



Synthesis and investigation of photocatalytic and CO₂ photoreductive properties of Ag/TiO₂ nanowires

Tổng hợp và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác và quang khử CO₂ của dây nano Ag/TiO₂

Vũ Duy Thịnh^{1,2,*}, Vũ Đình Lãm², Tạ Ngọc Bách³, Phùng Thị Thu⁴, Lê Thị Hồng Phong³, Đỗ Hùng Mạnh^{1,3},
Trịnh Xuân Anh⁵, Ngô Thị Hồng Lê^{1,3}

¹ Trường Đại học Mỏ-Địa chất Hà nội, 18 Phố Viên, Hà nội, VIỆT NAM

² Học viện Khoa học và Công nghệ – VAST, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà nội, VIỆT NAM

³ Viện khoa học vật liệu – VAST, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà nội, VIỆT NAM

⁴ Trường đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà nội, VIỆT NAM

⁵ Trường đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà nội, VIỆT NAM

Email: vduythinhbk@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 21/5/2021

Accepted: 12/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Ag-decorated TiO₂ nanowires,
methyl orange, methane,
Photocatalytic activity,
photoreduction.

ABSTRACT

Silver nanoparticles with the diameter of 5 – 10 nm were successfully deposited on TiO₂ nanowires by a facile and low-cost photoreduction method in alkaline solution under UV irradiation. The mutual coordination between light irradiation and NH₄OH reduction gives rise to the formation and decoration of the Ag nanoparticles on the surface of TiO₂ nanowires. The morphology, crystal structure, and optical properties of as-prepared products were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction, and UV-vis spectroscopy. Noticeably, the Ag nanoparticles play an important role to the transition from titanate to anatase and rutile phases in TiO₂. The photocatalytic activity of all samples was evaluated by means of the degradation of methyl orange (MO) under the visible light irradiation. The results indicated that the presence of the Ag nanoparticle significantly improved the catalytic performance of TiO₂ in the visible region, which could be attributed to the local surface plasmon resonance effect of the Ag. Nearly 99% MO was photo-decomposed within 90 minutes in the presence of Ag/TiO₂, while there was only 70% MO degraded with the TiO₂ catalyst. Furthermore, the Ag-decorated TiO₂ nanowires also show good photo-conversion CO₂ to methane with high selectivity. The amount of CH₄ obtained over 1g Ag/TiO₂ is approximately twice as much as that of TiO₂.

Giới thiệu chung

Sự phát triển nền kinh tế phụ thuộc chủ yếu vào nguồn nhiên liệu hoá thạch nhiều thập kỷ qua đã và đang ảnh hưởng trầm trọng đến môi trường do lượng

khí CO₂ thải ra môi trường ngày càng cao. Điều này dẫn đến các hệ quả làm biến đổi khí hậu và ô nhiễm môi trường. Để giảm thiểu các tác động của CO₂ đối với con người và môi trường, các nỗ lực như lưu trữ hay chuyển hoá CO₂ thành các chất có giá trị đã và đang được nghiên cứu [1-3]. Gần đây, phương pháp quang khử sử dụng ánh sáng mặt trời nhận được nhiều sự quan tâm trong nghiên cứu sử dụng CO₂ để tổng hợp các nhiên liệu hydro cacbon [4-6]. Đây được xem là một phương pháp bền vững và hiệu quả nhất với chi phí thấp.

Chất bán dẫn TiO₂ được xem là một chất quang xúc tác điển hình trong nhiều năm qua do độ bền quang hoá cao, chi phí thấp, dễ chế tạo và không gây độc hại [7]. Vật liệu này được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng quang xúc tác như tách nước, phân huỷ chất độc hại, tẩy thuốc nhuộm, tách nước và quang khử CO₂ thành nhiên liệu hữu ích. Đáng chú ý, TiO₂ với cấu trúc một chiều được nghiên cứu rộng rãi trong các lĩnh vực này do diện tích bề mặt lớn và độ linh động điện tử cao, dẫn đến việc cải thiện đáng kể hoạt tính quang xúc tác của TiO₂. Tuy nhiên, TiO₂ có độ rộng vùng cấm lớn với 3,2-3,3 eV, do đó hạn chế hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Trong trường hợp này, các phương pháp biến tính TiO₂ để làm tăng hiệu suất quang xúc tác đã được đề xuất và nghiên cứu, chẳng hạn như pha tạp kim loại hay phi kim, tạo hợp chất với các hợp chất khác [8-10].

Các kim loại quý, điển hình là Au và Ag hoạt động như là một bẫy điện tử gần vùng dẫn để thúc đẩy quá trình truyền điện tử và ngăn cản tốc độ tái kết hợp lỗ trống và điện tử, từ đó làm tăng hiệu quả hoạt động của TiO₂ trong phản ứng quang xúc tác. Hơn thế nữa, hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt của các hạt nano Au và Ag đóng góp lớn vào việc cải thiện hiệu suất quang xúc tác. Trong đó, kim loại Ag được sử dụng rộng rãi hơn trong nghiên cứu này. Đến nay, nhiều phương pháp đã được sử dụng để tổng hợp hợp chất Ag/TiO₂ như thủy nhiệt, sol-gel, dung nhiệt, quang khử, plasma...[11-15]. Chúng đã chỉ ra hiệu ứng quang xúc tác vượt trội của Ag/TiO₂ trong việc phân huỷ chất màu hữu cơ như metyl xanh, metyl da cam, Rhodamine B. Stucchi và cộng sự đã tổng hợp hạt Ag trên TiO₂ bằng sóng siêu âm công suất 30 Wcm⁻² và đồng thời chỉ ra hiệu ứng phân huỷ quang axeton trong vùng ánh sáng nhìn thấy của Ag/TiO₂ trong khi nó gần như không có hiệu ứng trong vùng UV [15]. Bên cạnh đó, Chen và đồng nghiệp đã chỉ ra ảnh hưởng của kích thước hạt Ag lên hiệu suất quang xúc tác của vật liệu [17]. Kích thước hạt Ag càng nhỏ thì khả năng hấp phụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy càng

manh. Mặc dù đã có một vài báo cáo, nhưng vẫn còn nhiều thách thức trong việc khai thác các phương pháp gắn các hạt nano Ag và điều khiển kích thước hạt Ag lên dây nano TiO₂ đơn giản và chi phí thấp và những thách thức trong việc cải thiện hiệu suất của dây Ag/TiO₂ trong phản ứng quang khử CO₂ thành metan.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã gắn thành công các hạt nano Ag có kích thước rất nhỏ lên bề mặt dây nano TiO₂ có đường kính nhỏ hơn 50 nm bằng phương pháp khử đơn giản và chi phí thấp bằng nguồn sáng UVA. Các dây nano TiO₂ gắn hạt nano Ag chỉ ra hiệu suất quang xúc tác tốt và quang khử CO₂ thành CH₄ cao và chọn lọc so với khi không có Ag. Kết quả cho thấy, hệ vật liệu Ag/TiO₂ có tiềm năng to lớn trong việc lĩnh vực xử lý môi trường.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hoá chất và thiết bị đo đạc

Các hoá chất Isopropanol (IPA), HCl 37%, NaOH, KOH, AgNO₃, NH₄OH 25%, Ethanol được mua của hãng Merck, Tetraisopropyl orthotitanate (TPOT) mua của hãng Aldrich. Tất cả các hoá chất trên đều có độ sạch trên 99%.

Cấu trúc tinh thể của các mẫu chế tạo được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X với bức xạ Cu K α . Hình thái học của mẫu được đo bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ (FESEM) Hitachi S-4800. Phổ hấp thụ UV-vis được xác định bằng thiết bị Jaco V-530.

Tổng hợp vật liệu Ag/TiO₂

Tổng hợp hạt nano TiO₂: Hỗn hợp gồm 11ml TPOT, 20ml IPA và nước khử ion được khuấy đều trong 1 giờ trước khi thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở 200 °C trong 24 giờ. Sản phẩm thu được sau khi ly tâm được đem sấy khô.

Tổng hợp dây nano TiO₂: Cho 0,5 gam hạt nano TiO₂ vào dung dịch KOH 10M và khuấy đều trong ½ giờ. Hỗn hợp này được đưa vào bình teflon đựng trong autoclave, sau đó thực hiện phản ứng thủy nhiệt với các nhiệt độ 180 trong 24h.

Tổng hợp dây Ag/TiO₂: Hỗn hợp dung dịch NH₄OH với pH = 10-11 chứa bột dây TiO₂ được chiếu sáng ½ giờ bằng hệ đèn UVA. Sau đó, nhỏ dung dịch muối AgNO₃ vào và tiến hành chiếu sáng trong 2 giờ. Bột màu đen được tách ra khỏi dung dịch và đem nung ở 300°C trong 3h.

Nghiên cứu khả năng quang xúc tác của TiO₂ và Ag/TiO₂

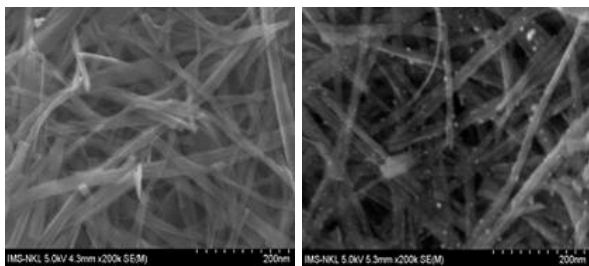
Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu đã chế tạo được nghiên cứu thông qua khả năng phân hủy metyl da cam (MO) dưới ánh sáng đèn Xenon với mật độ công suất 100 mW/cm² (Solar Simulator: Oriel Sol 1A). Hệ đèn này có dải bước sóng từ vùng tử ngoại đến vùng hồng ngoại. 0,15 gam mẫu phân tán đều trong 50ml MO được để trong tối 1 giờ để hấp phụ đạt mức bão hoà trước khi đem chiếu sáng. Dung dịch MO sau chiếu sáng đem đo phổ UV-vis bằng thiết bị Jaco V – 530.

Nghiên cứu khả năng quang khử CO₂ của Ag/TiO₂

Cho 0,5 gam mẫu bột vào bình thủy tinh chứa 40 ml nước khử ion. Trước khi chiếu sáng bằng nguồn đèn UVA công suất 60W, khí CO₂ được đưa qua bình phản ứng trong 1 giờ. Phản ứng quang khử CO₂ được tiến hành trong 5 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, mẫu khí được rút ra và được phân tích trên máy sắc kí khí (GC 2010 Shimadzu).

Kết quả và thảo luận

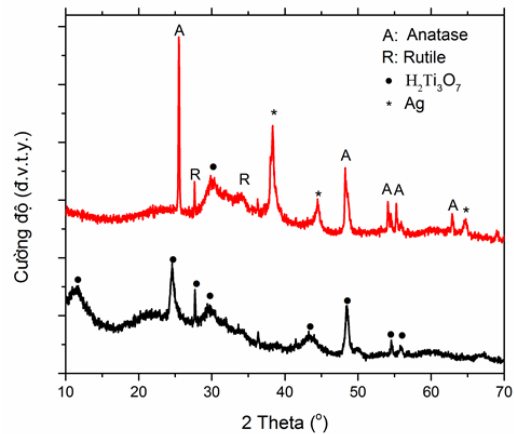
Quan sát hình thái học của các mẫu dây nano TiO₂ được chế tạo ở nhiệt độ 180°C có đường kính nhỏ hơn 50 nm và chiều dài hơn 600 nm, như chỉ ra trong hình 1 (trái). Mẫu dây TiO₂ này được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo. Dưới điều kiện quang khử các hạt nano Ag được phủ đều lên dây TiO₂, như được quan sát trên hình 1. Các hạt Ag này có kích thước từ 5 – 10 nm, hình 1 (phải).



Hình 1: Ảnh FESEM của TiO₂ (trái) và Ag/TiO₂ (phải)

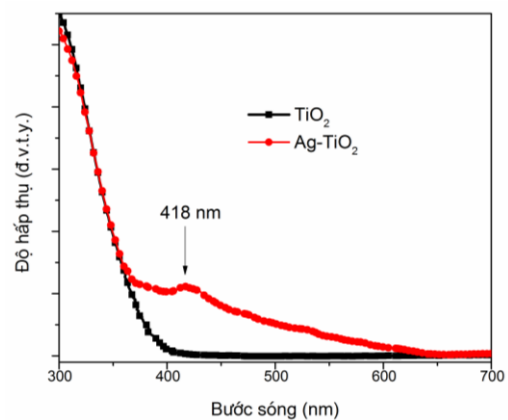
Giản đồ nhiễu xạ tia X của hai mẫu sau khi nung ở 300°C được vẽ trên hình 2. Như quan sát thấy, dây nano TiO₂ (màu đen) có cấu trúc titanate H₂Ti₃O₇ với các vạch nhiễu xạ chính ở 12°, 25,4° và 30,8° tương ứng thẻ chuẩn JCPDS No. 41-0192. Đáng chú ý, trong sự có mặt của Ag cấu trúc dây TiO₂ chuyển từ pha titanate sang pha anatase và rutile bền hơn. Cụ thể, các vạch nhiễu xạ chính của cấu trúc anatase được

quan sát ở 25,8°; 48°; 62,2° tương ứng với mặt phẳng mạng (101), (020) và (116) (thẻ chuẩn JCPDS No. 21-1276). Các vạch nhiễu xạ chính của cấu trúc rutile được quan sát ở 27,5°; 35° tương ứng với mặt phẳng mạng (110), (101) (thẻ chuẩn JCPDS No. 21-1272). Điều này cho thấy Ag có thể là tác nhân làm tăng độ tinh thể hoá của dây TiO₂. Bên cạnh đó, vạch nhiễu xạ đặc trưng cho kim loại Ag được quan sát tại 2θ là 38,2°; 44,37° và 64,56° tương ứng với mặt phẳng mạng (111), (200) và (220) (thẻ chuẩn JCPDS No.89-3722).



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của hai mẫu TiO₂ (màu đen) và Ag/TiO₂ (màu đỏ)

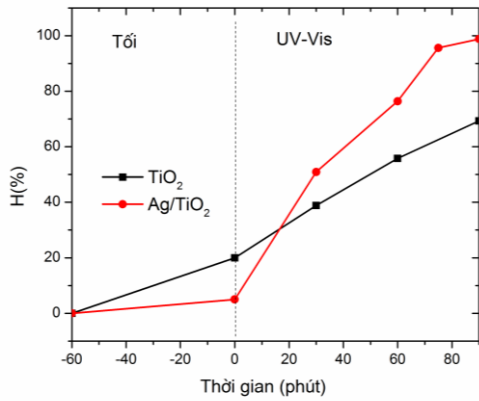
Hình 3 biểu diễn phổ hấp thụ của các mẫu dây nano TiO₂ và Ag/TiO₂. Như quan sát thấy, các hạt nano Ag làm tăng đáng kể khả năng hấp thụ photon và mở rộng bờ hấp thụ của mẫu dây nano Ag/TiO₂ về vùng khả kiến (410 nm). Kết quả này là do hiệu ứng plasmon bề mặt cục bộ của hạt nano Ag. Cụ thể, trên phổ hấp thụ của Ag/TiO₂ quan sát thấy một đỉnh plasmon của Ag tại bước sóng 418 nm. Kết quả này dẫn đến việc hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng nhìn thấy, từ đó làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.



Hình 3: Phổ hấp thụ của dây TiO₂ và Ag-TiO₂

Hiệu suất phân hủy metyl da cam đối với các mẫu dây nano TiO₂ và Ag/TiO₂ được vẽ trên hình 4. Sau khi

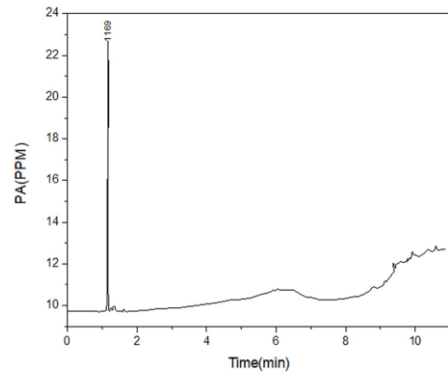
chiếu sáng 90 phút, hiệu suất phân hủy MO của dây nano TiO₂ và Ag/TiO₂ lần lượt là 69,3% và 98,8%. Mẫu Ag/TiO₂ có khả năng quang xúc tác tốt nhất trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả hoàn toàn phù hợp với dự đoán rút ra từ những phân tích các kết quả nhiễu xạ tia X, SEM và phổ hấp thụ.



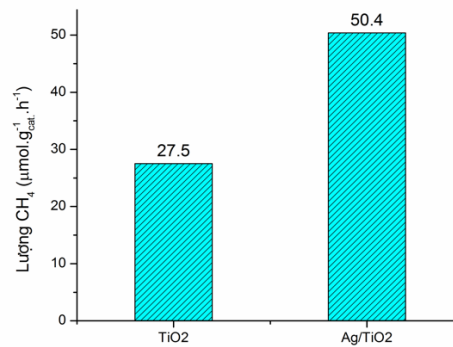
Hình 4: Hiệu suất phân hủy MO theo thời gian chiếu sáng khác nhau của dây TiO₂ và Ag/TiO₂.

Cơ chế cho hiện tượng này được đưa ra chi tiết trong tài liệu [16]. Khi chiếu sáng, các photon gây ra hiện tượng cộng hưởng bề mặt thông qua quá trình truyền điện tử, làm thúc đẩy các điện tử của hạt Ag chuyển đến trạng thái kích thích. Tiếp đến các điện tử bị kích thích chuyển nhanh từ hạt Ag đến vùng dẫn của TiO₂, lúc này Ag chuyển thành Ag⁺. Các điện tử được đưa vào TiO₂ phản ứng với các phân tử oxi hoà tan tạo ra các gốc anion superoxide và hydro peroxit. Các gốc này có thể tương tác để tạo ra gốc hydroxyl âm phân hủy các chất màu.

Các mẫu được phân tích trên hệ sắc ký khí kết hợp hai đầu dò FID (Flame Ionization Detector) và TCD (Thermal conductivity detector). Từ kết quả sắc ký đồ của đầu dò TCD, vẫn quan sát thấy khí CO₂ còn trong mẫu khí thu được. Trên sắc ký đồ của đầu dò FID, chỉ quan sát thấy duy nhất khí metan CH₄. Kết quả này khẳng định rằng hệ mẫu dây nano TiO₂ quang khử CO₂ cho sản phẩm khí nhiên liệu có tính chọn lọc cao. Hình 5(a) trình bày sắc ký đồ của mẫu dây nano Ag/TiO₂, kết quả cho thấy chỉ duy nhất một pic tại thời gian lưu 1,169 tương ứng với khí metan. Từ phân tích kết quả đo sắc ký khí thu được của từng mẫu chúng tôi lập được biểu đồ hình 5(b). Nhìn vào biểu đồ ta thấy, hiệu suất quang khử dây nano Ag/TiO₂ là 50,4 μmol.g⁻¹.cat.h⁻¹ cao hơn hiệu suất quang khử của dây nano TiO₂ là 27,5 μmol.g⁻¹.cat.h⁻¹. Kết quả này cao và cho sản phẩm khí nhiên liệu chọn lọc hơn so với vật liệu dây nano Pd/TiO₂ (26,74 μmol.g⁻¹.cat.h⁻¹) đã được đăng trong công bố [17].



(a)



(b)

Hình 5: Sắc ký đồ của mẫu dây Ag/TiO₂ (hình trên), (b) Biểu đồ hiệu suất thu được khí metan trên 1g chất xúc tác trong 1 giờ sau quá trình quang khử CO₂ bằng ánh sáng UVA của dây TiO₂ và Ag/TiO₂

Kết luận

Trong nghiên cứu này, dây nano TiO₂ có đường kính nhỏ hơn 50 nm đã được chế tạo thành công. Đồng thời gắn kết thành công hạt nano Ag có kích thước 5 – 10 nm lên bề mặt dây TiO₂ bằng phương pháp quang khử. Nghiên cứu phản ứng quang xúc tác, dây nano Ag/TiO₂ có hiệu suất phân hủy methyl da cam cao với trên 98% chất màu trong 1 giờ 30 phút. Đáng chú ý, hiệu suất quang khử CO₂ tạo nhiên liệu khí metan sử dụng Ag/TiO₂ cao và có tính chọn lọc. Khí metan thu được cỡ 50,4 μmol.g⁻¹.cat.h⁻¹. Các kết quả thu được trong nghiên cứu này chỉ ra vai trò quan trọng của các kim loại quý, điển hình là Ag, trong việc làm tăng hiệu suất quang xúc tác và quang khử của các chất bán dẫn. Đồng thời hứa hẹn tạo ra hệ vật liệu xúc tác tốt trong ứng dụng xử lý môi trường.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này trân thành cảm ơn sự hỗ trợ về tài chính từ đề tài thuộc Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia (Nafosted) với mã số: 104.03-2017.40.

Tài liệu tham khảo

1. A. Goepfert, M. Czaun, J.-P. Jones, G.K. Surya Prakash, G.A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7995–8048.
<https://doi.org/10.1039/C4CS00122B>
2. W. Tu, Y. Zhou, Z. Zou, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4607–4626.
<https://doi.org/10.1002/adma.201400087>
3. M.F. Marques, D.H. Kim, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019), 205–259.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00527C>
4. M.G. Kibria, J.P. Edwards, C.M. Gabardo, C.-T. Dinh, A. Seifitokaldani, D. Sinton, E.H. Adv. Mater. 31 (2019) 1807166.
<https://doi.org/10.1002/adma.201807166>
5. M.F. Marques, D.L.T. Nguyen, J.-E. Lee, H. Piao, J.-H. Choy, Y.J. Hwang, D.H. Kim, *ACS Catal.* 8 (2018) 4364–4374.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00647>
6. D.L.T. Nguyen, Y. Kim, Y.J. Hwang, D.H. Won, *Carbon Energy* (2019) 72–98.
<https://doi.org/10.1002/cey2.27>
7. A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37–38.
<https://doi.org/10.1038/238037a0>
8. P. Yilmaz, A. Lacerda, I. Larrosa, and S. Dunn, *Electrochimica Acta* 231 (2017) 641–649.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.035>
9. Nguyen T. B., Phung T. T., Ngo T. H. L., Dinh M. T., Hoang T. K., Lam T. K. G., Nguyen T. H., Tran T. H. and Tran D. L., *The International Journal of Nanotechnology*, 12 (5/6/7), 447–455 (2015).
<https://doi.org/10.1504/IJNT.2015.067902>
10. D. Tan, J. Zhang, J. Shi, S. Li, B. Zhang, X. Tan, F. Zhang, L. Liu, D. Shao, and B. Han, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10(29) (2018) 25516–24522.
<https://doi.org/10.1021/acsmami.8b06320>
11. Y. Sun, Y. Gao, J. Zeng, J. Guo, H. Wang, *Materials Letters* 279 (2020) 128506.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128506>
12. C. Díaz-Urbe, J. Vilorio, L. Cervantes, W. Vallejo, K. Navarro, E. Romero, and C. Quinones, *International Journal of Photoenergy* (2018) 1–8.
<https://doi.org/10.1155/2018/6080432>
13. H. Liang, Z. Jia, H. Zhang, X. Wang, J. Wang, *Applied Surface Science* 422 (2017) 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.211>
14. P. Dong, F. Yang, X. Cheng, Z. Huang, X. Nie, Y. Xiao, X. Zhang, *Materials Science and Engineering:C* 96 (2019) 197–204.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.005>
15. M. Stucchi, C.L. Bianchi, C. Argiris, V. Pifferi, B. neppolian, G. Cerrato, D.C. Boffito, *Ultrasonics Sonochemistry* 40 (A) (2018) 282–288.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.016>
16. K. Chen, X. Feng, H. Tian, Y. Li, K. Xie, R. Hu, Y. Cai, and H. Cu, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 1302–1308.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2014.116>
17. K.Y. Su, C.Y. Chen, R.-J. Wu, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 96 (2019) 409–418.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.12.010>