

## TỔNG HỢP TiO<sub>2</sub> ANATASE KÍCH THƯỚC NANOMET BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY GEL

Đến Toà soạn 11-2-2009

LUU MINH ĐẠI, ĐÀO NGỌC NHIỆM

Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### ABSTRACT

*Titanium dioxide powder has been synthesised at low temperature (500°C) by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and titanium nitrates. Factors affecting on particle sizes of TiO<sub>2</sub> such as the PH of solution, temperature of gel formation, mole ratio of concentration of titanium and polyvinyl alcohol, temperature of calcinating have been investigated. The nanoparticle TiO<sub>2</sub> anatase characterizations were examined by X-ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (TG-DTA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and BET (Brunaure-Emmet-Teller) measurements. Further thermal treatment at 500°C in 2h yields the single phase TiO<sub>2</sub> anatase with average primary size < 20 nm. Its specific surface area is 50 m<sup>2</sup>/g for TiO<sub>2</sub>.*

### I - MỞ ĐẦU

TiO<sub>2</sub> là chất rắn, màu trắng, khó nóng chảy và bền nhiệt.  $t_{nc}^0 = 1870^\circ\text{C}$ ; TiO<sub>2</sub> có 4 dạng thù hình một dạng vô định hình và ba dạng tinh thể: rutile, anatase và brookite.

TiO<sub>2</sub> dạng siêu mịn có kích thước nanomet có nhiều ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như chế tạo pin mặt trời, cảm biến khí, ứng dụng quang xúc tác làm sạch nước và không khí, chế tạo bột nền cho công nghiệp hoá mỹ phẩm, công nghệ nhuộm màu, công nghệ tự làm sạch [1] . . .

Nổi bật lên trong tất các ứng dụng đa dạng của vật liệu nanomet TiO<sub>2</sub> là ứng dụng xúc tác quang hoá trong một số quá trình phân huỷ quang hoá các chất gây ô nhiễm, hữu cơ và chuyển hóa năng lượng mặt trời do nó có tính quang hoá cao, xuất phát từ khả năng thay đổi hoá trị của nó hay là khả năng tạo cặp electron - lỗ trống. Đây là ứng dụng có ý nghĩa lớn nhất, đặc biệt trong lĩnh vực xử lý môi trường vì TiO<sub>2</sub> ít độc. Trong lĩnh vực này, các nghiên cứu cho thấy nếu TiO<sub>2</sub> được sử dụng ở dạng bột, kích

thước nanomet và tinh thể dạng anatase thì sẽ có hoạt tính xúc tác cao nhất [2, 3].

Có rất nhiều phương pháp điều chế TiO<sub>2</sub> cỡ nanomet như phương pháp sol-gel, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp kết tủa đồng thể, phương pháp thủy phân [4, 5]. . . . Trong bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu yếu tố ảnh hưởng tới kích thước hạt TiO<sub>2</sub> kích thước nanomet dạng anatase được điều chế bằng phương pháp tự đốt cháy gel của Ti<sup>4+</sup> và polyvinyl ancol (PVA).

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Hoá chất, dụng cụ

Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH, Polyvinyl ancol (PVA), HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, NaOH đều có độ sạch phân tích

Cốc chịu nhiệt 100 ml, 200 ml, 500 ml, bình định mức 25 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml, pipet, máy khuấy từ, con khuấy từ, máy đo hấp thụ quang, lò nung, chén nung, tủ sấy.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Cho PVA vào cốc 100 ml, thêm nước cất thích hợp và khuấy liên tục trên máy khuấy từ cho đến khi tan hết PVA. Thêm một lượng dung dịch  $Ti(NO_3)_4$ , (tỉ lệ mol của  $Ti(NO_3)_4$  và PVA là 1/3, pH tạo gel là 2). Dung dịch được khuấy cho đến khi gel trong suốt được tạo thành. Gel được sấy ở  $120^\circ C$ . Sau khi xử lý nhiệt mẫu được đưa đi phân tích nhiệt, phân tích X-ray, xác định cấu trúc, kích thước hạt và hình thái học của  $TiO_2$ .

Phân tích nhiệt trọng lượng và phân tích nhiệt vi sai được tiến hành trên máy Shimadzu TGA-50H và Shimadzu-50 (Nhật Bản).

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy Siemens D-5000 (CHLB Đức), bức xạ  $CuK_\alpha$ .

Chụp ảnh vi cấu trúc và hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL-530 (Nhật Bản).

Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp BET (Bruauer-Emmet-Teller) trên máy SA-3100 của hãng Coulter (Mỹ).

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

PVA là loại polyme có chứa các nhóm chức ưa nước (hydrophilic) là các nhóm hydroxyl, khi bị chuyển hóa sâu trong sự có mặt của ion kim loại sẽ hình thành các nhóm cacboxylat. Các nhóm cacboxylat này có vai trò như một tác nhân tạo phức vòng (chelating agent), tạo ra mối liên kết giữa các cation kim loại và nền polyme khiến chúng được phân tán đồng đều trong dung dịch và ngăn cản sự kết tụ các hạt. Trong quá trình xử lý nhiệt các ion  $NO_3^-$  cung cấp một môi trường oxy hóa mạnh cho sự phân hủy cacboxylat kim loại. Với sự bốc cháy hoàn toàn của dung dịch, quá trình tự bốc cháy lan truyền xảy ra mãnh liệt làm tăng cường quá trình chia tách hạt trong gel tiền chất.

Nhằm xác định điều kiện tối ưu đến quá trình tổng hợp  $TiO_2$  kích thước nanomet dạng anatase điều chế bằng phương pháp tự đốt cháy gel. Đã nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới kích thước hạt như pH tạo gel, nhiệt độ tạo gel, tỷ lệ giữa kim loại và PVA, nhiệt độ

## Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến pha $TiO_2$

Phân tích nhiệt cho biết thông tin về hiệu ứng nhiệt, sự giảm khối lượng ở các vùng nhiệt tương ứng từ đó chọn nhiệt độ nung mẫu thích hợp. Sự giảm khối lượng từ nhiệt độ phòng đến  $150^\circ C$  (57,59%) trên đường TGA (hình 2a) là sự mất nước, axit và một phần ion  $NO_3^-$  trong gel tương ứng với 2 pic thu nhiệt trên giản đồ DTA (hình 2b). Sự giảm khối lượng từ  $150^\circ C$  đến  $318^\circ C$  (30,19%) trên đường TGA là sự phân hủy các chất hữu cơ trong gel và phần ion  $NO_3^-$  còn lại ứng với pic phát nhiệt rất mạnh ở  $334^\circ C$  trên giản đồ DTA. Sau  $400^\circ C$  thì không có sự biến đổi nào về khối lượng điều này có thể gán cho sự hình thành  $TiO_2$  tương ứng.

Để làm rõ thêm khả năng hình thành pha  $TiO_2$  vào nhiệt độ nung. Mẫu gel Ti-PVA ở trên được nung ở  $400^\circ C$ ,  $500^\circ C$  và  $600^\circ C$  trong 2 giờ, đem xác định sự hình thành pha bằng phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X. Kết quả thấy rằng mẫu nung ở  $400^\circ C$ ,  $500^\circ C$  tinh thể  $TiO_2$  thu được đơn pha dạng anatase, khi nung mẫu ở  $600^\circ C$  thì tinh thể  $TiO_2$  thu được dạng anatase có lẫn dạng rutile. Kết quả này khá phù hợp với các nghiên cứu trước đây [4, 6]. Do vậy để điều chế  $TiO_2$  đơn pha ở dạng anatase cần nung ở  $500^\circ C$ .

## 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến kích thước hạt

Các mẫu được điều chế trong điều kiện pH = 2, nhiệt độ tạo gel  $80^\circ C$ , tỉ lệ mol của  $Ti^{4+}/PVA = 1/3$ , đem đi sấy, nghiền sơ bộ và nung ở nhiệt độ  $500^\circ C$ ,  $600^\circ C$ ,  $700^\circ C$  và  $800^\circ C$ . Chụp X-ray để khảo sát cấu trúc và kích thước hạt của  $TiO_2$  theo công thức Scherrer [7]. Kết quả được đưa ra ở bảng 1.

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

Trong đó:

D là kích thước trung bình của hạt.

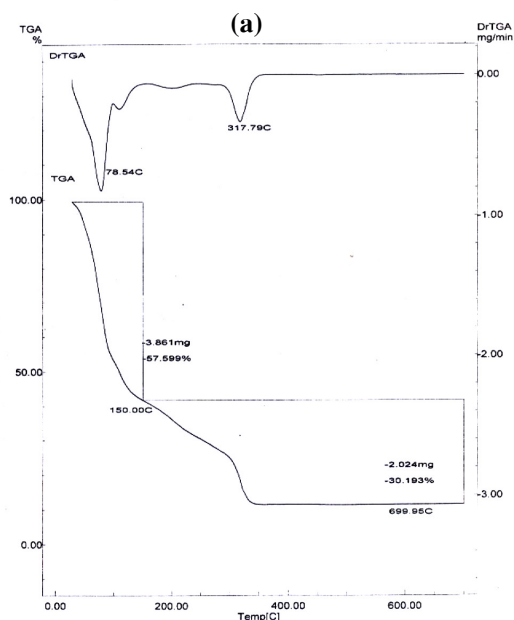
K là hằng số Scherrer.

$\lambda$  là độ dài bước sóng của tia X.

$\beta$  là độ rộng vạch nhiễu xạ (radian).

$\theta$  là góc nhiễu xạ.

Thermal Analysis Data



Hình 1: Giải đồ TGA (a) và DTA (b) của gel  $Ti^{4+}$ -PVA

Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến kích thước hạt của  $TiO_2$

Nhiệt độ nung, °C	500	600	700	800
Kích thước hạt của $TiO_2$ , nm	17,5	19,3	21,4	23,9

Khi tăng nhiệt độ nung thì kích thước hạt  $TiO_2$  cũng tăng theo và nhỏ nhất khi mẫu nung ở 500°C. Nhiệt độ nung 500°C đã được chọn để điều chế  $TiO_2$  anatase.

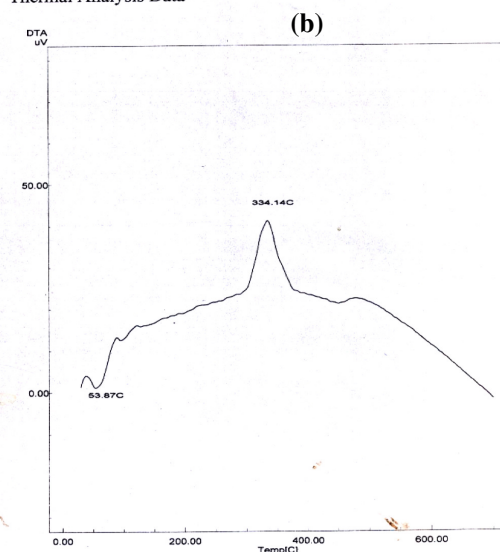
### 3. Ảnh hưởng của pH đến kích thước hạt

Các mẫu được tổng hợp trong điều kiện như phân trên và pH lần lượt từ 1 đến 5. Mẫu đem phân tích X-ray để xác định cấu trúc và kích thước hạt. Kết quả được đưa ra ở bảng 2.

Bảng 2: Ảnh hưởng của pH đến kích thước hạt của  $TiO_2$

pH	1	2	3	4	5
Kích thước hạt của $TiO_2$ , nm	19,2	17,5	18,3	20,8	25,7

Thermal Analysis Data



Qua kết quả bảng 2 thấy rằng  $TiO_2$  có kích thước hạt nhỏ nhất khi được tạo gel với pH = 2. Ở pH = 1 kích thước hạt (19,2 nm)  $TiO_2$  lớn hơn ở pH = 2 (17,5 nm) bởi vì khi tạo gel ở pH = 1 một phần PVA đã bị axit dư phân huỷ. Ở pH > 2 kích thước hạt tăng dần. Điều này, do một phần dung dịch  $Ti^{4+}$  bị thủy phân, kết tủa dạng hydroxit, gây cản trở cho quá trình tạo gel (bị phân lớp trong quá trình tạo gel). Các thí nghiệm tiếp theo chọn pH = 2 để tạo gel.

### 4. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $Ti^{4+}$ với PVA đến kích thước hạt

Tiến hành thí nghiệm trong điều kiện như phân trên với tỉ lệ mol  $Ti^{4+}$  và PVA thay đổi lần lượt là: 6/1, 3/1, 1/1, 1/3, 1/6. Các mẫu đem phân tích X-Ray để xác định cấu trúc và kích thước hạt. Kết quả được đưa ra ở bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng của tỉ lệ mol đến kích thước hạt của  $TiO_2$

Tỷ lệ mol $Ti/PVA$	6/1	3/1	1/1	1/3	1/6
Kích thước hạt của $TiO_2$ , nm	27,6	23,7	18,5	17,5	18,1

Kết quả bảng 3 cho thấy  $\text{TiO}_2$  có kích thước hạt nhỏ nhất khi được tạo gel với tỷ lệ Ti/PVA là 1/3. Khi tỷ lệ mol titan tăng dần thì kích thước hạt cũng tăng theo, lượng titan lớn gây sự kết tụ hạt trong quá trình nung. Khi nồng độ PVA lớn gây ra quá trình tự bốc cháy PVA làm tăng nhiệt độ dẫn đến các hạt  $\text{TiO}_2$  kết dính với nhau. Các thí nghiệm tiếp theo chọn tỷ lệ này để tạo gel.

### 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel đến kích thước hạt

Các thí nghiệm được tiến hành với sự tạo gel của  $\text{Ti}^{4+}$  với PVA theo tỉ lệ 1/3 mol và pH = 2. Nhiệt độ tạo gel: 30°C, 60°C, 80°C, 100°C, nung mẫu ở 500°C trong 2 giờ. Các mẫu đem phân tích X-Ray để xác định cấu trúc và kích thước hạt. Kết quả được đưa ra ở bảng 4.

Qua số liệu bảng 4  $\text{TiO}_2$  có kích thước hạt bé nhất khi được tạo gel ở 80°C và kích thước

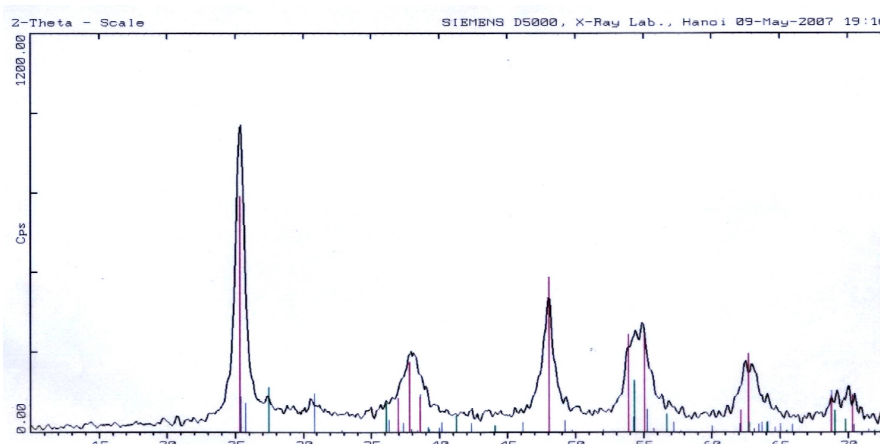
hạt thay đổi không nhiều khi nhiệt độ tạo gel thay đổi.

Bảng 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel đến kích thước hạt của  $\text{TiO}_2$

Nhiệt độ tạo gel, °C	30	60	80	100
Kích thước hạt của $\text{TiO}_2$ , nm	18,3	17,9	17,5	19,7

### 6. Xác định cấu trúc và hình thái học của $\text{TiO}_2$ dạng anatase

Mẫu được điều chế ở các điều kiện tối ưu như nêu ở phần trên. Được đem phân tích X-ray để khảo sát cấu trúc, kích thước hạt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và diện tích bề mặt bằng phương pháp BET. Kết quả được trình bày trên hình 2 và 3.



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của  $\text{TiO}_2$

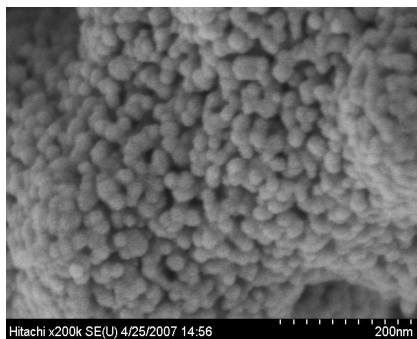
Kết quả phân tích X-ray cho thấy mẫu thu được là  $\text{TiO}_2$  đơn pha ở dạng anatase có kích thước 17,5 nm (tính theo công thức Scherre).

Xác định cấu trúc, hình thái bằng ảnh SEM  $\text{TiO}_2$  có kích thước đồng nhất khoảng 20 nm (kết quả khá phù hợp với công thức Scherre). Diện tích bề mặt riêng của  $\text{TiO}_2$  là  $50\text{m}^2/\text{g}$  được xác định bằng phương pháp BET.

## IV - KẾT LUẬN

Đã khảo sát một số điều kiện tối ưu để tổng hợp  $\text{TiO}_2$  dạng anatase đơn pha có kích thước nanomet: pH = 2, tỉ lệ mol Ti/PVA = 1/3, nhiệt độ tạo gel 80°C, nhiệt độ nung 500°C trong 2 giờ.

Đã xác định hình thái học của  $\text{TiO}_2$  dạng anatase có kích thước đồng nhất < 20 nm và diện tích bề mặt là  $50\text{m}^2/\text{g}$ .



Hình 3: Ảnh chụp SEM của  $\text{TiO}_2$

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Thị Đức và cộng sự. Tạp chí Hoá học, T. 40(4) (2002).
2. Đỗ Quốc Hùng. Nghiên cứu điều chế màng xúc tác quang hoá  $\text{TiO}_2$ -  $\text{SiO}_2$  oxit kim loại có kích thước nanomet và ứng dụng để xử lý nước thải chứa các hợp chất hữu cơ độc hại. Luận văn thạc sĩ hoá học, Khoa Hóa học - ĐHKHTN (2006).
3. Bhushan Editor, Handbook of Nano - Technology, Cambridge - USA (2007).
4. Hoàng Nhâm. Hoá học vô cơ, tập 3, Nxb. Giáo dục (2002).
5. Phan Văn Tường. Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm, ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội (2004).
6. Nguyễn Thị Lan. Chế tạo màng  $\text{TiO}_2$  dạng anatase và khảo sát hoạt tính xúc tác quang phân huỷ xanh metylen. Luận văn thạc sĩ hoá học, Khoa Hóa học, ĐHKHTN (2004).
7. H. P. Clug, L. E. Alexandre. X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous materials. WILEY, New York, 1974, p. 687.
8. Ngô Sỹ lương, Đặng Thị Thanh Lê. Tạp chí Hóa học, T. 46 (2A), 177 - 181 (2008).

Liên hệ: **Lưu Minh Đại**

Viện Khoa học Vật liệu  
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam  
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.  
Email: nhiemdn@ims.vast.ac.vn