

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



LÊ THỊ ANH PHƯƠNG

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG
CỦA VẬT LIỆU CARBON CẤU TRÚC NANO
TỪ NGUỒN CHITIN**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

LÊ THỊ ANH PHƯƠNG

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG
CỦA VẬT LIỆU CARBON CẤU TRÚC NANO
TỪ NGUỒN CHITIN

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý

Mã số: 9 44 01 19

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

PGS.TS. Nguyễn Đình Thành TS. Nguyễn Thanh Định

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Nghiên cứu tổng hợp và định hướng ứng dụng của vật liệu carbon cấu trúc nano từ nguồn chitin" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 20

Tác giả luận án

Lê Thị Anh Phương

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin chân thành gửi lời cảm ơn sâu sắc tới những người Thầy của mình PGS.TS Nguyễn Đình Thành, TS Nguyễn Thanh Định đã dành nhiều thời gian và công sức hướng dẫn tôi hoàn thành công trình nghiên cứu này.

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

Tôi xin cảm ơn Ban lãnh đạo và các anh chị trong Trung tâm Quan trắc Tài nguyên Môi trường Tỉnh Bà Rịa – Vũng Tàu, các đồng nghiệp trong ngành Hóa học Trường Đại học Bà Rịa – Vũng Tàu và các bạn sinh viên đã tạo điều kiện và đồng hành với tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Cuối cùng tôi xin bày tỏ lời cảm ơn sâu sắc đến gia đình, người thân và bạn bè đã luôn qua tâm, khích lệ, động viên, giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án này.

Hà Nội, ngày tháng năm 20

Tác giả luận án

Lê Thị Anh Phương

MỤC LỤC

Trang

LỜI CAM ĐOAN	
LỜI CẢM ƠN	
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT	i
DANH MỤC CÁC HÌNH	iii
DANH MỤC CÁC BẢNG	vii
DANH MỤC SƠ ĐỒ	viii
LỜI MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU	6
1.1. Tổng quan về vật liệu composite TiO ₂ /reduced graphene oxide/chitin và nghiên cứu ứng dụng	6
1.1.1. Các tiền chất	6
1.1.2. Sơ lược về phương pháp self-assembly (SA).....	16
1.1.3. Sự tạo thành vật liệu	20
1.2. Tổng quan về xúc tác quang	23
1.2.1. Tổng quan.....	23
1.2.2. Yêu cầu của vật liệu xúc tác quang.....	25
1.2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ.....	26
1.3. Tổng quan về vật liệu carbon từ chitosan	29
1.3.1. Chitosan	29
1.3.2. Khả năng ứng dụng của chitosan để làm vật liệu điện cực.....	30
1.4. Kết luận từ phần tổng quan.....	34
CHƯƠNG 2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	36
2.1. Thực nghiệm	36
2.1.1. Nguyên liệu và hóa chất.....	36
2.1.2. Điều chế chitin thô	36
2.1.3. Điều chế tinh thể lỏng chitin và chitosan.....	38
2.1.4. Tổng hợp vật liệu TiO ₂ /rGO/chitin composite và nghiên cứu ứng dụng.....	40
2.1.5. Tổng hợp vật liệu carbon biến tính từ dung dịch chitosan và nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu điện cực	46
2.2. Các phương pháp phân tích tính chất đặc trưng vật liệu	47

2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).....	47
2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	48
2.2.3. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	48
2.2.4. Phân tích nhiệt trọng lượng	48
2.2.5. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)	49
2.2.6. Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis Absorption Spectroscopy)	49
2.2.7. Phương pháp kính hiển vi quang học phân cực.....	50
2.2.8. Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N ₂ (Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms).....	50
2.2.9. Kiểm tra độ bền kéo	51
2.2.10. Phương pháp von - ampe vòng (Cyclic Voltammetry - CV)	51
2.2.11. Phương pháp xác định điểm điện tích không pH _{pzc}	52
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	53
3.1. Tổng hợp vật liệu TiO ₂ /reduced graphene oxide/chitin và nghiên cứu ứng dụng.....	53
3.1.1. Điều chế tiền chất.....	53
3.1.2. Một số tính chất đặc trưng của vật liệu	62
3.1.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu..	77
3.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến xúc tác quang học của vật liệu	85
3.2. Tổng hợp vật liệu carbon biến tính từ dung dịch chitosan và nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu điện cực	92
3.2.1. Tổng hợp màng chitosan.....	92
3.2.2. Chế tạo màng silica/chitosan.....	95
3.2.3. Màng silica mesoporous	99
3.2.4. Chế tạo màng carbon.....	102
3.2.5. Nghiên cứu ứng dụng màng carbon.....	105
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	108
CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ	110
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	111
PHỤ LỤC	

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Các chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AB	Acetylene Black	
ACF	Activated carbon fiber	Sợi carbon hoạt tính
ALD	Atomic Layer Deposition	Lắng đọng nguyên tử
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Diện tích bề mặt riêng của vật liệu
CB	Carbon black	Carbon đen
CF	Carbon fiber	Sợi carbon
CNC	Chitin nanocrystals	Tinh thể nano chitin
CNT	Carbon nanotube	Ống nano carbon
CV	Cyclic voltammetry	Phương pháp von-ampe vòng
LC	Liquid Crystal	Tinh thể lỏng
GO	Graphene oxide	Graphene oxide
ChLCs	Chitin Liquid Crystals	Tinh thể chitin lỏng
CPs	Conducting polymers	Polyme dẫn điện
CVD	Chemical Vapour Deposition	Lắng đọng hơi hóa học
EISA	Evaporation-Induced Self-Assembly	Quá trình tự lắp ráp do bay hơi
ESA	Effective surface area	Diện tích bề mặt hiệu dụng
FTIR	Fourier-transform infrared	Hồng ngoại biến đổi Fourier
HTC	Hydrothermal Carbonization	Carbon hóa thủy nhiệt
LbL Deposition	Layer-by-Layer Deposition	Lắng đọng từng lớp
LDHs	Layered double hydroxide	Hydroxide kép phân lớp

MB	Methylene Blue	Metylen xanh
PANI	Polyaniline	
PEM	Polyelectrolyte multilayer	Màng polyelectrolyte đa lớp
pH _{pzc}	Point of zero charge pH	Điểm đẳng điện – Điểm điện tích không
POM	Polarized optical microscopy	Kính hiển vi quang học phân cực
Ppy	Polypyrrol	
PTFE	Polytetra fluoro ethylene	
PTh	Polythiophene	
PVDF	Polyvinylidene difluoride	
PXRD	Powder X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X dạng bột
rGO	Reduce graphene oxyde	Graphene oxyde dạng khử
SA	Self-Assembly	Quá trình tự lắp ráp
SC	Supercapacitor	Siêu tụ điện
SEM	Scanning electron microscopy	Hiển vi điện tử quét
SSA	Specific surface area	Diện tích bề mặt riêng
TEM	Transmission electron microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
TMOs	Transition metal oxides	Các oxide kim loại
TMOS	Tetramethylene orthosilicate	
TGA	Thermogravimetric analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
UV-Vis	Ultra Violet- Visible	Tử ngoại-Khả kiến

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc của chitin (trái) và cellulose (phải).....	6
Hình 1.2. Sự phát triển của vật liệu lai chitin/CaCO ₃ có trật tự xoắn ốc.....	7
Hình 1.3. Cấu trúc phân cấp vỏ giáp xác, từ phân tử đến cấu trúc Bouligand .	7
Hình 1.4. Sơ đồ minh họa quá trình đưa TiO ₂ vào chất mang sợi nano chitin bằng hai phương pháp: Lắng đọng nguyên tử (ALD) (i) và nhúng (ii) [22]. ..	9
Hình 1.5. Cơ chế được đề xuất cho sự phân hủy RhB của các chất xúc tác quang chitin-TiO ₂ /carbon fiber đã điều chế dưới ánh sáng khả kiến [23].....	9
Hình 1.6. Tổng hợp graphene từ graphite [36]	10
Hình 1.7. Cơ chế phản ứng oxi hóa graphite thành graphene oxide (GO)	11
Hình 1.8. Cơ chế khử GO thành rGO bằng rượu	12
Hình 1.9. Cơ chế đề xuất khử graphene oxide thành graphene	13
Hình 1.10. Sơ đồ mô tả các loại lắp ráp LbL khác nhau và các ứng dụng trong lĩnh vực y học [66]	18
Hình 1.11. Các bước trong phương pháp EISA	20
Hình 1.12. Các bước trong quá trình phản ứng xúc tác quang	24
Hình 1.13. Cấu trúc của chitosan	30
Hình 2.1. Vỏ cua sau khi loại protein, khoáng và khử màu (chitin thô).....	37
Hình 2.2. Huyền phù chitin	38
Hình 2.3. Chitosan được điều chế từ chitin thô	39
Hình 2.4. Cấu trúc phân tử methylene blue	43
Hình 3.1. Tinh thể lỏng chitin phân tán trong nước (a) và màng lắp ráp (b)..	53
Hình 3.2. Phổ FTIR của tinh thể lỏng chitin.....	54
Hình 3.3. Giản đồ XRD của tinh thể lỏng chitin	55
Hình 3.4. Hình ảnh TEM của tinh thể lỏng nano chitin hình trục	56
Hình 3.5. a) Hình ảnh POM và b) Hình ảnh SEM của màng chitin thu được bằng phương pháp EISA.	57
Hình 3.6. Dung dịch nước GO ở các nồng độ ~0,1% (trái) và ~1,0% (phải).	57
Hình 3.7. Hình TEM của đơn lớp graphene oxide (GO)	58
Hình 3.8. Phổ IR của các tấm nano GO	59

Hình 3.9. Giảm đồ XRD của GO	59
Hình 3.10. Tinh thể GO tự lắp ráp	60
Hình 3.11. Các hình ảnh của peroxotitanate.	61
Hình 3.12. Hình ảnh mô tả màng graphene/chitin linh hoạt tự lắp ráp	63
Hình 3.13. Phổ FTIR của tinh thể lỏng chitin, GO và GO/chitin	64
Hình 3.14. Giảm đồ PXRD của GO (đen), chitin (đỏ) và GO/chitin (hồng)...	65
Hình 3.15. Hình SEM mô tả cấu trúc phân lớp của màng tổng hợp graphene oxide/chitin bắt chước xà cừ ở hai độ phóng đại khác nhau.....	66
Hình 3.16. Đường cong TGA của graphene oxide/chitin (màu đen) và graphene oxide (màu xanh lam).....	66
Hình 3.17. Hình ảnh của màng graphene/chitin (a) và Hình SEM (b) thu được sau khi khử bằng hơi hydrazin ở 70°C.....	67
Hình 3.18. Đường cong ứng suất-biến dạng siêu nhỏ của màng GO dạng khử/chitin (màu đen) và màng GO tinh khiết (màu đỏ).....	68
Hình 3.19. Màng peroxotitanate/GO/chitin (a) và màng TiO ₂ /rGO/chitin (b).....	69
Hình 3.20. Hình ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu TiO ₂ /rGO/chitin	71
Hình 3.21. PXRD của màng peroxotitanate/GO/chitin (xanh dương) và của TiO ₂ /rGO/chitin (màu đen)	71
Hình 3.22. Đường cong TGA của màng TiO ₂ /rGO/chitin.....	72
Hình 3.23. Sự hấp phụ MB lên các loại vật liệu theo thời gian.....	73
Hình 3.24. Phổ UV-Vis của TiO ₂ /rGO/chitin (xanh dương) và của graphene oxide (màu đỏ)	74
Hình 3.25. Sự khử màu xúc tác quang của xanh methylen theo thời gian chiếu đèn của các vật liệu khác nhau.....	75
Hình 3.26. Cơ chế phân hủy quang học của MB	77
Hình 3.27. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian phản ứng trên từng vật liệu rGO/chitin với các tỉ lệ GO:chitin khác nhau	78
Hình 3.28. Đường cong ứng suất – biến dạng của vật liệu ở các tỉ lệ khác nhau	79

Hình 3.29. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian chiếu sáng (a), đường cong động học (b) và hằng số động học (c) trên từng vật liệu	80
Hình 3.30. Hình ảnh TEM của các mẫu vật liệu TiO ₂ /rGO/Chitin ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau ở: a) 60, b) 120, c) 180 và d) 240 °C	82
Hình 3.31. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian phản ứng trên từng mẫu ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau.....	83
Hình 3.32. Hằng số động học của vật liệu ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau	83
Hình 3.33. Hình ảnh TEM của các mẫu vật liệu TiO ₂ /rGO/chitin	84
Hình 3.34. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian phản ứng trên từng mẫu ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau.....	84
Hình 3.35. Hằng số động học của vật liệu ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau	85
Hình 3.36. Ảnh hưởng của lượng TiO ₂ /rGO/chitin đến hiệu suất phân hủy MB	86
Hình 3.37. Đồ thị xác định pH _{pzc} của vật liệu TiO ₂ /rGO/chitin.....	88
Hình 3.38. Ảnh hưởng của pH đến khả năng phân hủy MB.....	88
Hình 3.39. Hiệu suất phân hủy màu MB ở các pH khác nhau.....	90
Hình 3.40. Các vòng xúc tác quang học lặp lại của mẫu vật liệu	91
Hình 3.41. Ảnh chụp màng chitosan điều chế từ vỏ cua	93
Hình 3.42. Phổ IR của chitosan.....	94
Hình 3.43. Phổ PXRD của chitin và chitosan.....	94
Hình 3.44. Ảnh SEM của màng chitosan phân lớp.....	95
Hình 3.45. Ảnh TEM của màng chitosan phân lớp	95
Hình 3.46. Màng silica/chitosan tự lắp ráp: (a) Ảnh chụp; (b) ảnh POM	96
Hình 3.47. Phổ IR của màng silica/chitosan	96
Hình 3.48. Sơ đồ mô tả sự hình thành (a) và các liên kết (b) trong màng chitosan-silica.....	98
Hình 3.49. Đường cong TGA của composite silica/chitosan	99
Hình 3.50. Hình ảnh màng silica.....	100

Hình 3.51. Ảnh SEM của màng silica mesoporous phân lớp	100
Hình 3.52. Phổ PXRD của silica.....	101
Hình 3.53. Đường hấp phụ - giải hấp phụ của màng silica mesoporous	102
Hình 3.54. Ảnh TEM của màng silica mesoporous phân lớp.....	102
Hình 3.55. Màng carbon tạo ra sau khi đã loại bỏ silica.....	102
Hình 3.56. Đường cong TGA của carbon	103
Hình 3.57. Phổ PXRD (a) và phổ Raman (b) của carbon.....	103
Hình 3.58. Ảnh SEM của màng carbon	104
Hình 3.59. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nito ^r	104
Hình 3.60. Ảnh TEM của màng carbon	105
Hình 3.61. Đường cong CV của màng carbon mesoporous	106

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu	36
Bảng 3.1. Các điều kiện chuẩn bị màng rGO/Ch ở các tỉ lệ GO/ChLCs khác nhau	77
Bảng 3.2. Các tỉ lệ peroxy:(GO/ChLCs) được chuẩn bị và các điều kiện tổng hợp vật liệu TiO ₂ /rGO/Chitin.....	79
Bảng 3.3. Điện tích bề mặt của MB và TiO ₂ /rGO/chitin ở các giá trị pH.....	89
Bảng 3.4. Kết quả khảo sát nồng độ MB ban đầu.....	90

DANH MỤC SƠ ĐỒ

Sơ đồ 2.1. Quy trình điều chế chitin thô	37
Sơ đồ 2.2. Quy trình điều chế tinh thể lỏng chitin (ChLCs).....	38
Sơ đồ 2.3. Sơ đồ tổng hợp vật liệu rGO/chitin và TiO ₂ /rGO/chitin	41

LỜI MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Vật liệu sinh học có cấu trúc phân cấp lấy ý tưởng từ tự nhiên thường được phát triển bằng cách tự lắp ráp phân tử của các nguyên tố vi mô và nano [1]. Tự lắp ráp nhiều lớp từ polyme sinh học, đặc biệt là các lớp tinh thể lỏng, là một cách mô phỏng sinh học đáng tin cậy để chế tạo vật liệu bền vững với cấu trúc phân cấp, giống như vật liệu sinh học vi mô/nano được tìm thấy trong tự nhiên [2]. Các loại polyme sinh học, đặc biệt là các polysaccharide với cấu trúc phân cấp và khả năng tự lắp ráp, được sử dụng làm khuôn mẫu sinh học và nguồn carbon để tổng hợp vật liệu ở trạng thái rắn với các đặc tính vượt trội nhờ khả năng bắt chước, sao chép và biến đổi [1,2].

Chitin là nguồn polysaccharide phong phú thứ hai trong tự nhiên sau cellulose và là loại polyme sinh học được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau nhờ các đặc tính như tính tương thích sinh học, phân hủy sinh học, không độc, khả năng hấp phụ... [3]. Từ lâu, các nhà khoa học đã phát triển ra các vật liệu mới từ nguồn gốc ban đầu là chitin. Khi thủy phân trong môi trường acid, các sợi chitin vô định hình tự nhiên bị phá vỡ và hình thành các vùng tinh thể với cấu trúc nano hình que. Các tinh thể nano chitin hình que này có thể ổn định trong nước và tự tổ chức thành các tinh thể lỏng (LC) dị hướng ở một nồng độ tới hạn [4]. Năm 1992, Kresge và cộng sự đã có một bước đột phá về tổng hợp khuôn mẫu cho vật liệu xốp – với khả năng đặc biệt là có thể thu giữ các tổ chức tinh thể lỏng có cấu trúc phức tạp khi đông đặc để tạo nên một vật liệu mới. Từ đó, tinh thể lỏng chitin được sử dụng như một khuôn mẫu định hướng cho các vật liệu khác. Ngoài ra, dựa vào khả năng tự lắp ráp do sự bay hơi (EISA), các tinh thể lỏng sau khi trộn lẫn, lắp ráp và bay hơi dung môi sẽ tạo thành một vật liệu phân lớp và có độ bền cơ học cao hơn các đơn chất ban đầu. Chẳng hạn, lắp ráp các LC của tấm nano GO và sợi nano chitin bằng phương pháp EISA tạo thành một giá đỡ phân lớp cho việc lắp ráp các chất khác để tạo nên vật liệu mới với nhiều ưu điểm nổi trội hơn. TiO_2 là một oxide kim loại đang được nghiên cứu rộng rãi bởi khả năng xúc tác quang học của

nó. Tuy nhiên, TiO_2 có nhược điểm là chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác quang trong ánh sáng tử ngoại; thêm vào đó, nó khó tách và thu hồi ra khỏi dung dịch sau khi thực hiện phản ứng, dẫn đến khả năng gây ô nhiễm thứ cấp. Việc lắp ráp chất bán dẫn TiO_2 với các giá đỡ phân lớp thành một vật liệu có cấu trúc giống như xà cừ là một cách tiếp cận khả thi để chế tạo màng quang xúc tác hiệu quả đồng thời cải thiện được nhược điểm của nó. Các tổ hợp nanohybrid $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ này có thể kích hoạt các chức năng như một màng lai vô cơ - hữu cơ quang xúc tác cho các ứng dụng môi trường [5]. Trong các màng dựa trên chitin như vậy, các lớp nano GO có thể chứa các hạt nano TiO_2 để tạo thành một dị liên kết bán dẫn-graphene với các tương tác hiệp đồng có thể có, điều này có thể tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển giao điện tích điện tích để cải thiện hiệu suất phản ứng [6]. Sự kết hợp bắt chước xà cừ này không chỉ có thể tạo ra một loại màng xúc tác quang mới để phân hủy quang hóa, tách nước và xử lý không khí mà còn làm cho chúng hữu ích cho việc lưu trữ và chuyển hóa năng lượng và cảm biến khí.

Chitosan là một dạng deacetyl hóa của chitin, được điều chế bằng cách xử lý chitin với base mạnh. Tương tự như chitin tự nhiên, chitosan vẫn giữ được cấu trúc phân cấp phức tạp và sở hữu những đặc tính có giá trị cao, là một nguồn tài nguyên tái tạo để phát triển các ứng dụng trong truyền tải thuốc, chất tạo gel, chất hấp thụ và công nghệ mô. Ngoài ra, chitosan là một polyme cation, thường được proton hóa trong acid để hòa tan thành dung dịch đồng nhất. Dung dịch chitosan có tính acid có thể tự lắp ráp bởi chính nó hoặc với các chất phụ gia khi sấy khô để tạo thành màng chức năng với tổ chức phân cấp. Cấu trúc chitosan có thể được sử dụng làm khuôn mẫu cho các vật liệu ở trạng thái rắn để tạo ra các cấu trúc xốp phân cấp với diện tích bề mặt cao. Hơn nữa, chitosan còn là nguồn cung cấp carbon để nghiên cứu và phát triển các loại vật liệu carbon cho ứng dụng lưu trữ và chuyển đổi năng lượng [7]. Sau quá trình carbon hóa và chuyển đổi, cấu trúc xốp phân cấp của đại phân tử chitosan và/hoặc sợi nano có thể được bảo tồn trong vật liệu carbon có nguồn gốc sinh học. Tính chất hóa học bền vững của chitosan, kết hợp với cấu trúc, thành phần và khả

năng tự lắp ráp của nó, rất hấp dẫn để khai thác, tận dụng cho việc cải tiến, đổi mới các vật liệu chức năng tiên tiến nhằm tăng cường ứng dụng cho vật liệu. Bản thân chitosan có thể được biến thành dạng hòa tan trong nước để tạo gel, sợi và màng hoặc thậm chí có thể trải qua quá trình carbon hóa để phân hủy thành các thanh nano carbon phát quang [8]. Tuy nhiên, dường như vẫn chưa chú trọng khai thác chức năng của chitosan vừa như là khuôn mẫu vừa là nguồn carbon.

Trên cơ sở các đặc tính trên của chitin và chitosan, Luận án với đề tài: **“Nghiên cứu tổng hợp và định hướng ứng dụng của vật liệu carbon cấu trúc nano từ nguồn chitin”** được thực hiện.

2. Mục tiêu nghiên cứu

- Nghiên cứu tổng hợp nên vật liệu xúc tác quang dựa trên khuôn mẫu có khả năng tự lắp ráp tinh thể lỏng của chitin, TiO_2 và GO; Đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu trong xúc tác quang học.

- Dựa vào khả năng làm khuôn mẫu và là nguồn carbon của chitosan, tổng hợp vật liệu carbon và silica mao quản trung bình, đồng thời nghiên cứu khả năng ứng dụng của vật liệu carbon mới được tạo ra.

3. Nội dung nghiên cứu

Từ các mục tiêu đã đề ra ở trên, luận án được tiến hành nghiên cứu theo các nội dung chính sau:

1. Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu composite $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ từ quá trình tự lắp ráp tinh thể lỏng của các tấm nano graphen oxide (GO), peroxotitante và nano chitin. Đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu trong việc phân hủy quang hóa metyl blue (MB);

2. Tổng hợp vật liệu carbon và màng silica mao quản trung bình từ chitosan và tiền chất silicon alkoxide. Nghiên cứu khả năng ứng dụng như một vật liệu siêu tụ điện.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Chitin và dẫn xuất chitosan của nó là nguồn tài nguyên tự nhiên phong phú được lấy từ vỏ tôm cua phế thải và đây là loại polymer sinh học được ứng

dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Dựa vào khả năng tự lắp ráp của các tinh thể lỏng chitin, GO và TiO_2 cũng như khả năng định hướng cấu trúc của chitin để điều chế các vật liệu xúc tác quang. Vật liệu silica mao quản và carbon mao quản ứng dụng trong vật liệu điện cực không chất kết dính được điều chế từ chitosan nhờ vào khả năng làm khuôn mẫu và là nguồn cung cấp carbon của nó. Đây là những vấn đề khoa học có tính thời sự trong và ngoài nước.

- Sử dụng nguồn tài nguyên tự nhiên từ vỏ tôm cua phế thải để chế tạo ra vật liệu có khả năng ứng dụng trong thực tế và có giá trị kinh tế cao, góp phần giải quyết cho các vấn đề môi trường: giảm lượng phế thải (vỏ tôm cua từ các nhà máy chế biến thủy sản), xử lý môi trường (phân hủy chất màu)...

5. Những đóng góp mới của luận án

- Đã chế tạo thành công các màng composite $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ phân lớp phân cấp từ quá trình tự lắp ráp tinh thể lỏng (LC) của chitin, oxide graphene (GO) và peroxotitanate. Quá trình lắp ráp đồng thời nhiều lớp dưới dạng các phiến xếp chồng để mô phỏng cấu trúc xà cừ trong các vật liệu composite graphene/chitin cô đặc. Sự tự lắp ráp của LC GO và LC chitin thành một màng mô phỏng xà cừ linh hoạt bởi các lớp chitin bọc rGO. Tính di động electron nội tại của các tấm nano rGO và độ bền cơ học của các tinh thể nano chitin tạo thành các màng bền vững với chức năng hỗ trợ xúc tác. Vật liệu màng mô phỏng xà cừ này kết hợp đồng nhất với các hạt nano TiO_2 bằng cách lắp ráp LC đồng thời của GO, chitin và peroxotitanate để tạo ra các hợp chất $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ nhiều lớp có thể hoạt động như một màng quang xúc tác để khoáng hóa các hợp chất hữu cơ. Tích hợp LC tạo ra các cụm phân cấp để tăng tính thấm của màng nanohybrid $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$, cung cấp tiềm năng sử dụng của nó để phát triển trong lĩnh vực quang xúc tác. Vật liệu $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ lần đầu tiên được sử dụng để phân hủy quang hóa dung dịch MB với hiệu suất phân hủy cao và khả năng tái chế tốt.

- Đã tổng hợp được vật liệu carbon có cấu trúc mao quản trung bình phân lớp từ chitosan - dẫn xuất của chitin. Các đại phân tử chitosan chiết xuất được

có khả năng tự lắp ráp trong môi trường acid tạo thành màng nhựa sinh học chitosan trong suốt, không có vết nứt, linh hoạt sau khi sấy khô và có cấu trúc phân lớp. Tetramethylorthosilicate đã được ngưng tụ trên chitosan trong môi trường acid để đúc thành màng composite silica/chitosan bằng cách tự lắp ráp do bay hơi. Màng silica/chitosan được cacbon hóa thành vật liệu tổng hợp silica/carbon sau đó được sử dụng kiềm để loại bỏ chọn lọc các thành phần silica nhằm tạo ra siêu tụ điện carbon có lỗ xốp trung bình và phân lớp. Sở hữu tính toàn vẹn của đặc tính bán dẫn, vật liệu carbon bền vững có tiềm năng lớn để phát triển vật liệu lưu trữ năng lượng. Bên cạnh đó, quá trình nung màng silica/chitosan trong không khí tạo ra màng silica xốp tự do, có thể nghiên cứu sử dụng làm khuôn cứng, chất hỗ trợ xúc tác, chất hấp phụ và trong sắc ký. Phân tích kính hiển vi điện tử cho thấy các đặc điểm màng mỏng và cấu trúc phân lớp phân cấp của chitosan gốc được sao chép trong các vật liệu silica và carbon có lỗ xốp trung bình bền vững tổng hợp được.

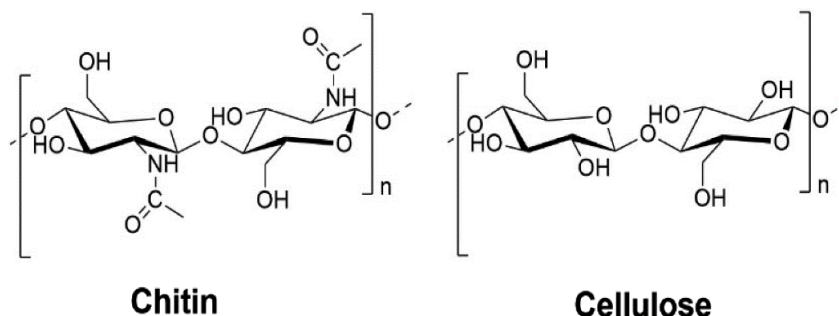
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Tổng quan về vật liệu composite TiO₂/reduced graphene oxide/chitin và nghiên cứu ứng dụng

1.1.1. Các tiền chất

1.1.1.1. Sơ lược về chitin và tinh thể lỏng chitin

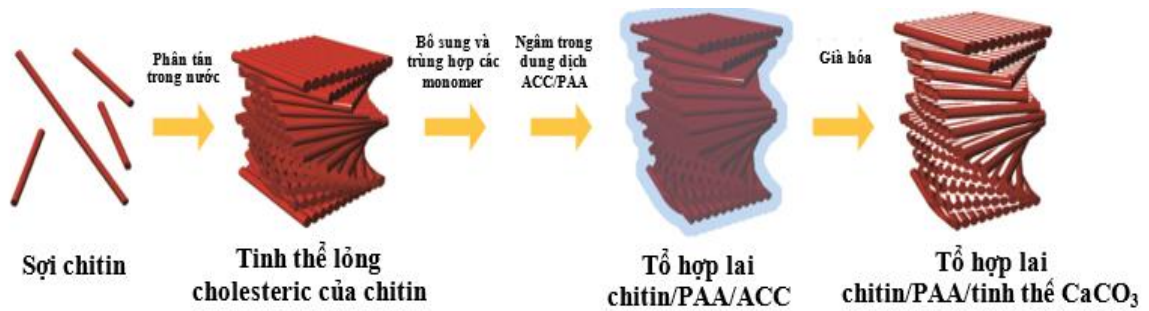
Chitin là carbohydrate tự nhiên nhiều nhất trên Trái đất sau cellulose và là polymer sinh học có trong bộ xương ngoài của động vật có vỏ và côn trùng hoặc trong thành tế bào của nấm. Chitin và cellulose có cấu trúc tương tự nhau: cellulose được tạo ra từ các đơn vị D-glucose nối với nhau bằng liên kết $\beta(1,4)$ trong khi chitin được tạo ra nhờ các đơn vị lặp lại 2-(acetylamino)-2-deoxy-D-glucose (Hình 1.1) [9].



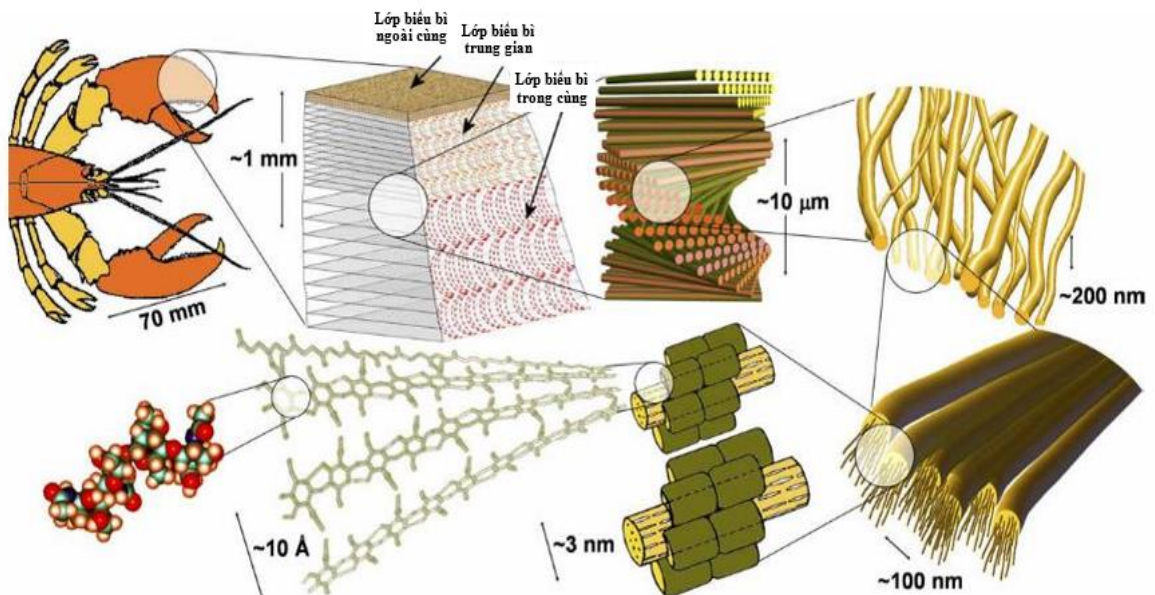
Hình 1.1. Cấu trúc của chitin (trái) và cellulose (phải)

Trong tự nhiên, các đại phân tử chitin thường tự tổng hợp thành các sợi nano có cấu trúc phân lớp theo cấp bậc, như báo cáo của Bouligand vào những năm 1970 [10]. Sự tự kết hợp tự nhiên của các sợi nano chitin thành các khung phân lớp 2D được khoáng hóa bằng các chất phụ gia trong vỏ động vật chân đốt thường dẫn đến độ bền cơ học của chúng. Trong hóa học keo, các sợi chitin có thể bị thủy phân bởi acid (ví dụ, HCl) để tạo thành các tinh thể nano chitin (chitin nanocrystals – CNC) hình que và tích điện dương [11,12]. Các thanh nano chitin thủy phân là các nanocolloid có thể ổn định trong nước để tự tổ chức thành hệ tinh thể lỏng (Liquid crystal – LC) dạng nematic ở nồng độ tới hạn và pH thích hợp - ở giá trị nồng độ 6,6% theo khối lượng và pH ~ 4 [13]. Sự nghiên cứu về các chitin LC đã chứng minh rằng các màng chitin xếp lớp có thứ bậc có thể được xây dựng từ các chitin LC bằng cách tự lắp ráp do bay

hoi dung môi [14]. Do đó, gần đây, có nhiều nghiên cứu sử dụng chitin LC như là một vật liệu nền, khuôn mẫu, nguồn sợi nano và tiền chất carbon để phát triển các vật liệu phân lớp có trật tự. Chẳng hạn Shunichi M. và cộng sự, đã dựa vào cấu trúc xoắn ốc của tinh thể lỏng chitin, để phát triển vật liệu lai CaCO_3 /Chitin phân cấp và xoắn ốc (Hình 1.2) [14,15].



Hình 1.2. Sự phát triển của vật liệu lai chitin/ CaCO_3 có trật tự xoắn ốc

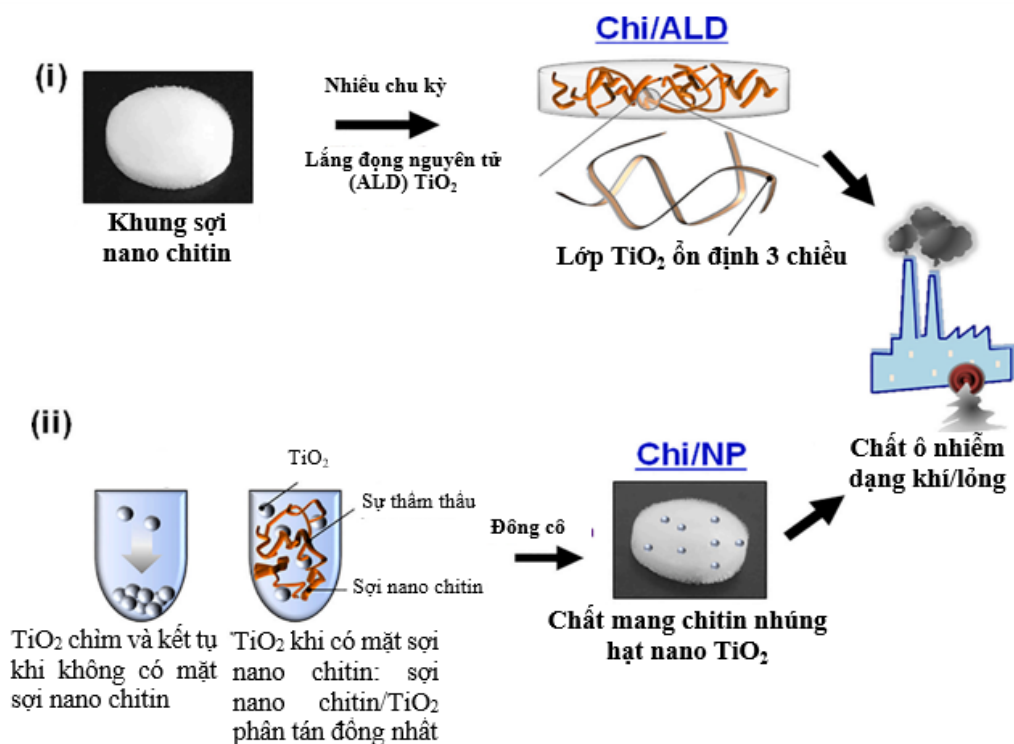


Hình 1.3. Cấu trúc phân cấp vỏ giáp xác, từ phân tử đến cấu trúc Bouligand

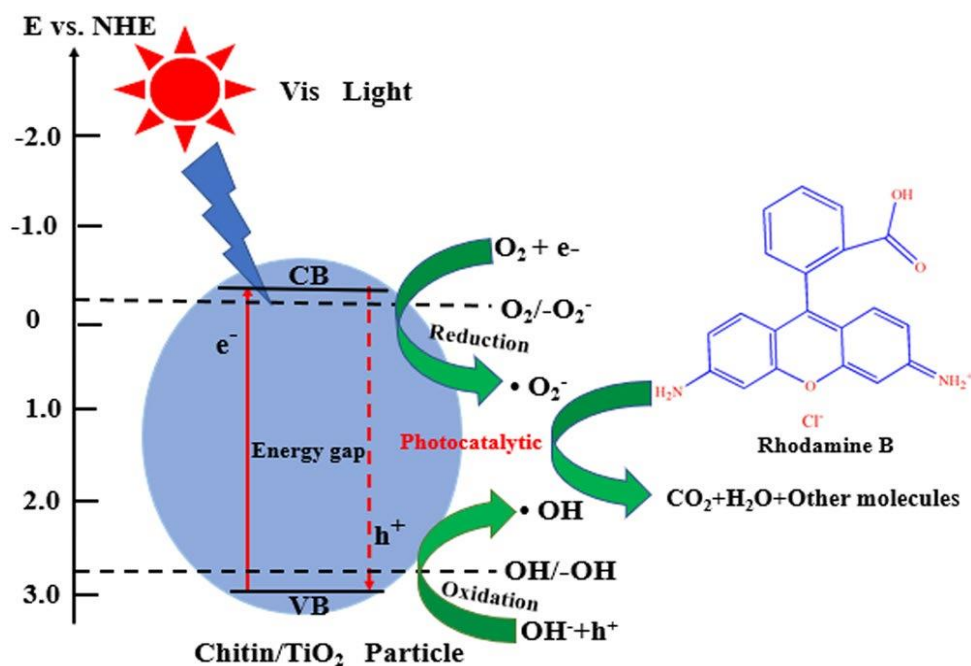
Tận dụng các đặc tính của thanh nano chitin trong huyền phù và tính linh hoạt của các quá trình sol-gel để thiết kế vật liệu meso và nano composite chitin-silica trên cơ chế tự lắp ráp [16]. Các màng chitin định hướng một chiều đóng vai trò là khuôn mẫu cho sự hình thành các tinh thể màng mỏng định hướng của các carbonat kiềm thổ như SrCO_3 , BaCO_3 với sự có mặt của poly (acrylic acid) [17]. Zeolit ZSM-5 có cấu trúc mao quản trung bình đã được điều chế bằng cách sử dụng chitin làm khuôn mẫu mới để tạo ra cấu trúc xốp [18]. Sử dụng khuôn mẫu từ tinh thể lỏng của cấu trúc Bouligand của chitin (Hình

1.3) là một cách tốt để kết hợp nhiều tính năng của nó, kiểm soát được chức năng hóa và độ hòa tan của chitin trong khi vẫn duy trì tổ chức tinh thể lỏng của nó [19]. Để chứng minh tiềm năng to lớn của chúng, việc tiếp tục sử dụng các vật liệu phân lớp cơ học từ LC chitin được các nhà khoa học quan tâm trong việc phát triển các ứng dụng bền vững (Hình 1.3) [20].

Với cấu trúc giàu nguyên tử C, N và O khiến chitin trở thành tiền chất hiệu quả cho các chất mang pha tạp N. Sự khác biệt về độ âm điện, độ dài liên kết và bán kính nguyên tử giữa C và N gây ra các khuyết tật. Những khiếm khuyết về cấu trúc này dẫn đến sự phân bố mật độ điện tích không đối xứng, dẫn đến sự định vị hạn chế của các electron và hình thành các vị trí hoạt động. Hơn nữa, các dị nguyên tố này cung cấp sự kết hợp mạnh mẽ hơn và đóng vai trò là trung tâm xúc tác cho các hạt nano kim loại/ion kim loại. Sự hiện diện của các dị tố cũng cải thiện độ ổn định và tốc độ truyền điện tử. Việc sử dụng các thuộc tính này chitin đã được khám phá như một ứng cử viên xanh và bền vững để tổng hợp chất xúc tác. Tương tác vật lý và liên kết hóa học được sử dụng để tạo ra chất xúc tác dựa trên chitin. Trong tương tác vật lý, có các tương tác van der Waals giữa thành phần hoạt động và chất mang, trong khi đó ở liên kết hóa học, các thành phần hoạt động được kết nối với chitin thông qua liên kết hóa học (ion hoặc cộng hóa trị) [21]. Thêm vào đó, chitin với đặc tính cơ nhiệt cao (độ chuyển hóa thủy tinh cao ~ 240 °C, độ kết tinh cao) với vô số liên kết hydrogen giữa các phân tử và nội phân tử, dẫn đến sự phù hợp về tinh thể cao. Bằng phương pháp lắng đọng nguyên tử (atomic layer deposition - ALD), chitin đóng vai trò như là chất mang/chất nền hữu cơ, đã giữ các hạt TiO_2 thành một lớp màng ổn định với độ phù hợp và độ bền cao để tăng khả năng xúc tác quang trong bề mặt ba chiều. Hơn nữa, sợi nano chitin phân tán trong nước có độ nhớt tương đối cao do tỷ lệ khung hình cao (>100), tính vướng víu của sợi nano và sự tương tác với các phân tử nước. Bản chất nhớt của nó có thể tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân tán của các hạt nano trong khung giàn chitin thay vì chìm hoặc kết tụ [22].



Hình 1.4. Sơ đồ minh họa quá trình đưa TiO₂ vào chất mang sợi nano chitin bằng hai phương pháp: Lắng đọng nguyên tử (ALD) (i) và nhúng (ii) [22].



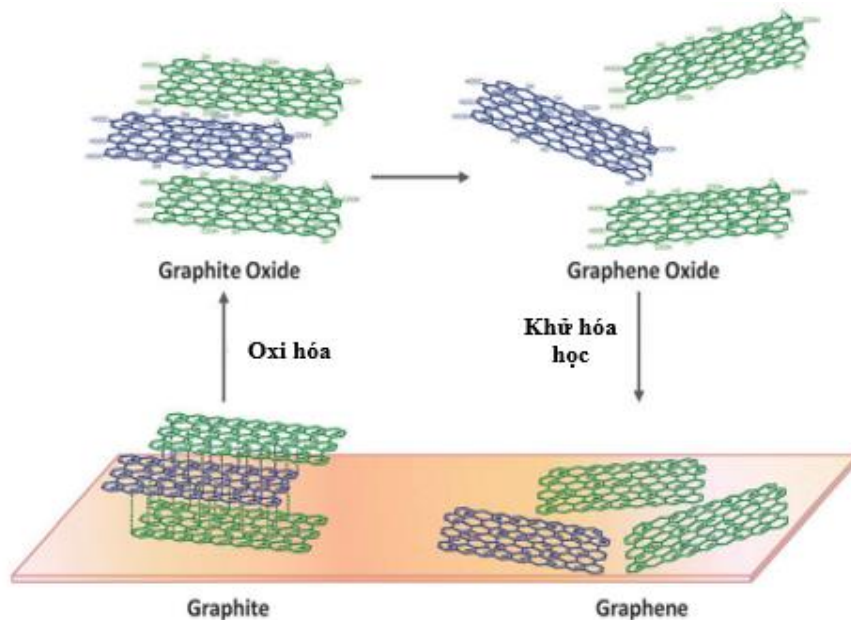
Hình 1.5. Cơ chế được đề xuất cho sự phân hủy RhB của các chất xúc tác quang chitin-TiO₂/carbon fiber đã điều chế dưới ánh sáng khả kiến [23].

Ngoài ra, với tỉ lệ khung hình lớn, modul Young cao và khả năng phân hủy sinh học của tinh thể nano chitin khiến nó trở thành ứng cử viên xuất sắc làm vật liệu gia cố cấu trúc nano cho các polymer tổng hợp, mở ra một phương pháp thay thế cho việc sử dụng các polysaccharide động vật [12].

Vật liệu tổng hợp $\text{TiO}_2/\text{carbon fiber}$ (T/CF) sau khi được biến tính với chitin đã làm tăng độ hấp thụ của vật liệu, đồng thời sự hấp thụ quang có sự chuyển dịch đỏ. Điều này có thể liên quan đến tính nhạy sáng của chitin, đồng phân hóa dưới bức xạ ánh sáng và tăng cường phản ứng ánh sáng khả kiến, là nguyên nhân chính giúp cải thiện tính quang xúc tác của vật liệu [23].

1.1.1.2. Graphene oxide và graphene oxide dạng keo

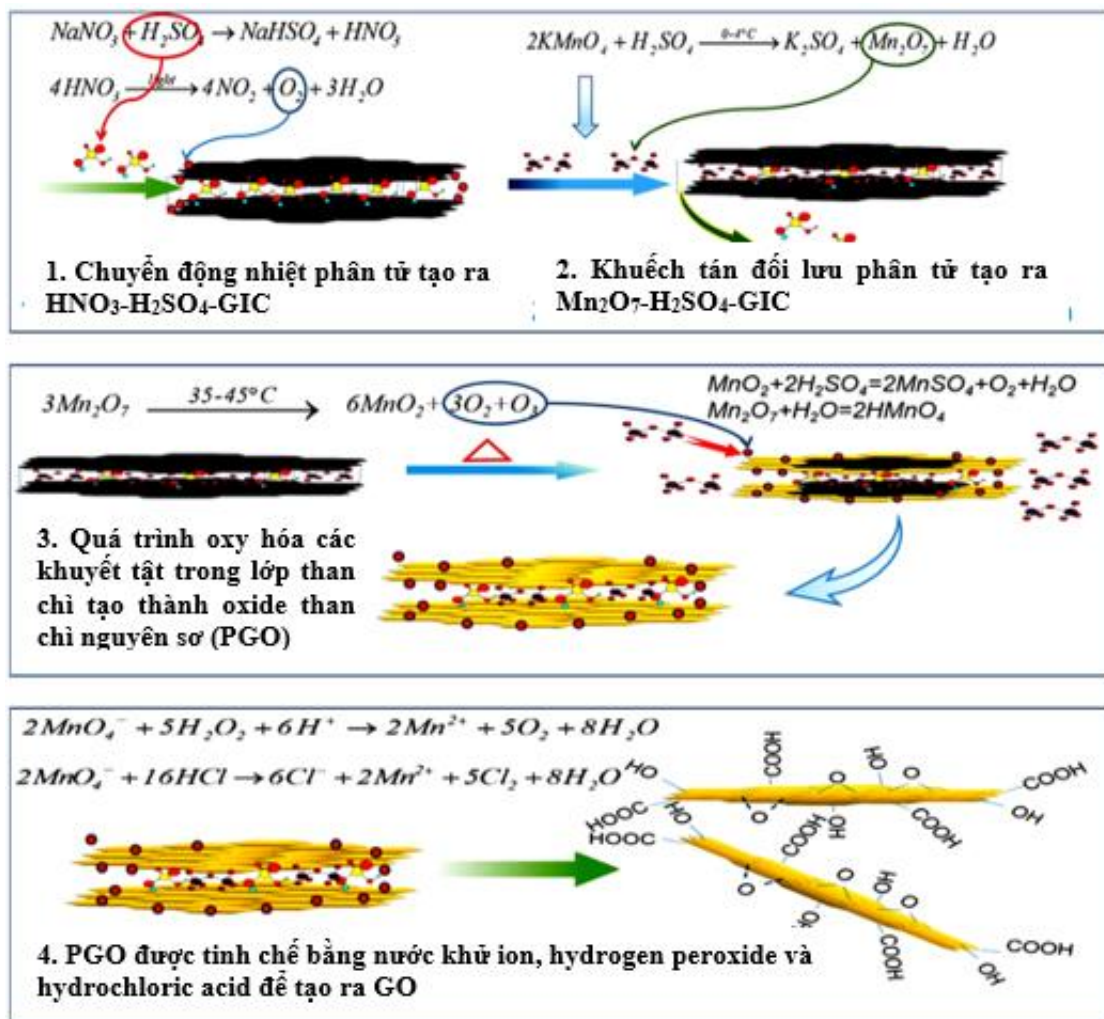
Graphene là một lớp đơn gồm các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 được sắp xếp trong một mạng lục giác [24]. Các tấm nano graphene siêu mỏng đã nhận được nhiều sự quan tâm trong việc phát triển các ứng dụng trong điện hóa học, quang xúc tác và điện tử vì tính linh động của điện tử nội tại, tính dẫn nhiệt và độ bền cơ học của chúng [25-31]. Trong pha rắn, việc khai thác các chất keo nano graphene mở ra một con đường nghiên cứu hóa học vật lí của quá trình tự lắp ráp đa lớp để phát triển các kiến trúc thứ cấp vĩ mô. Với nhiều ưu điểm trên, graphene được nghiên cứu tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau, trong đó, phương pháp tổng hợp dựa vào sự oxi hóa, sự khử và bóc tách graphite (Hình 1.6) được xem là thuận tiện, rẻ và có hiệu suất cao [32-36].



Hình 1.6. Tổng hợp graphene từ graphite [36]

Sự tổng hợp thành công nhất của graphene oxide (GO) dạng keo đã được báo cáo bởi Hummer vào năm 1950 qua quá trình oxi hóa than chì bằng hỗn hợp $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ [37]. Quá trình oxi hóa mạnh như vậy đã đưa các nhóm

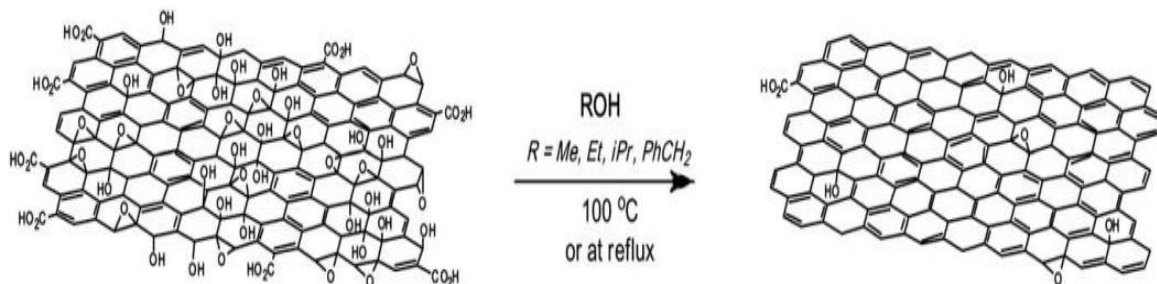
chức chứa nhiều thành phần oxygen như hydroxyl và epoxy lên bề mặt than chì, carbonyl và carboxyl vào các carbon xung quanh để tạo ra các tấm nano GO ưa nước, dễ phân tán trong nước, đồng thời làm tăng khoảng cách giữa các lớp, tạo điều kiện thuận lợi cho việc bóc tách các lớp GO ra khỏi nhau. Cơ chế oxy hóa graphite thành graphene oxide theo phương pháp Hummer được mô tả ở Hình 1.7 [38].



Hình 1.7. Cơ chế phản ứng oxy hóa graphite thành graphene oxide (GO)

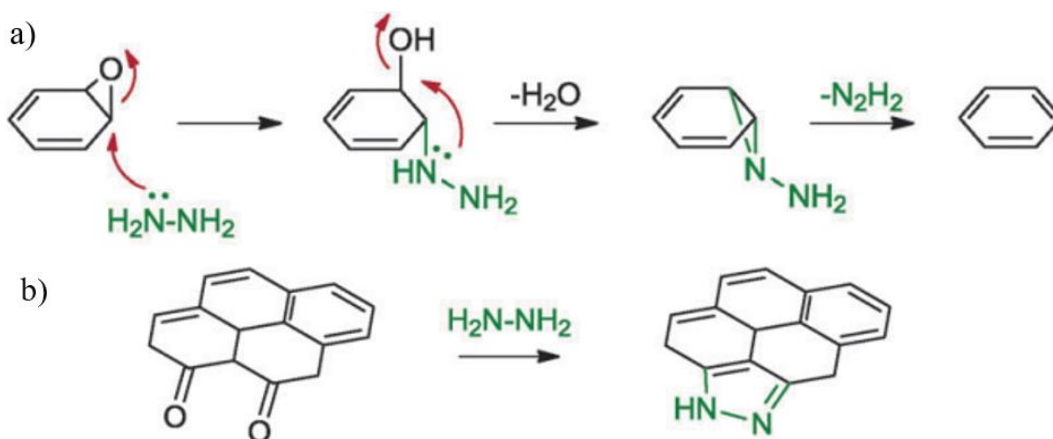
Thành phần ban đầu như trên sau đó đã được các nhà nghiên cứu khác phát triển để thu được tinh thể lỏng graphene oxide (GO LC) [39,40]. Đây là một dạng chất lỏng hoạt động quang học độc đáo để tạo thành các tổ hợp graphene phân lớp cho các ứng dụng quang điện tử, và do đó, các nghiên cứu về tính đồng nhất cấu trúc của GO LC đã được khuyến khích. Tuy nhiên, do mạng liên kết sp² bị đứt và có sự hình thành các nhóm chức chứa oxygen trong mạng tinh thể, GO có tính cách điện, không giống như graphene ban đầu hay

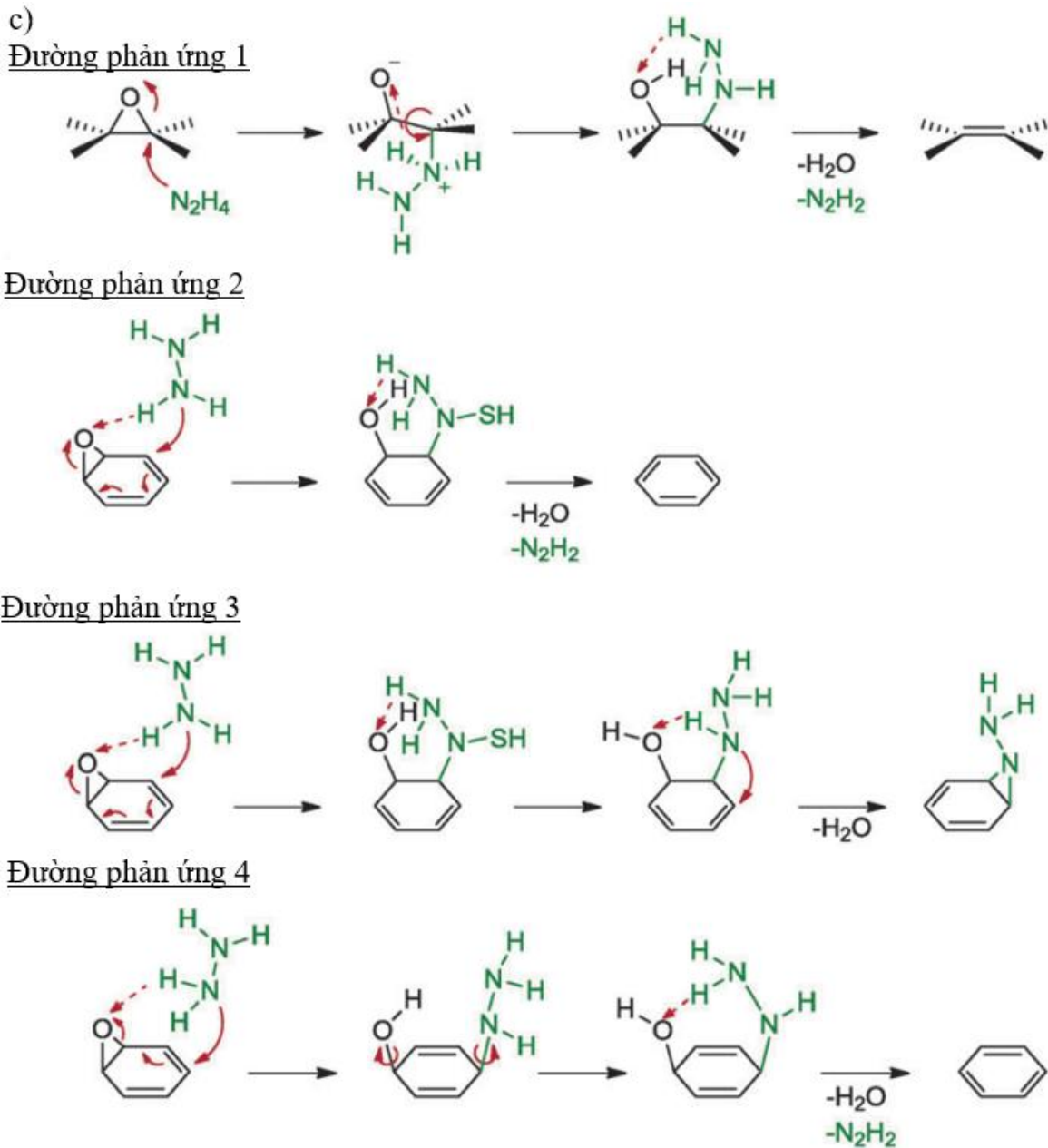
than chì gốc ban đầu của nó. Để khôi phục độ dẫn điện, GO sẽ được khử để loại bỏ một phần các nhóm chức bị oxy hóa bằng các tác nhân hóa học hoặc nhiệt để tạo thành GO dạng khử (reduced graphene oxide – rGO). Quá trình khử sẽ phục hồi một phần cấu trúc lai hóa sp^2 và tính dẫn điện, do đó rGO có độ dẫn điện tốt hơn so với GO [41,42].



Hình 1.8. Cơ chế khử GO thành rGO bằng rượu

Có nhiều phương pháp được đề xuất để khử GO như phương pháp hóa học, phương pháp nhiệt, điện hóa, quang xúc tác,..., trong đó, phương pháp khử hóa học được sử dụng rộng rãi do tiết kiệm chi phí, có thể thực hiện ở nhiệt độ phòng hoặc cao hơn với hỗ trợ của thuốc khử thích hợp [42]. Trong các nhân khử GO bằng phương pháp này thì hydrazine được sử dụng rộng rãi vì đây là một chất khử hiệu quả và rất phù hợp để khử graphene oxide trong các môi trường khác nhau, bao gồm pha nước, pha khí và đặc biệt là trong môi trường rượu [32,35,36,43,44]. Cơ chế khử graphene oxide thành graphene bằng rượu trong không khí [44], khử bằng hydrazine [36], được mô tả qua Hình 1.8 và 1.9.





Hình 1.9. Cơ chế đề xuất khử graphene oxide thành graphene

- a) Cơ chế đề xuất để khử nhóm epoxide bằng hydrazine. (b) Sự hình thành vòng pyrazole khi sử dụng hydrazine làm chất khử. c) Cơ chế đề xuất khử nhóm epoxide với hydrazine thông qua bốn con đường khác nhau.

1.1.1.3. Titanium dioxide (TiO_2) và peroxotitanate

Titanium dioxide (TiO_2) với vai trò là chất bán dẫn, là vật liệu xúc tác quang nổi bật cho các ứng dụng năng lượng và môi trường nhờ hoạt tính quang hiệu quả, ổn định lâu dài, chi phí thấp và an toàn [45-47]. Tuy nhiên, TiO_2 còn có mặt hạn chế là có năng lượng vùng cấm (E_g) lớn (3,0 – 3,2 eV), tức là năng lượng ánh sáng tối thiểu mà nó cần để tạo ra sự chuyển electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn lớn. Với năng lượng vùng cấm đó, bước sóng cần dùng phải ≤ 400

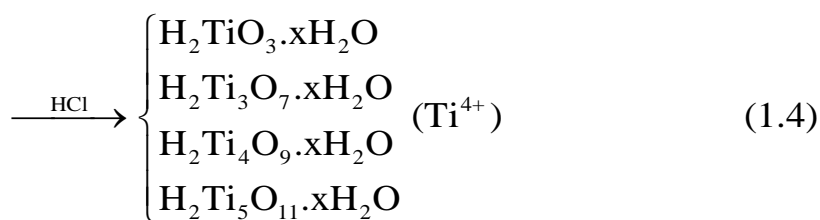
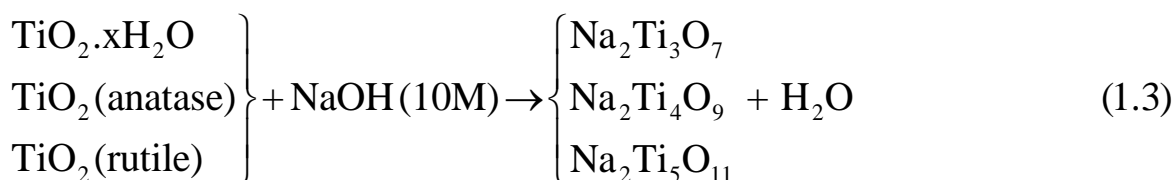
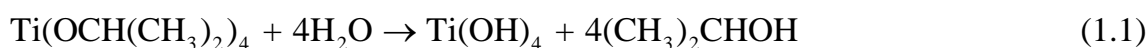
nm; Do đó, nếu dùng nguồn năng lượng mặt trời (sạch và vô tận) thì nó chỉ có thể sử dụng bức xạ tử ngoại (UV); trong khi đó, bức xạ UV chỉ chiếm khoảng 5% trong bức xạ mặt trời. Hạn chế nữa của loại vật liệu bán dẫn này là phản ứng tái tổ hợp giữa electron (e^-) và lỗ trống quang sinh (h^+) diễn ra với tốc độ lớn, làm giảm mạnh hoạt tính xúc tác của nó. Ngoài ra, TiO_2 còn có một nhược điểm ảnh hưởng đến việc ứng dụng nó vào quy mô lớn đó là bột TiO_2 khó tách và thu hồi khỏi nước, dẫn đến khả năng gây ô nhiễm thứ cấp [23].

Do đó, việc tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng, nhất là ánh sáng khả kiến (tương ứng với việc giảm năng lượng vùng cấm), ngăn chặn sự tái hợp của cặp e^-/h^+ trên bề mặt vật liệu xúc tác quang TiO_2 và định hình cho xúc tác này là rất quan trọng để cải thiện hiệu suất phản ứng và tăng cao khả năng ứng dụng vào thực tế. Do đó, việc thiết kế các màng dựa trên vật liệu nano TiO_2 linh hoạt nhưng hoạt tính mạnh là cần thiết để cho quá trình xúc tác quang [48,49].

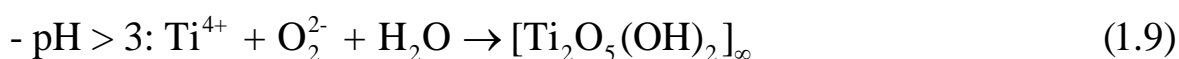
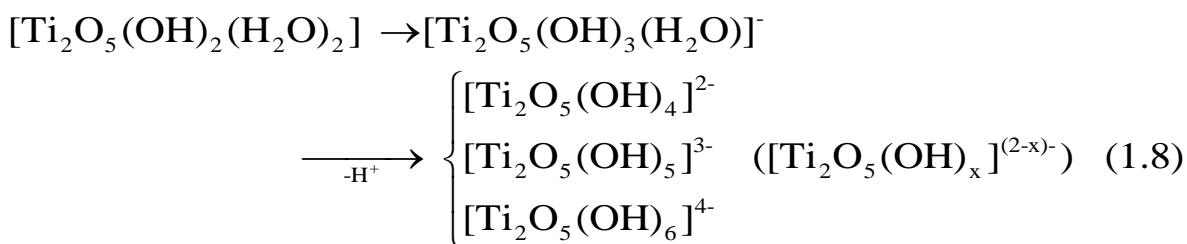
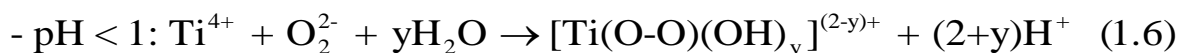
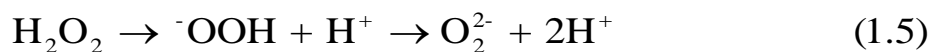
Các tiền chất của titan thông thường chủ yếu là các hợp chất kỵ nước, chẳng hạn như titan alkoxide, không tương thích với hệ nước GO/chitin LC khi nghiên cứu quá trình tự lắp ráp trong nước [50]. Để khắc phục điều này, hợp chất peroxotitanate được điều chế để sử dụng như một tiền chất titan hòa tan trong nước để có thể tự lắp ráp với hỗn hợp GO/chitin LC.

Quá trình được mô tả như sau [51,52]:

+ Thủy phân các hợp chất chứa titan:



+ Tạo peroxotitanate:



+ Nhiệt dung môi dung dịch peroxotitanate trong môi trường rượu để tạo thành TiO_2 . Theo báo cáo của Liao [53], trong suốt quá trình này nhóm peroxo bị phân hủy và tạo ra các tinh thể nano anatase nhỏ có chiều như nhau bằng quá trình đa ngưng tụ. Các tinh thể anatase tạo ra phân tán tốt mà không cần bất kỳ chất phân tán nào. Nhiều nhóm hydroxyl được hấp thụ trên bề mặt các hạt TiO_2 anatase với lực đẩy lẫn nhau để duy trì độ ổn định cao.

* Vật liệu quang xúc tác TiO_2 lai tạp

Để khắc phục nhược điểm về sự tái hợp của các cặp electron/lỗ trống và mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng của TiO_2 , nhiều thử nghiệm pha tạp với các thành phần khác hoặc gắn lên các chất mang đã được thực hiện. Trong đó, thành phần có gốc carbon như ống nano carbon, than hoạt tính và graphene đã được sử dụng rộng rãi. Trong đó, vật liệu tổng hợp TiO_2 với graphene được thu hút nhiều sự chú ý do có nhiều ứng dụng như loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ, loại H_2 , CO_2 ,... [54,55]. Với các đặc tính về độ bền cơ học, tính linh động của điện tử, diện tích bề mặt lớn, khả năng hấp phụ..., graphene được kết hợp với các chất bán dẫn (TiO_2 , Cu_2O , ZnO ,...) có thể hoạt động như một chất tiếp nhận electron quang sinh từ vùng dẫn của chất bán dẫn, cản trở sự tái hợp electron – lỗ trống, nhờ đó cải thiện khả năng quang hóa cho vật liệu [5,56-58]. Khi gắn lên bề mặt graphene, TiO_2 được phân bố đồng đều, ít bị kết tụ hơn so với các hạt nano TiO_2 tự do, dẫn đến khả năng hấp phụ và hoạt tính xúc tác quang được cải thiện [59].

Để nâng cao hơn nữa khả năng hỗ trợ xúc tác quang của graphene đối với chất xúc tác TiO_2 , nhiều nghiên cứu đã kết hợp graphene với các chất khác như carbon nanotube (CNT), activated carbon fibers (ACF), chitosan ... tạo nên những chất nền/giá đỡ có cấu trúc đặc biệt.

Wang và các cộng sự [56] đã nghiên cứu gắn CNT vào graphene tạo nên cấu trúc phân cấp CNT/graphene – là vật liệu nền lý tưởng cho chất xúc tác quang vì khả năng tạo ra hiệu ứng tổng hợp. CNT lắng đọng trên tấm graphene sẽ đóng vai trò như đường truyền điện tích, có thể củng cố tính chất điện của graphene và làm giảm hơn nữa tốc độ tái hợp cặp electron – lỗ trống quang cảm ứng của TiO_2 , đồng thời ngăn chặn sự kết tụ của graphene, do đó cung cấp diện tích bề mặt riêng lớn hơn và có lợi cho hiệu suất quang xúc tác.

Feng và cộng sự [60] đã nghiên cứu mở rộng các vị trí hấp phụ bằng cách ghép rGO với sợi carbon hoạt tính (ACF). Khi lắp ráp các hạt nano TiO_2 với các tấm rGO và ACF bằng phương pháp thủy nhiệt đã tạo ra vật liệu xúc tác quang với khả năng hấp phụ Rhodamine B (RhB) tăng lên, tăng khả năng tái tạo của nó, đồng thời thuận tiện cho việc phân tách các chất hấp thụ và tránh ô nhiễm thứ cấp.

LDHs (layered double hydroxides) là loại đất sét anion điển hình có cấu trúc nano hai chiều và phân lớp [41]. Cấu trúc lớp của LDH có khả năng thúc đẩy sự chuyển điện tử, ngăn chặn sự tái hợp của các chất mang do photon tạo ra, tránh sự kết tụ của các hạt nano, có khả năng cung cấp nhiều ion hydroxit và đặc biệt là tính ưa nước của nó. Dựa vào đặc tính này và đặc tính dẫn điện tuyệt vời của rGO, khi các hạt nano được gắn lên chất nền rGO/LDH đã tạo ra vật liệu xúc tác có hoạt tính phân hủy quang tốt hơn so với TiO_2 nguyên chất và vật liệu TiO_2 -rGO, hứa hẹn ứng dụng hiệu quả trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm không khí [41].

1.1.2. Sơ lược về phương pháp self-assembly (SA)

Self-assembly (SA) – tự lắp ráp là quá trình liên kết các đơn vị vật liệu riêng lẻ một cách ngẫu nhiên thành các cấu trúc có tổ chức, có trật tự cao. Quá trình này gần đây đã thu hút sự chú ý của các nhà nghiên cứu trên toàn thế

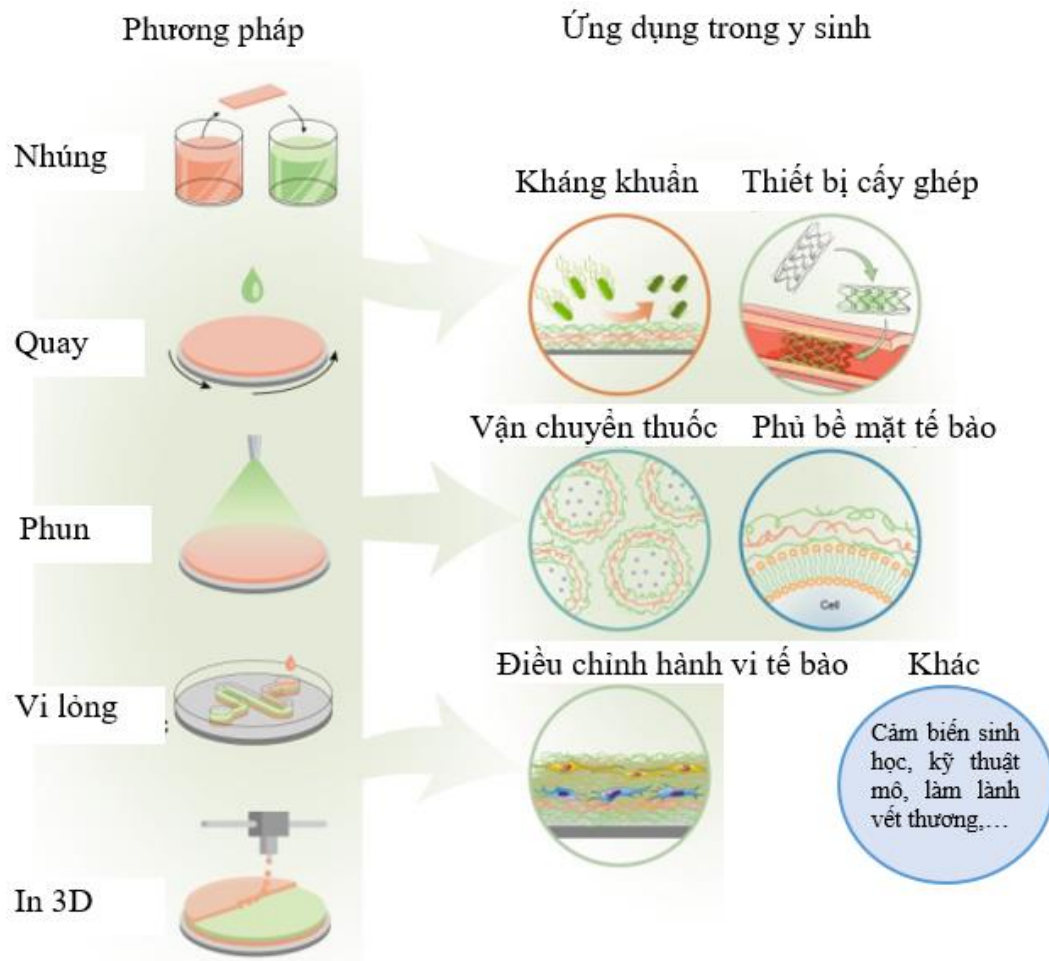
giới để tạo ra các vật liệu có cấu trúc nano mang các tính chất vật lý và hóa học độc đáo nhờ vào sự truyền thừa các đặc tính của các đơn vị riêng lẻ ban đầu [61,62]. Tính năng tự lắp ráp hữu ích để bổ sung một số tính năng độc đáo trong việc tổng hợp các vật liệu, chẳng hạn như tạo ra các vật liệu có cấu trúc vài nano mét chiều dài, không chỉ ở hai chiều mà còn ở ba chiều – là dạng quá lớn để tổng hợp theo phương pháp hóa học truyền thống (từ nguyên tử đến nguyên tử), nhưng lại quá nhỏ để đạt được hiệu quả bằng kỹ thuật từ trên xuống (top-down).

Có nhiều cách phân loại cho quá trình tự lắp ráp. Dựa vào kích thước và bản chất của các đơn vị tiền chất riêng lẻ, quá trình tự lắp ráp có thể phân thành ba loại chính: lắp ráp nguyên tử, phân tử và hệ keo. Hoặc có thể dựa vào hệ vật liệu và vị trí xảy ra sự lắp ráp (bề mặt hay mặt phân cách của vật liệu) mà có thể phân thành lắp ráp sinh học hoặc lắp ráp giao thoa. Cũng có thể dựa vào quá trình xử lý mà có thể phân thành tự lắp ráp nhiệt động lực học (tự lắp ráp nguyên tử, phân tử, sinh học, giao thoa) hoặc động học (sự lắp ráp hệ keo và một số bề mặt tiếp xúc) [62].

Tương tác giữa các thành phần trong lắp ráp từng lớp thường là các liên kết không cộng hóa trị như lực Van der Waals, liên kết hydro, tương tác tĩnh điện, tương tác $\pi - \pi$ của vòng thơm... Các lực “yếu” này thuận lợi cho các tương tác thuận nghịch giữa các đơn vị cấu tạo nên hạt hoặc phân tử, trong đó tính thuận nghịch là cần thiết để hàn gắn, sửa chữa các liên kết không chính xác và phát triển các vùng có trật tự.

Trong các kỹ thuật tự lắp ráp thì kỹ thuật tự lắp ráp từng lớp (Layer-by-Layer (LbL) self-assembly) dựa vào tương tác tĩnh điện của các hạt keo. Khái niệm về tự lắp ráp LbL lần đầu tiên được Iler [63] đưa ra vào năm 1966, mô tả sự hình thành đa lớp bằng cách lắng đọng xen kẽ các hạt keo tích điện dương và âm do hấp phụ từ dung dịch. Decher và các cộng sự [64] theo sau công trình tiên phong của Iler áp dụng khái niệm này cho các màng nano nhiều lớp và từ đó, kỹ thuật lắng đọng LbL đã trải qua một thời kỳ phát triển bùng nổ, trở thành một đối tượng nghiên cứu rộng rãi, nhất là trong lĩnh vực y sinh, nhờ đặc tính

linh hoạt, đơn giản, thuận tiện để chế tạo vật liệu đa lớp với cấu trúc, thành phần và đặc tính hóa lý có thể điều chỉnh được. Kỹ thuật tự lắp ráp từng lớp (LbL) liên quan đến việc chuẩn bị màng polyelectrolyte đa lớp (polyelectrolyte multilayer - PEM) và dựa trên sự hấp phụ tuần tự của nhiều màng polyion mỏng từ các dung dịch có tương tác hấp dẫn với nhau. Sự đảo ngược điện tích bề mặt sau mỗi bước lắng đọng là điều kiện tiên quyết để hình thành đa lớp. Trong các điều kiện được sử dụng phổ biến, PEM bị chi phối bởi lực hấp dẫn tĩnh điện, được coi là một trong những động lực để tự lắp ráp LbL [65]. Các cấu trúc LbL tự lắp ráp này có thể được sử dụng một cách tự nhiên để tạo ra các lớp phủ bền và dẻo trên nhiều bề mặt 2D, 3D khác nhau, đồng thời độ dày hay độ rộng của lớp phủ có thể điều chỉnh theo mục đích sử dụng.



Hình 1.10. Sơ đồ mô tả các loại lắp ráp LbL khác nhau và các ứng dụng trong lĩnh vực y học [66]

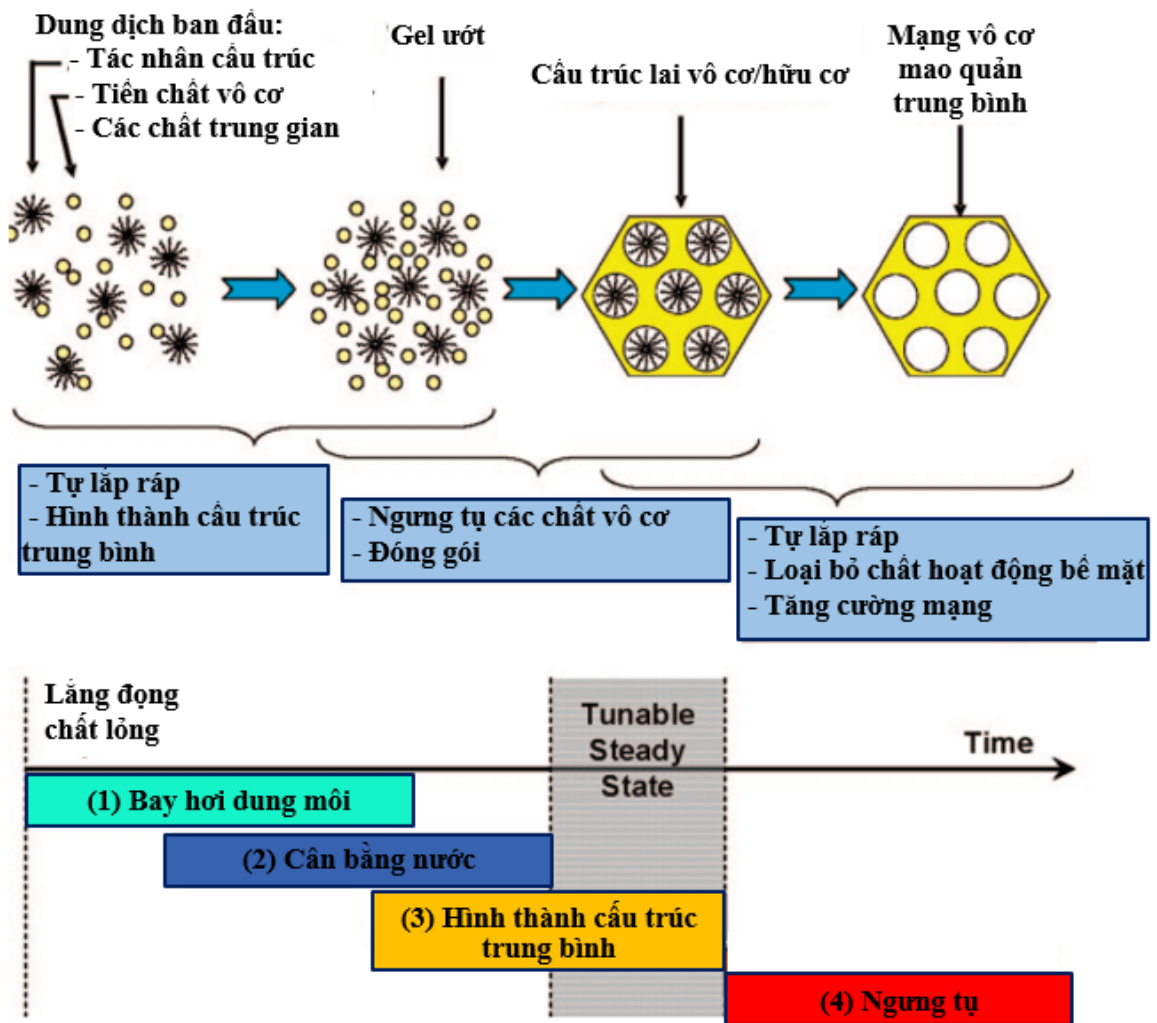
Công nghệ này hiện nay có thể được phân thành năm loại lắp ráp chính:

1) lắp ráp nhúng,

- 2) lắp ráp hỗ trợ quay,
- 3) lắp ráp phun,
- 4) hệ vi lỏng,
- 5) in 3D.

Mỗi loại có đặc điểm khác nhau, ảnh hưởng đến các tính chất của màng LbL như độ dày, tính chất bề mặt, tính đồng nhất và cấu trúc bên trong (Hình 1.10) [66].

Một kỹ thuật tự lắp ráp nữa là kỹ thuật tự lắp ráp do bay hơi (Evaporation-induced self-assembly – EISA). Tự lắp ráp do bay hơi (EISA) là một kỹ thuật đơn giản, hiệu quả để chuẩn bị các màng mỏng theo khuôn mẫu (patterned) và có mao quản trung bình (mesoporous). Quá trình tổng hợp EISA của các màng có độ xốp được tổ chức đồng đều thông qua quá trình xử lý dung dịch lần đầu tiên được báo cáo bởi Brinker [67,68] và Yang [69]. Trong việc chế tạo các thiết bị điện tử cho các ứng dụng khác nhau, phương pháp này được cho là rất hữu ích trong việc tạo khuôn bề mặt ở kích thước nano. Trên thực tế, chúng được xây dựng bởi Brezesinski và các cộng sự [70] rằng các cấu trúc nano trong phạm vi dưới 45 nm thường đạt được bằng cách sử dụng các mesophase đồng trùng hợp khối tự lắp ráp làm khuôn mẫu. Quá trình này liên quan đến việc tự lắp ráp các phân tử bằng sự bay hơi của dung môi dễ bay hơi, do đó làm cho nó trở thành một trong những kỹ thuật lắng đọng phổ biến nhất. Dung dịch đồng nhất của tiền chất vô cơ và chất hoạt động bề mặt (polyme khối) được điều chế trong dung môi dễ bay hơi (nước, rượu và HCl), sau đó là quá trình tự ngưng tụ. Quá trình EISA có thể được mô tả bằng bốn bước (Hình 1.11) [71]: i) bay hơi dung môi; ii) cân bằng hàm lượng nước của màng và khí quyển; iii) hình thành và ổn định của lớp đồng nhất giữa hai pha vô cơ/template; và iv) ngưng tụ.



Hình 1.11. Các bước trong phương pháp EISA

1.1.3. Sự tạo thành vật liệu

Sự phức tạp phân cấp của các thành phần nano dị hướng là cơ sở để chế tạo vật liệu có cấu trúc phân lớp hai chiều với các đặc tính nổi bật trên quy mô lớn [72]. Các hiện tượng sinh học tự nhiên đã truyền ý tưởng cho việc tạo ra vật liệu có cấu trúc vi mô/nano phân lớp có thứ bậc [73-75]. Chẳng hạn như nacre-xà cừ, được biết như là nguồn gốc của ngọc trai, là lớp vỏ bên trong óng ánh của một số loài nhuyễn thể với cấu trúc phiến "gạch và vữa" của gạch kết tinh từ CaCO_3 được phân cách bởi lớp phân tử hữu cơ như polymer sinh học mềm dẻo [76]. Lớp xà cừ thường cứng và có nhiều màu sắc do sự sắp xếp theo từng lớp chặt khít của vật liệu tổng hợp lai hữu cơ - vô cơ. Với cấu trúc có tổ chức, trật tự làm cho xà cừ trở thành một mô hình hấp dẫn và được nghiên cứu kỹ lưỡng để tìm hiểu về các tổ hợp tự nhiên, từ đó bắt chước tổng hợp thành các

vật liệu màng có cấu trúc phân lớp cho các ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác, điện tử, cơ học và quang học [77-80].

Tinh thể lỏng là một dạng vật chất chứa các phân tử rắn có tính dị hướng cao tạo thành pha trung gian (mesophase) giữa pha tinh thể và pha rắn. Trong khi chất lỏng có thể chảy và không có cấu trúc cố định, tinh thể lỏng có một số đặc tính của chất rắn như khả năng sắp xếp phân tử theo một trật tự nhất định, nhưng chúng lại có khả năng di chuyển giống chất lỏng [81]. Điều này làm cho tinh thể lỏng có tính chất quang học đặc biệt. Trong các pha tinh thể lỏng (nematic, smectic, cholesteric và columnar), pha tinh thể lỏng dạng nematic được nghiên cứu và sử dụng nhiều nhất do nó thể hiện rõ nhất bản chất kép của tinh thể lỏng. Vì tính di động cao, các pha nematic có độ nhớt thấp, rất giống với chất lỏng đồng nhất, với sự khác biệt là sự song song của các trục dài tạo ra độ dị hướng cho nhiều tính chất vật lý. Do đó, tinh thể lỏng nematic có tính dị hướng đối với các tính chất quang học (khúc xạ kép), độ nhớt, độ nhạy từ, điện và độ dẫn điện và nhiệt. Đặc điểm này khiến cho chúng có ứng dụng rộng rãi trong các thiết bị hiển thị như màn hình tinh thể lỏng (LCD), cảm biến và các ứng dụng quang học khác [82]. Tinh thể lỏng nematic có khả năng tự sắp xếp và định hướng các phân tử trong môi trường nhất định, nhờ vào các tương tác phân tử giữa chúng và các chất khác trong hệ thống. Khi kết hợp với các chất xúc tác quang (như các hạt nano hoặc chất bán dẫn), các tinh thể lỏng nematic có thể tạo ra các cấu trúc sắp xếp chặt chẽ và có tính chất quang học đặc biệt, như khả năng kiểm soát ánh sáng hoặc hấp thụ quang năng hiệu quả [83].

Việc tự lắp ráp các chất bán dẫn TiO_2 với các tinh thể lỏng nematic làm giá đỡ phân lớp là một phương pháp khả thi để chế tạo các màng xúc tác quang hiệu quả. Đối với giả thuyết này, LC của các tấm nano GO và các sợi nano chitin có thể được sử dụng như một lớp chất nền để hỗ trợ các thành phần nano TiO_2 , tất cả đều có thể tự lắp ráp thành một vật liệu có cấu trúc giống như xà cừ. Các tổ hợp lai nano TiO_2 /reduced graphene oxide/chitin này có thể kích hoạt các chức năng như một màng lai hữu cơ - vô cơ quang xúc tác cho các ứng dụng môi trường [5]. Trong các màng dựa trên chitin như vậy, các tấm nano

GO có thể chứa các hạt nano TiO_2 để tạo thành một dị thể graphene bán dẫn với các tương tác đồng thể, có thể tạo điều kiện trao đổi điện tích để cải thiện hiệu suất phản ứng [6]. Sự kết hợp mô phỏng cấu trúc xà cừ này không chỉ có thể tạo ra một loại màng xúc tác quang mới để phân hủy quang, tách nước và xử lý không khí mà còn làm cho chúng hữu ích cho việc lưu trữ và chuyển đổi năng lượng cũng như cảm biến khí. Mặc dù một số nghiên cứu về vật liệu tổng hợp TiO_2 /graphene oxide/polyme sinh học đã được báo cáo, nhưng không có nghiên cứu nào sử dụng các dạng LC đặc biệt của GO và nanochitin, và do đó, cấu trúc lớp bắt chước xà cừ hiếm khi được trình bày [84,85].

Trên cơ sở đó, vật liệu TiO_2 /rGO/chitin được nghiên cứu tổng hợp dựa trên sự tự lắp ráp của peroxotitanate vào khung GO/chitin tạo thành màng peroxotitanate/GO/chitin. Sau đó tiến hành khử GO thành rGO và chuyển peroxotitanate thành TiO_2 .

Ngoài phương pháp khử GO bằng hydrazine như đã trình bày ở mục 1.1.1.2., khử GO thành rGO bằng phương pháp thủy nhiệt hoặc nhiệt dung môi trong môi trường rượu cũng được sử dụng phổ biến. Trong quá trình tổng hợp vật liệu TiO_2 /rGO, Alamelu và các đồng nghiệp [86] đã tiến hành siêu âm GO trong nước hoặc rượu, sau đó khuấy trộn với TiO_2 rồi thủy nhiệt ở $120\text{ }^\circ\text{C}$ trong 24 giờ. Bằng phương pháp tương tự, nhóm nghiên cứu Kocijan [87] đã tiến hành thủy nhiệt trong $180\text{ }^\circ\text{C}$ với thời gian 8 giờ; nhóm nghiên cứu Shah [88] thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở $200\text{ }^\circ\text{C}$ trong 18 giờ; nhóm Gu [89] đã tiến hành ở $180\text{ }^\circ\text{C}$ trong 6 giờ; nhóm Wang [90], nhóm Pan [91] thực hiện phản ứng thủy nhiệt để khử GO ở nhiệt độ $120\text{ }^\circ\text{C}$ trong 3 giờ; trong khi đó, nhóm [92] tiến hành trong 24 giờ ở $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Ngoài ra, trong quá trình điều chế hạt nano TiO_2 , Ryu và cộng sự [93] đã tiến hành thủy nhiệt dung dịch peroxotitanate ở $180\text{ }^\circ\text{C}$ trong 5 giờ, ly tâm và rửa sạch sản phẩm thu được bằng nước cất thu được hạt TiO_2 . Để điều chế composite TiO_2 -dextran-rGO, nhóm nghiên cứu Shi đã thực hiện phản ứng thủy nhiệt hỗn hợp peroxotitanate với dextran-rGO ở $160\text{ }^\circ\text{C}$ trong 4 giờ [94].

Sơ lược một số nghiên cứu trên cho thấy, để khử GO thành rGO hay chuyển titana từ dạng peroxotitanate sang dạng TiO_2 thì có thể thực hiện bằng phương pháp thủy nhiệt hoặc nhiệt dung môi (môi trường rượu) ở khoảng nhiệt độ từ 120 đến 240 °C trong khoảng thời gian từ 3 đến 24 giờ.

1.2. Tổng quan về xúc tác quang

1.2.1. Tổng quan

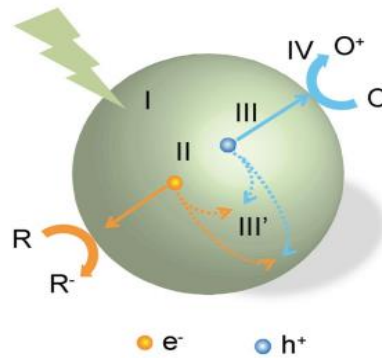
Xúc tác quang là hiện tượng các phản ứng quang hóa học thay đổi tốc độ khi thêm một chất xúc tác có tính bán dẫn vào phản ứng.

Chất nền bán dẫn hấp thụ ánh sáng và đóng vai trò là chất xúc tác cho các phản ứng hóa học được gọi là chất xúc tác quang. Khi chất xúc tác quang tiếp xúc với ánh sáng có bước sóng mong muốn (được cung cấp đủ năng lượng), electron (e^-) của vùng hóa trị hấp thụ năng lượng ánh sáng này và bị kích thích lên vùng dẫn tạo ra một lỗ trống (h^+) trong vùng hóa trị. Quá trình này dẫn đến sự hình thành trạng thái kích thích ánh sáng và cặp e^-/h^+ được tạo ra. Electron bị kích thích này được dùng cho quá trình khử chất oxy hóa (chất nhận electron) trong khi đó, lỗ trống được dùng trong quá trình oxy hóa các phân tử của chất khử. Đây cũng là ưu điểm của xúc tác quang: vừa cho môi trường oxy hóa vừa cho môi trường khử. Khả năng tạo thành cặp electron/lỗ trống bị kích thích phụ thuộc vào vị trí tương đối của vùng hóa trị và vùng dẫn với thế oxy hóa khử của chất phản ứng.

Dựa vào trạng thái vật lí của các chất phản ứng và chất xúc tác, xúc tác quang chia thành 2 loại: Khi cả chất bán dẫn và chất phản ứng ở cùng một pha thì được gọi là xúc tác quang đồng thể; Ngược lại, khi cả chất bán dẫn và chất phản ứng ở các pha khác nhau thì được phân loại là xúc tác quang dị thể [95].

Các bước xúc tác quang (được mô tả như Hình 1.12):

- Bước I: Hấp thụ ánh sáng để tạo ra cặp electron-lỗ trống,
- Bước II: Tách electron bị kích thích,
- Bước III: Chuyển electron và lỗ trống lên trên bề mặt của chất xúc tác quang,
- Bước IV: Sử dụng điện tích trên bề mặt cho các phản ứng oxy hóa khử.

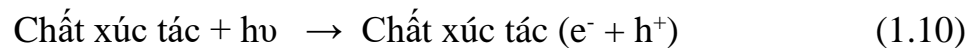


Hình 1.12. Các bước trong quá trình phản ứng xúc tác quang

Đối với bước thứ ba, một phần lớn các cặp electron-lỗ trống tái hợp, trên đường đến bề mặt hoặc trên các vị trí bề mặt của chất xúc tác quang. Sự tái hợp làm tiêu hao năng lượng thu được dưới dạng nhiệt (tái hợp không bức xạ) hoặc phát xạ ánh sáng (tái hợp bức xạ). Các điện tích quang sinh tồn tại lâu dài trên bề mặt có khả năng thúc đẩy các phản ứng oxy hóa khử khác nhau, các chi tiết của chúng phụ thuộc vào đặc tính của chất cho hoặc chất nhận của các loài hấp thụ bề mặt [96].

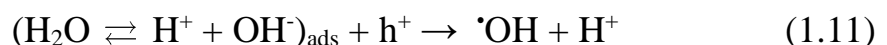
Cơ chế phản ứng xúc tác quang hóa được thể hiện qua các phản ứng [97]:

- Chất xúc tác hấp thụ ánh sáng:

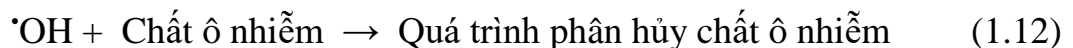


Các cặp e^-/h^+ này tham gia vào các phản ứng oxy hóa và khử của các thành phần đã được hấp phụ trên bề mặt của chất xúc tác để phân hủy.

- Các lỗ trống trung hòa ion OH^- để tạo ra gốc $\cdot\text{OH}$:



- Các gốc $\cdot\text{OH}$ chịu trách nhiệm phân hủy các chất ô nhiễm:



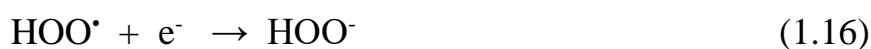
- Các lỗ trống dương cũng chịu trách nhiệm cho quá trình oxy hóa các chất ô nhiễm:



- Các electron trong vùng dẫn tương tác với oxygen sẵn có trong môi trường để tạo ra gốc superoxide:



- Gốc $O_2^{\cdot-}$ này dễ dàng bị trung hòa bởi proton chuyển thành các gốc hidroperoxy (HOO^{\cdot}) và sau đó thành hidrogen peroxide:



H_2O_2 được tạo ra có tác dụng như chất oxi hóa/chất bắt electron, giúp tăng tốc độ của phản ứng quang xúc tác bằng cách giảm thời gian kết hợp của các cặp e^-/h^+ [97].

Chất xúc tác quang có thể được sử dụng để chống bám bẩn, chống mờ, bảo tồn và dự trữ năng lượng, khử mùi, khử trùng, tự làm sạch, lọc không khí, xử lý nước thải, v.v. Các chất bán dẫn đóng vai trò là chất nhạy cảm cho các quá trình oxi hóa khử do cấu trúc điện tử của chúng. Một số chất bán dẫn có thể xúc tác quang hóa quá trình khoáng hóa hoàn toàn nhiều chất ô nhiễm hữu cơ như chất thơm, hydrocarbon vòng, thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ, thuốc nhuộm và chất hoạt động bề mặt [95].

1.2.2. Yêu cầu của vật liệu xúc tác quang

Một chất xúc tác quang tốt phải đáp ứng ít nhất ba yêu cầu sau:

- Khả năng hấp thụ ánh sáng hiệu quả (lý tưởng nhất là trong vùng khả kiến),
- Có hoạt tính xúc tác cao,
- Khả năng chống lại ăn mòn quang học tốt.

Tuy nhiên, các yêu cầu trên đôi khi dẫn đến mâu thuẫn. Chẳng hạn, để thúc đẩy các phản ứng oxi hóa khử thì cần khoảng cách dải đủ lớn nhưng khoảng cách dải này cũng phải đủ nhỏ để hấp thụ rộng rãi trong quang phổ mặt trời. Tương tự như vậy, đối với các hoạt động quang xúc tác cao thì cần thiết bề mặt hoạt động cao, điều này có nghĩa là khả năng chống lại ăn mòn quang học thấp. Việc làm giảm thiểu điện tích và sự tái hợp sản phẩm lên bề mặt chất xúc tác quang là nhiệm vụ quan trọng. Từ ví dụ trên cho thấy việc tìm một loại vật liệu duy nhất có thể đáp ứng đồng thời tất cả các yêu cầu trên là một việc khó khăn.

Trên thực tế, hầu hết các chất xúc tác quang học thành công được nghiên cứu cho đến nay đều có khoảng cách vùng cấm rộng nên chúng có hiệu suất thấp. Nhiều chất trong đó có hiện tượng tái hợp điện tích nhanh với số lượng lớn và/hoặc trên bề mặt. Kết hợp với động học truyền điện tích bề mặt chậm, các chất xúc tác quang này chỉ có thể cung cấp một phần nhỏ điện tích được tạo ra để chuyển đổi hóa học mong muốn. Trong khi đó, tính ổn định lâu dài kém do tự phân hủy gây ra là một vấn đề nghiêm trọng khác hạn chế sự phát triển hơn nữa của chất xúc tác quang cho các ứng dụng thương mại dài hạn, quy mô lớn. Để giải quyết những vấn đề này, các nhà nghiên cứu đã khai thác ý tưởng kết hợp các thành phần khác nhau, mỗi thành phần được thiết kế đặc biệt để đáp ứng một hoặc hai khía cạnh của các cân nhắc, nhằm đạt được các đặc tính tổng thể. Ví dụ, các chất hấp thụ ánh sáng bổ sung, chất đồng xúc tác và/hoặc lớp bảo vệ đều đã được nghiên cứu [96].

1.2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ

Các yếu tố cơ bản ảnh hưởng đến quá trình xúc tác quang hóa bao gồm: lượng chất xúc tác, nồng độ ban đầu của chất cần phân hủy, pH của dung dịch, nhiệt độ của hệ phản ứng...

1.2.3.1. Lượng chất xúc tác

Nói chung, lượng quang hóa của chất gây ô nhiễm tăng lên khi tăng liều lượng chất xúc tác. Điều này được giải thích là do sự tiếp xúc của các vị trí hoạt động mạnh hơn trên chất xúc tác quang, hấp thụ nhiều photon hơn và tạo ra nhiều gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) và các lỗ trống dương hơn khi chiếu xạ. Các gốc hydroxyl và lỗ trống dương này tham gia vào phản ứng quang xúc tác nên tốc độ phân hủy chất ô nhiễm tăng lên. Tuy nhiên, khi liều lượng chất xúc tác tăng cao giới hạn nhất định, sẽ làm giảm tốc độ phân hủy quang của chất ô nhiễm do ảnh hưởng bởi độ đục. Độ đục này tăng theo lượng chất xúc tác và ngăn chặn bức xạ UV-Vis vào bên trong dung dịch, đồng thời cũng làm tăng sự tán xạ ánh sáng. Điều này dẫn đến số vị trí hoạt động ít hơn và do đó tỷ lệ phân hủy cũng giảm [97,98]. Qua nhiều nghiên cứu, liều lượng chất xúc tác tối ưu

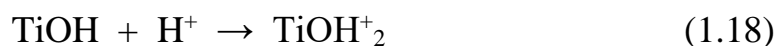
được xác định nằm trong khoảng rộng từ 0,15 – 8 g/L tùy thuộc hệ thống xúc tác quang [98,99].

1.2.3.2. *Nồng độ ban đầu của chất ô nhiễm* [97,98]

Xác suất hình thành gốc $\cdot\text{OH}$ trên bề mặt xúc tác và gốc $\cdot\text{OH}$ phản ứng với phân tử chất ô nhiễm quyết định tốc độ phân hủy. Khi nồng độ chất ô nhiễm ban đầu tăng lên, sẽ có nhiều phân tử chất ô nhiễm hơn để kích thích và truyền năng lượng do sự hình thành của một số đơn lớp chất ô nhiễm hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác, được ưa chuộng ở nồng độ chất ô nhiễm cao. Cho đến khi đạt đến mức tới hạn, bề mặt chất xúc tác được bao phủ hoàn toàn dẫn đến tốc độ phản ứng không đổi. Mặt khác, khi nồng độ ban đầu của chất ô nhiễm tăng lên ngày càng nhiều, các phân tử chất ô nhiễm bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác càng nhiều dẫn đến một lượng đáng kể tia UV được hấp thụ và bị che chắn bởi các phân tử chất ô nhiễm thay vì các hạt TiO_2 . Do đó, sự xuyên thấu của ánh sáng tới bề mặt chất xúc tác giảm đi. Việc tạo ra các gốc hydroxyl giảm do các vị trí hoạt động bị chiếm giữ bởi chất ô nhiễm, đồng thời phản ứng của các phân tử bị hấp phụ với các lỗ dương hoặc gốc hydroxyl được tạo ra bởi quang học cũng bị ức chế do chất bán dẫn không có sự tiếp xúc trực tiếp với chúng. Như vậy, khi nồng độ ban đầu của chất ô nhiễm tăng lên, yêu cầu về bề mặt xúc tác cần thiết cho quá trình phân hủy cũng tăng lên. Vì thời gian chiếu sáng và lượng chất xúc tác không đổi nên gốc $\cdot\text{OH}$ (chất oxy hóa sơ cấp) hình thành trên bề mặt TiO_2 cũng không đổi. Vì vậy số lượng gốc tự do tương đối tấn công các phân tử chất ô nhiễm giảm khi lượng chất ô nhiễm tăng lên.

1.2.3.3. *Ảnh hưởng của pH dung dịch* [97,98]

Độ pH của dung dịch làm thay đổi lớp điện kép của bề mặt chất xúc tác và do đó ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ - giải hấp và sự phân tách các cặp electron quang sinh – lỗ trống trên bề mặt của các hạt bán dẫn. Đối với xúc tác dựa trên TiO_2 , bản thân TiO_2 thể hiện tính chất lưỡng tính nên có thể phát triển điện tích dương hoặc điện tích âm trên bề mặt của nó (phản ứng 1.18&1.19) và do đó sự thay đổi độ pH có thể ảnh hưởng đến sự hấp phụ của các phân tử thuốc nhuộm trên bề mặt TiO_2 .



Do đó, bề mặt chất xúc tác TiO_2 sẽ mang điện tích dương trong môi trường acid và mang điện tích âm trong môi trường kiềm.

Với sự gia tăng giá trị pH, gốc $\cdot\text{OH}$ dễ dàng được tạo ra bởi phản ứng giữa các ion hydroxyl với lỗ trống mang điện tích dương (phản ứng 1.11); do đó, hiệu quả của quá trình phân hủy bức xạ cũng được nâng cao. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy quang thường giảm đi ở độ pH quá cao ($\text{pH} > 11$), do các ion hydroxyl dư thừa sẽ bắt đầu cạnh tranh với các chất ô nhiễm để hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác và/hoặc trung hòa các tâm axit trên chất xúc tác quang. Ngược lại, ở pH thấp của môi trường, do sự proton hóa của bề mặt chất xúc tác quang, khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm cation giảm đi, trực tiếp làm giảm khả năng phân hủy quang; trong khi đó, ở pH này lại có lợi cho quá trình phân hủy quang của các chất ô nhiễm anion. Tuy nhiên, ở độ pH quá thấp, các chất ô nhiễm anion bắt đầu bị proton hóa, điều này ngăn cản sự hấp phụ trên bề mặt dương của chất xúc tác quang, do lực đẩy tĩnh điện. Sự thiếu hụt các ion hydroxyl ở độ pH thấp đã ngăn chặn sự phân hủy các chất ô nhiễm trong nước. Do đó, việc tối ưu hóa pH của môi trường là bước cần thiết để nâng cao hiệu suất phân hủy các chất ô nhiễm của các chất xúc tác quang.

1.2.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiều nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng quang xúc tác đã được thực hiện. Tác giả Fox và Dulay [100] cho rằng, giống như hầu hết các phản ứng quang học, các phản ứng quang xúc tác không nhạy cảm đáng kể với các biến đổi nhỏ về nhiệt độ do đây là những phản ứng xảy ra giữa các chất phản ứng với gốc tự do. Điều này cũng được một số tác giả khác nhận định, nguồn năng lượng chính đầu tiên cung cấp cho chất xúc tác quang học là bức xạ photon để tạo ra cặp h^+/e^- tại nhiệt độ phòng; năng lượng hoạt hóa thực gần như bằng không trong khi năng lượng biểu kiến thường nằm rất nhỏ [101-103].

Tuy nhiên, do sự giải phóng năng lượng trong quá trình phản ứng phân hủy và tái kết hợp các cặp electron - lỗ trống, nhiệt độ của phản ứng sẽ tăng

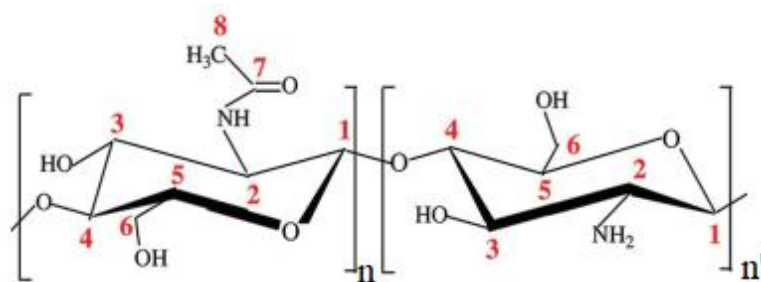
lên. Khi nhiệt độ phản ứng tăng, tốc độ phân hủy quang xúc tác cũng tăng dần. Thông thường, giới hạn nhiệt độ của phản ứng quang xúc tác được tìm thấy là $\geq 80^{\circ}\text{C}$, vì sau nhiệt độ này, tốc độ phân hủy quang học sẽ giảm do sự hấp thụ tỏa nhiệt không thuận lợi của các chất ô nhiễm, điều này dẫn đến giới hạn khả năng phân hủy. Hơn nữa, nhiệt độ cao ($\geq 80^{\circ}\text{C}$) cũng làm giảm tuổi thọ của các mang điện tích bằng cách thúc đẩy sự tái kết hợp. Do đó, nếu nhiệt độ của phản ứng đạt 80°C , việc làm mát trong hệ thống là cần thiết. Tuy nhiên, nhiệt độ quá thấp ($< 20^{\circ}\text{C}$) của môi trường phản ứng cũng không thuận lợi cho các phản ứng quang xúc tác trong việc khoáng hóa các chất ô nhiễm do sự gia tăng năng lượng kích hoạt biểu kiến. Vì vậy, khoảng nhiệt độ từ $20 - 80^{\circ}\text{C}$ được coi là dải nhiệt độ tối ưu cho quá trình phân hủy quang học các chất ô nhiễm hữu cơ, vì dải nhiệt độ này có năng lượng kích hoạt biểu kiến thấp và sự phụ thuộc yếu vào tốc độ phân hủy [54,97,98,104,105]. Vì vậy việc không cần phải làm nóng hệ phản ứng là một lợi thế cho các phản ứng quang xúc tác thực hiện trong môi trường nước và đặc biệt là cho các mục đích môi trường [102].

1.3. Tổng quan về vật liệu carbon từ chitosan

1.3.1. Chitosan

Chitosan là một polysaccharit mạch thẳng bao gồm chủ yếu là D-glucosamine liên kết với nhau bằng liên kết β -(1,4)-glycoside, trong đó, một số nhóm $-\text{NHCOCH}_3$ ở vị trí C-2 đã bị deacetyl hóa thành $-\text{NH}_2$ (Hình 1.13). Khi mức độ deacetyl hóa (DDA) của chitin đạt từ 50% (DDA được xác định bằng tỉ lệ số nhóm $-\text{NH}_2$ trên tổng số nhóm $-\text{NH}_2$ và $-\text{NHCOCH}_3$ trong phân tử), cấu trúc chitin trở nên dễ dàng hòa tan trong dung dịch acid và chuyển sang cấu trúc cation chitosan [106]. Chitosan có thể ở dạng tinh thể rắn hoặc trong dung dịch, và đại diện cho nhiều họ chitin được khử acetyl với các mức độ khác nhau [107]. Chitosan đại diện cho tên gọi chung của họ dẫn xuất chitin N-deacetylated với mức độ deacetyl hóa khác nhau và được điều chế bằng hai cách khác nhau. Một là quá trình deacetyl hóa nhiệt hóa (một phần) của chitin ở trạng thái rắn trong điều kiện cơ bản (NaOH), thứ hai là quá trình thủy phân

bằng enzyme với sự có mặt của một deacetylase chitin ($\text{chitin} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{chitosan} + \text{axetat}$) [108].



Hình 1.13. Cấu trúc của chitosan

1.3.2. Khả năng ứng dụng của chitosan để làm vật liệu điện cực

1.3.2.1. Tổng quan về vật liệu điện cực carbon

Vật liệu điện cực là một trong những phần cơ bản nhất của siêu tụ điện vì năng lượng dự trữ chủ yếu phụ thuộc vào điện dung riêng, được xác định bởi diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của các điện cực, độ dày của lớp điện kép và hằng số điện môi. Ngoài các tính chất điện hóa chủ yếu liên quan đến diện tích bề mặt điện cực, một số yếu tố khác, ví dụ, kích thước và cấu trúc lỗ xốp, các nhóm chức bề mặt và độ dẫn điện, cũng cần được xem xét về khả năng ảnh hưởng đến diện tích bề mặt [109,110]. Điện dung được cải thiện thường đi kèm với diện tích bề mặt riêng lớn (huge specific surface areas - SSAs); tuy nhiên, xu hướng này không tuyến tính và diện tích bề mặt lớn không đảm bảo với điện dung được cải thiện. SSA có thể hấp thụ điện tích được gọi là diện tích bề mặt hiệu dụng (effective surface area - ESA) và có liên quan đến đường kính lỗ xốp. Lỗ xốp có thể được phân loại là micropores (2 nm), mesopores (2–50 nm) và macropores (50 nm) theo đường kính của chúng. Nói chung, càng nhiều micropores và mesopores thì SSA càng cao. Tuy nhiên, SSA không đóng góp điện dung với các lỗ có đường kính nhỏ hơn 0,4 nm [111]. Ngoài các đặc tính cấu trúc lỗ và ESA, các nhóm chức bề mặt hoặc các dị nguyên tử (N, O, S, B hoặc P) cũng có thể có tác động đáng kể đến các đặc tính điện dung. Điều này có thể cải thiện khả năng thấm ướt của bề mặt điện cực và cung cấp thêm điện dung do phản ứng oxi hóa khử Faraday.

Hiện nay, nhiều loại vật liệu điện cực như vật liệu dựa trên carbon, các loại oxide kim loại (transition metal oxides - TMOs), cũng như các loại polyme dẫn điện (conducting polymers - CPs). Siêu tụ điện với các điện cực dựa trên oxide và hydroxit kim loại chuyển tiếp khác nhau thể hiện điện dung riêng tốt với điện trở tương đối thấp hơn. Trong số này phải kể đến niken oxide (NiO), ruthenium dioxide (RuO₂), mangan oxide (MnO₂) và coban oxide (CoO). Nhiều polyme dẫn điện khác nhau cũng đang được sử dụng làm vật liệu điện cực, nhờ lợi thế trong việc thay đổi hoạt tính oxy hóa khử để tăng cường điện dung bằng phương pháp biến đổi hóa học. Một số ví dụ điển hình về điện cực polyme dẫn điện là polyaniline (PANI), polypyrrol (PPy), và các điện cực dựa trên polythiophene (PTh).

Mặc dù các loại điện cực này có độ dẫn điện và điện dung tương đối cao so với các vật liệu carbon, nhưng chúng cũng có điện trở cao hơn. Mặt khác, vật liệu dựa trên carbon cung cấp nhiều đặc tính độc đáo khác nhau bao gồm diện tích bề mặt riêng rộng, độ dẫn điện được cải thiện và mức độ ổn định cực cao. Do đó, đây là những vật liệu được sử dụng rộng rãi nhất để sản xuất điện cực. Trong số các vật liệu carbon khác nhau đáng chú ý là các vật liệu dựa trên than hoạt tính, ống nano carbon (CNTs) và graphene. Than hoạt tính được sử dụng rộng rãi nhất do diện tích bề mặt tuyệt vời và các đặc tính điện tử thuận lợi của nó. Tương tự như vậy, CNTs cũng đã trở nên phổ biến làm vật liệu điện cực nhờ cấu trúc xếp chưa từng có, độ ổn định cơ học và nhiệt tương đối tốt cũng như các đặc tính điện tuyệt vời. Gần đây, graphene đã thu hút được nhiều sự chú ý với vai trò là một điện cực trong các siêu tụ điện vì nó độc lập với các lỗi xếp trật tự trong điều kiện rắn [112-114].

1.3.2.2. Ứng dụng chitosan vào làm vật liệu điện cực

Nhờ khả năng dẫn ion với sự trợ giúp của cặp electron đơn của các nhóm -NH₂, -OH và C-O-C (liên kết glycosid) trong cấu trúc, chitosan được khai thác và biến tính để sản xuất vật liệu điện cực có độ bền cơ học tuyệt vời và độ dẫn ion tốt. Nhiều loại điện cực carbon được nghiên cứu và phát triển có nguồn gốc từ chitosan như chấm nano carbon, ống nano carbon, graphene và carbon xếp.

Trong đó, carbon xốp là loại vật liệu đầy hứa hẹn do có độ xốp cao, diện tích bề mặt riêng lớn với chi phí sản xuất thấp cùng với tính ổn định điện hóa, độ dẫn điện cao và thân thiện với môi trường. Việc sử dụng chitosan như một nguồn tái tạo và bền vững để sản xuất ra các vật liệu carbon xốp với các ưu điểm trên đã làm cho việc sử dụng vật liệu đầy hứa hẹn này trở nên đáng tin cậy hơn. Carbon xốp được nghiên cứu tổng hợp ra dưới nhiều hình thái khác nhau, bao gồm carbon xốp hoạt tính, carbon xốp phân cấp và carbon xốp pha tạp N, B dị nguyên tử. Ở trong một số nghiên cứu khác, nhiều loại composite với ứng dụng làm điện cực khác cũng được phát triển bằng cách sử dụng chitosan kết hợp với oxide graphene, oxide graphene dạng khử, polyanilin,... với các đặc tính nổi bật như diện tích bề mặt lớn với độ xốp và độ dẫn điện cao. Đồng thời chúng lại thể hiện điện dung ngày càng tăng với vòng đời đặc biệt dài, dòng điện và mật độ công suất cao [112,113].

Chitosan đã được khai thác ứng dụng vào vật liệu điện cực của siêu tụ điện (SC – supercapacitor) chủ yếu theo hai cách:

+ Thứ nhất là chế tạo vật liệu composite - cải thiện được khuyết điểm về cơ học của chitosan nhờ vào sự kết hợp với các hợp chất khác. Vật liệu composite được phát triển bằng cách tích hợp hai hoặc nhiều thành phần để tạo ra vật liệu lai đặc biệt với các đặc tính tốt hơn so với các thành phần riêng lẻ. Các vật liệu composite dựa trên chitosan khác nhau được phát triển cho ứng dụng điện cực trong siêu tụ điện bao gồm chủ yếu là hoặc chitosan-polyaniline, chitosan-oxide kim loại và chitosan-graphene - đây là vật liệu tổng hợp bậc hai; Hoặc chitosan-graphene-polyaniline và chitosan-oxide kim loại-polyaniline - vật liệu tổng hợp bậc ba. Các điện cực composite chứa polyme dẫn đang thu hút nhiều sự chú ý hơn, vì chúng có thể mang lại các đặc tính giả điện dung cao. Ngoài ra, cấu trúc nano của các điện cực này mang lại diện tích bề mặt riêng cao. Con đường khuếch tán điện tích ngắn hơn giúp tăng cường hơn nữa hiệu suất lưu trữ năng lượng. Cho đến nay, nhiều loại nanocomposit bậc 1 và bậc 2 dựa trên chitosan đã được chế tạo làm vật liệu điện cực [112,113].

+ Thứ hai là tổng hợp vật liệu điện cực carbon với chitosan như tiền chất, với mục đích khắc phục nhược điểm hiện tại của các điện cực carbon. Gần đây, các nhà nghiên cứu đang bị thu hút bởi chitosan như một nguồn carbon xốp có thể tái tạo và bền vững để chế tạo các điện cực có điện dung riêng cao. Việc chế tạo các loại điện cực khác nhau bằng cách pha tạp các loại dị nguyên tử khác nhau, chẳng hạn như N, B, S và P, có thể nâng cao khả năng thấm ướt của carbon. Bên cạnh đó, các nguyên tử pha tạp này cũng có thể tăng cường các đặc tính giả điện dung cảm ứng, điều này có thể dẫn đến sự gia tăng mật độ điện dung, độ dẫn điện và năng lượng cụ thể. Do đó, việc pha tạp các loại dị nguyên tử khác nhau trên nền carbon xốp đã thu hút được sự chú ý đáng kể trong những năm qua. Carbon hoạt tính có thể được pha tạp bằng hai phương pháp chính: (i) pha tạp nhân tạo, và (ii) tự pha tạp. Trong phương pháp đầu tiên, carbon hoạt tính được xử lý bằng một số loại thuốc thử, bao gồm urê, thiourea, acid photphoric và acid boric, tạo thành các nhóm chức năng tương ứng trên bề mặt than hoạt tính. Những phương pháp tổng hợp này rất phức tạp, tốn kém và mất thời gian. Ngược lại, tự pha tạp là một quá trình trực tiếp, trong đó các tiền chất carbon đóng vai trò là nguồn gốc của các nguyên tố dị nguyên tử. Điều này mang lại sự kết hợp đồng đều hơn của các dị nguyên tử so với pha tạp nhân tạo. So với chitin, chitosan có khả năng hoạt động hóa học cao hơn vì chitosan bao gồm một lượng lớn các nhóm amin có thể ngay lập tức cho phép các dị nguyên tử tự pha tạp (ví dụ: N và O), polyme này có thể được khai thác làm tiền chất để sản xuất carbon tự pha tạp. Nhiều nỗ lực đã được thực hiện để chế tạo các điện cực carbon hoạt tính dựa trên chitosan cho các siêu tụ điện. Carbon hoạt tính từ chitosan được điều chế thông qua một số phương pháp bao gồm thủy nhiệt, carbon hóa kết hợp với kích hoạt hóa học bằng KOH [112,113,115,116], kích hoạt vật lý trong CO₂ [117]... Tuy nhiên, các carbon hoạt tính được tạo ra này phải bổ sung các phụ gia để đảm bảo độ dẫn điện cao chế tạo thành điện cực như chất kết dính polytetrafluoro-ethylene (PTFE), polyvinylidenedifluoride (PVDF) và các chất dẫn điện như carbon black (CB), acetylen black (AB)... Những chất phụ gia này được sử dụng để tăng cường

tiếp xúc điện giữa bộ thu dòng và vật liệu điện cực nhằm giảm điện trở của điện cực. Tuy nhiên, việc bổ sung các chất phụ gia này ngoài việc làm tăng tổng trọng lượng của thiết bị, chi phí sản xuất thì còn làm suy yếu hiệu suất điện hóa của SC như điện dung riêng, mật độ năng lượng, mật độ công suất [118,119]. Do những nhược điểm đã nói ở trên, các vật liệu carbon không có chất kết dính đã được nghiên cứu chế tạo.

Một trong những phương pháp tạo ra vật liệu carbon có cấu trúc xốp, không cần chất kết dính để tối đa hóa hiệu suất của siêu tụ điện là sự ngưng tụ tinh thể lỏng của các tiền chất carbon (cellulose, chitin, ...) với khuôn mẫu silica. Sau đó nung composite mới tạo thành trong môi trường khí trơ để tạo thành C/silica. Cuối cùng, ngâm C/silica trong dung dịch kiềm để thu được màng carbon có độ xốp cao và được sử dụng trực tiếp làm điện cực mà không cần chất kết dính [120-123].

1.4. Kết luận từ phần tổng quan

Từ những tổng quan ở trên, định hướng nghiên cứu của luận án được xác định dựa trên cơ sở tự lắp ráp LC đồng thời của các tấm nano GO, trực chính nano chitin và peroxotitanate hòa tan trong nước để chế tạo màng composite phân lớp có cấu trúc mô phỏng xà cừ được nghiên cứu. Sự tích hợp nhiều lớp LC tạo nên vật liệu có thể ứng dụng làm màng xúc tác quang cho các ứng dụng môi trường và cũng có khả năng mở rộng chúng sang các ứng dụng khác trong điện hóa học và điện tử.

Ngoài ra, trong luận án này, nghiên cứu về việc sử dụng chitosan làm khuôn mẫu sinh học và nguồn carbon để chế tạo silica và carbon trung mô phân cấp từ các tổ hợp silica/chitosan cũng được thực hiện. Chitosan được chiết xuất hóa học từ vỏ cua được hòa tan trong môi trường acid để ngưng tụ với silica để tạo thành màng hỗn hợp silica/chitosan trong quá trình tự tổng hợp do bay hơi. Các vật liệu tổng hợp được carbon hóa trong môi trường khí nitơ và được xử lý bằng kiềm nóng để loại bỏ silica, và cuối cùng thu được màng carbon mao quản trung bình với ứng dụng làm điện cực không cần chất kết dính cho siêu tụ điện. Bên cạnh đó, màng silica/chitosan nếu được nung trong không khí, khuôn mẫu

chitosan sẽ bị loại bỏ và thu được màng silica mao quản. Trong trường hợp này, chitosan đóng vai trò như một khung mẫu cho vật liệu silica.

CHƯƠNG 2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

2.1.1. Nguyên liệu và hóa chất

Hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu đều ở dạng tinh khiết, không cần chế hóa bổ sung, được trình bày ở bảng 2.1.

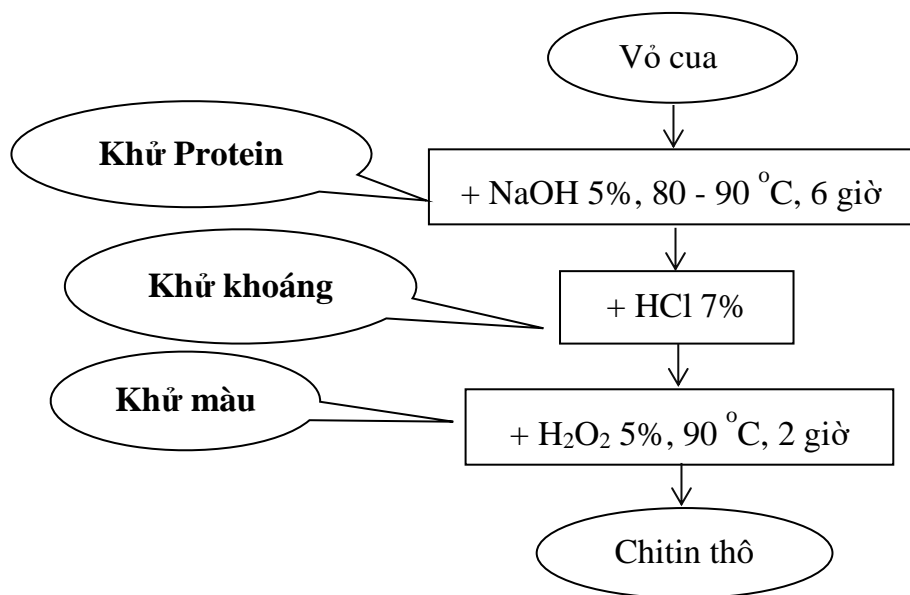
Bảng 2.1. Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu

TT	Tên hóa chất	Công thức	Xuất xứ
1	Acid Acetic glacial	CH ₃ COOH	Fisher
2	Acid hydrochloride	HCl	Fisher
3	Acid Sulfuric	H ₂ SO ₄	Fisher
4	Amoniac	NH ₃	Xilong - TQ
5	Ethanol	CH ₂ CHOH	Fisher
6	Graphite powder		Sigma-Aldrich
7	Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	Fisher
8	Hydrazine	N ₂ H ₄	Đức
9	Methylene blue	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	Fisher
10	Natri nitrat	NaNO ₃	Sigma-Aldrich
11	Potassium permanganate	KMnO ₄	VN
12	Sodium chloride	NaCl	Xilong - TQ
13	Sodium Hydroxide	NaOH	Fisher
14	Tetramethyl orthosilicate (TMOS)	SiC ₄ H ₁₂ O ₄	Merck
15	Titanium dioxide (P25)	TiO ₂	Degussa, Đức
16	Titanium Isopropoxide	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Fisher
17	Isopropanol	C ₃ H ₈ O	Fisher

Nguyên liệu: Trong luận án này, để điều chế chitin, nguyên liệu ban đầu là vỏ cua được thu gom tại các nhà hàng hải sản ở thành phố Vũng Tàu.

2.1.2. Điều chế chitin thô

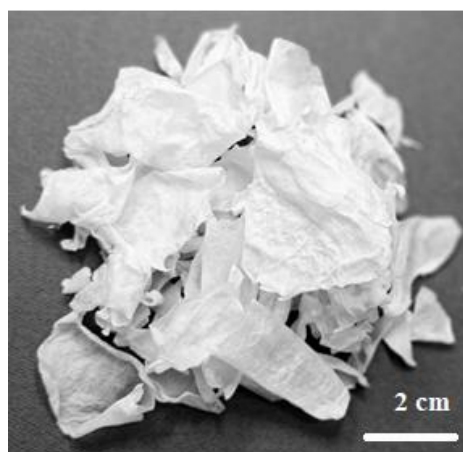
Chitin thô được điều chế từ vỏ cua qua quá trình loại protein, khử khoáng và màu được thể hiện qua Sơ đồ 2.1 [4].



Sơ đồ 2.1. Qui trình điều chế chitin thô

* Điều chế chitin thô:

Quá trình loại protein trong vỏ cua được thực hiện bằng cách ngâm 50 g vỏ cua vào trong 1000 mL dung dịch NaOH 5% ở nhiệt độ 80 - 90 °C trong 6 h. Sau đó rửa sạch NaOH, để ráo nước. Quá trình này được lặp lại 3 lần để loại bỏ hoàn toàn protein. Vỏ cua sau khi loại protein tiếp tục đem ngâm vào 1000 mL dung dịch HCl 7%, để ở nhiệt độ phòng trong 1 ngày, rửa sạch đến trung tính, để ráo. Lặp lại bước này từ 2 lần, đến khi loại hoàn toàn khoáng có trong đó (không còn bọt khí thoát ra). Vỏ cua sau hai quá trình này vẫn còn có màu hồng nhạt nên được ngâm vào 1000 mL dung dịch H₂O₂ 5% ở 90 °C trong 2 giờ để loại bỏ màu. Rửa sạch vỏ cua đến trung tính, sấy khô trong 3-4 giờ ở 40 °C thì thu được chitin thô có màu trắng sữa (hình 2.1).

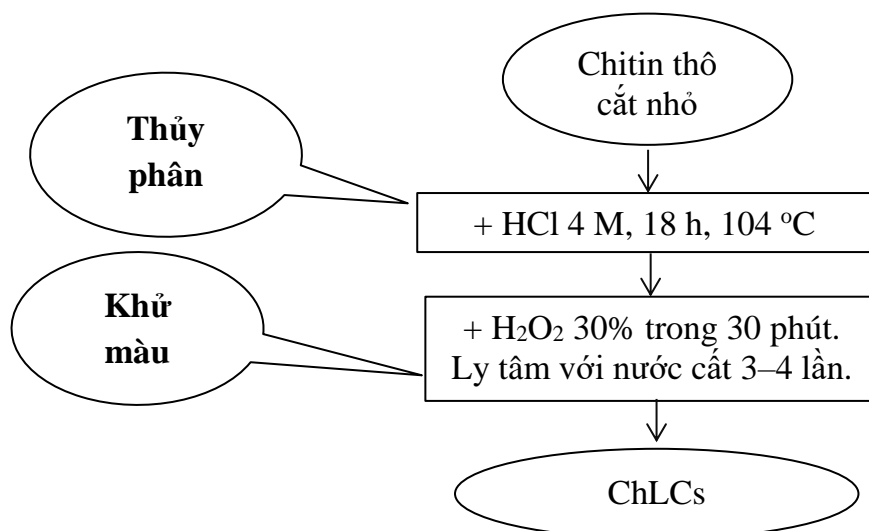


Hình 2.1. Vỏ cua sau khi loại protein, khoáng và khử màu (chitin thô)

2.1.3. Điều chế tinh thể lỏng chitin và chitosan

2.1.3.1. Điều chế tinh thể lỏng chitin (ChCL)

Tinh thể lỏng chitin được điều chế bằng cách thủy phân chitin thô trong môi trường acid, sau đó được khử màu bằng H_2O_2 thể hiện qua Sơ đồ 2.2 [13].



Sơ đồ 2.2. Qui trình điều chế tinh thể lỏng chitin (ChLCs)

Chitin thô được cắt nhỏ với kích cỡ khoảng 1 cm, sau đó ngâm 5 g với 100 mL HCl 4 M ở 104 °C trong 18 h. Sau đó cho tiếp từ 5 - 10 mL dung dịch H_2O_2 30% trong 30 phút cho đến khi thu được dung dịch màu trắng sữa thì dừng; Sau đó, pha loãng dung dịch thu được với 100 mL nước cất và ly tâm để loại bỏ các mảnh chitin còn thừa. Lặp lại quá trình này 3 - 4 lần để thu được huyền phù chitin (Hình 2.2). Điều chỉnh nồng độ chitin trong dịch đến giá trị 6,6% (nồng độ tới hạn), ở pH ~4 để thu được tinh thể chitin lỏng [4].



Hình 2.2. Huyền phù chitin

* **Màng chitin:**

Dung dịch chitin ở nồng độ tới hạn (6,6%, pH ~4) có thể tự lắp ráp thành màng mỏng bằng phương pháp EISA [13]. Quá trình tạo màng được tiến hành như sau: Lấy 5 mL dung dịch chitin 6,6%, pH ~4 cho vào đĩa Petri (đường kính 60 mm), để ở nhiệt độ phòng cho đến khi khô và màng lóc khỏi đĩa thì thu được màng chitin trong suốt, không màu.

2.1.3.2. Điều chế chitosan và màng chitosan

a. Điều chế chitosan

Chitosan được điều chế bằng cách deacetyl hóa chitin thô trong môi trường kiềm mạnh [124]. Lấy 5 g chitin thô, cắt thành mảnh nhỏ (~1 cm), ngâm 500 mL NaOH 50% ở 90 °C trong 8 giờ trên máy khuấy từ ở mức độ khuấy trung bình. Lọc rửa sản phẩm thu được với nước cất nhiều lần để rửa sạch NaOH. Quá trình này lặp lại 3 lần để thu được mẫu chitosan đã được deacetyl (Hình 2.3).



Hình 2.3. Chitosan được điều chế từ chitin thô

b. Tạo dung dịch chitosan và màng chitosan

Dung dịch chitosan được điều chế nhờ quá trình hòa tan 2 g chitosan rắn vào trong 50 mL dung dịch acid acetic 2%, khuấy đều để hòa tan hoàn toàn tạo dung dịch chitosan trong suốt [125].

Màng chitosan được điều chế bằng phương pháp đổ khuôn và làm bay hơi dung môi [126]. Rót 30 mL dung dịch chitosan (4%, pH ~2) vào đĩa Petri bằng polystyren đường kính 150 mm và để bay hơi trong điều kiện nhiệt độ phòng để thu được màng chitosan dẻo, linh hoạt, không vết nứt sau 3 ngày.

Màng chitosan khô thu được nhúng vào dung dịch etanol trong vòng 30 phút nhằm loại bỏ nước bị hấp thụ bằng phương pháp trao đổi dung môi để thu được màng chitosan giống như plastic.

2.1.4. Tổng hợp vật liệu TiO_2/rGO /chitin composite và nghiên cứu ứng dụng

2.1.4.1. Điều chế các tiền chất

a. Graphene oxide (GO)

Graphene oxide được tổng hợp theo phương pháp Hummer [37,127]: Chuẩn bị hỗn hợp gồm 1,0 g $NaNO_3$ và 30 mL H_2SO_4 đặc rồi cho vào bình cầu đã được ngâm sẵn trong chậu muối đá lạnh và sau đó thêm 1 g graphite, khuấy đều. Nhiệt độ của hệ phản ứng luôn được duy trì ở mức dưới 5 °C. Tiếp theo, thêm từ từ $KMnO_4$ (4,5 g) vào hỗn hợp trên trong điều kiện khuấy liên tục với nhiệt độ giữ dưới 5 °C, và sau đó được đun nóng đến 35 °C. Sau 2 giờ, hỗn hợp được pha loãng bằng nước khử ion (70 mL) và khuấy trong 1 giờ, lúc này nhiệt độ được tăng lên 80 °C. Khi nhiệt độ giảm xuống dưới 40 °C, thêm từ từ 120 mL nước khử ion vào và cuối cùng, thêm từng giọt 30% H_2O_2 (5 mL). Sản phẩm thu được được ly tâm và rửa bằng nước cất. Quá trình tinh chế này được lặp lại cho đến khi pH của chất lỏng gần bằng 7. Các chất keo GO được phân bổ lại trong nước để tạo thành huyền phù GO đồng nhất, màu cam nhạt với các nồng độ khác nhau. Để chuẩn bị màng GO, huyền phù GO (10 mL, 1,0%) được làm khô trên đĩa Petri polystyren đường kính 60 mm trong điều kiện nhiệt độ phòng để tạo thành màng màu nâu đậm.

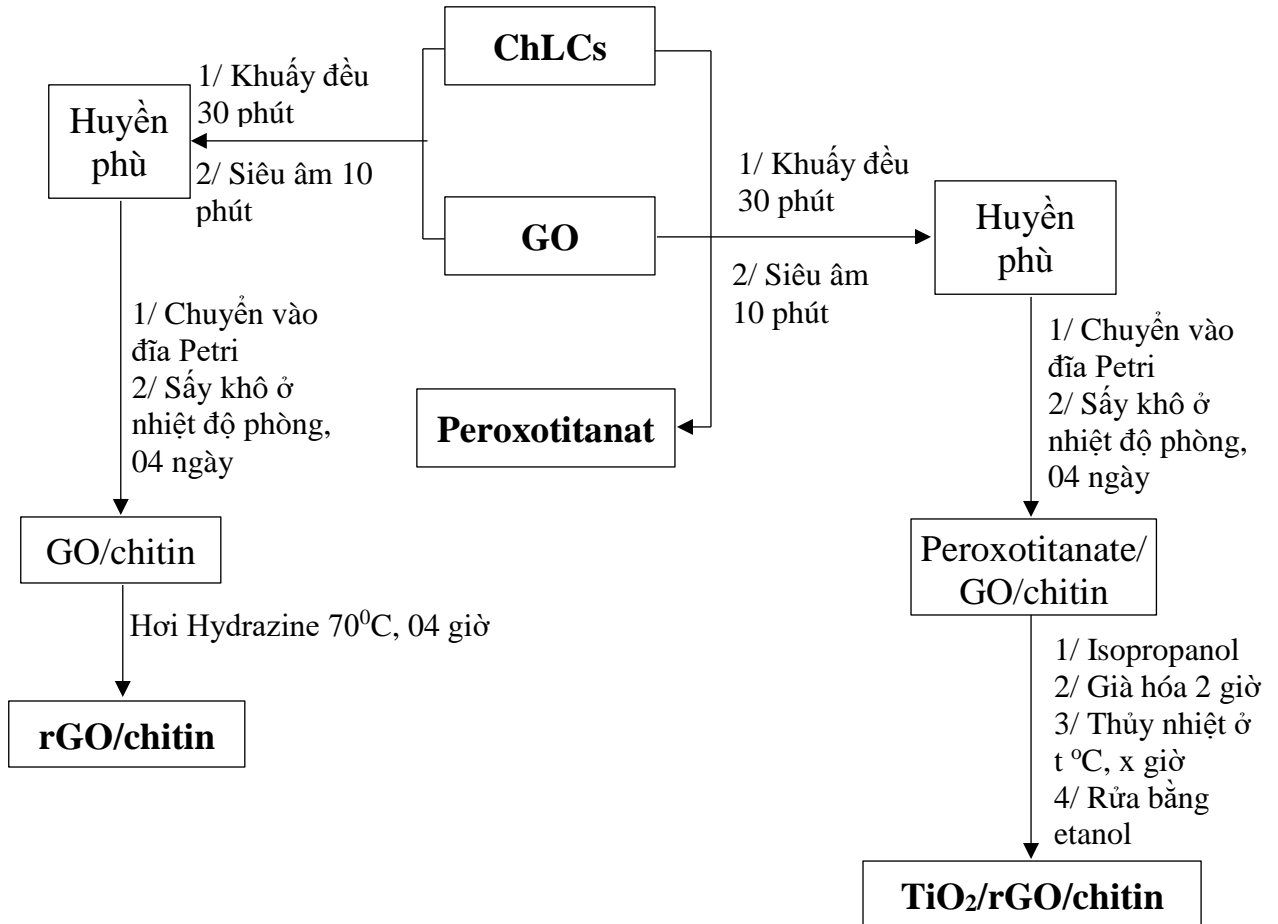
b. Peroxotitanate

Hợp chất peroxotitanate được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiềm và được tiến hành như sau [4,128]: Chuẩn bị 100 mg bột TiO_2 (được điều chế từ titanium isopropoxide) và 70 mL NaOH 10 M cho vào autoclave và gia nhiệt đến 180 °C trong 20 giờ. Chất rắn natri titanate tạo thành sau phản ứng thủy nhiệt được thu gom và rửa kỹ bằng nước cất 2 lần rồi trung hòa bằng HCl 0,1 M. Dung dịch titanate thu được đem khuấy với 30 mL H_2O_2 đặc 30% ở 90 °C trong 1 giờ để tạo thành peroxotitanate màu vàng. Sản

phẩm phản ứng được siêu âm, pha loãng với nước cất, ly tâm, và lọc để loại bỏ chất rắn không hòa tan để thu được dung dịch nước peroxotitanate màu vàng.

2.1.4.2. Tổng hợp vật liệu $TiO_2/rGO/chitin$ composite

Các vật liệu chitin/rGO composite và $TiO_2/rGO/chitin$ composite được nghiên cứu tổng hợp theo phương pháp tạo khuôn mẫu LC và khả năng tự lắp ráp các tinh thể chitin lỏng (ChLCs), huyền phù GO và peroxotitanate [4,5]. Quy trình được mô tả như Sơ đồ 2.3.



Sơ đồ 2.3. Sơ đồ tổng hợp vật liệu rGO/chitin và $TiO_2/rGO/chitin$

a. Vật liệu rGO/chitin composite

Màng composite rGO /chitin phân lớp có thứ bậc được điều chế như sau: Hỗn dịch GO (6 mL, ~1,5%) và huyền phù chitin (1,5 mL, ~6,6%) được trộn với nhau với điều kiện khuấy đều trong 30 phút và sau đó được siêu âm trong 10 phút. Hỗn hợp GO/chitin đồng nhất được chuyển sang đĩa Petri polystyrene đường kính 60 mm và được làm khô ở điều kiện nhiệt độ phòng trong 4 ngày để tạo thành màng tổng hợp GO/chitin.

** Khử GO thành rGO:*

Cho màng GO/chitin tiếp xúc với hơi của hydrazine bằng cách lồng 2 cốc thủy tinh vào nhau và đặt trên bếp. Trong đó, cốc to ở ngoài có chứa dung dịch hydrazine, cốc nhỏ đặt phía trong có chứa các màng GO/chitin. Gia nhiệt đến 70 °C thì hơi hydrazine bay lên và khuếch tán vào cốc nhỏ. Nhờ đó mà màng GO/chitin trong cốc nhỏ có thể tiếp xúc được với hơi hydrazine và sau 4 giờ thì màng bị khử thành dạng rGO/chitin.

b. Tổng hợp vật liệu TiO₂/rGO/chitin composite

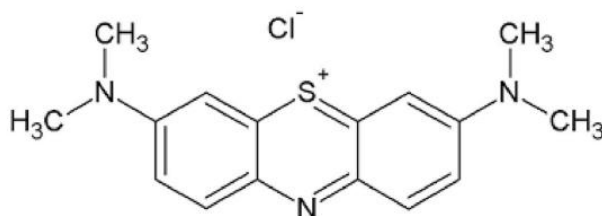
Màng composite TiO₂/rGO/chitin xếp lớp phân cấp được chuẩn bị bằng cách trộn dung dịch peroxotitanate (a mL, 0,6%), huyền phù GO (b mL, 1,0%), và huyền phù chitin (c mL, 6,6%), khuấy đều trong 30 phút và sau đó được siêu âm trong 10 phút. Hỗn hợp peroxotitanate/GO/chitin đồng nhất được chuyển vào đĩa Petri đường kính 60 mm và được làm khô trong điều kiện nhiệt độ phòng trong 4 ngày (cho đến khi vật liệu khô và có thể lóc ra khỏi đĩa Petri) để tạo thành màng composite peroxotitanate/GO/chitin. Màng thu được tiếp tục thực hiện phản ứng thủy nhiệt, quá trình được thực hiện như sau: Lấy 50 mg màng composite peroxotitanate/GO/chitin cho vào autoclave, thêm vào đó 6 mL isopropanol và được làm già ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ để đảm bảo isopropanol phủ đầy lên bề mặt của màng. Sau đó thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở nhiệt độ t °C trong thời gian x giờ. Cuối cùng dùng etanol để rửa kỹ các sản phẩm tạo thành để thu được vật liệu TiO₂/rGO/chitin màu đen.

* Ngoài ra, vật liệu TiO₂/rGO cũng được tổng hợp để thực hiện phản ứng quang xúc tác trong thí nghiệm đánh giá, so sánh khả năng quang xúc tác của vật liệu TiO₂/rGO/chitin. Quy trình tổng hợp tương tự như trên nhưng không có mặt của huyền phù chitin.

2.1.4.3. Đánh giá khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO₂/rGO/chitin được khảo sát và đánh giá dựa trên các thí nghiệm phân hủy quang hóa chất màu methylene blue (MB). Chất màu methylene xanh là một hợp chất thơm dị vòng, có cấu trúc phẳng, hấp thụ cực đại tại bước sóng 664 nm, pK_a = 3,8 (Hình 2.4). Nó được

sử dụng là chất hữu cơ để thực hiện phản ứng phân hủy quang học vì đây là một trong những thuốc nhuộm cation phổ biến và ít bị mất màu dưới điều kiện chiếu sáng của tia UV-Vis khi không có xúc tác, gây độc hại, ung thư, đột biến [129].



Hình 2.4. Cấu trúc phân tử methylene blue

Nguồn sáng được sử dụng để thực hiện phản ứng quang xúc tác là ánh sáng từ đèn Hg 100 W có dải bước sóng trong vùng UV-Vis. Khoảng cách giữa bóng đèn và bề mặt dung dịch phản ứng được giữ cố định là 20 cm trong tất cả các phản ứng xúc tác quang.

Thí nghiệm đánh giá khả năng xúc tác quang hóa của phản ứng phân hủy chất màu MB được thực hiện như sau: Cho 0,1 g chất xúc tác vào các cốc chứa 200 mL dung dịch MB (20 mg/L) và lắc đều liên tục. Hỗn hợp được thực hiện trong bóng tối 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp. Sau đó tiến hành chiếu đèn để thực hiện phản ứng quang xúc tác của vật liệu. Trong quá trình thực hiện, cứ khoảng thời gian 10 phút thì lấy 10 mL mẫu một lần và lọc để loại bỏ xúc tác còn dư rồi cất trong bóng tối. Đến khi thí nghiệm kết thúc, đo mật độ quang tất cả các mẫu bằng máy quang phổ UV-Vis và nồng độ chất màu được xác định ở bước sóng 664 nm theo định luật Beer – Lambert. Để đánh giá, đối chiếu khả năng xúc tác của vật liệu tổng hợp được, các chất xúc tác khác như P25 (TiO₂ Degussa), graphene cũng như các vật liệu tổng hợp rGO/chitin, TiO₂/rGO, màng chitin cũng được tiến hành song song và tương tự như qui trình trên.

2.1.4.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu

Các yếu tố ảnh hưởng được khảo sát và đánh giá, lựa chọn giá trị tối ưu dựa vào lượng MB bị phân hủy lớn nhất khi thực hiện phản ứng quang hóa với chất xúc tác quang học là màng TiO₂/rGO/chitin trong cùng một thời gian chiếu

sáng. Mỗi yếu tố khảo sát được thực hiện lặp lại 3 lần, giá trị thể hiện là giá trị trung bình của 3 lần lặp lại đó.

a. Khảo sát tỉ lệ các thành phần trong vật liệu

Vật liệu được chế tạo từ 3 thành phần: peroxotitanate (a mL, 0,6%), GO (b mL, 1,5%), huyền phù chitin (c mL, 6,6%).

- Khảo sát khả năng hấp phụ và xúc tác quang học của màng rGO/chitin, thay đổi tỉ lệ thể tích của GO và chitin ($V_{GO}:V_{chitin}$) bằng cách giữ nguyên thể tích của GO (b = 6 mL) và thay đổi thể tích của chitin: c = 0; 0,5; 1; 1,5; 2 và 3 mL tương ứng với các ký hiệu mẫu: M_{Ch0} ; $M_{Ch0,5}$; M_{Ch1} ; $M_{Ch1,5}$; M_{Ch2} ; M_{Ch3} .

- Khảo sát tỉ lệ các thành phần trong vật liệu: Từ khảo sát trên, xác định được tỉ lệ giữa GO và chitin, giữ nguyên tỉ lệ này và thay đổi thể tích của peroxotitanate: a = 5 (M_{Ti5}); 10 (M_{Ti10}); 15 (M_{Ti15}) và 20 (M_{Ti20}) mL.

Trong quá trình khảo sát, các điều kiện khác được cố định: Khối lượng vật liệu để thực hiện thủy nhiệt: 0,5 g; Thời gian và nhiệt độ thủy nhiệt tương ứng là 20 giờ và 180 °C; Lượng vật liệu thực hiện phản ứng xúc tác quang: 0,5 g/L; Nồng độ ban đầu của MB là 20 mg/L. Các phản ứng quang hóa được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

b. Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện thủy nhiệt

+ Nhiệt độ: Tiến hành khảo sát ở các điểm nhiệt độ từ 60 đến 240 °C với khoảng cách giữa các điểm là 60. Mẫu được ký hiệu lần lượt là M-60, M-120, M-180 và M-240.

+ Thời gian: Thực hiện khảo sát thời gian tổng hợp vật liệu ở các thời gian khác nhau: 12, 18, 24 và 30 giờ. Các mẫu được ký hiệu lần lượt là M-12h, M-18h, M-20h, M-24h và M-30h.

Các điều kiện được giữ nguyên: Khối lượng màng để thực hiện thủy nhiệt: 0,5 g; Lượng vật liệu thực hiện phản ứng xúc tác quang: 0,5 g/L; Nồng độ ban đầu của MB là 20 mg/L.

2.1.4.5. *Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự xúc tác quang hóa*

Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy quang học chất màu MB được khảo sát bao gồm: lượng vật liệu xúc tác, nồng độ dung dịch MB ban đầu,

pH của dung dịch MB. Thể tích dung dịch MB khi thực hiện phản ứng là 200 mL, thời gian chiếu sáng là 60 phút.

+ Khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác đến khả năng phân hủy quang học chất màu MB: Lượng vật liệu được khảo sát là khối lượng của vật liệu trong 1 L dung dịch MB: 0,25 (M-0,25), 0,50 (M-0,50), 0,75 (M-0,75), 1 (M-1), 3 (M-3) và 5 g (M-5).

+ Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ methylene blue ban đầu: Nồng độ dung dịch MB ban đầu được khảo sát là 10, 15, 20, 25, 30 mg/L với kí hiệu mẫu tương ứng là M-10, M-15, M-20, M-25, M-30.

- Xác định điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$:

Điểm đẳng điện (pH_{pzc} - point of zero charge pH) được xác định bằng phương pháp dịch chuyển pH [57]: Chuẩn bị 13 cốc thủy tinh, mỗi cốc chứa 20 mL dung dịch NaCl 0,05 mol/L vào cốc 100 mL. Điều chỉnh giá trị pH của dung dịch NaCl trong cốc từ 2 – 12 bằng dung dịch HCl 0,1 mol/L hoặc NaOH 0,1 mol/L. Tổng thể tích của mỗi cốc sau khi điều chỉnh giá trị pH được nâng lên thành 30 mL bằng dung dịch NaCl 0,05 mol/L. Giá trị pH ban đầu (pH_i) được đo chính xác và cho 0,05 g chất xúc tác vào mỗi cốc trên, đậy kín và lắc bằng máy lắc trong 2 ngày. Sau đó, để lắng và lọc bỏ chất rắn bằng giấy lọc, đo lại giá trị pH cuối cùng (pH_f) của dung dịch. Tính giá trị pH chênh lệch của mỗi cốc ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$). Giá trị pH_{pzc} là điểm mà đường cong $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ giao với trục hoành.

- Khảo sát ảnh hưởng của pH: Thực hiện phản ứng quang hóa với các dung dịch MB 20 mg/L có pH từ 2 – 12 được điều chỉnh bằng NaOH 0,1 mol/L hoặc HCl 0,1 mol/L.

+ Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu

Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu được tiến hành như sau:

1- Thực hiện sự xúc tác quang của phản ứng phân hủy chất màu MB tương tự như các thí nghiệm trên, lọc lấy dung dịch để xác định nồng độ MB.

2- Phần vật liệu sau phản ứng được rửa sạch lại nhiều lần bằng nước cất, sau đó sấy qua đêm ở 100°C cho vật liệu khô hoàn toàn và được sử dụng để thực hiện lại theo qui trình tương tự như trên lần 2, lần 3 và 4.

Khả năng tái sử dụng vật liệu và độ bền của chúng đối với phản ứng xúc tác quang sẽ được đánh giá dựa vào sự thay đổi hiệu suất phân hủy H% sau nhiều lần sử dụng, nếu H% thay đổi không đáng kể thì chứng tỏ vật liệu có độ bền cao và khả năng tái sử dụng tốt.

*** Tính toán**

Khả năng mất màu quang hóa của vật liệu được đánh giá qua lượng mất màu của MB, được tính theo tỉ lệ C/C_0 sau mỗi khoảng thời gian chiếu sáng. Trong đó, C_0 , C lần lượt là nồng độ ban đầu sau khi cân bằng hấp và nồng độ tại thời điểm t của MB.

Hiệu suất phân hủy quang hóa được tính bằng công thức:

$$H(\%) = \frac{C_{0e} - C}{C_{0e}} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

Trong đó: C_{0e} và C lần lượt là nồng độ của dung dịch MB còn lại sau khi đạt cân bằng hấp phụ và bắt đầu chiếu sáng và nồng độ của MB sau khi chiếu sáng một khoảng thời gian t .

2.1.5. Tổng hợp vật liệu carbon biến tính từ dung dịch chitosan và nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu điện cực

2.1.5.1. Tổng hợp vật liệu carbon biến tính từ dung dịch chitosan

Vật liệu carbon từ chitosan được tiến hành bằng cách cách tạo hỗn hợp ngưng tụ từ dung dịch chitosan và tetramethylorthosilicate (TMOS) sau đó ngưng trong môi trường khí trơ [130,131]. Qui trình tổng hợp được thực hiện như sau:

- Cho 0,62 g (TMOS) trộn với 10 mL dung dịch chitosan (4,0%, pH ~ 2) ở tỉ lệ silica/chitosan = 40:60 dưới điều kiện khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong vòng 30 phút để tạo hỗn hợp silica/chitosan. Sau đó, hỗn hợp dung dịch này được rót vào đĩa Petri nhựa có đường kính 60 mm và sấy khô ở nhiệt độ phòng để tạo thành màng composite silica/chitosan sau 3 ngày.

- Để tạo ra carbon, 500 mg màng composite silica/chitosan được carbon hóa trong điều kiện khí N₂ trong lò nung ống với chương trình nhiệt như sau: nâng nhiệt lên đến 100°C, giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ; Sau đó tiếp tục nâng nhiệt lên đến nhiệt độ 800°C và giữ ở nhiệt độ này trong vòng 5 giờ để tạo thành vật liệu silica/carbon. Tốc độ gia nhiệt của cả quá trình là 5°C.min⁻¹. Để loại silica, vật liệu được ngâm trong dung dịch NaOH 2 M ở 90 °C trong 4 giờ để thu được vật liệu carbon mao quản trung bình màu đen.

2.1.5.2. Tổng hợp vật liệu silica mao quản trung bình phân lớp

Vật liệu silica mao quản trung bình được tổng hợp bằng cách loại chitosan ra khỏi vật liệu silica/chitosan qua quá trình nung vật liệu trong môi trường không khí [131]. Nhiệt phân 600 mg màng composite silica/chitosan trong không khí với chu trình như sau: nâng nhiệt độ lên đến 100 °C và giữ ở nhiệt độ này trong 4 giờ, sau đó nâng lên 550 °C và giữ trong 5h để loại bỏ hoàn toàn chitosan, tốc độ gia nhiệt: 5°C.min⁻¹ để thu được màng silica trong suốt.

2.1.5.3. Nghiên cứu khả năng ứng dụng làm điện cực của vật liệu carbon từ chitosan

Vật liệu carbon thu được từ chitosan được sử dụng trực tiếp làm điện cực dạng màng mà không cần chất kết dính cho tụ điện.

Tụ điện đối xứng được lắp đặt bao gồm: Hai mảnh màng carbon đối xứng được ngâm trong dung dịch nước H₂SO₄ 1M trong ít nhất 24 giờ, một mảnh giấy lọc Whatman tròn cỡ 110 mm và dung dịch H₂SO₄ 1 M lần lượt được sử dụng làm điện cực, thiết bị phân tách và chất điện phân.

Các phép đo von kế tuần hoàn được thực hiện với cấu hình hai điện cực sử dụng bộ điều hòa tự động Brinkmann PGSTAT12. Các bộ thu gom bằng thép không gỉ kẹp hai màng carbon, được phân cách bằng giấy lọc và được đặt trong một tế bào hai điện cực Swagelok.

2.2. Các phương pháp phân tích tính chất đặc trưng vật liệu

2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Là hiện tượng các chùm tia X nhiễu xạ trên các mặt tinh thể của chất rắn do tính tuần hoàn của cấu trúc tinh thể tạo nên các cực đại và cực tiểu nhiễu

xạ. Kỹ thuật nhiễu xạ tia X (thường viết gọn là nhiễu xạ tia X) được sử dụng để phân tích cấu trúc và độ tinh thể của chất rắn, vật liệu... Xét về bản chất vật lý, nhiễu xạ tia X cũng gần giống với nhiễu xạ điện tử, sự khác nhau trong tính chất phổ nhiễu xạ là do sự khác nhau về tương tác giữa tia X với nguyên tử và sự tương tác giữa điện tử và nguyên tử [132,133].

Trong luận án, giản đồ XRD của các mẫu vật liệu được ghi trên máy nhiễu xạ tia X (PXRD) của các mẫu được ghi lại trên máy đo nhiễu xạ tia X Advance Bruker D8 với tia phát xạ CuK_α với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, công suất 40 kV, góc quét 2θ thay đổi từ 5 đến 80° . Mẫu vật liệu được nghiền bột mịn (kích thước hạt $< 0,01 \text{ mm}$). Ép phẳng mẫu lên khay giữ mẫu rồi gắn khay giữ lên bộ mẫu và ghi giản đồ.

2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM), là phương pháp nghiên cứu để cung cấp các thông tin về hình thái cấu trúc, đặc điểm hình dáng bề mặt và mặt cắt của vật liệu [132,133].

Hình ảnh (SEM) của các mẫu của các mẫu trong luận án thu được trên kính hiển vi điện tử JSM-5300LV. Các mẫu được chuẩn bị bằng cách gắn chúng vào các cuống nhôm bằng băng dính hai mặt và phủ lớp phún xạ Au (5 nm).

2.2.3. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Là phương pháp sử dụng một thiết bị nghiên cứu vi cấu trúc vật rắn với chùm điện tử có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu vật rắn mỏng và sử dụng các thấu kính từ để tạo ảnh với độ phóng đại lớn (có thể tới hàng triệu lần) để cung cấp hình thái ba chiều và cấu trúc bên trong của vật liệu.

Trong luận án, hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các mẫu được thu được trên kính hiển vi điện tử JEOL-JEM 1010. Mẫu được trải lên copper grid chuyên dụng cho TEM, sau đó cho vào máy chụp ở điện thế 100 kV.

2.2.4. Phân tích nhiệt trọng lượng

Phân tích nhiệt trọng lượng (Thermogravimetric analysis – TGA) là phương pháp dựa trên cơ sở xác định khối lượng của mẫu vật chất bị mất đi

(hoặc nhận vào) trong quá trình gia nhiệt và trong môi trường khí xác định (không khí, N₂, O₂, He...) [132]. Các thông tin trên giản đồ TGA được sử dụng để: Phân tích thành phần của các vật liệu, xác định độ ổn định nhiệt và xác định hàm lượng H₂O trong vật liệu.

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của các mẫu (1,0 mg) được tiến hành ở tốc độ gia nhiệt 20 °C/phút trong môi trường không khí từ nhiệt độ phòng đến 800 °C bằng máy phân tích nhiệt trọng lượng Labsys TG/DSC-SETARAM.

2.2.5. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Phổ hồng ngoại FTIR là đường cong biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ hấp thụ bức xạ hồng ngoại của một chất với số sóng hoặc bước sóng tương ứng. Trên phổ hồng ngoại, trục hoành biểu diễn bước sóng (tính theo μm) hoặc số sóng (tính theo cm^{-1}), trục tung biểu diễn độ truyền qua T(%).

Sự dao động của các nguyên tử trong phân tử tạo ra phổ dao động. Trong phân tử có hai dạng dao động: dao động hóa trị hay dao động kéo căng (stretching) và dao động nén/biến dạng (bending/deformation).

Phổ hồng ngoại dùng để xác định sự có mặt, sự thay đổi của các nhóm chức trong các hợp chất hữu cơ thông qua các đỉnh dao động hóa trị và biến dạng các liên kết.

Trong luận án này, các mẫu được đo FTIR trên máy IR-Prestige-21 spectrometer (Shimadzu, Nhật Bản). Mẫu được nghiền thành bột mịn và trộn với KBr rắn rồi tiến hành đo trong vùng có bước sóng từ 400 – 4000 cm^{-1} .

2.2.6. Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis Absorption Spectroscopy)

Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại phân tử UV-Vis dựa trên khả năng hấp thụ chọn lọc các bức xạ (tử ngoại - khả kiến) khi chúng được chiếu vào dung dịch của chất nghiên cứu trong một môi trường nhất định. Đo mức độ hấp thụ cực đại tại các bước sóng đặc trưng cho từng chất, hoặc tỷ lệ độ hấp thụ giữa các bước sóng khác nhau là cơ sở cho phương pháp phân tích định tính. Xác định độ hấp thụ ánh sáng theo sự thay đổi của nồng độ các chất nghiên cứu trong dung dịch cần đo, là cơ sở của phép phân tích định lượng.

Phổ hấp phụ UV-Vis của dung dịch chất màu MB được ghi lại bằng máy quang phổ Jasco V-630 ở bước sóng 664 nm.

Năng lượng vùng cấm của mẫu được tính theo phương trình:

$$E_g(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (2.2)$$

2.2.7. Phương pháp kính hiển vi quang học phân cực

Kính hiển vi quang học phân cực (Polarized optical microscopy - POM) thường được sử dụng để phát hiện sự tồn tại của các pha tinh thể lỏng trong dung dịch. Nguyên lý của phương pháp này tương ứng với sự phân cực của ánh sáng. Bộ phân cực là bộ lọc chỉ cho phép ánh sáng định hướng theo một hướng cụ thể với hướng phân cực của nó đi qua [134].

Hình ảnh kính hiển vi quang học phân cực (POM) của các mẫu được thực hiện trên kính hiển vi Olympus BX40. Các mẫu này (~120 mg) được khử khí ở 60–150 °C trong chân không trong 4–6 giờ trước khi đo.

2.2.8. Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ (Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms)

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ là một phương pháp phổ biến được sử dụng để xác định diện tích bề mặt, thể tích mao quản và sự phân bố mao quản theo đường kính và tính chất xốp của vật liệu.

Diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu được tính theo phương trình:

$$S_{\text{BET}} = (V_m/M) \cdot N \cdot A_m \cdot d \quad (2.3)$$

Trong đó: d và M lần lượt là khối lượng riêng và khối lượng mol phân tử chất bị hấp phụ, N - Số Avogadro ($N = 6,023.1023$ phân tử/ mol), A_m - Tiết diện ngang của 1 phân tử chiếm chỗ trên bề mặt chất hấp phụ.

Trong trường hợp hấp phụ N₂ ở 77K, tiết diện ngang của một phân tử nitơ chiếm chỗ trên bề mặt chất hấp phụ là 0,162 nm². Nếu V_m biểu diễn qua đơn vị cm³/g ở điều kiện tiêu chuẩn thì diện tích bề mặt riêng S_{BET} (m²/g) của chất hấp phụ được tính theo phương trình:

$$S_{\text{BET}} = 4,35 \cdot V_m \quad (2.4)$$

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ của các mẫu thu được bằng cách sử dụng Micromeritics Trista 3000 (Mỹ) ở 77 K và các mẫu màng cacbon (~120 mg) được khử khí ở 150 °C trong chân không trong 4 giờ trước khi đo.

2.2.9. Kiểm tra độ bền kéo

Kiểm tra độ bền kéo là một quá trình kiểm tra phá hủy nhằm cung cấp thông tin về độ bền kéo, cường độ năng suất và độ dẻo của vật liệu kim loại. Nó đo lực cần thiết để phá vỡ một mẫu vật liệu composite hoặc nhựa và mức độ mà mẫu vật kéo dài hoặc giãn ra đến điểm đứt đó. Thử nghiệm kéo của vật liệu tổng hợp nói chung ở dạng kéo cơ bản hoặc thử kéo phẳng theo các tiêu chuẩn như ISO 527-4, ISO 527-5, ASTM D 638, ASTM D 3039 và ASTM C 297. Các thử nghiệm như vậy tạo ra kết quả biểu đồ ứng suất - biến dạng dùng để xác định mô đun kéo.

Các thử nghiệm độ bền kéo của vật liệu được thực hiện trên máy thử nghiệm đa năng (Shimadzu AGS-X) với tốc độ đầu là 0,5 mm phút⁻¹. Mẫu vật của mẫu được cắt thành các dải có kích thước 0,5 x 2,0 cm, được đặt trong khung giấy và kẹp vào đồ gá để thử nghiệm dưới cảm biến lực 500N. Dữ liệu thu được được sử dụng để tạo các đường cong ứng suất - biến dạng thông qua phân tích phần mềm ANOVA một chiều.

2.2.10. Phương pháp von - ampe vòng (Cyclic Voltammetry - CV)

Phương pháp von - ampe là một nhóm các phương pháp phân tích điện hóa dựa trên việc nghiên cứu các đường biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ dòng điện (I, A) vào sự biến thiên của thế (E, V) trên điện cực làm việc trong một tế bào điện hóa gồm ba điện cực đó là điện cực làm việc (Working Electrode, WE), điện cực so sánh (Reference Electrode, RE) và điện cực phụ trợ (Counter Electrode, CE) hay điện cực đối (Auxiliary Electrode, AE).

Phương pháp von – ampe vòng là một trong các phương pháp von – ampe phổ biến, đơn giản, nhanh chóng được sử dụng để phân tích định tính và định lượng các chất có khả năng oxi hóa/khử trong dung dịch. Quá trình quét CV được thực hiện trên WE ở một tốc độ quét xác định, đầu tiên quét từ thế âm sang thế dương hơn và sau đó tiến hành quét ngược lại [135].

Trong khuôn khổ của luận án, phương pháp CV được sử dụng để nghiên cứu đặc tính điện hóa của điện cực carbon tổng hợp từ chitosan.

2.2.11. Phương pháp xác định điểm điện tích không pH_{pzc}

Điểm điện tích không là điểm mà tại đó, các thành phần điện tích âm và dương bề mặt bằng nhau đối với các điều kiện nhiệt độ, áp suất và thành phần dung dịch nước cụ thể. Điểm điện tích bằng không còn được gọi là điểm đẳng điện vì các hạt không di chuyển khi tiếp xúc với điện trường. Phương pháp được sử dụng là để xác định pH_{pzc} là phương pháp bổ sung muối hoặc phương pháp chuẩn độ muối [57,136].

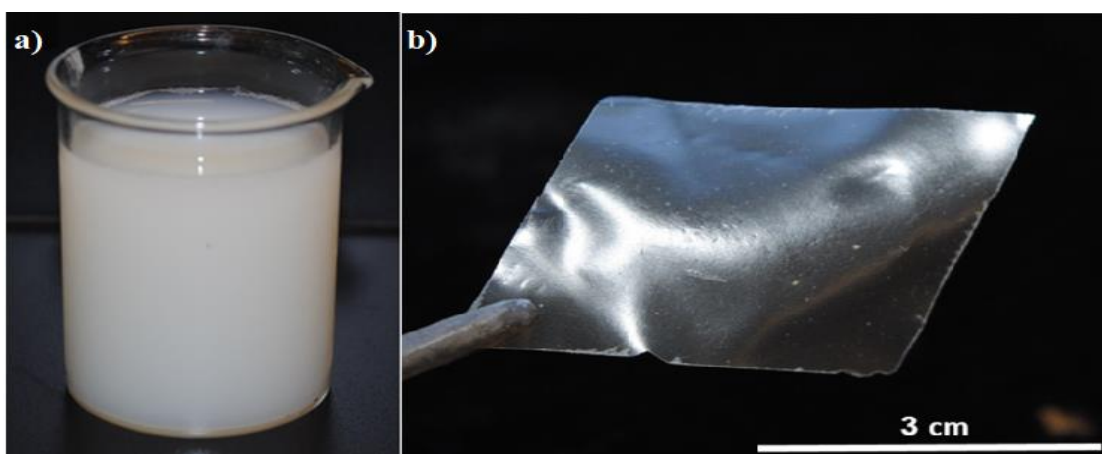
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp vật liệu TiO₂/reduced graphene oxide/chitin và nghiên cứu ứng dụng

Trong phần nội dung này, tinh thể lỏng chitin được nghiên cứu sử dụng như một giá đỡ phân lớp và chất định hướng cấu trúc, kết hợp với peroxotitanate và graphene oxide bằng phương pháp tự lắp ráp do bay hơi (evaporation-induced self-assembly - EISA) kết hợp với thủy nhiệt để tổng hợp vật liệu TiO₂/reduced graphene oxide/chitin có khả năng xúc tác quang học. Các tiền chất như tinh thể lỏng chitin và các tinh thể lỏng của graphene oxide, peroxotitanate được tổng hợp và đặc trưng tính chất. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu đã được khảo sát, bao gồm thời gian và nhiệt độ thủy nhiệt, tỉ lệ các thành phần trong vật liệu. Khả năng xúc tác quang học của vật liệu cũng được thử nghiệm trên đối tượng là metylene blue.

3.1.1. Điều chế tiền chất

3.1.1.1. Chitin và tinh thể lỏng chitin (ChLCs)



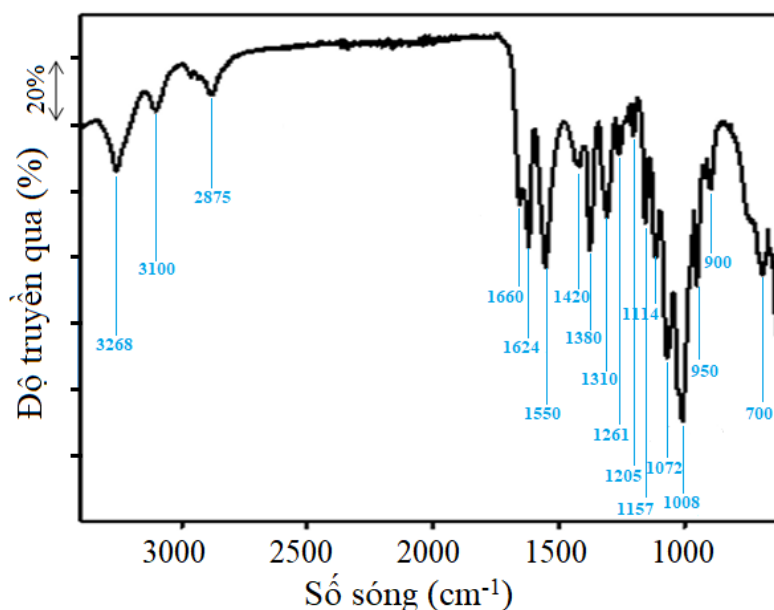
Hình 3.1. Tinh thể lỏng chitin phân tán trong nước (a) và màng lắp ráp (b)

Trong nghiên cứu này, vỏ cua được sử dụng làm nguyên liệu để điều chế chitin thô và sử dụng chitin thô để điều chế tinh thể chitin lỏng theo qui trình đã được trình bày ở mục 2.1.2 và 2.1.3.1. Huyền phù chitin (Hình 2.2) và tinh thể lỏng chitin (Hình 3.1.a) được tạo ra có màu trắng sữa. Các hạt huyền phù nano chitin có thể hình thành tinh thể lỏng trục song song (dạng nematic) khi nồng độ của chúng đạt đến mức tới hạn ~6,6% ở pH ~4 - ở nồng độ này, huyền phù chitin trở nên đồng nhất và ổn định. Khi được làm khô ở nhiệt độ phòng,

trình thể lỏng chitin có khả năng tự lắp ráp do bay hơi thành màng dẻo và không có vết nứt gãy [13] (Hình 3.1.b). Kích thước và độ dày của màng chitin có thể điều chỉnh tùy thuộc vào thể tích dung dịch chitin được lấy để tạo màng và đường kính của đĩa Petri.

Trình thể lỏng chitin được đánh giá qua các đặc trưng sau: phổ FTIR, XRD, TEM và SEM.

a. Phổ hồng ngoại



Hình 3.2. Phổ FTIR của trình thể lỏng chitin

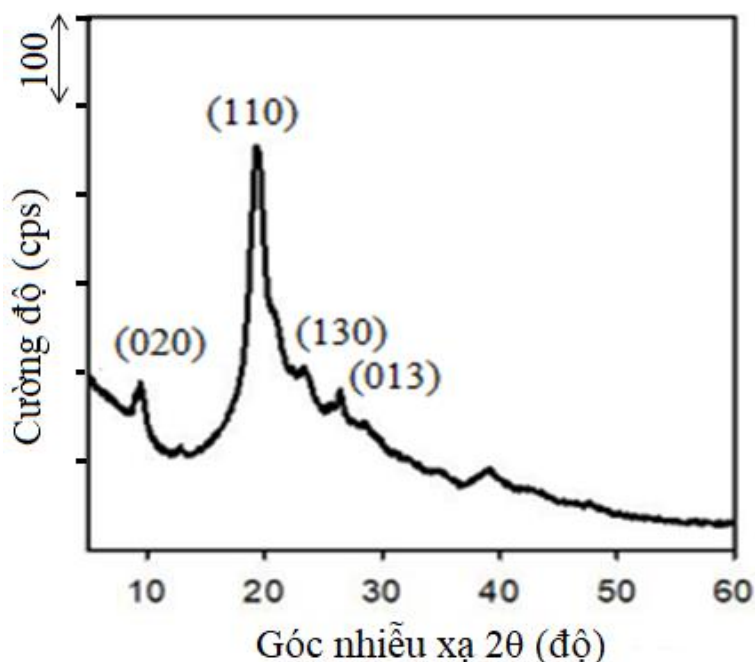
Phổ IR của các trình thể nano chitin cho thấy các đỉnh đặc trưng của các nhóm amide và carbonyl trong α -chitin (Hình 3.2) [12,106,137]: Dải amide I là dao động hóa trị của C=O, bị phân chia thành 2 đỉnh, một đỉnh là nhóm C=O tạo liên kết hydrogen với nhóm N-H của chuỗi song song kế tiếp ở số sóng 1660 cm^{-1} ; đỉnh còn lại ở số sóng 1624 cm^{-1} là liên kết hydrogen giữa nhóm C=O với nhóm OH ở C số 6 (C(6)) của phân tử kế bên. Dải amide II ở vị trí 1556 cm^{-1} và dải amide III ở vị trí 1312 cm^{-1} là dao động hóa trị của C(2)-N và dao động biến dạng của N-H trong α -chitin. Các dao động hóa trị của liên kết N-H tại vị trí 3268 cm^{-1} (bất đối xứng), 3108 cm^{-1} (đối xứng) và dao động biến dạng của N-H ở số sóng 1261 cm^{-1} . Trùng với dao động của liên kết N-H ở 3268 cm^{-1} , còn có dao động biến dạng của nhóm OH ở vị trí C số 6 liên kết hydrogen liên phân tử với O ở vị trí C số 6 của phân tử liền kề. Dao động hóa trị của liên kết C-H trong

CH₂ tại 2880 cm⁻¹, dao động uốn của C-H ở số sóng 1420, 1380 cm⁻¹. Dao động hóa trị của liên kết C-O-C/glycozit (bất đối xứng) tại 1157 cm⁻¹, dao động hóa trị của C-O/trong vòng glucose tại vùng 1117 - 1008 cm⁻¹. Ngoài ra còn có các dao động uốn của nhóm CH₃ (wagging – dạng vẫy tay và rocking – dạng lắc) ở vị trí 950 - 900 cm⁻¹ và của liên kết N-H ngoài mặt phẳng ở 700 cm⁻¹.

b. Giảm đồ nhiễu xạ tia X

Pha tinh thể và cấu trúc của các tinh thể lỏng chitin được xác định bằng phương pháp PXRD. Giảm đồ PXRD (Hình 3.3) của các tinh thể nano chitin cho thấy các đỉnh đặc trưng của cấu trúc tinh thể α -chitin có độ tinh thể cao với cường độ lớn và sắc nét ở các góc nhiễu xạ $2\theta = 9,2^\circ$ và $19,5^\circ$, tương ứng với mặt phản xạ (020) và (110). Đồng thời xuất hiện 2 đỉnh với cường độ nhỏ ở góc nhiễu xạ $2\theta = 23^\circ$ và 26° , tương ứng với mặt phản xạ (130) và (013) [4,12].

Kết quả PXRD cũng cho thấy không có đỉnh điển hình ở vị trí $2\theta = 29,6^\circ$ – được gán cho là của khoáng calcium carbonate, chứng tỏ thành phần khoáng hóa trong vỏ cua đã được loại bỏ hoàn toàn ra khỏi tinh thể lỏng chitin.

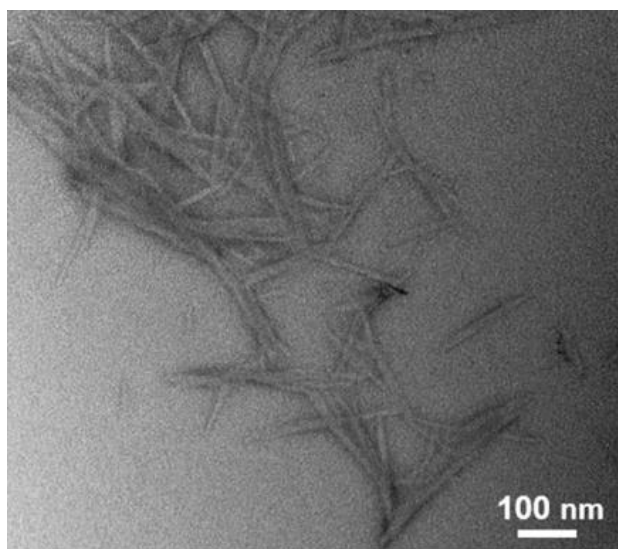


Hình 3.3. Giảm đồ XRD của tinh thể lỏng chitin

Từ các kết quả thu được của giảm đồ FTIR và XRD của tinh thể lỏng chitin cho thấy rằng, quá trình thủy phân chitin thô trong môi trường acid HCl

không làm thay đổi cấu trúc tinh thể ban đầu của α -chitin và các tinh thể nano chitin thu được có độ kết tinh tốt [13].

c. Hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và điện tử quét (SEM)

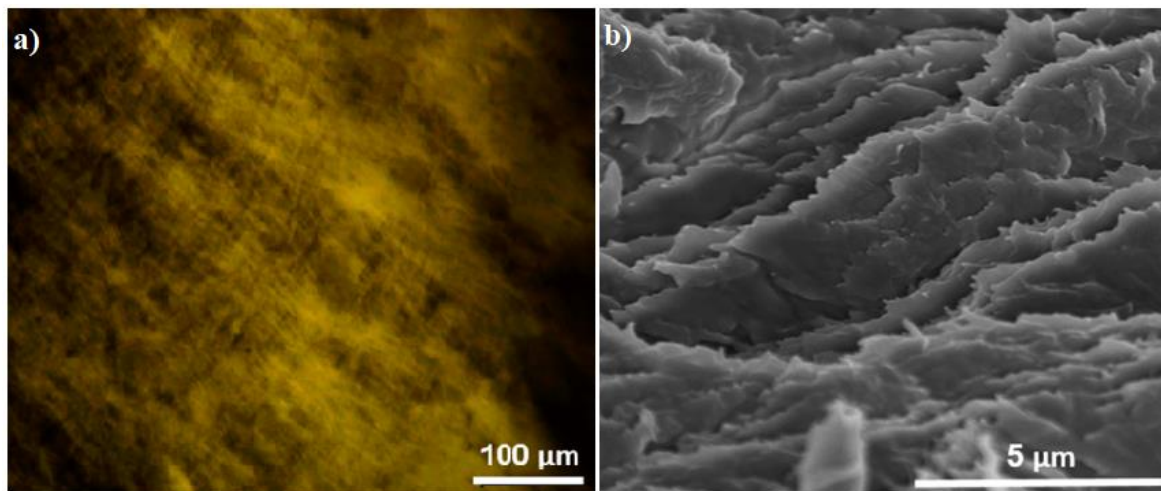


Hình 3.4. Hình ảnh TEM của tinh thể lỏng nano chitin hình trục

Hình ảnh TEM (Hình 3.4) khi chitin phân tán trong nước cho thấy các tinh thể nano chitin là các hạt nano dạng hình trục rời rạc với kích thước trung bình $\sim 5 - 10$ nm đối với đường kính và $\sim 200 - 500$ nm với chiều dài. Kết quả thu được này tương tự như kết quả nghiên cứu đã được báo cáo trước đây của nhóm tác giả Trang [138]. Các chiều dài này ngắn hơn nhiều so với chiều dài của các sợi chitin thô ban đầu, chứng tỏ rằng các tinh thể nano chitin hình trục chính là các mảnh dị hướng đã bị thủy phân bằng acid của các sợi chitin tự nhiên. Quá trình thủy phân chitin tự nhiên tạo ra các tinh thể nano chitin với các nhóm amin trên bề mặt. Trong môi trường acid, các nhóm amin này được proton hóa để tạo ra các tinh thể nano chitin có bề mặt tích điện dương phân tán trong nước nhờ lực đẩy tĩnh điện của chúng [11].

Sự sắp xếp theo lớp của các tinh thể nano chitin trong dung dịch nước đã được xác định bằng phương pháp POM và SEM. Kiểm tra POM (Hình 3.5.a) cho thấy khả năng lưỡng chiết dị hướng của hệ phân tán nước chitin có thể được đông đặc thành một màng lấp rập với sự xếp chồng thành lớp của các sợi nano chitin. Sự sắp xếp theo lớp của các tinh thể nano chitin khi phân tán trong nước cũng được chứng minh bởi hình ảnh SEM (Hình 3.5.b). Hình ảnh SEM cho

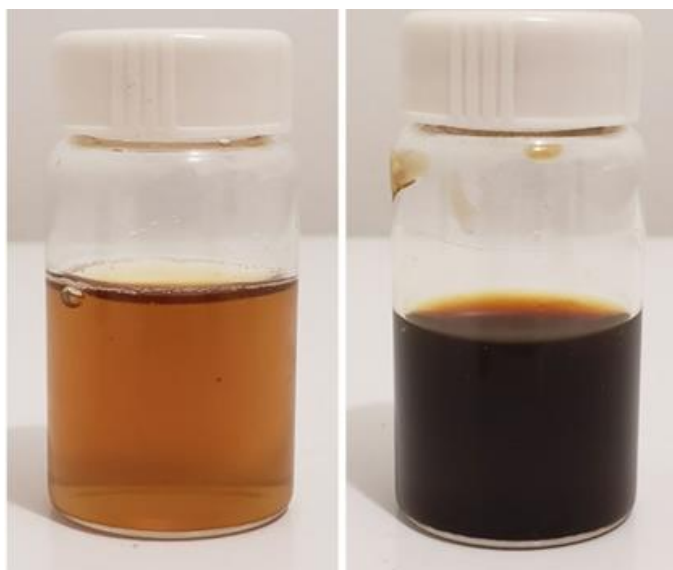
thấy có sự đông đặc thành một màng lấp rập với sự xếp chồng của các sợi nano chitin. Các kết quả này xác nhận rằng sự phân tách của các sợi chitin tự nhiên trong quá trình thủy phân trong môi trường acid đã tạo ra các chất keo nano chitin và có thể phân tán trong nước để tạo ra LC chitin.



Hình 3.5. a) Hình ảnh POM và b) Hình ảnh SEM của màng chitin thu được bằng phương pháp EISA.

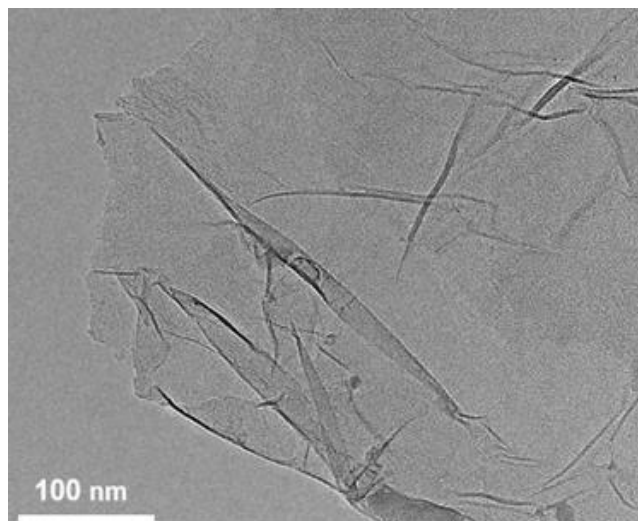
3.1.1.2. Graphene oxide (GO)

GO sau tổng hợp được phân bổ lại trong nước để tạo thành huyền phù GO đồng nhất, màu cam nhạt mà không có bất kỳ kết tủa hoặc tách pha nào. Dung dịch nước GO loãng có xu hướng trở nên nhớt hơn ở nồng độ cao ($\geq 1,0\%$), nhưng nó vẫn giữ được tính phân tán hơn là dạng keo hóa (Hình 3.6).



Hình 3.6. Dung dịch nước GO ở các nồng độ ~0,1% (trái) và ~1,0% (phải)
a. Hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của đơn lớp GO

Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (Hình 3.7) của mẫu graphite đã được oxi hóa hoàn toàn cho thấy các tấm nano riêng lẻ của các chất keo GO phân lớp. Các tấm nano GO siêu mỏng, đơn lớp có thể xếp chồng và gấp lại với nhau do tính linh hoạt cao của chúng. Kết quả TEM chỉ ra rằng các tấm nano GO đã được tách ra tốt từ than chì.

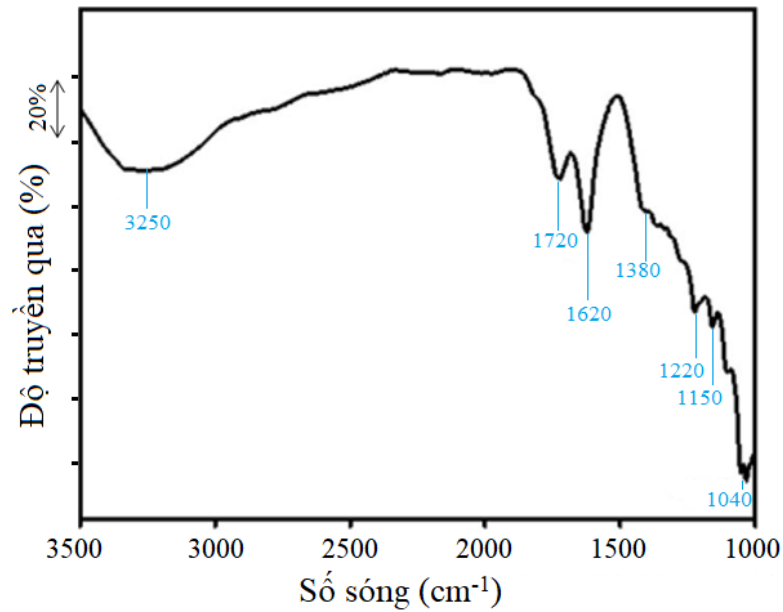


Hình 3.7. Hình TEM của đơn lớp graphene oxide (GO)

Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (Hình 3.7) của mẫu graphite đã được oxi hóa hoàn toàn cho thấy các tấm nano riêng lẻ của các chất keo GO phân lớp. Các tấm nano GO siêu mỏng, đơn lớp có thể xếp chồng và gấp lại với nhau do tính linh hoạt cao của chúng. Kết quả TEM chỉ ra rằng các tấm nano GO đã được tách ra tốt từ than chì.

b. Phổ hồng ngoại

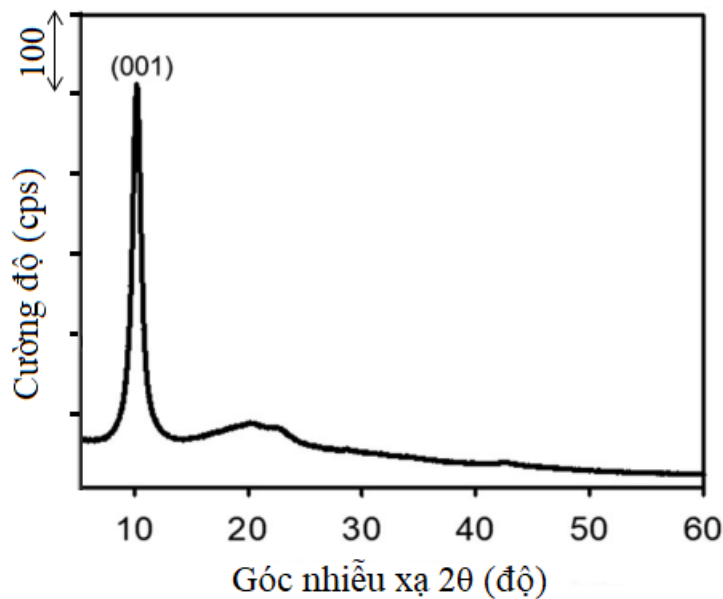
Phổ hồng ngoại (FTIR) (Hình 3.8) của GO thể hiện một loạt các dải hấp thụ hoặc các đỉnh đặc trưng khác nhau trong khoảng từ $3500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Đỉnh rộng ở khoảng 3250 cm^{-1} là đỉnh hấp thụ dao động hóa trị của nhóm hydroxyl, dao động kéo giãn ở số sóng 1720 cm^{-1} là đỉnh của nhóm C=O/cacboxyl – thường xuất hiện chủ yếu ở rìa của tấm GO, các đỉnh nhỏ ở số sóng từ $1400 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ là các dao động biến dạng của nhóm OH, các đỉnh ở khoảng $1280 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ là dao động hóa trị của nhóm C-O/epoxy và đỉnh ở số sóng $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ là dao động kéo giãn của các nhóm C-O/alkoxy. Điều này xác minh rằng graphite bị oxi hóa đã được chức năng hóa với các nhóm chức chứa O ưa nước để tạo thành các tấm nano oxide graphene phân tán cao trong nước [139–141].



Hình 3.8. Phổ IR của các tấm nano GO

Ngoài ra, sự xuất hiện của đỉnh ở số sóng 1620 cm^{-1} đối với dải $\text{C}=\text{C}$ của các miền sp^2 của graphite không bị oxi hóa và các dao động được tạo ra từ vùng không bị oxi hóa này được gọi là dao động của khung [141,142].

c. Nhiễu xạ tia X

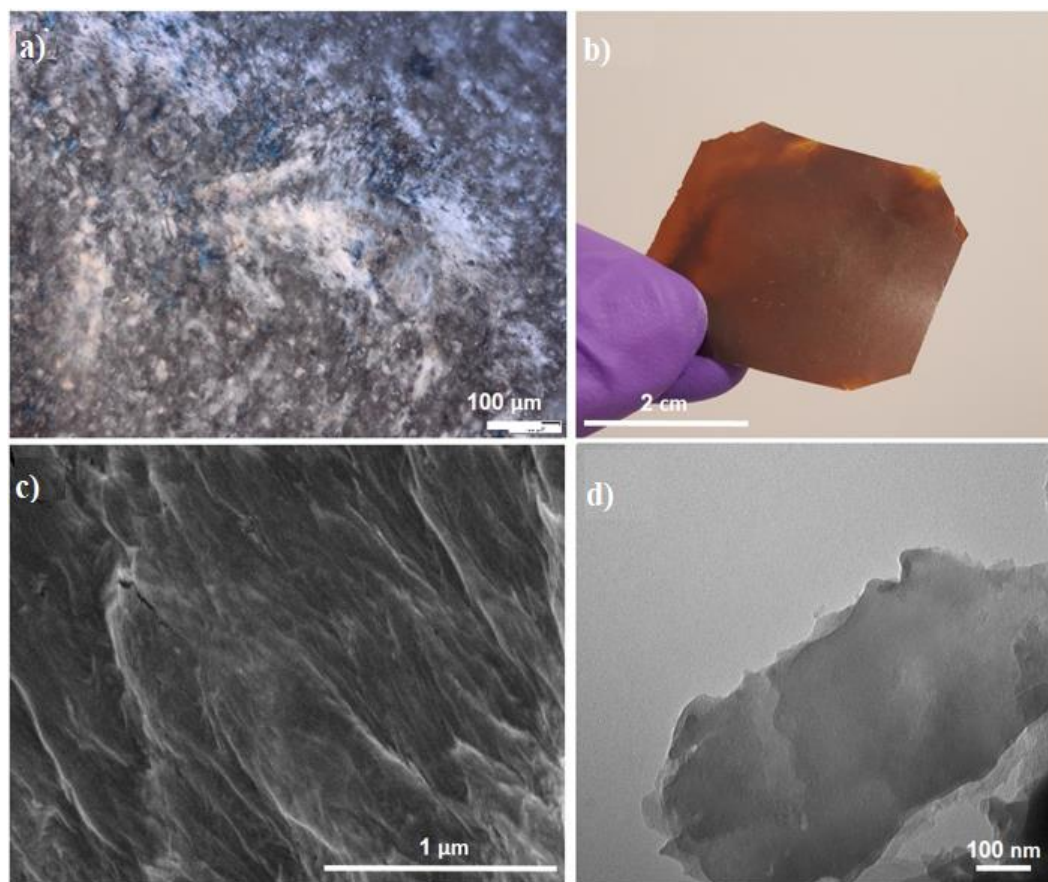


Hình 3.9. Giảm đồ XRD của GO

Mẫu nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) (Hình 3.9) của mẫu GO cho thấy một đỉnh nhiễu xạ sắc nét ở $2\theta = 10^\circ$ tương ứng với mặt phẳng (001) đặc trưng cho tinh thể graphene oxide và không phát hiện được các nhiễu xạ khác từ tạp chất [38,143]. Đỉnh nhiễu xạ xuất hiện ở vị trí này cho thấy sự hiện diện của các nhóm chức chứa oxy ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) được hình thành trong quá trình oxi

hóa than chì [127]. Các đỉnh nhiễu xạ yếu ở vị trí $2\theta = \sim 20 - 22^\circ$ và $42,5^\circ$ được cho là sự có mặt của các mảnh than chì không bị oxi hóa [127,144].

d. Tinh thể GO tự lắp ráp bằng phương pháp EISA



Hình 3.10. Tinh thể GO tự lắp ráp

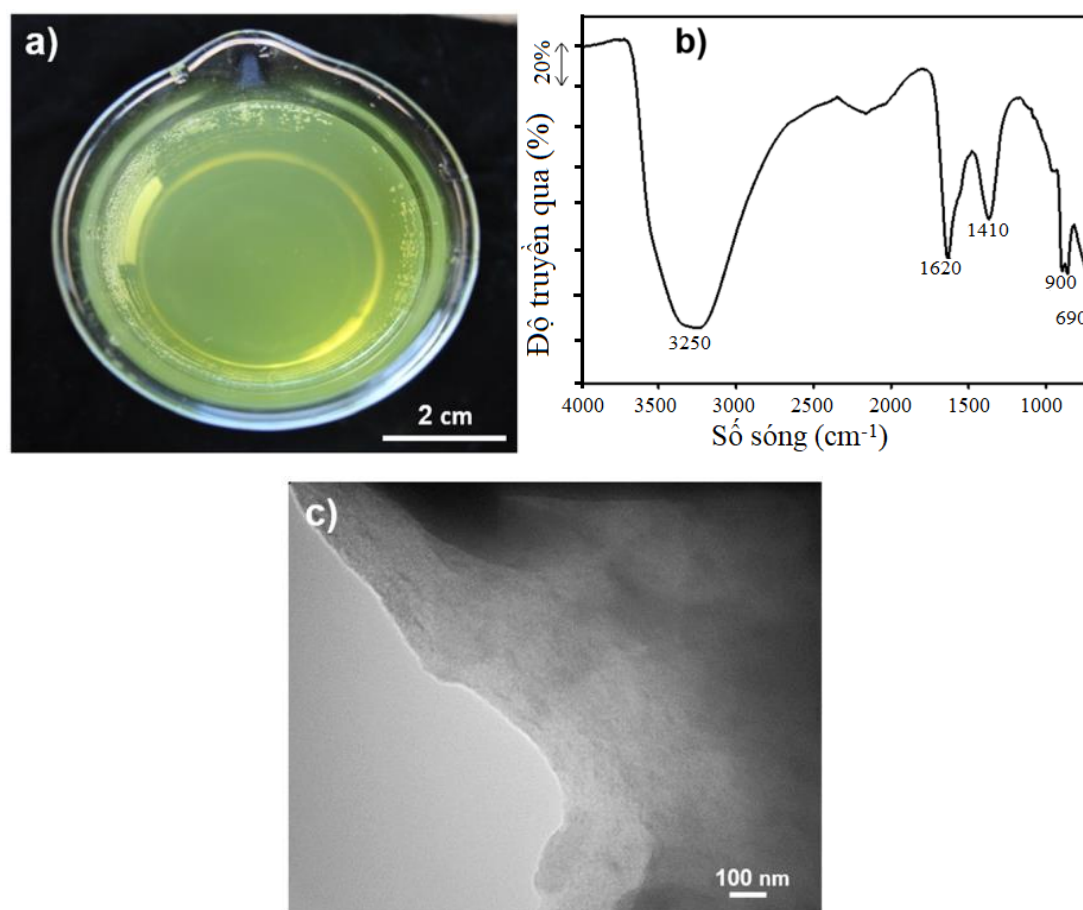
a) Hình ảnh POM của huyền phù GO, b) Ảnh của màng graphene oxide linh hoạt thu được bằng phương pháp EISA của graphene oxide phân tán trong nước, ảnh SEM (c) và ảnh TEM (d) của màng graphene oxide đã lắp ráp.

Cấu trúc có tổ chức của các chất keo GO đã được kiểm tra để chế tạo các tổ hợp phân lớp của chúng. Hình ảnh kính hiển vi quang học phân cực (POM) (Hình 3.10a) của huyền phù GO ($\sim 1,0$ wt%) thể hiện đặc tính lưỡng chiết của bất đẳng hướng quang học, điều này cho thấy rằng GO riêng lẻ tự tổ chức thành các lớp được lắp ráp để tạo thành LC nematic. Để xác nhận thêm điều này, huyền phù GO được tráng lên đĩa Petri, làm khô tự nhiên trong không khí, ở điều kiện thường để tạo màng đồng nhất (Hình 3.10b). Các màng GO được lắp ráp không bị nứt và khá linh hoạt vì chúng có thể uốn cong mà không làm giảm hiệu suất cơ học. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Hình 3.10c) cho thấy các lớp graphene được xếp chồng lên nhau của màng GO ở cấp độ vi mô. Ảnh TEM

(Hình 3.10d) của màng cũng cho thấy sự lắp ráp xếp chồng lên nhau của các tấm nano graphene. Từ những quan sát trên, kết hợp với kết quả POM dẫn đến kết luận rằng các tấm nano GO sắp xếp song song với nhau ở nồng độ tới hạn để tạo thành tinh thể lỏng GO (GO LC) nematic phân lớp. Sau khi tự lắp ráp, sự sắp xếp theo thứ bậc của các hạt nano GO trong các LC nematic được bảo toàn khi hóa rắn và do đó có thể thu được các màng GO phân lớp.

3.1.1.3. Peroxotitanate

Hợp chất peroxotitanate được điều chế bằng cách xử lý kiềm thủy nhiệt đối với TiO_2 rắn, sau đó là quá trình oxi hóa bằng H_2O_2 [51,145]. Sản phẩm phản ứng có khả năng hòa tan trong nước để tạo thành dung dịch peroxotitanate màu vàng đồng nhất (Hình 3.11a).



Hình 3.11. Các hình ảnh của peroxotitanate.

a) Peroxotitanate tan trong nước, b) Phổ IR của peroxotitanate, c) Ảnh TEM của màng peroxotitanate thu được khi làm khô dung dịch peroxotitanate trong nước.

Phổ IR (Hình 3.11b) cho thấy xuất hiện các đỉnh đặc trưng của peroxotitanate với các dao động hóa trị của liên kết O–H trong nhóm hydroxyl hoặc của nước hấp phụ ở số sóng 3250 cm^{-1} , cùng với đỉnh dao động ở vị trí số sóng 1620 cm^{-1} . Dải hấp thụ ở 1620 cm^{-1} là do dao động biến dạng của H_2O cũng như của liên kết Ti-OH [93,146]. Đỉnh dao động ở số sóng 1410 cm^{-1} ứng với dao động của nhóm Ti-O, dao động ở vị trí 900 cm^{-1} và một vai ở 690 cm^{-1} tương ứng được gán cho dao động của liên kết O-O và Ti-O-O – đặc trưng của các nhóm peroxo [53,146,147]. Điều đáng nói là peroxotitanate với đặc điểm tan trong nước thường trải qua quá trình sol-gel tự lắp ráp để từ từ ngưng tụ thành mạng lưới liên kết với nhau có thứ bậc, như được quan sát bởi hình ảnh TEM trong Hình 3.11c. Tính chất độc đáo này khiến nó trở thành một tiền chất hấp dẫn, có thể thích ứng để phát triển các vật liệu có cấu trúc nano dựa trên TiO_2 thông qua quá trình tự lắp ráp trong nước.

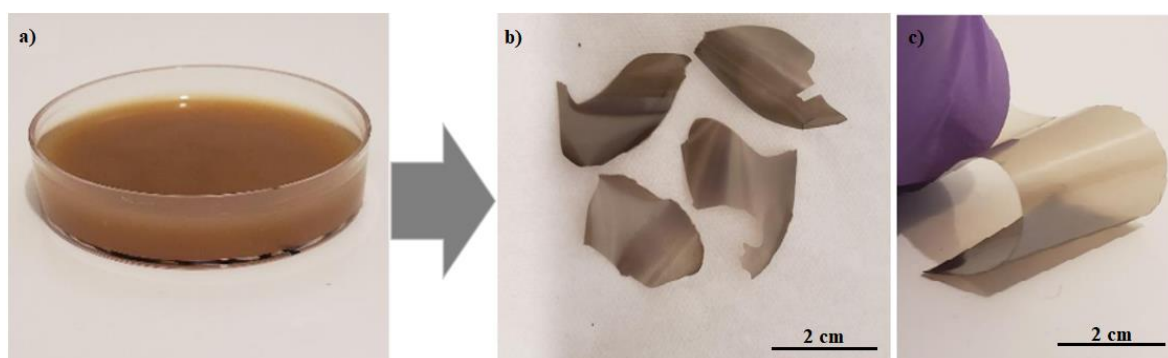
3.1.2. Một số tính chất đặc trưng của vật liệu

3.1.2.1. Màng GO/chitin composite

Như đã trình bày ở các thí nghiệm trên, cả hai tấm nano GO và nano chitin đều có thể tạo thành các màng phân lớp vĩ mô tự do trong quá trình đông đặc, điều này khuyến khích việc tạo ra các màng phức hợp nhiều lớp giống như các lớp xà cừ thông qua phương thức tự lắp ráp LC. Tương tác tĩnh điện giữa các tấm nano GO tích điện âm và các trục nano chitin tích điện dương có thể được xem là nguyên nhân của việc hình thành màng phức hợp này. Tính dẫn điện của các tấm nano graphene và độ bền cơ học của các trục nano chitin làm cho các màng tích hợp của chúng có nhiều chức năng hữu ích hơn, chẳng hạn màng lắp ráp này được sử dụng như một chất nền để kết hợp với các thành phần khác tạo thành một vật liệu mới, ứng dụng trong trợ xúc tác, trao đổi ion và điện tử ... Do đó, vật liệu màng graphene/chitin phân lớp được tạo thành từ sự đồng lắp ráp của các LC bất chước xà cừ được nghiên cứu chế tạo.

Thực tế thí nghiệm, huyền phù GO và huyền phù chitin với tỷ lệ xác định được trộn với nhau để tạo thành hỗn hợp đồng nhất (Hình 3.12a). Sự kết hợp này vẫn tạo ra hỗn hợp GO/chitin dạng lỏng và được tráng trên đĩa Petri, sau đó để

khô ở điều kiện thường để tạo thành màng tổng hợp GO/chitin (Hình 3.12b). Sản phẩm thu được sau 3 - 5 ngày là màng GO/chitin đồng nhất, điều này cho thấy đã có sự lắp ráp nhiều lớp và đồng nhất của cả hai thành phần nano. Màng GO/chitin tự do không bị nứt trên kích cỡ vài cm^2 và có bề mặt tương đối nhẵn ở cả hai mặt. Màng GO/chitin có độ linh hoạt (Hình 3.12c) cao hơn đáng kể so với GO và chitin riêng lẻ, điều này có thể được giải thích là màng được tạo do sự kết hợp của các sợi nano sinh học. Có một lưu ý rằng độ dày của màng composite này có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi nồng độ của chất ban đầu hoặc thể tích của hỗn hợp huyền phù được sử dụng trong quá trình điều chế.



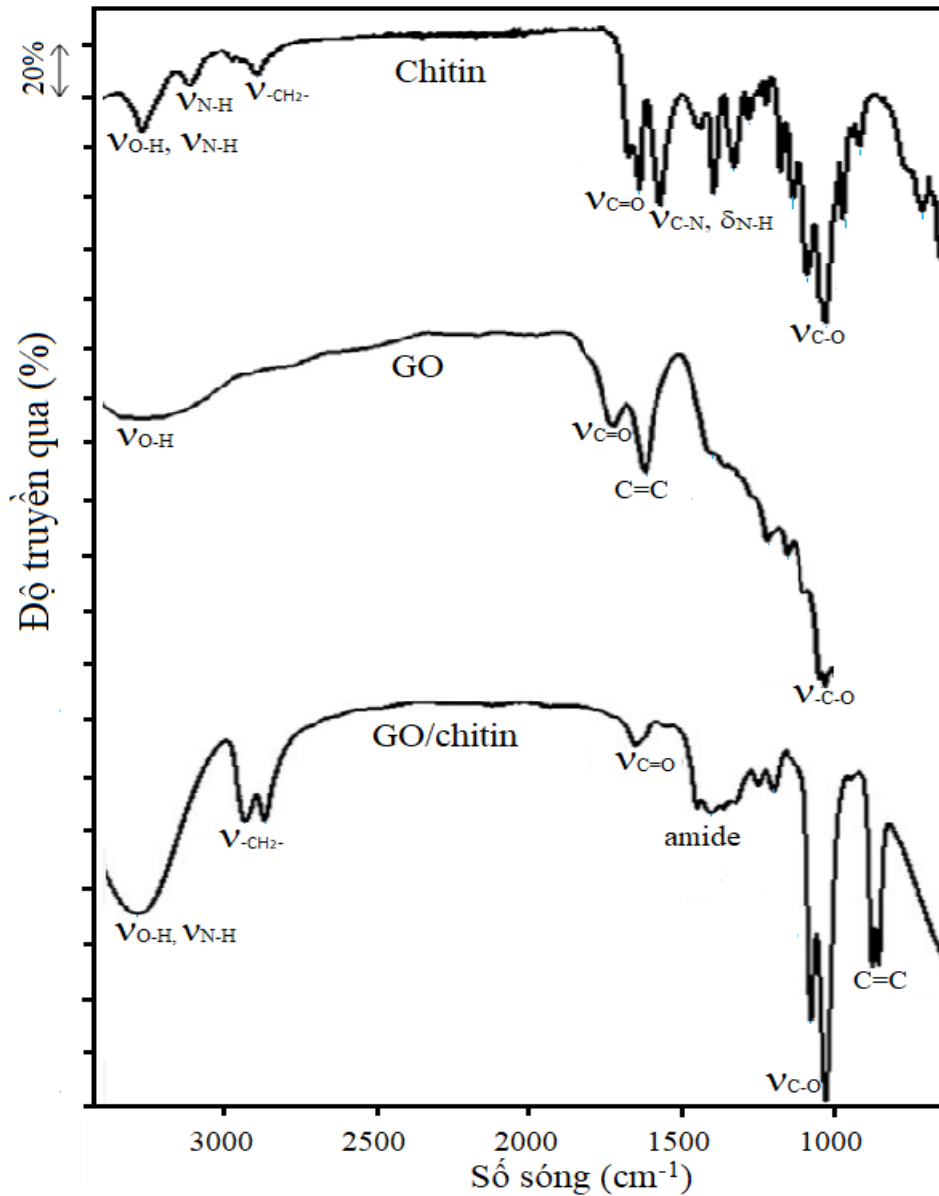
Hình 3.12. Hình ảnh mô tả màng graphene/chitin linh hoạt tự lắp ráp

a) Hỗn hợp graphene oxide/huyền phù chitin, b) Màng graphene oxide/chitin không có vết nứt, c) Màng graphene oxide/chitin có khả năng uốn cong.

a. Phổ hồng ngoại

Các phân tích FTIR (Hình 3.13) đã xác nhận sự hiện diện của các dải đặc trưng của GO và chitin trong tổ hợp và không có dải mới nào có thể được phát hiện. Phổ IR của graphene oxide/chitin thể hiện đỉnh hấp phụ rộng và rõ nét hơn so với chitin và GO ở khoảng 3300 cm^{-1} liên quan đến các dao động kéo dài của các nhóm O-H (của phân tử GO, chitin) và N-H (của phân tử chitin). Nhóm amide đặc trưng của chitin xuất hiện dao động trong khoảng bước sóng từ 1455 đến 1325 cm^{-1} . Ngoài ra, một đỉnh xuất hiện ở vị trí khoảng 1650 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm carboxyl (C=O) của các nano GO trên phổ IR của GO/Chitin. Điều này chứng tỏ rằng, quá trình đồng lắp ráp do bay hơi của các hạt nano chitin và GO đã hình thành vật liệu tổng hợp GO/chitin. Trong quá trình này, giữa mạng lưới chitin và GO đã xảy ra tương tác tĩnh điện giữa các nhóm carboxylic của

GO và nhóm amino của chitin và hình thành liên kết hydrogen giữa epoxy và hydroxyl của GO với hydroxyl của chitin [148].

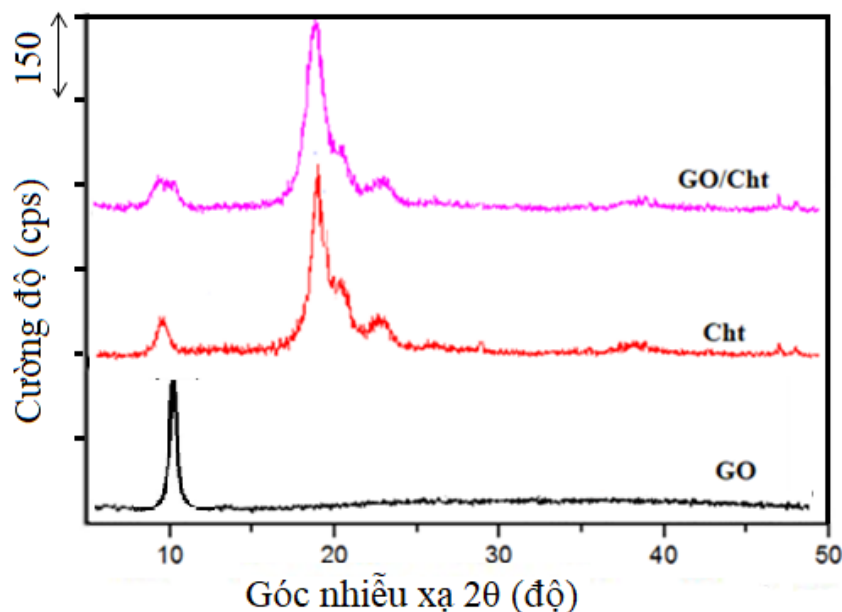


Hình 3.13. Phổ FTIR của tinh thể lỏng chitin, GO và GO/chitin

b. Giảm độ nhiễu xạ tia X

Mẫu PXRD (Hình 3.14) của vật liệu tổng hợp graphene oxide/chitin tương tự như của tinh thể lỏng chitin với các đỉnh nhiễu xạ điển hình của cấu trúc tinh thể chitin. Đỉnh nhiễu xạ rộng tại vị trí $2\theta = 9 - 11^\circ$ cho thấy mặt phẳng (001) của GO kết tinh xen phủ với mặt phẳng (020) của tinh thể chitin. Sự xen phủ này hình thành có thể được giải thích là do xuất hiện liên kết hydrogen giữa tinh thể GO và chitin; Và nhờ xuất hiện liên kết này, các tấm GO không bị kết tụ, dẫn đến vật liệu đồng nhất về mặt phân tán [149]. Những kết quả này xác minh rằng

màng composite là hỗn hợp được lắp ráp LC của các ống nano GO và ống nano chitin.

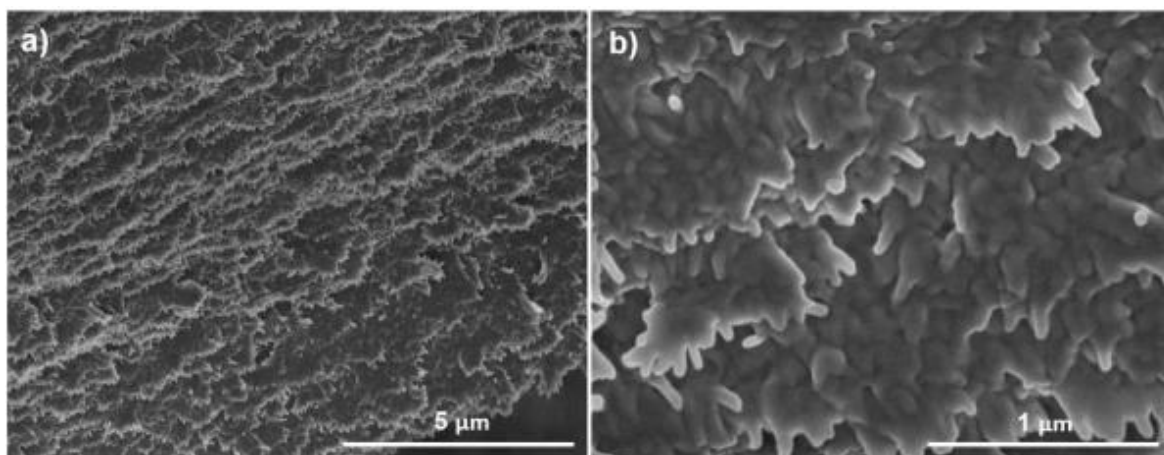


Hình 3.14. Giản đồ PXRD của GO (đen), chitin (đỏ) và GO/chitin (hồng)

c. Ảnh kính hiển vi điện tử quét

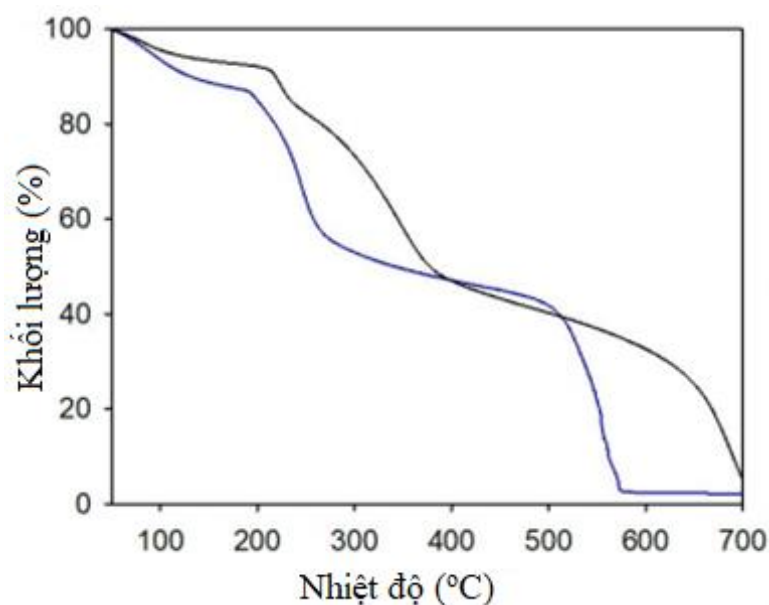
Tổ chức cấu trúc của màng GO/chitin được SEM đánh giá như trong Hình 3.15. Hình ảnh SEM cho thấy hình thái tổng thể của các lớp xếp chồng thông qua độ dày của màng lắp ráp. Trong các lớp, có thể thấy các đầu của các sợi nano tương đối song song với lân cận, nhưng không thể phân biệt được hình dạng rõ ràng của các sợi nano. Quan sát hình ảnh này giả thiết rằng các lớp có cấu trúc kẹp với nhau: các tấm nano GO siêu mỏng bao bọc lên các sợi nano chitin đã được lắp ráp. Lớp bao phủ này tạo ra các bề mặt gồ ghề của các lớp được lắp ráp chứ không phải là các đặc điểm ban đầu của trục nano của các tinh thể nano chitin. Ở đây không thể quan sát rõ ràng các tấm nano GO được lắp ráp như thế nào trong các lớp do sự phân tán đồng nhất của chúng lên bề mặt nanochitin. Rõ ràng là các đặc điểm của lớp này khá giống với cấu trúc như của các cụm LC chitin, xác minh rằng các tinh thể nano chitin đóng vai trò như một khuôn mẫu để sắp xếp các tấm nano GO thành một composite nhiều lớp. Những kết quả này khẳng định thêm sự bảo tồn cấu trúc của sự sắp xếp phân lớp của cả hai LC trong tổ hợp GO/chitin trong quá trình đông đặc. Như vậy màng GO/chitin với sự sắp xếp nematic tương tự như cấu trúc lớp trong các mảnh xà cừ tự nhiên, điều này

cho thấy rằng sự đồng lắp ráp LC có thể tạo ra màng graphene oxide/chitin mô phỏng cấu trúc xà cừ [150].



Hình 3.15. Hình SEM mô tả cấu trúc phân lớp của màng tổng hợp graphene oxide/chitin bắt chước xà cừ ở hai độ phóng đại khác nhau.

d. TGA

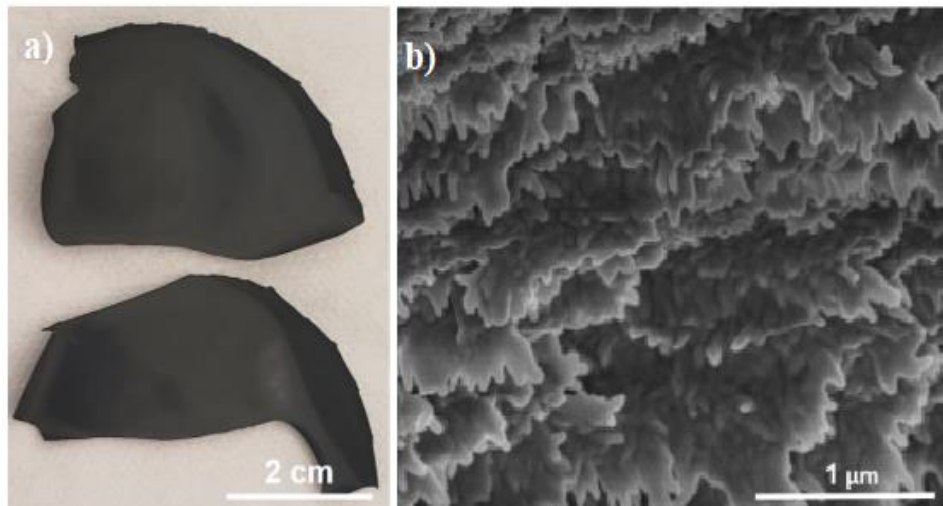


Hình 3.16. Đường cong TGA của graphene oxide/chitin (màu đen) và graphene oxide (màu xanh lam).

Các phân tích đo nhiệt độ (TGA) (Hình 3.16) chỉ ra rằng tổ hợp GO/chitin có độ bền nhiệt cao hơn đáng kể so với GO, có thể là do tương tác tĩnh điện giữa GO và chitin. Cả 2 mẫu thử nghiệm (GO – đường TGA màu xanh lam và GO/Cht – đường màu đen) đều bắt đầu giảm nhẹ khối lượng dưới 100 °C do sự bay hơi của nước. Đối với GO, từ khoảng 190 đến 260 °C là giai đoạn giảm khối lượng mạnh do sự phân hủy nhiệt của các nhóm chức chứa oxi dễ phân hủy cacboxy,

epoxy; Từ khoảng 260 – 500 °C là sự giảm nhẹ khối lượng do phân hủy các các nhóm chứa oxy bền hơn như carbony, hydroxy; Tiếp theo là các nguyên tử C trong GO bắt đầu bị đốt cháy ở 500 °C, và bị phân hủy hoàn toàn ở khoảng 580 °C. Trong khi đó, với hỗn hợp GO/Chit, đường TGA thể hiện 2 đỉnh phân hủy cực đại là ở 220 và 660 °C, cho thấy, nhiệt phân hủy của GO khi lắp ráp với chitin lớn hơn nhiều so với GO ban đầu. Điều này có thể được giải thích là, khi tự lắp ráp LC, các tấm nano oxide graphene linh hoạt có xu hướng kẹp và/hoặc quấn quanh các sợi nano chitin thành một hỗn hợp lai. Sự sắp xếp cấu trúc này cũng dẫn đến composite thể hiện độ ổn định nhiệt cao hơn do sự tiếp xúc bề mặt của oxide graphene ổn định nhiệt hơn trên chitin.

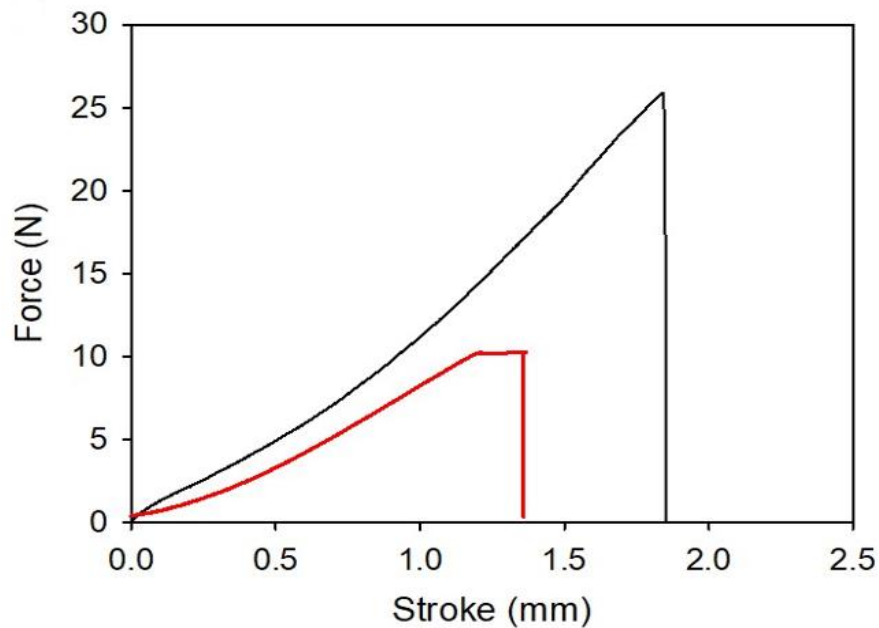
e. Màng rGO/chitin



Hình 3.17. Hình ảnh của màng graphene/chitin (a) và Hình SEM (b) thu được sau khi khử bằng hơi hydrazin ở 70°C.

Composite GO/chitin được khử hóa học để có được một lớp màng chắc chắn hơn. GO/chitin tiếp xúc với hơi của hydrazine ở 70°C trong 4 giờ để khử GO thành rGO (reduced graphene oxide - GO dạng khử), và do đó có thể thu được màng rGO/chitin. Màng chuyển màu từ nâu sang đen trong quá trình khử nhưng tính linh hoạt cơ học và hình dạng của nó vẫn giữ nguyên vẹn (hình 3.12b và hình 3.17a). Quá trình khử tạo ra các tấm nano rGO ưa nước thấp hơn để giúp màng rGO/chitin ổn định trong nước mà không bị hao hụt. Sự khác biệt chính giữa oxide graphene và oxide graphene dạng khử là số lượng nhóm chức chứa oxygen trên bề mặt của chúng. Sau quá trình khử hóa học bằng hydrazine, một

số nhóm chứa oxygen trên bề mặt của các tấm nano graphene oxide đã bị loại bỏ để tạo thành các tấm nano graphene oxide dạng khử và ít ưa nước hơn.



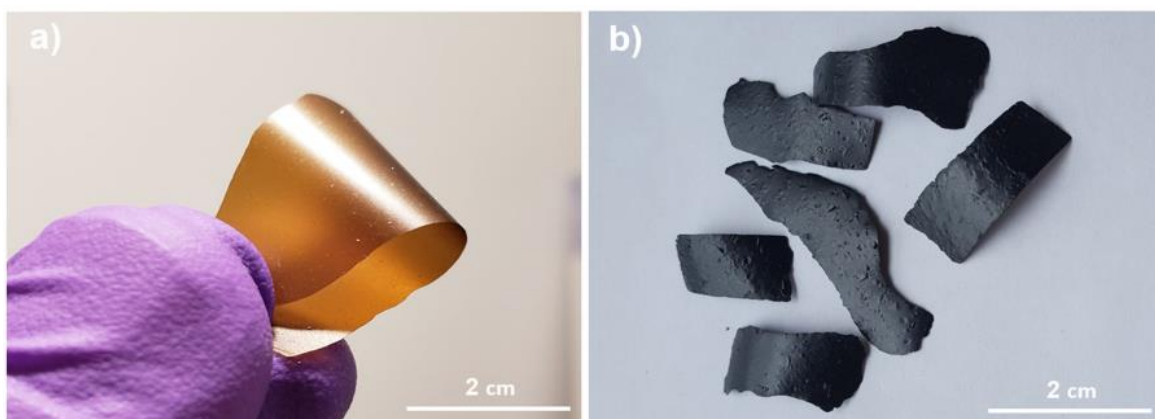
Hình 3.18. Đường cong ứng suất-biến dạng siêu nhỏ của màng GO dạng khử/chitin (màu đen) và màng GO tinh khiết (màu đỏ)

Thử nghiệm độ bền kéo cơ học (Hình 3.18) cho thấy rằng màng rGO/chitin có độ bền kéo tối đa trung bình là ~25 N và độ giãn dài khi đứt là 1,8%. Giá trị này lớn hơn đáng kể so với màng graphene oxide nguyên chất (~10 N và ~1,3%). Vật liệu này cho thấy sự đứt gãy rõ nét ở độ căng tương đối cao, cho thấy rằng composite được gia cố như thế này là một vật liệu tổng hợp cứng và bền hơn so với chỉ riêng màng oxide graphene. Lớp xếp chồng trong cấu trúc 1D nhỏ gọn có thể là đặc điểm chính để đạt được vật liệu tổng hợp được gia cố. Điều này giả định rằng việc khử hóa học đã làm tăng độ kết dính giữa các tấm nano rGO và các trục nano chitin để tăng cường độ bền cơ học của các màng composite phân lớp. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đây của González và cộng sự [151], sự kết hợp của hai thành phần chitin và graphene thông qua liên kết hydrogen giữa các nhóm oxygen của graphene với chất nền chitin đã cải thiện đáng kể tính năng cơ học của vật liệu.

3.1.2.2. Vật liệu TiO_2 /reduce graphene oxide/chitin composite

Như nghiên cứu đã được trình bày ở trên, màng rGO/Chitin được tổng hợp với các đặc tính vượt trội như bền cơ học, không bị nứt gãy và có thể được

sử dụng như tiền chất cho các tổng hợp vật liệu điện tử, năng lượng, xúc tác và cơ khí. Ở đây, sự kết hợp các tinh thể nano TiO_2 vào vật liệu tổng hợp rGO/chitin để thiết kế ra một loại màng xúc tác quang mới được tìm hiểu nghiên cứu. Để đạt được sự kết hợp đồng nhất, sự tự lắp ráp hóa học là một lựa chọn lý tưởng được sử dụng để chế tạo các vật liệu tổng hợp TiO_2 /rGO/chitin có hiệu suất phản ứng cao hơn.

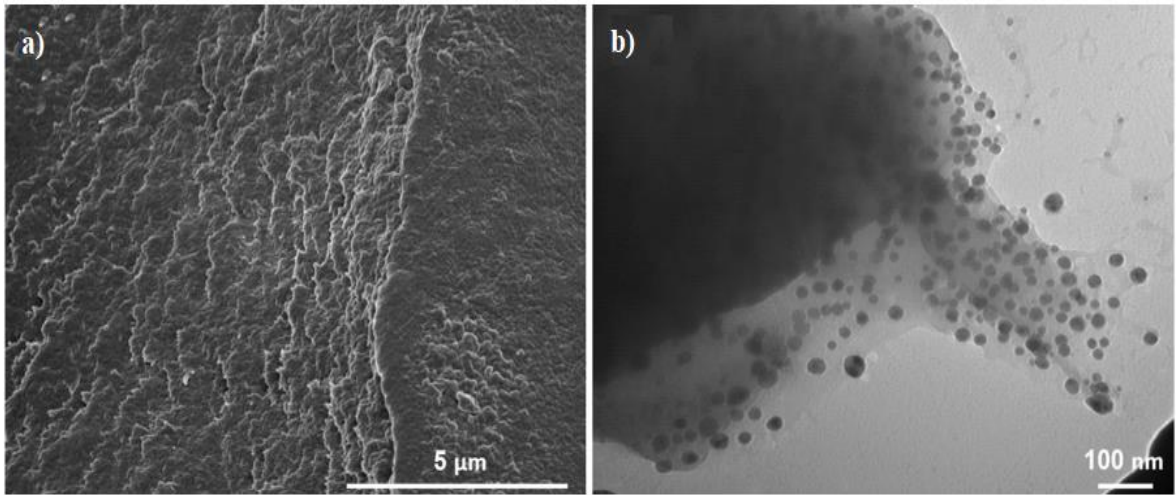


Hình 3.19. Màng peroxotitanate/GO/chitin (a) và màng TiO_2 /rGO/chitin (b)

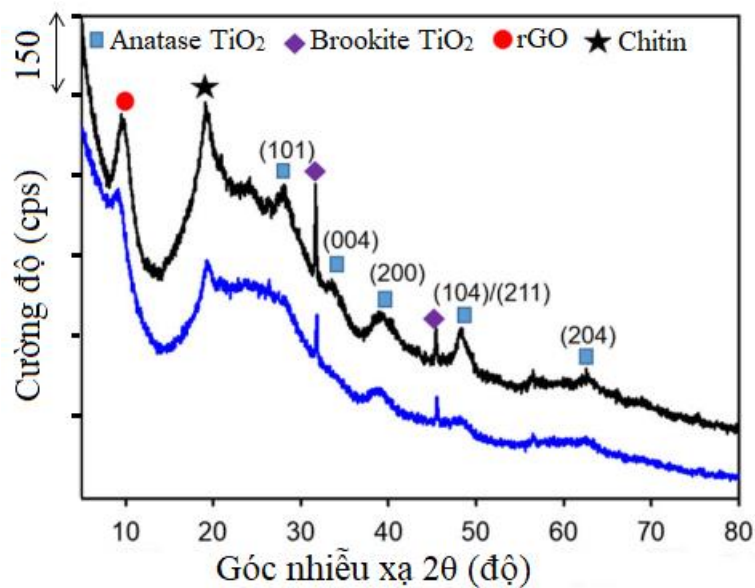
Kết quả nghiên cứu cho thấy, có thể thu được huyền phù peroxotitanate/GO/chitin đồng nhất khi trộn lẫn các dung dịch tiền chất bao gồm dung dịch peroxotitanate, tinh thể lỏng GO và tinh thể lỏng chitin với nhau. Hỗn hợp huyền phù peroxotitanate/GO/chitin được hình thành ở dạng lỏng trong môi trường acid ($\text{pH} \sim 4$) và chuyển sang dạng gel ở môi trường base ($\text{pH} \geq 8$). Dung dịch các tiền chất được giữ ở $\text{pH} \sim 4$ để tiến hành theo phương pháp EISA (evaporation-induced self-assembly) với mục tiêu phát triển một cấu trúc có trật tự của các cụm lớp xà cừ trong màng TiO_2 /rGO/chitin. Hỗn hợp huyền phù peroxotitanate/GO/chitin sau khi để khô tự nhiên đã tạo thành một màng tổng hợp không vết nứt, có bề mặt tự do, kích thước hàng cm (Hình 3.19a). Sau đó hỗn hợp được xử lý nhiệt trong môi trường isopropanol để thủy phân peroxotitanate thành các hạt nano TiO_2 kết tinh và khử GO thành rGO, trong khi vẫn giữ nguyên hình dạng. Kết quả là có thể thu được màng tổng hợp TiO_2 /rGO/chitin còn nguyên vẹn sau phản ứng thủy nhiệt. Màng TiO_2 /rGO/chitin tự do chắc chắn hơn so với mẫu nguyên sinh, nhưng vẫn linh hoạt do các tổ hợp lai vô cơ-hữu cơ (Hình 3.19b).

Quá trình tự lắp ráp của ba tiền chất xảy ra chủ yếu là do lực tĩnh điện giữa ba thành phần này. Trên bề mặt GO giàu nhóm chức chứa oxygen như -COOH để hình thành liên kết hydrogen với nhóm -OH trên bề mặt chất nền chitin, đồng thời trên bề mặt này, nhóm -C=O của chitin cũng có thể tạo liên kết hydrogen với nhóm -OH của GO. Ngoài ra, trong các phân tử chitin còn có các nhóm chức chứa nguyên tử N, hình thành liên kết H giữa N của chitin với nhóm chức giàu oxi của graphene oxide. Sự tạo liên kết hai chiều như thế này làm cho liên kết giữa chất nền chitin và GO trở nên bền vững hơn. Chất nền chitin đã xen phủ vào giữa các lớp của GO, làm cho khoảng cách giữa các tấm GO tăng lên. Đồng thời chitin phân tán trong nước có độ nhớt cao tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân tán của các thành phần nano khác như GO hay TiO₂ trong khung và liên kết với khung chitin thay vì lắng đọng hoặc kết tụ. Khi có mặt peroxotitanate, đã hình thành tiếp liên kết giữa cation Ti⁴⁺ với hai nguyên tử O của nhóm -COOH hoặc hình thành liên kết H giữa nhóm OH của peroxy và -COOH của bề mặt khung GO-Chitin [152]. Liên kết giữa các thành phần với nhau còn được gia cố bởi liên kết phối trí giữa N có mặt trong phân tử chitin và ion trung tâm Ti⁴⁺. Khi thực hiện phản ứng thủy nhiệt trong dung môi iso propanol, một số nhóm chức chứa oxygen trên GO bị mất đi để hình thành dạng rGO [44] và peroxotitanate ([Ti₂O₅)(OH)_x]^{(2-x)-} bị khử thành TiO_x.xH₂O [53].

Nghiên cứu sâu hơn về cấu trúc và tính chất của màng TiO₂/rGO/chitin đã được thực hiện. Hình ảnh SEM (Hình 3.20a) cho thấy các vật liệu tổng hợp TiO₂/rGO/chitin đã được điều chế có cấu trúc lớp bắt chước xà cừ, giống như cấu trúc của GO/chitin (hình 3.17). Trong TiO₂/rGO/chitin, có thể quan sát thấy các hạt nano TiO₂ nhỏ lắng đọng trên các sợi nano chitin bao bọc rGO. Điều này chỉ ra rằng quá trình xử lý thủy nhiệt của hỗn hợp đã chuyển đổi peroxotitanate thành các hạt nano TiO₂ được bố trí trên các lớp rGO/chitin. Các hạt nano TiO₂ được phân bố đồng nhất và dày đặc giữa các tấm rGO /chitin, cho thấy rằng giữa TiO₂ và các tấm nano graphene có một sự tiếp xúc tốt để hình thành các dị liên kết. Hình ảnh TEM (Hình 3.20b) của tổ hợp TiO₂/rGO/chitin cho thấy các hạt nano TiO₂ được lắng đọng lên bề mặt các lớp của tổ hợp rGO/chitin.

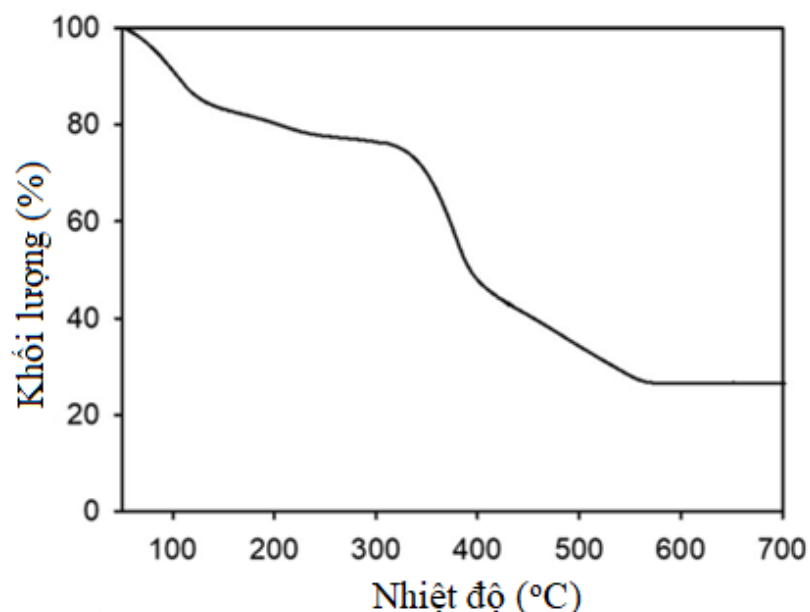


Hình 3.20. Hình ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu TiO₂/rGO/chitin



Hình 3.21. PXRD của màng peroxotitanate/GO/chitin (xanh dương) và của TiO₂/rGO/chitin (màu đen)

Phân tích PXRD (Hình 3.21) và đối chiếu với hình 3.14 cho thấy rằng cấu trúc tinh thể của GO và chitin trong vật liệu tổng hợp sau khi được xử lý thủy nhiệt gần giống như cấu trúc trong các mẫu nguyên sinh ban đầu [153]. Tuy nhiên, việc xử lý thủy nhiệt dẫn đến việc gia tăng độ kết tinh của lượng lớn TiO₂ anatase và lượng nhỏ TiO₂ brookite lên vật liệu tổng hợp đã lắp ráp. Điều này cũng tương đồng với kết quả nghiên cứu của Ying và cộng sự [154], các mẫu titania thu được từ kết tủa của phản ứng thủy phân alkoxide, sau đó là xử lý thủy nhiệt ở 180 °C trong 24h, ngoài các đỉnh của pha anatase xuất hiện đỉnh của pha brookite ở vị trí $2\theta = 31^\circ$.



Hình 3.22. Đường cong TGA của màng TiO₂/rGO/chitin

Các phân tích TGA (Hình 3.22) xác nhận rằng TiO₂/rGO/chitin ổn định đến 340 °C và bắt đầu phân hủy cho đến nhiệt độ 550 °C với khoảng khối lượng thay đổi là 72%. Sau nhiệt độ này đến 700 °C thì khối lượng của mẫu không còn thay đổi. Chứng tỏ rằng TiO₂ đã liên kết với khung nền rGO/Chitin và theo đồ thị thì lượng TiO₂ được kết hợp vào hỗn hợp là khoảng 28% wt.

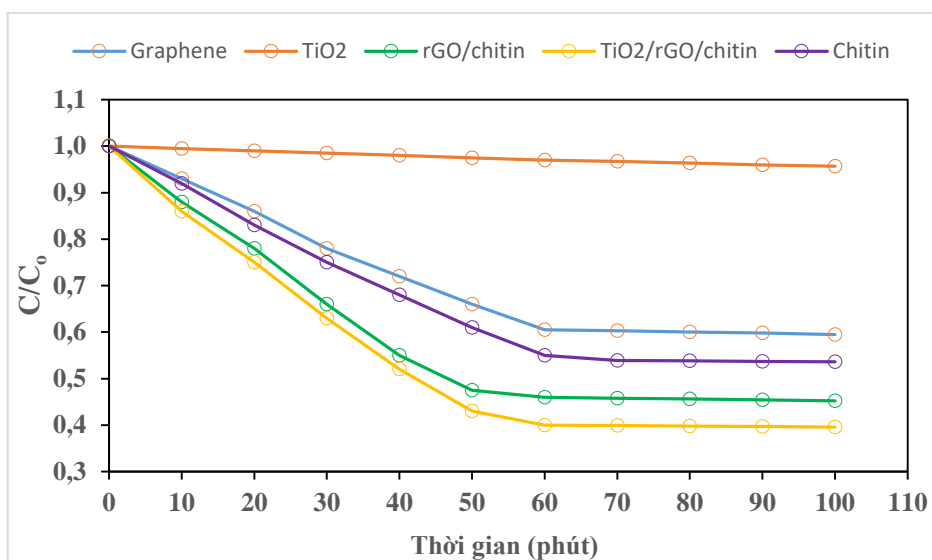
3.1.2.3. Khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu

a. Hấp phụ Methylene xanh

Trước khi thử nghiệm xúc tác quang hóa, đặc tính hấp phụ của vật liệu tổng hợp TiO₂/rGO/chitin, rGO/chitin, chitin và các vật liệu tham chiếu như graphene, TiO₂ (P25) đều được thí nghiệm đánh giá. Sự hấp phụ MB trong bóng tối của các vật liệu khác nhau trên được trình bày trong Hình 3.23, trong đó, C₀ là nồng độ MB ban đầu và C là nồng độ MB tại các thời điểm hấp phụ khác nhau.

Đối với tất cả các mẫu thử nghiệm (ngoại trừ TiO₂) đều thể hiện khả năng hấp phụ tăng khi tăng thời gian tiếp xúc. Tuy nhiên, lượng MB bị hấp phụ trong bóng tối là gần như không đổi sau 60 phút và tối đa chỉ có khoảng 60% lượng MB bị phân hủy ở điều kiện này. Như vậy, hoạt tính hấp phụ của các vật liệu không đủ mạnh để loại bỏ hoàn toàn MB ra khỏi dung dịch. Thời gian 60 phút

mà lượng dung dịch MB không thay đổi này liên quan đến sự đạt cân bằng hấp phụ của các vật liệu nghiên cứu.



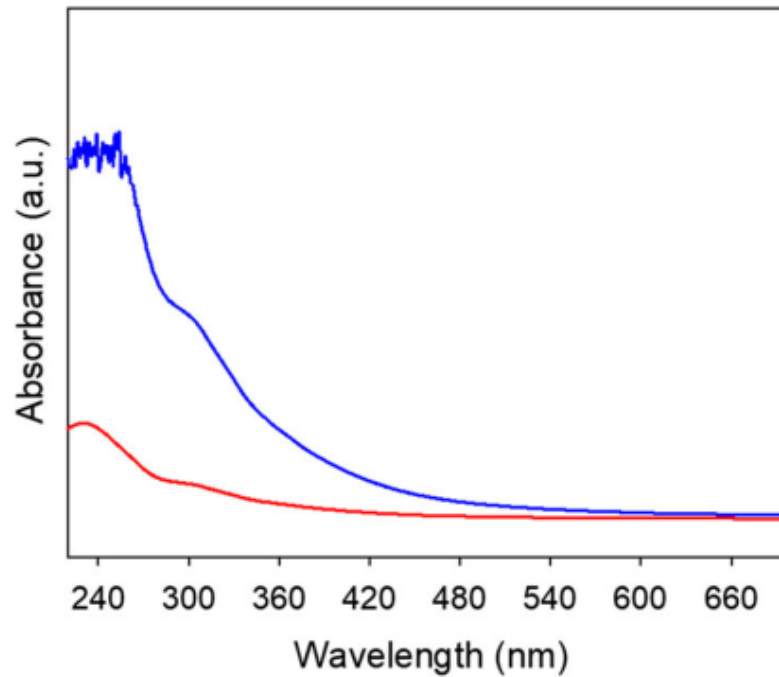
Hình 3.23. Sự hấp phụ MB lên các loại vật liệu theo thời gian

Kết quả khảo sát hiển thị ở hình 3.23 còn cho thấy vật liệu tổng hợp rGO/chitin hấp phụ các phân tử MB mạnh hơn graphene và chitin đơn lẻ và không có sự hấp phụ đáng kể nào xảy ra trên P25: trong thời gian 60 phút trong bóng tối, có khoảng 39%, 45% và 54% lượng MB bị phân hủy, tương ứng với mẫu tham chiếu graphene, chitin và rGO/Chitin. Các nguyên tử nitrogen và oxygen có độ âm điện cao hiện diện trên bề mặt rGO/chitin hình thành liên kết hydrogen với các phân tử thuốc nhuộm. Bên cạnh đó, sự hiện diện của vòng thơm làm cho các phân tử thuốc nhuộm trở thành nguồn electron π phong phú, tham gia vào các tương tác π - π với bề mặt vật liệu [155,156], dẫn đến gia tăng khả năng hấp phụ của vật liệu tổng hợp dựa trên rGO/chitin.

Ngoài ra, có sự gia tăng khả năng hấp phụ của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ so với rGO/chitin chứng tỏ sự lắp ráp có thứ bậc giữa TiO_2 , rGO và chitin cũng làm tăng khả năng hấp phụ của chitin và graphene trong màng composite. Vì xúc tác quang là một phản ứng xảy ra trên bề mặt nên sự tăng hấp phụ là rất quan trọng đối với việc tăng hiệu suất phản ứng.

b. Tính chất quang học

Các tính chất quang học của vật liệu tổng hợp $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ được đặc trưng bởi quang phổ UV-Vis và được thể hiện ở Hình 3.24.



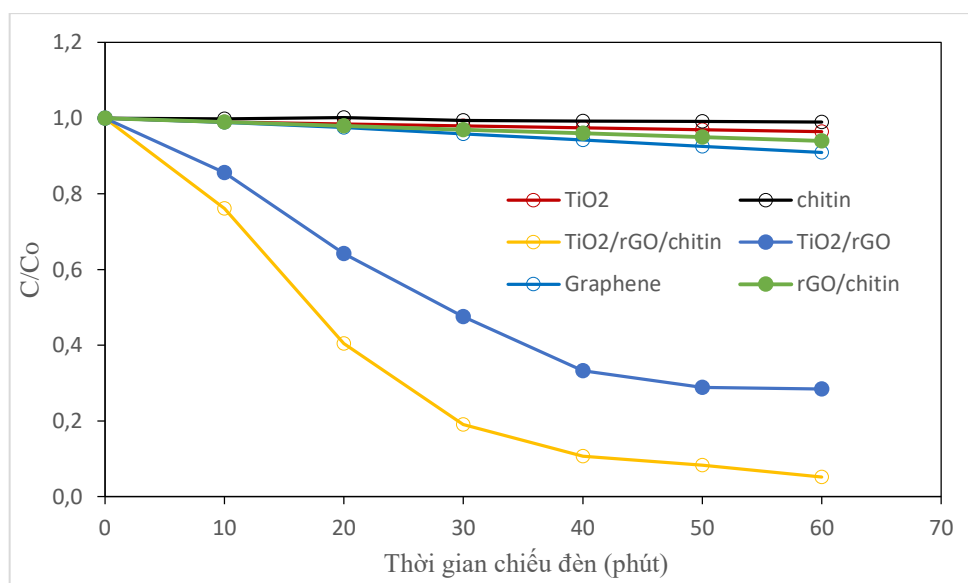
Hình 3.24. Phổ UV-Vis của $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ (xanh dương) và của graphene oxide (màu đỏ)

Mẫu graphene oxide cho thấy một đỉnh hấp thụ ở bước sóng ~ 235 nm đặc trưng của liên hợp điện tử trong các tấm graphene. Khi rGO và TiO_2 lắp ráp trên nền chitin, đỉnh hấp thụ tăng lên gần 305 nm và gờ hấp thụ được mở rộng đến 450 nm. Giá trị E_g của $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ ước tính từ phương trình 2.4 là 2,76 eV. Trong khi đó, các tinh thể TiO_2 tổng hợp được của các nghiên cứu trước đây hoặc TiO_2 Degussa chỉ thể hiện sự hấp thụ đối với tia UV (bước sóng < 400 nm) [41,54,57,87,157-161]. Điều này chứng tỏ đã có sự dịch chuyển đỏ (red-shift) về vùng ánh sáng khả kiến của TiO_2 khi có mặt rGO và chitin, tức là vùng cấm band đầu của TiO_2 đã được thu hẹp lại. Sự cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến này cho thấy đã có sự tương tác giữa các hạt nano TiO_2 và các tấm nano graphene tạo nên liên kết Ti-O-C, chứng minh thêm sự hình thành dị liên kết bán dẫn - graphene trong màng composite trên nền chitin [41,162]. Ngoài ra, hiện tượng này còn là kết quả của tính dẫn điện cao của rGO có thể tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân tách các cặp e^-/h^+ quang sinh; Trong đó, rGO đóng vai trò là vị trí tiếp nhận các electron quang sinh từ TiO_2 , vì vậy có thể ngăn chặn sự tái hợp của các cặp electron - lỗ trống được tạo ra khi chất xúc tác tiếp xúc với ánh sáng [54]. Mặt khác, sự thu hẹp khoảng cách vùng cấm

trong vật liệu $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ có liên quan đến sự phối hợp của TiO_2 và N trong chitin đồng thời có thể có liên quan đến độ nhạy sáng của chitin [23,54]. Vì vậy, có thể thấy được rằng, vật liệu xúc tác tạo thành từ sự lắp ráp TiO_2 vào khung nền rGO/chitin có khả năng hấp thụ cả tia UV và ánh sáng khả kiến để tạo ra nhiều cặp electron - lỗ trống dẫn đến hoạt tính quang hóa của vật liệu TiO_2 ban đầu.

c. Hoạt tính quang xúc tác

Quá trình khử màu quang xúc tác của các phân tử thuốc nhuộm MB được sử dụng để đánh giá hiệu suất quang xúc tác của các lớp màng phức hợp $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ phân lớp dưới chiếu xạ UV-Vis, qui trình thực hiện như đã trình bày ở mục 2.1.4.2. Trong tất cả các hệ được thử nghiệm, các mẫu graphene, TiO_2 (P25) được chọn làm chất xúc tác quang tham chiếu để so sánh, các vật liệu tổng hợp khác như màng chitin, TiO_2/rGO , rGO/chitin cũng được khảo sát và lượng các xúc tác tham chiếu, khảo sát được sử dụng tương đương với lượng vật liệu nghiên cứu.



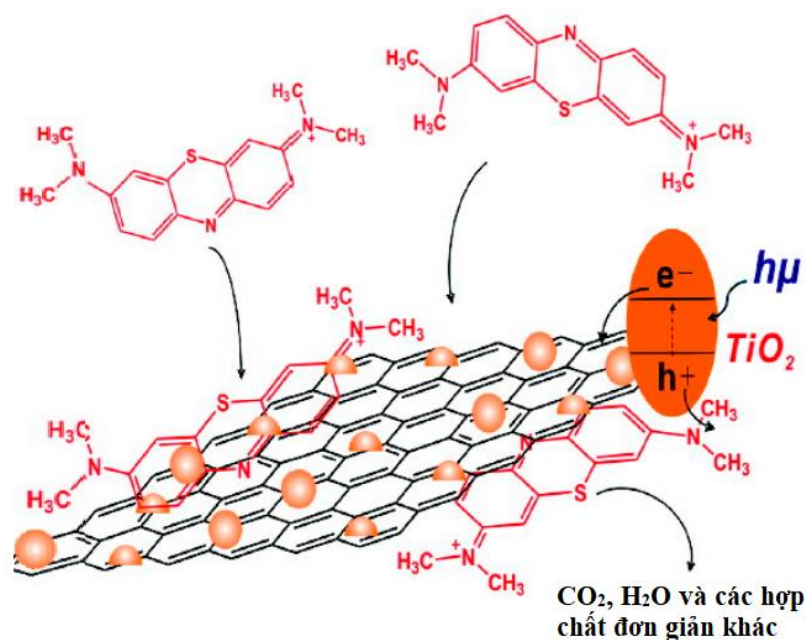
Hình 3.25. Sự khử màu xúc tác quang của xanh methylen theo thời gian chiếu đèn của các vật liệu khác nhau.

Các kết quả quang xúc tác được hiển thị trên Hình 3.25 (trong đó, C₀ là nồng độ MB lúc bắt đầu chiếu đèn (sau khi đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp) và C là nồng độ MB tại các thời điểm chiếu đèn khác nhau) cho thấy, dưới ánh sáng UV-Vis trong 60 phút, chitin gần như không khử chất màu MB,

rGO/chitin, graphene và P25 đã khử màu nhẹ các phân tử MB, trong đó các tấm rGO/chitin, graphene có vẻ hoạt động về mặt quang xúc tác mạnh hơn P25. Khả năng hoạt tính quang xúc tác của P25 thấp có liên quan đến sự tái hợp nhanh chóng của các cặp lỗ trống điện tử được tạo ra [163].

Màng phức hợp $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ phân lớp thể hiện khả năng phân hủy quang hóa MB lớn, có động học nhanh nhất và tốc độ phân hủy cao nhất, vì dung dịch thuốc nhuộm trở nên gần như không màu sau 30 phút chiếu tia UV-Vis, đây là dấu hiệu cho thấy sự phân hủy MB. Hiệu suất quang xúc tác cao của vật liệu dưới chiếu xạ UV-Vis có thể phát sinh từ đặc tính điện độc nhất của rGO và sự tương tác giữa TiO_2 và rGO/chitin trong màng. Trong dị liên kết $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ được hỗ trợ trên nền chitin, các điện tử quang sinh được tạo ra từ vùng dẫn của TiO_2 có thể được trao đổi nhanh chóng thông qua các tấm nano lớp rGO có độ dẫn điện cao [164,165]. Sự chuyển giao điện tích giữa các lớp này có thể là kết quả của sự phân tách điện tích hiệu quả xảy ra trong chất xúc tác quang dựa trên TiO_2 để cải thiện phản ứng. Các quang điện tử được tách ra này sau đó có thể bị giữ lại bởi các phân tử oxygen hấp phụ làm chất nhận điện tử để tạo ra các anion superoxide ($\text{O}_2^{\cdot-}$), trong khi đó, các phân tử nước và anion hydroxyl của nước tiếp nhận lỗ trống quang sinh dẫn đến hình thành gốc $\cdot\text{OH}$ [6]. Quá trình này đã tạo điều kiện cho sự phân tách electron - lỗ trống, giảm sự tái hợp của e^- ở vùng dẫn và lỗ trống ở vùng hóa trị; Và do tính linh động của chất mang cao, làm tăng tốc độ vận chuyển điện tử, do đó nâng cao hiệu suất xúc tác quang. Các gốc này ($\text{O}_2^{\cdot-}$ và $\cdot\text{OH}$) là những chất oxi hóa mạnh làm phân hủy hoàn toàn các phân tử MB, dẫn đến hoạt tính quang xúc tác vượt trội. Cơ chế phân hủy quang học của MB trên bề mặt vật liệu có thể được mô tả qua hình 3.26 [59,166].

Ngoài ra, màng tổng hợp $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ thể hiện hoạt tính quang xúc tác lớn hơn TiO_2/rGO cho thấy vai trò của chitin trong việc loại bỏ MB: ngoài việc tăng tâm hấp phụ trên bề mặt của vật liệu xúc tác do khả năng hấp phụ tốt của nó mà nền chitin còn bảo vệ cấu trúc nano, đặc tính xúc tác của TiO_2 và ngăn chặn sự kết tụ của các hạt nano [167].



Hình 3.26. Cơ chế phân hủy quang học của MB

3.1.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu cần khảo sát là tỉ lệ huyền phù graphene oxide và tinh thể lỏng chitin (ChLCs) trong khung nền GO/ChLCs, tỉ lệ giữa peroxotitanate và khung (GO/ChLCs), thời gian thủy nhiệt, nhiệt độ thủy nhiệt.

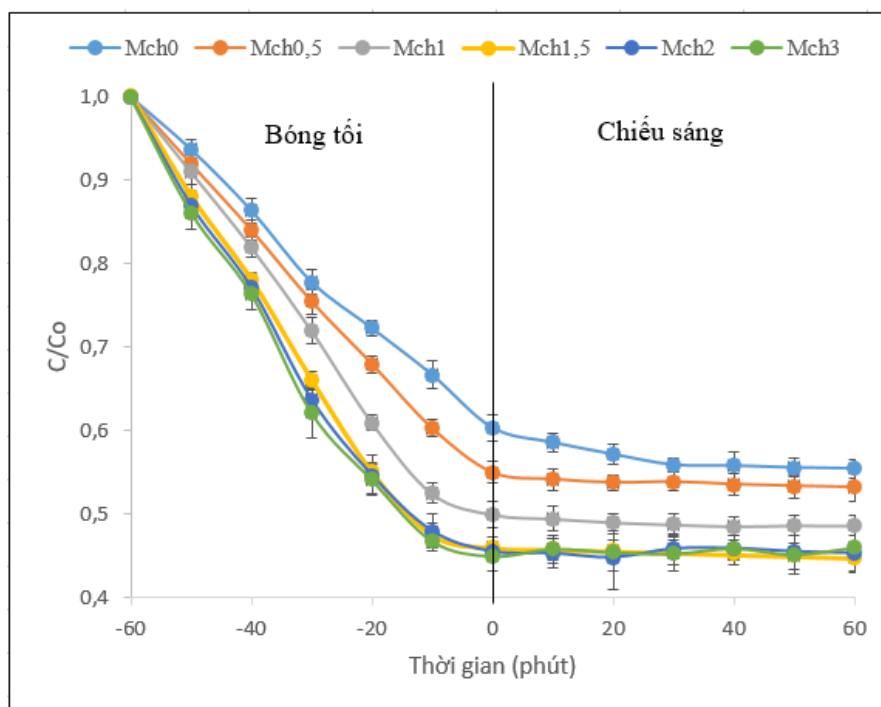
3.1.3.1. Tỉ lệ các thành phần trong vật liệu

Bảng 3.1. Các điều kiện chuẩn bị màng rGO/Ch ở các tỉ lệ GO/ChLCs khác nhau

Mẫu	V _{GO} :V _{chitin} (mL:mL)	m _{bđ} (g)	t _{HT} (giờ)	n _{HT} (°C)	Lượng xúc tác (g/L)	C _o (mg/L)
M _{Ch0}	6:0	0,5	20	180	0,5	20
M _{Ch0,5}	6:0,5					
M _{Ch1}	6:1,0					
M _{Ch1,5}	6:1,5					
M _{Ch2}	6:2,0					
M _{Ch3}	6:3,0					

Quy trình thực hiện được trình bày ở mục 2.1.4.4, đầu tiên, khảo sát sự hấp phụ MB lên bề mặt vật liệu rGO/Chitin với các tỉ lệ về thể tích giữa huyền phù graphene oxide (GO – 1,5%) và tinh thể lỏng chitin (ChLCs – 6,6%) được

trình bày ở bảng 3.1; các điều kiện khác như thời gian (t_{HT} – giờ) và nhiệt độ thủy nhiệt (n_{HT} – °C), khối lượng màng thực hiện phản ứng thủy nhiệt (m_{bd} – g), khối lượng vật liệu thực hiện phản ứng quang hóa (m_{VL} – g), nồng độ MB ban đầu (C_0 – mg/L) được giữ nguyên.

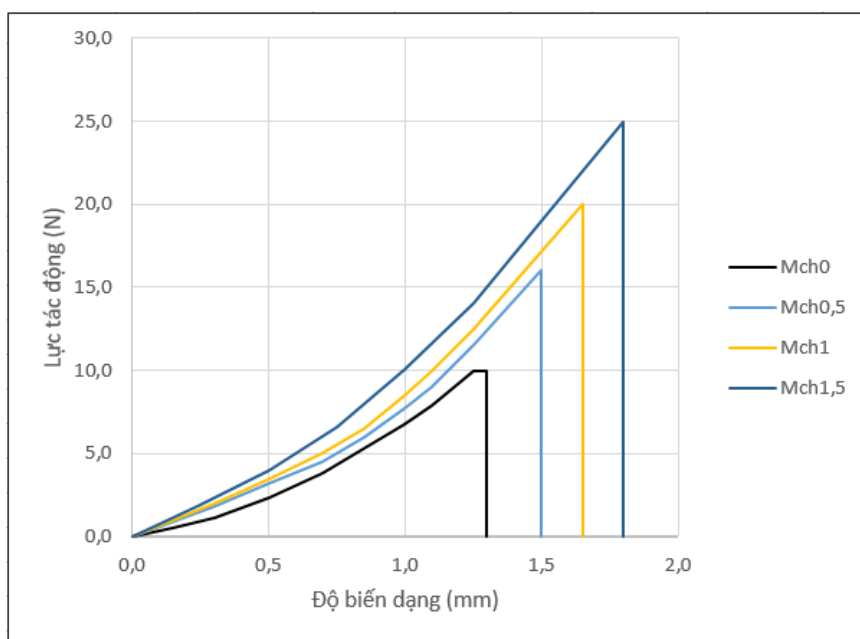


Hình 3.27. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian phản ứng trên từng vật liệu rGO/chitin với các tỉ lệ GO:chitin khác nhau

Kết quả khảo sát từ Hình 3.27 mô tả sự thay đổi màu của MB theo thời gian phản ứng và điều kiện chiếu sáng khác nhau. Từ đồ thị cho thấy, sự hấp phụ màu MB lên bề mặt vật liệu rGO/Ch xảy ra trong thời gian 60 phút đầu tiên và trong điều kiện không chiếu sáng (tính từ giá trị thời gian là 0 phút trở về trước); sau thời gian đó, lượng MB thay đổi không đáng kể. Điều này có nghĩa là, hầu như các mẫu vật liệu rGO/Chitin này chỉ có đặc tính hấp phụ mà không có đặc tính xúc tác quang học. Lượng MB bị hấp phụ tối đa trong điều kiện này là khoảng 45, 50 và 54% so với nồng độ ban đầu tương ứng đối với các mẫu $M_{Ch0,5}$, M_{Ch1} , $M_{Ch1,5}$, trong khi đối với graphene có khoảng 40% MB bị hấp phụ. Do đó, bằng cách thêm nhiều thành phần chitin hơn đã bổ sung thêm các vị trí hấp phụ cho các phân tử MB trên bề mặt vật liệu dẫn đến tăng khả năng hấp phụ, góp phần hỗ trợ tăng cường khả năng xúc tác quang hóa khi gắn thêm thành phần TiO_2 vào vật liệu này. Tuy nhiên, khi tăng lượng chitin

lên cao hơn (mẫu M_{Ch2} , M_{Ch3}) thì sự hấp phụ MB tăng không đáng kể nữa. Từ các kết quả trên, tỉ lệ 6:1,5 về thể tích giữa huyền phù GO và tinh thể lỏng Chitin phù hợp nhất để tạo khung rGO/chitin.

Ngoài ra, thử nghiệm độ bền kéo của các vật liệu tổng hợp M_{Ch0} , $M_{Ch0,5}$, M_{Ch1} , $M_{Ch1,5}$ thì thấy với tỉ lệ 6:1,5 ($M_{Ch1,5}$), vật liệu có độ bền kéo lớn hơn các tỉ lệ còn lại (hình 3.27). Do đó, tỉ lệ thể tích này của GO và ChLCs được chọn để sử dụng cho tổng hợp vật liệu TiO_2 /graphene/chitin và các khảo sát về sau.



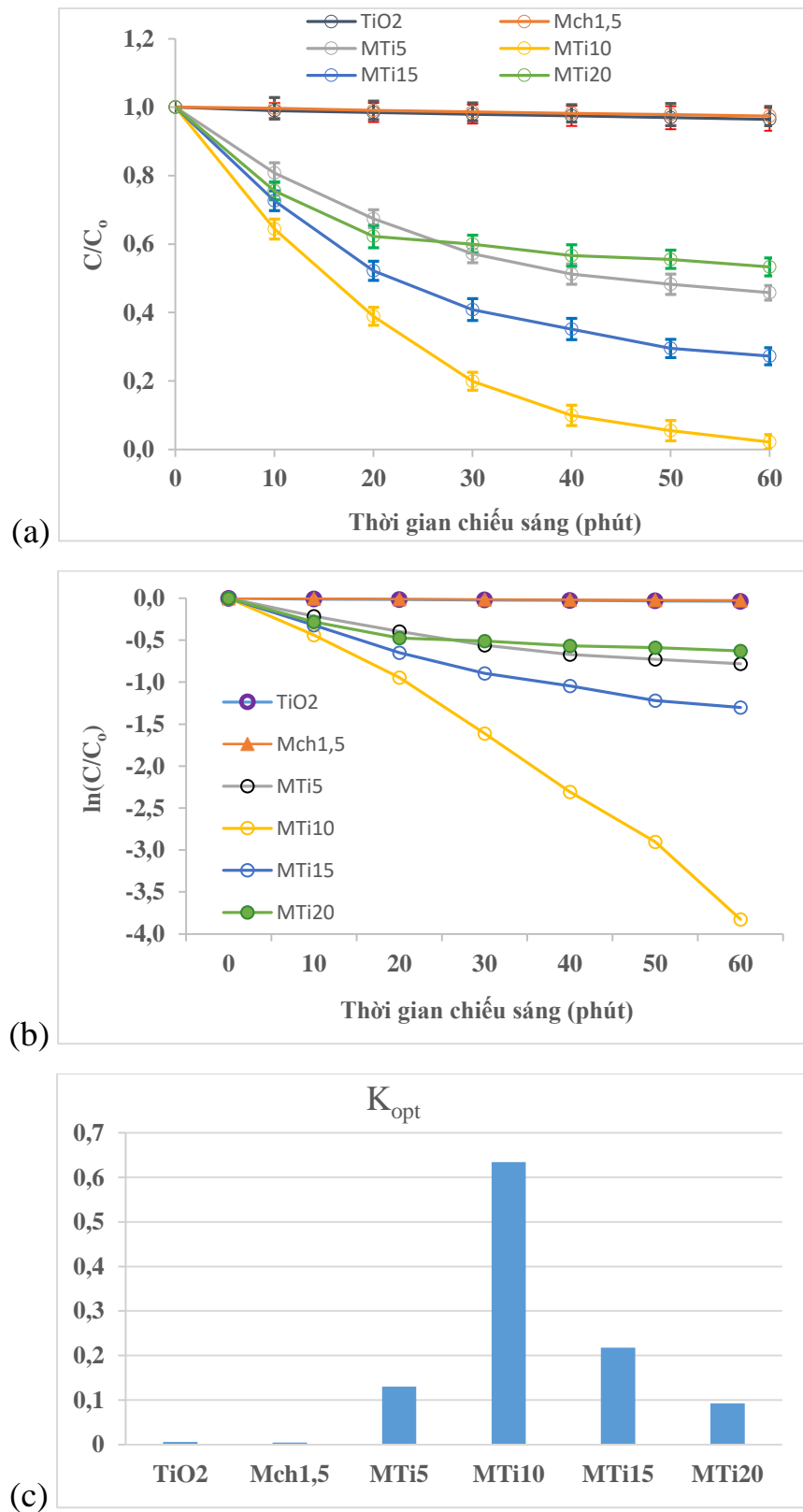
Hình 3.28. Đường cong ứng suất – biến dạng của vật liệu ở các tỉ lệ khác nhau

Bảng 3.2. Các tỉ lệ peroxo:(GO/ChLCs) được chuẩn bị và các điều kiện tổng hợp vật liệu TiO_2 /rGO/Chitin

Mẫu	$V_{\text{peroxo}}:V_{\text{(GO/ChLCs)}}$ (mL:mL)	m_{bd} (g)	t_{HT} (giờ)	n_{HT} ($^{\circ}C$)	Lượng xúc tác (g/L)	C_o (mg/L)
$M_{Ch1,5}$		0,5	20	180	0,5	20
M_{Ti5}	5:(6/1,5)					
M_{Ti10}	10:(6/1,5)					
M_{Ti15}	15:(6/1,5)					
M_{Ti20}	20:(6/1,5)					

Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu TiO_2 /rGO/Chitin được tạo ra từ các tỉ lệ thể tích khác nhau của peroxotitanate và hỗn hợp GO/ChLCs nghiên cứu bằng cách so sánh với nhau và đối chứng với TiO_2 và vật liệu rGO/Ch (tỉ

lệ 6:1,5) trong cùng điều kiện thí nghiệm (bảng 3.2). Kết quả khảo sát được thể hiện ở hình 3.29.



Hình 3.29. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian chiếu sáng (a), đường cong động học (b) và hằng số động học (c) trên từng vật liệu

Có thể thấy từ hình 3.29a rằng khi được chiếu sáng, nồng độ dung dịch MB thay đổi rõ rệt so với màng rGO/Ch ($M_{Ch1,5}$) và TiO_2 : sau 60 phút chiếu sáng, gần như toàn bộ MB bị phân hủy hết (mẫu M_{Ti10}) trong khi màng rGO/Ch và TiO_2 riêng lẻ thì hầu như phân hủy MB không đáng kể. Điều này cho thấy, sự hấp phụ MB lên bề mặt vật liệu nhờ chitin và rGO đã làm tăng hiệu quả xúc tác quang của TiO_2 .

Dữ liệu động học của quá trình phân hủy quang MB thu được bằng mô hình phản ứng bậc nhất như sau:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_{opt} \cdot t \quad (3.1)$$

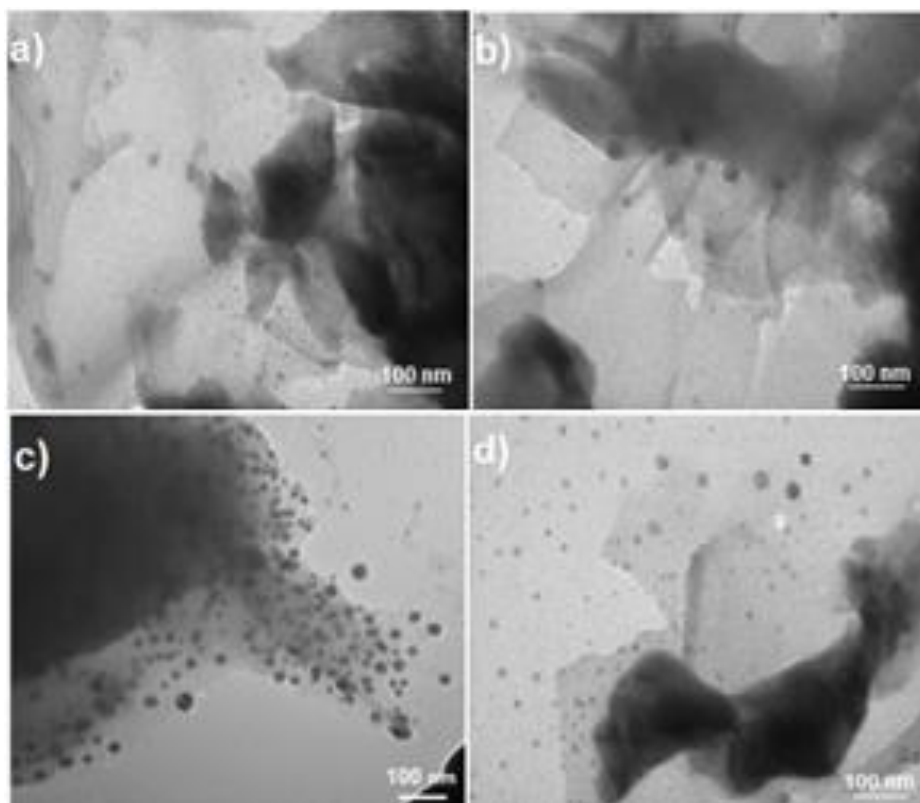
Trong đó, K_{opt} là hằng số tốc độ bậc một (phút^{-1}), được tính toán từ độ dốc của đồ thị $\ln(C/C_0)$ phụ thuộc vào thời gian chiếu sáng t ; C_0 là nồng độ MB ban đầu (sau khi đạt cân bằng hấp phụ) (mg/L); C là nồng độ của MB sau một thời gian chiếu sáng t (mg/L).

Đường cong động học của sự phân hủy MB được biểu diễn ở Hình 3.29b, các giá trị K_{opt} được hiển thị ở Hình 3.29c.

Trong các mẫu đo được, mẫu tạo ra từ 10 mL dung dịch peroxotitanate cho hằng số K_{opt} lớn nhất (tương ứng với hằng số tốc độ tối đa) (Hình 3.29c), cho thấy hiệu suất quang xúc tác tốt nhất. Trong khi đó, với lượng perotitanat lớn hơn thì hệ số này lại giảm xuống. Điều này có thể được giải thích rằng, ở lượng nhỏ ($V_{peroxo} = 5 \text{ mL}$) thì lượng TiO_2 chưa đủ để xảy ra tiếp phản ứng phân hủy quang học. Khi thể tích peroxotitanate tăng lên ($V_{peroxo} = 15 - 20 \text{ mL}$), lượng TiO_2 nhiều nên có thể đã làm giảm bề mặt tiếp xúc của rGO/chitin với MB, làm giảm tầm hấp thụ electron và lỗ trống quang sinh, dẫn đến khả năng tái kết hợp của chúng tăng lên, từ đó làm giảm hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu. Từ các kết quả trên, tỉ lệ các thành phần trong vật liệu thích hợp nhất là: $V_{peroxo}:V_{GO}:V_{Ch} = 10:6:1,5$ (tương ứng với mẫu M_{Ti10}).

3.1.3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

Hình ảnh TEM của các mẫu thu được ở các nhiệt độ khác nhau được đưa ra ở Hình 3.30.

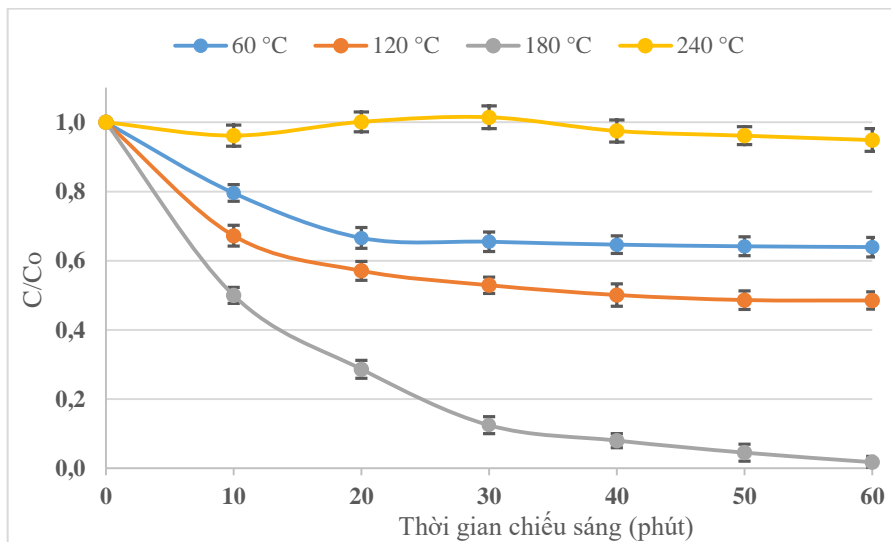


Hình 3.30. Hình ảnh TEM của các mẫu vật liệu $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{Chitin}$ ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau ở: a) 60, b) 120, c) 180 và d) 240 °C

Từ hình ảnh TEM cho thấy, các mẫu đều có cấu trúc phân lớp, các hạt tinh thể TiO_2 hình thành được phân bố trên bề mặt của vật liệu. Tuy nhiên, ở nhiệt độ thấp 60 và 120 °C, lượng TiO_2 kết tinh trên bề mặt còn ít, chứng tỏ lượng peroxotitanate chỉ mới chuyển hóa một phần thành các hạt TiO_2 . Đến nhiệt độ 180 °C, các hạt TiO_2 được hình thành rõ ràng và được phân bố khá đều đặn trên bề mặt vật liệu. Khi nhiệt độ tiếp tục tăng, các hạt TiO_2 tạo thành giống như bị đứt liên kết với bề mặt vật liệu. Điều này có thể giải thích là ở nhiệt độ cao quá (240 °C), khả năng liên kết hydrogen giữa TiO_2 với lớp nền bị phá vỡ cao do các nhóm chức chứa oxi của lớp nền bị khử nhiều hơn. Ngoài ra, nhiệt độ càng cao, khả năng tạo phối trí giữa Ti^{4+} với N trong chitin giảm, góp phần làm giảm độ bền liên kết trong vật liệu được tạo thành. Bên cạnh đó, sản phẩm thu được ở nhiệt độ này (240 °C) dễ bị vỡ vụn gây ra khó khăn trong việc thu sản phẩm dạng màng.

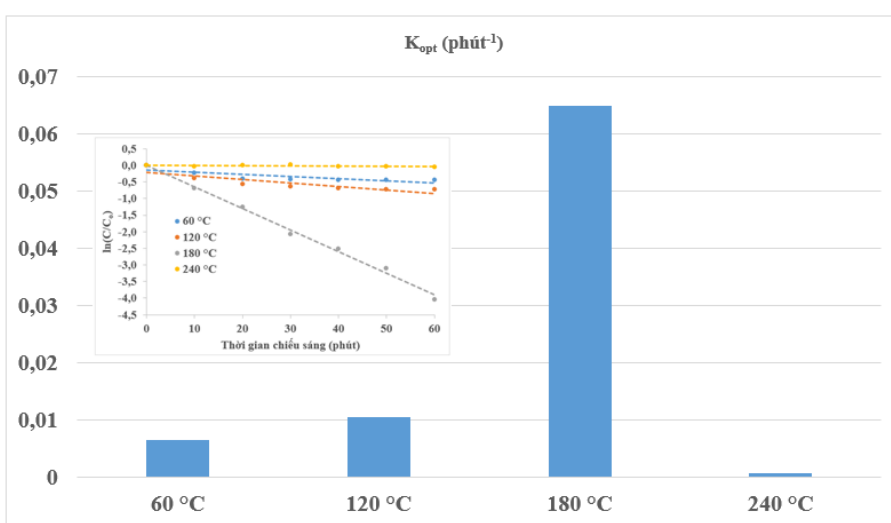
Thử nghiệm xúc tác quang đối với các mẫu thu được ở các nhiệt độ trên (Hình 3.31) cho thấy, đối với mẫu thu được ở nhiệt độ 240 °C, lượng chất màu

MB phân hủy rất thấp, khoảng 5% MB bị phân hủy, chứng tỏ chỉ còn một phần nhỏ TiO_2 liên kết trên bề mặt vật liệu để thực hiện phân hủy quang. Bên cạnh đó, các mẫu thu được ở nhiệt độ 60 và 120 °C, phần trăm phân hủy quang hóa MB của chúng cũng không đạt hiệu quả cao (36 và 51%).



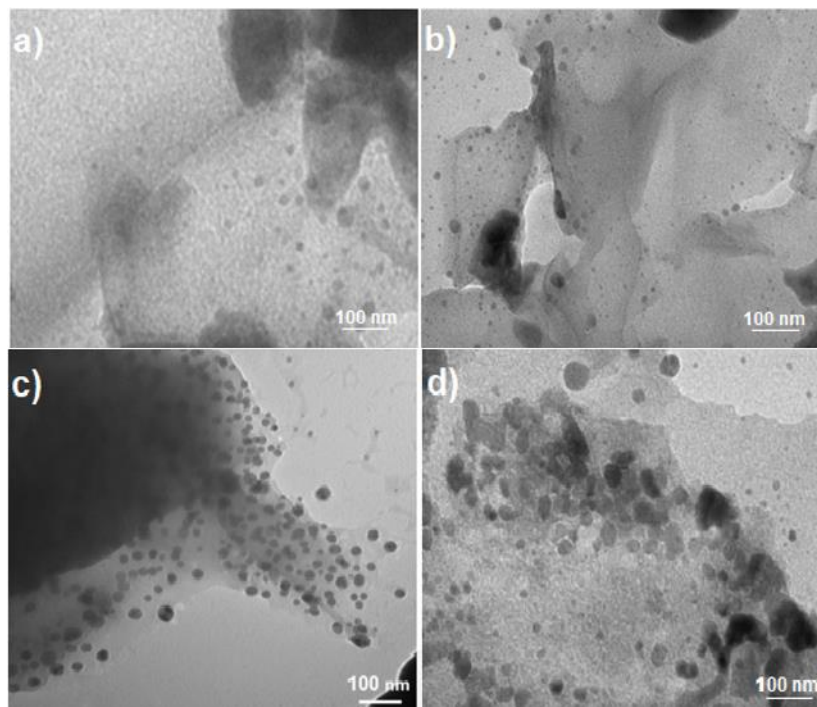
Hình 3.31. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian phản ứng trên từng mẫu ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

Các giá trị K_{opt} được hiển thị trên Hình 3.32 cho thấy sự tăng tốc độ phản ứng rõ ràng khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt từ 120 °C đến 180 °C (giá trị K_{opt} tăng từ 0,0105 lên đến 0,0650) trong khi đó, tốc độ giảm nhanh chóng khi vật liệu được thủy nhiệt ở 240 °C. Từ các kết quả trên, có thể lựa chọn nhiệt độ thủy nhiệt phù hợp cho quá trình tổng hợp vật liệu này ở dạng màng là 180 °C.



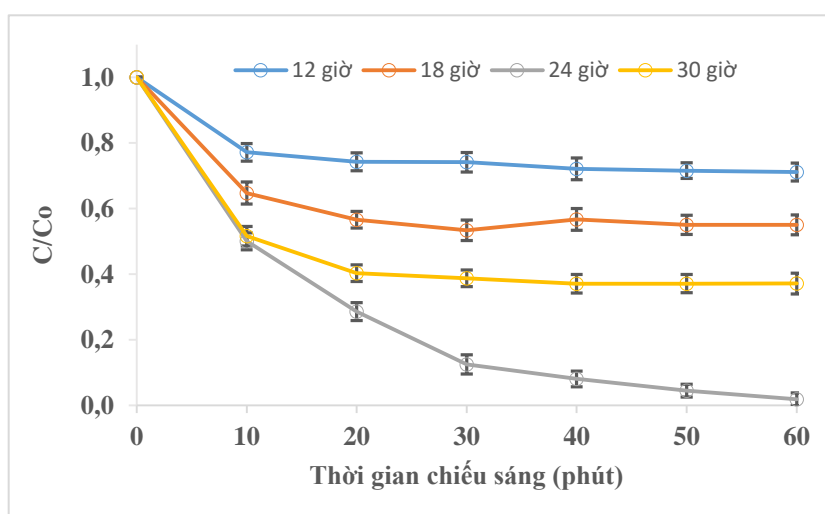
Hình 3.32. Hằng số động học của vật liệu ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

3.1.3.3. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt



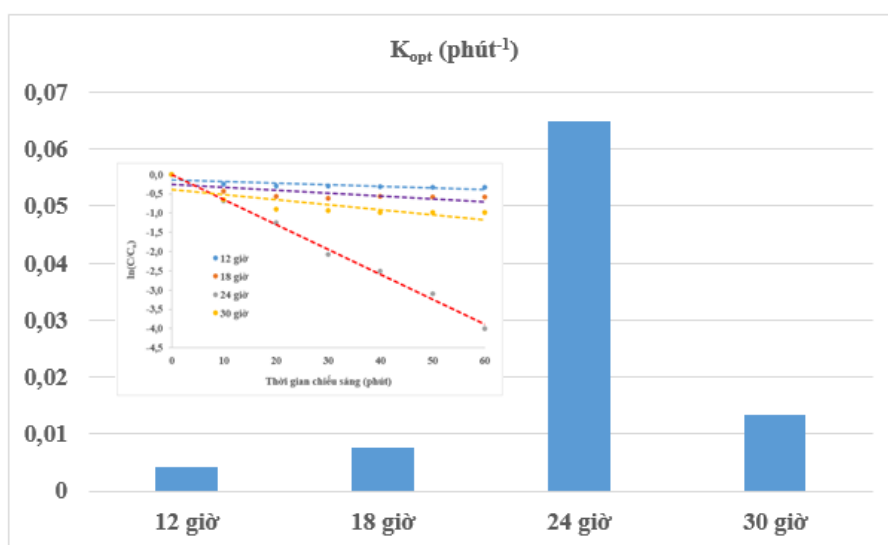
Hình 3.33. Hình ảnh TEM của các mẫu vật liệu $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau: a) 12, b) 18, c) 24 và d) 30 giờ

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến sự hình thành của vật liệu được thể hiện ở Hình 3.33. Từ các hình ảnh cho thấy, cho dù đã đạt đến nhiệt độ mong muốn nhưng nếu thời gian thực hiện ngắn (không kể thời gian gia nhiệt) thì lượng peroxotitanate chuyển hóa vẫn không đáng kể. Trong khi đó, vào thời điểm 30 giờ, các tinh thể titandioxide không còn ổn định nữa, bắt đầu phân tán không đồng đều và có hiện tượng kết tụ lại với nhau.



Hình 3.34. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian phản ứng trên từng mẫu ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau

Các thí nghiệm xúc tác quang hóa cho dung dịch MB cũng cho kết quả tương tự (Hình 3.34), hiệu suất phân hủy sau 60 phút chiếu sáng là 29, 45, 98 và 63% tương ứng với thời gian thủy nhiệt 12, 18, 24 và 30 giờ. Hằng số động học của mẫu vật liệu được thủy nhiệt trong 24 giờ (Hình 3.35) cũng thể hiện tốc độ phân hủy quang xúc tác vượt trội so với các mẫu còn lại. Từ các kết quả trên, thời gian thủy nhiệt để tổng hợp vật liệu $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ có hiệu suất phân hủy cao nhất (98%) là 24 giờ.



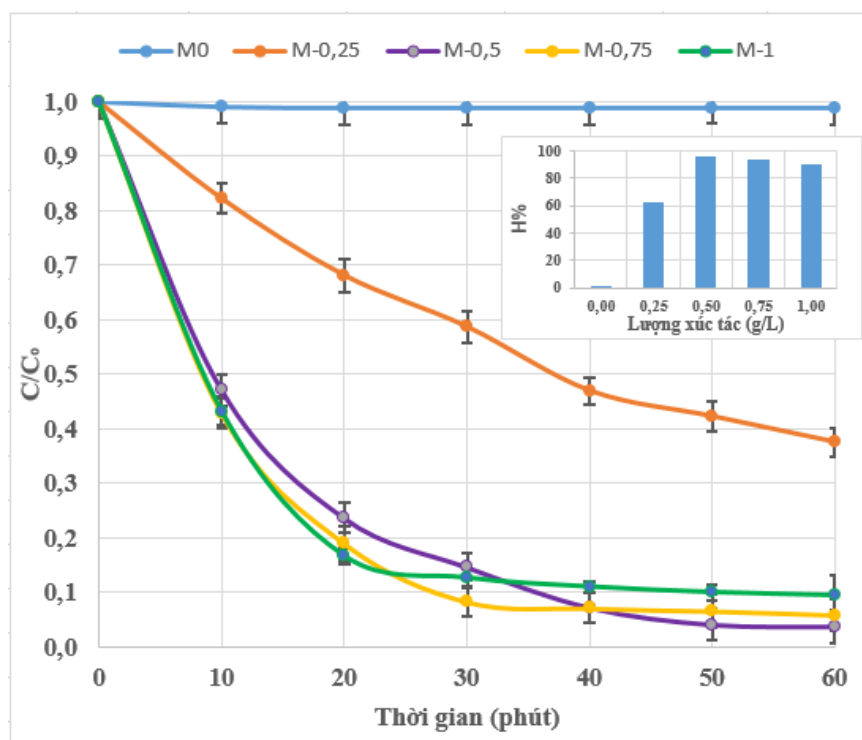
Hình 3.35. Hằng số động học của vật liệu ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau

3.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến xúc tác quang học của vật liệu

3.1.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác đến khả năng phân hủy quang học chất màu MB

Ảnh hưởng của lượng vật liệu $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ đối với khả năng loại bỏ MB được đánh giá qua % MB bị phân hủy dưới điều kiện chiếu sáng. Liều lượng xúc tác được khảo sát: 0,25 (M-0,25), 0,50 (M-0,5), 0,75 (M-0,75), 1 (M-1) g/L lần lượt cho các vào bình chứa 200 mL dung dịch màu MB, nồng độ ban đầu của dung dịch là 20 mg/L. Để đối chiếu, thực hiện tương tự cho bình chứa dung dịch MB nhưng không chứa xúc tác (M-0). Hệ phản ứng được giữ trong bóng tối 60 phút để đạt cân bằng hấp phụ, sau đó chiếu sáng trong thời gian 60 phút và thực hiện thí nghiệm ở nhiệt độ phòng.

Các kết quả đo nồng độ MB ở các thời điểm phản ứng đối với các dung dịch chứa lượng xúc tác khác nhau được thể hiện ở hình 3.36.



Hình 3.36. Ảnh hưởng của lượng $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ đến hiệu suất phân hủy MB

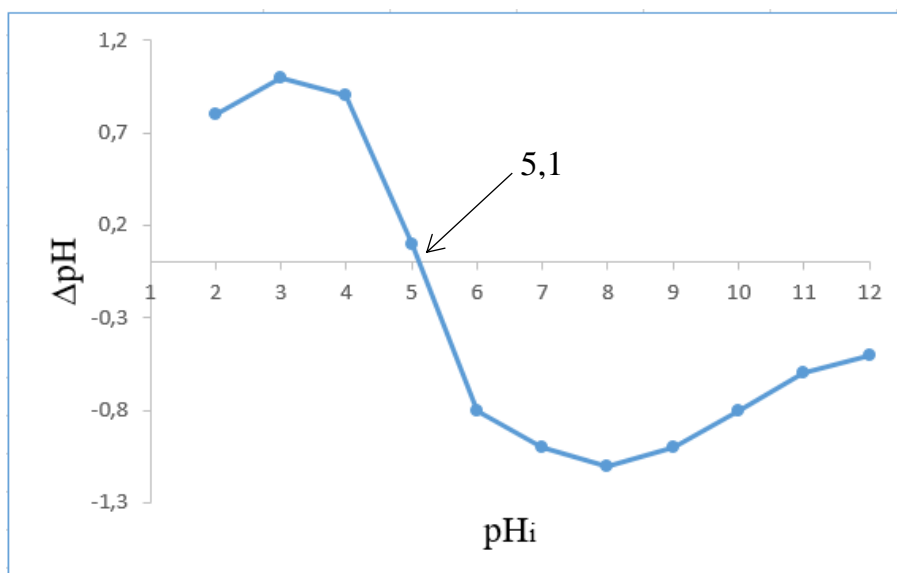
Từ kết quả cho thấy, tốc độ phân hủy quang hóa của MB tăng lên nhanh khi tăng liều lượng chất xúc tác. Trong dung dịch MB có nồng độ 20 mg/L, với lượng xúc tác là 0,25 g/L (mẫu M-0,25), sau thời gian 60 phút chiếu đèn, có khoảng 62% dung dịch MB bị phân hủy. Khi liều lượng xúc tác là 1 g/L, tốc độ phân hủy MB cao hơn liều 0,75 và 0,5 g/L ở 10 phút chiếu sáng. Tuy nhiên, theo thời gian thì hiệu quả phân hủy lại giảm xuống và tại thời điểm 60 phút chiếu sáng thì hiệu suất phân hủy đạt 90% trong khi liều 0,5 g/L lại cao hơn, đạt 96%. Hiện tượng này cũng tương tự với liều lượng xúc tác là 0,75 g/L, trước 40 phút chiếu sáng, tốc độ phân hủy cao hơn liều 0,5 g/L và sau 60 phút chiếu sáng thì đạt hiệu suất phân hủy là 94%. Điều này có thể giải thích là, với lượng nhỏ chất xúc tác, các cặp electron-lỗ trống được tạo ra chưa đủ để phân hủy hoàn toàn chất màu. Việc tăng lượng chất xúc tác quang sẽ tạo ra nhiều vị trí phản ứng, tăng lượng photon bị hấp phụ, thuận lợi cho việc loại bỏ chất màu, làm tăng tốc độ phân hủy. Tuy nhiên, khi lượng chất xúc tác quá nhiều có thể tạo ra, số lượng phân tử thuốc nhuộm sẵn có có thể không đủ để hấp phụ lên bề mặt vật liệu, dẫn đến hiệu suất phân hủy giảm. Như vậy, lượng xúc tác tối ưu được lựa chọn sử dụng sao cho không bị dư thừa không cần thiết nhưng lại đảm bảo sự hấp thụ

toàn bộ các photon ánh sáng để quá trình quang hóa đạt hiệu quả cao. Xét các điều kiện này và các kết quả thực nghiệm ở Hình 3.36 trên thì lượng xúc tác phù hợp là 0,5 g/L.

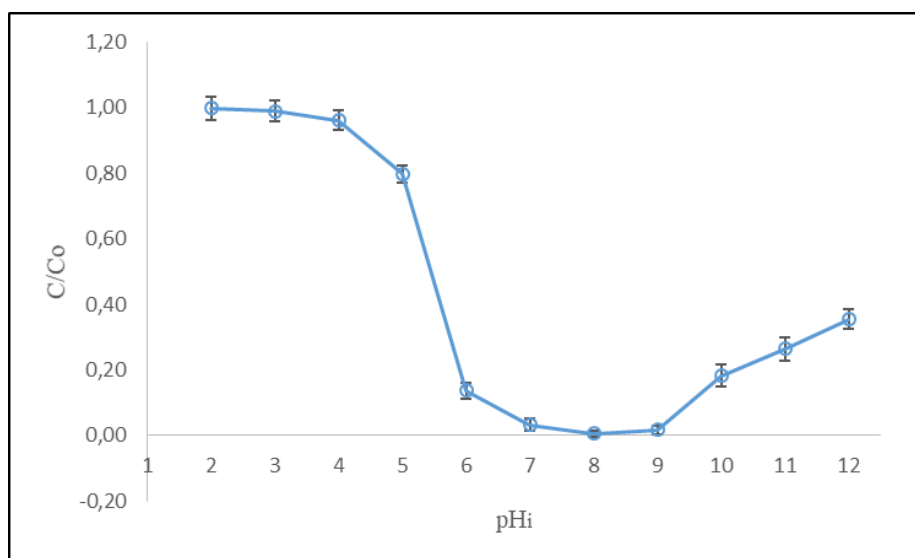
3.1.4.2. Ảnh hưởng của pH

pH của môi trường phản ứng ảnh hưởng đáng kể đến tốc độ phân hủy quang của các chất ô nhiễm. Độ pH của dung dịch ảnh hưởng đến điện tích bề mặt, mức độ ion hóa, sự kết tụ,... và khả năng hấp phụ chất ô nhiễm của chất xúc tác [97,98,129,168]. Việc giải thích ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy quang hóa của chất xúc tác là một vấn đề khó khăn do quá trình phân hủy quang phụ thuộc vào 3 cơ chế chính: (1) quá trình oxi hóa chất ô nhiễm do thế oxi hóa cao của các lỗ trống dương, (2) sự tấn công gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$), (3) sự khử các chất ô nhiễm bằng các electron trong vùng dẫn [97,98]. Độ pH của dung dịch làm thay đổi lớp điện kép của bề mặt chất điện phân rắn và do đó ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ - giải hấp và sự phân tách các cặp electron - lỗ trống quang sinh trên bề mặt của các hạt bán dẫn. Khi tăng pH của dung dịch vượt quá điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của chất xúc tác quang, bề mặt chất xúc tác quang sẽ xuất hiện điện tích âm. Do đó, chất xúc tác quang tích điện âm thu hút các chất ô nhiễm cation từ dung dịch nước để hấp phụ thông qua tương tác tĩnh điện, điều này ảnh hưởng trực tiếp đến lượng điện tử chuyển tiếp giữa chất ô nhiễm và chất xúc tác quang để phân hủy quang. Ngược lại, ở các giá trị pH thấp hơn điện tích điểm 0 của chất xúc tác quang, các nhóm chức có trên chất xúc tác quang sẽ bị proton hóa và do đó tạo ra điện tích dương trên bề mặt, dẫn đến thu hút chất ô nhiễm anion.

Điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ được xác định từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_i và hiển thị trên Hình 3.37. Dựa trên giá trị điểm đẳng điện pH_{pzc} của vật liệu được xác định ở trên ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,1$), khả năng phân hủy quang hóa MB với xúc tác $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ được khảo sát ở $\text{pH} = 2 - 12$. Kết quả được trình bày ở hình 3.38.



Hình 3.37. Đồ thị xác định pH_{pzc} của vật liệu $TiO_2/rGO/chitin$



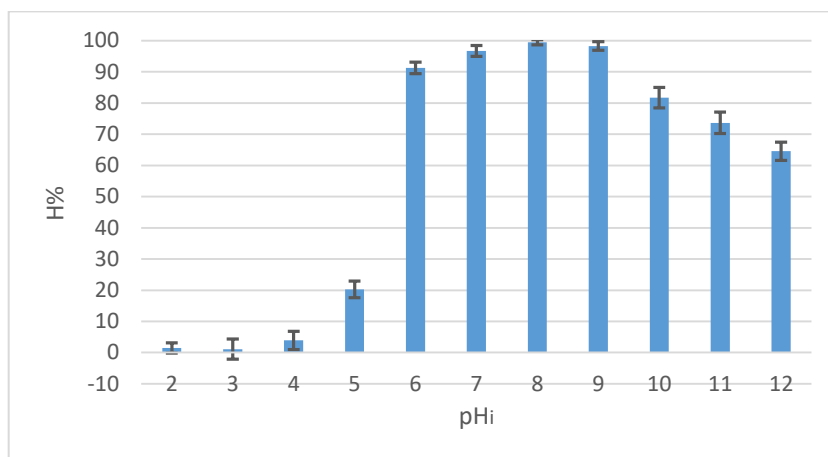
Hình 3.38. Ảnh hưởng của pH đến khả năng phân hủy MB

Từ Hình 3.38, có thể thấy khi pH tăng từ 2 cho đến 4, khả năng phân hủy màu của vật liệu $TiO_2/rGO/chitin$ tăng không đáng kể, sau đó, khả năng phân hủy tăng lên đột ngột đến pH = 6 rồi tiếp tục tăng chậm đến 8 và 9. Tuy nhiên, khả năng phân hủy màu lại giảm khi pH tăng từ 10 đến 12. Sự tăng và giảm khả năng phân hủy màu MB của $TiO_2/rGO/chitin$ có thể dựa vào điểm đẳng điện của vật liệu và pK_a của MB. MB là một chất màu cation, có $pK_a = 3,8$ [129], khi $pH < 3,8$, MB không tích điện và bề mặt phân tử MB tích điện dương khi $pH > 3,8$ (Bảng 3.3). Trong khi đó pH_{pzc} của vật liệu theo như tính toán ở trên là 5,1. Khi $pH > 5,1$, vật liệu $TiO_2/rGO/chitin$ biểu hiện điện tích bề mặt âm do sự khử proton, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ cation MB lên bề

mặt vật liệu do lực hút tĩnh điện mạnh, làm cho phản ứng quang hóa xảy ra mạnh. Tuy nhiên, sự phân hủy chất màu lại bị ức chế khi giá trị pH quá cao ($\text{pH} > 9$) do xuất hiện sự cạnh tranh giữa các ion hydroxyl với các phân tử chất màu trong quá trình hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác quang [169]. Đối với $\text{pH} < 5,1$, bề mặt vật liệu trở nên tích điện dương do sự proton hóa và do đó thuận lợi cho sự hấp phụ các loại anion. Ở trong nước, MB phân hủy thành ion MB^+ và khi giá trị pH càng thấp (nồng độ ion H^+ trong dung dịch càng cao), khả năng hấp phụ thuốc nhuộm diễn ra thấp hơn do có sự hấp phụ cạnh tranh giữa các ion MB^+ và H^+ trong dung dịch, dẫn đến phản ứng phân hủy quang hóa diễn ra với hiệu suất rất thấp. Sự phân hủy quang hóa MB cao nhất ở $\text{pH} = 8$ với hiệu suất 99,45% (Hình 3.39). Tuy nhiên, từ khi $\text{pH} > 6$ cho đến 9, hiệu suất phân hủy chất màu MB thay đổi không đáng kể nên khoảng pH này phù hợp cho sự hấp phụ và phân hủy quang hóa chất màu MB. Mặc dù môi trường phản ứng kiềm hứa hẹn hiệu suất phân hủy quang tốt hơn, nhưng xét đến chi phí hóa học và thực hành thí nghiệm, chúng tôi đã chọn pH trong khoảng 6 - 7 cho các nghiên cứu tiếp theo, đó là giá trị pH tự nhiên của MB trong nước mà không cần điều chỉnh pH.

Bảng 3.3. Điện tích bề mặt của MB và $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ ở các giá trị pH

pH	MB ($\text{pK}_a = 3,8$)	$\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,1$)
$\text{pH} < 3,8$	Không tích điện	Tích điện dương
$3,8 \leq \text{pH} \leq 5,1$	Tích điện dương	Tích điện dương
$\text{pH} > 5,1$	Tích điện dương	Tích điện âm



Hình 3.39. Hiệu suất phân hủy màu MB ở các pH khác nhau

3.1.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch MB ban đầu

Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ ban đầu của dung dịch metylene blue đến khả năng phân hủy quang hóa của vật liệu được trình bày ở bảng 3.4.

Bảng 3.4. Kết quả khảo sát nồng độ MB ban đầu

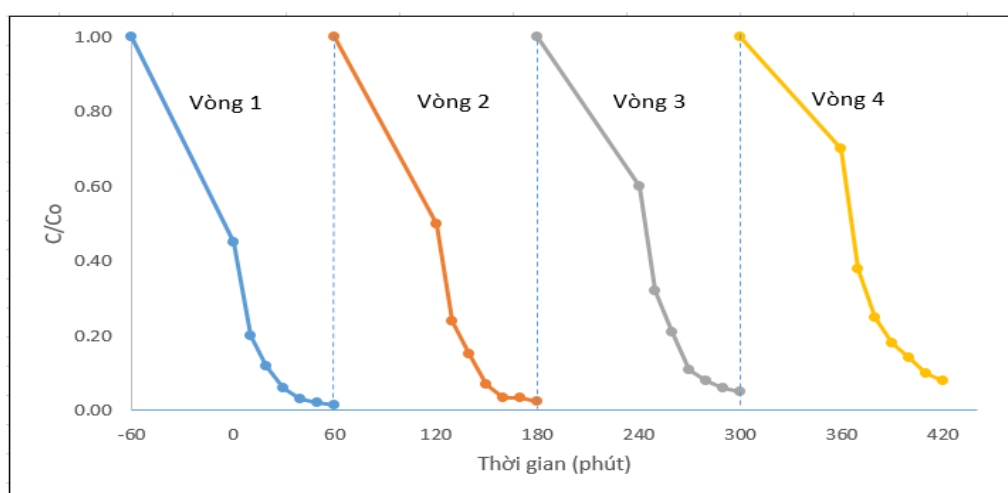
Lượng MB (mg/L)	10	15	20	25	30
C/Co	0,043	0,038	0,043	0,116	0,130
H%	95,71	96,33	96,36	88,33	86,67

Từ kết quả ở bảng 3.4 cho thấy rằng, khi nồng độ MB tăng lên đến 20 mg/L thì hiệu suất xúc tác thay đổi không đáng kể, khoảng 96%. Tuy nhiên, khi nồng độ MB tiếp tục tăng lên thì hiệu suất xúc tác quang của vật liệu giảm. Điều này phù hợp với lý thuyết đã trình bày ở mục 1.2.3 trong luận án này. Ở mức tối hạn của nồng độ chất màu, bề mặt chất xúc tác được bao phủ hoàn toàn dẫn đến tốc độ phản ứng không đổi. Mặt khác, khi nồng độ ban đầu của chất ô nhiễm tăng lên ngày càng nhiều, các phân tử chất ô nhiễm bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác càng nhiều dẫn đến một lượng đáng kể tia sáng chiếu tới được hấp thụ và bị che chắn bởi các phân tử chất ô nhiễm thay vì vật liệu xúc tác dẫn đến hiệu suất xúc tác của vật liệu giảm dần. Do đó, trong điều kiện thí nghiệm của luận án này, nồng độ ban đầu của MB được chọn là 20 mg/L.

3.1.4.4. Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu

Tính ổn định, khả năng tái sử dụng của chất xúc tác quang rất quan trọng trong các ứng dụng thực tế. Do đó, các khảo sát lặp lại về sự phân hủy

quang MB dưới sự chiếu sáng đã được thực hiện để nghiên cứu tính ổn định/khả năng tái sử dụng của vật liệu. Mẫu vật liệu sau lần thực hiện qui trình phân hủy quang xúc tác đầu tiên, được lọc, rửa, sấy qua đêm ở 100°C để khô hoàn toàn và tiếp tục tái sử dụng cho các qui trình với các điều kiện tương tự. Kết quả được hiển thị ở hình 3.40 cho thấy hiệu quả quang xúc tác của mẫu vật liệu có giảm khi số chu kỳ tăng lên. Tuy nhiên, các kết quả phân hủy MB này vẫn ở mức trên 90%, ngay cả ở chu kỳ thứ tư, điều này chứng minh tính ổn định và khả năng tái chế tốt của chất xúc tác quang. Các phân tử MB hấp phụ lên bề mặt rGO/chitin nhờ các tương tác hóa học và thường rất khó loại bỏ. Khi có mặt TiO₂, các tương tác hóa học này bị phá vỡ bởi đồng thời phân tử MB hấp phụ lên bề mặt vật liệu cũng bị phân hủy bởi các gốc (O₂^{•-} và [•]OH) (phương trình 3.7) do đó cấu trúc ban đầu của vật liệu được khôi phục lại [170].



Hình 3.40. Các vòng xúc tác quang học lặp lại của mẫu vật liệu

* **Kết luận phần 3.1**

Tóm lại, trong phần nội dung nghiên cứu này, luận án đã thu được một số kết quả sau:

- Tinh thể Chitin lỏng với cấu trúc phân lớp đã được sử dụng để làm chất định hướng cấu trúc cho tinh thể graphene oxide để lắp ráp nên màng rGO/Chitin. Màng lắp ráp này có lợi thế là kết hợp ưu điểm của hai tiền chất làm chúng có những đặc điểm nổi trội như độ bền cơ học, độ dẫn điện và độ bền nhiệt cao,... Do đó, chúng có vai trò như là chất nền để kết hợp với thành phần khác tạo nên vật liệu mới. Ở đây, sự kết hợp hai tiền chất trên (tinh thể lỏng chitin và

graphene oxide) với peroxotitanate đã tạo nên màng $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ có khả năng xúc tác quang học bằng phương pháp tự lắp ráp do bay hơi (Evaporation-Induced Self-Assembly - EISA) kết hợp với thủy nhiệt.

- Các màng lắp ráp rGO/chitin và $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ được đặc trưng bằng các phương pháp IR, XRD, TGA, SEM, TEM. Kết quả cho thấy các hạt tinh thể nano TiO_2 phân bố bao quanh màng rGO/chitin trong khi màng này vẫn giữ cấu trúc phân lớp ban đầu. Kết quả XRD cho thấy thành phần TiO_2 trong vật liệu tồn tại chủ yếu là pha anatase.

- Vật liệu màng $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ được tổng hợp bằng phương pháp EISA và qua quá trình thủy nhiệt với nhiệt độ là $180\text{ }^\circ\text{C}$ trong thời gian 24 giờ. Tỷ lệ các thành phần peroxotitanate:graphene oxide:chitin trong vật liệu theo thể tích là 10:6:1,5.

- Vật liệu màng $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ tạo ra được đặc trưng bằng phổ UV-Vis cho thấy đỉnh hấp thụ được mở rộng đến 450 nm, thể hiện khả năng tăng cường đặc tính xúc tác quang học hơn so với các đơn chất TiO_2 và graphene.

- Sử dụng metylen blue (MB) làm đối tượng phân hủy bởi chất xúc tác quang học $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ cho thấy, chất xúc tác này có thể phân hủy chất màu MB đến 99% sau thời gian 60 phút chiếu sáng với lượng xúc tác 0,5 g/L, nồng độ ban đầu của MB = 20 mg/L, pH của dung dịch trong khoảng 6 - 7. Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu, đã thử nghiệm phân hủy quang xúc tác lặp lại, độ phân hủy MB của vật liệu vẫn ở mức trên 90% sau 4 vòng, chứng tỏ vật liệu thu được có tính ổn định và khả năng tái chế tốt.

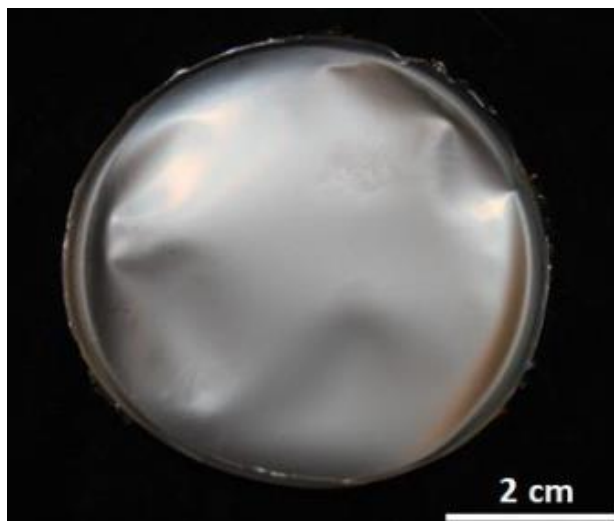
3.2. Tổng hợp vật liệu carbon biến tính từ dung dịch chitosan và nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu điện cực

Trong phần nội dung nghiên cứu này, chitosan được chế biến từ chitin trong vỏ cua được sử dụng như một khuôn mẫu và là nguồn cung cấp carbon để tổng hợp nên vật liệu carbon và nghiên cứu khả năng ứng dụng của chúng.

3.2.1. Tổng hợp màng chitosan

Chitosan được điều chế bằng cách xử lý chitin tinh sạch từ mai cua đã làm sạch bằng dung dịch NaOH 50% ở $90\text{ }^\circ\text{C}$ trong 8 giờ. Chitosan thu được

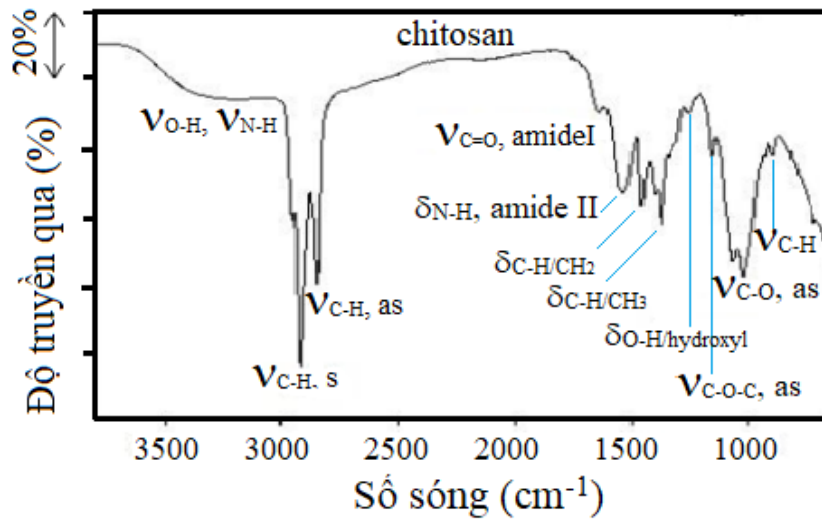
được hòa tan trong acid axetic 2% để tạo thành dung dịch chitosan có tính acid đồng nhất. Cho dung dịch chitosan ra đĩa Petri bằng polystyren để làm khô trong không khí ít nhất 3 ngày để tạo ra màng chitosan tự do (Hình 3.41). Màng chitosan khô trong suốt, dẻo, không nứt, có đường kính và độ dày tùy thuộc vào thể tích dung dịch và kích cỡ của đĩa Petri được sử dụng.



Hình 3.41. Ảnh chụp màng chitosan điều chế từ vỏ cua

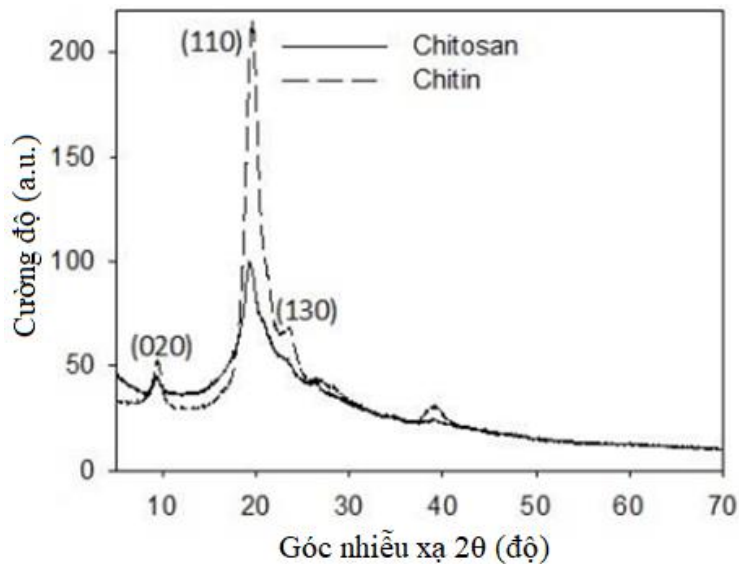
3.2.1.1. Phổ hồng ngoại

Phổ FTIR ở Hình 3.42 cho thấy các dao động đặc trưng của màng chitosan [126,171-173]. Đỉnh dao động rộng ở số sóng khoảng $3650 - 3140 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của các liên kết O-H/hydroxyl và N-H/amin chồng lên nhau cũng như là liên kết hydrogen nội phân tử. Dao động hóa trị của liên kết C-H đối xứng, bất đối xứng và dao động kéo giãn tương ứng với số sóng 2930 , 2850 và 890 cm^{-1} , những vùng dao động này đặc trưng cho các polysaccharide. Dao động hóa trị tại vị trí 1640 cm^{-1} của liên kết C=O của amide I trong nhóm N-acetyl còn lại sau khi deacetyl hóa chitin và dao động uốn của liên kết N-H/amide II tại 1548 cm^{-1} . Các đỉnh ở số sóng 1460 và 1378 cm^{-1} là các dao động uốn của nhóm $-\text{CH}_2$ và dao động biến dạng của nhóm $-\text{CH}_3$. Một tín hiệu dao động nhỏ ở 1250 cm^{-1} là dao động biến dạng của nhóm $-\text{OH}$ /hydroxyl trong chitosan. Vùng hấp thụ ở số sóng 1152 cm^{-1} được cho là dao động hóa trị đối xứng của liên kết C-O-C/glycozit. Các vùng tại 1060 và 1020 cm^{-1} cho là các dao động kéo giãn của liên kết C-O.



Hình 3.42. Phổ IR của chitosan

3.2.1.2. Giảm độ nhiễu xạ tia X

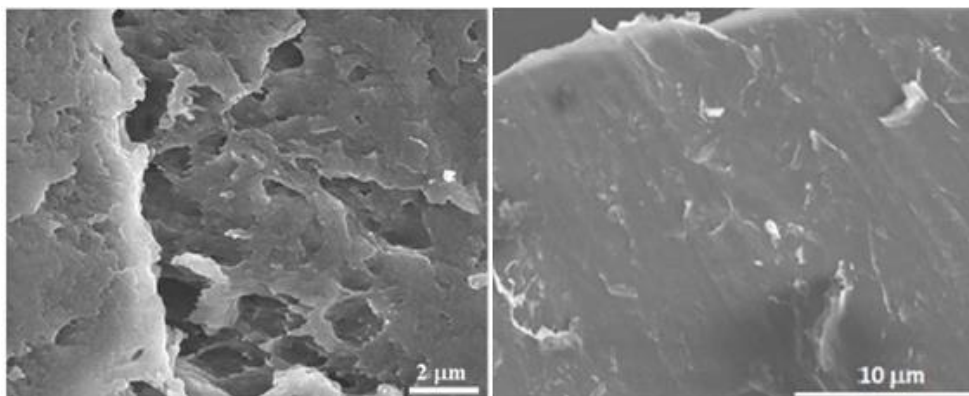


Hình 3.43. Phổ PXRD của chitin và chitosan

Để xác định pha tinh thể và cấu trúc của chitosan mới tạo ra, mẫu chitosan được xác định bằng phương pháp PXRD, đồng thời mẫu chitin ban đầu cũng được xác định đồng thời để so sánh (Hình 3.43). Các mẫu nhiễu xạ tia X (PXRD) dạng bột của chitin tinh khiết cho thấy các đỉnh nhiễu xạ sắc nét ở vị trí $2\theta = 9,5, 19$ và 23° tương ứng với các mặt phẳng (020), (110) và (130) đặc trưng cho tinh thể α -chitin [12]. Sau khi deacetyl hóa, chitosan vẫn giữ nguyên các đỉnh nhiễu xạ chính, nhưng cường độ giảm mạnh, chứng tỏ chitosan có độ kết tinh thấp hơn đáng kể so với chitin. Như vậy, quá trình deacetyl hóa đã làm giảm độ tinh thể của chitosan tổng hợp được so với chitin ban đầu.

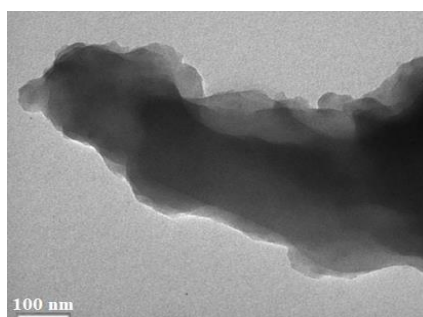
3.2.1.3. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Ảnh SEM (Hình 3.44) cho thấy cấu trúc được đóng gói đồng nhất với kết cấu ít giống với sợi nano hơn trong màng chitosan. Điều này đã chứng minh khả năng tái sinh cao phân tử của các đại phân tử chitosan thành các màng phân lớp theo thứ bậc bằng cách tự lắp ráp.



Hình 3.44. Ảnh SEM của màng chitosan phân lớp

3.2.1.4. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

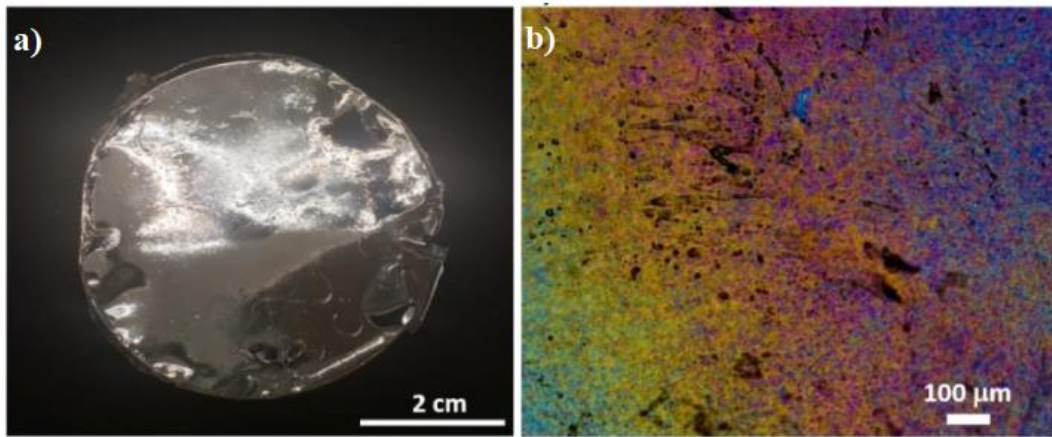


Hình 3.45. Ảnh TEM của màng chitosan phân lớp

Hình ảnh TEM của màng chitosan cũng cho thấy các lớp mỏng của màng chitosan tinh khiết xếp chồng lên nhau.

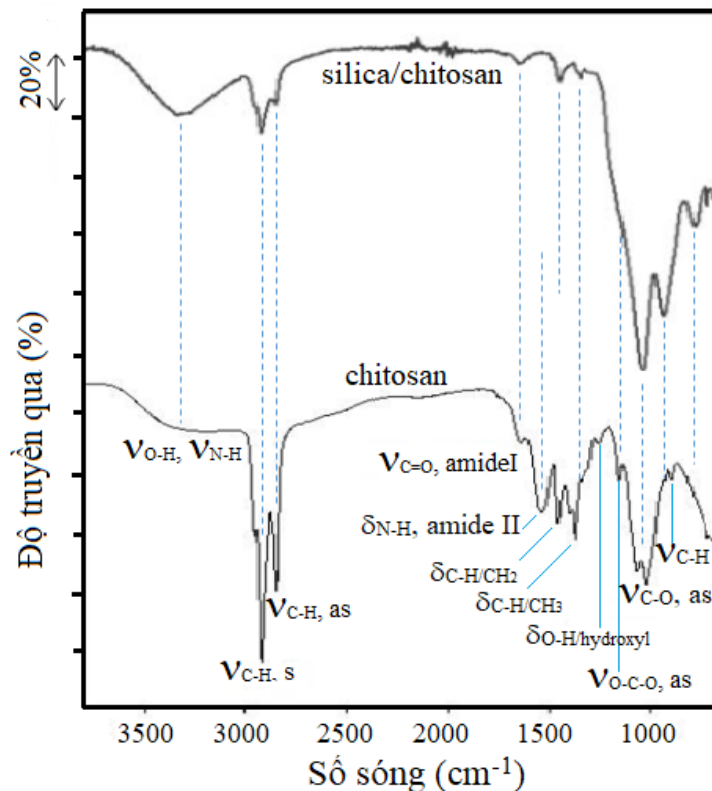
3.2.2. Chế tạo màng silica/chitosan

Màng silica/chitosan được chế tạo bằng cách trộn 620 mg tetramethyl-orthisicate (TMOS) với 10 mL dung dịch chitosan 4%, pH = 2 và khuấy trộn để tạo thành hỗn hợp silica/chitosan đồng nhất. Hỗn hợp này được rót vào đĩa Petri polystyrene và để khô ở nhiệt độ phòng ít nhất 3 ngày. Các mẫu thu được được đem đi phân tích đặc tính hình thái và cấu trúc.



Hình 3.46. Màng silica/chitosan tự lắp ráp: (a) Ảnh chụp; (b) ảnh POM

Màng composite silica/chitosan hiển thị các màu lưỡng chiết quang dưới kính hiển vi quang học phân cực (POM), cho thấy cấu trúc chitosan là một polyme tuyến tính ngay cả khi có mặt của silica tiền chất (Hình 3.46b).



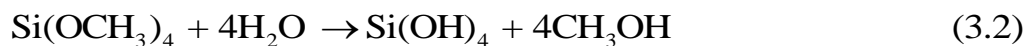
Hình 3.47. Phổ IR của màng silica/chitosan

Phổ FTIR (hình 3.47) của màng silica/chitosan cho thấy ngoài các đỉnh đặc trưng liên quan đến các dao động hóa trị của chitosan (dao động hóa trị ở số sóng 3480 cm^{-1} , $2800 - 2900\text{ cm}^{-1}$, $1560 - 1660\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với liên kết của nhóm hydroxyl, liên kết C-H và các nhóm amide) thì còn xuất hiện các dao động đặc trưng của silica đồng thời xuất hiện một số dao động xen

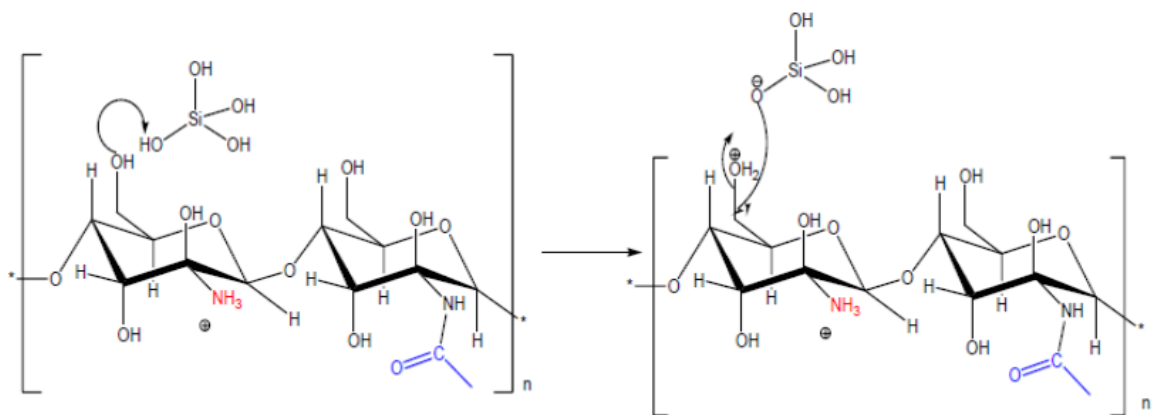
phủ với các dao động của chitosan [174–179]. Dải dao động trong khoảng 3650 - 3140 cm^{-1} trong giản đồ silica/chitosan có độ lớn và rõ nét hơn so với giản đồ của chitosan được gán cho sự chồng lấn của dải Si-OH của silanol trong SiO_2 với dải amin trong chitosan và mạng silica với nhóm hydroxyl của chitosan. Định quan sát được ở số sóng 1030 cm^{-1} liên quan đến dao động giãn của liên kết Si-O-Si; Cường độ khá lớn và rõ nét của đỉnh ở vị trí này chủ yếu liên quan đến sự chồng chéo của Si-O-Si với -C-O-C-/glycozit và C-O của chitosan. Trên phổ của màng silica/chitosan còn xuất hiện các dao động ở số sóng 930 cm^{-1} của liên kết Si-O được tách ra từ nhóm Si-OH, và dao động hóa trị của liên kết O-Si-O/ SiO_2 ở số sóng 790 cm^{-1} . Ngoài ra, đỉnh dao động của nhóm NH_2 /amide II của chitosan bị dịch chuyển đến vùng thấp hơn (từ 1548 cm^{-1} dịch chuyển đến 1460 cm^{-1}) cho thấy có xảy ra tương tác giữa nhóm amin trong chitosan với nhóm OH của silica. Từ kết quả trên cho thấy, đã có sự hình thành liên kết giữa các phân tử chitosan và silica trong màng chitosan/silica được chế tạo bằng phương pháp tự lắng đọng.

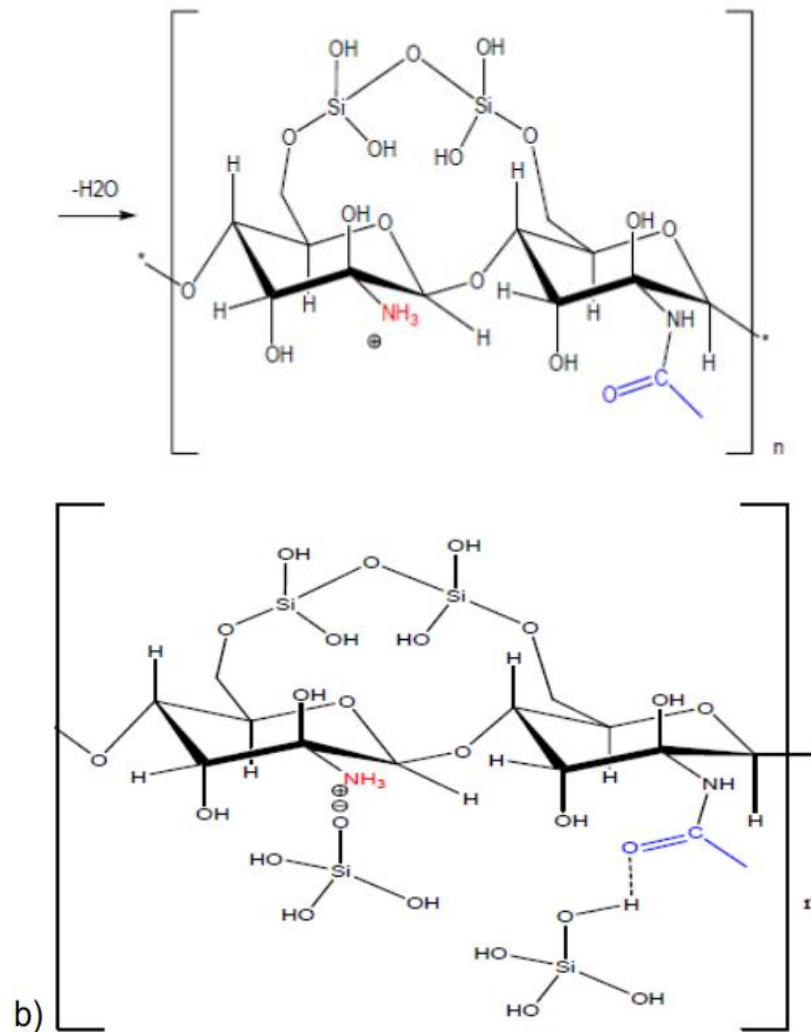
Sự hình thành liên kết có thể được mô tả qua hai giai đoạn như sau [177,178]:

+ Sự thủy phân silica:



+ Sự tạo mầm và ngưng tụ của silica:

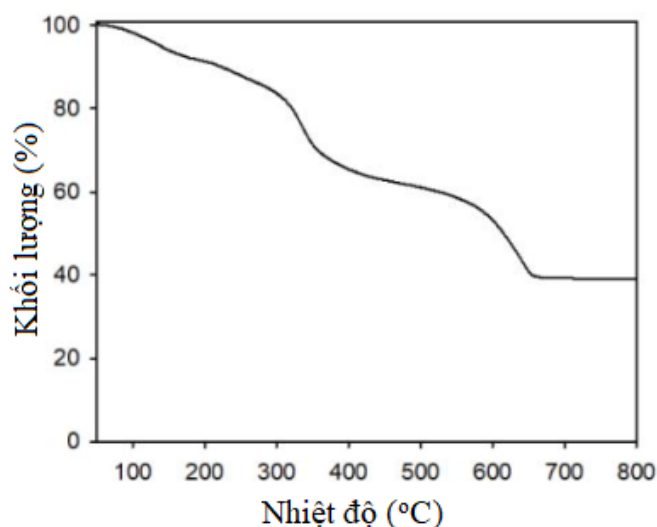




Hình 3.48. Sơ đồ mô tả sự hình thành (a) và các liên kết (b) trong màng chitosan-silica

Để hiểu được tính ổn định nhiệt của vật liệu composite và xác minh thêm liệu có tương tác giữa silica và chitosan hay không, phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) đối với hỗn hợp silica/chitosan được tiến hành. Kết quả cho thấy xuất hiện sự giảm khối lượng qua các giai đoạn. Từ đầu cho đến 250 °C, có sự giảm nhẹ về khối lượng, khoảng 10%, là do sự mất bay hơi của lượng vết nước tự do và lượng nước hấp phụ vào trong mẫu. Khoảng thay đổi khối lượng thứ hai là từ 250 – 500 °C là sự phân hủy các liên kết đơn C-N, C-C, C-O trong nội phân tử chitosan. Khoảng mất khối lượng cuối cùng là từ 500 – 650 °C là khoảng mất khối lượng do sự phá vỡ của các liên kết giữa phân tử chitosan và silica. Như vậy, ở 650 °C, nền chitosan đã bị đốt cháy hoặc phân hủy hoàn toàn; phần còn lại là một khoáng bền lớn về khối lượng của

màng do silica trong màng không bị phân hủy, chiếm khoảng 40% trọng lượng (Hình 3.49).

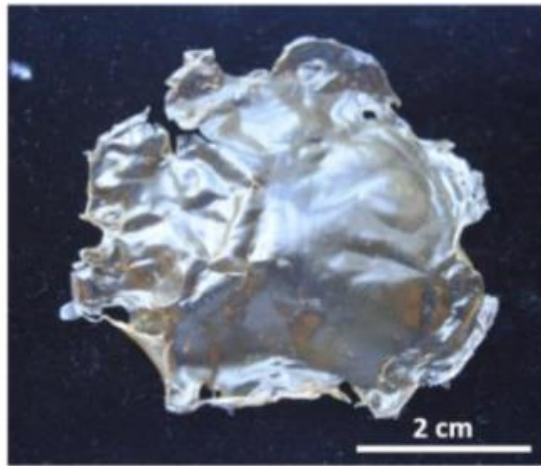


Hình 3.49. Đường cong TGA của composite silica/chitosan

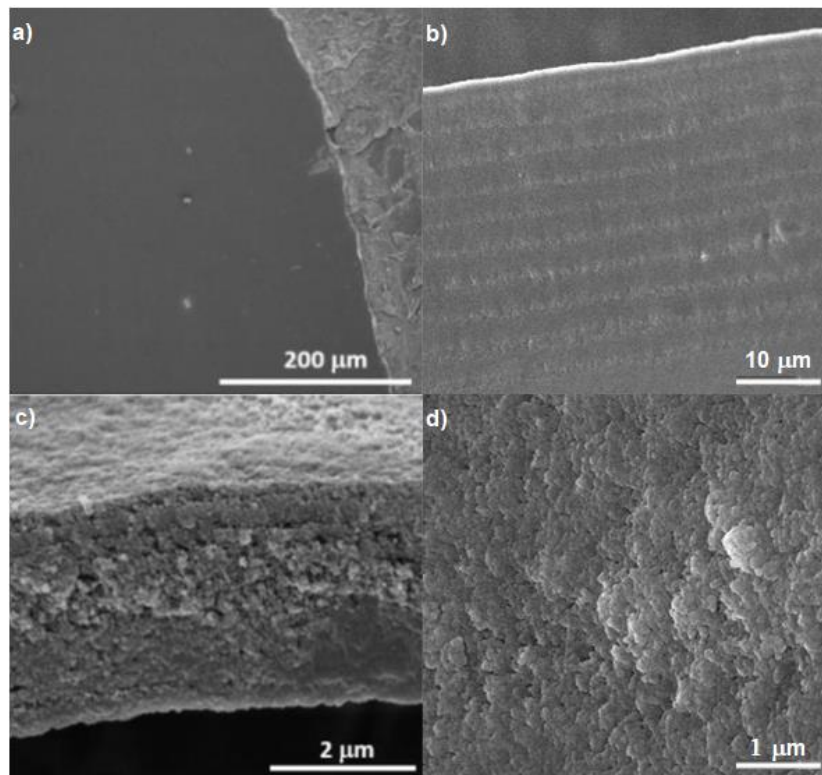
Các dạng màng silica/chitosan đã được nghiên cứu, tổng hợp từ tiền chất $\text{Si}(\text{OR})_4$ (R: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$) và chitosan bằng phương pháp sol-gel. Trong phương pháp tổng hợp màng silica/chitosan đã được công bố trước đây, hầu hết đều sử dụng các chất hoạt động bề mặt như CTAB, glutaral [180], natri triphosphat (STP) [181], 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane (GPTMS) [182], Tween 80 [183] để tạo liên kết giữa silica và chitosan hoặc sử dụng chất định hướng cấu trúc như P123 [179]. Trong luận án này, màng silica/chitosan được tổng hợp khi phối trộn chitosan và $\text{Si}(\text{OR})_4$ trực tiếp trong môi trường acid mà không sử dụng chất hoạt động bề mặt hoặc chất tạo liên kết ngang và chitosan ở đây đóng vai trò là chất định hướng cấu trúc cho sự hình thành màng silica/chitosan và màng silica. Ngoài ra, chitosan còn được sử dụng như là nguồn cung cấp carbon cho các vật liệu điện cực hoặc tụ điện khi nung màng silica/chitosan trong khí trơ và loại silica trong môi trường NaOH.

3.2.3. Màng silica mesoporous

Mẫu chitosan trong màng silica/chitosan được đốt cháy bằng cách nung ở 550 °C trong không khí để thu hồi các màng silica xốp (Hình 3.50).



Hình 3.50. Hình ảnh màng silica

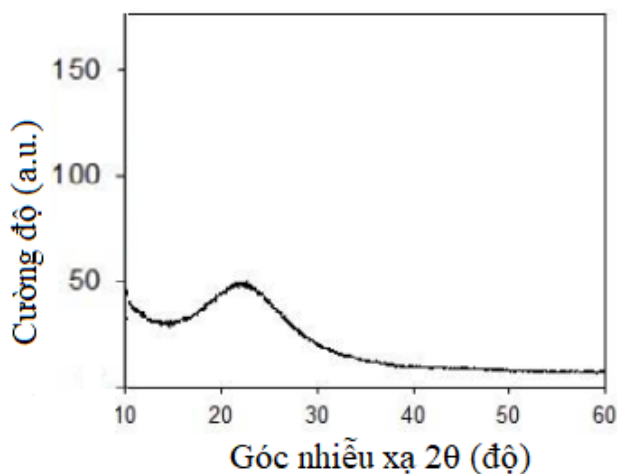


Hình 3.51. Ảnh SEM của màng silica mesoporous phân lớp

Các màng silica thu được sau nung có độ trong suốt cao và mỏng hơn các màng composite do sự co nhiệt khi giải phóng khuôn mẫu chitosan. Cấu trúc phân cấp của màng silica nung có thể được quan sát trong SEM.

Chế độ xem từ trên xuống cho thấy bề mặt tương đối nhẵn (hình 3.51a) và mặt cắt ngang của vết nứt cho thấy cấu trúc phân lớp được tạo thành từ các tập hợp hạt vi mô/hạt nano silica (Hình 3.51b,c,d). Trong quá trình tạo khuôn mẫu silica huyền phù bằng polyme chitosan, tổ chức phân cấp của khuôn mẫu

chitosan được chuyển sang silica ở cấp độ nano và cấu trúc phân lớp được gán vào màng silica trong quá trình nung.

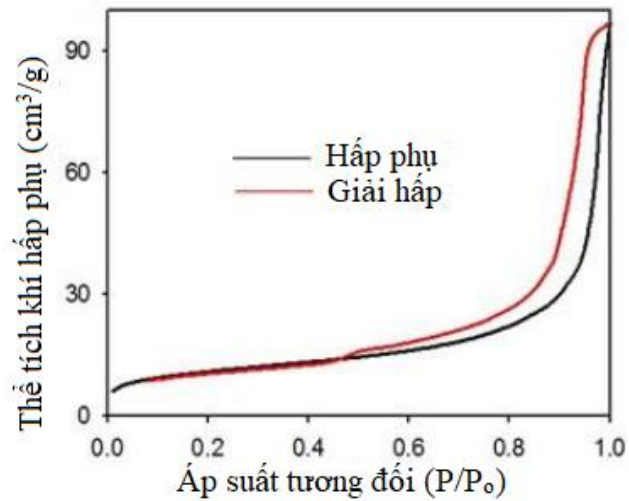


Hình 3.52. Phổ PXRD của silica

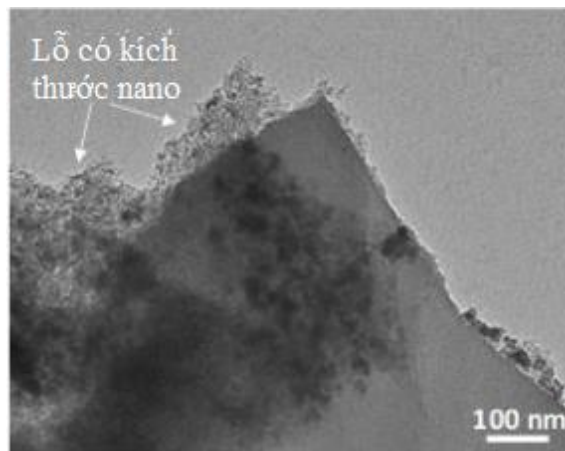
PXRD của silica nung thu được sau khi loại bỏ chitosan cho thấy một peak rộng ở $2\theta \approx 23^\circ$ đặc trưng của silica vô định hình (Hình 3.52) [184] mà không xuất hiện peak nào khác. Những kết quả này chứng minh rằng quá trình nung vật liệu tổng hợp đã giải phóng hoàn toàn khuôn mẫu chitosan để thu hồi các màng silica vô định hình tinh khiết.

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nitơ được sử dụng để xác định độ xốp của màng silica nung. Hình 3.53 cho thấy silica bọc lộ đường đẳng nhiệt loại IV điển hình với vòng trễ trong khoảng 0,5-1,0 P/P₀ cho thấy cấu trúc xốp trong màng nung có diện tích bề mặt Brunauer-Emmett-Teller (BET) là 280 m².g⁻¹ [185]. Các lỗ có kích thước nano là khoảng trống giữa các tập hợp hạt silica và khoảng không có kích thước nano do giải phóng chitosan để lại. Như vậy, dưới khuôn mẫu chitosan đã thu được màng silica mao quản trung bình có cấu trúc phân lớp mô phỏng cấu trúc phân lớp của chitosan. Sự kết hợp của các tính năng màng mỏng và mao quản trung bình thành một loại vật liệu silica bền vững, không vết nứt gãy với các tính năng ứng dụng trong khuôn mẫu cứng (hard-templating), hỗ trợ chất xúc tác, chất hấp phụ và sắc ký lỏng [186,187].

Ảnh TEM (Hình 3.54) của các màng silica cho thấy có sự hình thành các mạng lưới xốp được tạo nên từ các hạt silica liên kết với nhau trong màng.

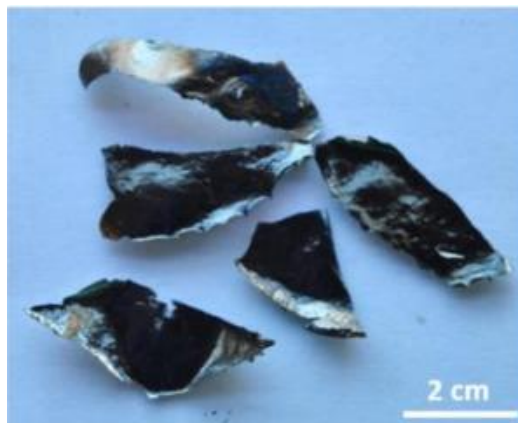


Hình 3.53. Đường hấp phụ - giải hấp phụ của màng silica mesoporous



Hình 3.54. Ảnh TEM của màng silica mesoporous phân lớp

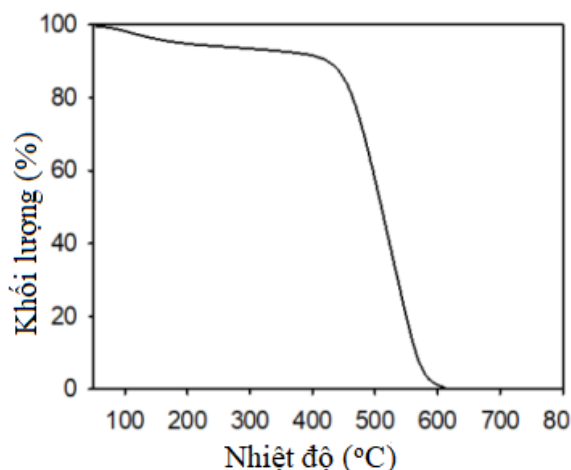
3.2.4. Chế tạo màng carbon



Hình 3.55. Màng carbon tạo ra sau khi đã loại bỏ silica

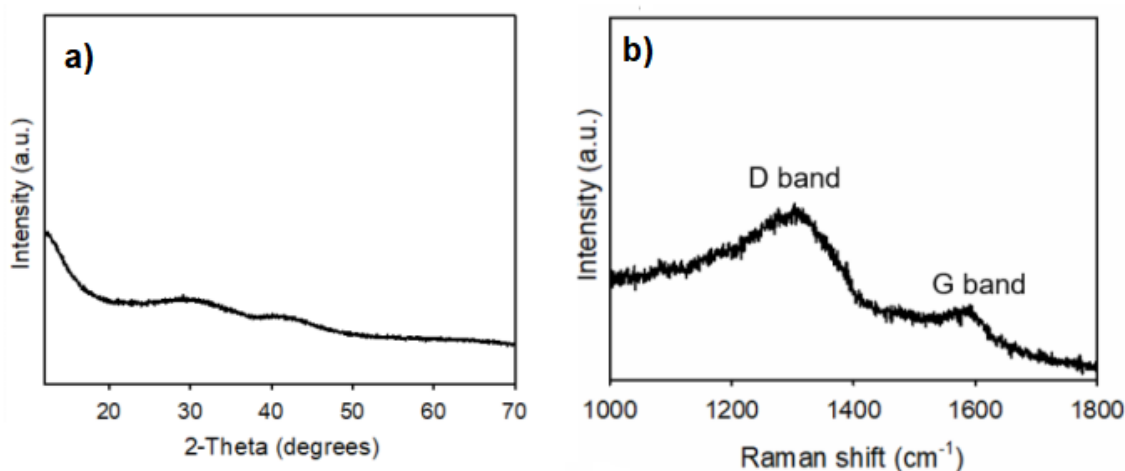
Màng carbon được tạo ra sau khi nung vật liệu composite silica/chitosan trong môi trường khí trơ (khí N_2) ở $800\text{ }^\circ\text{C}$ trong 5 giờ, sau đó ngâm sản phẩm thu được trong dung dịch NaOH 2 M, ở $90\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 giờ để loại bỏ thành phần silica, tạo ra các màng carbon mao quản trung bình. Vật

liệu tổng hợp silica/carbon thu được có màu đen và thể tích co lại với hình dạng tương tự như màng silica/chitosan ban đầu (Hình 3.55). Điều này có nghĩa là khi nung trong khí N_2 , có hiện tượng co rút xảy ra nhưng vẫn giữ nguyên hình dạng màng ban đầu của vật liệu.



Hình 3.56. Đường cong TGA của carbon

Thành phần silica trong vật liệu tổng hợp carbon hóa đã được loại hoàn toàn bằng kiềm nóng để thu được màng carbon tinh khiết, có thể được xác nhận bằng giản đồ TGA (Hình 3.56). Giản đồ TGA của màng carbon cho thấy sự đốt cháy xảy ra ở 400 °C – 600 °C trong môi trường không khí. Đến 600 °C, khối lượng giảm gần như về giá trị 0, chứng tỏ màng carbon đã cháy hoàn toàn và sự cháy này là của carbon tinh khiết trong màng.

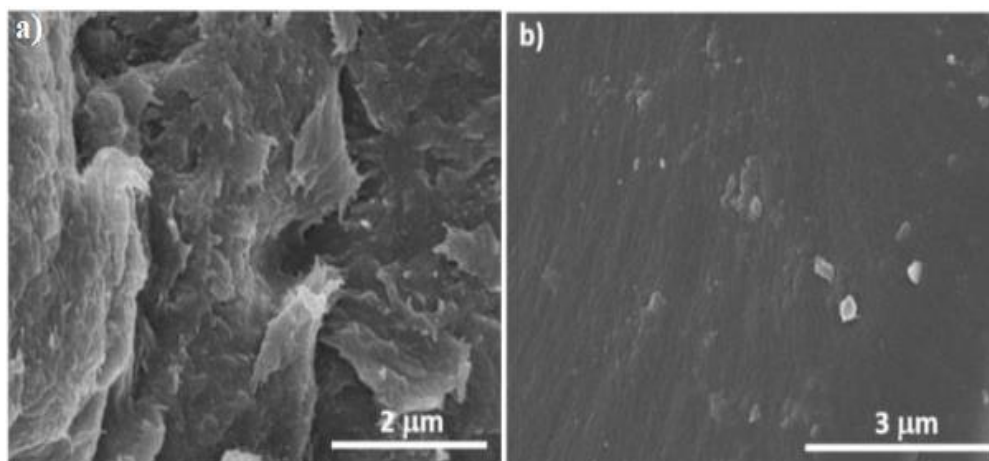


Hình 3.57. Phổ PXRD (a) và phổ Raman (b) của carbon

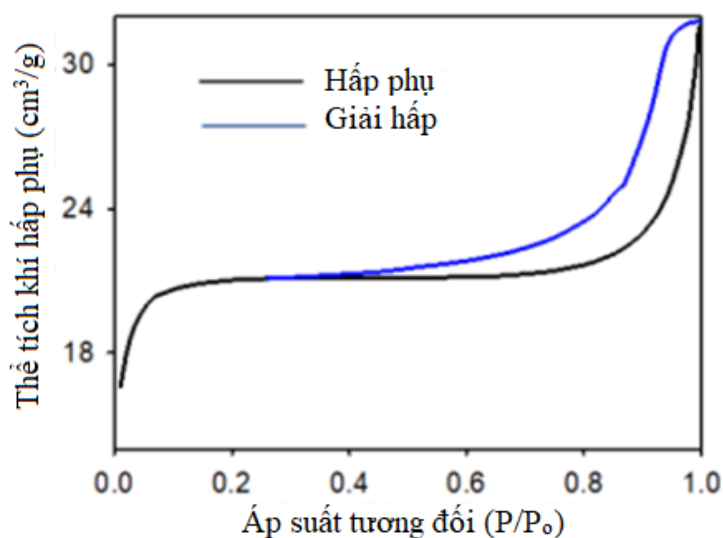
Mẫu PXRD của mẫu carbon cho thấy hai đỉnh rộng ở khoảng $2\theta = 26,3^\circ$ và $42,3^\circ$ được quy cho carbon vô định hình (Hình 3.57.a). Phổ Raman của carbon tinh khiết cho thấy dải D ở 1350 cm^{-1} (dải D) và dải G 1580 cm^{-1} tương ứng với

cấu trúc carbon vô định hình (Hình 3.57.b). Những phân tích này dẫn đến kết luận rằng quá trình carbon hóa chitosan đã tạo ra vật liệu carbon vô định hình.

Cấu trúc phân cấp của vật liệu carbon mao quản có thể được quan sát bằng SEM để hiển thị cấu trúc phân lớp của các hạt nano dị hướng liên kết với nhau (Hình 3.58).



Hình 3.58. Ảnh SEM của màng carbon

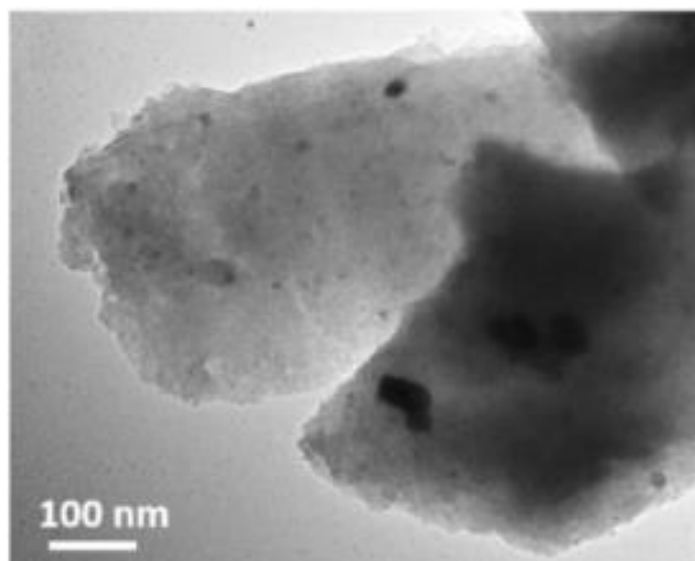


Hình 3.59. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nitơ

Độ xốp của vật liệu carbon được nghiên cứu bằng cách sử dụng các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nitơ. Hình 3.59 thể hiện các màng carbon có đường đẳng nhiệt loại IV, đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc lớp. Sự xuất hiện với vòng trễ trong khoảng áp suất tương đối $P/P_0 = 0,42 - 1$ giữa các nhánh hấp phụ và giải hấp, chứng tỏ sự có mặt của mao quản trung bình. Theo lý thuyết, sự hấp thu nitrogen ở trong khoảng áp suất tương đối là $P/P_0 = 0,6 - 0,9$ đã chứng minh có sự ngưng tụ mao dẫn trong các mao quản trung bình. Diện tích bề mặt tính

theo phương pháp BET của mẫu vật liệu là $520 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Các mạng xốp kích thước nano cũng có thể được quan sát bằng TEM trong Hình 3.60.

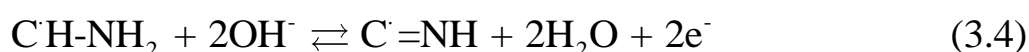
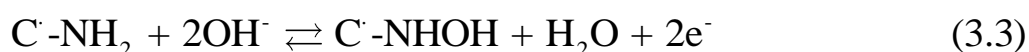


Hình 3.60. Ảnh TEM của màng carbon

Những đặc điểm hình thái này phù hợp với hình dạng ban đầu của chitosan gốc trong vật liệu tổng hợp được lắp ráp trước khi carbon hóa và loại bỏ silica.

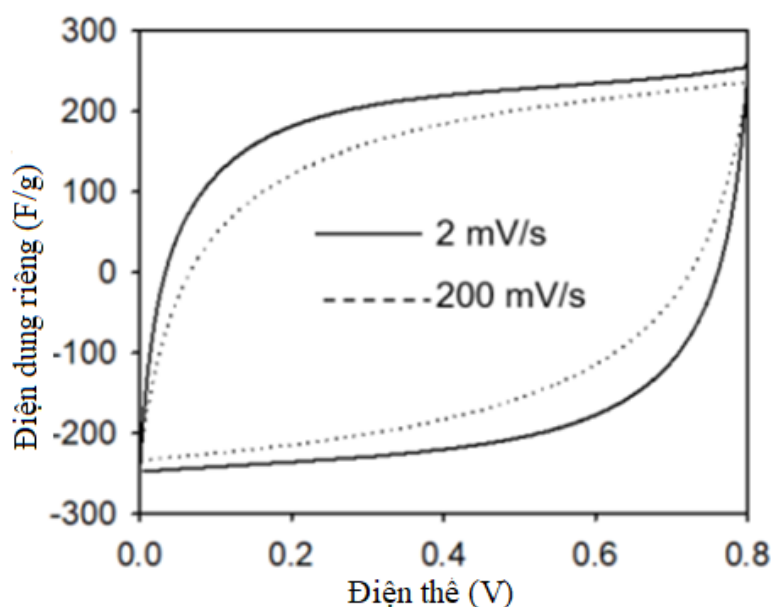
3.2.5. Nghiên cứu ứng dụng màng carbon

Chitosan cũng như chitin, với hàm lượng lớn N từ nhóm N-acetyl đã được chế tạo thành màng carbon pha tạp N mao quản trung bình thông qua quá trình ngưng tụ sol-gel và tự lắp ráp với silica, carbon hóa trong môi trường khí trơ và loại silica ra khỏi mẫu bằng kiềm nóng [130]. Với vật liệu carbon pha tạp N đã tăng cường hiệu ứng giả điện dung của tụ điện. Điện dung giả được đưa vào thông qua N tích điện dương, thúc đẩy sự chuyển điện tử qua các nguyên tử C, cơ chế được mô tả qua các phản ứng điện hóa trên bề mặt carbon như sau [118,188]:



Màng carbon mao quản trung bình bền vững có nguồn gốc từ chitosan này ở đây bước đầu được thử nghiệm sử dụng làm siêu tụ điện độc lập không cần chất kết dính. Để đánh giá tính chất điện hóa của nó bằng kỹ thuật quét thế

vòng (CV). Hai phần của điện cực màng carbon xốp được chế tạo trong các tế bào đối xứng với chất điện phân H_2SO_4 1 M. Hiệu suất điện hóa của điện cực carbon huyền phù trên một phạm vi rộng của tốc độ quét được thể hiện trong Hình 3.61. Điện cực carbon huyền phù thể hiện các đường cong CV khá giống hình chiếc lá từ 2 đến $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Điện dung riêng (C_s) của carbon được tính toán từ đường cong điện tích CV ở $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ là $210 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, tương đương với các siêu tụ điện carbon bền vững đã được báo cáo trước đây [118,189,190].



Hình 3.61. Đường cong CV của màng carbon mesoporous

* **Kết luận phần 3.2**

Trong phần nội dung nghiên cứu này, luận án đã thu được một số kết quả như sau:

- Màng chitosan được tạo ra từ vỏ cua với cấu trúc phân cấp đã được sử dụng làm khuôn sinh học và tiền chất carbon để chế tạo các cấu trúc mao quản trung bình phân cấp của silica và carbon với các đặc tính màng mỏng tự do thông qua quá trình tự lắp ráp do bay hơi.

- Các đại phân tử chitosan trong dung dịch acid có thể tự lắp ráp để tạo ra màng chitosan dẻo, trong suốt, không có vết nứt. Các phân tích bằng kính hiển vi điện tử cho thấy rằng các màng tự do có cấu trúc phân lớp từ các tổ hợp chitosan.

- Tetramethylorthosilicate (TMOS) được ngưng tụ trên chitosan trong môi trường acid để đúc thành màng hỗn hợp silica/chitosan bằng cách tự lắp

ráp do bay hơi. Các đặc trưng cấu trúc và hình thái cho thấy giữa chitosan và TMOS đã có liên kết với nhau, và silica chiếm 40% về khối lượng màng.

- Màng silic mao quản trung bình được tạo ra sau khi nung màng silica/chitosan trong môi trường không khí ở 550 °C. Ở nhiệt độ này, chitosan đã bị phân hủy hoàn toàn được chứng tỏ trong kết quả đo TGA của màng silica. Màng silica thu được này có cấu trúc xốp phân lớp là nhờ khuôn mẫu chitosan bị đốt cháy khi nung ở nhiệt độ cao. Diện tích bề mặt của màng silica thu được bằng 280 m²/g. Giá trị này không quá lớn nhưng có ưu điểm là phương pháp chế tạo đơn giản, không sử dụng nhiều hóa chất như TPP, glutaral,..

- Màng carbon thu được khi nhiệt phân màng silica/chitosan trong môi trường khí N₂ và loại silica bằng NaOH nóng đã bảo tồn được cấu trúc lỗ xốp có trật tự của silica, đồng thời sao chép được cấu trúc phân lớp của màng chitosan ban đầu. Diện tích bề mặt của vật liệu carbon thu được 520 m²/g.

- Bước đầu nghiên cứu ứng dụng vật liệu carbon mao quản trung bình phân lớp được chế tạo từ chitosaan làm điện cực cho tụ điện. Điện cực carbon thể hiện các đường cong CV khá giống hình chiếc lá từ 2 đến 200 mV.s⁻¹. Điện dung riêng (C_s) của carbon huyền phù được tính toán từ đường cong diện tích CV ở 2 mV.s⁻¹ là 210 Fg⁻¹.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu đã đạt được, luận án có những đóng góp sau:

1. Nhờ khả năng tự lắp ráp của tinh thể lỏng của các thành phần nano di hướng, các tinh thể lỏng chitin và GO được điều chế và sử dụng như một pha nematic để tổng hợp nên vật liệu $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ composite có cấu trúc phân lớp trật tự như xà cừ, có khả năng làm chất xúc tác quang học.

- Sự kết hợp hai tiền chất (tinh thể lỏng chitin và graphene oxide) với peroxotitanate đã tạo nên màng $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ có khả năng xúc tác quang học bằng phương pháp tự lắp ráp do bay hơi (EISA) kết hợp với thủy nhiệt.

- Các màng lắp ráp rGO/chitin và $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ được kiểm tra bằng các phương pháp phân tích tính chất đặc trưng của vật liệu: IR, TGA, SEM, TEM... Kết quả cho thấy các hạt tinh thể nano TiO_2 phân bố bao quanh màng rGO/chitin trong khi màng này vẫn giữ cấu trúc phân lớp ban đầu. Kết quả XRD cho thấy thành phần TiO_2 trong vật liệu tồn tại chủ yếu là pha anatase.

- Vật liệu màng $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp EISA và qua quá trình thủy nhiệt với nhiệt độ là 180°C trong thời gian 24 giờ. Tỷ lệ các thành phần peroxotitanate:graphene oxide:chitin trong vật liệu theo thể tích là 10:6:1,5.

- Vật liệu màng $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ tạo ra được đặc trưng bằng phổ UV-Vis cho thấy đỉnh hấp thụ được mở rộng đến 450 nm, thể hiện khả năng tăng cường đặc tính xúc tác quang học tốt hơn so với các vật liệu đơn chất TiO_2 và graphene.

- Sử dụng Metylen Blue (MB) làm đối tượng phân hủy bởi chất xúc tác quang học $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{chitin}$ cho thấy, chất xúc tác này có thể phân hủy chất màu MB đến 99% sau thời gian 60 phút chiếu sáng với lượng xúc tác 0,5 g/L, nồng độ ban đầu của MB là 20 mg/L, pH nằm trong khoảng 6-7. Sau 4 vòng lặp lại độ phân hủy MB của vật liệu vẫn ở mức trên 90%, chứng tỏ vật liệu thu được có khả năng tái sử dụng.

2. Chitosan tạo ra từ vỏ cua đã được sử dụng làm cả tiền chất sinh học và nguồn carbon để chế tạo các vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình phân lớp: Màng silica và màng carbon với các tính năng màng mỏng tự do, mao quản trung bình thông qua quá trình tự lắp ráp do bay hơi (EISA).

- Khi nung màng silica/chitosan trong môi trường không khí ở 550°C thì thu được màng silica mao quản trung bình. Sau khi chitosan bị phân hủy hoàn toàn đã để lại cấu trúc phân lớp cho màng silica. Diện tích bề mặt của màng silica thu được bằng 280 m²/g.

- Khi màng silica/chitosan được carbon hóa ở 800°C và sau khi xử lý bằng kiềm để loại bỏ các thành phần silica tạo ra các siêu tụ điện carbon. Vật liệu carbon thu được đã bảo tồn được cấu trúc lỗ xốp có trật tự của silica, đồng thời sao chép được cấu trúc phân lớp của màng chitosan ban đầu. Diện tích bề mặt của vật liệu carbon thu được 520 m²/g. Các yếu tố này cho thấy vật liệu có đặc tính bán dẫn, là vật liệu carbon bền vững có tiềm năng lớn để phát triển thành vật liệu lưu trữ năng lượng. Điện cực carbon thể hiện các đường cong CV khá giống hình chiếc lá từ 2 đến 200 mV.s⁻¹. Điện dung riêng (Cs) của carbon huyền phù được tính toán từ đường cong điện tích CV ở 2 mV.s⁻¹ là 210 F.g⁻¹.

KIẾN NGHỊ

- Các cấu trúc lớp phân cấp ở quy mô nano có thể làm tăng tính thấm của các màng lai TiO₂/rGO/chitin, mang lại tiềm năng lớn cho quá trình kết hợp quang xúc tác và tách lọc trong xử lý nước và không khí. Các vật liệu composite mới này có thể được sử dụng như các tiền chất đầy triển vọng để nghiên cứu thêm các tính chất điện tử, xúc tác điện và quang hóa của chúng nhằm phát triển các ứng dụng lưu trữ và chuyển đổi năng lượng, cũng như cảm biến khí.

- Nghiên cứu ứng dụng màng silica mao quản trung bình tạo ra từ tổ hợp chitosan/silica với chúng năng tạo khuôn cứng, hỗ trợ xúc tác, khả năng hấp phụ và xúc tác dựa vào cấu trúc phân cấp và tự do không cần giá đỡ.

- Dựa vào đặc tính bán dẫn và cấu trúc lỗ xốp có trật tự của vật liệu carbon mao quản trung bình, tiếp tục nghiên cứu sâu hơn trong chế tạo vật liệu điện cực không cần chất kết dính và trong các vật liệu lưu trữ năng lượng khác.

CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. Le Thi Anh Phuong, Tuyen Vu Phi, Hoa Thi Le, Do Van Phan, Ca Xuan Nguyen, Thanh Duy Luong, Nhan Thi Thanh Dang Nguyen Dinh Thanh, “Nacre-Mimicking Titania/graphene/chitin Assemblies in Macroscopic Layered Membranes and Their Performance”, *Journal of Electronic Materials*, vol. 49, pp. 3791-3803, 2020.
2. Le Thi Anh Phuong, Vu Phi Tuyen, Nguyen Xuan Ca, Le Thi Hoa, Phan Van Do, Luong Duy Thanh, Dang Thi Thanh Nhan, Nguyen Dinh Thanh, “Sustainable chemsistry of chitosan assemblies prepared through templating and carbonization”, *Vietnam Journal of Science and Technology*, vol. 60, pp. 350-361, 2022.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Zollfrank *et al.*, “Biotemplating of inorganic functional materials from polysaccharides,” vol. 1, pp. 13–25, 2012.
- [2] H. Yang, S. Ye, J. Zhou, and T. Liang, “Biomass-Derived Porous Carbon Materials for Supercapacitor,” vol. 7, pp. 1–32, 2019.
- [3] M. N. V. R. Kumar, “A review of chitin and chitosan applications,” *Reactive & Functional Polymers*, vol. 46, pp. 1–27, 2020.
- [4] C. T. L. Trang, D. Q. T. Le, H. T. Le, C. D. Nguyen, and T. Nguyen, “Chitin Liquid Crystal-templated Oxide Semiconductor Aerogels,” *Wiley-VCH*, 2017.
- [5] K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, and C. Li, “Preparation of graphene–TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity,” *New J. Chem.*, vol. 35, pp. 353–359, 2011.
- [6] P.N.O. Gillespie and N. Martsinovich, “Origin of Charge Trapping in TiO₂/Reduced Graphene Oxide Photocatalytic Composites: Insights from Theory,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, pp. 31909–31922, 2019.
- [7] Z. Lin, X. Xiang, S. Peng, X. Jiang, and L. Hou, “Facile synthesis of chitosan-based carbon with rich porous structure for supercapacitor with enhanced electrochemical performance.” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pp. 563–572, 2018.
- [8] C.T.L. Trang *et al.*, “Sustainable carbon-based nanostructures with optoelectronic performance inspired by crustacean shells towards biomimetic pyrolysis and hydrothermal liquid crystal.” *Optical Materials journal*, 2021.
- [9] J.L. Shamshina, P. Berton, and R.D. Rogers, “Advances in Functional Chitin Materials: A Review.” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, pp. 6444–6457, 2019.
- [10] Y. Bouligand, “Twisted fibrous arrangements in biological materials and cholesteric mesophases,” *Tissue and Cell*, vol. 4, no. 2, pp. 189–217, 1972.
- [11] J. F. Revol and R. H. Marchessault, “In vitro chiral nematic ordering of chitin crystallites,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 15, no. 6, pp. 329–335, 1993.
- [12] C. Z. Y. Liu, M. Liu, S. Yang, B. Luo, “Liquid Crystalline Behaviors of Chitin Nanocrystals and their Reinforcing Effect on Natural Rubber,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, pp. 325–336, 2018.
- [13] T.D. Nguyen, K. E. Shopsowitz, and M. J. MacLachlan, “Mesoporous silica and organosilica films templated by nanocrystalline chitin,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 45, pp. 15148–15154, 2013.
- [14] S. Matsumura, S. Kajiyama, T. Nishimura, and T. Kato, “Formation of

- Helically Structured Chitin/CaCO₃ Hybrids through an Approach Inspired by the Biomineralization Processes of Crustacean Cuticles,” *Small*, vol. 11, no. 38. pp. 5127–5133, 2015.
- [15] M. Nogi, F. Kurosaki, H. Yano, and M. Takano, “Preparation of nanofibrillar carbon from chitin nanofibers,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 81, no. 4. pp. 919–924, 2010.
- [16] B.A. and E. Belamie, “Chitin–Silica Nanocomposites by Self-Assembly.” *Angew. Chem. Int. Ed*, pp. 8201–8204, 2010.
- [17] T. Nishimura, K. Toyoda, T. Ito, Y. Oaki, Y. Namatame, and T. Kato, “Liquid-Crystalline Biomacromolecular Templates for the Formation of Oriented Thin-Film Hybrids Composed of Ordered Chitin and Alkaline-Earth Carbonate,” *Chemistry - An Asian Journal*, vol. 10, no. 11. pp. 2356–2360, 2015.
- [18] F.C. Drumm *et al.*, “Use of chitin as a template for the preparation of mesostructured ZSM-5,” *Ceramica*, vol. 64, no. 370. pp. 214–218, 2018.
- [19] G.R. Meseck, A. S. Terpstra, and M.J. MacLachlan, “Liquid Crystal Templating of Nanomaterials with Nature’s Toolbox.” *Sciencedirect*, pp. 1–32, 2017.
- [20] X. Zhang and M. Rolandi, “Engineering strategies for chitin nanofibers,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 5, no. 14, pp. 2547–2559, 2017.
- [21] N. Lucas and C.V. Rode, “Marine waste derived chitin biopolymer for N-containing supports, catalysts and chemicals,” *Tetrahedron Green Chem*, vol. 2, pp. 100013–100036, 2023.
- [22] S. Choy, H. T. Bui, D. V. Lam, S. M. Lee, W. Kim, and D.S. Hwang, “Photocatalytic exoskeleton: Chitin nanofiber for retrievable and sustainable TiO₂ carriers for the decomposition of various pollutants,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 271, pp. 1–9, 2021.
- [23] K. Mao, X. Wu, X. Min, Z. Huang, Y. Liu, and M. Fang, “New Efficient Visible-Light-Driven Photocatalyst of Chitin-Modified Titanium Dioxide/Carbon Fiber Composites for Wastewater,” *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1. 2019.
- [24] M.J. Allen, V. C. Jung, and R.B. Kaner, “Honeycomb carbon : A Review of Graphene,” *Chemical Reviews*, vol. 110. pp. 132–145, 2010.
- [25] Sukang Bae *et al.*, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 8. pp. 574–578, 2010.
- [26] Xianglong Li and Linjie Zhi, “Graphene hybridization for energy storage applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, pp. 3189–3216, 2018.

- [27] X. Gong, G. Liu, Y. Li, D. Y. W. Yu, and W.Y. Teoh, “Functionalized-Graphene Composites: Fabrication and Applications in Sustainable Energy and Environment,” *Chem. Mater.*, vol. 28, pp. 8082–8118, 2016.
- [28] Y. Su *et al.*, “Reduced graphene oxide–polyethylene oxide hybrid films for toluene sensing at room temperature,” *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 6, pp. 97840–97847, 2016.
- [29] Jun Chen and Zhong Lin Wang, “Reviving Vibration Energy Harvesting and Self-Powered Sensing by a Triboelectric Nanogenerator.” *Joule*, pp. 1–42, 2017.
- [30] Z.L. Wang, J. Chen, and L. Lin, “Progress in triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors,” vol. 8, pp. 2250–2282, 2015.
- [31] G. Zhu, B. Peng, J. Chen, Q. Jing, and Z.L. Wang, “Triboelectric nanogenerators as a new energy technology: From fundamentals, devices, to applications,” *Nano Energy*, vol. 14, pp. 126–138, 2014.
- [32] A. Ambrosi, C.K. Chua, A. Bonanni, and M. Pumera, “Lithium aluminum hydride as reducing agent for chemically reduced graphene oxides,” *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 12, pp. 2292–2298, 2012.
- [33] C. Gomez-Navarro *et al.*, “Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets,” *Nano Letters*, vol. 7, pp. 3499–3503, 2007.
- [34] S. Stankovich *et al.*, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007.
- [35] S. Park *et al.*, “Graphene Oxide in a Wide organic solvent,” *Nano Letters*, vol. 9, pp. 1593–1597, 2009.
- [36] M.P.C.K. Chua, “Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 291–312, 2014.
- [37] W.S. Hummers, Jr, and R.E. Offeman, “Preparation of Graphen Oxide,” *Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [38] X. Chen, Z. Qu, Z. Liu, and G. Ren, “Mechanism of Oxidization of Graphite to Graphene Oxide by the Hummers Method.” pp. 23503–23510, 2022.
- [39] Zhen Xu and Chao Gao, “Aqueous liquid crystals of graphene oxide,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 4, pp. 2908–2915, 2011.
- [40] X. Ji *et al.*, “Preparation of a stable aqueous suspension of reduced graphene oxide by a green method for applications in biomaterials,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 479, pp. 317–324, 2016.
- [41] X. Gao, K. Zheng, Q. Zhang, X. Cao, S. Wu, and J. Su, “Self-assembly TiO₂-

- RG0/LDHs Nanocomposite: Influence on Photocatalyst Study for influence of VOCs Degradation and Ozone Formation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 5, pp. 1–25, 2021.
- [42] L. M. Pastrana-Martinez *et al.*, “Role of oxygen functionalities on the synthesis of photocatalytically active graphene-TiO₂ composites,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 158–159, pp. 329–340, 2014.
- [43] F. Ebrahimi, “Nanocomposites - New Trends and Developments,” *Nanocomposites - New Trends and Developments*. 2012.
- [44] D.R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R. S. Ruoff, and C. W. Bielawski, “Reduction of graphite oxide using alcohols,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 3443–3447, 2011.
- [45] X. Chen and S.S. Mao, “Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 2891–2959, 2007.
- [46] J. Chen *et al.*, “Micro-cable structured textile for simultaneously harvesting solar and mechanical energy,” *Nat. Energy*, vol. 1, pp. 1–8, 2016.
- [47] N. Zhang *et al.*, “A Wearable All-Solid Photovoltaic Textile,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 2. pp. 263–269, 2016.
- [48] W. Wan *et al.*, “High Performance Heterojunction Photocatalytic Membranes Formed by Embedment of Cu₂O and TiO₂ Nanowires in Reduced Graphene Oxide,” *Journal*, vol. 8, pp. 1704–1711, 2018.
- [49] W. Jing, W. Huang, W. Xing, Y. Wang, W. Jin, and Y. Fan, “Fabrication of supported mesoporous TiO₂ membranes: Matching the assembled and interparticle pores for an improved ultrafiltration performance,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 1, no. 7. pp. 1607–1612, 2009.
- [50] A. Ivanova, D. Fattakhova-Rohlfing, B. E. Kayaalp, J. Rathousky, and T. Bein, “Tailoring the morphology of mesoporous titania thin films through biotemplating with nanocrystalline cellulose,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 16. pp. 5930–5937, 2014.
- [51] M. Kakihana, M. Kobayashi, K. Tomita, and V. Petrykin, “Application of water-soluble titanium complexes as precursors for synthesis of titanium-containing oxides via aqueous solution processes,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 83, no. 11. pp. 1285–1308, 2010.
- [52] K.S.R.K. Rao and S.G. Kumar, “Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process,” *R. Soc. Chem.*, vol. 6, p. 11574, 2014.
- [53] J. Liao, L. Shi, S. Yuan, Y. Zhao, and J. Fang, “Solvothermal Synthesis of TiO₂

- Nanocrystal Colloids from Peroxotitanate Complex Solution and Their Photocatalytic Activities,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 18778–18783, 2009.
- [54] R. Mohammadi and N. Sabourmoghaddam, “TiO₂-graphene/chitosan nanocomposite: preparation and its application for removal of anionic dyes,” *Asian J. green Chem.*, vol. 4, pp. 11–32, 2020.
- [55] A. Wanag, E. K. Nejman, A. Czyzewski, D. Moszynski, and A.W. Morawski, “Influence of rGO and preparation method on the physicochemical and photocatalytic properties of TiO₂/Reduced graphene oxide photocatalysts,” *Catalysts*, vol. 11, pp. 1333–1353, 2021.
- [56] C. Wang, M. Cao, P. Wang, Y. Ao, J. Hou, and J. Qian, “Preparation of graphene-carbon nanotube-TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity for the removal of dye and Cr (VI),” *Applied Catalysis A: General*, vol. 473, pp. 83–89, 2014.
- [57] M. A. E. Wafi, M. A. Ahmed, H. S. Abdel-Samad, and H.A.A. Medien, “Exceptional removal of methylene blue and p-aminophenol dye over novel TiO₂/RGO nanocomposites by tandem adsorption-photocatalytic processes,” *Mater. Sci. energy Technol.*, vol. 5, pp. 217–231, 2022.
- [58] H. Fan *et al.*, “Binary TiO₂/RGO photocatalyst for enhanced degradation of phenol and its application in underground coal gasification wastewater treatment,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 120, pp. 111482–111509, 2021.
- [59] A. Tayel, A. R. Ramadan, and O. A. E. Seoud, “Titanium dioxide/graphene and titanium dioxide/graphene oxide nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic applications for water decontamination,” *Catalysts*, vol. 8, no. 11, 2018.
- [60] B. Feng *et al.*, “Self-assembled 3D ACF-rGO-TiO₂ composite as efficient and recyclable spongy adsorbent for organic dye removal,” *Mater. Des.*, vol. 83, pp. 522–527, 2015.
- [61] D. V. Talapin, M. Engel, and P. V. Braun, “Functional materials and devices by self-Assembly,” *MRS Bulletin*, vol. 45, no. 10, pp. 799–806, 2020.
- [62] S. Yadav, A. K. Sharma, and P. Kumar, “Nanoscale Self-Assembly for Therapeutic Delivery,” vol. 8, p. 127, 2020.
- [63] R. K. Iler, “Multilayers of colloidal particles,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 21, no. 6, pp. 569–594, 1966.
- [64] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, “Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces,” vol. 210/211, pp. 831–835, 1992.

- [65] J.C. Antunes *et al.*, “Layer-by-Layer Self-Assembly of Chitosan and Poly(γ -glutamic acid) into Polyelectrolyte Complexes,” *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 21. pp. 4183–4195, 2011.
- [66] Z. Zhang, J. Zeng, J. Groll, and M. Matsusaki, “Layer-by-Layer Assembly Methods and Their Biomedical Applications,” *Biomater. Sci.*, vol. 10, pp. 4077–4094, 2022.
- [67] Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, and C.J. Brinker, “Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles,” *Nature*, vol. 398, no. 6724. pp. 223–226, 1999.
- [68] C.J. Brinker and D.R. Dunphy, “Morphological control of surfactant-templated metal oxide films,” *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 11, no. 2–3. pp. 126–132, 2006.
- [69] H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, and G.A. Ozin, “Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface,” *Nature*, vol. 381, no. 6583. pp. 589–592, 1996.
- [70] T. Brezesinski, M. Groenewolt, A. Gibaud, N. Pinna, M. Antonietti, and B.M. Smarsly, “Evaporation-induced self-assembly (EISA) at its limit: Ultrathin, crystalline patterns by templating of micellar monolayers,” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 17. pp. 2260–2263, 2006.
- [71] L.N.C.Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, “Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity,” *Chem. Mater.*, vol. 20, pp. 682–737, 2008.
- [72] T. Peter *et al.*, “Directed assembly of bio-inspired hierarchical materials with controlled nanofibrillar architectures,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 12, pp. 474–480, 2017.
- [73] C. Yan *et al.*, “Epidermis inspired ultrathin 3D cellular sensors array for self-powered biomedical monitoring,” *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, pp. 41070–41092, 2018.
- [74] J. Yang *et al.*, “Eardrum-Inspired Active Sensors for Self-Powered Cardiovascular System Characterization and Throat- Attached Anti-Interference Voice Recognition,” *Mater. Views*, vol. 27, pp. 1316–1327, 2015.
- [75] H. Shahsavan, L. Yu, A. Jakli, and B. Zhao, “Smart biomimetic micro/nanostructures based on liquid crystal elastomers and networks,” *Soft Matter*, vol. 13, pp. 8006–8022, 2017.
- [76] J. Sun and B. Bhushan, “Hierarchical structure and mechanical properties of nacre: a review,” *R. Soc. Chem.*, vol. 2, pp. 7617–7632, 2012.
- [77] M. Yang *et al.*, “Biomimetic Architected Graphene Aerogel with Exceptional

- Strength and Resilience,” *ACS Nano*, vol. 11, pp. 6817–6824, 2017.
- [78] H. Zhao, Z. Yang, and L. Guo, “Nacre-inspired composites with different macroscopic dimensions: Strategies for improved mechanical performance and applications,” *NPG Asia Materials*, vol. 10, no. 4. pp. 1–22, 2018.
- [79] Y. Xu *et al.*, “Nanostructured polymer films with metal-like thermal conductivity,” *Nat. Commun.*, vol. 10, pp. 1771–1779, 2019.
- [80] J. Han, G. Du, W. Gao, and H. Bai, “An Anisotropically High Thermal Conductive Boron Nitride/Epoxy Composite Based on Nacre-Mimetic 3D Network,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, pp. 1900412–1900421, 2019.
- [81] N. V. Solodkov, J. Shim, and J. C. Jones, “Self-assembly of fractal liquid crystal colloids,” *Nature Communications*, vol. 10, no. 1. 2019.
- [82] I. Carlescu, “Introductory Chapter: Nematic Liquid Crystals,” *Liq. Cryst. Disp. Technol.*, 2020.
- [83] C. Li, E. Paineau, F. Brisset, S. Franger, C. Colbeau-Justin, and M. N. Ghazzal, “Photonic Titanium dioxide film obtained from hard template with chiral nematic structure for environmental application,” *Catal. Today*, vol. 335, pp. 409–417, 2019.
- [84] A. Dey *et al.*, “Polymer based Graphene /Titanium dioxide nanocomposite (GTNC): An Emerging and Efficient Thermoelectric Material,” *R. Soc. Chem.*, vol. 44, pp. 19248–19255, 2015.
- [85] L. Jiang, X. Lu, C. Xie, G. Wan, H. Zhang, and T. Youhong, “Flexible, Free-Standing TiO₂–Graphene–Polypyrrole Composite Films as Electrodes for Supercapacitors,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 8, pp. 3903–3910, 2015.
- [86] K. Alamelu, V. Raja, L. Shiamala, and B. M. Jaffar Ali, “Biphasic TiO₂ nanoparticles decorated graphene nanosheets for visible light driven photocatalytic degradation of organic dyes,” *Applied Surface Science*, vol. 430. pp. 145–154, 2018.
- [87] M. Kocijan *et al.*, “Graphene-based TiO₂ nanocomposite for photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution under solar-like radiation,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 9. pp. 3966–3981, 2021.
- [88] M. S. A. S. Shah *et al.*, “Single-step solvothermal synthesis of mesoporous Ag–TiO₂–reduced graphene oxide ternary composites with enhanced photocatalytic activity,” *Nanoscale*, vol. 5, pp. 5093–5101, 2013.
- [89] Y. Gu, M. Xing, and J. Zhang, “Synthesis and photocatalytic activity of graphene based doped TiO₂ nanocomposites,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 04, pp. 1–32, 2014.
- [90] R. Wang, R. Yang, B. Wang, and W. Gao, “Efficient Degradation of Methylene

- Blue by the Nano TiO₂-functionalized Graphene Oxide Nanocomposite Photocatalyst for Wastewater Treatment,” *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 227, no. 1. 2016.
- [91] X. Pan, Y. Zhao, S. Liu, C. L. Korzeniewski, S. Wang, and Z. Fan, “Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 4, no. 8. pp. 3944–3950, 2012.
- [92] J. J. Zhang *et al.*, “Synergetic Adsorption and Photocatalytic Degradation of Pollutants over 3D TiO₂-Graphene Aerogel Composites Synthesized via a Facile One-Pot Route,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 15, pp. 1012–1019, 2016.
- [93] Y. B. Ryu *et al.*, “Hydrothermal synthesis of titanium dioxides from peroxotitanate solution using basic additive and their photocatalytic activity on the decomposition of orange II,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 5–6. pp. 1457–1460, 2008.
- [94] M. Shi *et al.*, “Preparation of graphene-TiO₂ composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 405. pp. 30–37, 2012.
- [95] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S.C. Ameta, “Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment - Chapter 6.” pp. 135–175, 2018.
- [96] Shasha Zhu and Dunwei Wang, “Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities.” *Advanced energy materials*, pp. 1700841–1700865, 2017.
- [97] R. Gusain, N. Kumar, and S. S. Ray, “Factors Influencing the Photocatalytic Activity of Photocatalysts in Wastewater Treatment,” *Photocatal. Adv. Oxid. Process. Wastewater Treat.*, pp. 229–270, 2020.
- [98] K. M. Reza, A. Kurny, and F. Gulshan, “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review,” *Appl Water Sci*, vol. 7, pp. 1569–1578, 2017.
- [99] D. Chen and A. K. Ray, “Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 23, no. 2–3, pp. 143–157, 1999.
- [100] M. A. Fox and M. T. Dulay, “Heterogeneous photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 93, pp. 341–357, 1993.
- [101] A. Mills and S. L. Hunte, “An overview of semiconductor photocatalysis,” *SJournal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, vol. 108. pp. 1–

35, 1997.

- [102] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications," *Top. Catal.*, vol. 34, no. 1–4, pp. 49–65, 2005.
- [103] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 44, no. 2, pp. 2997–3027, 2010.
- [104] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, "Photocatalytic degradation for environmental applications - A review," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 77, no. 1, pp. 102–116, 2002.
- [105] K. Azad and G. Pandey, "A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials," *Mater. Sci. Eng. Int. J.*, vol. 1, pp. 106–114, 2017.
- [106] M. Rinaudo, "Chitin and chitosan: Properties and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 7, pp. 603–632, 2006.
- [107] I. Younes and M. Rinaudo, "Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications," *Mar. Drugs*, vol. 13, no. 3, pp. 1133–1174, 2015.
- [108] C. Casadidio, D. V. Peregrina, M. R. Gigliobianco, S. Deng, R. Censi, and P. D. Martino, "Chitin and chitosans: Characteristics, eco-friendly processes, and applications in cosmetic science," *Mar. Drugs*, vol. 17, no. 6, 2019.
- [109] F. Beguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, "Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors," vol. 26, pp. 2219–2251, 2014.
- [110] L. Hao, X. Li, and L. Zhi, "Carbonaceous Electrode Materials for Supercapacitors," vol. 25, pp. 3899–3904, 2013.
- [111] S. Wu and Y. Zhu, "Highly densified carbon electrode materials towards practical supercapacitor devices," vol. 60, pp. 25–38, 2017.
- [112] R. Vinodh, Y. Sasikumar, H. J. Jim, R. Atchudan, and M. Yi, "Chitin and chitosan based biopolymer derived electrode materials for supercapacitor applications : A critical review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 106, no. 13, pp. 155–171, 2021.
- [113] B. K. Roy, I. Tahmid, and T. U. Rashid, "Chitosan-based materials for supercapacitor applications: A review," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 33, pp. 17592–17642, 2021.
- [114] M. E. Şahin, F. Blaabjerg, and A. Sangwongwanich, "A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments," *Energies*, vol. 15, no. 3, 2022.
- [115] J. Huang *et al.*, "Ultrahigh-Surface-Area Hierarchical Porous Carbon from

- Chitosan: Acetic Acid Mediated Efficient Synthesis and Its Application in Superior Supercapacitor,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 47, pp. 24775–24781, 2017.
- [116] K.H. Park *et al.*, “Hierarchically Porous Carbon Networks Derived from Chitosan for High-Performance Electrochemical Double-Layer Capacitors,” *Nanomaterials*, vol. 13, no. 22, p. 2961, 2023.
- [117] A. Sliwak, N. Díez, E. Miniach, and G. Gryglewicz, “Nitrogen-containing chitosan-based carbon as an electrode material for high-performance supercapacitors,” *J. Appl. Electrochem*, vol. 46, no. 6, pp. 667–677, 2016.
- [118] Y. Wang *et al.*, “Biomass derived carbon as binder-free electrode materials for supercapacitors,” vol. 155, no. 19, pp. 706–726, 2019.
- [119] E. Taer, M. Sihombing, R. Taslim, Agustino, and Apriwandi, “Bamboo-Based Activated Carbon as Binder-Free Electrode of Supercapacitor Application,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1655, no. 1, pp. 1–8, 2020.
- [120] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, and K. B. Kim, “Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors,” *Chem. Commun.*, no. 21, pp. 2177–2178, 1999.
- [121] R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, “Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation,” *Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 37, pp. 7743–7746, 1999.
- [122] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, and J.S. Beck, “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism,” *Nature*, vol. 359, no. 6397, pp. 710–712, 1992.
- [123] H.Y. Hsueh, C.T. Yao, and R.M. Ho, “Well-ordered nanohybrids and nanoporous materials from gyroid block copolymer templates,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 7, pp. 1974–2018, 2015.
- [124] T.D. Nguyen, B.U. Peres, R.M. Carvalho, and M.J. MacLachlan, “Photonic Hydrogels from Chiral Nematic Mesoporous Chitosan Nanofibril Assemblies,” vol. 26, no. 17, pp. 2875–2881, 2016.
- [125] M.R. Septiawan, D. Permana, S.H. Sabarwati, L.O. Ahmad, and L.O.A.N. Ramadhan, “Functionalization of Chitosan with Maleic anhydride for proton exchange membrane,” *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 18, no. 2. pp. 313–320, 2018.
- [126] L. Cui *et al.*, “Preparation and characterization of chitosan membranes,” *RSC Advances*, vol. 8, no. 50. pp. 28433–28439, 2018.
- [127] M. Sohair *et al.*, “Modified and improved Hummer’s synthesis of graphene oxide for capacitors applications,” *Mod. Electron. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp.

110–116, 2017.

- [128] T. Akita *et al.*, “Transmission electron microscopy observation of the structure of TiO₂ nanotube and Au/TiO₂ nanotube catalyst,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 37, no. 2, pp. 265–269, 2005.
- [129] P.O. Oladoye, T. O. Ajiboye, E. O. Omotola, and O.J. Oyewola, “Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater,” *Results Eng.*, vol. 16, no. 6, pp. 1–17, 2022.
- [130] T.D. Nguyen, K.E. Shopsowitz, and M. J. MacLachlan, “Mesoporous nitrogen-doped carbon from nanocrystalline chitin assemblies,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 16, pp. 5915–5921, 2014.
- [131] T. D. Nguyen and M. J. MacLachlan, “Biomimetic Chiral Nematic Mesoporous Materials from Crab Cuticles,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2, no. 11, pp. 1031–1037, 2014.
- [132] D.Q. Khieu, *Một số phương pháp phân tích hóa lý*. Huế: Nhà xuất bản Đại học Huế, 2015.
- [133] L.T.T. Tuyen, “Nghiên cứu vật liệu tổng hợp CeO₂/TiO₂ nano ống và hoạt tính xúc tác phân hủy quang hóa trong vùng khả kiến,” Trường ĐH Khoa học Huế, 2019.
- [134] P. M. V. Raja and A. R. Barron, *Physical methods in chemistry and nano science*. Rice University, 2024.
- [135] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*. Wiley-VCH, John Wiley & Sons, USA, 2006.
- [136] E.A. Al-Maliky, H.A. Gzar, and M.G. Al-Azawy, “Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Concrete Particles Adsorbents,” *Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, p. 1184, 2021.
- [137] Y. Lu *et al.*, “Fabrication and characterisation of α -chitin nanofibers and highly transparent chitin films by pulsed ultrasonication,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 98, no. 2, pp. 1497–1504, 2013.
- [138] C.T.L. Trang, D.T.T. Nhan, L.T.Hoa, and N.D. Cuong, “Chitin Liquid Crystal-derived Sponge-like Aerogels,” *Hue Univ. J. Sci. Nat. Sci.*, vol. 127, no. 1A, pp. 83–93, 2018.
- [139] E.B. Nursanto, A. Nugroho, S.A. Hong, S.J. Kim, K.Y. Chung, and J. Kim, “Facile synthesis of reduced graphene oxide in supercritical alcohols and its lithium storage capacity,” *Green Chemistry*, vol. 13, no. 10, pp. 2714–2718, 2011.
- [140] Y. Zhou *et al.*, “One-pot synthesis of B-doped three-dimensional reduced graphene oxide via supercritical fluid for oxygen reduction reaction,” *R. Soc.*

- Chem.*, vol. 17, no. 6, pp. 3552–3560, 2015.
- [141] N. Rawal, S. Solanki, and D. Shah, “Green Synthesis of Reduced Graphene Oxide with in situ Decoration of Metal Nanoparticles for Charge Storage Application,” *Mater. Today Proc.*, vol. 21, no. 8, pp. 2066–2071, 2020.
- [142] M.T.H. Aunkor, I. M. Mahbulul, R. Saidur, and H.S.C. Metselaar, “The green reduction of graphene oxide,” *Royal society of Chemistry*, vol. 6, no. 33. pp. 27807–27825, 2016.
- [143] P. Bhawal, S. Ganguly, T.K. Chaki, and N.C. Das, “Synthesis and characterization of graphene oxide filled ethylene methyl acrylate hybrid nanocomposites,” *Royal society of Chemistry*, vol. 6, no. 25. pp. 20781–20790, 2016.
- [144] S.S. Shojaeenezhad, M. Farbod, and I. Kazeminezhad, “Effects of initial graphite particle size and shape on oxidation time in graphene oxide prepared by Hummers’ method,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 2, no. 4, pp. 470–475, 2017.
- [145] K. Yamamoto *et al.*, “Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂(B) synthesized from titanium glycolate complex by hydrothermal method,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 117, no. 3. pp. 347–350, 2009.
- [146] Y. Gao, Y. Masuda, W. S. Seo, H. Ohta, and K. Koumoto, “TiO₂ nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution,” *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 1365–1368, 2004.
- [147] J.A. Chang, M. Vithal, I.C. Baek, and S.I. Seok, “Morphological and phase evolution of TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: Influence of acetic acid,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 4. pp. 749–756, 2009.
- [148] Y. Guo, B. Duan, J. Zhou, and P. Zhu, “Chitin/graphene oxide composite films with enhanced mechanical properties prepared in NaOH/urea aqueous solution,” *Cellulose*, vol. 21, no. 3. pp. 1781–1791, 2014.
- [149] Z. Ma *et al.*, “Graphene oxide/chitin nanofibril composite foams as column adsorbents for aqueous pollutants,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 144, pp. 230–237, 2016.
- [150] A. Finnemore *et al.*, “Biomimetic layer-by-layer assembly of artificial nacre,” *Nat. Commun.*, vol. 3, pp. 966–972, 2012.
- [151] J. A. González, M.E. Villanueva, M.L.P. Ramos, C.J. Pérez, L.L. Piehl, and G.J. Copello, “Chitin based hybrid composites reinforced with graphene derivatives: a nanoscale study,” *R. Soc. Chem.*, vol. 5, no. 78, pp. 63813–63820, 2015.

- [152] F. Shaoa *et al.*, “Layer-by-layer self-assembly TiO₂ and graphene oxide on polyamide reverse osmosis membranes with improved membrane durability,” *Desalination*, vol. 423, no. 5, pp. 21–29, 2017.
- [153] H. Zhang *et al.*, “Synthesis and characterization of TiO₂/graphene oxide nanocomposites for photoreduction of heavy metal ions in reverse osmosis concentrate,” *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 8, no. 60, pp. 34241–34251, 2018.
- [154] C.C. Wang and J.Y. Ying, “Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 3113–3120, 1999.
- [155] D. Gautam and S. Hooda, “Magnetic Graphene Oxide/Chitin Nanocomposites for Efficient Adsorption of Methylene Blue and Crystal Violet from Aqueous Solutions,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 65, no. 8, pp. 4052–4062, 2020.
- [156] Y.L. Cao, Z.H. Pan, Q.X. Shi, and J.Y. Yu, “Modification of chitin with high adsorption capacity for methylene blue removal,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 114, pp. 392–399, 2018.
- [157] S.K. Kuriechen, S. Murugesan, and S.P. Raj, “Mineralization of Azo Dye Using Combined Photo-Fenton and Photocatalytic Processes under Visible Light,” *J. Catal.*, vol. 4, pp. 1–7, 2013.
- [158] L. Liu *et al.*, “Engineering the TiO₂-graphene interface to enhance photocatalytic H₂ production,” *ChemSusChem*, vol. 7, no. 2, pp. 618–626, 2014.
- [159] H. Liu, S. Liu, Z. Zhang, X. Dong, and T. Liu, “Hydrothermal etching fabrication of TiO₂@graphene hollow structures: mutually independent exposed {001} and {101} facets nanocrystals and its synergistic photocatalytic effects,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, pp. 33839–33841, 2016.
- [160] F. Ning *et al.*, “TiO₂/Graphene/NiFe-Layered Double Hydroxide Nanorod Arrays Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting,” *R. Soc. Chem.*, vol. 9, no. 8, pp. 2633–2643, 2016.
- [161] B. Erim, Z. Cigeroglu, and M. Bayramoglu, “Green synthesis of TiO₂/GO/chitosan by using leaf extract of *Olea europaea* as a highly efficient photocatalyst for the degradation of cefixime trihydrate under UV-A radiation exposure: An optimization study with d-optimal design,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1234, no. 4, pp. 130194–130208, 2021.
- [162] C. Chen *et al.*, “Synthesis of Visible-Light Graphene Oxide/TiO₂ Composites with p/n Responsive,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6425–6432, 2010.
- [163] E.K. Nejman *et al.*, “Methylene blue decomposition on TiO₂/reduced graphene oxide hybrid photocatalysts obtained by a two-step hydrothermal and

- calcination synthesis,” *Catal. Today*, vol. 357, pp. 630–637, 2020.
- [164] L. Wu, Q. Li, C. Yang, X. Ma, Z. Zhang, and X. Cui, “Constructing a novel TiO₂/ γ -graphyne heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 42, pp. 20947–20973, 2018.
- [165] Y. Sang *et al.*, “Enhanced Photocatalytic Property of Reduced Graphene Oxide/TiO₂ Nanobelt Surface Heterostructures Constructed by an In Situ Photochemical Reduction Method,” *Small*, vol. 10, no. 18, pp. 3775–3782, 2014.
- [166] E. D. H. Kong *et al.*, “GO/TiO₂-Related Nanocomposites as Photocatalysts for Pollutant Removal in Wastewater Treatment,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 19, pp. 3536–3572, 2022.
- [167] Y. Wang *et al.*, “New photocatalyst based on graphene oxide/chitin for degradation of dyes under sunlight,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 81, pp. 477–482, 2015.
- [168] T.K. Sen, “Adsorptive Removal of Dye (Methylene Blue) Organic Pollutant from Water by Pine Tree Leaf Biomass Adsorbent,” *processes*, vol. 11, no. 7, pp. 1877–1893, 2023.
- [169] S. Sohrabnezhad, A. Pourahmad, and E. Radaee, “Photocatalytic degradation of basic blue 9 by CoS nanoparticles supported on AlMCM-41 material as a catalyst,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 1, pp. 184–190, 2009.
- [170] T. Chitin and C. Composite, “Physicochemical and Photocatalytic Properties of.” 2022.
- [171] T. A. Khan, K. K. Peh, and H. S. Ch’ng, “Reporting degree of deacetylation values of chitosan: The influence of analytical methods,” *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, vol. 5, no. 3, pp. 205–212, 2002.
- [172] D.T.T. Nhan *et al.*, “Water-Soluble Chitosan-derived Sustainable Materials Towards Filaments, Aerogels, Microspheres, and Plastics,” *Soft Matter*, vol. 13, no. 40, pp. 1–9, 2017.
- [173] M.F. Queiroz, K.R.T. Meho, D.A. Sabry, G.L. Sasaki, and H.A.O. Rocha, “Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation,” *Mar. Drugs*, vol. 13, no. 1, pp. 141–158, 2015.
- [174] M. Waseem, S. Mustafa, A. Naeem, K.H. Shah, I. Shah, and I.U. Hanque, “Synthesis and characterization of silica by sol-gel method,” *J Pak Mater Soc*, vol. 3, no. 1, pp. 189–192, 2009.
- [175] I.A. Rahman, P. Vjayakumaran, C. S. Sipaut, J. Ismail, and C.K. Chee, “Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 1, pp. 328–332, 2009.

- [176] Y. Mehmood *et al.*, “Facile synthesis of mesoporous silica nanoparticles using modified sol- gel method: Optimization and in vitro cytotoxicity studies,” *Pak. J. Pharm. Sci.*, vol. 32, no. 4, pp. 1805–1812, 2019.
- [177] E. Kelechi, O. A. Elvis, and A.K. Kanayo, “Synthesis and Characterization of Chitosan – Silica Hybrid Aerogel using SolGel Method,” *J. King Saud Univ.*, vol. 32, no. 1, pp. 550–554, 2018.
- [178] W. Sumarni, R.S. Iswari, P. Marwoto, and E.F. Rahayu, “Physical characteristics of chitosan-silica composite of rice husk ash,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 107, no. 1, pp. 1–11, 2016.
- [179] T. Zhong, M. Xia, Z. Yao, and C. Han, “Chitosan/Silica Nanocomposite Preparation from Shrimp Shell and Its Adsorption Performance for Methylene Blue,” *Sustainability*, vol. 15, no. 1, pp. 1–19, 2023.
- [180] T.M. Budnyak, I.V. Pylypchuk, V.A. Tertykh, E.S. Yanovska, and D. Kolodynska, “Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, p. 10, 2015.
- [181] A.M. Elzayat, F. F. P’erez-Pla, and R. Munoz-Espí, “A chitosan/silica hybrid 3D scaffold for simultaneous entrapment of two different hydrophilic substances,” *Mater. Lett.*, vol. 326, no. 3, p. 132941, 2022.
- [182] E. Kusumastuti, F. Mauliani, F.W. Mahatmanti, Jumaeri, L. Atmaja, and N. Widiastuti, *Characterization of Chitosan Membrane Modified with Silane-Coupled Nanosilica for Polymer Electrolyte*. 2021.
- [183] S.M. Rafigh and A. Heydarinasab, “Mesoporous Chitosan-SiO₂ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and CO₂ Adsorption Capacity,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 11, pp. 10379–10386, 2017.
- [184] S.H. Xue, H. Xie, H. Ping, Q. C. Li, B. L. Su, and Z.Y. Fu, “Induced transformation of amorphous silica to cristobalite on bacterial surfaces,” *R. Soc. Chem.*, vol. 5, no. 88, pp. 71844–71848, 2015.
- [185] M. Kruk and M. Jaroniec, “Adsorption Study of Surface and Structural Properties of MCM-41 Materials of Different Pore Sizes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 4, pp. 583–589, 1997.
- [186] J. He, L. Zhang, L. Jin, and B. Liu, “Templated Growth of Crystalline Mesoporous Materials: from Soft/Hard Templates to Colloidal Templates,” *Front. Chem.*, vol. 7, no. 22, p. 19, 2019.
- [187] J.A. Cecilia, R.M. Tost, and M.R. Millán, “Mesoporous Materials: From Synthesis to Applications,” *Internatrional J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 13, p. 3213, 2019.

- [188] S. He, H. Hou, and W. Chen, “3D porous and ultralight carbon hybrid nanostructure fabricated from carbon foam covered by monolayer of nitrogen-doped carbon nanotubes for high performance supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 280, pp. 678–686, 2015.
- [189] S. Ghosh *et al.*, “Natural biomass derived hard carbon and activated carbons as electrochemical supercapacitor electrodes,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 16315, pp. 1–15, 2019.
- [190] H. Lu and X.S. Zhao, “Biomass-derived carbon electrode materials for supercapacitors,” *R. Soc. Chem.*, vol. 153, pp. 1265–1281, 2017.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian phản ứng với các tỉ lệ GO:chitin khác nhau

Thời gian (phút)	C/C ₀					
	Mch0	Mch0,5	Mch1	Mch1,5	Mch2	Mch3
-60	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
-50	0,94	0,92	0,91	0,88	0,87	0,86
-40	0,86	0,84	0,82	0,78	0,77	0,76
-30	0,78	0,76	0,72	0,66	0,64	0,62
-20	0,72	0,68	0,61	0,55	0,55	0,54
-10	0,67	0,60	0,53	0,48	0,48	0,47
0	0,60	0,55	0,50	0,46	0,46	0,45
10	0,59	0,54	0,50	0,46	0,45	0,46
20	0,57	0,54	0,49	0,46	0,45	0,46
30	0,56	0,54	0,49	0,45	0,46	0,45
40	0,56	0,54	0,49	0,45	0,46	0,46
50	0,56	0,53	0,49	0,45	0,46	0,45
60	0,56	0,53	0,49	0,45	0,45	0,46

Phụ lục 2. Sự thay đổi nồng độ của MB theo thời gian phản ứng với các tỉ lệ peroxxo:(GO/chitin) khác nhau

Thời gian (phút)	TiO ₂		Mch1,5		MTi5	
	C/C ₀	ln(C/C ₀)	C/C ₀	ln(C/C ₀)	C/C ₀	ln(C/C ₀)
0	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
10	0,99	-0,01	1,00	0,00	0,81	-0,21
20	0,98	-0,02	0,99	-0,01	0,67	-0,39
30	0,98	-0,02	0,99	-0,01	0,57	-0,56
40	0,97	-0,03	0,98	-0,02	0,51	-0,67
50	0,97	-0,03	0,98	-0,02	0,48	-0,73
60	0,96	-0,04	0,97	-0,03	0,46	-0,78
K_{opt}	0,0058		0,0044		0,1303	
Thời gian (phút)	MTi10		MTi15		MTi20	
	C/C ₀	ln(C/C ₀)	C/C ₀	ln(C/C ₀)	C/C ₀	ln(C/C ₀)
0	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
10	0,64	-0,44	0,73	-0,32	0,76	-0,28
20	0,39	-0,94	0,52	-0,65	0,62	-0,47
30	0,20	-1,61	0,41	-0,90	0,60	-0,51
40	0,10	-2,31	0,35	-1,04	0,57	-0,57
50	0,05	-2,90	0,30	-1,22	0,56	-0,59
60	0,02	-3,83	0,27	-1,30	0,53	-0,63
K_{opt}	0,6345		0,2179		0,0927	

Phụ lục 3. Sự thay đổi nồng độ của MB khi khảo sát nhiệt độ thủy nhiệt

Thời gian (phút)	60 °C		120 °C		180 °C		240 °C	
	C/C ₀	ln(C/C ₀)	C/C ₀	ln(C/C ₀)	C/C ₀	ln(C/C ₀)	C/C ₀	ln(C/C ₀)
0	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
10	0,80	-0,23	0,67	-0,40	0,50	-0,69	0,96	-0,04
20	0,67	-0,41	0,57	-0,56	0,29	-1,25	1,00	0,00
30	0,65	-0,42	0,53	-0,64	0,12	-2,08	1,01	0,01
40	0,65	-0,44	0,50	-0,69	0,08	-2,53	0,98	-0,03
50	0,64	-0,44	0,49	-0,72	0,05	-3,10	0,96	-0,04
60	0,64	-0,45	0,49	-0,72	0,02	-4,04	0,95	-0,05
K _{opt}	0,0064		0,0105		0,0648		0,0007	

Phụ lục 4. Sự thay đổi nồng độ của MB khi khảo sát thời gian thủy nhiệt

Thời gian (phút)	12 giờ		18 giờ		24 giờ		30 giờ	
	C/C ₀	ln(C/C ₀)	C/C ₀	ln(C/C ₀)	C/C ₀	ln(C/C ₀)	C/C ₀	ln(C/C ₀)
0	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
10	0,77	-0,26	0,65	-0,44	0,50	-0,69	0,52	-0,66
20	0,74	-0,30	0,57	-0,57	0,29	-1,25	0,40	-0,91
30	0,74	-0,30	0,53	-0,63	0,12	-2,08	0,39	-0,95
40	0,72	-0,33	0,57	-0,57	0,08	-2,52	0,37	-0,99
50	0,72	-0,33	0,55	-0,60	0,04	-3,11	0,37	-0,99
60	0,71	-0,34	0,55	-0,60	0,02	-4,02	0,37	-0,99
K _{opt}	0,0043		0,0076		0,0648		0,0133	

Phụ lục 5. KS ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác đến khả năng phân hủy MB

Thời gian (phút)	M0	M-0,25	M-0,5	M-0,75	M-1
	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
10	0,99	0,82	0,47	0,43	0,43
20	0,99	0,68	0,24	0,19	0,17
30	0,99	0,59	0,15	0,08	0,13
40	0,99	0,47	0,07	0,07	0,11
50	0,99	0,42	0,04	0,07	0,10
60	0,99	0,38	0,04	0,06	0,09
H(%)	1,20	62,35	96,36	94,05	90,67