

MỞ ĐẦU

Nguồn tài nguyên năng lượng hóa thạch (than, dầu mỏ, khí thiên nhiên) là nguồn tài nguyên năng lượng không thể tái tạo (non-renewable energy) và là nguồn tài nguyên thiên nhiên quan trọng nhất, cung cấp hơn 85% nhu cầu năng lượng cho mọi hoạt động của xã hội loài người cho đến ngày nay. Tuy nhiên, trữ lượng các nguồn năng lượng hóa thạch là có hạn và sự cạn kiệt của chúng đã được báo trước [1]. Bên cạnh đó, tài nguyên năng lượng hóa thạch là nguồn nhiên liệu chứa carbon, khi cháy nhiên liệu hóa thạch sẽ tạo ra lượng khí thải carbon dioxit (CO_2) rất đáng kể, nguyên nhân chính làm trái đất nóng dần lên do hiệu ứng nhà kính [2]. Bên cạnh đó, còn có nhiều những chất độc hại có nguồn gốc từ các tạp chất chứa trong nhiên liệu hóa thạch thải gây ô nhiễm môi trường, biến đổi khí hậu, dịch bệnh bởi các tác nhân sơ cấp (oxit của lưu huỳnh, nitơ, carbon) hay tác nhân thứ cấp (bụi...), do hoạt động khai thác và sử dụng tài nguyên năng lượng của con người [3].

Trong vài thập kỷ trở lại đây (đặc biệt kể từ khi xảy ra cuộc khủng hoảng năng lượng trong những năm 70), các nhà khoa học trên thế giới đã và đang nỗ lực nghiên cứu tìm kiếm các dạng năng lượng khác nhằm từng bước thay thế nhiên liệu hóa thạch truyền thống. Một trong những xu hướng đó là tìm kiếm những nguồn năng lượng có thể tái tạo (renewable energy) đảm bảo cho phát triển bền vững, đồng thời là nguồn năng lượng thân thiện môi trường. Các nguồn năng lượng thiên nhiên được chú ý nhiều nhất hiện nay có thể kể đến năng lượng mặt trời (solar energy), năng lượng gió (wind energy), năng lượng sinh học (bio-energy), năng lượng địa nhiệt (geothermal energy), năng lượng nước (hydroenergy),...

Trong số các nguồn năng lượng của thế kỷ 21, năng lượng từ hydro và pin nhiên liệu hydro được coi là nhân tố xương sống của nền kinh tế hydro thời kỳ “hậu hóa thạch”. Hydro thể hiện là chất mang năng lượng gần như hoàn hảo có thể kịp thời thay thế năng lượng hóa thạch khi nguồn năng lượng

này bắt đầu suy giảm và cạn kiệt. Hydro được xem là một dạng năng lượng tái tạo như những dạng năng lượng tái tạo khác vì hydro có thể được sản xuất ra từ nước nhờ vào các nguồn năng lượng tái tạo: năng lượng mặt trời, năng lượng gió, năng lượng sinh khối, năng lượng địa nhiệt, năng lượng nước, vì vậy hydro cũng mang đầy đủ những đặc tính của một dạng năng lượng tái tạo, nghĩa là có thể tái tạo vô hạn cho con người sử dụng.

Thí nghiệm thu hydro từ nước nhờ năng lượng mặt trời với sự tham gia của chất xúc tác quang TiO_2 làm điện cực photoanot được biết đến lần đầu tiên vào năm 1972, qua một công bố trên tạp chí Nature bởi hai nhà khoa học Nhật Bản K. Honda và A. Fujishima [4]. Tuy nhiên, công trình của Honda - Fujishima chỉ có tính chất khai phá mở đường vì hiệu suất thu được hydro còn thấp (hiệu suất chuyển hóa năng lượng mặt trời thành hydro chỉ khoảng 0,3%).

Vì vậy, để nâng cao hiệu suất chuyển hóa năng lượng mặt trời thành hydro, một trong những nghiên cứu đặc biệt được quan tâm trong thời gian qua là biến tính vật liệu quang xúc tác TiO_2 có cấu trúc nano để giảm năng lượng vùng cấm, giảm khả năng tái tổ hợp của các cặp electron/lỗ trống quang sinh và mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng ra miền khả kiến (400 – 800 nm) của phổ ánh sáng mặt trời để chế tạo các điện cực quang cho quá trình quang xúc tác phân điện phân nước [5–7].

Ở Việt Nam, các vấn đề về an ninh năng lượng, ô nhiễm môi trường đảm bảo cho sự phát triển bền vững của quốc gia đang được đặt lên hàng đầu. Tuy vậy, hầu như chưa có công trình công bố trong nước liên quan đến việc sản xuất chất mang năng lượng hydro bằng quá trình quang điện phân nước trên xúc tác TiO_2 , sử dụng năng lượng mặt trời.

Với mong muốn có những đóng góp về khía cạnh khoa học cũng như thực tiễn cho việc phát triển các quá trình sử dụng xúc tác quang hóa, đồng thời tạo tiền đề cho việc phát triển và ứng dụng quá trình quang điện phân

nước sinh hydro ở Việt Nam, luận án hướng tới mục tiêu nghiên cứu tổng hợp được vật liệu quang xúc tác có cấu trúc nano có khả năng hấp thu ánh sáng trong miền khả kiến để ứng dụng làm chất phủ điện cực cho quá trình điện phân nước thành nhiên liệu sạch hydro nhờ năng lượng mặt trời.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. CÁC QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT HYDROTỪ NƯỚC

Hydro là nguyên tố phổ biến trên trái đất và có thể được sản xuất bằng nhiều phương pháp khác nhau thông qua các phản ứng hóa học. Nguồn nguyên liệu phổ biến để sản xuất hydro chủ yếu đi từ nguồn nhiên liệu hóa thạch. Khoảng 48% hydro trên thế giới hiện nay được sản xuất từ khí tự nhiên (chủ yếu là metan), 30% từ dầu, 18% từ than và 4% từ nước. Hầu hết hydro ở Mỹ (khoảng 95%) ngày nay được sản xuất bằng quá trình reforming metan bằng hơi nước (Steam Methane Reforming – SMR) [8].

Hydro cũng có thể được sản xuất từ biomass bằng các quá trình nhiệt hóa học và sinh học. Tuy nhiên, với các phương pháp như quang điện phân, phản ứng chuyển đổi khí sinh học và lên men thì phương pháp này hiện nay chỉ dừng lại ở quy mô phòng thí nghiệm. Quá trình nhiệt hóa học với các phương pháp như nhiệt phân và khí hóa đã được tập trung phát triển. Tuy nhiên, quá trình nhiệt phân trong sự có mặt của oxy yêu cầu nhiệt độ cao từ 400°C tới 600°C còn quá trình khí hóa được thực hiện trong sự có mặt của oxy và hơi nước đòi hỏi quy trình phức tạp [9].

Ngoài ra còn có một số kỹ thuật khác để sản xuất hydro bằng cách phân ly nước như: sử dụng xúc tác để phân ly nước (xúc tác Mechano), phương pháp điện phân nước có sử dụng plasma (water plasmolysis), điện phân nước có sử dụng chất dẫn từ tính tạo ra dòng điện (water magnetolysis), hay phương pháp phân ly nước do phóng xạ (water radiolysis). Mặc dù mỗi kỹ thuật đều có những ưu nhược điểm riêng nhưng điện phân sử dụng điện (water electrolysis) và quang điện phân nước (photoelectrochemical water splitting) là hai phương pháp được quan tâm nhất [10].

1.1.1. Quá trình điện phân nước

Quá trình sử dụng điện năng để phân ly nước thành hydro và oxy là phương pháp tương đối đơn giản và khá hiệu quả trong việc sản xuất hydro[11]. Phản ứng diễn ra như sau:



Ngày nay, điện phân nước đáp ứng khoảng 3,9% nhu cầu hydro của thế giới [12]. Nước tinh khiết (pH=7) ít được sử dụng làm chất điện ly trong quá trình sản xuất hydro do nước nghèo chất dẫn ion nên có độ dẫn điện thấp dẫn đến quá thế cao do đó trong quá trình điện phân nước môi trường kiềm và môi trường axit thường được sử dụng vì chúng tạo ra các nồng độ ion cao và linh động, do đó có điện trở thấp. Dựa trên chất điện ly được sử dụng mà thiết bị điện phân được chia thành các loại như: chất điện ly kiềm, chất điện ly polyme rắn (Solid Polymer Electrolyte – SPE) và chất điện ly oxit rắn (Solid Oxide Electrolyte – SOE) [13].

Thiết bị điện phân kiềm được sử dụng rộng rãi trên thế giới để sản xuất hydro. Tuy nhiên, thiết bị điện phân loại này thích hợp cho quá trình sản xuất quy mô lớn, yêu cầu cao về mặt năng lượng cũng như các vấn đề môi trường điện ly.

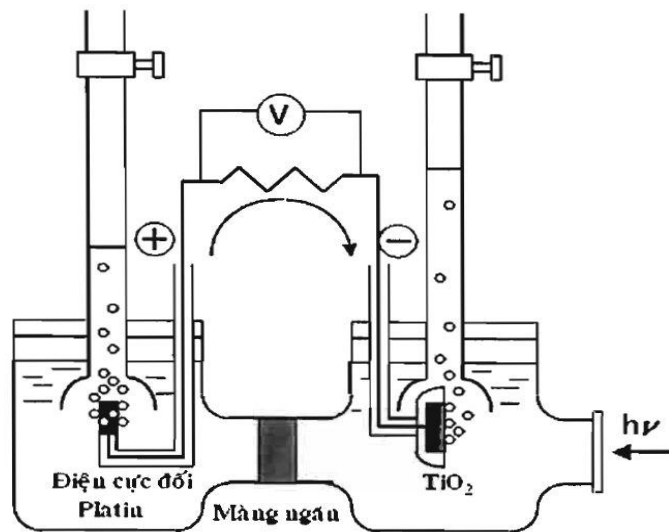
So với thiết bị điện phân kiềm, thiết bị điện phân SPE có hiệu quả hơn và an toàn hơn. Tuy nhiên, thiết bị điện phân SPE tương đối đắt do giá thành của màng polyme và điện cực kim loại quý cũng như yêu cầu về độ tinh khiết của nước cao [13] chỉ được sử dụng để sản xuất H_2 có độ tinh khiết cao sử dụng cho các mục đích thí nghiệm.

Công nghệ pin SOE vẫn đang trong giai đoạn phát triển vì cần giải quyết những vấn đề liên quan tới quá trình vận hành ở nhiệt độ cao (700 – 1000°C). So với các dạng thiết bị điện phân khác như thiết bị điện phân kiềm, các thiết bị điện phân SOE có mức tiêu thụ năng lượng ít hơn 10%. Hơn nữa,

kỹ thuật sử dụng SOE tương đối thân thiện với môi trường và không có yêu cầu về ăn mòn trong quá trình vận hành [14, 15].

1.1.2. Quá trình quang điện phân nước

Năm 1972, lần đầu tiên công trình nghiên cứu liên quan đến việc thu được hydro từ nước nhờ năng lượng mặt trời với sự tham gia của vật liệu quang xúc tác TiO_2 làm điện cực photoanot đã được công bố trên tạp chí Nature bởi hai nhà khoa học Nhật Bản K. Honda và A. Fujishima [4]. Bề mặt điện cực TiO_2 được chiếu sáng với bức xạ tử ngoại ($\lambda \leq 415\text{nm}$), mạch ngoài xuất hiện dòng quang điện từ điện cực Pt đến điện cực quang TiO_2 . Chiều dòng điện chứng tỏ xảy ra phản ứng oxy hóa nước tại điện cực quang TiO_2 tạo ra oxy và phản ứng khử tại điện cực Pt tạo ra hydro dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại mà không cần đến nguồn điện. Sơ đồ nguyên lý của quá trình quang điện phân nước để sản xuất hydro và oxy được mô tả trên hình 1.1.



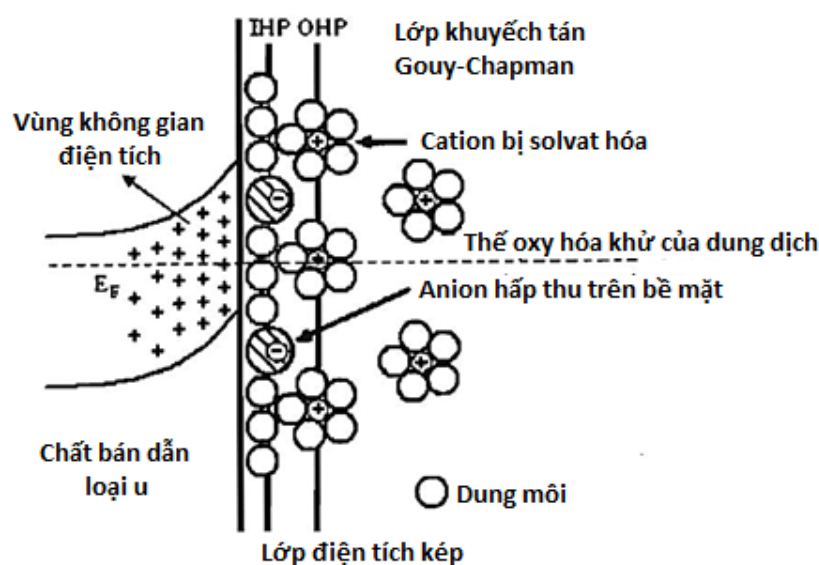
Hình 1.1: Hệ quang điện phân H_2O

Tuy hiệu suất thu được hydro của quá trình còn thấp (kết quả thu được 7 lít hydro tính cho 1m^2 bề mặt điện cực, hiệu suất chuyển hóa năng lượng mặt trời thành hydro chỉ khoảng 0,3%) nhưng công trình này có ý nghĩa rất quan trọng về mặt khoa học vì đã chỉ ra khả năng chuyển hóa được năng lượng mặt trời sang chất mang năng lượng hydro bằng quá trình phân rã phân

từ nước nhờ chất xúc tác quang bán dẫn, được gọi là quá trình quang điện phân nước. Vì thế, hiệu ứng này được mang tên hiệu ứng Honda – Fujishima, là cơ sở của quá trình quang điện phân nước để thu hydro thương mại trực tiếp từ bức xạ mặt trời dưới tác dụng của chất xúc tác quang bán dẫn TiO_2 . Do đó, để cải thiện hiệu suất chuyển hóa năng lượng mặt trời thành hydro, đòi hỏi phải có những nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực khoa học xúc tác và ứng dụng những thành tựu mới về vật liệu nano trong chế tạo các điện cực quang cho quá trình quang xúc tác điện phân nước.

1.1.2.1. Điện cực bán dẫn

Về nguyên tắc, các quá trình xảy ra trên điện cực bán dẫn trong dung dịch điện ly tương tự so với các quá trình xảy ra trên điện cực kim loại. Điểm khác biệt so với điện cực kim loại là các lớp điện tích bề mặt được tạo thành trên ranh giới điện cực và dung dịch điện ly cũng như sự phân bố điện tích trên bề mặt điện cực bán dẫn thay vì điện tích chỉ tập trung trên bề mặt kim loại như được mô tả trên hình 1.2. Sự hình thành một lớp điện tích khuếch tán bên trong điện cực bán dẫn, dẫn đến sự uốn cong của các vùng năng lượng của điện cực bán dẫn. Thế điện cực mà tại đó dẫn đến không còn sự uốn cong của các vùng năng lượng được gọi là thế vùng phẳng, E_{fb} [16].



Hình 1.2: Sự hình thành lớp điện tích trên bề mặt điện cực chất bán dẫn

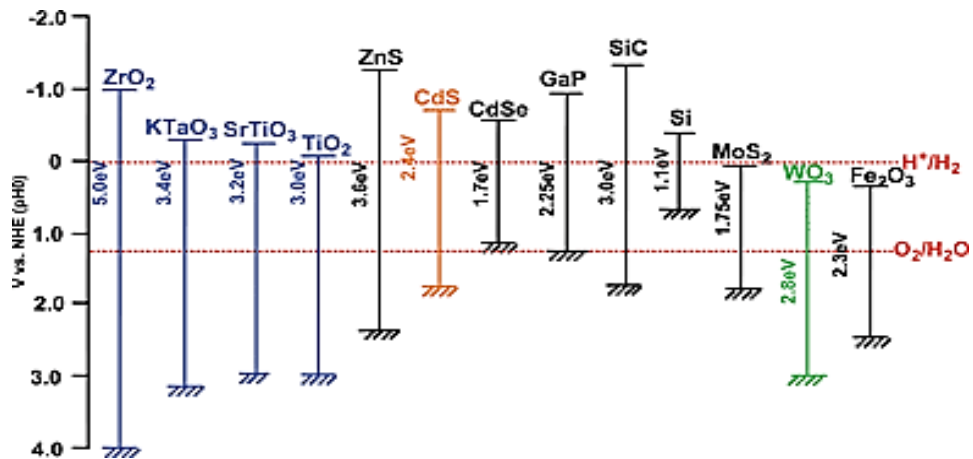
Thế vùng phẳng của từng chất bán dẫn là khác nhau và độ lớn của chúng còn phụ thuộc vào pH, thành phần, bản chất các ion trong dung dịch điện ly. Trong dung dịch nước, thế vùng phẳng của hầu hết các chất bán dẫn oxit dịch chuyển một khoảng 0,059V khi pH thay đổi một đơn vị. Thế vùng phẳng được xác định trong thực nghiệm bằng cách đo sự phụ thuộc của điện dung lớp không gian điện tích theo thế điện cực bằng phương trình Mott-Schottky [16]:

$$\frac{1}{C_{bd}^2} = \left[\frac{1,41 \times 10^{20}}{\epsilon N_D} \right] [-\Delta\Phi - 0,0257]$$

Trong đó: $\Delta\Phi = E - E_{fb}$, E là thế điện cực, N_D là nồng độ chất biến tính, ϵ là hằng số điện môi và C_{bd} là điện dung của lớp không gian điện tích trong chất bán dẫn.

Việc xác định thế vùng phẳng của điện cực bán dẫn có ý nghĩa quan trọng trong việc xác định được vị trí của vùng dẫn và vùng hóa trị trên thang đo thế oxy hóa-khử nhằm lựa chọn được chất oxy hóa khử phù hợp với các quá trình quang điện hóa xảy ra trên điện cực bán dẫn.

Thế điện cực và năng lượng vùng cấm của các chất bán dẫn trên hình 1.3 cho thấy, phản ứng tách phân tử nước xảy ra khi mức đáy của vùng dẫn của các chất âm hơn thế oxy hóa khử của H^+/H_2 , trong khi mức đỉnh của vùng hóa trị dương hơn thế oxy hóa khử của O_2/H_2O . Và đây là một cơ sở để lựa chọn TiO_2 làm xúc tác cho quá trình quang điện phân nước.

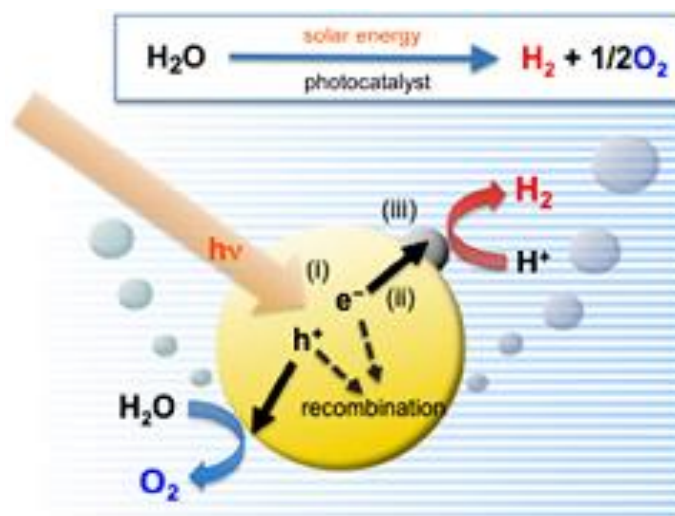


Hình 1.3: Vị trí các mức năng lượng trong một số chất bán dẫn [17]

1.1.2.2. Cơ chế phản ứng photoanot

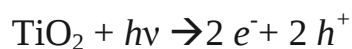
Trong quá trình phân tách nước, năng lượng photon được chuyển hóa thành năng lượng hóa học kèm theo sự thay đổi dương của năng lượng tự do Gibbs. Trong thực tế, đây là các phản ứng khó xảy ra [17, 18].

Nguyên lý của phản ứng quang xúc tác thực hiện trên vật liệu bán dẫn được trình bày trong sơ đồ hình 1.4.

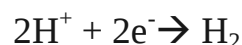
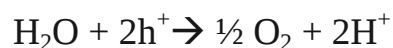


Hình 1.4: Nguyên lý của sự tách nước trên chất bán dẫn quang

Khi chất bán dẫn được kích thích bởi ánh sáng có năng lượng $h\nu$ lớn hơn năng lượng E_g của nó, các electron và lỗ trống được tạo ra tương ứng trong vùng dẫn và vùng hóa trị.



Các electron và lỗ trống quang sinh tham gia vào các phản ứng oxy hóa với phân tử nước tạo thành O_2 và phản ứng khử tạo thành H_2 :



Phản ứng phân tách nước tổng quát:



Như vậy, quá trình quang điện phân nước trên chất bán dẫn bao gồm các quá trình sau:

- Sự hấp thu ánh sáng (photon) có năng lượng cao hơn so với năng lượng vùng cấm của chất bán dẫn, electron bị kích thích bởi ánh sáng gây ra sự ion hóa bên trong photoanot chuyển từ vùng hóa trị tới vùng dẫn tạo thành lỗ trống trên vùng hóa trị hay còn gọi là lỗ trống quang sinh (cặp electron-lỗ trống). Quá trình tách và di chuyển đồng thời của các electron qua photoanot đến mặt tiếp xúc của điện cực và các lỗ trống phụ thuộc vào chiều rộng vùng cấm và mức năng lượng của vùng dẫn và vùng hóa trị của chất bán dẫn. Mức đáy của vùng dẫn phải âm hơn thế oxy hóa khử của $2H^+/H_2$ (0V vs NHE), trong khi mức đỉnh của vùng hóa trị phải dương hơn thế oxy hóa khử của $\frac{1}{2}O_2/H_2O$ (1,23 eV vs NHE). Vì vậy trên lý thuyết, nếu bỏ qua hiện tượng quá thế, ở điều kiện pH = 0, năng lượng tối thiểu để phân tách nước là 1,23eV, tương ứng với ánh sáng có bước sóng khoảng 1100nm, nằm trong vùng hồng ngoại:

$$E_g(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)}$$

Phần lớn các vật liệu quang hóa có khả năng quang điện phân nước đều có năng lượng vùng cấm E_g lớn hơn nhiều năng lượng cần thiết để quang điện phân nước và thường rơi vào vùng bức xạ tử ngoại. Đối với vật liệu TiO_2 (pha anata), giá trị năng lượng vùng cấm là khoảng 3,2 eV, nghĩa là TiO_2 chỉ có thể hấp thu các bức xạ có bước sóng nhỏ hơn 387 nm. Đây là các bức xạ trong vùng tử ngoại của quang phổ mặt trời. Tuy vậy, vùng tử ngoại trong quang phổ mặt trời chỉ phần nhỏ (dưới 4%) [4], do đó cần phải cải tiến xúc tác quang nhằm làm tăng khả năng hấp thu ánh sáng trong vùng khả kiến, làm tăng hoạt tính quang và hiệu quả hoạt động của xúc tác.

- Sự tách và chuyển điện tích phụ thuộc nhiều vào cấu trúc tinh thể, độ tinh thể, kích thước ống của chất bán dẫn. Do các khuyết tật đóng vai trò như các bẫy và các trung tâm tái hợp giữa electron và lỗ trống quang sinh nên độ tinh thể của vật liệu bán dẫn càng cao, các khuyết tật càng ít, hoạt tính quang hóa càng cao. Đối với các vật liệu có cấu trúc nano ống, đường kính ống càng nhỏ, thời gian vận chuyển điện tử nhanh hơn và sẽ làm giảm khả năng tái tổ hợp [19].
- Tốc độ các phản ứng hóa học xảy trên bề mặt điện cực phụ thuộc vào số lượng tâm hoạt động và diện tích làm việc của bề mặt điện cực.

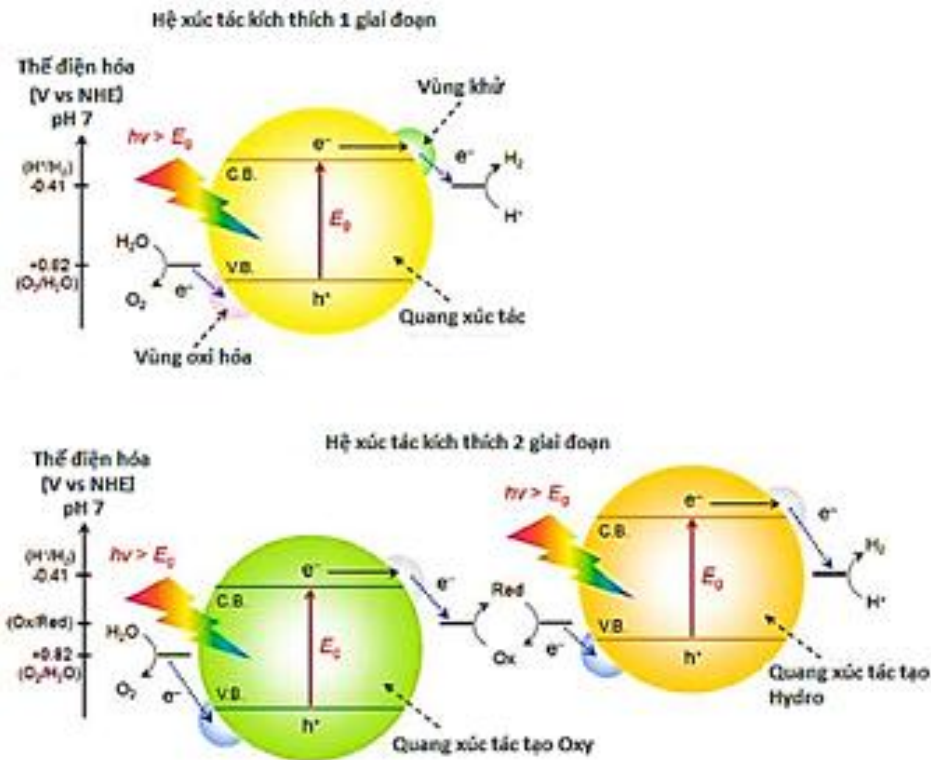
1.2. XÚC TÁC QUANG HÓA CHO QUÁ TRÌNH TÁCH NƯỚC

1.2.1. Xúc tác quang trên cơ sở kim loại, oxit kim loại quý

Quang xúc tác nói chung được chia thành hai loại chính như được trình bày trên hình 1.5. Loại một, sử dụng hệ xúc tác một giai đoạn phân ly nước nhờ ánh sáng khả kiến. Tuy nhiên, do độ bền thấp khi phơi dưới ánh nắng trong thời gian dài nên các hệ quang xúc tác một giai đoạn phân ly nước chưa được sử dụng rộng rãi. Loại hai là hệ xúc tác cơ chế kích thích hai giai đoạn, bằng cách sử dụng hai loại xúc tác khác nhau. Theo phương pháp này, hoạt tính xúc tác được cải thiện do mở rộng được khả năng hấp thu năng lượng ở vùng ánh sáng khả kiến, do đó, năng lượng tự do Gibbs, trong trường hợp này, nhỏ hơn so với hệ phân ly nước một giai đoạn. Tuy nhiên, việc đẩy mạnh sự chuyển electron giữa hai chất bán dẫn và phản ứng khử ngược lại trong hệ thống oxi hóa khử trung gian gặp nhiều khó khăn.

Những kim loại quý như Pt và Ru là những chất xúc tác rất tốt cho phản ứng tạo H_2 , nhưng nó cũng xúc tác cho phản ứng ngược tạo ra H_2O từ H_2 và O_2 . Hiện nay, hệ đồng xúc tác (cocatalysts) hiệu quả nhất là hệ NiO_x và RuO_2 . Năm 2006, một nghiên cứu trên hệ xúc tác dạng hạt nano Rhodium oxit và Crom phối trộn với dung dịch rắn GaN và ZnO ($GaN:ZnO$) đã cho những kết quả tốt trong quá trình quang xúc tác phân ly nước [20].

Trên cơ sở đó, các nghiên cứu trên các hệ đồng xúc tác mới, cấu trúc core-shell với kim loại quý với oxit kim loại làm nhân và vỏ ngoài là Cr_2O_3 được phát triển là một hệ đồng xúc tác mới để phân ly nước. Các kết quả nghiên cứu chứng minh rằng biến tính xúc tác bằng Cr_2O_3 là phương pháp tốt để làm tăng hoạt tính phân ly nước [20].



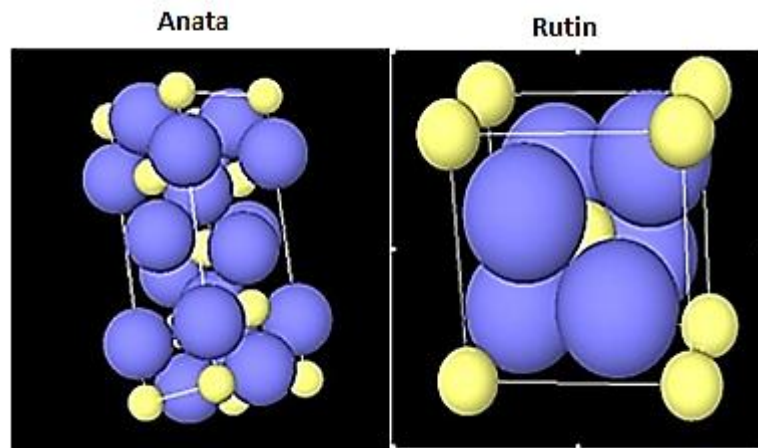
Hình 1.5: Giảm đồ năng lượng của hệ xúc tác một và hai giai đoạn [20]

Một nghiên cứu gần đây sử dụng GaN:ZnO có gắn những hạt nano Rh/ Cr_2O_3 và các hạt nano Mn_3O_4 đóng vai trò là chất trợ xúc tác sinh ra H_2 và O_2 từ H_2O bằng ánh sáng khả kiến ($\lambda > 420\text{nm}$). Xúc tác được điều chế bằng cách kết tủa từng bước bao gồm sự hấp phụ của MnO ($9,2 \pm 0,4\text{ nm}$), sau đó nung để tạo thành tinh thể Mn_3O_4 và cuối cùng là phân tán trên hệ Rh/ Cr_2O_3 (core-shell). Kết quả cho thấy, hoạt tính của GaN:ZnO được gắn với hai pha là Mn_3O_4 và Rh/ Cr_2O_3 cho hoạt tính xúc tác cao hơn so với xúc tác gắn một trong hai chất trên [20].

Một số hệ xúc tác có triển vọng tốt như: GaN:ZnO gắn $\text{Rh}_2\text{-yCr}_2\text{O}_3$ (hệ phân ly nước một giai đoạn) và một hệ xúc tác phân ly nước hai giai đoạn bao gồm Pt/ZrO₂/TaON và Pt/WO₃ và IO₃⁻/I⁻ như là chất cho và nhận electron. Với hiệu suất lượng tử tương ứng khoảng 5,1% ở bước sóng 410 nm và 6,3% ở 420,5 nm. Tuy nhiên, các nghiên cứu vẫn được tiếp tục nhằm cải thiện hoạt tính cao hơn của các hệ xúc tác để có sự hấp thụ photon cao nhất[20].

1.2.2. Quang xúc tác trên cơ sở ống nano TiO₂(TNTs – TiO₂ nanotubes)

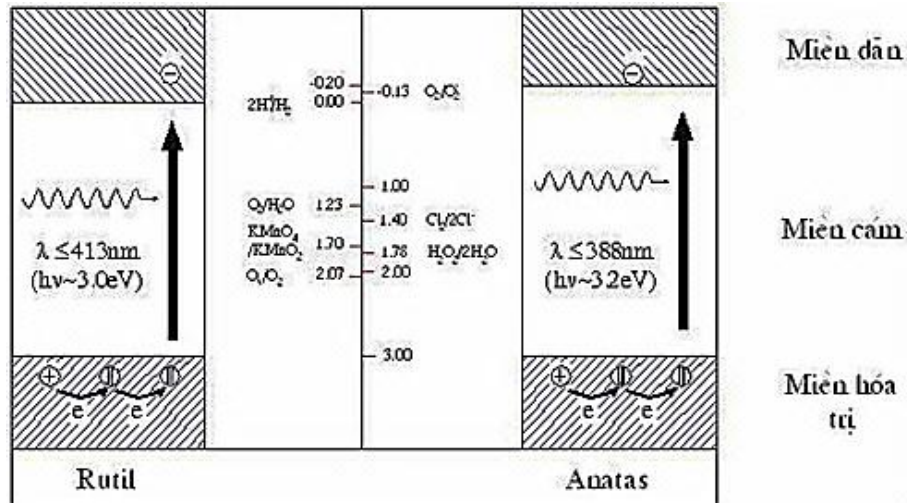
Các oxit và sulfit kim loại thích hợp cho việc ứng dụng làm vật liệu xúc tác quang hóa thường được nghiên cứu là [21 – 23]: TiO₂, ZnO, MgO, WO₃, Fe₂O₃, CdS, ... Trong đó, TiO₂ được lựa chọn làm vật liệu xúc tác quang hóa với những tính chất cơ bản sau: thế điện cực phù hợp, hoạt tính quang hóa bền và ổn định, có một phần phổ hấp thụ ánh sáng thuộc phổ bức xạ mặt trời, hiệu suất chuyển hóa và hiệu suất lượng tử cao, tương thích với sự biến đổi các chất và các môi trường phản ứng, đặc biệt là giá thành thấp,... TiO₂ là một loại vật liệu rất phổ biến, được sử dụng trong các lĩnh vực khác nhau như công nghệ sản xuất sơn, màu men, mỹ phẩm và thực phẩm. Đặc biệt, TiO₂ còn là một chất xúc tác quang hóa phổ biến sử dụng trong các quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ, ứng dụng trong lĩnh vực như xử lý ô nhiễm môi trường, vật liệu tự làm sạch,... Tinh thể TiO₂ có nhiều dạng thù hình trong đó có 2 dạng thù hình chính là Anata (Anatase) và Rutin (Rutile) như được mô tả trên hình 1.6.



Hình 1.6: Cấu trúc không gian của TiO_2

Cấu trúc không gian của các tinh thể TiO_2 được mô tả trên hình 1.6 cho thấy rằng cấu trúc của dạng tinh thể anata và rutin thuộc hệ tinh thể tetragonal. Cả 2 dạng tinh thể trên đều được tạo nên từ các đa diện phối trí TiO_6 cấu trúc theo kiểu bát diện, các đa diện phối trí này được sắp xếp khác nhau trong không gian. Tuy nhiên trong tinh thể anata có đa diện phối trí 8 mặt bị biến dạng mạnh hơn so với rutin, khoảng cách Ti-Ti ngắn hơn và khoảng cách Ti-O dài hơn. Điều này ảnh hưởng đến cấu trúc điện tử của hai dạng tinh thể, kéo theo sự khác nhau về tính chất vật lý và hóa học.

Do cấu trúc tinh thể khác nhau, TiO_2 dạng anata thể hiện hoạt tính cao hơn đối với quá trình quang điện phân nước. Tương tự như các chất bán dẫn khác, trong cấu trúc của của TiO_2 có 3 miền năng lượng là vùng hóa trị, vùng cấm và vùng dẫn. Tất cả các hiện tượng hóa học xảy ra đều là do sự chuyển dịch electron giữa các miền với nhau. Anata có năng lượng vùng cấm là 3,2 eV, tương đương với một lượng tử ánh sáng có bước sóng 388 nm, rutin có năng lượng vùng cấm là 3,0 eV, tương đương với một lượng tử ánh sáng có bước sóng 413 nm. Biểu đồ năng lượng của hai loại thù hình này được chỉ ra trong hình 1.7.



Hình 1.7: Giải đồ miền năng lượng của hai dạng anata và rutin

Vùng hóa trị của anata và rutin có giá trị xấp xỉ bằng nhau và dương. Điều này có nghĩa là cả hai dạng thù hình đều cùng có khả năng oxi hóa mạnh. Khi được kích thích bởi ánh sáng có bước sóng thích hợp, các electron hóa trị tách ra khỏi liên kết chuyển lên vùng dẫn và tạo ra một lỗ trống mang điện tích dương ở vùng hóa trị. Các electron khác có thể nhảy vào vị trí này để bão hòa điện tích tại đó đồng thời tạo ra một lỗ trống mới ngay tại vị trí mà nó vừa đi khỏi. Như vậy, lỗ trống mang điện tích dương có thể tự do chuyển động trong vùng hóa trị. Các lỗ trống này có tính oxi hóa mạnh và có khả năng oxi hóa nước cũng như có thể oxy hóa hầu hết các chất hữu cơ. Tuy vậy mức năng lượng khử của các electron trong vùng dẫn của TiO_2 rutin nhỏ hơn giá trị cần thiết để khử H^+ trong các dung dịch nước để sản sinh H_2 , đây là nguyên nhân chính giải thích tính không hiệu quả của dạng thù hình TiO_2 rutin khi được áp dụng làm điện cực phục vụ quang điện phân nước. Do đó mà chỉ dạng thù hình TiO_2 anata được sử dụng làm điện cực trong quá trình quang điện phân nước.

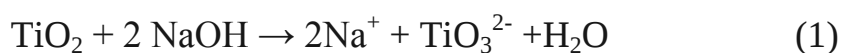
1.3. TỔNG HỢP VÀ BIẾN TÍNH XÚC TÁC QUANG TRÊN CƠ SỞ ỐNG NANO TiO_2 (TNTs)

Quá trình tổng hợp TNTs được thực hiện bằng phương pháp hóa học thông qua quá trình xử lý thủy nhiệt TiO_2 dạng bột hoặc bằng phương pháp điện hóa (anot hóa) các lá Titan kim loại.

1.3.1. Các phương pháp biến tính TNTs tổng hợp bằng phương pháp hóa học

Bằng phương pháp này, quá trình hình thành ống nano TiO_2 được mô tả thông qua bốn giai đoạn sau đây [24]:

- Quá trình hòa tan TiO_2 thương mại ban đầu:



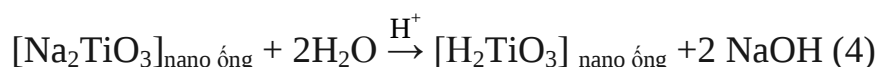
- Quá trình tạo tinh thể nano dạng màng:



- Quá trình cuộn của nano dạng màng:



- Quá trình rửa:



Rizwin và cộng sự [25] đã tổng hợp TNTs có cấu trúc đa thành (multi-walls) bằng phương pháp thủy nhiệt. TNTs tạo thành có đường kính trong khoảng 4,2nm và đường kính ngoài khoảng 7,8nm.

Asma cùng cộng sự [26] đã nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Na, nhiệt độ nung, chế độ rửa và không rửa cũng như ảnh hưởng của diện tích bề mặt tới hoạt tính của xúc tác TNTs trong quá trình quang phân hủy axit focmic.

Trong nghiên cứu đã công bố [27], Shiping Xu và cộng sự đã tổng hợp được TNTs có cấu trúc một chiều bằng phương pháp thủy nhiệt được sử dụng làm quang xúc tác trong phản ứng mô phỏng sinh khí hydro và quá trình loại bỏ ion Cu^{2+} trong nước. Xúc tác có hoạt tính cao với tốc độ sinh khí hydro trong 4 giờ phản ứng thu được trong khoảng 15,7 – 40,2 mmol/giờ/g xúc tác.

Yao và cộng sự [28] tổng hợp được TNTs dạng Na^+ bằng phương pháp thủy nhiệt với dung dịch kiềm sau đó biến tính với Cd bằng phương pháp trao đổi ion. Vật liệu sau đó được ngâm trong dung dịch thiourê ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) tạo thành CdS/TNTs. Xúc tác được đánh giá hoạt tính bằng quá trình phản ứng sinh hydro dưới điều kiện chiếu sáng đèn Xenon công suất 350W có sử dụng kính lọc để loại bỏ bức xạ tử ngoại ($\lambda < 400\text{nm}$). Lượng hydro thu được sau 6 giờ phản ứng đạt $1708 \mu\text{L/g}$.

Trong các nghiên cứu [29– 31], các tác giả biến tính trực tiếp TNTs trong quá trình tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong dung dịch kiềm có chứa các tiền chất kim loại như Co, Fe, La. Theo đó, các kim loại được pha tạp trên TNTs trong quá trình hình thành ống, các xúc tác có hoạt tính cao trong quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ hoặc chuyển hóa khí.

Cũng bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt trực tiếp, Haifeng Dang [32] và cộng sự đã biến tính TNTs bằng graphen (GR) và được ứng dụng trong phản ứng quang phân ly nước sinh hydro. Hiệu suất tạo thành H_2 của xúc tác quang được nâng cao đáng kể, lượng H_2 thu được lớn nhất đạt $12 \mu\text{mol/giờ}$ với 1% khối lượng GR.

Tingshun Jiang [33] và cộng sự nghiên cứu biến tính TNTs với ống nano cacbon (CNT – Carbon nanotube) bằng phương pháp thủy nhiệt kiềm. Xúc tác có hoạt tính quang hóa cao trong phản ứng phân hủy metyl da cam (MO), độ chuyển hóa đạt 94% sau 40 phút chiếu sáng.

Trong các nghiên cứu [34, 35], các tác giả đã chế tạo hợp chất dạng composit với các hạt nano Au. Các xúc tác này có hoạt tính cao trong quá trình xử lý và loại bỏ ion Cr(VI) cũng như nâng cao khả năng hấp thu năng lượng ánh sáng từ vùng nhìn thấy sang vùng hồng ngoại ($\lambda \approx 520 - 1000 \text{ nm}$).

Nghiên cứu của Weiliang [36] và cộng sự đã biến tính bột TNTs tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với Ce. Các tác giả đã chứng minh được hoạt tính quang xúc tác được cải thiện so với TNTs với hàm lượng Ce từ 0,1 –

0,5%.

Trong nghiên cứu của Qi Xiao và cộng sự [37], TNTs được biến tính đồng thời với C, N, S bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt. Xúc tác có hoạt tính quang hóa tăng theo tỷ lệ mol thioure/Ti và tác giả đã chứng minh được khả năng hấp thụ năng lượng ánh sáng của xúc tác được mở rộng sang vùng ánh sáng nhìn thấy bằng phương pháp phổ hấp thụ quang UV-Vis.

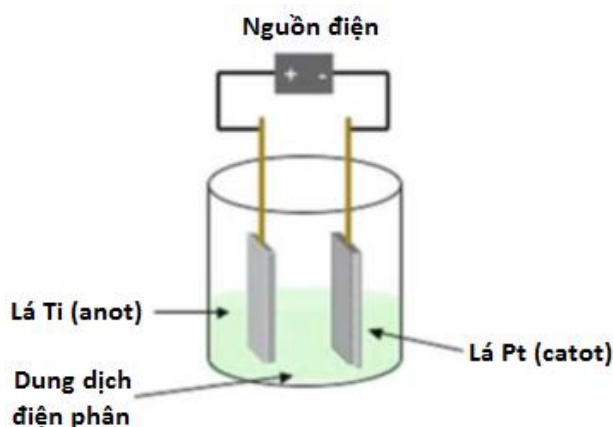
Bằng phương pháp trao đổi ion, Caolong [38] và cộng sự đã tổng hợp thành công xúc tác CdS/TNTs. Hoạt tính quang hóa của xúc tác được đánh giá trong phản ứng quang điện phân nước sinh hydro. Xúc tác có hoạt tính quang hóa cao với hiệu suất tạo thành hydro đạt 43,4% dưới ánh sáng trong vùng nhìn thấy tại bước sóng 420 nm.

Haifeng [39] và cộng sự đã tổng hợp thành công xúc tác nanocomposit $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{TNTs}$ bằng phương pháp thủy nhiệt kiềm trực tiếp. Xúc tác có hoạt tính cao trong phản ứng sinh khí hydro từ nước với lượng hydro sinh ra lớn nhất đạt được là 14,94mmol/giờ/g xúc tác.

1.3.2. Tổng hợp TNTs bằng phương pháp điện hóa

1.3.2.1. Quá trình anot hóa

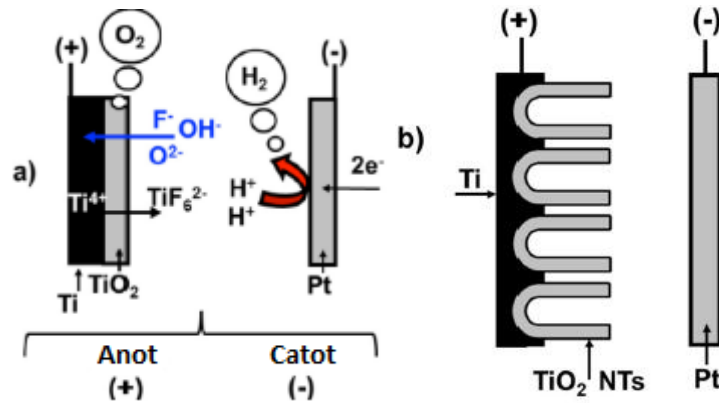
Anot hóa là quá trình tạo một lớp màng oxit trên bề mặt của kim loại, trong đó, sử dụng một kim loại cần anot hóa làm điện cực anot và thanh platin hoặc cacbon làm điện cực catot. Hệ được đặt trong một bình điện phân chứa dung dịch chất điện ly và được nối với nguồn điện một chiều. Sơ đồ mô tả một bình anot hóa được trình bày trong hình 1.8.



Hình 1.8: Sơ đồ bình điện phân anot hóa titan trong dung dịch chất điện ly

1.3.2.2. Quá trình hình thành màng ống nano TiO_2

Lớp oxit titan được hình thành trong quá trình anot hóa sẽ đóng vai trò như lớp màng ngăn cách giữa kim loại và dung dịch chất điện ly. Tuy nhiên, khi trong dung dịch điện phân có chứa ion F^- , ion này sẽ thúc đẩy quá trình hòa tan một phần lớp oxit titan vừa được hình thành nhờ việc tạo thành phức chất $[\text{TiF}_6]^{2-}$. Quá trình hòa tan đồng thời với việc hình thành màng oxit titan tạo điều kiện cho lớp màng oxit titan tiếp tục phát triển và tạo nên các cấu trúc ống. Quá trình anot hóa kết thúc khi chiều dày của màng oxit titan đạt được một giới hạn và lớp oxit này sẽ ngăn chặn quá trình dịch chuyển ion từ dung dịch vào màng oxit. Chiều dày tối đa của lớp màng được khống chế bởi điện thế đặt vào. Sơ đồ nguyên lý của quá trình hình thành màng ống TiO_2 trong dung dịch điện ly chứa F^- được mô tả trong hình 1.9.



Hình 1.9: Sơ đồ nguyên lý của quá trình anot hóa tấm kim loại Ti [39]

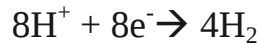
a) Quá trình hình thành và hòa tan một phần TiO_2

b) Ống nano TiO_2 trên nền Ti

Quá trình anot hóa bắt đầu, lớp oxit đầu tiên được hình thành do sự tương tác của các ion Ti^{4+} trên bề mặt với các ion oxi (O^{2-}) trong chất điện ly. Tại điện cực anot, sự oxi hóa kim loại giải phóng ra các ion Ti^{4+} và electron:



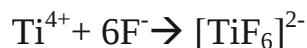
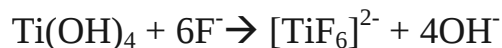
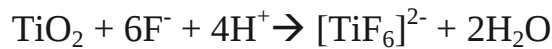
Tại catot xuất hiện khí hydro:



Quá trình tổng của sự hình thành oxit là được đưa ra như sau:



Các ion F^- có thể tấn công lớp oxit và lớp hydrat, hay các ion di động trong lớp anot dưới điện trường áp đặt, phản ứng với Ti^{4+} như mô tả sau:



Ở giai đoạn đầu của quá trình anot hóa, điện trường chi phối sự hòa tan hóa học. Do ban đầu, lớp oxit mỏng nên điện trường trên một đơn vị bề dày của lớp oxit tương đối lớn, sự hòa tan cục bộ của oxit dưới tác dụng của ion F^- sẽ làm hình thành các hố nhỏ. Các hố này đóng vai trò là các trung tâm để hình thành các lỗ có kích thước lớn hơn. Khi các lỗ đã được hình thành, mật

độ lỗ tăng dần và đồng đều trên bề mặt. Quá trình hình thành lớp màng oxit dưới tác dụng của điện trường và quá trình hòa tan màng oxit dưới tác dụng của ion F^- diễn ra song song. Lớp màng oxit titan được hình thành và bị phá vỡ liên tục ở đáy các lỗ xóp. Các ion Ti^{4+} di chuyển từ kim loại đến mặt phân cách oxit/chất điện ly rồi hòa tan vào chất điện ly chứa F^- làm cho độ sâu của lỗ xóp tăng dần. Khi tốc độ phát triển của oxit tại giao diện kim loại/oxit và tốc độ hòa tan oxit tại giao diện đáy lỗ/chất điện ly trở nên cân bằng, bề dày của lớp màng oxit titan không đổi. Khi có mặt của chất điện ly hữu cơ chứa gốc OH^- , quá trình anot hóa sẽ tạo ra các ống TiO_2 hình trụ tròn mọc thẳng đứng.

1.3.2.3. Các phương pháp biến tính ống nano TiO_2

Tổng hợp TNTA (TiO_2 Nanotube Array) bằng phương pháp điện hóa thông qua sự oxy hóa anot tấm kim loại titan trong dung dịch florua lần đầu tiên được đưa ra vào năm 2001 bởi Gong [41] và cộng sự. Sau đó, phương pháp này được phát triển bởi nhiều nhà nghiên cứu khác nhau. Hiện nay, phương pháp này đã trải qua ba thế hệ dung dịch điện phân: thế hệ thứ nhất sử dụng dung dịch HF làm chất điện phân, thế hệ thứ hai sử dụng dung dịch đậm KF và thế hệ thứ 3 sử dụng chất hữu cơ phân cực làm chất điện phân nhằm mục đích làm tăng độ dài của ống nano TiO_2 tạo thành.

Ở một nghiên cứu khác [42], lớp Ti được phủ lên điện cực thủy tinh dẫn FTO (Fluorine Doped Tin Oxide) với độ dày $1\mu m$ bằng phương pháp phún xạ (Sputtering), sau đó thực hiện điện phân để tổng hợp TNTA. CdS được gắn lên TNTA bằng phương pháp tẩm nhúng theo tuần tự (SCBD - Sequential- Chemical Bath Deposition) trong các dung dịch $CdSO_4$ và Na_2S . Tốc độ sinh khí hydro của điện cực đạt $1,12 ml/cm^2/giờ$, cao hơn 7,46 lần so với TNTA hoặc 11,79 so với điện cực thủy tinh dẫn điện phủ P25.

Hao Cheng [43] và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo và đặc trưng hình thái của điện cực TNTA/ITO (Indium Tin Oxide). Trước tiên, điện cực ITO

được phủ lớp Ti bằng phương pháp phún xạ, sau đó điện phân để tạo thành màng TNTA trên đế ITO. Điện cực được biến tính với CdS bằng phương pháp tẩm nhúng theo thứ tự nhiều lần (SILAR – Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction). Bằng các phương pháp đặc trưng hiện đại, tác giả đã chứng minh rằng điện cực có khả năng hấp thụ ánh sáng có bước sóng cao hơn tại 494 nm ($E_g = 2,51$ eV) trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

TNTA được tạo thành bằng phương pháp anot hóa lá Ti trong dung dịch chứa florua rồi được biến tính với CdS[44]. Màng CdS được phủ trên TNTA bằng phương pháp điện phân trong dung dịch chứa dimetyl sulfoxit (DMSO) với Cd là điện cực đối. Đặc trưng tính chất quang điện hóa bằng phương pháp quét thế - vòng tuần hoàn (I-V) cho thấy hiệu quả cao hơn gấp 16 lần so với điện cực TNTA không biến tính.

Trong nghiên cứu của Xiuwen[45] và cộng sự, CdS được cấy lên TNTA bằng phương pháp điện kết tủa (electrodeposition) trong dung dịch CdCl_2 và CH_3CSNH_2 tạo thành hạt nano CdS trên màng TNTA. Hiệu quả quang xúc tác được nâng cao với mật độ dòng quang đạt $9,62 \text{ mA/cm}^2$, cao hơn 1,3 lần so với điện cực không biến tính.

Yanbiao [46] và cộng sự đã tổng hợp điện cực CdS/TNTA bằng phương pháp điện phân trong dung dịch DMSO và CdCl_2 có sử dụng siêu âm. Điện cực có độ bền và hiệu quả quang xúc tác cao với tốc độ sinh khí hydro đạt $30,3 \text{ } \mu\text{mol/giờ/cm}^2$ cao hơn 13 lần so với điện cực không biến tính.

Bằng phương pháp tẩm nhúng tuần tự (S-CBD), Lingjuan [47] và cộng sự đã biến tính TNTA được tổng hợp bằng phương pháp anot hóa với các hạt nano CdS. Xúc tác có hiệu quả và độ bền quang hóa cao trong quá trình quang phân hủy metyl da cam (MO).

Cấu trúc dị thể đồng trực của CdS trên TNTA được nghiên cứu bởi Rongjun [48] và cộng sự. Xúc tác có độ bền cao do có khả năng phân tách điện tử tốt, ngoài ra, do có diện tích bề mặt lớn nên hỗ trợ cho các lỗ trống lưu

trú tại lớp nhạy sáng và các electron lưu trú tại lớp TiO_2 .

Bằng phương pháp lắng đọng pha hơi (CVD – Chemical Vapor Deposition), Bore(B) được sử dụng để biến tính lên TNTA, xúc tác có hoạt tính quang hóa cao trong phản ứng quang phân hủy MO [49]. Còn trong nghiên cứu của Alagesan [50] và đồng nghiệp đã biến tính TNTA bằng B. Hiệu năng xúc tác được nâng cao với mật độ dòng quang thu được đạt $7,85 \pm 0,20 \text{ mA/cm}^2$ và hiệu suất chuyển hóa tổng $3,44 \pm 0,10\%$.

Bằng phương pháp tương tự (CVD), trong nghiên cứu [51], các tác giả đã biến tính TNTA đồng thời bằng F và B. Hoạt tính có hiệu quả quang phân hủy MO cao với hiệu ứng hiệp trợ của F và B. Còn trong nghiên cứu [52], tác giả biến tính đồng thời B, F trên TNTA bằng phương pháp điện hóa lần 2 với dung dịch điện phân chứa NH_4BF_4 .

Xiaosong [53] và cộng sự nghiên cứu biến tính TNTA đồng thời với B, N bằng cách điện phân trong dung dịch chứa BF_3 sau đó xử lý nhiệt trong môi trường amonia. Các xúc tác đều có hiệu quả quang xúc tác tốt hơn so với TNTA ban đầu.

Trong nghiên cứu [54], tác giả đã biến tính TNTA với Si bằng phương pháp CVD. Xúc tác có hiệu quả chuyển hóa quang năng cao, đạt 31,8% dưới điều kiện chiếu sáng bằng đèn Hg cao áp và 16,5% tại bước sóng $\lambda \approx 180 - 400 \text{ nm}$.

Để cải thiện hơn nữa hoạt tính quang xúc tác của TNTA, một loạt các nghiên cứu đã thực hiện biến tính đồng thời CdS với các chất biến tính khác. Trong nghiên cứu [55], tác giả đã biến tính TNTA đồng thời với kẽm (Zn) và CdS bằng phương pháp ngâm tẩm. Hiệu suất chuyển hóa năng lượng của quang điện cực cao nhất đạt 3,86% hơn 17% so với điện cực quang CdS/TNTA (3,29%).

York [56] và cộng sự nghiên cứu biến tính đồng thời Co hoặc Mn với CdS lên TNTA bằng phương pháp tẩm nhúng nhiều lần theo thứ tự (SILAR).

Kết quả nghiên cứu cho thấy, việc biến tính đồng thời các chất biến tính khác cùng với CdS đã cải thiện được hiệu năng quang điện hóa của xúc tác do sự khai thác triệt để độ rộng vùng năng lượng của tinh thể CdS tăng và làm giảm sự tái tổ hợp của các hạt mang điện.

Nghiên cứu của Xiao Fan [57] và cộng sự thực hiện biến tính TNTA đồng thời với Ag và Fe bằng cách anot hóa lá Ti trong dung dịch chứa ion sắt. Sau đó, xúc tác được kết hợp với hạt nano bạc bằng cách ngâm trong dung dịch AgNO_3 sử dụng vi sóng. Tốc độ sinh khí hydro của xúc tác trong quá trình quang phân rã nước đạt $1,53\mu\text{mol}/\text{giờ}/\text{cm}^2$.

Trong nghiên cứu [58], bằng việc biến tính đồng thời CdSe với CdS, hiệu suất chuyển hóa quang đạt 9,47% và tốc độ sinh khí hydro là $10,24\text{ ml}/\text{giờ}/\text{cm}^2$. Bằng việc biến tính TNTA đồng thời CdS với Pt [59] hoặc PbS [60], các xúc tác có hoạt tính cao trong quá trình diệt khuẩn và quang phân hủy hợp chất hữu cơ.

Trong các nghiên cứu [61,62], TNTA chế tạo bằng phương pháp anot hóa được biến tính với CdS bằng phương pháp ngâm tẩm tuần tự (SCBD), sau đó kết hợp với MnO hoặc Sb_2S_3 . Các xúc tác có hoạt tính quang hóa tốt trong xử lý chất thải hữu cơ như thuốc nhuộm [61] và có độ bền cao sau 100 vòng quét thể vòng tuần hoàn [62].

Nghiên cứu khác của Chin Wei Lai [63] và cộng sự đã biến tính TNTA anot hóa có trật tự cao với WO_3 bằng phương pháp tẩm ướt sử dụng làm điện cực quang. Xúc tác có hiệu quả cao với hiệu suất chuyển hóa dòng quang đạt 5,1%.

Bằng cách biến tính đồng thời TNTA anot hóa bằng Au và Ni, với hàm lượng Au thấp, hoạt tính xúc tác cho quá trình oxy hóa hydrazin cao hơn từ 10 – 20 lần so với điện cực chỉ biến tính với Au hoặc Ni [64].

Nghiên cứu khác của Cuili [65] và cộng sự đã biến tính TNTA với Pd bằng cách nhúng trong dung dịch PdCl_2 , sau đó nhúng trong dung dịch

NaBH_4 . Quá trình được lặp lại ba lần, vật liệu Pd/TNTA được sử dụng làm cảm biến (sensor) khí hydro.

Trong nghiên cứu [66], Alfonso Pozio đã biến tính màng TNTA với Tantal bằng phương pháp kết tủa điện hóa. Những nghiên cứu ban đầu cho thấy, sự có mặt của ion Ta đã làm thay đổi cấu trúc điện tử của trong TNTA làm giảm năng lượng vùng cấm và cải thiện khả năng hấp thu bức xạ tử ngoại (UV) năng lượng thấp hơn.

Như vậy, xúc tác trên cơ sở ống nano TiO_2 được tổng hợp thành công bằng các phương pháp hóa học và phương pháp điện hóa. Sau đó, xúc tác được biến tính bằng các phương pháp khác nhau với kim loại, phi kim, hỗn hợp kim loại – phi kim hoặc các kim loại quý. Các vật liệu thu được có hoạt tính quang xúc tác tốt, có hiệu quả trong việc làm giảm năng lượng vùng cấm và làm tăng khả năng hấp thu ánh sáng trong miền khả kiến.

1.4. TỔNG QUAN VỀ QUÁ TRÌNH CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC

1.4.1. Các phương pháp chế tạo điện cực [67]

Các kỹ thuật sử dụng để chế tạo điện cực phải đạt được những yêu cầu:

- Độ dẫn cao;
- Lớp phủ hoạt hóa phải mỏng để cho giá thành thấp nhất và để giảm ảnh hưởng có thể đến độ dẫn của lớp phủ;
- Việc chế tạo điện cực nhanh và dễ dàng;
- Lớp phủ có độ ổn định cơ học cao;

Anot hóa trên cơ sở hỗn hợp oxit kim loại thường được chế tạo từ kim loại nền và lớp phủ hoạt hóa điện hóa. Kim loại nền phải có khả năng thụ động, bền hóa học và điện hóa dưới tác dụng của dòng anot như titan. Lớp phủ hoạt hóa là lớp hỗn hợp oxit kim loại trong đó có oxit kim loại chuyển tiếp dẫn điện. Hỗn hợp oxit kim loại gồm những oxit hoạt hóa và oxit trợ, thành phần hoạt hóa thường là RuO_2 và IrO_2 và thành phần trợ thường là TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 để tăng độ bền của anot và giảm giá thành. Chức năng của

lớp phủ hoạt hóa là cung cấp dòng điện đến bề mặt tiếp giáp điện cực – dung dịch và giữ cho các phản ứng anot xảy ra theo yêu cầu.

Về nguyên tắc, có nhiều phương pháp có thể sử dụng để chế tạo lớp oxit trên các nền khác nhau như phương pháp điện phân, phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi - CVD, phương pháp sol-gel, phương pháp phân hủy nhiệt lớp dung dịch muối phủ trên bề mặt nền, ... Các bước cơ bản bao gồm hòa tan hợp chất chứa kim loại cần tạo oxit trong dung dịch phù hợp, phủ dung dịch đó trên nền đã được xử lý bề mặt và nung ở nhiệt độ phù hợp. Việc lựa chọn nhiệt độ nung phụ thuộc vào vật liệu ban đầu để tạo oxit và bản chất vật liệu nền sao cho đủ lớn để đảm bảo sự phân hủy nhưng không xảy ra quá trình thiêu kết sản phẩm cuối cùng.

1.4.2. Chế tạo điện cực photoanot trên cơ sở ống nano TiO_2

Có nhiều phương pháp được sử dụng để chế tạo điện cực quang trên cơ sở xúc tác quang TiO_2 . Chẳng hạn trong các nghiên cứu [68 – 70], các tác giả đã chế tạo lớp màng TiO_2 bằng phương pháp sol-gel từ tiền chất như tetra-n-butyl-orthotitanat, titanium tetra-isopropoxit, titan tetra-butoxit. Lớp màng sau đó được phủ lên thanh thủy tinh bằng cách nhúng vào dung dịch sol. Quá trình nhúng được thực hiện lặp lại nhiều lần để thu được độ dày lớp phủ như yêu cầu. Cuối cùng, điện cực được sấy, nung trong không khí ở các nhiệt độ khảo sát khác nhau.

Màng TiO_2 được Hossain [71] và cộng sự tổng hợp từ tiền chất tetrabutylorthotitanat. Lớp màng sau đó được phủ lên điện cực thủy tinh FTO bằng cách nhúng trong sol TiO_2 tại nhiệt độ phòng. Quá trình nhúng được thực hiện 3 lần, sau đó được nung ở các nhiệt độ 300, 400, 500°C trong 1 giờ. Mẫu nung ở 300°C được lựa chọn sử dụng làm điện cực chế tạo pin DSSCs (dye-sensitized solar cell), hiệu suất pin đạt được 0,96%.

Dung dịch phủ sol- TiO_2 được Mechiakh [72] và cộng sự chế tạo bằng phương pháp sol-gel từ tiền chất tetrabutyl orthotitanat. Màng sol-gel được

phủ lên chất nền ITO bằng phương pháp nhúng. Quá trình nhúng được thực hiện 4 lần, sau mỗi lần nhúng, màng được sấy ở 100°C trong 15 phút, nung ở nhiệt độ $300 - 450^{\circ}\text{C}$ trong 2 giờ. Độ dày của lớp phủ đo được trong khoảng 140nm ở nhiệt độ nung 300°C và $108,4\text{nm}$ ở 450°C . Độ tinh thể của xúc tác tăng khi nhiệt độ nung tăng từ 350°C lên 450°C . Xúc tác có hoạt tính cao trong phản ứng quang phân hủy MB.

Trong nghiên cứu [73], màng TiO_2 nano biến tính với Ni được chế tạo bằng phương pháp sol-gel đi từ tiền chất titanium (IV) iso-propoxit và nickel nitrat. Màng mỏng Ni/ TiO_2 được phủ lên điện cực thủy tinh ITO bằng phương pháp nhúng. Sau đó, điện cực được nung ở 500°C trong 1 giờ để loại bỏ phần hữu cơ, rồi được biến tính với CdS bằng phương pháp ngâm tẩm thứ tự nhiều lần (SILAR), sấy ở 100°C . Điện cực được sử dụng làm điện cực quang trong pin mặt trời với hiệu suất chuyển hóa đạt 1,33%.

Mor [74] và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo được mảng ống nano TiO_2 (TiO_2 nanotubes array – TNTA) có trật tự cao bằng phương pháp anot hóa tấm Ti trong dung dịch hỗn hợp axetic axit chứa 0,5% HF. TNTA tổng hợp được có chiều dài ống 224nm , chiều dày thành ống 34nm . Hiệu quả xúc tác quang hóa cao với tốc độ sinh khí hydro 24 ml/giờ với hiệu suất chuyển hóa ánh sáng tối đa đạt được là 6,8% dưới điều kiện chiếu tia UV tại bước sóng trong khoảng $320 - 400\text{nm}$.

Seon-Yeong Ok [75] và cộng sự nghiên cứu tổng hợp TNTA bằng phương pháp oxy hóa anot lá Ti trong dung dịch EG có chứa NH_4F . TNTA sau đó được gắn lên FTO để làm điện cực photoanot chế tạo pin mặt trời DSSCs. Tuy nhiên, hiệu quả chuyển hóa quang năng tương đối thấp (dưới 1%) có thể do hình thái ống của TNTA đã bị thay đổi.

Bằng phương pháp điện hóa, điện cực quang trên cơ sở ống nano TiO_2 được điều chế bằng phương pháp oxi hóa anot lá titan sử dụng làm điện cực

trong quá trình điện phân nước sinh hydro. Qua hai vòng điện phân, độ chuyển hóa ánh sáng thành hydro đạt 0,49% [76].

Trong các nghiên cứu [52 – 54, 77 – 82], các tác giả đã chế tạo điện cực quang được biến tính trực tiếp bằng cách oxi hóa anot lá titan trong dung dịch điện phân chứa ion kim loại hay phi kim cần pha tạp (doped). Các xúc tác trên điện cực có hoạt tính quang hóa tốt trong quá trình quang phân hủy các hợp chất hữu cơ và trong quá trình quang phân rã nước với tốc độ sinh khí hydro dưới điều kiện chiếu tia UV-vis (320 – 780nm) là $282\mu\text{l/giờ}/\text{cm}^2$ [80].

Các nghiên cứu khác [44 – 46, 64, 83,84], điện cực quang trên cơ sở ống nano TiO_2 được chế tạo trực tiếp bằng phương pháp anot hóa lá Ti. Sau đó, điện cực tiếp tục được biến tính bằng cách khử catot trong dung dịch có chứa các tiền chất kim loại cần pha tạp như Cd, Ni, ...

Trong các nghiên cứu [49, 51, 54], điện cực quang được chế tạo bằng phương pháp anot hóa tấm titan sau đó điện cực được biến tính với các phi kim (B, F, Si) bằng phương pháp CVD.

Điện cực quang cũng có thể được chế tạo trực tiếp bằng cách anot hóa lá Ti hoặc tấm Ti [47, 55, 58,59, 63, 85 – 89], sau đó điện cực trên cơ sở ống nano TiO_2 mọc phát triển trên đế Ti được biến tính bằng cách nhúng vào dung dịch chứa tiền chất của chúng như CdS , SnO_2 , Sb, CdTe ... Việc biến tính đồng thời graphene (GR) dạng lượng tử (Graphene Quantum Dots – GQDs) lên CdS/TiO_2 đã cải thiện đáng kể tốc độ sinh khí hydro trong quá trình quang điện phân nước [89].

Trong các nghiên cứu [15,42,90], các tác giả đã chế tạo điện cực bằng cách đưa titan lên thành thủy tinh dẫn điện rồi anot hóa tạo thành các mảng ống nano titan mọc trên thành thủy tinh. Sau đó, điện cực được nhúng trong dung dịch chất nhạy quang để nâng cao hiệu suất hấp thụ quang của điện cực [15,90].

Hao Chen [43] và cộng sự đã nghiên cứu và chế tạo điện cực trên cơ sở ống nano titan mọc trên thanh thủy tinh phủ In_2O_3 bằng phương pháp oxi hóa anot. Kết quả cho thấy, ống nano có độ dài 1,60 μm , đường kính trong 90nm và độ dày thành ống 20 nm.

Trong một số nghiên cứu khác [75, 91 – 102], các tác giả đã chế tạo điện cực quang trên cơ sở ống nano TiO_2 bằng phương pháp dán lên thanh thủy tinh dẫn điện. Trước tiên, thanh thủy tinh dẫn điện được xử lý để loại bỏ các tạp chất. Sau đó, chất dán (keo) được cố định trên bề mặt tấm thủy tinh dẫn điện lên để khống chế độ dày và diện tích màng TiO_2 . Theo phương pháp này [75], TNTs được điều chế bằng phương pháp anot hóa sau đó siêu âm để tách TNTs ra khỏi đế titan sau đó dán lên FTO bằng keo dán được chế tạo từ các hạt nano TiO_2 .

Trong các nghiên cứu khác [92, 93, 95, 96, 99, 100], TNTs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, bột TNTs sau đó được dán lên điện cực FTO bằng các phương pháp khác nhau như kỹ thuật in (Squeeze Printing Technique) [92], phết (Spread) [93], phủ quay (Spin Coating) [95, 97], kỹ thuật phủ in sử dụng dao gạt làm phẳng lớp phủ (Doctor Blade) [101, 102] ... Sau đó, điện cực được phủ chất nhạy quang để nâng cao hiệu suất lượng tử, sử dụng chế tạo pin mặt trời (DSSCs) [75, 95, 96, 101, 102]. Điện cực sau khi chế tạo được làm khô ở nhiệt độ phòng trong không khí hoặc trong môi trường nitơ.

1.5. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG NƯỚC

Ở Việt Nam, có khá nhiều công trình nghiên cứu liên quan đến vật liệu TiO_2 và nano TiO_2 . Tác giả Nguyễn Đức Nghĩa [103] đã công bố sách về hóa học nano, trong đó tác giả trình bày khá chi tiết về vật liệu nano TiO_2 . Nguyễn Văn Dũng [104] và cộng sự đã áp dụng quá trình thủy phân tinh quặng Ilmenit trong điều kiện vi sóng để điều chế bột TiO_2 có kích thước nano, có hoạt tính quang hoá cao trong xử lý các hợp chất ô nhiễm hữu cơ. Tuy nhiên,

các vật liệu này còn có nhược điểm là chỉ có hiệu quả quang hóa trong vùng tử ngoại.

Ngoài ra, còn có một số nghiên cứu khác liên quan đến TiO_2 như tác giả Trần Thị Sến [105] đã áp dụng phương pháp sol-gel để tổng hợp lớp phủ TiO_2 trên điện cực và nghiên cứu tính chất quang điện của điện cực. Ngô Thị Hồng Lê [106] đã nghiên cứu chế tạo vật liệu bán dẫn pha từ loăng TiO_2 anata pha tạp Co bằng phương pháp sol-gel và phún xạ catot RF (Radio Frequency). Nghiên cứu của Trần Văn Nam và cộng sự [107] đã nghiên cứu biến tính TiO_2 bằng cách cấy kim loại Mg để chế tạo pin mặt trời nhạy quang (DSSCs). Phạm Văn Nho và cộng sự [108] đã biến tính màng TiO_2 bằng nitơ nhằm cải thiện hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến và thu hẹp năng lượng vùng cấm. Nhóm nghiên cứu của Nguyễn Thái Hoàng [109] đã nghiên cứu và chế tạo thành công pin mặt trời DSSCs có sử dụng hạt nano TiO_2 phủ trên bề mặt anot. Các kết quả này mang lại những tín hiệu tích cực trong việc ứng dụng vật liệu nano TiO_2 trong xử lý môi trường và xa hơn là trong lĩnh vực sản xuất năng lượng.

Một số các công trình nghiên cứu khác của nhóm tác giả Vũ Anh Tuấn và cộng sự [110 – 121] đã tổng hợp, đặc trưng các tính chất quang hóa của TiO_2 có cấu trúc nano bằng các phương pháp khác nhau, cũng như nghiên cứu biến tính bằng các kim loại chuyển tiếp nhằm nâng cao hoạt tính của xúc tác của TiO_2 trong một số phản ứng quang oxy hóa các hợp chất hữu cơ. Ngoài ra, nhóm tác giả cũng đã nghiên cứu biến tính TiO_2 bằng cách cấy các kim loại chuyển tiếp (Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{5+}) cho thấy xúc tác có hoạt tính quang dưới ánh sáng nhìn thấy cao hơn nhiều so với xúc tác TiO_2 không biến tính [122].

Nghiên cứu của nhóm Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Đình Lâm và cộng sự [123] đã nghiên cứu tổng hợp ống TiO_2 nano bằng phương pháp thủy nhiệt một bước đồng thời nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như nồng độ NaOH, thời gian phản ứng, nhiệt độ phản ứng tới hình thái và sự trao đổi ion

của ống nano. Sau khi nung ở 400°C trong 2 giờ, tinh thể TiO_2 chuyển sang pha anatase và vi cấu trúc của ống nano TiO_2 không bị thay đổi.

Trong nghiên cứu của nhóm Thái Thủy Tiên [124], ống nano TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp anot hóa trong dung dịch có chứa NH_4F có trật tự cao với đường kính trong của ống từ 65 – 130nm, chiều dài ống trung bình 2,5 – 3 μm . Với mẫu có diện tích làm việc 4 cm^2 (2x2cm), độ chuyển hóa cao nhất đạt 69% chuyển hóa MB với nồng độ 5.10^{-6}M sau 3 giờ chiếu tia UV.

1.6. KẾT LUẬN TRÊN CƠ SỞ PHÂN TÍCH LÝ THUYẾT

Trên cơ sở phân tích tổng quan tài liệu có thể rút ra kết luận như sau:

- Nghiên cứu ứng dụng chất xúc tác quang trên cơ sở TiO_2 nói chung và ống nano TiO_2 nói riêng, trong các quá trình xử lý môi trường và gần đây là trong quá trình quang điện phân nước sản xuất hydro là xu hướng chung trên thế giới cũng như ở Việt Nam.
- Ống nano TiO_2 thường được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiềm hoặc phương pháp oxy hóa anot trong dung dịch điện ly chứa flo. Tuy nhiên, ống nano TiO_2 chỉ có khả năng hấp thụ năng lượng ánh sáng trong vùng tử ngoại (UV). Do đó, hướng nghiên cứu biến tính vật liệu ống nano TiO_2 bằng cách pha tạp (doped) các kim loại, phi kim hoặc đồng thời kim loại/phi kim, nhằm làm giảm năng lượng vùng cấm, giảm khả năng tái tổ hợp của cặp điện tử/lỗ trống quang sinh, mở rộng khả năng hấp thụ bức xạ ánh sáng trong miền khả kiến, được đặc biệt quan tâm.
- Các nghiên cứu ứng dụng xúc tác quang hóa trên cơ sở TiO_2 trong xử lý môi trường thường tập trung khảo sát đối tượng xúc tác dạng bột, tổng hợp bằng phương pháp hóa học. Để đánh giá hoạt tính xúc tác, xanh metylen thường được chọn là chất phản ứng model vì metylen

xanh là chất màu độc hại, chất hữu cơ khó phân hủy và gây ô nhiễm môi trường.

- Các nghiên cứu ứng dụng xúc tác quang hóa trong quang điện phân nước sinh hydro thường tập trung khảo sát đối tượng xúc tác ống nanoTiO₂ có trật tự, mọc lên từ điện cực Ti, được điều chế bằng phương pháp anot hóa. Một số nghiên cứu khảo sát xúc tác dạng bột phủ trên nền điện cực thủy tinh dẫn điện FTO bằng phương pháp nhúng hoặc phương pháp phủ quay.
- Ở Việt Nam, ứng dụng vật liệu TiO₂ làm xúc tác quang hóa đã được quan tâm nghiên cứu bởi nhiều nhà khoa học. Vật liệu ống nano TiO₂ cũng đã được điều chế thành công bằng phương pháp hóa học và phương pháp điện phân. Ngoài ra, đã có một số công trình đã nghiên cứu biến tính TiO₂. Tuy nhiên, các công trình này đều mang tính chất nghiên cứu thăm dò, chưa được tiến hành một cách bài bản và hệ thống. Hơn nữa, các công trình này chủ yếu chỉ tập trung nghiên cứu ứng dụng các xúc tác quang hóa trong việc phân hủy các hợp chất hữu cơ, mà thông dụng nhất là hợp chất đại diện là xanh metylen (MB) hoặc metyl da cam (MO). Chưa có công trình nào nghiên cứu quá trình quang điện phân nước sử dụng quang điện cực trên cơ sở ống nano TiO₂.

Để đạt được mục tiêu của luận án là chế tạo được điện cực phủ quang xúc tác có cấu trúc nano, có khả năng hấp thu ánh sáng trong miền khả kiến ứng dụng trong quá trình quang điện phân nước thành nhiên liệu sạch hydro, luận án sẽ tập trung nghiên cứu các nội dung chính như sau:

- Nghiên cứu tổng hợp ống nano TiO₂ bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiềm (TNTs) và phương pháp anot hóa lá Ti kim loại (TNTA).
- Tiếp theo, đề quá trình thực nghiệm nói chung và quá trình đặc trưng

tính chất của vật liệu nói riêng diễn ra một cách khả thi và thuận lợi, đề tài luận án sẽ tiến hành nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của các loại tác nhân biến tính khác nhau đến hoạt tính quang hóa của xúc tác, trên đối tượng xúc tác dạng bột TNTs (điều chế bằng phương pháp hóa học). Trên cơ sở các kết quả thu được đề tài luận án sẽ lựa chọn các tác nhân thích hợp, có khả năng giúp giảm năng lượng vùng cấm của TiO_2 , giảm khả năng tái tổ hợp của cặp electron/lỗ trống quang sinh và làm tăng khả năng hấp thụ bức xạ ánh sáng trong vùng khả kiến.

- Nghiên cứu các phương pháp chế tạo điện cực photoanot FTO phủ xúc tác trên cơ sở TNTs bằng phương pháp nhúng và phương pháp phủ quay, đồng thời đánh giá hiệu quả của các phương pháp phủ được khảo sát.
- Tùy theo kết quả thu được, đề tài luận án tiếp tục nghiên cứu chế tạo các điện cực trên cơ sở ống nano TiO_2 có trật tự, mọc lên từ điện cực Ti (TNTA), được biến tính bằng các tác nhân đã được lựa chọn trong trường hợp đối tượng nghiên cứu là TNTs.
- Cuối cùng hiệu quả của điện cực sẽ được đánh giá hoạt tính trong quá trình quang điện phân nước sinh hydro.

CHƯƠNG 2:

THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. TỔNG HỢP XÚC TÁC QUANG TRÊN CƠ SỞ ỐNG NANO TiO_2

2.1.1. Tổng hợp bằng phương pháp hóa học

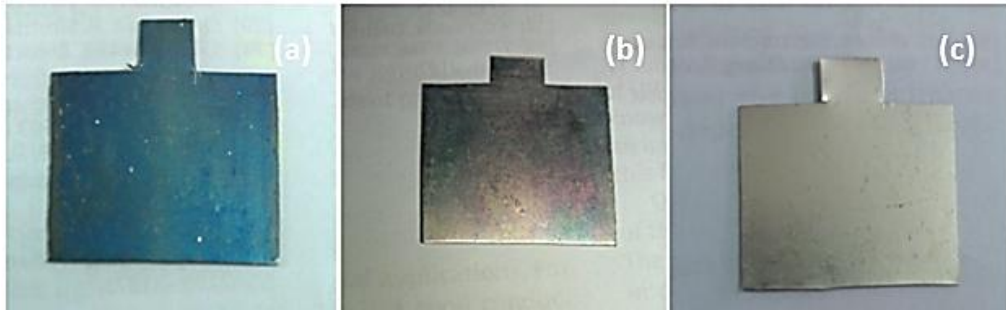
Trong luận án này, TNTs được tổng hợp theo quy trình đã được công bố [123]. Cho 0,6g TiO_2 thương mại (99%, ROHA, Ấn Độ) vào lọ teflon chứa 80ml dung dịch NaOH (99%, Trung Quốc – TQ) 10M. Lọ teflon được gia nhiệt đến 130°C bằng parafin và khuấy liên tục trong 3 giờ. Kết thúc phản ứng, hệ được làm nguội về nhiệt độ phòng. Sản phẩm được rửa bằng nước cất đến $\text{pH} = 7$. Tiến hành quá trình trao đổi ion bằng cách ngâm, rửa bằng axit HCl (36,5%, TQ) loãng nồng độ 0,1M, rửa lại nhiều lần bằng nước cất đến $\text{pH} = 7$. Lọc, sấy sản phẩm ở 80°C trong 5 giờ, nung ở 400°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt là $0,5^\circ\text{C}/\text{phút}$.

2.1.2. Tổng hợp bằng phương pháp điện hóa

2.1.2.1. Chuẩn bị mẫu

Lá titan được cán mỏng có độ dày khoảng 0,3mm, rồi được xử lý loại bỏ các loại dầu mỡ bám trên bề mặt vật liệu trong quá trình gia công bằng cách xử lý trong dung dịch NaOH 30%, ở 80°C trong 2 giờ. Sau đó, mẫu được rửa sạch bằng nước cất.

Tiếp theo, mẫu được hoạt hóa trong dung dịch HNO_3 pha loãng 1:4 có bổ sung NH_4F nồng độ 10 g/l thu được từ tiền chất NH_4F (96%, TQ), HNO_3 (65%, TQ) trong 1 phút. Khi mẫu chuyển sang màu trắng (hình 2.1c), mẫu được lấy ra, rửa lại bằng nước cất, lau khô và chuẩn bị cho quá trình anot hóa.

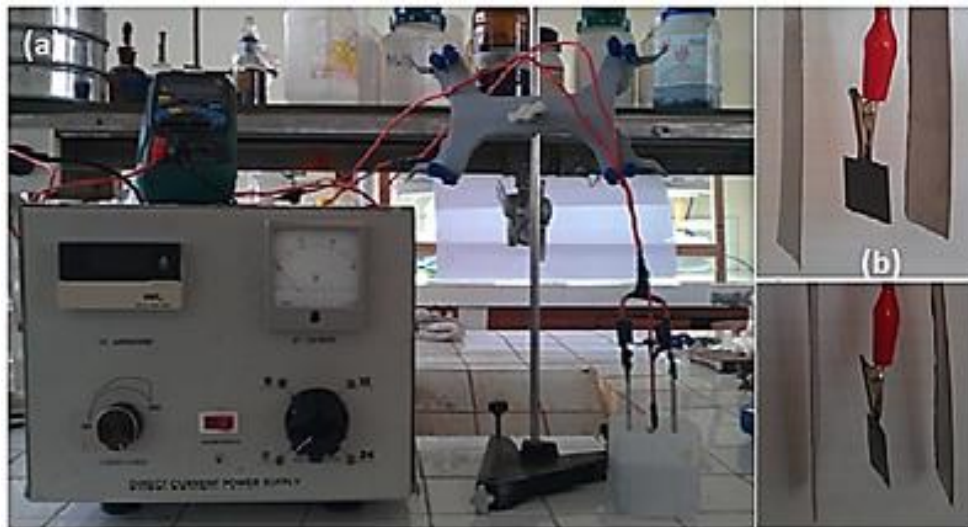


**Hình 2.1: Mẫu điện cực Ti chưa xử lý (a); Mẫu xử lý bằng NaOH (b);
Mẫu nhúng trong hỗn hợp dung dịch NH_4F , HNO_3 (c)**

2.1.2.2. Quá trình tiến hành

Dung dịch điện ly bao gồm glycerin (99,5%, Malaysia), 0,5% NH_4F , 5% H_2O [50] được điều chỉnh pH=5 bằng axit H_2SO_4 (98%, TQ), ở nhiệt độ phòng.

Hệ điện hóa gồm 2 điện cực: điện cực anot là lá titan kim loại, điện cực catot là 2 tấm thép không gỉ. Sơ đồ mô hình hệ điện phân được trình bày trong hình 2.2.



**Hình 2.2: Hệ thống điện phân tổng hợp TNTA (a), anot là tấm Ti được
đặt giữa hai tấm thép không gỉ được sử dụng làm catot(b)**

Quá trình khảo sát ảnh hưởng của dung môi hữu cơ đến chất lượng và hình thái của màng ống TNTA sử dụng hai loại dung môi etylen

glycol(EG)(AR, Trung Quốc) và glyxerin (G), trong điều kiện cố định hàm lượng nước 5% khối lượng (kl). Các mẫu được ký hiệu là G5 và EG5.

Quá trình khảo sát ảnh hưởng của hiệu điện thế được thực hiện ở các điện áp khác nhau 12V, 25V, 40V, 50V, 60V, tốc độ tăng 1V/phút trong thời gian khảo sát từ 0 – 16 giờ. Sau khi anot hóa, mẫu được rửa với nước cất, sấy ở 100°C trong 2 giờ, nung ở các nhiệt độ khảo sát khác nhau trong không khí trong 3 giờ với tốc độ nâng nhiệt 2°C/phút.

Các mẫu tổng hợp được ký hiệu như sau: TNTA-X-Y-Z, trong đó:

- X: Thời gian anot hóa;
- Y: Điện thế anot hóa;
- Z: Nhiệt độ nung;

2.2. BIẾN TÍNH ỐNG NANO TiO_2

2.2.1. Biến tính ống nano TiO_2 bằng kim loại (Me) và oxit kim loại (MeO)

Bột TNTs tổng hợp như trong mục 2.1.1 được lựa chọn làm mẫu khảo sát các chất biến tính. Quá trình biến tính được thực hiện bằng cách thêm vào 1% khối lượng các ion kim loại đi từ các tiền chất nitrat kim loại như $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

Quá trình biến tính được thực hiện bằng phương pháp tẩm ướt (wet impregnation) [63] theo quy trình như sau:

- Pha dung dịch chứa lượng tiền chất cần để tẩm.
- Nhỏ từ từ dung dịch chứa tiền chất kim loại vào 2g bột TNTs sao cho thấm ướt đều. Mẫu được sấy khô trong 30 phút, rồi tiếp tục nhỏ dung dịch tiền chất vào hỗn hợp bột. Quá trình được tiến hành đến khi sử dụng hết lượng dung dịch tiền chất đã chuẩn bị.
- Mẫu được sấy ở 120°C trong 12 giờ, nung trong không khí ở 450°C trong 3 giờ. Phần mẫu nung trong không khí thu được mẫu TNTs biến tính bằng oxit kim loại, ký hiệu là MeO/TNTs. Phần mẫu được xử lý

trong dòng hydro ở 450°C trong 2 giờ thu được mẫu TNTs biến tính bằng kim loại, ký hiệu là Me/TNTs.

2.2.2. Biến tính bằng phi kim

2.2.2.1. Biến tính bằng C

Tiền chất chứa C đi từ graphen oxit (GO) được tổng hợp từ graphit tróc nở bằng phương pháp Hummer cải tiến. Huyền phù GO được pha loãng có nồng độ 2 mg/ml. Trước tiên, 25 ml huyền phù GO và 30 ml EG được cho vào cốc thủy tinh, TNTs được thêm vào với lượng tương ứng với tỉ lệ 20% khối lượng rGO/TNTs theo tính toán lý thuyết. Hỗn hợp được rung siêu âm trong 10 phút. Tiếp theo, chuyển hỗn hợp vào bình cầu rồi gia nhiệt, khuấy và đun hồi lưu ở 110°C trong 24 giờ. Sau phản ứng, sản phẩm được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất. Chất rắn thu được được sấy chân không ở 50°C trong 12 giờ và được bảo quản trong lọ kín.

2.2.2.2. Biến tính bằng N

Quá trình biến tính TNTs bằng N được thực hiện bằng phương pháp thủy nhiệt. Hỗn hợp gồm 0,6g TiO₂ thương mại trong dung dịch NaOH 10M được khuấy trộn bằng khuấy từ trong 30 phút. Thêm ure vào hỗn hợp với tỉ lệ khối lượng của ure so với TiO₂ theo tính toán tương ứng là 5% và tiếp tục khuấy trong 30 phút. Hỗn hợp được chuyển vào lọ teflon và cho vào autoclave. Phản ứng thủy nhiệt tiến hành trong điều kiện có khuấy ở 130°C trong 3 giờ. Kết thúc phản ứng, làm lạnh nhanh bình teflon đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm được rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH = 7. Trao đổi ion bằng cách ngâm chất rắn trong axit HCl loãng 0,1M, trong 1 giờ. Sau đó, chất rắn được rửa lại nhiều lần bằng nước cất về pH = 7, lọc, sấy ở 80°C trong 5 giờ, nung ở 350°C trong 2 giờ.

2.2.3. Biến tính bằng hỗn hợp

2.2.3.1. Biến tính TNTs tổng hợp bằng phương pháp hóa học

- Biến tính bằng Cd, S

Quá trình biến tính bột TNTs với 1%kl hợp chất CdS được thực hiện bằng phương pháp tẩm ướt như đã trình bày trong phần 2.2.1. Sau khi nhỏ hết dung dịch chứa tiền chất $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, mẫu được để khô ngoài không khí trong 3 giờ rồi tiếp tục nhỏ hết dung dịch chứa tiền chất $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Kết thúc quá trình tẩm, mẫu được sấy ở 120°C qua đêm, nung ở 450°C trong 3 giờ.

- Biến tính bằng Pt và rGO

Quá trình biến tính bột TNTs với Pt và rGO được tiến hành như sau: hỗn

hợp gồm 10,25 ml H_2PtCl_6 (10 mmol), 25 ml dung dịch huyền phù GO (2 mg/ml) và 30 ml dung dịch EG được siêu âm 5 phút, thêm 0,2 g TNTs và tiếp tục phân tán bằng siêu âm trong 10 phút. Sau đó, hỗn hợp được chuyển vào bình cầu, đun hồi lưu và khuấy ở 110°C trong 16 giờ. Sản phẩm được lọc, rửa bằng nước cất nhiều lần, sấy trong chân không ở 50°C trong 12 giờ, nung ở 450°C trong khí trơ. Mẫu biến tính được khảo sát ở các tỷ lệ GO/TNTs là 5%, 10%, 20% với các mẫu được ký hiệu là PGT-05, PGT-10, PGT-20.

2.2.3.2. Biến tính TNTA tổng hợp bằng phương pháp anot hóa

Quá trình biến tính màng ống nano TiO_2 (TNTA) tổng hợp bằng phương pháp oxy hóa anot với hợp chất CdS được thực hiện bằng phương pháp tẩm nhúng liên tục nhiều lần (SILAR) [34 –38] với dung dịch chứa tiền chất $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ và $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nồng độ 0,05M. Đầu tiên, nhúng mẫu vào dung dịch $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,05M trong 30 giây, rửa mẫu bằng nước cất trong 30 giây, tiếp theo, nhúng mẫu vào dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0,05M và rửa lại trong nước cất 30 giây. Quá trình nhúng, rửa được lặp lại nhiều lần (10, 20, 30 vòng). Cuối cùng, mẫu được sấy ở 80°C qua đêm, nung ở 450°C trong môi trường Argon với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$.

2.3. PHỦ XÚC TÁC LÊN ĐIỆN CỰC

2.3.1. Tổng hợp chất kết dính sol TiO_2

Các sol TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với tỷ lệ tiền chất titan isopropoxit (TTiP, 97%) và dung môi (etanol khan 99,7%, isopropanol 99,5%) khác nhau gồm:

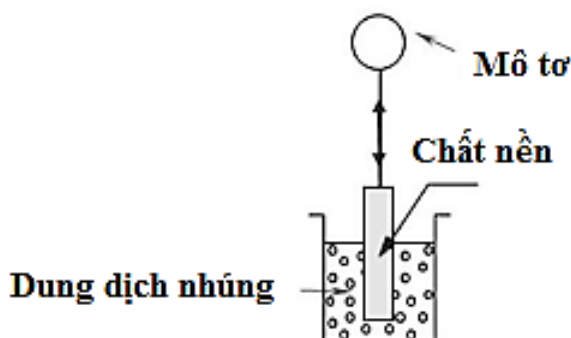
- Hỗn hợp sol 1: 16,6 ml etanol, 5 ml TTiP được khuấy trong 10 phút, sau đó thêm từ từ 0,9 ml nước và 0,6 ml HNO_3 , rồi tiếp tục khuấy trong vòng một giờ.

- Hỗn hợp sol 2, sol 2-2 và sol 3 được điều chế theo qui trình tương tự nhưng có tỷ lệ thể tích ethanol/axit/tiền chất Ti/nước, lần lượt là: 12,4/0,1/3,7/0,9; 12,4/2/3,7/0,9; 14/0,3/1/0,9.

- Hỗn hợp sol 4-1 và sol 4-2 được điều chế theo qui trình tương tự nhưng có tỷ lệ thể tích isopropanol/axit/tiền chất Ti/nước, lần lượt là: 14/0,3/1/0,9; 20/0,5/1/0,9.

2.3.2. Phủ bằng phương pháp nhúng

Điện cực FTO được rửa sạch bằng nước cất 2 lần và sấy khô bề mặt. Màng TiO_2 sol-gel được tạo trên điện cực kích thước 7,5 x 1,5 cm bằng phương pháp phủ nhúng [68 – 73] với tốc độ nhúng khảo sát khác nhau: 1, 2, 4, 6, 8 cm/phút và số lần nhúng khác nhau. Sau khi nhúng, điện cực được sấy ở 80°C trong 3 giờ, nung trong 1 giờ ở 450°C.



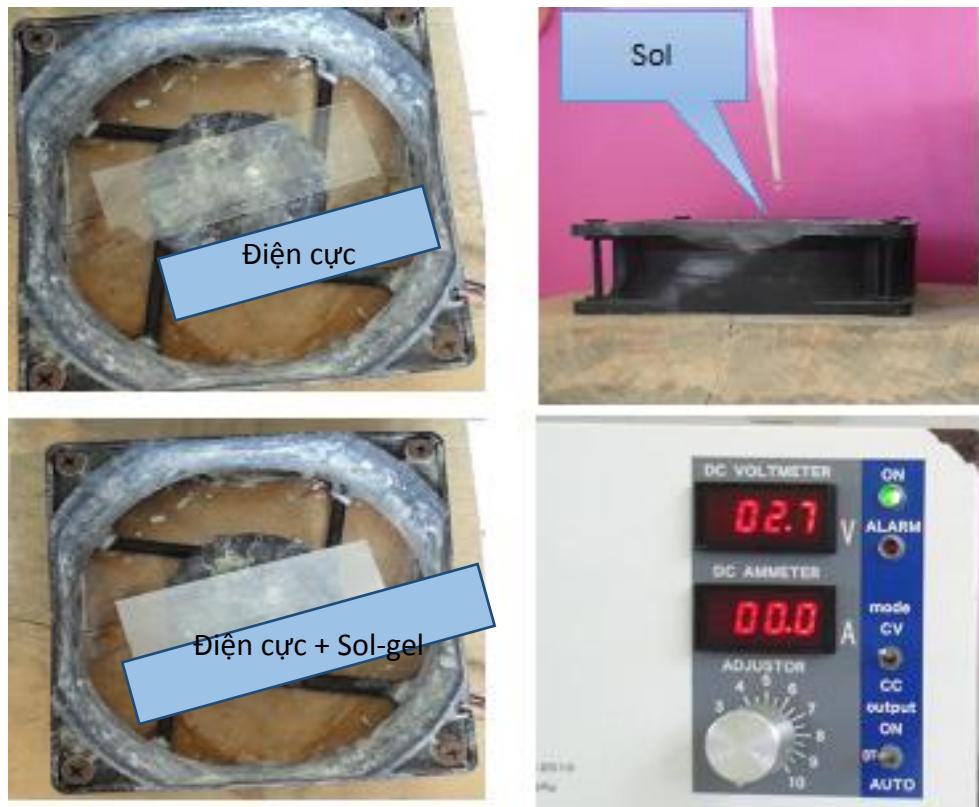
Hình 2.3: Sơ đồ mô hình phương pháp nhúng

Quá trình nhúng được thực hiện trên hệ thiết bị với động cơ Wiring Diagram, với bộ điều chỉnh vô cấp Speed Control Switch, tại Phòng Hóa học xanh, Viện Hóa học, Viện khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.3. Phủ xúc tác bằng phương pháp dán

Quá trình chuẩn bị hỗn hợp xúc tác/chất dán sol-gel được tiến hành như sau: Bột xúc tác sau khi chế tạo được trộn với chất kết dính trên cơ sở sol TiO_2 theo tỷ lệ 0,04 g xúc tác/8 ml sol tạo thành bột nhão.

Tương tự phương pháp phủ nhúng, trước khi tiến hành phủ dán bằng phương pháp phun quay [95, 97], điện cực FTO(Sigma-Aldrich) được rửa sạch bằng nước cất 2 lần và sấy khô bề mặt. Màng xúc tác được tạo trên điện cực kích thước 7,5x1,5cm bằng phương pháp phủ quay. Mô hình hệ thống phủ quay được trình bày trong hình 2.4.



Hình 2.4: Quy trình phủ xúc tác trên điện cực bằng phương pháp phủ quay

Quy trình phủ màng xúc tác lên điện cực gồm các bước như sau: Đặt điện cực lên bộ gá mẫu của mô tơ quay. Nhỏ 1ml dung dịch sol lên bề mặt điện cực, để yên trong 5 phút. Điều chỉnh tốc độ quay ở 1000 vòng/phút bằng cách điều chỉnh điện áp một chiều áp đặt lên động cơ làm quay bộ gá mẫu ở khoảng 5V. Sau 15 giây quay, lấy điện cực ra khỏi bộ gá, lau sạch mặt sau điện cực và bộ gá bằng acetone để tránh làm bẩn mẫu cho thực nghiệm tiếp theo. Quy trình phủ được thực hiện theo thứ tự như sau: bột nhão, sol, bột nhão, sol. Sau mỗi lớp phủ điện cực được sấy ở 80°C trong 30 phút rồi phủ lớp màng tiếp theo. Cuối cùng điện cực được nung ở 450°C trong 1 giờ.

2.3.4. Đặc trưng tính chất bề mặt của điện cực

Độ bám dính của lớp màng xúc tác trên bề mặt điện cực được đánh giá bằng phương pháp cắt theo TCVN 2097-1993 [125].

Độ bền liên kết của lớp màng xúc tác với bề mặt điện cực FTO bằng phương pháp nhúng và phương pháp dán được đánh giá bằng phương pháp khối lượng, thực hiện trong môi trường dung dịch điện phân. Điện cực sau khi phủ và xử lý nhiệt được cân khối lượng với độ chính xác 0,0001g. Sau đó, ngâm điện cực trong cốc thủy tinh chứa 100ml dung dịch điện phân, trong hệ tĩnh, có chiếu đèn Osram 250W, với khoảng cách từ điện cực đến đèn 15cm. Định kỳ trích lấy mẫu dung dịch xác định lượng Ti bị rửa trôi vào dung dịch (sau khi ngâm 1, 2, 3, 6, 10 ngày) bằng phương pháp ASS.

Độ bền liên kết của điện cực phủ xúc tác TNTA trên nền Ti được đánh giá tương tự bằng cách ngâm trong dung dịch điện phân và chụp ảnh SEM bề mặt điện cực sau 10 ngày.

2.4. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG HÓA

2.4.1. Đánh giá hoạt tính quang hóa của các xúc tác TNTs biến tính

Hoạt tính của các mẫu bột xúc tác TNTs sau khi biến tính được đánh giá sơ bộ thông qua quá trình phân hủy metylen xanh (Methyl Blue – MB). Quá trình thử hoạt tính xúc tác trên chất model MB được tiến hành như sau:

Cân 0,2g bột xúc tác cho vào 100ml dung dịch MB có nồng độ 10mg/l, khuấy đều và để hấp phụ bão hòa trong buồng tối 1 giờ. Hỗn hợp được chiếu đèn cao áp hơi thủy ngân Osram 250W trong điều kiện khuấy liên tục với tốc độ không đổi (hình 2.5). Định kỳ trích lấy mẫu (2 ml/lần) theo thời gian xác định nồng độ dung dịch MB theo thời gian bằng phương pháp hấp thụ quang tại bước sóng hấp phụ cực đại $\lambda_{\max} = 663 \text{ nm}$ (hình 2.6). Mẫu được ly tâm để loại bỏ tạp chất trước khi đo hấp thụ quang.

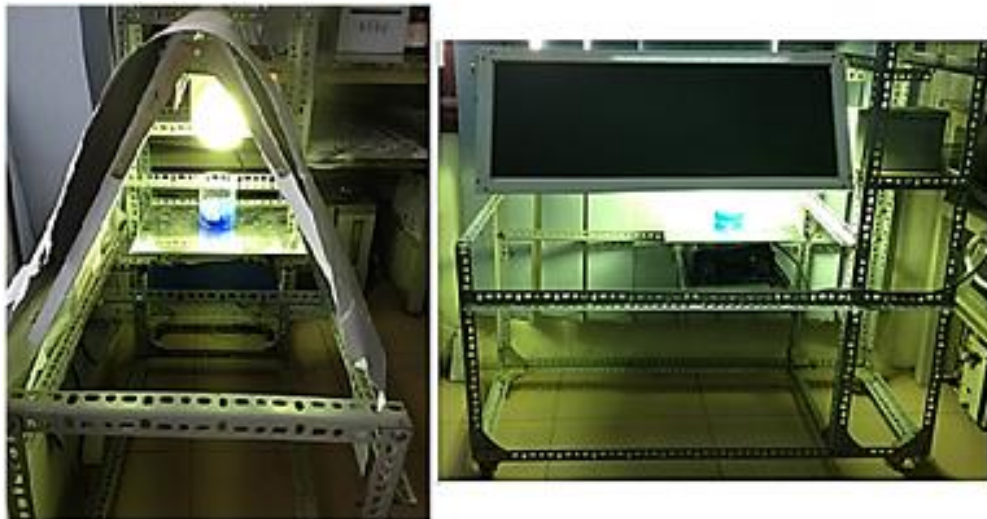
Độ chuyển hóa X của MB được tính theo công thức:

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

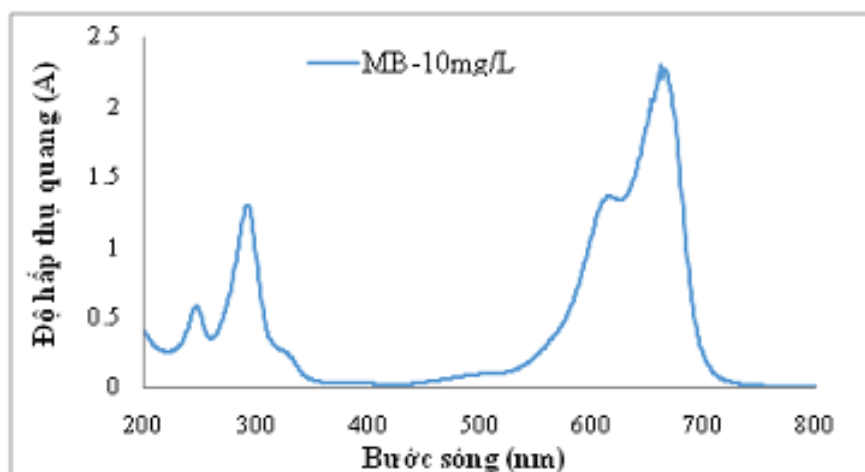
Trong đó:

- C_0 là nồng độ của MB sau khi đã qua hấp phụ tối.
- C_t là nồng độ của MB tại thời điểm quang hóa t.

Đèn Osram được sử dụng làm nguồn sáng có quang phổ tương tự với quang phổ ánh sáng mặt trời nhằm định hướng ứng dụng. Theo lý thuyết với năng lượng vùng cấm của TiO_2 là khoảng 3,2 eV, tương đương với năng lượng của bức xạ có bước sóng $\lambda = 387 \text{ nm}$ (bức xạ tử ngoại), do đó các bức xạ có năng lượng thấp hơn (bước sóng $\lambda > 387 \text{ nm}$) đều có thể hoạt hóa TiO_2 .



Hình 2.5: Hệ thiết bị thử hoạt tính quang xúc tác



Hình 2.6: Phổ hấp thụ quang của MB

2.4.2. Đánh giá độ bền quang của điện cực phủ xúc tác

Độ bền hoạt tính quang hóa của các mẫu phủ trên điện cực thủy tinh được sơ bộ đánh giá qua phản ứng quang phân hủy MB sau 5 vòng phản ứng. Quá trình được thực hiện như sau:

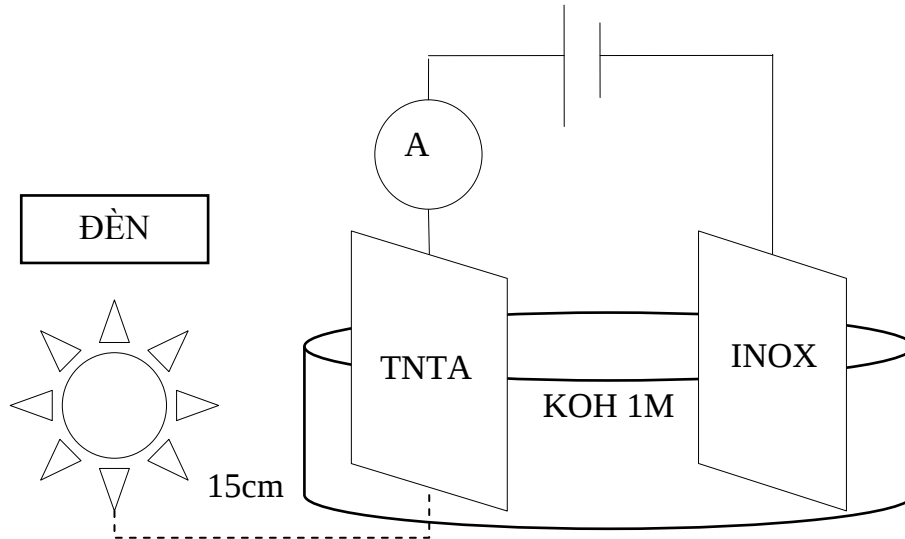
Điện cực được đặt ngập trong đĩa petri chứa 20 ml dung dịch MB nồng độ 10 mg/l, đặt trong buồng tối 60 phút. Sau đó, dung dịch được chiếu sáng đèn cao áp hơi thủy ngân Osram 250W trong hệ kín, tĩnh (hình 2.7). Điện cực được rửa lại bằng nước cất, sấy khô cho lần phản ứng tiếp theo. Độ chuyển hóa MB được xác định sau mỗi 2 giờ phản ứng theo công thức (1).



Hình 2.7: Phân hủy MB trên điện cực phủ xúc tác

2.4.3. Đánh giá hoạt tính trong quá trình quang điện phân nước

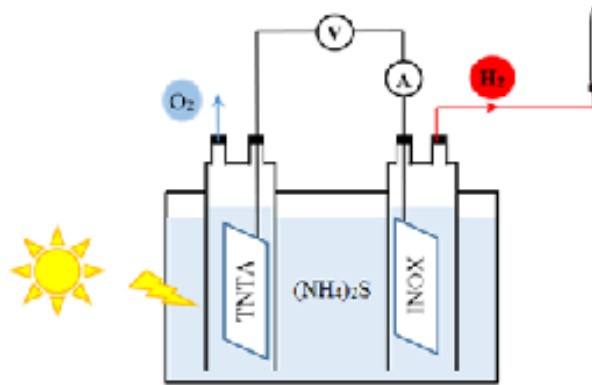
Hoạt tính quang hóa của các mẫu điện cực được đánh giá thông qua giá trị mật độ dòng sáng và dòng tối trên hệ thống quang điện phân nước với sơ đồ nguyên lý được trình bày trong hình 2.8.



Hình 2.8: Sơ đồ hệ đo dòng sáng và dòng tối

Hệ gồm 2 điện cực, điện cực đối (inox) nối với cực âm, điện cực làm việc phủ xúc tác nối với cực dương. Hai điện cực được nhúng trong dung dịch điện phân KOH 1M. Điện cực làm việc trong điều kiện tĩnh, có hoặc không chiếu đèn hơi thủy ngân cao áp Osram 250W, với khoảng cách từ điện cực tới đèn 15cm. Hoạt tính quang hóa được đánh giá thông qua mật độ dòng quang điện thu được theo điện áp (đo bằng đồng hồ vạn năng FLUKE 15B) đặt vào thay đổi từ 0 - 1V với bước nhảy 0,2V. Tại mỗi giá trị điện áp, khi không chiếu đèn, thu được mật độ dòng tối ($I_{\text{tối}}$), khi chiếu đèn, thu được mật độ dòng sáng ($I_{\text{sáng}}$).

Hình ảnh của hệ thống quang điện phân nước được sử dụng trong nghiên cứu này được mô tả trên hình 2.9.



Hình 2.9: Mô hình hệ thiết bị quang điện phân nước

Hoạt tính quang hóa trong phản ứng giải phóng khí hydro được thực hiện trong hệ quang điện phân thủy tinh kín. Hệ gồm 2 điện cực, điện cực đối (inox) nối với cực âm, điện cực làm việc phủ xúc tác nối với cực dương. Hai điện cực được nhúng ngập trong dung dịch điện phân. Hai dung dịch điện phân được sử dụng trong nghiên cứu này đó là dung dịch KOH 1M và $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 1M. Đèn hơi thủy ngân cao áp Osram 250W được sử dụng là nguồn sáng với quang phổ tương tự quang phổ ánh sáng mặt trời. Đèn được đặt cách điện cực với khoảng cách 15cm. Điện cực làm việc có diện tích 1 dm^2 . Nhiệt độ của dung dịch điện phân được duy trì ở khoảng 30°C bằng hệ thống làm mát bằng nước. Ngoài ra, hệ thống quang điện phân còn được lắp hệ thống thông gió đối lưu bằng quạt nhằm hạ nhiệt độ làm việc của toàn bộ hệ thống. Trước khi chiếu sáng, dung dịch điện phân được sục khí nitơ trong khoảng từ 30 – 60 phút để loại bỏ oxy hòa tan. Khí hydro sinh ra ở catot được thu vào buret điền đầy nước. Lượng nước trong buret bị chiếm chỗ chính là lượng khí hydro được tạo thành theo thời gian chiếu sáng.

Hiệu suất chuyển hóa quang là được tính bằng phương trình sau:

$$\varepsilon_o = \frac{\Delta G^0 \cdot R_{\text{H}_2}}{P_t} (2)$$

Trong đó :

- R_{H_2} – là tốc độ sản xuất H_2 (mol/s) ở điều kiện chuẩn trên một đơn vị diện tích của điện cực quang.
- ΔG^0 – là năng lượng Gibbs tiêu chuẩn ở 25°C và 1bar. $\Delta G^0 = 237,2$ kJ/mol
- P_t – là mật độ công suất chiếu sáng (W/m^2)

Giả thiết rằng, năng lượng tự do ΔG^0 có thể được thu hồi hoàn toàn trong một pin nhiên liệu lý tưởng; I là mật độ dòng của quá trình tạo hydro với tốc độ R_{H_2} trong (2); sự chuyển hóa 100% theo Faraday (tất cả các hạt mang điện là chỉ được sử dụng để tạo hydro/oxy):

$$R_{H_2} = \frac{I}{nF} \quad (3)$$

n : số mol electron dùng để tạo 1mol hydro, $n = 2$;

F : hằng số Faraday, $F = 96485$ C/mol.

Vì vậy, điện áp tương ứng với năng lượng Gibbs: $V_{rev} = \frac{\Delta G^0}{nF} = 1,299$ V

$$\varepsilon_o = \frac{1,229 I_p}{P_t} \quad (4)$$

Đơn vị của I_p là A/m^2 và P_t là W/m^2 .

Trong trường hợp sử dụng một phân cực điện bên ngoài, hiệu suất có thể được định nghĩa là:

$$\varepsilon_o = \frac{\text{Năng lượng trong hydro} - \text{Năng lượng cấp từ nguồn điện}}{\text{Năng lượng từ ánh sáng tới}}$$

$$\varepsilon_o = \frac{\Delta G^0 \cdot R_{H_2} - V_{\text{bias}} \cdot I_p}{P_t} \quad (5)$$

$$\rightarrow \varepsilon_o = \frac{(1,229 - V_{\text{bias}}) \cdot I_p}{P_t} \quad (6)$$

2.5. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐẶC TRƯNG

Giản đồ nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy D8 Advance (Bruker) với góc quét 2θ từ $5-80^\circ$, với bức xạ $K\lambda$ của anot Cu có $\lambda = 0,154056$ nm tại

Phòng thí nghiệm hóa vật liệu, Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN, ĐHQGHN.

Hình thái cấu trúc tế vi của xúc tác được đặc trưng bằng:

- Phương pháp TEM, trên máy Philips Tecnai 10 microscope của Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương;
- Phương pháp SEM, trên máy Field Emission Scanning Electron S – 4800 của Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương;

Thành phần các nguyên tố của xúc tác được phân tích bởi phổ tán xạ tia X (EDX), trên thiết bị FEI –QUANTA 200 của Phòng thí nghiệm BKEMMA, Viện tiên tiến về khoa học và công nghệ (Advanced Institute for Science and Technology – AIST), Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội (HUST) với điện áp 25 kV, cường độ dòng điện 100 mA.

Phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử - AAS được thực hiện trên máy AA800 Perkin Elmer tại Trung tâm phân tích môi trường, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.

Phổ UV-Vis xác định nồng độ MB được thực hiện trên máy Ultrospec 2000 tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu.

Phổ UV-Vis rắn được phân tích trên máy Jasco tại Bộ môn Vật lý Chất rắn, Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

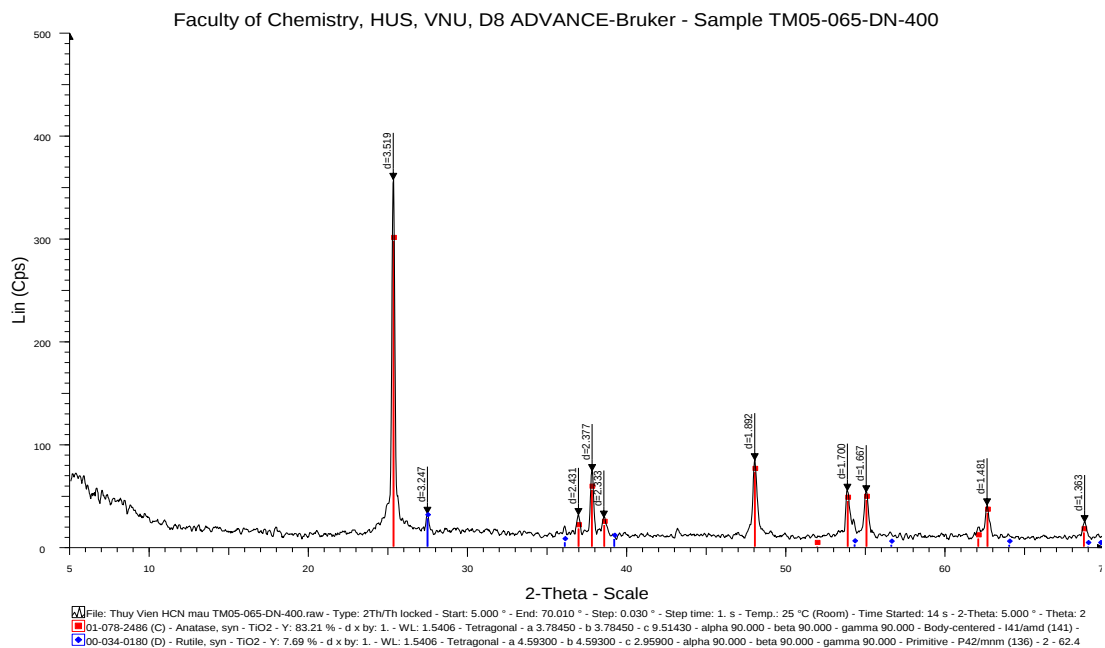
Phổ phát quang (PL – Photoluminescence) được phân tích ở nhiệt độ phòng, trên thiết bị iHR550, Jobin-Yvon, Pháp tại bước sóng kích thích 355nm, tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

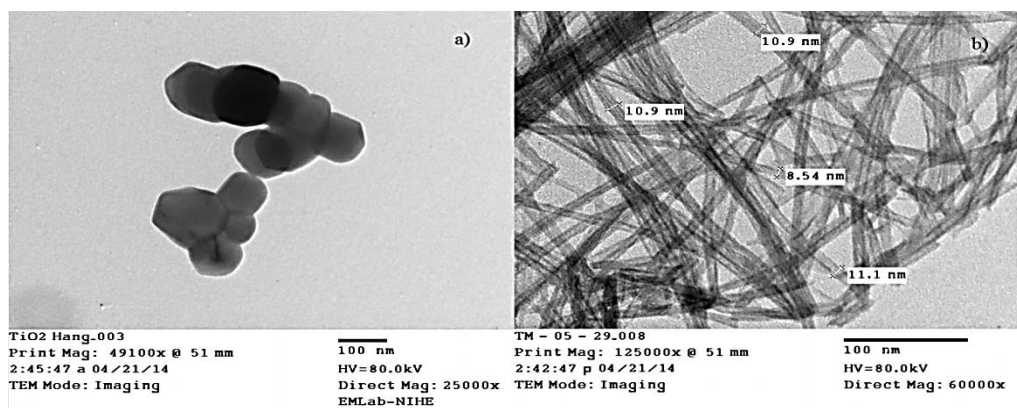
3.1. TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC ỐNG NANO TiO_2 (TNTs)

3.1.1. Tổng hợp bằng phương pháp hóa học

Kết quả phân tích thành phần pha bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và cấu trúc tế vi bằng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu TNTs được trình bày trên hình 3.1 và hình 3.2.



Hình 3.1: Giải đồ XRD của mẫu TNTs nung ở 400°C



Hình 3.2: Ảnh TEM của mẫu TiO_2 thương mại (a) và TNTs (b)

Kết quả trên hình 3.1 cho thấy, giải đồ pha của mẫu TNTs sau khi xử lý nhiệt ở 400°C chỉ xuất hiện các pic đặc trưng của pha anatase tại các góc $2\theta =$

25,3°; 37°; 37,9°; 38,8°; 48,1°; 54°; 55,2°; 62,2°; 62,8°; 68,9° và hầu như không xuất hiện các pic nhiễu xạ của các pha khác. Kết quả này minh chứng rằng vật liệu TNTs thu được bằng phương pháp hóa học chủ yếu là pha anata.

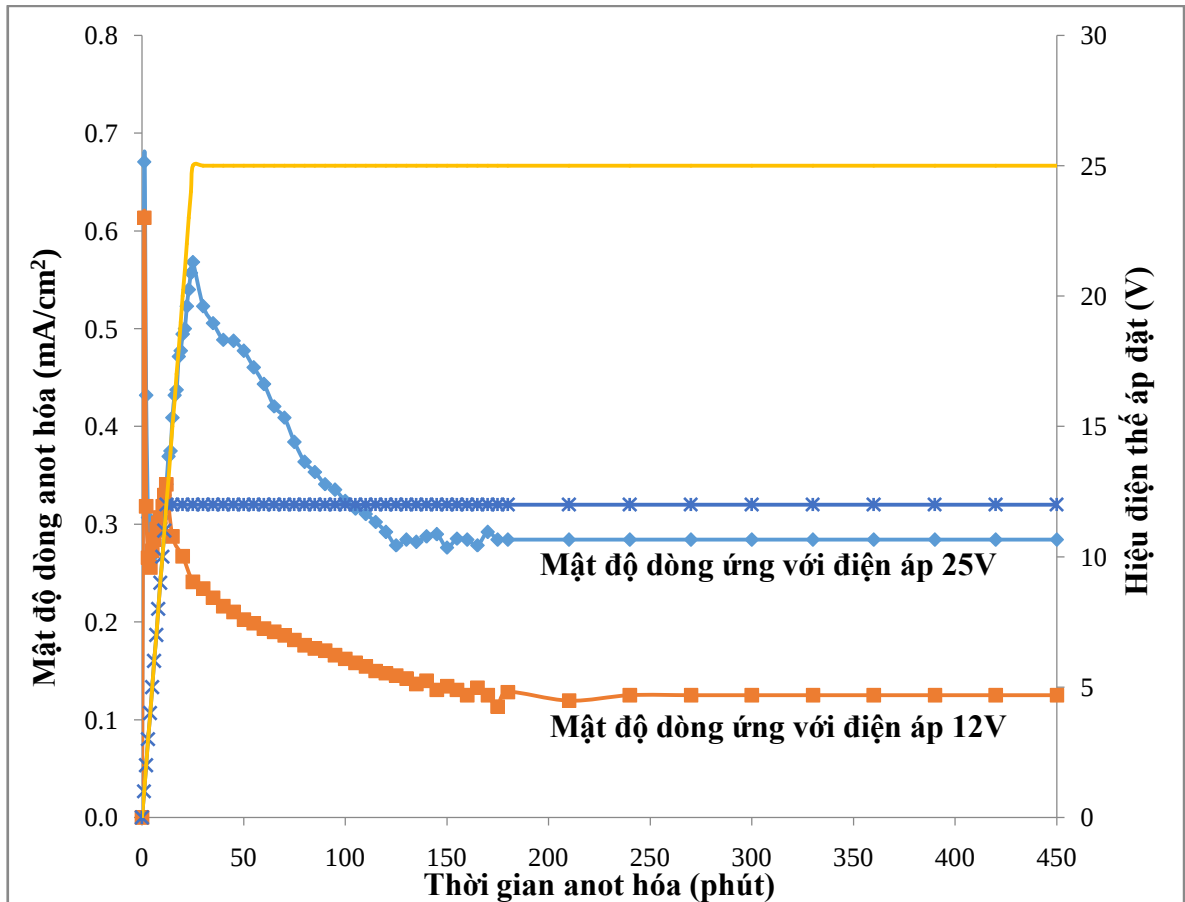
Kết quả trên hình 3.2 cho thấy, sau khi xử lý phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiềm, nguyên liệu bột TiO_2 thương mại (TiO_2TM) dạng hạt có kích thước các hạt từ 0,1 – 0,2 μm đã chuyển hóa hoàn toàn thành ống nano TiO_2 có độ đồng nhất cao với kích thước đường ống phân bố trong khoảng từ 8 – 11 nm.

3.1.2. Tổng hợp bằng phương pháp điện hóa

3.1.2.1. Khảo sát sự biến thiên của mật độ dòng

Kết quả nghiên cứu sự thay đổi của mật độ dòng điện theo điện áp và thời gian được trình bày trong hình 3.3.

Kết quả khảo sát cho thấy rằng, ở mỗi giá trị điện áp sử dụng khác nhau, mật độ dòng điện đều thay đổi mạnh trong thời gian đầu và đạt ổn định sau khoảng 3 giờ điện phân. Ở hai giá trị điện áp áp đặt (12V và 25V), mật độ dòng có đường cong biến thiên giống nhau và giá trị biến thiên mật độ tăng theo giá trị điện áp. Do đó, yếu tố điện áp được lựa chọn sử dụng thay cho mật độ dòng để nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng đến hình thái và cấu trúc ống.

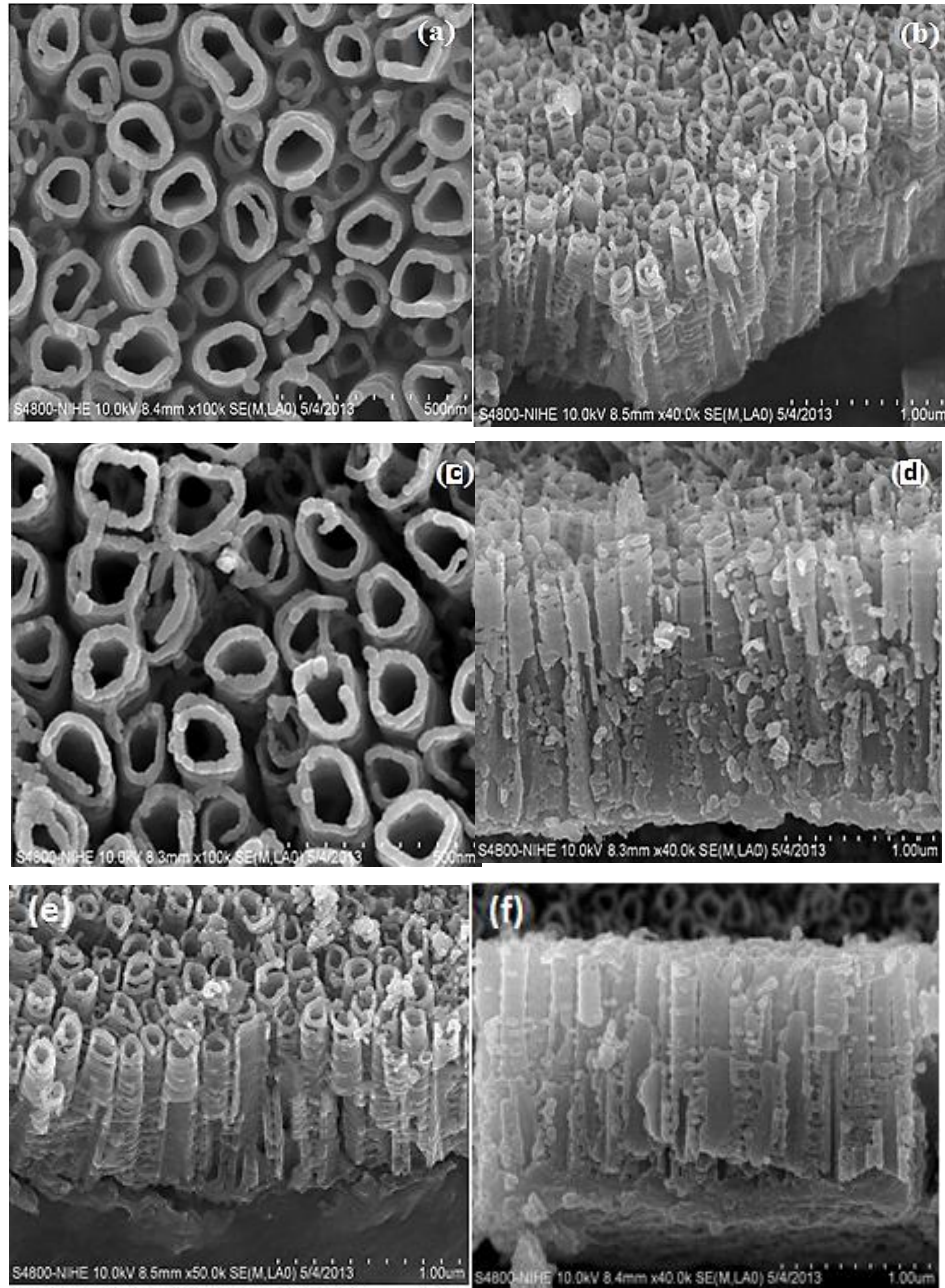


Hình 3.3: Biến thiên mật độ dòng theo thời gian và điện áp

3.1.2.2. Ảnh hưởng của thời gian

Kết quả đánh giá ảnh hưởng của thời gian anot hóa tới hình thái cấu trúc của ống nano TiO_2 bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM được trình bày trong hình 3.4.

Kết quả thu được trên ảnh SEM cho thấy, các ống TiO_2 tạo thành có chiều thẳng đứng và tương đối đồng đều. Chiều dài ống tăng từ 0,8 μm đến 1,18 μm tương ứng với thời gian tăng từ 5 giờ lên 8 giờ và đường kính ống cũng tăng từ 70 nm đến khoảng 100 nm (bảng 3.1). Các kết quả này có thể được giải thích là do thời gian anot hóa tăng làm tăng thời gian ăn mòn hóa học tại lớp màng oxit, dẫn tới làm tăng chiều dài và đường kính của các ống nano [126].



Hình 3.4: Ảnh SEM của mẫu TNTA-5-25 (a, b); TNTA-8-25 (c, d); TNTA-12-25 (e); TNTA-16-25 (f)

Tuy nhiên, sự phụ thuộc của hình thái ống TiO_2 vào thời gian anot hóa không phải luôn luôn tuyến tính. Khi tiếp tục tăng thời gian anot hóa (12, 16 giờ), chiều dài ống cũng như đường kính ống tăng lên không đáng kể (hình 3.4 e, f). Nghiên cứu [126] đã chỉ ra rằng, trong giai đoạn đầu, chiều dài của ống nano sẽ tăng tuyến tính với thời gian anot hóa. Sau đó, chiều dài ống sẽ

đạt được một giá trị nhất định (tối đa) do một cân bằng động giữa sự hình thành và sự hòa tan TiO_2 . Khi đó thời gian anot không còn ảnh hưởng đến chiều dài của các ống nano TiO_2 nữa. Như vậy, thời gian anot hóa ở 8 giờ là thích hợp và giá trị này được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

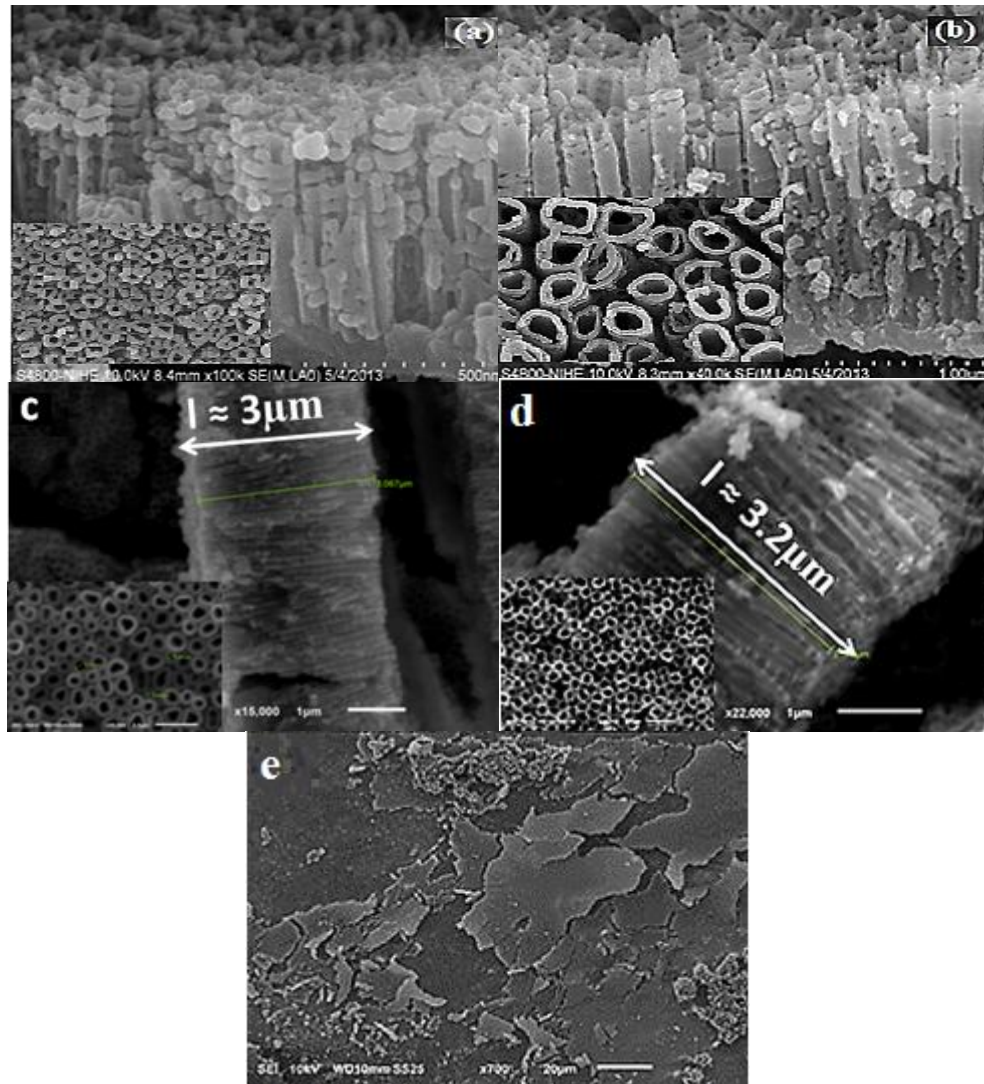
Bảng 3.1 tóm tắt các giá trị chiều dài, đường kính và bề dày thành ống của các mẫu tổng hợp trong các điều kiện khác nhau về thời gian và điện áp.

Bảng 3.1: Kích thước ống nano TiO_2 theo thời gian anot hóa

STT	Mẫu	Chiều dài (μm)	Đường kính (nm)	Bề dày (nm)
1	TNT-5-25-550	0,80	70	42
2	TNT-8-25-550	1,18	100	42
3	TNT-12-25-550	1,26	113	44
4	TNT-16-25-550	1,38	123	47

3.1.2.3. Ảnh hưởng của điện áp

Ảnh hưởng của điện áp tới hình thái cấu trúc của ống nano TiO_2 được đánh giá bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM.



Hình 3.5: Ảnh SEM của mẫu TNTA ở (a): 12V,(b):25V,(c):40V,(d):50V, (e): 60V, (Anot hóa trong 8 giờ, EG5)

Quan sát trên hình 3.5 cho thấy, bề mặt của các mẫu TNTA tại các điện thế anot hóa tương đối đồng đều. Kết quả nghiên cứu cho thấy, điện áp tăng từ 12V lên 25V, đường kính tăng từ 50 nm lên 130 nm, chiều dài các ống tăng từ 440 nm lên 1,180 μm . Tăng điện áp lên 40V, chiều dài và đường kính ống tăng lên tương ứng là 3 μm và 130 nm. Tuy nhiên, tăng điện áp lên 50V, chiều dài và đường kính ống tăng nhưng không nhiều (3,2 μm và 140 nm). Tiếp tục tăng điện áp lên 60V, không phát hiện thấy sự xuất hiện của cấu trúc ống. Điều này có thể giải thích rằng, điện áp cao, làm thúc đẩy quá trình dịch

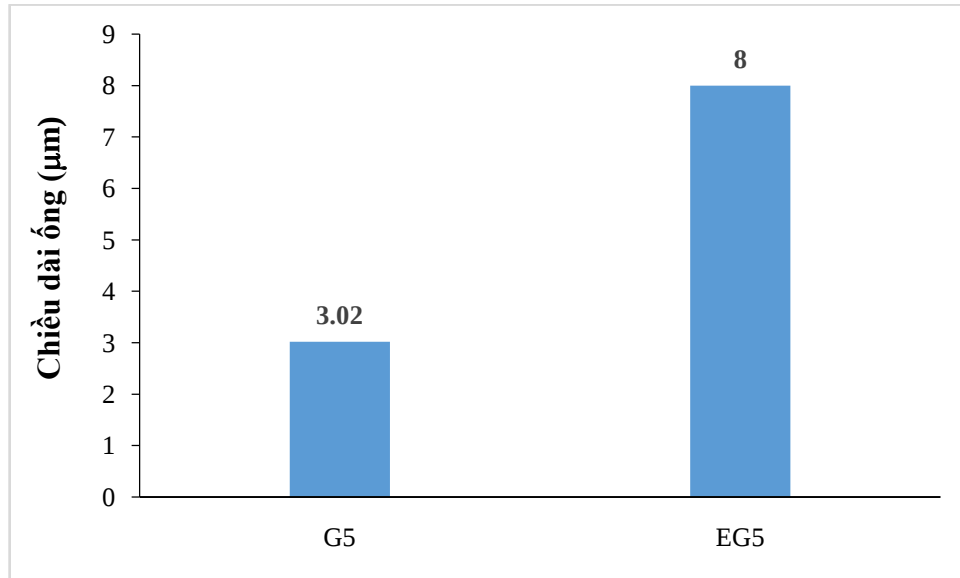
chuyển của các ion qua lớp màng oxit và các ion từ dung dịch điện ly đến bề mặt điện cực. Quá trình hòa tan của các phân tử kim loại vào trong dung dịch điện ly diễn ra nhanh hơn, thúc đẩy phản ứng hòa tan của lớp oxit titan với các ion F^- diễn ra nhanh hơn, mạnh hơn trong giai đoạn đầu, do đó, các hố tạo ra có đường kính lớn hơn dẫn tới làm tăng đường kính của các ống. Hơn nữa, ở điện áp anot hóa cao hơn, sự hòa tan nhờ điện trường tại lớp màng oxit xảy ra nhanh hơn, tốc độ hòa tan tại đáy hố do ion F^- nhanh hơn, tạo ống nano dài hơn so với khi thực hiện ở điện áp thấp. Tuy nhiên, trong một số công bố cũng cho thấy, khi anot hóa ở điện áp quá cao (60V), sẽ dẫn đến sự suy thoái hay thậm chí biến mất hoàn toàn cấu trúc ống nano, thay bằng một cấu trúc lỗ xốp (hình 3.5d). Nguyên nhân là dưới điều kiện điện áp quá cao, sự hòa tan nhờ điện trường được cho là diễn ra quá nhanh, sự phân cực và sự làm suy yếu liên kết Ti-O không chỉ xảy ra ở phần đáy ống mà còn diễn ra tốt trên chiều dài của ống [127]. Đây là hiện tượng tương tự như quá trình khử thụ động xảy ra khi các bề mặt kim loại bị phân cực quá lớn. Như vậy, điện áp anot hóa ở 40V là thích hợp và điện áp này được sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.2.4. Ảnh hưởng của dung môi

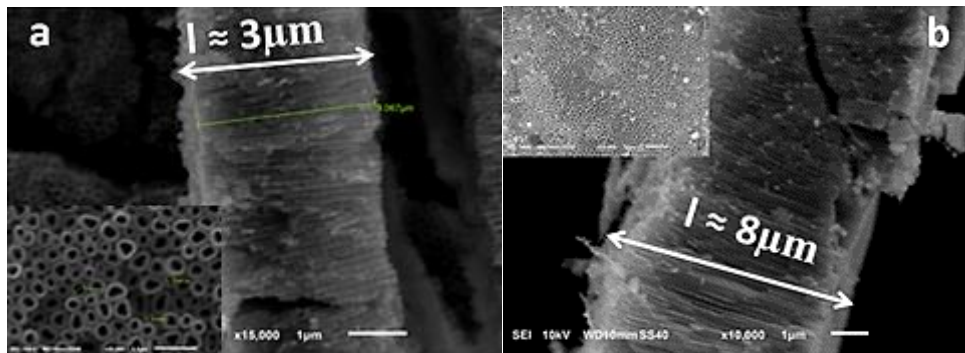
Mặc dù có khả năng hấp thụ nước cao nhưng etylenglycol là dung môi được sử dụng trong nhiều công trình nghiên cứu được công bố liên quan đến quá trình anot hóa titan. Glycerin tuy cũng có tính hấp thụ nước nhưng được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu trong luận án vì tính phổ biến của nó trong điều kiện Việt Nam, để có thể dễ dàng triển khai trong thực tiễn sau này. Hơn nữa, nhờ đặc tính tương hợp tốt với nước, việc điều chỉnh nồng độ các thành phần hòa tan trong nước của dung dịch điện phân như NH_4F và việc điều chỉnh pH đến giá trị mong muốn được thực hiện dễ dàng hơn.

Kết quả nghiên cứu trong hình 3.6 và 3.7 đã chỉ ra rằng, mảng ống hình thành với hai dung môi khác nhau sẽ có hình thái hoàn toàn khác nhau, đường

kính của ống nano và chiều dài của mảng ống thu được có sự khác biệt rất rõ rệt. Tại giá trị điện thế 40V, mảng ống tạo thành trong dung môi etylenglycol (EG5) có chiều dài lớn hơn gấp khoảng 3 lần so với chiều dài ống trong dung môi glyxerin (G5).



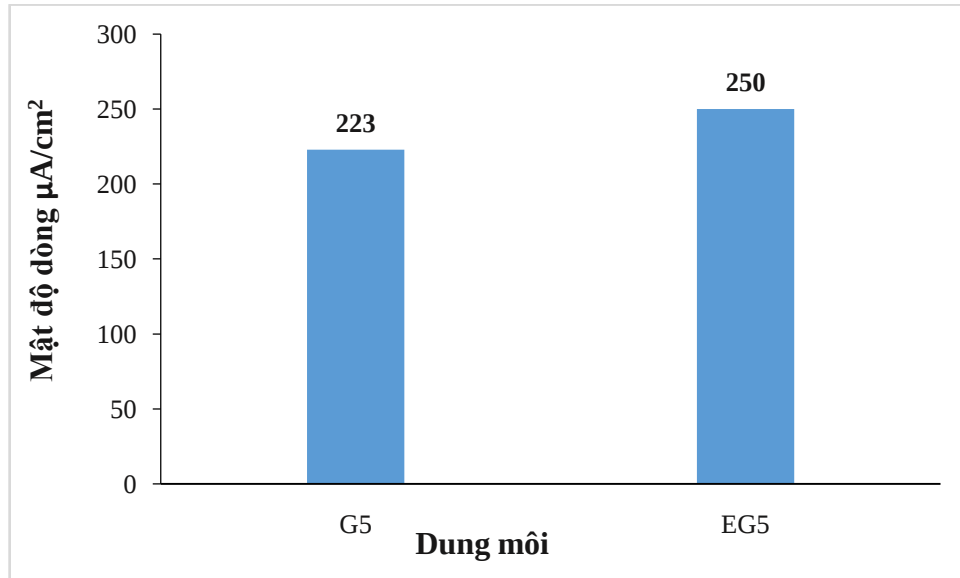
Hình 3.6: Chiều dài mảng ống TiO_2 theo dung môi khác nhau



Hình 3.7: Ảnh SEM các mẫu TNTA tổng hợp trong G5 (a); EG5 (b)

Tuy nhiên, kết quả thu được trên ảnh SEM cho thấy, mảng ống tổng hợp trong dung môi glyxerin có đường kính vào khoảng 120 – 140 nm, lớn hơn đường kính mảng ống thu được với dung môi EG (80 – 90 nm). Theo kết quả trình bày trong nghiên cứu [128], ở một chiều dài ống xác định, đường kính ống nano thay đổi trong khoảng từ 100 – 200 nm có hiệu quả hơn cả. Bên cạnh đó, đường kính ống lớn hơn trong trường hợp TNTA tổng hợp trong dung dịch chứa glyxerin, sẽ tạo điều kiện thuận lợi hơn cho quá trình khuếch

tán trong các lỗ xốp, làm cho chất phản ứng dễ dàng tiếp cận bề mặt điện cực cũng như thúc đẩy sự khuếch tán chất phản ứng ra khỏi lỗ xốp tạo điều kiện cho phản ứng điện cực xảy ra dễ dàng hơn. Như vậy, điện cực TNTA tổng hợp trong dung dịch chứa glyxerin là thích hợp hơn.



Hình 3.8: Mật độ dòng quang của các mẫu TNTA tổng hợp ở các dung môi khác nhau

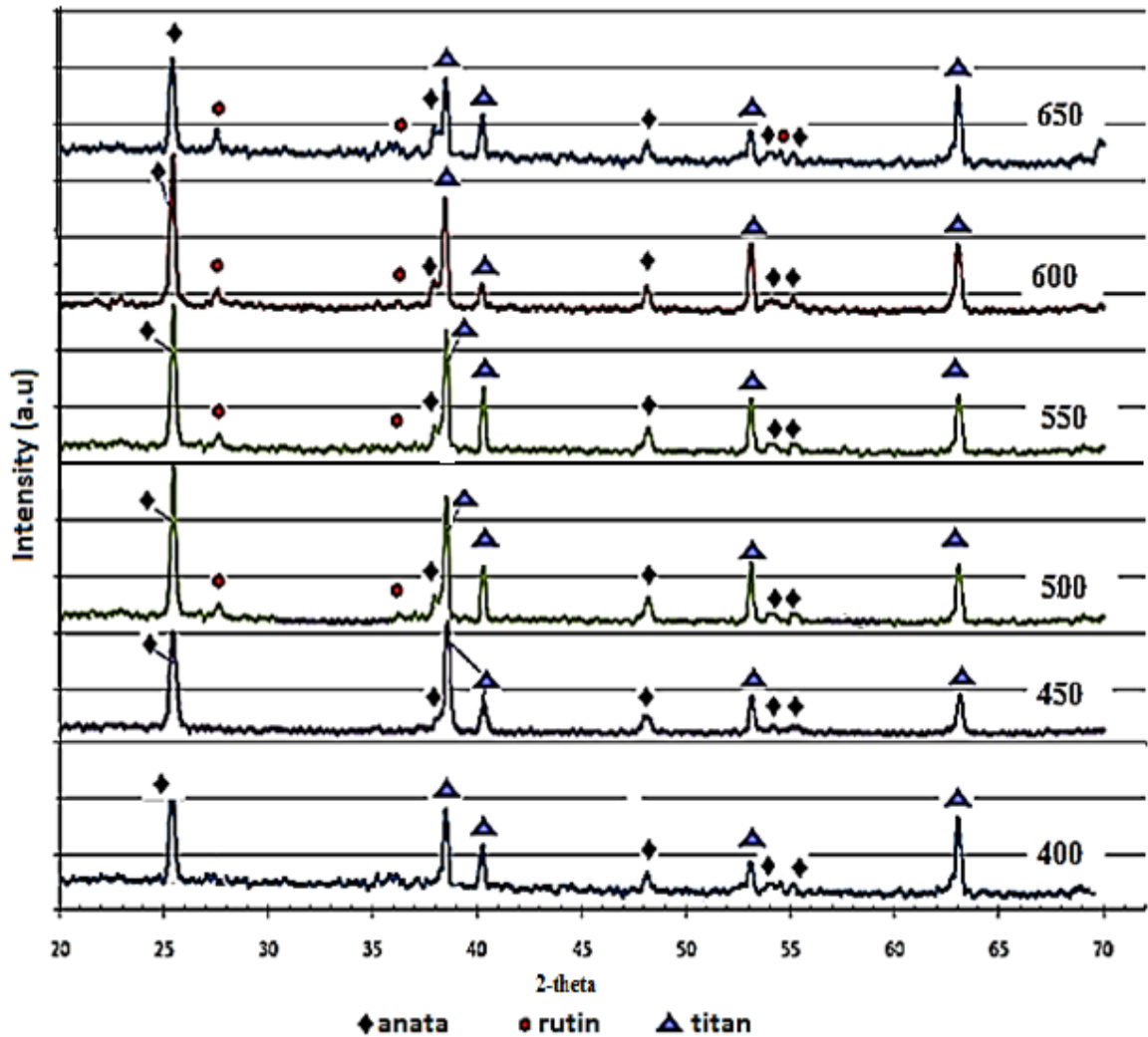
Ngoài ra, kết quả đánh giá hoạt tính quang điện phân bằng việc xác định mật độ dòng điện của hai mẫu trên hình 3.8 cho thấy, mật độ dòng quang điện phân của mẫu TNT-8-40-EG5 cao hơn không nhiều so với mật độ dòng quang của mẫu TNT-8-40-G5 ($250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và $223 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Điều này có thể giải thích rằng, khi chiều dài ống nano tăng, khả năng hấp thụ ánh sáng tăng làm tăng hiệu quả quang điện phân của điện cực. Tuy nhiên, ống nano dài hơn, có nhiều hơn các trung tâm tái tổ hợp, trở kháng tăng và thế vòng mở thấp [128]. Ngoài ra, cường độ ánh sáng sẽ bị giảm khi xuyên qua màng xúc tác quang là chất rắn, do đó, ống có độ dài lớn hơn, khả năng hấp thụ ánh sáng sẽ giảm do một phần ống sâu hơn sẽ khó hấp thụ được ánh sáng dẫn tới làm giảm một phần hoạt tính quang hóa của điện cực [129].

Từ các kết quả nghiên cứu trên cho thấy, mẫu TNTA được anot hóa trong dung môi glyxerin có chiều dài ống ngắn hơn so với dung môi EG (hình 3.6). Tuy nhiên, mẫu TNTA tổng hợp trong glyxerin có đường kính ống lớn hơn và có mật độ dòng quang tương đương so với mẫu TNTA tổng hợp trong EG. Như vậy, dung môi glyxerin là dung môi thích hợp cho quá trình anot hóa và dung môi này được sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Nhiệt độ là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới sự hình thành cấu trúc pha (chuyển pha) của vật liệu xúc tác. TiO_2 ở dạng vô định hình luôn chứa nhiều khuyết tật trong cấu trúc cùng với độ dẫn điện kém dẫn đến hoạt tính quang rất thấp và đồng thời độ bền cơ học cũng rất kém. Theo Nowotny [130], những khuyết tật của vật liệu bán dẫn là các trung tâm tái tổ hợp của cặp lỗ trống-electron, do đó, làm giảm hoạt tính quang hóa. Maggie Paulose [131] và các cộng sự nhận thấy khi tăng nhiệt độ nung, độ tinh thể hóa của ống tăng, giảm vùng vô định hình và giảm ranh giới giữa các hạt, dẫn tới làm giảm các trung tâm tái tổ hợp.

Kết quả đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý tới thành phần pha của ống nano TiO_2 ở các bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được trình bày trong hình 3.9.



Hình 3.9: Giản đồ XRD của các mẫu ở các nhiệt độ nung khác nhau

Kết quả trên hình 3.9 cho thấy, ở nhiệt nung thấp (400 và 450°C), chỉ xuất các pic đặc trưng cho pha anatase tại các góc $2\theta = 25,3^\circ; 37^\circ; 37,9^\circ; 38,8^\circ; 48,1^\circ; 54^\circ; 55,2^\circ; 62,2^\circ; 62,8^\circ; 68,9^\circ$ và không xuất hiện các pic đặc trưng cho các pha rutin và brookit. Tuy nhiên, ở 400°C, pic đặc trưng cho pha anatase ở $2\theta = 25,3^\circ$ có cường độ tương đối thấp. Tăng nhiệt độ nung cao hơn (500°C, 550°C, 600°C và 650°C), nhận thấy có sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho pha rutin. Điều này có thể giải thích rằng, việc nung ở nhiệt quá cao có thể dẫn đến sự chuyển pha, sự suy giảm đặc tính cấu trúc hay thậm chí là phá hủy cấu trúc ống nano [132, 133].

Để thấy rõ hơn ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự chuyển pha, so sánh tỉ lệ pha anata/rutin của các mẫu ở các nhiệt độ nung khác nhau được trình bày trong bảng 3.2.

Tỉ lệ pha anata/rutin được tính gần đúng bằng tỉ lệ của diện tích 2 pic chính đặc trưng cho pha anata và rutin tương ứng tại 2 vị trí góc $2\theta = 25,5^\circ$ và $27,5^\circ$. Tỉ lệ này đối với các mẫu nung ở 500°C , 550°C , 600°C , 650°C lần lượt là 15,4, 12,3, 10,9 và 5,9. Tỉ lệ này giảm khi nhiệt độ tăng từ $500 - 600^\circ\text{C}$, chứng tỏ rằng một phần của pha anata đã bị chuyển pha thành rutin. Sự chuyển pha của các ống nano từ anata sang rutin ở nhiệt độ cao có thể là do sự tái định hướng của liên kết Ti – O tạo thành TiO_2 rutin [128]. Như vậy, nhiệt độ nung 450°C là nhiệt độ thích hợp cho quá trình xử lý mẫu TNTA sau khi tổng hợp.

Bảng 3.2: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến thành phần pha của TNTA với thời gian nung là 2 giờ

STT	Nhiệt độ nung ($^\circ\text{C}$)	Tỉ lệ A/R
1	400	--
2	450	--
3	500	15,4
4	550	12,3
5	600	10,9
6	650	5,9

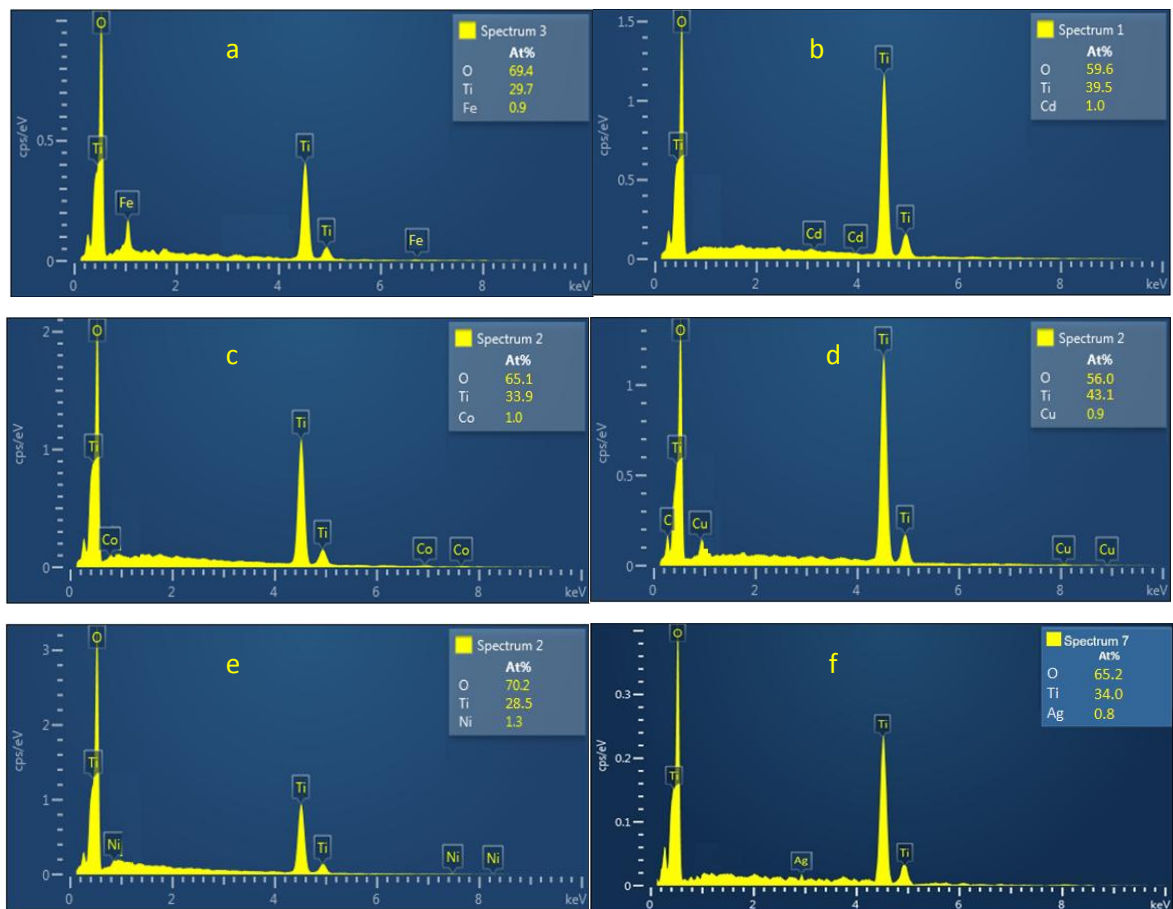
3.2. NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH ỐNG NANO TiO_2 VÀ ĐÁNH GIÁ SƠ BỘ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC

Từ các kết quả được trình bày trong mục 3.1 cho thấy, ống nano TiO_2 thu được bằng cả hai phương pháp thủy nhiệt và oxy hóa anot đều có cấu trúc ống, có kích thước nano và có thành phần pha là anata. Để thuận tiện cho quá trình thực nghiệm nói chung và quá trình đặc trưng tính chất của vật liệu nói

riêng, bột TNTs tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu, khảo sát ảnh hưởng của các loại tác nhân biến tính khác nhau đến hoạt tính quang hóa của xúc tác.

3.2.1. Biến tính bằng kim loại (Me)

Thành phần nguyên tố của các mẫu TNTs biến tính bằng kim loại được xác định bằng phương pháp EDX, kết quả được trình bày trong hình 3.10.



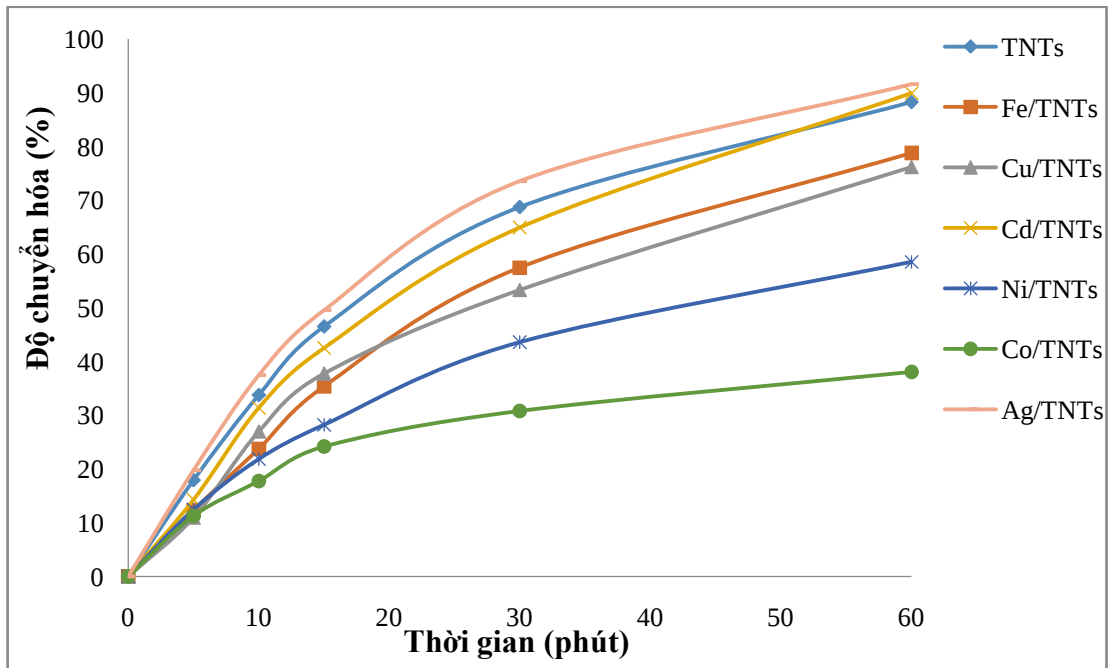
Hình 3.10: Phổ EDX của các mẫu biến tính bằng kim loại

a) Fe/TNTs; b) Cd/TNTs; c) Co/TNTs; d) Cu/TNTs; e) Ni/TNTs; f) Ag/TNTs

Kết quả trên hình 3.10 cho thấy sự có mặt của các nguyên tố kim loại được biến tính trong các mẫu TNTs. Điều này chứng tỏ phương pháp biến tính hoàn toàn phù hợp.

Kết quả đánh giá hoạt tính quang xúc tác của bột TNTs biến tính với các

ion kim loại trong phản ứng quang phân hủy MB được trình bày trong hình 3.11.

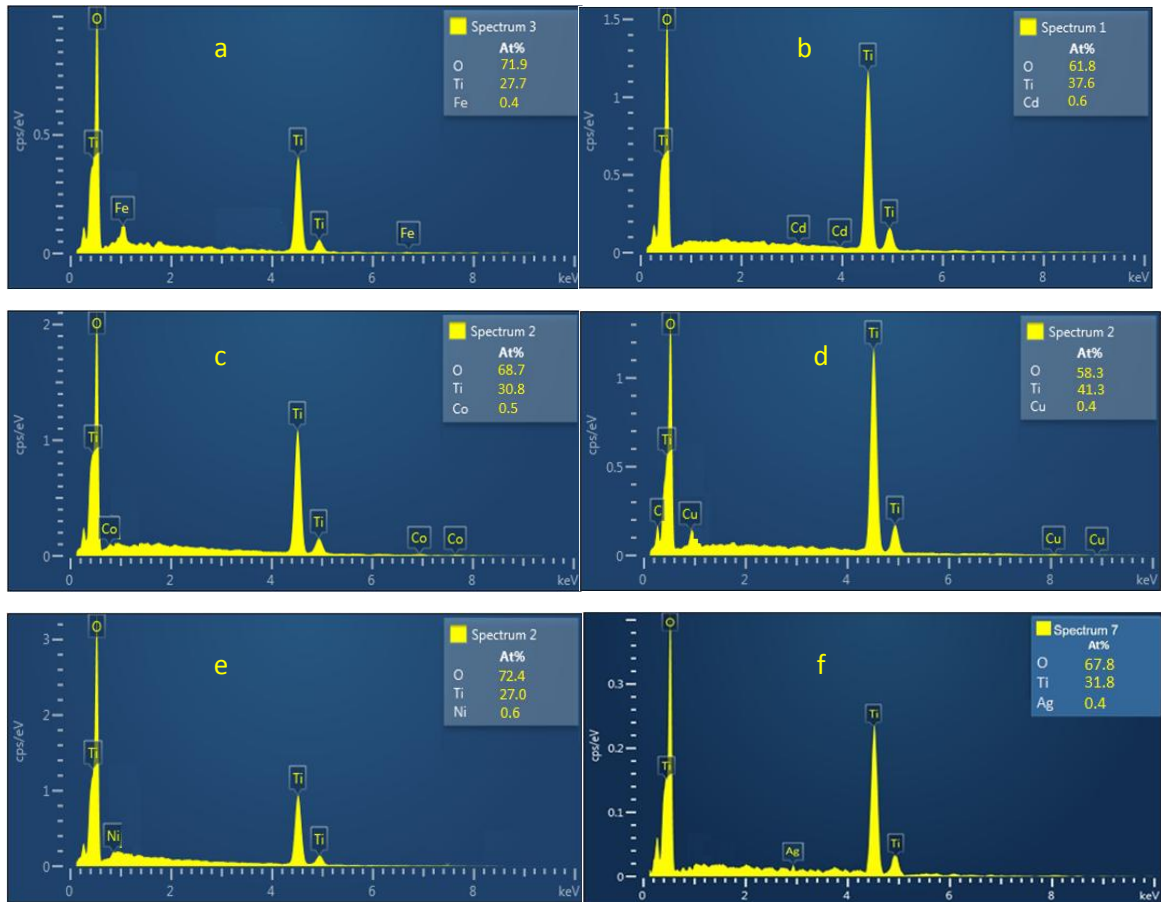


Hình 3.11: Độ chuyển hóa MB của TNTs biến tính bằng các ion kim loại

Kết quả trên hình 3.11 cho thấy, độ chuyển hóa MB của các xúc tác tăng dần trong khoảng 15 phút đầu tiên. Sau 60 phút phản ứng, độ chuyển hóa MB của TNTs khá cao, đạt 88%. Độ chuyển hóa của các mẫu biến tính có sự khác biệt theo thứ tự tăng dần như sau: Co/TNTs, Ni/TNTs, Cu/TNTs, Fe/TNTs, Cd/TNTs, Ag/TNTs, tương ứng với các giá trị 38%, 58%, 76%, 78,8%, 90%, 91,6%. Trong số các kim loại được pha tạp, Cd và Ag cho thấy hiệu quả hơn so với các kim loại còn lại, mặc dù không nhiều. Ngoài ra, các kim loại khác khi pha tạp với TNTs hầu như không cải thiện được hiệu quả quang hóa của mẫu xúc tác TNTs.

3.2.2. Biến tính bằng oxit kim loại (MeO)

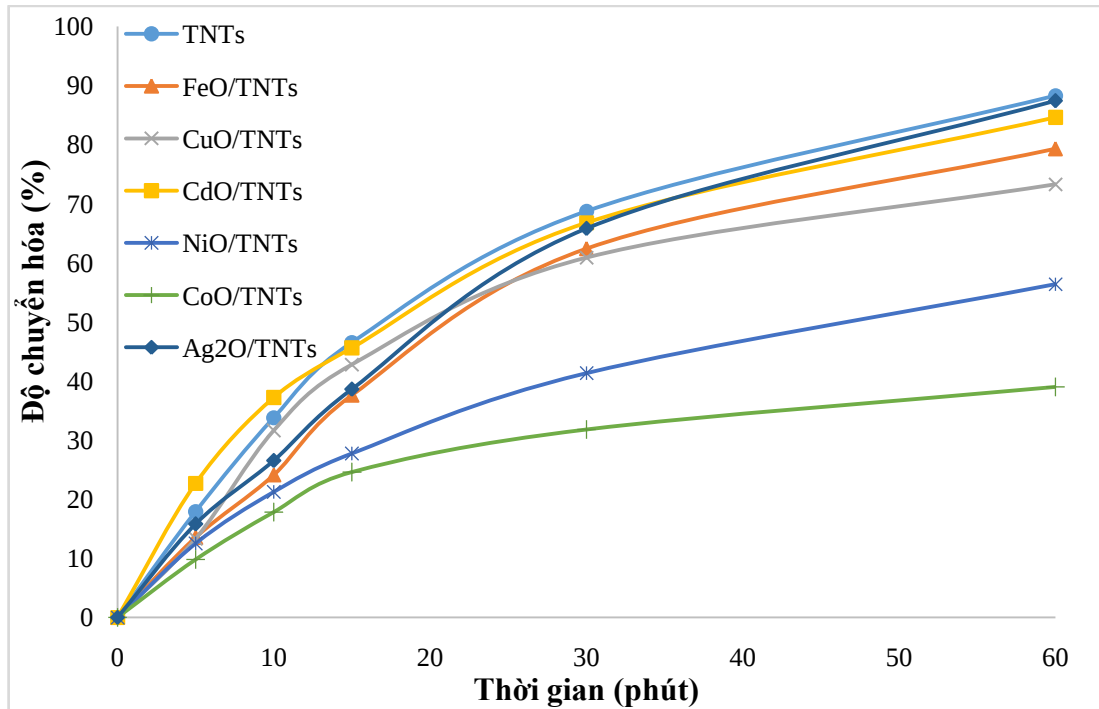
Thành phần nguyên tố của các mẫu TNTs biến tính bằng oxit kim loại được xác định bằng phương pháp EDX, kết quả được trình bày trong hình 3.12.



**Hình 3.12: Phổ EDX của các mẫu biến tính bằng oxit kim loại,
a) FeO/TNTs; b) CdO/TNTs; c) CoO/TNTs; d) CuO/TNTs;
e) NiO/TNTs; f) Ag₂O/TNTs**

Kết quả trên hình 3.12 cho thấy sự xuất hiện của các nguyên tố của các oxit kim loại được biến tính trong các mẫu TNTs. Điều này chứng tỏ các oxit kim loại đã được biến tính thành công lên mẫu TNTs.

Kết quả đánh giá hoạt tính quang xúc tác của TNTs được biến tính với các oxit kim loại trong phản ứng quang phân hủy MB được trình bày trong hình 3.13.

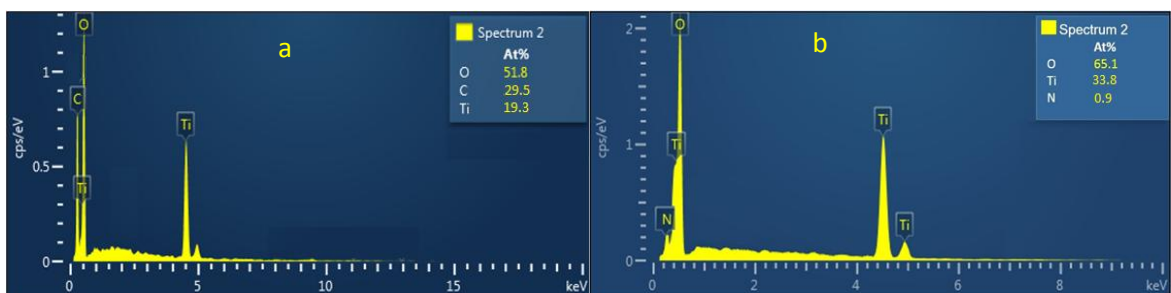


Hình 3.13: Độ chuyển hóa MB của TNTs biến tính bằng các oxit kim loại

Kết quả trên hình 3.13 cho thấy, sau 60 phút chiếu sáng, độ chuyển hóa của mẫu TNTs đạt khoảng 88%. So với mẫu TNTs không biến tính, độ chuyển hóa của các mẫu được biến tính với các oxit kim loại trong phản ứng phân hủy MB tương đối thấp. Như vậy, việc biến tính với các oxit kim loại không cải thiện được hiệu quả quang xúc tác của TNTs trong phản ứng quang phân hủy MB.

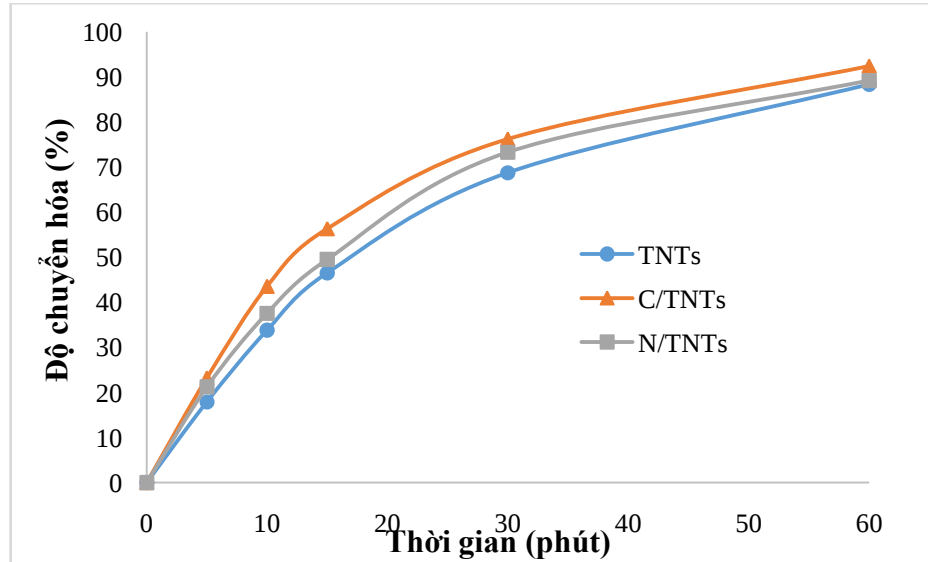
3.2.3. Biến tính bằng phi kim

Kết quả xác định thành phần nguyên tố bằng phương pháp EDX trên hình 3.14 cho thấy sự xuất hiện của các nguyên tố C, N trong thành phần mẫu TNTs biến tính.



Hình 3.14: Phổ EDX của mẫu TNTs biến tính bằng C (a), N (b)

Kết quả đánh giá độ chuyển hóa MB của các mẫu TNTs biến tính với phi kim được trình bày trong hình 3.15.

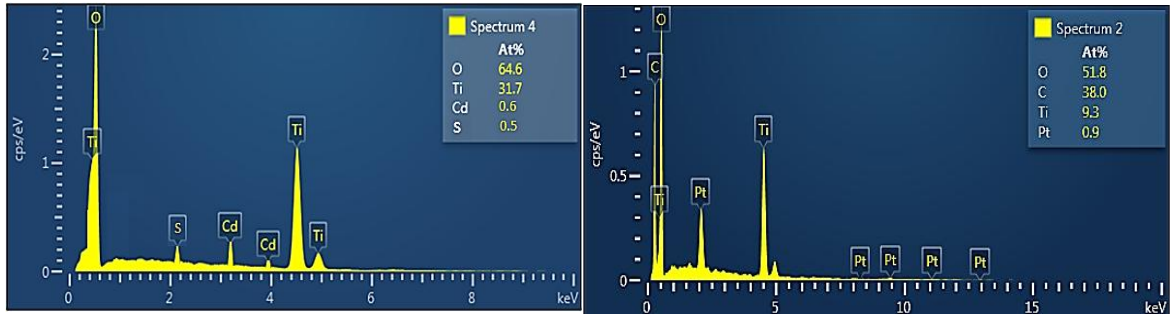


Hình 3.15: Độ chuyển hóa MB của TNTs biến tính bằng phi kim

Kết quả trên hình 3.15 cho thấy, độ chuyển hóa MB của 2 mẫu được biến tính với N, C đều có hoạt tính quang hóa tương đối tốt. Sau 60 phút phản ứng, mẫu pha tạp với C có độ chuyển hóa đạt khoảng 92%, mẫu pha tạp với N đạt khoảng 89% cao hơn so với mẫu không biến tính TNTs đạt 88%. Tuy nhiên, sự chênh lệch độ chuyển hóa MB của mẫu biến tính với N và C so với mẫu TNTs ban đầu là không nhiều (tăng tương ứng 1 và 4%) và có thể nói rằng, việc biến tính với phi kim có hiệu quả chưa cao.

3.2.4. Biến tính bằng tổ hợp kim loại – phi kim

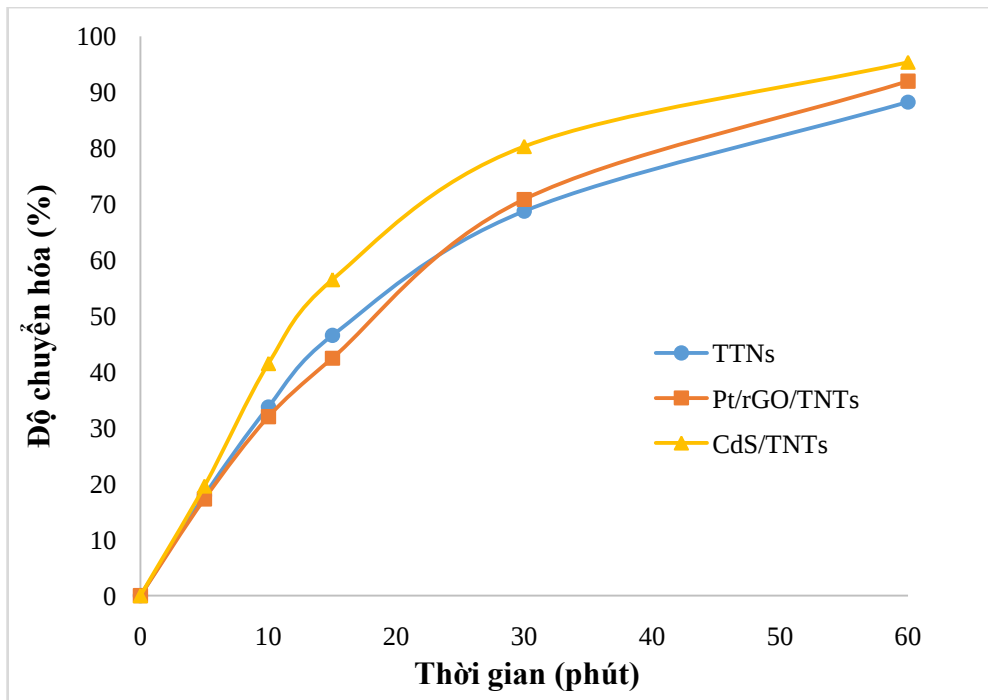
Hình 3.16 trình bày kết quả phân tích thành phần nguyên tố của các mẫu biến tính được xác định bằng phương pháp EDX.



Hình 3.16: Phổ EDX của mẫu CdS/TNTs (a) và Pt/rGO/TNTs (b)

Kết quả trên hình 3.16 cho thấy sự xuất hiện của các nguyên tố Cd, S trong mẫu biến tính với CdS và Pt, C trong mẫu biến tính với Pt/rGO.

Kết quả khảo sát hoạt tính của các mẫu TNTs biến tính đồng thời với tổ hợp kim loại và phi kim được trình bày trong hình 3.17.



Hình 3.17: Độ chuyển hóa MB của TNTs biến tính bằng các hỗn hợp

Kết quả đánh giá hoạt tính quang phân hủy MB trên hình 3.17 cho thấy, sau 60 phút chiếu sáng, xúc tác được biến tính với các hợp chất cho hiệu quả quang xúc tác tốt hơn so với xúc tác TNTs không biến tính. Độ chuyển hóa MB của các xúc tác Pt/rGO/TNTs, CdS/TNTs là tương đương nhau, tương ứng với các giá trị là 93,8% và 95,4%, cao hơn so với độ chuyển hóa của

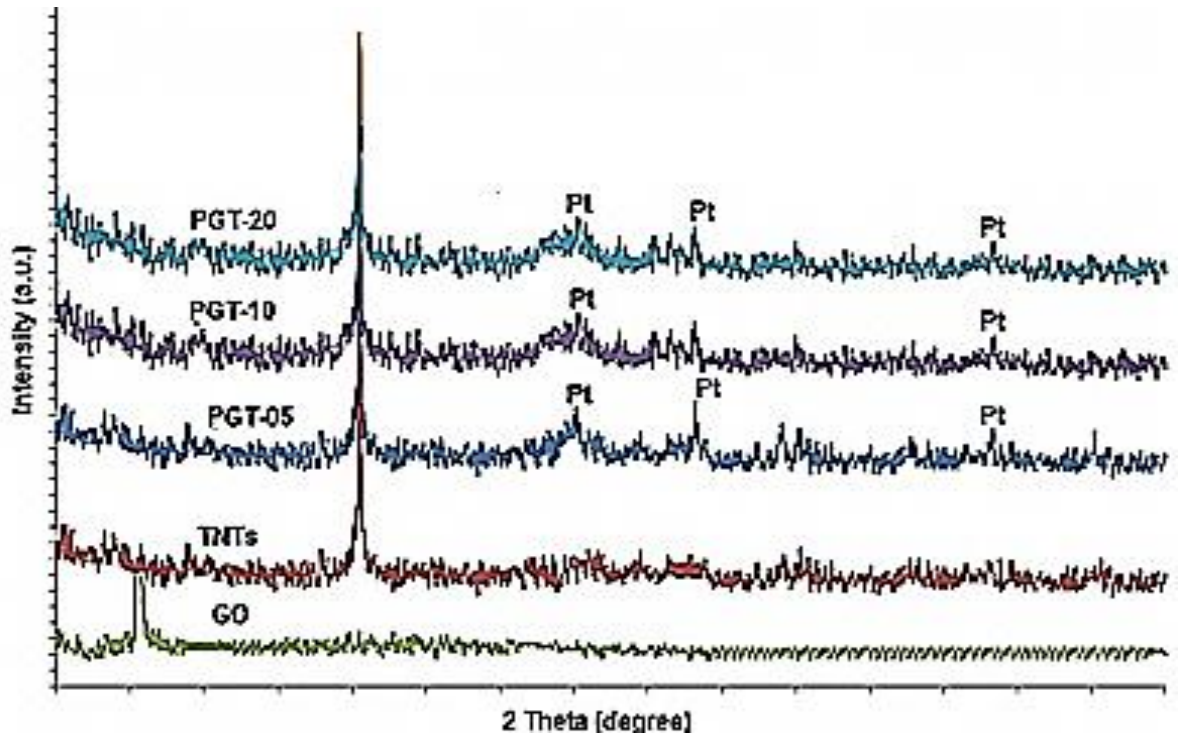
TNTs là 88%. Điều này chứng tỏ, việc biến tính đồng thời TNTs với các hỗn hợp đã cải thiện hoạt tính quang xúc tác của TNTs.

Hiệu quả quang hóa của các xúc tác biến tính trên cơ sở bột TNTs, thông qua độ chuyển hóa MB, sau 60 phút phản ứng, được sắp xếp theo thứ tự tăng dần của các tác nhân biến tính như sau: $\text{Co} < \text{CoO} < \text{NiO} < \text{Ni} < \text{CuO} < \text{Cu} < \text{Fe} < \text{FeO} < \text{Ag}_2\text{O} < \text{N} < \text{Ag} < \text{C} < \text{Pt/rGO} \sim \text{CdS}$.

Từ kết quả nghiên cứu trên cho thấy, bột TNTs biến tính với CdS và Pt/rGO cho hiệu quả quang hóa tốt hơn cả. Do đó, các xúc tác Pt/rGO, CdS được nghiên cứu, đặc trưng một cách chi tiết, hệ thống.

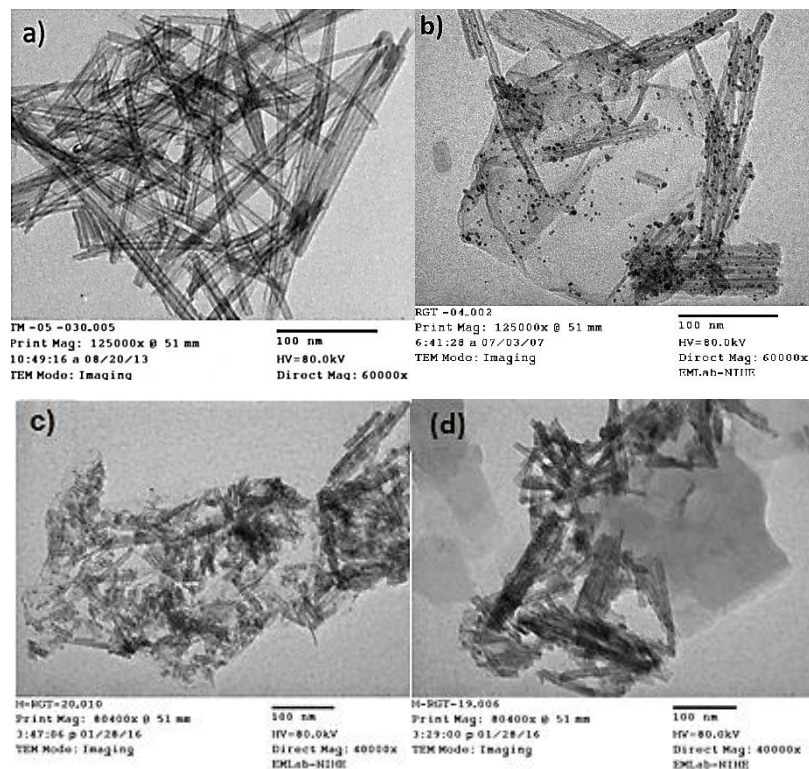
3.3. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA TỔ HỢP XÚC TÁC Pt/rGO/TNTs

Kết quả phân tích thành phần pha của các mẫu xúc tác Pt/rGO/TNTs trên hình 3.18 cho thấy, so với mẫu TNTs không biến tính, các mẫu sau khi biến tính đều có các pic đặc trưng cho pha anatase, xuất hiện các pic đặc trưng cho sự có mặt của Pt tại các góc $2\theta = 40^\circ$, $46,2^\circ$ và $67,4^\circ$ và không phát hiện thấy pic đặc trưng của GO tại góc $2\theta = 10^\circ$. Điều này chứng tỏ GO đã được khử hoàn toàn thành rGO. Tuy nhiên, trên giản đồ XRD của các mẫu biến tính không quan sát thấy pic đặc trưng cho rGO ở 25° , điều này có thể do sự che phủ của pic đặc trưng cho pha anatase của TNTs. Điều này cũng chứng minh rằng cấu trúc tinh thể của TNTs không bị ảnh hưởng bởi quá trình biến tính với rGO và Pt.



Hình 3.18: Giản đồ XRD của các mẫu với thành phần rGO khác nhau

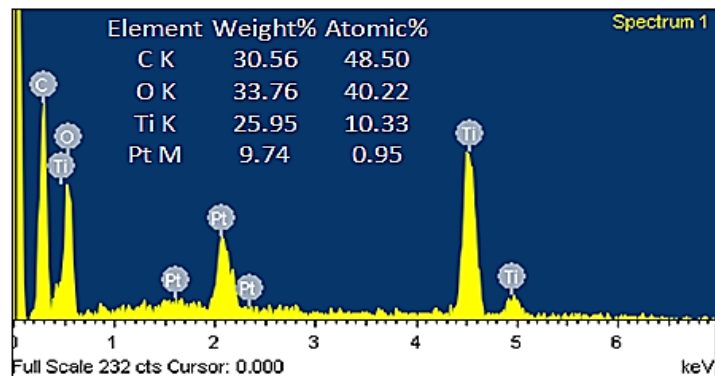
Cấu trúc tế vi của các mẫu được trình bày trong hình 3.19.



Hình 3.19: Ảnh TEM của các mẫu: a) TNTs, b) PGT-10, c) PGT-05, d) PGT-20

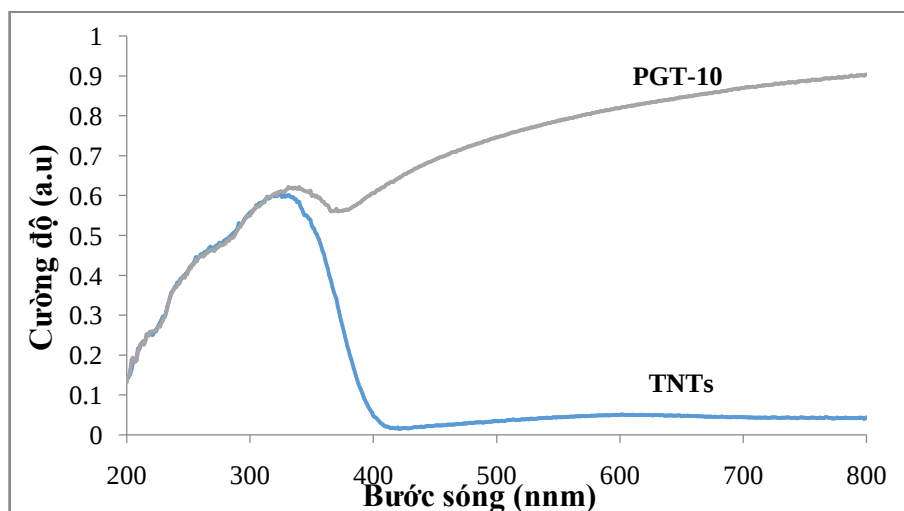
Ảnh TEM trên hình 3.19b cho thấy các hạt nano Pt và các ống TNTs được phân bố một cách đồng đều trên tấm GR. Điều đó cho thấy rằng hình thái của TNTs không bị thay đổi sau khi biến tính. Với hàm lượng GO thấp (5%), trên hình 3.19c, không quan sát thấy sự xuất hiện của tấm GR. Với hàm lượng GO cao hơn (20%), GO phân tán không tốt, tấm rGO bị co cụm tạo thành đám, các hạt nano Pt và ống TNTs cũng xảy ra hiện tượng co cụm trên tấm GR (hình 3.19d). Như vậy, hàm lượng GO ở 10% là thích hợp.

Hình 3.20 trình bày kết quả phân tích thành phần nguyên tố được xác định bằng phương pháp EDX.



Hình 3.20: Phổ EDX của mẫu PGT-10

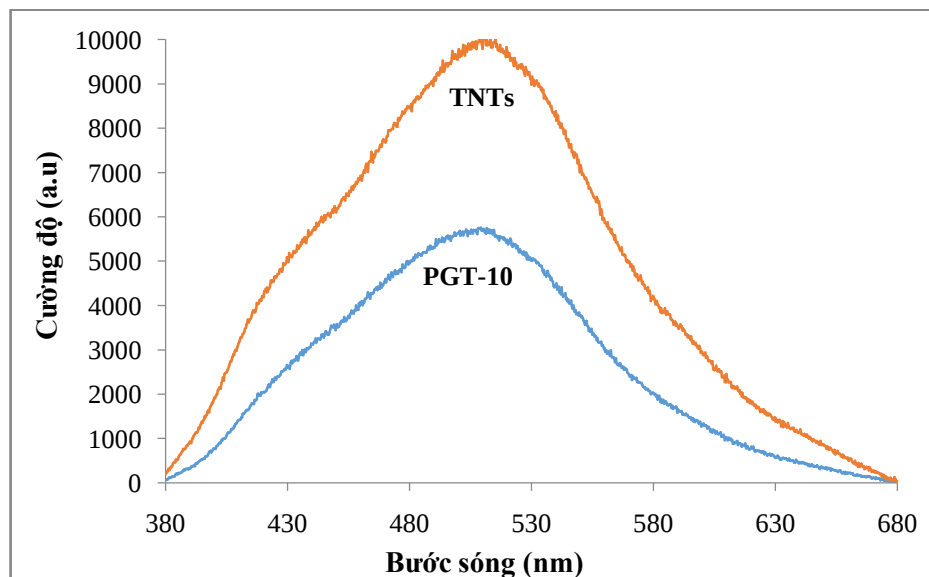
Kết quả trên hình 3.20 cho thấy sự xuất hiện của các nguyên tố Pt, C, O, Ti với hàm lượng của C và Pt tương ứng là 48,5% và 0,95%.



Hình 3.21: Phổ UV-Vis của các mẫu trước và sau biến tính

Kết quả trên hình 3.21 cho thấy, mẫu TNTs hấp thụ tốt trong khoảng bước sóng 380 nm (vùng tử ngoại UV). So với TNTs không biến tính, mẫu PGT-10 cho thấy khả năng hấp thụ được nâng cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy và góc hấp thụ chuyển dịch sang vùng hồng ngoại. Trong mẫu Pt/rGO/TNTs, sự có mặt của tấm rGO góp phần làm giảm sự phản xạ ánh sáng dẫn tới làm tăng khả năng hấp thụ quang phổ trong vùng ánh sáng nhìn thấy [133].

Hình 3.22 trình bày phổ phát quang (PL) của các mẫu tại bước sóng kích thích $\lambda = 355$ nm.



Hình 3.22: Phổ PL của các mẫu trước và sau biến tính

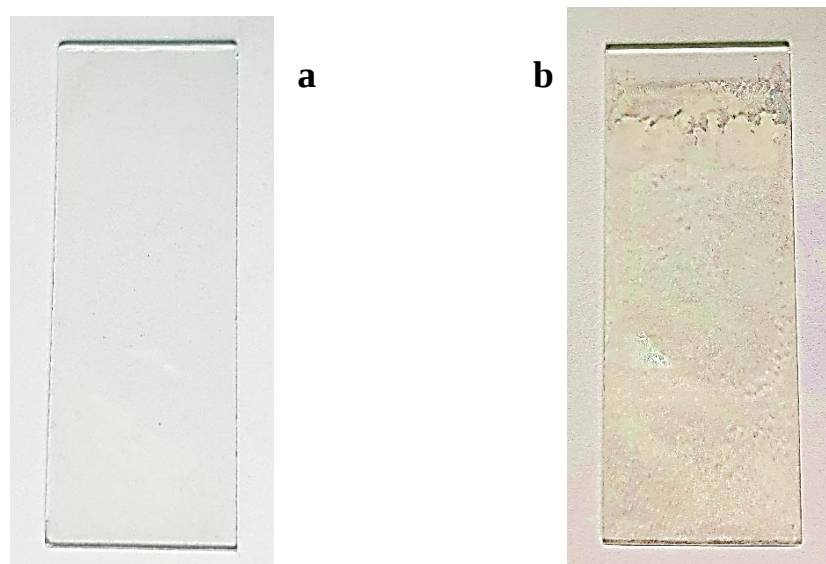
Kết quả cho thấy, mẫu PGT-10 có cường độ phát sáng thấp hơn so với mẫu TNTs không biến tính. Điều này chứng tỏ rằng, việc biến tính đồng thời Pt và rGO đã làm tăng khả năng di chuyển của electron từ TNTs tới Pt hoặc rGO, làm tăng khả năng thu giữ electron quang sinh, làm giảm khả năng tái tổ hợp của các electron/lỗ trống quang sinh, dẫn tới làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy.

Các kết quả nghiên cứu đặc trưng tính chất của xúc tác Pt/rGO/TNTs đã cho thấy vai trò của Pt và rGO trong tổ hợp xúc tác nano Pt/rGO/TNTs làm tăng hiệu quả quang xúc tác TNTs.

3.4. NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP PHỦ XÚC TÁC LÊN ĐIỆN CỰC

3.4.1. Nghiên cứu phủ xúc tác lên điện cực bằng phương pháp nhúng

Hình ảnh điện cực FTO trước và sau khi tạo màng bằng phương pháp phủ nhúng được thể hiện trên hình 3.23. Sau khi phủ, trên bề mặt điện cực quan sát thấy lớp xúc tác có màu trắng đục, trong khi điện cực không phủ có màu trong suốt.



Hình 3.23: Ảnh của điện cực trước (a) và sau khi nhúng (b)

3.4.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần sol

Phương pháp sol-gel là phương pháp được sử dụng rộng rãi vì có nhiều ưu điểm, chủ yếu để sản xuất lớp màng có hoạt tính xúc tác quang cao, tạo ra một mạng lưới oxit bởi sự trùng hợp các tiền chất trong dung dịch. Phương pháp sol-gel cho phép tạo các lớp màng có thành phần và độ dày khác nhau, màng mỏng thu được bằng phương pháp sol-gel có thành phần đồng nhất bởi vì các tiền chất được phân tán đồng đều trong dung dịch. Các dung môi được sử dụng là dung môi đồng nhất và phân cực, thường được sử dụng nhất là

rượu như metanol, etanol, isopropanol, butanol, ... để hòa tan các chất phân cực, phản ứng thủy phân và rượu phân [68 – 73]. Do đó trong nghiên cứu này, etanol và isopropanol được lựa chọn làm dung môi chế tạo sol-gel.

Các kết quả đánh giá sơ bộ ảnh hưởng của thành phần sol (được trình bày trong mục 2.3.1) đến khả năng bám dính trên bề mặt điện cực được trình bày trong bảng 3.3.

Bảng 3.3: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thành phần sol

STT	Hỗn hợp sol	Tốc độ nhúng (cm/phút)	Nhận xét
1	1	4	Bề mặt điện cực bị nứt, màng bị bong tróc thành dạng bột mịn
2	2 và 2-2		Bề mặt điện cực bị rạn, màng bị bong tróc thành dạng bột mịn
4	3		Bề mặt điện cực mịn, màng trong suốt, bám dính tốt, không bị bong tróc
5	4-1 và 4-2		Bề mặt thô, nứt, màng bị bong tróc

Kết quả cho thấy, với cùng tốc độ nhúng, trong dung dịch sol-gel sử dụng dung môi etanol, với tỷ lệ khác nhau, mẫu sol 3 là có tỷ lệ thành phần dung môi/tiền chất Ti phù hợp nên tạo được lớp màng trong suốt, bám dính tốt trên bề mặt điện cực FTO, đồng thời bền sau quá trình xử lý nhiệt (không có hiện tượng bị bong tróc). Điều này chứng tỏ rằng, với tỷ lệ dung môi lớn hơn, độ nhớt của hỗn hợp sol giảm, làm tăng độ phân tán các phân tử TiO_2 , dẫn tới lớp màng tạo thành có độ mịn cao. Với các mẫu sol được điều chế bằng cách sử dụng dung môi isopropanol (hỗn hợp sol 4-1 và 4-2), bề mặt

điện cực sau khi xử lý nhiệt bị nứt, không có mẫu nào đạt yêu cầu. Điều này có thể giải thích rằng, isopropanol có độ bay hơi thấp hơn etanol do đó khi xử lý nhiệt, quá trình bay hơi cưỡng bức làm dung môi thoát nhanh, dẫn đến bề mặt lớp màng bị nứt, vỡ. Vì vậy, mẫu sol 3 được lựa chọn làm chất kết dính để phủ xúc tác lên bề mặt điện cực FTO trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.4.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ nhúng

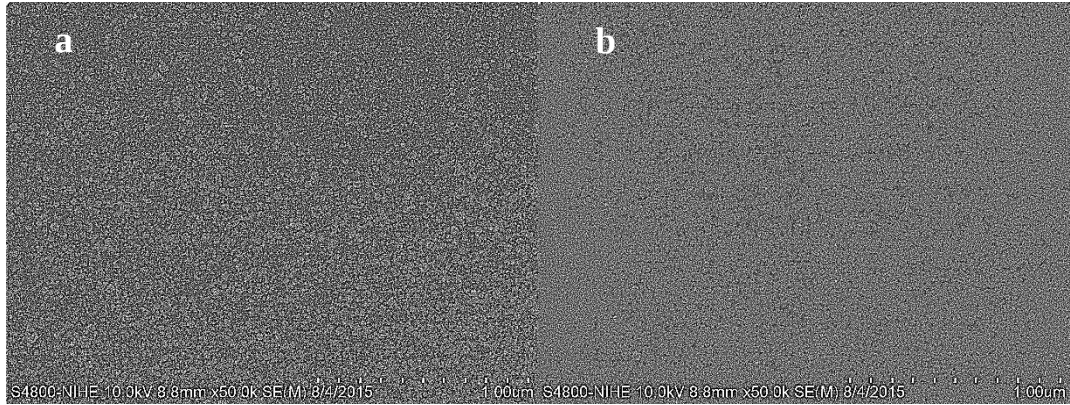
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ nhúng đến sự tạo thành lớp màng xúc tác trên bề mặt điện cực FTO sử dụng hỗn hợp sol 3, được trình bày trong bảng 3.4.

Bảng 3.4: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ nhúng

STT	Tốc độ nhúng (cm/phút)	Nhận xét
1	1	Bề mặt điện cực mịn, lớp màng tương đối mỏng
2	2	
3	4	Bề mặt mịn, lớp màng có độ bám dính tốt
4	6	Bề mặt tương đối mịn, có dấu hiệu bị rạn, nứt, lớp màng bị bong sau khi ngâm nước
5	8	Bề mặt bị nứt, màng bị bong tróc sau khi xử lý nhiệt

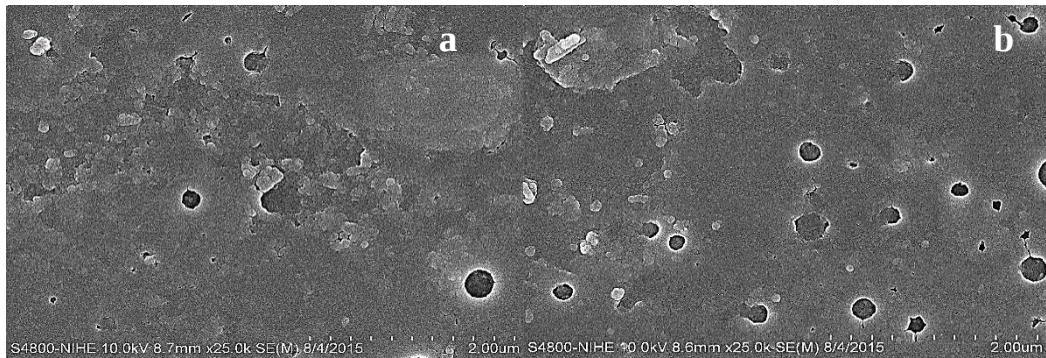
Kết quả khảo sát cho thấy, ở tốc độ nhúng cao (6, 8 cm/phút), lớp màng tạo thành trên bề mặt điện cực dày, khối lượng TiO_2 tạo thành trên điện cực làm giảm tốc độ bay hơi của dung môi nên sau khi xử lý nhiệt, bề mặt điện cực bị nứt. Giảm tốc độ nhúng (1, 2 cm/phút), lớp màng trên điện cực mỏng, bề mặt điện cực mịn, bằng phẳng nhưng lượng xúc tác tạo thành trên điện cực tương đối thấp.

Cấu trúc bề mặt điện cực được trình bày trong ảnh SEM (hình 3.24).



Hình 3.24: Ảnh SEM của mẫu ở tốc độ 2 cm/phút (a) và 4 cm/phút (b)

Quan sát ảnh SEM thấy rằng, lớp màng có bề mặt điện cực mịn, bằng phẳng, các hạt trên bề mặt lớp màng có kích thước tương đối đồng đều. Tốc độ nhúng một lần tăng từ 2cm/phút lên 4cm/phút, bề mặt lớp màng mịn hơn do các hạt trên bề mặt lớp màng đồng đều hơn.



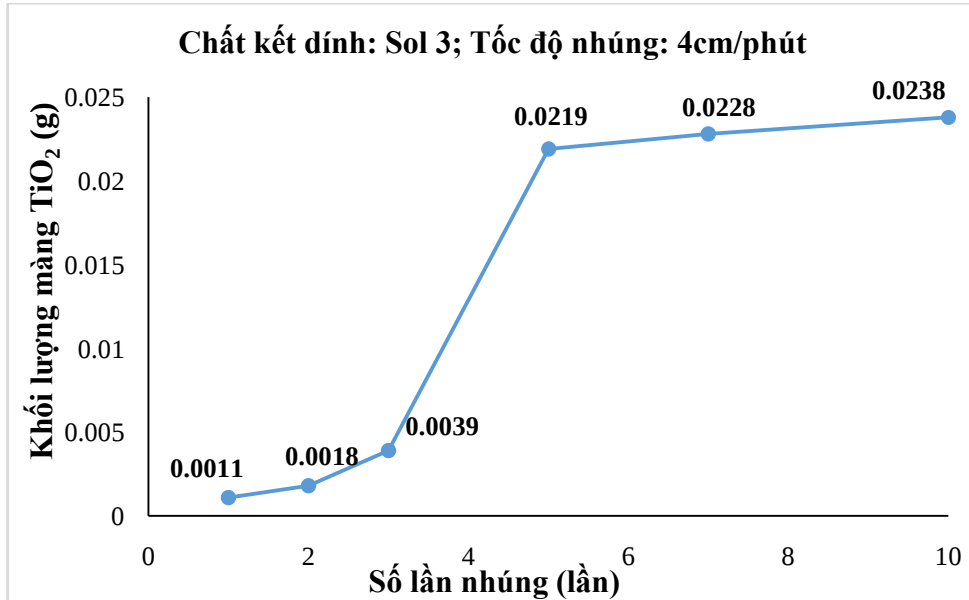
Hình 3.25: Ảnh SEM mẫu ở tốc độ 6 cm/phút (a) 8 cm/phút (b)

Tăng tốc độ nhúng của mẫu lên 6,8 cm/phút, xuất hiện các hiện tượng bị nứt, gãy và rỗ trên bề mặt lớp màng do bề dày lớp màng tăng (hình 3.25). Điều này có thể do hiện tượng co cụm của các tiểu phân TiO_2 làm tăng độ dày lớp màng trên điện cực [68, 69], làm giảm khả năng bay hơi của dung môi dẫn đến bề mặt màng bị bong tróc sau khi xử lý nhiệt.

Như vậy, tốc độ nhúng 4 cm/phút được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

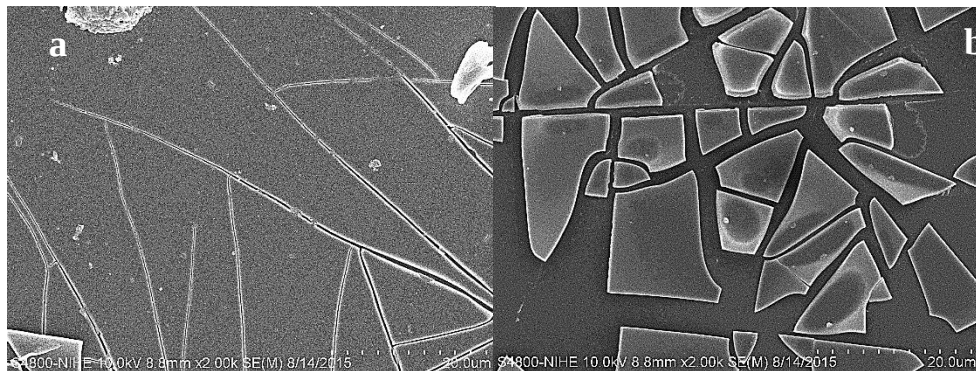
3.4.1.3. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của số lần nhúng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của số lần nhúng đến chất lượng điện cực được trình bày trong hình 3.26.



Hình 3.26: Khảo sát ảnh hưởng của số lần nhúng

Kết quả trong hình 3.26 cho thấy, khi tăng số lần nhúng, khối lượng TiO_2 trên điện cực thu được tăng lên đáng kể. Khi tăng số lần nhúng từ 1 lên 3 lần, khối lượng màng thu được tăng gấp 3 và xấp xỉ 20 lần sau 5 lần nhúng. Tiếp tục tăng số lần nhúng lên (7, 10 lần), khối lượng màng tăng không nhiều. Như vậy, số lần nhúng 5 lần là thích hợp. Tuy nhiên, số lần nhúng tăng, khối lượng màng tăng tương ứng, bề dày lớp màng tăng gây ra hiện tượng rỗ, nứt vỡ bề mặt (hình 3.27). Sự nứt, rạn bề mặt tăng tỷ lệ thuận với số lần nhúng.



Hình 3.27: Ảnh SEM bề mặt mẫu 3 (a) và 5 lần nhúng (b)

Mặc dù, phương pháp nhúng đã tạo được lớp màng xúc tác mỏng, trong suốt trên bề mặt điện cực với độ bám dính tốt. Tuy nhiên, hạn chế của phương pháp nhúng là chỉ đưa được một lượng rất hạn chế xúc tác lên bề mặt điện cực do không thể nhúng được nhiều lần vì bề mặt điện cực sẽ bị nứt, vỡ khi bề dày lớp phủ tăng.

3.4.2. Nghiên cứu phủ xúc tác lên điện cực bằng phương pháp dán

3.4.2.1. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của thành phần sol

Các kết quả đánh giá sơ bộ ảnh hưởng của thành phần sol đến khả năng bám dính trên bề mặt điện cực bằng phương pháp phủ quay [95, 97] được trình bày trong bảng 3.5.

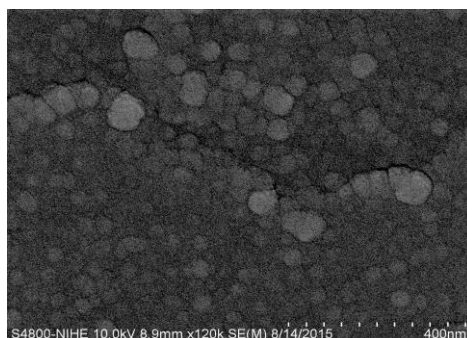
Bảng 3.5: Kết quả khảo sát hiệu quả “dán” của các sol

STT	Hỗn hợp sol	Nhận xét
1	1	Màng bị bong tróc
2	2 và 2-2	Màng bị bong tróc thành dạng bột mịn
4	3	Màng trong suốt, bám dính tốt, không bị bong tróc
5	4-1 và 4-2	Màng bị bong tróc thành dạng bột mịn

Kết quả trên bảng 3.5 cho thấy, tương tự như kết quả khảo sát đối với phương pháp nhúng, trong số các mẫu sử dụng dung môi etanol chỉ có mẫu sol 3 là có tỷ lệ thành phần dung môi/tiền chất Ti phù hợp nên tạo được lớp màng trong suốt, bám dính tốt trên bề mặt điện cực FTO, đồng thời bền sau quá trình xử lý nhiệt (không có hiện tượng bị bong tróc). Với các mẫu sol được điều chế bằng cách sử dụng dung môi isopropanol (mẫu 4-1 và 4-2), không có mẫu nào đạt yêu cầu (bề mặt bị nứt, vỡ). Vì vậy, mẫu sol 3 được lựa chọn làm chất kết dính để phủ xúc tác lên bề mặt điện cực FTO (hình 3.28).

**Hình 3.28: Ảnh chụp điện cực sau khi phủ xúc tác Pt/rGO/TNTs**

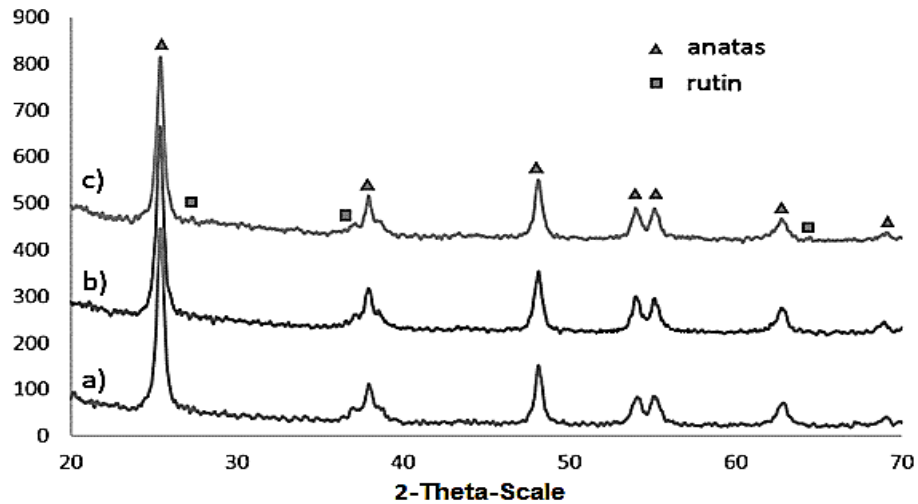
Cấu trúc tế vi của bề mặt điện cực sau khi phủ xúc tác Pt/rGO/TNTs sử dụng hỗn hợp sol 3 được trình bày trong hình 3.29.

**Hình 3.29: Ảnh SEM bề mặt điện cực sau khi phủ xúc tác**

Quan sát ảnh SEM ở hình 3.29 cho thấy, bề mặt điện cực sau khi phủ xúc tác, sử dụng mẫu sol 3 được bao phủ bởi lớp tiểu phân TiO_2 , có kích thước trong khoảng từ 20 - 80 nm, tập trung chủ yếu ở 40 nm. Lớp tiểu phân này bao phủ đồng đều lên trên lớp xúc tác sau cùng (như đã trình bày trong phần thực nghiệm, có nhiều lớp xúc tác và lớp sol xen phủ nhau) chứng tỏ toàn bộ hệ thống các lớp phủ đã có được độ kết dính cao với bề mặt điện cực FTO. Điều đó chứng tỏ, lớp xúc tác đã được phủ thành công trên bề mặt điện cực bằng phương pháp quay, sử dụng sol TiO_2 làm chất kết dính. Phương pháp này còn có ưu điểm là chính lớp sol này cũng góp phần tăng cường lượng pha hoạt tính TiO_2 cho điện cực làm việc.

3.4.2.2. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của phương pháp xử lý mẫu sau dán

Kết quả phân tích thành phần pha của lớp phủ, được nung ở các nhiệt độ khác nhau, bằng phương pháp XRD (hình 3.30) cho thấy, ở nhiệt độ 300°C (hình 3.30 a) đã bắt đầu xuất hiện các pic đặc trưng của pha anata. Tăng nhiệt độ nung lên 450°C , cường độ các pic đặc trưng cho pha anata tăng nhưng vẫn chưa thấy xuất hiện các pic đặc trưng của pha rutin (hình 3.30 b). Tuy nhiên, tăng nhiệt độ lên 550°C , bắt đầu nhận thấy có sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho pha rutin tại các góc $2\theta = 27^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 57^\circ$ (hình 3.30 c). Sự chuyển pha từ anata sang rutin ở nhiệt độ cao là do sự tái định hướng của liên kết Ti-O của TiO_2 anata. Như vậy, nhiệt độ xử lý ở 450°C là thích hợp.

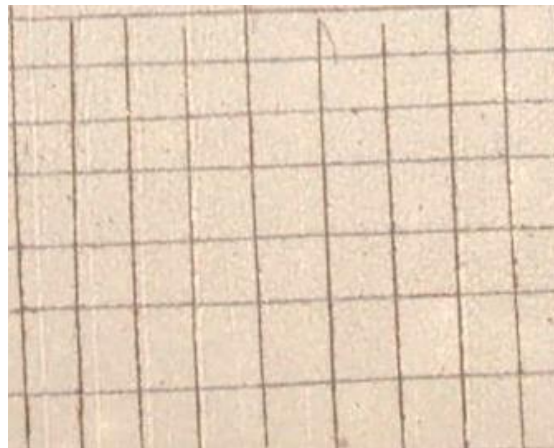


Hình 3.30: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ở các nhiệt độ 350°C, b) 450°C và c) 550°C

3.4.3. Nghiên cứu độ bền liên kết của lớp phủ xúc tác và bề mặt điện cực

3.4.3.1. Đánh giá độ bền liên kết

Kết quả trình bày trong hình 3.31 cho thấy, độ bám dính của các lớp phủ đều đạt điểm 1 (vết cắt hoàn toàn nhẵn, không có mảng bong ra). Sau đó, lớp phủ được xả nước liên tục trong 5 phút cũng không xảy ra hiện tượng bong tróc.



Hình 3.31: Kiểm tra độ bám dính theo phương pháp cắt

Kết quả đánh giá khả năng liên kết, bám dính của lớp phủ với bề mặt điện cực qua sự mất khối lượng của Ti bị rửa trôi trong dung dịch điện phân được trình bày trong bảng 3.6.

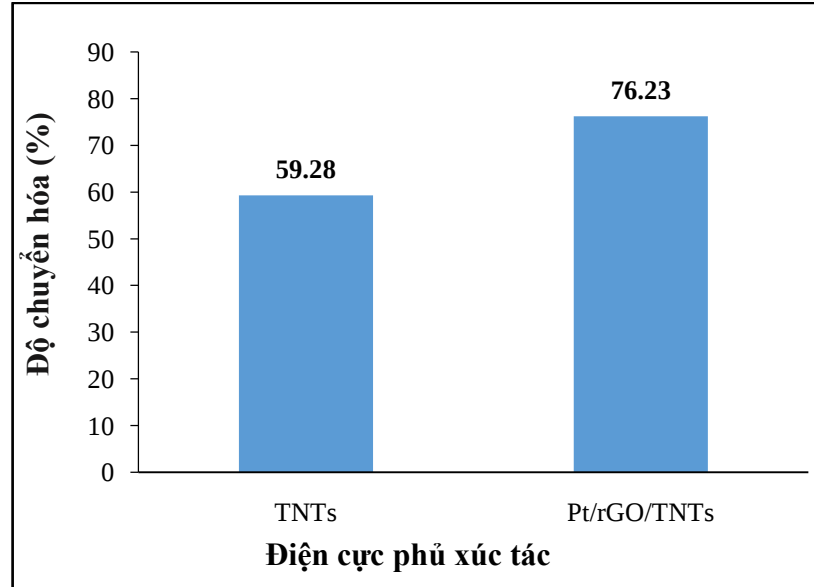
Bảng 3.6: Khả năng bám dính của lớp phủ

STT	Thời gian ngâm (ngày)	Lượng Ti bị rửa trôi (mg)
1	Trước khi ngâm	0
2	1	0,0020
3	2	0,0023
4	3	0,0024
5	6	0,0026
6	10	0,0029

Kết quả trên bảng 3.6 cho thấy, sau một ngày ngâm điện cực trong dung dịch, lượng titan bị rửa trôi vào dung dịch là 0,002 mg chiếm 0,1667% khối lượng lớp phủ (khối lượng lớp phủ là 1,2 mg). Sau 10 ngày lượng titan bị rửa trôi là 0,242%. Kết quả này cho thấy, mặc dù lớp phủ có độ bám dính tốt với bề mặt điện cực nhưng pha hoạt tính quang TiO_2 ít nhiều bị rửa trôi vào môi trường điện phân.

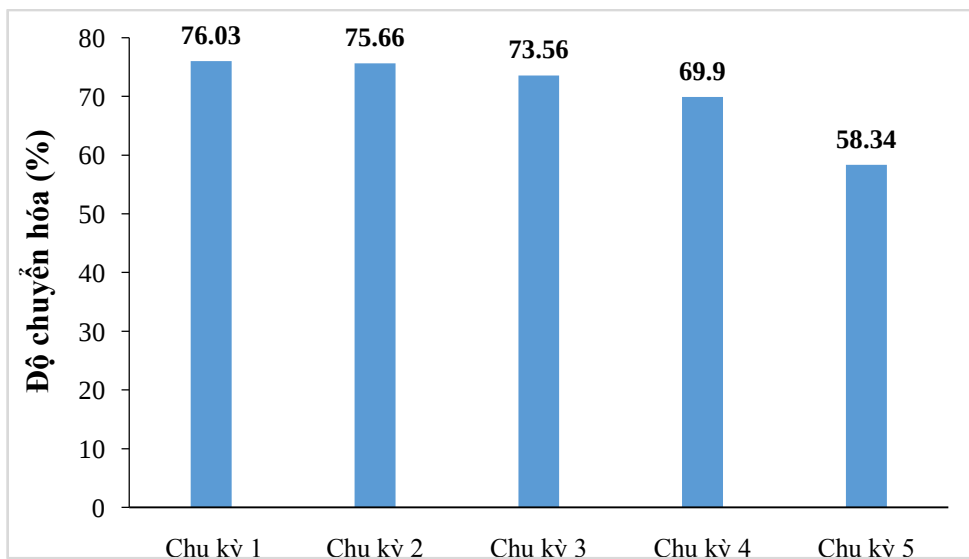
3.4.3.2. Đánh giá độ bền quang

Các điện cực sau khi phủ xúc tác được đánh giá sơ bộ hiệu quả quang hóa trong phản ứng phân hủy MB. Kết quả trên hình 3.32 cho thấy, điện cực phủ xúc tác Pt/rGO/TNTs có hoạt tính cao hơn so với điện cực phủ TNTs, chứng tỏ đã có hiệu ứng hiệp trợ của Pt và rGO trong vai trò làm tăng hiệu quả quang xúc tác của TNTs. Điều này có thể được giải thích là do các tiểu phân nano Pt có chức năng như là bẫy điện tử trong việc phân tách các cặp điện tử/lỗ trống quang sinh [135,136]. Bên cạnh đó, graphene cũng đóng vai trò làm tăng khả năng phân tán của Pt, đồng thời có thể có đóng góp trong việc làm giảm khả năng tái tổ hợp của các electron và lỗ trống quang sinh, nhờ có độ linh động điện tử và độ dẫn điện cao của loại vật liệu này [137].



Hình 3.32: Độ chuyển hóa của điện cực phủ xúc tác

Kết quả đánh giá độ bền hoạt tính của xúc tác, tại thời điểm sau mỗi 2 giờ phản ứng, được trình bày trong hình 3.33. Kết quả cho thấy, độ chuyển hóa MB giảm không đáng kể sau hai chu kỳ phản ứng đầu tiên (tương ứng là 76,03% và 75,66%). Tuy nhiên, bắt đầu từ chu kỳ thứ ba, độ chuyển hóa giảm với tốc độ khá rõ rệt và có giá trị 58,34% sau 5 chu kỳ. Kết quả này tương đồng với kết quả nghiên cứu khả năng bám dính của lớp phủ trên bề mặt điện cực và thể hiện lớp phủ ít nhiều bị rửa trôi trong môi trường phản ứng.



Hình 3.33: Độ bền hoạt tính của điện cực

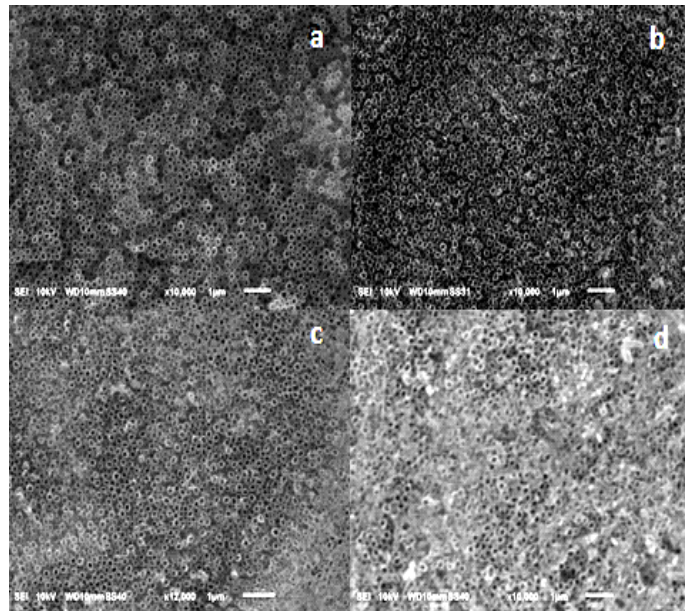
Như vậy, điện cực phủ tổ hợp xúc tác Pt/rGO/TNTs có hoạt tính cao trong phản ứng quang phân hủy MB. Tuy nhiên, độ bền của điện cực trong môi trường phản ứng cần được cải thiện.

3.5. NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG VÀ ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH TRÊN NỀN TI KIM LOẠI

Đối với các thực nghiệm trên đối tượng TNTA, bằng cách thừa kế các kết quả nghiên cứu trên đối tượng TNTs, chất biến tính CdS đã được lựa chọn do có khả năng tạo ra xúc tác có hoạt tính cao, đồng thời, xét trên khía cạnh kinh tế, CdS rẻ hơn nhiều so với Pt/rGO.

3.5.1. Độ bền hoạt tính quang hóa của điện cực TNTA

Cấu trúc tế vi của bề mặt điện cực trên nền Ti kim loại được ngâm trong dung dịch điện phân được trình bày trong hình 3.34.



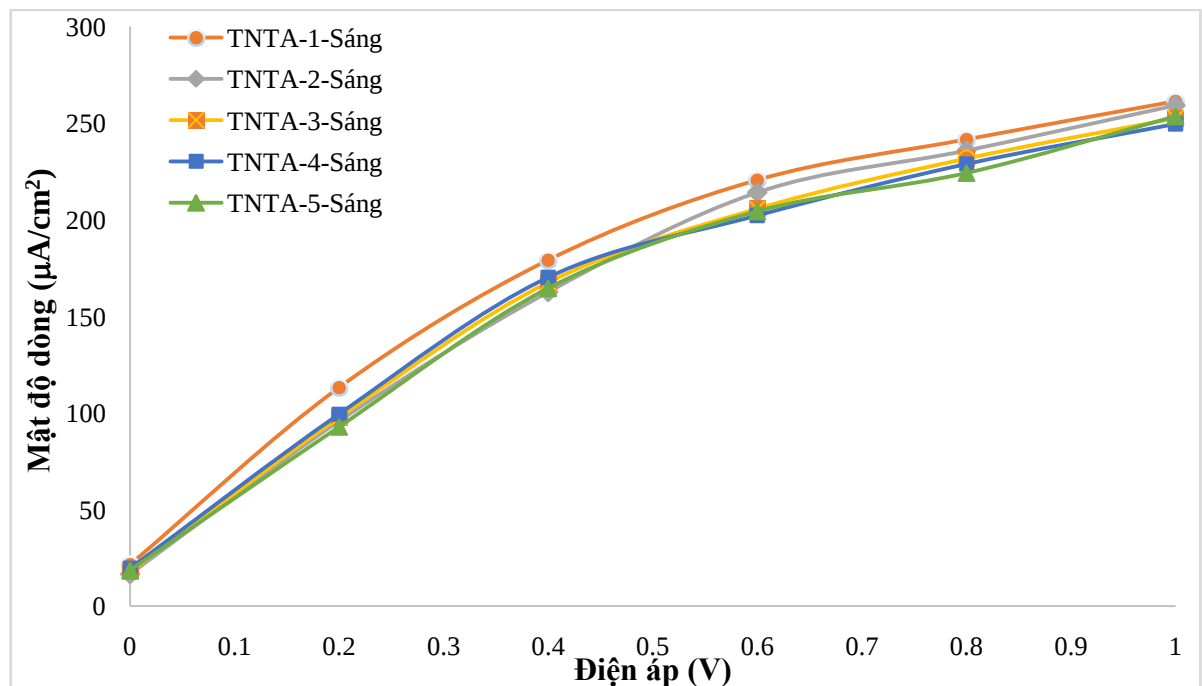
Hình 3.34: Ảnh SEM mẫu điện cực TNTA ngâm theo thời gian

a) 1 ngày; b) 3 ngày; c) 5 ngày; d) 10 ngày;

Quan sát ảnh SEM trên hình 3.34 cho thấy, bề mặt điện cực không xảy ra hiện tượng bong tróc của lớp màng, các ống nano TiO_2 bề mặt điện cực có

kích thước đồng đều và không có hiện tượng bị nứt hoặc vỡ, đường kính ống khoảng 100 nm. Sau 10 ngày ngâm trong dung dịch điện phân, trên bề mặt xuất hiện một lớp màng mỏng. Hiện tượng này có thể do KOH bị lắng đọng trên bề mặt điện cực. Điều này chứng tỏ lớp phủ có độ kết dính cao với bề mặt điện cực để Ti kim loại.

Kết quả đánh giá độ bền hoạt tính quang của điện cực TNTA sau 5 lần đo mật độ dòng được trình bày trong hình 3.35.



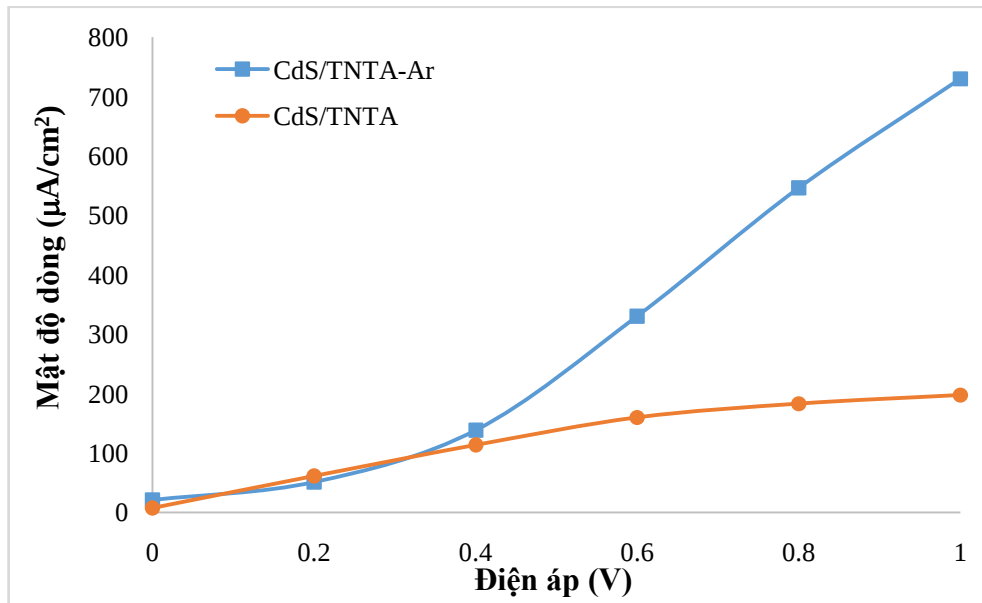
Hình 3.35: Độ bền hoạt tính của điện cực trong phản ứng quang điện phân nước

Kết quả cho thấy, mật độ dòng thu được tại 1V của điện cực TNTA qua 5 lần đo không có sự chênh lệch lớn ($261,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ lần 1 so với $253,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ trong lần 5). Kết quả này phù hợp với kết quả đánh giá độ bền của điện cực Ti kim loại trong môi trường điện phân và thể hiện lớp phủ được chế tạo bằng phương pháp anot hóa có độ bền cao.

3.5.2. Ảnh hưởng của quá trình xử lý mẫu sau khi biến tính

Hình 3.36 trình bày hoạt tính quang hoá của điện cực TNTA sau khi biến

tính CdS trong điều kiện không nung (CdS/TNTA) và nung trong môi trường Argon (CdS/TNTA-Ar).

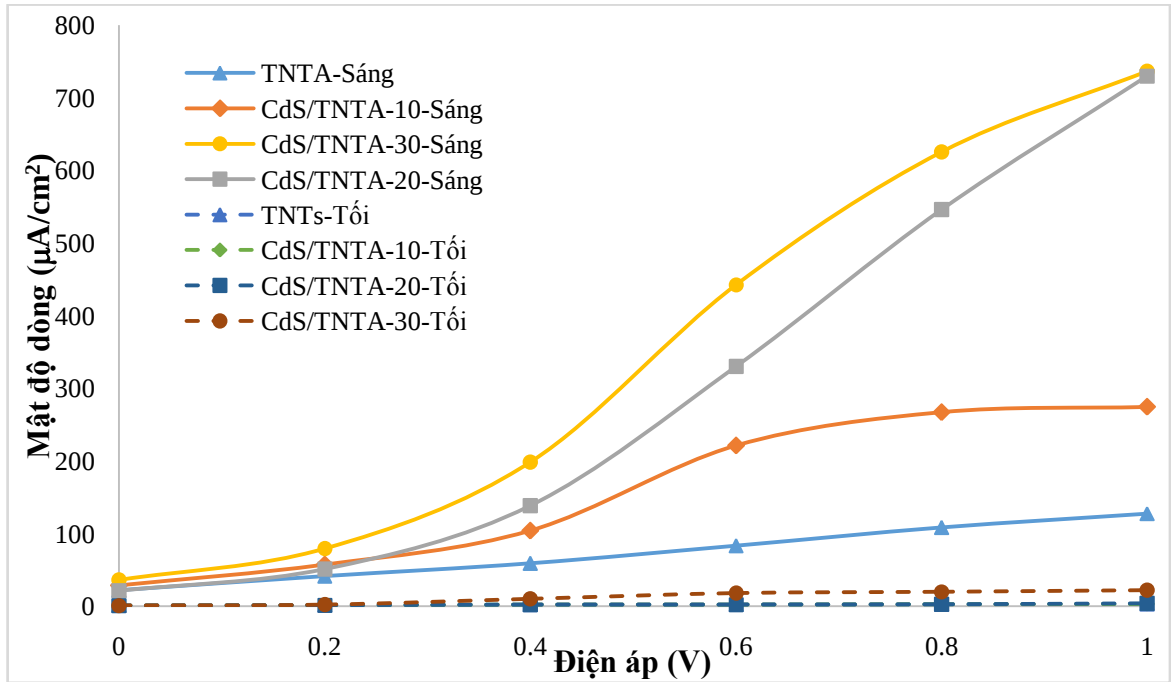


Hình 3.36: Mật độ dòng quang điện theo điện áp của các mẫu xúc tác CdS/TNTA trước và sau khi nung

Kết quả trên hình 3.36 cho thấy, tại hiệu điện thế 1V, các mẫu quang xúc tác nghiên cứu đã thể hiện rõ hoạt tính quang hoá với mật độ dòng sáng thu được khá cao. Với mẫu nung trong argon có mật độ dòng quang cao ($730,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) gấp 3,7 lần so với mẫu không nung trong argon ($197,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Điều này có thể giải thích rằng do sau khi nung, CdS có mức độ liên kết tốt hơn và được phân bố đồng đều hơn, tạo thành các hạt nano bám lên miệng ống cũng như bên trong thành ống TiO_2 , làm tăng hiệu quả trong việc chuyển electron từ mức năng lượng này sang mức năng lượng khác [19]. Do đó, mở rộng vùng hấp thụ năng lượng của bức xạ trong vùng khả kiến tăng, các electron quang sinh dễ dàng di chuyển từ vùng dẫn của CdS sang vùng dẫn của TiO_2 , đồng thời hạn chế sự tái tổ hợp electron - lỗ trống, kết quả là làm tăng mật độ dòng quang điện phân [138].

3.5.3. Ảnh hưởng của số vòng tắm

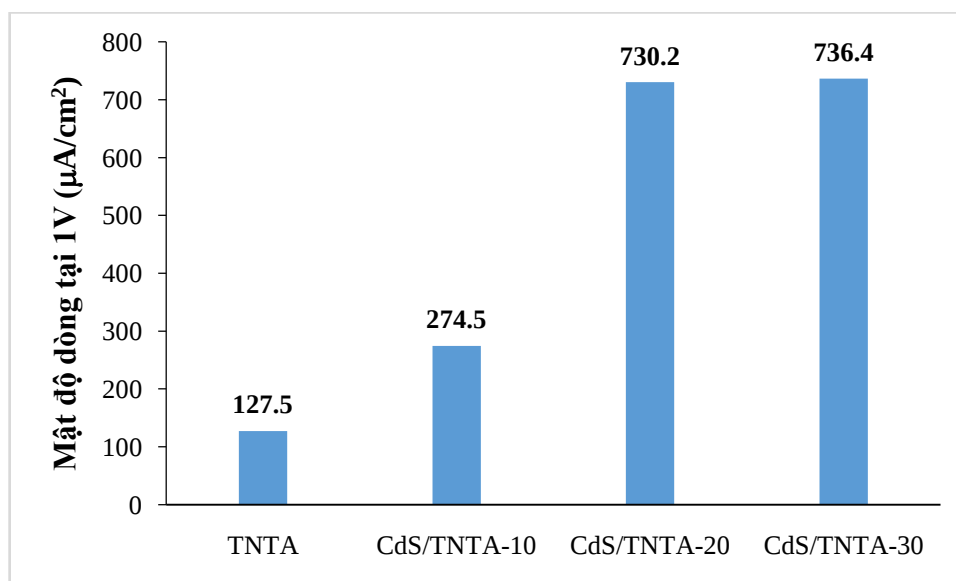
Hình 3.37 trình bày các giá trị mật độ dòng quang điện phân theo hiệu điện thế của các mẫu tấm CdS bằng phương pháp SILAR với số vòng khác nhau (10, 20, 30 vòng) và mẫu không tấm CdS trong điều kiện có và không chiếu sáng đèn.



Hình 3.37: Mật độ dòng quang các mẫu theo số vòng ngâm tấm

Kết quả đo mật độ dòng quang cho thấy, trong điều kiện không chiếu sáng, mật độ dòng (dòng tối) của các mẫu là rất thấp, khoảng vài μA . Trong điều kiện chiếu sáng, tất cả các mẫu thu được trên cơ sở TNTA đều cho hoạt tính quang hóa tốt. Mẫu TNTA không biến tính đã thể hiện được hoạt tính quang hóa ngay cả khi chưa áp thế ngoài. Mật độ dòng quang thu được của mẫu TNTA là $22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Tăng dần điện áp sử dụng từ 0 đến 1V, mật độ dòng quang của mẫu tăng mạnh và đạt mật độ dòng là $127 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ tại 1V. Các mẫu TNTA được biến tính bằng CdS có mật độ dòng quang điện thu được tăng lên rõ rệt. Điều này chứng tỏ rằng, việc biến tính đã tạo thành các hạt nano CdS trên bề mặt điện cực và trong thành ống TNTA đã làm cải thiện cấu trúc năng lượng cũng như góp phần cải thiện hiệu năng phân tách cặp electron - lỗ trống và vận chuyển điện tích [38, 46, 138]. Hơn nữa, khoảng cách các electron và

lỗ trống quang dẫn phải di chuyển tới bề mặt tiếp xúc giảm do đó các lỗ trống và electron này có thể được bắt giữ hiệu quả bởi các chất điện phân trong dung dịch [38]. Ngoài ra, màng CdS trên bề mặt điện cực còn có vai trò như lớp nhạy hóa (sensitizer), làm cho điện cực TNTA nhạy hơn với phổ ánh sáng nhìn thấy [42]. Mật độ dòng quang của mẫu TNTA tăng từ $127,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ lên $274,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sau 10 vòng ngâm tẩm tại điện áp 1V.

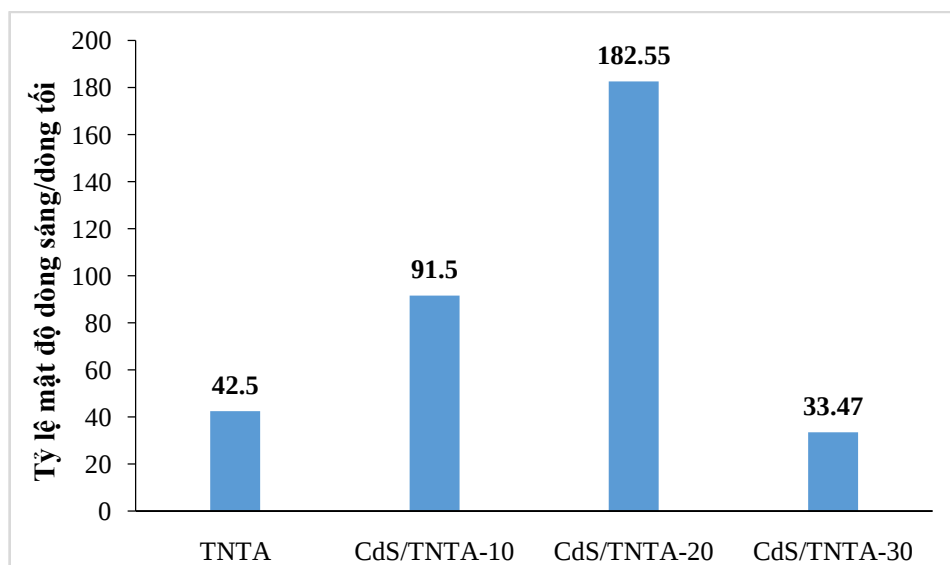


Hình 3.38: Ảnh hưởng của số vòng tẩm đến mật độ dòng quang

Kết quả từ hình 3.38 cho thấy rằng, hoạt tính quang hoá của các mẫu TNTA tăng theo số vòng ngâm tẩm CdS. Ở điện áp 1V, giá trị mật độ dòng quang của các mẫu tăng từ $127,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ lên $274,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $730,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $736,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ với lần lượt các mẫu TNTA, CdS/TNTA-10, CdS/TNTA-20, CdS/TNTA-30 tương ứng. Hoạt tính quang hoá tăng vọt sau 10 vòng ngâm tẩm và cao gấp 2,1 lần so với mẫu TNTA ban đầu. Sau 20 vòng, hoạt tính quang hóa của mẫu CdS/TNTA-20 cao gấp 2,6 lần so với mẫu tẩm 10 vòng và cao gấp 5,7 lần so với mẫu TNTs ban đầu. Tuy nhiên, tăng số vòng tẩm CdS lên 30, mật độ dòng quang điện của mẫu thu được không thay đổi nhiều so với mẫu ngâm tẩm 20 vòng ($736,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sau 30 vòng ngâm tẩm so với $730,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sau 20 vòng ngâm tẩm tại 1V). Như vậy, việc tăng số vòng

tắm, hàm lượng CdS trên bề mặt điện cực tăng, làm tăng hoạt tính quang hoá của mẫu TNTA. Tuy nhiên, hoạt tính quang hoá không tăng tuyến tính theo số vòng tắm. Điều này có thể giải thích rằng, trong quá trình tắm CdS, với những vòng tắm ban đầu, quá trình hấp phụ và phản ứng tạo CdS trên bề mặt các ống nano TiO_2 sẽ diễn ra rất dễ dàng và nhanh chóng. Số vòng tắm tăng, hàm lượng CdS kết tủa trên bề mặt mẫu TNTA tăng, kích thước hạt nano CdS lớn hơn, làm tăng khả năng hấp thu ánh sáng. Mặc dù kích thước hạt nano CdS lớn hơn, hấp thu ánh sáng rộng hơn nhưng hiệu quả di chuyển electron thấp hơn so với hạt nano CdS có kích thước nhỏ hơn, do đó làm giảm hiệu quả của quá trình đồng thời các hạt CdS hình thành bao phủ toàn bộ bề mặt TiO_2 làm cho bề mặt này khó tiếp nhận ánh sáng làm giảm đi hiệu quả quang hoá của chính TiO_2 . Hơn nữa, trong nghiên cứu nhạy hóa màng TiO_2 bằng các hạt lượng tử CdSe đã chứng minh được hiệu quả di chuyển electron tăng 3 lần khi kích thước hạt nano CdSe giảm từ 7,5 nm xuống 2,4 nm [138]. Ngoài ra, theo [46], việc biến tính với hàm lượng CdS cao, làm giảm sự tương tác hiệu quả của các ống nano TiO_2 và hạt nano CdS trong cấu trúc ống, dẫn đến làm giảm hoạt tính tổng của vật liệu.

Ngoài ra, hoạt tính quang hóa của xúc tác còn có thể được đánh giá qua tỷ lệ mật độ dòng sáng và dòng tối của từng mẫu xúc tác. Kết quả nghiên cứu này được trình bày trên hình 3.39. Theo tiêu chí này thì mẫu xúc tác CdS/TNTA-30 có tỷ lệ này nhỏ nhất.



Hình 3.39: Tỷ lệ mật độ dòng sáng/dòng tối (dòng sáng/dòng tối)

Qua kết quả xác định tỷ lệ dòng sáng/dòng tối trên hình 3.39 một lần nữa

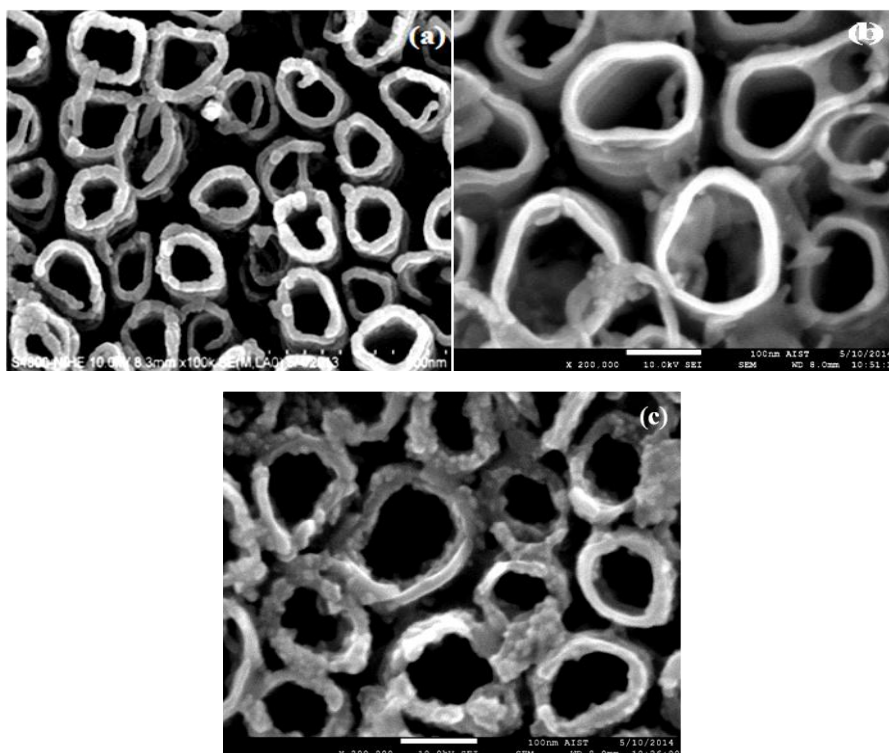
khẳng định rằng, hoạt tính quang hóa của mẫu xúc tác biến tính với CdS sau 20

vòng ngâm tẩm có hiệu quả cao nhất. Xúc tác này được lựa chọn làm điện cực sử dụng trong quá trình quang điện phân nước.

3.5.4. Đặc trưng tính chất của điện cực biến tính CdS/TNTA-20

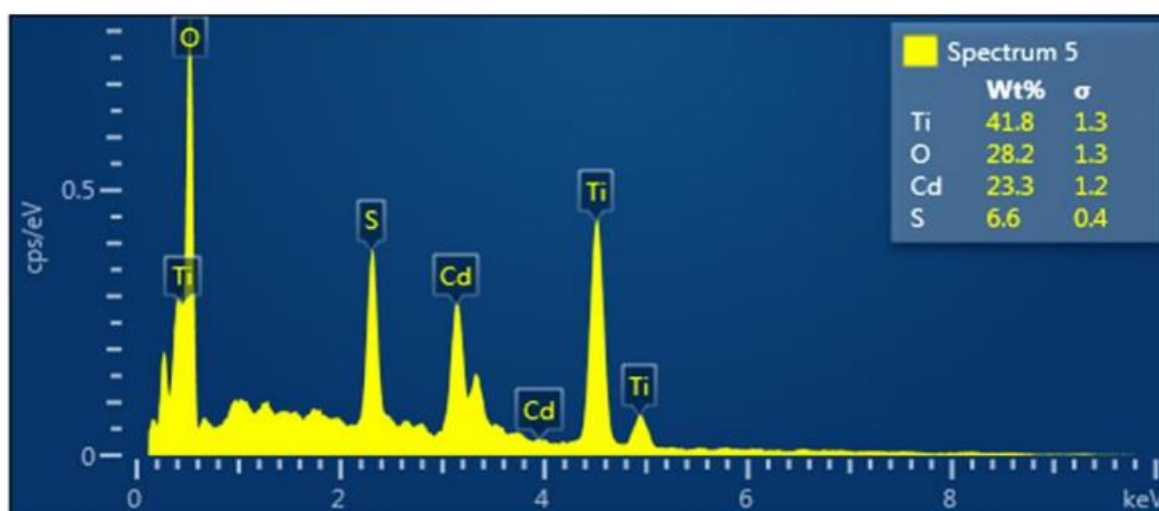
Cấu trúc tế vi của bề mặt điện cực trước và sau khi biến tính với CdS được thể hiện trong hình 3.40.

Quan sát trên ảnh SEM cho thấy, cấu trúc ống của điện cực sau khi biến tính không bị thay đổi, trên bề mặt ống được bao phủ bởi lớp màng hỗn hợp chất biến tính (hình 3.40b, c). Các phân tử CdS xuất hiện kết tủa với các hình thái khác nhau trên bề mặt, trên miệng ống và bên trong thành ống. Với mẫu chưa nung các phân tử CdS chưa được kết tinh tích tụ bám trên ống TNTA (hình 3.40b). Sau khi nung, quá trình kết tinh xảy ra, tạo thành các hạt CdS có kích thước nano trên miệng và bên trong thành ống (hình 3.40c).



**Hình 3.40: Ảnh FE-SEM của các mẫu (a) TNTA;
CdS/TNTA-20 trước (b) và sau nung (c)**

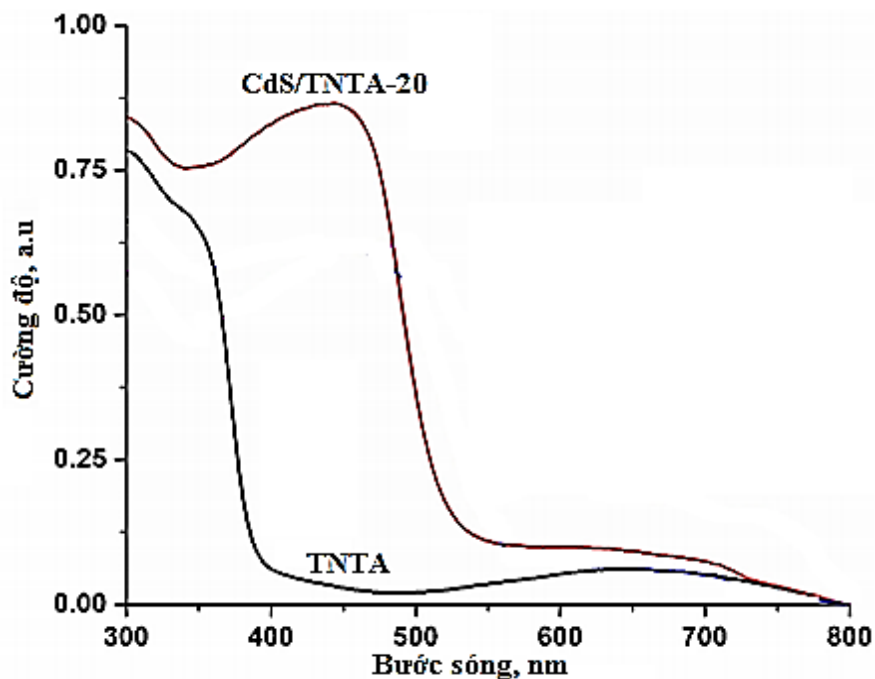
Thành phần nguyên tố của điện cực TNTA biến tính bằng CdS được xác định bằng phương pháp phổ EDX. Kết quả được trình bày trong hình 3.41.



Hình 3.41: Phổ EDX của mẫu điện cực CdS/TNTA-20

Thành phần khối lượng của titan, oxy, cadimi và lưu huỳnh trên mẫu điện cực CdS/TNTA-20 xác định được theo phương pháp EDX tương ứng là 41,8%; 28,2%; 23,3% và 6,6%, với tỷ lệ mol trên bề mặt của Ti/O $\sim 1/2$ và của Cd/S $\sim 1/1$. Điều này chứng minh được phương pháp sử dụng để điều chế xúc tác TNTA pha tạp CdS trong luận án này là hoàn toàn phù hợp.

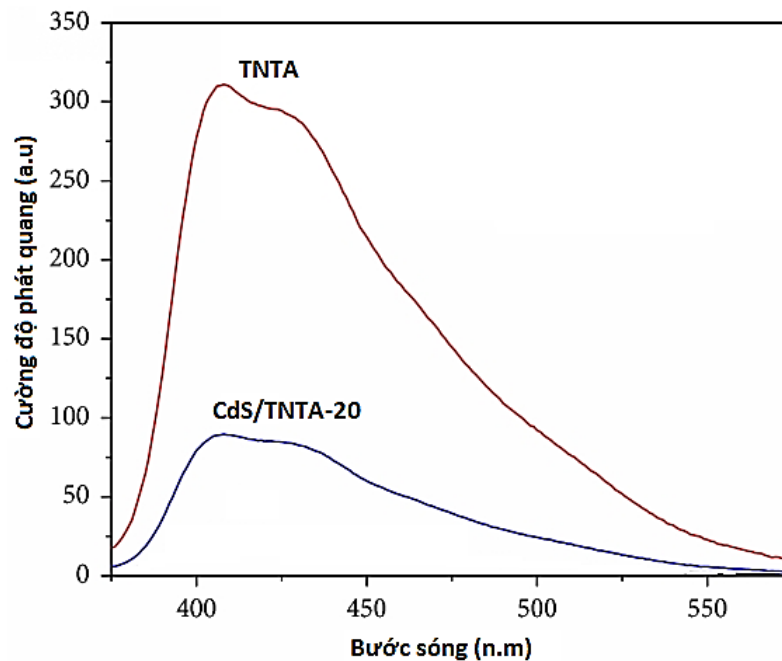
Hình 3.42 trình bày phổ UV-Vis của mẫu TNTA và mẫu CdS/TNTA-20. Kết quả trên hình cho thấy mẫu TNTA không biến tính hấp phụ tốt bước sóng trong khoảng 380nm (vùng UV) do sự chuyển điện tích từ vùng hóa trị 2p của O tới vùng dẫn 3d của Ti tương ứng với mức năng lượng cấm trong vùng tử ngoại là $E_g = 3,2$ eV. So với mẫu TNTA không biến tính, vùng hấp thụ quang của CdS/TNTA-20 được mở rộng sang vùng ánh sáng nhìn thấy với góc hấp thụ khoảng 540 nm ($E_g = 2,36$ eV) với pic hấp thụ khoảng 420 nm. Điều này được cho là sự hấp thụ của TNTA có thể được nhạy hóa bởi các hạt nano CdS [38]. Khả năng hấp thụ trong vùng ánh sáng nhìn thấy của điện cực CdS/TNTA được nâng cao cho thấy, đây là một xúc tác quang có tiềm năng trong ứng dụng chuyển hóa năng lượng mặt trời.



Hình 3.42: Phổ UV-Vis của mẫu điện cực

Phổ phát quang (PL) là phương pháp được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu quá trình bề mặt liên quan đến hiệu quả của sự di chuyển, lưu trữ và bẫy các hạt mang điện của các electron và lỗ trống quang sinh [135]. Khi tín hiệu phổ phát quang mạnh, hiệu quả của sự tái tổ hợp của các điện tử và lỗ trống quang sinh cao, dẫn tới hiệu quả quang hóa thấp. Qua tín hiệu thu được trên phổ phát quang, có thể xác định được sự khuyết tật trên bề mặt vật liệu, hóa trị của oxy và trạng thái bề mặt. Đây là những yếu tố có thể ảnh hưởng mạnh tới các phản ứng quang xúc tác.

Hình 3.43 trình bày phổ phát quang của các mẫu TNTA và mẫu CdS/TNTA-20 để chứng minh sự tương tác giữa các hạt nano CdS và TNTA.

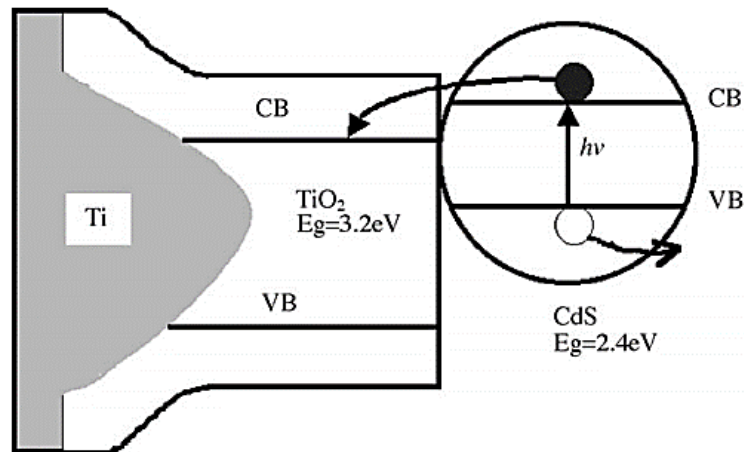


Hình 3.43: Phổ PL của các mẫu điện cực

Kết quả trên hình 3.43 cho thấy, cả hai mẫu điện cực đều có dạng phổ phát quang tương tự nhau. Tín hiệu phổ phát quang rộng và mạnh ở vị trí tương ứng với pic tại bước sóng 410 nm là do mức năng lượng của ánh sáng xấp xỉ bằng với mức năng lượng vùng cấm của pha anatase. Cường độ phổ phát quang của mẫu CdS/TNTA-20 giảm so với cường độ phổ của TNTA ban đầu.

Điều này có thể giải thích rằng, CdS/TNTA-20 có tốc độ tái tổ hợp của các điện tử quang sinh và lỗ trống quang sinh thấp hơn.

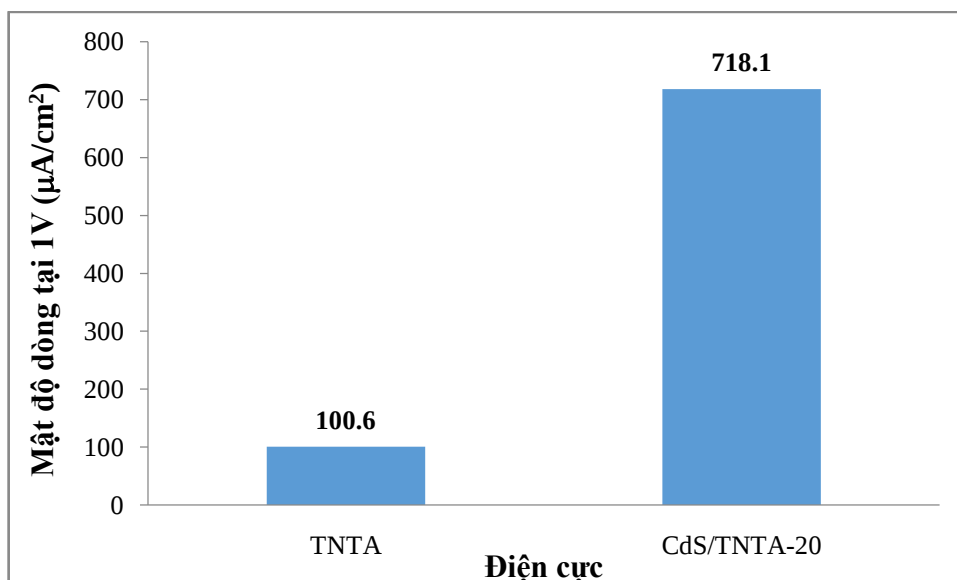
Ngoài ra, sự kết hợp các hạt nano CdS trên điện cực TNTA thích hợp cho quá trình chuyển hóa một cách hiệu quả năng lượng mặt trời. Do đó, dưới điều kiện chiếu sáng, các electron được kích thích từ vùng hóa trị nhảy lên vùng dẫn của CdS, rồi nhanh chóng chuyển sang vùng dẫn của TNTA, rồi đi đến các bộ phận thu nhận điện tử thông qua cấu trúc ống nanonhư được mô tả trên hình 3.44. Quá trình này ngăn chặn sự tái tổ hợp trực tiếp của các electron và lỗ trống. Thêm vào đó là sự ổn định về mặt cơ học, cũng như tính chất di chuyển điện tử hiệu quả giữa các hạt nano CdS và TNTA là những yếu tố quan trọng làm tăng hiệu quả trong phản ứng quang hóa dưới ánh sáng nhìn thấy của điện cực CdS/TNTA [44, 46].



Hình 3.44: Sơ đồ sự chuyển điện tích từ CdS đến TNTA

3.5.5. Đánh giá hoạt tính xúc tác của điện cực CdS/TNTA-20

Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác của điện cực thông qua giá trị mật độ dòng trong điều kiện chiếu sáng đèn được trình bày trong hình 3.45.

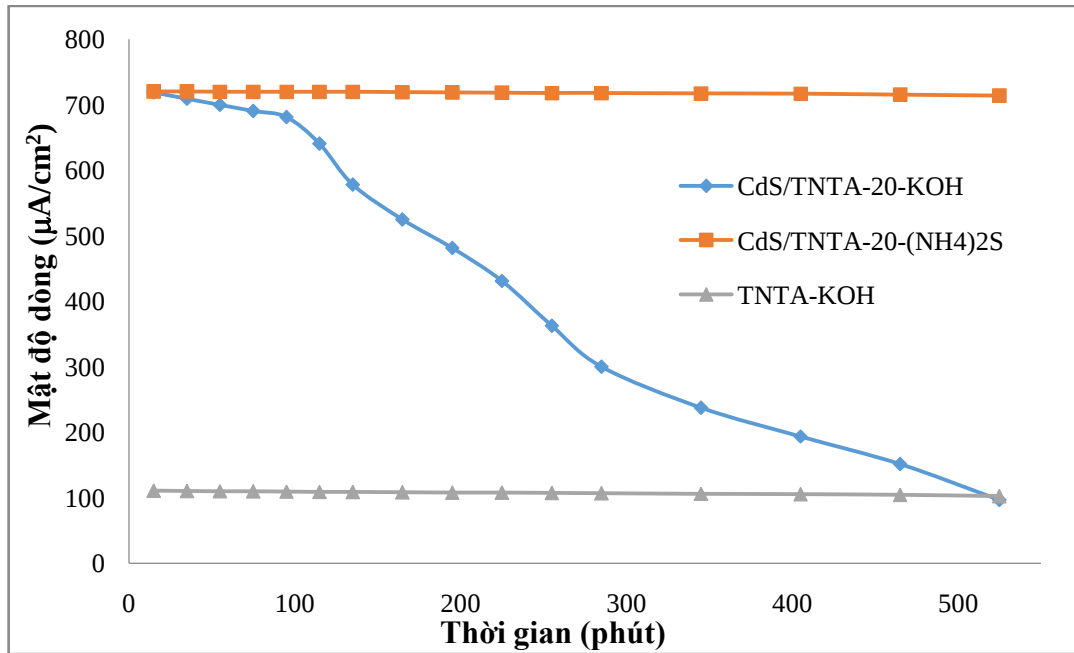


Hình 3.45: Hoạt tính xúc tác của điện cực làm việc

Kết quả trên hình 3.45 cho thấy, tại điện thế áp đặt 1V, giá trị mật độ dòng của điện cực biến tính CdS/TNTA-20 thu được cao hơn hẳn so với giá trị mật độ dòng của điện cực không biến tính TNTA. Điều đó cũng chứng minh rằng, CdS đã cải thiện rõ rệt hiệu quả quang xúc tác của điện cực TNTA dưới điều kiện chiếu sáng.

3.5.6. Đánh giá độ bền của điện cực CdS/TNTA-20

Kết quả đánh giá độ bền hoạt tính quang của điện cực CdS/TNTA-20 thông qua giá trị mật độ dòng theo thời gian được trình bày trong hình 3.46.



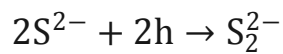
Hình 3.46: Thời gian sống của điện cực CdS/TNTA-20

Kết quả trên hình 3.46 cho thấy, mật độ dòng quang điện phân nước tại 1V của điện cực CdS/TNTA-20 trong dung dịch KOH giảm dần theo thời gian. Như vậy, khi sử dụng dung dịch điện phân truyền thống KOH 1M, độ bền hoạt tính quang hóa của điện cực CdS/TNTA-20 giảm nhanh chóng do các phân tử CdS dần dần bị oxy hóa trong quá trình quang điện phân nước trong dung dịch KOH. Sau khoảng 525 phút, mật độ dòng quang điện phân nước giảm khoảng 7 lần, từ $720 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ xuống còn $97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, giá trị này tương đương so với mật độ dòng quang điện phân ổn định của TNTA trong dung dịch điện ly KOH ở cùng điều kiện. Như vậy, điện cực CdS/TNTA-20 làm việc không ổn định (không bền) trong dung dịch điện phân KOH. Sự sụt giảm của giá trị mật độ dòng là do quá trình ăn mòn của CdS xảy ra trên bề mặt điện cực dẫn tới làm giảm hiệu năng quang điện hóa của điện cực [48].

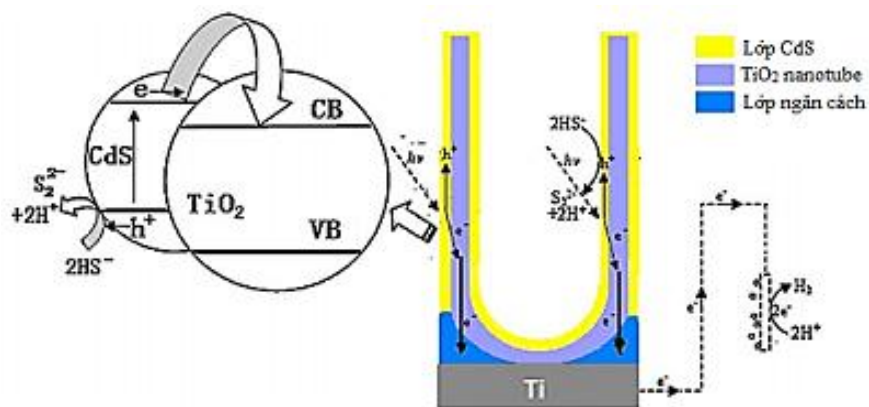
Tuy nhiên, độ bền của điện cực CdS/TNTA-20 khi được sử dụng cho quá trình quang điện phân nước trong dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ là rất ổn định. Điều này là khá tương đồng với kết quả đã công bố của tác giả Yanbiao Liu và cộng sự [46], trong đó, quá trình quang điện hóa được thực hiện trong môi

trường Na_2S và hoạt tính quang hóa của điện cực CdS/TNTA thu được thông qua giá trị mật độ dòng bền và ổn định sau 10 lần quét với độ lệch chuẩn tương đối là 1,0%.

Theo kết quả nghiên cứu của tác giả York và cộng sự [56], quá trình quang điện phân nước được thực hiện trong dung dịch điện phân Na_2S hoặc hỗn hợp Na_2S và Na_2SO_3 , trong đó, các ion S^{2-} và SO_3^{2-} đóng vai trò như chất tiêu thụ lỗ trống (hole scavenger) và bị oxy hóa để ngăn cản quá trình ăn mòn (oxy hóa) của CdS theo các phản ứng:

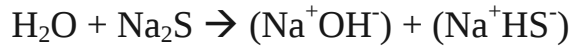


Kết quả nghiên cứu của Jing Bai và cộng sự [42] cũng đã chứng minh tính ổn định của điện cực màng ống TiO_2 được tăng cường bằng CdS trong dung dịch điện ly Na_2S và đã đề xuất cơ chế cho quá trình này. Theo nghiên cứu này, sự khác biệt ở các vị trí của vùng dẫn đã tạo điều kiện cho các quang điện tử (photoelectron) được tạo ra trên CdS khi hấp thụ ánh sáng di chuyển đến các phân tử TiO_2 xung quanh. Ngoài ra, cấu trúc hình ống của TNTA là rất hiệu quả để phân tách và vận chuyển các điện tử đến bề mặt điện cực (hình 3.47). Trong trường hợp này, bản chất tổ hợp của vật liệu CdS/TNTA sẽ mang lại một hiệu quả chuyển hóa quang năng cao.

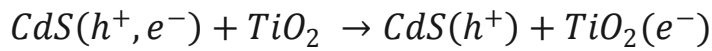
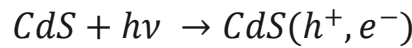


Hình 3.47: Mô hình vận chuyển điện tử trên điện cực CdS/TNTA

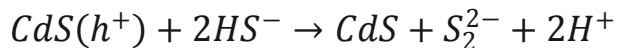
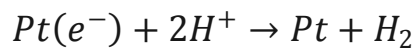
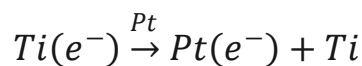
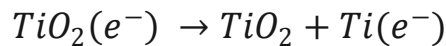
Ngoài ra, trong dung dịch điện ly Na_2S thì sự thủy phân của Na_2S sẽ tạo nên các ion hydroxit (OH^-) và hydro sulfua (HS^-) theo phương trình:



Dưới tác dụng của ánh sáng, CdS bị kích thích hình thành các quang điện tử di chuyển từ vùng dẫn của CdS vào vùng dẫn TiO_2 và tích lũy trong vùng dẫn của TiO_2 , trong khi đó, các lỗ trống quang hóa được hình thành tích lũy trong vùng hóa trị của CdS theo phản ứng như sau:



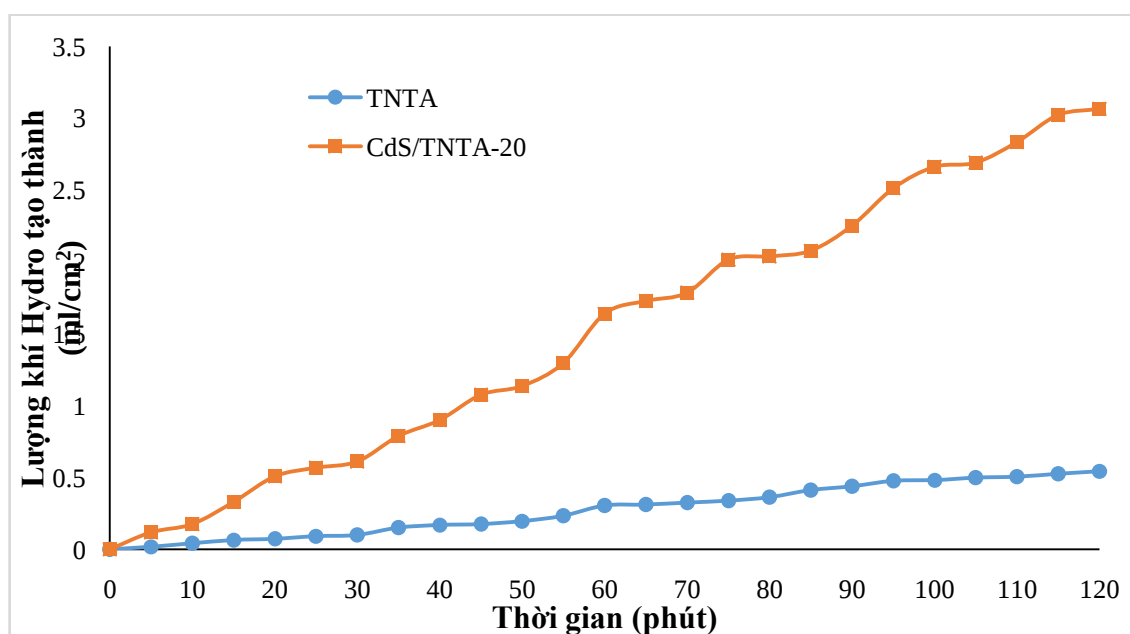
Do CdS/TNTA được sử dụng như một photo-anot và được nối với catot Pt (hoặc thép không gỉ) tạo thành một mạch điện kín, dưới tác dụng của ánh sáng, sẽ xuất hiện một hiệu điện thế làm dịch chuyển các quang điện tử từ các ống nano TiO_2 vượt lớp ngăn cách đến bề mặt vật liệu và chuyển đến catot. Tại catot, các ion H^+ sẽ nhận các quang điện tử này và tạo thành khí hydro. Trong khi đó, các lỗ trống dương quang hóa trên bề mặt của CdS sẽ oxy hóa HS^- để hình thành S_2^{2-} đi vào dung dịch và tái tạo lại CdS cho các chu kỳ tiếp theo.



Cấu trúc CdS/TNTA cho phép phân tách tốt các điện tử và lỗ trống dương quang hóa và như vậy sẽ hạn chế sự tái tổ hợp của chúng, làm tăng đáng kể hiệu quả chuyển hóa quang năng của loại vật liệu này. Đồng thời, việc sử dụng dung dịch điện ly chứa ion S^{2-} thay cho KOH sẽ bảo đảm tính ổn định cao của hiệu quả quang hóa của vật liệu CdS/TNTA khi được sử dụng làm photo-anot trong quá trình quang điện phân nước.

3.5.7. Hoạt tính xúc tác của điện cực CdS/TNTA-20 trong phản ứng quang điện phân nước

Hoạt tính quang hóa của xúc tác được đánh giá sơ bộ trong phản ứng quang điện phân nước trong hệ điện phân với 2 điện cực. Điện cực làm việc là điện cực TNTA và CdS/TNTA-20 có diện tích làm việc là 1dm^2 , điện cực đối làm từ vật liệu thép không gỉ. Dung dịch điện ly được sử dụng là $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, hiệu điện thế kích hoạt sử dụng là 1V. Thể tích khí H_2 tạo thành tích tụ được sau 2 giờ quang điện phân nước trên các điện cực TNTA và CdS/TNTA-20 được trình bày trên hình 3.48.



Hình 3.48: Tốc độ sinh khí hydro của các điện cực

Bằng cách đo lượng khí hydro thoát ra ở điện cực, dưới điều kiện chiếu sáng, tốc độ sinh khí hydro sinh ra trên điện cực TNTA biến tính CdS/TNTA-20 đạt trung bình $1,5\text{ml/giờ/cm}^2$ ($\sim 60\ \mu\text{mol/giờ/cm}^2$) cao hơn gấp 5,6 lần lần so với điện cực TNTA không biến tính ($0,24\ \text{ml/giờ/cm}^2$). Điều đó cũng chứng minh rằng, hiệu quả quang xúc tác của điện cực CdS/TNTA-20 đã được cải thiện rõ ràng dưới điều kiện chiếu sáng. Kết quả thu được cũng cho thấy, điện cực CdS/TNTA-20 có hiệu quả sinh hydro cao hơn so với những

kết quả đã được công bố trong các nghiên cứu [42, 46, 57] lần lượt là 1,12 ml/giờ/cm², 30,3μmol/giờ/cm², 1,53μmol/giờ/cm².

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được ống nano TiO_2 (TNTs) bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiềm, có kích thước đồng đều, đường kính ống trong khoảng từ 8– 11 nm, với thành phần pha là anata.
2. Đã khảo sát một cách hệ thống phương pháp anot hóa để chế tạo TNTA và đã xác định được điều kiện làm việc thích hợp: dung dịch điện phân Glyxerin chứa 0,5% NH_4F với 5% H_2O , nhiệt độ thường, điện áp làm việc 40V, thời gian điện phân 8 giờ, nhiệt độ xử lý mẫu dưới dòng Argon là 450°C , thời gian 3 giờ. TNTA thu được có cấu trúc mảng ống đồng đều, chiều dài ống khoảng 3 μm , đường kính ống khoảng 130 nm; thành phần pha của TNTA là pha anata, không có thành phần pha lạ.
3. Đã nghiên cứu biến tính ống nano TiO_2 (TNTs) bột bằng các tác nhân khác nhau trên cơ sở Fe, Cu, Cd, Co, Ni, C, N, Ag, CdS, Pt/rGO và đã xác định được các tác nhân biến tính có thể tạo ra xúc tác có hoạt tính quang hóa cao, có tiềm năng sử dụng làm xúc tác phủ lên điện cực, ứng dụng cho quá trình quang điện phân nước là Pt/rGO và CdS.
4. Đã tổng hợp thành công tổ hợp Pt/rGO/TNTs bằng phương pháp thủy nhiệt. Các kết quả đặc trưng tính chất của tổ hợp này cho thấy rõ vai trò của Pt và rGO trong việc làm giảm khả năng tái tổ hợp của cặp electron/lỗ trống quang sinh làm tăng hiệu quả quang xúc tác của TNTs.
5. Đã nghiên cứu chế tạo điện cực bằng phương pháp nhúng và phương pháp phủ quay sử dụng sol TiO_2 làm chất kết dính trên đối tượng điện cực là FTO và đối tượng xúc tác là bột TNTs. Kết quả cho thấy, cả hai phương pháp đều cho độ bám dính tốt của chất xúc tác trên bề mặt điện cực. Tuy nhiên, phương pháp nhúng điện cực FTO trong huyền phù chứa xúc tác có

hạn chế hơn so với phương pháp phủ quay, ở chỗ chỉ có thể đưa được một lượng rất hạn chế xúc tác lên bề mặt điện cực.

6. Đã đánh giá hoạt tính quang hóa của điện cực phủ xúc tác trong phản ứng quang phân hủy MB cho thấy điện cực phủ xúc tác Pt/rGO/TNTs có hoạt tính quang hóa cao. Kết quả này đã mở ra hướng ứng dụng điện cực phủ xúc tác Pt/rGO/TNTs trong phản ứng quang điện phân nước sinh hydro.
7. Đã nghiên cứu một cách hệ thống phương pháp chế tạo điện cực biến tính với CdS/TNTA và đã xác định được: sau 20 vòng ngâm tẩm, điện cực CdS/TNTA-20 có hiệu quả quang hóa tốt nhất.
8. Đã khảo sát và đánh giá độ bền của điện cực CdS/TNTA-20 chế tạo được trong quá trình quang điện phân. Kết quả đánh giá cho thấy, trong dung dịch điện ly chứa ion S^{2-} , điện cực làm việc ổn định và bền hơn so với trong dung dịch điện ly truyền thống KOH. Hoạt tính quang xúc tác trong phản ứng quang điện phân cho thấy, thể tích khí hydro sinh ra đạt 1,5 ml/giờ/cm², cao gấp 5,6 lần so với điện cực TNTA.

KIẾN NGHỊ VÀ ĐỀ XUẤT

Luận án đã mở ra hướng nghiên cứu khả năng ứng dụng của điện cực trên cơ sở xúc tác Pt/rGO/TNTs trong quá trình quang điện phân nước sinh hydro. Với điều kiện thích hợp, nhóm nghiên cứu của tập thể hướng dẫn và nghiên cứu sinh đề xuất các nội dung cho nghiên cứu này như sau:

- Nghiên cứu cải tiến độ bền của điện cực trên cơ sở xúc tác Pt/rGO/TNTs phủ trên điện cực FTO trong môi trường điện phân, tối ưu điều kiện chế tạo điện cực.
- Đi sâu nghiên cứu ứng dụng của điện cực chế tạo được trong quá trình quang điện phân nước sinh hydro.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. World Energy Assessment Overview: Update – <http://www.undp.org/energy>, 2004.
2. Global warming. Wikipedia – The free Encyclopedia.
3. Air pollution – wikipedia, the free encyclopedia, 8/2008.
4. A. Fujishima; K. Honda, 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238 (5358):37-38.
5. M. Kaneko, I. Okura, 2003. *Photocatalysis, Science and Technology*. Springer Berlin Heidelberg, 360 pages.
6. Goho, 2004. Solar hydrogen: The search for water splitting materials brightens up. *Science News* 166 (18):282.
7. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao, 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, properties, Modifications and applications. *Chem. Rev* 107 (7):2891–2959.
8. Yurum Y Ed, 1995. *Hydrogen energy system: production and utilization of hydrogen and future aspects*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 341 pages.
9. Ni M, Leung DYC, Leung MKH, Sumathy K, 2006. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology* 87:461-472.
10. Craig A. Grimes, Oomman K. Varghese, Sudhir Ranjan, 2008. Light, water, hydrogen, The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis. *Springer Science+Business Media*, LLC, New York, NY 10013, USA, 546 pages.
11. Kreuter W, Hofmann H, 1998. Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy. *Int J Hydrogen Energy* 23:661-666.

12. Ewan BCR, Allen RWK, 2005. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 30:809-819.
13. LeRoy RL 1983. Industrial water electrolysis: Present and future, *Int J Hydrogen Energy* 8:401-417.
14. Liepa MA, Borhan A, 1986. High-temperature steam electrolysis: Technical and economic evaluation of alternative process design. *Int J Hydrogen Energy* 11:435.
15. Xiangqing Li, Ying Cheng, Lifang Liu, Jin Mu, 2010. Enhanced photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes co-sensitized with CdS nanoparticles and tetrasulfonated copper phthalocyanine, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 353:226–231.
16. Allen J. Bard, and Larry R. Faulkner, 1980. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Son, Inc., New York.
17. Akihiko Kudo, and Yugo Misekita, 2009. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 253-278.
18. Ryu Abe, 2010. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11, 4:179-209.
19. Ning Liu, Kiyoun Lee, Patrik Schmuki, 2012. Small diameter TiO₂ nanotubes vs. nanopores in dye sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications* 15, 1:1-4.
20. <http://hoahocngaynay.com/vi/phat-trien-ben-vung/nang-luong-tai-tao/689-26122010.html>.
21. Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann, 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev* 95: 69-96.

22. M. Maeda, T. Watanabe, 2007. Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films, *Surface and Coatings Technology* 201,22-23:9309-9312.
23. C. B. Almquist, P. Biswas, 2002: Role of synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO_2 on Its Photoactivity, *Journal of Catalysis* 212, 2:145-156.
24. Dmitry V. Bavykin, Valentin N. Parmon, Alexei A. Lapkin, Frank C. Walsh, 2004. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes. *J. Mater. Chem.*, 14:3370–3377.
25. Rizwin Khanam, Dambarudhar Mohanta, 2013. Properties of hydrothermally processed multi-walled titania nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 49:39-43.
26. Asma Turki, Hafedh Kochkar, Chantal Guillard, Gilles Berhault, Abdelhamid Ghorbel, 2013. Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138–139:401–415.
27. Shiping Xu, Jiawei Ng, Alan Jianhong Du, Jincheng Liu, Darren Delai Sun 2011. Highly efficient TiO_2 nanotube photocatalyst for simultaneous hydrogen production and copper removal from water. *International Journal of Hydrogen Energy* 36:6538-6545.
28. Yao Jun Zhang, Wei Yan, Yan Pei Wu, Zhen Huan Wang, 2008. Synthesis of TiO_2 nanotubes coupled with CdS nanoparticles and production of hydrogen by photocatalytic water decomposition. *Materials Letters* 62, 23:3846–3848.
29. Chien-Te Hsieh, Wen-Syuan Fan, Wei-Yu Chen, Jia-Yi Lin, 2009. Adsorption and visible-light-derived photocatalytic kinetics of organic

- dye on Co-doped titania nanotubes prepared by hydrothermal synthesis. *Separation and Purification Technology*, 67, 3:312–318.
30. Xiuzhen Wei, Huijuan Wang, Guangfeng Zhu, Jinyuan Chen, Liping Zhu,
2013. Iron-doped TiO₂ nanotubes with high photocatalytic activity under visible light synthesized by an ultrasonic-assisted sol-hydrothermal method. *Ceramics International*, 39, 4:4009-4016.
 31. Zhuo-Wei Cheng, Li Feng, Jian-Meng Chen, Jian-Ming Yu, Yi-Feng Jiang, 2013. Photocatalytic conversion of gaseous ethylbenzene on lanthanum doped titanium dioxide nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 254–255:354–363.
 32. Haifeng Dang, Xinfa Dong, Yingchao Dong, Jiasheng Huang, 2013. Facile and green synthesis of titanate nanotube/graphene nanocomposites for photocatalytic H₂ generation from water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 22:9178–9185.
 33. Tingshun Jiang, Lei Zhang, Meiru Ji, Qian Wang, Qian Zhao, Xiaoqi Fu, Hengbo Yin, 2013. Carbon nanotubes/TiO₂ nanotubes composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange dye. *Particuology*, 11, 6:737–742.
 34. Alagarsamy Pandikumar, Ramasamy Ramaraj, 2013. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium at gold nanoparticles modified titania nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 141, 2–3:629–635.
 35. Xu Wu, Anthony Centeno, Xuemei Zhang, Daniel Darvill, Mary P. Ryan, D. Jason Riley, Neil M. Alford, Fang Xie, 2015. Broadband plasmon photocurrent generation from Au nanoparticles/mesoporous TiO₂ nanotube electrodes, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 138:80–85.

36. Weiliang Xue, Guowen Zhang, Xiongfa Xu, Xueling Yang, Chaojun Liu,
Yuehua Xu, 2011. Preparation of titania nanotubes doped with cerium and their photocatalytic activity for glyphosate. *Chemical Engineering Journal*, 167, 1:397–402.
37. Qi Xiao, Linli Ouyang, 2011. Photocatalytic photodegradation of xanthate over C, N, S-tridoped TiO₂ nanotubes under visible light irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72, 1:39–44.
38. Caolong Li, Jian Yuan, Bingyan Han, Li Jiang Wenfeng Shangguan, 2010.
TiO₂ nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy* 35:7073–7079.
39. Haifeng Dang, Xinfu Dong, Yingchao Dong, Yan Zhang, Stuart Hampshire, 2013. TiO₂ nanotubes coupled with nano-Cu(OH)₂ for highly efficient photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 38:2126–2135.
40. D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworaluck, R. Stevens, 2013. *Materials Science and Engineering R* 74:377–406.
41. Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z.,
Dickey, E. C., 2001. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J Mater Res* 16:3331–3334.
42. Jing Bai, Jinhua Li, Yanbiao Liu, Baoxue Zhou, Weimin Cai, 2010. A new
glass substrate photoelectrocatalytic electrode for efficient visible-light

- hydrogen production: CdS sensitized TiO₂ nanotube arrays. *Applied Catalysis B: Environmental* 95:408–413.
43. Hao Cheng, Xiujian Zhao, Xiaotao Sui, Yuli Xiong, Jiang Zhao, 2011. Fabrication and characterization of CdS-sensitized TiO₂ nanotube photoelectrode. *Journal of Nanoparticle Research* 13:555–562.
 44. Siguang Chen, Maggie Paulose, Chuanmin Ruan, Gopal K. Mor, Oommen K. Varghese, Dimitris Kouzoudis, Craig A. Grimes, 2006. Electrochemically synthesized CdS nanoparticle – modified TiO₂, nanotube-array photoelectrodes: Preparation, characterization and application to photoelectrochemical cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 177:177–184.
 45. Xiuwen Cheng, Guoping Pan, Xiujuan Yua, Tong Zheng, 2013. Preparation of CdS NCs decorated TiO₂ nanotubes arrays photoelectrode and its enhanced photoelectrocatalytic performance and mechanism. *Electrochimica Acta* 105:535–541.
 46. Yanbiao Liu, Haibin Zhou, Baoxue Zhou, Jinhua Li, Hongchong Chen, Jingjing Wang, Jing Bai, Wenfeng Shangguan, Weimin Cai, 2011. Highly stable CdS-modified short TiO₂ nanotube array electrode for efficient visible-light hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy* 36:167-174.
 47. Lingjuan Liu, Jun Lv, Guangqing Xu, Yan Wang, Kui Xie, Zhong Chen, Yucheng Wu, 2013. Uniformly dispersed CdS nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays with enhanced visible-light photocatalytic activity and stability. *Journal of Solid State Chemistry* 208:27–34.
 48. Rongjun Pan, Yucheng Wu, Zhenglin Li, Zhijie Fang, 2014. Effect of irradiation on deposition of CdS in fabricating co-axial heterostructure of

- TiO₂ nanotube arrays via chemical deposition. *Applied Surface Science* 292:886– 891.
49. Yaling Su, Song Han, Xingwang Zhang, Xiuqin Chen, Lecheng Lei, 2008.Preparation and visible-light-driven photoelectrocatalytic properties of boron-doped TiO₂ nanotubes. *Materials Chemistry and Physics* 110, 2–3:239–246.
 50. Alagesan Subramanian, Hong-Wen Wang, 2012.Effects of boron doping in TiO₂ nanotubes and the performance of dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science* 258, 17:6479–6484.
 51. Yaling Su, Xingwang Zhang, Song Han, Xiuqin Chen, Lecheng Lei, 2007.
F–B-codoping of anodized TiO₂ nanotubes using chemical vapor deposition. *Electrochemistry Communications* 9, 9:2291–2298.
 52. Hui Li, Junheng Xing, Zhengbin Xia, Jiangqiong Chen, 2014.Preparation of extremely smooth and boron-fluorine co-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance. *Electrochimica Acta* 139:331–336.
 53. Xiaosong Zhou, Feng Peng, Hongjuan Wang, Hao Yu, Jian Yang, 2011. Preparation of B, N-codoped nanotube arrays and their enhanced visible light photoelectrochemical performances. *Electrochemistry Communications* 13,2:121–124.
 54. Yan Su, Shuo Chen, Xie Quan, Huimin Zhao, Yaobin Zhang, 2008.A silicon doped TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity. *Applied Surface Science* 255, 5, Part 1:2167–2172.
 55. Chong Chen, Lei Wang, Fumin Li, Lanyu Ling, 2014. Improving conversion efficiency of CdS quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube

- arrays by doping with Zn^{2+} and decorating with ZnO nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 146:531-537.
56. York R. Smith, Ruchi Gakhar, Augustus Merwin, Swomitra K. Mohanty, Dev Chidambaram, Mano Misra, 2014. Anodic Titania Nanotube Arrays Sensitized with Mn- or Co-Doped CdS Nanocrystals. *Electrochimica Acta* 135:503–512.
 57. Xiao Fan, Jun Fan, Xiaoyun H, Enzhou Liu, Limin Kang, Chunni Tang, Yongning Ma, Huitong Wu, Yinye Li, 2014. Preparation and characterization of Ag deposited and Fe doped TiO_2 nanotube arrays for photocatalytic hydrogen production by water splitting. *Ceramics International* 40, 10, Part A:15907–15917.
 58. Huiyong Wang, Wen Zhu, Baohe Chong, Ke Qin, 2014. Improvement of photocatalytic hydrogen generation from CdSe/CdS/ TiO_2 nanotube-array coaxial heterogeneous structure. *International Journal of Hydrogen Energy* 39:90-99.
 59. Qing Kang, Qing Z. Lu, Shao H. Liu, Li X. Yang, Ling F. Wen, Sheng L. Luo, Qing Y. Cai, 2010. A ternary hybrid CdS/Pt– TiO_2 nanotube structure for photoelectrocatalytic bactericidal effects on Escherichia Coli. *Biomaterial* 31:3317–3326.
 60. Yanmei Zhu, Renliang Wang, Wenping Zhang, Haiyan Ge, Li Li, 2014. CdS and PbS nanoparticles co-sensitized TiO_2 nanotube arrays and their enhanced photoelectrochemical property. *Applied Surface Science* 315:149–153.
 61. Guilherme Garcia Bessegato, Juliano Carvalho Cardoso, Bianca Ferreira da Silva, Maria Valnice Boldrin Zanoni, 2014. Enhanced photoabsorption

- properties of composites of Ti/TiO₂nanotubes decorated by Sb₂S₃and improvement of degradation of hair dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 276:96–103.
62. He Zhou, Yanrong Zhang, 2014. Enhanced electrochemical performance of manganese dioxide spheres deposited on a titanium dioxide nanotube array substrate. *Journal of Power Sources* 272:866–879.
 63. Chin Wei Lai, Srimala Sreekantan, 2013. Incorporation of WO₃ species into TiO₂ nanotubes via wet impregnation and their water-splitting performance. *Electrochimica Acta* 87:294 – 302.
 64. L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, J. Rakauskas, A. Balčiūnaitė, A. Zabielaite, J. Vaičiūnienė, A. Selskis, R. Juškėnas, V. Pakštas, E. Norkus, 2014. Gold–nickel/titania nanotubes as electrocatalysts for hydrazine oxidation. *Journal of Power Sources* 272:362–370.
 65. Cuili Xiang, Zhe She, Yongjin Zou, Jun Cheng, Hailiang Chu, Shujun Qiu, Huanzhi Zhang, Lixian Sun, Fen Xu, 2014. A room-temperature hydrogen sensor based on Pd nanoparticles doped TiO₂ nanotubes. *Ceramics International* 40, 10, Part B:16343–16348.
 66. Alfonso Pozio, 2015. Effect of Tantalum Doping on TiO₂ Nanotube Arrays for Water- Splitting. *Modern Research in Catalysis*, 4:1-12.
 67. Chu Thị Thu Hiền, 2014. Nghiên cứu chế tạo, khảo sát đặc tính điện hóa của điện cực Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ trong dung dịch có chứa hợp chất hữu cơ, Luận án Tiến sĩ, Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
 68. Liliana Rodriguez Paezz, Josef Matoušek, 2004. Properties of sol-gel TiO₂ layers on glass substrate, *Ceramics – Silikáty* 48 (2):66-71.
 69. Puangrat Kajitvichyanukul, Jirapat Ananpattarachai, Siriwan Pongpom, 2005. Sol–gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for

- photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process. *Science and Technology of Advanced Materials* 6:352–358.
70. K.K. Saini, Sunil Dutta Sharma, Chanderkant, Meenakshi Kar, Davinder Singh, C.P. Sharma, 2007. Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol–gel dip coating process. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353:2469–2473.
 71. M. F. Hossain, S. Biswas, M. Shahjahan, Arpi Majumder, and T. Takahashi, 2009. Fabrication of dye-sensitized solar cells with TiO₂ photoelectrode prepared by sol-gel technique with low annealing temperature. *J. Vac. Sci. Technol. A* (27) 4:1042 – 1046.
 72. R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, J. Ben Naceur, R. Chtourou, 2011. Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip-coating. *Surface & Coatings Technology* 206:243–249.
 73. A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, Dhayalan Velauthapillai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, 2014. Fabrication of Ni-doped TiO₂ thin film photoelectrode for solar cells. *Solar Energy* 106:159 –165.
 74. Mor G. K, Shankar K, Paulose M, Varghese O. K, Grimes C. A, 2005. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. *Nano Lett* 5:191-195.
 75. Seon-Yeong Ok, Kwon-Koo Cho, Ki-Won Kim, Kwang-Sun Ryu, 2010. Structure and dye-sensitized solar cell application of TiO₂ nanotube arrays fabricated by the anodic oxidation method, *Phys. Scr.* T139, 014052, 4p.
 76. Zhonghai Zhang, Md. Faruk Hossain, Takakazu Takahashi, 2010. Photoelectrochemical water splitting on highly smooth and ordered TiO₂

- nanotube arrays for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy* 35:8528-8535.
77. Asma M. Husin Milad, Lorna Jeffery Minggu, Mohammad B. Kassim, WanRamli Wan Daud, 2013. Carbon doped TiO₂ nanotubes photoanodes prepared by in-situ anodic oxidation of Ti-foil in acidic and organic medium with photocurrent enhancement. *Ceramics International* 39:3731–3739.
 78. Asma M. Milad, Mohammad B. Kassim, Wan R. Daud, 2011. Fabrication of Carbon Doped TiO₂ Nanotubes via In-situ Anodization of Ti-foil in Acidic Medium. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 5:145 –149.
 79. Haijian Sun, Huiling Liu, Jun Ma, Xiangyu Wang, Bin Wang, Lei Han, 2008. Preparation and characterization of sulfur-doped TiO₂/Ti photoelectrodes and their photoelectrocatalytic performance. *Journal of Hazardous Materials* 156:552–559.
 80. Li-xia Sang, Zhang Zhi-yu, Bai Guang-mei, Du Chun-xu, Ma Chong-fang, 2012. A photoelectrochemical investigation of the hydrogen evolving doped TiO₂ nanotube arrays electrode. *International Journal of Hydrogen Energy* 37:854-859.
 81. Yanjun Xin, Mengchun Gao, Yicheng Wang, Dong Ma, 2014. Photoelectrocatalytic degradation of 4-nonylphenol in water with WO₃/TiO₂ nanotube array photoelectrodes. *Chemical Engineering Journal* 242:162–169.
 82. Zhou Yi, Shi De-hui, Li Hong, Dang Ming-ming, Lü Cai-xia, Huang Kelong, 2010. Preparation and photoelectric effect of Zn²⁺-TiO₂ nanotube arrays. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20:2320-2325.

83. Xiuwen Cheng, Huiling Liu, Qinghua Chen, Junjing Li, Pu Wang, 2014. Preparation of graphene film decorated TiO_2 nano-tube array photoelectrode and its enhanced visible light photocatalytic mechanism. *Carbon* 66:450–458.
84. Yongkun Li, Hongmei Yu, Changkun Zhang, LiFu, Guangfu Li, Zhigang Shao, Baolian Yi, 2013. Electrodeposition of Ni oxide on TiO_2 nanotube arrays for enhancing visible light photoelectrochemical water splitting. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 688:228–231.
85. Guilherme Garcia Bessegato, Juliano Carvalho Cardoso, Bianca Ferreira da Silva, Maria Valnice Boldrin Zanoni, 2014. Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO_2 nanotubes decorated by Sb_2S_3 and improvement of degradation of hair dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 276:96–103.
86. Lan Sun, Jianhuai Cai, QiWu, Pan Huang, Yufeng Su, Changjian Lin, 2013. N-doped TiO_2 nanotube array photoelectrode for visible-light-induced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities. *Electrochimica Acta* 108:525–531.
87. Qian Zhang, Hao Xu, Wei Yan, 2012. Fabrication of a composite electrode: CdS decorated $\text{Sb-SnO}_2/\text{TiO}_2$ -NTs for efficient photoelectrochemical reactivity. *Electrochimica Acta* 61:64–72.
88. Qingyao Wang, Xiuchun Yang, Lina Chi, Miaomiao Cui, 2013. Photoelectrochemical performance of CdTe sensitized TiO_2 nanotube array photoelectrodes. *Electrochimica Acta* 91:330–336.
89. Yifu Yu, Jiale Ren, Ming Meng, 2013. Photocatalytic hydrogen evolution

- on graphene quantum dots anchored TiO₂ nanotubes-array. *International Journal of Hydrogen Energy* 38:12266-12272.
90. Gopal K. Mor, Karthik Shankar, Maggie Paulose, Oomman K. Varghese, and Craig A. Grimes, 2006. Use of Highly-Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, Vol. 6, 2:215-218.
 91. Jiaguo, 2000. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 379:1-5.
 92. A-Young Kim, Misook Kang, 2012. High efficiency dye-sensitized solar cells based on multilayer stacked TiO₂ nanoparticle/nanotube photoelectrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 233:20–23.
 93. Dongting Wang, Xin Li, Jianfeng Chen, Xia Tao, 2012. Enhanced photoelectrocatalytic activity of reduced graphene oxide/TiO₂ composite films for dye degradation. *Chemical Engineering Journal* 198-199:547–554.
 94. Hao, S.C., Wu, J.H., Fan, L.Q., 2004. The influence of acid treatment of TiO₂ porous film electrode on photoelectric performance of dye-sensitized solar cell. *Solar Energy* 76:745–750.
 95. Jia Lin, Jingfei Chen, Xianfeng Chen, 2011. High-efficiency dye-sensitized solar cells based on robust and both-end-open TiO₂ nanotube membranes. *Nanoscale Research Letters*, 6:475.
 96. Jirapon Khamwannah, Yanyan Zhang, Sun Young Noh, Hyunsu Kim, Christine Frandsen, Seong Deok Kong, Sungho Jin, 2012. Enhancement of dye sensitized solar cell efficiency by composite TiO₂ nanoparticle/8 nm TiO₂ nanotube paper-like photoelectrode. *Nano Energy* 1:411–417.

97. P.R. Mishra, P.K. Shukla, O.N. Srivastava, 2007. Study of modular PEC solar cells for photoelectrochemical splitting of water employing nanostructured TiO₂ Photoelectrodes. *International Journal of Hydrogen Energy* 32:1680 – 1685.
98. Nogueira, A.F., De Paoli, M.A., 2000. A dye sensitized TiO₂ photovoltaic cell constructed with an elastomeric electrolyte. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 61:135–141.
99. Junjie Huang, Jianbing Zang, Yuling Zhao, Liang Dong, Yanhui Wang, 2014. One-step synthesis of nanocrystalline TiO₂-coated carbon nanotube support for Pt electrocatalyst in direct methanol fuel cell. *Materials Letters* 137:335–338.
100. Xu-Lei Sui, Zhen-Bo Wang, Cun-Zhi Li, Jing-Jia Zhang, Lei Zhao, Da-Ming Gu, 2014. Effect of pH value on H₂Ti₂O₅/TiO₂ composite nanotubes as Pt catalyst support for methanol oxidation. *Journal of Power Sources* 272:196-202.
101. Moaaed Motlak, Nasser A.M. Barakat, M. Shaheer Akhtar, A.M. Hamza, Ayman Yousef, H. Fouad, O-Bong Yang, 2015. Influence of GO incorporation in TiO₂ nano fibers on the electrode efficiency in dye-sensitized solar cells, *Ceramics International* 41:1205 – 1212.
102. Moaaed Motlak, Nasser A.M. Barakat, M. Shaheer Akhtar, Ahmed G. ElDeen, M. Obaid, Cheol Sang Kim, Khalil Abdelrazek Khalil, Abdulhakim A. Almajid, 2015. High-efficiency dye-sensitized solar cells based on nitrogen and graphene oxide co-incorporated TiO₂ nanofibers photoelectrode, *Chemical Engineering Journal*, 268:153–16.

103. Nguyễn Đức Nghĩa, 2007. Hóa học nano: Công nghệ nền và vật liệu nguồn. NXBKhoa học Tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội.
104. Nguyễn Văn Dũng, 2008. Application of Photocatalysis to environmental protection. *Lớp học chuyên đề Việt Pháp « Xúc tác và Môi trường »*, Hà Nội.
105. Trần Thị Sến, 2001. Nghiên cứu tính chất quang điện của điện cực được phủ màng mỏng TiO_2 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. *Luận văn Thạc sĩ*, Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.
106. Ngô Thị Hồng Lê, 2010. Nghiên cứu chế tạo vật liệu bán dẫn pha từ loãng TiO_2 anatase pha tạp Co bằng phương pháp sol-gel và phún xạ catot. *Luận án Tiến sĩ khoa học vật liệu*, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
107. Tran Van Nam, Nguyen Thuy Trang, Bach Thanh Cong, 2012. Mg-doped TiO_2 for dye-sensitive solar cell: An electronic structure study. *VNU Journal of Science, Mathematics - Physics* 28:84-93.
108. Van Nho Pham, Pham Hoang Ngan, 2013. Use of co-spray pyrolysis for synthesizing nitrogen-doped TiO_2 films. *Bulletin of Materials Science* 36:827-831.
109. Nguyễn Thái Hoàng, 2013. Pin mặt trời hấp phụ chất nhạy quang.
110. Bùi Hải Linh, Hoàng Yên, Đinh cao Thắng, Đỗ Xuân Đồng, Trần Quang Vinh, Trần kim Hoa, Đặng Tuyết Phương, Vũ Anh Tuấn, 2007. Nghiên cứu tổng hợp TiO_2 – nano ứng dụng trong phản ứng quang oxy hoá- khử thuốc nhuộm hoạt tính và Crom (VI). *Tuyển tập báo cáo Hội nghị khoa học Công nghệ môi trường – Nghiên cứu và ứng dụng*, Hà Nội, Tr. 227-231.

111. Hoàng Yến, Bùi Hải Linh, Đinh cao Thắng, Đỗ Xuân Đồng, Đỗ Mạnh Hùng, Trần Quang Vinh, Trần Kim Hoa, Đặng Tuyết Phương, Vũ Anh Tuấn, 2007. Nghiên cứu tổng hợp và hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 -nano trong phản ứng oxy hoá thuốc nhuộm hoạt tính và khử Cr(VI) về Cr(III) . *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Tập 45, số 3A:39-43.
112. Trần Mạnh Cường, Lã Xuân Thảo, Bùi Hải Linh, Đặng Tuyết Phương, Trần Thị Kim Hoa, Vũ Anh Tuấn, 2009. Nghiên cứu tổng hợp và hoạt tính xúc tác quang hóa của nano TiO_2 và nano TiO_2 doping sử dụng ánh sáng nhìn thấy (Study on synthesis and photocatalytic activity of nano TiO_2 and nano doped TiO_2 using visible light). *Tạp chí Hóa học*, T.47 (4A):679-683.
113. Trần Mạnh Cường, Lã Xuân Thảo, Bùi Hải Linh, Đặng Tuyết Phương, Trần Thị Kim Hoa, Vũ Anh Tuấn, 2009. Nghiên cứu phương pháp mới tổng hợp nano TiO_2 hoạt tính xúc tác quang hóa cao (Study on novel synthesis method of highly photocatalytic nano TiO_2). *Tạp chí Hóa học*, T.47 (4A):684-688.
114. Anh Tuan Vu, Quoc Tuan Nguyen, Thi Hai Linh Bui, Manh Cuong Tran,
Tuyet Phuong Dang, Thi Kim Hoa Tran, 2010. Synthesis and characterization of TiO_2 photocatalyst doped by transition metal ions (Fe^{3+} , Cr^{3+} and V^{5+}). *J. Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 1(1)015009, 10.1088/2043-6254/1/1/015009.
115. Nguyen Quoc Tuan, Bui Thi Hai linh, Hoang Yen, Dinh Cao Thang, Tran
Manh Cuong, Dang Tuyet Phuong, Tran Thi Kim Hoa, Hoang Vinh Thang, Nguyen Van Hoa, Vu Anh Tuan, 2008. Synthesis and characterization of TiO_2 photocatalyst modified with the transition metal ions (Fe^{3+} , Cr^{3+} and V^{5+}). *Proceedings of APCTP-ASEAN Workshop on*

- Advanced Materials Science and Nanotechnology*, Nhatrang, Vietnam, 1034-1039. ISBN 978-90-9023470.
116. Tuan A.Vu, Thuy T.T.Hoang, Canh D.Dao, Thao X.La, Kien D.Nguyen,Phuong T.Dang, Hoa T.K.Tran, 2011. Study on photocatalytic activityof TiO_2 and non-metal doped TiO_2 in Rhodamine B degradation undervisible light irradiation. *Proceedings of The 3rd International Workshop onNanotechnology and Application - IWNA 2011*, Vung Tau, Vietnam. p.322-325.
 117. Tuan Q. Nguyen, Hoang Yen, Linh H. Bui, Thang C. Dinh, Phuong T. Dang,Hoa T. K. Tran, Hoa V. Nguyen, and Tuan A. Vu, 2007. Study on photocatalytic properties of nano- TiO_2 prepared by sol-gel and hydrothermal method. *Proceedings of the first International Worrkshop onNanotechnology and Application, Vungtau, Vietnam*, NMP-90-P:471-475.
 118. Tran M. Cuong, Vu A.Tuan, Bui H. Linh, Dang T. Phuong, Tran T. K. Hoa,Nguyen D. Tuyen , Nguyen Q. Tuan, Hendrik Kosslick, 2010. Novel methodfor doping of nano TiO_2 photocatalysts by chemical vapor deposition.Studies in Surface Science and Catalysis, 175, 497-500. 10th InternationalSymposium “Scientific Bases for the Preparation of HeterogeneousCatalysts” E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. Jacobs, J. Martensand P. Ruiz (Editors), © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved. ISBN : 978-0-444-53601-3, ISSN : 0167 2991.
 119. Tran Manh Cuong, Vu Anh Tuan, Bui Hai Linh, Dang Tuyet Phuong, Tran Thi Kim Hoa, Nguyen Dinh Tuyen, Nguyen Quoc Tuan, 2009. Novel method for doping nano TiO_2 photocatalysts by chemical vapor deposition (CVD). *Proceeding of Second International Workshop on*

- Nanotechnology and Application – IWNA*, Vũng Tàu, November, 197-200.
120. Tran Manh Cuong, Vu Anh Tuan, Bui Hai Linh, Dang Tuyet Phuong, Tran Thi Kim Hoa, Nguyen Dinh Tuyen, Nguyen Quoc Tuan, 2009. Study on synthesis and photocatalytic activity of nano TiO_2 and doped TiO_2 , *Proceeding of Second International Workshop on Nanotechnology and Application – IWNA*, Vũng Tàu, 456-459.
 121. Vu Anh Tuan, Bui Thi Hai Linh, Hoang Yen, Dinh Cao Thang, Tran Manh Cuong, Dang Tuyet Phuong, Tran Thi Kim Hoa, Hoang Vinh Thang, Nguyen Van Hoa, Nguyen Quoc Tuan, 2008. Visible-light-driven TiO_2 photocatalyst synthesis and photocatalytic properties. *Proceedings of SPIE The International Society for Optical Engineering, International Symposium Smart Materials, Nano- and micro- Smart Systems, Smart Materials III*, RMIT University, Melbourne, Australia, 12-15, Vol. 7269, p. 726915-1, 726915-8. ISSN 0277-786X.
 122. Anh Tuan Vu, Quoc Tuan Nguyen, Thi Hai Linh Bui, Manh Cuong Tran, Tuyet Phuong Dang, Thi Kim Hoa Tran, 2010. Synthesis and characterization of TiO_2 photocatalyst doped by transition metal ions (Fe^{3+} , Cr^{3+} and V^{5+}). *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 1:015009.
 123. Thu Ha Thi Vu, Hang Thi Au, Lien Thi Tran, Tuyet Mai Thi Nguyen, Thanh Thuy Thi Tran, Minh Tu Pham, Manh Hung Do, Dinh Lam Nguyen, 2014. Synthesis of titanium dioxide nanotubes via one-step dynamic hydrothermal process. *Journal of Materials Science*, 49, Issue 16, pp 5617-5625.

124. Thái Thủy Tiên, Lê Văn Quyền, Âu Vạn Tuyên, Hà Hải Nhi, Nguyễn Hữu
Khánh Hưng, Huỳnh Thị Kiều Xuân, 2013. Nghiên cứu tổng hợp TiO_2
nanobằng phương pháp anod hóa ứng dụng trong quang xúc tác, *Tạp chí
Phát triển KH&CN*, 16, T2, 5-12.
125. TCVN 2097-1993, Sơn – Phương pháp cắt xác định độ bám dính của
màng.
126. Zainovia Lockman, Srimala Sreekantan, Syahriza Ismail, L.
SchmidtMende, J.L. MacManus-Driscoll, 2010. Influence of anodisation
voltage on the dimension of titania nanotubes. *Journal of Alloys and
Compounds*, 503:359–364.
127. Xianwu Zeng, Yong X. Gan, Evan Clark, Lusheng Su, 2011.
Amphiphilic
and photocatalytic behaviors of TiO_2 nanotube arrays on Ti prepared via
electrochemical oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 509:221–
227.
128. Andrew Haring, Amanda Morris, Michael Hu, 2012. Controlling
Morphological Parameters of Anodized Titania
Nanotubes for Optimized Solar Energy Applications. *Materials*, 5, 1890-
1909.
129. Hai-chao Liang, Xiang-zhong Li, 2009. Effects of structure of anodic
 TiO_2 nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of
2,3-dichlorophenol in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*
162, 1415-1422.
130. J. Nowotny, T. Bak, M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, 2007. Titanium
dioxide for solar-hydrogen II. Defect chemistry. *International Journal of
Hydrogen Energy*, 32:2630 – 2643.

131. Maggie Paulose, Gopal K. Mor, Oommen K. Varghese, Karthik Shankar, Craig A. Grimes, 2006. Visible light photoelectrochemical and water photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 178:8–15.
132. Jun Wang, Lei Zhao, Victor S.-Y. Lin, Zhiquan Lin, 2009. Formation of various TiO₂ nanostructures from electrochemically anodized titanium. *J. Mater. Chem.*, 19:3682–3687.
133. J.G. Yu, H.G. Yu, B. Cheng, X.J. Zhao, J.C. Yu, W.K. Ho, 2003. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition, *J. Phys. Chem. B*, 107 (50):13871–13879.
134. Lan Ching Sim, Kah Hon Leong, Pichiah Saravanana, Shaliza Ibrahim, 2015. Rapid thermal reduced graphene oxide/Pt–TiO₂ nanotube arrays for enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Surface Science*. (358): 122–129.
135. Q.Y. Li, L.L. Zong, C. Li, Y.H. Cao, X.D. Wang, J.J. Yang, 2014. Photocatalytic reduction of CO₂ to methane on Pt/TiO₂ nanosheet porous film, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2014:6 pages.
136. W.N. Wang, W.J. An, B. Ramalingam, S. Mukherjee, D.M. Niedzwiedzki, S. Gangopadhyay, P. Biswas, 2012. Size and structure matter: enhanced CO₂ photoreduction efficiency by size-resolved ultrafine Pt nanoparticles on TiO₂ single crystals, *J. Am. Chem. Soc.* (134): 11276–11281.
137. Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang, W. Sun, Y. Chen, 2008. Organic photovoltaic devices based on a novel acceptor material: graphene, *Adv. Mater.* (20): 3924–3930.

138. David R. Baker and Prashant V. Kamat, 2009. Photosensitization of TiO_2 Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures, *Adv. Funct. Mater.* (19): 805–811.