

**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**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số: 9 44 01 19

Hà Nội - 2025

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

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn chính: PGS. Vũ Đức Chính, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
2. Người hướng dẫn phụ: TS. Chu Thị Thu Hiền, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

Phản biện 1: PGS. TS. Nguyễn Minh Phương

Phản biện 2: PGS.TS. Nguyễn Mạnh Tường

Phản biện 3: GS. TS. Chu Mạnh Hoàng

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 09 giờ 00, ngày 24 tháng 09 năm 2025

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Lý do chọn đề tài

Tại Việt Nam, hiện trạng ô nhiễm nguồn nước bởi các chất hữu cơ khó phân hủy đặc biệt là nguồn nước mặt ở các vùng đô thị, khu công nghiệp... ngày càng trở nên trầm trọng. Sự kết hợp các vật liệu như nano kim loại quý, vật liệu nano cacbon với vật liệu xúc tác quang truyền thống sẽ có thể làm tăng hiệu suất phân hủy chất ô nhiễm và mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng.

Mục tiêu nghiên cứu

- Tổng hợp và đặc trưng vật liệu TiO_2/ZnO được biến tính thành công với chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ (N-GQDs) và hạt nano Ag.
- Đánh giá hiệu quả xúc tác quang và xác định cơ chế phân hủy hợp chất hữu cơ xanh methylene (MB) trong môi trường nước dưới tác dụng của ánh sáng của các loại vật liệu đã chế tạo được

Nội dung nghiên cứu

- + 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.

Cơ sở khoa học và thực tiễn của đề tài

Cơ sở khoa học

Vật liệu nano Ag sở hữu mức năng lượng Fermi thấp hơn năng lượng vùng dẫn của TiO_2 và ZnO đóng vai trò là bẫy electron từ đó làm giảm tốc độ tái tổ hợp e^-/h^+ từ đó kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện này.

Ngoài ra, vật liệu N-GQDs là vật liệu cacbon bán dẫn mới với năng lượng vùng cấm hẹp, 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

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/ TiO_2 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/ TiO_2 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 TiO_2 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/ TiO_2 .

- 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/ TiO_2 . Phân tích động học của electron – lỗ trống, cung cấp những hiểu biết chi tiết về quá trình phân rã của chúng.

Về mặt ứng dụng:

Đã đề xuất giải pháp công nghệ hợp lý cho quá trình xử lý caffeine.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về vật liệu xúc tác quang

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

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

1.1.3. Vật liệu TiO_2

1.1.4. Vật liệu ZnO

1.2. Kim loại quý

1.2.1. Cơ chế vận chuyển điện tích

1.2.2. Cơ chế tăng cường điện trường cục bộ

1.3. Graphene và chấm lượng tử graphene

1.3.1. Graphene

1.3.2. Chấm lượng tử Graphene

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

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

1.5. Kết luận

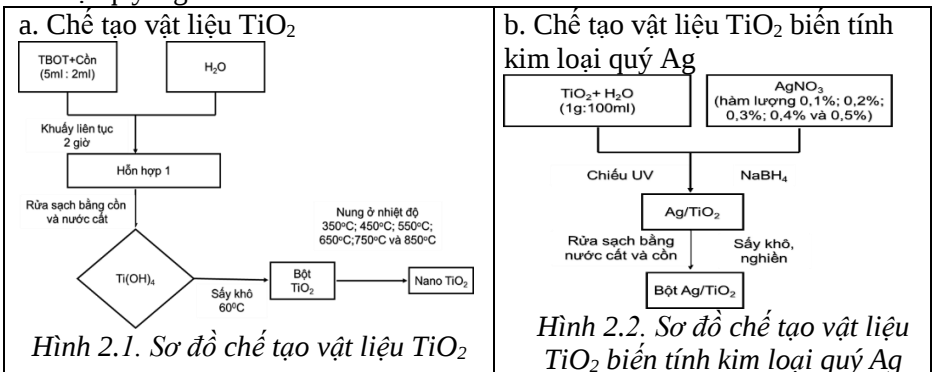
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

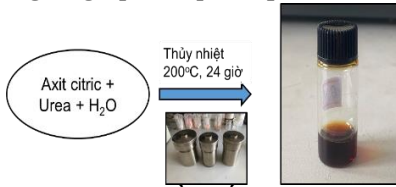
2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu

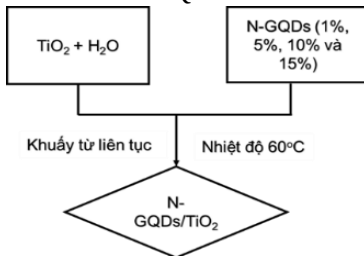
2.2.1.2. Chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và kim loại quý Ag



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

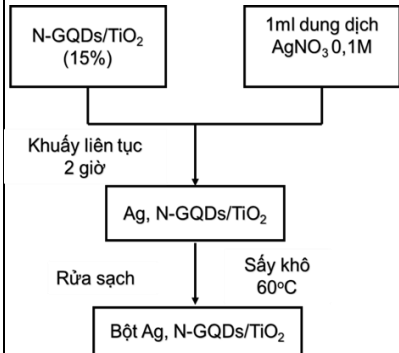


Hình 2.3. Sơ đồ chế tạo vật liệu N-GQDs



Hình 2.4. Sơ đồ chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính bởi N-GQDs

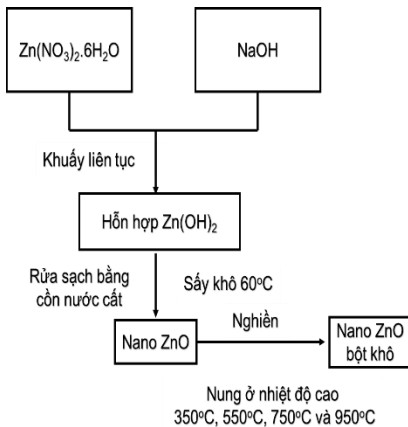
d. Chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nito và kim loại quý Ag



Hình 2.5. Sơ đồ chế tạo vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2

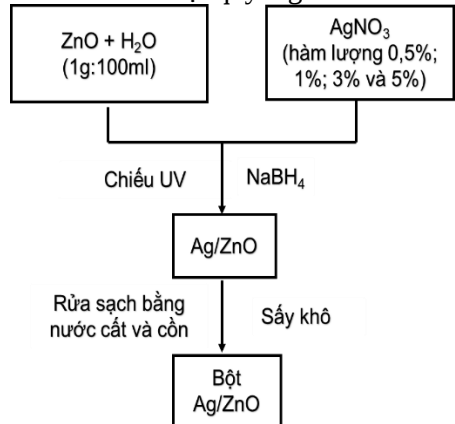
2.2.1.3. Chế tạo vật liệu ZnO biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nito và kim loại quý Ag

a. Chế tạo vật liệu ZnO



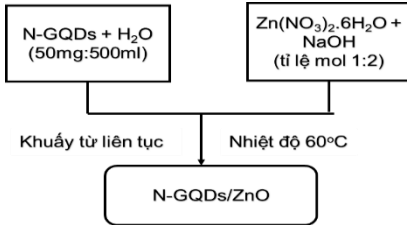
Hình 2.6. Sơ đồ chế tạo vật liệu ZnO

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



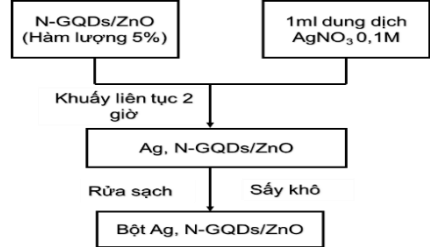
Hình 2.7. Sơ đồ chế tạo vật liệu ZnO biến tính kim loại quý Ag

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



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

d. Chế tạo vật liệu ZnO lai tạo chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và kim loại quý Ag



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 đo nhiễu xạ tia X

2.2.2.2. Kính hiển vi điện tử quét SEM

2.2.2.3. Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HRTEM

2.2.2.4. Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

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

2.2.2.6. Phương pháp đo phổ quang điện tử tia X

2.2.2.7. Phương pháp đo phổ huỳnh quang PL

2.2.2.8. Phương pháp đo phổ Raman

2.2.2.9. Phổ hấp thụ UV-Vis

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

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.1. Kết quả nghiên cứu đặc trưng và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu

TiO₂ biến tính chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ và kim loại quý Ag

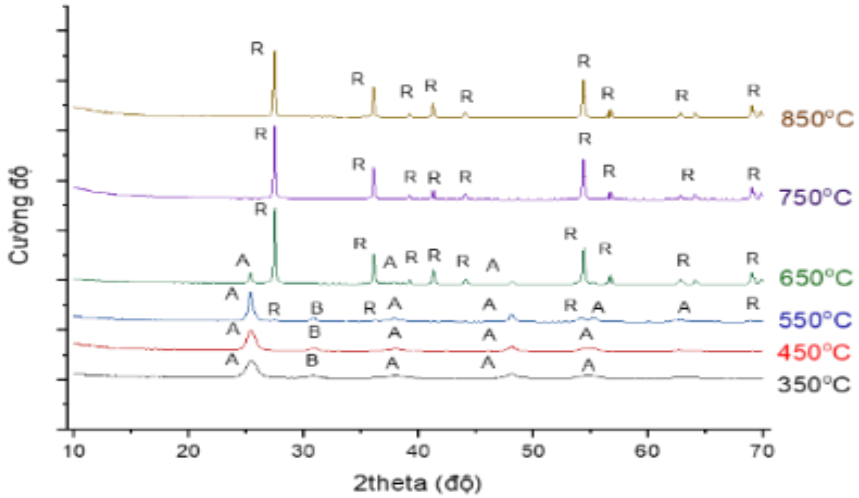
3.1.1. Vật liệu TiO₂

3.1.1.1. Đặc trưng của vật liệu TiO₂

a) Giảm đồ nhiễu xạ tia X của TiO₂

Khi nhiệt độ nung thay đổi từ 350°C - 850°C: xảy ra quá trình chuyển pha của TiO₂. Dạng tồn tại của TiO₂ tùy thuộc nhiệt độ, pha anatase ở dưới

650°C, pha rutile ở trên 650°C. Quá trình chuyển pha của TiO_2 là quá trình bất thuận nghịch. Kích thước tinh thể TiO_2 tăng từ 16 - 140 nm.

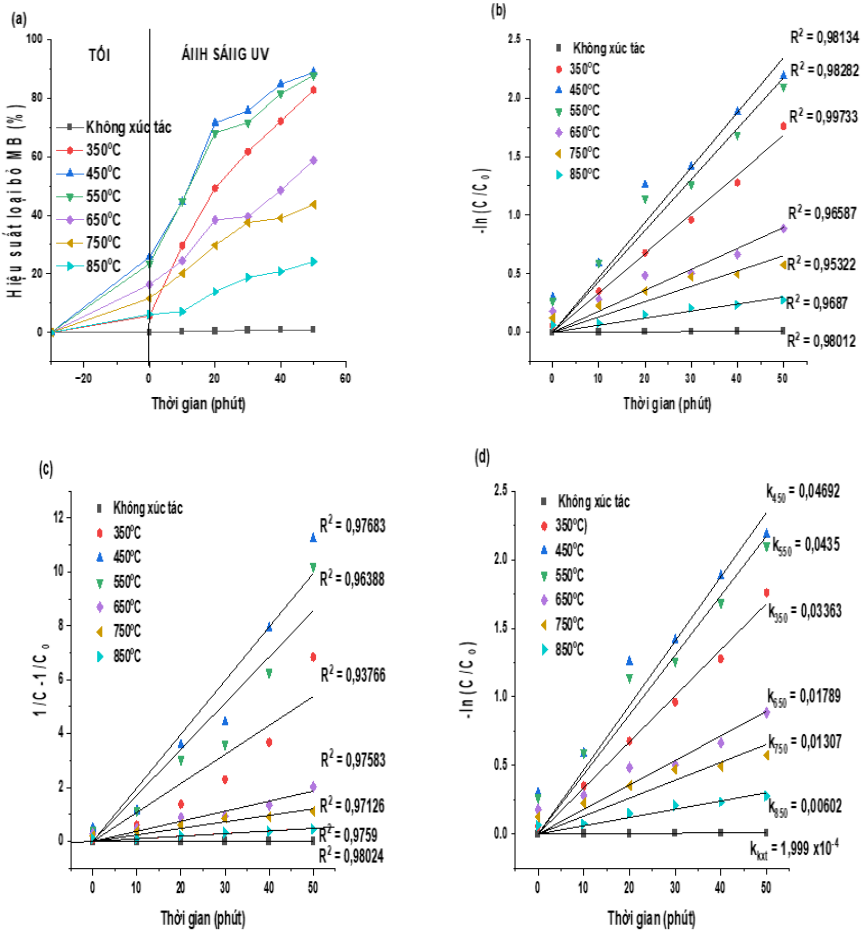


Hình 3.1. Giản đồ XRD của TiO_2 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và nung ở các nhiệt độ khác nhau

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	Rutite	Rutile
2θ (độ)	25,502	25,502	25,502	27,644	27,644	27,644
FWHM (radian)	1,04	0,811	0,47	0,18	0,17	0,16
Kích thước hạt (nm)	15,68	20,1	34,69	90,97	96,32	136,46
(hkl)	101	101	101	110	110	110

3.1.1.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO₂



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

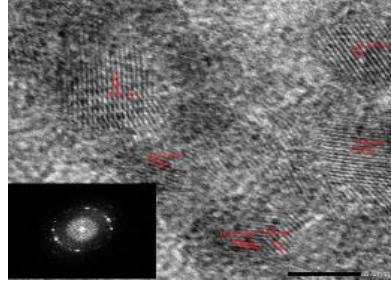
Các vật liệu TiO₂ đã chế tạo đều có khả năng phân hủy chất màu hữu cơ dưới sự chiếu xạ của ánh sáng tử ngoại. Vật liệu TiO₂ nung ở 450°C có khả năng xúc tác quang vùng UV tốt nhất. TiO₂ nung ở nhiệt độ 450°C có khả năng phân hủy MB và RhB cao nhất với hằng số tốc độ phản ứng lần lượt là

$k = 0,04692 \text{ phút}^{-1}$ và $k = 0,0139 \text{ phút}^{-1}$. Các 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.

3.1.2. Vật liệu TiO_2 biến tính kim loại quý Ag

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

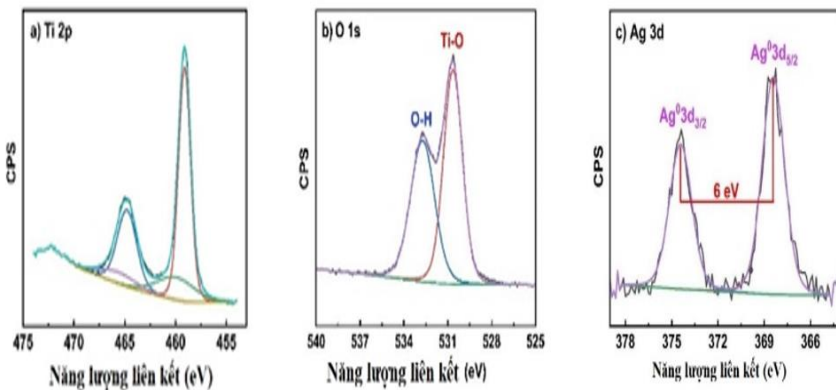
Ag được phân bố đồng đều trên bề mặt TiO_2 , nano TiO_2 với khoảng cách mạng 0,35 nm và Ag có khoảng cách mạng là 0,23 nm.



Hình 3.11. Ảnh HRTEM ở độ phóng đại cao của vật liệu Ag/TiO₂

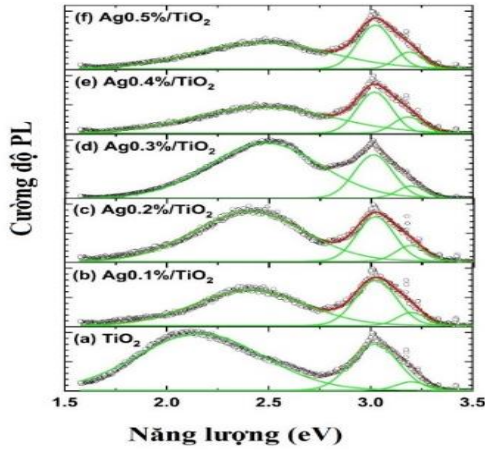
d) Phổ quang điện tử tia X (XPS) của vật liệu TiO_2 biến tính Ag

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 . Phổ XPS có độ phân giải cao của Ag (Hình 3.12c) xuất hiện năng lượng liên kết của đỉnh Ag $3d_{5/2}$ nằm ở 368,4 eV và Ag $3d_{3/2}$ ở 374,4 eV. Điều này cho thấy Ag tồn tại ở dạng kim loại.

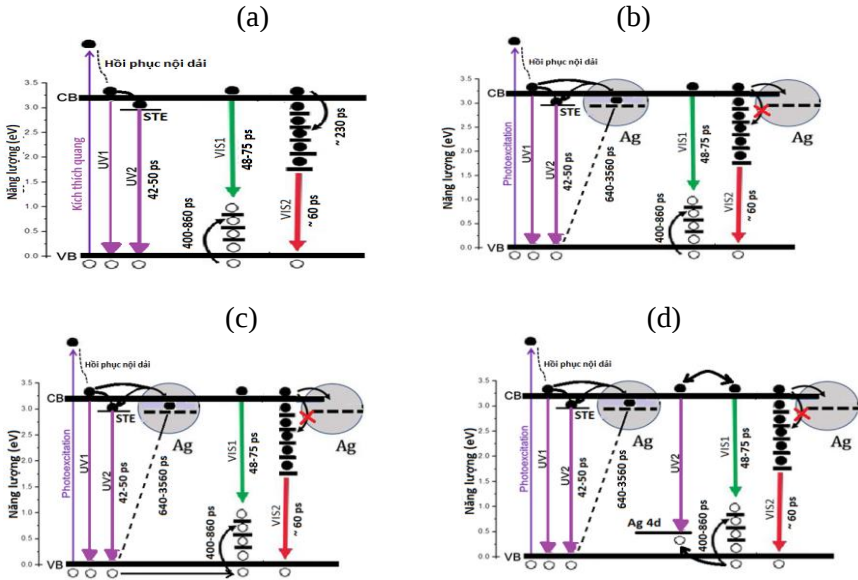


Hình 3.12. Phổ XPS phân giải cao của Ti 2p, O 1s và Ag 3d của vật liệu Ag/TiO₂

e) Phổ phát xạ huỳnh quang của vật liệu TiO_2 biến tính Ag



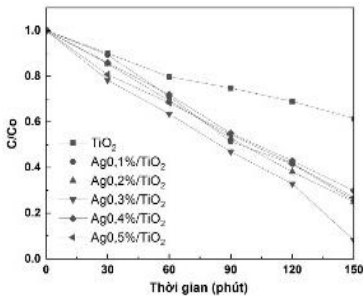
Hình 3.13. Phổ phát quang PL của TiO_2 (a), $\text{Ag}0.1\%/\text{TiO}_2$ (b), $\text{Ag}0.2\%/\text{TiO}_2$ (c), $\text{Ag}0.3\%/\text{TiO}_2$ (d), $\text{Ag}0.4\%/\text{TiO}_2$ (e) và $\text{Ag}0.5\%/\text{TiO}_2$ (f). Đường mở rộng là đường thực nghiệm và các đường thành phần là đỉnh phát xạ được khớp theo Gauss



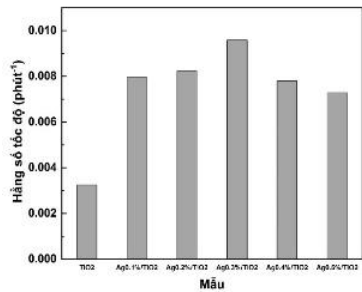
Hình 3.17. Mô hình các đường phân rã có thể trong quá trình kích thích quang của vật liệu (a) TiO_2 , (b) $\text{Ag}0.1\%-0.2\%/\text{TiO}_2$, (c) $\text{Ag}0.3\%/\text{TiO}_2$, (d) $\text{Ag}0.4\%-0.5\%/\text{TiO}_2$

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

Vật liệu TiO_2 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 TiO_2 nguyên chất, Ag 0,3%/ TiO_2 được đánh giá có hiệu quả xúc tác quang tốt nhất. Như vậy, trong quá trình biến tính Ag vào các loại vật liệu khác hàm lượng Ag sẽ được lựa chọn trong khoảng hàm lượng này.



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

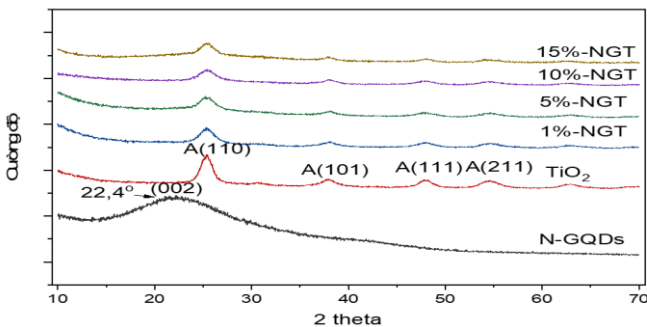


Hình 3.20. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy MB của vật liệu TiO_2 và các vật liệu Ag/ TiO_2

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

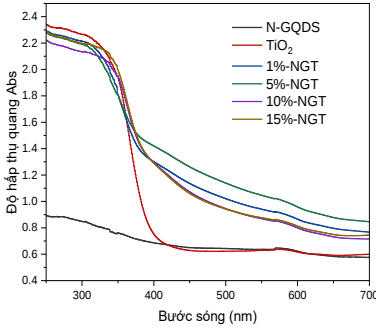
a) Giảm đồ XRD của vật liệu TiO_2 biến tính bởi N-GQD



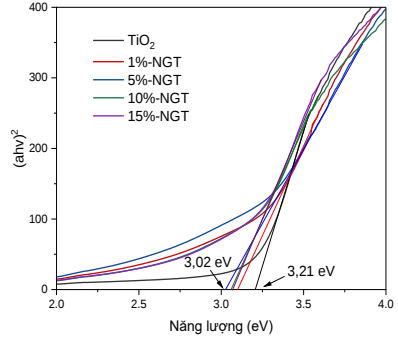
Hình 3.21. Giảm đồ XRD của TiO_2 và các vật liệu N-GQDs/ TiO_2

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

N-GQDs kết hợp với TiO_2 đã làm giảm năng lượng vùng cấm của TiO_2 , hay kéo dài bờ hấp thụ ánh sáng của vật liệu về vùng bước sóng dài hơn. Vật liệu N-GQDs 5%/ TiO_2 có năng lượng vùng cấm thấp nhất (3,02 eV).

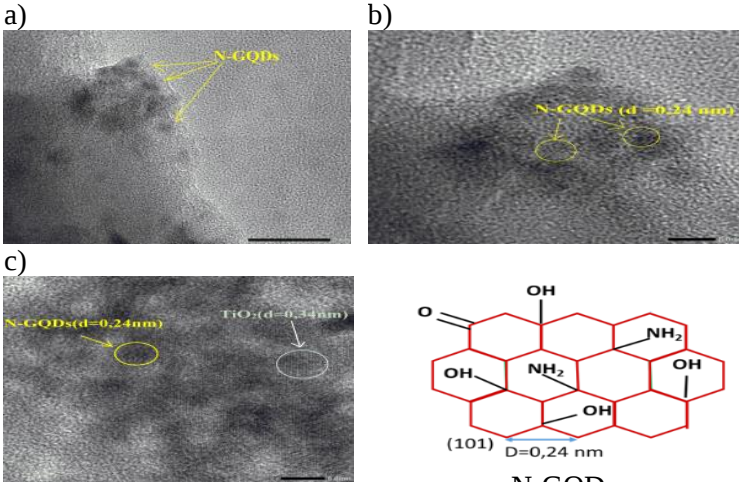


Hình 3.23. Phổ UV-Vis của vật liệu N-GQDs, TiO_2 nguyên chất và vật liệu N-GQDs/ TiO_2



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

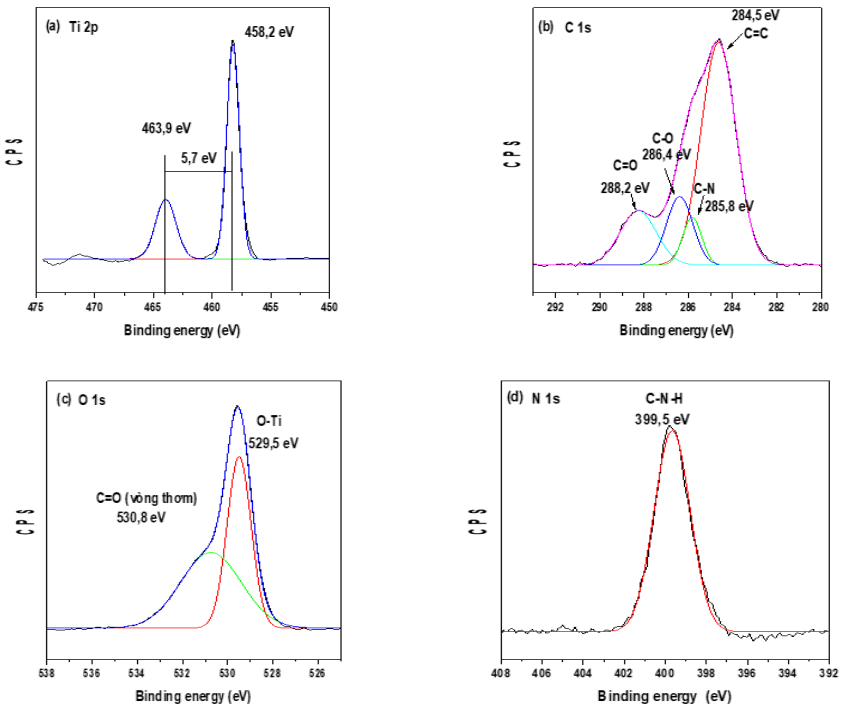
e) Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HRTEM của vật liệu TiO_2 biến tính N-GQDs



Hình 3.26. Ảnh HRTEM của (a) vật liệu N-GQDs và (b) vật liệu N-GQDs/ TiO_2

f) Phổ quang điện tử tia X (XPS) của vật liệu TiO_2 biến tính N-GQDs

Sự dịch chuyển về phía năng lượng cao hơn của các tín hiệu Ti 2p được 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. Trên bề mặt của N-GQDs có chứa rất nhiều loại nhóm chức chứa O, do vậy, bề mặt của N-GQDs có điện tích âm. 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.

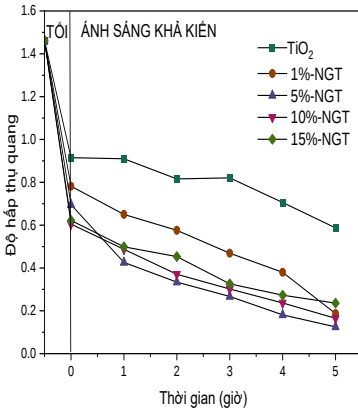


Hình 3.27. Phổ XPS ((a) Ti 2p, (b) C 1s, (c) O 1s và (d) N 1s của vật liệu N-GQDs/ TiO_2

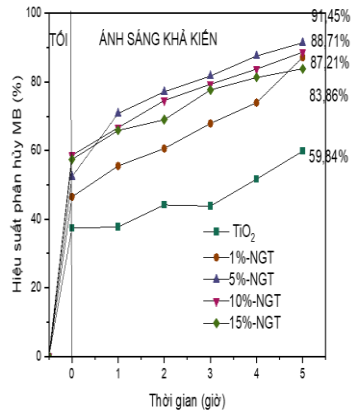
3.1.3.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO_2 biến tính bởi N-GQDs

Giai đoạn hấp phụ, vật liệu TiO_2 có khả năng hấp phụ 35,29%, vật liệu 1%-NGT, 5%-NGT, 10%-NGT và 15%-NGT hấp phụ cao hơn lần lượt so

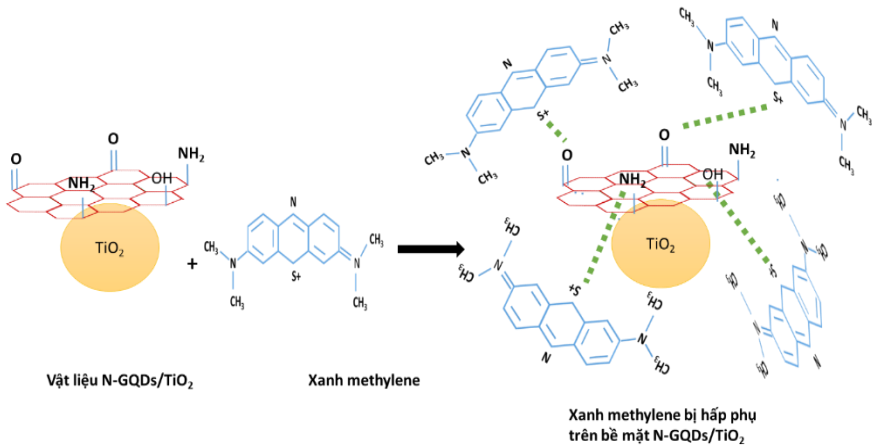
với TiO_2 là 11,7%; 16,69%; 19,84%; 19,43%. Cơ chế hấp phụ của N-GQDs/ TiO_2 đối với chất hữu cơ xanh methylene được thể hiện như trong Hình 3.30.



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



Hình 3.30. Khả năng phân hủy MB của TiO_2 và N-GQDs/ TiO_2



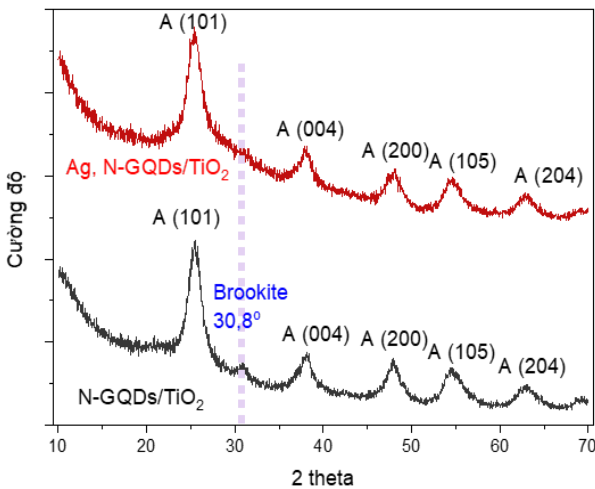
Hình 3.31. Quá trình hấp phụ của vật liệu N-GQDs/ TiO_2 đối với xanh methylene

Vật liệu TiO_2 và TiO_2 biến tính bởi N-GQDs xúc tác trong vùng khả kiến phù hợp với động học bậc 2. 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 1,3 l/mol.giờ cao gấp gần 6 lần so với TiO_2 nguyên chất.

3.1.4. Vật liệu TiO_2 biến tính bởi N-GQDs và kim loại quý Ag

3.1.4.1. Đặc trưng của vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2

a) Giảm độ nhiễu xạ tia X của vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2



Hình 3.33. Giảm độ nhiễu xạ tia X của vật liệu N-GQDs/ TiO_2 và Ag, N-GQDs/ TiO_2

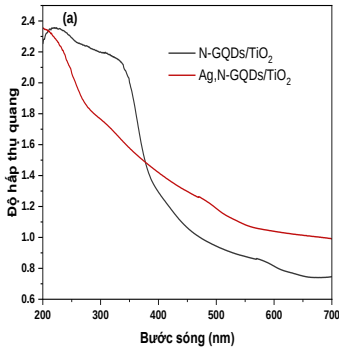
Dựa vào phương trình Scherrer kết hợp với dữ liệu thu được từ XRD ta tính toán được kích thước tinh thể vật liệu thu được đưa ra trong Bảng 3.9.

Bảng 3.9. Kích thước tinh thể N-GQDs/ TiO_2 và Ag, N-GQDs/ TiO_2 theo XRD

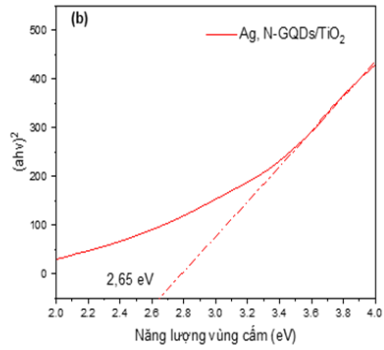
Thông số	N-GQDs/ TiO_2	Ag, N-GQDs/ TiO_2
Pic đặc trưng (2theta)	25,3	25,3
Độ rộng $\frac{1}{2}$ pic (theta)	0,725	0,8
Độ rộng $\frac{1}{2}$ pic (radian)	0,012654	0,013963
Kích thước tinh thể (nm)	11,24	10,19

c) Phổ hấp thụ UV – Vis của vật liệu TiO_2 biến tính N-GQDs và Ag

a)

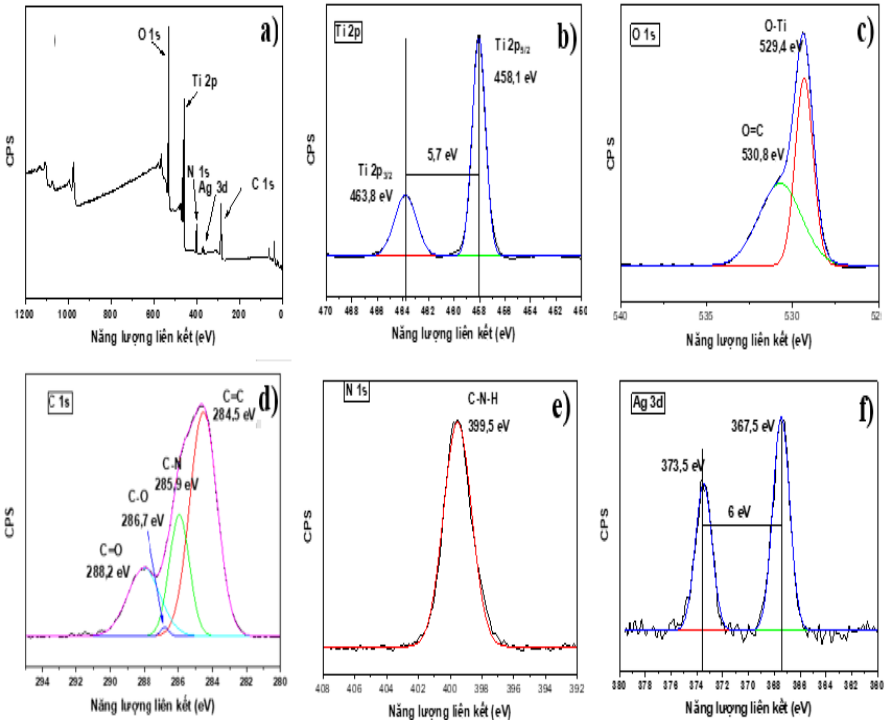


b)



Hình 3.35. (a) Phổ hấp thụ UV-Vis và (b) đường Tauc của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂

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

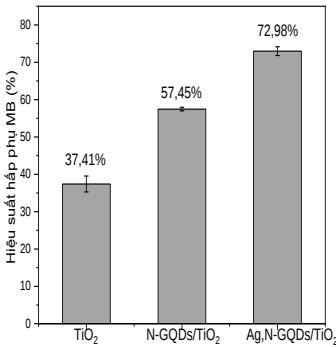


Hình 3.39. Phổ quang điện tử tia X của vật liệu Ag, N-GQDs/TiO₂

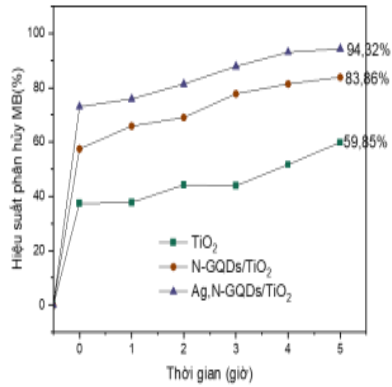
Sự biến mất nhóm chức O-H trong O 1s và sự suy giảm cường độ tín hiệu liên kết C-O trong C 1s chứng tỏ rằng một lượng nhóm chức C-O-H có thể đã tham gia vào quá trình khử ion Ag^+ .

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

Quá trình phân hủy MB trong vùng khả kiến của TiO_2 ; N-GQDs/ TiO_2 và Ag, N-GQDs/ TiO_2 phù hợp với phương trình động học bậc 2. Ag, N-GQDs/ TiO_2 có hằng số tốc độ phản ứng đạt cao nhất ($k=2,1129 \text{ l/mol.giờ}$), gấp 10 lần so với TiO_2 nguyên chất và gấp 3 lần so với N-GQDs/ TiO_2 .



Hình 3.41. Hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu TiO_2 ; N-GQDs/ TiO_2 và Ag, N-GQDs/ TiO_2



Hình 3.42. Khả năng phân hủy MB lên trên bề mặt vật liệu TiO_2 ; N-GQDs/ TiO_2 và Ag, N-GQDs/ TiO_2

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

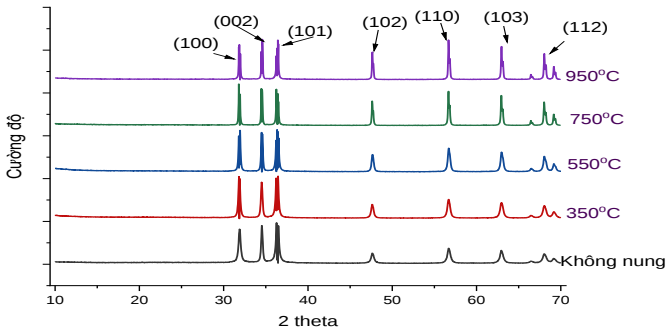
Vật liệu	Động học bậc 1		Động học bậc 2	
	R^2	k	R^2	k
TiO_2	0,86241	0,1972	0,90279	0,20232
N-GQDs/ TiO_2	0,88021	0,43184	0,9615	0,74909
Ag, N-GQDs/ TiO_2	0,90032	0,65616	0,96834	2,1129

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

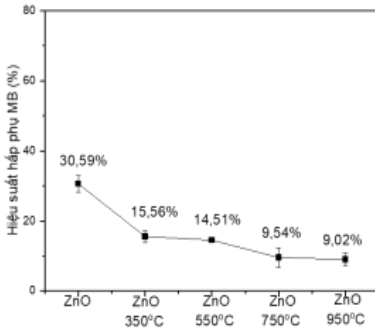
a) Giải đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu ZnO



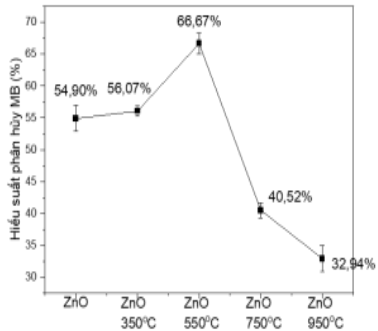
Hình 3.44. Giải đồ nhiễu xạ tia X của ZnO không nung và nung ở các nhiệt độ khác nhau

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 điều kiện nhiệt độ thường hoặc nung ở dưới 950°C trong điều kiện áp suất khí quyển và kích thước mạng tinh thể của ZnO chế tạo bằng phương pháp này ít bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ.

3.2.1.2. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO



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



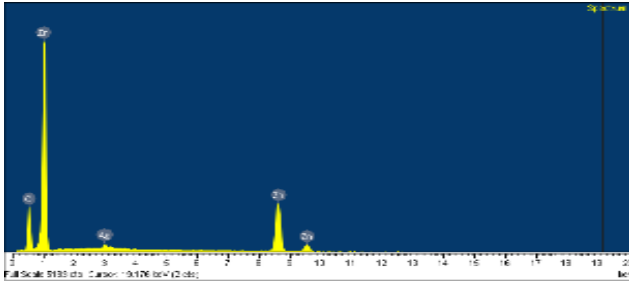
Hình 3.53. Hiệu suất phân hủy MB của các vật liệu ZnO không nung và nung ở nhiệt độ khác nhau sau 50 phút chiếu UV

Quá trình phân hủy MB dưới ánh sáng UV không xúc tác và có xúc tác ZnO phù hợp hơn với động học bậc 1 (2.11). ZnO nung ở 550°C phân hủy MB có hằng số tốc độ cao nhất ($k = 0,01696 \text{ phút}^{-1}$).

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

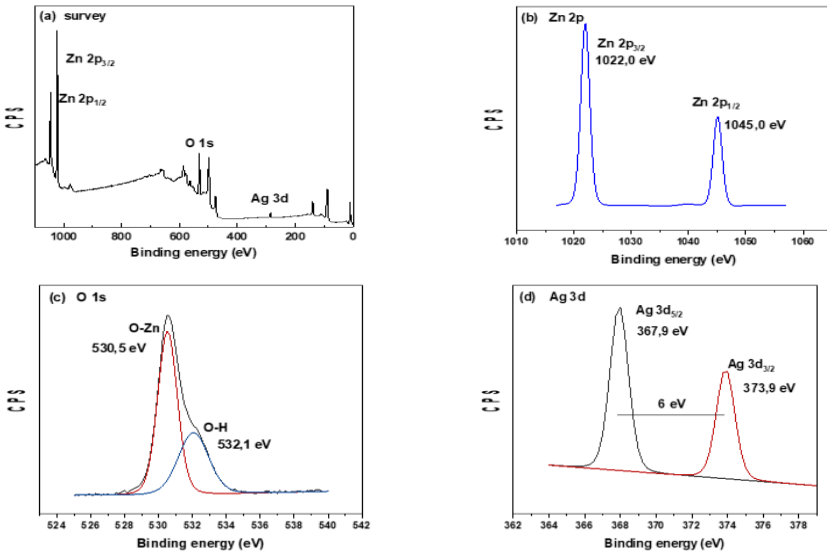
3.2.2.1. Đặc trưng của vật liệu ZnO biến tính bởi kim loại quý Ag

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



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

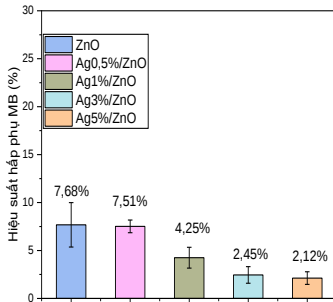


Hình 3.60. Phổ XPS của vật liệu Ag1%/ZnO (a) toàn phần, (b) Zn 2p, (c) O 1s và (d) Ag 3d

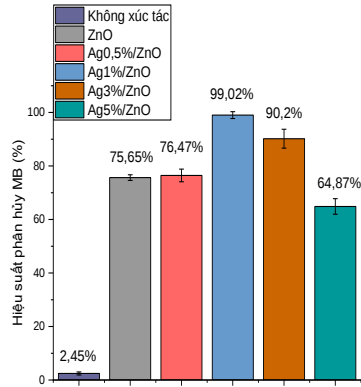
Phổ XPS quét khảo sát (Hình 3.60a), xuất hiện các tín hiệu của Zn 2p; O 1s và Ag 3d. Phổ XPS của Ag 3d độ phân giải cao (Hình 3.60d) tách làm hai tín hiệu 367,9 eV và 393,9 eV tương ứng với Ag 3d_{5/2} và Ag 3d_{3/2}. Khoảng cách tách năng lượng hai tín hiệu này không đổi 6 eV. Không có tín hiệu đặc trưng cho Ag⁺, chứng tỏ Ag trong vật liệu Ag/ZnO là Ag có số oxi hóa là 0, đó 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

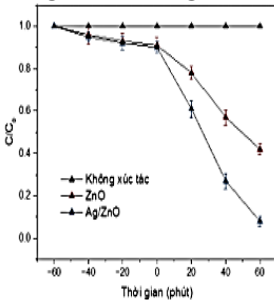


Hình 3.62. Hiệu suất hấp phụ MB sau 30 phút ủ tối

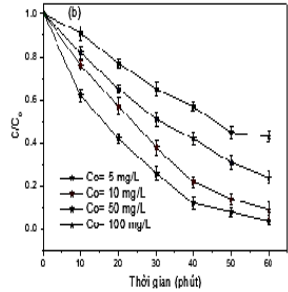
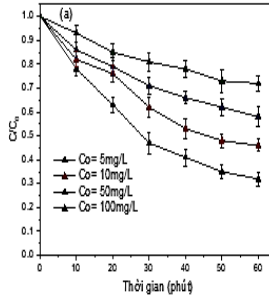


Hình 3.63. Hiệu suất phân hủy MB sau 50 phút chiếu UV

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

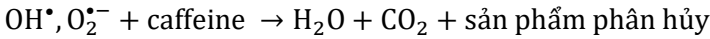
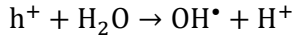
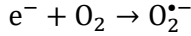


Hình 3.64. Khả năng phân hủy caffeine sử dụng xúc tác ZnO và Ag/ZnO



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

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

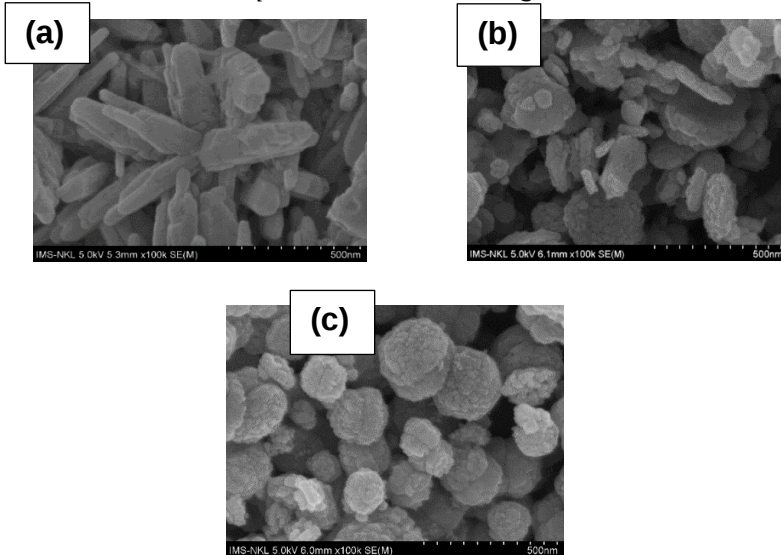


Độ bền của xúc tác Ag/ZnO được đánh giá thông qua 8 lần tái sử dụng xúc tác, Ag/ZnO có khả năng phân hủy caffeine lên tới 78,6% sau 5 lần tái sử dụng và hiệu suất giảm chỉ còn 48,2% sau 8 lần.

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

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

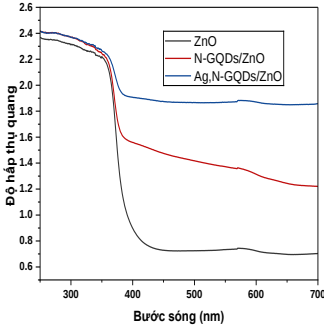


Hình 3.71. Ảnh SEM của (a) ZnO, (b) N-GQDs/ZnO, (c) Ag, N-GQDs/ZnO

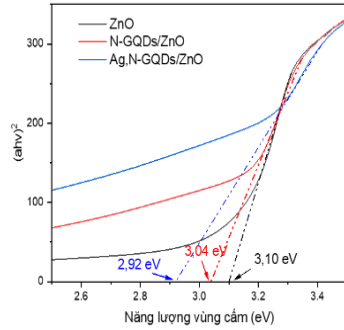
Các chấm N-GQDs đóng vai trò là tác nhân đóng nắp (capping agent) sẽ làm thay đổi hình dạng của vật liệu tạo thành. Vật liệu N-GQDs/ZnO có

cấu trúc dạng tấm (phiến), bề dày có kích thước nano mét khoảng 25 nm - 50 nm

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



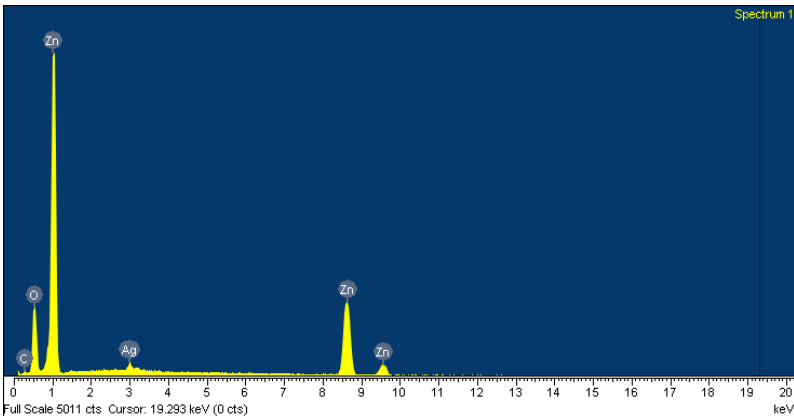
Hình 3.72. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu ZnO; N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO



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

Năng lượng vùng cấm của vật liệu ZnO, N-GQDs/ZnO và Ag, N-GQDs/ZnO lần lượt là 3,10 eV; 3,04 eV và 2,92 eV. Việc kết hợp đồng thời nano kim loại quý Ag và nano cacbon với ZnO có thể làm giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu này thấp hơn không những so với ZnO nguyên chất mà còn thấp hơn vật liệu tổ hợp N-GQDs/ZnO.

e. Phổ tán sắc năng lượng tia X của vật liệu Ag, 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

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

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.

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 cầu 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 thích hợp 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 O_2^- 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 (91,45%) cao gấp 2 lần so với TiO_2 (59,85%) 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. Việc tích hợp các thành phần này đã cải thiện đáng kể khả năng khai thác ánh sáng khả kiến, thể hiện qua sự giảm năng lượng vùng cấm xuống 2,65 eV và 2,92 eV lần lượt cho Ag,N-GQDs/ TiO_2 và Ag,N-GQDs/ ZnO . Về cơ chế, N-GQDs hoạt động như một cảm ứng quang khả kiến, trong khi nano Ag đóng vai trò là bẫy electron hiệu quả, giúp giảm tái hợp e^-/h^+ . Kết quả là, các vật liệu này đạt hiệu suất phân hủy MB dưới ánh sáng khả kiến vượt trội, lần lượt là 94,23% và 68,37%, với hằng số tốc độ phản ứng 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 TiO_2 , 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:

Cần tiếp tục nghiên cứu khả năng xúc tác quang vùng khả kiến của vật liệu Ag, N-GQDs/ TiO_2 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.

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/ TiO_2 và Ag, N-GQDs/ ZnO .

**DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN
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
<https://doi.org/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
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116607>