

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Thị Quỳnh Anh

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU XÚC TÁC
QUANG HÓA TiO_2 BIẾN TÍNH MANG TRÊN
AEROGEL CACBON ĐỂ XỬ LÝ PHẨM MÀU DB71
TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Chuyên ngành: Hóa Môi trường

Mã số: 9440112.05

DỰ THẢO TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI - 2023

Công trình được hoàn thành tại :

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

GS. TS. Nguyễn Văn Nội

TS. Nguyễn Hữu Vân

Phản biện 1:.....

Phản biện 2:.....

Phản biện 3:.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia
chấm luận án tiến sĩ họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên –
ĐHQGHN vào hồi giờ ngày tháng năm 2023

Có thể tìm thấy luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam

- Trung tâm Thư viện và Tri thức số - Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Ô nhiễm môi trường nước đã và đang trở thành một vấn đề ngày càng được quan tâm trên thế giới và Việt Nam. Các loại chất gây ô nhiễm khác nhau, chủ yếu thải ra từ các hoạt động công nghiệp và nông nghiệp, góp phần đáng kể vào ô nhiễm nước. Một trong những nguyên nhân chính gây ô nhiễm nước là việc thải ra các chất thải phẩm màu chưa được xử lý. Đặc biệt, nước thải của một số ngành công nghiệp dệt nhuộm có chứa những phẩm màu như Methylene Blue (MB), methyl orange (MO), rhodamine B (RhB) và Direct Blue 71(DB-71)...v.v, đều là những chất độc hại, gây hại cho cả môi trường và sức khỏe con người.

Phẩm màu nói chung và DB71 nói riêng đều rất khó bị phân hủy sinh học, do cấu trúc bền vững và sự có mặt của vòng thơm. Do vậy, việc nghiên cứu xử lý triệt để phẩm màu trong nước bị ô nhiễm luôn là mối quan tâm hàng đầu của mỗi quốc gia và đặc biệt có ý nghĩa quan trọng đối với cuộc sống hiện tại và tương lai của loài người.

Một trong những phương pháp triển vọng gần đây thường được áp dụng để xử lý nước thải là quá trình xúc tác dị thể sử dụng chất xúc tác bán dẫn TiO_2 , ZnO , CdS ,... để phân hủy các chất hữu cơ bền vững. Tuy nhiên, các ứng dụng của TiO_2 bị hạn chế bởi nhược điểm do sự hấp thụ quang của TiO_2 ở vùng phổ tử ngoại (UV). TiO_2 có độ rộng năng lượng vùng cấm lớn (3,2 eV) và tốc độ tái kết hợp nhanh chóng của cặp electron và lỗ trống quang sinh, điều này làm giảm đáng kể hiệu quả quang xúc tác và hạn chế ứng dụng thực tế của nó. Do đó, với mục đích nâng cao hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 trong vùng khả kiến ngày nay các nhà khoa học đã nghiên cứu sử dụng kỹ thuật pha tạp hay biến tính bởi một số ion kim loại hoặc phi kim vào mạng tinh thể TiO_2 ; hoặc ghép nối với chất bán dẫn khác; hoặc kết hợp với vật liệu xúc tác khác...

Xuất phát từ nhu cầu thực tiễn, luận án tập trung vào “Nghiên

cứu chế tạo vật liệu xúc tác quang hóa TiO₂ biến tính mang trên aerogel cacbon để xử lý phẩm màu DB71 trong môi trường nước”

2. Mục đích của đề tài

Tổng hợp vật liệu tổ hợp TiO₂-PAA-GO có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng khả kiến

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu:

- Vật liệu tổ hợp TiO₂-PAA-GO;

- Phẩm màu DB71.

Phạm vi nghiên cứu:

- Vật liệu TiO₂-PAA-GO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt

- Đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO₂-PAA-GO đã tổng hợp thông qua phản ứng phân hủy DB71 với nguồn sáng kích thích là ánh sáng khả kiến ở quy mô phòng thí nghiệm.

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

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu TiO₂-PAA-GO với sự kết hợp TiO₂ và GO sử dụng PAA làm liên kết ngang ứng dụng quang hóa các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Đề tài chứng minh được hiệu quả xúc tác quang thông qua quá trình xử lý phẩm màu DB71 trong môi trường nước nhằm nâng cao hoạt tính xúc tác quang của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến và có triển vọng ứng dụng trong thực tiễn.

5. Những đóng góp mới của luận án

- Nghiên cứu đã sử dụng PAA làm chất liên kết ngang trong quá trình tổng hợp vật liệu TiO₂-PAA-GO tạo cấu trúc bền vững, dễ tái chế và ứng dụng hiệu quả trong quá trình xử lý phẩm màu có nguồn gốc khó phân hủy gây ô nhiễm môi trường.

- Nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu xúc tác quang dựa vào sự kết hợp TiO₂ với các vật liệu có nguồn gốc từ graphene trên cơ sở cải thiện hoạt tính quang xúc tác (bằng cách giảm sự tái tổ hợp giữa

các điện tử và lỗ trống quang sinh) trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả đạt được này sẽ gia tăng việc ứng dụng hệ vật liệu tổ hợp TiO_2 -PAA-GO có năng lượng vùng cấm hẹp, hạn chế tốt nhất sự tái kết hợp cặp điện tử và lỗ trống quang sinh, tăng cường sự chuyển điện tích, nâng cao hoạt tính quang xúc tác trong quá trình phân hủy DB71.

- Tối ưu hóa quy trình tổng hợp vật liệu TiO_2 -PAA-GO ứng dụng xử lý DB71 theo hướng kinh tế, xanh và bền vững. Kết quả của đề tài đóng góp cho việc nâng cao chất lượng cuộc sống cho người dân do giải quyết được vấn đề ô nhiễm môi trường.

NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. TỔNG QUAN VỀ Ô NHIỄM NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

Ngành dệt nhuộm đã đóng góp một phần không nhỏ vào nền kinh tế Việt Nam và góp phần giải quyết vấn đề thất nghiệp trong xã hội. Tuy nhiên, ngành dệt nhuộm cũng có tác động tiêu cực đến môi trường nhất là nước thải ở công đoạn nấu, tẩy và nhuộm. Nước thải ngành dệt nhuộm ở Việt Nam có đặc trưng pH, nhiệt độ, COD cao và độ màu tương đối cao, gây nhiều khó khăn cho môi trường. Trong đó phải kể đến phẩm màu DB71 là một trong những loại phẩm màu họ azo, khó bị phân hủy sinh học, do cấu trúc bền vững và sự có mặt của vòng thơm. Công thức hóa học của DB71 là $\text{C}_{40}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}_4$, khối lượng phân tử mol 1029,87 g/mol. DB71 tổng hợp bao gồm các bốn nhóm azo (-N=N-), bốn vòng naphthalene và 1 nhóm sulfonate, dạng tinh thể, màu xanh, dễ hòa tan trong nước, cồn. Việc ô nhiễm phẩm màu DB71 trong nước cũng có thể gây hại cho sức khỏe con người do phẩm màu DB71 có thể thông qua da thẩm thấu vào cơ thể và khi tích đủ nồng độ trong cơ thể người DB71 sẽ phá hủy nội tạng như gan, thận,...gây ung thư. Do đó, tìm ra những phương pháp hiệu quả để xử lý các chất ô nhiễm như phẩm màu trong nguồn nước thải đang là vấn đề cấp thiết hiện nay

1.2. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG

Trong các phương pháp đã được nghiên cứu và áp dụng để xử lý ô nhiễm phẩm màu trong môi trường nước, phương pháp sử dụng vật liệu xúc tác quang là phương pháp tiên tiến và thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học [25-29]. Những năm gần đây, nhiều vật liệu xúc tác quang như TiO_2 , ZnO , CdS , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, CuWO_4 , BiVO_4 ,... được biết đến như những chất xúc tác tiềm năng cho phản ứng oxi hóa chất hữu cơ trong vùng ánh sáng khả kiến [25-30]. Cơ chế của xúc tác quang như sau: khi được kích thích bởi một nguồn sáng có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm thì vật liệu xúc tác quang sẽ sinh ra các điện tử và lỗ trống. Các điện tử sinh ra cư trú trên vùng dẫn, còn các lỗ trống sẽ cư trú ở vùng hóa trị của vật liệu. Sau đó, các điện tử và lỗ trống quang sinh sẽ di chuyển đến bề mặt của vật liệu xúc tác, tham gia vào quá trình oxi hoá nước tạo thành gốc HO^\bullet và khí O_2 tạo thành O_2^\bullet . Đây là những gốc tự do có khả năng oxi hoá mạnh, sẽ tham gia vào quá trình phân hủy chất hữu cơ.

Các vật liệu xúc tác quang có thể được chia thành hai nhóm chính: nhóm vật liệu truyền thống và nhóm vật liệu xúc tác quang thế hệ mới. Nhóm vật liệu truyền thống nói chung và TiO_2 nói riêng có nhược điểm là năng lượng vùng cấm rộng nên chỉ bị kích hoạt trong vùng bức xạ UV, điều này làm hạn chế hoạt tính xúc tác, khả năng ứng dụng của nhóm vật liệu truyền thống để xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm trong vùng ánh sáng khả kiến.

Để khắc phục các nhược điểm của TiO_2 , việc nghiên cứu và điều chế vật liệu tổ hợp quang xúc tác từ TiO_2 và graphene mới với hiệu suất cao dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy là một trọng tâm mới trong xúc tác quang để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ. Hơn nữa, graphene có thể tạo điều kiện phân tách điện tích và các nhóm chức năng được sử dụng làm chất mang điện tử trong vật liệu tổ hợp dựa trên TiO_2 [39]. Nhờ độ linh động điện tử cao của graphen nên các điện tử từ CB của TiO_2 có thể chuyển sang graphene bằng cơ chế hấp

thụ màu. Các electron có xu hướng di chuyển từ mức Fermi cao hơn xuống thấp hơn để điều chỉnh mức năng lượng nên các điện tử trong CB đi vào các tấm graphene. Cấu trúc liên hợp p hai chiều và phẳng tạo ra cho graphene khả năng dẫn điện tử tuyệt vời, cũng như giúp nó vận chuyển nhanh chóng các hạt tải điện và phân tách hiệu quả các cặp lỗ trống điện tử. Vì vậy, thời gian tồn tại của chất mang điện tích trên chất xúc tác quang được kéo dài, dẫn đến việc tạo ra nhiều gốc HO[•] làm tăng khả năng oxy hóa mạnh đối với sự phân hủy chất ô nhiễm [40].

Tuy nhiên, gốc hydroxyl (•OH) được tạo ra trong quá trình quang xúc tác của vật liệu tổ hợp TiO₂-graphene có thể phản ứng với các vật liệu có cơ sở từ graphene dẫn đến sự phân hủy phá vỡ vật liệu. Các sản phẩm bị phân hủy có nguồn gốc từ graphene sẽ càng thêm gây hại cho môi trường [44-46]. Do vậy, cần phải chọn lựa các vật liệu thân thiện với môi trường khi tổng hợp vật liệu tổ hợp TiO₂-graphene.

1.3. VẬT LIỆU TiO₂, GO, PAA, TiO₂-GO VÀ VẬT LIỆU TiO₂-PAA-GO

TiO₂ được xem là vật liệu bán dẫn vùng cấm rộng (với E_g = 3.2eV). Vật liệu này khi được chế tạo dưới dạng kích thước nano cho thấy nhiều tính chất hóa, lý thú vị và đang rất được quan tâm trong nhiều lĩnh vực ứng dụng khác nhau như lĩnh vực quang xúc tác, trong nghiên cứu chế tạo sensor, các linh kiện điện tử, các linh kiện tích trữ và chuyển hóa năng lượng... [47-48]

TiO₂ anatase đã được sử dụng làm chất xúc tác quang dạng bột trong báo cáo đầu tiên về hoạt tính quang xúc tác để sản xuất hydro. Tuy nhiên, do vùng cấm tương đối rộng (ví dụ: 3,2 eV đối với anatase; 3,0 eV đối với rutile) và tốc độ tái hợp cao của các cặp electron-lỗ trống, hiệu suất quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến và hiệu suất phản ứng lượng tử của quang xúc tác thấp nên TiO₂ hạn chế các ứng dụng thực tế của nó.

Graphene oxit (GO) là một sản phẩm trung gian của quá trình

chế tạo graphene bằng phương pháp hóa học, thu được từ quá trình oxi hóa graphite bởi các chất oxi hóa và axit mạnh. Graphen oxit (GO) là một vật liệu thú vị nhờ có diện tích bề mặt cao, độ dẫn điện tốt, mật độ bề mặt và tính linh động.

GO là một vật liệu đầy hứa hẹn với các đặc tính được cải thiện cho các ứng dụng tiềm năng trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu, bao gồm cả quang xúc tác. Nó có độ rộng vùng cấm trung bình từ 2,2 đến 4 eV khiến nó trở thành chất bán dẫn có dao động từ vùng cực tím (UV) đến vùng khả kiến. Đặc tính này là cơ sở cho các ứng dụng tiềm năng của nó như một chất xúc tác quang, có thể được điều chỉnh bằng cách đưa vào một mức oxy hóa thích hợp[59]. Ngoài ra, GO có cấu trúc xấp xỉ nên hấp phụ tốt chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải, đặc biệt là đối với các loại dầu, các dung môi hữu cơ, phẩm màu, hợp chất phenol và thuốc trừ sâu.

Hydrogel PAA chứa các nhóm chức có khả năng tạo phức, tạo liên kết ngang với nhiều polyme khác nhau như hydrogel của rolidon-axit acrylic), poly(2- acrylamidoglycolic axit), poly(acrylamit-co-axit maleic)... Những hydrogel này có cấu trúc mạng lưới 3 chiều chứa các nhóm chức ưa nước và những copolyme như poly(axit acrylic-coacrylamit) không tan trong nước nhưng có thể hấp thụ và giữ một lượng nước lớn đồng thời khi tạo liên kết ngang PAA gây ra những ảnh hưởng đáng kể đến hình thái, độ ổn định nhiệt, độ bền kéo, ổn định cấu trúc, bền cơ học. Vì vậy, từ lâu PAA đã được sử dụng để hấp phụ, làm giàu, tách loại và thu hồi các ion kim loại từ các dung dịch nước khác nhau và ngày càng được nhiều tác giả quan tâm nghiên cứu.

PAA và dẫn xuất có nhiều tính chất vật lý và hóa học làm cho chúng có nhiều ứng dụng. Sự khác nhau về tính ưa nước, độ cứng, độ bền, độ bám dính, khả năng nhạy pH và có thể tạo liên kết tốt là cơ sở cho những ứng dụng rộng rãi.

Gần đây, vật liệu tổ hợp TiO_2 -GO với sự có mặt của các chất liên kết ngang như cellulose, cyclodextrin... để hình thành cấu

trúc dạng khối 3D như hydrogel được tổng hợp và ứng dụng cho xử lý chất ô nhiễm hữu cơ [108-111]. Tuy nhiên, hiện nay cũng chưa tìm thấy những công bố trong và ngoài nước về nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp nào kết hợp vật liệu TiO_2 với GO sử dụng PAA làm chất liên kết ngang đặc biệt là ứng dụng vật liệu này trong xử lý phẩm màu DB71 trong môi trường nước.

Trong luận án này, vật liệu tổ hợp TiO_2 -PAA-GO với sự có mặt của chất liên kết ngang poly(axrylic axit) (PAA) đã được nghiên cứu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Khi sử dụng PAA chất liên kết ngang sẽ giúp vật liệu có những ưu điểm: i) PAA có độ bền, độ bám dính và chứa nhiều nhóm hydroxyl với tính linh động cao có khả năng tạo liên kết tốt với graphen oxit giúp tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến; ii) PAA là một polyme ưa nước đã được ứng dụng rộng rãi làm vật liệu sinh học, vận chuyển thuốc vì tính chất cơ học tuyệt vời, khả năng tương thích sinh học và không độc hại của nó. Vật liệu TiO_2 -GO có tính kỵ nước, khó hòa tan trong môi trường nước vì vậy khi sử dụng PAA vật liệu thu được TiO_2 -PAA-GO có tính thấm nước làm tăng quá trình xử lý phẩm màu hữu cơ trong môi trường nước, iii) PAA được sử dụng rộng rãi làm vật liệu nhạy với độ pH do có các nhóm cacboxylic. PAA có thể trương hoặc co lại nhạy cảm với độ pH tùy thuộc vào độ pH do sự thay đổi hàm lượng anion carboxylat do vậy tăng hoạt tính xúc tác trong pH thích hợp.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ VÀ DỤNG CỤ

Các hoá chất sử dụng đều đạt độ tinh khiết phân tích, có nguồn gốc từ Sigma – Aldrich bao gồm: Tinh thể KMnO_4 99.5%, dung dịch H_2SO_4 96%, dung dịch H_3PO_4 85%, dung dịch H_2O_2 30%, dung dịch HCl 35%, graphit dạng bột, màu đen, hàm lượng C > 99%, titanium (IV) isopropoxide (TIOT) $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ độ tinh khiết > 99% ; M =

284,25 g/mol; $d = 0,96$ g/ml, ethanol C_2H_5OH 99%; $d = 0,789$ g/ml, polyacid acrylic có $M \sim 145000$ (PAA) hàm lượng 65% trong nước, direct Blue 71 (DB71) hàm lượng 50%.

2.2. TỔNG HỢP VẬT LIỆU

2.2.1. Tổng hợp vật liệu GO bằng phương pháp Tours

2.2.2. Tổng hợp vật liệu TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt

2.2.3. Tổng hợp vật liệu TiO_2 -GO bằng phương pháp thủy nhiệt

2.2.4. Tổng hợp vật liệu TiO_2 -PAA-GO bằng phương pháp thủy nhiệt

2.3. ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU TiO_2 -PAA-GO

2.3.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của DB71

2.3.2. Quá trình phân hủy DB71 trong môi trường nước bằng vật liệu xúc tác quang TiO_2 -PAA-GO

2.3.3. Khảo sát vai trò các gốc hoạt động trong quá trình quang phân hủy các chất hữu cơ bằng vật liệu TiO_2 -PAA-GO

2.3.4. Khảo sát động học phản ứng quang xúc tác phân hủy phẩm màu DB71 trong môi trường nước.

2.3.5. Khảo sát quá trình tái sinh của vật liệu TiO_2 -PAA-GO

2.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU

2.4.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

2.4.2. Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR

2.4.3. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua có độ phân giải cao (HRTEM)

2.4.4. Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM

2.4.5. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

2.4.6. Phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis

2.4.7. Phương pháp quang điện tử tia X (XPS)

2.4.8. Phương pháp phổ Raman

2.4.9. Phương pháp phổ huỳnh quang (PL)

2.4.10. Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

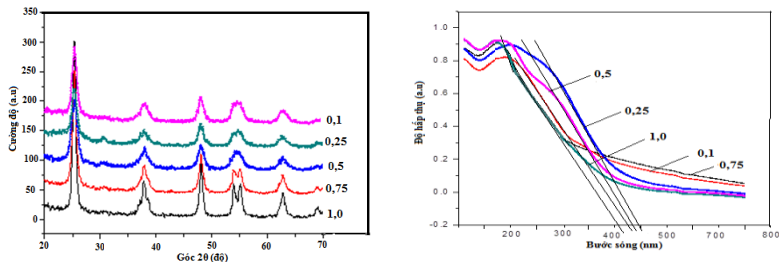
- 2.4.11. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nito (BET)
- 2.4.12. Phương pháp đo tổng trở (EIS)
- 2.4.13. Phương pháp xác định hàm lượng DB71
- 2.4.14. Xác định hàm lượng chất hữu cơ trong mẫu bằng phương pháp đo TOC
- 2.4.15. Xác định đặc tính ưa nước của vật liệu TiO₂-PAA-GO

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU TiO₂-PAA-GO

3.1.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ phần trăm trọng lượng PAA:GO đến đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO_{2(1,0)}-PAA_x-GO_(1,0) -180-6

Các đặc trưng về thành phần, cấu trúc của các vật liệu TiO_{2(1,0)}-PAA_x-GO_(1,0) -180-6 (x= 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 và 1,0) được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và phổ UV-Vis-DRS.



Hình 3.1. Giảm đồ XRD và phổ UV-Vis của TiO_{2(1,0)}-PAA_x-GO_(1,0)-180-6

Bảng 3.1: Ảnh hưởng của tỷ lệ TiO₂:GO đến bước sóng hấp thụ và năng lượng vùng cấm, kích thước tinh thể và hiệu suất xử lý DB71

TiO _{2(1,0)} -PAA _x -GO _(1,0) -180-6	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0
Bước sóng hấp thụ λ (nm)	420	445	442	432	422
Kích thước tinh thể (nm)	5,1	5,2	5,5	6,6	7,0

Năng lượng vùng cấm (eV)	3,05	2,84	2,89	2,92	2,99
Hiệu suất xử lý DB71 (%)	60,08	98,01	89,01	77,01	63,15

Từ Hình 3.1 và bảng 3.1 cho thấy, tất cả các mẫu đều xuất hiện pic nhiễu xạ tại các vị trí $2\theta = 25,29^\circ; 38,51^\circ; 48,00^\circ; 53,89^\circ; 53,92^\circ$ và $62,51^\circ$ lần lượt ứng với các mặt (101), (004), (200), (105), (211), và (204) là các nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase trong tinh thể TiO_2 với kích thước tinh thể khoảng 5-7 nm.

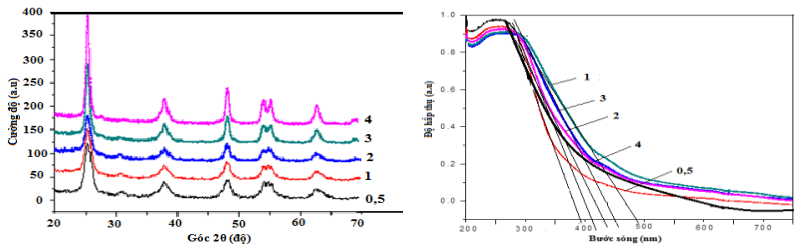
Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu $\text{TiO}_{2(1,0)}\text{-PAA}_x\text{-GO}_{(1,0)}\text{-180-6}$ giảm so với giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu TiO_2 . Việc thay đổi giá trị năng lượng vùng cấm, cho phép bước đầu dự đoán, các vật liệu lai ghép sẽ có hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy nhờ sự xúc tác hiệp trợ của cả hai hợp phần TiO_2 và GO với sự có mặt của PAA. Vì vậy, việc thêm PAA và GO kết hợp với TiO_2 nhằm mục đích hạ thấp năng lượng vùng cấm, kéo dài sự hấp thụ ánh sáng của $\text{TiO}_{2(1,0)}\text{-PAA}_x\text{-GO}_{(1,0)}\text{-180-6}$ về vùng khả kiến. Từ bảng 3.1 cho thấy, hiệu suất xử lý của tất cả các mẫu vật liệu $\text{TiO}_{2(1,0)}\text{-PAA}_x\text{-GO}_{(1,0)}\text{-180-6}$ đều có hiệu suất xử lý cao đối với DB71 trong môi trường nước trong vùng ánh sáng khả kiến và tỷ lệ $x = 0,25$ cho hiệu suất xử lý DB71 cao nhất 98,01%.

3.1.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng $\text{TiO}_2\text{:GO}$ đến đặc trưng cấu trúc và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu $\text{TiO}_{2(y)}\text{-PAA}_{0,25}\text{-GO}_{(1,0)}\text{-180-6}$
 Các đặc trưng về thành phần, cấu trúc, khả năng hấp phụ quang của các vật liệu $\text{TiO}_{2(y)}\text{-PAA}_{0,25}\text{-GO}_{(1,0)}\text{-180-6}$ ($y = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0$) được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và phổ UV-Vis.

Bảng 3.4: Ảnh hưởng của tỷ lệ $\text{TiO}_2\text{:GO}$ đến bước sóng hấp thụ và năng lượng vùng cấm, kích thước tinh thể và hiệu suất xử lý DB71

Tỉ lệ $\text{TiO}_2\text{:GO}$	0.5	1	2	3	4
Bước sóng hấp thụ λ (nm)	450	445	435	430	398
Kích thước tinh thể (nm)	5.0	5,2	5,6	6,3	7,0
Năng lượng vùng cấm (eV)	2,84	2,84	2,91	2,93	3,02

Hiệu suất xử lí DB71 (%)	60,08	98,01	78,07	88,05	66,45
--------------------------	-------	--------------	-------	-------	-------



Hình 3.8. Giải đồ XRD và phổ UV-Vis của $TiO_{2(y)}-PAA_{0,25}-GO_{(1,0)} - 180-6$

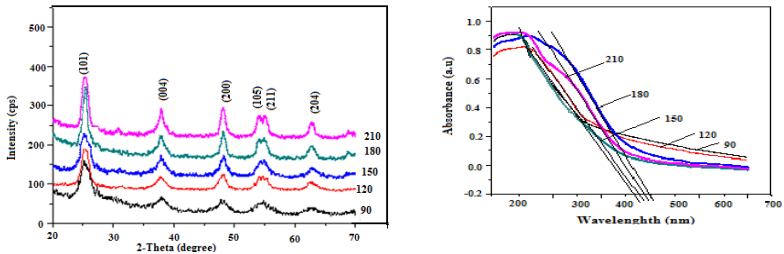
Phổ XRD Hình 3.8 cho thấy, với các tỷ lệ TiO_2 : GO khác nhau đều không ảnh hưởng đến thành phần pha của TiO_2 -PAA-GO, tất cả các mẫu thu được đều ở dạng pha anatase. Kết quả phổ UV-Vis cũng chỉ ra rằng, với vật liệu TiO_2 -PAA-GO có hàm lượng TiO_2 thấp độ hấp thụ quang của xúc tác mở rộng về phía vùng khả kiến. Năng lượng vùng cấm của TiO_2 không có GO và PAA là 3,3eV. Điều này là do sự hình thành các liên kết Ti-O-C tại bề mặt tiếp xúc của TiO_2 và PAA-GO. Các liên kết Ti-O-C có thể gây ra sự thay đổi mức năng lượng tương tự như ảnh hưởng của sự pha tạp bề mặt của các hạt nano TiO_2 bởi các nguyên tử C. Khi kích thước hạt và hàm lượng TiO_2 tăng lên, ảnh hưởng của các liên kết Ti-O-C trở nên ít rõ rệt hơn. Điều này dẫn đến sự tăng dần và cuối cùng là bão hoà giá trị năng lượng vùng cấm của TiO_2 trong vật liệu TiO_2 -PAA-GO.

3.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

Nhiệt độ thủy nhiệt thay đổi 90°C, 120°C, 150°C, 180°C và 210°C. Kết quả đo nhiễu xạ tia X (XRD) trong hình 3.12.

Từ kết quả giải đồ XRD (Hình 3.5) của các mẫu TiO_2 -PAA-GO ở điều kiện nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau cho thấy tất cả các mẫu đều xuất hiện các pic tại các vị trí $2\theta = 25.36; 37.9; 48.4, 54.3, 55, 62.82$ ứng với các đỉnh (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4) đặc trưng cho TiO_2 dạng anatase. Điều này cho thấy sự hình thành

các hạt anatase trực tiếp từ dung dịch ban đầu thông qua phương pháp thủy nhiệt.



Hình 3.12. Giảm đồ XRD và phổ UV-Vis của các mẫu vật liệu TiO₂-PAA-GO ở nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

Bảng 3.8. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến bước sóng hấp thụ, năng lượng vùng cấm và hiệu suất xử lý DB71

Nhiệt độ thủy nhiệt (t°)	90	120	150	180	210
Bước sóng hấp thụ λ (nm)	418	421	435	445	441
Năng lượng vùng cấm (eV)	3,18	3,06	3,01	2,84	2,80
Kích thước tinh thể (nm)	4,81	5,01	5,13	5,2	5,7
Hiệu suất xử lý DB71 (%)	70,28	72,92	84,34	98,15	49,78

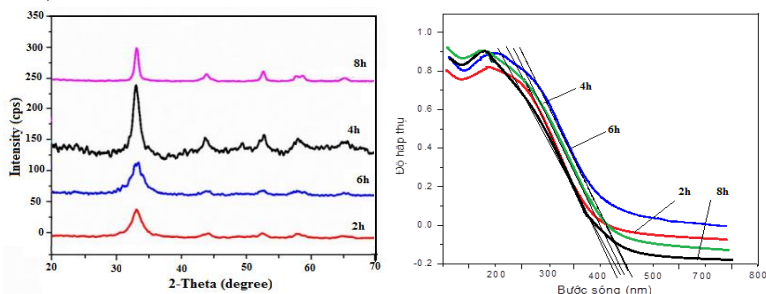
Hiệu suất phân hủy DB71 của xúc tác cũng cho thấy vật liệu được nung ở 180°C thể hiện hoạt tính tốt nhất..Theo chiều tăng nhiệt độ thủy nhiệt, độ tinh thể của TiO₂ tăng, dẫn đến tăng hoạt tính xúc tác. Tuy nhiên, theo một chiều hướng ngược lại, kích thước hạt TiO₂ tăng dần đặc biệt ở 180°C, làm giảm hoạt tính xúc tác của vật liệu. Như vậy, nhiệt độ thủy nhiệt phù hợp là 180°C.

3.1.4. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

Vật liệu thu được đặc trưng bởi giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ UV-Vis trình bày trong Hình 3.16.

Từ kết quả giảm đồ XRD cho thấy hạt TiO₂ được hình thành đơn pha anatase, không xuất hiện pha rutile. Đặc biệt, khi tăng thời gian thủy nhiệt lên 8 giờ, độ rộng bán phổ giảm, đồng nghĩa với kích thước tinh thể TiO₂ tăng. Cùng lúc đó, bán kính hạt TiO₂ trung bình cũng tăng theo thời gian thủy nhiệt, đặc biệt ở thời gian phản ứng 6h

(5,2 nm).



Hình 3.16. Giải đồ XRD và phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu $\text{TiO}_2\text{-PAA-GO}$ tại thời gian thủy nhiệt khác nhau
 Bảng 3.10. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến bước sóng hấp thụ, hiệu suất phân hủy DB71

Thời gian thủy nhiệt (h)	2	4	6	8
Bước sóng hấp thụ λ (nm)	425	431	445	415
Kích thước hạt (nm)	4,7	4,9	5,2	5,5
Hiệu suất phân hủy DB71 (%)	40,5	70,25	98,03	81,7

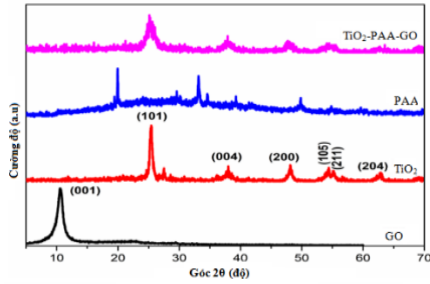
Từ Bảng 3.10 cho thấy, có sự suy giảm của nồng độ DB71 bởi vật liệu $\text{TiO}_2\text{-PAA-GO}$ ở thời gian thủy nhiệt 2h, 4 h, 6h và 8h lần lượt là: 40,5%, 70,25%, 98,03 và 81,7%. Thời gian thủy nhiệt không ảnh hưởng nhiều đến mật độ cũng như sự phân tán của hạt TiO_2 trên nền PAA-GO nhưng ảnh hưởng đến kích thước tinh thể TiO_2 . Hiệu suất phân hủy DB71 của vật liệu ở thời gian 6h gần gấp đôi vật liệu ở thời gian 2h, điều này có thể được giải thích là do ảnh hưởng của kích thước hạt TiO_2 quyết định, nhờ đó mà khả năng phân hủy DB71 của $\text{TiO}_2\text{-PAA-GO}$ tăng từ 2h đến 6h.

3.2. NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU $\text{TiO}_2\text{-PAA-GO}$

3.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Từ Hình 3.18 kết quả giải đồ XRD cho thấy vật liệu $\text{TiO}_2\text{-PAA-GO}$ xuất hiện các pic tại các vị trí $2\theta = 25.36; 37.9; 48.4, 54.3,$

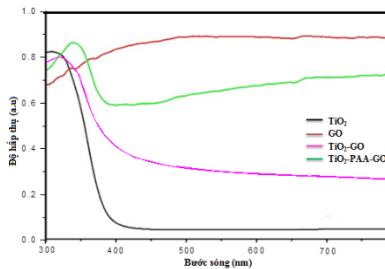
55, 62.82 ứng với các đỉnh (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4) đặc trưng cho TiO₂ dạng anatase. Điều này cho thấy sự hình thành các hạt anatase trực tiếp từ dung dịch ban đầu thông qua phương pháp thủy nhiệt.



Hình 3.18. Giản đồ XRD của vật liệu TiO₂-PAA-GO, PAA, TiO₂ và GO

3.2.2. Phương pháp phổ UV-Vis

Phổ UV-Vis-DRS và năng lượng vùng cấm của các vật liệu GO, TiO₂ và TiO₂-TiO₂-GO, PAA-GO đo trong dải 200–800 nm được thể hiện trong Hình 3.19, Bảng 3.12



Hình 3.19: Phổ UV-Vis của các mẫu GO, TiO₂ TiO₂-GO và TiO₂-PAA-GO

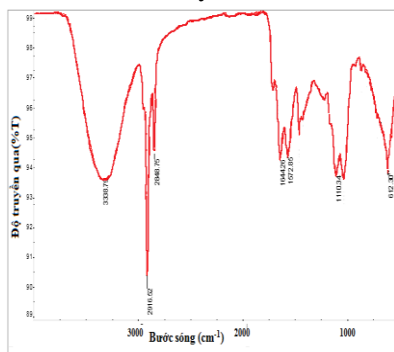
Bảng 3.12.Năng lượng vùng cấm (E_g) của các vật liệu TiO₂,TiO₂-GO và TiO₂-PAA-GO

Vật liệu	TiO ₂	TiO ₂ -GO	TiO ₂ -PAA-GO
Năng lượng vùng cấm E _g (eV)	3,19	3,05	2,84

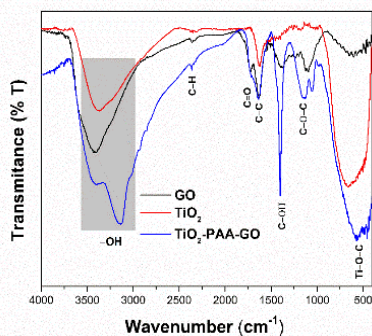
Từ Hình 3.19 và Bảng 3.12 cho thấy, vật liệu TiO_2 thể hiện sự hấp thụ UV mạnh với bước sóng cạnh hấp thụ là 390 nm và có năng lượng vùng cấm 3,19eV. Trong khi đó, vật liệu GO cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng rộng trong phạm vi 200–800nm. Ngược lại, vật liệu TiO_2 -GO và TiO_2 -PAA-GO cho thấy có sự dịch chuyển cực đại hấp thụ về phía vùng ánh sáng khả kiến, kèm theo sự gia tăng đáng kể cường độ hấp thụ ánh sáng khả kiến so với TiO_2 và năng lượng vùng cấm tương ứng là 3,05 eV và 2,84eV.

3.2.3. Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR

Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu TiO_2 , GO và TiO_2 -PAA-GO được trình bày ở Hình 3.21 và Hình 3.22 dưới đây:



Hình 3.21. FTIR của PAA,



Hình 3.22. FTIR của GO, TiO_2 , TiO_2 -PAA-GO

Kết quả phổ FTIR của vật liệu TiO_2 -PAA-GO cho các tín hiệu phổ đặc trưng hoàn toàn phù hợp với một số nghiên cứu đã công bố trước đó và một lần nữa chứng minh khi sử dụng PAA làm chất liên kết ngang giúp cải thiện đặc tính ưa nước của vật liệu, cải thiện khả năng phân tán trong môi trường nước từ đó tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu TiO_2 -PAA-GO.

3.2.4. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Để kiểm tra sự có mặt của Ti, O, C trong vật liệu TiO_2 -PAA-GO, tiến hành đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) tại 3 điểm khác

nhau

Bảng 3.13. Kết quả thành phần nguyên tố của vật liệu TiO₂-PAA-GO

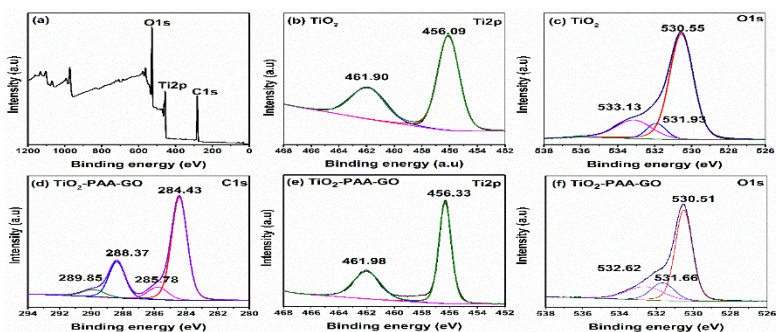
TiO ₂ -PAA-GO	Nguyên tố (% khối lượng)			
	O	C	Ti	Tổng
1	50,84	32,08	17,08	100,00
2	50,97	32,02	17,01	100,00
3	51,03	32,0	16,97	100,00

Như vậy, vật liệu TiO₂-PAA-GO được tổng hợp trong thành phần đều có mặt của các nguyên tố Ti, O, C.

3.2.5. Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS)

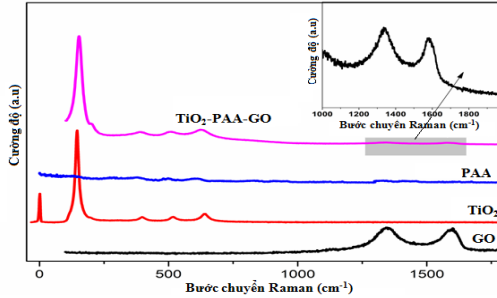
Phổ XPS quét toàn bộ của mẫu TiO₂-PAA-GO hiển thị các đỉnh tương ứng với C1 (284 eV), O 1s (528 eV) và Ti 2p (456 eV). Như vậy, kết quả đo phổ XPS ở Hình 3.24 – Hình 3.27 chỉ ra rằng mẫu TiO₂-PAA-GO chỉ chứa các nguyên tố Ti, O và C.

Như vậy, kết quả phân tích XPS một lần nữa chứng minh khi có mặt của PAA thì hàm lượng oxy trống tăng sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành liên kết Ti-O-C và các gốc phản ứng như •O₂– đồng thời làm giảm sự tái hợp của các electron và lỗ trống, do đó, giảm năng lượng vùng cấm, làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu phù hợp với những kết quả phân tích phổ hồng ngoại đã chỉ ra.



Hình 3.24 – Hình 3.27. Giải đồ XPS của vật liệu TiO₂-PAA-GO

3.2.6. Phương pháp phổ Raman

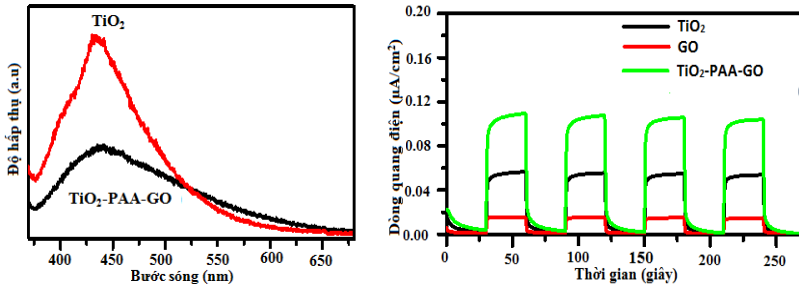


Hình 3.28 Phổ Raman của các vật liệu PAA, TiO_2 , TiO_2 -GO và TiO_2 -PAA-GO.

Phổ Raman của các vật liệu GO, PAA, TiO_2 anatase và TiO_2 -PAA-GO cho thấy trong mẫu vật liệu TiO_2 -GO-PAA, các đỉnh đặc trưng cho TiO_2 anatase có thể được nhìn thấy rõ ràng trong dải số sóng 636cm^{-1} , 516cm^{-1} , 395cm^{-1} , 197cm^{-1} và dải cao nhất của 143cm^{-1} . Tuy nhiên, trong phổ Raman của TiO_2 -GO-PAA thì cường độ của các dải này thấp hơn do hàm lượng TiO_2 trong vật liệu tổng hợp nhỏ hơn

3.2.7. Phương pháp phổ huỳnh quang PL

Phổ huỳnh quang của TiO_2 và TiO_2 -GO-PAA trong khoảng 360 -700 nm được chỉ ra trong hình 3.29 và Hình 3.30.



Hình 3.29 Phổ huỳnh quang PL - Hình 3.20. phản ứng quang điện (TPR) của TiO_2 và TiO_2 -PAA-GO

Phổ phát quang PL đã cho thấy sự kết hợp giữ GO và PAA trong vật liệu TiO_2 -PAA-GO làm giảm sự tái hợp của các electron và

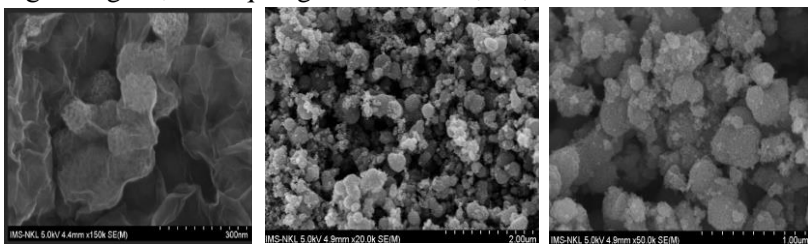
lỗ trống, do đó, làm giảm năng lượng vùng cấm và tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.

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

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) của GO, TiO_2 và TiO_2 -PAA-GO cho thấy (hình 3.31 và 3.32), các hạt TiO_2 -PAA-GO có kích thước đồng đều, bề mặt vật liệu tương đối đồng nhất so với vật liệu TiO_2 và vật liệu GO. Ngoài ra, vật liệu TiO_2 -PAA-GO được tổng hợp các hạt có dạng hình cầu sắp xếp đều trên bề mặt màng PAA-GO và xen vào giữa các lớp PAA-GO làm vật liệu có độ xốp hơn so với GO và TiO_2 dẫn đến diện tích bề mặt tiếp xúc ánh sáng tăng và tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu [182].

Hình thái học bề mặt (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HRTEM cũng chứng minh được sự tổng hợp thành công vật liệu TiO_2 -PAA-GO thông qua phương pháp thủy nhiệt.

Hình ảnh SEM và HRTEM cho thấy, các hạt TiO_2 -PAA-GO có kích thước đồng đều, bề mặt vật liệu tương đối đồng nhất so với mẫu TiO_2 và GO. Ngoài ra, vật liệu TiO_2 -PAA-GO được tổng hợp các hạt có dạng hình cầu sắp xếp đều trên bề mặt màng PAA-GO và xen vào giữa các lớp PAA-GO làm vật liệu có độ xốp hơn so với GO và TiO_2 và tăng cường diện tích bề mặt để có thể tiếp xúc ánh sáng và tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.



a. TiO_2 -PAA-GO

b. GO

c. TiO_2

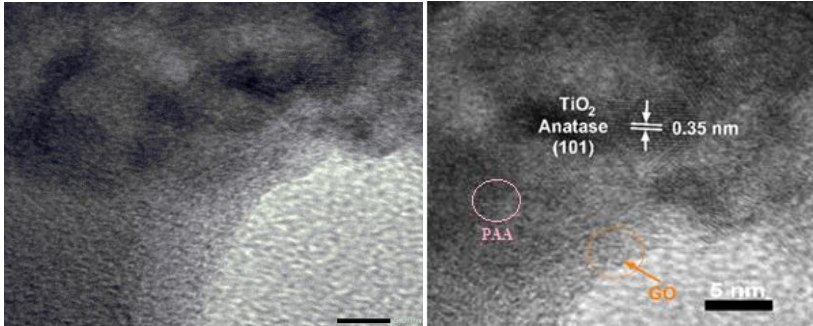
Hình 3.31. Ảnh SEM của vật liệu a- TiO_2 -PAA-GO

Hình 3.32. Ảnh SEM của vật liệu b-GO và c- TiO_2

3.2.9. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao

(HRTEM)

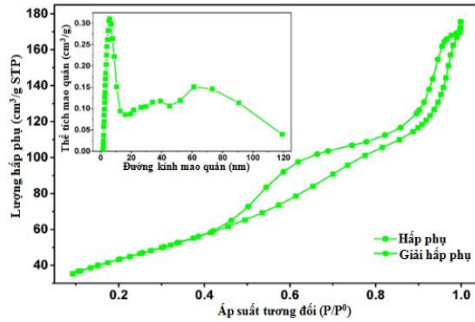
Hình thái và cấu trúc bên trong của các vật liệu TiO_2 -PAA-GO tổng hợp được xác định thông qua đo kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HRTEM thể hiện trên Hình 3.33



Hình 3.33. Ảnh HRTEM của mẫu TiO_2 -PAA-GO

3.2.10. Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 (BET)

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của các mẫu tổng hợp tuân theo loại IV theo quy trình IUPAC. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của vật liệu TiO_2 -PAA-GO, TiO_2 -GO, TiO_2 và GO và tổng thể tích lỗ xốp Hình 3.34.



Hình 3.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp vật lý N_2 của TiO_2 -PAA-GO

Bảng 3.7. Các đại lượng đặc trưng cấu trúc xốp của các vật liệu

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Đường kính mao quản (nm)
TiO ₂	103	0,39	15,23
GO	119	0,17	5,59
TiO ₂ -GO	126,5	0,56	3,05
TiO₂-PAA-GO	156	0,26	6,68

Từ bảng 3.7 cho thấy, diện tích bề mặt riêng của vật liệu GO (119 m²/g), đường kính mao quản trung bình (6,68 nm) và thể tích lỗ rỗng (0,17 cm³/g), trong khi mẫu TiO₂ hiển thị thể tích lỗ rỗng (0,39 cm³/g), đường kính mao quản trung bình (15,23 nm) và bề mặt là (103 m²/g), diện tích bề mặt riêng các mẫu TiO₂-PAA-GO là 156 m²/g, thể tích lỗ rỗng là 0,26 cm³/g, với kích thước đường kính trung bình là 6,68 nm, mẫu TiO₂-GO là 126,5 m²/g, thể tích lỗ rỗng là 0,56 cm³/g, với đường kính trung bình là 3,05 nm.

3.3. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH XỬ LÝ PHẨM MÀU DB71 TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU TiO₂-PAA-GO

3.3.1. Ảnh hưởng của nguồn chiếu sáng

Kết quả sự phân hủy DB71 trong dung dịch nước của TiO₂-PAA-GO trong bóng tối và dưới 2 nguồn sáng (ánh sáng mặt trời và đèn sợi tóc (220 V- 36W) cho thấy khi không được chiếu sáng hiệu suất phân hủy gần như không đáng kể do đây là quá trình hấp phụ thông thường không xảy ra quá trình quang xúc tác, so với ánh sáng đèn sợi đốt 36W, hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO₂-PAA-GO tăng đáng kể dưới ánh sáng tự nhiên. Điều này có thể được giải thích dựa trên 2 nguyên nhân. Một là, cường độ ánh sáng ngoài trời tại thời điểm làm thí nghiệm cao hơn xấp xỉ 5 lần cường độ ánh sáng đèn sợi đốt. Hai là, trong ánh sáng mặt trời có chứa khoảng 5% ánh sáng tử ngoại, hoạt hoá mạnh TiO₂ trong vật liệu. Tuy nhiên, ánh sáng mặt trời thường không ổn định, thay đổi theo thời gian và thời tiết. Vì vậy, cả

quá trình nghiên cứu đều sử dụng đèn compact 36W để thu được kết quả ổn định.

3.3.2. Ảnh hưởng của pH

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy DB71 đã chỉ ra rằng, tại các giá trị pH = 4,0; 6,0; sau thời gian chiếu sáng 90 phút, lượng DB71 trong dung dịch đã bị phân hủy gần như hoàn toàn (~95%) bằng vật liệu TiO₂-PAA-GO, trong khi đó tại dung dịch có pH = 2,0; 8,0; 10,0 thì lượng DB71 bị phân hủy thấp hơn đáng kể. Điều này được giải thích theo hai nguyên nhân chính: i) do tính chất bề mặt của TiO₂-PAA-GO và DB71 trong dung dịch; ii) do khả năng trương nở và nhạy pH của TiO₂-PAA-GO trong môi trường nước.

3.3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng TiO₂-PAA-GO

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng TiO₂-PAA-GO cho thấy, khi lượng TiO₂-PAA-GO từ 20 mg đến lên 100mg thì hiệu suất tăng lên (từ khoảng 70% lên 98%) nhưng khi tiếp tục tăng lượng xúc tác lên thì hiệu suất xử lý phẩm màu giảm xuống. Hiện tượng này còn có thể là do nồng độ xúc tác thấp, các trung tâm hoạt động trên xúc tác ít nên hiệu quả xử lý chưa đủ lớn. Khi tăng lượng xúc tác lên 100mg thì số lượng trung tâm hoạt động đạt giá trị lớn nhất, dẫn đến hiệu quả xử lý cao nhất. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng xúc tác (100–140 mg) đã cản trở sự tương tác giữa các lớp bên trong của chất xúc tác, làm giảm số lượng cặp e⁻/h⁺.

Do vậy, hàm lượng vật liệu TiO₂-PAA-GO tối ưu cho quá trình phân hủy phẩm màu DB71 là 100mg.

3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ đầu DB71

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ DB71 cho thấy, vật liệu TiO₂-PAA-GO có thể xử lý trên 90% phẩm màu có nồng độ DB71 nhỏ hơn hoặc bằng 25ppm. Khi nồng độ dung dịch DB71 lớn hơn 25ppm, hiệu quả xử lý của vật liệu TiO₂-PAA-GO giảm đáng kể. Do đó, lựa chọn nồng độ ban đầu của phẩm màu DB71 là 25ppm cho

quá trình nghiên cứu tiếp theo.

3.3.5. Vai trò của gốc hoạt động

Thí nghiệm tiến hành nhằm xác định vai trò của các gốc phản ứng đến hiệu suất xử lý DB71 cho thấy, việc bổ sung các chất bắt gốc như amoni oxalate monohydrat (AO , h^+), tert-butanol (TBA, $\bullet\text{OH}$), kali dicromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, e^-) và 1,4-benzoquinone (BQ, $\bullet\text{O}_2^-$), đã ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy DB71 của chất xúc tác quang TiO_2 -PAA-GO. Kết quả đã chỉ ra rằng, sự có mặt của các chất dập tắt O_2^- , $\text{HO}\bullet$, e^- và lỗ trống quang sinh đều làm giảm hiệu suất quang phân hủy DB71 trên vật liệu TiO_2 -PAA-GO so với trường hợp không sử dụng chất dập tắt. Trong đó, ảnh hưởng của BQ đến hiệu suất quang xúc tác là mạnh hơn so với sự có mặt của $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, AO và TPA. Khi sử dụng chất dập tắt BQ hiệu suất phân hủy DB71 giảm rõ rệt, chỉ còn 46,71%, còn khi sử dụng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, AO và TPA, hiệu suất lần lượt giảm còn 95,14%, 51,82 và 71,03%.

Như vậy, các gốc $\bullet\text{O}_2^-$ là chất phản ứng chính trong phản ứng phân hủy DB-71 bằng chất xúc tác quang TiO_2 -PAA-GO.

3.3.6. Khả năng khoáng hóa phẩm màu DB71 của vật liệu TiO_2 -PAA-GO

Từ kết quả phân tích TOC của dung dịch DB71 theo thời gian xử lý bởi chất xúc tác quang TiO_2 -PAA-GO cho thấy, theo thời gian giá trị TOC giảm mạnh. Cụ thể, sau 90 phút, đã giảm từ 20,56 xuống còn 1,78 mg/l. Như vậy, lượng chất hữu cơ đã giảm khoảng 1,78 (mg/l), tương ứng với độ khoáng hóa đạt 91,34%. Điều này chỉ ra, lượng phẩm màu suy giảm gần như được chuyển hoàn toàn thành các hợp chất vô cơ không độc hại như CO_2 và H_2O .

3.3.7. Ảnh hưởng của thời gian đạt cân bằng phản ứng

Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng sau thời gian 90 phút, phản ứng phân hủy DB71 đã đạt giá trị cân bằng khả năng xúc tác quang là cao nhất do đó nếu tăng tiếp thời gian phản ứng thì hiệu suất phân hủy cũng không tăng. Lựa chọn thời gian chiếu sáng cho quá trình phân

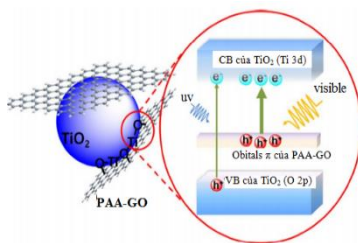
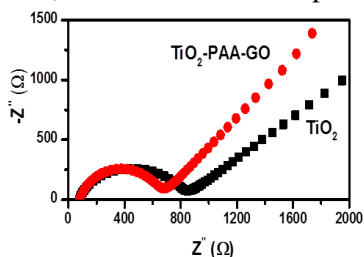
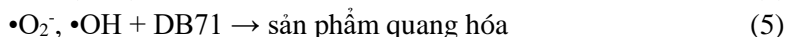
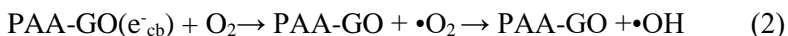
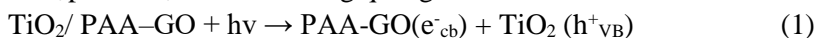
hủy DB71 trong môi trường nước bằng vật liệu TiO₂-PAA-GO là 90 phút.

3.3.8. Động học quá trình phân hủy DB71 bằng vật liệu TiO₂-PAA-GO

Quá trình xúc tác quang tuân theo mô hình Langmuir – Hinshelwood. Hằng số tốc độ phân hủy DB71 của vật liệu TiO₂-PAA-GO tại nồng độ DB71 là 25ppm cho kết quả cao nhất.

3.3.9. Thảo luận về cơ chế hoạt động của xúc tác TiO₂-PAA-GO trong phản ứng phân hủy DB71

Có thể giải thích cơ chế hoạt động xúc tác quang của vật liệu TiO₂-PAA-GO như sau: Dựa vào sự truyền và tách điện tử từ GO và PAA đến TiO₂ và ngược lại từ TiO₂ đến GO và PAA làm hạn chế tái tổ hợp của điện tử và lỗ trống quang sinh.



Hình 3.52. tổng trở điện hóa của TiO₂ và TiO₂-PAA-GO

Hình 3.53. cơ chế hoạt động của xúc tác quang của vật liệu TiO₂-PAA-GO và

3.3.10. Đánh giá khả năng tái sinh và độ bền vật liệu TiO₂-PAA-GO
Vật liệu TiO₂-PAA-GO tổng hợp được có thể tái sử dụng sau năm chu kỳ phản ứng với hiệu suất loại bỏ DB71 trên 90). TiO₂-PAA-GO thể hiện khả năng phân hủy DB71 cao hơn so với các vật liệu khác, cho

thấy đây là chất xúc tác quang hiệu quả cao trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm. TiO_2 -PAA-GO dễ dàng tách ra khỏi môi trường nước, không gây ô nhiễm thứ cấp, được chế tạo thuận tiện và có khả năng tái sử dụng tốt.

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác quang hoá TiO_2 -PAA-GO sử dụng poly(acrylic axit) làm chất liên kết ngang. Điều kiện tối ưu của các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu TiO_2 -PAA-GO đã được nghiên cứu: tỷ lệ PAA:GO là 0,25; tỷ lệ TiO_2 :GO là 1, thời gian thủy nhiệt là 6 giờ, nhiệt độ thủy nhiệt là 180°C .

2. Đặc trưng cấu trúc của TiO_2 -PAA-GO đã được nghiên cứu bằng các phương pháp XRD, XPS, EDX, BET, FTIR, SEM, HRTEM, UV-Vis, TGA, PL, EIS và phổ Raman. Đặc trưng này một lần nữa chứng minh vai trò của PAA i) tăng tính ưa nước của vật , ii) tăng hàm lượng oxy trống tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành liên kết Ti-O-C và các gốc phản ứng như $\bullet\text{O}_2^-$ do đó làm giảm sự tái hợp của các electron và lỗ trống, giảm năng lượng vùng cấm và làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu, iii) tăng cường cấu trúc 3D của vật liệu giúp tạo nhiều lỗ trống từ đó tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu.

3. Điều kiện tối ưu cho quá trình oxy hóa quang phân hủy DB71 bằng vật liệu TiO_2 -PAA-GO: Hàm lượng chất xúc tác 100mg, thời gian phản ứng 90 phút, nồng độ DB71 ban đầu là 25ppm, pH = 6. Quá trình phân hủy DB71 bằng vật liệu TiO_2 -PAA-GO được mô tả bằng mô hình động học Langmuir ($R^2 > 0,97$). Từ đó, đã đề xuất cơ chế cho quá trình phân hủy DB71 trong môi trường nước dưới ánh sáng nhìn thấy.

4. Vật liệu TiO_2 -PAA-GO là một chất xúc tác quang, có khả năng tái sinh cao sau 5 chu kỳ khả năng hấp thụ và hoạt tính quang xúc tác vẫn được giữ ở mức cao và có thể duy trì 93,9%.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Nguyen Thi Quynh Anh, Ha Minh Ngoc, Nguyen Van Noi, Nguyen Huu Van,(2023), “Enhanced Photocatalytic Degradation of Direct Blue 71 Dye Using TiO₂-PAA-GO Composite in Aqueous Solution”, *Materials Research Express*, Volume 10(5). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acd325>

2. Nguyễn Thị Quỳnh Anh, Hà Minh Ngọc, Trần Quang Minh, Nguyễn Văn Nội, Nguyễn Hữu Vân (2022), “Nghiên cứu quá trình xử lý phẩm màu DB71 trong môi trường nước bằng vật liệu xúc tác quang hóa TiO₂-PAA-GO”, *Tạp chí Hóa học và ứng dụng*, số 3 (62), tr.40-43.

3. Nguyễn Thị Quỳnh Anh, Nguyễn Văn Nội, Nguyễn Hữu Vân, Hà Minh Ngọc (2022), “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang hóa TiO₂-PAA-GO trên cơ sở titan dioxit, graphen oxide và polyacrylic acid”, *Tạp chí Hóa học và ứng dụng*, số 3 (62), tr.44-48.

4. Nguyễn Thị Quỳnh Anh, Nguyễn Văn Nội, Nguyễn Hữu Vân (2023), “Nghiên cứu tổng hợp và hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu TiO₂-PAA-GO” , *Tạp chí Hóa học và ứng dụng*, số 4 (67)/12-2023. (chấp nhận đăng ngày 16/06/2023)