

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM  
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

---



**Nguyễn Tuấn Anh**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG  
TRÊN CƠ SỞ TITANIUM DIOXIT VÀ PORPHYRIN  
ỨNG DỤNG XỬ LÝ RHODAMIN B TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA VÔ CƠ**

**Mã số: 9 44 01 13**

*Hà Nội - 2024*

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: *GS.TS. Trần Đại Lâm*
2. Người hướng dẫn 2: *PGS.TS. Lã Đức Dương*

Phản biện 1:.....

Phản biện 2: .....

Phản biện 3: .....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ...', ngày ... tháng ... năm 2024

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết của luận án

TiO<sub>2</sub> từ lâu đã được sử dụng phổ biến làm chất quang xúc tác trong xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước cũng như không khí từ những năm 1970. TiO<sub>2</sub> thường được biến tính với kim loại, oxit kim loại hay vật liệu cấu trúc carbon để khắc phục nhược điểm và cải thiện khả năng xúc tác quang của nó.

Porphyrin đóng vai trò quan trọng trong các quá trình sinh học với chức năng như xúc tác và hấp thụ ánh sáng cho quá trình quang hợp. Một vài vật liệu nano trên cơ sở porphyrin đã được công bố có hoạt tính xúc tác quang cao trong quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ và thuốc nhuộm.

Sự kết hợp giữa các vật liệu nano như TiO<sub>2</sub> và nano porphyrin đã cải thiện đáng kể tính chất xúc tác quang do tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng và nâng cao hiệu quả phân tách điện tích. Vì thế, các câu hỏi nêu trên được đưa ra để hiểu rõ hơn về cơ chế xúc tác quang của vật liệu cấu trúc nano porphyrin, từ đó không chỉ trả lời câu hỏi về quá trình tái nạp năng lượng sinh học xảy ra trong tự nhiên, mà còn tạo ra một dòng vật liệu xúc tác quang mới, hiệu quả cho xử lý môi trường.

Xuất phát từ tính thực tiễn nêu trên, nghiên cứu sinh đã lựa chọn và thực hiện đề tài “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở Titanium Dioxid và Porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamine B trong môi trường nước”.

### 2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án:

- Tổng hợp được các vật liệu nano porphyrin bằng phương pháp tự lắp ráp, nano TiO<sub>2</sub> và các vật liệu lai trên cơ sở TiO<sub>2</sub> và nano porphyrin.
- Khảo sát hoạt tính xúc tác quang hóa phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước của các vật liệu và đề xuất cơ chế xúc tác của vật liệu đã chế tạo.

### 3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

- Nghiên cứu chế tạo vật liệu cấu trúc nano từ một số dẫn xuất mới của porphyrin (TCPP, TTPAP và TTOP) bằng phương pháp tự lắp ráp có khả năng sử dụng làm vật liệu xúc tác quang trong xử lý phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước.

- Nghiên cứu chế tạo vật liệu lai nano TiO<sub>2</sub>/TCPP bằng phương pháp tự lắp ráp có hoạt tính xúc tác quang cao đối với quá trình phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước dưới ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời.

- Nghiên cứu chế tạo vật liệu lai nano graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP bằng phương pháp tự lắp ráp có hoạt tính xúc tác quang tốt đối với quá trình phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước dưới ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời.

## Chương 1. TỔNG QUAN

### 1.1. Giới thiệu về quang xúc tác

#### 1.1.1. Cơ chế và điều kiện của phản ứng quang xúc tác

Quang xúc tác là quá trình liên quan đến quá trình sử dụng năng lượng của ánh sáng mặt trời cho các phản ứng hóa học, bao gồm các phản ứng diễn ra bằng cách sử dụng ánh sáng và chất bán dẫn.

#### 1.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xúc tác quang

1.1.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ thuốc nhuộm

1.1.2.2. Ảnh hưởng của lượng xúc tác

1.1.2.3. Ảnh hưởng của pH

1.1.2.4. Hình thái học và diện tích bề mặt của chất xúc tác quang

1.1.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

1.1.2.6. Ảnh hưởng của ion vô cơ

1.1.2.7. Ảnh hưởng của cường độ ánh sáng và thời gian chiếu xạ

#### 1.1.3. Một số vật liệu xúc tác quang

1.1.3.1. Vật liệu tổ hợp trên cơ sở graphene

1.1.3.2. Các chất xúc tác quang nhị phân dựa trên oxit

1.1.3.3. Các chất xúc tác quang nhị phân dựa trên kim loại chuyển tiếp

1.1.3.4. Các vật liệu quang xúc tác bậc ba

1.1.3.5. Các vật liệu xúc tác quang polyme

### 1.2. Vật liệu $\text{TiO}_2$

#### 1.2.1. Khái niệm và đặc trưng cơ bản của $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  là một chất rắn màu trắng sáng được sử dụng chủ yếu như một chất màu trong hàng loạt các sản phẩm phổ biến hiện nay.  $\text{TiO}_2$  thường tồn tại ở 4 dạng thù hình khác nhau bao gồm rutile, brookite, anatase và vô định hình.

#### 1.2.2. Khả năng xúc tác quang của vật liệu $\text{TiO}_2$

Một vật liệu có hoạt tính quang xúc tác khi: (1) Có khả năng hấp thụ năng lượng từ các nguồn ánh sáng; (2) Có năng lượng vùng cấm thích hợp để hấp thụ ánh sáng vào tạo ra được cặp electron/lỗ trống quang sinh trong vùng ánh sáng từ khả kiến đến tử ngoại.

#### 1.2.3. Phương pháp biến tính $\text{TiO}_2$

1.2.3.1. Pha tạp với kim loại

1.2.3.2. Pha tạp với phi kim

1.2.3.3. Biến tính với vật liệu trên cơ sở nano cacbon

1.2.3.4. Thay đổi kích thước hạt nano  $\text{TiO}_2$

### 1.3. Giới thiệu về porphyrin

Porphyrin tham gia vào các quá trình vận chuyển khí, xúc tác và hấp thụ ánh sáng ở nhiều loài động vật và thực vật. Chất diệp lục là phân tử sinh học quan trọng, bao gồm các đơn vị tetra-pyrrolic, đặc biệt là clorin và porphyrin.

#### 1.3.1. Chế tạo cấu trúc nano porphyrin thông qua quá trình tự lắp ráp

1.3.1.1. Phương pháp tự lắp ráp ion

*1.3.1.2. Phương pháp trùng hợp phối hợp*

*1.3.1.3. Phương pháp tái kết tủa*

*1.3.1.4. Phương pháp đồng trùng hợp*

*1.3.1.5. Các phương pháp khác*

**1.3.2. Tính chất quang xúc tác của vật liệu nano porphyrin tự lắp ráp**

Các nano porphyrin hình thành thông qua trình tự lắp ráp có thể được sử dụng hiệu quả trong nhiều ứng dụng quang xúc tác xử lý môi trường.

**1.4. Một số chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước**

*1.4.1. Tình hình ô nhiễm nguồn nước do chất hữu cơ độc hại*

*1.4.2. Các phương pháp xử lý hợp chất hữu cơ độc hại trong nước*

*1.4.2.1. Phương pháp phân hủy sinh học*

*1.4.2.2. Phương pháp hấp phụ*

*1.4.2.3. Phương pháp oxy hoá hoá học*

*1.4.2.4. Phương pháp quang xúc tác*

*1.4.2.5. Sơ lược về Rhodamin B*

Rhodamin B là một thuốc nhuộm phổ biến và độc hại, được sử dụng nhiều trong các ngành công nghiệp như dệt nhuộm, giấy, sơn, nhựa, dược phẩm,... Rhodamin B với nồng độ nhỏ đã có thể gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường sinh thái và sức khỏe con người.

**1.5. Tình hình nghiên cứu về vật liệu xúc tác quang trên cơ sở  $\text{TiO}_2$  và porphyrin**

*1.5.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới*

Porphyrin có cấu trúc nano đã được nghiên cứu rộng rãi tính chất xúc tác quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy để loại bỏ thuốc nhuộm và hợp chất hữu cơ trong môi trường nước. Porphyrin tự lắp ráp được sử dụng làm chất xúc tác quang để xử lý môi trường ở dạng nano porphyrin tự do hoặc vật liệu lai dựa trên porphyrin

*1.5.2. Tình hình nghiên cứu trong nước*

Tại Việt Nam, xúc tác quang đã thu hút được sự quan tâm lớn của các nhà khoa học với nhiều công bố. Các nghiên cứu nhằm tìm ra phương pháp nâng cao hiệu quả quang xúc tác.

## **Chương 2**

### **THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

**2.1. Hóa chất và nguyên liệu**

**2.2. Các phương pháp thực nghiệm**

*2.2.1. Chế tạo cấu trúc nano porphyrin từ các phân tử TCPP, TTPAP và TTOP bằng phương pháp tự lắp ráp*

*2.2.1.1. Chế tạo cấu trúc nano porphyrin từ các phân tử TCPP*

Hòa tan 8mg TCPP vào cốc chứa 1 mL dung dịch NaOH 0,2M, gọi là dung dịch A. Dung dịch B là dung dịch HCl 0,01M. Nhỏ từ từ dung dịch B vào

dung dịch A đến khi độ pH của dung dịch là xấp xỉ 7 trong điều kiện khuấy ở nhiệt độ phòng, trong bóng tối khoảng 1 giờ. Các kết tủa thu được, được lọc, rửa bằng nước cất và sấy khô để tiếp tục đánh giá đặc tính.

### 2.2.1.2. *Chế tạo cấu trúc nano porphyrin từ các phân tử TTPAP*

Hòa tan 8 mg TTPAP vào cốc chứa 8 ml dung môi THF. Khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng, trong bóng tối trong 1 giờ. Tiếp đó, lần lượt bổ sung các phần nước với tỉ lệ thể tích khác nhau (0–100%) vào dung dịch porphyrin, kết tủa xuất hiện. Cuối cùng, kết tủa được lọc, rửa bằng nước cất và sấy khô để xác định các đặc tính.

### 2.2.1.3. *Chế tạo cấu trúc nano porphyrin từ các phân tử TTOP*

Hòa tan 40 mg đơn phân tử TTOP vào 40 ml dung môi THF. Khuấy hỗn hợp ở điều kiện nhiệt độ phòng, trong bóng tối trong 1 giờ. Lần lượt bổ sung các phần nước với tỉ lệ thể tích khác nhau (từ 10 đến 90%) vào hỗn hợp dung dịch porphyrin, kết tủa được tạo thành. Lọc, rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô để xác định các đặc tính.

## 2.2.2. *Chế tạo vật liệu $TiO_2$ /TCPP*

### 2.2.2.1. *Tổng hợp hạt nano $TiO_2$*

3ml  $TiCl_4$  được thêm từ từ từng giọt vào 30ml ethanol ở nhiệt độ phòng thu được dung dịch màu vàng nhạt và để yên trong bóng tối 2 ngày để tạo thành sol-gel. Sau đó, dung dịch sol-gel được sấy khô ở  $80^\circ C$  trong 6 giờ. Tiền chất gel khô được nung ở  $500^\circ C$  với tốc độ gia nhiệt  $5^\circ C/phút$  trong 3 giờ để thu được bột  $TiO_2$  có kích thước nano.

### 2.2.2.2. *Chế tạo vật liệu nano lai $TiO_2$ /TCPP*

Đầu tiên, 8 mg TCPP được hòa tan trong 1 mL dung dịch NaOH 0,2M. Sau đó, 1 mg bột  $TiO_2$  được phân tán trong dung dịch TCPP này bằng cách siêu âm trong 30 phút (Được gọi là dung dịch A). Dung dịch B được chuẩn bị bằng cách hòa tan 70 mg CTAB trong 19 mL dung dịch HCl 0,01 M. Sau đó, thêm từng giọt dung dịch B vào dung dịch A và khuấy mạnh ở nhiệt độ phòng trong bóng tối trong 1 giờ.

### 2.2.3. *Chế tạo vật liệu lai graphene/ $Fe_2O_3$ - $TiO_2$ /TCPP (TFG@TCPP)*

#### *Chế tạo vật liệu nano composite graphene/ $Fe_2O_3$ - $TiO_2$ (TFG)*

Đầu tiên, quặng ilmenite (52%) được rửa kỹ bằng nước cất và sấy khô qua đêm ở nhiệt độ  $60^\circ C$ . Tiếp theo, quặng ilmenit được nghiền bi đến kích thước hạt nhỏ hơn 0,149 mm (đạt qua rây có lưới số 100). Quặng Ilmenit được trộn với  $KHSO_4$  theo tỷ lệ 1: 7 rồi nung ở  $600^\circ C$  trong 2 h. Sản phẩm sau nung được hòa tan trong dung dịch  $H_2SO_4$  10% thu được dung dịch A. Thêm 50 ml ethanol vào 100 ml dung dịch A, khuấy trong 30 phút để tạo thành dung dịch B. Thêm 20 mg Graphene (GNPs) vào dung dịch B và sử dụng siêu âm đầu dò trong 30 phút để được hỗn hợp phân tán đồng đều. Hỗn hợp được chuyển vào autoclave và thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở  $150^\circ C$  trong 8 giờ. Cuối cùng, kết tủa được sấy khô trong tủ sấy ở  $80^\circ C$  sau đó được đánh giá các đặc tính.

#### *Chế tạo vật liệu lai graphene/ $Fe_2O_3$ - $TiO_2$ /TCPP*

TCPP (8 mg) và 80 mg hỗn hợp nano composite graphene/ $Fe_2O_3$ - $TiO_2$  được thêm vào cốc chứa 3 ml NaOH (0,2 M); hỗn hợp sau đó được siêu âm

trong 30 phút. Sau đó, nhỏ 6 ml HCl 0,01 M vào hỗn hợp và giữ khuấy từ tính trong 30 phút. Dung dịch hỗn hợp được giữ trong tối trong 2 giờ và sau đó lọc, rửa bằng nước cất và sấy thu được vật liệu lai rắn màu xanh lục để đánh giá các đặc tính.

#### **2.2.4. Nghiên cứu tính chất quang xúc tác của các vật liệu nano đã được tổng hợp**

Đánh giá hiệu suất quang xúc tác của cấu trúc nano TCPP, TTPAP và TTOP đã được tiến hành trên quá trình phân hủy chất RhB trong môi trường nước. Cụ thể, 0,1 mg vật liệu chế tạo được phân tán trong 20 mL thuốc nhuộm RhB có nồng độ 5 ppm. Hỗn hợp phản ứng được đặt trong bóng tối 2 giờ để thiết lập cân bằng hấp phụ/giải hấp phụ trước khi chiếu đèn. Sau mỗi 30 phút chiếu sáng, 1,5 mL hỗn hợp phản ứng được lấy ra và ly tâm để loại bỏ chất quang xúc tác. Hiệu suất xúc tác quang của các mẫu chế tạo đối với sự suy giảm RhB được đánh giá bằng cách ghi lại phổ hấp thụ UV-VIS thời gian thực của RhB ở bước sóng 553 nm.

\* Hiệu suất phân hủy RhB được tính bằng công thức:

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%$$

Trong đó: H là hiệu suất phân hủy RhB (%),  $C_0$ ,  $C_t$  lần lượt là nồng độ RhB ban đầu và tại thời điểm t trong dung dịch (mg/L).

#### **2.2.5. Đánh giá vai trò của các gốc tự do trong quá trình quang phân hủy RhB**

Để đánh giá vai trò của các gốc tự do tiến hành thực nghiệm như sau: chuẩn bị các dung dịch chứa 1,4-benzoquinone 10 mM (BQ), isopropyl alcohol (IPA) và amonium oxalate 10 mM (AO) tương ứng với các radicals  $O_2^{\cdot-}$ ,  $\cdot OH$ ,  $h^+$  và  $e^-$ . Sau đó, lần lượt thêm 0,5 mL các dung dịch BQ, IPA và AO vào các ống thủy tinh chứa 20 mL dung dịch RhB 5 ppm với nồng độ xúc tác quang là 1g/L. Tiếp theo, đặt các ống vào tủ quang hóa để chiếu sáng trong khoảng thời gian 180 phút. Sau khi kết thúc quá trình chiếu sáng, loại bỏ vật liệu xúc tác khỏi dung dịch và đo nồng độ RhB còn lại sau phản ứng.

### **2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu**

#### **2.3.1. Phương pháp phổ hấp thụ phân tử (UV-VIS)**

#### **2.3.2. Phương pháp quang phổ phát xạ huỳnh quang (Fluorescence Emission Spectrum)**

#### **2.3.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)**

#### **2.3.4. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)**

#### **2.3.5. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)**

#### **2.3.6. Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)**

#### **2.3.7. Phương pháp quang phổ nhiễu xạ tia X (XRD)**

#### **2.3.8. Phương pháp quang phổ điện tử tia X (XPS)**

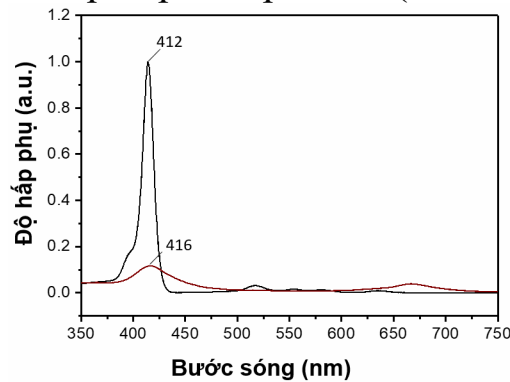
#### **2.3.9. Đo tổng hàm lượng cacbon hữu cơ (TOC)**

## Chương 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu

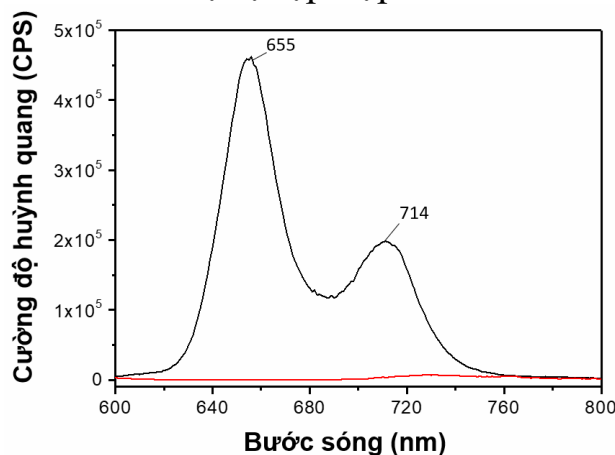
#### 3.1.1. Vật liệu nano porphyrin TCPP

Quang phổ hấp thụ UV-VIS được sử dụng để khảo sát các đặc tính quang học của mẫu. Phổ hấp thụ của phân tử TCPP cho thấy một dải Soret mạnh ở 412 nm do chuyển tiếp  $\pi-\pi^*$  và bốn dải Q trong khoảng 500 đến 700 nm. Khi trung hòa bằng axit, cường độ dải Soret đặc trưng giảm đi đáng kể, cho thấy sự hình thành của một tập hợp siêu phân tử (Hình 3.1).



Hình 3.1. Phổ UV-VIS của các đơn phân tử TCPP (đường màu đen) và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp (đường màu đỏ đậm)

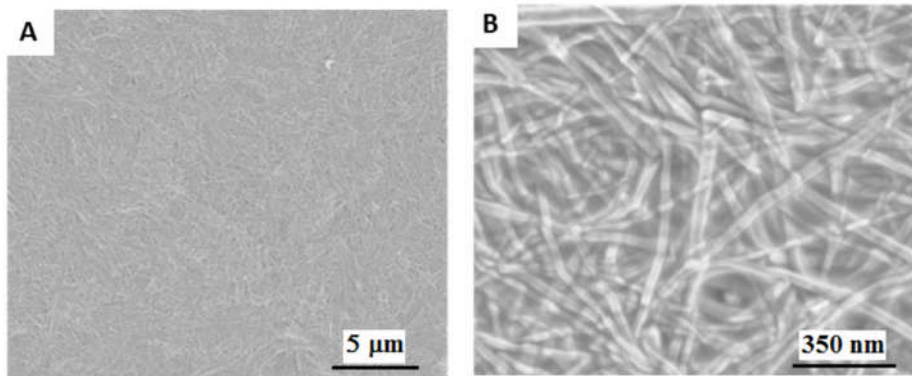
Các đặc tính phát xạ huỳnh quang (PL) của các phân tử TCPP được đo khi kích thích dung dịch ở bước sóng 400 nm (Hình 3.2). Hai đỉnh phát xạ đặc trưng ở bước sóng 655 nm và 714 nm đã được quan sát. Với việc trung hòa bằng axit HCl, các đỉnh phát xạ ở bước sóng 655 nm và 714 nm được hợp nhất để tạo thành một đỉnh rộng ở 680 nm. Những thay đổi màu và sự mở rộng trong các đỉnh phát xạ được cho là do sự tự tập hợp của TCPP thành các tập hợp.



Hình 3.2. Phổ phát xạ huỳnh quang của các đơn phân tử TCPP (đường màu đen) và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp (đường màu đỏ)

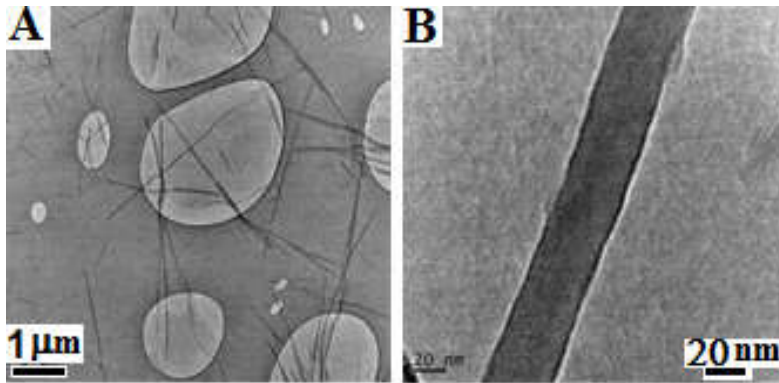
Kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) được sử dụng để mô tả các cấu trúc nano tự lắp ráp (Hình 3.3 A-B). Ảnh SEM cho thấy TCPP tự lắp ráp có dạng hình đai với chiều dài vài micromet và đường kính khoảng 20-30 nm.





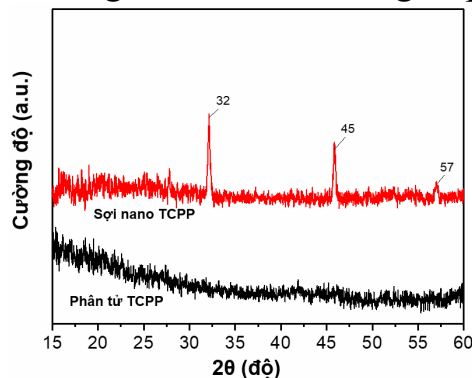
Hình 3.3. Ảnh SEM của nano TCPP sau khi tự lắp ráp ở các độ phân giải khác nhau tổng hợp bằng phương pháp tự lắp ráp axit bazo.

Ảnh TEM được phân tích thể hiện trong Hình 3.4 A-B, cho thấy rõ ràng sự hình thành các dải nano TCPP có chiều dài vài micromet. Tính nhất quán trong ảnh FESEM và TEM xác nhận cấu trúc có trật tự tốt của các dây nano TCPP tự lắp ráp.



Hình 3.4. Ảnh TEM của các sợi nano TCPP sau khi tự lắp ráp

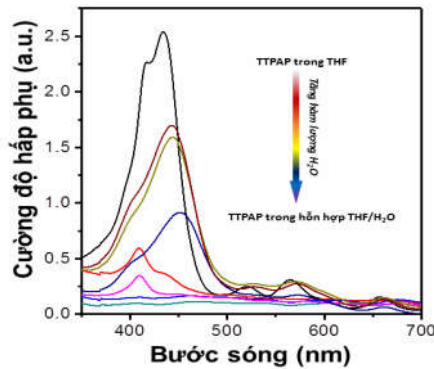
Cấu trúc tinh thể của nano TCPP tự lắp ráp được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X (XRD) (Hình 3.5). Phổ XRD cho thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ không được quan sát thấy đối với các đơn phân tử TCPP, điều này ngụ ý rằng đơn phân tử TCPP có bản chất không phải là tinh thể. Dữ liệu XRD của TCPP tự lắp ráp chứa hai đỉnh mạnh, sắc nét ở khoảng  $31^\circ$  và  $45^\circ$ . Các đỉnh này được cho là do cấu trúc tinh thể của TCPP trong các dải nano tổng hợp của nó.



Hình 3.5. Giảm đồ XRD của đơn phân tử TCPP và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp

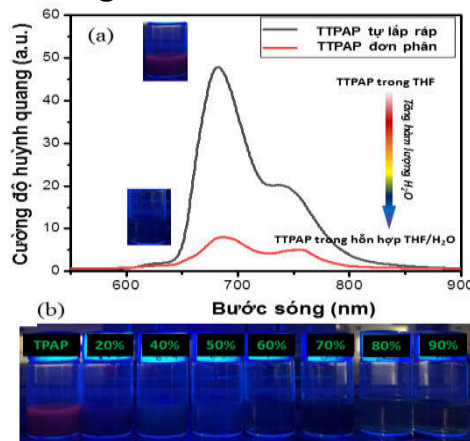
### 3.1.2. Vật liệu nano porphyrin TTPAP

Quang phổ UV-VIS được sử dụng để nghiên cứu các đặc tính quang học của đơn phân tử TTPAP và các tập hợp được hình thành trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O, được hiển thị trong hình 3.6. Khi nước được thêm vào hỗn hợp TTPAP trong dung dịch THF, một sự chuyển màu đỏ đáng kể (17 nm) được quan sát trong quang phổ hấp thụ, với sự giảm cường độ so với đơn phân tử. Sự chuyển dịch màu đỏ đáng kể này chứng tỏ sự hình thành các tập hợp J trong các tổ hợp siêu phân tử.



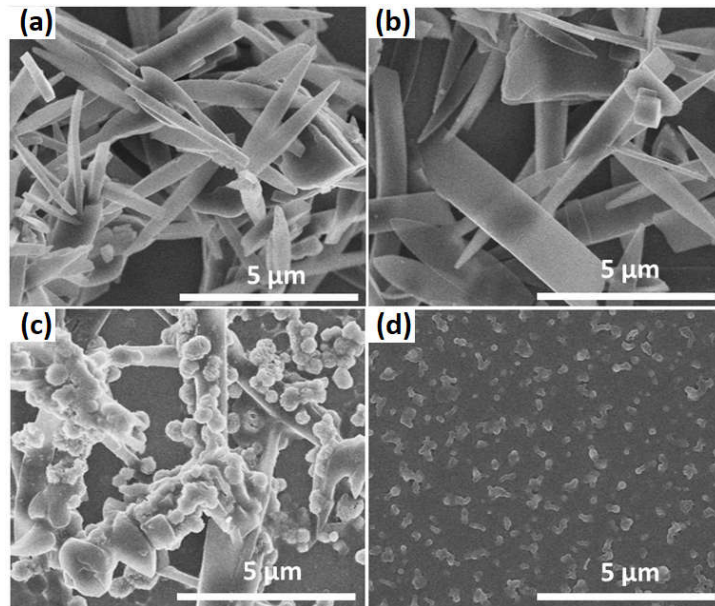
Hình 3.6. Phổ UV-VIS của đơn phân tử TTPAP trong THF với tỉ lệ H<sub>2</sub>O/THF thay đổi từ 10-90%.

Các đặc tính quang học của TTPAP dạng đơn phân tử cũng như trong trạng thái tập hợp được khảo sát bằng cách theo dõi sự phát xạ huỳnh quang sau khi được kích thích ở bước sóng 435 nm, như hình 3.7a.



Hình 3.7. a) Phổ phát xạ huỳnh quang của đơn phân tử TTPAP trong THF nguyên chất (đường màu xám) và trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O với hàm lượng H<sub>2</sub>O là 60% (màu đỏ), và b) Ảnh quang học của đơn phân tử TTPAP trong THF nguyên chất và trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O với sự thay đổi hàm lượng H<sub>2</sub>O đo dưới ánh sáng tia UV với bước sóng 435 nm.

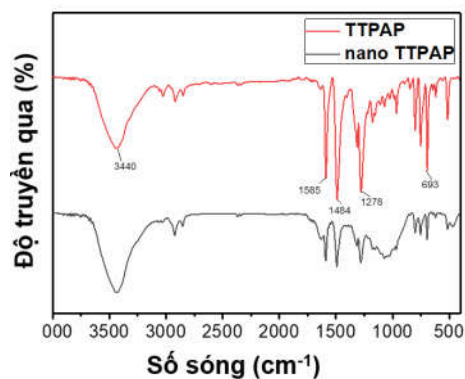
Các hiệu ứng dập tắt cũng có thể được nhìn thấy rõ ràng bằng mắt thường ở hình nhỏ của Hình 3.7a và 3.7b. Hiệu ứng dập tắt hoặc, nói cách khác, sự giảm cường độ phát xạ, là do sự ghép nối thông qua đóng gói không gian của các phân tử TTPAP trong quá trình tập hợp, điều này càng khẳng định sự tự lắp ráp của TTPAP trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O.



Hình 3.8. Ảnh SEM của TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O với sự thay đổi hàm lượng nước a) 50%, (b) 60%, (c) 70%, và (d) 90%

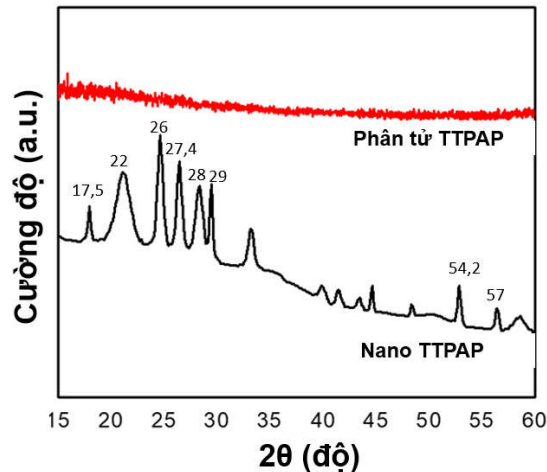
Các cấu trúc tự lắp ráp siêu phân tử của TTPAP trong THF tinh khiết và hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O được khảo sát bằng cách sử dụng SEM (Hình 3.8). Có thể thấy nếu không bổ sung nước, đơn phân tử TTPAP không có cấu trúc hạt. Ở tỷ lệ nước 50%, TTPAP được lắp ráp thành một vi cấu trúc giống hình que với chiều dài khoảng 5 μm và đường kính 0,5–1,5 μm (hình 3.8a). Tăng thêm nước đến 60% dẫn đến sự hình thành các vi cấu trúc giống như hình đai với đường kính khoảng 2 μm và chiều dài hơn 10 μm (hình 3.8b). Tuy nhiên, khi hàm lượng nước tăng lên 70%, các cấu trúc vi mô được xác định rõ có xu hướng tổng hợp lại (hình 3.8c). Hơn nữa, ở hàm lượng nước là 90%, chỉ có các hạt đồng nhất được quan sát (hình 3.8d).

Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được sử dụng để khẳng định vai trò của tương tác không cộng hóa trị của các phân tử porphyrin trong quá trình hình thành các cấu trúc vi mô thông qua quá trình tự lắp ráp. Quang phổ FTIR của đơn phân tử TTPAP và TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O được thể hiện trong hình 3.9.



Hình 3.9. Phổ FTIR của đơn phân tử TTPAP và TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O

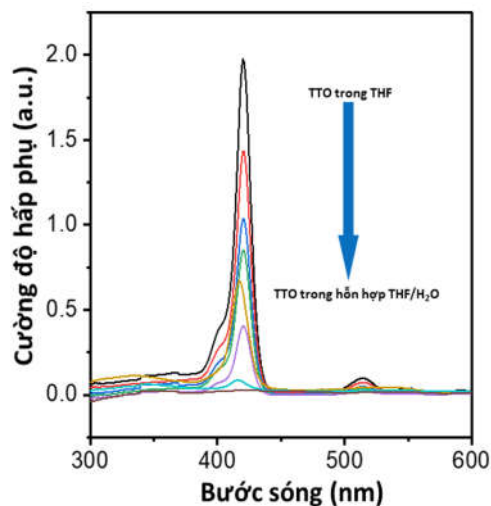
Hình 3.10 cho thấy các mẫu XRD của đơn phân tử TTPAP (đường màu đỏ) và vi cấu trúc TTPAP (đường màu đen) được hình thành trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O với phần nước là 60%. Không có đỉnh nào được quan sát trong mẫu XRD của đơn phân tử TTPAP, cho biết bản chất vô định hình của TTPAP ở dạng đơn chất. Mẫu XRD của TTPAP tự lắp ráp hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O cho thấy một số đỉnh sắc nét trong khoảng từ 15 đến 60°, cho thấy TTPAP tự lắp ráp có cấu trúc tinh thể.



Hình 3.10. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của đơn phân tử TTPAP (đường màu đỏ) và cấu trúc tinh thể của TTPAP trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O (60%, v/v) (đường màu đen)

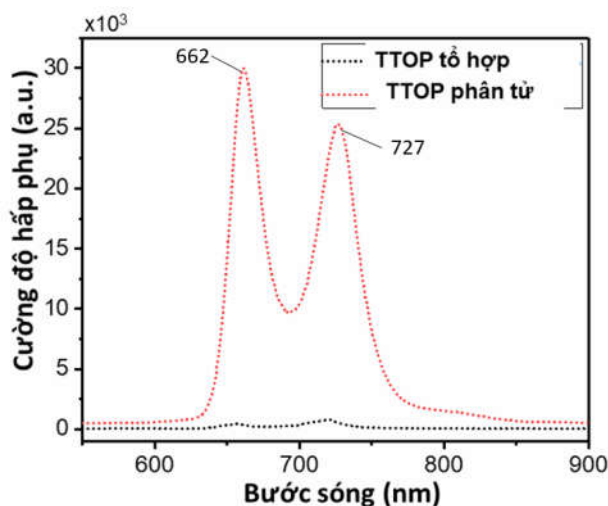
### 3.1.3. Vật liệu nano porphyrin TTOP

Dung dịch được mang đi phân tích phổ UV-VIS, kết quả cho thấy với các tỉ lệ dung môi THF/H<sub>2</sub>O khác nhau thì mẫu TTOP hoà tan đều cho đỉnh hấp thụ mạnh ở 420 nm như hình 3.11.



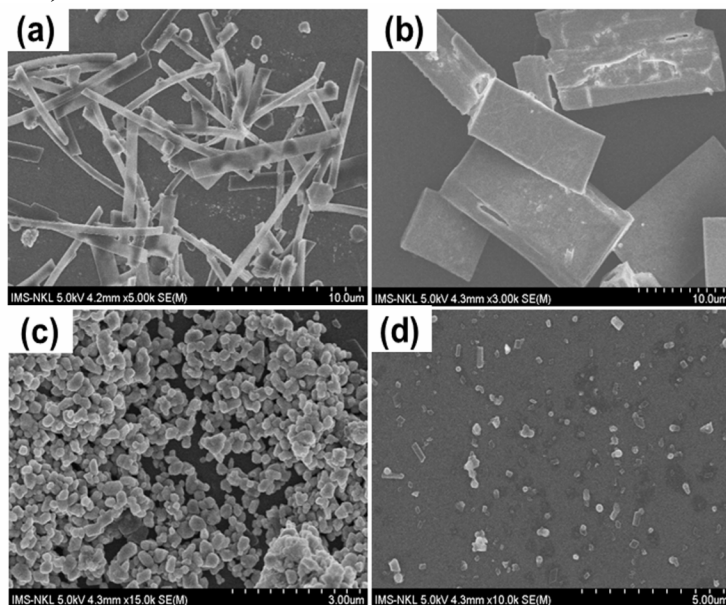
Hình 3.11. Phổ UV-VIS của TTOP trong dung môi THF khi thêm nước với tỷ lệ từ 20-90%

Phổ pháp xạ huỳnh quang (PL) được kích thích bằng nguồn laser, bước sóng 420 nm được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của lượng nước tới tính chất quang học của TTOP như thể hiện trong hình 3.12.



Hình 3.12. Phổ PL của TTOP đơn phân (đường màu đỏ) và TTOP tự lắp ráp (đường màu đen) trong THF với tỉ lệ nước 90% kích thích ở bước sóng 420 nm.

Hình thái học của nano TTOP tự lắp ráp được nghiên cứu qua ảnh SEM dưới đây (Hình 3.13).

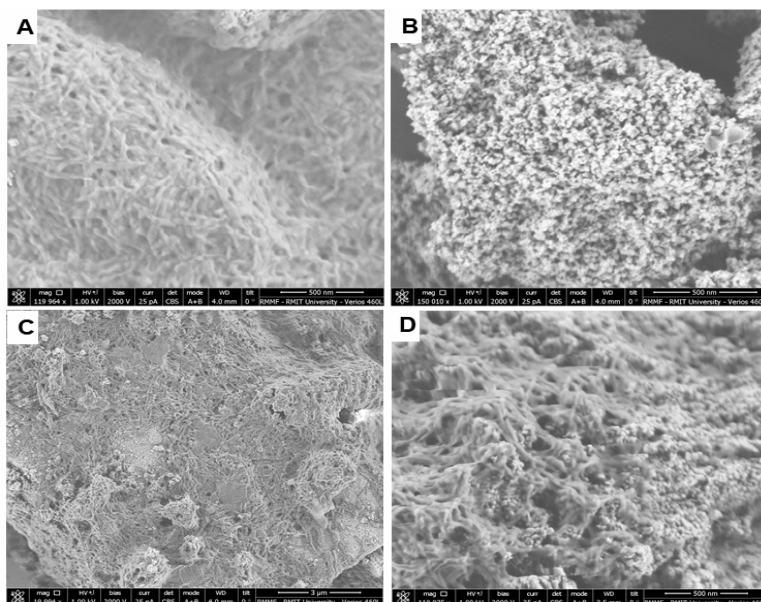


Hình 3.13. Ảnh SEM của TTOP tự lắp ráp trong THF với các tỉ lệ nước khác nhau a) 70%, b) 80%, c) 90% và d) 95%

Trong hình 3.13, có thể quan sát sự xuất hiện của các nano dạng thanh có đường kính 0,5  $\mu\text{m}$  và chiều dài khoảng 10  $\mu\text{m}$  cùng với các hạt hình cầu có đường kính nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,2  $\mu\text{m}$ . Khi hàm lượng nước tăng, các hạt hình cầu hầu như hoàn toàn biến mất và thay vào đó, các cấu trúc nano dạng tấm xuất hiện với chiều dài tương tự như các thanh nano có đường kính khoảng 4,5  $\mu\text{m}$ .

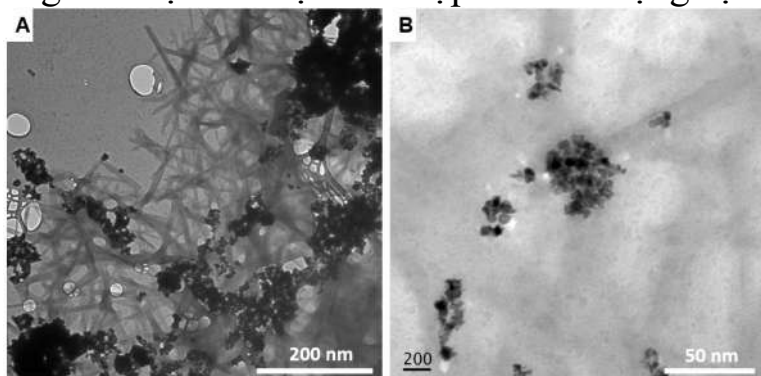
#### 3.1.4. Vật liệu $\text{TiO}_2$ /TCPP

Hình thái học của các hạt nano  $\text{TiO}_2$  và porphyrin TCPP tự lắp ráp và vật liệu lai  $\text{TiO}_2$ /TCPP được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) như minh họa trong Hình 3.14.



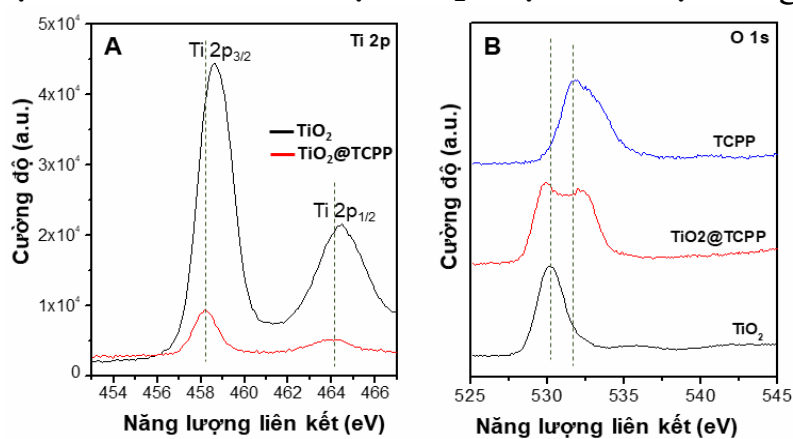
Hình 3.14. Ảnh SEM của (A) sợi nano TCPP, (B) hạt nano  $\text{TiO}_2$ , (C và D) vật liệu lai  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$

Hình ảnh điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu lai  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  cũng được phân tích như thể hiện trong hình 3.15. Kết quả cho thấy rằng  $\text{TiO}_2$  vẫn giữ lại cấu trúc nano giống như hạt và được tích hợp tốt vào mạng sợi nano TCPP.



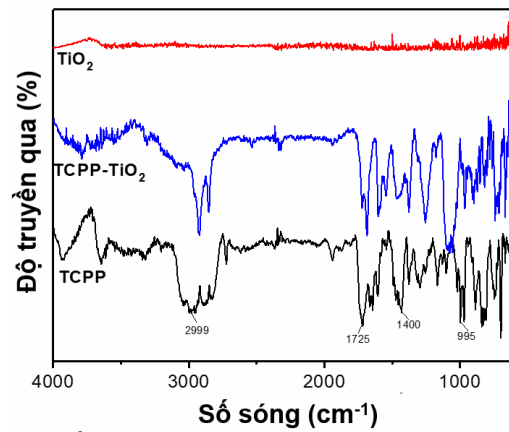
Hình 3.15. Ảnh TEM của vật liệu lai  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$

Sự hấp phụ của TCPP lên bề mặt  $\text{TiO}_2$  được xác nhận bằng phổ XPS.



Hình 3.16. Phổ XPS biểu thị mức năng lượng liên kết cơ sở của  $\text{Ti} 2p$  (A) và  $\text{O} 1s$  (B) trong  $\text{TiO}_2$ , TCPP, và  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$

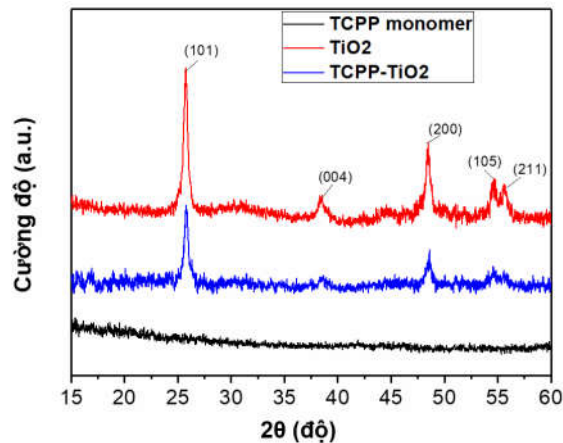
Bản chất liên kết hóa học của các vật liệu được phân tích bằng phổ FT-IR. Phổ FT-IR của vật liệu TCPP,  $\text{TiO}_2$  và  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  được thể hiện trong Hình 3.17.



Hình 3.17. Phổ FTIR của  $TiO_2$ , TCP, và  $TiO_2/TCP$

Độ tinh thể của  $TiO_2$ , đơn phân TCP và vật liệu lai  $TiO_2/TCP$  được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) như được mô tả trong Hình 3.18.

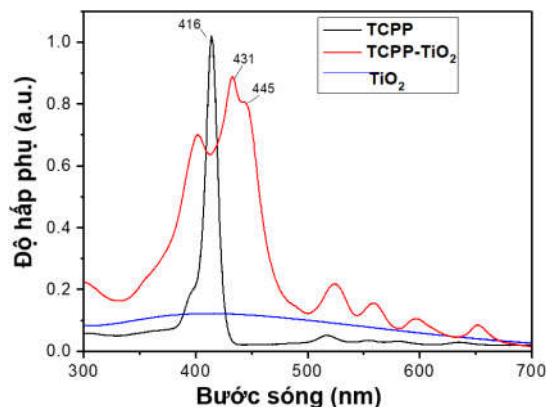
5



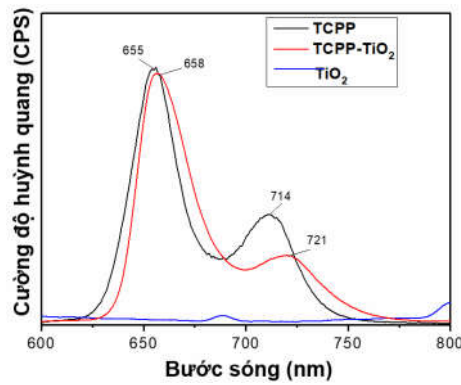
Hình 3.18. Giảm đồ XRD của  $TiO_2$ , TCP, và  $TiO_2/TCP$

Phổ XRD của các đơn phân TCP (đường màu đen) không hiển thị các đỉnh nhiễu xạ, cho thấy bản chất vô định hình của các đơn phân TCP. Vị trí và độ rộng cực đại trong mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) (đường màu đỏ) của các hạt  $TiO_2$  cho thấy các hạt  $TiO_2$  là tinh thể nano anatase tinh khiết.

Tính chất quang học của các mẫu được nghiên cứu bằng quang phổ UV-VIS và phổ phát xạ huỳnh quang (Hình 3.19 và 3.20). Minh họa trong hình 3.19 là quang phổ UV-VIS của các phân tử TCP đơn phân tử và vật liệu sợi nano  $TiO_2/TCP$ .



Hình 3.19. Phổ UV-VIS của  $TiO_2$ , TCP, và  $TiO_2/TCP$

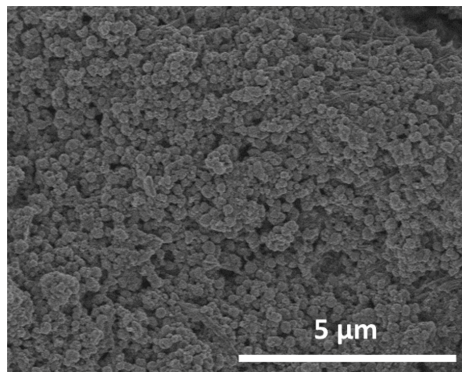


Hình 3.20. Phổ phát xạ huỳnh quang của TCP và  $\text{TiO}_2/\text{TCP}$  kích thích ở bước sóng 420 nm.

Tính chất huỳnh quang của các đơn phân TCP và vật liệu lai  $\text{TiO}_2/\text{TCP}$  đã được nghiên cứu bằng quang phổ phát xạ huỳnh quang (Hình 3.20). Những dịch chuyển màu đỏ trong các đỉnh phát xạ có khả năng là do sự ghép nối từ việc lắp ráp không gian của của các đơn phân tử porphyrin TCP [170].

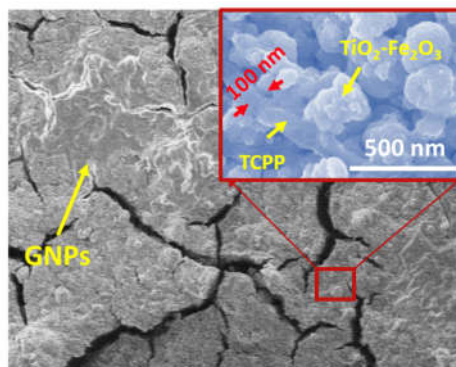
### 3.1.5. Vật liệu graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{TCP}$ (TFG/TCP)

Hình thái học của  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  thể hiện sự phân bố và kích thước hạt đồng đều (Hình 3.21).



Hình 3.21. Ảnh SEM của  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

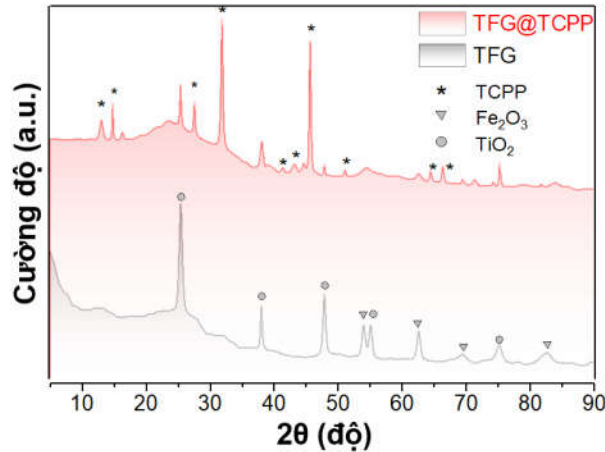
Hình 3.22 cho thấy hình thái học của vật liệu lai nano graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{TCP}$ . Các phân tử porphyrin đã tự lắp ráp tốt trong cấu trúc nano sợi với đường kính khoảng 100 nm và độ dài vài  $\mu\text{m}$ .



Hình 3.22. Ảnh SEM (độ phóng đại 600 lần) và FE-SEM (hình nhỏ, độ phóng đại 100 nghìn lần) của nano composite graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{TCP}$

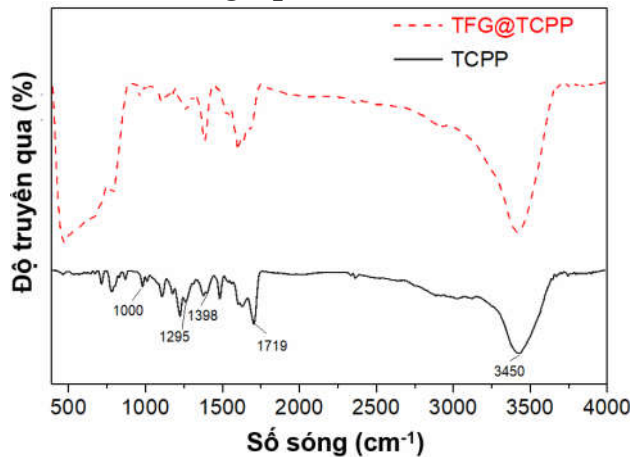


Các pha tinh thể của graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (TFG) và graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP được xác nhận bởi XRD (Hình 3.23), nơi các đỉnh đặc trưng của graphene không được quan sát do nồng độ thấp. Mẫu XRD của graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (đường màu đen) cho thấy bốn đỉnh nhiễu xạ chính ở 2θ là 24,9, 38, 47,9, và 54,9°, được quy cho các pha tinh thể (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) và (2 1 1) của anatase TiO<sub>2</sub>, các đỉnh nhiễu xạ của pha α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cũng được quan trong phổ XRD.



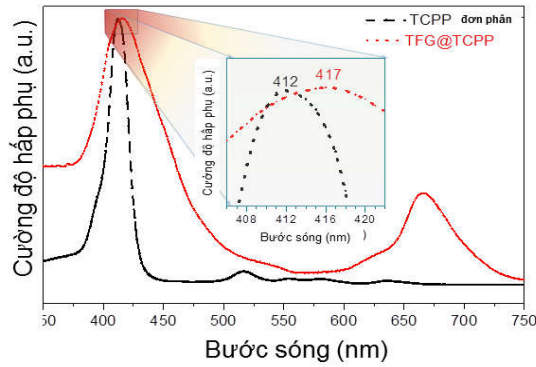
Hình 3.23. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD) của graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (TFG) và graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP (TFG/TCPP)

Các nhóm chức năng trên bề mặt của vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP được khảo sát bằng phổ FT-IR. Hình 3.24 thể hiện phổ FTIR của porphyrin đơn chất và vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP.



Hình 3.24. Phổ FTIR của đơn phân tử porphyrin (TCPP) và graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP (TFG/TCPP)

Trong quang phổ UV-VIS của các phân tử porphyrin, cực đại hấp thụ ở 412 nm và 4 cực đại trong khoảng 500-700 nm được gán tương ứng cho dải Soret và dải Q, của một dẫn xuất porphyrin. Các cực đại hấp thụ này có thể được quy cho sự chuyển đổi từ trạng thái a<sub>1u</sub>(π) và a<sub>2u</sub>(π) sang e\*<sub>g</sub>(π) trong porphyrin phân tử [171]. Sự hiện diện của các đỉnh hấp thụ ở khoảng 400 nm và 670 nm trong quang phổ UV-VIS của vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP tương ứng cho các hạt nano TiO<sub>2</sub> và vật liệu graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

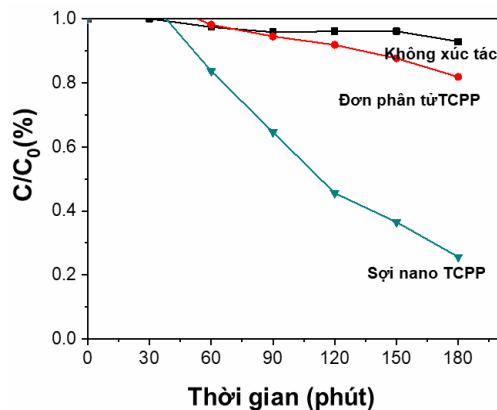


Hình 3.25. Phổ phản xạ khuếch tán UV-VIS của đơn phân TCPP và graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP

### 3.2. Đánh giá tính chất quang xúc tác của các vật liệu nano porphyrin tổng hợp

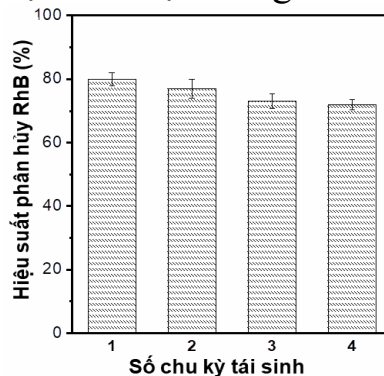
#### 3.2.1. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu (Nano TCPP)

Sự phân hủy quang xúc tác của chất ô nhiễm RhB dưới điều kiện chiếu xạ mô phỏng ánh sáng mặt trời bằng đèn xenon (350W) được nghiên cứu để đánh giá hiệu quả xúc tác quang của các sợi nano TCPP tự lắp ráp và đơn phân TCPP (Hình 3.26).



Hình 3.26. Hiệu quả xúc tác đối với RhB trong các điều kiện không sử dụng xúc tác và sử dụng các loại xúc tác khác nhau

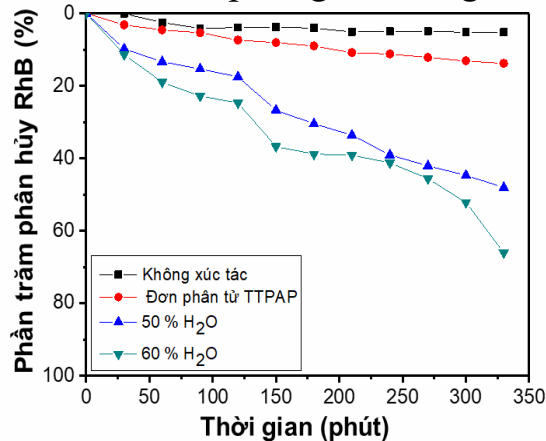
Khả năng tái sử dụng của cấu trúc nano TCPP tự lắp ráp làm chất xúc tác quang để loại bỏ RhB đã được đánh giá trong một thí nghiệm dưới chiếu xạ mô phỏng ánh sáng nhìn thấy được thể hiện trong Hình 3.27.



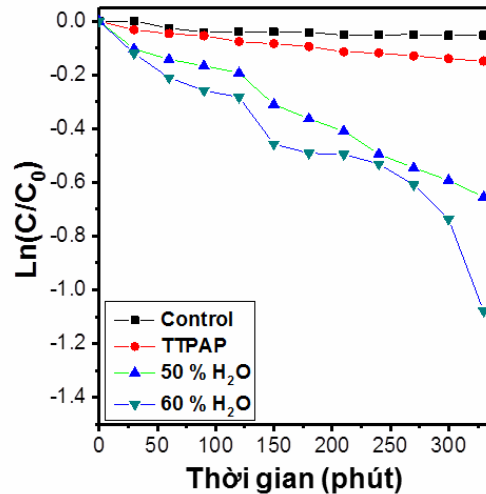
Hình 3.27. Khả năng tái sử dụng của sợi nano TCPP làm chất xúc tác quang để loại bỏ RhB sau 4 chu kỳ x 180 phút/chu kỳ

### 3.2.2. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu (Nano TTPAP)

Sự phân hủy quang của RhB trong điều kiện mô phỏng chiếu xạ ánh sáng mặt trời bằng đèn xenon (350 W) được sử dụng để điều tra hiệu suất quang xúc tác của các tập hợp TTPAP so sánh với đơn phân tử TTPAP. Hình 3.28 cho thấy tỷ lệ phần trăm loại bỏ RhB so với biểu đồ thời gian khi đơn phân tử TTPAP và tập hợp TTPAP được sử dụng làm chất xúc tác quang đối với sự phân hủy của RhB dưới chiếu xạ mô phỏng ánh sáng nhìn thấy.



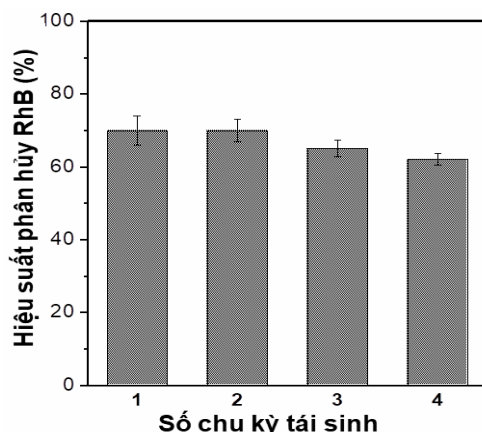
Hình 3.28. Hiệu quả phân hủy RhB khi không sử dụng chất xúc tác quang và khi có sử dụng chất xúc tác quang chế tạo bằng phương pháp tự lắp ráp các phân tử TTPAP với hàm lượng nước khác nhau



Hình 3.29. Đường cong mô phỏng động học hiệu suất quang xúc tác TTPAP đối với phân hủy RhB

Động học suy giảm để loại bỏ RhB bằng xúc tác quang TTPAP trong dung dịch nước được khảo sát bằng cách lập đồ thị  $\ln(C/C_0)$  theo thời gian (với C là nồng độ RhB tại thời điểm t và  $C_0$  là nồng độ RhB ban đầu), như trong Hình 3.29.

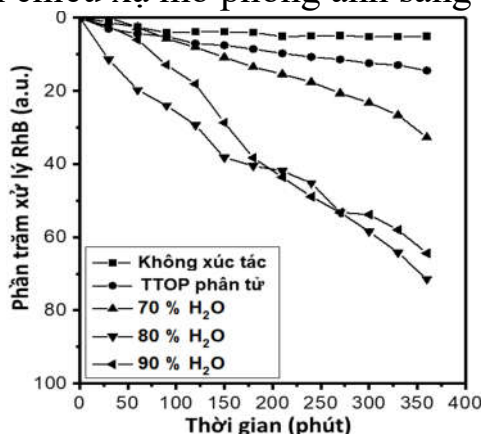
Khả năng tái sử dụng của cấu trúc nano TTPAP tự lắp ráp làm chất xúc tác quang để loại bỏ RhB đã được đánh giá trong một thí nghiệm dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy (Hình 3.30).



Hình 3.30. Khả năng tái sử dụng của các tập hợp TTPAP làm chất xúc tác quang để loại bỏ RhB sau 04 chu kỳ x 360 phút/chu kỳ.

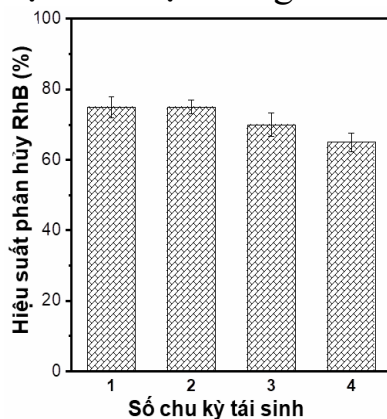
### 3.2.3. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu (Nano TTOP)

Để đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu tổ hợp, một thử nghiệm quang xúc tác phân hủy RhB của đơn phân tử TTOP và nano TTOP tự lắp ráp đã được tiến hành trong điều kiện chiếu xạ mô phỏng ánh sáng mặt trời.



Hình 3.31. Hiệu quả phân hủy RhB trong điều kiện không sử dụng xúc tác và sử dụng các loại xúc tác TTOP tự lắp ráp khác nhau theo thời gian

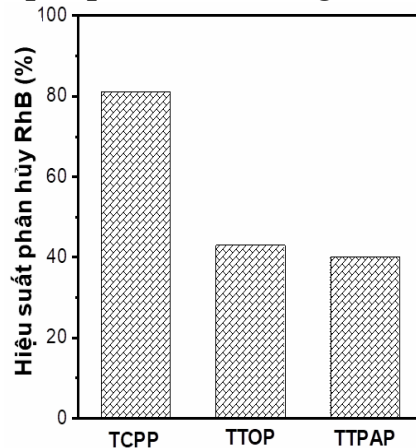
Khả năng tái sử dụng của cấu trúc nano TTOP tự lắp ráp làm chất xúc tác quang để loại bỏ RhB đã được đánh giá trong thí nghiệm dưới điều kiện mô phỏng ánh sáng nhìn thấy được thể hiện trong Hình 3.32.



Hình 3.32. Khả năng tái sử dụng của cấu trúc nano TTOP lắp ráp với hàm lượng nước 90% làm chất xúc tác quang để loại bỏ phẩm màu RhB sau 4 chu kỳ x 360 phút/chu kỳ

### 3.2.4. So sánh khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu nano TCPP, TTPAP và TTOP

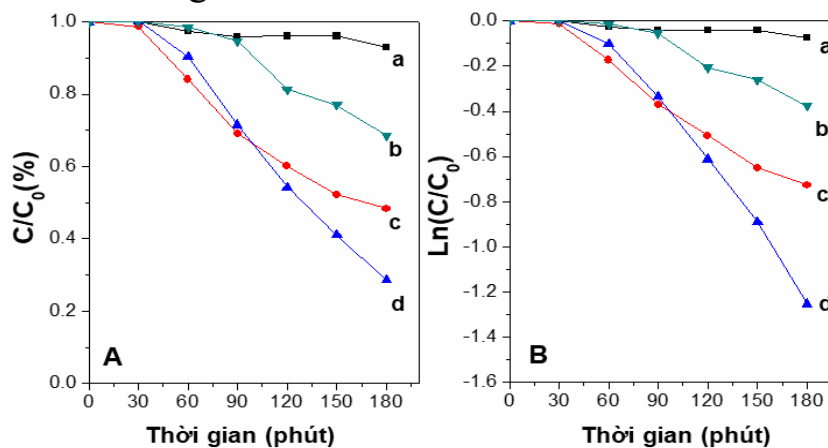
Từ kết đánh giá hiệu quả xúc tác quang của các vật liệu cấu trúc nano TCPP, TTPAP và TTOP chế tạo được bằng phương pháp tự lắp ráp đối với quá trình phân hủy RhB: trong cùng điều kiện thực hiện thí nghiệm quang xúc tác (cùng nồng độ RhB ban đầu và cùng điều kiện chiếu sáng) thấy rằng vật liệu cấu trúc nano TCPP có khả năng phân hủy tới 80% RhB sau 180 phút, trong khi đó RhB chỉ bị phân hủy khoảng 45% đối với xúc tác TTOP tự lắp ráp và khoảng 41% đối với xúc tác TTPAP tự lắp ráp được sử dụng làm chất xúc tác quang.



Hình 3.33. So sánh hiệu suất phân hủy RhB của TCPP, TTOP và TTPAP ở cùng điều kiện thí nghiệm

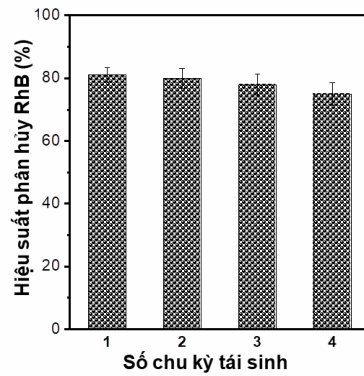
### 3.3. Nghiên cứu khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu TiO<sub>2</sub>/TCPP

Đánh giá hiệu suất quang xúc tác của hỗn hợp TiO<sub>2</sub>/TCPP so với hạt nano TiO<sub>2</sub> và sợi nano TCPP đứng tự do đối với sự phân hủy của thuốc nhuộm RhB dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời.



Hình 3.34. Hiệu quả xúc tác quang phân hủy RhB của (a) không sử dụng chất xúc tác quang, (b) TiO<sub>2</sub>, (c) sợi nano TiO<sub>2</sub>, và (d) TiO<sub>2</sub>/TCPP

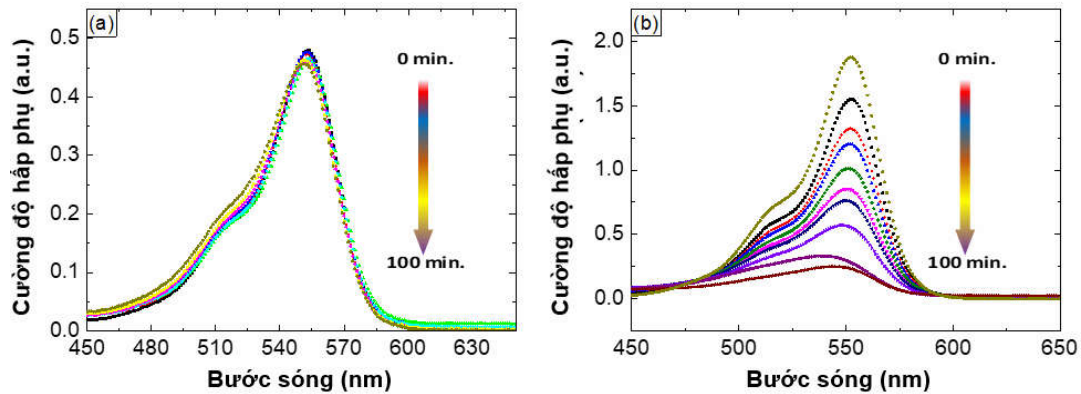
Tính ổn định và khả năng tái sử dụng của vật liệu lai đối với sự phân hủy của RhB trên vật liệu lai TiO<sub>2</sub>/TCPP dưới sự chiếu xạ mô phỏng ánh sáng nhìn thấy đã được tiến hành lặp đi lặp lại.



Hình 3.35. Khả năng tái sử dụng của chất xúc tác quang TiO<sub>2</sub>/TCPP đối với quá trình phân hủy phẩm màu RhB sau 4 chu kỳ x 180 phút/chu kỳ

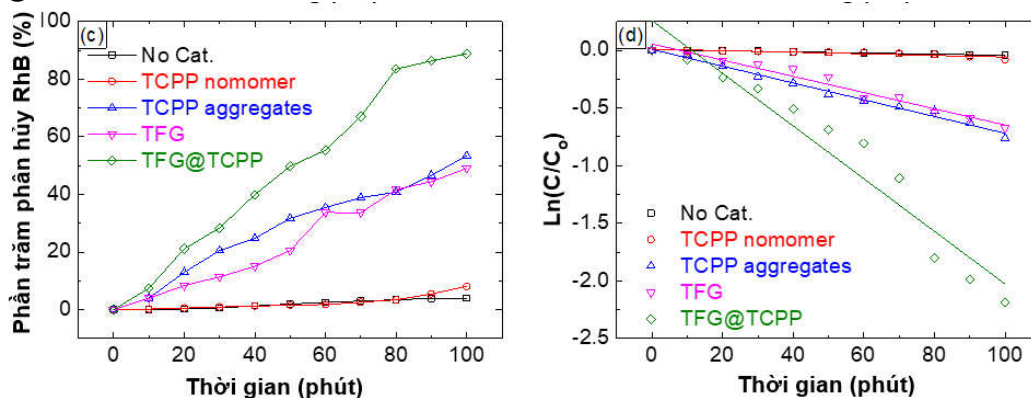
### 3.4. Nghiên cứu khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu (TFG@TCPP)

Hoạt động quang xúc tác của porphyrin đơn chất, hỗn hợp graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, tập hợp porphyrin và vật liệu lai Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>@porphyrin đối với Rhodamine B được trình bày ở Hình 3.36.



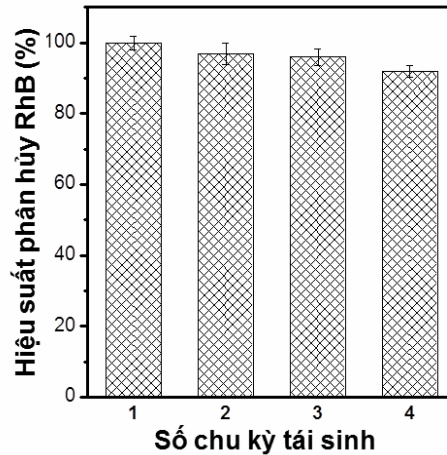
Hình 3.36. Hiệu suất quang xúc tác đối với sự phân hủy RhB của (a) TCPP đơn chất và (b) vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP theo thời gian

Được minh họa trong hình 3.37a là đồ thị phần trăm suy giảm nồng độ RhB theo thời gian và hình 3.37b là biểu đồ động học ln(A<sub>t</sub>/A<sub>0</sub>) của phản ứng quang xúc tác so với thời gian, trong đó A<sub>0</sub> là cường độ ban đầu của đỉnh và A<sub>t</sub> là cường độ của đỉnh tại thời điểm t.



Hình 3.37. Đồ thị phần trăm suy giảm nồng độ RhB (a) và đường cong mô phỏng động học (b) đối với thời gian

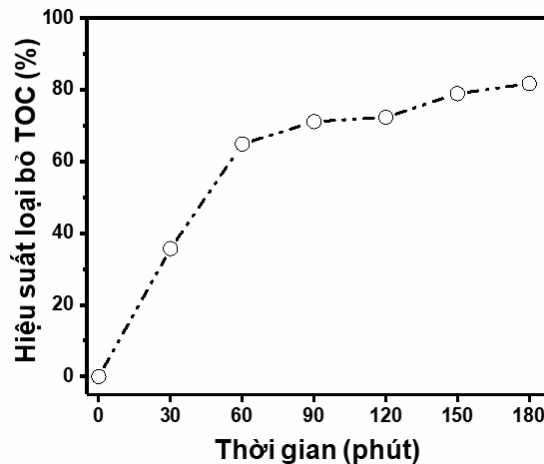
Tính ổn định và khả năng tái sử dụng của vật liệu lai đối với sự phân hủy của RhB trên vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP dưới sự chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy đã được tiến hành lặp đi lặp lại.



Hình 3.38. Khả năng tái sinh của graphene@TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TCPP trong phân hủy quang học đối với RhB.

### 3.5. Đề xuất cơ chế phản ứng xúc tác quang

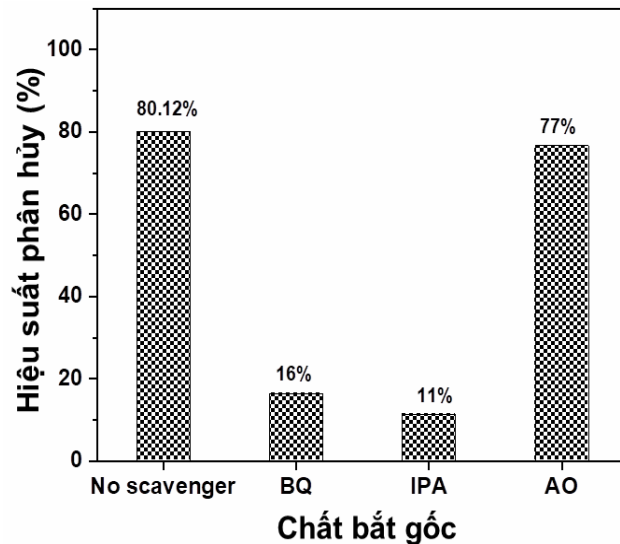
Để tìm hiểu cơ chế xúc tác quang của các vật liệu xúc tác quang trên cơ sở porphyrin, đầu tiên nghiên cứu sinh đánh giá khả năng khoáng hóa và xác định gốc tự do chính tham gia trong quá trình phân hủy phẩm màu hữu cơ sử dụng xúc tác quang trên cơ sở porphyrin. Thí nghiệm được tiến hành sử dụng sợi nano TCPP như vật liệu xúc tác quang đại diện điển hình. Tổng hàm lượng cacbon (TOC) là chỉ số quan trọng để đánh giá mức độ khoáng hóa của các phân tử vòng thơm.



Hình 3.39. Hiệu suất loại bỏ TOC trong quá trình quang phân hủy RhB theo thời gian của sợi nano TCPP

Kết quả thể hiện ở Hình 3.39 thấy rằng, TOC giảm theo thời gian phản ứng và hiệu suất loại bỏ TOC đạt đến 82 % sau 180 phút khi sử dụng sợi nano TCPP làm chất xúc tác quang.

Kết quả trên Hình 3.40 thấy rằng, với sự hiện diện của tác nhân bắt gốc O<sub>2</sub><sup>-\*</sup> và \*OH (lần lượt là BQ và IPA) đã làm giảm đáng kể hiệu suất phân hủy RhB, từ 80,12 % xuống 16 và 11 % tương ứng.

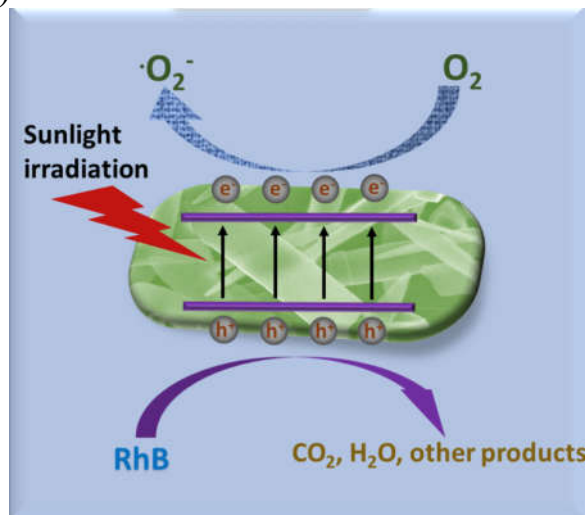


Hình 3.40. Sự ảnh hưởng của các tác nhân bắt gốc tự do đến hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu sợi nano TCPP

### 3.5.1. Đề xuất cơ chế phản ứng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu (Nano TCPP, TTPAP, TTOP)

Các dẫn xuất porphyrin, cấu trúc và tính chất quang hóa của porphyrin cấu trúc nano tương tự như chất diệp lục tự nhiên, đã được nghiên cứu là chất nhạy sáng làm tăng hiệu quả hấp thụ năng lượng ánh sáng.

Cơ chế chất xúc tác quang cho các dẫn xuất porphyrin khác nhau đã được điều tra và thảo luận. Do đó, dựa trên kết quả và thảo luận ở trên, cơ chế khả thi cho chất xúc tác quang hoạt động trong sự phân hủy của thuốc nhuộm RhB được đề xuất (Hình 3.38).

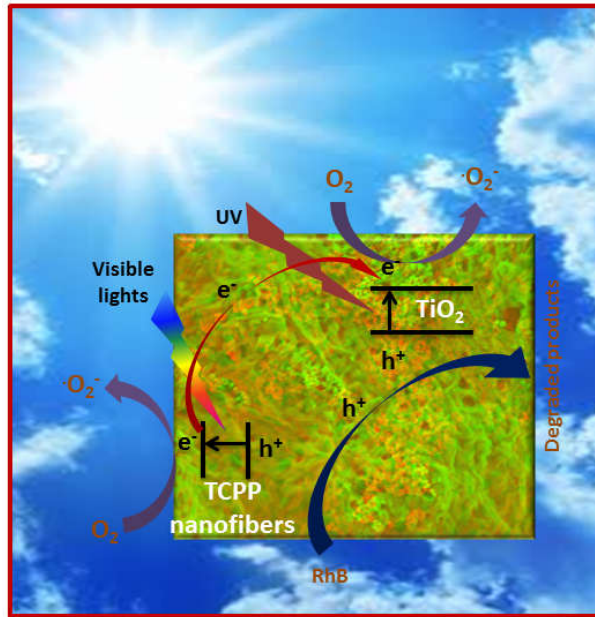


Hình 3.41. Cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB của TCPP, TTPAP, TTOP tự lắp ráp dưới bức xạ mô phỏng ánh sáng mặt trời

### 3.5.2. Đề xuất cơ chế phản ứng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu (TiO<sub>2</sub>/TCPP)

Dựa trên các kết quả và thảo luận ở trên, cơ chế hợp lý cho hoạt tính quang xúc tác nâng cao của vật liệu lai sợi nano TiO<sub>2</sub>/TCPP được đề xuất như trong Hình 3.42.

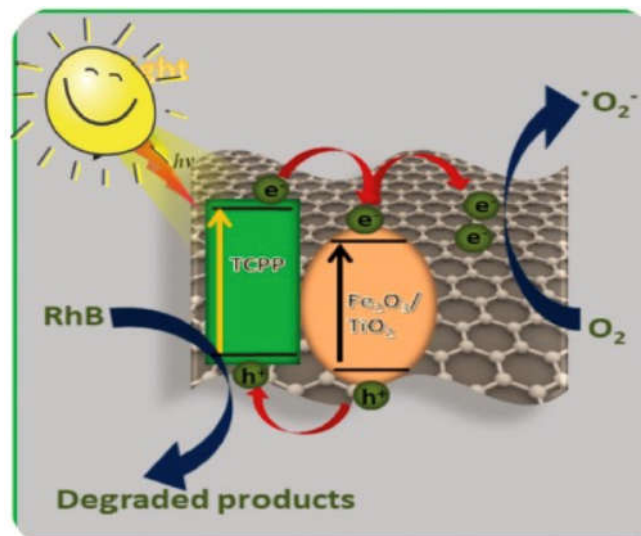




Hình 3.42. Cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy RhB của vật liệu lai nano  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  dưới chiếu xạ mô phỏng ánh sáng mặt trời

### 3.5.3. Đề xuất cơ chế phản ứng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu (TFG@TCPP)

Dựa trên các tài liệu và các kết quả đã trình bày ở trên, cơ chế quang xúc tác quang của vật liệu lai graphene @  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{@porphyrin}$  được trình bày trong hình 3.43.



Hình 3.43. Cơ chế của chất xúc tác quang graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{@porphyrin}$  để phân hủy quang RhB

## KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công vật liệu cấu trúc nano bằng phương pháp tự lắp ráp từ 03 dẫn xuất của porphyrin bao gồm: tetrakis-triphenylamineporphyrin (TTPAP); 5,10,15,20-tetra (3,4,5-trimethoxyphenyl) porphyrin (TTOP) và 4,4,4,4 -((Porphin- 5,10,15,20-tetra) tetrakis benzoic acid (TCPP). Nano porphyrin TCPP tự lắp ráp có cấu trúc nano sợi với đường kính 20-30 nm và chiều dài vài micronmet. Nano porphyrin TTPAP được lắp ráp thành một vi cấu trúc giống hình que với chiều dài khoảng 5 $\mu$ m và đường kính 0,5 - 1,5  $\mu$ m. Nano porphyrin TTOP tự lắp ráp có một số hình thái học khác nhau như hình que, hình cầu, và tấm. Đã đánh giá được khả năng xúc tác quang hóa của các vật liệu nano porphyrin chế tạo được. Kết quả cho thấy sợi nano TCPP có hiệu quả xúc tác quang cao hơn so với vật liệu cấu trúc nano của TTPAP và TTOP.

2. Đã chế tạo thành công vật liệu lai sợi nano TiO<sub>2</sub>/TCPP bằng phương pháp tự lắp ráp. Vật liệu chế tạo được cho thấy TiO<sub>2</sub> vẫn giữ lại cấu trúc nano dạng hạt và được tích hợp tốt vào mạng sợi nano TCPP với chiều rộng khoảng 100 nm và chiều dài vài micromet. Vật liệu lai TiO<sub>2</sub>/TCPP có hiệu quả quang xúc tác cao đối với phẩm màu RhB.

3. Đã chế tạo thành công vật liệu lai sợi nano graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP bằng phương pháp tự lắp ráp. Vật liệu chế tạo được có khả năng xúc tác quang cao đối với phẩm màu với tốc độ phân hủy 1.12 x 10<sup>-2</sup>/phút.

4. Dựa trên kết quả thí nghiệm cũng như các công trình đã công bố từ trước, bước đầu chứng minh được cơ chế quang xúc tác của các vật liệu chế tạo được trong quá trình phân hủy Rhodamine B dưới điều kiện mô phỏng ánh sáng mặt trời. Việc tăng hiệu quả xúc tác của các hệ vật liệu trong luận án là do tăng khả năng hấp thụ năng lượng ánh sáng trong phổ nhìn thấy, giảm khả năng kết hợp lại của các cặp electron/lỗ trống, và hiệu ứng xúc tác quang của các chất bán dẫn khác nhau.

## ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu cấu trúc nano từ một số dẫn xuất mới của porphyrin (TCPP, TTPAP và TTOP) bằng phương pháp tự lắp ráp có khả năng sử dụng làm vật liệu xúc tác quang trong xử lý phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước.

2. Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu lai nano TiO<sub>2</sub>/TCPP bằng phương pháp tự lắp ráp có hoạt tính xúc tác quang cao đối với quá trình phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước với điều kiện mô phỏng ánh sáng mặt trời.

3. Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu lai nano graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP bằng phương pháp tự lắp ráp có hoạt tính xúc tác quang tốt đối với quá trình phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước với điều kiện mô phỏng ánh sáng mặt trời.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

- [1] **Duong Duc La, Tuan Anh Nguyen\***, X. Sang Nguyen, Tuan N. Truong, H. Phuong Nguyen T., Ha D. Ninh, H. Tung Vo, Sheshanath V. Bhosale, S. Woong Chang, Eldon R. Rene, Tran Hung Nguyen, Sang Moon Lee, **Lam D. Tran\***, D. Duc Nguyen\*\*, 2021, Self-assembly of porphyrin on the surface of a novel composite high performance photocatalyst for the degradation of organic dye from water: Characterization and performance evaluation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106034.
- [2] **D. Duong La**, Ratan W. Jadha, Nilesh M. Gosavi, Eldon R. Rene, **Tuan Anh Nguyen\***, Bui Xuan-Thanh, D. Duc Nguyen\*, W. Jin Chung, S. Woong Chang, X. Hoan Nguyen, **Lam Dai Tran**, Sheshanath V. Bhosale\*, 2021, Nature-inspired organic semiconductor via solvophobic self-assembly of porphyrin derivative as an effective photocatalyst for degradation of rhodamine B dye, *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101876.
- [3] **Nguyễn Tuấn Anh**, Lê Đình Khiêm, Trần Thị Như Quỳnh, Trương Ngọc Tuấn, Ninh Đức Hà, Nguyễn Thị Hoài Phương, Nguyễn Thị Hồng Phương, **Trần Đại Lâm, Lã Đức Dương\***, 2021, Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm nước đến quá trình hình thành cấu trúc nano porphyrin bằng phương pháp self-assembly và hiệu quả xúc tác quang đối với xử lý phẩm màu, *Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam*, 10 - issue 3, 47-51.
- [4] Trần Văn Chinh, **Nguyễn Tuấn Anh**, Nguyễn Thị Hoài Phương, Mai Hữu Thuận, Trần Văn Khanh, Đinh Thế Dũng, Nguyễn Thị Hồng Phương, **Trần Đại Lâm, Lã Đức Dương\***, 2020, Nghiên cứu chế tạo vật liệu copper ferrite biến tính với porphyrin ứng dụng làm xúc tác quang cho xử lý phẩm màu MB trong nước, *Tạp chí Xúc tác và hấp phụ Việt Nam*, 9 - issue 3, 107-111.