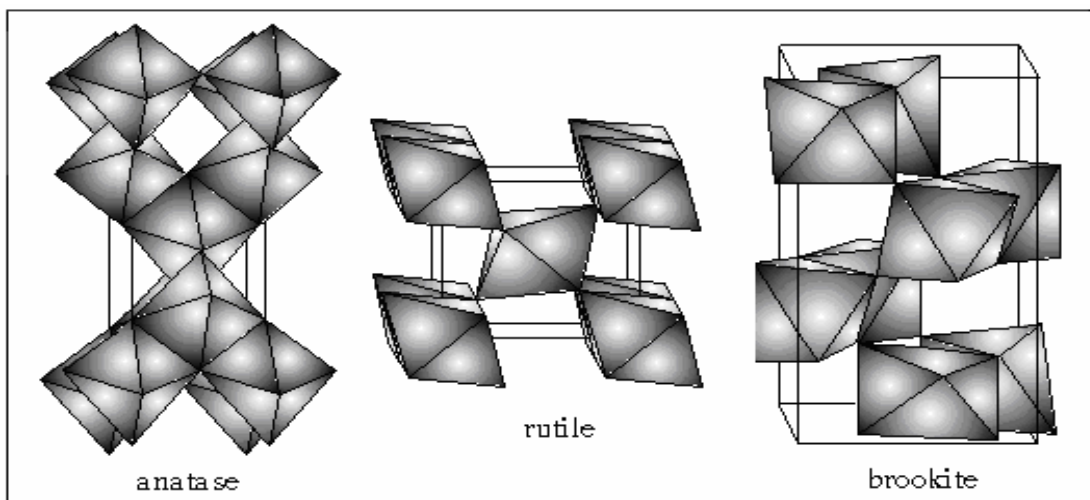




Môi tr ng s ng hi n nay ang b ô nhi m khí, b i và ngày càng tr m tr ng. c i thi n môi tr ng, con ng i ã có nhi u gi i pháp tích c c và có hi u qu . Trong s ó, gi i pháp s d ng các lo i v t li u quang xúc tác ã c nhi u nhà khoa h c t p trung nghiên c u trong nh ng n m g n ây. Trong r t nhi u lo i v t li u có tính n ng quang xúc tác nh ZnO, Ta₂O₅, ZrO₂, TiO₂,...,

M c Fermi trong tinh th TiO₂ n m chính gi a vùng c m.

Tinh th TiO₂ có 3 d ng thù hình : anatase, rutile và brookite.



Hình 1.2. C u trúc tinh th TiO₂.

Brookite có d ng tr c thoi, ây là d ng thù hình hi m g p, ch hình thành khi có i u ki n th y phân nhi t hay có thêm l ng natri xác nh màng m ng và h t nano TiO₂ t n t i d ng anatase và rutile. C u trúc này có th c t o b ng ph ng pháp Sol-Gel trên thu tinh ki m. Cho nên c u trúc brookite không c xét trong tr ng h p này.

Hai d ng thù hình th ng g p c a tinh th TiO₂ anatase và rutile u có c u trúc t ph ng và có giá tr th ng m i.

Rutile là pha b n, hình thành nhi t cao, kho ng 900⁰C, có x p ch t nh t t tr ng 4.2g/cc. Trong khi anatase t n t i nhi t th p h n kho ng 400⁰C. Anatase có th thay i thù hình không thu n ngh ch thành Rutile d i tác d ng c a nhi t (kho ng 600⁰C), có t tr ng 3.9g/cc, r ng vùng c m là 3.32V

Anatase có kh n ng quang xúc tác l n nh t trong ba c u trúc này cho nên nó thu hút chú ý c a nhi u nhà khoa h c trong nh ng n m g n ây. Có nhi u gi thuy t cho r ng kh n ng quang xúc tác c a anatase cao h n c a rutile là do: ti t di n hi u d ng b m t c a anatase cao h n vì c u trúc rutile x p ch t h n m c dù m c Fermi c a anatase cao h n, ho c kh n ng h p th oxy cao h n và b c hydroxyl cao h n.

Vì v y pha anatase c a tinh th TiO₂ c ng d ng cho kh n ng quang xúc tác c a màng TiO₂.

V t li u titandioxide (TiO₂) cho th y có tri n v ng:

Th c m c xin liên h : thanhnam1910_2006@yahoo.com

- Kh n ng oxy hóa m nh c a l tr ng c s n sinh b i photon khi h p th ánh sáng có b c sóng ng n h n 380nm (vùng ánh sáng t ngo i, UV)

- TiO₂ là ch t tr v m t hóa h c và sinh h c, do ó mà l l ng d TiO₂ còn l isau quá trình x lý các ch t ô nhi m môi tr ng không gây tác ng x u n sinh quy n và s c kh e con ng i.

- Không c n các ch t ph gia hóa h c

- TiO₂ b n, không b n mòn quang h c và hóa h c, do ó vi c s d ng mang l i hi u qu cao.

- Ch t xúc tác quang có th c tái t o cho vi c tái s d ng

- Hi u su t phân h y cao t i nhi t phòng

V t li u TiO₂ c khám phá vào u th p niên 1970, sau công trình c a nhóm tác gi A. Fujishima, K. Honda v phân h y n c trên c s dùng i n c bán d n TiO₂.

Ti p sau ó, b t u xu t hi n thêm nhi u nghiên c u v tính ch t quang hóa đ a vào s chuy n i n ng l ng m t tr i trên n n v t li u này.

Khi s d ng ánh sáng UV có s n trong t nh iên th c hi n ph n ng quang xúc tác thì:

- các h p ch t h u c có th b " t cháy" nhi t phòng và b ôxy hóa thành CO₂ và H₂O.

- t o nên tính siêu th m t n c trên b m t c a v t li u. Nh ng b m t này có kh n ng ch ng s ng bám, t làm s ch,...

Nh v y, v t li u TiO₂ có th c dùng t ng h p ch t h u c , kh CO₂, tr b nh ung th da, phân h y h p ch t halogen trong không khí, phân h y các ch t b n b m t, x lý n c, phân h y đ u tràn trên b m t n c, kh trùng, đi t khu n, ...

Khi nghiên c u v tính n ng quang xúc tác c a v t li u TiO₂, các nhà khoa h c quan tâm hai đ ng ch y u là b t và màng.

H n ch V t li u b t nh : t n kém v t li u, không thu n l i trong vi c x lý các b m t có đi n tích l n và ph c t p trong vi c thu h i b t sau khi s d ng.

-Vi c nghiên c u v t li u màng c quan tâm nh m kh c ph c nh ng h n ch ó

V i r ng vùng c m kho ng 3.2eV - 3.8eV, v t li u TiO₂ ch có th cho hi u ng quang xúc tác trong vùng ánh sáng UV. Tuy nhiên, hi u su t quang xúc tác ngoài tr i th p do b c x UV ch chi m kho ng 5% n ng l ng M t Tr i.

s d ng n ng l ng M t Tr i m t cách hi u qu h n, c n m r ng ph h p thu c a TiO₂ vào vùng ánh sáng kh ki n (lo i b c x chi m n 45% n ng l ng m t tr i).

ch t o v t li u có tính n ng quang xúc tác t t trong vùng ánh sáng kh ki n trên n n v t li u TiO₂, cho n nay có b n ph ng pháp ch y u c ngh là:

(1) pha t p ion kim lo i chuy n ti p (t o nh ng tr ng thái trung gian trong vùng c m TiO₂);

(2) g n k t ch t nh y quang (óng vai trò là ch t h u c có kh n ng h p th ánh sáng kh ki n);

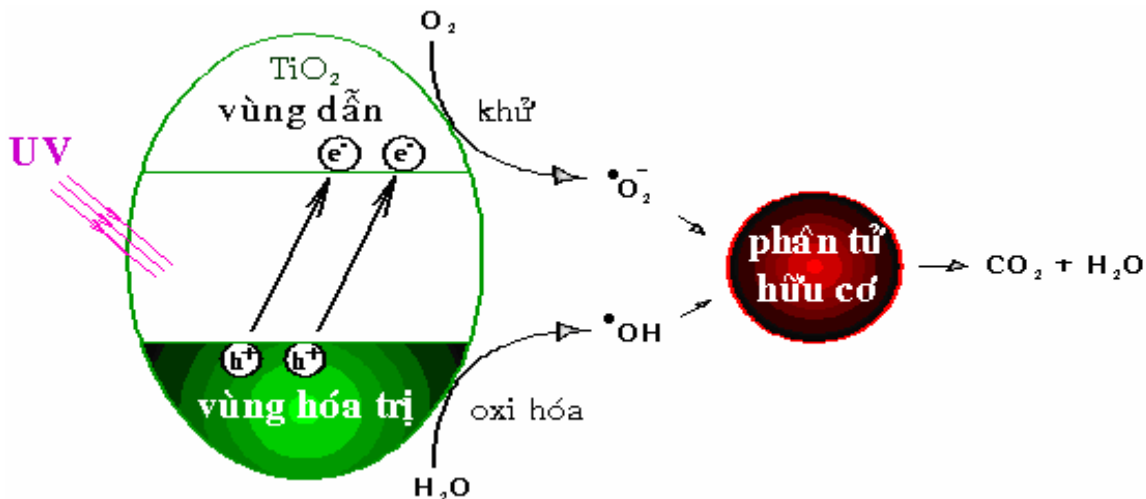
(3) thành l p TiO_x (t o tr ng thái khuy t oxygen (O) nh x trên m c n ng l ng trong kho ng 0.75eV – 1.18 eV đ i vùng d n);

(4) pha t p các anion c a C,N,F,P ho c S (thay th O trong tinh th anatase TiO₂).

Th c m c xin liên h : thanhnam1910_2006@yahoo.com

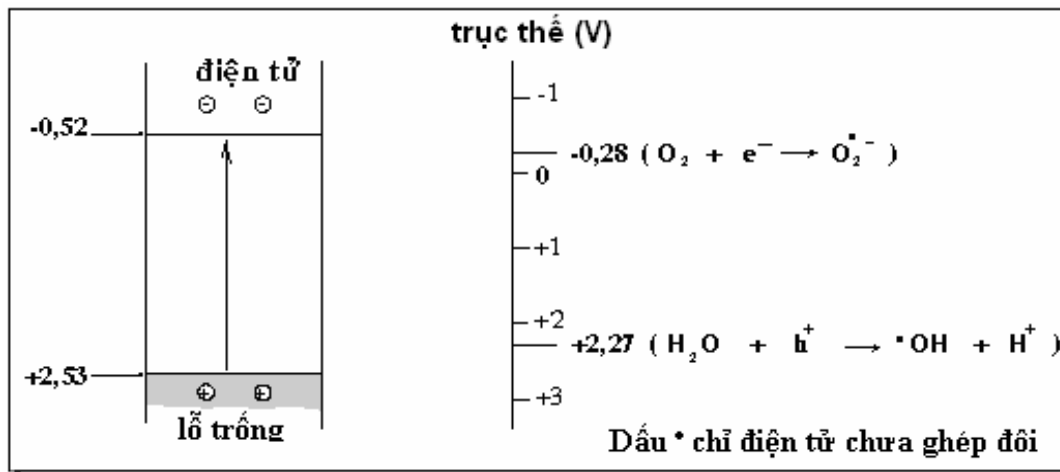
1.1. Tuy nhiên, ba ph ng pháp u u không b n nhi t, l p l i quang xúc tác kém, ho c làm t ng n ng tâm tái h p [71]. Trong khi ó, ph ng pháp (4) c cho là hi u đ ng nh t do có kh n ng thành l p m c t p m i g n vùng hóa tr . **TÍNH CH T QUANG XÚC TÁC.**

1.3.1. Tính ch t phân h y h p ch t h u c [36,51,52,59].



Hình 1.8. Ph n ng quang xúc tác c a TiO₂.

D i tác đ ng c a ánh sáng t ngo i (UV), các i n t t vùng hóa tr (hình 1.8) chuy n lên vùng đ n thành các i n t t do, l i các l tr ng vùng hóa tr . i n t và l tr ng



Hình 1.9. Các m c th ôxy hóa – kh c a TiO₂.

kh u ch tán ra b m t và ph n ng v i H₂O và O₂ h p th trên b m t màng và t o ra các g c có kh n ng ôxy hóa kh ch t h u c .

V nguyên t c, i n t mu n kh m t ch t thì m c n ng l ng c a c c ti u vùng đ n phi âm h n th kh c a ch t ó và l tr ng mu n ôxy hóa m t ch t thì m c n ng l ng c a c c i vùng hóa tr phi đ ng h n th ôxy hóa c a ch t ó. M c không c a gi n th c xác nh b ng th ôxy hóa kh c a nguyên t hydrogen (H).

Trên gi n th (hình 1.9), th ôxy hóa c a l tr ng vùng hóa tr là +2.53V, đ ng h n th ôxy hóa c a g c hydroxyl là +2.27V nên l tr ng có th ôxy hóa H₂O t o g c hydroxyl •OH:



Th c m c xin liên h : thanhnam1910_2006@yahoo.com

Th kh c a i n t vùng d n là $-0.52V$, âm h n th kh c a g c superoxyt $\cdot O_2^-$ là $-0,28V$ nên i n t có th kh O_2 t o g c superoxyt:



T (1.5) và (1.6) cho th y, s n ph m là g c hydroxyl $\cdot OH$ có tính ôxy hóa r t m nh và g c superoxyt $\cdot O_2^-$ có tính kh , nên chúng s ôxy hóa kh các ch t h u c trên b m t t o ra các s n ph m phân h y (CO_2 và H_2O). Hi u ng phân h y h p ch t h u c c ng d ng trong nhi u l nh v c di t khu n vì chúng u là nh ng ch t h u c (là các d ng s ng, có màng t bào và u t o nên t các lipid khác nhau) nên b phá h y b t ch p hình thái nào. Nh v y, v t li u TiO_2 c ng d ng làm s ch ngu n n c, không khí, các b m t, ...

1.3.2. Tính ch t quang siêu th m t n c [51,52].

B m t c a các lo i v t li u r n u có tính k n c m t m c nào ó. M c k n c c ph n ánh qua góc ti p xúc c a gi t n c v i b m t (hình 1.10), g i t t là góc ti p xúc n c, ký hi u θ . θ có s o sao cho th a ph ng tr ãng Young:

$$\gamma_{r-1} + \gamma_l \cos \theta = \gamma_r, \quad (1.7)$$

trong ó, γ_r là h s c ng b m t c a ch t r n, γ_l là h s c ng b m t c a ch t l ng và γ_{r-1} là h s c ng b m t ti p giáp ch t r n - ch t l ng. H s c ng b m t c tính b ng N/m.

Khi ti p xúc v i b m t ch t r n, l c c ng b m t c a kh i ch t l ng có tác d ng sao cho n ng l ng b m t c a kh i ch t l ng t giá tr c c ti u.

Khi ánh sáng UV c chi u vào màng TiO_2 , tính th m t n c c a màng thay i t tr ng thái k n c chuy n sang tr ng thái ái n c. Nh v y, ánh sáng UV ã làm thay i c u trúc b m t c a màng TiO_2 . Màng TiO_2 , khi ch a chi u UV, có góc n c θ khá l n. V i th i gian chi u sáng lâu, θ có th gi m và nh h n 0° . Ta nói, màng TiO_2 có tính siêu th m t n c, ngh a là các gi t n c n u bám trên b m t màng s loang r t nhanh thành m t màng n c r t m ng.

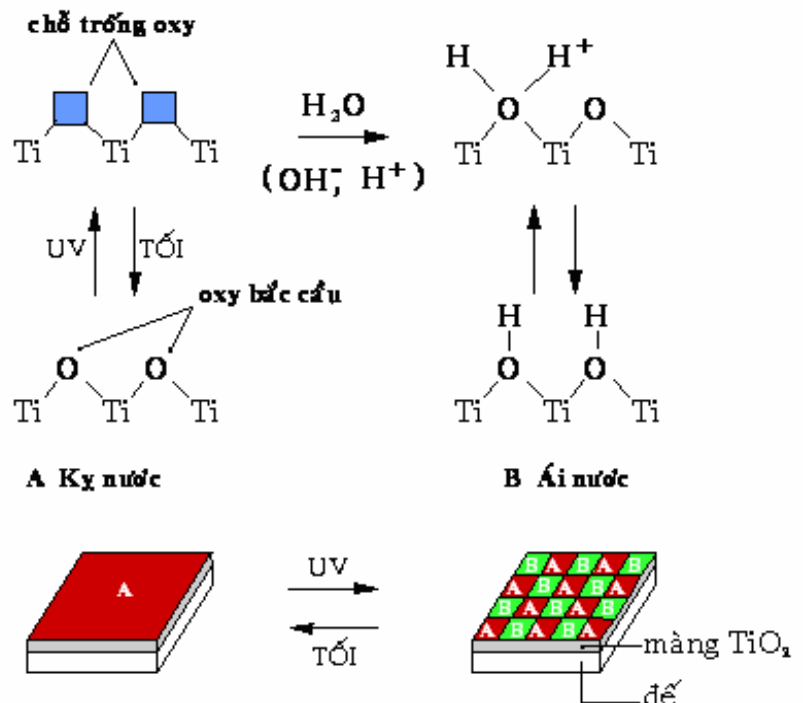
C ch quang siêu th m t n c c a màng TiO_2 (hình 1.11) c gi i thích d i ây.

Khác v i bên trong kh i, trên b m t màng TiO_2 m i anion O^{2-} không liên k t v i ba cation Ti^{4+} . Các anion O^{2-} trên b m t màng liên k t v i hai cation Ti^{4+} c g i là các h t O b c c u. Do không

c liên k t y v i ba cation Ti^{4+} nh trong kh i nên các h t O b c c u trên b m t màng tr ng thái liên k t kém b n.



Hình 1.10. Góc ti p xúc n c trên b m t c a màng



Hình 1.11. C ch siêu th m t n c c a màng TiO_2 .

Th c m c xin liên h : thanhnam1910_2006@yahoo.com

Ph n “quang” trong c ch quang siêu th m t n c c ng gi ng nh trong c ch quang phân h y h p ch t h u c . D i tác d ng c a ánh sáng UV, các i n t t vùng hóa tr chuy n lên vùng d n thành các i n t t do và l i các l tr ng vùng hóa tr . Các c p i n t - l tr ng khu ch tán ra b m t màng. T i ó, i n t kh cation Ti^{4+} bi n nó thành cation Ti^{3+} :



Còn l tr ng ôxy hóa anion O^{2-} thành O_2 :



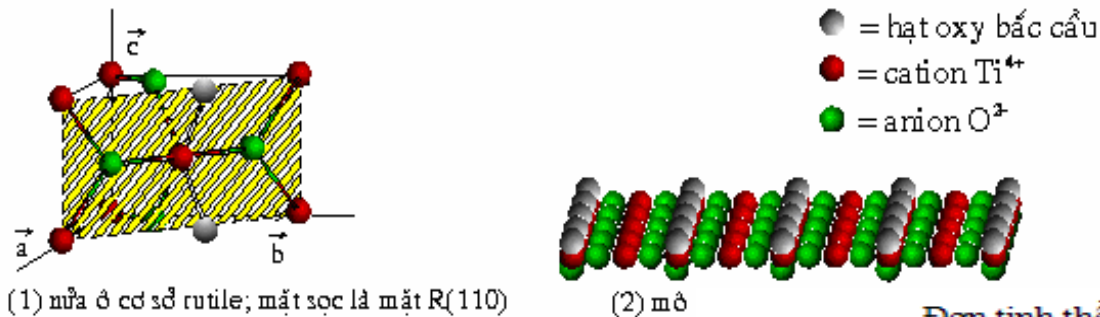
O_2 t o thành trong ph n ng (1.9) bay ra kh i b m t màng, ngh a là các h t O b c c u b t ra kh i b m t màng và l i các ch khuy t O. Lúc này, khi các phân t n c H_2O bám trên b m t màng b phân ly thành anion OH^- và cation H^+ thì l tr ng l p t c kh anion OH^- và bi n chúng thành OH h p ph (OH_{ads}) trên b m t:



Và nguyên t O c a nhóm OH_{ads} . (trong ó, phân l p 2p c a O có m t v n o còn thi u m t i n t). Trong khi ó cation Ti^{3+} có m t i n t th a t i phân l p 4s s chi m ch khuy t O trên b m t màng.

H i n t ng các phân t n c h p ph hóa h c thành các nhóm OH trên b m t màng TiO_2 (sau khi ã c chi u ánh sáng UV) di n ra r t nhanh nên c g i là h i n t ng quang siêu th m t n c.

M i màng TiO_2 u có hình thái b m t riêng. Trong ó, m t và v trí s p x p c a các h t O b c c u khác nhau. Do ó, các màng khác nhau s có tính n ng quang siêu th m t n c khác nhau. Hình 1.12 minh h a v trí các h t O b c c u trên b m t thu c h m t m rutile lý t ng R(110). ó, các h t O b c c u c s p x p r t th ng hàng.

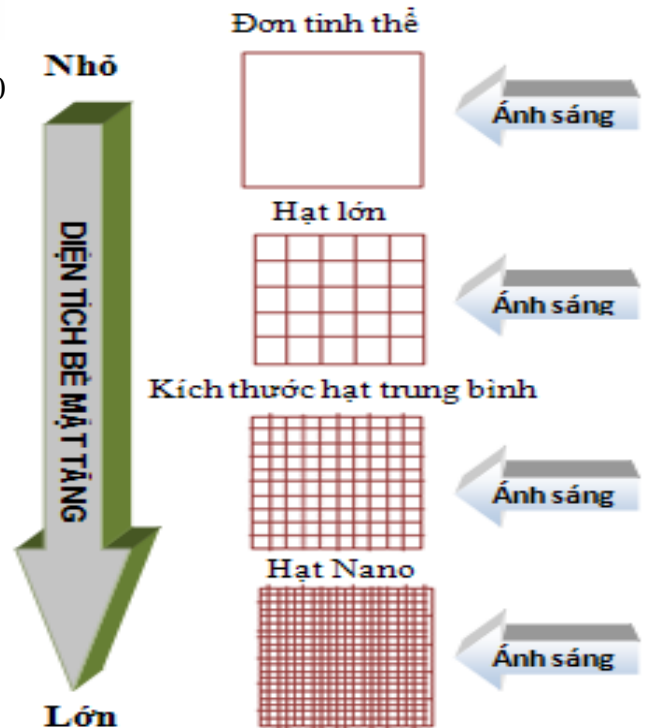


Hình 1.12. V trí các h t O b c c u trên m t R(110)

H i u ng quang siêu th m t n c có nhi u ng d ng trong th c t . D i tác d ng c a ánh sáng UV màng TiO_2 tr nên có tính siêu th m t n c. Các h t s ng bám trên b m t màng s nhanh chóng loang thành m t màng n c c c m ng hoàn toàn trong su t. Nh tính ch t này, màng TiO_2 c ng d ng ch ng s ng bám trên b m t kính xe; t làm s ch b m t c a các thi t b nh : kính xây d ng, kính m t,...

1.2. CÁC Y U T NH H NG LÊN TÍNH N NG QUANG XÚC TÁC [51,52].

Có nhi u y u t nh h ng n tính n ng quang xúc tác c a màng nh : ph ng pháp ch t o, k t tinh c a tinh th , nhi t ùng, di n tích hi u d ng b m t, kh i l ng xúc



Hình 1.16. nh h ng c a di n tích hi u d ng b m t lên ho t ng quang xúc tác

Thư liên hệ : thanhtram1910_2006@yahoo.com

tác, công nghệ chiếu sáng, ... [75]. Tuy nhiên, hai yếu tố chủ yếu quyết định tính năng quang xúc tác của màng TiO_2 là diện tích hiệu dụng bề mặt và kết tinh của màng. Ngoài ra, phản ứng quang xúc tác xảy ra trong vùng ánh sáng khả kiến thì cần quan tâm đến yếu tố quan trọng là bề mặt của màng phim trong vùng ánh sáng này. Mục tiêu, cần phát triển màng thích hợp vào tình trạng TiO_2 .

1.5.1. Diện tích hiệu dụng bề mặt.

Bề mặt cần xem là hiệu dụng nhất khi màng có khả năng hấp thụ hiệu quả các phân tử. Thông thường bề mặt càng hiệu dụng khi màng càng xốp hoặc gồ ghề bề mặt càng lớn. Khi kích thước hạt càng nhỏ, diện tích càng lớn và mật độ xốp của hạt thì tính xốp càng cao (hình 1.16). Mặt khác, diện tích hiệu dụng bề mặt của màng còn phụ thuộc vào hiệu ứng phân bố phía trước trong quá trình hình thành màng (chương 2).

1.5.2. Kết tinh của tinh thể.

Kết tinh là khái niệm chung mô tả các trạng thái sắp xếp tinh thể trong chất rắn. Màng TiO_2 vô định hình có trạng thái sắp xếp tinh thể gần, lúc đó cấu trúc vô định hình có kết tinh thấp không đáng kể. Màng TiO_2 tinh thể có trạng thái sắp xếp tinh thể xa, lúc đó cấu trúc tinh thể có kết tinh cao đáng kể.

Mức độ cao hay thấp của kết tinh phụ thuộc vào sự hình thành hạt, tức là sự peak xác định bằng nhiễu xạ tia X. Có thể đo lường bằng các peak trong nhiễu xạ tia X để đánh giá mức độ cao hay thấp của kết tinh. Nhiễu xạ tia X của màng vô định hình không có peak. Hơn nữa, có thể đánh giá mức độ cao hay thấp của kết tinh dựa vào kích thước hạt trung bình của hạt tinh thể bằng cách sử dụng bán kính của peak; nghĩa là vị trí của đỉnh nhiễu xạ (2θ nhất định) khi peak càng nhỏ thì kích thước trung bình của hạt càng lớn và kết tinh càng cao.

Khi màng TiO_2 có kết tinh càng cao thì sự tái hấp thụ điện tử càng nhiều, do đó mật độ của chúng càng nhiều và tính năng quang xúc tác càng mạnh.

Tuy nhiên, khi kết tinh của màng càng cao thì xốp của màng lại càng giảm và có thể dẫn đến làm giảm diện tích hiệu dụng bề mặt. Ngoài ra, nếu kết tinh quá lớn, giảm xốp không đáng kể mà gồ ghề bề mặt của màng vẫn cao thì vẫn có thể làm tăng diện tích hiệu dụng bề mặt. Vì vậy, cần tính năng quang xúc tác tối ưu nên là chọn kích thước hạt thích hợp sao cho vẫn có kết tinh cao (giảm tái hấp thụ điện tử - lỗ trống) nhưng thì diện tích hiệu dụng bề mặt lớn (tăng khả năng hấp thụ các phân tử).

1.5.3. Công nghệ chiếu sáng.

Hiệu ứng quang xúc tác trên bề mặt màng TiO_2 không phụ thuộc vào cường độ ánh sáng kích thích mà chỉ phụ thuộc vào bước sóng của ánh sáng kích thích hay năng lượng photon. Như vậy, nhiễu xạ ánh sáng kích thích có cường độ chiếu sáng yếu nhưng năng lượng photon lớn vẫn có khả năng gây ra hiệu ứng quang xúc tác. Điều này có nghĩa là, ánh sáng đèn huỳnh quang trong phòng (có chứa khoảng 4% bước sóng UV) cũng có thể gây ra hiệu ứng quang xúc tác.

Trong quang xúc tác như TiO_2 , yêu cầu cần thiết là vật liệu sau khi chiếu tới bề mặt hấp thụ tia UV. Trong trường hợp quang xúc tác như $\text{TiO}_2:\text{N}$, vật liệu sau khi chiếu tới có thể có khả năng hấp thụ tia UV trong vùng khả kiến. Điều này chỉ cần thực hiện khi bề mặt của màng sau khi chiếu tới nằm trong vùng tiếp xúc với môi trường.

Th c m c xin liên h : thanhnam1910_2006@yahoo.com

Ngoài các y u t trên, còn m t s các y u t khác c ng nh h ng n kh n ng quang xúc tác c a v t li u nh :
ch t ph gia, nhi t , kh i l ng xúc tác, ...