

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Vũ Duy Thịnh

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO XÚC TÁC QUANG BÁN DẪN TiO_2 , ZnO
BIẾN TÍNH ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG
VÀ CHUYỂN HOÁ CO_2 THÀNH KHÍ NHIÊN LIỆU

Chuyên ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9.44.01.23

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

Hà Nội – 2023

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ -
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học 1: TS. Ngô Thị Hồng Lê

Người hướng dẫn khoa học 2: GS.TS. Vũ Đình Lãm

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ..', ngày ... tháng ...
năm 2023

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Hiện nay, toàn nhân loại đang đối mặt với các vấn đề môi trường nghiêm trọng như ô nhiễm môi trường nước, không khí, trái đất nóng lên, sự thiếu hụt năng lượng và các vấn đề liên quan đến biến đổi khí hậu. Quang xúc tác sẽ xử lý nước, không khí, các chất ô nhiễm hữu cơ thông qua các phản ứng oxy hóa khử và cho phép biến đổi trực tiếp năng lượng mặt trời thành năng lượng hóa học để tách nước và sản xuất hydro, hoặc quang khử CO_2 thành các chất hữu cơ và khí nhiên liệu có ích. Vật liệu TiO_2 , ZnO dưới tác dụng của ánh sáng đóng vai trò như một cầu nối trung chuyển điện tử từ H_2O sang O_2 (do môi trường ngoài cung cấp) chuyển hai chất này thành dạng O_2^- và OH^* là hai dạng chất có hoạt tính oxy hóa cao có khả năng phân hủy chất hữu cơ. Đồng thời vật liệu nền TiO_2 , ZnO cũng được sử dụng cho quá trình quang khử CO_2 đã và đang được nghiên cứu nhiều nhất do chúng là chất bền, không độc và có giá thành thấp.

Tuy nhiên hai vật liệu này có độ rộng vùng cấm lớn (3,2eV đối với TiO_2 , 3,3 eV đối với ZnO) nên chỉ hấp thụ được vùng ánh sáng tử ngoại và tốc độ tái hợp giữa electron và lỗ trống nhanh làm giảm hiệu quả của quá trình quang xúc tác. Để tạo được hoạt tính quang xúc tác cao cho loại vật liệu này trong vùng ánh sáng nhìn thấy, người ta đã biến đổi cấu trúc, kích thước, hình dạng của TiO_2 và ZnO bằng cách sử dụng các phương pháp chế tạo khác nhau, pha tạp hoặc gắn các nguyên tố khác... để làm giảm độ rộng vùng cấm, chuyển dịch bước sóng hấp thụ về vùng ánh sáng nhìn thấy và giảm bớt xác suất tái hợp giữa electron và lỗ trống.

Tại Việt Nam cũng như trên thế giới các nghiên cứu khoa học về TiO_2 , ZnO khá nhiều, tập trung chủ yếu vào chế tạo TiO_2 , ZnO kích thước nano định hướng ứng dụng trong xử lý môi trường và nghiên cứu chế tạo TiO_2 , ZnO biến tính bằng phương pháp vật lý và hóa học. Tuy nhiên, cho đến nay, các nghiên cứu về các hệ TiO_2 , ZnO đồng pha tạp và dị thể cũng như các cơ chế truyền điện tử trong các vật liệu này vẫn chưa được trình bày và báo cáo một cách tường minh hơn. Bên cạnh đó, những nghiên cứu về ứng dụng các vật liệu

này trong quang khử CO_2 để tạo ra khí nhiên liệu tại Việt nam vẫn còn tương đối mới mẻ. Do vậy, để bắt kịp xu hướng phát triển xúc tác, nội dung em lựa chọn thực hiện luận án là: *Nghiên cứu chế tạo xúc tác quang bán dẫn TiO_2 , ZnO biến tính định hướng ứng dụng để xử lý môi trường và chuyển hoá CO_2 thành khí nhiên liệu*”.

Mục tiêu của luận án:

Tổng hợp thành công vật liệu xúc tác quang bán dẫn TiO_2 , ZnO biến tính hoạt động có hiệu quả cho phản ứng phân huỷ các hợp chất hữu cơ độc hại có trong nước để ứng dụng xử lý môi trường và chuyển hoá CO_2 thành khí nhiên liệu

Để đạt được mục tiêu đề ra, chúng tôi đã triển khai thực hiện các nội dung nghiên cứu cụ thể sau đây:

+ Nghiên cứu chế tạo hạt nano TiO_2 và dây nano TiO_2 , hạt nano TiO_2 pha tạp N, Ta bằng phương pháp thủy nhiệt. Nghiên cứu chế tạo vật liệu dây nano Ag/TiO_2 bằng phương pháp quang khử sử dụng đèn UVA.

+ Nghiên cứu chế tạo màng ZnO và dây nano ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt. Nghiên cứu chế tạo vật liệu màng Au-Ag-ZnO và vật liệu dây nano CuO-Ag-ZnO bằng kỹ thuật plasma.

+ Khảo sát sự ảnh hưởng của điều kiện công nghệ lên hoạt tính quang xúc tác và hiệu suất quang khử CO_2 tạo khí metan của vật liệu.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1 Vật liệu quang xúc tác TiO_2 và ZnO

Trong tự nhiên TiO_2 tồn tại ở 3 pha: rutile, anatase, brookite có màu sắc và hình dạng tinh thể xác định. Tinh thể TiO_2 pha rutile và anatase đều có cấu trúc tứ giác (tetragonal) và được xây dựng từ các đa diện phối trí bát diện (octahedra), trong mỗi bát diện có 1 ion Ti^{4+} nằm ở tâm và 6 ion O^{2-} nằm ở 2 đỉnh và 4 góc. Độ rộng vùng cấm và cấu trúc các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm phụ thuộc vào các kim loại được pha tạp vào TiO_2 . Độ rộng vùng cấm E_g của anatase và rutile TiO_2 dạng khối tương ứng là 3,2 eV và 3,0 eV tương ứng với năng lượng photon trong vùng tia tử ngoại (UV) có bước sóng 387 nm và 410 nm.

ZnO thuộc nhóm bán dẫn $A^{II}B^{VI}$, có 3 dạng cấu trúc: hexagonal wurtzite, zin blende, rocksalt. Trong đó, cấu trúc hexagonal wurtzite là cấu trúc bền, ổn định nhiệt nên là cấu trúc phổ biến nhất. Ở cấu trúc wurtzite, mỗi nguyên tử oxy liên kết với 4 nguyên tử kẽm và ngược lại. ZnO là bán dẫn loại n, độ rộng vùng cấm 3,4 eV ở 300K. ZnO tinh khiết là chất cách điện, ở nhiệt độ thấp. Dưới đáy vùng dẫn tồn tại 2 mức donor cách đáy vùng dẫn lần lượt là 0,05 eV và 0,15 eV. Ở nhiệt độ thường, electron không đủ năng lượng để nhảy lên vùng dẫn. Vì vậy, ZnO dẫn điện kém ở nhiệt độ phòng. Khi nhiệt độ tăng đến khoảng 200°C- 400°C, các điện tử nhận được năng lượng nhiệt đủ lớn chúng có thể di chuyển lên vùng dẫn, lúc đó ZnO trở thành chất dẫn điện. ZnO cũng có tính chất quang xúc tác tương tự như TiO_2 . Tuy nhiên, khả năng quang xúc tác của ZnO yếu hơn so với TiO_2 .

1.2 Quá trình quang khử

Về nguyên tắc, với các vật liệu này, quá trình quang khử CO_2 được giả thuyết tuân theo ba bước sau: (i). Kích thích vùng cấm để tạo ra cặp điện tử - lỗ trống quang sinh; (ii). Tách và sự dịch chuyển của các hạt mang electron; (iii). Khử CO_2 và khử H_2O bằng điện tử quang sinh. Trong suốt quá trình quang khử CO_2 và tách H_2O , ánh sáng chiếu vào bề mặt chất quang xúc tác tạo ra các cặp điện tử-lỗ trống trong TiO_2 hay

ZnO. Các điện tử được kích thích trong vùng dẫn của TiO_2 , ZnO có thể di chuyển đến bề mặt và khử CO_2 thành nhiên liệu (CH_4 , CH_3OH , HCOOH ...). Trong khi đó, lỗ trống còn lại trong vùng hóa trị của chất quang xúc tác bán dẫn có thể oxy hóa nước thành khí oxy .

1.3 Các phương pháp chế tạo vật liệu có kích thước nano

Trong thời gian gần đây có rất nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu có kích thước nano như: phương pháp sol-gel, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp vi sóng, đồng kết tủa, tổng hợp bằng khuôn (khuôn cứng, khuôn mềm), và các phương pháp có tác dụng của các tác nhân vật lý như gia nhiệt đẳng tĩnh, gia nhiệt bằng vi sóng, rung siêu âm, áp suất thấp, áp suất cao..., được sử dụng để tạo ra các cấu trúc nano thấp chiều khác nhau. Trong đó, Tổng hợp vật liệu bằng phương pháp vi sóng mang lại hiệu quả và độ chọn lọc cao đối với quá trình tổng hợp vật liệu xốp. Tuy nhiên, phương pháp này có chi phí thiết bị rất cao vì vậy nên phương pháp này ít được ứng dụng rộng rãi. Ngoài ra, phương pháp vi sóng bước đầu được sử dụng trong tổng hợp vật liệu nano vô cơ và vẫn còn cách khá xa so với tiềm năng của nó. Tuy nhiên, số lượng phát triển nhanh chóng các công bố trong lĩnh vực này cho thấy rằng phương pháp vi sóng sẽ đóng một vai trò nổi bật trong lĩnh vực rộng lớn của khoa học và công nghệ nano. Phạm vi mà các cải tiến trong công nghệ vi sóng có thể ảnh hưởng để giảm sự tăng trưởng hạt và cho phép các quá trình này được thương mại hóa hiện nay là không thể xác định rõ.

1.4. Tổng quan về vật liệu TiO_2 , ZnO biến tính

Để mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu quang xúc tác bán dẫn TiO_2 , ZnO, các vật liệu này thường được biến tính bằng nhiều phương pháp khác nhau như pha tạp các ion kim loại hoặc phi kim, nhạy hóa bề mặt bằng các phân tử hữu cơ hoặc các phức kim loại, lắng đọng các vật liệu oxide kim loại có bề rộng vùng cấm bé hoặc các vật liệu kim loại trên bề mặt . Các kim loại được pha tạp vào vật liệu bán dẫn TiO_2 gồm kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ (Na, K, Li, Mg, Ca) và các kim loại thuộc nhóm chuyển tiếp (Au, Ag, Pt, V, W, Nb, Ce, Sn, Zr, Cr). Tính chất của vật liệu TiO_2 biến tính phụ thuộc vào bản chất, tính chất, hàm lượng của nguyên tố pha tạp và phương

pháp biến tính. Các kim loại này làm biến đổi hoạt tính quang học, tốc độ tái kết hợp các cặp electron – lỗ trống và tốc độ chuyển electron bề mặt. Khi pha tạp vật liệu TiO_2 bằng các nguyên tố phi kim (N, F, C, S, I, F) sẽ làm giảm độ rộng vùng cấm, dịch chuyển từ vùng bức xạ UV sang vùng khả kiến. Để tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO_2 dưới ánh sáng khả kiến, người ta còn thực hiện nhạy hoá (về mặt quang học) bề mặt TiO_2 bằng các phân tử hữu cơ hoặc các phức kim loại.

ZnO có năng lượng vùng cấm tương tự như TiO_2 (3,2 eV) và có nhiều tính chất như độ ổn định hoá học cao, không độc, rẻ, có nhiều trong tự nhiên nên vật liệu ZnO vẫn được các nhà khoa học quan tâm. Và để để tăng hoạt tính quang xúc tác, ZnO đã được pha tạp bởi nhiều nguyên tử kim loại hay oxide kim loại để giảm năng lượng vùng cấm và giảm sự tái tái hợp của cặp electron- lỗ trống quang sinh.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị và dụng cụ

– Các quy trình tổng hợp, nghiên cứu chế tạo được thực hiện chủ yếu tại Viện Khoa học vật liệu – VAST.

– Ngoài ra, các thiết bị và dụng cụ được sử dụng tại các cơ sở nghiên cứu khoa học uy tín tại Việt Nam.

2.2. Hóa chất và vật liệu.

Các hóa chất từ các hãng hóa chất chất lượng cao như hãng Merck (Đức), Sigma (Mỹ),... được sử dụng để nghiên cứu chế tạo, đo đạc đánh giá và tính toán trong luận án.

2.3 Chế tạo hạt nano TiO₂, dây nano TiO₂ và dây nano Ag/TiO₂

TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt hai bước. Bước 1 là tổng hợp hạt nano TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 200 °C trong 24 giờ sử dụng tiền chất là Tetraisopropyl orthotitanate (TPOT). Sau đó, bước 2 là dây nano TiO₂ được tổng hợp từ hạt nano TiO₂ trong bước một được tiếp tục thủy nhiệt trong dung dịch kiềm KOH 10M với nhiệt độ 180 °C trong 24 giờ.

2.4 Chế tạo tinh thể TiO₂, TiO₂ pha tạp N và đồng pha tạp (N; Ta) bằng phương pháp thủy nhiệt

Để chế tạo tinh thể TiO₂ pha tạp N, dung dịch cần chuẩn bị cho quá trình thủy nhiệt gồm TPOT được hoàn tan trong IPA trong nước khử ion và NH₄OH và để chế tạo bột TiO₂ đồng pha tạp (N; Ta), dung dịch cần chuẩn bị cho quá trình thủy nhiệt gồm TPOT được hoàn tan trong hòa tan IPA trong nước khử ion, NH₄OH và Ta (HNO₃ + HF).

2.5 Chế tạo bột TiO₂, TiO₂ pha tạp N và TiO₂:(N; Ta) bằng phương pháp vi sóng

2.6 Chế tạo màng ZnO pha tạp Ag, Au bằng kỹ thuật plasma

Phương pháp thủy nhiệt, quang khử và kỹ thuật plasma để chế tạo màng. Phương pháp thủy nhiệt được sử dụng để tổng hợp vật liệu màng ZnO trên đế thủy tinh. Để chế tạo vật liệu màng Ag-ZnO, sử dụng phương pháp oxy hóa điện phân plasma để gắn phủ các hạt nano Ag lên trên màng ZnO. Sau đó, sử dụng quang khử axit

HAuCl₄ thành hạt nano Au phủ lên màng Ag/ZnO.

2.7 Chế tạo dây nano ZnO, Ag/ZnO và CuO-Ag-ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt và kỹ thuật plasma

Vật liệu ZnO dạng dây được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt và phương pháp PEO được sử dụng để gắn hạt nano Ag và CuO lên dây nano ZnO.

2.8 Các phương pháp nghiên cứu đánh giá tính chất của vật liệu chế tạo được

Phương pháp đo nhiễu xạ tia X, phương pháp hiển vi điện tử quét -SEM, Kính hiển vi điện tử truyền qua-TEM, phương pháp đo phổ hấp thụ UV-vis, phép đo Raman, phương pháp phân tích phổ hồng ngoại Fourier (FT-IR), phương pháp đo phổ huỳnh quang, phép đo sắc ký, phương pháp đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET),.. được sử dụng trong luận án này để nghiên cứu đánh giá tính chất của vật liệu chế tạo được. Các phương pháp đo chủ yếu được thực hiện đo tại Viện Khoa học vật liệu VAST, và các cơ sở nghiên cứu khoa học uy tín tại Hà Nội.

2.9 Phương pháp nghiên cứu phản ứng quang xúc tác và quang khử CO₂

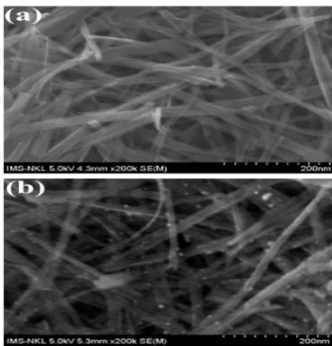
Trong luận án, phản ứng quang xúc tác được thực hiện thông qua khả năng phân hủy methyl dacam, xanh methylen và Rhodamine dưới ánh sáng của đèn Xenon với mật độ công suất 100 mW/cm² (Solar Simulator: Oriol Sol 1A) có dải bước sóng từ vùng tử ngoại đến vùng hồng ngoại.

Thí nghiệm quang khử xúc tác được thực hiện trong bình thủy tinh đặt trên máy khuấy từ: mẫu bột và nước khử ion được đưa vào bình phản ứng. Khí CO₂ được đưa qua bình phản ứng khoảng 1 giờ trước khi chiếu sáng. Nguồn sáng là đèn thủy ngân có công suất 250W có quang phổ gần giống với ánh sáng Mặt trời. Tiến hành phản ứng quang xúc tác khử CO₂ trong 5 giờ, tại nhiệt độ phòng. Kết thúc phản ứng, mẫu khí được rút ra bằng ống xilanh và được phân tích trên máy sắc ký khí.

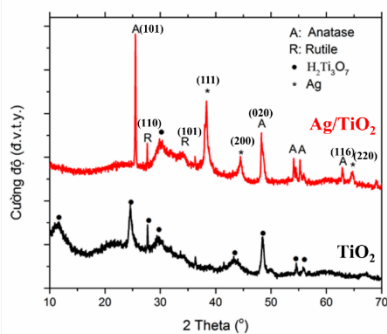
CHƯƠNG 3: NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC VÀ QUANG KHỬ CO₂ CỦA Ag/TiO₂ VÀ TiO₂:(N, Ta)

3.1 Chế tạo và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác và quang khử CO₂ của của dây nano Ag/TiO₂

Hình 3.1(a) cho thấy TiO₂ có cấu trúc nano dây với đường kính nhỏ hơn 50 nm và chiều dài khoảng 600 nm. Sau khi dây nano TiO₂ được gắn các hạt nano Ag bằng phương pháp quang khử, Ag/TiO₂ trong ảnh SEM hình 3.1(b) có thấy sự xuất hiện rõ ràng của các hạt Ag có kích thước khoảng từ 5-10 nm phủ đều trên bề mặt dây nano TiO₂. Hình 3.2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của TiO₂ và Ag/TiO₂, dây nano TiO₂ có giản đồ nhiễu xạ tia X tương ứng trùng khớp với cấu trúc titanate H₂Ti₃O₇. Sau khi hạt nano Ag được gắn lên dây nano TiO₂ bằng phương pháp quang khử thì cấu trúc dây nano TiO₂ có sự thay đổi rõ ràng từ pha titanate sang pha anatase và rutile. Từ kết quả XRD cho thấy, TiO₂ dây nano với cấu trúc pha tinh thể titanate đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt, sau khi nano Ag được phủ vào cấu trúc TiO₂ trên, sự góp mặt của Ag đã được chứng minh trong giản đồ XRD và có thể là tác nhân làm tăng độ tinh thể hoá của dây TiO₂ sang cấu trúc pha bền hơn.



Hình 3.1: Ảnh FESEM của
(a) TiO₂ và (b) Ag/TiO₂

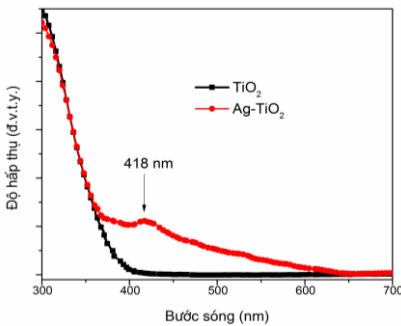


Hình 3.2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của hai mẫu TiO₂ và Ag/TiO₂

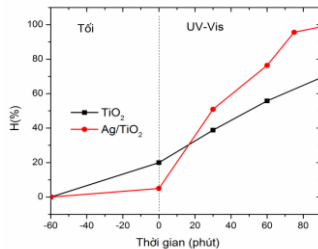
Hình 3.3 là phổ hấp thụ UV-Vis của dây nano TiO₂ và Ag/TiO₂ cho thấy, so với mẫu dây nano TiO₂ ban đầu, các hạt nano Ag được gắn trên bề mặt dây nano TiO₂ đã làm tăng đáng kể khả năng hấp thụ photon và mở rộng vùng hấp thụ của mẫu dây nano

Ag/TiO₂ về vùng ánh sáng khả kiến (410 nm). Đồng thời trên phổ hấp thụ của Ag/TiO₂, có sự xuất hiện của một đỉnh hấp thụ ở vị trí bước sóng 418 nm, đỉnh hấp thụ này tương ứng với đỉnh plasmon của Ag. Sự tăng cường đáng kể tính chất quang của Ag/TiO₂ so với TiO₂ ban đầu được cho là kết quả của hiệu ứng plasmon bề mặt cục bộ của hạt nano Ag. Từ kết quả này cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng ánh sáng khả kiến của TiO₂ khi được gắn thêm nano Ag đã được tăng lên đáng kể, từ đó góp phần làm tăng hoạt tính của vật liệu Ag/TiO₂ trong các ứng dụng quang.

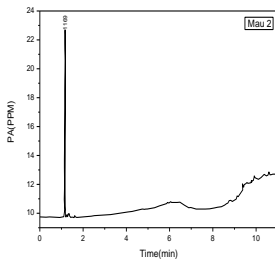
Hình 3.4 biểu diễn hiệu suất phân hủy Metyl da cam (MO) theo thời gian chiếu sáng khác nhau của dây TiO₂ và Ag/TiO₂. Hiệu suất phân hủy MO của dây nano TiO₂ là 69,3 %, nhưng khi có sự gắn các hạt nano Ag, Ag/TiO₂ cho thấy hiệu suất phân hủy MO hiệu quả và tăng lên đáng kể với 98,8%.



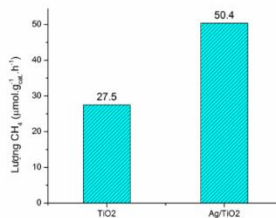
Hình 3.3: Phổ hấp thụ UV-vis của nano dây TiO₂ và Ag-TiO₂



Hình 3.4: Hiệu suất phân hủy Metyl da cam (MO) theo thời gian chiếu sáng khác nhau của dây TiO₂ và Ag/TiO₂



Hình 3.5: Sắc khí đồ thu được của dây nano Ag/TiO₂

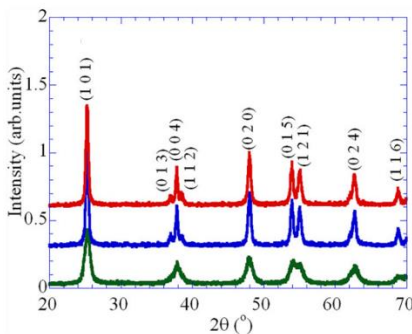


Hình 3.6: Biểu đồ so sánh lượng khí CH₄ trên 1g chất xúc tác trong 1 giờ sau quá trình quang khử CO₂ bằng ánh sáng UVA của dây TiO₂ và Ag/TiO₂.

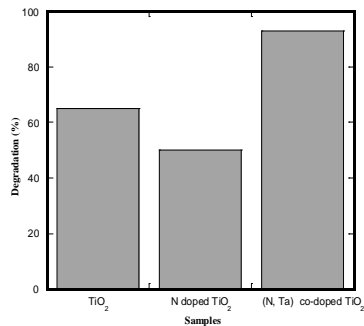
Ag/TiO₂ được nghiên cứu khả năng quang khử CO₂ tạo thành khí CH₄. Từ hình sắc kí đồ hình 3.5, có thể thấy rõ ràng và duy nhất ở thời gian lưu 1,169 phút có 1 đỉnh khí xuất hiện tương ứng với khí CH₄. Kết quả này khẳng định dây nano Ag/TiO₂ có khả năng quang khử CO₂ thành CH₄ với tính chọn lọc cao. Hình 3.6 là biểu đồ so sánh lượng khí CH₄ trên 1g chất xúc tác trong 1 giờ của dây TiO₂ và Ag/TiO₂. Lượng khí CH₄ từ quá trình quang khử CO₂ của TiO₂ là 27,5 $\mu\text{mol.g}^{-1}\text{cat.h}^{-1}$, trong khi đó của dây nano Ag/TiO₂ đã được tăng lên gần hai lần là 50,4 $\mu\text{mol.g}^{-1}\text{cat.h}^{-1}$.

3.2 Chế tạo và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của TiO₂, TiO₂ pha tạp N, TiO₂ đồng pha tạp (N, Ta)

Giản đồ nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc và thành phần pha của mẫu TiO₂ (màu xanh lá cây), TiO₂ pha tạp N (màu xanh da trời) và TiO₂ đồng pha tạp N, Ta (màu đỏ). Các đỉnh nhiễu xạ được nghiên cứu và tương ứng với các mặt phẳng (101), (013), (004), (112)..., chỉ ra rằng các mẫu chế tạo được có cấu trúc pha anatase (thẻ JCPDS 21-1272). Bên cạnh đó, từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở vị trí góc nhỏ quan sát thấy một sự thay đổi nhỏ trong các đỉnh nhiễu xạ giữa mẫu TiO₂ và các mẫu TiO₂ được pha tạp. Điều này cho thấy sự thay đổi trong cấu trúc anatase khi các hạt nano TiO₂ được pha tạp với N và đồng pha tạp (N, Ta).



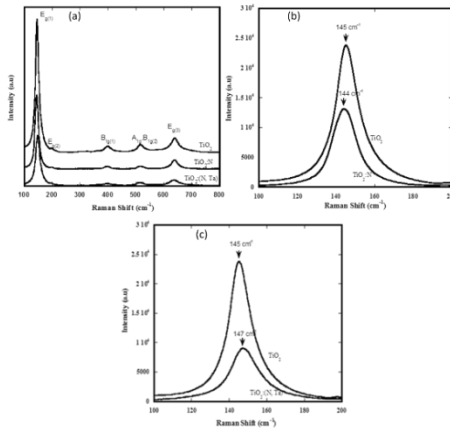
Hình 3.7: (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu TiO₂ (màu xanh lá cây), TiO₂ pha tạp N (màu xanh da trời) và



Hình 3.8: Hiệu suất phân hủy MB của TiO₂, TiO₂ pha tạp N, TiO₂ đồng pha tạp (N, Ta) trong thời

TiO_2 đồng pha tạp (N; Ta) (màu đỏ). gian 180 phút.

Cùng với đó phổ Raman của các mẫu đều tồn tại năm đỉnh ở vị trí 145 cm^{-1} , 196 cm^{-1} , 398 cm^{-1} , 516 cm^{-1} và 640 cm^{-1} . Trong đó các đỉnh ở vị trí 145 cm^{-1} , 196 cm^{-1} và 640 cm^{-1} tương ứng với mode E_g của TiO_2 pha anatase và 2 đỉnh ở vị trí 398 cm^{-1} , 516 cm^{-1} lần lượt tương ứng với mode B_{1g} và mode B_{1g}/A_{1g} của TiO_2 pha anatase. Kết quả này thống nhất với với kết quả XRD đã được bàn luận ở trên. Từ hình ảnh SEM của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) chế tạo được cho thấy tất cả TiO_2 và TiO_2 có pha tạp N và đồng pha tạp (N, Ta) đều có cấu trúc với đường kính trung bình từ 15–25 nm. Kích thước hạt nano trung bình được ước tính là nhỏ hơn 20 nm đối với TiO_2 tinh khiết và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta). Trong khi đó TiO_2 pha tạp N có kích thước hạt trung bình lớn hơn 20nm. Diện tích bề mặt của các mẫu TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N; Ta) được ước tính lần lượt là 145,5; 59,0 và 109,5 m^2/g .



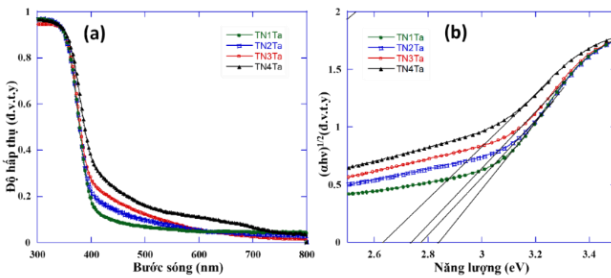
Hình 3.9: (a) Phổ Raman của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta); (b) phổ Raman ở E_g mode của mẫu TiO_2 pha tạp N và TiO_2 ; (c) phổ Raman ở E_g mode của mẫu TiO_2 và TiO_2 đồng pha tạp N, Ta

Trong hình 3.8, quá trình phân hủy quang học bằng ánh sáng nhìn thấy, TiO_2 không pha tạp thể hiện hoạt tính quang xúc tác khá kém chỉ 65% metylene xanh ban đầu giảm đi sau 180 phút. Bằng cách pha tạp N vào TiO_2 , tốc độ phân hủy quang đã giảm xuống 50% sau 180 phút, kết quả này là do TiO_2 pha tạp N có diện tích bề mặt

thấp nhất trong 3 mẫu vật liệu chế tạo được. Đặc biệt, TiO_2 đồng pha tạp (N; Ta) có hoạt tính quang xúc tác cao nhất trong tất cả các vật liệu được so sánh. Đối với mẫu này, 93% metylen xanh thử nghiệm đã bị phân hủy trong vòng 180 phút chiếu sáng.

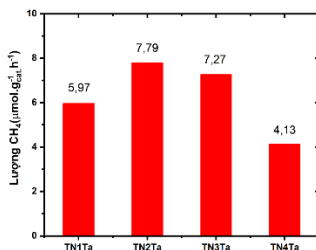
3.3 Chế tạo và nghiên cứu khả năng quang khử CO_2 thành khí nhiên liệu CH_4 của TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) với với tỷ lệ khối lượng phần trăm N khác nhau bằng phương pháp vi sóng.

Nghiên cứu sự ảnh hưởng của đồng pha tạp (N; Ta) với với tỷ lệ khối lượng phần trăm N khác nhau (với 4 tỷ lệ phần trăm khối lượng là 6%, 7,5%, 9% và 10,5% cùng với 0,5% Ta không đổi) đến cấu trúc tinh thể, hình thái các tính chất quang của TiO_2 . Với 4 tỷ lệ phần trăm khối lượng N tăng dần tương ứng lần lượt với các mẫu ký hiệu là TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta.



Hình 3.10: (a) Phổ hấp thụ và (b) Sự phụ thuộc của $(\alpha hv)^{1/2}$ vào năng lượng photon (hv) của các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta

Từ kết quả ảnh SEM và XRD, TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta chế tạo được là TiO_2 biến tính với cấu trúc pha anatase có kích thước hạt khoảng 10-25 nm. Từ phổ hấp thụ hình 3.10 trong vùng ánh sáng nhìn thấy, hệ số hấp thụ của vật liệu bán dẫn (α) được tính toán theo công thức $\alpha hv = A_1(hv - E_g)^{1/2}$ đối với bán dẫn vùng cấm thẳng và $\alpha hv = A_2(hv - E_g)^2$ đối với bán dẫn vùng cấm nghiêng.



Hình 3. 11: Biểu đồ lượng khí CH₄ thu được sau quá trình quang khử CO₂ bằng ánh sáng nhìn thấy của các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta

Kết quả đo sắc ký khí của các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta được biểu diễn trong hình 3.16. Từ kết quả đo ta thấy mẫu TN2Ta cho nồng độ khí CH₄ lớn nhất 7,79 μmol.g⁻¹.cat.h⁻¹ còn mẫu TN4Ta lại cho nồng độ khí CH₄ nhỏ nhất 4,13 μmol.g⁻¹.cat.h⁻¹, bên cạnh TN1Ta, TN3Ta cho nồng độ khí CH₄ lần lượt là 7,27 μmol.g⁻¹.cat.h⁻¹ và 5,97 μmol.g⁻¹.cat.h⁻¹. Mặc dù được pha tạp với nồng độ N nhỏ hơn, có độ rộng vùng cấm lớn hơn nhưng ở mẫu TN2Ta có sự hợp thức của các ion Ta⁵⁺ và N³⁻ làm cho thể tích ô mạng tinh thể bé nhất trong các mẫu cùng với việc tồn tại nhiều cặp điện tử-lỗ trống, chính vì vậy, TN2Ta với 7,5% N pha tạp cho thấy khả năng quang khử CO₂ thành khí nhiên liệu CH₄ tốt nhất.

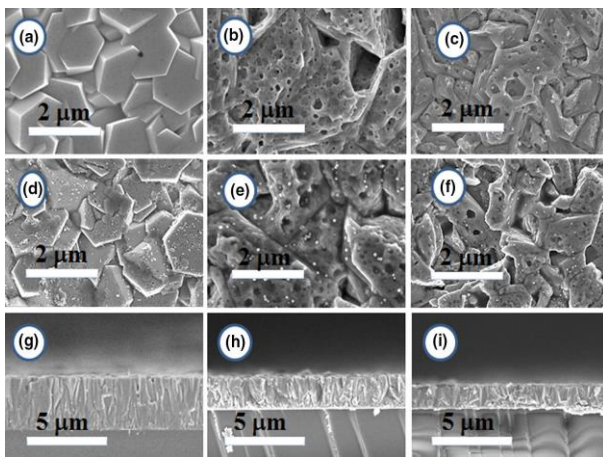
CHƯƠNG 4: NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA MỘT SỐ VẬT LIỆU NỀN ZnO

4.1 Chế tạo và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của màng Ag-ZnO và Au-Ag-Zn

Màng ZnO (kí hiệu là Z0) được tổng hợp bằng phương pháp spin coating kết hợp với thủy nhiệt trên nền thủy tinh. Màng ZnO được phủ các hạt nano Ag bằng kỹ thuật plasma với 2 nồng độ tiền chất AgNO₃ là 5mM và 45mM tạo ra 2 sản phẩm màng kí hiệu lần lượt là Zp-Ag5 và Zp-Ag45. Sau đó các hạt nano Au được gắn vào 2 màng trên bằng phương pháp oxy hóa khử tạo ra sản phẩm Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45. Ngoài ra, để so sánh sản phẩm ZnO được phủ các hạt nano Au cũng được tổng hợp và nghiên cứu, kí hiệu là Au-Z0.

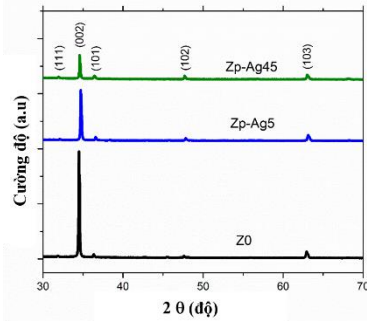
Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để nghiên cứu hình thái học của các màng Z0, Zp-Ag5 và Zp-Ag45, Au-Z0, Au-Zp-Ag5, Au-Zp-Ag45 chế tạo được và kết quả hình ảnh SEM chụp bề mặt và ảnh SEM mặt cắt ngang thu được trong hình 4.1. Trước tiên, ảnh SEM của Z0 trong Hình 4.1(a) cho thấy vật liệu Z0 chế tạo được có dạng thanh nano thẳng hàng theo chiều dọc với đường kính trung bình khoảng 500 nm. Độ dày của lớp màng ZnO này là khoảng 3,1 μm (Hình 4.1 g). Khi các hạt nano Ag được phủ lên màng ZnO với nồng độ tiền chất AgNO₃ là 5 và 45 mM bằng kỹ thuật plasma, bề mặt của vật liệu trở nên gồ ghề với nhiều hốc hình lục giác, và số lượng hốc cũng tăng lên, như trong hình 4.1(b) và (c). Ngoài ra, độ dày màng của Zp-Ag5 và Zp-Ag45 giảm xuống đáng kể còn 1,91 μm và 1,51 μm , như trong Hình 4.1 (h, i). Kích thước của các hạt nano Ag trong Zp-Ag5 khoảng 5–30 nm và kích thước của các hạt nano Ag trong Zp-Ag45 lại lớn hơn nhiều khoảng 10–50 nm. Từ ảnh SEM cho thấy quá trình plasma và nồng độ AgNO₃ khác nhau là những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hình thái học của màng cũng như kích thước của Ag trong hệ vật liệu ZnO biến tính bằng cách gắn các hạt nano Ag [112][113]. Sau đó, màng Zp-Ag5 và Zp-Ag45 được phủ các hạt nano Au bằng phương pháp quang khử, bề mặt của chúng trở nên xấp xỉ với sự xuất hiện của các hạt nano Au có kích thước từ 20

đến 30 nm, hình 4.1(d – f). Các hốc được hình thành trên các màng ZnO có thể neo các hạt nano Au trên bề mặt màng. Từ ảnh SEM có thể thấy rõ sự hình thành ZnO và Ag, Au đã được gắn thành công vào màng ZnO.

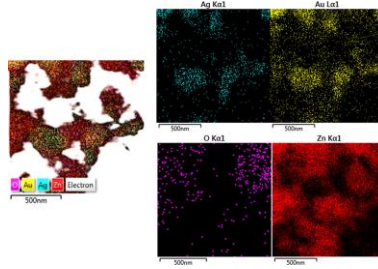


Hình 4.1: Hình ảnh SEM chụp bề mặt của (a) Z0, (b) Zp-Ag5, (c) Zp-Ag45, (d) Au-ZO, (e) Au-Zp-Ag5, (f) Au-Zp-Ag45 và ảnh SEM mặt cắt ngang của (g) Z0, (h) Zp-Ag5, (i) Zp-Ag45

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Z0, Zp-Ag5 và Zp-Ag45 cho thấy có bốn đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc $31,8^\circ$; $34,4^\circ$; $36,3^\circ$ và $47,6^\circ$. Các đỉnh nhiễu xạ này được so sánh và hoàn toàn trùng khớp với lần lượt các mặt phẳng (100), (002), (101) và (102) của wurtzite ZnO (thẻ JCPDS số 36-1451). Không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho kim loại Ag, điều này có thể do nồng độ của AgNPs thấp. Hơn nữa, quan sát đỉnh cao nhất tại vị trí góc $34,43^\circ$ tương ứng với mặt phẳng (002), cường độ của đỉnh đối với màng Z0, Zp-Ag5 và Zp-Ag45 lần lượt giảm dần. Như đã đề cập trong kết quả SEM bề mặt cắt ngang, độ dày của Z0, Zp-Ag5 và Zp-Ag45 giảm, do đó lượng Z0 trong Zp-Ag5 và Zp-Ag45 giảm và cường độ nhiễu xạ của chúng cũng giảm.



Hình 4.2: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của Z0, Zp-Ag5 và Zp-Ag45

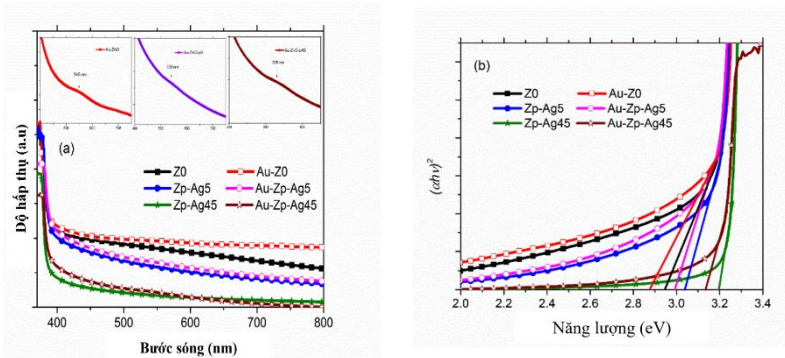


Hình 4.3: Ảnh STEM mapping (bản đồ nguyên tử O, Au, Ag, Zn) trong mẫu Au-Zp-Ag45

Để nghiên cứu về thành phần hóa học của vật liệu chế tạo được, Au-Zp-Ag45 được đại diện để đo STEM-mapping. Hình ảnh STEM-mapping (giản đồ nguyên tử O, Au, Ag, Zn) trong mẫu Au-Zp-Ag45 được biểu diễn trong hình 4.3. Từ kết quả STEM cho thấy rằng Au-Zp-Ag45 tồn tại các thành phần hóa học là O, Zn, Ag và Au. Cùng với đó, sự phân bố các nguyên tử O, Au, Ag, Zn trong mẫu Au-Zp-Ag45 rất đồng đều có thể dễ dàng quan sát được. Biểu đồ Tauc của $(ah\nu)^2$ so với $h\nu$ được thể hiện trong Hình 4.4 (b). Giá trị độ rộng vùng cấm (E_g) của các mẫu chế tạo được liệt kê trong Bảng 4.1. Có thể thấy rằng độ rộng vùng cấm của màng Z0, Zp-Ag5 và Zp-Ag45 tăng từ 2,94 eV lên 3,2 eV khi độ dày màng giảm từ 3,1 μm xuống 1,51 μm . Độ dày của màng có ảnh hưởng mạnh đến độ rộng vùng cấm của màng ZnO [116], xu hướng thu hẹp độ rộng vùng cấm khi mà độ dày của màng giảm và phổ hấp thụ có xu hướng bị chuyển dịch sang vùng ánh sáng đỏ đối với các màng dày hơn. Sự dịch chuyển này chủ yếu là do sự thay đổi nồng độ chất mang. Trong trường hợp này, sự gia tăng nồng độ Ag, sự giảm độ dày của màng, có thể là một trong những yếu tố gây ra sự dịch chuyển sang vùng ánh sáng xanh lam của phổ hấp thụ [116].

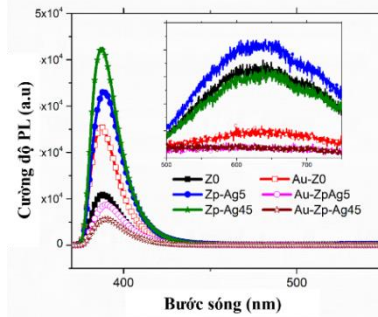
Độ rộng vùng cấm của Au-Z0, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45 tính toán được lần lượt là 2,88 eV, 2,99 eV và 3,14 eV và bị chuyển

dịch sang vùng ánh sáng đỏ lần lượt so với Z0, Zp-Ag5 và Zp-Ag45. Sự dịch chuyển này có thể là do sự chuyển điện tử giữa các hạt nano Au và sự chuyển đổi quang học trong màng ZnO.



Hình 4.4: a) Phổ hấp thụ của các mẫu Z0, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-Z0, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45, với các hình nhỏ trong hình là phổ hấp thụ của các Au-Z0, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45; (b) Đồ thị Tauc để tính độ rộng vùng cấm của các mẫu

Hình 4.5 biểu diễn phổ huỳnh quang (PL) của các mẫu Z0, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-Z0, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45 được kích thích bằng ánh sáng laser có bước sóng 355 nm. Phổ PL của các mẫu cho thấy có phát xạ gần vùng cấm mạnh (Near Band gap Energy-NBE) và phát xạ vùng khả kiến (Vis) rộng rất yếu do DLE (deep level emission) từ các khuyết tật nội tại và ngoại tại. Vì năng lượng của NBE và DLE thường cạnh tranh với nhau, nên điều này thường làm giảm các trung tâm khuyết tật để có thể tăng cường phát xạ vùng UV trong phổ PL. Như có thể thấy từ Hình 4.5, cường độ phát xạ vùng UV trong phổ PL của Zp-Ag45 cao hơn màng Zp-Ag5 và Z0 lần lượt khoảng 1,2 và 3,9 lần. Các mẫu có pha tạp Au, Au-Z0, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45 chỉ thể hiện phổ phát xạ vùng UV và phổ phát xạ vùng Vis gần như biến mất. Sự tăng cường phát xạ UV trong phổ PL của màng Zp-Ag5 và Zp-Ag45 có thể là do sự pha tạp các hạt nano Ag trên ZnO, làm tăng số lượng hạt tải điện bị kích thích và nâng cao tốc độ tái kết hợp bức xạ [116][118].

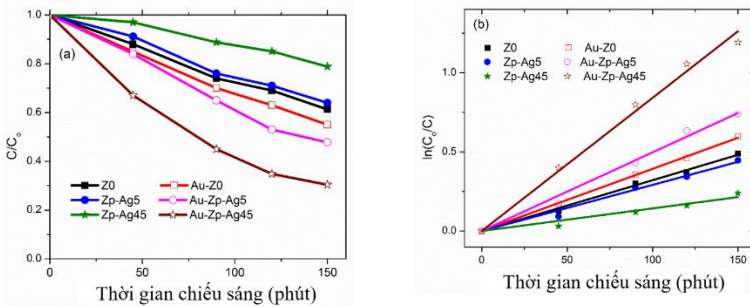


Hình 4.5: Phổ quang huỳnh quang (PL) của các mẫu Z0, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-Z0, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45 chế tạo được; Hình nhỏ bên trong là hình phóng đại phổ PL của các mẫu trong vùng Vis (vùng ánh sáng nhìn thấy)

Trong trường hợp mẫu Au-Z0, cường độ phát xạ UV trong phổ PL được tăng cường khoảng 2,35 lần so với Z0. Cường độ của Au-ZpAg5 và Au-Zp-Ag45 lần lượt bị giảm đi khoảng 3,67 và 7,3 lần so với Zp-Ag5 và Zp-Ag45. Trên thực tế, tùy thuộc vào cấu trúc vùng của chất bán dẫn và kim loại, cũng như trạng thái năng lượng phát xạ, năng lượng hoặc sự truyền điện tử từ các kim loại - chất bán dẫn và phát xạ PL có thể được tăng cường. Nếu năng lượng hoặc điện tử chuyển theo hướng ngược lại, phổ phát xạ PL bị dập tắt. Trong nghiên cứu này, vùng dẫn (conduction band), vùng hóa trị (valence band) và mức khuyết sâu (deep-defect level) của ZnO nằm ở 4,19 eV; 7,39 eV và 5,09 eV. Mức năng lượng Fermi của Au là 5,1 gần với mức khuyết sâu của ZnO. Điều này cho phép dòng điện tử liên quan đến khuyết tật từ ZnO được chuyển sang mức Fermi của Au. Các điện tử từ mức Fermi dẫn đến sự xuất hiện của hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR-surface plasmon resonance) trong các hạt Au được kích thích đến trạng thái năng lượng cao, có thể nhảy vào vùng dẫn của ZnO. Do đó, cường độ PL của phát xạ UV được tăng cường và phát xạ liên quan đến vùng khuyết tật bị triệt tiêu. Nếu sự phát xạ liên quan đến khuyết tật có thể được ngăn chặn theo cách như vậy, điều này dẫn đến việc tăng cường phát xạ ở vùng tử ngoại và tăng cường tỷ lệ tái kết hợp của các điện tử và lỗ trống, dẫn đến giảm hoạt động quang xúc tác trong màng Au-Z0.

Như đã đề cập ở trên, độ rộng vùng cấm của Zp-Ag5 hoặc Zp-Ag45 lớn hơn của Z0. Do đó, vùng làm việc của ZnO có thể cao hơn mức Fermi của Au (5,1 eV). Kết quả là, bất cứ khi nào có sự tiếp xúc giữa ZnO và Au, các điện tử từ vùng dẫn của ZnO có thể được chuyển đến AuNPs. Cơ chế được sử dụng để giải thích cho phát xạ UV trong phổ PL bị làm giảm đáng kể trong Zp-Ag5 hoặc Zp-Ag45. Ngoài ra, các hạt nano Au được đưa vào trong hệ vật liệu có thể bẫy các điện tử quang sinh, ngăn cản sự tái tổ hợp của chúng với các lỗ trống cũng như tăng cường hoạt tính quang xúc tác.

Sự phân hủy các chất ô nhiễm bởi các các hạt nano Au và Ag trên màng ZnO đã được báo cáo bởi nhiều nhóm khác nhau (bảng 4.1).

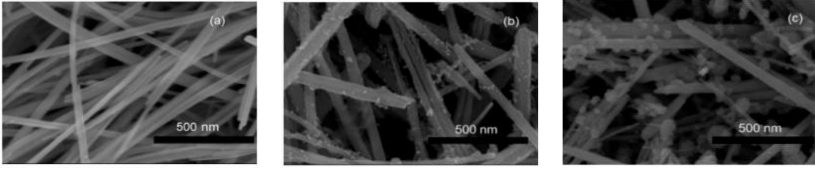


Hình 4.6: Động học của quá trình phân hủy quang RhB bởi các mẫu Z0, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-Z0, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45; (b) Đường cong tương ứng của hàm $\ln(C/C_0)$ với thời gian trong quá trình phân hủy RhB

Bảng 4.1: Bảng hiệu suất phân hủy và k -hằng số động năng bậc nhất của các vật liệu Z0, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-Z0, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45 chế tạo được trong phân hủy Rhodamine B (RhB).

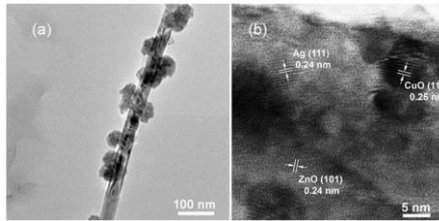
Tên mẫu	Hiệu suất phân hủy (%)	k -hằng số động năng bậc nhất
Z0	38	0.0032
Zp-Ag5	36	0.0029
Zp-Ag45	21	0.0014
Au-Z0	45	0.0039
Au-Zp-Ag5	52	0.0049
Au-Zp-Ag45	70	0.0084

4.2 Chế tạo và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của ZnO, CuO-Ag-ZnO trong phân hủy metyl da cam



Hình 4. 3: Hình SEM nano dây (a) ZnO, (b) Ag-ZnO, và (c) CuO-Ag-ZnO

Hình 4.3(a) là ảnh chụp cấu trúc bề mặt của các dây nano ZnO có bề mặt nhẵn có đường kính trong khoảng $\sim 20\text{--}70\text{nm}$. Hình 4.3 (b), (c) cho thấy hình ảnh FE-SEM lần lượt của các dây nano ZnO được gắn thêm bởi các hạt nano Ag, và các hạt nano Ag và CuO, tương ứng, sử dụng quá trình plasma. So với các dây nano ZnO, có thể khẳng định sự lắng đọng thành công của các hạt nano trên bề mặt của các NW ZnO.

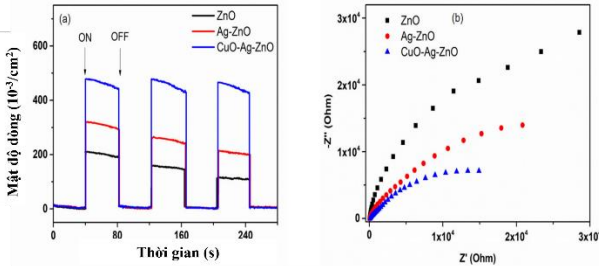


Hình 4. 4: Hình TEM (a) và HRTEM (b) của NW CuO-Ag-ZnO.

Hình 4.4 mô tả hình ảnh TEM và HRTEM của các NW CuO-Ag-ZnO. Hình ảnh TEM thu được cho thấy sự chiếm giữ của các NP Ag và CuO NF trên bề mặt của dây nano ZnO. Phân tích hình ảnh HRTEM (Hình 4.4(b)) đã xác nhận sự đồng tồn tại của các mạng tinh thể của ZnO, Ag và CuO.

Trong giản đồ nhiễu xạ tia X của các NW ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO, tất cả các đỉnh nhọn trong giản đồ trùng khớp với giản đồ nhiễu xạ tia X của cấu trúc wurtzite lục giác của ZnO. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ZnO NWs với hướng phát triển dọc theo trục c được quan sát thấy trên tất cả các mẫu tương ứng với cấu trúc tinh thể ZnO wurtzite điển hình. Không có sự thay đổi đỉnh nào chỉ ra rằng các hạt nano Ag và CuO NF cũng như quá trình xử lý plasma không làm hỏng hay ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể ZnO ban đầu.

Ngoài ra, các hàm hoạt động của các NP CuO, ZnO và Ag lần lượt nằm ở khoảng $-4,07$, $-4,35$ và $-4,26\text{eV}$ theo thang chân không tuyệt đối. Các electron từ mức Fermi cũng có thể di chuyển vào vùng dẫn của ZnO. Kết quả là, sự giảm cường độ PL ở cả phát xạ UV và VIS, dẫn đến sự ức chế đáng kể tốc độ tái kết hợp electron-lỗ trống và do đó cải thiện rõ rệt sự suy giảm quang xúc tác của chất xúc tác.

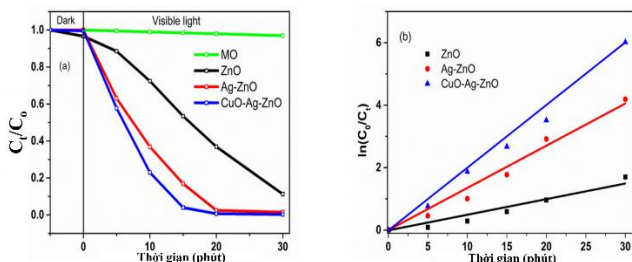


Hình 4. 5 : (a) Các đường cong Mật độ dòng điện quang-thời gian của ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO dưới sự chiếu sáng/ không chiếu sáng (on/off) của ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời và (b) đồ thị Nyquist của ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO.

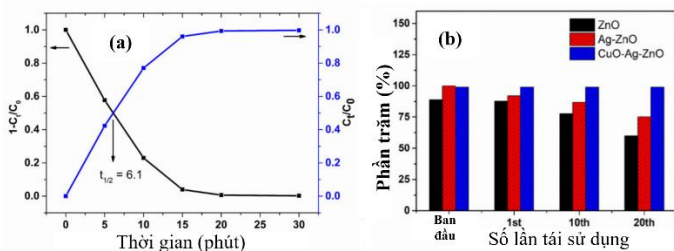
Hiệu suất tách electron và lỗ trống trong chất bán dẫn có ảnh hưởng lớn đến hoạt động quang xúc tác. Hình 4.5 (a) cho thấy các đường cong mật độ dòng điện -thời gian quang điện của các quang điện cực ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO

Các hoạt tính quang xúc tác của các mẫu ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO được khảo sát bằng cách theo dõi sự thay đổi định hấp thụ cực đại của thuốc nhuộm MO ở bước sóng 465 nm. Cường độ của quang phổ hấp thụ giảm rõ rệt khi tăng thời gian chiếu xạ và vị trí đỉnh bị dịch chuyển sang trái, sau khi thuốc nhuộm MO bị phân hủy quang.

Hình 4.6 (a) cho thấy mối quan hệ giữa sự phân hủy C_t/C_0 và thời gian chiếu xạ, các NW CuO-Ag-ZnO rõ ràng có hoạt tính quang xúc tác cao nhất và khoảng 100% MO có thể bị phân hủy trong vòng 30 phút sau khi chiếu xạ bởi ánh sáng mặt trời. Các NW bằng Ag-ZnO và ZnO có hoạt tính quang xúc tác thấp hơn, trong đó khoảng 98,5% và 89% MO bị quang phân hủy tương ứng trong vòng 30 phút.



Hình 4.6: (a) Động học của sự phân hủy quang MO bởi các mẫu ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO và (b) Đường cong của hàm số $\ln(C/C_0)$ với thời gian tương ứng đối với quá trình phân hủy quang học của MO.



Hình 4.7: (a) Đường cong ước tính chu kỳ bán rã của thuốc nhuộm MO sử dụng vật liệu xúc tác NW CuO-Ag-ZnO, và (b) các nghiên cứu tái sử dụng MO sử dụng ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO.

Sự phân hủy tự nhiên thường được coi là chu kỳ bán rã, bằng cách sử dụng các NW CuO-Ag-ZnO làm chất xúc tác quang, chu kỳ bán rã của MO được ước tính bằng giao điểm giữa đường cong hiệu suất phân hủy ($1 - C_t/C_0$) và nồng độ thuốc nhuộm (C_t/C_0) theo thời gian chiếu sáng. Giá trị của $t_{1/2} = 6,1$ min (Hình 4.7 a). Chu kỳ bán rã này của các NW CuO-Ag-ZnO thấp hơn nhiều so với các mẫu xúc tác trong các báo cáo trước đây. Cần lưu ý rằng ZnO được biết đến như một chất xúc tác quang không ổn định trong môi trường nước. Nhược điểm này được khắc phục đáng kể trong cấu trúc bậc ba chế tạo được. Thông thường, các NW CuO-Ag-ZnO được sử dụng trong quá trình phân hủy quang học của thuốc nhuộm 20 lần, và sau mỗi lần chạy, các NW CuO-Ag-ZnO được tách ra khỏi hỗn hợp bằng ly tâm.

KẾT LUẬN CHUNG

1. Đã nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu quang xúc tác dây nano Ag/TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt và quang khử với đường kính dây TiO₂ nhỏ hơn 50 nm và hạt Ag có kích thước 10-20 nm. Ag/TiO₂ cho thấy kết quả hiệu suất phân hủy MO hiệu quả với 98,8%. Ngoài ra, Ag/TiO₂ cho thấy khả năng quang khử vượt trội (50,4 $\mu\text{mol.g}^{-1}\text{cat.h}^{-1}$) trong quang khử CO₂ thành khí nhiên liệu CH₄.

2. Đã nghiên cứu chế tạo thành công TiO₂ đồng pha tạp (N, Ta) bằng phương pháp thủy nhiệt. TiO₂ đồng pha tạp (N; Ta) thể hiện hoạt tính xúc tác quang cao trong phân hủy methylen xanh với hiệu suất khoảng 93% sau 180 phút chiếu sáng.

3. Đã nghiên cứu chế tạo thành công hạt nano TiO₂ biến tính đồng pha tạp (N, Ta) với hàm lượng N khác nhau (6%; 7,5%; 9%; 10,5%) bằng phương pháp vi sóng. Các mẫu đồng pha tạp cho thấy độ rộng vùng cấm thay đổi rõ ràng. TiO₂ đồng pha tạp (N, Ta) với 7,5% N có hoạt tính xúc tác cao trong quá trình quang khử CO₂ thành khí CH₄ với hiệu suất khoảng 7,79 $\mu\text{mol.g}^{-1}\text{cat.h}^{-1}$.

4. Đã nghiên cứu chế tạo thành công màng ZnO được gắn đồng thời các hạt nano Ag, Au bằng phương pháp thủy nhiệt và kỹ thuật plasma. Các tính chất cấu trúc hình thái và độ rộng vùng cấm của hệ vật liệu được mở rộng và phát xạ tử ngoại được tăng cường mạnh mẽ góp phần làm thay đổi hoạt tính xúc tác quang của vật liệu chế tạo được. Màng Au-Ag-ZnO với nồng độ tiền chất AgNO₃ ban đầu là 45mM cho kết quả hiệu suất phân hủy quang vượt trội 70% RhB.

5. Đã nghiên cứu chế tạo thành công cấu trúc dị thể bậc ba dây nano CuO-Ag-ZnO bằng kết hợp quá trình tổng hợp hai bước gồm: chế tạo thành công dây nano ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt; gắn phủ hạt nano Ag và CuO lên bề mặt của dây nano ZnO bằng kỹ thuật plasma. Trong ứng dụng phân hủy metyl da cam, trong

vòng 15 phút đầu, methyl da cam bị khử màu là 96,3% đối với vật liệu CuO-Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO có hằng số tốc độ phản ứng cao $k = 0,2007 \text{ phút}^{-1}$ và thời gian bán hủy thấp $\tau = 6,1 \text{ phút}$ so với dây nano Ag-ZnO và dây nano ZnO. Đồng thời nghiên cứu chỉ ra rằng khả năng tái sử dụng quang của CuO-Ag-ZnO là lớn hơn nhiều so với các dây nano ZnO.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. **Vu Duy Thịnh**, V.D. Lam, T.N. Bach, N.D. Van, D.H. Manh, D.H. Tung, N.T.H. Lien, U.T.D. Thuy, T.X. Anh, N.T. Tung, and N.T.H. Le, Enhanced Optical and Photocatalytic Properties of Au/Ag Nanoparticle-decorated ZnO Films, *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 49, No. 4, 2020, 2625-2632
2. Phung Thi Thu, **Vu Duy Thịnh**, Vu Dinh Lam, Ta Ngoc Bach, Le Thi Hong Phong, Do Hoang Tung, Do Hung Manh, Nguyen Van Kien, Trinh Xuan Anh and Ngo Thi Hong Le, Decorating of Ag and CuO on ZnO nanowires by Plasma Electrolyte Oxidation Method for Enhanced Photocatalytic Efficiency, *Catalysts* 2022, 12.
3. **Vu Duy Thịnh**, Vu Đình Lam, Ta Ngoc Bach, Phung Thi Thu, Le Thi Hong Phong, Do Hung Manh, Ngo Thi Hong Le, Fabrication and photocatalytic property of ZnO nanorod films, 18-20 August, 2021, (IWAMSN 2021).
4. **Vũ Duy Thịnh**, Vũ Đình Lâm, Tạ Ngọc Bách, Phùng Thị Thu, Lê Thị Hồng Phong, Đỗ Hùng Mạnh, Trịnh Xuân Anh, Ngô Thị Hồng Lê, Tổng hợp và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác và quang khử CO₂ của dây nano Ag/TiO₂, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 10 (2021) 158-162.
5. **Vũ Duy Thịnh**, Ngô Thị Hồng Lê “Synthesis and Photocatalytic Activity of ((N; Ta)) Co-doped TiO₂ Nanopowders”, *Proceedings of the 12th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS2017)*, 2017, pp.354-358.
6. Đỗ Khánh Tùng, Tạ Ngọc Bách, **Vũ Duy Thịnh**, Đỗ Hùng Mạnh, Vũ Đình Lâm, Ngô Thị Hồng Lê, Nghiên cứu, chế tạo các hạt nano TiO₂ biến tính nhằm quang khử CO₂ thành khí nhiên liệu, *Tạp chí Khoa học (Đại học Sư phạm Hà Nội 2)* (2017), số 52, 20