

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

Hà Nội – 2023

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. Ngô Thị Hồng Lê

2. GS.TS. Vũ Đình Lãm

Hà Nội – 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của TS. Ngô Thị Hồng Lê và GS.TS. Vũ Đình Lãm. Các kết quả trong một số hợp tác nghiên cứu mà tôi sử dụng trong luận án đã được sự đồng ý của các đồng tác giả. Các số liệu, kết quả trong luận án là trung thực và chưa được ai công bố trong bất cứ công trình nào khác.

Hà Nội, ngày 05 tháng 07 năm 2023

Tác giả luận án



Vũ Duy Thịnh

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin gửi lời biết ơn sâu sắc nhất tới TS. Ngô Thị Hồng Lê, GS.TS. Vũ Đình Lãm đã giúp đỡ, hướng dẫn khoa học, định hướng nghiên cứu và tạo mọi điều kiện tốt nhất cho tôi trong suốt thời gian qua.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam cùng các cán bộ trong Học viện, Viện Khoa học vật liệu đã quan tâm giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn các nhà khoa học phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã chia sẻ những kinh nghiệm quý báu và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian tôi làm thực nghiệm và hoàn thành luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp, bạn bè, trường Đại học Mở - Địa chất đã giúp đỡ và ủng hộ tôi trong suốt thời gian tôi làm nghiên cứu sinh.

Cuối cùng, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đặc biệt tới toàn thể gia đình đã luôn song hành cùng tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Tác giả luận án



Vũ Duy Thịnh

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	x
DANH MỤC BẢNG BIỂU	vii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ	viii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	5
1.1. Vật liệu quang xúc tác TiO ₂ và ZnO	5
1.1.1. Cấu trúc tinh thể vật liệu quang xúc tác TiO ₂ và ZnO	5
1.1.2. Tính chất vật lý của vật liệu nano TiO ₂ và ZnO.....	9
1.1.3 Tính chất quang xúc tác của TiO ₂ , ZnO	15
1.2. Tổng quan về vật liệu TiO ₂ , ZnO biến tính.....	18
1.2.1. Tổng quan về vật liệu TiO ₂ biến tính	18
1.2.2. Tổng quan về vật liệu ZnO biến tính.....	20
1.3. Quá trình quang khử.....	22
1.3.1. Cơ sở của quá trình quang khử CO ₂	22
1.3.2. Sự hấp phụ của phân tử CO ₂	24
1.3.3. Nhiệt động học và động học của quá trình khử CO ₂	29
1.4. Các phương pháp chế tạo vật liệu có kích thước nano	32
1.4.1. Phương pháp sol- gel.....	34
1.4.2. Phương pháp thủy nhiệt.....	35
1.4.3. Phương pháp vi sóng	37
1.4.4. Phương pháp ngưng đọng hơi hóa học bằng plasma (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition	41
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	45
2.1. Thiết bị và dụng cụ.....	45
2.2. Hóa chất và vật liệu.....	45
2.3. Chế tạo hạt nano TiO ₂ , dây nano TiO ₂ và dây nano Ag/TiO ₂	46
2.3.1. Chế tạo hạt nano TiO ₂ bằng phương pháp thủy nhiệt	46
2.3.2. Chế tạo dây nano TiO ₂ bằng phương pháp thủy nhiệt	47
2.3.3. Chế tạo dây nano Ag/TiO ₂ bằng phương pháp quang khử sử dụng đèn UVA.....	48

2.4. Chế tạo tinh thể TiO ₂ , TiO ₂ pha tạp N và đồng pha tạp (N, Ta) bằng phương pháp thủy nhiệt	48
2.5. Chế tạo hạt nano TiO ₂ , TiO ₂ pha tạp N và TiO ₂ :(N, Ta) bằng phương pháp vi sóng	49
2.5.1. Chế tạo hạt nano TiO ₂	49
2.5.2. Chế tạo hạt nano TiO ₂ pha tạp N.....	50
2.5.3 Chế tạo TiO ₂ :(N, Ta) bằng phương pháp vi sóng	51
2.6. Chế tạo màng ZnO gắn Ag, Au bằng kỹ thuật plasma	52
2.6.1. Chế tạo màng ZnO	52
2.6.2. Chế tạo màng Ag-ZnO kỹ thuật plasma.....	53
2.6.3. Chế tạo màng Au-Ag-ZnO	53
2.7. Chế tạo dây nano ZnO, Ag/ZnO và CuO-Ag-ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt và kỹ thuật plasma.....	54
2.7.1. Chế tạo dây nano ZnO.....	54
2.7.2. Chế tạo dây nano CuO-Ag-ZnO.....	54
2.8. Các phương pháp nghiên cứu đánh giá tính chất của vật liệu chế tạo được	55
2.8.1. Phương pháp đo nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction – XRD).....	55
2.8.2. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)	55
2.8.3. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	56
2.8.4. Phương pháp đo phổ hấp thụ UV-Vis	56
2.8.5. Phép đo Raman.....	57
2.8.6. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	57
2.8.7. Phương pháp đo phổ huỳnh quang.....	57
2.8.8. Phép đo sắc ký khí.....	58
2.8.9. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).....	58
2.8.10. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET)	59
2.9. Phương pháp nghiên cứu phản ứng quang xúc tác	59
2.10. Phương pháp nghiên cứu phản ứng quang khử CO ₂	60
CHƯƠNG 3. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC VÀ QUANG KHỬ CO₂ CỦA Ag/TiO₂ VÀ TiO₂:(N, Ta)	62
3.1. Chế tạo và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác và quang khử CO ₂ của dây nano Ag/TiO ₂	62

3.1.1. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nano Ag đến cấu trúc tinh thể, hình thái các tính chất quang của TiO ₂	62
3.1.2. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của TiO ₂ và Ag/TiO ₂ trong phân hủy metyl da cam.....	66
3.1.3. Nghiên cứu hoạt tính quang khử CO ₂ tạo nhiên liệu khí CH ₄ của Ag/TiO ₂	67
3.2. Chế tạo và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của hạt nano TiO ₂ , TiO ₂ pha tạp N, TiO ₂ đồng pha tạp N, Ta chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt.....	69
3.2.1. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của pha tạp N và đồng pha tạp (N, Ta) đến cấu trúc tinh thể, hình thái học của TiO ₂	70
3.2.2. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của TiO ₂ , TiO ₂ pha tạp N, TiO ₂ đồng pha tạp (N, Ta) trong phân hủy xanh metylene.....	74
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	75
3.3.1. Nghiên cứu chế tạo TiO ₂ đồng pha tạp (N, Ta) với với tỷ lệ khối lượng phần trăm N khác nhau bằng phương pháp vi sóng.....	76
3.3.2. 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 % N khác nhau	80
3.4. Kết luận	81
CHƯƠNG 4. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA MỘT SỐ VẬT LIỆU NỀN ZnO	83
4.1. Chế tạo và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của màng Ag-ZnO và Au-Ag-ZnO	83
4.1.1. Nghiên cứu chế tạo và sự ảnh hưởng của các hạt nano Ag và Au đến cấu trúc tinh thể, hình thái, các tính chất quang của ZnO	83
4.1.2. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của màng Ag-ZnO và Au-Ag-ZnO	90
trong phân hủy Rhodamine B (RhB).....	90
4.2. Chế tạo và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của ZnO, CuO-Ag-ZnO trong phân hủy metyl da cam	92
4.2.1. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của việc gắn đồng thời nano Ag và CuO	

đến cấu trúc tinh thể, hình thái, các tính chất quang của ZnO	92
4.2.2. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của CuO-Ag-ZnO trong phân hủy metyl da cam.....	100
4.3. Kết luận	105
KẾT LUẬN CHUNG	106
ĐỀ XUẤT VÀ KIẾN NGHỊ.....	107
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ.....	108
TÀI LIỆU THAM KHẢO	109

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt và kí hiệu	Ý nghĩa	
	Tiếng Anh	Tiếng Việt
CB	Conduction band	Vùng dẫn
DAP	Donor-acceptor pair	Cặp donor-acceptor
DLE	Deep level emission	Phát xạ mức sâu
DSSC	Dye-sensitised solar cell	Pin mặt trời chất màu nhạy quang
Eg	Band gap	Độ rộng vùng cấm
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
h ⁺	Hole	Lỗ trống
HR	High resolution	Độ phân giải cao
IPA	Isopropanol	Isopropanol
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance	Hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ
MB	Methylene Blue	Xanh Metylen
MO	Metyl orange	Metyl da cam
NBE	Near band-gap emission	Phát xạ gần vùng cấm
NF	Nano flower	Hoa nano
NP	Nano particle	Hạt nano
NW	Nano wire	Dây nano
PL	Photoluminescence	Quang phát quang
RhB	Rhodamine B	Rhodamine B
SEM	Scanning Electron Spectroscopy	Kính hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission Electron Spectroscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TPOT	Tetraisopropyl orthotitanate	Tetraisopropyl orthotitanate
UV	Ultraviolet	Tia tử ngoại /tia cực tím
VB	Valence band	Vùng hóa trị
Vis	Visible light	Vùng ánh sáng nhìn thấy
XRD	Xray diffracton	Nhiều xạ tia X

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1.	Một số thông số vật lý của TiO_2 pha anatase và rutile	6
Bảng 1.2.	Một số thông số vật lý cơ bản của ZnO ở cấu trúc tinh thể Wurtzite [20].....	9
Bảng 1.3.	Hằng số điện môi trong điện trường tĩnh và tần số cao của ZnO	15
Bảng 1.4.	Năng lượng liên kết và các thông số hình học đại diện cho sự hấp phụ (được định nghĩa như C-i, $i = 1 \sim 4$) và đồng hấp phụ của các phân tử CO_2 và H_2O (được định nghĩa là CW-i, $i = 1 \sim 6$) trên bề mặt pha rutile (110) [76]	29
Bảng 2.1.	Hóa chất sử dụng	45
Bảng 3.1.	Bảng so sánh lượng khí CH_4 thu được trên 1g chất xúc tác trong 1 giờ sau quá trình quang khử CO_2	68
Bảng 3.2.	Vị trí và FWHM (full width half maximum- độ bán rộng cực đại của vạch phổ) của Eg mode thứ nhất trong các mẫu TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta).....	71
Bảng 3.3.	Kích thước hạt tinh thể trung bình và thông số ô mạng tinh thể của TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta.....	78
Bảng 3.4.	Các thông số bước sóng hấp thụ, độ rộng vùng cấm tính toán được của mẫu của TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta.....	79
Bảng 4.1.	Bảng giá trị độ rộng vùng cấm của các vật liệu Z0, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-Z0, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45 chế tạo được...	87
Bảng 4.2.	Bảng hiệu suất phân hủy và k-hằng số tốc độ phản ứng bậc nhất của các vật liệu Z0, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-Z0, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45 chế tạo được	91
Bảng 4.3.	Bảng so sánh hoạt tính phân hủy quang học của các vật liệu được công bố gần đây trong dung dịch thuốc nhuộm MO	102

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1.	Hình dạng và màu sắc của các dạng tinh thể (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite và (d) bột TiO ₂	5
Hình 1.2.	Cấu trúc ô mạng tinh thể của TiO ₂ pha anatase, rutile và brookite	6
Hình 1.3.	Giản đồ mức năng lượng của TiO ₂ khi pha tạp: (a) TiO ₂ , (b) Fe/TiO ₂ , (c) Cu/TiO ₂ , (d) Zr/TiO ₂ , (e) Ce/TiO ₂ , (f) V/TiO ₂ , (g) W/TiO ₂ [19])	7
Hình 1.4.	Cấu trúc tinh thể của ZnO ở ba dạng cấu trúc (a) Rocksalt, (b) Zinc blende và (c) Wurtzite. Nguyên tử Zn và O được biểu thị bằng hình cầu màu xám và màu đen tương ứng.	8
Hình 1.5.	Sự biến đổi của hàm Kubelka-Munk đối với năng lượng kích thích	11
Hình 1.6.	Dải độ rộng vùng cấm của một số chất bán dẫn.....	11
Hình 1.7.	Giản đồ minh họa cấu trúc vùng năng lượng electron của TiO ₂ anatase (a) lá nano và (b) khối.....	12
Hình 1.8.	Phổ huỳnh quang điện hình của ZnO loại n được đo ở 4,2K	14
Hình 1.9.	Sự tán sắc chiết suất của ZnO đối với E _⊥ c (a) và E _∥ c (b) bên dưới bề hấp thụ cơ bản. Đường chấm chấm biểu thị cho số liệu phổ phân cực elip còn đường liền nét biểu thị cho số liệu tính toán.....	15
Hình 1.10.	Minh họa cơ chế quang xúc tác của TiO ₂	17
Hình 1.11.	Vị trí của đỉnh vùng hoá trị và đáy vùng dẫn của một số chất bán dẫn.....	20
Hình 1.12.	Cơ chế quang xúc tác của vật liệu ZnO-ZnFe ₂ O ₄	22
Hình 1.13.	Vị trí bề hấp thụ năng lượng của các vật liệu bán dẫn liên quan đến các cặp thế khử khác nhau tại pH = 7 trong nước	23
Hình 1.14.	Quá trình quang hợp nhân tạo tạo ra nhiên liệu bền vững từ CO ₂ và H ₂ O....	24
Hình 1.15.	(a) Các cấu hình hấp phụ của CO ₂ lên vật liệu quang xúc tác TiO ₂ (101); Cấu trúc điện tử (b) minh họa mật độ spin của cấu hình C.	25
Hình 1.16.	(a) Giản đồ thể hiện khuyết oxy (V _O , hình vuông màu đen), một cầu hydroxyl (OH _b , vòng tròn màu đen) và một phân tử CO ₂ bị hấp phụ tại vị trí V _O trên bề mặt TiO ₂ (110) (1x1) bị khử; (b) Hình ảnh STM (1,5V, 5pA, 15 nm x15 nm) của bề mặt TiO ₂ (110) sau khi hấp phụ CO ₂ ở 55K	26
Hình 1. 17.	Chế độ xem phía trước (hàng trên cùng) và trên (hàng dưới) của CO ₂	

	(a) được hấp phụ và (b) đồng hấp phụ với H ₂ O trên bề mặt pha rutil (110). Nguyên tử O có màu đỏ và nguyên tử Ti có màu xanh xám đối với hệ TiO ₂ , nguyên tử O có màu da cam và nguyên tử C có màu xanh lục đối với phân tử CO ₂	28
Hình 1.18.	(a) Sự hấp phụ và phân ly trực tiếp của CO ₂ tại Vo. (b) Sự hình thành CH ₃ • và CH ₄ . Bước M-I, sự hình thành CH ₃ • thông qua việc phá vỡ liên kết C-O; bước M-II, một bước chuyển điện tử sang CH ₃ •, tạo thành một anion CH ₃ ⁻ ; và bước M-III, anion CH ₃ ⁻ tái kết hợp với một H _b tạo thành CH ₄ . (c) Năng lượng của quá trình hydro hóa CO thành CH ₃ OH. Bước H-I, quá trình hydro hóa CO thành HCO; bước H-II quá trình hydro hóa HCO thành CH ₂ O; bước H-III quá trình hydro hóa CH ₂ O thành CH ₃ O; bước H-IV quá trình hydro hóa CH ₃ O thành CH ₃ OH.....	31
Hình 1.19.	Sự hình thành màng và gel bằng phương pháp Sol-gel.....	35
Hình 1.20.	Giản đồ Kennedy về mối quan hệ của các điều kiện P.V.T.	36
Hình 1.21.	Thiết bị dùng trong tổng hợp vật liệu bằng phương pháp thủy nhiệt	37
Hình 1.22.	Đặc tính của sóng điện từ	38
Hình 1.23.	Thang sóng điện từ	38
Hình 1.24.	Mô hình tiêu biểu của hệ thống ngưng đọng hơi hóa học bằng plasma	42
Hình 2.1.	Sơ đồ 1 chế tạo hạt nano TiO ₂	47
Hình 2.2.	Sơ đồ chế tạo dây nano TiO ₂	47
Hình 2.3.	Sơ đồ chế tạo dây nano TiO ₂	48
Hình 2.4.	Sơ đồ chế tạo TiO ₂ :N và TiO ₂ :(N; Ta) bằng phương pháp thủy nhiệt ...	49
Hình 2.5.	Sơ đồ chế tạo TiO ₂ bằng phương pháp vi sóng	50
Hình 2.6.	Sơ đồ chế tạo (TiO ₂ :N) bằng phương pháp lò vi sóng	51
Hình 2.7.	Sơ đồ chế tạo hạt nano TiO ₂ :(N; Ta) với % khối lượng N khác nhau....	52
Hình 2.8.	Sơ đồ chế tạo màng ZnO (màng Z0)	53
Hình 2.9.	Sơ đồ chế tạo dây ZnO	54
Hình 2.10.	Toàn cảnh hệ kính hiển vi điện tử quét SEM tại Viện Khoa học vật liệu	56
Hình 2.11.	Thiết bị đo sắc ký khí	58
Hình 2.12.	Thí nghiệm quang khử CO ₂	60
Hình 2.13.	Mẫu khí thu được sau quang khử CO ₂	61

Hình 3.1.	Ảnh FESEM của (a) TiO_2 và (b) Ag/TiO_2	63
Hình 3.2.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của hai mẫu dây TiO_2 và Ag/TiO_2	64
Hình 3.3.	Phổ hấp thụ UV-Vis của nano dây TiO_2 và Ag-TiO_2	65
Hình 3.4.	Hiệu suất phân huỷ methyl da cam (MO) theo thời gian chiếu sáng khác nhau của dây TiO_2 và Ag/TiO_2	66
Hình 3.5.	Sắc khí đồ thu được của mẫu dây nano Ag/TiO_2	67
Hình 3.6.	Biểu đồ so sánh lượng khí CH_4 thu được trên 1g chất xúc tác trong 1 giờ sau quá trình quang khử CO_2 bằng ánh sáng UVA của dây TiO_2 và Ag/TiO_2	68
Hình 3.7.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu TiO_2 (màu xanh lá cây), TiO_2 pha tạp N (màu xanh da trời) và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) (màu đỏ).....	70
Hình 3.8.	(a) Phổ Raman của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) tại nhiệt độ phòng với bước sóng $\lambda=632,8$ nm; (b) phổ Raman ở E_g mode của mẫu TiO_2 pha tạp N và TiO_2 tại nhiệt độ phòng với bước sóng $\lambda=632,8$ nm; (c) phổ Raman ở E_g mode của mẫu TiO_2 và TiO_2 đồng pha tạp N, Ta tại nhiệt độ phòng với bước sóng $\lambda=632,8$ nm.....	71
Hình 3.9.	Hình ảnh FE-SEM của mẫu (a) TiO_2 ; (b) TiO_2 pha tạp N và (c) TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta).....	73
Hình 3.10.	(a) Các đường đẳng nhiệt giải hấp phụ nitơ của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta); (b) Phân bố kích thước lỗ xốp của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta).....	74
Hình 3.11.	(a) Sự phân huỷ MB (b) Hiệu suất phân huỷ MB của các hạt TiO_2 , TiO_2 pha tạp N, TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) trong thời gian 180 phút ($\lambda > 420$ nm)	75
Hình 3.12.	Hình ảnh SEM của mẫu (a) TN1Ta, (b) TN2Ta, (c) TN3Ta, (d)TN4Ta	76
Hình 3.13.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta...	77
Hình 3.14.	(a) Phổ hấp thụ và (b) Sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vào năng lượng photon ($h\nu$) của các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta	79
Hình 3.15.	Biểu đồ nồng độ khí CH_4 thu được sau quá trình quang khử CO_2 bằng ánh sáng nhìn thấy của các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta.	80
Hình 4.1.	Hình ảnh SEM chụp bề mặt của (a) Z0, (b) Zp-Ag5, (c) Zp-Ag45, (d) Au-Z0, (e) Au-Zp-Ag5, (f) Au-Zp-Ag45 và ảnh SEM mặt cắt ngang của (g) Z0, (h) Zp-Ag5, (i) Zp-Ag45	83

Hình 4.2.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của Z0, Zp-Ag5 và Zp-Ag45.....	85
Hình 4.3.	Ảnh STEM mapping (bản đồ nguyên tử O, Au, Ag, Zn) trong mẫu Au-Zp-Ag45	85
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	86
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)	88
Hình 4.6.	(a) Giản đồ truyền năng lượng giữa vùng cấm và cộng hưởng plasmon bề mặt, và sự chuyển điện tử giữa mức khuyết tật sâu và mức năng lượng Fermi của Au với nguồn laze Teem Photonic 355 nm; (b) giản đồ năng lượng cho sự di chuyển điện tử giữa vùng dẫn của ZnO và mức năng lượng Fermi của Au với nguồn laze Teem Photonic 355 nm	89
Hình 4.7.	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/Co) với thời gian trong quá trình phân hủy quang RhB	90
Hình 4.8.	Hình SEM của nano dây (a) ZnO, (b) Ag-ZnO và (c) CuO-Ag-ZnO	93
Hình 4.9.	Hình TEM (a) và HRTEM (b) của NW CuO-Ag-ZnO	94
Hình 4.10.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO	94
Hình 4.11.	Phổ FTIR của ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO.....	95
Hình 4.12.	(a) Phổ hấp thụ và (b) đồ thị Tauc tương ứng để tính toán bandgap của các mẫu ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO	96
Hình 4.13.	Phổ PL của các mẫu ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO	97
Hình 4.14.	Sơ đồ mô tả sự chuyển electron giữa các vùng dẫn của CuO, ZnO và mức Ag Fermi.....	98
Hình 4.15.	(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 của ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời, và (b) đồ thị Nyquist của ZnO, Ag-	

ZnO và CuO-Ag-ZnO.....	99
Hình 4.16. Phổ hấp thụ UV–Vis của (a) ZnO, (b) Ag-ZnO và (c) CuO-Ag-ZnO để phân hủy MO dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mô phỏng mặt trời bởi các mẫu.....	100
Hình 4.17. (a) Động học của sự phân hủy quang MO bởi các mẫu ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO; (b) Đường cong của hàm số ln (C/Co) với thời gian tương ứng đối với quá trình phân hủy quang học của MO.....	101
Hình 4.18. (a) Đường cong ước tính chu kỳ bán rã của thuốc nhuộm MO sử dụng vật liệu xúc tác NW CuO-Ag-ZnO; (b) các nghiên cứu tái sử dụng MO sử dụng ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO.....	104

MỞ ĐẦU

Hiện nay, con người đang đối mặt với các vấn đề môi trường nghiêm trọng như ô nhiễm môi trường nước, ô nhiễm không khí, sự nóng lên của trái đất và sự thiếu hụt năng lượng, nhiên liệu. Quang xúc tác là một trong những công nghệ mới được kỳ vọng là tiềm năng trong việc giải quyết các vấn đề này. Quang xúc tác ứng dụng trong xử lý nước, không khí, các chất ô nhiễm hữu cơ [1-3] 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 CO₂ thành các chất hữu cơ và khí nhiên liệu có ích [4, 5].

Chúng ta hiện đang sống trong nền kinh tế dựa vào cacbon như sử dụng nguồn năng lượng hóa thạch, ngành công nghệ dược phẩm, công nghệ nhựa, chất dẻo... Vì vậy, việc giảm tác động của CO₂ tích lũy do con người gây ra là một thách thức toàn cầu đòi hỏi các giải pháp hiệu quả. Báo cáo tổng hợp của Ủy ban liên chính phủ về biến đổi khí hậu (IPCC), báo cáo đánh giá lần thứ năm (AR5) đã nêu bật những rủi ro liên quan do tích lũy lượng phát thải CO₂ do con người gây ra [6]. Để cắt giảm lượng khí thải CO₂ và giảm sự thiếu hụt năng lượng, xu hướng dịch chuyển cơ cấu năng lượng tạo ra một nguồn năng lượng bền vững có thể thay thế nhiên liệu hóa thạch đang ngày dần cạn kiệt đang diễn ra ngày càng mạnh mẽ. Về nguyên tắc có thể dùng 3 giải pháp sau: (i) Khử trực tiếp khí CO₂ phát thải: dùng công nghệ tổng hợp Fisher-Tropsch. Hiệu suất của các quá trình tạo nhiên liệu lỏng này không cao, và hầu hết các quá trình này hiện đang được cung cấp bởi các nguồn năng lượng hóa thạch. (ii) Thu hồi và lưu trữ CO₂ (Carbon Capture and Storage-CCS): quy mô lớn, giá thành cao, CO₂ có khả năng lưu giữ hàng trăm năm, đây là công nghệ không kinh tế. (iii) Sử dụng CO₂: sử dụng được CO₂ từ CCS đồng thời tạo ra nhiên liệu tái tạo sạch và bền vững sử dụng các nguồn năng lượng phi cacbon (như mặt trời, gió, hay địa nhiệt) [7]. Việc nghiên cứu và phát triển các công nghệ tiên tiến để sử dụng hiệu quả năng lượng mặt trời nhằm quang khử CO₂ thành các hợp chất hữu cơ có ích, không gây hại và khí nhiên liệu dựa trên các chất bán dẫn quang xúc tác đã được các nhà khoa học nỗ lực nghiên cứu trong nhiều thập kỷ qua. Một trong số các kết quả đáng chú ý cho đến nay là có thể quang khử CO₂ thành các nhiên liệu có ích như CH₄, C₂H₅OH dựa trên các vật liệu quang xúc tác...[8, 9]. Về lâu dài, quang hợp nhân tạo, chuyển đổi quang CO₂ tạo nhiên liệu sử dụng năng lượng mặt trời là con đường hấp dẫn nhất đối với các nghiên cứu chuyển đổi CO₂. Nhưng cho đến nay, việc tìm kiếm các vật liệu quang

xúc tác bán dẫn để thu được một cách chọn lọc sản phẩm với độ sạch cao vẫn đang được tiếp tục. Theo hướng nghiên cứu này, đã có khá nhiều vật liệu quang xúc tác bán dẫn được khảo sát có thể kể ra đây các vật liệu nền WO_3 , CdSe , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , Ga_2O_3 [10-12]. Trong số đó, vật liệu nền TiO_2 , ZnO 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 TiO_2 , ZnO này lại có độ rộng vùng cấm lớn ($\sim 3,2\text{eV}$ đối với TiO_2 ; và $\sim 3,3\text{eV}$ đối với ZnO) [13] nên chỉ hấp thụ được vùng ánh sáng tử ngoại (UV). Ngoài ra, hai vật liệu này có tốc độ tái hợp giữa điện tử và lỗ trống nhanh dẫn đến làm giảm hiệu suất của cả quá trình quang xúc tác. Chính vì vậy, 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 điện tử và lỗ trống. Nhờ các đặc tính đó, vật liệu TiO_2 , ZnO có hoạt tính quang xúc tác cao có thể ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường và khử CO_2 tạo ra khí nhiên liệu.

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 [14-16]. 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.

Đối tượng nghiên cứu

Vật liệu quang xúc tác TiO_2 và ZnO biến tính.

Phương pháp nghiên cứu: Luận án được tiến hành bằng phương pháp nghiên cứu thực nghiệm. Với các nội dung nghiên cứu, phương pháp thực nghiệm đã được lựa chọn phù hợp: (i) chế tạo vật liệu nano TiO_2 , ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt; (ii) chế tạo vật liệu quang xúc tác TiO_2 , ZnO biến tính bằng các phương pháp khác nhau như: pha tạp N và Ta vào TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt; gắn hạt nano Ag lên dây TiO_2 bằng phương pháp quang khử bằng đèn UVA; gắn Ag lên màng ZnO bằng phương pháp kỹ thuật plasma; gắn hoa nano CuO và hạt nano Ag lên dây ZnO bằng kỹ thuật plasma; (iii) nghiên cứu vi hình thái và cấu trúc của vật liệu bằng phương pháp phân tích ảnh hiển vi điện quét (SEM), giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ tán sắc năng lượng tia X và phổ tán xạ Raman; (iv) nghiên cứu tính chất quang, điện, quang xúc tác của vật liệu bằng phương pháp quang phổ hấp thụ, phổ huỳnh quang và các phép đo quang điện hóa.

Bố cục và nội dung của luận án

Cấu trúc của luận án gồm 4 chương, ngoài phần mở đầu trình bày lý do và ý nghĩa của luận án và phần kết luận trình bày tổng quát những kết quả đã đạt được cũng như đề xuất các nội dung cho những nghiên cứu tiếp tục.

Chương 1: Trình bày tổng quan về vật liệu TiO_2 , ZnO , quá trình quang xúc tác, quang khử CO_2 , các phương pháp chế tạo vật liệu.

Chương 2: Trình bày về các phương pháp thực nghiệm được sử dụng trong luận án như: các phương pháp chế tạo vật liệu; các phương pháp nghiên cứu hình thái học (ảnh SEM, HRTEM) và cấu trúc (giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ tán sắc năng lượng tia X,

phổ hồng ngoại); các quá trình quang điện tử trong vật liệu bằng các phương pháp quang phổ hấp thụ và các phép đo quang điện hóa.

Chương 3: Trình bày về kết quả nghiên cứu chế tạo dây nano Ag/TiO₂ và vật liệu TiO₂ đồng pha tạp N, Ta. Từ kết quả về vi hình thái và cấu trúc đã đưa ra đánh giá ảnh hưởng của điều kiện công nghệ lên đặc trưng quang, quang xúc tác và quang khử CO₂ tạo khí metan của vật liệu.

Chương 4: Trình bày các kết quả nghiên cứu về vi hình thái, cấu trúc, tính chất quang của màng Au-Ag-ZnO; dây nano CuO-Ag-ZnO. Các đặc trưng điện, quang xúc tác, quang phân hủy Rhodamine B và Metyl da cam.

Phần cuối cùng của luận án liệt kê danh mục các công trình đã công bố liên quan đến luận án và danh mục các tài liệu tham khảo.

Các kết quả mới đã đạt được của luận án:

- Đã chế tạo thành công vật liệu xúc tác quang TiO₂ dạng kích thước nm đồng biến tính với N và Ta có hiệu suất phân hủy xanh methylene là 93% sau 180 phút chiếu sáng.
- Chế tạo thành công màng ZnO gắn với Au và Ag bằng kỹ thuật plasma đã làm tăng khả năng phân tách hạt tải điện và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.
- Tổng hợp thành công cấu trúc dị thể dây nano ba thành phần CuO-Ag-ZnO thông qua hai giai đoạn mang lại hiệu quả cho hoạt tính quang xúc tác.

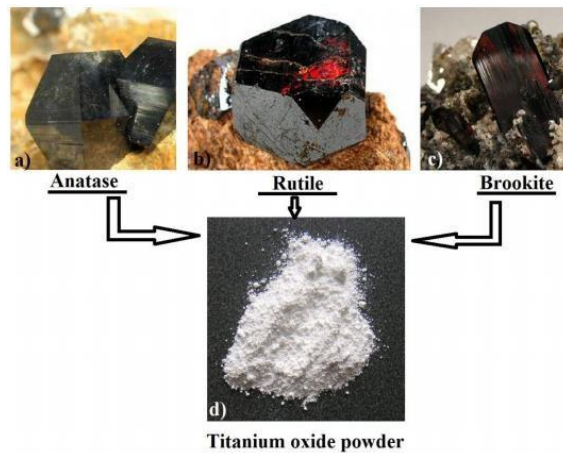
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Vật liệu quang xúc tác TiO_2 và ZnO

1.1.1. Cấu trúc tinh thể vật liệu quang xúc tác TiO_2 và ZnO

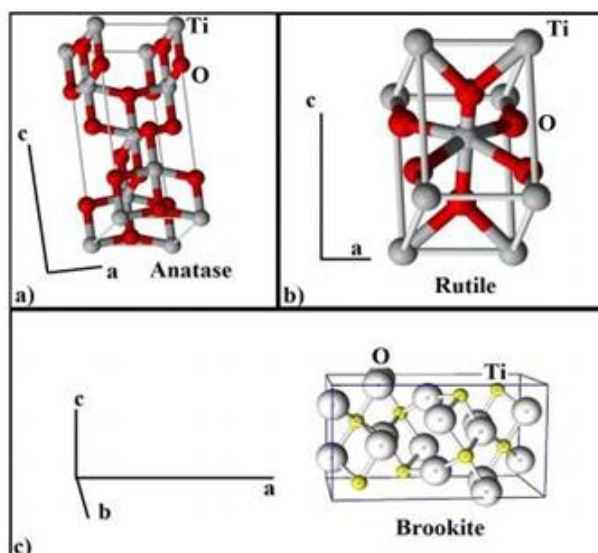
1.1.1.1. Cấu trúc tinh thể vật liệu quang xúc tác TiO_2

Titan (Ti) là kim loại chuyển tiếp, thuộc phân nhóm IVB, chu kỳ IV trong bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev, cấu hình electron là $[\text{Ar}]3d^24s^2$, có nguyên tử khối là 47,88 đvC và bán kính nguyên tử là 1,45 Å. Trong các hợp chất, trạng thái oxy hoá đặc trưng của Ti là +4 vì Ti^{4+} có cấu hình electron bền của khí trơ, và tồn tại chủ yếu trong tự nhiên. Ở nhiệt độ cao, Ti dễ dàng phản ứng với O_2 theo phương trình $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$.



Hình 1.1. Hình dạng và màu sắc của các dạng tinh thể (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite và (d) bột TiO_2 .

Trong tự nhiên, TiO_2 thường tồn tại ở 3 dạng tinh thể: rutile, anatase, brookite [17] có hình dạng và màu sắc tinh thể xác định như hình 1.1. Khi nghiền 3 dạng tinh thể của TiO_2 thành bột sẽ chuyển sang dạng bột TiO_2 màu trắng. Trong đó, hai dạng tinh thể pha rutile và anatase được nghiên cứu và sử dụng nhiều trong quang xúc tác, trong khi TiO_2 pha brookite thì độ bền kém [18]. Ngoài ra, hai dạng tinh thể pha rutile và anatase này đều có cấu trúc tứ diện (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 liên kết với 6 ion O^{2-} nằm ở 2 đỉnh và 4 góc. Sự khác nhau giữa hai cấu trúc tinh thể này là do sự biến dạng của các bát diện và trật tự sắp xếp của các chuỗi bát diện (Hình 1.2).



Hình 1.2. Cấu trúc ô mạng tinh thể của TiO_2 pha anatase, rutile và brookite

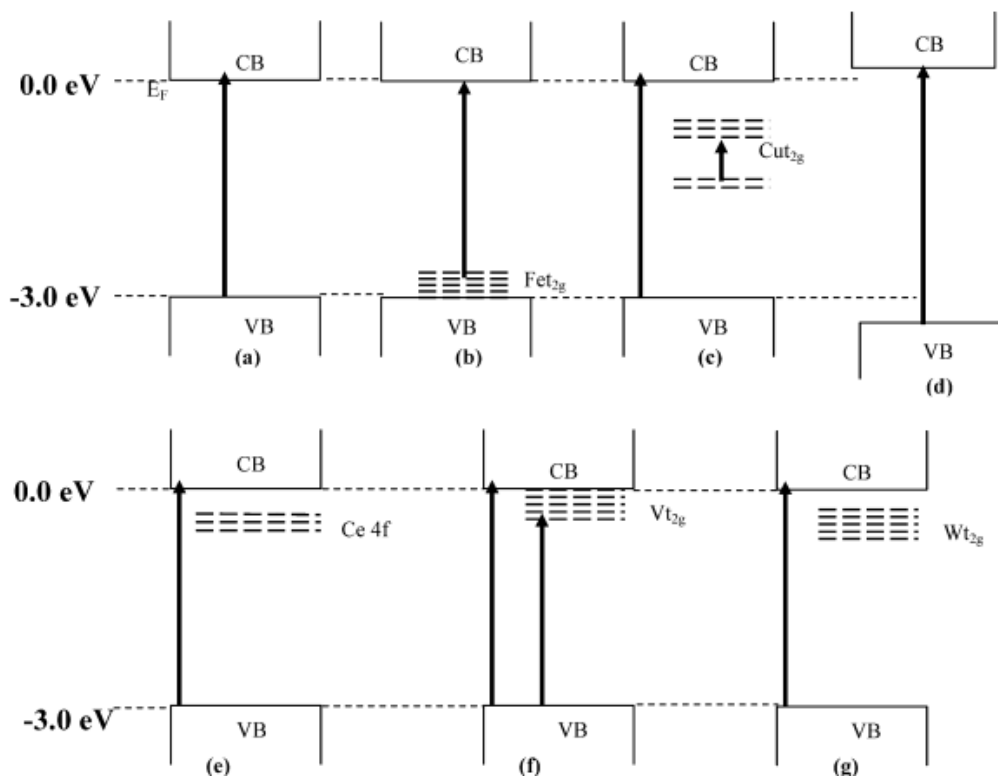
Trong ô cơ sở của tinh thể anatase có 4 ion Ti^{4+} và 7 ion O^{2-} . Các bát diện oxit titan tiếp xúc cạnh với nhau tương ứng với mỗi bát diện tiếp giáp với 8 bát diện lân cận (4 bát diện chung cạnh và 4 bát diện chung góc). Trong ô cơ sở của tinh thể TiO_2 pha rutile có 2 ion Ti^{4+} và 4 ion O^{2-} . Các bát diện này cũng tiếp xúc cạnh với nhau và sắp xếp thành các chuỗi đối xứng bậc 4, tương ứng với mỗi bát diện tiếp giáp với 10 bát diện lân cận (4 bát diện chung cạnh và 6 bát diện chung góc). Từ đó cho thấy tinh thể anatase khuyết nhiều Oxy hơn tinh thể rutile, do đó đã tạo ra các mức donor electron nông và chính các mức donor này đã ảnh hưởng đến một số tính chất vật lý của TiO_2 ở hai dạng thù hình này khác nhau.

Bảng 1.1. Một số thông số vật lý của TiO_2 pha anatase và rutile

Tính chất		Anatase TiO_2	Rutile TiO_2
Khối lượng phân tử		79,890	79,890
Cấu trúc tinh thể		tetragonal	tetragonal
Nhóm điểm		4/mm	4/mm
Nhóm không gian		$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$
Hằng số mạng (Å)	a = b	4,5933	3,7710
	c	2,9592	9,43
Mật độ khối lượng (g/cm^3)		4,2743	3,895
Độ rộng vùng cấm (eV)		3,2	3,0

Ngoài ra, sự khác nhau về cấu trúc điện tử và cấu trúc vùng năng lượng của hai pha này cũng được giải thích là do khoảng cách Ti-Ti trong tinh thể TiO_2 ở pha anatase (3,79 Å và 3,04 Å) lớn hơn trong pha rutile (3,57 Å và 2,96 Å) còn khoảng cách Ti-O ở pha anatase (1,394 Å và 1,98 Å) thì nhỏ hơn trong pha rutile (1,949 Å và 1,98 Å). Chính sự khác nhau này đã dẫn đến sự khác nhau về tính chất vật lý, tính chất hóa học của vật liệu.

Thêm nữa, khi TiO_2 được pha tạp bởi các nguyên tố kim loại khác nhau dẫn đến cấu trúc mạng tinh thể và độ rộng của vùng cấm cũng thay đổi. Giản đồ năng lượng độ rộng vùng cấm được trình bày trên Hình 1.3.



Hình 1.3. Giản đồ mức năng lượng của TiO_2 khi pha tạp: (a) TiO_2 , (b) Fe/TiO_2 , (c) Cu/TiO_2 , (d) Zr/TiO_2 , (e) Ce/TiO_2 , (f) V/TiO_2 , (g) W/TiO_2 [19]

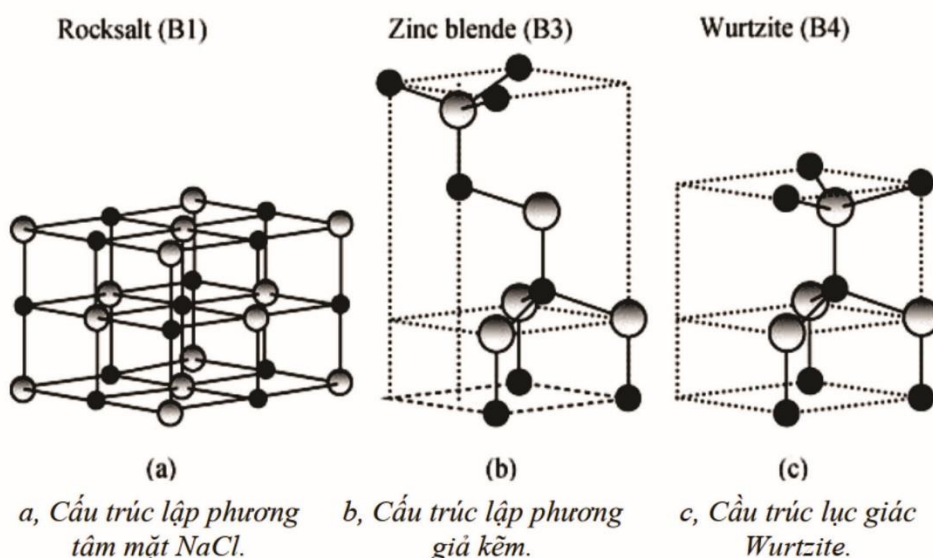
Như vậy, độ rộng vùng cấm và các mức năng lượng pha tạp nằm trong vùng cấm phụ thuộc vào các kim loại được pha tạp vào TiO_2 .

1.1.1.2. Cấu trúc tinh thể vật liệu quang xúc tác bán dẫn ZnO

ZnO là vật liệu bán dẫn A^{II}B^{VI} và có 3 dạng cấu trúc tinh thể: hexagonal wurtzite, zin blende, rocksalt (NaCl) (Hình 1.4) [20]. Trong đó, cấu trúc lục giác wurtzite là cấu trúc phổ biến nhất do có cấu trúc tinh thể bền và ổn định nhiệt. Ngoài

ra, trong cấu trúc tinh thể wurtzite có một nguyên tử oxy liên kết với 4 nguyên tử kẽm và ngược lại.

Nhóm đối xứng không gian tinh thể của cấu trúc wurtzite là $C4_6v - p6_3mc$. Ở nhiệt độ phòng, một số thông số vật lý cơ bản của ZnO như sau: khối lượng riêng $5,606 \text{ g/cm}^3$, khối lượng mol phân tử $81,38 \text{ g/mol}$; hằng số mạng lần lượt là: $a = b = 2,2458 \text{ \AA}$; $c = 5,2060 \text{ \AA}$ và thể tích một ô cơ sở có giá trị $V = 47,623 \text{ \AA}^3$. [20].



Hình 1.4. Cấu trúc tinh thể của ZnO ở ba dạng cấu trúc (a) Rocksalt, (b) Zinc blende và (c) Wurtzite. Nguyên tử Zn và O được biểu thị bằng hình cầu màu xám và màu đen tương ứng.

Ở áp suất khí quyển, ZnO bền với nhiệt độ, ở nhiệt độ khoảng $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ZnO bắt đầu mềm và khi ở nhiệt độ $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ ZnO mới bắt đầu nóng chảy. Điều này được giải thích là do liên kết hoá học trong ZnO là hỗn hợp của liên kết cộng hoá trị (chiếm 33%) và liên kết ion (chiếm 67%) [20]. Trong ZnO, cấu hình electron của Zn là $4s^2$ và cấu hình electron của O là $2s^2 2p^6$. Một số thông số vật lý của vật liệu ZnO được trình bày trên Bảng 1.2.

Dưới điều kiện áp suất cao sẽ gây ra hiện tượng chuyển đổi từ cấu trúc Wurtzite sang cấu trúc Rocksalt (NaCl). Cấu trúc Zinc blende chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao và có cấu trúc lập phương tâm khối.

Bảng 1.2. Một số thông số vật lý cơ bản của ZnO ở cấu trúc tinh thể Wurtzite [20]

Cấu trúc tinh thể ZnO	Wurtzite
Khối lượng mol phân tử	81,38 g/mol
Hằng số mạng	$a = 3,2495 \text{ \AA}$, $c = 5.2069 \text{ \AA}$
Khối lượng riêng	5,605 g/cm ³
Nhiệt độ nóng chảy	$T_m = 2250^\circ\text{C}$
E_g ở nhiệt độ phòng	3,37eV
Năng lượng exciton nhiệt độ phòng	$E_b = 60\text{meV}$

1.1.2. Tính chất vật lý của vật liệu nano TiO₂ và ZnO

1.1.2.1. Một số tính chất vật lý của vật liệu TiO₂

a. Tính chất nhiệt của vật liệu nano TiO₂

Trong ba dạng tinh thể của TiO₂ là anatase, rutile và brookite thì dạng tinh thể rutile có độ bền nhiệt cao. Khi nung nóng sẽ gây ra sự chuyển đổi giữa 3 dạng tinh thể như sau: anatase chuyển thành dạng brookite rồi thành rutile; brookite chuyển thành anatase sau đó thành rutile; anatase chuyển thành rutile và brookite thành rutile.

Bằng phương pháp quang phổ hấp thụ tia X, nhóm nghiên cứu Hwu và các cộng sự [21] đã chứng minh rằng cấu trúc tinh thể của các hạt nano TiO₂ phụ thuộc vào phương pháp tổng hợp. Ở nhiệt độ cao (973 K), TiO₂ ở pha anatase sẽ chuyển thành pha rutile. Tuy nhiên, đối với kích thước hạt nano rất nhỏ (<50 nm) thì cấu trúc TiO₂ ở pha anatase có độ ổn định cao. Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng dạng chiếm ưu thế của tinh thể TiO₂ là pha anatase. Ngoài ra, trong một nghiên cứu của Banfield và Gribb [22] cũng đã nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt ảnh hưởng tới động học của quá trình chuyển pha và độ ổn định pha trong tinh thể nano TiO₂, trong đó khi nhiệt độ khoảng từ 738 K đến 798 K thì tốc độ chuyển pha anatase thành pha rutile tăng đáng kể khi tinh thể TiO₂ phản ứng ở dạng rất mịn. Điều này được giải thích là do năng lượng bề mặt của rutile lớn dẫn đến tổng năng lượng tự do của rutile lớn hơn so với anatase khi kích thước tinh thể chỉ khoảng vài nm. Ye và cộng sự [23] đã nghiên cứu tính chất nhiệt của tinh thể nano TiO₂ pha brookite. Kết quả cho thấy ở nhiệt độ dưới 1053 K thì quá trình phát triển hạt chậm và sự chuyển pha chậm từ

brookite sang anatase. Tuy nhiên, khi ở nhiệt độ từ 1053 K tới 1123 K thì quá trình chuyển pha từ brookite sang anatase và từ anatase sang rutile diễn ra với tốc độ nhanh chóng cùng với sự phát triển kích thước hạt. Đồng thời, Kominami và cộng sự [24] cũng đã chứng minh rằng trong môi trường phản ứng hữu cơ, ở nhiệt độ khoảng 973 K bắt đầu sự chuyển pha trực tiếp từ tinh thể nano brookite sang rutile và chuyển pha hoàn toàn ở nhiệt độ 1173 K.

b. Tính chất điện của vật liệu nano TiO_2

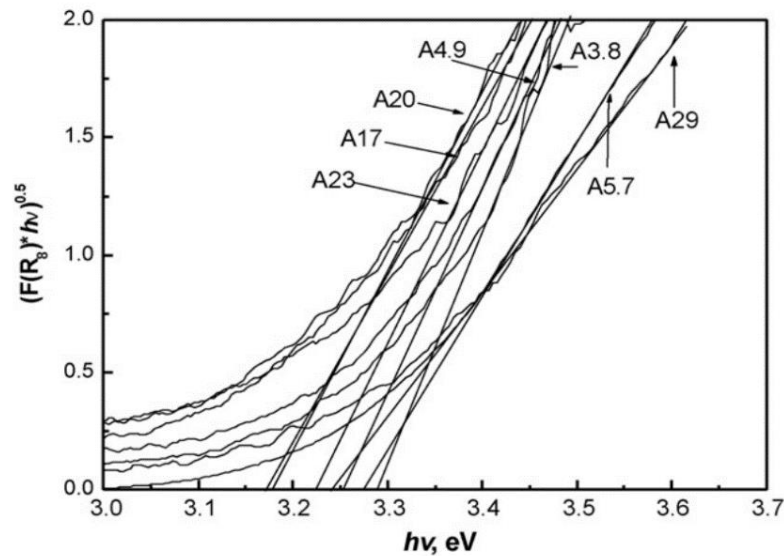
TiO_2 là một chất bán dẫn loại n, có tính chất điện phụ thuộc vào mức độ khuyết oxy. Sự khuyết oxy trong tinh thể tạo ra các mức donor electron nông và chính các mức donor nông này đã ảnh hưởng đến tính chất dẫn điện của TiO_2 . Ngoài ra, tính chất dẫn điện và năng lượng ion hóa của tinh thể rutile cũng được giải thích là do các chỗ khuyết ion oxy (O^{2-}) được điền bởi ion Ti^{3+} [25]. Những điều này cũng được báo cáo trong một nghiên cứu của Ardakani [26]. Sự gia tăng hệ số dẫn điện và hệ số hấp thụ khi tăng nhiệt độ được giải thích do sự gia tăng chỗ khuyết oxy và các ion điền kẽ Ti^{3+} trong mạng tinh thể làm giải phóng các electron. Năng lượng hoạt hóa cần cho sự nhảy của một electron từ Ti^{3+} để giải phóng các chỗ khuyết oxy là 0,16 eV. Ở nhiệt độ thấp, năng lượng hoạt hóa khoảng 0,01 eV chỉ kích hoạt sự nhảy của các electron ở trung tâm nguyên tử, ngoài ra ở nhiệt độ phòng, năng lượng hoạt hóa khoảng 0,04 eV dùng để kích thích sự nhảy của các electron đến vùng dẫn thấp nhất.

c. Tính chất quang của vật liệu nano TiO_2

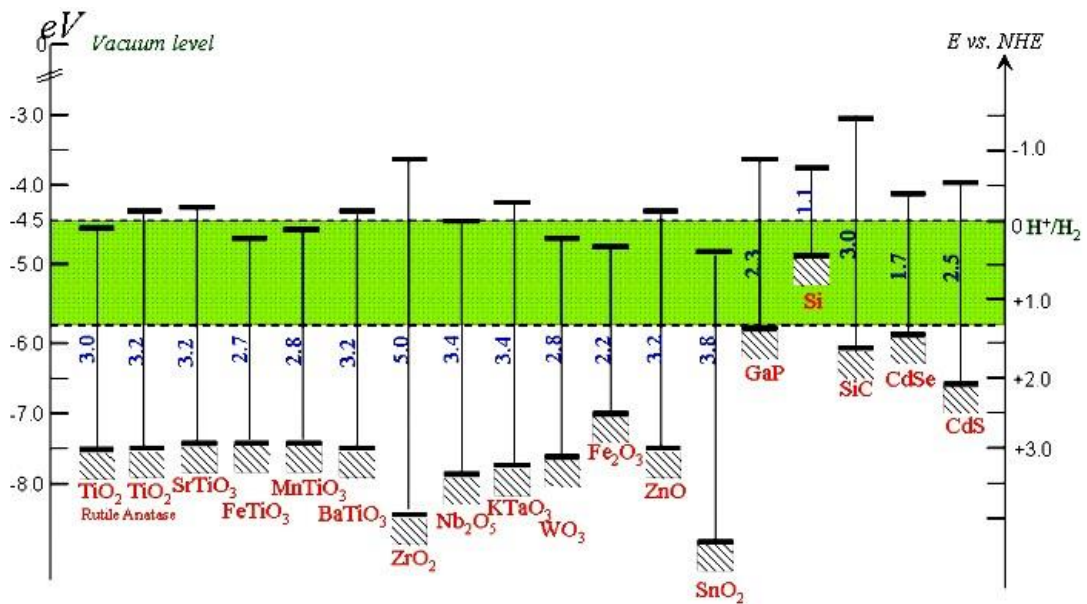
Sự chuyển trực tiếp của electron giữa các dải chính là cơ chế chính của hấp thụ ánh sáng trong chất bán dẫn tinh khiết. Sự hấp thụ này nhỏ đối với chất bán dẫn (TiO_2), trong đó quá trình chuyển trực tiếp của electron giữa các trung tâm dải bị cấm bởi tính đối xứng tinh thể. Điều này cho thấy momen xung lượng không được bảo toàn nếu sự hấp thụ diễn ra ở ranh giới của tinh thể như bề mặt hoặc tại giao diện giữa hai tinh thể. Sự hấp thụ ánh sáng được tăng cường đáng kể trong tinh thể nano có kích thước nhỏ cũng như trong các chất xốp và chất bán dẫn vi tinh thể [27]. Đối với tinh thể có kích thước nhỏ hơn 10 nm thì cơ chế hấp thụ ánh sáng tại giao diện của tinh thể là sự chuyển gián tiếp của electron xen kẽ được gây ra bởi momen xung lượng tại giao diện không được bảo toàn. Tính chất quang của vật liệu cũng phụ thuộc vào năng lượng vùng cấm và diện tích bề mặt của hạt. Kích thước hạt TiO_2 nhỏ hơn 10 nm có năng lượng vùng cấm thấp, điều này được giải thích là do hiệu ứng kích thước lượng

tử và các bẫy năng lượng tạo ra do sự khuyết oxy [28, 29]. Dựa vào đồ thị (Hình 1.5) tính được độ rộng vùng cấm của hạt TiO_2 .

Độ rộng vùng cấm của TiO_2 lớn khoảng 3,2 eV do đó TiO_2 không thể hấp thụ ánh sáng khả kiến dẫn đến hiệu quả chuyển đổi năng lượng mặt trời thành hydro kém. Để giảm độ rộng vùng cấm, người ta pha tạp hợp kim cho-nhận lên vật liệu TiO_2 đồng thời tăng nồng độ của hợp kim, điều này không những làm giảm năng lượng vùng cấm mà còn có thể đồng thời làm tăng cường độ hấp thụ ánh sáng ở vùng bước dài và giảm khối lượng hiệu dụng toàn vùng [30].



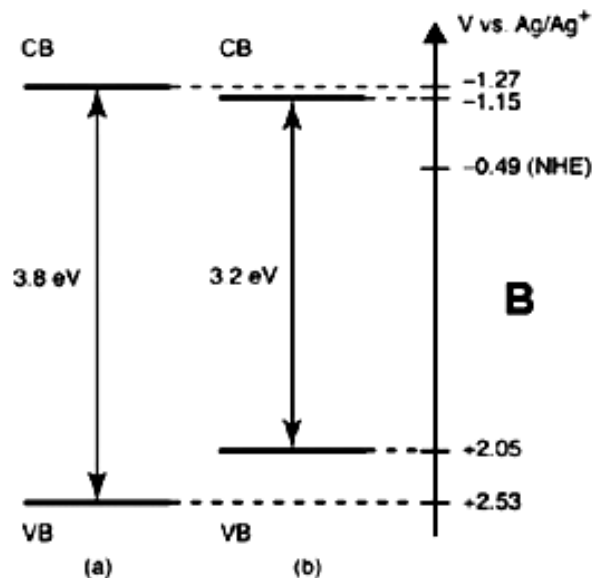
Hình 1.5. Sự biến đổi của hàm Kubelka-Munk đối với năng lượng kích thích [29]



Hình 1.6. Dải độ rộng vùng cấm của một số chất bán dẫn [30]

Sasaki và Watanable đã nghiên cứu tính chất quang học của các lá nano TiO_2 .

Kết quả cho thấy, hiệu ứng kích thước lượng tử làm cho số lượng TiO_2 ở vùng biên lớn dẫn đến sự hấp thụ ánh sáng của lá nano TiO_2 tăng lên [31]. Điều này cũng được làm sáng tỏ trong một nghiên cứu của Sato và cộng sự [32], ngoài ra cũng cho thấy rằng có sự tương đồng giữa mật độ trạng thái của TiO_2 dạng khối và lá nano TiO_2 . Trong vùng hóa trị, trạng thái 2p của O đang liên kết với trạng thái 3d của Ti. Vùng dẫn gồm các trạng thái 3d t_{2g} của Ti. Sự giống nhau trong vùng dẫn cho thấy sự giống nhau về các đặc điểm liên kết và phân tách trường tinh thể ở trạng thái 3d của Ti trong TiO_2 dạng khối và lá nano. Năm 2004, Sasaki và đồng nghiệp [33] cũng đã chứng minh năng lượng vùng cấm của TiO_2 là 3,82 eV và bờ dưới của vùng dẫn đối với lá nano TiO_2 cao hơn khoảng 0,1 V so với TiO_2 pha anatase dạng khối, trong khi bờ trên của vùng hóa trị lại thấp hơn 0,5 V (Hình 1.7). Điều này cho thấy rằng các cặp điện tử và lỗ trống quang sinh trong lá nano TiO_2 có tính khử và tính oxy hóa mạnh hơn trong TiO_2 nanatase dạng khối. Hiệu ứng kích thước lượng tử xuất hiện trong lá nano với kích thước lớn hơn so với TiO_2 anatase làm cho sự dịch chuyển của bờ dưới vùng dẫn có năng lượng cao hơn, trong khi bờ trên của vùng hóa trị bị dịch chuyển về mức năng lượng thấp hơn. Độ lớn của sự dịch chuyển này phụ thuộc vào khối lượng hiệu dụng của điện tử và lỗ trống, khối lượng hiệu dụng càng lớn thì độ dịch chuyển của vùng năng lượng càng lớn.



Hình 1.7. Giản đồ minh họa cấu trúc vùng năng lượng electron của TiO_2 anatase (a) lá nano và (b) khối [33]

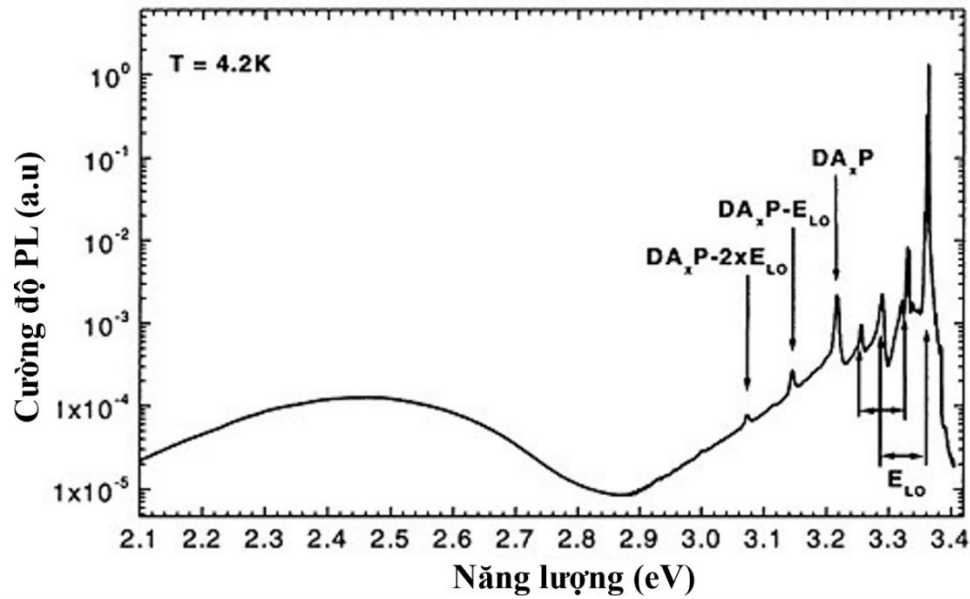
1.1.2.2. Một số tính chất vật lý của ZnO

a. Tính chất điện của ZnO

Tương tự như TiO_2 , ZnO cũng là chất bán dẫn loại n có độ rộng vùng cấm lớn 3,37 eV ở nhiệt độ phòng. Ở nhiệt độ thấp, ZnO là chất cách điện nếu ở dạng tinh khiết. Ở nhiệt độ thường, bề dưới của vùng dẫn có 2 mức donor nông là 0,05 eV và 0,15 eV, do đó ở nhiệt độ thường năng lượng kích hoạt nhỏ nên không có sự nhảy electron lên vùng dẫn dẫn đến tính điện kém của ZnO. Tuy nhiên khi ở nhiệt độ cao khoảng 200°C - 400°C , năng lượng kích hoạt lớn dẫn đến các trạng thái exciton trở nên kích thích và nhảy lên vùng dẫn dẫn đến tính dẫn điện của ZnO.

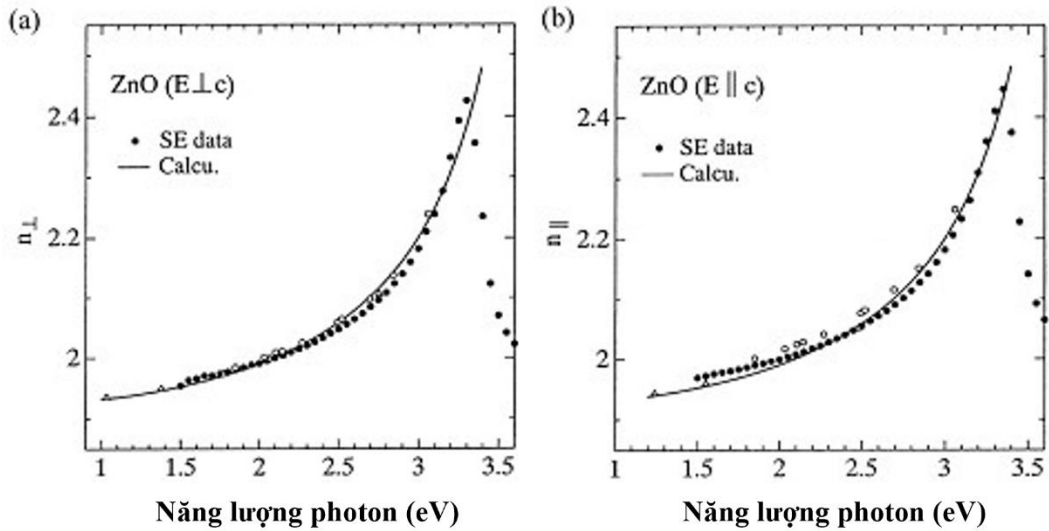
b. Tính chất quang của ZnO

Tính chất quang của ZnO phụ thuộc mạnh vào sự tái hợp các trạng thái kích thích của exciton có trong ZnO [34]. Năng lượng liên kết của exciton tự do lớn khoảng 60 meV làm cho các exciton ổn định ở nhiệt độ phòng. Ở nhiệt độ cao, năng lượng liên kết của exciton với vùng hóa trị khoảng 4,7 meV đối với ZnO không pha tạp. Khi ZnO được pha tạp thì dẫn đến bất thường trong cấu trúc tinh thể tạo ra các trạng thái exciton trong vùng cấm do đó ảnh hưởng đến sự hấp thụ ánh sáng của tinh thể. Trạng thái của các exciton liên kết với electron trong vùng dẫn hoặc lỗ trống của vùng hóa trị trong cấu trúc tinh thể chất bán dẫn. Khi pha tạp ZnO với Li và Na không thấy mức năng lượng acceptor nông trong vùng cấm, mà chỉ thấy hai electron ở trạng thái exciton liên kết được tạo thành bởi sự ghép đôi thành 1 trạng thái 2 electron với spin bằng không, hai electron này sẽ liên kết với lỗ trống của vùng dẫn. Tuy nhiên, khi pha tạp N lên ZnO tạo ra mức năng lượng acceptor nông, hình thành sự tái tổ hợp cặp donor-acceptor với mức năng lượng 165 meV, tạo ra một dải phổ phát quang từ màu lam sang màu xanh lục và được coi là bản sao của phonon quang dọc (Hình 1.8).



Hình 1.8. Phổ huỳnh quang điện hình của ZnO loại n được đo ở 4,2K [34]

Năm 2003, Ashkenov và cộng sự [35] đã xác định các giá trị hằng số điện môi và các mode phonon của ZnO bằng phép đo quang phổ hồng ngoại với ánh sáng phân cực elip ($300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), được thể hiện ở Bảng 1.3. Đồng thời nghiên cứu cũng chỉ ra một sự dịch chuyển nhỏ của tần số phonon quang dọc giữa màng ZnO và ZnO dạng khối. Điều này được giải thích là do sự tồn tại của các lỗ trống trong màng ZnO. Một nghiên cứu của Yoshikawa và Adachi [36] cũng đã xác định được sự phụ thuộc của hàm điện môi phức đối với ánh sáng phân cực vuông góc và song song trong dải năng lượng photon từ 1,5 đến 5,0 eV ở nhiệt độ phòng. Ngoài ra, các hằng số quang liên quan đến hàm điện môi như chiết suất, hệ số hấp thụ và hệ số phản xạ cũng được xác định. Từ dữ liệu Hình 1.9 xác định được hằng số điện môi trong điện trường tĩnh và tần số cao là $\epsilon_{\infty} = 3,68$; $\epsilon_S = 7,20$ đối với $E \perp c$ và $\epsilon_{\infty} = 3,72$; $\epsilon_S = 8,49$ đối với $E \parallel c$.



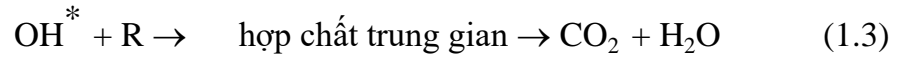
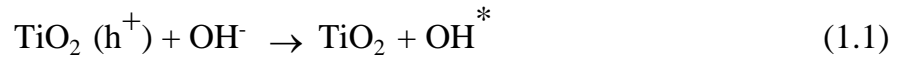
Hình 1.9. Sự tán sắc chiết suất của ZnO đối với $E \perp c$ (a) và $E \parallel c$ (b) bên dưới bờ hấp thụ cơ bản. Đường chấm chấm biểu thị cho số liệu phổ phân cực elip còn đường liền nét biểu thị cho số liệu tính toán. [34]

Bảng 1.3. Hằng số điện môi trong điện trường tĩnh và tần số cao của ZnO

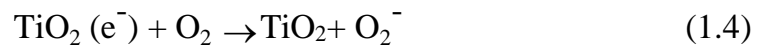
		Màng mỏng	Khối
Điện trường tĩnh	$E \perp c$	7,46 (0,05)	7,77 (0,03)
	$E \parallel c$	8,59 (0,07)	8,91 (0,09)
Điện trường biến thiên với tần số cao	$E \perp c$	3,61 (0,01)	3,70 (0,01)
	$E \parallel c$	3,76 (0,10)	3,78 (0,05)

1.1.3 Tính chất quang xúc tác của TiO_2 , ZnO

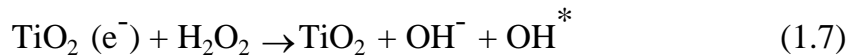
Phản ứng quang xúc tác xảy ra khi chất bán dẫn được chiếu sáng bằng ánh sáng có năng lượng phù hợp (bằng hoặc lớn hơn độ rộng vùng cấm). Sau khi các hạt nano hấp thụ năng lượng của photon, các electron được kích thích sẽ dịch chuyển từ vùng hoá trị (VB) lên vùng dẫn (CB) dẫn đến một lỗ trống (h^+) ở vùng hoá trị. Đối với TiO_2 sau khi hấp thụ photon với năng lượng bằng hoặc cao hơn độ rộng vùng cấm của nó ($>3,0$ eV) tương ứng với bước sóng khoảng 410 nm tạo ra cặp electron (e^-) và lỗ trống (h^+). Các e^- và h^+ quang sinh ra được khuếch tán đến bề mặt của các hạt bán dẫn và thực hiện các quá trình oxy hóa khử. Trong vùng hóa trị, quá trình oxy hóa xảy ra khi lỗ trống phải đủ dương để oxy hoá ion OH^- hoặc H_2O tạo thành các gốc OH^* (tác nhân oxy hoá) thông qua chuỗi phản ứng sau:



Trong khi đó, các electron tương tác với oxy phân tử bị hấp thụ trên bề mặt tạo ra các anion superoxide O_2^- . Khi chiếu sáng, các anion này tương tác với một photon tạo thành peroxide hydro HO_2^* và các gốc hydroxyl theo các phản ứng sau:

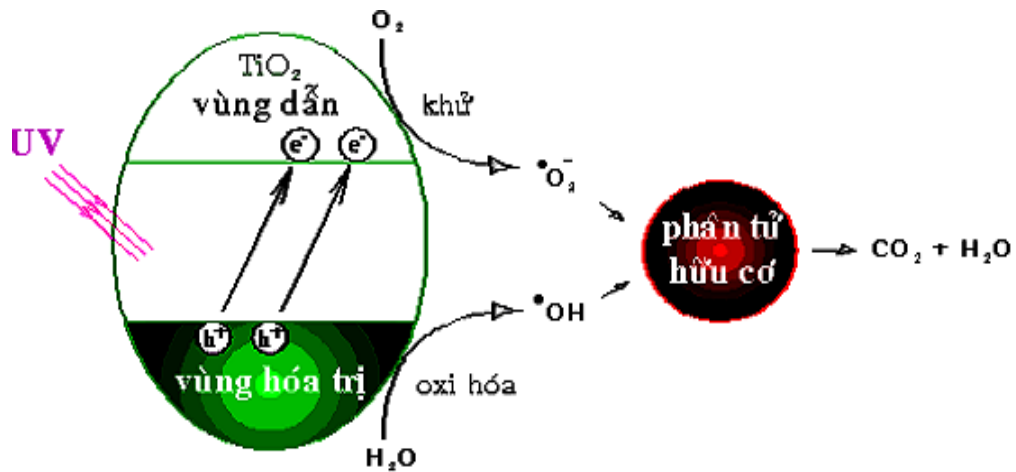


H_2O_2 sinh ra làm gia tăng sự phân hủy quang:



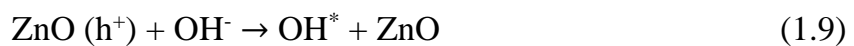
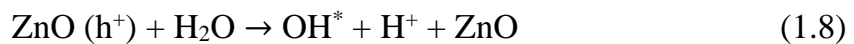
Khả năng oxy hóa cao của gốc hydroxyl có thể được coi là yếu tố quan trọng của quá trình phân hủy bằng quang học các hợp chất hữu cơ. Sau một chuỗi các phản ứng, hợp chất hữu cơ bị phân hủy thành CO_2 và nước.

Khi bề mặt chất xúc tác quang bị kích thích thì quá trình oxy hoá khử diễn ra theo các phương trình từ (1.4) đến (1.7). Qua đó cho thấy, quá trình quang hóa trên bề mặt của chất xúc tác quang phụ thuộc vào cặp electron-lỗ trống. Trong đó, lỗ trống, gốc OH^* , O_2^- và HO_2^* là các chất trung gian có khả năng oxy hóa rất cao và có khả năng oxy hoá phần lớn các chất hữu cơ. Vì vậy, người ta thường sử dụng TiO_2 để xử lý môi trường, diệt khuẩn... Tuy nhiên, đối với pin mặt trời chất màu nhạy quang (DSSC), các phản ứng trên sẽ phân huỷ các chất màu hữu cơ có trong pin khi pin hoạt động trong điều kiện thực tế với sự có mặt của tia tử ngoại, dẫn đến tuổi thọ của pin bị giảm xuống. Cơ chế quang xúc tác được minh họa trên hình 1.10.



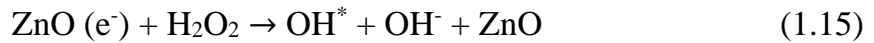
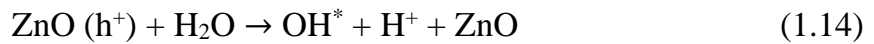
Hình 1.10. Minh họa cơ chế quang xúc tác của TiO_2

ZnO là chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm khoảng 3,37 eV, năng lượng liên kết lớn (60 meV) và có tính chất quang học tương tự như TiO_2 . Tuy nhiên, hoạt tính quang xúc tác của ZnO yếu hơn so với TiO_2 . Khi ZnO được cảm ứng quang bởi ánh sáng mặt trời với năng lượng quang tử ($h\nu$) bằng hoặc lớn hơn năng lượng hoạt hóa E_g thì electron từ vùng hóa trị sẽ chuyển lên vùng dẫn. Quá trình cảm ứng này tạo ra cặp electron - lỗ trống. Các cặp electron - lỗ trống sẽ di chuyển đến bề mặt của ZnO và tham gia vào các quá trình oxy hóa khử. Tại vùng hóa trị, lỗ trống phản ứng với nước và ion hydroxide để tạo ra các gốc hydroxyl OH^* và RX^+ :



Tại vùng dẫn, các electron e^- phản ứng với oxy để tạo ra các gốc anion superoxide $\text{O}_2^{\cdot-}$ và hydro peroxide HO_2^* . Các hydro peroxide sau đó sẽ phản ứng để tạo thành các gốc hydroxyl. Các gốc hydroxyl là tác nhân oxy hóa rất mạnh sẽ phản ứng với các chất ô nhiễm hữu cơ hấp phụ trên bề mặt của ZnO tạo ra các hợp chất trung gian. Các chất trung gian này tiếp tục phản ứng tạo thành các hợp chất vô cơ như CO_2 , H_2O . Hoạt tính xúc tác quang bị ảnh hưởng bởi khả năng tạo ra cặp electron-lỗ trống quang sinh. Hạn chế lớn về hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO là tốc độ tái hợp nhanh của cặp electron-lỗ trống quang sinh gây nhiều phản ứng phân hủy quang. Ngoài ra, hiệu suất chuyển đổi năng lượng mặt trời của ZnO bị ảnh hưởng bởi khả năng hấp thụ quang học của nó mà điều này lại liên quan đến độ rộng vùng cấm của nó. Do đó, để tăng hoạt tính xúc tác quang của ZnO cần cải thiện tính chất

quang học của ZnO bằng cách giảm năng lượng vùng cấm và ức chế sự tái hợp của cặp electron-lỗ trống quang sinh.



1.2. Tổng quan về vật liệu TiO₂, ZnO biến tính

Để mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu quang xúc tác bán dẫn TiO₂, ZnO, thì thường biến tính các vật liệu này bằng các 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 [37-39].

1.2.1. Tổng quan về vật liệu TiO₂ biến tính

Khi pha tạp vào vật liệu bán dẫn TiO₂ bằng các nguyên tố kim loại như 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) thì cation Ti⁴⁺ trong TiO₂ được thay thế bằng ion kim loại và anion O²⁻ khó bị thay thế bởi các anion khác do sự khác biệt về trạng thái điện tích và bán kính ion [39-43]. Tính chất của vật liệu TiO₂ biến tính phụ thuộc vào bản chất, tính chất, hàm lượng của nguyên tố pha tạp và phương pháp biến tính [43]. 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 [44].

Khi pha tạp vật liệu TiO₂ 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. Điều này được giải thích do việc tổ hợp trạng thái 2p của O với trạng thái p của các nguyên tố pha tạp làm cho mức năng lượng của vùng hóa trị được đẩy lên trên dẫn đến làm giảm năng lượng vùng cấm của TiO₂ [44]. Nguyên tố nitrogen thường được dùng để pha tạp vào vật liệu TiO₂ (N-TiO₂) [45, 46]. Nguyên nhân là do N có kích thước

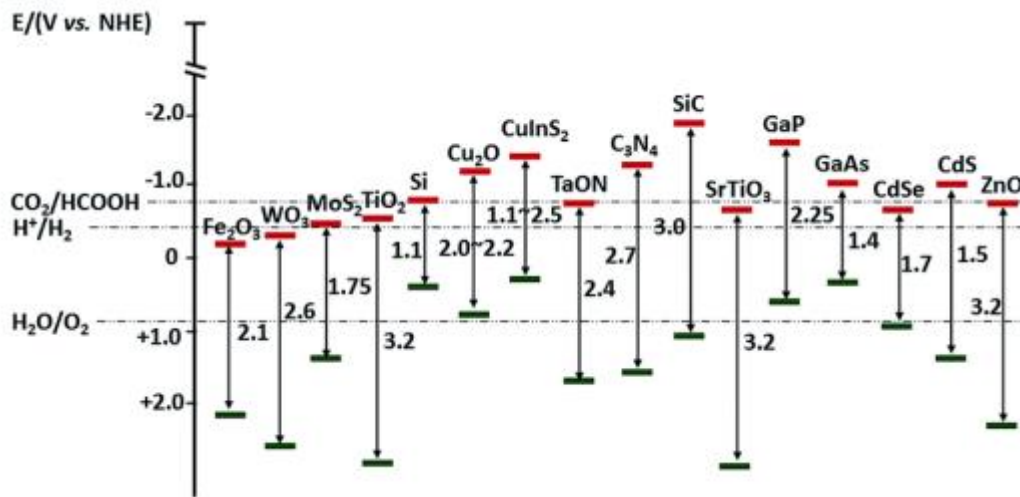
nguyên tử gắn với O và có độ bền hóa học cao, do đó sẽ có tác dụng hình thành các mức năng lượng trong vùng cấm và làm giảm sự tái hợp của các cặp electron - lỗ trống của TiO_2 , qua đó làm tăng cường hiệu suất xúc tác quang [46].

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 [45-47]. Tiêu biểu như phân tử phức Ru được gắn vào vật liệu TiO_2 sẽ có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến là do khi phân tử phức Ru được kích thích, các electron được sinh ra và dịch chuyển sang TiO_2 tham gia phản ứng xúc tác [45].

Ngoài ra, một phương pháp biến tính phổ biến là biến tính TiO_2 với chất bán dẫn khác (như kết hợp với các oxit Fe_2O_3 , ZnO , CdS , MoO_3 , WO_3 , SnO_2 , ZrO_2 , ZnS). Tại lớp tiếp giáp của hai vật liệu xảy ra quá trình dịch chuyển điện tích khi được kích thích do sự khác nhau giữa hai cấu trúc vùng năng lượng. Quá trình dịch chuyển điện tích này làm giảm khả năng tái hợp của các cặp electron - lỗ trống và nhờ đó làm tăng cường hiệu suất xúc tác. Quá trình dịch chuyển điện tích này phụ thuộc vào sự kết cặp của các chất bán dẫn với nhau và được quyết định bởi vị trí của các mức năng lượng (đỉnh vùng hóa trị và đáy vùng dẫn) so với các mức năng lượng của TiO_2 [48].

Độ rộng vùng cấm của oxit sắt (Fe_2O_3) nhỏ (2,0 – 2,2 eV). Khi bị kích thích bởi ánh sáng tử ngoại, các electron của TiO_2 được kích thích di chuyển lên vùng dẫn và có xu hướng chuyển sang vùng dẫn của Fe_2O_3 do đáy vùng dẫn của Fe_2O_3 có năng lượng thấp hơn do đó làm tăng quá trình tách điện tử và làm tăng hiệu suất xúc tác của vật liệu [49].

Ngoài ra, Cu_2O là một chất bán dẫn loại p có năng lượng vùng cấm nhỏ (2,0 eV) và có khả năng hấp thụ ánh sáng đáng kể trong vùng khả kiến. Do đó, việc kết hợp TiO_2 với Cu_2O để điều chế vật liệu composit $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ sẽ làm tăng hoạt tính xúc tác quang và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến của vật liệu [50].



Hình 1.11. Vị trí của đỉnh vùng hoá trị và đáy vùng dẫn của một số chất bán dẫn [48]

Vật liệu TiO₂ còn được biến tính bằng cách lắng đọng các hạt nano kim loại quý (Au, Ag, Pd, Pt và Ru). Khi bị kích thích bởi ánh sáng khả kiến thì mức Fermi của các hạt nano kim loại Ag và Au được nâng lên và quá trình chuyển dịch điện tích từ các hạt nano kim loại sang TiO₂ [51].

Mặt khác, để khắc phục các nhược điểm của vật liệu truyền thống, vật liệu TiO₂ được biến tính bằng vật liệu carbon (carbon hoạt tính, carbon nano ống, graphene và polymer bán dẫn có cấu trúc giống graphite là g-C₃N₄), từ đó cải thiện hoạt tính xúc tác và độ bền của vật liệu truyền thống TiO₂ [52][53].

1.2.2. Tổng quan về vật liệu ZnO biến tính

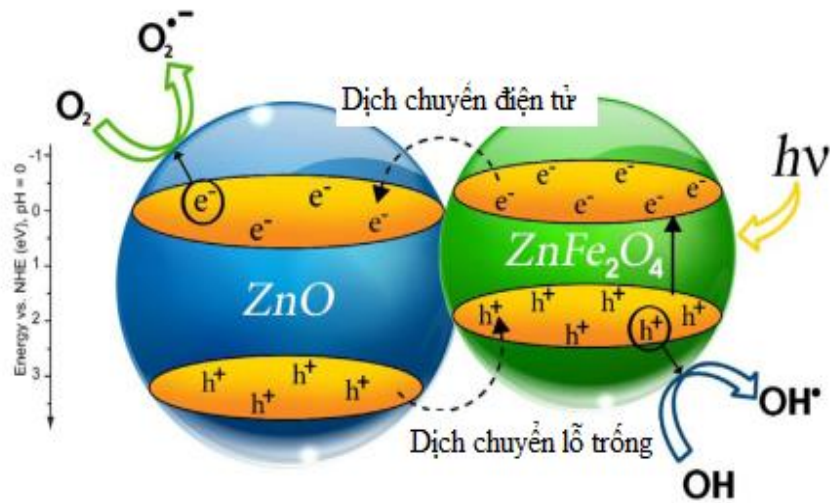
Các vật liệu bán dẫn như TiO₂, ZnO được xem là xúc tác cho quá trình quang xúc tác do có độ nhạy ánh sáng cao, độ rộng vùng cấm lớn, độ ổn định hóa học và cơ học cao. Mặc dù, vật liệu TiO₂ được sử dụng phổ biến và được thương mại hoá như một chất xúc tác quang để xử lý môi trường. Tuy nhiên, ZnO có thể thay thế TiO₂ do năng lượng vùng cấm tương tự như TiO₂ (3,2 eV) và có nhiều tính chất như không độc, rẻ, có nhiều trong tự nhiên, độ bền ổn định hóa học và cơ học cao [54]. Trong nhiều công bố cho thấy rằng ZnO có hiệu quả xúc tác cao hơn TiO₂ trong quá trình phân hủy một số chất ô nhiễm hữu cơ với một số điều kiện nhất định [55] [56]. Mặc dù vậy, ZnO cũng có một số nhược điểm như tốc độ tái tổ hợp nhanh của cặp electron-lỗ trống quang sinh và năng lượng lượng tử thấp trong phản ứng quang xúc tác trong dung dịch, do đó cần cải thiện vật liệu ZnO để đáp ứng yêu cầu xúc tác trong quá trình xử lý môi trường. Vì vậy, 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 tổ hợp của cặp electron- lỗ trống quang sinh [57].

Jia và cộng sự [58] đã pha tạp vật liệu ZnO bằng kim loại La và ứng dụng vật liệu La-ZnO để phân hủy Rhodamine B. Kết quả cho thấy, hiệu suất quang hóa của vật liệu quang xúc tác La - ZnO cao hơn ZnO tinh khiết và vật liệu có tỉ lệ pha tạp La khoảng 2% cho hiệu quả xúc tác tốt nhất. Điều này được giải thích là do khi La^{3+} hòa tan vào ZnO sẽ tạo ra nhiều khuyết tật bề mặt hơn và hình thành một lớp tích điện không gian trên bề mặt làm cản trở sự tái hợp của cặp electron - lỗ trống quang sinh, do đó góp phần cải thiện hoạt tính quang xúc tác của vật liệu La - ZnO. Ngoài ra, trong một nghiên cứu của Anandan và cộng sự cho thấy vật liệu La-ZnO có hiệu suất lượng tử cao hơn TiO_2 và có khả năng quang hoá hoàn toàn chlorophenol hoặc 2,4,6-trichlorophenol [55]. Vật liệu Ln-ZnO (Ln=La, Nd, Sm) được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân polymer cho thấy Ln^{3+} phân tán đều trên hạt nano ZnO ở dạng oxit Ln_2O_3 và trong thời gian chiếu xạ rất ngắn, vật liệu La-ZnO có khả năng quang hoá hoàn toàn các dẫn xuất của phenol [59].

Khi pha tạp Fe lên vật liệu nano ZnO sẽ làm giảm năng lượng vùng cấm và tạo ra nhiều vị trí khuyết tật do đó làm tăng hoạt tính quang xúc tác so với các hạt nano ZnO không pha tạp. Kích thước tinh thể giảm cùng với sự gia tăng nồng độ pha tạp [60]. Vật liệu nano ZnO pha tạp Fe có bề mặt nhẵn bóng và phân bố đồng đều hơn so với vật liệu ZnO tinh khiết. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu Fe-ZnO lớn hơn và có nhiều nhóm hydroxyl trên bề mặt hơn so với vật liệu ZnO. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu Fe-ZnO tăng khi nồng độ Fe^{3+} pha tạp nhỏ. Vật liệu 0,1% Fe-ZnO cho hiệu suất phân hủy methylen xanh cao hơn gấp 2,19 lần so với vật liệu ZnO tinh khiết. Điều này được giải thích là do ở nồng độ nhỏ các ion Fe^{3+} có thể hoạt động như các lỗ trống và bẫy điện tử, ức chế sự tái tổ hợp của lỗ trống electron, mặt khác khi nồng độ pha tạp cao, ion Fe^{3+} đưa vào mạng tinh thể đã trở nên bão hoà do đó, ion Fe^{3+} dư thừa sẽ kết hợp với ZnO thành pha riêng biệt làm giảm hoạt tính xúc tác quang [60].

Vật liệu ZnO được pha tạp bởi các chất bán dẫn như ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ,... tạo thành hệ đồng xúc tác [61]. Khi pha tạp ZnO bởi ZnFe_2O_4 bằng phương pháp siêu âm thu được vật liệu 4% $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ có năng lượng vùng cấm (1,91 eV) nhỏ hơn so với ZnO tinh khiết (3,18 eV) và có khả năng phân hủy hoàn toàn methylen xanh trong 100 phút phản ứng dưới ánh sáng mặt trời [62]. Ngoài ra, vật liệu ZnO- ZnFe_2O_4 được tổng hợp bằng phương pháp vi nhũ làm năng lượng vùng cấm của ZnO giảm từ 3,2 eV xuống 2,2 eV và hiệu suất quang xúc tác được cải thiện 40% so với hạt nano ZnO [63]. Điều này được giải thích là do ferit có năng lượng vùng cấm nhỏ

hơn so với ZnO (3,2 eV) nên có sự chuyển electron từ ferit sang ZnO và sự chuyển dịch lỗ trống từ vùng hoá trị của ZnO tới vùng hoá trị của ferit do đó làm giảm sự tái hợp của electron và lỗ trống trong ZnO [64].



Hình 1.12. Cơ chế quang xúc tác của vật liệu ZnO-ZnFe₂O₄ [63]

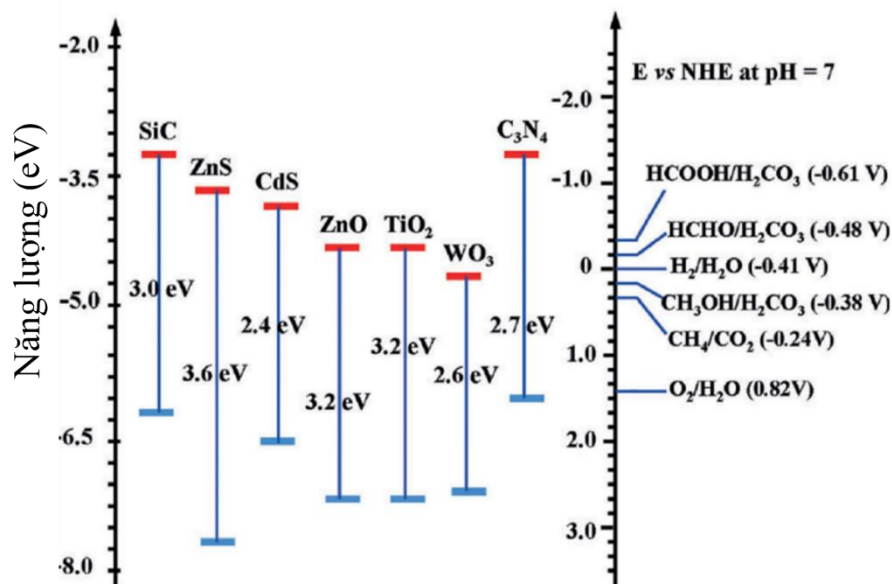
Vật liệu NiFe₂O₄/ZnO được tổng hợp bởi phương pháp phản ứng ở trạng thái rắn bằng cách nung hỗn hợp NiFe₂O₄, ZnO và theo tỉ lệ 1:20:10 rồi nung ở 800 °C trong 10 giờ [65] có năng lượng vùng cấm (1,71 eV) nhỏ hơn so với ZnO (3,12 eV) và cao hơn NiFe₂O₄ tinh khiết (1,6 eV). Hiệu suất phân hủy methylen xanh dưới tia cực tím và sáng sáng mặt trời của vật liệu NiFe₂O₄/ZnO cao hơn ZnO tinh khiết sau 70 phút phản ứng. Đó đó, vật liệu quang xúc tác NiFe₂O₄/ZnO có tiềm năng trong việc ứng dụng xử lý các chất hữu cơ độc hại từ nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp.

1.3. Quá trình quang khử

1.3.1. Cơ sở của quá trình quang khử CO₂

Khí CO₂ là một phân tử mạch thẳng và có độ ổn định nhiệt động lực học cao. Hơn nữa, độ ái lực electron cao và liên kết phân cực cho thấy CO₂ có lợi trong việc nhận electron hơn là cho electron. Việc thêm một e đơn lẻ gây ra sự uốn cong cấu trúc của phân tử CO₂ do lực đẩy giữa các điện tử nằm trên nguyên tử carbon và các cặp điện tử tự do trên nguyên tử oxy. Chất hấp phụ CO₂ được hình thành có một hàng rào thế cản thấp hơn để chấp nhận một electron vì mức LUMO giảm khi uốn cong phân tử [66]. Bước này luôn được coi là bước giới hạn tốc độ do năng lượng tái kết hợp giữa phân tử CO₂ mạch thẳng và gốc CO₂^{•-} uốn cong lớn.

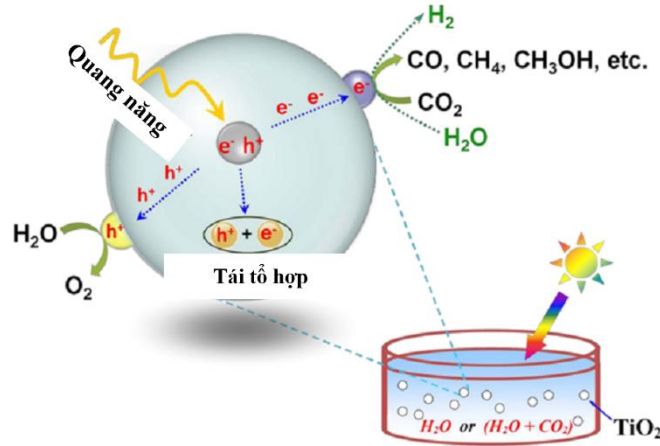
Về nguyên tắc, với các vật liệu này, quá trình quang khử CO_2 được giả thuyết tuân theo ba bước sau: (i). Kích thích vùng cấm để tạo ra cặp điện tử - lỗ trống quang sinh; (ii). Tách và sự dịch chuyển của các hạt mang electron; (iii). Khử CO_2 và khử H_2O bằng điện tử quang sinh. Trong suốt quá trình 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 ...) (Hình 1.11). 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 (hình 1.13) [67, 68] .



Hình 1.13. Vị trí bờ hấp thụ năng lượng của các vật liệu bán dẫn liên quan đến các cặp thế khử khác nhau tại $\text{pH} = 7$ trong nước [66]

Tuy nhiên, đối với việc sản xuất nhiên liệu năng lượng mặt trời trong hệ quang xúc tác như vậy, các vị trí của vùng dẫn và vùng hóa trị của vật liệu quang xúc tác cần phải phù hợp với thế oxy hóa và thế khử của khử CO_2 . Trong thực tế, chỉ một vài vật liệu bán dẫn có hoạt tính quang khử CO_2 dưới ánh sáng mặt trời. Năng lượng của bờ vùng dẫn cần phải âm hơn thế khử của $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ hoặc CO/CO_2 (hoặc hydrocarbon/ CO_2). Điều đó có nghĩa là thế của bờ vùng hóa trị cần phải dương hơn thế khử của $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Các sản phẩm chuyển hóa quang xúc tác của CO_2 có thể bao gồm HCOOH , HCHO , CH_3OH , CO , H_2 và CH_4 . Vì vậy, các sản phẩm trong quá trình quang khử CO_2 là chọn lọc và phụ thuộc vào các yếu tố như yếu tố động học, thế khử của các hạt tải quang sinh, hình thái học và diện tích bề mặt của chất quang xúc tác. Mặc dù, quang khử CO_2 có tiềm năng phát triển hơn nữa nhưng hạn chế lớn nhất hiện

nay là cho hiệu suất thấp. So với phản ứng tách nước, quá trình quang khử CO₂ phức tạp hơn và hiệu suất chuyển đổi thành nhiên liệu hydrocarbon chỉ khoảng 1% đối với vật liệu quang xúc tác đơn. Bởi vì, như trên đã nói, hầu như mỗi một phản ứng của quá trình khử CO₂ đều cần 4-8 điện tử và thế khử âm hơn.



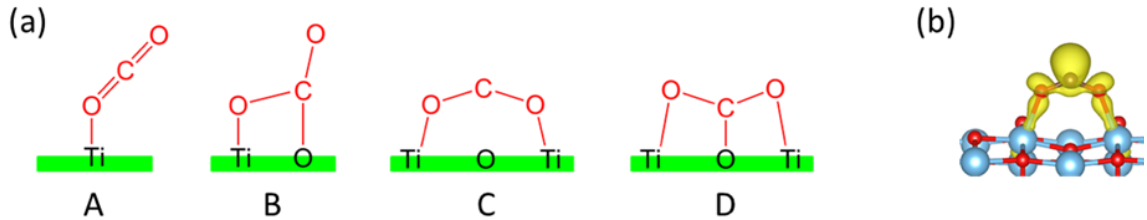
Hình 1.14. Quá trình quang hợp nhân tạo tạo ra nhiên liệu bền vững từ CO₂ và H₂O [68]

Mặc dù quá trình khử CO₂ bởi nhiều điện tử liên kết với proton thuận lợi hơn nhiều bằng cách xem xét thế oxy hóa khử tương đối thấp (như thể hiện trong phương trình (2)-(6)), do vậy việc hoạt hóa phân tử CO₂ vẫn là một bước tất yếu. Sử dụng phép đo phổ hồng ngoại phân giải theo thời gian tại chỗ, Neatu và đồng nghiệp tìm thấy rằng cacboxylat (CO₂⁻) hấp phụ trên các nút mạng chứa Ti⁴⁺ (bằng thực nghiệm), điều này cho thấy CO₂ có thể được hoạt hóa bởi các nút mạng Ti³⁺ có một điện tử dư đối với Ti⁴⁺ [69]. Do đó, cần phải biết chính xác về sự hấp phụ và hoạt hóa CO₂ trên bề mặt của chất quang xúc tác.

Quá trình	E ⁰ (V vs. NHE)	Phương trình
CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ^{•-}	- 1,90 V	(1.17)
CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCOOH	- 0,61 V	(1.18)
CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → CO + H ₂ O	- 0,53 V	(1.19)
CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → HCHO + H ₂ O	- 0,48 V	(1.20)
CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O	- 0,38 V	(1.21)
CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O	- 0,24 V	(1.22)
H ₂ O + h ⁺ → OH + H ⁺	+ 2,32 V	(1.23)
2H ₂ O + 2 h ⁺ → H ₂ O ₂ + 2H ⁺	+ 1,35 V	(1.24)
2H ₂ O + 4 h ⁺ → O ₂ + 4H ⁺	+0,82 V	(1.25)

1.3.2. Sự hấp phụ của phân tử CO₂

Quá trình hấp phụ của CO_2 đã được nghiên cứu nhiều trên các chất xúc tác quang khác nhau, đặc biệt trên titanium dioxide vì nó có độ ổn định cao trong các điều kiện quang xúc tác, chi phí rẻ và làm xúc tác của nhiều loại phản ứng như tách nước [68].

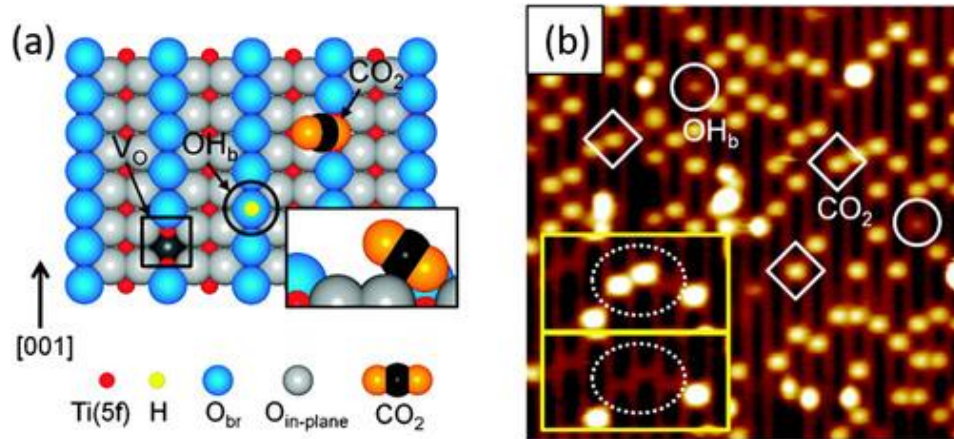


Hình 1.15. (a) Các cấu hình hấp phụ của CO_2 lên vật liệu quang xúc tác TiO_2 (101); Cấu trúc điện tử (b) minh họa mật độ spin của cấu hình C. [66]

Hình 1.13 minh họa sự hấp phụ của CO_2 trên bề mặt TiO_2 với các cấu hình hấp phụ khác nhau khi có mặt của một điện tử quang sinh. Trong đó, cấu hình của A là sự hấp phụ vật lý tuyến tính của CO_2 với một oxy của CO_2 liên kết yếu với vị trí nút mạng Ti [66]. Phân tử CO_2 cũng có thể có liên kết hóa học với bề mặt và hoạt động như một chất cho và nhận điện tử đồng thời để tạo thành cấu hình B. Cặp electron duy nhất trên oxy của CO_2 có thể phát huy khả năng hấp phụ của CO_2 trên các vị trí nút Ti và tạo thành cấu trúc hấp phụ C. Nguyên tử cacbon cũng có thể nhận được các electron từ oxy trên bề mặt TiO_2 , tạo thành cacbonat CO_3^- (D). Cấu hình bền nhất của hấp phụ CO_2 là cấu hình hấp phụ vật lý tuyến tính (A) với tương tác yếu giữa oxy với vị trí nút hấp phụ [70]. Tuy nhiên, có nhiều con đường phản ứng trong quá trình quang khử CO_2 , trong đó nó bắt đầu với sự hình thành gốc $\text{CO}_2^{\bullet-}$. Bước này được phát hiện bằng quang phổ hồng ngoại trên bề mặt của TiO_2 dưới ánh sáng UV. Về mặt lý thuyết, $\text{CO}_2^{\bullet-}$ cũng được phát hiện là được kích hoạt bởi CO_2 khi TiO_2 được pha tạp bởi các nguyên tố [71]. Hơn nữa, cấu trúc điện tử của $\text{CO}_2^{\bullet-}$ được hoạt hoá sẽ bị thay đổi, và quỹ đạo phân tử không bị chiếm giữ thấp nhất của $\text{CO}_2^{\bullet-}$ có thể thấp hơn so với vùng dẫn của TiO_2 . Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho việc khử CO_2 . Đối với $\text{CO}_2^{\bullet-}$ được hoạt hoá, như được biểu diễn trong cấu hình C cho thấy rằng CO_2 hấp phụ có cấu hình uốn cong và ở góc OCO là $136,9^\circ$. Mật độ spin điện tử phần lớn tích tụ xung quanh oxy của CO_2 được hấp phụ (Hình 1.15 (b)). Điều này chỉ ra rằng sự chuyển điện tử được tạo ra bởi quang từ bề mặt TiO_2 sang CO_2 để tạo thành $\text{CO}_2^{\bullet-}$. Sự hấp phụ và hoạt hóa CO_2 có thể bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố, bao gồm các khuyết tật bề mặt và hiệu ứng solvat hóa, sẽ được thảo luận trong các phần sau.

1.3.2.1. Các khuyết tật bề mặt đối với sự hấp phụ CO_2

Trong quá trình tổng hợp vật liệu xúc tác quang tạo ra các khuyết tật trên bề mặt vật liệu và đôi khi hoạt động như các vị trí phản ứng tích cực vì chúng thay đổi cấu trúc hình học và cấu trúc điện tử của chất xúc tác quang. Ví dụ, khuyết thiếu oxy (V_O) trong hệ TiO_2 được xác định là tham gia vào quá trình hấp phụ và hoạt hóa phân tử CO_2 trong quá trình quang khử. Hình 1.16 (a) thể hiện sơ đồ về sự hấp phụ CO_2 ở vị trí V_O trên bề mặt TiO_2 (110) [72].



Hình 1.16. (a) Giản đồ thể hiện khuyết oxy (V_O , hình vuông màu đen), một cầu hydroxyl (OH_b , vòng tròn màu đen) và một phân tử CO_2 bị hấp phụ tại vị trí V_O trên bề mặt TiO_2 (110) (1×1) bị khử; (b) Hình ảnh STM (1,5V, 5pA, 15 nm x 15 nm) của bề mặt TiO_2 (110) sau khi hấp phụ CO_2 ở 55K [66]

Một trong những nguyên tử oxy của CO_2 nằm ở vị trí V_O và phân tử CO_2 bị nghiêng ra khỏi bề mặt một góc 57° dọc theo hướng $[110]$. Cấu hình hấp phụ tuyến tính đặc biệt này có năng lượng hấp phụ là 0,44 eV. Sử dụng kính hiển vi quét đường hầm (STM), Lee và đồng nghiệp đã khảo sát sự hấp phụ của CO_2 trên bề mặt của pha rutile bị khử (110) ở nhiệt độ 55 K. Như được minh họa trong Hình 1.16 (b), các phân tử CO_2 (điểm sáng) chiếm tất cả các vị trí V_O hơn là OH_b (các điểm tối). Các hình ảnh STM bên trong minh họa hai phân tử CO_2 trước và sau khi khuếch tán nhiệt từ các vị trí V_O của chúng (chấm elip), trong đó miêu tả sự hấp phụ phân tử CO_2 thuộc vị trí V_O . Các kết quả này phù hợp với các kết quả STM của các nhóm nghiên cứu khác, các kết quả đều cho thấy CO_2 có thể hấp phụ tại vị trí V_O trên bề mặt TiO_2 (110) với độ ổn định tốt [73].

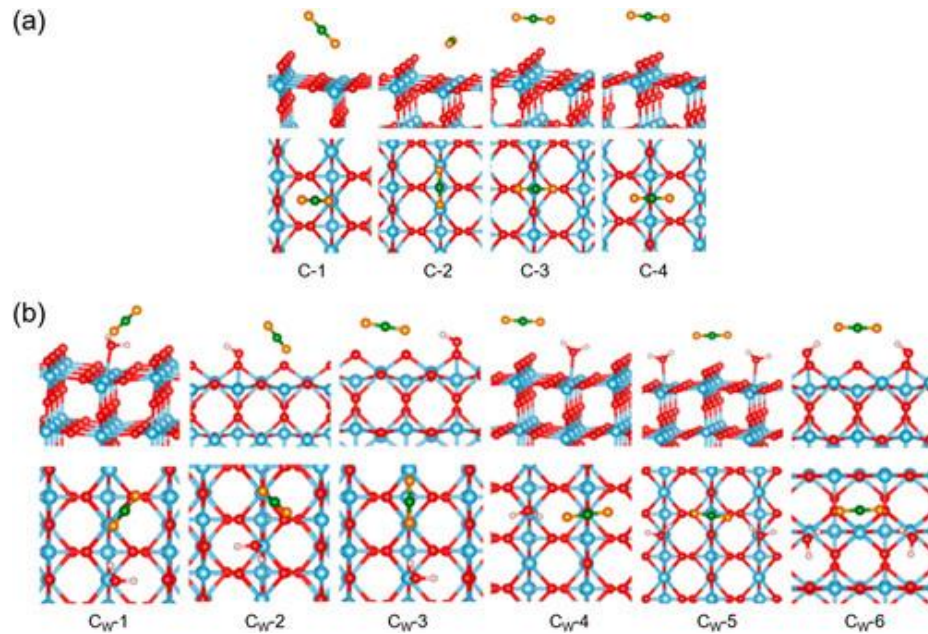
Nói chung, các khuyết thiếu oxy đóng một vai trò quan trọng trong quá trình quang khử CO_2 trên bề mặt của chất xúc tác quang. Các vị trí khuyết thiếu cải thiện đáng kể sự hấp phụ và hoạt hóa CO_2 khi các phân tử CO_2 hấp phụ vào chúng, điều này có lợi trong chuyển hóa CO_2 thành các sản phẩm hữu ích.

1.3.2.2. Hiệu ứng solvat hoá cho hấp phụ CO_2

Hàng loạt các thí nghiệm đã chỉ ra rằng, chất xúc tác quang khử CO₂ được tiến hành trong nước do sự tồn tại của nguồn hydro trong nó. Sử dụng H₂O như một chất khử trong vật liệu (Au, Cu)/TiO₂, Neatu et al. báo cáo một tốc độ sản xuất cao khoảng $2,2 \pm 0,3 \text{ mmol g}^{-1} \text{ giờ}^{-1}$ cho quá trình quang khử CO₂ thành CH₄ [44]. Wang và đồng nghiệp cũng phát hiện rằng quá trình quang khử của CO₂ có thể được tăng cường đáng kể khi có mặt của H₂O, sử dụng đồng xúc tác Pt @ Cu₂O trên TiO₂ [74]. Theo đó, ảnh hưởng của nước trong trường hợp này cần được làm sáng tỏ. Tương tác của CO₂ và nước thông qua các hạt nano titania đã được nghiên cứu kỹ lưỡng bằng cách sử dụng phương pháp cộng hưởng thuận từ điện tử [75]. Sự có mặt của các sản phẩm oxy hóa khử bao gồm nguyên tử H, gốc OH• và gốc CH₃• chỉ ra sự tham gia của nước vào quá trình quang khử CO₂.

Bên cạnh việc hoạt động như một chất cho H, hiệu ứng solvat hóa của H₂O cũng là một yếu tố quan trọng và đã được nghiên cứu rộng rãi. Yin và cộng sự [76] đã mô phỏng sự hấp phụ của CO₂ trên TiO₂ (110) pha rutile nằm trong môi trường nước sử dụng mô hình solvat liên tục tuần hoàn. Tổng cộng, có bốn cấu hình điển hình hấp phụ CO₂ đã được nghiên cứu và tính toán trên bề mặt pha rutil (110) như trong Hình 1.17 (a). Trong đó, C-1 là một cấu hình monodentate nghiêng với một nguyên tử oxy của CO₂ hấp phụ tại một vị trí Ti_{5c}; C-2 là một cấu hình bidentate nằm hấp phụ dọc theo bề mặt hàng Ti_{5c}; C-3 cho thấy CO₂ hấp phụ giữa hai nguyên tử oxy kề nhau; tương tự, C-4 là sự hấp phụ của CO₂ trên đỉnh của một nguyên tử oxy cầu nối. C-2 là cấu hình hấp phụ bền nhất trong pha khí với năng lượng hấp phụ là -0,34 eV. Khi xem xét hiệu ứng solvat hóa, năng lượng hấp phụ của CO₂ có thể tăng khoảng 0,3 eV so với sự hấp phụ của nó trong pha khí. Đáng chú ý, cấu hình hấp phụ CO₂ bền có thể thay đổi từ C-2 đến C-1 với hiệu ứng solvat hóa, kết quả này phù hợp với kết quả từ kính hiển vi quét đường hầm nhiệt độ thấp.

Để khai thác sâu hơn vai trò của nước, khả năng đồng hấp phụ CO₂ và H₂O trên bề mặt pha rutile (110) đã được nghiên cứu. Từ hình 1.17 (b), sáu cấu hình liên quan được xem xét và được ký hiệu là C_w-i, i = 1 ~ 6. Hiệu ứng đồng hấp phụ cũng có ảnh hưởng lớn đến sự hấp phụ CO₂ trên pha rutile (110). Liên quan đến hấp phụ CO₂ độc thân, năng lượng đồng hấp phụ của CO₂ và H₂O tăng từ -0,06 đến -0,12 eV. Năng lượng đồng hấp phụ tăng lên có thể là do liên kết hiđro giữa CO₂ và H₂O. Khi xem xét hiệu ứng solvat hóa năng lượng hấp phụ thay đổi khoảng 0,3 eV và cấu trúc hấp phụ bền nhất thay đổi từ C-2 đến C_w-2. Hơn nữa, các tương tác bề mặt với chất hấp phụ cũng được thay đổi với các thông số như trong Bảng 1.4.



Hình 1. 17: Chế độ xem phía trước (hàng trên cùng) và trên (hàng dưới) của CO_2 (a) được hấp phụ và (b) đồng hấp phụ với H_2O trên bề mặt pha rutil (110). Nguyên tử O có màu đỏ và nguyên tử Ti có màu xanh xám đối với hệ TiO_2 , nguyên tử C có màu da cam và nguyên tử O có màu xanh lục đối với phân tử CO_2 [76]

So với sự hấp phụ CO_2 đơn trong pha khí, khoảng cách của liên kết O-Ti trong C_w-1 và C_w-3 đều giảm đáng kể một khoảng 0,11 Å. Khi hiệu ứng solvat hoá xảy ra, các khoảng cách tương ứng cũng giảm một khoảng 0,1 Å. Góc OCO cũng bị ảnh hưởng bởi hiệu ứng solvat hóa và đồng hấp phụ. Hiệu ứng đồng hấp phụ mở rộng góc OCO thêm $0,5^\circ$ trong pha khí, trong khi đó hiệu ứng solvat hóa làm thay đổi góc OCO khoảng $0,1 \sim 0,7^\circ$. Một xu hướng tương tự cũng đã được phát hiện bởi báo cáo của nhóm nghiên cứu Sorescu từ quá trình đồng hấp phụ với H_2O trên pha rutil (110) ở 1/8 đơn lớp và 1 đơn lớp [77]. Các phân tử H_2O bị đồng hấp phụ nhìn chung có thể làm tăng độ bền của CO_2 trên bề mặt thông qua việc hình thành các liên kết hydro. Quá trình hấp phụ của CO_2 bị ảnh hưởng rất nhiều bởi H_2O và hiệu ứng solvat hóa thậm chí có thể thay đổi cấu hình hấp phụ bền nhất của CO_2 . Tóm lại, hiệu ứng solvat hoá và quá trình đồng hấp phụ của H_2O ảnh hưởng đáng kể đến sự hấp phụ của CO_2 .

Bảng 1.4. Năng lượng liên kết và các thông số hình học đại diện cho sự hấp phụ (được định nghĩa như C- i , $i = 1 \sim 4$) và đồng hấp phụ của các phân tử CO_2 và H_2O (được định nghĩa là CW- i , $i = 1 \sim 6$) trên bề mặt pha rutile (110) [76]

$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	PCSM	E_{bind} (eV)	O-Ti (Å)	C-O _b (Å)	O-C-O (θ)
C _w -1	-	-0.399	2.941	3.224	178.758
	+	-0.751	2.857	3.216	179.071
C _w -2	-	-0.417	2.590	3.113	178.152
	+	-0.808	2.513	3.104	178.238
C _w -3	-	-0.426	3.026	3.883	179.730
	+	-0.753	2.940	3.890	179.170
C _w -4	-	-0.296	4.728	2.821	177.377
	+	-0.647	4.707	2.827	178.144
C _w -5	-	-0.459	4.675	2.840	177.599
	+	-0.829	4.701	2.846	178.035
C _w -6	-	-0.385	4.377	3.045	178.150
	+	-0.750	4.485	2.906	178.850

1.3.3. Nhiệt động học và động học của quá trình khử CO_2

Sau khi hấp phụ của CO_2 , cần nhấn mạnh rằng cơ chế quang khử CO_2 tiếp theo, bao gồm quá trình chuyển electron và proton, cũng rất quan trọng. Cách được lựa chọn ảnh hưởng đến hiệu quả của các loại phản ứng này và thậm chí quyết định những sản phẩm cuối cùng của phản ứng. Như được hiển thị trong phương trình (2)-(6) ở phần 1.3.1, sự chuyển đổi của CO_2 thành các hợp chất hữu ích bao gồm các bước liên quan đến việc phá vỡ liên kết C=O và sự hình thành liên kết C-H. Phản ứng chuyển đổi có thể chứa đến tám điện tử và bốn proton để hình thành CH_4 . Tùy thuộc vào các trạng thái hấp phụ khác nhau của phân tử CO_2 và số lượng chuyển electron và proton, phản ứng này có thể dẫn đến sự hình thành nhiều sản phẩm khác nhau bao gồm HCOOH , HCHO , CH_3OH và CH_4 . Do đó, cơ chế quang xúc tác của CO_2 rất phức tạp.

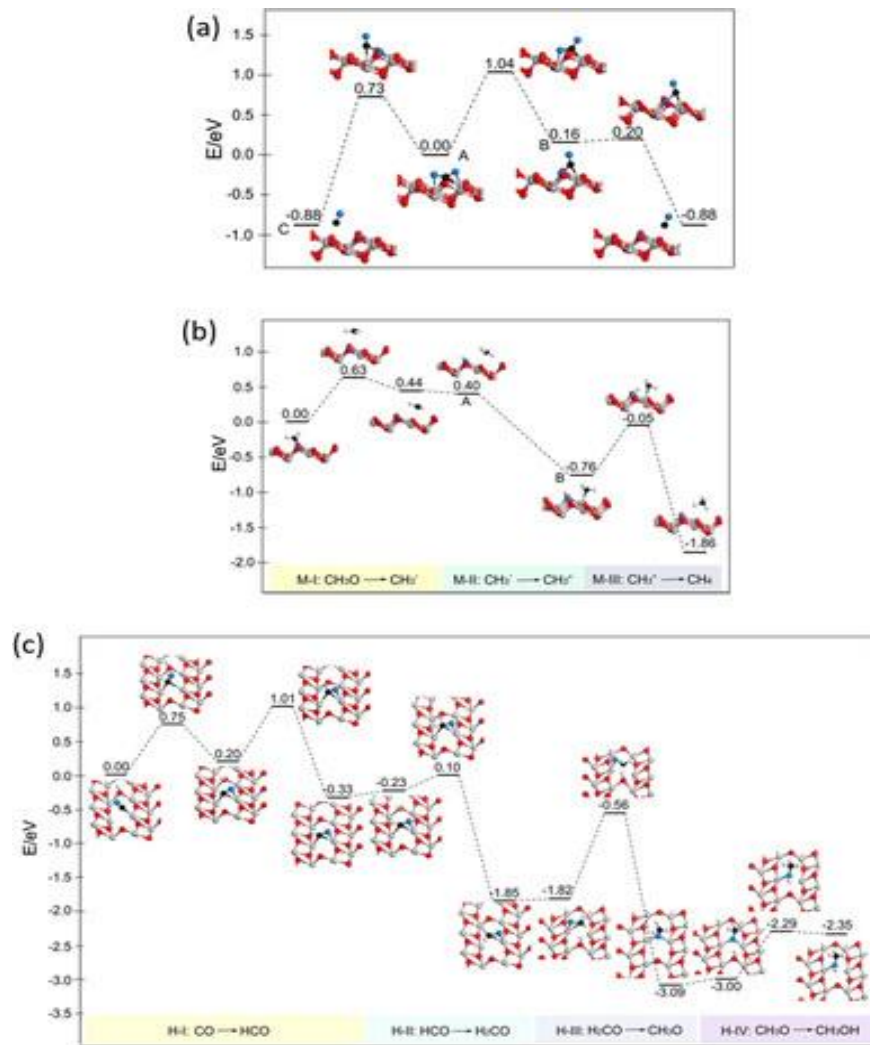
1.3.3.1. Ảnh hưởng của H_2O lên cơ chế quang khử CO_2

Trong các hệ thống quang xúc tác nước, nước có thể đóng vai trò như là chất cho cả proton (phương trình (2)-(6) ở phần 1.3.1) và electron (phương trình (7)-(9) ở phần 1.3.1). Ví dụ, phân tử H_2O bị phân ly trên bề mặt của TiO_2 thông qua nguyên tử oxy bị hấp phụ trên bề mặt Ti, tạo thành các nhóm OH đầu cuối và bắc cầu [78]. Cả OH và H bị phân ly trên bề mặt có thể tương tác với mạng phân tử H_2O bên ngoài thông qua liên kết hydro [79]. Các tương tác có thể xảy ra với môi trường nước lớn có thể có một tác động đáng kể đến cơ chế quang khử của CO_2 .

Dimitrijevic và đồng nghiệp đã đề cập đến vai trò của nước trong cơ chế khử tổng thể CO₂ trên bề mặt TiO₂ về mặt lý thuyết lẫn thực nghiệm [75]. Tỷ lệ mol 1:1 của CO₂/H₂O được sử dụng trong hệ nghiên cứu và trong quá trình chiếu sáng, nguyên tử H, gốc •OCH₃ và gốc •CH₃ được phát hiện. Điều này được đề xuất là do sự chuyển giao cạnh tranh của các điện tử sang proton bị hấp phụ và CO₂ bị hấp phụ trên bề mặt của TiO₂. Do đó, nước hoạt động như một chất nhận electron đối với các nguyên tử H được hình thành từ phản ứng của điện tử quang sinh với proton trên bề mặt. Trong nghiên cứu này, bước đầu tiên của quá trình quang khử CO₂ chính là quá trình quang khử của CO₂ thành HCOO. Trong sự có mặt của hai electron quang sinh và một proton bị hấp phụ bên cạnh phân tử CO₂, CO₂ có thể được hoạt hóa và chuyển đổi thành một formate trên bề mặt TiO₂ ($\text{CO}_2 + 2e^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCOO}^-$). Ở trạng thái chuyển tiếp, khoảng cách giữa carbon và proton bị hấp phụ là 2,1 Å. Cấu hình của CO₂ bị uốn cong (góc $\angle\text{OCO} = 140^\circ$) và liên kết mạnh với vị trí Ti gấp năm lần so với bề mặt, với độ dài liên kết Ti-O là 2,05 Å. Hàng rào thế hiệu dụng cho sự hình thành formate được tính là 0,82 eV. Hàng rào thế được kích hoạt tương đối cao là 0,82 eV giải thích cho hiệu suất tương đối thấp của quá trình quang khử CO₂ trên bề mặt TiO₂ tinh khiết ở nhiệt độ phòng.

1.3.3.2. Quá trình quang khử CO₂ trong hệ khuyết tật

Cơ chế quang khử CO₂ các khuyết tật trống oxy trên bề mặt TiO₂ đã được nghiên cứu cẩn thận bởi Ji và đồng nghiệp [80]. Như chỉ ra trong Hình 1.18 (a), CO₂ phân ly thuận lợi ở V_O (0,73 eV) hơn là ở bề mặt hoàn hảo (1,19 eV). Điều này phù hợp với các nghiên cứu trước đây đã được báo cáo bởi Sorescu [77]. Quá trình hydro hóa tiếp theo của CO thành CH₃OH và CH₄ đã được nghiên cứu kỹ lưỡng. Quá trình hydro hóa của CO thành CH₃OH theo bốn bước sau: $\text{CO} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (Hình 1.18 c). Bước xác định tốc độ chính là quá trình hydro hóa của CH₂O tạo thành CH₃O tại vị trí V_O. Hàng rào thế năng lượng được tính là 1,26 eV. Giá trị này thấp hơn bước xác định tốc độ trên bề mặt hoàn hảo 0,15 eV, điều này cho thấy rằng vị trí V_O hoạt động nhiều hơn so với vị trí Ti. Ngoài ra, bước hydro hóa của CH₃O để hình thành CH₃OH tại vị trí V_O là bước thu nhiệt 0,65 eV với hàng rào thế là 0,71 eV. Năng lượng hấp phụ của CH₃OH tạo thành ở vị trí V_O là 1,33 eV. Điều này chỉ ra rằng CH₃OH dễ dàng phân ly thành CH₃O bằng cách vượt qua một hàng rào thế nhỏ 0,06 eV.



Hình 1.18. (a) Sự hấp phụ và phân ly trực tiếp của CO_2 tại V_o . (b) Sự hình thành $\text{CH}_3\bullet$ và CH_4 . Bước M-I, sự hình thành $\text{CH}_3\bullet$ thông qua việc phá vỡ liên kết C-O; bước M-II, một bước chuyển điện tử sang $\text{CH}_3\bullet$, tạo thành một anion CH_3^- ; và bước M-III, anion CH_3^- tái kết hợp với một H_b tạo thành CH_4 . (c) Năng lượng của quá trình hydro hóa CO thành CH_3OH . Bước H-I, quá trình hydro hóa CO thành HCO; bước H-II quá trình hydro hóa HCO thành CH_2O ; bước H-III quá trình hydro hóa CH_2O thành CH_3O ; bước H-IV quá trình hydro hóa CH_3O thành CH_3OH [80].

Đối với sự hình thành CH_4 (Hình 1.18 b và c), con đường hình thành diễn ra như sau: $\text{CO} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\bullet \rightarrow \text{CH}_4$. Bước xác định tốc độ cũng là quá trình hydro hóa của CH_2O để tạo thành CH_3O tại vị trí V_o . Tuy nhiên, con đường tiếp theo từ CH_3O đến CH_4 là bước tỏa nhiệt với hàng rào thế hiệu dụng là 0,71 eV. Do đó, CH_4 dễ dàng được tạo ra tại V_o . Từ các nghiên cứu đó, khuyết thiếu oxy trên bề mặt khuyết tật hoạt động mạnh hơn so với bề mặt Ti. Điều này có thể làm giảm đáng kể hàng rào thế năng lượng của quá trình khử oxy để quá trình quang khử

CO₂ diễn ra một cách dễ dàng. Sự tái tạo của các khuyết thiếu oxy cũng được nghiên cứu. Về mặt thực nghiệm, Fujishima và cộng sự đã chỉ ra rằng O_V có thể được tạo ra dưới ánh sáng UV trong suốt quá trình sinh O₂. Về mặt lý thuyết, Selloni và cộng sự đã báo cáo rằng O_V có thể được tạo ra với hàng rào thế thấp trong sự có mặt của các lỗ trống [81]. Do đó, nguyên tử oxy có thể là được loại bỏ để tái tạo khuyết tật trống O trong hệ TiO₂.

1.4. Các phương pháp chế tạo vật liệu có kích thước nano

Để thu được các vật liệu có cấu trúc, hình dạng, hình thái, kích thước nano, theo mong muốn thì cần có các phương pháp tổng hợp vật liệu thích hợp. Do kích thước và hình dạng của hạt vật liệu là yếu tố quyết định tới các ứng dụng của vật liệu, vì vậy, việc kiểm soát hình dạng và kích thước đồng nhất của các hạt nano trong quá trình tổng hợp vật liệu chính là mối quan tâm hàng đầu của các nhà khoa học trong ngành khoa học vật liệu.

Thông thường có hai phương pháp để tổng hợp vật liệu nano đó là phương pháp từ trên xuống và phương pháp từ dưới lên. Ngoài ra, các phương pháp Sol-gel, phương pháp thủy nhiệt và phương pháp lò vi sóng đã và đang là những phương pháp chế tạo vật liệu kích thước nano được quan tâm nhất hiện nay [82-84].

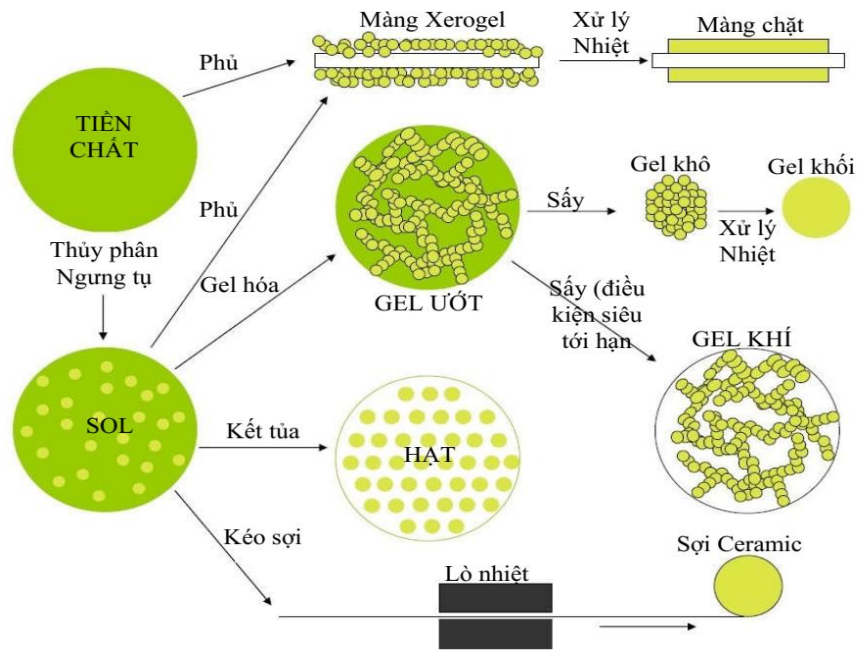
Tổng hợp vật liệu bằng phương pháp từ dưới lên thường có hạn chế trong việc kiểm soát hình thái, kích thước và độ phân tán hạt của vật liệu [85]. Các hạt vật liệu thu được từ phương pháp từ dưới lên thường có dạng hình cầu gây ra bởi sức căng bề mặt. Ngoài ra, phương pháp tổng hợp phương pháp từ dưới lên sẽ làm thay đổi tính chất bề mặt của các hạt nano trong quá trình tổng hợp, khi các hạt được tổng hợp thì chức năng hóa bề mặt được hoàn thành. So với phương pháp từ dưới lên thì phương pháp từ trên xuống được sử dụng phổ biến và có nhiều ưu thế hơn về khả năng chế tạo vật liệu nano, kiểm soát hình thái và kích thước hạt nano. Phương pháp tổng hợp vật liệu từ trên xuống thì chức năng hóa bề mặt là một quá trình bổ sung sau khi hạt được chế tạo, có nguy cơ tích tụ. Nguyên lý chủ yếu trong phương pháp tổng hợp từ trên xuống là bằng phương pháp cơ học (kỹ thuật nghiền và biến dạng) để phá vỡ vật liệu khối thành vật liệu có kích thước hạt nano. Do đó, phương pháp tổng hợp từ trên xuống là phương pháp tổng hợp vật liệu đơn giản, rẻ tiền nhưng rất hiệu quả, áp dụng cho nhiều loại vật liệu với kích thước

lớn. Ngoài ra, để tổng hợp các vật liệu nano có cấu trúc phức tạp người ta sử dụng phương pháp quang khắc [85]. Trong kỹ thuật nghiền, vật liệu dạng bột được trộn với những viên bi trong máy nghiền. Máy nghiền có thể là nghiền lắc, nghiền rung và nghiền quay. Dưới tác dụng của máy nghiền bi sẽ tạo ra vật liệu có kích thước hạt dưới 100 nm. Kích thước hạt phụ thuộc vào biến dạng của quá trình xay xát và sự phụ hồi của nó bằng quá trình nhiệt. Ngoài ra, nhiệt độ nghiền cũng ảnh hưởng đến tốc độ phát triển cấu trúc tinh thể nano. Kích thước hạt tinh thể nano sẽ nhỏ hơn khi nghiền ở nhiệt độ thấp, do quá trình nghiền ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ môi trường xung quanh có thể làm sai lệch sự tích tụ khuyết tật gây ra bởi biến dạng dẻo đối với quá trình thu hồi nhiệt nên mật độ dịch chuyển cao hơn, vì vậy thu được kích thước hạt mịn hơn [86].) Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là phá vỡ cấu trúc bề mặt của vật liệu [87]. Phương pháp này được phát triển rất mạnh mẽ vì tính linh động và chất lượng của sản phẩm cuối cùng, vật liệu nano được hình thành từ các nguyên tử hoặc ion. Đa số các vật liệu nano hiện nay thường được tổng hợp theo phương pháp này [88]. Phương pháp tổng hợp từ dưới lên có thể là phương pháp vật lý, hóa học hoặc kết hợp cả hai phương pháp hóa-lý. Phương pháp vật lý thường được dùng để chế tạo hạt, màng nano [89] từ nguyên tử ví dụ như bốc bay nhiệt (đốt, phún xạ, phóng điện hồ quang, cắt bỏ bằng laser). Phương pháp chuyển pha: vật liệu được nung nóng rồi cho nguội với tốc độ nhanh để thu được trạng thái vô định hình, xử lý nhiệt để xảy ra chuyển pha từ vô định hình sang tinh thể. Phương pháp hóa học dùng để vật liệu nano với nhiều hình dạng khác nhau từ các ion, bao gồm hai loại: hình thành vật liệu nano từ pha lỏng (phương pháp kết tủa, sol-gel,...) và từ pha khí. Phương pháp kết hợp hai phương pháp lý-hóa cũng tạo ra nhiều vật liệu có nhiều hình dáng khác nhau. Phương pháp này dựa trên các nguyên tắc vật lý và hóa học như điện phân, ngưng tụ từ pha khí... Ưu điểm của các phương pháp vật lý là tổng hợp được lượng lớn các hạt nano, nhưng sự đồng đều kích thước hạt không cao do khó điều khiển được kích thước hạt. Một nhóm các phương pháp sol-khí (Aerosol) vật lý đã được đưa ra để tổng hợp các hạt vật liệu oxit kích thước nano. Nhóm phương pháp này bao gồm công nghệ ngưng tụ từ pha hơi, phương pháp phun nung, lắng đọng hóa nhiệt của tiền chất kim loại - hữu cơ trong các buồng phản ứng ngọn lửa và các quá trình aerosol khác được đặt tên sau khi các nguồn năng lượng được sử dụng để cung

cấp nhiệt độ cao trong sự biến đổi khí - hạt. Ngược lại, hóa học các hợp chất trong pha lỏng cũng đã thu hút nhiều nhà nghiên cứu hóa học, khoa học vật liệu và đã được thừa nhận như một con đường tiềm năng mạnh mẽ khác. Mặt khác, các phương pháp tổng hợp bằng dung dịch keo hóa học có thể điều khiển được kích thước hạt, cho phép thu được các hạt nano đồng đều, tuy nhiên thường lại chỉ tạo được lượng rất nhỏ. Ngoài ra, các hạt nano có hình dạng đa dạng như nano dạng hạt, dạng thanh, dạng sợi, dạng đĩa..., có thể được tổng hợp từ các điều kiện phản ứng rất khác nhau (như sử dụng những hỗn hợp các chất hoạt động bề mặt khác nhau...). Các phương pháp hóa học phương pháp thủy nhiệt, phương pháp điện hóa, phương pháp sol-gel, với sản phẩm quantum dot CdSe, tinh thể bán dẫn ZnO và TiO₂, vật liệu nano chứa đất hiếm: CePO₄:Tb³⁺... [89, 90]. Dưới đây là một số phương pháp hóa học phổ biến:

1.4.1. Phương pháp sol-gel

Phương pháp sol-gel được sử dụng rất nhiều để chế tạo các loại vật liệu nano từ oxit kim loại. Trong quá trình tổng hợp các hạt nano oxit kim loại, tiền chất ở dạng lỏng biến đổi thành sol và cuối cùng sol được chuyển đổi cấu trúc gel. Các tiền chất thường được sử dụng trong phương pháp sol-gel là các alkoxide kim loại. Bước đầu tiên để tổng hợp các hạt nano là quá trình thủy phân các oxit kim loại diễn ra trong nước hoặc rượu để tạo thành sol. Sau đó quá trình ngưng tụ diễn ra dẫn đến sự gia tăng độ nhớt của dung môi để hình thành cấu trúc xốp. Trong quá trình ngưng tụ thì các cầu nối hydroxo- (M-OH-M) hoặc oxo- (M-O-M) được hình thành dẫn tới sự hình thành polymer. Trong bước cuối cùng thì độ xốp giảm và khoảng cách giữa các chất keo tăng lên, sau đó quá trình sấy diễn ra, trong đó nước và dung môi được loại bỏ gel. Cuối cùng, quá trình nung được thực hiện để thu được các hạt nano. Các yếu tố ảnh hưởng tới chất lượng của vật liệu là bản chất tiền chất, tốc độ thủy phân, thời gian tổng hợp, pH và tỷ lệ mol giữa nước và tiền chất. Vật liệu nano được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel có nhiều ứng dụng như: chế tạo pin năng lượng mặt trời, sensor bán dẫn, vật liệu từ, vật liệu siêu dẫn [91, 92].



Hình 1.19. Sự hình thành màng và gel bằng phương pháp Sol-gel

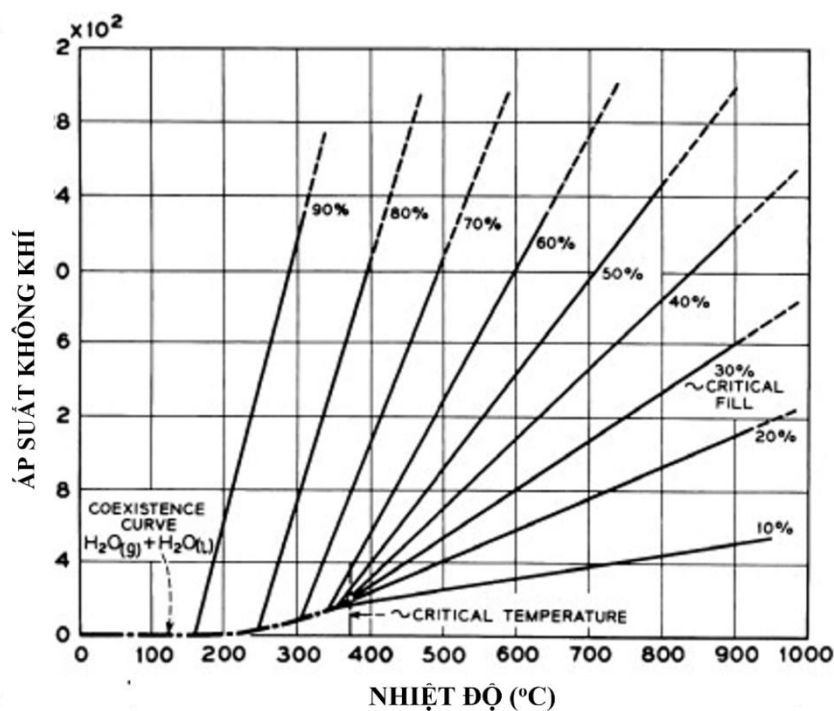
Phương pháp sol-gel có ưu điểm là một trong những phương pháp đơn giản, nhanh nhất và ít tốn kém về mặt kinh tế, đồng thời vật liệu được tạo ra có tính đồng nhất, kiểm soát được cấu trúc của vật liệu (kích thước hạt, độ xốp, độ mịn), nhiệt độ của quá trình thấp, tổng hợp được vật liệu có cấu trúc nano phức tạp. Nhược điểm của quá trình sol-gel là hóa chất sử dụng nhạy cảm với độ ẩm dẫn đến thời gian sử dụng hóa chất ngắn, độ nhớt và sự thay đổi độ dày lớp phủ phụ thuộc vào môi trường xung quanh do đó ảnh hưởng đến độ tinh khiết của sản phẩm.

1.4.2. Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt là một phương pháp tổng hợp hóa học hiệu quả để tổng hợp nhiều vật liệu nano có hình dạng khác nhau như dây, sợi, hạt, ống, thanh, tấm nano [93]. Trong phương pháp này, các vật liệu có cấu trúc nano được tổng hợp thông qua một phản ứng dị thể, được tiến hành trong môi trường nước ở áp suất cao và nhiệt độ cao trong một bình kín. Phương pháp thủy nhiệt đang ngày càng được sử dụng để tổng hợp vật liệu nano có nhiều ứng dụng công nghệ như điện tử, quang điện tử, xúc tác, gốm sứ, y sinh, quang tử sinh học... Phương pháp này không những tạo ra các hạt nano có độ tinh khiết cao, độ phân tán và độ đồng nhất cao mà còn là một phương pháp hiệu quả để tổng hợp vật liệu nano lai và nanocomposit. Ở điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, dưới tác dụng của nước làm tăng độ hòa tan và kết tinh lại của vật liệu. Phương pháp thủy nhiệt bao gồm các quá trình như tổng hợp tạo thành các hạt mịn đến siêu mịn, tăng số lượng tinh

thể, biến đổi, thiêu kết, phân hủy, ổn định cấu trúc, mất nước, cân bằng pha, phản ứng điện hóa, tái chế, phản ứng thủy nhiệt có sự hỗ trợ của vi sóng, cơ hóa, siêu âm, điện hóa, khử ion kim loại, lọc, ăn mòn...

Trong phương pháp thủy nhiệt, dung môi sử dụng có thể là nước hoặc dung môi siêu tới hạn (vì dung môi này có nhiệt độ và áp suất tới hạn thấp hơn so với nước) như CO_2 siêu tới hạn, dung môi hữu cơ... điều này rất có lợi cho việc tổng hợp vật liệu ở nhiệt độ và áp suất thấp hơn, vì chúng thay đổi tốc độ phản ứng và cân bằng hóa học do hằng số điện môi, nồng độ dung môi thay đổi. Ngày nay, người ta sử dụng dung môi không nước hoặc các dung môi hỗn hợp khác để giảm sự phụ thuộc vào áp suất, nhiệt độ. Tính toán nhiệt động lực học sẽ giúp thiết kế phương pháp tổng hợp hiệu quả và ít chi phí sản xuất đối với vật liệu có độ hòa tan thấp. Quan hệ giữa ba đại lượng nhiệt độ, áp suất và thời gian phản ứng đã được Kennedy thiết lập thành giản đồ Kennedy (Hình 1.18). Do quá trình thủy nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất cao cho nên đòi hỏi thiết bị phản ứng phải chịu áp lực cao, thiết bị thường sử dụng là nồi hấp, lò phản ứng, bom áp suất cao. Đặc điểm của thiết bị thủy nhiệt là có tính trơ đối với acid, bazơ, chất oxy hóa; dễ lắp ráp, tháo gỡ; có chiều dài lớn; chống rò rỉ, chống ăn mòn; chịu được áp suất, nhiệt độ cao trong thời gian dài (Hình 1.21) [93].



Hình 1.20. Giản đồ Kennedy về mối quan hệ của các điều kiện P.V.T[93].

- Kích thước hạt có thể được kiểm soát bằng nhiệt độ. - Sự đa dạng về hình thái của vật liệu.- Vật liệu thu được có chất lượng tốt như độ bền cơ học cao, độ khuếch tán cao, độ đặc hiệu cao, độ tinh khiết cao, có tính đối xứng tinh thể.

- Tổng hợp vật liệu từ nhiều nguyên liệu khác nhau. - Tổng hợp được lượng lớn vật liệu nếu ta có thiết bị phù hợp, tiêu tốn ít năng lượng, chi phí rẻ... Sử dụng thiết bị đơn giản. Thời gian phản ứng nhanh. Thân thiện với môi trường.

- Vật liệu có độ đồng nhất cao, tỉ lệ pha trộn được kiểm soát.



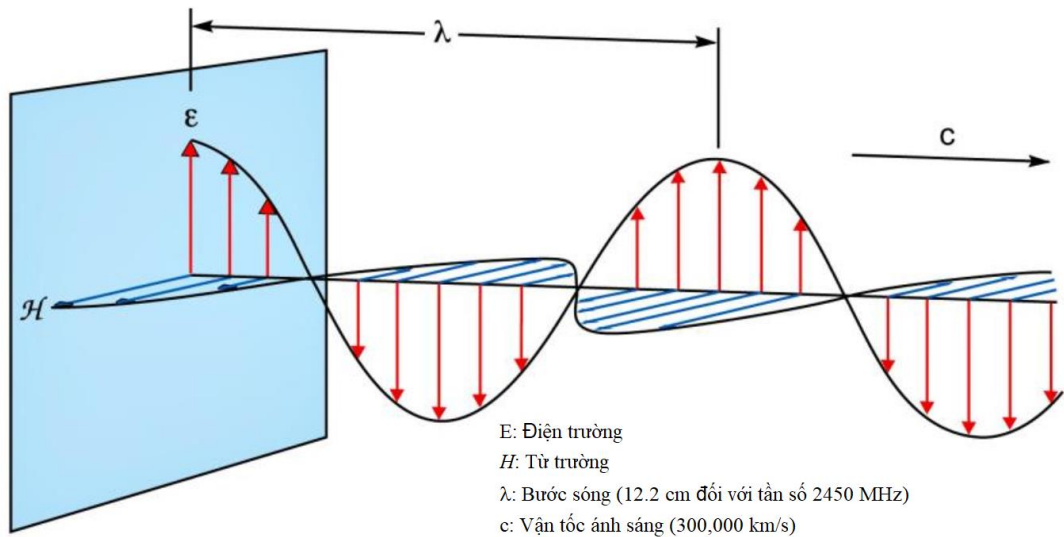
Hình 1.21. Thiết bị dùng trong tổng hợp vật liệu bằng phương pháp thủy nhiệt [93]

Hơn nữa, những thiết kế hiện đại và thông minh của quá trình thủy nhiệt cũng đã nâng cao hiểu biết trong lĩnh vực nghiên cứu thủy nhiệt. Điều chỉnh các tính chất thông qua điều chỉnh các yếu tố thay đổi các điều kiện phản ứng như: pH, nhiệt độ, tốc độ, thời gian của sự thủy phân, độ kết tinh ảnh hưởng hình thái học, độ lớn và tính chất của các hạt sản phẩm cuối cùng.

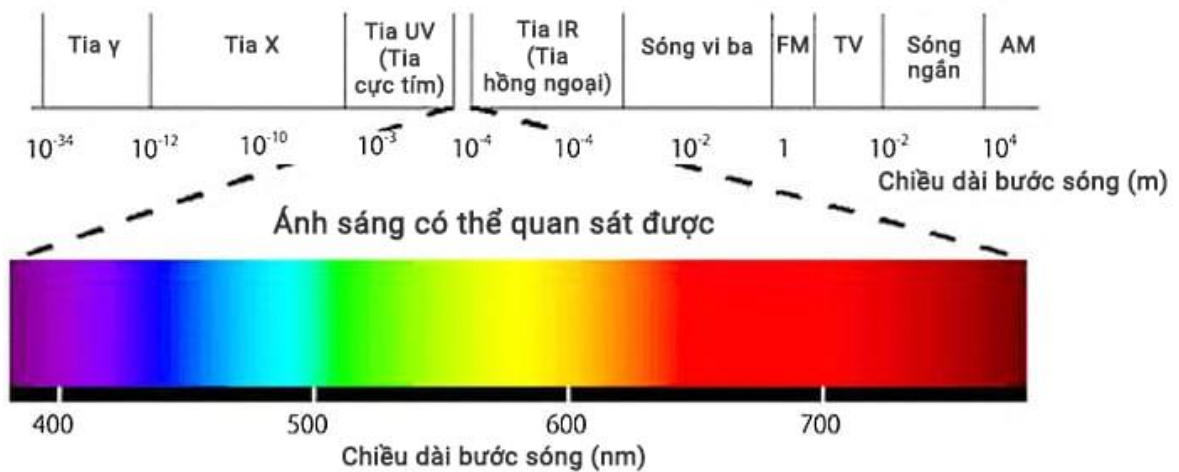
1.4.3. Phương pháp vi sóng

1.4.3.1. Bản chất phương pháp vi sóng

Vi sóng là sóng cực ngắn hay còn gọi là sóng siêu tần, sóng UHF (Ultra High Frequency wave), là sóng điện từ lan truyền với vận tốc ánh sáng. Sóng điện từ được đặc trưng bởi: Tần số f (Hz), Vận tốc c (km/s), Độ dài sóng λ (cm).



Hình 1.22. Đặc tính của sóng điện từ



Hình 1.23. Thang sóng điện từ

1.4.3.2. Hiện tượng làm nóng:

Một số phân tử, thí dụ như nước, phân chia điện tích trong phân tử một cách bất đối xứng. Các phân tử này là những lưỡng cực có tính định hướng trong chiều của điện trường. Dưới tác động của điện trường một chiều, các phân tử lưỡng cực có khuynh hướng sắp xếp theo chiều điện trường này. Nếu điện trường là một điện trường xoay chiều, sự định hướng của các lưỡng cực sẽ thay đổi theo chiều xoay đó. Cơ sở của hiện tượng phát nhiệt do vi sóng là sự tương tác giữa điện trường và các phân tử phân cực bên trong vật chất. Trong điện trường xoay chiều có tần số rất cao ($2,45 \cdot 10^9 \text{ Hz}$), điện trường này sẽ gây ra một xáo động ma sát rất lớn giữa các phân tử, đó chính là nguồn gốc sự nóng lên của vật chất. Với một cơ cấu có sự bất đối xứng cao, phân tử nước có độ phân cực rất lớn, do đó nước là một chất rất lý tưởng để làm

nóng bằng vi sóng. Ngoài ra, các nhóm định chức phân cực như: -OH, -COOH, -NH₂... Trong các hợp chất hữu cơ cũng là những nhóm chịu sự tác động mạnh của trường điện từ. Do đó, những hợp chất càng phân cực càng rất mau nóng dưới sự chiếu xạ của vi sóng. Việc này có liên quan đến hằng số điện môi của hợp chất đó. Tóm lại, làm nóng bởi vi sóng rất chọn lọc, trực tiếp và nhanh chóng.

1.4.3.3. Hiện tượng làm nóng vật chất bởi vi sóng:

Vi sóng xuyên qua được không khí, gốm sứ, thủy tinh, polimer và phản chiếu trên bề mặt kim loại lan truyền trong chân không và vô hại đối với sinh vật.

Vi sóng cung cấp một kiểu làm nóng không dùng sự truyền nhiệt thông thường, vi sóng xuyên thấu vật chất và làm nóng vật chất ngay từ bên trong. Vi sóng tăng hoạt những phân tử phân cực, đặc biệt là nước. Nước bị làm nóng do hấp thụ vi sóng bốc hơi tạo ra áp suất cao tại nơi bị tác dụng, đẩy nước đi từ tâm của vật đun ra đến bề mặt. Khi vi sóng chạm đến vật liệu, một phần năng lượng của nó bị phản xạ trở lại, một phần đáng kể hơn sẽ bị vật liệu hấp thụ. Năng lượng này chuyển hóa thành nhiệt lượng và giảm dần khi nó truyền đi trong vật liệu.

1.4.3.4. Phân hủy bằng vi sóng:

Sử dụng lò vi sóng để phân hủy cả mẫu vô cơ và hữu cơ đã được đề nghị lần đầu tiên giữa những năm 70 và đến nay nó đã trở thành một phương pháp quan trọng để phân hủy được ưa chuộng vì áp suất cao hơn và do đó nhiệt độ cũng cao hơn [93]. Sử dụng vi sóng có thể ở dạng bình đóng và dạng bình mở, nhưng dạng bình của chúng ta chủ yếu tập trung vào vấn đề phân hủy mẫu bằng vi sóng trong bình đóng.

Một trong những tiến bộ chủ yếu của phân hủy vi sóng so với các phương pháp thông thường khác như sử dụng ngọn lửa hoặc bản kim loại được nung nóng là tốc độ. Ví dụ: phân hủy vi sóng thậm chí những mẫu khó phân hủy có thể được hoàn tất trong 5 đến 10 phút. Ngược lại, để có được những kết quả như trên phải cần nhiều giờ khi thực hiện bằng cách đốt trên ngọn lửa hoặc trên bản kim loại được nung nóng. Sự khác nhau về tốc độ phân hủy mẫu của 2 phương pháp nêu trên là do cơ chế và dạng năng lượng được chuyển tới mẫu của chúng khác nhau. Trong phương pháp thông thường, nhiệt được chuyển tới nhờ tính dẫn nhiệt. Bình được sử dụng trong phương pháp này thường có độ dẫn nhiệt kém nên cần thời gian để nung nóng bình

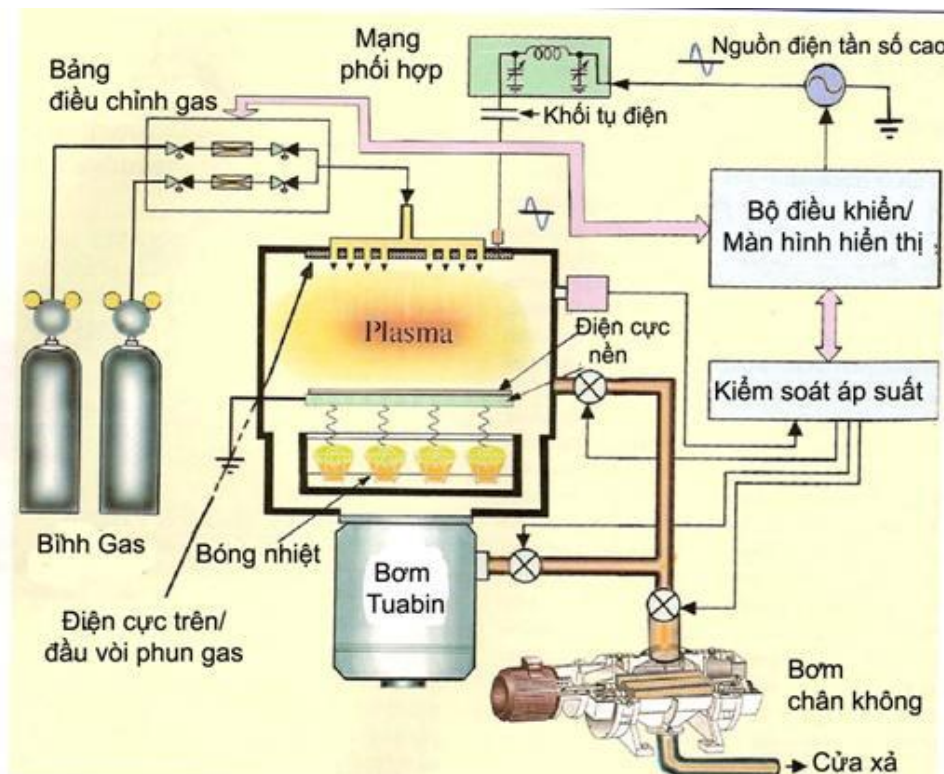
và sau đó mới chuyển nhiệt tới dung dịch cũng bằng độ dẫn nhiệt. Hơn nữa, do sự đối lưu trong dung dịch nên chỉ một phần nhỏ của dung dịch có được nhiệt độ của bình và tình hình cũng như vậy ở tại điểm sôi của dung dịch. Ngược lại, năng lượng vi sóng được chuyển trực tiếp tới toàn bộ các phân tử của dung dịch gần như cùng một lúc, không có giai đoạn đốt nóng bình. Như vậy, toàn bộ dung dịch đạt tới điểm sôi rất nhanh. Thuận lợi của việc sử dụng bình đóng kín để phân hủy vi sóng là có được nhiệt độ cao hơn do áp suất tăng lên. Thêm vào đó, vì tránh được mất mát do bay hơi nên lượng thuốc thử cần thiết ít hơn và do đó giảm được tác dụng cản trở do tạp chất của thuốc thử gây nên. Một thuận tiện nữa của việc phân hủy loại này là, các hợp phần bay hơi của mẫu hầu như không bị mất. Cuối cùng, phân hủy vi sóng trong bình đóng kín thường dễ dàng tự động hóa nên giảm được thời gian cho việc chuẩn bị mẫu phân tích.

Năng lượng vi sóng được sử dụng trong nhiều nghiên cứu phản ứng tổng hợp hóa học hiện nay. Năng lượng này thay đổi động học và tính chọn lọc của phản ứng tổng hợp hóa học như tổng hợp hữu cơ, vô cơ, hấp phụ chọn lọc, oxy hóa/khử, trùng hợp... Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng có độ xốp cao, giảm thời gian tổng hợp do đó chỉ cần năng lượng ít. Đối với phản ứng có năng lượng photon của vi sóng không đủ để phá vỡ các liên kết hóa học và cường độ điện trường không gây ra bất kỳ thay đổi nào trong trạng thái cân bằng hóa học. Sự hấp thụ năng lượng điện từ của vật liệu gây ra các chuyển động hỗn loạn của các lưỡng cực dẫn đến chuyển đổi nhiệt của năng lượng điện từ và trong pha ngưng tụ, trạng thái quay không tồn tại, vì thế các hiệu ứng làm nóng bằng lò vi sóng chỉ là các hiệu ứng nhiệt. Cơ chế tổng hợp vật liệu bằng phương pháp vi sóng gồm các bước như sự tạo thành gel vô định hình từ dung dịch bằng cách kết hợp các hydroxit hoặc các chất thuốc thử hòa tan khác. Cấu trúc dạng vòng hình thành từ gel tạo ra các hạt có cấu trúc (<1 nm), sau đó tạo mầm để tạo thành các đơn tinh thể (10 nm) của sản phẩm kết tinh nano. Những đơn tinh thể này sau đó phát triển về kích thước hạt (đến > 105 nm) bằng các phản ứng xảy ra trên bề mặt của chúng. Điều này có thể liên quan đến phản ứng ngưng tụ của các đơn tinh thể. Năng lượng vi sóng ảnh hưởng đến tốc độ hình thành gel, sự hình thành các miền cấu trúc, sự tạo mầm của các đơn tinh thể hoặc sự ngưng tụ của các đơn tinh thể thành sản phẩm cuối cùng. Năng lượng này ảnh hưởng đến quá trình

hình thành chất rắn nano bao gồm sự ngưng tụ của MOH ($M'OH$) để hình thành các liên kết MOM hoặc MOM' trong oxit kim loại hoặc các quá trình trung gian. Mỗi sự ảnh hưởng này đã tạo ra sự độc đáo trong sản phẩm khi có mặt của năng lượng vi sóng. Về mặt phân tử, các chất phản ứng được hòa tan trong tiền chất hình thành các liên kết khác nhau của quá trình solvat hóa. Năng lượng vi sóng tác động đến tương tác này và làm tăng tốc độ hình thành liên kết MOM' . Tóm lại, năng lượng vi sóng ảnh hưởng tới tốc độ tổng hợp vật liệu nano được giải thích như sau: 1) Năng lượng vi sóng làm tăng tốc độ gia nhiệt của hỗn hợp phản ứng, làm tăng tốc độ phản ứng; 2) Năng lượng vi sóng làm hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt đồng đều; 3) Làm thay đổi mối quan hệ giữa các chất phản ứng; 4) Làm tăng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng; 5) Tạo ra các điểm nóng trong hỗn hợp phản ứng; 6) Làm tăng độ hòa tan của các tiền chất gel. Do đó, hiện nay, vi sóng là một hướng đi mới cho tổng hợp hữu cơ [94]. Năng lượng vi sóng có thể tương tác hiệu quả ở mức độ khác nhau với từng chất trung gian và do đó, nó làm tăng tốc độ và tính chọn lọc của các phản ứng theo những cách thuận lợi hay không thuận lợi. Vì vậy, không thể kết luận năng lượng vi sóng làm phá vỡ hoặc tạo liên kết cụ thể của các chất trung gian, tuy nhiên năng lượng này có thể bị ảnh hưởng bởi tương tác có chọn lọc với các chất phản ứng trung gian. Cấu trúc của lò vi sóng ảnh hưởng tới sự phân bố năng lượng trong lò phản ứng, kiểm soát năng lượng của lò vi sóng. Vi sóng có thể làm phát sinh sự chênh lệch nhiệt độ ở trạng thái cân bằng và kích thích trên quy mô phân tử hoặc lò phản ứng. 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.

1.4.4. Phương pháp ngưng đọng hơi hóa học bằng plasma (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)

Phương pháp ngưng đọng hơi hóa học bằng plasma hay PECVD thường được dùng trong công nghệ điện tử để chế tạo nhiều loại màng mỏng bán dẫn với những tính năng khác nhau như: silicon oxide, silicon nitride, đơn tinh thể silic, đa tinh thể silic, vô tinh thể silic và carbon mang tính năng của kim cương [95]. Phương pháp này gồm các bước như sau: (1) Tạo nhiều thành phần phản ứng hóa học trong khí pha bằng sự va chạm electron; (2) Vận chuyển những thành phần phản ứng hóa học đến bề mặt của màng mỏng rồi (3) Bám dính vào bề mặt của màng mỏng. Các hạt điện tử nhận năng lượng từ điện trường đủ để va chạm với các phân tử chất khí phản ứng; (4) Những phân tử này bị phân giải thành nguyên tố gốc, các loại ion, nguyên tử và nguyên tử trong trạng thái kích thích; kết quả đưa đến phản ứng hóa học ở nhiệt độ thấp hơn; (5) Những thành phần phản ứng năng động được hấp thụ trên bề mặt của màng mỏng; (6) Sự hấp thụ và di chuyển tạo nên độ thích ứng với hình thể của tấm nền do màng mỏng được tạo ra; (7) Không đạt được hóa học lượng pháp (stoichiometric) vì sự hiện diện của hydrogen ở nhiệt độ tạo màng mỏng thấp, và (8) Tạo những sản phẩm chất khí phụ như H_2 , N_2 , O_2 . Mô hình tiêu biểu của hệ thống PECVD được thể hiện ở hình 1.24.



Hình 1.24. Mô hình tiêu biểu của hệ thống ngưng đọng hơi hóa học bằng plasma [95]

Quy trình chế tạo màng mỏng có thể được cắt nghĩa theo tuần tự như sau: sau khi tấm nền (có thể là tấm wafer) được đặt trên điện cực nền, phòng chứa được bơm

đến độ chân không khoảng 10-6 đến 10-7 Torr, bằng một hệ thống bơm gồm có chẳng hạn như bơm turbo và bơm cơ khí. Một van chân không nhằm mục đích bảo vệ độ chân không trong phòng chứa và tránh hiện tượng dầu chạy ngược từ bơm cơ khí được thiết lập giữa phòng chứa và hệ thống bơm. Sau đó, các chất khí muốn dùng được đưa vào phòng chứa qua các vòi gas. Tùy theo chất liệu màng mỏng muốn tạo, chúng ta có thể dùng các loại gas khác nhau. Chiều dày của màng mỏng tùy thuộc vào thời gian ngưng đọng hơi trong plasma.

PECVD là một phương pháp chế tạo màng mỏng được dùng rất nhiều trong công nghệ điện tử để cung cấp silicon oxide, silicon nitride ở nhiệt độ thấp thường khoảng 200-300°C. Đây là ưu điểm rất cần thiết trong việc tạo màng mỏng silicon oxide trên aluminum hay lớp phủ (capping layer) trên GaAs. PECVD hiện đang được dùng để chế tạo vô định hình silic dùng trong pin mặt trời và các hiển thị có diện tích lớn. Màng mỏng chế tạo bằng hệ thống PECVD có độ dính tốt và độ bao phủ tốt. Tuy nhiên, nhược điểm của PECVD là plasma có thể gây thiệt hại cho màng mỏng, vì thế màng mỏng và linh kiện điện tử dùng loại màng mỏng này có thể bị thoái hóa [95].

Kết luận: Trong những năm gần đây, các vật liệu bán dẫn làm xúc tác quang đã được nghiên cứu rộng rãi trong lĩnh vực xử lý ô nhiễm môi trường và tạo nguồn năng lượng sạch, tái sinh từ việc tách nước tinh khiết thành hiđrô và oxi. Trong số đó, vật liệu nền TiO_2 , ZnO được sử dụng nhiều nhất trong quá trình phân huỷ các chất hữu cơ độc hại và quá trình quang khử CO_2 do chúng đều là chất bền, không độc và có giá thành thấp. Tuy nhiên, hai vật liệu này có độ rộng vùng cấm lớn (3,2 eV đối với TiO_2 , 3,3 eV đối với ZnO) nên chỉ hấp thụ được vùng ánh sáng tử ngoại (UV). Bên cạnh đó, tốc độ tái hợp giữa điện tử 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...

Tại Việt Nam cũng như trên thế giới các nghiên cứu về TiO_2 , ZnO khá nhiều, tập trung chủ yếu về chế tạo TiO_2 , ZnO kích thước nano định hướng ứng dụng trong xử lý môi trường hoặc nghiên cứu chế tạo TiO_2 , ZnO biến tính bằng phương pháp vật lý và hóa học [14-16]. Tuy nhiên, 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 cần được trình bày

một cách tường minh hơn. Bên cạnh đó, những nghiên cứu về quang khử CO₂ để tạo ra khí nhiên liệu tại Việt nam vẫn còn tương mới mẻ. Do đó, ý tưởng của đề tài luận án là hướng tới việc nghiên cứu phát triển các chất xúc tác quang hóa trên cơ sở TiO₂, ZnO nano để ứng dụng xử lý hiệu quả các chất hữu cơ độc hại và khử CO₂ tạo ra khí nhiên liệu.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trong chương này, các phương pháp thủy nhiệt, phương pháp quang khử và kỹ thuật plasma được sử dụng để tổng hợp các vật liệu quang xúc tác nano nền TiO₂ và ZnO và các kỹ thuật thực nghiệm để khảo sát cấu trúc, tính chất quang, quang xúc tác, quang khử CO₂ của các vật liệu đã tổng hợp.

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 – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Các thiết bị nghiên cứu cấu trúc, hình thái, tính chất của vật liệu được đo đạc bằng các thiết bị mà Viện Khoa học Vật liệu có: Thiết bị chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) S4800 (Hitachi, Nhật Bản), thiết bị chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua JEM 1010 (Jeol, Nhật Bản), thiết bị đo nhiễu xạ tia X (XRD)...

- Một số dụng cụ khác được trang bị tại phòng Tủ và vật liệu siêu dẫn-Viện Khoa học vật liệu: cốc thủy tinh, ống đong, bình định mức, pipet các loại, máy khuấy, máy rung, máy khuấy từ, con từ, máy li tâm, đèn UVA...

- Ngoài ra, thiết bị đo nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advanced của Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam cũng được sử dụng trong nghiên cứu tính chất, cấu trúc hình thái của vật liệu.

2.2. Hóa chất và vật liệu

Các hóa chất đã sử dụng của 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.

Bảng 2.1. Hóa chất sử dụng

TT	Công thức	Tên đầy đủ	Nơi sản xuất
1	Ti(i-OC ₃ H ₇) ₄	Tetraisopropyl orthotitanate (TPOT)	Aldrich,
2	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Zinc nitrat hexahydrate	Merck
3	Na ₃ C ₆ O ₇ .2H ₂ O	Trisodium citrate	Merck
4	AgNO ₃	Silver nitrate	Trung quốc
5	Ta	Tantal	Merck

TT	Công thức	Tên đầy đủ	Nơi sản xuất
6	C ₃ H ₇ OH	Isopropanol (IPA)	Merck
7	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Ethanolamine	Sigma-Aldrich
8	C ₆ H ₁₂ N ₄	Hexamethylenetetramine	Sigma-Aldrich
9	C ₂ H ₅ OH	Ethanol	Sigma-Aldrich
10	KOH	Kali hydroxit	Merck
11	NH ₄ OH 25%	Amoniac	Merck
12	HNO ₃	Acid nitric	Merck
13	HF	Hydrogen fluoride	Merck
14	HAuCl ₄	Acid chloroauric	Nước cất 2 lần
15	HCl 37%	Acid hydrochloric	Merck
16	Nước cất 2 lần		
17	Nước khử ion	(DI H ₂ O)	

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

Trong phần này, phương pháp thủy nhiệt và quang khử được sử dụng trong nghiên cứu chế tạo. Phương pháp thủy nhiệt được sử dụng để tổng hợp vật liệu hạt nano TiO₂, dây nano TiO₂.

2.3.1. Chế tạo hạt nano TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt

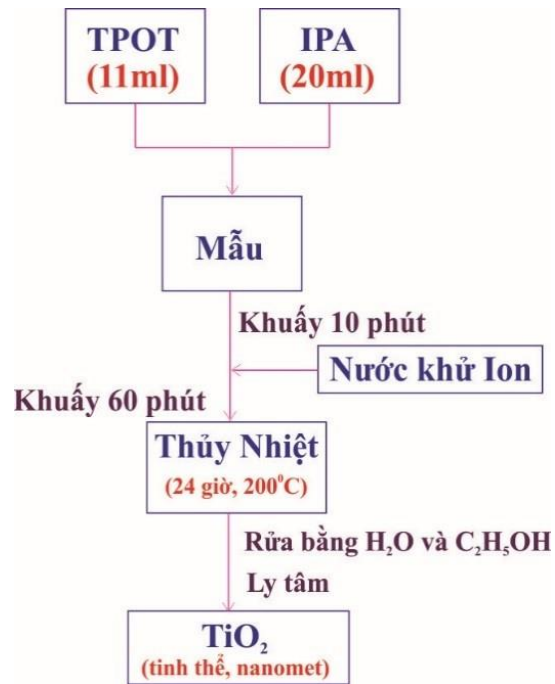
+ Bước 1: Lấy 11 mL Tetraisopropyl orthotitanate (TPOT) và 20 mL Isopropanol (IPA) cho vào cốc thủy tinh khuấy trong 10 phút ở nhiệt độ phòng.

+ Bước 2: Nhỏ dần dần nước khử ion vào dung dịch trên đến khi đạt thể tích phù hợp và khuấy trong 1 giờ.

+ Bước 3: Thực hiện phản ứng thủy nhiệt 200 °C trong 24 giờ.

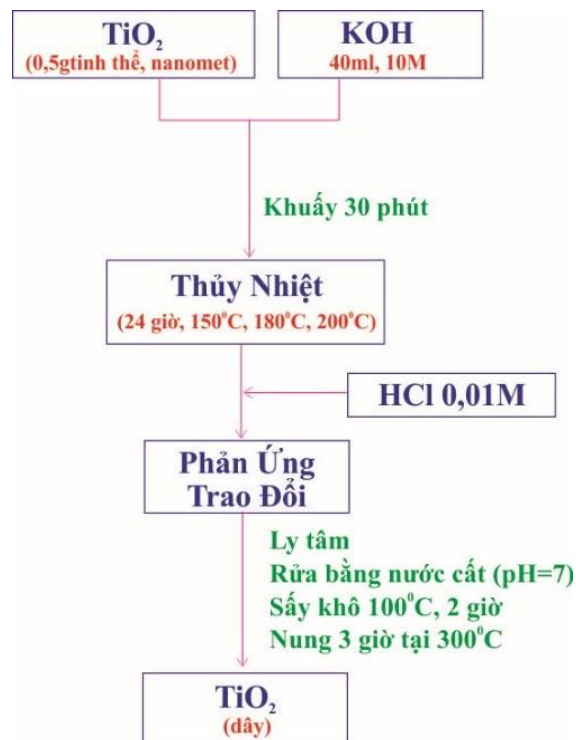
+ Bước 4: Mẫu được ly tâm, rửa sạch mẫu 3 lần bằng nước cất và ethanol.

Để chế tạo vật liệu dây nano Ag/TiO₂, phương pháp quang khử được sử dụng để khử muối AgNO₃ thành hạt nano Ag phủ lên dây TiO₂.



Hình 2.1. Sơ đồ 1 chế tạo hạt nano TiO_2

2.3.2. Chế tạo dây nano TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt



Hình 2.2. Sơ đồ chế tạo dây nano TiO_2

Bước 1: Cho 0,5 gam hạt nano TiO_2 đã được chế tạo ở trên vào dung dịch NaOH/KOH 10M khuấy đều trong 30 phút.

Bước 2: Cho dung dịch trên vào bình thủy nhiệt và thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở nhiệt độ 150 °C, 180 °C, 200 °C trong 24 giờ.

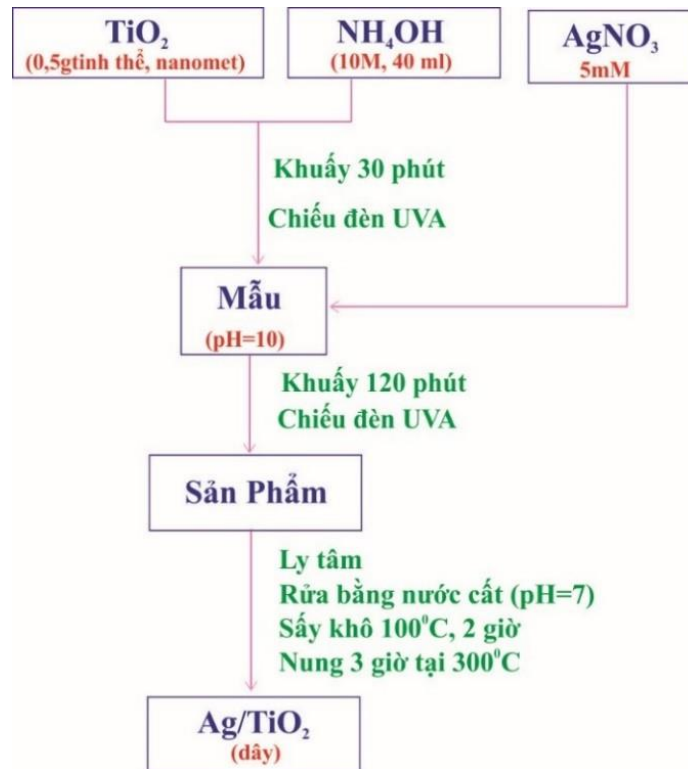
Bước 3: Sản phẩm sau thủy nhiệt đã rửa với dung dịch axit HCl loãng 0,01M và sau đó tiến hành phản ứng trao đổi ion giữa sản phẩm và HCl loãng 0,01M.

Bước 4: Sản phẩm thu được rửa với nước cất đến khi pH=7. Mẫu được sấy khô ở 100 °C trong 2 giờ. Sau đó, sản phẩm được nung ở 300 °C trong 3 giờ.

2.3.3. Chế tạo dây nano Ag/TiO₂ bằng phương pháp quang khử sử dụng đèn UVA

Bước 1: 0,5 gam hạt nano TiO₂ đã được chế tạo ở trên và đổ vào 40 mL dung dịch NH₄OH 10M chứa muối AgNO₃ có nồng độ 5mM. Chiếu đèn UVA và khuấy đều trong 2 giờ.

Bước 2: Sản phẩm thu được rửa với nước cất đến khi pH=7, mẫu được sấy khô ở 100 °C trong 2 giờ. Sau đó, sản phẩm được nung ở 300 °C trong 3 giờ.



Hình 2.3. Sơ đồ chế tạo dây nano TiO₂

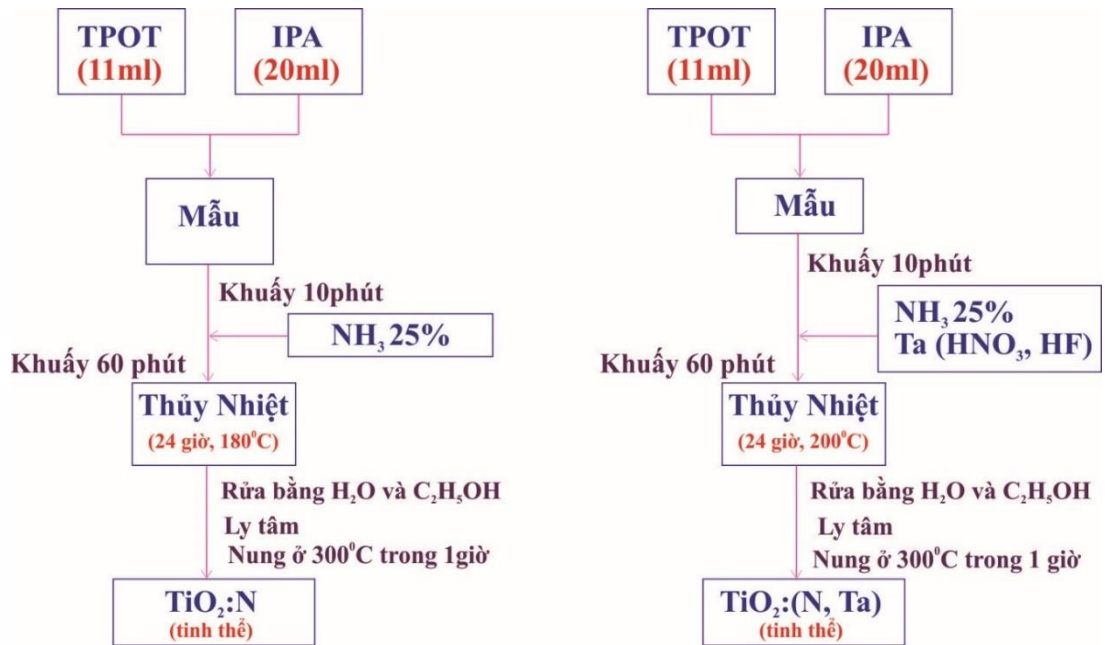
2.4. Chế tạo tinh thể TiO₂, TiO₂ pha tạp N và đồng pha tạp (N, Ta) bằng phương pháp thủy nhiệt

Trong phần này, hạt nano TiO₂ được chế tạo giống như trong phần 2.3. Sản phẩm thu được, được rửa bằng nước cất và làm khô trong tủ sấy tại 100°C trong 12 giờ và nung ở nhiệt độ 300°C trong 1 giờ, thu được tinh thể nano TiO₂.

Để chế tạo TiO₂ pha tạp N, dung dịch cần chuẩn bị cho quá trình thủy nhiệt gồm TPOT được hoàn tan trong hòa tan 20 mL IPA trong nước khử ion và NH₄OH

sao cho tỉ lệ phần trăm khối lượng của N/TiO₂ là 10,5%.

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 20 ml IPA trong nước khử ion, NH₄OH và Ta (HNO₃ + HF) sao cho tỉ lệ phần trăm khối lượng của N/TiO₂ là 10,5%, Ta/TiO₂ là 0,5%.



Hình 2.4. Sơ đồ chế tạo TiO₂:N và TiO₂:(N; Ta) bằng phương pháp thủy nhiệt

2.5. Chế tạo hạt nano TiO₂, TiO₂ pha tạp N và TiO₂:(N, Ta) bằng phương pháp vi sóng

2.5.1. Chế tạo hạt nano TiO₂

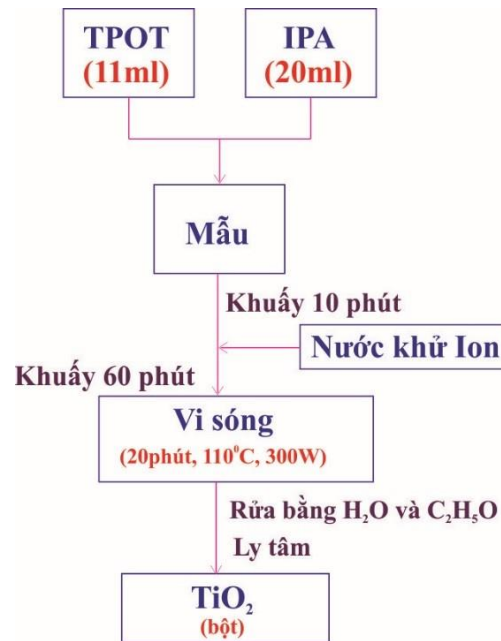
+ **Bước 1:** Lấy 11 mL TPOT và 20 mL IPA cho vào cốc thủy tinh khuấy trong 10 phút ở nhiệt độ phòng.

+ **Bước 2:** Nhỏ dần dần nước khử ion vào dung dịch trên đến khi đạt thể tích phù hợp và khuấy trong một giờ.

+ **Bước 3:** Thực hiện phản ứng trong lò vi sóng cài đặt chế độ 300 W, duy trì nhiệt độ 110 °C trong 20 phút .

+ **Bước 4:** Dung dịch thu được ly tâm, rửa sạch mẫu 5 lần bằng nước khử ion.

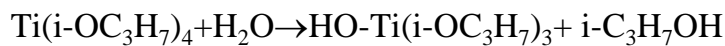
+ **Bước 5:** Sản phẩm được ly tâm và sấy, sau đó nung trong không khí ở nhiệt độ 300 °C trong 1 giờ thu được hạt nano TiO₂ pha tạp N.



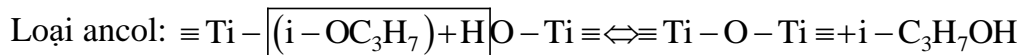
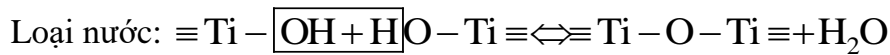
Hình 2.5. Sơ đồ chế tạo TiO_2 bằng phương pháp vi sóng

* Các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình chế tạo:

- Phản ứng vi sóng



- Phản ứng ngưng tụ:



2.5.2. Chế tạo hạt nano TiO_2 pha tạp N

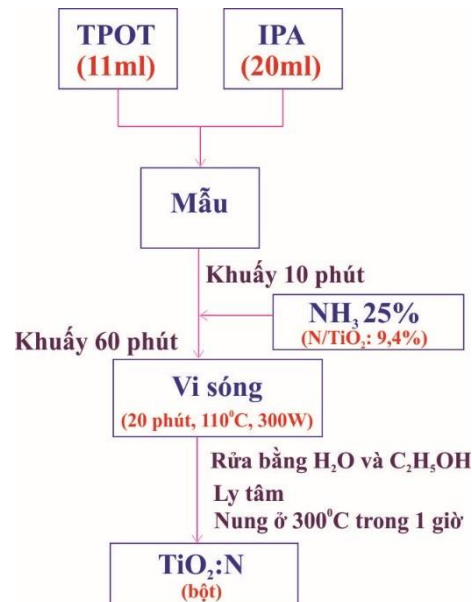
Bước 1 : Lấy 11 mL (TPOT), 20 mL (IPA) khuấy 10 phút.

Bước 2: Nhỏ dần dần 3 mL NH_3 25%, tỉ lệ khối lượng N/ TiO_2 bằng 10,5%.
Khuấy dung dịch thu được trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng.

Bước 3: Thực hiện phản ứng trong lò vi sóng cài đặt chế độ 300W, duy trì nhiệt độ 110°C trong 20 phút .

Bước 4: Mẫu lấy ra khỏi lò vi sóng được ly tâm, rửa sạch mẫu 5 lần bằng nước khử ion.

Bước 5: Sản phẩm được ly tâm và sấy, sau đó nung trong không khí ở nhiệt độ 300 °C trong 1 giờ thu được hạt nano TiO_2 pha tạp N.



Hình 2.6. Sơ đồ chế tạo (TiO_2N) bằng phương pháp lò vi sóng

2.5.3 Chế tạo $\text{TiO}_2:(\text{N}, \text{Ta})$ bằng phương pháp vi sóng

Mẫu TiO_2 đồng pha tạp N, Ta được ký hiệu lần lượt là TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta với với với 4 tỷ lệ phần trăm khối lượng của N là 6%; 7,5%; 9% và 10,5% cùng với 0,5%Ta không đổi.

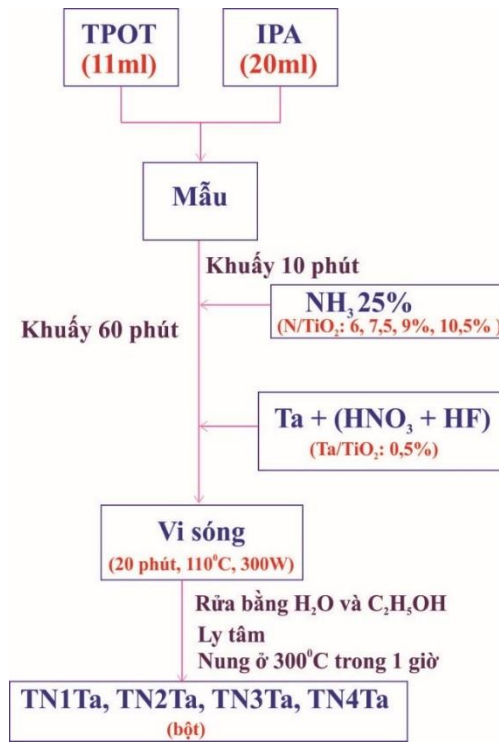
Bước 1: Lấy 11 mL TPOT, 20 mL IPA khuấy 10 phút.

Bước 2: Nhỏ từ từ NH_4OH 25% lần lượt vào hỗn hợp dung dịch trên sao cho hàm lượng N trong NH_4OH được tính tỉ lệ với khối lượng TiO_2 sẽ tạo thành trong phản ứng theo nồng độ phần trăm khối lượng) 6%; 7,5%; 9%; 10,5% N/ TiO_2 . Khuấy các dung dịch thu được trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng.

Bước 3: Pha Ta vào trong hỗn hợp hai axit HNO_3 và HF. Dem dung dịch có hòa tan Ta nhỏ vào 4 dung dịch chứa TPOT, IPA, NH_4OH , H_2O ở trên sao cho nồng độ phần trăm khối lượng Ta/ TiO_2 trong cả 4 mẫu là 0,5% Ta/ TiO_2 .

Bước 4: Các dung dịch vừa thu được được đưa vào lò vi sóng công suất 300 W, nhiệt độ 110 °C trong thời gian là 20 phút.

Bước 5: Sản phẩm được ly tâm và sấy, sau đó đem nung trong không khí ở nhiệt độ 300 °C trong 1 giờ thu được hạt nano TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta.



Hình 2.7. Sơ đồ chế tạo hạt nano $TiO_2:(N; Ta)$ với % khối lượng N khác nhau

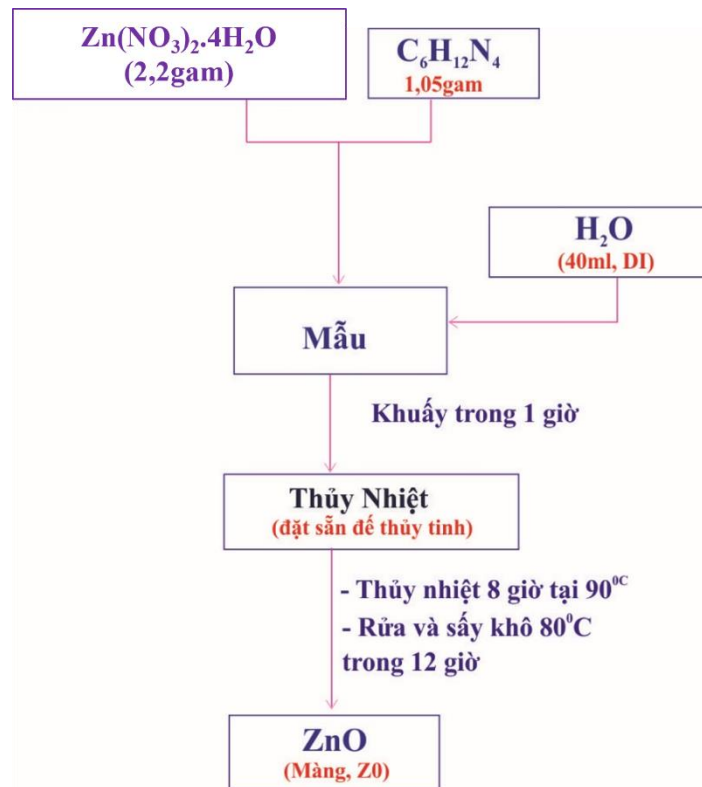
2.6. Chế tạo màng ZnO gắn Ag, Au bằng kỹ thuật plasma

Trong phần này, sử dụng 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 kỹ thuật plasma để gắn phủ các hạt nano Ag lên trên màng ZnO. Sau đó, sử dụng quang khử khử axit $HAuCl_4$ thành hạt nano Au phủ lên màng Ag/ZnO.

2.6.1. Chế tạo màng ZnO

Bước 1: Chế tạo màng bằng phương pháp thủy nhiệt. $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ và 1,05 gam Hexamethylenediamine được hòa tan trong 40 mL nước khử ion. Hỗn hợp phản ứng này sau đó được khuấy trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng và chuyển sang bình thủy nhiệt đặt màng lót vào bình thủy nhiệt và thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở nhiệt độ 90 °C trong 8 giờ.

Bước 2: Màng ZnO trên đế thủy tinh thu được sau đó được rửa nhiều lần bằng nước khử ion và làm khô ở 80 °C trong 12 giờ (ký hiệu là màng Z0).



Hình 2.8. Sơ đồ chế tạo màng ZnO (màng Z0)

2.6.2. Chế tạo màng Ag-ZnO kỹ thuật plasma

Màng Ag-ZnO được chế tạo bằng kỹ thuật plasma bằng cách đặt màng ZnO chế tạo ở 2.6.1 trên đế thủy tinh và được đặt trong cốc chứa 20 mL dung dịch AgNO_3 5mM (AgNO_3 45mM), được plasma trong 2 phút. Màng thu được ký hiệu là Zp-Ag5 và Zp-Ag45 tương ứng.

2.6.3. Chế tạo màng Au-Ag-ZnO

Sau đó các hạt nano Au được lắng đọng vào hai màng Zp-Ag5 và Zp-Ag45 trên bằng phương pháp oxy hóa khử tạo ra màng Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45.

Bước 1: Màng Zp-Ag5 và Zp-Ag45 vào 90 mL dung dịch HAuCl_4 0,0003M

Bước 2: Thêm từng giọt 0,07M Natri citrate (Sodium citrate), chiếu đèn UVA khoảng 10 phút.

Bước 3: Sau đó, lấy mẫu ra, rửa sạch bằng nước cất. Sấy khô sản phẩm và bảo quản, sản phẩm thu được là Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45.

Ngoài ra, để so sánh sản phẩm ZnO pha tạp Au cũng được tổng hợp và nghiên cứu, ký hiệu là Au-Z0.

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

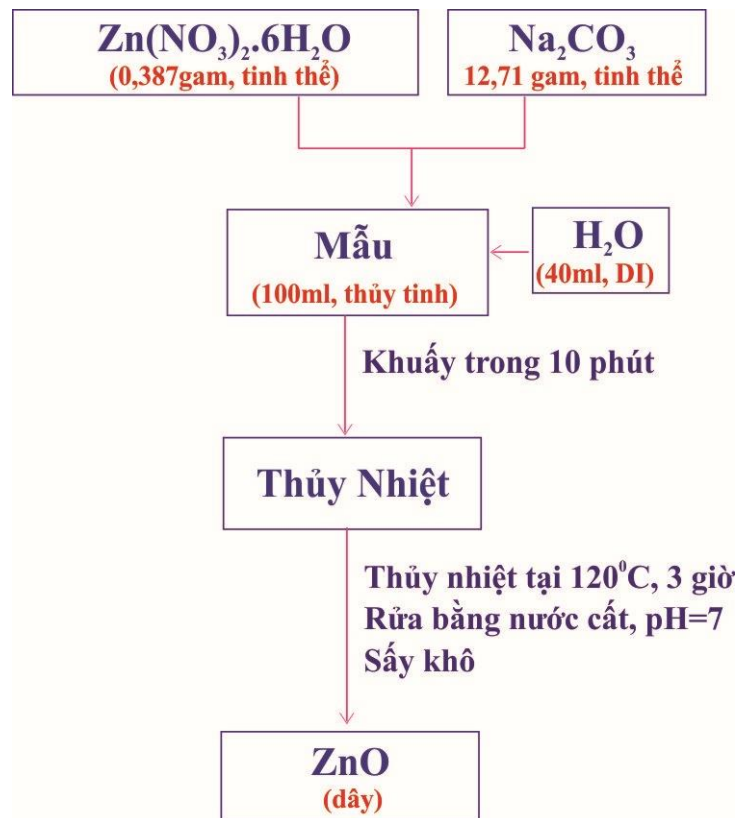
2.7.1. Chế tạo dây nano ZnO

Vật liệu ZnO dạng dây được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình như sau:

- Chuẩn bị một hỗn hợp dung dịch gồm 0,387g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 12,71g Na_2CO_3 hoàn tan trong 40 mL DI H_2O .

- Đổ toàn bộ hỗn hợp dung dịch trên vào bình Teflon và thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở 120°C trong 3 giờ.

- Sản phẩm của phản ứng thủy nhiệt sau đó được rửa nhiều lần bằng nước cất về pH=7 và sấy khô.



Hình 2.9. Sơ đồ chế tạo dây ZnO

2.7.2. Chế tạo dây nano CuO-Ag-ZnO

Kỹ thuật plasma được sử dụng để gắn hạt nano Ag và CuO lên dây nano ZnO.

Dây nano ZnO đã được chế tạo ở trên được phân tán trong cốc chứa 40 mL dung dịch AgNO_3 50 mM và plasma trong 5 phút. Mẫu sau đó được ly tâm và rửa

bằng nước cất. Tiếp theo, để chế tạo cấu trúc dị thể bậc ba CuO-Ag-ZnO, dây nano Ag-ZnO ở trên tiền chất $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ và axit ascorbic, theo tỷ lệ số mol $\text{AgNO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: axit ascorbic = 1:63:8 và được plasma trong 10 phút. Dây nano CuO-Ag-ZnO được ly tâm và rửa bằng nước khử ion. Các mẫu này được làm khô trong tủ sấy chân không trong 24 giờ ở 50 °C.

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

2.8.1. Phương pháp đo nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction – XRD)

Phương pháp này cho phép xác định pha cấu trúc, phân tích định tính, định lượng các pha tinh thể, tính hằng số mạng, mức độ biến dạng mạng, so sánh xác định tương đối hàm lượng pha tạp, từ đó cho phép điều chỉnh quy trình công nghệ chế tạo vật liệu và góp phần lý giải các hiện tượng vật lý.

Các phép đo được thực hiện trên hệ nhiễu xạ kế Bruker D8 Advanced với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Thiết bị này đặt tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.8.2. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Phương pháp hiển vi điện tử quét đã được sử dụng rộng rãi trong việc nghiên cứu hình thái bề mặt mẫu đối với cả vật liệu dạng hạt và dạng màng. Là loại kính hiển vi điện tử tạo ảnh có độ phóng đại cao cho bề mặt mẫu cần chụp bằng cách sử dụng một chùm điện tử hẹp quét trên bề mặt mẫu. Mỗi loại điện tử hoặc các bức xạ phát ra đều mang một thông tin nào đó ở chỗ chùm điện tử tới tiếp xúc với mẫu. Chính vì vậy mà, việc tạo ảnh của mẫu vật được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác trên vào một đầu thu kết nối với máy tính có phần mềm đi kèm và kết quả là thu được thông tin bề mặt mẫu. Độ phân giải của ảnh thu được thường từ 1-5 nm.

Ảnh SEM của các mẫu nghiên cứu trong luận án này được chụp từ máy máy FESEM (S – 4800, Hitachi) tại phòng Thí nghiệm trọng điểm–Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam (hình 2.10).



Hình 2.10. Toàn cảnh hệ kính hiển vi điện tử quét SEM tại Viện Khoa học vật liệu

2.8.3. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (Transmission Electron Microscopy: TEM) là thiết bị điện tử được gia tốc bằng hiệu điện thế rất cao với độ phóng đại từ $30 \div 600.000$ lần, cho độ phân giải cỡ $2 \div 3 \text{ \AA}$. Chính vì vậy mà ảnh TEM thu được ngoài việc cho biết hình dạng, kích thước của vật liệu, người ta còn dùng để nghiên cứu cấu trúc vi tinh thể bên trong của vật liệu. Kính hiển vi điện tử truyền qua có ưu điểm nổi bật là có thể quan sát được vật có kích thước rất nhỏ.

Ảnh TEM của các mẫu nghiên cứu trong luận án này được chụp từ máy máy HR-TEM, Jeol JEM2100 tại Phòng Từ và Vật liệu siêu dẫn – Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.8.4. Phương pháp đo phổ hấp thụ UV-Vis

Phương pháp đo phổ hấp thụ UV-Vis là một loại phổ rất hữu ích khi cứu tính chất quang học của vật liệu. Từ phổ hấp thụ thu được người ta có thể biết được thông tin về sự chuyển dời quang giữa trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích.

Khi chiếu một chùm tia sáng có những bước sóng nhất định (thường nằm trong vùng tử ngoại hoặc khả kiến) vào đám nguyên tử, các điện tử ở trạng thái cơ bản sẽ hấp thụ các bức xạ có bước sóng nhất định và chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn (có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản). Khi điện tử từ vùng dẫn trở về trạng thái cơ bản, sẽ giải phóng ra năng lượng tương ứng với năng lượng vùng cấm E_g . Chính vì vậy mà phép đo phổ hấp thụ hồng ngoại cho ta biết độ hấp thụ của màng dẫn ở các bước sóng khác nhau. Từ đó, ta có thể xác định được độ rộng vùng cấm của các mẫu bán cần xác định. Phổ hấp thụ UV-Vis (Cary 5000) được thực hiện tại Viện Ứng dụng công nghệ NACENTECH .

2.8.5. *Phép đo Raman*

Nhờ việc sử dụng laze làm nguồn sáng kích thích và CCD (Charge Coupled Device) làm nguồn thu, kết hợp với hệ thống quang học, phương pháp tán xạ Raman đã trở thành một phương pháp nghiên cứu các mức quay và dao động của phân tử trong vật liệu rất hiệu quả.

Phổ Raman của các mẫu được đo trên máy quang phổ micro Raman LABRAM-1B của hãng Jobin-Yvon (Cộng hòa Pháp), Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Dưới đây là một vài thông số thực nghiệm khi đo các phổ tán xạ Raman trên hệ TiO₂ không pha tạp và có pha tạp Co:

Nhiệt độ đo: Nhiệt độ phòng

Nguồn: laze He-Ne, $\lambda=632,8$ nm,

Công suất: 11 mW,

Cách từ: 1800 vạch/mm.

2.8.6. *Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier*

Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại nói ở đây là vùng phổ nằm trong vùng có số sóng 4000-400 cm⁻¹. Vùng này cung cấp cho ta những thông tin quan trọng về các dao động của các phân tử do đó là các thông tin về cấu trúc của các phân tử. Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại được ứng dụng nhận biết các chất, xác định độ tinh khiết, phân tích định lượng các chất trong mẫu. Chú ý: Trong phổ hồng ngoại thay cho dùng bước sóng hoặc tần số người ta thường dùng đơn vị số sóng (cm⁻¹) $\nu = 1/\lambda$ (cm⁻¹).

2.8.7. *Phương pháp đo phổ huỳnh quang*

Để xác định các mức năng lượng trong vật liệu bán dẫn và các thông tin về xác suất chuyển dời điện tử giữa các trạng thái thường sử dụng phổ huỳnh quang. Đây là phép đo khá đơn giản, độ nhạy cao và không làm phá vỡ cấu trúc của vật liệu. Để thực hiện phép đo này, một mẫu bán dẫn cần đo được kích thích quang làm cho các điện tử nhảy lên mức năng lượng cao hơn (vùng dẫn). Khi các điện tử chuyển dời từ trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản, chúng sẽ phát ra các photon ứng với mức chênh lệch năng lượng đó. Mỗi photon lại ứng với một sóng ánh sáng với bước sóng xác định. Phổ huỳnh quang biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ bức xạ vào bước sóng. Hệ đo huỳnh quang sử dụng nguồn laze Teem Photonic 355 nm, máy đơn sắc (Horiba iHR550) và Si-CCD camera (Synapse). Hệ được đặt tại Viện Khoa học vật liệu.

2.8.8. *Phép đo sắc ký khí*

Sắc ký khí là một phương pháp tách dựa trên sự phân bố khác nhau của các chất giữa hai pha không trộn lẫn vào nhau, trong đó pha động là chất khí (khí mang) đi qua pha tĩnh chứa trong cột. Sắc ký khí được áp dụng để tách những chất hoặc dẫn xuất của chúng mà có thể hóa hơi ở nhiệt độ phân tích. Phương pháp sắc ký khí dựa trên cơ chế hấp phụ, phân bố hoặc loại theo kích thước (dùng rây phân tử).



Hình 2.11. Thiết bị đo sắc ký khí

Mẫu được bơm vào trong và theo dòng khí mang (khí mang thường là N_2) đưa đến cột sắc ký (pha tĩnh). Mẫu khi qua cột này sẽ được hấp phụ lên trên pha tĩnh đó. Sau đó, các chất lần lượt tách khỏi cột theo dòng khí ra ngoài được ghi nhận bởi đầu dò. Từ các tín hiệu nhận được máy tính sẽ xử lý và biểu hiện kết quả bằng sắc ký đồ. Các chất được xác định nhờ giá trị thời gian lưu trên sắc ký đồ. Đầu dò dùng phát hiện tín hiệu định lượng các chất cần phân tích là đầu dò ion hóa ngọn lửa (FID-Flame Ionization Detector) và đầu dò đo độ dẫn nhiệt (Thermal conductivity detector).

Thông qua phép đo sắc ký khí chúng tôi xác định được nồng độ của khí nhiên liệu trong quá trình quang khử khí CO_2 . Hệ đo được đặt tại Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng. (hình 2.11)

2.8.9. *Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)*

Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS hay EDX)

Phổ tán sắc năng lượng đo các bức xạ tia X phát ra từ mẫu trong quá trình bị bắn phá bởi dòng electron nhằm xác định thành phần nguyên tố của mẫu. Khi mẫu bị

bắn phá bởi dòng electron của SEM, các electron thứ cấp ở lớp bên trong của nguyên tử ở vùng bị bắn phá bật ra, để lại các lỗ trống. Do nguyên tử không ở trạng thái bền nên các electron ở các lớp ngoài nhanh chóng nhảy về chiếm chỗ của lỗ trống. Trong quá trình dịch chuyển, nguyên tử phát ra bức xạ điện từ trong vùng tia X đặc trưng cho nguyên tử đó. Khi tia X phát tới detector, nó sẽ tạo ra một xung điện tỉ lệ với năng lượng của nó. Xung điện được đổi thành xung điện thế thông qua một bộ phận tiền khuếch đại. Tiếp đó, tín hiệu được truyền tới bộ phận phân tích đa kênh và được ghi lại dưới dạng hiệu điện thế. Phần năng lượng được tính bởi hiệu điện thế đo được đối với mỗi tia X được gửi tới máy tính để hiển thị và tính toán. Phổ biểu diễn cường độ tia X vào năng lượng được dùng để xác định thành phần hóa học ở vùng đó.

Phổ tán sắc năng lượng tia X của các mẫu được đo tại phòng Thí nghiệm trọng điểm – Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

2.8.10. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET)

Để đặc trưng một số tính chất của vật liệu mao quản như: diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản, phân bố kích thước mao quản và tính chất bề mặt thường sử dụng phương pháp hấp phụ khí. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 ở 77 K là một trong các phương pháp hấp phụ khí phổ biến nhất dùng để đặc trưng cho vật liệu mao quản. Lượng khí bị hấp phụ được biểu diễn dưới dạng thể tích V là đại lượng đặc trưng cho số phân tử bị hấp phụ, nó phụ thuộc vào áp suất cân bằng P , nhiệt độ T , bản chất của khí và bản chất của vật liệu rắn. V là một hàm đồng biến với áp suất cân bằng. Khi áp suất tăng đến áp suất bão hòa P_0 , người ta đo các giá trị thể tích khí hấp phụ ở các áp suất tương đối (P/P_0) thì thu được đường đẳng nhiệt hấp phụ, còn khi đo V với P/P_0 giảm dần thì nhận được đường đẳng nhiệt giải hấp phụ. Diện tích bề mặt riêng thường được xác định theo phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET). Diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu được đo tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

2.9. Phương pháp nghiên cứu phản ứng quang xúc tác

Trong luận án, phản ứng quang xúc tác được thực hiện thông qua khả năng phân hủy methyl dacom, xanh methylen và Rhodamine dưới ánh sáng của đèn Xenon với mật độ công suất 100 mW/cm^2 (Solar Simulator: Oriel Sol 1A) có dải bước sóng từ vùng tử ngoại đến vùng hồng ngoại.

Mẫu được cho vào trong cốc thủy tinh chứa chất màu. Trước khi chiếu sáng mẫu

được bọc kín và đặt trong tối trong khoảng 1 giờ để hấp phụ đạt mức bão hòa sau đó thực hiện chiếu sáng. Để đánh giá khả năng phân hủy chất màu của vật liệu dưới tác dụng của ánh sáng, sau các khoảng thời gian khác nhau, dung dịch chất màu được đo hấp thụ UV-Vis. Từ kết quả của phép đo này cho thấy hiệu ứng quang xúc tác và tốc độ phân hủy các chất màu theo thời gian chiếu sáng và đánh giá qua sự suy giảm nồng độ chất màu, thể hiện bằng sự thay đổi cường độ đỉnh hấp thụ cực đại của nó.

2.10. Phương pháp nghiên cứu phản ứng quang khử CO_2

Thí nghiệm quang khử xúc tác được thực hiện trong bình thủy tinh có dung tích 500 mL đặt trên máy khuấy từ: 0,5 gam bột mẫu và 40 mL nước khử ion được đưa vào bình phản ứng. Khí CO_2 được đưa qua bình phản ứng khoảng 1 giờ trước khi chiếu sáng. Nguồn sáng là đèn thủy ngân có công suất 250 W có quang phổ gần giống với ánh sáng Mặt trời. Tiến hành phản ứng quang xúc tác khử CO_2 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 kí khí.



Hình 2.12. Thí nghiệm quang khử CO_2



Hình 2.13. Mẫu khí thu được sau quang khử CO₂

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

Vật liệu nano TiO₂ được biết đến là một trong những vật liệu quang xúc tác triển vọng nhất cho công nghệ năng lượng sạch và xử lý môi trường nhờ tính ổn định cao, giá thành rẻ, an toàn với con người và môi trường. Tuy nhiên, vật liệu nano TiO₂ tinh khiết chỉ hấp thụ bức xạ tử ngoại do độ rộng vùng cấm tương đối lớn (3,2 eV) và tốc độ tái hợp điện tử-lỗ trống cao. Vì vậy, việc nghiên cứu thu hẹp khoảng cách vùng cấm và nâng cao hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ là cần thiết và có ý nghĩa hết sức quan trọng. Trong chương này, chúng tôi sẽ trình bày một số kết quả nghiên cứu về sự ảnh hưởng của hình thái học của TiO₂, gắn kim loại quý (Ag), pha tạp (N, Ta) các nguyên tố vào TiO₂ lên độ rộng vùng cấm, tốc độ tái hợp điện tử-lỗ trống, từ đó làm tăng hiệu quả hoạt động của TiO₂ trong phản ứng quang xúc tác và khử CO₂.

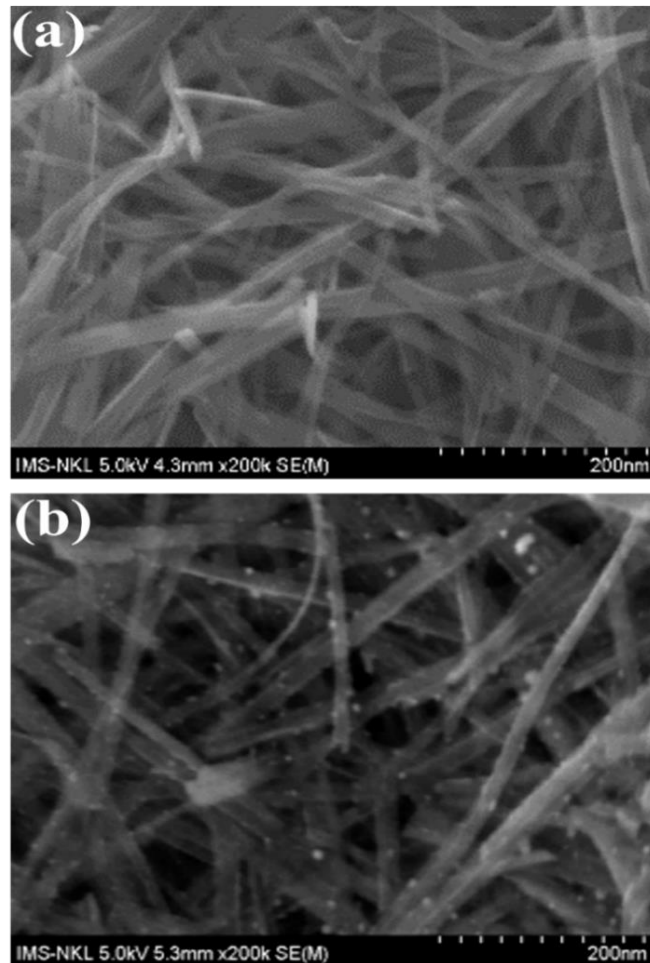
3.1. Chế tạo và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác và quang khử CO₂ của dây nano Ag/TiO₂

Vật liệu dây nano TiO₂ có tiềm năng lớn trong việc tăng cường hoạt tính quang xúc tác do diện tích bề mặt lớn, độ linh động điện tử cao và độ bền cơ học cao [96]. Ở nghiên cứu này, vật liệu quang xúc tác dây nano TiO₂ được phủ nano Ag và được chế tạo bằng phương pháp quang khử bằng nguồn sáng UVA. Biến tính TiO₂ với nano Ag có thể làm ảnh hưởng đến hình thái học và cấu trúc tinh thể cũng như tính chất quang xúc tác và quang khử của vật liệu. Kết quả cho thấy hiệu suất quang xúc tác tốt trong phân hủy metyl dacam, xanh methylen và quang khử CO₂ thành khí CH₄ cao so với dây TiO₂ không gắn nano Ag.

3.1.1. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nano Ag đến cấu trúc tinh thể, hình thái các tính chất quang của TiO₂

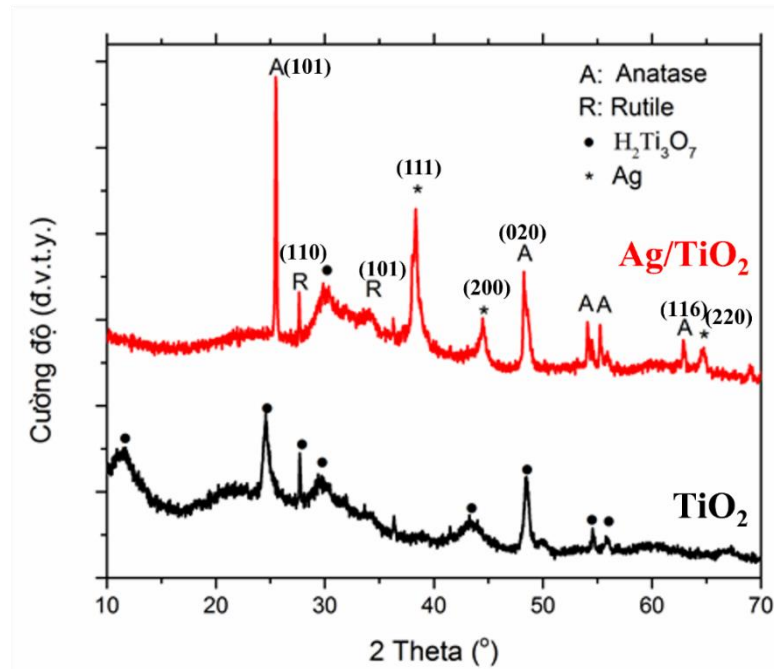
TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt hai bước. Bước 1 là tổng hợp hạt nano TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 200 °C trong 24 giờ sử dụng tiền chất là Tetraisopropyl orthotitanate (TPOT). Sau đó, bước 2 là dây nano TiO₂ được tổng hợp từ hạt nano TiO₂ trong bước một được tiếp tục thủy nhiệt trong dung dịch kiềm KOH 10M với nhiệt độ 180 °C trong 24 giờ. Phương pháp quang khử được sử dụng để gắn các hạt nano Ag lên dây nano TiO₂. Trong đó, dây nano TiO₂ chế tạo ở trên cùng với dung dịch muối AgNO₃ (pH=10-11) được chiếu sáng bằng hệ đèn UVA, sau đó mẫu được

nung ở 300 °C trong 3 giờ. Sau khi chế tạo xong, mẫu dây nano TiO_2 và Ag/TiO_2 được đo khảo sát cấu trúc, hình thái học và các tính chất của chúng.



Hình 3.1. Ảnh FESEM của (a) TiO_2 và (b) Ag/TiO_2

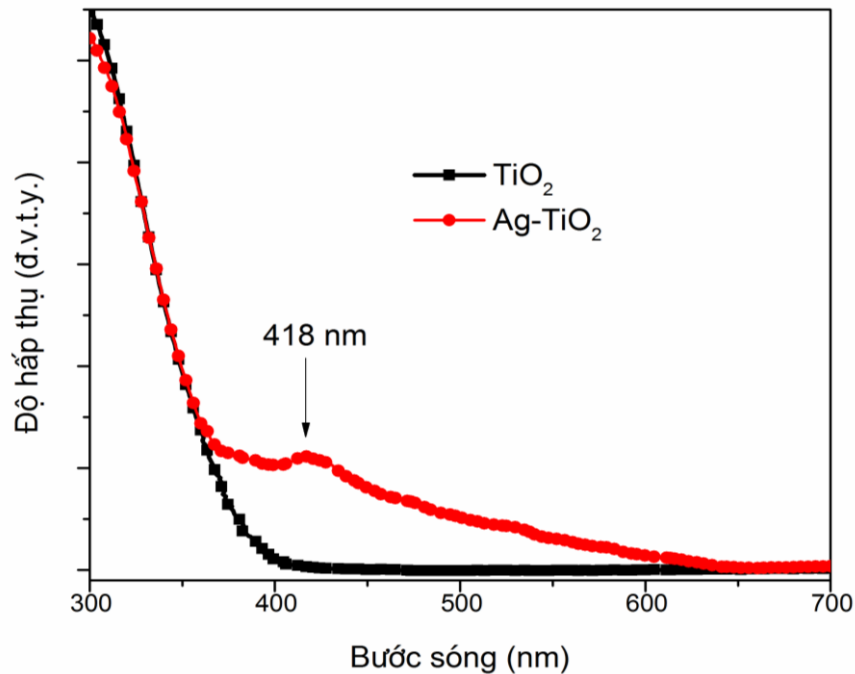
Hình thái học và kích thước của dây nano TiO_2 và Ag/TiO_2 được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét SEM. Hình 3.1 (a) và (b) là ảnh SEM lần lượt của TiO_2 và Ag/TiO_2 . Hình 3.1(a) cho thấy TiO_2 có cấu trúc nano dây với đường kính nhỏ hơn 50 nm và chiều dài khoảng 600 nm. Sau khi dây nano TiO_2 được pha tạp Ag bằng phương pháp quang khử, Ag/TiO_2 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 TiO_2 . Với ảnh FESEM, có thể thấy rõ ràng các hạt nano Ag đã được phủ tương đối đồng đều trên bề mặt dây nano TiO_2 .



Hình 3.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hai mẫu dây TiO_2 và Ag/TiO_2

Cấu trúc tinh thể của các mẫu dây nano TiO_2 và Ag/TiO_2 được phân tích thông qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Hình 3.2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của TiO_2 và Ag/TiO_2 . Như đã kí hiệu rõ trên hình 3.2, dây nano TiO_2 có giản đồ nhiễu xạ tia X với các đỉnh nhiễu xạ rõ ràng và tương ứng trùng khớp với cấu trúc titanate $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (thẻ chuẩn JCPDS No. 41-0192) với các đỉnh nhiễu xạ chính ở các vị trí 12° ; $25,4^\circ$ và $30,8^\circ$. Tuy nhiên, theo kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X, sau khi Ag được bổ sung vào cấu trúc TiO_2 bằng phương pháp quang khử thì cấu trúc dây nano TiO_2 có sự thay đổi rõ ràng từ pha titanate sang pha anatase và rutile. Trong đó, các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí $25,8^\circ$; 48° ; $62,2^\circ$ tương ứng lần lượt với mặt phẳng mạng (101); (020); (116) của cấu trúc $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ anatase (thẻ chuẩn JCPDS No. 21-1276). Các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí $27,5^\circ$; 35° tương ứng lần lượt với mặt phẳng mạng (110), (101), của cấu trúc $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ rutile (thẻ chuẩn JCPDS No. 21-1272). Sau khi TiO_2 được biến tính bằng cách phủ lớp nano Ag, TiO_2 cấu trúc tinh thể có sự thay đổi pha lớn từ pha titanate ít bền sang hỗn hợp pha anatase và rutile bền hơn. Với cấu trúc pha anatase và rutile bền hơn về mặt cấu trúc pha sẽ giúp ích cho việc nâng cao, cải thiện các tính chất hóa/lí, quang của vật liệu Ag/TiO_2 so với TiO_2 dây nano ban đầu. Bên cạnh đó, các đỉnh nhiễu xạ quan sát được trên giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 3.2) ở vị trí $38,2^\circ$; $44,37^\circ$ và $64,56^\circ$ tương ứng với mặt phẳng mạng (111), (200) và (220) của kim loại Ag (thẻ chuẩn JCPDS No.89-3722). Từ kết quả XRD cho thấy, TiO_2 dây nano với cấu trúc pha tinh

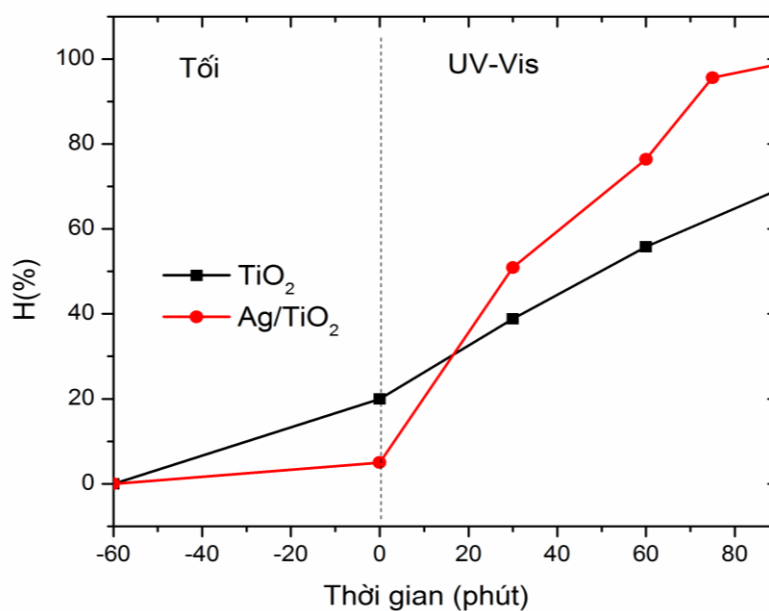
thể titanate đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt, sau khi Ag được phủ vào cấu trúc TiO_2 trên, sự góp mặt của Ag đã được chứng minh trong giản đồ XRD và có thể là tác nhân làm tăng độ tinh thể hoá của dây TiO_2 sang cấu trúc pha bền hơn.



Hình 3.3. Phổ hấp thụ UV-Vis của nano dây TiO_2 và Ag-TiO_2

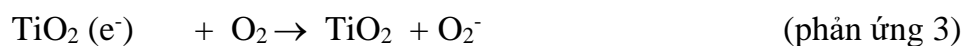
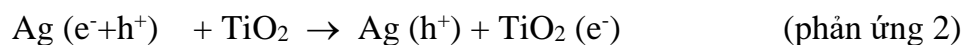
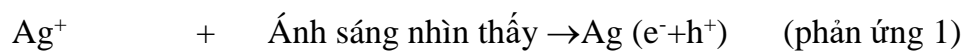
Để nghiên cứu tính chất quang của nano dây TiO_2 và sự hưởng của sự phủ nano Ag đến tính chất quang của TiO_2 , phổ hấp thụ UV-Vis đã được nghiên cứu và đo đạc. Hình 3.3 là hình phổ hấp thụ UV-Vis của nano dây TiO_2 và Ag-TiO_2 . Như quan sát thấy, so với mẫu nano dây TiO_2 ban đầu, các hạt nano Ag được bổ sung trên bề mặt dây nano TiO_2 đã làm tăng đáng kể khả năng hấp thụ photon và mở rộng vùng hấp thụ của mẫu dây nano Ag/TiO_2 về vùng ánh sáng khả kiến (410 nm). Đồng thời trên phổ hấp thụ của mẫu Ag/TiO_2 , 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. Kết quả của sự cải thiện đáng kể tính chất quang của TiO_2 so với TiO_2 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 nhìn thấy của TiO_2 khi được bổ sung thêm Ag đã được tăng lên đáng kể, từ đó góp phần làm tăng hoạt tính của vật liệu Ag/TiO_2 trong các ứng dụng quang.

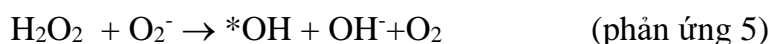
3.1.2. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 và Ag/TiO_2 trong phân hủy metyl da cam



Hình 3.4. Hiệu suất phân hủy metyl da cam (MO) theo thời gian chiếu sáng khác nhau của dây TiO_2 và Ag/TiO_2

Như đã nghiên cứu ở phần trên, tính chất quang của TiO_2 phủ nano Ag đã được cải thiện và tăng lên đáng kể nhờ hiệu ứng plasmon bề mặt cục bộ của hạt nano Ag. Chính vì thế, dây nano TiO_2 và Ag/TiO_2 đã được nghiên cứu trong ứng dụng quang xúc tác phân hủy metyl da cam. Hình 3.4 biểu diễn hiệu suất phân hủy metyl da cam (MO) theo thời gian chiếu sáng khác nhau của dây TiO_2 và Ag/TiO_2 . Từ hình cho thấy, sau 90 phút chiếu sáng bằng ánh sáng đèn Xenon với mật độ công suất 100 W/cm^2 , hiệu suất phân hủy MO của dây nano TiO_2 là 69,3%, nhưng khi có sự pha tạp Ag, Ag/TiO_2 cho thấy kết quả hiệu suất phân hủy MO hiệu quả và tăng lên đáng kể với 98,8%. Kết quả này đồng nhất và hợp lí với các kết quả phân tích SEM, XRD và phổ hấp thụ UV-Vis trước đó. Ag/TiO_2 cho thấy hiệu suất phân hủy MO tăng đáng kể được giải thích do cơ chế sau :

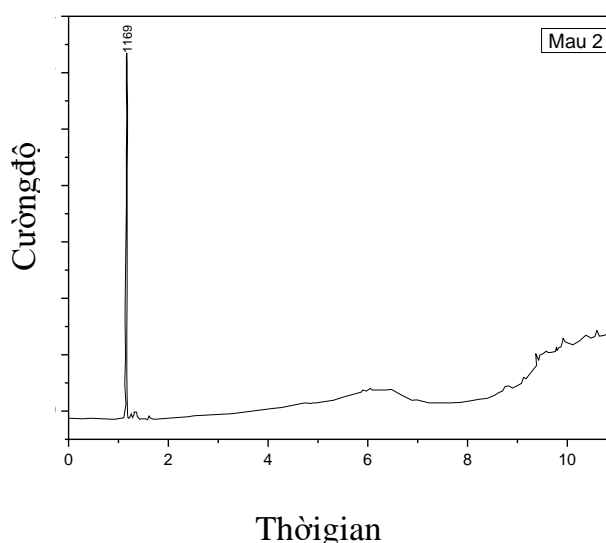




Khi được chiếu sáng, các photon ánh sáng nhìn thấy tạo ra hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt thông qua truyền năng lượng, làm cho Ag đến trạng thái kích thích, thúc đẩy hình thành các điện tử (e^- và h^+) của hạt Ag (phản ứng 1). Sau đó, các điện tử hình thành từ Ag nhanh chóng được chuyển đến vùng dẫn TiO_2 , trong khi Ag thì được chuyển thành Ag^+ (phản ứng 2). Các điện tử được đưa vào TiO_2 phản ứng với phân tử oxy hòa tan để tạo ra các anion gốc superoxide (O_2^-) (phản ứng 3) và hydro peroxit (H_2O_2) (phản ứng 4) trong môi trường cân bằng oxy. Các chất trung gian mới được hình thành này có thể tương tác để tạo ra gốc hydroxyl $*OH$ (phản ứng 5) và gốc hydroxyl $*OH$ làm phân hủy hiệu quả các chất màu (ví dụ như MO) thành các sản phẩm khác nhau (phản ứng 6).

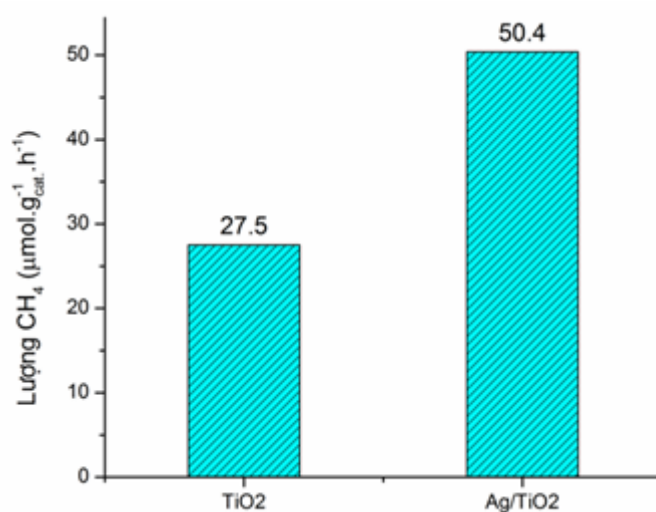
3.1.3. Nghiên cứu hoạt tính quang khử CO_2 tạo nhiên liệu khí CH_4 của Ag/TiO_2

Bên cạnh khả năng xúc tác quang của Ag/TiO_2 trong phân hủy MO, Ag/TiO_2 cũng được nghiên cứu khả năng quang khử CO_2 tạo thành khí CH_4 . Ag/TiO_2 được cho vào bình chứa dung môi DI H_2O và CO_2 được đưa vào bình phản ứng trong 1 giờ trước khi khảo sát đánh giá hoạt tính quang khử của mẫu tổng hợp được. Sau đó sử dụng 1 đèn UVA công suất 60 W chiếu sáng ở nhiệt độ phòng trong thời gian 5 giờ liên tiếp. Sau đó các mẫu khi được rút ra để phân tích bằng máy sắc kí khí (GC) kết hợp hai đầu dò FID (Flame Ionization Detector) và TCD (Thermal conductivity detector).



Hình 3.5. Sắc kí đồ thu được của mẫu dây nano Ag/TiO_2

Từ hình sắc kí đồ thu được, có thể thấy rõ ràng và duy nhất ở thời gian 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. Biểu đồ so sánh lượng khí CH₄ thu được trên 1g chất xúc tác trong 1 giờ sau quá trình quang khử CO₂ bằng ánh sáng UVA của dây TiO₂ và Ag/TiO₂

Từ biểu đồ so sánh lượng khí CH₄ thu được trên 1 gam chất xúc tác trong 1 giờ của dây TiO₂ và Ag/TiO₂. Lượng khí CH₄ thu được của TiO₂ là 27,5 µmol.g⁻¹cat.h⁻¹, trong khi đó lượng khí CH₄ thu được của dây nano Ag/TiO₂ đã được tăng lên gần hai lần với khoảng 50,4 µmol.g⁻¹cat.h⁻¹.

Bảng 3.1. Bảng so sánh lượng khí CH₄ thu được trên 1g chất xúc tác trong 1 giờ sau quá trình quang khử CO₂

Vật liệu	Nguồn chiếu sáng	Lượng khí CH ₄	Tài liệu tham khảo
Dây nano TiO ₂	đèn UVA công suất 60W	27,5 µmol.g ⁻¹ cat.h ⁻¹	Kết quả của luận án
Dây nano Ag/TiO ₂	đèn UVA công suất 60W	50,4 µmol.g ⁻¹ cat.h ⁻¹	Kết quả của luận án
Dây nano Pd/TiO ₂	400 W Hg lamp	26,7 µmol g ⁻¹ (CH ₄) to 8 h	[96]
TiO ₂ nano ống @ graphene QD	100 W Xenon solar simulator	1,98 ppm cm ⁻² h ⁻¹ (CH ₄)	[97]

Vật liệu	Nguồn chiếu sáng	Lượng khí CH ₄	Tài liệu tham khảo
Xúc tác Au@CdS/IO-TiO ₂	300 W Xe lamp	41,6 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	[98]
Xúc tác Pt/MgAl-LDO/TiO ₂	300 W Xe lamp	0,37 $\mu\text{mol g}^{-1} (\text{CH}_4)$ to 8 h	[99]
Tinh thể nano Pt-Ru/TiO ₂	300 W Xe lamp	38,7 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}(\text{CH}_4)$	[100]
Xúc tác (Pt/TiO ₂)@rGO	300 W Xe lamp	41,3 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}(\text{CH}_4)$	[101]

Từ bảng 3.1 so sánh lượng khí CH₄ thu được trên 1g chất xúc tác trong 1 giờ sau quá trình quang khử CO₂, có thể thấy rằng với cấu trúc dây nano Ag/TiO₂ có hoạt tính quang khử vượt trội so với các nghiên cứu công bố gần đây trên cấu trúc TiO₂.

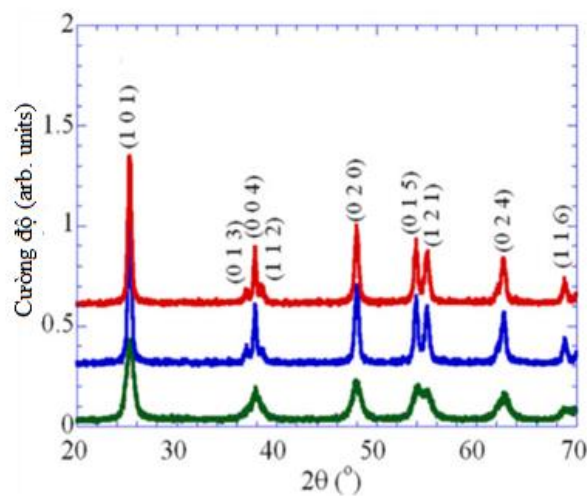
Như vậy, dây nano TiO₂ có đường kính nhỏ hơn 50 nm đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Đồng thời gắn kết thành công hạt nano Ag với kích thước hạt 5–10 nm lên bề mặt dây TiO₂ bằng phương pháp quang khử. TiO₂ và Ag/TiO₂ đều cho thấy tiềm năng quang xúc tác phân hủy metyl da cam. Trong đó, dây nano Ag/TiO₂ có hiệu suất phân hủy metyl da cam cao với 98.8% trong khi TiO₂ với 69,3%. Bên cạnh đó, Ag/TiO₂ cũng cho thấy khả năng quang khử CO₂ tạo nhiên liệu khí metan cao, có tính chọn lọc với lượng khí CH₄ thu được trên 1g chất xúc tác trong 1 giờ sau quá trình quang khử CO₂ là 50,4 $\mu\text{mol.g}^{-1}\text{cat.h}^{-1}$. Với các kết quả này cho thấy với sự phủ các hạt nano Ag, các tính chất quang của TiO₂ đều có sự thay đổi lớn theo hướng tích cực, làm cải thiện đáng kể các tính chất quang của hệ vật liệu, giúp ích rất nhiều trong việc nâng cao, cải thiện hiệu suất quang xúc tác và quang khử. Với các kết quả bước đầu này cho thấy tiềm năng ứng dụng của hệ vật liệu Ag/TiO₂ trong xử lý môi trường.

3.2. Chế tạo và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của hạt nano TiO₂, TiO₂ pha tạp N, TiO₂ đồng pha tạp N, Ta chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

Như chúng ta cũng biết, TiO₂ có độ rộng vùng cấm lớn 3,2 eV nên chỉ hấp thụ được vùng ánh sáng tử ngoại. Để tăng cường hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến, nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng việc pha tạp một số phi kim vào nền TiO₂

đặc biệt là nitơ (N) làm giảm độ rộng vùng cấm của TiO_2 . Nguyên nhân là do có sự thay đổi các thông số mạng và sự tồn tại các trạng thái bẫy giữa vùng dẫn và vùng hóa trị [102][103]. Do đó, TiO_2 được pha tạp nitơ (N) không những có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy mà còn có thể làm tăng thời gian sống của điện tử và lỗ trống quang sinh. Tuy nhiên, khi thay thế N vào TiO_2 sẽ làm tăng các nút khuyết oxy và làm giảm một phần khả năng quang xúc tác của vật liệu [104][105]. Để làm tăng cường hơn nữa khả năng quang xúc tác của vật liệu, chúng tôi tiến hành đồng pha tạp N và một kim loại chuyển tiếp, cụ thể là Ta. Bằng cách kết hợp cả Ta và N với nồng độ thích hợp, sự trung hòa của điện tích dương và điện tích âm, giảm nút khuyết oxy và làm tăng thời gian sống của điện tử-lỗ trống trong suốt quá trình quang phân hủy. Dựa trên cơ sở lý thuyết này, chúng tôi đã chế tạo các mẫu hạt nano TiO_2 , TiO_2 pha tạp N với 10,5% N, TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) với 10,5% N, 0,5% Ta bằng phương pháp thủy nhiệt. Ảnh hưởng của đồng pha tạp N và Ta đến các tính chất vi cấu trúc, tính chất của các mẫu thu được cũng đã được nghiên cứu.

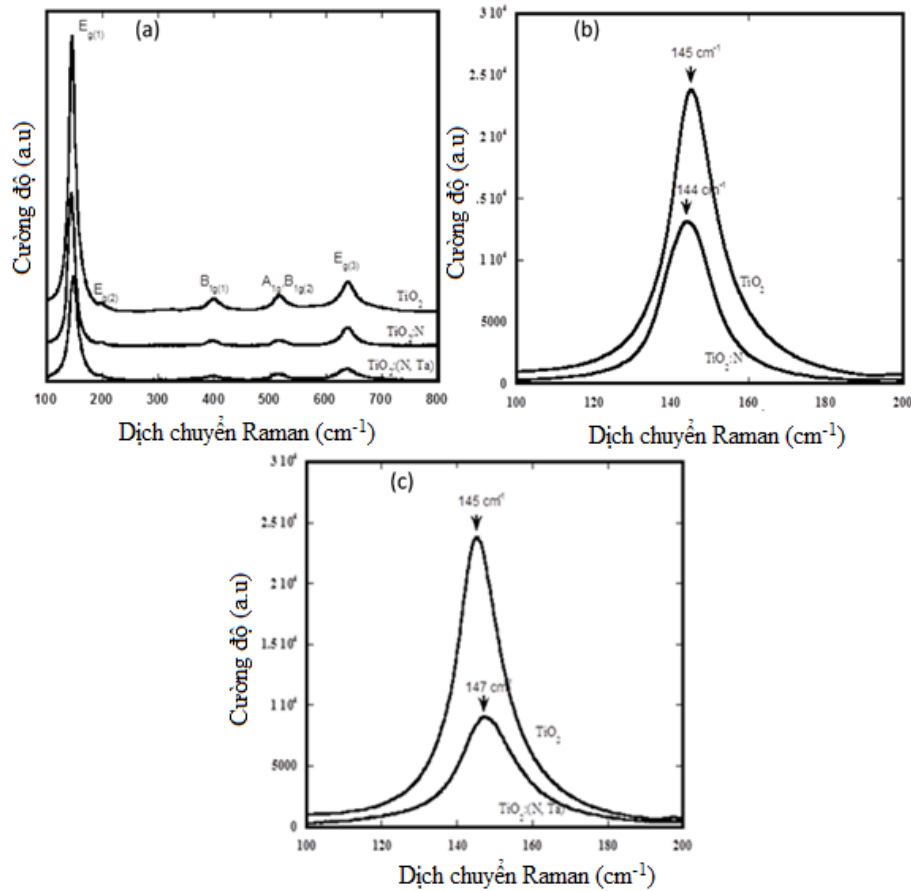
3.2.1. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của pha tạp N và đồng pha tạp (N, Ta) đến cấu trúc tinh thể, hình thái học của TiO_2



Hình 3.7. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu TiO_2 (màu xanh lá cây), TiO_2 pha tạp N (màu xanh da trời) và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) (màu đỏ)

Giản đồ nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc và thành phần pha của mẫu TiO_2 (màu xanh lá cây), TiO_2 pha tạp N với 10,5% N (màu xanh da trời) và TiO_2 đồng pha tạp N, Ta với 10,5% N, 0,5% Ta (màu đỏ) trong hình 3.7. 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 TiO_2 và

các mẫu TiO_2 được pha tạp. Điều này cho thấy sự thay đổi trong cấu trúc anatase khi các hạt nano TiO_2 được pha tạp với N và đồng pha tạp (N, Ta).



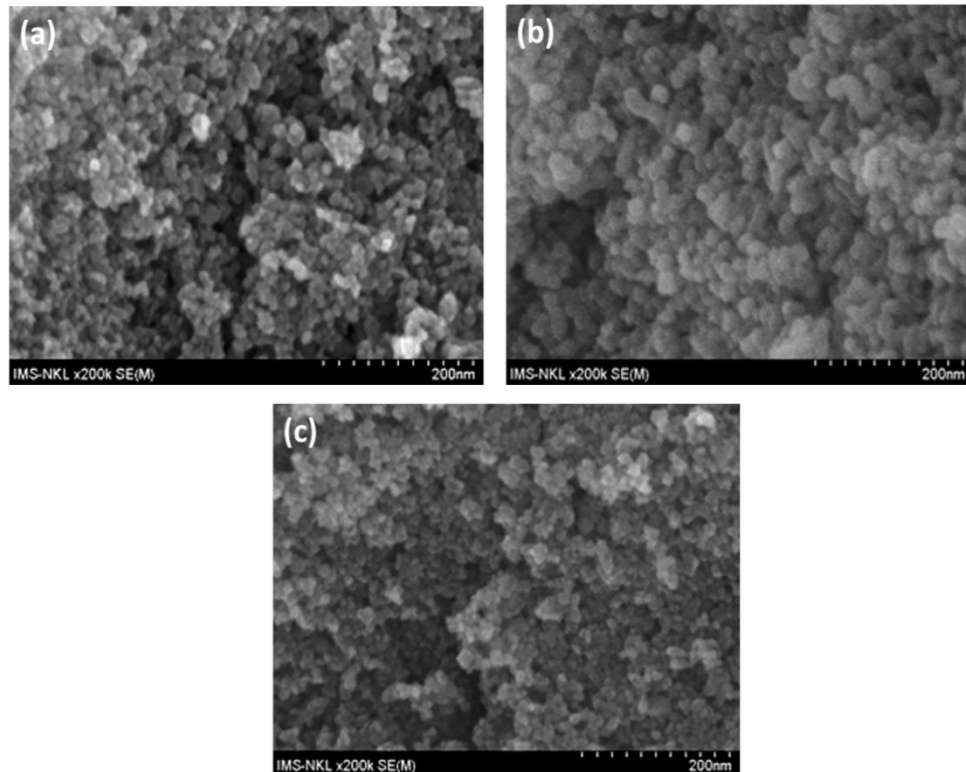
Hình 3.8. (a) Phổ Raman của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) tại nhiệt độ phòng với bước sóng $\lambda=632,8 \text{ nm}$; (b) phổ Raman ở E_g mode của mẫu TiO_2 pha tạp N và TiO_2 tại nhiệt độ phòng với bước sóng $\lambda=632,8 \text{ nm}$; (c) phổ Raman ở E_g mode của mẫu TiO_2 và TiO_2 đồng pha tạp N, Ta tại nhiệt độ phòng với bước sóng $\lambda=632,8 \text{ nm}$

Bảng 3.2. Vị trí và FWHM (full width half maximum- độ bán rộng cực đại của vạch phổ) của E_g mode thứ nhất trong các mẫu TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta)

Tên mẫu	Vị trí của E_g mode (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
TiO_2	145	14,63
TiO_2 pha tạp N với 10,5% N	144	13,65
TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) với 10,5% N, 0,5% Ta	147	17,63

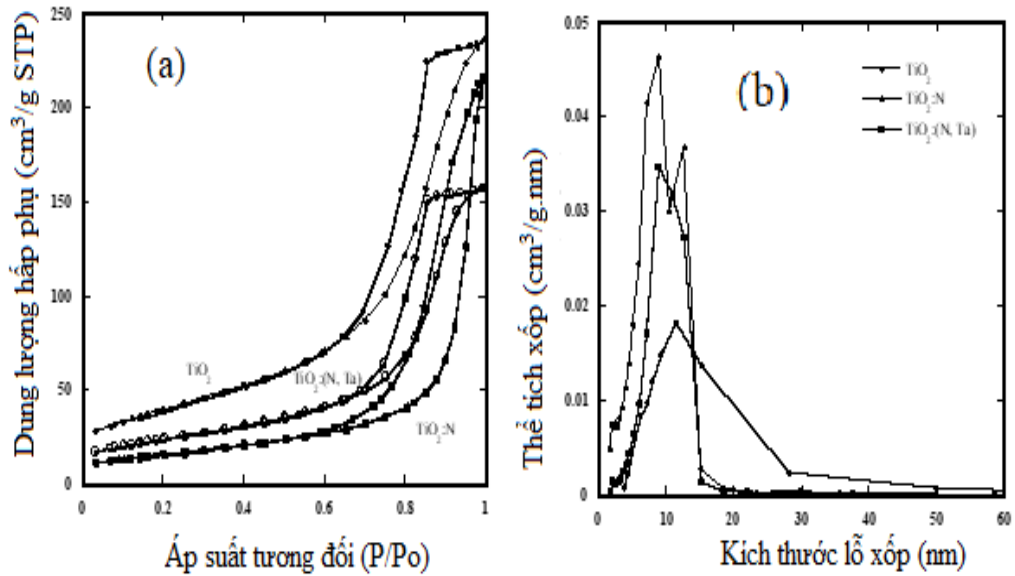
Để nghiên cứu chi tiết hơn về sự ảnh hưởng của pha tạp và đồng pha tạp đến cấu trúc, phương pháp đo quang phổ Raman tại nhiệt độ phòng đã được sử dụng để nghiên cứu. Hình 3.8 biểu diễn phổ Raman của mẫu TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta). Từ hình vẽ có thể thấy phổ Raman của các mẫu 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 hai 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 [106]. Kết quả này thống nhất với kết quả XRD đã được bàn luận ở trên. Thêm vào đó, để hiểu hơn về sự thay đổi khi có hoặc không pha tạp vào TiO_2 , tại phổ raman các mode có sự thay đổi rõ ràng tương ứng với từng mẫu. Hình 3.8 (b) là phổ Raman ở mode E_g của mẫu TiO_2 pha tạp N và TiO_2 và hình 3.8 (c) là phổ Raman ở mode E_g của mẫu TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) và TiO_2 . Ở đỉnh thứ nhất của mode E_g , có thể thấy có sự dịch chuyển so với TiO_2 ở 145 cm^{-1} , TiO_2 pha tạp N ở 144 cm^{-1} và mẫu TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) có đỉnh E_g ở 147 cm^{-1} . So sánh với phổ Raman của TiO_2 tinh khiết, rõ ràng là các dải Raman chiếm ưu thế dịch chuyển về phía số sóng thấp hơn đối với TiO_2 pha tạp N và số sóng dài hơn đối với đồng pha tạp (N, Ta) và cường độ của chúng giảm mạnh. Để quan sát sự thay đổi vị trí của mode E_g trong các mẫu khác nhau, vị trí và độ bán rộng vạch phổ FWHM (full width half maximum) của mode E_g thứ nhất trong các mẫu TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) được liệt kê trong Bảng 3.2. Đặc điểm cấu trúc của TiO_2 , các yếu tố pha tạp đã góp phần vào sự thay đổi vị trí đỉnh của mode E_g trong pha anatase TiO_2 [104, 105]. Đối với sự đồng pha tạp của (N, Ta) đối với TiO_2 , N^{3-} thay thế vị trí O^{2-} và Ta^{5+} thay thế vị trí Ti^{4+} , tạo thành liên kết N-Ta-O, trong mạng tinh thể của mẫu TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta). Bán kính ion của ion N^{3-} (1,46 Å) lớn hơn của ion O^{2-} (1,40 Å) và ion Ta^{5+} (0,68 Å) lớn hơn ion Ti^{4+} (0,65 Å). Do đó, lực Coulomb giữa các ion của liên kết N-Ta-O cao hơn liên kết O-Ti-O. Nhận định này được khẳng định một lần nữa dựa trên mô hình dao động điều hòa và định luật Hooke. Số sóng của các mode dao động Raman được dịch chuyển đến số sóng cao hơn đồng thời với lực liên kết tăng (độ dài liên kết giảm) và khối lượng bị giảm và ngược lại [107]. Vị trí mode E_g của TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) chuyển sang số sóng dài hơn so với TiO_2 không pha tạp (Hình 3.8 (c)) một lần nữa khẳng định N và Ta đã được pha tạp thành công vào mạng tinh thể TiO_2 . Đối với sự pha tạp đơn chất TiO_2 pha tạp N,

N^{3-} thay thế vị trí mạng tinh thể bởi các anion O^{2-} và các nút khuyết O được hình thành [108]. Đối với trường hợp này, nút khuyết O không liên kết trực tiếp với vùng lân cận của nguyên tử pha tạp N nhưng có tính linh động. Do đó, lực liên kết giảm và dẫn đến trong phổ Raman vị trí mode E_g của TiO_2 pha tạp N chuyển sang số sóng ngắn hơn so với TiO_2 không pha tạp (Hình 3.8 b). Từ kết quả đo nhiễu xạ tia X và đo phổ Raman, chúng tôi có thể khẳng định rằng N và Ta đã được pha tạp thành công vào mạng tinh thể TiO_2 .



Hình 3.9. Hình ảnh FE-SEM của mẫu (a) TiO_2 ; (b) TiO_2 pha tạp N và (c) TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta)

Bên cạnh đó, sự phân bố kích thước hạt cũng là yếu tố chính ảnh hưởng đến những thay đổi vị trí mode E_g trong phổ Raman của các mẫu chế tạo được. Hình 3.9 là hình ảnh FE-SEM của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp N, Ta chế tạo được. Từ hình ảnh SEM cho thấy 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 20 nm.

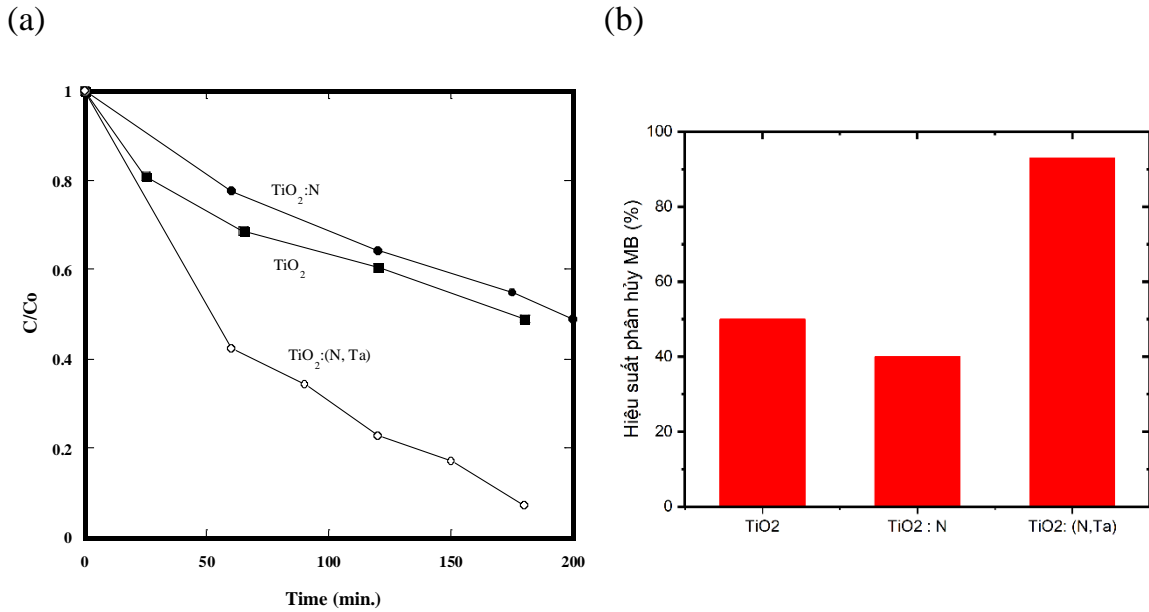


Hình 3.10. (a) Các đường đẳng nhiệt giải hấp phụ nitơ của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta); (b) Phân bố kích thước lỗ xốp của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta)

Từ hình 3.10 (a) cho thấy các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitơ và sự phân bố kích thước lỗ tương ứng đối với TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) chế tạo được. 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 . Sự khác biệt về diện tích bề mặt là do sự thay đổi về kích thước hạt đã thảo luận ở trong phần kết quả SEM. Sự phân bố kích thước lỗ xốp của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N và TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) được biểu diễn trên hình 3.10 (b), kết quả cho thấy rằng tất cả các mẫu đều là vật liệu lỗ xốp.

3.2.2. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N, TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) trong phân hủy xanh metylene.

Với các cấu trúc tinh thể, hình thái được nghiên cứu ở trên, vật liệu TiO_2 , TiO_2 pha tạp N với 10,5% N, TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) với 10,5% N, 0,5% Ta này có tiềm năng trở thành một cách tiếp cận cho các vật liệu có hoạt tính xúc tác quang cao. Trước khi nghiên cứu phản ứng quang hóa, xanh metylene (MB) được khuấy đều với bột chế tạo được trong bóng tối để đảm bảo bề mặt hấp phụ hoàn toàn MB trên các hạt nano TiO_2 . Hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 , TiO_2 pha tạp N, TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) này được khảo sát bằng sự phân hủy của dung dịch xanh metylene dưới chiếu xạ Thủy ngân-Xenon với bộ lọc (bước sóng $\lambda > 420$ nm).



Hình 3.11. (a) Sự phân hủy MB (b) Hiệu suất phân hủy MB của các hạt TiO_2 , TiO_2 pha tạp N, TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) trong thời gian 180 phút ($\lambda > 420$ nm)

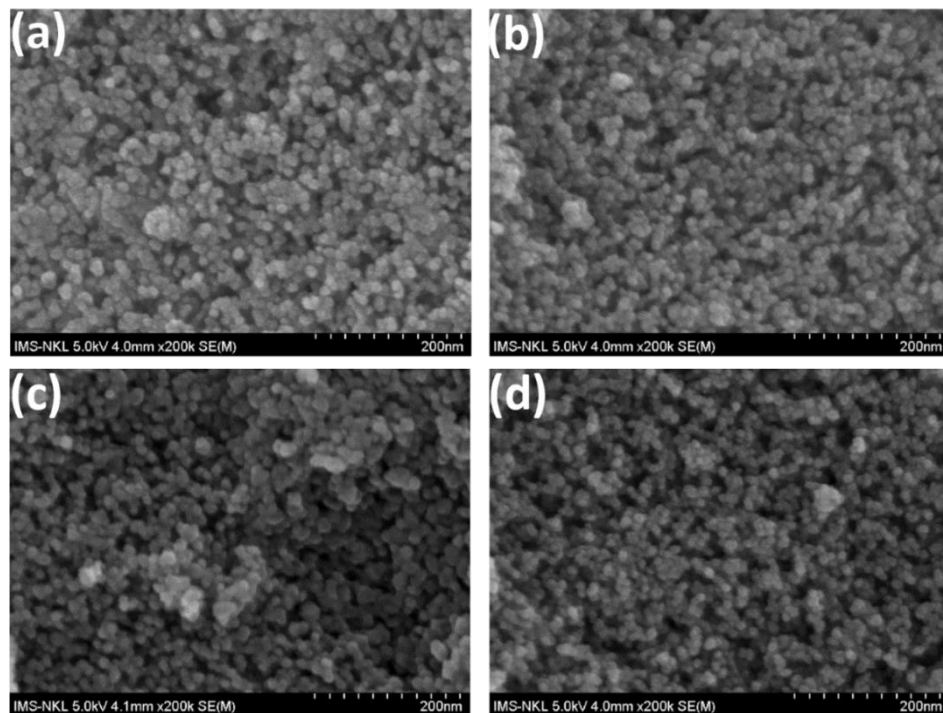
Hình 3.11 cho kết quả hiệu suất phân hủy MB của các hạt TiO_2 , TiO_2 pha tạp N với 10,5% N, TiO_2 đồng pha tạp (N; Ta) với 10,5% N, 0,5% Ta trong thời gian 180 phút dưới ánh sáng có bước sóng $\lambda > 420$ nm. Trong quá trình phân hủy quang, TiO_2 không pha tạp thể hiện hoạt tính quang xúc tác khá kém chỉ 50% MB ban đầu sau 180 phút. Bằng cách pha tạp N vào TiO_2 , tốc độ phân hủy quang đã giảm xuống 40% 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. Trong phần nghiên cứu này chúng tôi sử dụng mẫu TiO_2 được pha tạp N với phần trăm khối lượng khá lớn 10,5% N so với TiO_2 . Chính vì vậy, 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 % xanh methylen được thử nghiệm đã bị phân hủy trong vòng 180 phút chiếu sáng. TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) cho thấy hoạt tính quang xúc tác cao nhất trong tất cả các vật liệu được so sánh do có diện tích bề mặt lớn cùng với hiệu quả phân tách lỗ trống, điện tử của hệ vật liệu đồng pha tạp. Kết quả quang xúc tác này thống nhất với các kết quả phân tích cấu trúc hình thái của mẫu đã đề cập ở trên.

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 .

Trong phần 3.2 các nghiên cứu về TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) bằng phương pháp thủy nhiệt cũng đã được thảo luận chi tiết, tuy nhiên có thể thấy vẫn còn nhiều

vấn đề của phương pháp này là tốn nhiều thời gian, không điều chỉnh được ở giữa phản ứng, dụng cụ chế tạo mẫu nhiều và khó làm sạch. Đồng thời ở phần 3.2 đã nghiên cứu về việc đồng pha tạp (N, Ta). Tuy nhiên, trong nghiên cứu này mới chỉ dừng lại ở cố định về khối lượng N và Ta pha tạp. Như các nghiên cứu trước đây, đều chỉ ra rằng khối lượng pha tạp ảnh hưởng rất nhiều đến sự thay đổi độ rộng vùng cấm, biến đổi mạng tinh thể, thay đổi số lượng điện tử-lỗ trống trong hệ vật liệu..., dẫn đến thay đổi tính chất quang cho thấy vật liệu. Chính vì thế, trong phần nghiên cứu này đã nghiên cứu chế tạo các hạt nano TiO_2 biến tính bằng cách đồng pha tạp (N, Ta) với hàm lượng N thay đổi kết quả nghiên cứu về khả năng quang khử khí CO_2 thành khí nhiên liệu CH_4 của các vật liệu chế tạo được.

3.3.1. Nghiên cứu chế tạo TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) với tỷ lệ khối lượng phần trăm N khác nhau bằng phương pháp vi sóng.

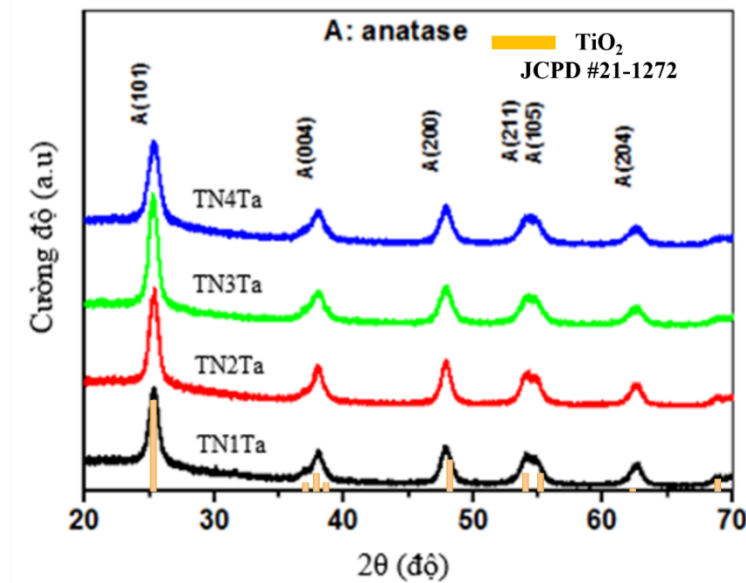


Hình 3.12. Hình ảnh SEM của mẫu (a) TN1Ta , (b) TN2Ta , (c) TN3Ta , (d) TN4Ta

Tiếp theo trong nghiên cứu pha tạp 2 chất, đồng pha tạp ion N và Ta vào mạng tinh thể của hợp chất này. Bằng cách kết hợp cả Ta và N với nồng độ thích hợp, sự trung hòa của điện tích dương và điện tích âm, giảm nút khuyết oxy và sự gia tăng các lỗ trống quang sinh đã làm giảm tốc độ tái tổ hợp các điện tích quang sinh. Trong phần này, chúng tôi nghiên cứu sự ảnh hưởng của đồng pha tạp (N, Ta) 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 TiO₂. 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.

Ảnh SEM của các mẫu TiO₂ đồng pha tạp (N, Ta) chế tạo bằng phương pháp hỗ trợ vi sóng với tỷ lệ khối lượng % N tăng dần. Từ hình ảnh SEM có thể quan sát thấy các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta chế tạo được có dạng hạt khá đồng đều về mặt kích thước vào khoảng 10-25 nm .



Hình 3.13. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta

Hình 3.13 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta chế tạo được. Từ kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X, chỉ số Miller của các đỉnh nhiễu xạ lần lượt là (101), (004), (200), (211), (105), (204) hoàn toàn trùng khớp với TiO₂ pha anatase (JCPDS code 21-1272). Từ kết quả ảnh SEM và XRD, TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta chế tạo được là TiO₂ biến tính với cấu trúc pha anatase có kích thước hạt khoảng 10-25 nm. Bên cạnh nghiên cứu về kích thước hạt từ ảnh SEM, kích thước tinh thể trung bình được tính gần đúng theo công thức Sherrer từ các thông số có được trong giản đồ nhiễu xạ tia X:

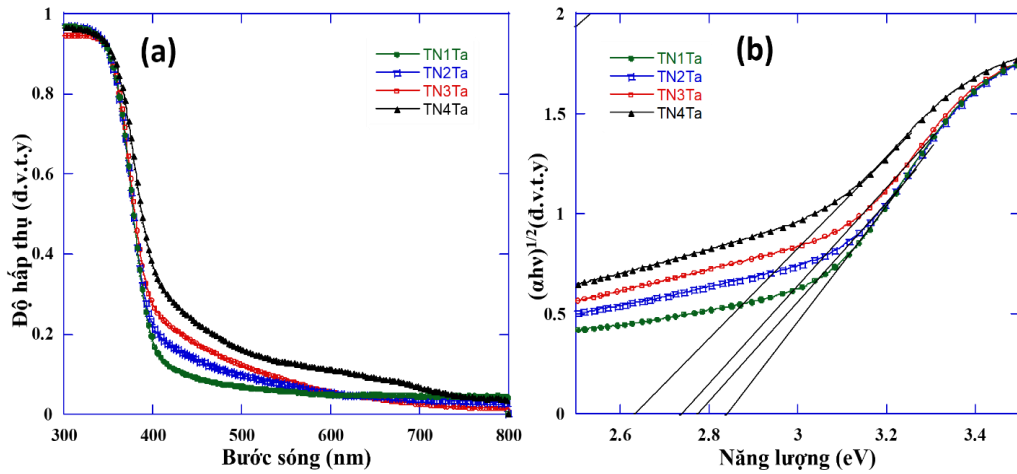
$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Trong đó: D là kích thước hạt tinh thể trung bình, λ là bước sóng của tia X sử dụng trong thiết bị đo XRD ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), β là độ bán rộng cực đại của vạch phổ, θ là góc nhiễu xạ của mặt phẳng tinh thể (101).

Bảng 3.3. Kích thước hạt tinh thể trung bình và thông số ô mạng tinh thể của TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta

Mẫu	D (nm)	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
TN1Ta	5,9	3,8065	9,514	137,85
TN2Ta	8,3	3,806	9,505	137,69
TN3Ta	7,1	3,8077	9,511	137,89
TN4Ta	6,4	3,809	9,511	137,99

Các thông số mạng và thể tích ô mạng tinh thể của TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta chế tạo được tính toán bằng cách phân tích Rietvelt thông qua phần mềm thương mại X'Pert High Score. Các kết quả kích thước hạt tinh thể trung bình, thông số ô mạng tinh thể của TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta tính toán được liệt kê trong Bảng 3.3. Từ kết quả ở bảng 3.3, TiO₂ đồng pha tạp N và Ta với tỷ lệ phần trăm khối lượng N tăng thì thể tích ô mạng tinh thể cũng tăng. Điều này là do bán kính ion của N³⁻ là 1,46 Å lớn hơn bán kính ion của O²⁻ 1,40 Å, bán kính ion Ta⁵⁺ (0,68 Å) > Ti⁴⁺ (0,65 Å) nên thể tích ô mạng tăng khi pha tạp N, Ta vào mạng tinh thể TiO₂. Hơn nữa, Ta⁵⁺ kết hợp N³⁻ tạo ra liên kết N-Ta~1,82 Å, trong khi đó liên kết N-Ti~2,2 Å, O-Ti~1,9475 Å và Ta⁵⁺ và N³⁻ hợp thức dẫn đến TN2Ta cho thể tích ô mạng tinh thể bé nhất. Bên cạnh đó, mẫu TN2Ta có kích thước hạt tinh thể lớn nhất (D= 8,3 nm) cho thấy sự thay thế ion N³⁻ và ion Ta⁵⁺ cho ion O²⁻ và Ti⁴⁺ là lớn nhất dẫn đến làm cho mạng tinh thể bị biến dạng nhiều nhất. Vì gây ra biến dạng nhiều nhất trong mẫu TN2 làm cho các hạt dễ dàng hình thành và phát triển với kích thước nm [108, 109]. Từ kết quả XRD và tính toán các thông số mạng tinh thể có thể thấy rõ ràng sự tồn tại và ảnh hưởng của đồng pha tạp N và Ta đối với TiO₂ với tỷ lệ phần trăm khối lượng N pha tạp khác nhau.



Hình 3.14. (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

Bảng 3.4. Các thông số bước sóng hấp thụ, độ rộng vùng cấm tính toán được của mẫu của TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta

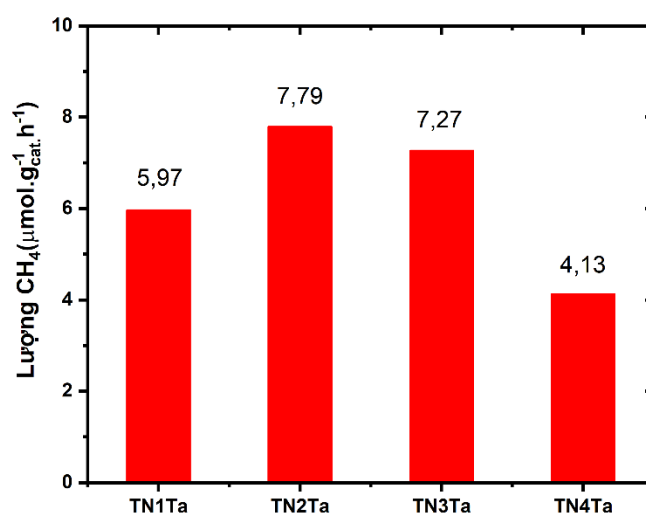
STT	Mẫu	Bước sóng hấp thụ (nm)	Độ rộng vùng cấm (eV)
1	TN1Ta	452,5	2,83
2	TN2Ta	447,6	2,77
3	TN3Ta	438,2	2,74
4	TN4Ta	471,5	2,63

TiO₂ được đồng pha tạp N và Ta cho thấy không những ảnh hưởng đến cấu trúc mạng tinh thể, ngoài ra còn ảnh hưởng đến các tính chất quang của vật liệu. Hình 3.15 (a) là phổ hấp thụ của TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta. Từ phổ hấp thụ 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 [110]. Trong đó, h là hằng số Planck, ν là tần số của ánh sáng tới, A_1 và A_2 là các hệ số tỷ lệ, E_g là độ rộng vùng cấm. Từ phổ hấp thụ hình 3.15(a), và áp dụng công thức $\alpha hv = A_2(hv - E_g)^2$, sự phụ thuộc của $(\alpha hv)^{1/2}$ vào năng lượng photon (hv) của các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta được tính toán và biểu diễn trên hình 3.15 (b). Ngoài ra từ các tính toán trên các thông số bước sóng hấp thụ, độ rộng vùng cấm tính toán được của mẫu của TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta được liệt kê trong bảng 3.4. Trong hình 3.15(a), bờ hấp thụ của các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta dần dần dịch chuyển sang vùng ánh sáng nhìn thấy bước sóng hấp thụ nằm trong vùng ánh sáng nhìn thấy từ 438,2 nm đến 471,5 nm. Từ bảng 3.4 có thể thấy độ rộng vùng cấm của TiO₂ đồng pha tạp (N; Ta) giảm dần từ 2,83 eV xuống

2,63 eV theo thứ tự tỷ lệ phần trăm khối lượng N tăng dần từ 6% đến 10,5% thấp hơn nhiều so với TiO_2 không pha tạp (3,03 eV). Kết quả này phù hợp với nghiên cứu trước đó chỉ ra rằng đồng pha tạp kim loại Ta, phi kim N vào mạng tinh thể TiO_2 làm hẹp vùng cấm của vật liệu [111]. Điều này có thể được giải thích là khi đồng thời pha tạp (N; Ta) tạo ra các lỗ trống oxy có thể tạo ra các trạng thái bẫy nông từ đó làm hẹp độ rộng vùng cấm. Việc độ rộng vùng cấm bị giảm giúp khoảng ánh sáng hấp thụ của hệ vật liệu mở rộng, do đó góp phần giúp nâng cao khả năng quang xúc tác của các vật liệu chế tạo được.

3.3.2. 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 % N khác nhau

Việc đồng pha tạp (N, Ta) với khối lượng N tăng dần cho thấy làm khoảng ánh sáng hấp thụ của hệ vật liệu mở rộng, làm tăng khả năng quang xúc tác của các vật liệu chế tạo được. Chính vì thế, các mẫu TN1Ta, TN2Ta, TN3Ta, TN4Ta được khảo sát khả năng quang khử CO_2 thành khí CH_4 bằng cách hòa vào H_2O sau đó được cho hấp phụ khí CO_2 trong 30 phút và được chiếu sáng bởi đèn thủy ngân có công suất 250 W. Lượng khí metan tạo ra sau quá trình quang khử CO_2 được kiểm tra qua phép đo sắc ký khí GC/MS.



Hình 3.15. Biểu đồ nồng độ khí CH_4 thu được sau quá trình quang khử CO_2 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 CH_4 lớn nhất 7,79 $\mu\text{mol.g}^{-1}\text{.cat.h}^{-1}$ còn mẫu TN4Ta lại cho nồng độ khí CH_4 nhỏ nhất 4,13 $\mu\text{mol.g}^{-1}\text{.cat.h}^{-1}$

$^1\text{cat.h}^{-1}$, bên cạnh TN1Ta, TN3Ta cho nồng độ khí CH_4 lần lượt là $7,27 \mu\text{mol.g}^{-1}\text{cat.h}^{-1}$ và $5,97 \mu\text{mol.g}^{-1}\text{cat.h}^{-1}$. 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 Ta^{5+} và N^{3-} 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 CO_2 thành khí nhiên liệu CH_4 tốt nhất.

3.4. Kết luận

Vật liệu quang xúc tác dây nano TiO_2 và Ag/TiO_2 được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt và quang khử bằng nguồn sáng UVA. Với việc biến tính TiO_2 bằng pha tạp Ag có kích thước 50 nm cho thấy sự ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể, tính chất quang của vật liệu được nghiên cứu. Kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu cho thấy sau 90 phút chiếu sáng bằng đèn với công suất 100 mW/cm^2 , hiệu suất phân hủy MO của dây nano TiO_2 là 69,3 %, nhưng hiệu suất phân hủy MO của dây nano Ag/TiO_2 tăng lên đáng kể với 98,8 %. Ngoài ra, trong khảo sát quá trình quang khử CO_2 thành CH_4 , khí CH_4 tạo ra là $27,5 \mu\text{mol.g}^{-1}\text{cat.h}^{-1}$ đối với TiO_2 , trong khi khí CH_4 tạo ra là $50,4 \mu\text{mol.g}^{-1}\text{cat.h}^{-1}$ đối với dây nano Ag/TiO_2 , tăng lên gần hai lần so với mẫu dây nano TiO_2 . Cho thấy khả năng quang khử vượt trội của Ag/TiO_2 so với TiO_2 và các nghiên cứu liên quan được công bố gần đây. Các kết quả cho thấy, vật liệu dây nano Ag/TiO_2 có tiềm năng trong các ứng dụng quang xúc tác liên quan đến lĩnh vực xử lý môi trường. TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) đã được nghiên cứu và tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Các mẫu có cấu trúc pha anatase với kích thước hạt trung bình trong khoảng 15-25 nm. Việc pha tạp thành công (N, Ta) đã được nghiên cứu và cho thấy sự ảnh hưởng của đồng pha tạp đến cấu trúc tinh thể, hình thái, kích thước hạt..., tính chất quang của hệ vật liệu so với TiO_2 ban đầu. TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) có hoạt tính xúc tác quang cao với hiệu suất phân hủy MB khoảng 93% sau 180 phút chiếu sáng. Hoạt tính quang xúc tác cao nhất của mẫu TiO_2 đồng pha tạp (N, Ta) là do hiệu quả của sự phân tách lỗ trống điện tử và diện tích bề mặt riêng hạt lớn.

Ngoài ra tiếp nối và mở rộng các nghiên cứu trên, nghiên cứu chế tạo các hạt nano TiO_2 biến tính bằng cách đồng pha tạp (N; Ta) với hàm lượng N khác nhau (6%; 7,5%; 9%; 10,5%) bằng phương pháp vi sóng cũng được nghiên cứu chi tiết. Các mẫu đồng pha tạp cho thấy độ rộng vùng cấm đã giảm đáng kể 2,83 eV và 2,63 eV so với

mẫu không pha tạp 3,2 eV, từ đó làm tăng khả năng quang xúc tác của các mẫu trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Hệ vật liệu TiO₂ đồng pha tạp (N, Ta) với 4 tỷ lệ phần trăm khối lượng của N khác nhau được nghiên cứu và khảo sát trong ứng dụng quang khử CO₂ thành khí CH₄. Kết quả cho thấy mẫu TiO₂ biến tính bằng cách đồng pha tạp (N, Ta) với 7,5% N trong quá trình quang khử CO₂ tạo ra một lượng khí nhiên liệu mêtan là 7,79 $\mu\text{mol.g}^{-1}\text{cat.h}^{-1}$.

Từ đó, dây nano TiO₂ và Ag/TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có khả năng quang khử CO₂ thành khí CH₄ cao hơn đáng kể so với mẫu TiO₂ đồng pha tạp (N, Ta) bằng phương pháp hỗ trợ vi sóng.

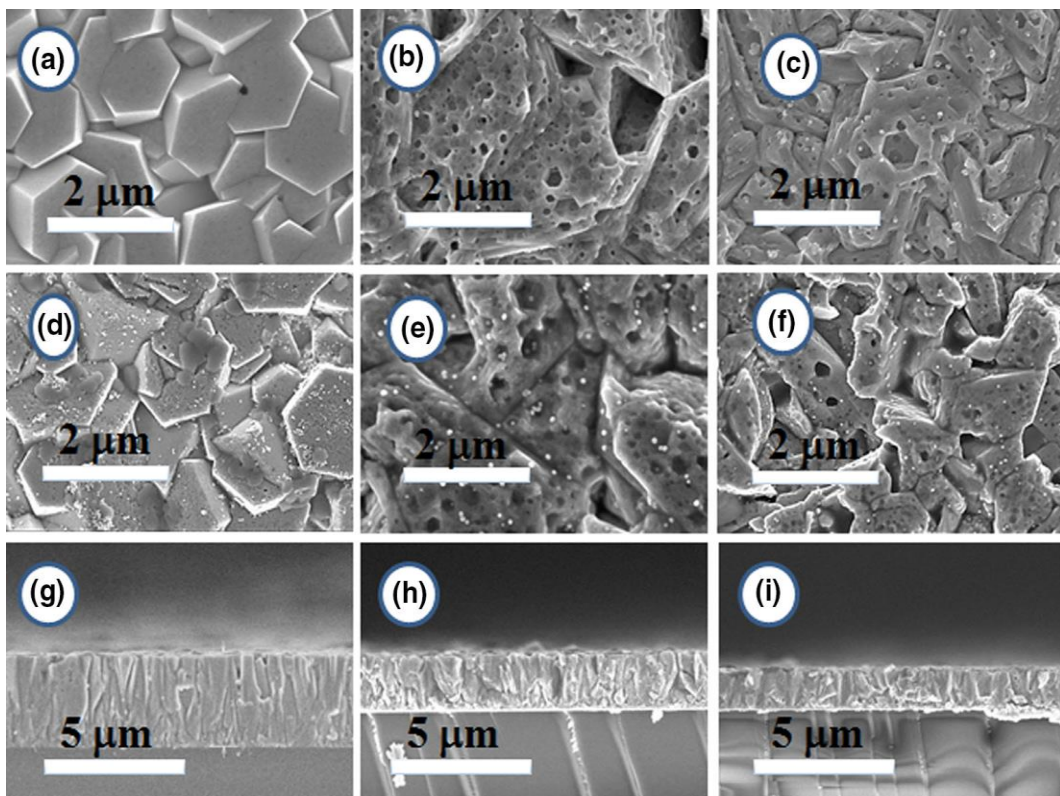
Các kết quả trên rất có ý nghĩa trong việc nghiên cứu chế tạo và tính chất của TiO₂ biến tính bằng Ag, đồng pha tạp (N, Ta) bằng các phương pháp tổng hợp đa dạng ứng dụng trong quá trình quang xúc tác ứng dụng trong xử lý môi trường nước thải, tạo ra nhiên liệu khí đốt từ CO₂ có trong nước dưới bức xạ mặt trời, đây là nguồn nhiên liệu có sẵn và có trữ lượng vô tận trong tự nhiên. Đặc biệt quá trình quang khử này không thải ra chất độc gây ô nhiễm môi trường và tạo ra năng lượng sạch mêtan có thể giải quyết vấn đề thiếu hụt năng lượng trong tương lai.

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-ZnO

Màng ZnO gắn hạt nano Ag và Au được chế tạo bằng kỹ thuật plasma. Với nồng độ tiền chất Ag khác nhau, độ dày và các tính chất quang hóa lí của màng Ag-ZnO cũng sẽ được nghiên cứu. Đồng thời sau khi gắn các hạt nano Ag với 2 nồng độ tiền chất khác nhau, Au được nghiên cứu phủ thêm vào hệ vật liệu trên. Sự ảnh hưởng tích cực của lắng đọng các hạt nano Ag và (Ag, Au) lên màng ZnO đến cấu trúc tinh thể, hình thái, các tính chất quang của ZnO được nghiên cứu. Hệ vật Ag-ZnO và Au-Ag-ZnO được khảo sát đánh giá khả năng phân hủy quang Rhodamine B (RhB).

4.1.1. Nghiên cứu chế tạo và sự ảnh hưởng của các hạt nano Ag và Au đến cấu trúc tinh thể, hình thái, các tính chất quang của 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

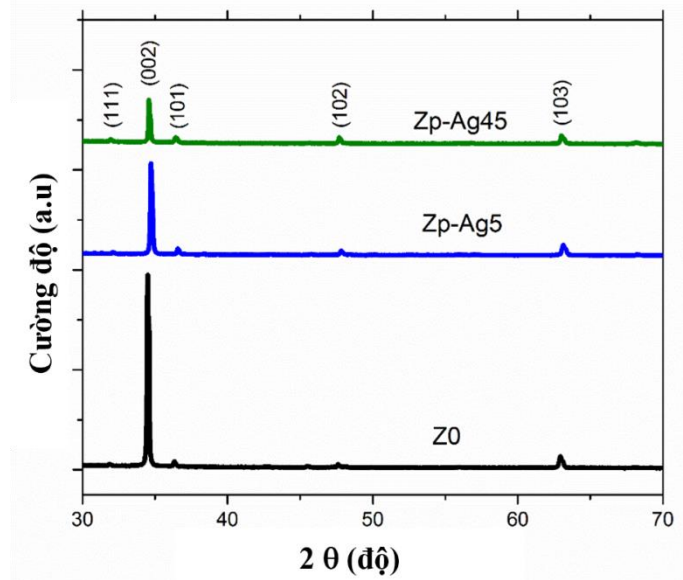
Màng ZnO (kí hiệu là Z0) được tổng hợp bằng phương pháp spin coating kết

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 AgNO_3 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-ZO.

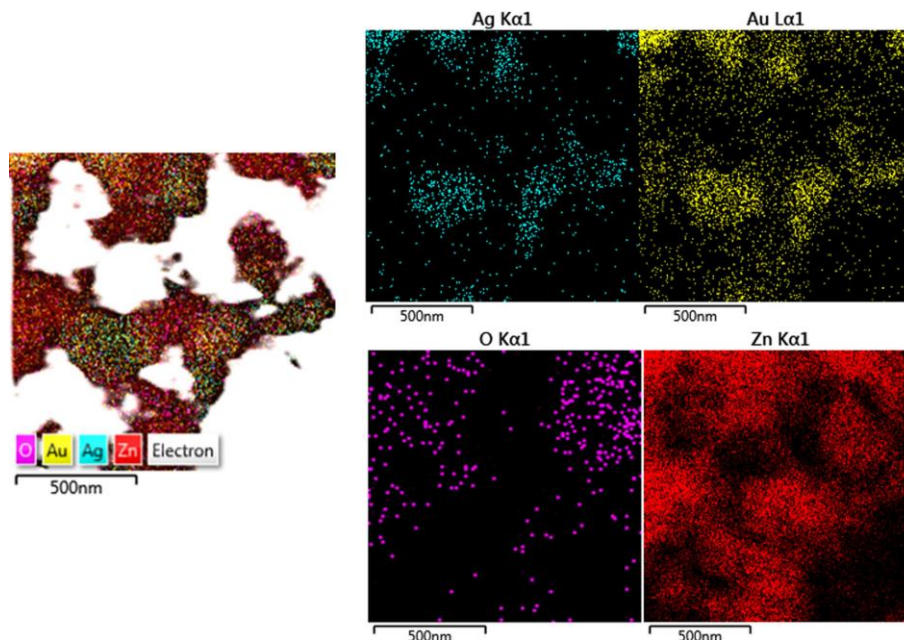
Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để nghiên cứu hình thái học của các màng ZO, Zp-Ag5 và Zp-Ag45, Au-ZO, Au-Zp-Ag5, Au-Zp-Ag45 chế tạo được và kết quả hình ảnh SEM chụp bề mặt và ảnh SEM mặt cắt ngang thu được trong hình 4.1. Trước tiên, ảnh SEM của ZO trong Hình 4.1(a) cho thấy vật liệu ZO 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 AgNO_3 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 AgNO_3 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 xốp 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.

Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZO, 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.



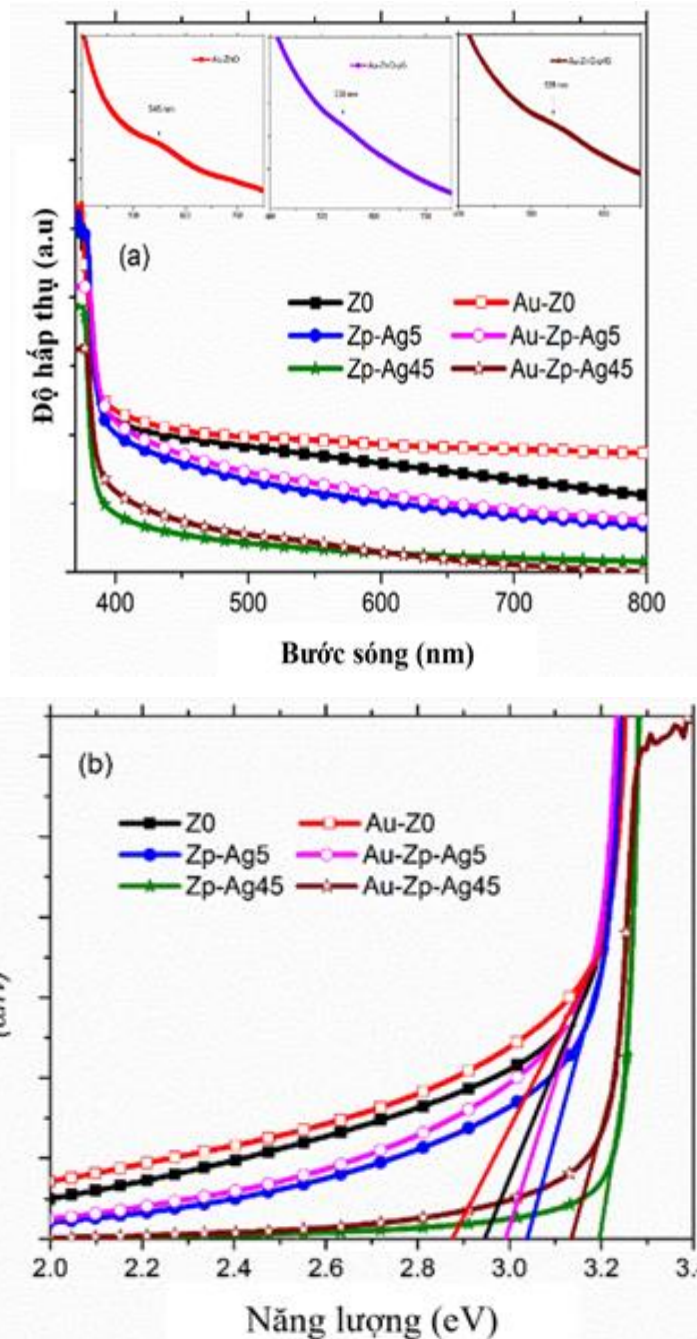
Hình 4.2. Giảm độ nhiễu xạ tia X của Z0, Zp-Ag5 và Zp-Ag45



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.



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

Bảng 4.1. Bảng giá trị độ rộng vùng cấm của các vật liệu ZO, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-ZO, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45 chế tạo được

Tên mẫu	Giá trị độ rộng vùng cấm (Bandgap) -eV
ZO	2,94
Zp-Ag5	3,04
Zp-Ag45	3,2
Au-ZO	2,88
Au-Zp-Ag5	2,99
Au-Zp-Ag45	3,14

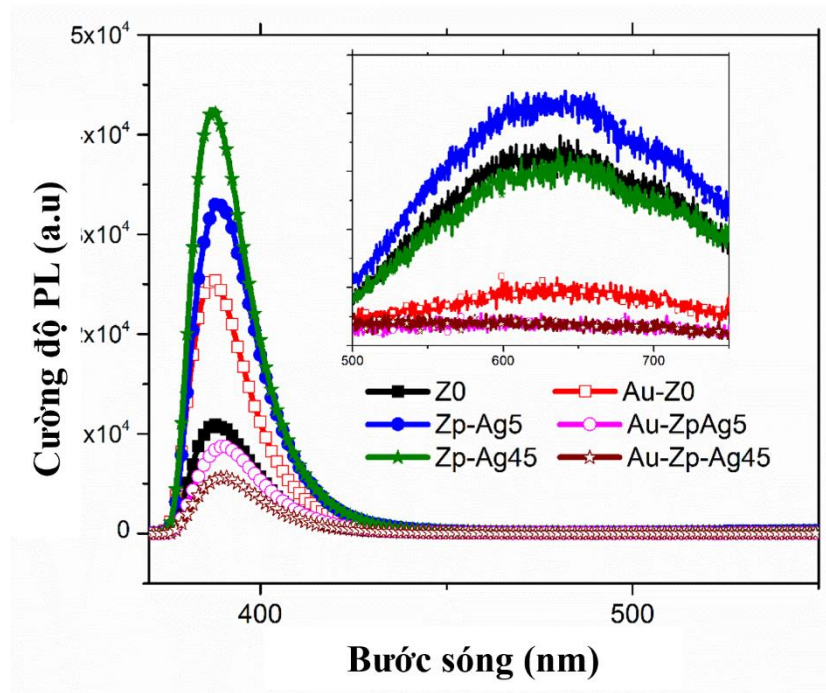
Sự ảnh hưởng của pha tạp đến tính chất quang của vật liệu chế tạo được nghiên cứu bằng phương pháp đo quang phổ hấp thụ. Hình 4.4(a) biểu diễn phổ hấp thụ của các mẫu ZO, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-ZO, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45, việc gắn thêm Ag ở các mẫu Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-ZO Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45 không quan sát thấy các đỉnh hấp thụ điển hình của các Ag, điều này có thể do nồng độ Ag pha tạp thấp, kết quả này thống nhất với kết quả giải đồ nhiễu xạ tia X. Tuy nhiên trong các mẫu có gắn đồng thời các hạt nano Ag và Au; Au-ZO, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45, đỉnh hấp thụ của chúng bị dịch chuyển sang màu xanh lam (bước sóng hấp thụ nhỏ hơn) (từ 545 nm đến 528 nm) cùng với sự tăng của nồng độ AgNO₃ cũng như sự giảm độ dày của màng. Các cực đại hấp thụ của các hạt Au nano đặc trưng ở bước sóng 526-545 nm, bắt nguồn từ cộng hưởng plasmon bề mặt của các điện tử trong vùng dẫn được thể hiện trong hình 4.4 (a) [114]. Các mẫu được gắn nano Au cho thấy rõ ràng rằng cường độ của các đỉnh plasmon bề mặt của Au là khá thấp, có thể là do nồng độ Au thấp. Vì ZnO có vùng cấm trực tiếp [115], nên sử dụng phương trình Tauc để tính toán độ rộng như sau:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Trong đó A là hằng số, h là hằng số Planck, ν là tần số photon, E_g là độ rộng vùng cấm của hệ vật liệu và $n = \frac{1}{2}$ đối với vật liệu bán dẫn có độ rộng vùng cấm trực tiếp. 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 ZO, 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-ZO, 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 ZO, 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.

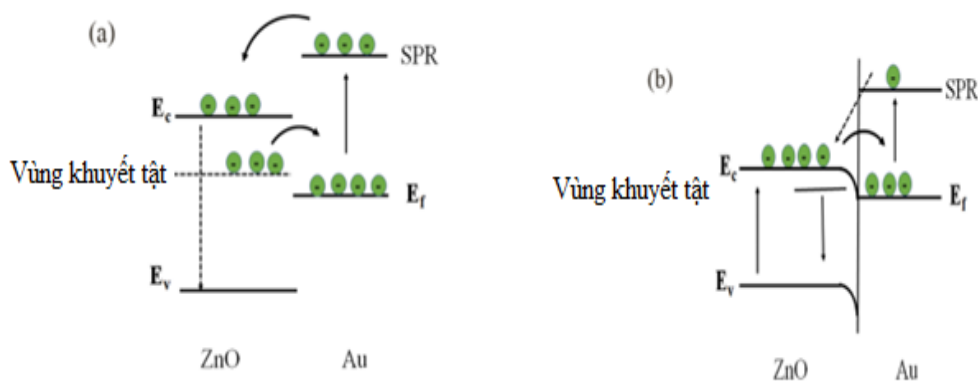


Hình 4.5. Phổ quang huỳnh quang (PL) của các mẫu ZO, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-ZO, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45 chế tạo được; Hình nhỏ bên trong là hình phóng đại phổ PL của các mẫu trong vùng Vis (vùng ánh sáng nhìn thấy)

Hình 4.5 biểu diễn phổ huỳnh quang (PL) của các mẫu ZO, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-ZO, 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 [117]. 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 ZO lần lượt khoảng 1,2 và 3,9 lần. Các mẫu có pha tạp Au, Au-ZO, 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].

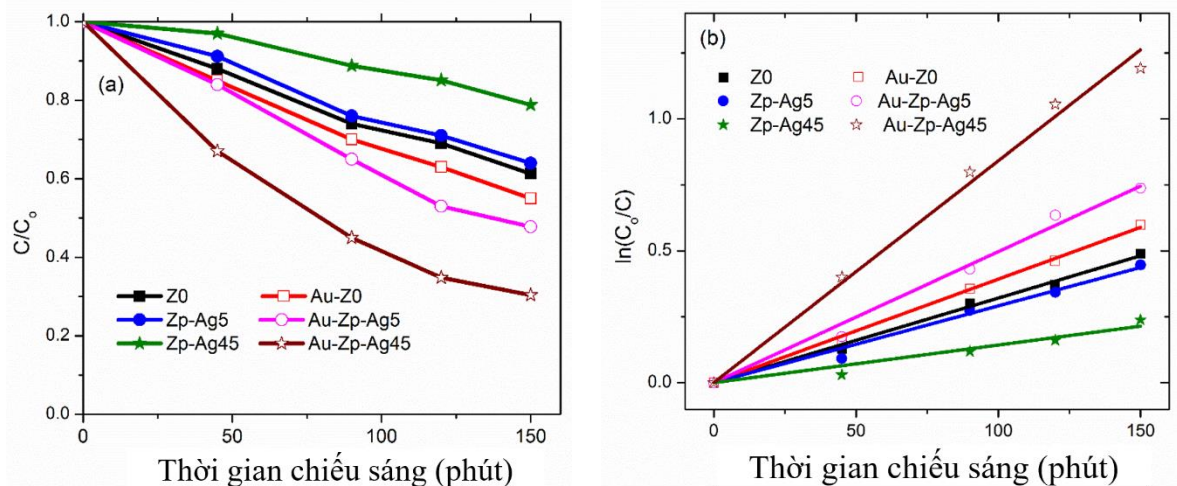
Trong trường hợp mẫu Au-Z0, cường độ phát xạ UV trong phổ PL được tăng cường khoảng 2,35 lần so với Z0. Cường độ của Au-ZpAg5 và Au-Zp-Ag45 lần lượt bị giảm đi khoảng 3,67 và 7,3 lần so với Zp-Ag5 và Zp-Ag45. Trên thực tế, tùy thuộc vào cấu trúc vùng của chất bán dẫn và kim loại, cũng như trạng thái 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 [119]. Trong nghiên cứu này, vùng dẫn (conduction band), vùng hóa trị (valence band) và mức khuyết tật (deep-defect level) của ZnO nằm ở 4,19 eV; 7,39 eV và 5,09 eV [120]. Mức năng lượng Fermi của Au là 5,1 [120] gần với mức khuyết tật 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.



Hình 4.6. (a) Giản đồ truyền năng lượng giữa vùng cấm và cộng hưởng plasmon bề mặt, và sự chuyển điện tử giữa mức khuyết tật sâu và mức năng lượng Fermi của Au với nguồn laser Teem Photonic 355 nm; (b) giản đồ năng lượng cho sự di chuyển điện tử giữa vùng dẫn của ZnO và mức năng lượng Fermi của Au với nguồn laser Teem Photonic 355 nm [120]

Giản đồ truyền năng lượng giữa vùng cấm và cộng hưởng plasmon bề mặt và sự chuyển điện tử giữa mức khuyết tật sâu và mức năng lượng Fermi của Au được thể hiện trong hình 4.6(a). 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 được minh họa bằng giản đồ năng lượng và sự chuyển động của các điện tử giữa vùng dẫn ZnO và mức năng lượng Fermi của Au được thể hiện trong hình 4.6 (b). 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.

4.1.2. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của màng Ag-ZnO và Au-Ag-ZnO trong phân hủy Rhodamine B (RhB).



Hình 4.7. 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 quang RhB

Các mẫu dưới kích thích của ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời, điện tử tạo ra các gốc anion superoxide (O_2^-) trong khi các lỗ trống ở vùng hóa trị có thể phản ứng với H_2O để tạo ra các gốc (*OH), cả hai đều có thể gây ra phản ứng phân hủy thuốc nhuộm RhB. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu được định lượng bằng cách đo sự phân hủy của dung dịch nước RhB dưới bức xạ ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời

trong khoảng thời gian lên đến 150 phút. Hình 4.7 (a) cho thấy mối quan hệ của sự phân hủy C/C_0 và thời gian chiếu xạ, trong đó C là nồng độ RhB tại thời điểm t và C_0 là nồng độ ban đầu của RhB. Hiệu suất phân hủy màu (%) có thể được tính toán bằng cách sử dụng phương trình: $Hiệu\ suất\ phân\ hủy = ((C_0 - C_t)/C_0) \times 100$. Các giá trị tính toán của hiệu suất quang xúc tác cho tất cả các mẫu được tính toán và liệt kê trong bảng 4.2.

Bảng 4.2. Bảng hiệu suất phân hủy và k-hằng số tốc độ phản ứng bậc nhất của các vật liệu Z0, Zp-Ag5, Zp-Ag45, Au-Z0, Au-Zp-Ag5 và Au-Zp-Ag45 chế tạo được

Tên mẫu	Hiệu suất phân hủy (%)	k-hằng số tốc độ phản ứng 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

Phản ứng động học suy giảm quang xúc tác có thể được mô tả bằng phương trình Langmuir – Hinshelwood $\ln(C_0/C) = kt$, trong đó k là hằng số tốc độ phản ứng bậc nhất và t là thời gian chiếu xạ. Mối quan hệ giữa $\ln(C_0/C)$ và thời gian chiếu xạ được thể hiện trong Hình 4.7 (b). Au-Zp-Ag45 có hoạt tính quang xúc tác cao nhất và khoảng 70% RhB có thể bị phân hủy trong vòng 150 phút sau khi chiếu xạ dưới ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời. Zp-Ag45 có hoạt tính quang xúc tác thấp nhất, trong đó khoảng 21% RhB có thể bị phân hủy trong vòng 150 phút. Giá trị k của Zp-Ag45 được ước tính là gấp 2,6 lần so với của ZnO (Z0) (bảng 4.2). Do đó, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được cải thiện đáng kể do sự đóng góp của các hạt nano Ag và Au lắng đọng đồng thời trên màng ZnO. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ phổ PL được đề cập ở trên.

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. Màng Au-Ag-ZnO có thể loại bỏ 52,5% methyl da cam (MO) (5 ppm) so với màng ZnO nguyên chất (30,1%) trong vòng 180 phút dưới chiếu xạ UV [121]. Màng Au-Ag-ZnO có thể phân hủy khoảng 46% của xanh metylen (MB) so với màng ZnO nguyên chất (45%) sau 35 phút dưới bức xạ

ánh sáng UV [122]. Màng Au-ZnO có thể phân hủy 64% RhB so với màng ZnO nguyên chất (42%) sau khi chiếu bằng đèn halogen trong 2 giờ. So với các chất xúc tác quang ở trên, màng ZnO pha tạp Au và Ag được chế tạo trong nghiên cứu này có thể phân hủy 70% RhB. Kết quả này cho thấy màng ZnO pha tạp Au và Ag có hiệu quả phân hủy quang vượt trội.

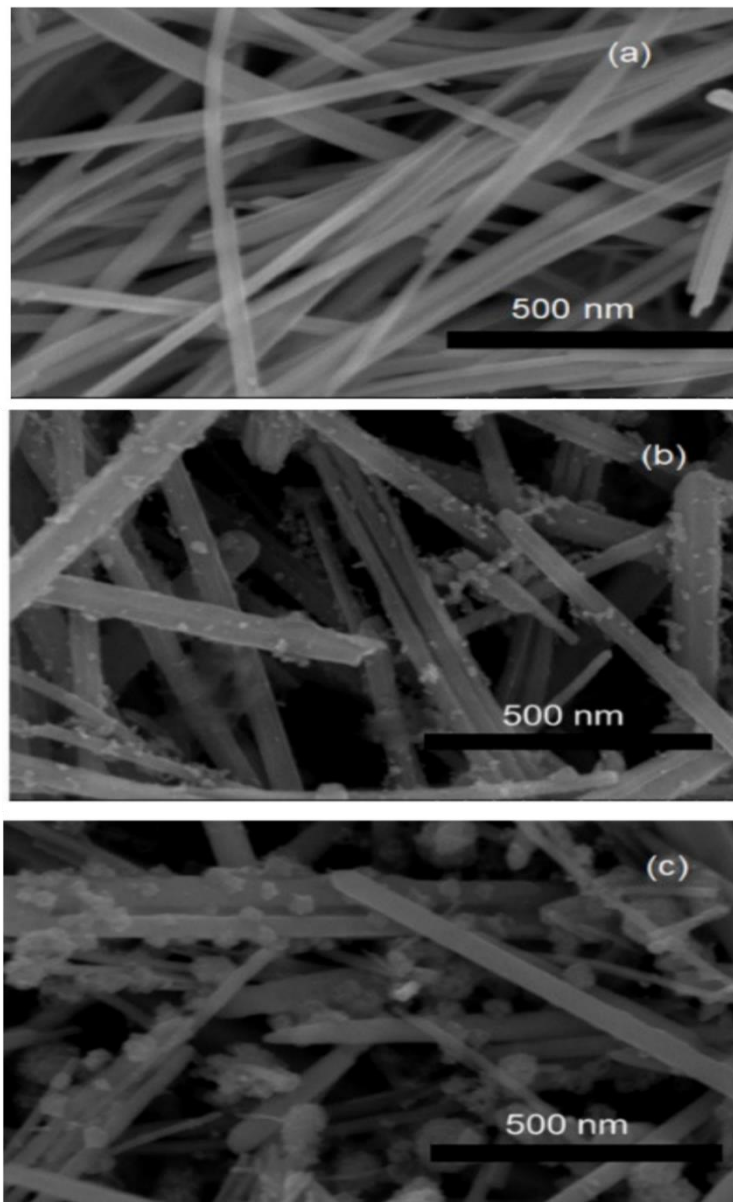
4.2. Chế tạo và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của ZnO, CuO-Ag-ZnO trong phân hủy metyl da cam

Với mục đích tối ưu hóa hơn nữa hiệu suất quang xúc tác, trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo một vật liệu dị cấu trúc bậc ba dây nano mới, trong đó các hạt nano Ag và hoa nano CuO lần lượt được gắn vào bề mặt của dây nano ZnO và các hạt nano Ag được bao phủ bởi hoa nano CuO. Sự hình thành cấu trúc dị thể bán dẫn-kim loại-bán dẫn đã được chứng minh là tạo ra hiệu quả quang xúc tác tuyệt vời. Dị cấu trúc bậc ba của dây nano này được chế tạo bằng cách sử dụng kỹ thuật plasma dây nano ZnO trong vài phút. Sự phù hợp giữa cấu trúc vùng năng lượng của các hạt nano CuO, ZnO và Ag nằm giữa chúng, dẫn đến việc hình thành một dị liên kết phân tách các cặp điện tử-lỗ trống hiệu quả hơn. Cùng với việc mở rộng phạm vi hấp thụ ánh sáng nhìn thấy CuO-Ag-ZnO đã chỉ ra một chất xúc tác quang tuyệt vời hoạt động dưới ánh sáng mặt trời kèm theo hằng số tốc độ k cao và thời gian bán hủy thấp. Hoạt tính phân hủy thuốc nhuộm của nó tăng cường đáng kể so với Ag-ZnO, ZnO. CuO-Ag-ZnO không chỉ sở hữu hiệu suất quang xúc tác cao nhất mà khả năng tái sử dụng của nó cũng vượt trội hơn. Hơn nữa, các đặc tính phổ huỳnh quang (PL) và cơ chế quang xúc tác sẽ được làm sáng tỏ trong nghiên cứu này.

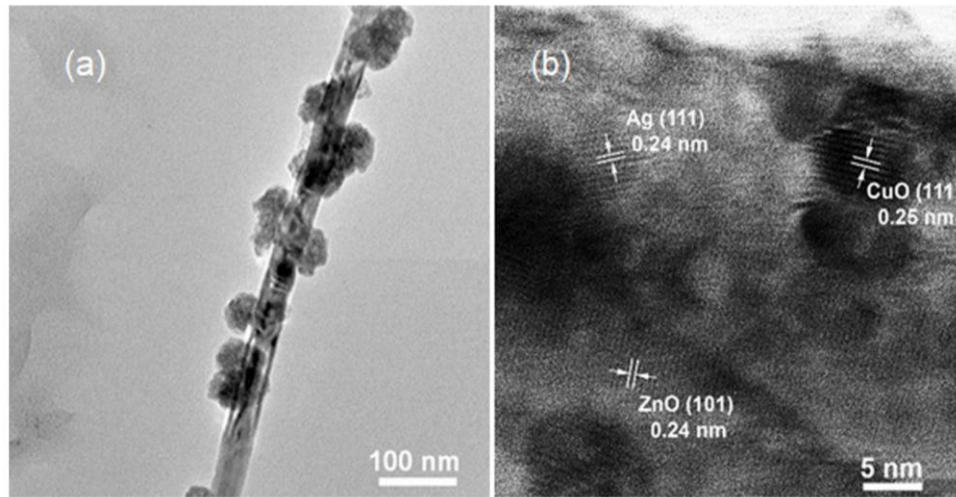
4.2.1. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của việc gắn đồng thời nano Ag và CuO đến cấu trúc tinh thể, hình thái, các tính chất quang của ZnO

Kích thước và hình thái học của các dây nano (NWs) ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO được quan sát qua ảnh FE-SEM. Hình 4.8 (a) là ảnh chụp cấu trúc bề mặt của các dây nano ZnO thu được sau quá trình thủy nhiệt 3 giờ. Các dây nano có bề mặt nhẵn có đường kính trong khoảng ~ 20–70 nm. Hình 4.8 (b), (c) cho thấy hình ảnh FE-SEM lần lượt của các dây nano ZnO được gắn thêm bởi các hạt nano Ag, và dây nano ZnO được gắn đồng thời các hạt nano Ag và CuO, tương ứng, sử dụng kỹ thuật plasma [123, [124]. So với các dây nano ZnO, có thể khẳng định sự lắng đọng thành công các hạt nano Ag trên bề mặt của các dây nano ZnO. Các hạt Ag có đường kính từ 5 đến 20 nm được phân

bổ tốt trên các dây ZnO. Đáng chú ý, sự xuất hiện của nano CuO hình hoa trên các dây Ag-ZnO, như thể hiện trong Hình 4.8(c), chỉ ra sự đồng tồn tại của hai loại hạt nano trên dây ZnO. Đường kính của hoa nano CuO trong khoảng từ 20 đến 60 nm. Trong khi đó, theo các công bố khác, kích thước hoa nano CuO đã được báo cáo từ vài trăm nanomet đến micromet bằng cách sử dụng các kỹ thuật hóa học với thời gian dài như thủy nhiệt, phương pháp hóa ướt và phương pháp kết tủa [125-127]. Do đó, kích thước hoa nano khá nhỏ được chế tạo ở đây cho thấy ưu điểm vượt trội của kỹ thuật plasma so với các phương pháp khác.

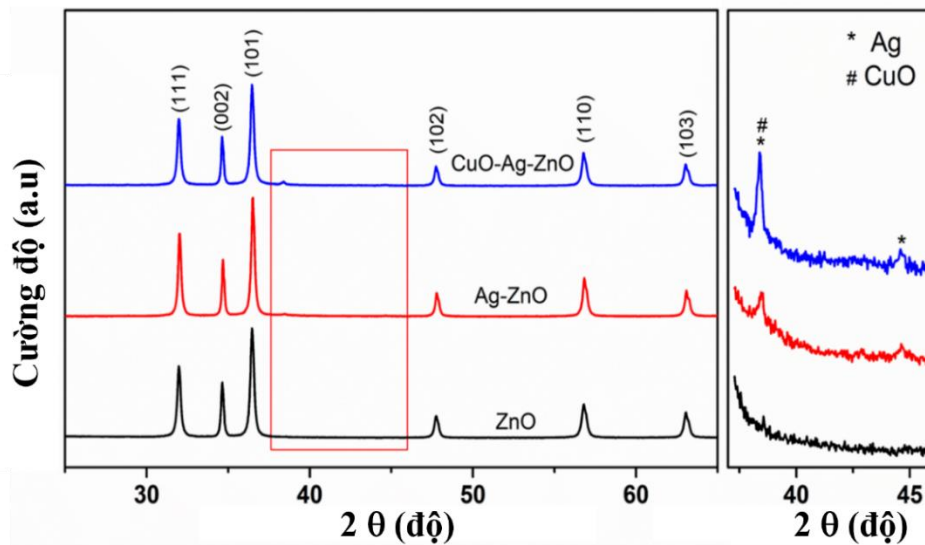


Hình 4.8. Hình SEM của nano dây (a) ZnO, (b) Ag-ZnO và (c) CuO-Ag-ZnO



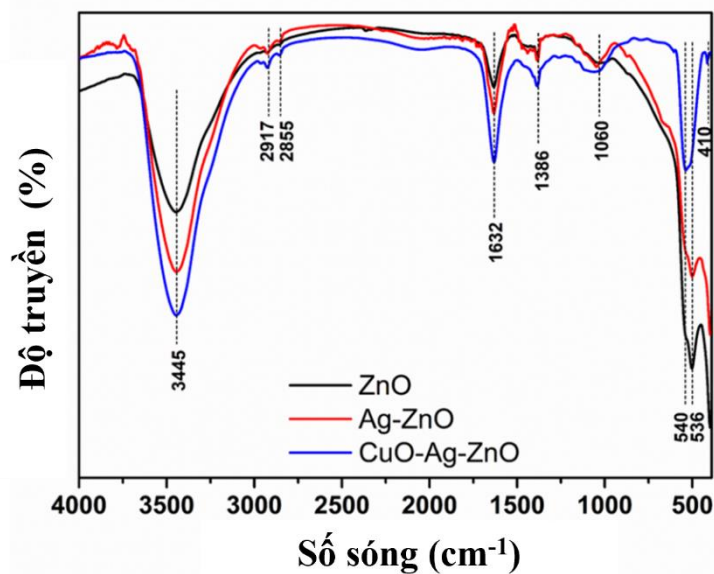
Hình 4.9. Hình TEM (a) và HRTEM (b) của NW CuO-Ag-ZnO

Để có thêm phân tích về các đặc điểm cấu trúc của các mẫu CuO-Ag-ZnO, các phương pháp TEM và HRTEM đã được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc. Mẫu vật liệu CuO-Ag-ZnO được chọn để nghiên cứu chi tiết. Hình 4.9 mô tả hình ảnh TEM và HRTEM của dây CuO-Ag-ZnO. Hình ảnh TEM thu được cho thấy sự chiếm giữ của các hạt nano Ag và hoa nano CuO trên bề mặt của dây nano ZnO. Phân tích hình ảnh HRTEM (Hình 4.9 (b)) đã xác nhận sự đồng tồn tại của các mạng tinh thể của ZnO, Ag và CuO. Khoảng cách d-spacing của các mạng tinh thể là 0,24 nm; 0,24 nm và 0,25 nm tương ứng lần lượt với mặt phẳng (101) của các hạt ZnO, mặt phẳng (111), cấu trúc FCC của Ag và mặt phẳng (111) của CuO. Sự phân bố các hạt nano Ag trên bề mặt của các dây ZnO hoạt động như một yếu tố chính để gắn hoa nano CuO tiếp theo lên các dây nano.



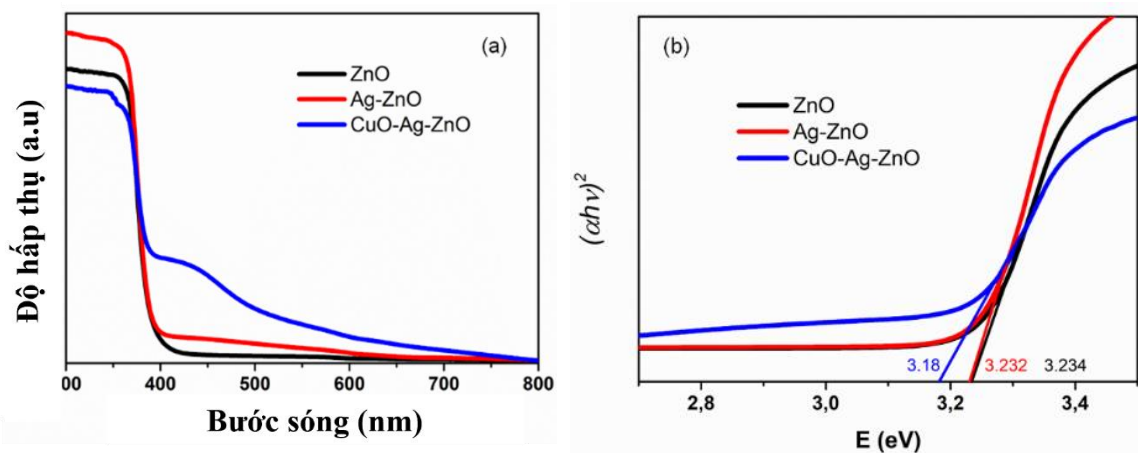
Hình 4.10. Giản đồ nhiễu xạ tia X của ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO

Cấu trúc tinh thể và thành phần pha đặc trưng của tất cả các mẫu được phân tích bởi nhiễu xạ tia X. Hình 4.10 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO. Tất cả các vạch nhiễu xạ trong giản đồ trùng khớp với giản đồ nhiễu xạ tia X của cấu trúc wurtzite lục giác của ZnO (JCPDS: 36-1451). 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. Các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 2θ 31,9°; 34,5°; 36,4°; 47,66°; 56,69° và 63,1° lần lượt tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (111), (002), (101), (102), (110) và (103) của cấu trúc tinh thể ZnO wurtzite điển hình. Đồng thời, ta không quan sát thấy có sự thay đổi đỉnh nào giữa các mẫu, điều đó chỉ ra rằng các hạt nano Ag và hoa nano CuO cũng như quá trình xử lý plasma không làm hỏng hay ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể ZnO ban đầu. Để quan sát các đỉnh nhiễu xạ nhỏ của Ag và CuO một cách rõ ràng, ta phóng to giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu trong khoảng từ 37°- 46° và được trình bày trong Hình 4.10. Sự hiện diện của hai đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 38,4° và 44,6° cho thấy sự tồn tại của Ag trong mẫu Ag-ZnO, tương ứng với mặt phẳng tinh thể (111) và (002) (Mẫu Ag chuẩn với JCPDS: 04-0783). Trong mẫu CuO-Ag-ZnO cũng cho thấy sự tồn tại hai đỉnh đặc trưng của Ag ở 38,4° và 44,6° đáng chú ý là cường độ của đỉnh nhiễu xạ ở 38,4° lớn hơn 2 lần so với Ag-ZnO, trong khi cường độ của đỉnh nhiễu xạ ở 44,6° không đổi. Điều này có thể do CuO đã được gắn trên các dây Ag-ZnO, tương ứng với mặt phẳng tinh thể (111) của CuO (JCPDS: 05-0661). Do đó, có thể kết luận rằng Ag và CuO đã được gắn thành công bằng kỹ thuật plasma trên bề mặt của dây ZnO mà không làm ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của ZnO.



Hình 4.11. Phổ FTIR của ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO

Hình 4.11 cho thấy phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của ZnO, Ag – ZnO và CuO–Ag–ZnO trong khoảng $400 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$. Các đỉnh hấp thụ ở 3.445 cm^{-1} và 1.632 cm^{-1} quan sát được là do các trạng thái dao động giãn và uốn của liên kết O–H của nước được hấp thụ hóa học [128]. Các đỉnh ở 2.917 cm^{-1} và 2.855 cm^{-1} có thể được gán cho dao động giãn của liên kết C–H. Các đỉnh bổ sung quan sát được ở 1.368 cm^{-1} và 1.060 cm^{-1} tương ứng với các dao động của liên kết C–O và C=O, do nhóm cacbonat bị phân hủy [128]. Các dải hấp thụ dưới 1.000 cm^{-1} tương ứng với các dao động giữa các nguyên tử của các vật liệu kim loại-oxit. Các đỉnh xuất hiện ở $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$, 536 cm^{-1} và 540 cm^{-1} có thể là do các dao động của liên kết kim loại – oxy (M–O) (M = Zn, Cu). Từ đường cong FTIR của Ag-ZnO (đường màu đỏ) trong Hình 4.11, có thể quan sát thấy dải hấp thụ của dao động giãn của liên kết Zn–O trong khoảng từ 536 cm^{-1} đến 540 cm^{-1} , điều này khẳng định sự hình thành cấu trúc wurtzite của ZnO. Các đỉnh ở 410 cm^{-1} và $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng hấp thụ của Cu–O, xác nhận cấu trúc đơn của CuO [128][129].



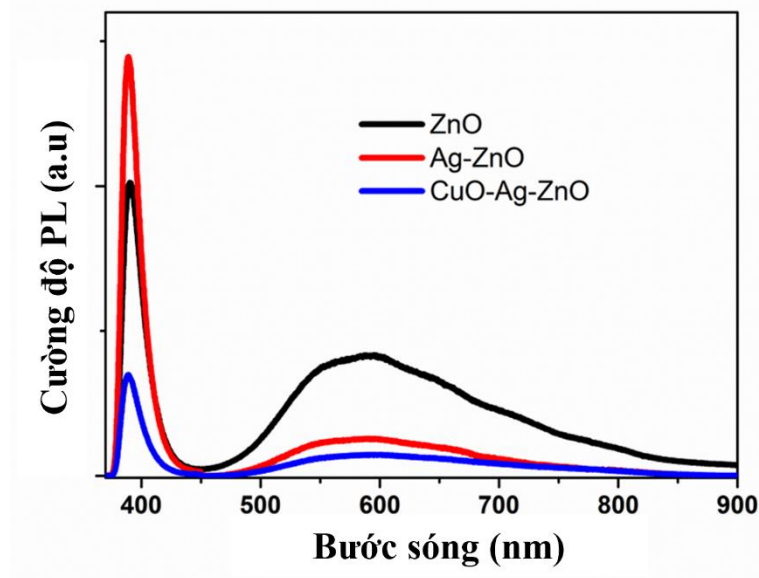
Hình 4.12. (a) Phổ hấp thụ và (b) đồ thị Tauc tương ứng để tính toán bandgap của các mẫu ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO

Tiếp theo chúng ta sẽ thảo luận về các tính chất đặc trưng quang học của các mẫu ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO. Hình 4.12 (a) là hình phổ hấp thụ quang của các dây nano ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO. Rõ ràng, bờ hấp thụ của các dây Ag-ZnO gần như không thay đổi so với các dây ZnO ban đầu. Tuy nhiên, cường độ hấp thụ trong vùng ánh sáng nhìn thấy từ khoảng 400 nm đến 550 nm của Ag-ZnO có thay đổi so với ZnO. Điều này là do các thay đổi trạng thái năng lượng cục bộ trong vùng cấm của các ZnO đến từ sự hình thành các khuyết tật trong mạng tinh thể ZnO trong quá trình gắn phủ nano Ag cũng như hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) bởi các hạt nano Ag [130]. Khi chất bán dẫn CuO có vùng cấm khoảng 1,4

eV [131], kết hợp với Ag-ZnO dẫn đến việc giảm quá trình tái kết hợp hạt tải vì CuO có thể hấp thụ phần ánh sáng nhìn thấy của ánh sáng tới và cũng hỗ trợ sự chuyển điện tử sang chất bán dẫn có vùng cấm lớn như ZnO. Bờ hấp thụ của các CuO-Ag-ZnO bị chuyển sang vùng ánh sáng đỏ so với Ag-ZnO và ZnO, dẫn đến CuO-Ag-ZnO có độ hấp thụ được tăng cường đáng kể trong vùng ánh sáng nhìn thấy và khá có lợi cho việc thu ánh sáng và tạo ra nhiều hạt tải quang sinh hơn. Sự thay đổi bước sóng hấp thụ này cũng xác nhận sự hình thành dị liên kết CuO-Ag-ZnO. Vì ZnO có vùng cấm thẳng ở các điều kiện thường [113, 132], nên mô hình Tauc được sử dụng để xác định độ rộng vùng cấm của các mẫu, được đưa ra trong phương trình sau:

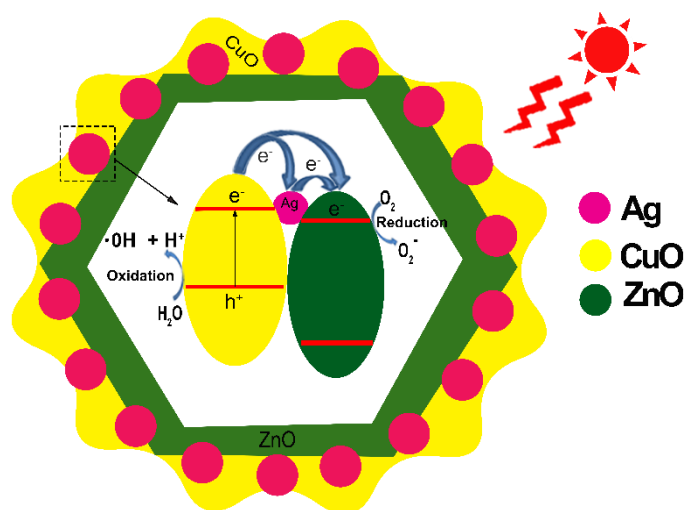
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

trong đó A là hằng số, h là hằng số Planck, ν là tần số photon, E_g là giá trị độ rộng vùng cấm quang học của mẫu và $n = 1/2$ đối với bán dẫn có vùng cấm trực tiếp. Bằng cách tính toán theo phương trình (1), giá trị độ rộng vùng cấm của các mẫu ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO được ước tính như trong Hình 4.12 (b). Nó cho thấy rõ ràng rằng các dây nano ZnO và Ag-ZnO có độ rộng vùng cấm gần như nhau là $\sim 3,23$ eV. Tuy nhiên, độ rộng vùng cấm của CuO-Ag-ZnO đã thay đổi đến $\sim 3,18$ eV. Theo đó, có thể kết luận rằng sự hình thành các hoa nano CuO trên Ag-ZnO có thể làm hẹp độ rộng vùng cấm so với Ag-ZnO và làm tăng khoảng hấp thụ quang học của mẫu CuO-Ag-ZnO.



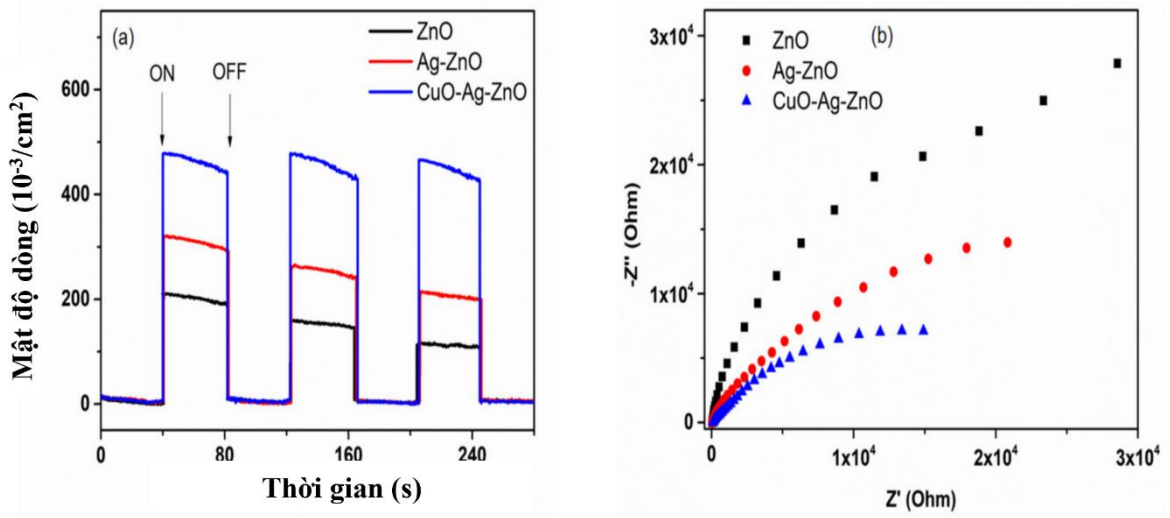
Hình 4.13. Phổ PL của các mẫu ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO

Hình 4.13 cho thấy phổ PL ở nhiệt độ phòng của các dây nano ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO. Như đã biết, phổ PL của ZnO có phát xạ gần vùng cấm (Near band-gap emission: NBE), ở 380–390 nm, có thể được coi là sự tái kết hợp exciton (cặp điện tử-lỗ trống) tự do và phát xạ mức sâu (Deep level emission: DLE) bắt nguồn từ các mức độ khuyết tật trong cấu trúc của ZnO [133]. Cường độ PL vùng tử ngoại (Ultra -Violet) của các Ag-ZnO tăng khoảng 1,4 lần với ZnO ban đầu, trong khi cường độ PL vùng tử ngoại của CuO-Ag-ZnO giảm 3 lần so với ZnO ban đầu. Bên cạnh đó, cường độ PL vùng ánh sáng khả kiến (Vis) của Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO giảm lần lượt khoảng 3,1 lần và 5,5 lần so với ZnO. Việc tăng lên hoặc giảm đi sự phát xạ PL phụ thuộc mạnh mẽ vào cấu trúc vùng năng lượng của chất bán dẫn và kim loại cũng như trạng thái năng lượng phát xạ và hướng truyền năng lượng hoặc điện tử giữa các hạt nano kim loại và chất bán dẫn [134]. Sự tăng cường phát xạ PL vùng ánh sáng tử ngoại của Ag-ZnO có thể xuất phát từ sự kết hợp giữa các exciton trong ZnO và SPR trong các hạt nano Ag, đã được thảo luận chi tiết trong phần 4.1 trên. Năng lượng hoặc sự truyền điện tử từ các hạt nano Ag sang chất bán dẫn ZnO và sự phát xạ PL có thể được tăng cường. Tuy nhiên, cường độ PL vùng ánh sáng khả kiến của Ag-ZnO giảm đáng kể so với ZnO. Điều này có thể là do sự phù hợp giữa năng lượng phát xạ vùng nhìn thấy của ZnO và năng lượng SPR của các hạt nano Ag, và năng lượng hoặc sự truyền điện tử từ kim loại đến ZnO. Các điện tử này có thể dễ dàng bị kích thích đến vùng cấm, làm giảm sự tái kết hợp giữa các điện tử và lỗ trống. Do đó, sự phát xạ vùng nhìn thấy của Ag-ZnO thấp hơn của ZnO, và do đó hoạt tính quang xúc tác của Ag-ZnO có thể được tăng cường, như đã nhắc đến ở tài liệu tham khảo [135]. Như dự đoán, cường độ PL của các CuO-Ag-ZnO là thấp nhất, có nghĩa là hiệu suất tách điện tử-lỗ trống là cao nhất. Trong cấu trúc dị thể này, sự tương tác của hai chất bán dẫn với các hạt nano kim loại quý dẫn đến việc thiết lập các giao diện dị liên kết Ag-ZnO và Ag-CuO.



Hình 4.14. Sơ đồ mô tả sự chuyển electron giữa các vùng dẫn của CuO, ZnO và mức Ag Fermi

Ngoài ra, các hàm hoạt động (work functions) của các CuO, ZnO và Ag lần lượt nằm ở khoảng -4,07, -4,35 và -4,26 eV theo thang chân không tuyệt đối [136][137]. Như được mô tả trong hình 4.14, dưới ánh sáng UV-Vis các điện tử trong CuO bị kích thích từ vùng hóa trị đến vùng dẫn có thể chuyển đến mức Fermi của Ag và vùng dẫn ZnO. Các điện tử 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 điện tử-lỗ trống và do đó cải thiện rõ rệt sự suy giảm hoạt tính quang xúc tác của chất xúc tác.

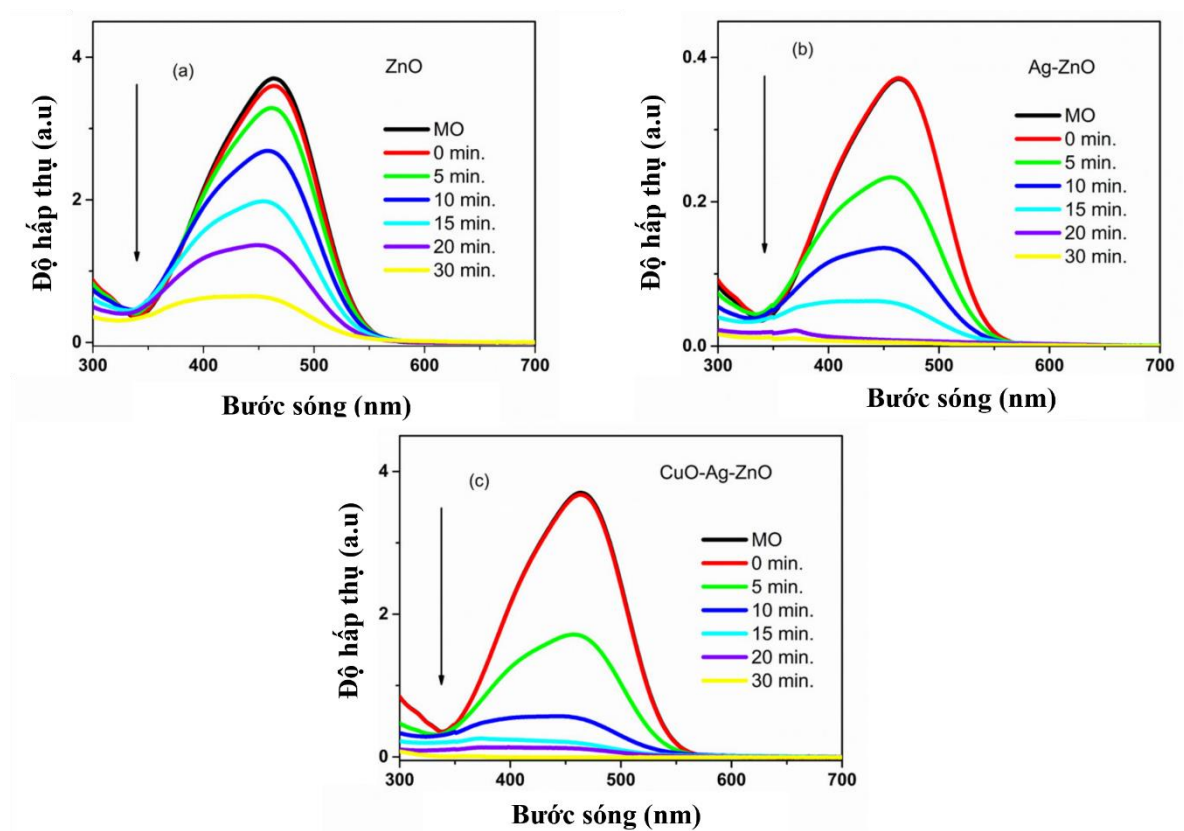


Hình 4.15. (a) Các đường cong Mật độ dòng điện quang-thời gian của ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO dưới sự chiếu sáng/không chiếu sáng của ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời, và (b) đồ thị Nyquist của ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO

Hiệu suất tách điện tử và lỗ trống trong chất bán dẫn có ảnh hưởng lớn đến hoạt tính quang xúc tác. Hình 4.15 (a) cho thấy các đường cong mật độ dòng điện-thời gian của ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO dưới chế độ bật/tắt ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời. Có thể thấy rõ ràng rằng CuO-Ag-ZnO chỉ ra một dòng quang tăng đáng kể, so với của ZnO và Ag-ZnO. Việc tăng cường mật độ dòng trong CuO-Ag-ZnO cho thấy hiệu quả phân tách hạt tải dưới tác dụng của ánh sáng, có thể đây là nguyên nhân cho hoạt tính xúc tác quang cao [138][139] cho loại vật liệu có cấu trúc nano dị thể bậc ba này. Ngoài ra, quang phổ tổng trở kháng điện hóa (EIS) có thể được coi là một công cụ mạnh để ước tính các quá trình phân tách/truyền và tái tổ hợp điện tích trong chất xúc tác quang. Hình 4.15 (b) minh họa đồ thị Nyquist của ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO. Bán kính của các đường đo trên đồ thị Nyquist thể

hiện điện trở của lớp phân cách xảy ra ở bề mặt của điện cực. Bán kính nửa hình tròn của đồ thị EIS Nyquist của CuO-Ag-ZnO nhỏ hơn của ZnO và Ag-ZnO. Có nghĩa là CuO-Ag-ZnO có sự phân tách điện tích hiệu quả hơn và sự truyền điện tích giữa các bề mặt nhanh hơn. Những kết quả này chỉ ra rằng việc gắn phủ các hạt nano Ag và đặc biệt là các hoa nano CuO trên các dây ZnO có thể tăng cường một cách hiệu quả các tính chất quang điện của CuO-Ag-ZnO [138][139]. Ngoài ra, những kết quả này có thể là do điện trường giao diện giữa các hạt nano Ag và CuO trong CuO-Ag-ZnO so với ZnO và Ag-ZnO, làm tăng tốc độ di chuyển của các điện tích dưới sự chiếu sáng của ánh sáng UV-Vis [140].

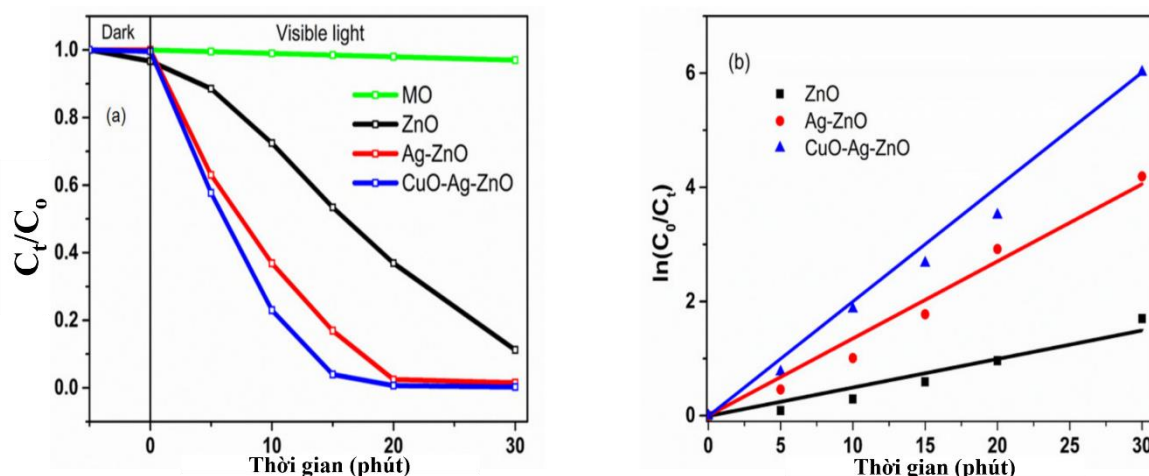
4.2.2. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của CuO-Ag-ZnO trong phân hủy methyl da cam



Hình 4.16. Phổ hấp thụ UV-Vis của (a) ZnO, (b) Ag-ZnO và (c) CuO-Ag-ZnO để phân hủy MO dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mô phỏng mặt trời bởi các mẫu

Các hoạt tính quang xúc tác của các mẫu ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO được đánh giá bằng sự phân hủy MO dưới ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời. Quá trình phân hủy quang được khảo sát bằng cách theo dõi sự thay đổi đỉnh hấp thụ cực đại của thuốc nhuộm MO ở bước sóng 465 nm. Kết quả trong hình 4.16 cho thấy cường độ

độ của quang phổ hấp thụ giảm rõ rệt khi tăng thời gian chiếu xạ và vị trí đỉnh bị dịch chuyển sang trái, do sự hình thành các sản phẩm trung gian sau khi thuốc nhuộm MO bị phân hủy quang.



Hình 4.17. (a) Động học của sự phân hủy quang MO bởi các mẫu ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO; (b) Đường cong của hàm số $\ln(C_0/C_t)$ với thời gian tương ứng đối với quá trình phân hủy quang học của MO

Hình 4.17 (a) cho thấy mối quan hệ giữa sự phân hủy C_t/C_0 và thời gian chiếu xạ, trong đó C_t là nồng độ MO tại thời điểm t và C_0 là nồng độ ban đầu, tính hiệu suất phân hủy màu (%). Dây nano 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. 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. Điều đáng nói là trong vòng 15 phút đầu tiên, CuO-Ag-ZnO phân hủy khoảng 96,3% thuốc nhuộm MO, trong khi hiệu suất khử màu thấp hơn được quan sát thấy trong NW bằng Ag-ZnO và ZnO với lần lượt khoảng 82,8% và 46,7%. Do đó, hoạt tính quang xúc tác của CuO-Ag-ZnO được cải thiện đáng kể do sự đóng góp của việc gắn phủ các hạt nano Ag và CuO trên bề mặt dây nano ZnO. Các kết quả này phù hợp với phổ PL đã đề cập ở hình 4.13. Để đánh giá động học phản ứng của sự phân hủy quang MO của tất cả các mẫu, dữ liệu thực nghiệm trong Hình 4.17 (b) được tính toán bởi phương trình Langmuir – Hinshelwood: $\ln(C_0/C_t) = kt$, trong đó k là hằng số động học giả bậc nhất (pseudo-first-rate kinetic constant) và t là thời gian chiếu sáng. Bằng các đường tuyến tính gần đúng của $\ln(C_0/C_t)$ với thời gian chiếu sáng t , các giá trị k của các ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO được tính lần lượt là 0,05 phút⁻¹, 0,135 phút⁻¹ và

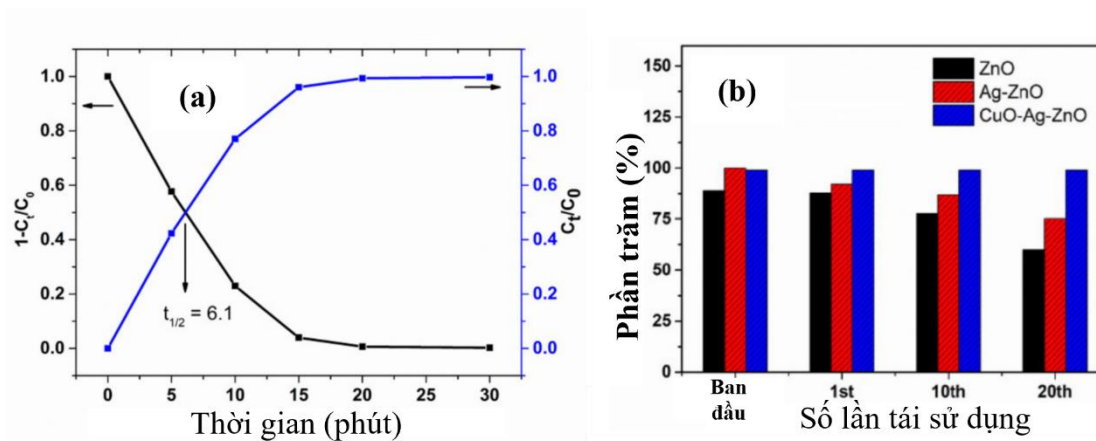
0,2007 phút⁻¹. Đáng chú ý, giá trị k của CuO-Ag-ZnO được ước tính lớn hơn giá trị của các báo cáo khoa học quốc tế trước đó như: Nhóm nghiên cứu Munawa và cộng sự [137] báo cáo rằng hằng số tốc độ của tổ hợp nano ZnO-CdO-CuO đối với sự phân hủy MO chỉ là 0,01964 phút⁻¹. Nhóm nghiên cứu Ren và cộng sự [141] đã chế tạo màng thanh nano ZnO @ Au @ Cu₂O bậc ba bằng phương pháp lắng đọng điện hóa và phương pháp phun xạ với kết quả hằng số tốc độ suy giảm MO là 0,3027h⁻¹. Trong một công trình khác, nhóm nghiên cứu Ren và cộng sự [138] cũng nhận thấy rằng hằng số tốc độ của màng thanh nano ZnO@Au@Cu₂O đối với sự phân hủy MO là khoảng 0,35h⁻¹. Cơ chế cơ bản để tăng cường xúc tác quang trong mẫu của chúng tôi có thể được giải thích do hàm hoạt động (work functions) của Ag (-4,26 eV), ZnO (-4,35 eV) và CuO (-4,07 eV) khá gần nhau và sự đồng thời tồn tại các liên kết trong các CuO-Ag-ZnO.

Bảng 4.3. Bảng so sánh hoạt tính phân hủy quang học của các vật liệu được công bố gần đây trong dung dịch thuốc nhuộm MO

TT	Tên mẫu	Phương pháp tổng hợp	Thời gian tổng hợp	Nguồn chiếu sáng	k (hằng số tốc độ phản ứng)	Tài liệu tham khảo
11	Thanh nano Ag-CuO-ZnO	Sol-gel và quang lắng đọng (Ag, CuO)	5h 4h	Đèn Xenon (50 mW cm ⁻² , 420-720 nm)	~0.1 phút ⁻¹	[142]
22	Ống nano Ag-CuO-ZnO	Sol-gel và quang lắng đọng (Ag, CuO)	5h 4h	Đèn Xenon (50 mW cm ⁻² , 420-720 nm)	~0.3 phút ⁻¹	[142]
33	ZnO@Au@Cu ₂ O	Điện hóa, phun xạ (Au, Cu ₂ O))	1h 60s	Nguồn sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời (Bos-X350-Z, -AM, 60 mW/cm ²)	0.3 phút ⁻¹	[141]
44	Ag@Cu _x O/ ZnO	Nghiền Khử (Ag, Cu ₂ O)	4h 3h	UV (365 nm)	0.1806 phút ⁻¹	[128]

TT	Tên mẫu	Phương pháp tổng hợp	Thời gian tổng hợp	Nguồn chiếu sáng	k (hằng số tốc độ phản ứng)	Tài liệu tham khảo
55	CuO-ZnO-Ag	Sol-gel và Thủy nhiệt ZnO	- 1.5h	UV-Vis	0.0885 phút ⁻¹	[140]
86	(ZnO) _{0.2} /(Fe ₂ O ₃) _{0.6} /(CuO) _{0.2}	Kết tủa (Fe ₂ O ₃) Thủy nhiệt CuO	2 tuần 1.5h	2 Đèn tungsten halogen (ASI Illuminator, 50 W)	0.039 phút ⁻¹	[143]
77	ZnO@Ag@Cu ₂ O	Điện hóa và phún xạ (Au, Cu ₂ O)	1h 60s	Nguồn sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời (Bos-X350-Z, -AM, 60 mW/cm ²)	0.3 h ⁻¹	[144]
88	CuO-Ag-ZnO	Thủy nhiệt ZnO và kỹ thuật plasma	3h 10 phút	Nguồn sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời (Oriol Sol1A, 100 mW cm ⁻²)	0.2007~ph ut ⁻¹	Kết quả của nghiên cứu này trong luận án

Phương pháp, thời gian tổng hợp và hằng số tốc độ (k) đối với thuốc nhuộm MO của CuO-Ag-ZnO được so sánh với các vật liệu tổng hợp quang xúc tác khác được báo cáo trong các nghiên cứu gần đây được liệt kê cụ thể trong Bảng 4.3. Có thể thấy rõ rằng hằng số tốc độ phản ứng, thời gian tổng hợp CuO-Ag-ZnO tương ứng cao hơn và ngắn hơn so với của các vật liệu tổng hợp quang xúc tác khác. Do đó, cấu trúc di thể bậc ba CuO-Ag-ZnO có thể được coi là chất xúc tác quang hiệu quả tuyệt vời để phân hủy thuốc nhuộm MO.



Hình 4.18. (a) Đường cong ước tính chu kỳ bán rã của thuốc nhuộm MO sử dụng vật liệu xúc tác NW CuO-Ag-ZnO; (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 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 $t_{1/2} = 6,1$ phút (Hình 4.18a). Chu kỳ bán rã này của các CuO-Ag-ZnO thấp hơn nhiều so với các mẫu xúc tác trong các báo cáo trước đây [140]. Ngoài hoạt tính quang xúc tác, tính ổn định và khả năng tái sử dụng của vật liệu xúc tác quang là những yếu tố quan trọng để xử lý nước bị ô nhiễm trong thực tế. Cần lưu ý rằng ZnO được biết đến như một chất xúc tác quang không ổn định trong môi trường nước [140]. Nhược điểm này được khắc phục đáng kể trong cấu trúc bậc ba của chúng tôi. Thông thường, các CuO-Ag-ZnO được sử dụng trong quá trình phân hủy quang học của thuốc nhuộm 20 lần, và sau mỗi lần chạy, các CuO-Ag-ZnO được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng cách ly tâm. Chất xúc tác thu hồi sau đó được sử dụng lại để tiếp tục phân hủy MO. Hình 4.18 (b) cho thấy sự phân hủy quang xúc tác của dung dịch MO trong 20 lần chạy liên tiếp khi sử dụng ZnO, Ag-ZnO và CuO-Ag-ZnO. Không có sự thay đổi đáng kể nào về hiệu suất phân hủy của CuO-Ag-ZnO trong nhiều chu kỳ, trong khi của Ag-ZnO và ZnO giảm lần lượt là 35 và 40%. Kết quả là, cấu trúc nano di thể bậc ba CuO-Ag-ZnO thể hiện độ ổn định và khả năng tái sử dụng cao hơn. Do đó, trong cấu trúc vật liệu bậc ba CuO-Ag-ZnO của chúng tôi các hạt nano Ag và hoa nano CuO đóng một vai trò quan trọng trong việc tăng hiệu quả phân hủy quang, độ ổn định và khả năng tái sử dụng của vật liệu nano ZnO.

4.3. Kết luận

Trong phần này, bằng kỹ thuật plasma đã được sử dụng để phủ các hạt nano Ag phân bố đều trên màng ZnO đã được nghiên cứu và thành công đưa ra quy trình chế tạo. Bằng kỹ thuật plasma và việc thay đổi nồng độ của tiền chất AgNO_3 làm chất điện phân trong hỗn hợp phản ứng, hình thái và tính chất của màng đã bị thay đổi mạnh mẽ. Việc gắn đồng thời các hạt nano Ag và Au cũng đã được nghiên cứu và cho thấy ảnh hưởng đến các tính chất quang, độ rộng vùng cấm của hệ vật liệu được biến tính so với màng ZnO ban đầu. Độ rộng vùng cấm 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. Các vật liệu được nghiên cứu và khảo sát hoạt tính xúc tác quang trong phân hủy RhB. Màng ZnO được gắn các hạt nano Au và Ag có hiệu quả phân hủy quang RhB vượt trội với hiệu suất phân hủy 70% RhB.

Bên cạnh đó dây nano ZnO biến tính bằng gắn phủ nano Ag và CuO (CuO-Ag-ZnO) đã tổng hợp thành công thông qua quy trình tổng hợp hai bước, trong khi các dây nano ZnO đóng vai trò là vật liệu chủ được chế tạo bằng cách kỹ thuật thủy nhiệt và các hạt nano Ag và hoa nano CuO lần lượt được gắn phủ trên bề mặt của dây nano ZnO bằng cách xử lý plasma đơn giản, nhanh chóng và hiệu quả. Đường kính của hạt nano Ag và CuO lần lượt nằm trong khoảng 5–20 nm và 20–60 nm. Dưới ánh sáng UV-Vis, MO bị khử màu 96% trong CuO-Ag-ZnO, trong khi có khoảng 83% và 47% MO bị phân hủy tương ứng trong Ag-ZnO và ZnO, trong 15 phút đầu tiên. Nổi bật nhất, CuO-Ag-ZnO chỉ ra tốc độ phân hủy quang $k \sim 0,2007 \text{ phút}^{-1}$ ($0,05 \text{ phút}^{-1}$ và $0,135 \text{ phút}^{-1}$ tương ứng với ZnO và Ag-ZnO), và thời gian bán hủy $t_{1/2}$ thấp hơn $\sim 6,1$ phút. Ngoài ra, hiệu suất quang xúc tác cao nhất được thể hiện trong CuO-Ag-ZnO so với Ag-ZnO và ZnO. Những phản ứng này được cho là chủ yếu xuất phát từ hiệu ứng dị liên kết p-n tại các giao diện tiếp xúc Ag-ZnO, Ag-CuO và CuO-ZnO. Do đó, cùng với các kết quả đo tính chất quang điện hóa, quá trình truyền và tách điện tích tạo hiệu quả nhất cũng như tăng cường khả năng thu ánh sáng khả kiến trong cấu trúc dị thể bậc ba CuO-Ag-ZnO. Hơn nữa, khả năng tái sử dụng quang của nó cũng vượt trội hơn nhiều so với ZnO vì vậy, nghiên cứu này mở đường cho tiềm năng to lớn của các cấu trúc nano bậc ba dựa trên ZnO trong xử lý quang xúc tác trong thực tế và các ứng dụng khác.

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, metyl 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 và do đó, nghiên cứu mở đường cho tiềm năng to lớn của các cấu trúc nano bậc ba dựa trên ZnO trong xử lý quang xúc tác trong thực tế và các ứng dụng khác.

ĐỀ XUẤT VÀ KIẾN NGHỊ

Các kết quả của luận án có ý nghĩa trong việc nghiên cứu chế tạo và tính chất của TiO_2 , ZnO , biến tính bằng pha tạp với Ag, đồng pha tạp N, Ta, Au, CuO bằng các phương pháp tổng hợp đa dạng ứng dụng trong quá trình quang xúc tác ứng dụng trong xử lý môi trường nước thải, ra nhiên liệu khí đốt từ CO_2 có trong nước dưới bức xạ mặt trời. Đặc biệt quá trình quang khử này không thải ra chất độc gây ô nhiễm môi trường và tạo ra năng lượng sạch mêtan có thể giải quyết vấn đề thiếu hụt năng lượng trong tương lai. Với điều kiện thích hợp, nhóm nghiên cứu của tập thể hướng dẫn và nghiên cứu sinh đề xuất các nội dung cho những nghiên cứu sau này như sau:

- Tiếp tục nghiên cứu và mở rộng các phương pháp chế tạo khác nhau nhằm tạo ra nhiều vật liệu quang xúc tác.

- Các nghiên cứu sâu hơn về tính chất, cấu trúc, hình thái, tính chất quang..., của các vật liệu xúc tác quang chế tạo được với các phương pháp chế tạo khác nhau, tỷ lệ khác nhau và đa dạng hơn về thành phần pha tạp.

- Tiếp tục ứng dụng các vật liệu trên trong các ứng dụng quang xúc tác trong xử lý nước thải, thuốc nhuộm và trong quang khử khí CO_2 thành khí CH_4 .

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. **Vu Duy Thinh**, 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 Thinh**, Vu Dinh Lam, Ta Ngoc Bach, Le Thi Hong Phong, Do Hoang Tung, Do Hung Manh, Nguyen Van Khien, 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 Thinh**, 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

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.A. Irshad, R. Nawaz, M.Z. ur Rehman, M. Adrees, M. Rizwan, S. Ali, S. Ahmad, S. Tasleem, Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 212 (2021) 111978.
- [2] R. Muangmora, P. Kemacheevakul, S. Chuangchote, Titanium Dioxide and its Modified Forms as Photocatalysts for Air Treatment, *Curr. Anal. Chem.* 17 (2021) 185–201.
- [3] M. Shalahuddin Al Ja'farawy, Kusumandari, A. Purwanto, H. Widiyandari, Carbon quantum dots supported zinc oxide (ZnO/CQDs) efficient photocatalyst for organic pollutant degradation – A systematic review, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 18 (2022) 100681.
- [4] P. Dhiman, G. Rana, A. Kumar, G. Sharma, D.-V.N. Vo, M. Naushad, ZnO-based heterostructures as photocatalysts for hydrogen generation and depollution: a review, *Environ. Chem. Lett.* 20 (2022) 1047–1081.
- [5] T. Ishaq, M. Yousaf, I.A. Bhatti, A. Batool, M.A. Asghar, M. Mohsin, M. Ahmad, A perspective on possible amendments in semiconductors for enhanced photocatalytic hydrogen generation by water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 46 (2021) 39036–39057.
- [6] T.C.W.T. Rajendra K. Pachauri, Leo Meyer, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)], IPCC, Geneva, Switz. (2014) 155.
- [7] E.J. Maginn, What to Do with CO₂, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 3478–3479.
- [8] J. Wu, Y. Huang, W. Ye, Y. Li, CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1700194.
- [9] A.J. Morris, G.J. Meyer, E. Fujita, Molecular Approaches to the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide for Solar Fuels, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1983–1994.
- [10] A. Sarkar, E. Gracia-Espino, T. Wågberg, A. Shchukarev, M. Mohl, A.-R. Rautio, O. Pitkänen, T. Sharifi, K. Kordas, J.-P. Mikkola, Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O over modified TiO₂ nanofibers: Understanding the reduction pathway, *Nano Res.* 9 (2016) 1956–1968.
- [11] A.L. Stroyuk, A.I. Kryukov, S.Y. Kuchmii, V.D. Pokhodenko, Quantum Size Effects in Semiconductor Photocatalysis, *Theor. Exp. Chem.* 41 (2005) 207–228.

- [12] P.C. Sahoo, S. Martha, K. Parida, Solar Fuels from CO₂ Photoreduction over Nano-Structured Catalysts, *Mater. Sci. Forum.* 855 (2016) 1–19.
- [13] Barbara Ambrosetti, Luigi Campanella, Raffaella Palmisano, Degradation of Antibiotics in Aqueous Solution by Photocatalytic Process: Comparing the Efficiency in the Use of ZnO or TiO₂, *J. Environ. Sci. Eng. A.* 4 (2015) 273–281.
- [14] T.P. Nguyen, D.L. Nguyen, V.-H. Nguyen, T.-H. Le, D.-V.N. Vo, Q.T. Trinh, S.-R. Bae, S.Y. Chae, S.Y. Kim, Q. V Le, Recent Advances in TiO₂-Based Photocatalysts for Reduction of CO₂ to Fuels, *Nanomaterials.* 10 (2020).
- [15] Nguyen Thi Thu Ha. "Nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm quá trình hấp phụ-khử CO₂ bởi H₂O trên hệ vật liệu TiO₂ biến tính phân tán trên vật liệu mao quản MIL-88B", mã số 104.06/2020.48, đang thực hiện
- [16] Tran Đình Phong, Nghiên cứu vật liệu xúc tác mới cho quá trình điện phân nước và khử CO₂ tạo nhiên liệu: thiết kế, chế tạo, cơ chế hoạt động và khả năng ứng dụng trong chế tạo linh kiện, 103.99-2019.328
- [17] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology.* 19 (2008) 145605.
- [18] L. Li, C. Liu, Y. Liu, Study on activities of vanadium (IV/V) doped TiO₂(R) nanorods induced by UV and visible light, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 551–557.
- [19] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331–3334.
- [20] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, *Zinc Oxide Fundam. Mater. Device Technol.* (2009) 1–477.
- [21] Y. Hwu, Y.D. Yao, N.F. Cheng, C.Y. Tung, H.M. Lin, X-ray absorption of nanocrystal TiO₂, *Nanostructured Mater.* 9 (1997) 355–358.
- [22] A.A. Gribb, J.F. Banfield, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂, *Am. Mineral.* 82 (1997) 717–728.
- [23] X. Ye, J. Sha, Z. Jiao, L. Zhang, Thermoanalytical characteristic of nanocrystalline brookite-based titanium dioxide, *Nanostructured Mater.* 8 (1997) 919–927.
- [24] H. Kominami, M. Kohno, Y. Kera, Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1151–1156.
- [25] R.G. Breckenridge, W.R. Hosler, Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors, *Phys. Rev.* 91 (1953) 793–802.

- [26] H.K. Ardakani, Electrical and optical properties of in situ “hydrogen-reduced” titanium dioxide thin films deposited by pulsed excimer laser ablation, *Thin Solid Films*. 248 (1994) 234–239.
- [27] L. Braginsky, V. Shklover, Light absorption in TiO₂ nanoparticles BT - The European Physical Journal D, in: A. Châtelain, J.-M. Bonard (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999: pp. 627–630.
- [28] H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S.I. Shah, Y.H. Tseng, Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol, *Appl. Catal. B Environ.* 68 (2006) 1–11.
- [29] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16646–16654.
- [30] W. Yin, Band structure engineering of TiO₂ from first-principles calculations, (2010) 2010.
- [31] T. Sasaki, M. Watanabe, Semiconductor Nanosheet Crystallites of Quasi-TiO₂ and Their Optical Properties, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 10159–10161.
- [32] H. Sato, K. Ono, T. Sasaki, A. Yamagishi, First-Principles Study of Two-Dimensional Titanium Dioxides, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 9824–9828.
- [33] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5851–5858.
- [34] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, and A. V. Rodina, Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO, *Phys. stat. sol. (b)* 241, No. 2, 231–260 (2004) / DOI 10.1002/pssb.200301962.
- [35] N. Ashkenov, B.N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar, Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films, *J. Appl. Phys.* 93 (2002) 126–133.
- [36] H.Y. Hisashi Yoshikawa, S.A. Sadao Adachi, Optical Constants of ZnO, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6237.
- [37] H. Park, H. Kim, G. Moon, W. Choi, Photoinduced charge transfer processes

- in solar photocatalysis based on modified TiO₂, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 411–433.
- [38] E. Alizadeh, H. Baseri, Catalytic degradation of Amlodipine Besylate using ZnO, Cu doped ZnO, and Fe doped ZnO nanoparticles from an aqueous solution: Investigating the effect of different parameters on degradation efficiency, *Solid State Sci.* 78 (2018) 86–94.
- [39] G. Byzynski, C. Melo, D.P. Volanti, M.M. Ferrer, A.F. Gouveia, C. Ribeiro, J. Andrés, E. Longo, The interplay between morphology and photocatalytic activity in ZnO and N-doped ZnO crystals, *Mater. Des.* 120 (2017) 363–375.
- [40] K. Loganathan, P. Bommusamy, P. Muthaiahpillai, M. Velayutham, The Syntheses, Characterizations, and Photocatalytic Activities of Silver, Platinum, and Gold Doped TiO₂ Nanoparticles, *Environ. Eng. Res.* 16 (2011) 81–90.
- [41] R. Ali, W.A.W. Abu Bakar, L.K. Teck, Zn/ZnO/TiO₂ and Al/Al₂O₃/TiO₂ Photocatalysts for the Degradation of Cypermethrin, *Mod. Appl. Sci.* 4 (2009) 59–67.
- [42] M. Hamadanian, A. Reisi-Vanani, A. Majedi, Sol-gel preparation and characterization of Co/TiO₂ nanoparticles: Application to the degradation of methyl orange, *J. Iran. Chem. Soc.* 7 (2010) S52–S58.
- [43] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959.
- [44] Jing Bu, Jun Fang, Fu-cheng Shi, Zhi-quan Jiang, Wei-xin Huang, Photocatalytic Activity of N-doped TiO₂ Photocatalysts Prepared from the Molecular Precursor (NH₄)₂TiO(C₂O₄)₂, *Chinese J. Chem. Phys.* 23 (2010) 95.
- [45] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science* (80-.). 293 (2001) 269–271.
- [46] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis, *New J. Chem.* 40 (2016) 3000–3009.
- [47] S. Kalathil, M.M. Khan, S.A. Ansari, J. Lee, M.H. Cho, Band gap narrowing of titanium dioxide (TiO₂) nanocrystals by electrochemically active biofilms and their visible light activity, *Nanoscale.* 5 (2013) 6323–6326.
- [48] J. Zhao, X. Wang, Z. Xu, J.S.C. Loo, Hybrid catalysts for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide: a prospective review on semiconductor/metal complex co-catalyst systems, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 15228–15233.
- [49] U. Farooq, P. Chaudhary, P.P. Ingole, A. Kalam, T. Ahmad, Development of Cuboidal KNbO₃@ α -Fe₂O₃ Hybrid Nanostructures for Improved

- Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Applications, ACS Omega. 5 (2020) 20491–20505.
- [50] L. Li, M. Zhang, Preparation, characterization, and photocatalytic property of Cu₂O-TiO₂ Nanocomposites, *Int. J. Photoenergy*. 2012 (2012).
- [51] T. Jafari, E. Moharreri, A.S. Amin, R. Miao, W. Song, S.L. Suib, Photocatalytic Water Splitting-The Untamed Dream: A Review of Recent Advances., *Molecules*. 21 (2016).
- [52] A.J. Haider, Z.N. Jameel, I.H.M. Al-Hussaini, Review on: Titanium Dioxide Applications, *Energy Procedia*. 157 (2019) 17–29.
- [53] S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Design of graphene-based TiO₂ photocatalysts—a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 3676–3687.
- [54] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 226–232.
- [55] S. Anandan, A. Vinu, T. Mori, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, V. Murugesan, K. Ariga, Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol using lanthanum doped ZnO in aqueous suspension, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1377–1382.
- [56] C. Ye, Y. Bando, G. Shen, D. Golberg, Thickness-Dependent Photocatalytic Performance of ZnO Nanoplatelets, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 15146–15151.
- [57] J. Zhao, L. Wang, X. Yan, Y. Yang, Y. Lei, J. Zhou, Y. Huang, Y. Gu, Y. Zhang, Structure and photocatalytic activity of Ni-doped ZnO nanorods, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1207–1210.
- [58] T. Jia, W. Wang, F. Long, Z. Fu, H. Wang, Q. Zhang, Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 410–415.
- [59] M. Khatamian, A.A. Khandar, B. Divband, M. Haghighi, S. Ebrahimiasl, Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by Ln (La³⁺, Nd³⁺ or Sm³⁺) doped ZnO nanoparticles, *J. Mol. Catal. A Chem.* 365 (2012) 120–127.
- [60] B. Thi, M. Nguyet, Effect of iron doping concentration on the structure and photocatalytic activity of ZnO nanosheets under visible light irradiation *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 2 (2022) 8–15.
- [61] X. Wang, X. Wang, W. Huang, P.J. Sebastian, S. Gamboa, Sol–gel template synthesis of highly ordered MnO₂ nanowire arrays, *J. Power Sources*. 140 (2005) 211–215.

- [62] L. Sun, R. Shao, L. Tang, Z. Chen, Synthesis of ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposites immobilized on graphene with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation, *J. Alloys Compd.* 564 (2013) 55–62.
- [63] P. Falak, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, A. Saffar-Teluri, Synthesis, characterization, and magnetic properties of ZnO-ZnFe₂O₄ nanoparticles with high photocatalytic activity, *J. Magn. Magn. Mater.* 441 (2017) 98–104.
- [64] P. Hu, C. Chen, J. Song, Z. Tang, Efficient visible-light photocatalysis of ZIF-derived mesoporous ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposite prepared by a two-step calcination method, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 77 (2018) 40–49.
- [65] J.T. Adeleke, T. Theivasanthi, M. Thirupathi, M. Swaminathan, T. Akomolafe, A.B. Alabi, Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe₂O₄ nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 455 (2018) 195–200.
- [66] C. Peng, G. Reid, H. Wang, P. Hu, Perspective: Photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuels over semiconductors, *J. Chem. Phys.* 147 (2017) 30901.
- [67] T. Ohno, N. Murakami, T. Koyanagi, Y. Yang, Photocatalytic reduction of CO₂ over a hybrid photocatalyst composed of WO₃ and graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) under visible light, *J. CO₂ Util.* 6 (2014) 17–25.
- [68] L. Liu, H. Zhao, J.M. Andino, Y. Li, Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry, *ACS Catal.* 2 (2012) 1817–1828.
- [69] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7787–7812.
- [70] H. He, P. Zapol, L.A. Curtiss, Computational screening of dopants for photocatalytic two-electron reduction of CO₂ on anatase (101) surfaces, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6196–6205.
- [71] W.-J. Yin, B. Wen, S. Bandaru, M. Krack, M.W. Lau, L.-M. Liu, The Effect of Excess Electron and hole on CO₂ Adsorption and Activation on Rutile (110) surface, *Sci. Rep.* 6 (2016) 23298.
- [72] J. Lee, D.C. Sorescu, X. Deng, Electron-Induced Dissociation of CO₂ on TiO₂(110), *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10066–10069.
- [73] Ş. Neaţu, J.A. Maciá-Agulló, P. Concepción, H. Garcia, Gold–Copper Nanoalloys Supported on TiO₂ as Photocatalysts for CO₂ Reduction by Water, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 15969–15976.

- [74] Q. Zhai, S. Xie, W. Fan, Q. Zhang, Y. Wang, W. Deng, Y. Wang, Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide with Water into Methane: Platinum and Copper(I) Oxide Co-catalysts with a Core-Shell Structure, *Angew. Chemie.* 125 (2013) 5888–5891.
- [75] N.M. Dimitrijevic, B.K. Vijayan, O.G. Poluektov, T. Rajh, K.A. Gray, H. He, P. Zapol, Role of Water and Carbonates in Photocatalytic Transformation of CO₂ to CH₄ on Titania, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3964–3971.
- [76] W.-J. Yin, M. Krack, B. Wen, S.-Y. Ma, L.-M. Liu, CO₂ Capture and Conversion on Rutile TiO₂ (110) in the Water Environment: Insight by First-Principles Calculations, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 2538–2545.
- [77] D.C. Sorescu, J. Lee, W.A. Al-Saidi, K.D. Jordan, Coadsorption properties of CO₂ and H₂O on TiO₂ rutile (110): A dispersion-corrected DFT study, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 74704.
- [78] Y. He, A. Tilocca, O. Dulub, A. Selloni, U. Diebold, Local ordering and electronic signatures of submonolayer water on anatase TiO₂ (101), *Nat. Mater.* 8 (2009) 585–589.
- [79] A.A. Levchenko, G. Li, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, A. Navrotsky, TiO₂ Stability Landscape: Polymorphism, Surface Energy, and Bound Water Energetics, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6324–6332.
- [80] Y. Ji, Y. Luo, New Mechanism for Photocatalytic Reduction of CO₂ on the Anatase TiO₂ (101) Surface: The Essential Role of Oxygen Vacancy, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 15896–15902.
- [81] Y.-F. Li, A. Selloni, Pathway of Photocatalytic Oxygen Evolution on Aqueous TiO₂ Anatase and Insights into the Different Activities of Anatase and Rutile, *ACS Catal.* 6 (2016) 4769–4774.
- [82] A. Morais, J.P.C. Alves, F.A.S. Lima, M. Lira-Cantu, A.F. Nogueira, Enhanced photovoltaic performance of inverted hybrid bulk-heterojunction solar cells using TiO₂/reduced graphene oxide films as electron transport layers, *J. Photonics Energy.* 5 (2015) 1–21.
- [83] S. Zhu, J. Lei, Y. Qin, L. Zhang, L. Lu, Spinel oxide CoFe₂O₄ grown on Ni foam as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *RSC Adv.* 9 (2019) 13269–13274.
- [84] T. Audichon, B. Guenot, S. Baranton, M. Cretin, C. Lamy, C. Coutanceau, Effect of the annealing atmosphere on the electrochemical properties of RuO₂ nano-oxides synthesized by the Instant Method, *Appl. Catal. B Environ.* 218

- (2017) 385–397.
- [85] X. Fu, J. Cai, X. Zhang, W.-D. Li, H. Ge, Y. Hu, Top-down fabrication of shape-controlled, monodisperse nanoparticles for biomedical applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 132 (2018) 169–187.
- [86] C. C. Koch, Top-Down Synthesis of Nanostructured Materials: Mechanical and Thermal Processing Methods, *Reviews on Advanced Materials Science*, 5 (2003) 91-99.
- [87] G. Nabi, Qurat-ul-Aain, N.R. Khalid, M.B. Tahir, M. Rafique, M. Rizwan, S. Hussain, T. Iqbal, A. Majid, A Review on Novel Eco-Friendly Green Approach to Synthesis TiO₂ Nanoparticles Using Different Extracts, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 28 (2018) 1552–1564.
- [88] G. Mogilevsky, O. Hartman, E.D. Emmons, A. Balboa, J.B. DeCoste, B.J. Schindler, I. Iordanov, C.J. Karwacki, Bottom-Up Synthesis of Anatase Nanoparticles with Graphene Domains, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 10638–10648.
- [89] W.K. Choi, T.H. Liew, H.G. Chew, F. Zheng, C. V Thompson, Y. Wang, M.H. Hong, X.D. Wang, L. Li, J. Yun, A Combined Top-Down and Bottom-Up Approach for Precise Placement of Metal Nanoparticles on Silicon, *Small.* 4 (2008) 330–333.
- [90] R. Indiarito, L.P.A. Indriana, R. Andoyo, E. Subroto, B. Nurhadi, Bottom-up nanoparticle synthesis: a review of techniques, polyphenol-based core materials, and their properties, *Eur. Food Res. Technol.* 248 (2022) 1–24.
- [91] K.S. Kadakia, P.H. Jampani, O.I. Velikokhatnyi, M.K. Datta, P. Patel, S.J. Chung, S.K. Park, J.A. Poston, A. Manivannan, P.N. Kumta, Study of fluorine doped (Nb,Ir)O₂ solid solution electro-catalyst powders for proton exchange membrane based oxygen evolution reaction, *Mater. Sci. Eng. B.* 212 (2016) 101–108.
- [92] W. Hu, Q. Zhang, K. Luo, H. Yuan, J. Li, M. Xu, S. Xu, Enhanced photocatalytic properties of CuO–ZnO nanocomposites by decoration with Ag nanoparticles, *Ceram. Int.* 46 (2020) 24753–24757.
- [93] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 117–166.
- [94] G.A. Tompsett, W.C. Conner, K.S. Yngvesson, Microwave Synthesis of Nanoporous Materials, *ChemPhysChem.* 7 (2006) 296–319.
- [95] Tran Tri Nang, Phương pháp ngưng đọng hơi hóa học bằng plasma (PECVD),

Thin Film Technologies, University of Sciences, 2013.

- [96] K.Y. Su, C.Y. Chen, R.-J. Wu, Preparation of Pd/TiO₂ nanowires for the photoreduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96 (2019), 409–418.
- [97] Zubair, M.; Kim, H.; Razzaq, A.; Grimes, C.A.; In, S.I. Solar spectrum photocatalytic conversion of CO₂ to CH₄ utilizing TiO₂ nanotube arrays embedded with graphene quantum dots. *J. CO₂ Util.* 2018, 26, 70–79.
- [98] Yuechang Wei, Jinqing Jiao, Zhen Zhao and Jian Liu, Fabrication of inverse opal TiO₂-supported Au@CdS core-shell nanoparticles for efficient photocatalytic CO₂ conversion *Appl Catal B-Environ*, 179 (2015), pp. 422-432.
- [99] Ruifeng Chong, Caihong Su, Yuqing Du, Yangyang Fan, Zhang Ling, Zhixian Chang, Deliang Li, Insights into the role of MgAl layered double oxides interlayer in Pt/TiO₂ toward photocatalytic CO₂ reduction *J Catal*, 363 (2018), pp. 92-101.
- [100] Yuechang Wei, Xingxing Wu, Yilong Zhao, Lu Wang, Zhen Zhao, Xiaotong Huang, Jian Liu, Jianmei Li, Efficient photocatalysts of TiO₂ nanocrystals-supported PtRu alloy nanoparticles for CO₂ reduction with H₂O: Synergistic effect of Pt-Ru, *Appl Catal B-Environ*, 236 (2018), 445-457.
- [101] Yilong Zhao, Yuechang Wei, Xingxing Wu, Huiling Zheng, Zhen Zhao, Jian Liu, Jianmei Li, Graphene-wrapped Pt/TiO₂ photocatalysts with enhanced photogenerated charges separation and reactant adsorption for high selective photoreduction of CO₂ to CH₄, *Appl Catal B-Environ*, 226 (2018), pp. 360-372.
- [102] Sajid Ali Ansari, Mohammad Mansoo Khan, Mohd Omaish Ansari and Moo Hwan Cho, Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis, *New J. Chem.*, ,40, (2016) 3000-3009.
- [103] Shiwen Du, Juhong Lian &, Fuxiang Zhang, Visible Light-Responsive N-Doped TiO₂ Photocatalysis: Synthesis, Characterizations, and Applications, *Transactions of Tianjin University* volume 28, (2022) 33–52.
- [104] J. Zhang, Y. Wu, M. Xing, S. A. K. Leghari, and S. Sajjad, Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides *Energy Environ. Sci.*, 3, (2010) 715.
- [105] A. K. Rumaiz, J. C. Woicik, E. Cockayne, H. Y. Lin, G. H. Jaffari, and S. I. Shah, Oxygen vacancies in N doped anatase TiO₂: Experiment and first-principles Calculations, *Appl. Phys. Lett*, 95, (2009) 262111.

- [106] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, Raman spectrum of anatase, TiO₂, *J. Raman Spectrosc.*, 7 (1978), 321.
- [107] S. Kharbish, E. Libowitzky, and A. Beran, The effect of As-Sb substitution in the Raman spectra of tetrahedrite-tennantite and pyrargyrite-proustite solid solutions, *Eur. J. Mineral.* 19 (2007) 567-574.
- [108] A.K. Rumaiz, J.C. Woicik, E. Cockayne, H.Y. Lin, G.H. Jaffari, S.I. Shah, Oxygen vacancies in N doped anatase TiO₂: Experiment and first-principles calculations, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 262111.
- [109] G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, T. Xiao, Z. Yan, Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5301–5309.
- [110] H. Sun, Y. Bai, W. Jin, N. Xu, Visible-light-driven TiO₂ catalysts doped with low-concentration nitrogen species, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 76–83.
- [111] Ya Fei Zhao, Can Li, Ji Yuan Hu, Yin Yan Gong, Leng Yuan Niu, Xin Juan Liu, Ta and N modulated electronic, optical and photocatalytic properties of TiO₂, *Physics Letters A*, 380, (2016), 910-916.
- [112] X. Cao, J. Zhou, H. Wang, S. Li, W. Wang, and G. Qin, Abnormal thermal stability of sub-10 nm Au nanoparticles and their high catalytic activity, *J. Mater. Chem. A* 7, 10980 (2019)
- [113] X. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K.U. Kainer, and M.L. Zheludkevich, Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review, *Elsevier Surf. Coat. Technol.* 307, 1165 (2016)
- [114] S. Hong, X. Li, Optimal size of gold nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy under different conditions, *J. Nanomater.* 2013 (2013), 9.
- [115] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, Valence-band ordering in ZnO, *Phys. Rev. B.* 60 (1999) 2340–2344.
- [116] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, P. Suresh, N. Ashok, P. Jayamurugan, A. Chandra Bose, Influence of film thickness on the properties of sprayed ZnO thin films for gas sensor applications, *Superlattices Microstruct.* 71 (2014) 238–249.
- [117] Y.G. Wang, S.P. Lau, X.H. Zhang, H.H. Hng, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, Enhancement of near-band-edge photoluminescence from ZnO films by face-to-face annealing, *J. Cryst. Growth.* 259 (2003) 335–342.
- [118] D. Thapa, J. Huso, J.L. Morrison, C.D. Corolewski, M.D. McCluskey, L. Bergman, Achieving highly-enhanced UV photoluminescence and its origin in ZnO nanocrystalline films, *Opt. Mater. (Amst).* 58 (2016) 382–389.

- [119] K. Zheng, Z. Zhang, X. Wang, R. Zhan, H. Chen, S. Deng, N. Xu, J. Chen, Mechanism of photoluminescence quenching in visible and ultraviolet emissions of ZnO nanowires decorated with gold nanoparticles, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 (2019) 51005.
- [120] Y. Wang, C. Xu, J. Li, J. Dai, Y. Lin, G. Zhu, J. Lu, Improved Whispering-Gallery Mode Lasing of ZnO Microtubes Assisted by the Localized Surface Plasmon Resonance of Au Nanoparticles, *Sci. Adv. Mater.* 7 (n.d.) 1156–1162.
- [121] L. Chen, T.T. Tran, C. Huang, J. Li, L. Yuan, and Q. Cai, Enhanced Optical and Photocatalytic Properties of Au/Ag Nanoparticle-decorated ZnO Films, *Appl. Surf. Sci.* 273, 82–88 (2013).
- [122] A. Yudiana, V. Fauzia, Y. Yulizar, and L. Roza, The photocatalytic enhancement effect of the one-pot synthesis of Au-Ag nanoparticles on ZnO nanorods prepared on glass substrates, *AIP Conf. Proc.* 2151, (2019) 020003.
- [123] Thinh, V.D.; Lam, V.D.; Bach, T.N.; Van, N.D.; Manh, D.H.; Tung, D.H.; Lien, N.T.H.; Thuy, U.T.D.; Anh, T.X.; Tung, N.T.; et al. Enhanced optical and photocatalytic properties of Au/Ag nanoparticle-decorated ZnO films. *J. Electron. Mate.*, 49, (2020) 2626–2632
- [124] I.E. Vlad, O.T. Marisca, A. Vulpoi, S. Simon, N. Leopold, S.D. Anghel, Simple approach for gold nanoparticle synthesis using an Ar-bubbled plasma setup, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 2633.
- [125] Y. Ni, Z. Sun, Z. Zeng, F. Liu, J. Qin, Hydrothermal fabrication of hierarchical CuO nanoflowers for dual-function amperometric sensing of hydrogen peroxide and glucose, *New J. Chem.* 43 (2019) 18629–18636..
- [126] J. Pal, M. Ganguly, S. Dutta, C. Mondal, Y. Negishi, T. Pal, Hierarchical Au–CuO nanocomposite from redox transformation reaction for surface enhanced Raman scattering and clock reaction, *CrystEngComm.* 16 (2014) 883–893.
- [127] F. Nishino, M. Jeem, L. Zhang, K. Okamoto, S. Okabe, S. Watanabe, Formation of CuO nano-flowered surfaces via submerged photo-synthesis of crystallites and their antimicrobial activity, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1063.
- [128] Gavade, N.L.; Babar, S.B.; Kadam, A.N.; Gophane, A.; Garadka, K.M. Fabrication of M@CuxO/ZnO (M = Ag, Au) heterostructured nanocomposite with enhanced photocatalytic performance under sunlight. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017, 56, 14489–14501
- [129] Lin, J.; Yao, C.; Wu, L.; Jiang, K.; Hu, Z.; Li, L.; Xu, N.; Sun, J.; Wu, J. CuO: Synthesis in a highly excited oxygen-copper plasma and decoration of ZnO nanorods for enhanced photocatalysis. *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 9119–

9128.

- [130] Mahardika, T.; Putri, N.A.; Putri, A.P.; Fauzia, V.; Roza, L.; Sugihartono, I.; Herbani, Y. Rapid and low temperature synthesis of Ag nanoparticles on the ZnO nanorods for photocatalytic activity improvement. *Results Phys.* 2019, 13, 102209.
- [131] J. Yu, S. Zhuang, X. Xu, W. Zhu, B. Feng, J. Hu, Photogenerated electron reservoir in hetero-p-n CuO-ZnO nanocomposite device for visible-light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(vi), *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 1199–1207.
- [132] Reynolds, D.C.; Look, D.C.; Jogai, B.; Litton, C.W.; Cantwell, G.; Harsch, W.C. Valence-band ordering in ZnO. *Phys. Rev. B* 1999, 60, 2340–2344.
- [133] Zheng, K.; Zhang, Z.; Wang, X.; Zhan, R.; Chen, H.; Deng, S.; Xu, N.; Chen, J. Mechanism of photoluminescence quenching in visible and ultraviolet emissions of ZnO nanowires decorated with gold nanoparticles. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2019, 58, 051005.
- [134] M.K. Choudhary, J. Kataria, V.K. Bhardwaj, S. Sharma, Green biomimetic preparation of efficient Ag-ZnO heterojunctions with excellent photocatalytic performance under solar light irradiation: a novel biogenic-deposition-precipitation approach, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 1035–1044.
- [135] H.-Y. Wu, W.-J. Jian, H.-F. Dang, X.-F. Zhao, L.-Z. Zhang, J.-H. Li, Hierarchical Ag-ZnO Microspheres with Enhanced Photocatalytic Degradation Activities, *Polish J. Environ. Stud.* 26 (2017) 871–880.
- [136] L. Mo, Z. Guo, L. Yang, Q. Zhang, Y. Fang, Z. Xin, Z. Chen, K. Hu, L. Han, L. Li, Silver Nanoparticles Based Ink with Moderate Sintering in Flexible and Printed Electronics, *Int. J. Mol. Sci.* 20 (2019).
- [137] T. Munawar, S. Yasmeen, F. Hussain, K. Mahmood, A. Hussain, M. Asghar, F. Iqbal, Synthesis of novel heterostructured ZnO-CdO-CuO nanocomposite: Characterization and enhanced sunlight driven photocatalytic activity, *Mater. Chem. Phys.* 249 (2020) 122983.
- [138] Zihan, Z.; Feng, G.; Zhonghao, X.; Xiaoxuan, D.; Quian, Z. Photocatalytic degradation of an organophosphorus pesticide using a ZnO/rGO composite. *RSC Adv.* 2020, 10, 11929–11938.
- [139] H. Mou, C. Song, Y. Zhou, B. Zhang, D. Wang, Design and synthesis of porous Ag/ZnO nanosheets assemblies as super photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-nitrophenol and hydrogen evolution, *Appl. Catal. B*

Environ. 221 (2018) 565–573.

- [140] Hu, W.; Zhang, Q.; Luo, K.; Yuan, H.; Li, J.; Xu, M.; Xu, S. Enhanced photocatalytic properties of CuO-ZnO nanocomposites by decoration with Ag nanoparticles. *Ceram. Int.* 2020, 46, 24753–24757.
- [141] Ren, A.; Wang, B.; Zhang, H.; Ding, P.; Wang, Q. Sandwiched ZnO@Au@Cu₂O Nanorod Films as Efficient Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 4066–4074.
- [142] Xu, K.; Wu, J.; Tan, C.F.; Ho, G.W.; Wei, A.; Hong, M. Ag-CuO-ZnO metal-semiconductor multiconcentric nanotubes for achieving superior and perdurable photodegradation. *Nanoscale* 2017, 9, 11574–11583
- [143] Emily, A.; Emma, K.A.; Eftihia, B.; Jonathon, A.B. CuO enhances the photocatalytic activity of Fe₂O₃ through synergistic reactive oxygen species interactions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2020, 603, 125179–125202
- [144] S. Ren, B. Wang, H. Zhang, P. Ding, Q. Wang, Sandwiched ZnO@Au@Cu₂O Nanorod Films as Efficient Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalysts, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 4066–4074.