

NGHIÊN CỨU SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ YẾU TỐ ĐẾN ĐẶC TRƯNG CỦA VẬT LIỆU NANO Ag - TiO₂

Nguyễn Thị Ngọc Linh*, Trương Thị Thảo
Trường Đại học Khoa học – ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Vật liệu nano Ag-TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với tỉ lệ khối lượng của Ag:TiO₂ là 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 9% và nung ở các nhiệt độ 400, 500, 600, 700^oC. Cấu trúc và tính chất của vật liệu được khảo sát thông qua các phép đo: Nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ phản xạ khuếch tán (DRS) và phổ tán sắc năng lượng (EDX). Kết quả phân tích cho thấy, vật liệu thu được ở dạng hạt hình cầu tương đối đồng đều, kích thước hạt trung bình của vật liệu Ag-TiO₂ là 12 – 45 nm. Các mẫu vật liệu Ag-TiO₂ đều thể hiện sự dịch bờ hấp thụ và mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng từ ngoại sang vùng khả kiến. Hàm lượng tạp Ag trong mẫu không ảnh hưởng đến cấu trúc pha tinh thể của vật liệu, trong khi đó nhiệt độ nung mẫu có ảnh hưởng rất rõ rệt. Chất lượng tinh thể tốt nhất ứng với mẫu có hàm lượng tạp Ag là 7% về khối lượng và nhiệt độ nung 500^oC.

Từ khóa: Nano Ag-TiO₂, TTIP, sol-gel, quang xúc tác, vật liệu.

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, việc sử dụng các chất bán dẫn xúc tác quang để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ đã được nghiên cứu rộng rãi [1], [4]. Trong các chất quang xúc tác bán dẫn, TiO₂ hiện đang được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi nhất do các tính chất ưu việt của nó như hiệu suất lượng tử tương đối cao, bền hóa học, giá thành thấp, thân thiện với môi trường. Trong quá trình quang xúc tác, khi các hạt bán dẫn TiO₂ được chiếu sáng bằng bức xạ có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm (E_g) của nó sẽ làm phát sinh ra cặp điện tử và lỗ trống (e^-/h^+), các cặp e^-/h^+ này chính là khởi đầu cho những phản ứng oxi hóa - khử với các chất hữu cơ, vi khuẩn, nấm mốc... hấp phụ trên bề mặt TiO₂. Quá trình oxi hóa - khử này thường dẫn đến sự vô cơ hóa hoàn toàn chất hữu cơ cho sản phẩm cuối cùng là CO₂ và H₂O [2], [3]. Hạn chế chính của vật liệu này là đòi hỏi phải chiếu bức xạ UV và sự tái kết hợp nhanh chóng của các cặp điện tử và lỗ trống. Trong khi đó, phần bức xạ UV trong bức xạ mặt trời đến bề mặt Trái đất chỉ chiếm khoảng 4% nên việc sử dụng nguồn bức xạ này vào phản ứng quang xúc tác TiO₂ cũng bị hạn chế. Để mở

rộng khả năng sử dụng năng lượng bức xạ mặt trời cả ở vùng ánh sáng nhìn thấy vào phản ứng quang xúc tác, một số nghiên cứu gần đây đã tiến hành biến tính vật liệu TiO₂, trong đó có biến tính với kim loại Ag [4], [5].

Nội dung báo cáo này trình bày kết quả nghiên cứu các đặc trưng của vật liệu nano TiO₂ biến tính Ag (Ag-TiO₂) bằng phương pháp sol-gel với các tỉ lệ tạp Ag trong mẫu khác nhau và ở các nhiệt độ nung khác nhau.

THỰC NGHIỆM

Tổng hợp vật liệu nano Ag-TiO₂

Vật liệu nano Ag-TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ tiền chất titan tetraizopropoxit Ti(OC₃H₇)₄ (TTIP) và AgNO₃. Lượng tiền chất được lấy vừa đủ để tạo ra sản phẩm với tỉ lệ khối lượng của Ag:TiO₂ là 0% (kiểu MT), 1%, 3%, 5%, 7% và 9% với sự có mặt của nước và axit axetic CH₃COOH (Ax) trong dung môi etanol C₂H₆O (EtOH). Quy trình tổng hợp sản phẩm được trình bày theo sơ đồ hình 1. Nhiệt độ nung mẫu được khảo sát tại 400, 500, 600 và 700^oC.

Các phương pháp phân tích cấu trúc và tính chất của vật liệu nano Ag-TiO₂

Cấu trúc tinh thể của các mẫu được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên nhiễu xạ kế SIEMENS D5000 (Đức) với bức

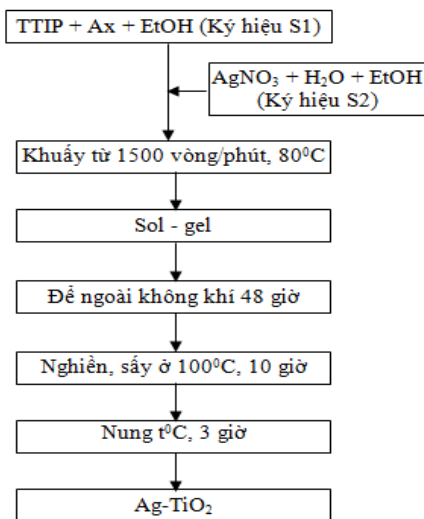
* Tel: 0984 792522, Email: Ngoclinhbm@gmail.com

xạ CuK_{α} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Hình dạng và kích thước hạt của vật liệu được đánh giá thông qua chụp ảnh SEM của mẫu trên kính hiển vi điện tử quét JSM-5300. Thành phần nguyên tố trong vật liệu được kiểm tra bằng phổ tán sắc năng lượng (EDX) trên hệ đo Jeol 6490 JED 2300 (Nhật Bản). Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) của các mẫu được thực hiện trên hệ đo U-4100 Hitachi (Nhật Bản).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Thành phần và cấu trúc của vật liệu Ag-TiO₂

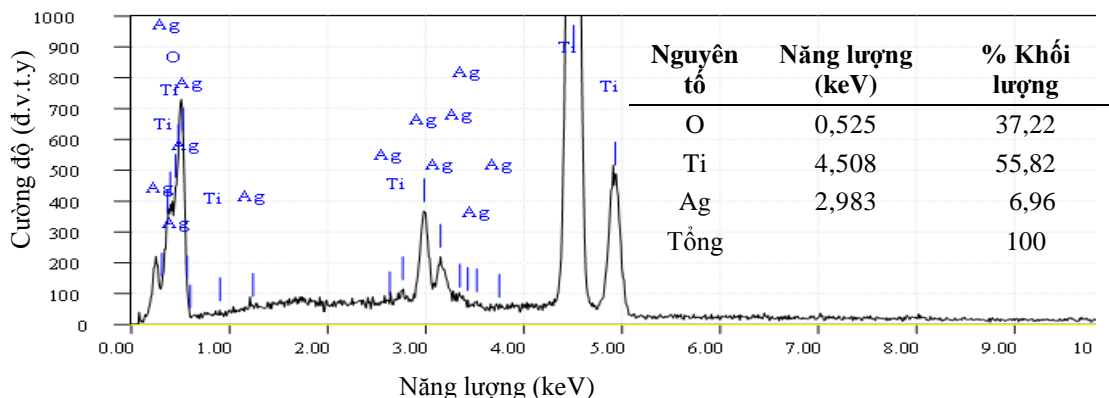
Trước hết, để khẳng định rằng các mẫu chế tạo là đúng thành phần mong muốn và không có lẫn tạp chất, chúng tôi đã tiến hành phân tích thành phần của các mẫu bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng (EDX).



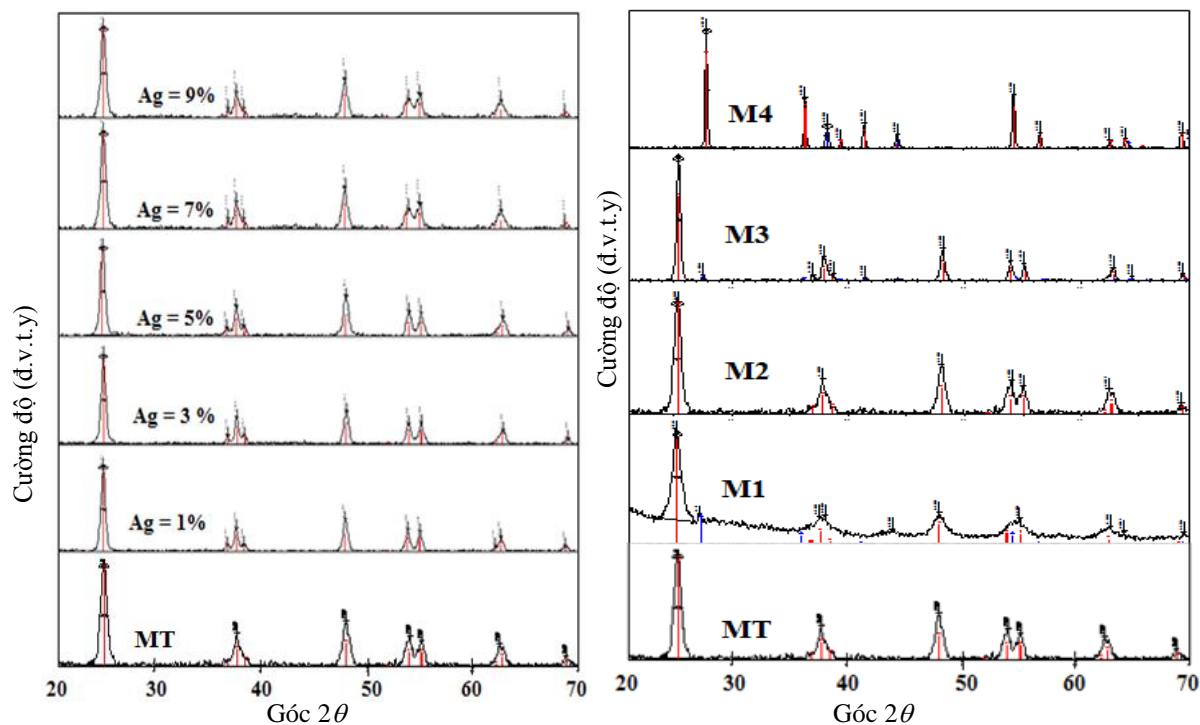
Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu nano Ag-TiO₂

Hình 2 là kết quả đo phổ EDX của một mẫu đại diện cho các mẫu Ag-TiO₂. Kết quả cho thấy, trên phổ EDX chỉ xuất hiện các đỉnh phổ đặc trưng của các nguyên tố O (0,525 keV), Ti (4,508 keV) và Ag (2,983 keV), hàm lượng Ag thực tế là 6,69%, Ti là 55,82%, O là 37,22% theo khối lượng. Các mẫu còn lại tương tự, sau khi tổng hợp có tỷ lệ tạp Ag đúng thành phần mong muốn.

Hình 3a là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu với tỉ lệ tạp Ag khác nhau nung ở 500°C trong 3 giờ. Kết quả cho thấy các mẫu đều sạch, có cấu trúc tinh thể với các đỉnh nhiễu xạ rất sắc nét. Đặc biệt, các mẫu TiO₂ có pha tạp Ag có cấu trúc tương tự với mẫu TiO₂ tinh khiết (MT), đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các góc $2\theta = 25,28^\circ; 37,79^\circ; 48,05^\circ; 53,89^\circ; 55,09^\circ; 62,68^\circ$ và $68,76^\circ$ tương ứng với mặt tinh thể của TiO₂ trong pha anatase là (101), (004), (200), (105), (211), (204) và (116) (JCPDS - PDF 21-1272- thẻ phổ chuẩn TiO₂ anatase). Như vậy, hàm lượng tạp Ag trong mẫu không ảnh hưởng đến cấu trúc pha tinh thể của vật liệu. Kết quả tính toán từ độ bán rộng của đỉnh mạnh nhất (101) tại vị trí góc $2\theta = 25,28^\circ$ của các mẫu cho thấy kích thước hạt TiO₂ trung bình trong mẫu trắng (MT) là 10 nm và mẫu Ag-TiO₂ là 12 – 13nm. Tuy nhiên, khi hàm lượng Ag tăng đến 9% vẫn không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Ag, điều này có thể do tạp Ag đã vào trong cấu trúc mạng tinh thể của TiO₂ hoặc hàm lượng Ag nhỏ, chưa đủ cho sự phát hiện của máy đo.



Hình 2. Phổ EDX của vật liệu Ag-TiO₂ với 7% Ag nung ở 500°C



a. Mẫu TiO_2 (MT) và nano Ag-TiO_2 (với tỷ lệ Ag là 1, 3, 5, 7 và 9%)

b. Mẫu TiO_2 -500°C (MT) và Ag-TiO_2 ở 400°C (M1), 500°C (M2), 600°C (M3) và 700°C (M4)

Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu Ag-TiO_2

Hình 3b là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu TiO_2 pha tạp 7% Ag được nung ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy: nhiệt độ nung mẫu có ảnh hưởng rõ rệt đến cấu trúc pha tinh thể của vật liệu. Tại các nhiệt độ 400, 500 và 600°C các mẫu có cấu trúc tương tự với mẫu TiO_2 tinh khiết (MT) và đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của TiO_2 anatase. Mẫu nung ở 400°C có kích thước nhỏ nhất là 12,2 nm nhưng độ tinh thể không cao. Mẫu nung ở 500°C có kích thước là 13 nm, các đỉnh nhiễu xạ rất sắc nét và có cường độ cao, điều này cho thấy vật liệu có độ tinh thể cao. Khi tăng nhiệt độ nung lên 600°C, ngoài các pick đặc trưng của TiO_2 anatase còn xuất hiện các pick của TiO_2 rutile với cường độ thấp ở vị trí $2\theta = 27,7^\circ; 36,1^\circ; 41,2^\circ; 54,5^\circ; \dots$ đồng thời kích thước hạt cũng tăng (27,2 nm). Đến 700°C thì chỉ thu được pha rutile, các pick sắc nét và có cường độ mạnh, chứng tỏ toàn bộ TiO_2 anatase đã chuyển sang TiO_2 rutile, kích thước tinh thể tương đối lớn, lên tới 45,12

nm. Hình 3b cũng cho thấy: với khoảng nhiệt độ nung 400 – 600°C không thấy xuất hiện các pick của Ag nhưng khi nung ở 700°C thì xuất hiện các pick đặc trưng của Ag rất rõ nét. Điều này có thể giải thích trong quá trình chuyển pha từ anatase sang rutile thì một phần Ag nằm trong cấu trúc của TiO_2 anatase đã thoát ra ngoài. Như vậy, nhiệt độ nung có ảnh hưởng rất lớn đến thành phần pha cũng như cấu trúc của vật liệu nano Ag-TiO_2 .

Để có thêm thông tin về hình dạng của hạt, chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của một số mẫu đại diện (hình 4). Kết quả cho thấy, các mẫu đều có cấu trúc dạng hạt, hình cầu, mật độ hạt khá đồng đều. Khi chưa pha tạp Ag , mẫu MT (hình 4a) có kích thước hạt nhỏ hơn các mẫu pha tạp. Khi hàm lượng tạp Ag tăng từ 1-9% nhìn chung kích thước hạt không có sự thay đổi nhiều, tuy nhiên mẫu 9% biên hạt không rõ ràng, có hiện tượng kết tụ của các hạt thành đám. Với các mẫu Ag-TiO_2 nung ở nhiệt độ từ 400 –

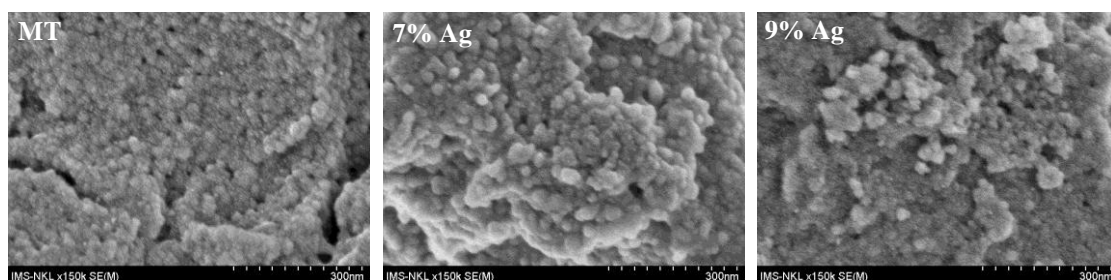
700°C, kích thước hạt có sự thay đổi rõ rệt. Mẫu nung ở 400°C đã có sự hình thành cấu trúc hạt nhưng biên hạt không rõ ràng; khi nung ở 500°C vật liệu thu được tương đối xốp, có kích thước hạt nhỏ và đồng đều nhất, không xuất hiện sự kết tụ của các hạt thành đám; khi tăng nhiệt độ nung lên 600°C và 700°C vật liệu có độ xốp giảm dần đồng thời kích thước hạt lại tăng lên rõ rệt. Điều này có thể giải thích là khi nhiệt độ nung tăng đã xảy ra sự chuyển pha từ anatase sang rutile (hình 3b) làm cho cấu trúc của vật liệu bị thay đổi. Từ những kết quả phân tích trên chúng tôi thấy rằng với hàm lượng tạp Ag là 7% (theo khối lượng) và ở nhiệt độ nung 500°C sẽ thu được vật liệu Ag-TiO₂ anatase có kích thước nhỏ, vật liệu xốp và có độ tinh thể cao.

Khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu Ag-TiO₂

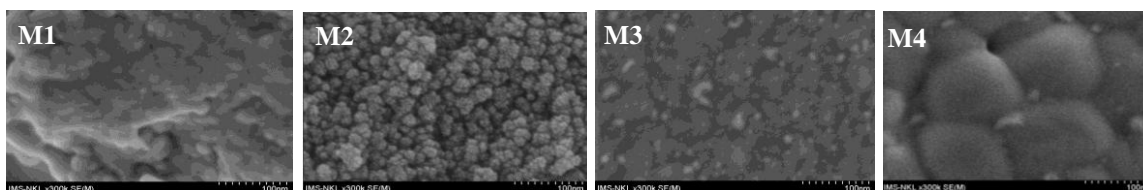
Để nhận định về sự thay đổi của độ rộng vùng cấm sau khi biến tính vật liệu TiO₂, chúng tôi đã tiến hành đo phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) của các mẫu trong khoảng bước sóng từ 200 đến 800 nm (hình 5). Kết cho thấy, mẫu TiO₂ có bờ hấp thụ thẳng, hẹp và rất sắc nét tại bước sóng khoảng 390 nm. Điều này chứng tỏ mẫu nano TiO₂ khi chưa biến tính chỉ thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng tử ngoại. Với các

mẫu pha tạp Ag (hình 5a) có đặc điểm chung là: bờ hấp thụ không còn sắc nét và có xu hướng dịch về phía bước sóng dài; hàm lượng Ag trong mẫu càng tăng thì dải hấp thụ quang dịch chuyển về phía ánh sáng nhìn thấy càng mạnh. Đặc biệt, mẫu có hàm lượng Ag là 7% có bờ hấp thụ dịch chuyển mạnh nhất về phía bước sóng dài. Khi hàm lượng Ag vượt quá 7% thì độ hấp thụ quang tại vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu nano Ag-TiO₂ giảm. Theo chúng tôi, đây là vấn đề cần được nghiên cứu thêm một cách kỹ lưỡng. Ngoài ra, nhiệt độ nung mẫu cũng ảnh hưởng rất lớn đến tính chất quang của vật liệu nano Ag-TiO₂ (hình 5b): vật liệu được nung ở nhiệt độ 600 và 700°C dải hấp thụ quang dịch chuyển rất mạnh. Điều này có thể giải thích do có sự chuyển pha từ Ag-TiO₂ anatase sang Ag-TiO₂ rutile (hình 3b). Tuy nhiên, ở dạng rutile khả năng hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy tốt hơn dạng anatase nhưng hoạt tính quang xúc tác ở dạng rutile lại kém hơn [6].

Qua các kết quả phân tích ở trên chúng tôi thấy rằng hàm lượng tạp Ag là 7% về khối lượng và nhiệt độ nung mẫu là 500°C sẽ thu được vật liệu nano Ag-TiO₂ anatase có chất lượng tinh thể tốt, phù hợp với định hướng ứng dụng trong diệt khuẩn và xử lý môi trường.

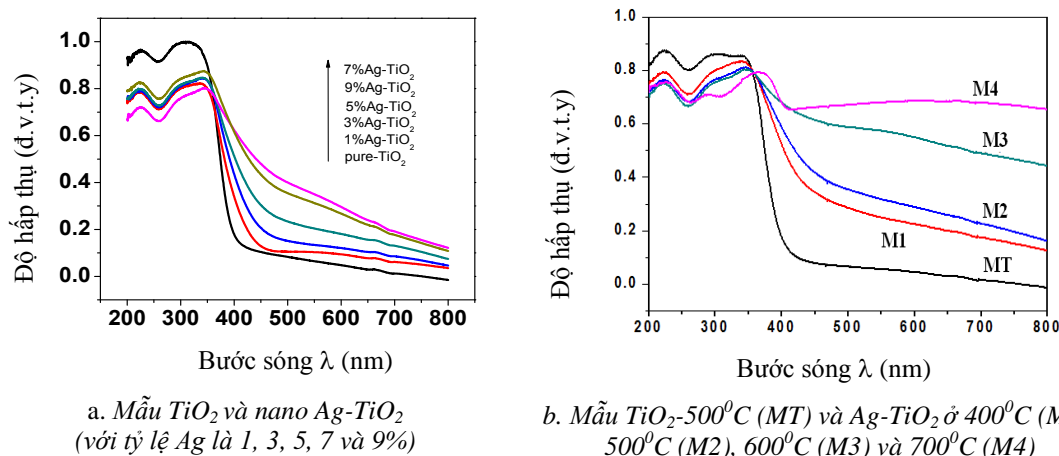


a. Mẫu TiO₂ (MT) và Ag-TiO₂ với tỷ lệ Ag là 7% và 9%



b. Mẫu Ag-TiO₂ nung ở 400°C (M1), 500°C (M2), 600°C (M3) và 700°C (M4)

Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu Ag-TiO₂



Hình 5. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) của vật liệu nano Ag-TiO_2

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của tỉ lệ tạp Ag và nhiệt độ nung mẫu đến cấu trúc vật liệu nano Ag-TiO_2 . Kết quả phân tích cho thấy, vật liệu thu được ở dạng hạt hình cầu tương đối đồng đều, kích thước hạt trung bình của vật liệu Ag-TiO_2 là 12 – 45 nm. Hàm lượng tạp Ag trong mẫu không ảnh hưởng đến cấu trúc pha tinh thể của vật liệu, trong khi đó nhiệt độ nung mẫu có ảnh hưởng rất rõ rệt. Vật liệu nano TiO_2 chỉ thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng tử ngoại, trong khi vật liệu nano Ag-TiO_2 đều có bờ hấp thụ dịch về phía bước sóng dài. Khi hàm lượng Ag tăng từ 1 - 7% cũng như nhiệt độ nung mẫu tăng từ 400 – 700°C thì vùng hấp thụ quang càng mở rộng về phạm vi ánh sáng nhìn thấy. Mẫu có hàm lượng tạp Ag là 7% về khối lượng và nhiệt độ nung là 500°C sẽ thu được vật liệu nano Ag-TiO_2 anatase có chất lượng tinh thể tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Duc Nguyen Bui, Shi Zhao Kang, Xiang

- qing Li, Jin Mu (2011) "Effect of Si doping on the photocatalytic activity and photoelectrochemical property of TiO_2 nanoparticle", *Catalysis Communication*, **13**, pp. 14-17.
2. Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann, (1995) "Environmental applications of Semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.*, **95**, pp. 69-96.
3. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M. (1993) "Photochemical processes for water treatment", *Chem. Rev.*, **93**, pp. 671-698.
4. Selim Demirci, Tuncay Dikici, Metin Yurddaskal, Mustafa Toparli, Erdal Celik, Serdar Gultekin (2016) "Synthesis and characterization of Ag doped TiO_2 heterojunction films and their photocatalytic performances", *Applied Surface Science*, **390**, pp. 591-601
5. Suwarnkar M. B., Dhabbe R. S., Kadam A. N., Garadkar K. M. (2014) "Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO_2 nanoparticles synthesized by a microwave assisted method", *Ceramics International*, **40**, pp. 5489-5496.
6. Tsai S. J., Cheng S. (1997) "Effect of TiO_2 crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants", *Catal. Today*, **33**, pp. 227-237.

SUMMARY

INFLUENCE OF SOME FACTORS ON THE CHARACTERISTIC OF NANO Ag - TiO₂ MATERIALS**Nguyen Thi Ngoc Linh^{*}, Truong Thi Thao***University of Sciences - TNU*

Nano Ag-TiO₂ materials were synthesized by sol-gel method in different proportions of Ag:TiO₂ such as 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 9% of amount and heated at different temperatures like 400, 500, 600, 700^oC, respectively. The obtained products were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Diffuse reflectance spectrum (DRS) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The result showed that materials had spherical shapes, the average crystallite size was around 12 - 45 nm. All Ag-TiO₂ materials showed a shift and an extension of the absorbing area from UV range to Vis range. The heating temperature affected on the phase structure of the materials significantly while the ratio of Ag in the samples did not. The sample, which was made with 7% proportion of Ag and heated at 500^oC, showed the best desired characteristic.

Keywords: *Nano Ag-TiO₂, TTIP, sol-gel, photocatalytic, material.*

Ngày nhận bài: 01/9/2017; Ngày phản biện: 18/9/2017; Ngày duyệt đăng: 16/10/2017

^{*} *Tel: 0984 792522, Email: Ngoclinhbm@gmail.com*