

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Hải Yến

**CHẾ TẠO GRAPHEN, CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHEN
VÀ ỨNG DỤNG CHÚNG ĐỂ TĂNG CƯỜNG
TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA TiO_2**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

**Ngành: Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử
Mã số: 9440127**

Hà Nội – Năm 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 1: PGS.TS. Nguyễn Cao Khang
Trường Đại học sư phạm Hà Nội
2. Người hướng dẫn 2: TS. Bùi Hùng Thắng
Viện Khoa học Vật liệu

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

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

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

Trong những thập niên gần đây, ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước do sự tồn lưu của các hợp chất hữu cơ độc hại như thuốc nhuộm công nghiệp đã và đang nổi lên như một thách thức nghiêm trọng mang tính toàn cầu. Tình trạng này không chỉ gây ảnh hưởng sâu sắc tới sức khỏe con người mà còn làm suy thoái các hệ sinh thái tự nhiên một cách nghiêm trọng. Trước thực tiễn đó, việc nghiên cứu và ứng dụng các công nghệ xử lý nước thải hiệu quả, bền vững và thân thiện với môi trường đã trở thành một trong những hướng ưu tiên hàng đầu của khoa học vật liệu và kỹ thuật môi trường hiện đại. Trong số các phương pháp xử lý nước, việc dùng các vật liệu bán dẫn có hoạt tính quang xúc tác đặc biệt là TiO_2 đã được chứng minh là một phương pháp đầy hứa hẹn nhờ khả năng tạo ra các gốc oxy hóa mạnh như $\bullet\text{OH}$ có thể phân hủy hoàn toàn các chất hữu cơ thành CO_2 và H_2O . Bên cạnh đó, TiO_2 là một vật liệu an toàn, không gây độc hại; các sản phẩm tạo ra từ quá trình phân hủy của nó cũng thân thiện với môi trường và giá thành lại tương đối thấp. Tuy nhiên, một hạn chế của TiO_2 là độ rộng vùng cấm lớn (xấp xỉ 3,2eV đối với tinh thể dạng anatase), vật liệu TiO_2 chỉ phát huy hiệu quả hoạt tính quang xúc tác khi được kích thích bởi bức xạ trong vùng tử ngoại, tuy nhiên thành phần bức xạ này chỉ chiếm khoảng 4–5% tổng phổ năng lượng mặt trời tới bề mặt Trái Đất. Do đó, khả năng ứng dụng TiO_2 trong xử lý môi trường dưới ánh sáng mặt trời bị hạn chế đáng kể. Để tận dụng hiệu quả hơn năng lượng bức xạ mặt trời, đặc biệt trong vùng ánh sáng khả kiến, một hướng tiếp cận quan trọng là giảm độ rộng vùng cấm của TiO_2 nhằm mở rộng khả năng hấp thụ quang và nâng cao hiệu suất phản ứng quang xúc tác. Bên cạnh đó, các cặp điện tử – lỗ trống tạo ra khi TiO_2 hấp thụ ánh sáng thường có xu hướng tái hợp nhanh, làm giảm hiệu suất lượng tử của quá trình. Vì vậy, nhằm nâng cao hiệu suất của quá trình quang xúc tác, cần hạn chế sự tái hợp giữa các cặp điện tử – lỗ trống và đồng thời thu hẹp độ rộng vùng cấm của vật liệu. Để khắc phục

nhược điểm trên, nhiều hướng nghiên cứu đã được triển khai như pha tạp kim loại, phi kim, hoặc kết hợp với các vật liệu dẫn điện như graphen và chấm lượng tử graphen (GQDs). Trong đó, việc hình thành tổ hợp vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ và TiO_2/GQDs đã được chứng minh hiệu quả vượt trội nhờ tăng khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến, giảm sự tái hợp điện tử – lỗ trống, nâng cao khả năng truyền tải điện tích. Đặc biệt, chấm lượng tử graphen (GQDs) là vật liệu nano thế hệ mới với đặc tính lượng tử mạnh, diện tích bề mặt lớn, khả năng phát huỳnh quang và tương thích sinh học cao. Sự kết hợp giữa TiO_2 và GQDs có thể tạo ra vật liệu tổ hợp có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy, mở ra triển vọng ứng dụng trong xử lý nước, cảm biến và lưu trữ năng lượng.

Ngoài ra, việc pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp như Fe, Co, Ni, Mn vào hệ vật liệu tổ hợp cũng có tác dụng điều chỉnh độ rộng vùng cấm do đó cải thiện hiệu suất quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời.

Xuất phát từ những ưu điểm vượt trội cũng như khả năng ứng dụng đa dạng của các vật liệu cấu trúc nano dựa trên nền TiO_2 đặc biệt là các hệ vật liệu tổ hợp như $\text{TiO}_2/\text{graphen}$, TiO_2/GQDs , và TiO_2/GQDs pha tạp với các ion kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni, Mn), chúng tôi đã lựa chọn nghiên cứu đề tài: **‘Chế tạo graphen, chấm lượng tử graphen và ứng dụng chúng để tăng cường tính chất quang xúc tác của TiO_2 ’**.

Mục tiêu luận án:

1. Chế tạo thành công các vật liệu TiO_2 , graphen, chấm lượng tử graphen (GQDs) và các hệ vật liệu tổ hợp bao gồm $\text{TiO}_2/\text{graphen}$, TiO_2/GQDs , cũng như TiO_2/GQDs pha tạp kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni, Mn) bằng các phương pháp siêu âm, thủy nhiệt, vi sóng và sol–gel. Việc nghiên cứu nhằm hướng đến tối ưu hóa cấu trúc vật liệu và cải thiện các đặc tính quang học, từ đó nâng cao hiệu quả quang xúc tác.
2. Khảo sát mối liên hệ giữa cấu trúc, hình thái, tính chất quang và hiệu suất quang xúc tác của các hệ vật liệu chế tạo được, đặc biệt trong quá trình phân

hủy xanh methylen (MB) dưới sự chiếu xạ của ánh sáng tử ngoại và ánh sáng khả kiến.

3. Đánh giá ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng giữa TiO_2 và graphene hoặc GQDs, cũng như ảnh hưởng của các nguyên tố kim loại pha tạp đến khả năng hấp thụ ánh sáng, hiệu suất phân hủy chất hữu cơ, và cơ chế phản ứng quang xúc tác.

Đối tượng nghiên cứu:

- Các vật liệu bán dẫn nano như: TiO_2 tinh thể dạng anatase, graphene, chấm lượng tử graphene (GQDs)
- Các hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen, TiO_2 /GQDs và TiO_2 /GQDs pha tạp ion kim loại (Fe, Co, Ni, Mn).

Phương pháp nghiên cứu

Luận án được tiến hành bằng phương pháp thực nghiệm và vật liệu được chế tạo từ các phương pháp như siêu âm, thủy nhiệt, vi sóng, sol-gel tại viện khoa học vật liệu và trung tâm khoa học và công nghệ nano, trường Đại học sư phạm Hà Nội.

Bố cục và nội dung của luận án

Ngoài phần mở đầu, trong đó trình bày bối cảnh, ý nghĩa khoa học và lý do lựa chọn đề tài nghiên cứu, cùng phần kết luận chung tổng hợp các kết quả đạt được, luận án được cấu trúc thành bốn chương chính như sau:

Chương 1. Tổng quan về vật liệu TiO_2 , graphene.

Chương 2. Các kỹ thuật thực nghiệm.

Chương 3. Nghiên cứu một số tính chất của vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen.

Chương 4. Chế tạo chấm lượng tử graphene, vật liệu tổ hợp TiO_2 , TiO_2 pha Fe, Co, Ni, Mn/GQDs và nghiên cứu một số tính chất của chúng.

Phần kết luận và kiến nghị trình bày khái quát những kết quả nghiên cứu đã đạt được, rút ra các kết luận mang tính khoa học và thực tiễn, đồng thời đề xuất một số định hướng nghiên cứu tiếp theo trong tương lai. Cuối

luận án là phần danh mục các công trình đã công bố liên quan trực tiếp đến nội dung nghiên cứu.

Chương 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU TiO_2 , GRAPHEN

1.1. Tổng quan về vật liệu TiO_2

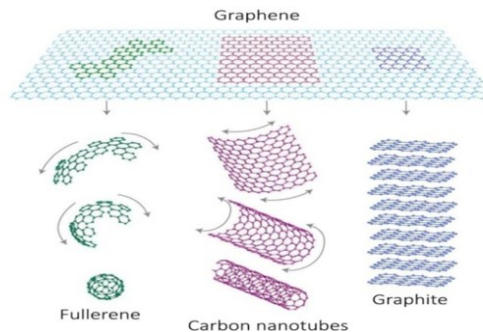
TiO_2 là một vật liệu bán dẫn phổ biến, có độ rộng vùng cấm lớn ($\sim 3,2$ eV đối với pha anatase), chủ yếu hấp thụ ánh sáng tử ngoại. Khi được chiếu sáng có năng lượng phù hợp, TiO_2 tạo ra cặp điện tử – lỗ trống (e^-/h^+), từ đó sinh ra các gốc hoạt tính mạnh như $\bullet\text{OH}$ có khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước. Tuy nhiên, nhược điểm lớn của TiO_2 là chỉ hoạt động tốt dưới tia UV (4–5% năng lượng mặt trời), tái hợp nhanh $e^-/h^+ \rightarrow$ giảm hiệu suất quang xúc tác.

Vì vậy, cần biến tính TiO_2 bằng cách kết hợp với các vật liệu dẫn điện như graphene, GQDs hoặc pha tạp kim loại, nhằm mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng và tăng hiệu suất phân hủy chất ô nhiễm.

1.2. Tổng quan về vật liệu graphene

Graphen là vật liệu hai chiều gồm một lớp nguyên tử carbon sắp xếp theo mạng lưới lục giác. Nó sở hữu độ bền cơ học cao, tính dẫn điện vượt trội, dẫn nhiệt tốt, gần như trong suốt.

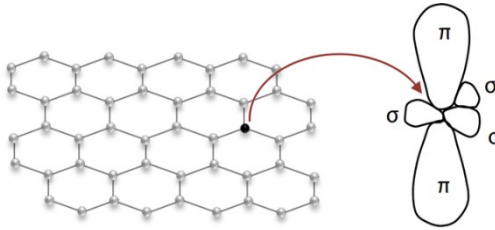
Graphen giúp tăng khả năng truyền điện tích, giảm sự tái hợp điện tử – lỗ trống khi kết hợp với $\text{TiO}_2 \rightarrow$ nâng cao hiệu suất quang xúc tác.



Hình 1.1. Dạng thù hình khác nhau của graphene.

Graphen được xem như khối cấu trúc cơ bản hình thành nên các dạng thù hình khác nhau của cacbon, chẳng hạn như fullerene, ống nano cacbon và graphit. Khi tấm graphen cuộn lại thành hình cầu, nó tạo ra fullerene (dạng không chiều 0D); khi cuộn thành dạng ống, nó hình thành ống nano cacbon (dạng một chiều 1D); còn khi các lớp graphen xếp chồng lên nhau, chúng tái tạo nên cấu trúc ba chiều của graphite (3D). Hình 1.1.

Graphen là một lớp nguyên tử cacbon xếp theo mạng lưới lục giác hai chiều với khoảng cách liên kết C–C khoảng 0,142 nm. Mỗi nguyên tử cacbon hình thành ba liên kết cộng hóa trị sp^2 rất bền trong mặt phẳng, cùng với các liên kết π từ orbital pz vuông góc tạo nên tính dẫn điện vượt trội. Cấu trúc hai chiều độc đáo này chính là nguyên nhân tạo nên tính chất cơ học, nhiệt và quang ưu việt của graphen so với các dạng thù hình khác của cacbon. Hình 1.2.



Hình 1.2. Cấu trúc graphen.

1.3. Tổng quan về vật liệu chấm lượng tử graphen (GQDs)

Chấm lượng tử graphen (GQDs) là các hạt nano graphen kích thước dưới 20 nm, thể hiện các đặc tính lượng tử như hiệu ứng giam giữ exciton và có khả năng phát quang trong dải rộng từ tử ngoại đến hồng ngoại. GQDs có tính trơ hóa học, tương thích sinh học, dễ chế tạo và độc tính thấp, phù hợp với các ứng dụng trong y sinh, năng lượng, cảm biến và xúc tác. Các tính chất quang của GQDs phụ thuộc vào kích thước hạt, nhóm chức và điều kiện tổng hợp. GQDs có thể được tổng hợp bằng các phương pháp top–down (cắt graphen) hoặc bottom–up (từ tiền chất phân tử nhỏ) như thủy nhiệt, vi sóng, hóa học và nhiệt phân. Hiệu suất quang của GQDs cao, có thể điều chỉnh

theo nhu cầu ứng dụng, đặc biệt trong xúc tác quang hóa và cảm biến. Với ưu điểm vượt trội so với các chấm lượng tử kim loại nặng, GQDs đang mở ra hướng ứng dụng rộng rãi trong công nghệ nano và môi trường.

1.4. Tổng quan về vật liệu TiO_2 /graphen

TiO_2 là vật liệu quang xúc tác mạnh nhưng bị giới hạn bởi vùng cấm rộng, chỉ hấp thụ ánh sáng tử ngoại nên hiệu suất khai thác năng lượng mặt trời còn thấp. Việc tổ hợp TiO_2 với vật liệu graphen giúp cải thiện đáng kể hiệu quả quang xúc tác nhờ ba cơ chế chính: tăng hấp phụ chất ô nhiễm, cải thiện phân tách và vận chuyển điện tích, và mở rộng phổ hấp thụ quang sang vùng khả kiến. Graphen đóng vai trò như chất nhận electron, thúc đẩy tách điện tử – lỗ trống và hạn chế tái hợp nhờ mức Fermi thấp hơn và độ linh động điện tử cao. Ngoài ra, các liên kết Ti–O–C hình thành tại vùng tiếp xúc làm thu hẹp vùng cấm năng lượng, tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng trong dải 400–410 nm. Hiệu quả xử lý chất ô nhiễm như xanh methylen của hệ TiO_2 /graphen cao hơn đáng kể so với TiO_2 đơn thuần. Tính chất quang xúc tác của hệ vật liệu phụ thuộc mạnh vào phương pháp tổng hợp như sol–gel, thủy nhiệt, vi sóng và nguồn tiền chất sử dụng.

Kết luận chương 1

Chương này tổng quan các nghiên cứu về TiO_2 , graphen, GQDs và vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen nhằm cải thiện hiệu suất quang xúc tác. TiO_2 có hoạt tính quang mạnh nhưng bị giới hạn bởi vùng hấp thụ tử ngoại, trong khi graphen và GQDs mang lại khả năng dẫn điện, phát quang và hấp phụ cao. Sự kết hợp giữa TiO_2 và graphen giúp mở rộng phổ hấp thụ ánh sáng, tăng hiệu quả phân tách điện tích và nâng cao khả năng xử lý chất ô nhiễm. Luận án tập trung vào chế tạo và khảo sát đặc tính của vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen phục vụ xử lý môi trường.

Chương 2. CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

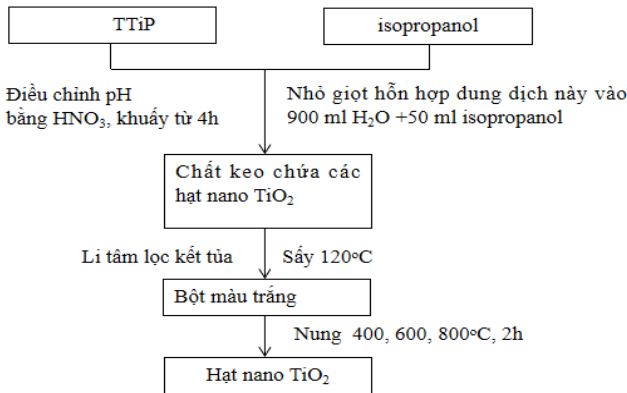
2.1. Quy trình chế tạo mẫu.

2.1.1. Quy trình chế tạo vật liệu TiO_2

TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, sử dụng tiền chất Ti(OC₃H₇)₄ (TTIP). Quy trình gồm các bước:

Thủy phân TTIP trong môi trường acid hoặc bazơ.

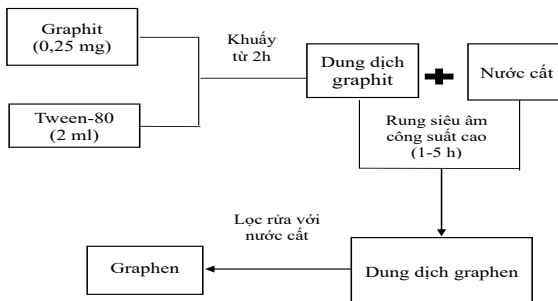
Ủ gel và nung ở các nhiệt độ từ 400–800 °C để tạo các pha anatase và rutile.



Hình 2.1. Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu nano TiO₂

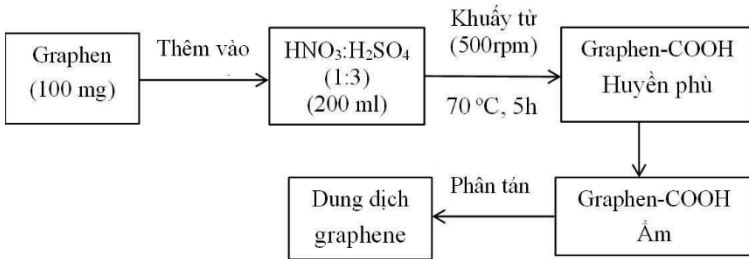
2.1.2. Quy trình chế tạo graphen

Graphen được chế tạo từ graphite bằng phương pháp siêu âm công suất lớn. Graphit được phân tán trong dung môi, xử lý bằng máy siêu âm tần số cao. Các lớp graphen tách ra từ graphite sau nhiều giờ siêu âm.



Hình 2.2. Quy trình chế tạo graphene từ graphite bằng phương pháp siêu âm mật độ công suất lớn

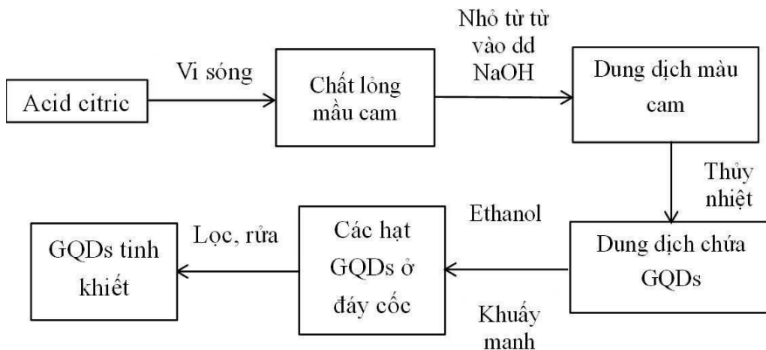
Graphen được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa từ thanh graphite tinh khiết và sau đó được biến tính nhóm -COOH để cải thiện khả năng phân tán trong dung môi. Quá trình biến tính được thực hiện bằng cách xử lý graphen với dung dịch axit $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3) ở 70°C trong 5 giờ. Sản phẩm sau khi lọc đến pH trung tính có thể phân tán tốt hoặc được làm khô trong không khí.



Hình 2.3. Sơ đồ quy trình biến tính graphen

2.1.3. Quy trình chế tạo GQDs

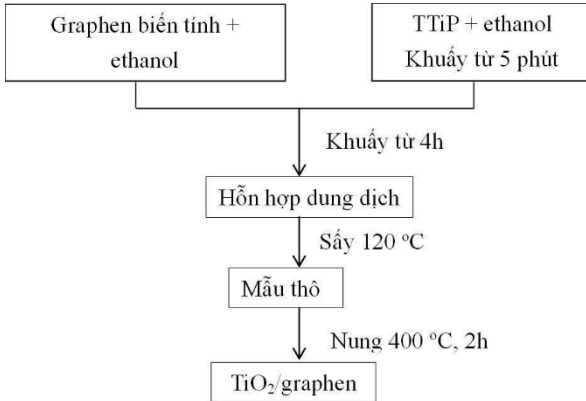
GQDs được tổng hợp từ axit xitric (CA) bằng: Phản ứng nhiệt phân dưới vi sóng, sau đó Xử lý thủy nhiệt ở 220°C trong 16 giờ. Điều kiện tối ưu: công suất 800 W, pH = 11.



Hình 2.4. Quy trình chế tạo GQDs.

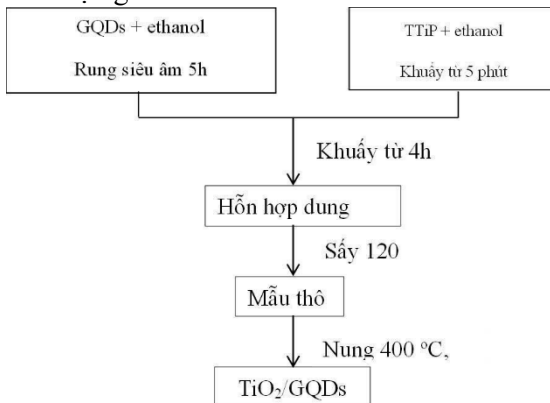
2.1.4. Quy trình chế tạo tổ hợp vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ và TiO_2/GQDs

$\text{TiO}_2/\text{graphen}$: trộn các thành phần theo tỷ lệ, dùng siêu âm hỗ trợ phân tán, sau đó sấy và nung nhẹ Hình 2.5.



Hình 2.5. Quy trình chế tạo tổ hợp vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$.

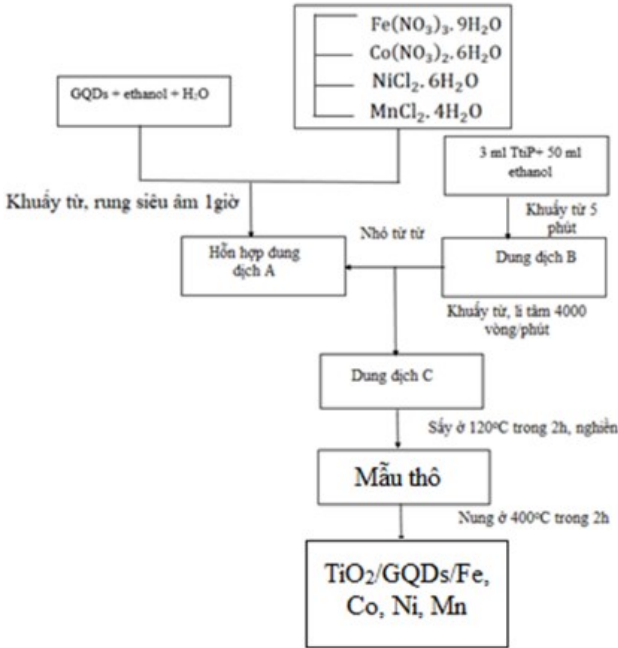
TiO_2/GQDs : tương tự, GQDs được thêm vào dung dịch chứa tiền chất TiO_2 trước khi tạo gel Hình 2.6.



Hình 2.6. Quy trình chế tạo tổ hợp vật liệu TiO_2/GQDs .

2.1.5. Quy trình chế tạo tổ hợp vật liệu TiO_2/GQDs (1:20) pha tạp Fe, Co, Ni, Mn

Các muối kim loại được thêm vào hỗn hợp TiO_2/GQDs theo tỷ lệ khối lượng khác nhau (4–12%). Mục tiêu: điều chỉnh vùng cấm, tăng hoạt tính xúc tác.



Hình 2.7. Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs (1:20) pha tạp Fe, Co, Ni, Mn.

2.1.6. Quy trình xử lý xanh methylen

Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá thông qua khả năng phân hủy dung dịch xanh methylen (10 ppm) dưới chiếu sáng, sử dụng mẫu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$. Quá trình thử nghiệm gồm giai đoạn hấp phụ trong bóng tối, chiếu sáng từng giờ, lấy mẫu định kỳ và đo phổ hấp thụ để xác định nồng độ MB còn lại. Các mẫu được xử lý ly tâm trước khi đo để loại bỏ kết tủa.

2.2. Các phương pháp khảo sát cấu trúc và tính chất vật liệu

Nhiễu xạ tia X (XRD) xác định pha tinh thể, kích thước hạt nano. Phương pháp Raman nhằm phân tích cấu trúc carbon, xác định graphen và

GQDs. Đo phổ hấp thụ để tính độ rộng vùng cấm. Phổ FTIR: phân tích nhóm chức và liên kết hóa học. Phổ huỳnh quang PL đánh giá sự tái hợp điện tử – lỗ trống. Phương pháp BET xác định diện tích bề mặt riêng và kích thước mao quản. SEM khảo sát hình thái học, kích thước hạt. Thế zeta đánh giá độ ổn định phân tán trong dung dịch.

Kết luận chương 2

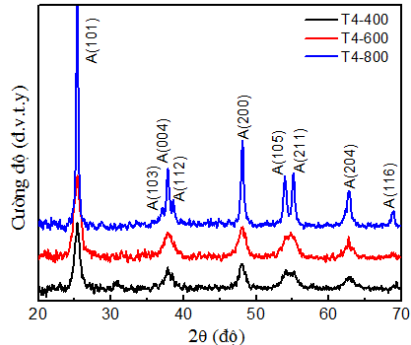
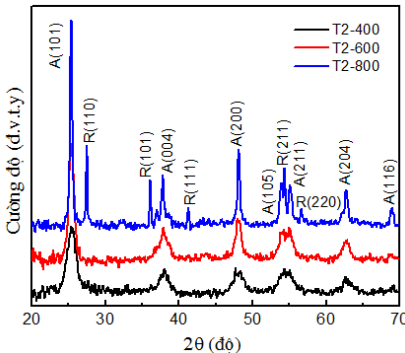
Chúng tôi đã lựa chọn các phương pháp tổng hợp đơn giản, phù hợp với điều kiện kỹ thuật và kinh tế tại phòng thí nghiệm ở Việt Nam để chế tạo các vật liệu TiO_2 , graphene, GQDs và các tổ hợp liên quan. Các quy trình này đảm bảo chất lượng mẫu đáp ứng yêu cầu nghiên cứu cơ bản. Các phép đo như SEM, BET, FTIR, XRD, Raman và phổ hấp thụ được sử dụng để phân tích đặc trưng cấu trúc, quang và quang xúc tác của vật liệu và đều có thể thực hiện trong nước.

Chương 3. NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP TiO_2 /GRAPHEN

3.1. Vật liệu TiO_2

3.1.1. Cấu trúc tinh thể của TiO_2

TiO_2 thu được có pha anatase chủ yếu, tùy thuộc vào pH và nhiệt độ nung. Nhiệt độ nung cao ($800\text{ }^\circ\text{C}$) làm tăng tỷ lệ rutile. Pha anatase có hoạt tính quang xúc tác cao hơn rutile.



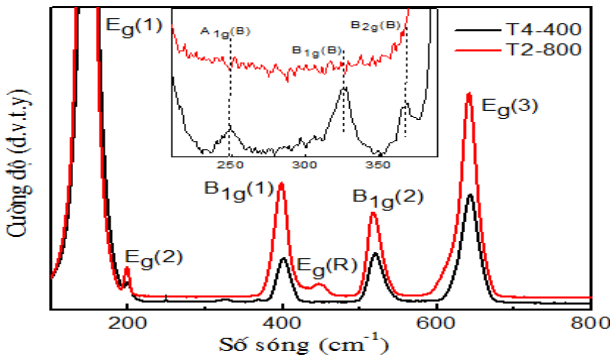
Hình 3.1. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu TiO_2 được tổng hợp trong môi trường có pH = 2 và nung ở các nhiệt độ 400 °C, 600 °C, 800 °C.

Hình 3.2. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu TiO_2 được tổng hợp trong môi trường có pH = 4 và nung ở các nhiệt độ 400 °C, 600 °C, 800 °C.

Giải đồ nhiễu xạ tia X cho thấy pH và nhiệt độ nung ảnh hưởng rõ rệt đến cấu trúc và sự chuyển pha của TiO_2 . Ở pH = 2, nung 800 °C dẫn đến chuyển pha từ anatase sang rutile; trong khi ở pH = 4, rutile không hình thành dù cùng nhiệt độ. Đặc biệt, pha brookite chỉ xuất hiện ở pH = 4 và nhiệt độ thấp (400 °C), cho thấy điều kiện tổng hợp quyết định pha tinh thể. Hình 3.1 và 3.2 minh họa các pha anatase, brookite, rutile được xác định bằng nhiễu xạ tia X. Kích thước hạt, tính bằng công thức Debye-Scherrer, dao động 6nm–26 nm; hằng số mạng ổn định giữa các mẫu. Khớp hàm Pseudo-Voigt cho thấy mẫu T4-400 chứa 26,23% brookite, còn T2-800 chứa 23% rutile. Sự khác biệt này ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất quang xúc tác, đặc biệt trong vùng ánh sáng khả kiến.

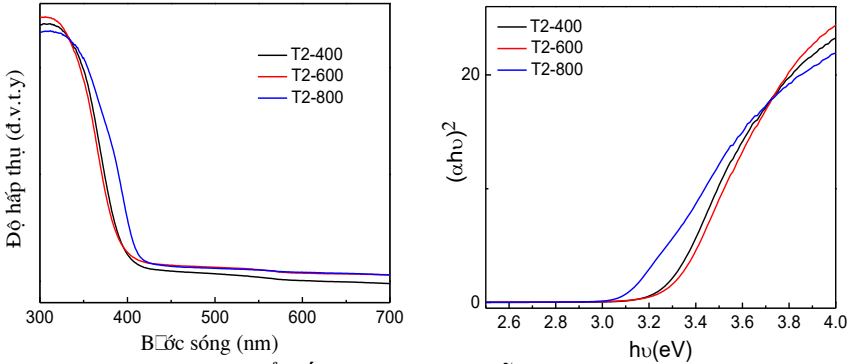
3.1.2. Phổ Raman và phổ hấp thụ của vật liệu TiO_2

Phổ Raman của mẫu T4-400 cho thấy các mode dao động đặc trưng của pha anatase và một số đỉnh yếu trong vùng 220–380 cm^{-1} xác nhận sự hiện diện của pha brookite, phù hợp với kết quả nhiễu xạ tia X. Mẫu T2-800 thể hiện các đỉnh Raman đặc trưng của pha anatase và thêm một đỉnh yếu tại 448 cm^{-1} , đặc trưng cho pha rutile. Các đỉnh Raman liên quan đến liên kết Ti–Ti và Ti–O giúp khẳng định cấu trúc và sự phối hợp pha trong các mẫu TiO_2 chế tạo.



Hình 3.3. Phổ tán xạ Raman của mẫu T4-400 và T2-800.

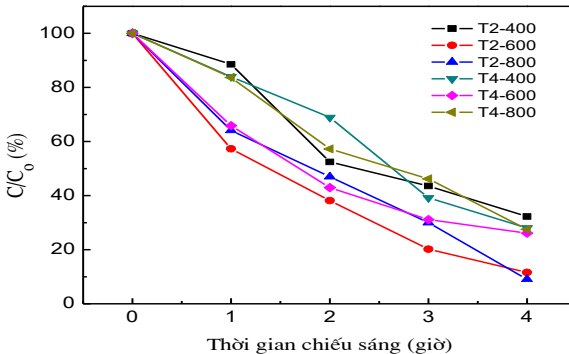
Phổ hấp thụ của các mẫu TiO_2 cho thấy khả năng hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại, và độ rộng vùng cấm (Eg) được xác định bằng phương pháp ngoại suy đồ thị Tauc. Mẫu T2-400 và T2-600 có Eg xấp xỉ nhau ($\sim 3,2$ eV) do cùng thuộc pha anatase, trong khi mẫu T2-800 có Eg giảm xuống 3,1 eV do có thêm pha rutile. Sự dịch bờ hấp thụ về phía bước sóng dài ở T2-800 phản ánh ảnh hưởng của chuyển pha đến tính chất quang học.



Hình 3.4. Phổ hấp thụ của các mẫu TiO_2 (a) theo bước sóng và (b) theo năng lượng.

3.1.3. Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO_2

Hiệu suất quang xúc tác của các mẫu TiO_2 được đánh giá qua khả năng phân hủy xanh methylen(MB) dưới chiếu xạ tử ngoại, cho thấy tất cả mẫu đều có khả năng phân hủy rõ rệt theo thời gian chiếu sáng.



Hình 3.5. Kết quả xử lý xanh methylen theo thời gian của các mẫu TiO_2 .

Mẫu T2-800 đạt hiệu suất phân hủy cao nhất (90%), nhờ có sự hiện diện đồng thời của pha anatase và rutile. Sự kết hợp đa pha giúp giảm tái hợp cặp e^-/h^+ và tăng cường hình thành các gốc oxi hóa mạnh như $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$. MB là hợp chất hữu cơ khó phân hủy, nên kết quả này chứng minh hiệu quả quang xúc tác cao của vật liệu tổng hợp.

3.2. Vật liệu graphen

3.2.1. Hình thái bề mặt

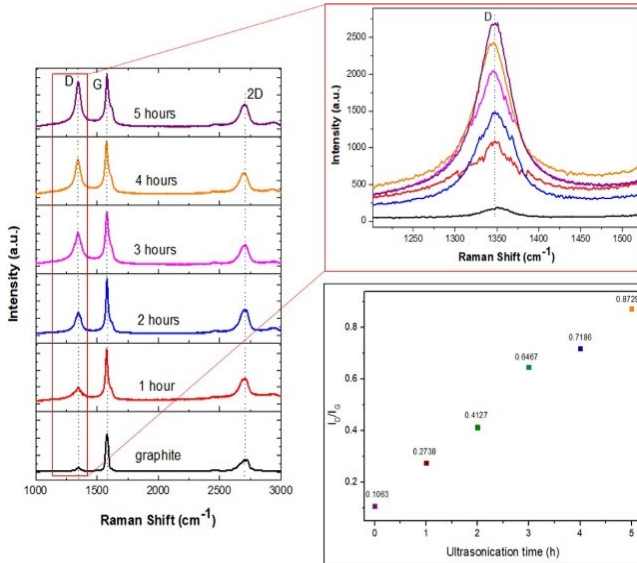
Hình ảnh FESEM cho thấy kích thước vảy graphite giảm dần và đồng đều hơn khi tăng thời gian xử lý siêu âm từ 1 đến 5 giờ. Sau 5 giờ, vật liệu thu được là graphen có số lớp ít, chứng minh hiệu quả của phương pháp siêu âm công suất cao trong việc tách lớp graphite. Cơ chế tách lớp được giải thích bởi hiện tượng tạo và vỡ bong bóng chân không siêu nhỏ trong môi trường chất lỏng, làm phá vỡ liên kết Van der Waals giữa các lớp.

3.2.2. Raman, kích thước hạt và độ ổn định

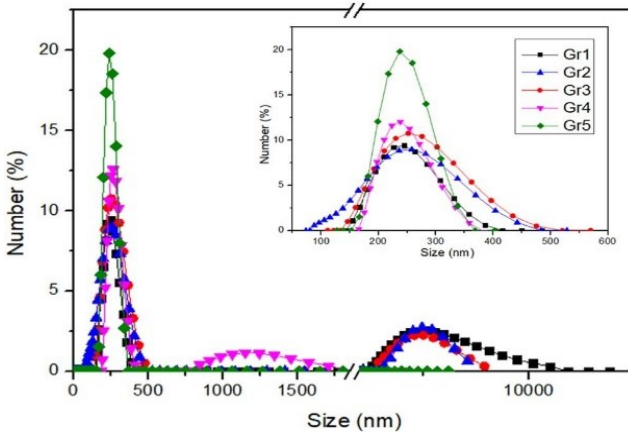
Phổ Raman cho thấy các đỉnh đặc trưng của graphen, trong đó đỉnh 2D trở nên đối xứng và tỷ lệ I_{2D}/I_G đạt 0,46 sau 5 giờ siêu âm, xác nhận sự hình thành graphen nhiều lớp (trên 5 lớp). Tỷ lệ I_D/I_G tăng theo thời gian siêu âm phản ánh sự gia tăng rối loạn cấu trúc do khuyết tật, tuy nhiên các thông số L_a , L_D và n_D cho thấy mật độ khuyết vẫn ở mức thấp ($1,4\text{--}2,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). Điều này chứng minh rằng graphen thu được có cấu trúc ổn định và ít bị ảnh hưởng bởi biến tính bề mặt.

Phân tích phân bố kích thước và thế zeta cho thấy siêu âm 5 giờ là điều kiện tối ưu để thu được graphen phân tán tốt, ổn định với kích thước chủ yếu trong khoảng 200–400 nm và độ dày trung bình $\sim 3,27$ nm (dưới 10 lớp). Kết quả FESEM và TEM khẳng định các mảnh graphen ít lớp có mép sắc nét và mật độ khuyết thấp. Giá trị thế zeta đạt ~ 30 mV và mẫu vẫn ổn định sau 5

thăng lưu trữ, chứng minh độ ổn định vật lý cao. Hiệu suất tách lớp đạt trung bình 81,5% qua 5 lần lặp, cho thấy phương pháp có độ tin cậy và khả năng ứng dụng thực tiễn cao.



Hình 3.6. Phổ Raman của graphit với các thời gian siêu âm khác nhau.

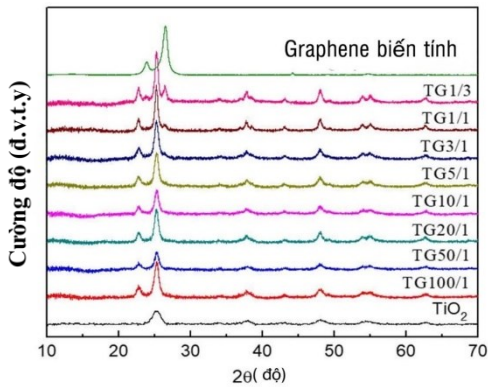


Hình 3.7. Phân bố kích thước của graphene tại các thời gian siêu âm khác nhau

3.3. Hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen

3.3.1. Cấu trúc và hình thái

Giản đồ XRD của các mẫu TiO_2 /graphen xác nhận sự tồn tại của pha anatase và đỉnh (002) của graphen ở các mẫu có hàm lượng graphen cao. Quá trình nung ở 400°C giúp khử GO thành graphen, cải thiện cấu trúc và tính dẫn điện của vật liệu. Đỉnh nhiễu xạ tại $\sim 43^\circ$ cho thấy có thể còn sót lại một lượng nhỏ graphite chưa bóc tách hoàn toàn.



Hình 3.8. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của tổ hợp các mẫu TiO_2 /graphen.

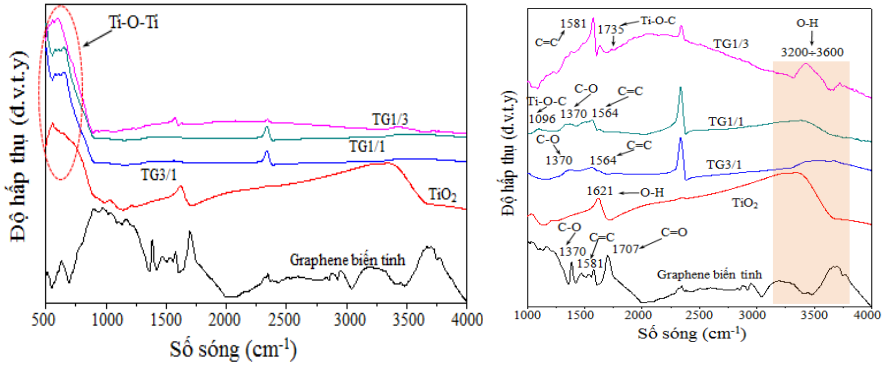
Ảnh SEM của các mẫu tổ hợp TiO_2 /graphen cho thấy các hạt TiO_2 hình cầu có kích thước trung bình 20–30 nm phân bố trên bề mặt graphen, chứng tỏ sự kết dính tốt giữa hai pha. Kích thước quan sát được lớn hơn giá trị tính từ XRD, cho thấy cấu trúc đa tinh thể của TiO_2 . Mẫu TG10/1 có hiện tượng kết tụ do hàm lượng graphen thấp không đủ phân tán hạt TiO_2 . Điều này cho thấy tỷ lệ TiO_2 :graphen ảnh hưởng đến sự phân bố và ổn định cấu trúc của vật liệu tổ hợp.

3.3.2. Phân tích FTIR, UV-VIS, PL

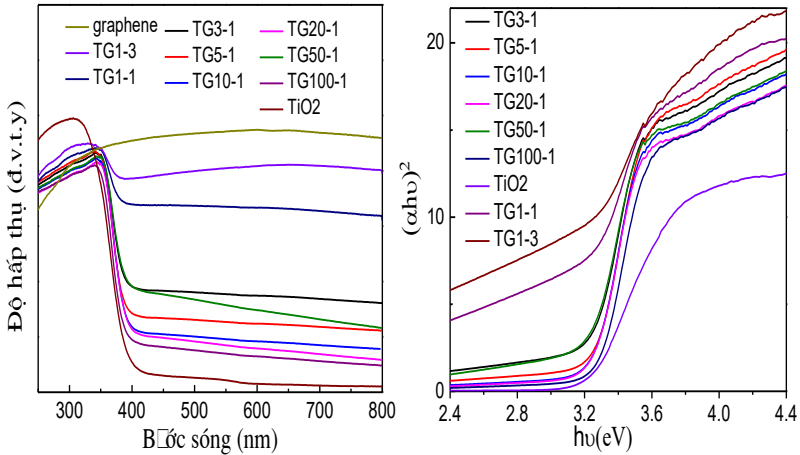
FTIR: xuất hiện các đỉnh C=C, C–O, Ti–O xác nhận liên kết TiO_2 –graphen.

UV-Vis: tổ hợp hấp thụ tốt hơn trong vùng khả kiến.

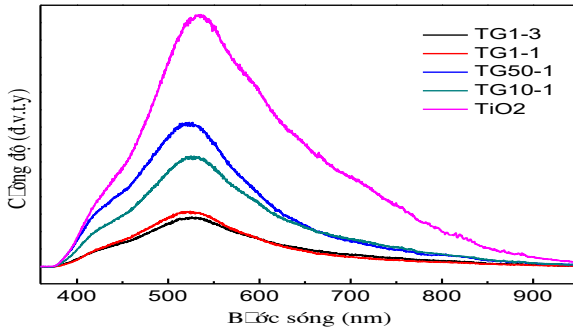
PL: cường độ phát xạ giảm $\rightarrow$ giảm tái hợp e^-/h^+ .



Hình 3.9. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của các mẫu TiO_2 , graphen biến tính, và tổ hợp TiO_2 /graphen được ghi nhận trong hai dải bước sóng: (a) từ 500–4000 nm, và (b) trong khoảng 1000–4000 nm.



Hình 3.10. Phổ hấp thụ theo bước sóng và theo năng lượng của hệ mẫu TiO_2 /graphen.



Hình 3.11. Phổ huỳnh quang của vật liệu TiO_2 và $\text{TiO}_2/\text{graphen}$.

3.3.3. Tính chất quang xúc tác của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$

Hiệu suất quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến của các mẫu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ vượt trội so với TiO_2 đơn thuần, trong đó mẫu TG1/3 đạt hiệu quả cao nhất với nồng độ MB còn lại chỉ 47,23% sau 4 giờ. Sự kết hợp với graphene giúp tăng cường hấp phụ, dẫn điện và kéo dài thời gian sống của các điện tích nhờ giảm tái hợp điện tử–lỗ trống. Nguồn sáng sử dụng là đèn dây tóc 100 W, phù hợp để mô phỏng điều kiện ánh sáng thực tế. Cơ chế tăng hiệu quả được lý giải do graphene đóng vai trò chất nhận electron, hỗ trợ quá trình phân tách điện tích hiệu quả hơn trong hệ vật liệu.

Kết luận chương 3

Chương này trình bày quá trình chế tạo và đánh giá hệ vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ nhằm nâng cao hiệu quả quang xúc tác dưới ánh sáng nhìn thấy. TiO_2 và graphene được tổng hợp thành công với cấu trúc và tính chất tối ưu, trong đó graphene giúp giảm vùng cấm năng lượng và cải thiện khả năng tách cặp electron–lỗ trống. Mẫu tổ hợp TG1/3 cho hiệu suất quang xúc tác cao nhất với khả năng phân hủy MB đạt 52,77% sau 4 giờ chiếu sáng. Kết quả khẳng định tiềm năng ứng dụng của vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ trong xử lý ô nhiễm môi trường bằng ánh sáng tự nhiên.

Chương 4. CHẾ TẠO CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHEN, VẬT LIỆU TỔ HỢP TiO_2 , TiO_2 PHA Fe, Co, Ni, Mn/GQDs VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT QUANG CỦA CHÚNG

4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của quy trình chế tạo lên tính chất quang của chấm lượng tử graphen

Chấm lượng tử graphen (GQDs) được chế tạo từ axit citric bằng phương pháp vi sóng kết hợp thủy nhiệt, với các điều kiện tối ưu gồm: công suất vi sóng 800 W trong 4 phút, pH = 11, nhiệt độ thủy nhiệt 220 °C và thời gian 16 giờ. Các yếu tố này ảnh hưởng rõ rệt đến cường độ và vị trí phát xạ huỳnh quang của GQDs. Cường độ huỳnh quang tăng theo pH và thời gian phản ứng, đạt giá trị cao nhất trong môi trường kiềm và tại thời điểm 16 giờ. Kết quả thu được cung cấp nền tảng cho việc điều chỉnh tính chất quang học của GQDs phục vụ các ứng dụng cảm biến và quang xúc tác.

Các điều kiện để chế tạo GQDs có tính phát xạ huỳnh quang mạnh nhất

- Vi sóng acid citric trong 4 phút ở công suất $P = 800 \text{ W}$
- Điều kiện dung môi NaOH chứa GQDs là pH = 11
- Nhiệt độ thủy nhiệt $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$
- Thời gian thủy nhiệt $t = 16\text{h}$

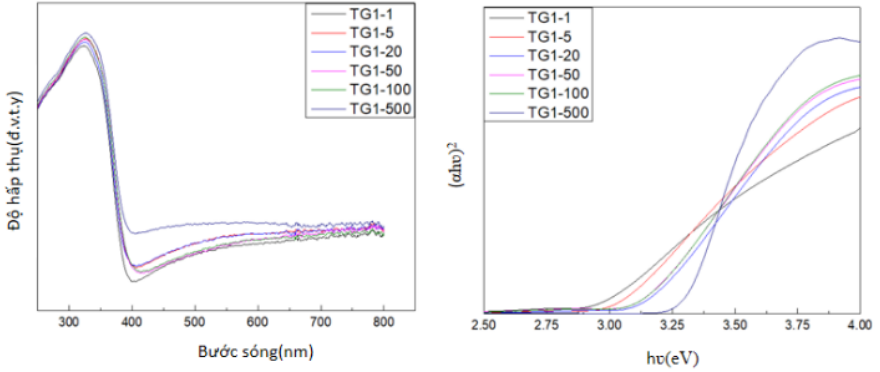
4.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng giữa TiO_2 với GQDs lên tính chất quang xúc tác của vật liệu tổ hợp TiO_2 /GQDs

4.2.1. Phổ hấp thụ và Raman

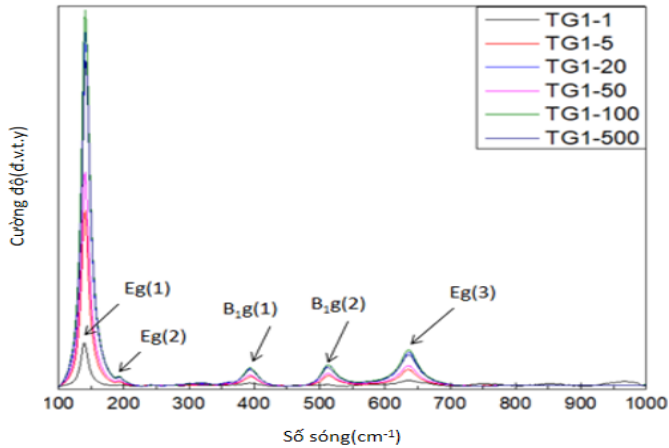
Các mẫu TiO_2 /GQDs được tổng hợp theo các tỉ lệ mol khác nhau cho thấy phổ hấp thụ UV-Vis có sự dịch chuyển nhẹ bờ hấp thụ so với TiO_2 tinh khiết, chủ yếu vẫn nằm quanh 400 nm. Độ rộng vùng cấm E_g của các mẫu tổ hợp giảm nhẹ, đáng kể nhất ở mẫu TG1/1 với $E_g = 2,88 \text{ eV}$. Kết quả cho thấy GQDs có ảnh hưởng rõ rệt đến đặc tính điện tử, góp phần thu hẹp vùng cấm của vật liệu tổ hợp Hình 4.1.

Phổ Raman của các mẫu TiO_2 /GQDs cho thấy rõ các đỉnh đặc trưng của pha anatase, với các mode dao động liên quan đến liên kết Ti-Ti và Ti-

O. Đặc biệt, cường độ đỉnh $E_g(1)$ ($\sim 147\text{ cm}^{-1}$) thay đổi theo tỉ lệ GQDs, mạnh nhất ở mẫu TG1-500 và yếu nhất ở TG1-1, cho thấy ảnh hưởng rõ rệt của GQDs đến cấu trúc mạng tinh thể. Kết quả xác nhận GQDs đã được tổ hợp thành công vào hệ vật liệu TiO_2 Hình 4.2.



Hình 4.1. Phổ hấp thụ và năng lượng của các tổ hợp TiO_2/GQDs với tỉ lệ khác nhau.



Hình 4.2. Phổ Raman của các tổ hợp TiO_2/GQDs với tỉ lệ khác nhau.

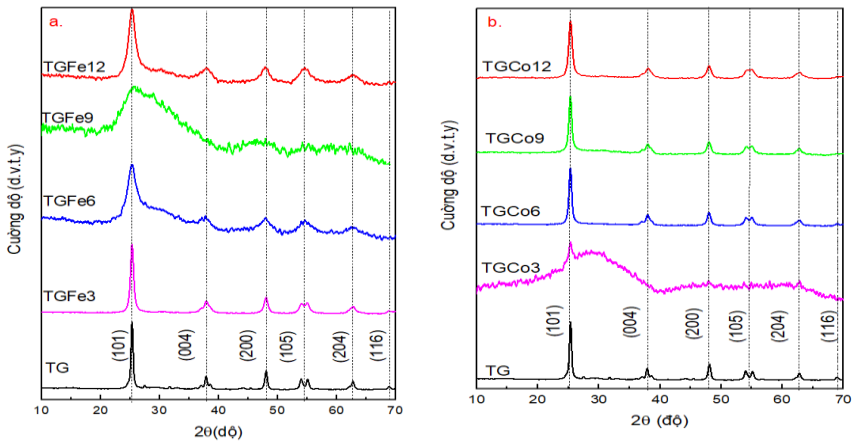
4.2.2. Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO_2/GQDs

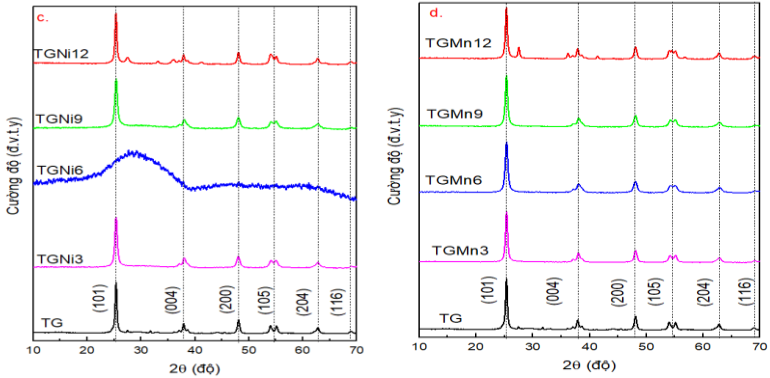
Khả năng quang xúc tác của các mẫu TiO_2/GQDs được cải thiện rõ rệt dưới ánh sáng khả kiến so với TiO_2 tinh khiết, trong đó mẫu TG-20 cho hiệu suất cao nhất với nồng độ MB còn lại sau 4 giờ là 65,23%. GQDs đóng vai trò tăng cường hấp phụ, dẫn điện và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân tách điện tích. Các electron kích thích từ vùng dẫn của TiO_2 dễ dàng chuyển sang GQDs, giúp giảm tái hợp electron–lỗ trống. Kết quả cho thấy sự phối hợp giữa TiO_2 và GQDs nâng cao hiệu quả xử lý ô nhiễm trong điều kiện ánh sáng khả kiến.

4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng giữa TiO_2/GQDs và khối lượng kim loại Fe, Co, Ni, Mn pha tạp lên tính chất quang xúc tác của vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs

4.3.1. Cấu trúc và hình thái học

XRD và BET cho thấy sự thay đổi cấu trúc tinh thể và tăng diện tích bề mặt. Pha tạp giúp tạo nhiều tâm hoạt hóa và cải thiện quang hấp thụ.





Hình 4.3. Phổ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu: (a) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, (b) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Co}$, (c) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Ni}$, (d) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$.

Các vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs pha tạp Fe, Co, Ni, Mn được tổng hợp thành công và giữ nguyên pha anatase của TiO_2 , theo xác nhận từ phổ XRD và Raman. Phép đo BET cho thấy các mẫu có diện tích bề mặt lớn và cấu trúc mao quản trung bình, giúp tăng khả năng hấp phụ. Phổ FTIR cho thấy sự hình thành liên kết Ti–O–C, khẳng định sự có mặt của GQDs và các nhóm chức hóa học trên bề mặt. Phổ hấp thụ UV–Vis chỉ ra rằng việc pha tạp kim loại làm giảm độ rộng vùng cấm Eg, đặc biệt ở hàm lượng 12%, góp phần mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Hiệu suất quang xúc tác được cải thiện rõ rệt ở các mẫu pha tạp Fe và Co, với nồng độ MB còn lại sau 4 giờ chỉ khoảng 65%, thấp hơn so với mẫu TiO_2/GQDs không pha tạp. Sự kết hợp giữa GQDs và kim loại chuyển tiếp giúp giảm tái hợp điện tử–lỗ trống, nâng cao hiệu quả xử lý ô nhiễm bằng ánh sáng khả kiến.

Kết luận chương 4

Hệ vật liệu nano TiO_2/GQDs và TiO_2/GQDs pha tạp Fe, Co, Ni, Mn đã được chế tạo thành công với điều kiện tối ưu, cho độ ổn định và tính phát quang cao. Việc pha tạp kim loại giúp giảm độ rộng vùng cấm và tăng khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Đặc biệt, các mẫu pha Fe và Co ở tỉ lệ 12% cho hiệu suất quang xúc tác cao nhất nhờ hiệu ứng bẫy điện tử và giảm tái hợp e^-/h^+ . Kết quả cho thấy hệ vật liệu này rất tiềm năng cho ứng dụng xử lý ô nhiễm môi trường bằng ánh sáng khả kiến.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Luận án tập trung nghiên cứu chế tạo, đặc trưng và đánh giá hệ vật liệu nano TiO_2/GQDs và TiO_2/GQDs pha tạp Fe, Co, Ni, Mn nhằm nâng cao hiệu quả quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến. Graphen chế tạo thành công từ graphit bằng thiết bị siêu âm mật độ công suất lớn, cho hiệu quả tách lớp cao và thân thiện với môi trường. GQDs được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân axit citric với vi sóng 800 W trong 4 phút, thủy nhiệt 220°C trong 16 giờ, ở pH = 11, cho vật liệu có kích thước đồng đều và phát quang mạnh. Việc tổ hợp GQDs giúp giảm độ rộng vùng cấm TiO_2 từ 3,22 eV xuống 3,05 eV và mở rộng phổ hấp thụ sang vùng ánh sáng nhìn thấy. Các kỹ thuật Raman, FTIR, XRD xác nhận sự hiện diện của GQDs và cấu trúc anatase ổn định. Khi pha tạp kim loại, đặc biệt là Fe và Co ở tỷ lệ 12%, Eg giảm mạnh (còn 2,42 eV và 2,97 eV) và diện tích bề mặt tăng. Phổ hấp thụ UV-Vis và kết quả BET cho thấy các vật liệu pha tạp có khả năng hấp thụ quang tốt và giàu khuyết tật có lợi. Kết quả thử nghiệm phân hủy MB cho thấy mẫu TiO_2/GQDs tỷ lệ 1:20 đạt hiệu suất cao nhất. Các mẫu pha Fe, Co cho hiệu quả xử lý MB sau 4 giờ tốt hơn TiO_2 tinh khiết, nhờ GQDs nhận electron và ion kim loại tạo bẫy điện tử. Cơ chế xúc tác dựa trên sự cải thiện tách điện tử-lỗ trống và kéo dài thời gian sống điện tích. Hệ vật liệu đảm bảo bền hóa học và hiệu quả cao dưới ánh sáng mặt trời. Các đề xuất mở rộng gồm nghiên cứu hiệu quả với các chất ô nhiễm khác và kết hợp công nghệ xử lý tiên tiến. Ngoài ra, cần thử nghiệm ứng dụng thực tế và phát triển vật liệu tích hợp đa chức năng như cảm biến, lưu trữ năng lượng.

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN LIÊN QUAN

ĐỀ LUẬN ÁN

1. **Yen Hai Nguyen**, Phuong Thi Mai, Nghia Phan Trong Nguyen, Hau Van Tran, Hien Thi Minh Nguyen, Anh Thi Van Nguyen, Dung Viet Nguyen, Phuong Dinh Doan, Minh Ngoc Phan and Thang Hung Bui, 2024, Fabrication of graphen from graphite using high – powered ultrasonic vibrators, *Materials Research Express*, 11, 025006.
2. Le Xuan Hung, **Nguyen Hai Yen**, Trinh Thi Hue, Dao Nguyen Thuan, Pham Nam Thang, Vu Thi Hong Hanh, Vu Cam Nhung, Julien Laverdant, Nguyen Thi Mai Huong and Pham Thu Nga, 2022, Fabrication and optical properties of sulfur and nitrogen doped graphene quantum dots by the microwave–hydrothermal approach, *Journal of Nanoparticle Research*, 24, 206.
3. **Nguyễn Hải Yến**, Mai Thị Phượng, Trần Văn Hậu, Nguyễn Cao Khang, Nguyễn Việt Dũng, Nguyễn Thị Ngọc Tú, Âu Thị Hằng, Tô Anh Đức, Phạm Văn Trình, Đoàn Đình Phương, Phan Ngọc Minh, Vũ Thị Thu Hà và Bùi Hùng Thắng, 2022, Nghiên cứu chế tạo vật liệu graphen từ graphit bằng thiết bị rung siêu âm công suất lớn, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Nhiệt đới*, 28, tr.113-121.
4. **Nguyễn Hải Yến**, Nguyễn Mạnh Hùng, Đào Việt Thắng, Phạm Lan Hương, Trần Thị Châm, Bùi Hùng Thắng, Nguyễn Cao Khang, 2021, Nghiên cứu chế tạo vật liệu chấm lượng tử Graphen, *Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc – SPMS 2021*, 2, tr. 989-992.
5. Le Xuan Hung, Pham Nam Thang, Dao Nguyen Thuan, Julien Laverdant, **Nguyen Hai Yen**, Phan Ngoc Hong, Trinh Thi Hue and Pham Thu Nga, 202, Synthesis, characterization and optical properties of heteroatom doping of graphen quantum dots, *Advances in Optics, photonics, Spectroscopy & Applications XI*, tr.110-116.
6. Le Xuan Hung, Trinh Thi Hue, **Nguyen Hai Yen**, Pham Nam Thang, Dao Nguyen Thuan, Julien Laverdant, Vu Cam Nhung and Pham Thu Nga, 2021, Doped graphen quantum dots: fabrication methods, optical properties and application prospects, *The 10th international workshop on advanced materials science and nanotechnology*, tr. 115-122.