

TỔNG HỢP CÁC THANH TiO_2 RỒNG TRÊN ĐỂ THỦY TINH BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

NGUYỄN THỊ HUYỀN^(1,2), NGUYỄN VĂN TÚ⁽¹⁾, CAO THỊ THANH⁽¹⁾,
BÙI THỊ PHƯƠNG THẢO⁽³⁾, PHẠM VĂN TRÌNH⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN CHỨC⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Titan dioxide (TiO_2) là một trong những loại vật liệu đã và được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như quang xúc tác [1], pin mặt trời [2],... do chúng có các tính chất hóa, lý ổn định, không độc hại, giá thành rẻ. Trong lĩnh vực quang xúc tác phân hủy chất ô nhiễm môi trường, nhờ vào sự hấp thụ các photon có năng lượng lớn hơn khe năng lượng của TiO_2 mà các điện tử bị kích thích từ vùng hóa trị lên vùng dẫn, hình thành cặp điện tử-lỗ trống. Các phân tử mang điện tích sẽ di chuyển về phía bề mặt để thực hiện phản ứng ôxi hóa khử, các lỗ trống thực hiện phản ứng ôxi hóa các chất độc hại, hoặc có thể tạo các gốc tự do hoạt động để tiếp tục ôxi hóa các hợp chất hữu cơ bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác tạo thành sản phẩm là H_2O và CO_2 . Tuy nhiên, hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 bị hạn chế một phần do độ rộng vùng cấm lớn ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) và tốc độ tái hợp nhanh của cặp điện tử-lỗ trống tại vị trí hoặc gần bề mặt xúc tác [3].

Gần đây, vật liệu TiO_2 một chiều dạng tấm, thanh, sợi, ống và hoa [4, 5], đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ của nhiều nhóm nghiên cứu trong và ngoài nước. So với dạng hình cầu hoặc các màng hai chiều, vật liệu TiO_2 dạng sắp xếp trật tự có hiệu ứng giam giữ lượng tử, cấu trúc trật tự và diện tích bề mặt lớn, dẫn tới có thể làm kéo dài sự phân tách của cặp điện tử-lỗ trống, làm giảm tốc độ tái hợp cặp điện tử-lỗ trống. Chính vì vậy, vật liệu TiO_2 cấu trúc một chiều trên các đế như ITO, FTO, thủy tinh có nhiều ứng dụng quan trọng trong quang điện hóa [6], quang xúc tác phân hủy chất ô nhiễm [1], cảm biến [7] và nhiều lĩnh vực khác [8].

Có nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp các thanh TiO_2 như: phương pháp sol-gel [9], phương pháp thủy nhiệt [5], phương pháp anod hóa [10], phương pháp lắng đọng hóa học hữu cơ kim loại (MOCVD) [11]. Trong số các phương pháp trên, phương pháp thủy nhiệt thường được sử dụng do thiết bị đơn giản, điều kiện thực hiện các thí nghiệm cũng đơn giản, sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao, độ đồng đều và cấu trúc tinh thể tốt. Gần đây, bằng phương pháp thủy nhiệt, Wenqian Q. và cộng sự đã tổng hợp thành công các thanh nano TiO_2 trên đế ITO [12], S. Dey và cộng sự đã tổng hợp thành công các thanh và hoa nano TiO_2 trên bề mặt đế thủy tinh và đế FTO [5].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung nghiên cứu phương pháp thủy nhiệt để chế tạo các thanh TiO_2 rồng trên đế thủy tinh. Đặc tính hình thái học bề mặt, cấu trúc của vật liệu được đánh giá thông qua các phép phân tích như phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), tán xạ Raman và nhiễu xạ tia X (XRD).

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

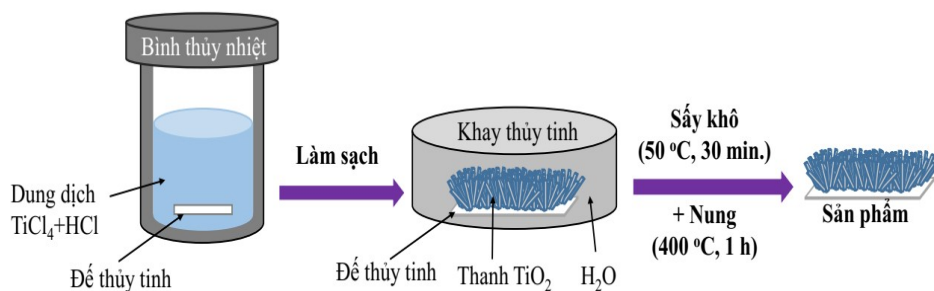
Hoá chất tổng hợp vật liệu: acid clohidric (HCl, Trung Quốc, 99%), Titan tetrachloride (TiCl_4 , Sigma, 99%), đế thủy tinh thương mại (Trung Quốc).

2.2. Làm sạch đế thủy tinh

Các đế thủy tinh thương mại được cắt thành các tấm nhỏ có kích thước 1 cm x 1 cm và được làm sạch bằng cách rung siêu âm trong ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) và nước khử ion (DI), mỗi lần 2 phút. Sau đó, các đế thủy tinh này được sấy khô bằng khí nitơ (N_2) và bảo quản trong hộp kín để dùng cho quá trình thí nghiệm tiếp theo.

2.3. Chế tạo các thanh TiO_2 trên đế thủy tinh

20 mL HCl (6M) và 0,4 mL TiCl_4 được cho vào trong bình chứa teflon (100 mL) và khuấy từ từ trong thời gian 30 phút với nhiệt độ được duy trì ở khoảng $3 \div 5^\circ\text{C}$. Sau đó, các đế thủy tinh với kích thước (1 cm x 1 cm) được đặt nằm ngang vào trong bình chứa thủy nhiệt Teflon và được cho vào lò nhiệt và giữ ở nhiệt độ 160°C với thời gian thủy nhiệt là 18 giờ. Sau khi nhiệt độ của lò giảm tới nhiệt độ phòng, các mẫu được lấy ra khỏi lò nhiệt và được làm sạch bằng nước khử ion và sấy sơ bộ ở 50°C trong thời gian 30 phút. Cuối cùng, các mẫu được nung trong môi trường không khí ở nhiệt độ 400°C trong 1 giờ. Kết quả thu được là lớp màng trắng TiO_2 được hình thành trên đế thủy tinh.



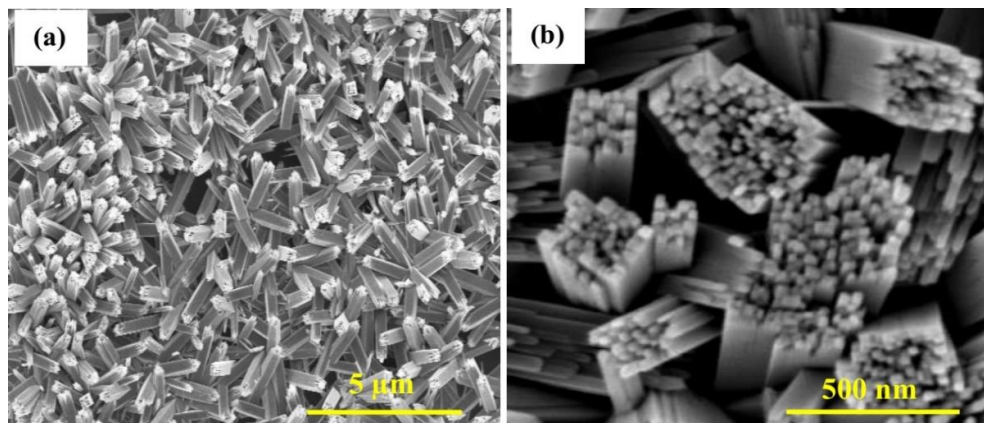
Hình 1. Hình vẽ mô tả các bước thí nghiệm tổng hợp các thanh TiO_2 trên đế thủy tinh bằng phương pháp thủy nhiệt

2.4. Phương pháp đặc tính

Hình thái học vật liệu được phân tích thông qua thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM Hitachi 4800, Nhật Bản) và thiết bị hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM 2100, Joel, Nhật Bản) được đặt tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Đặc trưng cấu trúc vật liệu được đánh giá thông qua phép đo tán xạ Raman (Xplora, Horiba, Nhật Bản) được đặt tại Viện khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với nguồn laser có bước sóng kích thích 532 nm. Cấu trúc và thành phần pha tinh thể vật liệu được xác định thông qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance, Bruker, Đức) ống phát $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$, 40kV 40mA, detector nhấp nháy NaI được đặt tại Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

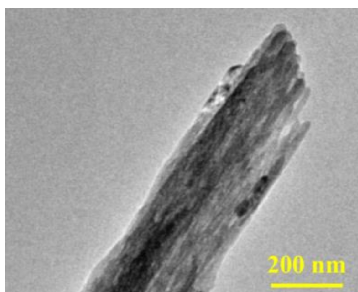
Hình 2 là ảnh FE-SEM của mẫu TiO_2 với các độ phóng đại khác nhau: (a) 8000 lần và (b) 45000 lần. Kết quả ảnh FE-SEM cho thấy vật liệu TiO_2 tạo thành có dạng thanh, đường kính các thanh khoảng $200 \text{ nm} \div 400 \text{ nm}$, chiều dài khoảng $1,5 \mu\text{m} \div 2 \mu\text{m}$ được phủ kín trên bề mặt của đế thủy tinh. Kết quả phân tích ảnh FE-SEM (Hình 2b) và ảnh TEM (Hình 3) cho thấy dường như các thanh TiO_2 với đường kính khoảng $200 \text{ nm} \div 400 \text{ nm}$ được hình thành bởi sự lắp ghép từ các thanh TiO_2 riêng lẻ có đường kính nhỏ khoảng $20 \text{ nm} \div 30 \text{ nm}$. Ngoài ra cũng từ ảnh FE-SEM (Hình 2b) cho thấy có sự xuất hiện của các lỗ rỗng nhỏ với đường kính một vài chục nm bên trong các thanh TiO_2 . Kết quả này khẳng định rằng các thanh TiO_2 tổng hợp được có cấu trúc rỗng.



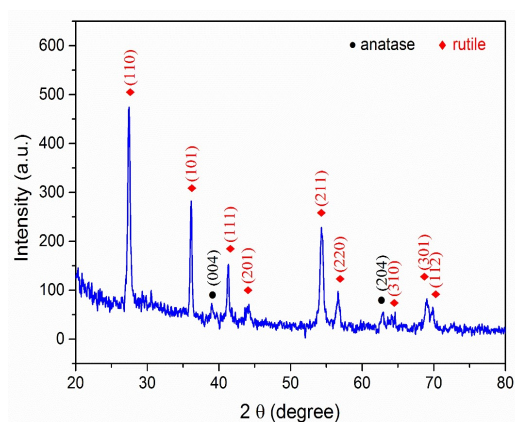
Hình 2. Ảnh FE-SEM các thanh TiO_2 trên đế thủy tinh với độ phóng đại khác nhau: (a) 8000 lần và (b) 45000 lần

Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các thanh TiO_2 . Kết quả đo cho thấy, có sự xuất hiện của cả hai pha rutile và anatase trong mẫu TiO_2 thu được. Các đỉnh nhiễu xạ tại các góc $2\theta = 27,44^\circ, 36,18^\circ, 41,34^\circ, 44,02^\circ, 54,34^\circ, 56,68^\circ, 64,58^\circ, 69,06^\circ$ và $69,88^\circ$ ứng với các mặt tinh thể (110), (101), (111), (201), (211), (220), (310), (301) và (112) của tinh thể rutile TiO_2 [14]; trong khi đó các đỉnh nhiễu xạ tại các góc $2\theta = 38,99^\circ$ và $62,93^\circ$ ứng với các mặt tinh thể (004) và (204) của tinh thể anatase TiO_2 [13].

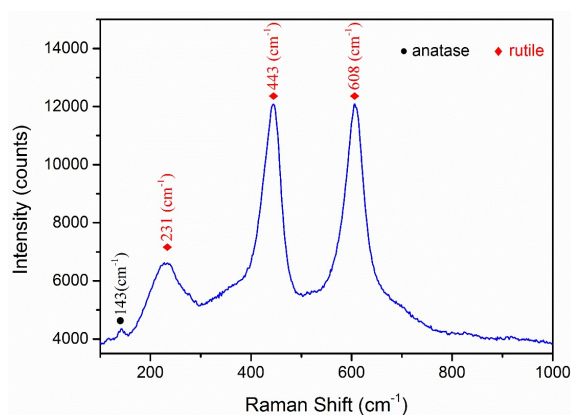
Sự tồn tại của cả hai pha tinh thể rutile và anatase của các thanh TiO_2 cũng đã được khẳng định thông qua phép đo tán xạ micro Raman. Hình 5 là kết quả đo phổ Raman của mẫu TiO_2 sau khi được tổng hợp với dải đo từ $100 \text{ cm}^{-1} \div 1000 \text{ cm}^{-1}$. Kết quả nghiên cứu cho thấy mẫu TiO_2 thu được có sự xuất hiện của cả hai pha: rutile, ứng với sự xuất hiện của các đỉnh phổ tại các số sóng: $608 \text{ cm}^{-1}, 443 \text{ cm}^{-1}$ và 231 cm^{-1} và anatase, ứng với sự xuất hiện của đỉnh phổ tại số sóng: 143 cm^{-1} . Cường độ đỉnh phổ Raman thể hiện cấu trúc tinh thể của vật liệu thu được. Như vậy có thể thấy, các thanh TiO_2 có cấu trúc pha rutile vượt trội so với pha anatase.



Hình 3. Ảnh TEM thanh TiO_2



Hình 4. Giải đồ nhiễu xạ tia X của các thanh TiO_2



Hình 5. Phổ Raman mẫu TiO_2 chế tạo. Ký hiệu, A-Anatase; R-Rutile

Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng sự tồn tại của cả hai pha rutile và anatase sẽ giúp cho vật liệu TiO_2 có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn so với vật liệu chỉ có đơn pha rutile hoặc anatase [14, 15]. Jacob và cộng sự [15] đã chỉ ra rằng hoạt tính quang xúc tác cao của vật liệu TiO_2 tồn tại cả hai pha là do có sự tách hiệu dụng của điện tích bề mặt giữa pha anatase và rutile, dẫn tới làm tăng phần trăm pha phản ứng của TiO_2 và ức chế sự tái tổ hợp cặp điện tử-lỗ trống. Quá trình truyền các điện tử từ pha

rutile tới vị trí bẫy điện tử có năng lượng thấp hơn của pha anatase trong quá trình kích thích quang xúc tác sẽ làm giảm tốc độ tái hợp của pha anatase. Hiệu ứng tương hỗ lẫn nhau của hai pha anatase và rutile của vật liệu TiO_2 sẽ giúp quá trình quang xúc tác của vật liệu TiO_2 hiệu quả hơn [14, 15].

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 160°C trong 18 giờ, sử dụng tiền chất là muối TiCl_4 và acid HCl, các thanh TiO_2 rỗng với kích thước khoảng $200 \div 400 \text{ nm}$, chiều dài $1,5 \div 2 \mu\text{m}$ đã được tổng hợp thành công trên đế thủy tinh. Kết quả phân tích phổ tán xạ Raman và nhiễu xạ tia X cho thấy, vật liệu TiO_2 thu được tồn tại cả hai pha rutile và anatase. Việc tổng hợp thành công các thanh TiO_2 rỗng trên đế thủy tinh với sự tồn tại của cả hai pha rutile và anatase mở ra khả năng có thể tổng hợp thành công các thanh TiO_2 rỗng với sự tồn tại của cả hai pha này trên một số loại đế khác như ITO hay FTO nhằm định hướng ứng dụng cho quang xúc tác xử lý môi trường.

Lời cảm ơn: Tập thể tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ nhiệm vụ cấp cơ sở chọn lọc của Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số: CSCL04.11/22-23.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Xian T. Z., et al., *TiO₂ nanotube arrays sensitized by copper (II) porphyrins with efficient interfacial charge transfer for the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol*, Journal of Hazardous Materials, 2022, **422**:126869. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126869
2. Shanmuganathan V., et al., *Enhanced adsorption on TiO₂ photoelectrodes of dye-sensitized solar cells by electrochemical methods dye*, Journal of Alloys and Compounds, 2022, **903**:163959. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163959
3. Weiping Z., et al., *Fabrication of TiO₂/MoS₂ composite photocatalyst and its photocatalytic mechanism for degradation of methyl orange under visible light*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2015, **93**:1594-1602. DOI: 10.1002/cjce.22245
4. Min X., et al., *Controllable hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ hollow nanorod arrays on TiCl₄ pretreated Ti foil for DSSC application*, Journal of Solid State Chemistry, 2014, **219**:118-126. DOI: doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.022
5. Dey S., et al., *Designing TiO₂ nanostructures through hydrothermal growth: influence of process parameters and substrate position*, Nano Express, 2021, **2**:010028. DOI: 10.1088/2632-959X/abe844
6. Juan G. et al., *Fabrication of Z-scheme TiO₂/SnS₂/MoS₂ ternary heterojunction arrays for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical performance under visible light*, Journal of Solid State Chemistry, 2022, **307**:122737. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122737
7. Jianyu Q., et al., *A photoelectrochemical sensor based on TiO₂ nanotube arrays decorated with nickel-cobalt layered double hydroxides for the effective and sensitive detection of chromium (VI)*, ACS Appl. Nano Mater., 2022, **5**: 5535-5543. DOI: 10.1021/acsnm.2c00521

8. Samriti, et al., *Hydrothermal synthesis and Ta doping of TiO₂ nanorods: Effect of soaking time and doping on optical and charge transfer properties for enhanced SERS activity*, Materials Chemistry and Physics, 2022, **278**:125642. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125642
9. Devi K. P., et al., *Fabrication of nanocrystalline TiO₂ thin films using sol-gel spin coating technology and investigation of its structural, morphology and optical characteristics*, Applied Surface Science, 2022, **591**:153226. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153226
10. Esme L., et al., *Synthesis and analysis of TiO₂ nanotubes by electrochemical anodization and machine learning method for hydrogen sensors*, Microelectronic Engineering, 2022, **262**:111834. DOI: 10.1016/j.mee.2022.111834
11. Arifin P., et al., *MOCVD growth and characterization of TiO₂ thin films for hydrogen gas sensor application*, Materials Research Express, 2019, **6**:076313. Doi:10.1088/2053-1591/ab192b
12. Wenqian Q., et al., *Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods arrays on ITO*, Materials Chemistry and Physics, 2018, **207**:435-441. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.12.083
13. He J., et al., *Facile formation of anatase/rutile TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity*, Molecules, 2019, **24**:2996. DOI: 10.3390/molecules24162996
14. Lubas M., et al., *Raman spectroscopy of TiO₂ thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, **133**:867-871. DOI: 10.1016/j.saa.2014.05.045
15. Jacob K. A., et al., *A simple method for the synthesis of anatase-rutile mixed phase TiO₂ using a convenient precursor and higher visible-light photocatalytic activity of Co-doped TiO₂*, Materials Today: Proceedings, 2022, **49**:1408-1417. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.07.104

Nhận bài ngày 07 tháng 7 năm 2022

Phản biện xong ngày 13 tháng 9 năm 2022

Hoàn thiện ngày 29 tháng 9 năm 2022

⁽¹⁾ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

⁽²⁾ Trường Đại học KH&CN Hà Nội, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

⁽³⁾ Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, Phú Thọ

Liên hệ: Nguyễn Văn Chúc

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Điện thoại: 0983715616; Email: chucnv@ims.vast.vn