

A – GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

Ngày nay, nền kinh tế dựa vào năng lượng tái tạo hydro đang trở thành một xu thế phát triển mới trên thế giới và đang được nhiều nước gọi là nền kinh tế hydro. Chất mang năng lượng hydro là một dạng năng lượng tái tạo đặc biệt, là năng lượng tái tạo dễ cất giữ và sử dụng hợp lý mọi nguồn năng lượng tái tạo khác trong thiên nhiên.

Tuy nhiên, chuyển hóa năng lượng mặt trời sang chất mang năng lượng hydro thông qua quá trình phân rã nước, ngoài năng lượng mặt trời và nước, cần phải có chất xúc tác quang có cấu trúc nano trên cơ sở TiO_2 . TiO_2 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,...

Nhiều công trình nghiên cứu đã được công bố, việc sử dụng ống nano TiO_2 sắp xếp với độ trật tự cao cũng cho kết quả phân rã nước dưới bức xạ UV rất hiệu quả (từ 6,8 đến 12,25 %) nhờ vào các đặc tính quý báu của cấu trúc nano ống. Đồng thời, việc biến tính TiO_2 bằng cách “cấy” riêng rẽ hoặc đồng thời các ion kim loại chuyển tiếp, các á kim để mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng ra miền khả kiến. Trong đó, phương pháp cấy đồng thời anion á kim và ion kim loại cho hiệu quả rõ rệt. Đặc biệt, trong nhiều nghiên cứu cho thấy, khi cấy CdS vào TiO_2 , thu được vật liệu điện cực TiO_2 biến tính cho hiệu suất chuyển hóa quang năng cao do năng lượng vùng cấm giảm, giảm khả năng tái tổ hợp của các điện tử và lỗ trống quang sinh đồng thời mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng sang vùng ánh sáng nhìn thấy trong quá trình quang điện phân.

2. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu

Chế tạo được điện cực phủ quang xúc tác có cấu trúc nano, có khả năng hấp thụ ánh sáng trong miền khả kiến để ứng dụng trong quá trình quang điện phân nước thành nhiên liệu sạch hydro.

Để đạt được mục tiêu này, các nội dung nghiên cứu chính của luận án bao gồm:

- Nghiên cứu tổng hợp ống nano TiO_2 (TNTs) bằng các phương pháp hóa học (thủy nhiệt trong kiềm) và phương pháp anot hóa lá Ti kim loại (TNTA);

- 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 bột TNTs nhằm lựa chọn được tác nhân thích hợp;
- Nghiên cứu các phương pháp chế tạo điện cực photoanot FTO phủ xúc tác trên cơ sở TNTs bằng phương pháp nhúng và phủ quay, đồng thời đánh giá hiệu quả của các phương pháp phủ được khảo sát;
- Nghiên cứu chế tạo 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;
- Đánh giá hoạt tính quang xúc tác của điện cực trong phản ứng quang điện phân nước sinh hydro.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Luận án đã nghiên cứu tổng hợp và biến tính được các xúc tác trên cơ sở ống nano TiO_2 bằng các phương pháp khác nhau, trong đó nổi bật là chế tạo được xúc tác CdS/TNTA-20 (TNTA được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa và biến tính với CdS sau 20 vòng tẩm). Xúc tác này có hoạt tính cao trong phản ứng quang điện phân nước sinh hydro.

4. Những đóng góp mới của luận án

- 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 glycerin có chứa 0,5% NH_4F , 5% H_2O , nhiệt độ thường, điện áp 40V trong 8 giờ, nhiệt độ xử lý mẫu là 450°C dưới dòng Argon trong 3 giờ. TNTA thu được có cấu trúc mảng ống đồng đều, chiều dài ống khoảng 3 μm , đường kính ống khoảng 130 nm; với thành phần pha là anata;
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.

5. Cấu trúc của luận án

Luận án dài 98 trang (không kể tài liệu tham khảo) được chia thành các phần như sau: mở đầu 3 trang; chương 1 tổng quan 30 trang; chương 2 thực nghiệm 14 trang; chương 3 kết quả và thảo luận 49 trang; kết luận 2 trang, kiến nghị và đề xuất 1 trang. Có 6 bảng, 66 hình vẽ và đồ thị, 138 tài liệu tham khảo.

B – NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

Chương này trình bày tổng quan về quá trình quang điện phân nước, xúc tác quang hóa trên cơ sở ống nano TiO₂. Các phương pháp tổng hợp ống nano TiO₂, các phương pháp biến tính, các phương pháp chế tạo điện cực ứng dụng trong quang phân hủy hợp chất hữu cơ cũng như quang điện phân nước sinh hydro.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

Thực nghiệm được tiến hành tại PTNTĐ Công nghệ lọc, hóa dầu – Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam và Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng.

2.1. Tổng hợp xúc tác

- **Tổng hợp TNTs:** TNTs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kiềm, TNTA được tổng hợp bằng phương pháp anot hóa lá Ti trong dung dịch glycerin chứa florua.
- **Biến tính bột TNTs với kim loại và oxi kim loại:** TNTs được biến tính với 1%kl các kim loại và oxit kim loại bằng (Fe, Cu, ...) bằng phương pháp tẩm ướt.
- **Biến tính bột TNTs với phi kim:** TNTs được biến tính với C từ tiền chất là GO, biến tính với N từ urê bằng cách thủy nhiệt trực tiếp trong kiềm, rửa, lọc, sấy, nung thu được sản phẩm.

- **Biến tính bột TNTs với hỗn hợp:** TNTs biến tính với CdS bằng phương pháp tâm, biến tính với Pt/rGO bằng phương pháp thủy nhiệt, sấy, nung thu được sản phẩm.
- **Biến tính TNTA:** TNTA được biến tính với CdS bằng phương pháp ngâm tẩm liên tục nhiều lần, sấy, nung thu được sản phẩm xúc tác.

2.2. Chế tạo điện cực

Chế tạo chất dán trên cơ sở sol TiO_2 . Chế tạo điện cực FTO phủ xúc tác bột TNTs bằng phương pháp nhúng và phủ quay. Chế tạo điện cực TNTA trên nền Ti bằng phương pháp anot hóa.

2.3. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Đánh giá hoạt tính quang xúc tác trong phản ứng quang phân hủy metylen xanh (MB) và quang điện phân nước tại PTNTĐ Công nghệ lọc, hóa dầu.

2.5. Các phương pháp đặc trưng hóa lý

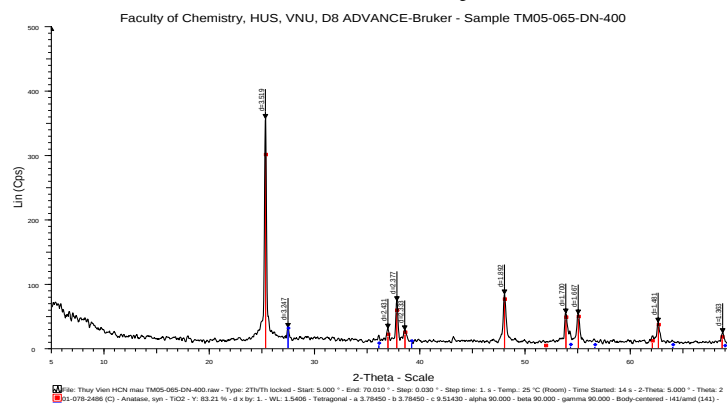
Các mẫu xúc tác được đặc trưng tính chất bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như: phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kính hiển vi điện tử quét và tán sắc năng lượng tia X (SEM-EDX), kính hiển vi điện tử quét có độ phân giải cao (FE-SEM), phổ hấp thụ quang (UV-Vis), Phổ phát quang (PL).

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và đặc trưng ống nano TiO_2 (TNTs)

3.1.1. Tổng hợp bằng phương pháp hóa học

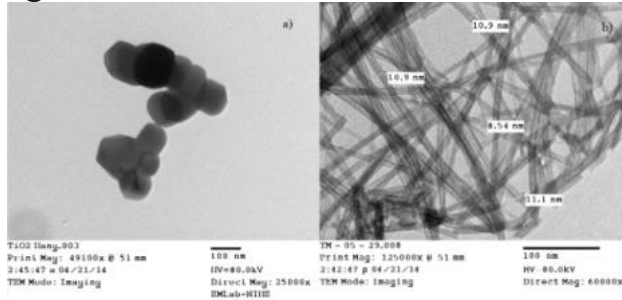
Kết quả phân tích thành phần pha bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và cấu trúc tế vi bằng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu TNTs được trình bày trên hình 3.1 và hình 3.2.



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

Kết quả trên hình 3.1 cho thấy, giản đồ pha của mẫu TNTs sau khi xử lý nhiệt ở 400°C chỉ xuất hiện các pic đặc trưng của pha anata.

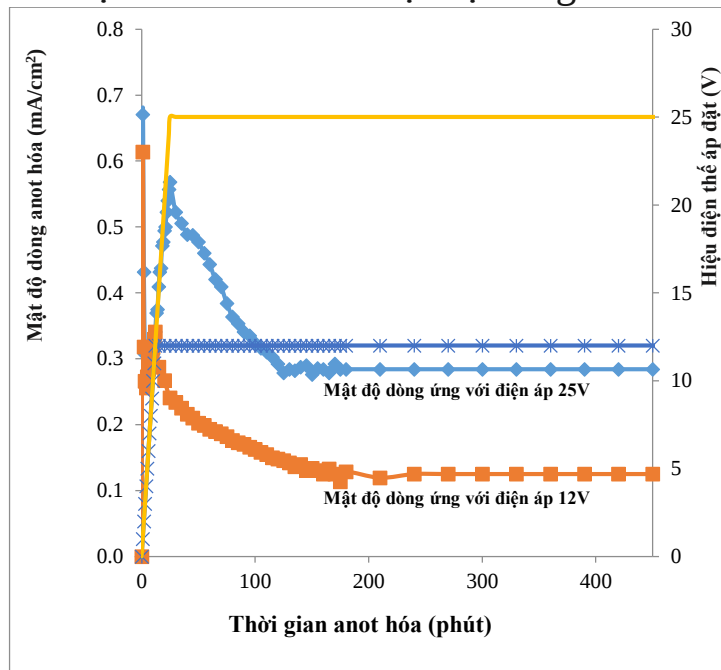
Kết quả trên hình 3.2 cho thấy, nguyên liệu bột TiO_2 thương mại (TiO_2 TM) đã chuyển hóa hoàn toàn thành ống nano TiO_2 có kích thước đường ống khoảng từ 8-11 nm.



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

3.1.2. Tổng hợp bằng phương pháp điện hóa

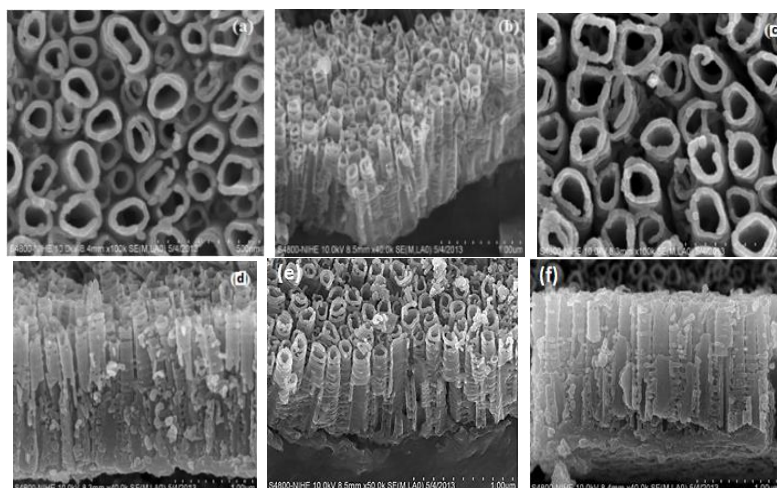
3.1.2.1. Khảo sát sự biến thiên của mật độ dòng



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

Kết quả khảo sát sự thay đổi của mật độ dòng điện theo điện áp và thời gian trong hình 3.3 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. 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.

3.1.2.2. Ảnh hưởng của thời gian



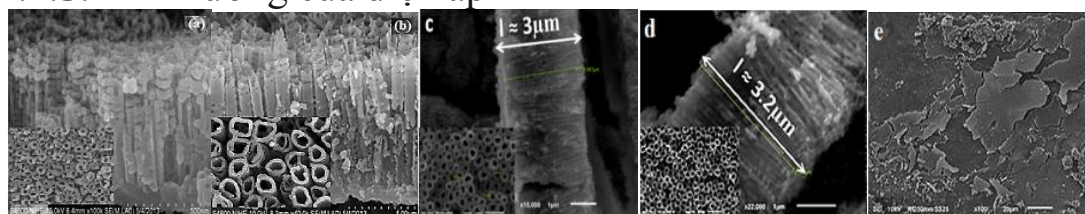
Hình 3.4: Ảnh SEM của mẫu TNTs-5-25 (a, b); TNTA-8-25 (c, d); TNTA-12-25 (e); TNTA-16-25 (f)

Kết quả thu được trên ảnh SEM cho thấy, chiều dài ống tăng từ 0,8 μm đến 1,18 μm và đường kính ống cũng tăng từ 70 nm đến khoảng 100 nm tương ứng với thời gian tăng từ 5 giờ lên 8 giờ (bảng 3.1). Khi tiếp tục tăng thời gian anot hóa (12, 16 giờ), chiều dài ống cũng như đường kính ống tăng lên không đáng kể. 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: Kích thước ống nano TiO_2 theo thời gian anot hóa

ST T	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



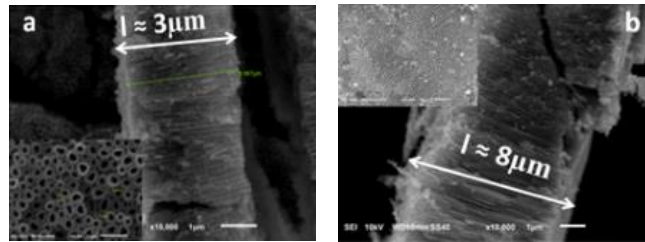
Hình 3.5: Ảnh SEM của mẫu ở 12V (a), 25V (b), 40V (c), 50V (d), 60V (e)

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 50V, chiều dài và đường kính ống tăng, nhưng không nhiều (3,2 μm và 140 nm). Tiếp tục tăng điện áp lên 60V,

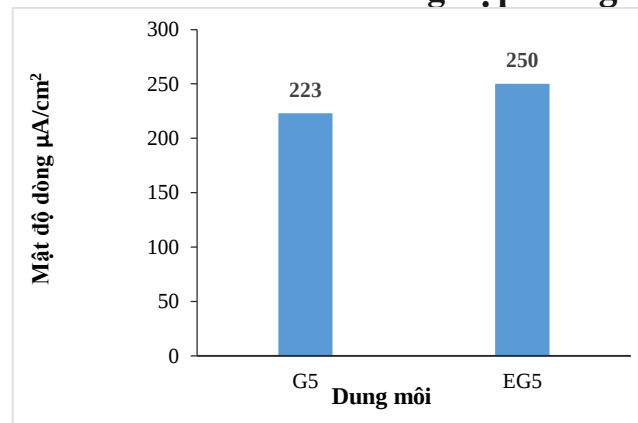
không phát hiện thấy sự xuất hiện của cấu trúc ống. Như vậy, điện áp anot hóa ở 40V là thích hợp và điện áp này được sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.2.4. Ảnh hưởng của dung môi

Tại giá trị điện thế 40V, màng ống tạo thành trong dung môi etylen glycol (EG5) có chiều dài lớn hơn gấp khoảng 3 lần so với chiều dài ống trong dung môi glycerol (G5). Tuy nhiên, đường kính ống thu được trong dung môi glycerol lớn hơn (120-140nm) so với trong dung môi EG (80-90nm).



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

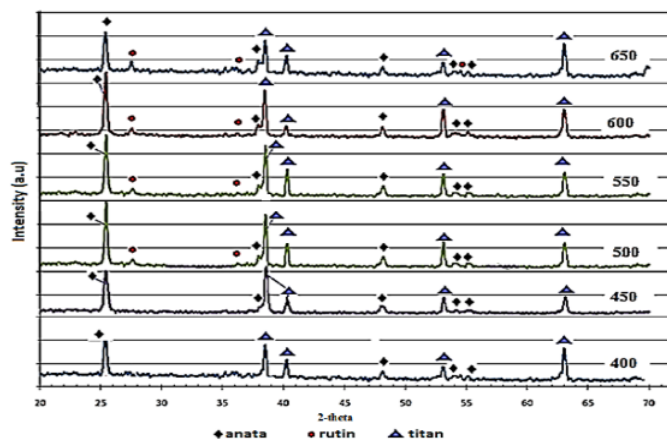


Hình 3.8: Mật độ dòng quang của các mẫu TNTA tổng hợp ở các dung môi khác nhau

Kết quả đánh giá hoạt tính quang điện phân bằng việc xác định mật độ dòng của hai mẫu cho thấy, các mẫu TNT-8-40-EG5 và TNT-8-40-G5 cho hiệu quả quang điện phân tương đương nhau ($250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ và $223 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Như vậy, dung môi glycerin thích hợp cho quá trình anot hóa.

3.1.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Kết quả trên hình 3.9 cho thấy, ở nhiệt độ nung thấp (400°C , 450°C) chỉ xuất các pic đặc trưng cho pha anatase. Tăng nhiệt độ nung cao hơn (500°C , 550°C , 600°C và 650°C), nhận thấy sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho pha rutin.



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

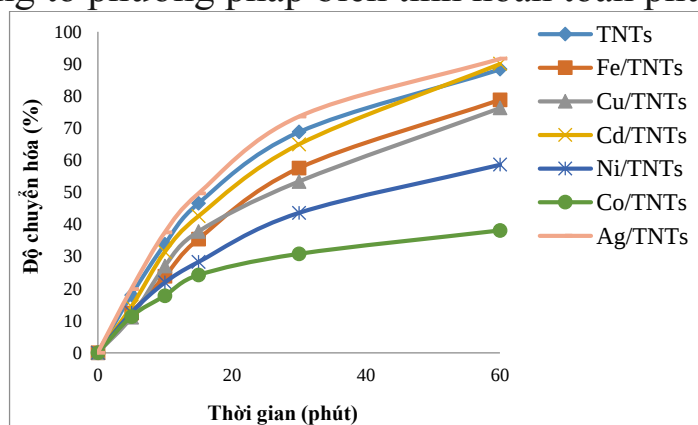
Tỉ lệ pha anatase/rutile giảm khi nhiệt độ tăng từ 550-600°C chứng tỏ rằng một phần của pha anatase đã bị chuyển pha thành rutile khi tăng nhiệt độ. Như vậy, nhiệt độ nung 450 là nhiệt độ thích hợp.

3.2. Nghiên cứu biến tính ống nano TiO_2 và đánh giá sơ bộ hoạt tính quang xúc tác

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

Kết quả xác định thành phần nguyên tố 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.



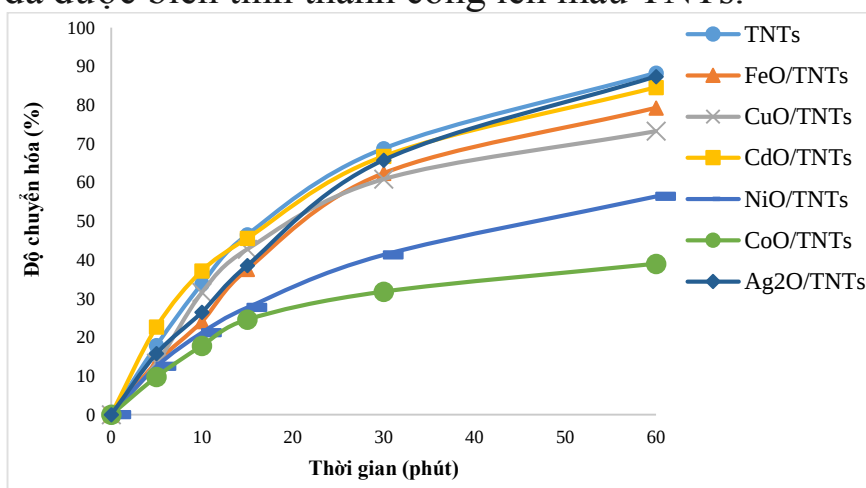
Hình 3.11: Độ chuyển hóa MB của TNTs biến tính bằng kim loại

Kết quả đánh giá hoạt tính quang xúc tác của bột TNTs biến tính với các ion kim loại trên hình 3.11 cho thấy, sau 60 phút phản ứng, độ chuyển hóa MB của TNTs khá cao, đạt 88%. Độ chuyển hóa của các mẫu biến tính tăng dần theo thứ tự 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%. So với TNTs, độ chuyển hóa của các xúc tác biến tính với kim loại không được cải thiện nhiều.

3.2.2. Biến tính bằng oxit kim loại

Kết quả xác định thành phần nguyên tố bằng phương pháp EDX 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.

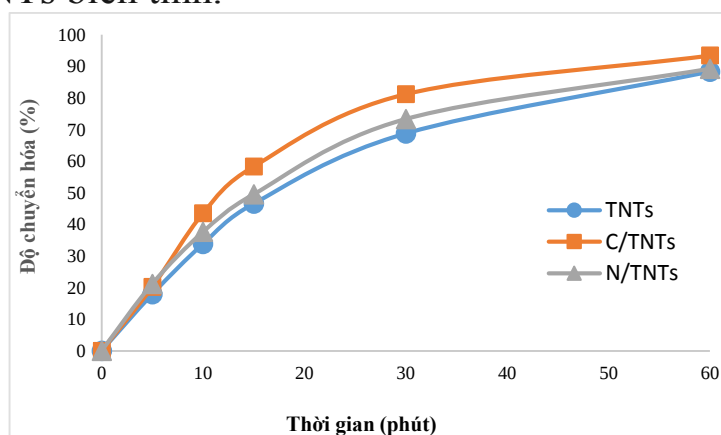


Hình 3.13: Độ chuyển hóa MB của TNTs biến tính bằng oxit kim loại

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 trên hình 3.13 cho thấy, 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.

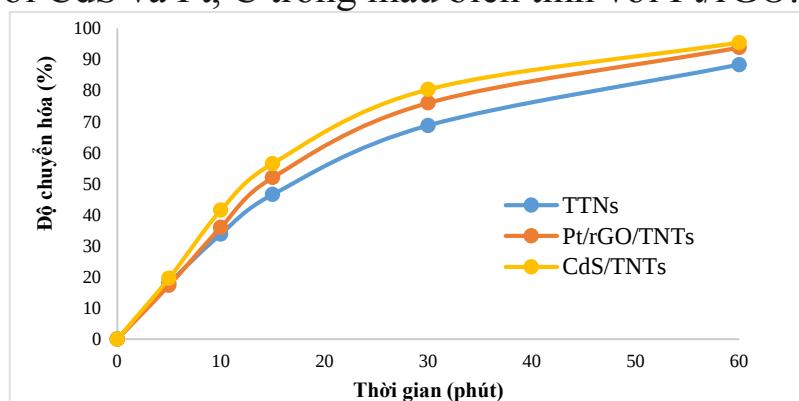


Hình 3.15: Độ chuyển hóa MB của TNTs biến tính bằng phi kim

Kết quả trên hình 3.15 cho thấy, độ chuyển hóa của 2 mẫu cấy phi kim N, C đều có hoạt tính quang hóa tương đối tốt trong phản ứng quang phân hủy MB. Tuy nhiên sự chênh lệch độ chuyển hóa giữa chúng là không nhiều. Như vậy, việc cấy phi kim cũng không cải thiện nhiều hoạt tính quang hóa của TNTs.

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

Kết quả xác định thành phần nguyên tố bằng phương pháp EDX 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.

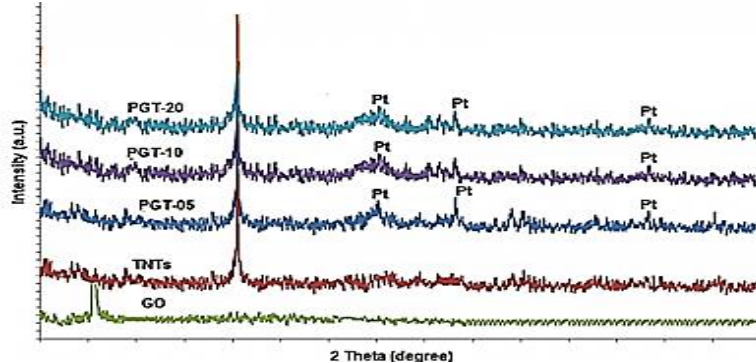


Hình 3.16: Độ chuyển hóa MB của TNTs biến tính bằng hỗn hợp

Kết quả trên hình 3.17 cho thấy, độ chuyển hóa MB của các xúc tác Pt/rGO/TNTs, CdS/TNTs là tương đương nhau tương ứng với các giá trị 93,8% và 95,4%, cao hơn so với độ chuyển hóa của xúc tác TNTs không biến tính.

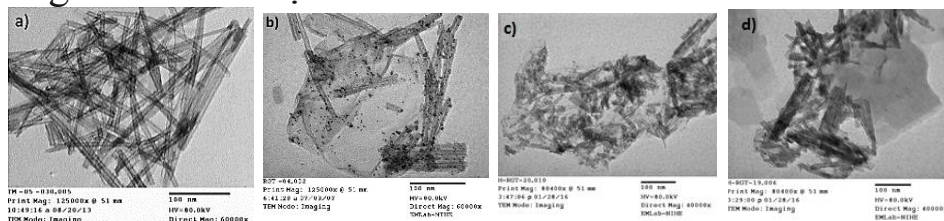
Từ kết quả nghiên cứu trên cho thấy, bột TNTs biến tính với CdS và Pt/rGO cho hiệu quả quang hóa tốt hơn cả. Do đó, các xúc tác Pt/rGO, CdS được nghiên cứu, đặc trưng một cách chi tiết, hệ thống.

3.3. Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất của tổ hợp xúc tác Pt/rGO/TNTs



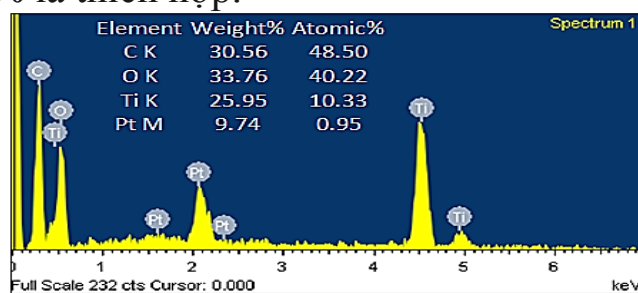
Hình 3.18: Giản đồ XRD của các mẫu với thành phần rGO khác nhau

Kết phân tích thành phần pha của các mẫu xúc tác Pt/rGO/TNTs trên hình 3.18 cho thấy, các mẫu sau khi biến tính đều có các pic đặc trưng cho pha anata, xuất hiện các pic đặc trưng cho sự có mặt của Pt 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.

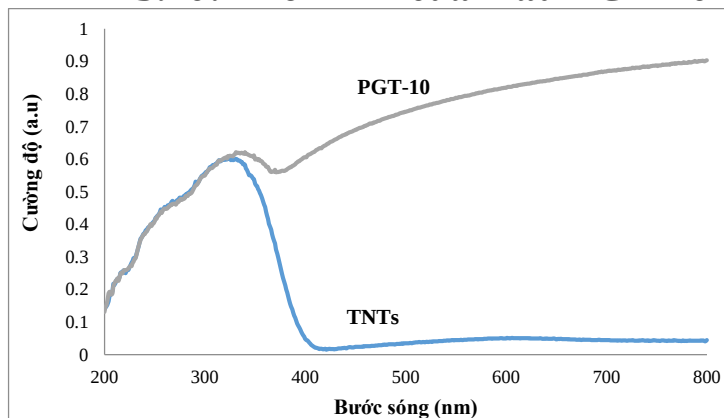


Hình 3.19: Ảnh TEM của các mẫu: a) TNTs, b) PGT-10, c) PGT-05, d) PGT-20

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. Như vậy, hàm lượng GO ở 10% là thích hợp.



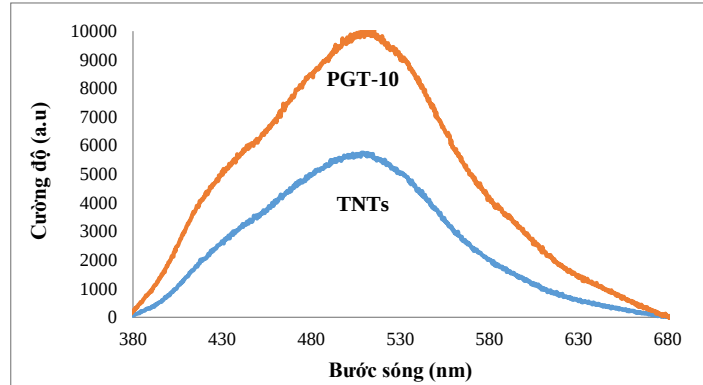
Hình 3.20: Phổ EDX của mẫu PGT-10



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

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố 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%.

Kết quả trên hình 3.21 cho thấy, 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.



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

Kết quả trên hình 3.22 cho thấy, mẫu PGT-10 có cường độ phát sáng thấp hơn chứng tỏ rằng, việc biến tính đồng thời Pt và rGO đã làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy.

Từ các kết quả nghiên cứu thông qua các phương pháp đặc trưng hiện đại 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 ban đầu.

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

3.3.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần sol

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 rỗ, nứt, màng bị bong tróc

Kết quả trên bảng 3.3 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 thành phần phù hợp và 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

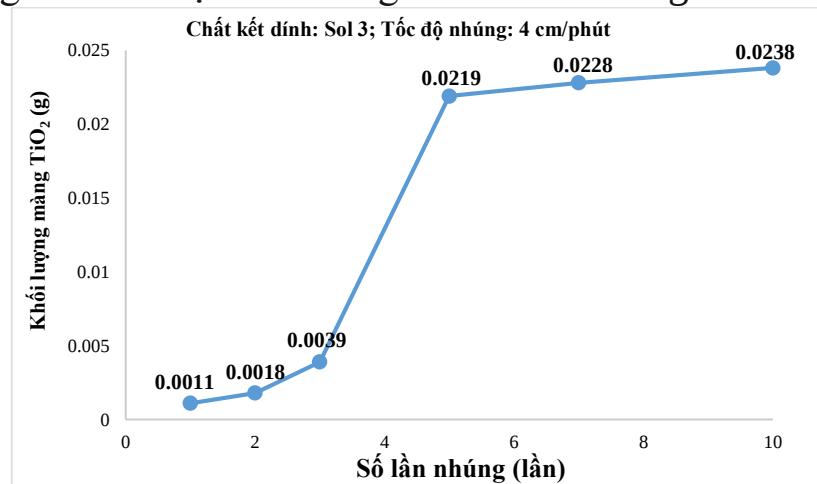
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ nhúng đến sự tạo thành lớp màng xúc tác trên bề mặt điện cực FTO sử dụng hỗn hợp sol 3 cho thấy,

tốc độ nhúng 4 cm/phút là phù hợp và giá trị này được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

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

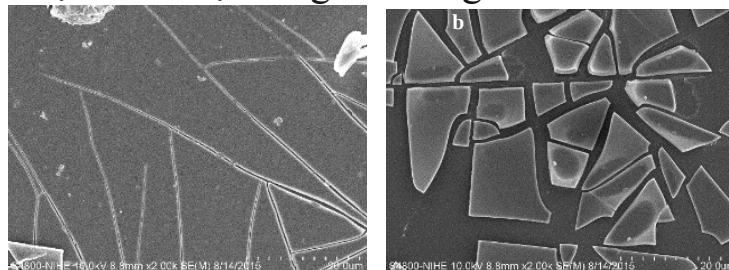
STT	Tốc độ nhúng (cm/phút)	Nhận xét
1	1	Bề mặt điện cực mịn, lớp màng tương đối mỏng
2	2	
3	4	Bề mặt mịn, lớp màng có độ bám dính tốt
4	6	Bề mặt tương đối mịn, có dấu hiệu bị rạn, nứt, lớp màng bị bong sau khi ngâm nước
5	8	Bề mặt bị nứt, màng bị bong tróc sau khi xử lý nhiệt

3.4.1.3. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của số lần nhúng



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.



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

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.

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

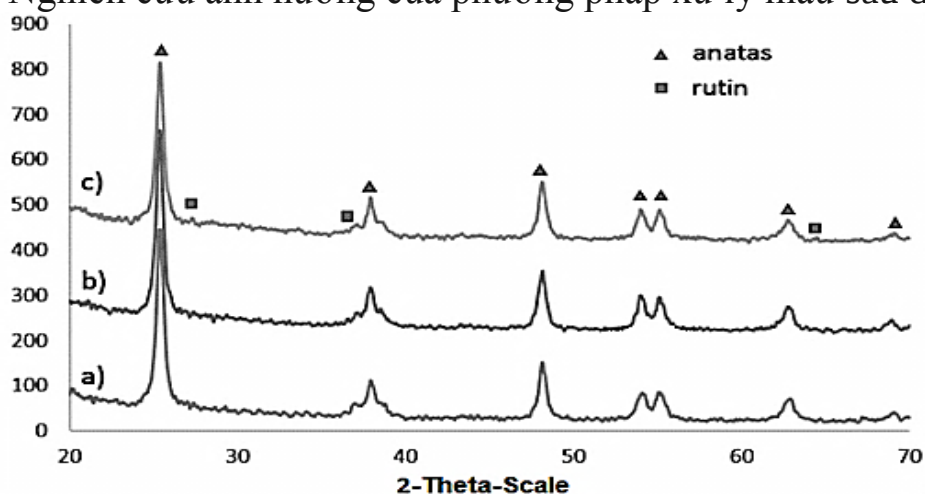
3.4.2.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần sol

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] trong bảng 3.5 cho thấy, trong số các mẫu sử dụng dung môi etanol chỉ có mẫu sol 3 là có tỷ lệ thành phần phù hợp, tạo được lớp màng trong suốt, bám dính tốt trên bề mặt điện cực FTO.

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

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



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

Kết quả phân tích thành phần pha trên giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu điện cực phủ xúc tác Pt/rGO/TNTs được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau cho thấy, ở nhiệt độ 350°C, 450°C, chỉ xuất hiện các pic đặc trưng cho pha anata. Tăng nhiệt độ lên 550°C, bắt đầu có sự xuất hiện sự chuyển pha từ anata sang rutin. Như vậy, nhiệt độ xử lý ở 450°C là thích hợp.

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

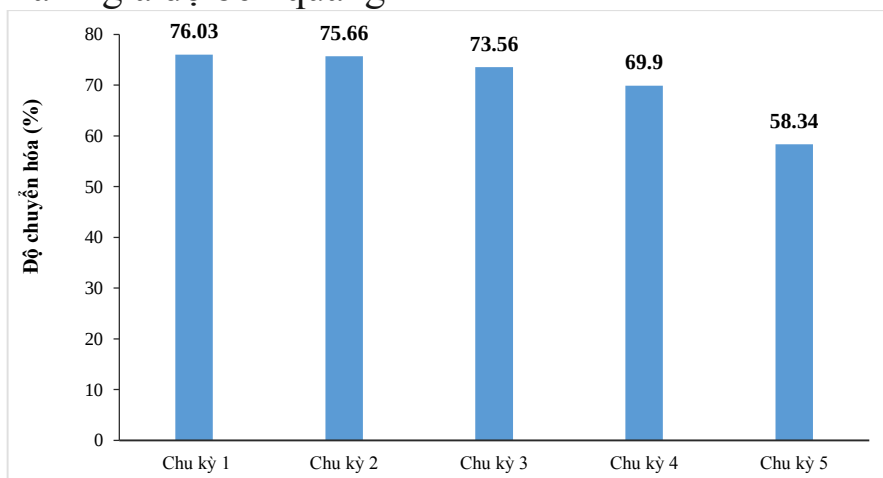
3.4.3.1. Đánh giá độ bền liên kết

Kết quả 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 tương ứng 0,1667% khối lượng lớp phủ, 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 TiO₂ ít nhiều bị rửa trôi vào môi trường điện phân.

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

3.4.3.2. Đánh giá độ bền quang



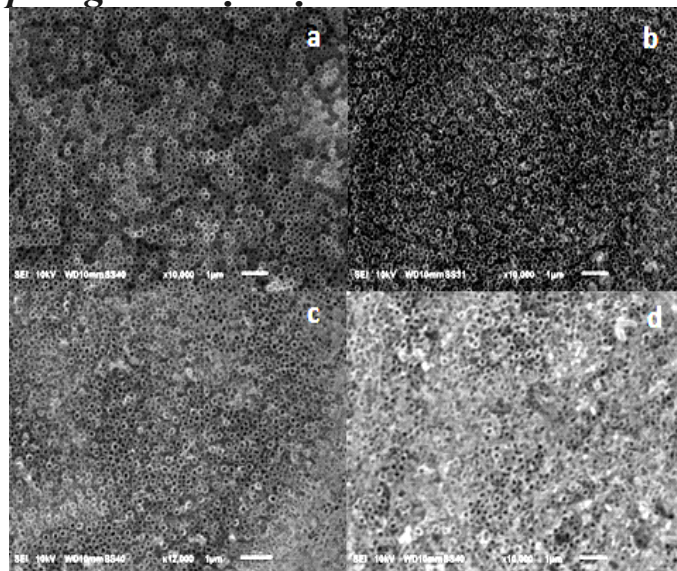
Hình 3.33: Độ bền hoạt tính của điện cực phủ xúc tác Pt/rGO/TNTs

Kết quả trên hình 3.33 cho thấy, độ chuyển hóa MB giảm không đáng kể sau hai chu kỳ phản ứng đầu. 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.

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.

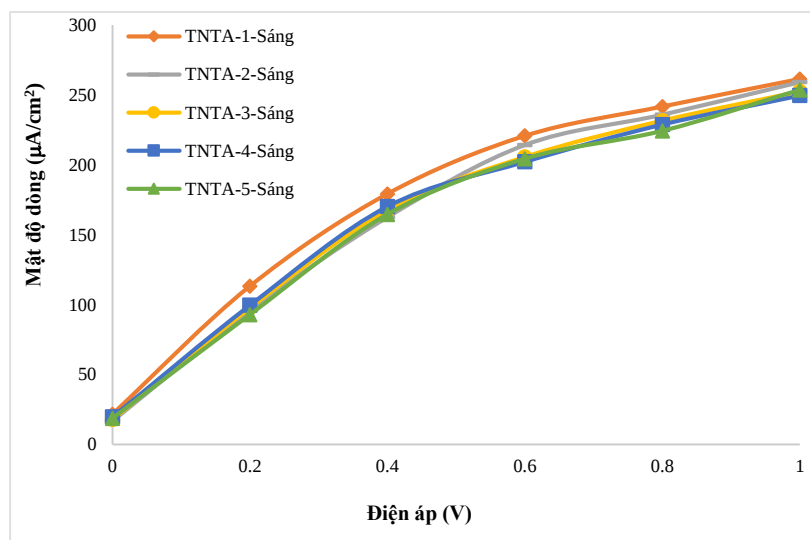
3.5. Nghiên cứu đặc trưng và đánh giá hoạt tính quang xúc tác của điện cực biến tính trên nền Ti kim loại

3.5.1. Độ bền quang của điện cực TNTA



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;

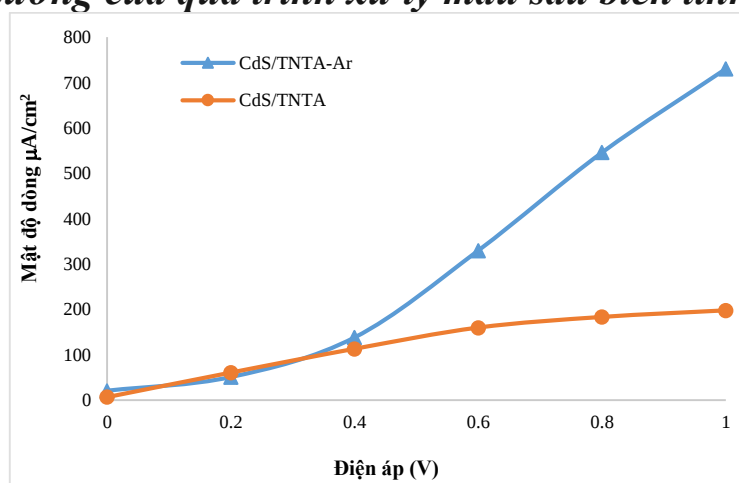
Kết quả đặc trưng cấu trúc tế vi của bề mặt điện cực cho thấy, bề mặt điện cực không bị thay đổi sau 10 ngày ngâm trong dung dịch điện phân. Điều này chứng tỏ lớp phủ có độ kết dính cao với bề mặt điện cực đế Ti kim loại.



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

Kết quả cho thấy, giá trị mật độ dòng thu được tại 1 V của điện cực TNTA qua 5 lần đo không có sự chênh lệch lớn, chứng tỏ điện cực có độ bền cao.

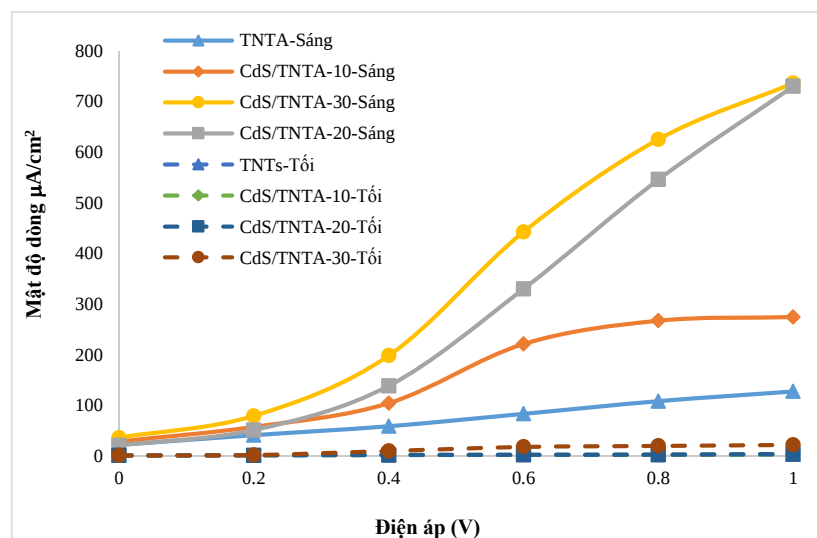
3.5.2. Ảnh hưởng của quá trình xử lý mẫu sau biến tính



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 1 V, các mẫu 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 ($197,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

3.5.3. Ảnh hưởng của số vòng tẩm

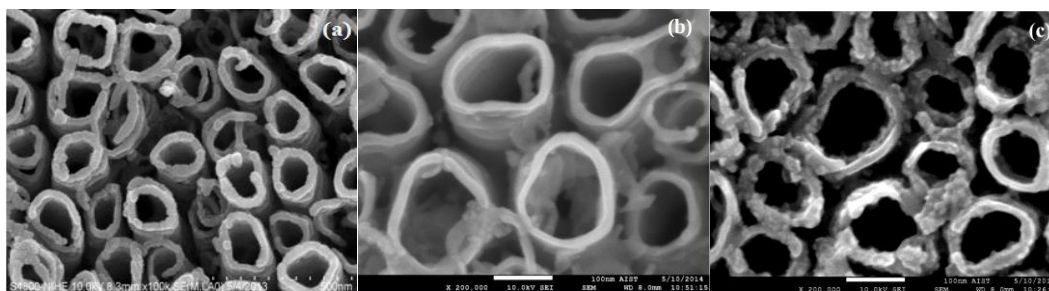


Hình 3.37: Mật độ dòng quang các mẫu theo số vòng ngâm tẩm

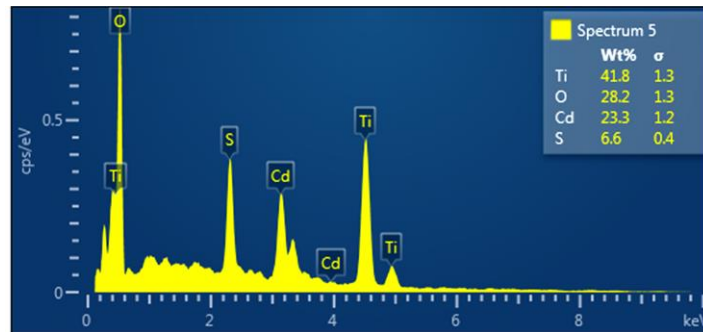
Kết quả đo mật độ dòng quang trên hình 3.37 cho thấy, các mẫu có hoạt tính quang hóa tốt, trong điều kiện chiếu sáng. Tăng dần điện áp, mật độ dòng quang tăng mạnh. Tuy nhiên, mật độ dòng quang của mẫu được biến tính với CdS, sau 30 vòng ngâm tẩm, tăng không nhiều (tại 1V). Theo tiêu chí đánh giá qua tỉ lệ dòng sáng/dòng tối, mẫu xúc tác CdS/TNTA-30 có tỷ lệ này nhỏ nhất. Như vậy, 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

Kết quả trên ảnh SEM cho thấy, mẫu biến tính với CdS xuất hiện kết tủa với các hình thái khác nhau trên bề mặt, trên miệng ống và bên trong thành ống. Sau khi nung, quá trình kết tinh xảy ra tạo thành các hạt CdS có kích thước nano.

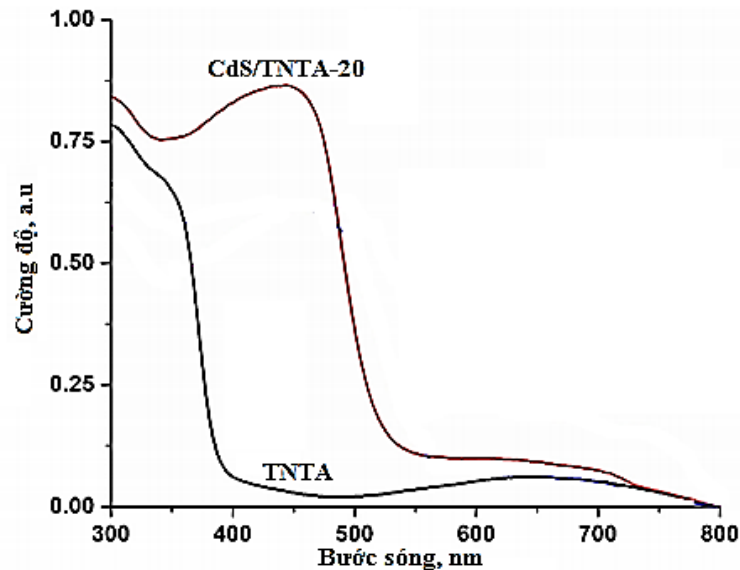


Hình 3.40: Ảnh FESEM của các mẫu (a) TNTA; (b) CdS/TNTA-20 sau nung (c)

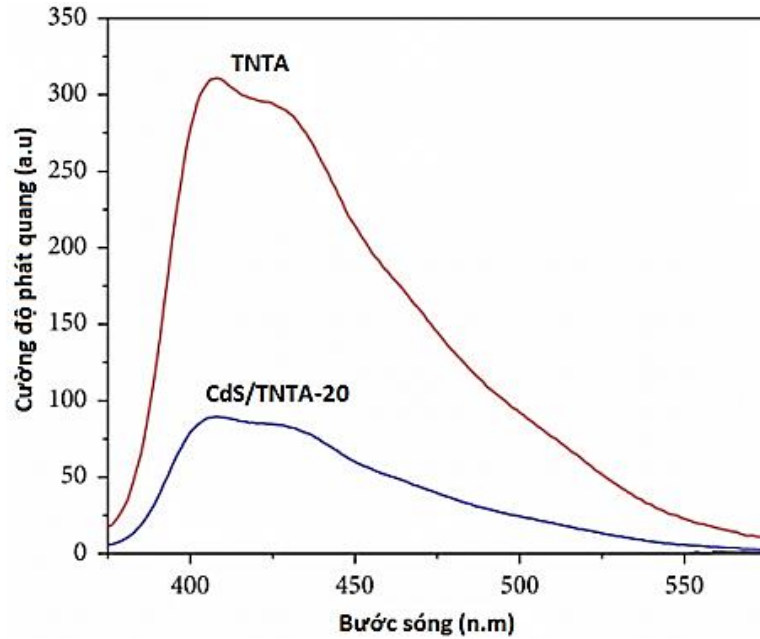


Hình 3.41: Phổ EDX của mẫu điện cực CdS/TNTA-20

Kết quả phân tích thành phần khối lượng của titan, oxy, cadimi và lưu huỳnh trên mẫu điện cực CdS/TNTA-20 theo phương pháp EDX tương ứng 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: Phổ UV-Vis của mẫu điện cực



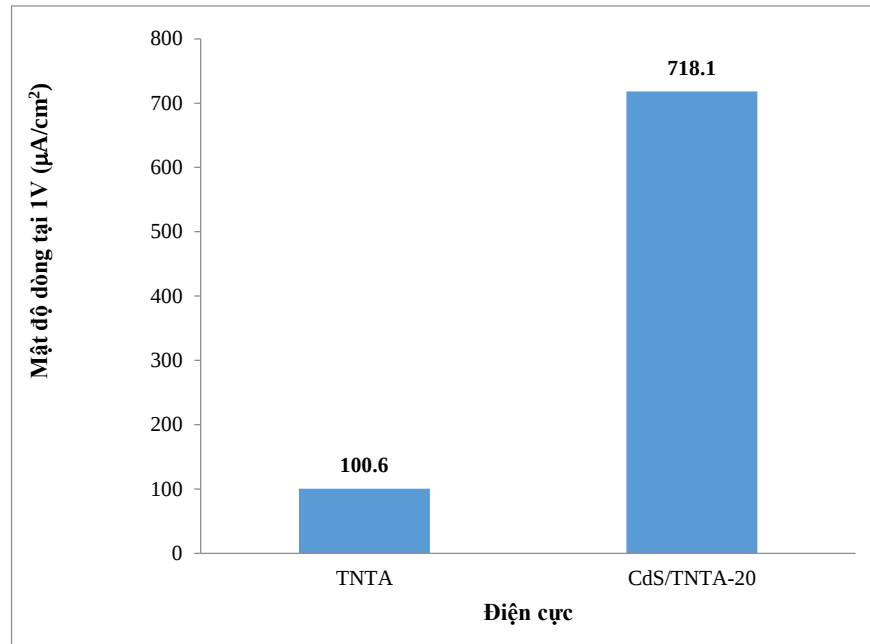
Hình 3.43: Phổ PL của mẫu điện cực

Kết quả trên hình 3.42 cho thấy, vùng hấp thụ quang của CdS/TNTA-20 được mở rộng sang vùng ánh sáng nhìn thấy với góc hấp thụ khoảng 540 nm và pic hấp thụ khoảng 420 nm.

Kết quả trên hình 3.43 cho thấy, 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.

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

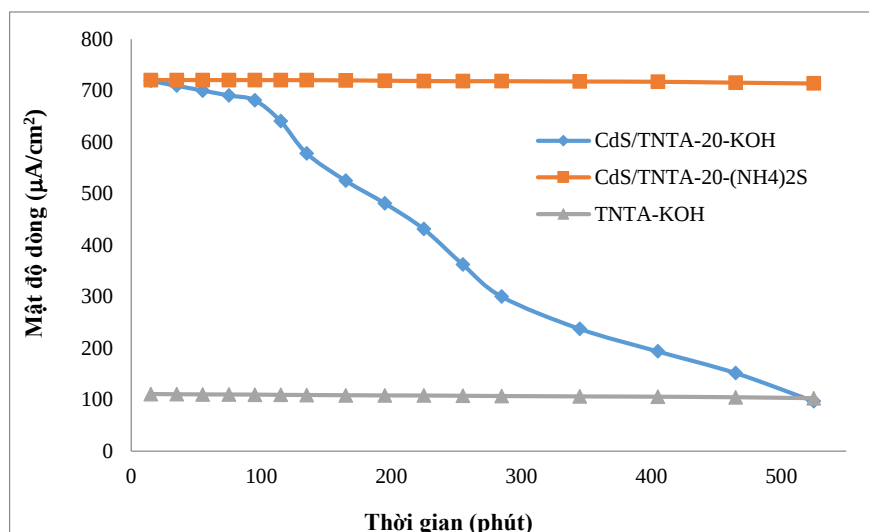
Kết quả trên hình 3.45 cho thấy, tại điện thế áp đặt 1V, giá trị mật độ dòng của điện cực biến tính CdS/TNTA-20 thu được cao hơn hẳn so với giá trị mật độ dòng của điện cực không biến tính TNTA. Điều đó cũng chứng minh rằng, CdS đã cải thiện rõ rệt hiệu quả quang xúc tác của điện cực TNTA dưới điều kiện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



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

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

Kết quả trên hình 3.46 cho thấy, giá trị mật độ dòng quang điện phân nước tại 1V của điện cực CdS/TNTA-20 trong dung dịch KOH giảm dần theo thời gian đến giá trị tương đương so với giá trị 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%.



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

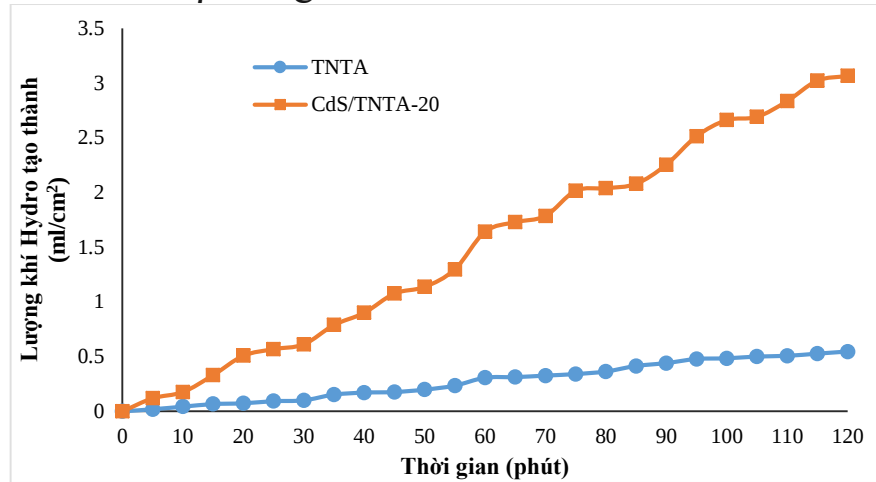
Cấu trúc CdS/TNTA cho phép phân tách tốt các điện tử và lỗ trống dương quang hóa và như vậy sẽ hạn chế sự tái tổ hợp của chúng, làm tăng đáng kể hiệu quả chuyển hóa quang năng của loại vật liệu này. Đồng thời, việc sử dụng dung dịch điện ly chứa ion S^{2-} thay cho KOH sẽ bảo đảm tính ổn định cao của 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. 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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 1M, 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.

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, 30,3 μ mol/giờ/cm², 1,53 μ mol/giờ/cm².



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

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được ống nano TiO₂ (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% NH₄F với 5% H₂O, 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 μ m, 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 TiO₂ (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 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 $1,5 \text{ ml/giờ/cm}^2$, 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.