ẢNH HƯỞNG CỦA CHẾ ĐỘ XỬ LÝ NHIỆT TỚI CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA TiO₂ ĐIỀU CHẾ TỪ ILMENIT BẰNG PHƯƠNG PHÁP VI SÓNG

Lê Phương Thu¹, Nguyễn Văn Dũng¹ Hà Phương Uyên², Nguyễn Thị Ngọc Nga³, Trần Trí Luân³ 1-Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng- 2 – Trường ĐH Khoa Học Tự Nhiên - 3 – Trường ĐH Tôn Đức Thắng

Tóm tắt

Trong thời gian gần đây, xuất phát từ nguồn nguyên liệu ilmenite Việt Nam, nhóm nghiên cứu thuộc Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã thành công trong việc điều chế TiO₂ kích thước nanô mét với việc áp dụng quá trình thuỷ phân trong điều kiện vi sóng. Nhằm góp phần hoàn thiện qui trình điều chế xúc tác TiO₂ từ nguyên liệu ilmenite, đề tài này được tiến hành với mục đích khảo sát ảnh hưởng của chế độ xử lý nhiệt như: nhiệt độ nung và thời gian nung đến các tính chất liên quan đến ứng dụng xúc tác của nanô TiO₂ như pha tinh thể, kích thước tinh thể, tính chất bề mặt... và hoạt tính quang của xúc tác. Các ảnh hưởng này sẽ được đánh giá thông qua hiệu suất quang xúc tác làm mất màu dung dịch thuốc nhuộm Amido Black 10B và dùng các phương pháp phân tích XRF, XRD, BET, FE-SEM, TEM để đánh giá các tính chất đặc trưng của mẫu.

I. GIỚI THIỆU CHUNG

Trong công nghệ sản xuất TiO₂ theo phương pháp sulfate, giai đoạn thủy phân dung dịch titanyl sulfate (TiOSO₄) và chế độ xử lý nhiệt là quan trọng nhất để thu được sản phẩm có tính chất mong muốn. Thành phần dung dịch, phương pháp tiến hành thủy phân có ảnh hưởng đến cấu trúc của sản phẩm. Với chế độ xử lý nhiệt thích hợp sẽ thu được TiO₂ với các đặc trưng mong muốn cho ứng dụng quang xúc tác.

Nhiệt độ nung và thời gian nung ảnh hưởng trực tiếp tới cấu trúc tinh thể TiO_2 , diện tích bề mặt riêng và kích thước tinh thể[26]. Thông thường nung là biện pháp xử lý nhiệt phổ biến nhằm làm tăng hoạt tính quang xúc tác TiO_2 vì nó tác động trực tiếp đến các thông số hóa lý của xúc tác[3,9].

Trong suốt quá trình nung nhiều quá trình hóa lý diễn ra: khử nước, khử OH và khử lưu huỳnh. Đồng thời là quá trình kết tinh, phát triển tinh thể anatase cũng như xảy ra sự chuyển pha anatase --> rutile. Sự chuyển pha này xảy ra ở vùng nhiệt độ rộng 400 - 1100°C nhưng thông thường diễn ra ở khoảng 800-850°C. Khi nung TiO₂ vượt quá 400°C xuất hiện màu vàng. Điều này là do sự phát triển mạng tinh thể, tái kết tinh kèm theo sự hình thành nhân rutile và phát triển tinh thể[2].

II. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

II.1 Điều chế titan hydroxit từ Ilmenit bằng phương pháp sulfate

Sản phẩm của quá trình thủy phân sau khi đã lọc rửa thật kỹ được sấy đẳng nhiệt ở nhiệt độ 110°C trong 5 giờ và để nguội trong bình hút ẩm. Ký hiệu mẫu là T.110, với hàm lượng TiO₂ trong mẫu chiếm 98.2%, số tinh thể có kích thước trung bình < 5nm chiếm tỉ lệ đa số trong mẫu (hình 1).



Hình 1: Hàm phân bố kích thước tinh thể của mẫu T.110

Mẫu ban đầu đã hoàn tất và được chia thành nhiều mẫu có cùng khối lượng để chuẩn bị cho quá trình nung tiếp theo.

II.2 Nung

Quá trình nung được tiến hành trong lò nung chương trình điều khiển nhiệt độ tự động. Tham khảo các tài liệu [2,3,10] kết hợp với kết quả phân tích TG/DTA của mẫu T.110 (hình 3), quá trình nung mẫu được thực hiện như sau: mẫu được cân vào chén nung có nắp đậy, đặt mẫu vào trong lò ở nhiệt độ phòng, cài đặt nhiệt độ 250°C, nâng nhiệt với tốc độ 4°C/phút, lưu đẳng nhiệt 1 giờ. Tiếp theo nung đến nhiệt độ T_n (°C), tốc độ gia nhiệt V (°C/phút), mẫu được lưu đẳng nhiệt trong khoảng t (giờ) khi đặt đến nhiệt độ T_n (°C).

Chế độ nhiệt được khảo sát:

+ Nhiệt độ nung, T_n (°C): 250 - 900 °C.

+ Thời gian lưu nhiệt (H): 2, 5,10 h.

II.3 Phương pháp đánh giá hoạt tính xúc tác quang hóa của mẫu TiO₂

- Đối tượng nghiên cứu phân hủy quang xúc tác: Amido Black 10B (AB10B, C₁₆H₁₀O₇N₂S₂Na₂) là một loại thuốc nhuộm azo có nguy cơ gây ung thư được tìm thấy trong công nghiệp dệt nhuộm. AB10B bền màu, khó phân hủy sinh học, với trọng lượng phân tử 452,4g/mol.
- Phương pháp tiến hành phản ứng quang hóa xúc tác

Ảnh hưởng của sự quang phân trực tiếp (có mặt của ánh sáng nhưng vắng mặt chất xúc tác) sau 180 phút. Kết quả cho thấy không có sự quang phân trực tiếp diễn ra trên thuốc nhuộm AB10B, ngay cả khi ở nồng độ thấp 0.3mg/l.



Hình 2: Mô hình nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác

Cho 100ml dung dịch Amido Black 10B 0.5.10⁻⁴M (tương đương 30.8mg/l) vào trong 6 becher loại 250ml, bổ sung vào mỗi cốc 10mg TiO₂. Thực hiện tương tự trên mẫu TiO₂-P25 Degussa nhằm mục đích so sánh. Hỗn hợp dung dịch được khấy trộn trong tối 60 phút trước khi chiếu đèn UV để đạt đến cân bằng hấp phụ AB10B trên bề mặt TiO₂,

5ml mẫu được rút ra và ly tâm để đo độ hấp thu sau hấp phụ bão hòa, thời điểm đầu (t=0) được tính khi bắt đầu bật đèn UV. Trong quá trình chiếu UV, dung dịch phản ứng được khuấy trộn liên tục bằng máy khấy từ (hình 2.4). Khả năng khử màu của quá trình quang hóa được đánh giá thông qua sự suy giảm cường độ hấp thu quang học của dung dịch

AB10B ở bước sóng hấp thu cực đại (1 max = 630 nm) đo trên thiết bị quang phổ UV-Vis hai chùm tia JASCO-V550.

Tính toán các thông số của quá trình hấp phụ và quang hóa xúc tác:

+ Khả năng hấp phụ (%) của AB10B trên bề mặt TiO_2 ở thời điểm cân bằng hấp phụ được tính theo công thức (1)

 $\% \text{ HP} = \frac{\text{ABS}_{i} - \text{ABS}_{0}}{\text{ABS}_{i}} \times 100 \tag{1}$

Trong đó, ABSi và ABSo tương ứng là độ hấp thu thuốc nhuộm trong dung dịch ở thời điểm ban đầu và thời điểm cân bằng hấp phụ.

+ Hiệu suất phân hủy quang xúc tác (%) đối với thuốc nhuộm Amido Black 10B công thức (2).

$$% QH = \frac{ABS_0 - ABS_t}{ABS_0} \times 100$$
(2)

Trong đó, ABS_0 và ABS_t tương ứng là độ hấp thu của AB10B sau 60 phút hấp phụ tối và độ hấp thu tại thời điểm ngừng quang hóa.

III KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

III.1 Phân tích nhiệt

Đường cong phân tích nhiệt TG/DTA của mẫu T110 (hình 3) cho thấy các hiệu ứng nhiệt xảy ra trên 58.5mg mẫu với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút như sau:

- Hiệu ứng thu nhiệt trong vùng nhiệt độ 32.5 250°C đặc trưng cho quá trình khử nước[6].
- Hiệu ứng tỏa nhiệt trong vùng nhiệt độ 360 490°C đặc trưng cho quá trình kết tinh pha anatase.
- Hiệu ứng thu nhiệt trong vùng nhiệt độ 486 874°C đặc trưng cho quá trình phân hủy các hợp chất lưu huỳnh[8].
- Hiệu ứng tỏa nhiệt trong vùng nhiệt độ 960 1197°C đặc trưng cho sự chuyển pha anatase sang rutile.



Hình 3: Giản đồ TG/DTA của mẫu T110.

III.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến các tính chất của TiO₂

Một series mẫu của nhiệt độ nung từ 250° C đến 900° C tương ứng với thời gian lưu đẳng nhiệt 2 giờ theo quy trình xử lý nhiệt như trên hình 3 được thực hiện để khảo sát nhiệt độ nung có ảnh hưởng đến tính chất cấu trúc, tính chất bề mặt và tính quang xúc tác của TiO₂.

Trên hình 4 trình bày giản đồ XRD ở các nhiệt độ nung tăng dần cho thấy pha anatase hình thành tỉ lệ thuận theo nhiệt độ nung đến 750°C, sau đó giảm do có sự xuất hiện của pha rutile.



Hình 4: Phổ XRD của các mẫu TiO₂ được nung từ 110°C đến 900°C.

Khi tăng nhiệt độ nung, các pic đặc trưng của anatase trở nên sắc nét hơn, độ bán rộng của pic cực đại giảm chỉ ra độ tinh thể hóa pha anatase tăng cũng như kích thước tinh thể tăng[1,4,7], đồng thời diện tích bề mặt cũng giảm tương ứng. Độ tinh thể hóa tăng của một số mẫu nung cũng có thể quan sát trên ảnh FE-SEM và TEM (hình 5 và 6).

Từ ảnh FE-SEM với độ phóng đại 150.000 lần (hình 5), có thể thấy được sự khác biệt giữa các mẫu 110°C, 250°C, 500°C và 750°C. Mẫu 110°C không rõ tinh thể, đường biên hạt không rõ ràng vì thực tế mẫu này vẫn còn ngậm nước và chủ yếu là pha vô định hình. Khi nung ở 250°C sự mất nước đã diễn ra, đường biên hạt trở nên rõ ràng hơn, pic anatase trở nên sắc nét hơn khi quan sát trên phổ XRD (hình 4). Các tinh thể anatase dễ nhận thấy hơn ở nhiệt độ nung 500°C và rất rõ ràng khi nung ở 750°C, kết quả của các mặt tinh thể lớn lên[1]. Kết quả này được hỗ trợ thêm khi quan sát trên ảnh TEM (hình 6).



Hình 5: Ảnh FE-SEM ở các nhiệt độ nung 110°C, 250°C, 500°C, 750°C.

Ảnh TEM (hình 6) cho thấy kích thước tinh thể và hình dạng hạt thay đổi, đó là kết quả của quá trình nung[4]. Ở nhiệt độ 110°C, các hạt có dạng hình cầu kích cỡ khá đồng đều nằm tiếp xúc với nhau, một số có khuynh hướng khuếch tán vào nhau tạo thành chùm hạt. Ở 500°C phần lớn các hạt có hình dạng không phải là hình cầu, kết quả của sự tạo thành tinh thể từ các hạt nhỏ hơn. Phóng lớn ảnh quan sát thấy dường như các hạt

dính kết với nhau. Dưới tác dụng của nhiệt độ, dao động nhiệt sẽ xảy ra tại đường biên hạt gần như mất đi do chúng khuếch tán vào nhau, "hòa tan" vào nhau và cuối cùng tạo thành các đơn tinh thể với hình dạng góc cạnh có kích thước không đồng đều[7]. Đến 750°C gần như là sự phát triển tinh thể từ các tinh thể nhỏ hơn cũng với kiểu "dính kết" với nhau, "hòa tan" vào nhau và cuối cùng tạo thành tinh thể lớn hơn hoặc tái kết tinh (dưới tác dụng của nhiệt độ cao dẫn đến dao động nhiệt lớn có thể bẽ gãy một số nối dễ dàng dẫn đến sự tái sắp xếp lại mạng cấu trúc) pha rutile. Kích thước tinh thể (hình 6). Nhìn chung ở nhiệt độ thấp hàm phân bố hẹp và kích thước tinh thể nhỏ, khi tăng nhiệt độ nung hàm phân bố kích thước tinh thể mở rộng và tinh thể lớn hơn.



Hình 6: Ảnh TEM và hàm phân bố kích thước tinh thể theo phương pháp Warren-Averbach ở các nhiệt độ nung (a)110°C, (b)500°C và(c)750°C.

III.3 Anh hưởng của thời gian lưu nhiệt đến tính chất của TiO2

Các mẫu TiO₂ sau khi nung ở nhiều nhiệt độ khác nhau trong không khí được nhận diện pha bằng phố XRD cho thấy sự kết tinh pha anatase từ pha vô định hình và sự chuyển pha anatase sang rutile diễn ra khi nhiệt độ nung tăng. Tính ổn định của pha anatase kéo dài đến nhiệt độ 700°C. Bảng 1 cho thấy quá trình chuyển pha anatase sang rutile bắt đầu diễn ra ở 750°C-2H, thể hiện rõ ở nhiệt độ nung 750°C-5H. Trong khi ở nhiệt độ nung 700°C-10H, vẫn không xuất hiện pha rutile.

Bảng 1: Tỉ lệ anatase : rutile theo nhiệt độ nung và thời gian lưu đẳng nhiệt

| Nhiệt độ nung | Thời gian lưu | Anatase | Rutile |
|---------------|---------------|---------|--------|
| (°C) | (giờ) | (%) | (%) |
| 700 | 10 | 100 | 0.0 |
| 750 | 2 | 98.9 | 1.1 |
| 750 | 5 | 97.8 | 2.1 |
| 800 | 2 | 86.7 | 13.3 |
| 900 | 2 | 18.8 | 81.2 |

Bảng 1 trình bày kết quả tính hàm lượng pha anatase và rutile dựa trên các dữ liệu từ phổ XRD theo phần mềm , pic rutile nhỏ ở vị trí $20 = 25.7^{\circ}$ chiếm tỉ lệ 1.1% tương ứng với nhiệt độ nung 750°C-2H và tăng lên 2.2% tương ứng với nhiệt độ nung 750°C-5H. Khi tăng nhiệt độ nung sự chuyển pha anatase diễn ra nhanh, ở 750°C rutile chiếm tỉ lệ 1,1% nhưng đến 900°C thì rutile đã chiếm tỉ lệ lên tới 81,2%. Ở đây, điều đáng chú ý là sự chuyển pha anatase sang rutile chịu ảnh hưởng của nhiệt độ lớn hơn nhiều so với tăng thời gian lưu đẳng nhiệt.

3.3.2. Tính chất xúc tác quang hóa

Diện tích bề mặt có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng hấp phụ AB10B trên TiO₂. Xét sự ảnh hưởng này trên 3 mẫu 250, 500, và 750°C tương ứng lần lượt với diện tích bề mặt là 81.21, 56.54, và 37.61 m²/g. Sau 60phút các phân tử thuốc nhuộm AB10B hấp phụ bão hòa trên bề mặt TiO₂.



Hình 7: Mối liên hệ giữa khả năng hấp phụ AB10B và diện tích bề mặt TiO₂.

Kết quả trên hình 7 cho thấy khả năng hấp phụ của AB10B giảm khi diện tích bề mặt của TiO_2 giảm. Điều này cho thấy diện tích bề mặt đóng vai trò quan trọng trong việc hấp phụ các phân tử thuốc nhuộm AB10B.

Tiến hành phản ứng quang hóa xúc tác trên các mẫu nung ở các nhiệt độ khác nhau sau 180 phút phân hủy AB10B. Kết quả sau 3 lần thực nghiệm có so sánh với mẫu chuẩn P25 được cho trên hình 8.



Hình 8: Khả năng hấp phụ và hiệu suất phân hủy quang xúc tác theo các nhiệt độ nung khác nhau

Hiệu suất phân hủy quang xúc tác tăng đến nhiệt độ nung 500°C sau đó giảm dần và giảm đáng kể sau 700°C, đến 800°C mẫu gần như không còn khả năng hấp phụ lẫn

hiệu suất phân hủy quang xúc tác có lẽ do sự xuất hiện của pha rutile và sự giảm đáng kể diện tích bề mặt cũng như kích thước tinh thể, kích thước hạt tăng nhanh và khả năng phân tán rất kém do sự kết tụ dày đặc của mẫu bột, điều này có thể quan sát khi phân tán bằng sóng siêu âm.

Kết quả trên hình 8 cho thấy hiệu suất phân hủy quang xúc tác của AB10B đối với mẫu nung 500°C là cao nhất. Lý do cho hoạt tính quang xúc tác cao này có thể được giải thích như sau: ở nhiệt độ nung 500°C, đây là điểm dừng nhiệt độ mà có thể tổng hòa được các yếu tố cấu trúc, bề mặt và hiệu quả quang xúc tác.

IV KẾT LUẬN

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu của luận văn, có thể đưa ra những kết luận như sau:

Với việc áp dụng quá trình thuỷ phân trong điều kiện vi sóng, phương pháp sulfate có thể điều chế bột nanô TiO₂ từ tinh quặng ilmenite. Sản phẩm thuỷ phân sau khi rửa và sấy ở 110°C có các thông số đặc trưng sau: độ tinh khiết 98.16% (tính theo TiO₂), diện tích bề mặt riêng $163m^2/g$, phân bố lỗ xốp khá hẹp với kích thước lỗ xốp 3.4nm. Pha tinh thể anatase được hình thành ngay trong quá trình thủy phân.

Nhiệt độ nung ảnh hưởng rất lớn đến các tính chất của sản phẩm TiO₂. Trong số các mẫu nghiên cứu, mẫu TiO₂ được nung ở nhiệt độ 500° C (mẫu T500) có hàm lượng pha anatase 100%, với kích thước tinh thể trung bình 11.7nm và diện tích bề mặt riêng $56.5m^2$ /g cho hoạt tính quang hoá cao nhất, với hiệu suất quang phân huỷ dung dịch Amido Black 10B 77.5% sau 3 giờ chiếu UV.

Thời gian lưu đẳng nhiệt có ảnh hưởng đến tính chất quang xúc tác trên mẫu TiO₂. Trong các thời gian lưu được khảo sát (2, 3, 4, 5, 10 giờ) ở 500⁰C, mẫu có thời gian lưu 3 giờ cho hiệu suất quang phân hủy dung dịch Amido Black 10B cao nhất, đạt 81.6% sau 3 giờ chiếu UV.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Ying Li, Tim White and Suo Hon Lim (2003), rev. Adv. Marter. Sci. 5, p. 211-215.
- [2]. Amy A. Gribb and Jillian F. Banfield (1997), American mineralogist, Vol.82, p. 717-728.
- [3]. Chark K. Chan, John F. Porter, Yu-Guang Li, Wei Guo and Chi-Ming Chan(1999), J. Ceram. Soc., 82(3), p.566-72.
- [4]. Dianlu Jiang (2004), Doctor of philosophy, Griffith University.
- [5]. Dingwang chen, Ajay K. Ray (1999), Applied Catalysis B: Environmental 23, p. 143-157.
- [6]. Donia Beydoun (2005), , Doctor of philosophy, The University of New South Wales.
- [7].Grzmil, B.Kic, and M. Rabe (2004), Chem. Pap. 58(6), p.410-414.
- [8]. H. Ratajska (1992), Journal of Thermal Analysis, Vol. 38 p. 2109-2114.
- [9]. Henry Purnama (2005), Journal technique, Vol.16, No.02, p.85-93.
- [10]. I. Kontos, I.M Arabatzis, A.G Kontos, M.C Bernard (2005), Catalysis today 101, p. 275-281.

Abstract

In recent years, our group in the Institute of Applied Materials Science (IAMS) prepared the nano-sized TiO_2 from ilmenite by sulfate process with the microwave assisted hydrolysis. In this work, the influence of the heat treatment conditions on physicochemical properties and photoactivity of nano-sized TiO_2 sample was sutdied. The prepared TiO_2 was characterized by XRF, XRD, BET, FE-SEM, TEM. The Photoactivity of TiO_2 was evaluated by the photodegradation of azo dye Amido Black 10 B (AB10B) in water under UV rays.