



Tổng hợp, nghiên cứu tính chất và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu nano SrTiO₃ và Ag₂O/SrTiO₃

Preparation, characterization and photocatalytic activity of SrTiO₃ and Ag₂O/SrTiO₃ nanomaterials

Mai Xuân Trường¹, Ma Văn Chiến², Phạm Trung Dũng², Nguyễn Thị Tố Loan¹, Bùi Đức Nguyễn^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

²Học viện cao học, Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

*Email: ducnguyen@tnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/4/2021

Accepted: 10/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Ag₂O/SrTiO₃, visible photocatalytic, degradation, methyl orange.

ABSTRACT

The pure SrTiO₃ nanoparticles were synthesized by sol-gel method and Ag₂O loaded SrTiO₃ (Ag₂O/SrTiO₃) was prepared by precipitation method. The obtained samples were characterized with powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and UV-visible diffuse reflection spectrum (DRS). The effect of Ag₂O loading on the photocatalytic activity of Ag₂O/SrTiO₃ nanoparticles for the degradation of methyl orange (MO) as a model pollutant under visible light irradiation was studied. Compared with pure SrTiO₃ nanoparticles, the Ag₂O/SrTiO₃ nanoparticle displayed higher photocatalytic activity for the degradation of methyl orange and the 5 % Ag₂O/SrTiO₃ photocatalyst exhibited the highest photocatalytic activity.

Giới thiệu chung

Hiện nay, trên thế giới cũng như ở Việt Nam, các nhà khoa học đang nỗ lực nghiên cứu để tìm ra chất bán dẫn quang xúc tác có hiệu suất cao để ứng dụng xử lý các chất hữu cơ độc hại có trong môi trường nước thải. Gần đây các hợp chất có cấu trúc perovskite, đặc biệt là hợp chất ABO₃ (A = Sr, Ba, Pb, Ca và B = Ti, Zr) đã được quan tâm nghiên cứu rộng rãi do các ứng dụng của chúng trong kỹ thuật và đời sống bao gồm cả lĩnh vực quang xúc tác [1,2,3]. Trong họ vật liệu ABO₃, vật liệu strontium titanate SrTiO₃ được nghiên cứu nhiều hơn cả do có khả năng quang xúc tác, bền hóa học và ổn định nên được xem là vật liệu có nhiều triển vọng áp dụng trong thực tế nhất là đối với lĩnh vực quang xúc tác [4-6]. Đặc biệt, đối với họ vật liệu ABO₃, sự thay thế các nguyên tố khác vào các vị trí của

A hoặc B hoặc thay thế đồng thời cùng lúc hai vị trí tạo ra rất nhiều sự thay đổi tính chất. Tuy nhiên, cũng tương tự trường hợp TiO₂, SrTiO₃ có độ rộng vùng cấm tương đối lớn vào khoảng 3,1-3,7 eV tùy thuộc vào phương pháp điều chế nên chỉ có hoạt tính quang xúc tác mạnh trong vùng ánh sáng tử ngoại (200-400 nm) chiếm 5% năng lượng ánh sáng mặt trời [7,8]. Điều này làm hạn chế khả năng ứng dụng trong thực tiễn với mục đích sử dụng nguồn ánh sáng mặt trời của vật liệu SrTiO₃. Để nâng cao hiệu suất quang xúc tác của SrTiO₃ trong vùng ánh sáng khả kiến, nhiều tác giả đã thực hiện các biện pháp như pha tạp SrTiO₃ với các nguyên tố kim loại quý hiếm như Mn, Ru, Cr, Rh, Ru, Ir, Au và Pt [9-12] hoặc các phi kim [13]. Chúng tôi cũng đã thực hiện một nghiên cứu pha tạp Cu và SrTiO₃ cho ứng dụng quang xúc tác phân hủy nước điều chế H₂ và đã thu được kết quả khả quan với loại

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.125>

vật liệu này [14]. Một cách tiếp cận hiệu quả khác là chế tạo hợp chất composit của SrTiO₃ với chất bán dẫn có E_g nhỏ hơn để tăng khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến. Gần đây, Chunbo Liu và các cộng sự (2015) đã thực hiện chế tạo Cu₂O/SrTiO₃ và nghiên cứu tính chất điện hóa và quang xúc tác của hệ [15]. Diwen Zhou và các cộng sự (2021) đã thực hiện nghiên cứu tăng cường hoạt tính của SrTiO₃ bằng CuS cho phản ứng quang xúc tác phân hủy nước chế tạo H₂ [16]. Các kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu dạng composit của SrTiO₃ cho thấy loại vật liệu này có hoạt tính quang xúc tác tốt.

Ag₂O là một oxit bán dẫn, có năng lượng vùng cấm nhỏ (1,2 eV) là một chất phù hợp với mục đích này. Yongfei Cui và các cộng sự (2020) đã tổng hợp Ag₂O/SrTiO₃ và nghiên cứu hoạt tính phân hủy Rhodamin B của vật liệu [17]. Trước đây, chúng tôi cũng đã thành công trong việc chế tạo Ag₂O/TiO₂ và nghiên cứu hoạt tính của hệ trong vùng ánh sáng tử ngoại.^[18] Tuy nhiên, ở Việt Nam, các nghiên cứu về Ag₂O/SrTiO₃ và hoạt tính của nó trong vùng ánh sáng khả kiến chưa nhiều. Trong nghiên cứu này, chúng tôi điều chế hỗn hợp Ag₂O/SrTiO₃ bằng phương pháp tẩm ướt và xử lý nhiệt đơn gian. Sự ảnh hưởng của Ag₂O đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy metyl da cam (MO) của hạt nano SrTiO₃ sẽ được nghiên cứu và thảo luận một cách hệ thống.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong các thí nghiệm điều chế mẫu thuộc loại tinh khiết (PA): Tetra butylorthotitanat (TBOT), Ti(OC₄H₉)₄ Merck; Sr(NO₃)₂ Trung Quốc; AgNO₃ Trung Quốc; Axit citric (C₆H₈O₇) Trung Quốc.

Chế tạo vật liệu SrTiO₃

Lấy 3,4 ml TBOT cho vào cốc thủy tinh có chứa 20 ml C₂H₅OH ta thu được hỗn hợp A. Khuấy đều hỗn hợp A bằng máy khuấy từ. Lấy 1 cốc thủy tinh 100 ml khác, thêm vào đó lần lượt 10 ml dung dịch Sr(NO₃)₂ 1 M và 10 ml dung dịch axit citric 1M được hỗn hợp B. Sử dụng dung dịch NH₃ để điều chỉnh pH của dung dịch bằng 8. Cho từng giọt hỗn hợp B vào A, thêm tiếp vào hỗn hợp khoảng 20 ml nước cất. Hỗn hợp được khuấy mạnh trên máy khuấy từ trong thời gian 60 min ở nhiệt độ phòng thu được sol màu trắng. Sol được sấy khô ở 80 °C trong 4 h thu được gel màu. Nung gel trong

chén sứ ở các nhiệt độ 500 °C trong khoảng thời gian 4 h thu được sản phẩm SrTiO₃ (kí hiệu STO).

Chế tạo vật liệu x% Ag₂O/SrTiO₃

Cân 0,75 gam SrTiO₃ cho vào cốc thủy tinh, thêm 75 ml nước cất và khuấy đều trên máy khuấy từ. Tiếp theo, thêm từng giọt lượng thích hợp dung dịch AgNO₃ 0,01 M vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy đều trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong khoảng 30 phút ở nhiệt độ phòng thu được hỗn hợp dung dịch màu xám. Sau đó, thêm từ từ một lượng dư dung dịch NaOH 1 M vào hỗn hợp trên để kết tủa hết ion Ag⁺. Cuối cùng lọc và rửa kĩ kết tủa bằng nước cất đến pH = 7 rồi sấy khô ở 80 °C. Thu được mẫu vật liệu SrTiO₃ biến tính Ag₂O được kí hiệu x% Ag₂O/SrTiO₃ (x là phần trăm khối lượng Ag₂O).

Các kỹ thuật khảo sát đặc trưng cấu trúc

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu được ghi lại trong dải 2θ = 20-70° bằng máy D8 Advance – Bruker (Đức), sử dụng sự phát xạ Cu Kα (λ = 0,154056 nm) ở 40 kV và 40 mA là nguồn phát xạ tia X. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được ghi trên thiết bị JEOL JSM-2300 (Nhật Bản). Ảnh hiển vi điện tử truyền qua của vật liệu được quan sát bằng thiết bị JEM-2100 (Nhật Bản). Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy U-4100 Hitachi (Nhật Bản).

Phản ứng quang xúc tác phân hủy MO

Cân 100 mg vật liệu cho vào 100 mL dung dịch metyl da cam (MO, nồng độ 10 mg/l, pH = 7). Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối 30 phút với tốc độ không đổi bằng máy khuấy từ để quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Sau đó, hỗn hợp được chiếu sáng bằng đèn halogen 500 W (Philips). Sau những khoảng thời gian chiếu sáng, khoảng 5 ml mẫu được lấy ra rồi ly tâm để tách xúc tác, nồng độ của dung dịch MO sau những khoảng thời gian chiếu sáng (tương ứng với giá trị mật độ quang A_t) được xác định bằng máy quang phổ UV-1700 Shimadzu (Nhật Bản). Hiệu suất quang xúc tác được tính theo công thức

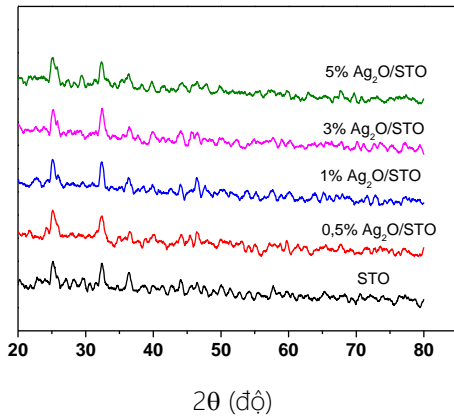
$$H(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

trong đó, A₀ và A_t là độ hấp thụ quang của MO (λ_{max} = 464 nm) tại thời điểm cân bằng hấp phụ và tại thời điểm sau chiếu sáng t phút, tương ứng.

Kết quả và thảo luận

Kết quả phân tích đặc trưng cấu trúc và hình thái bề mặt của vật liệu

Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu được trình bày ở hình 1 cho thấy, mẫu SrTiO₃ pha tạp Ag₂O đều có cấu trúc pha tương tự với mẫu SrTiO₃. Nguồn dữ liệu chuẩn của các vật liệu (thẻ chuẩn JCPDS số 35-0734) cho biết tinh thể lập phương SrTiO₃ có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc 2θ = 32,42°, 39,98°, 46,48°, 57,79°, 67,80° và 77,17° tương ứng với mặt tinh thể (110), (111), (200), (211), (220) và (310).

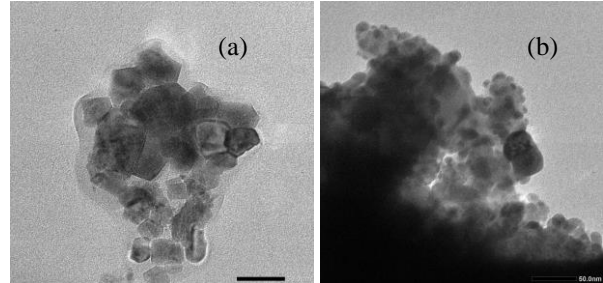


Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu SrTiO₃ và x% Ag₂O/SrTiO₃

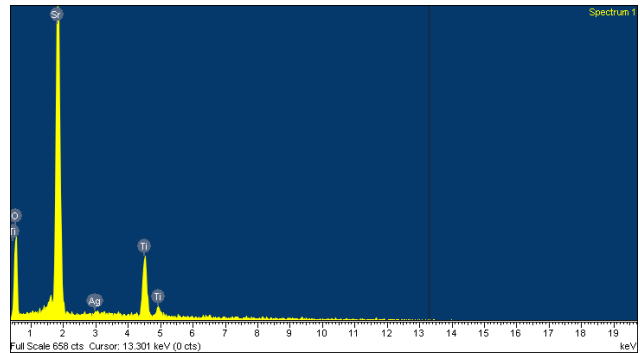
Dữ liệu trên giải đồ nhiễu xạ hình 1 cho thấy các sản phẩm nghiền cấu đều có xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ đặc trưng của SrTiO₃, điều này chứng tỏ các sản phẩm điều chế được có thành phần và cấu trúc của SrTiO₃. Kết quả phân tích còn cho thấy, giải đồ XRD của mẫu x% Ag₂O/SrTiO₃ không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Ag₂O điều này có thể do hàm lượng của Ag₂O biến tính khá nhỏ, chưa đủ cho máy phát hiện, mặc dù kết quả phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) xác nhận sự tồn tại của thành phần Ag trong mẫu nghiên cứu. Như vậy, việc tạo hợp chất composite Ag₂O/SrTiO₃ không làm thay đổi cấu trúc mạng tinh thể của SrTiO₃, nói cách khác thành phần các nguyên tố bạc thêm vào không xâm nhập vào cấu trúc mạng tinh thể của SrTiO₃.

Các ảnh TEM ở hình 2 cho thấy các hạt nano SrTiO₃ thu được đều có dạng hình cầu và kích thước khá đồng đều khoảng 30nm. Ảnh TEM của 5% Ag₂O/SrTiO₃ thấy có xuất hiện các hạt rất nhỏ phủ đồng đều các hạt lớn hơn. Chúng tôi cho rằng, các hạt rất nhỏ đó chính các nano Ag₂O được tạo thành trong quá trình chế tạo mẫu. Phổ tán sắc năng lượng tia X của mẫu 5% Ag₂O/SrTiO₃ (hình 3) cho biết sự tồn tại của Sr, Ti, O và lượng nhỏ Ag trong vật liệu nghiên cứu.

Phổ phản xạ khuếch tán của SrTiO₃ và các mẫu Ag₂O/SrTiO₃ ở hình 4 thấy, các mẫu SrTiO₃ có bờ hấp thụ mạnh tại 433 nm tương ứng với mức năng lượng vùng cấm E_g = 2,86 eV. Tuy nhiên, các mẫu Ag₂O/SrTiO₃ thể hiện khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng bước sóng dài.

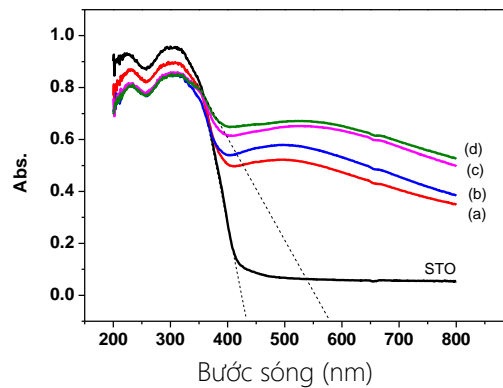


Hình 2: Ảnh TEM của SrTiO₃ (a) và 5% Ag₂O/SrTiO₃ (b)



Hình 3: Phổ EDX của mẫu 5% Ag₂O/SrTiO₃

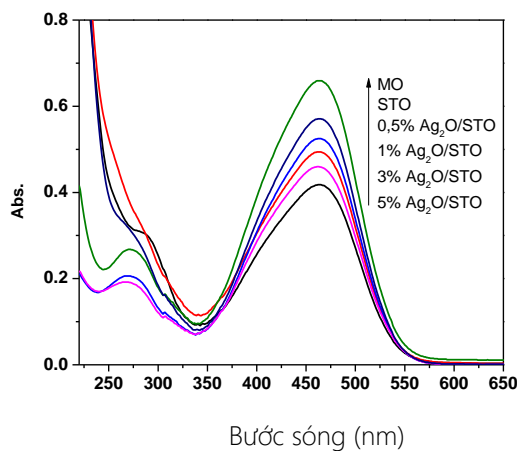
Kết quả hình 4 cho thấy khi hàm lượng Ag₂O trong mẫu sự hấp thụ ánh sáng khả kiến của các mẫu Ag₂O/SrTiO₃ tăng. Từ hình 4 nhận thấy đường kéo dài bờ hấp thụ của mẫu 5 % Ag₂O/SrTiO₃ cắt trục hoành khoảng 580 nm tương ứng với E_g = 2,13 eV. Kết quả này cho thấy, các mẫu Ag₂O/SrTiO₃ có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến (400-800 nm) cao hơn nhiều so với SrTiO₃.



Hình 4: Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) của SrTiO₃ và 0,5% Ag₂O/SrTiO₃ (a), 1% Ag₂O/SrTiO₃ (b), 3% Ag₂O/SrTiO₃ (c), 5% Ag₂O/SrTiO₃ (d)

Ảnh hưởng của hàm lượng Ag₂O đến hoạt tính quang xúc tác của Ag₂O/SrTiO₃

Để đánh giá sự ảnh hưởng của Ag₂O đến hoạt tính quang xúc tác của hạt nano Ag₂O/SrTiO₃, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm quang xúc tác phân hủy hợp chất MO bằng các mẫu trong điều kiện thí nghiệm như nhau. Kết quả thực nghiệm ở hình 5 và kết quả tính hiệu suất bằng 1 cho thấy, các mẫu có Ag₂O đều có hiệu suất quang xúc tác phân hủy MO cao hơn so với SrTiO₃ tinh khiết, mẫu 5 % Ag₂O/SrTiO₃ có hoạt tính quang xúc tác phân hủy phân hủy MO cao nhất. Sau 60 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy MO đạt 36 %, trong khi đó hiệu suất quang xúc tác phân hủy MO của SrTiO₃ tinh khiết là 13 %.



Hình 5: Sự thay đổi phổ hấp thụ phân tử của dung dịch MO xử lý bằng các vật liệu x% Ag₂O/SrTiO₃ sau 60 phút chiếu sáng

Bảng 1: Hiệu suất quang xúc tác (H) phân hủy MO của x% Ag₂O/SrTiO₃ (x = 0, 0,5, 1, 3, 5)

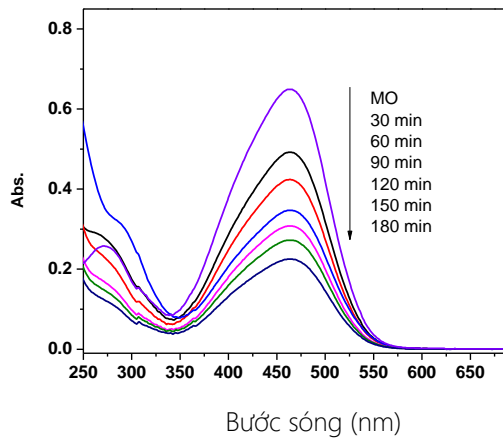
x	0	0,5 %	1 %	3 %	5 %
H (%)	13	20	25	30	36

Hoạt tính quang xúc tác của Ag₂O/SrTiO₃ cao hơn so với SrTiO₃ được giải thích như sau: Thứ nhất, như kết quả khảo sát phổ phản xạ khuếch tán DRS (hình 4), các mẫu Ag₂O/SrTiO₃ có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến mạnh hơn so với SrTiO₃ do có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn nên có hoạt tính lớn hơn. Khi hàm lượng Ag₂O trong mẫu càng lớn thì khả năng hấp thụ ánh sáng của Ag₂O/SrTiO₃ càng lớn do đó, mẫu 5 % Ag₂O/SrTiO₃ có hiệu suất quang xúc tác cao nhất. Thứ hai, Ag₂O là một oxit bán dẫn, có năng lượng vùng cấm là 1,2 eV nhỏ hơn SrTiO₃ (2,86 eV, theo kết quả thực nghiệm như ở hình 4). Do đó, các hạt mang điện (e⁻, h⁺) từ SrTiO₃ sau khi hình thành được chuyển đến

Ag₂O - nơi diễn ra các phản ứng oxi hóa khử, kết quả là làm giảm sự tái tổ hợp nhanh của điện tử và lỗ trống mang điện dương (h⁺) tạo điều kiện cho quá trình sản sinh ra điện tử của hạt SrTiO₃ dưới ánh sáng kích thích tiếp tục diễn ra, do đó làm tăng hiệu suất lượng tử của hạt SrTiO₃.

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB theo thời gian của vật liệu 5% Ag₂O/SrTiO₃

Hình 6 và bảng 2 cho biết hiệu suất quang xúc tác phân hủy MO của vật liệu 5% Ag₂O/SrTiO₃ qua các mốc thời thời gian là khác nhau. Sau 180 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy MO của 5% Ag₂O/SrTiO₃ đạt 65%. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu 5% Ag₂O/SrTiO₃ mà chúng tôi điều chế là bền, ổn định có hoạt tính cao cho ứng dụng xử lý ô nhiễm môi trường.



Hình 6: Phổ hấp thụ phân tử dung dịch RhB sau xử lý ở những khoảng thời gian khác nhau bằng vật liệu 5% Ag₂O/SrTiO₃

Bảng 2: Hiệu suất quang xúc tác (H) của mẫu 5% Ag₂O/SrTiO₃

T (phút)	30	60	90	120	150	180
H (%)	24	34	46	52	58	65

Kết luận

Đã điều chế thành công SrTiO₃ bằng phương pháp sol-gen, vật liệu nano Ag₂O/SrTiO₃ được điều chế bằng phương pháp tẩm ướt theo sau là xử lý bằng nhiệt. Việc tạo hỗn hợp Ag₂O/SrTiO₃ không làm biến đổi cấu trúc mạng tinh thể của SrTiO₃ nhưng làm hệ có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến mạnh hơn so với SrTiO₃ tinh khiết. Pha tạp một lượng thích hợp Ag₂O vào SrTiO₃ sẽ làm tăng cường đáng kể hoạt

tính quang xúc tác của hạt SrTiO₃. Kết quả nghiên cứu gấp 3 lần so với SrTiO₃ tinh khiết cho thấy đây là loại vật liệu có triển ứng dụng trong thực tế.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2020-TNA-12.

Tài liệu tham khảo

1. E. Grabowska, Appl. Catal. B Environ. 186 (2016) 97-126.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.035>
2. P. Kanhere, Z. Chen, Molecules 19 (2014) 19995-20022.
<https://doi.org/10.3390/molecules191219995>
3. U. Sulaeman, S. Yin., T. Sato, Appl. Catal. B Environ. 105 (2011) 206-210.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.017>
4. H. Yu, J. Wang, S. Yan, T. Yu, Z. Zou, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 275 (2014) 65-71.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.10.014>
5. J. Wang, S. Yin, M. Komatsu, T. Sato, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 3207-3212.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.027>
6. T. Cao, Y. Li, C. Wang, C. Shao, Y. Liu, Langmuir 27 (2011) 2946-2952.
<https://doi.org/10.1021/la104195v>
7. K. Van Benthem, C. Elsässer, R. French, J. Appl. Phys. 90 (2001) 6156-6164.
<https://doi.org/10.1063/1.1415766>
8. K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 148 (2002) 71-77.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00070-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00070-9)
9. R. Kouta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 8992-8995.
<https://doi.org/10.1021/jp049556p>
10. X. Zhou, J. Shi, C. Li, J. Phys. Chem. CA 115 (2011) 8305-8311.
<https://doi.org/10.1021/jp200022x>
11. T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 163 (2004) 181-186.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00442-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00442-8)
12. H. Yu, S. Ouyang, S. Yan, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, J. Mater. Chem. 21 (2011) 11347-11351.
<https://doi.org/10.1039/C1JM11385B>
13. P. Konstas, I. Konstantinou, D. Petrakis, T. Albanis, Catalysts 8 (2018) 528.
<https://doi.org/10.3390/catal8110528>
14. D. N. Bui, J. Mu, L. Wang, S. Kang, X. Li, Appl. Sur. Sci. 274 (2013) 328-333.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.054>
15. C. Liu, P. Li, G. Wu, B. Luo, S. Lin, A. Rena, W. Shi, RSC Adv. 43 (2015).
<https://doi.org/10.1039/C5RA03086B>
16. D. Zhou, G. Wang, Y. Feng, W. Chen, J. Chen, Z. Yu, Y. Zhang, J. Wang, L. Tang, Dalton Trans (2021).
<https://doi.org/10.1039/D1DT00825K>
17. Y. Cui, H. Sun, Nanotechnology 31(24) (2020) 45702.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab7888>
18. B.D. Nguyen, Vietnam J. Chem. 51(3AB) (2013) 422 – 425.