



Nghiên cứu khả năng xúc tác quang hóa phân hủy MB của vật liệu TiO₂ chế tạo được từ xỉ titan bằng tác nhân phân hủy mới

Study on photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂ synthesized from titanium slag using a new decomposition agent

Trần Văn Chinh^{1*}, Trần Thị Hiền Anh² Hà Thị Cẩm Tú², Hoai Viet Truong³, Nguyễn Thị Hoài Phương¹, Hồ Phương Hiền², Lê Đức Dương¹

¹Viện Hóa học - Vật liệu/Viện KH - CN quân sự.

²Đại học Sư phạm Hà Nội.

³Học viện Kỹ thuật quân sự

*Email: chinhpkq@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 20/5/2021

Accepted: 15/8/2021

Published: 20/8/2021

Keywords:

Titanium slag, photocatalysts, dye

ABSTRACT

This paper describes a novel process for the synthesis of TiO₂ from titanium slag, which is realized via roasting titanium slag with KHSO₄, acid leaching and hydrolysis. The results showed that the optimum conditions were a mass ratio of KHSO₄ to titanium slag of 6, a temperature of 600 °C for 1,5 hours. Besides, this study investigated the possibility of synthesized TiO₂ for photocatalytic degradation of methylene blue.

Giới thiệu chung

TiO₂ là một vật liệu xúc tác quang được sử dụng phổ biến để phân hủy các hợp chất hữu cơ mang màu do tính ưu việt như hiệu suất cao, dễ sử dụng, ổn định và không độc hại (1, 2). Tuy nhiên, TiO₂ có năng lượng vùng cấm 3,2 eV chỉ có khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng tử ngoại, quá trình tái tổ hợp của cặp e⁻/h⁺ diễn ra nhanh chóng, trong khi đó ánh sáng mặt trời chỉ có khoảng 5 % là ánh sáng tử ngoại (3, 4). Do đó, để cải thiện hiệu suất xúc tác quang của TiO₂ về vùng ánh sáng khả kiến, các công trình đã biến tính TiO₂ với các chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm hẹp (5); ion kim loại hoặc phi kim (6); graphen, CNTs, GO, rGO ... (7-9). Đặc biệt, nhiều công trình đã biến tính TiO₂ với nguyên tố S để làm tăng hiệu suất xúc tác quang hóa (10-13).

Hiện nay, trên thế giới TiO₂ được chế tạo từ quặng ilmenite, xỉ titan, rutil hoặc một số tinh quặng khác của

titan bằng các tác nhân phân hủy khác nhau như HCl, H₂SO₄ (14, 15), NaOH, KOH (16-18), (NH₄)₂SO₄ (19, 20). Việt Nam là nước có trữ lượng quặng titan rất lớn, trải dài từ Bắc tới Nam, sẵn sàng phục vụ nhu cầu chế biến sâu để tạo ra sản phẩm có giá trị hơn. Dây chuyền luyện xỉ titan của Công ty Cổ phần Khoáng sản Bình Định tạo ra sản phẩm xỉ titan thứ cấp 85% không đáp ứng được yêu cầu để xuất khẩu hoặc xuất khẩu với giá trị thấp, tuy nhiên lại là nguồn nguyên liệu chất lượng cao cho quá trình sản xuất TiO₂.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo TiO₂ từ xỉ titan thứ cấp bằng tác nhân phân hủy hoàn toàn mới là KHSO₄. Quá trình chế tạo đơn giản, không cần bước loại bỏ Fe²⁺, Fe³⁺. Sản phẩm TiO₂ được biến tính luôn với nguyên tố phi kim S trong quá trình chế tạo và đánh giá khả năng xúc tác quang hóa phân hủy dung dịch xanh methyl của TiO₂ chế tạo được.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất, thiết bị

- Các hóa chất sử dụng bao gồm: Xi titan thứ cấp 85 % (Công ty CP Khoáng sản Bình Định), KHSO_4 98% (Xilong), H_2SO_4 98% (Xilong), nước cất.

- Thiết bị, dụng cụ: Lò nung nhiệt độ cao, Tủ sấy, Máy khuấy từ gia nhiệt, Máy hút chân không, Cân phân tích, bộ dụng cụ thủy tinh.

Quy trình chế tạo TiO_2

TiO_2 được chế tạo từ xi titan thứ cấp theo các bước như sau: Đầu tiên, xi titan và KHSO_4 được trộn với nhau theo tỉ lệ khối lượng là 1:6 trong bát sứ. Cho hỗn hợp vào lò nung ở nhiệt độ 600 °C trong 1,5 giờ. Để nguội xuống nhiệt độ phòng, sau đó nghiền nhỏ sản phẩm nung và rửa bằng nước cất để loại bỏ các tạp chất. Lọc hút chân không, thu lấy phần rắn là sản phẩm trung gian K_2TiO_3 . Tiếp theo, hòa tan K_2TiO_3 với dung dịch H_2SO_4 loãng nồng độ 10 % để nhận được dung dịch TiOSO_4 . Cuối cùng là quá trình thủy phân dung dịch TiOSO_4 ở nhiệt độ 100 - 110 °C tạo thành kết tủa màu trắng. Lọc rửa kết tủa, sấy và nung ở 450 °C trong 2 giờ thu được vật liệu TiO_2 .

Phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu

- Thành phần pha được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert Pro tại viện Hóa học - Vật liệu (Viện KH&CN Quân sự).

- Hình thái học được xác định theo phương pháp hiển vi điện tử quét SEM tại Viện Khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam).

- Phân tích thành phần hóa học bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) tại Viện Khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam).

- Phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis được đo trên thiết bị quang phổ Jasco V730, Đại học Bách khoa Hà Nội. Năng lượng vùng cấm tính theo phương pháp Tauc.

Khả năng xúc tác quang hóa phân hủy MB của vật liệu TiO_2

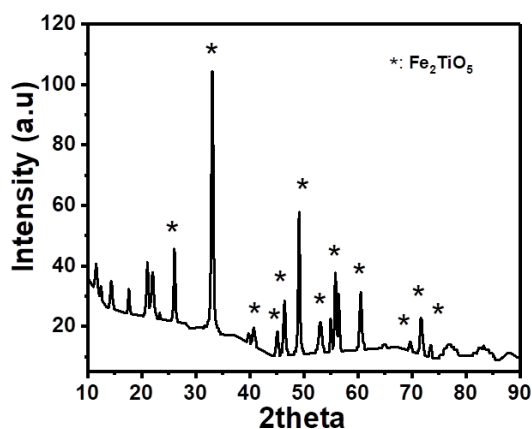
Thực nghiệm cấu nghiên cứu khả năng xúc tác quang hóa phân hủy MB của TiO_2 được tiến hành dưới chiếu sáng của ánh sáng mô phỏng của đèn xenon AHD350 công suất 350 W, nồng độ MB ban đầu là 5 mg/L, hàm lượng xúc tác sử dụng là 1 g/L, giá trị pH dung

dịch là 7. Nồng độ dung dịch MB được đo trên máy đo quang phổ UV-Vis Drawell DU-8200 tại bước sóng hấp thụ cực đại là 662 nm. Trình bày tóm tắt các phương pháp thực nghiệm được sử dụng trong bài.

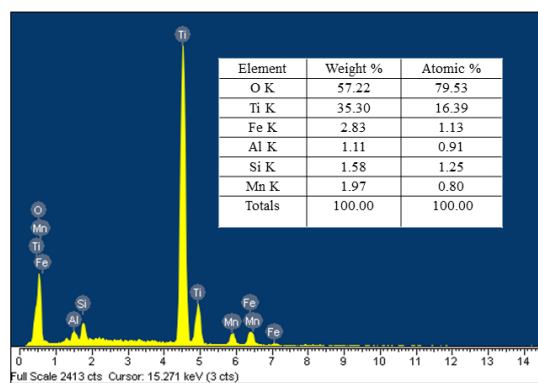
Kết quả và thảo luận

Đặc điểm xi titan

Cấu trúc và thành phần các nguyên tố của xi titan được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và tán xạ năng lượng tia X (EDX), kết quả thể hiện ở Hình 1 và Hình 2.



Hình 1: Giản đồ XRD của xi titan

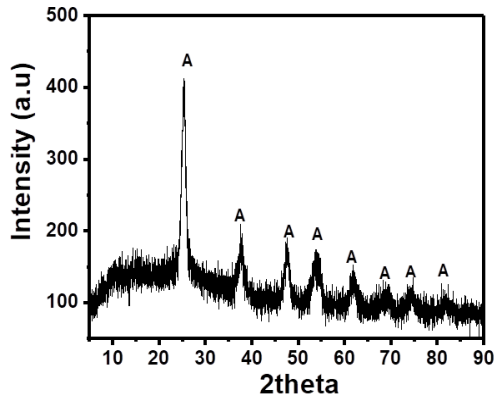


Hình 2: Phổ EDX của xi titan

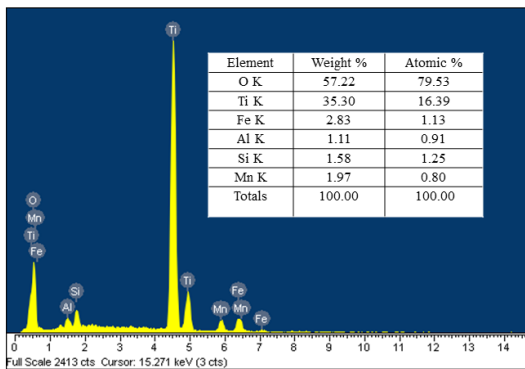
Theo Hình 1, trên giản đồ XRD của xi titan xuất hiện các peak đặc trưng của pha Fe_2TiO_5 (pseudobrookite) (JCPDS 01-076-1158). Trên phổ EDX (Hình 2) có các peak của các nguyên tố Ti, O, Fe, Al, Si Mn với thành phần. Thấy rằng, xi titan có hàm lượng Ti cao (35,3%), hàm lượng các tạp chất còn lại nhỏ hơn 6%.

Đặc trưng của vật liệu TiO_2

Vật liệu TiO_2 sau chế tạo được sấy và nung ở 450 °C trong 2 giờ. Kết quả phân tích cấu trúc và thành phần của TiO_2 được thể hiện ở Hình 3 và Hình 4.



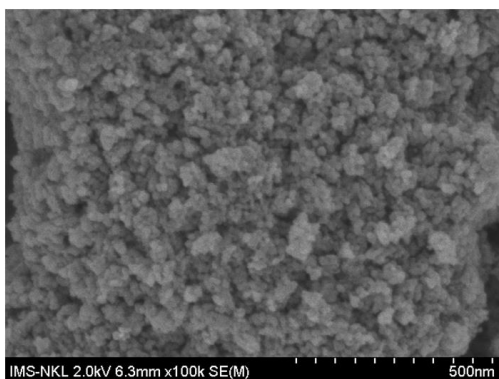
Hình 3: Giản đồ XRD của TiO₂



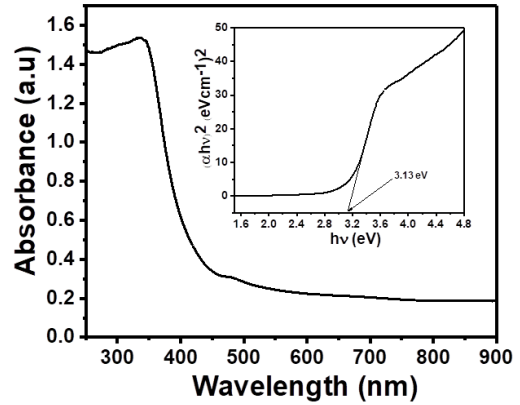
Hình 5: Phổ EDX của TiO₂

Giản đồ XRD theo hình 3 cho thấy xuất hiện các peak đặc trưng cho pha anatase ở các vị trí $2\theta = 25,23^\circ$; $37,59^\circ$; $47,65^\circ$; $53,91^\circ$; $61,67^\circ$; $69,08^\circ$; $74,21^\circ$ và $81,45^\circ$ (thẻ chuẩn 00-021-1272). Trên phổ EDX của TiO₂ (hình 5) xuất hiện các peak của các nguyên tố O, Ti và S với hàm lượng lần lượt là 62,66%; 34,11% và 3,23%. Như vậy đã chế tạo thành công TiO₂ được pha tạp với nguyên tố S.

Hình thái học của vật liệu TiO₂ được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét qua (SEM). Kết quả ảnh SEM trên hình 5 cho thấy, kích thước hạt TiO₂ là khá đồng đều và tương đối nhỏ khoảng 10 - 20 nm.



Hình 5: Ảnh SEM của vật liệu TiO₂



Hình 6: Phổ UV-Vis và đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của TiO₂

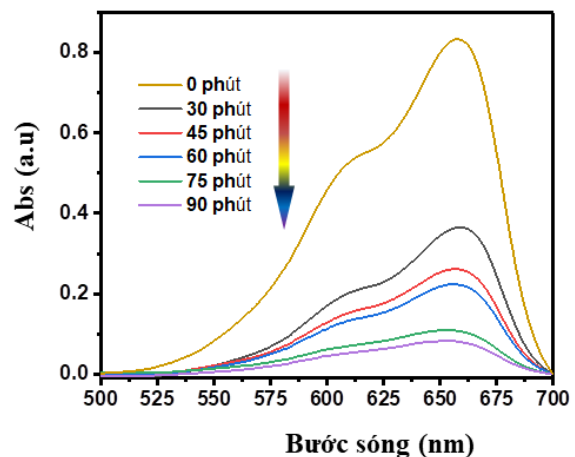
Hình 6 trình bày phổ UV-Vis rắn của TiO₂ và đồ thị tương quan giữa $(\alpha h\nu)^2$ và năng lượng photon $h\nu$ để xác định năng lượng vùng cấm. Cường độ hấp thụ quang phụ thuộc vào sự chênh lệch giữa năng lượng photon và khoảng cách dải theo phương trình:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Trong đó h là hằng số Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js), ν là tốc độ ánh sáng ($3 \cdot 10^8$ ms⁻¹), α là hệ số hấp thụ, E_g là năng lượng vùng cấm và A là sự hấp thụ. Chất xúc tác được coi là loại chuyển tiếp trực tiếp ($n = 1/2$). Theo kết quả trên đồ thị Tauc như Hình 5, năng lượng vùng cấm của vật liệu TiO₂ chế tạo được là 3,13 eV

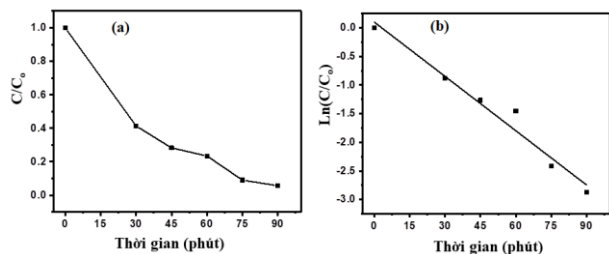
Khả năng xúc tác quang hóa phân hủy MB của vật liệu TiO₂

Các mẫu dung dịch MB được chiếu sáng dưới ánh sáng mô phỏng trong 90 phút, kết quả phổ UV-Vis quá trình phân hủy MB theo thời gian của vật liệu TiO₂ được thể hiện ở Hình 7.



Hình 7: Phổ UV-Vis quá trình phân hủy MB theo thời gian của vật liệu TiO₂

Thấy rằng, theo từng mốc thời gian cường độ peak tại bước sóng 662 nm giảm dần, có nghĩa rằng nồng độ dung dịch MB giảm dần. Theo Hình 6a, sau 90 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy MB của vật liệu TiO₂ là 94,3 %.



Hình 8: (a) Hoạt tính xúc tác quang và (b) đường $\ln(C/C_0)$ theo thời gian của vật liệu TiO₂

Để tính tốc độ phản ứng phân hủy MB của vật liệu TiO₂, phương trình theo mô hình Langmuir - Hishelwood được áp dụng để miêu tả quá trình động học quang xúc tác: $\ln(C/C_0) = -k.t$; trong đó C_0 : nồng độ MB ban đầu (mg/L); C : nồng độ MB tại thời điểm t (mg/L); t : thời gian (phút); k : hằng số tốc độ phản ứng (1/phút) (21). Từ độ thì mô tả sự phụ thuộc của $\ln(C/C_0)$ theo thời gian trên Hình 8b, hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB của vật liệu TiO₂ là $31,6 \cdot 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$. Quá trình xúc tác quang phân hủy MB của vật liệu TiO₂ tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 với giá trị $R^2 = 0,97$.

Kết luận

Đã chế tạo thành công vật liệu TiO₂ từ xỉ titan bằng tác nhân phân hủy xỉ là KHSO₄ ở 600 °C trong 1,5 giờ. TiO₂ được pha tạp với một lượng nhỏ nguyên tố S như một cách làm tăng hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu TiO₂ tinh khiết. Năng lượng vùng cấm của TiO₂ là 3,13 eV và hiệu suất phân hủy dung dịch MB với nồng độ ban đầu 5 mg/L sau 90 phút chiếu sáng là 94,3 %, hằng số tốc độ phản ứng là $31,6 \cdot 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Chương trình KH&CN trọng điểm cấp quốc gia phục vụ đổi mới, hiện đại hóa công nghệ khai thác và chế biến khoáng sản đến năm 2025 thực hiện Đề án “Đổi mới và hiện đại hóa công nghệ trong ngành công nghiệp khoáng đến năm 2025” do Bộ Công thương quản lý bởi đề tài mã số 002.2021.CNKK.QG/ĐTKHCN.

Tài liệu tham khảo

- Meng A, Zhang L, Cheng B, Yu J. Dual cocatalysts in TiO₂ photocatalysis. *Advanced Materials*. 31(30) (2019) 1807660. <https://doi.org/10.1002/adma.201807660>.
- Al-Mamun M, Kader S, Islam M, Khan M. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7(5) (2019) 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- Khore SK, Kadam SR, Naik SD, Kale BB, Sonawane RS. Solar light active plasmonic Au@TiO₂ nanocomposite with superior photocatalytic performance for H₂ production and pollutant degradation. *New Journal of Chemistry*. 42(13) (2018) 10958-68. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01410H>.
- Fagan R, McCormack DE, Dionysiou DD, Pillai SC. A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (2016) 2-14. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.052>.
- Janisch R, Gopal P, Spaldin NA. Transition metal-doped TiO₂ and ZnO—present status of the field. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 17(27):R657 (2005). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/27/R01>.
- Basavarajappa PS, Patil SB, Ganganagappa N, Reddy KR, Raghu AV, Reddy CV. Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 45(13) (2020) 7764-78. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.241>.
- Tuan TN. Synthesis and characterization of gnps/ti-fe binary oxide composite from ilminite of central viet nam using hydrothermal method. *Vietnam Journal of Science Technology*. 56(2A) (2018) 1-10.
- Pan X, Zhao Y, Liu S, Korzeniewski CL, Wang S, Fan Z, et al. Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts. *ACS applied materials*. 4(8) (2012) 3944-50. <https://doi.org/10.1021/am300772t>.
- Nguyen KC, Ngoc MP, Van Nguyen M. Enhanced photocatalytic activity of nanohybrids TiO₂/CNTs materials. *Materials Letters*. 165 (2016) 247-51. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.004>.
- Helmy ET, El Nemr A, Mousa M, Arafa E, Eldafrawy S. Photocatalytic degradation of organic dyes

- pollutants in the industrial textile wastewater by using synthesized TiO₂, C-doped TiO₂, S-doped TiO₂ and C, S co-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Water Environmental Nanotechnology*. 3(2) (2018) 116-27. <https://doi.org/10.22090/JWENT.2018.02.003>
11. Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light. *Chemistry letters*. 32(4) (2003) 364-5. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.364>.
 12. Umabayashi T, Yamaki T, Tanaka S, Asai K. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂. *Chemistry letters*. 32(4) (2003) 330-1.
 13. Ohno T, Akiyoshi M, Umabayashi T, Asai K, Mitsui T, Matsumura M. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*. 265(1) (2004) 115-21. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.007>.
 14. Xiong X, Wang Z, Wu F, Li X, Guo H. Preparation of TiO₂ from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe³⁺ with EDTA during hydrolysis. *Advanced Powder Technology*. 24(1) (2013) 60-7. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.02.002>.
 15. Razavi R, Hosseini SMA, Ranjbar M, Engineering C. Production of nanosized synthetic rutile from ilmenite concentrate by sonochemical HCl and H₂SO₄ leaching. *Iranian Journal of Chemistry*. 33(2) (2014) 29-36. <https://doi.org/10.30492/IJCCE.2014.10749>
 16. Hanum Lalasari L, Firdiyono F, Herman Yuwono A, Harjanto S, Suharno B, editors. Preparation, Decomposition and Characterizations of Bangka-Indonesia Ilmenite (FeTiO₃) derived by Hydrothermal Method using Concentrated NaOH Solution. *Advanced Materials Research; Trans Tech Publ* (2012). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.535-537.750>
 17. Wang D, Chu J, Liu Y, Li J, Xue T, Wang W, et al. Novel process for titanium dioxide production from titanium slag: NaOH-KOH binary molten salt roasting and water leaching. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 52(45) (2013) 15756-62. <https://doi.org/10.1021/ie400701g>.
 18. Liu Y, Qi T, Chu J, Tong Q, Zhang Y. Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure. *International journal of mineral processing*. 81(2) (2006) 79-84. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.07.003>.
 19. Liu W, Wang X, Lu Z, Yue H, Liang B, Lü L, et al. Preparation of synthetic rutile via selective sulfation of ilmenite with (NH₄)₂SO₄ followed by targeted removal of impurities. *Chinese journal of chemical engineering*. 25(6) (2017) 821-8. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.10.007>.
 20. Chinh TV, Phương NTH. Nghiên cứu chế tạo TiO₂ từ quặng ilmenit bằng phương pháp hydrosunfat. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam* (2017) 14(3).
 21. Ullah H, Viglašová E, Galamboš M. Visible Light-Driven Photocatalytic Rhodamine B Degradation Using CdS Nanorods. *Processes*. 9(2) (2021) 263. <https://doi.org/10.3390/pr9020263>.