



Chế tạo vật liệu tổ hợp chấm lượng tử Graphene/TiO₂ kích thước nanomet ứng dụng cho quá trình phân hủy Rhodamine

Synthesis graphene quantum dots/TiO₂ nanocomposite for Rhodamine degradation

Phạm Minh Thúy^{1,2}, Vũ Đức Chính³, Chu Thị Thu Hiền^{1*}

¹Bộ môn Hóa học, Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: hienctt@huce.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 20/02/2024

Accepted: 25/6/2024

Published: 30/6/2024

Keywords:

Rhodamine B degradation, GQDs photocatalyst, TiO₂ photocatalyst

ABSTRACT

The photocatalytic activity of Graphene quantum dots (GQDs)/TiO₂ was investigated for the degradation of rhodamine B under UV irradiation. The GQDs/TiO₂ was synthesized via chemical method. The synthesized materials have been characterized by photoluminescence (PL), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). Under the dark condition GQDs/TiO₂ can remove 47,7% RhB. Besides, under the UV light, the removal efficiency of rhodamine B was 99.2%, with thin 50 min. However, the removal efficiency of rhodamine B by using TiO₂ was 91.5%, which was lower than that of GQDs/TiO₂. Overall, this work provides a novel strategy for the green synthesis of GQDs/TiO₂, and its promising application prospect in environmental remediation.

1. Giới thiệu chung

Sản xuất các mặt hàng dệt nhuộm là một hoạt động công nghiệp quan trọng trên toàn thế giới. Trong quá trình dệt nhuộm, hàm lượng lớn chất màu sẽ được sử dụng. Việc sử dụng hoặc xả thải ra môi trường nguồn nước dệt nhuộm chưa được xử lý có thể đe dọa tới sự sống của nhiều loại sinh vật cũng như sức khỏe con người. Trong số các chất màu được sử dụng rộng rãi, phổ biến phải kể đến chất hữu cơ Rhodamine B (RhB). RhB có dạng bột màu đỏ đến tím, thuộc nhóm thuốc nhuộm Xanthene. RhB gây độc cấp và mãn tính thông qua tiếp xúc, đường hô hấp và đường tiêu hóa, gây ra tình trạng dị ứng, ngứa, ho, đau tức ngực. Nếu tích tụ dần trong cơ thể sẽ gây ra nhiều tác hại đối với gan, thận, hệ thần kinh và gây ung thư. Do thành phần cấu

tạo phức tạp, bền màu, tạo ra chất thải thứ cấp trong và sau quá trình xử lý nên cần thiết phải xử lý chất ô nhiễm hữu cơ nguy hại này. Trong thực tế đã có nhiều phương pháp như phương pháp keo tụ, phương pháp màng lọc, phương pháp xử lý sinh học đã được sử dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm.... Trong những năm gần đây, công nghệ xử lý nước thải bằng các vật liệu quang xúc tác được quan tâm hơn cả. do có giá thành rẻ, thân thiện với môi trường, hoạt động dưới sự chiếu xạ ánh sáng mặt trời, có khả năng ứng dụng rộng rãi ở cả những vùng hẻo lánh không có điện năng, đặc biệt không phát sinh ô nhiễm môi trường thứ cấp.

Các vật liệu xúc tác quang truyền thống thường là các chất bán dẫn như ZnO, SnO₂, TiO₂... đã được nghiên cứu. Trong đó, TiO₂ được sử dụng phổ biến hơn do

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.048>

giá thành rẻ và tương đối bền vững về mặt hóa học. Tuy nhiên, do tính hoạt động kém hiệu quả dưới tác dụng ánh sáng mặt trời, năng lượng vùng cấm cao $\sim 3,2$ eV, tốc độ tái tổ hợp e⁻/h⁺ (electron / lỗ trống) nhanh nên việc ứng dụng vật liệu TiO₂ trong thực tiễn một phần bị hạn chế [1, 2, 3]. Vì vậy, cần thiết phải nghiên cứu để tăng khả năng xúc tác quang TiO₂.

Sự kết hợp GQDs với TiO₂ hạn chế được quá trình tái tổ hợp nhanh giữa electron và lỗ trống, tăng số lượng trung tâm hoạt động trên bề mặt xúc tác đồng thời có thể mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng [4, 5]. Vật liệu nano composit GQDs/TiO₂ tạo thành có hiệu suất phân hủy chất ô nhiễm tốt hơn. Mặt khác, vật liệu GQDs có trữ lượng lớn trong tự nhiên, rẻ tiền và có thể ứng dụng sản xuất trên quy mô công nghiệp [4]. Như vậy, việc biến tính bề mặt TiO₂ với GQDs có thể phần nào giảm thiểu thời gian và chi phí vận hành liên quan tới quá trình xử lý ô nhiễm môi trường.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào quá trình tổng hợp vật liệu GQDs/TiO₂ bằng phương pháp đơn giản, nhanh chóng, tiết kiệm và thân thiện môi trường. Vật liệu GQDs/TiO₂ được ứng dụng phân hủy chất hữu cơ độc hại RhB trong môi trường nước.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu

Vật liệu TiO₂, GQDs được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt.

+ TiO₂: Nhỏ từ từ 0,611 ml dung dịch tetra-n-butyl orthotitanate (TBOT) được pha với cồn tuyệt đối với tỉ lệ về thể tích TBOT : cồn là 2 : 1 vào trong 40 ml nước cất dưới điều kiện khuấy liên tục. Hỗn hợp này được chuyển qua bình thủy nhiệt 100 ml và thủy nhiệt ở nhiệt độ 180°C trong 7 giờ. Kết tủa được lấy ra bằng phương pháp ly tâm, sau đó rửa vài lần bằng nước cất và cồn tuyệt đối, cuối cùng kết tủa được sấy khô qua đêm ở 60°C sau khi đã làm nguội tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

+ GQDs: Trước tiên, 50 ml dung dịch glucose 1 mg/ml được hòa tan hoàn toàn trong 50 ml nước tạo dung dịch trong suốt. Sau đó, dung dịch glucose sẽ được đem đi thủy nhiệt tại nhiệt độ 200°C trong 3 giờ. Sau phản ứng, dung dịch GQDs tạo thành được làm nguội tự nhiên qua đêm tới khi đạt được nhiệt độ phòng.

Vật liệu tổ hợp nano GQDs/TiO₂ được tổng hợp từ TiO₂ và GQDs đã chế tạo. 0,2 g bột nano TiO₂ được phân tán trong nước và khuấy trong 30 phút để tạo thành dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, thêm từng giọt dung dịch GQDs vào dung dịch TiO₂ trong điều kiện

khuấy từ liên tục 1 giờ. Dung dịch tổ hợp được ly tâm và rửa sạch bằng nước cất. Chất bột còn lại là vật liệu xúc tác tổ hợp nano GQDs/TiO₂ được đem đi sấy khô qua đêm và bảo quản trong bình hút ẩm.

Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng của vật liệu

Vật liệu xúc tác quang thu được từ quá trình tổng hợp ở trên sẽ được xác định các tính chất đặc trưng bao gồm: hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể, khả năng hấp thụ quang nhờ vào các phương pháp phân tích hóa lý như quang phổ nhiễu xạ tia X (XRD), hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier (FT – IR), kính hiển vi điện tử quét và kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (SEM và HR - TEM), huỳnh quang (PL) và quang phổ hấp thụ phân tử (UV – Vis).

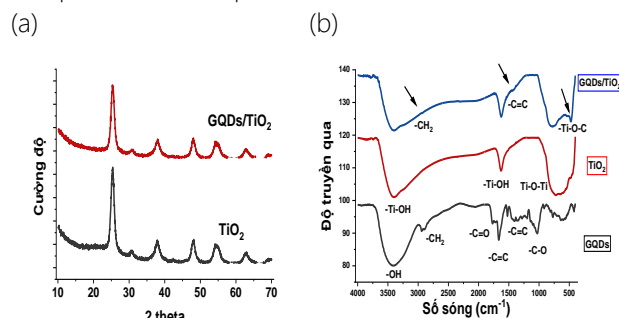
Khảo sát đánh giá khả năng loại bỏ Rhodamin B của vật liệu

Thí nghiệm đánh giá khả năng loại bỏ Rhodamin B (RhB) bằng vật liệu đã tổng hợp được thực hiện trong các bình phản ứng với cùng một lượng thể tích dung dịch RhB nồng độ 2 ppm và hàm lượng xúc tác là 1mg/ml. Trong 30 phút đầu tiên các bình phản ứng được tiến hành trong điều kiện tối, sau đó, bình phản ứng được chiếu sáng bằng ánh sáng tử ngoại bước sóng 254 nm trong 50 phút. Nồng độ RhB trong dung dịch sẽ được xác định bằng phương pháp đường chuẩn sử dụng máy quang phổ UV-Vis tại bước sóng 550 nm.

3. Kết quả và thảo luận

Đặc trưng hình thái và cấu trúc

Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X ở Hình 1a của vật liệu TiO₂ cho thấy xuất hiện các đỉnh đặc trưng ở vị trí $2\theta = 25,3^\circ$ và $48,3^\circ$ tương ứng với mặt phẳng mạng (101) và (200) đặc trưng của TiO₂ pha anatase. Mặt khác, một đỉnh tại $30,81^\circ$ tương ứng với mặt phẳng (121) của đặc trưng của TiO₂ pha brookite. Kết quả này cho thấy vật liệu TiO₂ đã chế tạo tồn tại ở cả hai dạng pha tinh thể: pha anatase và pha brookite.



Hình 1: Giản đồ XRD của TiO₂ và GQDs/TiO₂ (a) và phổ FT-IR của GQDs, TiO₂ và GQDs/TiO₂ (b)

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.048>

Đối với giản đồ XRD của GQDs/TiO₂, (Hình 1a), vị trí các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện hoàn toàn trùng khớp với của TiO₂, Điều này có thể do hàm lượng GQDs được sử dụng nhỏ và cường độ đỉnh nhiễu xạ của graphene tương đối thấp, do vậy, các đỉnh nhiễu xạ của GQDs bị che lấp bởi pic đặc trưng của TiO₂ (2θ = 25,3°). Điểm đáng chú ý, cường độ của pic nhiễu xạ đặc trưng tại vị trí 25,3° giảm khi kết hợp với GQDs, điều này gây ra do GQDs có cấu trúc tinh thể thấp.

Kích thước hạt trung bình (D) được ước lượng thông qua độ bán rộng β của các đỉnh nhiễu xạ theo phương trình Debye – Scherrer theo phương trình [6]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Trong đó: k = 0,94; λ = 0,15418 nm; β là độ rộng của ½ chiều cao pic cực đại và θ là góc nhiễu xạ.

Tại vị trí 2θ = 25,3° hay θ = 12,6°

Độ bán rộng của đỉnh đặc trưng là:

$$\beta = 0,55 \cdot \frac{\pi}{180} = 0,0096 \text{ radian} \quad (2)$$

Vậy kích thước hạt nano TiO₂ trung bình là:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} = \frac{0,94 \cdot 0,15418}{0,0096 \cdot \cos 12,6} = 15,1 \text{ nm}$$

Từ đó có thể thấy rằng, các hạt nano TiO₂ đã chế tạo có kích thước tương đối nhỏ, xấp xỉ 15,1 nm.

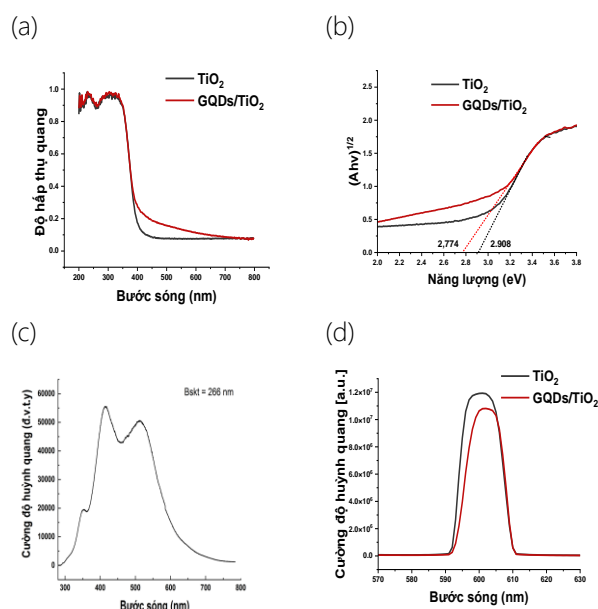
Bằng phương trình Debye – Scherrer và cách tính tương tự đối với vật liệu tổ hợp GQDs/TiO₂, kích thước hạt thu được từ giản đồ XRD cũng cho ra được kích thước hạt trung bình khoảng 15,1 nm. Như vậy, việc kết hợp với GQDs không làm thay đổi kích thước ban đầu của các hạt TiO₂.

FT – IR được sử dụng để nghiên cứu đặc trưng về cấu trúc hóa học của các mẫu GQDs, TiO₂ và GQDs/TiO₂ đã chế tạo và được thể hiện trong Hình 2b. Đối với phổ của GQDs, pic cường độ mạnh tại 1686,01 cm⁻¹ và pic cường độ thấp từ 1234,04 cm⁻¹ đến 1534,71 cm⁻¹ thể hiện sự xuất hiện của nhóm C=C vòng thơm đặc trưng của cấu trúc graphene của GQDs. Mặt khác, trong hình ảnh phổ xuất hiện thêm các pic tại số sóng 3413; 1770,6; 1027,9 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm chức hydroxyl –OH, - C=O, - C–O. Như vậy, vật liệu GQDs đã được tổng hợp có nhiều nhóm chức chứa oxi khác nhau trên bề mặt.

Với vật liệu TiO₂, các vùng hấp thụ mạnh xuất hiện tại vị trí 500 cm⁻¹ đến 670 cm⁻¹ tương ứng với dao động

của liên kết Ti–O–Ti. Ngoài ra, trong phổ còn xuất hiện thêm hai vùng hấp thụ cực đại tại vị trí 3366,05 cm⁻¹ và 1628,50 cm⁻¹ lần lượt tương ứng với dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết –O–H và –Ti–OH. Điều này là do ảnh hưởng của các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt của TiO₂ khi được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt.

Đối với vật liệu GQDs/TiO₂, các pic đặc trưng trên phổ FT-IR của vật liệu TiO₂ đều xuất hiện trên phổ. Ngoài ra, xuất hiện thêm pic tại vị trí số sóng 1429,53 cm⁻¹ và 463,71 cm⁻¹ lần lượt đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm chức –C=C vòng thơm và dao động liên kết Ti–O–C. Kết quả phổ XRD và phổ hồng ngoại FT-IR xác nhận rằng vật liệu GQDs/TiO₂ đã được tổ hợp thành công và có sự hình thành liên kết mới Ti–O–C.



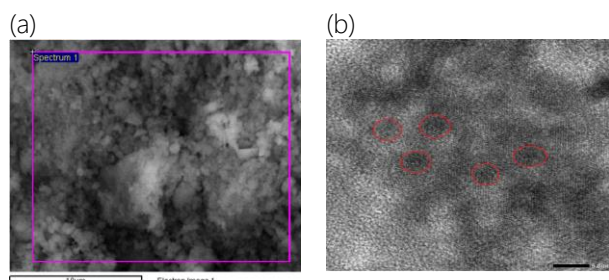
Hình 2: Phổ UV-vis của TiO₂ và GQDs/TiO₂ (a); đường Tauc của TiO₂ và GQDs/TiO₂ (b); phổ PL của GQDs (c) và phổ PL của TiO₂ và GQDs/TiO₂ (d)

Khả năng hấp thụ ánh sáng và năng lượng vùng cấm của của vật liệu TiO₂ và vật liệu GQDs/TiO₂ được thể hiện trong Hình 2. Từ Hình 2a có thể thấy rõ ràng, bờ hấp thụ của GQDs/TiO₂ không thay đổi so với TiO₂ ban đầu. Tuy nhiên, cường độ hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy từ 400 nm đến 600 nm của GQDs/TiO₂ tăng so với TiO₂. Điều này là do các thay đổi trạng thái năng lượng cục bộ trong vùng cấm của TiO₂ liên quan tới sự hình thành các khuyết tật trong tinh thể TiO₂ sau quá trình gắn phủ GQDs. Cụ thể, vật liệu TiO₂ đã chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có năng lượng vùng cấm khoảng 2,91 eV và sau khi tổ hợp với vật liệu GQDs giá trị năng lượng vùng cấm giảm còn 2,77 eV (Hình 2b). Như vậy, việc kết hợp TiO₂ với GQDs có thể

làm hẹp độ rộng vùng cấm từ đó làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng tại vùng khả kiến.

GQDs đặc trưng bởi khả năng phát huỳnh quang bước sóng ánh sáng xanh và được xác định bằng phổ huỳnh quang PL (Hình 2c). Dung dịch GQDs trong môi trường nước khi bị kích thích bởi bước sóng 266 nm sẽ phát xạ ra hai bức xạ tại gần vị trí 430 nm tương ứng với vùng phát xạ cực đại của dung môi nước và bước sóng 535 nm tương ứng với vùng phát xạ cực đại của GQDs.

Phổ huỳnh quang cũng được sử dụng để nghiên cứu quá trình phân tách các cặp electron và lỗ trống quang sinh của hai vật liệu TiO_2 và GQDs/TiO_2 . Kết quả được chỉ ra trong Hình 2d. Có thể thấy rằng phổ PL của vật liệu tổ hợp GQDs/TiO_2 tương tự với phổ của TiO_2 , điều đó có nghĩa là GQDs không tạo vùng phát quang mới. Bên cạnh đó, cường độ huỳnh quang của vật liệu tổ hợp yếu hơn so với TiO_2 nguyên chất. Điều này có thể xảy ra do các electron hình thành trên bề mặt TiO_2 sau quá trình chiếu sáng di chuyển sang GQDs từ đó làm giảm tốc độ tái tổ hợp của các cặp electron / lỗ trống quang sinh trên vật liệu TiO_2 .



Hình 3: Ảnh SEM (a) và HR-TEM của vật liệu GQDs/TiO_2 (b)

Cấu trúc bề mặt của vật liệu GQDs/TiO_2 được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích SEM (Hình 3a): Các hạt GQDs/TiO_2 có dạng hình cầu với độ phân tán cao, đồng thời có xu hướng kết tụ lại với nhau thành các đám hạt kích thước lớn hơn. Sự phân bố của GQDs trên bề mặt hạt TiO_2 được chỉ ra trong hình ảnh HR – TEM (Hình 3b). Các GQDs (khoanh tròn màu đỏ) kích thước khoảng 3 – 4 nm đã được phân tán thành công trên bề mặt của hạt nano TiO_2 .

Khả năng xúc tác quang hóa của GQDs/TiO_2

Quá trình loại bỏ chất màu RhB (pH = 7) được sử dụng để đánh giá hiệu quả xúc tác của các vật liệu đã tổng hợp. Quá trình loại bỏ RhB xảy ra theo hai giai đoạn:

+ Giai đoạn (1)- thực hiện quá trình cân bằng hấp phụ - giải hấp: 50 ml dung dịch RhB và 50 mg GQDs/TiO_2 được khuấy trong điều kiện không có ánh sáng 30 phút.

+ Giai đoạn (2)- thực hiện phản ứng xúc tác quang: đèn UV bước sóng 254 nm, công suất 18 W được sử dụng tại những khoảng thời gian 10 phút, 2 ml dung dịch được lấy ra, ly tâm và phân tích để tìm ra nồng độ RhB còn lại trong dung dịch.

Hiệu suất phân hủy quang xúc tác của RhB được xác định bằng phương trình (3).

$$H(\%) = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (3)$$

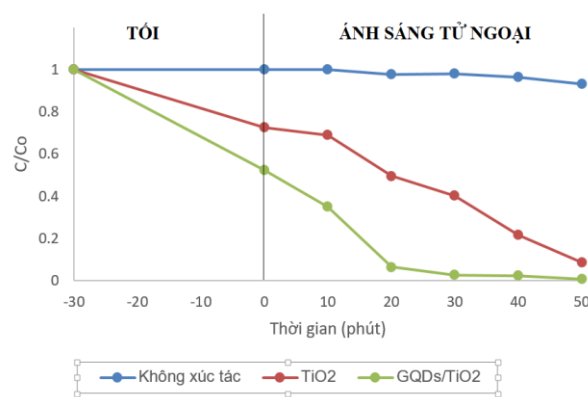
trong đó: C_0 (mg/l) và C (mg/l) lần lượt là nồng độ ban đầu và cuối cùng của RhB.

Để hiểu rõ hơn về động học phân hủy RhB, mô hình động học bậc nhất được áp dụng (phương trình 4):

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (4)$$

ở đây C_0 và C (mg/l) lần lượt là nồng độ RhB tại thời điểm ban đầu và t (phút), k (phút⁻¹) là hằng số tốc độ.

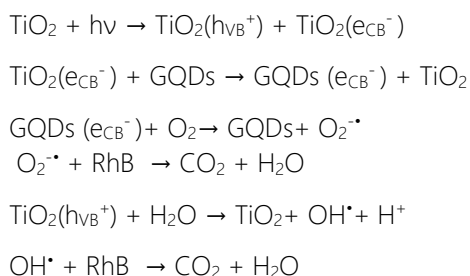
Khả năng phân hủy Rhodamine B (pH = 7) với các mẫu nano TiO_2 và GQDs/TiO_2 được thể hiện trên Hình 4. Sau thời gian 30 phút trong điều kiện bóng tối, khả năng hấp phụ RhB trên bề mặt của GQDs/TiO_2 (47,7%) cao hơn so với TiO_2 (27,5%). Sau thời gian chiếu sáng 30 phút, hiệu suất phân hủy chất màu RhB của GQDs/TiO_2 đạt 97,4% trong khi đó vật liệu TiO_2 chỉ phân hủy được khoảng 60%. Thời gian chiếu sáng là 50 phút, hiệu suất phân hủy chất màu của TiO_2 và GQDs/TiO_2 lần lượt là 91,5% và 99,2%. Từ kết quả này cho thấy rằng trong cùng điều kiện, vật liệu tổ hợp GQDs/TiO_2 không những có khả năng hấp phụ tốt hơn mà còn cho hiệu quả quang xúc tác trong vùng ánh sáng tử ngoại cao hơn so với vật liệu nano TiO_2 nguyên chất. Xét trên phương diện hiệu quả về mặt kinh tế, vật liệu tổ hợp GQDs/TiO_2 phù hợp nhất khi hoạt động trong thời gian 30 phút chiếu sáng.



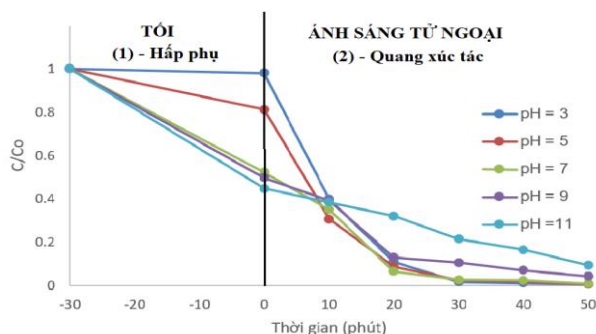
Hình 4: Khả năng loại bỏ RhB (pH = 7) bằng vật liệu TiO_2 và GQDs/TiO_2 sau 30 phút trong điều kiện không ánh sáng và 50 phút chiếu UV

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.048>

GQDs là các mảnh nano có kích thước rất nhỏ có thể hình thành vùng bề mặt riêng với diện tích lớn hơn, từ đó làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu tổ hợp GQDs/TiO₂ với chất màu. Mặt khác, khi chiếu lên bề mặt TiO₂ một bức xạ tử ngoại có năng lượng bằng hoặc cao hơn năng lượng vùng cấm của TiO₂, các electron sẽ hấp thụ năng lượng và di chuyển sang vùng dẫn hình thành nên các e_{CB}⁻ và để lại một lỗ trống h_{VB}⁺ tại vùng hóa trị. Bình thường, e_{CB}⁻ và h_{VB}⁺ có thể tái tổ hợp, giải phóng nhiệt trong thời gian khoảng 10 – 100 nano giây [7]. Tuy nhiên, khi kết hợp TiO₂ với GQDs, các e_{CB}⁻ của TiO₂ với năng lượng cao sẽ di chuyển từ vùng dẫn của TiO₂ sang GQDs. Kết quả là hạn chế quá trình tái tổ hợp cặp electron và lỗ trống quang sinh từ đó tăng được hiệu suất phân hủy RhB [8].



Để đánh giá ảnh hưởng của pH tới toàn bộ quá trình loại bỏ RhB của vật liệu tổ hợp GQDs/TiO₂, pH của dung dịch RhB ban đầu sẽ được thay đổi lần lượt là pH = 3, 5, 7, 9 và 11. Kết quả thu được thể hiện trên Hình 5. Trong điều kiện pH = 3, 5 và 7, hàm lượng RhB bị loại bỏ lên tới hơn 97% sau 30 phút chiếu sáng, trong khi đó, với pH = 9 và 11 hàm lượng RhB chỉ phân hủy được lần lượt xấp xỉ là 89,5% và 78,5%. Như vậy, vật liệu GQDs/TiO₂ đã chế tạo được có khả năng phân hủy RhB trong môi trường axit tốt hơn so với môi trường bazơ. Kết quả thu được phù hợp với các công trình nghiên cứu đã được công bố [9, 10].

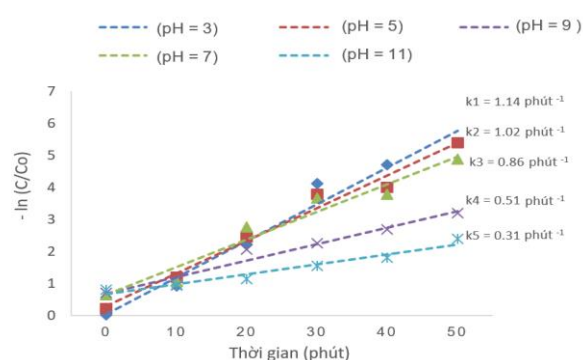


Hình 5: Ảnh hưởng của pH tới khả năng loại bỏ RhB của vật liệu GQDs/TiO₂

Khi xét giai đoạn (1) - hấp phụ (Hình 5), nếu pH tăng từ 3 đến 11, khả năng hấp phụ RhB lên trên bề mặt

GQDs/TiO₂ cũng tăng theo. Cụ thể, với pH = 3 chỉ có 1,8% RhB bị hấp phụ, trong khi đó với pH = 11 thì hàm lượng RhB bị hấp phụ lên tới 55,25% sau thời gian 30 phút ủ tối. Như vậy, khả năng hấp phụ của vật liệu GQDs/TiO₂ đối với RhB tốt hơn trong môi trường có pH cao ở giai đoạn hấp phụ.

Đối với giai đoạn (2) – quang xúc tác (Hình 5), hằng số tốc độ phản ứng quang xúc tác của vật liệu GQDs/TiO₂ tại pH = 3, 5, 7, 9 và 11 thu được lần lượt là 1,14 phút⁻¹; 1,02 phút⁻¹; 0,86 phút⁻¹; 0,51 phút⁻¹ và 0,31 phút⁻¹ (Hình 6). Có thể thấy rằng, pH ban đầu của dung dịch RhB càng giảm thì tốc độ phản ứng quang xúc tác của vật liệu GQDs/TiO₂ xảy ra càng nhanh và vận tốc phản ứng xảy ra nhanh nhất ở điều kiện pH = 3.



Hình 6: Ảnh hưởng của pH tới động học phản ứng quang xúc tác RhB

Ảnh hưởng pH tới khả năng hấp phụ và khả năng xúc tác quang của vật liệu GQDs/TiO₂ đối với RhB có thể được giải thích như sau:

+ RhB thường tồn tại ở hai dạng cấu trúc bao gồm dạng cation (điện tích dương) và dạng zwitterion (trung hòa về điện) [11]. Trong môi trường axit, RhB bị proton hóa hình thành nên nhóm chức –COOH và khi đó RhB sẽ tồn tại dạng ở cation. Mặt khác, sau khi biến tính bề mặt vật liệu TiO₂ bằng GQDs, trên bề mặt của chúng sẽ tồn tại nhiều nhóm chức mang điện tích âm như –OH và –COOH. Do vậy, GQDs/TiO₂ có khả năng hấp phụ RhB tốt hơn so với TiO₂ nguyên chất. Trong môi trường axit mạnh, mật độ các ion H⁺ cao và có kích thước nhỏ hơn sẽ cạnh tranh với cation RhB và di chuyển vào các vị trí hấp phụ trên GQDs trước, làm giảm mật độ các trung tâm hấp phụ còn lại cho RhB, do đó, làm giảm hàm lượng RhB bị hấp phụ. Như vậy, tại điều kiện pH thấp, khả năng hấp phụ RhB trên vật liệu tổ hợp GQDs/TiO₂ sẽ giảm mạnh [12].

+ Trong phản ứng quang xúc tác, lỗ trống quang sinh (h⁺) là một trong các tác nhân chính đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy RhB. Mặt khác, h⁺ bị ảnh hưởng bởi pH của môi trường do chúng sẽ tham

gia phản ứng với ion OH^- hình thành nên gốc tự do OH^\cdot . Các gốc tự do này phân hủy RhB tạo thành các chất ít ô nhiễm hơn như CO_2 và H_2O . Tuy nhiên, ở môi trường pH cao, RhB tham gia vào quá trình deproton (nhường proton) hình thành nên anion COO^- . Với cấu trúc như vậy, RhB sẽ trở thành phân tử trung hòa về điện - dạng zwitterion. RhB ở dạng zwitterion có xu hướng tập hợp lại với nhau tạo thành các dimer. Các dimer này có kích thước tương đối lớn, khó di chuyển vào vị trí lỗ xốp của vật liệu TiO_2 để tham gia phản ứng với các lỗ trống h^+ . Do vậy, hiệu suất phản ứng xúc tác quang của xúc tác sẽ giảm ở điều kiện pH cao [13, 14].

4. Kết luận

Vật liệu GQDs phân tán trên TiO_2 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đơn giản. Kết quả khảo sát sự phân hủy RhB của các vật liệu đã tổng hợp cho thấy:

+ Vật liệu GQDs/ TiO_2 có hoạt tính xúc tác quang mạnh hơn so với vật liệu TiO_2 nguyên chất dưới sự chiếu sáng của bức xạ UV.

+ pH ảnh hưởng rất nhiều tới khả năng hấp phụ cũng như quang xúc tác của vật liệu GQDs/ TiO_2 đối với quá trình phân hủy RhB. Hiệu suất loại bỏ RhB trong điều kiện dung dịch RhB có nồng độ ban đầu 2 ppm, sau thời gian 50 phút chiếu sáng đạt được là cao nhất (99.2%).

Do vậy, việc biến tính TiO_2 bằng GQDs không những giúp cải thiện hiệu quả xúc tác quang mà còn có thể góp phần đa dạng hóa hơn nữa các ứng dụng của vật liệu nano cacbon trong thực tế.

Tài liệu tham khảo

1. Tsai SJ, Cheng S, *Catalysis Today* 33 (1997) 227 – 237. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00152-6)
2. Oluwafunmilola Ola and Mercedes Maroto-Valer, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24 (2015) 16-42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>
3. Charanpahari A, Umare SS, Gokbale Sp et al, *Appl. Catal. A Gen* 443 (2012) 96-102. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.032>
4. Anuja Bokare, Sowbaranigha Chinnusamy and Folarin Erogbogbo, *Catalysts* 11 (2021) 319. <https://doi.org/10.3390/catal11030319>
5. Xuqiang Hao, Zhiliang Jin, Jing Xu, Shixiong Min, Gongxuan Lu, *Superlattices and Microstructures* 94 (2016) 237-244. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.04.024>
6. Saja S. Al-Taweel and Haider R. Saud, *Chemical and Pharmaceutical Research* 8 (2016), 620-626.
7. Wenbin Cao, Exli3eva, 2016, ISBN-10: 953-51-2483-8
8. Xuqiang Hao, Zhiliang Jin, Jing Xu, Shixiong Min, Gongxuan Lu, *Superlattices and Microstructures*, Volume 94 (2016) 237-244. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.04.024>
9. Sri Wardhani, Danar Purwonugroho, Cholidatul Widya Fitri and Yuniar Ponco Prananto, *AIP Conf. Proc.* 2021, 050009 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5062759>
10. Hui Chen, Lei Zhao, Xuan He, Zhaohui Huang, Guanghui Wang, Wei Fang, Weixin Li, *Clean Technologies and Environmental Policy* 20(4) (2018) 887 – 897. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1508-4>
11. Shakir K. Elkafrawy A.F. Ghoneimy H.F, *Water Research*, 44 (2010) 1449–1461. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.029>
12. Minyuan Yin, Yusong Pan, Chengling Pan, *Micro and nano letters* 14 (2019) 1192-1197. <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5820>
13. Masoomah Shafaei, Elaheh K. Goharshadi, Mansour Mashreghi, Mohammad Sadeghinia, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 357 (2018) 90-102. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.02.019>
14. Zollinger H, *Color chemistry*, Weinheim:VCH 1991.