

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Phạm Minh Thúy

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU XÚC TÁC
QUANG TRÊN NỀN TiO_2 , ZnO BIẾN TÍNH BỞI
CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHENE PHA TẠP NITƠ
VÀ NANO BẠC**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2025

PHẠM MINH THÚY

HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

NĂM 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Phạm Minh Thúy

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG
TRÊN NỀN TiO_2 , ZnO BIẾN TÍNH BỞI CHẤM LƯỢNG TỬ
GRAPHENE PHA TẠP NITƠ VÀ NANO BẠC

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. Vũ Đức Chính

TS. Chu Thị Thu Hiền

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác quang trên nền TiO_2 , ZnO biến tính bởi chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và nano bạc" 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 30 tháng 7 năm 2025

Tác giả luận án

NCS. Phạm Minh Thúy

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin gửi lời biết ơn sâu sắc nhất tới PGS. Vũ Đức Chính và TS. Chu Thị Thu Hiền đã giúp đỡ, hướng dẫn khoa học, định hướng nghiên cứu và tạo mọi điều kiện tốt nhất cho tôi trong thời gian nghiên cứu vừa qua.

Tôi xin trân trọng gửi lời cảm ơn Ban lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ cùng các cán bộ thuộc Học viện, Viện khoa học Vật liệu, Viện Hóa học đã quan tâm giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập cũng như nghiên cứu tại cơ sở.

Tôi xin chân thành cảm ơn các nhà khoa học phòng Vật liệu và ứng dụng Quang sợi, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã chia sẻ kinh nghiệm quý báu và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian thời làm thực nghiệm tại Học viện.

Tôi xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp, bạn bè, trường Đại học Xây dựng Hà Nội đã giúp đỡ, động viên và ủng hộ tôi trong suốt thời gian tiến hành thực hiện luận án.

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

Hà Nội, ngày 30 tháng 7 năm 2025

Tác giả luận án

NCS. Phạm Minh Thúy

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	5
1.1. Tổng quan về vật liệu xúc tác quang	5
1.1.1. Cơ chế hoạt động của vật liệu xúc tác quang	6
1.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng tới hoạt động xúc tác quang	7
1.1.2.1. Hàm lượng xúc tác.....	7
1.1.2.2. Độ pH	8
1.1.2.3. Hình thái cấu trúc và diện tích bề mặt của vật liệu xúc tác	9
1.1.2.4. Nhiệt độ	9
1.1.2.5. Nồng độ chất ô nhiễm.....	9
1.1.3. Vật liệu TiO_2	13
1.1.4. Vật liệu ZnO	15
1.2. Kim loại quý	17
1.2.1. Cơ chế vận chuyển điện tích	18
1.2.2. Cơ chế tăng cường điện trường cục bộ	19
1.3. Graphene và chấm lượng tử graphene	20
1.3.1. Graphene	20
1.3.2. Chấm lượng tử Graphene	22
1.3.3. Cơ chế tăng cường hiệu quả xúc tác quang của vật liệu graphene ...	23
1.4. Tình hình nghiên cứu nano graphene và kim loại quý ứng dụng trong xúc tác	25
1.5. Kết luận.....	31
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	32
2.1. Đối tượng nghiên cứu	32
2.2. Phương pháp nghiên cứu	32
2.2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu	32
2.2.1.1. Hóa chất sử dụng	32
2.2.1.2. Chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nito và kim loại quý Ag.....	33
2.2.1.3. Chế tạo vật liệu ZnO biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nito và kim loại quý Ag.....	36
2.2.2. Phương pháp nghiên cứu hình thái cấu trúc của vật liệu	38
2.2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X	38

2.2.2.2. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM	39
2.2.2.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HRTEM.....	39
2.2.2.4. Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	40
2.2.2.5. Phương pháp đo phổ tán xạ năng lượng tia X.....	40
2.2.2.6. Phương pháp đo phổ quang điện tử tia X.....	40
2.2.2.7. Phương pháp đo phổ huỳnh quang	41
2.2.2.8. Phương pháp đo phổ Raman	41
2.2.2.9. Phổ hấp thụ UV-Vis	42
2.2.3. Phương pháp nghiên cứu khả năng xúc tác quang của vật liệu	42
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU	48
3.1. Kết quả nghiên cứu đặc trưng và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO ₂ biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và kim loại quý Ag	48
3.1.1. Vật liệu TiO ₂	48
3.1.1.1. Đặc trưng của vật liệu TiO ₂	48
3.1.1.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO ₂	55
3.1.2. Vật liệu TiO ₂ biến tính kim loại quý Ag	59
3.1.2.1. Đặc trưng của vật liệu TiO ₂ biến tính kim loại quý Ag.....	59
3.1.2.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO ₂ biến tính kim loại quý Ag	68
3.1.3. Vật liệu TiO ₂ biến tính bởi chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ (N-GQDs).....	70
3.1.3.1. Đặc trưng của vật liệu TiO ₂ biến tính bởi N-GQDs	70
3.1.3.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO ₂ biến tính bởi N-GQDs.	78
3.1.4. Vật liệu TiO ₂ biến tính bởi N-GQDs và kim loại quý Ag.....	82
3.1.4.1. Đặc trưng của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO ₂	82
3.1.4.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO ₂	90
3.2. Kết quả nghiên cứu đặc trưng và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và kim loại quý Ag	93
3.2.1. Vật liệu ZnO	93
3.2.1.1. Đặc trưng của vật liệu ZnO	93
3.2.1.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO	99
3.2.2. Vật liệu ZnO biến tính bởi kim loại quý Ag	104
3.2.2.1. Đặc trưng của vật liệu ZnO biến tính bởi kim loại quý Ag.....	104

3.2.2.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO biến tính bởi kim loại quý Ag.....	110
3.2.3. Vật liệu ZnO biến tính bởi N-GQDs và kim loại quý Ag.....	117
3.2.3.1. Đặc trưng của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO.....	117
3.2.3.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO.....	123
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	126
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....	128
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	129

DANH MỤC KÍ HIỆU VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Kí hiệu và chữ viết tắt	Chữ viết đầy đủ Tiếng Anh	Chữ viết đầy đủ Tiếng Việt
AA	Axetyl axeton	Axetyl axeton
CNTs	Carbon nanotubes	Ống nano cacbon
e^-	Electron	Electron
E_g	Band gap energy	Năng lượng vùng cấm
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
GQDs	Graphene quantum dots	Chấm lượng tử graphene
GO	Graphene oxide	Graphene oxit
h^+	Hole	Lỗ trống
HRTEM	High-resolution transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao
TRPL	Time Resolved Photoluminescence Spectroscopy	Phổ huỳnh quang phân giải thời gian
LSPRs	Localized surface plasmon resonances	Hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt
MB	Methylene blue	Xanh methylene
MO	Methyl orange	Methyl da cam
N-GQDs	Nitrogen – doped graphene quantum dots	Chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ
NGT	Nitrogen – doped graphene quantum dots modified titanium dioxide	TiO ₂ biến tính bởi N-GQDs
PL	Photoluminescence Spectroscopy	Phổ huỳnh quang
RhB	Rhodamine B	Rhodamine B
R-GO	Reduced graphene oxide	Graphene oxit bị khử hóa
SPPs	surface plasmon resonances	Sự phân cực plasmon bề mặt

S,N-GQDs	Sulphur, nitrogen – doped graphene quantum dots	Chấm lượng tử graphene pha tạp lưu huỳnh và nitơ
STE	self-trapped exciton	Cặp electron – lỗ trống tự bẫy
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
t-BOH	Tert-butyl alcohol	Tert-butyl alcohol
TBOT	Titanium (IV) butoxide	Titanium (IV) butoxide
UV	Ultraviolet	Tia cực tím
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
XRD	X-Ray diffraction	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Năng lượng vùng cấm của ZnO pha tính thể khác nhau	16
Bảng 1.2. Hiệu suất phân hủy chất ô nhiễm của một số loại vật liệu TiO ₂ biến tính nano kim loại quý và nano cacbon.....	28
Bảng 2.1. Danh mục hóa chất sử dụng.....	32
Bảng 2.2. Thông số thí nghiệm phản ứng xúc tác quang của các loại vật liệu.	43
Bảng 3.1. Thành phần pha tinh thể của TiO ₂ được nung ở các nhiệt độ khác nhau	50
Bảng 3.2. Các thông số mạng tinh thể của các mẫu TiO ₂ thu được từ giản đồ XRD	50
Bảng 3.3. Kích thước hạt TiO ₂ nung ở nhiệt độ khác nhau theo SEM.....	54
Bảng 3.4. Thành phần nguyên tố của mẫu TiO ₂ nung ở nhiệt độ 450°C.....	55
Bảng 3.5. Khả năng phân hủy chất màu MB và RhB của TiO ₂ đã chế tạo so với công bố khác	58
Bảng 3.6. Thời gian sống PL (τ_i) và các hệ số trước hàm mũ (A_i) của Ag/TiO ₂ tại 410 nm với bước sóng kích thích 325 nm.....	66
Bảng 3.7. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB trong vùng khả kiến sử dụng xúc tác TiO ₂ và các loại xúc tác N-GQDs/TiO ₂ khác nhau	81
Bảng 3.8. Bảng so sánh khả năng xúc tác quang của vật liệu N-GQDs/TiO ₂ đã chế tạo được với các vật liệu đã được nghiên cứu trong các công bố khác.....	82
Bảng 3.9. Kích thước tinh thể N-GQDs/TiO ₂ và Ag, N-GQDs/TiO ₂ theo XRD	83
Bảng 3.10. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB sử dụng ánh sáng khả kiến và xúc tác TiO ₂ , N-GQDs/TiO ₂ và Ag, N-GQDs/TiO ₂	92
Bảng 3.11. Thành phần % các nguyên tố của vật liệu ZnO không nung.....	96
Bảng 3.12. Giá trị hệ số tương quan R ² và hằng số tốc độ phản ứng theo phương trình động học bậc 1 và bậc 2 của quá trình phân hủy xanh methylene sử dụng xúc tác ZnO nung ở nhiệt độ khác nhau	102
Bảng 3.13. Khả năng phân hủy chất màu MB của ZnO đã chế tạo so với công bố khác	103
Bảng 3.14. Năng lượng vùng cấm của ZnO và Ag/ZnO hàm lượng khác nhau	106
Bảng 3.15. Giá trị E _g của vật liệu Ag/ZnO của một số nghiên cứu khác.....	106
Bảng 3.16. Giá trị hằng số tương quan R ² và hằng số tốc độ phản ứng k theo động học bậc 1 và động học bậc 2 của quá trình phân hủy MB sử dụng xúc tác ZnO và Ag/ZnO.....	112
Bảng 3.17. Hàm lượng Ag tối ưu trong vật liệu Ag/ZnO của một số công bố	112

Bảng 3.18. Giá trị thông số động học bậc 1 của quá trình phân hủy caffeine sử dụng ZnO và Ag/ZnO	115
Bảng 3.19. Hóa chất sử dụng để thăm dò $O_2^{\bullet-}$, $OH^{\bullet}$ và h^+ hình thành trong phản ứng quang xúc Ag/ZnO.....	116
Bảng 3.20. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến với xúc tác ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO	125

DANH MỤC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Năng lượng vùng cấm và thế oxi hóa khử của một số vật liệu bán dẫn tại điều kiện pH = 7	5
Hình 1.2. Cơ chế hoạt động xúc tác quang của một vật liệu bán dẫn.....	7
Hình 1.3. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ xanh methylene (MB) và methyl da cam (MO) trên vật liệu xúc tác TiO ₂	8
Hình 1.4. Cấu trúc hóa học của xanh methylene	10
Hình 1.5. Cấu trúc hóa học của Rhodamine B.....	11
Hình 1.6. Cấu trúc hóa học của caffeine	11
Hình 1.7. Cơ chế phân hủy MB trong phản ứng xúc tác quang	12
Hình 1.8. Cơ chế phân hủy (a) MB và (b) RhB trong phản ứng xúc tác quang	12
Hình 1.9. Cơ chế phân hủy caffeine trong phản ứng xúc tác quang	13
Hình 1.10. Cấu trúc tinh thể của TiO ₂ (a) anatase (b) rutile (c) brookite	14
Hình 1.11. Các mô hình cấu trúc tinh thể của ZnO (a) blende (b) wurtzite và (c) rock salt	15
Hình 1.12. Một số hình thái cấu trúc của nano ZnO	17
Hình 1.13. Cơ chế vận chuyển electron khi kết hợp nano kim loại quý với chất bán dẫn (a) khi chỉ có Ag bị kích thích bởi bước sóng plasmon, (b) Khi chỉ có bán dẫn bị kích thích bởi tia UV, (c) khi cả bán dẫn và kim loại quý đều bị kích thích ánh sáng mặt trời.....	19
Hình 1.14. Cơ chế tăng cường điện trường của nano kim loại quý	20
Hình 1.15. Mạng lưới tinh thể của cacbon (bên trái) và liên kết của nguyên tử tạo bởi các electron hóa trị của nguyên tử cacbon	21
Hình 1.16. Mối liên hệ giữa cấu trúc và tính chất của graphene	21
Hình 1.17. Cấu trúc của graphene, GO và rGO	22
Hình 1.18. Màu sắc của GQDs sau khi chiếu sáng bằng UV	23
Hình 1.19. Cơ chế hoạt động xúc tác quang của vật liệu TiO ₂ /graphene	24
dưới sự chiếu xạ ánh sáng UV và khả kiến	24
Hình 1.20. Sự tăng cường điện tích bề mặt của TiO ₂ gây ra bởi các hạt GQDs	25
Hình 1.21. Cơ chế vận chuyển điện tích của GQDs và TiO ₂	25
Hình 2.1. Sơ đồ chế tạo vật liệu TiO ₂	33
Hình 2.2. Sơ đồ chế tạo vật liệu TiO ₂ biến tính kim loại quý Ag	34
Hình 2.3. Sơ đồ chế tạo vật liệu N-GQDs	35

Hình 2.4. Sơ đồ chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính bởi N-GQDs	35
Hình 2.5. Sơ đồ chế tạo vật liệu Ag,N-GQDs/ TiO_2	35
Hình 2.6. Sơ đồ chế tạo vật liệu ZnO	36
Hình 2.7. Sơ đồ chế tạo vật liệu ZnO biến tính kim loại quý Ag	37
Hình 2.8. Sơ đồ chế tạo vật liệu ZnO biến tính bởi N-GQDs	37
Hình 2.9. Sơ đồ chế tạo vật liệu Ag, N-GQDs/ ZnO	38
Hình 2.10. Mô hình thí nghiệm phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ	42
Hình 3.1. Giảm đồ XRD của TiO_2 tổng hợp bằng phương sol – gel và nung ở các nhiệt độ khác nhau	49
Hình 3.2. Ảnh phổ FTIR của TiO_2 nung ở các nhiệt độ 350°C, 450°C, 550°C, 650°C, 750°C và 850°C	51
Hình 3.3. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu TiO_2 được nung nhiệt độ 350°C, 450°C, 550°C, 650°C, 750°C và 850°C trong thời gian 3 giờ	52
Hình 3.4. Đường Tauc và năng lượng vùng cấm (eV) của các mẫu TiO_2 nung ở nhiệt độ khác nhau	52
Hình 3.5. Ảnh SEM và biểu đồ kích thước hạt của TiO_2 nung ở nhiệt độ (a) 350°C (b) 450°C (c) 550°C (d) 650°C (e) 750°C và (f) 850°C trong thời gian 3 giờ ...	54
Hình 3.6. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của mẫu TiO_2 nung ở nhiệt độ 450°C	55
Hình 3.7. Đồ thị (a) hiệu suất phân hủy, (b) hệ số tương quan R^2 động học bậc 1, (c) hệ số tương quan R^2 động học bậc 2 và (d) giá trị hằng số tốc độ phản ứng của quá trình phân hủy MB	56
Hình 3.8. Đồ thị (a) hiệu suất phân hủy, (b) hệ số tương quan R^2 động học bậc 1, (c) hệ số tương quan R^2 động học bậc 2 và (d) giá trị hằng số tốc độ phản ứng của quá trình phân hủy RhB	57
Hình 3.9. Phổ FTIR của vật liệu TiO_2 và Ag/ TiO_2	59
Hình 3.10. Phổ Raman của TiO_2 , Ag/ TiO_2 và chi tiết các đỉnh Raman tại 150 cm^{-1} (hình nhỏ)	60
Hình 3.11. Ảnh HRTEM ở độ phóng đại cao của vật liệu Ag/ TiO_2	61
Hình 3.12. Phổ XPS phân giải cao của Ti 2p, O 1 s và Ag 3d của vật liệu Ag/ TiO_2	62
Hình 3.13. Phổ phát quang PL của TiO_2 (a), Ag0.1%/ TiO_2 (b), Ag0.2%/ TiO_2 (c), Ag0.3%/ TiO_2 (d), Ag0.4%/ TiO_2 (e) và Ag0.5%/ TiO_2 (f). Đường mở rộng là đường thực nghiệm và các đường thành phần là đỉnh phát xạ được khớp theo Gauss	63
Hình 3.14. Vị trí tín hiệu PL của vật liệu TiO_2 và Ag/ TiO_2	64

Hình 3.15. Đồ thị tỷ lệ cường độ đỉnh phát xạ bẫy sâu và bẫy nông theo hàm lượng Ag	64
Hình 3.16. Phổ TRPL của vật liệu TiO_2 và Ag/TiO_2 tại bước sóng 410 nm	65
Hình 3.17. Mô hình các đường phân rã có thể trong quá trình kích thích quang của vật liệu (a) TiO_2 , (b) $\text{Ag}0,1\%-0,2\%/\text{TiO}_2$, (c) $\text{Ag}0,3\%/\text{TiO}_2$, (d) $\text{Ag}0,4 \%-0,5\%/\text{TiO}_2$	66
Hình 3.18. Phổ TRPL của vật liệu TiO_2 và Ag/TiO_2 tại bước sóng 496 - 516 nm	67
Hình 3.19. Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu TiO_2 và các vật liệu Ag/TiO_2	68
Hình 3.20. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB của vật liệu TiO_2 và các vật liệu Ag/TiO_2	69
Hình 3.21. Biểu đồ XRD của TiO_2 và các vật liệu N-GQDs/ TiO_2	70
Hình 3.22. Phổ FTIR của vật liệu TiO_2 và vật liệu N-GQDs/ TiO_2	72
Hình 3.23. Phổ UV-Vis của vật liệu N-GQDs, TiO_2 nguyên chất và vật liệu N-GQDs/ TiO_2	73
Hình 3.24. Đường Tauc và năng lượng vùng cấm của vật liệu TiO_2 và vật liệu N-GQDs/ TiO_2	74
Hình 3.25. Ảnh SEM của (a) TiO_2 (b) 1%-NGT (c) 5%-NGT (d) 10%-NGT và (e) 15%-NGT	75
Hình 3.26. Ảnh HRTEM của (a) vật liệu N-GQDs và (b) vật liệu biến tính N-GQDs/ TiO_2	76
Hình 3.27. Phổ XPS (a) Ti 2p, (b) C 1s, (c) O 1s và (d) N 1s của vật liệu N-GQDs/ TiO_2	77
Hình 3.28. Độ hấp thụ quang của quá trình phân hủy MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến sử dụng xúc tác TiO_2 và xúc tác N-GQDs/ TiO_2	78
Hình 3.29. Khả năng hấp phụ MB của vật liệu TiO_2 và N-GQDs/ TiO_2	79
Hình 3.30. Khả năng loại bỏ MB của TiO_2 và N-GQDs/ TiO_2	79
Hình 3.31. Quá trình hấp phụ của vật liệu N-GQDs/ TiO_2 đối với xanh methylene	80
Hình 3.32. Hiệu suất phân hủy MB của các vật liệu TiO_2 và N-GQDs/ TiO_2 sau 5 giờ chiếu sáng	80
Hình 3.33. Biểu đồ XRD của vật liệu N-GQDs/ TiO_2 và Ag, N-GQDs/ TiO_2 ...	83
Hình 3.35. (a) Phổ hấp thụ UV-Vis và (b) đường Tauc của vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2	85
Hình 3.36. Ảnh SEM của (a) TiO_2 (b) N-GQDs/ TiO_2 và (c) Ag,N-GQDs/ TiO_2	86

Hình 3.37. Ảnh HRTEM của vật liệu Ag,N-GQDs/TiO ₂	87
Hình 3.38. Phổ EDX của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO ₂	88
Hình 3.39. Phổ quang điện tử tia X của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO ₂	89
Hình 3.40. Cơ chế khử ion Ag ⁺ bởi N-GQDs	90
Hình 3.41. Khả năng hấp phụ MB lên trên bề mặt vật liệu TiO ₂ , N-GQDs/TiO ₂ và Ag, N-GQDs/TiO ₂	91
Hình 3.42. Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu TiO ₂ , N-GQDs/TiO ₂ và Ag, N-GQDs/TiO ₂	91
Hình 3.43. Giả thuyết cơ chế vận chuyển electron và lỗ trống của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO ₂	93
Hình 3.44. Giảm nhiễu xạ tia X của ZnO không nung và nung ở các nhiệt độ khác nhau	94
Hình 3.45. Phổ FTIR của các vật liệu ZnO	94
Hình 3.46. Phổ EDX của vật liệu ZnO không nung	95
Hình 3.47. Ảnh SEM của các vật liệu ZnO (a) không nung và được nung ở nhiệt độ (b) 350°C, (c) 550°C, (d)750°C và (e) 950°C	97
Hình 3.48. Phổ hấp thụ quang UV-Vis của ZnO không nung và ZnO được nung ở các nhiệt độ khác nhau	98
Hình 3.49. Đường Tauc và năng lượng vùng cấm của các vật liệu ZnO.....	99
Hình 3.50. Đồ thị thay đổi độ hấp thụ quang của các vật liệu ZnO ở các nhiệt độ nung khác nhau xúc tác phân hủy MB	100
Hình 3.51. Đồ thị hiệu suất phân hủy MB sử dụng xúc tác ZnO nung ở nhiệt độ khác nhau	100
Hình 3.52. Khả năng hấp phụ MB của các vật liệu ZnO không nung và nung ở nhiệt độ khác nhau	101
Hình 3.53. Hiệu suất phân hủy MB của các vật liệu ZnO không nung và nung ở nhiệt độ khác nhau sau 50 phút chiếu UV	101
Hình 3.54. Giảm nhiễu xạ tia X của vật liệu ZnO và Ag/ZnO	104
Hình 3.55. Giảm nhiễu xạ tia X của Ag5%/ZnO	104
Hình 3.56. Phổ UV- Vis của ZnO và Ag/ZnO hàm lượng khác nhau	105
Hình 3.57. Đường Tauc và năng lượng vùng cấm của ZnO và Ag/ZnO hàm lượng khác nhau	106
Hình 3.58. Ảnh SEM của vật liệu (a) ZnO, (b) Ag0,5%/ZnO, (c) Ag1%/ZnO, (d) Ag3%/ZnO và (e) Ag5%/ZnO	107
Hình 3.59. Phổ tán sắc năng lượng tia X của Ag1%/ZnO	108

Hình 3.60. Phổ XPS của vật liệu Ag1%/ZnO (a) toàn phần, (b) Zn 2p, (c) O 1s và (d) Ag 3d	109
Hình 3.61. Hiệu suất phân hủy của MB dưới ánh UV theo thời gian của vật liệu ZnO và các vật liệu Ag/ZnO với hàm lượng Ag khác nhau	110
Hình 3.62. Hiệu suất hấp phụ MB sau 30 phút ủ tối.....	111
Hình 3.63. Hiệu suất phân hủy MB sau 50 phút chiếu UV	111
Hình 3.64. Khả năng phân hủy caffeine sử dụng xúc tác ZnO và Ag/ZnO....	114
Hình 3.65. Ảnh hưởng nồng độ ban đầu tới khả năng phân hủy caffeine sử dụng xúc tác (a) ZnO và (b) Ag/ZnO.....	114
Hình 3.66. Khả năng tái sử dụng xúc tác Ag/ZnO phân hủy caffeine	115
Hình 3.67. Khả năng phân hủy caffeine khi sử dụng một số chất thăm dò của Ag/ZnO.....	116
Hình 3.68. Phổ FTIR của ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO	118
Hình 3.69. Biểu đồ XRD của vật liệu ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO	118
Hình 3.70. Biểu đồ XRD của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO	119
Hình 3.71. Ảnh SEM của (a) ZnO, (b) N-GQDs/ZnO, (c) Ag, N-GQDs/ZnO	120
Hình 3.72. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO	121
Hình 3.73. Đường Tauc và năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO	121
Hình 3.74. Ảnh phổ EDX của vật liệu N-GQDs/ZnO	122
Hình 3.75. Ảnh phổ EDX của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO	123
Hình 3.76. Hiệu suất hấp phụ MB bởi các vật liệu ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO	123
Hình 3.77. Hiệu suất loại bỏ MB theo thời gian sử dụng xúc tác ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO	124

MỞ ĐẦU

Lý do chọn đề tài

Trong những năm gần đây, sự phát triển nhanh của nền kinh tế sản xuất đã mang lại rất nhiều lợi ích phục vụ thiết thực cho cuộc sống con người, tuy nhiên nó cũng để lại những hệ lụy về môi trường, ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe của con người và các sinh vật sống [1]. Ở Việt Nam, hiện trạng ô nhiễm nguồn nước đặc biệt là nguồn nước mặt ở các vùng đô thị, khu công nghiệp... ngày càng trở nên trầm trọng [2, 3]. Theo thống kê và đánh giá của Bộ Y tế và Bộ Tài Nguyên môi trường trung bình mỗi năm ở Việt Nam có khoảng 9.000 người tử vong vì nguồn nước và điều kiện vệ sinh kém và gần 200.000 trường hợp mắc bệnh ung thư mới phát hiện, mà một trong những nguyên nhân chính là sử dụng nguồn nước ô nhiễm [4]. Vì vậy, việc nghiên cứu tìm ra một phương pháp hiệu quả để loại bỏ các chất gây ô nhiễm môi trường là một trong những vấn đề vô cùng quan trọng. Tuy nhiên, quá trình còn gặp phải rất nhiều thách thức và khó khăn. Các phương pháp xử lý nước thải như chiếu tia UV, phân hủy vi sinh, quá trình clo hóa, quá trình ozon hóa đã được đề xuất và đã chứng minh là các phương pháp hiệu quả [5, 6, 7]. Tuy nhiên hạn chế của các phương pháp trên là chúng tiêu thụ một lượng lớn năng lượng, tạo ra các phụ phẩm gây độc tính với môi trường, giá thành cao và quá trình xử lý phức tạp.

Với xu thế khai thác tối đa các nguồn năng lượng tự nhiên rẻ tiền bao gồm năng lượng mặt trời, công nghệ xúc tác quang sử dụng oxit bán dẫn đã thu hút được nhiều sự quan tâm của giới khoa học do có khả năng xử lý các chất ô nhiễm khó phân hủy, có tính khử trùng, có hiệu quả kinh tế cao và đặc biệt không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp [8, 9]. Trong số các vật liệu xúc tác quang, nano TiO_2 và ZnO được biết đến và ứng dụng nhiều nhất. Tuy nhiên, do khả năng hoạt động kém hiệu quả vùng khả kiến, năng lượng vùng cấm cao $\text{TiO}_2 \sim 3,2 \text{ eV}$, $\text{ZnO} \sim 3,37 \text{ eV}$, tốc độ tái tổ hợp điện tử - lỗ trống nhanh nên việc ứng dụng các vật liệu này một phần bị hạn chế [10, 11, 12].

Có nhiều phương pháp để cải thiện hoạt tính xúc tác quang và một trong những phương pháp đó là biến tính các vật liệu xúc tác quang truyền thống các loại vật liệu nano khác. Các hạt nano kim loại quý như vàng, bạc... đã được nghiên cứu nhiều về hiệu ứng cộng hưởng plasmonic bề mặt. Vật liệu xúc tác quang biến tính với nano kim loại quý cho hiệu quả xúc tác quang cao hơn [13, 14, 15]. Tuy nhiên trước khi sử dụng cho xúc tác hoặc xúc tác quang, các hạt nano kim loại phải được chế tạo theo kích thước phù hợp và được làm sạch bề mặt. Ngoài ra, các kim loại quý có hiệu ứng hút

điện tử ở vùng dẫn của các xúc tác quang, làm hạn chế khả năng tái tổ hợp điện tử - lỗ trống, từ đó tăng cường hoạt tính xúc tác quang của các loại vật liệu này [16, 17].

Với trữ lượng vô cùng lớn trong tự nhiên, giá thành rẻ, thân thiện với môi trường, vật liệu cacbon đã và đang đóng vai trò quan trọng trong cả lĩnh vực nghiên cứu và sản xuất. Tất cả các dạng thù hình của cacbon bao gồm kim cương, ống cacbon nano (CNTs), graphene, chấm cacbon... đã trở thành điểm sáng trong quá trình phát triển vật liệu ngày nay [18, 19]. Chấm lượng tử graphene (GQDs) là vật liệu nano cacbon mới với đặc tính huỳnh quang mạnh được rất nhiều các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu trong thời gian gần đây. Các vật liệu này có kích thước tương đương nhau (khoảng 1-10 nm) tuy nhiên tính chất của chúng thay đổi theo cấu trúc và các nhóm chức bề mặt [20, 21]. Các chấm GQDs có khả năng hòa tan tốt trong nước, bền vững hóa học, có độ tương thích sinh học cao, dễ dàng biến tính bề mặt và có thể ứng dụng sản xuất trên quy mô công nghiệp. Vật liệu GQDs đã được chứng minh là có thể tăng hiệu suất phản ứng xúc tác quang của các oxit bán dẫn TiO_2 và ZnO [21, 22, 23].

Theo tìm hiểu tài liệu, các công bố hiện nay chỉ dừng lại ở việc biến tính bề mặt TiO_2 và ZnO với vật liệu GQDs hoặc nano kim loại quý riêng lẻ. Các công trình công bố trong và ngoài nước liên quan tới việc biến tính đồng thời GQDs và nano kim loại quý lên trên bề mặt của bán dẫn truyền thống còn tương đối hiếm do quá trình chế tạo vật liệu đa lớp khó khăn và phức tạp. Sự kết hợp đồng thời các vật liệu như nano kim loại quý (Ag), vật liệu GQDs và vật liệu xúc tác quang truyền thống sẽ có thể tăng hiệu suất phân hủy chất ô nhiễm và mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng. Từ đó khai thác năng lượng mặt trời hiệu quả hơn, phần nào giảm thiểu thời gian, chi phí vận hành liên quan tới quá trình xử lý ô nhiễm môi trường.

Với lý do như vậy, các nội dung đưa ra trong đề tài **“Nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác quang trên nền TiO_2 , ZnO biến tính bởi chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và nano bạc”** mang tính mới, đáp ứng được yêu cầu của đề tài nghiên cứu bậc Tiến sĩ.

Mục tiêu nghiên cứu

- Chế tạo vật liệu TiO_2 , ZnO biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ (N-GQDs) và nano kim loại quý Ag.
- Đánh giá khả năng phân hủy hợp chất hữu cơ xanh methylene trong môi trường nước của các vật liệu chế tạo được dưới sự chiếu xạ của ánh sáng.

Nội dung nghiên cứu

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

- Nghiên cứu chế tạo vật liệu TiO_2 và ZnO .
- Nghiên cứu chế tạo vật TiO_2 , ZnO biến tính bởi nano kim loại quý Ag.
- Nghiên cứu chế tạo vật liệu TiO_2 , ZnO biến tính bởi chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ (N-GQDs).
- Nghiên cứu chế tạo các vật liệu TiO_2 và ZnO biến tính đồng thời bởi chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ (N-GQDs) và nano kim loại quý Ag.
- Nghiên cứu các tính chất hóa lý đặc trưng của các vật liệu đã chế tạo.
- Nghiên cứu và so sánh khả năng xúc tác quang của các vật liệu đã chế tạo cho quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ xanh methylene trong môi trường nước dưới sự chiếu xạ ánh sáng.

Cơ sở khoa học và thực tiễn của đề tài

Cơ sở khoa học

Với mục đích kết hợp hiệu ứng của hai loại vật liệu cacbon và kim loại quý để làm tăng cường khả năng xúc tác của vật liệu TiO_2 và ZnO , nhận thấy cần thiết phải triển khai vấn đề này, tập trung vào việc chế tạo vật liệu nano cacbon và nano kim loại quý, nghiên cứu cấu trúc, tính chất quang và hiệu ứng tăng cường xúc tác quang khi kết hợp với các vật liệu nền là các xúc tác quang truyền thống TiO_2 và ZnO . Mặt khác vật liệu N-GQDs có hiệu ứng chuyển đổi quang ngược, khi kết hợp với vật liệu xúc tác quang có thể khai thác được các bức xạ mặt trời ở vùng khả kiến. Khi kết hợp các loại vật liệu nano cacbon N-GQDs, kim loại quý Ag, oxit bán dẫn TiO_2 hoặc ZnO , có cơ sở cho rằng sẽ có những kết quả khá độc đáo về mặt khoa học.

Ý nghĩa thực tiễn

Luận án đề xuất quy trình chế tạo vật liệu nano đa lớp Ag, N-GQDs/ TiO_2 và Ag, N-GQDs/ ZnO có khả năng hoạt động xúc tác quang vùng khả kiến tốt. Các

nghiên cứu trong luận án thiết lập giải pháp và ứng dụng thử nghiệm ban đầu cho hệ vật liệu xúc tác quang Ag, N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/ZnO cho quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ phân tán tốt trong môi trường nước xanh methylene.

Những đóng góp mới của luận án

Về mặt khoa học công nghệ:

- Thiết lập quy trình chế tạo đơn giản, thân thiện môi trường của hai loại vật liệu xúc tác quang đa lớp mới có khả năng hoạt động hiệu quả vùng khả kiến: Ag, N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/ZnO.

- Xác định tỉ lệ hàm lượng của nano Ag và N-GQDs biến tính hiệu quả trên bề mặt của hai xúc tác quang truyền thống TiO₂ và ZnO.

- Xây dựng mô hình cấu tạo hóa học của N-GQDs, sơ đồ khử các ion Ag⁺ thành Ag của N-GQDs và sơ đồ vận chuyển điện tích của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂.

- Thiết lập sơ đồ các quá trình hồi phục phát xạ và không phát xạ của các cặp electron – lỗ trống trong hạt nano Ag/TiO₂. Phân tích động học của electron – lỗ trống, cung cấp những hiểu biết chi tiết về quá trình phân rã của chúng.

- Đề xuất được cơ chế phân hủy caffeine sử dụng xúc tác Ag/ZnO dưới sự chiếu xạ ánh sáng mặt trời.

Về mặt ứng dụng

Một giải pháp công nghệ hợp lý cho quá trình xử lý caffeine đã được đề xuất:

Điều kiện thực hiện: 10 mg vật liệu xúc tác quang Ag/ZnO, 100 ml dung dịch caffeine 5 ppm, pH = 6,5. Dung dịch được khuấy trong điều kiện tối 60 phút, sau đó, dung dịch được chiếu xạ bằng ánh sáng mặt trời (được tạo bởi đèn Xenon công suất 300 W).

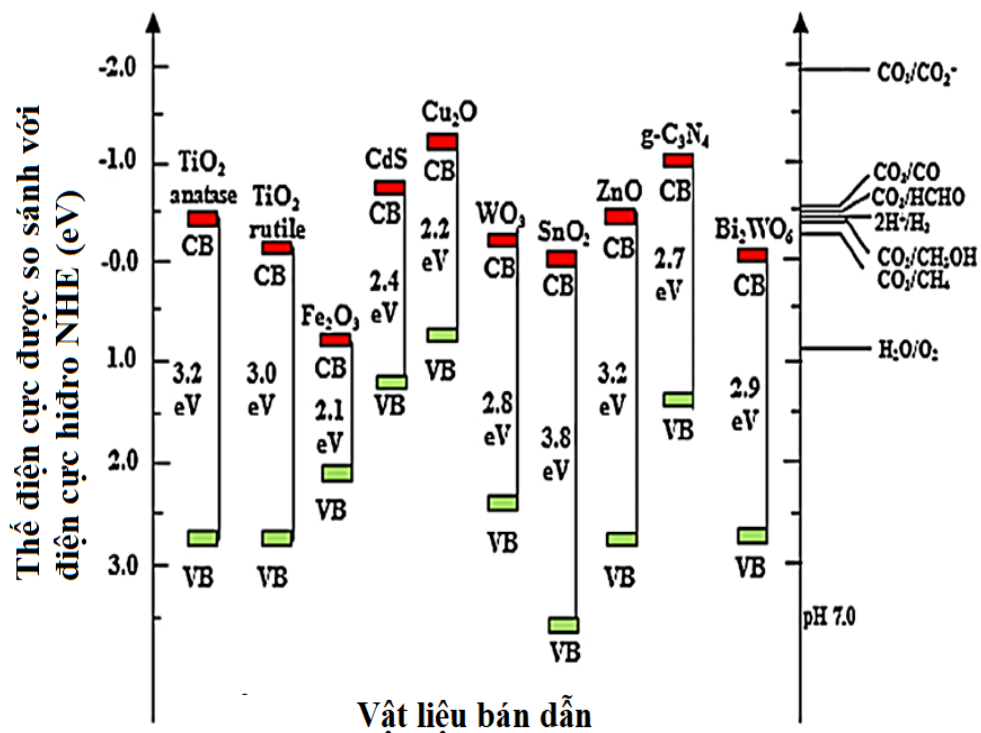
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về vật liệu xúc tác quang

Trong hóa học, khái niệm xúc tác quang dùng để chỉ phản ứng xảy ra dưới sự tác động đồng thời của chất xúc tác và ánh sáng, hay nói cách khác ánh sáng chính là yếu tố kích hoạt chất xúc tác, giúp phản ứng xảy ra [9, 24].

Theo thuyết obitan phân tử, sự hình thành các vùng năng lượng trong mạng tinh thể có thể được hình dung như sau: Ở từng nguyên tử (khi chúng ở xa như ở pha khí), các electron chiếm các mức năng lượng hoàn toàn xác định. Tinh thể rắn chứa nhiều nguyên tử chúng di chuyển lại gần với nhau và ảnh hưởng tới nhau. Kết quả là trong mạng tinh thể các mức năng lượng electron chiếm sẽ tách nhau một khoảng rất nhỏ. Nếu kết hợp n nguyên tử với nhau thì mức năng lượng này sẽ tạo thành các miền năng lượng liên tục. Vùng hóa trị có miền năng lượng thấp hơn, các electron liên kết chặt chẽ với các nguyên tử và không linh hoạt, chúng tạo thành các liên kết trong mạng tinh thể [25].

Vùng năng lượng cao hơn được gọi là vùng dẫn. Trong vùng này, các electron sẽ linh hoạt (gần giống như các electron tự do) và các electron ở vùng này sẽ dẫn điện, nghĩa là vật liệu có tính dẫn điện khi có các electron trong vùng dẫn. Độ dẫn điện tăng khi số electron trong vùng dẫn tăng [25, 26].



Hình 1.1. Năng lượng vùng cấm và thế oxy hóa khử của một số vật liệu bán dẫn tại điều kiện pH = 7 [27]

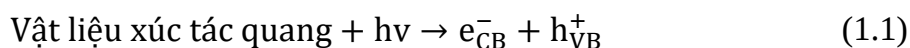
Tùy thuộc vào cấu trúc nguyên tử và mức độ đối xứng của tinh thể, vùng hóa trị và vùng dẫn có thể chồng lên nhau hoặc không chồng lên nhau. Trong trường hợp không có chồng lên nhau, vùng hóa trị và vùng dẫn được phân tách bằng một khoảng năng lượng gọi là vùng cấm. Trong vùng cấm, điện tử không thể tồn tại. Khoảng cách giữa đáy vùng dẫn và đỉnh vùng hóa trị là năng lượng vùng cấm E_g [26, 28].

Tùy thuộc vào giá trị năng lượng vùng cấm, vật liệu có thể được chia thành 3 loại: chất dẫn điện ($E_g \approx 0$), chất không dẫn điện ($E_g > 3,5\text{eV}$) và chất bán dẫn ($E_g < 3,5\text{eV}$) (**Hình 1.1**). Độ dẫn điện của chất bán dẫn có thể thay đổi nhờ sự kích thích của ánh sáng và nhiệt độ [27].

1.1.1. Cơ chế hoạt động của vật liệu xúc tác quang

Với các vật liệu bán dẫn, các phản ứng hóa học thường xảy ra do quá trình vận chuyển electron từ vùng hóa trị sang vùng dẫn. Các obitan (n) trên HOMO (obitan phân tử bị chiếm giữ cao nhất - vùng hóa trị) và LUMO (obitan không bị chiếm giữ thấp nhất - vùng dẫn) nếu bị tách khoảng lớn thì năng lượng cần để vận chuyển electron từ vùng hóa trị sang vùng dẫn sẽ cao [28, 29].

Cơ chế của quá trình xúc tác quang khá là phức tạp tuy nhiên đều dựa trên một nguyên tắc chung. Dưới sự chiếu xạ của ánh sáng với năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng vùng cấm của vật liệu bán dẫn, các electron được kích thích sẽ chuyển từ vùng hóa trị sang vùng dẫn (e^-) tạo ra các lỗ trống còn lại trong vùng hóa trị (h^+). Thông thường, các phân tử có khả năng nhường electron như nước sẽ bị oxi hóa bởi h^+ tại vùng hóa trị hình thành nên các gốc tự do hydroxyl rất hoạt động ($OH^\bullet$) và các phân tử có khả năng nhận electron ví dụ như oxy trong không khí sẽ bị khử bởi e^- trên vùng dẫn hình thành nên ion siêu oxit $O_2^\bullet$ (**Hình 1.2**) [29, 30]



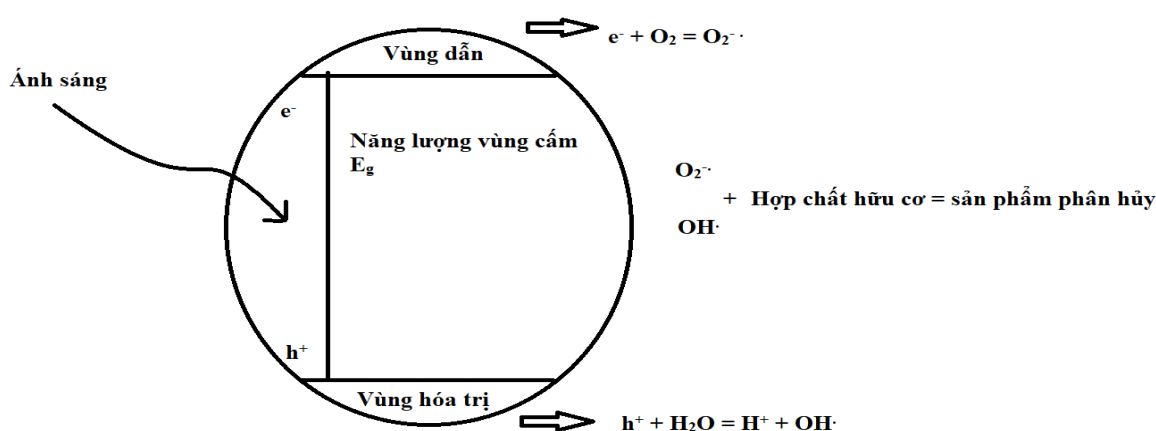
Gốc tự do $OH^\bullet$ và $O_2^\bullet$ là các tác nhân oxi hóa chính, sẽ phản ứng với các hợp chất hữu cơ và phân tử chất màu một cách nhanh chóng để tạo thành các hợp chất ít ô nhiễm hơn [30].

Các electron và các lỗ trống được tạo ra từ quá trình chiếu quang có thể tái tổ hợp, giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt trong thời gian khoảng 10 nano giây và 100 nano giây. Quá trình tái tổ hợp này gây nên hiệu suất lượng tử thấp của các vật

liệu xúc tác quang [31, 32].



Quá trình tái tổ hợp giữa các lỗ trống và các electron xảy ra ở vật liệu dạng khối tương đối nhanh. Hiện tượng này sẽ giảm đáng kể nếu thêm vào các hệ các chất phụ trợ phù hợp hoặc tạo ra các khuyết tật, tác nhân hấp phụ bề mặt hoặc các phương pháp khác. Nếu tạo ra được khoảng thời gian chờ vừa đủ trước khi chúng tái tổ hợp, thì các điện tử này sẽ di chuyển ra ngoài bề mặt của chất xúc tác và tham gia phản ứng oxi hóa khử với các chất ô nhiễm đã được hấp phụ trên bề mặt của vật liệu [33, 34, 35].



Hình 1.2. Cơ chế hoạt động xúc tác quang của một vật liệu bán dẫn

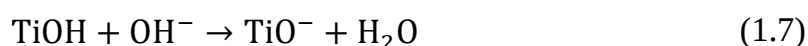
1.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng tới hoạt động xúc tác quang

1.1.2.1. Hàm lượng xúc tác

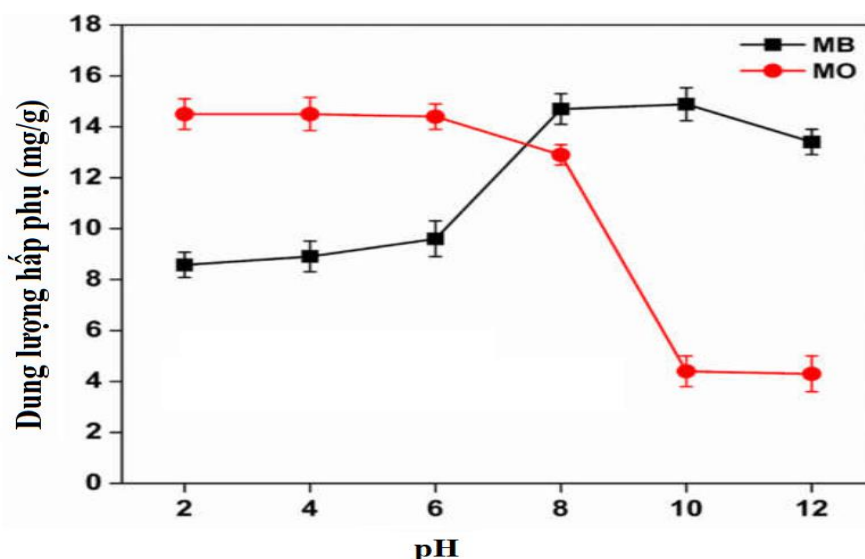
Nồng độ chất xúc tác sử dụng cho xúc tác quang là một yếu tố quan trọng, quyết định đến tốc độ phân hủy các hợp chất hữu cơ. Điều đáng chú ý đó là tốc độ phân hủy thuốc nhuộm và chất ô nhiễm tại bề mặt của chất xúc tác tăng tỉ lệ với hàm lượng chất xúc tác. Việc tăng hàm lượng sẽ tạo ra hiệu quả xúc tác quang cao vì tại nồng độ này mật độ trung tâm hoạt động quang lớn nên có thể tạo ra nhiều gốc tự do hydroxyl hơn. Tuy nhiên, khi hàm lượng xúc tác tăng vượt quá một ngưỡng nào đó (ngưỡng tối ưu), tốc độ phân hủy lại có xu hướng giảm. Điều này được giải thích như sau: việc tăng lượng chất xúc tác quá nhiều trong dung dịch tạo ra lớp vật liệu dày đặc làm ngăn cản quá trình phân tán các bức xạ tử ngoại (UV) lên các bề mặt khác của vật liệu, do vậy làm giảm khả năng hấp thụ ánh sáng và vận tốc phản ứng phân hủy quang. Mặt khác ở nồng độ cao, khả năng kết tụ của các hạt xúc tác rắn càng cao, giảm diện tích bề mặt riêng do vậy hạn chế khả năng tạo ra các electron và lỗ trống, dẫn đến tốc độ phản ứng sụt giảm đáng kể [17, 36, 37].

1.1.2.2. Độ pH

pH của dung dịch phản ứng là một yếu tố ảnh hưởng nhiều đến tốc độ phản ứng xúc tác quang, do đó ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình phân hủy quang. Điều này có thể được giải thích là do pH quyết định đến khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ lên trên bề mặt của chất xúc tác, phản ứng phân hủy xúc tác quang sẽ phụ thuộc vào trạng thái ion hóa và điện tích bề mặt của chất xúc tác và chất ô nhiễm. Ví dụ, bề mặt của TiO_2 có thể bị proton hóa hoặc deproton hóa lần lượt dưới điều kiện môi trường axit hoặc bazơ theo phản ứng dưới đây [38]:



Các phương trình trên đã chỉ ra, bề mặt của chất xúc tác sẽ duy trì điện tích dương trong môi trường axit và điện tích âm trong môi trường bazơ. Như vậy, pH ảnh hưởng tới lớp điện tích kép của bề mặt hạt xúc tác quang kết quả là ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ - giải hấp đồng thời ảnh hưởng tới quá trình phân tách electron và lỗ trống xảy ra trên bề mặt của bán dẫn. Xanh methylene (MB) là một chất nhuộm cation nên có khả năng tương tác mạnh với điện tích trái dấu TiO^- . Do vậy trong môi trường bazơ TiO_2 tương tác tốt với chất màu xanh methylene, tăng khả năng hấp phụ từ đó tăng khả năng phân hủy xanh methylene hơn so với khi TiO_2 ở trong môi trường axit (**Hình 1.3**) [38].



Hình 1.3. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ xanh methylene (MB) và methyl da cam (MO) trên vật liệu xúc tác TiO_2 [39]

Ngược lại, methyl da cam (MO) là một chất nhuộm anion (điện tích âm) được đặc trưng bởi sự có mặt của nhóm NH nên có khả năng tương tác mạnh với ion trái dấu TiOH_2^+ . Do vậy, trong môi trường axit methyl da cam bị hấp phụ trên bề mặt của

vật liệu xúc tác tốt hơn từ đó tăng hiệu suất phân hủy của chúng (**Hình 1.3**).

1.1.2.3. Hình thái cấu trúc và diện tích bề mặt của vật liệu xúc tác

Hoạt động xúc tác quang của vật liệu bán dẫn được quyết định bởi tính chất cấu trúc bề mặt như: diện tích bề mặt, thành phần, phân bố, năng lượng vùng cấm, kích thước hạt, mật độ nhóm hydroxyl bề mặt. Kích thước tinh thể trung bình trong xúc tác dị thể là yếu tố quan trọng ảnh hưởng trực tiếp đến diện tích bề mặt riêng [40]. Một chất rắn nếu càng được chia nhỏ, tổng diện tích bề mặt tăng thì tốc độ phản ứng xảy ra càng nhanh. Như vậy các hạt xúc tác quang có kích thước nano mét sẽ hiệu quả xúc tác tốt hơn so với kích thước dạng khối. Đặc biệt, nếu các cấu trúc nano bao gồm nhiều lỗ trống, xốp thì càng thuận lợi về mặt xúc tác [40, 41].

1.1.2.4. Nhiệt độ

Một yếu tố khác cũng đóng góp quan trọng trong quá trình phân hủy quang của các hợp chất và phẩm nhuộm hữu cơ đó là nhiệt độ. Nhiệt độ quá cao hoặc quá thấp có thể làm thay đổi phản ứng [42]. Hàm lượng oxy hòa tan cũng là một trong những yếu tố điều khiển phản ứng xúc tác quang để hình thành các gốc tự do hoạt động. Tại nhiệt độ quá cao hoặc quá thấp, nồng độ oxy hòa tan bị thay đổi do vậy làm tăng hoặc giảm tốc độ phản ứng. Hơn thế nữa, nhiệt độ cao lại thúc đẩy quá trình giải hấp của các hợp chất hữu cơ tại bề mặt của chất xúc tác. Thực tế đã chỉ ra rằng quá trình phân hủy xúc tác quang của một hợp chất hữu cơ về bản chất là một hiện tượng bề mặt, nếu quá trình giải hấp các chất ô nhiễm trên bề mặt vật liệu xảy ra trước khi phản ứng với e^- hoặc h^+ sẽ gây nên sự sụt giảm về tốc độ phản ứng. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, trong khoảng nhiệt độ từ 0°C - 50°C , nếu nhiệt độ phản ứng tăng thì tốc độ phản ứng xúc tác quang sẽ tăng [42, 43].

1.1.2.5. Nồng độ chất ô nhiễm

Một yếu tố khác có thể ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng phân hủy chất ô nhiễm đó là nồng độ của chính các chất này trong hỗn hợp phản ứng. Hầu hết các phản ứng phân hủy xúc tác quang đều được cho là phản ứng bậc một và phương trình phụ thuộc của nồng độ chất theo thời gian sẽ được thể hiện như sau [44, 45]:

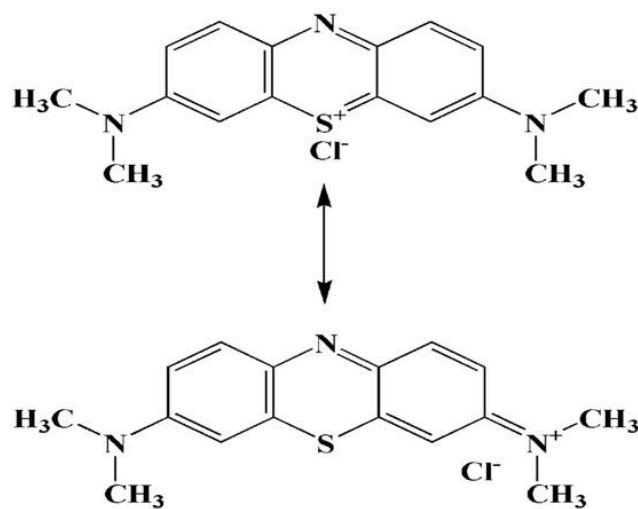
$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{\max} \cdot K \cdot t = k \cdot t \quad (1.8)$$

Trong đó: k là hằng số tốc độ phản ứng, t là thời gian phản ứng từ thời điểm nồng độ ban đầu (C_0) đến (C), K là hằng số cân bằng cho quá trình hấp phụ của chất ô nhiễm trên bề mặt chất xúc tác, và $k_{\max}$ là hằng số tốc độ cực đại phản ứng.

Với những hợp chất màu như phẩm nhuộm, tốc độ phản ứng sẽ tăng khi tăng

nồng độ của chất ô nhiễm, tuy nhiên sau khi đạt được một giá trị về nồng độ cực đại nào đó nếu tiếp tục tăng nồng độ thì tốc độ phản ứng bắt đầu giảm [46, 47]. Sự suy giảm tốc độ phản ứng đó có thể do sự chọn lọc các bức xạ ánh sáng UV- khả kiến bởi các phân tử chất màu trước khi tới bề mặt của xúc tác. Tuy nhiên, nồng độ chất xúc tác có thể được điều chỉnh dựa trên nồng độ của các hợp chất hữu cơ, do vậy các hợp chất hữu cơ có thể hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác và phân hủy một cách hiệu quả. Hầu như các nghiên cứu liên quan đã sử dụng nồng độ của các chất ô nhiễm hữu cơ hoặc phẩm nhuộm nằm trong khoảng 5 – 200 mg/L, gần bằng với nồng độ của chất ô nhiễm của các chất này ở trong nước thải [38, 45].

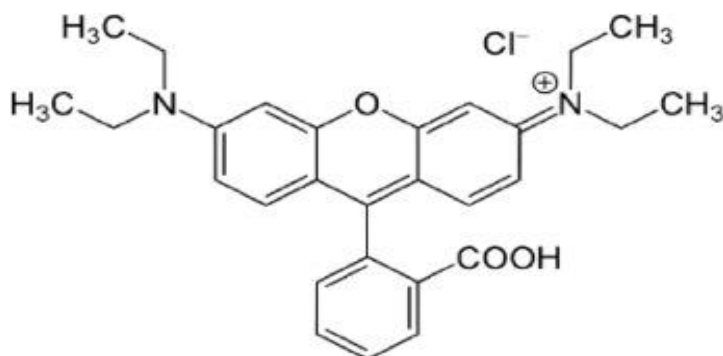
* Xanh methylene (MB)



Hình 1.4. Cấu trúc hóa học của xanh methylene [48]

Xanh methylene là thuốc nhuộm bazơ vòng thơm dị vòng có khối lượng phân tử là 319,85 g/mol. MB là một loại bột rắn, không mùi, màu xanh lục sẫm và tạo dung dịch màu xanh lam ổn định với nước ở nhiệt độ phòng. MB có độ khuếch tán phân tử là $4,7 \cdot 10^6$ (cm^2/s) ở 25°C . Chiều dài của phân tử MB là 13,82 Å hoặc 14,47 Å, và chiều rộng khoảng 9,5 Å. Thuốc nhuộm MB có pKa là 3,8 hòa tan tốt trong methanol, 2-propanol, nước, ethanol, acetone và etyl axetat. Độ hòa tan của nó trong nước là 43,6 g/L ở 25°C . Điểm nóng chảy của MB nằm trong khoảng $100 - 110^\circ\text{C}$ [48, 49]. Trong các nghiên cứu về phân hủy xúc tác quang và hấp phụ, hầu hết mọi phép tính đều được đo từ quang phổ UV-Vis của MB. Phổ hấp thụ của MB cho thấy đỉnh hấp thụ mạnh nhất ở khoảng 664 nm liên quan đến monome MB, với đỉnh vai ở khoảng 612 nm được quy cho dimer MB [50].

* Rhodamin B (RhB)

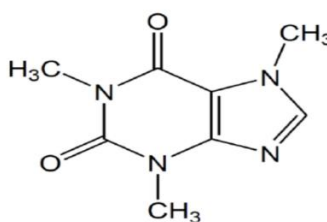


Hình 1.5. Cấu trúc hóa học của Rhodamine B [51]

Rhodamine B là thuốc nhuộm hữu cơ có công thức hóa học là $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ và khối lượng phân tử là 479,017 g/mol thường được sử dụng trong thực phẩm, giấy, in ấn, dược phẩm và dệt may [52]. RhB có tỉ trọng 0,79 g/ml tại nhiệt độ 20°C và nhiệt độ nóng chảy 210 - 211°C. Nó thuộc họ thuốc nhuộm xanthene, hòa tan tốt trong nước và ethanol và cho màu đỏ xanh với khả năng phát huỳnh quang mạnh, thường được sử dụng cho nhuộm lazer vì có độ ổn định cao [53]. RhB hấp thụ ánh sáng cực đại bước sóng 554 nm [54, 55]. RhB gây nguy hiểm cho động vật và con người như các rối loạn về hô hấp và da, cũng như kích ứng mắt.

* Caffeine

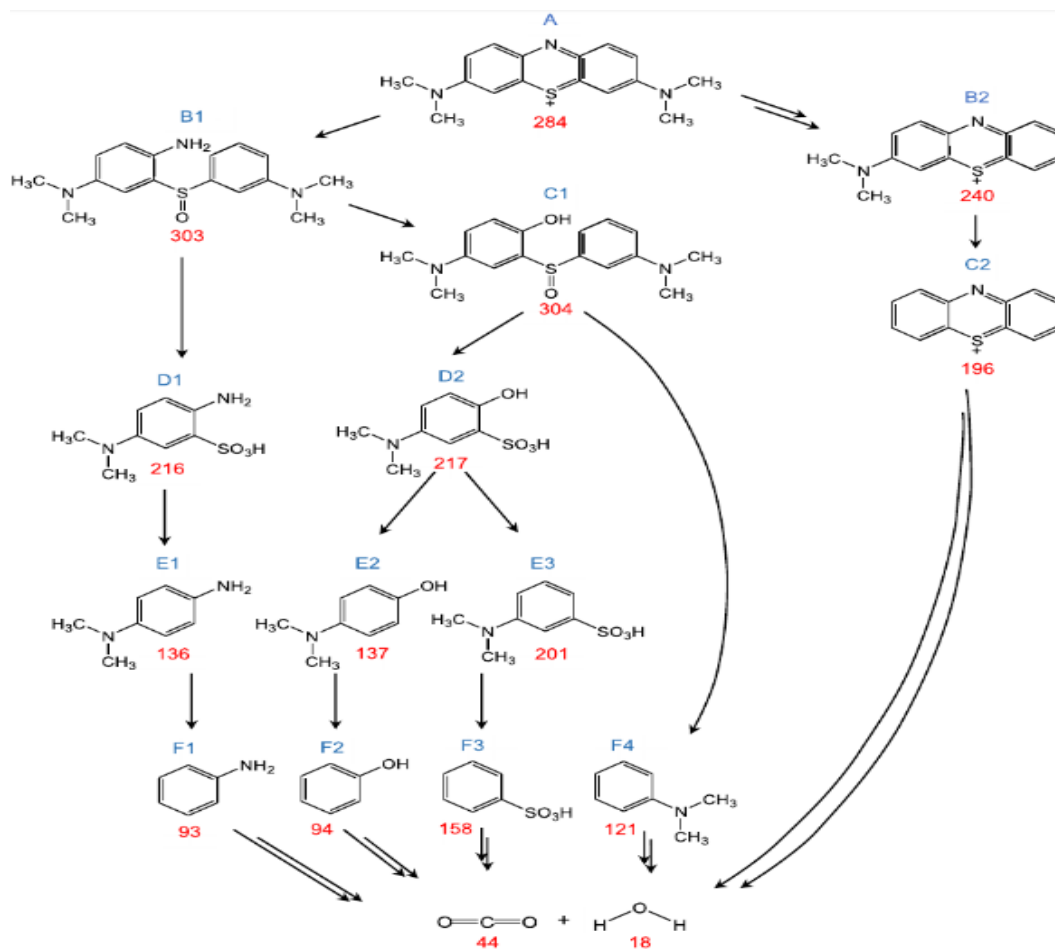
Công thức hóa học của caffeine là $C_8H_{10}N_4O_2$. Caffeine tinh khiết tồn tại dưới dạng bột màu trắng không mùi. Nó có trọng lượng phân tử là 194,19 g/mol, điểm nóng chảy là 236°C, điểm thăng hoa là 178°C và giá trị pKa là 14 [56, 57].



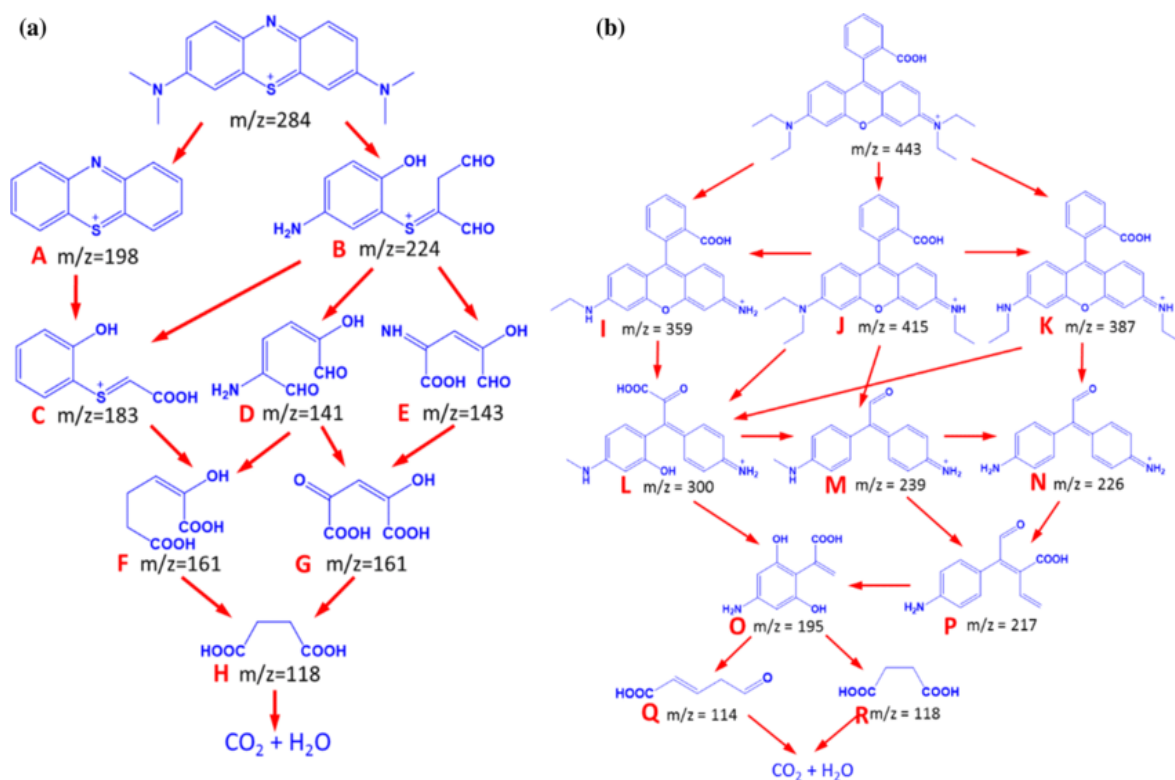
Hình 1.6. Cấu trúc hóa học của caffeine [56]

Caffeine là một hợp chất ô nhiễm toàn cầu mới xuất hiện, xâm nhập vào cơ thể con người và sinh vật sống thông qua các hệ thống nước thải. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng, sự tích lũy sinh học caffeine vào cơ thể sống, đặc biệt là sinh vật sống dưới nước như các loài cá, ngao, tảo và các loại thủy sinh khác là một trong những tác nhân gây ra các vấn đề như: gây tử vong, gây căng thẳng oxy hóa và peroxy hóa lipid, ảnh hưởng đến khả năng dự trữ năng lượng và hoạt động trao đổi chất, gây độc thần kinh, ảnh hưởng tới sự sinh sản và phát triển [58, 59, 60].

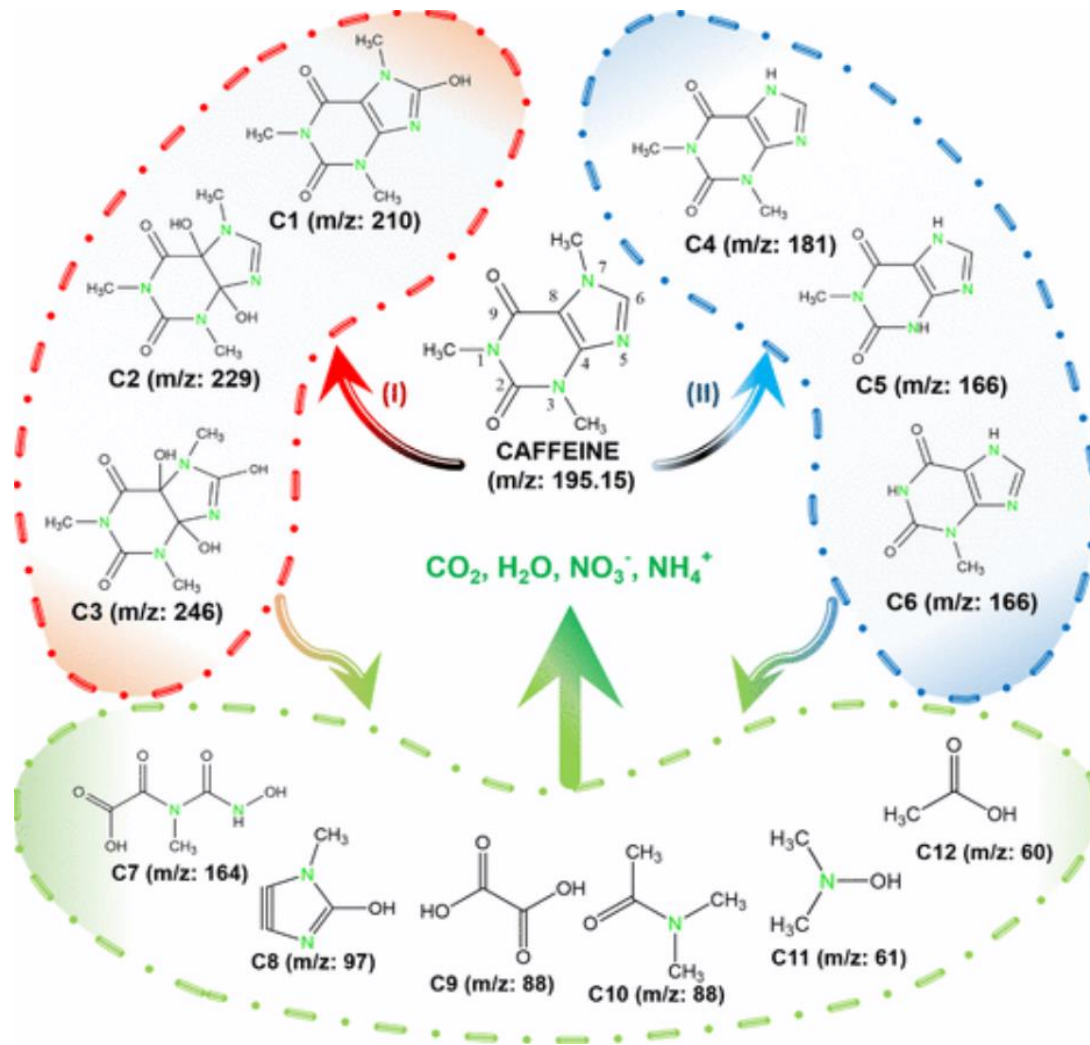
* Sản phẩm phân hủy xúc tác quang của MB, RhB và caffeine



Hình 1.7. Cơ chế phân hủy MB trong phản ứng xúc tác quang [61]



Hình 1.8. Cơ chế phân hủy (a) MB và (b) RhB trong phản ứng xúc tác quang [62]



Hình 1.9. Cơ chế phân hủy caffeine trong phản ứng xúc tác quang [63]

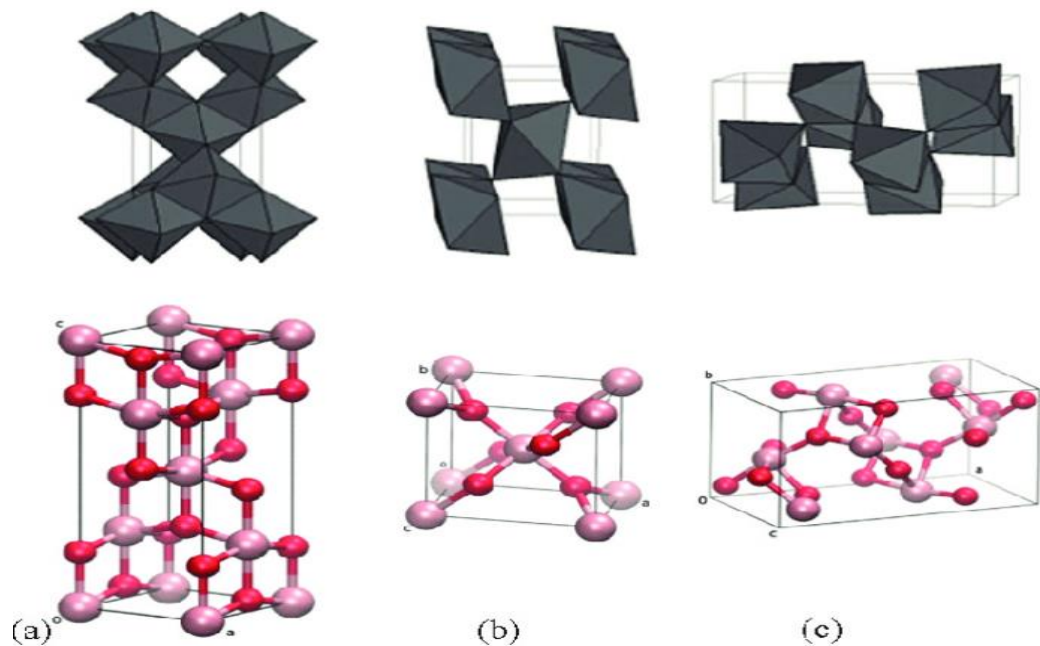
Các cơ chế khác nhau liên quan tới quá trình phân hủy xúc tác quang chất hữu cơ MB, RhB và caffeine đã được đề xuất **Hình 1.7 – 1.9**. Quá trình phân hủy chất hữu cơ bao gồm nhiều giai đoạn cắt đứt, bẻ gãy các liên kết để tạo thành các hợp chất với khối lượng phân tử nhỏ hơn. Các chất này có thể có tác động sinh lý tương tự như các chất ban đầu, mặc dù ở mức độ khác nhau. Về khả năng gây ô nhiễm thứ cấp, điều này còn phụ thuộc vào nồng độ và điều kiện môi trường, tuy nhiên, điều đáng nói là tất cả các sản phẩm trung gian này đều có thể phân hủy tới cùng bằng phản ứng xúc tác quang hình thành các hợp chất vô cơ đơn giản, độc tính thấp và ít gây ô nhiễm môi trường hơn như CO_2 , H_2O , NH_3 ...

1.1.3. Vật liệu TiO_2

TiO_2 là một chất xúc tác được sử dụng nhiều nhất trong lĩnh vực xúc tác quang. TiO_2 có thể được phân tách từ các loại quặng như ilmenite (FeTiO_3), perovskite (CaTiO_3), và titanite (CaTiSiO_5) [64]. TiO_2 rất bền cơ học, hóa học và nhiệt. Nó có nhiệt độ nóng chảy khá cao khoảng 1975°C và không hòa tan trong nước, HNO_3 , HCl

và H_2SO_4 loãng. TiO_2 có thể hòa tan trong H_2SO_4 đặc nóng và HF. TiO_2 là một chất xúc tác quang tốt do sở hữu nhiều tính chất quý báu như khả năng hoạt động cao, giá thành rẻ, bền quang, không độc [65, 10].

Hầu hết vật liệu TiO_2 được sử dụng hiện nay có kích thước khoảng 20 đến 50 nm. Các tính chất của TiO_2 dạng nano tốt hơn dạng TiO_2 khối, do các hạt nano thể hiện tính chất quang học, tính chất hóa học và tính chất điện phụ thuộc vào kích thước hạt. TiO_2 thường tồn tại ở ba pha khác nhau bao gồm: anatase, rutile và brookite (**Hình 1.10**).



Hình 1.10. Cấu trúc tinh thể của TiO_2 (a) anatase (b) rutile (c) brookite [66]

Trong ba pha khác nhau của TiO_2 thì dạng anatase có hoạt tính xúc tác quang cao nhất bởi các lý do sau:

- Năng lượng vùng cấm của anatase là 3,19 eV, trong khi đó là 3,0 eV với rutile và 3,11 eV dạng brookite do vậy các cặp electron - lỗ trống sẽ có thể oxi hóa khử dương hơn hoặc âm hơn, từ đó làm tăng cường khả năng oxi hóa của nó.

- Bề mặt của anatase có khả năng hấp phụ mạnh hơn đối với H_2O , O_2 ...do vậy làm cho khả năng xúc tác quang của nó sẽ cao hơn, vì khả năng hấp phụ ảnh hưởng quan trọng tới khả năng xúc tác quang.

- Kích thước của hạt TiO_2 anatase thường nhỏ hơn dạng rutile và brookite do vậy tổng diện tích bề mặt của vật liệu sẽ lớn hơn [67, 68].

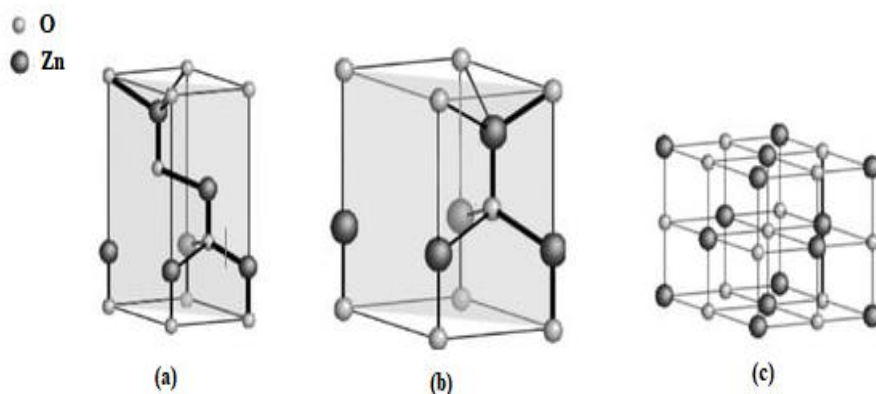
Tuy nhiên, quá trình kết tinh có ảnh hưởng lớn đến khả năng xúc tác của vật liệu. Ở cùng một điều kiện, nếu dạng rutile có cùng kích thước hạt và khả năng hấp

phụ giống dạng anatase thì nó cũng thể hiện hoạt tính xúc tác quang cao. Lee và các cộng sự đã chỉ ra rằng, bằng phương pháp xử lý laser, TiO_2 dạng anatase có thể chuyển thành rutile mà không kèm theo bất kì sự thay đổi nào về kích thước và diện tích bề mặt [69]. Năm 1997, Tsai Sj và cộng sự đã tổng hợp TiO_2 dạng anatase và rutile bằng nhiều phương pháp khác nhau và kiểm tra khả năng xúc tác quang của chúng cho quá trình phân hủy phenol. Nhóm tác giả nhận thấy rằng, phương pháp tổng hợp và nhiệt độ nung ảnh hưởng rất nhiều đến khả năng xúc tác của TiO_2 [70]. Ở cùng một điều kiện, TiO_2 rutile cũng thể hiện hiệu quả xúc tác quang rất tốt. Do vậy, để biết được TiO_2 pha nào hoạt động xúc tác quang tốt hơn thì phải so sánh kích thước hạt và tính chất bề mặt của vật liệu tạo thành. Dạng brookite ít được quan tâm nghiên cứu do đặc tính xúc tác quang của dạng này còn đang gây nhiều tranh cãi [71].

Ngày nay, nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng nếu kết hợp các pha TiO_2 với nhau theo một tỉ lệ phù hợp thì tạo ra các tinh thể TiO_2 nhiều pha có hoạt tính xúc tác quang cao hơn so với từng pha riêng lẻ. Bacsá đã chỉ ra rằng TiO_2 đơn pha (100 % anatase hoặc 100 % rutile) cho hiệu quả xúc tác quang tốt, tuy nhiên khi kết hợp hai pha này với nhau theo tỉ lệ 30 % rutile với 70 % anatase sẽ cho ra hiệu quả xúc tác quang tốt hơn [72]. TiO_2 P25 thương mại, là một loại vật liệu TiO_2 tổ hợp hai pha anatase và rutile, cũng cho hiệu quả xúc tác quang cao.

1.1.4. Vật liệu ZnO

Kẽm oxit (ZnO) là một bán dẫn được sử dụng nhiều trong lĩnh vực xúc tác quang. Về cấu trúc, với thành phần bao gồm nguyên tố Zn và O nằm trong nhóm nguyên tố thứ 2 và thứ 6 trong bảng hệ thống tuần hoàn, ZnO được biết tới là bán dẫn II – VI trong lĩnh vực khoa học vật liệu. Bán dẫn ZnO có nhiều đặc tính quý giá như: khả năng truyền qua tốt, tác nhân kháng khuẩn, độ linh hoạt electron tự do cao, năng lượng vùng cấm rộng, bền về nhiệt và cơ lý ở điều kiện nhiệt độ phòng [73].



Hình 1.11. Các mô hình cấu trúc tinh thể của ZnO (a) blende (b) wurtzite và (c) rock salt [74].

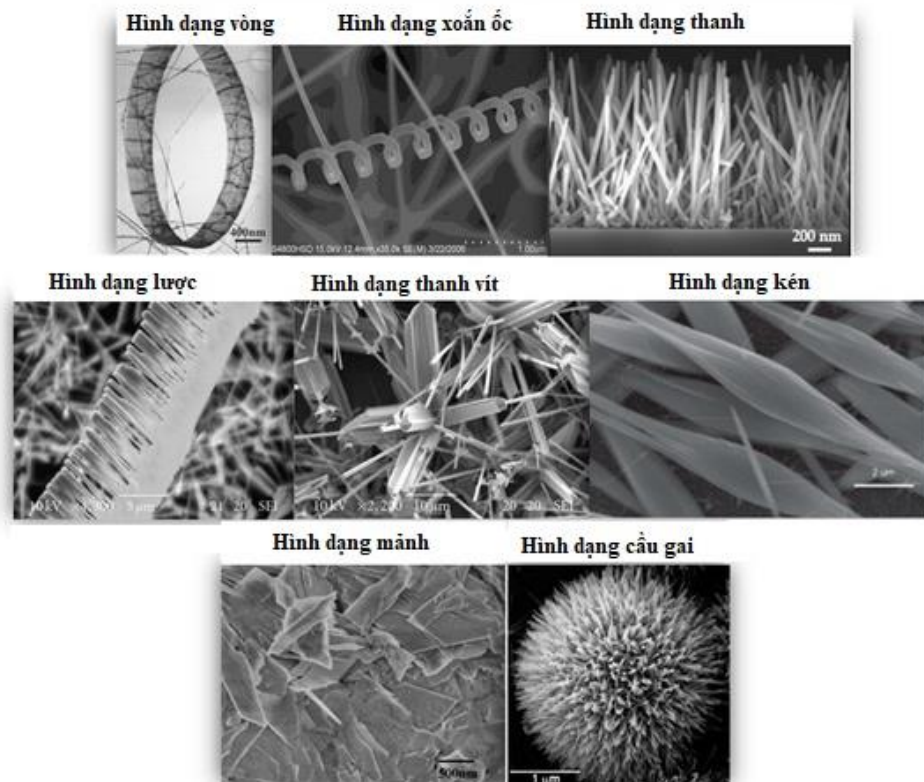
ZnO có tồn tại ở ba dạng cấu trúc tinh thể khác nhau được thể hiện **Hình 1.11**. ZnO cấu trúc tinh thể dạng wurtzite với các ô mạng 6 cạnh và hai thông số mạng gồm $a = 0,325$ nm và $c = 0,521$ nm. Trong cấu trúc wurtzite, mỗi một anion được bao quanh bởi 4 cation ở các góc của hình tứ diện do vậy ZnO chứa các liên kết cộng hóa trị lai hóa sp^3 . Cấu trúc blende của ZnO là một trạng thái bán ổn định, và không giống cấu trúc wurtzite chúng có cấu trúc đối xứng khối lập phương. ZnO dạng blende rất ít khi được sử dụng trong xúc tác quang do chúng khó chế tạo và chỉ được hình thành dưới các điều kiện đặc biệt [73]. ZnO với cấu trúc rock salt được công bố chỉ hình thành khi có mặt của các oxit khác như MgO, LiO₂, Sc₂O₃ [75, 76].

Bảng 1.1. Năng lượng vùng cấm của ZnO pha tính thể khác nhau [73, 77, 78]

ZnO	Wurtzite	Blende	Rock salt
E_g (eV)	3,37	3,7	2,45

Trong số các cấu trúc tinh thể, ZnO wurtzite được sử dụng nhiều trong lĩnh vực xúc tác quang so với hai dạng còn lại với năng lượng vùng cấm 3,37 eV, tương ứng với giới hạn vùng hấp thụ cực đại là 375 nm trong vùng tử ngoại. Với năng lượng vùng cấm như vậy giúp cho ZnO có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng tử ngoại [79]. Tuy nhiên, khả năng hấp thụ ánh sáng của ZnO đối với các bức xạ khả kiến khá hạn chế làm cho hoạt tính xúc tác trong vùng này kém. Để tăng cường khả năng xúc tác, ZnO đã được chế tạo với nhiều dạng hình thái cấu trúc khác nhau như: nano dạng hạt cầu, nano dạng thanh, nano dạng mảnh, hình dạng bông hoa...(**Hình 1.12**). Mỗi loại hình thái cấu trúc sẽ có các tính chất riêng biệt ảnh hưởng quyết định tới khả năng ứng dụng của vật liệu [73]. ZnO có thể hình thành các cấu trúc khác nhau tùy thuộc vào nền tạo mầm hoặc thay đổi điều kiện phản ứng [80, 81].

Khả năng xúc tác của ZnO phụ thuộc quyết định vào năng lượng vùng cấm và khả năng phân tách các hạt mang điện là những yếu tố bị ảnh hưởng bởi phương pháp chế tạo vật liệu. Các nghiên cứu đã được tiến hành liên quan tới phương pháp chế tạo vật liệu đã chỉ ra rằng, phương pháp chế tạo vật liệu có thể làm thay đổi hình thái cấu trúc, kích thước, diện tích bề mặt của vật liệu ZnO. Độ tinh thể cũng là một yếu tố quan trọng, sự có mặt của các khuyết tật tinh thể có thể làm tăng cường hoặc hạn chế hoạt tính xúc tác quang của ZnO. Các khuyết tật bề mặt có lợi, trong khi đó các khuyết tật bên trong tinh thể lại cản trở sự hình thành electron và lỗ trống [82, 83, 84]. Một số phương pháp đã được đưa ra để biến tính bề mặt ZnO như: biến tính hoặc pha tạp ZnO với các nguyên tố kim loại hoặc phi kim, kết hợp với các vật liệu có khả năng hấp phụ khác để điều chỉnh năng lượng vùng cấm từ đó cải thiện các tính chất quang học và điện tử của vật liệu [85, 86].



Hình 1.12. Một số hình thái cấu trúc của nano ZnO [82]

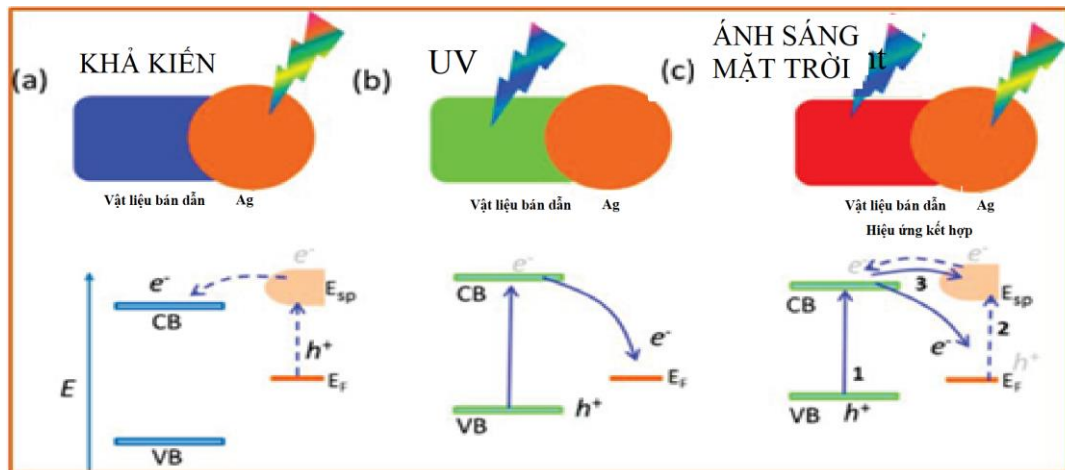
1.2. Kim loại quý

Các nano kim loại quý với nhiều đặc tính đã thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong những thập kỉ vừa qua. Mặc dù ngày nay chúng ta có thể chế tạo được các hạt nano kim loại quý với hình dạng, kích thước, thành phần khác nhau, tuy nhiên hiểu biết về loại nhóm vật liệu này còn hạn chế. Khi nói đến kim loại quý thì các kim loại như vàng, bạc, platin thường được chú ý nhiều nhất. Nano kim loại quý có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như: y tế, cảm biến, điện phân nước để sản xuất hydro, đặc biệt là trong lĩnh vực xử lý ô nhiễm môi trường. Kim loại quý có khả năng hấp thụ ánh sáng rất tốt. Khi các kim loại quý được kích thích bởi một dòng photon chiếu tới tại vị trí tiếp xúc giữa kim loại – điện môi, điện trường của bức xạ tia tới sẽ kích thích dao động của các electron tự do ở kim loại có thể tạo thành một trong hai loại tương tác đặc trưng: Sự phân cực plasmon bề mặt (SPPs) hoặc hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt (LSPRs). Đối với các kim loại có cấu trúc dạng khối thì sau khi chiếu xạ ánh sáng sẽ chủ yếu tạo ra hiệu ứng SPPs. SPPs tương ứng chủ yếu lan truyền sóng dọc theo bề mặt kim loại với khoảng cách khoảng 10 tới 100 micromet và sau đó tắt dần [87, 88, 89]. Tuy nhiên, nếu các hạt kim loại đạt tới kích thước nano mét thì hiệu ứng LSPRs sẽ hình thành. LSPRs hình thành trên vật liệu nano kim loại quý dưới tác dụng của ánh sáng [90]. Ánh sáng có tần số nhỏ hơn tần số plasmon thường bị phản xạ vì các electron của kim loại sẽ che chắn

điện trường của ánh sáng. Ánh sáng có tần số cao hơn tần số plasmon sẽ được truyền qua do các electron không thể tương tác đủ nhanh để cảm nhận bước sóng đó. Khi chiếu sáng các hạt nano kim loại bằng ánh sáng có tần số plasmon của chúng sẽ tạo ra các điện trường cường độ mạnh ở bề mặt của các hạt nano. Tần số cộng hưởng này có thể thay đổi bằng cách thay đổi kích thước, hình dạng, vật liệu và độ tương đồng của các hạt nano [89]. Hai cơ chế chính đã được đưa ra và thảo luận hiện nay liên quan tới sự tăng cường quá trình xúc tác quang của nano kim loại quý dưới điều kiện chiếu sáng bao gồm cơ chế vận chuyển điện tích và cơ chế tăng cường điện trường cục bộ.

1.2.1. Cơ chế vận chuyển điện tích

Trong các hạt nano kim loại quý, tại điều kiện thường, tất cả các hạt mang điện bao gồm electron và lỗ trống đều tập trung ở vùng năng lượng Fermi của kim loại, do vậy, các hạt điện tích này không thể khơi mào các bán phản ứng oxi hóa – khử giống như các bán dẫn. Điều đó có nghĩa là các electron vùng năng lượng Fermi của kim loại có năng lượng quá thấp để gây ra bán phản ứng khử, trong khi đó các lỗ trống lại có năng lượng quá cao để gây ra bán phản ứng oxi hóa. Trong cơ chế vận chuyển điện tích, khi chiếu dòng photon có năng lượng tương ứng với năng lượng gây ra cộng hưởng plasmon lên trên bề mặt của hạt nano kim loại quý, các electron được kích thích hấp thụ năng lượng và làm tăng năng lượng của các electron này lên trên mức năng lượng Fermi tạo thành các electron năng lượng cao. Bình thường các electron này chỉ tồn tại trong khoảng thời gian rất nhanh, sau đó mất năng lượng và trở thành các electron năng lượng cơ bản ban đầu. Tuy nhiên, khi kết hợp nano kim loại quý và bán dẫn đồng thời chiếu ánh sáng bức xạ có bước sóng bằng bước sóng plasmon (thường là bức xạ vùng khả kiến), các electron của nano kim loại quý sẽ hấp thụ năng lượng và di chuyển qua vùng dẫn của oxit bán dẫn theo hiệu ứng xuyên hầm qua hàng rào Schottky [91, 92]. Kích thước của các hạt nano được sử dụng trong các nghiên cứu plasmon thường có kích cỡ nano tương đối lớn và mang nhiều đặc điểm giống với Au và Ag dạng khối. Tuy nhiên, khi kích thước các hạt nano giảm tới khoảng 2nm hoặc nhỏ hơn, khả năng hấp thụ quang của nó rất nhỏ và hiệu ứng plasmon thường được bỏ qua. Với kích thước nhỏ như vậy, hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt sẽ biến mất. Như vậy, khi kết hợp nano kim loại quý có kích thước không quá nhỏ với bán dẫn có thể giúp cho vật liệu hoạt động được dưới vùng có bước sóng dài hơn. Có rất nhiều nhóm nghiên cứu đã sử dụng cơ chế này để giải thích cho quá trình tách nước có sử dụng xúc tác quang, phân hủy methyl da cam và quá trình oxi hóa quang formandehit bằng ánh sáng khả kiến [93, 94].



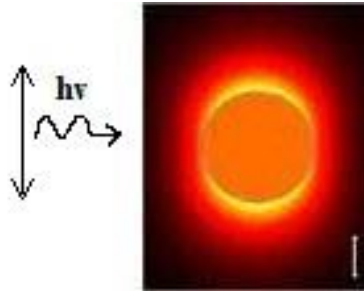
Hình 1.13. Cơ chế vận chuyển electron khi kết hợp nano kim loại quý với chất bán dẫn (a) khi chỉ có Ag bị kích thích bởi bước sóng plasmon, (b) Khi chỉ có bán dẫn bị kích thích bởi tia UV, (c) khi cả bán dẫn và kim loại quý đều bị kích thích ánh sáng mặt trời [90]

Mặt khác, một số nhóm nghiên cứu đưa ra giả thuyết rằng các hạt nano kim loại còn đóng vai trò như là vị trí bẫy các electron quang sinh của vật liệu bán dẫn [95, 96, 97]. Các electron quang sinh của vật liệu bán dẫn sẽ di chuyển từ vùng dẫn sang các hạt nano kim loại. Quá trình thu giữ electron này sẽ xuất hiện nếu dịch chuyển bước sóng ánh sáng kích thích về phía bước sóng UV ngắn hơn. Quá trình thu giữ electron này của các hạt nano kim loại làm giảm quá trình tái tổ hợp của các hạt mang điện, từ đó làm tăng khả năng xúc tác quang của vật liệu. Cơ chế lưu trữ electron này đóng một vai trò rất quan trọng trong việc làm tăng khả năng xúc tác trong vùng UV, do các bức xạ UV có năng lượng đủ lớn để gây ra quá trình hình thành cặp electron – lỗ trống trên các chất xúc tác quang truyền thống.

1.2.2. Cơ chế tăng cường điện trường cục bộ

Khi chiếu một bức xạ có tần số gần bằng tần số cộng hưởng plasmon tới bề mặt của kim loại quý, ánh sáng sẽ bị giam giữ lại. Các vị trí tại đó ánh sáng bị giam giữ được gọi là “vùng năng lượng cao”. Các công bố đã chỉ ra rằng, cường độ điện trường của các “vùng năng lượng cao” plasmon có thể cao gấp 1000 lần so với cường độ điện trường tia tới. Tại vị trí “vùng năng lượng cao” tốc độ hình thành các cặp electron – lỗ trống cao gấp 1000 lần so với vị trí tại trường điện từ chiếu tới [98, 99, 100, 101]. Do vậy, một lượng lớn hơn rất nhiều các hạt điện tích quang sinh sẽ được tạo ra tại các vị trí TiO_2 tiếp giáp với bề mặt các hạt nano kim loại. Cơ chế tăng cường điện trường cục bộ này phụ thuộc vào nhiều yếu tố trong đó có trạng thái khuyết tật của TiO_2 . Mizerkis đã tiến hành thực hiện mô phỏng quá trình tăng cường trường quang học của hệ bao gồm các hạt nano kim loại quý hình cầu và hình bán cầu trên

bề mặt mịn của TiO_2 (titania) [94]. Kết quả chỉ ra rằng cường độ điện trường ở vị trí bề mặt tương tác giữa kim loại/titania cao gấp 10^4 lần so với cường độ ánh sáng chiếu tới. Các nhóm nghiên cứu khác cũng đã chấp nhận và sử dụng cơ chế tăng cường điện trường cục bộ để giải thích khả năng tăng hiệu quả xúc tác quang khi kết hợp các vật liệu xúc tác truyền thống với các hạt nano kim loại quý (**Hình 1.14**).



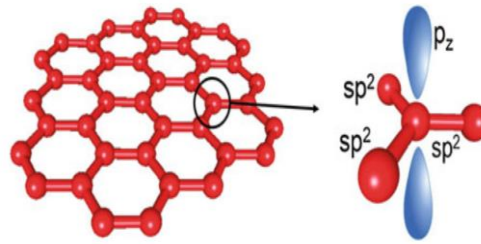
Hình 1.14. Cơ chế tăng cường điện trường của nano kim loại quý [102]

Năm 2015, H. Aghlora chấp nhận cơ chế tăng cường điện trường cục bộ của các hạt nano kim loại Au và Ag khi tương tác với ánh sáng có bước sóng cộng hưởng plasmon [103]. Tác giả nhận định rằng, việc giam giữ ánh sáng tại vị trí bề mặt của vật liệu plasmon có thể dẫn tới sự hình thành của một điện trường cục bộ cường độ cao. Mặt khác, tác giả cũng chỉ ra rằng, khả năng hấp thụ ánh sáng và bề dày của lớp nano ảnh hưởng tới vị trí cũng như cường độ của bước sóng plasmon. Nedyalkov và cộng sự cũng chỉ ra rằng khi tăng kích thước hạt từ 40 nm lên tới 100 nm, vùng hấp thụ plasmon dịch chuyển về vùng có bước sóng ngắn hơn, đồng thời cường độ điện trường của hạt nano Au kích thước 100 nm cao gấp 2 lần so với cường độ điện trường của hạt Au kích thước 40 nm [104].

1.3. Graphene và chấm lượng tử graphene

1.3.1. Graphene

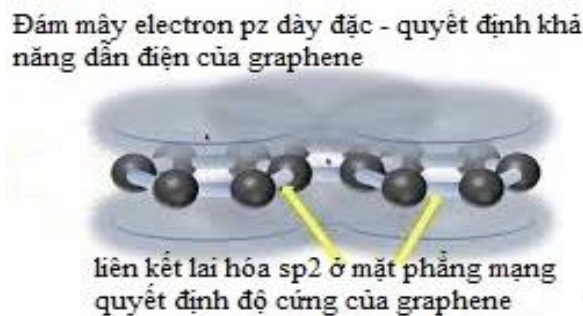
Graphene là một vật liệu có cấu trúc phẳng bao gồm tập hợp các nguyên tử cacbon sắp xếp theo mạng lưới tinh thể hình tổ ong. Graphene có thể kết tụ với nhau để tạo nên cấu trúc của graphit và cuộn tròn để tạo nên cấu trúc CNTs... Graphene rất bền trong điều kiện khí quyển. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, graphene có cấu trúc tinh thể cao và thỉnh thoảng tồn tại một vài điểm khuyết tật [105, 106, 107]. Với cấu trúc của nguyên tử cacbon, bao gồm 6 electron và lần lượt chiếm các obitan $1s^2$, $2s^2$ và $2p^2$ và nguyên tử cacbon ở trạng thái kích thích có hóa trị 4 [107]. Ba trong số các electron hóa trị này sẽ chiếm các obitan s , p_x và p_y đồng thời tham gia vào quá trình lai hóa để hình thành liên kết sp^2 (liên kết sigma) và liên kết với các nguyên tử cacbon liền kề (**Hình 1.15**).



Hình 1.15. Mạng lưới tinh thể của cacbon (bên trái) và liên kết của nguyên tử tạo bởi các electron hóa trị của nguyên tử cacbon [108]

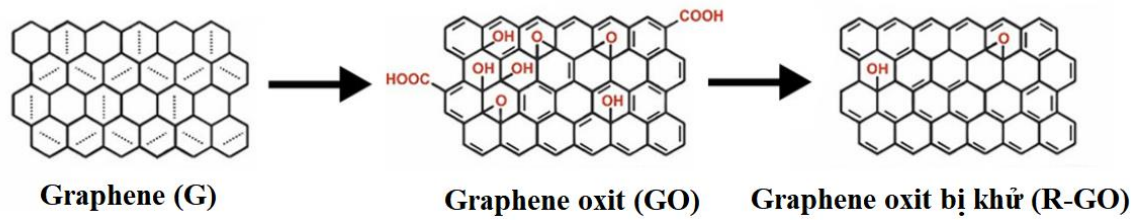
Các obitan lai hóa này là yếu tố chính làm nên cấu trúc bền vững của graphene. Electron hóa trị còn lại sẽ phân bố vào obitan p_z và hình thành vùng liên kết π (Hình 1.16).

Ngoài khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt và độ bền cao, graphene còn tương tác tốt với ánh sáng. Khi để trong không khí, graphene hấp thụ khoảng 2,3 % ánh sáng trắng chiếu tới. Khả năng hấp thụ ánh sáng của graphene đơn lớp cao gấp vài lần so với những lớp tương tự của bán dẫn như GaAs [108, 109].



Hình 1.16. Mối liên hệ giữa cấu trúc và tính chất của graphene [108]

Graphene có năng lượng vùng cấm bằng 0 eV và là một chất dẫn điện tốt đã làm hạn chế khả năng ứng dụng của graphene trong xúc tác quang. Tuy nhiên, khi đưa nhóm chức chứa oxy lên trên bề mặt của graphene tạo graphene oxit (GO) làm cho vùng cấm tách ra và trở thành vật liệu bán dẫn. Khi số lượng nhóm chức chứa oxy trên bề mặt graphene càng nhiều thì năng lượng vùng cấm càng tăng [110, 111]. Do vậy, các miếng graphene bị oxi hóa hoặc dạng khử của nó (rGO) là những vật liệu xúc tác quang (Hình 1.17). GO và rGO có năng lượng vùng cấm khoảng 2,4 – 4,3 eV được sử dụng nhiều trong lĩnh vực xúc tác quang hơn là so với graphene [111, 112, 113]. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng, rGO có khả năng phân hủy xanh methylene tốt hơn so với GO [110, 114]. Điều này là do số lượng nhóm chức chứa oxy của rGO ít hơn so với GO nên năng lượng vùng cấm nhỏ hơn, vì vậy có khả năng hoạt động dưới sự chiếu xạ của bức xạ bước sóng dài hơn thuộc vùng quang phổ mặt trời.



Hình 1.17. Cấu trúc của graphene, GO và rGO [110]

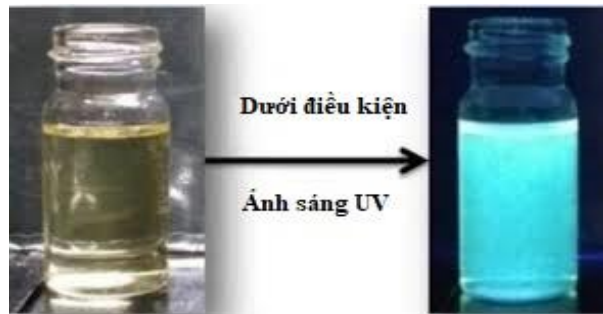
1.3.2. Chấm lượng tử Graphene

Chấm lượng tử graphene (GQDs) là những miếng màng graphene có kích thước nhỏ, với kích thước cạnh hai chiều 2 – 10 nm đã được chế tạo trong thời gian gần đây. Nói một cách nghiêm ngặt hơn, các hạt chấm lượng tử graphene lý tưởng thường chứa các lớp đơn nguyên tử chỉ bao gồm các nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 . Trong thực tế, hầu hết các loại GQDs đã chế tạo thường chứa oxy và hydro và bao gồm các lớp đa nguyên tử, với kích thước trung bình nhỏ hơn 10nm [115]. Năng lượng vùng cấm của GQDs có thể được điều chỉnh biến đổi từ 0 tới 6eV bằng cách thay đổi kích thước không gian hai chiều hoặc các tính chất hóa học bề mặt, liên quan tới hiệu ứng giam giữ lượng tử của các hệ liên hợp π và hiệu ứng biên [116, 117, 118]. Những quan sát bằng phương pháp quang phổ điện tử truyền qua độ phân giải cao đã chỉ ra rằng GQDs có cấu trúc tinh thể đối xứng hình lục giác và khoảng cách mạng lưới tinh thể khoảng 0,24nm, hoàn toàn giống với graphene [20].

Thành phần hóa học của GQDs giống với graphene oxit. Giống với graphene oxit, GQDs sẽ được tổng hợp trong môi trường có tính oxi hóa mạnh, do vậy chúng hầu như bao gồm các nguyên tố cacbon, oxy và hydro. Nếu trong quá trình tổng hợp sử dụng H_2SO_4 và HNO_3 , nên ngoài những nguyên tố trên thì trong thành phần của chúng còn chứa thêm một lượng nhỏ S và N [119, 120]. Trong quá trình tinh chế, một lượng lớn NaOH hoặc KOH có thể được thêm vào để trung hòa axit dư. Theo lý thuyết thì muối của kali và natri sẽ được hình thành trong quá trình trung hòa sẽ được loại bỏ trong quá trình lọc rửa, tuy nhiên vẫn không thể tránh được một lượng nhỏ ion kim loại còn sót lại bám vào sản phẩm cuối cùng.

Dị nguyên tố chính bên cạnh nguyên tử hydro trong GQDs là nguyên tử oxy. Sự có mặt hàm lượng lớn oxy trong GQDs do nhiều loại nhóm chức có chứa oxy gây ra bao gồm nhóm chức hydroxyl, cacboxylic, epoxy và nhóm cacbonyl. Tuy nhiên, hàm lượng chính xác của các nhóm chức chứa oxy khó có thể xác định được. Quá trình phân tích trở nên khó khăn hơn do thành phần hóa học của GQDs phụ thuộc vào quá trình tổng hợp, chỉ cần có một điều chỉnh rất nhỏ trong quá trình tổng hợp có thể gây ra sự khác nhau rõ rệt trong thành phần của sản phẩm. Do các điều kiện tổng hợp

khác nhau trong phòng thí nghiệm, nên hiện nay vẫn chưa có sự thống nhất về các nhóm chức, số lượng các nhóm chức có mặt trong mạch chính của GQDs [108].



Hình 1.18. Màu sắc của GQDs sau khi chiếu sáng bằng UV [20]

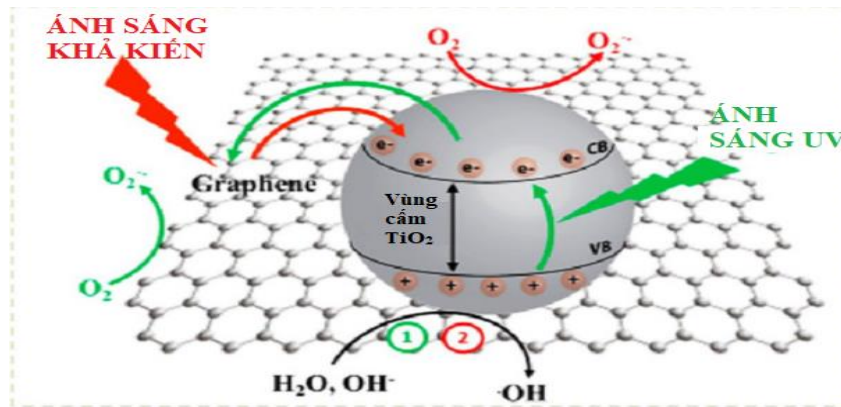
Graphene với kích thước một chiều tương đối lớn được biết tới là vật liệu hữu cơ có khả năng dẫn điện vô cùng tốt với năng lượng vùng cấm ~ 0 eV. Khi chia cắt nhỏ kích thước của chúng tới kích thước của chấm lượng tử thì năng lượng vùng cấm sẽ tăng tới 6 eV. Hầu hết các chấm lượng tử graphene được chế tạo hiện nay có năng lượng vùng cấm khoảng 2,2 tới 3,1 eV nên chúng thường phát huỳnh quang màu xanh lục hoặc xanh dương (**Hình 1.18**) [20].

1.3.3. Cơ chế tăng cường hiệu quả xúc tác quang của vật liệu graphene

Việc kết hợp các vật liệu nano với TiO_2 đã được chứng minh là có hiệu quả tăng cường khả năng khai thác ánh sáng của loại vật liệu tổ hợp này. Khi kết hợp TiO_2 với graphene có thể làm tăng diện tích bề mặt của xúc tác bằng cách tạo ra nhiều các trung tâm phản ứng oxi hóa khử. Mặt khác, việc kết hợp với các vật liệu nano cacbon có thể làm cho bước sóng hoạt động của xúc tác dịch chuyển về vùng bức xạ với bước sóng dài hơn từ đó làm tăng khả năng khai thác được nguồn năng lượng ánh sáng mặt trời tự nhiên. Ngoài ra, với khả năng dẫn điện tốt các vật liệu graphene có khả năng thu nhận electron từ TiO_2 từ đó hạn chế tốc độ tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống trên bề mặt TiO_2 .

Nisha T. Padmanabhan đã đưa ra cơ chế giải thích sự tăng cường khả năng hoạt động xúc tác quang khi kết hợp graphene với TiO_2 như sau: Dưới sự chiếu sáng của tia UV hoặc tia khả kiến, các hạt mang điện quang sinh tạo thành trên bề mặt của vật liệu tổ hợp [110]. Các electron quang sinh sẽ di chuyển sang phía graphene từ vùng dẫn của TiO_2 do vị trí mức năng lượng Fermi của graphene thấp hơn, từ đó làm giảm khả năng tái tổ hợp của các electron này với lỗ trống ở vùng hóa trị của bán dẫn. Trong trường hợp này, graphene đóng vai trò là bể chứa electron và các electron có mặt trên graphene sẽ phản ứng với khí oxy hòa tan trong môi trường nước hình thành nên gốc tự do siêu oxit và tham gia vào phản ứng xúc tác quang. Một số nghiên cứu

khác lại chỉ ra rằng, các electron không những có thể di chuyển từ oxit bán dẫn sang graphene mà các lỗ trống trên vùng hóa trị của oxit bán dẫn cũng có thể di chuyển sang graphene [121, 122].



Hình 1.19. Cơ chế hoạt động xúc tác quang của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ dưới sự chiếu xạ ánh sáng UV và khả kiến [123]

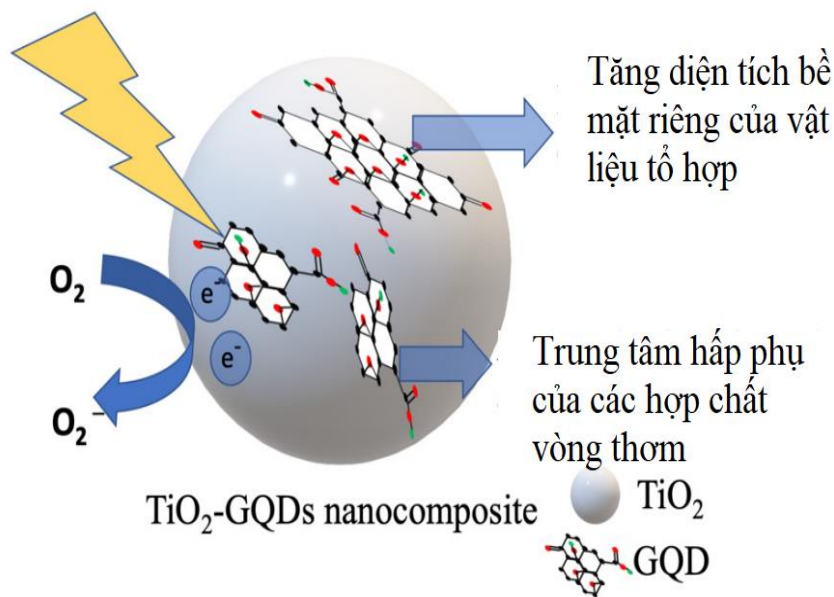
Đối với GQDs, cơ chế ảnh hưởng của loại vật liệu này tới khả năng xúc tác của các oxit bán dẫn truyền thống hiện nay vẫn còn chưa rõ ràng. Có nhiều tác giả đưa ra các cơ chế giải thích khác nhau. Anuja Bokare đã đưa ra cơ chế tăng khả năng xúc tác quang của các oxit bán dẫn khi kết hợp chúng với chấm lượng tử graphene như sau [21]:

- GQDs có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn so với TiO_2 . Do vậy, dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến, GQDs đóng vai trò là chất cảm ứng quang đối với TiO_2 và nhường electron tới vùng dẫn của bán dẫn. Điều này làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến của vật liệu tổ hợp nano bán dẫn – GQDs.

- Các mức điện tử gián đoạn và khả năng dẫn điện tốt làm cho GQDs đóng vai trò là hố chứa electron của các electron hình thành sau quá trình chiếu sáng. Thêm vào đó, các hệ electron π dài của GQDs có thể kết nối trực tiếp với bề mặt của bán dẫn, tăng cường quá trình cho và nhận electron. Việc kết hợp hai vật liệu này với nhau có thể được thúc đẩy thông qua các liên kết cộng hóa trị giữa GQDs và bán dẫn bằng các nhóm chức khác nhau do tính linh hoạt của các nguyên tử cacbon, từ đó cho phép các electron có năng lượng cao (electron nóng) di chuyển từ bán dẫn sang GQDs, kết quả là làm cho việc tách các hạt mang điện trở nên hiệu quả hơn.

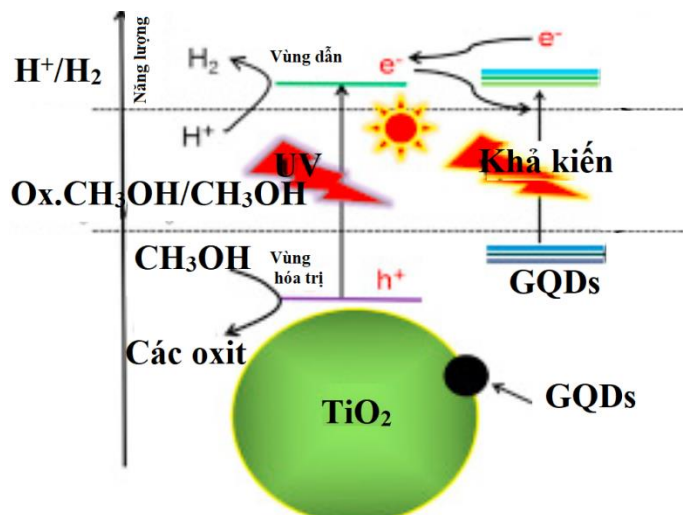
- GQDs có cấu trúc phẳng hai chiều bao gồm các mạng lưới vòng 6 cạnh phẳng của các nguyên tử cacbon với độ dài liên kết C – C khoảng 1.42 Å. Các nguyên tử liên kết với nhau bằng các liên kết σ được tạo bởi các electron lai hóa sp^2 và liên kết π được tạo bởi các electron p_z . Các đặc điểm hóa học này làm cho GQDs có nhiều

tính chất đặc biệt như khả năng linh hoạt của electron và lỗ trống, diện tích bề mặt riêng cao (lên tới $2600 \text{ m}^2/\text{g}$) (**Hình 1.20**) [21].



Hình 1.20. Sự tăng cường diện tích bề mặt của TiO_2 gây ra bởi các hạt GQDs [21]

Xuqiang Hao đã giải thích khả năng tăng cường hiệu quả xúc tác quang khi kết hợp TiO_2 với GQDs. Nhóm đưa ra giả thuyết rằng GQDs đóng vai trò vừa là chất vận chuyển electron vừa là chất nhận electron. GQDs không những là một hố chứa electron và chất vận chuyển electron ở pha rắn từ vùng dẫn của TiO_2 , mà còn đóng vai trò là chất cảm ứng quang đối với TiO_2 , tại đó các electron quang sinh sẽ hình thành trên GQDs di chuyển sang vùng dẫn của TiO_2 (**Hình 1.21**) [124].



Hình 1.21. Cơ chế vận chuyển điện tích của GQDs và TiO_2 [124]

1.4. Tình hình nghiên cứu nano graphene và kim loại quý ứng dụng trong xúc tác

* Trên thế giới

Theo kết quả của các nghiên cứu trước đây, để tối ưu hóa hiệu suất, việc cần thiết là lựa chọn vật liệu xúc tác quang sao cho phù hợp. Vật liệu xúc tác quang truyền thống TiO_2 và ZnO đã được kết hợp với rất nhiều các loại vật liệu khác nhau [125, 65]. Từ các kết quả tham khảo tài liệu thu thập được cho thấy các nghiên cứu chế tạo vật liệu biến tính xúc tác quang TiO_2 với nano kim loại quý như Au và Ag đã được nghiên cứu và phát triển từ nhiều năm trước đây. Số lượng các công trình công bố quốc tế rất phong phú và đa dạng. Năm 2010, Bhanudas Naik và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu TiO_2 phủ nano Ag sử dụng để phân hủy các phẩm nhuộm hữu cơ có trong nước dưới sự chiếu sáng của ánh sáng mặt trời [126]. Năm 2018, Yufan Zhang và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo thành công hạt nano Ag/TiO_2 bằng phương pháp tổng hợp một giai đoạn với hàm lượng Ag khác nhau (0,25 %; 0,5 % và 1 %). Kết quả thu được cho thấy, việc biến tính TiO_2 với hạt nano Ag có thể làm dịch chuyển ngưỡng ánh sáng hấp thụ của vật liệu từ bước sóng 380 nm sang vùng bước sóng dài hơn. Mặt khác, nghiên cứu cũng chỉ ra rằng vật liệu Ag/TiO_2 với hàm lượng Ag chiếm 0,5 % có khả năng phân hủy methyl da cam nồng độ 20 ppm lên tới 79,49 % sau khi chiếu sáng bằng ánh sáng tử ngoại và 47,08 % khi chiếu bằng ánh sáng khả kiến (gấp 2,7 lần so với TiO_2 nguyên chất) [127]. Pedro Martins đã nghiên cứu chế tạo các hạt nano Au/TiO_2 dùng để phân hủy kháng sinh ciprofloxacin trong môi trường nước. Vật liệu tạo thành (với hàm lượng 0,05 - 0,1 % Au) có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến nhiều hơn 40 tới 50 % so với TiO_2 . Ngoài ra, hiệu suất phân hủy ciprofloxacin nồng độ 5 ppm đạt được lần lượt là 91 % và 49 % dưới sự chiếu xạ của bức xạ tử ngoại và bức xạ vùng khả kiến [128]. Hợp kim của Au và Ag cũng đã được chứng minh là có khả năng làm tăng hiệu quả xúc tác quang TiO_2 đáng kể. Năm 2022, nhóm nghiên cứu của Anum Shahid Malik đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác TiO_2 biến tính bằng hợp kim của hai kim loại quý Au và Ag.

ZnO là một oxit bán dẫn được sử dụng nhiều trong lĩnh vực xúc tác do có nhiều tính chất ưu việt. Tuy nhiên, ZnO là oxit lưỡng tính nên khi tham gia phản ứng xúc tác quang, pH của môi trường phải được kiểm soát nghiêm ngặt. Trong môi trường axit mạnh hoặc bazơ mạnh, ZnO sẽ bị hòa tan. Mặc dù có nhược điểm như vậy, tuy nhiên ZnO cũng là một trong những bán dẫn được sử dụng rất nhiều do ưu điểm là có khả năng xúc tác quang rất tốt. Tùy vào phương pháp tổng hợp và việc điều chỉnh điều kiện phản ứng, ZnO chế tạo có hình dạng khác nhau như ZnO dạng thanh, ZnO dạng hình cầu, ZnO cấu trúc ống, ZnO màng... Năm 2017, Nagaraju và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu ZnO dạng hạt và biến tính bề mặt ZnO bằng hạt nano Ag bằng phản ứng đốt cháy. Tiền chất được sử dụng là $\text{Zn(NO}_3)_2$, AgNO_3 và axit succinic sẽ được đốt cháy ở điều kiện nhiệt độ 400°C . Nghiên cứu

của tác giả cũng chỉ ra rằng vật liệu Ag/ZnO chế tạo bằng phương pháp này có khả năng xúc tác quang phân hủy xanh methylene tốt và vật liệu 2%Ag/ZnO có khả năng phân hủy tối ưu đạt gần 96% sau thời gian 80 phút chiếu sáng đèn UV. Ngoài ra, tác giả còn nghiên cứu việc sử dụng Ag/ZnO làm cảm biến và vật liệu kháng khuẩn [129]. Fahad A. Alharth và cộng sự đã chế tạo thành công vật liệu Ag/ZnO bằng phương pháp một giai đoạn thân thiện môi trường sử dụng vật liệu từ phế thải thực phẩm vỏ khoai tây [14]. Như vậy, việc kết hợp với các hạt nano Au, Ag sẽ làm vật liệu xúc tác có độ bền tốt hơn từ đó cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác quang của vật liệu.

Hiện nay, các dạng nano cacbon đặc biệt là graphene đã được nghiên cứu và ứng dụng rất nhiều trong các lĩnh vực khác nhau, đặc biệt trong xúc tác quang. Năm 2018, P.M. Martins đã công bố nghiên cứu thực nghiệm và mô hình máy tính liên quan tới ứng dụng của TiO₂/graphene và TiO₂/graphene oxit trong ứng dụng phân hủy hai loại chất ô nhiễm khác nhau là xanh methylene và ciprofloxacin. Trong nghiên cứu, hai loại vật liệu sẽ được so sánh về sự khác nhau trong cấu trúc: graphene oxit là dẫn xuất của graphene có nhiều nhóm chức chứa oxy, do vậy sự tương tác giữa graphene và TiO₂ được cải thiện đáng kể. Bên cạnh đó, kết quả bằng phương pháp mô phỏng chỉ ra rằng năng lượng vùng cấm của vật liệu tổ hợp có giá trị nhỏ hơn và sự tách electron trên bề mặt xúc tác hiệu quả hơn so với TiO₂ nguyên chất. Quá trình phân hủy ciprofloxacin có hiệu suất thấp hơn so với quá trình phân hủy xanh methylene khi sử dụng cùng một loại xúc tác [130]. Việc kết hợp ZnO và graphene oxit để tạo thành vật liệu tổ hợp hai thành phần cũng được Neda Mirikaram nghiên cứu thành công bằng cách sử dụng phương pháp trộn kết hợp với siêu âm. Kết quả thu được chỉ ra rằng vật liệu composite với hàm lượng GO 5,5% có hiệu quả xúc tác quang tốt nhất. Vật liệu ZnO/graphene oxit đã chế tạo được có khả năng phân hủy axit vanillic lên tới 99% dưới sự chiếu xạ ánh sáng mặt trời và 35% dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến của đèn LED. Nghiên cứu chỉ ra rằng GO có khả năng làm giảm sự phân rã quang học so với ZnO nguyên chất [131]. Gần đây, nhóm nghiên cứu của Kamilia Madi đã chế tạo thành công vật liệu ZnO bằng phương pháp tổng hợp “xanh” sử dụng dịch chiết từ quả chà là, sau đó, vật liệu được kết hợp với rGO bằng phương pháp thủy nhiệt. Nghiên cứu đã thay đổi hàm lượng rGO so với ZnO lần lượt là 5%; 10% và 15%. Chất màu xanh methylene cũng được sử dụng để nghiên cứu khả năng xúc tác quang với kết quả là bị phân hủy 100% sau thời gian 140 phút chiếu xạ bằng tia UV. Tác giả chỉ ra rằng, vật liệu ZnO/rGO có khả năng hoạt động xúc tác hiệu quả nhất dưới điều kiện pH trung tính và hàm lượng xúc tác 1g/L [132].

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu đồng thời nano kim loại quý và nano graphene biến tính trên nền hai oxit bán dẫn TiO_2 và ZnO cũng được nhiều nhóm tác giả khác nhau trên thế giới quan tâm nghiên cứu. Các công bố được thể hiện trong bảng dưới đây:

Bảng 1.2. Hiệu suất phân hủy chất ô nhiễm của một số loại vật liệu TiO_2 biến tính nano kim loại quý và nano cacbon

STT	Vật liệu	Phương pháp tổng hợp	Chất ô nhiễm hữu cơ	Ánh sáng hoạt động	Thời gian chiếu sáng	Hiệu suất xử lý	Tài liệu
1	Ag- TiO_2 -rGO	Phương pháp thủy nhiệt	Rhodamine B	Tử ngoại	100 phút	96 %	[133]
2	GO/Ag- TiO_2	-	p-nitrophenol	Tử ngoại và khả kiến	60 phút	Tử ngoại: 62 % Khả kiến: 34 %	[134]
3	Au/rGO /ZnO	Phương pháp hóa học kết hợp nung ở nhiệt độ cao	Xanh methylene	Đèn UVA (đèn cực tím)	50 phút	68,0%	[135]
4	TiO_2 /Ag /rGO	Phương pháp khử quang hóa kết hợp thủy nhiệt	Xanh methylene	Khả kiến	60 phút	100 %	[136]
5	S - GO/ TiO_2 /Au	Phương pháp thủy nhiệt và phương pháp polyol	Rhodamine B (pH = 7)	Ánh sáng mặt trời	60 phút	96,2 %	[137]
6	Ag /ZnO /graphene	Phương pháp thủy nhiệt	Methyl da cam	Ánh sáng UV và ánh sáng mặt trời	120 phút	96% UV và 98% Ánh sáng mặt trời	[138]

7	Ag /GO/ZnO	Phương pháp sol – gel và nung	Xanh methylene	Ánh sáng UV	3 giờ	97,53%	[139]
---	---------------	-------------------------------------	-------------------	----------------	-------	--------	-------

** Tại Việt Nam*

Tại Việt Nam, công nghệ xử lý ô nhiễm môi trường bằng hệ vật liệu xúc tác quang đang trong giai đoạn phát triển. Để giảm năng lượng vùng cấm cũng như tăng hoạt tính xúc tác quang, các vật liệu xúc tác quang truyền thống TiO_2 và ZnO cũng đã được kết hợp với nhiều loại vật liệu khác. Nhóm nghiên cứu của tác giả Phạm Tiến Đức đã tích hợp TiO_2 với chất hoạt động bề mặt cetrimonium bromua ứng dụng để xử lý thuốc trừ sâu [140]. Việc nghiên cứu ứng dụng của các hạt nano kim loại quý với hiệu ứng cộng hưởng plasmon vào xúc tác quang tại Việt Nam cũng đã được quan tâm nghiên cứu. Năm 2018, nhóm nghiên cứu của Nguyễn Quốc Hiến đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp Ag/TiO_2 bằng phương pháp chiếu xạ tia $\gamma\text{Co-60}$ ứng dụng làm xúc tác quang hóa phân hủy chất màu hữu cơ [141]. Vật liệu Ag/TiO_2 được chế tạo có hiệu suất phân hủy cao nhất đạt 82,61 % với nồng độ Rhodamine B 10^{-5} M, hàm lượng xúc tác 1,44 g/L trong thời gian chiếu sáng 63,8 phút và $\text{pH} = 6,15$. Năm 2021, tác giả Huỳnh Duy Nhân đã công bố kết quả nghiên cứu về cấu trúc, vi cấu trúc và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO_2 biến tính Ag chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Các hạt nano TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp này có kích thước hạt nhỏ khoảng 33,4 nm và có cấu trúc hạt sen xen lẫn với cấu trúc dạng ống. Gần đây, nhóm nghiên cứu của Vũ Duy Thịnh đã công bố quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp nano Ag/ống TiO_2 bằng phương pháp khử quang hóa sử dụng tia UVA chiếu sáng trong thời gian 2 giờ. Kết quả thu được từ phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) chỉ ra rằng, các hạt nano Ag kích thước khoảng 5-10 nano mét đã được phân bố trên các ống nano TiO_2 . Ngoài ra, vật liệu Ag- ống TiO_2 có khả năng phân hủy methyl da cam lên tới 99 % dưới ánh sáng đèn Xenon, trong khi đó ống nano TiO_2 chỉ phân hủy được 70 % hàm lượng methyl da cam trong thời gian 90 phút [142]. Nhóm nghiên cứu cũng chế tạo Ag lai tạo lên màng TiO_2 thành công bằng kỹ thuật plasma. Kết quả chỉ ra rằng, vật liệu Ag/TiO_2 có dạng gồ ghề và có nhiều hốc hình lục giác. Nhóm nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, độ dày của màng và hàm lượng Ag sẽ ảnh hưởng mạnh tới năng lượng vùng cấm của các loại vật liệu Ag/TiO_2 tạo thành.

Vật liệu biến tính nano cacbon trên nền ZnO cũng được nhóm nghiên cứu của Nguyễn Thị Thảo Ngoan chế tạo bằng cách sử dụng dịch chiết của cây chùm ngây [143]. Trong nghiên cứu tỉ lệ của Ag được điều chỉnh với hàm lượng thay đổi bao gồm 0,5%; 1%; 3%; 5% và 7% và vật liệu Ag/ZnO tạo thành sẽ được sử dụng cho

quá trình phân hủy chất kháng sinh tetracycline trong môi trường nước. Mặt khác, nghiên cứu cũng đánh giá ảnh hưởng của các thông số liên quan tới quá trình tổng hợp vật liệu như pH, nồng độ, hàm lượng xúc tác, sự có mặt của các ion khác, nguồn sáng tới khả năng xúc tác quang của các vật liệu chế tạo được. Vật liệu Ag/ZnO với hàm lượng Ag 1% được đánh giá là có hiệu suất phân hủy quang tốt nhất và có sự suy thoái xúc tác ít nhất từ 84% trong lần sử dụng đầu tiên và 79% sau 4 lần tái sử dụng.

Vật liệu xúc tác quang trên cơ sở nano cacbon kết hợp với các oxit bán dẫn TiO_2 và ZnO đang thu hút sự chú ý của nhiều nhóm nghiên cứu trong nước. Năm 2021, nhóm nghiên cứu Đinh Ngọc Trịnh đã tổng hợp thành công rGO từ graphit tự nhiên bằng phương pháp Hummer ở nhiệt độ thấp và phát triển ống nano TiO_2 trên màng GO bằng phương pháp thủy nhiệt [144]. Cùng thời điểm, nhóm nghiên cứu của Võ Quang Mai đã công bố chế tạo thành công vật liệu ZnO dạng thanh lai hóa với graphene oxit bằng phương pháp thủy nhiệt hai giai đoạn tại nhiệt độ 150°C trong thời gian 8 giờ [145]. Vật liệu chế tạo được nghiên cứu đánh giá khả năng phân hủy quang cho xanh methylene nồng độ 10 ppm. Hiệu suất phân hủy MB của ZnO đạt 51%, trong khi đó 65% đối với vật liệu ZnO/GO sau 210 phút chiếu sáng. Nhóm nghiên cứu của tác giả Nguyễn Xuân Sang đã chế tạo thành công vật liệu ZnO/graphene có khả năng hoạt động xúc tác trong vùng khả kiến [146]. Nghiên cứu chỉ ra rằng sự có mặt của graphene trong vật liệu tổ hợp ZnO/graphene thể hiện khả năng xúc tác quang vượt trội so với ZnO nguyên chất dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời đối với quá trình phân hủy xanh methylene với hiệu suất 94% khi hàm lượng graphene 1% về khối lượng (ZnO nguyên chất chỉ đạt được 75%). Ngoài ra, nghiên cứu cũng khảo sát đánh giá sự tồn tại và vai trò của electron và lỗ trống quang sinh tới quá trình phân hủy MB. Kết quả thu được từ nghiên cứu chỉ ra rằng, lỗ trống h^+ đóng vai trò là tác nhân chính cho quá trình phân hủy quang của vật liệu ZnO/graphene trong vùng khả kiến. Việc nghiên cứu chế tạo vật liệu ba thành phần: TiO_2 và ZnO biến tính đồng thời bởi nano kim loại quý và nano cacbon tại Việt Nam hiện đang trong giai đoạn nghiên cứu và các công bố liên quan tới vật liệu này tương đối hiếm. Năm 2023, nhóm nghiên cứu của tác giả Nguyễn Thị Phương Anh công bố tổng hợp vật liệu tổ hợp ba thành phần GO/ TiO_2 dạng ống/Ag bằng phương pháp chiếu xạ tia γ với tỉ lệ về khối lượng của GO: TiO_2 :Ag là 2:1:2. Vật liệu tổ hợp đã được ứng dụng trong việc loại bỏ chất màu RhB trong môi trường nước. Năm 2024, tác giả Nguyễn Minh Nhật đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp rGO/ZnO-Ag bằng phương pháp khử hóa học kết hợp với các phản ứng trong dung dịch. Tác giả chỉ ra rằng, ZnO-Ag đóng vai trò là thành phần hấp thụ ánh sáng tạo ra các hạt mang điện trong khi đó rGO đóng vai trò là lớp truyền dẫn electron. Tuy nhiên, nghiên cứu của

tác giả chỉ dừng tới việc chế tạo vật liệu và đo dòng quang điện tạo thành của vật liệu mà chưa đánh giá được khả năng xúc tác quang của vật liệu trong quá trình phân hủy các chất ô nhiễm.

1.5. Kết luận

Trên cơ sở nghiên cứu tài liệu tổng quan, có thể rút ra một số nhận xét sau:

Quá trình biến tính các vật liệu xúc tác quang truyền thống bao gồm TiO_2 và ZnO bằng kim loại quý và graphene đã và đang được rất nhiều nhóm tác giả trong và ngoài nước quan tâm nghiên cứu. Quá trình phân hủy chất hữu cơ sử dụng vật liệu TiO_2 và ZnO biến tính với Ag hoặc graphene xảy ra với hiệu suất cao hơn so với khi chưa biến tính. Tuy nhiên, các nghiên cứu hiện nay vẫn đang tập trung chủ yếu biến tính TiO_2 và ZnO bởi đơn thành phần hoặc nano kim loại quý hoặc graphene, các nghiên cứu liên quan tới tổ hợp vật liệu ba thành phần (xúc tác truyền thống, nano kim loại quý và graphene) cho quá trình xúc tác quang phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước vẫn còn tương đối ít đặc biệt là ở Việt Nam. Với vật liệu nano cacbon mới (N-GQDs), quá trình nghiên cứu vẫn đang trong giai đoạn đầu phát triển. Việc sử dụng đồng thời N-GQDs và nano kim loại quý biến tính bề mặt TiO_2 và ZnO theo nghiên cứu vẫn chưa có công bố.

- Các nhận xét trên là cơ sở để thực hiện luận án “**Nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác quang trên nền TiO_2 , ZnO biến tính bởi chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và nano bạc**”.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Luận án tập trung nghiên cứu vật liệu TiO_2 , ZnO biến tính bởi chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và nano kim loại quý Ag, bao gồm:

1. Phương pháp chế tạo các vật liệu tổ hợp.
2. Cấu trúc và tính chất hóa lý của các vật liệu tổ hợp.
3. Ảnh hưởng của các yếu tố tổng hợp (phương pháp xử lý, điều kiện chế tạo) đến đặc trưng cấu trúc, hình thái học và tính chất hóa lý của vật liệu.
4. Khả năng xúc tác quang của vật liệu tổ hợp trong xử lý xanh methylene trong môi trường nước gây ô nhiễm.

Luận án nhằm làm rõ mối quan hệ giữa cấu trúc - tính chất - hiệu suất xúc tác quang, từ đó đề xuất phương pháp tối ưu để chế tạo vật liệu TiO_2 , ZnO biến tính bởi chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và nano kim loại quý Ag.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu

2.2.1.1. Hóa chất sử dụng

Các hóa chất được sử dụng trong luận án có nguồn gốc từ Đức, Trung Quốc và Việt Nam (**Bảng 2.1**)

Bảng 2.1. Danh mục hóa chất sử dụng

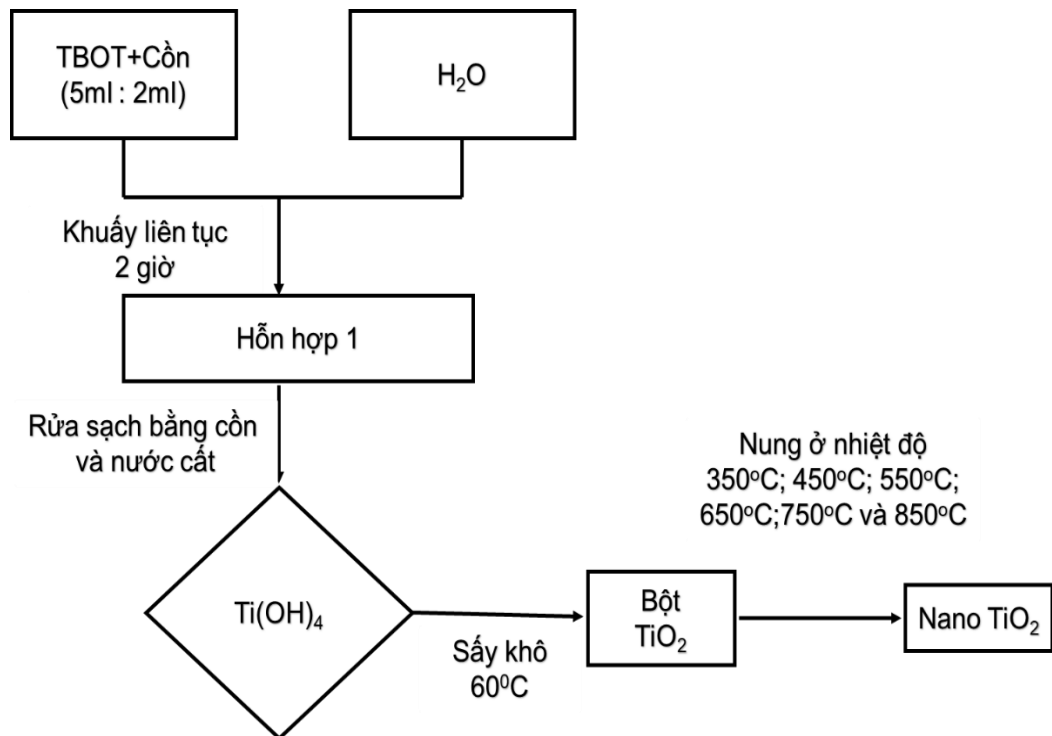
STT	Hóa chất	Thông số kỹ thuật	Hãng sản xuất
1	Titanium butoxide $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	Độ tinh khiết > 97%	Merck – Đức
2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Độ tinh khiết > 99,5%	Damao chemical reagent factory - Trung Quốc
3	Axit citric monohydrate $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$	Độ tinh khiết > 99,5%	Xilong Scientific – Trung Quốc
4	Urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Độ tinh khiết > 99%	Xilong Scientific – Trung Quốc
5	AgNO_3	Độ tinh khiết > 99,0%	Merck – Đức

6	Ethanol tuyệt đối C_2H_5OH	Độ tinh khiết > 99,7%	GHTech – Trung Quốc
7	NaOH	Độ tinh khiết > 96%	Xilong Scientific – Trung Quốc
8	Nước cất	Tinh khiết Độ dẫn < $0,02 \mu S.cm^{-1}$	Phòng TN hóa – Trường ĐH Xây Dựng

2.2.1.2. Chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và kim loại quý Ag

a. Chế tạo vật liệu TiO_2

TiO_2 được chế tạo bằng phương sol – gel kết hợp nung ở nhiệt độ cao (**Hình 2.1**) [147].



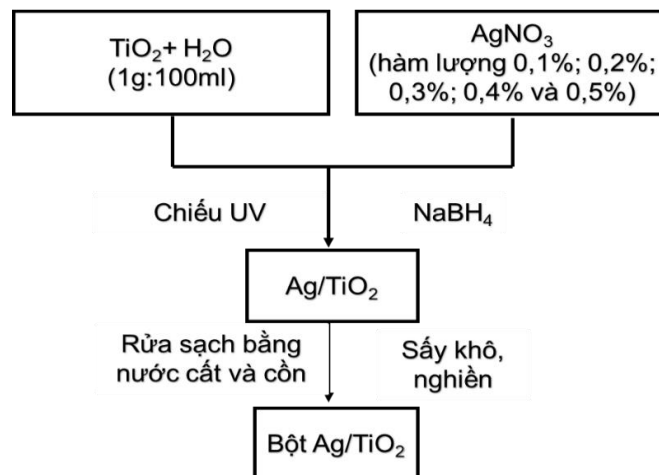
Hình 2.1. Sơ đồ chế tạo vật liệu TiO_2

+ Giai đoạn 1: Titanium butoxide (TBOT) được hòa tan trong cồn tuyệt đối với tỉ lệ về thể tích 5 : 2. Sau đó, toàn bộ dung dịch TBOT trong cồn được phân tán đều trong nước trong điều kiện khuấy từ liên tục cho đến khi tạo được hỗn hợp đồng nhất. Chất rắn là các hạt nano $Ti(OH)_4$ tạo thành sẽ được tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp ly tâm tốc độ 4000 vòng/phút trong thời gian 10 phút và được rửa thật kỹ bằng nước cất và cồn tuyệt đối. Chất rắn được thu hồi và sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ $60^\circ C$ cho tới khi khối lượng không đổi. Sản phẩm thu được là TiO_2 .

+ Giai đoạn 2: TiO_2 đã chế tạo ở giai đoạn 1 sẽ được đem đi nung ở nhiệt độ cao trong điều kiện không khí. Nhiệt độ nung được thay đổi từ 350°C , 450°C , 550°C , 650°C , 750°C và 850°C . Các mẫu để nguội và nghiền mịn bằng cối sứ và lưu trữ trong bình hút ẩm cho các thí nghiệm nghiên cứu tiếp theo.

b. Chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính kim loại quý Ag

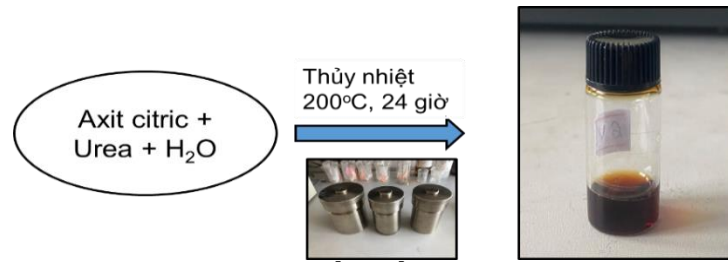
Vật liệu biến tính nano Ag/ TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học kết hợp chiếu ánh sáng tử ngoại. Phân tán bột nano TiO_2 đã được chế tạo vào nước cất. Hỗn hợp được khuấy liên tục trong 30 phút. Thêm dung dịch AgNO_3 với hàm lượng thay đổi từ 0,1% đến 0,5% và lượng vừa đủ chất khử NaBH_4 vào dung dịch chứa TiO_2 . Hỗn hợp này được khuấy liên tục bằng chiếu xạ UV ở bước sóng 265 nm trong 1 giờ. Trong quá trình phản ứng, dưới tác dụng của chất khử và tia UV, các ion Ag^+ sẽ bị khử thành các nano Ag bám trên bề mặt nano TiO_2 . Sau khi phản ứng kết thúc, Ag/ TiO_2 hình thành được tách ra khỏi dung dịch bằng cách ly tâm ở tốc độ 4000 vòng/phút trong 10 phút. Vật liệu biến tính nano Ag/ TiO_2 được rửa sạch bằng nước cất, cón và sấy khô qua đêm ở 60°C (**Hình 2.2**).



Hình 2.2. Sơ đồ chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính kim loại quý Ag

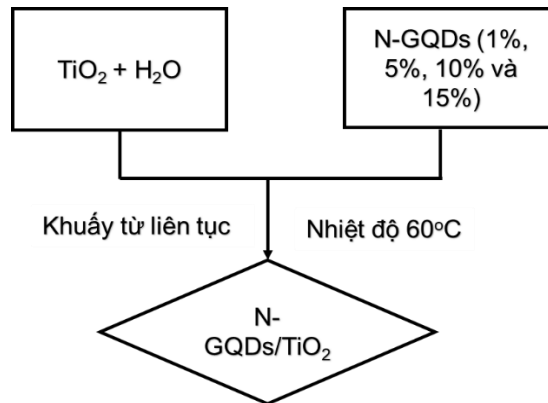
c. Chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nito

Vật liệu N-GQDs được tiến hành tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt như sau: hòa tan 50mg axit citric monohydrate ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$) và 30mg urea trong 50ml nước cất, chuyển toàn bộ sang bình Teflon dung tích 150ml, sau đó thủy nhiệt ở nhiệt độ 200°C trong thời gian 24 giờ (**Hình 2.3**). Dung dịch tạo thành có màu nâu và phát huỳnh quang ánh sáng xanh dưới sự chiếu xạ của đèn UV, điều đó cho thấy N-GQDs đã được hình thành. N-GQDs sẽ được tách ra khỏi nước bằng phương pháp sấy lạnh.



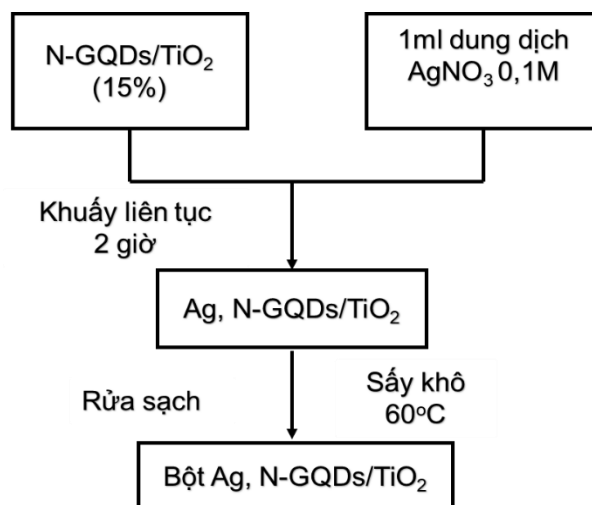
Hình 2.3. Sơ đồ chế tạo vật liệu N-GQDs

Vật liệu N-GQDs/TiO₂ được chế tạo bằng phương pháp trộn đơn giản (**Hình 2.4**). Trước tiên, TiO₂ đã chế tạo được phân tán vào trong 500 ml nước cất để tạo hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, N-GQDs với các hàm lượng 1%, 5%, 10% và 15% được thêm vào, dung dịch được khuấy liên tục ở nhiệt độ 60°C trong thời gian 2 giờ. Tiếp theo, hỗn hợp được để nguội tới khi đạt nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được là N-GQDs/TiO₂ sẽ được rửa sạch, sấy khô ở nhiệt độ 60°C qua đêm và bảo quản trong bình hút ẩm.



Hình 2.4. Sơ đồ chế tạo vật liệu TiO₂ biến tính bởi N-GQDs

d. Chế tạo vật liệu TiO₂ biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và kim loại quý Ag



Hình 2.5. Sơ đồ chế tạo vật liệu Ag,N-GQDs/TiO₂

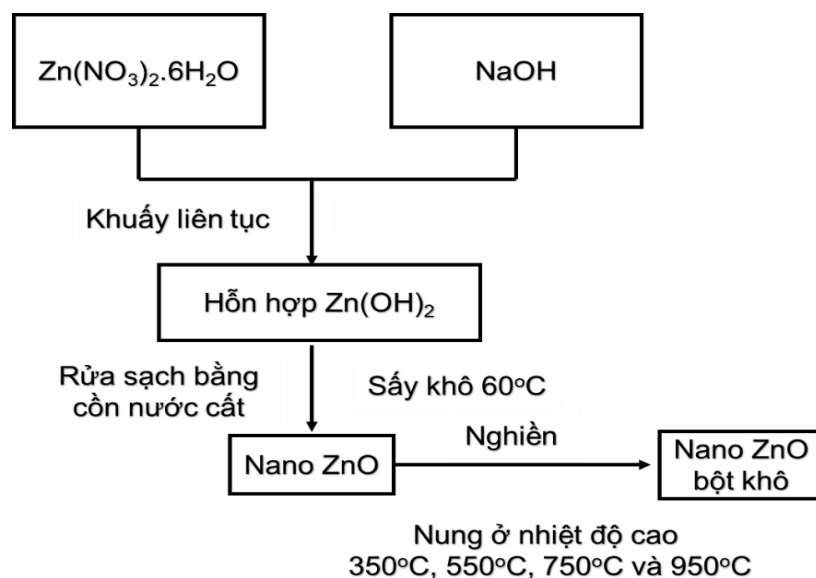
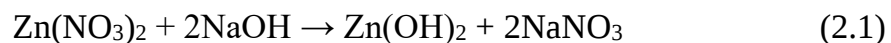
Vật liệu hai thành phần N-GQDs/TiO₂ với hàm lượng 15% được lựa chọn để làm tiền chất sử dụng cho quá trình tổng hợp vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/TiO₂. Quy trình tổng hợp được bắt đầu bằng việc phân tán vật liệu N-GQDs/TiO₂ trong 150ml nước cất. Hỗn hợp được khuấy liên tục trong thời gian 1 giờ để tạo ra hỗn hợp đồng nhất. Tiếp theo, dung dịch AgNO₃ được thêm vào. N-GQDs có tính khử tốt sẽ khử ion kim loại Ag⁺ thành Ag⁰. Hỗn hợp được khuấy trong thời gian 5 giờ để quá trình khử xảy ra hoàn toàn. Vật liệu thu được là vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/TiO₂. Sau đó, vật liệu được rửa sạch, sấy khô và bảo quản trong bình hút ẩm (**Hình 2.5**).

2.2.1.3. Chế tạo vật liệu ZnO biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và kim loại quý Ag

a. Chế tạo vật liệu ZnO

Vật liệu nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp sol - gel như sau: cho NaOH và tiền chất Zn(NO₃)₂.6H₂O phản ứng vừa đủ với nhau theo tỉ lệ mol 1:2 (2.1). Tiếp theo, sản phẩm sẽ được tiến hành ly tâm, rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ hoàn toàn ion NO₃⁻ hấp phụ trên bề mặt kết tủa trắng Zn(OH)₂. Sau đó, Zn(OH)₂ sẽ được sấy khô ở nhiệt độ 60°C để tách nước hình thành nano ZnO (2.2). Vật liệu ZnO tiếp tục được đem đi xử lý nhiệt tại nhiệt độ khảo sát: 350°C, 550°C, 750°C và 950°C (**Hình 2.6**) [148].

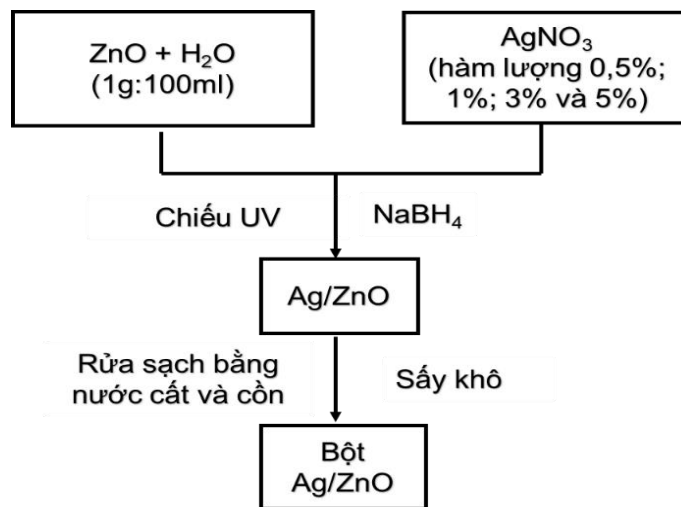
Các phương trình phản ứng xảy ra như sau:



Hình 2.6. Sơ đồ chế tạo vật liệu ZnO

b. Chế tạo vật liệu ZnO biến tính kim loại quý Ag

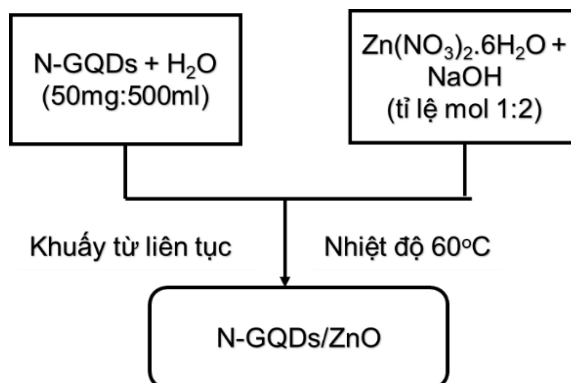
Việc biến tính ZnO bởi kim loại quý Ag cũng được thực hiện bằng phương pháp khử hóa học kết hợp với chiếu tia UV. Đầu tiên, hòa tan 1g nano ZnO đã chế tạo vào trong nước trong thời gian 1 giờ. Tiếp theo, tiền chất AgNO_3 được thêm từ từ vào dung dịch sao cho ion Ag^+ hấp phụ lên trên bề mặt của ZnO. Trong quá trình khử, một lượng vừa đủ NaBH_4 được thêm vào. Hỗn hợp sẽ được khuấy liên tục dưới đèn UV trong thời gian 1 giờ. Kết tủa thu được là Ag/ZnO (màu nâu) được rửa sạch, sấy khô và bảo quản trong bình hút ẩm (**Hình 2.7**).



Hình 2.7. Sơ đồ chế tạo vật liệu ZnO biến tính kim loại quý Ag

c. Chế tạo vật liệu ZnO biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nito

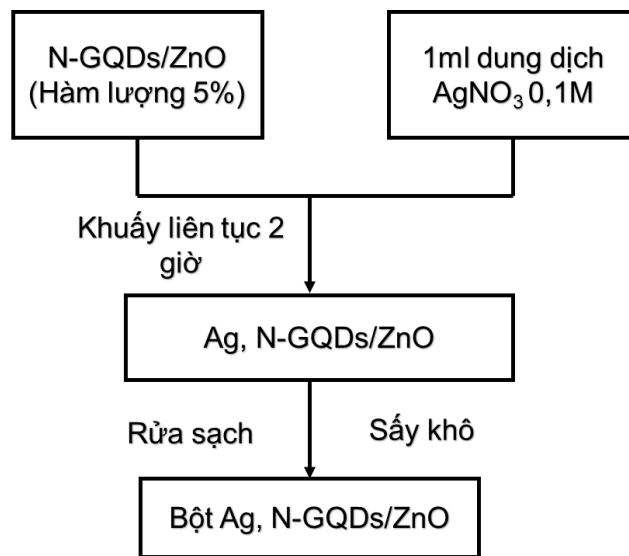
Vật liệu ZnO được biến tính bởi N-GQDs sẽ được chế tạo theo các bước như sau: trước tiên 50 mg N-GQDs được phân tán đều trong 500 ml H₂O và khuấy liên tục trong thời gian 1 giờ. Sau đó, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và NaOH với tỉ lệ 1:2 về số mol được phân tán vào trong dung dịch và hỗn hợp được khuấy liên tục trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ 60°C. Sản phẩm thu được là N-GQDs/ZnO sẽ được rửa, ly tâm và sấy khô ở trong tủ sấy ở điều kiện nhiệt độ 60°C (**Hình 2.8**).



Hình 2.8. Sơ đồ chế tạo vật liệu ZnO biến tính bởi N-GQDs

d. Chế tạo vật liệu ZnO biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nito và kim loại quý Ag

Trong giai đoạn đầu tiên, vật liệu N-GQDs/ZnO đã tổng hợp sẽ được phân tán trong môi trường nước bằng khuấy từ liên tục trong thời gian 1 giờ với tốc độ 400 vòng/phút. Tiếp theo, nhỏ từ từ dung dịch AgNO_3 và khuấy hỗn hợp liên tục trong thời gian 5 giờ. N-GQDs sẽ khử ion Ag^+ thành kim loại Ag. Các hạt nano Ag hình thành sẽ được phân tán ngay trên bề mặt vật liệu N-GQDs/ZnO. Kết tủa nâu thu được là Ag, N-GQDs/ZnO sẽ được tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp ly tâm (4000 vòng/phút). Cuối cùng, vật liệu sẽ được rửa sạch vài lần bằng nước cất, còn tuyệt đối và sấy khô đến khối lượng không đổi (**Hình 2.9**).



Hình 2.9. Sơ đồ chế tạo vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO

2.2.2. Phương pháp nghiên cứu hình thái cấu trúc của vật liệu

2.2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X (XRD) là một phương pháp phân tích được sử dụng rộng rãi để xác định các vật liệu có cấu trúc tinh thể (ví dụ như các khoáng vật hoặc các hợp chất vô cơ...). Phương pháp cung cấp thông tin về cấu trúc pha tinh thể và độ tinh khiết của pha tinh thể của vật liệu chế tạo được. Sự tương tác của tia X với các mặt phẳng mạng tinh thể của vật liệu và mối tương quan giữa chúng được thể hiện thông qua phương trình toán học của định luật Bragg như sau:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.3)$$

Trong đó: λ là bước sóng tia X, d là khoảng cách giữa hai mặt phẳng mạng tinh thể, θ là góc nhiễu xạ, n là các số nguyên dương. Để xảy ra nhiễu xạ thì bức xạ chiếu tới phải có bước sóng bằng nguyên lần khoảng cách giữa hai mặt phẳng mạng

tinh thể. Bước sóng của tia X tương đương với khoảng cách giữa các nguyên tử trong cấu trúc tinh thể, sẽ tương tác với electron trong nguyên tử và gây ra hiện tượng nhiễu xạ. Vì vậy, tia X được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của một mẫu vật liệu bất kì. Trong phương trình Bragg sẽ xác định giá trị của 2θ và giá trị của d và λ là cố định. Để tạo ra chùm tia X trong hệ thống máy nhiễu xạ tia X, một chùm điện tử electron được tăng tốc điện tử trong máy gia tốc và bắn vào bia kim loại. Các electron năng lượng cao này sẽ ion hóa lớp vỏ nguyên tử phía trong tạo ra một “lỗ trống” tại lớp này. Một electron lớp ngoài sẽ nhảy vào chiếm lỗ trống và giải phóng năng lượng chênh lệch dưới dạng tia X có bước sóng đặc trưng.

Thành phần pha và cấu trúc tinh thể của các mẫu vật liệu đã chế tạo được phân tích bằng hệ thống XRD – D8 Advance, Bruker, Đức – Viện Hóa học, Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các thông số đo bao gồm 2 theta từ 10° - 70° , góc dừng $0,03^\circ$, thời gian dừng 0,7 giây và công suất ống phát tia X 40kV và 30mA, bước sóng tia X 0,15418nm.

2.2.2.2. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) là phương pháp hiệu quả trong việc xác định hình thái cấu trúc bề mặt của vật liệu bằng cách chiếu một chùm electron năng lượng lớn tới vật liệu cần nghiên cứu. Các electron khi chuyển động sẽ tương đương với một sóng có bước sóng được tính theo phương trình:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2eV \cdot m}} \quad (2.4)$$

Trong đó: λ là bước sóng tạo bởi dòng electron chuyển động (m), h là hằng số Franck, m là khối lượng của electron ($m = 9,1.10^{-31}\text{kg}$). Mặt khác, độ phân giải $r \approx \lambda/2$. Nếu thay đổi giá trị điện áp tăng tốc chuyển động của electron ta sẽ thu được các bước sóng có giá trị khác nhau. Phương pháp kính hiển vi điện tử cho phép thu được hình ảnh của các vật liệu kích thước cỡ nano mét.

Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của vật liệu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét được tiến hành trên hệ máy HITACHI S-4800, USA tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.2.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HRTEM

Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HRTEM) là phương pháp sử dụng chùm tia electron để xuyên qua mẫu vật liệu. Các electron này tương tác với các nguyên tử trong mẫu, tạo ra các tín hiệu mà kính hiển vi thu nhận và xử lý để tạo ra hình ảnh. HRTEM có khả năng hiển thị cấu trúc tinh thể, các mặt

phẳng mạng, các pha tinh thể và các khuyết tật trong mẫu vật liệu với độ phân giải rất cao.

Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao được tiến hành đo đặc sử dụng máy JEM 2100, Jeol, Nhật Bản, tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Thế phát 200 kV với sợi đốt LaB_6

2.2.2.4. Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) là phương pháp phân tích công cụ xác định sự có mặt và số lượng các nhóm chức trong cấu trúc hóa học mẫu chất. Số sóng thường được sử dụng trong phổ hồng ngoại từ 1400 cm^{-1} đến 400 cm^{-1} . Bức xạ hồng ngoại tương tác với các phân tử gây ra dao động phân tử: dao động kéo dài và dao động uốn cong các liên kết. Mỗi vùng hấp thụ cực đại trong phổ FTIR tương ứng với một dao động cụ thể của liên kết phân tử. Bằng cách phân tích vị trí, hình dạng và cường độ của các vùng cực đại, người ta có thể xác định các nhóm chức có trong mẫu và thu được thông tin định lượng về nồng độ của chúng.

Phổ FTIR xác định nhóm chức có mặt trong vật liệu được đo đặc bằng hệ thống FTIR của hãng Perkin Elmer – Mỹ, phòng Hóa được, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với số sóng từ 400 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1} .

2.2.2.5. Phương pháp đo phổ tán xạ năng lượng tia X

Khi bắn chùm điện tử tốc độ cao vào mẫu phân tích, các electron này sẽ va chạm với các electron nguyên tử làm tách chúng ra và để lại một lỗ trống. Các electron của nguyên tử ở lớp ngoài sẽ di chuyển vào vị trí lỗ trống giải phóng năng lượng dạng tia X. Năng lượng của tia X phát xạ sẽ phụ thuộc vào bản chất của nguyên tố. Do mỗi một nguyên tố có các lớp electron có năng lượng xác định, khi electron lớp ngoài nhảy vào lấp đầy lỗ trống bên trong thì giải phóng năng lượng xác định. Kết quả là từ các tia X phát xạ thu được ta có thể biết thông tin về thành phần nguyên tố hóa học có trong mẫu.

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) xác định thành phần các nguyên tố cũng được tiến hành đo đặc trên hệ máy HITACHI S-4800, USA tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.2.6. Phương pháp đo phổ quang điện tử tia X

Quang phổ điện tử tia X (XPS) là một kỹ thuật dùng để phân tích nguyên tố, thành phần và trạng thái liên kết hóa học bằng cách chiếu tia X lên trên bề mặt của mẫu và đo động năng của electron phát xạ ra sau khi chiếu tia X. Khi chiếu chùm photon (ánh sáng) vào mẫu phân tích, các electron trong mẫu sẽ hấp thụ năng lượng, chúng sẽ tách ra khỏi mẫu với một động năng xác định. Năng lượng của các electron

bị tách ra này sẽ được phân tích bởi một thiết bị ghi nhận (detector). Các electron có năng lượng khác nhau sẽ di chuyển tới detector theo các hướng khác nhau. Tại đây năng lượng liên kết sẽ được tính theo phương trình:

$$E_{\text{liên kết}} = E_{\text{photon}} - (E_{\text{động năng}} + \rho) \quad (2.5)$$

Trong đó: $E_{\text{liên kết}}$ là năng lượng liên kết của một electron đối với hạt nhân, E_{photon} là năng lượng của tia X được sử dụng trong máy phổ, $E_{\text{động năng}}$ là động năng của electron sau khi tách khỏi nguyên tử, ρ là hàm công. Tất cả các giá trị hàm công, năng lượng của photon đã biết trước, động năng của electron sau khi tách khỏi sẽ được xác định bằng detector, chỉ có năng lượng liên kết là giá trị chưa biết, và có thể tính toán theo phương trình. Các electron càng ở xa hạt nhân năng lượng cần cung cấp để tách chúng ra khỏi nguyên tử càng nhỏ. Các electron trong các phân lớp s, p, d... cũng có giá trị năng lượng liên kết khác nhau. Bằng cách thể hiện được năng lượng liên kết của electron thoát ra khỏi vật liệu, XPS cho phép xác định được thành phần hóa học và trạng thái oxi hóa của các nguyên tố có mặt trong vật liệu nghiên cứu.

Liên kết hóa học và trạng thái của mẫu được đo bằng phương pháp quang phổ quang điện tử tia X (hệ thống XPS, PHI ESCA 5600, với bức xạ Al K α đơn sắc) tại khoa Vật lý, trường Đại học Genova, Italia.

2.2.2.7. Phương pháp đo phổ huỳnh quang

Phương pháp đo phổ huỳnh quang (PL) là một phương pháp phân tích quang học không phá hủy mẫu để xác định bước sóng phát xạ của một mẫu có khả năng phát quang. Khi ánh sáng được chiếu tới mẫu phân tích, một quá trình kích thích của photon sẽ bắt đầu và gây ra quá trình hấp thụ năng lượng của vật liệu. Các electron sau khi hấp thụ năng lượng của ánh sáng sẽ di chuyển từ trạng thái cân bằng lên trạng thái kích thích sau đó lại quay trở lại vị trí cân bằng, năng lượng dư thừa này có thể phát xạ hoặc không phát xạ.

Phổ huỳnh quang PL được đo trên hệ HR 550 của Horiba, tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.2.8. Phương pháp đo phổ Raman

Phổ Raman là một kỹ thuật phân tích hóa học không phá hủy cung cấp thông tin chi tiết về cấu trúc hóa học, pha và đa hình, tinh thể và tương tác phân tử. Nó dựa trên sự tương tác của ánh sáng với các liên kết hóa học bên trong vật liệu. Một phân tử tán xạ ánh sáng tới từ một nguồn sáng laser cường độ cao. Hầu hết ánh sáng tán xạ có cùng bước sóng với nguồn sáng laser và không cung cấp thông tin hữu ích. Tuy

nhiên, một lượng nhỏ ánh sáng bị tán xạ ở các bước sóng khác, phụ thuộc vào cấu trúc hóa học của chất phân tích được gọi là tán xạ Raman. Phổ Raman có một số đỉnh, cho thấy cường độ và vị trí bước sóng của ánh sáng tán xạ Raman. Mỗi đỉnh tương ứng với một dao động liên kết phân tử cụ thể.

Trong luận án này, phổ Raman được thực hiện trên thiết bị Horiba Scientific tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.2.9. Phổ hấp thụ UV-Vis

Hầu hết mọi phân tử đều có khả năng hấp thụ ánh sáng tại bước sóng xác định. Các electron ở trạng hấp thụ ánh sáng sẽ di chuyển từ trạng thái cơ bản có năng lượng thấp sang trạng thái kích thích có năng lượng cao hơn. Mặt khác, khả năng hấp thụ ánh sáng càng tốt thì cường độ đỉnh hấp thụ càng cao. Ngoài ra, dựa vào phổ hấp thụ UV-Vis có thể xác định được năng lượng vùng cấm của vật liệu bán dẫn tổ hợp dựa trên mối liên hệ Tauc và Davis – Mott. Mối liên hệ Tauc và Davis – Mott được thể hiện theo phương trình:

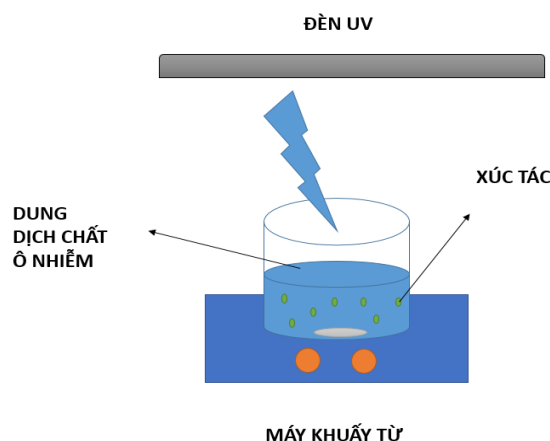
$$(\alpha h\nu)^n = K \cdot (h\nu + E_g) \quad (2.6)$$

Trong đó: α là hệ số hấp thụ, h là hằng số Planck ($6,625 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$), ν là tần số (Hz), K là hằng số độc lập năng lượng và E_g là năng lượng vùng cấm (eV).

Các phép đo phổ hấp thụ được tiến hành trên hệ máy quang phổ UV-VIS-NIR, nhãn hiệu Cary 5000, Varian USA tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, với dải phổ làm việc của máy từ 200 nm đến 3000 nm.

2.2.3. Phương pháp nghiên cứu khả năng xúc tác quang của vật liệu

Các thí nghiệm đã được thực hiện cho quá trình phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ sử dụng hệ xúc tác quang được thể hiện trong **Hình 2.10**.



Hình 2.10. Mô hình thí nghiệm phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ

Quá trình phân hủy được tiến hành trong một hệ phản ứng quang bên ngoài phủ một lớp nước chảy liên tục, điều này đảm bảo cho nhiệt độ của phản ứng không thay đổi trong suốt quá trình thực nghiệm. Tất cả các mẫu thí nghiệm sẽ được điều chỉnh với tốc độ khuấy như nhau (450 vòng/phút), được tiến hành ở cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất khí quyển, pH của dung dịch là pH của chất ô nhiễm sau khi được hòa tan vào trong nước. Một đèn UV hoặc đèn khả kiến như nguồn sáng trắng, được đặt ở bên trên hệ phản ứng. Khoảng cách từ đèn tới bề mặt dung dịch là 20cm và được cố định không đổi. Trước khi chiếu sáng, dung dịch được khuấy từ liên tục trong một khoảng thời gian trong bóng tối để đạt được cân bằng hấp phụ và phân tán các hạt nano xúc tác trong dung dịch chất ô nhiễm. Một lượng nhỏ dung dịch sẽ được lấy ra trong các khoảng thời gian nhất định, lọc, quay ly tâm để tách chất bột rắn và chất lỏng trong dung dịch. Khả năng phân hủy chất ô nhiễm sẽ được xác định bằng đo phổ UV-Vis.

Quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ trong môi trường nước sử dụng các vật liệu xúc tác quang được chia làm hai giai đoạn:

- Giai đoạn 1 - hấp phụ: 100ml dung dịch hợp chất hữu cơ (được pha bằng cách hòa tan ô nhiễm hữu cơ rắn vào trong nước cất) và xúc tác sẽ được khuấy đều trong điều kiện không có ánh sáng trong thời gian 30 phút để thực hiện quá trình cân bằng hấp phụ - giải hấp. Hàm lượng xúc tác, thể tích dung dịch và nồng độ chất hữu cơ sẽ được điều chỉnh tùy vào từng loại xúc tác như trong **Bảng 2.2**.

- Giai đoạn 2 - phản ứng xúc tác quang: các loại đèn Philip UV công suất 15W (bước sóng 254 nm) hoặc đèn Rạng Đông với ánh sáng khả kiến công suất 6 W (bước sóng dài hơn 450 nm) được sử dụng để thực hiện quá trình xúc tác quang. Tại những khoảng thời gian như nhau (10 phút đối với đèn UV và 1 giờ đối với ánh sáng khả kiến), 2ml dung dịch sẽ được lấy ra, ly tâm và phân tích để tìm ra nồng độ hợp chất hữu cơ còn lại trong dung dịch.

Do sự khác nhau về hoạt tính xúc tác và để tối ưu hóa hiệu suất phân hủy các hợp chất hữu cơ của mỗi loại vật liệu, các thông số thí nghiệm phản ứng xúc tác quang sẽ được điều chỉnh và lựa chọn sao cho phù hợp nhất trong từng thí nghiệm (**Bảng 2.2**).

Bảng 2.2. Thông số thí nghiệm phản ứng xúc tác quang của các loại vật liệu

Vật liệu	Chất ô nhiễm	Hàm lượng xúc tác (mg)	Nồng độ chất ô nhiễm (ppm)	Thời gian chiếu sáng	Thể tích dung dịch (ml)	Ánh sáng
----------	--------------	------------------------	----------------------------	----------------------	-------------------------	----------

TiO ₂	MB	20	5	50 phút	100	UV
	RhB	20	5	50 phút	100	UV
Ag/TiO ₂	MB	7,5	16	150 phút	25	UV
N-GQDs/TiO ₂	MB	20	10	5 giờ	100	Khả kiến
Ag, N-GQDs/TiO ₂	MB	20	10	5 giờ	100	Khả kiến
ZnO	MB	50	5	50 phút	100	UV
Ag/ZnO	MB	50	5	50 phút	100	UV
	Caffeine	10	10	60 phút	100	Khả kiến
N-GQDs/ZnO	MB	50	5	5 giờ	100	Khả kiến
Ag, N-GQDs/ZnO	MB	50	5	5 giờ	100	Khả kiến

** Xác định nồng độ hợp chất hữu cơ ô nhiễm còn lại sau quá trình phân hủy quang*

Trong quá trình khảo sát khả năng phân hủy hợp chất hữu cơ dưới sự chiếu sáng của ánh sáng đối với các vật liệu đã chế tạo, phương pháp quang phổ hấp thụ (UV-Vis) được sử dụng.

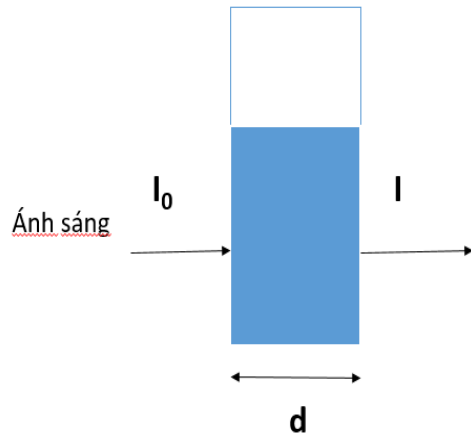
Nồng độ của hợp chất hữu cơ thay đổi sẽ tạo ra màu khác nhau, dẫn đến độ hấp thụ quang khác nhau. Độ hấp thụ quang được xác định theo phương trình của định luật Lamber-Beer:

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot C \cdot d \quad (2.7)$$

Trong đó:

- A: Độ hấp thụ quang
- I₀: Cường độ ánh sáng chiếu tới mẫu

- I: Cường độ ánh sáng truyền qua mẫu
- ε : Độ hấp thụ riêng
- C: Nồng độ mol/l của mẫu phân tích
- d: Chiều dày của mẫu (cm)



$\lg \frac{I_0}{I}$ hay A có quan hệ tuyến tính với nồng độ hợp chất hữu cơ C. Bằng phương pháp đường chuẩn ta có thể xác định được nồng độ của chất ô nhiễm bất kì theo đồ thị (**Phụ lục**).

* *Xác định hiệu suất phân hủy sau thời gian t*

Gọi thời điểm ban đầu nồng độ chất ô nhiễm hữu cơ là C_1 , ta có:

$$\lg \frac{I_0}{I_1} = A_1 = \varepsilon \cdot C_1 \cdot d \quad (2.8)$$

Sau thời gian phân hủy t, nồng độ chất ô nhiễm hữu cơ còn lại là C_2 , ta có:

$$\lg \frac{I_0}{I_2} = A_2 = \varepsilon \cdot C_2 \cdot d \quad (2.9)$$

Hiệu suất phân hủy sẽ là:

$$\%H = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\% \quad \text{hoặc} \quad \%H = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100\% \quad (2.10)$$

* *Xác định động học phản ứng*

Phương trình phụ thuộc nồng độ chất ô nhiễm theo thời gian t được thể hiện theo phương trình động học dưới đây:

- Động học bậc 1:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (2.11)$$

Ý nghĩa:

+ Tốc độ phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ chất phản ứng: Phương trình bậc 1 giả định rằng tốc độ phân hủy chất ô nhiễm tỷ lệ thuận với nồng độ của nó. Điều này thường đúng khi nồng độ chất phản ứng thấp, hoặc khi các vị trí hoạt động trên bề mặt xúc tác không bị bão hòa.

+ Áp dụng phổ biến: Mô hình động học bậc 1 rất phổ biến trong nghiên cứu xúc tác quang, đặc biệt khi nồng độ chất xúc tác được giữ cố định và lượng ánh sáng chiếu vào là không đổi. Nó thường phù hợp với dữ liệu thực nghiệm trong nhiều trường hợp.

+ Chỉ số hiệu quả: Hằng số tốc độ k cung cấp một chỉ số định lượng về hiệu quả của quá trình xúc tác quang. Giá trị k càng lớn thì tốc độ phân hủy chất ô nhiễm càng nhanh.

- Động học bậc 2:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (2.12)$$

Trong đó: C_0 và C là nồng độ chất màu tại thời điểm ban đầu và thời điểm t , t là thời gian phản ứng, k là hằng số tốc độ phản ứng.

Ý nghĩa:

+ Tốc độ phụ thuộc vào bình phương nồng độ: Phương trình bậc 2 giả định rằng tốc độ phân hủy tỷ lệ thuận với bình phương nồng độ chất phản ứng. Điều này có thể xảy ra khi có sự tương tác giữa hai phân tử chất phản ứng, hoặc khi quá trình hấp phụ trên bề mặt xúc tác đóng vai trò quan trọng hơn và các vị trí hoạt động có thể bị bão hòa.

+ Áp dụng trong các trường hợp nồng độ cao: Đôi khi, động học bậc 2 phù hợp hơn với dữ liệu thực nghiệm ở nồng độ chất phản ứng cao hơn, nơi mà các vị trí trên bề mặt xúc tác có thể trở nên bão hòa.

+ Cơ chế phức tạp hơn: Việc phản ứng tuân theo động học bậc 2 thường cho thấy một cơ chế phản ứng phức tạp hơn so với bậc 1, có thể liên quan đến các bước hấp phụ và phản ứng bề mặt đặc thù.

+ Mô tả khả năng hấp phụ: Trong một số trường hợp, phương trình động học bậc 2 được sử dụng để mô tả động học hấp phụ (chứ không chỉ phản ứng xúc tác), cho thấy rằng tốc độ hấp phụ tỷ lệ với số lượng vị trí hấp phụ chưa bị chiếm giữ.

Để đánh giá quá trình phân hủy chất màu phù hợp với động học bậc 1 hay bậc 2, ta xây dựng đồ thị $-\ln \frac{C}{C_0}$ và $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ theo thời gian t và xét hệ số tương quan R^2 . Giá trị R^2 càng lớn thì mức độ phù hợp càng cao.

Việc xác định phương trình động học nào (bậc 1 hay bậc 2) phù hợp nhất với dữ liệu thực nghiệm sẽ giúp nghiên cứu:

- + Hiểu rõ cơ chế phản ứng: Nó cung cấp thông tin về các bước kiểm soát tốc độ của quá trình xúc tác quang (ví dụ: hấp phụ, phản ứng bề mặt, hoặc khuếch tán).

- + Dự đoán hiệu suất: Cho phép dự đoán nồng độ chất ô nhiễm còn lại sau một thời gian xử lý nhất định.

- + So sánh hiệu quả xúc tác: Giúp so sánh hoạt tính của các vật liệu xúc tác quang khác nhau dựa trên hằng số tốc độ.

- + Tối ưu hóa điều kiện: Hỗ trợ trong việc xác định các điều kiện tối ưu cho quá trình xúc tác quang (ví dụ: nồng độ chất phản ứng ban đầu, liều lượng xúc tác, cường độ ánh sáng).

Phương pháp quang phổ hấp thụ UV-Vis được sử dụng để xác định hàm lượng của hợp chất hữu cơ trong dung dịch được tiến hành trên thiết bị UV-Vis tại phòng thí nghiệm Chất lượng cao, Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.1. Kết quả nghiên cứu đặc trưng và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO_2 biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và kim loại quý Ag

3.1.1. Vật liệu TiO_2

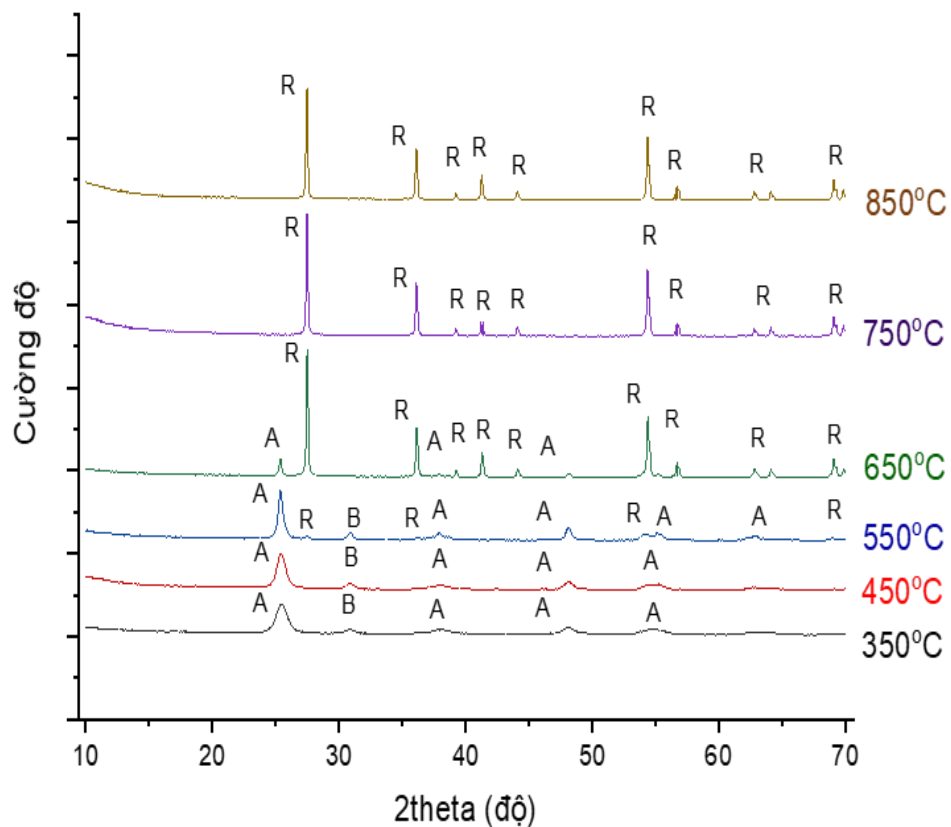
3.1.1.1. Đặc trưng của vật liệu TiO_2

Vật liệu TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp sol - gel kết hợp nung tại các nhiệt độ khác nhau. Các vật liệu chế tạo được, đã được nghiên cứu đặc trưng và hoạt tính xúc tác quang để so sánh và đánh giá sự tác động của nhiệt độ nung tới hình thái cấu trúc cũng như khả năng phân hủy chất màu hữu cơ dưới tác dụng của ánh sáng.

a. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của TiO_2

Giảm đồ nhiễu xạ tia X được sử dụng để phân tích cấu trúc pha tinh thể của mẫu TiO_2 tổng hợp bằng phương pháp sol - gel và được nung ở các nhiệt độ khác nhau trong 3 giờ (**Hình 3.1**). TiO_2 được nung ở nhiệt độ 350°C , giảm đồ XRD bao gồm các tín hiệu cực đại tại vị trí $2\theta = 25,3^\circ$; $37,9^\circ$; $48,1^\circ$ và $55,1^\circ$ tương ứng với mặt phẳng mạng (101), (004), (200), và (211) của pha anatase [10, 149, 150]. Ngoài ra, trên phổ còn xuất hiện thêm một đỉnh nhiễu xạ tại vị trí $30,8^\circ$ tương ứng với mặt phẳng mạng (122) của pha brookite [149]. Với mẫu TiO_2 nung ở 450°C , số lượng và vị trí các đỉnh nhiễu xạ không thay đổi so với mẫu được nung ở nhiệt độ 350°C . Khi nhiệt độ nung tăng lên 550°C , phổ XRD còn xuất hiện thêm các đỉnh tín hiệu có cường độ yếu hơn của pha rutile tại vị trí $2\theta = 27,7^\circ$; $36,1^\circ$; $41,2^\circ$; $54,2^\circ$ và $56,7^\circ$ tương ứng lần lượt với mặt phẳng (110), (101), (111), (211) và (220) của pha rutile [149, 151, 152]. Như vậy, có thể thấy rằng, sau khi nung 3 giờ ở nhiệt độ 550°C , TiO_2 tạo thành sẽ tồn tại ở cả 3 pha tinh thể: anatase với hàm lượng cao nhất đạt 84,05%, brookite và rutile với thành phần pha lần lượt là 11,10% và 4,85% (**Bảng 3.1**). Đối với mẫu TiO_2 được nung ở nhiệt độ 650°C , không thấy xuất hiện đỉnh nhiễu xạ tại $30,8^\circ$, do vậy có thể thấy rằng pha brookite của TiO_2 đã chuyển hóa hoàn toàn sang pha anatase. Ngoài ra, tại nhiệt độ này, cường độ tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng cho pha anatase giảm trong khi đó cường độ tín hiệu của pha rutile tăng lên đáng kể. Nguyên nhân có thể do một phần pha anatase đã được chuyển hóa thành dạng rutile. Miao Song cho rằng trong quá trình chuyển pha các tinh thể anatase sẽ cắt bên phải trước, hình thành một pha trung gian và sau đó cắt bên trái và cuối cùng biến đổi thành pha rutile [153]. Ngoài ra, trong suốt quá trình chuyển pha sự giãn và nén mạng tinh thể diễn ra liên tục. Các khoảng cách giữa các nút mạng có thể giãn rộng tới 14% tạo không gian cho các nguyên tử oxy sắp xếp lại [153, 154, 155]. Bằng những tính toán trên máy tính John Buckeridge thấy rằng để chuyển sang pha rutile cần vượt qua hàng

rào năng lượng khoảng 0,71eV đối với mỗi đơn vị TiO_2 [155]. Như vậy có thể thấy, nếu nung TiO_2 tại 550°C và 650°C trong 3 giờ thì quá trình chuyển pha chỉ xảy ra một phần. Khi nhiệt độ nung được điều chỉnh lên nhiệt độ cao hơn bao gồm 750°C và 850°C, các tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase biến mất, chỉ còn các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha rutile. Tại nhiệt độ lớn hơn 750°C, TiO_2 tồn tại một pha duy nhất là pha rutile với thành phần đạt 100% (**Bảng 3.1**). Sau khi nung các vật liệu được để nguội tới điều kiện nhiệt độ phòng, không hề có sự biến đổi ngược trở lại pha anatase. Như vậy, quá trình chuyển pha dưới tác dụng của nhiệt nung là quá trình xảy ra bất thuận nghịch hay một chiều.



Hình 3.1. *Giản đồ XRD của TiO_2 tổng hợp bằng phương sol – gel và nung ở các nhiệt độ khác nhau*

Ngoài việc cung cấp thông tin liên quan tới cấu trúc pha tinh thể, giản đồ XRD còn cung cấp thông tin liên quan tới kích thước tinh thể tạo thành dựa vào độ rộng của đỉnh nhiễu xạ đặc trưng. Đỉnh nhiễu xạ càng hẹp (hay nhọn) vật liệu có kích thước tinh thể càng lớn. Với vật liệu có kích thước nano mét, đỉnh nhiễu xạ càng giãn rộng [154, 156]. Các vật liệu TiO_2 nung ở các điều kiện khác nhau có kích thước tinh thể được tính theo phương trình Scherrer được thể hiện như trong **Bảng 3.2** [157].

Bảng 3.1. Thành phần pha tinh thể của TiO_2 được nung ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ nung	Brookite (%)	Anatase (%)	Rutile (%)
350°C	12,43	87,57	0
450°C	11,34	88,66	0
550°C	11,1	84,05	4,85
650°C	0	12,12	87,88
750°C	0	0	100
850°C	0	0	100

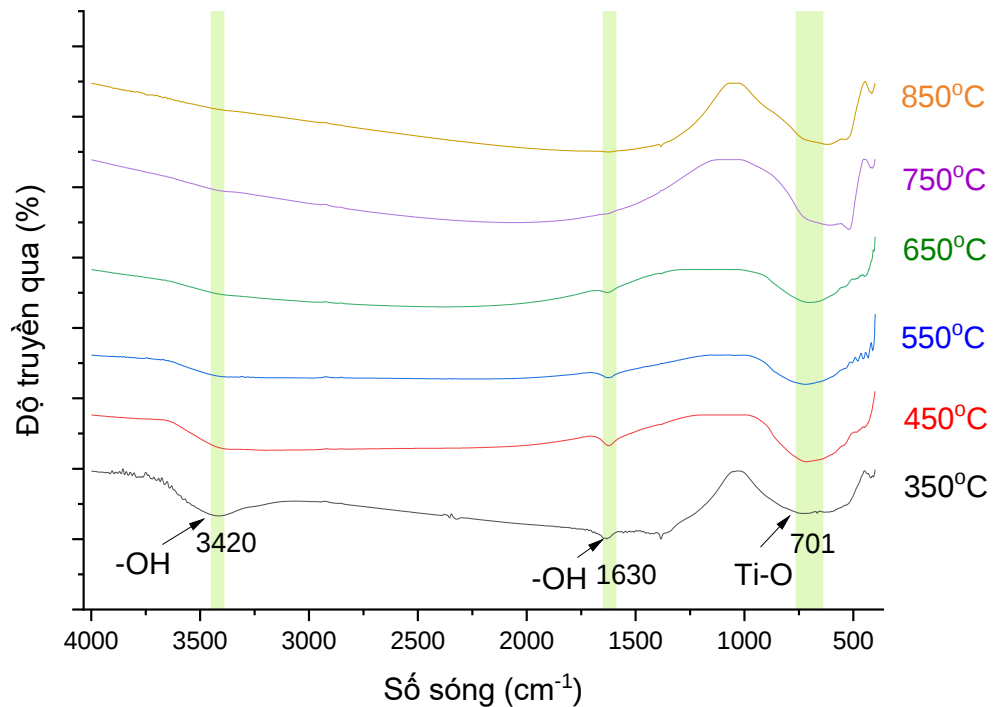
Bảng 3.2. Các thông số mạng tinh thể của các mẫu TiO_2 thu được từ giản đồ XRD

Thông số	350°C	450°C	550°C	650°C	750°C	850°C
Thành phần pha tinh thể	Brookite, Anatase	Brookite, Anatase	Brookite, Anatase, rutile	Anatase, Rutile	Rutile	Rutile
2θ (độ)	25,50	25,50	25,50	27,64	27,64	27,64
Độ rộng $\frac{1}{2}$ pic (radian)	1,04	0,811	0,47	0,18	0,17	0,16
Kích thước pha tinh thể (nm)	15,68	20,10	34,69	90,97	96,32	136,46
(hkl)	101	101	101	110	110	110

Từ **Bảng 3.2**, kích thước tinh thể TiO_2 đã tổng hợp tăng từ 16 đến 140nm khi nhiệt độ nung tăng từ 350°C lên 850°C. Vậy, tại nhiệt độ nung càng cao hạt TiO_2 tạo thành có kích thước tinh thể càng lớn. Anatase bền hơn với kích thước tinh thể nhỏ hơn 34nm trong khi đó rutile là pha bền nhất đối với những kích thước tinh thể lớn hơn [158].

b. Phổ hồng ngoại FT – IR của TiO_2

Các mẫu vật liệu TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol - gel kết hợp nung ở nhiệt độ khác nhau trong thời gian 3 giờ sẽ được đem đi phân tích phổ FTIR để xác định cấu tạo hóa học của mẫu thu được. Kết quả được đưa ra trong (**Hình 3.2**).

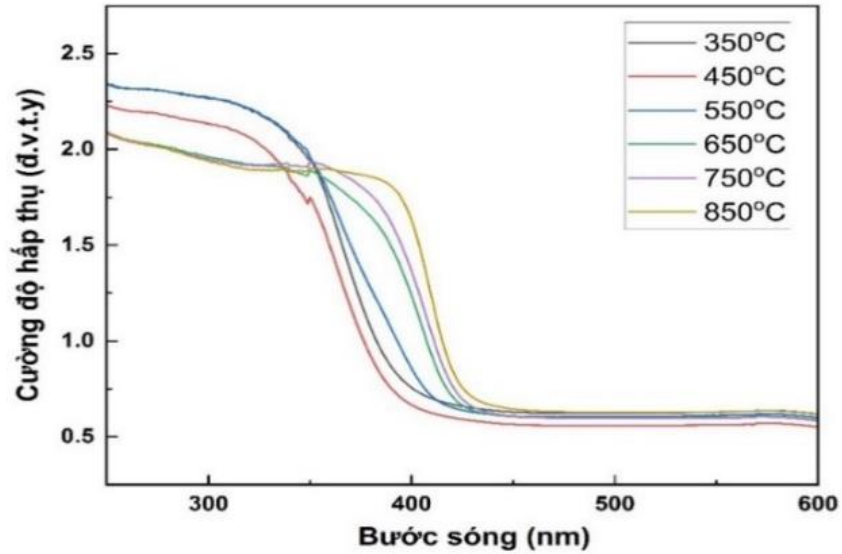


Hình 3.2. Ảnh phổ FTIR của TiO_2 nung ở các nhiệt độ 350°C, 450°C, 550°C, 650°C, 750°C và 850°C

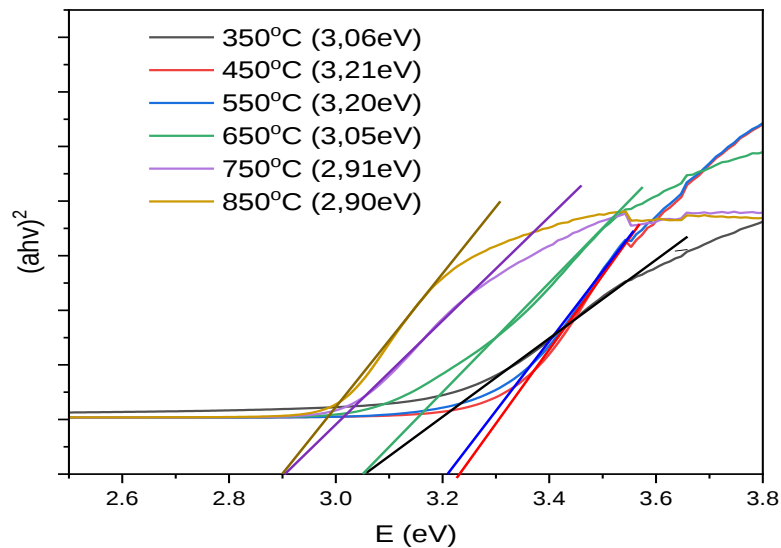
Trong hình ảnh phổ FTIR (**Hình 3.2**) xuất hiện ba vùng hấp thụ cực đại. Tín hiệu hấp thụ tại số sóng gần 701 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của liên kết Ti-O. Ngoài ra, trong phổ còn xuất hiện thêm vùng hấp thụ mạnh tại vị trí 3420 cm^{-1} và 1630 cm^{-1} lần lượt tương ứng với dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết O-H của H_2O đóng vai trò là dung môi và bị hấp phụ trên bề mặt của TiO_2 [159, 160, 161]. Điểm đáng chú ý, khi tăng nhiệt độ nung lên nhiệt độ càng cao, tín hiệu hấp thụ đặc trưng cho dao động của nhóm chức trong phân tử H_2O càng giảm dần và đặc biệt gần như biến mất khi nhiệt độ nung tăng tới 750°C. Điều này thể hiện rằng, mẫu TiO_2 nung ở nhiệt càng cao quá trình bay hơi nước trên bề mặt TiO_2 xảy ra càng triệt để [162].

c. Phổ hấp thụ UV-Vis của TiO_2

Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu TiO_2 đã chế tạo được thể hiện như **Hình 3.3**, khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu TiO_2 chia làm hai nhóm riêng biệt. Các vật liệu được nung ở nhiệt độ 350°C, 450°C và 550°C (kích thước tinh thể < 34 nm) với giới hạn vùng hấp thụ cực đại có bước sóng ngắn khoảng 300 nm. Ngược lại, vật liệu TiO_2 được nung ở các điểm nhiệt độ cao hơn gồm 650°C, 750°C và 850°C (kích thước hạt > 100 nm) có giới hạn vùng hấp thụ cực đại dài hơn tới 400 nm.



Hình 3.3. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu TiO_2 được nung nhiệt độ 350°C , 450°C , 550°C , 650°C , 750°C và 850°C trong thời gian 3 giờ

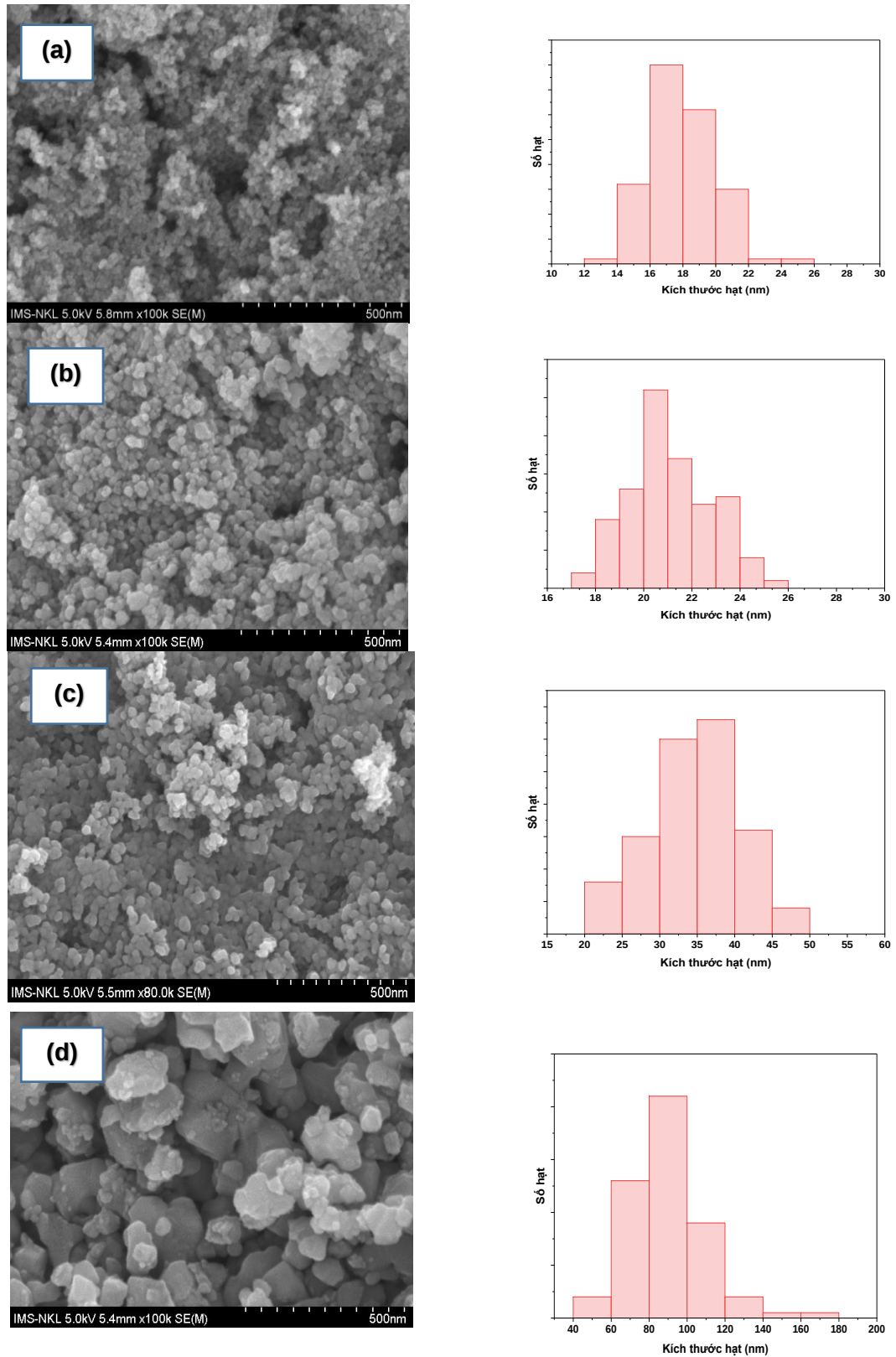


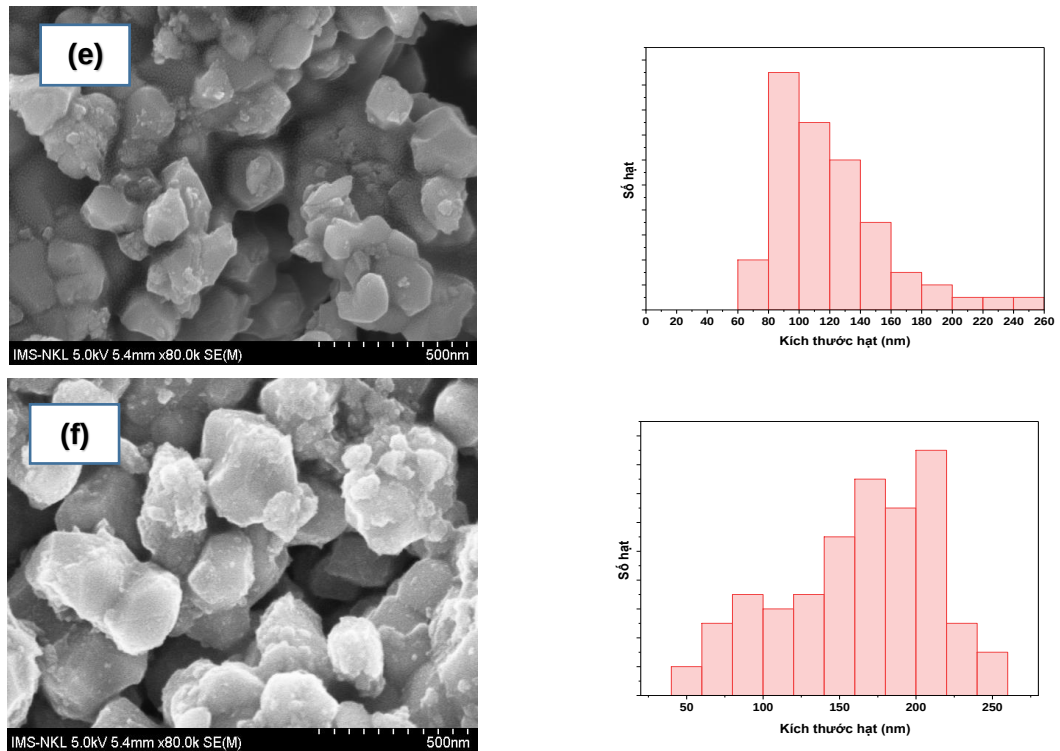
Hình 3.4. Đường Tauc và năng lượng vùng cấm (eV) của các mẫu TiO_2 nung ở nhiệt độ khác nhau

Giá trị năng lượng vùng cấm được xác định thông qua dựng đường Tauc (**Hình 3.4**) [163, 164]. Dựa vào kết quả thu được, năng lượng vùng cấm của TiO_2 có xu hướng giảm hay giới hạn vùng hấp thụ cực đại dịch chuyển về bước sóng dài hơn khi được nung ở nhiệt độ càng cao. Các mẫu nung ở nhiệt độ TiO_2 nung ở nhiệt độ 350°C , 450°C , 550°C , 650°C , 750°C và 850°C nhận các giá trị năng lượng vùng cấm lần lượt là: 3,06 eV; 3,21 eV; 3,20 eV; 3,05 eV; 2,91 eV và 2,90 eV. Điểm đáng chú ý, TiO_2 nung ở 450°C có giá trị vùng cấm lớn nhất khoảng 3,21 eV và TiO_2 nung ở 850°C có năng lượng vùng cấm thấp nhất 2,90 eV.

d. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của TiO_2

Hình thái cấu trúc bề mặt của vật liệu TiO_2 được xác định bằng phương pháp SEM và được thể hiện **Hình 3.5**.





Hình 3.5. Ảnh SEM và biểu đồ kích thước hạt của TiO_2 nung ở nhiệt độ (a) 350°C (b) 450°C (c) 550°C (d) 650°C (e) 750°C và (f) 850°C trong thời gian 3 giờ

Từ **Hình 3.5**, có thể thấy rằng, tất cả vật liệu TiO_2 đã chế tạo bằng phương pháp sol - gel kết hợp nung ở nhiệt độ cao có cấu trúc dạng hình khối (3D), kích thước tương đối đồng nhất và chúng có xu hướng tập hợp với nhau tạo thành các đám hạt. Khi tăng nhiệt độ nung, kích thước của các hạt TiO_2 thu được cũng tăng lên. Kích thước trung bình của các hạt TiO_2 có thể được xác định qua hình ảnh SEM và được thể hiện như **Bảng 3.3**. Kết quả thu được phù hợp với kích thước được xác định bằng XRD.

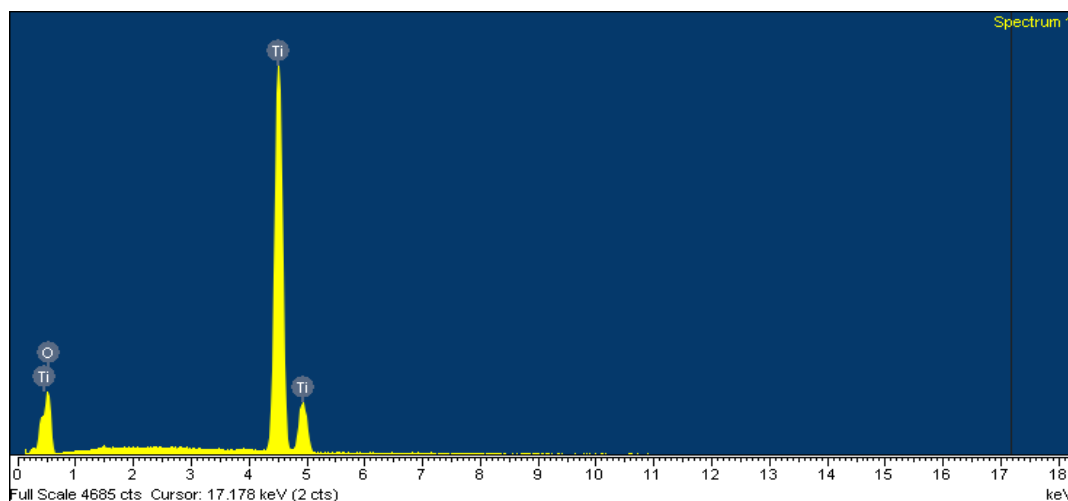
Bảng 3.3. Kích thước hạt TiO_2 nung ở nhiệt độ khác nhau theo SEM

Mẫu	350°C	450°C	550°C	650°C	750°C	850°C
Kích thước hạt (SEM)	$16 \div 18$ (nm)	$20 \div 22$ (nm)	$35 \div 40$ (nm)	$80 \div 100$ (nm)	$100 \div 120$ (nm)	$150 \div 200$ (nm)

e. Phổ tán sắc năng lượng tia X của TiO_2

Theo phổ FTIR, khi TiO_2 nung ở nhiệt độ cao quá trình bay hơi nước của TiO_2 và trên phổ không xuất hiện thêm bất kì tín hiệu nào mới. Điều đó chứng tỏ không có phản ứng nào xảy ra đối với TiO_2 và các chất có mặt trong không khí dưới điều kiện nung. Do vậy, để đánh giá về thành phần nguyên tố và độ tinh khiết của vật liệu, TiO_2 được lựa chọn ngẫu nhiên để tiến hành phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X, kết quả được thể hiện trong **Hình 3.6** và thành phần hóa học tính theo % về khối lượng

được thể hiện trong **Bảng 3.4**. Kết quả thu được cho thấy rằng TiO_2 đã chế tạo thành công và có độ tinh khiết cao.



Hình 3.6. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của mẫu TiO_2 nung ở nhiệt độ 450°C

Bảng 3.4. Thành phần nguyên tố của mẫu TiO_2 nung ở nhiệt độ 450°C

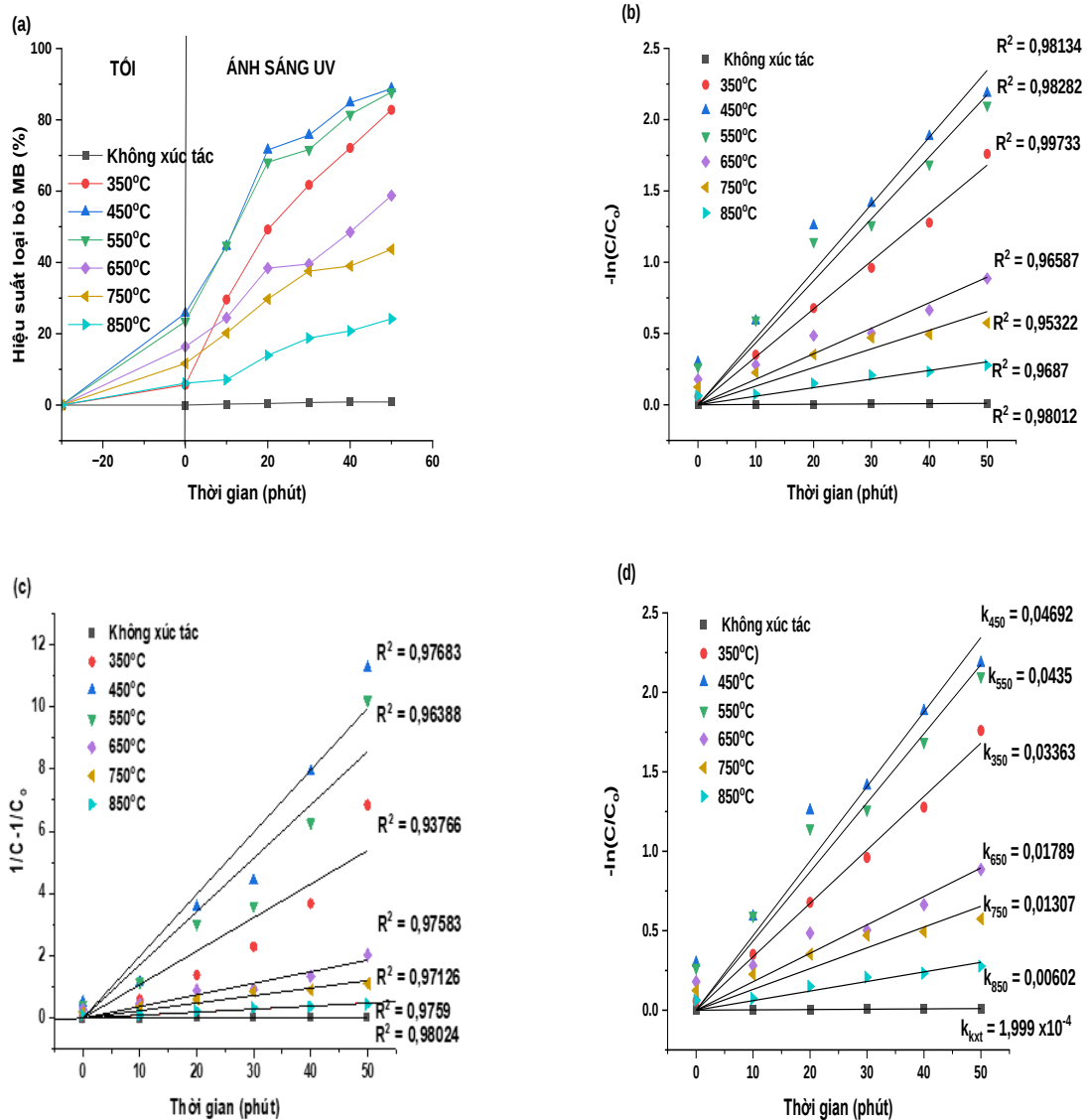
Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
O	43,38	69,64
Ti	56,62	30,36
Tổng	100,00	100,00

3.1.1.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO_2

Các thí nghiệm đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu TiO_2 được nung ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau (350°C , 450°C , 550°C , 650°C , 750°C và 850°C) sẽ được thực hiện với chất hữu cơ MB nồng độ 5ppm sử dụng tia UV phát xạ từ bóng đèn UV của hãng Phillip với công suất 15W và khoảng cách từ đèn xuống tới bề mặt dung dịch là 20cm. Hàm lượng xúc tác 0,2g/L dung dịch, dung dịch được ủ tối trong thời gian 30 phút và sau đó được chiếu sáng 50 phút. Khoảng thời gian như nhau 10phút, dung dịch sẽ được lấy ra và đo độ hấp thụ quang để xác định hàm lượng MB (bước sóng 664nm) còn lại trong dung dịch. Ngoài ra, TiO_2 còn được sử dụng để nghiên cứu mở rộng cho quá trình phân hủy Rhodamine B (RhB). Dung dịch Rhodamine B 5ppm đã được sử dụng. Điều kiện phản ứng được tiến hành tương tự như đối với MB. Nồng độ RhB sẽ được xác định bằng phương pháp đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 554nm.

Xét quá trình phân hủy MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng UV, sử dụng xúc tác TiO_2 đã được chế tạo dưới các điều kiện nung khác nhau (**Hình 3.7**). Khi so

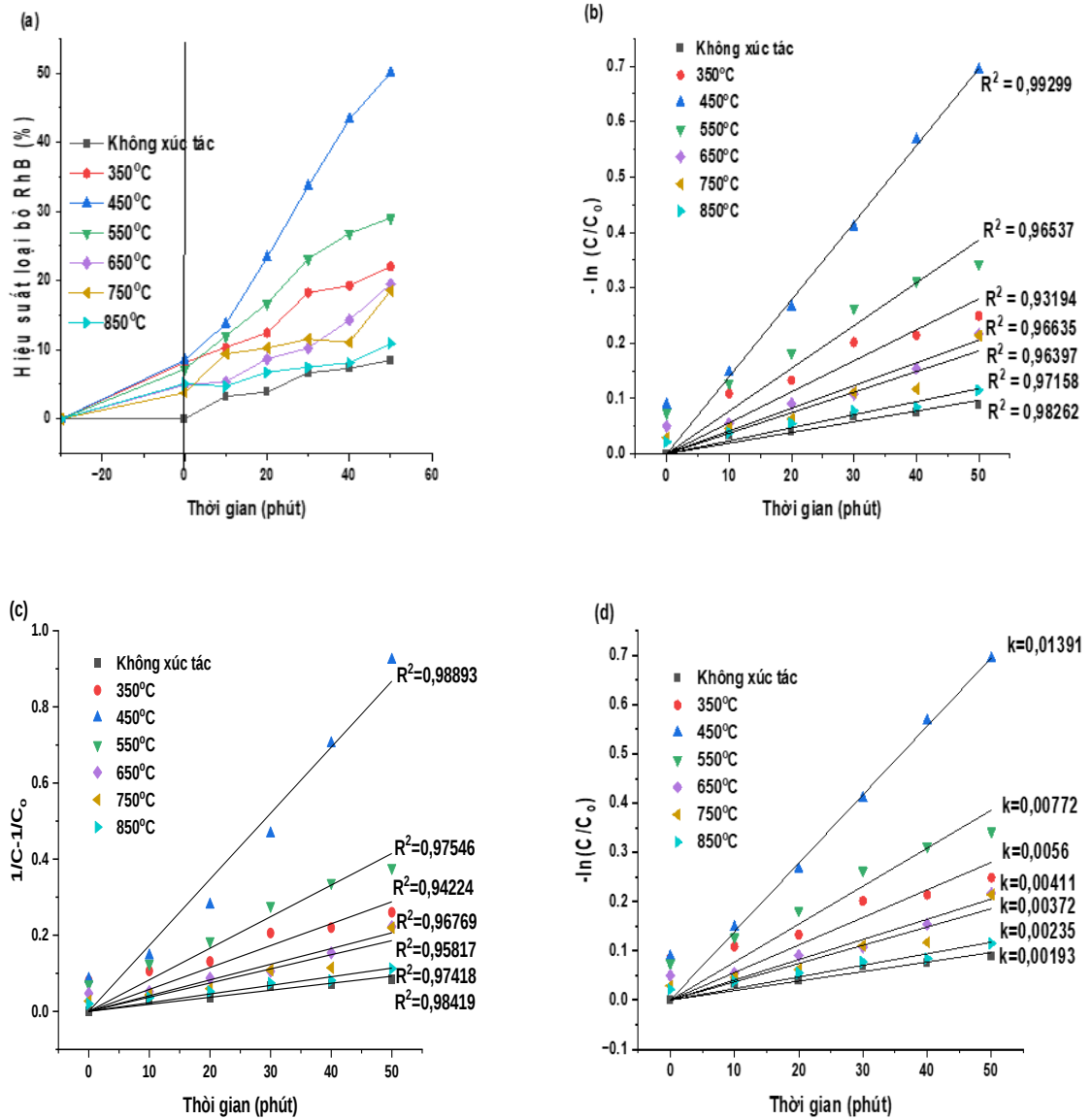
sánh giá trị R^2 của các đường cong động học bậc 1 và đường cong động học bậc 2, đường phương trình tốc độ bậc 1 có độ phù hợp cao hơn. Cụ thể, các mẫu TiO_2 nung ở điểm nhiệt độ 350°C , 450°C , 550°C , 650°C , 750°C và 850°C với đường cong động học bậc 1, lần lượt nhận các giá trị tương ứng là 0,998134; 0,98282; 0,99733; 0,96587; 0,95322; 0,9687; 0,98012 (**Hình 3.7b**) trong khi đó đường cong động học bậc 2 lần lượt là 0,97683; 0,96388; 0,93766; 0,97583; 0,97126; 0,9759; 0,98024 (**Hình 3.7c**).



Hình 3.7. Đồ thị (a) hiệu suất phân hủy, (b) hệ số tương quan R^2 động học bậc 1, (c) hệ số tương quan R^2 động học bậc 2 và (d) giá trị hằng số tốc độ phản ứng của quá trình phân hủy MB

Thí nghiệm nghiên cứu mở rộng đánh giá khả năng xúc tác quang của TiO_2 đã được tiến hành đối với quá trình phân hủy chất màu RhB trong môi trường nước. Kết quả được thể hiện trong **Hình 3.8**. Giá trị hệ số tương quan R^2 của động học bậc 1

cũng cao hơn giá trị hệ số tương quan động học bậc 2. Do vậy, có thể nói rằng cả hai quá trình phân hủy MB và RhB dưới sự chiếu xạ tia UV và xúc tác TiO_2 là động học bậc 1 (2.11).



Hình 3.8. Đồ thị (a) hiệu suất phân hủy, (b) hệ số tương quan R^2 động học bậc 1, (c) hệ số tương quan R^2 động học bậc 2 và (d) giá trị hằng số tốc độ phản ứng của quá trình phân hủy RhB

Hình 3.7d thể hiện các giá trị hằng số tốc độ phản ứng của trình phân hủy MB và **Hình 3.8d** thể hiện giá trị hằng số tốc độ phản ứng cho quá trình phân hủy RhB sử dụng xúc tác là các mẫu TiO_2 đã được tổng hợp. TiO_2 được nung ở nhiệt độ 450°C có khả năng phân hủy hai loại hợp chất hữu cơ MB và RhB cao nhất với hằng số tốc độ phản ứng lần lượt là $k = 0,04692 \text{ phút}^{-1}$ và $k = 0,0139 \text{ phút}^{-1}$, và mẫu TiO_2 được nung ở 850°C có khả năng phân hủy hai loại hợp chất hữu cơ này kém nhất với hằng

số $k = 0,00602 \text{ phút}^{-1}$ và $0,00235 \text{ phút}^{-1}$. Khi so sánh khả năng phân hủy của TiO_2 đối với hai loại chất hữu cơ MB và RhB cùng nồng độ. Kết quả từ **Hình 3.7d** và **Hình 3.8d** cũng cho thấy rằng tất cả các mẫu TiO_2 đã tổng hợp được đều có khả năng xúc tác cho quá trình phân hủy MB tốt hơn so với quá trình phân hủy RhB. Cụ thể, quá trình phân hủy MB đạt hiệu suất cao nhất 88,76%, trong khi đó đối với quá trình phân hủy RhB, mẫu có hiệu suất cao nhất chỉ đạt được 50,05%.

Như vậy, tất cả các vật liệu TiO_2 đã chế tạo được đều có khả năng phân hủy chất màu hữu cơ dưới sự chiếu xạ của ánh sáng tử ngoại. Vật liệu TiO_2 nung 450°C được đánh giá là có khả năng xúc tác quang vùng UV tốt nhất gồm cấu trúc hỗn hợp hai pha anatase (88,6%) và brookite (11,34%), hình khối với kích thước khoảng 20nm và có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng tử ngoại tốt nhất.

Bảng 3.5. Khả năng phân hủy chất màu MB và RhB của TiO_2 đã chế tạo so với công bố khác

STT	Phương pháp chế tạo	Hàm lượng xúc tác	Công suất đèn UV	Thời gian	Hiệu suất	Tài liệu
1	Phương pháp sol – gel kết hợp nung 450°C	MB 5 ppm, xúc tác 0,2 g/L	15 W	50 phút	88,76%	Đã chế tạo
		RhB 5 ppm, xúc tác 0,2 g/L	15 W	50 phút	50,05%	
2	Phương pháp sol – gel kết hợp nung 500°C	MB 5 ppm, xúc tác 1,5 g/L	400 W	6 giờ	80%	[17]
3	Phương pháp sol – gel	MB 5 ppm, xúc tác 0,2 g/L	40 W	160 phút	85,6%	[165]
4	Phương pháp sol – gel	MB 10 ppm, xúc tác 0,8 g/L	40 W	3 giờ	98%	[166]
5	Phương pháp thủy nhiệt	MB 10 ppm, xúc tác 0,2 g/L	300 W	30 phút	90%	[167]
6	Phương pháp sol – gel	RhB 2.10^{-5}M , xúc tác 0,05 g/L	450 W	120 phút	55,8%	[168]

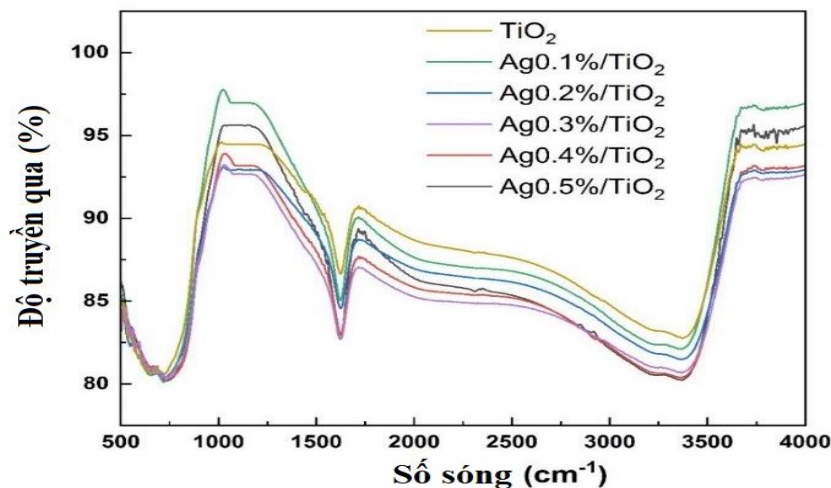
3.1.2. Vật liệu TiO_2 biến tính kim loại quý Ag

Trong việc nghiên cứu chế tạo các loại vật liệu hai, ba thành phần, hàm lượng các chất cấu thành nên vật liệu đóng vai trò quyết định trực tiếp tới hoạt tính xúc tác quang. Nếu một vật liệu có hàm lượng vượt ngưỡng cho phép có thể làm đảo ngược toàn hoạt tính xúc tác của vật liệu. Do vậy, trong quá trình chế tạo các vật liệu biến tính, hàm lượng của vật liệu sẽ được nghiên cứu đánh giá. Vật liệu Ag/TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học kết hợp với chiếu UV. Các vật liệu Ag/TiO_2 đã chế tạo với hàm lượng Ag khác nhau bao gồm 0,1% đến 0,5% được khảo sát để tìm ra khoảng hàm lượng Ag hiệu quả tối ưu.

3.1.2.1. Đặc trưng của vật liệu TiO_2 biến tính kim loại quý Ag

a. Phổ hồng ngoại FTIR

Đặc trưng về nhóm chức có mặt trong vật liệu Ag/TiO_2 với hàm lượng Ag thay đổi từ 0,1% đến 0,5% được thể hiện trong **Hình 3.9**. Trên tất cả các phổ FTIR đều tồn tại dải rộng tập trung ở $500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ xác nhận sự tồn tại của các liên kết Ti-O-Ti thống nhất với các công bố khác [159, 169]. Ngoài ra, các đỉnh ở $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ và 1630 cm^{-1} tương ứng với các nhóm hydroxyl hấp phụ bề mặt. Sau khi biến tính Ag, cường độ vùng hấp thụ cực đại của Ag/TiO_2 ở 1630 cm^{-1} và $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ cao hơn so với TiO_2 nguyên chất. Kết quả của sự pha tạp gây ra một sự dịch chuyển nhỏ ở các đỉnh khoảng $680 - 720 \text{ cm}^{-1}$, cho thấy sự dao động không đối xứng của liên kết Ti-Ag-O [170].

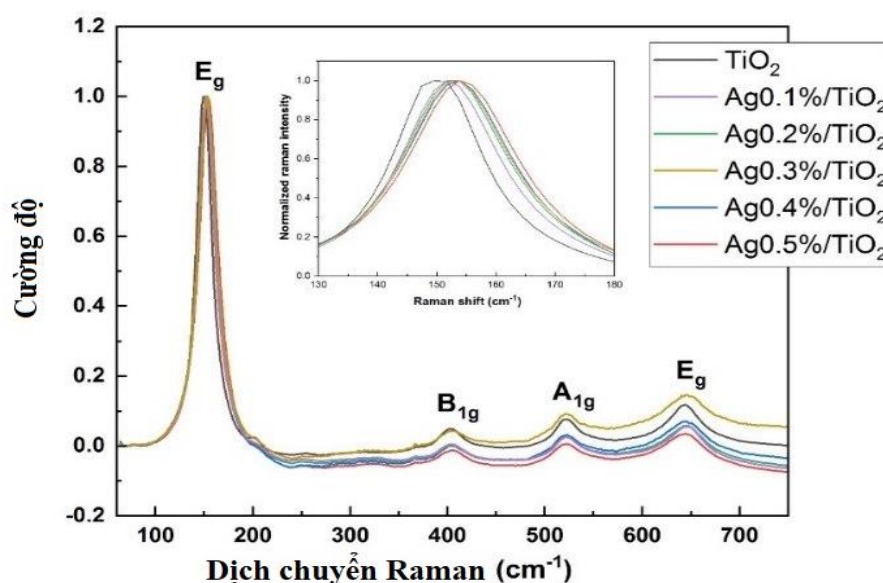


Hình 3.9. Phổ FTIR của vật liệu TiO_2 và Ag/TiO_2

b. Quang phổ Raman của vật liệu TiO_2 biến tính Ag

Ảnh hưởng của Ag đến sự biến đổi cấu trúc của TiO_2 pha anatase được phân tích bằng phương pháp quang phổ Raman. **Hình 3.10** là phổ Raman của các mẫu

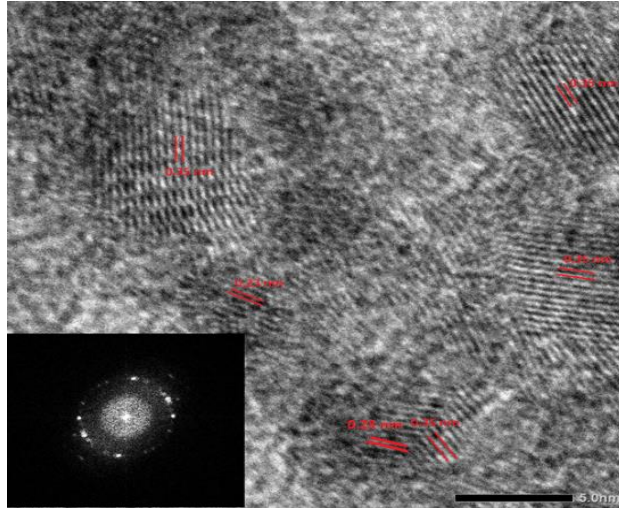
TiO₂ và Ag/TiO₂ tinh khiết. Các đỉnh Raman cực đại như E_g, B_{1g} và A_{1g} của TiO₂ được hình thành tương ứng từ các dao động kéo dài đối xứng O-Ti-O, uốn cong đối xứng O-Ti-O và dao động uốn cong phản đối xứng O-Ti-O [171]. Trong số các dao động này, dao động E_g và A_{1g} nhạy cảm hơn với nút khuyết oxy. Các tín hiệu Raman của TiO₂ pha anatase E_g, B_{1g}, A_{1g} và E_g, xuất hiện lần lượt ở khoảng 150 cm⁻¹, 404 cm⁻¹, 521 cm⁻¹ và 645 cm⁻¹. So với TiO₂ nguyên chất, các đỉnh E_g của vật liệu TiO₂ được biến tính bằng kim loại quý Ag xuất hiện sự dịch chuyển đỏ (dịch chuyển về số sóng dài hơn) và độ rộng vạch tăng lên (hình nhỏ) [172]. Nguyên nhân gây ra sự dịch chuyển này đã được các công bố khác giải thích bằng nhiều cơ chế khác nhau, chẳng hạn như sự giam giữ phonon, biến dạng mạng và các khuyết tật không cân bằng hóa học do các nút khuyết oxy [173, 174, 175, 176]. Mặt khác, sự mở rộng đỉnh E_g của vật liệu Ag/TiO₂ cũng được cho là liên quan tới sự thay đổi trong mạng tinh thể TiO₂ và sự phân tách của các dạng dao động phonon [177]. Khi hàm lượng Ag tăng, số lượng nguyên tử oxy tham gia vào quá trình hình thành liên kết Ti-O giảm dẫn đến sự giảm của hằng số lực của liên kết. Sự giảm này có thể gây ra hiện tượng dịch chuyển đỏ trong đỉnh Raman, do hằng số lực liên kết tỷ lệ nghịch với số sóng của nó [174]. Choudhury và cộng sự cho rằng sự dịch chuyển raman về số sóng dài hơn có liên quan đến sự giảm kích thước mạng và sự suy yếu của liên kết Ti-O. Liu và Syu chỉ ra rằng sự dịch chuyển màu đỏ và sự mở rộng cực đại là do khuyết thiếu oxy trong tinh thể [178]. Không phát hiện thấy các đỉnh tương ứng với oxit bạc, ngay cả trong mẫu có độ biến tính cao. Ngoài ra, các nano TiO₂ biến tính Ag vẫn giữ cấu trúc, cho thấy rằng các chất biến tính bạc được kết hợp thay thế vào khung TiO₂ [179].



Hình 3.10. Phổ Raman của TiO₂, Ag/TiO₂ và chi tiết các đỉnh Raman tại 150 cm⁻¹ (hình nhỏ)

c. Nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng (SAED) và ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HRTEM của vật liệu TiO_2 biến tính Ag

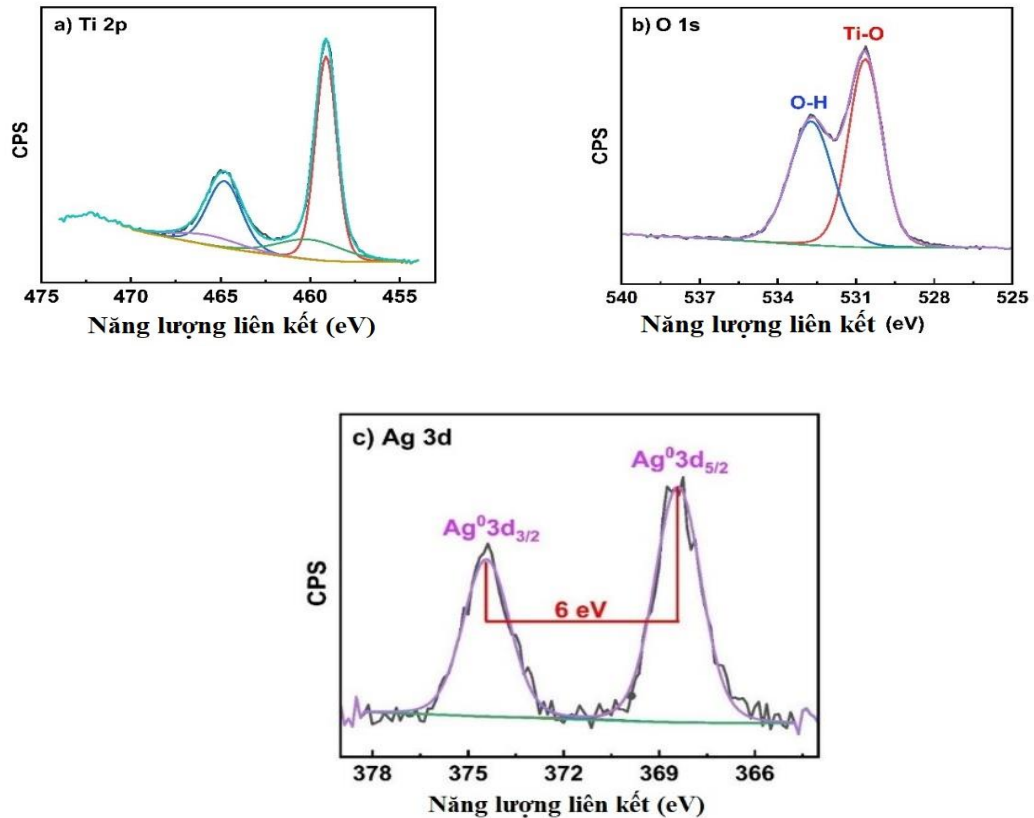
Hình 3.11 chứng minh rõ ràng rằng Ag được phân bố đồng đều trên bề mặt TiO_2 . Hình ảnh SAED (hình nhỏ) trong **Hình 3.11** hiển thị mạng tinh thể của các nano TiO_2 , với khoảng cách mạng 0,35 nm, đặc trưng của mặt phẳng (101) của TiO_2 anatase [180]. Ngoài ra, hình ảnh SAED cũng biểu thị khoảng cách mạng là 0,23 nm, tương ứng với các mặt phẳng (111) của Ag [181].



Hình 3.11. Ảnh HRTEM ở độ phóng đại cao của vật liệu Ag/ TiO_2

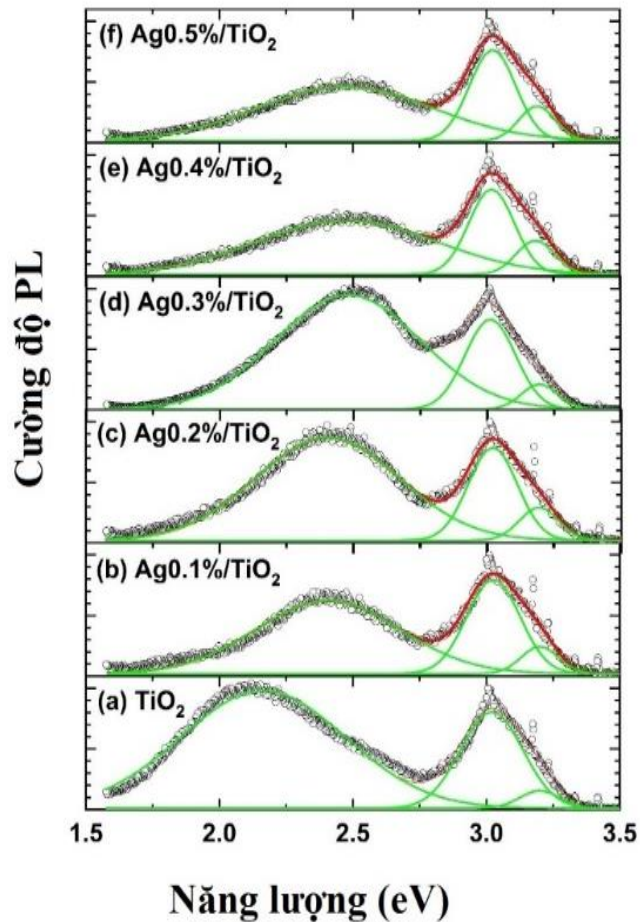
d. Phổ quang điện tử tia X (XPS) của vật liệu TiO_2 biến tính Ag

Trạng thái hóa học và số oxi hóa của các nguyên tố trong các mẫu TiO_2 biến tính Ag được phân tích bằng XPS. Phổ có độ phân giải cao của Ti 2p (**Hình 3.12a**) cho thấy diện tích đỉnh của $\text{Ti}^{3+}2p_{3/2}$ ở 460,38 eV thấp hơn so với diện tích đỉnh của $\text{Ti}^{4+}2p_{3/2}$ ở 459,13 eV, thể hiện sự loại bỏ một phần nhỏ oxy khỏi mạng TiO_2 . Sự chênh lệch về năng lượng của $\text{Ti}^{4+}2p_{1/2}$ và $\text{Ti}^{4+}2p_{3/2}$ là 5,75 eV, phù hợp với năng lượng liên kết tiêu chuẩn của TiO_2 [182, 183, 184]. Tín hiệu O 1s của Ag/ TiO_2 (**Hình 3.12b**) được tạo bởi hai đỉnh thành phần với năng lượng liên kết là 530,63 eV và 532,75 eV. Năng lượng liên kết đầu tiên được cho là do oxy tham gia vào liên kết Ti-O trong mạng TiO_2 , trong khi tín hiệu thứ hai liên quan đến liên kết O-H trên bề mặt TiO_2 [182, 183]. Phổ XPS có độ phân giải cao của Ag (**Hình 3.12c**) xuất hiện năng lượng liên kết của hai đỉnh Ag 3d nằm ở 368,4 eV ($\text{Ag}3d_{5/2}$) và 374,4 eV ($\text{Ag}3d_{3/2}$). Điều này cho thấy Ag tồn tại ở dạng kim loại [185, 186]. Sự phân tách quỹ đạo spin của cặp đôi Ag 3d ở khoảng 6 eV xác nhận rằng nguyên tố Ag hiện diện dưới dạng bạc kim loại (Ag^0) trong mẫu Ag/ TiO_2 [187]. Ngoài ra, không quan sát thấy đỉnh bạc bị oxy hóa tương ứng với Ag_2O hoặc AgO trong phổ của Ag/ TiO_2 , cho thấy Ag chỉ tồn tại dưới dạng bạc kim loại.



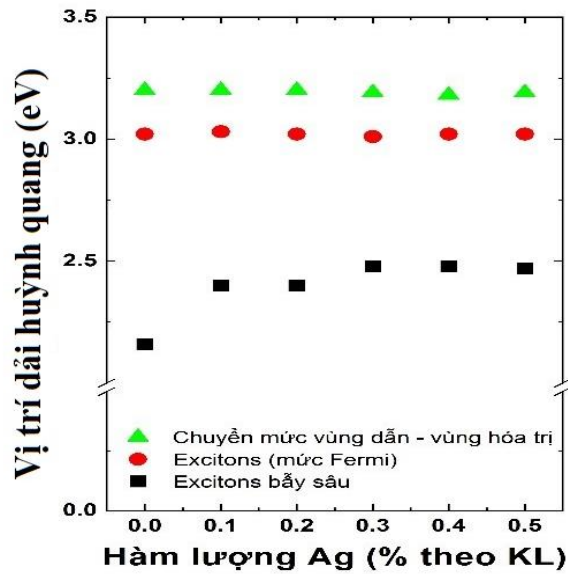
Hình 3.12. Phổ XPS phân giải cao của Ti 2p, O 1s và Ag 3d của vật liệu Ag/TiO₂
e. Phổ phát xạ huỳnh quang của vật liệu TiO₂ biến tính Ag

Phổ PL là một công cụ quan trọng để kiểm tra hiệu quả của việc bẫy, vận chuyển và truyền tải hạt mang điện. Phổ PL của TiO₂ có liên quan đến sự tái tổ hợp của các electron - lỗ trống quang sinh, các cặp electron - lỗ trống tự do và các cặp electron - lỗ trống tự bẫy (STE). Những sự tái hợp này có thể do khuyết tật bề mặt trong tinh thể TiO₂ có kích thước nano, chẳng hạn như sự biến dạng mạng và sự thiếu hụt oxy bề mặt [19]. Các mức bẫy sâu liên quan đến nút khuyết oxy với mức năng lượng trong khoảng từ 0,7 đến 0,8 eV dưới dải dẫn. Định phát xạ ở bước sóng 410 nm (~3 eV) được cho là do STE định vị trên bát diện TiO₆ (**Hình 3.13a và 3.14**) [19]. Trong phổ PL của các vật liệu, tia laser với bước sóng 325nm được sử dụng với vai trò là bức xạ kích thích. Đối với TiO₂ nguyên chất, sau khi được chiếu sáng, các electron trong vùng dẫn của TiO₂ được hình thành và di chuyển qua mạng ion, tương tác với các ion mạng và sau đó định vị trên một vị trí mạng tinh thể. Electron này sẽ bắt giữ một lỗ trống, tạo ra cặp electron - lỗ trống tự bẫy STE [19]. Năng lượng phát xạ của STE phụ thuộc vào độ dài và độ nén của chuỗi bát diện TiO₆. Vùng phát xạ trên phổ PL của TiO₂ nguyên chất xuất hiện ba dải khác nhau ở ~3,2 eV (388 nm), ~3 eV (413 nm) và 2,16 eV (574 nm) (**Hình 3.13a và 3.14**).



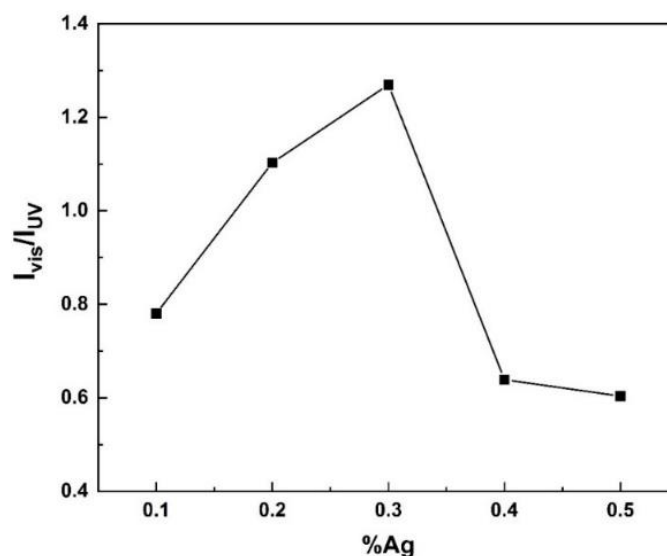
Hình 3.13. Phổ phát quang PL của TiO_2 (a), $\text{Ag0.1\%/TiO}_2$ (b), $\text{Ag0.2\%/TiO}_2$ (c), $\text{Ag0.3\%/TiO}_2$ (d), $\text{Ag0.4\%/TiO}_2$ (e) và $\text{Ag0.5\%/TiO}_2$ (f). Đường mở rộng là đường thực nghiệm và các đường thành phần là đỉnh phát xạ được khớp theo Gauss

Bằng cách sử dụng giản đồ năng lượng chuyển tiếp của hạt TiO_2 do Chính và cộng sự đã trình bày [19], dải năng lượng cao nhất (3,2 eV) hình thành là do sự chuyển tiếp gián tiếp được hỗ trợ bởi phonon từ M- Γ trong vùng Brillouin. Dải năng lượng 3eV xuất hiện do STE cục bộ trên bát diện TiO_6 [10, 151], trong khi dải 2,16 eV được cho là do các trạng thái khuyết tật có nguồn gốc từ $\text{Ti}^{3+}\text{-OH}$, một ion không bão hòa phối trí như đã công bố trước đây [188, 189]. Vùng dải ở 2,16 eV bao gồm dải 2,16 eV chiếm ưu thế và các dải nhỏ hơn trong khoảng từ 2,4 - 2,5 eV. Điều này thể hiện rằng đối với TiO_2 nguyên chất khả năng phát xạ của exciton bấy sâu cao hơn nhiều so với phát xạ bẫy nông. Phổ huỳnh quang PL của các mẫu vật liệu Ag/ TiO_2 được thể hiện trên **Hình 3.13b-f**. Các phổ cũng xuất hiện hai vùng phát xạ chính: một tại bước sóng 410 nm (~ 3 eV) tương ứng với STE như đã đề cập trước đó, và vùng còn lại khoảng 496 - 516 nm (2,4 - 2,5 eV) do sự phát xạ tái tổ hợp hợp của các electron tự do trong vùng dẫn với các lỗ trống ít linh động bị mắc kẹt ở trạng thái khuyết tật sâu [0,7 - 1,4 eV trên mép dải hóa trị (VB)] [150, 190] (**Hình 3.13b-f và 3.14**).



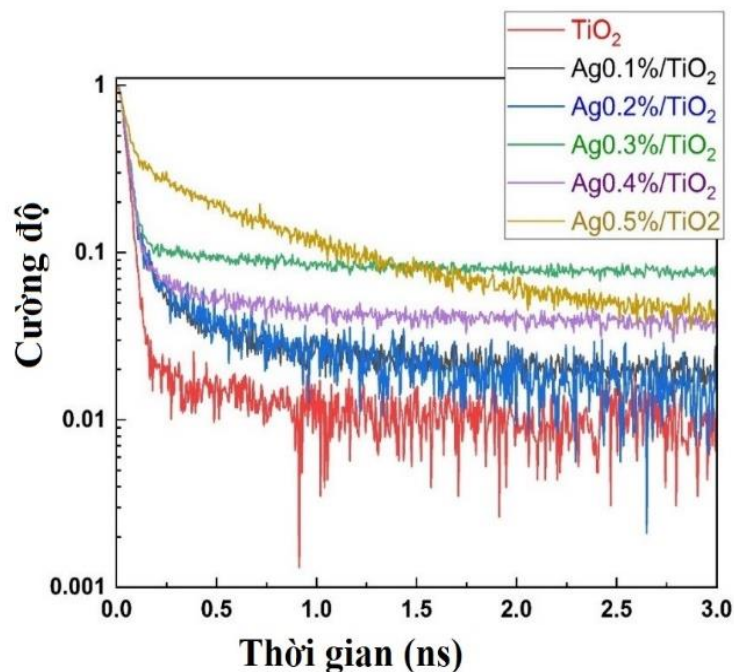
Hình 3.14. Vị trí tín hiệu PL của vật liệu TiO_2 và Ag/TiO_2

Ảnh hưởng của quá trình biến tính Ag đến quá trình phát xạ bẫy nông và bẫy sâu được xác định gián tiếp thông qua việc xác định tỷ lệ cường độ phát xạ của đỉnh 2,5 eV bước sóng 495 - 530 nm (bẫy sâu) và 3,0 eV bước sóng 410 nm (bẫy nông) theo sự biến đổi về khối lượng % Ag (**Hình 3.15**). Đồ thị cho thấy tỷ lệ cường độ bẫy sâu và bẫy nông tăng khi nồng độ Ag tăng tới 0,3%. Điều này cho thấy việc biến tính Ag đã làm tăng số lượng nhóm chức hydroxyl bề mặt, đóng vai trò như bẫy lỗ trống, tăng quá trình vận chuyển electron vùng dẫn TiO_2 tới lỗ trống. Tuy nhiên, khi hàm lượng Ag cao hơn 0,3% thì tỷ lệ này sẽ giảm. Dải 410 nm (bẫy nông) sẽ chiếm ưu thế trong khi dải (bẫy sâu) với bước sóng dài hơn từ 495 - 530 nm thuộc vùng khả kiến bị dập tắt mà nguyên nhân được cho là do các cation bạc. Hiện tượng này là do sự chuyển tiếp electron trong quỹ đạo Ag^+ , đóng vai trò là tâm tái hợp.

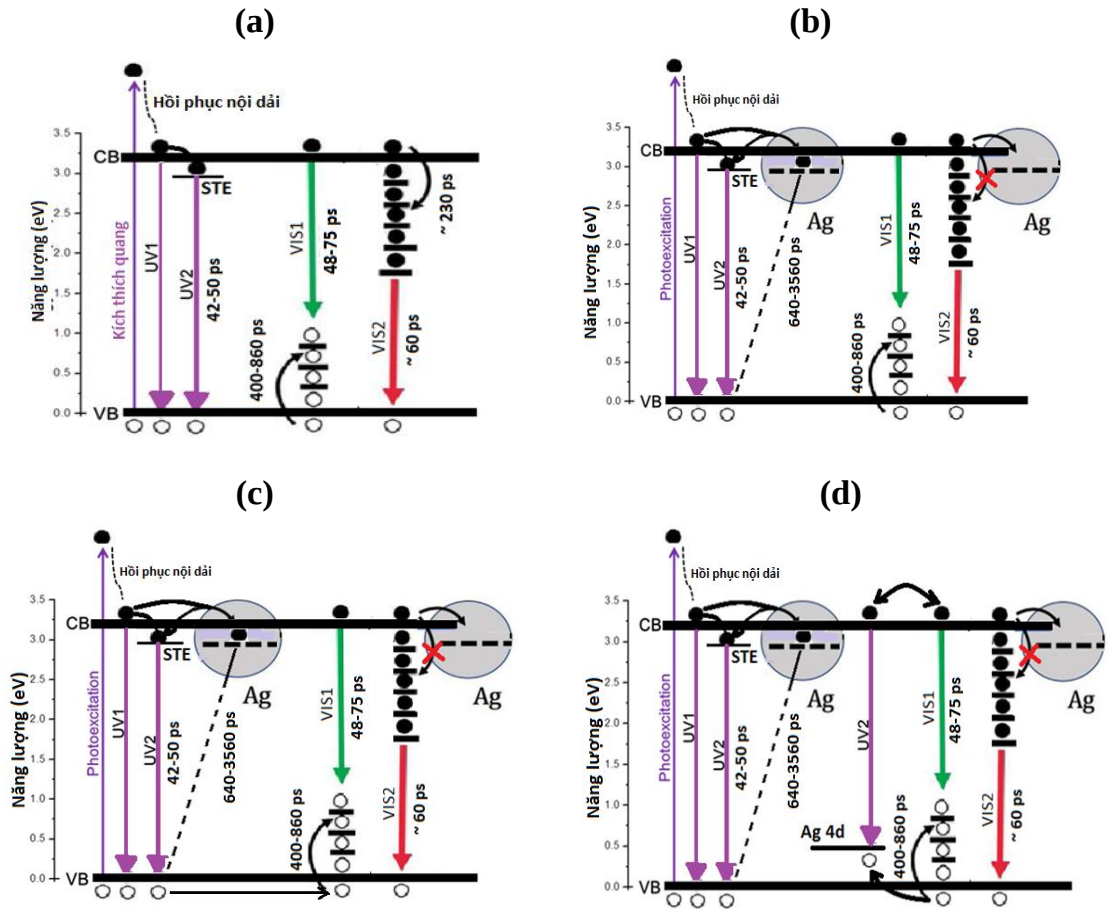


Hình 3.15. Đồ thị tỷ lệ cường độ đỉnh phát xạ bẫy sâu và bẫy nông theo hàm lượng Ag

Khi nghiên cứu tín hiệu PL tại bước sóng 410 nm, thời gian phân rã PL của mẫu Ag/TiO₂ chậm hơn đáng kể so với TiO₂ (~ 42 ps) (**Hình 3.16, 3.17a và Bảng 3.6**). Sự phân rã chậm hơn này có thể do sự tái hợp không bức xạ cạnh tranh với sự tái hợp bức xạ. Sau quá trình hình thành và phân tách các cặp electron - lỗ trống, một số electron và lỗ trống bị giữ lại ở các vị trí mạng tinh thể (chẳng hạn như nút khuyết oxy và các khuyết tật khác) hoặc trạng thái bề mặt. Một số hạt mang điện này tiếp tục di chuyển lên bề mặt, nơi chúng bị giữ lại ở nhiều vị trí khác nhau. Sự phân rã theo cấp số nhân, đặc trưng bởi ba đại lượng thời gian liên quan (τ_1 , τ_2 và τ_3) lần lượt tương ứng với sự phân bố của các bẫy nông, sự vận chuyển hạt mang điện từ TiO₂ sang Ag, tăng khả năng phân tách các cặp electron và lỗ trống [191, 192] và các vị trí bẫy sâu bên trong nano TiO₂ [193]. Sự phù hợp của một, hai hoặc ba đại lượng thời gian cũng được trình bày trong **Bảng 3.6**. Đối với TiO₂, xuất hiện một đại lượng thời gian duy nhất $\tau_1 = 42,12$ ps liên quan tới trạng thái bẫy nông. Sự tái tổ hợp này tạo nên sự phân rã nhanh ở cả nano TiO₂ và Ag/TiO₂. Sau khi biến tính Ag với hàm lượng 0,3% lên trên bề mặt TiO₂, thời gian sống trung bình tăng từ 42,12 ps lên 77,5 ns. Điều này thể hiện rằng bẫy lỗ trống được cải thiện bởi hiệu ứng Auger là nguyên nhân chính dẫn đến quá trình dập tắt huỳnh quang vùng tử ngoại của hỗn hợp Ag/TiO₂. So sánh động học phục hồi của vật liệu biến tính TiO₂ với các hàm lượng bạc khác nhau thì thời gian phân rã của PL vùng tử ngoại Ag_{0,3%}/TiO₂ là lớn nhất (**Hình 3.16, 3.17c và Bảng 3.6**).



Hình 3.16. Phổ TRPL của vật liệu TiO₂ và Ag/TiO₂ tại bước sóng 410 nm



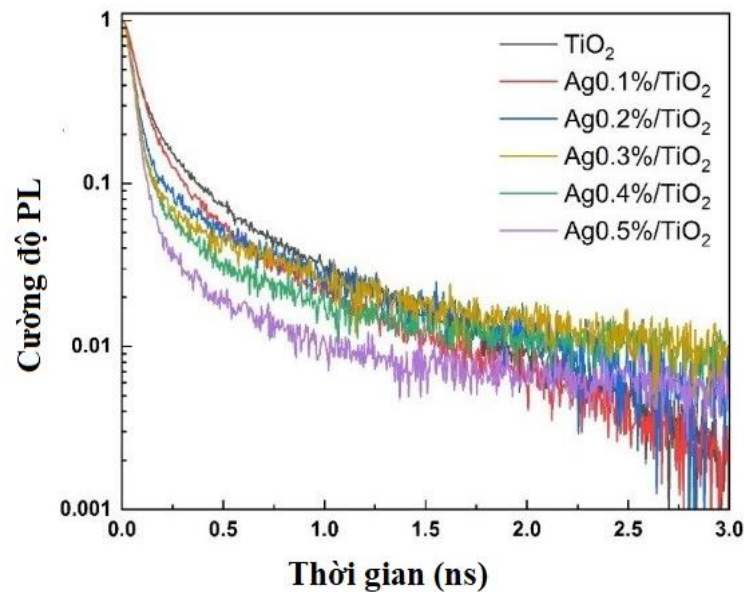
Hình 3.17. Mô hình các đường phân rã có thể trong quá trình kích thích quang của vật liệu (a) TiO_2 , (b) $\text{Ag}_{0,1\%-0,2\%}/\text{TiO}_2$, (c) $\text{Ag}_{0,3\%}/\text{TiO}_2$, (d) $\text{Ag}_{0,4 \%-0,5\%}/\text{TiO}_2$

Điều đáng chú ý hơn nữa là lượng bạc trong vật liệu Ag/TiO_2 ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất truyền điện tích. Vật liệu tổng hợp $\text{Ag}_{0,1\%}/\text{TiO}_2$ và $\text{Ag}_{0,2\%}/\text{TiO}_2$ có thời gian sống của hạt mang điện thấp hơn so với $\text{Ag}_{0,3\%}/\text{TiO}_2$ (**Hình 3.17c**). Sự thuận lợi về mặt nhiệt động học vì sự khác biệt về vị trí công thoát của Ag và TiO_2 là nhỏ nên các hạt mang điện quang sinh có thể di chuyển đến bề mặt phân cách của Ag/TiO_2 . Sự di chuyển điện tích bề mặt này giúp kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện ở bước sóng 495 - 530 nm [194, 191]. Khi hàm lượng Ag tăng lên, tác động của trạng thái Ag 4d đóng vai trò như các bẫy lỗ trống là các trung tâm tái tổ hợp [195, 196]. Điều này giải thích sự gia tăng thời gian sống ở nồng độ Ag thấp và giảm thời gian sống ở nồng độ Ag cao (**Hình 3.17d**).

Bảng 3.6. Thời gian sống PL (τ_i) và các hệ số trước hàm mũ (A_i) của Ag/TiO_2 tại 410 nm với bước sóng kích thích 325 nm

Mẫu	$E_{\text{em}} (\text{eV})$	$\tau_1 (\text{ps})$	$\tau_2 (\text{ps})$	$\tau_3 (\text{ps})$
-----	-----------------------------	----------------------	----------------------	----------------------

TiO ₂	3	42,12 (100%)		
	2,4	72,27 (84%)	519,42 (16%)	
	2,16	236,58 (36,9%)	58,28 (63,1%)	
Ag0,1%/TiO ₂	3	49,88 (97,5%)	741,07 (2,5%)	
	2,4	75,84 (88,4%)	393,98 (11,6%)	
Ag0,2%/TiO ₂	3	47,12 (96,4%)	907,89 (3,6%)	
	2,4	53,07 (92,9%)	764,93 (7,1%)	
Ag0,3%/TiO ₂	3	46,32 (50,5%)	643,29 (18,1%)	77541,6 (31,4%)
	2,5	50,08 (95,2%)	857,54 (4,8%)	
Ag0,4%/TiO ₂	3	45,42 (97,7%)	3556,8 (2,3%)	
	2,5	52,12 (95,7%)	638,12 (4,3%)	
Ag0,5%/TiO ₂	3	46,65 (98,9%)	1230,99 (1,1%)	
	2,5	48,77 (97,9%)	733,25 (2,1%)	

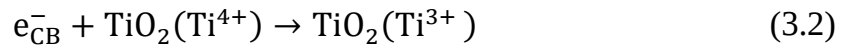
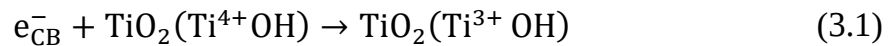


Hình 3.18. Phổ TRPL của vật liệu TiO₂ và Ag/TiO₂ tại bước sóng 496 - 516 nm

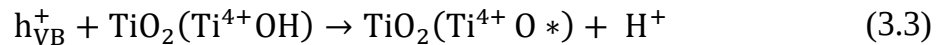
Khi nghiên cứu đường PL tại bước sóng 496 - 516 nm, thời gian sống thành phần tăng từ 400 ps đến 860 ps và có xu hướng giảm khi tăng nồng độ Ag lên cao hơn, cho thấy cơ chế PL bị ảnh hưởng đáng kể bởi các trạng thái bẫy. Điều này cho thấy sự tái tổ hợp xảy ra giữa các electron trong vùng dẫn và các lỗ trống bị bẫy. Sau khi đưa Ag lên bề mặt TiO₂, thành phần này giảm từ 16% xuống còn 2,1% (**Hình**

3.18 và Bảng 3.6). Điều này chỉ ra rằng các nhóm hydroxyl bề mặt có ảnh hưởng rất nhỏ đến quá trình tái hợp của lỗ trống và chủ yếu bẫy các electron chứ không phải lỗ trống. Động học chi tiết được đưa ra như sau.

Bẫy electron:



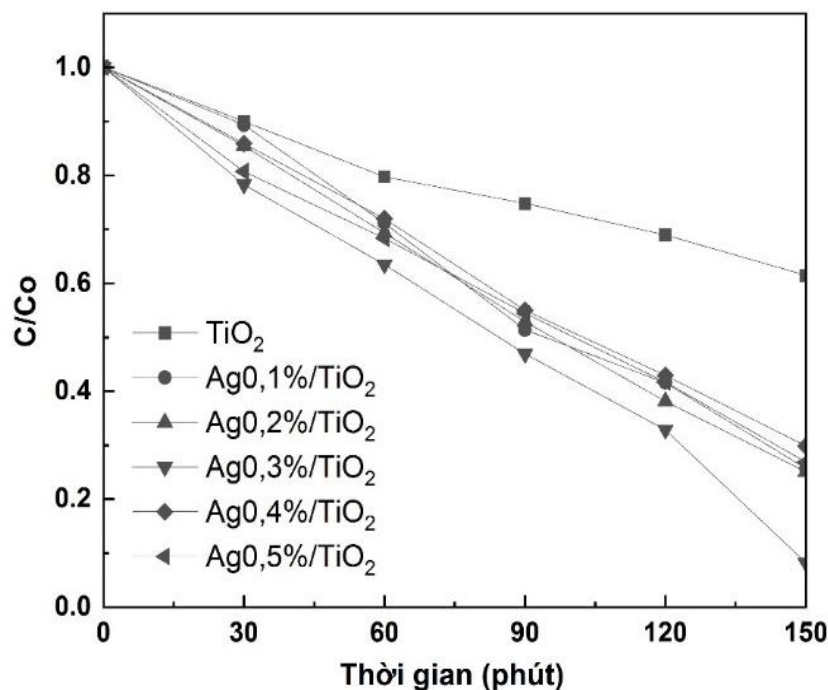
Bẫy lỗ trống:



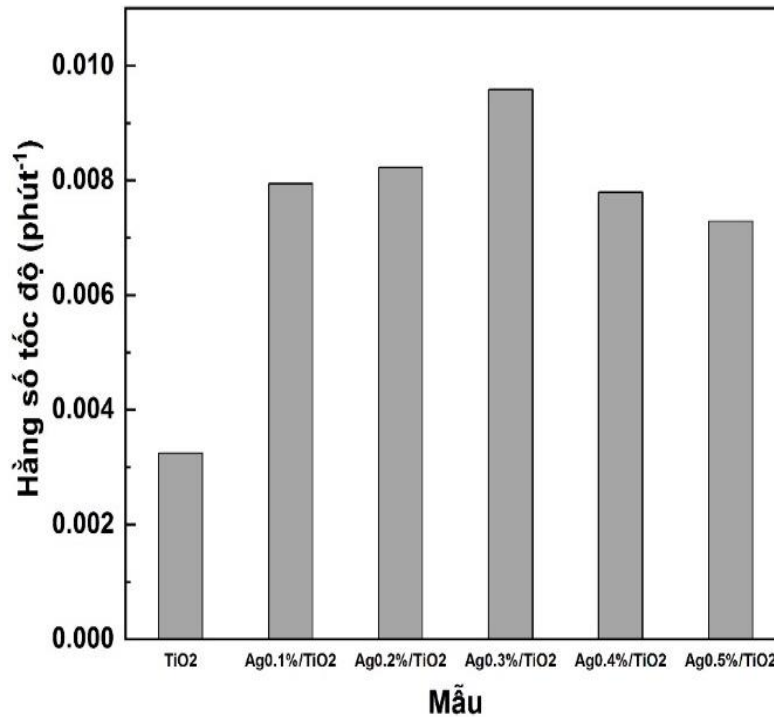
3.1.2.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO_2 biến tính kim loại quý Ag

Thí nghiệm nghiên cứu đánh giá khả năng xúc tác quang của các vật liệu Ag/ TiO_2 với hàm lượng Ag thay đổi từ 0,1%; 0,2%; 0,3%; 0,4% và 0,5% được thực hiện đối với hợp chất hữu cơ MB dưới đèn UV. Trong mỗi thí nghiệm 7,5 mg chất xúc tác dạng bột được phân tán trong 25 mL dung dịch xanh methylene (MB, 16 ppm). Nồng độ còn lại của MB được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis ở bước sóng 664 nm.

Hình 3.19 và 3.20 minh họa hiệu suất xúc tác quang tia UV của các hạt nano TiO_2 biến tính kim loại quý Ag với các hàm lượng khác nhau. Khả năng xúc tác quang của tất cả các mẫu đã chế tạo được đánh giá bằng cách kiểm tra sự phân hủy MB theo thời gian (**Hình 3.19**).



Hình 3.19. Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu TiO_2 và các vật liệu Ag/ TiO_2



Hình 3.20. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB của vật liệu TiO₂ và các vật liệu Ag/TiO₂

Sự giảm nồng độ tương đối của MB được ước tính bằng cách đo cường độ của bước sóng cực đại tại 664 nm từ phổ hấp thụ. Kết quả chỉ ra rằng quá trình phân hủy MB đạt hiệu quả cao nhất khi sử dụng xúc tác có hàm lượng bạc 0,3% trong Ag/TiO₂. Hằng số tốc độ (k) của các hạt nano TiO₂ nguyên chất được tính toán có giá trị là $3,24 \times 10^{-3}$ phút⁻¹ (**Hình 3.20**). Sau khi biến tính các nano TiO₂ để tạo thành chất xúc tác quang Ag/TiO₂ có hoạt tính xúc tác quang được tăng cường, với hằng số tốc độ tăng từ $7,29 \times 10^{-3}$ phút⁻¹ lên $9,58 \times 10^{-3}$ phút⁻¹ khi hàm lượng Ag thay đổi từ 0,1% đến 0,3% (**Hình 3.20**). Đối với các chất xúc tác quang Ag_{0,4}%/TiO₂ và Ag_{0,5}%/TiO₂, mức năng lượng Ag-4d tự do trở thành trung tâm tái hợp cho các electron và lỗ trống quang sinh (đóng góp tăng cường UV₂) [67]. Do đó, mẫu Ag_{0,3}%/TiO₂ thể hiện hiệu suất xúc tác quang tia UV cao nhất nhờ khả năng phân tách hiệu quả các electron và lỗ trống quang sinh

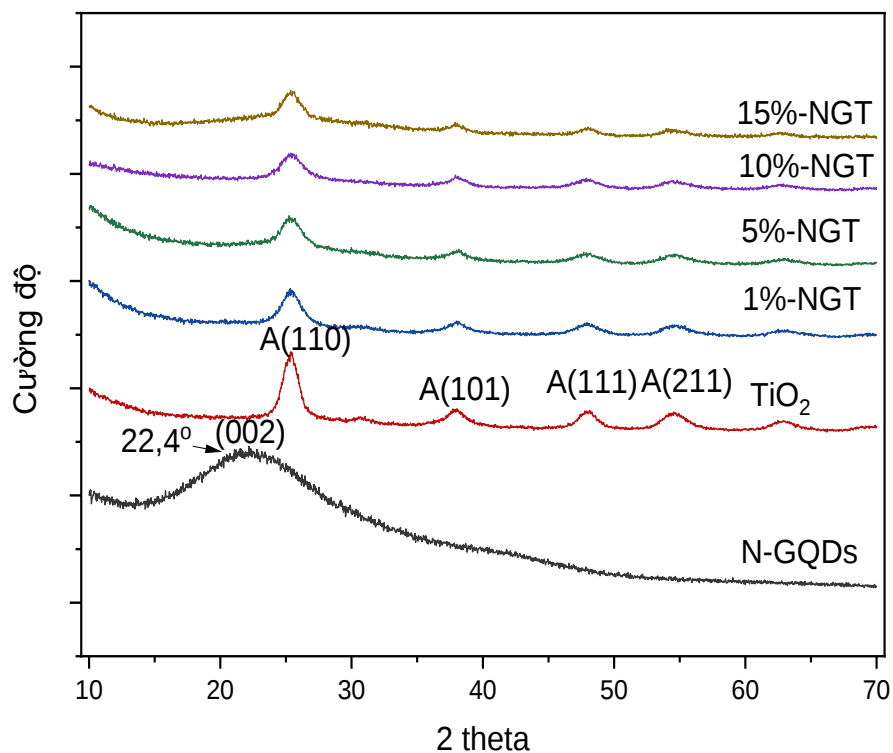
Như vậy, từ kết quả khảo sát đánh giá hiệu quả xúc tác quang của vật liệu Ag/TiO₂ có thể thấy rằng tất cả vật liệu TiO₂ sau khi được biến tính nano Ag với hàm lượng 0,1% đến 0,5% đều có khả năng xúc tác quang vùng UV tốt hơn so với vật liệu TiO₂ nguyên chất. Hoạt tính xúc tác quang tốt hơn của vật liệu Ag/TiO₂ có được là do sự đóng góp của kim loại Ag với vai trò là bẫy electron. Trong thí nghiệm biến tính Ag đối với vật liệu tổ hợp ba thành phần Ag, N-GQDs/TiO₂ hàm lượng Ag sẽ được lựa chọn trong khoảng hàm lượng này.

3.1.3. Vật liệu TiO_2 biến tính bởi chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ (N-GQDs)

3.1.3.1. Đặc trưng của vật liệu TiO_2 biến tính bởi N-GQDs

a. Giải đồ XRD của vật liệu TiO_2 biến tính bởi N-GQDs

N-GQDs được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có khả năng phát huỳnh quang màu xanh lục với bước sóng 494,8 nm và được cấu tạo từ ba nguyên tố C, O và N (**Phụ lục**). Tiếp theo, N-GQDs sẽ được sử dụng để biến tính với TiO_2 . Bằng cách kết hợp N-GQDs với nồng độ thích hợp, sự truyền tải các hạt mang điện và khả năng hấp phụ tốt sẽ làm tăng khả năng phản ứng giữa các gốc tự do với chất ô nhiễm. Trong phần này, sự ảnh hưởng của N-GQDs với tỉ lệ khối lượng phần trăm N-GQDs khác nhau (với tỉ lệ phần trăm khối lượng là 1%, 5%, 10% và 15%) đến cấu trúc tinh thể, liên kết hóa học, hình dạng kích thước, năng lượng vùng cấm cũng như đặc tính xúc tác quang của TiO_2 . Với bốn tỷ lệ phần trăm tương ứng lần lượt với các mẫu được kí hiệu là 1%-NGT, 5%-NGT, 10%-NGT và 15%-NGT.



Hình 3.21. Giải đồ XRD của TiO_2 và các vật liệu N-GQDs/ TiO_2

N-GQDs là vật liệu nano cacbon không chiều, được cấu tạo với cấu trúc cơ bản giống graphene bao gồm đơn hoặc đa lớp graphene xếp chồng lên nhau với nhiều nhóm chức hóa học trên bề mặt [119, 197]. Giải đồ XRD của N-GQDs đã chế tạo được thể hiện trên **Hình 3.21** (đường màu đen) chỉ bao gồm một tín hiệu nhiễu xạ duy nhất tại vị trí góc nhiễu xạ $2\theta = 22,40^\circ$ tương ứng với mặt phẳng mạng tinh thể

(002) trong cấu trúc của graphit [119, 197]. Tín hiệu đặc trưng cho mặt phẳng mạng (002) có độ rộng tương đối lớn. Sự mở rộng tín hiệu trong XRD của N-GQDs được S.Kumar cho rằng có liên quan tới kích thước nano của N-GQDs với chỉ một vài lớp màng graphene xếp chồng lên nhau [198]. Graphit có tín hiệu nhiễu xạ (002) tại $26,42^\circ$ tương ứng với khoảng cách mặt mạng khoảng 0,334 nm theo dữ liệu JCPDS số 41-1487 [199]. Đỉnh nhiễu xạ của N-GQDs có vị trí $22,40^\circ$ chuyển dịch trái về vị trí góc nhiễu xạ nhỏ hơn của mặt phẳng (002) thể hiện sự mở rộng khoảng cách giữa các đơn lớp graphene với giá trị 0,397 nm.

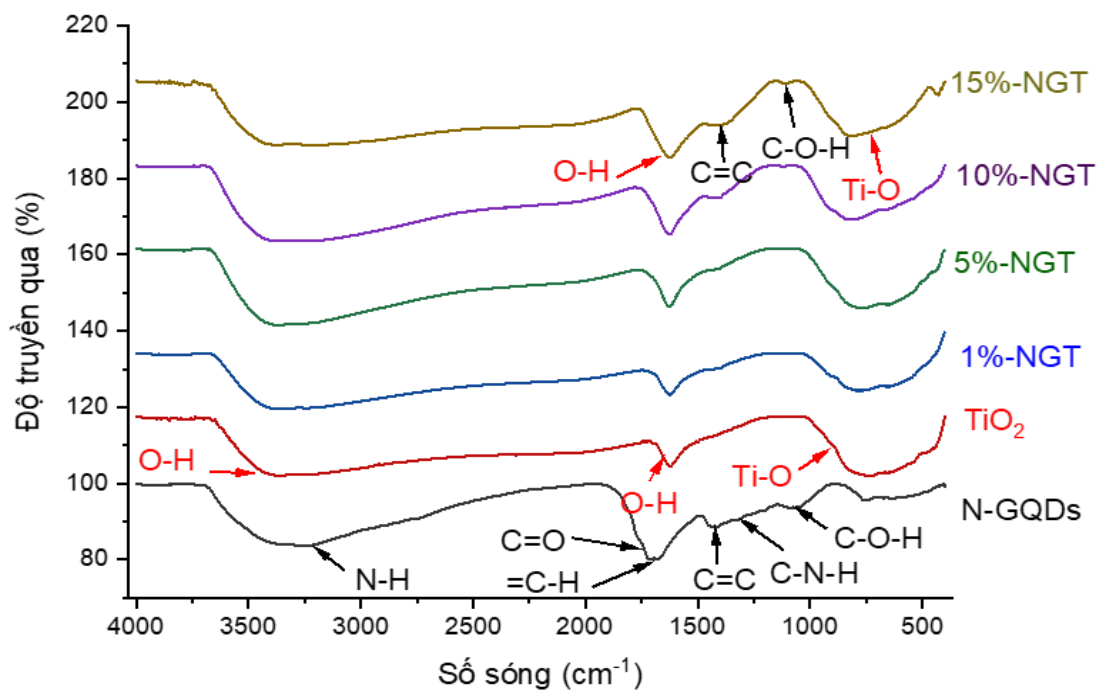
Sau khi biến tính TiO_2 bằng N-GQDs với hàm lượng khác nhau (**Hình 3.21**) giản đồ nhiễu xạ XRD của tất cả các vật liệu này đều chỉ bao gồm các tín hiệu nhiễu xạ của vật liệu TiO_2 tại các vị trí $2\theta = 25,3^\circ$; $37,9^\circ$; $48,1^\circ$ và $55,1^\circ$ tương ứng với mặt phẳng mạng (101), (004), (200), và (211) của pha anatase và một tín hiệu nhiễu xạ tại $30,8^\circ$ của pha brookite [149, 200]. Tín hiệu nhiễu xạ tại vị trí $22,2^\circ$ đặc trưng cho mặt phẳng mạng (002) của cấu trúc graphene của N-GQDs không thấy xuất hiện trên phổ của các vật liệu N-GQDs/ TiO_2 . Điều này có thể được giải thích là do sự chồng chập hai tín hiệu nhiễu xạ tại vị trí $25,3^\circ$ mặt phẳng (001) của TiO_2 và tín hiệu $22,2^\circ$ của mặt phẳng (002) của N-GQDs. Mặc dù không có sự xuất hiện tín hiệu mới trên giản đồ XRD của vật liệu hai thành phần, cường độ các tín hiệu của vật liệu N-GQDs/ TiO_2 giảm dần khi tăng hàm lượng N-GQDs lên so với vật liệu TiO_2 nguyên chất. Như vậy có thể thấy việc biến tính TiO_2 với vật liệu N-GQDs đã làm giảm độ tinh thể ban đầu của vật liệu TiO_2 .

b. Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu TiO_2 biến tính N-GQDs

Phổ FTIR của các chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ với các nhóm chức bề mặt được thể hiện như trong **Hình 3.22**. Trên phổ bao gồm các dải hấp thụ tại vị trí số sóng $3239,9 \text{ cm}^{-1}$ và $1710,0 \text{ cm}^{-1}$ lần lượt đặc trưng cho liên kết N-H và nhóm chức C=O. Ngoài ra, tại vị trí số sóng dưới 1700 cm^{-1} xuất hiện một loạt các dải hấp thụ khác bao gồm vị trí $1677,1 \text{ cm}^{-1}$ và 1425 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết =C-H và C=C. Các vùng hấp thụ yếu hơn tại vị trí số sóng $1313,5 \text{ cm}^{-1}$ và 1084 cm^{-1} đặc trưng nhóm chức C-N-H và O-H vòng thơm [201, 202]. Như vậy, có thể thấy rằng N-GQDs đã được chế tạo có cấu tạo hóa học gồm rất nhiều nhóm chức hydroxyl và các nhóm chức chứa O và N khác trên bề mặt và sự giãn rộng khoảng cách mặt phẳng mạng tinh thể (002) của N-GQDs trong giản đồ XRD là do các nhóm chức trên bề mặt này gây nên.

Vật liệu TiO_2 được xác nhận với vùng hấp thụ đặc trưng của liên kết Ti-O kéo dài từ khoảng 400 cm^{-1} đến 1000 cm^{-1} với đỉnh tín hiệu nằm tại vị trí khoảng 769 cm^{-1} .

¹. Ngoài ra, trong phổ FTIR còn thể hiện hai dải hấp thụ mạnh khác đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết O-H của các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt của TiO_2 [159, 169]. Khi kết hợp hai vật liệu N-GQDs và TiO_2 với hàm lượng N-GQDs thấp 1%-NGT, trên phổ FTIR chỉ bao gồm các dải tín hiệu đặc trưng cho liên kết TiO_2 . Với hàm lượng cao hơn trong vật liệu 5%-NGT và 10%-NGT, phổ FTIR có thêm một dải hấp thụ mới đặc trưng cho vật liệu N-GQDs tại vị trí 1425 cm^{-1} của liên kết C=C. Khi tăng hàm lượng tới 15%-NGT thì trên phổ, ngoài đặc trưng của liên kết C=C còn xuất hiện thêm tín hiệu tại vị trí 1084 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng trong mặt phẳng của liên kết C-O-H trong cấu trúc hóa học của các N-GQDs. Như vậy, có thể thấy rằng vật liệu hai thành phần N-GQDs/ TiO_2 đã bao gồm các liên kết của hai loại vật liệu đơn thành phần. Ngoài ra, trên phổ FTIR của N-GQDs/ TiO_2 không có sự xuất hiện thêm bất kì vùng hấp thụ nào khác. Như vậy, có thể thấy rằng không có phản ứng hóa học giữa N-GQDs và TiO_2 đồng thời quá trình hình thành vật liệu N-GQDs/ TiO_2 đơn giản do các ái lực vật lý tạo ra.



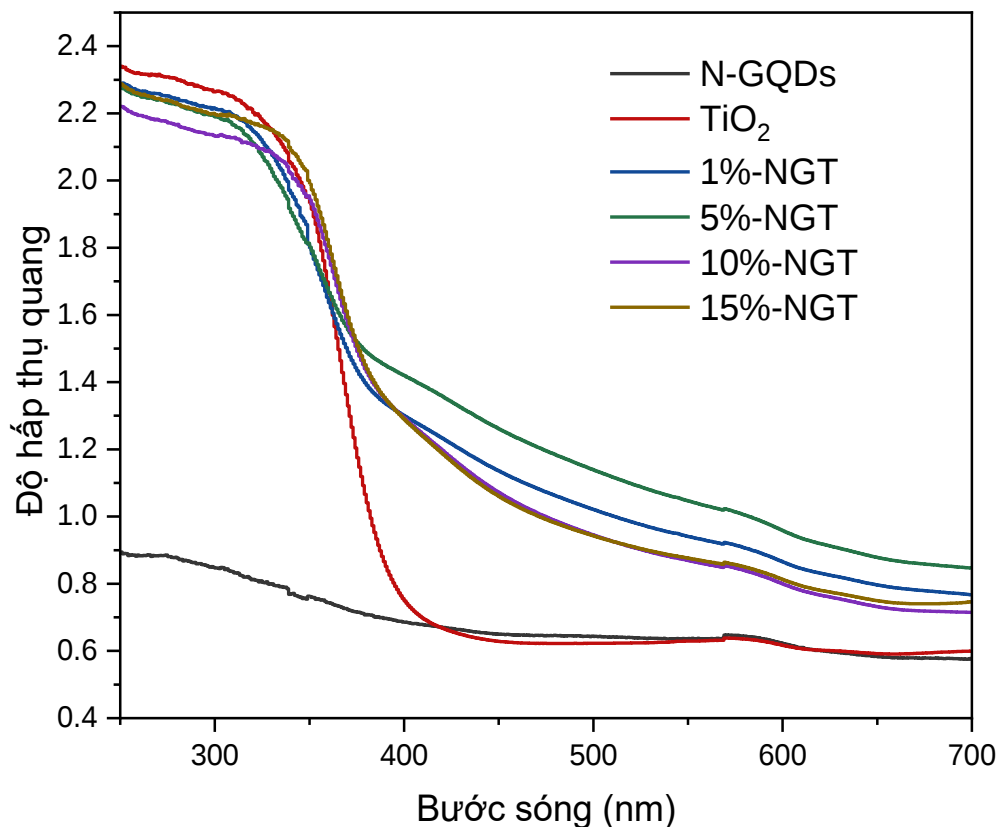
Hình 3.22. Phổ FTIR của vật liệu TiO_2 và vật liệu N-GQDs/ TiO_2

c. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu TiO_2 biến tính N-GQDs

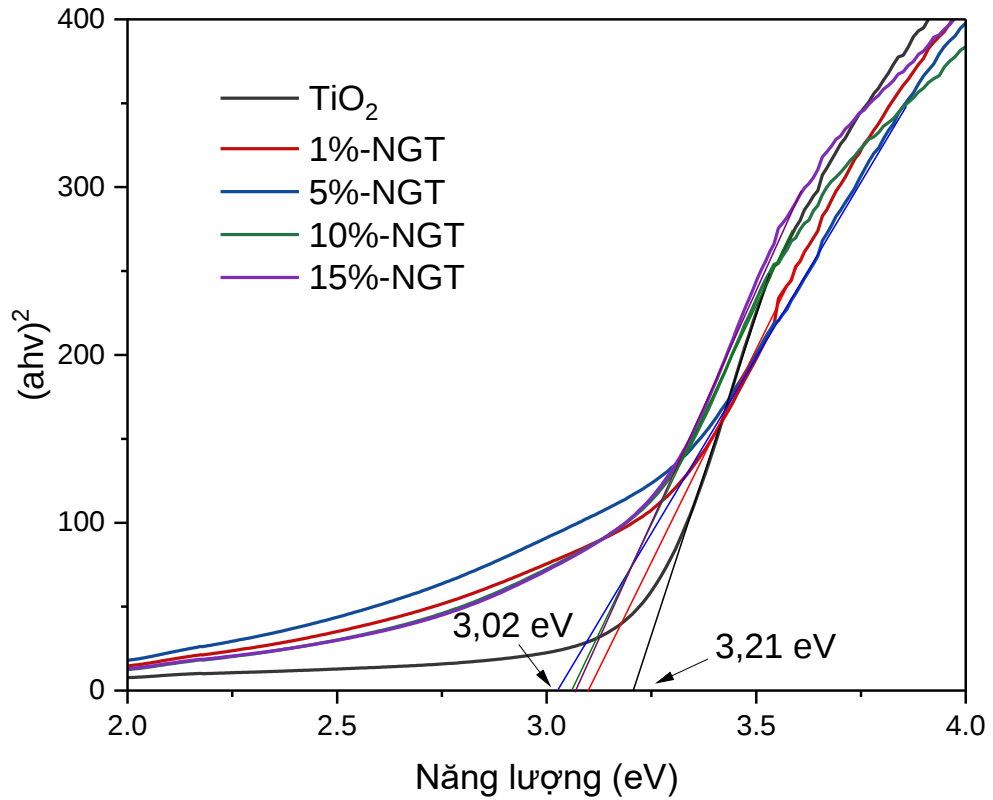
Khả năng hấp thụ ánh sáng của các loại vật liệu bao gồm N-GQDs, TiO_2 và N-GQDs/ TiO_2 với hàm lượng khác nhau được thể hiện như trong **Hình 3.23**. Đường phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu N-GQDs từ bước sóng 250 nm đến 700 nm (đường màu đen) có cường độ tương đối thấp, như vậy, N-GQDs đã chế tạo được có khả năng

hấp thụ ánh sáng kém cả vùng tử ngoại và vùng khả kiến. Đối với TiO_2 (đường màu đỏ), phổ UV-Vis có khả năng hấp thụ mạnh bước sóng nhỏ hơn 350 nm trong vùng tử ngoại và hấp thụ rất yếu tại các bước sóng dài hơn.

Xét dải bước sóng từ 400 nm đến 700 nm (vùng khả kiến), tất cả các vật liệu TiO_2 biến tính bởi N-GQDs đều hấp thụ quang tốt hơn TiO_2 nguyên chất. Vật liệu 5%-NGT có khả năng hấp thụ quang tốt nhất, sau đó, nếu tiếp tục tăng hàm lượng của N-GQDs lên 10% và 15% thì độ hấp thụ quang của vật liệu tại vùng này có xu hướng giảm. Giá trị năng lượng vùng cấm của TiO_2 nguyên chất khoảng 3,21 eV, trong khi đó các vật liệu N-GQDs/ TiO_2 với hàm lượng 1%, 5%, 10% và 15% có giá trị thấp lần lượt là 3,09 eV; 3,02 eV; 3,06 eV và 3,07 eV (**Hình 3.24**). Kết quả này biểu thị rằng quá trình biến tính bề mặt TiO_2 bởi N-GQDs đã làm giảm năng lượng vùng cấm của TiO_2 , hay kéo dài giới hạn vùng hấp thụ ánh sáng cực đại của vật liệu về vùng bước sóng dài hơn. Vật liệu N-GQDs/ TiO_2 với hàm lượng N-GQDs 5% không những có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt nhất mà còn có giá trị E_g nhỏ nhất là 3,02 eV.



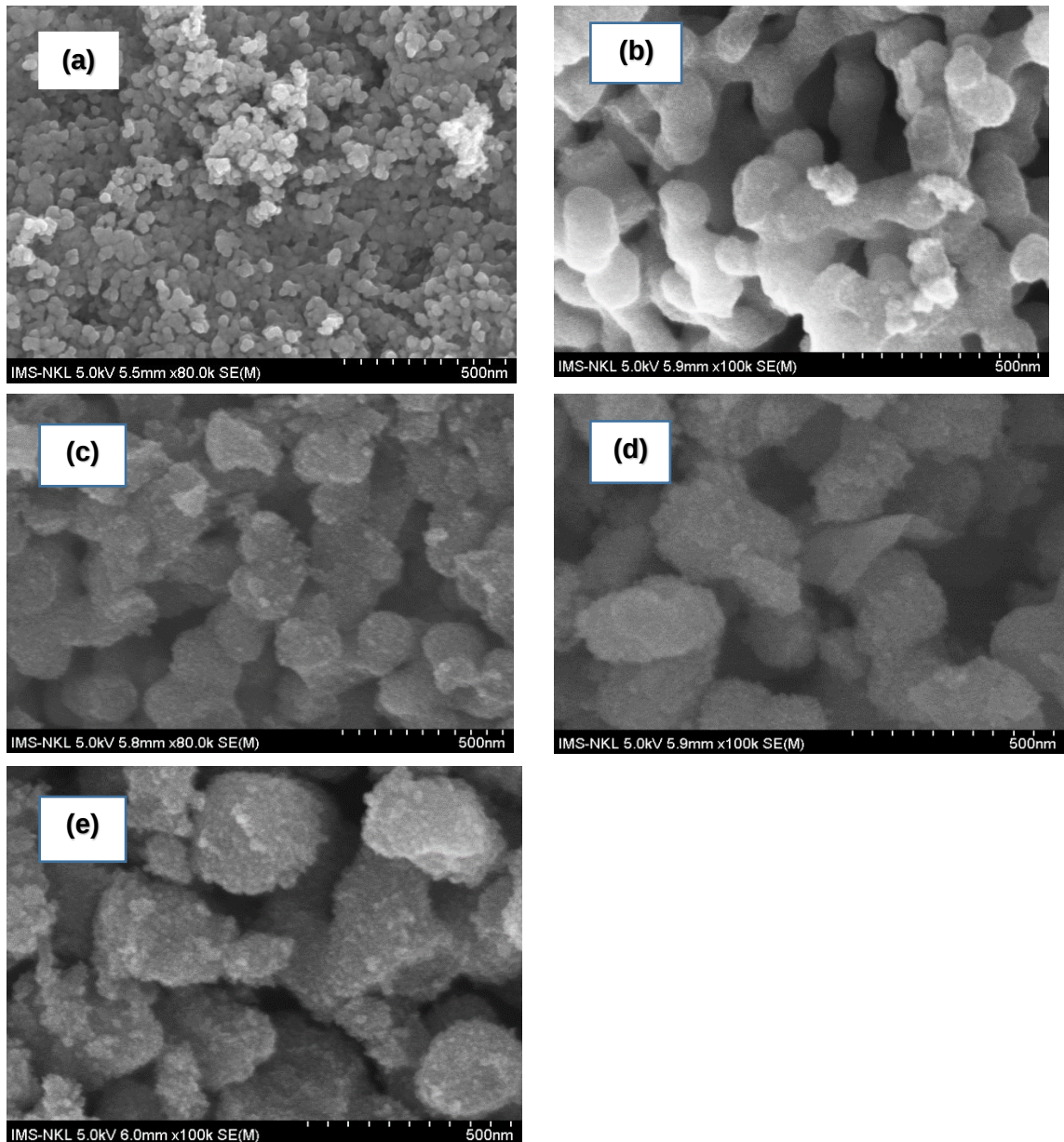
Hình 3.23. Phổ UV-Vis của vật liệu N-GQDs, TiO_2 nguyên chất và vật liệu N-GQDs/ TiO_2



Hình 3.24. Đường Tauc và năng lượng vùng cấm của vật liệu TiO_2 và vật liệu $N-GQDs/TiO_2$

d. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu TiO_2 biến tính N-GQDs

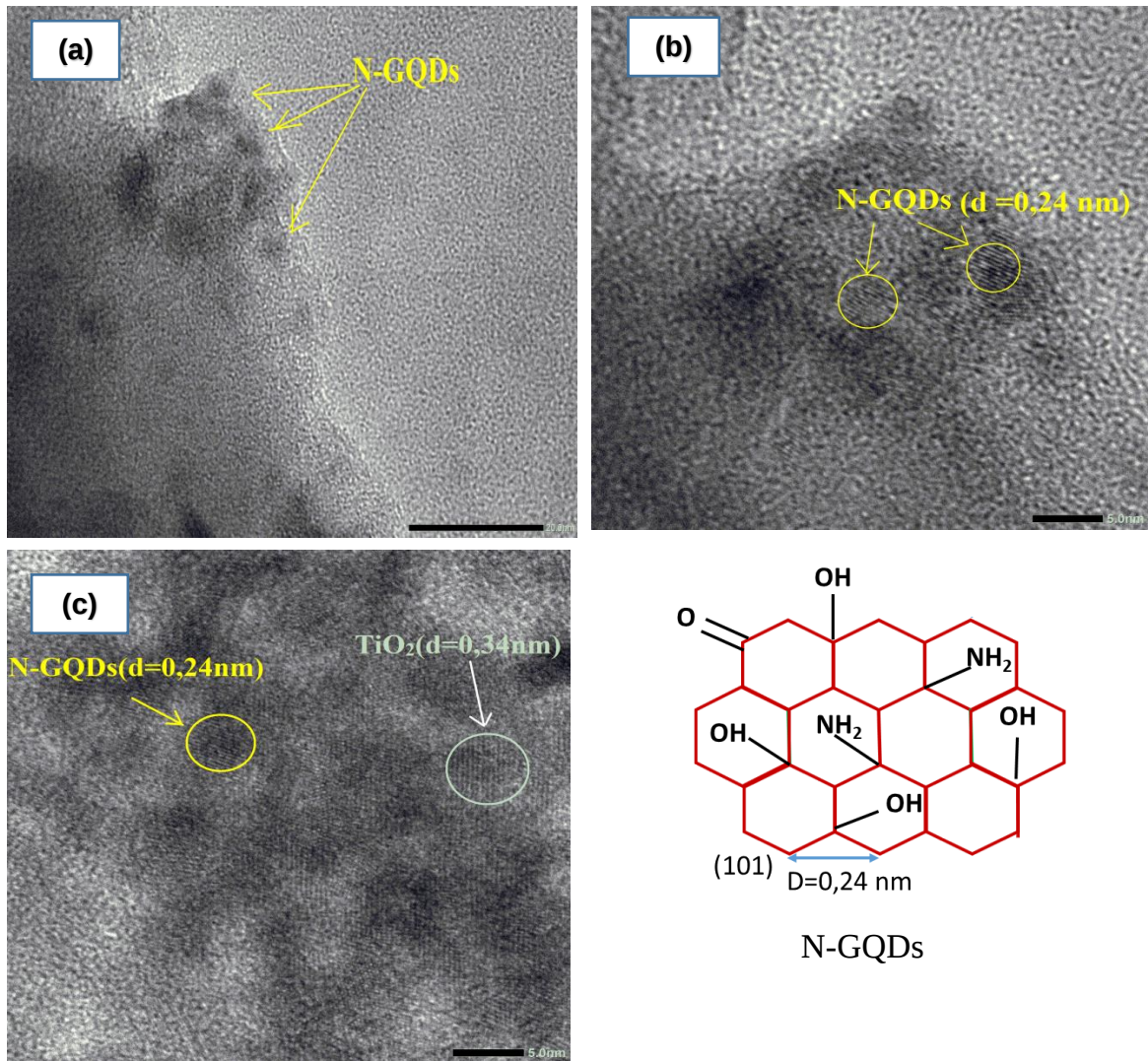
Hình thái và sự biến đổi cấu trúc bề mặt của vật liệu TiO_2 trước và sau khi kết hợp với N-GQDs được thể hiện như trong **Hình 3.25**. TiO_2 nguyên chất với hình dạng là khối 3D với kích thước khoảng 40 nm (**Hình 3.25a**). Sau khi biến tính bởi N-GQDs, kích thước của các hạt vật liệu hai thành phần tăng lên đáng kể từ 100 nm đến 300 nm. Các chấm kích thước rất nhỏ phân bố trên bề mặt là các vật liệu N-GQDs (**Hình 3.25b, c, d, e**). Hàm lượng của N-GQDs được đưa vào chỉ chiếm tối đa 15%, tuy nhiên, kích thước hạt hình thành lại tăng lên gấp hơn 10 lần. Như vậy, có thể thấy rằng vật liệu TiO_2 biến tính bởi N-GQDs có độ xốp rất cao, có lợi cho quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ lên trên bề mặt. Từ phổ FTIR, sự hình thành vật liệu N-GQDs/ TiO_2 bản chất do ái lực vật lý tạo thành, tuy nhiên, thông qua hình ảnh SEM có thể thấy được vật liệu N-GQDs đã phân bố chặt chẽ trên bề mặt của TiO_2 và tạo thành khối xốp hay nói cách khác có thể phân bố được các chấm N-GQDs lên bề mặt TiO_2 bằng phương pháp khuấy trộn đơn giản trong môi trường nước kèm theo gia nhiệt. Ngoài ra, việc biến tính TiO_2 với vật liệu N-GQDs làm tăng điện tích âm bề mặt sẽ làm cho các hạt tránh khỏi hiện tượng co cụm lại với nhau.



Hình 3.25. Ảnh SEM của (a) TiO_2 (b) 1%-NGT (c) 5%-NGT (d) 10%-NGT và (e) 15%-NGT

e. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HRTEM của vật liệu TiO_2 biến tính N-GQDs

N-GQDs là vật liệu cacbon nano màng mỏng không chiều với kích thước nhỏ hơn 10 nm. Kích thước của vật liệu N-GQDs chế tạo đã được nghiên cứu thông qua ảnh HRTEM (độ phân giải 20 nm và 5 nm) và kết quả được chỉ ra trên **Hình 3.26a** và **Hình 3.26b**. N-GQDs là các chấm đen trên hình **Hình 3.26a** có kích thước tương đối đồng đều (khoảng 4 - 5 nm). Khoảng cách mạng tinh thể khoảng 0,24 nm (vòng tròn màu vàng) tương ứng với mặt phẳng mạng (101) trong cấu trúc đơn lớp graphene (**Hình 3.26b**) [197, 180]



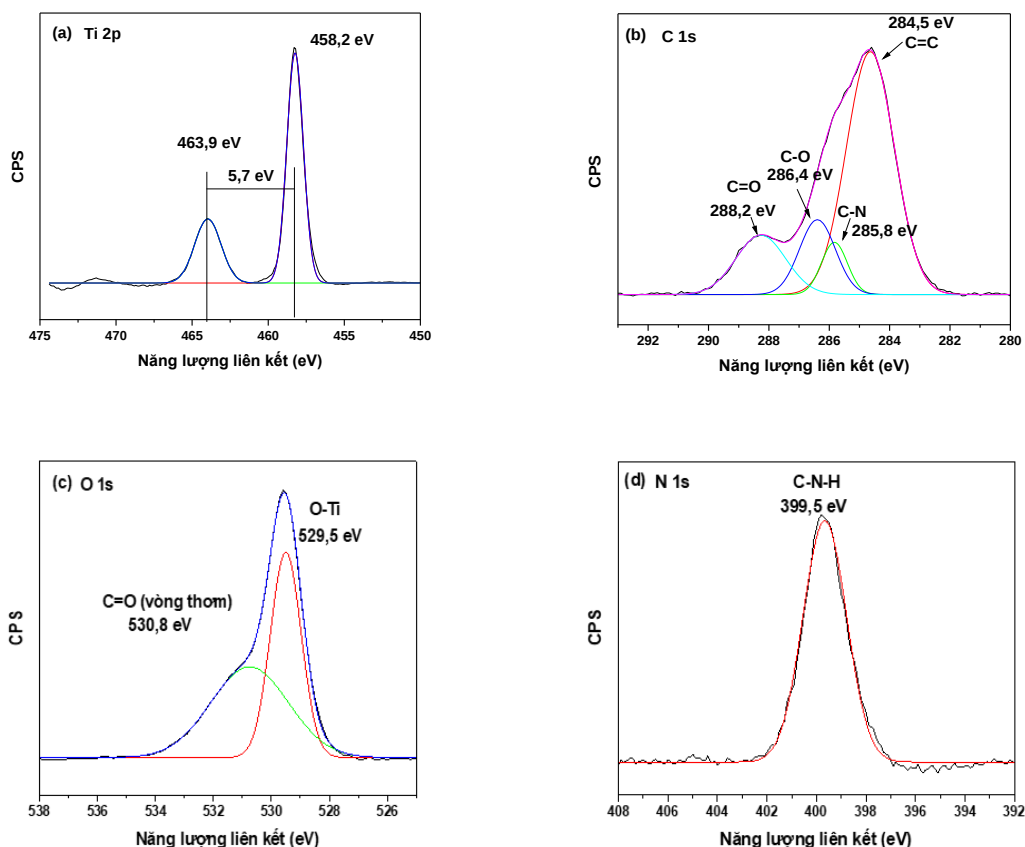
Hình 3.26. Ảnh HRTEM của (a) vật liệu N-GQDs và (b) vật liệu biến tính N-GQDs/TiO₂

Quá trình biến tính TiO₂ bởi N-GQDs cũng được xác nhận thông qua ảnh HRTEM (**Hình 3.26c**). Dấu tròn màu trắng trong hình tương ứng với vật liệu TiO₂ với khoảng cách giữa mạng lưới tinh thể 0,34 nm của mặt phẳng (110) pha anatase, và vòng tròn màu vàng còn lại là N-GQDs với khoảng cách giữa các mạng tinh thể nhỏ (0,24 nm)

f. Phổ quang điện tử tia X (XPS) của vật liệu TiO₂ biến tính N-GQDs

TiO₂ với bề mặt được biến tính bởi N-GQDs, liên kết được hình thành giữa hai loại vật liệu cũng như hóa trị của các nguyên tố của các vật liệu được nghiên cứu thông qua việc phân tích phổ XPS (**Hình 3-27**). Đối với phổ XPS độ phân giải cao của Ti 2p xuất hiện hai tín hiệu đặc trưng cho Ti⁴⁺ tại vị trí năng lượng 458,2 eV và 463,9 eV dịch chuyển về phía vùng năng lượng liên kết cao hơn so với một số công bố [203, 204]. Tuy nhiên, khoảng cách năng lượng giữa hai tín hiệu này $\Delta E = 5,7$ eV

tương ứng giữa hai tín hiệu năng lượng liên kết của Ti^{4+} trong TiO_2 [205, 206]. Sự dịch chuyển trái (về phía năng lượng cao hơn) của các tín hiệu Ti 2p được Shujun Yu giải thích là do sự giảm mật độ electron xung quanh các hạt nhân Ti sang phía vật liệu với môi trường có điện tích âm hơn [207].



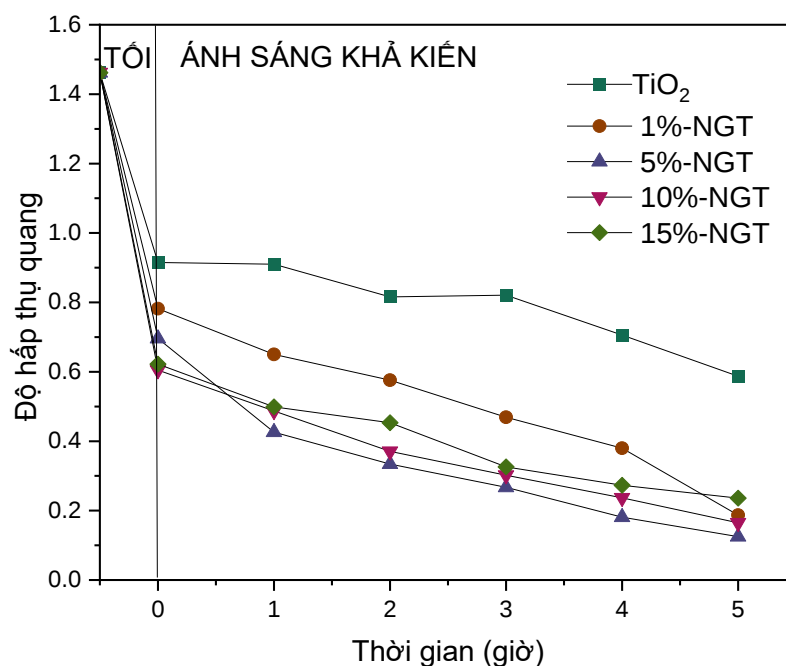
Hình 3.27. Phổ XPS (a) Ti 2p, (b) C 1s, (c) O 1s và (d) N 1s của vật liệu N-GQDs/TiO₂

Với phổ XPS phân giải cao của C 1s, trên phổ xuất hiện rất nhiều tín hiệu năng lượng liên kết của nguyên tố C khác nhau. Như vậy, nguyên tố C của N-GQDs/TiO₂ tồn tại nhiều trạng thái liên kết. Tín hiệu tại vị trí khoảng 284,5 eV tương ứng với năng lượng liên kết của nhóm C=C, tín hiệu ở vị trí năng lượng cao hơn 285,8 eV và 286,4 eV lần lượt tương ứng với năng lượng liên kết của C trong liên kết C-N và C-O [208, 209]. Ngoài ra, trên phổ XPS phân giải cao của C 1s còn xuất hiện một tín hiệu tại vị trí 288,2 eV đặc trưng cho liên kết C=O [208]. Tất cả các liên kết vừa được chỉ ra đều thuộc các liên kết cấu tạo của N-GQDs. Kết quả thu được khẳng định một lần nữa N-GQDs bao gồm rất nhiều loại nhóm chức oxy khác nhau như O-H, C=O, do vậy, bề mặt của N-GQDs có điện tích âm. Phổ XPS độ phân giải cao O 1s cũng xuất hiện hai đỉnh tín hiệu riêng biệt. Tín hiệu tại vị trí năng lượng liên kết 529,5 eV tương ứng với năng lượng của nguyên tố O liên kết với Ti và vị trí 530,8 eV đặc trưng

cho liên kết C=O của N-GQDs. Ngoài ra, phổ XPS phân giải cao N 1s cũng chỉ có 1 tín hiệu duy nhất đặc trưng cho một loại nitơ trong nhóm chức amine (N-H) của N-GQDs [210].

3.1.3.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO_2 biến tính bởi N-GQDs

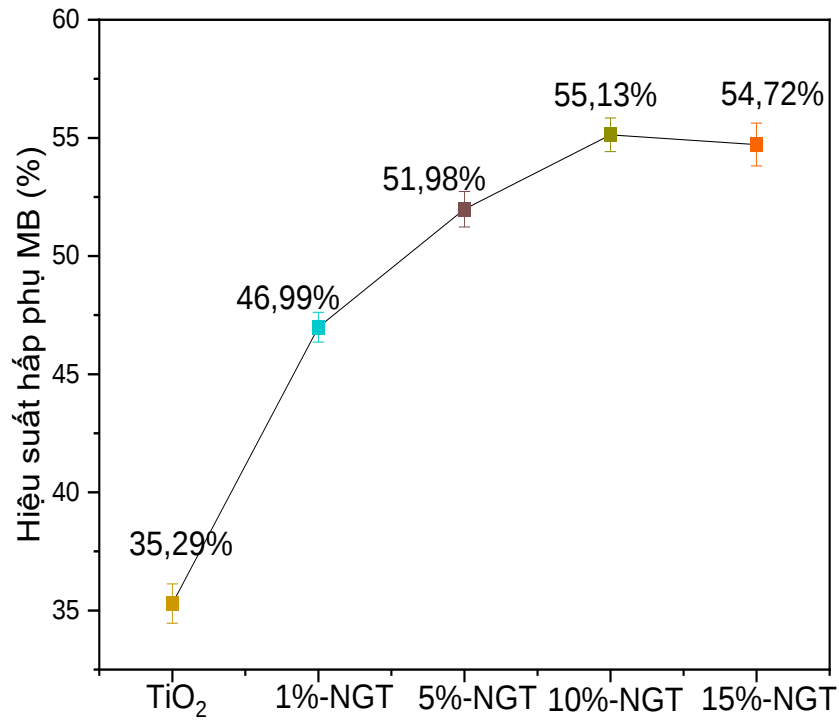
Thí nghiệm đánh giá khả năng xúc tác của vật liệu TiO_2 được biến tính bởi vật liệu nano cacbon (N-GQDs) sẽ được tiến hành với dung dịch MB nồng độ 10 ppm dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến, khoảng cách giữa đèn và bề mặt dung dịch 20 cm. Thí nghiệm được tiến hành dưới điều kiện nhiệt độ phòng, ủ tối trong thời gian 30 phút, sau đó, 5 giờ chiếu bằng ánh sáng khả kiến. Sau khoảng thời gian 1 giờ, dung dịch sẽ được lấy ra, ly tâm và đo độ hấp thụ quang. Kết quả được chỉ ra như trong **Hình 3.28**. Từ kết quả cho thấy rằng, tất cả các vật liệu N-GQDs/ TiO_2 đã chế tạo đều có khả năng hấp phụ và khả năng phân hủy quang MB tốt hơn so với TiO_2 .



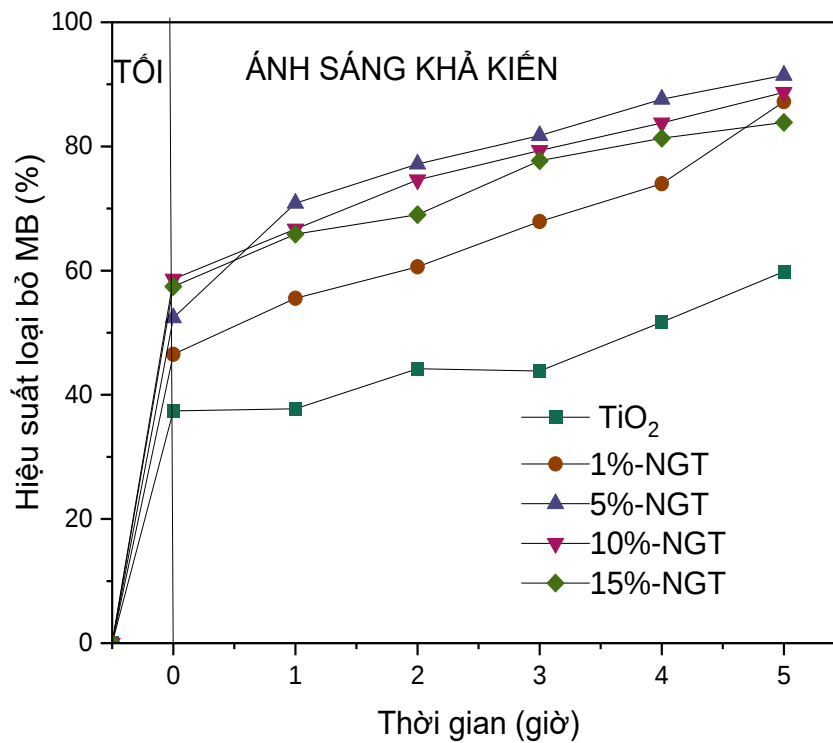
Hình 3.28. Độ hấp thụ quang của quá trình phân hủy MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến sử dụng xúc tác TiO_2 và xúc tác N-GQDs/ TiO_2

Xét quá trình hấp phụ, vật liệu TiO_2 có khả năng hấp phụ 35,29%, trong khi đó vật liệu 1%-NGT, 5%-NGT, 10%-NGT và 15%-NGT hấp phụ nhiều hơn lần lượt 11,7%; 16,69%; 19,84%; 19,43% so với TiO_2 (**Hình 3.29**). Khả năng hấp phụ tốt này một phần có thể liên quan tới độ xốp cao của N-GQDs/ TiO_2 . Mặt khác, N-GQDs có cấu trúc gồm nhiều nhóm chức chứa O trên bề mặt với mật độ electron cao. Xanh methylene là hợp chất hữu cơ dạng cation với công thức cấu tạo $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ trong môi trường nước sẽ phân ly thành ion $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$ [211]. Các nhóm chức hydroxyl, cacbonyl, amine tương tác tốt với xanh methylene bởi lực hút tĩnh điện, từ đó tăng khả

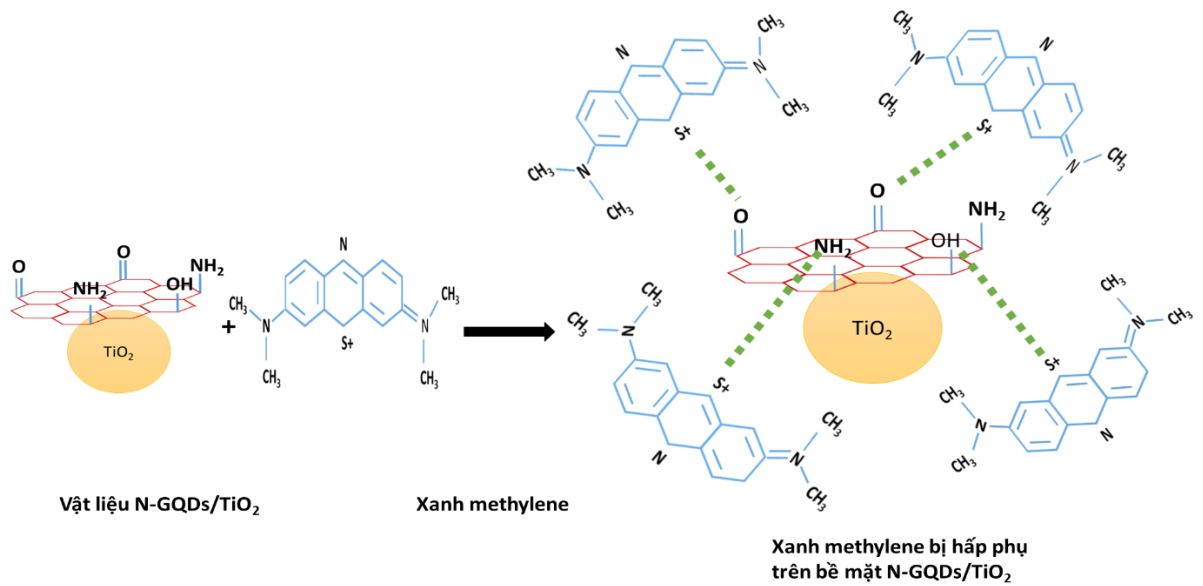
năng hấp phụ của MB lên bề mặt vật liệu [211]. Cơ chế hấp phụ của vật liệu N-GQDs/TiO₂ đối với chất hữu cơ xanh methylene được thể hiện như trong **Hình 3.31**.



Hình 3.29. Khả năng hấp phụ MB của vật liệu TiO₂ và N-GQDs/TiO₂

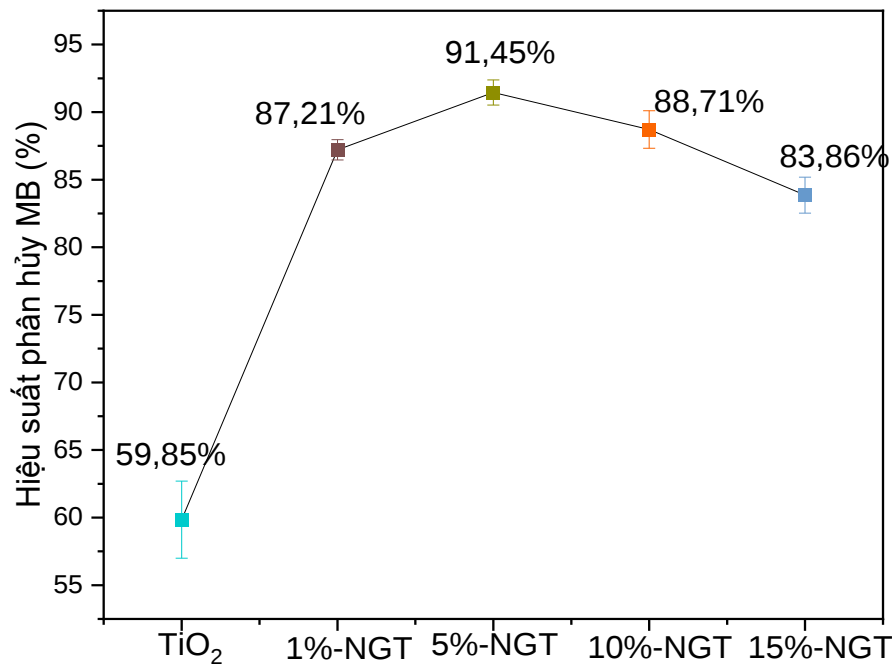


Hình 3.30. Khả năng loại bỏ MB của TiO₂ và N-GQDs/TiO₂



Hình 3.31. Quá trình hấp phụ của vật liệu N-GQDs/TiO₂ đối với xanh methylene

Xét giai đoạn 2- giai đoạn xúc tác quang: các vật liệu N-GQDs/TiO₂ với hàm lượng N-GQDs được điều chỉnh từ 1%, 5%, 10% và 15% đều có khả năng xúc tác phân hủy MB tốt hơn so với TiO₂ nguyên chất dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến. Sau cùng khoảng thời gian như nhau 5 giờ, khả năng phân hủy MB của các vật liệu này đạt giá trị lần lượt là 87,21%; 91,45%; 88,71% và 83,86% cao hơn nhiều so với TiO₂ chỉ với hiệu suất 59,85% (**Hình 3.32**).



Hình 3.32. Hiệu suất phân hủy MB của các vật liệu TiO₂ và N-GQDs/TiO₂ sau 5 giờ chiếu sáng

Giá trị hệ số tương quan và hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB sử dụng xúc tác N-GQDs/TiO₂ trong vùng khả kiến theo động học bậc 1 và 2 được thể hiện như trong **Bảng 3.7**. Giá trị tương quan đối với vật liệu TiO₂, 1%-NGT, 5%-NGT, 10%-NGT và 15%-NGT theo động học bậc 1 lần lượt là 0,86241; 0,93005; 0,9284; 0,90256 và 0,88021 thấp hơn so với giá trị tương quan động học bậc 2 (0,90279; 0,8993; 0,97599; 0,97167; 0,9615). Như vậy, vật liệu TiO₂ và TiO₂ biến tính bởi N-GQDs xúc tác trong vùng khả kiến phù hợp với động học bậc 2 (2.12).

Bảng 3.7. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB trong vùng khả kiến sử dụng xúc tác TiO₂ và các loại xúc tác N-GQDs/TiO₂ khác nhau

Vật liệu	Động học bậc 1		Động học bậc 2	
	Hệ số tương quan R^2	Hằng số tốc độ phản ứng k (giờ ⁻¹)	Hệ số tương quan R^2	Hằng số tốc độ phản ứng k (l/mol.giờ)
TiO ₂	0,86241	0,1972	0,90279	0,20232
1%-NGT	0,93005	0,39557	0,8993	0,69839
5%-NGT	0,9284	0,54435	0,97599	1,29838
10%-NGT	0,90256	0,48654	0,97167	0,98725
15%-NGT	0,88021	0,43184	0,9615	0,74909

Giá trị hằng số tốc độ phản ứng theo động học bậc 2 cũng được thể hiện như trong **Bảng 3.7**. MB bị phân hủy khi có mặt xúc tác TiO₂ với hằng số tốc độ phản ứng là 0,20232 l/mol.giờ. Các xúc tác TiO₂ biến tính bởi N-GQDs có hằng số tốc độ phản ứng cao hơn nhiều so với vật liệu TiO₂ nguyên chất. Vật liệu N-GQDs/TiO₂ với hàm lượng 1%, 5%, 10% và 15% hằng số tốc độ phản ứng đạt giá trị lần lượt là 0,69839 l/mol.giờ; 1,29838 l/mol.giờ; 0,98725 l/mol.giờ; 0,74909 l/mol.giờ. Vật liệu 5%-NGT với hàm lượng N-GQDs 5% có hiệu quả xúc tác quang tốt nhất với hằng số tốc độ phản ứng đạt 1,29838 l/mol.giờ cao gấp gần 6 lần so với TiO₂ nguyên chất.

Như vậy, từ kết quả nghiên cứu đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu N-GQDs/TiO₂, việc biến tính TiO₂ với N-GQDs hàm lượng từ 1% đến 15% đều tạo được các vật liệu có khả năng xúc tác quang trong vùng khả kiến tốt hơn so với TiO₂ nguyên chất. Việc sử dụng N-GQDs để biến tính bề mặt của TiO₂ không những làm giảm năng lượng vùng cấm tăng khả năng hấp thụ quang tại vùng khả kiến mà còn cải thiện được khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ lên trên bề mặt, từ đó giúp phản ứng phân hủy xúc tác quang xảy ra tốt hơn. Hàm lượng N-GQDs tối ưu cho vật liệu là 5%, tuy nhiên, để đánh giá rõ ràng nhất sự ảnh hưởng của kim loại quý Ag tới

khả năng xúc tác quang khi được tiếp tục đưa lên trên bề mặt của N-GQDs/TiO₂, vật liệu với hàm lượng N-GQDs cao nhất 15% sẽ được lựa chọn làm vật liệu thí nghiệm.

Bảng 3.8. Bảng so sánh khả năng xúc tác quang của vật liệu N-GQDs/TiO₂ đã chế tạo được với các vật liệu đã được nghiên cứu trong các công bố khác

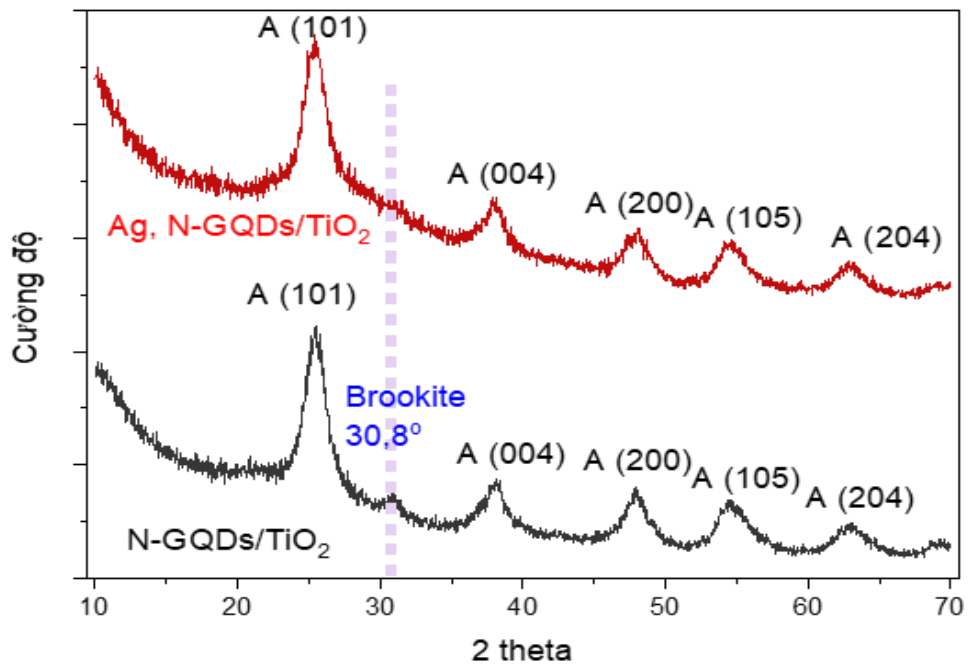
STT	Xúc tác	Chất hữu cơ ô nhiễm	Nồng độ xúc tác	Nguồn sáng	Thời gian	Hiệu suất		Tài liệu
						TiO ₂	GQDs/TiO ₂	
1	N-GQDs /TiO ₂	MB (100 mL) 10 ppm	20 mg	6 W Rạng Đông	5 giờ	60%	92%	Đã chế tạo
2	GQDs /TiO ₂	MB (50 mL) 0,03 mmol/l	50 mg	150 W Xe	90 phút	60%	70%	[11]
3	GQDs /N,S,TiO ₂	MB (80 mL) 10 ppm	20 mg	300 W Xe	4 giờ	8%	85,4%	[212]
4	N-GQDs /TiO ₂	MB (250 mL) 20 mg/L	1 g	350 W Xe	180 phút	90%	100%	[213]
5	GQDs /TiO ₂	MB (20 mL) 10 ppm	10 mg	300 W Xe	180 phút	50%	75%	[214]
6	GQDs/ TiO ₂	MB (50 mL) 0,00002M	50 mg	350 W Xe	60 phút	25%	100%	[215]

3.1.4. Vật liệu TiO₂ biến tính bởi N-GQDs và kim loại quý Ag

3.1.4.1. Đặc trưng của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂

a. Giảm độ nhiễu xạ tia X của vật liệu biến tính Ag, N-GQDs/TiO₂

N-GQDs đã chế tạo có chứa nhiều nhóm chức với điện tích âm bề mặt. Do vậy, N-GQDs sẽ được lựa chọn làm vật liệu khử trực tiếp ion Ag⁺ thành các nano kim loại Ag hình thành vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/TiO₂. Trong toàn bộ quá trình tổng hợp chỉ sử dụng phương pháp khuấy trộn đơn giản kèm theo gia nhiệt để tăng vận tốc phản ứng. Vật liệu chế tạo định hướng xử lý ô nhiễm môi trường nước, do vậy, quá trình tổng hợp hạn chế tối đa các giai đoạn và việc sử dụng các loại hợp chất hóa học khác nhau để đảm bảo tính thân thiện môi trường và giảm thiểu ô nhiễm môi trường thứ cấp. Các vật liệu đã chế tạo sẽ được nghiên cứu về các đặc trưng khác nhau từ đó đánh giá được tính hiệu quả của phương pháp tổng hợp vật liệu.



Hình 3.33. Giản đồ XRD của vật liệu N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/TiO₂

Giản đồ XRD của N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/TiO₂ được so sánh như **Hình 3.33**. Giản đồ XRD của vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/TiO₂ tồn tại các tín hiệu nhiễu xạ của pha anatase giống khi so sánh với giản đồ XRD của vật liệu hai thành phần N-GQDs/TiO₂ mà không thấy xuất hiện thêm tín hiệu nào của kim loại Ag. Sự không xuất hiện của các tín hiệu nhiễu xạ của kim loại Ag trên giản đồ XRD có thể do hàm lượng Ag thêm vào tương đối nhỏ. Tuy nhiên, có một số thay đổi nhỏ về tín hiệu nhiễu xạ như sự biến mất đỉnh nhiễu xạ của brookite tại vị trí 30,8° và sự mở rộng tín hiệu các pic đặc trưng so với N-GQDs/TiO₂ [149, 102]. Sự biến mất của tín hiệu pha brookite cho thấy rằng pha brookite của TiO₂ bị ảnh hưởng nhiều hơn bởi quá trình pha tạp nano kim loại Ag so với quá trình pha tạp N-GQDs. Ngoài ra, cường độ các tín hiệu nhiễu xạ của pha anatase của TiO₂ cũng giảm một chút. Nghiên cứu của tác giả Himanshu Sharma cũng đã chỉ ra sự suy giảm cường độ tín hiệu của pha anatase là do ảnh hưởng của các hạt nano Ag [216]. Dựa vào phương trình Scherrer kết hợp với dữ liệu thu được từ XRD ta tính toán được kích thước tinh thể vật liệu và được thể hiện trong **Bảng 3.9**.

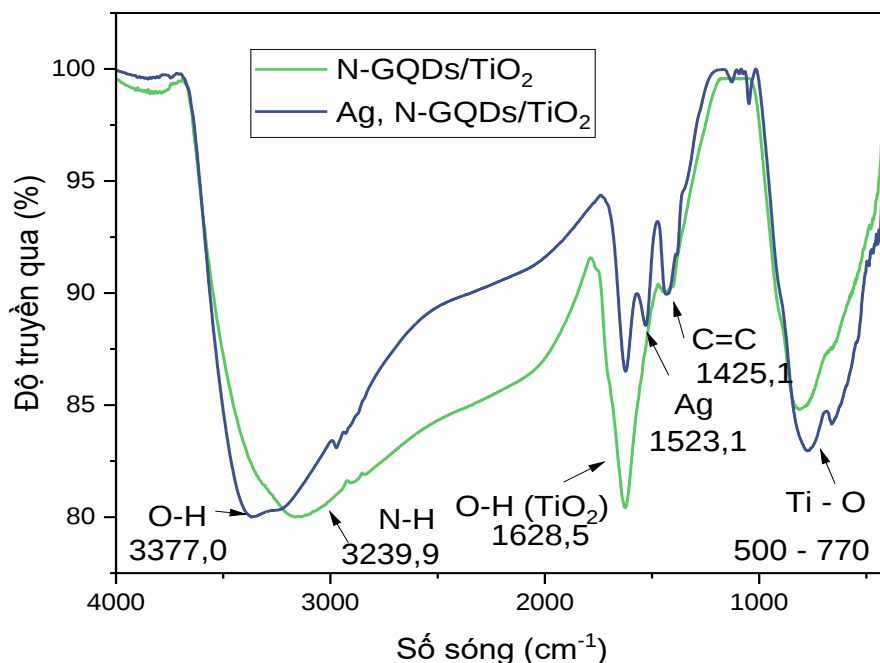
Bảng 3.9. Kích thước tinh thể N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/TiO₂ theo XRD

Thông số	N-GQDs/TiO ₂	Ag, N-GQDs/TiO ₂
Pic đặc trưng (2theta)	25,3	25,3
Độ rộng ½ pic (theta)	0.725	0.8
Độ rộng ½ pic (radian)	0.012654	0.013963
Kích thước tinh thể (nm)	11.24	10.19

N-GQDs/TiO₂ đã chế tạo có kích thước tinh thể khoảng 11,24 nm (**Bảng 3.9**). Vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂ kích thước tinh thể giảm còn 10,19 nm. Sự giảm kích thước tinh thể các vật liệu hai thành phần N-GQDs/TiO₂ và vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/TiO₂ so với TiO₂ có thể do sự đóng góp về kích thước chấm lượng tử của N-GQDs và nano Ag tạo thành.

b. Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂

Phổ FTIR được sử dụng để nghiên cứu sự có mặt cũng như sự hình thành các loại liên kết trong vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂ và được thể hiện trong **Hình 3.34**. Các vùng hấp thụ đặc trưng của vật liệu N-GQDs/TiO₂ bao gồm: dải hấp thụ tại 3239,9 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị N-H, dải hấp thụ tại 3377,0 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng liên kết O-H, dải hấp thụ tại vị trí 1425,1 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết C=C đều xuất hiện trên phổ FTIR của vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/TiO₂. Bên cạnh đó, trên phổ FTIR của Ag, N-GQDs/TiO₂ cũng bao gồm vùng hấp thụ rộng đặc trưng cho liên kết Ti-O tại gần vị trí 753 cm⁻¹ [162, 217, 201]. Ngoài các tín hiệu đặc trưng cho các liên kết có mặt trong các vật liệu TiO₂ và N-GQDs, trên phổ còn xuất hiện một tín hiệu tại vị trí 1523 cm⁻¹ đặc trưng của kim loại Ag [218]. Như vậy, vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂ đã bao gồm đầy đủ các liên kết của các vật liệu đơn thành phần cấu tạo thành.

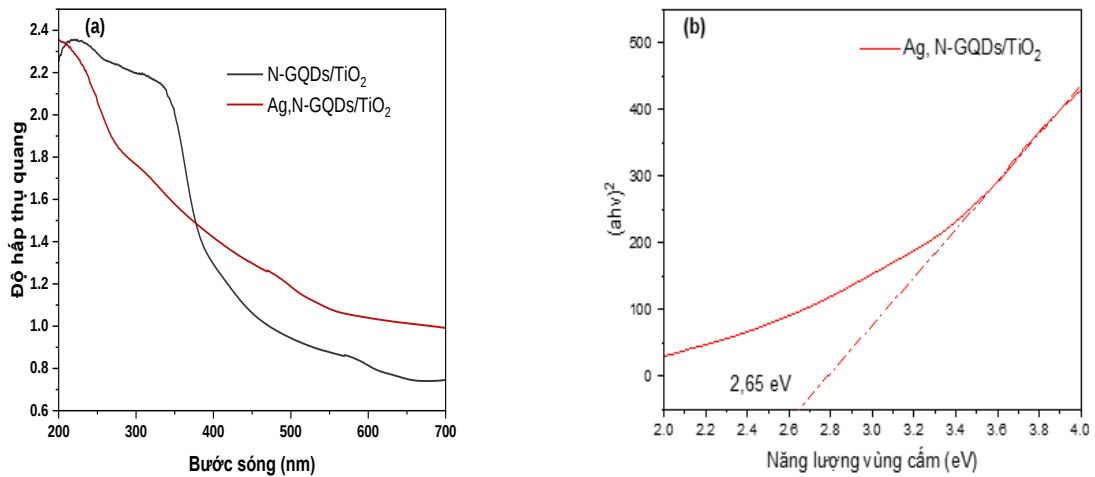


Hình 3.34. Phổ FTIR của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂

c. Phổ hấp thụ UV – Vis của vật liệu TiO₂ biến tính N-GQDs và Ag

Giá trị năng lượng vùng cấm và khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến là một trong những yếu tố quan trọng của một vật liệu xúc tác quang. Một vật liệu xúc

tác quang với giá trị năng lượng vùng cấm nhỏ có khả năng hoạt động tốt trong vùng khả kiến. TiO_2 chỉ hấp thụ ánh sáng chủ yếu trong vùng UV (chiếm khoảng 4% trong phổ ánh sáng mặt trời), do vậy, việc biến tính bề mặt TiO_2 với các vật liệu khác có khả năng hoạt động tốt hơn tại vùng khả kiến của ánh sáng mặt trời tự nhiên là điều cần thiết.

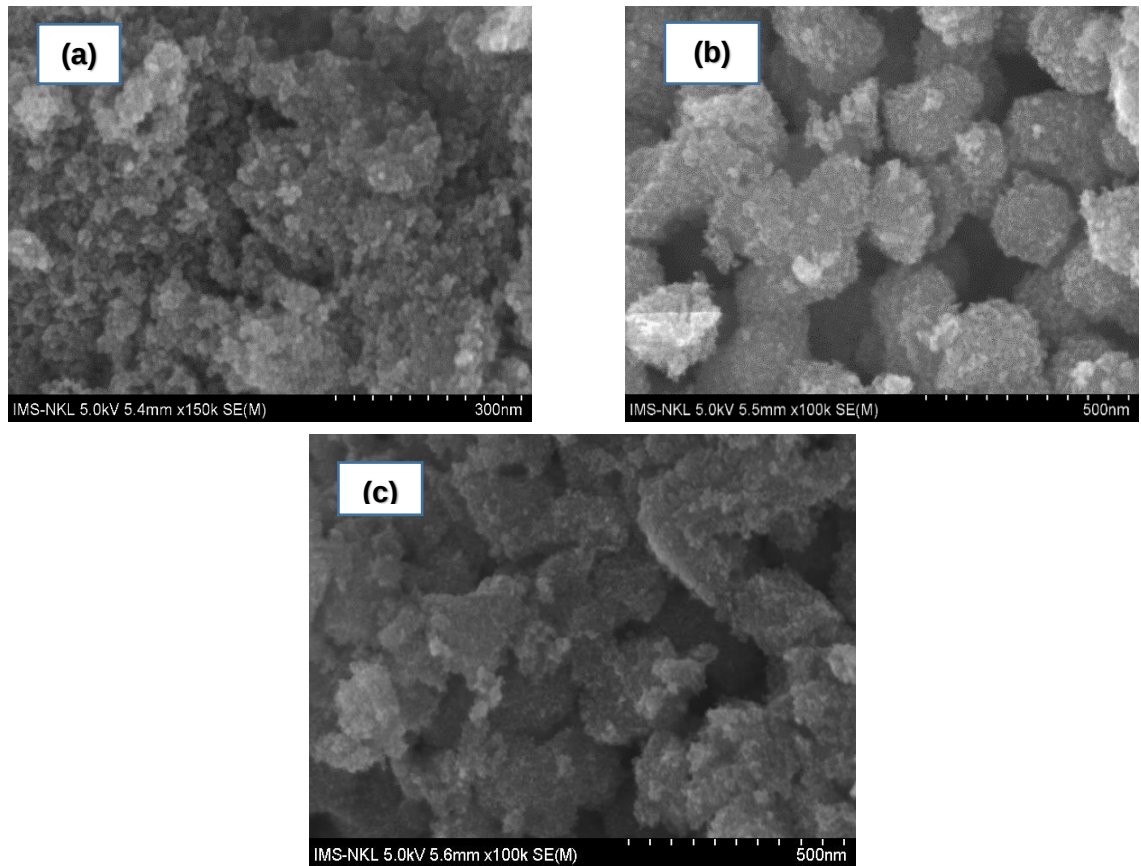


Hình 3.35. (a) Phổ hấp thụ UV-Vis và (b) đường Tauc của vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2

Kết quả phần trước đã chỉ ra rằng, khi biến tính bề mặt TiO_2 bằng vật liệu N-GQDs tạo vật liệu N-GQDs/ TiO_2 có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt hơn so với TiO_2 thuần túy. Đối với N-GQDs hàm lượng 15%, giá trị năng lượng vùng cấm giảm xuống 3,07 eV (giá trị này của TiO_2 đã chế tạo là 3,21 eV). Khả năng hấp thụ ánh sáng và giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/ TiO_2 được nghiên cứu và thể hiện như trong **Hình 3.35**. Sau khi biến tính thêm với các nano Ag để hình thành vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/ TiO_2 độ hấp thụ quang của vật liệu này tại vùng khả kiến với bước sóng từ 400 nm đến 700 nm tăng đáng kể so với vật liệu hai thành phần N-GQDs/ TiO_2 (**Hình 3.35a**). Vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2 có năng lượng vùng cấm là khoảng 2,65 eV thấp hơn so với vật liệu N-GQDs/ TiO_2 (3,07 eV) (**Hình 3.35b**). Như vậy, kết hợp đồng thời hai loại vật liệu nano kim loại quý Ag và nano cacbon N-GQDs với vật liệu xúc tác quang truyền thống TiO_2 có thể giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu.

d. Ảnh kính hiển vi điện tử SEM và HRTEM của vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2

Để nghiên cứu kích thước, sự phân bố các thành phần trên bề mặt của vật liệu, phân tích SEM và HRTEM được tiến hành phân tích và được thể hiện trên **Hình 3.36** và **Hình 3.37**

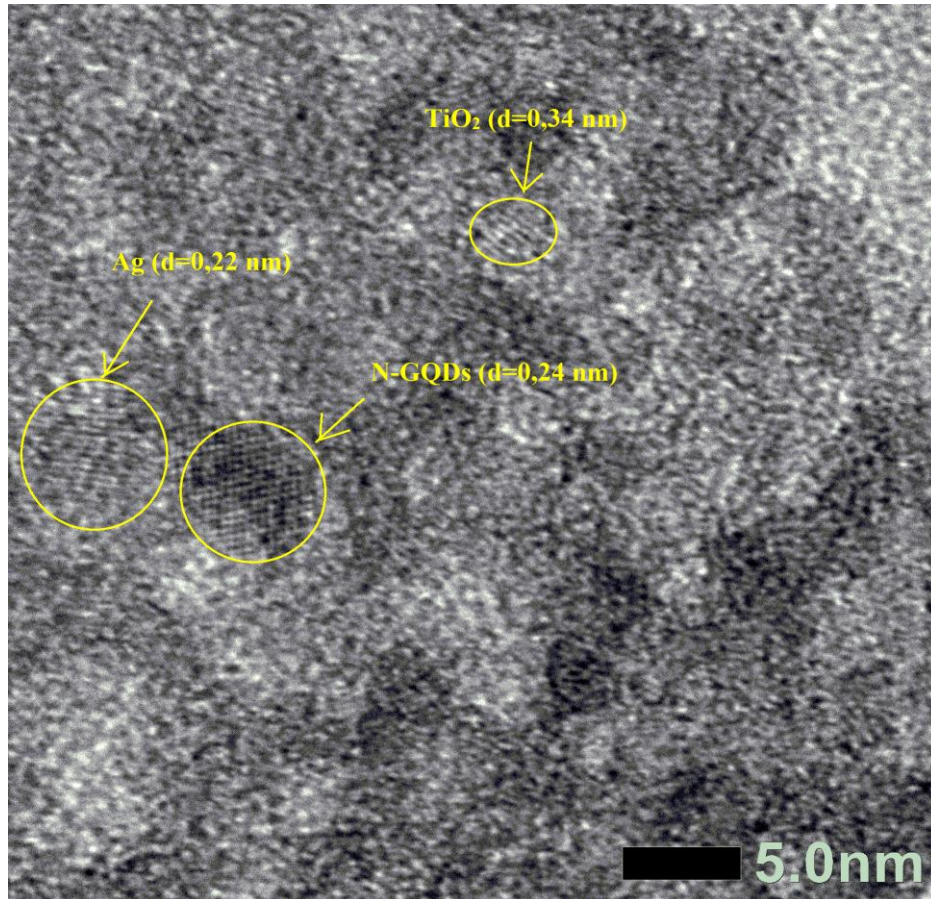


Hình 3.36. Ảnh SEM của (a) TiO_2 (b) N-GQDs/TiO_2 và (c) Ag,N-GQDs/TiO_2

Ảnh SEM thể hiện sự thay đổi hình thái cấu trúc bề mặt của TiO_2 sau khi được biến tính bề mặt lần lượt bằng vật liệu N-GQDs và Ag, N-GQDs. TiO_2 ban đầu là các hạt nano có kích thước nhỏ phân bố dày đặc lên nhau (**Hình 3.36a**). Khi biến tính thêm N-GQDs (**Hình 3.36b**) các khối cầu hình thành có kích thước lớn khoảng 200 nm đến 300 nm và chúng được tách rời nhau rất rõ ràng. Trên bề mặt các khối cầu là các mảnh vật liệu có kích thước nhỏ bọc kín theo mọi hướng. N-GQDs với nhiều nhóm chức chứa O sẽ tăng khả năng tích điện âm bề mặt của TiO_2 từ đó hạn chế quá trình kết tụ của vật liệu. Trong vật liệu ba thành phần, N-GQDs được sử dụng với vai trò là chất khử, khử trực tiếp các ion Ag^+ thành hạt nano Ag^0 . Hình dạng của vật liệu thay đổi so với vật liệu hai thành phần N-GQDs/ TiO_2 và có hiện tượng dính kết (**Hình 3.36c**). Không thể quan sát được sự phân tách các hạt rõ ràng ở vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2 . Sự có mặt ba thành phần của vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2 cũng được xác nhận lần nữa qua ảnh HRTEM và được thể hiện trong **Hình 3.37**.

Phương pháp HRTEM (**Hình 3.37**) với độ phân giải cao được sử dụng để quan sát sự tồn tại cũng như khoảng cách mạng lưới tinh thể của các thành phần riêng biệt của vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2 . Hình ảnh HRTEM biểu thị rõ ba thành

phần gồm N-GQDs có mạng lưới tinh thể tổ ong đặc trưng cho cấu trúc lai hóa sp^2 của nguyên tử cacbon với khoảng cách mạng tinh thể 0,24 nm [219]. Kim loại Ag với khoảng cách mặt phẳng mạng 0,22 nm trong khi đó TiO_2 với cấu trúc tinh thể anatase có khoảng cách mạng lớn hơn đạt 0,34 nm [220, 221].

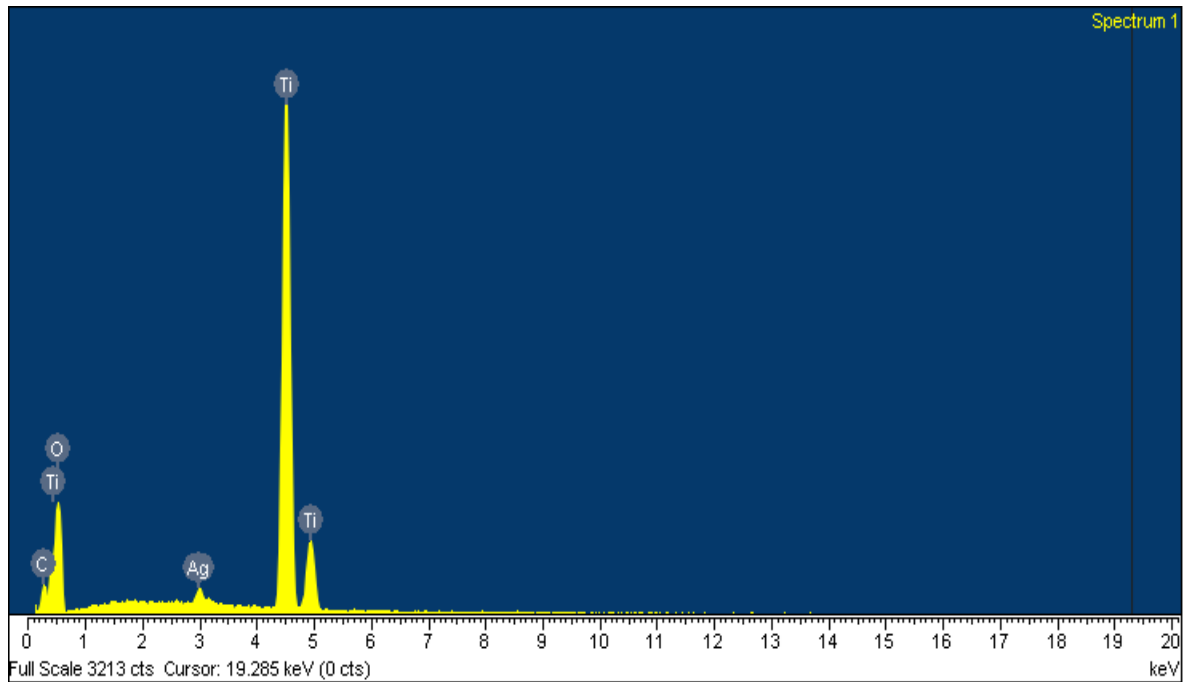


Hình 3.37. Ảnh HRTEM của vật liệu Ag,N-GQDs/ TiO_2

e. Phổ tán sắc năng lượng tia X của vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2

Thành phần nguyên tố của vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2 , được xác định bằng phương pháp phân tích EDX. Kết quả thể hiện như **Hình 3.38**.

Trên phổ xuất hiện các tín hiệu rõ ràng tương ứng với các nguyên tố Ti, O, C và Ag. Các tín hiệu tại vị trí năng lượng 0,4 keV và 4,5 keV đặc trưng cho electron của nguyên tố Ti và tín hiệu tại 0,5 keV đặc trưng cho nguyên tử O của vật liệu TiO_2 . Mặt khác, trên phổ còn có tín hiệu tại vị trí 0,2 keV đặc trưng cho nguyên tố C. Tuy nhiên, tín hiệu của N không thấy xuất hiện, điều này có thể do hàm lượng N thấp gây ra. Sự tồn tại của nguyên tố Ag được xác nhận thông qua sự xuất hiện tín hiệu tại 3 keV trên phổ. Ngoài ra, không thấy xuất hiện tín hiệu của các nguyên tố khác, như vậy, phương pháp tổng hợp vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2 đã được lựa chọn sử dụng có tính đơn giản, thân thiện môi trường và vật liệu tạo thành có độ tinh khiết cao.

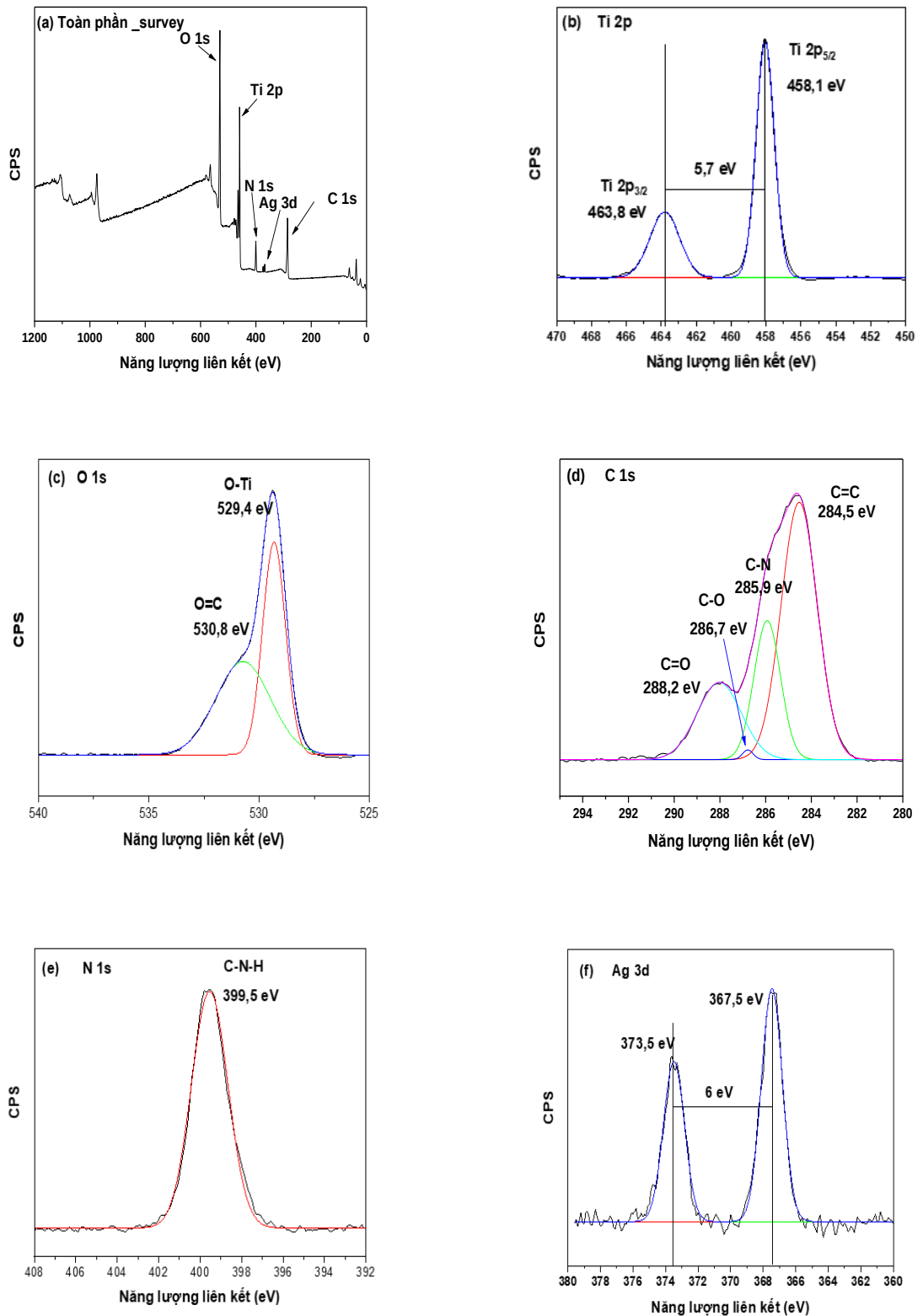


Hình 3.38. Phổ EDX của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂

f. Phổ quang điện tử tia X của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂

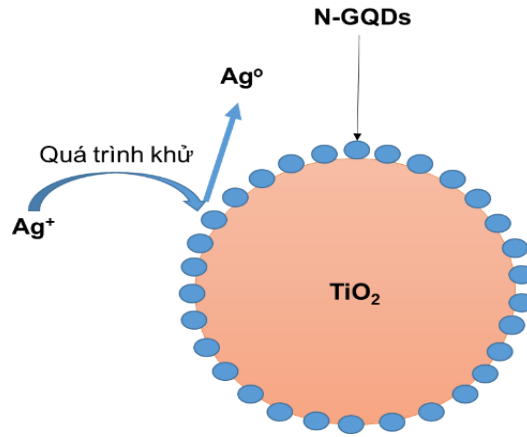
Hình 3.39 là phổ quang điện tử tia X của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂. Sự tồn tại của ba thành phần gồm TiO₂, N-GQDs và Ag được thể hiện trên phổ XPS toàn phần bằng sự xuất hiện của các tín hiệu Ti 2p, O 1s, C 1s, N 1s và Ag 3d. Trong phổ XPS phân giải cao Ti 2p có đỉnh tại vị trí 458,1 eV và 463,8 eV với sự chênh lệch năng lượng là 5,7 eV tương ứng với Ti tồn tại số oxi hóa 4+ trong hợp chất TiO₂ [203, 204]. Phổ XPS O 1s cũng xuất hiện hai tín hiệu tại vị trí năng lượng liên kết 529,4 eV (liên kết O-Ti) và 530,8 eV (liên kết C=O) giống hệt với phổ XPS O 1s của vật liệu hai thành phần N-GQDs/TiO₂.

Khi so sánh phổ XPS của C 1s độ phân giải cao, vị trí và số lượng các tín hiệu xuất hiện giống khi so với phổ C 1s của vật liệu N-GQDs/TiO₂, tuy nhiên, tín hiệu tại vị trí năng lượng liên kết 286,7 eV có cường độ tương đối yếu (liên kết C-O của các chấm N-GQDs) (**Hình 3.39**). Sự suy giảm cường độ tín hiệu XPS liên quan tới sự giảm số lượng liên kết C-O trong vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂. Trên phổ XPS độ phân giải cao N 1s vẫn tồn tại một tín hiệu duy nhất tại vị trí 399,5 eV đặc trưng cho năng lượng liên kết của chức amin C-N-H [218, 222, 223]. Sự suy giảm cường độ tín hiệu liên kết C-O trong C 1s chứng tỏ rằng một lượng nhóm chức C-O-H có thể đã tham gia vào quá trình khử ion Ag⁺ [224, 225, 226]. Trạng thái oxi hóa của Ag trong vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂ được xác nhận thông qua phổ XPS của Ag 3d. Trên phổ này, hai tín hiệu tại vị trí 367,5 eV và 373,5 eV với khoảng cách năng lượng là 6 eV đặc trưng của Ag⁰ hay Ag kim loại.

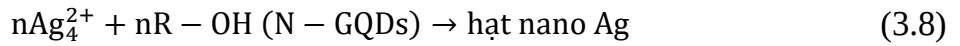
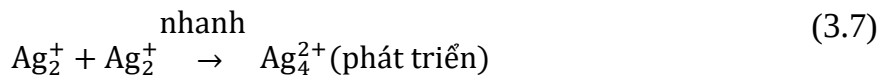
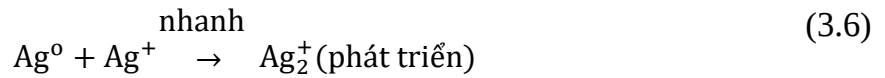
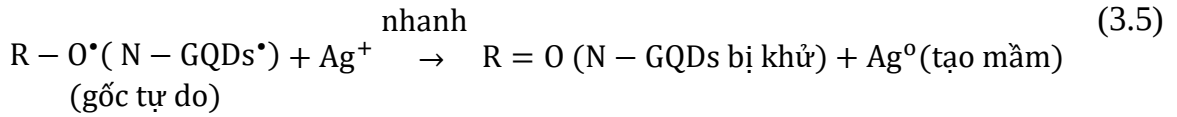
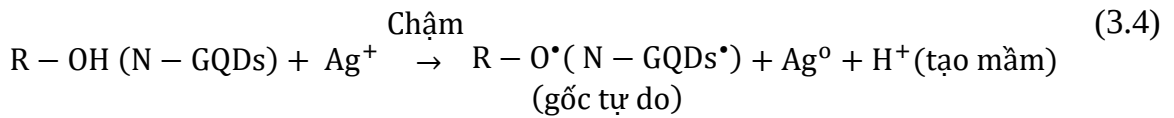


Hình 3.39. Phổ quang điện tử tia X của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂

Như vậy, từ kết quả XPS có thể khẳng định rằng N-GQDs với nhóm chức C-O-H đã khử các ion Ag⁺ tạo thành các nano kim loại Ag lên trên bề mặt của các hạt TiO₂ và cơ chế có thể được thể hiện như sau:



Hình 3.40. Cơ chế khử ion Ag^+ bởi N-GQDs

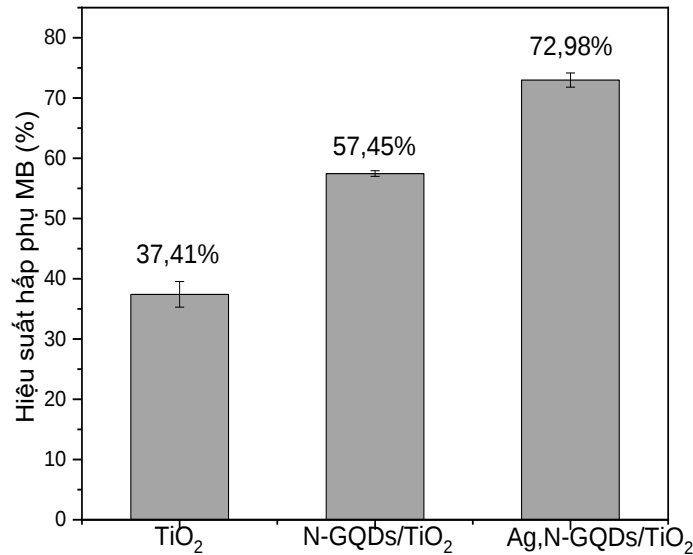


3.1.4.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2

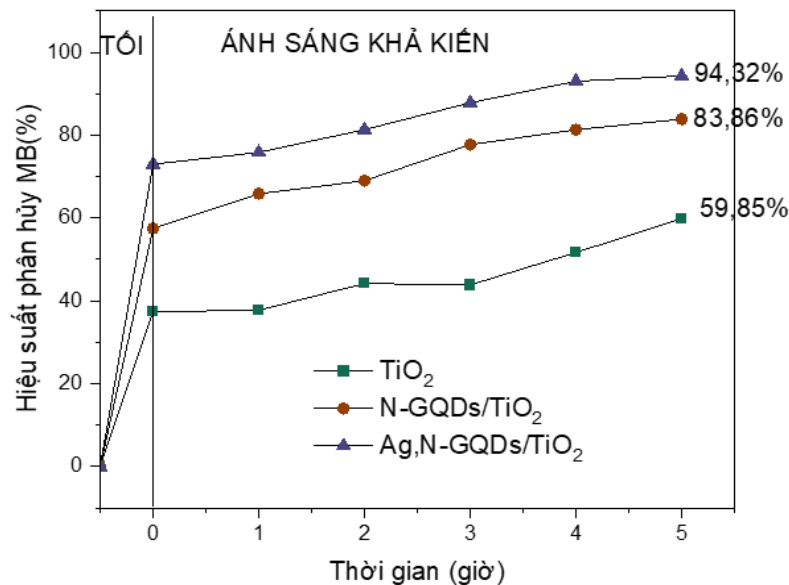
Vật liệu TiO_2 trước (TiO_2 nguyên chất) và sau khi được biến tính với N-GQDs (vật liệu N-GQDs/ TiO_2) và biến tính đồng thời với N-GQDs và Ag (vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2) sẽ được nghiên cứu so sánh về khả năng xúc tác quang trong vùng khả kiến. Quá trình phản ứng xúc tác quang với dung dịch MB 10 ppm dưới sự chiếu xạ ánh sáng khả kiến sẽ được tiến hành thực nghiệm. Hàm lượng tất cả các mẫu xúc tác là 20 mg đối với 100 ml dung dịch. Thời gian ủ tối 30 phút và sau đó dung dịch được chiếu sáng. Khoảng cách từ bóng đèn tới bề mặt mẫu được giữ nguyên là 20 cm và mẫu được khuấy liên tục với tốc độ 450 vòng/phút tại điều kiện nhiệt độ phòng. Sau thời gian như nhau 1 giờ, mẫu sẽ được lấy và phân tích nồng độ MB còn lại bằng phương pháp đo quang với hệ thống thiết bị quang phổ UV-Vis. Kết quả thu được thể hiện như trong (**Hình 3.42**).

Xét giai đoạn hấp phụ (**Hình 3.41**), không chiếu sáng 30 phút, TiO_2 nguyên chất có giá trị thấp nhất với hiệu suất hấp phụ chỉ đạt 37,41% hàm lượng MB ban đầu, trong khi đó vật liệu N-GQDs/ TiO_2 có khả năng hấp phụ tốt hơn đạt 57,45%.

Vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/TiO₂ có khả năng hấp phụ cao nhất đạt được 72,98% cao gấp gần 2 lần so với vật liệu TiO₂ nguyên chất. Như vậy, biến tính bề mặt của TiO₂ đồng thời bởi N-GQDs và nano Ag sẽ tạo vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂ có khả năng hấp phụ MB tốt.



Hình 3.41. Khả năng hấp phụ MB lên trên bề mặt vật liệu TiO₂, N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/TiO₂



Hình 3.42. Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu TiO₂, N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/TiO₂

Khả năng xúc tác quang cho quá trình phân hủy MB bằng ánh sáng khả kiến (giai đoạn 2) sử dụng ba loại xúc tác khác nhau bao gồm TiO₂, N-GQDs/TiO₂ và

Ag, N-GQDs/TiO₂, thời gian 5 giờ chiếu sáng, hiệu suất phân hủy MB đạt được lần lượt là 59,85%; 83,86% và 94,32% (**Hình 3.42**). So với TiO₂ nguyên chất và N-GQDs/TiO₂ thì vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/TiO₂ có khả năng xúc tác quang tốt hơn.

Bảng 3.10. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB sử dụng ánh sáng khả kiến và xúc tác TiO₂, N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/TiO₂

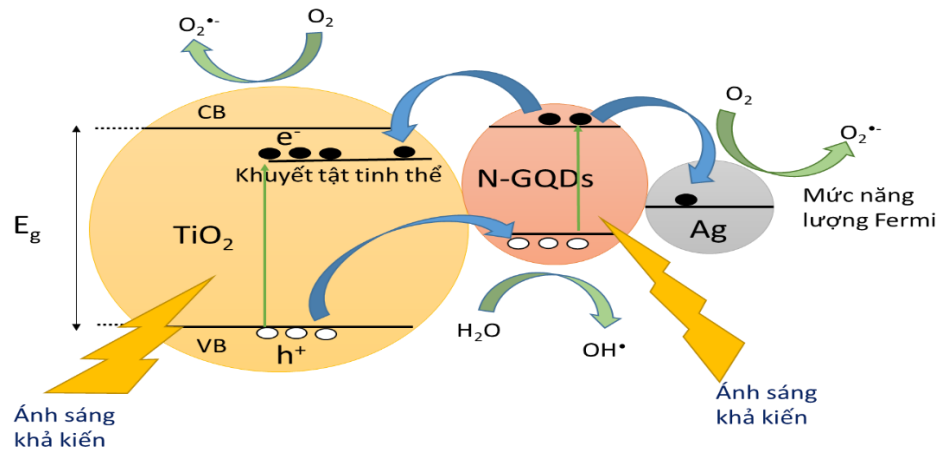
Vật liệu	Động học bậc 1		Động học bậc 2	
	Hệ số tương quan R ²	Hằng số tốc độ k (giờ ⁻¹)	Hệ số tương quan R ²	Hằng số tốc độ k (l/mol.giờ)
TiO ₂	0,86241	0,1972	0,90279	0,20232
N-GQDs/TiO ₂	0,88021	0,43184	0,9615	0,74909
Ag,N-GQDs/TiO ₂	0,90032	0,65616	0,96834	2,1129

Nghiên cứu động học quá trình phân hủy dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến, giá trị hệ số tương quan đối với phương trình động học bậc 2 cao hơn giá trị hệ số tương quan của phương trình động học bậc 1. Cụ thể, với các vật liệu TiO₂, N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/TiO₂ theo động học bậc 1 thì giá trị R² lần lượt nhận được là 0,86241; 0,88021 và 0,90032; trong khi đó giá trị R² đối với phương trình động học bậc 2 lần lượt tương ứng 0,90279; 0,9615; 0,96834. Như vậy, quá trình phân hủy MB trong vùng khả kiến sử dụng các loại xúc tác TiO₂, N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/TiO₂ phù hợp với phương trình động học bậc 2 (2.12).

Về giá trị hằng số tốc độ phản ứng, phản ứng phân hủy MB sử dụng xúc tác TiO₂ có giá trị k là 0,20232 l/mol.giờ trong khi đó vật liệu N-GQDs/TiO₂ có giá trị hằng số tốc độ phản ứng k cao hơn đạt 0,74909 l/mol.giờ (**Bảng 3.10**). Giá trị hằng số tốc độ phản ứng đạt cao nhất khi biến tính đồng thời kim loại quý Ag và vật liệu nano cacbon (N-GQDs) lên trên bề mặt của TiO₂ với giá trị là 2,1129 l/mol.giờ, cao gấp 10 lần so với vật liệu TiO₂ nguyên chất và cao gấp 3 lần so với vật liệu TiO₂ khi biến tính bởi chỉ vật liệu N-GQDs.

Vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp trộn đơn giản kết hợp với phương pháp khử hóa học, N-GQDs đóng vai trò là tác nhân trực tiếp, khử ion Ag⁺ thành các hạt nano Ag. Quá trình tổng hợp chỉ sử dụng dung môi là nước và hạn chế tối đa việc sử dụng các hợp chất hóa học khác. Phương pháp tổng hợp đã sử dụng không những đơn giản, thân thiện môi trường mà còn tiết kiệm chi phí sản xuất. Vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂ với năng lượng vùng cấm thấp (2,65 eV)

và có khả năng phân hủy chất hữu cơ MB xúc tác quang dưới sự chiếu xạ ánh sáng khả kiến hiệu quả hơn so với cả vật liệu TiO_2 nguyên chất và vật liệu N-GQDs/TiO_2 .



Hình 3.43. Giả thuyết cơ chế vận chuyển electron và lỗ trống của vật liệu

Ag, N-GQDs/TiO₂

3.2. Kết quả nghiên cứu đặc trưng và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và kim loại quý Ag

3.2.1. Vật liệu ZnO

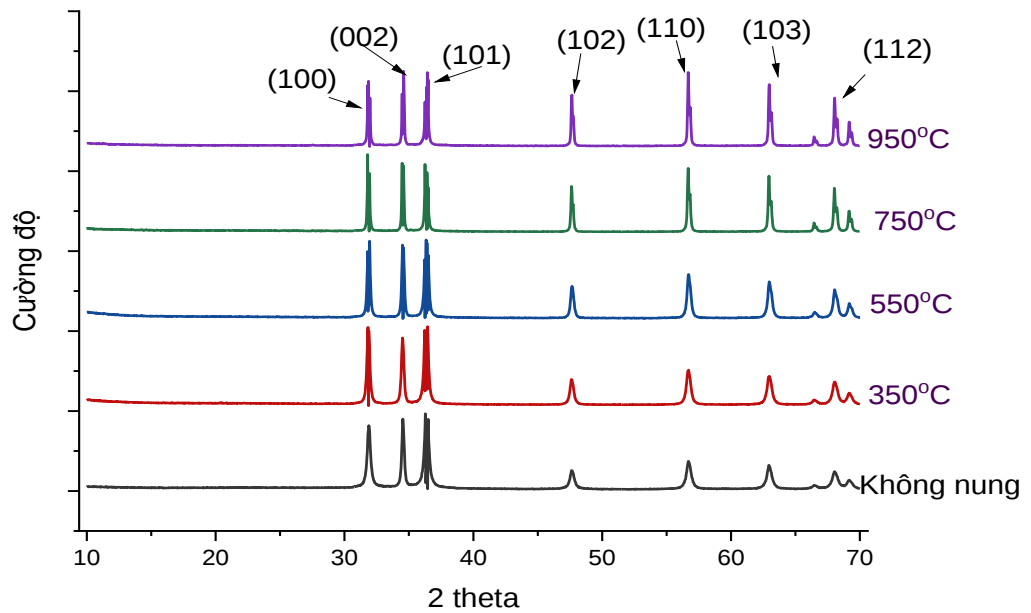
3.2.1.1. Đặc trưng của vật liệu ZnO

a. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu ZnO

Vật liệu ZnO được chế tạo bằng phương pháp sol - gel kết hợp nung tại các nhiệt độ khác nhau bao gồm 350°C, 550°C, 750°C và 950°C. Đặc trưng và khả năng xúc tác quang của các loại vật liệu ZnO cũng được nghiên cứu để lựa chọn được vật liệu ZnO phù hợp nhất. ZnO tồn tại ở ba dạng cấu trúc tinh thể bao gồm: cấu trúc lập phương tâm mặt NaCl, cấu trúc lập phương giả Kẽm và cấu trúc Wurtzite dưới các điều kiện nhiệt độ và áp suất khác nhau [135]. Sự tồn tại, hình thành cũng như biến đổi về cấu trúc pha tinh thể của ZnO trước và sau khi nung được thể hiện như trong (**Hình 3.44**).

Vị trí các tín hiệu nhiễu xạ trên giản đồ XRD của tất cả các vật liệu ZnO đều giống nhau với các tín hiệu nhiễu xạ của một pha duy nhất tại vị trí 31,7°; 34,5°; 36,2°; 47,6°; 56,7°; 63,1°; 68,1° lần lượt tương ứng mặt phẳng mạng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) của cấu trúc Wurtzite [227, 228]. Như vậy, có thể thấy rằng cấu trúc Wurtzite là cấu trúc ưu tiên được hình thành khi ZnO được tổng hợp bằng phương pháp sol - gel với dung môi là nước ở nhiệt độ thường hoặc nung ở nhiệt độ dưới 950°C trong điều kiện áp suất khí quyển. Về độ rộng tín hiệu nhiễu

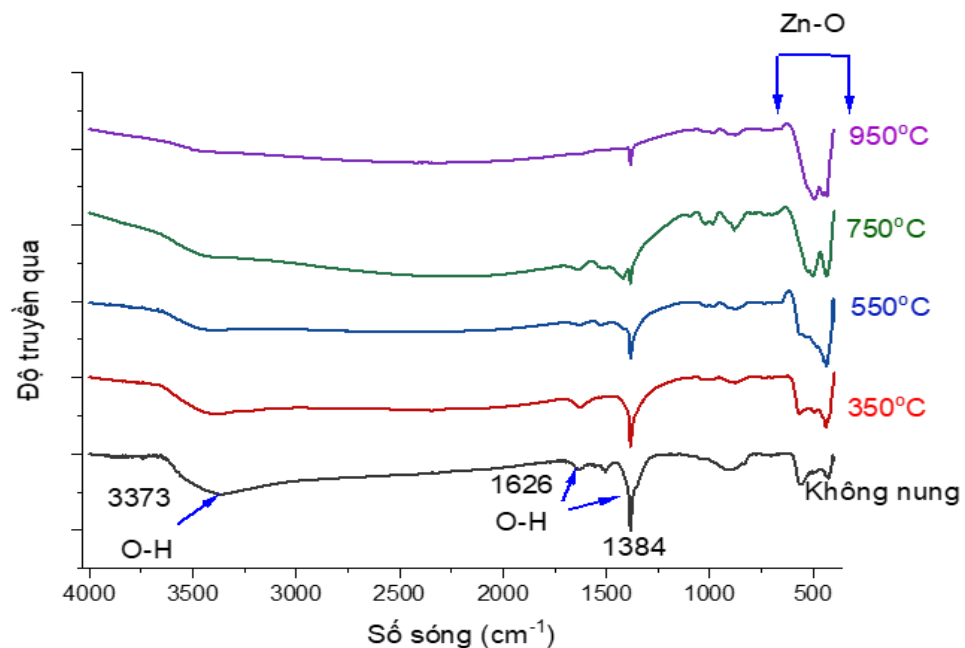
xạ không thay đổi nhiều, do vậy, kích thước mạng tinh thể của ZnO chế tạo bằng phương pháp này ít bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ.



Hình 3.44. Giảm độ nhiễu xạ tia X của ZnO không nung và nung ở các nhiệt độ khác nhau

b. Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu ZnO

Để xác định độ tinh khiết của vật liệu và xác định liên kết giữa các nguyên tử trong mạng lưới của vật liệu ZnO, phương pháp đo phổ hồng ngoại FTIR đã được thực hiện. Kết quả thu được trong **Hình 3.45** dưới đây:



Hình 3.45. Phổ FTIR của các vật liệu ZnO

Kết quả thu được từ phổ FTIR thể hiện trong **Hình 3.45** cho thấy:

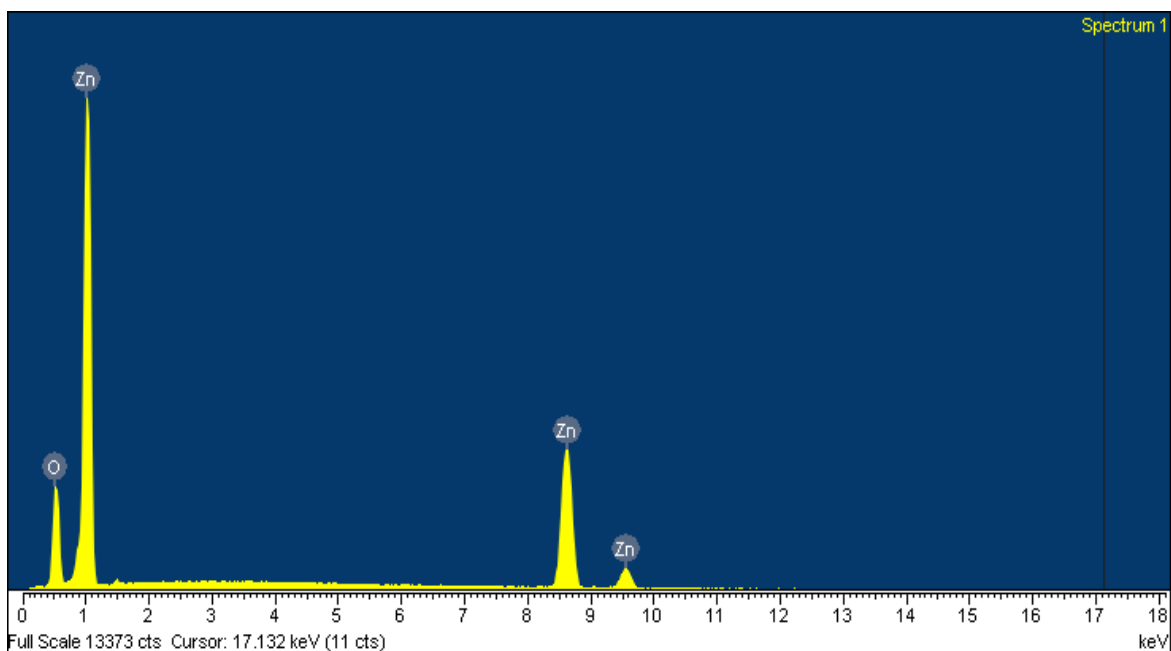
Đối với vật liệu ZnO không nung, phổ bao gồm vùng hấp thụ rộng tại vị trí số sóng 3373 cm^{-1} và 1626 cm^{-1} đến 1384 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm chức O-H của các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt của ZnO [12, 14, 229]. Vùng phổ kéo dài từ vị trí 400 cm^{-1} đến 700 cm^{-1} tương ứng với các dao động đặc trưng cho liên kết Zn-O [12, 129].

Khi ZnO được đem đi nung, các tín hiệu đặc trưng của nhóm chức O-H trên phổ có cường độ thấp dần theo sự tăng của nhiệt độ nung. Nhiệt độ nung càng cao, quá trình tách các phân tử nước xảy ra càng triệt để và tạo thành ZnO khan. Khi vật liệu ZnO được nung ở nhiệt độ khảo sát cao nhất 950°C , không thấy tín hiệu của nhóm chức O-H trên phổ FTIR. Như vậy, để tách hoàn toàn các phân tử H_2O ra khỏi ZnO thì vật liệu phải được nung ở nhiệt độ cao trên 950°C .

Ngoài ra, trên phổ FTIR các vật liệu này không xuất hiện thêm bất kì tín hiệu nào khác, điều này chứng tỏ rằng ZnO không tham gia phản ứng với bất kì chất khí nào trong khí quyển trong quá trình nung nhiệt độ cao. Vật liệu ZnO đã tổng hợp đảm bảo độ tinh khiết cao.

c. Phổ tán sắc năng lượng tia X của vật liệu ZnO

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được sử dụng nhằm mục đích xác định thành phần của các nguyên tố trong vật liệu và xem có nguyên tố pha tạp trong vật liệu ZnO hay không. Kết quả phân tích phổ EDX của vật liệu ZnO được thể hiện trong **Hình 3.46** và **Bảng 3.11**.



Hình 3.46. Phổ EDX của vật liệu ZnO không nung

Từ **Hình 3.46** có thể thấy rằng, vật liệu chỉ xuất hiện các tín hiệu đặc trưng cho nguyên tố Zn và O. Ba tín hiệu tại vị trí gần 1 keV; 8,6 keV và 9,5 keV đặc trưng cho electron của nguyên tố Zn và một tín hiệu tại vị trí năng lượng 0,5 keV đặc trưng cho nguyên tố O và trên phổ không xuất hiện bất kì tín hiệu nào khác. Kết quả thành phần % các nguyên tố trong ZnO không nung trong **Bảng 3.11** cho thấy nguyên tố O chiếm 25,92% và Zn chiếm 74,08% về khối lượng.

Bảng 3.11. Thành phần % các nguyên tố của vật liệu ZnO không nung

Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
O	25,92	58,84
Zn	74,08	41,16
Tổng	100.00	100.00

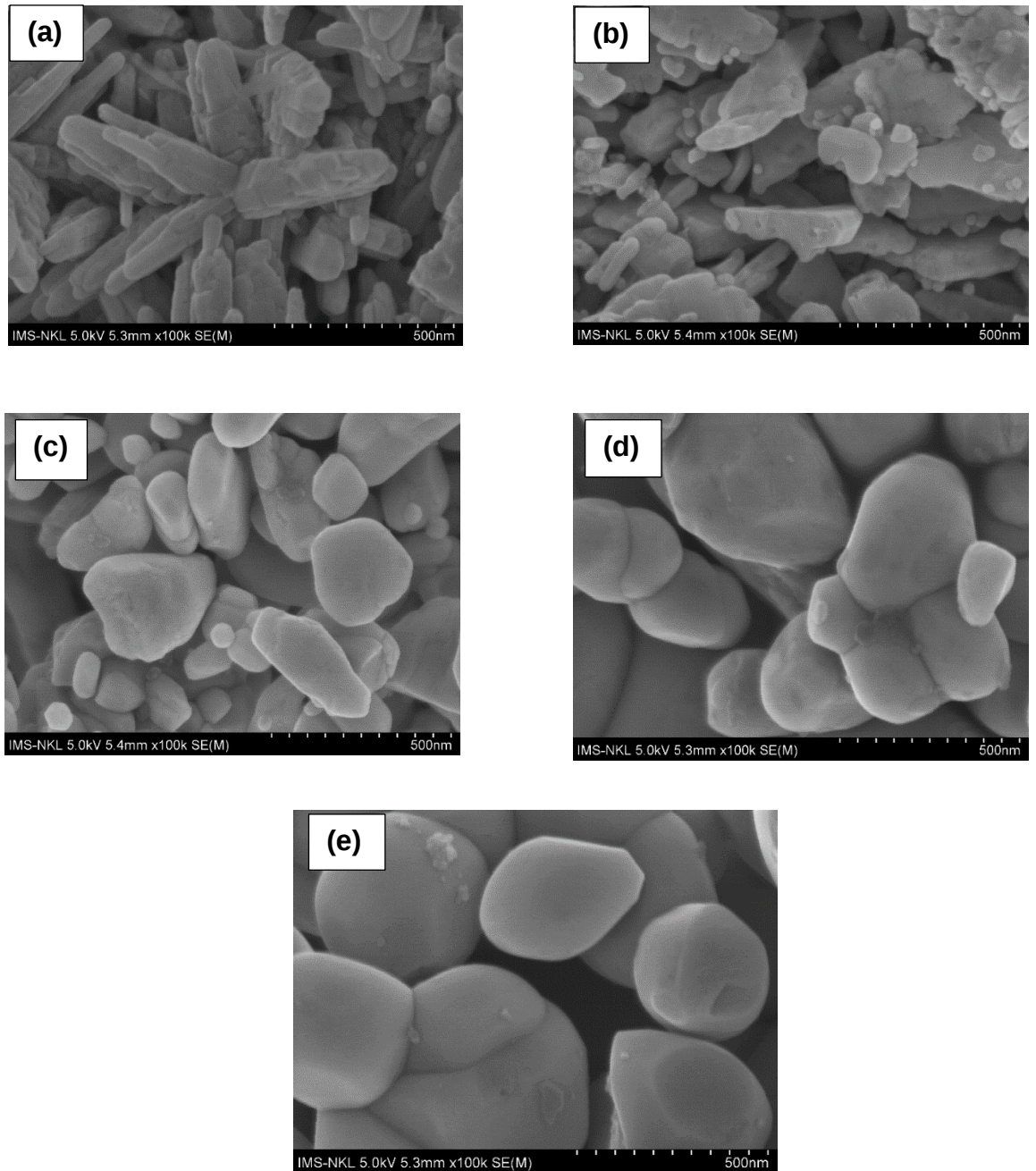
Trong kết quả phổ FTIR đã cho thấy các vật liệu ZnO không xảy ra phản ứng với bất kì các chất khí nào trong môi trường ở điều kiện nung và trong quá trình nung chỉ xảy ra quá trình bay hơi nước. Như vậy, về mặt cấu tạo tất cả các vật liệu đều được hình thành từ các nguyên tố như nhau chỉ khác nhau về hàm lượng các nguyên tố này. Kết quả thu được cũng khẳng định rằng vật liệu ZnO đã chế tạo không bị pha tạp bởi thành phần nguyên tố nào khác, vật liệu ZnO có độ tinh khiết cao.

d. Ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM của vật liệu ZnO

Hình thái cấu trúc bề mặt của vật liệu ZnO được xác định qua ảnh SEM và được thể hiện trên **Hình 3.47**.

Từ ảnh SEM cho thấy khi ZnO được nung chúng có xu hướng sát nhập với nhau tạo thành hạt có kích thước lớn hơn. ZnO chưa nung có dạng thanh với bề dày khoảng 50 nm và chiều dài thanh gấp khoảng 10 lần so với độ dày (**Hình 3.47a**).

Khi mẫu được đem đi nung ở nhiệt độ 350°C, hình dạng ZnO bị thay đổi đáng kể với hình dạng khác nhau không đồng nhất và kích thước dao động trong một khoảng rộng. Một số hạt ZnO kích thước chỉ khoảng 20 nm trong khi đó có hạt với kích thước lớn hơn tới 300 nm (**Hình 3.47b**). Khi nhiệt độ nung đạt tới 550°C, thanh nano ZnO bắt đầu chuyển sang hình dạng cấu trúc giống hình cầu (**Hình 3.47c**). Các hạt có kích thước 20 nm hoàn toàn biến mất, thay thế bằng các hạt có kích thước lớn hơn khoảng 50 nm. Điểm đáng chú ý, với các mẫu được nung ở nhiệt độ cao (750°C và 950°C) kích thước hạt đạt được tối thiểu là khoảng micro mét (**Hình 3.47d và e**). Như vậy, có thể thấy rằng vật liệu ZnO nung ở nhiệt độ càng cao càng có xu hướng sát nhập lại với nhau thành hạt có kích thước lớn.

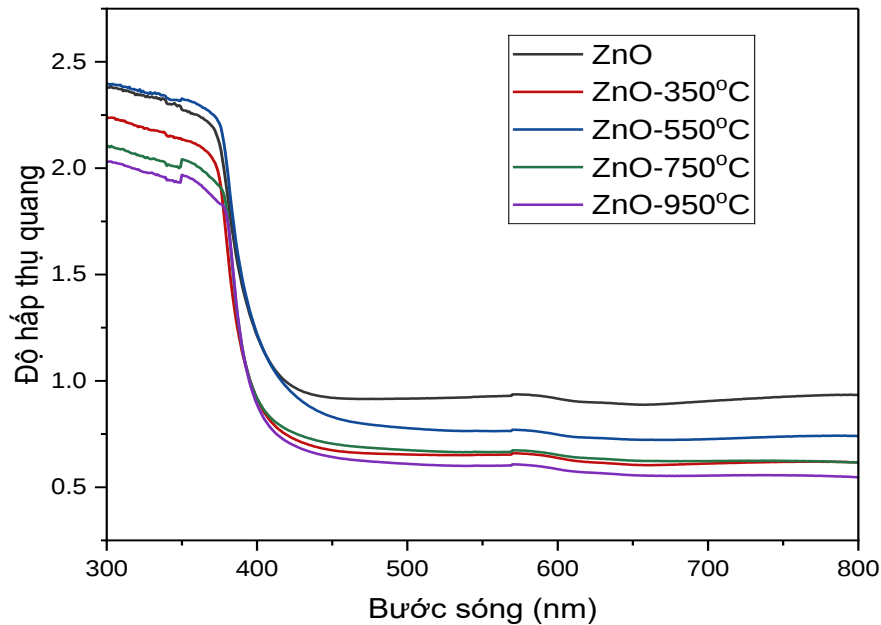


Hình 3.47. Ảnh SEM của các vật liệu ZnO (a) không nung và được nung ở nhiệt độ (b) 350°C, (c) 550°C, (d) 750°C và (e) 950°C

e. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu ZnO

Những tính chất quan trọng nhất của một loại vật liệu xúc tác quang phải kể đến năng lượng vùng cấm, giới hạn vùng ánh sáng hấp thụ cực đại, diện tích bề mặt riêng, hình thái cấu trúc [230]. Tính chất quang học quan trọng của vật liệu được thể hiện thông qua bước sóng hấp thụ, năng lượng vùng cấm và ứng dụng xúc tác quang. Phương pháp đo phổ hấp thụ quang UV-Vis của các vật liệu ZnO nhằm xác định sự thay đổi quang học của ZnO theo điều kiện tổng hợp được. Kết quả khảo sát về khả

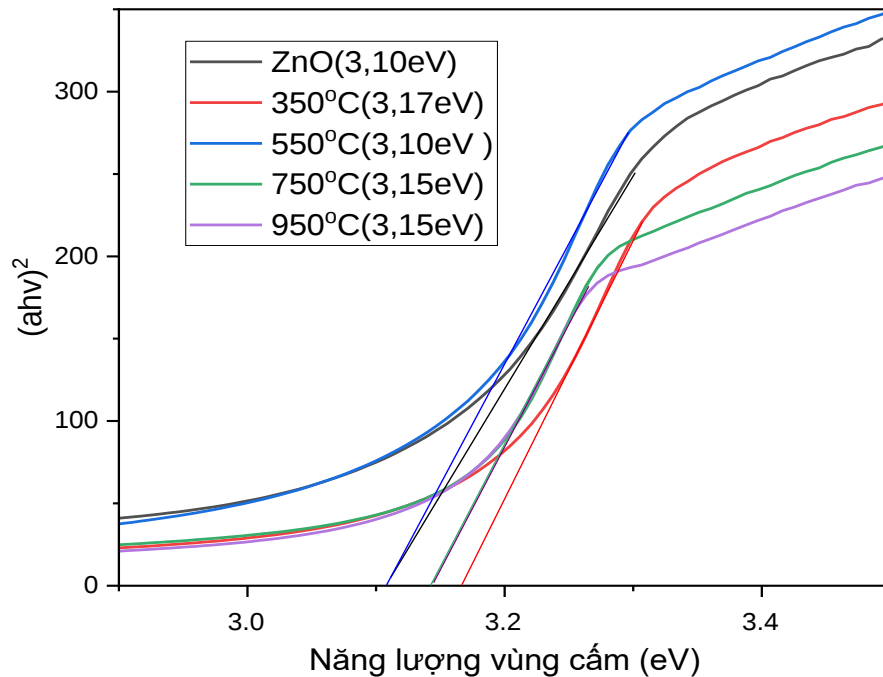
năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu ZnO không nung và vật liệu ZnO nung ở nhiệt độ khác nhau (350°C, 550°C, 750°C và 950°C) được thể hiện như trong **Hình 3.48**.



Hình 3.48. Phổ hấp thụ quang UV-Vis của ZnO không nung và ZnO được nung ở các nhiệt độ khác nhau

Kết quả từ **Hình 3.48** cho thấy tất cả các vật liệu ZnO đều có khả năng hấp thụ tốt vùng ánh sáng tử ngoại (bước sóng nhỏ hơn 400 nm) và khả năng hấp thụ kém trong vùng khả kiến (bước sóng lớn hơn 400 nm). Tại vùng tử ngoại, ZnO nung ở 550°C và ZnO không nung có vùng hấp thụ mạnh nhất, tuy nhiên, khi so sánh hai vật liệu này, ZnO nung ở nhiệt độ 550°C có đỉnh hấp thụ cao hơn một chút so với vật liệu ZnO không nung. Các vật liệu khác bao gồm ZnO 350°C, 750°C và 950°C đều có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng UV kém hơn so với hai vật liệu trên. Khi nhiệt độ nung tiếp tục tăng cao tới 950°C thì khả năng hấp thụ ánh sáng vùng UV càng giảm. Đối với vùng khả kiến, kết quả thu được thể hiện ZnO không nung có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt nhất. Khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến có xu hướng giảm dần khi đem nung ở các điểm nhiệt độ cao. Như vậy, ZnO nung ở nhiệt độ càng cao khả năng hấp thụ ánh sáng (cả hai vùng tử ngoại và khả kiến) càng giảm.

Xây dựng đường Tauc và tính toán năng lượng vùng cấm của các vật liệu (**Hình 3.49**), ZnO không nung có năng lượng vùng cấm thấp nhất với giá trị 3,10 eV xấp xỉ với năng lượng vùng cấm của ZnO nung ở nhiệt độ 550°C. Các vật liệu ZnO nung ở nhiệt độ 350°C, 750°C và 950°C có năng lượng vùng cấm cao hơn lần lượt là 3,17 eV; 3,15 eV và 3,15 eV. Dựa vào giá trị năng lượng vùng cấm và khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu ZnO đã chế tạo, vật liệu ZnO không nung hoặc vật liệu ZnO nung ở nhiệt độ 550°C sẽ có ưu thế hơn về mặt xúc tác quang.



Hình 3.49. Đường Tauc và năng lượng vùng cấm của các vật liệu ZnO

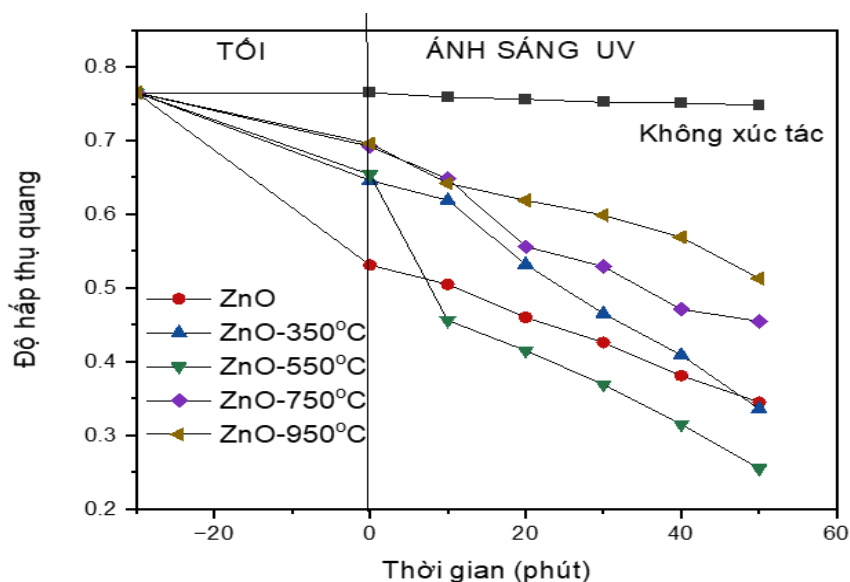
Như vậy ZnO không nung và ZnO được nung ở nhiệt độ 550°C có cường độ hấp thụ vùng tử ngoại, năng lượng vùng cấm và giới hạn vùng hấp thụ ánh sáng cực đại như nhau. Tuy nhiên, nếu xét vùng khả kiến thì vật liệu ZnO không nung vẫn có lợi thế hơn về khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng này.

3.2.1.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO

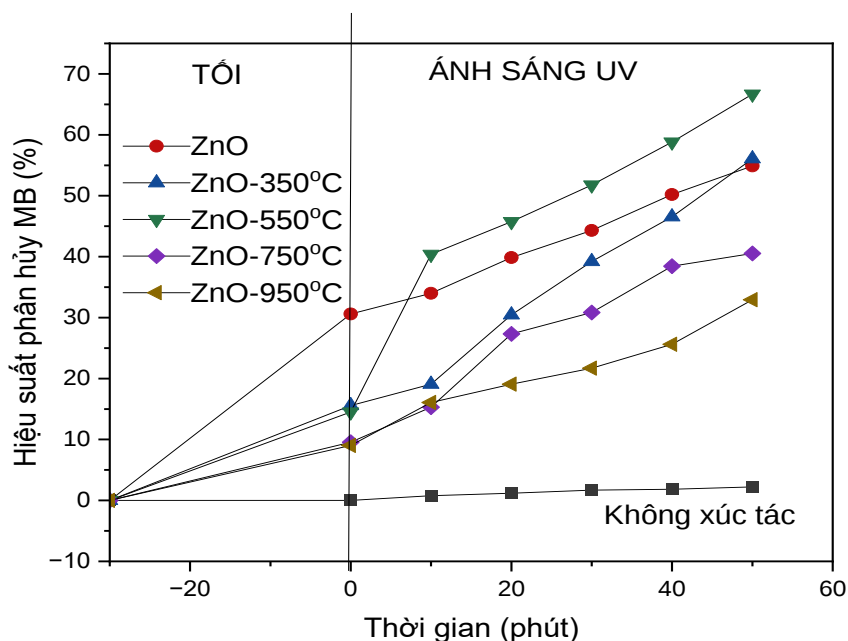
Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO được đánh giá dựa trên khả năng phân hủy hợp chất hữu cơ MB dưới tác dụng của đèn UV. Thí nghiệm sử dụng hàm lượng xúc tác 50 mg đối với mỗi 100 ml dung dịch và nồng độ dung dịch chất màu MB là 5 ppm. Hàm lượng MB còn lại trong môi trường nước sẽ được xác định sau cùng một khoảng thời gian chiếu sáng bằng phương pháp đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 665 nm và kết quả được chỉ ra như **Hình 3.50 và 3.51**.

Xét giai đoạn 1 - hấp phụ: vật liệu ZnO không nung có khả năng hấp phụ MB tốt nhất. Khi đem đi nung, khả năng hấp phụ MB giảm khoảng 2 đến 3 lần so với ZnO ban đầu. Cụ thể, sau 30 phút ủ tối, ZnO không nung hấp phụ được 30,59% hàm lượng MB trong khi đó các mẫu ZnO được đem đi nung ở nhiệt độ 350°C, 550°C, 750°C và 950°C hấp phụ được MB thấp hơn 15,56%; 14,5%; 9,54% và 9,02%. Nhiệt độ nung càng cao khả năng hấp phụ của vật liệu ZnO càng giảm và giảm nhiều nhất đối với vật liệu ZnO nung ở nhiệt độ 950°C. Theo nghiên cứu từ giản đồ XRD, ZnO

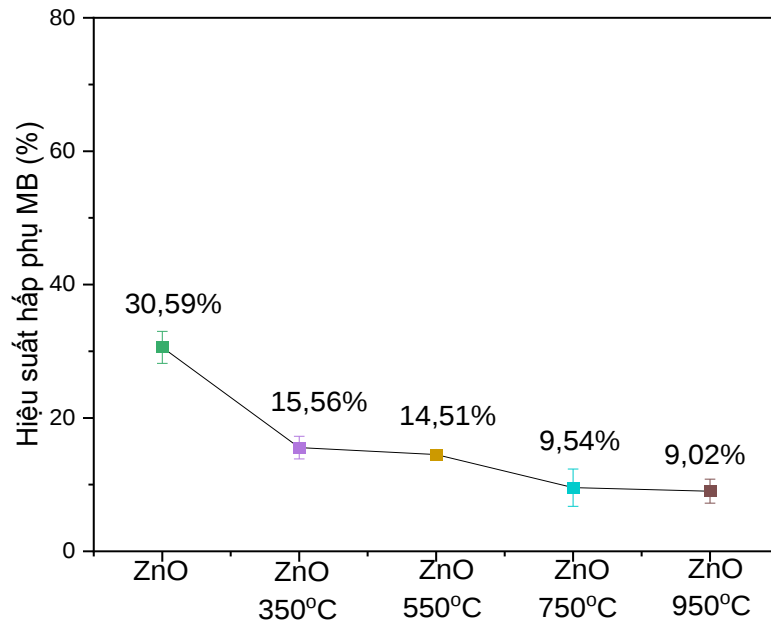
chỉ tồn tại một pha wurtzite duy nhất. Như vậy, có thể thấy sự thay đổi về khả năng hấp phụ của ZnO phần lớn liên quan tới hình dạng và kích thước hạt. ZnO dạng thanh đã chế tạo có khả năng hấp phụ tốt hơn so với ZnO dạng hình cầu và ở nhiệt độ cao ZnO có kích thước lớn, làm giảm tổng diện tích bề mặt riêng từ đó dẫn tới sự suy giảm khả năng hấp phụ các phân tử chất màu (**Hình 3.52**).



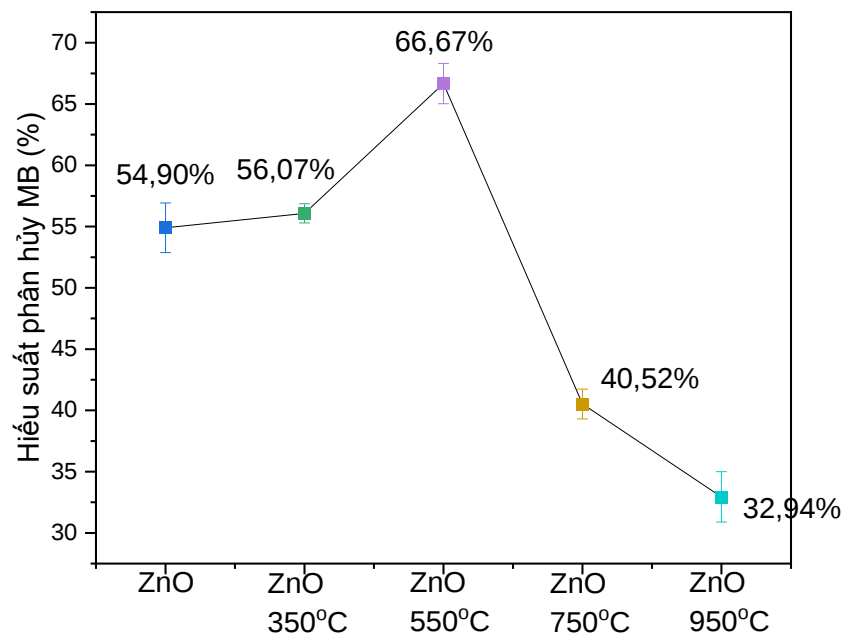
Hình 3.50. Đồ thị thay đổi độ hấp thụ quang của các vật liệu ZnO ở các nhiệt độ nung khác nhau xúc tác phân hủy MB



Hình 3.51. Đồ thị hiệu suất phân hủy MB sử dụng xúc tác ZnO nung ở nhiệt độ khác nhau



Hình 3.52. Khả năng hấp phụ MB của các vật liệu ZnO không nung và nung ở nhiệt độ khác nhau



Hình 3.53. Hiệu suất phân hủy MB của các vật liệu ZnO không nung và nung ở nhiệt độ khác nhau sau 50 phút chiếu UV

Trong giai đoạn 2, sau thời gian 50 phút chiếu tia UV, khả năng phân hủy MB bởi vật liệu ZnO nung ở 550°C đạt được hiệu suất cao nhất (66,67%) và vật liệu ZnO nung ở nhiệt độ 950°C đạt được hiệu suất thấp nhất (32,94%) (**Hình 3.53**).

Từ việc xây dựng đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của các hàm $\ln C_0 - \ln C$ và $1/C - 1/C_0$ vào thời gian t kết hợp với độ dốc của đường thẳng đã thiết lập, hằng số tốc

độ phản ứng (k) của phản ứng phân hủy MB và giá trị được xác định và được thể hiện như trong **Bảng 3.12**.

Bảng 3.12. Giá trị hệ số tương quan R^2 và hằng số tốc độ phản ứng theo phương trình động học bậc 1 và bậc 2 của quá trình phân hủy xanh methylene sử dụng xúc tác ZnO nung ở nhiệt độ khác nhau

Vật liệu	Động học bậc 1		Động học bậc 2	
	Hệ số tương quan R^2	Hằng số tốc độ k (phút ⁻¹)	Hệ số tương quan R^2	Hằng số tốc độ k (l/mol.phút)
Không xúc tác	0,95708	$4,27022 \times 10^{-4}$	0,8184	$3,38509 \times 10^{-4}$
ZnO - không nung	0,98924	0,00879	0,96054	0,01623
ZnO - 350°C	0,97759	0,01327	0,78663	0,01634
ZnO - 550°C	0,95993	0,01696	0,83193	0,02638
ZnO - 750°C	0,9744	0,00887	0,85909	0,01
ZnO - 950°C	0,96273	0.00549	0,89302	0,0063

Từ dữ liệu thực nghiệm trên **Bảng 3.12** nhận thấy đối với quá trình phân hủy MB không xúc tác, ZnO không nung và ZnO được nung ở 350°C, 550°C, 750°C và 950°C, các giá trị hệ số tương quan R^2 theo phương trình động học bậc 1 cao hơn so với các giá trị hệ số tương quan R^2 theo phương trình động học bậc 2. Như vậy, quá trình phân hủy MB dưới ánh sáng UV với xúc tác ZnO phù hợp hơn với động học bậc 1 (2.11).

Chất màu MB bị phân hủy bởi ánh sáng tia UV với tốc độ rất chậm, cụ thể hằng số tốc độ phản ứng $k = 4,27.10^{-4}$ phút⁻¹. Khi thêm chất xúc tác ZnO, hằng số tốc độ phản ứng phân hủy tăng lên đáng kể. Mặc dù ZnO không nung có khả năng hấp phụ tốt hơn, nhưng giai đoạn xúc tác quang lại có hằng số tốc độ phản ứng rất thấp chỉ đạt được 0,00879 phút⁻¹. ZnO khi được nung ở các nhiệt độ khảo sát, hiệu quả xúc tác quang được cải thiện. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB đạt giá trị cao nhất khi sử dụng xúc tác ZnO nung ở nhiệt độ 550°C với $k = 0,01696$ phút⁻¹. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ nung ở khoảng nhiệt độ cao hơn thì hiệu quả xúc tác của các vật liệu ZnO có xu hướng giảm. ZnO nung ở 950°C có giá trị k nhỏ nhất 0.00549 phút⁻¹ chỉ bằng 1/3 lần so với ZnO nung ở 550°C.

Như vậy, có thể thấy được tất cả các vật liệu ZnO đều có khả năng xúc tác quang tốt. Khi đối chiếu với kết quả thu được từ việc nghiên cứu đặc trưng của các vật liệu ZnO, vật liệu ZnO nung ở nhiệt độ 550°C với hiệu quả xúc tác quang tốt nhất dưới sự chiếu xạ UV có cấu trúc tinh thể wurtzite, dạng hình cầu, năng lượng vùng cấm thấp khoảng 3,06 eV. Do vậy, với vùng tử ngoại, vật liệu ZnO nung ở nhiệt độ 550°C sẽ được lựa chọn sử dụng. Ngoài ra, vật liệu ZnO không nung có dạng thanh dài với cùng giá trị năng lượng vùng cấm 3,06 eV, có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt hơn sẽ được lựa chọn là vật liệu xúc tác quang vùng khả kiến.

Bảng 3.13. Khả năng phân hủy chất màu MB của ZnO đã chế tạo so với công bố khác

STT	Tiền chất	Phương pháp chế tạo	Hàm lượng xúc tác sử dụng phân hủy MB	Công suất đèn UV	Thời gian	Hiệu suất	Tài liệu
1	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, NaOH	Phương pháp sol – gel kết hợp nung 550°C	MB 5 ppm, xúc tác 0,2 g/L	15 W	50 phút	66,67%	Đã chế tạo
2	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, Hexamethylenetetramine (HMTA), ammonia (NH ₄ OH)	Phương pháp sol – gel	MB 15 ppm, xúc tác 1 g/L	30 W	200 phút	98,8%	[231]
3	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, C ₂ H ₅ OH, NaOH	Phương pháp sol – gel kết hợp nung 550°C	MB 10 ppm, xúc tác 1 g/L	30W	120 phút	63%	[232]
4	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O, C ₂ H ₅ OH, NaOH	Phương pháp sol – gel	MB 6.10 ⁻⁵ M, xúc tác 30 mg	1000 W	60 phút	60%	[233]
5	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O, oxalic acid dihydrate ((COOH) ₂ .2H ₂ O), C ₂ H ₅ OH, 1-Propanol (C ₃ H ₈ O), 1,4-Butanediol (C ₄ H ₁₀ O ₂)	Phương pháp sol – gel kết hợp nung 600°C	MB 5 ppm, xúc tác 1 g/L	2 đèn - 8 W	40 phút	95 – 98%	[234]

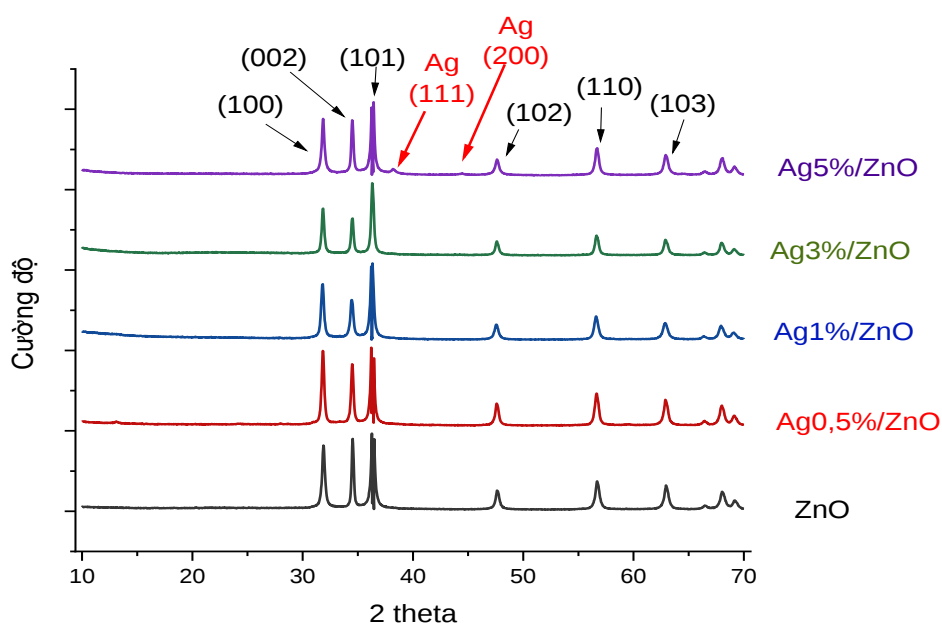
6	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4HCO_3	Phương pháp kết tủa hóa học	MB 5 ppm, xúc tác 1 g/L	3 đèn - 30 W	60 phút	90%	[235]
---	---	-----------------------------------	-------------------------------	--------------------	------------	-----	-------

3.2.2. Vật liệu ZnO biến tính bởi kim loại quý Ag

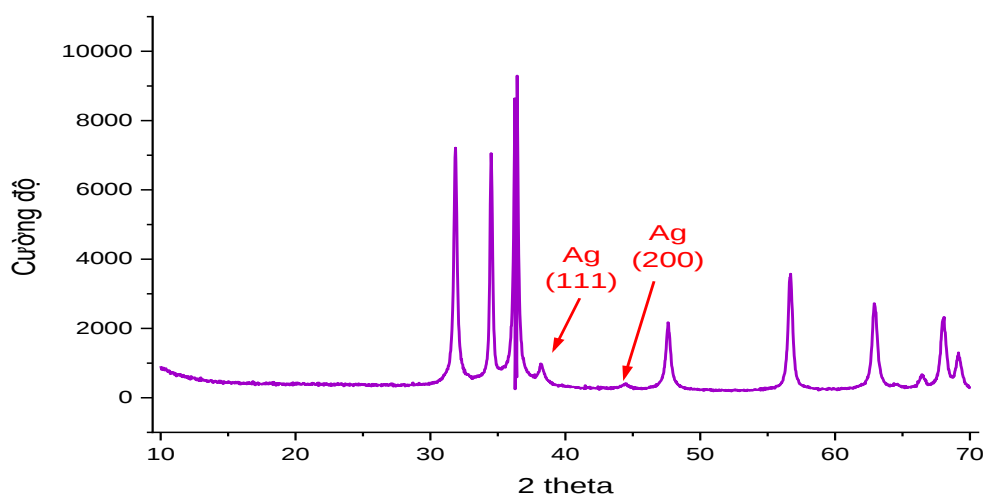
3.2.2.1. Đặc trưng của vật liệu ZnO biến tính bởi kim loại quý Ag

a. Giảm độ nhiễu xạ tia X của ZnO biến tính Ag

Vật liệu ZnO được nung ở nhiệt độ 550°C biến tính bởi Ag với hàm lượng Ag thay đổi từ 0,5% đến 5% để tìm ra khoảng hàm lượng Ag tối ưu nhất. Kết quả khảo sát được thể hiện như **Hình 3.54** dưới đây:



Hình 3.54. Giảm độ nhiễu xạ tia X của vật liệu ZnO và Ag/ZnO



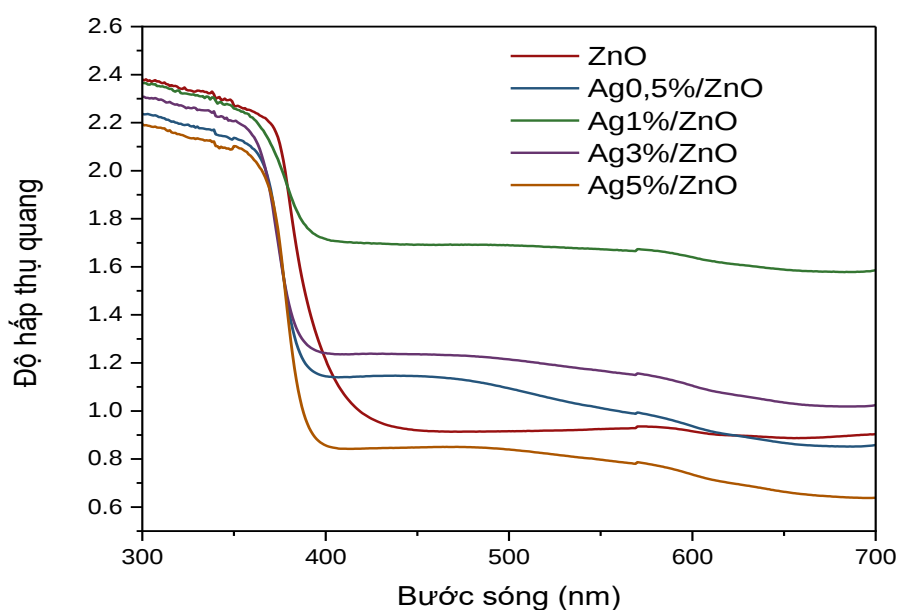
Hình 3.55. Giảm độ nhiễu xạ tia X của Ag5%/ZnO

Vật liệu Ag/ZnO bao gồm hai thành phần bao gồm ZnO và Ag với hàm lượng ZnO cao hơn nhiều so với hàm lượng Ag (hàm lượng Ag thay đổi gồm 0,5%, 1%, 3% và 5%). Giản đồ XRD của các vật liệu Ag/ZnO với hàm lượng Ag từ 0,5% đến 3% chỉ bao gồm các tín hiệu giống như giản đồ XRD của ZnO (**Hình 3.54**). Riêng đối với vật liệu Ag/ZnO với hàm lượng Ag cao nhất 5%, ngoài các tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng của ZnO, trên giản đồ còn thêm các tín hiệu nhiễu xạ với cường độ rất thấp tại vị trí $36,2^\circ$ và $44,2^\circ$ tương ứng với lần lượt các mặt phẳng (111) và (200) cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt của Ag (**Hình 3.55**) [196, 229, 236]. Như vậy, vật liệu Ag/ZnO đã tổng hợp bao gồm hai thành phần pha tinh thể Wurtzite của ZnO và tinh thể cấu trúc lập phương tâm mặt của Ag.

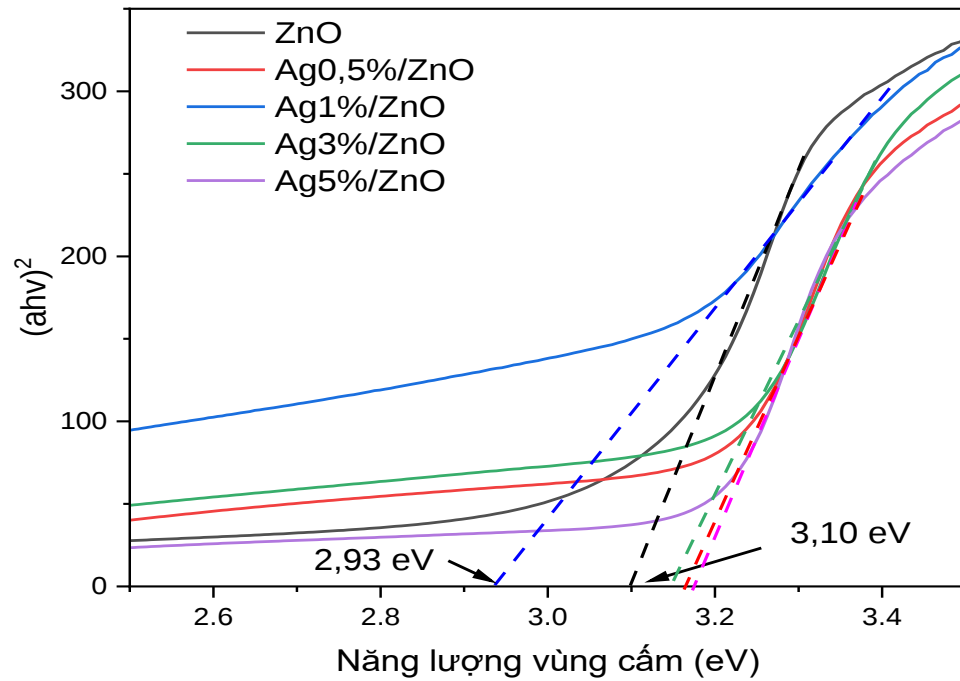
b. Phổ hấp thụ UV-Vis

Từ sự phân tích phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu ZnO và các vật liệu Ag/ZnO với hàm lượng kim loại Ag khác nhau thu được các kết quả thể hiện trong **Hình 3.56**.

Kết quả từ **Hình 3.56** cho thấy vật liệu ZnO sau khi biến tính bởi Ag với hàm lượng 0,5%, 1%, 3% có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến tốt hơn so với ZnO nguyên chất. Trong đó, vật liệu ZnO biến tính Ag với hàm lượng 1% có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến tốt nhất. Khi hàm lượng Ag tăng cao hơn khoảng 3% khả năng hấp thụ quang tại vùng này lại có xu hướng giảm. Như vậy, có thể thấy trong khoảng hàm lượng Ag khảo sát để biến tính vật liệu Ag/ZnO, vật liệu Ag/ZnO tốt hơn trong khoảng 1 – 3 % Ag và tốt nhất là 1% Ag. Điều này cũng được minh chứng bởi kết quả ở **Hình 3.57** và **Bảng 3.14** về năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnO và vật liệu Ag/ZnO hàm lượng khác nhau.



Hình 3.56. Phổ UV- Vis của ZnO và Ag/ZnO hàm lượng khác nhau



Hình 3.57. Đường Tauc và năng lượng vùng cấm của ZnO và Ag/ZnO hàm lượng khác nhau

Bảng 3.14. Năng lượng vùng cấm của ZnO và Ag/ZnO hàm lượng khác nhau

	ZnO Không nung	Ag 0,5%/ZnO	Ag 1%/ZnO	Ag 3%/ZnO	Ag 5%/ZnO
Năng lượng vùng cấm E_g (eV)	3,10	3,16	2,93	3,15	3,18

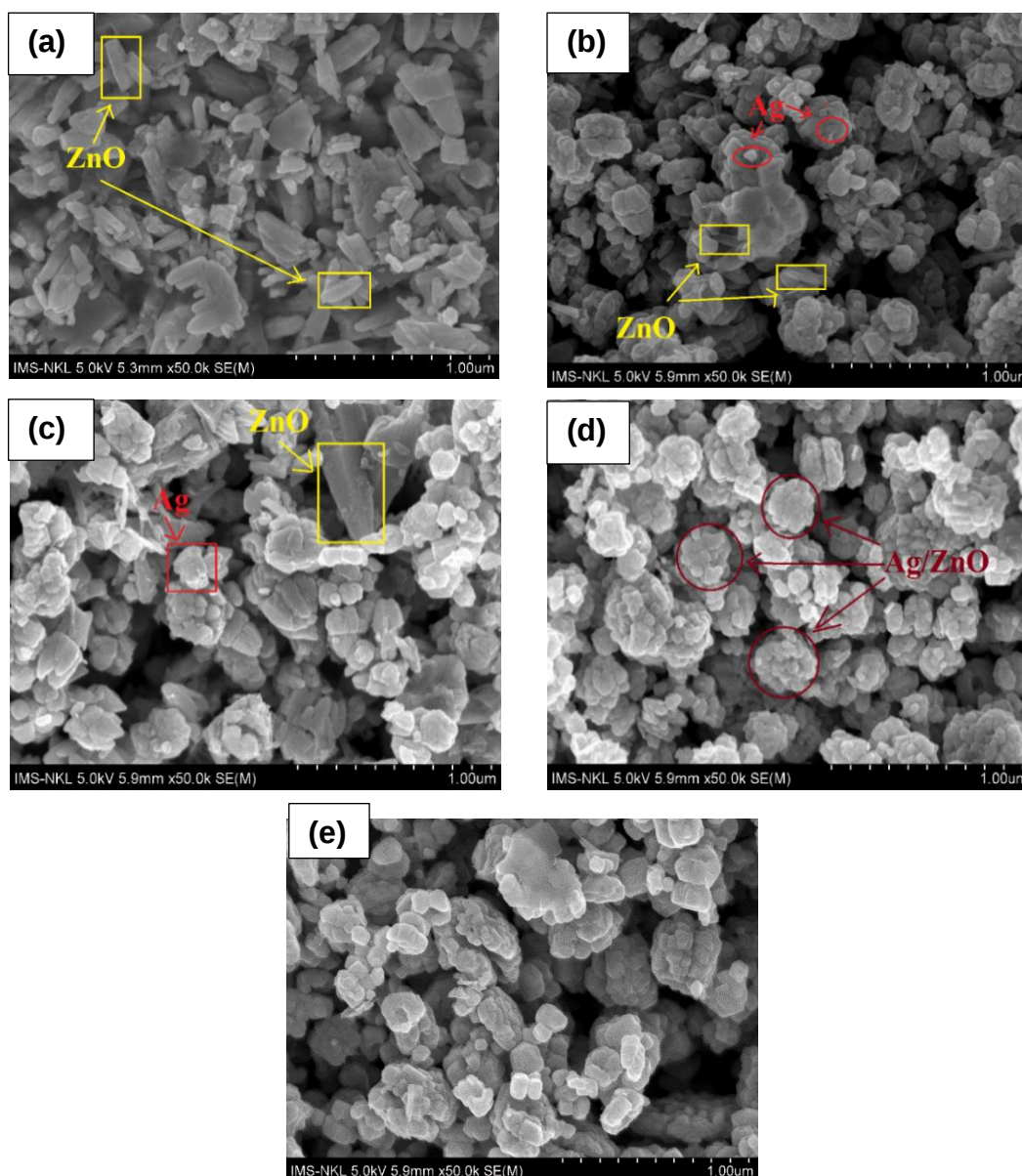
Bảng 3.15. Giá trị E_g của vật liệu Ag/ZnO của một số nghiên cứu khác

STT	Tác giả	E_g (ZnO) (eV)	E_g (Ag/ZnO) (eV)	Tài liệu
1	Selma M.H. Aljawad	3,76	3,23 – 3,55	[237]
2	Raghavendra K. Sali	3,03	2,93	[238]
3	A. Herzi	3,3	3,26 – 3,29	[239]
4	Azam Raza	3,13	2,88	[240]
5	Abdus Saboor	3,27	3,08	[241]
6	Adeel Riaz	3,4	3,21 – 3,27	[242]

Khi so sánh về giá trị năng lượng vùng cấm thì các vật liệu Ag/ZnO đều có năng lượng vùng cấm cao hơn so với ZnO nguyên chất ngoại trừ Ag1%/ZnO (**Bảng 3.14**). Ag/ZnO với hàm lượng Ag là 1% có năng lượng vùng cấm thấp nhất (2,93 eV) và thấp hơn so với vật liệu ZnO (3,10 eV). Tuy nhiên, tất cả các vật liệu ZnO và Ag/ZnO đã chế tạo đều có giá trị năng lượng vùng cấm nhỏ hơn so với các vật liệu cùng loại trong một số kết quả đã được nghiên cứu khác (**Bảng 3.15**).

c. Ảnh SEM của vật liệu ZnO biến tính Ag

Hình dạng cấu trúc và sự phân bố của nano Ag lên trên bề mặt của ZnO được thể hiện như trong **Hình 3.58**.

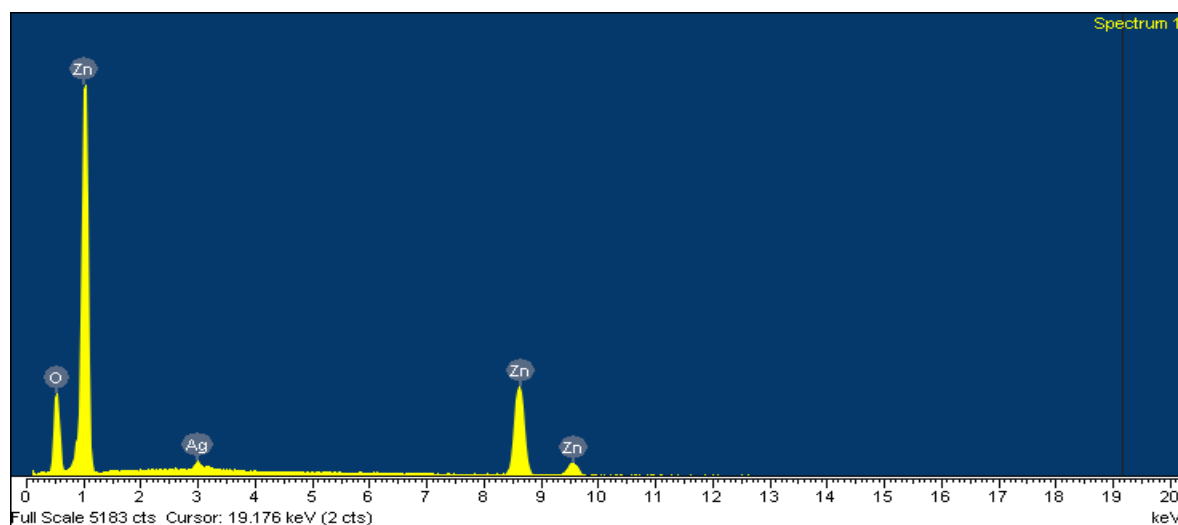


Hình 3.58. Ảnh SEM của vật liệu (a) ZnO, (b) Ag0,5%/ZnO, (c) Ag1%/ZnO, (d) Ag3%/ZnO và (e) Ag5%/ZnO

Vật liệu ZnO không nung (**Hình 3.58a**) có cấu trúc giống các thanh nano (khoanh kí hiệu màu vàng). Đối với các vật liệu hai thành phần Ag/ZnO, các nano Ag có kích thước trung bình khoảng 70 nm (kí hiệu màu đỏ) phân bố đều trên bề mặt của ZnO (kí hiệu màu vàng) trong (**Hình 3.58b**). Khi hàm lượng Ag thay đổi từ 3 - 5%, toàn bộ bề mặt của ZnO đã bị bao phủ bởi nano Ag tạo thành vật liệu có kích thước lớn (**Hình 3.58d và e**).

d. Phổ tán sắc năng lượng tia X của vật liệu ZnO biến tính Ag

Vật liệu Ag 1%/ZnO với năng lượng vùng cấm thấp nhất được phân tích EDX để xác định thành phần nguyên tố có mặt trong vật liệu. Kết quả phân tích thu được từ phổ (**Hình 3.59**) xuất hiện các tín hiệu electron của nguyên tố Zn, O và Ag. Các tín hiệu tại vị trí năng lượng gần 1 keV và 8,5 keV đặc trưng cho năng lượng electron của nguyên tố Zn. Một đỉnh tín hiệu xuất hiện tại vị trí 0,5 keV đặc trưng cho electron của nguyên tố O. Ngoài ra, trên phổ còn xuất hiện một tín hiệu cường độ thấp tại vị trí 3 keV đặc trưng cho electron của nguyên tố Ag và ngoài các tín hiệu này trên phổ không xuất hiện thêm bất kì tín hiệu nào của nguyên tố khác. Như vậy, vật liệu Ag/ZnO đã chế tạo có cấu tạo từ ba nguyên tố bao gồm Zn, O và Ag. Vật liệu Ag/ZnO có độ tinh khiết cao.



Hình 3.59. Phổ tán sắc năng lượng tia X của Ag1%/ZnO

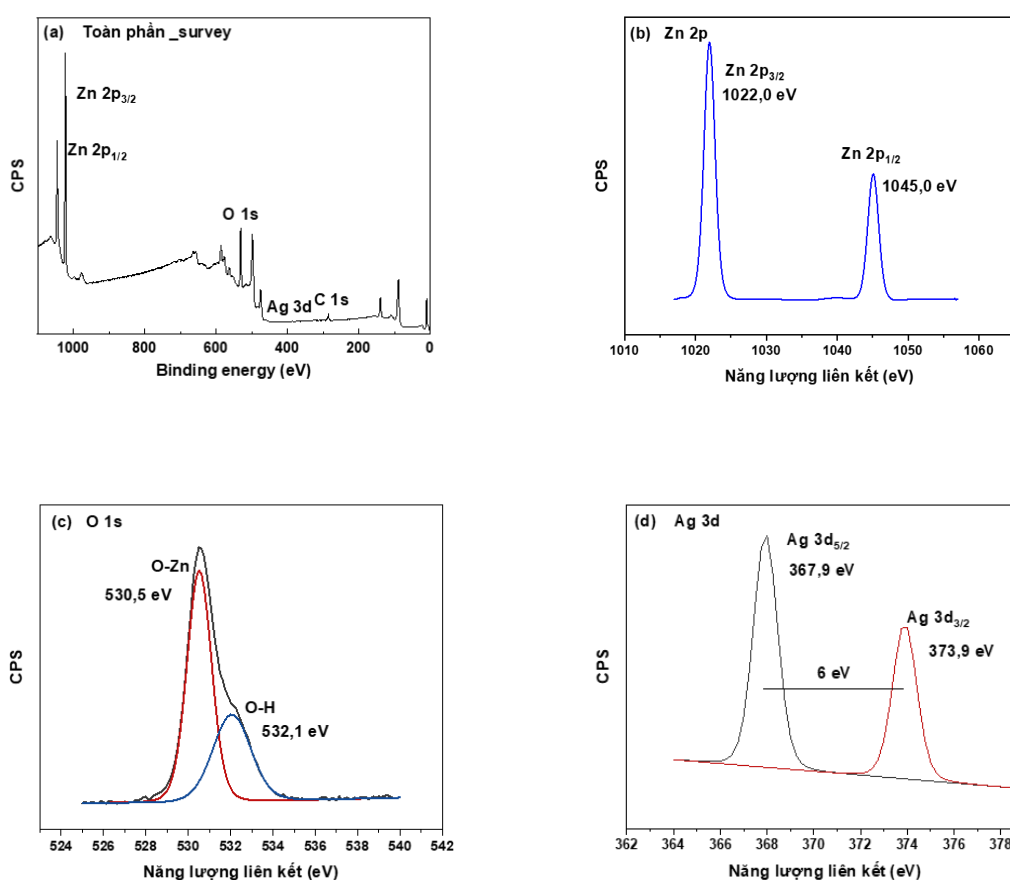
e. Phổ quang điện tử tia X của vật liệu ZnO biến tính Ag

Phổ XPS sẽ được tiến hành phân tích để khảo sát trạng thái oxi hóa và các liên kết có mặt trong vật liệu Ag/ZnO, hình ảnh phổ được thể hiện như trong (**Hình 3.60**).

Trong phổ XPS quét toàn bộ (survey) (**Hình 3.60a**), xuất hiện các tín hiệu tương ứng của Zn 2p, O 1s và Ag 3d. Như vậy, vật liệu Ag/ZnO đã bao gồm 3 nguyên tố Zn, O và Ag. Trên phổ XPS độ phân giải cao của Zn 2p (**Hình 3.60b**), hai tín hiệu

đặc trưng cho $\text{Zn } 2p_{3/2}$ và $\text{Zn } 2p_{1/2}$ tại giá trị năng lượng liên kết tương ứng là 1022 eV và 1045 eV với khoảng cách năng lượng giữa hai tín hiệu là 23 eV đặc trưng cho trạng thái oxi hóa Zn^{2+} trong oxit ZnO [243, 47, 244].

XPS phân giải cao của O 1s (**Hình 3.60c**) bao gồm một đỉnh tín hiệu không đối xứng, thể hiện sự xuất hiện của các loại nguyên tố O thuộc các liên kết khác nhau. Đường tín hiệu được phân tách với 2 đỉnh tín hiệu riêng biệt. Một tín hiệu xuất hiện tại vị trí 530,5 eV tương ứng với ion O^{2-} trong liên kết Zn-O thuộc cấu trúc Wurtzite của Zn^{2+} , trong khi đó đỉnh tín hiệu còn lại nằm ở vị trí 532,1 eV tương ứng với các liên kết yếu của oxy trên bề mặt như nhóm chức O-H của phân tử nước [244, 47].



Hình 3.60. Phổ XPS của vật liệu Ag1%/ZnO (a) toàn phần, (b) Zn 2p, (c) O 1s và (d) Ag 3d

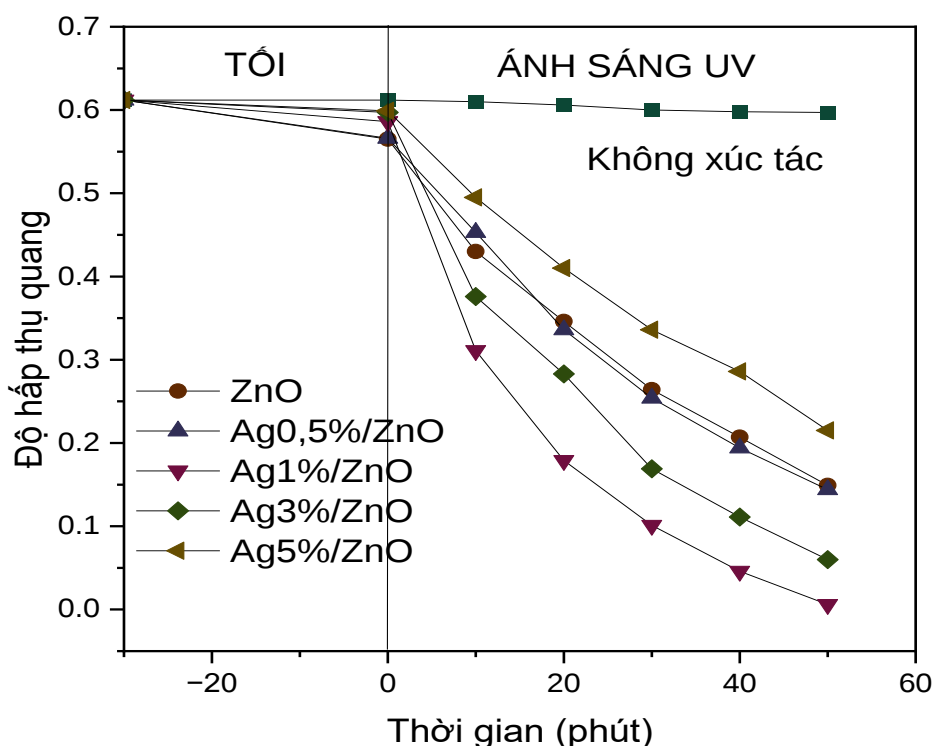
Phổ XPS của Ag 3d độ phân giải cao (**Hình 3.60d**) tách làm hai tín hiệu với vị trí 367,9 eV và 393,9 eV tương ứng với Ag $3d_{5/2}$ và Ag $3d_{3/2}$. Mặc dù tín hiệu có sự dịch chuyển so với một số công bố [245, 246, 247]. Tuy nhiên, khoảng cách tách năng lượng hai tín hiệu này không đổi 6 eV. Các tín hiệu đặc trưng cho Ag^+ không

tồn tại. Điều này chứng tỏ Ag trong vật liệu Ag/ZnO có số oxi hóa 0 hay nói cách khác thành phần Ag trong vật liệu Ag/ZnO là Ag kim loại.

3.2.2.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO biến tính bởi kim loại quý Ag

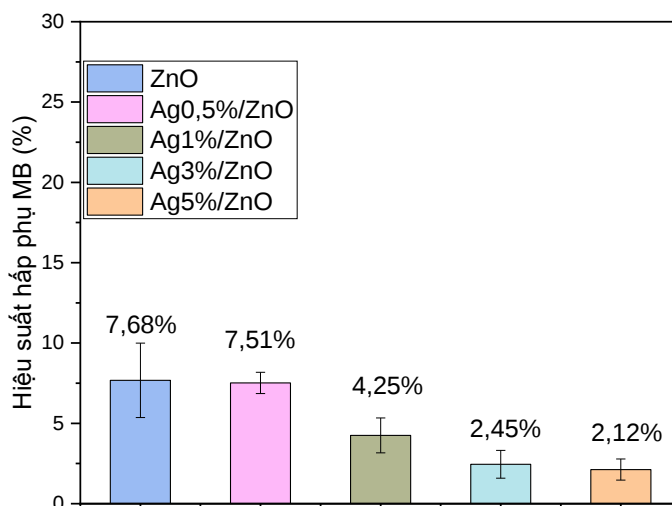
a. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu Ag/ZnO trong việc phân hủy MB

Trong thí nghiệm nghiên cứu khả năng xúc tác quang của vật liệu Ag/ZnO so với vật liệu ZnO nguyên chất, dung dịch MB nồng độ 5 ppm được sử dụng. Khối lượng xúc tác là 50 mg và thể tích dung dịch MB là 100 ml. Hỗn hợp ủ tối trong thời gian 30 phút, và sau đó chiếu sáng UV trong thời gian 50 phút. Sau mỗi khoảng thời gian 10 phút, dung dịch được lấy ra và đo độ hấp thụ quang để xác định hàm lượng MB còn lại trong mẫu. Kết quả thu được thể hiện trong (**Hình 3.61** và **Bảng 3.16**).



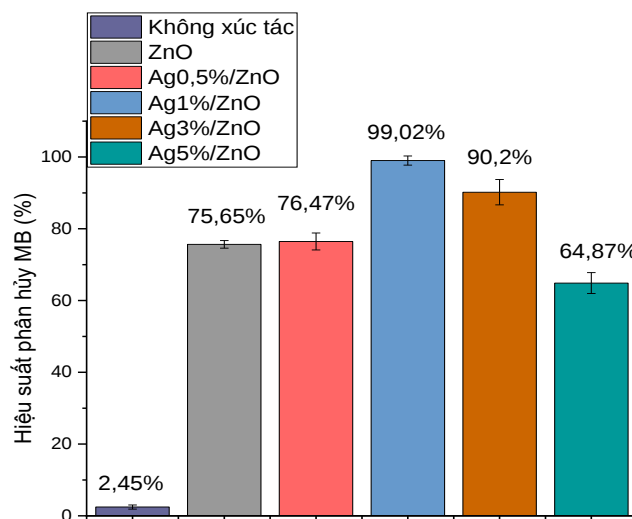
Hình 3.61. Hiệu suất phân hủy của MB dưới ánh UV theo thời gian của vật liệu ZnO và các vật liệu Ag/ZnO với hàm lượng Ag khác nhau

Từ các kết quả thu được thể hiện trong (**Hình 3.62**), khi so sánh khả năng hấp phụ của MB trên bề mặt ZnO và các vật liệu Ag/ZnO khác nhau nhận thấy: vật liệu ZnO nguyên chất có khả năng hấp phụ đạt hiệu suất 7,68% cao hơn so với vật liệu Ag 0,5%/ZnO; Ag 1%/ZnO; Ag 3%/ZnO và Ag 5%/ZnO với khả năng hấp phụ MB đạt hiệu suất lần lượt là 7,51%; 4,25%; 2,45% và 2,12%. Điều đó thể hiện rằng việc biến tính trực tiếp kim loại quý Ag lên trên bề mặt ZnO đã làm giảm khả năng hấp phụ MB của vật liệu hai thành phần Ag/ZnO này so với ZnO nguyên chất.



Hình 3.62. Hiệu suất hấp phụ MB sau 30 phút ủ tối

Khi thêm xúc tác ZnO hoặc xúc tác Ag/ZnO với hàm lượng %Ag khác nhau, tốc độ phản ứng phân hủy MB xảy ra nhanh hơn. Đối với ZnO nguyên chất, dung dịch MB bị phân hủy 75,65%. Khi biến tính Ag lên bề mặt ZnO với hàm lượng thấp hơn 3% thì hoạt tính xúc tác quang của vật liệu Ag/ZnO cao hơn so với ZnO nguyên chất. Vật liệu Ag/ZnO với hàm lượng Ag 1% cho hiệu suất phân hủy MB cao nhất đạt 99,02% sau 50 phút chiếu UV. Nếu thêm Ag với hàm lượng lớn 5% thì hiệu suất phân hủy MB giảm xuống còn 64,87% (**Hình 3.63**).



Hình 3.63. Hiệu suất phân hủy MB sau 50 phút chiếu UV

Phương trình động học của phản ứng xúc tác quang của vật liệu ZnO và vật liệu Ag/ZnO theo phương trình động học bậc 1 và phương trình động học bậc 2 với giá trị hằng số tương quang R^2 và hằng số tốc độ phản ứng k được thể hiện như trong (**Bảng 3.16**).

Bảng 3.16. Giá trị hằng số tương quan R^2 và hằng số tốc độ phản ứng k theo động học bậc 1 và động học bậc 2 của quá trình phân hủy MB sử dụng xúc tác ZnO và Ag/ZnO

Vật liệu	Động học bậc 1		Động học bậc 2	
	Hệ số tương quan R^2	Hằng số tốc độ k (phút ⁻¹)	Hệ số tương quan R^2	Hằng số tốc độ k (l/mol.phút)
ZnO	0,99815	0,02016	0,97421	0,08698
Ag0,5%/ZnO	0,99853	0,02903	0,97661	0,09237
Ag1%/ZnO	0,99399	0,06748	0,76098	0,76189
Ag3%/ZnO	0,99692	0,04424	0,89696	0,22243
Ag5%/ZnO	0,99694	0,02803	0,97739	0,05193

Có thể thấy rằng, giá trị hệ số tương quan R^2 của dữ liệu thực nghiệm đối với phương trình động học bậc 1 cao hơn các giá trị này với phương trình động học bậc 2. Điều đó thể hiện rằng quá trình phân hủy MB sử dụng xúc tác ZnO và xúc tác Ag/ZnO phù hợp hơn đối với phương trình động học bậc 1 (2.11).

Việc cho thêm xúc tác vào phản ứng sẽ làm tăng giá trị của hằng số tốc độ phản ứng k . Phản ứng có mặt chất xúc tác ZnO hằng số $k = 0,02016$ (phút⁻¹), trong khi đó với vật liệu Ag1%/ZnO giá trị của k tăng lên gấp hơn 3 lần so với ZnO nguyên chất ($k=0,06748$ phút⁻¹).

Bảng 3.17. Hàm lượng Ag tối ưu trong vật liệu Ag/ZnO của một số công bố

Tác giả	Phương pháp tổng hợp	Hàm lượng Ag khảo sát (%)	Hàm lượng tối Ag tối ưu (%)	Tài liệu tham khảo
M.F. Abdel Messih	Sol - gel và sử dụng chitosan làm chất khử ion Ag ⁺	0 - 5	3	[229]
Fahad A. Alharthi	Thủy nhiệt	2 - 10	2	[244]
Xiaodong Zhu	Sol - gel kết hợp nung	1 - 5	1	[88]
Lalita Buengkitcharoen	Sol - gel kết hợp nung	1 - 10	10	[236]

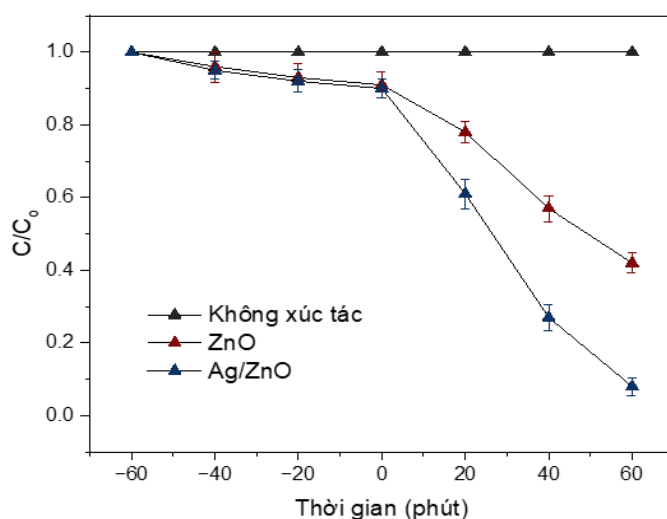
Vật liệu Ag/ZnO với khả năng hấp thụ ánh sáng UV và khả năng hấp phụ chất màu MB kém hơn so với ZnO, tuy nhiên khả năng xúc tác quang trong vùng UV của Ag/ZnO đạt hiệu suất cao hơn. Nano kim loại Ag đóng vai trò là các bẫy electron. Electron hình thành sau khi chiếu UV trên bề mặt ZnO sẽ di chuyển sang vị trí các hạt nano Ag bằng hiệu ứng đường hầm lượng tử. Hiện tượng này làm tăng khả năng phân tách hạt electron và lỗ trống quang sinh, từ đó cải thiện hiệu quả phân hủy xúc tác quang. Như vậy, vật liệu Ag/ZnO đã chế tạo thành công bằng phương pháp khử hóa học kết hợp với chiếu tia UV có khả năng xúc tác quang tốt hơn so với vật liệu ZnO nguyên chất. Hàm lượng Ag tối ưu để biến tính bề mặt ZnO là 1%. Năng lượng vùng cấm của 1%Ag/ZnO là 2,93 eV.

b. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu Ag/ZnO trong việc phân hủy caffeine trong môi trường nước

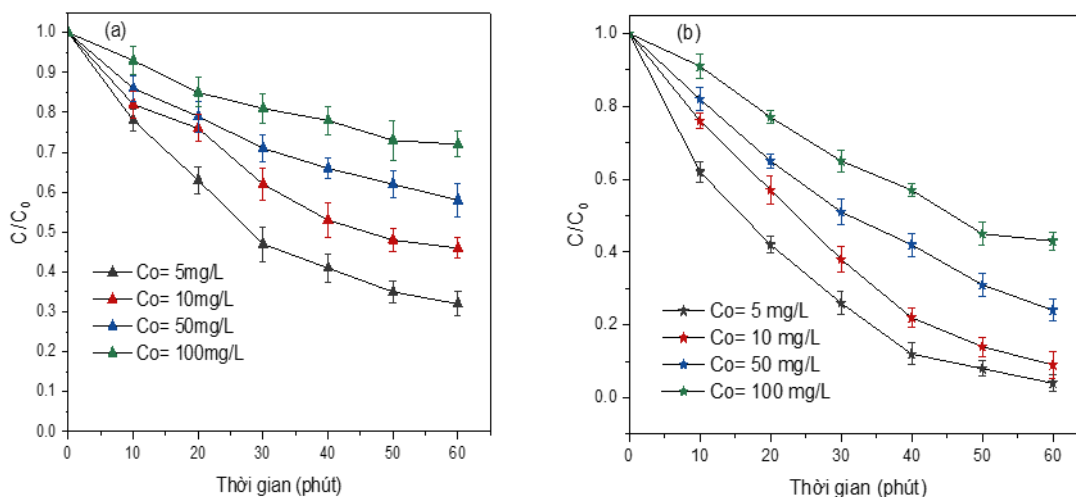
Vật liệu Ag/ZnO được dùng để nghiên cứu mở rộng đánh giá khả năng phân hủy xúc tác quang chất hữu cơ caffeine trong môi trường nước. Hàm lượng xúc tác được sử dụng là 10 mg trong 100 ml dung dịch caffeine. Trong thí nghiệm này, dung dịch được khuấy trong điều kiện tối 60 phút để hỗn hợp đạt trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp. Sau đó, dung dịch được chiếu xạ bằng ánh sáng mặt trời được tạo bởi đèn Xenon công suất 300 W để thực hiện phản ứng xúc tác quang. Nồng độ ban đầu của caffeine 10 ppm và pH = 6,5 và nồng độ caffeine còn lại được xác định tại bước sóng 272 nm. Kết quả được thể hiện như trong (**Hình 3.64**).

Khi không sử dụng xúc tác, nồng độ caffeine giữ nguyên không đổi trong cả điều kiện tối và điều kiện chiếu sáng. Trong điều kiện không ánh sáng, khả năng hấp phụ caffeine của ZnO và Ag/ZnO tương đối nhỏ thấp hơn 10%. Tuy nhiên, dưới điều kiện chiếu sáng, xúc tác ZnO và Ag/ZnO thể hiện khả năng phân hủy caffeine tương đối hiệu quả. Đặc biệt là vật liệu ZnO được biến tính bởi kim loại quý Ag có khả năng phân hủy caffeine lên tới 93,4% trong khi đó ZnO chỉ phân hủy được 53,2% trong thời gian 60 phút. Các hạt nano Ag được đưa lên trên bề mặt ZnO có thể giúp cải thiện khả năng tương tác với ánh sáng và hạn chế quá trình tái tổ hợp của electron - lỗ trống quang sinh. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của caffeine đã được nghiên cứu với hàm lượng được thay đổi từ 5 mg.L⁻¹ đến 100 mg.L⁻¹, trong khi hàm lượng xúc tác được giữ nguyên không đổi (10 mg) tại pH = 6,5. Kết quả được biểu thị trên (**Hình 3.65**). Nhìn chung, khi hàm lượng caffeine được điều chỉnh cao, hiệu suất phân hủy bởi xúc tác Ag/ZnO sẽ giảm. Hiệu suất caffeine bị phân hủy là 97,2; 92,3; 78,1 và 59,8% sau thời gian 60 phút chiếu sáng với nồng độ chất ban đầu được thay đổi lần lượt là 5, 10, 50 và 100 mg/L. Tương tự, hiệu suất phân hủy caffeine của xúc tác ZnO cũng giảm từ 67,4% (C₀ = 5 mg/L) tới 28,7% (C=100 mg/L). Hiện tượng này

xảy ra là do quá trình phân hủy xúc tác quang liên quan tới số lượng gốc tự do hình thành trong toàn bộ quá trình phản ứng xúc tác quang. Khi nồng độ caffeine tăng cao, số lượng các phân tử chất hữu cơ sẽ hấp phụ lên trên bề mặt ZnO sẽ nhiều hơn. Tuy nhiên, các trung tâm hoạt động phản ứng xúc tác quang có số lượng hạn chế và khả năng truyền ánh sáng tới bề mặt xúc tác sẽ bị hạn chế bởi các phân tử caffeine, từ đó làm giảm khả năng xúc tác quang của vật liệu.



Hình 3.64. Khả năng phân hủy caffeine sử dụng xúc tác ZnO và Ag/ZnO



Hình 3.65. Ảnh hưởng nồng độ ban đầu tới khả năng phân hủy caffeine sử dụng xúc tác (a) ZnO và (b) Ag/ZnO

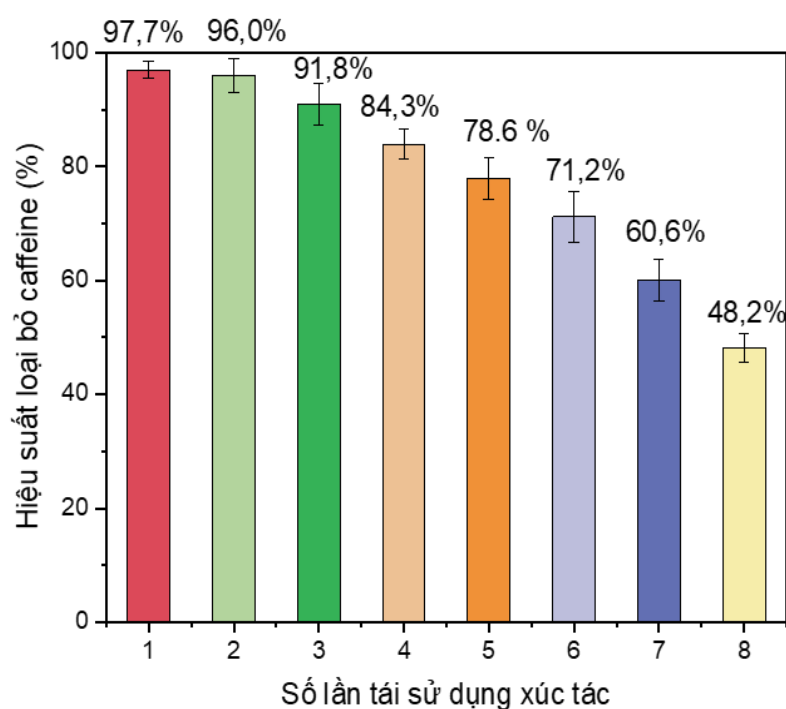
Phương trình động học bậc 1 được sử dụng để nghiên cứu hằng số tốc độ phản ứng xúc tác quang phân hủy caffeine dưới sự có mặt của hai loại chất xúc tác ZnO và Ag/ZnO. Kết quả được thể hiện như trong (**Bảng 3.18**). Giá trị hệ số tương quan R^2 với phương trình động học bậc 1 tương đối cao, thể hiện rằng quá trình phân hủy caffeine dưới sự chiếu xạ ánh sáng mặt trời phù hợp với động học bậc 1 (2.11). Ngoài

ra, hằng số tốc độ phản ứng phân hủy quang của caffeine sử dụng xúc tác Ag/ZnO là 0,049; 0,032; 0,023; và 0,015 phút⁻¹ với nồng độ ban đầu lần lượt là 5, 10, 50 và 100 mg/L. Trong khi đó, giá trị hằng số tốc độ phản ứng của caffeine bị phân hủy bởi xúc tác ZnO giảm từ 0,019 tới 0,005 phút⁻¹ khi nồng độ ban đầu thay đổi từ 5 tới 100 mg/L. Điểm đáng chú ý là hằng số tốc độ phản ứng có giá trị cao nhất đối với cả hai loại xúc tác ZnO và Ag/ZnO đều xảy ra khi nồng độ ban đầu caffeine thấp nhất 5 mg/L.

Bảng 3.18. Giá trị thông số động học bậc 1 của quá trình phân hủy caffeine sử dụng ZnO và Ag/ZnO

ZnO			Ag/ZnO		
Nồng độ (C ₀ , mg.L ⁻¹)	Hằng số tốc độ phản ứng (k, phút ⁻¹)	Hệ số tương quan R ²	Nồng độ (C ₀ , mg.L ⁻¹)	Hằng số tốc độ phản ứng (k, phút ⁻¹)	Hệ số tương quan R ²
5	0,019	0,97	5	0,049	0,98
10	0,013	0,98	10	0,032	0,99
50	0,008	0,97	50	0,023	0,96
100	0,005	0,98	100	0,015	0,95

Độ bền của xúc tác Ag/ZnO được đánh giá thông qua 8 lần tái sử dụng xúc tác, kết quả được thể hiện như trong (**Hình 3.66**). Ag/ZnO có khả năng phân hủy caffeine lên tới 78,6% sau 5 lần tái sử dụng và hiệu suất giảm chỉ còn 48,2% sau 8 lần.

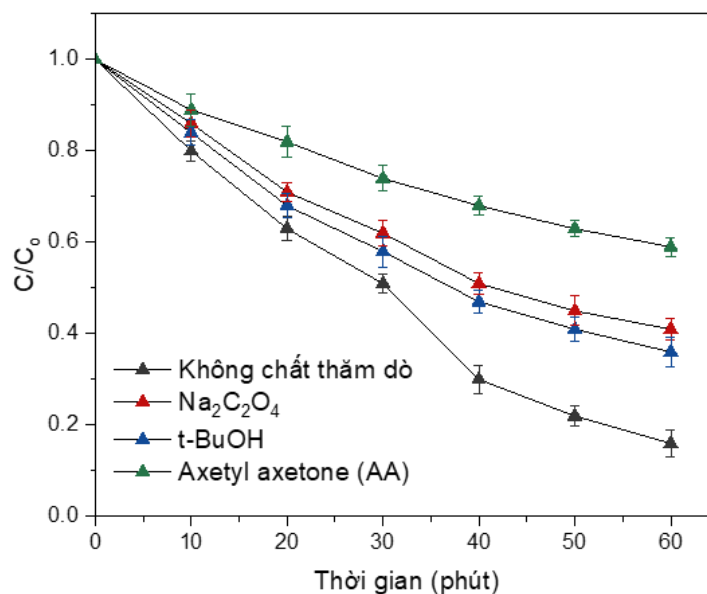


Hình 3.66. Khả năng tái sử dụng xúc tác Ag/ZnO phân hủy caffeine

Để xác định các gốc tự do hình thành trong quá trình chiếu xạ quang khi sử dụng xúc tác Ag/ZnO, một số tác nhân thăm dò sử dụng được thể hiện như trong (**Bảng 3.19**) và kết quả được thể hiện như trong (**Hình 3.67**). Có thể thấy, khi thêm t-BuOH và Na₂C₂O₄ hiệu suất loại bỏ caffeine giảm xuống còn 58,3% và 61,4%. Ngược lại, khi cho thêm axetyl axetate làm giảm đáng kể khả năng phân hủy caffeine với hiệu suất chỉ đạt được 39,6%. Kết quả này khẳng định được sự xuất hiện các gốc tự do hoạt động O₂^{•-}, OH[•] và h⁺ trong phản ứng xúc tác quang. Ngoài ra, có thể thấy rằng gốc tự do siêu oxit O₂^{•-} là tác nhân chính cho phản ứng phân hủy xúc tác quang caffeine dưới sự có mặt của xúc tác Ag/ZnO.

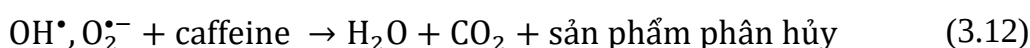
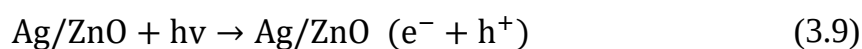
Bảng 3.19. Hóa chất sử dụng để thăm dò O₂^{•-}, OH[•] và h⁺ hình thành trong phản ứng quang xúc Ag/ZnO

Tác nhân thăm dò	Axetyl axeton (AA)	Tert-butyl alcohol (t-BuOH)	Natri oxalate (Na ₂ C ₂ O ₄)
	gốc tự do siêu oxit (O ₂ ^{•-})	gốc tự do hydroxyl (OH [•])	lỗ trống quang sinh (h ⁺)



Hình 3.67. Khả năng phân hủy caffeine khi sử dụng một số chất thăm dò của Ag/ZnO

Cơ chế phân hủy caffeine sử dụng xúc tác Ag/ZnO dưới sự chiếu xạ ánh sáng mặt trời được đề xuất như sau:



Như vậy, vật liệu ZnO biến tính Ag có khả năng phân hủy các loại hợp chất hữu cơ bao gồm MB và caffeine dưới sự có mặt của ánh sáng tử ngoại và ánh sáng mặt trời tốt hơn so với vật liệu ZnO nguyên chất. Hàm lượng tối ưu của kim loại bạc sử dụng để biến tính nano ZnO là 1%. Trong quá trình chiếu sáng, Ag/ZnO hấp thụ ánh sáng tia UV hình thành cặp electron - lỗ trống. Các electron và lỗ trống này phản ứng với H₂O và oxy hòa tan hình thành gốc tự do OH[•] và O₂^{•-} phân hủy chất hữu cơ trong nước. Gốc tự do siêu oxit O₂^{•-} là tác nhân chính cho phản ứng phân hủy xúc tác quang của vật liệu Ag/ZnO.

3.2.3. Vật liệu ZnO biến tính bởi N-GQDs và kim loại quý Ag

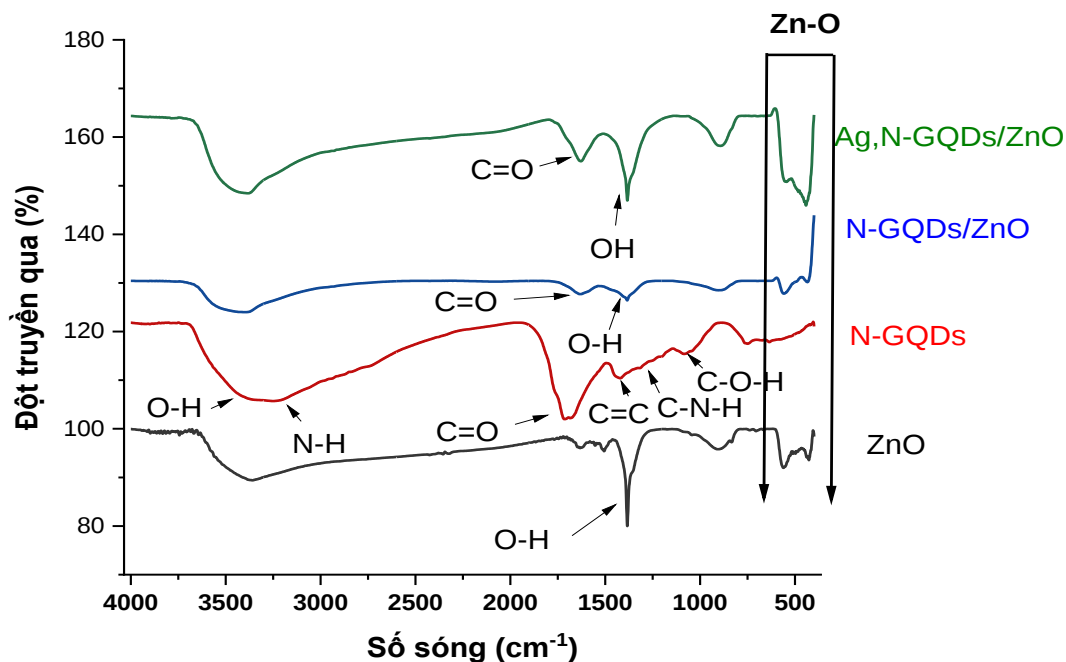
3.2.3.1. Đặc trưng của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO

a. Phổ hồng ngoại của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO

Vật liệu ZnO biến tính đồng thời bởi vật liệu N-GQDs và Ag cũng có phương pháp tổng hợp tương tự như vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂. Tuy nhiên, trong quá trình tổng hợp vật liệu N-GQDs/ZnO, N-GQDs sẽ được thêm vào trước quá trình tạo tinh thể ZnO. N-GQDs với nhiều nhóm chức trên bề mặt vẫn được sử dụng làm tác nhân khử ion Ag⁺ tạo thành nano kim loại Ag.

Hình 3.68 là phổ FTIR của các mẫu N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO đã chế tạo được. Phổ FTIR của vật liệu ZnO bao gồm các dải hấp thụ vị trí gần 3400 cm⁻¹ và các tín hiệu khoảng 1600 cm⁻¹ tới 1700 cm⁻¹ tương ứng lần lượt với dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm O-H [248, 249, 250]. Ngoài ra, trên phổ tại vị trí số sóng tại 400 cm⁻¹ là vùng hấp thụ đặc trưng cho dao động của liên kết Zn-O [22]. Trên tất cả các phổ FTIR của các mẫu N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO đều có vùng hấp thụ tại vị trí này, như vậy, các vật liệu này đều chứa thành phần ZnO. Đối với N-GQDs như đã chỉ ra trên bề mặt có rất nhiều các nhóm chức hydroxyl (3400 cm⁻¹ và 1084 cm⁻¹) và nhóm chức cacbonyl (1710,0 cm⁻¹), amine (3239,9 cm⁻¹ và 1313,5 cm⁻¹) [21, 201]. Trên phổ FTIR của vật liệu N-GQDs/ZnO ngoài những tín hiệu đặc trưng của ZnO còn bao gồm một tín hiệu tại vị trí 3239,9 cm⁻¹ C=O đặc trưng cho N-GQDs [201]. Điểm đáng chú ý, không xuất hiện bất kỳ tín hiệu nào khác trên phổ N-GQDs/ZnO so với phổ của ZnO và N-GQDs riêng lẻ. ZnO là vật liệu kém bền trong môi trường quá axit hoặc quá bazơ. Việc kết hợp N-GQDs với ZnO không tạo nên sự hình thành liên kết mới giữa ZnO và N-GQDs.

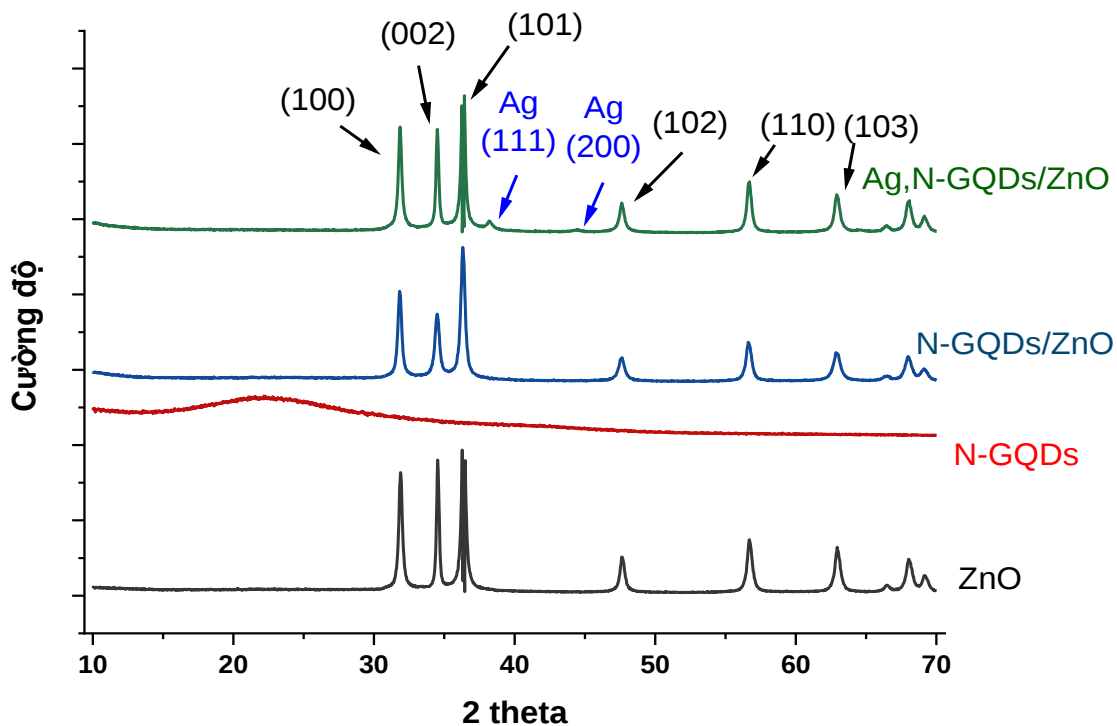
Vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/ZnO có phổ FTIR tương đối giống với vật liệu N-GQDs/ZnO. Tuy nhiên, các dải hấp thụ đặc trưng của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO có cường độ cao hơn so với vật liệu N-GQDs/ZnO. Điều này là kết quả của quá trình biến tính nano Ag tạo nên.



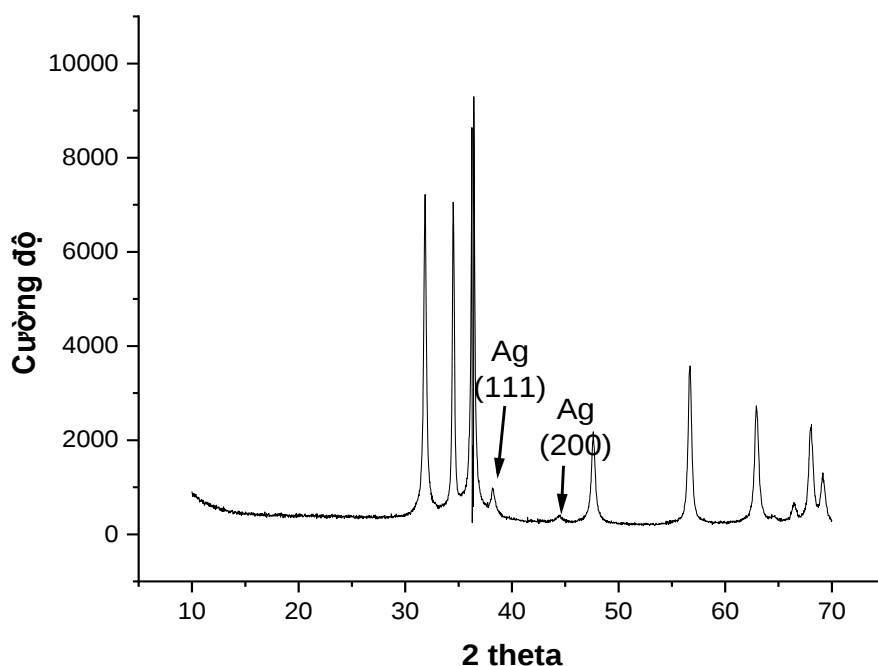
Hình 3.68. Phổ FTIR của ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO

b. Giảm độ nhiễu xạ tia X của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO

Để nghiên cứu kỹ hơn về cấu trúc tinh thể và sự xuất hiện của các thành phần pha trong vật liệu tổ hợp, giảm độ nhiễu xạ tia X sẽ được phân tích và nghiên cứu (**Hình 3.69**).



Hình 3.69. Giảm độ nhiễu xạ tia X của vật liệu ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO

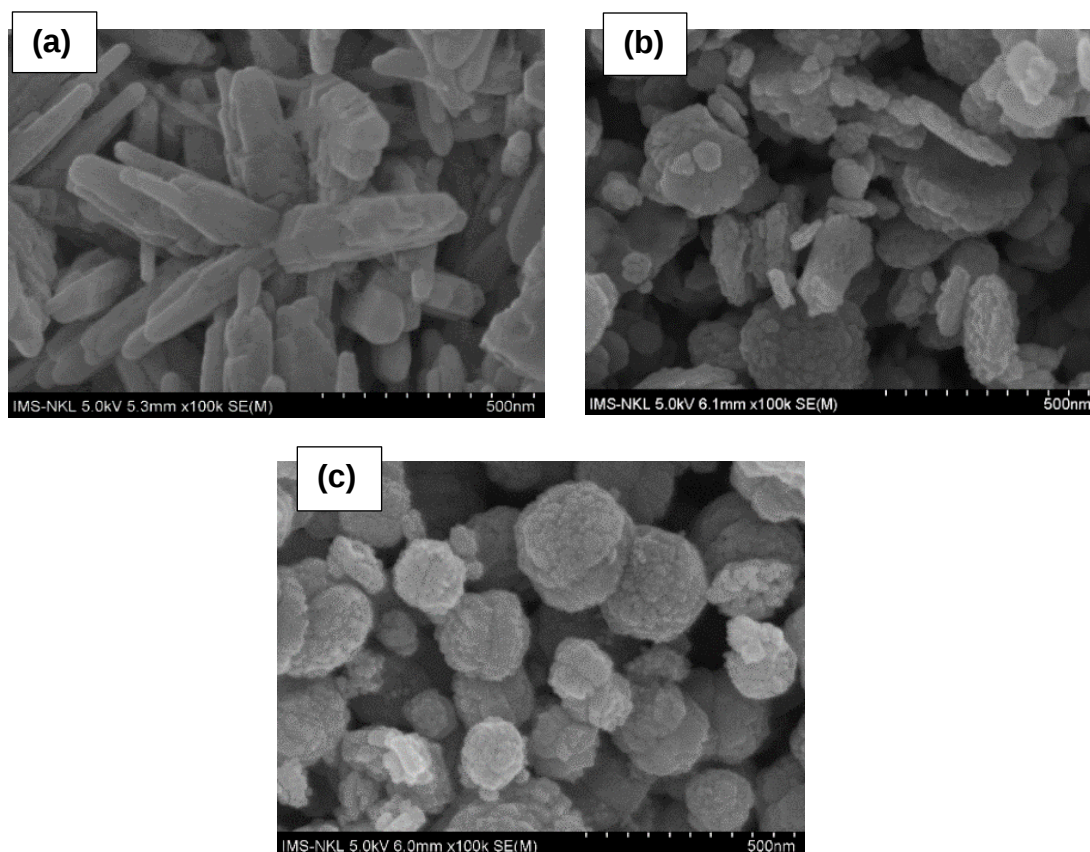


Hình 3.70. *Giản đồ XRD của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO*

Giản đồ XRD của tất cả các vật liệu N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO đều có các tín hiệu nhiễu xạ rất mạnh tại vị trí $2\theta = 31,78^\circ$; $34,41^\circ$; $36,32^\circ$; $47,61^\circ$; $56,63^\circ$; $62,68^\circ$ lần lượt tương ứng với mặt phẳng mạng (100), (002), (101), (102), (110) và (103) của cấu trúc tinh thể wurtzite [251, 252, 228]. Như vậy, việc phân tán N-GQDs vào môi trường tổng hợp ZnO và việc biến tính bề mặt của chúng với Ag không làm thay cấu trúc pha tinh thể của ZnO. Tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng của N-GQDs tại $22,4^\circ$ mặt phẳng (002) không thấy xuất hiện trên giản đồ XRD của vật liệu hai và ba thành phần. Điều này có thể là do hàm lượng N-GQDs thấp so với ZnO và tín hiệu mạnh của mạng lưới tinh thể ZnO che phủ tín hiệu yếu của vật liệu N-GQDs. Cường độ các tín hiệu nhiễu xạ XRD đặc trưng của vật liệu N-GQDs/ZnO cũng thấp hơn so với ZnO nguyên chất thể hiện sự giảm độ mạng tinh thể của vật liệu này. Đối với vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/ZnO, xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với đỉnh nhiễu xạ tại giản đồ của N-GQDs/ZnO. Tuy nhiên, xuất hiện thêm một số tín hiệu mới bao gồm các tín hiệu tại vị trí $2\theta = 38,24^\circ$; $44,78^\circ$ lần lượt tương ứng với mặt phẳng (111) và (200) của cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt của nano Ag (**Hình 3.70**) [253, 254].

c. Ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO

Kết quả chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO thu được ở **Hình 3.71**.

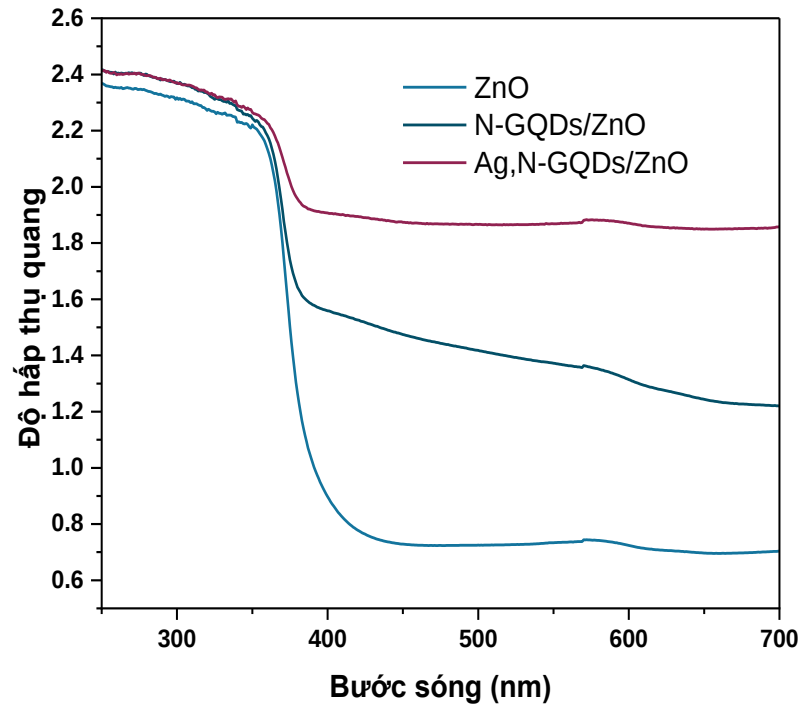


Hình 3.71. Ảnh SEM của (a) ZnO, (b) N-GQDs/ZnO, (c) Ag, N-GQDs/ZnO

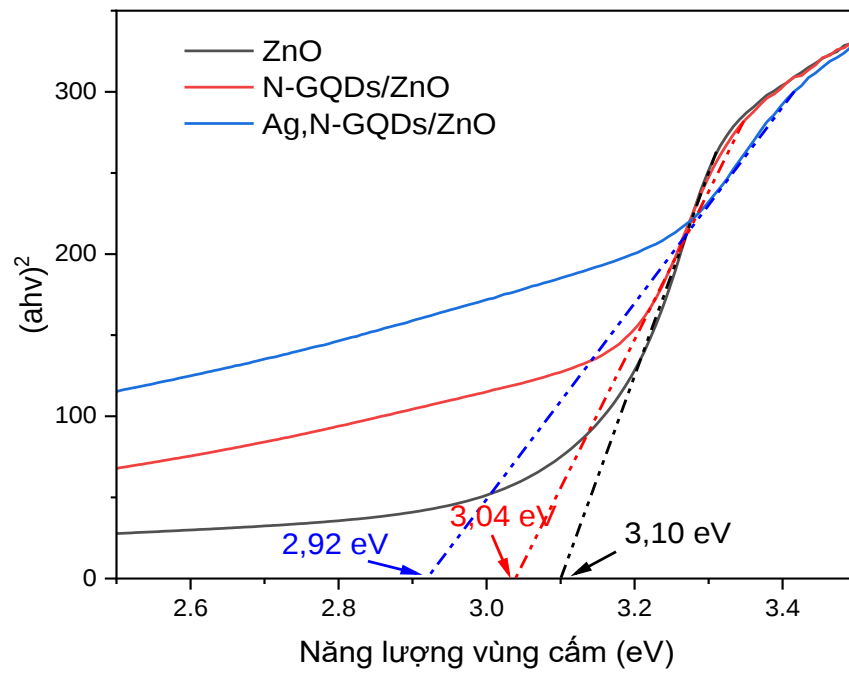
Vật liệu ZnO hình dạng chủ yếu là các thanh dài và xu hướng phát triển mạnh về phía mặt phẳng (101) (**Hình 3.71a**). Khi biến tính ZnO bằng N-GQDs để tạo vật liệu hai thành phần N-GQDs/ZnO bằng cách phân tán N-GQDs vào môi trường nước trước khi thêm $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và NaOH. Các chấm N-GQDs đóng vai trò là tác nhân đóng nắp (capping agent) sẽ làm thay đổi hình dạng của vật liệu tạo thành (**Hình 3.71b**). Thay vì phát triển thành dạng thanh dài, các vật liệu N-GQDs/ZnO có cấu trúc dạng tấm (phiến), phát triển theo hai chiều tới kích thước từ 200 nm trở lên và một chiều (bề dày) còn lại có kích thước nano mét khoảng 25 nm - 50 nm. Ngoài ra, có thể quan sát thấy rằng các phân tử N-GQDs cũng đã phân bố đều trên bề mặt của vật liệu ZnO.

Hình thái cấu trúc của vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/ZnO được thể hiện như trong ảnh SEM (**Hình 3.71c**). Vật liệu có dạng khối cầu với kích thước khoảng 200 - 300 nm và có kích thước lớn hơn nhiều so với vật liệu N-GQDs/ZnO, đồng thời hình dạng thay đổi từ dạng tấm (phiến) sang dạng khối cầu. Với cấu trúc mảnh của N-GQDs/ZnO các ion Ag^+ dễ dàng tấn công về hai phía mặt phẳng của vật liệu N-GQDs/ZnO và sau đó bị N-GQDs khử thành các kim loại Ag bám ngay lên trên bề mặt tạo ra các khối cầu. Như vậy, việc sử dụng N-GQDs và Ag để biến tính bề mặt của nano ZnO sẽ làm thay đổi đáng kể hình dạng của vật liệu tạo thành.

d. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO



Hình 3.72. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO

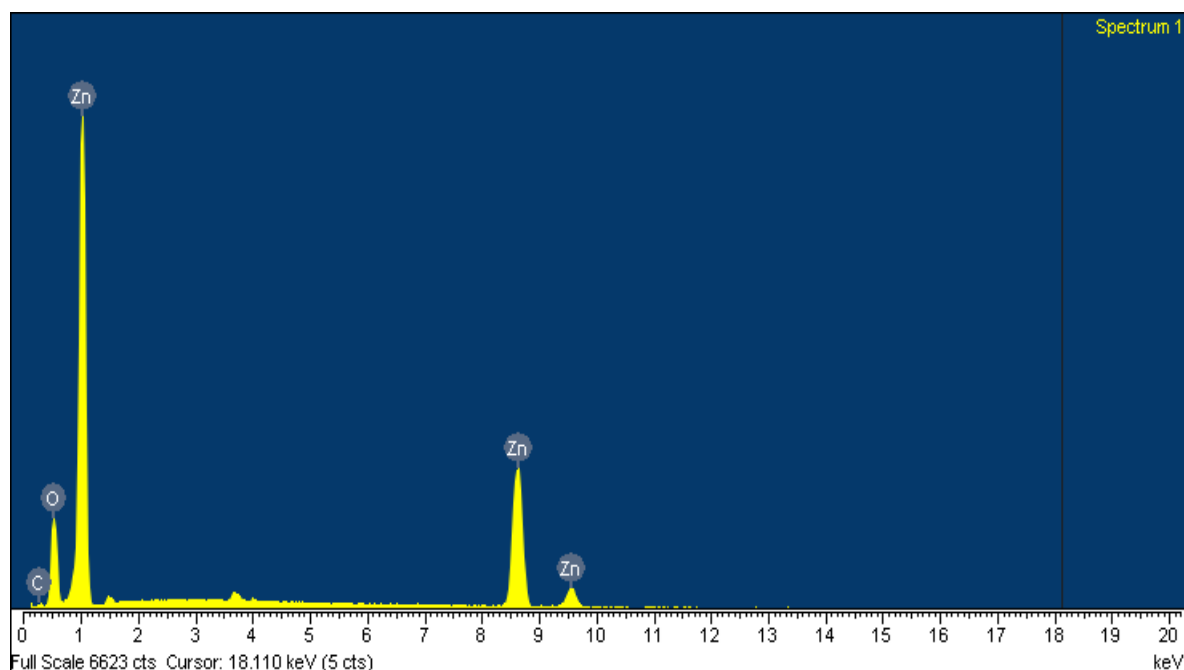


Hình 3.73. Đường Tauc và năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO

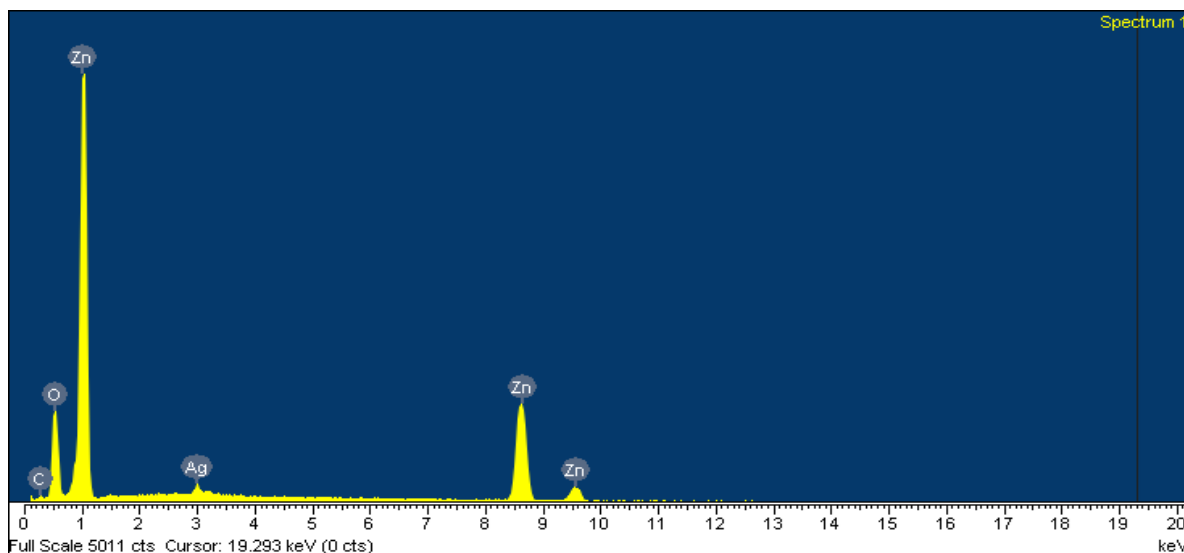
Tại vùng UV (bước sóng ngắn hơn 400 nm), cả ba loại vật liệu đều có tín hiệu hấp thụ với cường độ khác nhau không đáng kể. Đối với các bước sóng dài hơn, vật liệu N-GQDs/ZnO có khả năng hấp thụ các bước sóng từ 400 nm đến 700 nm tốt hơn so với ZnO nguyên chất. Thiết lập đường Tauc và tính toán năng lượng vùng cấm, năng lượng vùng cấm của ZnO nguyên chất là 3,10 eV, trong khi đó vật liệu N-GQDs/ZnO là 3,04 eV. Vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/ZnO có năng lượng vùng cấm nhỏ nhất với giá trị là 2,92 eV (**Hình 3.73**). Như vậy, có thể thấy được việc kết hợp đồng thời nano kim loại quý Ag và nano cacbon N-GQDs với ZnO đã làm giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnO.

e. Phổ tán sắc năng lượng tia X của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO

Phổ EDX của hai vật liệu N-GQDs/ZnO và vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO được thể hiện như trong (**Hình 3.74**) và (**Hình 3.75**). Trên cả hai phổ đều xuất hiện các tín hiệu năng lượng của các nguyên tố Zn, O và C tại vị trí tương ứng 1,0 keV và 8,2 keV của nguyên tố Zn [252, 255]. Các tín hiệu tại gần 0,1 keV và 0,5 keV lần lượt tương ứng với năng lượng electron của nguyên tố C và O [256]. Như vậy, trên cả hai loại vật liệu N-GQDs/ZnO và vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO đều bao gồm các nguyên tố Zn, O và C. Đối với vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/ZnO trên phổ EDX còn xuất hiện thêm các tín hiệu năng lượng electron đặc trưng của Ag tại vị trí 3,0 keV [257]. Như vậy, vật liệu ba thành phần Ag, N-GQDs/ZnO đã được chế tạo thành công. Trên phổ không xuất hiện bất kì tín hiệu nào khác, điều đó thể hiện được các vật liệu N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO có độ tinh khiết tương đối cao.



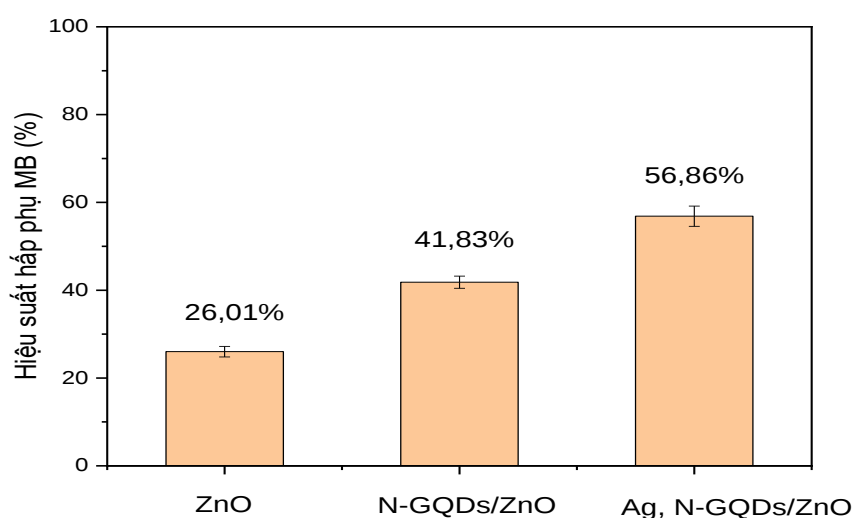
Hình 3.74. Ảnh phổ EDX của vật liệu N-GQDs/ZnO



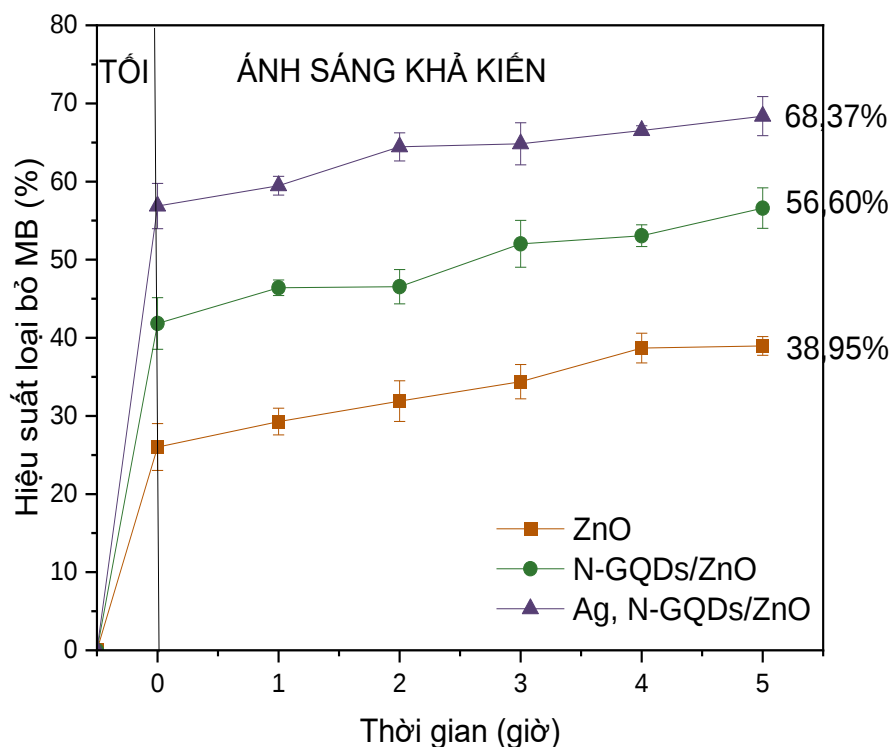
Hình 3.75. Ảnh phổ EDX của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO

3.2.3.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO

Khả năng xúc tác quang của vật liệu ZnO biến tính đồng thời bởi N-GQDs và Ag được tiến hành đối với quá trình phân hủy chất màu MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến. Dung dịch MB nồng độ 5 ppm và hàm lượng xúc tác được điều chỉnh 50 mg trên 100 ml dung dịch. Thí nghiệm được tiến hành qua hai giai đoạn: giai đoạn ủ tối (30 phút) và giai đoạn chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến. Sau thời gian 1 giờ mẫu được lấy ra và được tiến hành đo khả năng hấp thụ ánh sáng tại bước sóng 664 nm để xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch. Kết quả thu được thể hiện như (Hình 3.76) và (Hình 3.77).



Hình 3.76. Hiệu suất hấp phụ MB bởi các vật liệu ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO



Hình 3.77. Hiệu suất loại bỏ MB theo thời gian sử dụng xúc tác ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO

Xét giai đoạn hấp phụ, vật liệu ZnO hấp phụ được 26,01% MB sau 30 phút ủ tối, trong khi đó vật liệu N-GQDs/ZnO hấp phụ được hàm lượng MB nhiều hơn 15,82% so với ZnO nguyên chất. Riêng đối với vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO có khả năng hấp phụ MB cao hơn vật liệu đơn thành phần ZnO và hai thành phần N-GQDs/ZnO với giá trị đạt được lên tới 56,86% (**Hình 3.76**). Như vậy, vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO đã chế tạo được bằng phương pháp khử hóa học với N-GQDs đóng vai trò là tác nhân khử trực tiếp ion Ag^+ thành Ag có khả năng hấp phụ tốt hơn với MB trong môi trường nước.

Đánh giá khả năng phân hủy MB của các vật liệu sau 5 giờ chiếu ánh sáng khả kiến dưới cùng điều kiện nhiệt độ, hàm lượng xúc tác, thời gian, thể tích dung dịch, vật liệu ZnO đơn thành phần có khả năng phân hủy MB thấp nhất (38,95%). Sau khi biến tính bề mặt vật liệu với N-GQDs thì hiệu suất phân hủy MB tăng gấp 1,5 lần, đặc biệt, khi biến tính thêm các hạt nano Ag thì hiệu suất đạt tới 68,37% cao hơn 15,03% so với vật liệu N-GQDs/ZnO và cao hơn 29,42% so với vật liệu ZnO đơn lẻ (**Hình 3.77**). Như vậy, N-GQDs và nano Ag có thể làm tăng khả năng hấp phụ MB lên bề mặt vật liệu đồng thời làm tăng khả năng phân hủy MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến.

Bảng 3.20. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến với xúc tác ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO

Vật liệu	Động học bậc 1		Động học bậc 2	
	Hệ số tương quan R^2	Hằng số tốc độ k (giờ ⁻¹)	Hệ số tương quan R^2	Hằng số tốc độ k (l/mol.giờ)
ZnO	0,8229	0,12314	0,84694	0,20436
N-GQDs/ZnO	0,79864	0,20415	0,83689	0,39996
Ag, N-GQDs/ZnO	0,76903	0,20415	0,81386	0,69519

Sau khi ghép phương trình động học bậc 1 và động học bậc 2 với dữ liệu thực nghiệm thu được, các giá trị hằng số tốc độ phản ứng thu được thể hiện như trong (**Bảng 3.20**). Giá trị mức độ phù hợp của quá trình phân hủy MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến và sử dụng các loại xúc tác bao gồm ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO, với hệ số tương quan R^2 theo động học bậc 1 nhận được lần lượt là 0,8229; 0,79864 và 0,76903 thấp hơn so với giá trị hệ số tương quan theo động học bậc 2 tương ứng với giá trị là 0,84694; 0,83689 và 0,81386. Như vậy, kết quả thu được chỉ ra rằng quá trình phân hủy MB dưới vùng khả kiến với xúc tác ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO phù hợp với động học bậc 2 (2.12).

MB là chất màu tương đối bền, chỉ tự phân hủy được khoảng 2% (kết quả phân trước) dưới sự chiếu xạ đèn UV, còn dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến, MB hầu như không bị phân hủy. Khi cho thêm các chất xúc tác như ZnO, N-GQDs/ZnO hoặc Ag, N-GQDs/ZnO vận tốc phân hủy MB tăng lên đáng kể. So sánh về giá trị hằng số tốc độ phản ứng, xúc tác ba thành phần được tổ hợp từ ZnO, N-GQDs và Ag có hằng số tốc độ phản ứng lớn nhất với giá trị $k = 0,69519$ l/mol.giờ. Vật liệu N-GQDs/ZnO có hằng số tốc độ phản ứng kém hơn so với vật liệu ba thành phần với hằng số $k = 0,39996$ l/mol.giờ. ZnO có khả năng xúc tác kém nhất với giá trị hằng số tốc độ phản ứng chỉ đạt 0,20436 l/mol.giờ. Như vậy, việc kết hợp vật liệu cacbon (N-GQDs) và nano kim loại quý (Ag) sẽ làm tăng khả năng xúc tác quang của các vật liệu ZnO trong vùng khả kiến lên khoảng 3,5 lần.

Như vậy, vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO và N-GQDs/ZnO có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến và khả năng hấp phụ chất màu MB tốt hơn so với ZnO nguyên chất. Năng lượng vùng cấm của N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO lần lượt là 3,04 eV và 2,92 eV. Sau 5 giờ chiếu sáng khả kiến, N-GQDs/ZnO phân hủy được 56,60% và vật liệu Ag, N-GQDs/ZnO phân hủy được 68,37% chất màu MB.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác quang trên nền TiO_2 , ZnO biến tính bởi chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và nano Ag đã thu được những kết quả sau:

1. Chế tạo thành công các vật liệu TiO_2 , ZnO bằng phương pháp sol - gel kết hợp nung ở nhiệt độ cao. TiO_2 xảy quá trình chuyển pha tinh thể, pha rutile xuất hiện ở nhiệt độ nung cao hơn 650°C . Tất cả các vật liệu TiO_2 đã chế tạo đều có khả năng phân hủy chất màu hữu cơ dưới sự chiếu xạ của ánh sáng tử ngoại. Vật liệu TiO_2 nung 450°C có khả năng phân hủy MB và RhB vùng UV tốt nhất (MB 88,76% và RhB 50,05%) cấu trúc hỗn hợp hai pha anatase (88,6%) và brookite (11,34%), hình dạng khối 3D với kích thước khoảng 20 nm. Vật liệu ZnO nung ở nhiệt độ 550°C đạt hiệu suất phân hủy MB vùng UV cao nhất (66,67%) có cấu trúc tinh thể wurtzite, dạng hình cầu, năng lượng vùng cấm thấp khoảng 3,06 eV. Vật liệu ZnO không nung có dạng thanh dài với cùng giá trị năng lượng vùng cấm 3,06 eV, có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt hơn sẽ có ưu thế xúc tác quang vùng khả kiến.

2. Chế tạo thành công vật liệu TiO_2 , ZnO biến tính bằng nano bạc bằng phương pháp khử hóa học kết hợp chiếu xạ UV. Vật liệu Ag/ TiO_2 hàm lượng 0,1% đến 0,5% có khả năng phân hủy MB vùng UV tốt hơn so với vật liệu TiO_2 nguyên chất. Kim loại Ag đóng vai trò là bẫy electron. Thời gian sống trung bình của cặp electron – lỗ trống tăng từ 42,12 ps lên 77,51 ns. Hàm lượng Ag tối ưu để biến tính bề mặt ZnO là 1% với năng lượng vùng cấm là 2,93 eV. Vật liệu Ag/ ZnO phân hủy được 99,02% hàm lượng MB sử dụng tia UV và 97,20% hàm lượng caffeine sử dụng ánh sáng mặt trời. Ag/ ZnO phân hủy caffeine 78,6% sau 5 lần tái sử dụng và $\text{O}_2^{\cdot-}$ là tác nhân đóng vai trò chính trong quá trình phân hủy caffeine trong môi trường nước.

3. Chế tạo thành công vật liệu N-GQDs/ TiO_2 và N-GQDs/ ZnO bằng phương pháp trộn đơn giản. Các chấm N-GQDs kích thước khoảng 5 nm với các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt, tăng cường khả năng hấp phụ với MB. Trong vùng khả kiến, 5%N-GQDs/ TiO_2 phân hủy MB cao gấp 2 lần so với TiO_2 và hằng số tốc độ phản ứng đạt 1,29838 l/mol.giờ. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB của vật liệu N-GQDs/ ZnO là 0,39996 l/mol.giờ. Năng lượng vùng cấm của N-GQDs/ TiO_2 là 3,02 eV và năng lượng vùng cấm của N-GQDs/ ZnO là 3,04 eV.

4. Chế tạo thành công vật liệu đa lớp Ag, N-GQDs/ TiO_2 và Ag, N-GQDs/ ZnO bằng phương pháp khử hóa học. Các nhóm chức - OH trên bề mặt của N-GQDs đóng vai trò là tác nhân trực tiếp, khử ion Ag^+ thành các hạt nano Ag. Vật liệu Ag, N-

GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/ZnO có năng lượng vùng cấm lần lượt là 2,65 eV và 2,92 eV với hiệu suất phân hủy MB vùng khả kiến là 94,23% và 68,37%. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/ZnO là 2,1129 l/mol.giờ và 0,69519 l/mol.giờ.

KIẾN NGHỊ

Luận án đã cung cấp cơ sở khoa học và quy trình tổng hợp các vật liệu xúc tác quang thể hệ mới hoạt động hiệu quả trong vùng khả kiến trên cơ sở kết hợp giữa vật liệu truyền thống TiO₂, ZnO với nano kim loại quý Ag và các chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu tạo thành có khả năng phân hủy quang hợp chất hữu cơ trong vùng khả kiến vượt trội, có thể thay thế cho những loại xúc tác chỉ hoạt động trong vùng UV, từ đó tối ưu hóa việc sử dụng năng lượng ánh sáng mặt trời tự nhiên cho quá trình xử lý chất ô nhiễm hòa tan trong môi trường nước. Tuy nhiên, do thời gian và điều kiện thực hiện luận án có hạn, kiến nghị cần tiếp tục triển khai thực hiện một số nội dung sau:

1. Cần tiếp tục nghiên cứu khả năng xúc tác quang vùng khả kiến của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/ZnO đối với nước thải thực tế, đồng thời đánh giá các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng xúc tác quang của vật liệu.
2. Nghiên cứu thiết kế hệ thống vật liệu cố định và hệ thống bể phản ứng để tối ưu hóa quá trình xử lý nước thải bằng các vật liệu xúc tác quang Ag, N-GQDs/TiO₂ và Ag, N-GQDs/ZnO.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Minh Thuy Pham**, Thi Thu Hien Chu, Duc Chinh Vu, “Mitigation of caffeine micropollutants in wastewater through Ag-doped ZnO photocatalyst: mechanism and environmental impacts”, *Environ Geochem Health* (2024) 46:168, SCIE Q1

<https://doi.org/10.1007/s10653-024-01952-1>

2. **Minh Thuy Pham**, Duc Chinh Vu, Thi Thu Hien Chu, Thuy Van Nguyen, “Multi-timescale map of radiative and nonradiative decay for exciton in Ag/TiO₂ nanoparticles” *Optical Materials* /159 (2025) 116607, SCIE Q1

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116607>

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Jonathan Awewomom, Felicia Dzeble, Yaw Doudu Takyi, Winfred Bediakoh Ashie, Emil Nana Yaw Osei Ettey, Patricia Eyram Afua, Lyndon N. A. Sackey, Francis Opoku & Osei Akoto, "Addressing global environmental pollution using environmental control techniques: a focus on environmental policy and preventive environmental management," *Open access*, vol. Volume 2, pp. 2-8, 2024.
- [2] Ha Chu, "Environmental pollution in Vietnam: Challenges in management and protection," *Journal of Vietnamese Environment*, vol. 9(1), pp. 1-3, 2018.
- [3] Quy-Nhan Pham, Ngoc-Ha Nguyen, Thi-Thoang Ta, Thi-Thoang Ta, "Vietnam's Water Resources: Current Status, Challenges, and Security Perspective," *Sustainability*, vol. 15(8), p. 6441, 2023.
- [4] MONRE - Ministry of Natural Resources and Envi-ronment, "Vietnam urban environment. Viet Nam Publishing house of Natural resources," *Envi-ronment and Cartography*, p. 168, 2017.
- [5] Eric Mutegoa1, "Efficient techniques and practices for wastewater treatment: an update," *Discover Water*, p. 4:69, 2024.
- [6] Marwan Shamo Shekho and Najmaldin Ezaldin Hassan, "A review on techniques for the cleaning of wastewater," *GSC Advanced Research and Reviews*, Vols. 18(01),, p. 118–128, , 2024,.
- [7] Adeniran Sunday Afolalu, Omolayo M. Ikumapayi, Temitayo Samson Ogedengbe, Rasaq Adebayo Kazeem, Adebayo Ogundipe, "Waste pollution, wastewater and effluent treatment methods -An overview," *Materials Today Proceedings*, vol. 62(8), 2022.
- [8] Shilpa Mishra, Baranidharan Sundaram, "A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment," *Materials Today: Proceedings*, vol. Volume 102, pp. 393-409, 2024.
- [9] Jayaraj Iyyappan, Baburao Gaddala, R. Gnanasekaran, M. Gopinath, D. Yuvaraj, Vinay Kumar, "Critical review on wastewater treatment using photo catalytic advanced oxidation process: Role of photocatalytic materials, reactor design and kinetics," *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. Volume 9, p. 100599, 2024.
- [10] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Physical Insights into Energy Science*, vol. 95, pp. 735-758, 1995.
- [11] Ainars Knoks, Ainars Knoks, Ainars Knoks, "Novel Anodic TiO₂ Synthesis Method with Embedded Graphene Quantum Dots for Improved Photocatalytic Activity," *Coatings*, vol. 14(11), p. 1407, 2024.
- [12] Debika Devi Thongam, Jagriti Gupta, Niroj Kumar Sahu, "Effect of induced defects on the properties of ZnO nanocrystals: surfactant role and spectroscopic analysis," *SN Applied Sciences*, vol. 1(9), 2019.

- [13] A Minghui Zhang, Huimin Hou, Feng Mei Gao, Lin Wang, and Weiyong Yang, "Mesoporous Ag@ TiO₂ nanofibers and their photocatalytic activity for hydrogen evolution," *RSC advances journal*, issue 48, 2017.
- [14] Fahad A. Alharthi, Abdulaziz Ali Alghamdi, Nabil Al-Zaqri, Hamdah S. Alanazi, Amjad Abdullah Alsyahi, Adel El Marghany & Naushad Ahmad, "Facile one-pot green synthesis of Ag–ZnO Nanocomposites using potato peel and their Ag concentration dependent photocatalytic properties," *Sci Rep* 10, 20229 (2020).
- [15] Malik, A.S., Liu, T., Rittirum, M. et al., "On a high photocatalytic activity of high-noble alloys Au–Ag/TiO₂ catalysts during oxygen evolution reaction of water oxidation," *Sci Rep* 12, 2604 (2022).
- [16] Meijie Chen, Yurong He, Jian Huang, Jiaqi Zhu, "Synthesis and solar photo-thermal conversion of Au, Ag, and Au-Ag blended plasmonic nanoparticles," *Energy Conversion and Management*, vol. Volume 127, pp. 293-300, 2016.
- [17] M. Harikishore, M. Sandhyarani, K. Venkateswarlu, T.A. Nellaippan, N. Rameshbabu, "Effect of Ag Doping on Antibacterial and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂," *Procedia Materials Science*, vol. 6, p. 557 – 566, 2014.
- [18] Hui Zhang, Xiaoyan Wang, Na Li, Jiaohui Xia, Qingmei Meng, Jincheng Ding, Jie Lu, "Synthesis and characterization of TiO₂/graphene oxide nanocomposites for photoreduction of heavy metal ions in reverse osmosis concentrate," *RSC Adv*, vol. 8(60), p. 34241–34251, 2018.
- [19] Vu Duc Chinh, Nguyen Quang Liem, Han Saem Cho, Sae Chae Jeoung, "Relaxation dynamics of photoexcitations in TiO₂ and its composites with Au/carbon nanotube (graphene)," *Catalysis Communications*, vol. 139:105970, 2020.
- [20] L.A. Bentolila, "5 - Photoluminescent quantum dots in imaging, diagnostics and therapy," *Applications of Nanoscience in Photomedicine*, pp. 77-104, 2015.
- [21] Anuja Bokare, Sowbaranigha Chinnusamy and Folarin Erogbogbo, "TiO₂-Graphene Quantum Dots Nanocomposites for Photocatalysis in Energy and Biomedical Applications," *Catalysts*, vol. 11(3), p. 319, 2021.
- [22] Suchada Phophayu, Pichitchai Pimpang, Sawitree Wongrerkdee, Supphadate Sujinnapram, Sutthipoj Wongrerkdee, "Modified graphene quantum dots-zinc oxide nanocomposites for photocatalytic degradation of organic dyes and commercial herbicide," *Journal of reinforced plastics and composites*, vol. 39(1), pp. 3-4, 2019.
- [23] Masoom Shafae, Elaheh K. Goharshadi, Mansour Mashreghi, Mohammad Sadeghinia, "TiO₂ nanoparticles and TiO₂@graphene quantum dots nanocomposites as effective visible/solar light photocatalysts," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. Volume 357, pp. 90-102, 2018.
- [24] Ranjit K. Nath, M.F.M. Zain, M. Jamil, "An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalysts in concrete: A

- review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. Volume 62, pp. 1184-1194, 2016.
- [25] Robert Kudrawiec, "Electronic states of semiconductor compounds and alloys," *Encyclopedia of Condensed Matter Physics (Second Edition)*, vol. Volume 5, pp. 453-468, 2024.
- [26] Liuyang Zhang, Jianjun Zhang, Jiaguo Yu, "Chapter 2 - S-scheme photocatalyst," *Interface Science and Technology*, vol. Volume 35, pp. 53-102, 2023.
- [27] Oluwafunmilola Ola and Mercedes Maroto-Valer, "Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction," *Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 24, pp. 16-42, 2015.
- [28] M. Saif and M.S.A. Abdel-Mottaleb, "Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 360, pp. 2863-2874, 2007.
- [29] Gurudev Sujatha, Shanthakumar S, Fulvia Chiampo, "UV Light-Irradiated Photocatalytic Degradation of Coffee Processing Wastewater Using TiO₂ as a Catalyst," *Environments*, vol. 7(6), p. 47, 2020.
- [30] Montaser Y. Ghaly, Tarek Mahmoud, Ibrahim El-seesy, Eglal R. Souaya, "Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO₂," *Chemical Engineering Journal*, vol. 168(1), pp. 446-454, 2011.
- [31] Yasuhiro Yamada; Yoshihiko Kanemitsu, "Determination of electron and hole lifetimes of rutile and anatase TiO₂ single crystals," *Appl. Phys. Lett*, vol. 101, p. 133907, 2012.
- [32] Hanan H. Mohamed, Detlef W. Bahnemann, "The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. Volume 128, pp. 91-104, 2012.
- [33] Liwu Zhang, Hanan H. Mohamed , Ralf Dillert, Detlef Bahnemann, "Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. Volume 13, no. 4, pp. 263-276, 2012.
- [34] Yong Sik Seo, Seong-Geun Oh, "Controlling the recombination of electron-hole pairs by changing the shape of ZnO nanorods via sol-gel method using water and their enhanced photocatalytic properties," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 36(12), pp. 2118-2124, 2019.
- [35] Pramita Sen, Praneel Bhattacharya, Gargi Mukherjee, Jumasri Ganguly, Berochan Marik, Sarojini Verma, George D. Verros, Manvendra Singh Chauhan, Raj Kumar Arya, "Advancements in Doping Strategies for Enhanced Photocatalysts and Adsorbents in Environmental Remediation," *Technologies*, vol. 144, p. 11(5), 2023.
- [36] Yasser A. Shaban and Hasna M. Fallata, "Sunlight-induced photocatalytic degradation of acetaminophen over efficient carbon doped TiO₂ (CTiO₂) nanoparticles," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 45:, p. 2529–2547, 2019.

- [37] Shengyan Pu, Hou Yapi, Hongyu Chen, Daili Deng, Zheng Yang, Shengyang Xue, Rongxin Zhu, Zeng – Hui Diao, Wei Chu, "An Efficient Photocatalyst for Fast Reduction of Cr(VI) by Ultra-Trace Silver Enhanced Titania in Aqueous Solution," *Catalysts*, vol. 8(6), p. 251, 2018.
- [38] Khan Mamun Reza, ASW Kurny & Fahmida Gulshan, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review," *Applied Water Science*, vol. 7, p. 1569–1578, 2017.
- [39] Rohith K. Ramakrishnan, Vinod V.T. Padil, Stanisław Wacławek, Miroslav Černík, and Rajender S. Varma,, "Eco-Friendly and Economic, Adsorptive Removal of Cationic and Anionic Dyes by Bio-Based Karaya Gum—Chitosan Sponge," *Polymers*, vol. 13(2), p. 251, 2021.
- [40] Azad Kumar, Gajanan Pandey, "A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials," *Material Science & Engineering International Journal*, vol. 1(3), pp. 106-114, 2017.
- [41] Danqi Li, Hongchen Song, Xia Meng, Tingting Shen, Jing Sun, Wenjia Han and Xikui Wang, "Effects of Particle Size on the Structure and Photocatalytic Performance by Alkali-Treated TiO₂," *Nanomaterials*, vol. 10(3), p. 546, 2020.
- [42] Yu – Wen Chen and Yu – Hsuan Hsu, "Effects of Reaction Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO₂ with Pd and Cu Cocatalysts," *Catalysts*, vol. 11(8), p. 966, 2021.
- [43] Nasser A.M. Barakat, Muzafar A. Kanjwal, Ioannis S. Chronakis, Hak Yong Kim, "Influence of temperature on the photodegradation process using Ag-doped TiO₂ nanostructures: Negative impact with the nanofibers," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 366, pp. 333-340, 2013.
- [44] Elaziouti Abdelkader, Ahmed Bekka, "Photodegradation study of Congo Red in Aqueous Solution using ZnO/ UV-A: Effect of pH And Band Gap of other Semiconductor Groups," *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, vol. 2(2), pp. 1-9, 2011.
- [45] Sheetal Ovhal, Pragati Thakur, "Kinetics of Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in a TiO₂ Slurry Reactor," *Research Journal of Chemistry and Environment*, vol. 14(4), pp. 9-13, 2010.
- [46] Priti A. Mangrulkar, Sanjay P. Kamble, Meenal Joshi, Jyotsna Meshram, "Photocatalytic Degradation of Phenolics by N-Doped Mesoporous Titania under Solar Radiation," *International Journal of Photoenergy*, vol. 4, p. 10, 2012.
- [47] Martha Claros, Milena Setka, Yecid Jimenez, Stella Vallejos, "AACVD Synthesis and Characterization of Iron and Copper Oxides Modified ZnO Structured Films," *Nanomaterials*, vol. 10(3), p. 471, 2020.
- [48] Idrees Khan, Khalid Saeed, Ivar Zekker, Baoliang Zhang, Abdulmajeed H. Hendi, Ashfaq Ahmad, Shujaat Ahmad, Noor Zada, Hanif Ahmad, Luqman Ali Shah, Tariq Shah, Ibrahim Khan, "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation," *Water*, vol. 14(2), p. 242, 2022.

- [49] Marek Bužga, Evžen Machytka, Eliška Dvořáčková, Zdeněk Švagera, David Stejskal, Jan Máca, Jan Král, "Methylene blue: a controversial diagnostic acid and medication?," *Toxicol Res (Camb)*, vol. 11(5), p. 711–717, 2022.
- [50] Gohar A. Shahinyan, Aren Yu. Amirbekyan, Shiraz A. Markarian, "Photophysical properties of methylene blue in water and in aqueous solutions of dimethylsulfoxide," *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. Volume 217, pp. 170-175, 2019.
- [51] Adel Ali Al-Gheethi, Qasdina Marsya Azhar, Ponnusamy Senthil Kumar, Abdiadim Abdirizak Yusuf, Abdullah Khaled Al-Buriahi, Radin Maya Saphira Radin Mohamed, Muhanna Mohammed Al-shaibani, "Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review," *Chemosphere*, vol. Volume 287, no. part 2, p. 132080, 2022.
- [52] Ravindra H. Waghchaure, Vishnu A. Adole, Bapu S. Jagdale, "Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. Volume 143, p. 109764, 2022.
- [53] Zainab M. Saigl, "Various Adsorbents for Removal of Rhodamine B Dye: A Review," *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 21(4), p. 1039, 2021.
- [54] Anna Jakimińska, Miłosz Pawlicki, Wojciech Macyk, "Photocatalytic transformation of Rhodamine B to Rhodamine-110 – The mechanism revisited," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. Volume 433, p. 114176, 2022.
- [55] Paulina Bartasun, Hubert Cieśliński, Anna Bujacz, Anna Wierzbicka-Woś, Józef Kur, "A Study on the Interaction of Rhodamine B with Methylthioadenosine Phosphorylase Protein Sourced from an Antarctic Soil Metagenomic Library," *PLOSOne*, vol. 8(1), p. 55697, 2013.
- [56] Abebe Belay Gemta, "Some biochemical compounds in coffee beans and methods developed for their analysis," *International Journal of the Physical Sciences*, vol. Vol. 6(28), pp. 6373-6378, 2012.
- [57] Javier Andrés Quintero-Jaramillo, Javier Ignacio Carrero-Mantilla, Nancy Rocío Sanabria-González, "A Review of Caffeine Adsorption Studies onto Various Types of Adsorbents," *The scientific world journal*, vol. 2021(18), pp. 1-18, 2021.
- [58] Shulan Li, Bingshu He, Jun Wang, Juan Liu, Xianmin Hu, "Risks of caffeine residues in the environment: Necessity for a targeted ecopharmacovigilance program," *Chemosphere*, vol. Volume 243, p. 125343, 2020.
- [59] L.R. Vieira, A.M.V.M. Soares, R. Freitas, "Caffeine as a contaminant of concern: A review on concentrations and impacts in marine coastal systems," *Chemosphere*, vol. Volume 286, no. part 2, p. 131675, 2022.
- [60] Bárbara S Diogo, Sara C Antunes, Ivo Pinto, João Amorim, Cláudia Teixeira, Luís Oliva Teles, Oksana Golovko, Vladimír Žlábek, António Paulo Carvalho, Sara Rodrigues, "Insights into environmental caffeine contamination in ecotoxicological biomarkers and potential health effects of *Danio rerio*," *Heliyon*, vol. Volume 9, no. Issue 9, p. 19875, 2023.

- [61] F.H. Mustapha,, A.A. Jalil, M. Mohamed, S. Triwahyono, N.S. Hassan, N.F. Khusnun, C.N.C. Hitam, A.F.A. Rahman, L. Firmanshah, A.S. Zolkifli, "New insight into self-modified surfaces with defect-rich rutile TiO₂ as a visible-light-driven photocatalyst," *Journal of Cleaner Production*, vol. 168 , pp. 1150-1162, 2017.
- [62] Ruyi Xie, Kuanjun Fang, Yu Liu, Weichao Chen, Jianing Fan, Xiaowen Wang, Yanfei Ren, and Yawei Song, "Z-scheme In₂O₃/WO₃ heterogeneous photocatalysts with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity toward degradation of organic dyes," *J Mater Sci*, vol. 55, p. 11919–11937, 2020.
- [63] Tajamul Shafi Chinmayee Das Brajesh Kumar Dubey Shamik Chowdhury, "Aerogels Made of Few-Layer WS₂ Nanosheets and Nitrogen-Doped Graphene for Photocatalytic Degradation of Caffeine," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 7, p. 1723–1737, 2024.
- [64] Yu. A. Litvin, A. V. Bovkun, V. K. Garanin, "Interaction of Titanium Minerals and Their Melts with Diamond-Forming Media (Experiments at 7–8 GPa)," *Geochemistry International*, vol. Volume 56, p. 148–161, 2018.
- [65] Jingyi Wang, Hui Xiao, Huaxin Wang, Modification Strategies of Titanium Dioxide, DOI:10.5772/intechopen.111636, 2023.
- [66] Francesca Scarpelli, Teresa F. Mastropietro, Teresa Poerio and Nicolas Godbert, "Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art," *ntechopen*, 2017.
- [67] K. Basavaraj, Anupriya Nyayban, Subhasis Panda, "Structural phase transitions and elastic properties of TiO₂ polymorphs: Ab-initio study," *Materials science and engineering*, p. 1248, 2022.
- [68] Hongjuan Sun, Tongjiang Peng, Bo Liu, Haiyang Xian,, "Effects of montmorillonite on phase transition and size of TiO₂ nanoparticles in TiO₂/montmorillonite nanocomposites," *Applied Clay Science*, vol. 114, pp. 440-446, 2015.
- [69] Lee Sk, Robertson Pk, Mills A et al, "Modification and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ following exposure to non – linear irradiation source," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 122(1), pp. 69 -71, 1999.
- [70] Tsai SJ, Cheng S, "Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants," *Catal Today*, vol. 33(1–3), p. 227–237, 1997.
- [71] Charanpahari A, Umare SS, Gokbale Sp et al, "Enhanced photocatalytic activity of multi-doped TiO₂ for the degradation of methyl orange," *Applied Catalysis A General*, Vols. 443-444, pp. 96-102, 2012.
- [72] Bacsa RR, Kiwi J, "Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 16, pp. 19-29, 1998.
- [73] Alishay Baig, Mohsin Siddique, Sandeep Panchal, "A Review of Visible-Light-Active Zinc Oxide Photocatalysts for Environmental Application," *Catalysts*, vol. 15(2), p. 100, 2025.

- [74] Mutukwa, D.; Taziwa, R.; Khotseng, L.E, "A Review of the Green Synthesis of ZnO Nanoparticles Utilising Southern African Indigenous Medicinal Plants," *Nanomaterials*, vol. 12(19), p. 3456, 2022.
- [75] Petr S. Sokolov, Andrey N. Baranov, Vladimir L. Solozhenko, "Chemical Pressure Effect on the Stabilization of Rock-Salt ZnO—Lin—2MeOn—1 Solid Solutions Synthesized at High Pressure," *Materials*, vol. 16(15), p. 5336, 2023.
- [76] Rik S. Koster, Changming M. Fang, Marjolein Dijkstra, Alfons van Blaaderen, Marijn A. van Huis, "Stabilization of Rock Salt ZnO Nanocrystals by Low-Energy Surfaces and Mg Additions: A First-Principles Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, p. 648–5656, 2015.
- [77] Bethuel Khamala, Lashounda Franklin, Yuriy Malozovsky, Anthony Stewart, Hassan Saleem, Diola Bagayoko, "Calculated Electronic, Transport, and Bulk Properties of zinc-blende Zinc Sulphide (zb-ZnS)," *Condensed Matter*, vol. 6, pp. 18-23, 2016.
- [78] Alfredo Segura, J. A. Sans, Francisco Javier Manjonl, Alfonso Munoz, M. J. Herrera-Cabrera, "Optical properties and electronic structure of rock-salt ZnO under pressure," *Applied Physics Letters*, vol. 83(2), 2003.
- [79] Abayomi D. Folawewo, and Muhammad D. Bala, "Nanocomposite Zinc Oxide-Based Photocatalysts: Recent Developments in Their Use for the Treatment of Dye-Polluted Wastewater," *Water*, vol. 14(23), p. 3899, 2022.
- [80] Lee, C.Y.; Tseng, T.Y.; Li, S.Y.; Lin, P, "Effect of Phosphorus Dopant on Photoluminescence and Field-Emission Characteristics of Mg_{0.1}Zn_{0.9}O Nanowires," *Journal of Applied physics*, vol. 99(2), pp. 024303-024303-6, 2006.
- [81] Zhang, Y.; Ram, M.K.; Stefanakos, E.K.; Goswami, D.Y, "Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires," *Journal of nanomaterials*, 2012.
- [82] Souad Abou Zeid, Yamin Leprince-Wang, "Advancements in ZnO-Based Photocatalysts for Water Treatment: A Comprehensive Review," *Crystals*, vol. 14(7), p. 611, 2024.
- [83] Flores, N.M.; Pal, U.; Galeazzi, R.; Sandoval, A, "Effects of Morphology, Surface Area, and Defect Content on the Photocatalytic Dye Degradation Performance of ZnO Nanostructures," *RSC Adv*, vol. 4, p. 41099–41110, 2014.
- [84] Li, D.; Haneda, H, "Morphologies of Zinc Oxide Particles and Their Effects on Photocatalysis," *Chemosphere*, vol. 51, p. 129–137, 2003.
- [85] Abhishek R. Bhapkar, Shekhar Bhame, "A review on ZnO and its modifications for photocatalytic degradation of prominent textile effluents: Synthesis, mechanisms, and future directions," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. Volume 12, no. ssue 3, p. 112553, 2024.
- [86] Jing-Jing Xu, Yi-Ning Lu, Fei-Fei Tao, Peng-Fei Liang, Ping-An Zhang, "ZnO Nanoparticles Modified by Carbon Quantum Dots for the Photocatalytic Removal of Synthetic Pigment Pollutants," *ACS Omega*, vol. 8, no. 8, p. 7845–7857, 2023,.

- [87] Mengye Wang, Meidan Ye, James Iocozzia, Changjian Lin, Zhiqun Lin, "Plasmon-Mediated Solar Energy Conversion via Photocatalysis in Noble Metal/Semiconductor Composites," *Advanced science*, vol. 3, p. 1600024, 2016.
- [88] Xiaodong Zhu, Juan Wang, Daixiong Yang,, Jiawei Liu,, Lili He, Mao Tang, Wei Feng , Xiaoqiang Wu, "Fabrication, characterization and high photocatalytic activity of Ag–ZnO heterojunctions under UV-visible light," *RSC Adv*, vol. 11, pp. 27257-27266, 2021.
- [89] Kanika Khurana, Neena Jaggi, "Localized Surface Plasmonic Properties of Au and Ag Nanoparticles for Sensors: a Review," *Plasmonics*, vol. 16(24), pp. 1-19, 2021.
- [90] Jayasmita Jana, Mainak Ganguly and Tarasankar Pal, "Enlightening surface plasmon resonance effect of metal nanoparticles for practical spectroscopic application," *RSC advances*, vol. 6, pp. 86174-86211, 2016.
- [91] Xiangchao Ma, Hao Sun, Yucheng Wang, Xin Wu, Jianqi Zhang, "Electronic and optical properties of strained noble metals: Implications for applications based on LSPR," *Nano Energy*, vol. Volume 53, pp. 932-939, 2018.
- [92] Ajay P. Manuel, Ajay P. Manuel, "Hot Electrons in TiO₂–Noble Metal Nano-Heterojunctions: Fundamental Science and Applications in Photocatalysis," *Nanomaterials*, vol. 11(5), p. 1249, 2021.
- [93] Boriskina, Svetlana V.; Ghasemi, Hadi; Chen, Gang, "Plasmonic materials for energy: From physics to applications," *Plasmonic materials*, vol. 10, pp. 375-386, 2013.
- [94] Wenbo Hou, Stephen B. Cronin, "A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis," *Advanced functional materials*, vol. 23, pp. 1612-1619, 2012.
- [95] Rou Li, Xianfeng Wang, Ming Chen, "Non-Noble Metal and Nonmetallic Plasmonic Nanomaterials with Located Surface Plasmon Resonance Effects: Photocatalytic Performance and Applications," *Catalysts*, vol. 13(6), p. 940, 2023.
- [96] N.K.A. Hamed, M.K. Ahmad, N.H.H. Hairom, A.B. Faridah, M.H. Mamat, A. Mohamed, A.B. Suriani, N. Nafarizal, F.I.M Fazli, S.M. Mokhtar, W.I.W. Omar, Masaru Shimomura, "Dependence of photocatalysis on electron trapping in Ag-doped flowerlike rutile-phase TiO₂ film by facile hydrothermal method," *Applied Surface Science*, vol. Volume 534, no. 30, p. 147571, 2020.
- [97] Nuray Güy, Mahmut Özacar, "The influence of noble metals on photocatalytic activity of ZnO for Congo red degradation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. Volume 41, no. Issue 44,, pp. 20100-20112, 2016.
- [98] V.V. Srabionyan, M.P. Vetchinnikov, D.S. Rubanik, V.A. Durymanov, I.A. Viklenko, L.A. Avakyan, E.M. Zinina, G.Yu. Shakhgildyan, V.N. Sigaev, L.A. Bugaev, "Local electric field enhancement in the vicinity of aggregates of Ag, Au, Rb containing nanoparticles in oxide glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. Volume 631, p. 122927, 2024.
- [99] Vasanthan Devaraj, Jongwan Choi, Chang-Seok Kim, Jin-Woo Oh, Yoon-Hwae Hwang, "Numerical Analysis of Nanogap Effects in Metallic Nano-disk

- and Nano-sphere Dimers: High Near-field Enhancement with Large Gap Sizes," *Journal- Korean Physical Society*, vol. 72(5), pp. 599-603, 2018.
- [100] Yifan Zhang, Wei An, Chang Zhao, Qingchun Dong, "Radiation induced plasmonic nanobubbles: Fundamentals, applications and prospects," *AIMS Energy*, vol. 9(4), pp. 476-713, 2021.
- [101] Annu Dahiya, Manoj Verma, Senthil Kumar Pandian, "Plasmonic Applications of Gold-Copper Bimetallic Alloy Nanoparticles," *Plasmonics*, vol. 17(1063/1), pp. 1-14, 2022.
- [102] Gregory V. Hartland, Lucas V. Besteiro, Paul Johns and Alexander O. Govorov, "What's so Hot about Electrons in Metal Nanoparticles?," *ACS Energy Letters*, p. 1641–1653, 2017.
- [103] H. Aghlari, R. Rostami. Amir Maghoul and Ahmad SalmanOgli, "Noble metal nanoparticle surface plasmon resonance in absorbing medium," *Optik*, vol. 126, pp. 417-420, 2015.
- [104] N N. Nedyalkov, Ru. G. Kikov and P.A. Atanasov, "Near field intensity enhancement and localization in noble metal nanoparticle ensembles," *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, p. 8770, 2013.
- [105] Mahesh Datt Bhatt, Heeju Kim, and Gunn Kim, "Various defects in graphene: a review," *RSC Adv.*, vol. 12, pp. 21520-21547, 2022.
- [106] Florian Banhart, Jani Kotakoski, Arkady V. Krasheninnikov, "Structural Defects in Graphene," *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, p. 26–41, 2011.
- [107] Wenchao Tian, Wenhua Li, Wenbo Yu, Xiaohan Liu, "A Review on Lattice Defects in Graphene: Types, Generation, Effects and Regulation," *Micromachines*, vol. 8(5), p. 163, 2017.
- [108] Alev Devrim Güçlü, Pawel Potasz, Marek Korkusinski and Pawel Hawrylak, "Graphene Quantum Dots," *Nano science and technology*, pp. 39-90, 2014.
- [109] Vestince B. Mbayachi a, Euphrem Ndayiragije b, Thirasara Sammani c, Sunaina Taj d, Elice R. Mbuta d, Atta ullah khan, "Graphene synthesis, characterization and its applications: A review," *Results in Chemistry*, vol. 3, p. 100163, 2021.
- [110] Nisha T. Padmanabhan, Nishanth Thomas, Jesna Louis, Dhanu Treasa Mathew, Priyanka Ganguly, Honey John, Suresh C. Pillai, "Graphene coupled TiO₂ photocatalysts for environmental applications: A review," *Chemosphere*, vol. 271, p. 129506, 2021.
- [111] Muge Acik, Yves J Chabal, "A Review on Reducing Graphene Oxide for Band Gap Engineering," *Journal of Materials Science Research*, vol. Vol.2, p. 101 , 2012.
- [112] Neeraj Sharma, Mohd. Arif, Shagun Monga, Mohd. Shkir, Yogendra K. Mishra, Arun Singh, "Investigation of bandgap alteration in graphene oxide with different reduction routes," *Applied Surface Science*, vol. Volume 513, p. 145396, 2020.

- [113] Yiqian Jin, Yiteng Zheng, Simon G. Podkolzin, and Woo Lee, "Band gap of reduced graphene oxide tuned by controlling functional groups," *Journal of Material Chemistry C*, vol. 8, pp. 4885-4894, 2020.
- [114] Inderjeet Singh Sandhu, Mansi Chitkara, Sakshi Rana, Gulshan Dhillon, , Ankita Taneja & Sanjeev Kumar , "Photocatalytic performances of stand-alone graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) nanostructures," *Optical and Quantum Electronics* , vol. Volume 52, p. 1049 , 2020.
- [115] Yibo Cui, Luoyi Liu, Mengna Shi, Yuhao Wang, Xiaokai Meng, Yanjun Chen, Que Huang, Changcheng Liu, "A Review of Advances in Graphene Quantum Dots: From Preparation and Modification Methods to Application," *C Journal of carbon research*, vol. 10(1), p. 7, 2024.
- [116] Pradip Kumar, Chetna Dhand, Neeraj Dwivedi, Shiv Singh, Raju Khan, Sarika Verma, Archana Singh, Manoj Kumar Gupta, Surender Kumar, Rajeev Kumar, Avanish Kumar Srivastava, "Graphene quantum dots: A contemporary perspective on scope, opportunities, and sustainability," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. Volume 157, p. 111993, 2022.
- [117] Miguel Ojeda-Martínez, Arturo N. Pérez Martínez, Jawad El Hamdaoui, Maykel Courel Piedrahita, E. Feddi, Saravana P. Thirumuruganandham, María L. Ojeda Martínez, José L. Cuevas Figueroa, Celso Velásquez Ordoñez, Duncan J. Mowbray, "Tuning the energy gap of graphene quantum dots functionalized by single bondOH and single bondCOOH radicals: First principle study," *Materials Chemistry and Physics*, vol. Volume 311, p. 128543, 2024.
- [118] Lanchakorn Kittiratanawasin, Supa Hannongbua, "The effect of edges and shapes on band gap energy in graphene quantum dots," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 175(1), pp. 211-219, 2016.
- [119] Bhargav D. Mansuriya, Zeynep Altintas, "Graphene Quantum Dot-Based Electrochemical Immunosensors for Biomedical Applications," *Materials*, vol. 13(1), p. 96, 2019.
- [120] Kai Shen, Xin Xue, Xiaoyi Wang, Xiaoying Hu, Hongwei Tian, Weitao Zheng, "One-step synthesis of band-tunable N, S co-doped commercial TiO₂/graphene quantum dots composites with enhanced photocatalytic activity," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 23319-23327, 2017.
- [121] P. Wang, J. Wang, X. Wang, H. Yu, J. Yu, M. Lei, Y. Wang, "One-step synthesis of easy-recycling TiO₂-rGO nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity," *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 132–133, p. 452–459, 2013.
- [122] S. Lettieri, V. Gargiulo, D.K. Pallotti, G. Vitiello, P. Maddalena, M. Alfè, R. Marotta, "Evidencing opposite charge-transfer processes at TiO₂/graphene-related materials interface through a combined EPR, photoluminescence and photocatalysis assessment," *Catalysis Today*, vol. 315, pp. 19-30, 2018.
- [123] R. Giovannetti, E. Rommozzi, M. Zannotti, C.A. D'Amato, "Recent Advances in Graphene Based TiO₂ Nanocomposites (GTiO₂Ns) for Photocatalytic Degradation of Synthetic Dyes," *Catalysts*, vol. 7(10), p. 305, 2017.

- [124] Xuqiang Hao, Zhiliang Jin, Jing Xu, Shixiong Min, Gongxuan Lu, "Functionalization of TiO₂ with graphene quantum dots for efficient photocatalytic hydrogen evolution," *Superlattices and Microstructures*, vol. 94, pp. 237-244, 2016.
- [125] Hayat Khan, Mansoor Ul Hassan Shah, "Modification strategies of TiO₂ based photocatalysts for enhanced visible light activity and energy storage ability: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 6, p. 111532, 2023.
- [126] Bhanudas Naik, Chinthan Hemapa Manoratne, Akash Chandrashekhar, Abhishek Iyer, Vadakkethonippurathu Sivankutty Prasad and Narendra Nath Ghosh, "Preparation of TiO₂, Ag-doped TiO₂ nanoparticles and TiO₂-SBA-15 nanocomposite using simple aqueous solution - based chemical method and study of their photocatalytic activity," *Experimental Nanoscience*, pp. Vol 8, No 4, 462-479, 2013.
- [127] Yufan Zhang, Fan Fu, Yuzhou Li, Desuo Zhang, and Yuyue Chen, "One-Step Synthesis of Ag@TiO₂ Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Performance," *nanomaterials*, p. 1032, December 2018.
- [128] Pedro Martins, Sandro Kappert, Hoai Nga Le, Victor Sebastian, Klaus Kühn, "Enhanced Photocatalytic Activity of Au/TiO₂ Nanoparticles against Ciprofloxacin," *Catalysts*, pp. 10(2), 234, 2020.
- [129] Nagarajua, Udayabhana, Shivaraja, S.A. Prashanthb, M. Shastric, K.V. Yathisha, C. Anupamad, D. Rangappa, "Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag–ZnO nanomaterial," *Materials research Bulletin*, pp. 54-63., 94 (2017).
- [130] P.M. Martins, C.G. Ferreira, A.R. Silva, B. Magalhães, M.M. Alves, L. Pereira, P.A.A.P. Marques, B. Magalhães, M.M. Alves, L. Pereira, P.A.A.P. Marques, M. Melle-Franco, S. Lanceros-Méndez, "TiO₂/graphene and TiO₂/graphene oxide nanocomposites for photocatalytic applications: A computer modeling and experimental study," *Composites Part B: Engineering*, vol. Volume 145, pp. Pages 39-46, 15 July 2018.
- [131] Neda Mirikaram, Alvaro Perez-Molina, Sergio Morates-Torres, Amir Salemi, Francisco J. Maldonado—Hodar and Luisa M. Pastrana-Martinez, "Photocatalytic Performance of ZnO-Graphene Oxide Composites towards the Degradation of Vanillic Acid under Solar Radiation and Visible-LED," *Nanomaterials*, vol. 11(6), p. 1576, 2021.
- [132] Kamilia Madi, Derradji Chebli, Derradji Chebli, Derradji Chebli, Derradji Chebli, Derradji Chebli, Derradji Chebli, Derradji Chebli and Derradji Chebli, "Green Fabrication of ZnO Nanoparticles and ZnO/rGO Nanocomposites from Algerian Date Syrup Extract: Synthesis, Characterization, and Augmented Photocatalytic Efficiency in Methylene Blue Degradation," *Catalysts*, vol. 14(1), p. 62, 2024.
- [133] Tao Wang, Tian Tang, Yang Gao, Qi Chen, Zhengmei Zhang, Haiqin Bian, "Hydrothermal preparation of Ag-TiO₂-reduced graphene oxide ternary microspheres structure composite for enhancing photocatalytic activity,"

- Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 112, pp. 128-136, 2019.
- [134] Davinder Kaur, Karanveer Singh, William T. Reynolds, Bonamali Pal, "Graphene oxide-coated Ag-TiO₂ hybrid nanocomposites for superior photocatalytic activity," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30(43), pp. 97660-97672, 2023.
- [135] Nguyen Tri Khoa, Soon Wook Kim, Dae-Hwang Yoo, Shinuk Cho, Eui Jung Kim, Sung Hong Hahn, "Fabrication of Au/graphene-wrapped ZnO-nanoparticle-assembled hollow spheres with effective photoinduced charge transfer for photocatalysis," *CS Appl Mater Interfaces*, vol. 7(6), pp. 3524-31, 2015.
- [136] E. Vasilaki, I. Georgaki, D. Vernardou, M. Vamvakaki, N. Katsarakis, "Ag-loaded TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic activity," *Applied Surface Science*, vol. 353, pp. 865-872, 2015.
- [137] K. Alamelu, B.M. Jaffar Ali, "Au nanoparticles decorated sulfonated graphene-TiO₂ nanocomposite for sunlight driven photocatalytic degradation of recalcitrant compound," *Solar Energy*, vol. 211, pp. 1194-1205, 2020.
- [138] Rosalin Beura, Raman Pachaiappan, Thangadurai Paramasivam, "Photocatalytic degradation studies of organic dyes over novel Ag-loaded ZnO-graphene hybrid nanocomposites," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 148, p. 109689, 2021.
- [139] Md. Rashid Al-Mamun, Md. Shofikul Islam, Md. Rasel Hossain, Shahina Kader, Md. Shahinoor Islam, Md. Zaved Hossain Khan, "A novel and highly efficient Ag and GO co-synthesized ZnO nano photocatalyst for methylene blue dye degradation under UV irradiation," *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 16, p. 100495, 2021.
- [140] Thi Dung Le, Quynh Loan Nguyen, Duc Thang Nguyen, Viet Dung Duong, Thi Hai Yen Doan, Ashok Kumar Nadda, Swati Sharma, Thanh Son Le, Tien Duc Pham, "Adsorptive removal of Diclophenolxyacetic acid (2,4-D) using Novel nanoparticles based on cationic surfactant coated Titania nanoparticles," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, p. 42367–42377, 2023.
- [141] Vo Thi Thu Nhu, Huynh Nguyen Anh, Nguyen Quoc Hien, Do Quang Minh, "Synthesis of Ag nano/TiO₂ by γ -irradiation and optimisation of photocatalytic degradation of Rhodamine B," *Int. J. Nanotechnol.*, pp. Vol. 15, Nos. 1/2/3, 2018.
- [142] Vu Duy Thinh, V.D. Lam, T.N. Bach, N.D. Van, D.H. Manh, D.H. Tung, N.T.H. Lien, U.T.D. Thuy, T.X. Anh, N.T. Tung, "Enhanced Optical and Photocatalytic Properties of Au/Ag Nanoparticle-decorated ZnO Films," *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, pp. Vol. 49, No. 4, 2625-2632, 2020.
- [143] Ngoan Thi Thao Nguyen, Anh Nguyen Quynh Phan, Thuan Van Tran, Thuy Thi Thanh Nguyen, "Morinda citrifolia fruit extract-mediated synthesis of ZnO and Ag/ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of tetracycline," *Environmental Research*, vol. Volume 273, p. 121209, 2025.

- [144] Dinh Ngoc Trinh, Thieu Quang Quoc Viet, Tran Huynh Nhu, Nguyen Minh Dat, Doan Ba Thinh, Nguyen Duy Hai, Le Tan Tai, Doan Thi Yen Oanh, , Vu Hoang Khoi, Hoang Minh Nam, Mai Thanh Phong, Nguyen Huu Hieu, "Binary TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposite for improving methylene blue photodegradation," *Vietnam journal of Chemistry*, vol. Volume59, no. Issue3, pp. 395-404, 2021.
- [145] Vo Quang Mai, Nguyen Xuan Sang, "n-situ hybridization of ZnO nanorod and graphene oxide with enhancing photocatalytic activity.," *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, vol. Vol. 10 , pp. 123-128, 2021.
- [146] Nguyen Xuan Sang, , Tran Thi Ly Na, Luu Thi Lan Anh, Pham Thi Thuy, Nguyen Tri Tuan, Tran Thanh Tung, Anh Tuan Trong Tran, Quoc Hue Pho, Cameron James Shearer, Dusan Losic, "Engineering of ZnO/Graphene Nanocomposite for Enhancing Visible Photocatalytic Ability," *Applications and materials science*, vol. Volume219, p. 2200172, 2022.
- [147] I.F. Mironyuk, L.M. Soltys, T.R. Tatarchuk, Kh.O. Savka, "Methods of Titanium Dioxide Synthesis (Review)," *PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE*, vol. V. 21, no. No. 3, pp. 462-477, 2020.
- [148] Droepenu Eric Kwabena, Wee Boon Siong, Suk Fun Chin, Ying Kuan, Kok, Muhammad Firdaus Maligan, "Zinc Oxide Nanoparticles Synthesis Methods and its Effect on Morphology: A Review," *Biointerface Research in Applied Chemistry* , vol. 12(3), pp. 4261-4292, 2021.
- [149] Rengui Li, Yuxiang Weng, Xin Zhou, Xiuli Wang, Yang Mi, Ruifeng Chong, Hongxian Han, Can Li, "Achieving Q1 Q2overall water splitting using titaniumdioxide-based photocatalysts of different phases," *Energy &EnvironmentalScience*, vol. 8(8), 2015.
- [150] D.K. Pallotti, L. Passoni, P. Maddalena, F. Di Fonzo, S. Lettieri, "Photoluminescence Mechanisms in Anatase and Rutile TiO₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121(16), pp. 9011-9021, 2017.
- [151] S.-D. Mo, W.Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite," *Phys. Rev*, vol. 51, pp. 13023-13032, 1995.
- [152] Sri Endah Wahyuningsih, Ari Ramelan, Liya Saputri, "A Study on Structure/Phase Transformation of TiO₂ nanorods at Various Annealing Temperatures," *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, vol. 75(1), p. 012002, 2017.
- [153] Miao Song, Zexi Lu, Dongsheng Li, "Phase Transformations among TiO₂ Polymorphs," *Nanoscale*, pp. 1-9, 2020.
- [154] Shengcai Wua , Xuan Luo, Yongfu Long, Benjun Xu, "Exploring the Phase Transformation Mechanism of," *IOP Conference Series:Materials Science and Engineering*, vol. 493, 2019.
- [155] John Buckeridge, Keith T. Butler, Richard Richard A Catlow, Andrew J. Logsdail, David O. Scanlon, Stephen Shevlin, Scott M Woodley, Alexey A Sokol, Aron Walsh, "ChemInform Abstract: Polymorph Engineering of TiO₂: Demonstrating How Absolute Reference Potentials Are Determined by Local Coordination.," *Chemistry of Materials*, vol. 27, p. 3844–3851, 2015.

- [156] T.A.AL-Dhahir, "Quantitative Phase Analysis for Titanium Dioxide From X-Ray," *Diyala J. Pure Sci*, vol. 9(2), 2013.
- [157] Roberta Grazia Toro, Mohamed Diab, Tilde de Caro, Mona Al-Shemy, Abeer Adel 2and Daniela Caschera, "Study of the Effect of Titanium Dioxide Hydrosol on the Photocatalytic and Mechanical Properties of Paper Sheets," *Materials*, vol. 13(6), p. 1326, 2020.
- [158] Agatino Di Paola, Marianna Bellardita, Leonardo Palmisano, "Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst," *Catalysts*, vol. 3(1), pp. 36-73, 2013.
- [159] D.C. Vu, B. Irene, D.P. Luca, C.F. Anna, S. Marco, V. Giorgio, P.B. Maria, T.V. Nguyen, "Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ and TiO₂-SiO₂ by coupling with graphene-gold nanocomposites," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32(4), 2021.
- [160] Mohammad Al-Amin, Shaikat Chandra Dey, Taslim Ur Rashid, Md. Ashaduzzaman, Sayed Shamsuddin, "Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide," *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology (IJLRET)*, vol. 2, no. 3, p. 2016, 2016.
- [161] Lakkanna Chougala, M. S. Yatnatti, R. K. Linganagoudar, Ravindra Kamble, J. S. Kadadevarmath,, "A Simple Approach on Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells," *Journal of Nano- and Electronic Physics*, pp. 04005-1-04005-6, 2017.
- [162] Francesca Scarpelli, Teresa F. Mastropietro,, Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art, intechopen, 2017.
- [163] Patrycja Makuła, Michał Pacia, Wojciech Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. Vol 9/, no. Issue 23, p. 6814-6817, 2018.
- [164] Maryam Saadati, O. Akhavan, Hossein Fazli, "Single-Layer MoS₂-MoO₃-x Heterojunction Nanosheets with Simultaneous Photoluminescence and Co-Photocatalytic Features," *Catalysts*, vol. 11(12), p. 1445, 2021.
- [165] Yao Jun, Wang Chaoxia, "Decolorization of Methylene Blue with TiO₂ Sol via UV Irradiation Photocatalytic Degradation," *International Journal of Photoenergy*, pp. 3-4, 2010.
- [166] Md. Torikul Islam, Md. Nahid Parvez Roni, Md. Yunus Ali, Md. Robiul Islam, Md. Shamim Hossan, M. Habibur Rahman, A. A. S. Mostofa Zahid, Md. Nur E Alam, Md. Abu Hanif, M. Shaheer Akhtar, "Selectivity of Sol-Gel and Hydrothermal TiO₂ Nanoparticles towards Photocatalytic Degradation of Cationic and Anionic Dyes," *Molecules*, vol. 28(19), p. 6834, 2023.
- [167] Weilin Wang, Zhaofeng Wang, Jingjing Liu, Zhu Luo, Steven L. Suib, Peng He, Guqiao Ding, Zhengguo Zhang & Luyi Sun, "Single-step One-pot Synthesis of TiO₂ Nanosheets Doped with Sulfur on Reduced Graphene Oxide with Enhanced Photocatalytic Activity," *Scientific Reports* 7, p. 46610, 2017.
- [168] Baolin Xing, Changliang Shi, Chuanxiang Zhang, Guiyun Yi, Lunjian Chen, Hui Guo, Guangxu Huang, Jianliang Cao, "Preparation of TiO₂/Activated

- Carbon Composites for Photocatalytic Degradation of RhB under UV Light Irradiation," *Journal of nanomaterials*, 2016.
- [169] Y. Wen, H. Ding, Y. Shan, "Preparation and visible light photocatalytic activity of Ag/TiO₂/graphene nanocomposite," *Nanoscale*, pp. 4411-4417, 2011.
- [170] D. Gogoi, A. Namdeo, A.K. Golder, N.R. Peela, "Ag-doped TiO₂ photocatalysts with effective charge transfer for highly efficient hydrogen production through water splitting," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 2729-2744, 2020.
- [171] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan, "Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets," *Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets*, vol. 116, p. 7515–7519, 2012.
- [172] P.L. Su, M.M. Shahid, R. Perumal, M.H. Nay, C. Liming, "Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, p. 7515–7519, 2012.
- [173] H. Zhang, K. Tan, H. Zheng, Y. Gu, W. Zhang,, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ codoped with yttrium and nitrogen," *Materials Chemistry and Physics*, 2011.
- [174] B. Choudhury, A. Choudhury, "Dopant induced changes in structural and optical properties of Cr³⁺ doped TiO₂ nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, pp. 1112-1118, 2012.
- [175] B. Santara, B. Pal, P. Giri, "Signature of strong ferromagnetism and optical properties of Co doped TiO₂ nanoparticles Signature of strong ferromagnetism and optical properties of Co doped TiO₂ nanoparticles," *Journal of applied physics*, vol. 110, pp. 14322-13101, 2011.
- [176] J. Parker, R. Siegel, "Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO₂," *Appl. Phys. Lett*, vol. 57, p. 943–945, 1990.
- [177] L. Sun, J. Li, C. Wang, S. Li, H. Chen, C. Lin, "An electrochemical strategy of doping Fe³⁺ into TiO₂ nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 1875-1880, 2009.
- [178] S.H. Liu, H.R. Syu, "One-step fabrication of N-doped mesoporous TiO₂ nanoparticles by self-assembly for photocatalytic water splitting under visible light," *Applied Energy*, vol. 100, pp. 148-154., 2012.
- [179] T. Ali, A. Ahmed, U. Alam, I. Uddin, P. Tripathi, M. Muneer, "Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO₂ nanoparticles under visible light," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 212, pp. 325-335, 2018.
- [180] Shubhangi R. Damkale, Sudhir S. Arbuj, Govind G. Umarji, Sunit B. Rane, Bharat B. Kale, "Highly crystalline anatase TiO₂ nanocuboids as an efficient photocatalyst for hydrogen generation," *RSC Adv*, vol. 11, pp. 7587-7599, 2021.

- [181] Sameena Mehtab, M.G.H. Zaidi, Tanveer Irshad, "Designing Fructose Stabilized Silver Nanoparticles for Mercury(II) Detection and Potential Antibacterial Agents," *Material Science Research India*, vol. 15(3), pp. 241-249, 2018.
- [182] M. Khadiri, M. Elyaagoubi, R. Idouhli, Y. Koumya, O. Zakir, J. Benzakour, A. Benyaich, A. Abouelfida, A. Outzourhit, "Electrochemical Study of Anodized Titanium in Phosphoric Acid," *Advances in materials science and engineering*, 2020.
- [183] Y. Ohashi, N. Nagatsuka, S. Ogura, K. Fukutani, "Hydrogen Distribution and Electronic Structure of TiO₂ (110) Hydrogenated with Low-Energy Hydrogen Ion," *The Journal of Physical Chemistry C*, p. 123(16), 2019.
- [184] P. Georgios, S.M. Wolfgang, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Anatase-TiO₂ Coated Carbon Nanotubes," *Solid state phenomenon*, vol. 162, pp. 163-177, 2010.
- [185] .A. Toledo-Antonio, M.A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, E. Lopez-Salinas, P. Quintana,, "Highly quasi-monodisperse ag nanoparticles on titania nanotubes by impregnative aqueous ion exchange," *ACS publications*, vol. 25(17), pp. 10195-201, 2009.
- [186] G.I.N. Waterhouse, G.A. Bowmaker, J.B. Metson, "Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone," *Applied Surface Science*, vol. 183, pp. 191-204, 2001.
- [187] Nienke Joan Firet, Marijn Blommaert, Tom Burdyny, Anirudh Venugopal, Divya Bohra, Alessandro Longo, Wilson A Smith, "Operando EXAFS study reveals presence of oxygen in oxide-derived silver catalysts for electrochemical CO₂ reduction," *ournal of Materials Chemistry A*, vol. 7(6), 2019.
- [188] H.P. Sang, K. Abhishek, H.C. Keun, G. Sanjeev, M. Piter, W.C. Sang, K. Minseok, W. Ru-Pan, L. Masoud, D.G. Frank, K. Soonnam, "Direct and real-time observation of hole transport dynamics in anatase TiO₂ using X-ray free-electron laser," *Nature Communications*, vol. 13, p. 2531, 2022.
- [189] K. Shigeru, K. Akira, M. Hideto, "Reactivity of Trapped and Accumulated Electrons in Titanium Dioxide Photocatalysis," *Catalysts*, vol. 7(10), p. 303, 2017.
- [190] M.V. Dozzi, C. D'Andrea, B. Ohtani, G. Valentini, E. Selli, "Fluorine-Doped TiO₂ Materials: Photocatalytic Activity vs Time-Resolved Photoluminescence," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 25586-25595, 2013.
- [191] J.E. Moser, "Perovskite photovoltaics: slow recombination unveiled," *Nat. Mater*, vol. 16, pp. 4-6, 2017.
- [192] C. Laura, R. Anna, F. Fernando, B. Mariam, E. Carlos, P.-D. Virginia, M.C. Juan, P.S. David, R.D. James, A.D. Víctor, "Unravelling the effect of charge dynamics at the plasmonic metal/semiconductor interface for CO₂ photoreduction," *Nature Communications*, vol. 9, p. 4986, 2018.
- [193] R.S. Varma, N. Thorat, R. Fernandes, D.C. Kothari, N. Patel, A. Miotello, "Dependence of photocatalysis on charge carrier separation in Ag-doped and

- decorated TiO₂ nanocomposites," *Catal. Sci. Technol*, vol. 6, pp. 8428-8440, 2016.
- [194] P. Jana, G. Pavel, T. František, R. Bohuslav, N. Yvonne, M. Petr, "Photoluminescence of nanocrystalline titanium dioxide films loaded with silver nanoparticles," *J. Appl. Phys*, vol. 109, p. 083528.,
- [195] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production," *Renewable Sustainable Energy Rev*, vol. 11, p. 401–425, 2007.
- [196] A.E. Kandjani, M. Mohammadtaheri, A. Thakkar, S.K. Bhargava, V. Bansal, "Zinc oxide/silver nanoarrays as reusable SERS substrates with controllable 'hot-spots' for highly reproducible molecular sensing," *J. Colloid Interface Sci*, vol. 436, p. 251–257, 2014.
- [197] Pierre Magri, Pascal Franchetti, Jean-Jacques Gaumet, Benoit Maxit, Sébastien Diliberto, Philippe Pierrat, "Upgrading Biomass Wastes to Graphene Quantum Dots with White-Light-Emitting Features in the Solid State," *Appl. Sci.*, vol. 14(19), p. 8807, 2024.
- [198] Sumeet Kumar, Animesh KUMAR Ojha, Bilal Ahmed, Ashok Kumar, Jayanta Das, Arnulf Materny, "Tunable (violet to green) emission by high-yield graphene quantum dots and exploiting its unique properties towards sun-light-driven photocatalysis and supercapacitor electrode materials," *Materials Today Communications*, vol. 11, pp. 76-86, 2017.
- [199] William Ignatius Hayes , Paul Joseph , Muhammad Zeeshan Mughal, Pagona Papakonstantinou, "Production of reduced graphene oxide via hydrothermal reduction in an aqueous sulphuric acid suspension and its electrochemical behaviour," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. (2), 2014.
- [200] Anu K. John, Shiny Palatty, "Influence of solvent and pH on the synthesis of visible light active titanium dioxide nano particles," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 87(26), 2018.
- [201] Waheed Gul, Hussein Alrobei, "Effect of Graphene Oxide Nanoparticles on the Physical and Mechanical Properties of Medium Density Fiberboard," *Polymers*, vol. 13(11), p. 1818, 2021.
- [202] Md Tanvir Hasan, Roberto Gonzalez Rodriguez, Conor A Ryan, Nicolas Faerber, Jeffery Coffey, Anton V. Naumov, "Photo- and Electroluminescence from Nitrogen-Doped and Nitrogen-Sulfur Codoped Graphene Quantum Dots," *Advanced functional materials*, vol. 28(42), p. 1804337, 2018.
- [203] Lijie Zhu, Qipeng Lu, Longfeng Lv, Yue Wang, Yufeng Hu, Zhenbo Deng, Zhidong Lou, Yanbing Hou and Feng Teng, "Ligand-free rutile and anatase TiO₂ nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells," *RSC Adv*, vol. 7, p. 20084, 2017.
- [204] Doaa F. Baamer, Elsayed T. Helmy, Mohamed Mokhtar M. Mostafa, Jia Hong Pan, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles using different routes with enhanced photocatalytic and ant," *Ceramics International*, vol. 50(2), 2024.
- [205] Reginaldo Toshihiro Konatu, Danielle Duque Domingues, Rodrigo França, and Ana Paula Rosifini Alves, "XPS Characterization of TiO₂ Nanotubes

- Growth on the Surface of the Ti15Zr15Mo Alloy for Biomedical Applications," *J. Funct. Biomater*, vol. 14(7), p. 353, 2023.
- [206] Soumita Mukhopadhyay, Debabrata Maiti, Arindam Saha, Parukuttyamma Sujatha Devi, "Shape Transition of TiO₂ Nanocube to Nanospindle Embedded on Reduced Graphene Oxide with Enhanced Photocatalytic Activity," *Crystal Growth & Design*, vol. 16(12), 2016.
- [207] Shujun Yu, Xiangxue Wang, Rui Zhang,, Tongtong Yang, Yuejie Ai, Tao Wen, Wei Huang, Tasawar Hayat,, Ahmed Alsaedi, Xiangke Wang, "Complex Roles of Solution Chemistry on Graphene Oxide Coagulation onto Titanium Dioxide: Batch Experiments, Spectroscopy Analysis and Theoretical Calculation," *Scientific Reports*, vol. 7, p. 39625, 2017.
- [208] Ya-Nan Hao, Hui-Lin Guo,*Lei Tian and Xiaofeng Kang, "Enhanced photoluminescence of pyrrolic-nitrogenenriched graphene quantum dots," *RSC Adv*, vol. 5, p. 43750, 2015.
- [209] Hongjuan Zhang, Zunli Mo, Hebing Pei, Qianqian Jia, Ruijuan Wang, Hangkong Feng, Ruibin Guo, Nijuan Liu, "A synthesis of graphene quantum dots/hollow TiO₂ nanosphere composites for enhancing visible light photocatalytic activity," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31(2), 2020.
- [210] Sun X, Li HJ, Ou N, Lyu B, Gui B, Tian S, Qian D, Wang X, Yang J, "Visible-Light Driven TiO₂ Photocatalyst Coated with Graphene Quantum Dots of Tunable Nitrogen Doping," *Molecules*, vol. 24(2), p. 344, 2019.
- [211] Linda Hevira, Rahmi Azimatur, Rahmiana Zein, Zilfa Zilfa, Rahmayeni Yeni, "The fast and of low-cost-adsorbent to the removal of cationic and anionic dye using chicken eggshell with its membrane," *Mediterranean Journal of Chemistry*, vol. 10(3), pp. 294-301, 2020.
- [212] Kai Shen, Xin Xue, Xiaoyi Wang, Xiaoying Hu, Hongwei Tian, Weitao Zheng, "One-step synthesis of band-tunable N, S co-doped commercial TiO₂/graphene quantum dots composites with enhanced photocatalytic activity," *RSC Adv*, vol. 7, pp. 23319-23327, 2017.
- [213] Kah Hon Leong¹, Sean Yang Fong, Ping Feng Lim, Lan Ching Sim, Pichiah Saravanan, "Physical Mixing Of N-Doped Graphene Quantum Dots Functionalized TiO₂ For Sustainable Degradation Of Methylene Blue," in *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2018.
- [214] Chan, D.K.L.; Cheung, P.L.; Yu, J.C., "A visible-light-driven composite photocatalyst of TiO₂ nanotube arrays and graphene quantum dots.," *Beilstein J. Nanotechnol*, vol. 5, p. 689–695, 2014.
- [215] Zhuo, S.; Shao, M.; Lee, S.-T, "Upconversion and downconversion fluorescent graphene quantum dots: Ultrasonic preparation and photocatalysis," *ACS Nano*, vol. 6, p. 1059–1064, 2012.
- [216] Himanshu Sharma, R. Singhal, V. V. Siva Kumar, K. Asokan, "Structural, optical and electronic properties of Ag–TiO₂nanocomposite thin film," *Appl. Phys. A*, vol. 12, p. 122:1010, 2016.
- [217] Tianju Fan, Wenjin Zeng, Wei Tang, Chunqiu Yuan, Songzhao Tong, Kaiyu Cai, Yidong Liu, Wei Huang, Yong Min, Arthur J Epstein, "Controllable size-

- selective method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide," *Nanoscale Research Letters*, vol. 10(1), 2015.
- [218] Y. L. Balachandran,^a A. Y. Panarin,^b I. A. Khodasevich,^b 620.3:547.458.88S. N. Terekhov,^b A. C. Gutleb,^c and S. Girija, "Environmentally friendly preparation of gold and silver nanoparticles for SERS using biopolymer pectin," *Journal of Applied Spectroscopy*, p. 81, 2015.
- [219] Tianju Fan, Wenjin Zeng, Wei Tang, Chunqiu Yuan, Songzhao Tong, Kaiyu Cai, Yidong Liu, Wei Huang, Yong Min and Arthur J Epstein, "Controllable size-selective method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide," *Nanoscale Research Letters*, vol. 10(1), p. 55, 2015.
- [220] Eka Apriliani Rosdiana, Nor Basid Adiwibawa Prasetya and Gunawan Gunawan, "Synthesis and Characterization of TiO₂-Chitosan Beads and Its Application as A Degradation Agent of Methylene Blue," *TRENDS IN SCIENCES*, vol. 20(9), p. 6670, 2023.
- [221] Sameena Mehtab, M.G.H. Zaidi, Tanveer Irshad, "Designing Fructose Stabilized Silver Nanoparticles for Mercury(II) Detection and Potential Antibacterial Agents," *Material Science Research India*, vol. 15(3), pp. 241-249, 2018.
- [222] G. Beamson, D. Briggs, "High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database," *Journal of Chemical Education*, vol. 70, 1993.
- [223] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R.Jr. Rumble, "NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version)," 2023.
- [224] Zaheer Khan, Dr Javed Ijaz Hussain, Athar Adil Hashmi, Shaeel Ahmed Al-thabaiti, "Preparation and characterization of silver nanoparticles using aniline," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 78(S2), 2013.
- [225] Fangzheng Liu, Jisheng Li, Binbin Wang, Wei Fan, Manli Jia, Na Li, Yongxue Song, Chuanjing An, Xiaoxuan Liu, Xiaoqing Jie, "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Fructus mori Juice: Characterization and Research of Antioxidant and Antibacterial Properties," *Chemistry and Materials Science*, 2023.
- [226] Siddhant Jain, Mohan Singh Mehata, "Medicinal Plant Leaf Extract and Pure Flavonoid Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles and their Enhanced Antibacterial Property," *Scientific reports*, vol. 7(1), 2017.
- [227] Syed Mohd Adnan Naqvi, "Structural and optical properties of chromium doped zinc oxide nanoparticles synthesized by sol-gel method," *Conference: ICFAS*, vol. Volume: 3rd, 2014.
- [228] Thi Thao Truong, Truong Tho Pham, Thi Thuy Trang Truong, Tien Duc Pham, "Synthesis, characterization of novel ZnO/CuO nanoparticles, and the applications in photocatalytic performance for rhodamine B dye degradation," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, p. 22576–22588, 2022.
- [229] M.F. Abdel Messih, M.A. Ahmed, Ayman Soltan, Samy Sobhy Anis, "synthesis and characterization of novel Ag/ZnO nanoparticles for

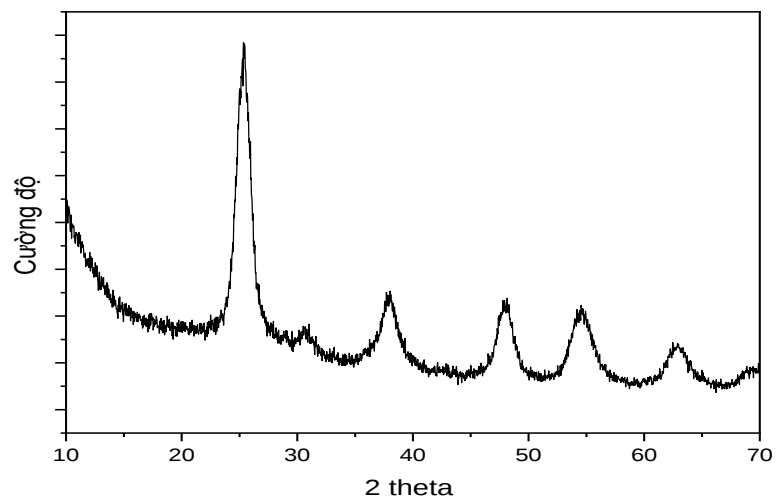
- photocatalytic degradation of methylene blue under UV and solar irradiation," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 135, p. 109086, 2019.
- [230] Mohamed A. Hassaan, Mohamed A. El-Nemr, Marwa R. Elkatory, Safaa Ragab, Violeta-Carolina Niculescu & Ahmed El Nemr, "Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review," *opics in Current Chemistry*, vol. Volume 381, 2023.
- [231] Kugalur Shanmugam Ranjith, Rajendrakumar Rt, "Regeneration of an efficient, solar active hierarchical ZnO flower photocatalyst for repeatable usage: Controlled desorption of poisoned species from active catalytic sites," *RSC Advances*, vol. 7(9), pp. 4983-4992, 2017.
- [232] A. Kistan, S. Mohan, S. Mahalakshmi, A. Jayanthi, A. Janaki Ramya and P. Siva Karthik, "Sol-Gel technique, characterization and photocatalytic degradation activity of Manganese doped ZnO nanoparticles," *Main Group Chemistry*, vol. 23, p. 17–30, 2024.
- [233] Ilham Ben Amor, Hadia Hemmami, Salah Eddine Laouini, Mohammed Sadok Mahboub, Ahmed Barhoum, "Sol-Gel Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Different Chitosan Sources: Effects on Antibacterial Activity and Photocatalytic Degradation of AZO Dye," *Catalysts*, vol. 12(12), p. 1611, 2022.
- [234] Mohammad Tashakkori Masuleh , Masood Hasheminiyasi and Rouholah Ashiri, "Enhanced photocatalytic efficiency of eco-friendly synthesized ZnO for rapid full degradation of methylene blue dye," *Mater. Adv*, vol. 6, pp. 2611-2621, 2025.
- [235] Sucheewan Krobthong, Tipawan Rungsawang, Sutthipoj Wongrerkdee, "Comparison of ZnO Nanoparticles Prepared by Precipitation and Combustion for UV and Sunlight-Driven Photocatalytic Degradation of Methylene Blue," *Toxics* , vol. 11(3), p. 266, 2023.
- [236] Lalita Buengkitcharoen, Sittipong Amnuaypanich, Suriyabhorn Naknonhan, Sirinuch Loiha, Nopbhasinthu Patdhanagul, Ammarika Makdee & Sujitra Amnuaypanich, "Facile synthesis of robust Ag/ZnO composites by sol–gel autocombustion and ion-impregnation for the photocatalytic degradation of sucrose," *Scientific Reports*, vol. 13, p. 12173, 2023.
- [237] Selma M.H. Aljawad, Sabah H. Sabeeh, Ali A Taha, Hussein A. Jassim, "Studying structural, morphological and optical properties of nanocrystalline ZnO:Ag films prepared by sol–gel method for antimicrobial activity," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 87(5), 2018.
- [238] Raghavendra K. Sali, Ashok H Sidarai, "Antimicrobial Activity and Cytotoxic Effect of ZnO and Ag-ZnO Nanoparticles Using Capsicum Frutescence Fruits," *BioNanoScience*, vol. 13(6), 2023.
- [239] A. Herzi, Miloud Sebais, Boubekour Boudine, Ouahiba Halimi, Badis Rahal, Lakhdar Guerbous, "Fabrication and Characterization of Highly Textured Thin Films of Undoped and Ag-Doped ZnO," *Acta Physica Polonica Series a*, vol. 135(3), pp. 526-531, 2019.
- [240] Azam Raza, Kaiffee Sayeed, Aeiman Naaz, Mohammad MuazSk, Najrul Islam, Sabiar Rahaman, Farasha Sama, Kavita Pandey, Absar Ahmad, "Green

- Synthesis of ZnO Nanoparticles and Ag-Doped ZnO Nanocomposite Utilizing *Sansevieria trifasciata* for High-Performance Asymmetric Supercapacitors," *ACS Omega*, Vols. 9, 30, p. 32444–32454, 2024.
- [241] Abdus Saboor, Syed Mujtaba Shah, Hazrat Hussain, "Band gap tuning and applications of ZnO nanorods in hybrid solar cell: Ag-doped verses Nd-doped ZnO nanorods," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. Volume 93, pp. 215-225, 2019.
- [242] Adeel Riaz, Amna Ashraf, Hymna Taimoor, Sofia Javed, Muhammad Aftab Akram, Mohammad Islam, Mohammad MujahidIftikhar Ahmad, Khalid Saeed, "Photocatalytic and Photostability Behavior of Ag- and/or Al-Doped ZnO Films in Methylene Blue and Rhodamine B Under UV-C Irradiation," *Coatings*, vol. 9(3), p. 202, 2019.
- [243] Anshuman Sahai, Navendu Goswami, "Probing the dominance of interstitial oxygen defects in ZnO nanoparticles through structural and optical characterizations," *Ceramic International*, vol. 40, pp. 14569-14578, 2014.
- [244] Fahad A. Alharthi, Abdulaziz Ali Alghamdi, Nabil Al-Zaqri, Hamdah S. Alanazi, Amjad Abdullah Alsyahi, Adel El Marghany & Naushad Ahmad, "Facile one-pot green synthesis of Ag–ZnO Nanocomposites using potato peel and their Ag concentration dependent photocatalytic properties," *Scientific Reports*, vol. 10, p. 20229, 2020.
- [245] Linlin xu, Shuang Li, Feng Lii, Jua-Zhang, Dameng wang, Ming Chen and Feng Chen, "Ultraviolet light-induced photochemical reaction for controlled fabrication of Ag nano- islands on ZnO nanosheets: an advanced inexpensive substrate for ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering analysis," *OPTICAL MATERIALS EXPRESS*, vol. 7, 2017.
- [246] Zhihai Huang, Hao Jiang, Liu Peidang, Jianfei Sun, Dawei Guo, Jieling Shan, Gu Ning, "Continuous synthesis of size-tunable silver nanoparticles by green electrolysis method and multi-electrode design for high yield," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3(5), 2014.
- [247] Ivan S. Zhidkov, Ernst Z. Kurmaev, Marcello Condorelli, Seif O. Cholakh, Alexey S. Boyarchenkov, Enza Fazio, Luisa D'Urso, "X-ray Photoelectron Spectra of Ag-Au Colloidal Nanoparticles after Interaction with Linear Carbon Chains," *Appl. Sci.*, vol. 11(2), p. 685, 2021.
- [248] Mohammad Aghae, Sharareh Sajjadi, Amir Homayoun Keihan, "Sono-coprecipitation synthesis of ZnO/CuO nanophotocatalyst for removal of parathion from wastewater," *Environmental Science and Pollution*, vol. 27(11), pp. 1-13, 2020.
- [249] Nagaraju Ganganagappa, Udayabhanu, Shivaraj Patil, Prashanth Shivappa Adarakatti, Mahesh Shastri, K.V. Yathish, Anupama Chalimeswamy, Dinesh Rangappa, "Electrochemical heavy metal detection, Photocatalytic, Photoluminescence, Biodiesel production and Antibacterial activities of Ag-ZnO nanomaterial," *Materials Research Bulletin*, p. 94, 2017.
- [250] K. Rathidevi, Velmani Nanjan, Tamilselvi .D, "STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL AND OPTICAL PERFORMANCE OF

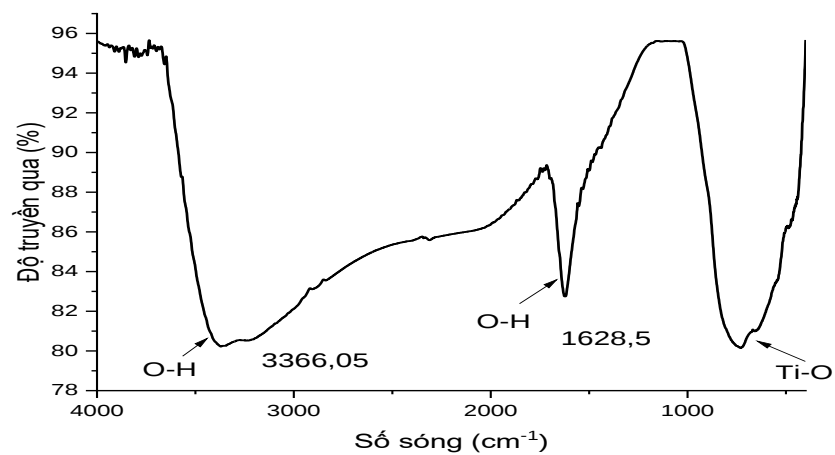
- SYNTHESIZED Co, Mn/ZnO NANOCOMPOSITES," *Journal of Ovonic Research*, vol. 16(5), pp. 337-343, 2021.
- [251] Mohammad Reza Arefi, Saeed Rezaei-Zarchi, "Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Effect on the Compressive Strength and Setting Time of Self-Compacted Concrete Paste as Cementitious Composites," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 13(4), pp. 4340-50, 2012.
- [252] Syed Naseem Hussain Shah, Syed I. Ali, Syed Rizwan Ali, M Naeem, Yasmeen BibiRehan Ali, Masood Raza, Yousuf Khan, Sikander Khan Sherwani, "Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles for Antibacterial Applications," *Journal of Basic & Applied Sciences*, vol. 12, pp. 205-210, 2016.
- [253] Yongde Meng, "A Sustainable Approach to Fabricating Ag Nanoparticles/PVA Hybrid Nanofiber and Its Catalytic Activity," *Nanomaterials*, vol. 5(2), pp. 1124-1135, 2015.
- [254] Dianne Corsino, Mary Donnabelle Balela, "Room temperature sintering of printer silver nanoparticle conductive ink," *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, vol. 264(1), p. 012020, 2017.
- [255] Durgam Komaraiah, Eppa Radha, Y Vijayakumar, Juluru Sivakumar, M.V. Ramana Reddy, Rodda Sayanna,, "Optical, Structural and Morphological Properties of Photocatalytic ZnO Thin Films Deposited by Pray Pyrolysis Technique," *Modern Research in Catalysis*, vol. 5(04), pp. 130-146, 2016.
- [256] Masoumeh Bavadi. Khodabakhsh Niknam, "Synthesis of functionalized dihydro-2-oxopyrroles using graphene oxide as heterogeneous catalyst," *Molecular Diversity*, vol. 22(4), 2018.
- [257] Liangwei Du, Sumei Zeng, Qiuhong Xu, Jia-Xun Feng, "Biosynthesis of Ag Nanoparticles Using Liquefied Cassava Mash and Its Antibacterial Activity Against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16(8), pp. 8741-8747, 2016.

PHỤ LỤC

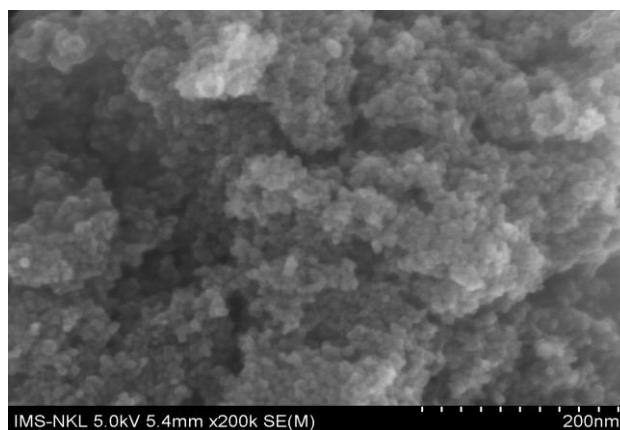
PL-1. Giải đồ nhiễu xạ tia X của TiO_2 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt



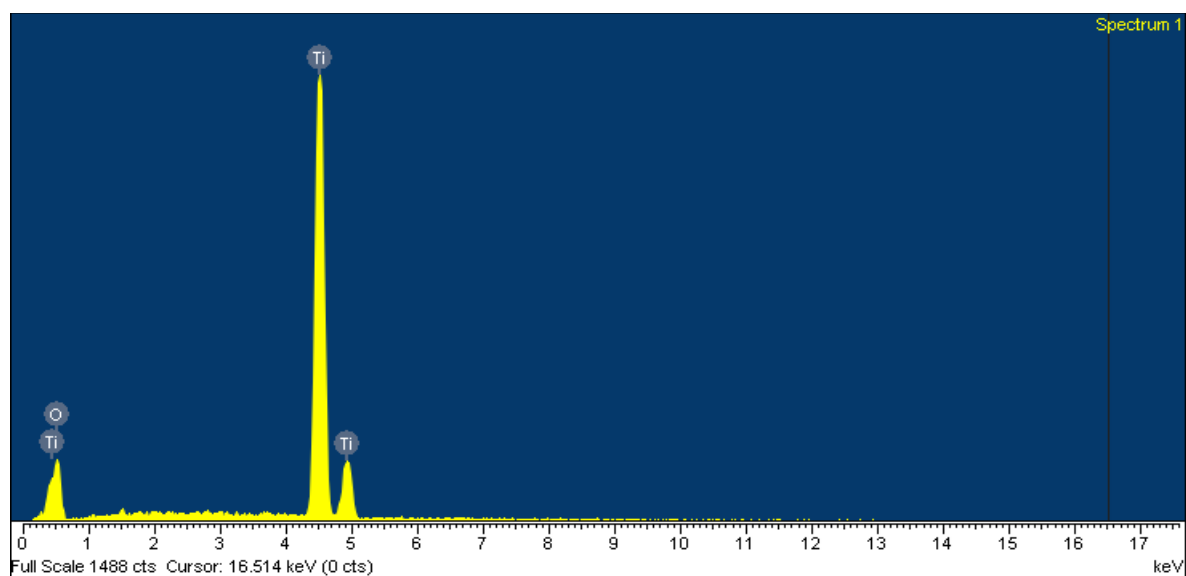
PL-2. Phổ hồng ngoại FT – IR của TiO_2 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt



PL-3. Ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM của TiO_2 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

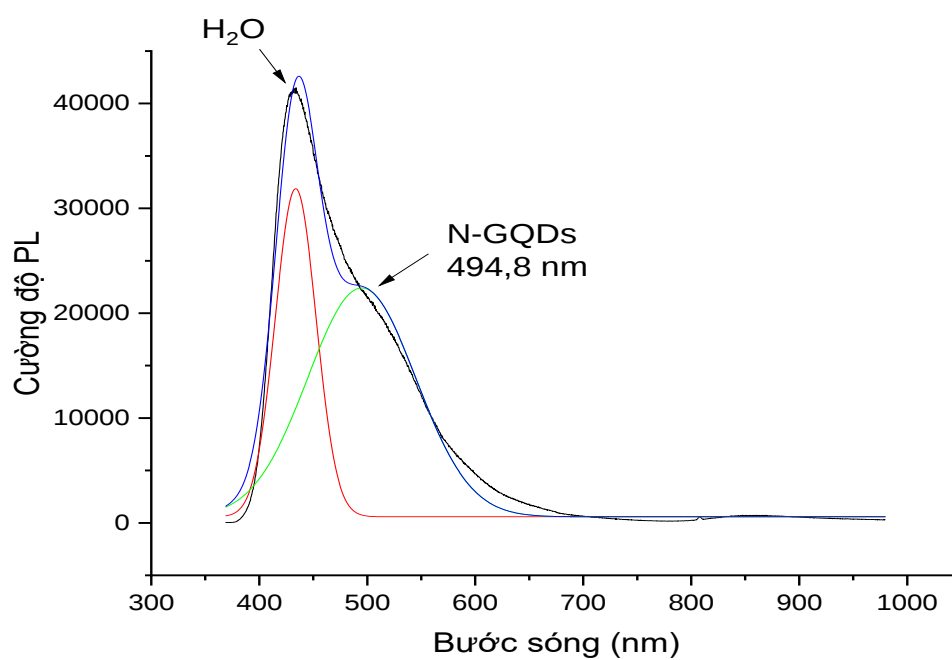


PL-4. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của TiO_2 chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

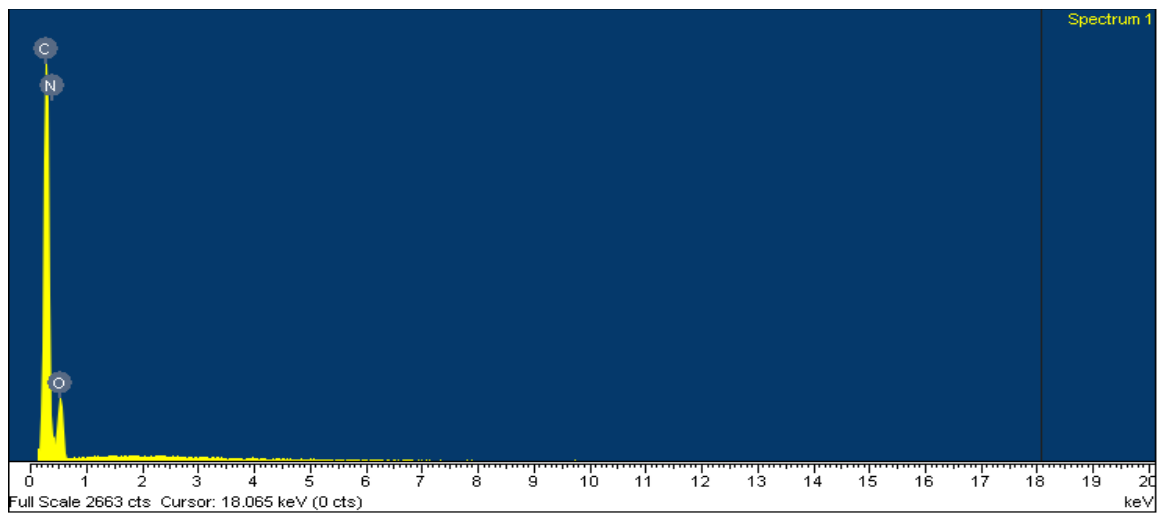


Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
O	46.70	72.40
Ti	53.30	27.60
Tổng	100.00	100,00

PL-5. Phổ PL của N-GQDs



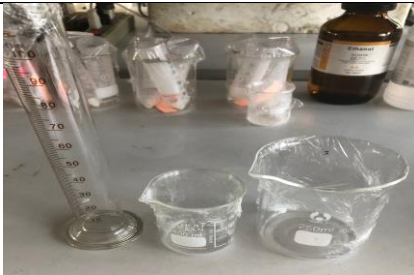
PL-6. Phổ EDX của N-GQDs



PL-7. Danh mục thiết bị sử dụng

STT	Thiết bị	Hình ảnh	Xuất xứ
1	Bình thủy nhiệt 300 ml và 150 ml		Phòng Vật liệu và ứng dụng quang sợi – Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
2	Đèn UV		Phillip – Balan
3	Đèn phổ ánh sáng khả kiến		Rạng Đông – Việt Nam

4	Máy khuấy từ gia nhiệt		Trung Quốc
5	Cân phân tích 4 số		Ohaus - Trung Quốc
6	Máy ly tâm		Dlab - Mỹ
7	Thiết bị đo quang UV - vis		Trung Quốc
8	Tủ sấy		Trung Quốc

9	Tủ nung		Nabertherm - Đức
10	Micropipet		Nichiryo – Nhật Bản
11	Các dụng cụ thí nghiệm cơ bản khác: cốc thủy tinh, cốc đong, ống nghiệm, nhiệt kế...		Trung Quốc

PL- 8. Hệ thống thiết bị máy xác định hình thái cấu trúc vật liệu

 <i>Hệ thống thiết bị XRD</i>	 <i>Hệ thống thiết bị kính hiển vi điện tử quét SEM và EDX</i>
---	---



Hệ thống thiết bị kính hiển vi điện truyền qua độ phân giải cao HRTEM



Hệ thống thiết bị FTIR



Hệ thống thiết bị XPS



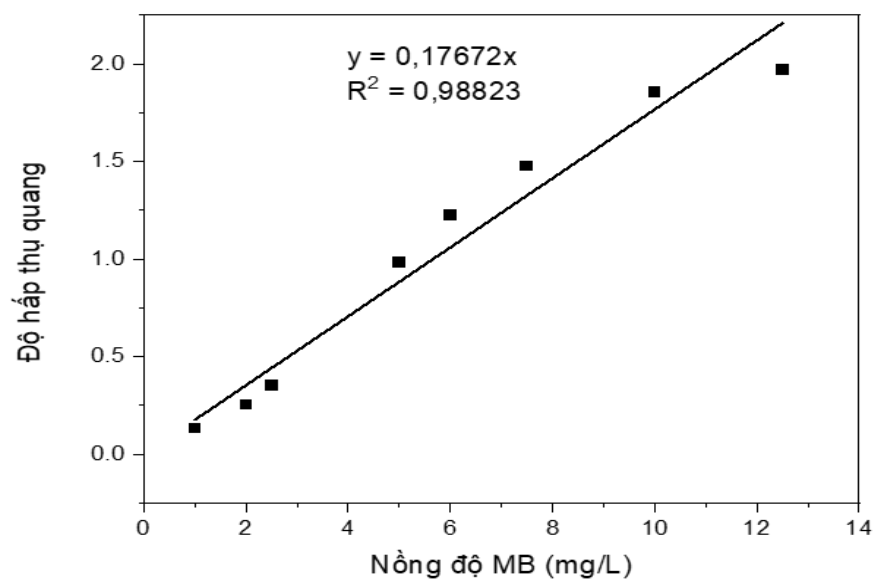
Hệ thống thiết bị phát quang PL



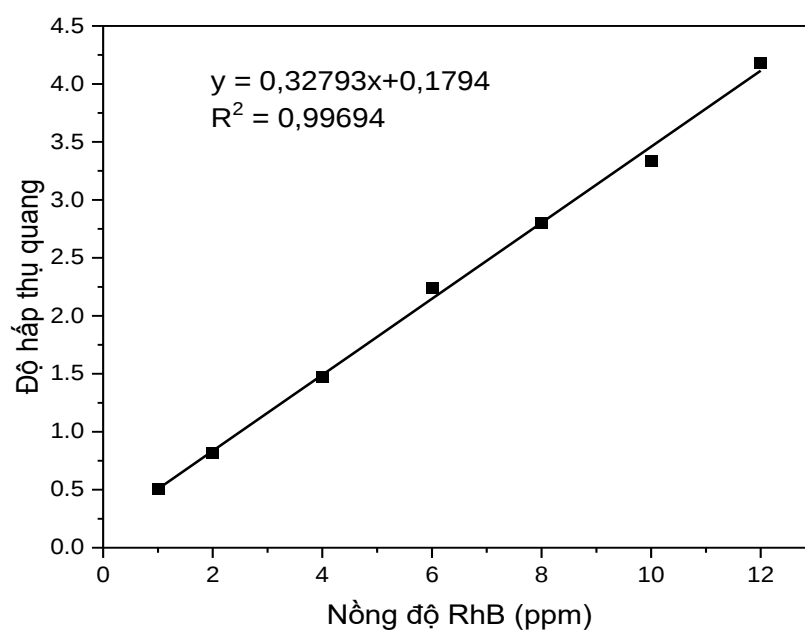
Hệ thống thiết bị UV-Vis

PL-9. Bước sóng hấp thụ cực đại và đường chuẩn của các chất ô nhiễm

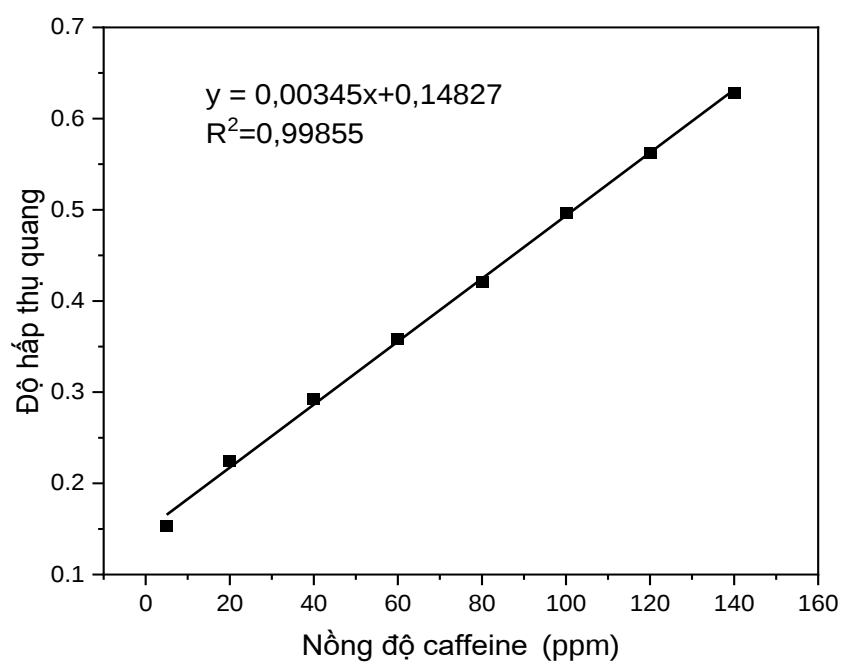
Chất ô nhiễm	Xanh methylene	Rhodamine B	Caffeine
Bước sóng hấp thụ cực đại	664 nm	554 nm	272 nm



Đường chuẩn MB



Đường chuẩn RhB



Đường chuẩn caffeine

PL-9. Một số hình ảnh thí nghiệm

