

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ NITƠ PHA TẠP ĐẾN SỰ CHUYỂN PHA TINH THỂ CỦA N-TiO₂

Đến tòa soạn 15/12/2016

Lê Diên Thân, Lê Diên Thanh, Hoàng Ngũ Phúc, Ngô Thị Thanh Hằng
Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

STUDY ON THE EFFECTS OF DOPED NITROGEN CONCENTRATION TO CRYSTALLINE PHASE TRANSITION OF N-TiO₂

The crystalline phase transition of N-TiO₂ which is prepared from TiCl₄ and NH₃ were investigated. The XRD method showed that, there was the process of phase transition from rutile to anatase phase and amorphous phase when the molar ratio NH₃/TiCl₄ increases of from 0 to 4.20. The process of reverse phase transition from amorphous to anatase phase and rutile phase was obtained when the concentration of doped nitrogen reduced from 4.51 to 0% atom. The combination of XRD and XPS methods showed that, the change of binding energy of N1s, Ti2g, O1s and lattice parameters of the N-TiO₂ corresponding the change of doped nitrogen concentration was noted. Thus, change the concentration of doped nitrogen make distorted TiO₆ octahedral, altering the condensation type between of them and was direct cause leading to the phase transformation of N-TiO₂.

Keywords: binding energy of N1s, Ti2g, O1s; the phase transition of N-TiO₂

1. MỞ ĐẦU

Quá trình quang xúc tác phân hủy các chất độc hại trong nước và khí dưới ánh sáng mặt trời là chủ đề được nghiên cứu rất sôi động trong những năm gần đây [1-4]. Trong đó, TiO₂ pha tạp nitơ (N-TiO₂) được chứng minh là loại quang xúc tác có hoạt tính cao và tương đối ổn định dưới ánh sáng nhìn thấy, giá thành rẻ, không độc, bền trong môi trường ăn mòn và ánh sáng nên được quan tâm nghiên cứu [3-6].

Tuy đã có hàng ngàn công trình nghiên cứu về N-TiO₂ đã được công bố nhưng còn nhiều vấn đề như cơ chế thâm nhập tinh thể và ảnh hưởng của nitơ pha tạp đến cấu trúc điện tử của TiO₂ chưa được hiểu biết đầy đủ [7]. Thành phần pha tinh thể được chứng minh có ảnh hưởng lớn đến tính chất quang xúc tác của TiO₂ nhưng ảnh hưởng của nitơ pha tạp đến thành phần pha của TiO₂ còn ít được đề cập và kết quả đưa ra chưa được thống nhất. Có nhóm tác giả cho rằng nguyên

nhân của sự chuyển pha là do ảnh hưởng của dung môi [8], của pH (ở pH thấp thu được pha rutin) nhưng khi thủy phân TiCl_4 có mặt SO_4^{2-} hoặc F^- thu được pha anata thì chưa được giải thích thỏa đáng [9]. Một số tác giả cho rằng nitơ pha tạp có thể kìm hãm quá trình chuyển pha [4], thúc đẩy quá trình chuyển pha [10], không ảnh hưởng đến sự chuyển pha [11,12]. Bài báo này công bố kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ nitơ pha tạp đến quá trình chuyển pha của N- TiO_2 điều chế từ TiCl_4 , NH_3 theo phương pháp ướt.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và quy trình điều chế bột nano N- TiO_2

Hóa chất: TiCl_4 (Merck, Đức, 99%), amoniac (Merck, 25%), xanh metylen, nước cất. Các hóa chất trên thuộc loại tinh khiết phân tích, không phải tinh chế bổ sung.

Bột N- TiO_2 được điều chế theo quy trình: hoà tan TiCl_4 với nước cất ở $\sim 0^\circ\text{C}$ để thu được dung dịch A có nồng độ Ti(IV) xác định. Dung dịch B thu được khi hoà tan NH_3 trong nước cất đến nồng độ yêu cầu. Trộn hai dung dịch A và B ở nhiệt độ phòng ($25 - 30^\circ\text{C}$) trên máy khuấy từ. Để ổn định hỗn hợp trong 4 giờ, bột kết tủa được rửa 4 lần bằng nước cất, sấy chân không ở 80°C trong 24 h, nghiền mịn trong cối mã não, nung ở nhiệt độ thí nghiệm trong 30 phút với tốc độ nâng nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Ảnh hưởng của nồng độ TiCl_4 , tỉ lệ mol $\text{NH}_3/\text{TiCl}_4$ (R_N) đến thành phần pha của N- TiO_2 được nghiên cứu khi thay đổi lượng nước hoặc lượng NH_3 của mỗi mẫu thí

nghiệm trong khi lượng các hóa chất còn lại không đổi. Mẫu TiO_2 đối chứng được điều chế theo quy trình trên, nung 600°C nhưng không có mặt NH_3 .

2.2. Thiết bị nghiên cứu

Giản đồ XRD của các mẫu được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Brucker (Đức) với anot Cu, tia K_α của $\lambda = 0,154056\text{ nm}$, góc 2θ quét từ $10^\circ \div 70^\circ$, tốc độ quét $0,030^\circ/\text{s}$. Thành phần pha của mẫu được xác định theo các công thức:

$$A\% = \frac{I_a}{I_a + 1,265I_r} 100 \quad (1)$$

A% là thành phần pha anata, giá trị I_a , I_r là cường độ pic (101) của pha anata và cường độ pic (110) của pha rutin (R) tương ứng.

Các hằng số mạng a, b và c của tinh thể TiO_2 được tính theo công thức tính hằng số mạng của hệ tứ phương:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Trong đó, d là khoảng cách giữa các mặt mạng, h, k và l là các chỉ số Miller. Phổ XP (XPS) được ghi trên máy S-Probe $\text{TM}2803$ - Fisons Instruments (Mỹ), nguồn phát tia X $\text{AlK}\alpha$ tại Viện Khoa học và Công nghệ tiên tiến Nhật Bản. Hàm lượng các nguyên tố hóa học có trong mẫu được xác định từ XPS theo công thức [13]:

$$X_i = \frac{I_i / I_i^0}{\sum_{j=0}^n (I_j / I_j^0)} \quad (3)$$

I_i , I_j là cường độ các pic đặc trưng của nguyên tố i, j trong mẫu nghiên cứu, I_i^0 , I_j^0 là cường độ các pic đặc trưng của các nguyên tố i, j trong mẫu đơn chất, X_i

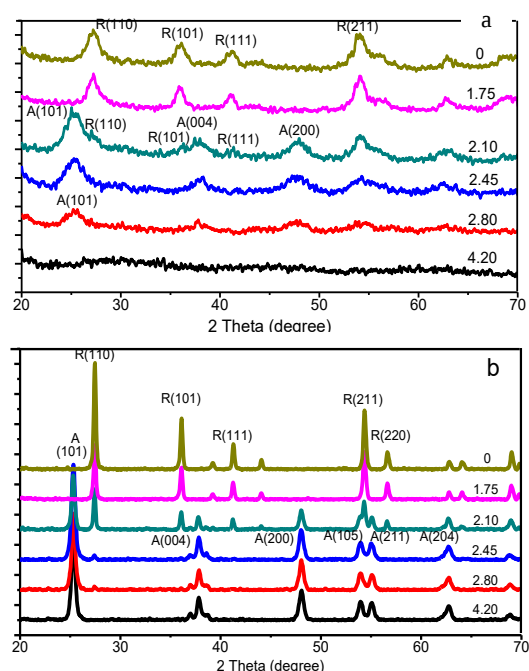
là hàm lượng của nguyên tố i (% nguyên tử). Hoạt tính quang xúc tác của sản phẩm được xác định khi trộn 0,150 g bột N-TiO₂ với 200 ml dung dịch xanh metylen 10 mg/l, khuấy hỗn hợp 30 phút trong tối để cân bằng hấp phụ-giải hấp. Đèn compact Golstar 40w, $\lambda = 400 \div 700$ nm được dùng làm nguồn sáng. Độ hấp thụ quang của dung dịch xanh metylen trước và sau khi phản ứng được đo trên máy CECIL- CE 1011 (Đức) ở bước sóng $\lambda = 663$ nm. Hiệu suất quang xúc tác (H) của sản phẩm được tính theo công thức:

$$H (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (4)$$

Trong đó C_0 và C là nồng độ của dung dịch xanh metylen trước và sau phản ứng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

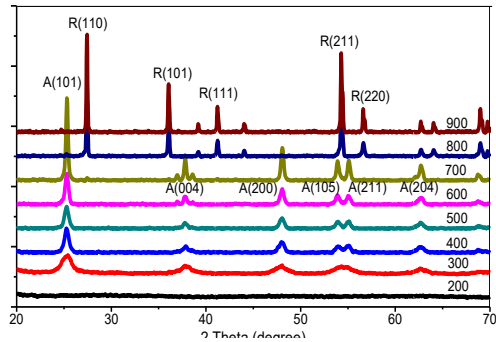
3.1. Nghiên cứu hiện tượng chuyển pha của N-TiO₂



Hình 1. Giản đồ XRD của bột N-TiO₂
(a. Trước khi nung, b. 600 °C)

Giản đồ XRD của bột N-TiO₂ thu được khi nồng độ TiCl₄ không đổi (0,36 M), tỉ lệ mol NH₃/TiCl₄ (R_N) thay đổi từ 0 ÷ 4,2 trước khi nung và nung 600 °C được đưa ra trong Hình 1a và Hình 1b tương ứng. Kết quả cho thấy, khi $R_N \leq 1,75$ bột có 100% pha rutin, khi $R_N = 2,10$ tồn tại đồng thời hai pha anatase (A) và rutin, khi $R_N = 2,45 \div 2,80$ mẫu bột hầu như chỉ có pha anatase, pha rutin còn không đáng kể và giảm dần khi R_N tăng, khi $R_N > 2,80$ thì chỉ có duy nhất pha anatase (Hình 1b) và mẫu chưa nung tương ứng chỉ có pha vô định hình (Am). Không xuất hiện pic đặc trưng của nitơ trên các giản đồ XRD, điều đó được cho là do nitơ đã thâm nhập vào cấu trúc của TiO₂ hoặc nồng độ nitơ pha tạp quá nhỏ nằm dưới giới hạn đo được của thiết bị đo [3]. Các nhà khoa học đều cho rằng rằng, ở mọi nhiệt độ rutin là pha bền nhất còn anatase là pha giả bền [2]. Theo đó quá trình chuyển pha của TiO₂ phải xảy ra theo chiều từ vô định hình sang pha anatase và rutin. Nhưng trong công trình này, sự chuyển pha trái chiều của N-TiO₂ từ rutin sang anatase và vô định hình khi R_N thay đổi từ 0 ÷ 4,20 đã được ghi nhận. Giản đồ XRD của mẫu N-TiO₂ với $R_N = 4,20$, nồng độ TiCl₄ = 0,36 M nung ở các nhiệt độ từ 200 ÷ 900 °C được đưa ra trong Hình 2. Từ Hình 2 có thể thấy, ở 200 °C bột N-TiO₂ là vô định hình. Quá trình chuyển từ pha vô định hình sang pha anatase xảy ra kéo dài từ trên 200 ÷ 600 °C. Từ 700 ÷ 800 °C xảy ra quá trình chuyển pha từ anatase sang pha rutin. Nhiều tác giả cho rằng, sự chuyển pha từ

anata sang pha rutin của TiO_2 thường ra ở một phạm vi nhiệt độ nhất định kèm theo hiệu ứng tỏa nhiệt gọi là nhiệt chuyển pha



Hình 2. Giản đồ XRD của N-TiO_2 nung từ $200 \div 900^\circ\text{C}$

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ nitơ pha tạp đến sự chuyển pha

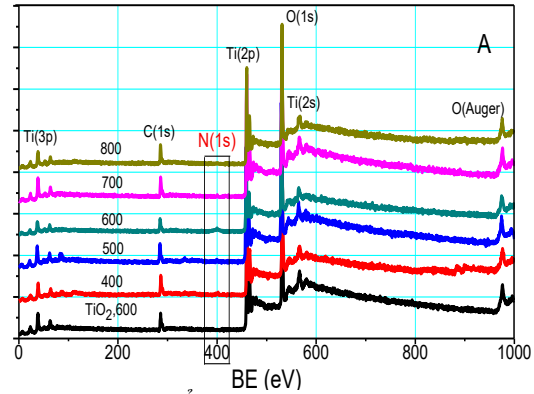
Phổ XP của các mẫu N-TiO_2 nung từ $400 \div 800^\circ\text{C}$ và mẫu TiO_2 đối chứng được ghi và đưa ra trong Hình 3. Đã xuất hiện pic $\text{N}1s$ là pic đặc trưng của nitơ trên phổ XP

Bảng 1. Tương quan giữa nồng độ nitơ, thông số mạng và thành phần pha của N-TiO_2

Mẫu	Thông số mạng		Nồng độ nitơ, % (theo XPS)	Thành phần pha, %
	a = b, Å	c, Å		
$\text{TiO}_2\text{-600}$	3,784	9,514	0	R, 100
$\text{N-TiO}_2\text{-200}$	/	/	4,51	Am, 100
$\text{N-TiO}_2\text{-400}$	3,788	9,500	3,40	A, 70; Am, 30
$\text{N-TiO}_2\text{-500}$	3,791	9,508	2,43	A, 85; Am, 15
$\text{N-TiO}_2\text{-600}$	3,787	9,512	1,74	A, 100;
$\text{N-TiO}_2\text{-700}$	3,785	9,512	0,86	A, 93; R, 7
$\text{N-TiO}_2\text{-800}$	/	/	0	R, 100

Kết hợp nghiên cứu trên phổ XP và giản đồ XRD cho thấy (Bảng 1), có sự thay đổi các thông số mạng tinh thể và thành phần pha theo nồng độ nitơ pha tạp. Khi nồng độ nitơ pha tạp giảm từ 3,40 xuống 0% nguyên tử thì các thông số mạng **a** và **b**

[5]. Tuy nhiên trong công trình này, lần đầu tiên sự chuyển anata kéo dài từ $200 \div 600^\circ\text{C}$, đã được ghi nhận.



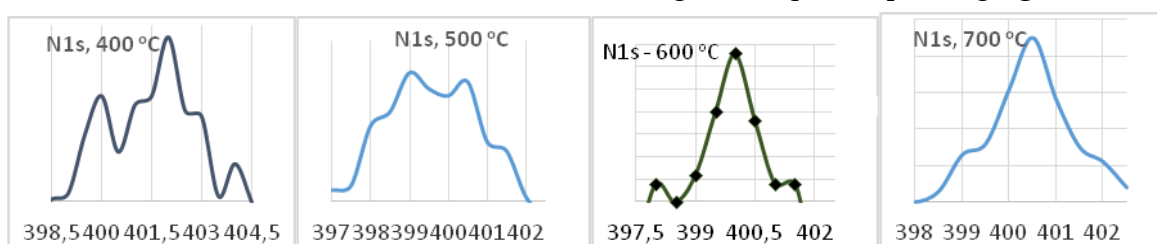
Hình 3. Phổ XP của N-TiO_2 nung từ $400 \div 800^\circ\text{C}$

tại mức năng lượng ~ 400 eV, cường độ pic $\text{N}1s$ giảm dần khi nhiệt độ nung tăng. Đến 800°C không còn ghi nhận được pic $\text{N}1s$ trên XPS. Sự xuất hiện pic $\text{N}1s$ trên phổ XP như trên chứng tỏ nitơ đã pha tạp thành công vào tinh thể TiO_2 .

giảm từ $3,790 \div 3,785$ Å còn **c** tăng từ $9,487 \div 9,512$ Å theo hướng tiệm cận đến các giá trị thông số mạng của mẫu TiO_2 đối chứng tương ứng (**a** = 3,784 Å và **c** = 9,514 Å). Chỉ có một sự tăng bất thường của **a** và **b** tại 500°C được cho là do sự giãn

mạng lưới tinh thể trong khi nung [14]. Sự thay đổi các thông số mạng trên đây cho thấy, khoảng cách giữa các cation Ti(IV) trong tinh thể và kiểu ngưng tụ các bát diện TiO_6 đã thay đổi theo nồng độ nitơ pha tạp. Chi tiết pic N1s của N-TiO₂ nung từ 400 ÷ 800 °C thu được từ XPS được trình bày trong Hình 4 và Bảng 2. Kết quả cho thấy, xuất hiện nhiều pic có cường độ thấp thuộc N1s: tại 400 °C có 5 pic tại 397,0; 400,0; 401,0; 402,0; 403,0 eV, tại

600 °C còn 3 pic tại 398, 400 và 401,3 eV nhưng 2 pic tại 398 và 401,3 eV có cường độ rất nhỏ, đến 800 °C không ghi nhận pic của nitơ. Các pic trên được cho là do nitơ pha tạp ở các dạng khác nhau như N_0 , $(\text{NO}_x)_0$, $(\text{NH}_x)_i$, $(\text{NO}_x)_i$ cùng tồn tại trong N-TiO₂ [2,5]. Khi nồng độ nitơ giảm thì số lượng và cường độ các pic này đều giảm. Kết quả trên cho thấy khi nhiệt độ nung tăng, nồng độ nitơ pha tạp giảm thì dạng nitơ pha tạp cũng giảm theo.



Hình 4. Các pic N1s thành phần của N-TiO₂ nung từ 400 ÷ 800 °C

Bảng 2. Mức năng lượng các pic N1s thành phần của N-TiO₂

Mẫu	Mức năng lượng các pic N1s thành phần, eV
TiO ₂ -600	Không có pic N1s
N-TiO ₂ -400	397,0; 400,0; 401,0; 402,0; 403,0
N-TiO ₂ -500	398,5; 399,0; 400,5; 401,5;
N-TiO ₂ -600	398,0; 400,0; 401,5;
N-TiO ₂ -700	399,0; 400,5; 402,0;
N-TiO ₂ -800	Không có pic N1s

Chất pha tạp có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất của chất bán dẫn. N-TiO₂ là một chất bán dẫn, trong đó nitơ pha tạp là một dạng khuyết tật tinh thể, nó có thể trở thành tâm tái hợp e^- , h^+ [15]. Sự thay đổi nồng độ nitơ pha tạp tương đương với sự thay đổi nồng độ tâm tái hợp nên có ảnh hưởng trực tiếp tới thời gian sống của cặp e^- , h^+ và hiệu suất quang xúc tác của N-TiO₂. Chi tiết các pic Ti2p_{3/2}, Ti2p_{1/2} và O1s của N-TiO₂ từ XPS được đưa ra

trong Bảng 3. Kết quả cho thấy có sự tách mức năng lượng Ti2p rõ rệt phù hợp với thuyết trường tinh thể thành hai mức Ti2p_{3/2}, Ti2p_{1/2} với $\Delta E \sim 6,0$ eV. Khi nồng độ nitơ pha tạp thay đổi, các mức năng lượng Ti2p_{3/2}, Ti2p_{1/2} và O1s của N-TiO₂ đều bị thay đổi. Trừ mẫu N-TiO₂-400 có các mức năng lượng Ti2p_{3/2}, Ti2p_{1/2} và O1s cao bất thường, các mức năng lượng tương ứng của các mẫu còn lại đều thấp hơn so với mẫu TiO₂-600.

Bảng 3. Mức năng lượng O1s, Ti2p3/2, Ti2p1/2 phụ thuộc nồng độ nitơ pha tạp

Mẫu	[N], %	O1s, eV	ΔE O1s, eV	Ti2p3/2 eV	ΔE Ti2p3/2 eV	Ti2p1/2 eV	ΔE Ti2p1/2 eV
TiO ₂ -600	0	531,0	/	459,5	/	465,5	/
N-TiO ₂ -400	3,40	531,5	-0,5	460,0	-0,5	466,0	- 0,5
N-TiO ₂ -500	2,43	529,5	1,5	458,0	1,5	464,0	1,5
N-TiO ₂ -600	1,74	530,0	1,0	458,5	1,0	464,5	1,0
N-TiO ₂ -700	0,86	530,5	0,5	459,0	0,5	465,0	0,5
N-TiO ₂ -800	0	531,0	0,0	459,5	0	465,5	0

Khi nồng độ nitơ pha tạp giảm từ 3,54 ÷ 0% nguyên tử thì các mức Ti2p3/2, Ti2p1/2 và O1s của N-TiO₂ tăng, tiến dần đến các mức năng lượng tương ứng của mẫu đối chứng. Các nhà khoa học đã chứng minh rằng, có sự tương quan chặt chẽ giữa mật độ điện tử liên kết và năng lượng liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử. Sự thay đổi có quy luật các mức năng lượng liên kết N1s, Ti2p3/2, Ti2p1/2 và O1s như trên cho thấy, khi nồng độ nitơ pha tạp giảm sẽ gây ra sự thay đổi mật độ điện tử trong phân tử N-TiO₂, kéo theo sự thay đổi độ phân cực của các bát diện TiO₆ [10]. Vì vậy, có thể cho rằng, sự thay đổi nồng độ nitơ pha tạp là nguyên nhân trực tiếp làm thay đổi kiểu ngưng tụ các bát diện TiO₆, khoảng cách giữa các cation Ti(IV) trong tinh thể và thành phần pha của N-TiO₂ [9].

4. KẾT LUẬN

Đã ghi nhận bằng thực nghiệm sự chuyển pha tinh thể trái chiều của N-TiO₂ từ rutin sang anata và vô định hình khi tỉ lệ mol NH₃/TiCl₄ tăng từ 0 ÷ 4,20, sự chuyển pha tinh thể ngược lại từ vô định hình sang pha anata và rutin khi nồng độ nitơ

pha tạp giảm từ 3,40 ÷ 0% nguyên tử. Đã chứng minh được bằng phương pháp XRD và XPS sự thay đổi nồng độ nitơ pha tạp làm thay đổi các mức năng lượng liên kết N1s, Ti2p và O1s và các thông số mạng tinh thể, do đó làm thay đổi kiểu ngưng tụ các bát diện TiO₆ và khoảng cách giữa các cation Ti(IV). Điều đó chứng tỏ, sự thay đổi nồng độ nitơ pha tạp là nguyên nhân trực tiếp làm thay đổi thành phần pha tinh thể của N-TiO₂.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Asahi, T. Morikawa, "Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis", *Chemical Physics*, 339 (1-3), 57-63 (2007).
2. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177 (2004).
3. X. B. Chen, S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, medications, and applications", *Chemical Reviews* 107, 2891-2959 (2007).

4. F. Dong, W. Zhao, Z. Wu, S. Guo, "Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermaldecomposition", *Journal of Hazardous Materials*, 162, 763-770 (2009).
5. A. R. Gandhe, J. B. Fernandes, "A simple method to synthesize N-doped rutile titania with enhanced photocatalytic activity in sunlight", *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 2953-2957 (2005).
6. K. Hasimoto, H. Irie, A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (12), 8269-8285 (2007).
7. K. A. Michalow, "Flame spray synthesis and characterization of doped TiO₂ nanoparticles for photoelectric and photocatalytic applications", *Ph. D. Thesis, IM.Stanislaw Technology in Krakow, Academy of Mining and Metallurgy* (2009).
8. S. Yin, Y. Aita, M. Komatsu, T. Sato, "Visible-light-induced photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_y prepared by solvothermal process in urea-alcohol system". *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (13), 2735-2742 (2006).
9. J. P. Jolivet, "Metal Oxide Chemistry and Synthesis, From solution to solid state", *John Wiley & Sons, LTD*, (2000).
10. G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, M. O. Jones, T. Xiao, P. Edwards, Z. Yan, "Study on the photocatalysis of F-S co-doped TiO₂ prepared using solvothermal method", *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (3-4), 458-465 (2010).
11. J. Li, J. Xu, W. Dai, H. Li, K. Fan, "One pot synthesis of twist-like helix tungsten-nitrogen-codoped titania photocatalysts with highly improved visible light activity in the abatement of phenol", *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 233-243 (2008).
12. Y. Chen, X. Cao, B. Lin, B. Gao, "Origin of visible-light photoactivity of NH₃-treated TiO₂: Effect of nitrogen doping and oxygen vacancies", *Applied Surface Science*, 264, 845-852 (2013).
13. J. B. Briggs and J. T. Gran, "Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", *IM Publications and Surface Spectra*, England (2003).
14. S. Zhou, J. Lu, L. K. Guo, G. Q. Xu, D. M. Wang, Z.X. Zheng, Y. C. Wu, "Preparation and photocatalytic properties of N-doped nano-TiO₂/muscovite composites", *Applied Surface Science*, 258, 6136-6141 (2012).
15. C. N. R. Rao, A. Muller, A. K. Che & Tham, "The Chemistry of nanomaterials", *Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, (2004).