

ĐẶC TRƯNG QUANG PHỔ CỦA TiO_2 NANO PHA TẠP Sm^{3+} TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP SIÊU ÂM – THỦY NHIỆT

Nguyễn Trung Dương^{1,2*}, Nguyễn Mạnh Sơn², Nguyễn Trường Thọ³, Nguyễn Văn Thịnh⁴

¹ Phân hiệu Đại học Huế tại Quảng Trị

² Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

³ Phòng Khoa học Công nghệ - Hợp tác Quốc tế, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

⁴ Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật, Đại học Đà Nẵng

*Email: nguyentrungduongps@gmail.com

Ngày nhận bài: 5/10/2018; ngày hoàn thành phản biện: 8/10/2018; ngày duyệt đăng: 10/12/2018

TÓM TẮT

Vật liệu nano TiO_2 pha tạp Sm^{3+} đã được chế tạo và nghiên cứu. Các kết quả thu được chỉ ra rằng việc pha tạp của các ion Sm^{3+} vào mạng nano TiO_2 đã ngăn cản sự hình thành pha rutile và hạn chế sự phát triển kích thước tinh thể so với TiO_2 tinh khiết. Các phép đo quang phổ cho thấy rằng các ion Sm^{3+} thay thế ion Ti^{4+} trong mạng nano TiO_2 , gây ra hiện tượng phát quang.

Từ khóa: nano TiO_2 , Sm^{3+} , phát quang.

1. MỞ ĐẦU

TiO_2 có nhiều ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như quang xúc tác [1], pin mặt trời [2] và tách nước thành nhiên liệu hydro [3]. TiO_2 chủ yếu tồn tại dưới ba dạng thù hình: anatase, rutil và brookite. TiO_2 anatase có độ rộng vùng cấm vào khoảng 3,2 eV, do đó rất phù hợp để pha tạp các ion đất hiếm. Gần đây, TiO_2 nổi lên như một loại nền mạng mới để pha tạp các ion đất hiếm cho bức xạ trong vùng hồng ngoại khả kiến.

Việc pha tạp các ion đất hiếm vào nền mạng TiO_2 được thực hiện bằng nhiều phương pháp như phương pháp sol-gel, phương pháp vi sóng, phương pháp đồng kết tủa và các phương pháp khác [4], [5]. Những phương pháp này khá phức tạp, sử dụng nguồn tiền chất của TiO_2 với chi phí cao. Trong bài báo này, một phương pháp rất đơn giản, nguyên liệu tiền chất là Titan dioxide kích thước μm và có giá thành rẻ để tổng hợp TiO_2 pha tạp Sm^{3+} . Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp và nhiệt độ nung lên các tính

chất quang học và cấu trúc pha tinh thể của nano TiO₂ pha tạp các ion Sm³⁺ đã được nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

Bột titanium dioxide thương mại TiO₂ (Merck), Na(OH) (Merck), dung dịch HCl 36%, HNO₃ và Eu(NO₃) axit clohydric (HCl), H₂O₂ được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu.

Cân một lượng bột TiO₂ anatase cho vào dung dịch NaOH 16M theo tỉ lệ khối lượng TiO₂ : NaOH = 1 : 2. Hỗn hợp này được phân tán bằng siêu âm công suất 100 W trong thời gian 30 phút. Toàn bộ hỗn hợp này vào hệ autoclave và thực hiện thủy nhiệt ở nhiệt độ 150° C trong 16h. Sản phẩm sau quá trình thủy nhiệt được trung hòa bằng dung dịch axit HCl nồng độ 0.1 M, thực hiện lọc rửa nhiều lần để loại bỏ các thành phần không mong muốn và sấy ở nhiệt độ 70° C trong 24h . Sản phẩm cuối cùng thu được là TiO₂.nH₂O được ủ nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau trong khoảng từ 250° C đến 1000° C.

TiO₂ nano sau khi chế tạo được cho tan trong dung dịch H₂O₂ để tạo thành dung dịch TiO₂ có màu vàng nhạt. Sm₂O₃ được tan trong HNO₃ sau đó cho thêm nước cất một lượng vừa đủ để tạo thành dung dịch Sm(NO₃)₃ nồng độ 0.01 M. Cho một lượng Sm(NO₃)₃ vào dung dịch TiO₂, với tỉ lệ 1% mol. Các mẫu được khuấy từ kết hợp gia nhiệt cho đến khi thu được bột và đem nung ở các nhiệt độ khác nhau.

Nhiều xạ kế tia X D8 Advance- BRUKER với bức xạ có bước sóng $\lambda_{\text{K}\alpha\text{-Cu}} = 1,5406$ Å được sử dụng để xác định cấu trúc tinh thể. Tỉ lệ % khối lượng của TiO₂ anatase (X_A) và kích thước trung bình của tinh thể (D), được tính toán bằng cách sử dụng các phương trình sau [6, 7]:

$$X_A(\%) = \frac{I_A}{I_A + 1,265I_R} 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{K}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Trong đó, I_A và I_R là cường độ nhiễu xạ cực đại của mặt mạng (101) và (110) tương ứng với pha anatase (A) và rutile (R), D là kích thước hạt, λ là bước sóng của bức xạ tia X, hằng số K được chọn 0,89; θ là góc nhiễu xạ và β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ XRD tương ứng.

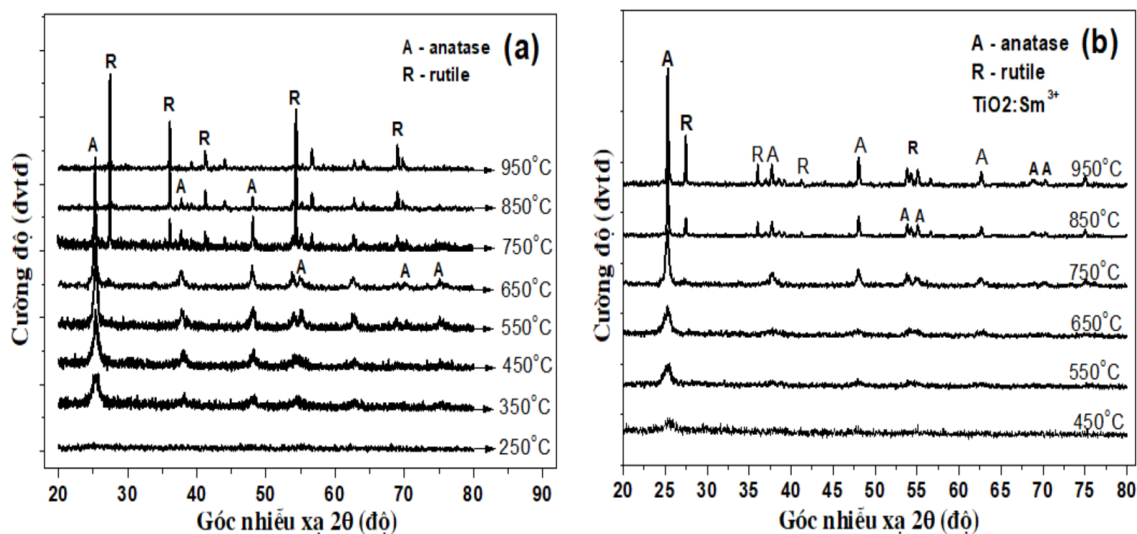
Phổ kế huỳnh quang (FL3-22 HORIBA) được sử dụng để đo phổ kích thích huỳnh quang và phổ huỳnh quang của các mẫu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc và vi cấu trúc của TiO_2 và TiO_2 pha tạp Sm^{3+}

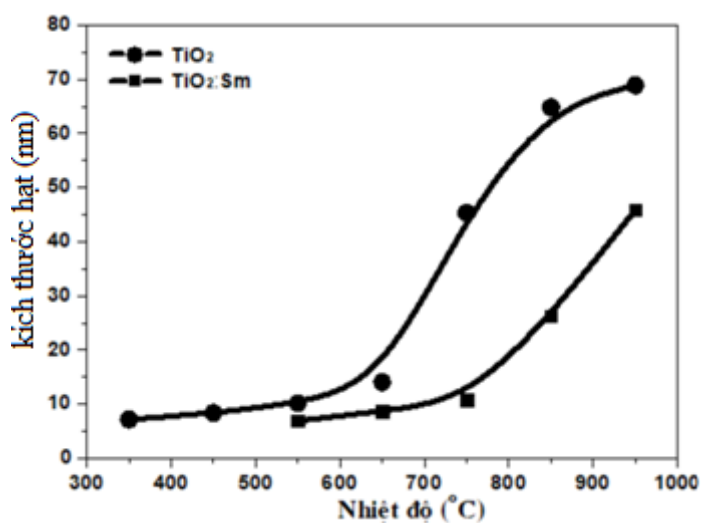
Các giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 và $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$ (1%mol) được nung ở các nhiệt độ khác nhau trình bày trong hình 1. Tỷ lệ phần trăm của pha anatase X_A và kích thước hạt trung bình D tính toán theo công thức (1) và (2) được trình bày trong bảng 1.

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X trên hình 1a cho thấy, khi nhiệt độ nung mẫu thấp hơn 350°C , các mẫu TiO_2 nano có cấu trúc vô định hình, khi nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350°C đến dưới 650°C các hạt TiO_2 nano có cấu trúc tinh thể pha anatase đặc trưng bởi các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ bằng $25,28^\circ$; $37,78^\circ$; $48,05^\circ$; $54,1^\circ$; $55,01^\circ$; $62,61^\circ$; $68,9^\circ$; $70,7^\circ$; và $75,3^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) và (215) [8]. Khi nhiệt độ nung của mẫu vào khoảng 650°C , bắt đầu xuất hiện pha rutile, tiếp tục tăng nhiệt độ ủ, độ kết tinh pha anatase giảm trong khi độ kết tinh pha rutile tăng lên. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha rutile tại góc nhiễu xạ 2θ bằng $27,41^\circ$; $36,05^\circ$; $41,34^\circ$; $54,32^\circ$; và $68,99^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (110), (101), (111), (211), và (301) [8]. Các mẫu có cấu trúc rutile hoàn toàn ở nhiệt độ nung 950°C . Có thể thấy ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên cấu trúc pha tinh của TiO_2 và TiO_2 pha tạp Sm^{3+} tương tự nhau. Khi nhiệt độ tăng lên, sự thay đổi trong cấu trúc pha tinh thể biến đổi từ cấu trúc vô định hình sang anatase và rutil. Tuy nhiên, nhiệt độ nung mẫu bé hơn 450°C , thành phần chủ yếu của mẫu TiO_2 có cấu trúc pha anatase, trong khi mẫu $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$ có thành phần chủ yếu là pha vô định hình. Sự tồn tại của cả hai pha anatase và rutile trong TiO_2 được quan sát ở khoảng 650°C , các mẫu $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$ chỉ có thành phần pha anatase. Quá trình chuyển đổi pha từ anatase – rutile xảy ra ở nhiệt độ khoảng 750°C đối với mẫu $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$. Ở nhiệt độ nung mẫu là 950°C , mẫu TiO_2 có cấu trúc hoàn toàn pha rutile, trong khi $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$ chủ yếu vẫn là pha anatase với khoảng 66,67%. Cuối cùng, có thể kết luận rằng việc pha tạp của các ion Sm^{3+} không những ngăn cản sự hình thành cấu trúc pha tinh thể anatase cũng như rutile của nano TiO_2 mà còn hạn chế sự phát triển của kích thước tinh thể.



Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 (a) và $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ (1% mol) (b) nung ở các nhiệt độ khác nhau

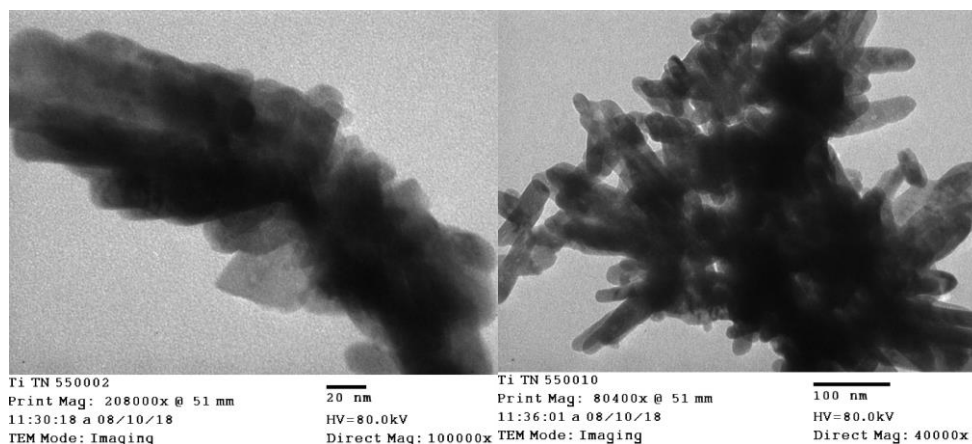
Như thể hiện trong bảng 1 và hình 2, kích thước hạt của TiO_2 tinh khiết và TiO_2 pha tạp Sm^{3+} 1% mol tăng lên khi nhiệt độ nung tăng lên. Đặc biệt, kích thước tinh thể của mẫu TiO_2 không pha tạp lớn hơn mẫu TiO_2 pha tạp Sm^{3+} ở mỗi nhiệt độ nung mẫu.



Hình 2. Kích thước hạt phụ thuộc nhiệt độ nung của mẫu TiO_2 và $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$

Bảng 1. Tỷ lệ % pha anatase và kích thước hạt của TiO_2 và $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ theo nhiệt độ nung

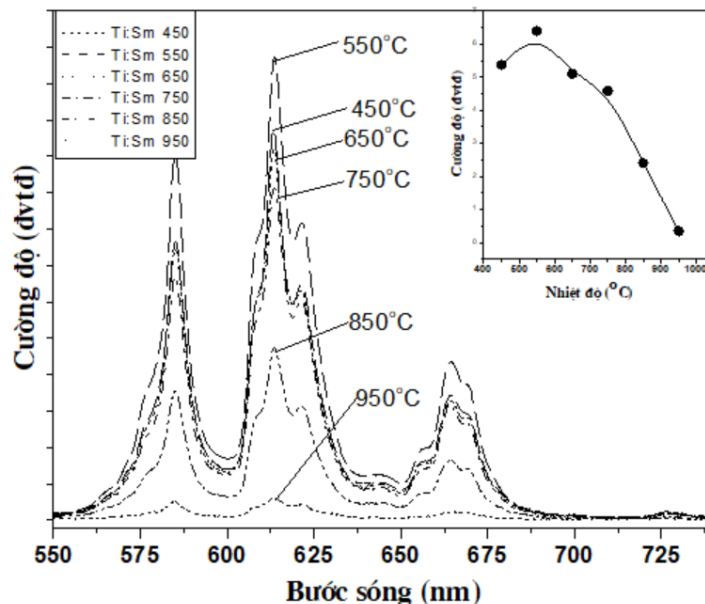
Nhiệt độ ủ ($^{\circ}\text{C}$)	350	450	550	650	750	850	950
Tỷ lệ pha anatase của TiO_2 (%)	100	100	100	88.9	40.6	21	0
Tỷ lệ pha anatase (%) của $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$					93.2	81.1	66.67
Kích thước hạt của TiO_2 (nm)	7.2	8.4	10.2	14.1	45.3	64.8	68.9
Kích thước hạt của $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ (nm)			6.96	8.72	10.85	26.4	45.9



Hình 3. Ảnh TEM của các mẫu TiO_2 chế tạo bằng phương pháp siêu âm – thủy nhiệt được xử lý ở nhiệt độ 550°C

Ảnh TEM của mẫu TiO_2 được nung ở 550°C cho thấy vật liệu TiO_2 chế tạo bằng phương pháp siêu âm – thủy nhiệt có dạng thanh nano với kích thước khoảng vài nm. Điều này phù hợp với việc tính toán kích thước tinh thể từ phép đo phổ nhiễu xạ đã được liệt kê trong bảng 1.

3.2. Tính chất quang của TiO_2 nano pha tạp Sm^{3+}

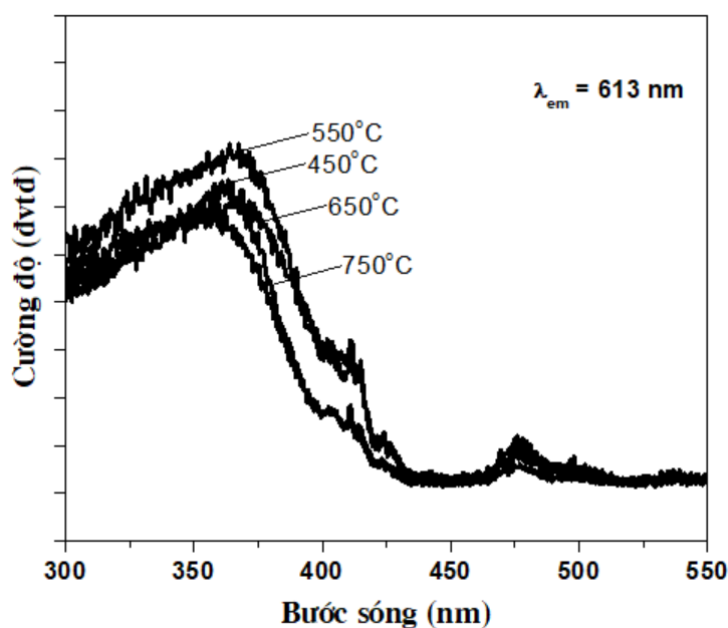


Hình 4. Phổ huỳnh quang của $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$ theo nhiệt độ nung

Tính chất huỳnh quang của nano TiO_2 pha tạp Sm^{3+} được nghiên cứu thông qua việc đo phổ kích thích huỳnh quang và phổ bức xạ huỳnh quang của các mẫu nung ở các nhiệt độ khác nhau. Phổ phát quang của nano $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$ được nung từ 450 đến

50°C kích thích bằng bức xạ có bước sóng 365nm được biểu diễn trên hình 4. Phổ có dạng các vạch hẹp có cực đại ở 580nm, 613nm, 666nm và 730nm tương ứng với các chuyển dời bức xạ từ trạng thái kích thích về các trạng thái cơ bản: $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ và $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ của ion Sm^{3+} [9]. Trong đó, đỉnh tại 613 nm có cường độ mạnh nhất. Mặc dù bán kính của ion Sm^{3+} (0,0964 nm) có vẻ lớn hơn bán kính của ion Ti^{4+} (0,074 nm) nhưng kết quả này thể hiện ion Sm^{3+} đã thay thế ion Ti^{4+} trong mạng tinh thể nano TiO_2 [9].

Trong hình 5 biểu diễn phổ kích thích huỳnh quang với bức xạ 613 nm của các mẫu $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$ (1% mol) theo nhiệt độ nung mẫu từ 450°C đến 750°C. Từ phổ kích thích cho chúng ta thấy rằng, có một vùng kích thích mạnh ở bước sóng vào khoảng 365nm tương ứng với quá trình truyền năng lượng từ mạng nền của TiO_2 sang các ion Sm^{3+} [10]. Ngoài ra, còn quan sát thấy các dải kích thích có cường độ bé khác ở 411nm, 424nm và 476nm tương ứng với các chuyển dời kích thích từ trạng thái cơ bản $^6\text{H}_{5/2}$ lên các trạng thái kích thích của ion Sm^{3+} : $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$, $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{G}_{7/2}$ và $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. Ứng với các mẫu được nung tại các nhiệt độ khác nhau cường độ các đỉnh bức xạ cũng khác nhau. Khi nhiệt độ nung khoảng 450°C cường độ bức xạ trong vùng kích thích 365 nm còn nhỏ tương ứng với mức kết tinh thấp của pha anatase. Khi nhiệt độ nung tăng lên, cường độ bức xạ trong vùng kích thích 365 nm tăng lên và đạt cực đại ở nhiệt độ 550°C. Khi nhiệt độ nung từ 650°C trở lên, cường độ phát quang giảm. Điều này phù hợp với phép đo phổ bức xạ huỳnh quang đã được chỉ ra trong hình 4. Như đã thảo luận trong phần trước, pha tinh thể của TiO_2 nano biến đổi từ anatase sang rutile vào nhiệt độ khoảng 650°C. Điều này chứng tỏ ion Sm^{3+} phát quang tốt trên nền các hạt TiO_2 có cấu trúc anatase.



Hình 5. Phổ kích thích huỳnh quang của Sm^{3+} pha tạp TiO_2 theo nhiệt độ nung mẫu

4. KẾT LUẬN

Vật liệu TiO_2 nano đã tổng hợp thành công bằng phương pháp siêu âm – thủy nhiệt. Vật liệu tổng hợp được có kích thước hạt khoảng từ vài nm đến vài chục nm phụ thuộc vào điều kiện công nghệ chế tạo mẫu. Nghiên cứu cấu trúc, vi cấu trúc của TiO_2 và TiO_2 pha tạp Sm^{3+} cho thấy, việc pha tạp ion Sm^{3+} vào nền mạng TiO_2 đã ngăn cản quá trình hình thành cấu trúc pha tinh thể anatase và rutile đồng thời hạn chế sự phát triển kích thước tinh thể. Ảnh hưởng của điều kiện công nghệ lên các đặc trưng quang phổ của ion Sm^{3+} trong nền mạng TiO_2 nano.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. AishaMalik, S. Hameed, M. J. Siddiqui, M. M. Haque, and M.Muneer (2013). "Influence of Ce Doping on the Electrical and Optical Properties of TiO_2 and Its Photocatalytic Activity for the Degradation of Remazol Brilliant Blue R", *International Journal of Photoenergy*, Vol. 768348, pp. 1-9.
- [2]. Enzhou Liu, Limin Kang, Yuhao Yang, Tao Sun, Xiaoyun Hu, Changjun Zhu, Hanchen Liu, Qiuping Wang, Xinghua Li and Jun Fan. "Plasmonic Ag deposited TiO_2 nano-sheet film for enhanced photocatalytic hydrogen production by water splitting". 2014. 2014, *Nanotechnology*, Vol. 25, pp. 165401-165410 [7].
- [3]. Jiajie Fana, Zhenzhen Lia, Wenyuan Zhoua, Yucong Miaob, Yaojia Zhanga, Junhua Hua,Guosheng Shao (2014). "Dye-sensitized solar cells based on TiO_2 nanoparticles / nanobelts double-layered film with improved photovoltaic performance", *Applied Surface Science*, Vol. No., p.8
- [4]. Jie Zhang, Xin Wang, Wei-Tao Zheng, Xiang-Gui Kong, Ya-Juan Sun and Xin Wang (2007). "Structure and luminescence properties of $\text{TiO}_2\text{:Er}^{3+}$ nanocrystals annealed at different temperatures", *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 1658–1661.
- [5]. Mona Saif, M.S.A. Abdel-Mottaleb (2007). "Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 360, pp. 2863–2874.
- [6]. Nursev Erdogan, AbdullahOzturk, JongeePark (2016). "Hydrothermal synthesis of 3D TiO_2 nanostructures usingnitricacid Characterization andevolution mechanism", *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 5985–5994.
- [7]. Sergi Garcia-Segura, Enric Brillas (2017). "Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organicpollutants in wastewaters", *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, Vol. 31, pp. 1-35.
- [8]. V. Kiisk, V.Reedo, O. Sild, I. Sildos (2009). "Luminescence properties of sol-gel-derived $\text{TiO}_2\text{:Sm}$ powd", *Optical Materials*, Vol. 31, pp. 1376-1379.
- [9]. Vesna Dorđević, Bojana Milicevic and Miroslav D. Dramicanin (2017). "Rare Earth-Doped Anatase TiO_2 Nanoparticles", *Inteach open science*, Vol.2, pp. 25 - 60.

Đặc trưng quang phổ của TiO₂ nano pha tạp Sm³⁺ tổng hợp bằng phương pháp siêu âm – thủy nhiệt

- [10]. Yige Yan, Valérie Keller, Nicolas Keller (2018). "On the role of BmimPF₆ and P/F-containing additives in the sol-gel synthesis of TiO₂ photocatalysts with enhanced activity in the gas phase degradation of methyl ethyl ketone", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 234, pp. 56–69.

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF NANO TiO₂ DOPED WITH Sm³⁺ SYNTHESIS BY ULTRASONIC HYDROTHERMAL METHOD

Nguyen Trung Duong^{1,2*}, Nguyen Manh Son², Nguyen Truong Tho³, Nguyen Van Thinh⁴

¹ Hue University – Quang Tri campus

² University of Sciences, Hue University

³ University of Sciences, Hue University

⁴ University of Technology and Education, The University of Danang

*Email: nguyentrungduongps@gmail.com

ABSTRACT

Nano TiO₂ doped with Sm³⁺ has been prepared and investigated. The obtained results indicate that the doping of Sm³⁺ ion into nano TiO₂ lattice reduced the speed of the crystalline formation and limited the growth of particle size compared with nano TiO₂. Fluorescence and fluorescence excitation spectra of TiO₂: Sm³⁺ show that Sm³⁺ ions replaced Ti⁴⁺ ions in the lattice of nanoTiO₂.

Keywords: nano TiO₂, Sm³⁺, fluorescence.



Nguyễn Trung Dương sinh ngày 20/11/1976 tại Quảng Bình. Năm 1998, ông tốt nghiệp Đại học ngành Vật lý, năm 2005 tốt nghiệp Cao học ngành Vật lý lý thuyết và vật lý toán tại trường Đại học Khoa học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 2009 đến nay ông giảng dạy tại Phân hiệu Đại học Huế tại Quảng Trị. Từ năm 2013 đến nay, ông là nghiên cứu sinh ngành Vật lý chất rắn tại trường Đại học khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu áp điện, Vật liệu nano và các lĩnh vực liên quan.



Nguyễn Mạnh Sơn sinh ngày 01/01/1961 tại Thừa Thiên Huế. Ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý tại trường Đại học Tổng hợp Huế năm 1982 và nhận học vị tiến sĩ năm 1997 tại Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ông được phong học hàm phó giáo sư năm 2009. Từ năm 1982 đến nay, ông công tác tại khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Quang học vật rắn.



Nguyễn Trường Thọ sinh ngày 26/08/1976 tại Thừa Thiên Huế. Ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý năm 1999 và thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế vào năm 2003. Ông nhận học vị tiến sĩ năm 2010 tại Đại học Osaka, Nhật Bản. Ông đã công bố được 12 bài báo ISI từ năm 2007 đến 2017, trong đó 6 bài báo thuộc danh mục SCI. Ông đang là thành viên phản biện cho tạp chí Materials Science and Engineering B thuộc danh mục SCI. Từ năm 2000 đến nay, ông công tác tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu sắt điện dưới dạng màng mỏng và gốm.



Nguyễn Văn Thịnh sinh ngày 24/11/1968 tại Quảng Trị. Năm 1996, ông tốt nghiệp Cử nhân Khoa học ngành Vật lý tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, tốt nghiệp Thạc sĩ chuyên ngành Kỹ thuật điện tử tại Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng. Từ 1998 đến nay, ông là giảng viên dạy tại Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật, Đại học Đà Nẵng. Từ năm 2016 đến nay, ông là nghiên cứu sinh chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu áp điện, kỹ thuật siêu âm công suất cao, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật vi xử lý và ứng dụng, xử lý tín hiệu số...

