	6,9
Cu3	TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, CuO	7,1

Trong trường hợp với mẫu Cu2 (hình 3.3c), với nồng độ Cu có trong mẫu là 13 % nguyên tử, ngoài các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể TiO₂ anatase, ta có thể quan sát thấy các vạch nhiễu xạ khác tại các vị trí góc $2\theta \sim 35,5^\circ$ và $38,5^\circ$ đặc trưng cho pha tinh thể CuO. Như vậy, với nồng độ khi nồng độ pha tạp vượt qua giới hạn 8 %, Cu không tiếp tục tham gia vào cấu trúc tinh thể TiO₂ mà tồn tại độc lập dưới dạng CuO. Từ các kết quả này kết hợp với [3], [24], [43], [45], có thể một lần nữa khẳng định rằng giới hạn thay thế một số nguyên tố kim loại như Co, Ni, Cu cho Ti trong cấu trúc TiO₂ anatase là khoảng 8 % nguyên tử.

Khi nồng độ Cu đưa vào mẫu tăng lên đến 18 % nguyên tử (mẫu Cu3), kết quả phân tích pha tinh thể cho thấy ngoài hai pha TiO₂ anatase và pha CuO ra, trong mẫu còn xuất hiện thêm pha tinh thể TiO₂ rutile (hình 3.3 d). Đáng chú ý rằng, cả ba mẫu Cu1, Cu2 và Cu3 được chế tạo với cùng một quy trình công nghệ và được xử lý nhiệt tại cùng một nhiệt độ. Mẫu Cu3 có nồng độ Cu cao lại quan sát thấy pha tinh thể TiO₂ rutile trong khi hai mẫu Cu1 và Cu2 có nồng độ Cu thấp thì chưa có sự xuất hiện pha TiO₂ rutile. Vậy, phải chăng khi nồng độ Cu trong mẫu cao đến một giá trị nào đó sẽ kích thích sự chuyển pha tinh thể của TiO₂ từ anatase sang rutile.

3.1.3. Phổ tán xạ Raman của vật liệu nanô TiO₂ anatase pha tạp Cu

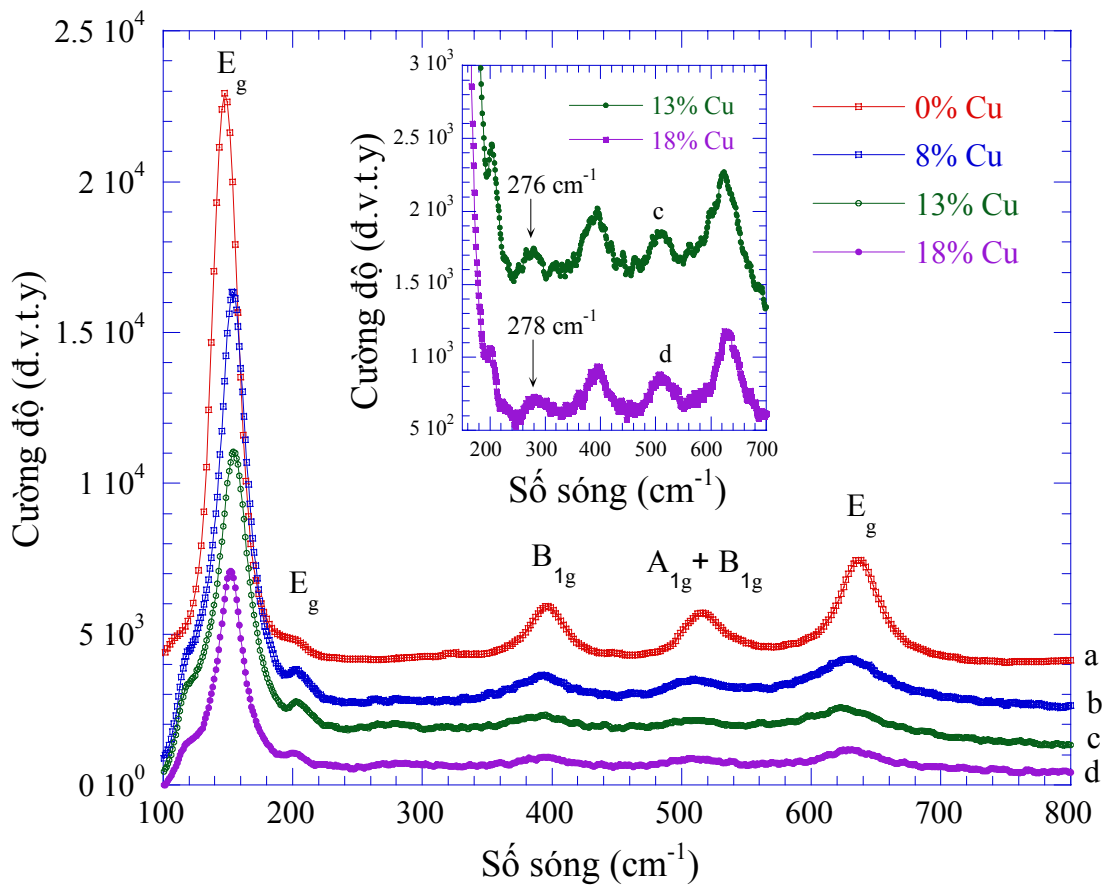
Theo [9], vật liệu TiO₂ pha anatase thuộc nhóm không gian D_{4h}¹⁹ với số phân tử trong ô mạng Bravais là 2. Các kiểu (mode) dao động cơ bản tại điểm Γ gồm có:

$$\Gamma_{\text{cryst}} = A_{1g}(\text{R}) + 2B_{1g}(\text{R}) + 3E_g(\text{R}) + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u \quad (3.1)$$

Như vậy, tinh thể TiO₂ anatase ta có sáu mode dao động tích cực Raman là: một mode A_{1g}, hai mode B_{1g} và ba mode E_g. Hình 3.5 trình bày phổ tán xạ Raman đo tại nhiệt độ phòng của các mẫu TiO₂ anatase pha tạp Cu. Từ hình 3.5 ta nhận thấy cả bốn mẫu đều xuất hiện năm vạch phổ tán xạ tại các vị trí có số sóng là: E_g (150 cm⁻¹), E_g (200 cm⁻¹), B_{1g} (390 cm⁻¹), A_{1g} + B_{1g} (510 cm⁻¹) và E_g (630 cm⁻¹). Trên phổ tán xạ

Raman của các mẫu TiO_2 pha 0 % và 8 % nguyên tử Cu, ta chỉ quan sát thấy năm vạch phổ tán xạ của pha anatase như đã trình bày ở trên. Điều này cho phép ta khẳng định rằng các mẫu này đơn pha tinh thể anatase. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích pha tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X như đã trình bày trong mục 3.1.2.

Với hai mẫu TiO_2 pha nồng độ Cu cao hơn (13 % và 18 % nguyên tử Cu), trên phổ tán xạ Raman của hai mẫu này còn xuất hiện thêm một vạch phổ có cường độ khá nhỏ tại số sóng 276 cm^{-1} và 278 cm^{-1} (hình vẽ phụ của hình 3.5). Theo kết quả nghiên cứu về sự hình thành và phát triển pha tinh thể TiO_2 trong [3] cho thấy pha tinh thể TiO_2 rutile có một vạch phổ tán xạ Raman tại vị trí khoảng 250 cm^{-1} . Nhưng theo Xu [52], nanô tinh thể CuO cũng có vạch tán xạ Raman tại vị trí khoảng 290 cm^{-1} . Lưu ý rằng kết quả phân tích pha tinh thể bằng nhiễu xạ tia X (bảng 3.4) cho thấy ngoài pha TiO_2 anatase ra thì trong mẫu Cu2 (13 % Cu) còn có sự xuất hiện của pha CuO và trong mẫu Cu3 (18 % Cu) có các pha TiO_2 rutile và CuO. Tuy nhiên, khi đánh giá về cường độ tỷ đối giữa các vạch tán xạ Raman trong các pha rutile và pha CuO riêng lẻ, chúng tôi nhận thấy rằng:



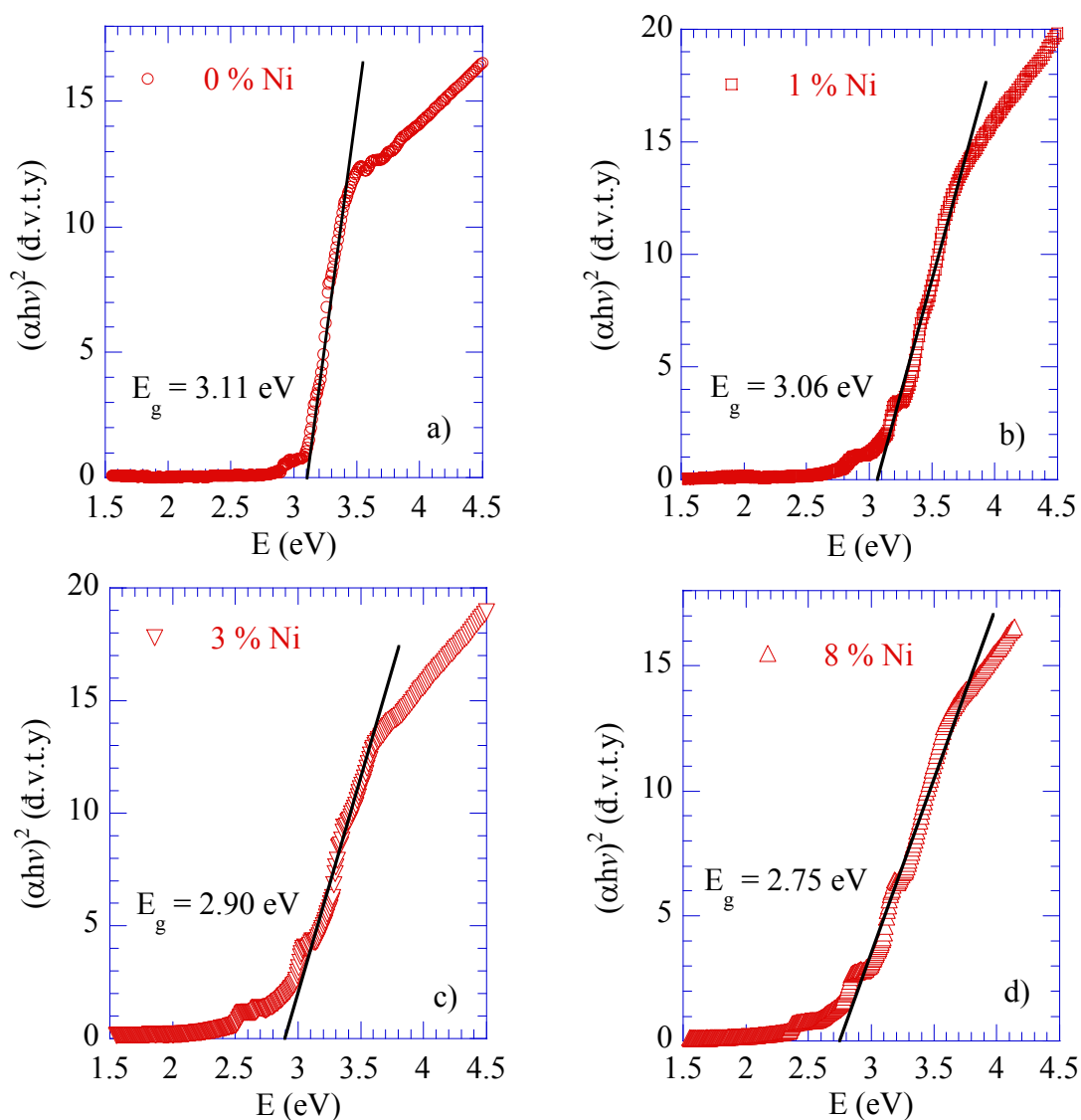
Hình 3.5. Phổ tán xạ Raman đo tại nhiệt độ phòng của các mẫu TiO_2 anatase pha Cu. a: Cu0 (0 % Cu); b Cu1 (8 % Cu); c: Cu2 (13 % Cu); d: Cu3 (18 % Cu).

vạch tán xạ Raman của pha CuO có cường độ mạnh nhất tại số sóng khoảng 290 cm^{-1} trong khi đó vạch tán xạ Raman của pha rutile có cường độ mạnh nhất tại vị trí khoảng 445 cm^{-1} . Từ đó chúng tôi cho rằng vạch phổ tại vị trí khoảng 276 cm^{-1} quan sát thấy trên hai mẫu Cu2 và Cu3 có thể là vạch phổ tán xạ Raman của pha tinh thể CuO.

3.2. Phổ hấp thụ của vật liệu nanô TiO_2 anatase pha tạp Ni và Cu

3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ Ni lên phổ hấp thụ của vật liệu TiO_2 anatase

Hình 3.7 cũng cho thấy phổ hấp thụ của các mẫu mở rộng về vùng ánh sáng có bước sóng dài hơn. Bờ hấp thụ của các mẫu dịch dần về phía bước sóng dài khi nồng độ Ni tăng lên. Kết quả là hệ số hấp thụ trong vùng ánh sáng có bước sóng từ 400 nm đến



Hình 3.8. Sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon kích thích của các mẫu TiO_2 pha Ni; a: Ni0 (0 % Ni); b: Ni1 (1 % Ni); c: Ni2 (3 % Ni) và d: Ni3

600 nm tăng lên đáng kể. Sự mở rộng phổ hấp thụ về phía bước sóng dài khi nồng độ Ni tăng là một bằng chứng thực nghiệm khẳng định lại tính đúng đắn của các kết quả phân tích và bàn luận ở trên về việc Ni đã tham gia vào cấu trúc TiO₂ anatase. Đồng thời kết quả này cũng cho phép dự đoán rằng độ rộng vùng cấm E_g của các mẫu TiO₂ giảm khi nồng độ Ni trong mẫu tăng lên. Theo [51], giá trị E_g của các mẫu vật liệu có thể xác định được từ kết quả đo phổ hấp thụ bằng biểu thức sau:

$$\alpha = B_d \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (3.2)$$

trong đó B_d là hằng số, h là hằng số Plank, ν là tần số ánh sáng kích thích.

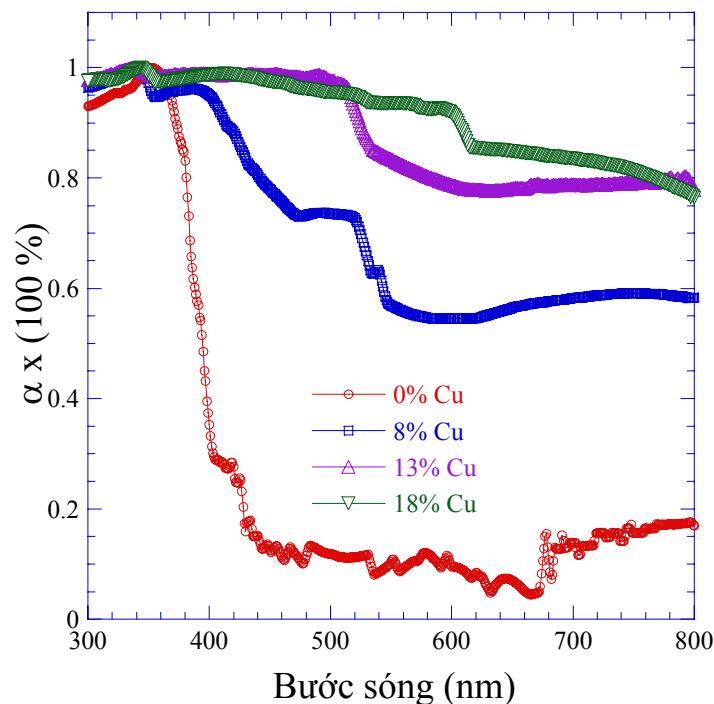
Độ rộng vùng cấm E_g của các mẫu được xác định bằng cách tìm điểm cắt giữa đường tiếp tuyến của bờ hấp thụ với trục hoành, tại giá trị (αhν)² = 0. Các giá trị E_g của các mẫu vật liệu TiO₂ anatase pha Ni với các nồng độ khác nhau được trình bày trong bảng 3.6.

Bảng 3.6. Kết quả xác định độ rộng vùng cấm E_g của các mẫu TiO₂ anatase pha Ni.

Mẫu	Ni0	Ni1	Ni2	Ni3
E _g (eV)	3,11	3,06	2,90	2,75

3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ Cu lên phổ hấp thụ của vật liệu TiO₂ anatase

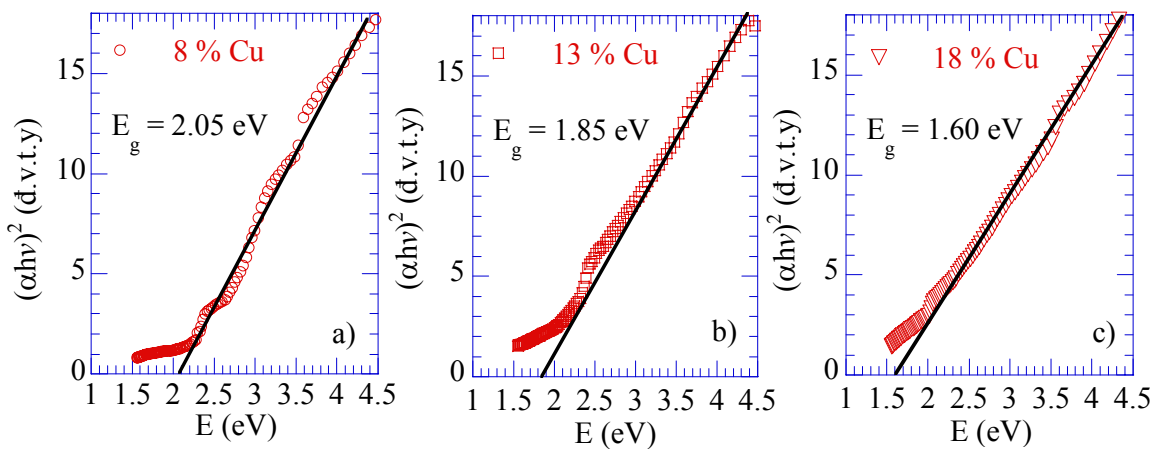
Như đã trình bày trong mục 3.1.2, Cu được chủ định đưa vào các mẫu vật liệu TiO₂ với hàm lượng cao hơn so với Ni. Nồng độ Cu thực tế có trong các mẫu Cu1, Cu2



Hình 3.10. Phổ hấp thụ của các mẫu vật liệu TiO₂ pha Cu.

và Cu3 lần lượt là 8 %, 13 % và 18 % nguyên tử (bảng 3.3). Hình 3.10 trình bày phổ hấp thụ đo tại nhiệt độ phòng của các mẫu Cu1, Cu2 và Cu3 sau khi đã được chuẩn hóa về 100 % để xác định hệ số hấp thụ của vật liệu trong vùng bước sóng từ 300 nm đến 800 nm.

Hệ số hấp thụ trong vùng ánh sáng đỏ có giá trị khá lớn, trên 50 % ứng với mẫu pha 8 % Cu và đạt khoảng 80 % ứng với mẫu có nồng độ Cu cao hơn (13 % và 18 %). Kết quả này tỏ ra rất phù hợp với các kết quả đã công bố trước đây của nhiều nhóm tác giả khác [34], [44], [45]. Hình 3.11 trình bày sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng photon kích thích của hệ mẫu TiO₂ pha Cu. Bằng phương pháp xác định giá trị E_g tương tự như đã thực hiện trên các mẫu pha tạp Ni, giá trị E_g của hệ mẫu này có giá trị lần lượt là 2,05 eV; 1,85 eV và 1,6 eV tương ứng với nồng độ Cu là 8 %, 13 % và 18 % nguyên tử. Sự mở rộng phổ hấp thụ về phía ánh sáng đỏ được cho là có sự đóng góp đáng kể của pha CuO có trong mẫu. Một cách định tính, có thể đưa ra lời bàn luận cho hiện tượng này như sau: Các kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X của hai mẫu Cu2 và Cu3 trong mục 3.1.2 đã thấy sự xuất hiện của pha CuO. Điều này có nghĩa là tồn tại một tổ hợp hai chất bán dẫn CuO-TiO₂ (dạng composite) trong các mẫu này. CuO có năng lượng vùng cấm khá nhỏ ($E_g = 1,3$ eV), đồng thời đáy vùng dẫn của CuO nằm ở mức cao hơn so với TiO₂ (hình 3.12). Khi vật liệu nhận được photon có năng lượng lớn hơn hoặc bằng 1,3 eV, điện tử từ vùng hóa trị sẽ bị kích thích lên vùng dẫn và tạo ra cặp điện tử - lỗ trống trong CuO. Do có mức năng lượng cao hơn, điện tử trên vùng dẫn của CuO sẽ nhanh chóng chuyển sang vùng dẫn của TiO₂. Kết quả là tạo ra các cặp hạt tải sẵn sàng tham gia vào quá trình quang hóa trong vật liệu tổ hợp CuO - TiO₂. Có thể sự

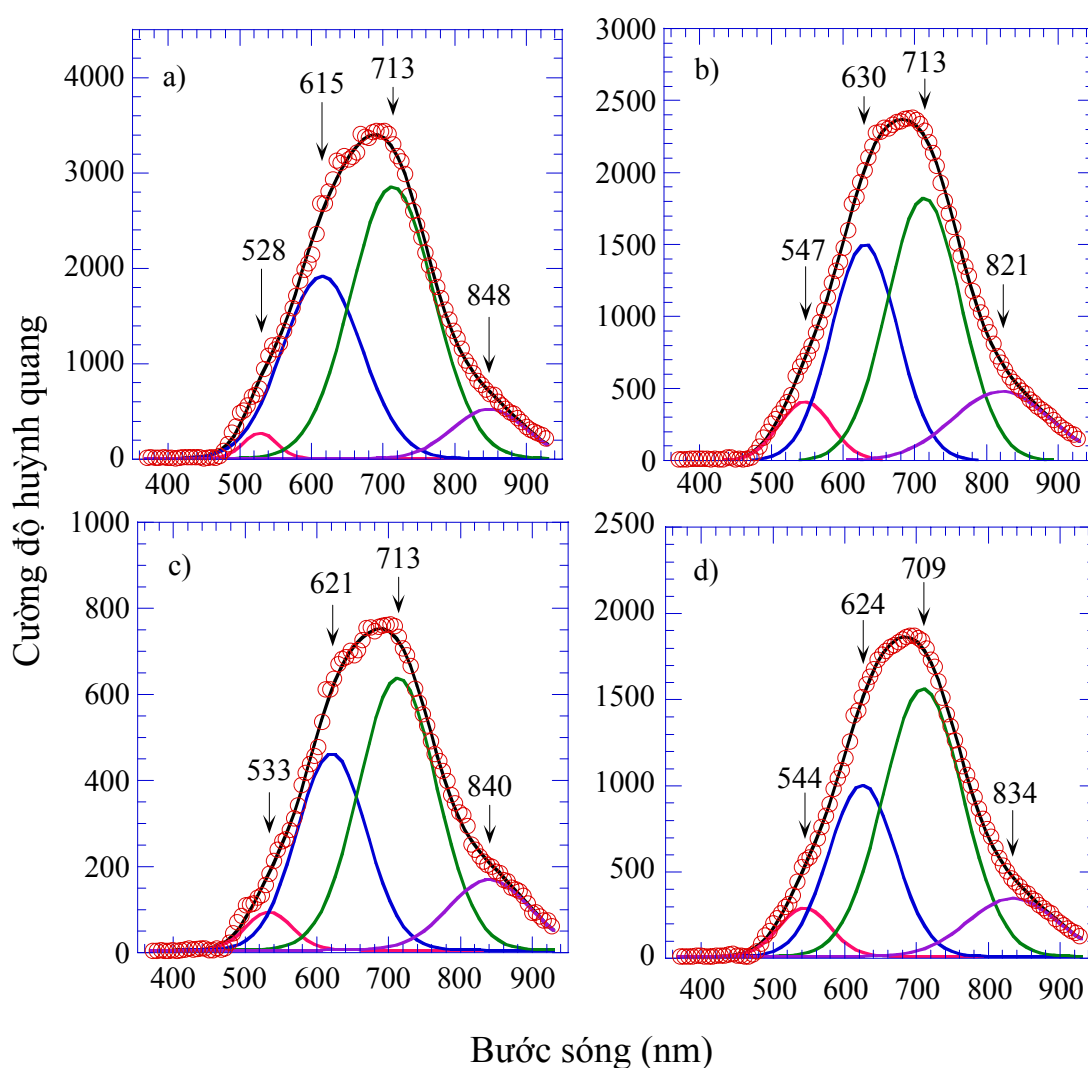


Hình 3.11. Sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon kích thích của các mẫu TiO₂ pha Cu; a: Cu1 (8 % Cu); b: Cu2 (13 % Cu) và c: Cu3 (18 % Cu).

có mặt của CuO với độ rộng vùng cấm khá hẹp là nguyên nhân chính làm cho phổ hấp thụ dịch mạnh về phía ánh sáng đỏ đồng thời làm tăng hệ số hấp thụ của vật liệu trong vùng này.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ Cu lên phổ huỳnh quang của vật liệu TiO_2 anatase

Các mẫu vật liệu TiO_2 anatase pha tạp Cu được đo phổ huỳnh quang tại nhiệt độ phòng với hai bước sóng kích thích là 325 nm và 442 nm. Kết quả thực nghiệm cho thấy các mẫu vật liệu không phát huỳnh quang khi được kích thích bằng bước sóng 325 nm. Hình 3.13 trình bày phổ huỳnh quang của mẫu Cu3 (18 % Cu) với hai bước sóng kích thích là 325 nm và 442 nm (các mẫu còn lại có kết quả tương tự). Hiện tượng suy



Hình 3.15. Phổ huỳnh quang của các mẫu TiO_2 anatase pha Cu được tách thành bốn vạch phổ khác nhau. a: Cu0 (0 % Cu); b: Cu1 (8 % Cu); c: Cu2 (13 % Cu); d: Cu3 (18 % Cu). Các ký hiệu tròn rỗng là các số liệu thực nghiệm, đường liền nét là đường làm khớp theo hàm Gauss.

giảm cường độ huỳnh quang khi năng lượng kích thích tăng đã được Tang và cộng sự đề cập đến trong [40]. Dựa trên mô hình phát quang của Wakabayashi [41], khi kích thước hạt nhỏ hơn bán kính hoạt động của cặp điện tử lỗ trống trong vật liệu, điện tử và lỗ trống sẽ bị bắt vào các tâm bề mặt trước khi chúng bị bắt vào các trạng thái bẫy exciton. Theo [3] và [41], khi kích thước hạt tinh thể nhỏ, khoảng 5 nm, điện tử nhận được năng lượng kích thích và nhảy lên vùng dẫn tạo thành cặp điện tử - lỗ trống tự do. Chúng nhanh chóng khuếch tán ra bề mặt của hạt tinh thể và bị giữ lại đó với vai trò tác nhân oxy hóa khử trên bề mặt của vật liệu TiO_2 . Vì vậy các cặp điện tử - lỗ trống này không có khả năng hồi phục về trạng thái bẫy exciton và kết quả là vật liệu không phát quang khi bị kích thích bởi bước sóng 325 nm. Kết quả thu được ở trên chứng tỏ rằng các mẫu vật liệu nanô tinh thể TiO_2 pha Cu do chúng tôi chế tạo có cỡ hạt rất nhỏ và chúng sẽ có khả năng quang xúc tác tách hydro rất tốt.

Trong trường hợp sử dụng ánh sáng kích thích 442 nm, phổ huỳnh quang của các mẫu có dạng một dải rộng có đỉnh ở bước sóng khoảng 670 nm. Trên dải huỳnh quang rộng từ 480 nm đến hơn 900 nm của các mẫu còn biểu hiện một số "vai" không thật sự rõ ràng ở vị trí có bước sóng khoảng 550 nm, 630 nm, 710 nm và 820 nm. Điều này cho phép ta suy luận rằng dải phổ huỳnh quang rộng đó là sự kết hợp của một số quá trình bức xạ chuyển trạng thái giống như các bẫy exciton trong TiO_2 . Kết quả phân tích phổ huỳnh quang của các mẫu thành các vạch phổ dạng Gauss cho thấy, phổ huỳnh quang của các mẫu có thể là tổ hợp của bốn vạch phổ như được chỉ ra trên hình 3.15.

KẾT LUẬN

Từ các kết quả thực nghiệm thu được cùng những bàn luận, phân tích ở trên, những kết quả chính của luận văn có thể được tổng kết lại như sau:

1. Đã chế tạo thành công vật liệu nanô tinh thể TiO_2 anatase pha tạp Ni và Cu có kích thước hạt trung bình khoảng $5 \div 11$ nm bằng phương pháp hóa ướt. Giới hạn pha tạp của Ni và Cu vào tinh thể TiO_2 anatase được đánh giá khoảng 8% nguyên tử.

2. Đã quan sát thấy ảnh hưởng của việc pha tạp Cu lên sự hình thành và phát triển pha, hạt tinh thể TiO_2 thông qua phép phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X và phân tích phổ tán xạ Raman.

3. Quan sát thấy ảnh hưởng của nồng độ Ni và Cu lên phổ hấp thụ của vật liệu TiO_2 anatase. Mức độ dịch bờ hấp thụ gây nên bởi pha tạp Ni không lớn, được cho là hệ quả của chuyển mức vùng - vùng khi năng lượng vùng cấm của vật liệu bị thu hẹp. Pha tạp Cu làm dịch mạnh bờ hấp thụ về vùng ánh sáng đỏ và nâng cao đáng kể hệ số hấp thụ của vật liệu trong vùng ánh nhìn thấy.

4. Đã quan sát thấy sự dịch mạnh bờ hấp thụ về vùng cận hồng ngoại khi nồng độ pha tạp Cu lớn hơn 8% nguyên tử. Hiện tượng này được giải thích do đóng góp của sự kết hợp hai pha vật liệu TiO_2 anatase pha tạp Cu và CuO đồng tồn tại trong vật liệu.

5. Đã quan sát thấy dải huỳnh quang rộng khi kích thích TiO_2 pha tạp Cu bằng ánh sáng có bước sóng 442 nm và không phát quang khi kích thích bằng ánh sáng có bước sóng 325 nm. Kết quả được giải thích trên cơ sở hiệu ứng kích thước hạt tinh thể TiO_2 và là minh chứng thực nghiệm khẳng định khả năng quang xúc tác hoạt động trong vùng ánh sáng nhìn thấy của vật liệu TiO_2 pha tạp kim loại chuyển tiếp.

Một phần kết quả của bản luận văn đã được trình bày tại Hội nghị IWNA 2011 tổ chức tại thành phố Vũng Tàu ngày 10-12/11/2011 với tiêu đề báo cáo là "*TiO₂ incorporated with NiO, CuO and their optical properties*"