



Đặc trưng tính chất của vật liệu composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ chế tạo từ xỉ titan

Characterizations of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composites fabricated from titanium slag

Mạc Đình Thiết³, Nguyễn Thị Anh Thu², Nguyễn Đức Thiệu², Nhâm Đức Thịnh², Phùng Việt Hải³, Phan Thanh Xuân¹, Ngô Minh Tiến¹, Trần Văn Chính^{1*}

¹Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

²Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, 298 Cầu Diễn, Minh Khai, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

³Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, 9 Tiên Sơn, Tiên Cát, Việt Trì, Phú Thọ

*Email: chinhpkq@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 21/2/2023

Accepted: 28/5/2023

Published: 30/9/2023

Keywords:

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, mixed oxide, titanium slag, composites

ABSTRACT

In this study, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composites were successfully fabricated by a simple approach for treating titanium slag with dilute sulfuric acid, followed by a ball-milling process and calcination at a temperature of 400–800 °C in air. The resultant $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composites were characterized by using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the N_2 adsorption-desorption isotherm, and UV–vis diffuse reflectance spectroscopy. The effects of the concentration of sulfuric acid and the calcinated temperature on the formation of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composites were investigated in detail. The obtained $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite has a BET surface area, energy bandgap, and pH point of zero charge of 76.65 m^2/g , 2,09 eV, and 8,45, respectively. Therefore, this as-prepared $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite could be a promising and cost-effective adsorbent for the effective removal of heavy metals and photodegradation of dyes from an aqueous environment.

Giới thiệu chung

Hiện nay trên thế giới khoảng 90 % lượng xỉ titan được sử dụng để sản xuất pigment dùng trong ngành công nghiệp sơn, giấy, nhựa... Ngoài ra, nó còn làm nguyên liệu để sản xuất titan kim loại, que hàn và các loại hóa chất trên cơ sở titan [1]. Trong xỉ titan có hai thành phần chính là TiO_2 và Fe_2O_3 , do đó xỉ titan có thể được coi là nguyên liệu ban đầu để chế tạo vật liệu composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Vật liệu composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ đã được các nhà khoa học nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực quang xúc tác [2,3] và hấp phụ kim loại nặng trong môi trường nước [4,5]. Một vài phương

pháp đã được sử dụng để chế tạo vật liệu composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ như phương pháp đồng kết tủa [6], thủy nhiệt [7,8], phương pháp ngâm tẩm [9], sol-gel [5]. Các tiền chất ban đầu được sử dụng để chế tạo composit này thường bao gồm titanium tetra-isopropoxide [8], Ti(IV) n-butoxide [5], TiO_2 [10] và các muối clorua, nitrat của $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Quặng ilmenite cũng là nguyên liệu chính dùng để sản xuất TiO_2 , ngoài ra do giá thành thấp và trữ lượng dồi dào, quặng ilmenite cũng được nghiên cứu mở rộng ứng dụng trong lĩnh vực siêu tụ điện [11], quá trình oxy hóa nâng cao phân hủy phenol [12], xúc tác chuyển hóa [13], cảm biến [14]. Đặc biệt, ilmenite được nhiều

nghiên cứu sử dụng để chế tạo composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ làm vật liệu quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ cũng như vật liệu hấp phụ kim loại nặng [2-4]. Cần lưu ý rằng, các nghiên cứu trước chế tạo vật liệu composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ từ quặng ilmenite sử dụng axit H_2SO_4 đậm đặc (98%) có thể gây ra yếu tố độc hại cho môi trường.

Trong nghiên cứu này, trình bày cách tiếp cận sử dụng axit H_2SO_4 loãng để chế tạo vật liệu composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ từ xỉ titan. Các đặc tính của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ được đánh chi tiết dưới đây.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chế tạo vật liệu composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ được chế tạo theo các bước sau, 20 g xỉ titan được trộn với 100 ml dung dịch axit sunphuric ở các nồng độ khác nhau lần lượt là 10%; 20%; 30%; 40%; 60%; 80% và 98% trong 30 phút. Ký hiệu các mẫu là C10, C20, C30, C40, C60, C80 và C98 lần lượt tương ứng với nồng độ khác nhau của axit sunphuric. Sau đó, phần rắn được rửa bằng nước nhiều lần để loại bỏ các tạp chất và sấy khô ở 100 °C trong 6 giờ. Các mẫu được nung ở 600 °C trong 3 giờ và để nguội xuống nhiệt độ phòng. Tiếp theo, các mẫu được nghiền bằng máy nghiền bi zirconia có đường kính 2-5 mm trong 45 phút. Cuối cùng, các mẫu được rửa lọc chân không và sấy khô ở 100 °C trong 6 giờ để thu được vật liệu composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Đánh giá đặc tính vật liệu

Thành phần pha được đo bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, X'Pert PRO PANalytical) với nguồn bức xạ Cu-K α 0,15405-nm. Hình thái, kích thước hạt và thành phần các nguyên tố của mẫu được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét và phổ tán xạ năng lượng tia X (SEM-EDX, Hitachi S-4600). Phổ FT-IR được đo bằng kỹ thuật phản xạ trên máy Bruker Tensor II. Phổ UV-Vis của mẫu để xác định năng lượng vùng cấm được thực hiện trên thiết bị quang phổ Jasco V730. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 ở 77 K trên máy BET TriStar II Plus 377 được sử dụng để xác định diện tích bề mặt bằng phân tích Brunauer-Emmett-Teller (BET), đường đẳng nhiệt-giải hấp được sử dụng để xác định kích thước lỗ xốp và thể tích lỗ xốp bằng phương pháp Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Xác định điểm đẳng điện của vật liệu

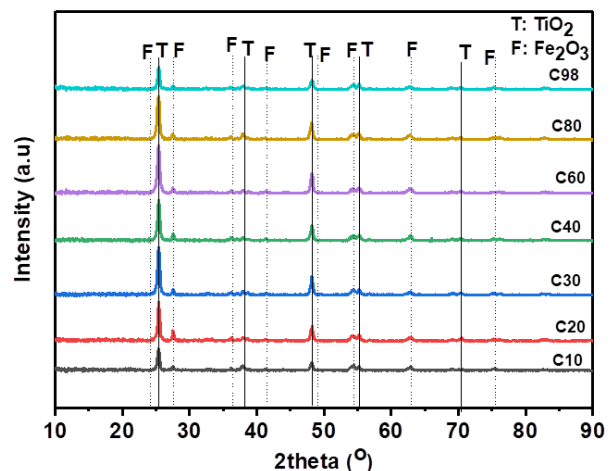
Điểm đẳng điện của vật liệu được xác định theo quy trình mô tả trong tài liệu [15]. Chuẩn bị 8 bình tam giác chứa 25 mL dung dịch NaCl 0,1M có giá trị pH ban đầu (pH_i) nằm trong khoảng từ 2 đến 12. Giá trị pH được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1M và NaOH 0,1M. Lần lượt cho 0,1 g vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ vào các bình tam giác trên và đặt trên máy lắc (tốc độ 100 vòng/phút) trong 24 giờ. Sau đó tách vật liệu ra khỏi dung dịch và đo lại các giá trị pH (pH_f). Từ đồ thị biểu diễn sự thay đổi giá trị pH ban đầu và sau cùng ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$) theo pH_i là đường cong cắt trục hoành tại $\Delta\text{pH} = 0$, xác định được giá trị đẳng điện (pH_{pzc}).

Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ X (XRD)

Giản đồ XRD của các mẫu được xử lý với dung dịch axit sunfuric ở các nồng độ khác nhau và nung ở 600°C trong 3 giờ thể hiện trên Hình 1.

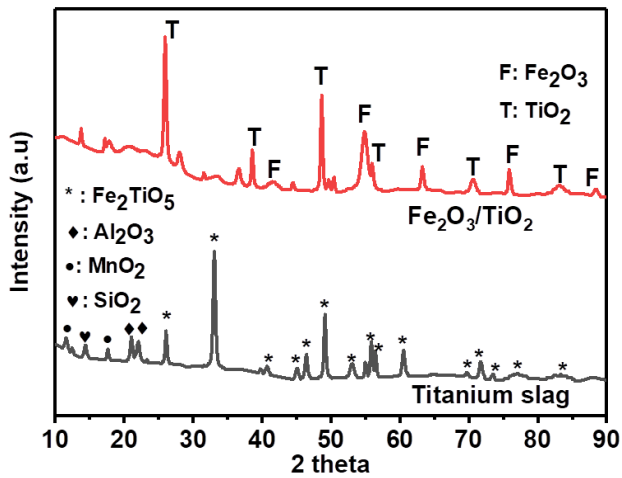
Hình 1 thể hiện sự ảnh hưởng của nồng độ axit sunfuric đến sự hình thành pha của vật liệu. Thấy rằng, khi các mẫu được xử lý với nồng độ axit sunfuric khác nhau, trên giản đồ XRD đều xuất hiện các peak của TiO_2 (anatas) và Fe_2O_3 (hematit).



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu nung ở 600 °C

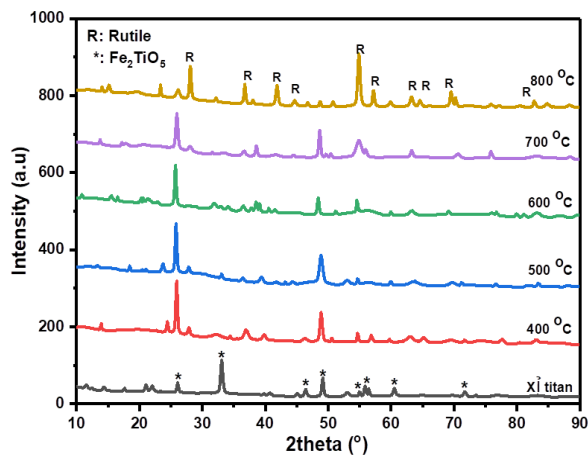
Hình 2 thể hiện sự so sánh giản đồ XRD của xỉ titan với vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (mẫu C20). Từ Hình 2 thấy rằng, thành phần pha chính của xỉ titan là Fe_2TiO_5 (pseudobrookite, JCPDS 01-076-1158) và các pha phụ khác như Al_2O_3 (JCPDS 00-031-0026), MnO_2 (JCPDS 01-072-1982) và SiO_2 (JCPDS 00-043-0784). Sau quá trình chế tạo, được xử lý bởi axit sunphuric loãng, nung và nghiền bi, Fe_2TiO_5 đã chuyển hoàn toàn thành hỗn hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Các đỉnh nhiễu xạ trên giản đồ XRD của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ được gán cho các pha TiO_2 anatas (JCPDS 01-073-1764) và Fe_2O_3 (hematite, JCPDS 01-

073-0603). Điều này chứng tỏ đã chế tạo thành công vật liệu composit Fe_2O_3/TiO_2 từ xỉ titan.



Hình 2: Giản đồ XRD của xỉ titan và vật liệu Fe_2O_3/TiO_2 (mẫu C20)

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự hình thành pha của vật liệu đã được khảo sát, kết quả thể hiện trên Hình 3.

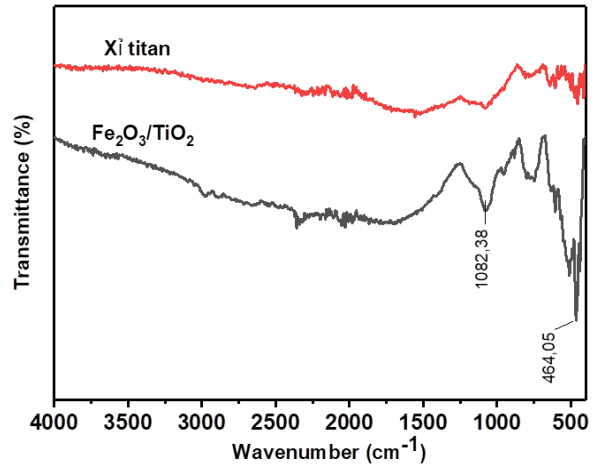


Hình 3: Giản đồ XRD của vật liệu Fe_2O_3/TiO_2 (mẫu C20) nung ở các nhiệt độ khác nhau trong 3 giờ

Các mẫu vật liệu được nung ở các nhiệt độ khác nhau từ 400 °C đến 800 °C trong 3 giờ. Ở nhiệt độ nung từ 400 - 700 °C, trên giản đồ XRD của vật liệu composit vẫn xuất hiện các peak đặc trưng của TiO_2 anatasa và Fe_2O_3 . Khi nhiệt độ nung tăng lên 800 °C, xuất hiện các peak của pha TiO_2 rutile (JCPDS 00-001-1292), như vậy đã có sự chuyển pha từ anatasa sang rutile.

Phổ hồng ngoại biến đổi (FT-IR)

Đặc trưng các nhóm liên kết trên bề mặt vật liệu được đánh giá theo phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi FT-IR bằng kỹ thuật phản xạ, kết quả thể hiện ở Hình 4.



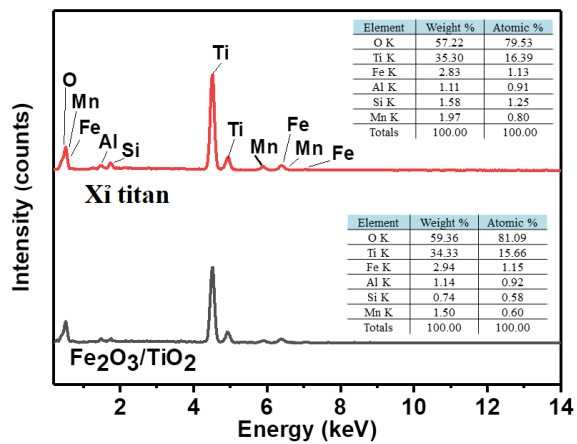
Hình 4: Phổ hồng ngoại biến đổi FT-IR

Sơ sánh phổ FT-IR trên Hình 4 thấy rằng, sau quá trình chế tạo, trên phổ FT-IR của vật liệu Fe_2O_3/TiO_2 xuất hiện đám phổ ở số sóng 1082,38 cm^{-1} và 464,05 cm^{-1} , lần lượt được gán cho dao động uốn cong của O-H và dao động kéo dài của kim loại-O (Ti-O, Fe-O) [16], điều này chứng tỏ có sự hình thành của TiO_2 và Fe_2O_3 trong vật liệu composit.

Từ các kết quả trên, đã chứng minh sự chế tạo thành công vật liệu composit Fe_2O_3/TiO_2 từ xỉ titan.

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Thành phần các nguyên tố trong xỉ titan và vật liệu Fe_2O_3/TiO_2 được phân tích bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X, kết quả thể hiện ở Hình 5.

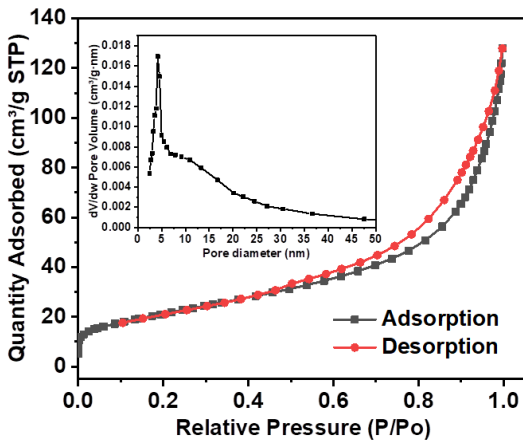


Hình 5: Phổ EDX của xỉ titan và vật liệu Fe_2O_3/TiO_2 (mẫu C20) [17]

Kết quả phân tích EDX chỉ ra rằng, xỉ titan và vật liệu composit có thành phần chính là Ti và Fe, ngoài ra có một lượng nhỏ các nguyên tố như Al, Mn, Si, điều này cũng phù hợp với kết quả được quan sát trên phổ XRD. Bên cạnh đó, ta có thể thấy thành phần nguyên tố của vật liệu Fe_2O_3/TiO_2 hầu như không thay đổi sau

quá trình sulfat hóa và nung so với xỉ titan ban đầu.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ (BET)

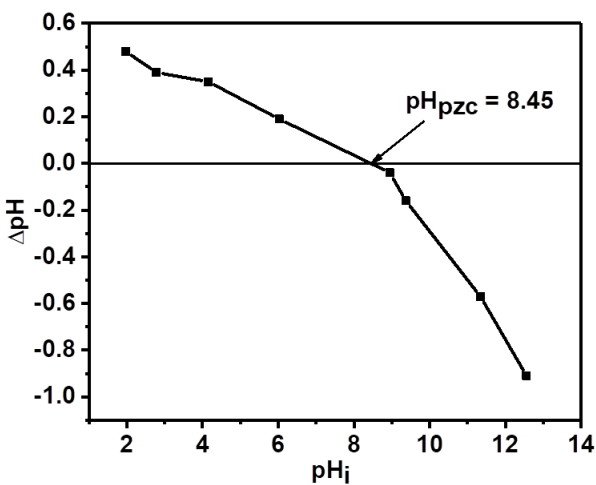


Hình 6: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ và sự phân bố kích thước mao quản (hình trong) của vật liệu Fe₂O₃/TiO₂ (mẫu C20)

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ và sự phân bố kích thước mao quản của vật liệu composit Fe₂O₃/TiO₂ được thể hiện trong Hình 6.

Có thể quan sát thấy rằng, dạng đường cong hấp phụ - giải hấp của vật liệu thuộc dạng IV theo phân loại của IUPAC và vòng trễ H3 trong phạm vi áp suất tương đối 0,5-1, là vật liệu mao quản trung bình có trúc xốp dạng lớp không đồng nhất [18]. Diện tích bề mặt riêng tính theo BET của vật liệu Fe₂O₃/TiO₂ được xác định là 75,65 m²/g. Kích thước và thể tích mao quản được tính bằng phương pháp BJH có giá trị tương ứng là 6,22 nm và 0,18 cm³/g.

Điểm đẳng điện của vật liệu Fe₂O₃/TiO₂

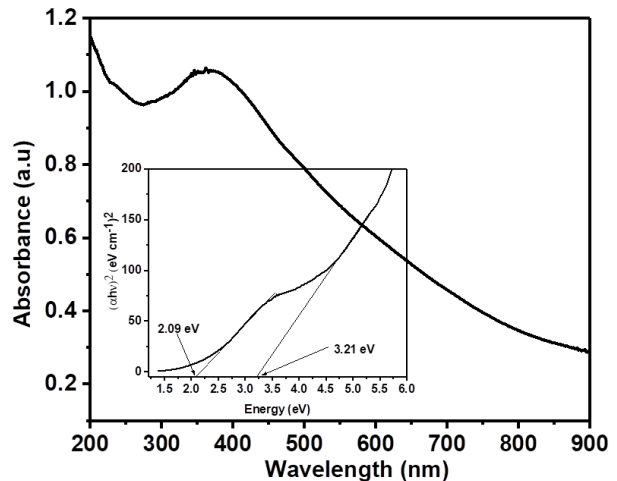


Hình 7: Đồ thị xác định giá trị pH_{pzc} của vật liệu Fe₂O₃/TiO₂ (mẫu C20)

Tính chất hấp phụ của vật liệu phụ thuộc vào tính chất bề mặt của nó và điểm đẳng điện (pH_{pzc}) là một đại lượng đặc trưng quan trọng. Kết quả xác định điểm đẳng điện của vật liệu Fe₂O₃/TiO₂ được thể hiện ở Hình 7. Từ Hình 7, điểm đẳng điện của vật liệu được xác định là pH_{pzc} = 8,45. Như vậy, khi vật liệu phân tán trong môi trường nước có giá trị pH nhỏ hơn điểm đẳng điện (pH < 8,45), bề mặt vật liệu tích điện tích dương do sự hấp phụ ion H⁺ trong dung dịch. Ngược lại, khi pH > 8,45 thì bề mặt vật liệu sẽ tích điện âm.

Phổ tán xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến (UV-Vis)

Cấu trúc dải năng lượng của vật liệu bán dẫn là một đặc tính quan trọng ảnh hưởng đến tính chất quang điện tử và ứng dụng của nó. Do đó, phương pháp phổ tán xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến được tiến hành để đánh giá khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu, kết quả thể hiện ở Hình 8.



Hình 8: Phổ tán xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến và đồ thị Tauc (bên trong) của vật liệu Fe₂O₃/TiO₂

Để xác định giá trị của năng lượng vùng cấm (E_g), đồ thị Tauc đã được sử dụng. Đồ thị Tauc đưa ra sự phụ thuộc cường độ quang vào sự chênh lệch giữa năng lượng photon và năng lượng vùng cấm theo phương trình [19].

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

Trong đó: h - hằng số Planck (6,626.10⁻³⁴ Js); ν - tần số của photon tới; α - hệ số hấp thụ; E_g - năng lượng vùng cấm (eV); A - độ hấp thụ; n - hệ số phụ thuộc vào loại chuyển điện tử của chất bán dẫn, n = 1/2 được coi là điện tử chuyển trực tiếp (direct transition), n = 2 là điện tử chuyển gián tiếp (indirect transition).

Ta biết rằng TiO₂ hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng tử ngoại (< 420 nm) [20] và hấp thụ yếu trong vùng khả kiến. Theo Hình 8, phổ UV-Vis của vật liệu composit Fe₂O₃ /TiO₂ đã mở rộng về phía vùng khả

kiến. Từ đồ thị Tauc (hình trong), hai giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ được xác định là 3,21 eV và 2,09 eV. Điều này cho thấy rằng, vật liệu có thể hấp thụ ánh sáng trong dải rộng từ tử ngoại đến khả kiến, có thể sử dụng làm chất xúc tác quang trong nhiều vùng ánh sáng khác nhau.

Kết luận

Vật liệu composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ đã được chế tạo thành công từ xỉ titan bằng quy trình đơn giản, xử lý bởi axit sunphuric, nung và cuối cùng là công đoạn nghiền bi. Khi xỉ titan được ngâm với dung dịch H_2SO_4 có nồng độ khác nhau đều cho thấy sự hình thành của pha TiO_2 và Fe_2O_3 . Điều này nghĩa là có thể sử dụng H_2SO_4 loãng, mang đến lợi thế giảm sự độc hại và ăn mòn thiết bị khi sử dụng H_2SO_4 đặc so với các công trình khác. Các đặc trưng tính chất của vật liệu đã được đánh giá đầy đủ bằng các phương pháp hóa lý hiện đại. Thành công của việc chế tạo composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ từ xỉ đã đề xuất được phương pháp hiệu quả về chi phí để tổng hợp vật liệu composit, có thể sử dụng làm chất hấp phụ và quang xúc tác xử lý các ion kim loại nặng cũng như chất màu hữu cơ độc hại sẽ được nhóm tác giả tiếp tục thúc hiện trong các nghiên cứu tiếp theo.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả gửi lời cảm ơn tới Chương trình Khoa học và Công nghệ 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 khai khoáng đến năm 2025” bởi đề tài mã số ĐT.CNKK.QG.002/21 đã tài trợ cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. G. Chen, J. Chen, C. Srinivasakannan, J. Peng, *High Temperature Materials and Processes* 31 (2012) 187. <https://doi.org/10.1515/htmp-2011-0148>.
2. W. Phoohinkong, W. Yimwan, W. Mekprasart, W. Pecharapa, Suranaree Journal of Science Technology 23 (2016).
3. S. Anuradha, K. Raj, V. Vijayaraghavan, B. Viswanathan, *Indian Journal of Chemistry* (2014).
4. C. Van Tran, P.T. Nguyen, D.A. Nguyen, T.T. Nguyen, B. Thanh Le, P.H.T. Nguyen, D. Duong La, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience Nanotechnology* 10 (2019) 015014.

5. J.C. Bullen, J.P. Kenney, S. Fearn, A. Kafizas, S. Skinner, D.J. Weiss, *Journal of Colloid Interface Science* 580 (2020) 834. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.119>
6. L. Yu, X. Peng, F. Ni, J. Li, D. Wang, Z. Luan, *Journal of hazardous materials* 246 (2013) 10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.007>.
7. J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 216 (2004) 35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.007>
8. M. Kang, S.-J. Choung, J.Y. Park, *Catalysis Today* 87 (2003) 87. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.09.011>
9. W. Zhou, H. Fu, K. Pan, C. Tian, Y. Qu, P. Lu, C.-C. Sun, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 19584. <https://doi.org/10.1021/jp806594m>
10. M. D'Arcy, D. Weiss, M. Bluck, R. Vilar, *Journal of colloid interface science* 364 (2011) 205. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.023>.
11. T. Tao, A.M. Glushenkov, H. Liu, Z. Liu, X.J. Dai, H. Chen, S.P. Ringer, Y. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 17297. <https://doi.org/10.1021/jp203345s>.
12. P. García-Muñoz, G. Pliego, J. Zazo, A. Bahamonde, J. Casas, *Journal of environmental chemical engineering* 4 (2016) 542. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.037>.
13. J.E. Silveira, A.R. Ribeiro, J. Carbajo, G. Pliego, J.A. Zazo, J.A. Casas, *Water Research* 200 (2021) 117250. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117250>.
14. T. Aparna, R. Sivasubramanian, *Materials Chemistry physics* 233 (2019) 319. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.073>.
15. I. Amar, A. Sharif, M. Ali, S. Alshareef, F. Altohami, M. Abdulqadir, M. Ahwidi, *Chemical Methodologies* 4 (2020) 1. <https://doi.org/10.33945/SAMI/CHEMM.2020.1.1>
16. G. Chen, J. Pu, J. Chen, J. Peng, C. Srinivasakannan, R. Ruan, *Royal Society Open Science* 5 (2018) 171858. <https://doi.org/10.1098/rsos.171858>.
17. N.T.H.P. Trần Văn Chinh, Lã Đức Dương, Phan Thanh Xuân, Phùng Khắc Nam Hồ, *Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự Số đặc san* (2021) 125.
18. S. Ma, J. Gu, Y. Han, Y. Gao, Y. Zong, Z. Ye, J. Xue, *ACS omega* 4 (2019) 21063. <https://doi.org/10.51316/jca.2023.051>

- <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02411>.
19. A. Escobedo-Morales, I. Ruiz-López, M.d. Ruiz-Peralta, L. Tepech-Carrillo, M. Sánchez-Cantú, J. Moreno-Orea, *Heliyon* 5 (2019) e01505.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01505>.
 20. C. Van Tran, D.D. La, P.N.T. Hoai, H.D. Ninh, P.N.T. Hong, T.H.T. Vu, A.K. Nadda, X.C. Nguyen, D.D. Nguyen, H.H. Ngo, *Journal of hazardous materials* 420 (2021) 126636.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126636>.