TỔNG HỢP NANO TIO_2 DẠNG ỐNG (TIO_2 NANOTUBES) BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

SYNTHESIS OF TIO_2 NANOTUBES FROM COMMERCIAL TIO_2 VIA A HYDROTHERMAL METHOD

Phạm Như Phương, Phan Thanh Sơn, Lê Văn Long, Nguyễn Ngọc Tuân, Nguyễn Đình Lâm

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng

TÓM TẮT

Nano TiO_2 dạng ống được tổng hợp từ TiO_2 thương mại bằng phương pháp thủy nhiệt từ huyền phù TiO_2 thương mại trong NaOH đậm đặc lần đầu tiên được tổng hợp thành công tại trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng. Sản phẩm thu được có cấu trúc dạng nano ống đồng nhất. Các tính chất đặc trưng của TiO_2 nanotubes (TNT) được đánh giá bằng các phương pháp hóa lý hiện đại: nhiễu xạ tia X (XRD), hấp phụ đẳng nhiệt N_2 ở 77K và xác định bề mặt riêng theo lý thuyết BET, kính hiển vi điện tử quét (SEM), và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy TNTs có cấu trúc chủ yếu là pha anatase, có bề mặt riêng được tăng cường và lớn gấp khoảng 8,5 lần so với TiO_2 nguyên liệu ban đầu, cấu trúc của TNT dạng ống với đường kính có kích thước nano và đồng nhất cỡ 7nm. Hoạt tính quang hóa của TNT được tăng lên nhiều lần và được kiểm chứng bằng quá trình khử lưu huỳnh sâu nhiên liệu diesel.

ABSTRACT

TiO_2 nanotubes have been successfully synthesized via a hydrothermal synthesis, from the suspension of commercial TiO_2 in concentrated sodium solution at Da Nang University of technology. The obtained products have the structure of homogenous nano-tubular form. The synthesized TiO_2 nanotubes have been characterized by the modern physicochemical techniques such as X ray diffraction (XRD), N_2 adsorption – desorption isotherm measurements using the BET theory for determining the specific area surface, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). This physicochemical characterization proves that TiO_2 nanotubes (TNT) is essentially formed by the anatase phase, very high specific area surface, 8.5 times higher than the commercial TiO_2, with the diameter of about 7 nm. The photo-catalytic activity of our TiO_2 nanotubes has been well enhanced and confirmed by deep desulfurization of diesel.

1. Giới thiệu

Vật liệu Titandioxide có cấu trúc nano ống – TiO_2 nanotubes (TNT) đã và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nhờ vào khả năng ứng dụng đa dạng của nó trong nhiều lĩnh vực như: tế bào quang điện mặt trời[1-3], cảm biến khí[4-5], pin nhiên liệu, các thiết bị quang điện, xúc tác quang hóa, công nghệ tự làm sạch[6], quang điện phân nước tạo hydro[7]... Trong những năm gần đây vật liệu TiO_2 có cấu trúc nano như nano sợi, nano ống, nano thanh được tổng hợp thành công. Trong đó TNT với những ưu điểm như bề mặt riêng lớn, cấu trúc dạng ống, có khả năng trao đổi ion và khả năng quang hóa rất thuận lợi cho các phản ứng[8].

Hiện nay có các phương pháp tổng hợp nano TiO_2 ống như: Oxy hóa bằng phương pháp điện hóa trên điện cực anot, phương pháp sử dụng hợp chất tạo cấu trúc, phương pháp thủy nhiệt... Dựa trên các đánh giá tổng quan về yếu tố sản xuất, tính chất, cơ chế phản ứng và các ứng dụng tương ứng của nano TiO_2 ống thực hiện bởi các phương pháp trên so với phương pháp thủy nhiệt, hoặc là không thích hợp với quy mô lớn, hoặc là hiệu quả tách, kết tinh các ống nano thấp[9]. Với những ưu điểm như chi phí hiệu quả, dễ dàng tạo được các ống TiO_2 nano và tính khả thi, khả dụng rộng rãi… chúng tôi đã lựa chọn phương pháp thủy nhiệt và đã tổng hợp thành công nano TiO_2 dạng ống có pha tinh thể chủ yếu là anatase từ nguồn TiO_2 thương mại dạng bột, sẵn có trên thị trường Việt Nam. Nano TiO_2 ống với đường kính đồng nhất có kích thước khoảng 7nm được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và qua quá trình xử lý trao đổi ion, sau đó nung ở nhiệt độ cao. Hoạt tính quang hóa của nano TiO_2 ống sẽ được kiểm tra bằng khả năng khử lưu huỳnh trong dầu Diesel.

Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày các kết quả của việc tổng hợp từ nano TiO_2 dạng ống từ TiO_2 thương mại, là nguồn nguyên liệu dễ kiếm, không độc hại và rẻ tiền, lần đầu tiên được thực hiện thành công tại trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng.

2. Thực nghiệm

2.1 Tổng hợp nano TiO_2 dạng ống từ TiO_2 thương mại

Nano TiO_2 dạng ống được tổng hợp từ nguyên liệu ban đầu là bột TiO_2, một sản phẩm thương mại (độ tinh khiết 99,4%), kích thước hạt trung bình khoảng 0,13μm được cung cấp trên thị trường bởi công ty TNHH ROHA Dyechem Việt Nam, được sử dụng trực tiếp không qua bất kỳ quá trình xử lý nào. Quá trình tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt đi được tiến hành như sau: Bột TiO_2 thương mại được phân tán trong dung dịch NaOH đậm đặc bằng máy khuấy từ trong 1 h, huyền phù này sau đó được chuyển sang thiết bị Autoclave với lớp lót bằng Teflon. Quá trình tổng hợp thủy nhiệt được tiến hành trong khoảng nhiệt độ từ 130 – 180°C với thời gian tổng hợp từ 12 – 36h. Tỉ lệ mol TiO_2 :NaOH là 1:20 – 1:30. Kết thúc quá trình thủy nhiệt, chất rắn trong Autoclave được lọc, rửa sạch bằng nước cất rồi ngâm trong dung dịch axit HCl loãng trong 1 giờ. Sau đó, sản phẩm được rửa lại bằng nước cất cho đến pH trung tính. Sau đó, được sấy khô ở 100 ^{o}C rồi nung trong không khí tại nhiệt độ 500°C trong 2h.

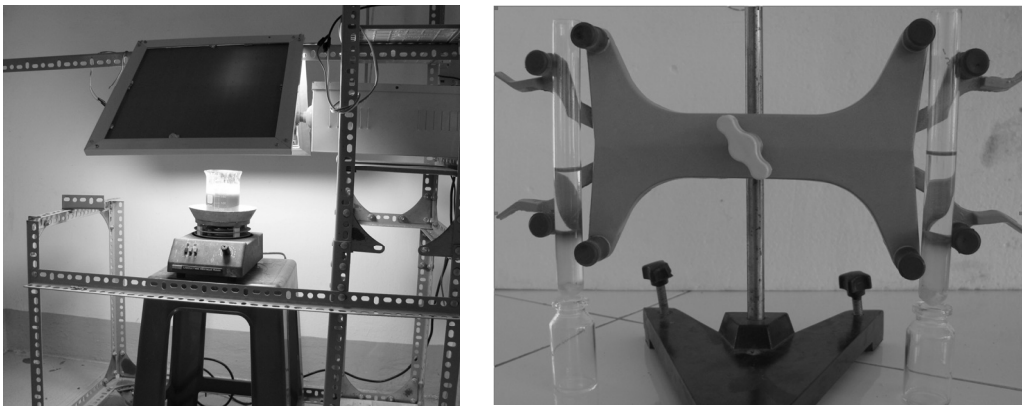
2.2 Các phương pháp đánh giá đặc trưng

Sản phẩm thu được được đánh giá đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý hiện đại: nhiễu xạ tia X (XRD), hấp phụ đẳng nhiệt N_2 ở 77K và xác định bề mặt riêng theo lý thuyết BET, hình thái của sản phẩm được chứng minh bằng hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Giãn đồ nhiễu xạ tia X được ghi lại trong góc quét 2θ từ 10 – 80° nhờ máy D8 advance của hãng Bruker, sử dụng sự phát xạ Cu Kα1 (λ = 0,16 Å) là nguồn phát xạ tia X, thiết bị được trang bị một đầu dò phân tán năng lượng SOL – XE. Sản phẩm được nghiên cứu hấp phụ đẳng nhiệt N_2 ở 77K trên

thiết bị chuyên dụng Model BET 201A và xác định bề mặt riêng theo lý thuyết BET. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được thực hiện nhờ thiết bị SEM S – 4 800 của hãng Hitachi. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua được quan sát nhờ thiết bị JEOL JEM – 1010 (80 kV), trong kỹ thuật này mẫu được phân tán trong ethanol nhờ sóng siêu âm và sau đó chuyển lên một lưới bằng đồng có phủ cacbon.

2.3. Kiểm tra hoạt tính quang hóa của nano TiO_2 dạng ống bằng cách xử lý lưu huỳnh trong dầu diesel

Diesel thương mại (DO 2500) sau khi mua về được xử lý bằng hấp phụ qua cột silicagel để loại bỏ các hợp chất gây màu và các hợp chất chứa lưu huỳnh đã bị ô-xy hóa trong quá trình lưu trữ và vận chuyển (Sulfoxide và sulfone). Hàm lượng lưu huỳnh còn lại sau khi hấp phụ sơ bộ là 807 ppm. Nhiên liệu Diesel này sau đó được xử lý bằng TiO_2 thương mại và nano TiO_2 ống (1g xúc tác cho 100 ml dầu diesel) dưới tác dụng của bức xạ từ đèn cao áp hơi thủy ngân (OSRAM 250W) được sử dụng như một nguồn phát quang phổ mặt trời (ánh sáng trắng). Mẫu được lấy ra tuần tự từ thiết bị phản ứng theo thời gian 20, 40, 60, 80, 100 và 120 phút được ly tâm để tách xúc tác và đem đi hấp phụ Sulfone bằng silicagel trước khi đem xác định hàm lượng lưu huỳnh bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF) trên máy TS – 100V của hãng MITSHUBISHI. Sơ đồ hệ thống thiết bị để ô-xy hóa quang hóa và hấp phụ lưu huỳnh được trình bày trên hình 1.

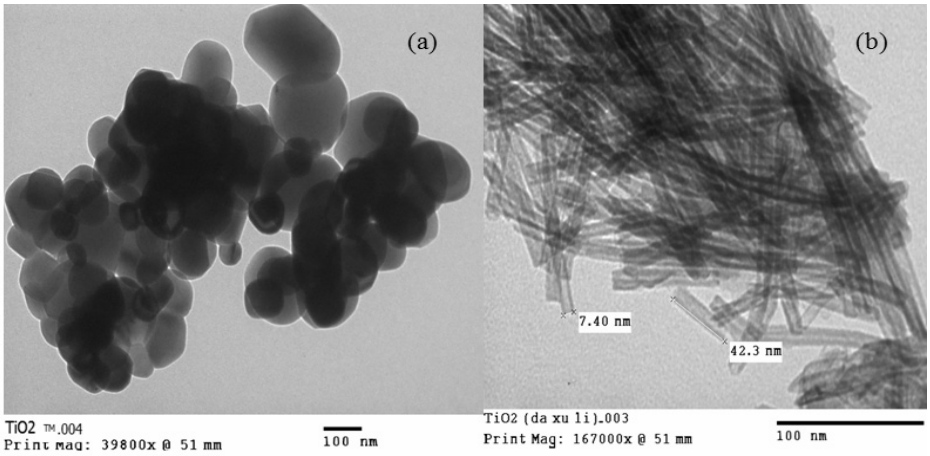


Hình 1. *Thiết bị phản ứng quang hóa và hấp phụ lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel*

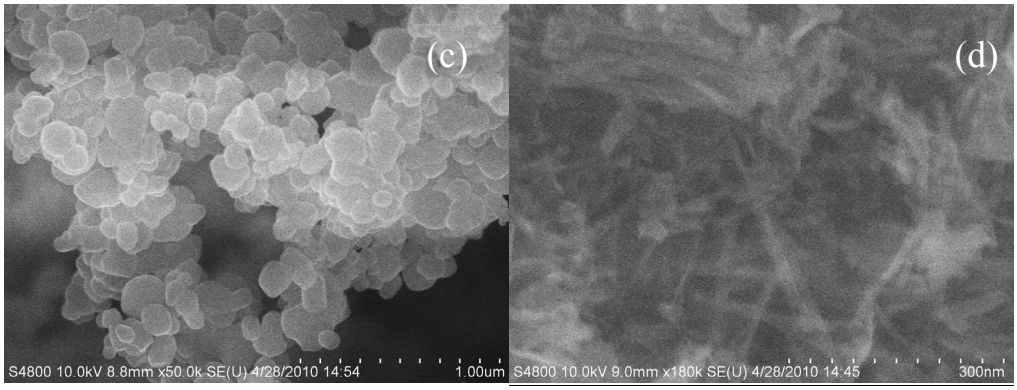
3. Kết quả và biện luận

3.1. Kết quả về hình thái cấu trúc của TiO_2 nanotubes tổng hợp từ TiO_2 thương mại dạng hạt

Sản phẩm TiO_2 nanotube được thu ảnh trên kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Ảnh thu được được so sánh với cấu trúc của nguyên liệu bột TiO_2. Kết quả của các nghiên cứu này được trình bày trên hình 2 và hình 3 cho thấy rằng nguyên liệu TiO_2 thương mại có dạng bột ban đầu với kích thước micro đã chuyển hóa hoàn toàn thành TiO_2 nanotubes dạng ống với đường kính ổn định trong khoảng 7 và hoàn toàn không tìm thấy các cấu trúc khác trong sản phẩm TiO_2 nanotubes.

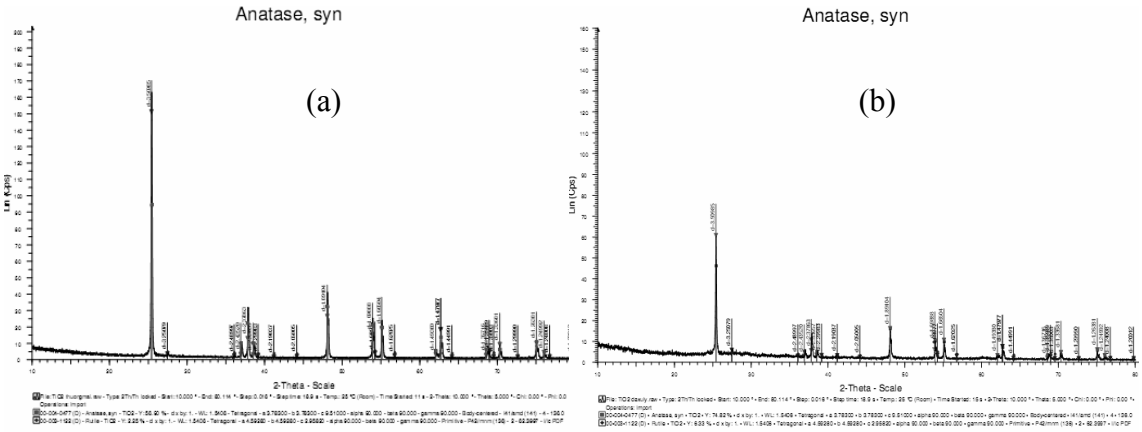


Hình2. *Ảnh thu được từ kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của TiO_2 thương mại (a) và TiO_2 nanotubes (b)*



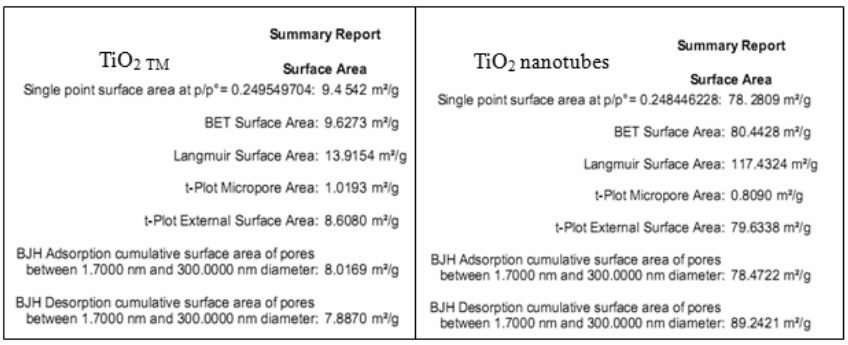
Hình 3. *Ảnh thu được từ kính hiển vi điện tử quét (SEM) của TiO_2 thương mại (c) và TiO_2 nanotubes (d)*

Cấu trúc pha của sản phẩm nano TiO_2 dạng ống được khẳng định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) có cấu trúc chủ yếu là pha annatase, pha có hoạt tính quang hóa cao của TiO_2. Kết quả nghiên cứu bằng XRD của nguyên liệu và sản phẩm của quá trình tổng hợp thủy nhiệt được trình bày trên hình 4 cho thấy cấu trúc pha của TiO_2 được bảo toàn. Tín hiệu nhiễu xạ trên sản phẩm nano TiO_2 ống có độ phân giải nhỏ hơn là hoàn toàn phù hợp với kết quả đã được xác nhận như khi nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử, một lần nữa khẳng định cấu trúc nano của sản phẩm TiO_2 thu được bằng phương pháp thủy nhiệt.



Hình 4. *Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) của TiO_2 thương mại (a) và nano TiO_2 ống (b)*

Bề mặt riêng của nguyên liệu TiO_2 thương mại và nano TiO_2 ống tổng hợp được xác định bằng phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt N_2 ở 77K và được so sánh và trình bày trên hình 5.

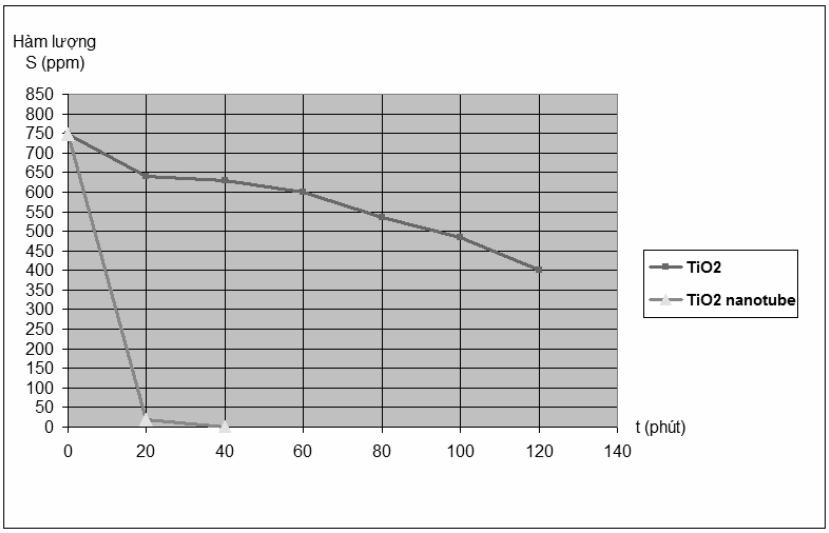


Hình 5. *Hấp phụ và giải hấp đẳng nhiệt của TiO_2 thương mại và nano TiO_2 ống.*

Kết quả thu được trên hình 5 cho thấy rằng bề mặt riêng của sản phẩm nano TiO_2 ống lớn gấp 8,5 lần so với bề mặt riêng của TiO_2 nguyên liệu ban đầu, đồng thời quá trình tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt cũng đã giảm đáng kể phần bề mặt vi xốp (micropore) xuống còn $0{,}8m^2.g^{-1}$, đây là một lợi thế đáng kể khi sử dụng sản phẩm nano TiO_2 ống để làm xúc tác vì sẽ hạn chế được sự khống chế khuếch tán trong các lỗ vi xốp như thường gặp trên các loại xúc tác thông dụng.

3.2. So sánh hoạt tính quang hóa của nano TiO_2 ống và bột TiO_2 thương mại

Như đã trình bày trên hình 2 và hình 3, TiO_2 thương mại có cấu trúc dạng hạt với kích thước micro, khoảng 0,10 – 0,13μm được biến tính thành nano TiO_2 ống có cấu trúc dạng ống với đường kính ống trung bình từ 7nm. Hoạt tính quang hóa cao của nano TiO_2 ống còn được kiểm tra bằng quá trình khử lưu huỳnh trong dầu diesel, kết quả trong đồ thị hình 6, chỉ sau 20 phút phản ứng dưới ánh sáng đèn cao áp, hàm lượng lưu huỳnh giảm xuống rất thấp (19 ppm) và hoàn toàn hết sau 40 phút cho thấy hoạt tính quang xúc tác cao của nano TiO_2 ống.



Hình 6. *Mối quan hệ giữa thời gian phản ứng quang hóa trên xúc tác TiO_2 thương mại và nano TiO_2 ống vaới hàm lượng lưu huỳnh còn lại trong nhiên liệu diesel.*

4. Kết luận

Bằng phương pháp thủy nhiệt, lần đầu tiên tại Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng đã tổng hợp thành công nano TiO_2 dạng ống từ bột TiO_2 thương mại. Các phương pháp phân tích hóa lý cho thấy cấu trúc pha anatase của nano TiO_2 dạng ống được bảo toàn với kích thước nano trong khoảng 7nm. Sự gia tăng bề mặt riêng lên hơn 8 lần và gần như không có lỗ vi xốp đã tăng mạnh khả năng quang hóa của xúc tác và được khẳng định qua quá trình khử lưu huỳnh sâu nhiên liệu diesel bằng phương pháp ô-xy hóa quang hóa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature 353 (1991) 737.

[2] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, F. Wang, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 14943.

[3] M. Dürr, A. Schmid,M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles, Nat. Mater. 4 (2005) 607.

[4] L.R. Skubal, N.K. Meshkov, M.C. Vogt, J. Photochem. Photobiol., A Chem. 148 (2002) 103.

[5] K.R. Meier, M. Gratzel, ChemPhysChem 3 (2002) 371.

[6] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37.

[7] M. Thelakkat, C. Schmitz, H.W. Schmidt, Adv. Mater. 14 (2002) 577.

[8] Hsin-Hung Ou, Shang-Lien Lo. Separation and Purification Technology 58 (2007) 179–191.

[9] B. Poudel, W.Z. Wang, C. Dames, J.Y. Huang, S. Kunwar, D.Z. Wang, D. Banerjee, G. Chen, Z.F. Ren, *Nanotechnology* 16 (2005) 1935–1940.

[10] Daoai Wang, Feng Zhou, Ying Liu, Weimin Liu. *Materials Letters* 62 (2008) 1819-1822.