NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC TRONG QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY CHẤT MÀU XANH METHYLENE CỦA VẬT LIỆU TiO_2 BIẾN TÍNH BỞI GQDs

STUDY ON THE PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF GQDs – MODIFIED TiO_2 FOR DEGRADATION OF METHYLENE BLUE

Phạm Minh Thúy[1,2], Phạm Đức Cảnh[1], Vũ Đức Chính[2,3], Chu Thị Thu Hiền[1]*

[1]Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[3]Viện Khoa học Vật liệu, Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn ngày 10/12/2024, chấp nhận đăng ngày 25/12/2024

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu GQDs/TiO_2 đã được nghiên cứu thông qua quá trình phân hủy xanh methylene (MB) dưới bức xạ UV. GQDs/TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trên cơ sở vật liệu TiO_2 chế tạo ở 180^{o}C trong 8 giờ, sau đó biến tính bằng GQDs. Hiệu suất phân hủy MB đạt được là 99,48 %. Các vật liệu đã tổng hợp được đánh giá các đặc trưng về hình thái học, cấu trúc và thành phần bởi các phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), kính hiển vi điện tử quét (SEM). Vật liệu GQDs/TiO_2 đã tổng hợp đạt kích thước nanomet với kích thước trung bình khoảng 8 nm) và diện tích bề mặt khoảng 145 m^2/g. Hiệu suất phân hủy của MB là 99,48%, cao hơn nhiều so với TiO_2 (74,12%)

Từ khóa: Phân hủy xanh methylen, quang xúc tác, TiO_2, GQDs/TiO_2

Abstract: In this study, the photocatalytic activity of GQDs/TiO_2 was investigated for the decomposition of methylene blue (MB) under UV radiation. GQDs/TiO_2 was synthesized using a hydrothermal method, starting with TiO_2 material prepared at 180°C for 8 hours, followed by modification with GQDs. The synthesized materials were characterized using various methods such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and scanning electron microscopy (SEM). The result showed that GQDs/TiO_2 exhibited a nanometer-scale size, with an average particle size of approximately 8 nm and the surface area oaround 145 m^2/g. Thedegradation efficiency of MB was 99.48%, which is much higher as compared to TiO_2 (74.12%).

Keywords: Methylene blue degradation, photocatalyst, TiO_2, GQDs/TiO_2

1. GIỚI THIỆU

Ngành dệt may, với sự phát triển mạnh mẽ, đồng thời đặt ra yêu cầu cao về xử lý nước thải. Các chất thải công nghiệp từ quá trình sản xuất, đặc biệt là các hợp chất màu hữu cơ, gây ra ô nhiễm nghiêm trọng. Các công nghệ xử lý hiện đại như sinh học, hóa lý đã được ứng dụng, tuy nhiên hiệu quả chưa cao. Để đạt được mục tiêu bảo vệ môi trường, cần tiếp tục nghiên cứu và ứng dụng những công nghệ tiên tiến, hiệu quả hơn nữa.

Một phương pháp đơn giản, hiệu quả, thân thiện với môi trường để xử lý nguồn nước có nhiễm chất màu hữu cơ được sử dụng và biết tới đó là quang xúc tác. Phương pháp này có thể phân hủy các phân tử hợp chất hữu cơ tương đối bền từ nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp. Các vật liệu quang xúc tác sẽ hấp thụ năng lượng bức xạ nhất định hình thành nên các cặp electron – lỗ trống, phản ứng với nước hoặc oxi trong không khí tạo nên các gốc tự do (OH* và O_2^{-}*). Với khả năng oxi hóa rất mạnh, các gốc tự do sẽ phân hủy chất hữu cơ thành CO_2 và H_2O.

Hiện nay, nhiều vật liệu xúc tác quang đã được nghiên cứu và sử dụng, trong số đó vật liệu TiO_2 được biết tới và sử dụng phổ biến nhất. Tuy nhiên, với năng lượng vùng cấm cao và hiệu suất lượng tử tương đối thấp đã làm cho việc ứng dụng của TiO_2 vào trong thực tế phần nào bị hạn chế.

Việc pha tạp TiO_2 với các chất bán dẫn khắc phục được nhiều yếu điểm khi sử dụng TiO_2 nguyên chất, bao gồm giảm năng lượng vùng cấm và cho phép hấp thụ các photon ở năng lượng thấp hơn, tức là dịch chuyển vùng ánh sáng hấp thụ sang vùng ánh sáng khả kiến trong phổ điện tử. Cacbon là một chất bán dẫn có khả năng hấp phụ tốt trong điều kiện tự nhiên, tăng diện tích bề mặt tiếp xúc với các chất hóa học.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp thuỷ nhiệt trong điều kiện 180^o và 8 giờ.

Vật liệu GQDs/TiO_2 được tổng hợp như sau: Hòa 300 mg TiO_2 vào 30 ml nước cất, hỗn hợp dung dịch này được khuấy liên tục trên máy khuấy từ ở 60˚C. Nhỏ từ từ từng giọt GQDs cho đến khi hết lượng dung dịch cần dùng, bịt kín bằng màng bọc thực phẩm và tiếp tục khuấy trong 60 phút. Tiếp theo, mẫu dung dịch hỗn hợp được ly tâm, gạn bỏ phần nước trong, phần chất rắn được rửa sạch bằng nước cất cho đến khi loại bỏ được hoàn toàn phần chất không phản ứng, phần chất rắn này được sấy khô trong tủ sấy ở 50-60˚C cho đến khối lượng không đổi, thu được vật liệu GQDs/TiO_2. Cuối cùng, GQDs/TiO_2 khô được nghiền mịn bằng cối sứ để tạo kích thước phù hợp, mẫu vật liệu được bảo quản trong ống falcon và bình hút ẩm để sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

2.2. Các phương pháp vật lý nghiên cứu đặc trưng vật liệu

Vật liệu đã tổng hợp trên được xác định các đặc trưng về hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể, khả năng hấp thụ quang nhờ vào các phương pháp phân tích lý hóa như phương pháp nhiễu xạ tia X, phổ hồng ngoại (FT-IR), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) và phổ hấp thụ quang UV – Vis.

2.3. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu trong quá trình phân hủy MB

Thí nghiệm đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu GQDs/TiO_2 được thực hiện thông qua việc khảo sát quá trình phân hủy MB trong dung dịch ở điều kiện: 100 ml dung dịch MB nồng độ 5ppm và hàm lượng chất xúc tác là 1g/l. Quá trình được thực hiện theo 2 giai đoạn:

- Giai đoạn 1 - hấp phụ: Mẫu được khuấy và ủ trong buồng tối tại nhiệt độ phòng trong thời gian 45 phút cho tới khi đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp. Sau đó, lấy ra 10 ml dung dịch MB đã ủ trong buồng tối chuyển vào ống falcon. Đặt ống falcon này vào giá đựng ống nghiệm trong buồng tối để tránh ánh sáng mặt trời.

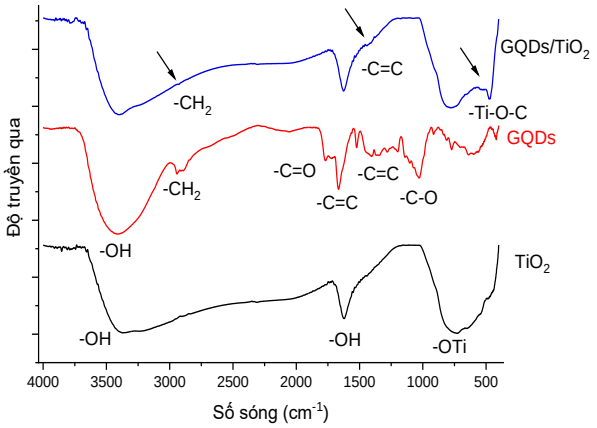
▪ Giai đoạn 2 - quang xúc tác: Mẫu sau khi ủ tối được tiến hành chiếu đèn UV. Khoảng cách từ đèn UV tới bề mặt dung dịch là 30 cm. Trong suốt quá trình thí nghiệm, hỗn hợp được khuấy liên tục trên máy khuấy từ cả trong quá trình ủ tối và chiếu UV. Điều này đảm bảo quá trình phản ứng diễn ra một cách đồng đều và hiệu quả.

Trong thời gian 115 phút chiếu sáng UV, 5 mẫu dung dịch được lấy ra, ly tâm và thu lấy phần dung dịch để tiến hành đo độ hấp thụ quang bằng máy đo quang. Nồng độ MB còn lại trong dung dịch sẽ được xác định bằng phương pháp đường chuẩn bằng máy quang phổ UV-Vis tại bước sóng 664nm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu đặc trưng của vật liệu

Phổ hồng ngoại FT-IR



Hình 1. Phổ FT-IR của TiO_2; GQDs và GQDs/TIO$_2$

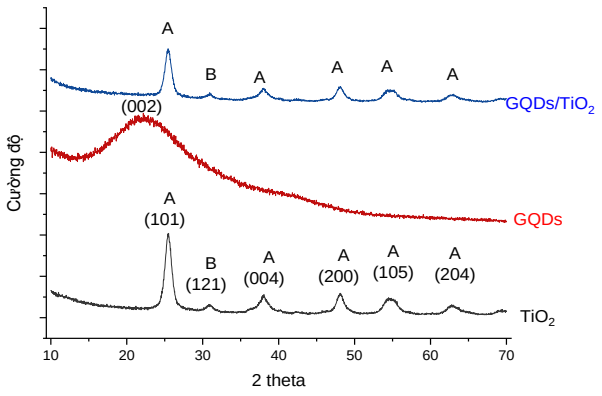
Kết quả từ Hình 1 cho thấy:

Đối với vật liệu TiO_2, phổ FT-IR xuất hiện ba vùng hấp thụ cực đại và rộng, tương ứng với vị trí số sóng khoảng 3378 cm^{-1} và 1619 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm – OH gây ra do các phân tử nước còn hấp phụ trên bề mặt của TiO_2.

Phổ FT-IR của GQDs xuất hiện tín hiệu cường độ mạnh tại 1664,01 cm^{-1} và đỉnh hấp thụ tín hiệu thấp hơn từ 1234,04 cm^{-1} đến 1534,71 cm^{-1} thể hiện sự xuất hiện của nhóm C=C vòng thơm đặc trưng của cấu trúc graphene của GQDs. Mặc khác, trong hình ảnh xuất hiện thêm các đỉnh cực đại tại số sóng 3413; 1770,6; 1027,9 đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm chức hydroxyl –OH, –C=C, –C-O. Như vậy, vật liệu GQDs đã chế tạo được có chứa nhiều nhóm chức chứa oxy khác nhau trên bề mặt.

Đối với vật liệu GQDs/TiO_2, các pic đặc trưng trên phổ FT-IR của vật liệu TiO_2 đều xuất hiện trên phổ. Ngoài ra, xuất hiện thêm pic tại vị trí số sóng 1429,53 cm^{-1} và 463,71 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm chức –C=C vòng thơm và dao động liên kết Ti-O-C.

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 21. Giản đồ nhiễu xạ tia X của TiO_2; GQDs và GQDs/TIO$_2$

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để kiểm tra thành phần và cấu trúc pha tinh thể của vật liệu (hình 2). Đối với giản đồ XRD của TiO_2, các pic xuất hiện tại vị trí $2\theta = 25,6^o$; $38,06^o$; $48,09^o$; $54,69^o$; $63,03^o$ lần lượt tương ứng với mặt phẳng mạng (101); (004); (200); (105) và (204) đặc trưng của cấu trúc tinh thể pha anatase của TiO_2. Bên cạnh các pic đặc trưng của pha anatase, trên giản đồ còn xuất hiện thêm một pic đặc trưng cho pha

brookite tại vị trí 2θ = 30,09^o. Như vậy, vật liệu TiO_2 đã tổng hợp bao gồm hai pha tinh thể là anatase và brookite.

GQDs là vật liệu nano cấu trúc không chiều với cấu trúc bao gồm các nguyên tử C lai hóa sp^2 liên kết với nhau theo mạng lưới dạng tổ ong có độ tinh thể tương đối thấp. Điều đó được thể hiện trên giản đồ XRD của vật liệu, trong toàn bộ giản đồ ta thấy chỉ xuất hiện một tín hiệu tại vị trí 22,3^o của mặt phẳng mạng (002) tương ứng của cấu trúc graphit của vật liệu. Mặt khác, pic tại vị trí này có độ rộng tương đối lớn, như vậy vật liệu GQDs được sử dụng có kích thước rất nhỏ.

Giản đồ XRD của vật liệu tổ hợp hai thành phần GQDs/TiO_2, tất cả các tín hiệu nhiễu xạ của TiO_2 đều xuất hiện. Tuy nhiên, không thấy xuất hiện tín hiệu của mặt phẳng mạng (002) của GQDs. Điều này có thể được giải thích do sự chồng chập hai pic (002) của GQDs và pic (101) của TiO_2. Điểm đáng chú ý, nếu kết hợp GQDs/TiO_2 thì tín hiệu cường độ pic đặc trưng tại vị trí 2θ=25,6^o giảm. Điều này xảy ra do tính chất vô định hình và kích thước nhỏ của vật liệu GQDs gây ra.

Một trong những kết quả có thể thu được từ giản đồ nhiễu xạ XRD đó là tính toán kích thước hạt tinh thể tạo thành theo phương trình Scherrer:

$$D = \frac{k.\lambda}{B.\cos\theta}$$

Trong đó:

D: Kích thước hạt tinh thể (nm);

k: Hằng số Scherrer (thường lấy giá trị 0,9);

λ: Bước sóng tia X (λ= 0.15418 nm);

B: Độ bán rộng hay độ rộng tại vị trí ½ đỉnh nhiễu xạ (rad);

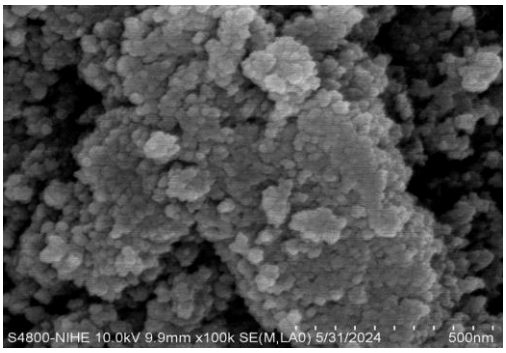
θ: Góc nhiễu xạ Bragg (rad).

Bảng 1. Kích thước hạt trung bình của vật liệu TiO_2, GQDs và GQDs/TiO_2

	TiO_2	GQDs	GQDs/TiO_2
Vị trí đỉnh nhiễu xạ (độ)	25,3	22,3	25,3
Độ bán rộng (2θ)	0,55	4,02	1
Kích thước hạt trung bình (nm)	14,81	2,01	8,14

Vật liệu TiO_2 đã được chế tạo có kích thước khoảng 15 nm, trong khi đó các chấm GQDs có kích thước 2,01 nm. Kích thước này phù hợp với các nghiên cứu của các công bố quốc tế khác [19]. Khi biến tính TiO_2 bằng GQDs để tạo thành vật liệu hai thành phần GQDs/TiO_2 kích thước trung bình của hạt vật liệu tạo thành giảm đi đáng kể từ khoảng 15 nm xuống còn khoảng 8 nm.

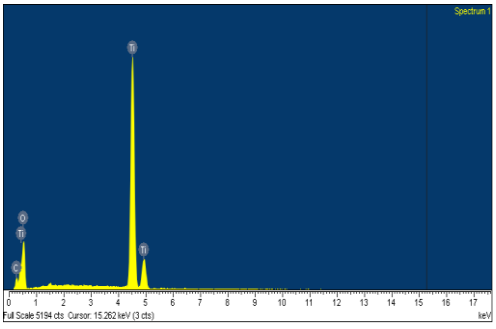
Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu GQDs/TiO_2

Kết quả từ hình 3 có thể cho thấy các hạt GQDs/TiO_2 có hiện tượng co cụm lại với nhau tạo thành các đám hạt có kích thước lớn hơn.

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)



Hình 4. Ảnh EDX của vật liệu GQDs/TiO_2

Phổ EDX thể hiện thành phần các nguyên tố có trong vật liệu tổ hợp (hình 4). Các tín hiệu cực đại tại vị trí 0,5 và 4,5 keV đặc trưng cho nguyên tố Ti và tín hiệu tại vị trí 0,6 keV đặc trưng cho nguyên tố O. Ngoài ra, một tín hiệu khác xuất hiện tại vị trí 0,3 keV đặc trưng cho nguyên tử C. Như vậy, vật liệu GQDs/TiO_2 đã chế tạo được bao gồm các nguyên tố Ti, O và C. Ngoài ra, trong phổ không thấy xuất hiện thêm bất kì tín hiệu nào khác, như vậy vật liệu hai thành phần GQDs/TiO_2 đã chế tạo có độ tinh khiết tương đối cao.

Các kết quả phân tích thu được từ phổ FT-IR, XRD, SEM, EDX, có thể khẳng định rằng rằng vật liệu GQDs/TiO_2 đã tổ hợp thành công.

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu (BET)

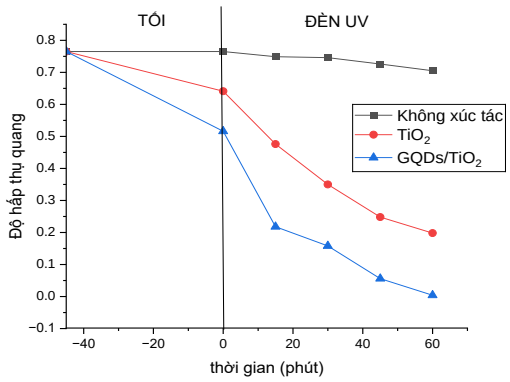
Bảng 2. Các giá trị BET, thể tích lỗ trống, kích thước lỗ trống của vật liệu TiO_2 và GQDs/TiO_2

Vật liệu	BET (m^2/g)	Thể tích lỗ trống (cm^2/g)	Kích thước lỗ trống (nm)
TiO_2	138,3623	0,335250	8,1371
GQDs/TiO_2	145,5060	0,399183	9,8562

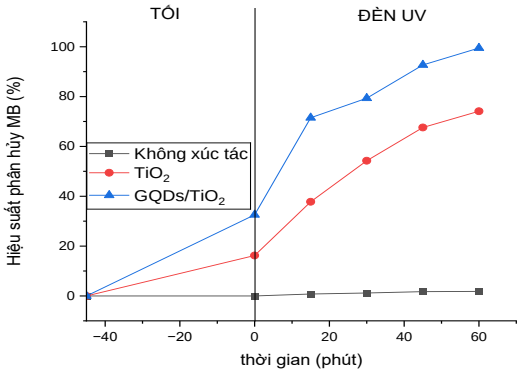
Kết quả BET, thể tích lỗ trống và kích thước lỗ trống của hai vật liệu TiO_2 và GQDs/TiO_2 được thể hiện trên bảng 2. Có thể thấy rằng tổng diện tích bề mặt riêng của vật liệu GQDs/TiO_2 với giá trị 145,5060 m^2/g cao hơn so với vật liệu TiO_2 nguyên chất (138,3623 m^2/g). Bên cạnh đó, vật liệu hai thành phần GQDs/TiO_2 có kích thước lỗ trống lớn hơn và tổng thể tích lỗ trống cao hơn so với vật liệu TiO_2. Như vậy, việc biến tính TiO_2 bằng vật liệu GQDs có thể tăng khả năng hấp phụ các chất lên trên bề mặt của vật liệu TiO_2.

3.2. Nghiên cứu động học phản ứng phân hủy chất màu xanh methylene của vật liệu

Khả năng phân hủy MB dưới ánh sáng UV của vật liệu xúc tác TiO_2, GQDs/TiO_2 được thể hiện trong ***Hình 5*** và ***Hình 6***.



Hình 5. Đồ thị thay đổi độ hấp thụ quang của các vật liệu TiO_2 và GQDs/TiO_2 xúc tác phân hủy xanh methylene



Hình 6. Đồ thị hiệu suất phân hủy chất màu xanh methylene sử dụng xúc tác TiO_2 và GQDs/TiO_2

Quá trình phân hủy MB được chia thành hai giai đoạn:

- Giai đoạn 1: Quá trình hấp phụ chất màu MB lên trên bề mặt xúc tác (trong điều kiện tối, không ánh sáng).

Giai đoạn 1 có thể thấy rằng khả năng hấp phụ MB lên trên bề mặt xúc tác GQDs/TiO_2 tốt hơn so với xúc tác TiO_2. Sau 45 phút ủ tối, 32,65% hàm lượng MB bị hấp phụ lên trên bề mặt GQDs/TiO_2 cao hơn 16,44% so với hàm lượng MB bị hấp phụ bởi TiO_2 (16,21%) (hình 6). Điều này phù hợp giá trị BET thu được ở trên.

- Giai đoạn 2: Quá trình phân hủy quang MB dưới đèn UV

Sau 15 phút chiếu UV, vật liệu TiO_2 phân hủy chất màu hữu cơ MB đạt hiệu suất 37,78% trong khi đó vật liệu GQDs/TiO_2 phân hủy MB đạt hiệu suất 71,5% (hình 7).

Khi thời gian chiếu UV kéo dài tới 60 phút, MB gần như bị phân hủy hoàn toàn bởi vật liệu GQDs/TiO2 (hiệu suất đạt 99,48%) trong khi đó vật liệu TiO_2 chỉ phân phủy được 74,12% lượng MB ban đầu.

Khi nghiên cứu động học của quá trình phân hủy xanh methylene dưới sự chiếu xạ UV với giả thuyết quá trình là động học bậc 1 hoặc động học bậc 2 với phương trình động học như sau:

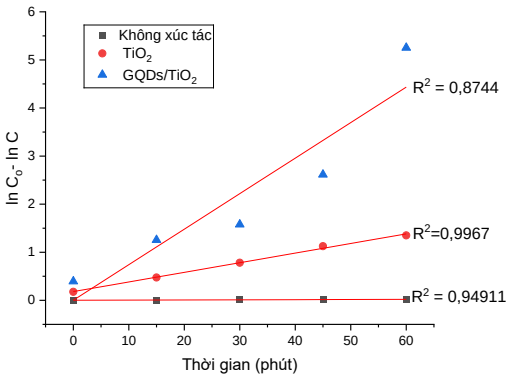
- Động học bậc 1:

$$\ln C_o - \ln C = kt$$

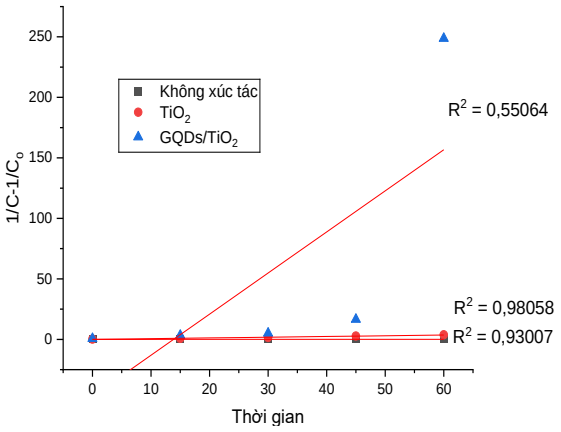
- Động học bậc 2:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} = kt$$

Xây dựng đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa thời gian t và $-\ln\frac{C}{C_o}$; t và $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o}$ để đánh giá quá trình phân hủy xanh methylene phù hợp với động học bậc 1 hay bậc 2, ta. Xét hệ số tương quan R^2, giá trị R^2 càng lớn thì mức độ phù hợp càng cao.



Hình 7. Đồ thị động học bậc 1 quá trình phân hủy xanh methylene dưới ánh sáng UV sử dụng xúc tác GQDs/TiO_2; TiO_2 và không xúc tác



Hình 8. Đồ thị động học bậc 2 quá trình phân hủy xanh methylene dưới ánh sáng UV sử dụng xúc tác GQDs/TiO_2; TiO_2 và không xúc tác

Kết quả từ hình 7 và hình 8 cho thấy: Dữ liệu thực nghiệm thu được các giá trị tương quan R^2 đối với quá trình phân hủy MB sử dụng xúc tác GQDs/TiO_2; TiO_2 và không xúc tác lần lượt là 0,87; 0,99 và 0,95 (động học bậc 1). Đối với phương trình động học bậc 2, các giá trị tương quan nhận được các giá trị lần lượt là 0,55; 0,98 và 0,93 thấp hơn so với động học bậc 1. Như vậy, quá trình phân hủy MB dưới ánh sáng UV sử dụng xúc tác GQDs/TiO_2; TiO_2 và không xúc tác phù hợp hơn với động học bậc 1.

Từ việc xây dựng đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của $\ln C_o - \ln C$ vào thời gian t kết hợp với độ dốc của đường thẳng đã thiết lập, hằng số tốc độ phản ứng (k) của phản ứng phân hủy MB và giá trị được xác định và được thể hiện như trong bảng 3.

Bảng 3. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy xanh methylene dưới ánh sáng UV sử dụng xúc tác GQDs/TiO_2; TiO_2 và không xúc tác

	Không xúc tác	**TiO_2**	**GQDs/TiO_2**
Hằng số tốc độ phản ứng k (phút^{-1})	$3{,}08.10^{-4}$	0,02	0,074

Từ kết quả **Bảng 3**, ta thấy rằng bản thân chất màu MB cũng có thể bị phân hủy bởi ánh

sáng UV, tuy nhiên tốc độ phân hủy rất chậm (hằng số tốc độ phản ứng k = $3{,}08.10^{-4}$ $phút^{-1}$). Khi thêm chất xúc tác TiO_2, hằng số tốc độ phản ứng tăng lên đáng kể đạt giá trị k = 0,02 $phút^{-1}$. Đặc biệt hơn nữa, sau khi sử dụng vật liệu TiO_2 được biến tính bằng GQDs thì hoạt tính xúc tác của vật liệu TiO_2 tăng lên rõ rệt, cụ thể xúc tác phân hủy MB dưới cùng điều kiện, kết quả thu được là hiệu quả xúc tác của vật liệu GQDs/TiO_2 (0,074 $phút^{-1}$) tốt hơn nhiều so với vật liệu TiO_2 thuần túy (0,02 $phút^{-1}$), hằng số tốc độ phản ứng tăng lên gấp khoảng 3,7 lần. Điều này cho thấy: tốc độ phản ứng tăng lên rõ rệt khi phân hủy MB có thêm chất xúc tác TiO_2 và đặc biệt là khi có thêm GQDs/TiO_2.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu GQDs/TiO_2 đã được chế tạo thành công bằng phương pháp hóa học đơn giản. Vật liệu GQDs/TiO_2 không những có khả năng hấp phụ tốt hơn so với TiO_2 mà khả năng quang xúc tác tốt hơn 3,7 lần so với xúc tác TiO_2 đối với quá trình phân hủy chất màu xanh methylene dưới ánh sáng UV. Mặt khác, quá trình nghiên cứu động học chỉ ra rằng quá trình phân hủy xanh methylene sử dụng xúc tác quang GQDs/TiO_2 đã chế tạo phù hợp với động học bậc 1.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S.L., Mills A. and Hunte, "An overview of semiconductor," *Journal Photochem,* pp. 1-35, (1997).

[2] Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone, "Photocatalyzed destruction of water contaminants," *Environ. Sci. Technol.,* vol. 25, pp. 1522-1529, (1991).

[3] K., Fujishima A. & Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature,* vol. 238, pp. 37-38, (1972).

[4] Feliczak-Guzik, Dr. Agnieszka, "Properties and Synthesis of Photocatalysts," *Scholarly Community Encyclopedia, (*2022).

[5] Mai Xuân Dũng, Nguyễn Thi Quỳnh, Nguyễn Thị Tuyến, Phạm Thị Mai, Nguyễn Thị Lan Anh, Lê Thi Phương, Nguyễn Thị Phượng, Nguyễn Thị Kiều Trinh, Vũ Anh Đức, Phạm Trường Long, "Phương pháp tổng quát tổng hợp chấm lượng tử carbon pha tạp kim loại" *TNU Journal of Science and Technology,* (2019).

[6] Lê Xuân Hùng, Phạm Thu Nga, Trịnh Thị Huế, Nguyễn Ngọc Trác, "Chấm lượng tử graphen pha tạp Lưu huỳnh: Phương pháp chế tạo" *DTU journal of Sience and Technology,* pp. 60-65, (2022).

[7] (NASATI), N.P.D, "Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của các chấm lượng tử Graphene được chức năng hóa, nhằm định hướng ứng dụng làm vật liệu quang điện mới," *National Agency for Science and Technology Information,* (2023).

[8] Trịnh Vũ Tuyết Nhung, Nguyễn Minh Tâm, Lê Xuân Hùng, "Optical properties of Graphene quantum dots co-doped with Sulfur and Nitrogen fabricated by microwave-assisted pyrolysis," *DTU journal of Science and Technology,* pp. 49-54, (2023).

[9] Thanh Luan Nguyen, Thi Huong Pham, Yusik Myung, Sung Hoon Jung, Man Hieu Tran, Mitesh G. Mapari, Quyet Van Le, Minh Viet Nguyen, Thi Thu Hien Chu, Taeyoung Kim, "Enhanced photocatalytic activity in water splitting for hydrogen generation by using TiO_2 coated carbon fiber with high reusability," *ScienceDirect,* International Juornal of Hydrogen Energy, pp. 41621- 41630, vol. 47, (2022).

[10] Doan Van Thuan, Hoang Long Ngo, Huong Pham Thi, Thi Thu Hien Chu, "Photodegradation of hazardous organic pollutants using titanium oxides-based photocatalytic: A review," *ScienceDirect,* vol. 229, Environmental Research, (2023).

[11] Doan Van Thuan, Thi Thu Hien Chu, Ha Do Thi Thanh, Minh Vien Le, Hoang Long Ngo, Cong Lap Le, Huong Pham Thi, "Adsorption and photodegradation of micropollutant in wastewater by photocatalyst TiO_2/rice husk biochar," *ScienceDirect,* vol. 236, Environmental Research, (2023).

[12] Carp O., Huisman C.L., Reller A, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in Solid State Chemistry,* vol. 32, pp. 33-177, (2004).

[13] Chong M.N., Jin B., Chow W.K., Saint C., "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A Review," *Journal homepage,* vol. 44, pp. 2997-3027, (2010).

[14] Zhou X, Zhang X, Wang Y và Wu Z, "2D Graphene-TiO_2 Composite and Its Photocatalytic Application in Water Pollutants," *Energy Res,* (2021).

[15] Park Minsu, Yoon Hyewon, Jeon Seokwoo, "Graphene-based quantum dot emitters for light-emitting diodes," *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials,* vol. 15, pp. 117-160, (2020).

Thông tin liên hệ: **Chu Thị Thu Hiền**

Điện thoại: 0989 263 379 - Email: hienctt@huce.edu.vn

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