

## TỔNG HỢP ANATAT KÍCH THƯỚC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SIÊU ÂM HÓA HỌC

Đến Tòa soạn 11-4-2007

NGUYỄN KHOÁI<sup>1</sup>, ĐINH QUANG KHIẾU<sup>2</sup>, HỒ SỸ THẮNG<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Đại học Sư phạm Huế, Đại học Huế

<sup>2</sup>Đại học Khoa học Huế, Đại học Huế

<sup>3</sup>Đại học Sư phạm Đồng Tháp

### SUMMARY

*Synthesis of anatase spherical particles by ultrasound assisted alkali hydrolysis of anatase was investigated. The dispersion of anatase in NaOH solution was treated by ultrasound with 2.5 MHz. The obtained anatase was characterized by XRD, SEM, and TEM. Sonochemistry treatment enhances chemical reactivity of anatase solid surface with NaOH. The sonochemistry treatment with acoustic cavitation pulverized the raw anatase into nanometer size. The present process with low cost starting materials and simple operation makes possible to prepare relatively large quantities and high yield of nano structured titanate.*

### I - MỞ ĐẦU

Phương pháp xúc tác quang hóa là một kỹ thuật mới xử lý môi trường, theo các nghiên cứu hiện nay đều công bố rằng, gần như tất cả các chất hữu cơ và một vài loại hợp chất vô cơ trong nước và không khí có thể được xử lý một cách có hiệu quả bằng phương pháp này. Xúc tác quang hóa có thể dùng để loại bỏ các chất màu, làm sạch không khí, xử lý nước thải và nhiều ứng dụng khác đang mong đợi trong tương lai. Loại xúc tác quang hóa tốt nhất theo quan điểm bảo vệ và xử lý môi trường được cho là TiO<sub>2</sub> bởi nó ổn định, không độc, rẻ và có hiệu quả [1].

Đối với nước ta, ngoài nhiệm vụ xử lý ô nhiễm do sản xuất và sinh hoạt còn phải xử lý các chất gây ô nhiễm khó phân huỷ trong đất như DDT, 2,4 D do hoàn cảnh lịch sử để lại vẫn đang là vấn đề khá nan giải. Sử dụng xúc tác quang hóa TiO<sub>2</sub> để xử lý các ô nhiễm này là sự lựa chọn có nhiều triển vọng [2].

Phương pháp siêu âm hóa học

(sonochemistry) là phương pháp sử dụng sóng siêu âm (tần số từ 20 kHz đến 10 MHz) để hỗ trợ cho phản ứng hóa học. Phương pháp này đã được ứng dụng nhiều để tổng hợp các nano oxit kim loại, kim loại cũng như các vật liệu gốm [3].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày phương pháp điều chế TiO<sub>2</sub> kích thước nano trong môi trường kiềm có sự hỗ trợ của sóng siêu âm. Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, ít tốn thời gian và có thể tạo ra lượng lớn TiO<sub>2</sub> cấu trúc nano từ nguyên liệu rẻ tiền là bột TiO<sub>2</sub> so với các phương pháp khác tốn nhiều thời gian hơn và sử dụng alkoxit hay là các muối titan đắt tiền hơn.

### II - THỰC NGHIỆM

Các loại hóa chất bao gồm TiO<sub>2</sub>, NaOH, HCl (PA, Trung Quốc) được sử dụng trong nghiên cứu này.

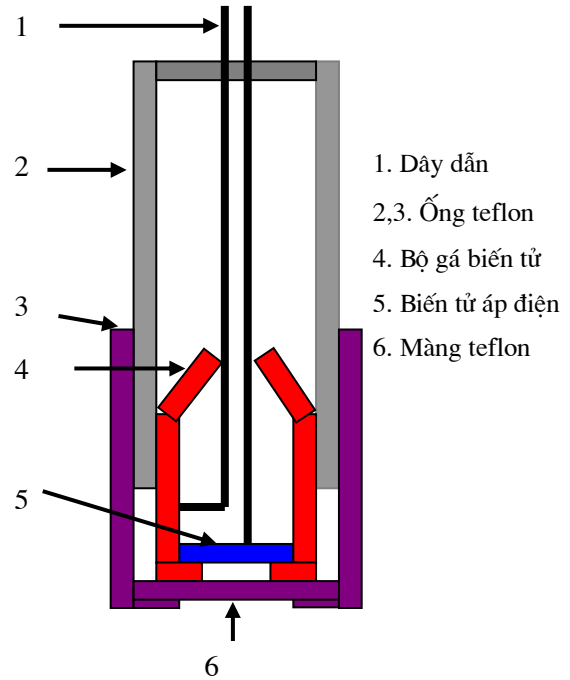
Quy trình điều chế như sau: Lấy 1g bột TiO<sub>2</sub>

anatat cho vào 200 ml dung dịch NaOH xM (x =1, 2, 3□10). Hỗn hợp huyền phù được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ và đồng thời được kích hoạt bằng sóng siêu âm (tự thiết kế như hình vẽ, tần số 2,5 MHz) trong 20 giờ. Sau đó huyền phù được pha loãng đến thể tích 1 lít, li tâm tách lấy kết tủa và rửa mẫu bằng dung dịch HCl 0,1 M và nước cất cho đến khi nước lọc thu được môi trường trung tính và không còn ion Cl<sup>-</sup> (thử bằng AgNO<sub>3</sub>). Sấy mẫu ở 100°C trong 24 giờ, sau đó nung ở 400°C trong 15 phút. Tốc độ sa lắng được xác định theo phương pháp đã công bố ở [4].

Hình vị của sản phẩm điều chế được quan sát bằng TEM (Jeol-JEM 1010) và SEM (JSM-5300 LV). Kích thước hạt được tính bằng SEM (đơn vị 200 hạt) và phương trình Sherrer [5]. Thành phần pha của sản phẩm được nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X trên máy D8 Advance, Bruker với tia bức xạ CuK $\alpha$ . Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy metyl đỏ (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>). Quá trình quang hóa được thực hiện trong hệ phản ứng pha lỏng gồm 10 ml dung dịch sol TiO<sub>2</sub> 0,5 g/l và 90 ml metyl đỏ nồng độ 2.10<sup>-4</sup> M (tương đương nồng độ sol TiO<sub>2</sub> là 0,05 g/l). Nguồn bức xạ UV dùng trong phản ứng được phát ra từ 01 đèn tử ngoại có công suất 15 W được đặt cách 25 cm phía trên bề mặt dung dịch phản ứng. Sau khoảng thời gian 60 phút, mẫu được lấy ra một lần để quan sát sự biến đổi hóa học thông qua phổ hấp thụ UV-Vis (UV Shimadzu-2450).

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2A trình bày XRD của TiO<sub>2</sub> ban đầu và TiO<sub>2</sub> xử lý trong NaOH 3 M và 5 M. Kết quả cho thấy TiO<sub>2</sub> ban đầu chủ yếu là pha anatit với các phản xạ mạnh ở (101), (103), (104) và (112). Khi xử lý trong NaOH 3 M và 5 M, thành phần pha hầu như không thay đổi so với pha anatit ban đầu. Cường độ phản xạ mặt (101) giảm dần khi nồng độ NaOH tăng từ 0M (anatit ban đầu) đến 5 M. Tương ứng với kích thước hạt tính theo Sherrer giảm từ 100 nm đối với TiO<sub>2</sub> ban đầu đến 70 nm đối với mẫu xử lý trong NaOH 5 M. Khi cường độ của pic giảm xuống thì độ rộng bán phổ tăng lên, do vậy, kích thước của hạt giảm xuống.



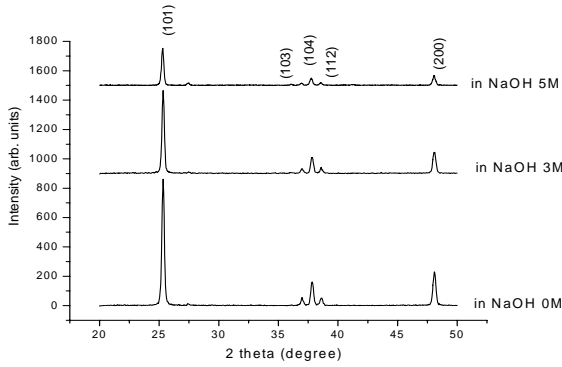
Hình 1: Đầu phát sóng siêu âm

Hình 2B trình bày XRD của TiO<sub>2</sub> ban đầu và TiO<sub>2</sub> xử lý trong môi trường NaOH nồng độ 10 M. Nhận thấy rằng, không có sự thay đổi thành phần pha nào khi xử lý ở môi trường xút cao, thành phần pha của của hỗn hợp chủ yếu là pha anatit. Có thể nhìn thấy cường độ pic không thay đổi nhiều so với ban đầu. Từ kết quả XRD có thể nhận xét rằng dưới tác động của sóng siêu âm trong môi trường NaOH đã có tác động đến kích thước của hạt mà hầu như không làm thay đổi thành phần pha.

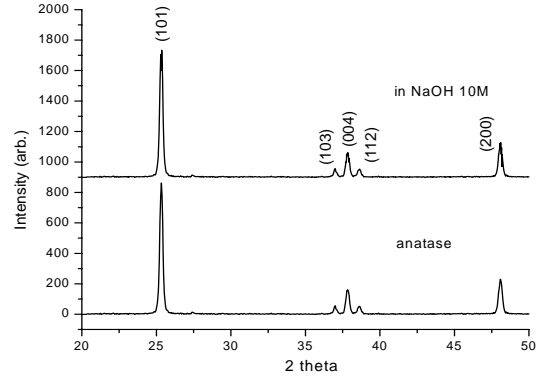
Hình 3A trình bày SEM của TiO<sub>2</sub> ban đầu. Kích thước hạt trung bình khoảng 204 nm. Trong khi đó kích thước hạt của TiO<sub>2</sub> sau khi xử lý trong môi trường kiềm bằng siêu âm giảm đi đáng kể, khoảng 70 nm đối với TiO<sub>2</sub> xử lý trong môi trường kiềm 5 M như chỉ ra trong hình 3B. Kích thước hạt tính theo phương trình Sherrer của anatit ban đầu khoảng 100 nm, khác nhiều so với kích thước hạt tính theo SEM khoảng 204 nm điều đó chứng tỏ anatit ban đầu gồm những hạt nhỏ kết tụ lại. Trong khi đó kích thước hạt tính theo phương trình Sherrer của mẫu xử lý trong NaOH 5 M là 60 nm, gần với kết quả tính theo TEM, khoảng 70 nm, điều đó cho thấy, vật

liệu thu được gồm các hạt hình cầu kích thước nano có độ xốp rất cao. Quan sát TEM ở hình

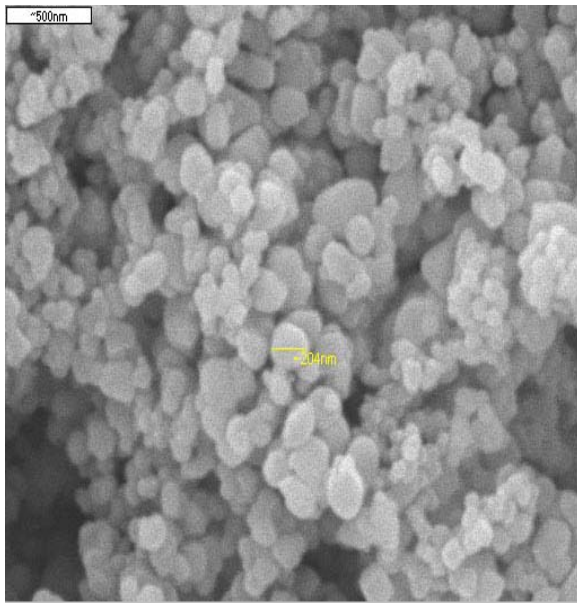
3B chứng tỏ sản phẩm thu được các hạt nano có độ phân tán rất cao.



Hình 2A: Giảm đồ XRD của TiO<sub>2</sub> ban đầu và sau khi xử lí trong NaOH



Hình 2B: Giảm đồ XRD của TiO<sub>2</sub> ban đầu và sản phẩm TiO<sub>2</sub>



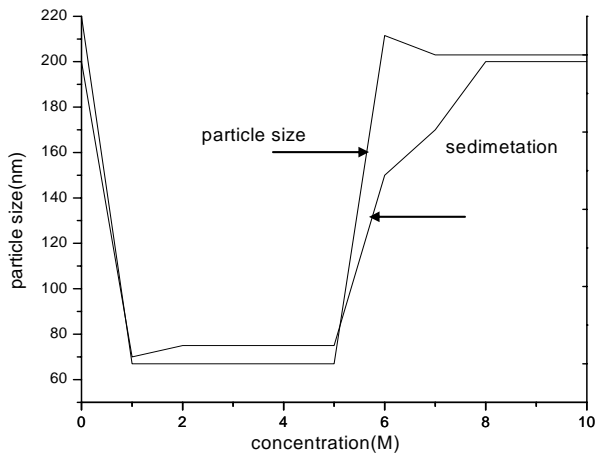
Hình 3A: Quan sát SEM của TiO<sub>2</sub> ban đầu



Hình 3B: Quan sát TEM của sản phẩm TiO<sub>2</sub> xử lí trong môi trường kiềm 5 M

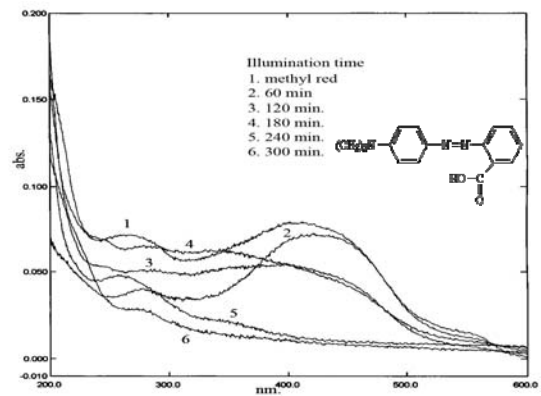
TiO<sub>2</sub> sau khi xử lí bằng siêu âm hóa học, sản phẩm được rửa bằng nước cất có khả năng tạo sol, nhất là khi xử lí trong môi trường mà nồng độ của NaOH khoảng 5 M. Hình 4 trình bày tốc độ sa lắng của huyền phù TiO<sub>2</sub> cũng như kích thước hạt vào nồng độ NaOH xử lí sau 120 giờ. Khi nồng độ NaOH càng cao tốc độ sa lắng càng cao chứng tỏ kích thước hạt càng lớn điều

này phù hợp với sự kiện là kích thước hạt hầu như không thay đổi so với TiO<sub>2</sub> ban đầu. Xử lí siêu âm trong NaOH 7 M và 10 M, kích thước của các hạt vào khoảng 200 nm. Khi nồng độ NaOH từ 1 đến 5 M, hạt hầu như không bị sa lắng hoặc sa lắng rất chậm. Kích thước hạt giảm trung bình từ 200 nm ban đầu đến 70 - 80 nm khi nồng độ NaOH trong khoảng 1 đến 5 M.



Hình 4: Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến kích thước hạt và tốc độ sa lắng

Năng lượng của sóng siêu âm ảnh hưởng lên phản ứng hóa học thông qua hiệu ứng “lỗ trống” (cavitation). Lỗ trống hình thành do sự lan truyền của sóng siêu âm. Sóng lan truyền trong chất lỏng theo những chu kỳ nén và xả tạo nên các lỗ trống hay các vi bọt ở nửa chu kỳ (giãn) và nổ ở nửa chu kỳ còn lại (nén). Các vi bọt này tồn tại trong vài phần nghìn giây, nhiệt độ ở tâm bọt khoảng 5000 K và áp suất có thể lên đến vài ngàn at [6, 7]. Bề mặt TiO<sub>2</sub> tiếp xúc với các vi bọt khí ở vùng siêu tới hạn (vùng khí-lỏng) nên phản ứng giữa NaOH và bề mặt oxit titan xảy ra rất mãnh liệt. Thông thường phản ứng này đòi hỏi xảy ra trong điều kiện khắc nghiệt (áp suất và nhiệt độ cao), ngược lại trong điều kiện siêu âm, phản ứng hóa học xảy ra rất ôn hòa ở nhiệt độ và áp suất phòng. Việc nghiên cứu cơ chế phản ứng đòi hỏi nhiều nghiên cứu chi tiết hơn, chúng tôi dự đoán có thể phản ứng xảy ra tạo các muối titanat natri ở vùng siêu tới hạn. Sau đó quá trình trung hòa thì muối này bị thủy phân và cho trở lại titania hidrat (TiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O). Quá trình phản ứng đẳng hướng nên các hạt ban đầu bị bào mòn (hay cắt gọt) theo mọi hướng như nhau nên hạt thu được có dạng hình cầu. Như vậy quá trình siêu âm hóa học phụ thuộc vào nồng độ của NaOH và cường độ sóng siêu âm. Có thể nhận thấy kích thước hạt giảm khi nồng độ NaOH tăng nghĩa là phản ứng hóa học giữa bề mặt TiO<sub>2</sub> và NaOH tăng lên khi nồng độ NaOH tăng và khi nồng độ NaOH tăng đến một ngưỡng nào đó thì nó có tác dụng cản trở sự



Hình 5: Phổ UV-Vis của metyl đỏ và bột TiO<sub>2</sub> sau thời gian chiếu UV

truyền sóng siêu âm nên phản ứng hóa học xảy ra do sóng siêu âm không còn nữa. Trong nghiên cứu ở đây, nồng độ NaOH khoảng 5 M là thích hợp để quá trình siêu âm hóa học xảy ra tốt nhất.

Hình 5 trình bày phổ UV-Vis của metyl đỏ nồng độ  $2.10^{-4}$  M và các sản phẩm trên xúc tác oxit titan anatata kích thước nano theo thời gian chiếu tia cực tím khác nhau. Metyl đỏ xuất hiện vân hấp thụ mạnh ở 425 nm do sự chuyển điện tử n-p\* của nhóm —N=N, một vân đặc trưng khác ở 220 nm có thể qui cho sự chuyển điện tử p-p\* liên quan đến nhân thơm [7]. Các đỉnh cực đại hấp thụ giảm dần chứng tỏ nồng độ của metyl đỏ giảm dần do bị phân hủy dưới tác dụng quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> kích thước nano. Phản ứng mất màu xảy ra do sự biến mất của liên kết azo tức là sự biến mất vân hấp thụ ở 425 nm. Từ đường 5 và 6 trên hình 5 có thể nhận thấy rằng vân hấp thụ màu biến mất trước. Tuy nhiên, sau khi phá vỡ liên kết azo thì lượng vòng của nhân thơm tăng lên, sau đó mới giảm xuống theo quy luật. Sau thời gian chiếu 300 phút, vân ở 425 biến mất, trong khi đó vân ở 220 nm vẫn còn vai, tuy vậy đỉnh hấp thụ của nó chuyển về sóng dài hơn nghĩa là tạo ra các sản phẩm dễ bị phân huỷ hơn.

#### IV - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu tổng hợp TiO<sub>2</sub> hạt cầu với

kích thước nano bằng phương pháp siêu âm.  $\text{TiO}_2$  được thủy phân trong môi trường kiềm nồng độ 5 M có sự tăng cường của sóng siêu âm. Titania có dạng hạt cầu với kích thước khoảng 70 nm. Sản phẩm thu được có hoạt tính quang hóa cao. Ưu điểm của phương này là điều kiện tổng hợp đơn giản, đi từ nguyên liệu rẻ tiền, sản phẩm có độ lặp lại cao, dễ sử dụng.

**Lời cảm ơn:** Công trình này hoàn thành nhờ sự tài trợ đề tài nghiên cứu cơ bản của Bộ Khoa học và Công nghệ.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Fujishims, K. Hashimoto, T. Watanabe.  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis Fundamentals Applications, Tokyo, Japan (1999).
2. Nguyễn Văn Dũng, Hoàng Hải Phong, Trần Thị Minh, Lê Phương Thu. Hội nghị Ứng dụng Vật lý toàn quốc lần thứ 2, 10-11/12/2004, Tp. Hồ Chí Minh.
3. D. N. Srivastava, N. Perkas, A. Zaban, and A. Gedanken. Pure Appl. Chem., Vol. 19 (9), 1509 - 1517 (2002).
4. Dinh Quang Khieu, O. Abe, Strontium titanate prepared by mechanical reaction". Proc. APT, Bangkok (Thailand), CD-ROM T-H(1)-6#0028 (2000).
5. R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Backie academic and professional, 59 - 70 (2000).
6. A. Gedanken. Current Science, Vol. 85 (12), 1720 - 1722 (2003).
7. Jerzy A. Mielczarski, Gonzalo Montes Atenas, Ela Mielczarski. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 56, 289 - 303 (2005).