

KHẢO SÁT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA MÀNG TITAN OXÍT ĐỒNG PHA TẠP VANADIUM VÀ NITƠ

Phùng Nguyễn Thái Hằng^{1,2,*}, Dương Ái Phương¹, Lê Vũ Tuấn Hùng¹

¹Đại học Khoa học tự nhiên Tp Hồ Chí Minh

²Đại học Tây Nguyên

*Email: thaihang72@gmail.com

Đến Toà soạn: 23/9/2013; Chấp nhận đăng: 11/4/2014

TÓM TẮT

Màng TiO₂ đồng pha tạp vanadium (V) và nitơ (N) (TiO₂:(V, N)) được chế tạo bằng phương pháp solgel từ các tiền chất vanadium clorua (III), urê và tetra butyl orthotitanate. Cấu trúc của màng được khảo sát bởi phép đo nhiễu xạ tia X (XRD). Tính chất quang và hình thái bề mặt của các màng lần lượt được đánh giá bởi phép đo phổ Uv-Vis và phép đo SEM. Hoạt tính quang xúc tác của các màng được đánh giá thông qua sự phân hủy dung dịch metyl blue khi có ngâm màng và được chiếu sáng. Bờ hấp thụ của các màng TiO₂:(V, N) có sự dịch chuyển về vùng ánh sáng khả kiến là do nitơ đã pha tạp vào trong màng. Kết quả cho thấy màng TiO₂:(V, N) có khả năng quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng khả kiến. Màng TiO₂:(V, N) tốt nhất phân hủy 90% dung dịch metyl blue trong thời gian 150 phút khi chiếu sáng bằng đèn compact. Màng TiO₂:(V, N) có khả năng quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến tốt hơn màng TiO₂ thuần và màng TiO₂ đơn pha tạp.

Từ khóa: quang xúc tác, tính chất quang, phân hủy, solgel, đồng pha tạp.

1. MỞ ĐẦU

Đồng hành với sự phát triển không ngừng của xã hội và những bước tiến trong cuộc cách mạng về khoa học là vấn nạn nhức nhối về ô nhiễm môi trường. Nhiệm vụ cấp bách của khoa học hiện nay là tìm ra những phương án tích cực chế tạo ra những vật liệu cần thiết cho quá trình làm sạch môi trường mang lại hiệu quả kinh tế cao. Một trong số những giải pháp đã được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu là giải pháp sử dụng các vật liệu quang xúc tác để làm sạch môi trường

Trong các vật liệu quang xúc tác như ZnO, Ta₂O₅, TiO₂... thì TiO₂ ưu thế nhất nhờ vào khả năng oxi hóa mạnh cặp electron- lỗ trống được sinh ra khi hấp thụ photon ánh sáng có bước sóng ngắn hơn 380nm, tính trơ hóa học, thân thiện với môi trường, giá thành rẻ,... Chỉ bằng việc chiếu ánh sáng thích hợp thì các chất bẩn hữu cơ bám trên bề mặt TiO₂ bị phân hủy và bề mặt TiO₂ trở lên sạch. Tính chất này của TiO₂ được ứng dụng để làm sạch nước, không khí, phân hủy các chất hữu cơ trên bề mặt, phân hủy dầu tràn trên mặt nước, diệt khuẩn,...

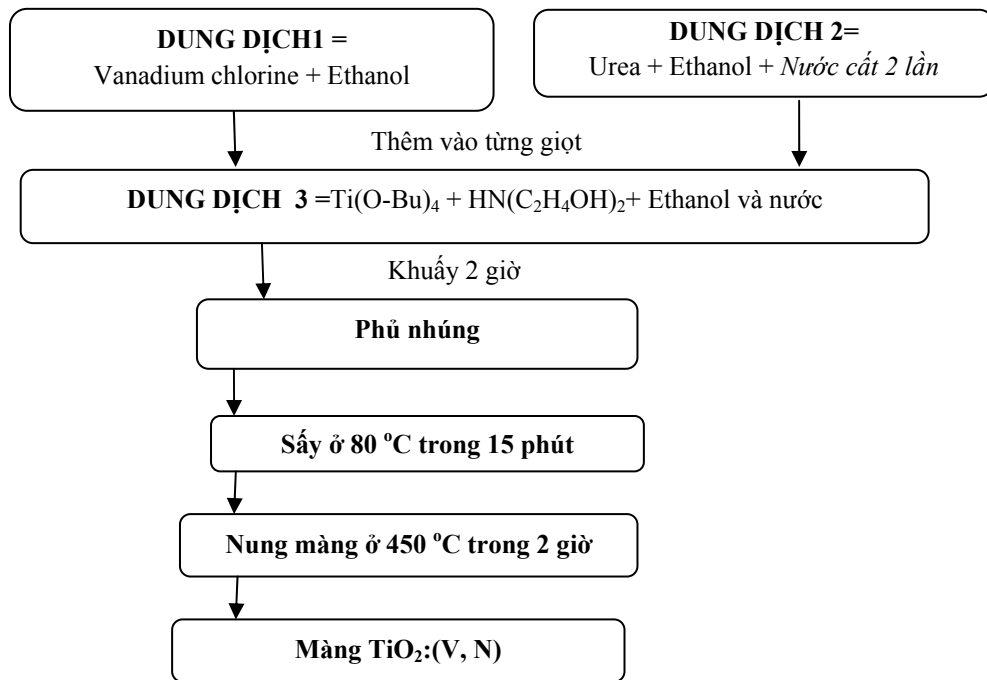
Tuy nhiên, với độ rộng vùng cấm lớn vào khoảng 3,2 eV thì TiO_2 chỉ có thể cho hiệu ứng quang xúc tác trong vùng ánh sáng tử ngoại (UV). Nhưng bức xạ UV chỉ chiếm 3 % - 5 % trong phổ ánh sáng mặt trời nên hiệu quả quang xúc tác ngoài trời thấp [1 - 2]. Để sử dụng năng lượng mặt trời một cách hiệu quả ta phải mở rộng được hiệu ứng quang xúc tác của TiO_2 về vùng ánh sáng khả kiến. Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để cải thiện tính năng quang xúc tác của TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến như pha tạp kim loại, pha tạp kim loại chuyển tiếp, pha tạp phi kim, gắn chất nhạy quang trên bề mặt, ... [4]. Theo [3 - 5] thì TiO_2 pha tạp kim loại chuyển tiếp tạo ra được một số mức tạp nông trong vùng cấm, chính các mức này sẽ bẫy các electron nên làm giảm thời gian tái hợp của cặp electron - lỗ trống. Tuy nhiên khi pha tạp kim loại chuyển tiếp lại làm tăng tâm tái hợp và gây ra sự không bền nhiệt của vật liệu TiO_2 pha tạp [3 - 5]. Pha tạp phi kim [7 - 9] thì TiO_2 sẽ thu hẹp độ rộng vùng cấm do đó có thể đưa hiệu ứng quang xúc tác về vùng ánh sáng khả kiến. Theo Gai [8] và các cộng sự đề xuất đồng pha tạp phi kim và kim loại vào TiO_2 để mở rộng bờ hấp thụ của TiO_2 về vùng ánh sáng nhìn thấy và kéo dài thời gian tái hợp giữa điện tử và lỗ trống dẫn đến hiệu suất quang xúc tác của TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến tăng cao. Có nhiều phương pháp để chế tạo màng TiO_2 pha tạp như phun xạ, solgel, bốc bay, CVD,

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo màng $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ bằng phương pháp solgel. Cấu trúc và các tính chất của màng được khảo sát bằng các kỹ thuật khác nhau.

2. QUÁ TRÌNH THỰC NGHIỆM

Quá trình tạo màng $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ được thể hiện như trong hình 1. Vanadium (III) clorua (VCl_3) được hòa tan trong ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) khuấy trong 5 giờ ở 0°C ta được dung dịch 1. Dung dịch 2 được tạo thành bằng cách hòa tan urê ($\text{CO}(\text{NH})_2$) trong ethanol và nước cất (H_2O) ở nhiệt độ phòng. Dung dịch 3 được chế tạo bằng cách cho tetra butyl orthotitanat ($\text{Ti}(\text{O-Bu})_4$) hòa tan trong hỗn hợp dung dịch diethanolamine ($\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$) và ethanol và khuấy liên tục trong 1 giờ. Sau đó cho thêm nước vào và khuấy liên tục thêm 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Dung dịch 1 và dung dịch 2 được cho từ từ vào dung dịch 3 theo các tỉ lệ khác nhau và khuấy trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng để tạo ra các dung dịch sol $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$. Tỉ lệ pha tạp dung dịch của V là 7 % và của N thay đổi từ 0 % đến 40 %. Màng được tạo trên đế thủy tinh bằng phương pháp phủ nhúng. Sau đó các màng được sấy ở 80°C trong vòng 15 phút và được nung ở 500°C trong 2 giờ. Ta thu được TiO_2 thuần và các màng $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ ở các nồng độ pha tạp khác nhau được kí hiệu là TiV7 (V7%, N0%), TiN40 (V0 %, N40%), TiV7N10 (V7 %, N10 %), TiV7N20 (V7 %, N20 %), TiV7N30 (V7 %, N30 %) và TiV7N40 (V7 %, N40 %)

Sơ đồ tạo màng $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$



Hình 1. Quá trình tạo màng $TiO_2:(V, N)$ bằng phương pháp sol-gel.

Hình thái bề mặt của các màng được khảo sát bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM) 7510 JEOL viện phân tích vật liệu miền nam. Cấu trúc của các màng được xác định bằng máy nhiễu xạ tia X. Tính chất quang của các màng được xác định thông qua phép đo phổ hấp thụ bằng máy quang phổ Halo RB-10 trong khoảng bước sóng từ 200 đến 1100 nm. Góc thấm ướt được xác định bằng hệ đo siêu thấm ướt của màng kết hợp với phần mềm FTA32. Tính năng quang xúc tác của các màng được đánh giá bằng độ phân hủy của metyl blue (MB) có công thức phân tử là $C_{16}H_{18}ClN_3S$ khi được chiếu sáng dưới đèn compact 20 W (ánh sáng nhìn thấy). Các màng được cho vào các cốc thí nghiệm có 10 ppm dung dịch MB. Cứ sau 30 phút được chiếu sáng đo phổ hấp thụ của dung dịch MB bằng máy quang phổ UV-Vis tại bước sóng 662 nm. Sau cùng, ta tính được nồng độ dung dịch MB ở các lần chiếu xạ khác nhau dựa trên định luật Lambert-Beer:

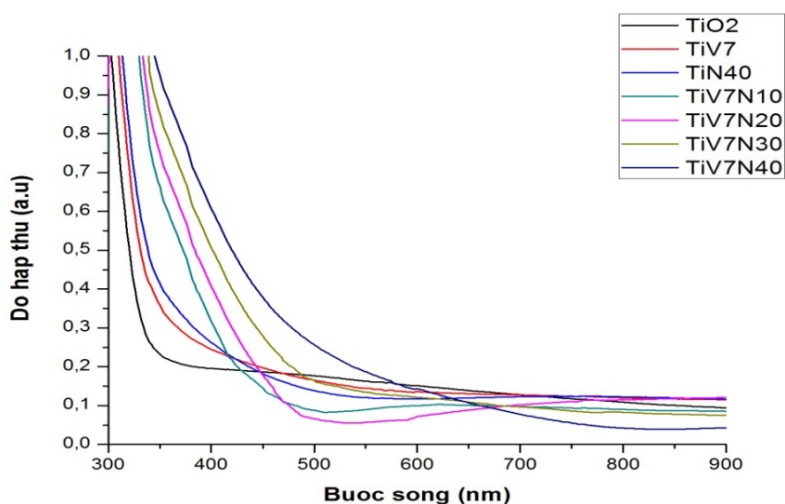
$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon l C$$

trong đó: A là độ hấp thụ; C là nồng độ của dung dịch (mol/l, mg/l); l là chiều dày lớp dung dịch (cm); ϵ là hệ số hấp thụ phân tử. Từ công thức trên ta suy ra:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A}{A_0}$$

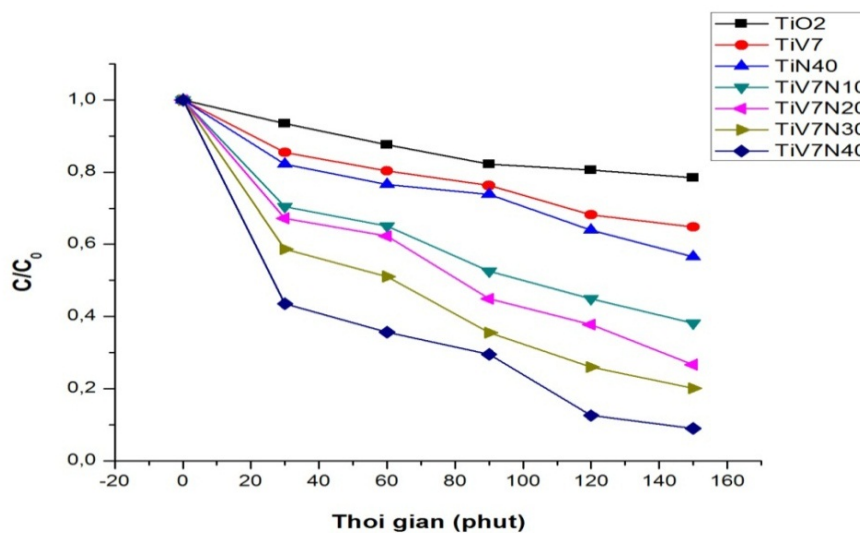
với C_0 và A_0 là nồng độ và độ hấp thụ của dung dịch ở thời điểm ban đầu. Dạng đồ thị biểu diễn sự thay đổi nồng độ C/C_0 của dung dịch MB khi được chiếu sáng theo thời gian ứng với các mẫu có nồng độ phần trăm pha tạp khác nhau.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 2. Phổ UV-Vis của các màng TiO_2 thuần, TiV7, TiN40 và $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$.

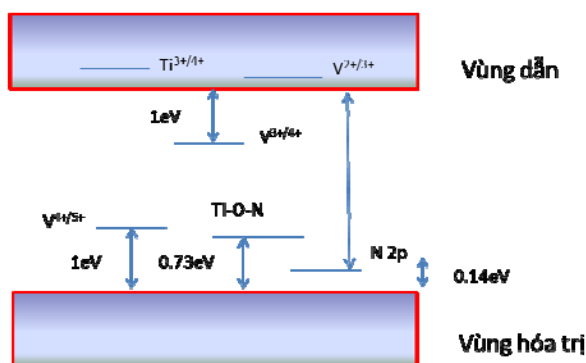
Từ hình 2, ta thấy bờ hấp thụ của màng TiV7 và TiN40 có sự dịch chuyển chưa nhiều so với màng TiO_2 thuần trong khi đó các màng $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ lại có bờ hấp thụ dịch chuyển rõ rệt về phía ánh sáng nhìn thấy. Điều này được cho là do khi thực hiện đồng pha tạp V, N vào TiO_2 thì N đã pha tạp được vào mạng TiO_2 thay thế cho O nên đã làm thu hẹp độ rộng vùng cấm so với TiO_2 thuần và V pha tạp vào mạng TiO_2 thay thế cho Ti tạo ra một số mức bẫy trong vùng cấm dẫn đến kéo dài thời gian tái hợp của điện tử và lỗ trống. Do đó màng $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ có khả năng quang xúc tác ở vùng khả kiến.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi nồng độ MB theo thời gian của các màng TiO_2 , TiN40, TiV7 và $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ theo các nồng độ khác nhau.

Hình 3 biểu diễn đường phân hủy dung dịch MB khi có ngâm màng theo thời gian trong điều kiện được chiếu sáng bằng đèn compact. Ta thấy tốc độ phân hủy dung dịch MB của màng $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ tăng nhiều so với màng TiO_2 thuần, TiV7, TiN40, điều này chứng tỏ rằng màng $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ có tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến tốt hơn so với màng TiO_2 thuần,

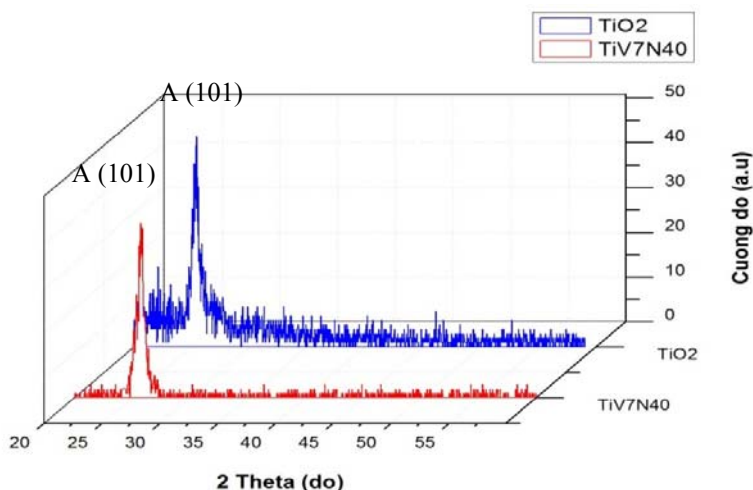
hay TiO_2 đơn pha tạp. Điều này được giải thích là do khi đồng pha tạp V và N vào mạng TiO_2 với nồng độ thích hợp thì V sẽ tạo ra một số mức tạp nồng trong vùng cấm nên sẽ bẫy điện tử làm tăng thời gian tái hợp của điện tử và lỗ trống kết quả là tăng hiệu suất quang xúc tác. Ngoài ra khi N thay thế O trong mạng TiO_2 thì N sẽ tạo thành mức N2p nằm ở sát trên đỉnh vùng hóa trị, do đó sẽ làm thu hẹp độ rộng vùng cấm do đó chỉ cần hấp thụ photon có bước sóng nằm trong vùng ánh sáng khả kiến thì cũng xảy ra được quá trình quang xúc tác. Các màng $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ khi hàm lượng pha tạp N càng cao (10 % – 40 %) thì tốc độ phân hủy dung dịch metyl blue càng tăng và ở hàm lượng pha tạp của N trong dung dịch sol là 40 %, thì màng $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ có khả năng quang xúc tác tốt nhất là phân hủy khoảng 90 % (0,0889) dung dịch metyl blue trong thời gian 150 phút khi chiếu sáng bằng đèn compact. Vậy khi đồng pha tạp V và N vào TiO_2 đã giúp nâng cao hoạt tính quang xúc tác của màng trong vùng ánh sáng khả kiến.



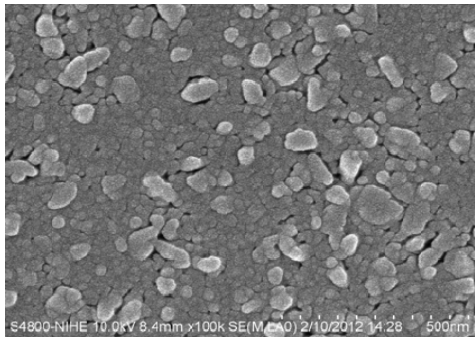
Hình 4. Sự phân bố mức năng lượng của màng $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ [8].

Với kết quả đo hoạt tính quang xúc tác ở trên, chúng tôi chọn màng TiO_2 thuần, và $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ với tạp V 7 %, N 40 % (kí hiệu là TiV7N40) có tính quang xúc tác tốt nhất trong vùng ánh sáng khả kiến để khảo sát cấu trúc bằng phép đo XRD.

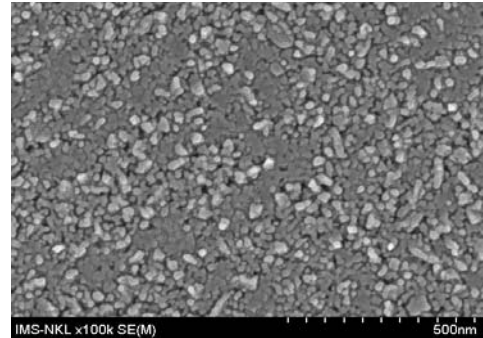
Từ hình 5 ta thấy, tất cả các màng đều có đỉnh phổ đặc trưng cho cấu trúc pha anatase ở mặt tinh thể (101). Trên phổ XRD ta không thấy đỉnh phổ đại diện cho V và N điều này được cho là do bởi hàm lượng V và N khi pha tạp là rất nhỏ nên không đủ để tạo thành pha mới.



Hình 5. Giản đồ XRD của màng TiO_2 thuần và $\text{TiO}_2:(\text{V}, \text{N})$ với tạp V 7 %, N 40 % (kí hiệu là TiV7N40).

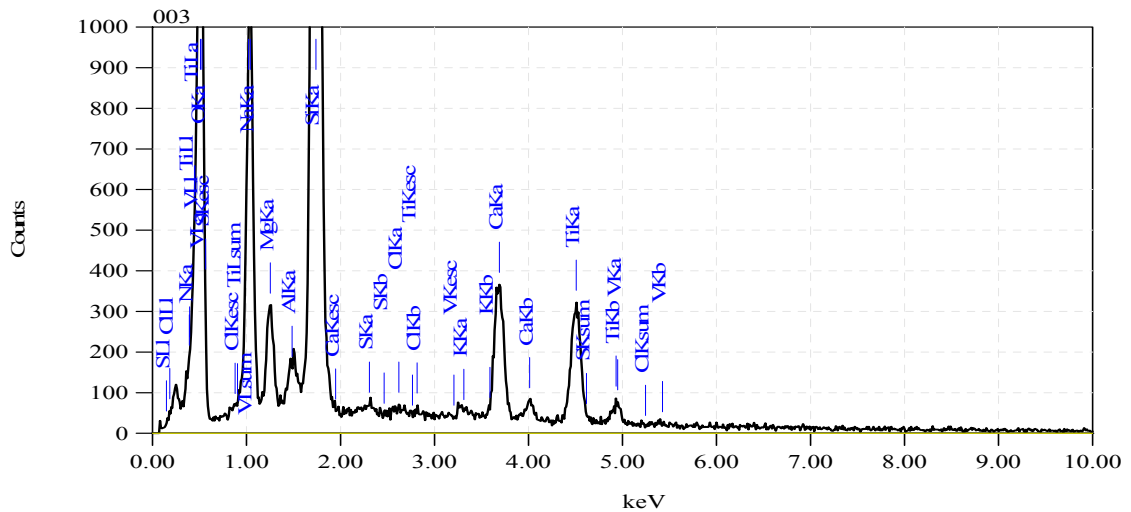


Hình 6. Ảnh SEM của màng TiO₂ thuần.



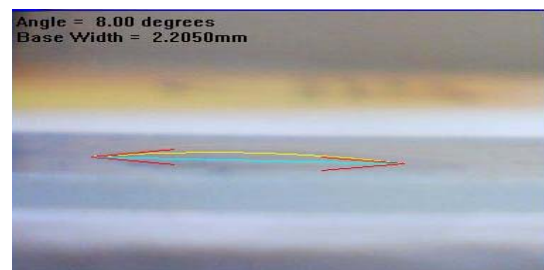
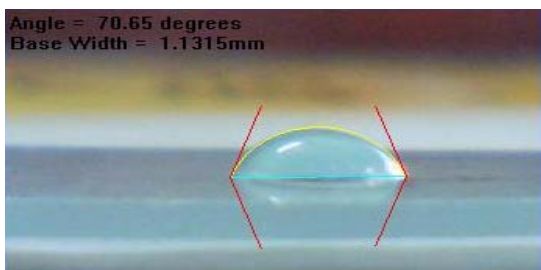
Hình 7. Ảnh SEM của màng TiV7N40.

Từ hình 6 và hình 7, ta thấy bề mặt các màng khá đồng đều. Tuy nhiên, màng TiV7N40 có cấu trúc xốp hơn, kích thước hạt đồng đều hơn, diện tích bề mặt hiệu dụng khá lớn, tạo điều kiện tốt cho khả năng quang xúc tác của màng.



Hình 8. Phổ EDS của màng TiV7N40.

Hàm lượng pha tạp của V và N trên màng TiV7N40 được xác định bằng pháp đo phổ tán xạ tia X (phổ EDS) và kết quả như trong hình 8. Từ kết quả đo phổ EDS thì tỉ lệ pha tạp của V và N vào màng TiV7N40 là 0,96 % và 7,84 %. Điều này chứng tỏ rằng chúng tôi đã chế tạo thành công được màng TiO₂ đồng pha tạp V và N.



Hình 9. Góc thấm ướt của màng TiV7N40 ở 0 phút (hình trái) và ở 270 phút sau khi chiếu đèn compact.

Chúng tôi tiến hành đo góc thấm ướt của màng TiO₂ đồng pha tạp V và N thì kết quả như hình 9, sau 270 phút chiếu sáng bằng đèn compact thì góc thấm ướt giảm xuống nhỏ hơn 10 độ. Như vậy màng TiO₂:(V, N) có tính siêu thấm ướt trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả này một lần nữa chứng tỏ màng TiO₂:(V,N) có tính quang xúc tác rất tốt trong vùng khả kiến.

4. KẾT LUẬN

Màng TiO₂:(V, N) được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc của các màng chỉ có pha anatase. Khi đồng pha tạp V và N với nồng độ thích hợp vào mạng tinh thể TiO₂ các nguyên tử V sẽ thay thế các nguyên tử Ti và các nguyên tử N sẽ thay thế các nguyên tử O trong mạng tinh thể TiO₂ để tạo các mức acceptor và donor trong vùng cấm dẫn đến kéo dài thời gian tái tổ hợp giữa electron và lỗ trống, và làm thu hẹp độ rộng vùng cấm nên màng TiO₂:(V, N) có tính quang xúc tác trong vùng khả kiến tốt hơn so với màng TiO₂ thuần và TiO₂ đơn pha tạp. Màng TiO₂:(V, N) có tính quang xúc tác tốt nhất là màng có hàm lượng pha tạp dung dịch của V là 7 % và hàm lượng pha tạp dung dịch của N là 40 %, phân hủy được khoảng 90% dung dịch metyl blue sau 150 phút chiếu sáng bằng đèn compact và góc thấm ướt giảm xuống nhỏ hơn 10 độ sau 270 phút chiếu đèn. Hàm lượng pha tạp V và N tốt nhất trên màng được xác định là 0,96 % và 7,84 %.

TÀI LIỆU THAM KHẢO.

1. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A.- TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf Sci Rep* **63** (2008) 515–82.
2. Ni M., Leung M. K. H., Leung D. Y. C., Sumathy K. - A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renew Sustain. Energy Rev.* **11** (2007) 401–25.
3. Litter M. I., Naví'o J. A. - Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors, *J. Photochem. Photobio. A Chem.* **98** (1996) 171–81.
4. Anpo M., Takeuchi M. - The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Catal.* **216** (2003) 505–16.
5. Zhu J., Deng Z., Chen F., Zhang J., Chen H., Anpo M., Huang J., Zhang L. - *Appl. Catal. B: Environ.* **62** (2006) 329–335.
6. Yin J. B., Zhao X. P. - *Chem. Matter.* **16** (2004) 321–328.
7. Djaoued Y., Badilescu S., Ashrit P. V., Bersani D., Lottici P. P., Robichaud J. - Study of anatase to rutile phase transition in nanocrystalline titania films, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **24** (2002) 255–64.
8. Wonyong Choi, Andreas Termin, and Michael R. Hoffmann - The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13669-13679.

ABSTRACT

**PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF VANADIUM AND NITROGEN CO-DOPED
TITANIUM DIOXIDE THIN FILM IN THE VISIBLE LIGHT**

Hang Phung Nguyen Thai^{1,2,*}, Phuong Duong Ai¹, Hung Le Vu Tuan¹

¹*Ho Chi Minh City University of Science*

²*Tay Nguyen University*

*Email: thaihang72@gmail.com

The V and N co-doped TiO₂ (TiO₂:(V, N)) thin films were prepared by solgel method using vanadium (III) chloride, ure and tetra butyl orthotitanate. The structure of all thin films were characterized by XRD. The optical properties and surface morphology of the thin films were studied by UV-Vis techniques and SEM, respectively. The photocatalytic activity of the thin films was investigated by measuring the photo-degradation of methylene blue solution. The absorption edge of TiO₂:(V, N) thin films which shift to visible range shows the effect of nitrogen doped into films. The result shows that TiO₂:(V, N) thin films have good photocatalytic activity under visible light. They can decompose about 90 % MB solution after 150 minutes under compact light irradiation. The TiO₂:(V, N) thin films show better photocatalytic activity under visible light than that of pure TiO₂ and single doped TiO₂ thin films.

Keywords: photocatalytic, optical properties, degradation, solgel, co-doped

TG: Bổ sung: Tóm tắt + Từ khóa (trung thích phần t. Anh)