

THIẾT KẾ HỆ THỐNG THỦY NHIỆT VÀ CHẾ TẠO CẤU TRÚC ỐNG NANO TiO₂

LÊ THỊ NGỌC TÚ*, TRẦN BÁ TOÀN**, VŨ THỊ HẠNH THU***

TÓM TẮT

Cấu trúc ống nano TiO₂ được tổng hợp thành công từ bột TiO₂ thương mại bằng phương pháp thủy nhiệt. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt lên cấu trúc ống nano TiO₂ được phân tích và đánh giá bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Ở nhiệt độ 130°C và thời gian 22 giờ, ống nano TiO₂ có độ đồng đều với đường kính 10÷12nm. Kết quả đánh giá tính năng quang xúc tác cũng cho thấy ống nano TiO₂ có tính năng quang xúc tác cao hơn so với bột TiO₂.

Từ khóa: TiO₂, ống nano, thủy nhiệt, quang xúc tác.

ABSTRACT

Designing Hydrothermal system and building fabrication Ti O₂ nanotubes structure

TiO₂ nanotubes structures (TNTs) have been successfully fabricated from commercial TiO₂ powder by hydrothermal method. The influence of hydrothermal temperature on TiO₂ nanotubes structures were investigated by using X-ray diffraction (XRD), Transmission electron microscope (TEM). TiO₂ nanotubes with 10÷12 nm uniform diameter were formed at 130°C and 22 hours. The results showed that TiO₂ nanotubes are higher photocatalytic activity than TiO₂ powder.

Keywords: TiO₂, nanotubes, hydrothermal, photocatalyst.

1. Mở đầu

Vật liệu TiO₂ cấu trúc nano đã và đang được nghiên cứu ứng dụng trong lĩnh vực quang xúc tác bởi khả năng quang xúc tác lớn, khả năng ôxi hóa mạnh, cấu trúc ổn định, giá thành rẻ và thân thiện với môi trường. Trong đó TiO₂ dạng ống đang thu hút sự quan tâm bởi diện tích hiệu dụng lớn, cấu trúc dạng ống dễ thu hồi, tính chất truyền dẫn điện tích, khả năng quang xúc tác cao, cũng như khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực: Chất mang trong pin mặt trời chất màu nhạy quang (dye-sensitized solar cells), làm điện cực, quang điện phân nước tạo hydro và quang xúc tác để xử lý các hợp chất hữu cơ, xử lý nước và diệt vi khuẩn [9]... Có nhiều phương pháp khác nhau để chế tạo ống nano TiO₂, trong đó có ba phương pháp thường được sử dụng: Phương pháp điện hóa trên điện cực anốt [5], phương pháp sol-gel [6] và phương pháp thủy nhiệt [4]. Tuy nhiên phương pháp thủy nhiệt được quan tâm bởi quy trình thực hiện đơn giản, chi phí thấp, an toàn, cấu trúc ống nano thu được có độ đồng nhất cao. Phương pháp này được sử dụng đầu tiên bởi nhóm tác giả Kasuga và cộng sự để chế tạo cấu trúc ống nano

* ThS, Trường Đại học Đồng Tháp; Email: lntnu@dtu.edu.vn

** ThS, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TPHCM

*** TS, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TPHCM

TiO₂, phương pháp này sử dụng một bình kín gọi là bình áp suất dưới sự điều khiển của nhiệt độ và áp suất phản ứng sẽ xảy ra trong dung dịch nước [8]. Nhiệt độ có thể nâng cao hơn nhiệt hóa hơi của nước nhằm đạt đến áp suất hơi bão hòa. Bột TiO₂ được cho vào dung dịch NaOH có nồng độ 2.5÷20M và được giữ nhiệt từ 100÷150°C suốt nhiều giờ trong bình áp suất. Ống nano TiO₂ được tạo thành sau khi sản phẩm được rửa sạch với dung dịch axit HCl loãng và nước cất. Kết quả là các ống nano TiO₂ thu được có đường kính trung bình khoảng 10nm gồm nhiều vách, mỗi vách có độ dày khoảng 1nm.

Trong phương pháp thủy nhiệt, dung môi thường sử dụng là các axit hoặc bazơ. Điều kiện chế tạo ở môi trường áp suất và nhiệt độ cao. Vì vậy, hệ thủy nhiệt phải đảm bảo các yêu cầu: 1) Phải kín (không trao đổi với môi trường không khí bên ngoài); 2) Chịu được nhiệt độ và áp suất cao; 3) Thành bình không phản ứng, không bị ăn mòn bởi các hóa chất bazơ, axit ở nhiệt độ thường và nhiệt độ cao; 4) Hệ hoạt động phải ổn định (nhiệt độ cung cấp...); 5) Vận hành đơn giản, an toàn. Với những yêu cầu trên cùng với điều kiện của phòng thí nghiệm bộ môn, việc thiết kế và xây dựng một thống thủy nhiệt là có thể thực hiện được, không cần phải mua những hệ thống được thiết kế sẵn vì giá thành khá đắt đỏ. Bên cạnh đó việc chế tạo và nghiên cứu cấu trúc dạng ống của vật liệu TiO₂ nhằm ứng dụng vào lĩnh vực quang xúc tác là cần thiết.

Trong bài báo này, chúng tôi đã thiết kế thành công hệ thống thủy nhiệt và tiến hành chế tạo cấu trúc ống TiO₂ trên hệ thủy nhiệt vừa được xây dựng. Quá trình chế tạo cấu trúc ống nano TiO₂ sẽ được khảo sát theo nhiệt độ thủy nhiệt- một thông số ảnh hưởng đáng kể đến quá trình hình thành cấu trúc ống của vật liệu TiO₂. [7]

2. Thực nghiệm

2.1. Thiết kế hệ thống thủy nhiệt

Hệ thủy nhiệt bao gồm hai bộ phận chính: Bình thủy nhiệt và bộ phận gia nhiệt.

Bình thủy nhiệt gồm: Bình chứa mẫu và bình bảo vệ.

- Bình chứa mẫu được gia công từ vật liệu teflon nên còn gọi là bình teflon, ưu điểm của teflon là trơ với các phản ứng hóa học, truyền nhiệt tốt, áp suất cao, dễ tạo hình, chịu nhiệt độ giới hạn khoảng 200°C. Miệng bình và nắp bình được gia công chính xác để đảm bảo độ kín. Chức năng: chứa hỗn hợp các dung dịch phản ứng, giữ bình ở thể tích không đổi để phản ứng xảy ra ở nhiệt độ và áp suất cao.

- Bình bảo vệ được làm từ vật liệu thép không gỉ (inox), nắp và miệng bình được gia công tạo nên các ren để khi vặn chặt sẽ nén nắp bình teflon bên trong. Chức năng: Làm vỏ ngoài, tạo áp lực giữ chặt, làm kín bộ phận chứa mẫu, giúp ổn định bộ phận chứa mẫu.

Bộ phận gia nhiệt (lò sấy): sử dụng lò sấy có nhiệt độ thay đổi với quy trình tự động để làm bộ phận gia nhiệt cho quá trình thủy nhiệt; chức năng cung cấp nhiệt cho bình thủy nhiệt.

Hệ thủy nhiệt được lồng ghép như sau: Dung dịch hóa chất được cho vào bộ phận chứa mẫu sau khi đậy kín được cho vào trong bộ phận bảo vệ; sau đó được đưa vào bộ

phân gia nhiệt để gia nhiệt cho quá trình thủy nhiệt.

2.2. Chế tạo ống nano TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt

Ống nano TiO_2 (TNTs) được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt trên hệ thủy nhiệt được thiết kế ở nội dung 2.1 với nguồn nguyên liệu ban đầu là bột TiO_2 thương mại, sản phẩm của Công ty Merck (TiO_2 -Merck), độ tinh khiết >99%, có màu trắng sữa mịn.

Quy trình tổng hợp được thực hiện như sau: Bột TiO_2 được phân tán trong dung dịch NaOH 10M, tỉ lệ mol TiO_2 :NaOH là 1:30 bằng máy khuấy từ trong thời gian 3 giờ, huyền phù này sau đó được thủy nhiệt trong bình autoclave có lót teflon trong khoảng nhiệt độ $80^\circ\text{C} \div 145^\circ\text{C}$ trong thời gian 22 giờ; sản phẩm thu được, được lọc rửa sạch bằng nước cất rồi ngâm trong dung dịch axit HCl 0,01M loãng trong thời gian 2 giờ. Sau đó rửa lại bằng nước cất cho đến pH trung tính và sấy khô ở 100°C . Sản phẩm cuối cùng được nung trong không khí ở nhiệt độ 450°C trong 2 giờ với tốc độ nâng nhiệt là $5^\circ/\text{phút}$.

Sản phẩm ống nano TiO_2 thu được được phân tích, đánh giá bởi các phương pháp lí hóa đặc trưng như: Xác định cấu trúc và thành phần pha bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (D8-ADVANCE); vi cấu trúc, hình thái và kích thước ống bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEM-1400). Tính năng quang xúc tác được đánh giá bằng dung dịch Methylene Blue ($C_M = 50\text{mg/l}$, thể tích $V = 10\text{ ml}$) và axit terephthalic ($C_M = 2 \times 10^{-5}\text{mol/l}$) với khối lượng chất xúc tác $m_{\text{TiO}_2} = 25\text{mg}$.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hệ thống thủy nhiệt

- Hệ thủy nhiệt được thiết kế sao cho đảm bảo các điều kiện về áp suất và nhiệt độ trong quá trình thủy nhiệt. Các thông số kĩ thuật của bình teflon được thiết kế như sau: Đường kính $d = 2r = 67\text{mm}$, chiều cao $h = 55\text{mm}$, thể tích của bình là $V = \pi \cdot r^2 \cdot h \approx 190\text{ml}$ (hình 1a). Bình bảo vệ được gia công bằng thép không gỉ (inox) (hình 1b) có thể tích lớn hơn bình teflon để có thể để bình teflon ở bên trong (hình 1c).

Thể tích của bình teflon khi thiết kế có thể lớn nhỏ tùy vào mục đích sử dụng, thể tích của bình không ảnh hưởng đến quá trình thủy nhiệt do đó để đảm bảo cho quá trình thủy nhiệt thì bình phải đảm bảo kín và lượng mẫu chứa trong bình khi thủy nhiệt không được quá đầy. Ở các công trình [2], [10], khi thủy nhiệt đều có thể tích mẫu/thể tích bình tương ứng là 200/500ml và 140/200ml.



a) Bình chứa mẫu (bình teflon)



b) Bình bảo vệ (bình thép không gỉ)



c) Bình thủy nhiệt

Hình 1. Bình thủy nhiệt được thiết kế

Bình thủy nhiệt được thiết kế hoàn chỉnh (hình 2a) và đưa vào bộ phận gia nhiệt (máy sấy) khi tiến hành thủy nhiệt (hình 2b).



a)

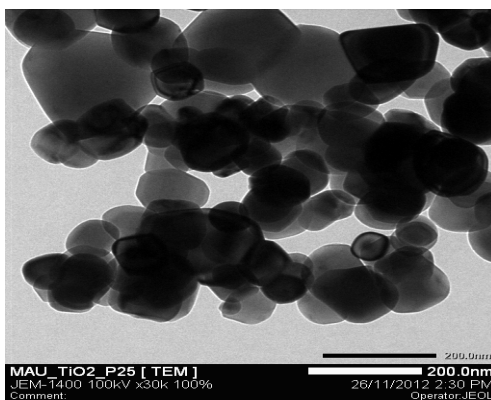


b)

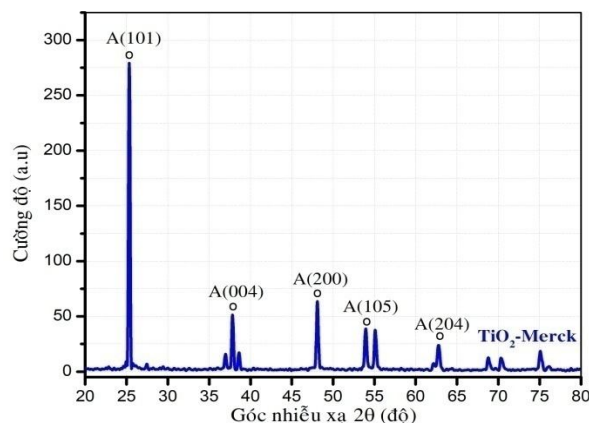
Hình 2. Bình thủy nhiệt được thiết kế hoàn chỉnh (a) và khi đưa vào máy sấy (b)

3.2. Đặc điểm cấu trúc ống nano TiO_2 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

3.2.1. Đặc điểm hình thái và cấu trúc của bột TiO_2



Hình 3. Ảnh TEM của bột TiO_2 - Merck



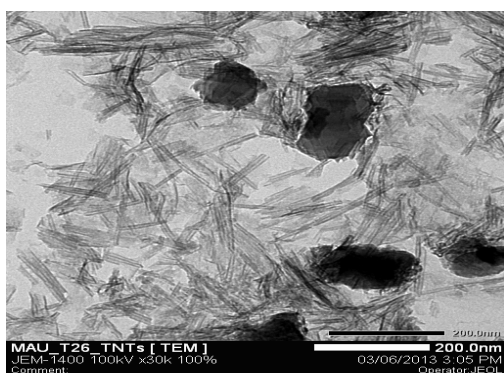
Hình 4. Ảnh XRD của bột TiO_2 - Merck

Hình 3 và 4 là ảnh TEM và XRD của bột TiO_2 - Merck. Kết quả phân tích cấu trúc của bột TiO_2 -Merck cho thấy, bột có kích thước khá đều, đường kính $70 \div 250$ nm, có pha kết tinh chủ yếu là anatase gồm A(004), A(200), A(105), A(204) và đỉnh đặc trưng A(101). Sử dụng bột này để chế tạo và khảo sát ống nano TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt và theo dõi quá trình hình thành cấu trúc ống nano TiO_2 theo nhiệt độ.

3.2.2. Đặc điểm hình thái và cấu trúc của ống nano TiO_2 theo nhiệt độ thủy nhiệt

Hình 5 là ảnh TEM của các mẫu TNTs chế tạo ở các nhiệt độ: $80^\circ C$ (TNTs - $80^\circ C$), $110^\circ C$ (TNTs- $110^\circ C$), $130^\circ C$ (TNTs - $130^\circ C$) và $145^\circ C$ (TNTs- $145^\circ C$) với thời gian thủy nhiệt là 22h. Kết quả cho thấy, ở nhiệt độ $80^\circ C$ đã hình thành cấu trúc dạng ống với chiều dài khoảng từ $20 \div 300$ nm, đường kính khoảng $5 \div 9$ nm, đồng thời vẫn

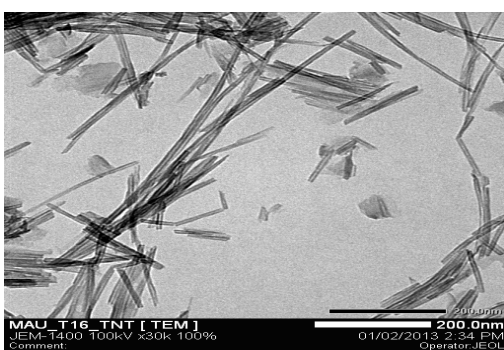
còn dạng khối của bột. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên 110°C thì ống tạo ra có chiều dài, đường kính thay đổi lớn hơn tương ứng $10\div 900\text{ nm}$ và $9\div 12\text{ nm}$. Ở nhiệt độ thủy nhiệt 130°C , chiều dài ống tương đối đồng đều cỡ vài trăm nano mét, đường kính khoảng 10 nm . Khi nhiệt độ thủy nhiệt tiếp tục tăng lên 145°C thì chiều dài ống đạt được cỡ vài trăm nm, đường kính khoảng $8\div 12\text{ nm}$, đồng thời có sự xuất hiện sự kết đám làm giảm sự đồng nhất cấu trúc TNTs. Như vậy, khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng, chiều dài ống tăng, đường kính tăng không nhiều, đến nhiệt độ thủy nhiệt đạt 145°C thì độ đồng nhất của cấu trúc ống sẽ bị giảm và cấu trúc TNTs bị phá vỡ. Ở nhiệt độ thấp dưới 100°C , áp suất tạo ra thấp không đủ để phản ứng hoàn toàn tạo TNTs. Với nhiệt độ thủy nhiệt lớn hơn 145°C , áp suất cao cỡ 10 atm , dẫn đến quá trình phân rã thành hạt, kết tụ đám và phá vỡ cấu trúc ống. Kết quả tương tự thu được trong công trình [1], trong công trình này, quá trình thủy nhiệt tiến hành với nhiệt độ từ $150^{\circ}\text{C}\div 200^{\circ}\text{C}$ cho kết quả hình thành cấu trúc TiO_2 nano dạng sợi, lớn hơn 200°C các sợi nano bị phân rã thành hạt và kết tụ đám.



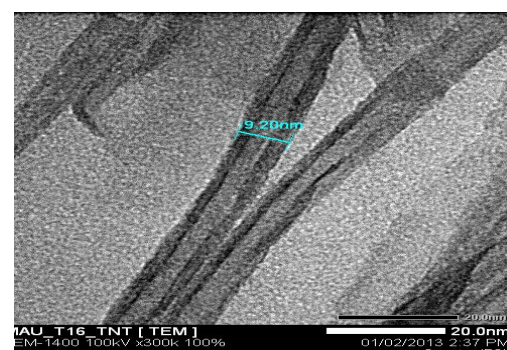
a1. TNTs- 80°C , độ phân giải 200 nm



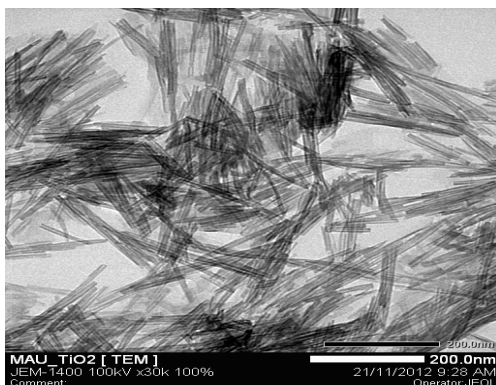
a2. TNTs- 80°C , độ phân giải 20 nm



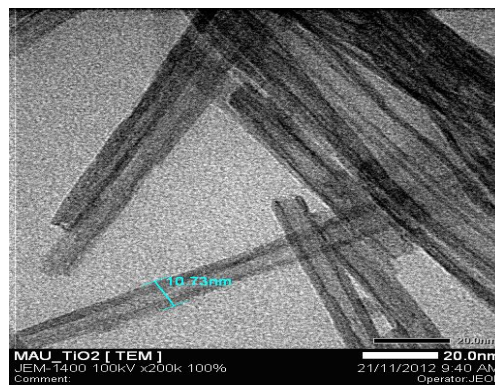
b1. TNTs- 110°C , độ phân giải 200 nm



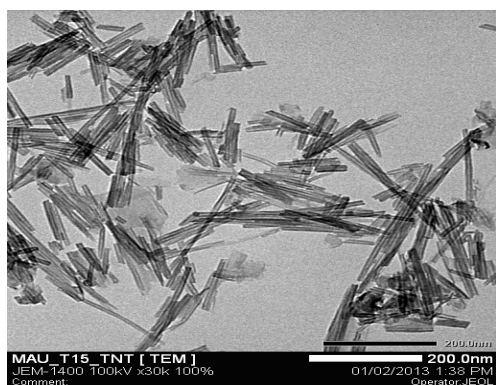
b2. TNTs- 110°C , độ phân giải 20 nm



c1. TNTs-130°C, độ phân giải 200nm



c2. TNTs-130°C, độ phân giải 20nm



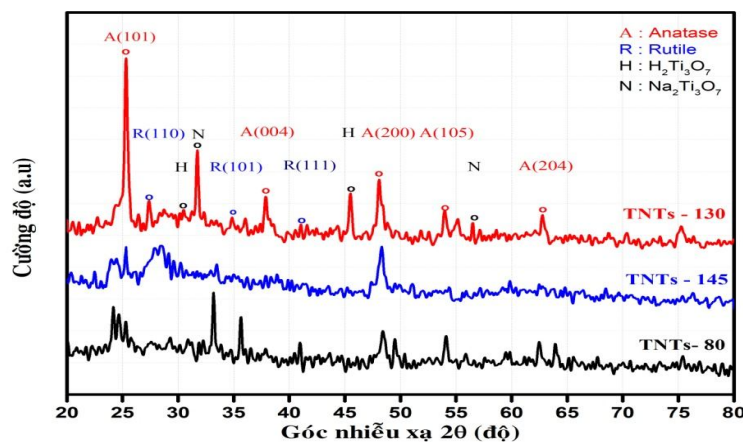
d1. TNTs-145°C, độ phân giải 200nm



d2. TNTs-145°C, độ phân giải 20nm

Hình 5. Ảnh TEM của các mẫu TNTs được chế tạo ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

Các mẫu TNTs thu được được ủ nhiệt trong không khí ở 450°C trong 2 giờ để phân tích cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình 6 là XRD của TNTs được chế tạo ở nhiệt độ khác nhau.



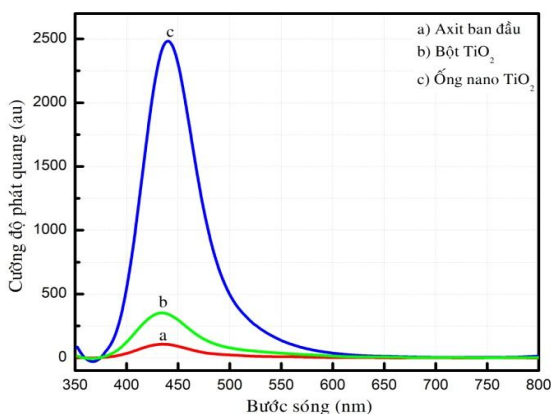
Hình 6. XRD của TNTs chế tạo ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

Kết quả cho thấy, các mẫu đều có thành phần pha anatase, rutile và tạp chất. Cụ thể đối với mẫu TNTs-80 và TNTs-145 không có đỉnh anatase đặc trưng, các đỉnh tạp chất có cường độ đáng kể, riêng đối với mẫu T-130 có đỉnh đặc trưng A(101) và R(110), ngoài ra còn có các pha tạp của $H_2Ti_3O_7$ và $Na_2Ti_3O_7$. Điều này cho thấy, khi tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp $80^\circ C$, các phản ứng hóa học xảy ra không hoàn toàn, chủ yếu là các phản ứng trao đổi ion giữa các ion Ti^{4+} , H^+ và Na^+ năng lượng thấp không đủ tham gia liên kết hình thành cấu trúc TNTs và kết tinh. Ngược lại ở nhiệt độ $145^\circ C$, cấu trúc TNTs được hình thành trong quá trình thủy nhiệt bị đứt gãy làm giảm chiều dài của TNTs đồng thời sự thay đổi liên kết hóa học dẫn đến sự thay đổi cấu trúc tinh thể theo chiều hướng giảm hình thành cấu trúc TiO_2 anatase, các pha tạp chất lại tăng. [3]

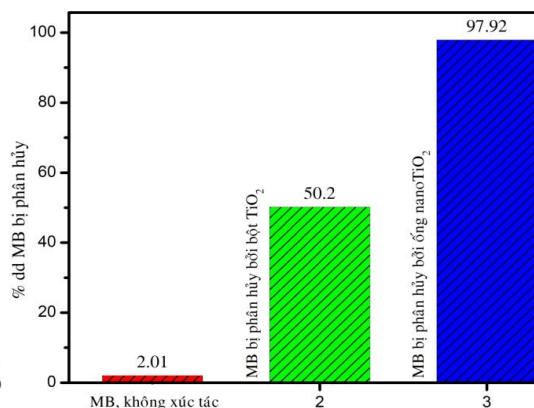
Như vậy, khi tiến hành thủy nhiệt bột TiO_2 -Merck ở nhiệt độ $130^\circ C$ trong thời gian 22 giờ, cấu trúc ống nano TiO_2 được hình thành có hình thái đồng đều với chiều dài khoảng 200nm, đường kính từ 10÷12nm. Độ kết tinh tốt thể hiện pha tinh thể đặc trưng anatase và rutile thuận lợi cho quá trình quang xúc tác.

3.2.3. Đặc điểm quang xúc tác của ống nano TiO_2

Đặc điểm quang xúc tác của ống nano TiO_2 được đánh giá thông qua phổ phát quang (PL) của axit terephthalic và độ suy giảm nồng độ dung dịch Methylene Blue (MB) khi được chiếu sáng UVA. Kết quả thu được cho thấy với cùng một lượng chất 25mg vật liệu TiO_2 , thì độ phân hủy dung dịch MB của ống nano TiO_2 sau 80 phút chiếu sáng UVA đạt được 97,92% so với bột là 50,2% (hình 7). Đối với axit terephthalic cũng cho kết quả tương tự, dung dịch axit terephthalic sau khi phản ứng quang xúc tác với ống nano TiO_2 có cường độ phát quang cao hơn so với bột TiO_2 (hình 8). Như vậy so với bột TiO_2 thì ống nano TiO_2 tính năng quang xúc tác cao hơn.



Hình 7. Sự phân hủy MB của bột TiO_2 và ống nano TiO_2 sau 80 phút chiếu sáng UVA



Hình 8. Phổ PL của axit terephthalic khi phản ứng với bột TiO_2 và ống nano TiO_2 sau 80 phút chiếu sáng UVA

4. Kết luận

Hệ thủy nhiệt được thiết kế với thể tích bình chứa mẫu $V=190\text{ml}$ đặt trong bình bảo vệ là thép không gỉ đảm bảo các yêu cầu về áp suất và nhiệt độ trong quá trình thủy nhiệt. Ống nano TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt với tỉ lệ mol $\text{TiO}_2:\text{NaOH}$ là 1:30, thời gian thủy nhiệt 22 giờ với nhiệt độ thủy nhiệt thay đổi từ $80^\circ\text{C}\div 145^\circ\text{C}$. Kết quả thu được cho thấy hình thái cấu trúc ống nano TiO_2 phụ thuộc vào nhiệt độ thủy nhiệt, cấu trúc thu được đạt độ đồng đều về chiều dài ở 130°C , độ kết tinh tốt thể hiện pha tinh thể đặc trưng anatase và rutile. Bên cạnh đó tính năng quang xúc tác của ống nano TiO_2 cao hơn so với bột TiO_2 mở ra khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực môi trường: xử lý chất bẩn hữu cơ và vi khuẩn trong nước nhờ cấu trúc dạng ống dễ thu hồi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chung Leng Wong, Yong Nian Tan and Abdul Rahman Mohamed (2011), “A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment”, *Journal of Environmental Management*, 92, pp.1669 – 1680.
2. Dang Viet Quang and Nguyen Hoai Chau (2013), “The Effect of Hydrothermal Treatment on Silver Nanoparticles Stabilized by Chitosan and Its Possible Application to Produce Mesoporous Silver Powder”, *Journal of Powder Technology*, pp.1-6.
3. Dawei Gong, Craig A. Grimes, and Oomman K. Varghese (2001), “Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation”, *J. Mater. Res.*, 16 (12), pp.3331-3334.
4. Farghali A.A., Zaki A.H., Khedr M.H. (2014), “Hydrothermally synthesized TiO_2 nanotubes and nanosheets for photocatalytic degradation of color yellow sunset”, *International Journal of Advanced Research*, 2(7), pp.285-291.
5. Jian-Ying Huang, Ke-Qin Zhang, and Yue-Kun Lai (2013), “Fabrication, Modification, and Emerging Applications of TiO_2 Nanotube Arrays by Electrochemical Synthesis: A Review”, *International Journal of Photoenergy*, pp.1-19.
6. Maiyalagan T., Viswanathan B. and Varadaraju U. V. (2006), “Fabrication and characterization of uniform TiO_2 nanotube arrays by sol-gel template method”, *Bull. Mater. Sci.*, 29 (7), pp.705–708.
7. Nan Liu, Xiaoyin Chen, Jinli Zhang, Johannes W. Schwank (2014), “A review on TiO_2 -based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications”, *Catalysis Today*, 225, pp.34–51.

(Xem tiếp trang 72)

8. Tomoko Kasuga , Masayoshi Hiramatsu , Akihiko Hoson , Toru Sekino , and Koichi Niihara (1998), “Formation of Titanium Oxide Nanotube”, *Langmuir*, 14(12), pp.3160–3163.
9. Xiaobo Chen and Samuel S. Mao (2007), Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications”, *Chem. Rev.*,107, pp.2891–2959.
10. Yan Li Wang, Shun Tan, Jia Wang, Zhi Jin Tan, Qiu Xia Wu, Zheng Jiao, Ming Hong Wu (2011), “The gas sensing properties of TiO₂ nanotubes synthesized by hydrothermal method”, *Chinese Chemical Letters*, 22, pp.603–606.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 29-12-2014; ngày phản biện đánh giá: 27-01-2015;
ngày chấp nhận đăng: 12-02-2015)