

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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội – 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu quang học, quang điện tử và quang tử

Mã số: 9440127

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

PGS.TS. Nguyễn Cao Khang

TS. Bùi Hùng Thắng

Hà Nội – 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: **“Chế tạo Graphen, chấm lượng tử Graphen và ứng dụng chúng để tăng cường tính chất quang xúc tác của TiO_2 ”** là công trình nghiên cứu của tôi thực hiện 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 luận án khác. 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, tháng năm 2025

Tác giả luận án

Nguyễn Hải Yến

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới hai thầy hướng dẫn khoa học, PGS.TS. Nguyễn Cao Khang và TS. Bùi Hùng Thắng, những người đã luôn tận tâm đồng hành, định hướng chuyên môn và hỗ trợ tôi nhiệt tình trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Tôi trân trọng gửi lời cảm ơn tới Ban Lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ, Ban Lãnh đạo Viện Khoa học vật liệu, Khoa Khoa học vật liệu và Năng lượng, Trung tâm Khoa học và Công nghệ nano, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ tôi hoàn thành luận án này.

Tôi xin cảm ơn các cán bộ Phòng Đào tạo cùng các đơn vị chức năng của Học viện đã tạo điều kiện thuận lợi, hỗ trợ tôi trong suốt quá trình hoàn thành các học phần và thủ tục liên quan đến luận án.

Tôi đặc biệt cảm ơn PGS.TS Phạm Thu Nga vì sự hướng dẫn tận tình và những đóng góp quý báu về chuyên môn trong suốt thời gian tôi thực hiện đề tài nghiên cứu.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các cô chú, anh chị em đồng nghiệp tại Phòng Vật liệu và Ứng dụng Quang sợi đã luôn đồng hành, động viên và hỗ trợ tôi cả về chuyên môn lẫn tinh thần trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Sau cùng, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới gia đình – điểm tựa vững chắc đã luôn bên tôi, sẻ chia, khích lệ và tiếp thêm sức mạnh để tôi vượt qua mọi thử thách trong hành trình hoàn thành luận án này.

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Tác giả luận án

Nguyễn Hải Yến

MỤC LỤC

	Trang
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU TiO_2 , GRAPHEN	5
1.1. Tổng quan về vật liệu TiO_2	5
1.1.1. Cấu trúc tinh thể của TiO_2	5
1.1.2. Tính chất quang của TiO_2	7
1.1.3. Cơ chế quang xúc tác của vật liệu TiO_2	8
1.2. Tổng quan về vật liệu graphen	10
1.2.1. Lịch sử khám phá ra graphen	10
1.2.2. Cấu trúc của vật liệu graphen	12
1.2.3. Một số tính chất của vật liệu graphen	13
1.2.3.1. Tính chất điện – điện tử	13
1.2.3.2. Tính chất nhiệt	14
1.2.3.3. Tính chất cơ	14
1.2.3.4. Tính chất quang	15
1.2.4. Các phương pháp chế tạo graphen	15
1.2.4.1. Phương pháp tách cơ học	16
1.2.4.2. Phương pháp epitaxy	16
1.2.4.3. Phương pháp tách hóa học	16
1.2.4.4. Phương pháp tách mở ống nano cacbon	16
1.2.4.5. Phương pháp tách pha lỏng	16
1.3. Tổng quan về vật liệu chấm lượng tử graphen	17
1.3.1. Giới thiệu chung về chấm lượng tử	17
1.3.2. Ứng dụng của vật liệu chấm lượng tử graphen	18
1.3.2.1. Ứng dụng của GQDs trong y sinh học	19
1.3.2.2. Ứng dụng của GQDs trong tổng hợp xúc tác	19
1.3.3. Các phương pháp tổng hợp vật liệu chấm lượng tử graphen	20
1.3.3.1. Phương pháp vật lý	21
1.3.3.2. Phương pháp hóa học	21
1.3.3.3. Phương pháp thủy nhiệt	22
1.3.3.4. Phương pháp vi sóng	22
1.3.3.5. Phương pháp nhiệt phân	23

1.4. Tổng quan về vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$	23
1.4.1. Mục đích chế tạo tổ hợp vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$	23
1.4.2. Một số phương pháp chế tạo vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$	26
1.4.2.1. Phương pháp thủy nhiệt.....	26
1.4.2.2. Phương pháp sol–gel.....	28
1.4.2.3. Phương pháp vi sóng.....	28
1.4.2.4. Phương pháp sử dụng bức xạ UV	29
1.4.3. Cấu trúc của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$	29
1.4.4. Tính chất quang của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$	32
1.4.5. Tính chất quang xúc tác của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$	33
Chương 2. CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM.....	37
2.1. Quy trình chế tạo mẫu	37
2.1.1. Quy trình chế tạo vật liệu TiO_2	37
2.1.2. Quy trình chế tạo graphen	38
2.1.3. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$	41
2.1.4. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs	42
2.1.4.1. Quy trình chế tạo GQDs	42
2.1.4.2. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs	43
2.1.4.3. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs (1:20) pha tạp Fe, Co, Ni, Mn	44
2.1.4.4. Quy trình xử lý xanh methylen.....	46
2.2. Các phương pháp khảo sát cấu trúc và tính chất vật liệu.....	47
2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	47
2.2.2. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp N_2	48
2.2.3. Phương pháp tán xạ Raman.....	49
2.2.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét	50
2.2.5. Phương pháp phổ hồng ngoại.....	52
2.2.6. Phương pháp quang phổ hấp thụ	53
2.2.7. Phổ huỳnh quang	54
2.2.8. Phương pháp nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác.....	55
Chương 3. NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP $\text{TiO}_2/\text{GRAPHEN}$	57
3.1. Vật liệu TiO_2	57

3.1.1. <i>Cấu trúc tinh thể của TiO_2</i>	57
3.1.2. <i>Phổ Raman của vật liệu TiO_2</i>	63
3.1.3. <i>Phổ hấp thụ của vật liệu TiO_2</i>	64
3.1.4. <i>Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO_2</i>	65
3.2. Kết quả chế tạo graphen	67
3.2.1. <i>Hình thái bề mặt</i>	67
3.2.2. <i>Khảo sát cấu trúc graphen</i>	68
3.2.3. <i>Phân tích khả năng phân tán và độ ổn định</i>	70
3.2.4. <i>Hiệu suất tổng hợp graphen</i>	74
3.3. Hệ vật liệu tổ hợp TiO_2/graphen	74
3.3.1. <i>Cấu trúc vật liệu tổ hợp TiO_2/graphen</i>	74
3.3.2. <i>Hình thái học bề mặt của vật liệu TiO_2/graphen</i>	77
3.3.3. <i>Phổ FTIR của vật liệu TiO_2/graphen</i>	78
3.3.4. <i>Phổ hấp thụ của vật liệu TiO_2/graphen</i>	79
3.3.5. <i>Phổ huỳnh quang của vật liệu TiO_2/graphen</i>	81
3.3.6. <i>Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO_2/graphen</i>	82
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 CỦA CHÚNG	87
4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của quy trình chế tạo lên tính chất quang của chấm lượng tử graphen	87
4.1.1. <i>Ảnh hưởng của công suất và thời gian vi sóng</i>	87
4.1.2. <i>Ảnh hưởng của pH</i>	91
4.1.3. <i>Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt</i>	94
4.1.4. <i>Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt</i>	95
4.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng giữa TiO_2 với chấm lượng tử graphen lên tính chất quang xúc tác của vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs	96
4.2.1. <i>Phổ hấp thụ</i>	96
4.2.2. <i>Phổ Raman</i>	97
4.2.3. <i>Phổ FTIR</i>	98
4.2.4. <i>Cấu trúc của vật liệu TiO_2/GQDs</i>	99
4.2.5. <i>Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO_2/GQDs</i>	100

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	104
4.3.1. Cấu trúc của hệ vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co, Ni, Mn	104
4.3.2. Hình thái bề mặt hệ vật liệu tổ hợp TiO_2, TiO_2 pha Fe, Ni/chất lượng tử graphene.....	106
4.3.3. Phổ Raman, phổ FTIR của hệ vật liệu tổ hợp TiO_2, TiO_2 pha Fe, Co, Ni, Mn/chất lượng tử graphene	107
4.3.3.1. Phổ Raman	107
4.3.3.2. Phổ FTIR.....	109
4.3.4. Tính chất quang của vật liệu tổ hợp TiO_2, TiO_2 pha Fe, Co, Ni, Mn/ chất lượng tử graphene.....	110
4.3.4.1. Phổ hấp thụ	110
4.3.4.2. Tính chất quang xúc tác của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co, Ni, Mn	112
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	117
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ.....	120
TÀI LIỆU THAM KHẢO	121

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

AFM	Kính hiển vi lực nguyên tử
CA	Axit xitric
CD	Chấm lượng tử cacbon
CNM	Vật liệu nano dựa trên cacbon
CNTs	Ống nano cacbon
DMA	N,N-dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethyl sulfoxid
E_g	Độ rộng vùng cấm
FTIR	Phép đo phổ hấp thụ hồng ngoại biến đổi Fourier
GO	Oxit graphen
GQDs	Chấm lượng tử graphen
HRTEM	Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao
λ	Bước sóng
MB	Xanh methylen
MWCNTs	Ống nano cacbon đa tường
N-GQDs	Chấm lượng tử graphen pha tạp Nitơ
NMP	N-methylpyrrolidon
NVP	1-vinyl-2-pyrrolidon
QDs	Chấm lượng tử
RG/RGO	Oxit graphen dạng khử
SEM	Phép đo kính hiển vi điện tử quét
SWCNTs	Ống nano cacbon đơn tường
TBT	Tetrabutyl titanat
TiO ₂	Titan dioxit
TTiP	Tetraisopropyl titanat
XRD	Nhiễu xạ tia X
XRF	Huỳnh quang tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1	Tên gọi và khối lượng muối kim loại cần dùng cho các mẫu.	45
Bảng 3.1	Cấu trúc pha của các mẫu TiO_2 .	59
Bảng 3.2	Kích thước hạt tinh thể của các mẫu TiO_2 .	60
Bảng 3.3	Kết quả tính toán hằng số mạng của các mẫu TiO_2 .	60
Bảng 3.4	Hàm lượng các pha có trong hai mẫu T4-400 và T2-800.	62
Bảng 3.5	Độ rộng vùng cấm của các mẫu TiO_2 .	65
Bảng 3.6	Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian.	66
Bảng 3.7	Hiệu suất tổng hợp graphen qua các lần lặp.	74
Bảng 3.8	Kết quả tính toán các hằng số mạng tinh thể của hệ vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ và TiO_2 .	76
Bảng 3.9	Kết quả tính toán kích thước hạt tinh thể của các mẫu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$.	76
Bảng 3.10	Độ rộng vùng cấm của các mẫu TiO_2 và $\text{TiO}_2/\text{graphen}$.	81
Bảng 3.11	Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian.	84
Bảng 4.1	Trạng thái và màu sắc của CA ở công suất 500 W trong các khoảng thời gian khác nhau.	88
Bảng 4.2	Trạng thái và màu sắc của CA ở công suất 700 W trong các khoảng thời gian khác nhau.	89
Bảng 4.3	Trạng thái và màu sắc của CA ở công suất 800 W trong các khoảng thời gian khác nhau.	90
Bảng 4.4	Độ rộng vùng cấm của các mẫu TiO_2/GQDs .	97
Bảng 4.5	Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian.	103
Bảng 4.6	Các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co , Ni , Mn ứng với các mặt phẳng mạng tinh thể.	105
Bảng 4.7	Diện tích bề mặt và kích thước mao quản của hệ vật liệu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$ và $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Ni}$.	107
Bảng 4.8	Vị trí số sóng của hệ các mẫu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co , Ni , Mn ứng với các mode tích cực Raman của pha anatase.	108
Bảng 4.9	Bề rộng vùng cấm của vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co , Ni , Mn .	111
Bảng 4.10	Kết quả quang xúc tác sau 4h của hệ mẫu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co , Ni , Mn .	115

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1	Cấu trúc bát diện TiO_6 .	5
Hình 1.2	Các dạng thù hình của TiO_2 .	6
Hình 1.3	Phổ hấp thụ của tinh thể anatase tinh khiết.	7
Hình 1.4	Các quá trình diễn ra trong chất bán dẫn khi được chiếu sáng.	8
Hình 1.5	Các dạng thù hình khác nhau của graphen.	12
Hình 1.6	Cấu trúc của graphen.	13
Hình 1.7	Cơ chế vận chuyển và phân ly điện tích trong hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen.	26
Hình 1.8	Cơ chế tổng hợp tinh thể nano TiO_2 trên tấm GO.	27
Hình 1.9	Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu Gx- TiO_2 .	30
Hình 1.10	Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu TG-x.	30
Hình 1.11	Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu P25, P25-RG.	31
Hình 1.12	Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu P25-RG.	31
Hình 1.13	Phổ hấp thụ của hệ vật liệu Gx- TiO_2 .	32
Hình 1.14	Phổ hấp thụ của hệ vật liệu TiO_2 /graphen.	32
Hình 1.15	Phổ hấp thụ của vật liệu P25, P25-GR.	33
Hình 1.16	Phổ hấp thụ của hệ vật liệu P25-GR.	33
Hình 1.17	Hiệu suất phân hủy MB dưới bức xạ tử ngoại và nhìn thấy ($\lambda > 400 \text{ nm}$) của P25, P25-CNTs và P25-GR.	34
Hình 1.18	Hoạt động quang xúc tác trong việc sản xuất H_2 từ dung dịch metanol dưới bức xạ UV.	35
Hình 2.1	Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu nano TiO_2 .	37
Hình 2.2	Thiết kế và hình ảnh thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn chế tạo được.	39
Hình 2.3	Quy trình chế tạo graphen từ graphit bằng phương pháp siêu âm mật độ công suất lớn.	40
Hình 2.4	Sơ đồ quy trình biến tính graphen.	41
Hình 2.5	Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen.	42
Hình 2.6	Sơ đồ quy trình chế tạo GQDs.	42
Hình 2.7	Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2 /GQDs.	44
Hình 2.8	Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2 /GQDs (2:1) pha tạp Fe, Co, Ni, Mn.	46
Hình 2.9	Hiện tượng nhiễu xạ xảy ra trên các mặt mạng tinh thể.	47
Hình 2.10	Sơ đồ cơ chế của tán xạ Raman.	50

Hình 2.11	Sơ đồ nguyên tắc hoạt động của kính hiển vi điện tử quét.	51
Hình 2.12	Sơ đồ khối của hệ đo huỳnh quang.	55
Hình 3.1	Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 chế tạo trong môi trường có pH = 2 và nung ở các nhiệt độ 400 °C, 600 °C, 800 °C.	58
Hình 3.2	Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 chế tạo trong môi trường có pH = 4 và nung ở các nhiệt độ 400 °C, 600 °C, 800 °C.	58
Hình 3.3	Khớp các đỉnh nhiễu xạ anatase (101), rutile (110) bằng hàm Pseudo Voigt của mẫu T2-800.	61
Hình 3.4	Khớp các đỉnh nhiễu xạ anatase (101) và đỉnh brookite (211) bằng hàm Pseudo Voigt của mẫu T4-400 khi tính đến đỉnh brookite ở vị trí 25,36° và 25,71° gần với đỉnh (101) của pha anatase.	62
Hình 3.5	Phổ tán xạ Raman của mẫu T4-400 và T2-800.	63
Hình 3.6	Phổ hấp thụ của các mẫu TiO_2 (a) theo bước sóng và (b) theo năng lượng.	64
Hình 3.7	Kết quả xử lý xanh methylen theo thời gian của các mẫu TiO_2 .	66
Hình 3.8	Kết quả ảnh FESEM của graphene với các thời gian rung siêu âm khác nhau (a) Graphit ban đầu (chưa xử lý), (b–f) Sau khi siêu âm lần lượt trong 1, 2, 3, 4 và 5 giờ.	67
Hình 3.9	Phổ Raman của graphit với các thời gian siêu âm khác nhau.	69
Hình 3.10	Phân bố kích thước của graphene tại các thời gian siêu âm khác nhau.	71
Hình 3.11	Phân bố kích thước (100–500 nm) của graphene tại các thời gian siêu âm khác nhau.	72
Hình 3.12	(a) Kết quả đo thế zeta tại các thời gian siêu âm khác nhau; (b) Quan sát bằng mắt thường mẫu graphene sau 5 giờ siêu âm được lưu trữ sau 5 tháng.	73
Hình 3.13	Kết quả ảnh TEM của graphene sau 5 giờ siêu âm, với độ phân giải 200 nm (bên trái) và 20 nm (bên phải).	73
Hình 3.14	Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của tổ hợp các mẫu TiO_2 /graphen.	75
Hình 3.15	Ảnh hiển vi điện tử quét SEM của mẫu TG1/3, TG3/1, TG10/1, TG100/1 và của graphene.	77

Hình 3.16	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.	79
Hình 3.17	Phổ hấp thụ theo bước sóng và theo năng lượng của hệ mẫu TiO_2 /graphen.	80
Hình 3.18	Phổ huỳnh quang của vật liệu TiO_2 và TiO_2 /graphen.	82
Hình 3.19	Phổ phát xạ của đèn dây tóc.	83
Hình 3.20	Tổng hợp kết quả xử lý MB của các mẫu theo thời gian chiếu sáng.	83
Hình 4.1	Phổ hấp thụ UV–Vis của GQDs tại công suất 500 W và thời gian khác nhau của lò vi sóng.	88
Hình 4.2	Phổ hấp thụ UV–Vis của GQDs tại công suất 700 W và thời gian khác nhau của lò vi sóng.	89
Hình 4.3	Phổ hấp thụ UV–Vis của GQDs tại công suất 800 W và thời gian khác nhau của lò vi sóng.	90
Hình 4.4	Phổ hấp thụ UV–Vis của GQDs tại các công suất và thời gian khác nhau của lò vi sóng.	91
Hình 4.5	Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của GQDs trong môi trường axit.	92
Hình 4.6	Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của GQDs trong môi trường bazơ.	93
Hình 4.7	Phổ huỳnh quang của GQDs tại pH = 6 và pH = 11 (bước sóng kích thích 365 nm).	93
Hình 4.8	Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của GQDs tại các nhiệt độ khác nhau; GQDs được quan sát bằng mắt thường (c) và được chiếu bằng tia tử ngoại (d).	94
Hình 4.9	Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của GQDs tại các thời gian khác nhau; GQDs được quan sát bằng mắt thường (c) và được chiếu bằng tia tử ngoại (d).	95
Hình 4.10	Phổ hấp thụ và năng lượng của các tổ hợp TiO_2 /GQDs với tỉ lệ khác nhau.	96
Hình 4.11	Phổ Raman của các tổ hợp TiO_2 /GQDs với tỉ lệ khác nhau.	98
Hình 4.12	Phổ FTIR của GQDs và các tổ hợp TiO_2 /GQDs với tỉ lệ khác nhau.	98

Hình 4.13	Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu tổ hợp TiO_2/GQDs .	99
Hình 4.14	Sơ đồ cơ chế quang xúc tác của vật liệu TiO_2 (a) và tổ hợp $\text{TiO}_2\text{-GQDs}$ (b).	100
Hình 4.15	Minh họa vai trò bề mặt và vị trí hấp phụ của GQDs trên bề mặt TiO_2	101
Hình 4.16	Tổng hợp kết quả xử lý MB của các mẫu theo thời gian chiếu sáng.	102
Hình 4.17	Giản đồ 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) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$.	105
Hình 4.18	Đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp N_2 của $\text{TiO}_2\text{-GQDs-Fe}$ và $\text{TiO}_2\text{-GQDs-Ni}$.	106
Hình 4.19	Phổ Raman 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) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$.	108
Hình 4.20	Phổ FTIR 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) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$.	109
Hình 4.21	Phổ hấp thụ 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) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$.	110
Hình 4.22	Phổ hấp thụ theo bước sóng và năng lượng 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) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$.	111
Hình 4.23	Cơ chế chuyển điện tích của hệ vật liệu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$ trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm RB5 dưới ánh sáng khả kiến.	112
Hình 4.24	Tổng hợp kết quả xử lý MB của các mẫu theo thời gian chiếu sáng.	114

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 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 [1]. Một hạn chế của TiO_2 là độ rộng vùng cấm lớn (xấp xỉ 3,2 eV 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 [2]. 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 [3]. 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 graphene và chấm lượng tử graphene (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 có kích thước vài nanomet, thể hiện rõ hiệu ứng giam giữ lượng tử, đồng thời sở hữu diện tích bề mặt lớn, khả năng phát huỳnh quang mạnh và mức độ 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 TiO_2 /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, GQDs và các hệ vật liệu tổ hợp bao gồm TiO_2 /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 graphen 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, graphen, 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 , graphen và GQDs. Trình bày cơ sở lý thuyết liên quan đến cấu trúc, tính chất đặc trưng và cơ chế hoạt động của các vật liệu bán dẫn nano, đồng thời tổng quan các hướng nghiên cứu gần đây trong lĩnh vực chế tạo vật liệu tổ hợp có hoạt tính quang xúc tác cao.

Chương 2. Phương pháp nghiên cứu, mô tả các quy trình chế tạo vật liệu, phương pháp xử lý xanh methylen, các kỹ thuật phân tích đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của vật liệu.

Chương 3. Nghiên cứu chế tạo graphen và chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen. Phân tích cấu trúc, phổ hấp thụ, hình thái học và hiệu quả quang xúc tác của các hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen ở các tỷ lệ khác nhau.

Chương 4. Chế tạo GQDs, tổ hợp TiO_2 /GQDs và ảnh hưởng của pha tạp kim loại chuyển tiếp. Trình bày ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp và thành phần pha tạp đến tính chất huỳnh quang, cấu trúc và hiệu suất quang xúc tác của vật liệu tổ hợp. So sánh hiệu suất xử lý chất ô nhiễm của các hệ vật liệu tổ hợp, tổng hợp kết quả đánh giá hiệu quả quang xúc tác xử lý xanh methylen (MB) giữa các hệ vật liệu.

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, tiếp theo là tài liệu tham khảo, bao gồm các nguồn trích dẫn được sử dụng trong quá trình thực hiện luận án.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Đã chế tạo thành công và tối ưu hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen và TiO_2 /GQDs bằng phương pháp sol–gel, thủy nhiệt kết hợp vi sóng, sử dụng tiền chất thân thiện với môi trường. Graphen được tổng hợp trực tiếp từ graphit bằng thiết bị siêu âm công suất cao, mang lại hiệu suất cao và chất lượng tốt. Các điều kiện công nghệ tối ưu đã được xác định (công suất vi sóng 800 W trong 4 phút, pH = 11, nhiệt độ thủy nhiệt 220 °C trong 16 giờ) cho quá trình chế tạo GQDs. Bên cạnh đó, tỷ lệ tối ưu giữa TiO_2 và GQDs (1:20 mol/mol) đã được làm rõ nhằm đạt hiệu suất quang phân hủy xanh methylen cao nhất dưới ánh sáng khả kiến.
2. Đã tổng hợp và tối ưu hệ vật liệu TiO_2 /GQDs pha tạp các kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni, Mn) nhằm cải thiện đặc tính quang xúc tác, giúp điều chỉnh vùng cấm, tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng và nâng cao hiệu quả phân tách cặp điện tử – lỗ trống, từ đó cải thiện hiệu suất phản ứng quang xúc tác. Hàm lượng kim loại pha tạp tối ưu (12%) đã được xác định, và vai trò của các kim loại như Fe và Co được chứng minh là có ảnh hưởng tích cực đến cơ chế hoạt động của vật liệu. Các cơ chế này đã được phân tích và làm rõ thông qua các kỹ thuật đặc trưng hiện đại như phổ hấp thụ UV–Vis, Raman, FTIR, nhiễu xạ tia X (XRD) và phân tích diện tích bề mặt riêng (BET).
3. Đã khẳng định tiềm năng ứng dụng thực tiễn của hệ vật liệu TiO_2 /graphen, TiO_2 /GQDs và TiO_2 /GQDs pha tạp kim loại trong xử lý môi trường, đặc biệt là trong phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ bằng công nghệ quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả nghiên cứu cho thấy các vật liệu này hoạt động hiệu quả trong điều kiện ánh sáng tự nhiên, mở ra hướng ứng dụng bền vững và khả thi cho các hệ xử lý nước thải thân thiện với môi trường.

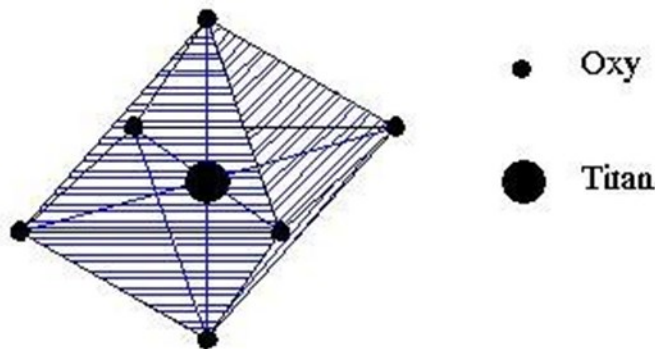
Chương 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU TiO_2 , GRAPHEN

1.1. Tổng quan về vật liệu TiO_2

1.1.1. Cấu trúc tinh thể của TiO_2

TiO_2 là một vật liệu bán dẫn điển hình với vùng cấm năng lượng tương đối rộng (xấp xỉ 3,2 eV đối với tinh thể dạng anatase). Khi được chế tạo ở kích thước nano, TiO_2 thể hiện nhiều đặc tính hóa, lý độc đáo thu hút sự quan tâm lớn trong nghiên cứu và ứng dụng. Vật liệu này được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như quang xúc tác, chế tạo cảm biến, linh kiện điện sắc, tích hợp trong các thiết bị năng lượng nhằm tăng cường khả năng tích trữ và chuyển đổi năng lượng hiệu quả cũng như trong các thiết bị lưu trữ và chuyển hóa năng lượng.

Trong cấu trúc tinh thể của TiO_2 , các ion Ti^{4+} được bao quanh bởi sáu ion O^{2-} , hình thành nên các đơn vị bát diện TiO_6 . Các bát diện này là đơn vị cấu trúc cơ bản, sắp xếp tuần hoàn để tạo nên mạng tinh thể đặc trưng của vật liệu. Mô hình cấu trúc bát diện của TiO_2 được thể hiện trong hình 1.1.



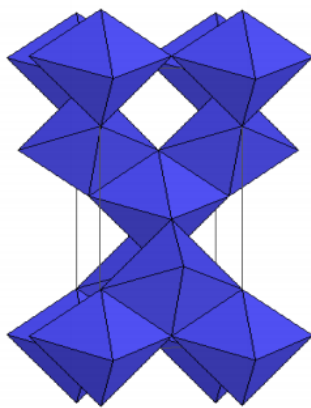
Hình 1.1. Cấu trúc bát diện TiO_6 [4].

Mỗi đơn vị TiO_6 có thể được coi là một thành phần cơ bản trong cấu trúc mạng tinh thể của TiO_2 . Tùy thuộc vào kiểu mạng Bravais cũng như cách các bát diện TiO_6 sắp xếp tương hỗ trong không gian, vật liệu TiO_2 có thể kết tinh dưới ba dạng thù hình chính: anatase, rutile và brookite. Hình 1.2 trình bày mô hình cấu trúc tinh thể đặc trưng của ba pha TiO_2 , trong đó anatase và rutile là hai dạng thù hình được ứng dụng phổ biến nhất nhờ các đặc tính quang – hóa ưu việt. Sự khác biệt của hai dạng tinh thể này xuất phát từ mức độ sai lệch của từng bát diện và cách sắp xếp của những chuỗi bát diện đó [5].

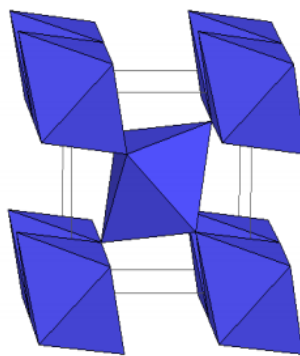
Anatase: là pha có hoạt tính quang hoá mạnh nhất trong ba pha. Anatase cũng có kiểu mạng Bravais tứ phương nhưng các hình bát diện xếp tiếp xúc cạnh với nhau và trục c của tinh thể bị kéo dài. Trong cấu trúc tinh thể của pha anatase, mỗi đơn vị bát diện TiO_6 có sự liên kết với tám bát diện lân cận trong đó bốn bát diện chia sẻ chung một đỉnh và bốn bát diện khác dùng chung một góc. Xét về khoảng cách mạng, các ion Ti^{4+} trong mạng anatase cách nhau lần lượt khoảng 3,79 Å và 3,04 Å, lớn hơn so với các khoảng tương ứng trong mạng rutile (3,57 Å và 2,96 Å). Ngược lại, khoảng cách Ti–O trong anatase (1,394 Å và 1,98 Å) lại ngắn hơn so với trong rutile (1,949 Å và 1,98 Å), cho thấy sự khác biệt rõ rệt về sắp xếp cấu trúc giữa hai pha.

Rutile: là pha tinh thể ổn định nhất của TiO_2 trong điều kiện nhiệt độ và áp suất thường. Pha này có độ rộng vùng cấm năng lượng khoảng 3,02 eV thấp hơn so với anatase và brookite. Xét về mặt cấu trúc, rutile kết tinh theo hệ tứ phương (tetragonal) với kiểu mạng Bravais đặc trưng, trong đó các đơn vị bát diện TiO_6 được sắp xếp tiếp xúc nhau tại các đỉnh. Mỗi bát diện trong mạng rutile liên kết với mười bát diện lân cận, bao gồm hai bát diện chia sẻ tám cặp nguyên tử oxy tại các đỉnh và tám bát diện còn lại chia sẻ các nguyên tử oxy tại các vị trí góc. Cấu trúc chặt chẽ này góp phần tạo nên mật độ mạng cao và độ ổn định cao về mặt năng lượng của pha rutile so với các pha còn lại của TiO_2 .

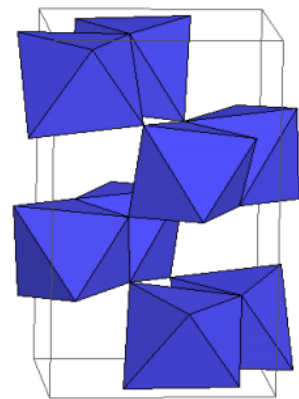
Brookite: Pha brookite của TiO_2 có độ rộng vùng cấm vào khoảng 3,4 eV. Tuy nhiên, do hiệu suất quang hóa thấp, đặc biệt là trong các phản ứng quang xúc tác, nên pha này ít được chú trọng trong các nghiên cứu ứng dụng thực tiễn.



Anatase



Rutile



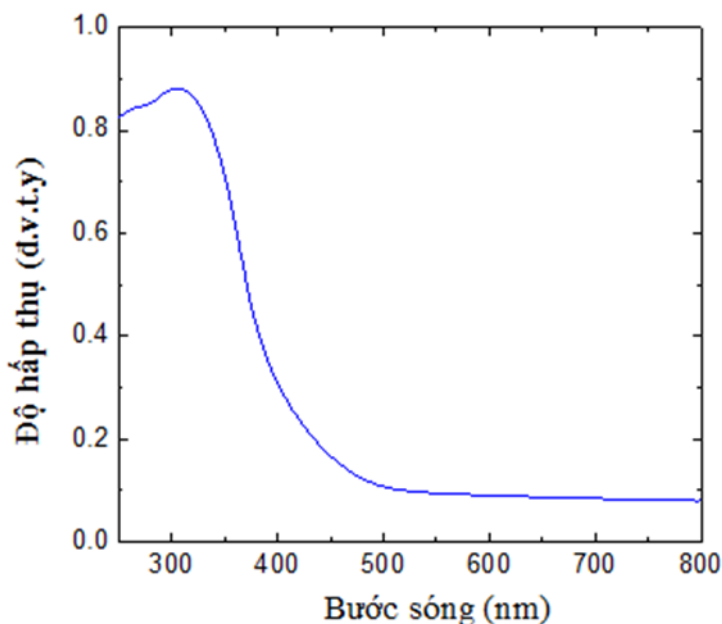
Brookite

Hình 1.2. Các dạng thù hình của TiO_2 [5].

Theo nhiệt độ, cấu trúc của TiO_2 chuyển dần từ trạng thái vô định hình sang pha anatase rồi đến pha rutile. Pha anatase chiếm ưu thế khi nung ở nhiệt độ thấp (từ $300\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 700\text{ }^{\circ}\text{C}$), khi tăng nhiệt độ lên (từ $700\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) pha anatase sẽ chuyển thành pha rutile. TiO_2 là hợp chất bền về mặt hoá học, nóng chảy ở $1886\text{ }^{\circ}\text{C}$. Trong điều kiện thường, TiO_2 thể hiện tính trơ hóa học cao, gần như không phản ứng với nước, các dung dịch axit vô cơ loãng, dung dịch kiềm, amoniac, cũng như các loại axit hữu cơ thông thường [6].

1.1.2. Tính chất quang của TiO_2

TiO_2 là vật liệu bán dẫn điển hình, trong đó vùng hóa trị được lấp đầy bởi các electron, trong khi vùng dẫn hoàn toàn trống. Hai vùng này bị ngăn cách bởi một vùng cấm năng lượng không chứa mức năng lượng khả dụng cho điện tử. Độ rộng vùng cấm của TiO_2 phụ thuộc vào pha tinh thể: khoảng $3,0\text{ eV}$ đối với rutile và xấp xỉ $3,2\text{ eV}$ đối với anatase, tương ứng với khả năng hấp thụ chủ yếu trong vùng tia tử ngoại (UV) của phổ quang học. Phổ hấp thụ đặc trưng của TiO_2 pha anatase tinh khiết được minh họa trong hình 1.3, cho thấy giới hạn hấp thụ quang nằm chủ yếu trong vùng tử ngoại, phản ánh độ rộng vùng cấm đặc trưng của pha này.



Hình 1.3. Phổ hấp thụ của tinh thể anatase tinh khiết [7].

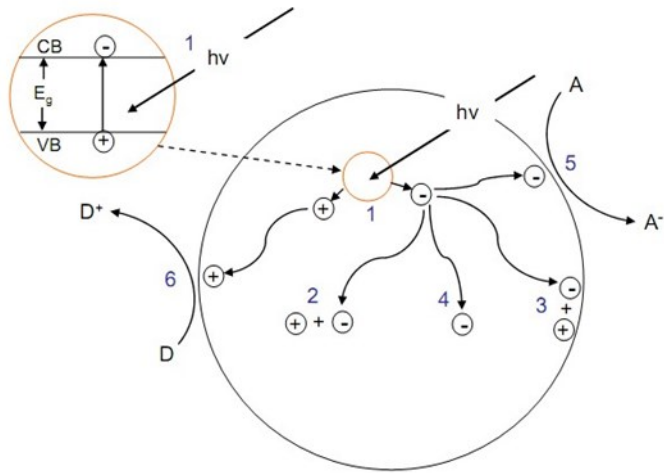
Tính chất quang xúc tác của TiO_2

Vào khoảng những năm 1930, thuật ngữ "quang xúc tác" bắt đầu được sử dụng để mô tả các phản ứng hóa học xảy ra dưới tác động đồng thời của ánh

sáng và chất xúc tác, trong đó ánh sáng đóng vai trò then chốt trong việc kích hoạt hoạt tính xúc tác của hệ phản ứng. Quá trình quang xúc tác tạo ra các phản ứng oxy hóa – khử mạnh, nổi bật nhất là các gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$), vốn có khả năng phân hủy hiệu quả nhiều hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm trong môi trường. Trong số các vật liệu bán dẫn, TiO_2 nổi bật như một chất quang xúc tác được nghiên cứu rộng rãi nhờ hoạt tính cao, khả năng oxy hóa – khử mạnh, cấu trúc bền vững, không độc hại, dễ chế tạo, chi phí thấp và có thể tái sử dụng. Những đặc điểm này khiến TiO_2 trở thành vật liệu tiềm năng trong các ứng dụng xử lý môi trường.

Khi vật liệu bán dẫn hấp thụ photon có năng lượng bằng hoặc lớn hơn độ rộng vùng cấm, sự chuyển mức điện tử xảy ra từ vùng hóa trị lên vùng dẫn, tạo thành các cặp điện tử – lỗ trống (e^-/h^+). Những điện tử và lỗ trống này có thể nhanh chóng tái hợp lại, hoặc di chuyển, khuếch tán đến bề mặt vật liệu. Tại đây, chúng tham gia vào các phản ứng với các phân tử hữu cơ, dẫn đến quá trình phân hủy các hợp chất này. Các cơ chế phản ứng chủ yếu mô tả quá trình quang xúc tác trong vật liệu bán dẫn được minh họa chi tiết trong hình 1.4.

ình 1.4.

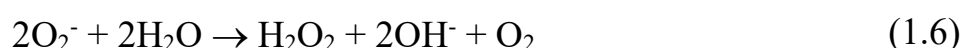
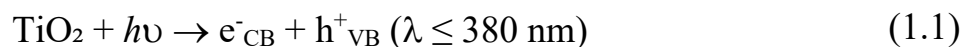


Hình 1.4. Các quá trình diễn ra trong chất bán dẫn khi được chiếu sáng [8].

1.1.3. Cơ chế quang xúc tác của vật liệu TiO_2

Khi TiO_2 được chiếu bởi ánh sáng có năng lượng bằng hoặc lớn hơn độ rộng vùng cấm (E_g), các điện tử trong vùng hóa trị được kích thích lên vùng dẫn, để lại các lỗ trống mang điện tích dương (h^+_{VB}) trong vùng hóa trị và tạo ra các electron tự do (e^-_{CB}) trong vùng dẫn. Hiện tượng này được biểu diễn trong phương trình (1.1). Một phần cặp e^-/h^+ có thể tái hợp, làm giảm hiệu suất quang

xúc tác, tuy nhiên phần còn lại có khả năng di chuyển tới bề mặt vật liệu, nơi chúng tham gia vào các phản ứng khử với phân tử O_2 và phản ứng oxy hóa với H_2O hoặc OH^- , sinh ra các gốc hoạt tính như $\bullet OH$ có khả năng phân hủy hiệu quả các hợp chất hữu cơ.



Phương trình (1.2) mô tả quá trình các lỗ trống (h^+) phản ứng với ion hydroxyl (OH^-) phân ly từ nước, tạo thành gốc tự do hydroxyl ($\bullet OH$). Đây là phản ứng then chốt trong chuỗi cơ chế quang xúc tác, bởi gốc $\bullet OH$ có khả năng oxy hóa rất mạnh, đóng vai trò chủ đạo trong việc phân hủy các chất hữu cơ. Về lý thuyết, số lượng lỗ trống sinh ra càng lớn thì hiệu suất phân hủy các hợp chất hữu cơ càng cao. Ngoài ra, một phần các lỗ trống có thể tham gia phản ứng phân ly nước hoặc tương tác trực tiếp với các phân tử hữu cơ, tạo thành các gốc tự do $RX\bullet$ (gốc hữu cơ), như được thể hiện ở phương trình (1.3) và (1.4).

Các phản ứng liên quan đến electron (e^-) không tạo ra trực tiếp các gốc hydroxyl ($\bullet OH$), mà diễn ra thông qua quá trình trung gian hình thành hydrogen peroxide (H_2O_2), như được mô tả ở phương trình (1.5) và (1.6). Chính vì vậy, trong một số nghiên cứu, để tăng cường hiệu suất tạo gốc $\bullet OH$, người ta đã bổ sung thêm H_2O_2 vào hệ phản ứng, nhằm kích hoạt mạnh mẽ hơn quá trình sinh gốc hydroxyl, theo cơ chế thể hiện ở phương trình (1.7).

Các tiểu phân sinh ra trong quá trình quang hóa, bao gồm lỗ trống, gốc hydroxyl ($\bullet OH$), ion superoxide (O_2^-), hydrogen peroxide (H_2O_2) và phân tử oxy (O_2), đều đóng vai trò then chốt trong cơ chế quang xúc tác. Những tiểu phân hoạt động này dễ dàng tham gia vào các phản ứng oxy hóa, góp phần phân hủy các hợp chất hữu cơ thành CO_2 và H_2O . Nhờ khả năng oxy hóa mạnh vật liệu TiO_2 đã được ứng dụng rộng rãi trong diệt khuẩn, diệt nấm, khử mùi, cũng như xử lý các nguồn nước thải ô nhiễm.

Trong quá trình xúc tác quang, hiệu suất phản ứng có thể bị giảm bởi sự tái hợp của các electron và lỗ trống:



Trong đó (SC) là tâm bán dẫn trung hòa, E là năng lượng được giải phóng ra dưới dạng bức xạ điện từ ($h\nu' \leq h\nu$) hoặc nhiệt.

Và hiệu suất lượng tử của quá trình quang xúc tác được tính bằng:

$$\varphi = \frac{k_c}{k_c + k_k} \quad (1.9)$$

Trong đó: k_c : tốc độ vận chuyển electron

k_k : tốc độ tái hợp của electron và lỗ trống

Để cải thiện hiệu suất của quá trình quang xúc tác, có thể tiếp cận theo hai hướng chính: một là tăng cường khả năng vận chuyển điện tích, hai là hạn chế quá trình tái hợp giữa các cặp electron và lỗ trống. Trong đó, việc làm chậm quá trình tái hợp điện tích đóng vai trò quan trọng trong việc kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện, từ đó nâng cao khả năng chúng tham gia vào các phản ứng bề mặt. Một giải pháp hiệu quả là sử dụng các bẫy điện tích, nhằm giữ lại các electron hoặc lỗ trống tại các vị trí nhất định trên bề mặt vật liệu. Các bẫy điện tích này có thể được hình thành thông qua quá trình biến tính bề mặt như pha tạp kim loại, đưa vào các chất biến tính hóa học, hoặc kết hợp với các bán dẫn khác để tạo nên các tiếp xúc dị thể. Chúng góp phần đáng kể vào việc giảm thiểu tốc độ tái hợp điện tử – lỗ trống và qua đó, cải thiện hiệu suất lượng tử trong hệ quang xúc tác [9].

1.2. Tổng quan về vật liệu graphen

1.2.1. Lịch sử khám phá ra graphen

Hiện nay, các vật liệu tinh thể hai chiều đã nổi lên như một hướng nghiên cứu trọng tâm trong lĩnh vực Khoa học vật liệu. Graphen, lớp đơn nguyên tử cacbon với độ dày chỉ bằng một nguyên tử là vật liệu đầu tiên và nổi bật nhất. Với những tính chất cơ, điện và quang học đặc biệt, graphen không chỉ thu hút sự quan tâm trong nghiên cứu cơ bản mà còn mở ra các hướng ứng dụng tiềm năng bao gồm nghiên cứu các vật liệu thế hệ mới và ứng dụng trong chế tạo linh kiện điện tử hiệu năng cao.

Nguyên tố cacbon có khả năng tồn tại ở nhiều dạng thù hình khác nhau, trong đó phổ biến nhất là graphit. Cấu trúc của graphit bao gồm các lớp nguyên tử cacbon sắp xếp theo dạng mạng lục giác phẳng, chồng lên nhau thông qua tương tác Van der Waals yếu. Một dạng thù hình khác là kim cương, cấu trúc siêu cứng của cacbon được hình thành trong điều kiện áp suất và nhiệt độ cao, nơi các nguyên tử cacbon liên kết cộng hóa trị bền vững theo mạng tứ diện ba chiều.

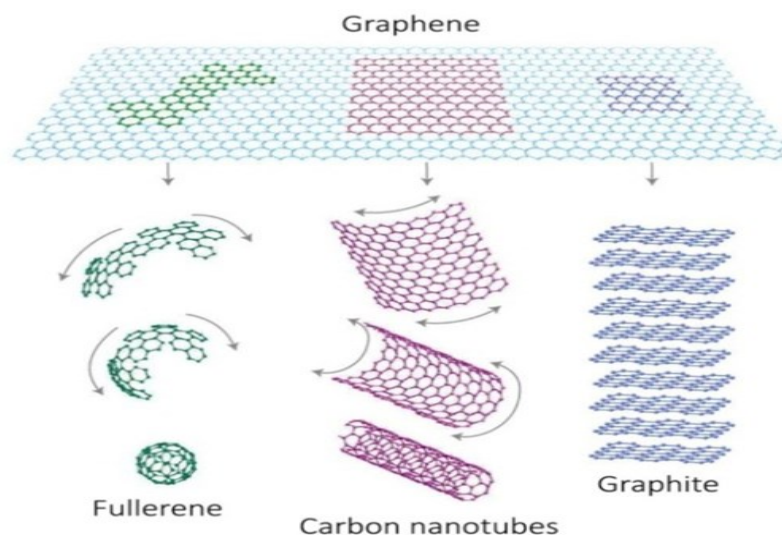
Fullerene là một dạng thù hình phân tử của cacbon được phát hiện vào năm 1985 bởi Kroto và cộng sự, trong quá trình nghiên cứu các sản phẩm tạo thành từ phóng điện hồ quang giữa hai điện cực làm bằng graphit. Quan sát bằng kính hiển vi điện tử cho ta thấy sự hình thành của các cấu trúc cacbon có hình dạng đặc biệt. Phát hiện mang tính đột phá này đã đạt giải Nobel Hóa học năm 1996. Trong số các fullerene, cấu trúc C_{60} là dạng phổ biến nhất, bao gồm 60 nguyên tử cacbon liên kết với nhau theo dạng khung không gian gồm 20 hình lục giác và 12 hình ngũ giác, tạo nên một cấu trúc gần giống quả bóng đá, cho phép mặt phẳng cacbon uốn cong thành hình cầu bền vững. Đến năm 1990, Kratschmer và các cộng sự tiếp tục tìm thấy trong sản phẩm muội than tạo bởi phóng điện hồ quang, ngoài C_{60} còn xuất hiện các fullerene khác như C_{70} và C_{80} , có hình dạng bầu dục đặc trưng.

Vào năm 1991, trong quá trình nghiên cứu sản phẩm thu được từ phóng điện hồ quang giữa hai điện cực làm bằng graphit, Iijima đã sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HRTEM) và phát hiện các cấu trúc tinh thể có dạng sợi rất nhỏ, bám trên bề mặt catốt. Những cấu trúc này sau đó được xác định là ống nano cacbon đa tường (MWCNTs). Tiếp nối nghiên cứu, năm 1993, ông công bố thành công việc tổng hợp ống nano cacbon đơn tường (SWCNTs), là các ống rỗng có đường kính từ 1 nm đến 3 nm và chiều dài có thể đạt tới vài micromet. Các thành ống này bao gồm các nguyên tử cacbon liên kết với nhau theo mạng lưới lục giác đều, tương tự như graphen cuộn lại theo một hướng nhất định.

Graphit được cấu tạo từ các lớp nguyên tử cacbon có độ dày một nguyên tử, sắp xếp theo mạng lục giác và xếp chồng lên nhau. Trong một thời gian dài, các nhà khoa học cho rằng việc tách rời một lớp đơn nguyên tử như vậy ở trạng thái cô lập là điều không thể thực hiện được. Tuy nhiên, vào tháng 10 năm 2004,

Geim, Novoselov cùng các cộng sự đã gây bất ngờ lớn cho cộng đồng vật lý khi chứng minh rằng có thể cô lập một lớp cacbon đơn nguyên tử ổn định. Lớp vật liệu này được gọi là graphen.

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) [10]; khi cuộn thành dạng ống, nó hình thành ống nano cacbon (dạng một chiều, 1D) [11]; còn khi các lớp graphen xếp chồng lên nhau, chúng tái tạo nên cấu trúc ba chiều của graphit (3D).

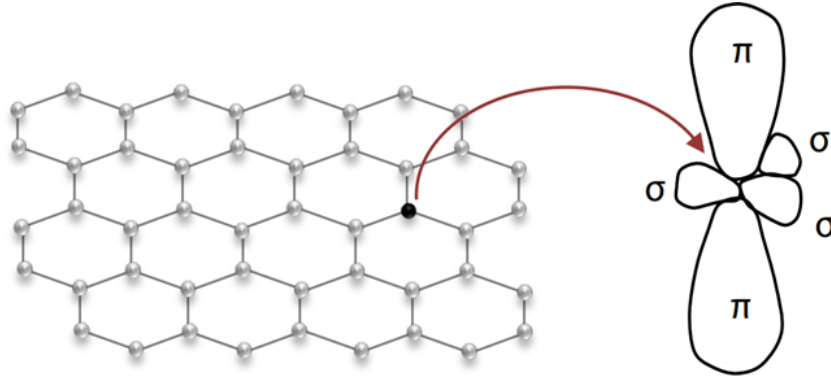


Hình 1.5. Các dạng thù hình khác nhau của graphen [12, 13].

1.2.2. Cấu trúc của vật liệu graphen

Xét về mặt cấu trúc, graphen là một lớp nguyên tử cacbon đơn lẻ được sắp xếp tuần hoàn theo mạng lưới lục giác hai chiều, còn được gọi là cấu trúc tổ ong. Khoảng cách liên kết giữa hai nguyên tử cacbon liền kề trong mạng này vào khoảng 0,142 nm. Mỗi nguyên tử cacbon có sáu electron, trong đó bốn electron thuộc các trạng thái 2s và 2p tham gia vào quá trình hình thành liên kết hóa học. Ba orbital 2s và 2p của nguyên tử cacbon lai hóa với nhau tạo thành ba orbital sp^2 định hướng trên cùng một mặt phẳng, tạo với nhau các góc 120° . Mỗi orbital sp^2 từ một nguyên tử cacbon xen phủ với orbital sp^2 của nguyên tử lân cận, hình thành liên kết cộng hóa trị dạng σ rất bền vững. Chính hệ thống liên kết σ này duy trì cấu trúc mạng tinh thể hình tổ ong và giải thích độ bền cơ học cũng như tính trơ hóa học cao của graphen. Bên cạnh đó, giữa các nguyên

từ cacbon còn tồn tại các liên kết π yếu hơn, được hình thành từ sự xen phủ của các orbital p_z không lai hóa, có định hướng vuông góc với mặt phẳng sp^2 . Sự tồn tại của các liên kết π này tạo nên tính linh động cao cho các electron, quyết định các tính chất điện và quang đặc trưng của graphen [14].



Hình 1.6. Cấu trúc của graphen [14].

Chính cấu trúc hai chiều độc đáo của graphen là yếu tố cốt lõi mang lại cho vật liệu này các tính chất cơ học, nhiệt và quang vượt trội so với các thù hình truyền thống khác của cacbon như graphit, fullerene (C_{60}) hay ống nano cacbon (CNTs).

1.2.3. Một số tính chất của vật liệu graphen

1.2.3.1. Tính chất điện – điện tử

Graphen thể hiện những đặc tính điện và điện tử vượt trội so với hầu hết các vật liệu truyền thống. Trong mạng hai chiều của graphen, các electron có độ linh động rất cao và hành xử giống các hạt Dirac không khối lượng, dẫn đến vận tốc sóng mang (carrier velocity) lớn ở mức 10^{-6} m/s. Đặc biệt, trong vùng dẫn, các electron giống như những hạt Dirac không có khối lượng nghỉ, nhờ đó mang lại tính chất bán kim độc đáo. Tốc độ dịch chuyển của electron trong graphen có thể vượt xa so với vật liệu bán dẫn điển hình như silicon, với độ linh động cao hơn tới hàng trăm lần.

Ở nhiệt độ phòng, dao động nhiệt của các nguyên tử trong mạng graphen chỉ tạo ra một điện trở suất rất nhỏ, vào khoảng $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Con số này thấp hơn khoảng 35% so với điện trở suất của đồng là kim loại dẫn điện tốt nhất trong điều kiện bình thường và được xem là một trong những giá trị điện trở suất thấp nhất từng được ghi nhận ở trạng thái vật chất hai chiều. Tuy nhiên, giá trị điện trở suất thực tế của graphen có thể dao động đáng kể, phụ thuộc

mạnh vào chất lượng tinh thể, mức độ khuyết tật cũng như phương pháp tổng hợp và xử lý vật liệu.

Đối với các vật liệu bán dẫn, tiêu chuẩn về tính linh động được sử dụng để xác định các electron chuyển động nhanh ở mức nào. Giới hạn tính linh động của electron trong graphen được xác định nhờ dao động nhiệt của nguyên tử và giá trị này vào khoảng $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ tại nhiệt độ phòng [15], trong khi ở silicon là $1.400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ở Antimonua indi là $77.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Electron của graphen có độ linh động cao nhất so với các chất bán dẫn thông thường.

1.2.3.2. Tính chất nhiệt

Graphen được biết đến như một trong những vật liệu có độ dẫn nhiệt cao nhất từng được ghi nhận, nhờ cấu trúc hai chiều gồm các nguyên tử carbon liên kết theo mạng lục giác chặt chẽ. Cấu trúc này cho phép các phonon, hạt mang năng lượng dao động truyền đi một cách hiệu quả với mức tán xạ thấp, từ đó tạo điều kiện thuận lợi cho việc dẫn truyền nhiệt. Theo báo cáo của Balandin và cộng sự [16], độ dẫn nhiệt của graphen đơn lớp có thể đạt tới khoảng $5.000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, cao hơn gấp nhiều lần so với các kim loại dẫn nhiệt truyền thống. Độ dẫn nhiệt của đồng, một trong những vật liệu kim loại có khả năng dẫn nhiệt cao, chỉ vào khoảng $400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, tương đương khoảng 1/10 so với graphen. Khả năng dẫn nhiệt vượt trội này không chỉ giúp graphen tản nhiệt nhanh và hiệu quả, mà còn mở ra triển vọng ứng dụng trong các lĩnh vực vi điện tử, linh kiện công suất cao, hoặc hệ thống lưu trữ năng lượng.

1.2.3.3. Tính chất cơ

Độ bền cơ học vượt trội của vật liệu graphen đã được kiểm chứng thông qua các thí nghiệm sử dụng kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) [17]. Trong nghiên cứu này, một đầu dò kim cương với đường kính khoảng 2 nm được sử dụng để tác động lên bề mặt một lớp graphen đơn. Kết quả đo lường và phân tích cho thấy graphen sở hữu mô đun đàn hồi (Young's modulus) xấp xỉ 1.100 GPa và độ bền kéo lên đến 125 GPa , đưa nó trở thành một trong những vật liệu cứng nhất từng được biết đến, cứng hơn kim cương và gấp khoảng 300 lần độ bền kéo của thép thông thường. Dù có cấu trúc mỏng nhẹ với mật độ khối lượng riêng chỉ khoảng $0,77 \text{ mg/m}^2$, graphen vẫn thể hiện khả năng chịu tải vượt trội. Trong cùng điều kiện treo thẳng đứng, một sợi dây làm bằng thép sẽ tự đứt ở

chiều dài khoảng 28 km, trong khi một sợi dây graphen tương đương chỉ đứt ở độ dài lên đến 1000 km.

Bên cạnh các đặc tính điện tử vượt trội, graphen còn sở hữu độ mềm dẻo đáng kể nhờ cấu trúc hai chiều linh hoạt, cho phép vật liệu có thể bị bẻ cong, gập hoặc cuộn mà không làm mất đi tính toàn vẹn cấu trúc. So với ống nano cacbon (CNTs), graphen dễ tổng hợp hơn và thuận tiện hơn trong việc thao tác hình dạng, điều này mở ra tiềm năng lớn trong các ứng dụng đòi hỏi vật liệu vừa tinh vi vừa dễ uốn, chẳng hạn như trong thiết bị điện tử dẻo. Hiện nay, graphen đã được khai thác trong các phòng thí nghiệm như một nền tảng cho việc chế tạo các linh kiện bán dẫn mới, đồng thời cũng được sử dụng để nghiên cứu các hiệu ứng lượng tử trong điều kiện nhiệt độ phòng, điều mà trước đây chỉ quan sát được ở nhiệt độ cực thấp.

1.2.3.4. Tính chất quang

Graphen gần như trong suốt, với khả năng hấp thụ chỉ khoảng 2,3% cường độ ánh sáng nhìn thấy. Do đó, vật liệu này không biểu hiện màu sắc rõ rệt và vẫn có thể quan sát được bằng mắt thường [12, 18].

Ngoài ra graphen có diện tích bề mặt riêng lớn ($2.630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [19].

Những tính chất ưu việt của graphen mở ra hướng nghiên cứu cho nhiều lĩnh vực ứng dụng quan trọng như tích trữ năng lượng, pin mặt trời, transistors, xúc tác, cảm biến, vật liệu polyme tổ hợp [20-26].

1.2.4. Các phương pháp chế tạo graphen

Graphen là vật liệu có tiềm năng ứng dụng rất đa dạng, trải rộng trong các lĩnh vực từ điện tử, cảm biến, quang học cho đến y sinh học và vật liệu composit. Mỗi ứng dụng cụ thể lại đòi hỏi những đặc tính riêng biệt của graphen như diện tích bề mặt, độ dẫn điện, độ bền cơ học hoặc mức độ khử tạp chất. Ví dụ, trong lĩnh vực vật liệu composit, chỉ một lượng nhỏ graphen cũng có thể cải thiện đáng kể các tính chất cơ lý của vật liệu nền. Do đó, để mở rộng phạm vi ứng dụng thực tiễn của graphen, việc nghiên cứu và phát triển các phương pháp chế tạo graphen với sản lượng lớn và chất lượng cao, đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật đặc thù, là điều đặc biệt quan trọng. Hiện nay, đã có nhiều phương pháp được nghiên cứu và áp dụng để chế tạo graphen [27], bao gồm các phương pháp vật lý, hóa học, cơ học, điện hóa,... Mỗi phương pháp có ưu

nhược điểm riêng và thích hợp với từng mục đích ứng dụng cụ thể. Các phương pháp này được trình bày chi tiết trong các mục sau.

1.2.4.1. Phương pháp tách cơ học

Phương pháp tách cơ học với nguyên tắc phá hủy lực liên kết Van Der Waals tương đối yếu giữa các lớp graphit để tách thành các lớp mỏng một vài đơn lớp cacbon sẽ thu được graphen. Hạn chế của phương pháp này là chất lượng màng không đồng đều nên ảnh hưởng tính chất điện tử của màng, đồng thời không tạo thành màng graphen diện tích lớn [14].

1.2.4.2. Phương pháp epitaxy

Phương pháp epitaxy được thực hiện trong điều kiện chân không siêu cao hoặc môi trường khí Argon nên ưu điểm của phương pháp này là tạo ra đơn lớp graphen có độ sạch, độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, chi phí cơ sở vật chất cao và sự tương tác mạnh giữa graphen và SiC làm khó trong việc chuyển lên bề mặt khác và do hệ số dẫn nhiệt khác nhau cũng ảnh hưởng đến phép đo điện [28].

1.2.4.3. Phương pháp tách hóa học

Phương pháp tách hóa học sử dụng axit có tính oxi hóa mạnh để chèn các phân tử oxi vào khoảng giữa các lớp graphit. Sự oxi hóa đủ mạnh tạo ra đơn lớp graphen. Ưu điểm của phương pháp này, sản xuất lớp graphen với số lượng đủ lớn, có thể sản xuất dưới dạng quy mô công nghiệp nhưng chất lượng màng không cao, không thể tạo ra tấm graphen với kích thước lớn [29].

1.2.4.4. Phương pháp tách mở ống nano cacbon

Phương pháp tách mở ống nano cacbon có ưu điểm như độ tinh khiết của graphen cao do không lẫn bất kỳ lượng dung môi dư thừa nào, quy trình thực hiện nhanh tạo ra một lượng sản phẩm lớn các vật liệu graphen trong một lần thực hiện. Nhưng nhược điểm của phương pháp này cần phải có vật liệu đầu vào là các ống nano cacbon đã được điều chế hoặc mua thương mại với giá thành khá cao [30].

1.2.4.5. Phương pháp tách pha lỏng

Trong số các phương pháp chế tạo graphen, phương pháp tách pha lỏng đơn giản, dễ triển khai và có khả năng sản xuất graphen với sản lượng lớn dưới dạng phân tán trong nhiều loại dung môi khác nhau. Tuy nhiên, phương pháp này cũng tồn tại một hạn chế cơ bản: do ảnh hưởng của các tác động lý – hóa

trong quá trình tách lớp, diện tích của các tấm graphen thu được thường nhỏ. Mặc dù đây có thể được coi là nhược điểm trong một số ứng dụng, song kích thước nhỏ của graphen lại là một lợi thế đáng kể trong các ứng dụng vật liệu composit, vì nó giúp tăng khả năng phân tán đồng đều trong chất nền, từ đó cải thiện các tính chất cơ lý của vật liệu nền. Trên thế giới, nhiều nhóm nghiên cứu đã áp dụng phương pháp vật lý để bóc tách graphite thành graphen trong pha lỏng. Trong đó, phương pháp tách pha lỏng được thực hiện đầu tiên bởi Y. Hernandez và cộng sự, khi nhóm nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của dung môi đến quá trình phân tách graphite [31]. Cụ thể, một lượng nhỏ graphite được phân tán trong dung môi NMP. Nhờ sự tương tác về năng lượng bề mặt giữa graphite và dung môi, năng lượng này đủ lớn để vượt qua lực liên kết Van der Waals giữa các lớp graphite, dẫn đến việc phân tách thành các tấm graphen đơn lớp phân tán trong dung môi. Dung dịch sau đó được quay ly tâm để thu lấy graphen. Ngoài NMP, phương pháp tách pha lỏng còn có thể tiến hành hiệu quả trong nhiều dung môi hữu cơ khác như DMA, DMSO, NVP,... giúp mở rộng khả năng lựa chọn dung môi phù hợp với từng mục đích tổng hợp và ứng dụng.

1.3. Tổng quan về vật liệu chấm lượng tử graphen

1.3.1. Giới thiệu chung về chấm lượng tử

Chấm lượng tử (QDs) là các tinh thể bán dẫn có kích thước nanomet, thường dao động trong khoảng vài nanomet. Đặc tính quang học nổi bật của QDs là khả năng phát xạ ánh sáng với bước sóng khác nhau phụ thuộc vào kích thước hạt. Các hạt có kích thước nhỏ hơn thường phát ra ánh sáng ở bước sóng ngắn hơn và ngược lại. Hiện tượng này xảy ra khi QDs được kích thích bởi bức xạ trong vùng tử ngoại hoặc hồng ngoại. Về bản chất, QDs có thể được tổng hợp từ nhiều loại vật liệu khác nhau như bán dẫn vô cơ, kim loại, hoặc polyme. Điểm đặc biệt trong hoạt động điện tử của QDs nằm ở hiệu ứng giam giữ lượng tử, khi các electron bị giới hạn chuyển động trong không gian ba chiều ở kích thước rất nhỏ. Trong môi trường như vậy, các mức năng lượng không còn tạo thành dải liên tục như trong chất rắn khối, mà bị phân rã thành các mức rời rạc tương tự như trong nguyên tử. Chính vì lý do này, chấm lượng tử thường được gọi là “nguyên tử nhân tạo” trong nghiên cứu vật liệu nano. Trong chấm lượng tử, hiện tượng giam giữ điện tử xảy ra đồng thời theo cả ba chiều không gian, với kích thước đặc trưng tương đương bước sóng De Broglie của electron. Điều

này dẫn đến việc các chấm lượng tử có những đặc tính lý – hóa nằm giữa vật liệu bán dẫn khối và các phân tử rời rạc [32].

Với hiệu ứng giam giữ lượng tử, các chấm lượng tử (QDs) thể hiện nhiều đặc tính vượt trội, bao gồm: cải thiện các tính chất điện tử, điều chỉnh đặc tính quang học, tăng cường hiệu suất trong phản ứng quang xúc tác, đồng thời biểu hiện hoạt tính kháng khuẩn rõ rệt. Những đặc điểm này mở rộng phạm vi ứng dụng của QDs trong các lĩnh vực vật liệu, y sinh và công nghệ môi trường. Hiện nay QDs đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi là những chất thuộc nhóm A(II)B(VI) như CdSe, CdTe, ZnS, CdTe/CdS, CdSe/ZnS, ... do chúng có phổ kích thích rộng, phổ phát xạ hẹp, hiệu suất huỳnh quang cao và tính ổn định quang [33-35].

Chấm lượng tử graphene (GQDs) là các hạt nano graphene gồm rất ít lớp, với kích thước giới hạn đủ nhỏ để xuất hiện các hiệu ứng lượng tử, điển hình là hiệu ứng giam giữ lượng tử [36]. Nhờ diện tích bề mặt riêng lớn cùng sự hình thành các nhóm chức năng trong quá trình tổng hợp, GQDs có khả năng phân tán tốt trong môi trường nước. Đặc điểm nổi bật của GQDs là khả năng phát quang trong một dải phổ rộng, kéo dài từ vùng tử ngoại, qua vùng ánh sáng nhìn thấy, đến vùng hồng ngoại [32, 33]. Tuy vậy đến nay nguồn gốc phát xạ huỳnh quang của GQDs vẫn đang là chủ đề tranh cãi gay gắt, nó có thể đến từ hiệu ứng giam giữ lượng tử [34] hoặc trạng thái khuyết tật hoặc các nhóm chức trong cấu trúc phân tử [35], hoặc cũng có thể phụ thuộc vào độ pH khi GQDs phân tán trong nước [36].

1.3.2. Ứng dụng của vật liệu chấm lượng tử graphene

GQDs bao gồm một hoặc một vài lớp graphene có kích thước nhỏ hơn 20 nm. Độ rộng vùng cấm của GQDs có thể thay đổi bằng cách thay đổi kích thước và bản chất bề mặt của nó. Mặc dù GQDs giữ nguyên cấu trúc lớp đặc trưng của graphene, song các đặc tính quang phổ của chúng phụ thuộc vào phương pháp tổng hợp và sự hiện diện của các nhóm chức tại rìa hạt. Hơn nữa, so với các chấm lượng tử bán dẫn, các GQDs cho thấy nhiều ưu điểm như sự trơ về mặt hóa học, tính tương thích sinh học, dễ chế tạo và độc tính thấp. Một ưu điểm nổi bật của GQDs so với các chấm lượng tử truyền thống dựa trên kim loại nặng là tính an toàn sinh học cao hơn, do mức độ độc tính thấp hơn đáng kể. Tính chất này góp phần mở rộng phạm vi ứng dụng của GQDs trong nhiều

lĩnh vực khác nhau như công nghệ sinh học [37], vi điện tử [38], năng lượng tái tạo [39], xúc tác dị thể [40], cũng như trong y học và các hệ thống xử lý quang học tiên tiến [41, 42].

1.3.2.1. Ứng dụng của GQDs trong y sinh học

S.Hu và cộng sự [43] đã nghiên cứu chế tạo hệ vận chuyển thuốc aspirin trên cơ sở GQDs lai ghép vào bề mặt nano silica vô định hình (MSNs), đã được biến tính bằng NH_2 (MSNs- NH_2). Cụ thể, 50 mg MSNs- NH_2 được phân tán trong 10 mL dung dịch GQDs ($0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$) bằng thiết bị rung siêu âm công suất 500 W kết hợp với khuấy trộn trong 30 phút. Sau đó duy trì khuấy trộn trong 15 giờ tại nhiệt độ phòng. Kết thúc phản ứng sản phẩm được rửa nhiều lần bằng nước deion và etanol, sau đó sấy khô ở 80°C trong 12 giờ. Kết quả nghiên cứu cho thấy, so với MSNs, diện tích bề mặt và số lượng mao quản của GQDs-MSNs có dung lượng vận chuyển thuốc aspirin cao gấp đôi so với MSNs. Hơn nữa, hầu hết aspirin (95,15%) có thể giải phóng khỏi bề mặt GQDs-MSN, trong môi trường axit ($\text{pH} = 2,5$) trong 33 giờ. Kết quả thu được đã mở ra hướng sử dụng tiềm năng của vật liệu graphene trong y học, hướng tới phát hiện và điều trị khối u trong cơ thể.

1.3.2.2. Ứng dụng của GQDs trong tổng hợp xúc tác

Wen-Wen Liu và cộng sự [44] đã nghiên cứu sử dụng GQDs làm vật liệu điện cực lý tưởng cho siêu tụ điện. Hai loại siêu tụ điện được thiết kế bao gồm một siêu tụ điện đối xứng (-)GQDs/GQDs(+) và một siêu tụ điện bất đối xứng (-)GQDs// MnO_2 (+). Các kết quả nghiên cứu cho thấy (-)GQDs/GQDs(+) đối xứng có tốc độ quét cao, lên đến 1000 V/s với RC nhỏ (hằng số thời gian khi thay đổi từ trạng thái nhiễu loạn sang cân bằng) $103,6 \text{ V/s}$, chu trình ổn định trong dung dịch Na_2SO_4 0,5M. GQDs/ MnO_2 có điện dung cao ($1107,4 \text{ F.cm}^{-2}$) và mật độ năng lượng lớn ($0,154 \text{ }\mu\text{Wh.cm}^{-2}$).

Dan Qu và cộng sự [45] đã nghiên cứu chế tạo vật liệu graphene chấm lượng tử biến tính trên cơ sở lưu huỳnh và nitơ (SN-GQDs, N-GQDs). Vật liệu SN-GQDs và N-GQDs thu được có độ đồng đều về kích thước và khả năng phát quang mạnh (năng suất lượng tử tương ứng khoảng 78% và 71%). Ngoài ra, SN-GQDs cho thấy khả năng phát xạ các màu sắc khác nhau dưới sự kích thích của ánh sáng có bước sóng trong khoảng 420–520 nm. Các xúc tác này cho thấy hiệu suất quang hóa cao, biểu thị bằng sự phân huỷ của rhodamine B,

trong vùng ánh sáng khả kiến (hiệu suất đạt 60%). Kết quả này cũng chỉ ra rằng việc biến tính GQDs tạo ra một loại xúc tác tốt cho phản ứng quang hoá.

Trong một nghiên cứu được công bố bởi Jingjie Wu và cộng sự [46], nhóm tác giả đã thành công trong việc tổng hợp các chấm lượng tử graphen pha tạp nitơ (N-GQDs) và khảo sát khả năng xúc tác của chúng trong phản ứng khử CO_2 thành hydrocarbon. Kết quả cho thấy vật liệu N-GQDs đạt hiệu suất chuyển hóa CO_2 lên đến 90%, với độ chọn lọc sản phẩm chính là etylen và etanol vào khoảng 45%. Đáng chú ý, hoạt tính xúc tác của N-GQDs tương đương với xúc tác nano đồng truyền thống và cao hơn rõ rệt so với các GQDs không pha tạp, cho thấy tiềm năng ứng dụng mạnh mẽ trong lĩnh vực xúc tác điện hóa chuyển hóa CO_2 .

1.3.3. Các phương pháp tổng hợp vật liệu chấm lượng tử graphen

Hiện nay, có nhiều kỹ thuật khác nhau được phát triển nhằm tổng hợp vật liệu GQDs. Xét theo nguyên lý hình thành cấu trúc nano, các phương pháp này được phân loại thành hai nhóm chính: phương pháp từ trên xuống (top-down) và phương pháp từ dưới lên (bottom-up). Phương pháp từ trên xuống dựa trên việc phân giải các vật liệu graphen khối hoặc graphite thành các cấu trúc kích thước nano, trong khi phương pháp từ dưới lên hình thành GQDs thông qua quá trình xây dựng cấu trúc từ các phân tử nhỏ. Cả hai hướng tiếp cận đều có thể được triển khai thông qua các quy trình vật lý, hóa học, hoặc tổ hợp giữa hóa học và vật lý, tùy thuộc vào điều kiện kỹ thuật và loại tiền chất sử dụng.

Shen và cộng sự [36] đã nghiên cứu hai phương pháp tổng hợp GQDs cho các ứng dụng trong sinh học, cảm biến, xúc tác và thiết bị quang điện. Theo phương pháp từ trên xuống, các tấm graphen được cắt thành các GQDs bằng các phương pháp hóa học, điện hóa và xử lý oxi plasma. Theo phương pháp từ dưới lên, các phân tử graphen tổng hợp được chứa một số lượng nhất định các nguyên tử cacbon liên hợp. Theo đó, các GQDs được hình thành từ tiền chất có bề mặt giàu axit cacboxylic. Các tác giả cũng khẳng định, GQDs được tổng hợp theo phương pháp từ trên xuống thường khó kiểm soát về kích thước và hình dạng, phương pháp từ dưới lên có triển vọng được sử dụng nhiều để tổng hợp GQDs.

Wang và cộng sự [47] đã công bố 5 phương pháp tổng hợp GQDs và nêu ra các ưu, nhược điểm của từng phương pháp, bao gồm phương pháp hoá học,

phương pháp than hoá, phương pháp cắt laze, phương pháp thuỷ nhiệt và phương pháp vi sóng. Trong đó, phương pháp vi sóng có ưu điểm là thao tác đơn giản, giá thành rẻ; phương pháp thuỷ nhiệt có chi phí thấp, thân thiện với môi trường, ít độc hại; phương pháp laze đơn giản, hiệu quả, nhanh, các trạng thái bề mặt có thể điều chỉnh nhưng sản phẩm khó kiểm soát, phương pháp hoá học có thể đi từ nhiều nguồn nguyên liệu nhưng điều kiện phản ứng lại khắc nghiệt, nhiều bước, khả năng kiểm soát kích thước sản phẩm khó, phương pháp than hoá có ưu điểm là kích thước và cấu trúc nano được kiểm soát ổn định, tiến hành một bước, nhưng nhược điểm là hạn chế về nguồn tiền chất nguyên liệu. Dưới đây là một số phương pháp tổng hợp GQDs tiêu biểu.

1.3.3.1. Phương pháp vật lý

Các mảnh graphene lớn có thể thu được một cách thuận lợi bằng cách cắt cơ học từ tinh thể than chì (theo cách tương tự như lần đầu tiên graphene được tìm thấy) và được chuyển sang một tấm silicon mỏng, với lớp phủ SiO_2 mỏng trên bề mặt, thường có độ dày khoảng 300 nm. Chiếu chùm tia laze vào graphene sẽ dẫn đến sự hình thành các GQDs với kích thước mong muốn. Vật liệu GQDs có thể được tổng hợp thành công bằng phương pháp vật lý sử dụng nguồn bức xạ laze. Cụ thể, 0,02 g vật liệu nano cacbon được phân tán trong 50 mL dung môi (như etanol, axeton hoặc nước) bằng thiết bị rung siêu âm đầu dò. Sau đó, 4 mL huyền phù thu được được chiếu xạ bằng tia laze có bước sóng 532 nm, trước khi tiến hành ly tâm để tách phần sản phẩm GQDs rắn. Kết quả thu được cho thấy các hạt GQDs có kích thước trung bình dưới 20 nm, mật độ huỳnh quang đạt khoảng 5,4%, và có chứa các nhóm chức đặc trưng như hydroxyl ($\text{C}-\text{OH}$), ete ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), carbonyl ($\text{C}=\text{O}$), carboxyl ($-\text{COOH}$) và este ($-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}$).

1.3.3.2. Phương pháp hóa học

Phương pháp hóa học được tiến hành trên cơ sở sử dụng hỗn hợp axit mạnh để oxy hóa các vật liệu cacbon. Một quy trình tổng hợp chấm lượng tử graphene (GQDs) một bước có thể thực hiện bằng cách tách lớp từ các sợi cacbon có kích thước cỡ micromet (cacbon filter) có chứa nhựa tái sinh trên bề mặt. Kích thước của các GQDs thu được từ CF có thể được điều chỉnh linh hoạt thông qua việc thay đổi nhiệt độ phản ứng. Khi khuấy CF trong hỗn hợp HNO_3 và H_2SO_4 đậm đặc trong 24 giờ tại các mức nhiệt độ 80 °C, 100 °C và 120 °C, sẽ thu được các hạt GQDs có đường kính tương ứng lần lượt là 1–4 nm, 4–8 nm và 7–11 nm.

Kết quả phân tích hình thái học bằng phương pháp (AFM) cho thấy GQDs có chiều dày trong khoảng 0,4–2 nm, tương ứng với 1–3 lớp graphen.

1.3.3.3. Phương pháp thủy nhiệt

Các nghiên cứu trước đây đã báo cáo việc tổng hợp thành công vật liệu GQDs bằng phương pháp thủy nhiệt [48]. Quy trình tổng hợp cụ thể như sau, bột graphen được phân tán trong hỗn hợp gồm 30 mL H_2SO_4 và 10 mL HNO_3 , bằng bể rung siêu âm trong 12 giờ. Hỗn hợp này được pha loãng với 250 mL nước cất, tiếp tục rung siêu âm để đồng nhất hỗn hợp. Trung hòa hỗn hợp bằng dung dịch NaOH. Sau đó, tiến hành thủy nhiệt hỗn hợp trên tại 200 °C. Kết thúc phản ứng, làm nguội hỗn hợp sản phẩm về nhiệt độ phòng, lọc rửa nhiều lần với nước cất và sấy khô phần sản phẩm rắn trong môi trường chân không. Kết quả nghiên cứu cho thấy, GQDs tổng hợp được có cấu trúc hình lục giác, với kích thước trung bình trong khoảng 3,5–4 nm. Tỷ lệ nguyên tử C/O tương ứng là 90% và 10% cho thấy sự cân bằng hóa học trong cấu trúc GQDs đã được hình thành.

1.3.3.4. Phương pháp vi sóng

Vật liệu GQDs đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp vi sóng trong các nghiên cứu trước đây [49]. Cụ thể, 17 g bột chiết xuất từ hạt nho được phân tán trong 50 mL etanol tuyệt đối, sau đó lọc hỗn hợp bằng máy lọc ly tâm trong 10 phút với tốc độ 2000 vòng/phút. Phần chất rắn còn lại được phân tán trong nước milli-Q. Tiếp theo, chiếu vi sóng cho đến khi nước bay hơi hết. Chất rắn thu được, một lần nữa được phân tán trong etanol tuyệt đối và lọc ly tâm với điều kiện như trên. Chất nổi trên bề mặt được lọc qua màng lọc, kích thước lỗ 0,45 μm . Sản phẩm được quay ly tâm để thu GQDs dạng bột rắn (805 mg). Phân tán bột GQDs trong etanol và nước milli-Q để nghiên cứu khả năng phát quang của chúng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu GQDs tổng hợp được có khả năng phát quang ánh sáng màu xanh lá. Các GQDs này có khả năng tương thích sinh học cao và hoạt động như một chất tăng cường tế bào trong nguyên bào (được xác nhận bằng xét nghiệm vết xước trong ống nghiệm và phân tích chu kỳ tế bào). Ngoài ra, khả năng phát quang của GQDs còn được sử dụng trong cảm biến pH quang. Nghiên cứu này đã mở ra nhiều ứng dụng tiềm năng của GQDs trong các lĩnh vực cảm biến quang học.

1.3.3.5. Phương pháp nhiệt phân

Xu và cộng sự [50] đã nghiên cứu tổng hợp GQDs đi từ axit L-glutamic bằng quá trình nhiệt phân một bước. GQDs thu được có khả năng phát quang mạnh ánh sáng màu xanh dương, xanh lá cây và đỏ dưới sự chiếu xạ tương ứng của tia cực tím, ánh sáng xanh da trời và xanh lá. Hơn nữa, GQDs phát ra huỳnh quang cận hồng ngoại, trong khoảng bước sóng 800–850 nm. Các tính chất huỳnh quang của GQDs, như hiệu suất lượng tử, thời gian sống huỳnh quang, khả năng phát quang, đã được khảo sát và hiệu suất lượng tử đạt 54,5%.

1.4. Tổng quan về vật liệu TiO_2 /graphen

1.4.1. Mục đích chế tạo tổ hợp vật liệu TiO_2 / graphen

TiO_2 là một trong những vật liệu quang xúc tác mạnh được sử dụng rộng rãi trong việc phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại cũng như tiêu diệt vi sinh vật trong môi trường nước và không khí. Tuy nhiên, do là chất bán dẫn có vùng cấm rộng, hiệu ứng quang xúc tác của TiO_2 chỉ được kích hoạt khi hấp thụ bức xạ trong vùng tử ngoại gần. Trong khi đó, thành phần tử ngoại trong phổ bức xạ mặt trời chiếu xuống bề mặt Trái Đất chỉ chiếm khoảng 4–5% tổng năng lượng [51], gây ra giới hạn lớn cho hiệu suất khai thác năng lượng mặt trời. Thêm vào đó, đối với các mẫu TiO_2 đa tinh thể có kích thước hạt lớn, hiện tượng tái hợp giữa các cặp điện tử – lỗ trống diễn ra mạnh mẽ khi bị chiếu sáng, làm giảm hiệu suất lượng tử xuống dưới 1%. Những hạn chế này đã thúc đẩy nhiều hướng nghiên cứu tập trung vào việc điều chỉnh cấu trúc và thành phần nhằm mở rộng vùng hấp thụ quang của TiO_2 sang khu vực ánh sáng nhìn thấy, từ đó nâng cao hiệu quả quang xúc tác của vật liệu này.

Nhiều giải pháp đã được đề xuất để cải thiện hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 , trong đó nổi bật là việc pha tạp các nguyên tố kim loại hoặc phi kim vào mạng tinh thể nhằm điều chỉnh đặc tính điện tử và vùng hấp thụ quang. Bên cạnh đó, việc kết hợp TiO_2 với các vật liệu cacbon có cấu trúc nano như ống nano cacbon (CNTs) [52], fullerene [53], graphen [54] hay than hoạt tính [55] cũng đã được chứng minh là những hướng tiếp cận hiệu quả. Đặc biệt, sự kết hợp giữa TiO_2 và graphen thu hút sự quan tâm mạnh mẽ trong nghiên cứu, do graphen sở hữu diện tích bề mặt riêng rất lớn cùng với độ linh động điện tử cao, góp phần thúc đẩy quá trình tách, chuyển điện tích và giảm hiện tượng tái hợp

điện tử – lỗ trống, từ đó nâng cao đáng kể hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu tổ hợp [54, 56].

Vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen cho thấy sự cải thiện hiệu suất quang xúc tác thông qua ba cơ chế: (i) tăng khả năng hấp phụ các phân tử ô nhiễm trên bề mặt, (ii) thúc đẩy quá trình phân tách và vận chuyển điện tích hiệu quả hơn, và (iii) mở rộng phổ hấp thụ quang học sang vùng ánh sáng nhìn thấy [56].

Sự cải thiện hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO_2 /graphen trước hết được ghi nhận là nhờ khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm tăng lên đáng kể. Nhờ khả năng hấp phụ ưu việt, các vật liệu có chứa thành phần cacbon đã được ứng dụng rộng rãi trong xử lý môi trường. Đặc biệt, phần lớn các hợp chất ô nhiễm và thuốc nhuộm công nghiệp thường mang cấu trúc vòng thơm, cho phép hình thành tương tác π - π với mạng lưới vòng thơm của graphen. Sự hấp phụ thông qua tương tác này giúp tập trung các phân tử hữu cơ gần bề mặt xúc tác, qua đó làm tăng mật độ phản ứng tại vùng hoạt tính của TiO_2 và nâng cao hiệu quả của quá trình quang xúc tác.

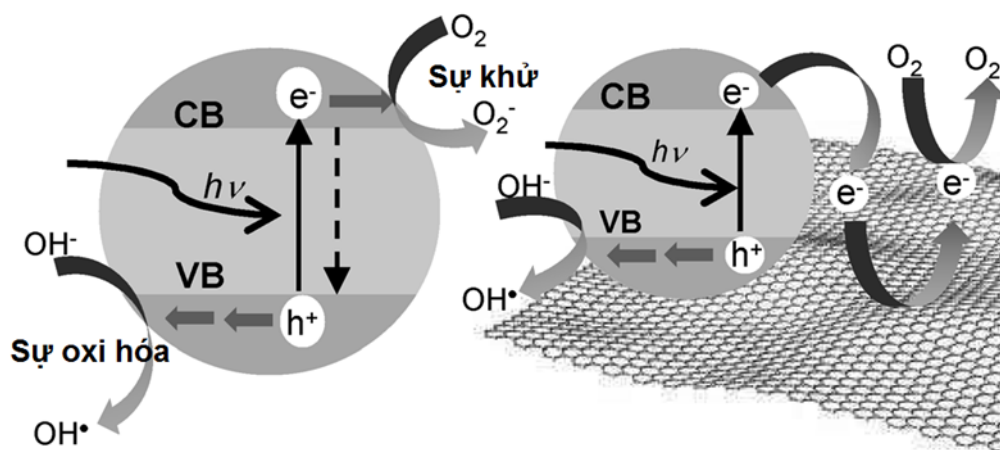
Vai trò thứ hai của graphen trong hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen là khả năng truyền và tiếp nhận điện tử, góp phần cải thiện hiệu suất tách và vận chuyển các cặp điện tử – lỗ trống trong quá trình quang xúc tác. Graphen, với cấu trúc liên kết π hai chiều, hoạt động như một vật liệu nhận điện tử hiệu quả. Trong hệ TiO_2 /graphen, các electron kích thích có thể di chuyển từ vùng dẫn của TiO_2 sang graphen thông qua cơ chế thâm thấu điện tử. Một lớp chuyển tiếp dị thể (heterojunction) được hình thành tại bề mặt tiếp xúc giữa TiO_2 và graphen, tạo điều kiện thuận lợi cho sự chuyển dịch điện tử. Electron có xu hướng dịch chuyển từ mức Fermi cao hơn của TiO_2 xuống mức Fermi thấp hơn của graphen. Cụ thể, graphen có mức năng lượng tự do khoảng 4,42 eV trong khi mức năng lượng vùng dẫn của pha TiO_2 anatase vào khoảng -4,21 eV, với độ rộng vùng cấm của anatase khoảng xấp xỉ 3,2 eV. Điều này cho phép các electron dễ dàng chuyển từ vùng dẫn của TiO_2 sang bề mặt graphen, hỗ trợ hiệu quả quá trình phân tách điện tích và hạn chế tái hợp. Bên cạnh đó, cấu trúc hai chiều cùng với độ linh động điện tử vượt trội của graphen góp phần tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình truyền tải nhanh chóng các hạt mang điện và thúc đẩy hiệu quả sự phân tách giữa các cặp điện tử – lỗ trống [57]. Nhờ đó, thời gian sống của các điện tích trong hệ xúc tác được kéo dài, đồng thời làm giảm

đáng kể khả năng tái hợp e^-/h^+ . Hệ quả là lượng gốc oxy hóa mạnh được tạo ra nhiều hơn, đóng vai trò chủ chốt trong việc phân hủy các hợp chất ô nhiễm hữu cơ.

Cơ chế thứ ba góp phần tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ là khả năng mở rộng phổ hấp thụ ánh sáng của hệ vật liệu. Các nghiên cứu đã chứng minh rằng vật liệu tổ hợp này có khả năng hấp thụ ánh sáng trong toàn bộ vùng khả kiến, với bờ hấp thụ dịch chuyển về phía bước sóng dài hơn so với TiO_2 nguyên chất [54, 55, 56, 58]. Sự dịch chuyển phổ hấp thụ này phản ánh hiện tượng thu hẹp vùng cấm năng lượng của TiO_2 khi liên kết với graphen, nguyên nhân được cho là do sự hình thành của các liên kết $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ tại vùng tiếp xúc, tương tự như cơ chế được quan sát trong các hệ vật liệu TiO_2 pha tạp nguyên tố cacbon [59]. Việc mở rộng vùng đáp ứng quang trong khoảng 400–410 nm cho phép vật liệu tận dụng tốt hơn nguồn bức xạ mặt trời, từ đó nâng cao hiệu quả xúc tác dưới ánh sáng khả kiến và mở ra nhiều tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường [60].

Việc sử dụng các hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 cho quá trình phân hủy xanh methylen (MB) dưới tác động của bức xạ tử ngoại và ánh sáng khả kiến đã được quan tâm nghiên cứu một cách sâu rộng. Lee cùng các cộng sự đã tổng hợp thành công hệ vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$, cho thấy hoạt tính quang xúc tác vượt trội rõ rệt so với mẫu TiO_2 nguyên chất [61]. Cụ thể, vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ cho thấy sự thu hẹp độ rộng vùng cấm từ xấp xỉ 3,2 eV xuống còn 2,8 eV nhờ đó tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến.

Cơ chế giải thích sự tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ được đề xuất như sau [56], khi photon ánh sáng có năng lượng phù hợp kích thích, electron từ vùng hóa trị của TiO_2 anatase được chuyển lên vùng dẫn. Các electron kích thích này có thể dễ dàng dịch chuyển sang graphen, qua đó làm giảm xác suất tái hợp giữa electron và lỗ trống, đồng thời nâng cao hiệu quả quang xúc tác của hệ vật liệu. Cơ chế vận chuyển và phân ly điện tích trong hệ vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ được minh họa trong hình 1.7.



Hình 1.7. Cơ chế vận chuyển và phân ly điện tích trong hệ vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ [6].

Các electron được kích thích có thể chuyển đến bề mặt xúc tác và bị giữ lại bởi các phân tử O_2 , từ đó tạo thành ion superoxide ($\bullet\text{O}_2^-$) và các gốc hydroxyl tự do ($\bullet\text{OH}$), những tác nhân oxy hóa mạnh có khả năng phá vỡ cấu trúc phân tử của các chất ô nhiễm. Những loài hoạt tính này tiếp tục tham gia vào quá trình phân hủy các phân tử xanh methylen (MB) đã được hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Đồng thời, các lỗ trống sinh ra cũng có thể phản ứng với phân tử nước hoặc các nhóm hydroxyl hấp phụ sẵn trên bề mặt, góp phần tạo thêm các gốc $\bullet\text{OH}$.

1.4.2. Một số phương pháp chế tạo vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$

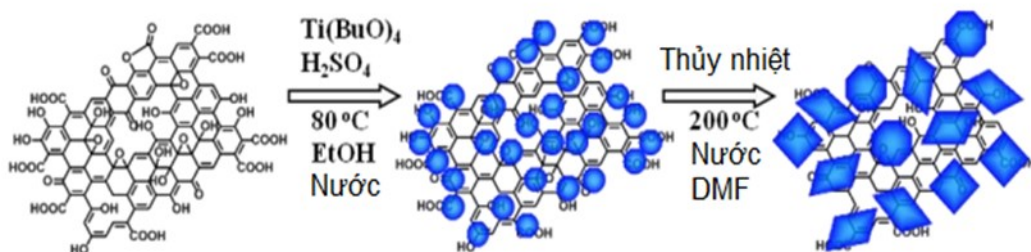
Cấu trúc và các đặc tính của vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ chịu ảnh hưởng đáng kể bởi phương pháp tổng hợp được áp dụng cũng như bản chất của các tiền chất sử dụng trong quá trình chế tạo. Các phương pháp phổ biến để tổng hợp vật liệu này bao gồm sol-gel, thủy nhiệt, và xử lý bằng vi sóng,... Tiền chất để hình thành các hạt nano TiO_2 có thể được lựa chọn từ các nguồn như P25, TTP, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, tetrabutyl titanat, hoặc TiCl_4 ,... Trong khi đó, graphene chủ yếu thu được thông qua quá trình khử graphene oxide (GO).

1.4.2.1. Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt là một quy trình tổng hợp trong môi trường dung môi kín, nơi các phản ứng hóa học diễn ra dưới sự điều khiển của nhiệt độ và áp suất cao. Khi vật liệu tổ hợp GO- TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp này, lớp GO có thể bị khử một phần thành RGO hoặc, trong một số trường hợp, hoàn toàn khử thành graphene nếu bổ sung thêm các tác nhân khử như hydrazine

hoặc NaBH_4 . Bên cạnh đó, quá trình thủy nhiệt còn có thể gây ra sự thay đổi về pha tinh thể hoặc cấu trúc vi mô của TiO_2 .

Bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, vật liệu tổ hợp P25-graphen đã được tổng hợp thành công, thể hiện hiệu suất quang xúc tác cao dưới ánh sáng khả kiến. Trong quá trình này, các hạt nano TiO_2 được phân bố đều trên bề mặt graphene đồng thời với quá trình khử GO, tạo nên cấu trúc tổ hợp có hiệu quả cao [62]. Tiếp theo, Liang và cộng sự [63] đã khai thác graphene oxide (GO) làm nền để phân tán và phát triển các hạt nano TiO_2 , qua đó tạo ra vật liệu lai TiO_2/GO có cấu trúc phân tán đồng đều. Theo sơ đồ phản ứng minh họa ở hình 1.8, các nhóm chức hydroxyl và carboxyl trên bề mặt GO phản ứng và giữ mầm phát triển thành các hạt nano TiO_2 . Quá trình tổng hợp được mô tả qua hai giai đoạn: (i) đầu tiên, các hạt TiO_2 vô định hình được phủ lên bề mặt tấm GO thông qua phản ứng thủy phân $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ với H_2SO_4 trong dung môi etanol/nước ở 80°C , dung môi hỗn hợp này có vai trò làm chậm tốc độ thủy phân; (ii) tiếp theo, TiO_2 vô định hình/GO được xử lý thủy nhiệt ở 200°C trong hỗn hợp nước/DMF, thúc đẩy quá trình kết tinh và phát triển các hạt nano TiO_2 trên bề mặt GO.



Hình 1.8. Cơ chế tổng hợp tinh thể nano TiO_2 trên tấm GO[63].

Vật liệu tổ hợp RGO- TiO_2 có thể được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt với điều kiện kiểm soát phù hợp. Để đạt được quá trình thủy phân chậm, hỗn hợp dung môi ethylene glycol (EG) và axit axetic (HAc) được sử dụng nhằm điều chỉnh tốc độ phản ứng. TBT có khả năng liên kết hiệu quả với bề mặt graphene oxit (GO) thông qua các nhóm chức giàu oxy như epoxide, hydroxyl, carbonyl và carboxyl. Việc bổ sung EG và HAc đóng vai trò điều tiết tốc độ thủy phân của TBT, trong khi quá trình giảm nhiệt độ phản ứng xuống 5°C giúp hạn chế sự kết tụ các hạt nano TiO_2 trên bề mặt graphene. Trong suốt quá trình phản ứng thủy nhiệt, sự khử GO và hình thành các hạt TiO_2 phân bố trên lớp RGO diễn ra đồng thời, tạo nên cấu trúc tổ hợp ổn định.

Trong nghiên cứu của mình, Fan và cộng sự [58] đã tổng hợp vật liệu tổ hợp P25-graphen từ tiền chất P25 và GO thông qua ba kỹ thuật khác nhau: chiếu xạ tia UV để khử, khử hóa học sử dụng hiđrazin, và phương pháp thủy nhiệt. Kết quả thực nghiệm cho thấy vật liệu thu được từ quy trình thủy nhiệt đạt hiệu suất quang xúc tác phân tách hydro từ metanol cao nhất, trong khi phương pháp khử bằng hiđrazin cho kết quả kém hiệu quả nhất.

1.4.2.2. Phương pháp sol–gel

Chen và cộng sự [64] đã áp dụng phương pháp sol–gel để tổng hợp vật liệu tổ hợp GO/TiO₂, sử dụng TiCl₃ làm tiền chất cho TiO₂ và graphene oxide làm nền. Kết quả cho thấy, hàm lượng GO trong dung dịch ban đầu có ảnh hưởng rõ rệt đến các đặc tính quang điện và quang xúc tác của vật liệu. Trong một nghiên cứu khác, Wang và cộng sự [65] đã sử dụng chất hoạt động bề mặt mang nhóm sulfat âm để tăng cường độ ổn định phân tán của graphene trong môi trường nước, đồng thời thúc đẩy quá trình hình thành các tinh thể nano TiO₂ trên bề mặt graphene thông qua kỹ thuật sol–gel.

Zhang và cộng sự [66] đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp TiO₂-GO ở nhiệt độ thấp (80 °C) bằng cách sử dụng GO và sunfat titan (Ti(SO₄)₂) làm tiền chất. Đầu tiên, GO được xử lý bằng NaOH để bóc tách, tạo thành hỗn hợp các lớp GO đơn và đa lớp. Sau đó, các ion [TiO]²⁺ sinh ra từ quá trình thủy phân Ti(SO₄)₂ khuếch tán vào các lớp GO thông qua tương tác hút tĩnh điện. Nhờ vậy, quá trình hình thành mầm, sự phát triển của các tinh thể TiO₂, cũng như sự kết hợp giữa TiO₂ và graphene có thể diễn ra ở nhiệt độ thấp thông qua phương pháp sol–gel.

1.4.2.3. Phương pháp vi sóng

Trong số các phương pháp được sử dụng để chế tạo vật liệu tổ hợp TiO₂/graphen khử (RGO), kỹ thuật chiếu xạ vi sóng đã thu hút sự quan tâm đáng kể nhờ những ưu điểm vượt trội về hiệu quả nhiệt. So với các phương pháp gia nhiệt truyền thống, vi sóng cho phép truyền năng lượng nhanh chóng và đồng đều, giúp nâng cao hiệu suất phản ứng và rút ngắn thời gian tổng hợp. Cơ chế tác động của vi sóng không những thúc đẩy quá trình khử (GO) mà còn hỗ trợ sự hình thành và phân bố đều các hạt nano TiO₂, đồng thời tạo ra liên kết hóa học giữa hai thành phần trong hệ vật liệu tổ hợp. Trong một nghiên cứu tiêu biểu, Liu và cộng sự [67] đã sử dụng GO và TBT làm tiền chất để tổng hợp

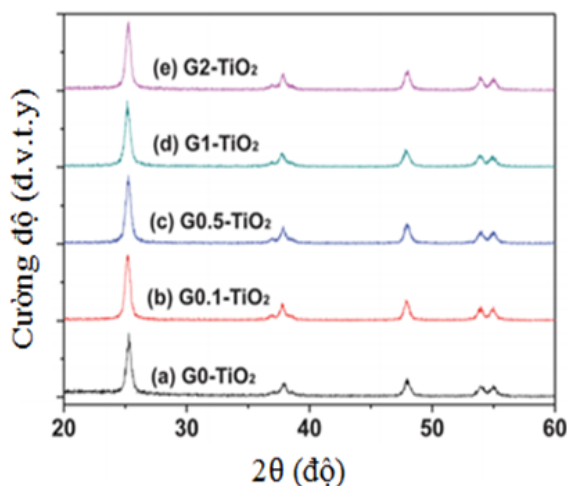
thành công vật liệu TiO_2/RGO bằng phương pháp vi sóng, đạt được hiệu quả cao về mặt cấu trúc và hiệu suất xúc tác.

1.4.2.4. Phương pháp sử dụng bức xạ UV

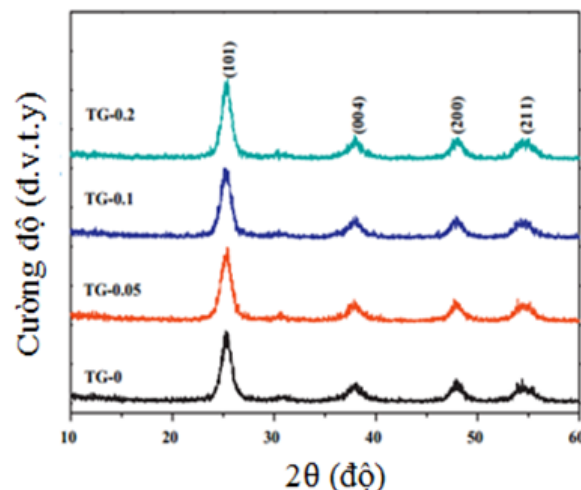
Các công trình nghiên cứu của Williams [68], Akhavan [69], và Bell [70] đã triển khai thành công quá trình tổng hợp vật liệu tổ hợp TiO_2 -graphen thông qua kỹ thuật khử GO bằng chiếu xạ tia cực tím (UV). Phương pháp này được đánh giá cao nhờ tính thân thiện với môi trường, do khả năng tạo ra một môi trường khử hiệu quả trong dung dịch mà không cần bổ sung bất kỳ tác nhân khử hóa học nào. Nhờ đó, quá trình khử GO diễn ra sạch hơn, giảm thiểu rủi ro phát sinh tạp chất và đáp ứng tốt các yêu cầu về kiểm soát thành phần trong vật liệu tổ hợp.

1.4.3. Cấu trúc của vật liệu TiO_2 /graphen

Theo nghiên cứu của Liu và cộng sự [71], vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen có cấu trúc mao quản trung bình đã được tổng hợp thành công thông qua quy trình hai bước liên tiếp. Trong bước đầu tiên, tiền chất $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ được thủy phân trong môi trường huyền phù axit có chứa (GO) để tạo ra sản phẩm trung gian TiO_2 -GO. Bước tiếp theo sử dụng bức xạ tử ngoại (UV) để khử GO thành graphen, hoàn tất quá trình hình thành hệ vật liệu tổ hợp. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) thu được (hình 1.9) cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha anatase của TiO_2 , trong khi không ghi nhận rõ tín hiệu đặc trưng của graphen, điều này được lý giải là do hàm lượng graphen thấp trong hệ vật liệu, khiến cường độ nhiễu xạ của thành phần này không đáng kể. Trên bề mặt tấm graphen, các hạt nano TiO_2 pha anatase được hình thành với kích thước dao động từ 10 nm đến 20 nm. Phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của hệ TiO_2 /graphen có độ bán rộng lớn hơn so với TiO_2 nguyên chất, phản ánh sự giảm nhẹ kích thước tinh thể trong mẫu tổ hợp. Tuy nhiên, mức độ thay đổi là không đáng kể, với độ chênh lệch dưới 2 nm. Kích thước tinh thể trung bình của vật liệu nằm trong khoảng 15–17 nm.



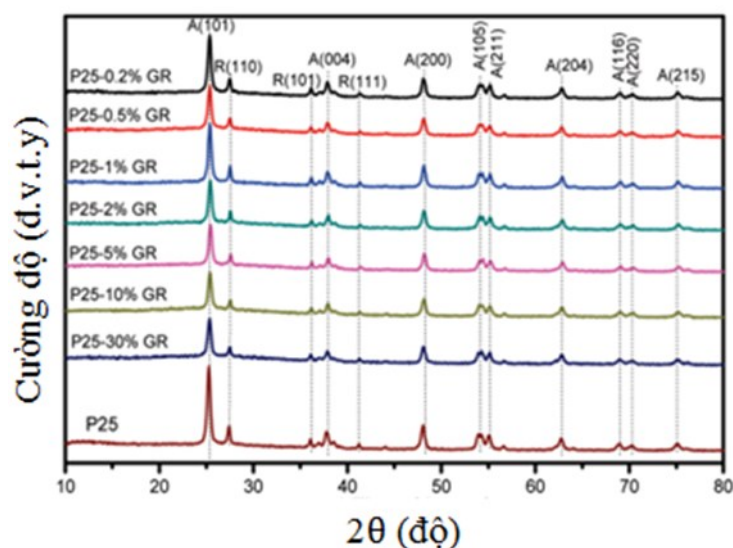
Hình 1.9. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu Gx-TiO₂ [70].



Hình 1.10. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu TG-x [71].

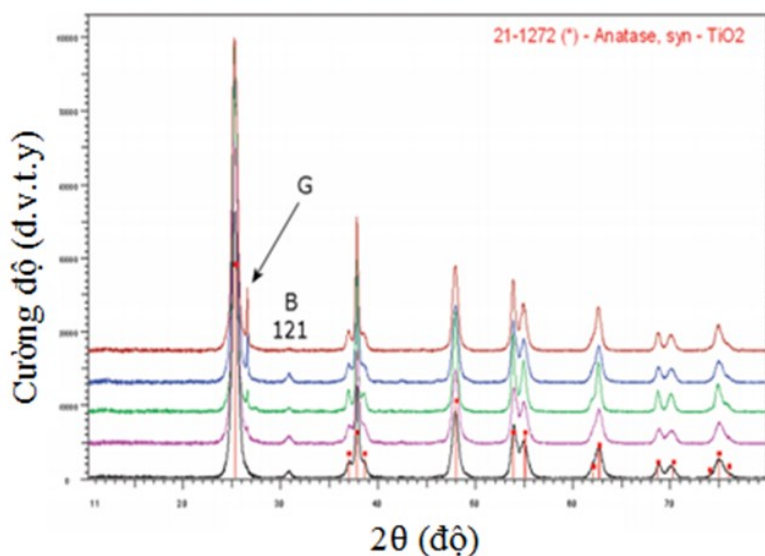
Sử dụng phương pháp thủy nhiệt, Wang và cộng sự [72] đã tổng hợp thành công hệ vật liệu TiO₂/graphen với hàm lượng graphen thấp (từ 0 đến 0,2% khối lượng), bằng cách phản ứng giữa GO và các sản phẩm thủy phân từ TBT trong môi trường dung môi hỗn hợp etanol–nước. Giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 1.10) thu được thể hiện các đặc trưng tinh thể tương tự như kết quả đã được báo cáo bởi Liu và cộng sự [71]. Đặc biệt, việc không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của GO là bằng chứng thuyết phục cho thấy quá trình khử GO thành graphen đã diễn ra hoàn toàn trong điều kiện phản ứng.

Trong nghiên cứu của Zhang và cộng sự [62], hệ vật liệu TiO₂-RGO đã được tổng hợp thành công thông qua phản ứng thủy nhiệt, sử dụng GO và P25 làm tiền chất trong môi trường dung môi hỗn hợp etanol–nước. Giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 1.11) thu được cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho hai pha anatase và rutile của TiO₂, trong khi không quan sát thấy tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng của GO sau khi phản ứng kết thúc. Kết quả này cho thấy GO đã được khử thành RGO, tuy nhiên không hình thành cấu trúc tinh thể rõ rệt, hoặc có thể do hàm lượng RGO trong mẫu thấp hơn giới hạn phát hiện của phép phân tích XRD.



Hình 1.11. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu P25-RG [62].

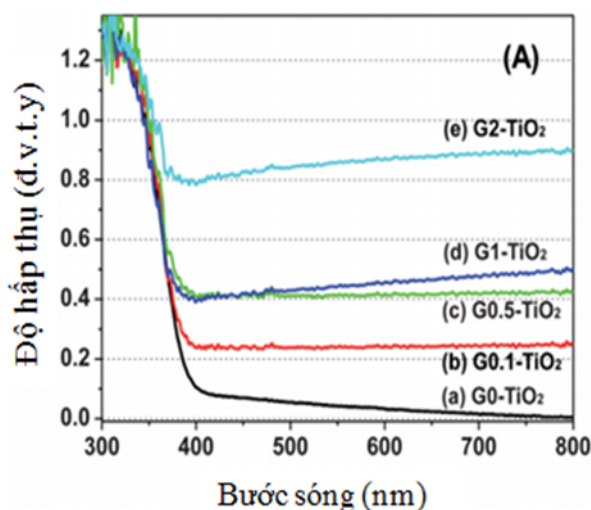
Trong nghiên cứu của Štengl và cộng sự [73], vật liệu tổ hợp TiO₂/graphen đã được tổng hợp thành công thông qua phương pháp thủy nhiệt, sử dụng GO cùng phức chất titania-peroxo làm tiền chất. Giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 1.12) cho thấy sự hiện diện của các pha tinh thể anatase và brookite của TiO₂, trong đó pha anatase là chủ đạo. Ngoài ra, đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của graphen xuất hiện tại vị trí $2\theta \approx 26,5^\circ$ và có xu hướng tăng cường độ tương ứng với sự gia tăng hàm lượng graphen trong hệ vật liệu.



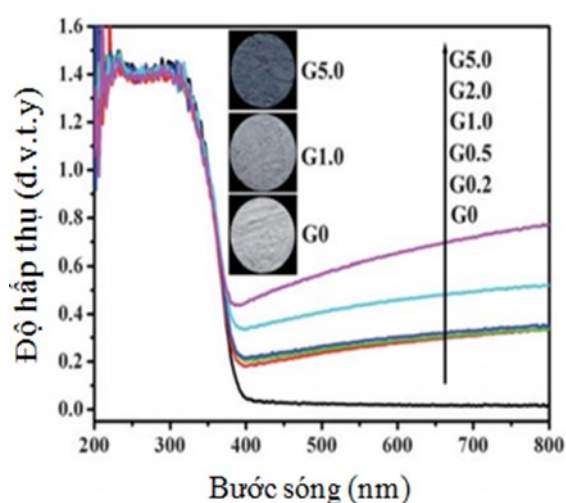
Hình 1.12. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu P25-RG [73].

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

Dựa trên nghiên cứu của Liu và cộng sự [71], phổ hấp thụ của các mẫu vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ được trình bày trong hình 1.13 cho thấy bờ hấp thụ không khác biệt đáng kể so với TiO_2 tinh khiết. Khi hàm lượng graphen tăng, khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến được cải thiện rõ rệt, trong khi mức hấp thụ tại vùng tử ngoại gần như giữ nguyên và không có hiện tượng dịch chuyển bờ phổ hấp thụ.



Hình 1.13. Phổ hấp thụ của hệ vật liệu Gx-TiO_2 [71].

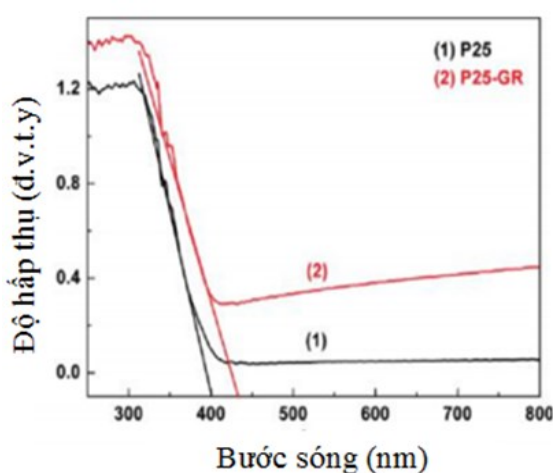


Hình 1.14. Phổ hấp thụ của hệ vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ [57].

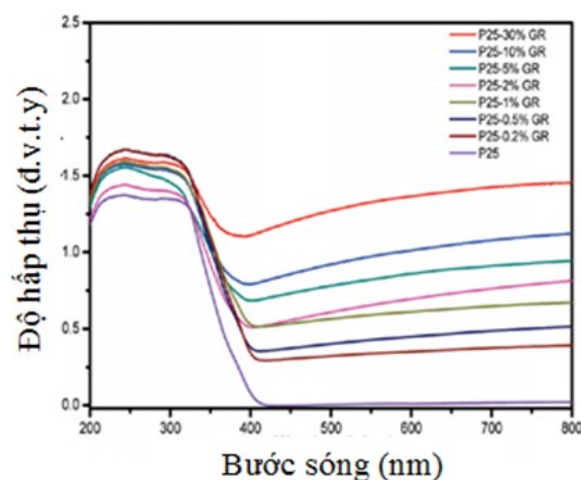
Những quan sát này hoàn toàn phù hợp với kết quả trước đó do Xiang và cộng sự [57] báo cáo, với phổ hấp thụ tương ứng được minh họa trong hình 1.14.

Theo nghiên cứu của Zhang và cộng sự [56], vật liệu tổ hợp P25–graphen thể hiện sự mở rộng đáng kể trong phổ hấp thụ ánh sáng, với bờ hấp thụ dịch chuyển đỏ khoảng 30–40 nm so với mẫu P25 nguyên chất. Phổ hấp thụ được trình bày trong hình 1.15 cho thấy cường độ hấp thụ tăng lên rõ rệt ở cả vùng tử ngoại và vùng ánh sáng khả kiến. Sự kết hợp với graphen được cho là nguyên nhân làm thu hẹp độ rộng vùng cấm của P25, nhờ sự hình thành liên kết hóa học Ti-O-C tại bề mặt tiếp xúc giữa TiO_2 và graphen, một cơ chế tương tự như đã được quan sát trong các vật liệu TiO_2 pha tạp nguyên tố cacbon. Những kết quả này nhất quán với nghiên cứu của Zhang và cộng sự [62], thể hiện trong hình 1.16. Ngoài ra, Zhang và cộng sự còn nhận thấy rằng việc gia tăng hàm

lượng graphen dẫn đến sự dịch chuyển tiếp tục của bờ hấp thụ về phía bước sóng dài hơn, đồng thời làm tăng cường độ hấp thụ trong cả hai vùng tử ngoại và khả kiến.



Hình 1.15. Phổ hấp thụ của vật liệu P25, P25-GR [56].

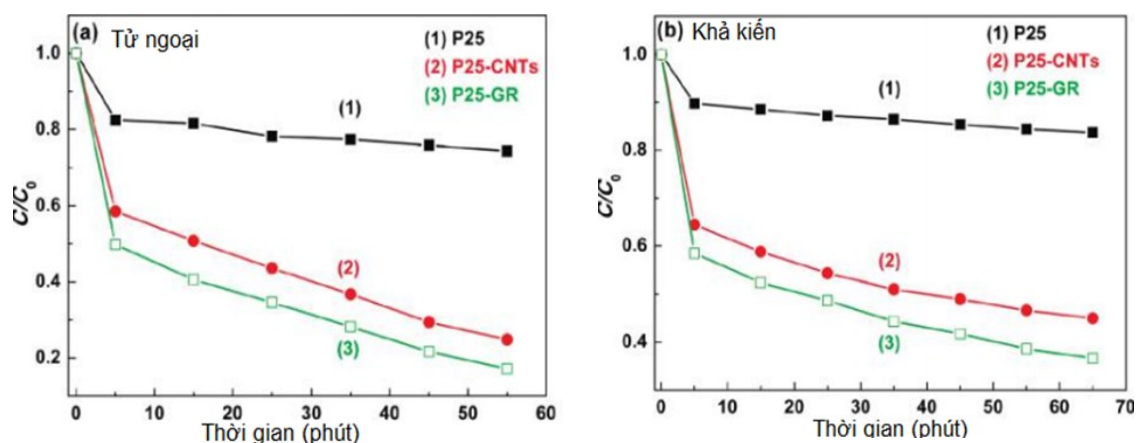


Hình 1.16. Phổ hấp thụ của hệ vật liệu P25-GR [62].

1.4.5. Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO_2 /graphen

Vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen đã thu hút nhiều sự quan tâm trong những năm gần đây nhờ khả năng phân hủy hiệu quả các hợp chất ô nhiễm hữu cơ. Ngoài ra, hệ vật liệu này còn được ứng dụng trong các lĩnh vực tiềm năng như sản xuất hydro thông qua quá trình tách nước và quang phân hủy CO_2 phục vụ mục tiêu chuyển hóa năng lượng sạch.

Zhang và cộng sự [56] đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp TiO_2 (P25)-graphen thông qua phương pháp thủy nhiệt một bước, sử dụng các tiền chất là P25 và GO. Hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu được đánh giá thông qua quá trình phân hủy xanh methylen (MB) dưới cả hai nguồn bức xạ: tia tử ngoại (UV) và ánh sáng khả kiến. Kết quả thí nghiệm được minh họa trong hình 1.17 cho thấy vật liệu P25-graphen (P25-GR) đạt hiệu suất phân hủy MB cao hơn đáng kể so với các mẫu đối chứng P25 và P25-CNTs. Hiệu quả vượt trội này được lý giải bởi vai trò của graphen như một chất nhận điện tử, giúp tiếp nhận các electron từ vùng dẫn của TiO_2 và truyền chúng đi một cách hiệu quả nhờ cấu trúc hai chiều có khả năng dẫn điện cao. Cơ chế này làm giảm xác suất tái hợp giữa các cặp điện tử – lỗ trống, từ đó nâng cao hiệu suất của quá trình quang xúc tác.

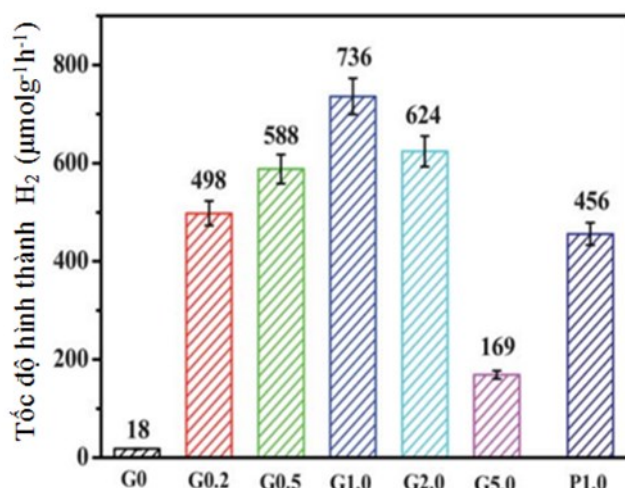


Hình 1.17. Hiệu suất phân hủy MB dưới bức xạ tử ngoại và nhìn thấy ($\lambda > 400$ nm) của P25, P25-CNTs và P25-GR [56].

Trong nghiên cứu của Jiang và cộng sự [74], vật liệu tổ hợp TiO_2 anatase–graphen đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi (solvothermal). Mẫu vật liệu TGCS-1 thu được có diện tích bề mặt riêng đạt $88,4 \text{ m}^2/\text{g}$, cao hơn gần ba lần so với HR- TiO_2 ($32,2 \text{ m}^2/\text{g}$). Hiệu suất quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua khả năng phân hủy xanh methylen (MB) dưới chiếu xạ tử ngoại. Kết quả cho thấy vật liệu TiO_2 -graphen có hiệu suất phân hủy MB cao nhất (85,2% sau 60 phút), so với HR- TiO_2 (65,5%) và P25 (40,8%). Nguyên nhân của sự gia tăng hiệu suất được quy cho khả năng hạn chế tái hợp điện tử – lỗ trống và sự gia tăng diện tích bề mặt nhờ sự hiện diện của graphen trong hệ vật liệu tổ hợp.

Trong nghiên cứu của Zhang và cộng sự [75], các yếu tố như tỷ lệ graphen bổ sung và điều kiện xử lý nhiệt đã được xác định là những thông số quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất quang xúc tác tách hydro từ nước. Kết quả thực nghiệm cho thấy tỷ lệ graphen tối ưu để đạt được hiệu suất cao nhất là khoảng 5% khối lượng, khi vượt quá ngưỡng này (ví dụ 10%), hoạt tính quang xúc tác có xu hướng giảm, có thể do hiện tượng che phủ bề mặt xúc tác hoặc cản trở quá trình hấp thụ ánh sáng. Ngoài ra, quá trình nung vật liệu trong môi trường khí nitơ cho thấy hiệu quả tách hydro vượt trội so với các mẫu được xử lý trong khí quyển không khí, cho thấy vai trò quan trọng của môi trường nung trong việc điều chỉnh cấu trúc bề mặt và đặc tính điện tử của hệ vật liệu.

Trong nghiên cứu của Xiang và cộng sự [57], hiệu suất quang xúc tác của vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen đã được đánh giá thông qua phản ứng tách hydro từ dung dịch metanol. Kết quả cho thấy hàm lượng graphen là yếu tố then chốt, ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả hoạt động xúc tác của vật liệu. Mẫu đối chứng G0 (TiO_2 nguyên chất, không chứa graphen) thể hiện hiệu suất quang xúc tác rất thấp. Tuy nhiên, chỉ với 0,2% khối lượng graphen bổ sung, mẫu G0.2 đã đạt mức hiệu suất tăng gấp 28 lần so với G0. Khi tăng hàm lượng graphen từ 0,2% đến 1,0%, hiệu suất tiếp tục được cải thiện rõ rệt, với mẫu G1.0 đạt mức tối ưu tạo ra $736 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1} \text{ H}_2$ và đạt hiệu suất chuyển đổi năng lượng 3,1%, cao gấp 41 lần so với mẫu TiO_2 tinh khiết. Tuy nhiên, khi hàm lượng graphen tiếp tục tăng vượt mức 1,0%, hiệu suất quang xúc tác bắt đầu giảm. Đặc biệt, ở mẫu G5.0 (5,0% graphen), hiệu suất suy giảm đáng kể, được cho là do sự che chắn quá mức của các tấm graphen, làm cản trở ánh sáng tiếp cận với các hạt nano TiO_2 , dẫn đến hạn chế quá trình hấp thụ photon và giảm hiệu quả xúc tác. Hình 1.18 minh họa tổng hợp kết quả về hiệu suất quang xúc tác của các mẫu trong nghiên cứu.



Hình 1.18. Hoạt động quang xúc tác trong việc sản xuất H_2 từ dung dịch metanol dưới bức xạ UV [57].

Tóm tắt chương 1

Chương này đã trình bày tổng quan các nghiên cứu về vật liệu TiO_2 , graphen và chấm lượng tử graphen (GQDs), cũng như vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen. TiO_2 là vật liệu bán dẫn vùng cấm rộng với tính ổn định hóa học cao và hoạt tính quang xúc tác mạnh, tuy nhiên khả năng hấp thụ ánh sáng của

vật liệu này chủ yếu giới hạn trong vùng tử ngoại. Để khắc phục hạn chế này, nhiều hướng nghiên cứu đã được triển khai nhằm mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng, giảm tốc độ tái hợp điện tử – lỗ trống, qua đó nâng cao hiệu suất quang xúc tác.

Graphen, với cấu trúc hai chiều đặc biệt, tính dẫn điện, dẫn nhiệt vượt trội và độ bền cơ học cao, đã trở thành nền tảng quan trọng cho các ứng dụng vật liệu nano mới. Các chấm lượng tử graphen (GQDs) là các hạt nano kích thước siêu nhỏ của graphen. Chúng thể hiện hiệu ứng giam giữ lượng tử mạnh, khả năng phát huỳnh quang rộng từ tử ngoại đến hồng ngoại, cùng với khả năng phân tán tốt trong nước và tính tương thích sinh học cao.

Vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen cho thấy sự phối hợp ưu việt giữa TiO_2 và graphen, tận dụng diện tích bề mặt lớn và khả năng vận chuyển điện tử nhanh của graphen để tăng cường hiệu suất quang xúc tác. Sự kết hợp này giúp mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến, tăng khả năng hấp phụ chất ô nhiễm và hiệu quả tách điện tử – lỗ trống, từ đó cải thiện hoạt tính quang xúc tác. Các phương pháp chế tạo vật liệu tổ hợp như thủy nhiệt, sol-gel, vi sóng... cũng được khảo sát chi tiết.

Từ những luận cứ trên, mục tiêu của luận án tập trung vào việc chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen và nghiên cứu các đặc tính cấu trúc, quang học, cũng như hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu này nhằm hướng tới các ứng dụng xử lý ô nhiễm môi trường hiệu quả hơn.

Chương 2. CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

Chương này trình bày các phương pháp tổng hợp vật liệu bao gồm bột TiO_2 , graphen, tổ hợp TiO_2 /graphen, chấm lượng tử graphen (GQDs), tổ hợp TiO_2 /GQDs và hệ TiO_2 pha tạp các ion kim loại Fe, Co, Ni, Mn kết hợp với GQDs. Đồng thời, chương cũng mô tả nguyên lý của các kỹ thuật thực nghiệm được sử dụng nhằm khảo sát cấu trúc và tính chất của các mẫu vật liệu.

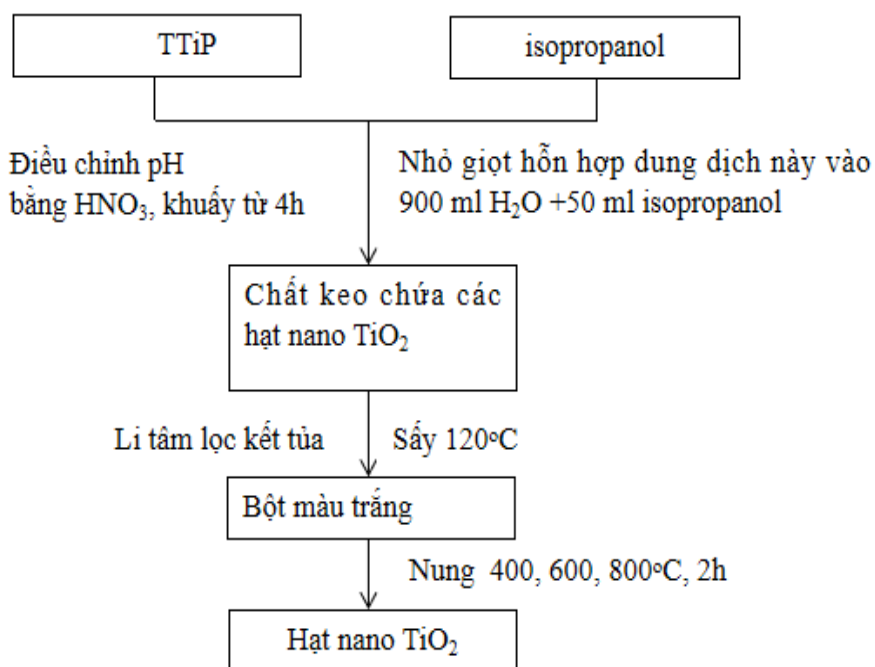
2.1. Quy trình chế tạo mẫu

2.1.1. Quy trình chế tạo vật liệu TiO_2

- Các thiết bị và dụng cụ sử dụng trong quá trình tổng hợp mẫu bao gồm: bếp khuấy từ, con từ, bình thủy tinh chịu nhiệt, các loại micropipet, máy ly tâm, tủ sấy và lò nung.

- Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm:

- Titanium tetraisopropoxide (TTiP): $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 97%
- Isopropanol: 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 99%
- Axit nitric: HNO_3 , 69%



Hình 2.1. Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu nano TiO_2 .

TiO_2 được tổng hợp khi nhỏ hỗn hợp dung dịch chứa 5 ml TTiP và 50 ml isopropanol vào dung dịch chứa 900 ml nước cất và 50 ml isopropanol trong

điều kiện pH khác nhau. Khuấy đều dung dịch trong 4 giờ, chất keo chứa các hạt TiO_2 được tạo thành. Ly tâm dung dịch với tốc độ 4000 vòng/phút sau đó lọc và rửa kết tủa rồi sấy khô trong không khí ở 120°C trước khi nung 2 giờ ở 400°C . Kích thước hạt được thay đổi bằng cách thay đổi độ pH của dung dịch, các giá trị pH được tiến hành trong thí nghiệm có giá trị là 2 và 4. Quy trình tổng hợp mẫu được tiến hành như mô tả trong sơ đồ hình 2.1.

2.1.2. Quy trình chế tạo graphen

Graphen được tổng hợp từ nguyên liệu đầu vào là graphite tự nhiên, thông qua kỹ thuật tách lớp trong môi trường lỏng. Quy trình sử dụng chất hoạt động bề mặt Tween 80 kết hợp với hệ thống siêu âm công suất cao, do nhóm nghiên cứu tự thiết kế và chế tạo. Thiết bị siêu âm và công nghệ tách lớp graphite để tạo thành graphen đã được công nhận về mặt sở hữu trí tuệ, với đơn đăng ký sáng chế số 1-2021-03258 được Cục Sở hữu trí tuệ Việt Nam tiếp nhận vào ngày 03 tháng 5 năm 2021.

Nguồn nguyên liệu graphite sử dụng trong nghiên cứu được khai thác tại mỏ Yên Thái (Văn Yên, Yên Bái) và do Công ty TNHH Tập đoàn Graphite Việt Nam cung cấp, với hàm lượng cacbon đạt khoảng 95%. Trong quá trình tách lớp, Tween 80 là một chất hoạt động bề mặt được phân phối bởi hãng Sigma-Aldrich, chất này được sử dụng nhằm hỗ trợ phân tán và ổn định hệ huyền phù. Nước cất được lựa chọn làm dung môi trong toàn bộ quá trình nhằm đảm bảo tính an toàn, tính tro hóa học và giảm thiểu nhiễm tạp. Hệ thống thiết bị siêu âm công suất lớn, phục vụ cho quá trình tách lớp graphite, được thiết kế và chế tạo tại Trung tâm Ứng dụng và Triển khai Công nghệ, thuộc Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hình ảnh mô tả thiết bị được trình bày tại hình 2.2.

Hiệu quả của quá trình bóc tách graphite thành graphen chịu ảnh hưởng mạnh bởi mật độ công suất siêu âm tác động vào hệ vật liệu. Mật độ công suất siêu âm được tính toán thông qua công thức:

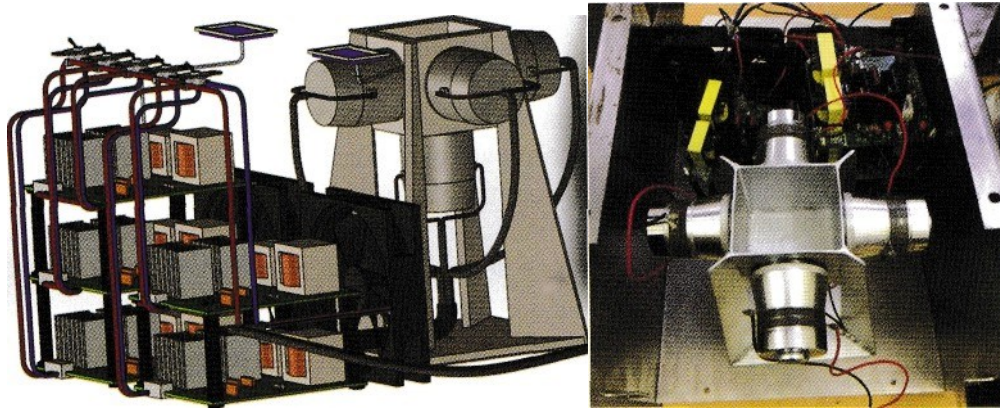
$$\rho = \frac{P}{V} \quad (2.1)$$

Trong đó:

P là tổng công suất siêu âm của thiết bị (W)

V là thể tích bể chứa dung dịch trong quá trình siêu âm (m^3)

ρ là mật độ công suất siêu âm (W/m^3).



Hình 2.2. Thiết kế và hình ảnh thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn chế tạo được.

Nhóm nghiên cứu đã đề xuất một mô hình thiết bị rung siêu âm với mật độ công suất siêu âm cực đại, trong đó bể siêu âm được thiết kế theo dạng hình lập phương, với kích thước phù hợp với kích thước của các đầu phát siêu âm nhằm tối ưu hóa hiệu quả truyền năng lượng. Hệ thống cho phép lắp đặt tối đa năm đầu siêu âm, do hãng Leobot Electronics cung cấp, với tần số hoạt động 40 kHz và công suất 40 W mỗi đầu. Các đầu siêu âm được bố trí trên năm mặt của bể, cấu tạo từ thép không gỉ, mỗi cạnh của bể có chiều dài 5 cm, tạo nên một thể tích làm việc 125 cm³, như được minh họa trong hình 2.2. Cấu hình thiết kế này cho phép tập trung năng lượng siêu âm tối đa vào thể tích phản ứng nhỏ, và mật độ công suất siêu âm cực đại của hệ thống được tính toán theo công thức:

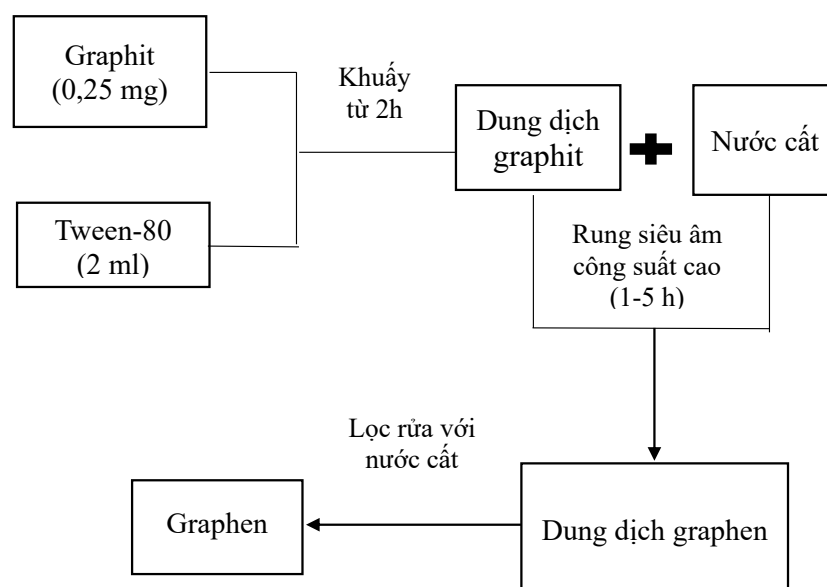
$$\rho = \frac{P}{V} = \frac{200W}{0,125 \text{ lit}} = 1600 \text{ (W/lit)} \quad (2.2)$$

Quy trình tách lớp graphit

Quá trình chế tạo vật liệu graphene từ nguyên liệu ban đầu là graphit bằng kỹ thuật siêu âm mật độ công suất cao được tiến hành theo các bước sau đây (hình 2.3)

- Ở bước đầu tiên của quy trình 0,25 mg bột graphit được phân tán đồng đều trong 2 ml dung dịch chất hoạt động bề mặt Tween-80, sử dụng máy khuấy từ trong thời gian 2 giờ nhằm đảm bảo sự hòa trộn và ổn định của hệ huyền phù. Tween-80 đóng vai trò quan trọng trong việc làm giảm sức căng bề mặt giữa pha lỏng và các lớp graphene, từ đó hỗ trợ hiệu quả cho quá trình bóc tách các lớp graphit, góp phần nâng cao khả năng thu được graphene đơn hoặc ít lớp trong dung dịch.

- Sau khi quá trình khuấy kết thúc, hỗn hợp graphite/Tween-80 được pha loãng bằng cách thêm vào 50 ml nước cất, sau đó tiến hành xử lý siêu âm trong khoảng thời gian từ 1 đến 5 giờ bằng hệ thống siêu âm công suất lớn. Việc sử dụng mật độ công suất siêu âm cao nhằm tạo ra các xung cơ học mạnh mẽ, giúp phá vỡ lực liên kết giữa các lớp graphite, từ đó thúc đẩy quá trình tách lớp để hình thành các tấm graphene đơn hoặc ít lớp có kích thước nano.
- Cuối cùng, hệ huyền phù thu được sau quá trình siêu âm được đem đi lọc tách cặn, sau đó rửa lặp lại nhiều lần bằng nước cất nhằm loại bỏ các tạp chất và dư lượng chất hoạt động bề mặt. Phần rắn thu được sau quá trình rửa được sấy khô ở điều kiện thích hợp, qua đó thu nhận vật liệu graphene hoàn chỉnh thu được từ quá trình bóc tách các lớp graphite.



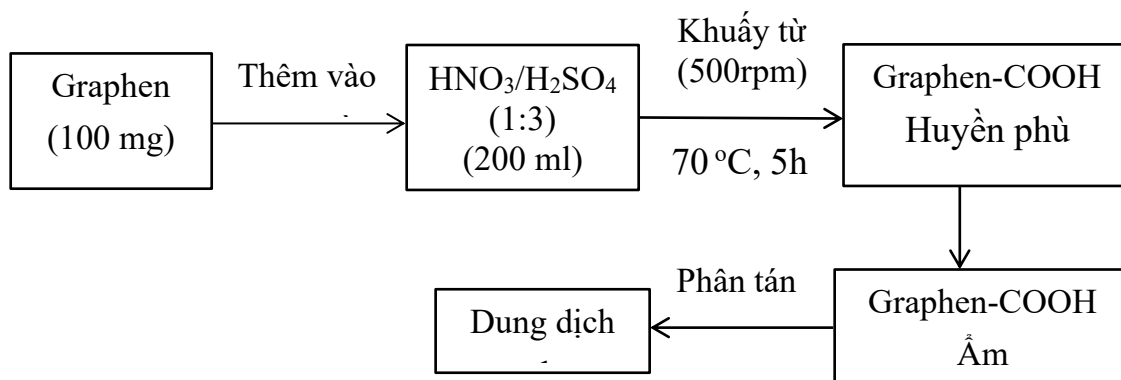
Hình 2.3. Quy trình chế tạo graphene từ graphite bằng phương pháp siêu âm mật độ công suất lớn.

Quy trình biến tính graphene

Graphen được chế tạo bằng phương pháp siêu âm mật độ công suất lớn từ thanh graphite có độ sạch 99,9 %. Sau đó graphen được đem biến tính gốc -COOH nhằm tăng cường khả năng phân tán trong các dung môi.

Quy trình biến tính graphene được thực hiện như sau: 100 mg graphene được phân tán vào 200 ml dung dịch axit hỗn hợp HNO_3 và H_2SO_4 theo tỉ lệ thể tích 1:3. Hỗn hợp sau đó được khuấy đều ở tốc độ 500 vòng/phút tại nhiệt

độ 70 °C trong thời gian 5 giờ. Sau xử lý, hỗn hợp được lọc nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ hoàn toàn axit, đến khi đạt pH trung tính. Sản phẩm thu được có thể phân tán tốt trong một số dung môi hoặc được làm khô trong không khí. Toàn bộ quy trình biến tính được minh họa trong sơ đồ hình 2.4.



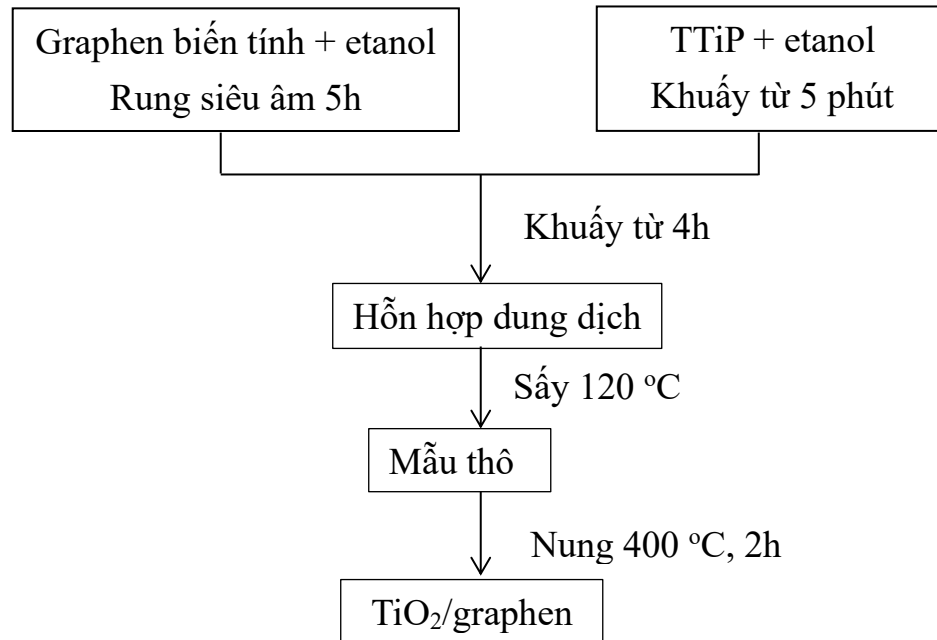
Hình 2.4. Sơ đồ quy trình biến tính graphen.

2.1.3. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen

- Dụng cụ: cân, máy rung siêu âm, bếp khuấy từ, con từ, cốc thí nghiệm, pipet, tủ sấy, lò nung.
- Hoá chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm:
 - Titanium tetraisopropoxide (TTiP): $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 97%
 - Etanol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99%
 - Graphen biến tính

Quy trình chế tạo:

Graphen được phân tán trong 50 ml etanol và rung siêu âm tới khi thu được dung dịch đồng nhất. Nhỏ TTiP vào 50 ml etanol và khuấy từ trong 2 phút thu được dung dịch 2. Hai dung dịch được trộn vào nhau và đem khuấy từ trong 4h. Sau đó đem hỗn hợp sấy khô trong không khí ở 120 °C và nung trong không khí ở 400 °C trong 2h thu được vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen. Quy trình tổng hợp vật liệu được mô tả trong sơ đồ hình 2.5. Các mẫu vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen được chế tạo với các tỷ lệ số mol TiO_2 và graphen khác nhau lần lượt là 1/3, 1/1, 3/1, 5/1, 10/1, 20/1, 50/1, 100/1 tương ứng với các mẫu được kí hiệu là TG1/3, TG1/1, TG3/1, TG5/1, TG10/1, TG20/1, TG50/1, TG100/1. Quy ước khối lượng phân tử của graphen là 12 đơn vị cacbon.



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

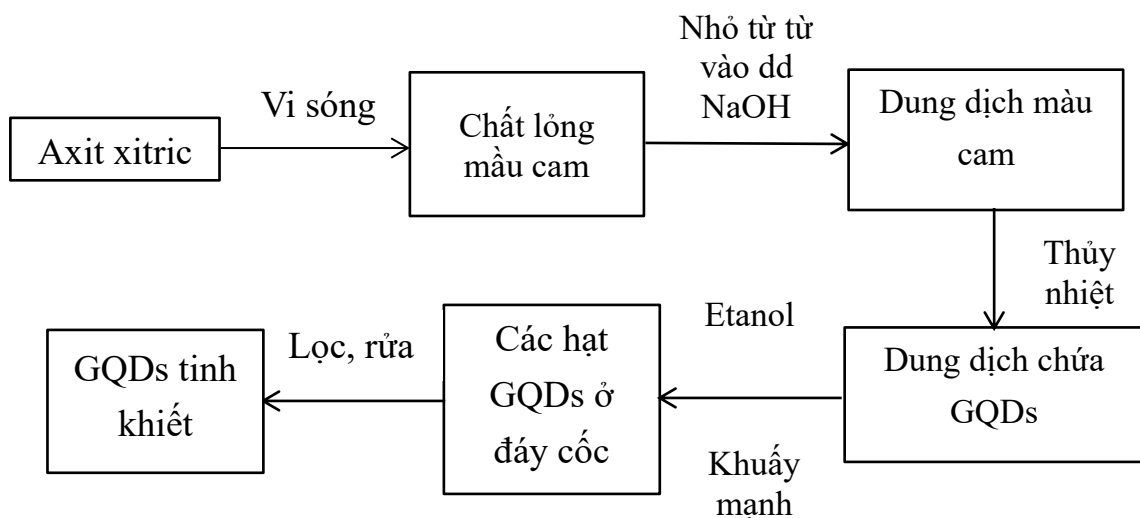
2.1.4. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs

2.1.4.1. Quy trình chế tạo GQDs

-Dụng cụ sử dụng bao gồm: cân, lò vi sóng, bếp khuấy từ, con từ, cốc thủy tinh thí nghiệm, micropipet, tủ sấy, lò nung và bình thủy nhiệt.

-Hóa chất: Axit xitric, NaOH, Etanol

-Quy trình chế tạo:



Hình 2.6. Sơ đồ quy trình chế tạo GQDs.

4,2 gam axit xitric được cho vào lò vi sóng và gia nhiệt ở công suất 800 W trong 4 phút. Dung dịch thu được sau quá trình gia nhiệt được thêm từ từ vào 100 ml dung dịch NaOH 0,25 M trong điều kiện khuấy từ liên tục cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất. Hỗn hợp này sau đó được xử lý bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 220 °C trong 16 giờ để tạo thành dung dịch chứa các chấm lượng tử graphene (GQDs).

Sau quá trình thủy nhiệt, dung dịch được trộn với etanol theo tỉ lệ thể tích 1:3 và khuấy mạnh trong 30 phút, sau đó để yên trong 24 giờ. Các hạt GQDs lắng xuống được thu hồi bằng phương pháp lọc, rửa sạch nhiều lần, và làm khô để thu được sản phẩm GQDs tinh khiết.

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

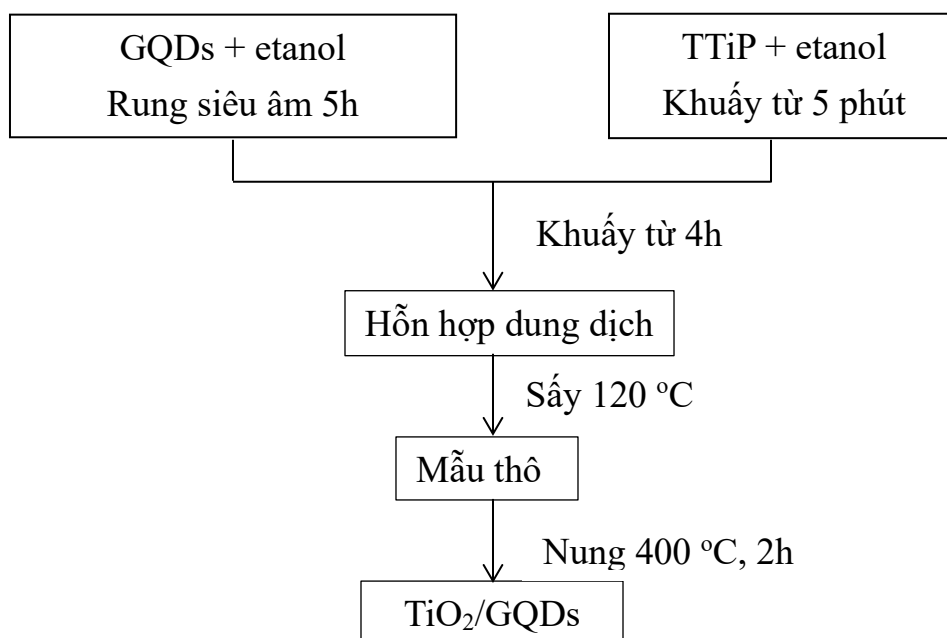
- Dụng cụ sử dụng bao gồm: cân, máy rung siêu âm, bếp khuấy từ, con từ, cốc thủy tinh thí nghiệm, micropipet, tủ sấy và lò nung.

- Hoá chất:

- Titanium tetraisopropoxide (TTiP): $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 97%.
- Etanol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99%
- Graphen Quantum Dots (GQDs)

- Quy trình chế tạo:

GQDs được phân tán trong 50 ml etanol và rung siêu âm tới khi thu được dung dịch đồng nhất. Nhỏ TTiP vào 50 ml etanol và khuấy từ trong 2 phút thu được dung dịch 2. Hai dung dịch được trộn vào nhau và đem khuấy từ trong 4h. Sau đó đem hỗn hợp sấy khô trong không khí ở 120 °C và nung trong không khí ở 400 °C trong 2h thu được vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs . Quy trình tổng hợp vật liệu được mô tả trong sơ đồ hình 2.7. Các mẫu vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs được chế tạo với các tỷ lệ số mol TiO_2 và GQDs khác nhau lần lượt là 1/1, 1/5, 1/20, 1/50, 1/100, 1/500 tương ứng với các mẫu được kí hiệu là TG1/1, TG1/5, TG1/20, TG1/50, TG1/100, TG1/500. Quy ước khối lượng phân tử của GQDs là 12 đơn vị cacbon.



Hình 2.7. Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs .

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

- Dụng cụ sử dụng bao gồm: cân, máy rung siêu âm, bếp khuấy từ, con từ, cốc thủy tinh thí nghiệm, micropipet, tủ sấy và lò nung.

- Hoá chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm:

- Titanium tetraisopropoxide (TTiP): $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 97%
- Etanol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99%
- Graphen Quantum Dots
- Sắt (III) nitrat ngậm 9 nước: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Coban(II) nitrat ngậm 6 nước: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Niken(II) clorua ngậm 6 nước: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Mangan(II) clorua ngậm 4 nước: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- Quy trình chế tạo:

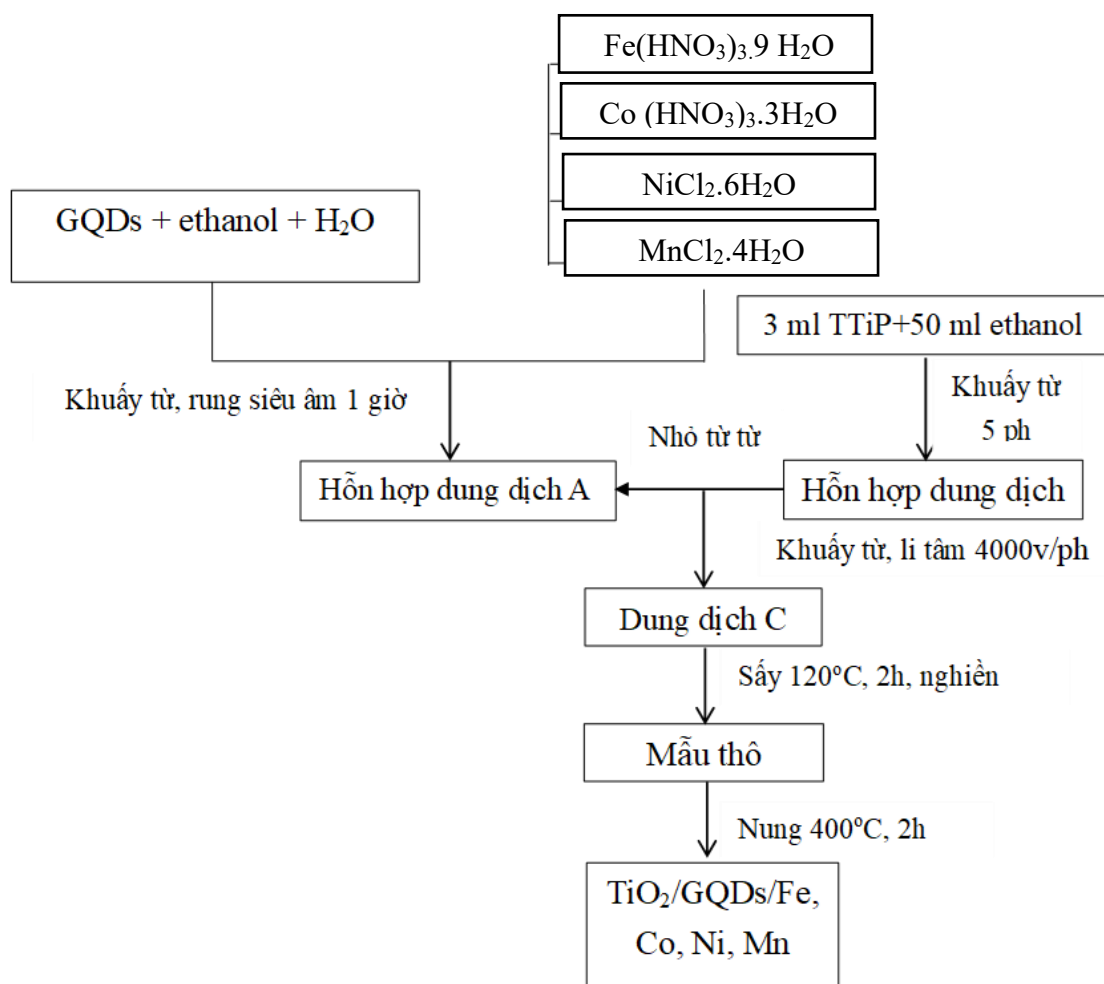
GQDs và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ được phân tán trong 50 ml etanol và 50 ml nước cất. Khuấy từ hỗn hợp trên và rung siêu âm trong 1 giờ để tạo thành một hỗn hợp dung dịch đồng nhất (dung dịch A). Nhỏ từ từ 3ml TTiP vào 50 ml dung dịch etanol và khuấy từ trong 5 phút thu được dung dịch B. Nhỏ từ từ dung dịch B vào dung dịch A thu được dung dịch C. Sau đó, dung dịch C được khuấy từ trong 4 giờ và li tâm với tốc độ 4000 vòng/phút. Hỗn hợp sau li tâm được sấy

khô trong không khí ở nhiệt độ 120 °C trong 2 giờ trước khi được nung ở 400 °C trong 2 giờ để thu được vật liệu tổ hợp TiO₂/GQDs/Fe.

Bảng 2.1. Tên gọi và khối lượng muối kim loại cần dùng cho các mẫu.

Tỉ lệ mol TiO ₂ /GQDs = 1/20			
TiO ₂ /GQDs (không pha tạp kim loại): TG			Khối lượng muối kim loại cần dùng (g)
Ti _x Fe _{1-x} O ₂ /GQDs	x = 0,03	TGFe3	0,1266
	x = 0,06	TGFe6	0,2612
	x = 0,09	TGFe9	0,4047
	x = 0,12	TGFe12	0,5507
Ti _x Co _{1-x} O ₂ /GQDs	x = 0,03	TGCo3	0,0912
	x = 0,06	TGCo6	0,1882
	x = 0,09	TGCo9	0,2916
	x = 0,12	TGCo12	0,3967
Ti _x Ni _{1-x} O ₂ /GQDs	x = 0,03	TGNi3	0,0745
	x = 0,06	TGNi6	0,1537
	x = 0,09	TGNi9	0,2382
	x = 0,12	TGNi12	0,3284
Ti _x Mn _{1-x} O ₂ /GQDs	x = 0,03	TGMn3	0,0620
	x = 0,06	TGMn6	0,1280
	x = 0,09	TGMn9	0,1983
	x = 0,12	TGMn12	0,2734

Quy trình chế tạo vật liệu được mô tả như trong sơ đồ hình 2.8. Vật liệu tổ hợp TiO₂/GQDs/Fe, Co được chế tạo với tỉ lệ mol của TiO₂ và GQDs là 1:20 và pha tạp lượng kim loại (Fe, Co, Ni, Mn) với tỉ lệ mol lần lượt là 0,03; 0,06; 0,09 và 0,12. Quy ước khối lượng phân tử của GQDs là 12 đơn vị cacbon.



Hình 2.8. Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs (1:20) pha tạp Fe, Co, Ni, Mn.

2.1.4.4. Quy trình xử lý xanh methylen

Hoạt tính quang xúc tác của mẫu được đánh giá thông qua hiệu suất phân hủy dung dịch xanh methylen (MB), với nồng độ ban đầu là 10 ppm.

Quy trình thực nghiệm được tiến hành theo các bước sau:

- Bước 1: Cân 50 mg mẫu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ cho vào cốc dung tích 250 ml có chứa 50 ml dung dịch MB 10 ppm, khuấy 30 phút trong bóng tối bằng bếp từ (dung dịch A).
- Bước 2: Dùng pipet lấy ra 3 ml dung dịch A, li tâm tách bỏ kết tủa, sau đó cho vào lọ, lấy làm mẫu 0h và bảo quản trong bóng tối.
- Bước 3: Đặt cốc A dưới bóng đèn sao cho khoảng cách từ bóng đèn đến mặt chất lỏng khoảng 10 cm. Sau đó chiếu sáng dung dịch lần lượt trong 1, 2,

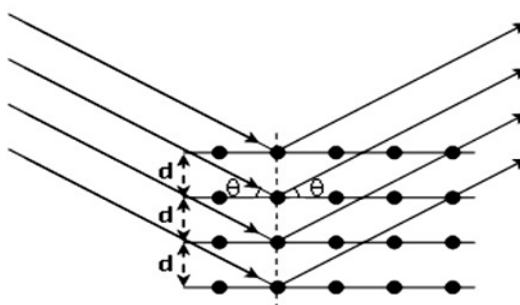
3, 4 giờ và sau mỗi giờ rút 3 ml ra các lọ, đem ly tâm lọc bỏ kết tủa, lấy làm mẫu 1, 2, 3, 4 giờ rồi bảo quản trong bóng tối.

- Bước 4: Đo phổ hấp thụ của các mẫu.

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

2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được xây dựng trên cơ sở hiện tượng nhiễu xạ Bragg, phản ánh sự tán xạ có điều kiện của tia X khi tương tác với mặt phẳng tinh thể trong vật liệu. Khi góc tới giữa tia X và mặt phẳng tinh thể thỏa mãn điều kiện Bragg, hiện tượng phản xạ có tính chất giao thoa tăng cường sẽ xảy ra, tạo nên các cực đại nhiễu xạ. Hiện tượng này là hệ quả trực tiếp của tính tuần hoàn trong cấu trúc mạng tinh thể.



Hình 2.9. Hiện tượng nhiễu xạ xảy ra trên các mặt mạng tinh thể.

Xét một chùm tia X có bước sóng λ chiếu tới một tinh thể rắn với góc tới θ (hình 2.9). Do cấu trúc tuần hoàn của mạng tinh thể, các mặt phẳng nguyên tử liên tiếp có khoảng cách đều đặn d và đóng vai trò như một hệ cách tử nhiễu xạ, từ đó tạo nên hiện tượng nhiễu xạ tia X. Khi quan sát các chùm tia tán xạ theo hướng phản xạ (góc phản xạ bằng góc tới), hiệu quang trình giữa các tia phản xạ từ các mặt phẳng liên tiếp là $2d\sin\theta$. Nếu hiệu quang trình này thỏa mãn điều kiện giao thoa tăng cường (điều kiện Laue), các sóng phản xạ sẽ giao thoa với nhau và tạo ra cực đại giao thoa. Hiện tượng này được mô tả bởi điều kiện Bragg, với biểu thức:

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

Trong phương trình Bragg, λ là bước sóng của tia X, θ là góc giữa tia X và mặt phẳng mạng tinh thể, d là khoảng cách giữa hai mặt phẳng nguyên tử liên tiếp, và n là bậc nhiễu xạ (số nguyên dương). Từ điều kiện này có thể thấy rằng, với mỗi kiểu mạng tinh thể xác định, phổ nhiễu xạ tia X thu được sẽ có vị trí, số lượng và cường độ các vạch nhiễu xạ đặc trưng. Nhờ đó, giản đồ nhiễu

xạ tia X có thể được sử dụng để nhận dạng và phân tích cấu trúc tinh thể của vật liệu. Bên cạnh việc xác định pha tinh thể, phương pháp này còn cho phép ước tính kích thước tinh thể trung bình của vật liệu nano thông qua việc phân tích độ bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ.

Nguyên tắc của phép đo: Trong thiết bị nhiễu xạ tia X, một chùm electron được gia tốc trong điện trường và va chạm vào đôi catot, tạo ra bức xạ tia X. Phổ phát xạ thu được bao gồm một dải liên tục và các vạch đặc trưng, trong đó một vạch đặc trưng sẽ được chọn lọc bằng kính lọc để thu được chùm tia X đơn sắc.

Chùm tia X đơn sắc sau đó được hội tụ và định hướng song song để chiếu vào mẫu vật. Mẫu được đặt trên giá quay của nhiễu xạ kế, cho phép quay quanh trục trong một dải góc xác định. Bộ đếm (detector) ghi nhận cường độ tia nhiễu xạ và được liên kết cơ học với giá đỡ mẫu nhằm bảo đảm chuyển động đồng bộ giữa góc tới và góc thu, từ đó cho phép thu nhận các tín hiệu nhiễu xạ tại nhiều góc khác nhau.

Kết quả đo được biểu diễn dưới dạng đồ thị cường độ theo góc nhiễu xạ, gọi là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD pattern). Giản đồ này được so sánh với cơ sở dữ liệu phổ chuẩn (thư viện JCPDS hoặc ICDD) để xác định các pha tinh thể hiện diện trong mẫu, thông tin về cấu trúc mạng và tỉ lệ pha tương ứng.

2.2.2. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp N_2

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp N_2 (phương pháp BET là phương pháp lý thuyết BET) là lý thuyết về sự hấp phụ vật lý của các phân tử khí trên bề mặt chất rắn. Lý thuyết BET (viết tắt từ tên ba nhà khoa học Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett và Edward Teller) được công bố lần đầu vào năm 1983, đánh dấu bước phát triển quan trọng trong lĩnh vực nghiên cứu hấp phụ khí trên bề mặt rắn. Mô hình này được xem là sự mở rộng của lý thuyết Langmuir, vốn chỉ mô tả quá trình hấp phụ đơn lớp, để áp dụng cho các trường hợp hấp phụ đa lớp. Lý thuyết BET được xây dựng dựa trên ba giả định cơ bản sau:

- (a) Quá trình hấp phụ khí trên bề mặt chất rắn diễn ra theo nhiều lớp, với số lớp lý tưởng là vô hạn.
- (b) Không tồn tại tương tác giữa các phân tử khí ở các lớp khác nhau.
- (c) Mỗi lớp hấp phụ riêng lẻ tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir.

Thể tích khí hấp phụ (V) trên một vật liệu rắn cụ thể phụ thuộc vào áp suất cân bằng (P), nhiệt độ (T), cũng như bản chất của khí và của vật liệu hấp phụ. Bằng cách khảo sát sự biến thiên của V theo P tại một nhiệt độ không đổi, có thể xây dựng được đường đẳng nhiệt hấp phụ, từ đó xác định các đặc trưng quan trọng như diện tích bề mặt riêng và tính chất mao quản của vật liệu. Trong quá trình đo, áp suất được tăng dần đến giá trị áp suất bão hòa (P_0) nhằm thu được đường cong hấp phụ. Sau khi đạt đến P_0 , áp suất được hạ thấp dần để thu nhận đường đẳng nhiệt giải hấp phụ. Trong nhiều trường hợp, hai đường cong hấp phụ và giải hấp phụ không trùng nhau, phản ánh hiện tượng trễ mao quản, phụ thuộc vào cấu trúc mao quản và hình thái vật liệu. Việc phân tích dạng đường cong và mức độ sai lệch giữa hai quá trình này cho phép trích xuất các thông số quan trọng như diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản, và phân bố kích thước mao quản.

Trong luận án này, phép đo đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp N_2 ở nhiệt độ 77 K được thực hiện bằng thiết bị TRI STAR 3000 (hãng Micromeritics) tại Tổ Vật lý, Khoa Vật lý – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.2.3. Phương pháp tán xạ Raman

Hiệu ứng Raman, được phát hiện bởi Chandrasekhara Venkata Raman vào năm 1928, là một hiện tượng quang học quan trọng trong vật lý chất rắn. Với khám phá này, ông đã được trao Giải Nobel Vật lý năm 1930. Về bản chất, tán xạ Raman là quá trình tán xạ không đàn hồi giữa photon tới (lượng tử ánh sáng) và lượng tử dao động trong vật liệu (dao động nguyên tử hoặc dao động mạng tinh thể). Sau va chạm, năng lượng của photon bị thay đổi, giảm hoặc tăng một lượng tương ứng với sự chênh lệch giữa hai mức dao động năng lượng của hệ vật chất. Sự thay đổi này kèm theo sự tạo ra hoặc triệt tiêu một phonon (hạt lượng tử dao động). Phổ Raman phản ánh các dao động đặc trưng trong mạng tinh thể, qua đó cung cấp thông tin có giá trị về cấu trúc pha và tính chất dao động của vật liệu.

Cơ chế tán xạ Raman được mô tả như sau:

Khi ánh sáng kích thích chiếu vào vật liệu, các electron trong phân tử hoặc mạng tinh thể bị kích thích từ trạng thái dao động cơ bản (ứng với số lượng tử dao động $n = 0$ hoặc $n = 1$) lên một trạng thái kích thích ảo. Sau đó, hệ quay trở lại một trạng thái dao động khác, thường là $n = 0$ hoặc $n = 1$, kèm theo sự phát

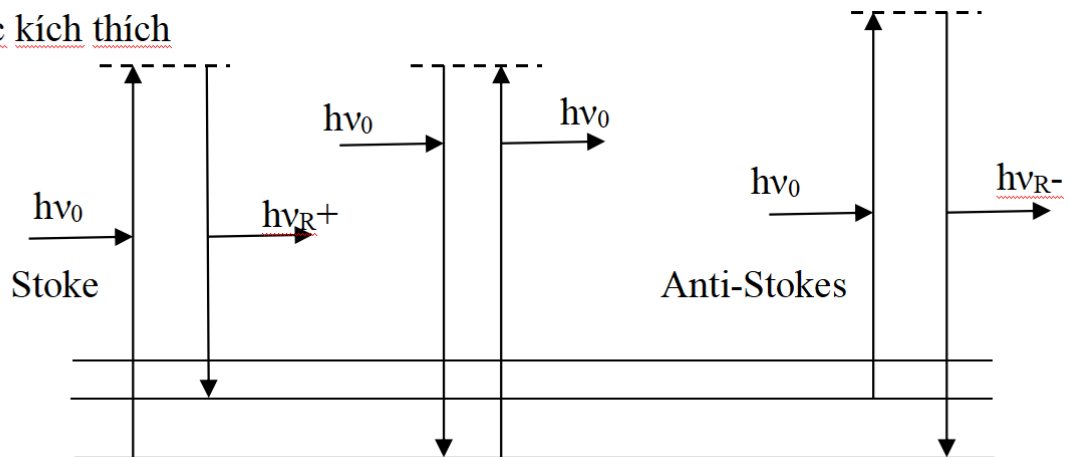
ra bức xạ có tần số thay đổi so với tần số của ánh sáng kích thích. Bức xạ phát ra này có thể có tần số thấp hơn (ν_{R-} , gọi là tán xạ Stokes) hoặc cao hơn (ν_{R+} , gọi là tán xạ anti-Stokes), tùy thuộc vào trạng thái dao động cuối cùng của hệ. Từ đó ta có:

$$h\nu_{R-} = h\nu_0 - h\nu_m \Rightarrow \nu_{R-} = \nu_0 - \nu_m \text{ là tần số Stoke}$$

$$h\nu_{R+} = h\nu_0 + h\nu_m \Rightarrow \nu_{R+} = \nu_0 + \nu_m \text{ là tần số Anti - Stoke}$$

Sơ đồ cơ chế tán xạ Raman được trình bày trong hình 2.10.

Mức kích thích



Hình 2.10. Sơ đồ cơ chế của tán xạ Raman.

Trong phổ Raman, các vạch Stokes và anti-Stokes phân bố đối xứng qua vạch Rayleigh, phản ánh sự lệch tần số do các quá trình dao động lượng tử trong vật liệu. Theo phân bố Maxwell–Boltzmann, ở nhiệt độ phòng, số lượng trạng thái dao động cơ bản ($n=0$) vượt trội so với các mức kích thích ($n=1$), dẫn đến cường độ vạch Stokes lớn hơn đáng kể so với vạch anti-Stokes. Mặc dù cả hai vạch đều cung cấp thông tin tương đương về dao động nội phân tử, phổ Raman trong thực nghiệm chủ yếu sử dụng vạch Stokes do cường độ tín hiệu mạnh hơn, góp phần nâng cao độ chính xác và độ nhạy trong việc nhận dạng vật liệu.

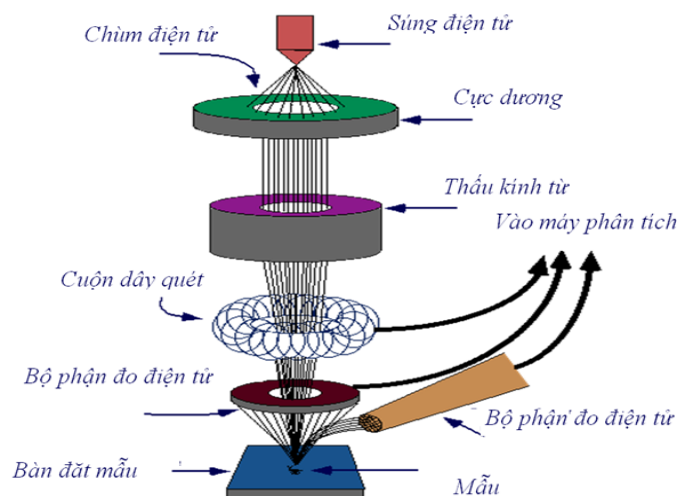
Phổ tán xạ Raman của các mẫu được ghi nhận ở nhiệt độ phòng bằng hệ thống LabRAM HR 800 tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Vật lý – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) là thiết bị cho phép quan sát và ghi nhận hình ảnh bề mặt vật liệu với độ phân giải cao, vượt trội so với kính hiển vi quang học truyền thống. Đối với các mẫu có kích thước từ vài chục nanomet

đến micromet, SEM là công cụ hiệu quả trong việc khảo sát hình thái bề mặt, đánh giá kích thước và sự phân bố hạt của vật liệu.

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) hoạt động dựa trên cơ chế sử dụng chùm điện tử năng lượng cao để quét qua bề mặt mẫu vật, từ đó thu nhận thông tin về cấu trúc bề mặt và thành phần hóa học. Các điện tử sơ cấp được phát ra từ súng phóng điện tử, có thể là loại phát xạ nhiệt hoặc phát xạ trường, sau đó được tăng tốc bằng điện thế thường nằm trong khoảng từ 10 kV đến 50 kV. Chùm điện tử sau khi tăng tốc sẽ được hội tụ nhờ hệ thống thấu kính từ để tạo thành một điểm chiếu có kích thước nhỏ, thường chỉ vài nanomet. Cuộn quét tĩnh điện được sử dụng để điều khiển chùm điện tử quét tuần tự trên bề mặt mẫu. Độ phân giải của SEM chủ yếu được quyết định bởi kích thước điểm hội tụ của chùm điện tử, nhưng cũng chịu ảnh hưởng bởi quá trình tương tác giữa chùm điện tử và vật liệu tại bề mặt mẫu. Khi xảy ra tương tác, mẫu phát ra các tín hiệu thứ cấp như electron thứ cấp, electron tán xạ ngược, tia X đặc trưng,... Việc ghi nhận và phân tích các tín hiệu này giúp tạo ảnh hiển vi và thực hiện các phép phân tích về hình thái học cũng như thành phần nguyên tố của mẫu. Ảnh SEM phải được chụp trong môi trường chân không cao và mẫu phân tích phải dẫn điện. Nếu mẫu không dẫn điện thì phải phủ thêm một lớp dẫn điện mỏng (thường là Au, Pt hoặc Cu) để tránh sự tích điện trên bề mặt mẫu.



Hình 2.11. Sơ đồ nguyên tắc hoạt động của kính hiển vi điện tử quét.

Hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu được thu nhận bằng thiết bị S-4800 (hãng Hitachi) tại Phòng Thí nghiệm Trọng điểm, Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.5. Phương pháp phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại (Infrared spectroscopy – IR) là phương pháp phân tích dựa trên hiện tượng hấp thụ chọn lọc bức xạ hồng ngoại của các hợp chất hóa học. Khi phân tử hấp thụ năng lượng từ bức xạ hồng ngoại, các dao động nội phân tử được kích thích tại những tần số riêng biệt, phản ánh chuyển động đặc trưng của các nhóm chức và liên kết hóa học trong phân tử. Sự hấp thụ này tạo nên các dải phổ đặc trưng gọi là phổ hấp thụ hồng ngoại. Mỗi đám phổ trong phổ IR tương ứng với một nhóm chức hoặc kiểu liên kết xác định, cho phép nhận diện các đặc điểm cấu trúc phân tử của vật liệu khảo sát.

Phổ hấp thụ hồng ngoại là kết quả của các quá trình kích thích dao động và quay của phân tử khi tương tác với bức xạ hồng ngoại; do đó, nó được xếp vào loại phổ dao động – quay. Bức xạ trong vùng hồng ngoại có bước sóng trải rộng từ 0,8 đến 1000 μm và thường được phân chia thành ba vùng chính để phục vụ cho các mục đích phân tích khác nhau:

- Vùng cận hồng ngoại (Near-Infrared, NIR) trong phổ điện từ được xác định trong khoảng bước sóng từ 0,8 μm đến 2,5 μm .
- Vùng trung hồng ngoại (Mid-Infrared, MIR) được xác định trong khoảng bước sóng từ 2,5 μm đến 50 μm , tương ứng với vùng năng lượng thấp hơn so với cận hồng ngoại và thường được sử dụng để khảo sát các dao động phân tử đặc trưng trong phổ hồng ngoại.
- Vùng hồng ngoại xa (Far-Infrared, FIR) nằm trong khoảng bước sóng từ 50 μm đến 100 μm . Đây là vùng năng lượng thấp nhất trong phổ hồng ngoại, thường liên quan đến các dao động mạng tinh thể và chuyển động quay của phân tử.

Để một phân tử có khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại, cần thỏa mãn đồng thời hai điều kiện cơ bản sau:

- (i) Điều kiện cộng hưởng tần số: sự hấp thụ xảy ra khi tần số dao động đặc trưng của phân tử hoặc nhóm nguyên tử bên trong phân tử trùng với tần số của bức xạ hồng ngoại tới. Nói cách khác, quá trình hấp thụ chỉ xảy ra khi có sự cộng hưởng năng lượng giữa bức xạ và dao động nội phân tử.

(ii) Biến thiên mômen lưỡng cực: quá trình dao động đó phải gây ra sự thay đổi mômen lưỡng cực điện của phân tử. Chỉ những dao động nào dẫn đến biến thiên mômen lưỡng cực mới có thể tương tác với trường điện từ và do đó mới có thể hấp thụ bức xạ hồng ngoại.

Phép đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được thực hiện trên thiết bị của hãng Shimadzu tại Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.2.6. Phương pháp phổ hấp thụ

Phổ hấp thụ là một công cụ quan trọng trong việc khảo sát các đặc tính quang học của vật liệu. Dựa trên phổ này, người ta có thể phân tích quá trình hấp thụ năng lượng ánh sáng, tương ứng với sự chuyển dịch điện tử từ trạng thái cơ bản lên các mức kích thích, qua đó cung cấp thông tin về cấu trúc mức năng lượng đặc trưng của vật liệu.

Quá trình hấp thụ ánh sáng của vật liệu tuân theo định luật Beer–Lambert, mô tả mối quan hệ giữa độ hấp thụ và nồng độ chất cũng như chiều dày lớp vật liệu hấp thụ.

$$I(\nu) = (1 - R) I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu)d} \quad \text{suy ra} \quad \alpha(\nu) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{I_0(\nu)(1 - R)}{I(\nu)} \right] \quad (2.4)$$

Trong đó $I_0(\nu)$ là cường độ chùm tia sáng tới, $I(\nu)$ là cường độ chùm tia sáng sau khi đi qua môi trường, $\alpha(\nu)$ là hệ số hấp thụ của vật liệu đối với photon có năng lượng $h\nu$, d là quãng đường ánh sáng truyền qua mẫu và R là hệ số phản xạ của mẫu.

Nếu coi hệ số phản xạ R của mẫu là rất nhỏ, khi đó ta có:

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu)d} \quad \text{suy ra} \quad \alpha(\nu) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right] \quad (2.5)$$

Bằng cách đo cường độ bức xạ tới và cường độ bức xạ truyền qua mẫu vật, có thể xác định được hệ số hấp thụ (α) của vật liệu. Khi biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số hấp thụ này theo năng lượng photon ($h\nu$) hoặc bước sóng (λ) của bức xạ tới, ta thu được phổ hấp thụ. Phổ này cung cấp thông tin quan trọng về các quá trình hấp thụ năng lượng trong vật liệu, từ đó cho phép đánh giá cấu trúc điện tử và đặc tính quang học của hệ nghiên cứu.

Khi ánh sáng bị hấp thụ bởi các phân tử, ion hoặc tâm quang hoạt tồn tại trong vật liệu rắn, hệ số hấp thụ (α) phản ánh tổng hợp các quá trình hấp thụ xảy

ra đồng thời tại nhiều vị trí khác nhau trong mẫu. Do đó, α là đại lượng đặc trưng cho sự suy giảm cường độ ánh sáng do tương tác với nhiều loại tâm hấp thụ trong vật liệu. Trên thực tế, để dễ hình dung mức độ suy giảm ánh sáng khi truyền qua một lớp vật liệu nhất định, người ta thường biến đổi biểu thức hấp thụ theo một dạng logarit, xuất phát từ định luật Beer–Lambert, như sau:

$$\alpha(\nu).d = \ln \left[\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right] = \ln 10 \cdot \lg \left[\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right] = 2,3.A \quad (2.6)$$

$$A = \lg \left[\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right] \quad \text{được gọi là độ hấp thụ (hay mật độ quang học), là đại}$$

lượng không thứ nguyên, liên hệ với hệ số hấp thụ $\alpha(\nu)$ theo biểu thức:

$$2,3A = \alpha(\nu).d \quad (2.7)$$

Đối với bán dẫn vùng cấm thẳng thì mối quan hệ giữa hệ số hấp thụ với năng lượng của photon tới được biểu diễn bởi phương trình sau:

$$\alpha h\nu = B.(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.8)$$

Trong đó B là hằng số và E_g là bề rộng dải cấm. Từ các phương trình trên suy ra:

$$(A h\nu)^2 = \frac{Kd}{2,3} (h\nu - E_g) \quad (2.9)$$

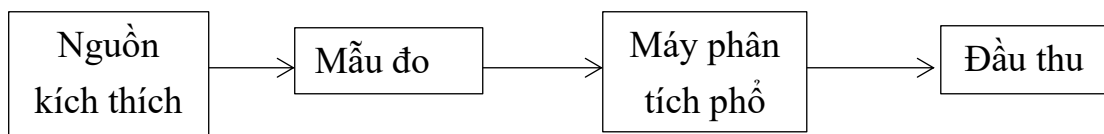
Từ biểu thức này, có thể xác định độ rộng vùng cấm năng lượng (E_g) thông qua phổ hấp thụ theo hàm năng lượng: bằng cách vẽ tiếp tuyến với phần dốc của bờ hấp thụ và kéo dài đến khi cắt trục năng lượng, điểm giao này cho phép suy ra giá trị E_g của vật liệu.

2.2.7. Phương pháp phổ huỳnh quang

Trong thực tiễn, phép đo huỳnh quang có thể được phân loại dựa trên phương thức kích thích. Khi vật liệu được kích thích bằng bức xạ điện từ (thường là tia tử ngoại hoặc ánh sáng nhìn thấy), ta thu được phổ quang huỳnh quang (photoluminescence). Nếu quá trình kích thích sử dụng tia X, phổ thu được gọi là phổ huỳnh quang tia X (X-ray fluorescence – XRF). Trường hợp huỳnh quang được tạo ra bởi phản ứng hóa học, phổ phát xạ thu được được gọi là phổ hóa huỳnh quang (chemiluminescence). Mỗi loại phổ huỳnh quang cung cấp thông tin đặc

trung về cấu trúc điện tử và bản chất của quá trình chuyển trạng thái năng lượng trong vật liệu.

Hiện tượng huỳnh quang xuất hiện khi các chuyển dời điện tử có bức xạ xảy ra giữa các mức năng lượng trong vật chất, sau khi hệ được kích thích bởi bức xạ có năng lượng phù hợp. Phổ huỳnh quang phản ánh sự phụ thuộc của cường độ phát xạ theo bước sóng hoặc tần số của ánh sáng phát ra, từ đó cung cấp thông tin về xác suất các quá trình chuyển mức điện tử có phát xạ. Kết quả đo phổ huỳnh quang cho phép phân tích cấu trúc mức năng lượng và đánh giá hiệu quả phát xạ của vật liệu. Nguyên lý của kỹ thuật đo huỳnh quang được trình bày trong hình 2.12.



Hình 2.12. Sơ đồ khối của hệ đo huỳnh quang.

2.2.8. Phương pháp nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác

Tinh thể TiO_2 ở pha anatase (với kích thước nano mét) có cấu trúc điện tử gồm vùng hóa trị được điền đầy và vùng dẫn trống, là một chất bán dẫn điển hình với khả năng oxi hóa – khử mạnh. Chính đặc tính này làm cho TiO_2 thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao, đặc biệt trong các quá trình phân hủy chất hữu cơ và phản ứng chuyển hóa năng lượng dưới tác động của ánh sáng. Quy trình xử lý được thực hiện bằng cách đưa một lượng vật liệu xúc tác xác định vào dung dịch xanh methylen (MB) có nồng độ 10 ppm với tỉ lệ phù hợp. Nồng độ 10 ppm MB được lựa chọn dựa trên các nghiên cứu trước đó của Chen cùng cộng sự [76] và Nguyen cùng cộng sự [77], nhằm đảm bảo: (1) độ hấp thụ của dung dịch nằm trong giới hạn đo của phổ kế UV-Vis, (2) quá trình xúc tác diễn ra đủ nhanh để đánh giá hiệu quả trong thời gian ngắn, và (3) thuận tiện cho việc so sánh với các công bố khác. Thí nghiệm sơ bộ trong khuôn khổ luận án cũng cho thấy nồng độ 10 ppm là phù hợp để quan sát rõ sự suy giảm độ hấp thụ theo thời gian mà không bị nhiễu bởi hiện tượng bão hòa quang phổ.

Do xảy ra quá trình hấp phụ MB lên bề mặt vật liệu, hệ phản ứng cần được giữ trong điều kiện tối nhằm loại bỏ ảnh hưởng của ánh sáng đến sự phân hủy quang. Phổ hấp thụ của dung dịch được ghi nhận sau mỗi khoảng thời gian

15 phút. Khi cường độ hấp thụ tại bước sóng đặc trưng không còn thay đổi, quá trình hấp phụ được coi là đã đạt trạng thái cân bằng, và nồng độ MB tại thời điểm này được xem là 100%. Sau đó, hệ được chiếu sáng bằng nguồn đèn tử ngoại hoặc đèn dây tóc tùy thuộc vào vùng bức xạ mong muốn. Phổ hấp thụ của dung dịch MB tiếp tục được ghi nhận theo các khoảng thời gian chiếu sáng khác nhau. Từ sự suy giảm cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng của MB, có thể tính toán được phần trăm phân hủy của chất màu sau từng khoảng thời gian chiếu sáng thông qua công thức:

$$H(\%) = \frac{Abs_0 - Abs_t}{Abs_0} \cdot 100 \quad (2.10)$$

Trong đó, H biểu thị phần trăm phân hủy của dung dịch MB, Abs_0 và Abs_t lần lượt là giá trị độ hấp thụ tại thời điểm ban đầu ($t = 0$) và tại thời điểm t bất kỳ, được đo tại vị trí cực đại hấp thụ 665 nm của xanh methylen.

Tóm tắt chương 2

Chương 2 đã trình bày những phương pháp tối ưu và khả thi trong điều kiện phòng thí nghiệm của Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Trung tâm Khoa học và Công nghệ nano Trường Đại học Sư phạm Hà Nội để tiến hành tổng hợp các mẫu TiO_2 , graphen, tổ hợp TiO_2 /graphen, chấm lượng tử graphen (GQDs), tổ hợp TiO_2 /GQDs và hệ TiO_2 pha Fe, Co, Ni, Mn kết hợp với chấm lượng tử graphen. Các quy trình đơn giản này phù hợp với điều kiện kỹ thuật và kinh tế của một phòng thí nghiệm tại Việt Nam mà chất lượng mẫu vẫn hoàn toàn đáp ứng những yêu cầu của nghiên cứu cơ bản.

Các phép đo đặc và phân tích tính chất mẫu như phép đo SEM, TEM, HR-TEM, BET, FTIR, nhiễu xạ tia X, tán xạ Raman, phép đo phổ hấp thụ, phép đo phổ huỳnh quang là phù hợp để khai thác cấu trúc, tính chất quang, quang xúc tác của vật liệu chế tạo, tất cả các phép đo trên đều có thể thực hiện tại Việt Nam.

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

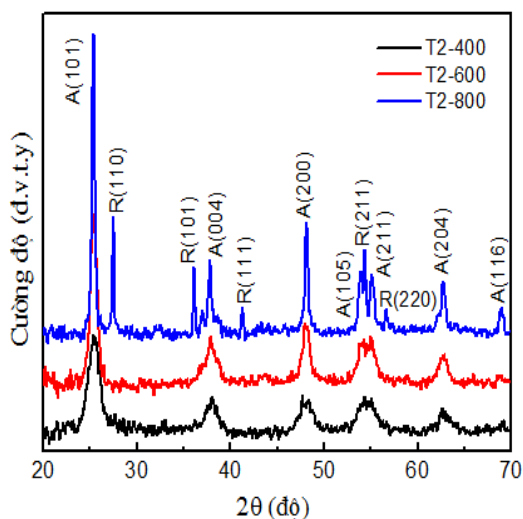
3.1. Vật liệu TiO_2

3.1.1. Cấu trúc tinh thể của TiO_2

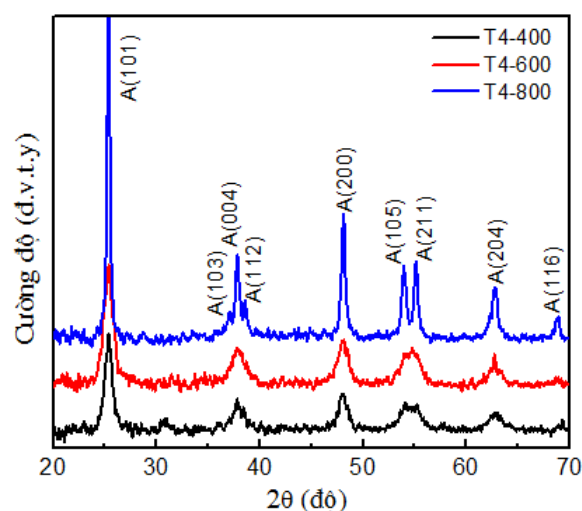
Theo các tài liệu đã được công bố [6], pH của môi trường tổng hợp và nhiệt độ xử lý nhiệt là những thông số quan trọng có ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO_2 . Xuất phát từ nhận định này, trong nghiên cứu của chúng tôi, các mẫu TiO_2 đã được tổng hợp trong môi trường có giá trị pH khác nhau và trải qua quá trình nung ở các mức nhiệt độ khác nhau, nhằm đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố này đến cấu trúc tinh thể và hiệu suất quang xúc tác của vật liệu.

Những nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới sự hình thành pha tinh thể của TiO_2 cho thấy, pha anatase được hình thành khi nhiệt độ nung khoảng 350 °C và tương đối ổn định trong khoảng nhiệt độ từ 400 °C đến 600 °C trước khi bắt đầu chuyển dần sang pha rutile ở 750 °C. Mặt khác tốc độ của phản ứng thủy phân có thể được kiểm soát bởi pH của môi trường xảy ra phản ứng. Môi trường axit có thể làm tăng tốc độ của phản ứng thủy phân và làm chậm sự ngưng tụ để hình thành các hạt nano TiO_2 [78]. Với môi trường có tính axit khác nhau, hạt nano TiO_2 có kích thước khác nhau. Kích thước hạt là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới hiệu quả quang xúc tác [6]. Do vậy, chúng tôi chế tạo TiO_2 trong môi trường có pH = 2 và pH = 4, nung ở nhiệt độ 400 °C, 600 °C, 800 °C trong 4 giờ.

Các mẫu vật liệu được tổng hợp trong môi trường có pH = 2 và trải qua xử lý nhiệt tại các mức nhiệt độ 400 °C, 600 °C và 800 °C được ký hiệu lần lượt là T2-400, T2-600 và T2-800. Tương tự, các mẫu được tổng hợp trong môi trường có pH = 4 và nung ở các nhiệt độ tương ứng được đặt tên là T4-400, T4-600 và T4-800. Nhằm xác định pha tinh thể hình thành, các hằng số mạng, cũng như kích thước hạt tinh thể trung bình, các mẫu này đã được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).



Hình 3.1. Giản 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. Giản 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.

Hình 3.1 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 được tổng hợp trong môi trường có pH = 2 và xử lý nhiệt tại các mức nhiệt độ 400 °C, 600 °C và 800 °C. Các mẫu nung ở 400 °C và 600 °C xuất hiện rõ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase tại các góc 2θ lần lượt là 25,35°; 37,9°; 48,04°; 53,95°; 55,2°; 62,8° và 68,71°, tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (101), (004), (200), (105), (211), (204) và (116). Các đỉnh này trùng khớp với dữ liệu của thẻ chuẩn JCPDS số 78-2486 dành cho TiO_2 pha anatase. Khi tăng nhiệt độ nung lên đến 800 °C, xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha rutile tại các vị trí $2\theta = 27,49^\circ$; 36,1°; 41,3°; 54,4°; 56,7° và 69,1°, tương ứng với các mặt phẳng mạng (110), (101), (111), (211), (220) và (002), phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 87-0710. Kết quả này cho thấy sự chuyển pha một phần từ anatase sang rutile xảy ra khi nhiệt độ xử lý nhiệt đạt 800 °C.

Hình 3.2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 chế tạo trong môi trường có pH = 4 và nung ở các nhiệt độ 400 °C, 600 °C, 800 °C trong 4h. Cấu trúc tinh thể của các mẫu được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X trong dải đo 2θ từ 20° đến 70°. Giản đồ nhiễu xạ của các mẫu xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ lần lượt là 25,34°; 37,81°; 48,10°; 53,92°; 55,14°; 62,75°;

68,7° tương ứng với các mặt phẳng mạng (101), (004), (200), (105), (211), (204) và (116) của TiO_2 pha anatase. Các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 78-2486 của vật liệu TiO_2 pha anatase. Tuy nhiên đối với mẫu nung ở 400 °C ngoài pha anatase chiếm ưu thế còn xuất hiện đỉnh của pha brookite vị trí góc 2θ là 30,83° ứng với mặt phẳng mạng (211). Điều này phù hợp với nghiên cứu cho rằng pha brookite thường xuất hiện trong điều kiện môi trường axit và nung ở nhiệt độ thấp [79]. Ngoài ra, các đỉnh brookite ở vị trí góc 25,36° và 25,7° tương ứng với mặt phẳng mạng (210) và (111) do bị chắn bởi đỉnh của pha anatase (101) nên không quan sát thấy. Khi mẫu được nung ở nhiệt độ cao hơn ta thấy mức độ kết tinh của tinh thể tốt hơn. Khi nung tới 800 °C hai đỉnh (103) và (112) xuất hiện rõ, tuy nhiên không thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của pha rutile.

Như vậy điều kiện tổng hợp các mẫu ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể, sự chuyển pha và mức độ kết tinh của tinh thể TiO_2 . Như đã trình bày ở trên, pha brookite thường hình thành trong điều kiện môi trường có tính axit và nung ở nhiệt độ thấp, tuy nhiên để tổng hợp pha brookite cần một điều kiện thích hợp, theo một số nghiên cứu cho thấy pha brookite khó chế tạo [80]. Kết quả của các mẫu cho thấy, mẫu chế tạo trong môi trường có pH = 2, nung ở 400 °C không xuất hiện pha brookite nhưng mẫu chế tạo trong môi trường có pH = 4, nung ở 400 °C xuất hiện pha brookite. Mẫu chế tạo trong môi trường có pH = 4, nung ở 800 °C không thấy sự chuyển pha từ anatase sang rutile, trong khi đó mẫu chế tạo trong môi trường pH = 2 với cùng điều kiện có xảy ra sự chuyển pha, điều này thể hiện sự ảnh hưởng của nồng độ pH tới sự hình thành cấu trúc tinh thể của TiO_2 . Bảng 3.1 trình bày các cấu trúc pha hình thành của các mẫu TiO_2 chế tạo được.

Bảng 3.1. Cấu trúc pha của các mẫu TiO_2 .

Kí hiệu mẫu	T2-400	T2-600	T2-800	T4-400	T4-600	T4-800
Cấu trúc pha	Anatase	Anatase	Anatase + Rutile	Anatase + Brookite	Anatase	Anatase

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X, ta cũng tính được kích thước hạt tinh thể thông qua độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ theo công thức Debye-Scherrer.

Từ hai đỉnh có cường độ lớn nhất đo được, ta đo độ bán rộng và góc 2θ tương ứng. Tính tất cả các giá trị D tương ứng, sau đó tìm giá trị trung bình. Kết quả tính toán kích thước hạt của các mẫu tổng hợp theo công thức Debye-Scherrer được cho trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Kích thước hạt tinh thể của các mẫu TiO_2 .

Kí hiệu mẫu	T2-400	T2-600	T2-800	T4-400	T4-600	T4-800
Kích thước hạt tinh thể (nm)	6	9	26	9	7	21

Bảng 3.3. Kết quả tính toán hằng số mạng của các mẫu TiO_2 .

Tên mẫu	$2\theta_{200}$ (độ)	$2\theta_{004}$ (độ)	$a = b = \frac{\lambda}{\sin\theta_{200}} (\text{Å})$	$c = 2a \frac{\sin\theta_{200}}{\sin\theta_{004}} (\text{Å})$
T4-400	48,066	38,036	3,783	9,456
T4-600	48,119	37,948	3,779	9,476
T4-800	48,147	37,826	3,778	9,506
T2-400	48,032	37,883	3,785	9,492
T2-600	48,045	37,920	3,784	9,483
T2-800	48,091	37,831	3,781	9,505

Kết quả tính toán cho thấy hằng số mạng của các mẫu chế tạo ở các điều kiện khác nhau có sự thay đổi không đáng kể. Điều này phù hợp với giả đồ nhiễu xạ tia X khi không quan sát thấy có sự dịch đỉnh nào của các đỉnh nhiễu xạ.

Từ cường độ tích phân của đỉnh anatase (101), đỉnh rutile (110) và đỉnh brookite (211) ta có thể xác định được hàm lượng của các pha trong mẫu đa pha theo biểu thức sau [59].

$$W_a = \frac{K_a A_a}{K_a A_a + A_r + K_b A_b}; W_r = \frac{A_r}{K_a A_a + A_r + K_b A_b}; W_b = \frac{K_b A_b}{K_a A_a + A_r + K_b A_b} \quad (3.1)$$

Trong đó: W_a , W_r , W_b tương ứng là hàm lượng pha anatase, rutile và brookite; A_a , A_r , A_b tương ứng là cường độ tích phân của đỉnh anatase (101), rutile (110) và brookite (211); $K_a = 0,886$; $K_b = 2,721$.

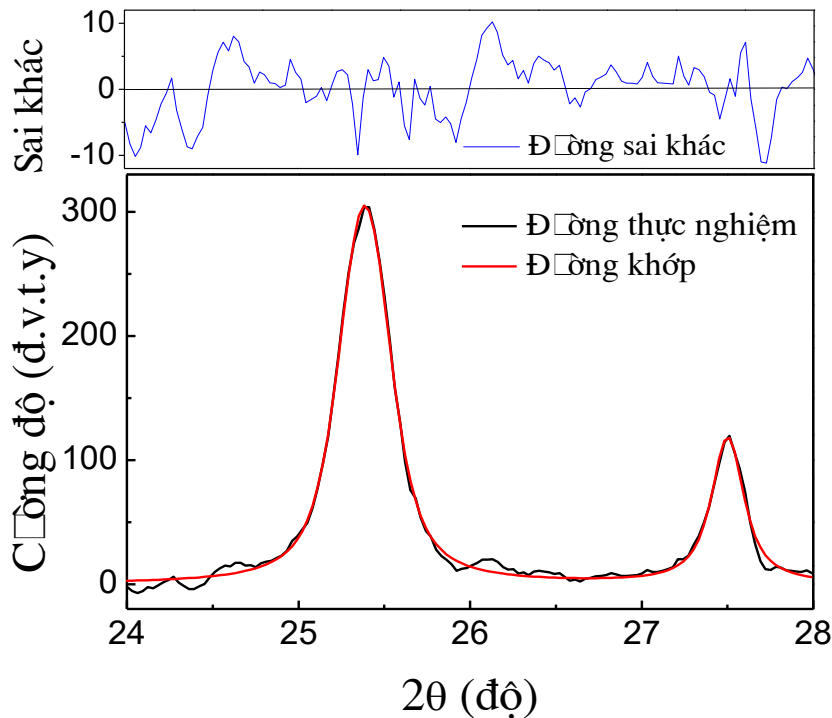
Cường độ tích phân của các đỉnh nhiễu xạ được xác định thông qua việc khớp Pseudo-Voigt, là hàm kết hợp của hàm Lorentzian và Gaussian. Hàm Pseudo-Voigt được cho bởi biểu thức [78]:

$$f(x) = \eta \cdot f_L(x, \Gamma_L) + (1 - \eta) \cdot f_G(x, \Gamma_G) \quad (3.2)$$

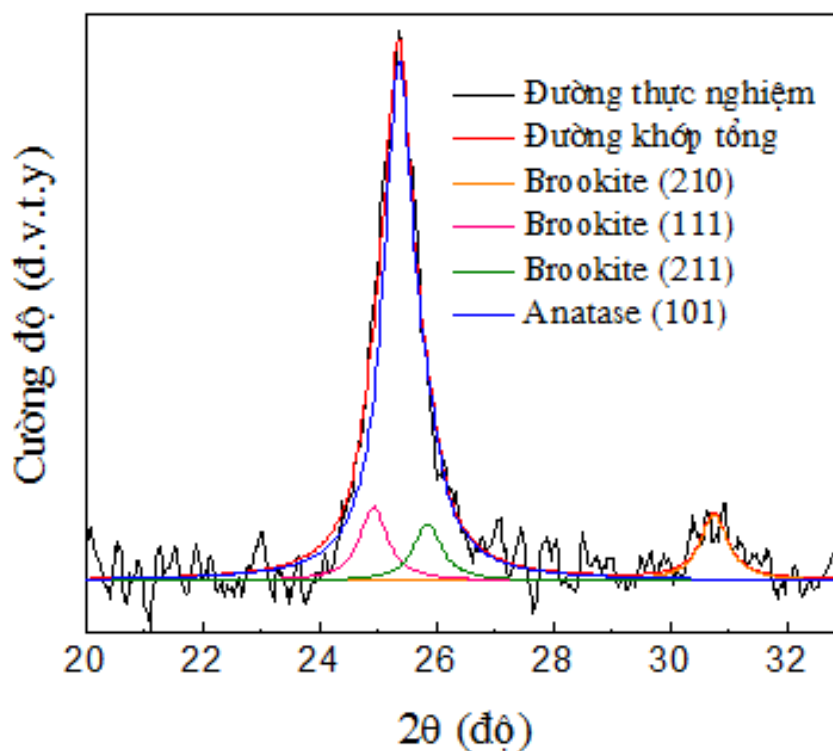
Trong đó $f_L(x; \Gamma_L)$ và $f_G(x; \Gamma_G)$ là hàm chuẩn hóa Lorentzian và Gaussian với độ bán rộng $\Gamma_L = \Gamma_G$, η là tham số kết hợp tuyến tính có giá trị thay đổi từ 0 tới 1.

$$f_L(x, \Gamma_L) = \frac{1}{\pi} \times \frac{\Gamma_L}{x^2 + \Gamma_L^2}; \quad f_G(x, \Gamma_G) = \frac{1}{\Gamma_G} \times \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \times \exp\left(-\frac{x^2 \ln 2}{\Gamma_G^2}\right) \quad (3.3)$$

Quá trình khớp được thực hiện bằng cách chạy chương trình được viết code bằng ngôn ngữ lập trình Fortran. Ứng với mỗi đỉnh phổ, ba thông số được xác định từ quá trình khớp hàm là: vị trí đỉnh phổ, độ bán rộng và cường độ tích phân. Ngoài các thông số trên, ta còn xác định được ba thông số đặc trưng cho đường nền thông qua quá trình khớp hàm bậc 2. Từ hình 3.3 thấy rằng sai khác giữa tính toán và thực nghiệm nhỏ hơn 10% và hoàn toàn nằm trong mức độ nhiễu của phép đo.



Hình 3.3. Khớp các đỉnh nhiễu xạ anatase (101), rutile (110) bằng hàm Pseudo Voigt của mẫu T2-800.



Hình 3.4. Khớp các đỉnh nhiễu xạ anatase (101) và đỉnh brookite (211) bằng hàm Pseudo Voigt của mẫu T4-400 khi tính đến đỉnh brookite ở vị trí 25,36° và 25,71° gần với đỉnh (101) của pha anatase.

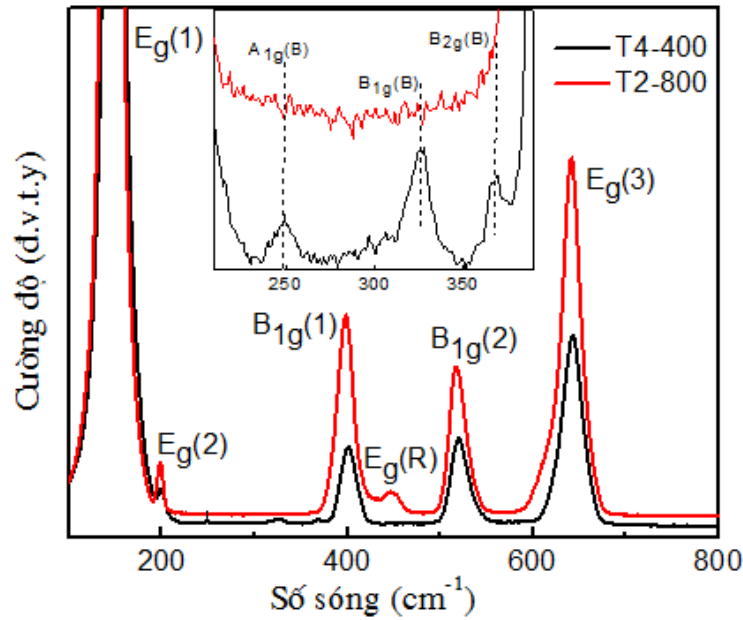
Hàm lượng các pha có trong hai mẫu T4-400 và T2-800 được tính toán và trình bày trong bảng 3.4.

Bảng 3.4. Hàm lượng các pha có trong hai mẫu T4-400 và T2-800.

Mẫu	A _a (101)	A _b (211)	A _r (110)	W _a (%)	W _b (%)	W _r (%)
T4-400	99,5	11,52	0	73,77	26,23	0
T2-800	166,13	0	43,984	77	0	23

Như vậy mẫu T4-400 hàm lượng pha anatase là 73,77%, hàm lượng pha brookite là 26,23%. Mẫu T2-800 hàm lượng pha anatase là 77%, hàm lượng pha rutile là 23%. Hàm lượng pha trong các mẫu sẽ ảnh hưởng đến hiệu quả quang xúc tác.

3.1.2. Phổ Raman của vật liệu TiO_2



Hình 3.5. Phổ tán xạ Raman của mẫu T4-400 và T2-800.

Để nghiên cứu tính chất dao động của mạng tinh thể vật liệu TiO_2 , cũng như một lần nữa khẳng định về sự tồn tại của các pha cấu trúc trong hai mẫu T2-800 và T4-400, chúng tôi tiến hành đo phổ tán xạ Raman. Hình 3.5 trình bày phổ tán xạ Raman của hai mẫu T4-400 và T2-800. Kết quả cho thấy mẫu T4-400 xuất hiện các đỉnh phổ tương ứng các mode tích cực Raman của pha anatase ở các vị trí có số sóng là $E_g(1)$ ($\sim 147 \text{ cm}^{-1}$), $E_g(2)$ ($\sim 199 \text{ cm}^{-1}$), $B_{1g}(1)$ ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$), $B_{1g}(2)$ ($\sim 518 \text{ cm}^{-1}$) và $E_g(3)$ ($\sim 641 \text{ cm}^{-1}$) [54]. Đỉnh Raman tại 147 cm^{-1} và 199 cm^{-1} tương ứng với các mode dao động $E_g(1)$ và $E_g(2)$ của mạng bát diện TiO_6 trong cấu trúc anatase, chủ yếu phản ánh dao động uốn (bending modes) của các đơn vị Ti-O-Ti. Các đỉnh tại 400 cm^{-1} , 518 cm^{-1} và 641 cm^{-1} tương ứng với các mode $B_{1g}(1)$, $B_{1g}(2)$ và $E_g(3)$, có nguồn gốc từ dao động kéo dãn (stretching modes) của các liên kết Ti-O trong mạng tinh thể [72]. Bên cạnh các đỉnh phổ tương ứng các mode tích cực Raman của pha anatase, mẫu T4-400 xuất hiện một số đỉnh có cường độ rất thấp trong khoảng số sóng $220\text{--}380 \text{ cm}^{-1}$ (hình nhỏ của hình 3.5) được gán cho các mode tích cực Raman của pha brookite: $A_{1g}(B)$ ($\sim 248 \text{ cm}^{-1}$), $B_{1g}(B)$ ($\sim 326 \text{ cm}^{-1}$) và $B_{2g}(B)$ ($\sim 367 \text{ cm}^{-1}$) [68]. Điều này khẳng định lại pha brookite đã được quan sát thấy trong giản đồ nhiễu xạ tia X đối với mẫu T4-400. Mẫu T2-800 xuất hiện các đỉnh phổ tương ứng các mode tích cực Raman của pha anatase và rutile. Các đỉnh phổ của pha Anatase có cường độ mạnh ở các vị trí có số sóng lần lượt là 147 cm^{-1} ,

199 cm^{-1} , 400 cm^{-1} , 518 cm^{-1} , 641 cm^{-1} tương ứng với các mode tích cực Raman: $E_g(1)$, $E_g(2)$, $B_{1g}(1)$, $B_{1g}(2)$, $E_g(3)$. Đỉnh phổ của pha rutile có cường độ yếu ứng với mode dao động $E_g(R)$ có số sóng là 448 cm^{-1} .

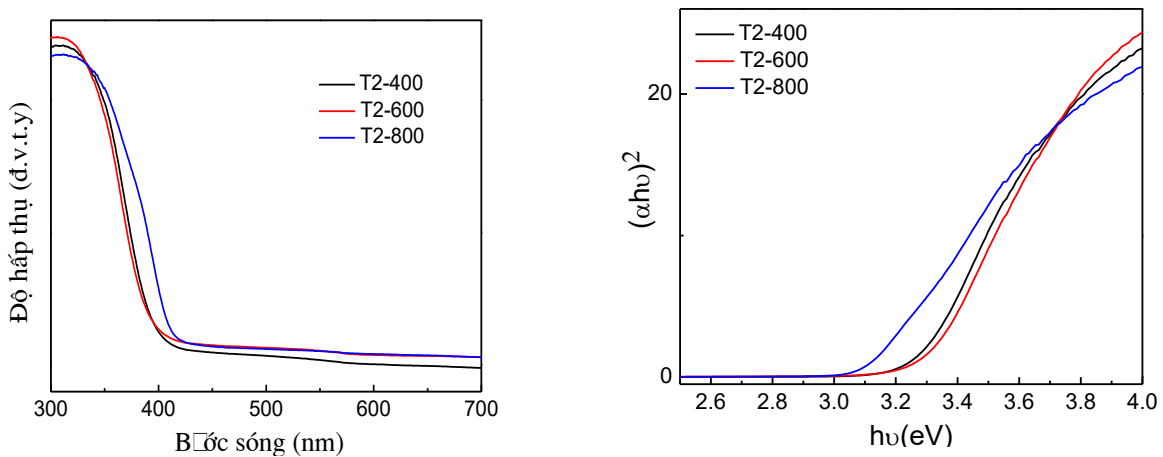
3.1.3. Phổ hấp thụ của vật liệu TiO_2

Thông qua phổ hấp thụ biểu diễn theo bước sóng (λ) và năng lượng photon ($h\nu$), có thể xác định được năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu, đồng thời suy ra bước sóng kích thích tương ứng. Bước sóng kích thích tối thiểu cần thiết để kích thích một electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn được xác định theo mối quan hệ giữa năng lượng và bước sóng: $\lambda = \frac{hc}{E_g}$

Hệ số hấp thụ α có thể tính theo công thức: $\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}$

Trong đó h là hằng số Planck, là tần số ánh sáng, E_g là bề rộng dải cấm và B là hệ số tỷ lệ. Công thức trên có thể được viết dưới dạng $(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2}$. Khi $\alpha = 0$ ta được $h\nu = E_g$ nghĩa là có thể ngoại suy phần dốc của đồ thị trong phổ hấp thụ để có thể tính bề rộng dải cấm chất bán dẫn.

Hình 3.6 trình bày phổ hấp thụ của các mẫu TiO_2 chế tạo được trong môi trường $\text{pH} = 2$, nung ở 400°C , 600°C , 800°C .



Hình 3.6. Phổ hấp thụ của các mẫu TiO_2 (a) theo bước sóng và (b) theo năng lượng.

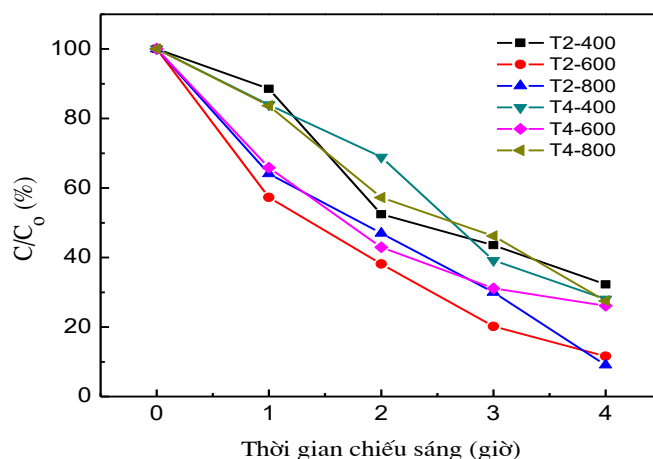
Các mẫu TiO_2 cho thấy khả năng hấp thụ tốt trong vùng bức xạ tử ngoại, tương ứng với năng lượng photon lớn hơn độ rộng vùng cấm của vật liệu. Mẫu T2-800 có sự dịch bờ hấp thụ về phía bước sóng dài hơn do mẫu T2-400 và T2-600. Độ rộng vùng cấm của các mẫu Mẫu T2-400 và T2-600 gần như tương đương nhau, phù hợp với việc cả hai đều tồn tại dưới dạng đơn pha anatase. Trong khi đó mẫu T2-800 chứa đồng thời hai pha anatase và rutile nên có độ rộng vùng cấm giảm xuống còn 3,1 eV, thấp hơn so với hai mẫu T2-400 và T2-600. Độ rộng vùng cấm của các mẫu được trình bày trong bảng 3.5

Bảng 3.5. Độ rộng vùng cấm của các mẫu TiO_2 .

Tên mẫu	T2-400	T2-600	T2-800
E_g (eV)	3,27	3,25	3,1

3.1.4. Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO_2

Hiệu suất quang xúc tác của các mẫu vật liệu được đánh giá thông qua khả năng phân hủy xanh methylen (MB) dưới điều kiện chiếu xạ ánh sáng tử ngoại. MB là một hợp chất hữu cơ có cấu trúc vòng thơm, với công thức phân tử $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ở dạng ngậm nước, thường được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực sinh học và hóa học như nhuộm mô, diệt khuẩn và hóa trị liệu. Khi khan nước, công thức phân tử của MB là $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{SCl}$. Phân tử MB bao gồm một vòng benzen, cùng một vòng dị hợp chứa nguyên tử nitơ và lưu huỳnh, điều này khiến nó trở nên bền vững về mặt hóa học và khó bị phân hủy bởi các phương pháp xử lý thông thường, với kích thước phân tử xấp xỉ $1,7 \times 0,76 \times 0,325$ nm và cấu trúc đặc trưng của các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, MB được lựa chọn làm chất chỉ thị mô hình để khảo sát hiệu quả phân hủy hữu cơ của hệ vật liệu nghiên cứu. Sự thay đổi nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian chiếu xạ (trong vòng 4 giờ) được trình bày trong hình 3.7 và bảng 3.6.



Hình 3.7. Kết quả xử lý xanh methylen theo thời gian của các mẫu TiO_2 .

Bảng 3.6. Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian.

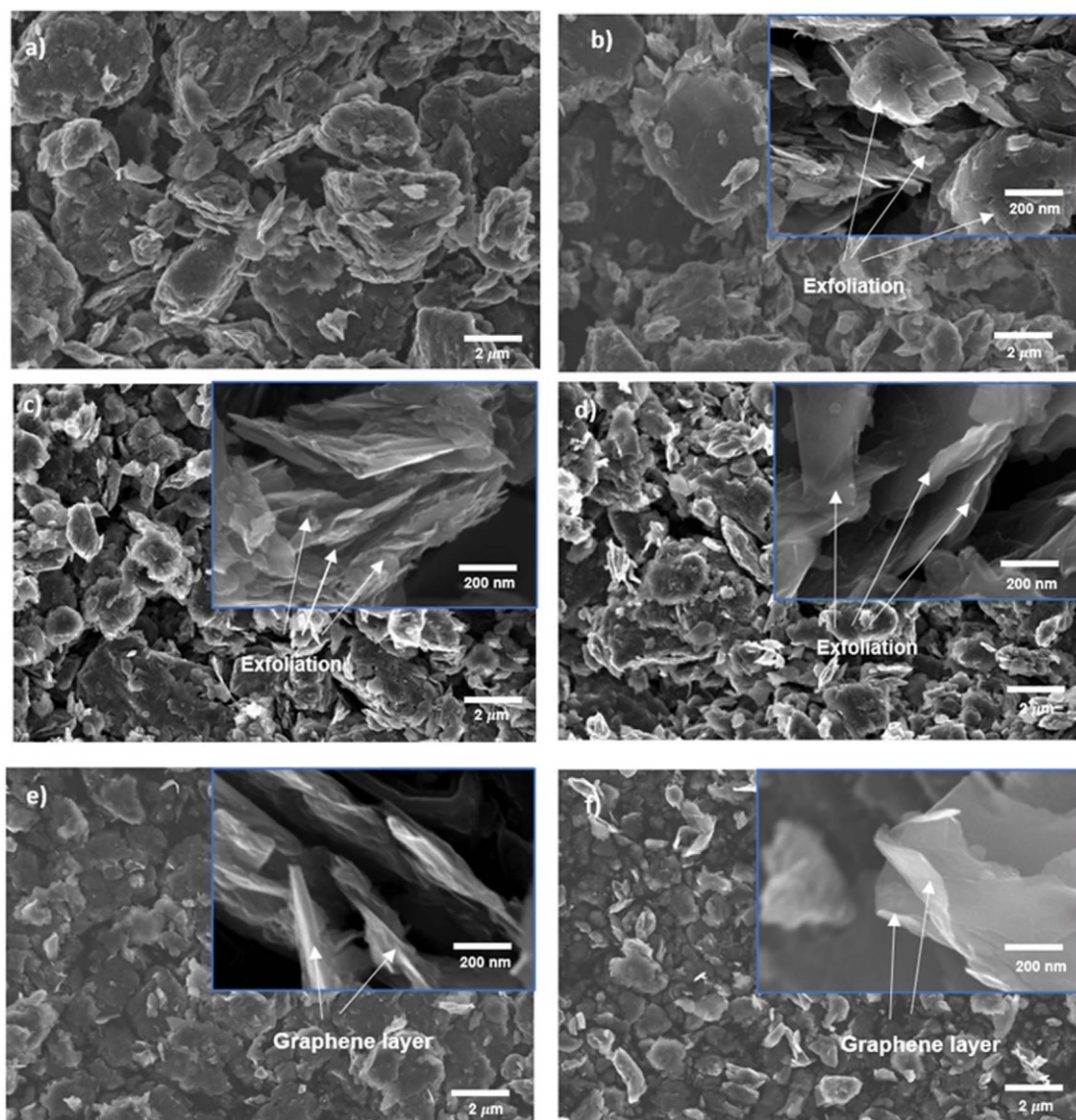
Kí hiệu mẫu	Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian				
	0 giờ	1 giờ	2 giờ	3 giờ	4 giờ
T2-400	100	88,5	52,47	43,58	32,26
T2-600	100	57,34	38,16	20,2	11,61
T2-800	100	64,07	46,7	29,96	9,05
T4-400	100	83,96	68,91	39,2	28,08
T4-600	100	65,83	42,98	31,14	26,15
T4-800	100	83,69	57,25	46,2	27,51

Kết quả thu được cho thấy các mẫu TiO_2 thể hiện hoạt tính quang xúc tác đáng kể khi được chiếu xạ dưới ánh sáng tử ngoại. Khi thời gian chiếu sáng tăng, lượng photon tiếp xúc với bề mặt TiO_2 cũng tăng lên, từ đó thúc đẩy sự hình thành các gốc tự do ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$) có khả năng oxy hóa mạnh, dẫn đến quá trình phân hủy MB trở nên hiệu quả hơn. Ở điều kiện tối ưu, hiệu suất phân hủy MB đạt 90,95%, phản ánh khả năng quang xúc tác cao của vật liệu. Theo các tài liệu đã công bố [51], hệ TiO_2 đa pha gồm anatase và rutile với tỷ lệ thích hợp thường cho hiệu suất quang xúc tác cao hơn so với vật liệu TiO_2 đơn pha anatase, nhờ vào hiệu ứng chuyển điện tử nội pha làm giảm khả năng tái hợp cặp e^-/h^+ .

3.2. Kết quả chế tạo graphen

3.2.1. Hình thái bề mặt

Đặc trưng về mặt hình thái học của vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM). Hình ảnh FESEM của graphit ban đầu được trình bày trong hình 3.8(a), cho thấy kích thước vảy phân bố trung bình khoảng 5 μm và có hiện tượng kết tụ bề mặt.



Hình 3.8. Kết quả ảnh FESEM của graphen với các thời gian rung siêu âm khác nhau (a) graphit ban đầu (chưa xử lý), (b–f) Sau khi siêu âm lần lượt trong 1, 2, 3, 4 và 5 giờ.

Kết quả FESEM của graphit sau khi xử lý siêu âm trong khoảng thời gian từ 1 đến 5 giờ được thể hiện trong các hình từ 3.8(b) đến 3.8(f). Các kết quả này cho thấy rằng kích thước vảy của vật liệu graphit sau bóc tách càng nhỏ và đồng đều hơn khi thời gian rung siêu âm tăng lên.

Hình 3.8(f) cho thấy graphen có số lớp ít thu được sau 5 giờ xử lý siêu âm, chứng minh rằng phương pháp siêu âm công suất cao rất hiệu quả trong việc phá vỡ các liên kết Van der Waals giữa các lớp graphit liền kề. Trong môi trường chất lỏng sóng siêu âm làm dung môi lúc bị nén lại, lúc bị giãn ra nhanh chóng tạo ra những bọt bong bóng chân không siêu nhỏ, với kích thước siêu nhỏ này nó có thể xâm nhập vào giữa các lớp graphit. Năng lượng nhiệt được tạo ra trong suốt quá trình cùng với sóng ép và sóng giảm khiến các bọt khí cộng hưởng vỡ ra dẫn đến tăng áp suất làm tách các lớp graphit để tạo thành vật liệu graphen.

Các kết quả thu được phù hợp với nghiên cứu trong đó xác định rằng việc tăng thời gian hoặc công suất siêu âm có mối tương quan với sự phân tán mạnh hơn của ống nano cacbon (CNTs) trong dung dịch nước [82].

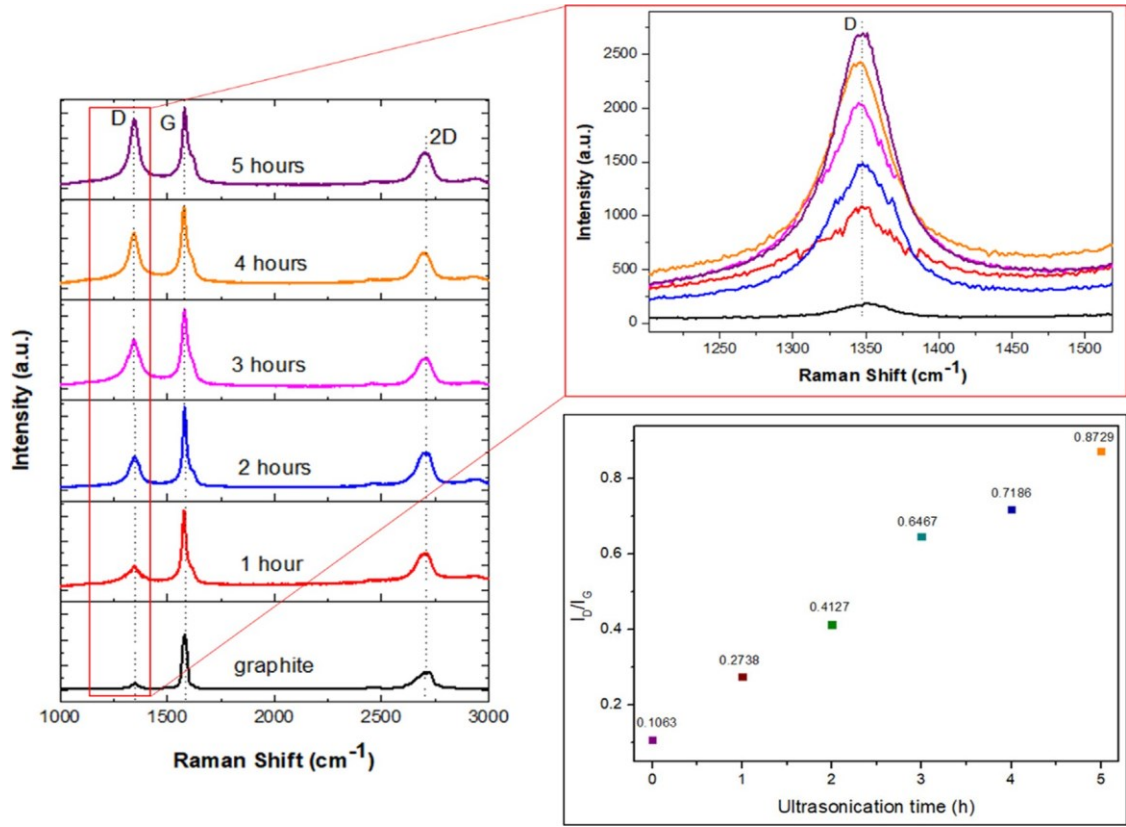
3.2.2. *Khảo sát cấu trúc graphen*

Sự thay đổi cấu trúc của graphit và graphen được khảo sát bằng phổ Raman. Các phổ Raman cho thấy các đỉnh đặc trưng của cấu trúc graphen khi sử dụng laze có bước sóng 532 nm, bao gồm đỉnh tại 1347 cm^{-1} (D), đỉnh tại 1579 cm^{-1} (G), và đỉnh tại 2707 cm^{-1} (2D) [83, 84]. Đỉnh G là dấu hiệu đặc trưng cho tất cả các hệ cacbon có lai hóa sp^2 , phản ánh dao động trong mặt phẳng của nguyên tử cacbon. Trong khi đó, đỉnh 2D liên quan đến quá trình tán xạ bậc hai và nổi bật nhờ cường độ mạnh, bề rộng hẹp, và độ đối xứng cao những đặc điểm chỉ có ở các vật liệu giống như graphen [85].

Hình 3.9 minh họa rằng đỉnh 2D tại 2707 cm^{-1} trải qua quá trình chuyển đổi từ bất đối xứng sang đối xứng trong quá trình siêu âm thời gian ngắn, chứng minh hiệu quả của quá trình tách lớp graphit trong pha lỏng bằng thiết bị siêu âm công suất cao.

Tỷ lệ I_{2D}/I_G và độ bán rộng phổ (FWHM) của đỉnh 2D được dùng để ước lượng số lớp graphen [86]. Trong bài tổng quan từ 50 tài liệu tham khảo, Yannick Bleu và cộng sự đã tổng hợp mối tương quan giữa tỷ lệ I_{2D}/I_G và FWHM(2D) đối với các lớp graphen khác nhau [87].

Dựa trên kết quả trong nghiên cứu này, với tỷ lệ I_{2D}/I_G (sau 5 giờ siêu âm) là 0,46 có thể ước tính rằng mẫu graphen bao gồm hơn 5 lớp. Tuy nhiên, thông số FWHM của đỉnh 2D cũng là một chỉ số hữu ích để xác định chính xác số lượng lớp graphen.



Hình 3.9. Phổ Raman của graphit với các thời gian siêu âm khác nhau.

Khoảng từ 1 đến 5 lớp, số lớp của graphen có thể được ước lượng với độ chính xác tương đối cao dựa trên FWHM của đỉnh 2D. Tuy nhiên, đối với graphen có trên bốn đến năm lớp, FWHM(2D) không thể được sử dụng để định lượng chính xác số lớp [87].

Ngoài ra, phổ Raman còn phản ánh sự thay đổi cấu trúc của graphit sau khi rung siêu âm, cụ thể là cường độ đỉnh D tăng lên theo thời gian siêu âm. Với mẫu graphit ban đầu, cường độ đỉnh D thấp, và tỷ lệ I_D/I_G là 0,1063. Khi thay đổi thời gian siêu âm từ 1 đến 5 giờ, các tỷ lệ I_D/I_G tương ứng lần lượt là 0,2738; 0,4127; 0,6467; 0,7186; và 0,8729.

Việc ước lượng kích thước miền tinh thể (L_α) trong graphen, cùng với khoảng cách khuyết tật (L_D) và mật độ khuyết tật (n_D , cm^{-2}), có thể được thực hiện thông qua các phương trình thực nghiệm [88–91].

$$L_\alpha = \frac{560}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} = (1,8 \pm 0,5) \times 10^{-10} \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (3.4)$$

$$L_D^2 = (1,8 \pm 0,5) \times 10^{-9} \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

$$n_D = \frac{(1,8 \pm 0,5) \times 10^{22}}{\lambda^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (3.6)$$

λ : là bước sóng laser (532 nm).

I_D/I_G : là tỷ lệ giữa cường độ đỉnh D và G.

Dựa trên giá trị $I_D/I_G = 0,8729$ sau 5 giờ siêu âm, áp dụng các công thức cho thấy:

- Kích thước tinh thể (L_α) nằm trong khoảng 12 đến 22 nm.
- Khoảng cách giữa các khuyết tật (L_D) nằm trong khoảng 11 đến 14,8 nm.
- Mật độ khuyết tật (n_D) nằm trong khoảng $1,4$ đến $2,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Điều này chỉ ra rằng mật độ khuyết tật trong vật liệu là thấp ($L_D \geq 10 \text{ nm}$) [91, 92]. Với mật độ khuyết tật thấp như vậy, chúng tôi cho rằng cấu trúc graphene tổng hợp được vẫn duy trì tốt, không bị ảnh hưởng bởi bất kỳ biến tính bề mặt hóa học nào.

Sự xuất hiện của đỉnh D trong mẫu chủ yếu liên quan đến sự rối loạn tăng lên do tạo lỗ trống gây ra bởi sóng siêu âm tần số cao. Mặc dù việc tăng thời gian siêu âm giúp cải thiện quá trình phân tán và tách lớp của graphene, nhưng đồng thời cũng làm tăng khuyết tật trong vật liệu.

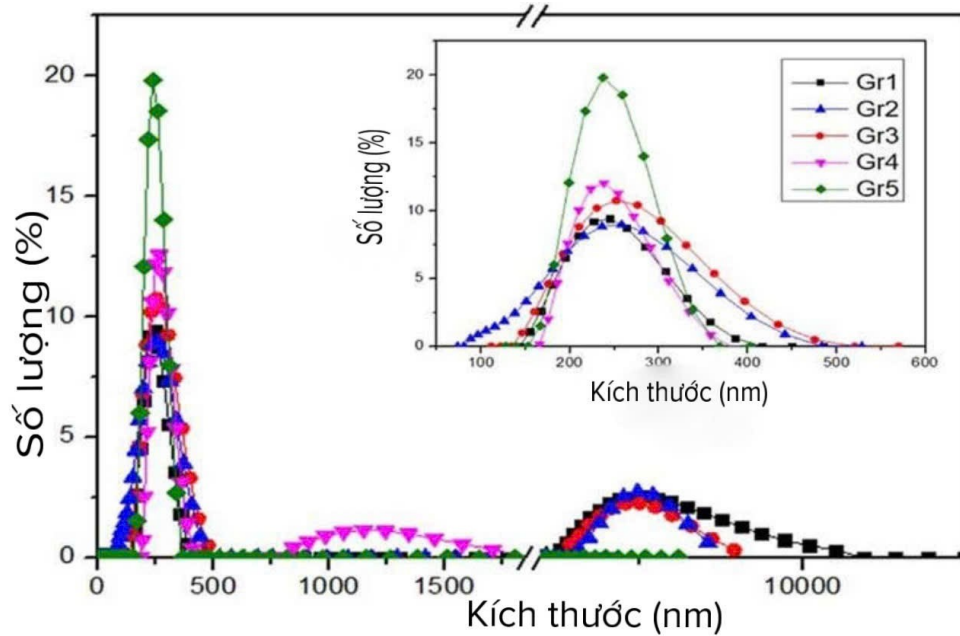
Hơn nữa, các tính chất cơ học của graphene bị ảnh hưởng bởi mật độ khuyết tật. Trong nghiên cứu này, mật độ khuyết tật (n_D) được ước lượng nằm trong khoảng $1,4$ đến $2,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, thấp hơn ngưỡng 10^{12} cm^{-2} , do đó độ cứng cơ học của graphene vẫn được duy trì ổn định [93]. Điều này càng nhấn mạnh rằng graphene được tổng hợp bằng quy trình này có mật độ khuyết tật thấp và giữ được cấu trúc tốt.

3.2.3. Phân tích khả năng phân tán và độ ổn định

Sau khi siêu âm trong thời gian từ 1 đến 5 giờ, các hỗn hợp graphene được phân tán vào nước cất để đánh giá khả năng phân tán và độ ổn định. Hình 3.10 thể hiện phân bố kích thước của vật liệu với các thời gian siêu âm khác nhau (Gr1, Gr2, Gr3, Gr4 và Gr5 tương ứng với 1–5 giờ).

Phân bố kích thước dần dịch chuyển về phía các mảnh graphene nhỏ hơn, và độ bán rộng đỉnh (FWHM) cũng thu hẹp dần khi thời gian siêu âm tăng. Đối với các mẫu Gr1, Gr2, Gr3 và Gr4, phổ kích thước xuất hiện hai dải phổ riêng biệt. Chúng tôi cho rằng việc siêu âm trong 1–4 giờ vẫn còn hiện tượng kết tụ graphene.

- Mẫu Gr1, Gr2, Gr3 có hai dải kích thước với đỉnh rơi vào khoảng 245 nm và 4969 nm.



Hình 3.10. Phân bố kích thước của graphene tại các thời gian siêu âm khác nhau.

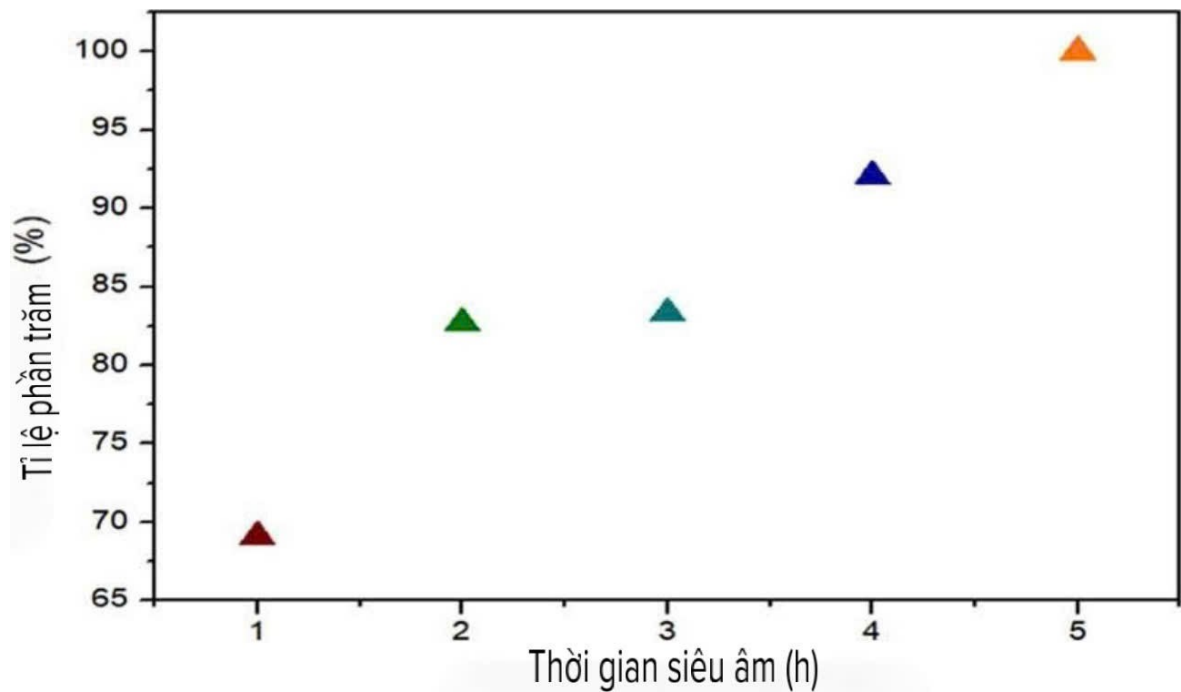
- Trong khi đó, Gr4 có hai đỉnh phổ tại khoảng 245 nm và 1160 nm.

Điều này cho thấy khi thời gian siêu âm tăng, đỉnh phổ đại diện cho các mảnh graphene lớn dịch chuyển từ khoảng 4969 nm về 1160 nm.

Ngoài ra, Gr5 chỉ có một dải phổ duy nhất, chứng tỏ Gr5 đã được phân tán tốt, không còn hiện tượng kết tụ các mảnh lớn. FWHM của Gr5 cũng hẹp hơn rõ rệt, đạt đỉnh tại khoảng 236 nm và chiếm 20% số mảnh graphene, so với chỉ 8% của Gr4.

Hình 3.11 cho thấy rằng sau 5 giờ siêu âm, 100% các mảnh graphene đều nằm trong dải kích thước 100–500 nm. Do đó, chúng tôi kết luận rằng việc siêu âm thêm sẽ không mang lại hiệu quả đáng kể trong việc giảm kích thước. Hơn nữa, việc giảm kích thước các mảnh có thể gây ra thêm khuyết tật trong graphene, từ đó làm giảm chất lượng vật liệu. Cần có nghiên cứu bổ sung, đặc biệt là mối quan hệ giữa thời gian siêu âm, số lớp graphene và mức độ khuyết tật.

Giá trị thế zeta của các mẫu được đo để xác định độ ổn định của chúng. Như thể hiện trong hình 3.12(a), giá trị thế zeta tăng lên theo thời gian siêu âm, đạt giá trị tuyệt đối tối đa là 30 mV sau 5 giờ siêu âm, được đánh giá là mức ổn định trung bình [93].



Hình 3.11. Phân bố kích thước (100–500 nm) của graphen tại các thời gian siêu âm khác nhau.

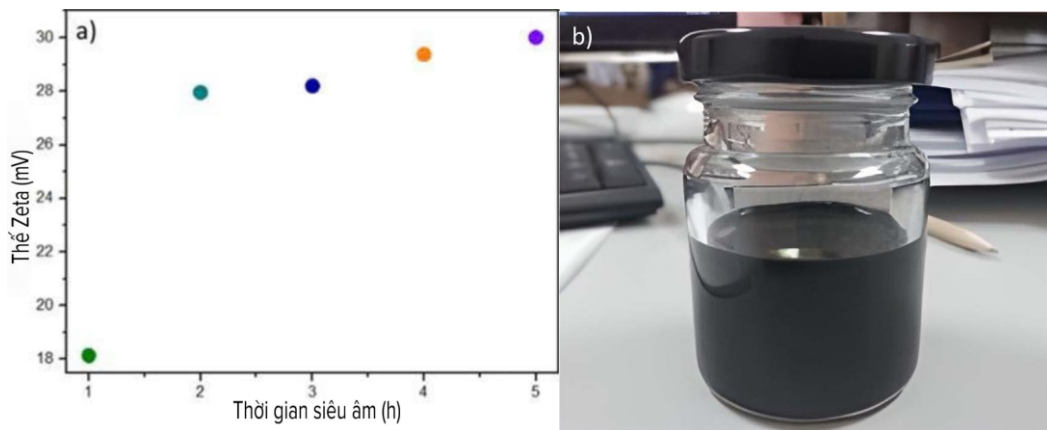
Mặc dù giá trị thế zeta cho thấy độ ổn định tương đương nhau giữa các mẫu Gr3 đến Gr5, nhưng sự khác biệt trong phân bố kích thước có thể phản ánh sự khác nhau trong mức độ tách lớp, từ đó dẫn đến sự thay đổi về kích thước vật lý của các mảnh graphen.

Trong nghiên cứu của chúng tôi, bề mặt graphen tách lớp theo pha lỏng không bị biến đổi. Do đó, mẫu vẫn giữ được các tính chất điện và hóa học ổn định, khẳng định sự ổn định về thế zeta. Điều này cho thấy quá trình siêu âm chủ yếu ảnh hưởng đến trạng thái phân tán vật lý của các tấm graphen, và ít tác động đến sự biến đổi hóa học đáng kể trên bề mặt.

Hơn nữa, mẫu sau 5 giờ siêu âm khi được lưu trữ sau 5 tháng chỉ cho thấy sự kết tụ nhẹ, như minh họa trong hình 5(b). Điều này nhấn mạnh độ ổn định lâu dài đạt được qua quá trình siêu âm kéo dài 5 giờ.

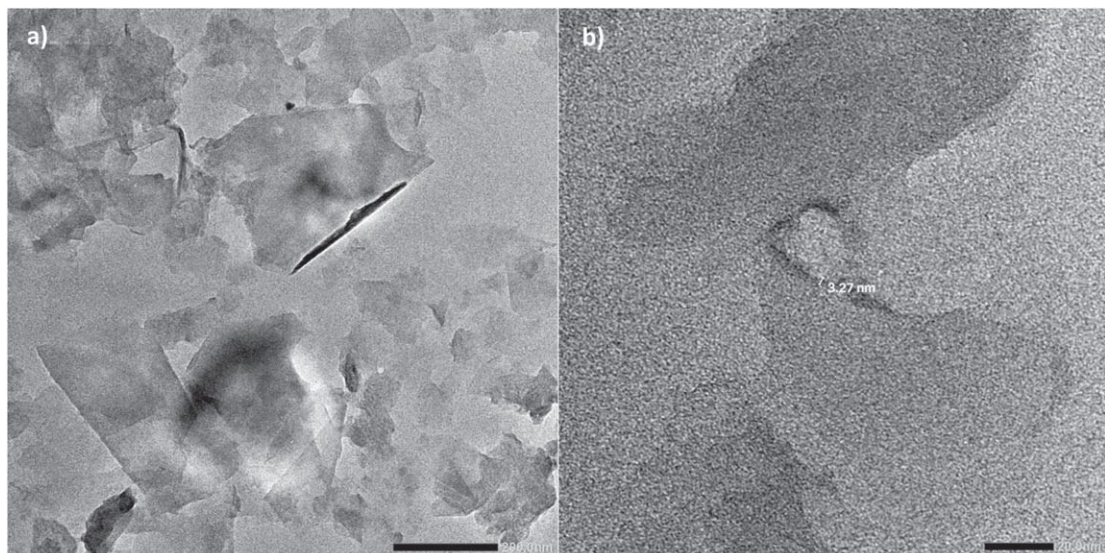
Từ các kết quả trên, có thể kết luận rằng siêu âm trong 5 giờ là tối ưu nhất về mặt kích thước, khả năng phân tán và độ ổn định. Sau 5 giờ siêu âm, chiều dày các lớp graphen được xác định thông qua phân tích TEM:

- Phần lớn các tấm graphen có kích thước nằm trong khoảng 200–400 nm.
- Kích thước theo phương ngang của mỗi mảnh được đo từ điểm mép này đến điểm mép kia, như thể hiện trong hình 3.13(a).



Hình 3.12. (a) Kết quả đo thế zeta tại các thời gian siêu âm khác nhau; (b) Quan sát bằng mắt thường mẫu graphene sau 5 giờ siêu âm được lưu trữ sau 5 tháng.

Các tấm graphene không có nếp nhăn và mép sắc nét, cho thấy mức độ khuyết tật thấp trên mặt phẳng cơ bản. Ở một độ phóng đại khác trong ảnh TEM (hình 3.13(b)), kết quả chỉ ra rằng độ dày trung bình của graphene khoảng 3,27 nm. Với khoảng cách giữa hai lớp graphene vào khoảng 0,348 nm [94], số lớp graphene trong mẫu được ước lượng là dưới 10, do đó được phân loại là graphene ít lớp.



Hình 3.13. Kết quả ảnh TEM của graphene sau 5 giờ siêu âm, với độ phân giải 200 nm (bên trái) và 20 nm (bên phải).

3.2.4. Hiệu suất tổng hợp graphen

Chúng tôi đã tiến hành quá trình tách lớp graphen một cách tỉ mỉ bằng cách lặp lại quy trình 5 lần như được trình bày trong bảng 3.7. Các kết quả thu được cho thấy hiệu suất trung bình đáng kể và ổn định là 81,5%. Kết quả ấn tượng này không chỉ nhấn mạnh tính tin cậy và khả năng tái lập của phương pháp, mà còn chứng minh đây là một phương pháp tổng hợp graphen mạnh mẽ và có tính ứng dụng thực tiễn cao.

Bảng 3.7. Hiệu suất tổng hợp graphen qua các lần lặp.

Lần lặp	Hiệu suất (%)
Lần 1	81,1
Lần 2	80,5
Lần 3	82,1
Lần 4	81,3
Lần 5	82,5

3.3. Hệ vật liệu TiO_2 /graphen

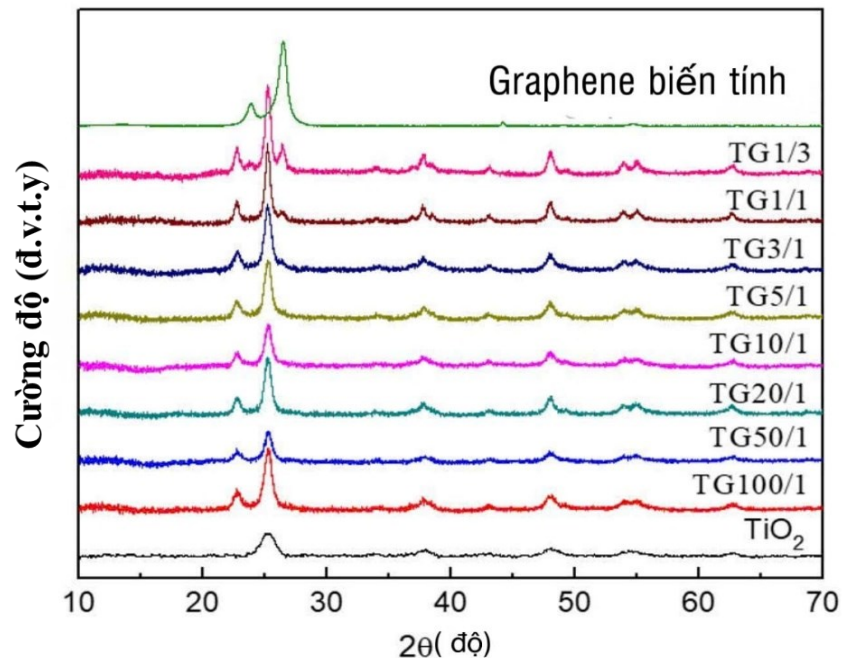
3.3.1. Cấu trúc vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen

Cấu trúc tinh thể của các mẫu vật liệu được khảo sát thông qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) trong khoảng góc 2θ từ 10° đến 70° . Hình 3.14 trình bày giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu TiO_2 nguyên chất, graphen biến tính, và các vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Các mẫu tổ hợp được chuẩn bị với tỷ lệ mol TiO_2 : graphen lần lượt là 1:3, 1:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1, 50:1 và 100:1, và được đặt tên tương ứng là: TG1/3, TG1/1, TG3/1, TG5/1, TG10/1, TG20/1, TG50/1 và TG100/1.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy các mẫu tổ hợp TiO_2 /graphen xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase tại các vị trí 2θ tương ứng là $25,27^\circ$; $37,86^\circ$; $48,06^\circ$; $53,96^\circ$; $55,02^\circ$ và $62,67^\circ$, lần lượt thuộc về các mặt phẳng mạng (101), (004), (200), (105), (211) và (204). Các vị trí nhiễu xạ này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu chuẩn của TiO_2 pha anatase theo thẻ JCPDS số 21-1272.

Đối với các mẫu tổ hợp có tỷ lệ mol TiO_2 :graphen lần lượt là 100:1 (TG100/1), 50:1 (TG50/1), 20:1 (TG20/1), 10:1 (TG10/1), 5:1 (TG5/1) và 3:1 (TG3/1), giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy tương ứng với các hàm lượng graphen

thấp không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của graphen. Tuy nhiên, ở các mẫu có hàm lượng graphen cao hơn như TG1/1 và TG1/3, giản đồ XRD xuất hiện thêm đỉnh nhiễu xạ tại vị trí $2\theta = 26,4^\circ$, đặc trưng cho mặt (002) của graphen.



Hình 3.14. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của tổ hợp các mẫu TiO_2 /graphen.

Ngoài ra, một đỉnh yếu tại khoảng $22,7^\circ$ được ghi nhận, tương ứng với sự hiện diện của một lượng nhỏ oxit graphen còn lại trong mẫu. Sự tồn tại của đỉnh này được cho là do nguyên liệu graphen sử dụng trong quá trình tổng hợp còn chứa khoảng 4,2% GO [79]. Trong quá trình chế tạo vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen, mẫu được nung ở nhiệt độ 400°C . Theo các nghiên cứu trước đây [95], cấu trúc của GO chịu ảnh hưởng mạnh bởi nhiệt độ xử lý. Quá trình nung nhiệt ở nhiệt độ này có khả năng khử một phần hoặc hoàn toàn các nhóm chức oxy hóa trên GO, từ đó chuyển hóa GO thành oxit graphen dạng khử (RGO) hoặc graphen, góp phần cải thiện độ dẫn điện và khả năng tương tác bề mặt trong vật liệu tổ hợp. Hiện tượng này được xem là có lợi đối với vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen, vì quá trình xử lý nhiệt đã góp phần loại bỏ hoàn toàn phần graphen oxide (GO) còn tồn dư trong mẫu, đồng thời thúc đẩy quá trình khử GO thành graphen. Ngoài ra, trong giản đồ nhiễu xạ tia X, các mẫu tổ hợp TiO_2 /graphen còn xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại khoảng $2\theta \approx 43^\circ$. Sự xuất hiện của đỉnh này có thể bắt nguồn từ việc quá trình bóc tách graphen

từ graphit không diễn ra hoàn toàn, dẫn đến sự hiện diện của một lượng nhỏ graphit chưa chuyển hóa triệt để trong sản phẩm cuối cùng.

Kết quả tính toán các hằng số mạng tinh thể và kích thước hạt tinh thể trung bình của các mẫu tổ hợp TiO₂/graphen được trình bày tương ứng trong bảng 3.8 và bảng 3.9.

Bảng 3.8. Kết quả tính toán các hằng số mạng tinh thể của hệ vật liệu TiO₂/graphen và TiO₂.

Mẫu	$2\theta_{200}$ (độ)	$2\theta_{004}$ (độ)	$a = b = \frac{\lambda}{\sin\theta_{200}}(A^{\circ})$	$c = 2a \frac{\sin\theta_{200}}{\sin\theta_{004}}(A^{\circ})$
TiO ₂	48,08	37,87	3,78	9,5
TG100-1	48,06	37,86	3,78	9,45
TG50-1	48,07	37,87	3,78	9,5
TG20-1	48,02	37,77	3,79	9,52
TG10-1	48,06	37,82	3,78	9,51
TG5-1	48,05	37,8	3,78	9,51
TG3-1	48,03	37,77	3,79	9,52
TG1-1	48,03	37,75	3,79	9,52
TG1-3	48,04	37,76	3,79	9,52

Bảng 3.9. Kết quả tính toán kích thước hạt tinh thể của các mẫu tổ hợp TiO₂/graphen.

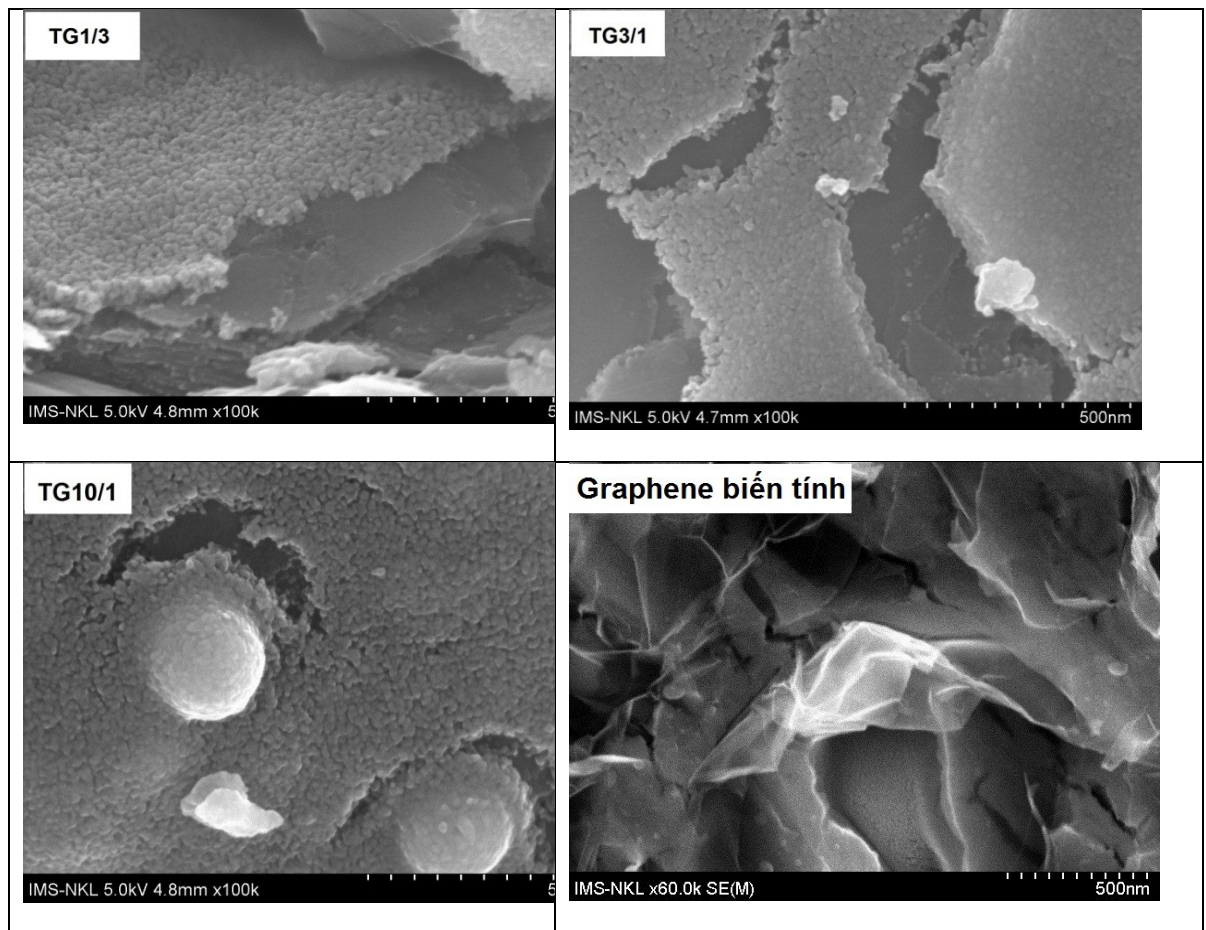
Kí hiệu mẫu	TG 100-1	TG 50-1	TG 20-1	TG 10-1	TG5- 1	TG3- 1	TG1- 1	TG1- 3
Kích thước (nm)	9	10	11	10	10	10	17	18

Dựa trên số liệu trình bày trong bảng 3.8 và bảng 3.9, phần lớn các mẫu vật liệu tổng hợp cho thấy kích thước tinh thể ở mức nano, phản ánh mức độ kết tinh tốt và giới hạn kích thước hạt. Tuy nhiên, hai mẫu TG1/1 và TG1/3 có kích thước hạt tinh thể lớn hơn đáng kể, dao động trong khoảng 17–18 nm, cho thấy ảnh hưởng của hàm lượng graphen cao đến quá trình hình thành cấu trúc tinh thể. Ngoài ra, giá trị các hằng số mạng của các mẫu hầu như không thay đổi rõ rệt giữa các điều kiện tổng hợp khác nhau.

Kết quả này phù hợp với giản đồ XRD, trong đó không ghi nhận được sự dịch chuyển đáng kể vị trí các đỉnh nhiễu xạ, cho thấy cấu trúc mạng tinh thể anatase của TiO_2 được duy trì ổn định với các tỷ lệ khác nhau của graphene.

3.3.2. Hình thái học bề mặt của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$

Nhằm khảo sát hình thái bề mặt và kích thước hạt của hệ vật liệu tổ hợp, chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho các mẫu tiêu biểu. Hình 3.15 trình bày ảnh SEM của các mẫu vật liệu có tỷ lệ khối lượng TiO_2 :graphen lần lượt là 1:3 (TG1/3), 3:1 (TG3/1), 10:1 (TG10/1), cùng với mẫu graphene biến tính. Hình ảnh SEM của các mẫu TG1/3, TG3/1 và TG10/1 cho thấy sự hiện diện rõ ràng của các hạt TiO_2 có hình dạng gần cầu, với kích thước trung bình.



Hình 3.15. Ảnh hiển vi điện tử quét SEM của mẫu TG1/3, TG3/1, TG10/1, TG100/1 và của graphene.

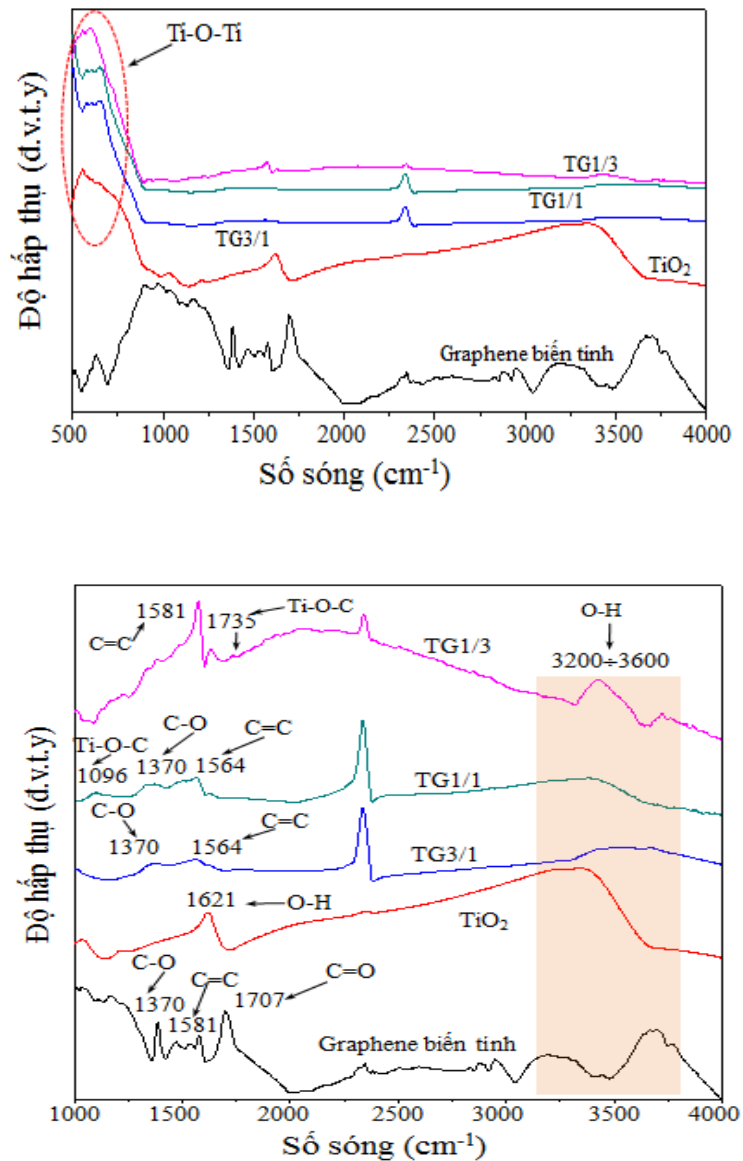
dao động trong khoảng 20–30 nm. Các hạt này được quan sát thấy phân bố trên bề mặt của các tấm graphen, cho thấy mức độ kết dính và phân tán tương đối tốt giữa hai pha trong cấu trúc tổ hợp.

Kết quả tính toán kích thước tinh thể từ giản đồ nhiễu xạ tia X bằng công thức Debye–Scherrer cho giá trị nhỏ hơn so với kích thước quan sát được qua ảnh SEM, điều này cho thấy vật liệu TiO_2 thu được có cấu trúc đa tinh thể. Tuy nhiên, ở mẫu TG10/1, sự phân tán của các hạt nano TiO_2 không đồng đều, hiện tượng kết tụ giữa các hạt xuất hiện rõ rệt. Nguyên nhân có thể do hàm lượng graphen thấp không cung cấp đủ bề mặt để làm nền cho sự phát triển và phân bố riêng rẽ của các hạt TiO_2 , dẫn đến xu hướng kết đám trong quá trình hình thành cấu trúc.

3.3.3. Phổ FTIR của vật liệu TiO_2 /graphen

Tính chất dao động của vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen được khảo sát bằng phổ FTIR. Hình 3.16 trình bày phổ FTIR của TiO_2 , graphen biến tính và TiO_2 /graphen. Kết quả phân tích FTIR cho thấy vật liệu TiO_2 có dải hấp thụ trong khoảng $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, biểu hiện đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết Ti–O–Ti trong cấu trúc tinh thể. Đồng thời, vùng phổ rộng từ 3200 cm^{-1} đến 3600 cm^{-1} ghi nhận được sự hiện diện của nhóm hydroxyl bề mặt, có thể liên quan đến nước hấp phụ hoặc các nhóm chức –OH liên kết yếu trên bề mặt vật liệu [96]. Tín hiệu hấp thụ tại khoảng 1621 cm^{-1} được cho là xuất phát từ dao động của nhóm hydroxyl thuộc phân tử nước hấp phụ trên bề mặt [97]. Các dải phổ đặc trưng liên quan đến liên kết Ti–O–Ti và nhóm hydroxyl vẫn được quan sát thấy rõ trên phổ FTIR của vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen. Trong khi đó, phổ FTIR của mẫu graphen riêng biệt thể hiện các đỉnh tại số sóng 1370 cm^{-1} và 1707 cm^{-1} , tương ứng với các dao động đặc trưng của liên kết C–O và C=O trong nhóm carboxyl (–COOH), bên cạnh đó còn xuất hiện đỉnh tại 1581 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết đôi C=C [98]. Phổ FTIR của các hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen ghi nhận các dải hấp thụ đặc trưng cho liên kết C–O và C=C, cho thấy sự hiện diện của các nhóm chức giàu oxy và mạng carbon trong cấu trúc tổ hợp. Đặc biệt, tại mẫu có tỉ lệ TiO_2 :graphen bằng 1:1, một đỉnh hấp thụ rõ nét được phát hiện tại vị trí 1096 cm^{-1} , trong khi ở mẫu 1:3, đỉnh tương ứng xuất hiện tại 1735 cm^{-1} . Cả hai tín hiệu này đều được quy cho dao động của liên kết Ti–O–C, phản ánh khả năng hình thành tương tác hóa học giữa các

nhóm chức trên bề mặt graphen biến tính và mạng tinh thể TiO_2 . Ngược lại, ở mẫu có tỉ lệ TiO_2 :graphen là 3:1, đỉnh đặc trưng cho liên kết $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ không được quan sát thấy, có thể do hàm lượng graphen thấp không đủ để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tương tác hóa học diễn ra rõ rệt [99].

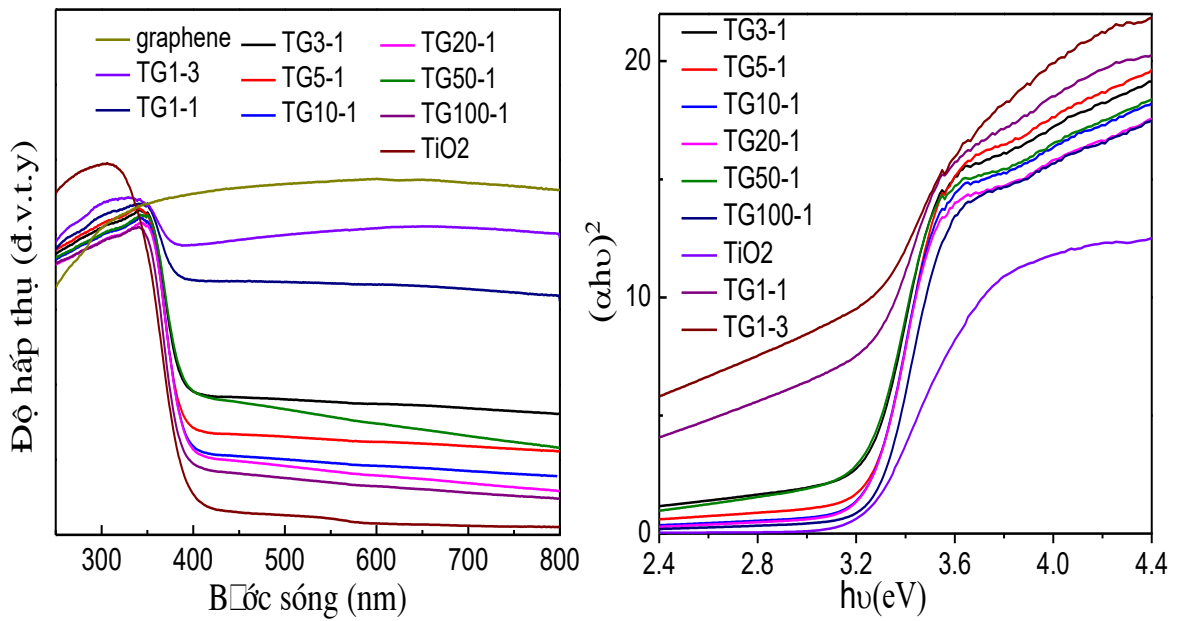


Hình 3.16. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của các mẫu TiO_2 , graphen biến tính, và tổ hợp TiO_2 /graphen được ghi nhận trong hai dải bước sóng: (a) từ 500–4000 nm, và (b) trong khoảng 1000–4000 nm.

3.3.4. Phổ hấp thụ của vật liệu TiO_2 /graphen

Tính chất quang học của các hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen được nghiên cứu thông qua phép đo phổ hấp thụ UV–Vis, nhằm làm rõ ảnh hưởng của graphen đến khả năng hấp thụ bức xạ điện từ trong vùng tử ngoại và khả kiến.

Phổ hấp thụ được biểu diễn dưới dạng hàm bước sóng và năng lượng photon, như trình bày trong hình 3.17, cung cấp cơ sở để đánh giá sự thay đổi bờ hấp thụ quang, sự mở rộng vùng nhạy sáng và xác định độ rộng vùng cấm (E_g) của vật liệu. Các kết quả thu được cho phép phân tích mối liên hệ giữa thành phần cấu trúc của vật liệu với tính chất quang học, từ đó làm sáng tỏ cơ chế cải thiện hiệu suất quang xúc tác trong hệ $\text{TiO}_2/\text{graphen}$. Phổ hấp thụ UV–Vis cho thấy các mẫu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ xuất hiện sự dịch chuyển nhẹ của bờ hấp thụ so với mẫu TiO_2 tinh khiết. Tuy nhiên, đối với các mẫu có hàm lượng graphen thấp như TG100/1, TG50/1 và TG20/1, sự dịch chuyển này không đáng kể, với bờ hấp thụ vẫn nằm trong vùng xấp xỉ 400 nm. Hiện tượng hấp thụ trong vùng bước sóng này được cho là liên quan đến quá trình chuyển dời điện tử từ vùng hóa trị ($\text{O}2p$) lên vùng dẫn ($\text{Ti}3d$) trong cấu trúc mạng tinh thể của TiO_2 .



Hình 3.17. Phổ hấp thụ theo bước sóng và theo năng lượng của hệ mẫu $\text{TiO}_2/\text{graphen}$.

Cường độ hấp thụ trong cả hai vùng tử ngoại và khả kiến có xu hướng tăng dần theo tỷ lệ graphen trong vật liệu. Đặc biệt, sự mở rộng vùng hấp thụ trong miền khả kiến được cho là bắt nguồn từ graphen, với khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng do cấu trúc liên kết π mở rộng. Các mẫu có hàm lượng graphen cao như TG1/1 và TG1/3 thể hiện khả năng hấp thụ tốt trong toàn bộ dải phổ tử ngoại – khả kiến.

Độ rộng vùng cấm (E_g) của các mẫu được xác định từ biểu đồ Tauc và trình bày trong bảng 3.10. Kết quả cho thấy E_g của các mẫu tổ hợp TiO_2 /graphen đều thấp hơn so với mẫu TiO_2 tinh khiết. Xu hướng giảm độ rộng vùng cấm được ghi nhận rõ rệt khi hàm lượng graphen trong hệ vật liệu tăng, phản ánh sự tương tác điện tử giữa các thành phần và khả năng điều chỉnh cấu trúc vùng năng lượng nhờ sự kết hợp với graphen.

Bảng 3.10. Độ rộng vùng cấm của các mẫu TiO_2 và TiO_2 /graphen.

Tên mẫu	TiO_2	TG 100-1	TG 50-1	TG 20-1	TG 10-1	TG 5-1	TG 3-1	TG 1-1	TG 1-3
E_g (eV)	3,23	3,19	3,2	3,23	3,21	3,21	3,18	3	2,8

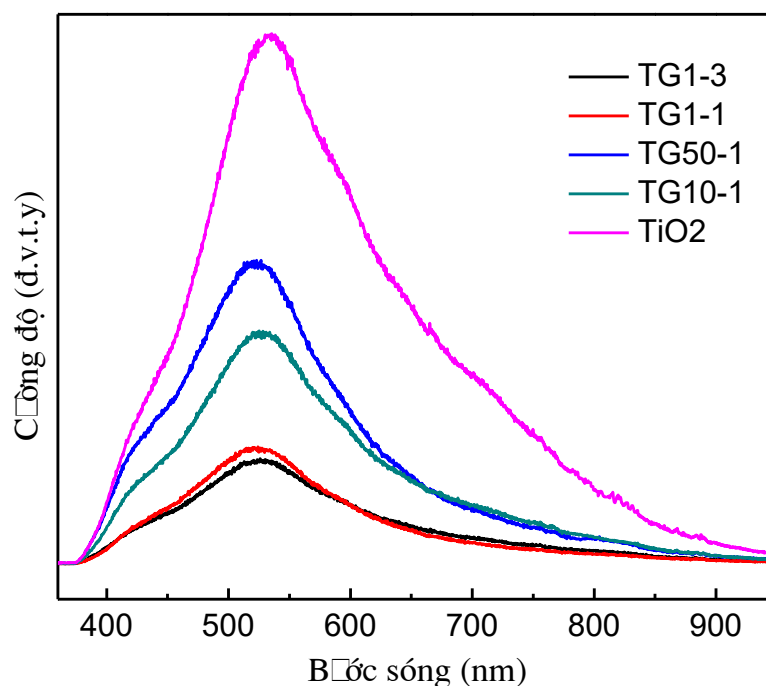
3.3.5. Phổ huỳnh quang của vật liệu TiO_2 /graphen

Nhằm phân tích xác suất chuyển dời điện tử có bức xạ giữa các mức năng lượng trong vật liệu, phổ huỳnh quang (PL) đã được đo cho các mẫu TiO_2 nguyên chất và tổ hợp TiO_2 /graphen, như được thể hiện trong hình 3.18. Kết quả cho thấy cả hai hệ vật liệu đều phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến (400–800 nm), với dạng phổ không đối xứng, phản ánh sự chồng lấp của hai đến ba cơ chế phát quang khác nhau diễn ra đồng thời.

Dải phát xạ có một đỉnh phát huỳnh quang rõ rệt ở khoảng 427 nm, được quy cho quá trình chuyển dời trực tiếp của electron từ vùng dẫn trở lại vùng hóa trị sau khi bị kích thích. Ngoài ra, trung tâm phát quang nằm tại bước sóng xấp xỉ 525 nm, được giải thích là hệ quả của sự tái tổ hợp điện tử thông qua các mức năng lượng trung gian như bẫy điện tử, khuyết tật mạng hoặc các tâm khuyết oxy. Trong các quá trình này, electron chuyển từ vùng dẫn đến các mức bẫy và sau đó tái hợp về vùng hóa trị bằng phát xạ photon, tạo nên đỉnh huỳnh quang thứ hai ở bước sóng dài hơn.

Đáng chú ý, cường độ huỳnh quang của các mẫu tổ hợp TiO_2 /graphen thấp hơn rõ rệt so với mẫu TiO_2 tinh khiết và có xu hướng giảm dần khi hàm lượng graphen trong vật liệu tăng. Sự suy giảm cường độ phát quang này phản ánh hiệu quả ức chế quá trình tái hợp điện tử – lỗ trống nhờ sự hiện diện của graphen. Với độ linh động điện tử cao và vai trò như chất nhận điện tử, graphen có khả năng thu nhận electron từ vùng dẫn của TiO_2 , qua đó tăng cường hiệu

quả tách điện tích và làm giảm xác suất tái tổ hợp bức xạ. Cơ chế này góp phần lý giải sự cải thiện hiệu suất quang xúc tác khi tăng hàm lượng graphene trong vật liệu tổ hợp.

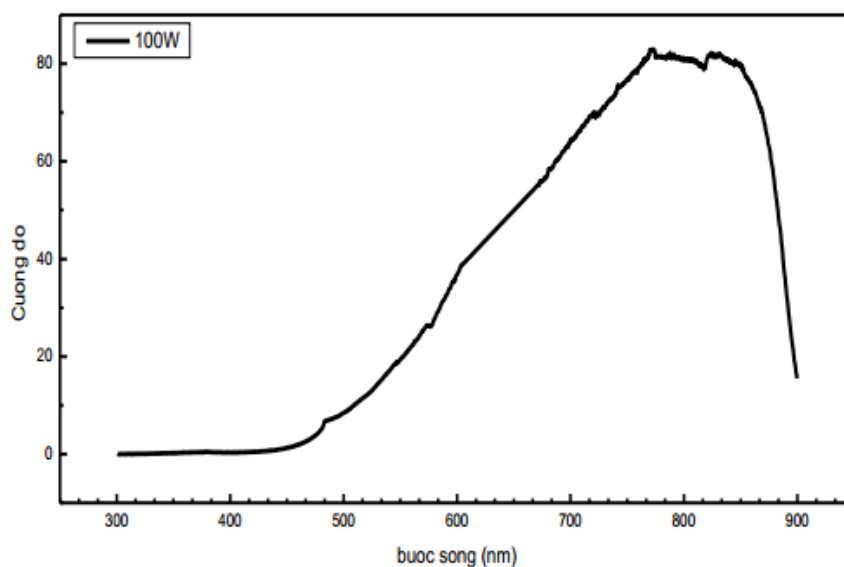


Hình 3.18. Phổ huỳnh quang của vật liệu TiO_2 và $\text{TiO}_2/\text{graphen}$.

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

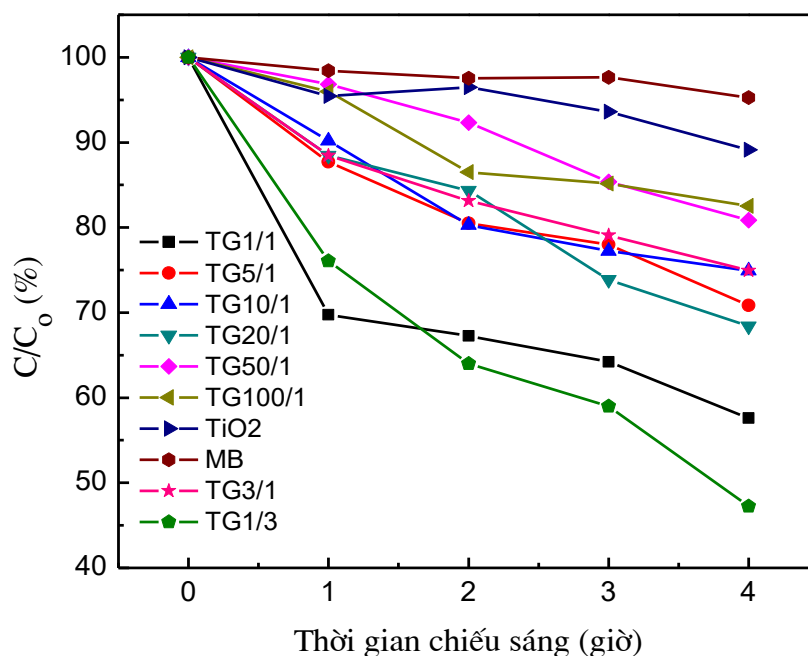
Hiệu quả quang xúc tác của các mẫu vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{graphen}$ được đánh giá dựa trên khả năng phân hủy xanh methylen (MB) khi chiếu xạ bằng ánh sáng khả kiến. Nguồn sáng sử dụng trong thí nghiệm là đèn dây tóc công suất 100 W, với phổ phát xạ của nguồn sáng được minh họa trong hình 3.19. Dựa trên phổ đo được, có thể thấy rằng phần lớn bức xạ phát ra nằm trong vùng ánh sáng khả kiến, phù hợp để khảo sát khả năng hoạt động xúc tác quang của vật liệu dưới điều kiện ánh sáng thông thường.

Quá trình phân hủy MB được theo dõi bằng cách đo phổ hấp thụ UV–Vis tại bước sóng hấp thụ cực đại 665 nm của dung dịch MB 10 ppm. Sự suy giảm cường độ hấp thụ tại bước sóng này theo thời gian phản ánh sự thay đổi nồng độ của MB trong dung dịch và được sử dụng để tính toán hiệu suất phân hủy quang học của các mẫu khảo sát.



Hình 3.19. Phổ phát xạ của đèn dây tóc.

Sự thay đổi nồng độ xanh methylen (MB) còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý quang xúc tác trong vòng 4 giờ được thể hiện trong hình 3.20, phản ánh mức độ phân hủy chất hữu cơ của các mẫu vật liệu dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến.



Hình 3.20. Tổng hợp kết quả xử lý MB của các mẫu theo thời gian chiếu sáng.

Kết quả thực nghiệm cho thấy rõ vai trò tăng cường hiệu quả quang xúc tác của graphene khi kết hợp với TiO₂. Tất cả các mẫu tổ hợp TiO₂/graphen đều thể hiện hoạt tính xúc tác cao hơn so với mẫu TiO₂ tinh khiết dưới ánh sáng

nhìn thấy. Nồng độ MB giảm dần theo thời gian chiếu sáng ở tất cả các mẫu khảo sát, phản ánh quá trình phân hủy quang diễn ra hiệu quả. Trong số đó, mẫu TG1/3 đạt hiệu suất cao nhất với nồng độ MB còn lại sau 4 giờ chiếu sáng là 47,23%, cho thấy khả năng phân hủy vượt trội so với các mẫu còn lại.

Mặc dù các mẫu tổ hợp khác có hiệu suất phân hủy thấp hơn so với TG1/3, song vẫn cho kết quả tốt hơn đáng kể so với mẫu TiO_2 nano đơn thuần, khẳng định sự đóng góp tích cực của graphene trong việc nâng cao hoạt tính xúc tác của hệ vật liệu. Vai trò này có thể được lý giải dựa trên các đặc tính nổi bật của graphene như: độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng hấp phụ vượt trội, giúp tăng cường tương tác giữa chất xúc tác và phân tử MB.

Đặc biệt, graphene với tính dẫn điện tốt có thể đóng vai trò là chất nhận điện tử, tạo điều kiện cho các electron kích thích trong vùng dẫn của TiO_2 dễ dàng chuyển sang mạng cacbon, từ đó làm giảm xác suất tái hợp điện tử – lỗ trống. Quá trình này góp phần kéo dài thời gian sống của các điện tích và nâng cao hiệu quả quang xúc tác của vật liệu tổ hợp. Sự thay đổi nồng độ MB còn lại trong dung dịch sau 4 giờ xử lý được trình bày chi tiết trong bảng 3.11.

Bảng 3.11. Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian.

Kí hiệu mẫu	Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian				
	0 giờ	1 giờ	2 giờ	3 giờ	4 giờ
MB	100	98,42	97,54	97,64	95,27
TiO_2	100	95,47	96,47	93,62	89,15
TG100/1	100	95,98	86,5	85,3	82,53
TG50/1	100	96,83	92,32	85,38	80,87
TG20/1	100	88,44	84,33	73,87	68,4
TG10/1	100	90,19	80,28	77,25	74,92
TG5/1	100	87,72	80,5	78	70,84
TG3/1	100	88,47	83,12	79,08	74,94
TG1/1	100	69,74	67,25	64,2	57,6
TG1/3	100	76,05	63,98	59	47,23

Dựa trên các kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác, có thể kết luận rằng việc kết hợp TiO_2 với nền graphene đã góp phần nâng cao hiệu suất quang xúc

tác của vật liệu. Cơ chế chính được đề xuất là do các electron được kích thích từ vùng dẫn của TiO_2 dưới tác động ánh sáng có khả năng chuyển tiếp sang graphen, từ đó làm giảm đáng kể quá trình tái hợp giữa các cặp điện tử – lỗ trống.

Tóm tắt chương 3

Chương này đã trình bày nghiên cứu chế tạo và đánh giá tính chất của hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen nhằm cải thiện hiệu quả quang xúc tác của TiO_2 trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Vật liệu TiO_2 được tổng hợp ở các điều kiện pH khác nhau ($\text{pH} = 2$ và $\text{pH} = 4$) và nhiệt độ nung khác nhau ($400\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$). Kết quả cho thấy cấu trúc tinh thể, pha hình thành và kích thước hạt chịu ảnh hưởng rõ rệt bởi pH và nhiệt độ. Mẫu T4-400 có sự hiện diện của pha anatase và brookite, trong khi mẫu T2-800 xuất hiện đồng thời pha anatase và rutile. Mẫu T2-800 có kích thước hạt lớn nhất ($\sim 26\text{ nm}$) và hiệu suất quang xúc tác cao nhất trong vùng tử ngoại, với khả năng phân hủy xanh methylen đạt 90%.

Graphen ít lớp được tổng hợp thành công bằng phương pháp siêu âm pha lỏng, với hiệu suất trung bình 81,5% và độ ổn định cao. Sau 5 giờ siêu âm, graphen đạt kích thước trung bình 200–400 nm, mật độ khuyết tật thấp ($n_D \approx 1,4\text{--}2,6 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$) và giữ được cấu trúc bền vững.

Hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen được tổng hợp bằng phương pháp sol–gel với nhiều tỉ lệ TiO_2 :graphen khác nhau. Kết quả nhiễu xạ tia X, FTIR và phổ Raman cho thấy có sự tương tác hóa học giữa hai pha, nổi bật là liên kết Ti–O–C, đồng thời giữ được pha anatase của TiO_2 . Phổ hấp thụ và huỳnh quang cho thấy sự có mặt của graphen đã làm giảm độ rộng vùng cấm (E_g) từ 3,23 eV (TiO_2 tinh khiết) xuống còn 2,8 eV (mẫu TG1/3), đồng thời giảm cường độ phát quang, chứng tỏ hiệu quả tách cặp điện tử – lỗ trống được cải thiện.

Khả năng quang xúc tác dưới ánh sáng nhìn thấy được đánh giá thông qua phân hủy dung dịch xanh methylen. Kết quả cho thấy mẫu tổ hợp TG1/3 (tỉ lệ TiO_2 :graphen = 1:3) có hoạt tính quang xúc tác cao nhất, với nồng độ MB còn lại sau 4 giờ chiếu sáng là 47,23%. Hiệu quả quang xúc tác tăng là nhờ graphen hỗ trợ hấp phụ chất ô nhiễm, mở rộng phổ hấp thụ và ngăn cản tái hợp điện tử – lỗ trống.

Từ những kết quả đạt được, có thể khẳng định rằng việc tổ hợp TiO_2 trên nền graphen đã tạo ra một hệ vật liệu nano đa chức năng có hiệu suất quang xúc tác vượt trội trong vùng ánh sáng nhìn thấy, mở ra triển vọng cho các ứng dụng 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/CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHEN VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA CHÚNG

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

Việc lựa chọn các phương pháp tổng hợp thích hợp có thể giúp tối ưu hóa quy trình và giảm chi phí sản xuất. Với khả năng điều chỉnh huỳnh quang thông qua quy trình chế tạo chấm lượng tử graphene, chúng tôi bắt đầu nghiên cứu và tìm ra những điều kiện để chế tạo ra GQDs có hiệu suất cao nhất.

Đầu tiên, chúng tôi đã đánh giá mức độ cacbon hóa của axit xitric. Trên cơ sở sơ bộ, chúng tôi đánh giá cacbon hóa axit xitric bằng thực nghiệm thông qua các tài liệu đã được công bố. Kích thích màu sắc có thể dễ dàng quan sát bằng mắt thường. Sự thay đổi về màu sắc/huỳnh quang từ axit xitric đã cacbon hóa có thể là do dung môi gắn vào hoặc các bẫy phát xạ khác nhau trên bề mặt vật liệu nano.

Theo các tài liệu đã công bố, thời gian và công suất vi sóng, pH của môi trường chế tạo mẫu, thời gian và nhiệt độ của quá trình thủy nhiệt là những yếu tố ảnh hưởng tới hoạt tính quang xúc tác của vật liệu GQDs [100]. Chính vì vậy chúng tôi chế tạo mẫu trong các điều kiện khác nhau với mong muốn tạo ra GQDs có khả năng phát quang mạnh nhất. Dựa trên các kết quả ban đầu thu được, chúng tôi tiếp tục tiến hành các thí nghiệm trong đó cố định điều kiện lượng CA ban đầu ($m = 4,2$ gam) và khảo sát từng điều kiện chế tạo ảnh hưởng tới tính chất hấp thụ và huỳnh quang của vật liệu gồm: công suất và thời gian vi sóng, pH, nhiệt độ thủy nhiệt và thời gian thủy nhiệt.

4.1.1. Ảnh hưởng của công suất và thời gian vi sóng

Những nghiên cứu về ảnh hưởng của công suất và nhiệt độ vi sóng tới sự hình thành của GQDs cho thấy, các chấm lượng tử graphene được hình thành khi vi sóng với công suất khoảng 700 W và tương đối ổn định trong khoảng thời gian từ 5 đến 10 phút trước khi bắt đầu chuyển dần sang GO. Mặt khác tốc độ cacbon hóa của lò vi sóng có thể được kiểm soát điều chỉnh được dựa trên công suất và thời gian vi sóng. Lượng CA mang đi vi sóng chuyển từ chất rắn sang chất lỏng trong suốt rồi chuyển sang màu vàng đậm dần theo thời gian và cuối cùng là thành than hóa phù hợp với quá trình nhiệt phân đã được công bố

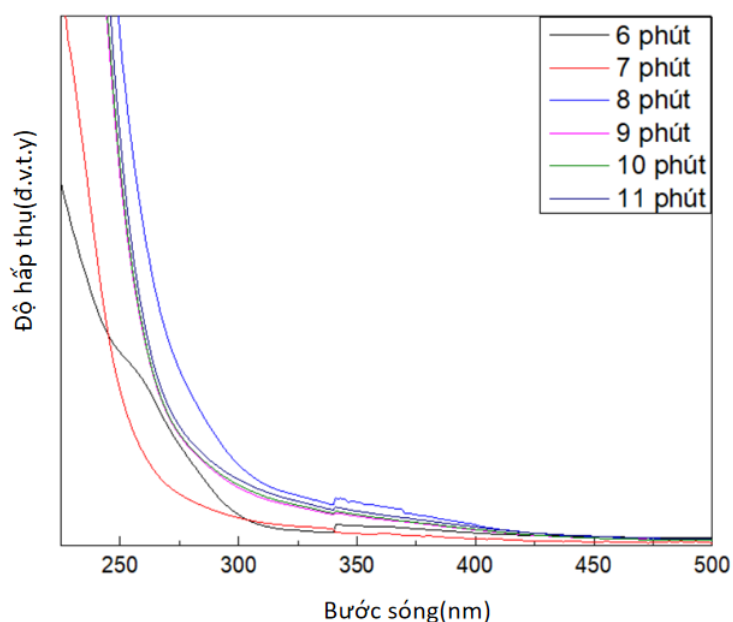
trước đó [101]. Do vậy, chúng tôi chế tạo GQDs trong các điều kiện công suất của lò vi sóng là 500 W, 700 W và 800 W trong các khoảng thời gian tăng dần từ 1 phút đến khi thành chất rắn màu đen.

a, Công suất 500 W

Đầu tiên chúng tôi tiến hành nhiệt phân axit xitric bằng lò vi sóng ở công suất 500W trong khoảng thời gian từ 1 phút đến 12 phút và cách đều nhau 1 phút. Khi ở thời gian ít thì CA không có sự thay đổi, khi thời gian dần tăng lên thì chất rắn màu trắng dần dần chuyển thành chất lỏng không màu rồi có màu nâu đỏ và cuối cùng là ở trạng thái rắn màu đen. Sự biến đổi trạng thái và màu sắc của CA được ghi trong bảng 4.1 dưới đây.

Bảng 4.1. Trạng thái và màu sắc của CA ở công suất 500 W trong các khoảng thời gian khác nhau.

Thời gian	1 phút	2 phút	3 phút	4 phút	5 phút	6 phút	7 phút	8 phút	9 phút	10 phút	11 phút	12 phút
Trạng thái	rắn	rắn	rắn	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	rắn
Màu sắc	trắng	trắng	trắng	trắng	trắng	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	đen



Hình 4.1. Phổ hấp thụ UV–Vis của GQDs tại công suất 500 W và thời gian khác nhau của lò vi sóng.

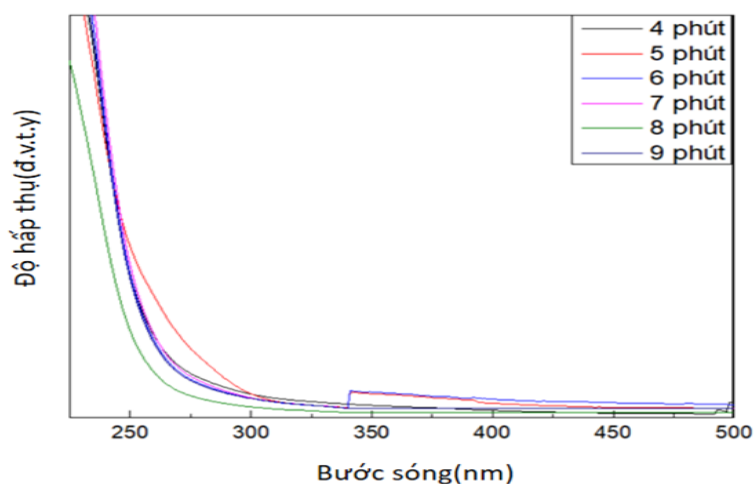
Như đã được báo cáo, những mẫu chưa chuyển trạng thái hoặc đã chuyển trạng thái nhưng vẫn không màu chưa thể hiện sự cacbon hóa, trong khi những mẫu chuyển sang trạng thái rắn màu đen là đã bị than hóa. Vì vậy, chúng tôi sẽ chỉ sử dụng những mẫu lỏng màu nâu đỏ để nghiên cứu. Phổ hấp thụ của những mẫu này được quan sát như hình 4.1. Hình 4.1 cho biết phổ hấp thụ UV–Vis của GQDs tại công suất 500 W và thời gian khác nhau của lò vi sóng. Ta thấy rằng tại công suất 500 W thì thời gian 8 phút cho phổ hấp thụ có bờ gần với vùng ánh sáng nhìn thấy nhất.

b, Công suất 700 W

Tương tự như với ở công suất 500 W, đối với công suất 700 W, chúng tôi cũng khảo sát ở thời gian từ 1 phút cho đến khi axit xitric bị than hóa. Bảng 4.2 trình bày sự biến đổi trạng thái và màu sắc của CA.

Bảng 4.2. Trạng thái và màu sắc của CA ở công suất 700 W trong các khoảng thời gian khác nhau.

Thời gian	1 phút	2 phút	3 phút	4 phút	5 phút	6 phút	7 phút	8 phút	9 phút	10 phút
Trạng thái	rắn	rắn	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	rắn
Màu sắc	trắng	trắng	trắng	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	đen



Hình 4.2. Phổ hấp thụ UV–Vis của GQDs tại công suất 700 W và thời gian khác nhau của lò vi sóng.

Phổ hấp thụ của những mẫu này được quan sát như hình 4.2. Nhìn vào hình 4.2 có thể thấy tại công suất 700 W thì thời gian 5 phút cho phổ hấp thụ có bờ gần vùng ánh sáng nhìn thấy nhất.

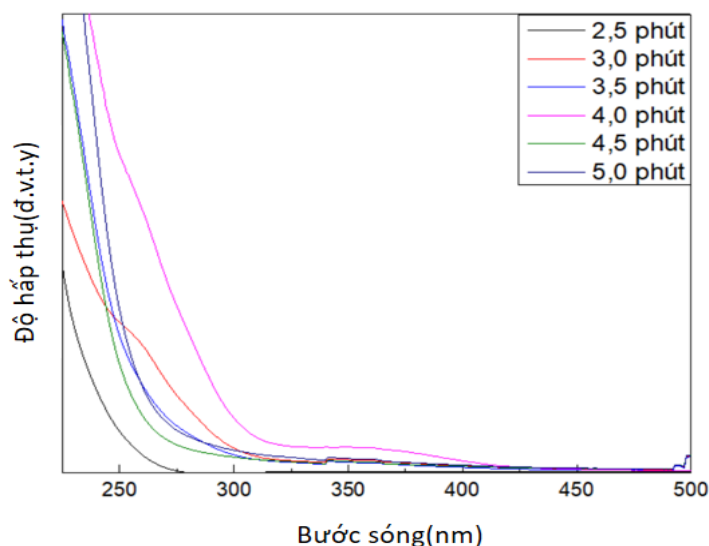
c, Công suất 800 W

Khi tăng lên công suất lên 800 W thì tốc độ cacbon hóa diễn ra nhanh hơn, vì vậy chúng tôi sẽ khảo sát các mốc thời gian cách nhau 30 giây từ 1 phút cho đến khi mẫu bị than hóa. Bảng 4.3 trình bày sự biến đổi trạng thái và màu sắc của CA.

Bảng 4.3. Trạng thái và màu sắc của CA ở công suất 800 W trong các khoảng thời gian khác nhau.

Thời gian	1,0 phút	1,5 phút	2,0 phút	2,5 phút	3,0 phút	3,5 phút	4,0 phút	4,5 phút	5,0 phút	5,5 phút
Trạng thái	rắn	rắn	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	lỏng	rắn
Màu sắc	trắng	trắng	trắng	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	nâu đỏ	đen

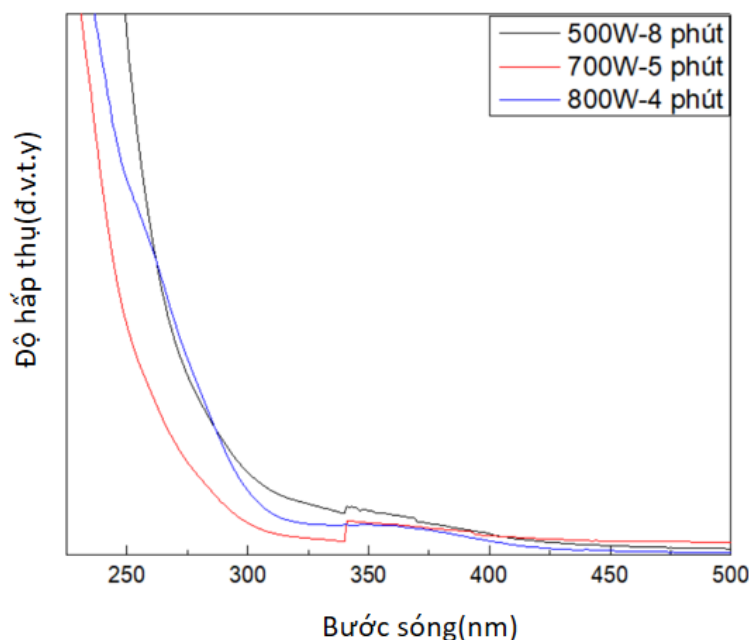
Phổ hấp thụ của những mẫu này được quan sát như hình dưới đây. Hình 4.3 cho biết phổ hấp thụ UV–Vis của GQDs tại công suất 800 W và thời gian khác nhau của lò vi sóng.



Hình 4.3. Phổ hấp thụ UV–Vis của GQDs tại công suất 800 W và thời gian khác nhau của lò vi sóng.

Ta thấy rằng tại công suất 800 W thì thời gian 4 phút cho phổ hấp thụ có bờ gần với vùng ánh sáng nhìn thấy hơn.

Kết luận: Phổ hấp thụ tốt nhất tương ứng với ba công suất trên được trình bày ở hình 4.4 dưới đây. Từ đây chúng tôi quyết định chọn vi sóng ở công suất 800 W trong thời gian là 4 phút.



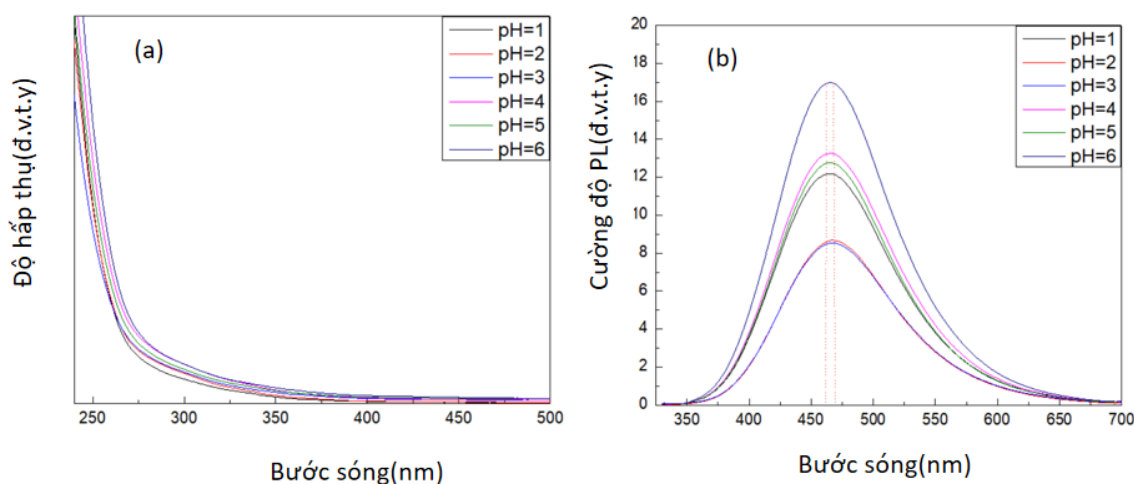
Hình 4.4. Phổ hấp thụ UV–Vis của GQDs tại công suất và thời gian khác nhau của lò vi sóng.

4.1.2. Ảnh hưởng của pH

Các mẫu được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng với công suất 800 W trong thời gian 4 phút, sau đó được phân tán vào 100 ml nước cất và khảo sát trong dải pH từ 1 đến 12, bao gồm cả môi trường axit ($\text{pH} < 6$) và bazơ ($\text{pH} > 7$). Giá trị pH của dung dịch được điều chỉnh tăng dần bằng cách nhỏ từ từ dung dịch NaOH 0,25 M.

a, Môi trường axit

Các phép đo phổ hấp thụ UV–Vis và phổ huỳnh quang (PL) đã được tiến hành nhằm đánh giá ảnh hưởng của môi trường pH đến khả năng hấp thụ và phát quang của các chấm lượng tử graphene (GQDs). Hình 4.5 trình bày phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của các mẫu GQDs được khảo sát trong khoảng pH từ 1 đến 6, qua đó cung cấp thông tin về sự thay đổi tính chất quang học theo điều kiện môi trường axit.

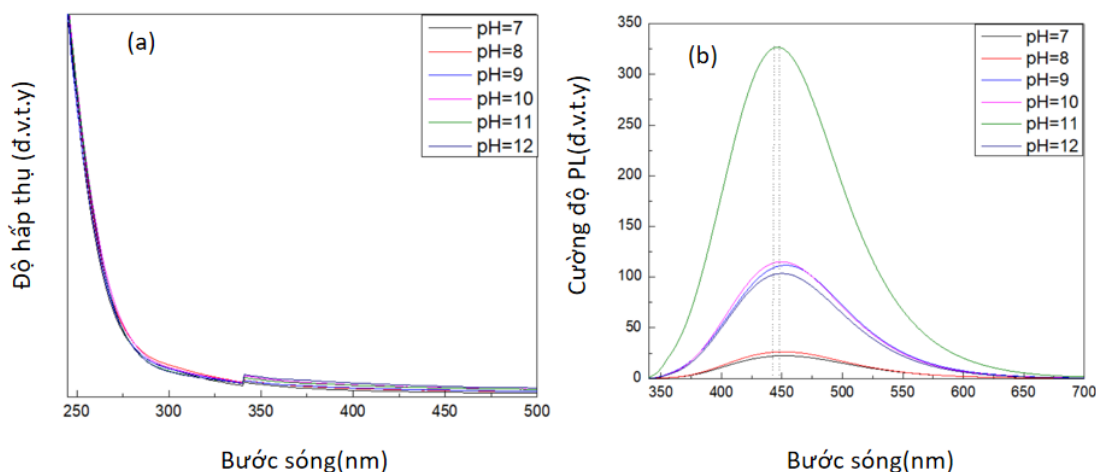


Hình 4.5. Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của GQDs trong môi trường axit.

Dựa vào hình 4.5a, có thể thấy phổ hấp thụ của GQDs trong môi trường axit gần như không có sự biến đổi đáng kể, cho thấy quá trình hấp thụ ánh sáng của vật liệu hầu như không bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi pH. Trong khi đó, phổ huỳnh quang thu được với bước sóng kích thích 365 nm (hình 4.5b) cho thấy cường độ phát xạ tăng dần theo sự gia tăng pH và đạt cực đại tại pH = 6. Tuy nhiên, vị trí cực đại phát xạ vẫn ổn định ở khoảng 465 nm, không có sự dịch chuyển rõ rệt theo pH. Hiện tượng này có thể được lý giải bởi ở pH thấp, các nhóm chức năng -COOH trên bề mặt GQDs không bị ion hóa, tạo điều kiện thuận lợi cho sự tương tác giữa các GQDs và electron trong dung dịch, từ đó ảnh hưởng đến cơ chế tái hợp điện tử và cường độ phát xạ. Quá trình chuyển đổi không bức xạ là mạnh và quá trình chuyển đổi bức xạ yếu. Do đó, cường độ phát huỳnh quang bị giảm ở các mức pH thấp và tăng dần ở pH cao.

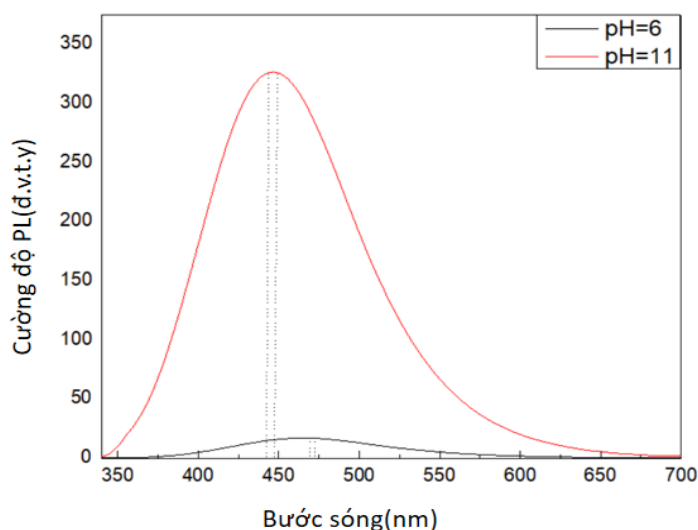
b, Môi trường bazơ

Các phép đo phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang đã được tiến hành nhằm xác định ảnh hưởng của môi trường pH đến khả năng hấp thụ ánh sáng và phát huỳnh quang của các chấm lượng tử graphene (GQDs). Hình 4.6 trình bày phổ hấp thụ và phổ huỳnh quang của các mẫu GQDs được khảo sát trong dải pH từ 7 đến 12, qua đó làm rõ sự thay đổi đặc tính quang học của vật liệu trong môi trường kiềm.



Hình 4.6. Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của GQDs trong môi trường bazơ.

Quan sát từ hình 4.6a cho thấy phổ hấp thụ của GQDs gần như không thay đổi đáng kể khi thay đổi pH trong môi trường kiềm. Tuy nhiên, phổ huỳnh quang (b) đo tại bước sóng kích thích 365 nm cho thấy sự biến thiên rõ rệt về cường độ phát xạ, đạt giá trị cực đại tại pH = 11. Điều này cho thấy GQDs thể hiện khả năng phát quang ổn định và mạnh nhất trong điều kiện kiềm trung bình. Đồng thời, vị trí đỉnh phát xạ có xu hướng dịch chuyển nhẹ về phía bước sóng ngắn hơn khi pH tăng. Khi pH đạt đến 12, cường độ huỳnh quang giảm xuống, được cho là do sự hình thành các nhóm -COO^- ở mức pH cao hoặc sự phân rã một phần của bề mặt GQDs thông qua quá trình thủy phân, từ đó làm suy giảm khả năng phát quang.

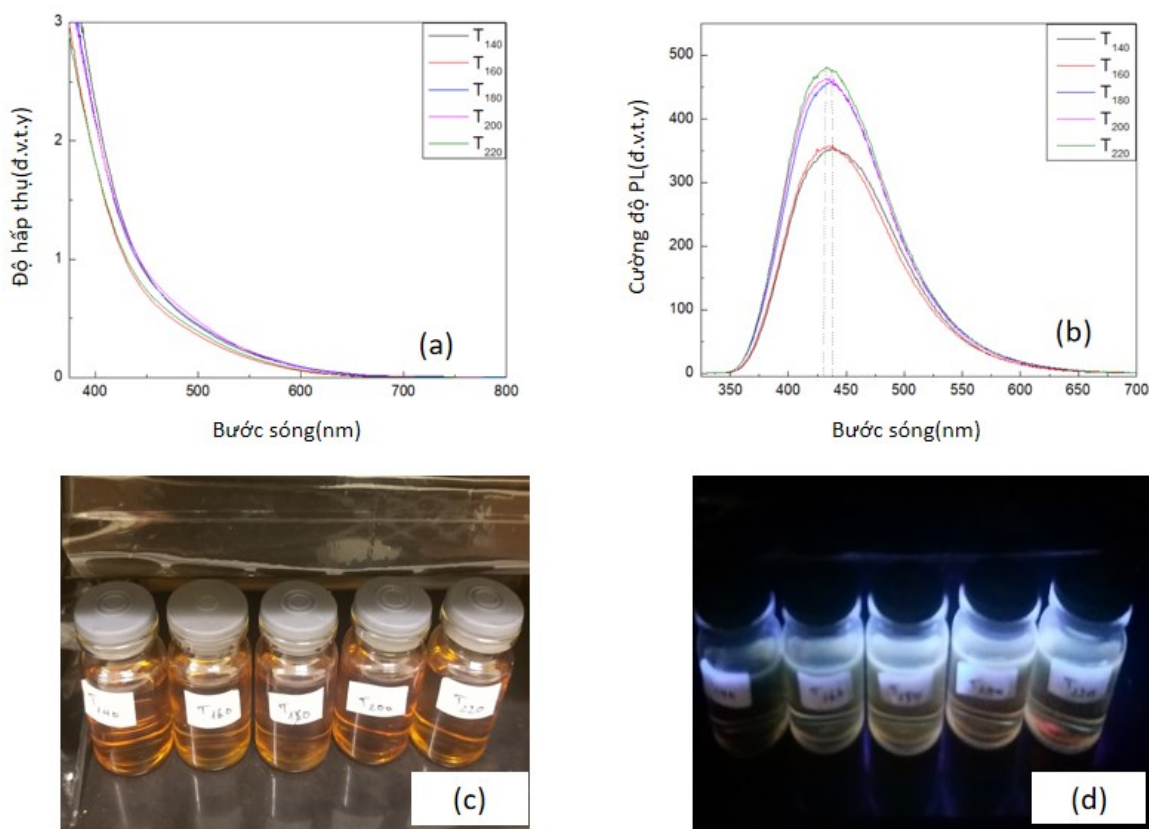


Hình 4.7. Phổ huỳnh quang của GQDs tại pH = 6 và pH = 11 (bước sóng kích thích 365 nm).

Phổ huỳnh quang của GQDs tại hai giá trị pH = 6 và pH = 11 đã được so sánh nhằm xác định điều kiện pH tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo, như được trình bày trong hình 4.7. Kết quả cho thấy cường độ huỳnh quang tại pH = 11 cao hơn rõ rệt so với tại pH = 6, cho thấy hiệu suất phát xạ được cải thiện trong môi trường kiềm. Bên cạnh đó, vị trí đỉnh phát xạ có xu hướng dịch chuyển về phía bước sóng dài hơn khi pH giảm, phản ánh sự ảnh hưởng của môi trường đến trạng thái điện tử của GQDs. Do đó, pH = 11 được lựa chọn là điều kiện tối ưu để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo trong luận án.

4.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

Nhiệt độ trong quá trình thủy nhiệt được điều chỉnh nhằm khảo sát ảnh hưởng đến đặc tính phát xạ huỳnh quang của GQDs, và kết quả được trình bày trong hình 4.8(b).

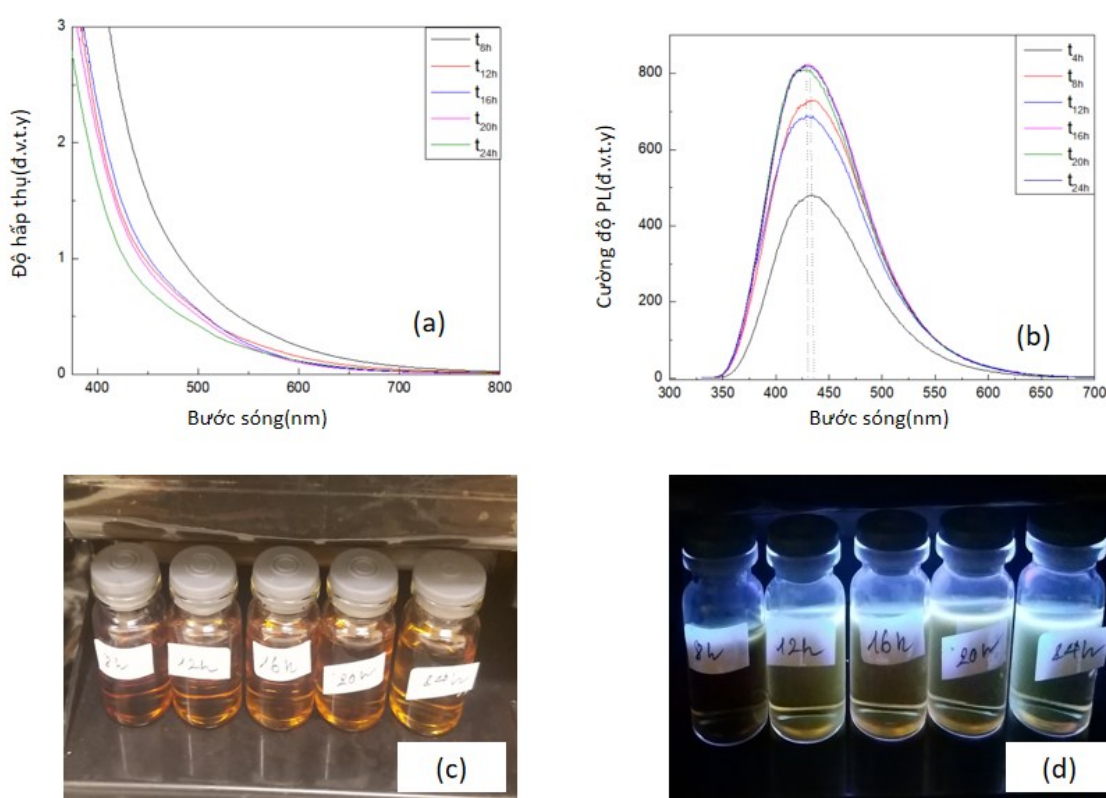


Hình 4.8. Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của GQDs tại các nhiệt độ khác nhau; GQDs được quan sát bằng mắt thường (c) và được chiếu bằng tia tử ngoại (d).

Khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 160 °C đến 220 °C, phổ huỳnh quang cho thấy sự thay đổi về cường độ phát xạ cực đại như thể hiện trong hình 4.8(a) Sự dịch chuyển đỉnh phát xạ này được lý giải dựa trên sự thay đổi kích thước hạt của các GQDs: khi nhiệt độ tăng, kích thước GQDs tạo thành cũng tăng theo, dẫn đến gia tăng cường độ huỳnh quang. Theo hiệu ứng giới hạn lượng tử, khi kích thước của GQDs đạt đến bán kính Bohr của exciton, các mức năng lượng điện tử gần mức Fermi chuyển từ phân bố liên tục sang dạng rời rạc. Việc tăng kích thước GQDs làm giảm dải năng lượng HOMO–LUMO, dẫn đến hiện tượng dịch chuyển đỏ trong phổ phát xạ. Kết quả cho thấy cường độ phát quang cao nhất được ghi nhận ở mẫu tổng hợp tại nhiệt độ thủy nhiệt 220 °C.

4.1.4. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

Cuối cùng, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng thủy nhiệt đến đặc tính phát quang của các chấm lượng tử graphene (GQDs).



Hình 4.9. Phổ hấp thụ (a) và huỳnh quang (b) của GQDs tại các thời gian khác nhau; GQDs được quan sát bằng mắt thường (c) và được chiếu bằng tia tử ngoại (d).

Như được trình bày trong hình 4.9(b), cường độ đỉnh phát xạ thay đổi đáng kể theo thời gian xử lý, được khảo sát tại các mốc 4 h, 8 h, 12 h, 16 h, 20 h và 24 h. Cường độ huỳnh quang tăng nhanh khi thời gian thủy nhiệt được kéo dài từ 4 h đến 8 h và 12 h, và đạt giá trị cực đại ở các mẫu phản ứng trong 16 h, 20 h và 24 h. Hiện tượng này có thể được lý giải là do hiệu suất chuyển hóa GO thành GQDs tăng theo thời gian phản ứng. Tuy nhiên, khi đạt đến khoảng 16 h, hiệu suất chuyển hóa dường như tiệm cận mức tối đa, dẫn đến cường độ phát xạ không còn tăng đáng kể ở các thời điểm dài hơn.

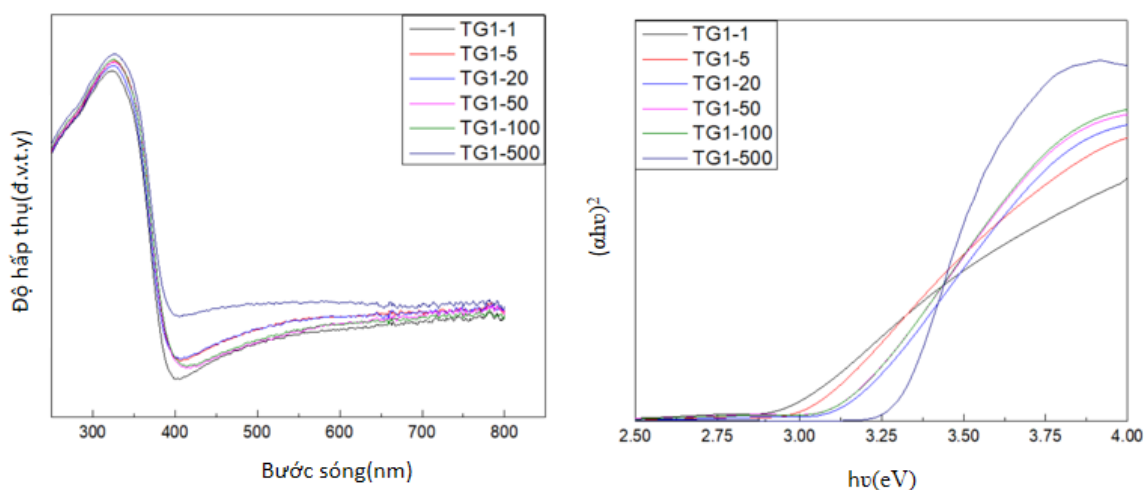
Kết luận: Các điều kiện để chế tạo GQDs có tính phát xạ huỳnh quang mạnh nhất:

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

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

4.2.1. Phổ hấp thụ

Các mẫu TiO_2/GQDs được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel theo tỉ lệ số mol TiO_2 : GQDs lần lượt là 1:1, 1:5, 1:20, 1:50, 1:100 và 1:500. Các mẫu được kí hiệu tương ứng lần lượt là: TG1/1, TG1/5, TG1/20, TG1/50, TG1/100 và TG1/500.



Hình 4.10. Phổ hấp thụ và năng lượng của các tổ hợp TiO_2/GQDs với tỉ lệ khác nhau.

Từ đồ thị phổ hấp thụ theo bước sóng và theo năng lượng, ta xác định được năng lượng vùng cấm E_g và bước sóng kích thích tương ứng.

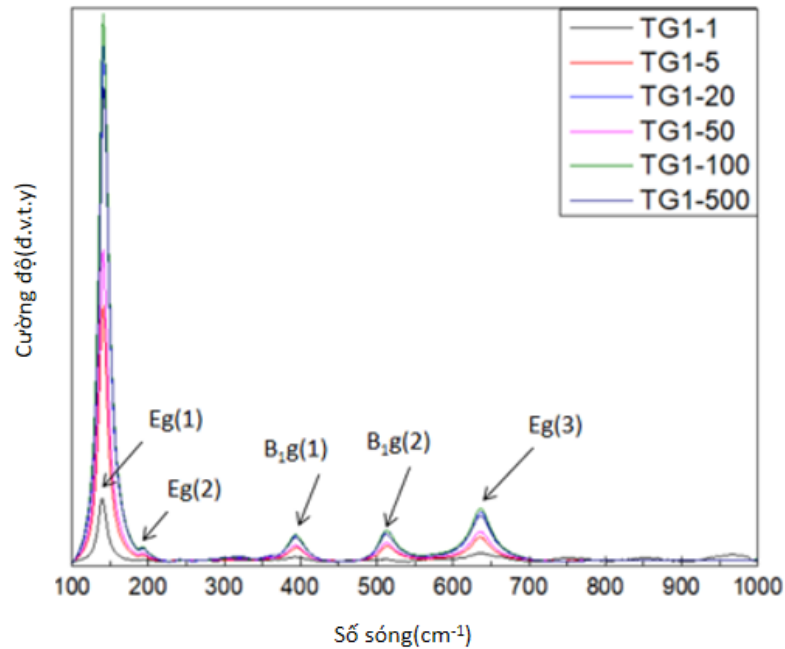
Bảng 4.4. Độ rộng vùng cấm của các mẫu TiO_2/GQDs .

Tên mẫu	TG1-1	TG1-5	TG1-20	TG1-50	TG1-100	TG1-500
$E_g(\text{eV})$	2,88	2,96	3,05	3,02	3,02	3,2

Kết quả phổ hấp thụ UV–Vis cho thấy các mẫu tổ hợp TiO_2/GQDs có xuất hiện sự dịch chuyển nhẹ của bờ hấp thụ so với mẫu TiO_2 tinh khiết. Tuy nhiên, mức độ dịch chuyển không đáng kể, với bờ hấp thụ của các mẫu vẫn nằm quanh khoảng 400 nm. Bờ hấp thụ này được cho là bắt nguồn từ quá trình chuyển dời điện tử từ vùng hóa trị ($\text{O}2p$) lên vùng dẫn ($\text{Ti}3d$) trong mạng tinh thể TiO_2 . Độ rộng vùng cấm E_g của các mẫu tổ hợp TiO_2/GQDs được trình bày trong bảng 4.4. Kết quả phân tích cho thấy E_g của các mẫu tổ hợp giảm nhẹ so với TiO_2 tinh khiết, trong đó mức giảm đáng kể nhất được ghi nhận tại tỷ lệ tổ hợp $\text{TiO}_2 : \text{GQDs} = 1:1$, cho thấy ảnh hưởng rõ rệt của GQDs đến đặc tính điện tử của hệ vật liệu.

4.2.2. Phổ Raman

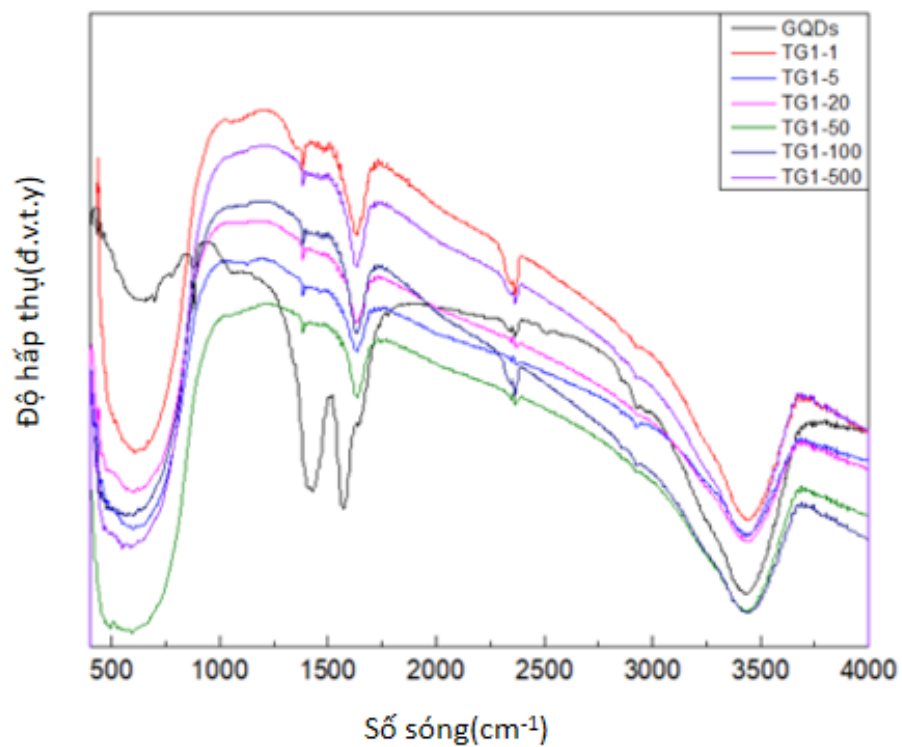
Để nghiên cứu tính chất dao động của mạng tinh thể vật TiO_2/GQDs , cũng như một lần nữa khẳng định về sự tồn tại của GQDs trong các mẫu chế tạo chúng tôi tiến hành đo phổ tán xạ Raman. Hình 3.15 trình bày phổ tán xạ Raman của các mẫu TiO_2/GQDs với các tỉ lệ khác nhau. Kết quả cho thấy các mẫu xuất hiện đầy đủ các đỉnh Raman đặc trưng của pha anatase tại các vị trí $E_g(1)$ ($\sim 147 \text{ cm}^{-1}$), $E_g(2)$ ($\sim 199 \text{ cm}^{-1}$), $B_{1g}(1)$ ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$), $B_{1g}(2)$ ($\sim 518 \text{ cm}^{-1}$) và $E_g(3)$ ($\sim 641 \text{ cm}^{-1}$) [66]. Hai đỉnh $E_g(1)$ và $E_g(2)$ tại $\sim 147 \text{ cm}^{-1}$ và $\sim 199 \text{ cm}^{-1}$ phản ánh các mode dao động uốn (bending modes) của đơn vị bát diện TiO_6 trong mạng tinh thể. Các đỉnh ở $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 518 \text{ cm}^{-1}$ và $\sim 641 \text{ cm}^{-1}$ có nguồn gốc từ các mode kéo dãn (stretching modes) của liên kết Ti-O trong cấu trúc anatase [67]. Cường độ các đỉnh ở các tỉ lệ khác nhau cho độ mạnh yếu khác nhau và rõ ràng nhất ở vị trí số sóng là $E_g(1)$ ($\sim 147 \text{ cm}^{-1}$) có cường độ mạnh hơn rất nhiều lần so với ở các đỉnh còn lại, cụ thể là mạnh nhất với các mẫu TG1-500, TG1-100 và yếu nhất là TG1-1, TG1-5. Điều này cho thấy GQDs đã được tổ hợp thành công vào TiO_2 và có một tác động đáng kể đến nó.



Hình 4.11. Phổ Raman của các tổ hợp TiO_2/GQDs với tỉ lệ khác nhau.

4.2.3. Phổ FTIR

Sự hình thành các liên kết hóa học Ti–C và Ti–O–C trong vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-GQD}$ có thể được xác định bằng FTIR.

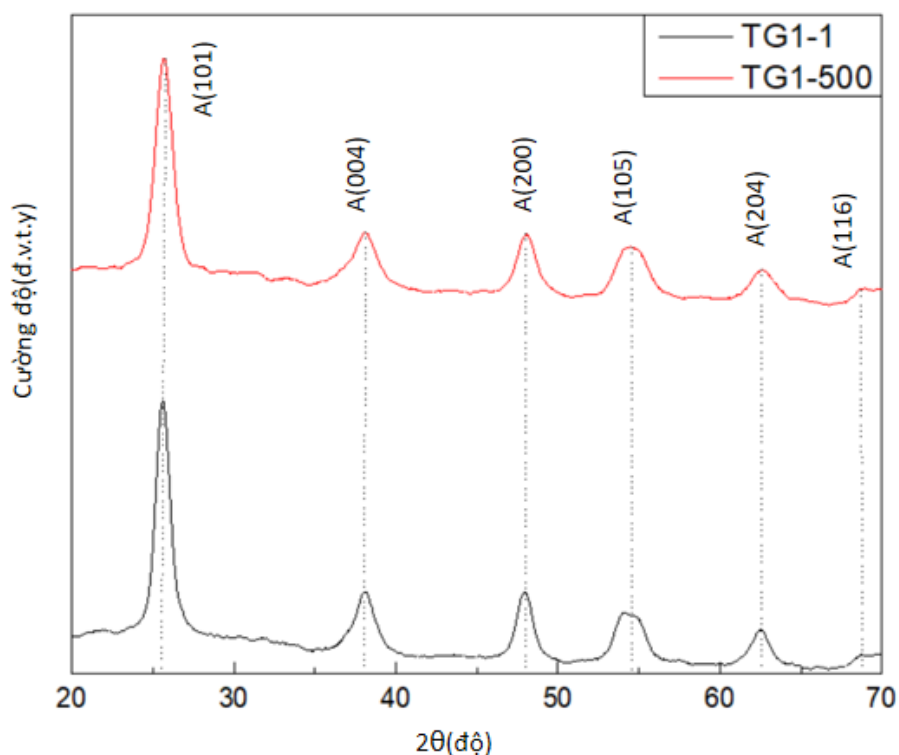


Hình 4.12. Phổ FTIR của GQDs và các tổ hợp TiO_2/GQDs với tỉ lệ khác nhau.

Như thể hiện trong hình 4.12, dải hấp thụ rộng ở $\sim 3432\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động của nhóm O–H thông qua liên kết hydro [102]. Đặc điểm các đỉnh hấp thụ ở $\sim 3432\text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động kéo dài C–H, cực đại ở $\sim 1593\text{ cm}^{-1}$ và $\sim 1416\text{ cm}^{-1}$ liên quan đến dao động đối xứng và bất đối xứng O–C–O, các đỉnh ở $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ và $\sim 990\text{ cm}^{-1}$ có liên quan đến liên kết C–O và nhóm epoxy. Các dải hấp thụ rộng ở $480\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ được cho là do dao động kéo dài của Ti–O–Ti và rung động Ti–O–C, cho thấy rằng các GQD đã được gắn thành công vào hạt nano TiO_2 .

4.2.4. Cấu trúc của vật liệu TiO_2/GQDs

Cấu trúc tinh thể của các mẫu được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) trong khoảng góc 2θ từ 20° đến 70° . Hình 4.13 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TG1-1 và TG1-500.



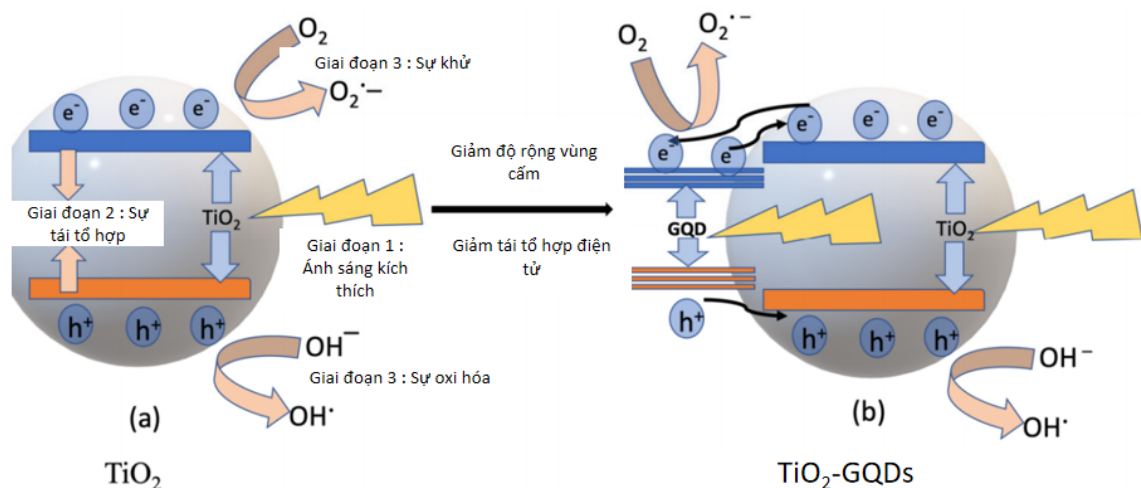
Hình 4.13. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu tổ hợp TiO_2/GQDs .

Kết quả phân tích cho thấy các mẫu tổ hợp TiO_2/GQDs xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của TiO_2 tại các vị trí 2θ lần lượt là $25,27^\circ$; $37,86^\circ$; $48,06^\circ$; $53,96^\circ$; $62,67^\circ$ và $68,70^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (101), (004), (200), (105), (204) và (116). Các đỉnh nhiễu xạ này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu chuẩn của pha anatase theo thẻ JCPDS số 21-1272. Như có thể nhận thấy từ hình 4.13, không có đỉnh nào từ các loại cacbon có trong hình ảnh nhiễu xạ.

Điều này có thể là do số lượng nhỏ và cường độ yếu của GQDs. Hơn nữa, đỉnh chính của GQDs ($2\theta = 24^\circ$) có thể đã được che chắn bởi đỉnh chính của anatase TiO_2 tại ($2\theta = 25, 27^\circ$). Tương tự như đồ thị XRD do Gupta và cộng sự thu được, đỉnh từ GQDs thường không có trong mẫu nhiễu xạ của vật liệu nano TiO_2 -GQD[103]. Trong cấu trúc nano TiO_2 -GQDs, sự hiện diện của GQDs trên TiO_2 được xác nhận bởi cường độ tương đối của đỉnh nhiễu xạ. Như trong hình 4.13, đối với tổ hợp TG1-500 có cường độ tại các đỉnh rộng hơn so với tổ hợp TG1-1 được tổ hợp ít GQDs hơn. Hơn nữa, không có sự thay đổi vị trí của các đỉnh Bragg khi nồng độ GQDs trên TiO_2 tăng lên có nghĩa là GQDs hoạt động như một lớp không biến dạng [104].

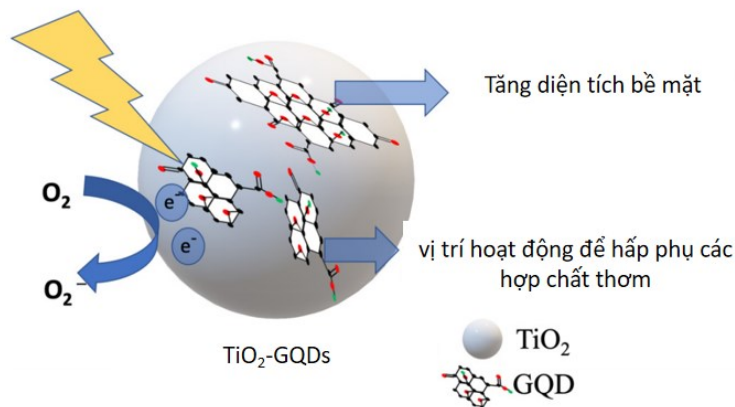
4.2.5. Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO_2 /GQDs

Cơ chế hoạt động và vai trò của GQDs trong hệ vật liệu TiO_2 /GQDs. Hiệu suất quang xúc tác cao của vật liệu tổ hợp TiO_2 /GQDs có thể được giải thích dựa trên cơ chế vùng năng lượng và sự tương tác giữa hai thành phần. Như thể hiện trong hình 4.14a, khi chiếu sáng (UV hoặc ánh sáng khả kiến), các điện tử (e^-) trong vùng hóa trị (VB) của TiO_2 được kích thích chuyển lên vùng dẫn (CB), để lại các lỗ trống điện tử (h^+). Tuy nhiên, ở vật liệu TiO_2 đơn lẻ, quá trình tái tổ hợp e^-/h^+ diễn ra nhanh chóng, làm suy giảm hiệu quả quang xúc tác.



Hình 4.14. Sơ đồ cơ chế quang xúc tác của vật liệu TiO_2 (a) và tổ hợp TiO_2 -GQDs (b) [105].

Việc kết hợp chấm lượng tử graphene (GQDs) đã giúp khắc phục đáng kể nhược điểm này. GQDs đóng vai trò như chất nhạy sáng (photosensitizer) và trung gian truyền tải điện tử. Dưới tác động của ánh sáng, GQDs hấp thụ photon, sinh ra điện tử kích thích và chuyển tiếp chúng sang CB của TiO_2 , hoặc ngược lại, nhận điện tử từ CB của TiO_2 và truyền đến phân tử O_2 tạo gốc tự do $\cdot\text{O}_2^-$. Cơ chế này giúp kéo dài thời gian sống của cặp e^-/h^+ , giảm tái tổ hợp và tăng hiệu quả tạo các gốc oxy hóa mạnh như $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ có khả năng phân hủy nhanh các chất hữu cơ ô nhiễm như xanh methylen (MB) (hình 4.14b).

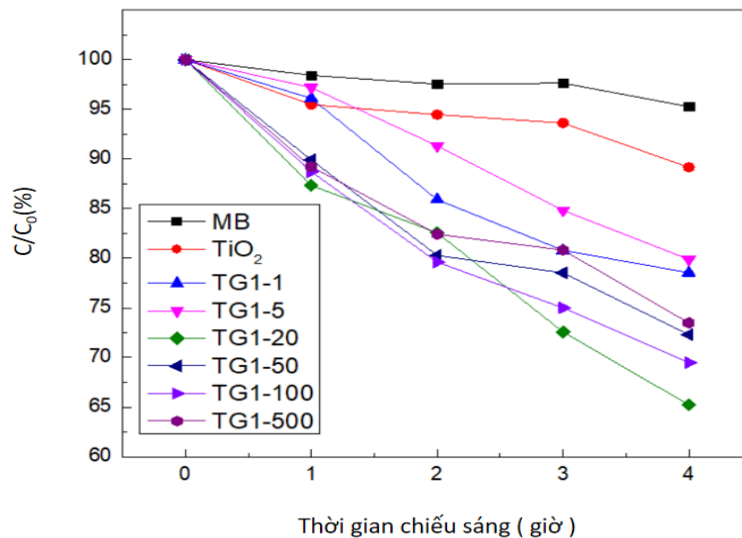


Hình 4.15. Minh họa vai trò bề mặt và vị trí hấp phụ của GQDs trên bề mặt TiO_2 [105].

Bên cạnh đó, như thể hiện ở hình 4.15, GQDs còn giúp gia tăng diện tích bề mặt xúc tác và cung cấp nhiều vị trí hoạt động hóa học nhờ cấu trúc giàu nhóm chức ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}\dots$). Những đặc điểm này tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ phân tử cơ chất (như MB) lên bề mặt xúc tác, nâng cao tương tác giữa chất ô nhiễm và các gốc oxy hóa. Đồng thời, hệ thống mạng lưới của GQDs đóng vai trò như "cầu dẫn điện tử", thúc đẩy nhanh chu trình vận chuyển điện tích và nâng cao tính ổn định của vật liệu. Hiệu quả cao của vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs đến từ sự cộng hưởng giữa cơ chế điều chỉnh vùng năng lượng, kiểm soát động học e^-/h^+ và tối ưu hóa tương tác bề mặt, cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn trong xử lý nước thải chứa phẩm nhuộm hữu cơ.

Trong nghiên cứu của chúng tôi khả năng quang xúc tác của các mẫu TiO_2/GQDs được đánh giá thông qua quá trình phân hủy dung dịch xanh methylen (MB) dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến. Sự thay đổi về nồng độ của dung dịch theo thời gian được tính toán dựa theo sự sụt giảm về độ hấp thụ của

dung dịch MB theo thời gian tại đỉnh hấp thụ chính của dung dịch MB 10 ppm tại bước sóng hấp thụ cực đại 665 nm.



Hình 4.16. Tổng hợp kết quả xử lý MB của các mẫu theo thời gian chiếu sáng.

Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý trong 4 giờ được trình bày ở hình 4.16.

Những kết quả thu được đã làm rõ vai trò hỗ trợ của GQDs trong việc cải thiện hiệu suất quang xúc tác của vật liệu TiO₂. Các mẫu tổ hợp TiO₂/GQDs đều thể hiện khả năng phân hủy xanh methylen (MB) trong vùng ánh sáng khả kiến tốt hơn đáng kể so với mẫu TiO₂ nano đơn thuần. Khi thời gian chiếu sáng tăng, nồng độ MB trong dung dịch giảm dần ở tất cả các mẫu khảo sát. Trong đó, mẫu TG1-20 cho kết quả quang xúc tác nổi bật nhất, với nồng độ MB còn lại sau 4 giờ chiếu sáng là 65,23%. Mặc dù các mẫu tổ hợp khác cho hiệu suất thấp hơn, nhưng vẫn vượt trội so với mẫu TiO₂ không biến tính. Kết quả này khẳng định rằng sự có mặt của GQDs đóng vai trò tích cực trong việc hỗ trợ và nâng cao hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu tổ hợp TiO₂/graphen. Nhờ sở hữu các đặc điểm nổi bật như độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt lớn và khả năng hấp phụ mạnh, các chấm lượng tử graphene (GQDs) giúp tăng cường quá trình tiếp xúc giữa chất xúc tác và phân tử cơ chất, từ đó nâng cao hiệu quả xử lý dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến. Ngoài ra, GQDs còn đóng vai trò là chất nhận electron hiệu quả, cho phép các electron kích thích từ dải dẫn của TiO₂ chuyển dịch dễ dàng vào GQDs, góp phần làm giảm tốc độ tái hợp cặp điện tử – lỗ

trống và cải thiện hiệu suất quang xúc tác của hệ vật liệu tổ hợp Sự thay đổi nồng độ xanh methylen (MB) còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý 4 giờ được trình bày trong bảng 4.5.

Bảng 4.5. Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian.

Kí hiệu mẫu	Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian				
	0 giờ	1 giờ	2 giờ	3 giờ	4 giờ
MB	100	98,42	97,54	97,64	95,27
TiO ₂	100	95,47	94,47	93,62	89,15
TG1-1	100	96,1	85,9	80,8	78,53
TG1-5	100	97,2	91,32	84,82	79,87
TG1-20	100	87,34	82,56	72,57	65,23
TG1-50	100	89,91	80,28	78,52	72,29
TG1-100	100	88,72	79,6	75,0	69,48
TG1-500	100	89,23	82,42	80,82	73,49

Từ các kết quả quang xúc tác thu được, có thể kết luận rằng việc kết hợp TiO₂ với nền GQDs đã góp phần nâng cao đáng kể hiệu suất quang xúc tác của vật liệu. Cơ chế chính được đề xuất là do các electron kích thích từ vùng dẫn của TiO₂ có thể chuyển tiếp sang GQDs, qua đó làm giảm quá trình tái hợp giữa các cặp điện tử – lỗ trống.

So với các công bố trước đây, vật liệu TiO₂/GQDs trong nghiên cứu này cho thấy hiệu suất quang xúc tác ấn tượng. Zhang và cộng sự [106] đã tổng hợp thành công hệ TiO₂/GQDs bằng phương pháp thủy nhiệt và thu được hiệu suất phân hủy xanh methylen đạt khoảng 15% sau 120 phút chiếu sáng bằng đèn LED khả kiến. Trong khi đó, vật liệu trong nghiên cứu hiện tại đạt hiệu suất tương đương trong thời gian ngắn hơn (90 phút) dưới chiếu sáng bóng đèn dây tóc công suất 100 W, một nguồn sáng yếu và phổ rộng hơn. Kết quả này chứng minh khả năng hấp thụ và chuyển hóa năng lượng ánh sáng khả kiến vượt trội của hệ vật liệu được tổng hợp.

Ngoài ra, nghiên cứu của Nguyen và cộng sự [107] sử dụng GQDs biến tính nitơ kết hợp với TiO₂ để phân hủy phẩm nhuộm Rhodamine B dưới chiếu sáng LED đơn sắc và thu được hiệu suất cao hơn so với TiO₂ nguyên chất. Tuy nhiên, hệ vật liệu trong luận án hiện tại vẫn thể hiện hiệu quả tốt trong điều kiện

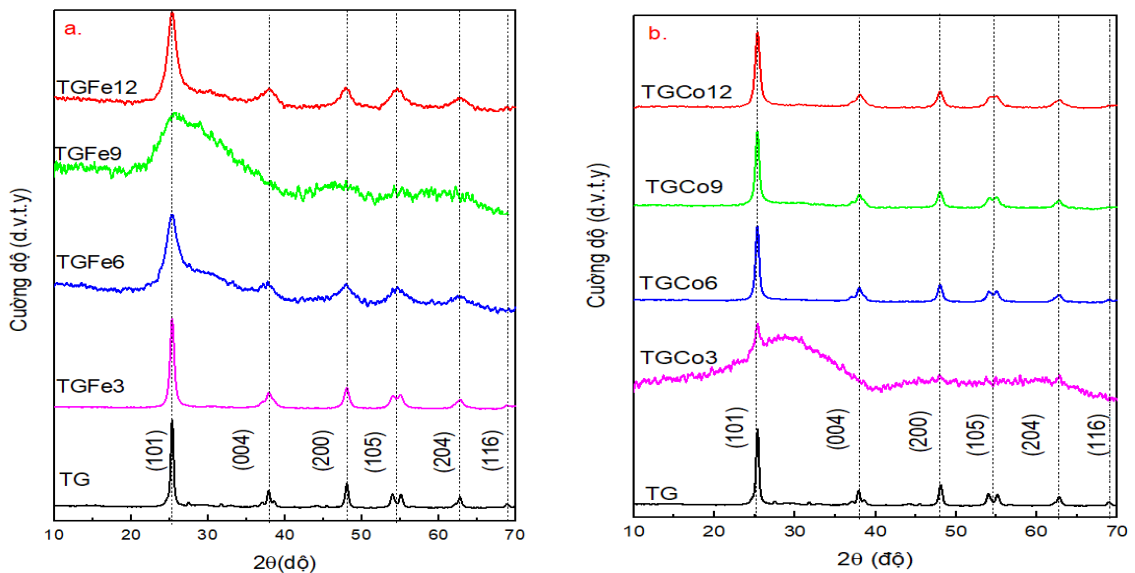
ánh sáng phổ rộng, cho thấy ưu thế về khả năng ứng dụng trong môi trường thực tế, không cần nguồn chiếu sáng chuyên biệt.

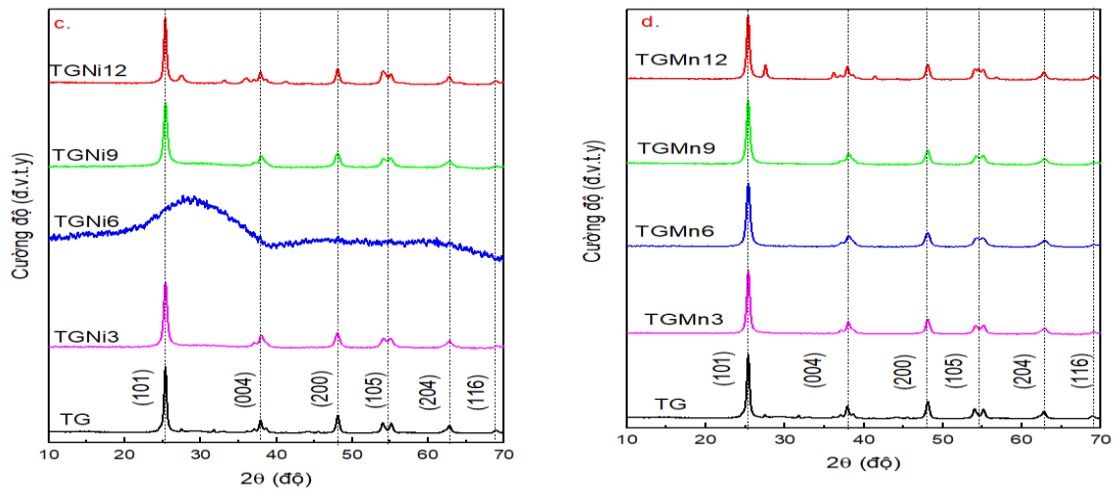
Mặc dù chưa thực hiện thí nghiệm tái sử dụng trong phạm vi luận án, tuy nhiên với bản chất vật liệu có kích thước nano lớn hơn 10 nm, vật liệu GQDs/TiO₂ có thể được thu hồi dễ dàng bằng các phương pháp vật lý như ly tâm hoặc lọc màng. Theo Liu và cộng sự [108], vật liệu tương tự vẫn duy trì được hiệu suất tương tự sau nhiều chu kỳ sử dụng, cho thấy tiềm năng tái sử dụng cao và ứng dụng bền vững trong xử lý nước ô nhiễm.

4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng giữa TiO₂/chất lượng tử graphene và khối lượng kim loại Fe, Co, Ni, Mn pha tạp lên tính chất quang xúc tác của vật liệu tổ hợp TiO₂/graphen.

4.3.1. Cấu trúc của hệ vật liệu tổ hợp TiO₂/GQDs/Fe, Co, Ni, Mn

Cấu trúc tinh thể của mẫu được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X trong dải đo 2θ từ 20° đến 70°. Hình 4.17 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu hợp TiO₂/GQDs (1:20) pha tạp Fe, Co, Ni, Mn.





Hình 4.17. Giải đồ 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) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$.

Kết quả cho thấy các đỉnh nhiễu xạ ở góc 2θ tương ứng với các mặt phẳng mạng tinh thể như bảng:

Bảng 4.6. Các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co , Ni , Mn ứng với các mặt phẳng mạng tinh thể.

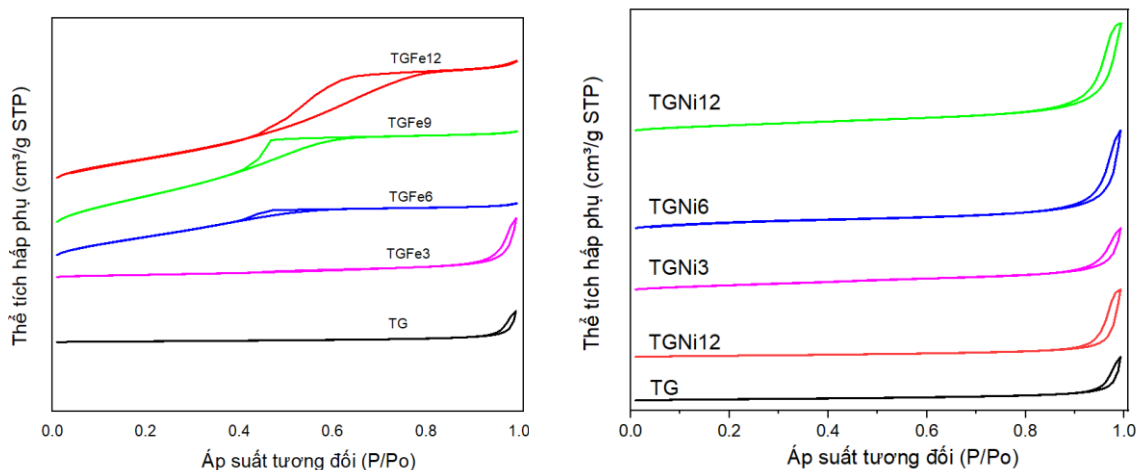
$\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$	$\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Co}$	$\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Ni}$	$\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$	Mặt phẳng mạng tinh thể
$25,29^\circ$	$25,35^\circ$	$25,41^\circ$	$25,45^\circ$	(101)
$37,94^\circ$	$38,02^\circ$	$38,22^\circ$	$38,01^\circ$	(004)
$48,06^\circ$	$48,07^\circ$	$48,07^\circ$	$48,12^\circ$	(200)
$54,09^\circ$	$54,24^\circ$	$54,62^\circ$	$54,61^\circ$	(105)
$55,03^\circ$	$55,03^\circ$	$62,85^\circ$	$62,91^\circ$	(204)
$62,74^\circ$	$62,80^\circ$	$69,04^\circ$	$69,06^\circ$	(116)

Các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn phù hợp với thể tiêu chuẩn của vật liệu TiO_2 pha anatase JPCDS số 21-1272. Như có thể thấy trong hình 4.17, không có cực đại từ các nguyên tử cacbon có trong hình ảnh nhiễu xạ. Điều này có thể là do số lượng ít và cường độ yếu của GQDs. Hơn nữa, đỉnh chính của GQDs

($2\theta = 24^\circ$) có thể đã bị che khuất bởi đỉnh chính của anatase TiO_2 ở ($2\theta = 25,35^\circ$). Tương tự như đồ thị XRD do Gupta và cộng sự thu được, đỉnh từ GQDs thường không có trong mẫu nhiễu xạ của vật liệu nano TiO_2 -GQD [44]. Trong cấu trúc nano TiO_2 -GQDs, sự hiện diện của GQDs trên TiO_2 được xác nhận bởi cường độ tương đối của đỉnh nhiễu xạ. Đỉnh tinh thể anatase được quan sát thấy trong tất cả các mẫu chứng tỏ rằng việc bổ sung GQD và nguyên tố kim loại (3–12%) không ảnh hưởng nhiều đến pha tinh thể (anatase) của TiO_2 . Tuy nhiên với hệ mẫu TiO_2 /GQDs/Fe, cường độ tại các đỉnh rộng hơn so với mẫu chưa pha tạp Fe. Các mẫu chế tạo hầu như có cấu trúc tinh thể đơn pha, ngoại trừ các mẫu TGFe6, TGFe12 có cấu trúc đa tinh thể và các mẫu TGFe9, TGCo3 và TGNi6 chưa có cấu trúc tinh thể ổn định. Sự khác nhau về cấu trúc tinh thể này có thể do sự điều chỉnh nhiệt độ không đều khi nung các mẫu ở nhiệt độ cao.

4.3.2. Hình thái bề mặt vật liệu tổ hợp TiO_2 , TiO_2 pha Fe, Ni/ chấm lượng tử graphene

Phương pháp BET được dùng để xác định diện tích bề mặt của vật liệu, cũng như để nghiên cứu hình thái bề mặt của vật liệu thông qua kích thước các mao quản. Hình 4.18 thể hiện đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp Nitơ của mẫu TiO_2 /GQDs/Fe và TiO_2 /GQDs/Ni.



Hình 4.18. Đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp Nitơ của mẫu TiO_2 /GQDs/Fe và TiO_2 /GQDs/Ni.

Từ dữ liệu hấp phụ – giải hấp Nitơ, diện tích bề mặt S_{BET} của vật liệu được xác định và có giá trị như sau:

Bảng 4.7. Diện tích bề mặt và kích thước mao quản của hệ vật liệu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$ và $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Ni}$.

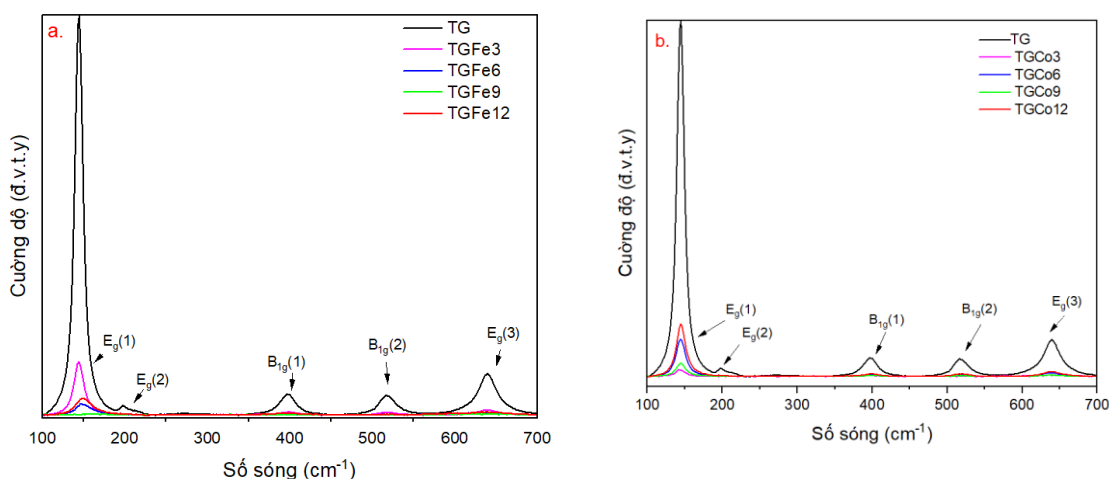
Tên mẫu	Diện tích bề mặt S_{BET} (m^2/g)	Kích thước mao quản (Å)
TG	32,13	257,31
TGFe3	83,13	191,90
TGFe6	185,44	51,40
TGFe9	227,76	35,01
TGFe12	171,74	29,52
TGNi3	116,93	107,09
TGNi6	144,32	135,29
TGNi9	134,19	160,77
TGNi12	35,26	368,53

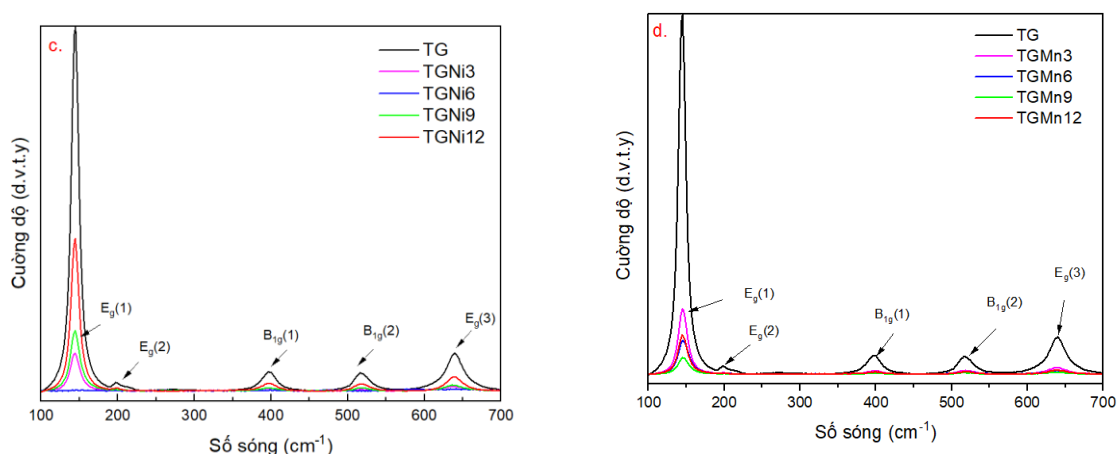
Từ bảng số liệu về diện tích bề mặt S_{BET} và kích thước mao quản, ta thấy rằng tất cả các mẫu đều có kích thước trong khoảng từ 2–50 nm và là vật liệu mao quản trung bình.

4.3.3. Phổ Raman, phổ FT-IR của hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 , TiO_2 pha Fe, Co, Ni, Mn/ chấm lượng tử graphene

4.3.3.1. Phổ Raman

Phổ tán xạ Raman được dùng để nghiên cứu tính chất dao động mạng tinh thể của hệ mẫu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co, Mn, Ni. Hình 4.19 thể hiện phổ tán xạ Raman của các mẫu TiO_2/GQDs pha tạp lần lượt hệ 4 kim loại Fe, Co, Ni, Mn với các tỉ lệ khác nhau.





Hình 4.19. Phổ Raman 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) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$.

Từ kết quả, có thể thấy rằng các mẫu xuất hiện các đỉnh phổ tương ứng các mode tích cực Raman của pha anatase ở các vị trí có số sóng như sau:

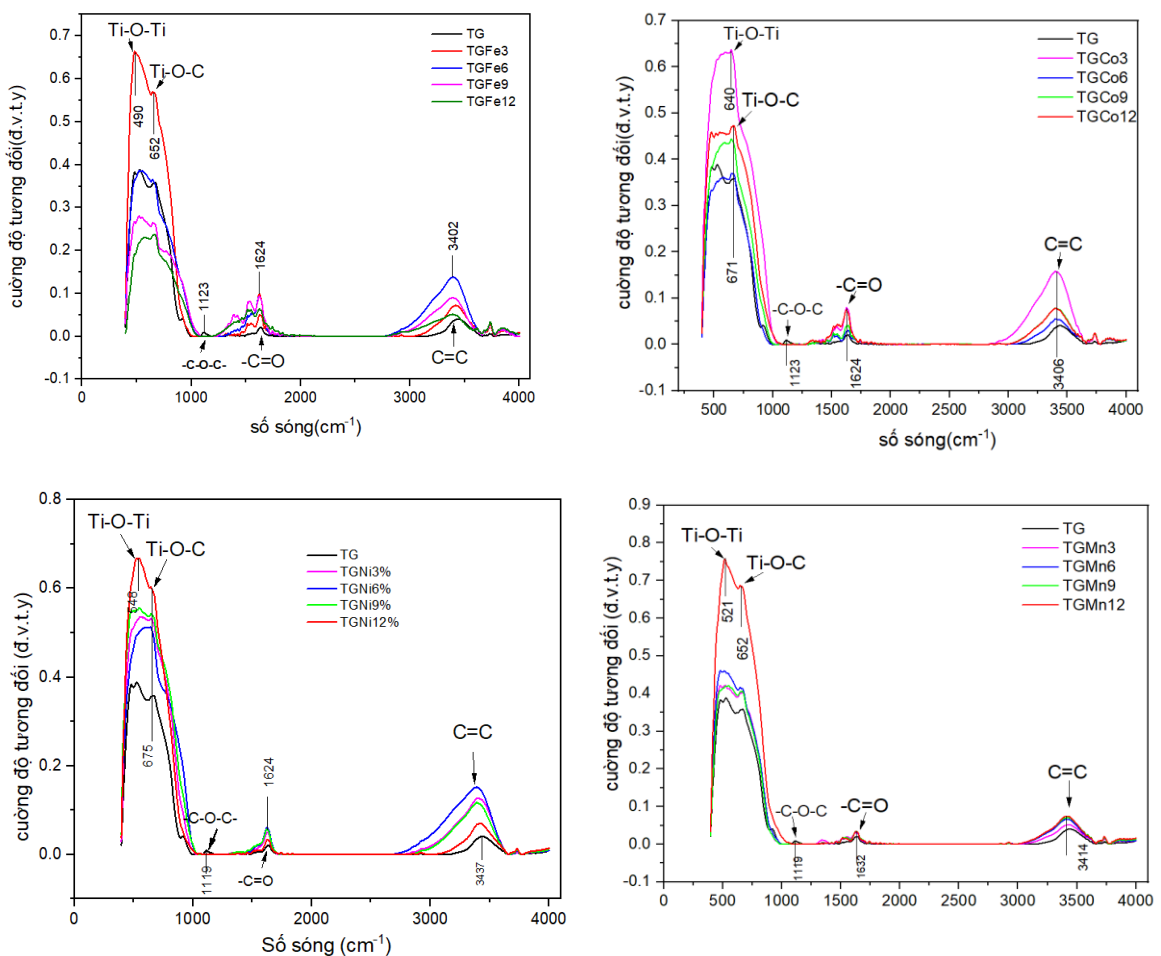
Bảng 4.8. Vị trí số sóng của hệ các mẫu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co , Ni , Mn ứng với các mode tích cực Raman của pha anatase.

Vị trí số sóng (cm^{-1})				Mode
TGFe	TGCo	TGNi	TGMn	
~145	~145	~145	~145	$E_g(1)$
~198	~198	~198	~198	$E_g(2)$
~398	~398	~398	~398	$B_{1g}(1)$
~518	~518	~518	~518	$B_{1g}(2)$
~640	~640	~640	~640	$E_g(3)$

Trong đó đỉnh Raman ở vị trí có số sóng 145 cm^{-1} và 198 cm^{-1} tương ứng với liên kết Ti-Ti trong cấu trúc bát diện của TiO_2 , các đỉnh Raman tại vị trí có số sóng là 398 cm^{-1} , 518 cm^{-1} và 640 cm^{-1} có nguồn gốc từ liên kết Ti-O. Cường độ của các đỉnh ở các tỷ lệ khác nhau cho độ mạnh yếu khác nhau và rõ nhất là ở vị trí số sóng $E_g(3)$ ($\sim 640 \text{ cm}^{-1}$) mạnh gấp nhiều lần các đỉnh còn lại, cụ thể là mạnh nhất với các mẫu TG, TGNi12 và yếu nhất là TGFe9, TGCo3, TGNi6, TGMn9. Điều này cho thấy GQDs đã được tích hợp thành công vào TiO_2 và có tác động đáng kể đến nó. Hơn nữa cường độ mạnh yếu của các đỉnh của mỗi hệ kim loại là khác nhau.

4.3.3.2. Phổ FTIR

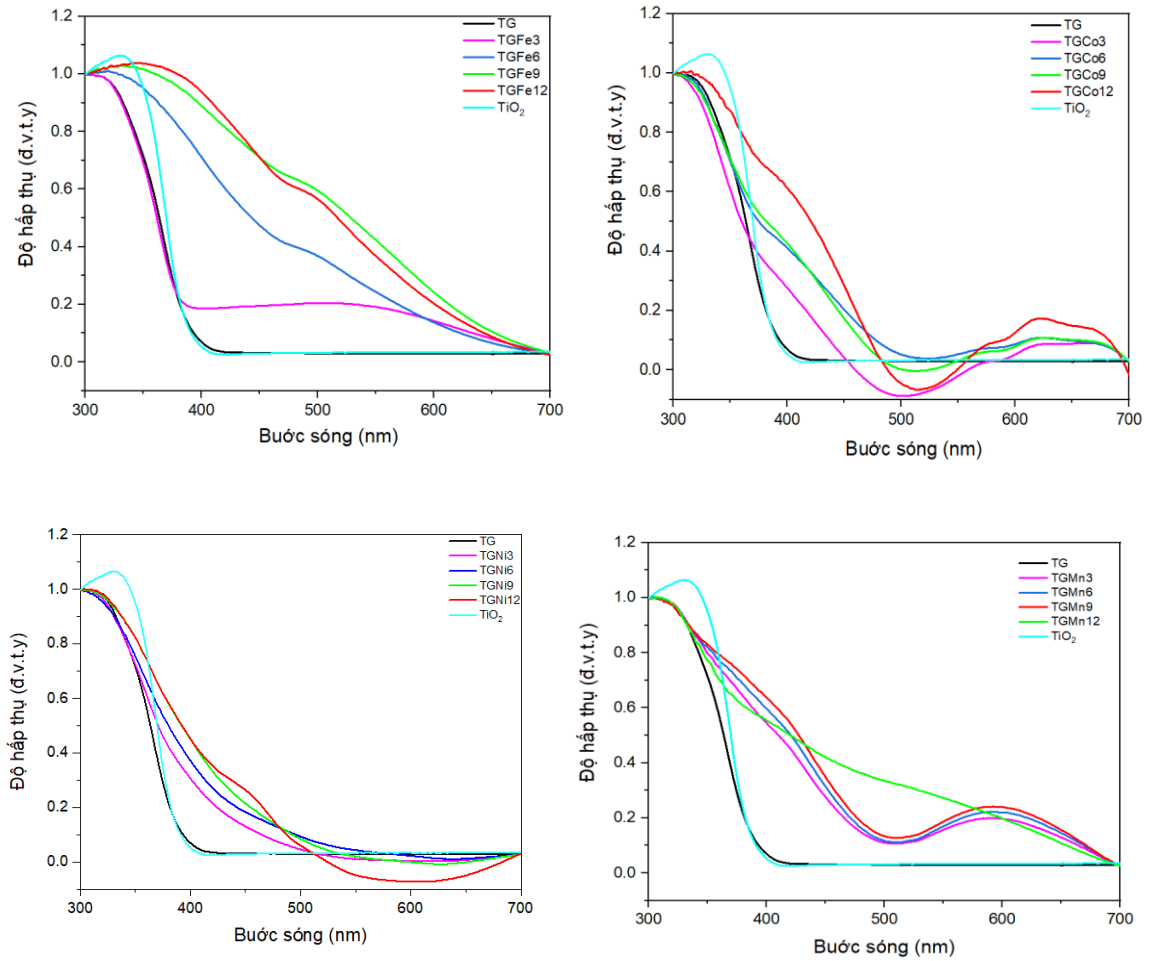
Phép đo phân tích quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được sử dụng để nghiên cứu về cấu trúc và sự hình thành các liên kết hoá học của vật liệu nano TiO_2 trước và sau khi bổ sung GQD và hệ kim loại Fe, Co, Ni, Mn. Như đã thấy trong hình 4.20, ở tất cả các mẫu vật liệu nano tổng hợp được tổng hợp, các đỉnh xung quanh phạm vi $400\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các dao động kéo dài của liên kết Ti-O-Ti và rung động Ti-O-C , (Teymourinia và cộng sự, 2019). Điều này cho thấy sự hiện diện của GQD trong các mẫu pha tạp này. Hơn nữa, các đỉnh tại $\sim 3402\text{--}3417\text{ cm}^{-1}$ có thể được gán cho các nhóm chức C-H, C=C và O-H tương ứng. Dải hấp thụ dao động của oxy chứa các nhóm chức như carbonyl (-C=O) và epoxy (-C-O-C-) ứng với đỉnh ở vị trí $\sim 1624\text{ cm}^{-1}$ và $\sim 1119\text{--}1123\text{ cm}^{-1}$.



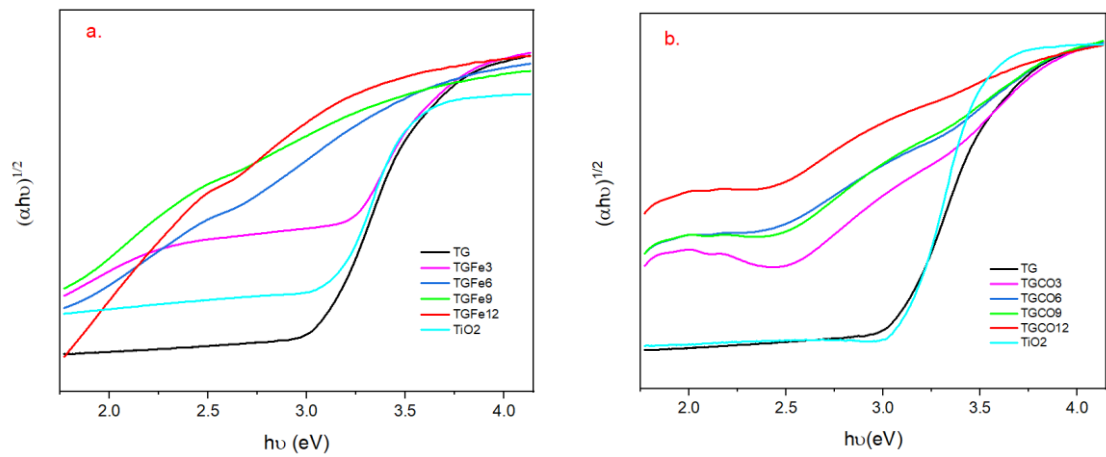
Hình 4.20. Phổ FTIR của hệ vật liệu: (a) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, (b) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Co}$, (c) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Ni}$, (d) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$.

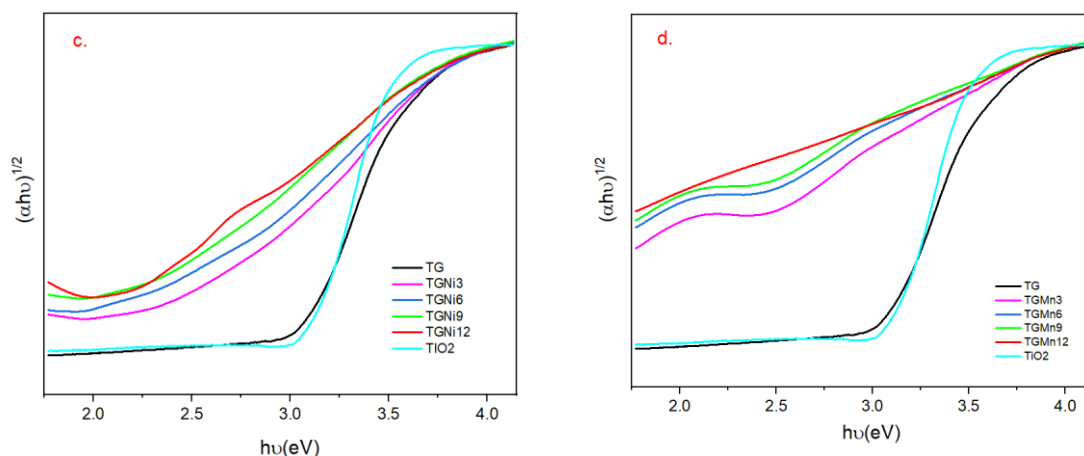
4.3.4. Tính chất quang của vật liệu tổ hợp TiO_2 , TiO_2 pha Fe, Co, Ni/ chấm lượng tử graphene

4.3.4.1. Phổ hấp thụ



Hình 4.21. Phổ hấp thụ 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) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$.





Hình 4.22. Phổ hấp thụ theo bước sóng và năng lượng 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) $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Mn}$.

Từ các đồ thị của quang phổ hấp thụ theo bước sóng và theo năng lượng, ta có thể xác định năng lượng vùng cấm E_g và bước sóng kích thích tương ứng.

Bảng 4.9. Bề rộng vùng cấm của vật liệu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co, Ni, Mn.

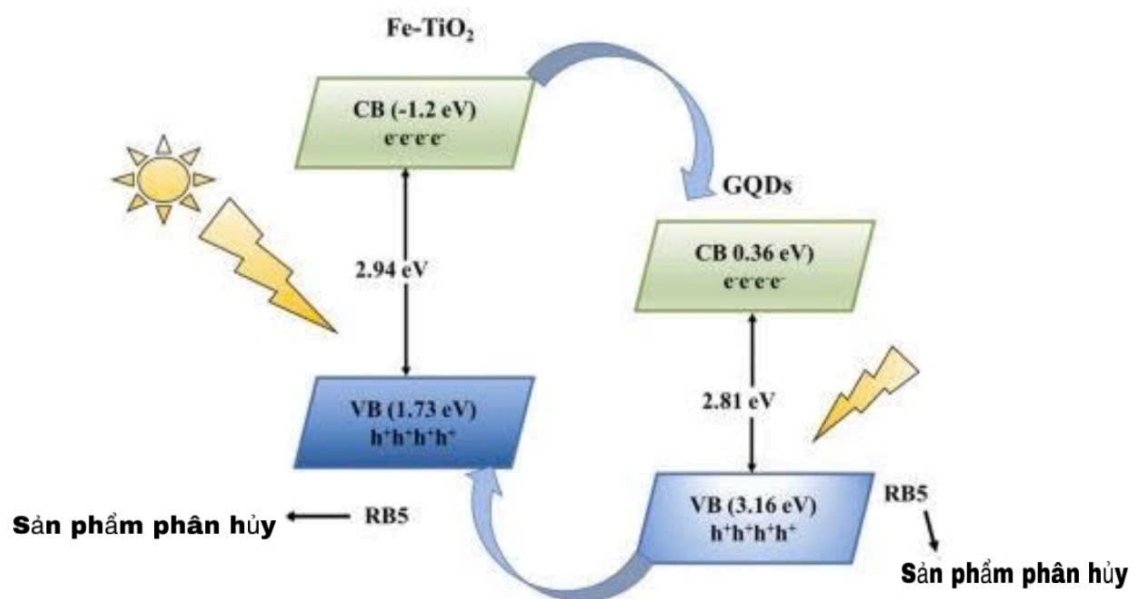
Tên mẫu		E_g (eV)
TiO ₂		3,22
TG		3,39
TGFe	TGFe3	3,46
	TGFe6	2,85
	TGFe9	2,53
	TGFe12	2,42
TGCo	TGCo3	3,43
	TGCo6	3,40
	TGCo9	3,37
	TGCo12	2,97
TGNi	TGNi3	3,27
	TGNi6	3,22
	TGNi9	3,18
	TGNi12	3,11
TGMn	TGMn3	3,31
	TGMn6	3,27
	TGMn9	3,14
	TGMn12	3,06

Kết quả phổ hấp thụ UV–Vis cho thấy các mẫu tổ hợp TiO_2/GQDs pha tạp kim loại Fe, Co, Ni và Mn có xuất hiện sự dịch chuyển nhất định tại vùng hấp thụ so với mẫu TiO_2 tinh khiết, tuy nhiên biên độ dịch chuyển không lớn, với rìa hấp thụ vẫn nằm xấp xỉ ở khoảng 400 nm. Biên hấp thụ này được cho là bắt nguồn từ quá trình chuyển điện tử từ vùng hóa trị ($\text{O}2\text{p}$) lên vùng dẫn ($\text{Ti}3\text{d}$) của TiO_2 . Độ rộng vùng cấm E_g của các mẫu tổ hợp $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co, Ni, Mn được trình bày trong bảng trên. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu pha tạp kim loại đều có độ rộng vùng cấm giảm so với hệ TiO_2/GQDs không pha tạp, trong đó mức giảm đáng kể nhất được ghi nhận ở các mẫu có hàm lượng kim loại pha tạp 12%, cho thấy ảnh hưởng rõ rệt của nguyên tố pha vào cấu trúc điện tử của vật liệu.

4.3.4.2. Tính chất quang xúc tác của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co, Ni, Mn

Cơ chế hoạt động của hệ vật liệu quang xúc tác $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$

Hình 4.23 minh họa cơ chế chuyển điện tích trong hệ vật liệu tổ hợp cho thấy sự cải thiện hiệu quả quang xúc tác thông qua tăng khả năng hấp thụ ánh sáng và giảm tái tổ hợp e^-/h^+ .



Hình 4.23. Cơ chế chuyển điện tích của hệ vật liệu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$ trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm RB5 dưới ánh sáng khả kiến [109].

Dưới tác dụng của ánh sáng nhìn thấy, các electron từ vùng hóa trị (VB) của vật liệu Fe-TiO_2 được kích thích lên vùng dẫn (CB) với năng lượng khoảng

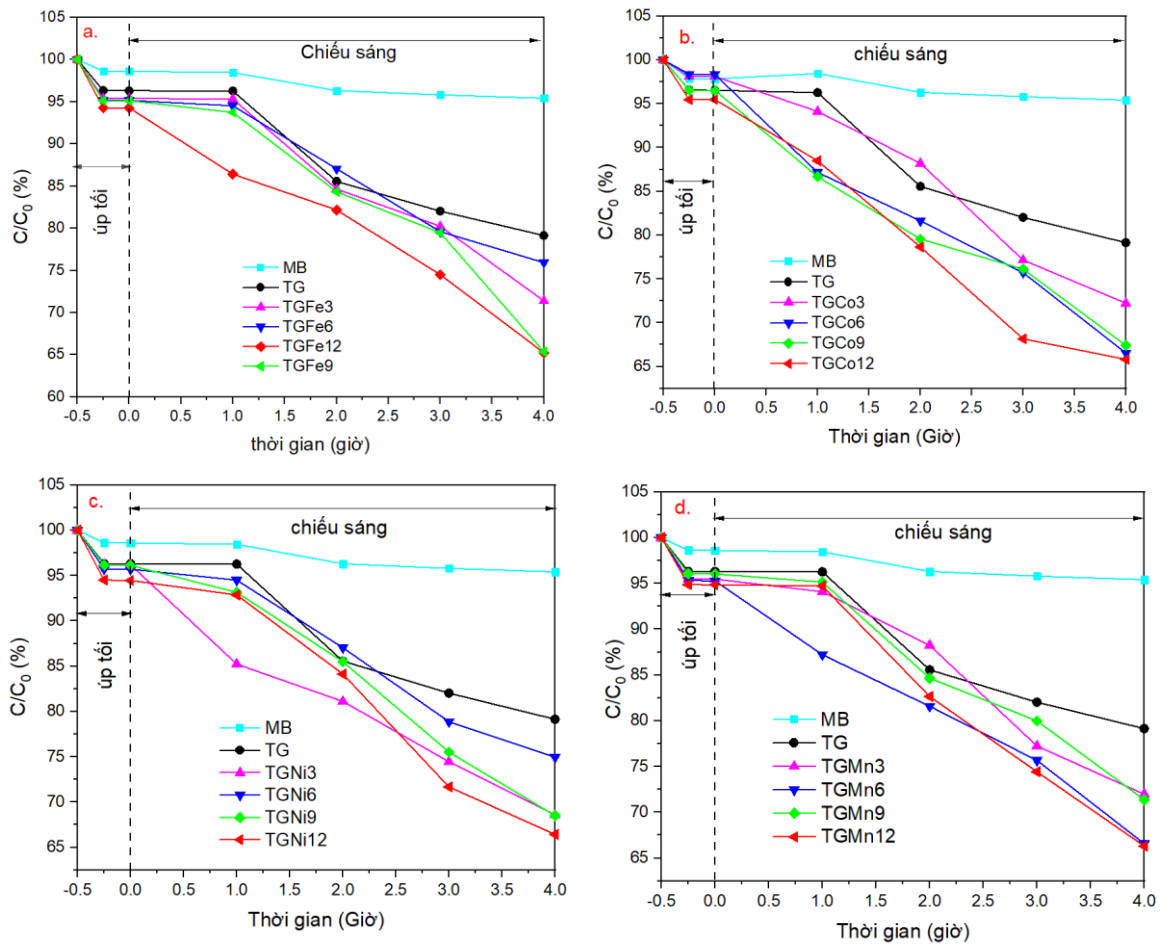
2.94 eV. Đồng thời, GQDs cũng hấp thụ photon và tạo ra các cặp e^-/h^+ tại mức năng lượng phù hợp (khoảng 2.81 eV). Nhờ sự sắp xếp đặc trưng của mức năng lượng, electron ở CB của GQDs có thể chuyển sang CB của Fe-TiO₂, trong khi các lỗ trống (h^+) ở VB của Fe-TiO₂ có thể truyền về phía VB của GQDs.

Quá trình phân tách và di chuyển e^-/h^+ như vậy giúp giảm thiểu sự tái tổ hợp nhanh của điện tử và lỗ trống, yếu tố thường hạn chế hiệu suất của vật liệu bán dẫn TiO₂ đơn lẻ. Các điện tử (e^-) có thể phản ứng với O₂ để tạo ra các gốc tự do superoxide ($\bullet O_2^-$), trong khi các lỗ trống (h^+) có thể oxy hóa H₂O hoặc OH⁻ để tạo ra gốc hydroxyl ($\bullet OH$). Cả hai loại gốc này đều là các tác nhân oxy hóa mạnh, tham gia vào quá trình phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ như RB5, tạo thành các sản phẩm đơn giản hơn, ít độc hơn.

Cơ chế này khẳng định vai trò của GQDs không chỉ như một chất điều chỉnh phổ hấp thụ ánh sáng, mà còn đóng vai trò chuyển điện tử và hỗ trợ tách tải điện tích, từ đó nâng cao hiệu suất quang xúc tác tổng thể của hệ vật liệu.

Hiệu suất quang xúc tác của các mẫu TiO₂/GQDs pha tạp với Fe, Co, Ni và Mn trong luận án được đánh giá thông qua quá trình phân hủy dung dịch xanh methylen (MB) dưới điều kiện chiếu xạ ánh sáng khả kiến. Sự thay đổi nồng độ MB theo thời gian phản ứng được xác định gián tiếp thông qua sự suy giảm cường độ hấp thụ quang học của dung dịch tại bước sóng hấp thụ cực đại 665 nm, tương ứng với nồng độ ban đầu của MB là 10 ppm. Việc theo dõi sự giảm độ hấp thụ tại bước sóng này cho phép tính toán hiệu quả phân hủy chất hữu cơ của các hệ vật liệu nghiên cứu.

Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý 4 giờ được thể hiện trên hình 4.24. Kết quả thu được cho thấy rõ vai trò tăng cường của GQDs và các nguyên tố kim loại chuyển tiếp trong việc nâng cao hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu trên cơ sở TiO₂. Đặc biệt, các mẫu tổ hợp TiO₂/GQDs pha tạp với Fe và Co thể hiện hiệu suất phân hủy MB cao hơn đáng kể so với mẫu TiO₂/GQDs không pha tạp, khi được chiếu xạ bằng ánh sáng khả kiến. Bên cạnh đó, khi thời gian chiếu sáng tăng, nồng độ MB còn lại trong dung dịch tiếp tục giảm, cho thấy khả năng duy trì hoạt tính xúc tác theo thời gian của các hệ vật liệu này.



Hình 4.24. Tổng hợp kết quả xử lý MB của các mẫu theo thời gian chiếu sáng.

Kết quả cho thấy rằng các mẫu pha tạp 12% kim loại nhìn chung đạt được hiệu suất quang xúc tác cao nhất so với các mẫu có hàm lượng kim loại thấp hơn. Sau 4 giờ chiếu sáng, nồng độ MB còn lại trong dung dịch chỉ dao động khoảng 65–66%, phản ánh hiệu quả phân hủy đáng kể. Mặc dù các mẫu composit còn lại cho thấy hoạt tính quang xúc tác thấp hơn, nhưng so với mẫu TiO_2/GQDs không pha tạp, hiệu suất xử lý vẫn được cải thiện rõ rệt. Điều này khẳng định rằng sự hiện diện của các nguyên tố Fe và Co trong hệ vật liệu đóng vai trò hỗ trợ và thúc đẩy hiệu quả quá trình quang xúc tác của nanocomposit TiO_2/GQDs .

Hàm lượng kim loại pha tạp (Fe, Co, Ni, Mn) ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Khi hàm lượng quá thấp, hiệu ứng bắt giữ điện tử không đáng kể; ngược lại, nếu vượt quá giới hạn tối ưu, các ion kim loại có thể trở thành trung tâm tái tổ hợp điện tử – lỗ trống, làm giảm hiệu suất. Trong nghiên cứu này, khảo sát hàm lượng kim loại từ 0,5–3% mol cho thấy hiệu suất

cao nhất ở mức 1% mol, tương ứng với khả năng phân hủy MB tối ưu. Kết quả này phù hợp với xu hướng được báo cáo trong các tài liệu gần đây.

Nhờ vào những tính chất ưu việt của chấm lượng tử graphen (GQDs) như khả năng dẫn điện cao, diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng hấp phụ mạnh, quá trình tiếp xúc giữa chất xúc tác và chất ô nhiễm được tăng cường đáng kể. Bên cạnh đó, sự hiện diện của các nguyên tố kim loại Fe và Co trong vật liệu tổ hợp đóng vai trò như những bẫy điện tử hiệu quả, góp phần làm giảm tốc độ tái hợp giữa điện tử và lỗ trống. Nhờ đó, hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến được cải thiện rõ rệt. Với đặc tính dẫn điện nổi bật, GQDs có khả năng tiếp nhận các điện tử được kích thích từ vùng dẫn của TiO_2 , giúp kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện và thúc đẩy hiệu quả các phản ứng oxy hóa – khử. Nồng độ xanh methylen (MB) còn lại trong dung dịch sau quá trình xử lý quang xúc tác kéo dài 4 giờ được trình bày trong bảng dưới đây, phản ánh hiệu suất xử lý của các hệ vật liệu khác nhau.

Từ kết quả quang xúc tác có thể kết luận rằng sự kết hợp giữa nguyên tố kim loại trên nền TiO_2/GQDs đã làm tăng hiệu suất quang xúc tác của vật liệu TiO_2/GQDs . Nguyên nhân chính được cho là do điện tử sinh ra từ vùng dẫn của TiO_2 khi chiếu xạ tới GQDs và sự có mặt của các nguyên tử Fe, Co, Ni, Mn làm giảm sự tái hợp điện tử – lỗ trống.

Bảng 4.10. Kết quả quang xúc tác sau 4h của hệ mẫu $\text{TiO}_2/\text{GQDs}/\text{Fe}$, Co, Ni, Mn.

C/C ₀ Tên mẫu	Úp tối		Chiếu sáng				
	30 phút	15 phút	0h	1h	2h	3h	4h
MB	100	98,61	98,6	98,46	96,31	95,8	95,41
TG	100	96,32	96,3	96,27	85,56	82,03	79,14
TGFe3	100	95,39	95,39	95,33	84,64	80,23	71,4
TGFe6	100	95,18	95,15	94,52	87,06	79,61	75,93
TGFe9	100	94,27	94,27	86,42	82,16	74,51	65,24
TGFe12	100	95,12	95,1	93,74	84,33	79,47	65,36
TGCo3	100	98,12	98,12	94,12	88,2	77,16	72,23
TGCo6	100	98,37	98,35	87,16	81,63	75,72	66,54

TGCo9	100	96,55	96,54	86,67	79,55	76,12	67,41
TGCo12	100	95,46	95,47	88,49	78,65	68,17	65,82
TGNi3	100	96,21	96,18	85,23	81,12	74,45	68,59
TGNi6	100	95,74	95,72	94,5	87,05	78,88	74,96
TGNi9	100	96,17	96,12	93,16	85,49	75,53	68,5
TGNi12	100	94,51	94,47	92,87	84,14	71,68	66,43
TGMn3	100	95,48	95,48	94,1	88,23	77,24	71,98
TGMn6	100	95,32	95,3	87,22	81,59	75,68	66,58
TGMn9	100	96,05	96,04	95,15	84,66	79,99	71,38
TGMn12	100	94,88	94,86	94,73	82,66	74,43	66,31

Tóm tắt chương 4

Chương này đã trình bày những kết quả chế tạo hệ vật liệu nano tổ hợp TiO_2 , TiO_2 pha tạp Fe, Co, Ni, Mn trên nền chấm lượng tử graphen (GQDs) với các điều kiện tối ưu như sau: vi sóng axit xitric trong 4 phút tại công suất 800 W, xử lý trong môi trường NaOH có pH = 11, thủy nhiệt ở nhiệt độ 220 °C trong 16 giờ.

Hệ vật liệu TiO_2 /GQDs thu được có độ ổn định tốt, tính phát huỳnh quang mạnh và diện tích bề mặt lớn. Khi pha tạp thêm các kim loại Fe, Co, Ni, Mn vào tổ hợp TiO_2 /GQDs, các vật liệu có cấu trúc tinh thể anatase ổn định, diện tích bề mặt cao, độ rộng vùng cấm giảm, giúp tăng khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến.

Các hệ mẫu TiO_2 /GQDs pha Fe và Co ở tỷ lệ 12% cho hiệu suất quang xúc tác cao nhất, với hiệu quả xử lý xanh methylen vượt trội, do sự kết hợp giữa khả năng bắt điện tử của GQDs và các bẫy điện tử từ ion kim loại, góp phần làm giảm sự tái hợp điện tử – lỗ trống, từ đó nâng cao hiệu quả xúc tác quang.

Các kết quả thu được cho thấy tiềm năng lớn của hệ vật liệu nano TiO_2 /GQDs pha tạp Fe, Co trong các ứng dụng xử lý ô nhiễm môi trường bằng công nghệ quang xúc tác.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Luận án này đã tập trung nghiên cứu chế tạo, đặc trưng và đánh giá vật liệu graphen, hệ vật liệu nano tổ hợp TiO_2 /graphen, chấm lượng tử graphen (GQDs), hệ vật liệu nano tổ hợp TiO_2 /GQDs và TiO_2 /GQDs pha tạp kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni, Mn) nhằm nâng cao hiệu quả quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến. Dựa trên các kết quả nghiên cứu thực nghiệm chi tiết và thảo luận, một số kết luận chính được rút ra như sau:

1. Luận án đã chế tạo thành công vật liệu graphen từ graphit bằng thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn. Hình thái học bề mặt, đặc trưng cấu trúc và khả năng phân tán của vật liệu graphen đã được nghiên cứu bởi các phép đo SEM, TEM, thế ZETA và Raman. Những kết quả trên cho thấy sự hiệu quả của phương pháp siêu âm mật độ công suất lớn để tách lớp graphit tạo thành vật liệu graphen với hiệu quả cao, chất lượng tốt và thân thiện với môi trường. Graphen thu được có kích thước trung bình từ 200–400 nm, nằm hoàn toàn trong khoảng 100–500 nm, với độ dày trung bình khoảng 3,27 nm, tương ứng với dưới 10 lớp, được phân loại là graphen ít lớp.

2. Hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen được tổng hợp bằng phương pháp sol–gel với các tỉ lệ khác nhau. Kết quả phân tích XRD, FTIR và Raman cho thấy sự hình thành liên kết Ti–O–C giữa hai pha và duy trì cấu trúc anatase của TiO_2 . Phổ hấp thụ và huỳnh quang cho thấy graphen giúp giảm độ rộng vùng cấm từ 3,23 eV xuống 2,8 eV (mẫu TG1/3), đồng thời cải thiện hiệu quả tách cặp điện tử – lỗ trống. Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá qua phân hủy xanh methylen dưới ánh sáng nhìn thấy. Mẫu TG1/3 đạt hiệu suất cao nhất, với nồng độ MB còn lại 47,23% sau 4 giờ chiếu sáng. Graphen đóng vai trò mở rộng phổ hấp thụ, tăng hấp phụ và hạn chế tái hợp điện tử – lỗ trống. Kết quả cho thấy vật liệu tổ hợp TiO_2 /graphen là hệ vật liệu tiềm năng cho xử lý ô nhiễm bằng ánh sáng tự nhiên.

3. Luận án đã xây dựng thành công quy trình tổng hợp GQDs bằng phương pháp nhiệt phân axit xitric với sự hỗ trợ của vi sóng và thủy nhiệt. Các điều kiện tối ưu xác định được gồm: vi sóng 800 W trong 4 phút, xử lý thủy nhiệt ở nhiệt độ 220 °C trong 16 giờ, trong môi trường kiềm (pH = 11). GQDs thu được có kích thước đồng đều, độ ổn định cao, tính phát quang mạnh và vị trí phát huỳnh quang ổn định ở khoảng 465 nm. Đây là các yếu tố rất thuận lợi cho ứng dụng trong cảm biến, sinh học và xúc tác quang.

4. Luận án đã chế tạo các hệ vật liệu tổ hợp TiO_2/GQDs theo phương pháp sol–gel với các tỷ lệ khác nhau giữa TiO_2 và GQDs. Kết quả cho thấy, việc tổ hợp GQDs lên bề mặt TiO_2 giúp giảm đáng kể độ rộng vùng cấm từ 3,22 eV (TiO_2 tinh khiết) xuống 3,05 eV (TiO_2/GQDs tỷ lệ 1:20), đồng thời mở rộng phổ hấp thụ về phía vùng ánh sáng nhìn thấy. Phổ Raman, FTIR và XRD xác nhận sự hiện diện của GQDs và sự gắn kết hóa học bền vững với TiO_2 mà không làm thay đổi pha anatase chủ đạo của TiO_2 . Điều này đã góp phần nâng cao khả năng hấp thụ quang và vận chuyển điện tử trong vật liệu.

5. Luận án đã pha tạp thêm các nguyên tố kim loại Fe, Co, Ni, Mn với các hàm lượng khác nhau vào hệ TiO_2/GQDs . Các kết quả phân tích XRD, Raman, FTIR, BET chỉ ra rằng việc pha tạp kim loại làm tăng diện tích bề mặt, giảm kích thước mao quản, làm giàu các khuyết tật điện tử thuận lợi cho xúc tác quang. Độ rộng vùng cấm của vật liệu giảm mạnh nhất ở các mẫu pha Fe và Co với tỷ lệ 12%, lần lượt xuống còn 2,42 eV và 2,97 eV. Việc pha tạp Fe, Co không phá vỡ cấu trúc tinh thể anatase của TiO_2 , đồng thời tạo ra các mức năng lượng trung gian trong vùng cấm, thúc đẩy quá trình hấp thụ ánh sáng và phân tách điện tử–lỗ trống hiệu quả hơn.

6. Khả năng phân hủy xanh methylen (MB) dưới ánh sáng khả kiến của các hệ vật liệu tổ hợp đã được khảo sát chi tiết. Hệ TiO_2/GQDs tỷ lệ 1:20 cho hiệu suất quang xúc tác cao nhất so với các tỷ lệ khác. Đặc biệt, với các mẫu TiO_2/GQDs pha Fe hoặc Co 12%, nồng độ MB sau 4 giờ chiếu sáng chỉ còn khoảng 65%, tốt hơn đáng kể so với TiO_2 tinh khiết và TiO_2/GQDs chưa pha kim loại. Điều này được giải thích do GQDs làm vai trò nhận điện tử, hạn chế tái hợp điện tử – lỗ trống, trong khi Fe, Co tạo ra các bẫy điện tử giúp kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện tích, qua đó thúc đẩy quá trình xúc tác.

7. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, sự tổ hợp GQDs và pha tạp kim loại làm thay đổi các đặc tính điện tử và quang học của TiO_2 . Cơ chế hoạt động chủ yếu liên quan đến việc tăng hiệu suất tách điện tử – lỗ trống, mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng khả kiến, và tăng diện tích bề mặt tiếp xúc của vật liệu. Hệ vật liệu nano tổ hợp này vừa đảm bảo tính bền vững hóa học, vừa có khả năng hoạt động tốt dưới ánh sáng mặt trời tự nhiên, rất tiềm năng cho các ứng dụng xử lý nước thải và môi trường.

Trên cơ sở những kết quả thu được, nghiên cứu sinh đề xuất một số kiến nghị:

1. Tiếp tục nghiên cứu chuyên sâu đặc tính được động học và khả năng phân tán bên của hệ vật liệu trong các môi trường phức tạp, nhằm đánh giá tính ứng dụng thực tế trong xử lý nước ô nhiễm công nghiệp và y sinh.
2. Mở rộng khảo sát hiệu suất quang xúc tác đối với các chất ô nhiễm khác, đặc biệt là các thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm khó phân hủy và hợp chất hữu cơ độc hại nhằm khẳng định phạm vi ứng dụng rộng hơn.
3. Nghiên cứu kết hợp vật liệu TiO_2 /GQDs pha kim loại với các công nghệ xử lý tiên tiến khác như ozon hóa, điện hóa, hoặc xử lý bằng plasma lạnh để tăng cường hiệu quả xử lý.
4. Phát triển hệ vật liệu theo hướng tích hợp đa chức năng như cảm biến sinh học, lưu trữ năng lượng, hoặc vật liệu quang điện tử, nhờ vào đặc tính phát quang mạnh và khả năng dẫn điện tốt của GQDs.
5. Thực hiện triển khai thử nghiệm quy mô lớn ngoài thực tế, nhằm đánh giá toàn diện độ bền hóa học, hiệu suất vận hành liên tục và chi phí kinh tế để sớm đưa vào ứng dụng công nghiệp.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

02 Bài báo quốc tế uy tín SCIE:

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.

01 Bài báo quốc gia:

3. **Nguyễn Hải Yến**, Mai Thị Phương, Trần Văn Hậu, Nguyễn Cao Khang, Nguyễn Việt Dũng, Nguyễn Thị Ngọc Tú, Âu Thị Hằng, Tô Anh Đức, Phạm Văn Trinh, 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.

03 Bài hội nghị quốc gia:

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, 2021, 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Li, X., Zhang, J., et al., 2023, Recent advances in TiO₂-graphene-based photocatalysts for CO₂ reduction under visible light, *Journal of CO₂ Utilization*, 74, 102273.
2. Ibhaddon, A.O., et al., 2023, Recent advances in solar photocatalysis for wastewater treatment: Materials, mechanisms, and challenges, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 112982.
3. Tan, L.L., Ong, W.J., Chai, S.P., Mohamed, A.R., 2012, Synthesis and applications of graphene-based TiO₂ photocatalysts, *ChemSusChem*, 5(10), pp 1868–1882.
4. West, A.R., 2014, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley Publishing.
5. Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., 1995, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews*, 95(3), pp 735–758.
6. Mo, S.D., Ching, W.Y., 1995, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Physical Review B*, 51(19), pp 13023–13032.
7. Patel, R.N., Pitale, S.S., Shripathi, T., Ghule, A.V., Godbole, R.V., Dhole, S.D., 2005, Optical and photocatalytic properties of anatase and rutile TiO₂ thin films, *Journal of Materials Science*, 40(15), 3955–3960.
8. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96.
9. Chen, X., Mao, S.S., 2022, Titanium dioxide-based photocatalysts: Fundamentals, challenges, and outlook, *Progress in Materials Science*, 127, 100945.
10. Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., 1985, C₆₀ The third man, *Nature*, 318, pp 162–163.
11. Iijima, S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354(6348), pp 56–58.
12. The Royal Swedish Academy of Sciences, 2010, *Graphene*, The Royal Swedish Academy of Sciences.

13. Geim, A.K., Novoselov, K.S., 2007, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6(3), pp 183–191.
14. Minh, P.N., 2014, *Vật liệu cacbon cấu trúc nanô và các ứng dụng tiềm năng*, Nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ.
15. Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., Stormer, H.L., 2008, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Communications*, 146(9), pp 351–355.
16. Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C.N., 2008, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters*, 8(3), pp 902–907.
17. Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J., 2008, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321(5887), pp 385–388.
18. Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R., Geim, A.K., 2008, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, 320(5881), pp 1308–1308.
19. Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R.S., 2008, Graphene-based ultracapacitors, *Nano Letters*, 8(10), pp 3498–3502.
20. Yang, Z., Hu, Q., Wang, L., Cao, J., Song, J., Song, L., Zhang, Y., 2025, Recent advances in the synthesis and application of graphene aerogel and silica aerogel for environment and energy storage: A review, *Journal of Environmental Management*, 377, 124668.
21. Sandhu, Z. A., Raza, M. A., Kainat, Aman, F., Arshid, M. S., Jaffary, S. D. K., Arshad, S., Raza, M., Al-Sehemi, A. G., DEGE, N., 2025, Graphene-metal oxide nanocomposites: Empowering next-generation energy storage devices, *Materials Science and Engineering: B*, 313, 117947.
22. Shaker, L. M., Abdulamie, A.A., Al-Amiery, 2025, Graphene-enabled advancements in solar cell technology, *Journal of Alloys and Compounds*, 1020, 179583.
23. Sun, M., Wang, S., Liang, Y., Wang, C., Zhang, Y., Liu, H., Zhang, Y., Han, L., 2025, Flexible graphene field-effect transistors and their application in flexible biomedical sensing, *Nano-Micro Letters*, 17, 34.

24. Ummah, A.A. N., Nadhifah, F. R., Sutarsis, Arifin, A., Jamaluddin, A., 2025, Research trends in functionalized and doped graphene catalysts for proton-exchange membrane fuel cells: A bibliometric analysis, *Journal of Hazardous Materials Advances*, 18, 100630.
25. Nagarajan, P., Wekalao, J., Ashokkumar, N., Patel, S. K., 2025, Design and analysis of a plasmonic metasurface-based graphene sensor for highly sensitive and label-free detection of COVID-19 biomarkers, *Plasmonics*, 20, pp. 2109–2121.
26. Chen, J., Liu, Y.l., Sun, D.x., Qi, X.d., Yang, J.h., Wang, Y., 2024, Recent progress in structural design of graphene/polymer porous composites toward electromagnetic interference shielding application, *Chemical Engineering Journal*, 495, 153586.
27. Kumar, V., Sharma, R., 2024, Recent advances in graphene–polymer nanocomposites: Synthesis, properties, and multifunctional applications, *Progress in Polymer Science*, 149, 101774.
28. Conrad, J.H., 2008, The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(32), p. 323202.
29. Ambrosi, A., Chua, C.K., Khezri, B., Sofer, Z., Webster, R.D., Pumera, M., 2012, Chemically reduced graphene contains inherent metallic impurities present in parent natural and synthetic graphite, *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 109(32), pp. 12899.
30. Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., Dimiev, A., Price, B.K., Tour, J.M., 2009, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nano-ribbons, *Nature*, 458, pp. 872.
31. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y.K., Boland, J. J., Coleman, J.N., 2008, High yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnology*, 3, pp. 563.
32. Zhou, X.J., Zhang, Y., Wang, C., Wu, X., Yang, Y., Zheng, B., Zhang, H., Wang, H., Chen, X., 2012, Photo-Fenton reaction of graphene: A new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage, *ACS Nano*, 6(8), pp 6592–6599.

33. Wu, C.Y., Wang, C., Han, T., Zhou, L., Chen, J., Du, D., Song, Y., Lin, Y., 2013, Insight into the cellular internalization and cytotoxicity of graphene quantum dots, *Advanced Healthcare Materials*, 2(12), pp 1613–1619.
34. Zhou, S., Xu, H., Gan, W., Yuan, Q., 2016, Graphene quantum dots: Recent progress in preparation and fluorescence sensing application, *RSC Advances*, 6(112), pp 110775–110788.
35. Chan, W.C.W., Bhatia, S.N., 2004, Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots, *Nano Letters*, 4(1), pp 11–18.
36. Shen, J., Zhang, Y., Yang, X., Li, C., 2012, Graphene quantum dots: Emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices, *Chemical Communications*, 48, pp 3686–3699.
37. Ran, X., Sun, H., Pu, F., Ren, J., Qu, X., 2013, Ag nanoparticle-decorated graphene quantum dots for label-free, rapid and sensitive detection of Ag and biothiols, *Chemical Communications*, 49(11), pp 1079–1081.
38. Gupta, V., Chaudhary, N., Srivastava, R., Sharma, G.D., Bhatnagar, M., R.K., 2011, Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices, *Journal of the American Chemical Society*, 133(26), pp 9960–9963.
39. Sun, H., Ji, H., Ju, E., Guan, Y., Ren, J., Qu, X., 2015, Synthesis of fluorinated and nonfluorinated graphene quantum dots through a new top-down strategy for long-time cellular imaging, *Chemistry – A European Journal*, 21(9), pp 3791–3797.
40. Tang, D., Liu, J., Yan, X., Kong, L., 2016, The graphene oxide-derived graphene quantum dots with different photoluminescence properties and peroxidase-like catalytic activity, *RSC Advances*, 6, pp 50609–50617.
41. Ge, J., Jia, Q., Liu, W., Guo, L., Liu, Q., Lan, M., Zhang, H., Meng, X., Wang, P., Niu, G., Huang, X., Chen, X., 2015, Red-emissive carbon dots for fluorescent, photoacoustic, and thermal theranostics in living mice, *Advanced Materials*, 27(28), pp 4169–4177.
42. Ge, J., Lan, M., Zhou, B., Liu, W., Guo, L., Wang, H., Jia, Q., Niu, G., Huang, X., Zhou, H., Meng, X., Wang, P., Zhu, M., Chen, X., 2014, A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation, *Nature Communications*, 5, article 4596.

43. Hu, S., Song, L., Xu, Z., Yan, J., Zhang, L., Wang, S., 2016, Graphene quantum dots-decorated mesoporous silica nanoparticles for high aspirin loading capacity and its pH-triggered release, *Analytical Methods*, 8(12), pp 2561–2567.
44. Liu, W.-W., Fang, Y.-Q., Yang, X.-B., Zheng, J., Wang, K., Long, Y.-Z., Yan, X.-B., 2013, Superior micro supercapacitors based on graphene quantum dots, *Advanced Functional Materials*, 23(33), pp 4111–4122.
45. Qu, D., Zheng, M., Du, P., Zhu, D., Li, D., Xie, Z., Sun, Z., 2013, Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalyst, *Nanoscale*, 5(24), pp 12272–12277.
46. Wu, J., Ma, S., Sun, J., Gold, J.I., Tiwary, C., Kim, B., Zhu, L., Chopra, N., Shen, Z., Yu, Y., Luo, D., Vojvodic, A., Jiang, Z., Wang, H., Dai, L., 2016, A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates, *Nature Communications*, 7, article 13869.
47. Wang, Y., Hu, A., 2014, Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications, *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), pp 6921–6939.
48. Jain, S., Ghosh, S.M., 2018, An insight into electronic and optical properties of multilayer graphene quantum dots synthesized by hydrothermal approach, *Synthetic Metals*, 239, pp 36–42.
49. Kumar, K., Tiwari, M., Ghosh, R.B., Srivastava, R., 2017, Graphene quantum dots for cell proliferation, nucleus imaging, and photoluminescent sensing applications, *Scientific Reports*, 7, article 15858.
50. Xu, W., Tian, F., Wang, W., Chen, J., Ren, S., Zhang, Y., Lu, Y., 2013, Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro and in vivo imaging and sensing, *Journal of Materials Chemistry C*, 1(31), pp 4676–4684.
51. Patel, R., Singh, A., 2023, Recent advances in vanadium-doped TiO₂ photocatalysts for visible-light-driven environmental remediation, *Journal of Alloys and Compounds*, 960, 170883.

52. Zhang, Y., Liu, H., Xu, Y.-J., 2024, Recent progress in TiO₂/graphene nanocomposite photocatalysts for environmental and energy applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 340, 123872.
53. Wang, S., Sun, H., Tan, H., Zhong, Y., Ang, H.M., Tade, M.O., Wang, S., 2015, Fullerene C70-TiO₂ hybrids with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(42), pp 21090–21098.
54. Zhou, K., Zhu, Y., Yang, X., Jiang, X., Li, C., 2011, Preparation of graphene–TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity, *New Journal of Chemistry*, 35(2), pp 353–359.
55. Chen, H., Zhang, X., 2023, Advances in TiO₂-carbon composite photocatalysts for environmental purification and energy conversion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 329, 122556.
56. Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y., Li, J., 2010, P25-graphene composite as a high performance photocatalyst, *ACS Nano*, 4(1), pp 380–386.
57. Xiang, Q., Yu, J., Jaroniec, M., 2011, Enhanced photocatalytic H₂-production activity of graphene-modified titania nanosheets, *Nanoscale*, 3(9), pp 3670–3678.
58. Fan, W., Lai, Q., Zhang, Q., Wang, Y., 2011, Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution, *Journal of Physical Chemistry C*, 115(21), pp 10694–10701.
59. Awasthi, R., Singh, S., 2024, C-doped TiO₂ nanostructures for enhanced photocatalytic and energy applications: A comprehensive review, *Journal of Alloys and Compounds*, 963, 171120.
60. Liu, B., Shioyama, H., Akita, T., Xu, Q., 2012, Highly dispersive {001} facets-exposed nanocrystalline TiO₂ on high quality graphene as a high performance photocatalyst, *Journal of Materials Chemistry*, 22(15), pp 7484–7491.
61. Lee, J.S., You, K.H., Park, C.B., 2012, Highly photoactive, low bandgap TiO₂ nanoparticles wrapped by graphene, *Advanced Materials*, 24(8), pp 1084–1088.
62. Zhang, Y., Tang, Z.-R., Fu, X., Xu, Y.-J., 2010, TiO₂–graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile

- aromatic pollutant: Is TiO₂-graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials?, *ACS Nano*, 4(12), pp 7303–7314.
63. Liang, Y., Wang, H., Dai, H., 2010, TiO₂ nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials, *Nano Research*, 3(10), pp 701–705.
 64. Chen, C., Cai, W., Long, M., Zhou, B., Wu, Y., Wu, D., Feng, Y., 2010, Synthesis of visible-light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction, *ACS Nano*, 4(11), pp 6425–6432.
 65. Wang, D., Choi, D., Li, J., Yang, Z.G., Nie, Z., Kou, R., Hu, D., Wang, C., Saraf, L.V., Zhang, J., Aksay, I.A., Liu, J., 2009, Self-assembled TiO₂-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion, *ACS Nano*, 3(4), pp 907–914.
 66. Zhang, Q., Wang, W., Goebel, J., Yin, Y., 2011, Structure and photocatalytic properties of TiO₂-graphene oxide intercalated composite, *Chinese Science Bulletin*, 56(3), pp 331–339.
 67. Liu, X., Ma, R., Yu, Y., Liu, S., Yan, X., 2011, Microwave-assisted synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide composites for the photocatalytic reduction of Cr(VI), *RSC Advances*, 1(7), pp 1245–1249.
 68. Williams, G., et al., (2008), "TiO₂-Graphen Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphen Oxide", *ACS. Nano.*, 2(7), pp 1487-1491.
 69. Akhavan, O., Abdolahad, M., Abdi, Y., Mohajerzadeh, S., 2010, Photodegradation of graphene oxide sheets by TiO₂ nanoparticles after a photocatalytic reduction, *Journal of Physical Chemistry C*, 114(30), pp 12955–12959.
 70. Bell, N.J., Ng, Y.H., Du, A., Coster, H., Smith, S.C., Amal, R., 2011, Understanding the enhancement in photoelectrochemical properties of photocatalytically prepared TiO₂-reduced graphene oxide composite, *Journal of Physical Chemistry C*, 115(13), pp 6004–6009.
 71. Liu, S., Yu, B., Zhang, H., Liu, J., Luo, X., Lu, T., 2012, Unique photocatalytic oxidation reactivity and selectivity of TiO₂-graphene nanocomposites, *Nanoscale*, 4(10), pp 3193.

72. Wang, W., Jiang, P., Song, C., Liu, X., Wu, H., 2012, Enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro/mesoporous TiO₂–graphene composites for photodegradation of acetone in air, *Applied Catalysis B: Environmental*, 119–120, pp 109–116.
73. Štengl, V., Popelková, D., Vlčková, Z., 2011, TiO₂–graphene nanocomposite as high performance photocatalysts, *Journal of Physical Chemistry C*, 115(51), pp 25209–25218.
74. Jiang, B., Zheng, J., Zhao, Y., Li, H., Yuan, X., Zhang, J., Wang, H., 2011, Enhanced photocatalytic activity and electron transfer mechanisms of graphene/TiO₂ with exposed {001} facets, *Journal of Physical Chemistry C*, 115(48), pp 23718–23725.
75. Zhang, X.-Y., Li, H.-P., Cui, X.-L., Lin, Y., 2010, Graphene/TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting, *Journal of Materials Chemistry*, 20(14), pp 2801–2806.
76. Chen, Y., Wang, D., Liu, H., Li, J., Zhang, H., 2020, Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO₂-based composites under visible light: Effect of dye concentration and light intensity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 386, 112099.
77. Nguyen, V.H., Nguyen, D.L., Tran, Q.T., 2021, Visible-light photocatalytic degradation of methylene blue by GQDs/TiO₂ nanocomposites: Influence of dye concentration and catalyst dosage, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 59(4), pp 421–428.
78. Tompsett, G.A., Bowmaker, G.A., Cooney, R.P., Metson, J.B., Rodgers, K.A., Seakins, J.M., 1995, The Raman spectrum of brookite, TiO₂ (Pbca, Z = 8), *Journal of Raman Spectroscopy*, 26(1), pp 57–62.
79. Van Thanh, D., Lee, Y.H., Kwon, J., Choi, W., 2014, Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets, *RSC Advances*, 4(14), pp 6946–6949.
80. Li, Z., Yu, J., 2024, Strategies to enhance photonic and quantum efficiency in TiO₂-based photocatalysts under visible light, *Advanced Functional Materials*, 34(12), 2401458.

81. Wang, H., Sun, K., Tao, S., Wang, L., He, D., Zhang, Y., Liu, Y., Zhong, J., 2015, Near-infrared- and visible-light-enhanced metal-free catalytic degradation of organic pollutants over carbon-dot-based carbocatalysts synthesized from biomass, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(50), pp 27703–27712.
82. Zhao, L., et al., 2023, Recent advances in graphene dispersion and stabilization: Mechanisms, surfactants, and applications, *Carbon*, 205, 119382
83. Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulović, V., Dresselhaus, M.S., Kong, J., 2009, Large-area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Letters*, 9, pp 30–35.
84. Nguyen, V.T., Le, H.D., Nguyen, V.C., Ngo, T.T.T., Le, D.Q., Nguyen, X.N., Phan, N.M., 2013, Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4, article 035012.
85. Valcheva, E., Kirilov, K., Bundaleska, N., Dias, A., Felizardo, E., Abrashev, M., Tatarova, E., 2023, Low temperature electrical transport in microwave plasma fabricated free-standing graphene and N-graphene sheets, *Materials Research Express*, 10, article 025602.
86. Kunc, J., Rejhon, M., 2020, Raman 2D peak line shape in epigraphene on SiC, *Applied Sciences*, 10, article 2354.
87. Bleu, Y., Bourquard, F., Loir, A.S., Barnier, V., Garrelie, F., Donnet, C., 2019, Raman study of the substrate influence on graphene synthesis using a solid carbon source via rapid thermal annealing, *Journal of Raman Spectroscopy*, 50, pp 1630–1641.
88. Cançado, L.G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y.A., Mizusaki, H., Pimenta, M.A., 2006, General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 88, article 163106.
89. Chen, J.H., Cullen, W.G., Jang, C., Fuhrer, M.S., Williams, E.D., 2009, Defect scattering in graphene, *Physical Review Letters*, 102, article 236805.

90. Saini, P., Sharma, R., Chadha, N., 2017, Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 55, pp 625–629.
91. Cançado, L.G., Jorio, A., Ferreira, E.M., Stavale, F., Achete, C.A., Capaz, R.B., Ferrari, A.C., 2011, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Letters*, 11, pp 3190–3196.
92. Li, Z., Deng, L., Kinloch, I.A., Young, R.J., 2023, Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres, *Progress in Materials Science*, 135, article 101089.
93. Li, H., Gürbüz, E., Haldar, S., Hussain, T., Zheng, X., Ye, X., Leifer, K., 2023, Observation of defect density dependent elastic modulus of graphene, *Applied Physics Letters*, 123, article 053102.
94. Calderon-Ayala, G., Cortez-Valadez, M., Acosta-Elías, M., Mani-Gonzalez, P.G., Zayas, M.E., Castillo, S.J., Flores-Acosta, M., 2019, Graphite to graphene: Green synthesis using *Opuntia ficus-indica*, *Journal of Electronic Materials*, 48, pp 1553–1561.
95. Wang, Y., Li, X., 2023, Recent advances in reduction strategies of graphene oxide: From chemical to green approaches, *Carbon*, 210, 119726.
96. Gao, Y., Masuda, Y., Okubo, T., Yamaguchi, Y., Koumoto, K., 2003, Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution, *Journal of Materials Chemistry*, 13(3), pp 608–613.
97. Zhou, W., Liu, H., Liu, D., Du, G., Zhang, J., Chen, S., 2014, Novel multi-layer cross-linked TiO₂/C nanosheets and their photocatalytic properties, *New Journal of Chemistry*, 38(4), pp 1647–1654.
98. Jeong, H.K., Jin, M.H., So, K.P., Lim, S.C., Lee, Y.H., 2009, Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(6), article 065418.
99. Sakthivel, S., Kisch, H., 2003, Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angewandte Chemie International Edition*, 42(40), pp 4908–4911.

100. Liu, Y., et al., 2023, Charge transfer and fluorescence modulation in TiO₂/GQDs nanohybrids under visible light, *Carbon*, 204, 118396.
101. Dong, Y., Shao, J., Chen, C., Li, H., Wang, R., Chi, Y., Lin, X., Chen, G., 2012, Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid, *Carbon*, 50(12), pp 4738–4743.
102. Wenderich, K., Mul, G., 2016, Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: A review, *Chemical Reviews*, 116, pp 14587–14619.
103. Gupta, B.K., Kedawat, G., Agrawal, Y., Dwivedi, J., Dhawan, S.K., 2015, A novel strategy to enhance ultraviolet light driven photocatalysis from graphene quantum dots infilled TiO₂ nanotube arrays, *RSC Advances*, 5, pp 10623–10631.
104. Peter, I.J., Rajamanickam, N., Vijaya, S., Anandan, S., Ramachandran, K., Nithiananthi, P., 2019, TiO₂/graphene quantum dots core–shell based photoanodes with TTIP treatment – a perspective way of enhancing the short circuit current, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, article 110239. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110239>.
105. Bokare, A., Chinnusamy, S., Erogbogbo, F., 2021. TiO₂-Graphene Quantum Dots Nanocomposites for Photocatalysis in Energy and Biomedical Applications. *Catalysts*, **11**(3), 319. <https://doi.org/10.3390/catal11030319>
106. Zhang, W., Zhang, L., Wang, X., 2021, Graphene quantum dots/TiO₂ nanocomposites for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 404, 112877.
107. Nguyen, T.T.H., Pham, H.T., Tran, D.L., 2023, Enhanced photocatalytic activity of nitrogen-doped graphene quantum dots/TiO₂ composites for dye degradation under visible light irradiation, *Vietnam Journal of Chemistry*, 61(2), pp 155–162.
108. Liu, Y., Xiao, Y., Wu, T., Li, J., Liu, X., Li, R., 2021, Graphene quantum dots modified TiO₂ nanotube arrays with enhanced visible-light-driven

photocatalytic activity and reusability, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104960.

109. Khan, M.S., Riaz, N., Shaikh, A.J., Shah, J.A., Hussain, J., Irshad, M., Awan, M.S., Syed, A., Kallerhoff, J., Arshad, M., Bilal, M., 2021, Graphene quantum dot and iron co-doped TiO₂ photocatalysts: Synthesis, performance evaluation and phytotoxicity studies, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 226, 112855.