

**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**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA VÔ CƠ**

**Hà Nội - 2024**

**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**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA VÔ CƠ**

**Mã số: 9 44 01 13**

**Xác nhận của Học viện  
Khoa học và Công nghệ**

**Người hướng dẫn 1**

**Người hướng dẫn 2**

**GS.TS. Trần Đại Lâm**

**PGS.TS. Lã Đức Dương**

**Hà Nội - 2024**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan luận án: “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” là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

*Hà Nội, ngày..... tháng..... năm 2024*

**Tác giả luận án**

**Nguyễn Tuấn Anh**

## LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, tôi xin chân thành cảm ơn GS.TS. Trần Đại Lâm và PGS.TS.Lã Đức Dương đã tận tình hướng dẫn khoa học, định hướng nghiên cứu và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình thực hiện bản luận án này.

Tôi xin gửi lời cảm ơn tới các Anh/chị đang công tác tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam cũng như các Anh/chị đang công tác tại Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự đã luôn giúp đỡ tôi hết sức nhiệt tình trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Lãnh đạo, bộ phận đào tạo, và các cán bộ tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới và Học viện Khoa học và Công nghệ đã động viên và giúp đỡ tôi trong suốt thời gian học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Cuối cùng, tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành nhất đến gia đình, người thân và bạn bè đã luôn chia sẻ, động viên cho tôi thêm nghị lực và quyết tâm để hoàn thành luận án này.

*Hà Nội, ngày..... tháng..... năm 2024*

**Tác giả luận án**

**Nguyễn Tuấn Anh**

## MỤC LỤC

MỞ ĐẦU .....	1
Chương 1. TỔNG QUAN .....	4
1.1. Giới thiệu về quang xúc tác.....	4
1.1.1. Điều kiện và cơ chế xúc tác quang.....	4
1.1.2. Các nhân tố ảnh hưởng đến hiệu quả của xúc tác quang .....	7
1.1.3. Một số vật liệu xúc tác quang .....	10
1.2. Vật liệu TiO <sub>2</sub> .....	13
1.2.1. Khái niệm và đặc trưng cơ bản của TiO <sub>2</sub> .....	14
1.2.2. Khả năng xúc tác quang của vật liệu TiO <sub>2</sub> .....	17
1.2.3. Phương pháp biến tính TiO <sub>2</sub> .....	19
1.3. Dẫn xuất porphyrin và nano porphyrin .....	22
1.3.1. Tổng hợp porphyrin cấu trúc nano bằng kỹ thuật tự lắp ráp .....	25
1.3.2. Đặc tính quang xúc tác của porphyrin cấu trúc nano tự lắp ráp .....	32
1.4. Hợp chất hữu cơ độc hại hoà tan trong nước .....	34
1.4.1. Tình hình ô nhiễm nguồn nước do chất hữu cơ độc hại .....	34
1.4.2. Phương pháp xử lý hợp chất hữu cơ độc hại trong nước.....	35
1.5. Tình hình nghiên cứu về vật liệu xúc tác quang trên cơ sở TiO <sub>2</sub> và porphyrin .....	39
1.5.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới.....	39
1.5.2. Tình hình nghiên cứu trong nước.....	43
Chương 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....	45
2.1. Hóa chất và nguyên liệu.....	45
2.2. Thực nghiệm .....	45
2.2.1. Chế tạo nano porphyrin từ các phân tử TCPP, TTPAP và TTOP bằng phương pháp tự lắp ráp .....	45
2.2.2. Chế tạo vật liệu TiO <sub>2</sub> /TCPP .....	46
2.2.3. Chế tạo vật liệu lai graphene/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> /TCPP (TFG@TCPP).....	47

2.2.4. Khảo sát khả năng xúc tác quang phân hủy Rhodamin B của các hệ vật liệu trên cơ sở porphyrin cấu trúc nano.....	47
2.2.5. Đánh giá vai trò của các gốc tự do có trong quá trình xúc tác quang phân hủy RhB.....	48
2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu .....	49
2.3.1. Phương pháp phổ hấp thụ phân tử (UV-VIS).....	49
2.3.2. Phương pháp quang phổ phát xạ huỳnh quang (Fluorescence Emission Spectrum) .....	49
2.3.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM).....	50
2.3.4. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX).....	50
2.3.5. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	50
2.3.6. Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) .....	51
2.3.7. Phương pháp quang phổ nhiễu xạ tia X (XRD).....	51
2.3.8. Phương pháp quang phổ điện tử tia X (XPS) .....	51
2.3.9. Xác định tổng hàm lượng carbon hữu cơ (TOC).....	51
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	52
3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của các hệ vật liệu.....	52
3.1.1. Vật liệu nano porphyrin TCPP.....	52
3.1.2. Vật liệu nano porphyrin TTPAP .....	55
3.1.3. Vật liệu nano porphyrin TTOP .....	61
3.1.4. Vật liệu TiO <sub>2</sub> /TCPP.....	64
3.1.5. Vật liệu graphene/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> /TCPP (TFG/TCPP).....	71
3.2. Đánh giá đặc tính quang xúc tác của các hệ vật liệu porphyrin cấu trúc nano .....	75
3.2.1. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu nano TCPP.....	75
3.2.2. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu nano TTPAP .....	78
3.2.3. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu (Nano TTOP).....	81
3.2.4. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của các vật liệu nano TCPP, TTPAP và TTOP .....	84

3.3. Nghiên cứu khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu TiO <sub>2</sub> /TCPP .....	84
3.4. Nghiên cứu khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu TFG@TCPP .....	87
3.5. Đề xuất cơ chế phản ứng xúc tác quang .....	90
3.5.1. Đề xuất cơ chế phản ứng xúc tác quang phân hủy RhB của các vật liệu nano đơn TCPP, TTPAP, TTOP .....	93
3.5.2. Đề xuất cơ chế xúc tác quang phân hủy RhB của hệ vật liệu TiO <sub>2</sub> /TCPP	94
3.5.3. Cơ chế xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu TFG@TCPP .....	95
KẾT LUẬN .....	97
ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN .....	99
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	100

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ CÁI VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AOP	Advanced oxidation processes	Quá trình oxi hoá nâng cao
BOD	Biochemical oxygen demand	Nhu cầu oxi sinh hoá
CB	Conduction band	Vùng dẫn
CNTs	Carbon nanotubes	Ống nano các-bon
COD	Chemical oxygen demand	Nhu cầu oxi hoá học
CVD	Chemical vapour deposition	Lắng đọng pha hơi
$E_g$	Energy bandgap	Năng lượng vùng cấm
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Tán xạ năng lượng tia X
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Quang phổ hồng ngoại biến đổi
GNP	Graphene nanoplates	Graphen nanoplate
GO	Graphene oxide	Graphen oxit
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Năng lượng orbital bị chiếm cao nhất
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Năng lượng orbital không bị chiếm thấp nhất
MB	Methylene blue	Metyl blue
PL	Photoluminescence	Phổ phát xạ huỳnh quang
RhB	Rhodamine B	Rhodamin B
SEM	Scanning electron microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
SC	Semiconductor	Chất bán dẫn
TEM	Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TCPP	4,4,4,4-(Porphin-5,10,15,20-Tetrayl)Tetrakis Benzoic Acid	4,4,4,4-(Porphin-5,10,15,20-Tetrayl)Tetrakis benzoic axit



THF	Tetrahydrofuran	Tetrahydrofuran
TOC	Total organic carbon	Tổng lượng các-bon hữu cơ
TTOP	5,10,15,20-(tetra-3,4,5-trimethoxyphenyl)porphyrin	5,10,15,20-(tetra-3,4,5-trimethoxyphenyl) porphyrin
TTPAP	Tetrakis-triphenylamine porphyrin	Tetrakis-triphenylamin porphyrin
UV-VIS	Ultra violet - Visible	Tử ngoại- khả kiến
UV-VIS-DRS	UV-VIS diffuse reflectance spectra	Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến
VB	Valence band	Vùng hoá trị
XRD	X-Ray diffraction	Nhiễu xạ tia X

## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Một số tính chất của các dạng thù hình của $\text{TiO}_2$ .....	17
Bảng 1.2. Kỹ thuật tổng hợp, hình thái và hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm của vật liệu cấu trúc nano trên cơ sở porphyrin tự lắp ráp. ....	40
Bảng 3.1. Tốc độ quang phân huỷ RhB của các vật liệu xúc tác khác nhau. .	77
Bảng 3.2. Hiệu quả tái sinh của các vật liệu xúc tác quang phân huỷ RhB....	90

## DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Phân loại vật liệu theo độ rộng vùng cấm.....	5
Hình 1.2. Khả năng phản ứng khác nhau (A) xảy ra phản ứng khử; (B) xảy ra phản ứng oxy hoá; (C) xảy ra phản ứng oxy hoá-khử; (D) không diễn ra phản ứng.....	6
Hình 1.3. Chất bán dẫn ba thành phần .....	13
Hình 1.4. Hình dạng của $TiO_2$ .....	15
Hình 1.5. Các dạng thù hình của $TiO_2$ .....	15
Hình 1.6. Cấu trúc tinh thể tương ứng với các dạng thù hình của $TiO_2$ .....	16
Hình 1.7. Cấu trúc của một porphyrin cơ bản.....	23
Hình 1.8. Đặc tính axit, bazơ, tautomer hoá và tạo phức với kim loại của porphyrin .....	23
Hình 1.9. Các giao thức thay thế để tổng hợp các dẫn xuất porphyrin.....	24
Hình 1.10. Quy trình tổng hợp porphyrin theo Adler-Longo và Lindsey.....	25
Hình 1.11. Các phương pháp tự lắp ráp để tổng hợp nano porphyrin từ các đơn phân tử porphyrin.....	27
Hình 1.12. Ống nano porphyrin được tạo ra bằng cách tự lắp ráp ion .....	28
Hình 1.13. Cấu trúc dây nano porphyrin.....	30
Hình 1.14. Các hình thái khác nhau của porphyrin TCPP tự lắp ráp và ứng dụng quang phân huỷ RhB.....	33
Hình 1.15. Quá trình điều chế các sợi nano graphene@TCPP tự lắp ráp với sự có mặt của arginine và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổ hợp đối với quá trình phân huỷ RhB .....	33
Hình 1.16. Công thức cấu tạo của Rhodamin B.....	38
Hình 2.1. Tủ xúc tác quang hóa sử dụng đèn xenon AHD350 .....	48
Hình 3.1. Phổ UV-Vis của các đơn phân tử TCPP (xanh) và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp (đỏ).....	52

Hình 3.2. Phổ FES của các đơn phân tử TCPP (đen) và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp (đỏ).....	53
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 axit-bazơ.....	54
Hình 3.4. Ảnh TEM của các sợi nano TCPP sau khi tự lắp ráp .....	54
Hình 3.5. Giảm đồ XRD của đơn phân tử TCPP và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp.....	55
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%.....	56
Hình 3.7. a) Phổ FES của đơn phân tử TTPAP trong THF nguyên chất (đen) và trong hỗn hợp THF/H <sub>2</sub> O với hàm lượng H <sub>2</sub> O là 60% (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 chụp dưới ánh sáng tia UV với bước sóng 435 nm. ....	57
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%.....	58
Hình 3.9. Phổ FTIR của đơn phân tử TTPAP và TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H <sub>2</sub> O.....	60
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) .....	61
Hình 3.11. Phổ UV-VIS của TTOP trong dung môi THF khi thêm nước với tỷ lệ từ 20-90% .....	62
Hình 3.12. Phổ FES của TTOP đơn phân (đỏ) và TTOP tự lắp ráp (đen) trong hỗn hợp THF và nước (hàm lượng 90%) kích thích ở bước sóng 420 nm.....	63
Hình 3.13. Ảnh SEM của TTOP tự lắp ráp trong THF với các tỷ lệ nước khác nhau a) 70%, b) 80%, c) 90% và d) 95%.....	64
Hình 3.14. Ảnh SEM của (A) sợi nano TCPP, (B) hạt nano TiO <sub>2</sub> , (C và D) vật liệu lai TiO <sub>2</sub> /TCPP .....	65

Hình 3.15. Ảnh TEM của vật liệu lai TiO <sub>2</sub> /TCPP .....	66
Hình 3.16. Phổ XPS biểu thị mức năng lượng liên kết cơ sở của Ti 2p (A) và O 1s (B) trong TiO <sub>2</sub> , TCPP, và TiO <sub>2</sub> /TCPP.....	67
Hình 3.17. Phổ FTIR của TiO <sub>2</sub> , TCPP, và TiO <sub>2</sub> /TCPP.....	68
Hình 3.18. Giải đồ XRD của TiO <sub>2</sub> , TCPP, và TiO <sub>2</sub> /TCPP .....	68
Hình 3.19. Phổ UV-VIS của TiO <sub>2</sub> , TCPP, và TiO <sub>2</sub> /TCPP.....	69
Hình 3.20. Phổ phát xạ huỳnh quang của TCPP và TiO <sub>2</sub> /TCPP kích thích ở bước sóng 420 nm. ....	70
Hình 3.21. Ảnh SEM của Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	71
Hình 3.22. Ảnh SEM (x 600 lần) và FE-SEM (x 100.000 lần) của nano composite graphene/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> /TCPP. ....	72
Hình 3.23. Giải đồ 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).....	72
Hình 3.24. Phổ FTIR của đơn phân tử TCPP và vật liệu lai TFG/TCPP .....	74
Hình 3.25. Phổ trắc quang UV-Vis của đơn phân tử TCPP và vật liệu lai graphene/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> /TCPP.....	75
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.....	76
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 .....	77
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 quá trình tự lắp ráp các phân tử TTPAP với hàm lượng nước khác nhau .....	78
Hình 3.29. Đường cong mô phỏng động học hiệu suất quang xúc tác TTPAP đối với phân hủy RhB .....	80
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. ....	81
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 .....	82

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.....	83
Hình 3.33. So sánh hiệu suất phân hủy RhB của TCPP, TTOP và TTPAP ở cùng điều kiện thí nghiệm.....	84
Hình 3.34. Hiệu quả xúc tác quang phân hủy RhB của (a) không sử dụng chất xúc tác quang, (b) $TiO_2$ , (c) sợi nano $TiO_2$ , và (d) $TiO_2$ /TCPP .....	85
Hình 3.35. Khả năng tái sử dụng của chất xúc tác quang $TiO_2$ /TCPP đối với quá trình phân hủy phẩm màu RhB sau 4 chu kỳ x 180 phút/chu kỳ.....	86
Hình 3.36. Phổ UV-Vis thể hiện quá trình quang phân hủy RhB của (a) TCPP đơn phân tử và (b) vật liệu lai graphene/ $Fe_2O_3$ - $TiO_2$ /TCPP theo thời gian....	88
Hình 3.37. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy theo thời gian (a) và đường động học của quá trình phân hủy (b) RhB.....	89
Hình 3.38. Khả năng tái sinh của graphene@ $TiO_2$ - $Fe_2O_3$ @TCPP trong phân hủy quang học đối với RhB.....	89
Hình 3.39. Hiệu suất phân hủy RhB thông qua TOC với hệ vật liệu TCPP xúc tác quang phân hủy.....	91
Hình 3.40. Hiệu suất quang phân hủy RhB của vật liệu sợi nano porphyrin. với các tác nhân bắt gốc tự do khác nhau .....	92
Hình 3.41. Cơ chế dự đoán quá trình quang xúc tác phân hủy RhB của các vật liệu TCPP, TTPAP, TTOP cấu trúc nano tự lắp ráp dưới điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời mô phỏng.....	94
Hình 3.42. Cơ chế dự đoán quá trình quang xúc tác phân hủy RhB của vật liệu lai nano $TiO_2$ /TCPP kích hoạt dưới ánh sáng mặt trời. ....	95
Hình 3.43. Cơ chế của chất xúc tác quang graphene/ $Fe_2O_3$ - $TiO_2$ @porphyrin để phân hủy quang RhB .....	96

## MỞ ĐẦU

TiO<sub>2</sub> đã được ứng dụng phổ biến làm vật liệu quang xúc tác trong loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ trong nước cũng như không khí từ những năm 1970. Tuy nhiên, với độ rộng vùng cấm lớn nên khả năng ứng dụng của TiO<sub>2</sub> trong thực tế còn hạn chế do vật liệu chủ yếu chỉ hấp thụ ánh sáng trong vùng tia cực tím. Do đó, 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. Vì vậy nghiên cứu, phát triển các hệ xúc tác quang hóa có hiệu quả xúc tác và khả năng tái sinh cao để loại bỏ các hợp chất hữu cơ độc hại có tính cấp thiết cao.

Porphyrin là một nhóm hợp chất hữu cơ dị vòng lớn có liên quan tới các quá trình sinh học với chức năng như xúc tác và khả năng quang hợp dùng năng lượng mặt trời. Một số công bố đã cho thấy rằng vật liệu nano trên cơ sở porphyrin có khả năng loại bỏ tốt các hợp chất hữu cơ và thuốc nhuộm do hoạt tính xúc tác quang cao của chúng. Để chế tạo vật liệu cấu trúc nano từ các phân tử porphyrin, nhiều nhà khoa học đã dùng đến phương pháp tự lắp ráp. Phương pháp này có nhiều ưu điểm, là hướng nghiên cứu quan trọng và có ý nghĩa thực tiễn cao. Vật liệu xúc tác quang có một số nhược điểm như vùng hấp thụ năng lượng mặt trời hẹp, khả năng phân tách các điện tích thấp. Để cải thiện tính chất này, việc kết hợp các vật liệu xúc tác quang có ý nghĩa quan trọng. Ví dụ như sự kết hợp giữa các vật liệu nano vô cơ như TiO<sub>2</sub> và nano porphyrin đã cải thiện đáng kể tính chất xúc tác quang do tăng cường mức độ hấp thụ ánh sáng và tăng cường hiệu quả phân tách điện tích. Việc nghiên cứu các dẫn xuất porphyrin mới có hoạt tính xúc tác sử dụng ánh sáng cao là cần thiết để các nhà nghiên cứu cần tích cực hơn nữa trong lĩnh vực nghiên cứu này. Vì thế, các câu hỏi nêu trên được đưa ra để hiểu rõ hơn về bản chất quá trình xúc tác sử dụng ánh sáng của vật liệu porphyrin cấu trúc nano 1 chiều, 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**”.

**Mục tiêu nghiên cứu:**

- Chế tạo được các vật liệu porphyrin cấu trúc nano 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 đặc trưng và đánh giá tính chất các loại vật liệu.
- Đánh giá khả năng xúc tác quang hóa trong phân hủy Rhodamine B của các vật liệu chế tạo được và dự đoán bản chất của quá trình xúc tác quang phân hủy của vật liệu đã chế tạo.

**Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn của đề tài luận án:**

Kết quả nghiên cứu của luận án đã chế tạo được các hệ xúc tác mới trên cơ sở nano porphyrin và TiO<sub>2</sub> thông qua quá trình tự lắp ráp có khả năng quang xúc tác tốt đối với quá trình phân hủy Rhodamine B dưới ánh sáng mặt trời trong môi trường nước. Với phương pháp chế tạo đơn giản và hiệu quả quang xúc tác cao, các hệ vật liệu quang xúc tác này còn có khả năng tái sử dụng nhiều lần. Kết quả thu được làm cơ sở để mở rộng quy mô vào thực tiễn trong lĩnh vực môi trường.

**Đóng góp mới của luận án:**

- Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu cấu trúc nano từ một số dẫn xuất mới của porphyrin (TCPP, TTPAP và TTOP) bằng quá trình tự lắp ráp. Hệ vật liệu nano porphyrin 1 chiều có khả năng xúc tác quang phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước.
- Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu lai nano TiO<sub>2</sub>/TCPP bằng quá trình tự lắp ráp, đạt hoạt tính xúc tác quang cao trong quá trình phân hủy



Rhodamine B dưới ánh sáng mặt trời trong môi trường nước.

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

**Bố cục của luận án:**

Luận án được trình bày bao gồm các nội dung:

Mở đầu luận án

Chương 1: Tổng quan các vấn đề nghiên cứu

Chương 2: Thực nghiệm và các phương pháp nghiên cứu

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Kết luận

## Chương 1. TỔNG QUAN

### 1.1. Giới thiệu về quang xúc tác

#### 1.1.1. Điều kiện và cơ chế xúc tác quang

Xúc tác quang hóa là quá trình tăng tốc các phản ứng hóa học với sự có mặt của tác nhân thúc đẩy có khả năng hấp thụ năng lượng ánh sáng, trong đó ánh sáng và chất bán dẫn đóng vai trò chính. Thuật ngữ này ám chỉ các phản ứng hóa học xảy ra khi chất xúc tác hấp thụ ánh sáng các vùng tử tử ngoại, khả kiến đến hồng ngoại để chuyển hóa năng lượng hoặc thực hiện các phản ứng hóa học trong đó có phản ứng phân hủy các hợp chất. Gần đây, các nghiên cứu về vật liệu xúc tác quang không ngừng mở rộng được minh chứng bằng số lượng lớn các bài báo được công bố hàng năm. Cho tới nay, hơn 190 chất bán dẫn khác nhau đã được nghiên cứu đánh giá khả năng xúc tác quang. Quang xúc tác được ứng dụng rộng rãi trong việc xử lý môi trường nói chung và xử lý nước nói riêng bởi những ưu điểm như: phản ứng phân hủy thường được diễn ra ở nhiệt độ và áp suất môi trường; xúc tác được chế tạo từ các vật liệu đơn giản, kinh tế, với tiêu thụ năng lượng thấp và không gây độc hay ô nhiễm. Vật liệu hấp thụ ánh sáng có vai trò xúc tác tăng tốc cho các phản ứng hóa học được gọi là chất/vật liệu xúc tác quang. Công nghệ quang xúc tác được thiết lập dựa trên việc ứng dụng các vật liệu bán dẫn [1].

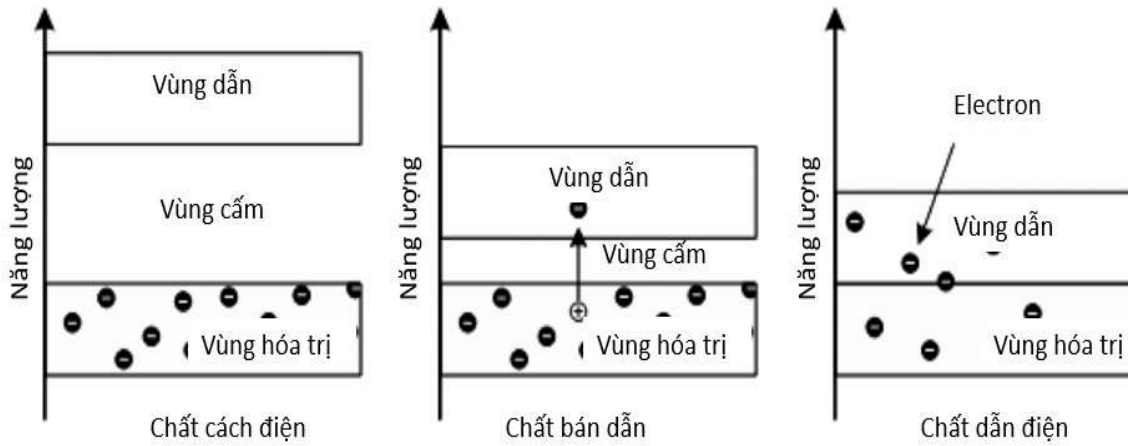
Các phản ứng quang xúc tác có thể được phân thành hai loại trên cơ sở trạng thái vật lý của các chất tham gia phản ứng:

- Phản ứng đồng thể diễn ra với chất bán dẫn và chất phản ứng tồn tại cùng pha với nhau.

- Phản ứng dị thể được thực hiện với chất bán dẫn và chất phản ứng ở khác pha với nhau.

Độ rộng vùng cấm ( $E_g$ ) chính là độ chênh lệch năng lượng của vùng hóa trị (HOMO) và vùng dẫn (LUMO). Dựa vào đó, các vật liệu được phân thành ba loại cơ bản (Hình 1.1).

- (1) Kim loại hoặc dây dẫn:  $E_g < 1.0 \text{ eV}$
- (2) Chất bán dẫn:  $E_g < 1.5 - 3 \text{ eV}$
- (3) Chất cách điện:  $E_g > 5.0 \text{ eV}$



Hình 1.1. Phân loại vật liệu theo độ rộng vùng cấm.

Theo phân loại này, chất bán dẫn (Semiconductor) là chất có độ dẫn điện ở mức trung gian giữa chất dẫn điện và chất cách điện. Chất bán dẫn có khả năng dẫn điện ngay cả ở nhiệt độ phòng và khi có ánh sáng nó hoạt động như một chất quang xúc tác. Khi chất này tiếp xúc với ánh sáng có bước sóng thích hợp và đủ năng lượng, photon được hấp thụ bởi một electron ( $e^-$ ) của vùng hóa trị (VB) và bị kích thích đẩy lên vùng dẫn (CB). Trong quá trình này, một lỗ trống ( $h^+$ ) được tạo ra ở vùng dẫn. Kết quả của quá trình này là hình thành trạng thái kích thích quang của cặp  $e^-$  và  $h^+$  được tạo ra. Lúc này trên vùng dẫn sẽ có các electron (mang điện âm) được gọi là electron quang sinh còn trên vùng hóa trị sẽ có các lỗ trống (mang điện dương) được gọi là lỗ trống quang sinh. Khi phản ứng diễn ra, các lỗ trống này tách nhau ra theo điện tích và di chuyển tới bề mặt của vật liệu quang xúc tác, đóng vai trò là các tác nhân oxy hóa ( $h^+$ ) và khử ( $e^-$ ) rất mạnh.

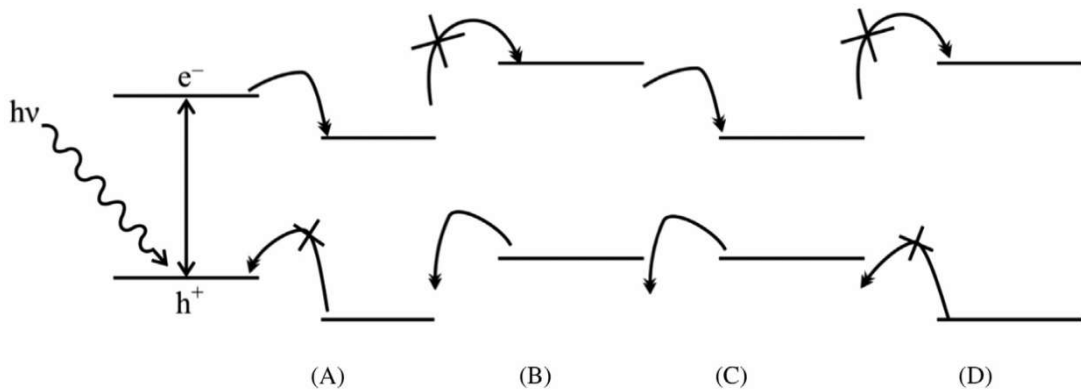
Có bốn cách mà chất bán dẫn và chất nền tương tác với nhau theo vị trí tương đối của các vùng hóa trị và vùng dẫn và mức oxy hóa khử. Bốn cách kết hợp khác nhau là (Hình 1.2):

(1) Sự khử của vật liệu xảy ra khi mức oxy hóa khử của nó thấp hơn dải dẫn của chất bán dẫn.

(2) Sự oxy hóa vật liệu diễn ra khi mức oxy hóa khử của nó cao hơn dải hóa trị của chất bán dẫn.

(3) Khi mức oxy hóa-khử của vật liệu cao hơn dải dẫn và thấp hơn dải hóa trị của chất bán dẫn thì không thể xảy ra sự oxy hóa hoặc sự khử.

(4) Khi mức oxy hóa khử của vật liệu thấp hơn dải dẫn và cao hơn dải hóa trị thì cả sự khử và sự oxy hóa đều diễn ra.



Hình 1.2. Khả năng phản ứng khác nhau (A) xảy ra phản ứng khử; (B) xảy ra phản ứng oxy hoá; (C) xảy ra phản ứng oxy hoá-khử; (D) không diễn ra phản ứng.

Chất quang xúc tác có thể được sử dụng cho việc chống bám bẩn, chống sương mù, tích trữ và chuyển hóa năng lượng, khử mùi, tiệt trùng, tự làm sạch, làm sạch không khí, xử lý nước thải, v.v. Chất bán dẫn hoạt động như một chất kích thích cho các quá trình quang oxy hóa-khử nhờ cấu trúc điện tử của chúng. Một số chất bán dẫn có khả năng xúc tác quang cho quá trình khoáng hóa hoàn toàn nhiều chất ô nhiễm hữu cơ như hợp chất thơm, hydrocarbon chứa halogen, thuốc trừ sâu, thuốc diệt côn trùng, thuốc nhuộm và chất hoạt động bề mặt. Chất bán dẫn quang xúc tác đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học công nghệ vì nó khắc phục được các hạn chế liên quan đến sự tái tổ hợp của điện tích trái dấu [2].

### ***1.1.2. Các nhân tố ảnh hưởng đến hiệu quả của xúc tác quang***

Tốc độ oxy hóa và hiệu quả của hệ xúc tác quang phụ thuộc vào nhiều yếu tố vận hành của quá trình phân hủy phân tử hữu cơ mang màu (bao gồm thuốc nhuộm) dưới điều kiện có ánh sáng. Nhiều nghiên cứu đã đánh giá các yếu tố này bao gồm [3-6]:

#### ***1.1.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ đầu***

Quá trình xúc tác quang phân hủy phụ thuộc vào sự hấp phụ của thuốc nhuộm lên bề mặt chất xúc tác quang. Nồng độ ban đầu của thuốc nhuộm ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Khi hàm lượng chất xúc tác cố định, nồng độ đầu của thuốc nhuộm tăng thì quá trình phân hủy sẽ giảm, và ngược lại [7].

#### ***1.1.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác***

Hàm lượng chất xúc tác dị thể ảnh hưởng đến mức độ phân hủy của thuốc nhuộm. Khi hàm lượng xúc tác quang dị thể tăng thì quá trình quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm sẽ tăng do có sự gia tăng vị trí và mật độ hoạt động diễn ra trên bề mặt vật liệu xúc tác, do đó làm tăng sự hình thành số lượng gốc  $\bullet\text{OH}$  có thể tham gia vào sự phân hủy thuốc nhuộm. Khi tăng hàm lượng xúc tác quang quá một giới hạn nhất định, bức xạ của tia cực tím bị ngăn cản tiếp xúc với dung dịch và thuốc nhuộm làm giảm hiệu quả phân hủy chúng [8].

#### ***1.1.2.3. Ảnh hưởng của pH dung dịch***

Quá trình phân hủy thuốc nhuộm có mặt xúc tác quang bị ảnh hưởng bởi độ pH của dung dịch. Thay đổi pH dung dịch làm điện tích bề mặt của vật liệu và thế năng của các phản ứng xúc tác cũng biến đổi theo, từ đó ảnh hưởng đến quá trình thuốc nhuộm hấp phụ trên bề mặt của vật liệu dẫn đến tốc độ phản ứng không được giữ nguyên. Trong điều kiện axit hoặc kiềm, bề mặt vật liệu có thể bị proton hóa hoặc khử proton. Một số yếu tố ảnh hưởng đến mức độ hấp phụ của thuốc nhuộm bao gồm: bản chất và nồng độ đầu của thuốc nhuộm, pH của dung dịch, diện tích bề mặt và bản chất của chất xúc tác

quang [9]. pH tác động đến điện tích bề mặt của chất xúc tác quang. Khả năng hấp phụ thuốc nhuộm thấp nhất khi pH của dung dịch trùng với điểm đẳng điện (điểm không mang điện tích) của vật liệu xúc tác. Bề mặt của vật liệu xúc tác tích điện dương hay tích điện âm khi pH của dung dịch nhỏ hơn hay lớn hơn điểm đẳng điện của vật liệu [10].

#### *1.1.2.4. Hình thái học và đặc trưng bề mặt của vật liệu xúc tác*

Hình thái, kích thước và cấu trúc của vật liệu xúc tác quang ảnh hưởng mạnh đến quá trình phân hủy dưới điều kiện chiếu bức xạ, vì chúng ảnh hưởng trực tiếp đến tác động tương hỗ giữa các hợp chất hữu cơ và độ che phủ bề mặt chất xúc tác [11]. Diện tích bề mặt của xúc tác cũng ảnh hưởng đến hiệu quả quá trình quang phân hủy là do các phản ứng hóa học chủ yếu đều xảy ra trên bề mặt vật liệu. Các vật liệu nano với kích thước một hoặc nhiều chiều dưới 20 nm thường được quan tâm hơn do đặc tính của chúng có thể khác biệt rõ so với các vật liệu kích thước lớn hơn [12].

#### *1.1.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng*

Giống như các phản ứng hóa học thông thường, hiệu quả phân hủy quang xúc tác tăng khi nhiệt độ phản ứng tăng. Tuy nhiên, mỗi vật liệu xúc tác đều có giới hạn nhiệt độ phản ứng khác nhau. Khi nhiệt độ vượt quá giới hạn này, quá trình tái tổ hợp của các điện tích diễn ra thuận lợi làm giảm khả năng hấp phụ các chất hữu cơ mang màu lên bề mặt vật liệu xúc tác. Ví dụ, đối với hệ xúc tác  $\text{TiO}_2$ , nhiệt độ hiệu quả nhất (được xem là tối ưu) cho quá trình phân hủy quang xúc tác đối với các chất hữu cơ là từ 20 đến 80°C và đạt được hiệu quả quang hóa cao [13].

#### *1.1.2.6. Ảnh hưởng của ion vô cơ*

Khả năng phân hủy quang xúc tác của các hợp chất hữu cơ có thể bị ảnh hưởng bởi các ion vô cơ bao gồm cation kim loại như kẽm, đồng, magie, sắt... anion bicarbonat, photphat, nitrat, sunfat, clorua... có trong nước. Đó là do chúng có thể được hấp phụ làm giảm các vị trí hoạt động trên bề mặt của

vật liệu, gây cản trở các phản ứng phân hủy. Một số nghiên cứu đã được thực hiện để đánh giá tác động của các ion vô cơ (anion và cation) đến sự phân hủy của các chất hữu cơ khi sử dụng  $\text{TiO}_2$  làm chất xúc tác quang [14]. Ở một nồng độ nhất định, một số ion như đồng, sắt hay phốt phat có thể làm giảm hiệu suất xúc tác quang phân hủy hợp chất hữu cơ của vật liệu. Ngược lại, sự có mặt của các ion như canxi, magiê và kẽm ở trạng thái oxy hóa cao thường không cản trở quá trình phân hủy, do đó gần như không ảnh hưởng đến sự phân hủy của các hợp chất hữu cơ [15]. Các anion vô cơ khác như nitrat, clorua, carbonat và sunfat cũng được phát hiện ra là có tác dụng cản trở hoạt động bề mặt của chất xúc tác quang. Sự có mặt của các muối này làm giảm tính ổn định của bề mặt vật liệu, tăng khả năng truyền khối và giảm sự tiếp xúc bề mặt giữa chất ô nhiễm và chất xúc tác quang [16].

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

Cường độ ánh sáng lẫn thời gian chiếu sáng đều ảnh hưởng đến hiệu quả phân hủy thuốc nhuộm [17]. Trong điều kiện cường độ ánh sáng thấp (nhỏ hơn  $20 \text{ mW/cm}^2$ ), khi cường độ ánh sáng tăng, tốc độ phân hủy tăng tuyến tính (bậc một). Trong khoảng cường độ ánh sáng trung bình ( $20\text{-}25 \text{ mW/cm}^2$ ), thì tốc độ quang xúc tác phụ thuộc vào cường độ ánh sáng theo phương trình bậc 2 [18]. Tuy nhiên, khi cường độ ánh sáng cao (lớn hơn  $25 \text{ mW/cm}^2$ ), tốc độ phản ứng phân hủy không bị tác động bởi cường độ ánh sáng, do quá trình tái tổ hợp của chúng là không đáng kể ở cường độ ánh sáng cao và tốc độ phân hủy phụ thuộc vào các phản ứng chính chỉ liên quan đến việc hình thành electron-lỗ trống. Hơn nữa, quá trình phân tách cặp electron-lỗ trống và quá trình tái tổ hợp chúng cạnh tranh nhau trong điều kiện cường độ ánh sáng cao dẫn đến tốc độ phản ứng thay đổi không đáng kể. Trong một nghiên cứu, ảnh hưởng của cường độ ánh sáng đến sự phân hủy của 2,4-D khi có mặt chất xúc tác quang cho thấy tốc độ phản ứng tăng khi cường độ ánh sáng được nâng từ 100 đến 600 Lux [19]. Tốc độ phản ứng giảm theo thời

gian chiếu sáng vì nó tuân theo động học giả bậc nhất và ngoài ra, có thể xảy ra sự cạnh tranh phân hủy giữa chất phản ứng và sản phẩm trung gian. Động học chậm của quá trình phân hủy thuốc nhuộm sau một thời gian nhất định chủ yếu là do gặp khó khăn trong phản ứng của các gốc mạch carbon chuỗi ngắn với gốc  $\bullet\text{OH}$  và thời gian tồn tại hoạt tính của chất xúc tác quang ngắn do các vị trí hoạt động bị khử bởi sự lắng đọng các sản phẩm phụ, sản phẩm trung gian đáng kể [20].

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

#### ***1.1.3.1. Vật liệu tổ hợp trên cơ sở graphene***

Graphene đã được nghiên cứu rộng rãi bởi các cộng đồng khoa học và kỹ thuật trong gần 20 năm kể từ lần chế tạo đầu tiên của nó được báo cáo vào năm 2004 [21]. Graphene là một trong những thù hình của carbon và nó được làm từ các hình lục giác. Các đồng vị khác bao gồm fullerene (0D), ống nano (1D) và than chì (3D). Vật liệu nano graphene bao gồm graphene oxit khử, chấm lượng tử graphene và oxit graphene. Graphene lý tưởng bao gồm các nguyên tử carbon  $sp^2$  nhưng có thể bao gồm  $sp^2$  và  $sp^3$  do sự có mặt của các nhóm chức năng như nhóm hydroxyl, carboxyl, carbonyl và epoxy [22].

Graphene thu hút sự chú ý lớn nhờ các đặc tính điện tử tuyệt vời của nó. Graphene là chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm thấp [23]. Độ linh động điện tử của graphene ở nhiệt độ phòng được phát hiện là cao tới  $15.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  với sự phụ thuộc nhiệt độ nhỏ và khối lượng hiệu dụng bằng không đối với các hạt mang điện. Trong hầu hết các vật liệu, chuyển động của electron bị cản trở bởi sự tán xạ phonon. Tuy nhiên, trong trường hợp của graphene, chuyển động của các electron chỉ bị cản trở bởi sự tán xạ khuyết tật. Kết quả là, giới hạn lý thuyết về điện trở suất của graphene được ước tính là  $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ , đây là điện trở suất thấp nhất ở nhiệt độ phòng. Graphene có khuyết tật thể hiện tính dẫn nhiệt thấp hơn. Độ dẫn nhiệt trung bình của



graphene được bóc tách chất lượng cao là 3000–4000 W/m K và độ dẫn nhiệt của graphene được chế tạo bằng phương pháp CVD là 2500 W/m K. Graphene có thể được chế tạo bằng các kỹ thuật khác như lắng đọng hóa học pha hơi các hydrocarbon lên bề mặt kim loại chuyển tiếp, phân hủy nhiệt wafer silicon carbide trong chân không siêu cao, và khử hóa học hoặc khử nhiệt của graphene oxit. Trong số các phương pháp này, khử graphene oxit là phương pháp có chi phí thấp hơn cả [24].

Các chất xúc tác quang trên nền graphene được chế tạo bằng cách gắn chất bán dẫn vô cơ hoặc chất nhạy màu hữu cơ lên các graphene nano tấm, và chúng đã thể hiện hoạt tính xúc tác rất hiệu quả trong quá trình khử nước cảm ứng quang để sản xuất hydro. Đối với các vật liệu tổ hợp trên cơ sở graphene, graphene đóng vai trò như một thành phần chức năng hóa học hoặc nền cố định các thành phần khác. Với diện tích bề mặt lớn và cấu trúc dẫn điện tốt, graphene tạo điều kiện thuận lợi cho sự dẫn truyền các phản ứng oxy hóa-khử và tăng cường độ bền cơ lý của vật liệu tổ hợp. Vì thế, vật liệu trên nền graphene có thể nâng cao hiệu quả phản ứng có mặt chất xúc tác và cải thiện hiệu quả lưu trữ năng lượng.

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

Teoh và cộng sự đã tổng hợp các chất xúc tác quang nano nhị phân đa dạng ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ , v.v.), chất bán dẫn nhị phân pha tạp kim loại quý và hỗn hợp nano oxit kim loại phức tạp [25] bằng phương pháp phun nhiệt phân (FSP) với độ tinh khiết cao của các pha tinh thể mà không yêu cầu quá trình xử lý sau (kết tủa và ly tâm, v.v.). Zhanxia và cộng sự đã tổng hợp được bông hoa nano đặc biệt zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ). Sợi nano  $\text{ZrO}_2$  đặc biệt (với diện tích bề mặt riêng thấp hơn so với các hạt nano  $\text{ZrO}_2$ ) cho thấy hiệu suất quang xúc tác nâng cao đối với sự phân hủy thuốc nhuộm so với các hạt nano  $\text{ZrO}_2$  tứ phương (NP) có diện tích bề mặt cao hơn. Độ hấp phụ tăng cường bắt nguồn từ các mặt tiếp xúc đặc biệt (100) của các cánh hoa có trong lớp phủ được

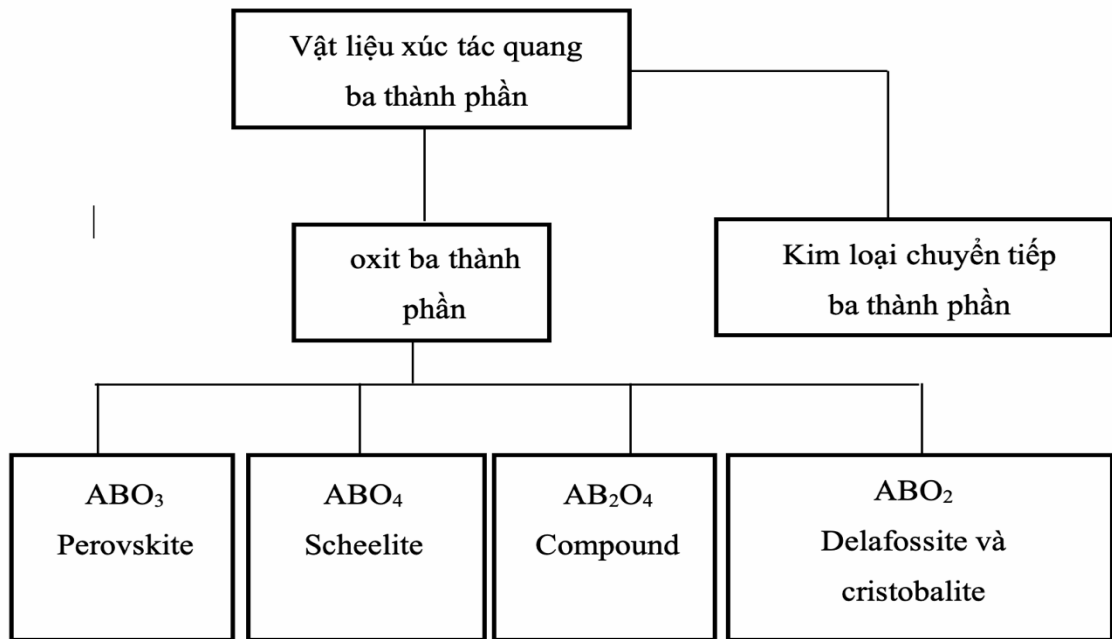
phân loại [26]. Nano-ZrO<sub>2</sub> hoạt động tốt hơn một số chất xúc tác quang nano nhị phân (kẽm oxit (ZnO) và xeri oxit (CeO<sub>2</sub>) đối với các phản ứng hóa học khác nhau [27, 28]. Các vật liệu xúc tác quang như nano ZnO và CeO<sub>2</sub> được tổng hợp hàng loạt bằng quy trình thủy nhiệt hoặc bằng các kỹ thuật kết tủa đơn giản [29, 30].

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

Với xúc tác quang dị thể, các chalcogenua nhị phân được đánh giá ở cường độ tương đương với SC oxit nhị phân. Các chất xúc tác quang nano kẽm sunfua (ZnS) và cadmium sunfua (CdS) đã được quan tâm nghiên cứu khá nhiều trong thời gian dài vì các ứng dụng thành công của chúng, không chỉ trong các phản ứng làm sạch môi trường mà còn để giảm carbon dioxit (CO<sub>2</sub>), andehyde, tách nước và khử halogen của dẫn xuất benzen. Đặc biệt, ZnS được tập trung thử nghiệm nhiều do phạm vi dải năng lượng rộng hơn của chúng khoảng 3,2 - 4,4 eV [31] (lớn nhất trong số các chalcogenua nhị phân của nhóm II-VI 22) và khả năng kiểm soát pha tinh thể nano ZnS khá dễ dàng [32].

#### *1.1.3.4. Các vật liệu quang xúc tác bậc ba*

Các vật liệu xúc tác quang ba thành phần, bao gồm hai cation kim loại khác nhau và một anion đơn lẻ, đã được nghiên cứu và ứng dụng làm quang xúc tác nhờ tính ổn định và khả năng thúc đẩy các phản ứng hóa học khác nhau so với vật liệu hai thành phần. Các chất xúc tác quang này thường được phân thành các nhóm khác nhau dựa vào thành phần và cấu trúc tinh thể của chúng (Hình 1.3). Trong đó, vật liệu spinel được đặc trưng bởi công thức AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> gần đây được nghiên cứu khá nhiều [33] với những ứng dụng tiên tiến nhờ vào các đặc tính lý-hóa-sinh học độc đáo của chúng [34], [35].



Hình 1.3. Chất bán dẫn ba thành phần

#### 1.1.3.5. Các vật liệu polyme xúc tác quang

Chất bán dẫn hữu cơ ít được nghiên cứu hơn do khả năng thu hồi tái sinh kém hơn so với chất bán dẫn vô cơ. Tuy nhiên, đã có nhiều phương pháp nhằm khắc phục nhược điểm này như phản ứng ghép chéo dựa trên xúc tác bằng palladi, phản ứng Stille [36] và Sonogashira [37]. Phản ứng ghép Kumada cũng yêu cầu hai nhóm chức năng khác nhau để phản ứng ghép diễn ra; tuy nhiên, nhóm chức năng Grignard cần thiết có thể được tạo ra tại chỗ từ các hợp chất mang nhiều halogen. Phản ứng ghép đôi Yamamoto yêu cầu lượng niken(0) cân bằng hóa học, nhưng ghép đôi các hợp chất mang nhiều halogen mà không cần chức năng hóa thêm [38]. Các phương pháp như phản ứng ghép đôi oxy hóa, ngưng tụ imine Knoevenagel và phản ứng cyclotrime hóa có thể hình thành được các chất hữu cơ xúc tác quang mà không chứa hợp chất vô cơ trên cơ sở paladi hoặc niken.

### 1.2. Vật liệu $\text{TiO}_2$

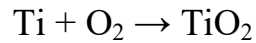
Từ những năm 1960, nhiều nhóm nghiên cứu đã phát hiện hiện tượng quang cảm ứng xảy ra trên các chất rắn bán dẫn như  $\text{TiO}_2$  và  $\text{ZnO}$  dưới tác

động của tia UV. Các phân tử điển hình như  $O_2$  và  $H_2O$  được hấp phụ hoặc giải hấp từ bề mặt chất bán dẫn rắn dưới ánh sáng của tia cực tím tùy thuộc vào điều kiện bề mặt tương ứng [39-42]. Nhiều nhà nghiên cứu như Steinbach [43], Tanaka [44], Lettieri [45] và những người khác [10, 11] đã báo cáo các phản ứng khác nhau trong pha khí sử dụng  $TiO_2$  được chiếu sáng bằng tia cực tím làm chất xúc tác.

Tuy nhiên,  $TiO_2$  gặp một số hạn chế, ảnh hưởng đến khả năng ứng dụng trong xúc tác quang. Các electron và lỗ trống quang sinh tồn tại đồng thời, với xác suất tái tổ hợp cao, gây ra hiệu quả biến đổi hóa học thấp đối với năng lượng ánh sáng đã được hấp thụ [44, 46]. Năng lượng vùng cấm lại khá lớn ( $\sim 3,2$  eV) nên cần ánh sáng cực tím kích hoạt phản ứng hóa học, dẫn đến hiệu quả của sự chiếu ánh sáng mặt trời cho phản ứng hóa học rất thấp. Tia UV chỉ chiếm khoảng 5% của phổ mặt trời, còn ánh sáng khả kiến alji chiếm đến xấp xỉ 45% [47, 48].  $TiO_2$  không có tính xốp và có bề mặt phân cực, do đó hiệu quả hấp phụ các hợp chất hữu cơ không phân cực lên trên bề mặt khá thấp [49, 50]. Các hạt nano  $TiO_2$  cũng bị kết tụ ảnh hưởng đến hoạt tính quang hóa [51, 52]. Để hạn chế được những điểm yếu này của  $TiO_2$ , các nhà khoa học đã tìm cách pha tạp nó với kim loại hoặc lai ghép với các vật liệu khác. Tuy nhiên, việc pha tạp  $TiO_2$  thường yêu cầu các phương pháp chế tạo phức tạp và chi phí cao, trong một số trường hợp lại làm gia tăng quá trình tái tổ hợp electron với lỗ trống, hoặc giảm tính ổn định nhiệt. Do đó, cần nghiên cứu các hệ quang xúc tác có độ bền, ổn định cao với chi phí thấp, đặc biệt là tăng cường hoạt tính quang xúc tác trong phạm vi ánh sáng khả kiến.

### ***1.2.1. Khái niệm và đặc trưng cơ bản của $TiO_2$***

Kim loại titan (Ti) là một kim loại chuyển tiếp nhóm IVB trong chu kỳ 4 của bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Số oxy hóa đặc trưng của Ti là +4, do đó trong tự nhiên Ti thường tồn tại tương đối bền ở dạng  $Ti^{4+}$ .  $TiO_2$  có thể được tạo thành từ Titan với oxy ở nhiệt độ cao, theo phản ứng sau:

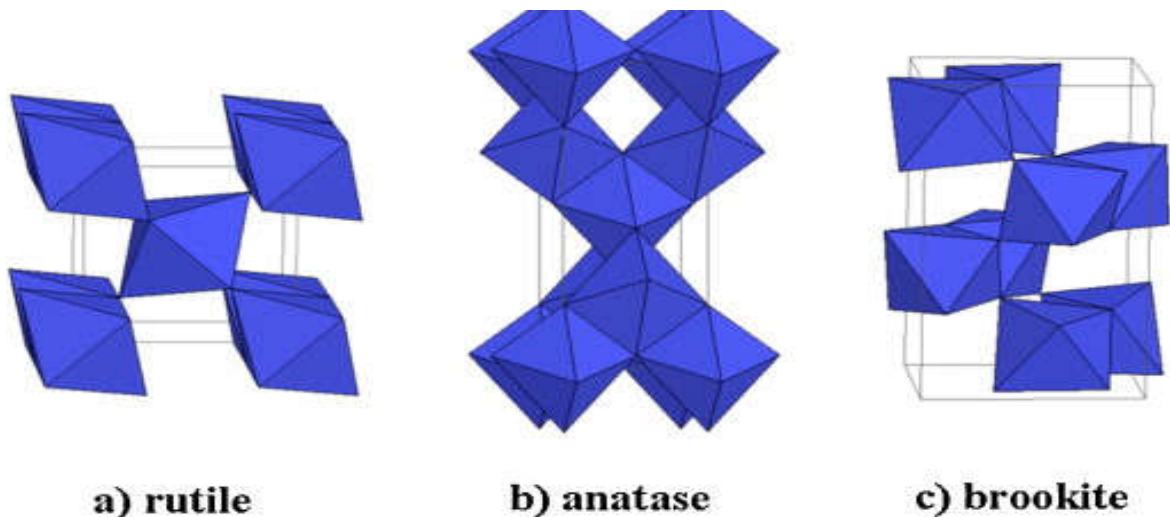


TiO<sub>2</sub> là một chất rắn màu trắng sáng, chủ yếu được sử dụng làm chất màu trong nhiều sản phẩm phổ biến hiện nay (Hình 1.4). TiO<sub>2</sub> có nhiệt độ nóng chảy rất cao, lên tới 1870°C, cùng với khả năng chắn sáng xuất sắc và độ phản xạ cao nhờ chỉ số chiết suất cao (từ 2,55 đến 2,7).



Hình 1.4. Hình dạng của TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> không độc hại và có nhiều tính năng tốt, nên có thể ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp mỹ phẩm, sơn, giấy, cao su và gốm sứ. TiO<sub>2</sub> thường tồn tại dưới bốn dạng thù hình khác nhau: rutile, brookite, anatas, và vô định hình (Hình 1.5).

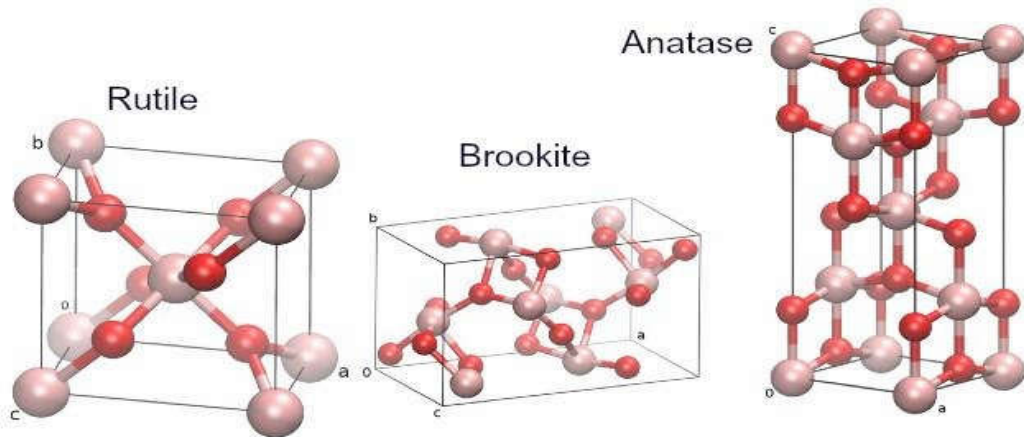


Hình 1.5. Các dạng thù hình của TiO<sub>2</sub>

Với cấu trúc tinh thể, TiO<sub>2</sub> có thể tồn tại ở dạng tứ phương (rutile), mạng tinh thể tứ phương sai lệch (anatas), mạng tinh thể trực thoi (brookite)

(Hình 1.6). Đối với 3 mạng tinh thể này thì cấu trúc bát diện  $\text{TiO}_6$  được tạo thành bởi liên kết phối trí giữa 1 nguyên tử Ti thường liên kết với 6 nguyên tử oxy, các cấu trúc bát diện này sắp xếp ngẫu nhiên trong không gian để tạo thành 3 mạng tinh thể khác nhau.

Ba dạng thù hình khác nhau của  $\text{TiO}_2$  được hình thành do cách liên kết tạo thành các hình lục giác khác nhau ở góc và cạnh. Trong tinh thể anatas (các bát diện tiếp xúc với nhau ở các cạnh), các đa diện có 8 mặt bị biến dạng nhiều hơn so với trong rutile, với khoảng cách Ti–Ti ngắn hơn (ở anatas là:  $3,79\text{Å}$  và  $3,04\text{Å}$ ; ở rutile là:  $3,57\text{Å}$  và  $2,96\text{Å}$ ) và khoảng cách Ti–O dài hơn (với anatas là:  $1,394\text{Å}$  và  $1,98\text{Å}$ ; với rutile là:  $1,949\text{Å}$  và  $1,98\text{Å}$ ). Chính do khoảng cách liên kết giữa Ti–O này mà quyết định đến các đặc tính hóa lý của từng dạng thù hình.



Hình 1.6. Cấu trúc tinh thể tương ứng với các dạng thù hình của  $\text{TiO}_2$

Oxy ●

Titan ●

Dạng thù hình bền nhất của  $\text{TiO}_2$  là rutile được tạo thành dạng bát diện khi  $\text{Ti}^{4+}$  được bao quanh bởi các ion  $\text{O}^{2-}$ . Trong khi đó, anatas và brookite chỉ ổn định ở nhiệt độ thường và dễ dàng chuyển đổi thành dạng rutile ở nhiệt độ cao. Dạng thù hình brookite hiếm gặp trong tự nhiên và do đó ít được nghiên cứu. Anatas, với diện tích bề mặt lớn và khả năng hấp phụ oxy cao hơn, cũng có thời gian tồn tại của cặp electron/lỗ trống quang sinh lâu hơn trên bề mặt, do đó được coi là dạng thù hình có hoạt tính xúc tác tốt nhất so với rutile và

brookite. Một số tính chất của các dạng thù hình  $TiO_2$  được trình bày trong bảng dưới đây:

*Bảng 1.1. Một số tính chất của các dạng thù hình của  $TiO_2$ .*

<b>Tính chất</b>	<b>Anatas</b>	<b>Rutile</b>	<b>Bookrite</b>
Phân tử khối	79,890	79,890	79,890
Cấu trúc mạng tinh thể	Tetragonal	Tetragonal	orthorthombic
Khối lượng riêng ( $g/cm^3$ )	3,859	4,25	4,13
Độ khúc xạ	2,52	2,71	-
Độ cứng	5,5 - 6,0	6,0 - 7,0	5,5 - 6,0
Hằng số điện môi	32	115	-
Độ bền nhiệt	700-900°C	1858°C	750°C

Dạng thù hình của  $TiO_2$  có thể chuyển từ dạng vô định hình sang anatas và cuối cùng là rutile ở các khoảng nhiệt độ khác nhau. Quá trình và nhiệt độ chuyển đổi giữa các dạng thù hình này phụ thuộc vào tạp chất và phương pháp tổng hợp [53].

### **1.2.2. Khả năng xúc tác quang của vật liệu $TiO_2$**

Xúc tác quang thường trải qua các giai đoạn như sau:

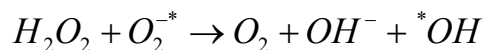
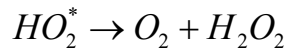
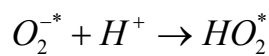
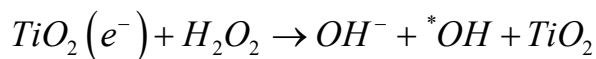
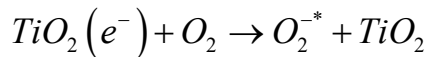
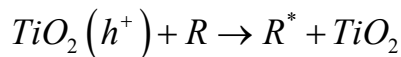
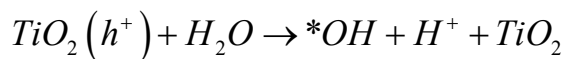
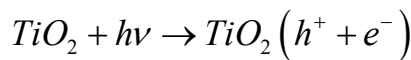
- (1) Sự khuếch tán của chất phản ứng đến bề mặt vật liệu xúc tác tại pha lỏng hoặc pha khí;
- (2) Quá trình hấp phụ chất phản ứng lên bề mặt vật liệu xúc tác;
- (3) Quá trình hấp thụ photon từ ánh sáng kích thích sự hình thành cặp electron và lỗ trống quang sinh trên bề mặt của vật liệu quang xúc tác;
- (4) Giai đoạn 4 chia thành 2 phản ứng sơ cấp và trung cấp:
  - Đối với phản ứng sơ cấp, các chất hấp phụ trên bề mặt xúc tác sẽ tham gia phản ứng với các cặp electron/lỗ trống;
  - Các sản phẩm của phản ứng sơ cấp sẽ tương tác với nhau trong các phản ứng quang hóa thứ cấp;

(5) Quá trình nhả hấp phụ của các sản phẩm phản ứng ra khỏi bề mặt vật liệu xúc tác;

(6) Quá trình khuếch tán của các sản phẩm phản ứng vào môi trường phản ứng.

Phản ứng xúc tác truyền thống và phản ứng quang xúc tác khác nhau ở nguồn năng lượng dùng để kích hoạt xúc tác. Trong khi vật liệu quang xúc tác được kích hoạt bằng năng lượng ánh sáng, thì nhiệt thường được sử dụng để kích hoạt vật liệu xúc tác truyền thống. Một vật liệu có hoạt tính quang xúc tác khi: (1) Có khả năng hấp thụ năng lượng từ các nguồn ánh sáng; và (2) Có độ rộng vùng cấm phù hợp để hấp thụ ánh sáng từ vùng khả kiến đến tử ngoại và tạo ra cặp electron/lỗ trống quang sinh.

Cơ chế của phản ứng khi có mặt chất xúc tác quang có thể được mô tả như sau: Khi vật liệu xúc tác quang được chiếu ánh sáng có năng lượng phù hợp với năng lượng vùng cấm của nó, chúng sẽ bị kích thích và tạo ra cặp electron/lỗ trống. Các cặp electron/lỗ trống này sau đó sẽ di chuyển đến bề mặt vật liệu và phản ứng với chất phản ứng qua các phản ứng oxy hóa-khử. Các electron sẽ phản ứng với nước để tạo ra các gốc tự do, và các gốc tự do này sẽ oxy hóa chất phản ứng. Đồng thời, các lỗ trống sẽ tham gia trực tiếp vào phản ứng oxy hóa chất phản ứng. Sản phẩm cuối cùng của phản ứng quang xúc tác thường là  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ . Cơ chế xảy ra như sau:





$\text{H}_2\text{O}_2$  thường được thêm vào môi trường phản ứng để tăng hiệu quả xử lý và gốc tự do  $\text{O}^{\cdot -}_2$  sinh ra từ  $\text{H}_2\text{O}_2$  cũng có hoạt tính oxy hóa mạnh hơn. Theo cơ chế được thể hiện trong chuỗi phản ứng nêu trên thì  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  là sản phẩm cuối cùng của phản ứng hóa học có mặt chất xúc tác quang [54].

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

Để giảm thiểu các hạn chế và nâng cao hoạt tính xúc tác quang phân hủy Rhodamine B của  $\text{TiO}_2$ , các nghiên cứu đã tập trung vào việc biến tính, pha tạp và lai ghép  $\text{TiO}_2$  với các chất khác nhau nhằm tạo ra các vật liệu có hoạt tính tốt hơn.

#### ***1.2.3.1. Pha tạp với kim loại***

Việc pha tạp với các kim loại đã được nghiên cứu rộng rãi nhằm nâng cao hoạt tính xúc tác quang của  $\text{TiO}_2$  dưới ánh sáng khả kiến, bao gồm pha tạp với các kim loại chuyển tiếp như Fe, Cu, Mn, Cr, V, Co, Sn, Ni; pha tạp với kim loại quý như Pd, Pt, Au... Hoạt tính quang hóa của  $\text{TiO}_2$  phụ thuộc phần lớn vào bản chất của ion kim loại pha tạp, phương pháp pha tạp cũng như dạng  $\text{TiO}_2$  được sử dụng [55]. Việc pha tạp với kim loại dẫn đến sự xen phủ của các orbital Ti 3d với phân lớp d của kim loại gây ra sự dịch chuyển phổ hấp thụ ánh sáng ở dải cao hơn, do đó có lợi cho việc sử dụng ánh sáng khả kiến để kích thích  $\text{TiO}_2$  [56]. Nhóm tác giả Zhao đã thực hiện pha tạp các hạt nano  $\text{TiO}_2$  với Li, Na, Mg, Fe và Co bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao với muối nitrat của kim loại để mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến của  $\text{TiO}_2$ . Trong mẫu Na/ $\text{TiO}_2$ , Ti tồn tại cả hai dạng  $\text{Ti}^{4+}$  và  $\text{Ti}^{3+}$ , chính sự chuyển đổi giữa  $\text{Ti}^{4+}$  và  $\text{Ti}^{3+}$  đã ngăn chặn quá trình tái tổ hợp của cặp  $e^-/h^+$  [57]. Nhóm tác giả Guayaquil-Sosa và cộng sự đã sử dụng phương pháp sol-gel để tổng hợp  $\text{TiO}_2$  và pha tạp với Pt (hàm lượng từ 1-5% theo khối lượng), tạo ra vật liệu có diện tích bề mặt lớn hơn. Hoạt tính quang xúc tác của mẫu Pt/ $\text{TiO}_2$  2,5% trong phản ứng tách nước là hiệu quả nhất. Năng lượng vùng cấm của  $\text{TiO}_2$  giảm từ 3 eV xuống còn 2,34 eV, cho thấy

khả năng phân tách điện tử được cải thiện rõ rệt [58]. Ngoài ra, các hạt nano kim loại quý như Ag [59], Rh, Ru [60], Pd [61], Au [62] được sử dụng để biến tính với  $\text{TiO}_2$  và đã chỉ ra rằng chúng làm giảm sự tái tổ hợp của cặp  $e^-/h^+$  do tạo thành hệ nối dị thể Schottky tại điểm tiếp xúc của kim loại/ $\text{TiO}_2$ . Các hạt nano kim loại quý hoạt động như một chất trung gian trong việc lưu trữ và vận chuyển điện tử tạo ra từ  $\text{TiO}_2$  đến chất nhận. Hoạt tính quang hóa tăng khi tốc độ tái tổ hợp của cặp  $e^-/h^+$  giảm.

### 1.2.3.2. Pha tạp với phi kim

Vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  được pha tạp với các phi kim như S [63], C [64], N [42], B [65], F [66], I [67] ở các vị trí anion của  $\text{TiO}_2$ . Các kết quả cho thấy hiệu quả của việc pha tạp  $\text{TiO}_2$  với các nguyên tố phi kim trong việc tăng cường hoạt tính quang trong vùng UV và khả năng hấp thụ quang phổ mặt trời tốt hơn so với việc pha tạp các nguyên tố kim loại [68], [69], [70]. Điều này có thể quy cho các trạng thái của chất pha tạp ở gần biên vùng hóa trị không hoạt động như chất mang điện tử mà là tâm hoạt động làm giảm sự tái tổ hợp và cũng là tâm hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến [71]. Trong số các nguyên tố phi kim thì N và C được quan tâm đáng kể nhất, Zeng và cộng sự đã báo cáo việc chế tạo hạt nano N- $\text{TiO}_2$  có hoạt tính quang hóa cao là có độ tinh thể tốt, hấp thụ ánh sáng mạnh và phân tách điện tử tốt. Sự phân tách điện tử được tăng cường này là do sự hình thành của cụm thuận từ  $[\text{O-Ti}^{4+}\text{-N}^{2-}\text{-Ti}^{4+}\text{-V}_\text{O}]$  [72]. Nhóm tác giả Ji đã báo cáo tổng hợp C- $\text{TiO}_2$  có đường kính ống khoảng 200 nm; thành ống được cấu tạo từ  $\text{TiO}_2$  anatas, carbon vô định hình, carbon dạng kết tinh và nguyên tố carbon pha tạp vào mạng tinh thể  $\text{TiO}_2$ . Ống nano C- $\text{TiO}_2$  cho thấy hoạt tính quang hóa vượt trội hơn nhiều so với  $\text{TiO}_2$  dưới ánh sáng UV và khả kiến. Điều này là nhờ sự pha tạp của carbon (C), làm giảm dải năng lượng vùng cấm của  $\text{TiO}_2$ , mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng ở bước sóng dài hơn, đồng thời giảm thiểu hiện tượng tái tổ hợp của cặp  $e^-/h^+$  [64]. Ngoài sự pha tạp đơn nguyên tố kim loại hoặc phi kim

thì nhiều nghiên cứu cũng tiến hành đồng pha tạp 2 hay nhiều nguyên tố kim loại [73], phi kim [74], hoặc hỗn hợp nguyên tố kim loại-phi kim [75] với  $\text{TiO}_2$ . Sự pha tạp đồng thời này cho thấy hiệu quả hấp thụ ánh sáng khả kiến cao hơn so với pha tạp đơn là nhờ vào hiệu ứng hiệp đồng giữa các chất pha tạp. Nghiên cứu của nhóm tác giả Wang [74] đã tiến hành pha tạp đồng thời C,N,S- $\text{TiO}_2$  để phân hủy RhB. Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu đồng pha tạp C, N, S với  $\text{TiO}_2$  cao hơn đáng kể so với mẫu  $\text{TiO}_2$  và C- $\text{TiO}_2$  dưới vùng ánh sáng khả kiến. Đây là kết quả của việc đồng pha tạp các nguyên tố C, N, S vào mạng tinh thể của  $\text{TiO}_2$  giúp thu hẹp năng lượng vùng cấm của  $\text{TiO}_2$ , cùng với cấu trúc nano dạng ống, cải thiện được khả năng phân tách các cặp electron-lỗ trống.

#### *1.2.3.3. Biến tính với vật liệu trên cơ sở nano carbon*

Hoạt tính xúc tác quang phân hủy hợp chất hữu cơ của  $\text{TiO}_2$  đã được cải thiện đáng kể khi được kết hợp với các vật liệu nền trên cơ sở carbon như graphene (GNP), graphene oxit (GO, rGO), fullerene, ống nano carbon (CNTs) [76], [77]. Nhờ vào các tính chất của nó, sự kết hợp này đã làm tăng khả năng hấp phụ và giảm sự kết tụ của các hạt  $\text{TiO}_2$ . Trong số các vật liệu nền dựa trên nano carbon, graphene đã thu hút được sự chú ý nhiều nhất kể từ khi được phát hiện vào năm 2004 [78]. Các tấm graphene hoạt động như là chất nhận và vận chuyển các điện tử được tạo thành, ngoài ra điện thế vùng dẫn của graphen thấp hơn chất bán dẫn làm cho sự dịch chuyển điện tử diễn ra nhanh chóng [79], [80], do đó làm tăng hoạt tính quang hóa lên đáng kể.

#### *1.2.3.4. Thay đổi hình thái học nano $\text{TiO}_2$*

Trong số các phương pháp nhằm cải thiện hoạt tính quang hóa của  $\text{TiO}_2$ , việc điều chỉnh hình thái, cấu trúc và diện tích bề mặt được coi là những cách tiếp cận quan trọng và được nghiên cứu rộng rãi. Các nhóm tác giả đã tổng hợp  $\text{TiO}_2$  có cấu trúc khác nhau như dạng ống nano [81], dạng sợi nano [82], dạng cầu nano [83]. Các mảnh ống nano có lợi thế chính là có các tâm

xác định dọc thành ống để thực hiện các phản ứng làm tăng hiệu quả quang xúc tác và khả năng chọn lọc [84].

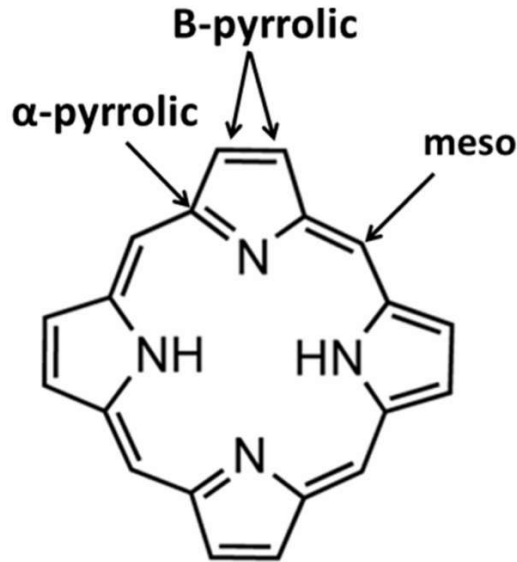
Ngoài các nghiên cứu đã được phân chia thành các nhóm chính như trên, TiO<sub>2</sub> cũng được tổng hợp với các loại vật liệu khác nhằm tăng cường hoạt tính quang hóa trong việc phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại, chẳng hạn như: tổ hợp với oxit kim loại Cu<sub>2</sub>O-CuO/TiO<sub>2</sub> [85], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> [86]; với các hợp chất hữu cơ porphyrin/TiO<sub>2</sub> [87], MOF/TiO<sub>2</sub> [88], g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> [89]... Mục đích chính của các nghiên cứu là nâng cao hoạt tính quang hóa của TiO<sub>2</sub> bằng cách giảm năng lượng vùng cấm, hạn chế sự kết tụ của các hạt TiO<sub>2</sub>, giảm hiện tượng tái tổ hợp của cặp e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, và tăng cường ái lực giữa TiO<sub>2</sub> và chất màu. Tuy nhiên, mặc dù việc tổng hợp TiO<sub>2</sub> với các nhóm chất này đã cải thiện đáng kể hiệu suất phân hủy các chất hữu cơ độc hại, việc thu hồi và tái sử dụng vẫn gặp khó khăn do vật liệu có kích thước nanomet.

### 1.3. Dẫn xuất porphyrin và nano porphyrin

Chất diệp lục là một phân tử sinh học quan trọng, bao gồm các đơn vị tetra-pyrrolic, đặc biệt là chlorin và porphyrin [90, 91]. Porphyrin được biết đến là đã tham gia vào nhiều quá trình tự nhiên như vận chuyển khí, hấp thụ ánh sáng và xúc tác quang ở cả động vật và thực vật. Dựa trên cơ sở này, một số nhà khoa học trên toàn thế giới đã phát triển các hợp chất chlorin hoặc porphyrin tổng hợp với các đặc tính vật lý, quang học và oxy hóa khử được kiểm soát, nhằm mô phỏng quá trình quang hợp tự nhiên. Trong số đó, kỹ thuật tự lắp ráp đã được sử dụng thành công để chế tạo các porphyrin cấu trúc nano, với các tính chất vật lý và hóa học xuất sắc nhằm ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, đồng thời tạo ra các hệ porphyrin oxy hóa linh hoạt.

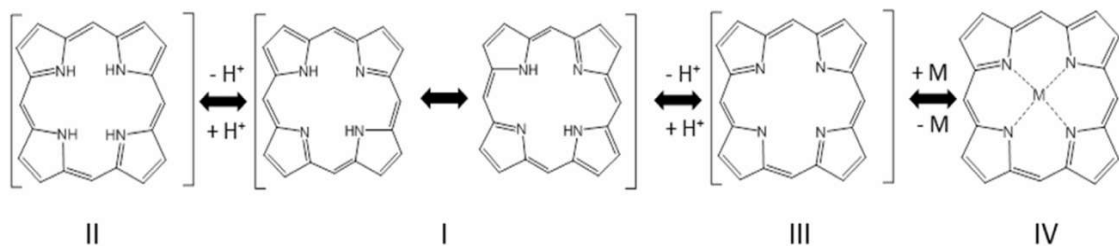
Fischer lần đầu tiên phát hiện ra cấu trúc porphyrin vào năm 1929. Porphyrin chứa bốn đơn vị pyrrole liên kết với nhóm methylene ở vị trí  $\alpha$ -pyrrolic, và được gọi là hợp chất hữu cơ mạch vòng. Các nguyên tử carbon pyrrole trong phân tử porphyrin được gán cho  $\alpha$ -pyrrolic và  $\beta$ -pyrrolic và

carbon methylene được gán cho vị trí meso. Các dẫn xuất porphyrin có nhóm thế ở vị trí  $\beta$ -pyrrolic và/hoặc meso được gọi là các porphyrin cơ bản (Hình 1.7) [92].



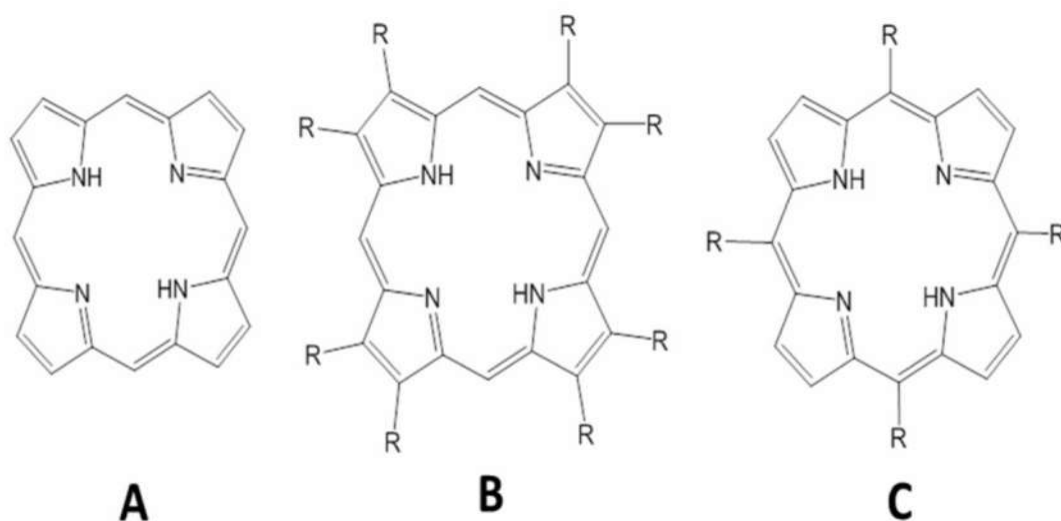
Hình 1.7. Cấu trúc của một porphyrin cơ bản

Trong khi hầu hết các hợp chất thơm chứa 18 electron  $\pi$  trong vòng thơm của chúng thì porphyrin có 22 electron  $\pi$  trong cùng mặt phẳng [93]. Sự xen kẽ hoá học giữ porphyrin I dạng bazơ tự do dẫn đến các nguyên tử nito pyrrolic tương ứng (Hình 1.8). Sự tiếp nhận hai proton từ hai proton liên kết với nito pyrrolic trong porphyrin bazơ tự do có thể hình thành loại dicationic II [94]. Vòng porphyrin liên hợp tạo ra các loài dianionic III trong các điều kiện sơ cấp. Dianionic loài III ở dạng lồng/mở có thể liên kết với cation kim loại để tạo thành metalloporphyrin IV.



Hình 1.8. Đặc tính axit, bazơ, tautomer hoá và tạo phức với kim loại của porphyrin

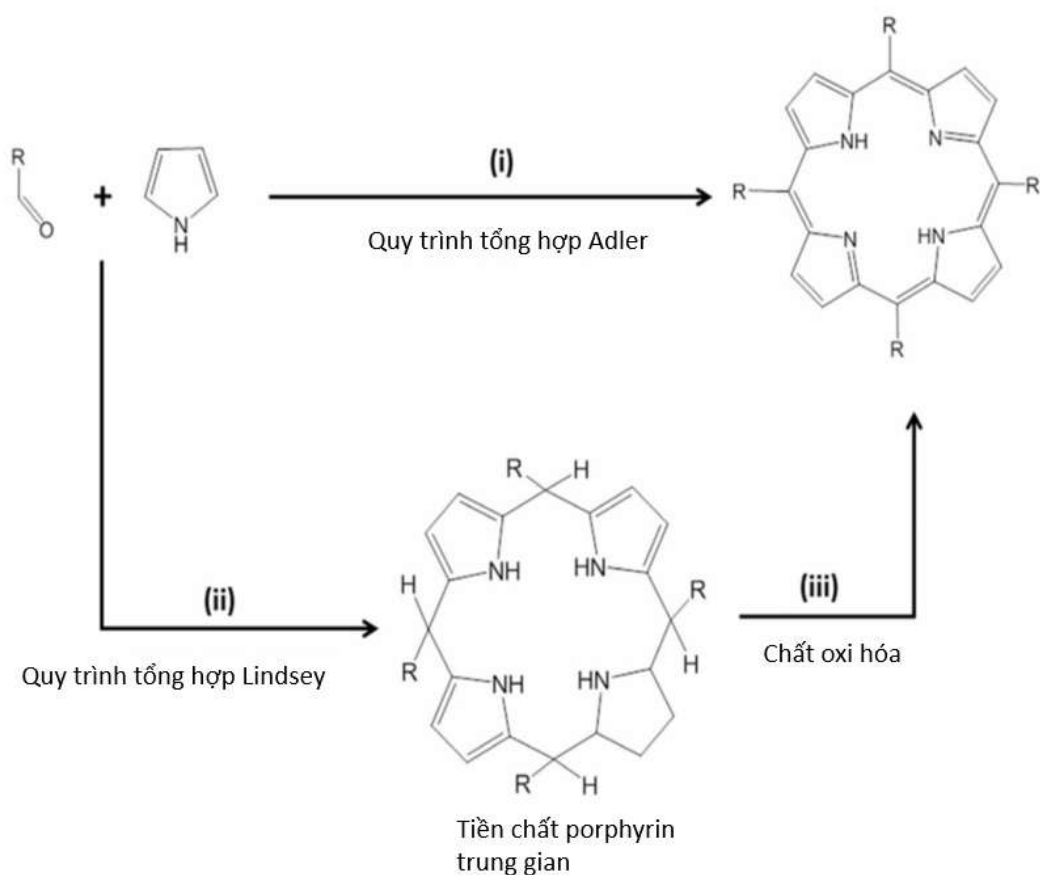
Mặc dù porphyrin đã được các nhà nghiên cứu đặc biệt quan tâm trong nhiều năm, nhưng có rất ít các dẫn xuất porphyrin được tạo ra do quá trình tổng hợp tương đối phức tạp. Trước vấn đề này, các nhà khoa học đã phát triển nhiều quy trình có hiệu suất cao và đơn giản để tổng hợp porphyrin. Hình 1.9 minh họa một trong những giao thức thay thế phổ biến nhất liên quan đến sự thay thế xung quanh lõi porphyrin để điều chế porphyrin.



Hình 1.9. Các giao thức thay thế để tổng hợp các dẫn xuất porphyrin

(A) không thay thế, (B)  $\beta$  được thay thế và (C) meso-aryl thay thế

Ba giao thức thay thế chính cho luận điểm tổng hợp porphyrin; (A) không thay thế, (B)  $\beta$  được thay thế và (C) meso-aryl thay thế. Năm 1936,  $\beta$ -porphyrin và meso-aryl được điều chế lần đầu tiên khi thực hiện phản ứng giữa benzaldehyde và pyrrole trong bình kín ở 150 °C với thời gian kéo dài 24 giờ [95]. Tuy nhiên, hiệu suất sản phẩm thu được của quy trình này không cao và dễ bị phân hủy do nhóm andehyde kém bền. Tiếp sau đó, năm 1967, Adler và Longo đã đưa ra quy trình tổng hợp porphyrin đơn giản hơn với hiệu suất thu sản phẩm cao hơn bằng cách thực hiện phản ứng tương tự giữa benzaldehyde với pyrrole nhưng sử dụng thêm axit propionic (Hình 1.10) [96, 97].



Hình 1.10. Quy trình tổng hợp porphyrin theo Adler-Longo và Lindsey

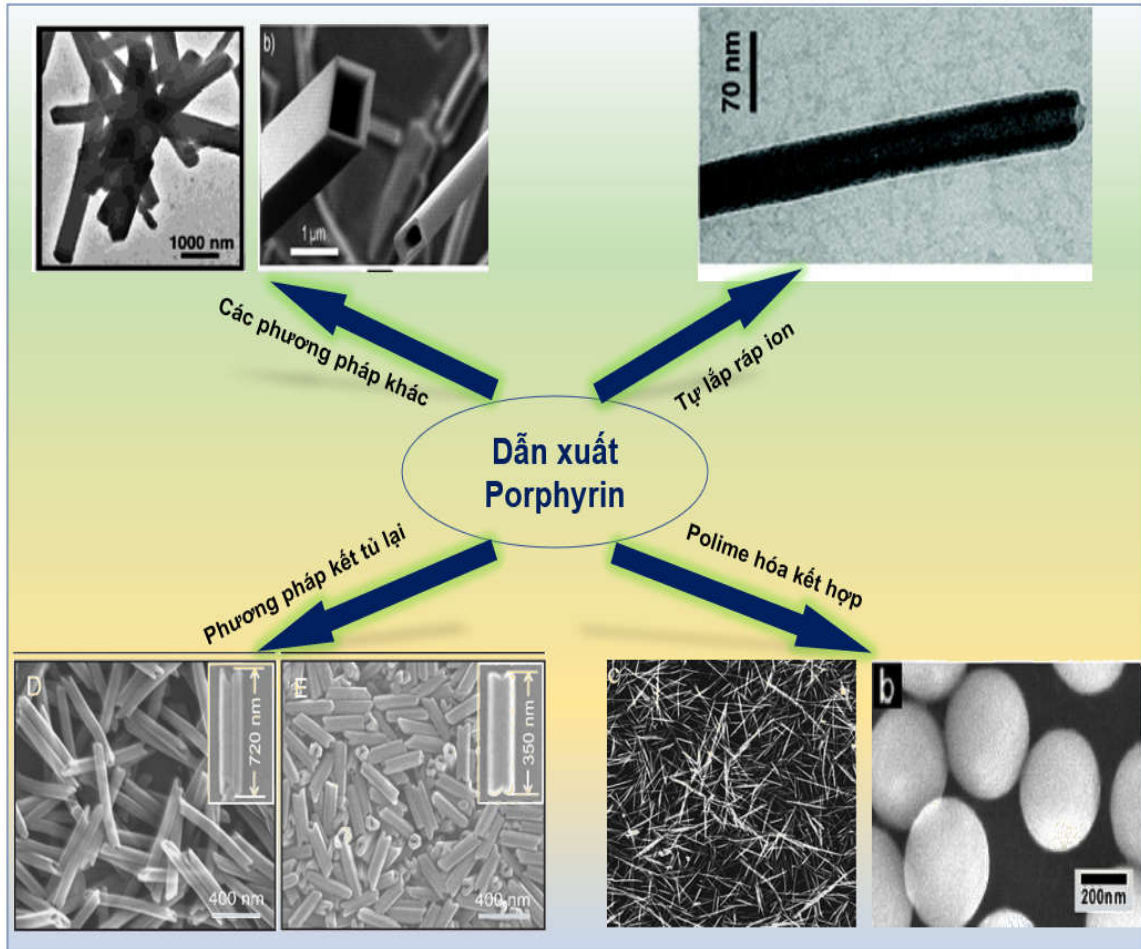
Trong quy trình này, porphyrin được oxy hóa sử dụng oxy, hiệu suất thu được khoảng 20% [98]. Quy trình này không chỉ thay thế được các nhóm andehyde mà còn tăng hiệu suất thu hồi các dẫn xuất porphyrin. Do các điều kiện tổng hợp nhẹ, giao thức này có thể được sử dụng để điều chế porphyrin quy mô lớn. Tuy nhiên, quy trình này có thể khó sử dụng với các andehyde dễ phân hủy với axit. Hơn nữa, quá trình tinh chế sản phẩm cũng tương đối khó khăn do lượng kết tủa thấp trong dung dịch phản ứng.

### 1.3.1. Tổng hợp porphyrin cấu trúc nano bằng kỹ thuật tự lắp ráp

Tự lắp ráp là một quá trình trong đó một hệ đang hỗn loạn của các thành phần có sẵn tạo thành một cấu trúc do các tương tác tự diễn ra giữa các thành phần đó mà không cần sự tác động từ bên ngoài. Trong các hệ tự lắp ráp, tương tác giữa các phân tử được chọn lọc bên trong hệ được định hướng

các quy trình như lập trình tự tổ chức, các điều kiện để tự lắp ráp và các giai đoạn tự lắp ráp tiếp theo [99, 100]. Do đó, bằng cách sử dụng các kỹ thuật khác nhau, các hệ tự lắp ráp có thể liên quan đến lập trình phân tử hoặc siêu phân tử để hình thành các loại có tổ chức dựa trên hiện tượng nhận dạng phân tử [100, 101]. Một số tương tác ở quy mô phân tử, như tương tác  $\pi$ - $\pi$ , liên kết phối trí, liên kết hydro, tương tác cho nhận, và tương tác tĩnh điện, đóng vai trò quan trọng trong quá trình tự lắp ráp của các chất hữu cơ và chất hữu cơ-vô cơ, cả ở trạng thái rắn và trong dung dịch. Sự tạo ra porphyrin cấu trúc nano thường được hình thành thông qua liên kết hydro, với dải năng lượng tương tác dài và cấu trúc đã được định hướng. Việc điều chỉnh phương hướng và số lượng liên kết hydro cũng như vị trí trong cấu trúc của porphyrin có thể được kiểm soát từ các năng lượng tương tác này [18-20]. Liên kết hydro nội phân tử đóng vai trò quan trọng trong cấu trúc và chức năng của porphyrin cụ thể là giúp duy trì cấu trúc, điều chỉnh tính chất quang học, và tăng cường hoạt động xúc tác của porphyrin, đồng thời ảnh hưởng đến cách mà porphyrin tương tác với các phân tử khác trong môi trường sinh học và hóa học [102]. Liên kết H với các gốc cho và nhận có thể được sử dụng để hình thành các cấu trúc khác nhau liên quan đến định hướng của vòng lớp porphyrin [103]. Sự xếp chồng giữa các vòng thơm của các đơn phân tử porphyrin thông qua liên kết  $\pi$ - $\pi$  là liên kết chính để hình thành các khối cấu trúc trong quá trình tự lắp ráp [104]. Liên kết  $\pi$ - $\pi$  có thể tạo ra các tương tác mặt đối mặt (H-aggregates) và tương tác cạnh (J-aggregates) do sự sắp xếp không gian khác nhau của các phân tử thơm và sự chồng chéo của các orbital  $\pi$ . Những đặc tính này ảnh hưởng đến các tính chất quang học và điện tử của porphyrin. Sự tự lắp ráp của porphyrin cấu trúc nano dựa vào những tương tác này, và lĩnh vực nghiên cứu này gần đây đã nhận được sự quan tâm lớn của cộng đồng khoa học (Hình 1.11).



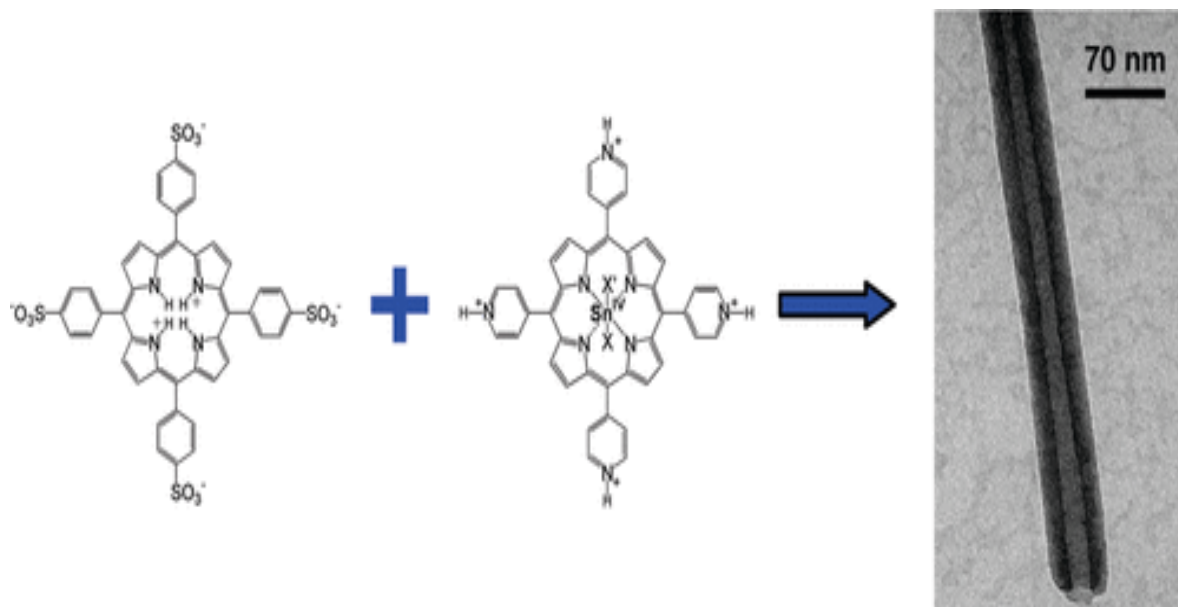


Hình 1.11. Các phương pháp tự lắp ráp để tổng hợp nano porphyrin từ các đơn phân tử porphyrin

#### 1.3.1.1. Phương pháp tự lắp ráp ion

Kỹ thuật tự lắp ráp ion dựa vào các lực tương tác tĩnh điện của các phân tử mang điện hoặc các ion trái dấu để chế tạo các porphyrin cấu trúc nano ổn định và có tính chất mong muốn. Trong quá trình tự lắp ráp, một cation porphyrin thường tự lắp ráp với một anion porphyrin trong dung dịch, với tương tác ion là lực chính. Quá trình tự lắp ráp ion của tetrasulfonato-phenylporphyrin ( $H_4TPPS^{2-}$ ) ở dạng diaxit được coi là một porphyrin đặc trưng trong quy trình tổng hợp này. Sử dụng kỹ thuật tự lắp ráp ion, các đơn phân tử  $H_4TPPS^{2-}$  có thể tự lắp ráp tạo cấu trúc tương tự porphyrin (dạng ống và dạng bó sợi) [105]. Cấu trúc ống nano thu được bằng cách tự lắp ráp

$H_4TPPS^{2-}$  và  $SnTPyP^{2+}$  không kim loại trong dung bằng phương pháp trộn đơn giản. Các ống nano porphyrin thu được có cấu trúc phân lớp đồng tâm dài vài micromet, đường kính xấp xỉ 50-70 nm, thành ống dày khoảng 20 nm (Hình 1.12).



Hình 1.12. Ống nano porphyrin được tạo ra bằng cách tự lắp ráp ion

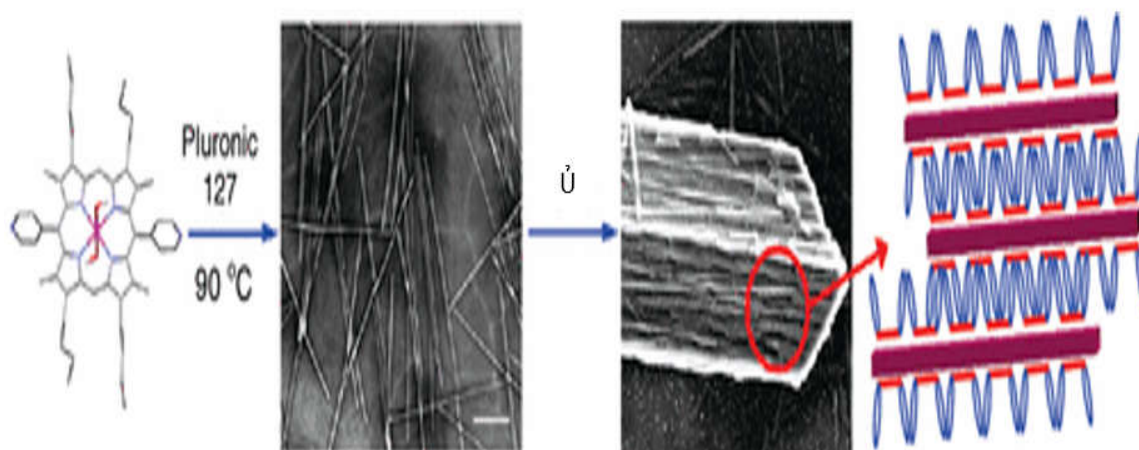
### 1.3.1.2. Phương pháp trùng hợp kết hợp

Vật liệu cấu trúc nano trên cơ sở porphyrin cũng thường được chế tạo thông qua kỹ thuật phối trùng hợp giữa porphyrin được thay thế ở ngoài vòng lớn (các nhóm pyridyl của T(4-Py)P) và một porphyrin khác chứa phức hợp kim loại ngoại sinh hoặc ion kim loại để tạo ra sự tự tổ hợp [106-109]. Các hạt cầu nano hình thành từ quá trình polyme hoá phối trùng hợp tự lắp ráp p-phenylenediamine porphyrin và axit chloroplatinic ( $H_2PtCl_6$ ) đã được báo cáo bởi Sun và cộng sự năm 2005 [110]. Hình dạng và kích thước của các hạt nano cầu có thể được điều chỉnh bằng cách biến đổi hàm lượng tiền chất và tỷ lệ mol. Kết quả chỉ ra rằng với tỉ lệ mol 1:1 với nồng độ vừa phải thu được các hạt cầu nano đồng nhất. Trong một nghiên cứu khác, quá trình tự tổng hợp trùng hợp phối trí của các phức chất MT(4-

Py)P, trong đó M có thể là Sn(IV), Fe(III) hoặc Co(III) [111] và axit chloroplatinic cũng dẫn đến sự hình thành các hạt cầu porphyrin. Các hạt cầu porphyrin thu được là đồng nhất (đường kính xấp xỉ 161,1 nm) và tương đối ổn định trong khoảng pH rộng (2-12) hoặc trong một số dung môi hữu cơ. Tương tự,  $\text{Co}^{\text{III}}\text{T}(4\text{-Py})\text{P}$  hoặc  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{T}(4\text{-Py})\text{P}$  porphyrin được tự lắp ráp với axit chloroplatinic để tạo thành các quả cầu nano porphyrin. Các porphyrin cấu trúc nano đồng nhất có đường kính xấp xỉ 153 nm thu được bằng cách sử dụng  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{T}(4\text{-Py})\text{P}$  porphyrin, lớn hơn một chút so với cấu trúc nano của phức Sn. Điều thú vị là quá trình tự lắp ráp  $\text{Co}^{\text{III}}\text{T}(4\text{-Py})\text{P}$  và chloroplatinic axit dẫn đến tạo thành các ống nano không có dạng đơn nhất và nhỏ hơn nhiều (khoảng 67,3 nm) so với các ống nano thu được từ  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{T}(4\text{-Py})\text{P}$  porphyrin.

### 1.3.1.3. Kỹ thuật tái kết tủa

Phương pháp tái kết tủa là một kỹ thuật đơn giản và hiệu quả để chế tạo các cấu trúc nano của porphyrin và được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu. Các hạt porphyrin tái kết tủa có thể có kích thước từ vài nanomet đến vài micromet từ các phân tử porphyrin đơn lẻ tùy thuộc vào điều kiện kết tủa. Lần đầu tiên các hạt nano meso arylporphyrin kỵ nước được chế tạo nhờ kỹ thuật tái kết tủa tự lắp ráp trong DMSO với sự hỗ trợ của polyethylene glycol (PEG) [112]. Trong khi đó, nhóm nghiên cứu của Lee dùng đến chất hoạt động bề mặt nhằm kiểm soát hình thái của tập hợp porphyrin [113]. Cụ thể, chất đồng trùng hợp và có hoạt tính hoạt động bề mặt Pluronic F127 được sử dụng để kiểm soát tỷ lệ của dây nano porphyrin trong quá trình tự lắp ráp Sn porphyrin (SnDiPyP). Dung dịch porphyrin SnDiPyP trong etanol được đưa vào nước nóng để tạo ra quá trình tự lắp ráp. Các tập hợp porphyrin thu được có dạng que kích thước nano (chiều dài khoảng 500 nm, đường kính 120 nm).



*Hình 1.13. Cấu trúc dây nano porphyrin*

Cơ chế hình thành dây nano porphyrin liên quan đến quá trình tự lắp ráp đơn phân tử porphyrin của các nhóm ưa nước. Chiều dài của micelle trong chất hoạt động bề mặt Pluronic F127 tăng lên khi nồng độ tăng, dẫn đến sự kéo dài của dây nano. Hình thái của các tập hợp porphyrin trong trường hợp này cũng bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ quá trình tự lắp ráp, loại dung môi được sử dụng, và nồng độ của phân tử porphyrin đơn lẻ (Hình 1.13).

#### *1.3.1.4. Phương pháp đồng trùng hợp*

Sự đồng trùng hợp có trật tự theo thứ bậc của các phân tử (như protein, peptit, axit nucleic, lipid và saccharide) trong cơ thể sống là một phản ứng cơ bản của hệ thống tế bào [114]. Các nanozyme kim loại tối thiểu thu được bằng cách đồng trùng hợp các dẫn xuất axit amin và ion kẽm (II) [115]. Các tiểu bào nano với kích thước hạt và độ dày màng có thể điều chỉnh linh hoạt được tổng hợp thông qua sự đồng trùng hợp của 9-Fluorenyl-methyl-oxycarbonyl-L-histidine và phthalocyanine [116]. Nano porphyrin cũng được chế tạo thông qua sự đồng trùng hợp các phân tử bolaamphiphilic có chứa chuỗi alkyl có chiều dài trung bình và các nhóm đầu L-phenylalanin (Bola-F,6) và tetrakis-5,10,15,20-(4-hydroxy-phenyl) porphyrin [117]. Tùy thuộc vào hệ dung môi, có thể thu được các hình thái khác nhau của các tập

hợp porphyrin. Ví dụ, các xoắn ở kích thước cực nhỏ của tập hợp Bola-F có thể được tạo ra trong dung môi metanol bằng liên kết hydro và tương tác kỵ nước giữa tính không đối xứng của các nhóm aminoacidic trong phân tử. Khi phân tử porphyrin được thêm vào Bola-F trong dung dịch metanol, hình thái vi ống thu được bằng cách đồng trùng hợp Bola-F và porphyrin ở chế độ tổng hợp J.

Các vi cầu porphyrin nhiều ngăn dựa trên phân tử sinh học xoắn đã được chế tạo bằng phương pháp đồng trùng hợp tự phát của một dipeptit và porphyrin sulfo hóa (tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphine,  $[H_2TPPS]$  trong nước [118, 119]. Trong quá trình quang hợp, số lượng và đặc tính của các photon được hấp thụ phụ thuộc vào hiệu quả hấp thụ ánh sáng của đối tượng. Các tế bào sắc tố, khi được sắp xếp, có khả năng thu và chuyển hóa năng lượng mặt trời bên trong cấu trúc của chúng [120]. Do đó, việc đồng trùng hợp sắp xếp theo thứ bậc để chế tạo nano porphyrin giúp cải thiện khả năng hấp thụ năng lượng từ mặt trời của vật liệu tạo thành.

#### *1.3.1.5. Các kỹ thuật tổng hợp khác*

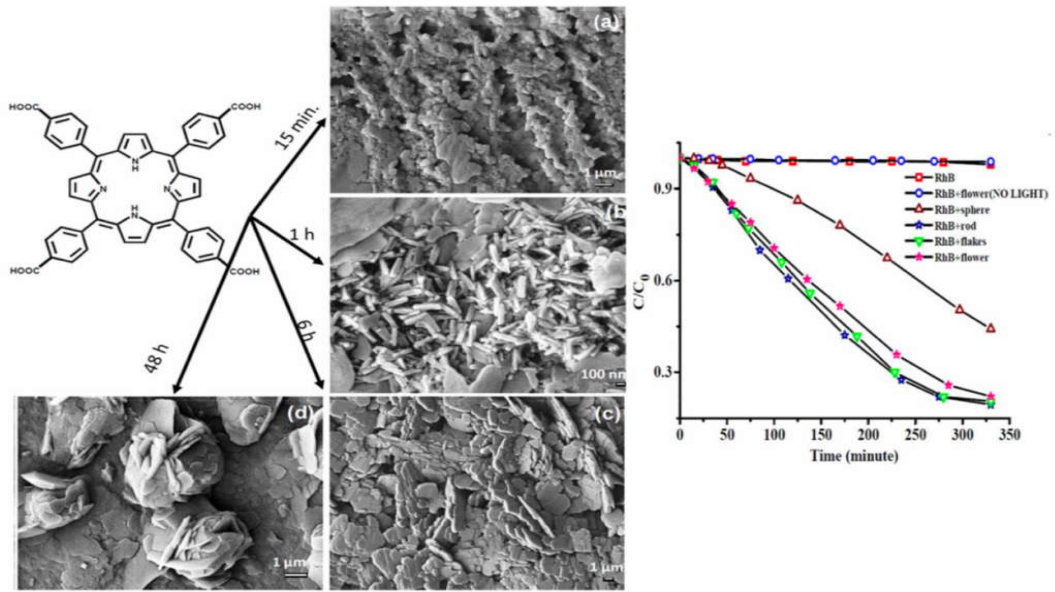
Nano porphyrin còn có thể được chế tạo bằng các kỹ thuật tự lắp ráp khác. Việc thay thế các nhóm ngoại vi, chẳng hạn như axit sulfonic hoặc axit cacboxylic, trong các chu trình lớn của porphyrin thông qua quá trình tổng hợp axit hóa có thể tạo ra các dẫn xuất porphyrin, có khả năng tự tổng hợp trong môi trường nước. Sử dụng phương pháp này, có thể điều chế các thanh nano đơn lẻ với chiều cao khoảng 3,8 nm hoặc các bó thanh nano bằng cách tăng cường độ ion của các ion  $[H_4TPPS]^{2-}$  trong dung dịch nước [121]. Hình dạng và kích thước của các thanh nano porphyrin có thể được kiểm soát nhờ việc điều chỉnh các điều kiện của quá trình tự lắp ráp. Porphyrin cấu trúc nano được chế tạo bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt không ion hoặc polyetylen glycol (PEG) [112, 122]. Các tập hợp porphyrin ở dạng hạt có hình

thái được điều chỉnh tốt bằng cách lựa chọn PEG có phân tử khối khác nhau đã được công bố bởi Sandanayaka và cộng sự năm 2008 [123]. Kết quả cho thấy độ dài chuỗi PEG ảnh hưởng đáng kể đến kích thước hạt của các tập hợp porphyrin. Các porphyrin cấu trúc nano tự lắp ráp với độ tinh khiết cao cũng có thể được điều chế bằng cách lắng đọng pha hơi. Các đơn phân tử porphyrin bị bốc hơi dưới một nguồn năng lượng (chẳng hạn như plasma, nhiệt hoặc tia X), sau đó lắng đọng trên một chất nền. Ví dụ, 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrin ( $H_2TPyP$ ) đã bị hóa hơi và lắng đọng trên một chất nền để Si(100) phủ carbon để tạo thành các ống đơn tinh thể nano porphyrin hình chữ nhật [124], [125].

### ***1.3.2. Đặc tính quang xúc tác của porphyrin cấu trúc nano tự lắp ráp***

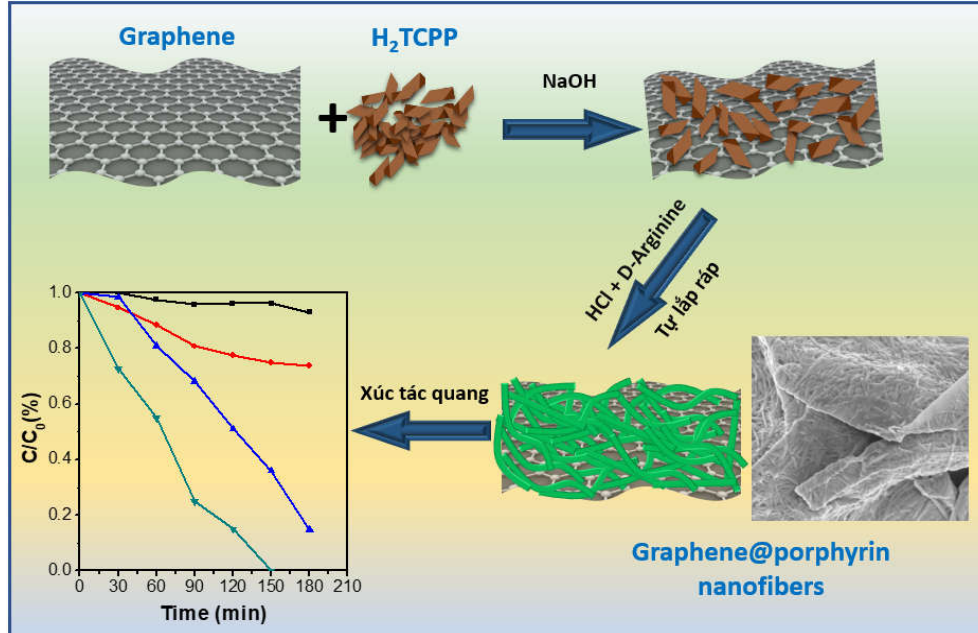
Nhờ vào các đặc tính nổi bật, các nano porphyrin hình thành bởi sự tự lắp ráp có thể được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như quang xúc tác xử lý môi trường, cảm biến hóa học, sản xuất hydro, khử  $CO_2$ , và pin nhiên liệu [24,25]. Vật liệu nano porphyrin có thể được chế tạo nhờ vào sự tự lắp ráp với các đặc tính về hình thái được kiểm soát tốt ở quy mô phân tử và siêu phân tử. Sự hình thành nano porphyrin từ các đơn phân tử là các tương tác không cộng hoá trị nội phân tử và liên phân tử, bao gồm xếp chồng p – p, lực Vander-Waals, liên kết hydro và lực tĩnh điện. Các porphyrin cấu trúc nano được quan tâm nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của chúng trong vùng ánh sáng khả kiến nhằm ứng dụng trong xử lý môi trường. Dẫn xuất porphyrin được sử dụng nhiều nhất trong số các lựa chọn để tự lắp ráp cho mục đích quang xúc tác là meso-tetra (4-cacboxyphenyl) porphyrin (TCPP). Nhóm tác giả Mandal đã chế tạo thành công nhiều hình thái khác nhau, bao gồm thanh nano, bông nano, quả cầu nano và hoa nano từ TCPP nhờ các kỹ thuật tự lắp ráp với các thời gian khác nhau (Hình 1.14).





Hình 1.14. Các hình thái khác nhau của porphyrin TCPP tự lắp ráp và ứng dụng quang phân huỷ RhB

Các TCPP thu được có hiệu suất phân huỷ RhB lần lượt là 81%, 56%, 79% và 71% đối với thanh nano, quả cầu nano, bông nano và hoa nano [126].



Hình 1.15. Quá trình điều chế các sợi nano graphene@TCPP tự lắp ráp với sự có mặt của arginine và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổ hợp đối với quá trình phân huỷ RhB

Để tăng cường hiệu suất quang xúc tác, các tổ hợp porphyrin đã được kết hợp với các vật liệu nano khác nhau như vật liệu dựa trên carbon và các chất bán dẫn vô cơ ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ). Graphene là một trong những vật liệu nano phổ biến nhất để kết hợp với porphyrin cấu trúc nano nhờ vào diện tích bề mặt lớn và khả năng dẫn điện bề mặt cao, giúp tăng số lượng các vị trí hoạt động cho quá trình xúc tác. Hơn nữa, graphene còn có khả năng ngăn cản được sự tái tổ hợp của các electron và lỗ trống khi porphyrin cấu trúc nano ở trong điều kiện chiếu sáng, góp phần nâng cao hiệu suất phân hủy quang xúc tác [124,125].

Nhóm tác giả La đã chứng minh được vật liệu lai sợi nano graphene@TCPP có thể chế tạo nhờ kỹ thuật tự lắp ráp với sự có mặt của arginine [91] (Hình 1.15). Các sợi nano này có chiều dài vài micromet với đường kính sợi từ 50 nm đến 200 nm được phân bố đều trên khắp bề mặt của graphene nano tấm. Tổ hợp GNPs@TCPP có hoạt tính xúc tác quang cao trong vùng ánh sáng khả kiến khi phân hủy RhB. Hiệu suất phân hủy RhB sau 150 phút chiếu ánh sáng mặt trời mô phỏng đạt xấp xỉ 100%.

#### **1.4. Hợp chất hữu cơ độc hại hoà tan trong nước**

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

Việt Nam hiện đang phải đối mặt với tình trạng ô nhiễm do các chất hữu cơ độc hại. Một trong những nguyên nhân chính là chất thải từ nhiều ngành công nghiệp, trong đó ngành dệt may góp phần đáng kể vào ô nhiễm mặc dù ngành này đóng góp gần 8% tổng kim ngạch xuất khẩu của Việt Nam và khoảng 35 triệu lao động có được việc [127], mang lại giá trị kinh tế cao hơn cả xuất khẩu dầu mỏ. Tuy nhiên, các hoạt động liên quan đang gây ra tác động nghiêm trọng đến môi trường. Đặc biệt, khoảng 80% tổng lượng nước thải từ ngành này chưa được xử lý đúng cách [128], với thuốc nhuộm là đối tượng gây ô nhiễm môi trường chủ yếu. Thêm vào đó, thuốc nhuộm nhân tạo còn được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp khác như thực phẩm,



giấy, son, mỹ phẩm... Mỗi năm, thế giới sản xuất hơn 0,7 triệu tấn chất màu tổng hợp khác nhau để đưa vào sử dụng trong sản xuất công nghiệp [129]. Quá trình sản xuất này đã thải ra môi trường một lượng lớn thuốc nhuộm.

Thuốc nhuộm có thể có nguồn gốc tự nhiên hoặc được tổng hợp nhân tạo. Chúng thường được sử dụng chủ yếu trong việc nhuộm các chất liệu dệt như sợi tự nhiên (như tơ tằm, len, bông...), sợi nhân tạo (như axetat, visco...), và sợi tổng hợp (như polyester, polyacrylonitrile, polyvinyl), cũng như trong việc nhuộm các vật liệu khác như nhựa, cao su, nến, và xà phòng. Thuốc nhuộm cũng được ứng dụng trong sản xuất mực in và điều chỉnh độ nhạy với ánh sáng trong quá trình tạo ảnh màu. Ngành công nghiệp dệt nhuộm tiêu thụ một lượng lớn thuốc nhuộm, bao gồm nhiều loại có cấu trúc vòng, bền và khó phân hủy [130], [131], [129].

Đặc điểm đáng chú ý của thuốc nhuộm là khả năng giữ màu lâu, duy trì tính ổn định và khó phân hủy ở các điều kiện thường hay tác động của môi trường gây ra thách thức lớn cho việc xử lý nước thải từ quá trình nhuộm của ngành dệt may.

Thuốc nhuộm tác động xấu cho sức khỏe con người như khi tiếp xúc trực tiếp với da có thể gây kích ứng da và khi xâm nhập vào cơ thể có thể tích tụ và gây hại cho con người, thậm chí có thể gây ra nguy cơ ung thư. Đặc biệt, với trẻ nhỏ, nguy cơ gây hại từ nồng độ thấp cũng có thể có những tác động mạnh bao gồm trẻ em có thể trở nên mất tập trung, có triệu chứng buồn nôn, khó ngủ hoặc ở liều lượng cao, nguy cơ tử vong cũng có thể xảy ra. [132].

#### ***1.4.2. Phương pháp xử lý hợp chất hữu cơ độc hại trong nước***

##### ***1.4.2.1. Phương pháp phân hủy sinh học***

Phân hủy sinh học là quá trình sử dụng vi sinh vật, nấm, thực vật xanh và các enzyme để loại bỏ hoặc chuyển hóa các chất ô nhiễm thành các dạng vô hại. Trong những năm gần đây, phân hủy sinh học đã được áp dụng rộng

rãi trong môi trường tự nhiên và trong xử lý nước thải, đặc biệt khi con người tìm kiếm các phương pháp bền vững để làm sạch nước ô nhiễm một cách kinh tế và an toàn. Tốc độ và mức độ phân hủy sinh học của các chất hữu cơ phân lớn phụ thuộc vào đặc tính của chúng [133]. Tuy nhiên, một số chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy và xenobiotic, như polychlorinated biphenyls (PCB), hydrocarbon đa vòng thơm (PAHs), hợp chất dị vòng, và dược phẩm, có đặc tính tích lũy sinh học, phóng đại sinh học và độc tính cao hơn, không thể bị phân hủy sinh học trong điều kiện tự nhiên. Những chất hữu cơ này có thể được phân hủy hiếu khí (với oxy) hoặc kỵ khí (không cần oxy) [134]. Nguyên tắc của quá trình phân hủy sinh học hiếu khí như sau: oxy là cần thiết cho các sinh vật phân hủy trong suốt quá trình phân hủy, tại hai vị trí trao đổi chất - tại điểm tấn công chất nền ban đầu và tại điểm cuối của chuỗi hô hấp [135]. Các nguyên tắc của quá trình phân hủy kỵ khí như sau: Đầu tiên, các hợp chất hữu cơ khó phân hủy được biến đổi từ dạng khó hoà tan thành dạng có thể hoà tan giúp vi khuẩn có thể tiếp cận chúng. Tiếp theo, vi khuẩn tạo ra axit chuyển đổi các đường và axit amin thành carbon dioxit, hydro, amoniac và axit hữu cơ; thứ ba, các axit hữu cơ chuyển hóa thành axit axetic, amoniac, hydro và carbon dioxit; cuối cùng, các vi khuẩn methanogens biến axit axetic thành hydro, carbon dioxit và metan, một loại nhiên liệu khí [135].

#### *1.4.2.2. Phương pháp hấp phụ*

Hấp phụ là một kỹ thuật làm sạch và phân tách hiệu quả được áp dụng trong xử lý nước ô nhiễm để loại bỏ kim loại nặng và các chất hữu cơ độc hại. Quá trình hấp phụ có thể được phân loại thành hấp phụ vật lý (hấp phụ Vander-Waals) hoặc hấp phụ hóa học (hấp phụ hoạt hóa) tùy thuộc vào loại lực tác động giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Hấp phụ vật lý xảy ra nhanh chóng và có thể là đơn lớp (đơn phân tử) hoặc nhiều lớp (đa phân tử). Khi hấp phụ vật lý bắt đầu, nó thường hình thành một lớp đơn, sau đó có thể phát triển thành nhiều lớp. Nếu các lỗ xốp gần bằng kích thước của các phân tử, quá trình hấp phụ sẽ tiếp tục cho đến khi các lỗ xốp được lấp đầy bởi chất

bị hấp phụ. Ngược lại, hấp phụ hóa học xảy ra nhờ sự hình thành các liên kết hóa học giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

#### *1.4.2.3. Phương pháp oxy hóa hóa học*

Phương pháp oxy hóa hóa học là một trong những công nghệ hiện đại hơn, sử dụng các chất oxy hóa (như  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $ClO_2$ ,  $K_2MnO_4$ ,  $K_2FeO_4$ , v.v.) để phân hủy các hợp chất độc hại thành các chất vô hại hoặc chuyển đổi chúng thành dạng dễ kiểm soát hơn. Các quá trình oxy hóa nâng cao (AOPs), nhờ khả năng phản ứng mãnh liệt của các gốc hydroxyl đối với quá trình oxy hóa và quá trình này đã trở thành công nghệ đầy triển vọng cho việc xử lý nước thải chứa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (POP). Một số công nghệ điển hình trong lĩnh vực này bao gồm Fenton, photo-Fenton, oxy hóa ướt và quang xúc tác.

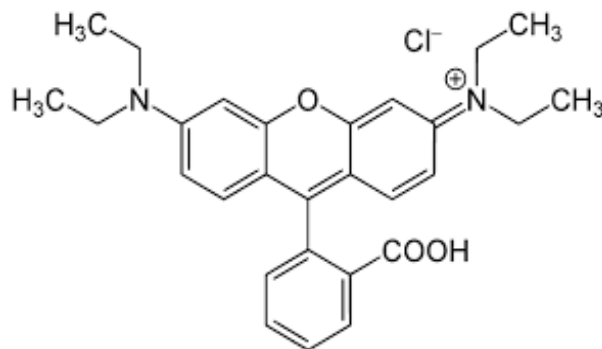
#### *1.4.2.4. Phương pháp quang xúc tác*

Quang xúc tác đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu toàn cầu trong việc phân hủy các chất thải hữu cơ độc hại trong môi trường nước. Các phân tử thuốc nhuộm với cấu trúc đa dạng thường rất khó bị phân hủy bằng phương pháp sinh học. Xúc tác quang trong việc phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ đã được chứng minh là một phương pháp hiệu quả, với  $TiO_2$  đặc biệt nổi bật nhờ khả năng quang xúc tác trong việc phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ [17] [136]. Không phải lúc nào việc pha tạp bổ sung hoặc thay thế tạp chất cũng làm giảm độ rộng vùng cấm. Khoảng cách vùng cấm cũng có thể tăng trong một số trường hợp do kích thước hạt lớn hơn, điều này có thể được giải thích bằng hiệu ứng giam giữ lượng tử.  $ZnS$  có năng lượng vùng cấm là 3,21 eV, nhưng khi được pha tạp với các hạt nano Ag, năng lượng này tăng thêm 0,21 eV, đạt 3,42 eV. Các quả cầu nano  $ZnS-Ag$  (pha tạp) cho thấy khả năng phân hủy thuốc nhuộm xanh methylene hiệu quả hơn so với  $ZnS$  đơn thuần [137]. Tinh thể thuốc nhuộm cation đã bị phân hủy bởi các hạt nano  $ZnO$  dưới bức xạ khả kiến [138]. Trong những năm gần đây, các nhà khoa học đã nghiên

cứu rộng rãi việc loại bỏ các chất hữu cơ độc hại bằng phương pháp xúc tác quang, tận dụng năng lượng từ ánh sáng mặt trời.

#### 1.4.2.5. Thuốc nhuộm Rhodamine B

Rhodamine B (RhB), còn được biết đến với các tên khác như basic violet 10, brilliant pink B, và tetraethylrhodamin, là một loại thuốc nhuộm dạng bazơ-cation. Nó có công thức phân tử là  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , khối lượng phân tử  $M = 479$  g/mol. RhB xuất hiện dưới dạng tinh thể màu tối với ánh xanh và bột màu đỏ hồng, dễ hòa tan trong nước, methanol, và ethanol.



Hình 1.16. Công thức cấu tạo của Rhodamin B.

Rhodamine B là một loại thuốc nhuộm phổ biến trong các ngành công nghiệp như dệt may, giấy, sơn, và nhựa. Nó cũng được sử dụng rộng rãi trong công nghệ sinh học, chẳng hạn như làm chất chỉ thị sinh học để phát hiện vắc xin bệnh dại ở động vật hoang dã, kiểm soát lượng thuốc bảo vệ thực vật, xác định tốc độ và hướng dòng chảy, cũng như nhuộm màu cho kính hiển vi huỳnh quang và quang phổ huỳnh quang. Rhodamine B bị cấm sử dụng trong nhiều lĩnh vực vì những nguy cơ tiềm ẩn đối với sức khỏe con người, bao gồm độc tính, nguy cơ gây ung thư và các tác động tiêu cực khác. Các quy định cấm sử dụng Rhodamine B được ban hành nhằm bảo vệ sức khỏe cộng đồng và đảm bảo an toàn cho người tiêu dùng.

Rhodamine B có thể gây độc cấp tính và mãn tính cho con người qua nhiều con đường khác nhau như tiếp xúc trực tiếp, hô hấp, hoặc tiêu hóa. Vì

tính chất độc hại của nó, Rhodamine B không được phép sử dụng làm phẩm màu thực phẩm. Việc sử dụng Rhodamine B trong thực phẩm có thể gây ra nguy cơ cho sức khỏe người tiêu dùng, đặc biệt là khi tiếp xúc lâu dài. Rhodamine B đã được chứng minh là có độc tính đối với tế bào và có khả năng gây ung thư. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng Rhodamine B có thể gây đột biến gen và làm hỏng DNA trong các tế bào động vật và thực vật, dẫn đến nguy cơ gây ung thư khi tiếp xúc lâu dài. Tiếp xúc với Rhodamine B cũng có thể gây ra nhiều tác động tiêu cực đến sức khỏe con người, bao gồm kích ứng da, mắt và đường hô hấp. Việc nuốt phải hoặc hít phải chất này có thể dẫn đến các triệu chứng nghiêm trọng như buồn nôn, đau bụng, và các vấn đề về hô hấp.

Rhodamine B, ngay cả ở nồng độ rất thấp (0,3 mg/l), có thể tạo ra màu sắc rõ rệt trong các nguồn nước như sông, hồ, và ao, đồng thời gây hại trực tiếp cho các sinh vật dưới nước. Ở nồng độ cao hơn, màu sắc của RhB trở nên đậm hơn, làm giảm khả năng hấp thụ oxy và ánh sáng mặt trời, từ đó ảnh hưởng xấu đến quá trình hô hấp, sinh sản, và phát triển của các loài thủy sinh. Nó cũng tác động tiêu cực đến khả năng phân giải chất hữu cơ của vi sinh vật trong nước thải. Trong một thử nghiệm, cá hồi đã chết sau 96 giờ ở nồng độ RhB từ 217 - 289 mg/l và chỉ sau 24 giờ ở nồng độ cao hơn 700 mg/l [139].

## **1.5. Tình hình nghiên cứu về vật liệu xúc tác quang trên cơ sở TiO<sub>2</sub> và porphyrin**

### ***1.5.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới***

Các nano porphyrin tự lắp ráp được sử dụng hiệu quả trong nhiều ứng dụng, có thể kể đến bao gồm quang xúc tác phân hủy xử lý môi trường, sản xuất hydro, cảm biến hóa học, giảm phát thải khí CO<sub>2</sub> và chất xúc tác điện cho pin nhiên liệu... [139]. Các nghiên cứu đã tập trung vào việc khảo sát tính chất xúc tác quang của porphyrin có cấu trúc nano trong vùng ánh sáng khả kiến nhằm loại bỏ các hợp chất hữu cơ, bao gồm thuốc nhuộm, có mặt trong

nước. Porphyrin tự lắp ráp được sử dụng như chất xúc tác quang để xử lý môi trường, có thể ở dạng nano porphyrin tự do hoặc vật liệu lai ghép trên cơ sở porphyrin, như được nêu trong Bảng 1.2. Các vật liệu xúc tác quang dựa trên nano porphyrin tự lắp ráp cho thấy hiệu quả cao trong việc phân hủy các hợp chất hữu cơ màu và dung môi hữu cơ khi được chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến.

*Bảng 1.2. Kỹ thuật tổng hợp, hình thái và hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm của vật liệu cấu trúc nano trên cơ sở porphyrin tự lắp ráp.*

TT	Hệ vật liệu	Kỹ thuật tự lắp ráp	Hình thái học	Hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm	Tài liệu
<b>Dạng Nano porphyrins tự do</b>					
1	meso-tetra(4-carboxy-phenyl) porphyrin (TCPP)	Kết tủa lại	nano thanh, nano vảy, nano hình cầu, nano hoa	81%, RhB	[140]
2	protoporphyrin IX (PPIX)	Kết tủa lại có mặt arginine	nano dạng hoa	80%, RhB	[142]
3	meso-tetra(4-carboxy-phenyl) porphyrin (TCPP)	Đồng trùng hợp	lập phương, sợi, hình cầu	90%, RhB	[117]
4	meso-tetra (4-pyridyl) porphine (H <sub>2</sub> TPyP)	Có mặt chất hoạt động bề mặt	nanooctahedra, nano dạng sợi	80%, MO	[143]
5	meso-tetra(4-carboxy-phenyl) porphyrin (TCPP)	Qua trung gian arginine	nano dạng sợi	100%, RhB 80%, MO	[145]

TT	Hệ vật liệu	Kỹ thuật tự lắp ráp	Hình thái học	Hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm	Tài liệu
6	tetra [p-(P-benzylidene)] phenyl porphyrin (TbePPP), tetra [p-(4-cyanophenyl-methylene imino)] phenyl porphyrin (TCyPPP), và tetra [p-(4-pyridylmethylene imino)] phenyl porphyrin (TPyPPP)	Solvophobic	nano dạng vảy	80%, RhB	[146]
7	zinc-tetra (4-pyridyl) porphyrin (ZnTPyP)	Kết tủa lại	nano dạng hạt, nano dạng sợi	60%, RhB	[70]
8	zinc-tetra (4-pyridyl) porphyrin (ZnTPyP)	Có mặt chất hoạt động bề mặt	nano dạng đĩa, nano thanh tứ giác, thanh lục giác, hạt cầu	90%, RhB	[147]
9	Zn(II) and Sn(IV) porphyrin	Kết tủa lại	nanofiber	95%, MB	[148]
10	Trans-dihydroxo-[5,15-bis (3-pyridyl)-10,20-bis (phenyl) orphyrinato] tin(IV) (SnP)	Kết tủa lại	nano dạng vảy, cấu trúc nano hình cánh hoa, hình cầu	95%, RhB	[149]
11	[5,10,15,20-tetra(4-carboxy-phenyl)porphyrin]Mn(III)	Theo lớp	màng mỏng	> 85%, MB	[150]

TT	Hệ vật liệu	Kỹ thuật tự lắp ráp	Hình thái học	Hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm	Tài liệu
<b>Vật liệu tổ hợp trên cơ sở porphyrin cấu trúc nano</b>					
1	tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) và graphene	Kết tủa lại	graphene@TCPP nano sợi	100 %, RhB; 80%, MO	[151]
2	tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) và graphene	có chất hoạt động bề mặt	graphene@TCPP nano thanh	80 %, RhB	[153]
3	5,10,15,20-tetrakis (1-methyl-4-pyridinio)porphyrin –tetra (p-toluenesulfonate) (TMPyP) và graphene oxit	Kết tủa lại	GO@TMPyP lai ghép	91 %, MB; 85%, MO	[154]
4	Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) và TiO <sub>2</sub>	Kết tủa lại	TiO <sub>2</sub> /TCPP nano sợi	78 %, RhB	[155]
5	Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) và ZnO	Kết tủa lại	ZnO@TCPP nano sợi		[156]
6	Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP), graphene, và TiO <sub>2</sub>	Kết tủa lại	graphene/TiO <sub>2</sub> /TCPP tổ hợp	86%, RhB	[157]
7	Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP), graphene, và Pt	theo lớp	TCPP/graphene/Pt tổ hợp	62 %, MO	[158]
8	cationic porphyrin (TAPP) và anionic dendrimers (poly(amidoamine), PAMAM)	Ion hóa	H-aggregates, J-aggregates	86%, RhB	[159]



### ***1.5.2. Tình hình nghiên cứu trong nước***

Ở Việt Nam, vật liệu xúc tác quang đã nhận được sự chú ý đáng kể từ các nhà khoa học, tập trung vào việc nâng cao hiệu quả xúc tác, mở rộng vùng ánh sáng hoạt động và tăng cường độ bền tái sinh. Hai vấn đề chính cần giải quyết là giảm thiểu quá trình tái tổ hợp của cặp  $e^-/h^+$  và mở rộng khả năng hoạt động quang của các vật liệu xúc tác vô cơ (như  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Ag$ ,  $Cu_2O...$ ) từ vùng tử ngoại sang ánh sáng khả kiến. Nhiều nhóm nghiên cứu tại các cơ sở như Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Đại học Quốc gia Hà Nội, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Đại học Bách khoa Hà Nội, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, và Trường Đại học Phenikaa đã phát triển các vật liệu xúc tác quang dựa trên các chất bán dẫn vô cơ như  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , và thực hiện pha tạp với kim loại hoặc phi kim để cải thiện hiệu quả xúc tác quang và ứng dụng trong phân hủy các chất hữu cơ độc hại.

Trên thế giới, đã có nhiều nghiên cứu về việc tổng hợp chất xúc tác quang dựa trên nano porphyrin thông qua quá trình tự lắp ráp, nhưng ở Việt Nam, lĩnh vực này vẫn chưa được khai thác nhiều. Vì vậy, nghiên cứu sinh đã quyết định chọn hướng nghiên cứu cho đề tài luận án tiến sĩ của mình là phát triển vật liệu xúc tác quang bằng cách kết hợp nano porphyrin với  $TiO_2$ , đồng thời đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu trong việc phân hủy Rhodamine B trong nước.

#### **Nhận xét:**

Từ việc tổng hợp các nghiên cứu trong nước và quốc tế, có thể thấy rằng vật liệu cấu trúc nano trên cơ sở porphyrin kết hợp với các chất bán dẫn vô cơ thể hiện hiệu quả xúc tác quang tốt. Kết hợp các vật liệu xúc tác quang này với các chất bán dẫn vô cơ khác có thể tạo ra các vật liệu mới có khả năng hấp thụ năng lượng mặt trời trong một phạm vi rộng, đặc biệt là trong vùng ánh sáng khả kiến. Hơn nữa, các vật liệu xúc tác quang kết hợp có khả năng giảm đáng kể sự tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống, từ đó nâng cao hiệu

quả xúc tác quang. Chúng cũng có thể cải thiện khả năng tái sử dụng, giảm chi phí và tăng tính tiện dụng. Hiện tại, các nghiên cứu trong nước chủ yếu tập trung vào việc phát triển vật liệu xúc tác quang dựa trên các chất bán dẫn vô cơ mà ít chú trọng đến việc kết hợp chúng với các chất bán dẫn hữu cơ như porphyrin để nâng cao hiệu quả xúc tác quang, đặc biệt là trong vùng khả kiến. Do đó, đề tài luận án nghiên cứu chế tạo vật liệu xúc tác quang bằng cách kết hợp nano porphyrin với  $\text{TiO}_2$  nhằm loại bỏ Rhodamine B trong nước, mang lại một hướng nghiên cứu mới với giá trị khoa học cao và tiềm năng ứng dụng thực tiễn.

## Chương 2

### THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 2.1. Hóa chất và nguyên liệu

- Tetrakis-triphenylamineporphyrin (TTPAP, > 95%); 5,10,15,20-tetra (3,4,5-trimethoxyphenyl porphyrin (TTOP, > 95%) và 4,4,4,4 -((Porphin-5,10,15,20-tetrayl) tetrakis benzoic axit (TCPP, >98%) được cung cấp bởi Trường Đại học Goa, Ấn Độ.

- Quặng Ilmenit (52%) có nguồn gốc từ Công ty cổ phần Khoáng sản Bình Định.

- Nano graphene tấm (Graphene Nanoplates) mua từ Công ty cổ phần VNGraphene (Việt Nam, > 99%).

- Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), Axit propionic ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ), NaCl, Ethanol, tetrahydrofuran (THF), axeton,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ , KOH và  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  từ Công ty Sigma Aldrich PTE với độ tinh khiết của các hóa chất > 95%.

- Sắt (III) clorua hexahydrate ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Đồng clorua hydrat ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Natri hydroxit (NaOH), dung dịch 1,4-benzoquinon 10 mM (BQ), isopropyl (IPA), và amonium oxalat 10 mM (AO) của hãng Xilong (Trung Quốc) với độ tinh khiết > 98%.

- Rhodamin B (RhB, > 99%) của Việt Nam. Nước cất 2 tự sản xuất để sử dụng cho các phản ứng.

- Tất cả hóa chất được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

#### 2.2. Thực nghiệm

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

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

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

dịch B vào dung dịch A cho đến khi pH đạt khoảng 7, đồng thời khuấy trong điều kiện ánh sáng tối và ở nhiệt độ phòng trong khoảng 1 giờ. Sau đó, lọc kết tủa thu được, rửa bằng nước cất và sấy khô để chuẩn bị cho các đánh giá đặc tính tiếp theo.

#### *2.2.1.2. Chế tạo 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. Lọc rửa kết tủa bằng nước cất, sấy khô và bảo quản trong lọ kín.

#### *2.2.1.3. Chế tạo 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 $TiO_2$*

Tổng hợp hạt nano  $TiO_2$  dạng anatase đã được thực hiện theo mô tả từ nghiên cứu trước đó [160]: 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  $500^\circ C$  trong 3 giờ (tốc độ gia nhiệt  $5^\circ C/phút$ ) để thu được bột nano  $TiO_2$ .

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

Các sợi nano  $TiO_2$ /TCPP được chế tạo qua quá trình trung hòa với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt. Đầu tiên, hòa tan 8 mg TCPP vào 1 mL dung dịch NaOH 0,2M. Tiếp theo, phân tán 1 mg bột  $TiO_2$  vào dung dịch

TCPP bằng sóng siêu âm trong 30 phút (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. Cuối cùng, nhỏ từ từ dung dịch B vào dung dịch A và khuấy đều với tốc độ cao ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ, trong điều kiện ánh sáng tối.

### **2.2.3. Chế tạo vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP (TFG@TCPP)**

#### *Chế tạo vật liệu tổ hợp graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (TFG)*

Quặng ilmenite có kích thước hạt nhỏ và mịn. Các nghiên cứu trước đây cho thấy Ti trong ilmenite hiện diện dưới dạng hợp chất Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Đầu tiên, quặng ilmenite (52%) được rửa kỹ bằng nước cất và sấy khô qua đêm ở 60°C. Tiếp theo, nghiền quặng đến kích thước hạt nhỏ hơn 0,15 mm và trộn với KHSO<sub>4</sub> theo tỷ lệ 1:7. Nung hỗn hợp ở 600°C trong 2 giờ, sau đó hòa tan trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%. Thêm ethanol vào dung dịch theo tỷ lệ 1:2 về thể tích và khuấy trong 30 phút. Sau đó, thêm 20 mg graphene (GNPs) vào dung dịch và siêu âm bằng điện cực trong 30 phút để phân tán GNP. Chuyển hỗn hợp vào autoclave và thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở 150°C trong 8 giờ. Lọc kết tủa và rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ hoàn toàn H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dư. Cuối cùng, sấy khô kết tủa trong tủ sấy ở 80°C và bảo quản trong lọ kín.

#### *Chế tạo vật liệu lai ghép graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP*

Cho 8 mg TCPP cùng 80 mg nano composite graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> được thêm vào cốc chứa 3 ml NaOH (0,2 M) rồi tiến hành siêu âm trong 30 phút. Tiếp tục, nhỏ 6 ml HCl 0,01 M vào hỗn hợp đồng thời khuấy tròn trên máy khuấy từ trong 30 phút. Hỗn hợp được giữ trong tối trong 2 giờ trước khi lọc, rửa vật liệu bằng nước cất. Sấy thu được vật liệu lai ghép có màu xanh lục và bảo quản trong lọ kín.

### **2.2.4. Khảo sát khả năng xúc tác quang phân hủy Rhodamin B của các hệ vật liệu trên cơ sở porpyrin cấu trúc nano**

Thử nghiệm hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu (TCPP, TTPAP, TTOP, TiO<sub>2</sub>/TCPP, TFG/TCPP) phân hủy Rhoramine B trong điều kiện chiếu

ánh sáng mô phỏng mặt trời bằng cách sử dụng một nguồn ánh sáng xenon AHD350 công suất 350W.



Hình 2.1. Tủ xúc tác quang hóa sử dụng đèn xenon AHD350

Hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB của TCPP, TTPAP và TTOP được đánh giá theo quy trình sau: 0,1 g vật liệu được hòa tan trong 20 mL dung dịch RhB với nồng độ 5 ppm. Hỗn hợp phản ứng được giữ trong bóng tối trong 2 giờ để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ/giải hấp phụ. Sau mỗi 30 phút chiếu sáng, 1,5 mL mẫu phản ứng được lấy ra và ly tâm để loại bỏ chất xúc tác quang. Hiệu suất quang xúc tác của các mẫu chế tạo được đo bằng cách ghi lại phổ hấp thụ UV-VIS thời gian thực của RhB ở bước sóng 553 nm.

\* Hiệu suất loại bỏ RhB được tính bằng công thức:

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

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

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

Thực nghiệm đánh giá vai trò của các gốc tự do tiến hành 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 gốc  $O_2^{\cdot-}$ ,  $^{\cdot}OH$ ,  $h^+$  và  $e^-$ . Thực hiện thêm lần lượt 0,5 mL các dung dịch vào các ống thủy tinh chứa 20 mL dung dịch RhB 5 ppm với nồng độ chất xúc tác là 1 g/L. Tiến hành phản ứng quang phân hủy trong 180 phút. Sau khi hoàn tất quá trình chiếu sáng, loại bỏ vật liệu xúc tác khỏi dung dịch và xác định nồng độ RhB sau khi xử lý.

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

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

Phương pháp phổ trắc quang UV-Vis được áp dụng để đánh giá hai đặc điểm của vật liệu: hoạt tính quang qua phổ hấp thụ phân tử UV-Vis DRS và khả năng quang xúc tác phân hủy thông qua phổ hấp thụ quang của dung dịch các hợp chất hữu cơ có màu:

- Các phép đo hấp thụ phân tử (UV-VIS) của các mẫu trong dung dịch và ở dạng rắn được thực hiện bằng máy quang phổ Cary 50 Bio, với độ dài đường dẫn 1 cm, tại Viện Khoa học Vật liệu của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Các phép đo hấp thụ UV-VIS để đánh giá hiệu suất quang xúc tác trong quá trình phân hủy RhB được thực hiện tại Viện Hóa học – Vật liệu thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự. Phổ hấp thụ được quét trong khoảng bước sóng từ 450 nm đến 650 nm, và cực đại hấp thụ ở 553 nm được dùng để xác định nồng độ RhB trong dung dịch thông qua phương trình đường chuẩn đã được thiết lập.

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

Thiết bị phổ phát xạ huỳnh quang (Horiba JobinYvon FluoroMax®-4 Spectrofluorometer) được sử dụng để đo phổ phát xạ huỳnh quang của TTPAP, TTOP trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O và TCPP. Tất cả các thử nghiệm

được thực hiện trong một tế bào thạch anh có chiều dài đường dẫn 1 cm, dưới sự kích thích ở bước sóng 420 nm tại Viện Khoa học Vật liệu thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

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

Hình thái bề mặt của vật liệu được đánh giá thông qua ảnh SEM. Các bức ảnh SEM được chụp bằng thiết bị JSM-6510LV (Jeol, Nhật Bản) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Độ phóng đại của ảnh được điều chỉnh phù hợp với kích thước tinh thể của vật liệu. Hình thái và kích thước tinh thể của vật liệu được xác định qua các ảnh SEM. Đồng thời, các nguyên tố có mặt trong vật liệu được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X.

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

Thành phần hóa học của vật liệu được phân tích bằng phương pháp EDX trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét JSM-6510LV (Jeol, Nhật Bản), được trang bị đầu cảm biến tán xạ năng lượng tia X (Oxford Instruments, Anh) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phương pháp này cho phép xác định các nguyên tố có mặt trong vật liệu và xác định hàm lượng trung bình của chúng.

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

Hình dạng cấu trúc và vi cấu trúc của các vật liệu được phân tích bằng phương pháp TEM. Hình ảnh TEM có độ phân giải cao của vật liệu được thu thập bằng thiết bị JEM 2100 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu, thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phương pháp này cung cấp độ phân giải cao và khả năng phóng đại lớn, giúp quan sát chi tiết hình ảnh không gian của vật liệu, từ đó hỗ trợ nghiên cứu và đánh giá hình thái cũng như kích thước tinh thể của vật liệu một cách hiệu quả hơn.



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

Các dao động đặc trưng của các liên kết hóa học giữa các nguyên tử được phân tích bằng phương pháp FTIR trong chế độ ép viên với KBr trên dải phổ từ 400 đến 4000  $\text{cm}^{-1}$  bằng máy TENSOR II, Bruker tại Viện Hóa học - Vật liệu, thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự. Kỹ thuật này giúp xác định các nhóm chức đặc trưng và các liên kết hình thành trong quá trình chế tạo vật liệu một cách định tính.

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

Cấu trúc tinh thể của vật liệu và kích thước trung bình của các hạt nano được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị X'Pert Pro (Panatilycal, Hà Lan) tại Viện Hóa học - Vật liệu, thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự. Thiết bị này sử dụng nguồn tia phát xạ  $\text{CuK}\alpha$  với bước sóng  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ , ở điều kiện 45 kV và 40 mA. Phương pháp này cũng giúp xác định mức độ tinh thể của vật liệu.

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

Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS) được áp dụng để xác định thành phần nguyên tố và trạng thái oxy hóa của chúng trong mẫu vật liệu. Phân tích được thực hiện trên thiết bị Shimadzu Kratos Axisultra DLD spectrometer, sử dụng nguồn phát tia X với bia Al, ống phát hoạt động ở 15 kV và 10 mA, và hiệu chỉnh dải năng lượng liên kết dựa trên đỉnh C1s. Thử nghiệm này được thực hiện tại Đại học Kyuonngi (Hàn Quốc).

### ***2.3.9. Xác định tổng hàm lượng carbon hữu cơ (TOC)***

Hàm lượng carbon hữu cơ toongr (TOC) được xác định theo TCVN 6634:2000 ở nhiệt độ 900 °C, chất xúc tác Pt và axit hóa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  10% trên thiết bị Multi N/C 2100s của hãng Analytik Jena (Đức) tại Viện Hóa học-Vật liệu/Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.

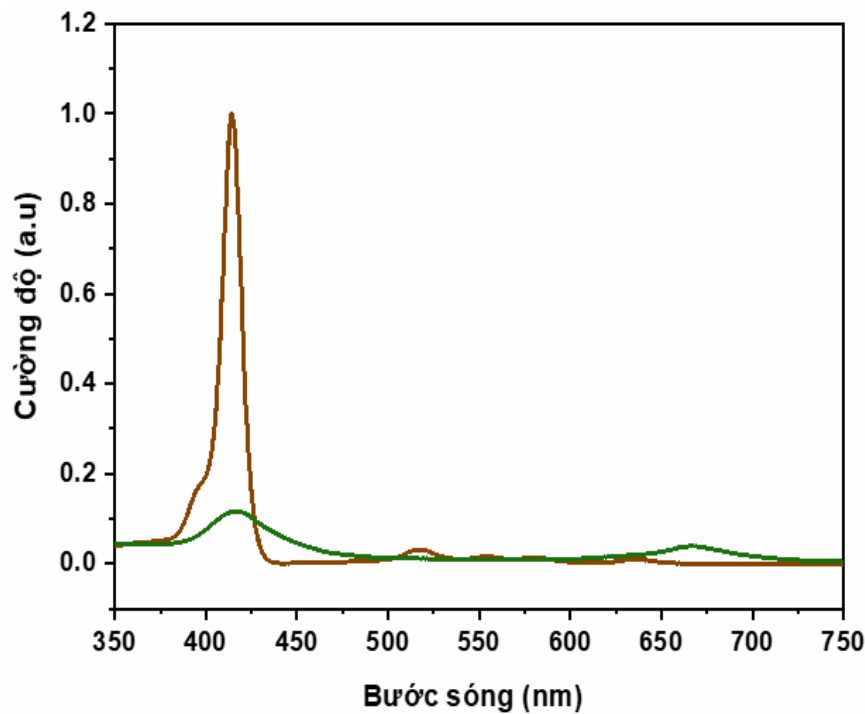
### Chương 3

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của các hệ vật liệu

#### 3.1.1. Vật liệu nano porphyrin TCPP

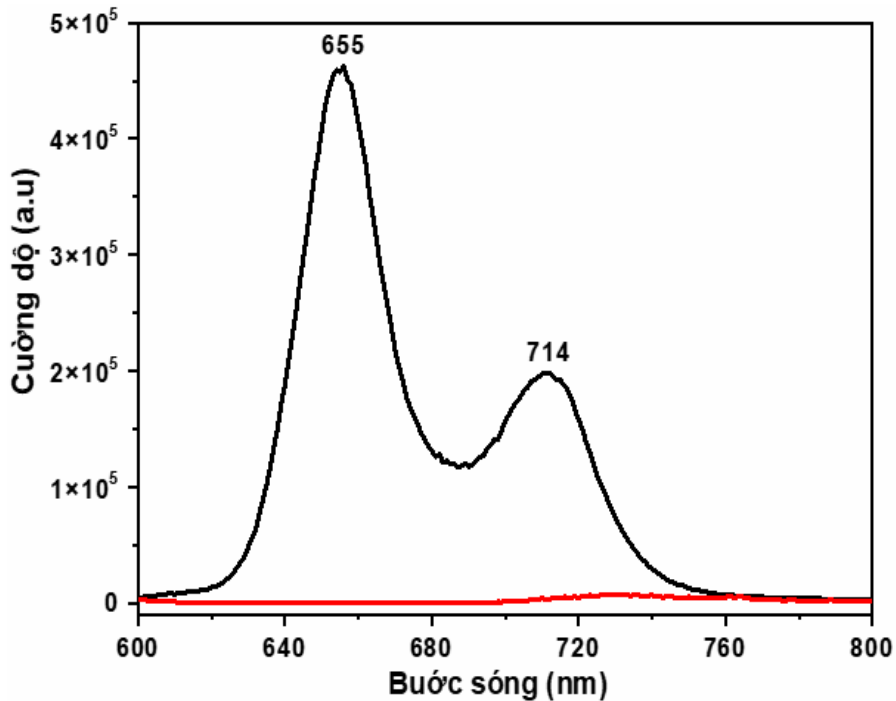
Phổ hấp thụ UV-VIS nhằm khảo sát hoạt tính quang của các vật liệu được tiến hành độc lập. Kết quả phổ hấp thụ của phân tử TCPP cho thấy một dải Soret mạnh ở 412 nm do chuyển tiếp  $\pi-\pi^*$  và bốn dải Q trong khoảng 500 đến 700 nm. Khi trung hòa bằng axit, cường độ dải Soret đặc trưng giảm đi đáng kể, chứng minh sự tạo thành một tập hợp siêu phân tử do bổ sung axit HCl. Hơn nữa bốn dải Q trong khoảng từ 500 đến 700 nm hợp thành một peak rộng ở khoảng 660 nm chứng minh rằng các phân tử TCPP đã được lắp ráp lại tạo thành cấu trúc nano.



Hình 3.1. Phổ UV-Vis của các đơn phân tử TCPP (xanh) và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp (đỏ)

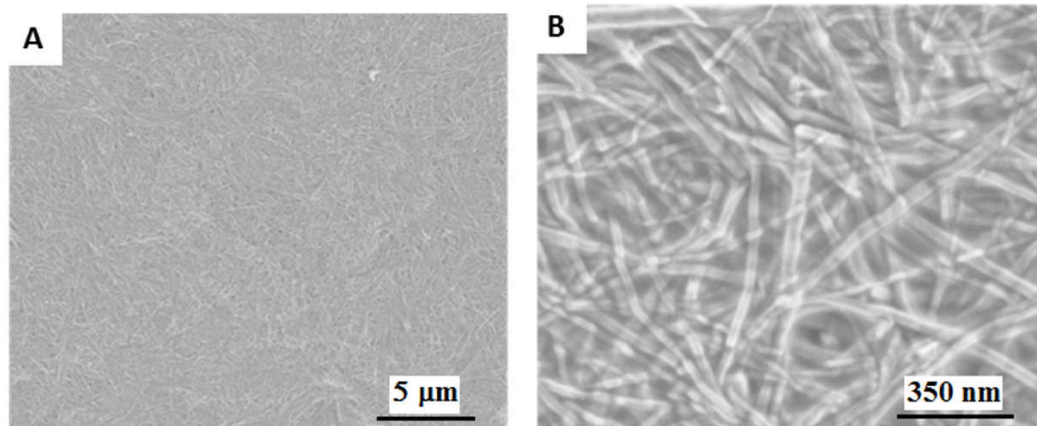
Các đặc tính phát xạ huỳnh quang (PL) của các phân tử TCPP được đo khi kích thích dung dịch ở bước sóng 400 nm (Hình 3.2). Hai đỉnh phát xạ đặc

trung 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. Khi pH dung dịch chuyển sang môi trường axit, đỉnh ở bước sóng 680 nm chuyển sang màu xanh lam và phát xạ huỳnh quang được dập tắt hoàn toàn. Những thay đổi màu xanh này và sự mở rộng trong các đỉnh phát xạ có thể do sự tự tập hợp của TCPP thành các tập hợp khi trung hòa bằng axit HCl.



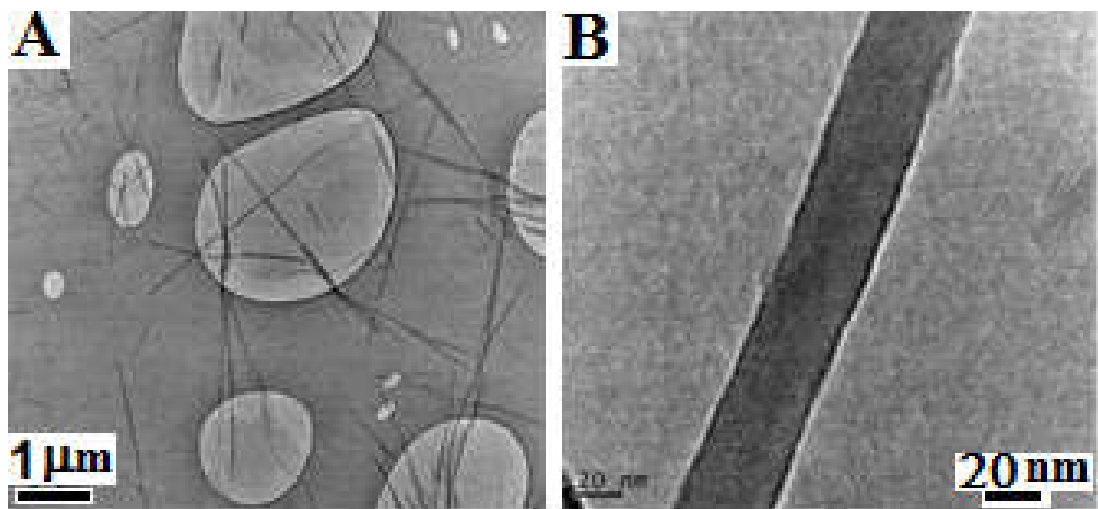
Hình 3.2. Phổ FES của các đơn phân tử TCPP (đen) và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp (đỏ)

Kết quả quang phổ huỳnh quang và UV-VIS cho thấy rõ sự tự lắp ráp của porphyrin qua sự xếp chồng  $\pi$ - $\pi$  mặt đối mặt của lõi porphyrin cùng với lực hút tĩnh điện giữa nhóm cacboxylic của porphyrin [161-163]. Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) được sử dụng để mô tả các cấu trúc nano tự lắp ráp (Hình 3.3 A-B). Hình 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 axit-bazo.*

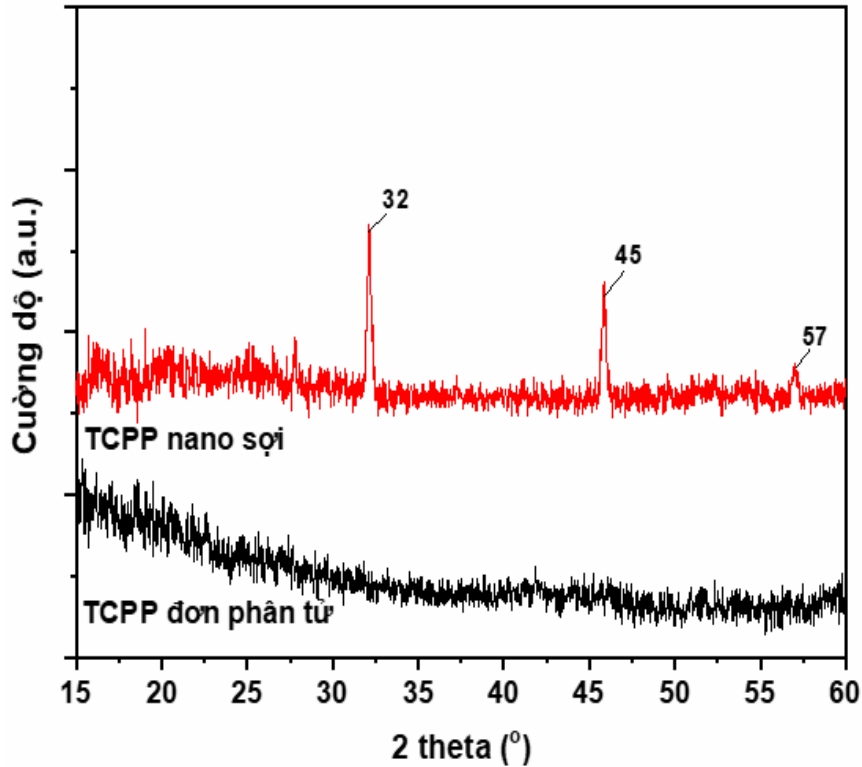
Để đánh giá kỹ hơn cấu trúc nano của TCPP, ảnh TEM được chụp lại (Hình 3.4 A-B) cho thấy sự hình thành các dải nano TCPP có chiều dài vài micromet khá rõ ràng. Tính nhất quán trong hình ảnh FESEM và TEM xác nhận cấu trúc có trật tự tốt của các dây nano TCPP tự lắp ráp.



*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 đánh giá thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) để mô tả sự tự lắp ráp (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 ° và 45 °. Các đỉnh này được cho là do cấu trúc tinh thể của TCPP trong các dải nano tổng hợp của nó, cho thấy rằng sự xếp chồng  $\pi$ - $\pi$  và tương tác tĩnh điện dẫn đến các dải nano có trật tự tốt trong các phân tử TCPP đã được hình thành.

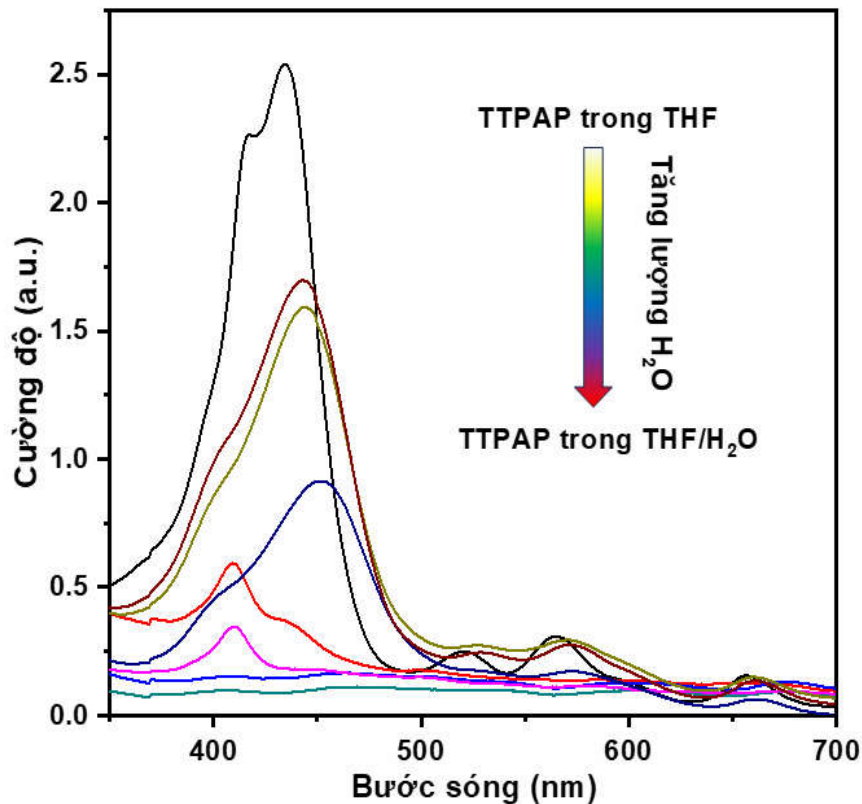


Hình 3.5. Giảm đồ XRD của đơn phân tử TCPP và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp

### 3.1.2. Vật liệu nano porphyrin TTPAP

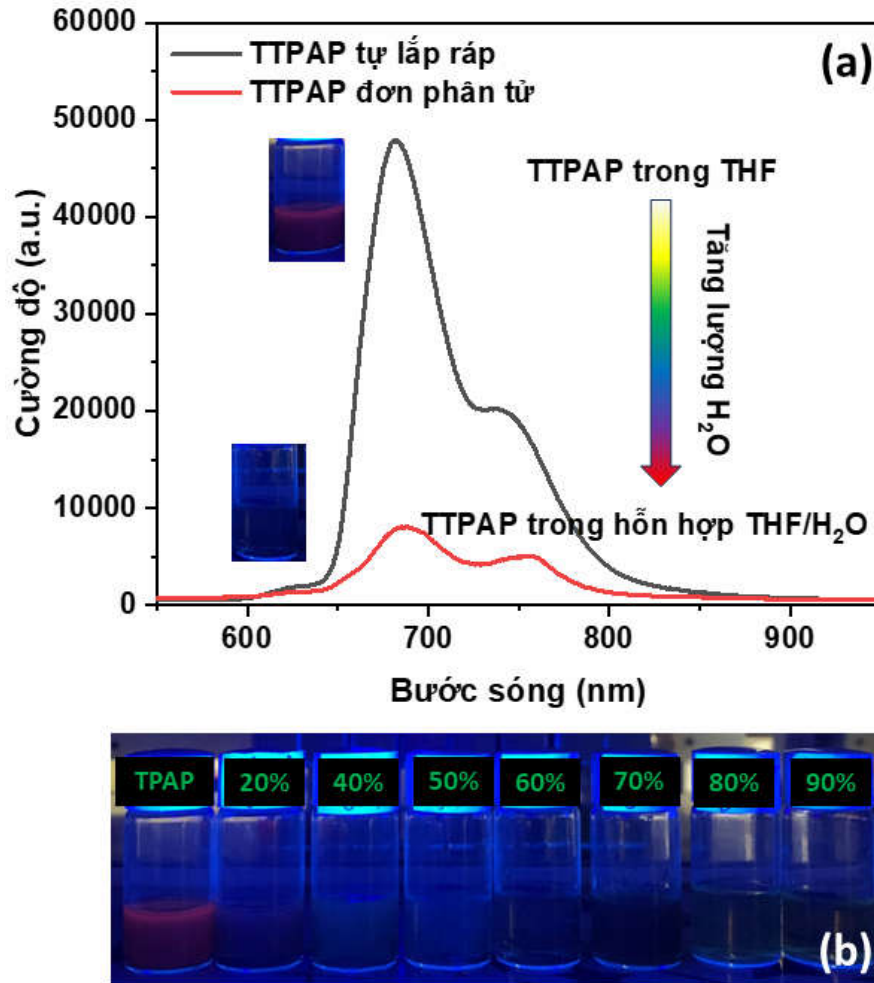
Đặc tính quang học của đơn phân tử TTPAP và các tập hợp được hình thành trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O được đánh giá thông qua phổ UV-Vis (hình 3.6). Phổ UV-VIS của đơn phân tử TTPAP trong THF cho thấy dải Soret mạnh ở 435 nm, được cho là dao động chuyển tiếp  $\pi$ - $\pi^*$  của cấu trúc porphyrin, cùng với bốn dải Q điển hình trong phạm vi 500-700nm, tương ứng với sự chuyển đổi từ  $a_{2u}(\pi)$  sang  $e^*_g(\pi)$  [164, 165]. Khi nước được thêm vào hỗn hợp TTPAP trong dung dịch THF, một sự chuyển màu đỏ đáng kể (17 nm) được ghi nhận trên phổ hấp thụ nhưng đã giảm cường độ so với đơn

phân tử. Khi nồng độ  $H_2O$  trong THF là 60%, đỉnh hấp thụ của dải Soret xuất hiện tại 452 nm. Sự chuyển dịch màu đỏ đáng kể này chứng tỏ các tập hợp J trong các tổ hợp siêu phân tử đã được hình thành. Hơn nữa, sự tích hợp của bốn đỉnh trong dải Q của đơn phân tử TTPAP vào một cực đại tương đối mạnh ở khoảng 660 nm trong quang phổ UV-VIS của TTPAP trong hỗn hợp THF/ $H_2O$  cũng minh chứng cho sự tạo thành các tập hợp J.).



Hình 3.6. Phổ UV-Vis của đơn phân tử TTPAP trong THF với tỉ lệ  $H_2O/THF$  thay đổi từ 10-90%.

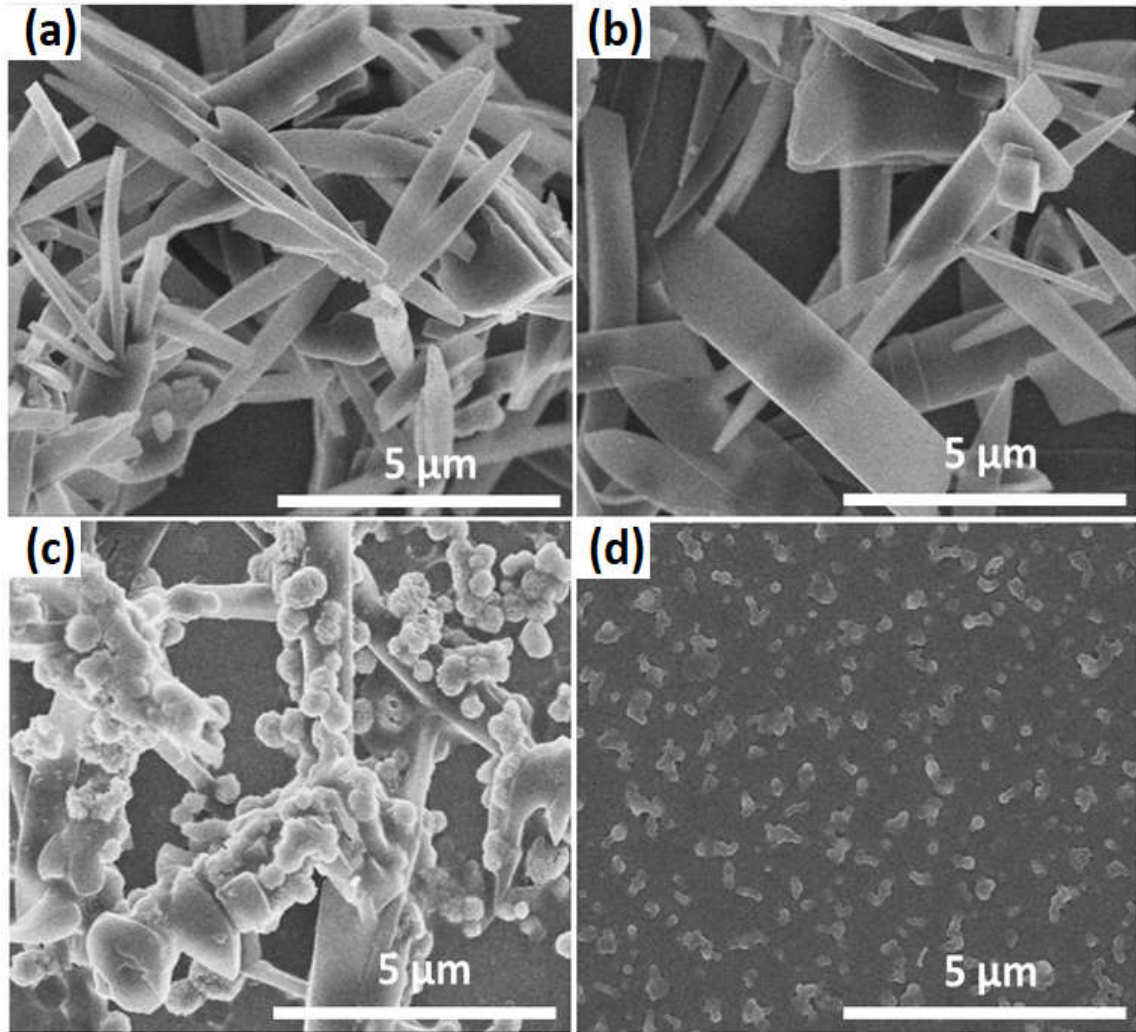
Các đặc tính quang học của TTPAP dạng đơn phân tử cũng như trong trạng thái tập hợp được khảo sát bằng cách theo dõi sự phát xạ huỳnh quang sau khi được kích thích ở bước sóng 435 nm (hình 3.7a). Phổ phát xạ huỳnh quang (FES) của đơn phân tử TTPAP trong THF tinh khiết cho thấy một cực đại mạnh ở bước sóng 682 nm và một điểm ở khoảng 744 nm. Khi 60%  $H_2O$  được thêm vào dung dịch TTPAP/THF. Cường độ PL giảm đáng kể, cho thấy hiệu ứng dập tắt.



Hình 3.7. a) Phổ FES của đơn phân tử TTPAP trong THF nguyên chất (đen) và trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O với hàm lượng H<sub>2</sub>O là 60% (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 chụp dưới ánh sáng tia UV với bước sóng 435 nm.

Các hiệu ứng dập tắt cũng được quan sát rõ nét bằng mắt thường (Hình 3.7a và b), trong đó TTPAP trong dung dịch THF tinh khiết phát ra màu đỏ đậm phát huỳnh quang dưới kích thích ở bước sóng 435 nm. Phát xạ màu đỏ biến mất khi phân nước được tăng lên 90%. 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 quá trình tự lắp ráp của TTPAP trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O đã diễn ra.





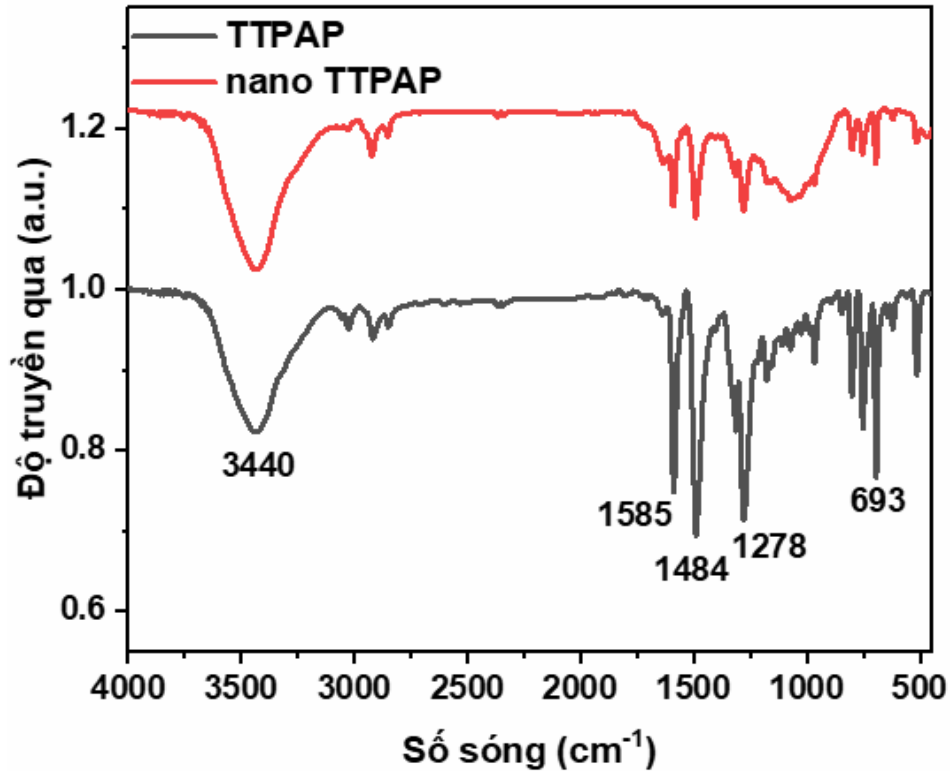
Hình 3.8. Ảnh SEM của TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O với sự thay đổi hàm lượng nước a) 50%, (b) 60%, (c) 70%, và (d) 90%

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. Kết quả được thu được ở hình 3.8 cho thấy nếu không bổ sung nước, đơn phân tử TTPAP không có cấu trúc hạt. Ở tỷ lệ nước 50%, TTPAP đã 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). Khi tăng lượng nước lên 60%, đã có 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). Tổ hợp này có thể được coi là cân bằng xếp chồng lên nhau giữa vùng ngoại vi kỵ nước của TTPAP, kèm theo tương tác  $\pi$ - $\pi$  của lõi porphyrin.



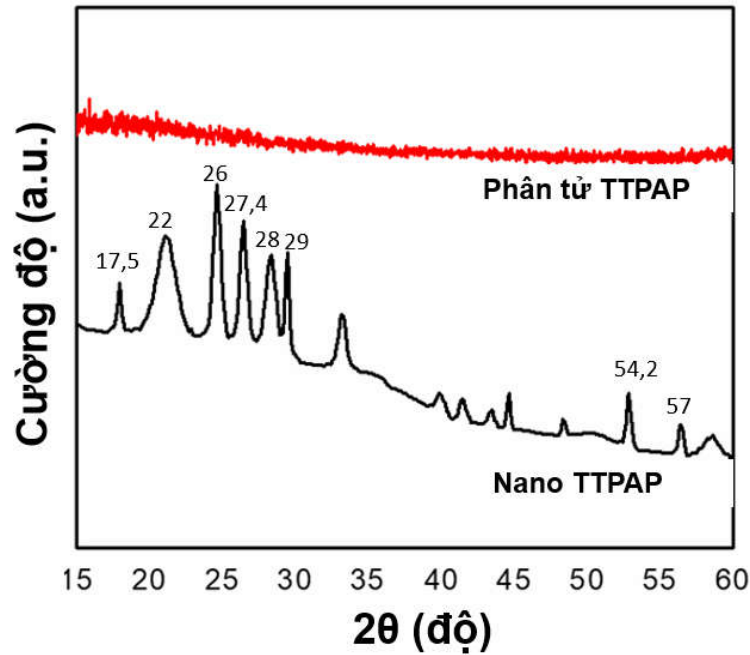
Những tương tác này để hình thành các vi cấu trúc TTPAP thông qua quá trình tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O. Tuy nhiên, khi hàm lượng nước tăng lên đến 70%, các cấu trúc vi mô được xác định rõ có xu hướng tổng hợp lại (hình 3.8c). Hơn nữa, ở hàm lượng nước là 90%, chỉ có các hạt đồng nhất được quan sát (hình 3.8d). Hiện tượng này có thể giải thích rằng do độ hòa tan thấp của TTPAP trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O với tỷ lệ phần trăm nước cao hơn, do đó hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O với tỷ lệ phần nước cao ngăn cản sự tạo mầm tinh thể để tự lắp ráp.

Phổ hồng ngoại FTIR được sử dụng để chứng minh vai trò của tương tác không cộng hóa trị giữa các phân tử porphyrin trong khi hình thành các cấu trúc vi mô nhờ vào 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 ghi nhận trên hình 3.9. Phổ FTIR của đơn phân tử TTPAP (vạch đỏ) thể hiện hai dao động kéo căng mạnh ở dao động 1484 và 1585 cm<sup>-1</sup>, được cho là dao động của liên kết C=C trong vòng porphyrin thơm và các amin triphenyl thơm, tương ứng. Như đã thảo luận ở trên, tương tác  $\pi$ - $\pi$  là nguyên nhân hình thành của các vi cấu trúc TTPAP thông qua quá trình tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O. Những tương tác này phát sinh một cách hợp lý thông qua việc xếp chồng nhóm chức C=C trong phân tử porphyrin. Điều này được chứng minh khi có sự dịch chuyển các đặc trưng dao động của liên kết C=C trong vòng thơm và ngoài vòng thơm của porphyrin tương ứng từ 1484 cm<sup>-1</sup> sang 1492 cm<sup>-1</sup> và từ 1585 cm<sup>-1</sup> sang 1592 cm<sup>-1</sup>, tương ứng, trong phổ FTIR của TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O (vạch đen). Việc giảm cường độ đỉnh mạnh trong phổ FTIR của TTPAP đã lắp ráp cũng xác nhận sự xuất hiện của quá trình tự lắp ráp.



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

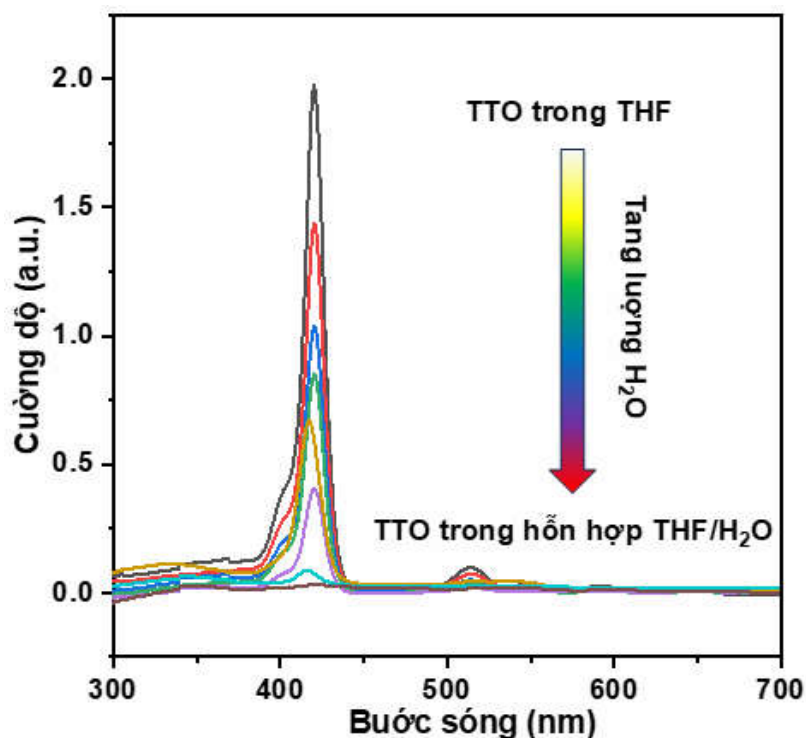
Sự kết tinh của các vi cấu trúc TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O được đặc trưng bởi XRD và được so sánh với đơn phân tử của TTPAP. Hình 3.10 cho thấy các mẫu XRD của đơn phân tử TTPAP (đường màu đỏ) và vi cấu trúc TTPAP (đường màu đen) được hình thành trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O 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° có thể khẳng định được TTPAP đã tự lắp ráp tạo cấu trúc tinh thể. Những kết quả này hỗ trợ việc hình thành các cấu trúc vi mô TTPAP nhờ vào sự tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O.



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)

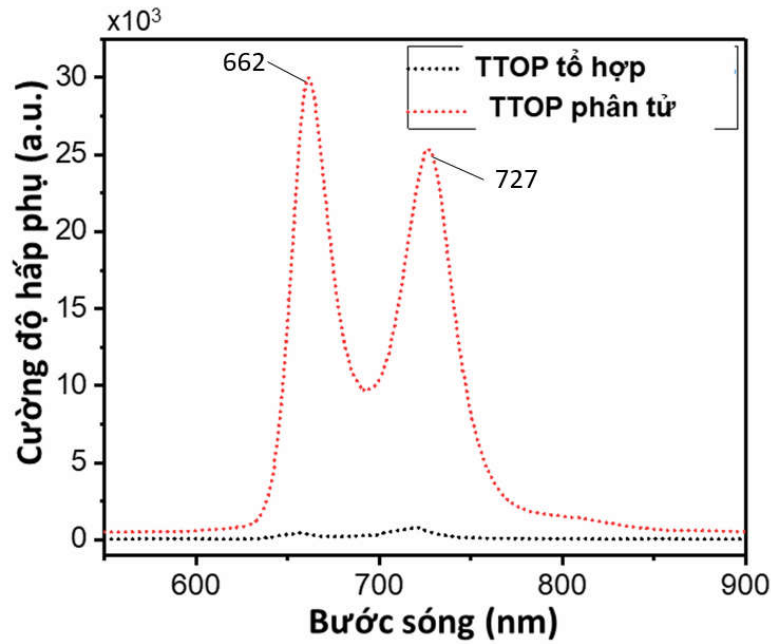
### 3.1.3. Vật liệu nano porphyrin TTOP

Đơn phân tử TTOP hoà tan trong dung môi THF và một lượng nước nhất định đã được thêm vào, từ đây, các nano TTOP kết tụ dần được hình thành trong dung dịch. Phổ UV-Vis cho thấy với các tỷ lệ dung môi THF/H<sub>2</sub>O khác nhau, mẫu TTOP hoà tan đồng đều và xuất hiện đỉnh hấp thụ mạnh ở 420 nm, như thể hiện trong hình 3.11. Đỉnh hấp phụ này xuất hiện là do sự chuyển tiếp  $\pi$ - $\pi^*$  đặc trưng của cấu trúc porphyrin, phản ánh sự dịch chuyển điện tử từ trạng thái cơ bản S<sub>0</sub> lên trạng thái kích thích S<sub>2</sub>. Sự chuyển dịch điện tử từ trạng thái S<sub>0</sub> lên trạng thái kích thích S<sub>1</sub> cũng được quan sát ở đỉnh hấp thụ 514 nm, với cường độ giảm dần khi hàm lượng nước trong dung môi tăng, khẳng định sự tự lắp ráp của TTOP đã xảy ra. Khi nước (dung môi hoà tan kém porphyrin) được thêm vào THF (dung môi hoà tan tốt porphyrin) tạo ra sự tái tổ hợp các phân tử porphyrin. Sự lắp ráp này diễn ra thuận lợi nhờ vào các liên kết như liên kết hydro, liên kết  $\pi$ - $\pi$ , liên kết phối trí giữa các phân tử, hoặc do sự định hướng không gian của các phân tử porphyrin lớn.



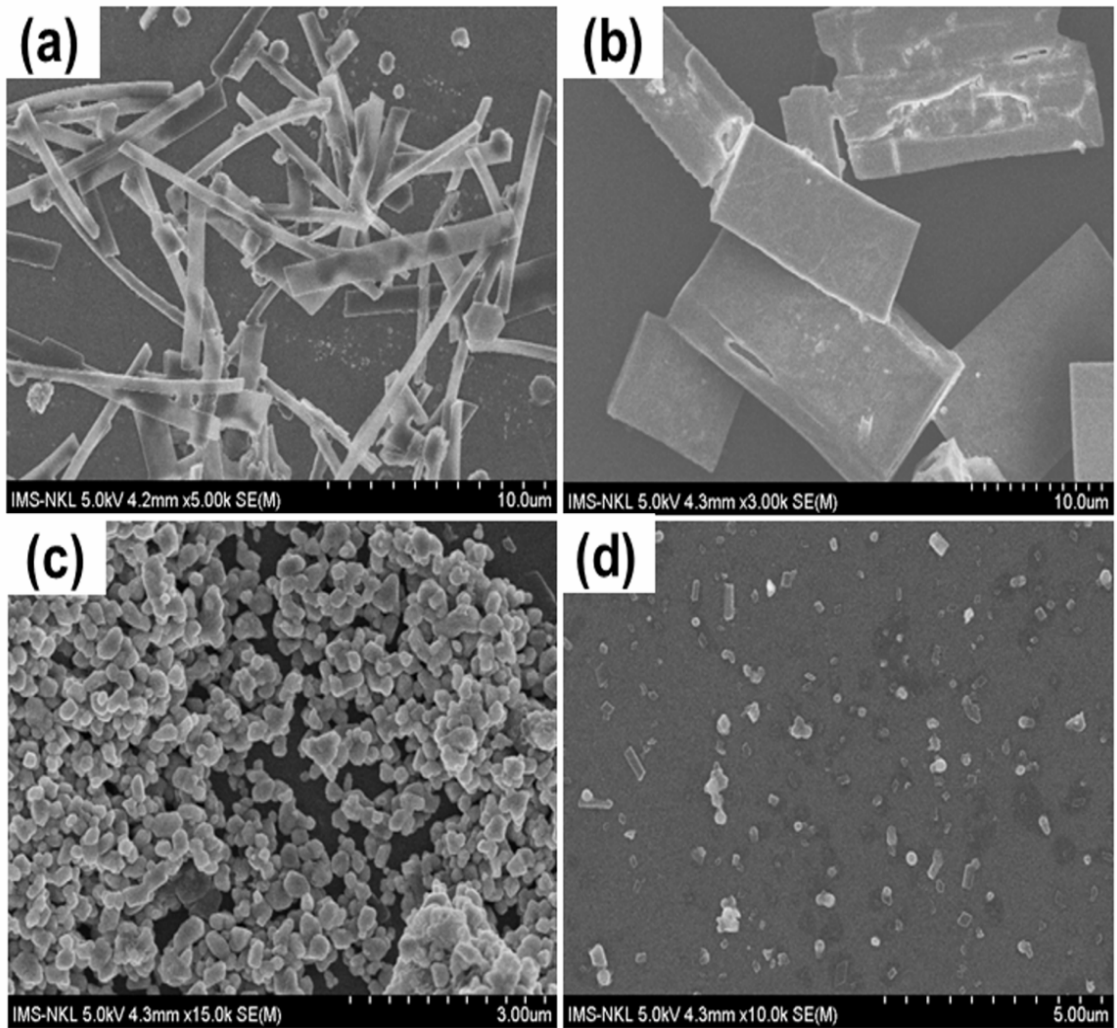
Hình 3.11. Phổ UV-VIS của TTOP trong dung môi THF khi thêm nước với tỷ lệ từ 20-90%

Nhiều kết quả nghiên cứu đã cho thấy việc phân tán các phân tử porphyrin lớn trong hỗn hợp dung môi bao gồm dung môi phân cực (hòa tan kém porphyrin) và không phân cực (hòa tan tốt porphyrin), đây là cơ chế điển hình cho quá trình tự lắp ráp hình thành nano porphyrin đại phân tử [38][39][25][4]. Ảnh hưởng của hàm lượng nước đến đặc tính quang của TTOP được đánh giá nhờ phổ phát xạ huỳnh quang (FES) với nguồn kích thích laser ở bước sóng 420 nm, như thể hiện trong hình 3.12. Phổ FES của TTOP hình thành trong dung môi là nước cho thấy hai đỉnh cực đại riêng biệt tại hai bước sóng đặc trưng là 662 nm và 727 nm. Khi lượng nước được thêm vào tăng dần, khả năng phát quang ở bước sóng đặc trưng giảm rõ rệt cho đến khi lượng nước đạt 90% trong hỗn hợp thì hai đỉnh phát quang này gần như biến mất (đen). Điều này chứng tỏ rằng nano TTOP đã được hình thành trong hỗn hợp.



Hình 3.12. Phổ FES của TTOP đơn phân (đỏ) và TTOP tự lắp ráp (đen) trong hỗn hợp THF và nước (hàm lượng 90%) kích thích ở bước sóng 420 nm.

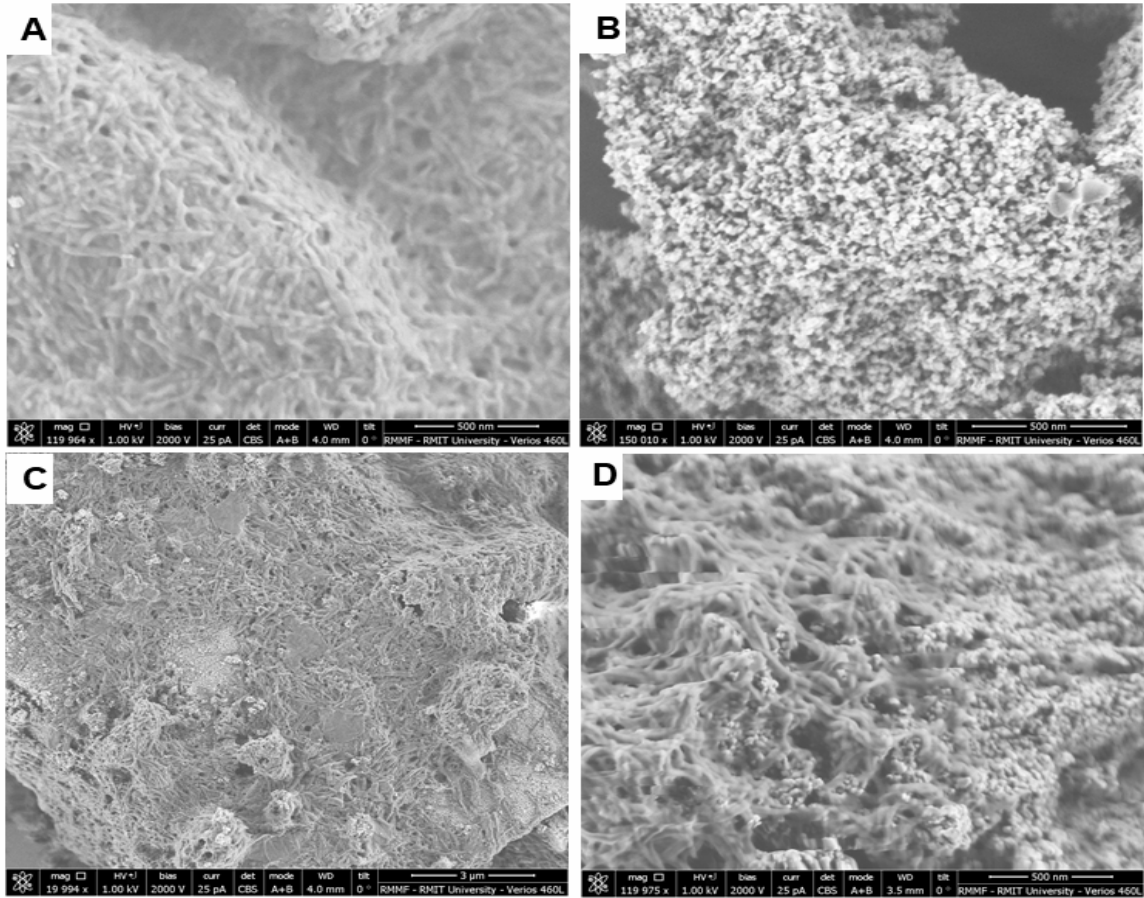
Hình thái và kích thước của nano TTOP tự lắp ráp được phân tích qua ảnh SEM (Hình 3.13), cho thấy sự xuất hiện của các nano dạng thanh dài khoảng 10  $\mu\text{m}$  và đường kính 0,5 nm, cùng với các hạt hình cầu có đường kính từ 0,5 đến 1,2  $\mu\text{m}$ . Khi hàm lượng nước tăng lên đến 70% và 80%, các hạt hình cầu gần như biến mất và được thay thế bởi các cấu trúc nano dạng tấm với chiều dài tương đương các thanh nano và đường kính khoảng 4,5  $\mu\text{m}$ . Khi hàm lượng nước đạt 90%, các hạt này có xu hướng kết tụ thành các cụm lớn hơn (Hình 3.13c). Hình 3.13d chỉ cho thấy sự tồn tại của các cụm nhỏ. Sự thay đổi tỷ lệ thể tích THF/H<sub>2</sub>O cũng ảnh hưởng đến khả năng hòa tan của TTOP trong hỗn hợp dung môi, ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể. Với hàm lượng nước 80%, cấu trúc nano TTOP có độ tinh thể cao nhất. Điều này cho thấy rằng sự hình thành cấu trúc nano của TTOP có thể được điều chỉnh bằng cách thêm nước vào hỗn hợp dung môi đã hòa tan đơn phân trước đó. Hơn nữa, hình dạng và kích thước của vật liệu nano có thể được kiểm soát bằng cách điều chỉnh hàm lượng nước thêm vào dung môi.



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

#### 3.1.4. Vật liệu $TiO_2$ /TCPP

Hình thái và kích thước của các hạt nano  $TiO_2$ , porphyrin TCPP tự lắp ráp và vật liệu lai  $TiO_2$ /TCPP được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), như thể hiện trong Hình 3.14. Trong trường hợp không có  $TiO_2$ , các phân tử TCPP đơn lẻ tự tổ hợp thành cấu trúc sợi nano dài vài micromet, với đường kính khoảng 70 - 90 nm, đặc biệt khi có mặt chất hoạt động bề mặt CTAB (Hình 3.14A).



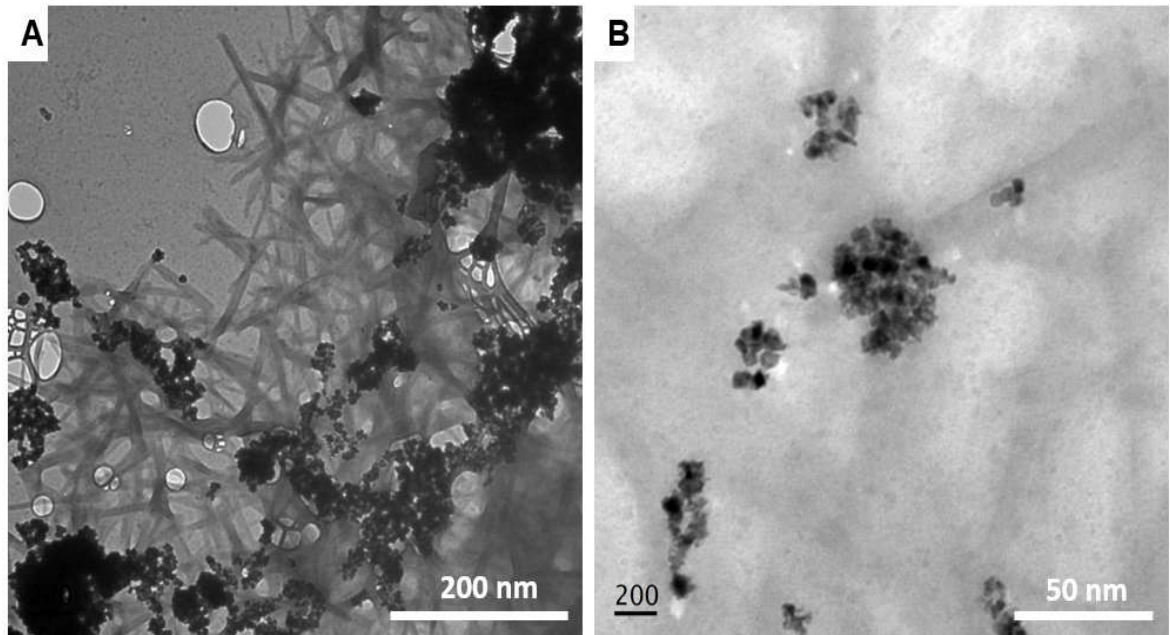
Hình 3.14. Ảnh SEM của (A) sợi nano TCPP, (B) hạt nano  $TiO_2$ ,  
(C và D) vật liệu lai  $TiO_2$ /TCPP

Hình SEM của  $TiO_2$  sau khi điều chế được trình bày trong Hình 3.14B, cho thấy cấu trúc nano của  $TiO_2$  với kích thước hạt phân bố trong khoảng từ 15 đến 30 nm. Hình 3.14C và 3.14D mô tả hình thái học của vật liệu lai  $TiO_2$ /TCPP, được tạo ra từ quá trình tự lắp ráp có sự hỗ trợ của CTAB, kết hợp từ các phân tử TCPP đơn lẻ và  $TiO_2$ . Các hình ảnh cho thấy sự hình thành rõ ràng của các sợi nano TCPP dài vài micromet, với chiều rộng khoảng 100 nm.

Hình ảnh điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu lai  $TiO_2$ /TCPP cũng được phân tích như thể hiện trong hình 3.15. Kết quả cho thấy rằng  $TiO_2$  vẫn giữ lại cấu trúc nano giống như hạt và được tích hợp tốt vào mạng sợi nano TCPP. Sự kết hợp của các phân tử porphyrin để tạo thành các sợi nano với sự



hỗ trợ của  $\text{TiO}_2$  có thể được quy cho khả năng hấp phụ dễ dàng của các nhóm carboxyl trên porphyrin trên bề mặt  $\text{TiO}_2$  [166, 167]. Do đó, khi quá trình lắp ráp xảy ra trong dung dịch chứa chất hoạt động bề mặt CTAB, các đơn phân tử TCPP được hấp phụ trên bề mặt  $\text{TiO}_2$  để tạo thành một cấu trúc sợi dài tương tự như trong trường hợp tự lắp ráp TCPP đứng tự do (Hình 3.13A).

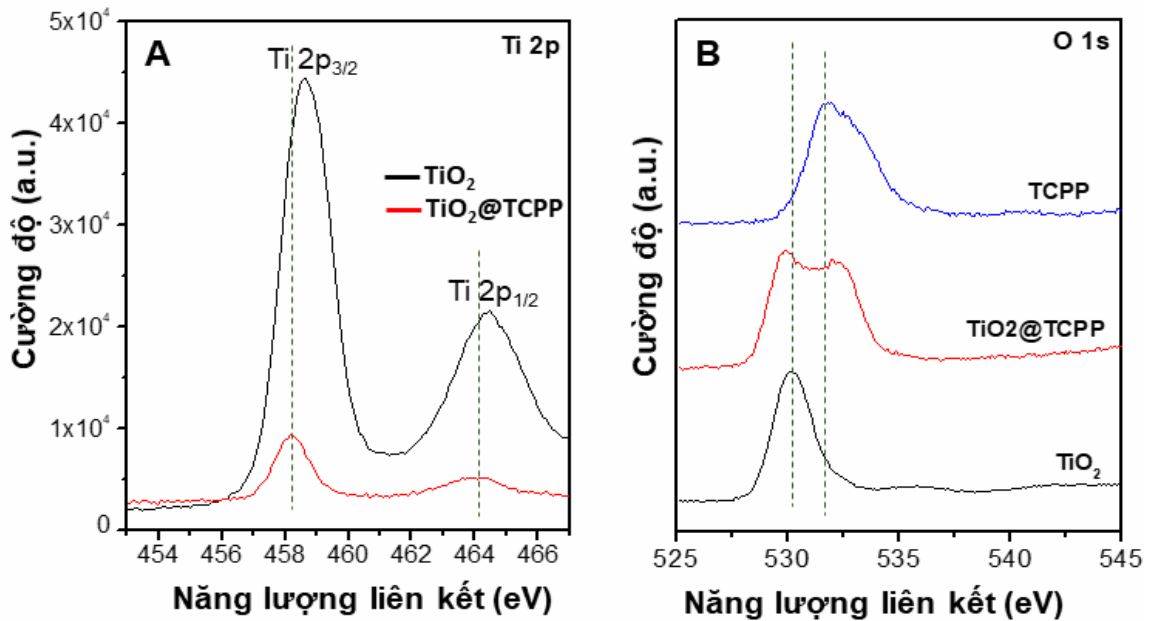


Hình 3.15. Ảnh TEM của vật liệu lai  $\text{TiO}_2$ /TCPP

Sự hấp phụ của TCPP lên bề mặt  $\text{TiO}_2$  được xác nhận bằng phổ XPS. Hình 3.16A cho thấy mức năng lượng cơ sở Ti 2p trong  $\text{TiO}_2$  và vật liệu lai  $\text{TiO}_2$ /TCPP. Mức cơ sở Ti 2p trong  $\text{TiO}_2$  có hai tín hiệu tại 458,61 và 464,44 eV tương ứng với năng lượng liên kết của  $\text{Ti } 2p^{3/2}$  và  $\text{Ti } 2p^{1/2}$ . Tuy nhiên, các mức năng lượng liên kết này trong  $\text{TiO}_2$ /TCPP bị dịch chuyển xuống mức năng lượng thấp hơn lần lượt tại 458,2 và 463,86 eV. Sự dịch chuyển năng lượng thấp hơn này cho thấy Ti đã nhận điện tử từ nhóm carbonyl của porphyrin, làm giảm mức năng lượng cơ sở của Ti [168]. Sự hấp phụ của nhóm carbonyl-porphyrin trên bề mặt  $\text{TiO}_2$  có thể được giải thích là sự hấp phụ hóa học yếu [169]. Phổ XPS O 1s trong vật liệu  $\text{TiO}_2$ /TCPP cũng chỉ ra sự hình thành vật liệu lai thông qua cơ chế hấp phụ hóa học (Hình 3.16B). Năng lượng liên kết trong phổ O 1s của  $\text{TiO}_2$  cho thấy một tín hiệu chính tại

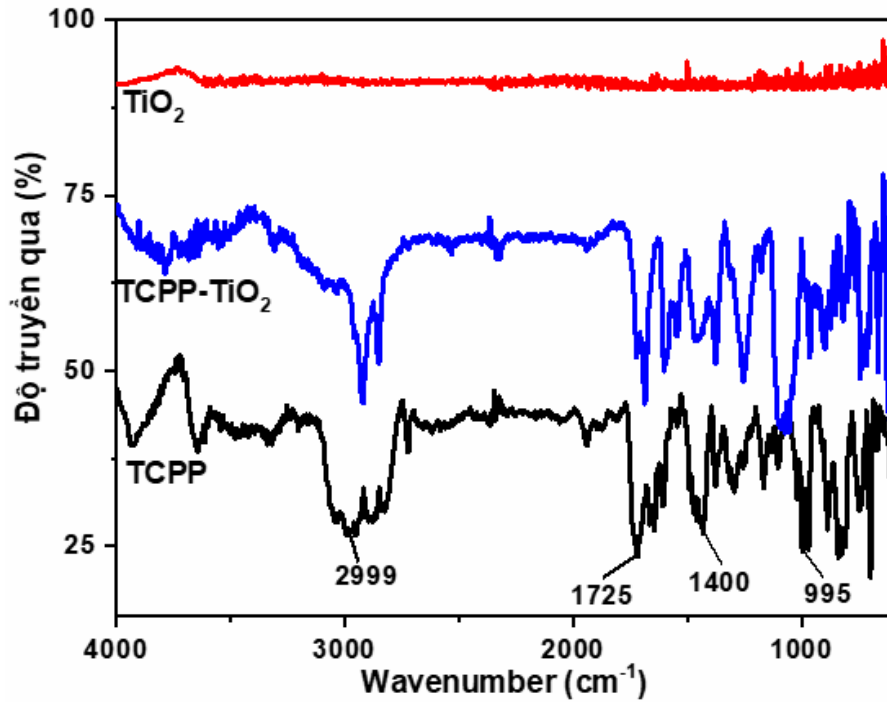


530 eV, tương ứng với nối O-Ti-O. Tuy nhiên, năng lượng liên kết của O 1s dịch chuyển xuống năng lượng thấp hơn tại 529,7 eV sau khi hình thành hỗn hợp  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$ , điều này phù hợp với thảo luận trước đó cho rằng nhóm O-Ti-O đã nhận điện tử từ nhóm carbonyl của porphyrin, do đó làm giảm năng lượng liên kết cả hai mức cơ sở Ti 2p và O 1s. Hơn nữa, sau khi mất điện tử kết hợp với  $\text{TiO}_2$ , năng lượng liên kết của nhóm carbonyl trong porphyrin dịch chuyển lên mức năng lượng cao hơn như trong Hình 3.16B.



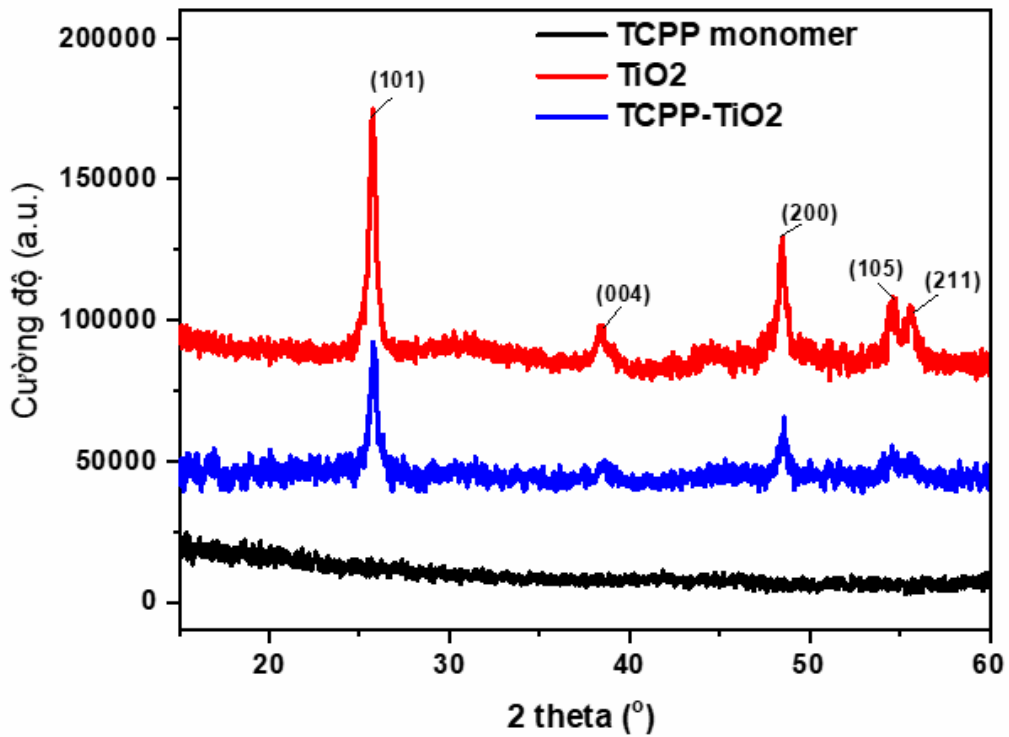
Hình 3.16. Phổ XPS biểu thị mức năng lượng liên kết cơ sở của Ti 2p (A) và O 1s (B) trong  $\text{TiO}_2$ , TCPP, và  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$

Đặc tính của các liên kết hóa học trong các vật liệu TCPP,  $\text{TiO}_2$  và  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  được phân tích thông qua phổ FT-IR, như thể hiện trong Hình 3.17. Phổ FT-IR của TCPP cho thấy các đỉnh hấp thụ ở  $1725 \text{ cm}^{-1}$  (đại diện cho sự giãn nở của liên kết C=O) và  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (C-O kéo dài), thuộc về các nhóm cacboxyl. Những sự thay đổi về vị trí và cường độ của các đỉnh này cho thấy sự tương tác giữa TCPP và  $\text{TiO}_2$  trong vật liệu lai. Cụ thể, cường độ đỉnh ở  $1725 \text{ cm}^{-1}$  và  $1400 \text{ cm}^{-1}$  giảm đáng kể, cho thấy sự liên kết giữa nhóm  $-\text{COOH}$  trong TCPP với các hạt  $\text{TiO}_2$ . Hơn nữa, đỉnh hấp thụ đặc trưng của  $\text{TiO}_2$  trong phổ FTIR cũng xác nhận sự hiện diện của  $\text{TiO}_2$  trong vật liệu lai  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$ .



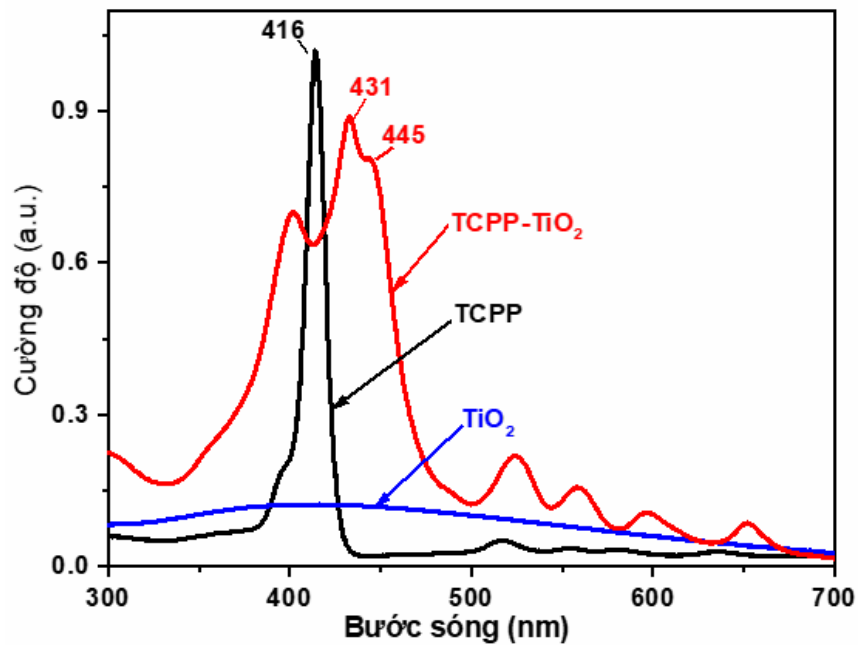
Hình 3.17. Phổ FTIR của  $TiO_2$ , TCPP, và  $TiO_2/TCPP$

Độ tinh thể của  $TiO_2$ , TCPP đơn phân tử và vật liệu lai  $TiO_2/TCPP$  được đánh giá thông qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD), như thể hiện trong Hình 3.18.



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

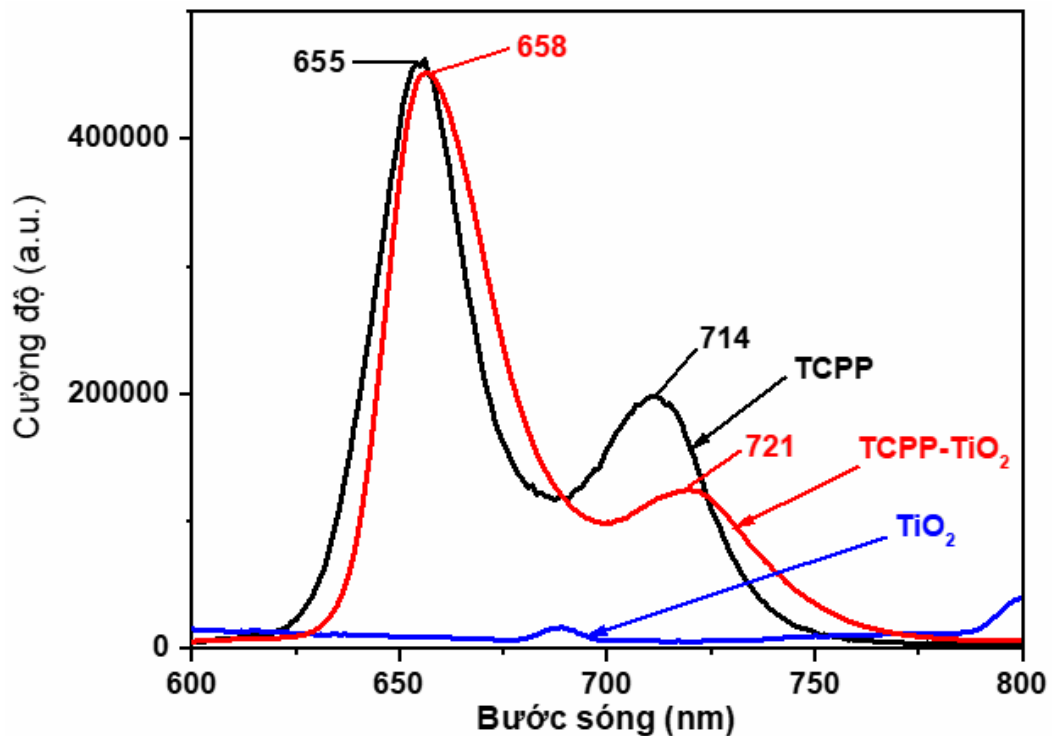
Phổ XRD của các TCPP đơn phân tử (đường màu đen) không hiển thị các đỉnh nhiễu xạ, cho thấy bản chất vô định hình của các TCPP đơn phân tử. Vị trí và độ rộng cực đại trong mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) (đường màu đỏ) của các hạt  $\text{TiO}_2$  cho thấy các hạt  $\text{TiO}_2$  là tinh thể nano anatase tinh khiết. Trong mẫu XRD của sợi nano  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  (đường màu xanh), các vị trí đỉnh được chỉ định tốt cho các hạt nano  $\text{TiO}_2$  anatase, sự xuất hiện của các đỉnh ở khoảng  $16^\circ$  và  $17,5^\circ$  là do đặc chất tinh thể của các sợi nano TCPP tạo thành với giả thuyết do sự xếp chồng  $\pi$ - $\pi$  thơm của các porphyrin đơn phân tử [126].



Hình 3.19. Phổ UV-VIS của  $\text{TiO}_2$ , TCPP, và  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$

Tính chất quang của các hệ vật liệu trên cơ sở porphyrin cấu trúc nano đã được khảo sát thông qua phổ UV-Vis và phổ FES (Hình 3.19 và 3.20). Hình 3.19 minh họa quang phổ UV-Vis của các phân tử TCPP đơn và vật liệu lai sợi nano  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$ . Phổ UV-Vis của các hạt nano  $\text{TiO}_2$  cho thấy các đỉnh rộng xuất hiện trong khoảng 400 nm. Trên phổ UV-Vis của các đơn phân tử TCPP có thể quan sát được một cực đại hấp thụ Soret mạnh ở 416 nm do sự chuyển dịch mức năng lượng từ  $a^1u(\pi)$  sang  $e^*g(\pi)$  và bốn cực đại yếu trong

khoảng từ 500 - 700 nm được cho là đặc trưng của các dải Q trong quá trình chuyển dịch mức năng lượng từ  $a^2u(\pi)$  sang  $e^*g(\pi)$  [164, 170]. Sau khi tự lắp ráp trong điều kiện có chất hoạt động bề mặt và  $TiO_2$ , phổ UV-VIS hiển thị các đỉnh hấp thụ đặc trưng của cả  $TiO_2$  và porphyrin sợi nano. Trong khi đỉnh ở khoảng 400 nm được gán cho các hạt nano  $TiO_2$ , thì đỉnh hấp thụ mạnh ở 431 nm với vai ở khoảng 445 nm và bốn đỉnh yếu trong khoảng 500 - 700 nm được gán cho dải Soret và dải Q của sợi nano TCPP. So với dải Soret của các đơn phân tử TCPP thì có sự dịch chuyển một đoạn với giá trị 15 nm (từ 416 nm đến 431 nm) cho thấy rằng hầu hết các đơn phân tử TCPP tạo thành các tập hợp J trong quá trình lắp ráp siêu phân tử có mặt CTAB và  $TiO_2$  [161-163]. Sự dịch chuyển đỏ trong các dải Q cũng cho thấy các tổ hợp kiểu J của các đơn phân tử TCPP được xác định rõ kết hợp với các hạt cấu trúc nano  $TiO_2$ .



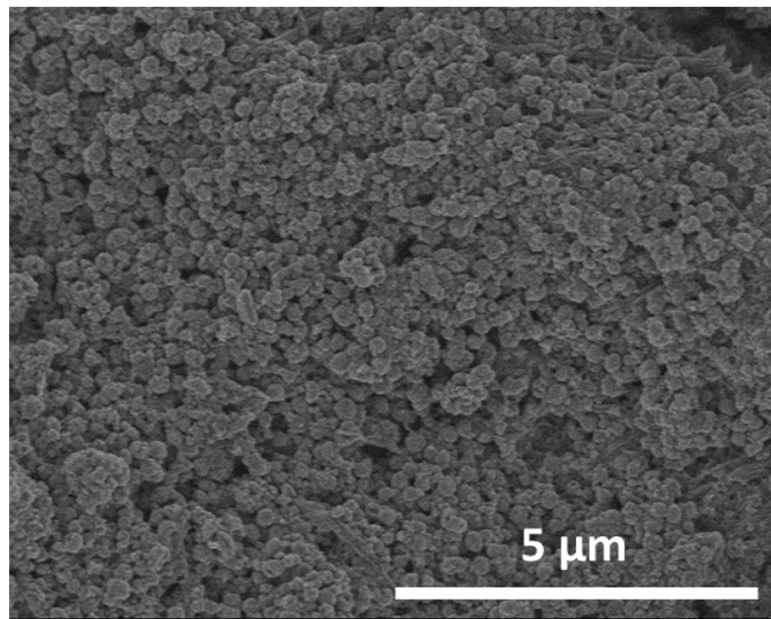
Hình 3.20. Phổ phát xạ huỳnh quang của TCPP và  $TiO_2$ /TCPP kích thích ở bước sóng 420 nm.

Tính chất huỳnh quang của các TCPP đơn phân tử và vật liệu lai  $TiO_2$ /TCPP đã được nghiên cứu thông qua quang phổ phát xạ huỳnh quang (Hình

3.20). Phổ huỳnh quang của các phân tử TCPP trong dung dịch DMF cho thấy hai cực đại phát xạ đặc trưng ở 655 và 714 nm. Tuy nhiên, trong phổ huỳnh quang của  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  quan sát thấy hai cực đại phát xạ ở 658 và 721 nm. Những dịch chuyển màu đỏ này 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 TCPP [171].

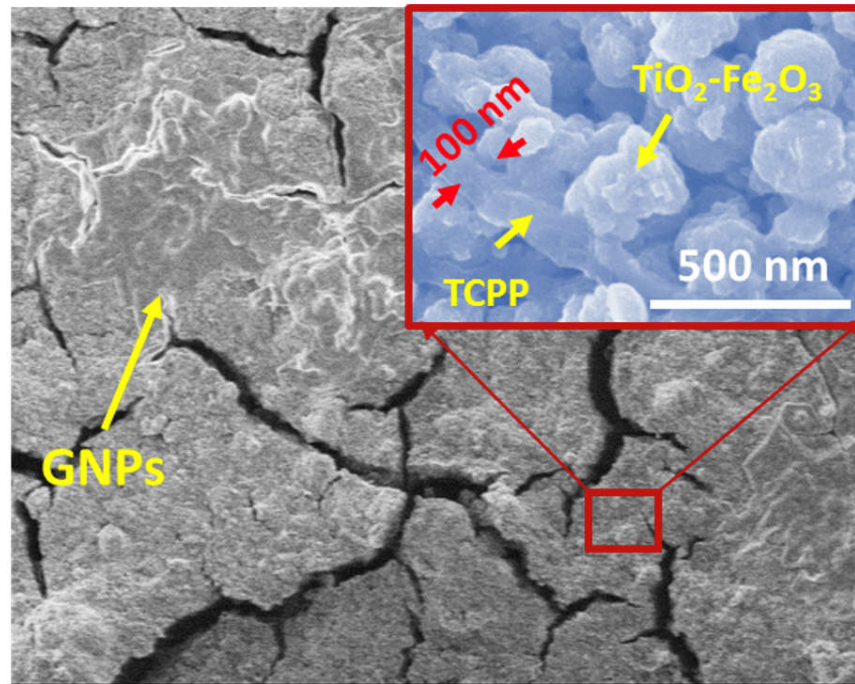
### 3.1.5. Vật liệu graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{TCPP}$ (TFG/TCPP)

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).



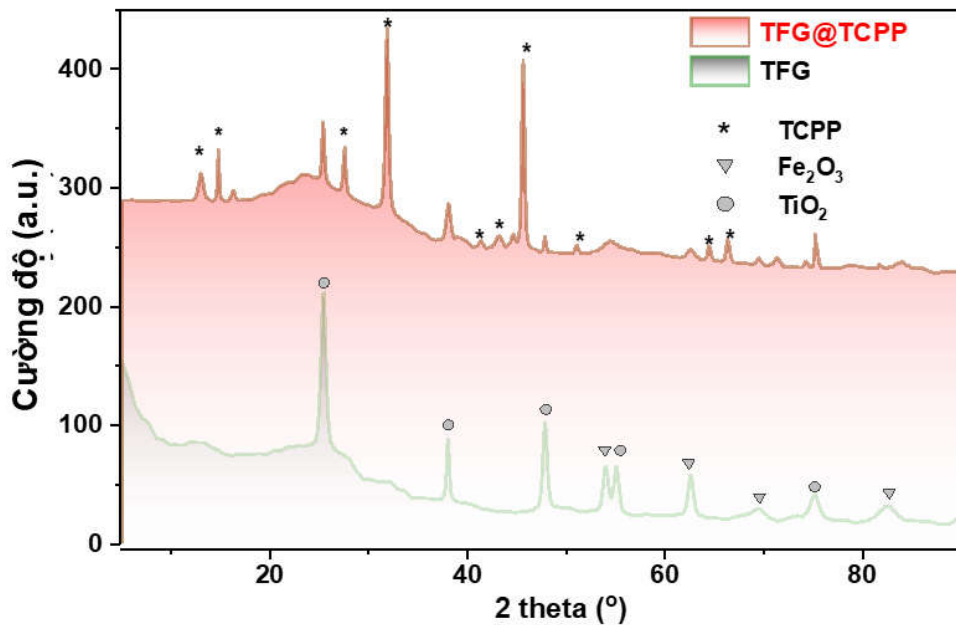
Hình 3.21. Ảnh SEM của  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Hình 3.22 cho thấy hình thái học của vật liệu lai nano graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{TCPP}$ . Các porphyrin đơn phân tử đã tự lắp ráp trật tự trong cấu trúc nano sợi dài vài  $\mu\text{m}$ , đường kính  $\sim 100$  nm. Các hạt nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  kích thước 100–150 nm được phân tán đều trên bề mặt và giữa các lớp graphene cấu trúc tấm. Các kết quả cho thấy sự tích hợp tốt của graphene,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  trong ma trận porphyrin cấu trúc nano. Điều này xác nhận rằng vật liệu lai nano composite graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{TCPP}$  được tổng hợp thành công [172].



Hình 3.22. Ảnh SEM (x 600 lần) và FE-SEM (x 100.000 lần) của nano composite graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ /TCP.

Cấu trúc tinh thể của graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  (TFG) và graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ /TCP được đánh giá thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 3.23).

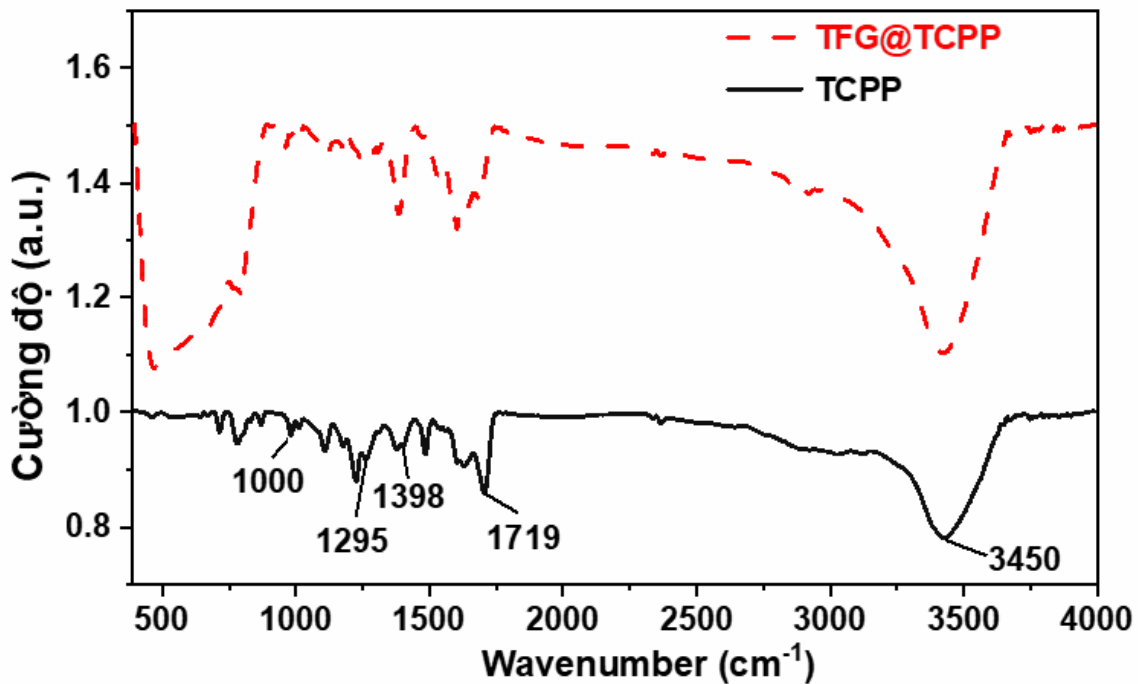


Hình 3.23. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  (TFG) và graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ /TCP (TFG/TCP)

Các đỉnh đặc trưng của graphene không được quan sát do hàm lượng 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 sát trong phổ XRD. Các đỉnh đặc trưng có dấu hoa thị trên phổ XRD của vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP (đường màu đỏ) được gán cho các sợi nano porphyrin, có thể xác nhận rằng porphyrin lắp ráp trong vật liệu lai có bản chất là tinh thể. Điều này được cho là do sự tập hợp của các liên kết π-π thơm giữa các vòng phenyl của các phân tử porphyrin [173].

Các nhóm chức của vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP được khảo sát thông qua phổ FT-IR (Hình 3.24). Trên giản đồ quan sát thấy hai dải dao động ở 1398 cm<sup>-1</sup> và 1719 cm<sup>-1</sup> trong quang phổ FTIR (vạch đen) của đơn phân tử porphyrin được quy cho dao động C=O và C-O trong nhóm cacboxyl. Dải rộng ở 3450 cm<sup>-1</sup> được gán cho nhóm O-H từ nước (ẩm) và trong các nhóm axit cacboxyl. Sự kéo dài các dao động xuất hiện ở 1589 cm<sup>-1</sup> và 1295 cm<sup>-1</sup> là các đỉnh hấp thụ của vòng benzen. Cần lưu ý rằng sự thay đổi về cường độ đỉnh và vị trí có thể được sử dụng để chứng minh sự liên kết giữa porphyrin và graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. Như có thể thấy trong phổ FTIR của vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP, cường độ các đỉnh ở 1398 cm<sup>-1</sup> và 1719 cm<sup>-1</sup> trở nên yếu hơn do sự tự lắp ráp của các đơn phân tử TCPP trên bề mặt vật liệu composite, chứng tỏ có sự tương tác giữa các nhóm chức bề mặt của graphene@TiO<sub>2</sub> với nhóm COOH trong các phân tử TCPP [174]. Bên cạnh đó, sự xuất hiện các cực đại hấp thụ rộng trong vùng dưới 1000 cm<sup>-1</sup> được coi là dao động Ti-O-C, kéo căng cầu nối Ti-O-Ti và dao động Fe-O gây ra do tương tác hóa học giữa graphene và TiO<sub>2</sub>, cho thấy sự tồn tại đồng thời của porphyrin, TiO<sub>2</sub> và Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong vật liệu tổng hợp [175].

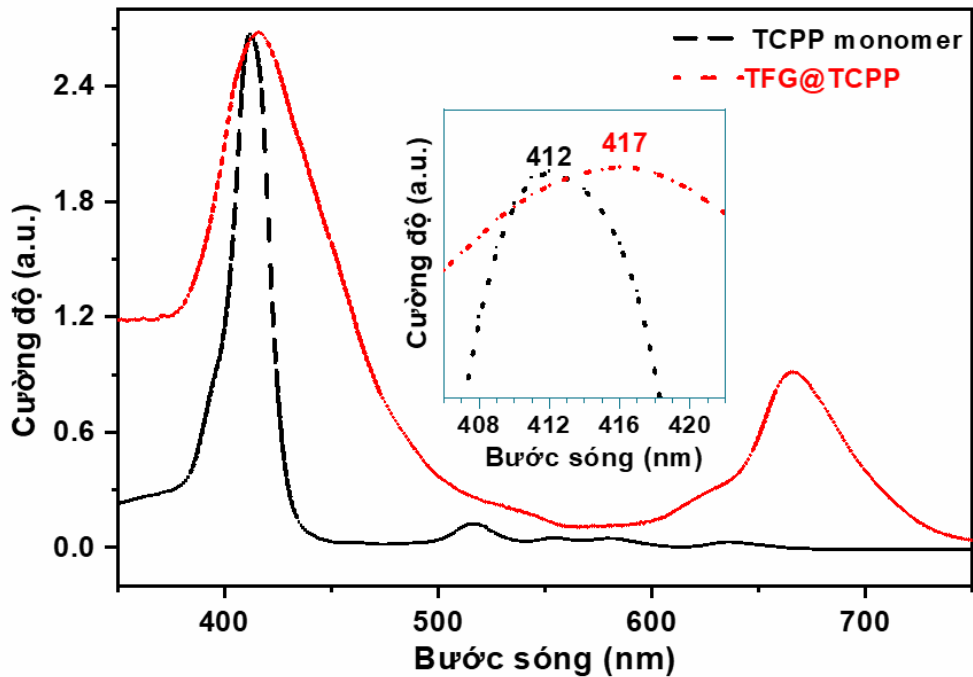




Hình 3.24. Phổ FTIR của đơn phân tử TCP và vật liệu lai TFG/TCP

Tính chất quang của các phân tử porphyrin TCP đơn và vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCP được thể hiện trong Hình 3.25 cho thấy có hai dải hấp thụ chính là dải Soret và dải Q. Quang phổ UV-Vis của các phân tử porphyrin cho thấy một đỉnh hấp thụ tại 412 nm và bốn đỉnh khác trong khoảng 500-700 nm, tương ứng với dải Soret và dải Q của dẫn xuất porphyrin. Các đỉnh hấp thụ này có thể được giải thích là do sự chuyển đổi từ các trạng thái  $a^1u(\pi)$  và  $a^2u(\pi)$  sang trạng thái  $e^*g(\pi)$  trong phân tử porphyrin [172]. Sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ ở khoảng 400 nm và 670 nm trong phổ UV-Vis của graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCP tương ứng cho các hạt nano TiO<sub>2</sub> và vật liệu graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [172]. Porphyrin tự lắp ráp trong cấu trúc vật liệu lai được chứng minh thông qua dải Soret ở 417 nm đã bị dịch chuyển 5 nm so với các đơn phân tử porphyrin. Sự thay đổi này cho thấy rằng tập hợp của các đơn phân tử TCP là tập hợp J và được hình thành khi có mặt tổ hợp graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> [176].



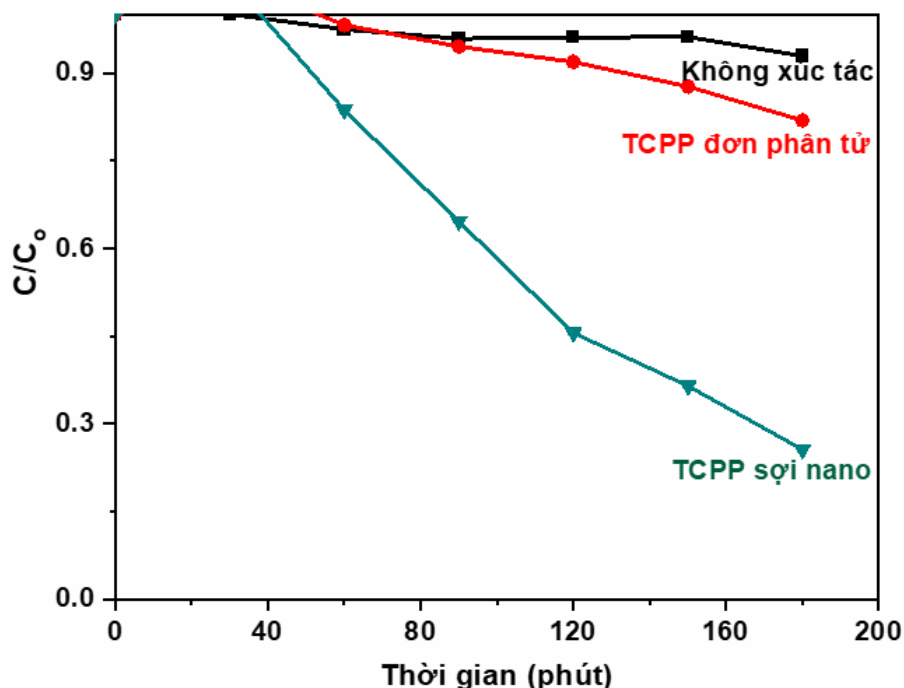


Hình 3.25. Phổ trắc quang UV-Vis của đơn phân tử TCPP và vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP

### 3.2. Đánh giá đặc tính quang xúc tác của các hệ vật liệu porphyrin cấu trúc nano

#### 3.2.1. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu nano TCPP

Sự phân hủy RhB dưới ánh sáng mô phỏng mặt trời từ đèn xenon (350W) được sử dụng để đánh giá hiệu quả xúc tác quang của các sợi nano TCPP tự lắp ráp và TCPP đơn phân tử (Hình 3.26). Để so sánh hiệu quả phân hủy quang học RhB của các vật liệu, thí nghiệm cũng được thực hiện mà không có chất xúc tác (đường cong màu đen). Kết quả cho thấy phân hủy RhB trong điều kiện không có chất xúc tác là không đáng kể, cho thấy sự tự phân hủy quang của RhB khó xảy ra trong những điều kiện này. Khi sử dụng TCPP đơn phân tử làm chất xúc tác quang (đường màu đỏ), nồng độ RhB chỉ giảm khoảng 15% sau 3 giờ. Tuy nhiên, hiệu suất xúc tác quang tăng đáng kể với các sợi nano TCPP tự lắp ráp, đạt khoảng 80% phân hủy RhB (đường màu xanh). Điều này cho thấy các sợi nano TCPP có hoạt tính xúc tác quang cao dưới ánh sáng khả kiến.



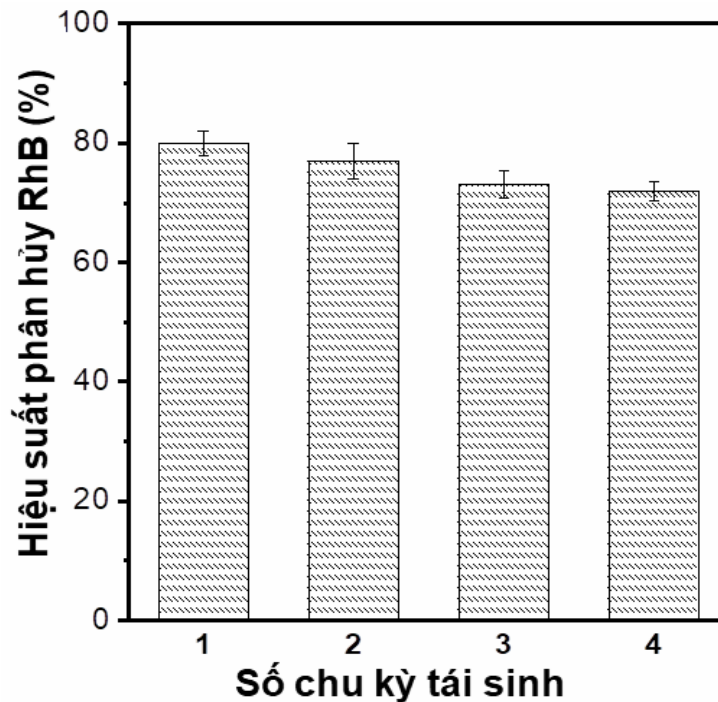
Hình 3.26. Hiệu quả xúc tác đối với RhB trong các điều kiện không sử dụng xúc tác và sử dụng các loại xúc tác khác nhau

Lý do cho hoạt tính quang xúc tác cao hơn của các dải nano TCPP so với TCPP vô định hình là do các tập hợp porphyrin, có cấu trúc phân tử có thể so sánh với các phân tử hoạt tính như chất diệt lục trong nhiều quá trình chuyển hoá năng lượng ở các thực vật như lá cây, bèo hay tảo, nơi các phân tử được sắp xếp có trật tự sao cho sự phân tách điện tích tốt hơn so với đơn phân tử diệt lục. Điều này đã được chứng minh rõ ràng rằng đối với tập hợp loại J của phân tử hữu cơ liên hợp  $\pi$ , sự phân chia điện tử trải dài trên các phân tử tổng hợp là kết quả của tương tác mạnh  $\pi$ - $\pi$  liên phân tử dẫn đến các tính chất bán dẫn cho porphyrin sau khi tự lắp ráp. Do đó, các tổ hợp porphyrin loại J có thể đóng vai trò là chất bán dẫn hữu cơ có thể thu ánh sáng mà chủ yếu là trong vùng khả kiến, để tạo ra các cặp lỗ trống điện tử dưới sự chiếu sáng. Việc sử dụng các nhóm porphyrin có khả năng tăng cường hiệu suất của quá trình phân tách điện tích có thể được thực hiện thông qua việc kết hợp quá trình truyền điện tích với hiện tượng exciton trong các cấu trúc dây nano loại J của porphyrin.

Bảng 3.1. Tốc độ quang phân hủy RhB của các vật liệu xúc tác khác nhau.

Vật liệu xúc tác	Tốc độ phân hủy quang xúc tác ( $10^{-3}$ phút $^{-1}$ )	Tài liệu tham khảo
Graphene@TCPP porphyrin	6.5	[177]
Graphene@TiO <sub>2</sub> @porphyrin	9.4	[178]
P-25 Degussa TiO <sub>2</sub>	1.2	[179]
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TCPP porphyrin	21	[180]

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 điều kiện chiếu ánh sáng vùng khả kiến được thể hiện trong Hình 3.27.



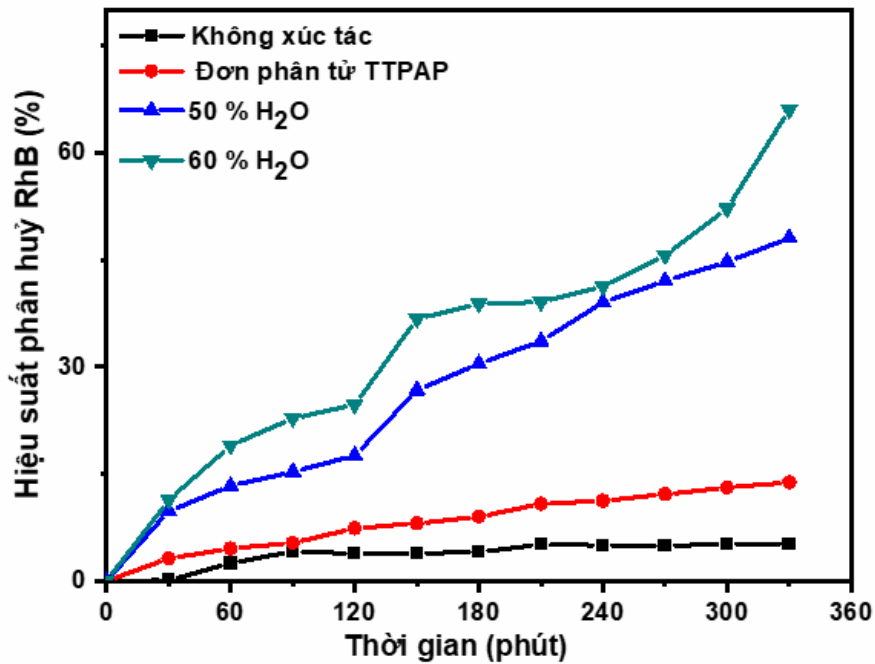
Hình 3.27. Khả năng tái sử dụng của sợi nano TCPP làm chất xúc tác quang để loại bỏ RhB sau 4 chu kỳ x 180 phút/chu kỳ

Vật liệu quang xúc tác TCPP tự lắp ráp được loại bỏ bằng cách ly tâm và rửa kỹ bằng nước cất trước khi sử dụng cho chu kỳ quang xúc tác tiếp theo. Quá trình này đã được lặp lại trong 4 chu kỳ, mỗi chu kỳ thí nghiệm là

180 phút. Rõ ràng là hiệu suất quang xúc tác của chất xúc tác quang TCPP tự lắp ráp giảm không đáng kể sau mỗi chu kỳ sử dụng lại. Đặc biệt, trong chu kỳ đầu tiên, hiệu suất phân hủy RhB xấp xỉ 80%; tuy nhiên, sau 4 chu kỳ, hiệu quả loại bỏ vẫn cao tới 76%, điều này cho thấy rằng hoạt động của chất xúc tác quang TCPP tương đối ổn định trong điều kiện thí nghiệm.

### 3.2.2. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu nano TTPAP

Cấu trúc lõi của TTPAP tương tự như chất diệp lục tự nhiên từ thực vật và tảo, là một phân tử có khả năng xúc tác quang cao trong nhiều hệ sinh học. Các vật liệu cấu trúc nano trên cơ sở porphyrin, khi tự lắp ráp, cũng thể hiện hiệu suất xúc tác quang tốt dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng.



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 quá trình tự lắp ráp các phân tử TTPAP với hàm lượng nước khác nhau

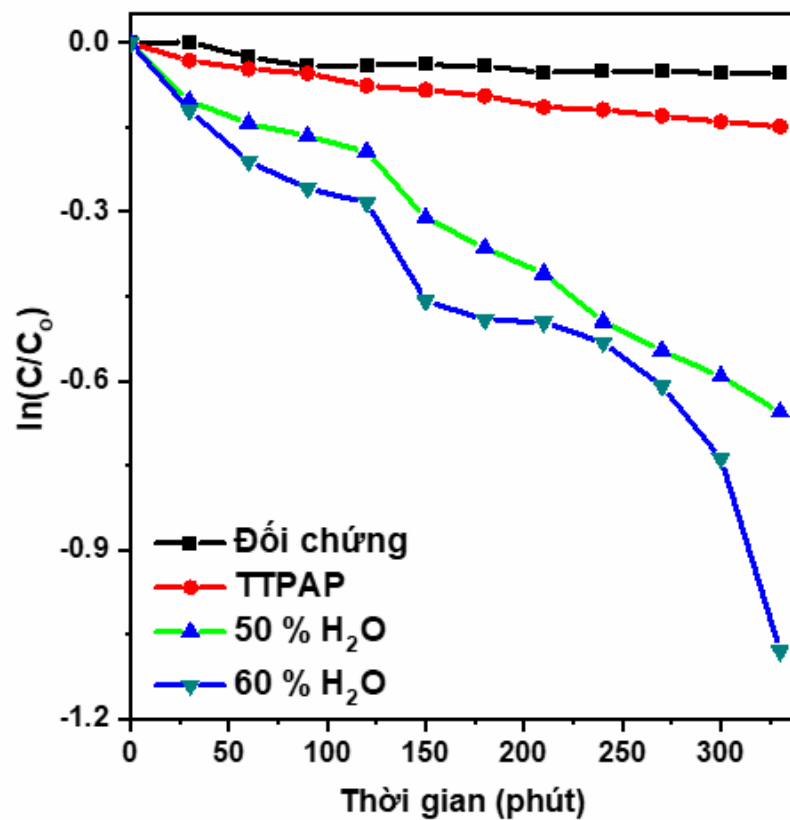
Do đó, TTPAP tự lắp ráp có thể có hoạt tính quang xúc tác mạnh trong vùng UV. Năng lượng vùng cấm của TTPAP tổng hợp với các tỷ lệ nước 50% và 60% được đo khoảng 2,818 eV và 2,75 eV, cho thấy rằng TTPAP tự lắp ráp có thể hoạt động quang xúc tác trong ánh sáng khả kiến. Trong nghiên cứu

này, hiệu suất quang xúc tác của các tập hợp TTPAP được so sánh với TTPAP đơn phân tử bằng cách kiểm tra sự phân hủy quang RhB dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng từ đèn xenon (350 W). Hình 3.28 cho thấy tỷ lệ phần trăm loại bỏ RhB theo thời gian khi sử dụng TTPAP đơn phân tử và tập hợp TTPAP làm chất xúc tác quang. Thí nghiệm đối chứng không có chất xúc tác (đường cong màu đen) cho thấy không có sự phân hủy quang học của RhB dưới ánh sáng mô phỏng.

Khi thêm dung dịch RhB vào đơn phân tử TTPAP, sự thay đổi chậm ở nồng độ RhB (tốc độ phân hủy chậm) đã được quan sát, với phần trăm loại bỏ RhB khoảng 20% sau 325 phút. Điều thú vị là tốc độ phân hủy của RhB tăng lên đáng kể khi các tổ hợp TTPAP làm chất xúc tác quang. Sự suy giảm RhB dưới bức xạ ánh sáng khả kiến đã được tăng cường lên khoảng 48% và 70% khi tập hợp TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O với hàm lượng nước tương ứng là 50% và 60% được sử dụng. Hoạt động quang xúc tác cao hơn của TTPAP tự lắp ráp thu được với hàm lượng nước là 60% so với 50% có thể được quy cho cấu trúc nano được xác định rõ ràng của các tập hợp TTPAP thu được với hàm lượng nước là 60%, như đã thảo luận liên quan đến hình ảnh SEM ở trên. Các kết quả cho thấy dạng tổ hợp của TTPAP có thể hoạt động giống như một chất bán dẫn, cho phép hoạt tính xúc tác quang của nó được thể hiện rõ ràng dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng.

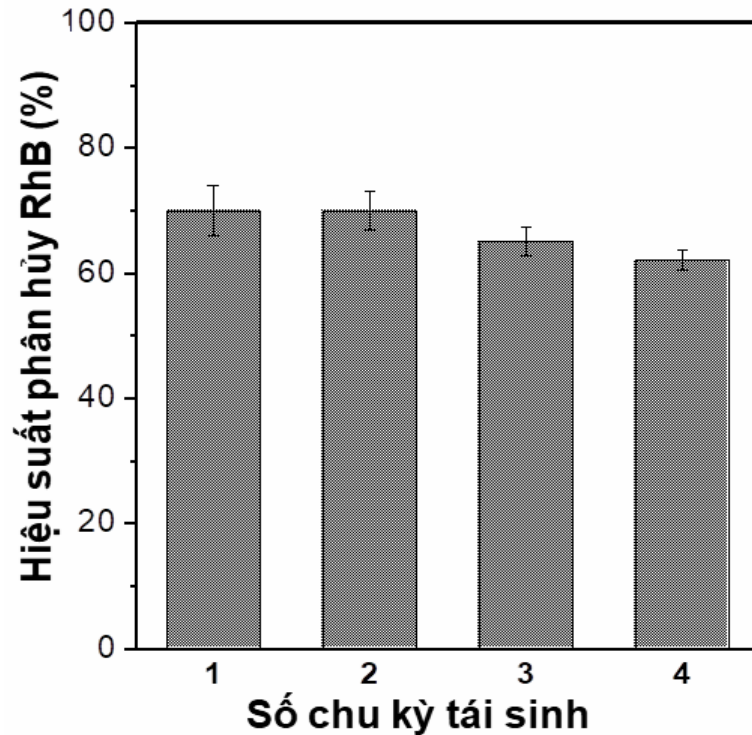
Động học của quá trình loại bỏ RhB bằng xúc tác quang TTPAP trong dung dịch nước được phân tích bằng cách vẽ đồ thị  $\ln(C/C_0)$  theo thời gian (với C và C<sub>0</sub> lần lượt là nồng độ RhB tại thời điểm t và ban đầu), như thể hiện trong Hình 3.29. Tỷ lệ phân hủy RhB dưới các điều kiện kiểm soát và với sự hiện diện của các đơn phân tử TTPAP là không đáng kể. Ngược lại, tỷ lệ phân hủy RhB tăng đáng kể khi sử dụng các tổ hợp TTPAP làm chất xúc tác quang. Hằng số tốc độ tương đối được xác định là  $1,87 \times 10^{-3}$  và  $3,4 \times 10^{-3}$  phút<sup>-1</sup> đối

với sự phân hủy RhB bởi chất xúc tác TTPAP thu được trong hỗn hợp THF/H<sub>2</sub>O với phần nước là 50 và 60%, tương ứng. Trong khi đó, các hằng số tốc độ tương đối cho sự suy giảm RhB với chất xúc tác quang TiO<sub>2</sub> (P25) là khoảng  $1,2 \times 10^{-3}$  phút<sup>-1</sup>; do đó, kết quả cho thấy rằng tỷ lệ phân hủy đối với RhB thuốc nhuộm là cao. Điều này có được là do porphyrin đã có cấu trúc nano sắp xếp hợp lý từ các phân tử TTPAP, có cấu trúc tương tự như các phân tử thu nhận ánh sáng sinh học của diệp lục. Cấu trúc này có độ ổn định cao và phân tách điện tích tốt hơn để xúc tác quang.



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

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

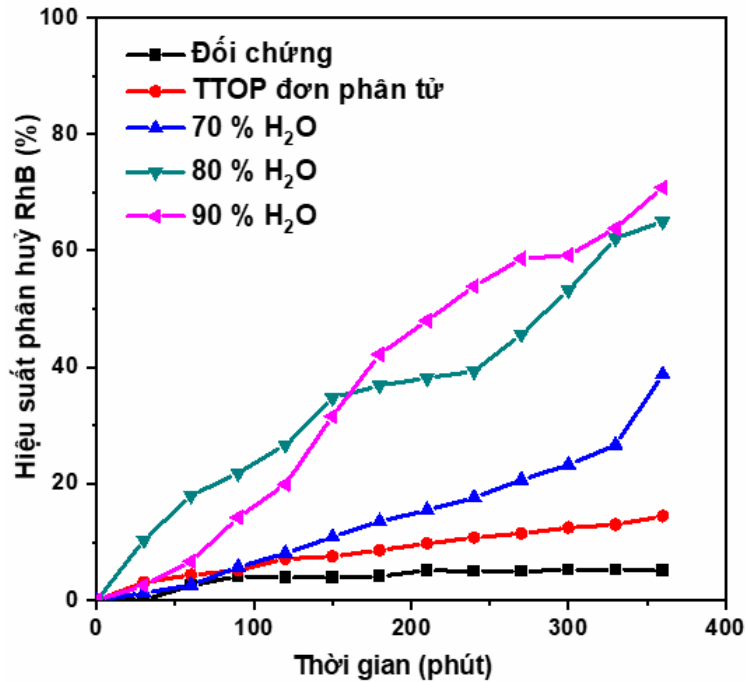


Hình 3.30. Khả năng tái sử dụng của các tập hợp TTPAP làm chất xúc tác quang để loại bỏ RhB sau 04 chu kỳ x 360 phút/chu kỳ.

Vật liệu quang xúc tác TTPAP tự lắp ráp được loại bỏ sau mỗi chu kỳ bằng cách ly tâm và rửa kỹ bằng nước cất trước khi tiếp tục sử dụng trong chu kỳ quang xúc tác kế tiếp. Quá trình này được lặp lại trong 4 chu kỳ, mỗi chu kỳ kéo dài 360 phút. Hiệu suất quang xúc tác của TTPAP tự lắp ráp giảm không đáng kể sau mỗi chu kỳ. Trong chu kỳ đầu tiên, hiệu suất phân hủy RhB đạt khoảng 70%; tuy nhiên, sau 4 chu kỳ, hiệu quả loại bỏ giảm còn 62%, cho thấy hoạt động của chất xúc tác quang TTPAP tự lắp ráp vẫn tương đối ổn định trong các điều kiện thí nghiệm.

### 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 đã được thực hiện với đơn phân tử TTOP và các nano TTOP tự lắp ráp dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng. Nồng độ RhB được xác định thông qua cường độ hấp thụ của phổ UV-VIS tại đỉnh 553 nm. Hiệu suất phân hủy quang của RhB được biểu diễn trong Hình 3.31.

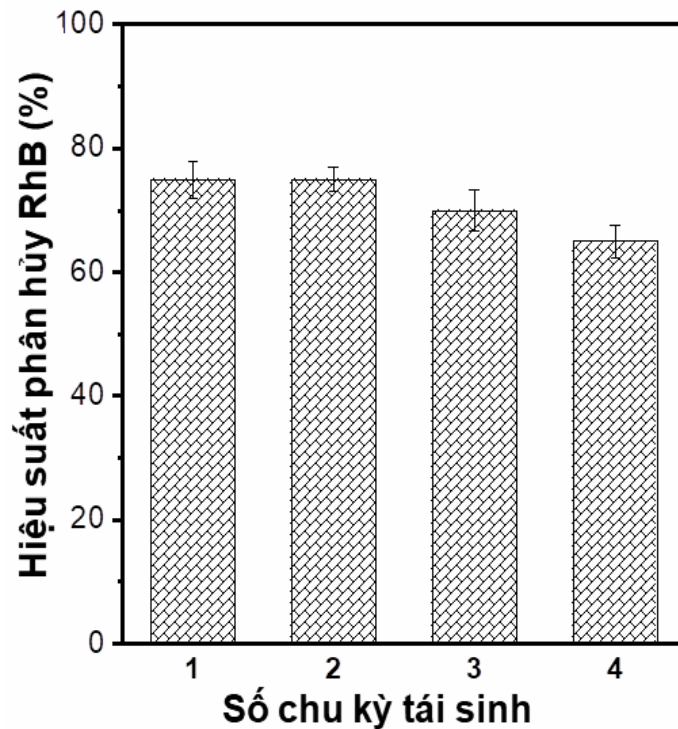


Hình 3.31. Hiệu quả phân hủy RhB trong điều kiện không sử dụng xúc tác và sử dụng các loại xúc tác TTOP tự lắp ráp khác nhau theo thời gian

Khi không có chất xúc tác, nồng độ RhB hầu như không thay đổi sau 360 phút chiếu sáng với ánh sáng khả kiến. Ngược lại, khoảng 14,5% RhB bị phân hủy khi có mặt đơn phân tử TTOP, chứng tỏ khả năng xúc tác quang yếu của các đơn phân tử này. Hiệu quả xúc tác tăng lên đáng kể khi có mặt nano TTOP. Cụ thể, nano TTOP tổng hợp bằng cách sử dụng dung môi với 70% nước cho hiệu suất phân hủy đạt 38,7%, tăng vọt lên 65,0% và 70,8% khi tỉ lệ nước tăng lên lần lượt là 80% và 90%. Các kết quả này chứng minh rằng cấu trúc siêu phân tử đã tác động tích cực đến việc nâng cao hiệu suất xúc tác của porphyrin TTOP. Hiệu suất xúc tác quang của cấu trúc nano TTOP được cải thiện có thể được giải thích bởi sự khác biệt về hình dạng và kích thước của các cấu trúc nano khi thay đổi hàm lượng nước trong dung môi. Dung môi với 70% nước giúp hình thành cả nan sợi và hạt nano hình cầu. Khi tăng hàm lượng nước lên 80%, các nano TTOP dạng tấm có độ tinh thể cao xuất hiện. Khi hàm lượng nước đạt 90%, cấu trúc nano có xu hướng tụ lại thành các cụm lớn. Trong số các cấu trúc nano được tạo ra từ TTOP, dung môi với 90%



nước đã tạo ra vật liệu nano có tính chất xốp và diện tích bề mặt lớn hơn do liên kết của nhiều vi hạt.

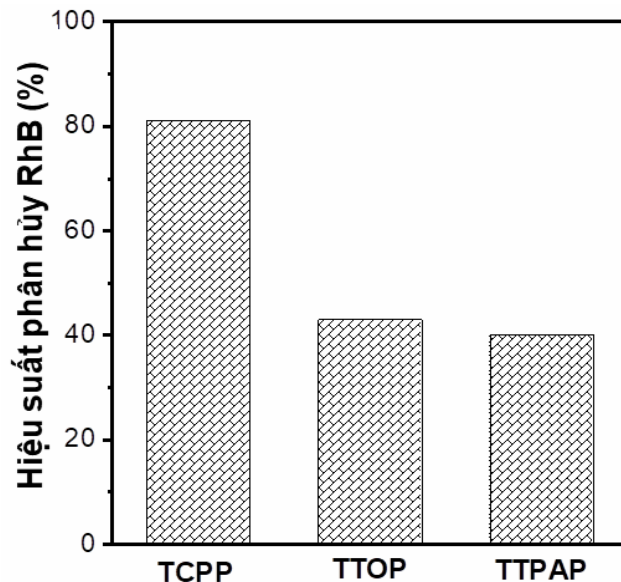


*Hình 3.32. Khả năng tái sử dụng của cấu trúc nano TTOP lắp ráp với hàm lượng nước 90% làm chất xúc tác quang để loại bỏ phẩm màu RhB sau 4 chu kỳ x 360 phút/chu kỳ*

Khả năng tái sử dụng của nano TTOP tự lắp ráp làm chất xúc tác quang để loại bỏ RhB đã được đánh giá dưới ánh sáng khả kiến, như thể hiện trong Hình 3.32. Sau mỗi chu kỳ, vật liệu quang xúc tác TTOP tự lắp ráp được tách ra bằng cách ly tâm và rửa kỹ bằng nước cất trước khi sử dụng cho chu kỳ tiếp theo. Quá trình này được lặp lại trong 4 chu kỳ, mỗi chu kỳ kéo dài 360 phút. Kết quả cho thấy hiệu suất quang xúc tác của TTOP tự lắp ráp giảm không đáng kể sau mỗi lần tái sử dụng. Đặc biệt, trong chu kỳ đầu tiên, hiệu suất phân hủy RhB đạt xấp xỉ 78%; sau 4 chu kỳ, hiệu suất vẫn còn khoảng 68%, chứng tỏ hoạt động của chất xúc tác quang TTOP tự lắp ráp tương đối ổn định trong điều kiện thí nghiệm.

### 3.2.4. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của các vật liệu nano TCPP, TTPAP và TTOP

Từ kết quả đánh giá hiệu quả xúc tác quang phân hủy RhB của các vật liệu nano TCPP, TTPAP và TTOP tự lắp ráp trong cùng điều kiện nồng độ RhB ban đầu và chiếu sáng, ta thấy rằng vật liệu nano TCPP có khả năng phân hủy tới 80% RhB sau 180 phút. Trong khi đó, chỉ có khoảng 45% RhB bị phân hủy với xúc tác TTOP và khoảng 41% với xúc tác TTPAP. Do đó, vật liệu nano TCPP chế tạo bằng quá trình tự lắp ráp đã được chọn để tiến hành tổ hợp với vật liệu TiO<sub>2</sub> và một số vật liệu khác nhằm đánh giá khả năng quang xúc tác phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước.

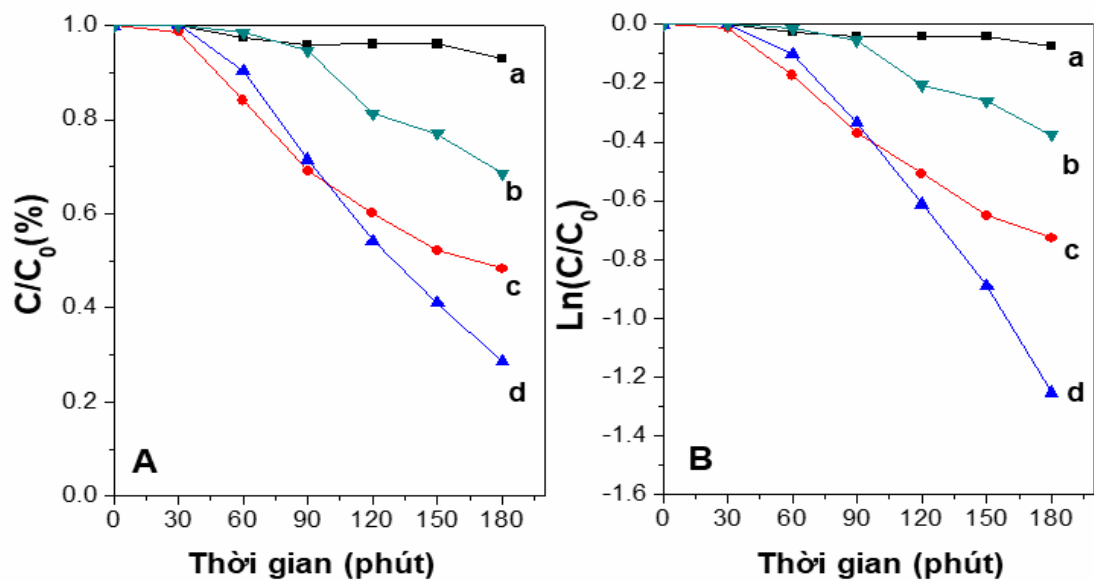


Hình 3.33. So sánh hiệu suất phân hủy RhB của TCPP, TTOP và TTPAP ở cùng điều kiện thí nghiệm

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

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng các hạt nano TiO<sub>2</sub> với năng lượng vùng cấm là 3,2 eV đã được sử dụng làm chất xúc tác quang dưới bức xạ UV cho nhiều mục đích khác nhau [181]. Trong khi đó, một số công bố khác và kết quả nghiên cứu này cho thấy các porphyrin tự lắp ráp có cấu trúc phân tử tương tự với các phân tử có hoạt tính quang học như chất diệt lục, thể hiện ở

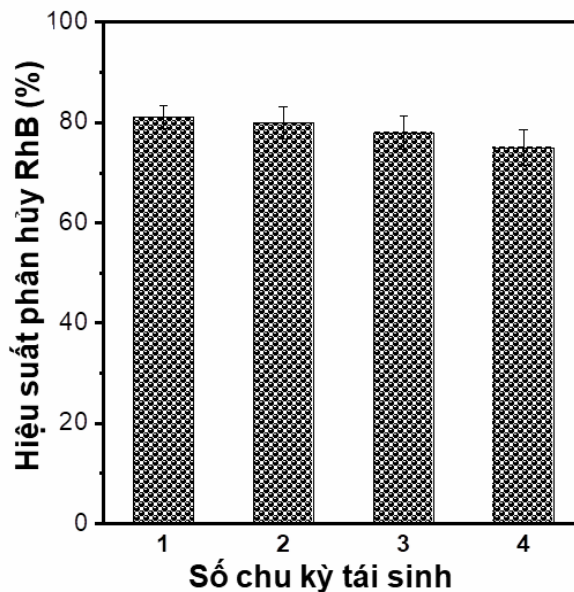
nhiều quá trình chuyển hóa năng lượng sinh học ở nhiều loài thực vật như lá cây, bèo, tảo... [182, 183]. Năng lượng vùng cấm của các sợi nano TCPP tự do và vật liệu lai  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  lần lượt được tính toán từ phổ UV-VIS là khoảng 2,88 eV và 2,55 eV, cho phép quá trình xúc tác quang phân hủy diễn ra dưới ánh sáng khả kiến. Sự có mặt của  $\text{TiO}_2$  giúp điều chỉnh năng lượng vùng cấm của các sợi nano porphyrin. Những giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu lai  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  cho thấy vật liệu này có thể hoạt động hiệu quả làm chất xúc tác quang dưới ánh sáng mặt trời, bao gồm cả vùng UV và khả kiến. Do đó, hiệu suất quang xúc tác của hỗn hợp  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  được so sánh với hạt nano  $\text{TiO}_2$  và sợi nano TCPP tự do trong việc phân hủy thuốc nhuộm RhB dưới ánh sáng mặt trời. Hiệu suất quang xúc tác được đánh giá bằng cách theo dõi sự giảm đỉnh hấp thụ của thuốc nhuộm ở bước sóng 553 nm theo thời gian.



Hình 3.34. Hiệu quả xúc tác quang phân hủy RhB của (a) không sử dụng chất xúc tác quang, (b)  $\text{TiO}_2$ , (c) sợi nano  $\text{TiO}_2$ , và (d)  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$

Hình 3.34A trình bày đồ thị thể hiện sự thay đổi của tỷ lệ  $C/C_0$  của RhB theo thời gian chiếu sáng, trong đó  $C_0$  và  $C$  lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ tại thời điểm  $t$  của RhB. Tương tự, Hình 3.34B biểu diễn sự thay đổi của  $\ln(A_t/A_0)$  theo thời gian, được sử dụng để nghiên cứu động học của phản

ứng quang xúc tác, với  $A_0$  và  $A_t$  là cường độ cực đại tại thời điểm ban đầu và thời điểm  $t$  khảo sát. Trong thí nghiệm không sử dụng chất xúc tác quang, sự phân hủy của RhB là không đáng kể, cho thấy rằng tự phân hủy của RhB rất khó xảy ra trong các điều kiện này. Ngược lại, khi sử dụng các hạt nano  $\text{TiO}_2$  và sợi nano TCPP làm chất xúc tác quang, nồng độ RhB giảm lần lượt là 23% và 50%. Mặc dù sự giảm nồng độ RhB với  $\text{TiO}_2$  có thể là do sự phân hủy quang của các phân tử RhB dưới bức xạ UV trong ánh sáng mặt trời, nhưng sự phân hủy RhB với sợi nano TCPP cho thấy hoạt tính xúc tác quang dưới ánh sáng khả kiến [126]. Tuy nhiên, hiệu suất xúc tác quang tăng đáng kể khi hỗn hợp sợi nano  $\text{TiO}_2$ /TCPP được sử dụng và sự suy giảm RhB đạt 78%, với hằng số tốc độ là ca.  $7.1 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$ . Các kết quả này cho thấy rằng vật liệu lai  $\text{TiO}_2$ /TCPP có khả năng chuyển hóa năng lượng ánh sáng mặt trời để xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm như RhB.



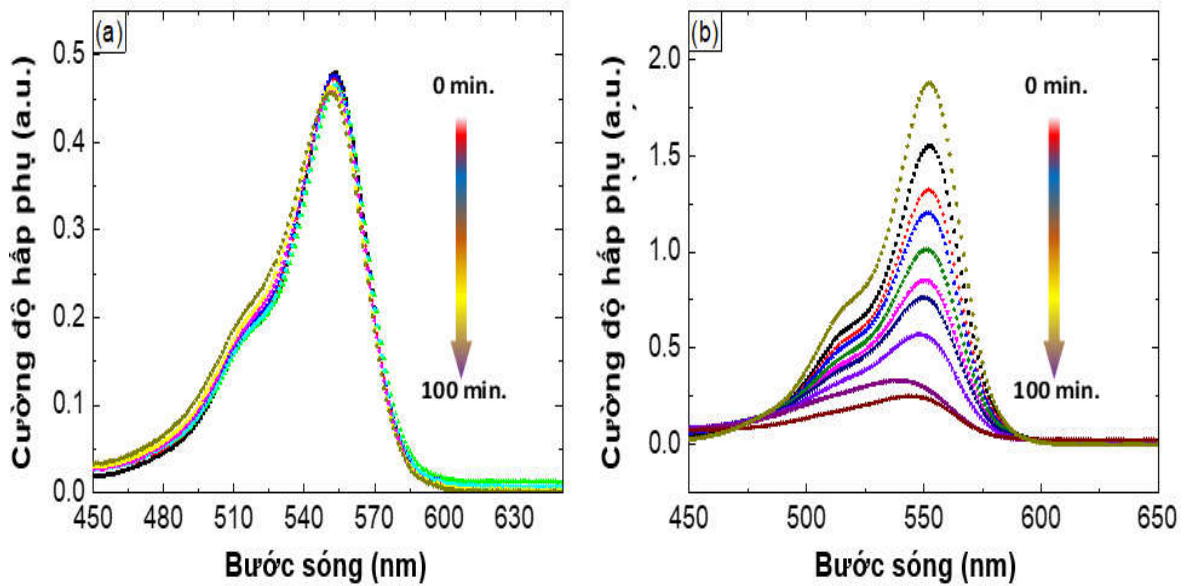
Hình 3.35. Khả năng tái sử dụng của chất xúc tác quang  $\text{TiO}_2$ /TCPP đối với quá trình phân hủy phẩm màu RhB sau 4 chu kỳ x 180 phút/chu kỳ

Độ ổn định và hiệu quả tái sử dụng của vật liệu lai  $\text{TiO}_2$ /TCPP trong loại bỏ RhB dưới điều kiện chiếu ánh sáng khả kiến đã được kiểm tra qua nhiều chu kỳ. Sau mỗi chu kỳ phân hủy RhB, vật liệu quang xúc tác  $\text{TiO}_2$ /TCPP

được tách khỏi dung dịch, rửa sạch bằng nước cất, và sấy khô ở 80°C trong 6 giờ trước khi tiếp tục sử dụng. Hình 3.35 cho thấy hiệu suất loại bỏ RhB đạt khoảng 81% trong chu kỳ đầu tiên, và sau đó giảm dần trong các chu kỳ tiếp theo. Đến chu kỳ thứ tư, hiệu suất còn khoảng 75%, cho thấy vật liệu lai TiO<sub>2</sub>/TCPP vẫn duy trì hoạt động quang xúc tác tương đối ổn định và có thể được tái sử dụng nhiều lần. Do đó, hỗn hợp TiO<sub>2</sub>/TCPP được đánh giá có khả năng sử dụng hiệu quả trong việc loại bỏ các hợp chất hữu cơ màu từ nước thải, nhờ vào hiệu suất quang xúc tác tốt và khả năng tái sử dụng cao.

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

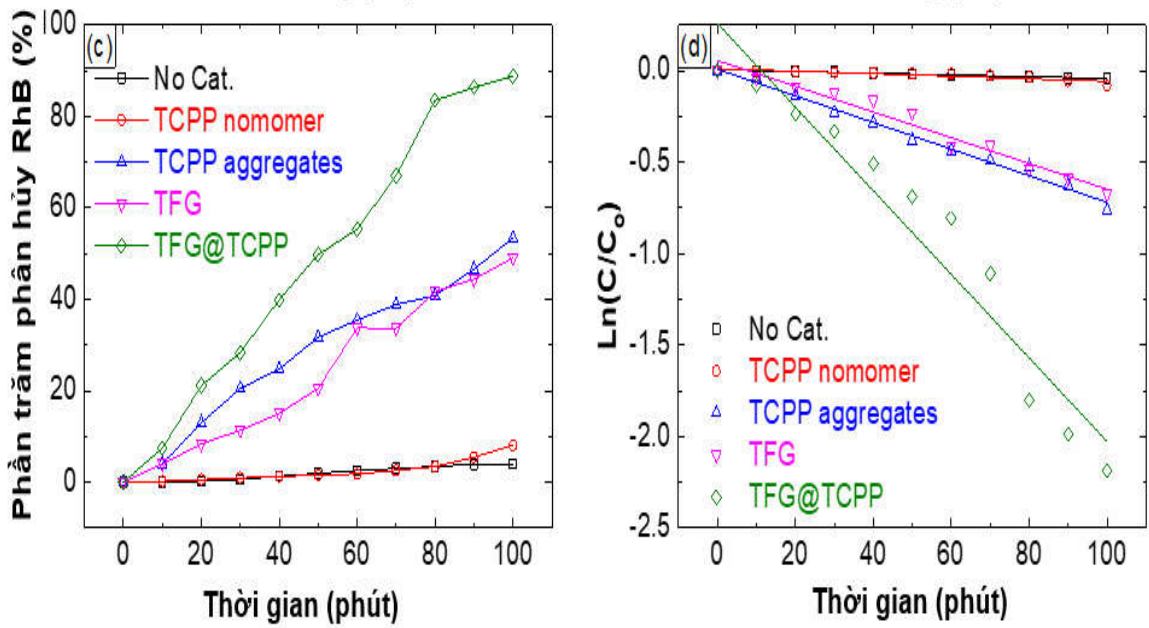
Các nghiên cứu trước đây cho thấy rằng vật liệu lai graphene@TiO<sub>2</sub>/TCPP có khả năng xúc tác quang trong cả vùng ánh sáng khả kiến (nhờ porphyrin tổng hợp) và ánh sáng UV (nhờ TiO<sub>2</sub>). Nghiên cứu hiện tại cũng chỉ ra rằng các tấm graphene nanoplate rất hiệu quả khi dùng làm nền để nâng cao hiệu suất quang xúc tác của chất bán dẫn [8,15]. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, với năng lượng vùng cấm hẹp từ 2,0 đến 2,2 eV, có khả năng tạo ra cặp electron và lỗ trống quang sinh dễ dàng dưới ánh sáng khả kiến. Tương tác giữa các cấu trúc tinh thể nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và TiO<sub>2</sub> có thể kích thích quá trình truyền electron, làm giảm sự tái kết hợp của cặp electron/lỗ trống, và tạo thêm các vị trí hoạt động để tăng cường hiệu quả xúc tác quang. Do đó, vật liệu lai nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/porphyrin được kết hợp trên bề mặt graphene nhằm nâng cao hiệu quả xúc tác quang. Hoạt động quang xúc tác của các thành phần như porphyrin đơn phân tử, hỗn hợp graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, tổ 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 trong Hình 3.36. Hiệu quả xúc tác quang được đánh giá thông qua phổ UV-Vis của dung dịch RhB, với nồng độ được xác định dựa trên cường độ hấp phụ tại bước sóng 553 nm (Hình 3.36a và 3.36b).



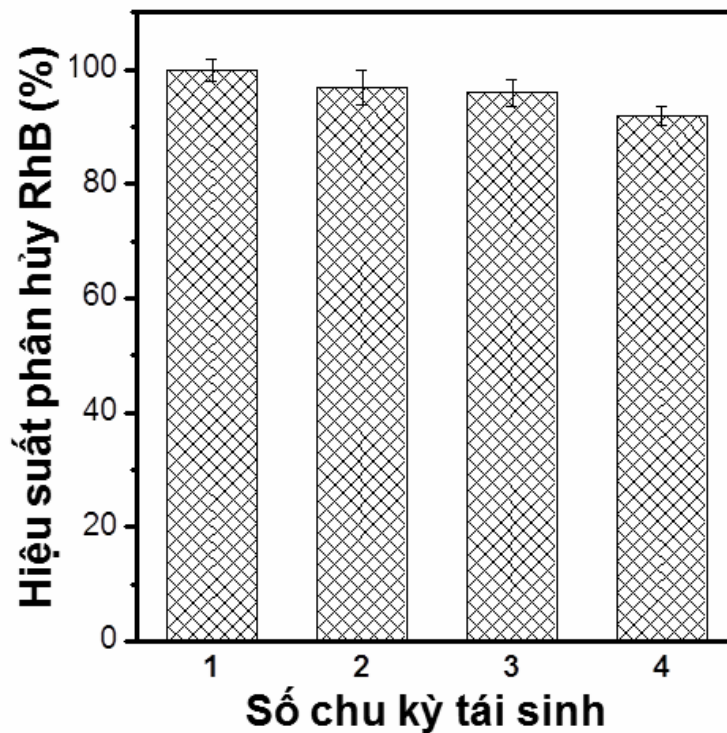
Hình 3.36. Phổ UV-Vis thể hiện quá trình quang phân hủy RhB của (a) TCPP đơn phân tử và (b) vật liệu lai graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ /TCPP theo thời gian

Hình 3.37a minh họa đồ thị phần trăm suy giảm nồng độ RhB theo thời gian, trong khi Hình 3.37b trình bày biểu đồ động học  $\ln(A_t/A_0)$  của phản ứng quang xúc tác so với thời gian, với  $A_0$  là cường độ cực đại của mẫu ban đầu và  $A_t$  là cường độ cực đại của mẫu tại thời điểm  $t$ . Kết quả cho thấy nồng độ RhB giảm không đáng kể khi không có mặt chất xúc tác, nhưng khi có sự hiện diện của các chất xúc tác quang, nồng độ RhB đã giảm đi đáng kể. Các hằng số tốc độ của quá trình phân hủy RhB bởi chất xúc tác quang  $\text{TiO}_2$  và nano porphyrin tương ứng là  $2,3$  và  $4,1 \times 10^{-3}$ /phút. Hiệu quả quang xúc tác tăng lên đáng kể khi có mặt vật liệu lai graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ /TCPP với hằng số tốc độ phân hủy RhB đạt  $1,12 \times 10^{-2}$ /phút. Điều này chỉ ra rằng hoạt động của chất xúc tác quang graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ /TCPP vượt trội hơn so với  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  đứng tự do, porphyrin kết tụ bởi vì nó được kết hợp hoạt tính xúc tác của cả hai  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  đứng tự do, porphyrin kết tụ cũng như cải thiện việc chuyển giao điện tích từ graphene.





Hình 3.37. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy theo thời gian (a) và đường động học của quá trình phân hủy (b) RhB



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.

Bảng 3.2. Hiệu quả tái sinh của các vật liệu xúc tác quang phân hủy RhB.

Chất xúc tác	Số chu kỳ tái sinh	Hiệu suất phân huỷ còn lại sau chu kỳ cuối	Tài liệu tham khảo
B-N-TiO <sub>2</sub> /perlite giãn nở	5	70%	[177]
composite TiO <sub>2</sub> /Ag-AgCl@polypyrrole	5	80%	[184]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5	85%	[178]
nanocomposite graphene oxit/BiOCl	4	80%	[179]
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TCPP	5	83%	[185]

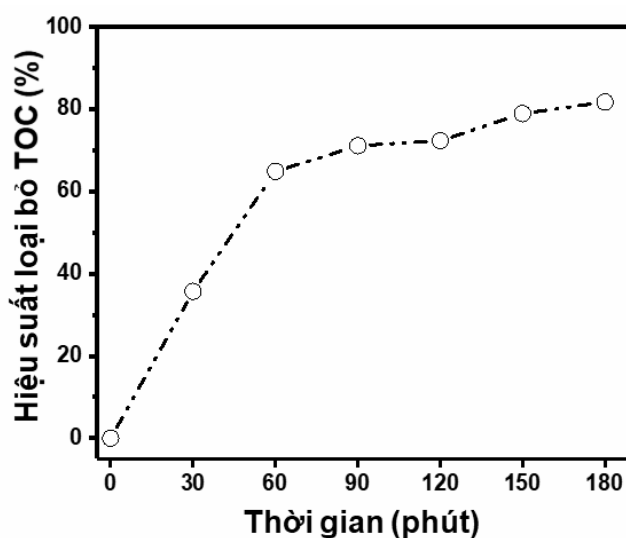
Độ ổn định và hiệu quả tái sử dụng của vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP trong quá trình phân hủy RhB đã được đánh giá tương tự như các vật liệu nghiên cứu trước đó. Sau chu kỳ quang phân hủy RhB đầu tiên, vật liệu quang xúc tác được tách khỏi dung dịch, rửa sạch và làm khô ở 80°C trong 6 giờ trước khi tái sử dụng. Hình 3.38 cho thấy sự giảm hiệu suất loại bỏ RhB không đáng kể (<8%) sau 4 chu kỳ, cho thấy hoạt động quang xúc tác của vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP khá ổn định và có thể tái sử dụng nhiều lần. Kết quả này chứng minh rằng vật liệu lai graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP là chất xúc tác quang đầy triển vọng để loại bỏ các hợp chất hữu cơ màu trong nước thải công nghiệp nhờ khả năng hấp phụ tốt, tái sử dụng và hiệu quả xúc tác cao.

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

Để nghiên cứu bản chất quá trình xúc tác quang phân hủy của các hệ vật liệu trên cơ sở porphyrin cấu trúc nano, khả năng khoáng hóa và chứng minh sự tồn tại của các gốc tự do cơ bản tồn tại ở các giai đoạn đã được nghiên cứu đánh giá khi ứng dụng các hệ vật liệu quang xúc tác đã chế tạo

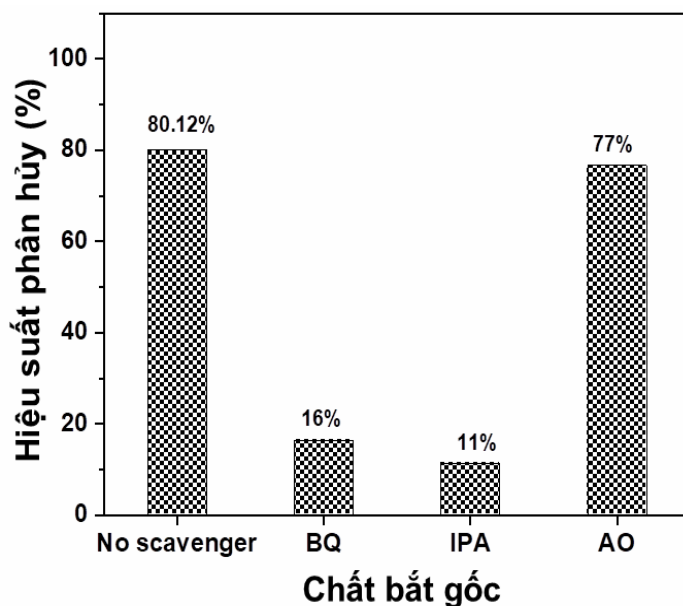


phân hủy thuốc nhuộm RhB. Các sợi nano TCPP được chọn làm vật liệu quang xúc tác đại diện để đánh giá và đề xuất cơ chế trong nghiên cứu. Hiệu quả khoáng hóa các vòng thơm được khảo sát thông qua đại lượng TOC (tổng hàm lượng carbon). Kết quả cho thấy khi sử dụng sợi nano TCPP đơn xúc tác quang cho phản ứng loại bỏ hợp chất hữu cơ thì chỉ số TOC giảm dần theo thời gian diễn ra phản ứng và hiệu suất đạt 82% sau 180 phút (Hình 3.39). Sau quá trình N-deethyl hóa, các hợp chất chứa vòng benzen tiếp tục bị phân hủy thành các hợp chất nhỏ hơn và cuối cùng khoáng hóa thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ . [178]. Chỉ số TOC đã được nhiều tác giả ứng dụng để kiểm tra khả năng khoáng hóa của các hợp chất hữu cơ khối lượng phân tử thấp như nhóm tác giả Zhong He đã chứng minh hiệu suất loại bỏ RhB nồng độ 10 mg/L thông qua chỉ số TOC tính được là 78% sau 60 phút khi sử dụng vật liệu  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  làm chất xúc tác [179]. Nhóm tác giả Liping Liang đánh giá khả năng loại bỏ RhB nồng độ 0,1 mM khi dùng hệ vật liệu/tác nhân là Fenton Feo/ $\text{H}_2\text{O}_2$  nhờ vào chỉ số TOC cho thấy hiệu suất loại bỏ đạt 63% sau 120 phút [178]. Một nghiên cứu khác cũng sử dụng chỉ số TOC để đánh giá quá trình xử lý cho thấy hiệu suất loại bỏ RhB với nồng độ 30 mg/L đạt 92% với vật liệu tổ hợp Sn/ $\text{TiO}_2$  [180].



Hình 3.39. Hiệu suất phân hủy RhB thông qua TOC với hệ vật liệu TCPP xúc tác quang phân hủy

Vai trò của các gốc tự do được kiểm chứng thông qua các hoạt chất Quinone (BQ), isopropanol (IPA), và ammonium oxalate (AO) để dập các gốc tự do tương ứng là  $O_2^{\cdot-}$ ,  $\cdot OH$ , và cặp  $h^+/e^-$ . 0,5 mL dung dịch BQ 10 mM, IPA, và AO 10 mM lần lượt được thêm vào các 20 mL dung dịch RhB 10 ppm có chứa 0,002 g chất xúc tác được đặt trong tủ quang hóa, cố định thời gian chiếu sáng ở từng phản ứng là 180 phút. Kết thúc phản ứng, nồng độ RhB được định lượng sau khi đã loại bỏ chất xúc tác khỏi dung dịch. Kết quả cho thấy các tác nhân bắt gốc  $\cdot OH$  (IPA) và gốc  $O_2^{\cdot-}$  (BQ) có mặt trong phản ứng đã làm giảm hiệu suất phân hủy RhB một cách đáng kể, cụ thể là từ 80,12 % xuống lần lượt là 16 và 11 % (Hình 3.40). Trong khi đó, khi có sự hiện diện của tác nhân bắt lỗ trống cặp  $h^+/e^-$  (AO), hiệu suất phân hủy RhB chỉ giảm nhẹ từ 80,12% xuống 77%. Điều này cho thấy rằng các gốc tự do  $O_2^{\cdot-}$  và  $\cdot OH$  là những tác nhân chính và đóng vai trò quyết định đến hiệu quả xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu porphyrin cấu trúc nano.



Hình 3.40. Hiệu suất quang phân hủy RhB của vật liệu sợi nano porphyrin với các tác nhân bắt gốc tự do khác nhau

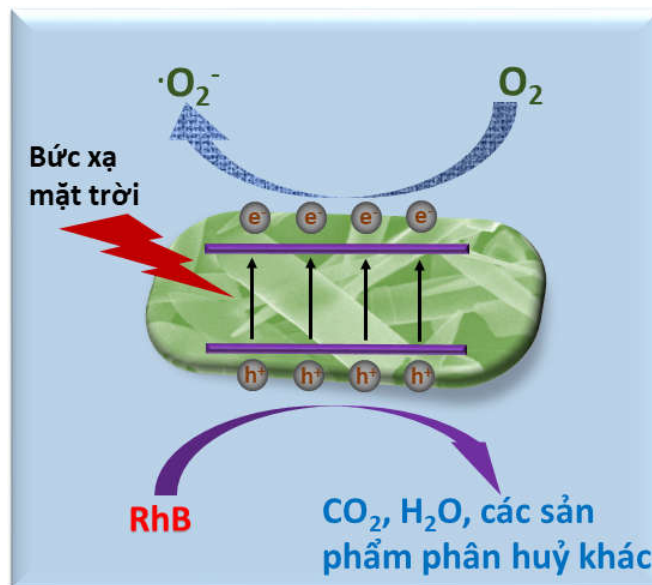
Theo các kết quả thu được cùng với các kết quả nghiên cứu đã được báo cáo, vật liệu xúc tác quang trên cơ sở porphyrin cấu trúc nano có thể phân

hủy RhB trải qua 4 giai đoạn chính bao gồm (1) N-deethyl hóa, (2) phân cắt cấu trúc màu, (3) mở vòng và (4) khoáng hóa. Đáng chú ý, giai đoạn N-deethyl hóa và giai đoạn phân cắt cấu trúc màu thường xảy ra cùng lúc [186].

### **3.5.1. Đề xuất cơ chế phản ứng xúc tác quang phân hủy RhB của các vật liệu nano đơn TCPP, TTPAP, TTOP**

Các dẫn xuất porphyrin, với cấu trúc và tính chất quang học tương tự như chất diệp lục tự nhiên, đã được nghiên cứu và chứng minh là chất nhạy sáng có khả năng tăng cường hiệu quả hấp thụ năng lượng ánh sáng. Các cấu trúc nano tạo thành từ các phân tử porphyrin đơn có thể được sử dụng làm chất xúc tác quang hiệu quả. Đặc tính bán dẫn của các porphyrin cấu trúc nano được dự đoán là nhờ vào sự tương tác  $\pi$ - $\pi$  mạnh mẽ giữa các phân tử porphyrin, thông qua sự hình thành của các tập hợp dạng J giữa các mặt của các phân tử đơn để tạo nên cấu trúc nano. Với bản chất bán dẫn của mình, các tập hợp porphyrin có khả năng hấp thụ năng lượng ánh sáng để sinh ra các điện tử và lỗ trống, từ đó tạo ra các gốc tự do cho quá trình phân hủy thuốc nhuộm. Quá trình dịch chuyển điện tích cùng với sự kết hợp với trạng thái kích thích của các tập hợp J có thể hỗ trợ mạnh mẽ cho sự phân tách điện tích của cặp lỗ trống  $e^-/h^+$ , từ đó tăng cường được hiệu quả quang xúc tác của porphyrin bán dẫn. Các electron và lỗ trống được kích thích quang với độ ổn định cao có khả năng phản ứng với nước và oxy để tạo ra các dạng hoạt động như  $\text{OH}^\cdot$  hoặc  $\cdot\text{O}_2^-$ , có thể oxy hóa chất ô nhiễm nguy hiểm thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ . Trong các công trình trước đây, 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). Khi chất bán dẫn porphyrin cấu trúc nano được kích hoạt bằng cách chiếu sáng, năng lượng photon được hấp thụ trên bề mặt của vật liệu tập hợp và tạo ra các cặp electron và lỗ trống ( $e^-/h^+$ ) bằng bước nhảy hiện tượng electron từ vùng dẫn

sang vùng hoá trị. Trong điều kiện bình thường, các ( $e^-/h^+$ ) được tạo ra này kết hợp với nhau một cách thuận lợi để giải phóng năng lượng, hầu hết ở dạng phát quang. Tuy vậy, do sự dễ dàng chuyển điện tích trong xếp chồng kiểu J của porphyrin tập hợp lại, các electron và lỗ trống được tách biệt rõ ràng. Các electron được tạo ra phản ứng với oxy trong nước để tạo thành  $\cdot O_2^-$  trên bề mặt của các vật liệu. Các phân tử hoạt động này sau đó có thể oxy hóa thuốc nhuộm RhB thành các thành phần vô hại, chẳng hạn như  $H_2O$  và  $CO_2$ . Các lỗ trống được kích thích quang tham gia trong quá trình oxy hóa trực tiếp thuốc nhuộm RhB và phản ứng với  $H_2O$  để tạo thành dạng (âm) ion  $OH^-$ , có thể tiếp tục oxy hóa thuốc nhuộm RhB để tạo thành các thành phần vô hại.

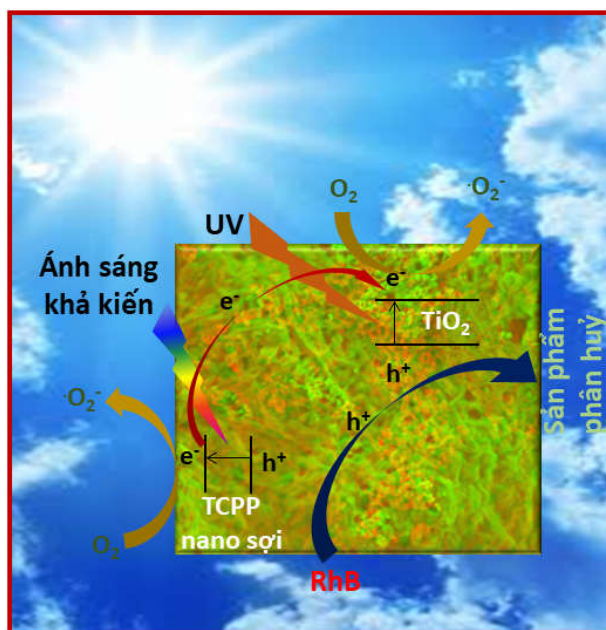


Hình 3.41. Cơ chế dự đoán quá trình quang xúc tác phân huỷ RhB của các vật liệu TCPP, TTPAP, TTOP cấu trúc nano tự lắp ráp dưới điều kiện chiếu ánh sáng mặt trời mô phỏng

### 3.5.2. Đề xuất cơ chế xúc tác quang phân huỷ RhB của hệ vật liệu $TiO_2$ /TCPP

Dưới tác động của tia UV, hiệu ứng quang xúc tác của hỗn hợp TCPP và  $TiO_2$  có thể chuyển đổi vật liệu lai sợi nano  $TiO_2$ /TCPP thành một chất xúc tác quang hiệu suất cao dưới ánh sáng mặt trời. Dựa trên các kết quả và phân

tích trước đó, một cơ chế hợp lý để cải thiện hoạt động quang xúc tác của vật liệu lai sợi nano  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  đã được đề xuất, như thể hiện trong Hình 3.42.



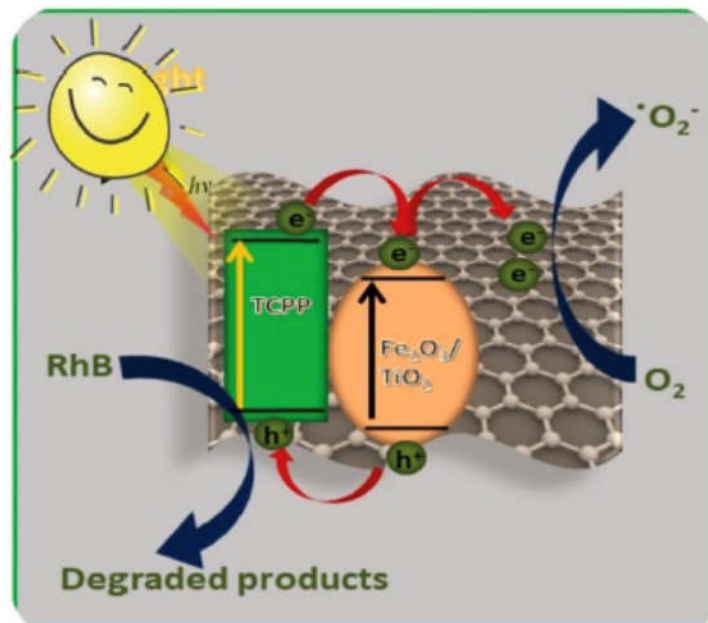
Hình 3.42. Cơ chế dự đoán quá trình quang xúc tác phân hủy RhB của vật liệu lai nano  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  kích hoạt dưới ánh sáng mặt trời.

Khi sợi nano  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  tiếp xúc với ánh sáng mặt trời, các sợi nano TCPP hấp thụ năng lượng từ ánh sáng khả kiến, dẫn đến sự hình thành các cặp electron ( $e^-$ ) và lỗ trống ( $h^+$ ) [182]. Trong quá trình xúc tác quang phân hủy, một phần các electron tạo ra trong sợi TCPP sẽ chuyển sang vùng dẫn của vật liệu  $\text{TiO}_2$ , trong khi các electron còn lại phản ứng với  $\text{O}_2$  để tạo thành  $\text{O}_2^-$ . Đồng thời,  $\text{TiO}_2$  cũng hấp thụ ánh sáng UV và sinh ra các cặp  $e^-/h^+$  [183]. Những electron này tương tác với các electron từ sợi TCPP, làm giảm lượng oxy trong nước ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Các phân tử RhB bị oxy hóa và phân hủy trên bề mặt cả sợi  $\text{TiO}_2$  và TCPP nhờ sự hình thành các lỗ trống dưới tác động của ánh sáng mặt trời trong vật liệu tổ hợp nano  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$ .

### 3.5.3. Cơ chế xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu $\text{TFG@TCPP}$

Từ kết quả thu được và các công trình công bố, cơ chế quang xúc tác quang của vật liệu lai  $\text{graphene@Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{@porphyrin}$  đã được đưa đoán

trên Hình 3.43. Khi chất xúc tác quang tiếp xúc với ánh sáng khả kiến, các electron trong sợi nano porphyrin hấp thụ photon và chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn, đồng thời tạo ra các lỗ trống trong vùng hóa trị. Điều này dẫn đến sự hình thành các cặp electron và lỗ trống. Lúc này năng lượng từ nguồn sáng UV đồng thời cũng được các hạt nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  hấp thụ và tạo ra các cặp lỗ trống quang sinh. Cần lưu ý rằng tại bước sóng khoảng 553 nm, Rhodamine B cũng thể hiện hiện tượng tự cảm quang. Graphene đóng vai trò như một nền dẫn cho electron, nghĩa là electron được tạo ra từ vật liệu bán dẫn được dẫn ra đến bề mặt graphene, điều này dẫn đến việc phân tách tốt giữa electron và lỗ trống [187]. Phân tử RhB bị oxy hóa bởi các lỗ trống tạo ra từ cả porphyrin cấu trúc nano và hạt nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Quá trình tạo ra electron từ cả tập hợp porphyrin và cấu trúc nano hạt  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  dưới tác động của ánh sáng có thể nhìn thấy đồng thời tham gia vào quá trình khử oxy.



Hình 3.43. Cơ chế của chất xúc tác quang graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ @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-tetrayl) tetrakis benzoic axit (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 đa dạng hình thái, bao gồm 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 chỉ ra rằng sợi nano TCPP thể hiện hiệu suất xúc tác quang lớn hơn so với cấu trúc nano của TTPAP và TTOP.

2. Đã chế tạo thành công vật liệu lai sợi nano TiO<sub>2</sub>/TCPP bằng quá trình tự lắp ráp. Vật liệu chế tạo được cho thấy TiO<sub>2</sub> vẫn giữ lại cấu trúc nano dạng hạt và phân bố đồng đều trọng mạng lưới của 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. Vật liệu lai sợi nano graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>/TCPP đã được tổng hợp thành công bằng quá trình tự lắp ráp TCPP trên nền graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. Các porphyrin đơn phân tử đã tự lắp ráp trật tự trong cấu trúc nano dạng sợi có chiều dài vài  $\mu$ m, đường kính ~ 100 nm. Trong khi đó, các hạt nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> kích thước 100÷150 nm được phân tán đều trên bề mặt và giữa các lớp graphene cấu trúc tấm. Hình thái học của vật liệu cho thấy sự tích hợp tốt của graphene, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> trong ma trận porphyrin cấu trúc nano. Vật liệu chế tạo được có khả năng xúc tác quang cao đối với RhB với tốc độ phân hủy 1,12. 10<sup>-2</sup>/phút, hiệu suất loại bỏ đạt trên 90% sau 100 phút ở nồng độ 5 ppm.

4. Cơ chế xúc tác quang phân hủy Rhoramine B của các vật liệu porphyrin đơn phân, nano TiO<sub>2</sub>/TCPP sợi và nanocomposite graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

TiO<sub>2</sub>/TCPP trong vùng bước sóng ánh sáng mặt trời đã được đề xuất. Porphyrin và TiO<sub>2</sub> trong vật liệu đều có tạo ra các cặp lỗ trống e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> thông qua việc hấp thu năng lượng ánh sáng từ vùng tử ngoại đến khả kiến để thúc đẩy quá trình phân huỷ hợp chất mang màu. Trong khi đó, graphene đóng vai trò như một nền dẫn cho electron làm tăng khả năng phân tách electron và lỗ trống quang sinh và giảm khả năng tái kết hợp các cặp electron/lỗ trống. Chính vì thế, hiệu quả xúc tác quang của các vật liệu tổ hợp không những cao hơn mà còn có độ ổn định cao và bền hơn khi tái sinh vật liệu.



## ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Phương pháp tự lắp ráp (self-assembly) đã được áp dụng để cấu trúc hóa vật liệu nano porphyrin từ các monomer dẫn xuất của chính nó bao gồm 4,4,4,4-((porphin- 5,10,15,20-tetrayl)tetrakis benzoic axit (TCPP), Tetrakis-triphenylamineporphyrin (TTPAP) và 5,10,15,20-tetra (3,4,5-trimethoxyphenyl porphyrin (TTOP). Vật liệu đơn cấu trúc nano của porphyrin có hoạt tính xúc tác quang phân hủy hợp chất hữu cơ mang Rhodamine B trong môi trường nước với hiệu suất cao.

2. Vật liệu lai nano  $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  đã được tổng hợp tương tự bằng quá trình tự lắp ráp (self-assembly) 4,4,4,4-((porphin- 5,10,15,20-tetrayl)tetrakis benzoic axit (TCPP) trên nền  $\text{TiO}_2$  dạng anatase tăng cường hoạt tính xúc tác quang ở vùng bước sóng ánh sáng mặt trời cho quá trình phân hủy Rhodamine B. Quá trình xúc tác quang phân hủy diễn ra theo cơ chế hỗ trợ kéo dài vùng ánh sáng hoạt tính của các đơn phân.

3. Vật liệu lai nano graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2/\text{TCPP}$  đã được tổ hợp thành công bằng quá trình tự lắp ráp (self-assembly) 4,4,4,4-((porphin- 5,10,15,20-tetrayl)tetrakis benzoic axit (TCPP) trên nền graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ . Vật liệu có hoạt tính xúc tác quang tốt đối với quá trình phân hủy Rhodamine B trong vùng bước sóng của ánh sáng mặt trời, trong đó chủ yếu là ánh sáng khả kiến hiệu suất cao.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dũng, N.V., et al., *Nghiên cứu điều chế vật liệu xúc tác quang hóa TiO<sub>2</sub> từ sa khoáng ilmenite. Phần III: đánh giá hoạt tính quang hoá xúc tác của TiO<sub>2</sub> trong phản ứng quang phân huỷ Axít Orange 10*. Tạp chí phát triển KH&CN, 2006. **9**(1): p. 24-30.
2. Wang, H., et al., *Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(15): p. 5234-5244.
3. Ng, C.M., P.-C. Chen, and S. Manickam, *Hydrothermal crystallization of titania on silver nucleation sites for the synthesis of visible light nano-photocatalysts—Enhanced photoactivity using Rhodamine 6G*. Applied Catalysis A: General, 2012. **433**: p. 75-80.
4. Gnanaprakasam, A., et al., *Characterization of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles and their applications in photocatalytic degradation of azodyes*. Ecotoxicology and environmental safety, 2015. **121**: p. 121-125.
5. Kaur, S. and V. Singh, *Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO<sub>2</sub>*. Ultrasonics sonochemistry, 2007. **14**(5): p. 531-537.
6. Grzechulska, J. and A.W. Morawski, *Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **36**(1): p. 45-51.
7. Reza, K.M., A. Kurny, and F. Gulshan, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review*. Applied Water Science, 2017. **7**: p. 1569-1578.
8. Coleman, H., et al., *Degradation of 1, 4-dioxane in water using TiO<sub>2</sub> based photocatalytic and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**(3): p. 496-501.
9. Mozia, S., et al., *Application of anatase-phase TiO<sub>2</sub> for decomposition of azo dye in a photocatalytic membrane reactor*. Desalination, 2009. **241**(1-3): p. 97-105.
10. Cavigli, L., et al., *Volume versus surface-mediated recombination in anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(5): p. 053516.
11. Kormann, C., D.W. Bahnemann, and M.R. Hoffmann, *Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and desert sand*. Environmental Science & Technology, 1988. **22**(7): p. 798-806.

12. Ameen, S., et al., *Novel graphene/polyaniline nanocomposites and its photocatalytic activity toward the degradation of rose Bengal dye*. Chemical engineering journal, 2012. **210**: p. 220-228.
13. Malato, S., et al., *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends*. Catalysis today, 2009. **147**(1): p. 1-59.
14. Ghasemi, S., et al., *Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> prepared in an ionic liquid*. Journal of hazardous materials, 2009. **172**(2-3): p. 1573-1578.
15. Lachheb, H., et al., *Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39**(1): p. 75-90.
16. Kumar, A., D. Kumar, and G. Pandey, *Characterisation of hydrothermally synthesised CuO nanoparticles at different pH*. Journal of Technological Advances and Scientific Research, 2016. **2**(4): p. 166-169.
17. Gaya, U.I. and A.H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems*. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews, 2008. **9**(1): p. 1-12.
18. Asahi, R., et al., *Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*. science, 2001. **293**(5528): p. 269-271.
19. Kundu, S., A. Pal, and A.K. Dikshit, *UV induced degradation of herbicide 2, 4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation*. Separation and purification technology, 2005. **44**(2): p. 121-129.
20. Augugliaro, V., et al., *The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2006. **7**(4): p. 127-144.
21. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
22. Zheng, P. and N. Wu, *Fluorescence and sensing applications of graphene oxide and graphene quantum dots: a review*. Chemistry—An Asian Journal, 2017. **12**(18): p. 2343-2353.
23. Bacon, M., S.J. Bradley, and T. Nann, *Graphene quantum dots*. Particle & Particle Systems Characterization, 2014. **31**(4): p. 415-428.
24. Balandin, A.A., *Phononics of graphene and related materials*. ACS nano, 2020. **14**(5): p. 5170-5178.

25. Teoh, W.Y., *A perspective on the flame spray synthesis of photocatalyst nanoparticles*. Materials, 2013. **6**(8): p. 3194-3212.
26. Shu, Z., X. Jiao, and D. Chen, *Synthesis and photocatalytic properties of flower-like zirconia nanostructures*. CrystEngComm, 2012. **14**(3): p. 1122-1127.
27. Carevic, M., N. Abazovic, and M. Mitric, *G. iric-Marjanovic, M. Mojovic, SP Ahrenkiel and M. Comor, Properties of zirconia/polyaniline hybrid nanocomposites and their application as photocatalysts for degradation of model pollutants*. Mater. Chem. Phys, 2018. **205**: p. 130-137.
28. Basahel, S.N., et al., *Influence of crystal structure of nanosized ZrO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methyl orange*. Nanoscale research letters, 2015. **10**: p. 1-13.
29. Roig, Y., et al., *Synthesis of exciton luminescent ZnO nanocrystals using continuous supercritical microfluidics*. Angewandte Chemie, 2011. **123**(50): p. 12277-12280.
30. Slostowski, C., et al., *Synthesis of cerium oxide-based nanostructures in near-and supercritical fluids*. The Journal of Supercritical Fluids, 2013. **84**: p. 89-97.
31. Ye, Z., et al., *A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes*. Optik, 2018. **164**: p. 345-354.
32. Banerjee, I.A., L. Yu, and H. Matsui, *Room-temperature wurtzite ZnS nanocrystal growth on Zn finger-like peptide nanotubes by controlling their unfolding peptide structures*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(46): p. 16002-16003.
33. GS Phạm Văn, T., *Giáo trình vật liệu vô cơ*. 2007, Đại học Quốc gia Hà Nội.
34. Shylesh, S., V. Schuenemann, and W.R. Thiel, *Magnetically separable nanocatalysts: bridges between homogeneous and heterogeneous catalysis*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(20): p. 3428-3459.
35. Panda, N., et al., *Copper ferrite nanoparticle-mediated N-arylation of heterocycles: a ligand-free reaction*. Tetrahedron letters, 2011. **52**(16): p. 1924-1927.
36. Sprick, R.S., et al., *Maximising the hydrogen evolution activity in organic photocatalysts by co-polymerisation*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(25): p. 11994-12003.
37. Wang, L., et al., *Conjugated microporous polymer nanosheets for overall water splitting using visible light*. Advanced Materials, 2017. **29**(38): p. 1702428.

38. Matsuoka, S., et al., *Visible-light-induced photocatalysis of poly (pyridine-2, 5-diyl). Photoreduction of water, carbonyl compounds and alkenes with triethylamine*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1992(4): p. 679-685.
39. Scholes, G.D.J.A.F.M., *Controlling the optical properties of inorganic nanoparticles*. 2008. **18**(8): p. 1157-1172.
40. Costa, J.C., et al., *Optical band gaps of organic semiconductor materials*. 2016. **58**: p. 51-60.
41. Lim, C.T.J.P.i.m.s., *Synthesis, optical properties, and chemical–biological sensing applications of one-dimensional inorganic semiconductor nanowires*. 2013. **58**(5): p. 705-748.
42. Jiang, Y. and B.J.N.R.M. Tian, *Inorganic semiconductor biointerfaces*. 2018. **3**(12): p. 473-490.
43. Steinbach, F., *Photosensitized oxidation of carbon monoxide on semiconductors supported on silver*. Nature, 1967. **215**(5097): p. 152-153.
44. Tanaka, K. and G. Blyholder, *Photocatalytic reaction on zinc oxide. II. Oxidation of carbon monoxide with nitrous oxide and oxygen*. The Journal of Physical Chemistry, 1972. **76**(13): p. 1807-1814.
45. Lettieri, S., et al., *Charge carrier processes and optical properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-based heterojunction photocatalysts: A review*. 2021. **14**(7): p. 1645.
46. Yoneyama, H., Y. Toyoguchi, and H. Tamura, *Reduction of methylene blue on illuminated titanium dioxide in methanolic and aqueous solutions*. The Journal of Physical Chemistry, 1972. **76**(23): p. 3460-3464.
47. Kennedy, D.R., M. Ritchie, and J. Mackenzie, *The photosorption of oxygen and nitric oxide on titanium dioxide*. Transactions of the Faraday Society, 1958. **54**: p. 119-129.
48. Stone, F.S., *The significance for oxide catalysis of electronic properties and structure*. Journal of Solid State Chemistry, 1975. **12**(3-4): p. 271-281.
49. Yang, X. and D. Wang, *Photophysics and photochemistry at the semiconductor/electrolyte interface for solar water splitting*, in *Semiconductors and semimetals*. 2017, Elsevier. p. 47-80.
50. García-Espinoza, J.D., et al., *Photo-assisted electrochemical advanced oxidation processes for the disinfection of aqueous solutions: A review*. 2021. **274**: p. 129957.
51. Anpo, M., et al., *Photocatalysis on Native and Platinum-Loaded TiO<sub>2</sub> and ZnO Catalysts—Origin of Different Reactivities on Wet and Dry Metal Oxides—*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1991. **64**(2): p. 543-551.

52. Yoneyama, H., M. Koizumi, and H. Tamura, *Photolysis of water on illuminated strontium titanium trioxide*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1979. **52**(11): p. 3449-3450.
53. Ding, X.-z. and X.-h. Liu, *Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders*. J. Alloys Comp., 1997. **248**(1-2): p. 143-145.
54. Chen, X. and S.S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications*. Chemical reviews, 2007. **107**(7): p. 2891-2959.
55. Kuvarega, A.T. and B.B. Mamba, *TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis: toward visible light-responsive photocatalysts through doping and fabrication of carbon-based nanocomposites*. Critical Reviews in Solid State Materials Sciences, 2017. **42**(4): p. 295-346.
56. Moma, J. and J. Baloyi, *Modified titanium dioxide for photocatalytic applications*. Photocatalysts-Applications Attributes, 2019. **18**.
57. Zhao, Q., et al., *Preparation, characterization and the antimicrobial properties of metal ion-doped TiO<sub>2</sub> nano-powders*. Ceramics International, 2018. **44**(5): p. 5145-5154.
58. Guayaquil-Sosa, J., et al., *Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO<sub>2</sub> doped with Pt*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **211**: p. 337-348.
59. Hossain, M.A., et al., *Synthesis of Fe-or Ag-doped TiO<sub>2</sub>-MWCNT nanocomposite thin films and their visible-light-induced catalysis of dye degradation and antibacterial activity*. Research on Chemical Intermediates, 2018. **44**(4): p. 2667-2683.
60. Jin, C., et al., *Effects of single metal atom (Pt, Pd, Rh and Ru) adsorption on the photocatalytic properties of anatase TiO<sub>2</sub>*. Applied Surface Science, 2017. **426**: p. 639-646.
61. Lavorato, C., et al., *Pd/TiO<sub>2</sub> doped faujasite photocatalysts for acetophenone transfer hydrogenation in a photocatalytic membrane reactor*. Journal of Catalysis, 2017. **353**: p. 152-161.
62. Zou, Z., et al., *Effect of Au clustering on ferromagnetism in Au doped TiO<sub>2</sub> films: theory and experiments investigation*. Journal of Physics Chemistry of Solids, 2017. **100**: p. 71-77.
63. Helmy, E.T., et al., *Photocatalytic degradation of organic dyes pollutants in the industrial textile wastewater by using synthesized TiO<sub>2</sub>, C-doped TiO<sub>2</sub>, S-doped TiO<sub>2</sub> and C, S co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles*. Journal of Water Environmental Nanotechnology, 2018. **3**(2): p. 116-127.

64. Ji, L., et al., *In situ synthesis of carbon doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with an enhanced photocatalytic performance under UV and visible light*. Carbon, 2017. **125**: p. 544-550.
65. Simsek, E.B., *Solvothermal synthesized boron doped TiO<sub>2</sub> catalysts: photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **200**: p. 309-322.
66. Yu, W., et al., *Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO<sub>2</sub>*. Applied Surface Science, 2014. **319**: p. 107-112.
67. Zhang, L., S. Qingrui, and Y. Hongxiao, *Method for preparing iodine-doped TiO<sub>2</sub> nano-catalyst and use thereof in heterogeneously catalyzing configuration transformation of trans-carotenoids*. 2017, Google Patents.
68. Fadlallah, M.M., *Magnetic, electronic, optical, and photocatalytic properties of nonmetal-and halogen-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes*. Physica E: Low-dimensional Systems Nanostructures, 2017. **89**: p. 50-56.
69. Jaiswal, R., et al., *Copper and Nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **168**: p. 333-341.
70. Song, E., Y.-T. Kim, and J. Choi, *Anion additives in rapid breakdown anodization for nonmetal-doped TiO<sub>2</sub> nanotube powders*. Electrochemistry Communications, 2019. **109**: p. 106610.
71. Bakbolat, B., et al., *Recent developments of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis in the hydrogen evolution and photodegradation: a review*. Nanomaterials, 2020. **10**(9): p. 1790.
72. Zeng, L., et al., *A modular calcination method to prepare modified N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle with high photocatalytic activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **183**: p. 308-316.
73. Abou Saoud, W., et al., *Innovative photocatalytic reactor for the degradation of VOCs and microorganism under simulated indoor air conditions: Cu-Ag/TiO<sub>2</sub>-based optical fibers at a pilot scale*. Chemical Engineering Journal, 2021. **411**: p. 128622.
74. Wang, F., et al., *C, N and S codoped rutile TiO<sub>2</sub> nanorods for enhanced visible-light photocatalytic activity*. Materials Letters, 2017. **195**: p. 143-146.
75. Park, J.-Y., et al., *Copper and nitrogen doping on TiO<sub>2</sub> photoelectrodes and their functions in dye-sensitized solar cells*. Journal of Power Sources, 2016. **306**: p. 764-771.

76. Kim, S.-R., I. Ali, and J.-O. Kim, *Phenol degradation using an anodized graphene-doped TiO<sub>2</sub> nanotube composite under visible light*. Applied Surface Science, 2019. **477**: p. 71-78.
77. Yang, M.-Q., N. Zhang, and Y.-J. Xu, *Synthesis of fullerene-, carbon nanotube-, and graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: a comparative study*. ACS applied materials interfaces, 2013. **5**(3): p. 1156-1164.
78. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science of Advanced Materials, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
79. Hsu, H.-C., et al., *Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO<sub>2</sub> to methanol conversion*. Nanoscale, 2013. **5**(1): p. 262-268.
80. Zhu, Y., et al., *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*. Advanced materials, 2010. **22**(35): p. 3906-3924.
81. Podporska-Carroll, J., et al., *Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanotubes*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **176**: p. 70-75.
82. Zhang, Y., et al., *PEG-assisted synthesis of crystal TiO<sub>2</sub> nanowires with high specific surface area for enhanced photocatalytic degradation of atrazine*. Chemical Engineering Journal, 2015. **268**: p. 170-179.
83. Tang, H., et al., *Low temperature synthesis and photocatalytic properties of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanospheres*. Journal of alloys compounds, 2014. **591**: p. 52-57.
84. Zhou, X., N. Liu, and P.J.A.C. Schmuki, *Photocatalysis with TiO<sub>2</sub> nanotubes: "colorful" reactivity and designing site-specific photocatalytic centers into TiO<sub>2</sub> nanotubes*. ACS Catalysis, 2017. **7**(5): p. 3210-3235.
85. Ajmal, A., et al., *Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu<sub>2</sub>O-CuO/TiO<sub>2</sub> anatase powders*. Journal of environmental chemical engineering, 2016. **4**(2): p. 2138-2146.
86. Luo, H., et al., *An important phenomenon in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Ion-inter-doping*. Solid State Sciences, 2021. **113**: p. 106538.
87. Ahmed, M., et al., *Effect of porphyrin on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles toward Rhodamine B photodegradation*. Journal of Photochemistry Photobiology B: Biology, 2017. **176**: p. 25-35.
88. Guo, S., et al., *Construction of MOF/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with efficient visible-light-driven photocathodic protection*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021. **880**: p. 114915.



89. Wang, Y., et al., *Photocatalytic activity enhancement of core-shell structure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@ TiO<sub>2</sub> via controlled ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018. **220**: p. 337-347.
90. Olson, J.M., *Chlorophyll organization and function in green photosynthetic bacteria*. *Photochemistry and photobiology*, 1998. **67**(1): p. 61-75.
91. Krishnamurthy, P., T. Xie, and J.D. Schuetz, *The role of transporters in cellular heme and porphyrin homeostasis*. *Pharmacology & therapeutics*, 2007. **114**(3): p. 345-358.
92. Langan, G.P., et al., *Respiratory diseases of rodents and rabbits*. *Veterinary Clinics of North America: Small Animal Practice*, 2000. **30**(6): p. 1309-1335.
93. Jusélius, J. and D. Sundholm, *The aromatic pathways of porphins, chlorins and bacteriochlorins*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000. **2**(10): p. 2145-2151.
94. Hynninen, P.H., *Protonation-deprotonation equilibria in tetrapyrroles Part 4: Mono- and diprotonations of deuterio-, hemato-, meso-, and protoporphyrin IX dimethyl esters in methanolic hydrochloric acid*. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2014. **18**(05): p. 385-395.
95. Rothmund, P., *A new porphyrin synthesis. The synthesis of porphin I*. *Journal of the American Chemical Society*, 1936. **58**(4): p. 625-627.
96. Lindsey, J.S., et al., *Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions*. *The Journal of Organic Chemistry*, 1987. **52**(5): p. 827-836.
97. Adler, A.D., F.R. Longo, and W. Shergalis, *Mechanistic investigations of porphyrin syntheses. I. Preliminary studies on meso-tetraphenylporphin*. *Journal of the American Chemical Society*, 1964. **86**(15): p. 3145-3149.
98. Adler, A., et al., *J. & KORASKOFF, L.(1967). A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphin*. *J. Org. Chem.* **32**: p. 476.
99. Lehn, J.M., *Supramolecular chemistry—scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture)*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1988. **27**(1): p. 89-112.
100. Wang, Z., et al., *Construction of Bi/phthalocyanine manganese nanocomposite for trimodal imaging directed photodynamic and photothermal therapy mediated by 808 nm light*. *Biomaterials*, 2020. **228**: p. 119569.
101. Li, X., et al., *Designing cancer nanodrugs that are highly loaded, pH-responsive, photothermal, and possess a favored morphology: A*

- hierarchical assembly of DOX and layer-by-layer modified rGO.* Chinese Chemical Letters, 2019. **30**(2): p. 489-493.
102. Feng, D.-J., et al., *Hydrogen bonding-driven elastic bis (zinc) porphyrin receptors for neutral and cationic electron-deficient guests with a sandwich-styled complexing pattern.* Tetrahedron letters, 2007. **48**(35): p. 6181-6185.
  103. Fujimoto, K., et al., *Synthesis and molecular recognition properties of a self-assembling molecule consisted of a porphyrin core and two hydrogen-bonding moieties.* Materials Science and Engineering: C, 2007. **27**(1): p. 142-147.
  104. Hunter, C.A. and J.K. Sanders, *The nature of pi.-pi. interactions.* Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(14): p. 5525-5534.
  105. Wang, Z., C.J. Medforth, and J.A. Shelnutt, *Porphyrin nanotubes by ionic self-assembly.* Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(49): p. 15954-15955.
  106. Sharma, C.K., et al., *Design strategies for solid-state supramolecular arrays containing both mixed-metalated and freebase porphyrins.* Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(6): p. 1137-1144.
  107. Goldberg, I., *Crystal engineering of porphyrin framework solids.* Chemical communications, 2005(10): p. 1243-1254.
  108. Deiters, E., V. Bulach, and M.W. Hosseini, *Reversible single-crystal-to-single-crystal guest exchange in a 3-D coordination network based on a zinc porphyrin.* Chemical communications, 2005(31): p. 3906-3908.
  109. Diskin-Posner, Y., G.K. Patra, and I. Goldberg, *Supramolecular assembly of metalloporphyrins in crystals by axial coordination through amine ligands.* Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2001(19): p. 2775-2782.
  110. Sun, X., S. Dong, and E. Wang, *Coordination-induced formation of submicrometer-scale, monodisperse, spherical colloids of organic-inorganic hybrid materials at room temperature.* Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(38): p. 13102-13103.
  111. Wang, Z., et al., *Monodisperse porphyrin nanospheres synthesized by coordination polymerization.* Nanotechnology, 2008. **19**(39): p. 395604.
  112. Gong, X., et al., *Preparation and characterization of porphyrin nanoparticles.* Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(48): p. 14290-14291.
  113. Lee, S.J., J.T. Hupp, and S.T. Nguyen, *Growth of narrowly dispersed porphyrin nanowires and their hierarchical assembly into macroscopic*

- columns*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(30): p. 9632-9633.
114. Zou, Q., et al., *Multifunctional Porous Microspheres Based on Peptide–Porphyrin Hierarchical Co-Assembly*. *Angewandte Chemie*, 2014. **126**(9): p. 2398-2402.
  115. Han, J., et al., *Minimal metallo-nanozymes constructed through amino acid coordinated self-assembly for hydrolase-like catalysis*. *Chemical Engineering Journal*, 2020. **394**: p. 124987.
  116. Han, J., et al., *Photooxidase-Mimicking Nanovesicles with Superior Photocatalytic Activity and Stability Based on Amphiphilic Amino Acid and Phthalocyanine Co-Assembly*. *Angewandte Chemie*, 2019. **131**(7): p. 2022-2026.
  117. Zhou, C., et al., *Hierarchical assembly of L-phenylalanine-terminated bolaamphiphile with porphyrin show tunable nanostructures and photocatalytic properties*. *ACS omega*, 2018. **3**(9): p. 10638-10646.
  118. Fishkis, M., *Steps towards the formation of a protocell: the possible role of short peptides*. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 2007. **37**(6): p. 537-553.
  119. Ribo, J.M., et al., *Chiral sign induction by vortices during the formation of mesophases in stirred solutions*. *Science*, 2001. **292**(5524): p. 2063-2066.
  120. Zou, Q., et al., *Peptide-modulated self-assembly of chromophores toward biomimetic light-harvesting nanoarchitectonics*. *Advanced Materials*, 2016. **28**(6): p. 1031-1043.
  121. Schwab, A.D., et al., *Porphyrin nanorods*. *The journal of physical chemistry B*, 2003. **107**(41): p. 11339-11345.
  122. Drain, C.M., A. Varotto, and I. Radivojevic, *Self-organized porphyrinic materials*. *Chemical Reviews*, 2009. **109**(5): p. 1630-1658.
  123. Sandanayaka, A.S., et al., *Structural and photophysical properties of self-assembled porphyrin nanoassemblies organized by ethylene glycol derivatives*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(49): p. 19209-19216.
  124. Yoon, S.M., et al., *Synthesis of Single-Crystal Tetra (4-pyridyl) porphyrin Rectangular Nanotubes in the Vapor Phase*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009. **48**(14): p. 2506-2509.
  125. Zhang, Y., et al., *Organic single-crystalline p–n junction nanoribbons*. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. **132**(33): p. 11580-11584.
  126. Mandal, S., et al., *Surfactant-assisted porphyrin based hierarchical nano/micro assemblies and their efficient photocatalytic behavior*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014. **6**(1): p. 130-136.

127. Desore, A. and S.A. Narula, *An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry*. Environment, Development and Sustainability, 2018. **20**: p. 1439-1459.
128. Wang, D. *Environmental protection in clothing industry*. in *Sustainable development: proceedings of the 2015 International Conference on sustainable development (ICSD2015)*. 2016. World Scientific.
129. Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 2003: John Wiley & Sons.
130. Imran, M., et al., *Microbial biotechnology for decolorization of textile wastewaters*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2015. **14**: p. 73-92.
131. Slate, D., et al., *Oral rabies vaccination in North America: opportunities, complexities, and challenges*. PLoS neglected tropical diseases, 2009. **3**(12): p. e549.
132. Ito, T., et al., *Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes*. Water research, 2016. **100**: p. 458-465.
133. Leahy, J.G. and R.R. Colwell, *Microbial degradation of hydrocarbons in the environment*. Microbiological reviews, 1990. **54**(3): p. 305-315.
134. Scott, J.P. and D.F. Ollis, *Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations*. Environmental Progress, 1995. **14**(2): p. 88-103.
135. Alvarez, P.J. and W.A. Illman, *Bioremediation and natural attenuation: process fundamentals and mathematical models*. 2005: John Wiley & Sons.
136. Wongaree, M., S. Chiarakorn, and S. Chuangchote, *Photocatalytic improvement under visible light in TiO<sub>2</sub> nanoparticles by carbon nanotube incorporation*. Journal of Nanomaterials, 2015. **16**(1): p. 295-295.
137. Sivakumar, P., et al., *Synthesis and characterization of ZnS-Ag nanoballs and its application in photocatalytic dye degradation under visible light*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2014. **4**: p. 1-9.
138. Habib, M.A., et al., *Photocatalytic decolorization of crystal violet in aqueous nano-ZnO suspension under visible light irradiation*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2013. **3**: p. 1-10.
139. Marking, L.L., *Toxicity of rhodamine B and fluorescein sodium to fish and their compatibility with antimycin A*. The Progressive Fish-Culturist, 1969. **31**(3): p. 139-142.
140. Mandal, S., et al., *Surfactant-assisted porphyrin based hierarchical nano/micro assemblies and their efficient photocatalytic behavior*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014. **6**(1): p. 130-136.

141. Lu, J., et al., *Tuning the supramolecular structures of metal-free porphyrin via surfactant assisted self-assembly to enhance photocatalytic performance*. *Nanomaterials*, 2019. **9**(9): p. 1321.
142. Aljabri, M.D., et al., *Arginine-induced self-assembly of protoporphyrin to obtain effective photocatalysts in aqueous media under visible light*. *Molecules*, 2019. **24**(22): p. 4172.
143. Wang, J., et al., *Morphology-controlled synthesis and metalation of porphyrin nanoparticles with enhanced photocatalytic performance*. *Nano Lett.*, 2016. **16**(10): p. 6523-6528.
144. Frühbeißer, S., G. Mariani, and F. Gröhn, *Porphyrin Diacid-Polyelectrolyte Assemblies: Effective Photocatalysts in Solution*. *Polymers*, 2016. **8**(5): p. 180.
145. La, D.D., et al., *Arginine-induced porphyrin-based self-assembled nanostructures for photocatalytic applications under simulated sunlight irradiation*. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2017. **16**(2): p. 151-154.
146. Pei, J., et al., *Synthesis of novel porphyrin derivatives and their self-assemblies to enhance photocatalytic performance*. *New J. Chem.*, 2021. **45**(7): p. 3454-3462.
147. Zhong, Y., et al., *Morphology-controlled self-assembly and synthesis of photocatalytic nanocrystals*. *Nano Lett.*, 2014. **14**(12): p. 7175-7179.
148. Shee, N.K., M.K. Kim, and H.-J. Kim, *Supramolecular Porphyrin Nanostructures Based on Coordination-Driven Self-Assembly and Their Visible Light Catalytic Degradation of Methylene Blue Dye*. *Nanomaterials*, 2020. **10**(11): p. 2314.
149. Shee, N.K. and H.-J. Kim, *Self-Assembled Nanomaterials Based on Complementary Sn (IV) and Zn (II)-Porphyrins, and Their Photocatalytic Degradation for Rhodamine B Dye*. *Molecules*, 2021. **26**(12): p. 3598.
150. Zhou, Y., et al., *Self-assembly of metal-organic framework thin films containing metalloporphyrin and their photocatalytic activity under visible light*. *Appl. Organometal. Chem.*, 2016. **30**(4): p. 188-192.
151. La, D.D., et al., *Arginine-mediated self-assembly of porphyrin on graphene: A photocatalyst for degradation of dyes*. *Appl. Sci.*, 2017. **7**(6): p. 643.
152. Bera, R., et al., *Graphene-porphyrin nanorod composites for solar light harvesting*. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016. **4**(3): p. 1562-1568.
153. La, D.D., et al., *Well-dispersed assembled porphyrin nanorods on graphene for the enhanced photocatalytic performance*. *ChemistrySelect*, 2016. **1**(15): p. 4430-4434.

154. El-Shafai, N., et al., *Self-assembly of porphyrin on graphene oxide in aqueous medium: Fabrication, characterization, and photocatalytic studies*. Photochem. Photobiol. Sci., 2019. **18**(8): p. 2071-2079.
155. La, D.D., et al., *Fabrication of a TiO<sub>2</sub>@ porphyrin nanofiber hybrid material: a highly efficient photocatalyst under simulated sunlight irradiation*. Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol., 2017. **8**(1): p. 015009.
156. Vo, H.T., et al., *Self-assembly of porphyrin nanofibers on ZnO nanoparticles for the enhanced photocatalytic performance for organic dye degradation*. ACS Omega, 2021. **6**(36): p. 23203-23210.
157. La, D.D., et al., *Fabrication of a Graphene@ TiO<sub>2</sub>@ Porphyrin hybrid material and its photocatalytic properties under simulated sunlight irradiation*. ChemistrySelect, 2017. **2**(11): p. 3329-3333.
158. Yao, M., et al., *New insight into enhanced photocatalytic activity of morphology-dependent TCPP-AGG/RGO/Pt composites*. Electrochimica Acta, 2018. **282**: p. 575-581.
159. Krieger, A., et al., *Functional supramolecular porphyrin–dendrimer assemblies for light harvesting and photocatalysis*. Macromolecules, 2017. **50**(9): p. 3464-3475.
160. Zhu, Y., et al., *The synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> powder using a sol-gel method with TiCl<sub>4</sub> as a precursor*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(16): p. 4049-4054.
161. Guo, P., P. Chen, and M. Liu, *One-dimensional porphyrin nanoassemblies assisted via graphene oxide: Sheetlike functional surfactant and enhanced photocatalytic behaviors*. ACS applied materials & interfaces, 2013. **5**(11): p. 5336-5345.
162. Guo, P., et al., *Morphology-dependent supramolecular photocatalytic performance of porphyrin nanoassemblies: from molecule to artificial supramolecular nanoantenna*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(38): p. 20243-20249.
163. Kano, H. and T. Kobayashi, *Time-resolved fluorescence and absorption spectroscopies of porphyrin J-aggregates*. Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(1): p. 184-195.
164. Sun, J., et al., *Multiple-bilayered RGO–porphyrin films: from preparation to application in photoelectrochemical cells*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(36): p. 18879-18886.
165. Chen, Y., et al., *Integrating porphyrin nanoparticles into a 2D graphene matrix for free-standing nanohybrid films with enhanced visible-light photocatalytic activity*. Nanoscale, 2014. **6**(2): p. 978-985.

166. Zajac, L., et al., *Self-assembling of Zn porphyrins on a (110) face of rutile TiO<sub>2</sub>—The anchoring role of carboxyl groups*. Applied Surface Science, 2016. **379**: p. 277-281.
167. Hasobe, T., et al., *Shape-and Functionality-Controlled Organization of TiO<sub>2</sub>–Porphyrin–C60 Assemblies for Improved Performance of Photochemical Solar Cells*. Chemistry—An Asian Journal, 2007. **2**(2): p. 265-272.
168. Li, D., et al., *Photocatalytic degradation of acid chrome blue K with porphyrin-sensitized TiO<sub>2</sub> under visible light*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(38): p. 14878-14882.
169. Yu, J., et al., *ESR signal of superoxide radical anion adsorbed on TiO<sub>2</sub> generated at room temperature*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(9): p. 2781-2783.
170. Chen, Y., et al., *One-step growth of organic single-crystal p–n nano-heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic activity*. Chemical Communications, 2013. **49**(80): p. 9200-9202.
171. Zhong, Y., et al., *Interfacial self-assembly driven formation of hierarchically structured nanocrystals with photocatalytic activity*. Acs Nano, 2014. **8**(1): p. 827-833.
172. Min, K.S., et al., *Synthesis of new TiO<sub>2</sub>/porphyrin-based composites and photocatalytic studies on methylene blue degradation*. Dyes and Pigments, 2019. **160**: p. 37-47.
173. Tian, J. and W. Zhang, *Synthesis, self-assembly and applications of functional polymers based on porphyrins*. Progress in Polymer Science, 2019. **95**: p. 65-117.
174. Zhou, X.-T., H.-B. Ji, and X.-J. Huang, *Photocatalytic degradation of methyl orange over metalloporphyrins supported on TiO<sub>2</sub> degussa P25*. Molecules, 2012. **17**(2): p. 1149-1158.
175. Zhang, J.-J., et al., *Three-dimensional Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–graphene aerogel nanocomposites with enhanced adsorption and visible light-driven photocatalytic performance in the removal of RhB dyes*. Journal of industrial and engineering chemistry, 2018. **61**: p. 407-415.
176. Zhu, K., et al., *The study of a novel cobalt-implanted pyridylporphyrin/graphene oxide nanohybrid for enhanced photocatalytic hydrogen evolution and its electron transfer mechanism*. Nanoscale, 2018. **10**(39): p. 18635-18641.
177. Xue, H., et al., *Floating photocatalyst of B–N–TiO<sub>2</sub>/expanded perlite: a sol–gel synthesis with optimized mesoporous and high photocatalytic activity*. Sci. Rep., 2016. **6**(1): p. 1-9.
178. Kumar, S., et al., *Synthesis of highly efficient and recyclable visible-light responsive mesoporous gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst via facile*

- template-free sonochemical route*. Rsc Adv., 2014. **4**(16): p. 8132-8137.
179. Lin, W., et al., *Graphene oxide/BiOCl nanocomposite films as efficient visible light photocatalysts*. Front. Chem., 2018. **6**: p. 274.
180. La, D.D., et al., *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*. J. Environment. Chem. Eng., 2021. **9**(5): p. 106034.
181. Schneider, J., et al., *Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials*. Chemical reviews, 2014. **114**(19): p. 9919-9986.
182. McConnell, I., G. Li, and G.W. Brudvig, *Energy conversion in natural and artificial photosynthesis*. Chemistry & biology, 2010. **17**(5): p. 434-447.
183. Barber, J., *Photosynthetic energy conversion: natural and artificial*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(1): p. 185-196.
184. Yao, T., et al., *A Simple Method for the Preparation of TiO<sub>2</sub>/Ag-AgCl@ Polypyrrole Composite and Its Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity*. Chem. Asian J., 2016. **11**(1): p. 141-147.
185. La, D.D., et al., *Efficient photocatalysis of organic dyes under simulated sunlight irradiation by a novel magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ porphyrin nanofiber hybrid material fabricated via self-assembly*. Fuel, 2020. **281**: p. 118655.
186. Xu, D., et al., *Heterogeneous Fenton degradation of rhodamine B in aqueous solution using Fe-loaded mesoporous MCM-41 as catalyst*. Water, Air, & Soil Pollution, 2018. **229**: p. 1-9.
187. Gao, Y., et al., *Morphology-controlled self-assembled nanostructures of 5, 15-Di [4-(5-acetylsulfanylpenyloxy) phenyl] porphyrin derivatives. Effect of metal– ligand coordination bonding on tuning the intermolecular interaction*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(50): p. 17044-17052.