

# CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

## 1.1. Tính cấp thiết

Hiện nay, công nghiệp dệt nhuộm đang được tập trung phát triển do hiệu quả kinh tế mang lại. Tuy nhiên, sau quá trình dệt nhuộm, chất màu hữu cơ bị thất thoát khoảng 50% [1,2]. Theo đó, tình trạng ô nhiễm nguồn nước bởi chất màu hữu cơ trong thuốc nhuộm cũng tăng lên và ngày càng nghiêm trọng. Vì vậy, ô nhiễm chất màu hữu cơ trong nước là vấn đề cần được quan tâm nghiên cứu xử lý. Hiện nay, phương pháp hấp phụ và quang phân hủy được đánh giá là có hiệu quả cao trong xử lý ô nhiễm chất màu hữu cơ, thân thiện môi trường, có khả năng thu hồi, và tái sử dụng [3]. Trong đó, phương pháp quang phân hủy có khả năng loại bỏ chất màu trong nước triệt để và hạn chế được ô nhiễm thứ cấp. Tuy nhiên, hiệu suất quang phân hủy phụ thuộc vào loại vật liệu được sử dụng. Do đó, nghiên cứu vật liệu quang phân hủy có vai trò quan trọng đối với phương pháp này. Chất màu hữu cơ methylen xanh (methylene blue – MB) và metyl cam (methyl orange – MO) là hai loại chất màu tương ứng đại diện cho nhóm cation và anion được sử dụng để khảo sát dung lượng hấp phụ và hiệu suất quang phân hủy của vật liệu được nghiên cứu. Chất màu hữu cơ MB, MO có thể được hấp phụ bằng một số vật liệu truyền thống như zeolite, silica gel, và một số vật liệu có nguồn gốc cacbon như graphite, carbon hoạt tính, v.v. Tuy nhiên, hiệu suất xử lý chất màu của những loại vật liệu truyền thống không cao, hiệu quả thu hồi, và tái sử dụng thấp. Hiện nay, graphene (Gr) và dẫn xuất của graphene là vật liệu phù hợp trong lĩnh vực hấp phụ. Gr là vật liệu có cấu trúc tấm nano hai chiều (2D), hệ thống liên hợp  $\pi$ - $\pi$ , và tính linh động điện tử cao [4]. Gr thường được sử dụng ở dạng graphene oxide (GO) hoặc graphene oxide dạng khử (rGO) có các nhóm chức chứa oxy, khả năng phân tán tốt trong nước, và tạo liên kết với các phân tử khác [5]. Ngoài ra, rGO có khả năng lắp ráp thành khối graphene aerogel (GA) thông qua tương tác  $\pi$ - $\pi$ , liên kết tĩnh điện, liên kết hydro, và liên kết Van der Waals. Cấu trúc khối xốp giúp tăng diện tích bề mặt riêng, tăng hiệu suất loại bỏ chất màu, đồng thời dễ thu hồi, và tái sử dụng. Tuy nhiên, khả năng loại bỏ các chất màu thông qua cơ chế hấp phụ là không triệt để. Do đó, trong luận án này, phương pháp hấp phụ

và quang phân hủy được kết hợp để hướng đến xử lý chất màu hữu cơ trong nước. Một số vật liệu thường được sử dụng để quang phân hủy chất màu hữu cơ như oxit kim loại ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ , và  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) và các sunfua kim loại ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WS}_2$ , và  $\text{MoS}_2$ ). Tuy nhiên, các sunfua kim loại và oxit sắt dễ bị ăn mòn trong quá trình tham gia phản ứng. Trong khi đó,  $\text{TiO}_2$  có khả năng ổn định hóa học cao, giá thành thấp, và thân thiện với môi trường nên được nghiên cứu rộng rãi [6]. Tuy nhiên,  $\text{TiO}_2$  có năng lượng vùng cấm lớn (3,0 – 3,2 eV) chỉ hấp thụ ánh sáng UV (chiếm 5% ánh sáng mặt trời) và tái tổ hợp nhanh các cặp  $e^- - h^+$  đã hạn chế ứng dụng của vật liệu này vào thực tế [6]. Việc phát triển vật liệu nanocomposite nhằm khắc phục hạn chế của  $\text{TiO}_2$  là cần thiết để cải thiện hiệu suất quang phân hủy MB, MO, tăng khả năng thu hồi và tái sử dụng. Vật liệu nanocomposite  $\text{TiO}_2$  trên cơ sở GA (TiGA) được quan tâm nghiên cứu, các tấm rGO có cấu trúc khuyết tật và diện tích bề mặt riêng lớn giúp tăng vị trí tâm hoạt động và khả năng tương tác với chất màu hữu cơ. Qua đó, hiệu suất quang phân hủy chất màu hữu cơ tăng. Tuy nhiên, vật liệu TiGA còn giới hạn khả năng quang phân hủy chất màu ở vùng ánh sáng khả kiến. Để giải quyết vấn đề này, nano bạc (Ag) được sử dụng để pha tạp trong cấu trúc TiGA nhằm mở rộng vùng thu nhận ánh sáng nhờ hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt [7,8]. Ngoài ra, nano Ag trên bề mặt  $\text{TiO}_2$  có thể tạo thành hàng rào cản Schottky, hoạt động như chất lưu trữ điện tử, ức chế tái tổ hợp  $e^- - h^+$  [9,10]. Vì vậy, vật liệu nanocomposite Ag- $\text{TiO}_2$  trên cơ sở GA (ATGA) nhằm nâng cao hiệu suất quang phân hủy đối với chất màu hữu cơ và mở rộng khả năng thu nhận ánh sáng vùng khả kiến.

Trên cơ sở đó, luận án được thực hiện với tiêu đề là **“Tổng hợp vật liệu nanocomposite trên cơ sở graphene aerogel để hấp phụ, quang phân hủy chất màu hữu cơ trong nước”** nhằm nâng cao hiệu quả quang phân hủy chất màu hữu cơ và mở rộng vùng ánh sáng sử dụng của vật liệu trên cơ sở GA.

## **1.2. Mục tiêu nghiên cứu**

### **1.2.1. Mục tiêu tổng quát**

Tổng hợp thành công ba loại vật liệu (GA, TiGA, và ATGA) có dung lượng hấp phụ và hiệu suất quang phân hủy cao đối với chất màu hữu cơ (MB, MO).

### **1.2.2. Mục tiêu cụ thể**

- Xác định điều kiện tổng hợp và đặc trưng của vật liệu GA. Đưa ra ảnh hưởng của các yếu tố đến dung lượng hấp phụ của vật liệu. Kết luận về khả năng thu hồi, tái sử dụng, và đề xuất cơ chế hấp phụ chất màu hữu cơ của vật liệu.
- Xác định điều kiện tổng hợp và đặc trưng của vật liệu TiGA và ATGA. Đưa ra ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng quang phân hủy của hai loại vật liệu này. Kết luận về khả năng thu hồi, tái sử dụng, và đề xuất cơ chế quang phân hủy của hai vật liệu này đối với chất màu hữu cơ.
- Tìm được vật liệu phù hợp cũng như điều kiện thích hợp để hấp phụ và quang phân hủy chất màu hữu cơ dưới ánh sáng khả kiến.

### **1.3. Nội dung nghiên cứu**

Luận án bao gồm ba nội dung chính sau:

#### **Nội dung 1. Nghiên cứu về vật liệu GA**

- 1.1. Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến đặc trưng của vật liệu GA;
- 1.2. Khảo sát ảnh hưởng các yếu tố đến dung lượng hấp phụ của vật liệu GA phù hợp;
- 1.3. Khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu GA phù hợp;
- 1.4. Nghiên cứu cơ chế hấp phụ MB, MO của vật liệu GA phù hợp.

#### **Nội dung 2. Nghiên cứu về vật liệu TiGA**

- 2.1. Khảo sát ảnh hưởng phương pháp và điều kiện tổng hợp đến hiệu suất quang phân hủy của vật liệu TiGA;
- 2.2. Phân tích đặc trưng của vật liệu TiGA phù hợp;
- 2.3. Khảo sát ảnh hưởng các yếu tố đến hiệu suất quang phân hủy của vật liệu TiGA phù hợp;
- 2.4. Khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu TiGA phù hợp;
- 2.5. Nghiên cứu cơ chế quang phân hủy MB, MO của vật liệu TiGA phù hợp.

### **Nội dung 3. Nghiên cứu về vật liệu ATGA**

- 3.1. Khảo sát ảnh hưởng điều kiện tổng hợp đến hiệu suất quang phân hủy của vật liệu ATGA;
- 3.2. Phân tích đặc trưng của vật liệu ATGA phù hợp;
- 3.3. Khảo sát ảnh hưởng riêng lẻ và đồng thời các yếu tố đến hiệu suất quang phân hủy của vật liệu ATGA phù hợp;
- 3.4. Khảo sát khả năng thu hồi tái sử dụng của vật liệu ATGA phù hợp;
- 3.4. Nghiên cứu cơ chế quang phân hủy MB, MO của vật liệu ATGA phù hợp.

#### **1.4. Ý nghĩa của luận án**

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite là hướng nghiên cứu tiềm năng, kết hợp những ưu điểm giúp khắc phục hạn chế của từng vật liệu riêng lẻ. Trong luận án này, kết quả nghiên cứu tổng hợp, ứng dụng phân hủy chất màu hữu cơ MB, MO trong nước của vật liệu GA, TiGA, và ATGA được đưa ra với số liệu đầy đủ, khoa học, và có độ tin cậy. Khả năng hấp phụ chất màu MB, MO của GA cũng được khảo sát thông qua dung lượng hấp phụ. Bên cạnh đó, động học của quá trình hấp phụ và mô hình đẳng nhiệt hấp phụ cũng được đánh giá. Đối với vật liệu TiGA, ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp và điều kiện tổng hợp (thể tích ethylenediamine (EDA), TIP, nhiệt độ, và thời gian khử) đến hiệu suất quang phân hủy MB, MO cũng được khảo sát để đưa ra điều kiện phù hợp. Đồng thời, ảnh hưởng các yếu tố quang phân hủy (lượng vật liệu, nồng độ chất màu, và pH) đến hiệu suất quang phân hủy của vật liệu TiGA phù hợp cũng được khảo sát bằng phương pháp luân phiên từng biến. Vật liệu ATGA phù hợp tìm được dựa trên ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp (thể tích EDA, tỷ lệ thể tích TIP:AgNO<sub>3</sub>, nhiệt độ, và thời gian khử) đến hiệu suất quang phân hủy MB, MO. Bên cạnh đó, ảnh hưởng các yếu tố (khoảng cách chiếu sáng, pH, thời gian hấp phụ, thời gian quang phân hủy, nồng độ chất màu, và lượng vật liệu) đến hiệu suất quang phân hủy của vật liệu ATGA phù hợp cũng được khảo sát bằng phương pháp bề mặt đáp ứng, thiết kế thí nghiệm theo mô hình Plackett – Burman và Box – Behnken. Ngoài ra, nghiên cứu cơ chế hấp phụ, quang phân hủy, và khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu cũng được khảo sát với các số liệu cụ thể. Các kết quả nghiên cứu của luận án là tiền

đề cho hướng nghiên cứu tiếp theo về xử lý chất ô nhiễm trong môi trường nước bằng phương pháp hấp phụ kết hợp quang phân hủy.

### **1.5. Đóng góp của luận án**

Trong luận án này, ba quy trình tổng hợp vật liệu GA, TiGA, và ATGA với điều kiện cụ thể đã được tìm ra. Vật liệu GA, TiGA, và ATGA có khả năng thu hồi dễ dàng sau khi ly tâm và hiệu suất tái sử dụng cao là cơ sở để mở rộng quy mô ứng dụng vào công nghiệp;

Kết quả nghiên cứu cơ chế hấp phụ và quang phân hủy MB, MO đưa ra cái nhìn rõ hơn về quá trình hấp phụ của GA và quang phân hủy của TiGA và ATGA. Từ đó, kết luận về cơ chế hấp phụ của vật liệu GA; cơ chế quang phân hủy của vật liệu TiGA và ATGA đối với chất màu hữu cơ MB, MO để làm cơ sở cho nghiên cứu tiếp theo về xử lý ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước.

### **1.6. Tính mới của luận án**

Dựa trên khả năng hấp phụ tốt của GA và đặc tính quang phân hủy của  $\text{TiO}_2$ , vật liệu nanocomposite ATGA có sự đồng hiệp của ba yếu tố riêng lẻ (GA,  $\text{TiO}_2$ , và Ag). GA hấp phụ tốt và có độ linh động điện tử cao là điều kiện thuận lợi để nâng cao hiệu suất quang phân hủy chất màu của  $\text{TiO}_2$ . Đồng thời, cấu trúc khối, xốp là yếu tố giúp khả năng thu hồi và tái sử dụng cao mà các vật liệu nano riêng lẻ (GA,  $\text{TiO}_2$ , và Ag) không thể có được. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất quang phân hủy MB, MO được khảo sát và yếu tố ảnh hưởng nhiều nhất được quy hoạch thực nghiệm bằng phương pháp đáp ứng bề mặt, thiết kế thí nghiệm theo mô hình Box – Behnken để đưa ra giá trị cụ thể cho phản ứng quang phân hủy MB, MO của vật liệu ATGA đạt được hiệu suất cao nhất. Các góc tự do hình thành trong phản ứng quang phân hủy được xác định là có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất phân hủy chất màu MB, MO của vật liệu TiGA và ATGA. Từ đó, cơ chế phân hủy chất màu MB, MO của vật liệu TiGA và ATGA được đề xuất. Dựa trên cơ chế đó, cho thấy vai trò quan trọng của việc nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite khắc phục hạn chế của vật liệu  $\text{TiO}_2$  ban đầu. Ngoài ra, cơ chế được đề xuất hướng đến mở rộng ứng dụng của vật liệu TiGA và ATGA. Bên cạnh đó, vật liệu còn được khảo sát

khả năng phân hủy dưới điều kiện ánh sáng nhìn thấy đạt hiệu suất cao, cho thấy tiềm năng của vật liệu ứng dụng phân hủy các chất ô nhiễm khác trong môi trường nước.

## **CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM**

### **2.1. Tổng hợp và phân tích đặc trưng của vật liệu**

#### ***2.1.1. Vật liệu graphene aerogel***

##### ***2.1.1.1. Tổng hợp vật liệu***

Vật liệu GO được tổng hợp bằng phương pháp Hummers cải tiến. Vật liệu GA, thể tích EDA được khảo sát 10, 20, 30, 40, 50, và 60  $\mu\text{L}$  tương ứng với ký hiệu mẫu GA-1, GA-2, GA-3, GA-4, GA-5, và GA-6; tỷ lệ nước:etanol lần lượt là 0; 0,25; 0,5; 0,75; và 1 tương ứng với mẫu ký hiệu GA-7, GA-8, GA-9, GA-10, GA-11.

##### ***2.1.1.2. Phân tích đặc trưng***

Vật liệu GA sau khi tổng hợp được phân tích đặc trưng bằng phương pháp XRD, Raman, FTIR, SEM – EDS, và BET để xác định vật liệu GA phù hợp.

##### ***2.1.1.3. Khảo sát ảnh hưởng các yếu tố đến dung lượng hấp phụ của vật liệu graphene aerogel***

Vật liệu GA phù hợp được khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố (thời gian hấp phụ, pH, và nồng độ ban đầu) đến dung lượng hấp phụ. Thời gian khảo sát từ 15 đến 1440 phút. Kết quả thu được xác định thời gian cho dung lượng hấp phụ phù hợp, đồng thời đánh giá động học quá trình hấp phụ bằng mô hình động học biểu kiến bậc một và bậc hai. pH lần lượt từ 3 đến 10. Nồng độ chất màu ban đầu từ 50 đến 400 ppm. Từ các kết quả thí nghiệm, dựa vào các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich, và Temkin để xác định ảnh hưởng của nồng độ MB, MO đến dung lượng hấp phụ của vật liệu GA và dung lượng hấp phụ cực đại  $q_{\text{max}}$ .

#### *2.1.1.4. Khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu graphene aerogel*

Vật liệu GA sau khi hấp phụ được thu hồi bằng ly tâm, rửa giải nhiều lần, sấy khô, xác định hiệu suất thu hồi, và tái sử dụng ở chu kỳ tiếp theo. Hiệu suất thu hồi và tái sử dụng của vật liệu GA được khảo sát qua năm chu kỳ.

#### *2.1.1.5. Nghiên cứu cơ chế hấp phụ chất màu hữu cơ của graphene aerogel*

Cơ chế hấp phụ MB, MO của vật liệu GA được nghiên cứu qua sự thay đổi điện tích bề mặt ở các giá trị pH khác nhau. Đồng thời, cấu trúc vật liệu trước và sau khi hấp phụ được phân tích trên phổ FTIR.

### **2.1.2. Vật liệu titanium dioxide/graphene aerogel**

#### *2.1.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp*

Vật liệu TiGA được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học (TiGA-E) và thủy nhiệt (TiGA-T) nhằm chọn phương pháp tổng hợp phù hợp.

#### *2.1.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp vật liệu TiGA phù hợp*

Trong phương pháp khử hóa học, thể tích EDA, TIP, nhiệt độ, và thời gian được khảo sát. Thể tích EDA được khảo sát lần lượt là 20, 30, 40, 50, và 60  $\mu\text{L}$  tương ứng với ký hiệu mẫu TiGA-E1, TiGA-E2, TiGA-E3, TiGA-E4, và TiGA-E5; thể tích TIP lần lượt là 0,5; 0,75; 1; 1,25; và 1,5 mL tương ứng với ký hiệu mẫu TiGA-E7, TiGA-E8, TiGA-E9, và TiGA-E10; nhiệt độ lần lượt là 60, 70, 80, 90, và 100°C, tương ứng với ký hiệu mẫu TiGA-E11, TiGA-E12, TiGA-E13, TiGA-E14, và TiGA-E15; thời gian khử lần lượt là 2, 3, 4, 5, và 6 giờ, tương ứng với ký hiệu mẫu TiGA-E16, TiGA-E17, TiGA-E18, TiGA-E19, và TiGA-E20.

#### *2.1.2.3. Phân tích đặc trưng*

Sau khi khảo sát ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến hiệu suất quang phân hủy, vật liệu TiGA phù hợp được phân tích đặc trưng bằng phương pháp XRD, Raman, FTIR, SEM – EDS, TEM, HR-TEM, XPS, và BET.

#### *2.1.2.4. Khảo sát ảnh hưởng các yếu tố đến hiệu suất quang phân hủy của vật liệu TiGA phù hợp*

Vật liệu TiGA phù hợp được khảo sát ảnh hưởng lượng vật liệu, nồng độ chất màu, và pH đến hiệu suất quang phân hủy nhằm tìm ra điều kiện phù hợp để hiệu suất quang phân hủy cao.

#### *2.1.2.5. Khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu TiGA phù hợp*

Vật liệu TiGA phù hợp sau khi quang phân hủy được thu hồi bằng ly tâm, rửa giải nhiều lần, sấy khô, xác định hiệu suất thu hồi, và tái sử dụng ở chu kỳ tiếp theo. Hiệu suất thu hồi và tái sử dụng của vật liệu TiGA phù hợp được khảo sát qua mười chu kỳ.

#### *2.1.2.6. Nghiên cứu cơ chế quang phân hủy chất màu MB, MO của vật liệu TiGA phù hợp*

Trong quá trình quang phân hủy chất màu, isopropanol alcohol (IPA), p-benzoquinone (p-BQ), và muối axit dinatri ethylenediaminetetraacetic (EDTA-Na<sub>2</sub>) được bổ sung để khảo sát mức độ ảnh hưởng của gốc tự do  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ , và  $\text{h}^+$  tương ứng. Từ đó, cơ chế quang phân hủy chất màu của vật liệu TiGA phù hợp được đề xuất.

### ***2.1.3. Vật liệu bạc-titanium dioxide/graphene aerogel***

#### *2.1.3.1. Tổng hợp vật liệu và khảo sát ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp*

Khảo sát điều kiện (thể tích EDA, tỷ lệ TIP:AgNO<sub>3</sub>, nhiệt độ, và thời gian) để tổng hợp vật liệu ATGA. Thể tích EDA được khảo sát lần lượt là 20, 30, 40, 50, và 60  $\mu\text{L}$  tương ứng với ký hiệu mẫu ATGA-1, ATGA-2, ATGA-3, ATGA-4, và ATGA-5; tỷ lệ TIP:AgNO<sub>3</sub> lần lượt là 1:0,5; 1:0,75; 1:1; 1:1,25; và 1:1,5 mL tương ứng với ký hiệu mẫu ATGA-7, ATGA-8, ATGA-9, và ATGA-10; nhiệt độ lần lượt là 60, 70, 80, 90, và 100°C, tương ứng với ký hiệu mẫu ATGA-11, ATGA-12, ATGA-13, ATGA-14, và ATGA-15; thời gian khử lần lượt là 2, 3, 4, 5, và 6 giờ, tương ứng với ký hiệu mẫu ATGA-16, ATGA-17, ATGA-18, ATGA-19, và ATGA-20. Các vật liệu ATGA tổng hợp



được khảo sát ảnh hưởng hiệu suất phân hủy chất màu để đưa ra điều kiện tổng hợp cụ thể phù hợp.

#### *2.1.3.2. Phân tích đặc trưng*

Vật liệu ATGA phù hợp được phân tích đặc trưng bằng phương pháp tương tự đối với vật liệu TiGA phù hợp

*2.1.3.3. Khảo sát ảnh hưởng các yếu tố đến hiệu suất quang phân hủy của vật liệu ATGA phù hợp*

Các yếu tố khoảng cách chiếu sáng, pH, thời gian phân hủy, thời gian hấp phụ, nồng độ ban đầu, và lượng vật liệu ảnh hưởng đến hiệu suất quang phân hủy được khảo sát riêng lẻ. Thí nghiệm khảo sát được thiết kế theo mô hình Plackett–Burman. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng đồng thời của ba yếu tố có mức cao nhất được xây dựng theo mô hình Box – Behnken với 3 mức (-1, 0, +1).

*2.1.3.4. Khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu ATGA phù hợp*

Khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu ATGA được thực hiện tương tự như đối với vật liệu TiGA phù hợp.

*2.1.3.5. Nghiên cứu cơ chế quang phân hủy chất màu MB, MO của vật liệu ATGA phù hợp*

Nghiên cứu cơ chế quang phân hủy của vật liệu ATGA được thực hiện tương tự như đối với vật liệu TiGA phù hợp.

## **CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN**

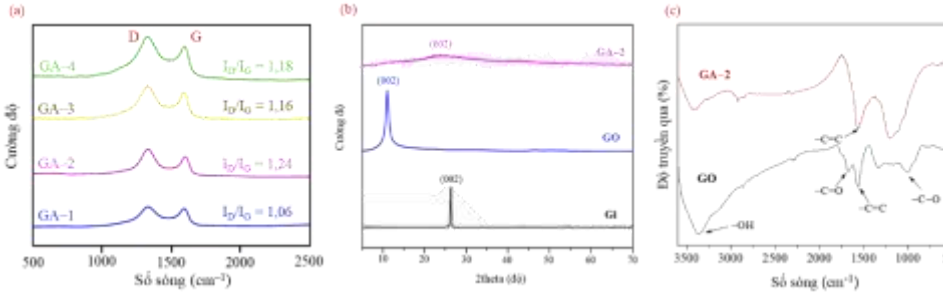
### **3.1. Vật liệu graphene aerogel**

#### *3.1.1. Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến đặc trưng của vật liệu GA*

##### *3.1.1.1. Thể tích EDA*

Tỷ lệ  $I_D/I_G$  của các mẫu GA-1, GA-2, GA-3, và GA-4 lần lượt là 1,06; 1,24; 1,16; và 1,18 như thể hiện ở Hình 3.1. Mẫu GA-2 có tỷ lệ  $I_D/I_G$  cao nhất

( $I_D/I_G = 1,24$ ) cho thấy các tấm rGO được tạo thành phù hợp để tự lắp ráp với nhau hình thành nên cấu trúc bền vững của GA.

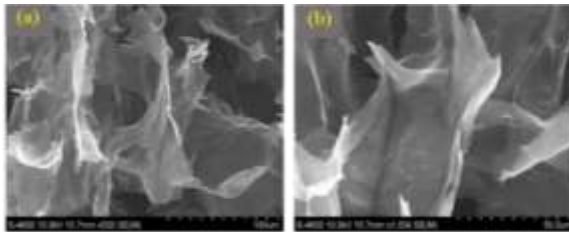


Hình 3.1: (a) Phổ Raman, (b) XRD, và (c) FTIR của các loại vật liệu

Giản đồ XRD của GA-2 đỉnh nhiễu xạ của GO bị mất và xuất hiện đỉnh nhiễu xạ ở  $2\theta = 24^\circ$  tương ứng với khoảng cách giữa các lớp rGO là  $d = 0,37 \text{ nm}$  [93]. có thể giải thích là do một số nhóm chức chứa oxy đã bị khử bởi EDA [94]. Kết quả phù hợp với GO sau quá trình khử.

3.1.1.2. Tỷ lệ nước:etanol

Vật liệu GA-7, GA-8, và GA-9 tạo thành giữ được cấu trúc xốp sau khi sấy thăng hoa. Vật liệu GA-9 có khối lượng riêng thấp nhất ( $5,42 \text{ mg/cm}^3$ ) và thể tích lỗ xốp lớn ( $40 - 60 \mu\text{m}$ ). Ảnh SEM của vật liệu GA-9 được trình bày ở Hình 3.2.

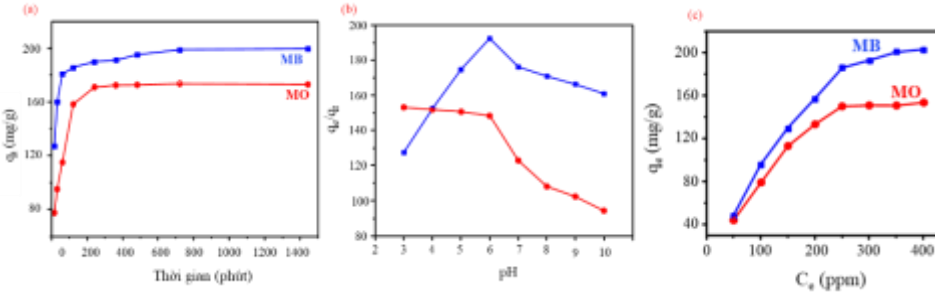


Hình 3.2: Ảnh SEM của vật liệu GA-9

3.1.2. Ảnh hưởng các yếu tố đến khả năng hấp phụ của vật liệu GA-9

Ảnh hưởng của thời gian, pH, và nồng độ ban đầu đến dung lượng hấp phụ của vật liệu GA-9 được trình bày ở Hình 3.3. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của GA-9 đối với MB, MO được xác định là 240 phút. Quá trình hấp phụ của GA-9

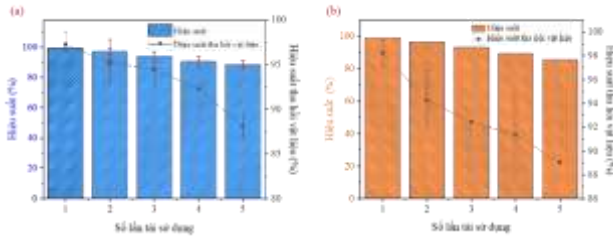
đối với MB, MO tuân theo mô hình động học bậc hai.  $R^2$  đối với MB, MO lần lượt là 0,9999 và 0,9996. pH 6 là thích hợp cho quá trình hấp phụ của GA-9 đối với MB, MO. Quá trình hấp phụ MB, MO của vật liệu GA-9 phù hợp với mô hình Langmuir với hệ số tương quan của MB và MO lần lượt là 0,9979 và 0,9981.



Hình 3.3: (a) Ảnh hưởng của thời gian, (b) pH, và (c) Nồng độ ban đầu đến dung lượng hấp phụ của vật liệu GA-9

### 3.1.3. Khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu GA-9

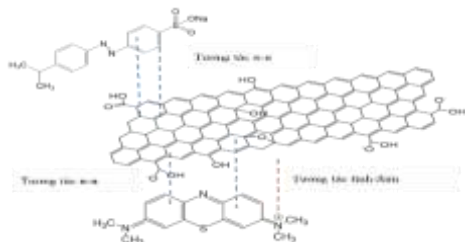
Hiệu suất thu hồi và tái sử dụng của vật liệu GA-9 sau 5 chu kỳ đạt 90% được trình bày ở Hình 3.4. Kết quả này là cơ sở để ứng dụng GA-9 làm nền cho các hạt  $TiO_2$  nâng cao hiệu suất quang phân hủy chất màu hữu cơ MB, MO.



Hình 3.4: Hiệu suất thu hồi và tái sử dụng vật liệu GA-9 đối với (a) MB và (b) MO

### 3.1.4. Nghiên cứu cơ chế hấp phụ MB, MO của vật liệu GA-9

Chất màu hữu cơ MB, MO được hấp phụ lên vật liệu GA-9 thông qua tương tác  $\pi$ - $\pi$ , tương tác tĩnh điện như được trình bày ở Hình 3.5.



Hình 3.5: Cơ chế hấp phụ của GA-9 đối với MB, MO

### 3.2. Vật liệu titanium dioxide/graphene aerogel

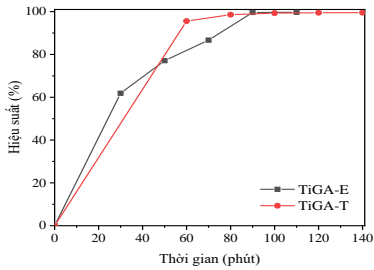
#### 3.2.1. Ảnh hưởng phương pháp và điều kiện tổng hợp đến hiệu suất quang phân hủy của TiGA

Vật liệu TiGA-T có cấu trúc dạng khối tròn trong khi đó TiGA-E tổng hợp được dạng cấu trúc hình trụ như trình bày ở Hình 3.6.



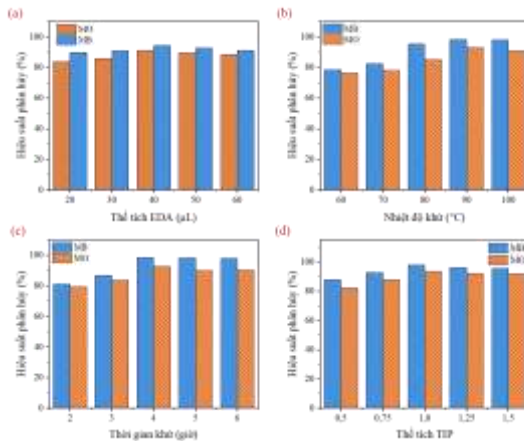
Hình 3.6: Ảnh chụp của vật liệu (a) TiGA-T và (b) TiGA-E

Vật liệu TiGA-E sau 30 phút cân bằng hấp phụ nhanh hơn đối với vật liệu TiGA-T (60 phút). Hiệu quả gắn kết các hạt nano  $\text{TiO}_2$  lên vật liệu GA thông qua hiệu suất quang phân hủy như được trình bày ở Hình 3.7. Điều này có thể liên quan đến quá trình tổng hợp TiGA-E có sự hỗ trợ của chất khử EDA giúp cho việc hình thành liên kết ngang và quá trình tự lắp ráp của các tấm Gr dạng khử xếp chồng lên nhau tạo nên cấu trúc dạng khối và xốp [114]. Bên cạnh đó các hạt  $\text{TiO}_2$  hình thành bám lên các thành lỗ xốp của vật liệu giúp cho khả năng thu nhận năng lượng ánh sáng dễ dàng hơn. Vì vậy, TiGA-E được chọn để nghiên cứu về các yếu tố (lượng vật liệu, nồng độ ban đầu, và pH) ảnh hưởng đến hiệu suất quang phân hủy chất màu.



Hình 3.7: Hiệu suất quang phân hủy MB của TiGA-E và TiGA-T

Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến hiệu suất quang phân hủy MB, MO của vật liệu TiGA được trình bày ở Hình 3.8.

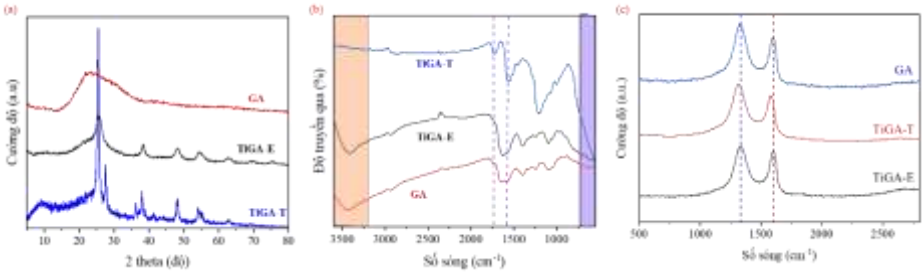


Hình 3.8: Ảnh hưởng của thể tích EDA, nhiệt độ khử, thời gian khử, và thể tích TIP đến hiệu suất quang phân hủy MB, MO của vật liệu TiGA

Kết quả cho thấy điều kiện tổng hợp: Thể tích EDA 40  $\mu$ L, thể tích TIP 1 mL, nhiệt độ khử 90 $^{\circ}$ C, và thời gian khử 4 giờ tương ứng với vật liệu TiGA-E18 đã được lựa chọn để phân tích đặc trưng và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất quang phân hủy MB, MO.

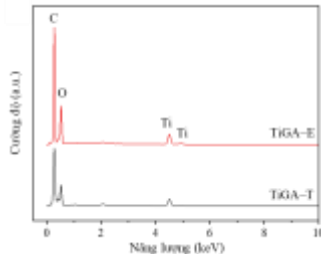
### 3.2.2. Đặc trưng của vật liệu TiGA-E18

Đặc trưng cấu trúc của vật liệu GA, TiGA-E18, TiGA-T được trình bày ở Hình 3.9



Hình 3.9: (a) Giảm đồ XRD, (b) Phổ FTIR, và (c) Phổ Raman của vật liệu GA, TiGA-E, và TiGA-T

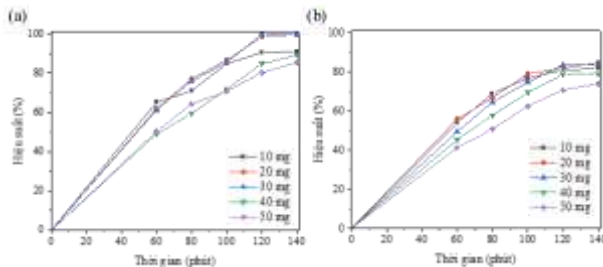
Phổ EDS của TiGA có sự hiện diện của các nguyên tố cơ bản là C, O, và Ti được thể hiện ở Hình 3.10. Ngoài ra, kết quả phân tích còn cho thấy với vật liệu TiGA-E18 sự tồn tại của nguyên tố Ti cao hơn so với TiGA-T.



Hình 3.10: Phổ EDS của vật liệu TiGA-T (a) và TiGA-E (b)

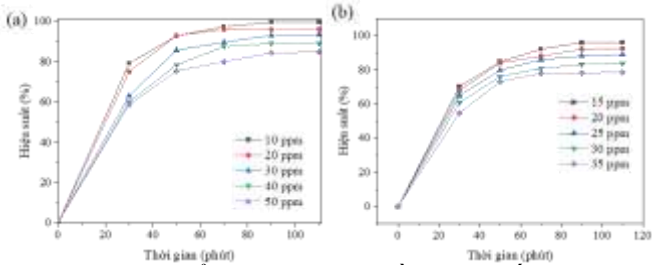
### 3.2.3. Ảnh hưởng các yếu tố đến hiệu suất quang phân hủy của vật liệu TiGA-E18

Ảnh hưởng của lượng vật liệu đến hiệu suất quang phân hủy (a) MB và (b) MO của TiGA-E18 được trình bày ở Hình 3.11.



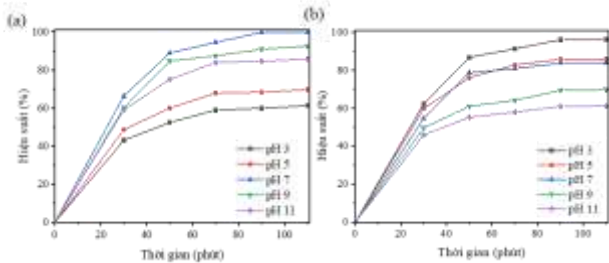
Hình 3.11: Ảnh hưởng của lượng vật liệu đến hiệu suất quang phân hủy (a) MB và (b) MO của TiGA-E18

Ảnh hưởng của nồng độ chất màu đến hiệu suất quang phân hủy (a) MB và (b) MO của TiGA-E18 được trình bày ở Hình 3.12



Hình 3.12: Ảnh hưởng của nồng độ chất màu đến hiệu suất quang phân hủy (a) MB và (b) MO của vật liệu TiGA-E18

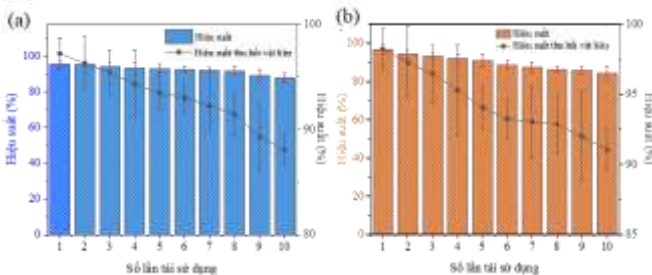
Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất quang phân hủy (a) MB và (b) MO của vật liệu TiGA-E18 được trình bày ở Hình 3.13



Hình 3.13: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất quang phân hủy (a) MB và (b) MO của vật liệu TiGA-E18

### 3.2.4. Khả năng thu hồi và tái sử dụng

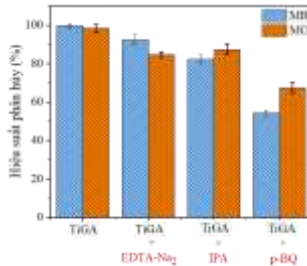
Hình 3.14 trình bày hiệu suất quang phân hủy của vật liệu TiGA-E18 đối với MB, MO đạt 90% sau 10 chu kỳ tái sử dụng.



Hình 3.14: Số lần tái sử dụng (a) MB và (b) MO của vật liệu TiGA-E18

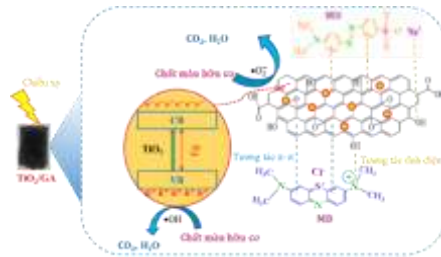
### 3.2.5. Cơ chế quang phân hủy MB, MO của vật liệu TiGA-E18

Ảnh hưởng của các gốc tự do đến hiệu suất quang phân hủy chất màu hữu cơ của TiGA-E18 được trình bày ở Hình 3.15.



Hình 3.15: Ảnh hưởng của các gốc tự do đến hiệu suất quang phân hủy chất màu hữu cơ của vật liệu TiGA-E18

Cơ chế quang phân hủy của vật liệu TiGA – E18 được trình bày ở Hình 3.16.



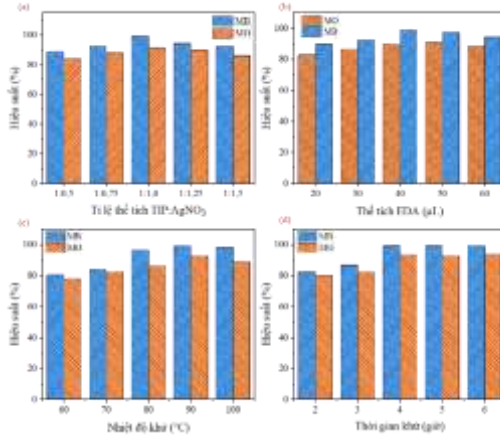
Hình 3.16: Cơ chế quang phân hủy MB, MO của vật liệu TiGA-E18

## 3.3. Vật liệu bạc-titanium dioxide/graphene aerogel

### 3.3.1. Ảnh hưởng điều kiện tổng hợp đến hiệu suất quang phân hủy của vật liệu ATGA

Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến hiệu suất quang phân hủy MB, MO của vật liệu ATGA được trình bày ở Hình 3.17.

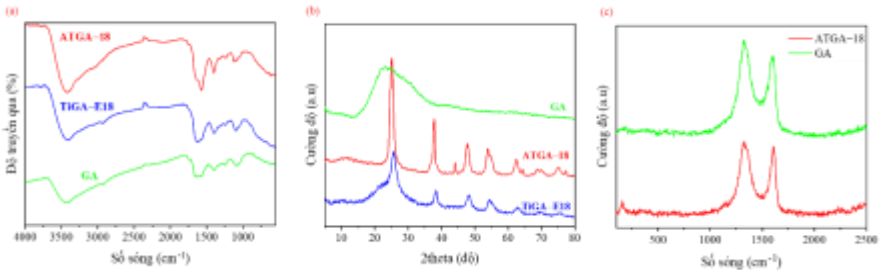




Hình 3.17: Ảnh hưởng của (a) Tỷ lệ thể tích TIP:AgNO<sub>3</sub>, (b) Thể tích EDA, (c) Nhiệt độ khử, và (d) Thời gian khử đến hiệu suất phân hủy MB, MO

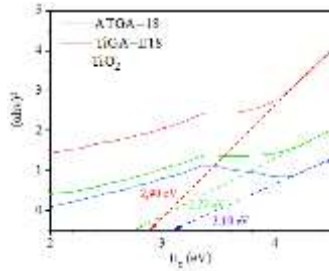
### 3.3.2. Đặc trưng của vật liệu ATGA-18

Phổ FTIR, giản đồ XRD, và phổ Raman của các vật liệu GA, TiGA-E18, và ATGA-18 được trình bày ở Hình 3.18.



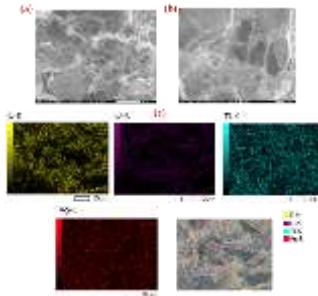
Hình 3.18: (a) Phổ FTIR, (b) Giản đồ XRD, và (c) Phổ Raman của các vật liệu GA, TiGA-E18, và ATGA-18

Năng lượng vùng cấm của vật liệu ATGA-18 được xác định là 2,77 eV, thấp hơn nhiều so với năng lượng vùng cấm của TiO<sub>2</sub> (3,2 eV), như được thể hiện trong Hình 3.19.



Hình 3.19: Năng lượng vùng cấm của các loại vật liệu  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiGA-E18}$ , và  $\text{ATGA-18}$

Ảnh SEM (a–b), ảnh tán xạ năng lượng tia X (c), và Phổ EDS (d) của vật liệu  $\text{ATGA-18}$  được trình bày ở Hình 3.20.



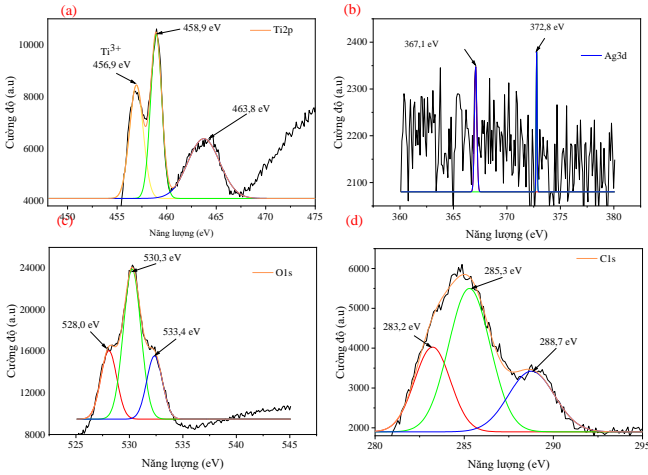
Hình 3.20: Ảnh SEM (a–b), Ảnh tán xạ năng lượng tia X (c), và Phổ EDS (d) của vật liệu  $\text{ATGA-18}$

Ảnh TEM và HR-TEM của vật liệu  $\text{ATGA-18}$  được thể hiện ở Hình 3.21 cho thấy sự xuất hiện của các hạt nano phân bố đồng đều trên các tấm rGO với đường kính trung bình từ 10 – 25 nm. Ngoài ra, dựa trên ảnh HR-TEM xác định được khoảng cách giữa các mặt tinh thể 0,347; 0,399; và 0,234 nm tương ứng với mặt phẳng tinh thể (101) của  $\text{TiO}_2$  dạng anatase, (002) của rGO, và (111) của nano Ag [87].



Hình 3.21: Ảnh TEM và HR-TEM của vật liệu  $\text{ATGA-18}$

Phổ XPS thể hiện ở Hình 3.22, có thể thấy các hạt nano Ag và TiO<sub>2</sub> đã được tổng hợp thành công trong vật liệu ATGA-18.



Hình 3.22: Phổ XPS của vật liệu ATGA-18

### 3.3.3. Ảnh hưởng các yếu tố đến hiệu suất quang phân hủy MB, MO của vật liệu ATGA-18

#### 3.3.3.1. Đối với MB

##### a. Ảnh hưởng riêng lẻ

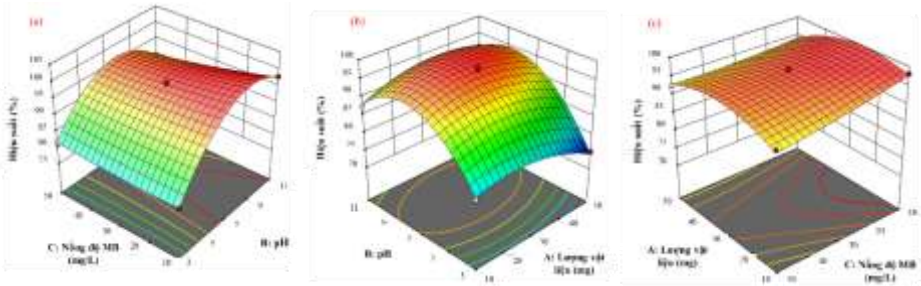
Các yếu tố (khoảng cách chiếu sáng, pH, thời gian hấp phụ, thời gian quang phân hủy, nồng độ MB, và lượng vật liệu) ảnh hưởng đến hiệu suất quang phân hủy được khảo sát bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm. Thí nghiệm được bố trí theo mô hình Plackett–Burman và thu được ba yếu tố ảnh hưởng nhiều nhất đến hiệu suất quang phân hủy MB là lượng vật liệu, pH, và nồng độ MB.

##### b. Ảnh hưởng đồng thời

Phương trình hồi quy như được trình bày ở phương trình (3.3).

$$\begin{aligned}
 Y = & 97,37 - 0,6575A_1 + 6,10B_1 - 1,81C_1 + 2,03A_1B_1 + 1,15A_1C_1 \\
 & + 2,23B_1C_1 - 3,76A_1^2 - 10,41B_1^2 + 0,5178C_1^2
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

Tương tác giữa hai yếu tố trong quá trình phân hủy MB có thể giải thích bằng đồ thị bề mặt đáp ứng thể hiện ở Hình 3.23.



Hình 3.23: Các bề mặt đáp ứng giữa hai yếu tố khảo sát ảnh hưởng đồng thời

### 3.3.3.2. Đối với MO

#### a. Ảnh hưởng riêng lẻ

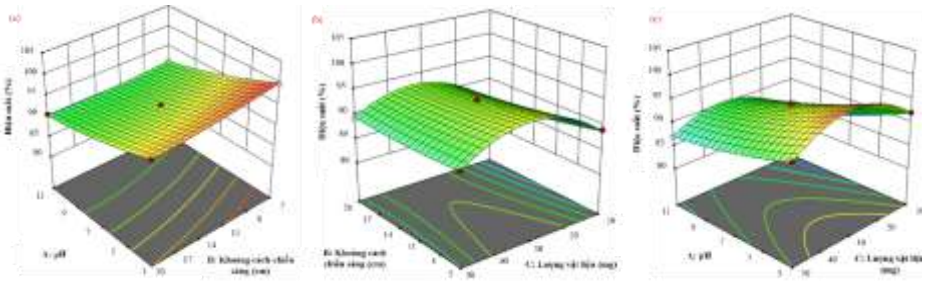
Các yếu tố (khoảng cách chiếu sáng, pH, thời gian hấp phụ, thời gian quang phân hủy, nồng độ MB, và lượng vật liệu) ảnh hưởng đến hiệu suất quang phân hủy được khảo sát bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm. Thí nghiệm được bố trí theo mô hình Plackett – Burman và thu được ba yếu tố ảnh hưởng nhiều nhất đến hiệu suất quang phân hủy MB là pH, khoảng cách chiếu sáng, và lượng vật liệu.

#### b. Ảnh hưởng đồng thời

Phương trình hồi quy như được trình bày ở phương trình (3.3).

$$Y = 93,47 - 3,83A_2 - 1,02B_2 + 1,33C_2 + 0,5825A_2B_2 + 0,9225A_2C_2 + 0,7750B_2C_2 + 0,7665A_2^2 + 0,4340B_2^2 - 5,56C_2^2 \quad (3.3)$$

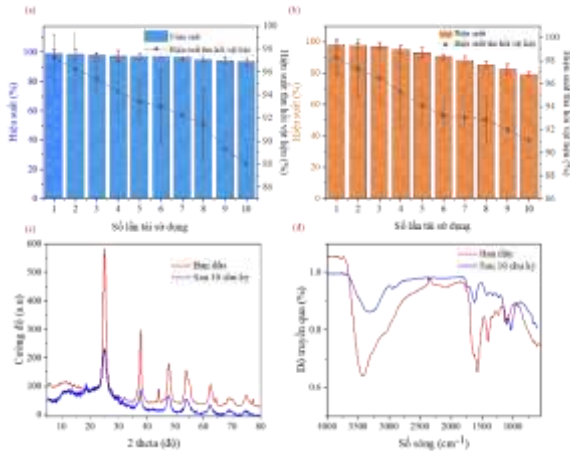
Tương tác giữa hai yếu tố trong quá trình phân hủy MB có thể giải thích bằng đồ thị bề mặt đáp ứng thể hiện ở Hình 3.24.



Hình 3.24: Ảnh hưởng của từng thành phần đến hiệu suất quang phân hủy MB

### 3.3.4. Khả năng thu hồi và tái sử dụng

Khả năng thu hồi vật liệu có sự ổn định sau 10 chu kỳ, với hiệu suất đạt được đối với MB và MO lần lượt là 88,05 và 91,05%, cho thấy độ bền của vật liệu dạng khối sau các quá trình ly tâm, rửa, và sấy để sử dụng cho các chu kỳ sử dụng tiếp theo. Hiệu suất tái sử dụng cũng cho độ ổn định, với sự sụt giảm không đáng kể hiệu suất phân hủy đối với chất màu MB và MO tương ứng là 93,97 và MO 79,29% như được thể hiện ở Hình 3.25.

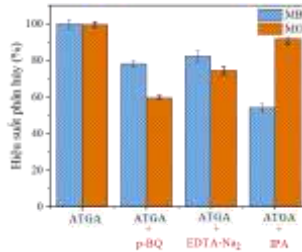


Hình 3.25: Khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu ATGA–18 đối với (a) MB, (b) MO, (c) giản đồ XRD, và (d) phổ FTIR trước và sau 10 chu kỳ tái sử dụng phân hủy MB

Ngoài ra, độ ổn định của vật liệu còn được xác định qua kết phân tích phổ FTIR và XRD của vật liệu ATGA–18 sau 10 chu kỳ tái sử dụng như trình bày ở Hình 3.26.

### 3.3.5. Nghiên cứu cơ chế quang phân hủy MB, MO của vật liệu ATGA-18

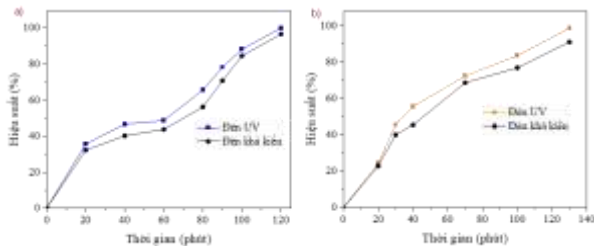
Hình 3.26 cho thấy đối với MB, hiệu suất quá trình quang phân hủy bị ảnh hưởng nhiều nhất bởi gốc  $\cdot\text{OH}$ . Đối với MO, hiệu suất quá trình quang phân hủy bị ảnh hưởng nhiều nhất bởi gốc  $\cdot\text{O}_2^-$ .



Hình 3.26: Ảnh hưởng của các gốc tự do đến hiệu suất quang phân hủy chất màu hữu

### 3.3.6. Khả năng quang phân hủy chất màu dưới điều kiện ánh sáng nhìn thấy của vật liệu ATGA-18

Nhờ hiện tượng plasmon bề mặt của các hạt nano Ag kết hợp với chất xúc tác quang hóa  $\text{TiO}_2$ , hiệu suất phân hủy của vật liệu đạt được trong điều kiện vùng ánh sáng nhìn thấy so với vùng UV có sự tương đồng nhau như thể hiện ở Hình 3.28. Kết quả cho thấy tiềm năng của vật liệu trong xử lý chất màu hữu cơ dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.



Hình 3.27: Hiệu suất phân hủy chất màu (a) MB và (b) MO của vật liệu ATGA-18 dưới điều kiện UV và ánh sáng nhìn thấy

## CHƯƠNG 4 KẾT LUẬN

Trong luận án này, ba loại vật liệu graphene aerogel (GA), titanium dioxide/graphene aerogel (TiGA), và bạc-titanium dioxide/graphene aerogel

(ATGA) đã được tổng hợp thành công thông qua phương pháp khử hóa học, sử dụng chất khử ethylenediamine (EDA). Luận án đã tìm ra điều kiện tổng hợp phù hợp, đặc trưng, ảnh hưởng các yếu tố (hấp phụ và quang phân hủy) cũng như cơ chế của ba vật liệu này đối với hai loại chất màu hữu cơ methylen xanh (MB) và methyl cam (MO). Kết luận chi tiết như sau:

**Vật liệu GA:** Được tổng hợp với thể tích chất khử EDA phù hợp là 20  $\mu\text{L}$  và tỷ lệ nước:etanol phù hợp là 0,5 để tổng hợp được mẫu tương ứng là GA-9. Ảnh hưởng của các yếu tố thời gian hấp phụ, pH và nồng độ ban đầu đến khả năng hấp phụ của GA-9 đối với MB, MO được khảo sát: Thời gian hấp phụ đạt cân bằng là 240 phút, pH phù hợp là 6. Dung lượng hấp phụ cực đại của GA-9 đối với MB, MO có giá trị tương ứng là 221,77 và 166,67 mg/g. Sau 5 lần thu hồi và tái sử dụng, vật liệu GA cho khả năng hấp phụ đối với hai loại chất màu MB và MO đều đạt trên 80%. Cơ chế của quá trình hấp phụ phụ thuộc vào giai đoạn khuếch tán bề mặt, phù hợp với mô hình động học bậc hai và hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

**Vật liệu TiGA:** Được tổng hợp với thể tích chất khử EDA phù hợp là 40  $\mu\text{L}$ , thể tích TIP 1 mL, nhiệt độ khử 90°C, và thời gian khử 4 giờ. Vật liệu sau tổng hợp cho hiệu suất quang phân hủy MB đạt 99,7% với các điều kiện phù hợp: 30 mg vật liệu, nồng độ MB ban đầu 20 ppm, pH dung dịch 7 trong 60 phút chiếu sáng. Hiệu suất quang phân hủy MO đạt 95,9% với các điều kiện phù hợp: 30 mg vật liệu, nồng độ MO ban đầu 15 ppm, pH 3 trong 60 phút chiếu sáng. Sau 10 chu kỳ, hiệu suất quang phân hủy và hiệu suất thu hồi vật liệu trên 80%. Cơ chế quang phân hủy chất màu MB, MO của vật liệu TiGA và ATGA cũng được khảo sát. Quy trình sử dụng các chất bắt gốc tự do nhằm đánh giá vai trò của các gốc tự do tham gia chính đã được khảo sát. Trong đó, gốc  $\cdot\text{O}_2^-$  là gốc tự do chính tham gia quá trình quang phân hủy của MB, MO.

**Đối với ATGA:** Điều kiện phù hợp để tổng hợp vật liệu là thể tích EDA 40  $\mu\text{L}$ , tỷ lệ thể tích TIP:AgNO<sub>3</sub> 1:1,0; nhiệt độ khử 90°C và thời gian khử 4 giờ. Kết quả khảo sát riêng lẻ và đồng thời các yếu tố tìm ra điều kiện quang phân hủy MB phù hợp đạt 99,55% tại pH 6,5; thời gian quang phân hủy 60 phút, lượng vật liệu 34,0 mg, thời gian hấp phụ 60 phút và nồng độ MB

30 ppm. Tương tự đối với chất màu MO, tìm ra điều kiện quang phân hủy MO phù hợp đạt 98,23% tại pH 3,3; khoảng cách chiếu sáng 6,0; và lượng vật liệu 36,3 mg, thời gian quang phân hủy 90 phút, thời gian hấp phụ 40 phút, và nồng độ MO 20 ppm. Đối với vật liệu ATGA, số lần thu hồi và tái sử dụng vật liệu tăng lên 10 lần, hiệu suất quang phân hủy và hiệu suất thu hồi vật liệu đạt 93,97 và 88,05% đối với MB và 79,29 và 91,05% đối với MO. Cơ chế của quá trình quang phân hủy MB chịu ảnh hưởng bởi gốc  $\cdot\text{OH}$  khi sử dụng chất bắt gốc IPA. Đối với MO, khi sử dụng chất bắt gốc p-BQ, cho thấy gốc tự do  $\cdot\text{O}_2^-$  đóng vai trò ảnh hưởng nhất đến cơ chế quang phân hủy MO. Ngoài ra, hiệu suất phân hủy chất màu của vật liệu ATGA-18 dưới điều kiện ánh sáng nhìn thấy đạt hiệu suất đối với MB và MO lần lượt là 96,53 và 91,06%. Kết quả cho thấy tiềm năng của vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến.

Qua kết quả của luận án, phân tích đặc trưng cho thấy vật liệu có cấu trúc dạng khối với thể tích lỗ xốp lớn thuận lợi cho quá trình hấp phụ và quang phân hủy chất màu MB, MO. Quá trình phát triển vật liệu trên cơ sở GA thông qua kết hợp các chất bán dẫn  $\text{TiO}_2$  và  $\text{Ag-TiO}_2$  đã cải thiện đáng kể hiệu suất phân hủy chất màu nhờ ảnh hưởng hiệp đồng của quá trình hấp phụ và quang phân hủy.

Đặc biệt, vật liệu ATGA có sự kết hợp của các hạt nano Ag xuất hiện hiện tượng plasmon bề mặt giúp mở rộng khả năng quang phân hủy MB, MO dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả cho thấy tiềm năng mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu với khả năng xử lý hiệu quả chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước.