

**Nghiên cứu điều chế , khảo sát cấu trúc,
hoạt tính quang xúc tác của bột titan đioxit
kích thước nano được biến tính ure : Luận
văn ThS. Hóa học: 60 44 25 / Lý Thanh Loan ;
Nghd. : PGS.TS. Ngô Sỹ Lương**

MỞ ĐẦU

Hiện nay, TiO_2 kích thước nano met là chất xúc tác quang hóa được nghiên cứu rộng rãi nhất với nhiều ứng dụng, đặc biệt TiO_2 được quan tâm trong lĩnh vực làm xúc tác quang hóa phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường vì nó không độc hại, bền vững và rẻ tiền [18].

Tuy nhiên, TiO_2 do có dải trống rộng nên chỉ có hoạt tính xúc tác quang trong vùng UV. Do đó, một trong những nhiệm vụ đặt ra cho các nhà nghiên cứu nhằm cải tiến hiệu suất quá trình quang xúc tác của TiO_2 là thu hẹp độ rộng vùng cấm để chuyển ánh sáng kích thích từ vùng UV tới vùng khả kiến. Với mục đích trên, một số năm gần đây các nhà nghiên cứu đã tiến hành biến tính vật liệu TiO_2 bằng nhiều phương pháp khác nhau như đưa thêm các kim loại, oxit kim loại của các nguyên tố khác nhau vào trong mạng tinh thể TiO_2 như Zn, Fe, Cr, Eu, Y, Ag, Ni... hoặc đưa thêm các phi kim như N, C, S, F, Cl... hoặc đồng thời đưa hỗn hợp các nguyên tố vào mạng tinh thể TiO_2 [16].

Cho đến nay, số công trình nghiên cứu biến tính TiO_2 kích thước nm khá lớn, đặc biệt là biến tính bằng nitơ. Sở dĩ biến tính TiO_2 bằng nitơ được đặc biệt quan tâm là do nhiều công trình nghiên cứu chỉ ra rằng: trong quá trình biến tính, nitơ đã xâm nhập được vào cấu trúc của TiO_2 , làm thu hẹp dải trống ban đầu của TiO_2 . Theo đó, dải hấp thụ quang của vật liệu được chuyển từ vùng UV sang vùng khả kiến. Kết quả khảo sát, đánh giá khả năng quang xúc tác dưới ánh sáng nhìn thấy đã chứng minh khả năng quang xúc tác tuyệt vời của vật liệu $\text{TiO}_2\text{-N}$ so với vật liệu không được biến tính. Mặt khác, các chất nguồn nitơ phục vụ cho quá trình biến

tính như: NH_3 , ure, các muối amoni, các hợp chất amin... lại rất phổ biến và rẻ tiền. Hơn nữa quy trình điều chế TiO_2 -N từ những chất đầu này nhìn chung cũng không quá phức tạp. Vì vậy, biến tính N vào vật liệu TiO_2 từ những chất đầu đơn giản như urê hứa hẹn sẽ có khả năng ứng dụng cao trong sản xuất công nghiệp [11,15].

Từ những nghiên cứu nền tảng đó, chúng tôi thực hiện đề tài: **“Nghiên cứu điều chế, khảo sát cấu trúc, hoạt tính quang xúc tác của bột titan đioxit kích thước nano được biến tính ure”**.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. GIỚI THIỆU VỀ TITAN ĐIOXIT

TiO_2 là một trong những vật liệu cơ bản trong ngành công nghệ nano bởi nó có các tính chất lý hóa, quang điện tử khá đặc biệt và có độ bền cao, thân thiện với môi trường. Vì vậy, TiO_2 có rất nhiều ứng dụng trong cuộc sống như hóa mỹ phẩm, chất màu, sơn, chế tạo các loại thủy tinh, men và gốm chịu nhiệt... Ở dạng hạt mịn kích thước nano mét TiO_2 có nhiều ứng dụng hơn trong các lĩnh vực như chế tạo pin mặt trời, sensor, ứng dụng làm chất quang xúc tác xử lý môi trường, chế tạo vật liệu tự làm sạch ... Đặc biệt TiO_2 được quan tâm trong lĩnh vực làm xúc tác quang hóa phân hủy các chất hữu cơ và xử lý môi trường.

1.1.1. Cấu trúc của titan đioxit

Titan đioxit là chất rắn màu trắng, khi đun nóng có màu vàng, khi làm lạnh thì trở lại màu trắng. Tinh thể TiO_2 có độ cứng cao, khó nóng chảy ($t_{nc}^0 = 1870^\circ\text{C}$).

a. Các dạng thù hình của titan đioxit

TiO_2 có bốn dạng thù hình. Ngoài dạng vô định hình, nó có ba dạng tinh thể là anatase (tetragonal), rutile (tetragonal) và brookite (orthorhombic) (Hình 1.1).

b. Sự chuyển dạng thù hình của titan đioxit

Hầu hết các tài liệu tham khảo đều chỉ ra rằng quá trình thủy phân các muối vô cơ đều tạo ra tiền chất titan đioxit dạng vô định hình hoặc dạng cấu trúc anatase hay rutile. Khi nung axit metatitanic H_2TiO_3 , một sản phẩm trung gian chủ yếu của

quá trình sản xuất TiO_2 nhận được khi thủy phân các dung dịch muối titan, thì trước hết tạo thành anatase. Khi nâng nhiệt độ lên thì anatase chuyển thành rutile.

1.1.2. Tính chất hóa học của titan đioxit

TiO_2 bền về mặt hoá học (nhất là dạng đã nung), không phản ứng với nước, dung dịch axit vô cơ loãng, kiềm, amoniac, các axit hữu cơ.

1.1.3. Ứng dụng của vật liệu titan đioxit

Hiện nay, sản lượng titan đioxit trên thế giới không ngừng tăng lên (Bảng 1.2):

Bảng 1.2. Sản lượng titan đioxit trên thế giới qua một số năm.

<i>Năm</i>	<i>1958</i>	<i>1967</i>	<i>2003</i>
<i>Sản lượng (tấn)</i>	<i>800.000</i>	<i>1.200.000</i>	<i>4.200.000</i>

1.2. GIỚI THIỆU VỀ TITAN ĐIOXIT KÍCH THƯỚC NANOMET BIẾN TÍNH

1.2.1. Mối liên hệ giữa cấu trúc và tính chất và ứng dụng của titan đioxit kích thước nm

DOS của TiO_2 được phân chia thành Ti e_g , Ti t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} và d_{zx}), và O p_σ và O p_π (Hình 1.3A). Vùng hóa trị (VB) cao hơn có thể phân chia thành 3 vùng chính: liên kết σ ở vùng năng lượng thấp hơn chủ yếu do liên kết O p_σ ; liên kết π ở vùng năng lượng trung bình, và các trạng thái O p_π trong vùng năng lượng cao hơn do các trạng thái O p_π phản liên kết ở đỉnh của VB nơi mà sự lai hóa với các trạng thái d là không đáng kể nhất. Phần đóng góp của liên kết π yếu hơn nhiều so với của liên kết σ . Vùng dẫn (CB) được chia thành các dải Ti e_g (> 5 eV) và t_{2g} (< 5 eV). Trạng thái d_{xy} tập trung phần lớn ở đáy của CB. Phần còn lại của các dải t_{2g} là phản liên kết với các trạng thái p. Pí chính của các dải t_{2g} được xác định chủ yếu là các trạng thái d_{yz} và d_{zx} .

1.2.2. Các kiểu biến tính titan đioxit

Cho đến nay, các nhà nghiên cứu trên thế giới đã nghiên cứu và sử dụng các thể hệ chất quang xúc tác trên cơ sở titan đioxit như sau:

+ *Vật liệu nano TiO_2 tinh khiết: thể hệ đầu tiên*

- + Vật liệu nano TiO_2 được biến tính bởi nguyên tố kim loại: thể hệ thứ 2
- + Vật liệu nano TiO_2 được biến tính bởi nguyên tố không kim loại: thể hệ thứ 3
- + Vật liệu nano TiO_2 được biến tính bởi hỗn hợp ion của các nguyên tố kim loại và phi kim : thể hệ thứ 4

1.2.3. Tổng hợp vật liệu titan đioxit biến tính

1.2.3.1. Vật liệu TiO_2 được biến tính bởi các kim loại

Các phương pháp điều chế vật liệu TiO_2 biến tính bởi kim loại có thể được chia thành 3 loại chính : phương pháp ướt, xử lý nhiệt độ cao, và cấy ghép ion vào trong vật liệu TiO_2 . Phương pháp ướt thường bao gồm: thủy phân chất đầu chứa Ti trong hỗn hợp của nước với những chất phản ứng khác, kèm theo quá trình gia nhiệt.

1.2.3.2. Vật liệu TiO_2 được biến tính bởi các nguyên tố phi kim [37]

Các vật liệu nano TiO_2 đã được kích hoạt bởi phi kim đã được coi như chất xúc tác thể hệ thứ ba. Các vật liệu nano TiO_2 đã được kích hoạt bởi các phi kim khác nhau đã được nghiên cứu rộng rãi về hoạt tính xúc tác quang dưới ánh sáng nhìn thấy. Các vật liệu nano TiO_2 được kích hoạt bởi phi kim đã được chứng minh là có thể làm tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu nano TiO_2 nguyên chất, đặc biệt ở vùng ánh sáng nhìn thấy.

1.3. Giới thiệu về titan đioxit biến tính nitơ.

Số lượng các công trình nghiên cứu về TiO_2 biến tính nitơ khá lớn. Bởi vì: thứ nhất, có nhiều hợp chất của nitơ như NH_3 , ure, các amin (trietyl amin, hexametylen tetramin...), hidrazin, NH_4NO_3 , $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl ... tham gia vào quá trình thủy phân các hợp chất của titan để tạo ra sản phẩm TiO_2-N ; thứ hai, theo một số công trình nghiên cứu cho thấy nitơ còn tham gia vào việc điều khiển cấu trúc của TiO_2 [5, 24] từ đó làm tăng cường thêm nhiều đặc tính quan trọng của TiO_2 .

1.3.1. Titan đioxit biến tính nitơ – Cấu trúc và tính chất

Đã có nhiều công trình nghiên cứu đặc điểm cấu trúc của vật liệu TiO_2-N , cụ thể :

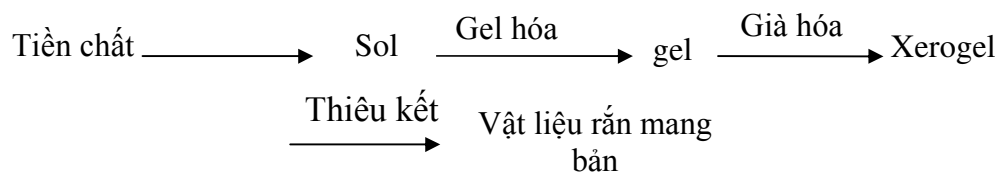
Trong nghiên cứu của Asahi, biến tính thay thế N hiệu quả nhất trong việc thu hẹp dải trống vì trạng thái p của nó trộn lẫn với O 2p, trong khi các dạng phân tử như NO, N₂, làm tăng trạng thái liên kết dưới O 2p VB và các trạng thái phản liên kết đi sâu vào dải trống (N_i và N_{i+s}), được che chắn tốt và hầu như không tác động đến các trạng thái dải của TiO₂.

1.3.2. Các phương pháp điều chế TiO₂ kích thước nm được biến tính nitơ

Vật liệu N-TiO₂ kích thước nano mét đã được tổng hợp thành công bằng nhiều phương pháp: từ những phương pháp truyền thống như sol-gel [25, 26, 27, 28], phản ứng pha rắn [11, 12, 14, 15, 30], thủy phân [16], đồng kết tủa [31]; đến những phương pháp hiện đại như thủy nhiệt [20, 21, 22, 23, 29, 32, 36]. Sau đây là một số ví dụ cụ thể:

1.3.2.1. Phương pháp sol-gel

Quy trình chung của phương pháp sol - gel thực hiện theo sơ đồ sau:



1.3.2.2. Phương pháp đồng kết tủa

Công trình [31] trình bày quá trình điều chế, đặc trưng và đánh giá hoạt tính xúc tác của xúc tác quang TiO₂ xốp biến tính nitơ cho sự phân hủy MB và MO. TiO₂ biến tính nitơ được điều chế bằng con đường hóa học mềm tức là đồng kết tủa đồng thể không theo khuôn mẫu, chậm và có kiểm soát từ phức ngậm nước titan oxisunfat axit sunfuric, ure, etanol và nước. Tỷ lệ mol giữa TiOSO₄ và ure được thay đổi để điều chế TiO₂ biến tính nitơ ở % nguyên tử khác nhau. N-TiO₂ ở dạng anatase xốp với kích thước hạt trung bình 10 nm. Tất cả các mẫu N-TiO₂ cho thấy có hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với Degussa P25 và TiO₂ xốp không biến tính. Mẫu chứa 1% nitơ nguyên tử có hoạt tính cao nhất.

1.3.2.3. Phương pháp phân hủy nhiệt (phản ứng ở pha rắn)

Các tác giả [14] đã nghiên cứu sự sít nhập của nitơ vào TiO_2 để thu được bột có khả năng quang xúc tác tốt dưới ánh sáng nhìn thấy. TiO_2 hidrat hóa vô định hình ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) lấy trực tiếp từ công nghệ sunfat được biến tính nhờ xử lý nhiệt ở nhiệt độ từ 100 đến 800°C trong 4h trong khí quyển NH_3 . Xúc tác quang được xác định bởi các kỹ thuật UV-VIS-RD và XRD. Phổ UV-VIS-RD của mẫu đã biến đổi có thêm 1 cực đại trong vùng nhìn thấy (470nm, 2.64 eV) có thể do sự có mặt của nitơ trong cấu trúc TiO_2 . Dựa trên phân tích XRD có thể chứng minh rằng sự có mặt của nitơ không có bất kỳ ảnh hưởng nào đến nhiệt độ chuyển pha của anatase thành rutile. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu đã biến tính được xác định dựa trên tốc độ phân hủy phenol và thuốc nhuộm azo (Reactive Red 198) dưới ánh sáng nhìn thấy. Tốc độ phân hủy phenol cao nhất thu được với xúc tác nung ở 700°C (6.55%), tốc độ phân hủy thuốc nhuộm cao nhất thu được với xúc tác nung ở 500 và 600°C (40-45%). Biến tính nitơ trong quá trình nung dưới khí quyển NH_3 là một phương pháp đầy hứa hẹn để điều chế xúc tác quang có ứng dụng thực tế trong hệ thống xử lý nước dưới ánh sáng mặt trời.

1.3.2.4. Phương pháp thủy phân (phản ứng ở pha ướt)

Trong số các muối vô cơ của titan được sử dụng để điều chế titan oxit dạng anatase bằng phương pháp thủy phân thì TiCl_4 được sử dụng nhiều nhất và cũng cho kết quả khá tốt.

Qui trình chung: Thủy phân TiCl_4 trong dung dịch nước hoặc trong etanol cùng với các chất nguồn nitơ như NH_3 , urê, các amin... để thu được $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-N}$. Sau đó, $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-N}$ ngưng tụ loại nước để tạo ra kết tủa $\text{TiO}_2\text{-N} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Kết tủa sau đó được lọc, rửa, sấy chân không, nung ở nhiệt độ thích hợp để thu được sản phẩm $\text{TiO}_2\text{-N}$ kích thước nano. Kết quả thu được từ phương pháp này khá tốt, các hạt $\text{TiO}_2\text{-N}$ kích thước nano mét dạng tinh thể rutile có kích thước trung bình từ 5 đến 10,5 nm và có diện tích bề mặt riêng là 70,3 đến 141 m^2/g . Vì vậy đã có nhiều công trình nghiên cứu điều chế bột $\text{TiO}_2\text{-N}$ sử dụng phương pháp này.

1.3.2.5. Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt đã được biết đến từ lâu và ngày nay nó vẫn chiếm một vị trí rất quan trọng trong nhiều ngành khoa học và công nghệ mới, đặc biệt là trong công nghệ sản xuất các vật liệu kích thước nanomet.

Thủy nhiệt là những phản ứng hóa học hỗn tạp xảy ra với sự có mặt của một dung môi thích hợp (thường là nước) ở trên nhiệt độ phòng, áp suất cao (trên 1atm) trong một hệ thống kín.

1.3.2.6. Phương pháp nghiền

Các tác giả công trình [19] đã điều chế 2 dãy mẫu TiO_2 biến tính nitơ với các tỉ lệ khác nhau của pha anatase và rutile bằng cách nghiền hỗn hợp TiO_2 P25 và $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ trong không khí và khí quyển NH_3 . So với không khí, khí quyển NH_3 đóng vai trò quan trọng trong việc cản trở sự chuyển pha từ anatase thành rutile trong phản ứng cơ hóa học của TiO_2 và $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Ngược lại, pha rutile bộc lộ khả năng quang xúc tác cao hơn trong sự phân hủy RdB dưới cả ánh sáng UV và ánh sáng nhìn thấy, còn lượng nước và nhóm hydroxi hấp phụ bề mặt trong TiO_2 biến tính nitơ ít liên quan đến pha kết tinh và hoạt tính quang xúc tác. Các trạng thái bề mặt phổ biến hơn được xác định bởi phổ phát huỳnh quang với cực đại dải hóa trị thấp hơn của TiO_2 rutile nhờ nitơ biến tính được coi là các yếu tố then chốt cho hoạt tính cao hơn của TiO_2 biến tính nitơ với hàm lượng pha rutile cao hơn.

1.3.2.7. Phương pháp tẩm

Các tác giả [2] đã khảo sát quá trình điều chế bột TiO_2 biến tính nitơ bằng cách thủy phân TiCl_4 trong dung môi etanol-nước, sau đó chế hóa huyền phù $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ với dung dịch NH_3 trong nước có nồng độ khác nhau. Các kết quả nghiên cứu cho thấy nitơ đã tham gia được vào thành phần cấu trúc TiO_2 , hoạt tính quang xúc tác của sản phẩm dịch chuyển về vùng ánh sáng nhìn thấy và có hiệu suất phân hủy xanh metylen cao hơn so với mẫu sản phẩm không biến tính.

1.3.2.8. Phương pháp nhiệt phân phun

Các tác giả [14] đã điều chế bột N- TiO_2 bằng phương pháp phun nhiệt phân (*spray pyrolysis*) từ dung dịch hỗn hợp chứa TiCl_4 0.03M và chất đầu chứa N (ure, guanidine hoặc NH_4F). Dung dịch ban đầu trước tiên được đưa vào ống phun để tạo giọt nhỏ, sau đó dẫn qua 1 ống ở nhiệt độ cao nhờ máy hút. Sự nhiệt phân xảy ra

ngay khi giọt đi qua ống nhiệt độ cao. Bột tạo thành tập trung ở phễu lọc bằng gốm ở đáy ống. Trong nghiên cứu này, nhiệt độ của ống được duy trì ở 900°C vì đây là nhiệt độ tối ưu để điều chế bột N-TiO₂ với hoạt tính quang xúc tác cao nhất.

1.4. Phương pháp điều chế TiO₂ kích thước nm biến tính nitơ từ chất đầu urê

Hiện nay urê ((NH₂)₂CO) được sử dụng phổ biến như là một trong những chất nguồn cung cấp N quan trọng cho quá trình điều chế TiO₂ biến tính N, vì urê dễ phân hủy, có hàm lượng N cao, rẻ tiền và mang lại hiệu quả biến tính tốt. Kết quả khảo sát khả năng quang xúc tác từ nhiều công trình nghiên cứu điều chế của bột TiO₂-N bằng các phương pháp khác nhau từ chất nguồn urê đã hứa hẹn rằng: hiện tại và tương lai urê sẽ là một trong những chất nguồn cung cấp N được sử dụng nhiều nhất trong quá trình điều chế TiO₂ biến tính nitơ.

Qua tổng quan tài liệu chúng tôi thấy:

- Vật liệu TiO₂ kích thước nm có hoạt tính quang xúc tác cao, có thể ứng dụng tốt trong các lĩnh vực xử lý môi trường để phân hủy các hợp chất hữu cơ bền trong môi trường nước và khí.
- Trong quá trình biến tính TiO₂, nitơ đã tham gia vào thành phần cấu trúc TiO₂, hoạt tính quang xúc tác của sản phẩm dịch chuyển về vùng ánh sáng nhìn thấy và có hiệu suất phân hủy các chất hữu cơ cao hơn hẳn mẫu không được biến tính.
- Có thể điều chế TiO₂ dạng bột kích thước nm bằng nhiều phương pháp khác nhau, trong đó phương pháp thủy phân (phản ứng ở pha ướt) và phương pháp phân hủy nhiệt (phản ứng ở pha rắn) tỏ ra khá hiệu quả.
- Việc sử dụng chất nguồn có hàm lượng nitơ cao, rẻ tiền như urê cộng với quy trình điều chế mẫu theo 2 phương pháp này khá đơn giản là hoàn toàn phù hợp với điều kiện trang thiết bị ở phòng thí nghiệm của chúng ta hiện nay.

Cho nên, trong luận văn này chúng tôi chọn phương pháp thủy phân và phương pháp phân hủy nhiệt để tiến hành điều chế mẫu TiO₂ biến tính nitơ từ chất đầu là TiCl₄ và urê.

Chương 2 - THỰC NGHIỆM

2.1. MỤC TIÊU VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU LUẬN VĂN

Mục tiêu nghiên cứu của luận văn là: nghiên cứu điều chế bột titan đioxit kích thước nano được biến tính nitơ ($\text{TiO}_2\text{-N}$) bằng ure có hoạt tính xúc tác cao trong vùng ánh sáng khả kiến.

Để thực hiện được mục tiêu nghiên cứu này, chúng tôi triển khai các nội dung nghiên cứu thực nghiệm sau:

a. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt, cấu trúc tinh thể và khả năng quang xúc tác của bột $\text{TiO}_2\text{-N}$ điều chế từ chất đầu TiCl_4 và ure theo phương pháp thủy phân dung dịch (phương pháp ướt).

- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình điều chế
- Xây dựng quy trình điều chế có kích thước nano met quy mô phòng thí nghiệm từ chất đầu TiCl_4 và ure

b. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt, cấu trúc tinh thể và khả năng quang xúc tác của bột $\text{TiO}_2\text{-N}$ điều chế từ chất đầu TiCl_4 và ure theo phương pháp phân hủy nhiệt (phương pháp khô hay phương pháp phản ứng ở pha rắn).

- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình điều chế
- Tổng hợp các điều kiện tối ưu của các giai đoạn của quá trình điều chế TiO_2 dạng bột kích thước nano mét được biến tính bằng ure. So sánh kết quả thu được từ 2 phương pháp khô và ướt.
- Xây dựng quy trình điều chế có kích thước nano met quy mô phòng thí nghiệm điều chế TiO_2 dạng bột kích thước nano mét được biến tính bằng ure

c. Khảo sát khả năng xúc tác quang hóa của sản phẩm điều chế được dưới bức xạ nhìn thấy của đèn compact.

2.2. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ

2.1.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng cho việc tiến hành thực nghiệm bao gồm:

- + TiCl_4 99% loại P (Merck – CHLB Đức)
- + Etanol tuyệt đối loại P (Trung Quốc)
- + Xanh metylen ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) loại P (Trung Quốc)
- + Nước cất hai lần
- + urea loại P (Trung Quốc)

2.1.2. Dụng cụ và thiết bị

- + Cốc thủy tinh 100ml, 150ml, 250ml, 500ml
- + Đũa thủy tinh
- + Pipet 5ml, 10ml, 25ml
- + Nhiệt kế $0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$
- + Bình tia nước cất
- + Ống ly tâm $V=15\text{ml}$ và 50ml
- + Chén nung bằng sứ dung tích 50ml
- + Máy khuấy từ gia nhiệt Bibby Sterilin HC 502 (Anh)
- + Máy ly tâm Hettich Zentrifugen D78532 Tuttlingen (Đức)
- + Tủ sấy chân không Labtech (Hàn Quốc)
- + Cân phân tích Precisa (Thụy Sĩ)
- + Lò nung Nabertherm (Anh)

2.3. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.3.1 Phương pháp thực nghiệm điều chế bột titan điôxit kích thước nanomet biến tính nitơ theo phương pháp thủy phân từ chất đầu là TiCl_4 với sự có mặt của urê.

Quá trình thực nghiệm được tiến hành như sau:

- Làm lạnh nước cất và chai TiCl_4 bằng hỗn hợp nước đá muối đến 0°C .
- Dùng pipet đã được làm khô lấy lượng chính xác TiCl_4 sau đó ***nhỏ từ từ từng giọt*** vào cốc nước lạnh đặt trong hỗn hợp đá muối; được khuấy trộn liên tục để hạn chế thủy phân và thu được dịch trong suốt. Khuấy tiếp 1h nữa để thu được dung dịch đồng thể. Ta thu được dung dịch TiCl_4 có nồng độ thích hợp và được dùng làm chất đầu trong quá trình điều chế $\text{TiO}_2\text{-N}$ theo sơ đồ đã đưa ra trong hình 2.1.
- Huyền phù $\text{TiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ sau khi đã biến tính được để lắng, rửa ly tâm bằng nước cất và cồn. Sau đó, sấy khô trong tủ chân không Labtech (Hàn Quốc) ở 100°C trong 4h, nung trong lò Nabertherm (Anh) ở nhiệt độ xác định, tốc độ $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Nghiền sản phẩm trong cối mã não. Sản phẩm thu được đem chụp XRD để xác định thành phần pha và kích thước hạt trung bình, thử hoạt tính quang xúc tác và đo ABS để xác định hiệu suất phân hủy xanh metylen, chụp ảnh TEM và SEM để biết được hình ảnh chân thực của hạt.

2.3.2. Phương pháp thực nghiệm điều chế bột titan đioxit kích thước nanomet biến tính nitơ theo phương pháp phân hủy nhiệt (phản ứng ở pha rắn) từ chất đầu là TiCl_4 và urê.

Quy trình thực nghiệm điều chế được tiến hành như sau:

- Pha dung dịch TiCl_4 có nồng độ xác định: Làm lạnh nước cất và chai TiCl_4 bằng hỗn hợp nước đá muối. Dùng pipet đã được làm khô lấy lượng chính xác TiCl_4 sau đó ***nhỏ từ từ từng giọt*** vào cốc nước lạnh đặt trong hỗn hợp đá muối; được khuấy trộn liên tục để hạn chế thủy phân. Quá trình khuấy và làm lạnh được thực hiện tiếp tục cho đến khi thu được dung dịch trong suốt.
- Tiến hành pha loãng dung dịch TiCl_4 đã pha được đến nồng độ thích hợp.
- Nâng nhiệt độ của dung dịch đến giá trị xác định để quá trình thủy phân xảy ra. Quá trình thủy phân được thực hiện ở điều kiện khuấy trộn mạnh, nhiệt độ, thời gian xác định. Sau đó ly tâm, tách pha rắn khỏi pha lỏng. Chất rắn thu được rửa kỹ bằng nước và etanol sau đó đem sấy khô trong tủ sấy.

- Bột $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ được nung sơ bộ ở nhiệt độ 300°C trong 2h, sau đó được nghiền trong cối mã não 15 phút.
- Trộn tỷ lệ urê/ TiO_2 theo tỷ lệ xác định, nghiền hỗn hợp này để tăng diện tích tiếp xúc. Sau đó, đem nung trong lò nung ở nhiệt độ và thời gian thích hợp, để thu sản phẩm. Sản phẩm thu được đem chụp XRD để xác định thành phần pha và kích thước hạt trung bình, thử quang xúc tác và đo ABS để xác định hiệu suất phân hủy xanh metylen, chụp ảnh TEM, SEM để biết được hình ảnh chân thực của hạt.

2.4. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.4.1. Phương pháp XRD

Mục đích: Trong luận văn này phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định thành phần pha và kích thước hạt trung bình của các hạt sơ cấp trong sản phẩm điều chế được.

Xử lý kết quả thu được

Thành phần pha của sản phẩm được nhận diện nhờ vị trí và cường độ các pic đặc trưng trên giản đồ XRD. Kích thước hạt trung bình của các tinh thể TiO_2 được tính theo công thức Scherrer [24,26,46]:

$$\bar{r} = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (2.1)$$

Trong đó: $\bar{r}$ là kích thước hạt trung bình (nm)

λ là bước sóng K_α của anot Cu, $\lambda = 0,154056$ (nm)

β là độ rộng của pic cực đại ứng với nửa chiều cao (FWHM) (radian)

θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với góc cực đại ($^\circ$)

Từ vị trí các pic đặc trưng trên giản đồ nhiễu xạ tia X ta có thể xác định một cách dễ dàng thành phần pha của vật liệu TiO_2 điều chế được là anatase hay rutile hay hỗn hợp hai pha, mặt khác ta cũng tính được tỉ lệ giữa các pha.

Hàm lượng rutile (%) được tính bằng công thức:

$$\chi = \frac{1}{1 + 0,8 \frac{I_A}{I_R}} \quad (2.2)$$

Hàm lượng anatase (%) được tính bằng công thức:

$$X = \frac{1}{1 + 1,26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (2.3)$$

Với : I_A - là cường độ pic cực đại đặc trưng của pha anatase .

I_R - là cường độ pic cực đại đặc trưng của pha rutile.

2.4.2. Phổ tán xạ tia X (EDX)

Mục đích: Trong luận văn này phương pháp phổ phát xạ tia X (EDX) được dùng để xác định sự có mặt của nitơ trong mẫu sản phẩm TiO_2 biến tính.

2.4.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Mục đích: Trong luận văn này phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để xác định hình dạng, cấu trúc bề mặt của sản phẩm TiO_2 -N.

2.4.4. Phương pháp Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Mục đích: Trong luận văn này phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được dùng để xác định hình dạng, kích thước và sự phân bố hạt của mẫu sản phẩm.

Xử lý kết quả thu được: Dựa vào việc tính toán các hiệu ứng mất khối lượng và các hiệu ứng nhiệt tương ứng mà ta có thể dự đoán được các giai đoạn cơ bản xảy ra trong quá trình phân hủy nhiệt của mẫu.

2.4.5. Phương pháp phân tích nhiệt

Mục đích: Trong luận văn này phương pháp phân tích nhiệt được sử dụng để nghiên cứu những quá trình phát sinh khi đun nóng hoặc làm nguội chất.

Nguyên tắc

Thử hoạt tính quang xúc tác của bột TiO_2 kích thước nano điều chế được thông qua khả năng phân hủy màu dung dịch xanh methylen.

Xử lý kết quả thu được: Dựa vào việc tính toán các hiệu ứng mất khối lượng và các hiệu ứng nhiệt tương ứng mà ta có thể dự đoán được các giai đoạn cơ bản xảy ra trong quá trình phân hủy nhiệt của mẫu.

2.4.6. Phương pháp khảo sát khả năng quang xúc tác của titan đioxit

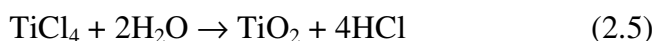
Xử lý kết quả thu được: Hiệu suất phản ứng quang xúc tác được tính theo công thức:
$$H(\%) = \frac{C_d - C_c}{C_d} \cdot 100 \quad (2.4)$$

Trong đó C_d và C_c là nồng độ xanh metylen tương ứng trước và sau phản ứng.

2.4.7. Phương pháp tính hiệu suất quá trình điều chế

Trong luận văn này hiệu suất điều chế được tính theo lượng $TiCl_4$ được sử dụng trong mỗi thí nghiệm.

Phương trình điều chế:



Hiệu suất của quá trình điều chế được tính bằng công thức (2.7) dưới đây:

$$H = \frac{m_{tn}}{m_{lt}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

Trong đó: m_{tn} là khối lượng (g) TiO_2 điều chế được.

m_{lt} là khối lượng (g) TiO_2 tính theo lý thuyết.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt, cấu trúc tinh thể và khả năng quang xúc tác của bột TiO_2 -N điều chế từ chất đầu $TiCl_4$ và ure theo phương pháp ươm

3.1.1 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình điều chế

3.1.1.1 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc tinh thể, kích thước hạt và hoạt tính quang xúc tác của bột TiO_2 -N.

Từ các kết quả trên, chúng tôi chọn nhiệt độ nung tối ưu là 500°C cho các dãy thí nghiệm tiếp theo.

3.1.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung đến cấu trúc tinh thể, kích thước hạt và hoạt tính quang xúc tác của bột $\text{TiO}_2\text{-N}$.

Vì vậy chúng tôi chọn nhiệt độ nung tối ưu trong khoảng 1.5h - 2h.

3.1.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của thành phần dung dịch khi thủy phân

a. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ TiCl_4 đến cấu trúc tinh thể, kích thước hạt và hoạt tính quang xúc tác của bột $\text{TiO}_2\text{-N}$

Từ các kết quả trên chúng tôi chọn cố định nồng độ TiCl_4 0.75M cho các dãy thí nghiệm tiếp theo

b. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ure trong dung môi thủy phân đến hoạt tính quang xúc tác của bột $\text{TiO}_2\text{-N}$

Vì vậy, trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn nồng độ tối ưu của ure trong dung dịch là 25g/l.

3.1.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian thủy phân đến cấu trúc tinh thể, kích thước hạt và hoạt tính quang xúc tác của bột $\text{TiO}_2\text{-N}$.

Vì vậy chúng tôi chọn thời gian thủy phân là 2h cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.1.1.5. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân

Vì vậy, nhiệt độ thủy phân tối ưu nằm trong khoảng 90°C – 95°C .

3.1.1.6. Tổng hợp các điều kiện tối ưu của các giai đoạn của quá trình điều chế $\text{TiO}_2\text{-N}$ kích thước nano mét từ chất đầu là TiCl_4 và ure.

3.1.2. Xây dựng quy trình điều chế $\text{TiO}_2\text{-N}$ có kích thước nano met quy mô phòng thí nghiệm từ chất đầu TiCl_4 và ure theo phương pháp thủy phân dung dịch.

3.1.2.1 Quy trình điều chế

3.1.2.2 Thuyết minh quy trình điều chế

- Làm lạnh nước cất và chai TiCl_4 bằng hỗn hợp nước đá muối đến gần 0°C , tỉ lệ thể tích $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ là 2/1.

- Dùng pipet thật khô lấy lượng chính xác TiCl_4 sau đó nhỏ từ từ từng giọt vào cốc nước lạnh đang khuấy trộn để hạn chế thủy phân và thu được dịch trong suốt. Khuấy tiếp 1h nữa để bay hơi HCl . Ta thu được dung dịch TiCl_4 3M là chất đầu trong quá trình điều chế N- TiO_2 theo sơ đồ hình 3.15.

- Cân 1 lượng chính xác ure cho khuấy đều với nước cho đến khi tan hết, dùng pipet sạch và khô hút 1 lượng chính xác TiCl_4 3M đã pha ở trên nhỏ từ từ vào dung dịch ure đang khuấy sao cho tỉ lệ số mol TiCl_4 : số mol ure là 1,8:1; dung dịch trước khi thủy phân có nồng độ TiCl_4 .1M. Khuấy đều đến khi dung dịch trong suốt

- Gia nhiệt từ từ đến khoảng $90-95^\circ\text{C}$ trong 2h được huyền phù $\text{TiO}_2.n\text{H}_2\text{O}-\text{N}$

- Huyền phù $\text{TiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$ sau khi đã biến tính được để lắng, rửa ly tâm bằng nước cất và cồn. Sau đó, sấy khô trong tủ chân không Labtech (Hàn Quốc) ở 100°C trong 4h, nghiền mịn bằng cối mã não 15phút

- Bột thu được cho vào chén sứ có đáy nắp sau đó đem nung trong lò Nabertherm (Anh) ở nhiệt độ 500°C , tốc độ $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, trong khoảng 1,5 -2h . Nghiền sản phẩm trong cối mã não. Sản phẩm thu được đem chụp XRD để xác định thành phần pha và kích thước hạt trung bình, thử quang xúc tác và đo ABS để xác định hiệu suất phân hủy xanh metylen, chụp ảnh TEM để biết được hình ảnh chân thực của hạt.

3.1.2.3. Thực hiện qui trình điều chế trong qui mô phòng thí nghiệm

Chúng tôi đã thực hiện qui trình điều chế 3.1.2.1 và kết quả được ghi trên giản đồ XRD, ảnh TEM, SEM, và phổ EDX

3.2. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt, cấu trúc tinh thể và khả năng quang xúc tác của bột TiO_2-N điều chế từ chất đầu TiCl_4 và ure theo phương pháp phản ứng ở pha rắn.

3.2.1. Điều chế bột TiO_2 theo phương pháp thủy phân trong dung dịch.

Vì vậy, để có được bột TiO_2 có cấu trúc ổn định hơn chúng tôi tiến hành nung sơ bộ mẫu bột sau khi sấy ở 300°C trong 30 phút. Sau đó chúng tôi tiếp tục quá trình điều chế bột TiO_2-N theo phương pháp phản ứng ở pha rắn và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy quang xúc tác của sản phẩm.

3.2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình điều chế

3.2.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến kích thước hạt và hoạt tính quang xúc tác của bột $\text{TiO}_2\text{-N}$.

Như vậy nhiệt độ nung tối ưu trong khoảng 400°C - 450°C sẽ thu được sản phẩm có kích thước hạt nhỏ và hiệu suất phân hủy quang cao.

3.2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung đến kích thước hạt và hoạt tính quang xúc tác của bột $\text{TiO}_2\text{-N}$.

Vì vậy chúng tôi chọn thời gian nung tối ưu là 2h cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng urê/ TiO_2 đến kích thước hạt và hoạt tính quang xúc tác của bột $\text{TiO}_2\text{-N}$.

3.2.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nghiền đến kích thước hạt và hoạt tính quang xúc tác của bột $\text{TiO}_2\text{-N}$.

Với qui mô phòng thí nghiệm chỉ có điều kiện nghiền bằng cối mã não thì theo chúng tôi cần đảm bảo kỹ thuật nghiền tốt và thời gian nghiền trong khoảng 0,5 – 1h.

3.2.2.5. Tổng hợp các điều kiện tối ưu của các giai đoạn của quá trình điều chế TiO_2 dạng bột kích thước nanomet được biến tính bằng ure theo phương pháp phản ứng ở pha rắn

3.2.3 Xây dựng quy trình điều chế có kích thước nano met quy mô phòng thí nghiệm điều chế TiO_2 dạng bột kích thước nano mét được biến tính bằng ure theo phương pháp phản ứng ở pha rắn

3.2.3.1. Quy trình điều chế

Từ các kết quả khảo sát trên chúng tôi đề xuất quy trình điều chế bột TiO_2 biến tính nitơ từ chất đầu TiCl_4 và urê qui mô phòng thí nghiệm bằng phương pháp phản ứng ở pha rắn cho hiệu quả tối ưu:

3.2.3.2. Thuyết minh quy trình điều chế

Quá trình điều chế $\text{TiO}_2\text{-N}$ theo phương pháp phản ứng ở pha rắn được thực hiện qua các bước sau:

- Pha dung dịch TiCl_4 3M: Làm lạnh nước cất và chai TiCl_4 bằng hỗn hợp nước đá muối, tỉ lệ thể tích $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ là 2/1. Dùng pipet thật khô lấy lượng chính xác TiCl_4 sau đó nhỏ *từ từ từng giọt* vào cốc nước lạnh đang khuấy trộn để hạn chế sự thủy phân ở nhiệt độ phòng. Quá trình khuấy và làm lạnh được thực hiện tiếp tục cho đến khi thu được dung dịch trong suốt.

- Tiến hành pha loãng dung dịch TiCl_4 3M đến nồng độ xác định (0.81M)

- Nâng nhiệt độ của dung dịch đến $90-95^\circ\text{C}$ để quá trình thủy phân xảy ra. Quá trình thủy phân được thực hiện ở điều kiện khuấy trộn mạnh, điều nhiệt để giữ nguyên nhiệt độ, trong thời gian 2h. Sau đó ly tâm, tách pha rắn khỏi pha lỏng. Pha rắn được rửa 3 lần bằng nước và etanol. Sau đó đem sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ và thời gian xác định.

- Bột $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ được nung sơ bộ ở nhiệt độ 300°C trong 2h, sau đó được nghiền trong cối mã não 15 phút.

Trộn tỷ lệ ure/ TiO_2 theo tỷ lệ 2,5g ure:1g TiO_2 , nghiền hỗn hợp này trong thời gian 0.5-1h để tăng diện tích tiếp xúc. Sau đó, đem nung trong lò nung ở nhiệt độ $400 - 450^\circ\text{C}$ và thời gian thích hợp là 2h.

3.2.3.3. Thực hiện quá trình điều chế TiO_2 theo quy trình trên ở quy mô phòng thí nghiệm

Chúng tôi đã thực hiện qui trình điều chế 3.2.2.6 và kết quả được ghi trên giản đồ XRD, ảnh TEM, SEM, và phổ EDX

KẾT LUẬN

1. Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế bột TiO_2 -N theo phương pháp thủy phân TiCl_4 trong dung dịch nước có mặt của urê. Từ đó xác định được điều kiện thích hợp cho quá trình biến tính là:

- Nồng độ TiCl_4 : 0.75M
- Nồng độ ure: 25g/l
 - Tỉ lệ số mol TiCl_4 : ure là 1.8:1
- Nhiệt độ thủy phân: 90-95°C
- Thời gian thủy phân: 2h
- Nhiệt độ nung: 500°C
- Thời gian nung: 1,5 - 2h

Từ các điều kiện trên, đã xây dựng được qui trình điều chế bột TiO_2 -N theo phương pháp thủy phân dung dịch từ chất đầu TiCl_4 và ure. Kết quả điều chế thu được sản phẩm có hiệu suất quang phân hủy xanh metylen rất tốt đạt 99%.

2. Đã khảo sát quá trình điều chế bột TiO_2 -N từ chất đầu TiCl_4 và urê theo phương pháp phản ứng ở pha rắn. Từ đó xác định được điều kiện thích hợp cho quá trình biến tính là:

- Tỉ lệ khối lượng urê/ TiO_2 là: 2.5g/1g
- Nghiền mịn bằng cối mã não trong: 0.5-1h
- Nung hỗn hợp sau khi nghiền ở 400°C – 450°C trong thời gian 2h

Từ các điều kiện trên, đã xây dựng được qui trình điều chế bột TiO_2 -N theo phương pháp phản ứng ở pha rắn từ chất đầu TiCl_4 và ure. Kết quả điều chế thu được sản phẩm có hiệu suất quang phân hủy xanh metylen tốt đạt 97%.

3. Từ kết quả thực nghiệm có thể thấy cả 2 phương pháp đều có ưu điểm là điều kiện tổng hợp đơn giản, dễ tiến hành, cho hiệu suất cao và đi từ các chất đầu có giá thành rẻ. Tuy nhiên phương pháp thủy phân trong dung dịch cho sản phẩm có hoạt tính quang phân hủy xanh metylen trong dung dịch nước dưới bức xạ đèn compact cao hơn sản phẩm điều chế theo phương pháp phản ứng ở pha rắn. Đồng

thời quá trình điều chế $\text{TiO}_2\text{-N}$ từ TiCl_4 và ure theo phương pháp thủy phân dung dịch dễ thực hiện hơn. Vì vậy sơ bộ có thể kết luận phương pháp thủy phân dung dịch có nhiều ưu điểm và có thể triển khai với qui mô phòng thí nghiệm.