

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

Nguyễn Long Tuyên

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA MỘT SỐ
MÀNG MỎNG ĐA LỚP DỰA TRÊN NỀN GRAPHENE

Chuyên ngành: **Vật lí chất rắn**

Mã số: **9440130.02**

DỰ THẢO TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

Hà Nội – 2023

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Khoa học Tự
Nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS. Phạm Quốc Triệu

TS. Nguyễn Ngọc Đĩnh

Phản biện:

.....

Phản biện:

.....

Phản biện:

.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia
chấm luận án tiến sĩ họp tại

.....

vào hồi giờ ngày tháng năm 20...

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam

- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. Lí do chọn đề tài

Vật liệu graphene đã thu hút được sự chú ý trong nhiều lĩnh vực khác nhau vì diện tích bề mặt lớn, độ bền cao, khả năng truyền ánh sáng tốt, tính trơ hóa học, tính linh hoạt và tính dẫn điện tuyệt vời.

Các ô xít kim loại khác như là ô xít sắt (Fe_2O_3) và ô xít mangan (MnO_2) có độ rộng vùng cấm thấp, do đó vùng phổ hấp thụ gồm cả ở vùng ánh sáng nhìn thấy, rất phù hợp với các ứng dụng quang xúc tác. Tuy nhiên, một số nguyên nhân dẫn đến chúng không được ứng dụng nhiều trong các ứng dụng thực tế. Để giải quyết vấn đề này, các hạt nano ô xít sắt hoặc ô xít mangan thường được kết hợp với các vật liệu có tính dẫn điện tốt như graphene. Một hướng nghiên cứu khác là sử dụng các tiếp xúc dị thể trên các vật liệu đa thành phần.

Có nhiều phương pháp khác nhau đã được thực hiện để chế tạo vật liệu tổ hợp trên cơ sở graphene. Hầu như các phương pháp trên đều sinh ra nhiều ô nhiễm thứ cấp. Một số nhược điểm khác như là thời gian phản ứng dài, khó khăn trong việc loại bỏ dung môi,... Do đó, nghiên cứu tìm ra phương pháp chế tạo vật liệu tổ hợp thực hiện ở điều kiện thường, phản ứng nhanh, sử dụng các thiết bị đơn giản, ít gây ô nhiễm thứ cấp vẫn là một thách thức.

2. Mục đích

L luận án nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp đa thành phần trên cơ sở graphene/ô xít kim loại (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_2 , Mn_3O_4) bằng phương pháp điện hóa plasma kết hợp siêu âm. Các mục tiêu cụ thể của luận án như sau:

- Chế tạo vật liệu tổ hợp đa thành phần trên cơ sở graphene/ô xít kim loại bằng phương pháp điện hóa plasma. Bước đầu xây dựng cơ chế chế tạo vật liệu.

- Khảo sát đặc tính đặc tính quang xúc tác của vật liệu được chế tạo định hướng ứng dụng phân hủy ô nhiễm thuốc nhuộm.

- Khảo sát một số đặc tính điện hóa của vật liệu được chế tạo.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: Vật liệu tổ hợp đa thành phần trên cơ sở graphene

Phạm vi nghiên cứu: Tính chất quang xúc tác, tính chất điện hóa của vật liệu

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

Nghiên cứu này định hướng chế tạo vật liệu tổ hợp đa thành phần sử dụng phương pháp điện hóa plasma. Phương pháp này đáp ứng tốt các yêu cầu như dễ thực hiện, xảy ra ở điều kiện thường, phản ứng nhanh, thiết bị đơn giản và ít gây ô nhiễm thứ cấp.

Vật liệu tổ hợp đa thành phần nhằm tận dụng tính chất ưu việt của từng thành phần. Sự kết hợp nhiều thành phần vật liệu dạng ô xít tạo ra liên kết dị thể thuận lợi cho quá trình quang xúc tác phân hủy chất ô nhiễm. Sự kết hợp graphene giúp tăng cường hiệu suất phân hủy và khả năng điện hóa của vật liệu so với vật liệu không chứa graphene.

Sự kết hợp đồng thời nhiều thành phần như graphene, thành phần quang xúc tác và Fe_3O_4 để tạo thành vật liệu tổ hợp đa tính năng vừa có khả năng quang xúc tác, vừa có khả năng thu hồi từ ứng dụng trong xử lý môi trường hiện nay vẫn còn là vấn đề mới ở trong nước. Số lượng các công trình nghiên cứu về họ vật liệu này còn rất hạn chế.

Các kết quả đạt được là bước đầu tiên trong nghiên cứu chế tạo vật liệu đa thành phần bằng phương pháp điện hóa plasma. Các hệ vật liệu kết hợp với các thành phần ô xít khác hoặc kết hợp nhiều thành phần hơn được dự kiến chế tạo nhằm tăng cường hơn nữa hiệu suất phân hủy quang xúc tác hoặc là hiệu suất điện hóa của vật liệu.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

Chương 1 trình bày tổng quan về vật liệu graphene, vật liệu tổ hợp trên cơ sở graphene, ứng dụng vật liệu tổ hợp graphene/ ô xít kim loại trong lĩnh vực quang xúc tác xử lý ô nhiễm và điện cực siêu tụ. Các phương pháp chế tạo vật liệu tổ hợp hiện nay cũng được đề cập trong chương này.

Ngoài ra, chương 1 còn trình bày về ứng dụng quang xúc tác: phân loại, yêu cầu đối với vật liệu quang xúc tác, cơ chế quang xúc tác, hạn chế của quang xúc tác và các hướng nghiên cứu nhằm cải thiện các hạn chế này.

Nhìn chung, vật liệu graphene đã thu hút được sự chú ý trong nhiều lĩnh vực khác nhau vì các tính chất ưu việt của nó. Các vật liệu tổ hợp nano trên cơ sở graphene nhằm tận dụng các tính chất ưu việt của loại vật liệu này ngày càng được quan tâm hơn trong các ứng dụng về lưu trữ năng lượng và quang xúc tác xử lý ô nhiễm môi trường.

Có nhiều phương pháp khác nhau đã được thực hiện để chế tạo vật liệu tổ hợp trên cơ sở graphene: trộn dung dịch, đông kết tủa, sol-gel, lắng đọng điện hóa, thủy nhiệt,... Mỗi một phương pháp khác nhau sẽ có ưu điểm và nhược điểm riêng. Tuy nhiên, hầu như các phương pháp đều sinh ra nhiều ô nhiễm thứ cấp do sử dụng nhiều hóa chất có đặc tính oxy hóa (khử) mạnh như H_2SO_4 , $KMnO_4$ khi chế tạo graphene. Một số nhược điểm khác có thể kể đến là thời gian phản ứng dài (ví dụ như phương pháp thủy nhiệt, sol-gel), khó khăn trong việc loại bỏ dung môi (ví dụ như tụ tổ hợp, trộn dung dịch,..). Do đó, nghiên cứu tìm ra phương pháp chế tạo vật liệu tổ hợp thực hiện ở điều kiện thường, phản ứng nhanh, sử dụng các thiết bị đơn giản, ít gây ô nhiễm thứ cấp vẫn là một thách thức.

CHƯƠNG 2 CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Nội dung của chương 2 trình bày về bốn vấn đề chính:

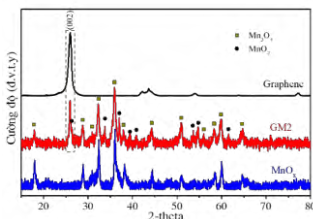
1. Các thiết bị, hóa chất được sử dụng trong luận án
2. Các phương pháp chế tạo vật liệu graphene, vật liệu tổ hợp và vật liệu ô xít kim loại: trình bày chi tiết quy trình chế tạo vật liệu, đặc biệt là phương pháp điện hóa plasma chế tạo vật liệu tổ hợp. Các hệ vật liệu được chế tạo: graphene/ Fe_xO_y , graphene/ MnO_x .
3. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng của vật liệu: trình bày về nguyên tắc, cấu tạo và hệ thiết bị được sử dụng: phương pháp XRD, XPS, FTIR, Raman, SEM, TEM, ...
4. Các phương pháp nghiên cứu tính chất của vật liệu: trình bày về nguyên tắc, cấu tạo và hệ thiết bị được sử dụng đối với các phương pháp phổ phản xạ khuếch tán, quang phổ phát quang, quang phổ hấp thụ nguyên tử, các phép đo quang xúc tác, các phép đo điện hóa,...

CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN

3. 1 ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ HÌNH THÁI

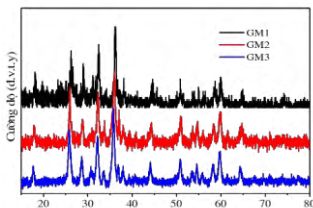
3. 1. 1 Hệ vật liệu tổ hợp graphene/ MnO_x

3. 1. 1. 1 Nhiễu xạ tia X



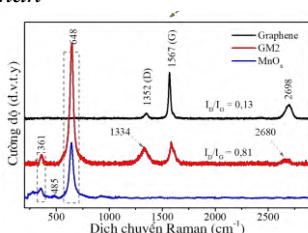
Hình 3.1. Giải đồ XRD với graphene, MnO_x và mẫu GM2

Giải đồ XRD cho thấy rằng các mẫu tổ hợp đều được kết tinh tốt và có đầy đủ các đỉnh nhiễu xạ của graphene, Mn_3O_4 và MnO_2 .



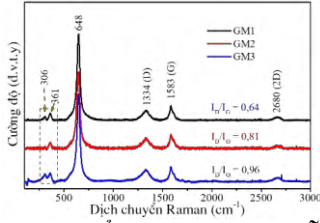
Hình 3.2. Giải đồ XRD của 3 mẫu GM1 – GM3

3. 1. 1. 2 Phổ Raman



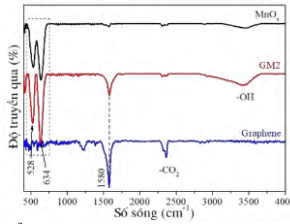
Hình 3.3. Phổ Raman của graphene, MnO_x , mẫu tổ hợp GM2

Phổ Raman của mẫu MnO_x và mẫu tổ hợp xuất hiện các đỉnh được gán cho dao động Mn-O đặc trưng cho tinh thể Mn_3O_4 . Sự dịch của đỉnh D và tỉ lệ I_D/I_G cho thấy sự tích hợp thêm MnO_x làm tăng số lượng sai hỏng trong mạng lục giác hai chiều của các nguyên tử carbon.

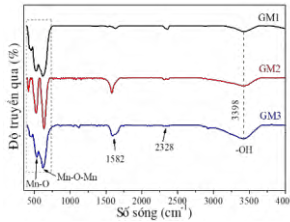


Hình 3.4. So sánh phổ Raman của 3 mẫu GM1 – GM3

3. 1. 1. 3 Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier



Hình 3.5. Phổ FT-IR của graphene, MnO_x và GM2

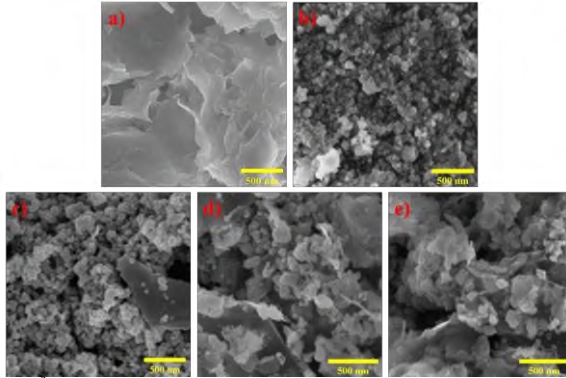


Hình 3.6. So sánh Phổ FT-IR của 3 mẫu GM1 – GM3

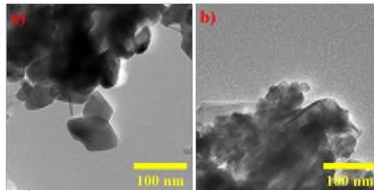
Từ kết quả FTIR, cực đại ở 634 cm^{-1} trên phổ FTIR của GM2 có liên quan đến dao động kéo dài O-Mn-O, cho thấy MnO_x đã được gắn vào bề mặt graphene thông qua liên kết hóa học. Phổ FT-IR của 3 mẫu GM1, GM2 và GM3 được chỉ ra trên hình 3.6. Các đỉnh phổ FT-IR của cả 3 mẫu không có sự khác biệt đáng kể, đều chỉ ra sự tồn tại của liên kết Mn-O và C=C trên các mẫu.

3. 1. 1. 4 Hình thái vật liệu

Đặc tính hình thái học của các mẫu tổ hợp phụ thuộc vào thời gian phóng điện plasma được tổng hợp trên bảng 3.2. Hình 3.8 chỉ ra ảnh TEM của hai mẫu MnO_x và GM2.

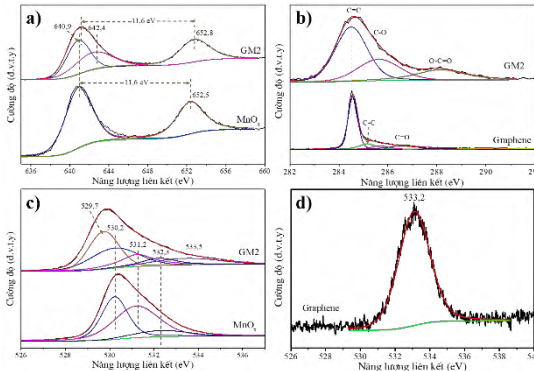


Hình 3.7. Ảnh SEM của (a) Graphene, (b) MnO_x , (c) GM1, (d) GM2, (e) GM3



Hình 3.8. Ảnh TEM của mẫu (a) MnO_x và (b) GM2

3. 1. 1. 5 Phổ quang điện tử tia X



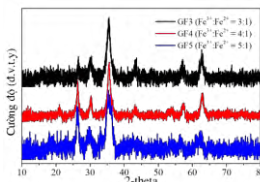
Hình 3.9. Phổ XPS của các mẫu: a) Mn 2p của GM2 và MnO_x ; b) C 1s của GM2 và graphene; c) O 1s của GM2 và MnO_x ; d) O 1s của graphene

Từ phân tích XPS cũng thu được hàm lượng Mn trong Mn_3O_4 và MnO_2 trong vật liệu tổ hợp lần lượt là 53,9% và 46,1%. Các kết quả

phân tích XPS cho thấy mẫu MnO_x là Mn_3O_4 tinh khiết, trong khi mẫu tổ hợp GM2 chứa 3 thành phần graphene/ Mn_3O_4 / MnO_2 .

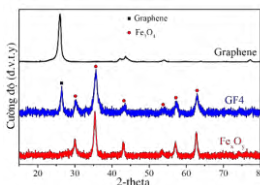
3. 1. 2 Hệ vật liệu tổ hợp graphene/ Fe_xO_y

3. 1. 2. 1 Nhiễu xạ tia X



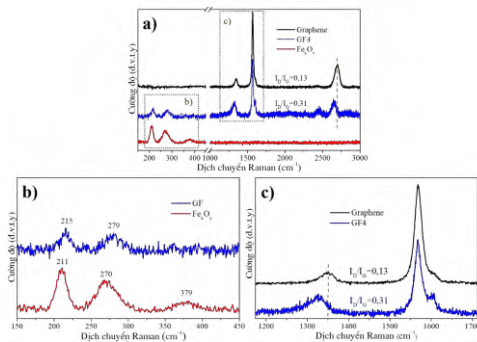
Hình 3.10. Giảm đồ XRD của các mẫu vật liệu tổ hợp GF3 – GF5

Giảm đồ XRD cho thấy sự xuất hiện của graphene, Fe_3O_4 và $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trong các mẫu tổ hợp và không tồn tại các tạp chất khác. Thành phần $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chưa được nhận biết rõ ràng trong mẫu tổ hợp.

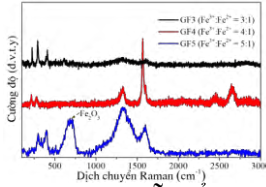


Hình 3.11. So sánh giảm đồ XRD của 3 mẫu: Graphene, Fe_xO_y , và mẫu tổ hợp GF4

3. 1. 2. 2 Phổ Raman



Hình 3.12. So sánh phổ Raman của mẫu graphene, Fe_xO_y , và mẫu tổ hợp GF4; ; hình b) và c) được phóng đại từ hình a).

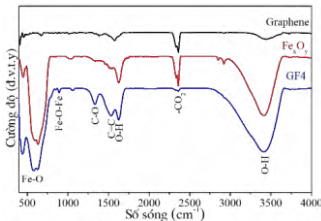


Hình 3.13. Phổ Raman của các mẫu tổ hợp với tỉ lệ Fe^{3+}/Fe^{2+} khác nhau

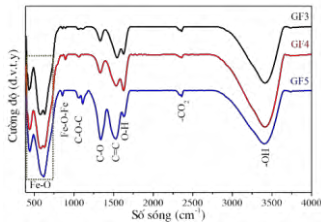
Sự tồn tại đồng thời của các đỉnh đặc trưng cho Fe_3O_4 và graphene trong kết quả Raman, cũng như kết quả XRD trước đó, có thể dự đoán rằng vật liệu tổng hợp ít nhất hai thành phần: Fe_3O_4 và graphene. Hình 3.13 cho thấy phổ Raman của các mẫu tổ hợp GF3, GF4 và GF5.

3. 1. 2. 3 Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Hình 3.14 mô tả FTIR của các mẫu graphene, Fe_xO_y và GF4. Sự dịch chuyển của đỉnh C=C từ 1576 cm^{-1} (graphene) sang 1535 cm^{-1} (GF4) được cho là do sự kết hợp của ô xít sắt vào mạng graphene. Phổ FTIR của các mẫu tổ hợp GF3, GF4 và GF5 thể hiện trên hình 3.15.

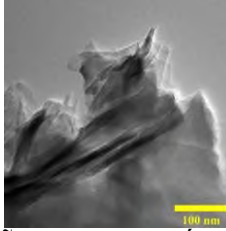


Hình 3.14. Phổ FTIR của các mẫu graphene, Fe_xO_y và GF4

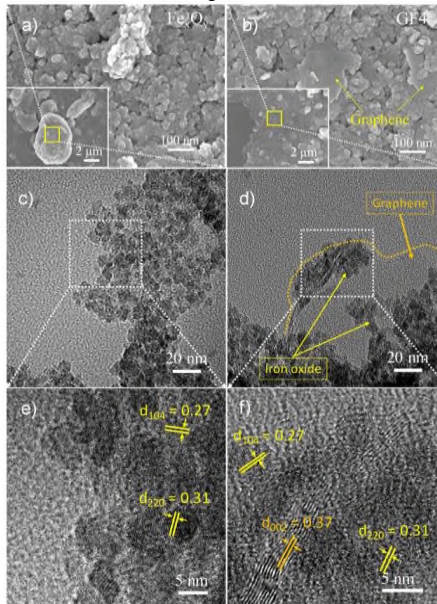


Hình 3.15. Phổ FTIR của các mẫu tổ hợp GF3-GF5

3. 1. 2. 4 Hình thái vật liệu

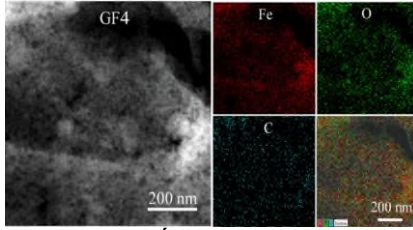


Hình 3.16. Ảnh SEM mẫu graphene chế tạo bằng phương pháp điện hóa plasma



Hình 3.17. Ảnh SEM của a) Fe_xO_y , b) GF4; Ảnh TEM độ phân giải thấp của c) Fe_xO_y , d) GF4; Ảnh TEM độ phân giải cao của e) Fe_xO_y , f) GF4.

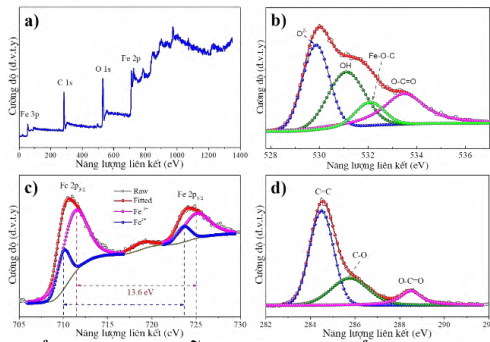
Kết quả cho thấy rằng vật liệu tổ hợp bậc ba graphene/ Fe_xO_y đồng thời tồn tại graphene, Fe_3O_4 và $\alpha-Fe_2O_3$. Ảnh HRTEM cũng cho thấy các hạt nano sắt ô xít phân tán khá tốt của trong bề mặt màng graphene.



Hình 3.18. STEM trường tối của GF4 và ảnh xạ nguyên tố EDS tương ứng của nó

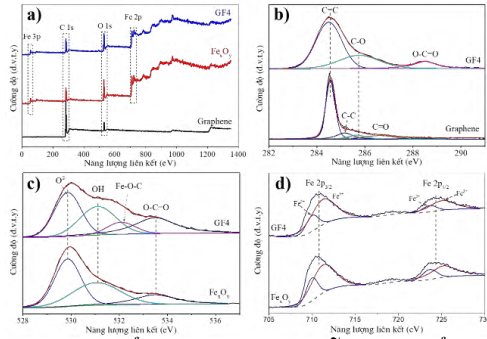
Ảnh STEM trường tối của GF4 và ảnh xạ nguyên tố EDS tương ứng cũng cho thấy sự phân bố đều các nguyên tố, rất phù hợp với kết quả TEM của GF4.

3. 1. 2. 5 Phổ quang điện tử tia X



Hình 3.19. Phổ XPS của mẫu GF4: a) phổ khảo sát, b) O 1s, c) Fe 2p và d) C 1s.

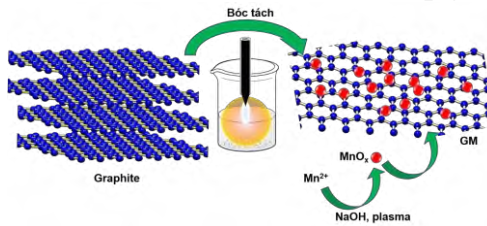
Hình 3.19 mô tả phổ XPS của mẫu hỗn hợp GF4. Kết quả cho thấy sự hình thành liên kết giữa Fe_xO_y và mặt phẳng graphene thông qua các nhóm chức trên bề mặt graphene. So sánh XPS được nghiên cứu cho các mẫu graphene, Fe_xO_y và mẫu GF4 được thể hiện trên hình 3.20. Các cực đại dịch một chút có thể là do tương tác giữa Fe với graphene thông qua liên kết Fe-O-C.



Hình 3.20. So sánh phổ XPS của các mẫu: a) phổ trải rộng, b) phổ C 1s, c) phổ O 1s và d) phổ Fe 2p.

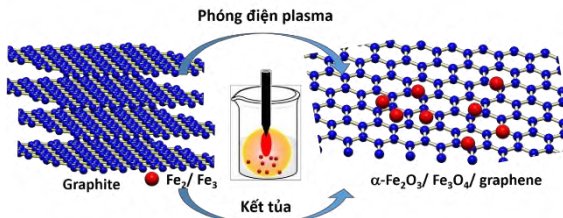
3. 2 CƠ CHẾ HÌNH THÀNH VẬT LIỆU

3. 2. 1 Cơ chế hình thành vật liệu tổ hợp graphene/MnO_x



Hình 3.21. Minh họa cơ chế tạo thành composite graphene/MnO_x bằng phương pháp điện hóa plasma

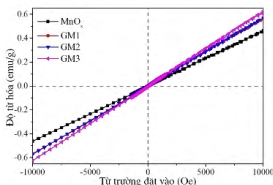
3. 2. 2 Cơ chế hình thành vật liệu tổ hợp graphene/Fe_xO_y



Hình 3.22. Minh họa cơ chế tạo thành composite graphene/Fe_xO_y bằng phương pháp điện hóa plasma

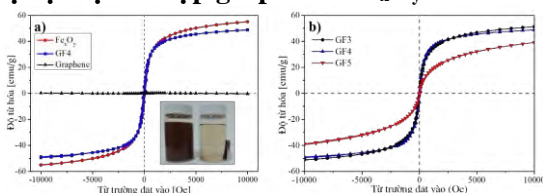
3. 3 TÍNH CHẤT TỪ

3. 3. 1 Hệ vật liệu tổ hợp graphene/ MnO_x



Hình 3.23. Sự phụ thuộc độ từ hóa của các mẫu MnO_x , GM1 – GM3 vào từ trường ở nhiệt độ phòng.

3. 3. 2 Hệ vật liệu tổ hợp graphene/ Fe_xO_y

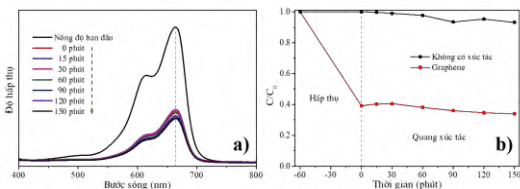


Hình 3.24. a) Sự phụ thuộc từ hóa của các mẫu graphene, Fe_xO_y và mẫu tổ hợp GF4 vào từ trường đặt vào ở nhiệt độ phòng; b) So sánh độ từ hóa theo từ trường đặt vào của các mẫu GF3 – GF5.

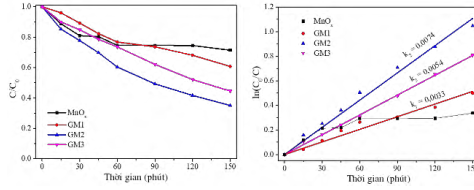
Vòng trễ từ hóa của các cho thấy các mẫu này hoàn toàn có khả năng thu hồi tốt từ dung dịch bằng cách đặt từ trường bên ngoài.

3. 4 NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY THUỐC NHUỘM XANH METYLEN

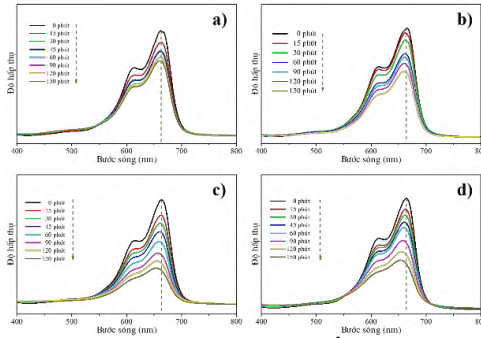
3. 4. 1 Hệ vật liệu tổ hợp graphene/ MnO_x



Hình 3.25. a) Quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm xanh metylen với xúc tác graphene; b) Hoạt tính quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm xanh metylene với xúc tác graphene



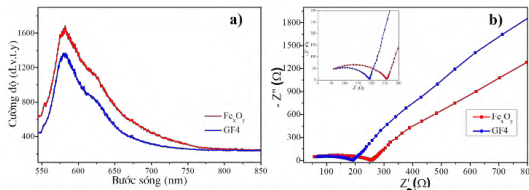
Hình 3.26. So sánh khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm xanh metylene với chất xúc tác MnO_x và các mẫu tổ hợp GM1 – GM3: a) Đồ thị C/C_0 ; b) Đồ thị $\ln(C_0/C)$



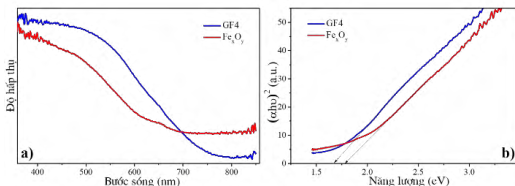
Hình 3.27. Quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm xanh metylen với xúc tác a) MnO_x , b) GM1, c) GM2, d) GM3

Mẫu graphene cho thấy độ hấp thụ MB lớn, tới 61% trong thời gian 60 phút không chiếu sáng. Như thể hiện trong hình 3.26, hiệu quả loại bỏ MB của các mẫu tổ hợp GM1 – GM3 cao hơn so với mẫu MnO_x . Hoạt tính quang xúc tác của mẫu GM3 là tương đương với một số báo cáo trước đó (60 – 66%), cho thấy mẫu được chế tạo tốt.

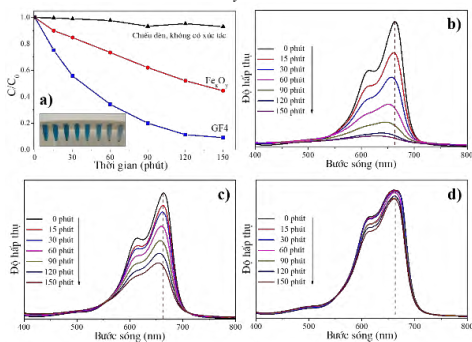
3. 4. 2 Hệ vật liệu tổ hợp graphene/ Fe_xO_y



Hình 3.28. a) PL và b) EIS của các mẫu Fe_xO_y và GF4



Hình 3.29. a) Phổ hấp thụ UV-vis; và b) giản đồ Tauc của các mẫu Fe_xO_y , GF4

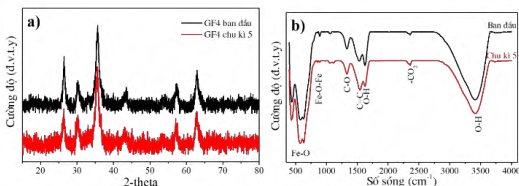


Hình 3.30. a) So sánh khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc MB với chất xúc tác Fe_xO_y và GF4, pH = 7; Quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm xanh metylen với xúc tác b) GF4, c) Fe_xO_y và d) Chi chiếu đèn, không có xúc tác, pH = 7

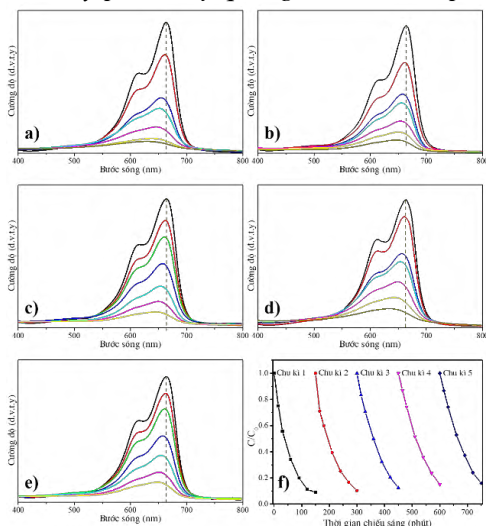
Hình 3.28 cho thấy PL và EIS của các mẫu Fe_xO_y và GF4 ở nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống của Fe_xO_y cao hơn so với của GF4 do sự chuyển điện tích bề mặt từ Fe_xO_y sang graphene. Đồ thị EIS của các mẫu tổ hợp GF4 có cung nhỏ hơn mẫu Fe_xO_y , tương ứng với giá trị điện trở truyền điện tích thấp hơn. Hình 3.29 cho thấy phổ hấp thụ UV-vis của các mẫu Fe_xO_y , mẫu tổ hợp GF4 (a) và các đồ thị Tauc ứng với các mẫu này (b). Những kết quả chỉ ra rằng các mẫu hấp thụ tốt ánh sáng trong phạm vi khả kiến.

Hình 3.30 mô tả hoạt tính quang xúc tác của mẫu GF4. Hơn nữa, vật liệu tổ hợp GF4 cho thấy khả năng phân hủy MB cao hơn 1,64 lần so với Fe_xO_y và ở mức 91%. Hiệu suất phân hủy quang giảm nhẹ (91% - 84%) sau 5 chu kỳ (Hình 3.32). Ngoài ra, giản đồ XRD và phổ FTIR

của mẫu trước khi quang xúc tác và sau năm lần được sử dụng lại cho thấy chất xúc tác quang này cho thấy không có thay đổi nào.



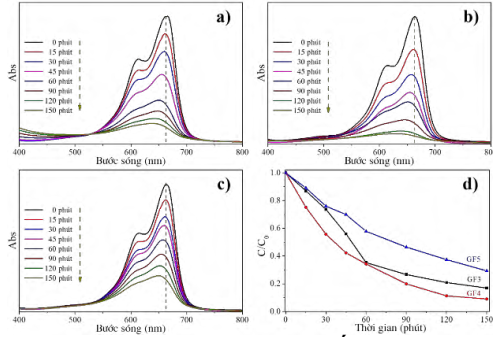
Hình 3.31. a) Giải đồ tia X và b) Phổ FTIR của GF4 trước và sau năm chu kỳ phân hủy quang xúc tác MB, pH = 7



Hình 3.32. Năm chu kỳ quang xúc tác phân hủy MB với chất xúc tác GF4: a) Chu kì 1, b) Chu kì 2, c) Chu kì 3, d) Chu kì 4 và e) Chu kì 5; f) tổng hợp khả năng quang xúc tác phân hủy MB với chất xúc tác GF4 trong 5 chu kì, pH = 7

3. 4. 3 Đánh giá ảnh hưởng của tỉ lệ Fe^{3+}/Fe^{2+} lên đặc tính quang xúc tác

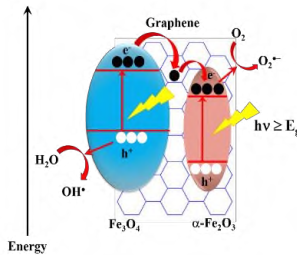
Thí nghiệm quang xúc tác cũng được thực hiện với các mẫu GF3, GF5 và so sánh với mẫu GF4, được chỉ ra trên hình 3.33. Độ phân hủy quang xúc tác của MB đối với vật liệu GF4 đạt lớn nhất (91%).



Hình 3.33. Quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm xanh metylen với xúc tác a) GF3, b) GF4 và c) GF5; d) So sánh khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm xanh metylene với chất xúc tác GF3, GF4 và GF5, pH = 7

3. 4. 4 Cơ chế quang xúc tác

Hình 3.34 là sơ đồ dải năng lượng đã được tạo ra để giải thích cho tốc độ tái hợp điện tích thấp hơn trong vật liệu composite. Độ dẫn điện cao của graphene tạo điều kiện thuận lợi cho các cặp điện tử - lỗ trống tách ra dễ dàng hơn và tốc độ tái hợp điện tích giảm, do đó cải thiện hiệu suất quang xúc tác.



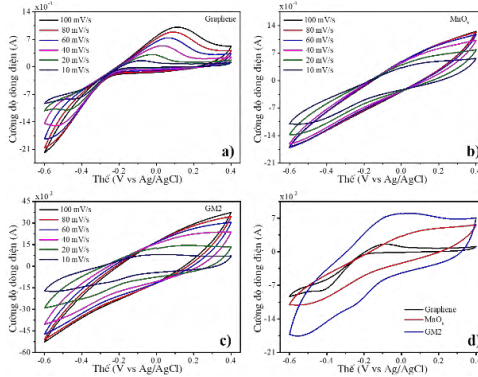
Hình 3.34. Mô hình đề xuất cho cơ chế quang xúc tác trên vật liệu GF4, pH = 7

3. 4. 5 Xác định ảnh hưởng đến môi trường của vật liệu GF4

Lượng Fe phơi ra trong mỗi chu kì xúc tác nhỏ hơn 0.2%, chứng tỏ mẫu vật liệu tổ hợp graphene/Fe_xO_y bền trong môi trường và không mất đi nhiều trong mỗi quá trình quang xúc tác.

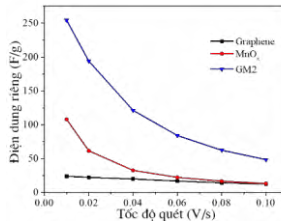
3. 5 TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA

3. 5. 1 Hệ vật liệu tổ hợp graphene/ MnO_x

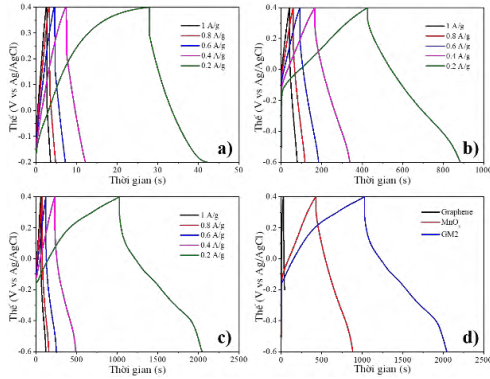


Hình 3.35. Đường CV của a) graphene ,b) MnO₂ và c) GM2 ở các tốc độ quét khác nhau, d) So sánh đường CV của 3 mẫu tại tốc độ quét 10mV/s

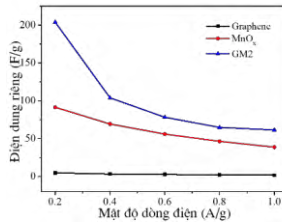
Hình 3.35 là đồ thị quét thế vòng của các điện cực graphene, MnO_x và GM2. Điện dung riêng đạt được là 254,32 F/g, 107,93 F/g và 23,98 F/g lần lượt tương ứng với mẫu đối với mẫu GM2, MnO_x và graphene.



Hình 3.36. So sánh điện dung riêng của ba mẫu graphene, MnO_x và mẫu tổ hợp GM2 với các tốc độ quét khác nhau



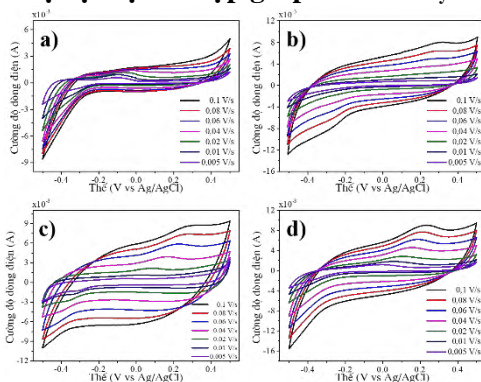
Hình 3.37. Đường cong GCD của các điện cực a) graphene, b) MnO_x và c) GM2 ở các mật độ dòng điện khác nhau; d) So sánh đường cong nạp/xả ba mẫu graphene, MnO_x và GM2 ở mật độ dòng 0,2 A/g.



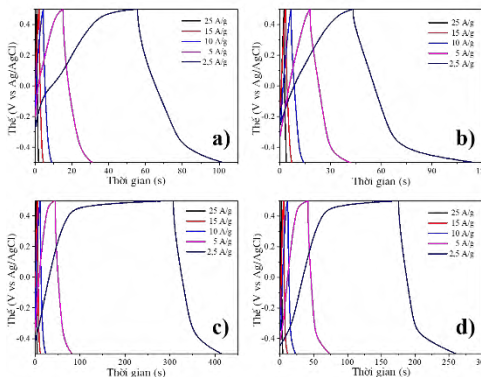
Hình 3.38. So sánh điện dung riêng của ba mẫu graphene, MnO_x và mẫu tổ hợp GM2 với các mật độ dòng khác nhau

Hình 3.37 là đường cong GCD của các mẫu graphene, MnO_x và mẫu tổ hợp GM2 với các mật độ dòng khác nhau. Điện dung riêng tính cho mẫu là lớn nhất tại mật độ dòng 0,2A/g lần lượt là 4,67 F/g; 91,36 F/g và 203,89 F/g tương ứng với graphene, MnO_x và GM2.

3. 5. 2 Hệ vật liệu tổ hợp graphene/Fe_xO_y



Hình 3.39. Đường CV của a) Fe_xO_y, b) GF3, c) GF4 và d) GF5



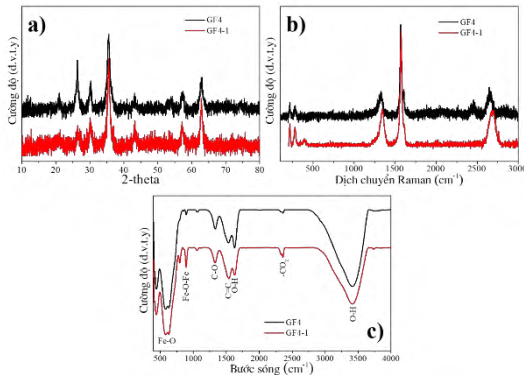
Hình 3.40. Đường cong GCD của các điện cực a) Fe_xO_y, b) GF3, c) GF4 và d) GF5 ở các mật độ dòng điện khác nhau

Hình 3.39 cho thấy đồ thị quét thế vòng (CV) của mẫu Fe_xO_y và các mẫu tổ hợp GF3 – GF5 với các tốc độ quét khác nhau. Giá trị điện dung riêng lớn nhất đối với mẫu Fe_xO_y tính được ở tốc độ quét thế 5 mV/s là 108,23 F/g. Hình 3.41 cho thấy đường cong nạp/xả tĩnh điện (GCD) của các mẫu Fe_xO_y và GF3 – GF5 với các mật độ dòng thay đổi từ 2,5 A/g đến 25 A/g. Điện dung riêng tính cho điện cực Fe_xO_y và các điện cực GF3 – GF5 lần lượt là 116,48 F/g, 179,7 F/g, 268,25 F/g và 212,5 F/g ở mật độ dòng 2,5 A/g. Rõ ràng là điện dung riêng của

các điện cực tổ hợp đã được cải thiện đáng kể khi kết hợp thêm vật liệu graphene.

3. 6 KHẢ NĂNG LẶP LẠI CỦA PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO

Hình 3.43 là so sánh giản đồ XRD đối với hai mẫu GF4 và GF4-1. Cả hai mẫu đều cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của graphene và các cực đại nhiễu xạ khác đặc trưng cho cấu trúc Fe_3O_4 .



Hình 3.41. a) Giản đồ XRD; b) phổ Raman và c) phổ FTIR của các mẫu tổ hợp GF4 và GF4-1

Kết quả Raman cũng cho thấy sự tương tự giữa hai mẫu GF4 và GF4-1. Các thông số so sánh trên phổ Raman của hai mẫu GF4 và GF4-1 được đưa ra trên bảng 3.17. Như vậy, các kết quả XRD, Raman và FTIR đều chỉ ra hai mẫu GF4 và GF4-1 là tương tự nhau, cho thấy độ lặp lại tốt của kỹ thuật chế tạo.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

A. KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo được vật liệu nano đa thành phần trên cơ sở graphene: graphene/ Fe_xO_y và graphene/ MnO_x thông qua sự kết hợp của quá trình kết tủa và phản ứng phóng điện plasma ở nhiệt độ thấp. Các kết quả Raman, XRD, XPS và HRTEM xác nhận việc neo các hạt ô xít (Fe_xO_y , MnO_x) vào tấm graphene.

2. Đã đề xuất mô hình cơ chế chế tạo vật liệu đa thành phần graphene/ Fe_xO_y và graphene/ MnO_x và mô hình quang xúc tác trên vật liệu graphene/ Fe_xO_y .

3. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tới tính chất quang xúc tác của vật liệu, vật liệu tổ hợp với tỉ lệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 4:1$ cho thấy hiệu suất quang xúc tác là lớn nhất (91%).

4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phóng điện plasma tới kết quả quang xúc tác và kết quả điện hóa của vật liệu graphene/ MnO_x . Thời gian phóng điện bằng 120 phút làm cho vật liệu tổ hợp ngăn chặn tốt sự kết tụ của các hạt nano MnO_x , do đó các kết quả quang xúc tác khử màu thuốc nhuộm MB và kết quả điện hóa đạt được là tốt nhất.

5. Sự có mặt của thành phần graphene trong vật liệu tổ hợp làm tăng cường khả năng quang xúc tác của mẫu. So với vật liệu tinh khiết, vật liệu nanocomposite trên cơ sở graphene thể hiện hoạt tính xúc tác quang tốt hơn trong quá trình phân hủy quang MB. Với hiệu suất quang xúc tác tốt, khả năng tách từ và tái chế, ảnh hưởng thấp đến môi trường cho thấy rằng vật liệu ba thành phần graphene/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ có thể là một ứng cử viên triển vọng cho các ứng dụng xúc tác quang xử lý chất thải ô nhiễm.

6. Sự kết hợp graphene với các hạt nano ô xít làm tăng đáng kể điện dung riêng của các điện cực tổ hợp đã so với khi không có graphene.

Với vật liệu GF2 đạt giá trị điện dung riêng lớn nhất là 221,39 F/g ở tốc độ quét thế là 5 mV/s, gấp 2,04 lần so với mẫu Fe_xO_y (108,23 F/g). Tương tự, giá trị điện dung riêng của GM2 đạt được là 254,32 F/g, tăng cường ~2,3 lần so với mẫu MnO_x chỉ đạt 107,93 F/g.

B. KIẾN NGHỊ

Các nghiên cứu của luận án là bước đầu tiên trong nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp graphene/ ô xít kim loại định hướng ứng dụng trong quang xúc tác xử lý môi trường và sử dụng làm điện cực siêu tụ bằng phương pháp điện hóa plasma. Các kết quả này sẽ được phát triển với nhiều thành phần hơn hoặc với các thành phần ô xít khác có đặc tính tốt hơn để tăng cường hơn nữa hiệu suất của vật liệu.

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

1. Nguyễn Long Tuyên, Phạm Quốc Triệu, Nguyễn Ngọc Đình, Hà Xuân Linh, Phan Ngọc Hồng, Phan Ngọc Minh, Đặng Văn Thành (2020), "Chế tạo vật liệu tổ hợp graphen/Mn₃O₄ bằng phương pháp hóa siêu âm kết hợp plasma ứng dụng cho quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm da cam trong nước", *Vietnam J. Chem.* 58 (6E12), 196-200.
2. Nguyễn Long Tuyên, Phạm Quốc Triệu, Nguyễn Ngọc Đình, Nguyễn Quốc Dũng, Lê Trọng Lư, Phan Ngọc Minh, Nguyễn Đình Dũng, Nguyễn Tuấn Hồng, Phan Ngọc Hồng (2020), "Nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp Mn₃O₄/graphen bằng phương pháp điện hóa plasma dưới sự hỗ trợ của siêu âm định hướng ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ", *Vietnam J. Chem.* 58 (5E12), 265-269.
3. Nguyễn Long Tuyên, Phạm Quốc Triệu, Nguyễn Ngọc Đình, Nguyễn Thành Trung (2021), "Chế tạo vật liệu composite graphene/MnO₂ bằng phương pháp điện hóa có sự hỗ trợ của plasma ứng dụng trong quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm cam trong nước", *Proceeding of Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy & Applications XI*.
4. Nguyen L.T., Pham Q.T., Nguyen N.D., Nguyen T.T., Dang V.T. (2022), "Synthesis of MnO₂/Graphene Nanocomposites using Plasma Electrolysis Method for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye in Water", *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics* Vol. 38 (2). <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4679>
5. Tuyen N.L., Toan T.Q., Hung N.B., Trieu P.Q., Dinh N.N., Do D.B., Van Thanh D., Nguyen V.-T. (2023), "Simultaneous precipitation and discharge plasma processing for one-step synthesis of α -Fe₂O₃-Fe₃O₄/graphene visible light magnetically separable photocatalysts", *RSC advances* Vol. 13 (11), pp. 7372-7379. Doi: 10.1039/D2RA06844C.