

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

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 KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Xác nhận của Học viện

Khoa học và Công nghệ

KT. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC



Nguyễn Thị Trung

Người hướng dẫn 1

GS.TS. Trần Đại Lâm

Người hướng dẫn 2

PGS.TS. Lã Đức Dương

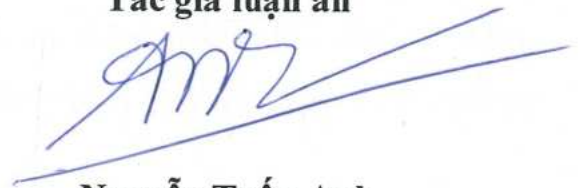
Hà Nội - 2024

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 28 tháng 11 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.

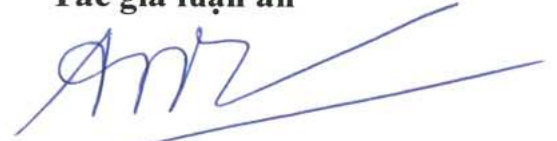
Tôi xin gửi lời cảm ơn tới Ban Lãnh đạo, bộ phận đào tạo và các cán bộ tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam cũng như các anh/chị đang công tác tại Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự đã luôn giúp đỡ tôi hết sức nhiệt tình trong quá trình thực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

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng và các cán bộ của Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam 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 28 tháng 11 năm 2024

Tác giả luận án



Nguyễn Tuấn Anh

MỤC LỤC

MỤC LỤC.....	4
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ CÁI VIẾT TẮT.....	7
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 ₂	13
1.2.1. Khái niệm và đặc trưng cơ bản của TiO ₂	14
1.2.2. Khả năng xúc tác quang của vật liệu TiO ₂	17
1.2.3. Phương pháp biến tính TiO ₂	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.....	26
1.3.2. Đặc tính quang xúc tác của porphyrin cấu trúc nano tự lắp ráp.....	33
1.4. Hợp chất hữu cơ độc hại hoà tan trong nước.....	35
1.4.1. Tình hình ô nhiễm nguồn nước do chất hữu cơ độc hại.....	35
1.4.2. Phương pháp xử lý hợp chất hữu cơ độc hại trong nước.....	38
1.5. Tình hình nghiên cứu về vật liệu xúc tác quang trên cơ sở TiO ₂ và porphyrin.....	41
1.5.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới.....	41
1.5.2. Tình hình nghiên cứu trong nước.....	45
Chương 2.....	48
THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	48
2.1. Hóa chất và nguyên liệu.....	48
2.2. Thực nghiệm.....	48
2.2.1. Chế tạo nano porphyrin từ các phân tử TCPP, TTPAP và TTOP bằng phương pháp tự lắp ráp.....	48
2.2.2. Chế tạo vật liệu TiO ₂ /TCPP.....	50
2.2.3. Chế tạo vật liệu lai graphene/Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ /TCPP (TFG@TCPP).....	51
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.....	52

2.2.5. Đánh giá vai trò của các gốc tự do có trong quá trình xúc tác quang phân hủy RhB.....	53
2.2.6. Tái sinh vật liệu xúc tác quang.....	53
2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu	53
2.3.1. Phương pháp phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis).....	53
2.3.2. Phương pháp quang phổ phát xạ huỳnh quang (Fluorescence Emission Spectrum)	54
2.3.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)	54
2.3.4. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX).....	54
2.3.5. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	55
2.3.6. Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)	55
2.3.7. Phương pháp quang phổ nhiễu xạ tia X (XRD).....	55
2.3.8. Phương pháp quang phổ điện tử tia X (XPS)	56
2.3.9. Xác định tổng hàm lượng carbon hữu cơ (TOC).....	56
Chương 3	57
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	57
3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của các hệ vật liệu.....	57
3.1.1. Vật liệu nano porphyrin TCPP	57
3.1.2. Vật liệu nano porphyrin TTPAP	60
3.1.3. Vật liệu nano porphyrin TTOP	66
3.1.4. Vật liệu TiO ₂ /TCPP.....	69
3.1.5. Vật liệu graphene/Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ /TCPP (TFG/TCPP).....	76
3.2. Đánh giá đặc tính quang xúc tác của các hệ vật liệu porphyrin cấu trúc nano	80
3.2.1. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu nano TCPP	80
3.2.2. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu nano TTPAP.....	83
3.2.3. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu (Nano TTOP)	86
3.2.4. Khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của các vật liệu nano TCPP, TTPAP và TTOP	89
3.3. Nghiên cứu khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu TiO ₂ /TCPP	89
3.4. Nghiên cứu khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu TFG@TCPP	92
3.5. Thảo luận phản ứng xúc tác quang	95

3.5.1. Phản ứng xúc tác quang phân hủy RhB của các vật liệu nano đơn TCPP, TTPAP, TTOP	99
3.5.2. Xúc tác quang phân hủy RhB của hệ vật liệu TiO ₂ /TCPP.....	100
3.5.3. Xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu TFG@TCPP	101
KẾT LUẬN	103
KIẾN NGHỊ	104

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 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.	42
Bảng 3.1. Tốc độ quang phân huỷ RhB của các vật liệu xúc tác khác nhau. .	81
Bảng 3.2. Hiệu quả tái sinh của các vật liệu xúc tác quang phân huỷ RhB....	94

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.....	25
Hình 1.10. Quy trình tổng hợp porphyrin theo Adler-Longo và Lindsey	26
Hình 1.11. Các phương pháp tự lắp ráp để tổng hợp nano porphyrin từ các đơn phân tử porphyrin.....	28
Hình 1.12. Ống nano porphyrin được tạo ra bằng cách tự lắp ráp ion	29
Hình 1.13. Cấu trúc dây nano porphyrin.....	31
Hình 1.14. Các hình thái khác nhau của porphyrin TCPP tự lắp ráp và ứng dụng quang phân huỷ RhB.....	34
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	34
Hình 1.16. Công thức cấu tạo của Rhodamin B.....	37
Hình 2.1. Tủ xúc tác quang hóa sử dụng đèn xenon AHD350	52
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).....	57

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).....	58
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.....	59
Hình 3.4. Ảnh TEM của các sợi nano TCPP sau khi tự lắp ráp	59
Hình 3.5. Giảm đồ XRD của đơn phân tử TCPP và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp.....	60
Hình 3.6. Phổ UV-Vis của đơn phân tử TTPAP trong THF với tỉ lệ H ₂ O/THF thay đổi từ 10-90%.....	61
Hình 3.7. a) Phổ FES của đơn phân tử TTPAP trong THF nguyên chất (đen) và trong hỗn hợp THF/H ₂ O với hàm lượng H ₂ O là 60% (đỏ), và b) Ảnh quang học của đơn phân tử TTPAP trong THF nguyên chất và trong hỗn hợp THF/H ₂ O với sự thay đổi hàm lượng H ₂ O chụp dưới ánh sáng tia UV với bước sóng 435 nm.	62
Hình 3.8. Ảnh SEM của TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H ₂ O với sự thay đổi hàm lượng nước a) 50%, (b) 60%, (c) 70%, và (d) 90%	63
Hình 3.9. Phổ FTIR của đơn phân tử TTPAP và TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H ₂ O	65
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 ₂ O (60%, v/v) (đường màu đen)	66
Hình 3.11. Phổ UV-Vis của TTOP trong dung môi THF khi thêm nước với tỷ lệ từ 20-90%	67
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.....	68
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%	69
Hình 3.14. Ảnh SEM của (A) sợi nano TCPP, (B) hạt nano TiO ₂ , (C và D) vật liệu lai TiO ₂ /TCPP	70

Hình 3.15. Ảnh TEM của vật liệu lai TiO ₂ /TCPP	71
Hình 3.16. Phổ XPS biểu thị mức năng lượng liên kết cơ sở của Ti 2p (A) và O 1s (B) trong TiO ₂ , TCPP, và TiO ₂ /TCPP.....	72
Hình 3.17. Phổ FTIR của TiO ₂ , TCPP, và TiO ₂ /TCPP.....	73
Hình 3.18. Giải đồ XRD của TiO ₂ , TCPP, và TiO ₂ /TCPP	73
Hình 3.19. Phổ UV-Vis của TiO ₂ , TCPP, và TiO ₂ /TCPP.....	74
Hình 3.20. Phổ phát xạ huỳnh quang của TCPP và TiO ₂ /TCPP kích thích ở bước sóng 420 nm.	75
Hình 3.21. Ảnh SEM của Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	76
Hình 3.22. Ảnh SEM (x 600 lần) và FE-SEM (x 100.000 lần) của nano composite graphene/Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ /TCPP.	77
Hình 3.23. Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của graphene/Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ (TFG) và graphene/Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ /TCPP(TFG/TCPP).....	77
Hình 3.24. Phổ FTIR của đơn phân tử TCPP và vật liệu lai TFG/TCPP	79
Hình 3.25. Phổ trắc quang UV-Vis của đơn phân tử TCPP và vật liệu lai graphene/Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ /TCPP.....	80
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.....	81
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	82
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	83
Hình 3.29. Đường cong mô phỏng động học hiệu suất quang xúc tác TTPAP đối với phân hủy RhB	85
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.	86
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	87

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.....	88
Hình 3.33. So sánh hiệu suất phân hủy RhB của TCPP, TTOP và TTPAP ở cùng điều kiện thí nghiệm.....	89
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	90
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.....	91
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....	93
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.....	94
Hình 3.38. Khả năng tái sinh của graphene@ TiO_2 - Fe_2O_3 @TCPP trong phân hủy quang học đối với RhB.....	94
Hình 3.39. Hiệu suất phân hủy RhB thông qua TOC với hệ vật liệu TCPP xúc tác quang phân hủy.....	96
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	97
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.....	100
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.	101
Hình 3.43. Cơ chế của chất xúc tác quang graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 @porphyrin để phân hủy quang RhB	102

MỞ ĐẦU

TiO₂ 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 TiO₂ trong thực tế còn hạn chế do vật liệu chủ yếu chỉ hấp thụ ánh sáng trong vùng tia cực tím. Do đó, TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ và các vật liệu lai trên cơ sở TiO₂ 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 TiO₂ 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:

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

2. Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu lai nano TiO₂/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.

3. Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu lai nano graphene/Fe₂O₃-TiO₂/TCPP quặng ilmenit 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

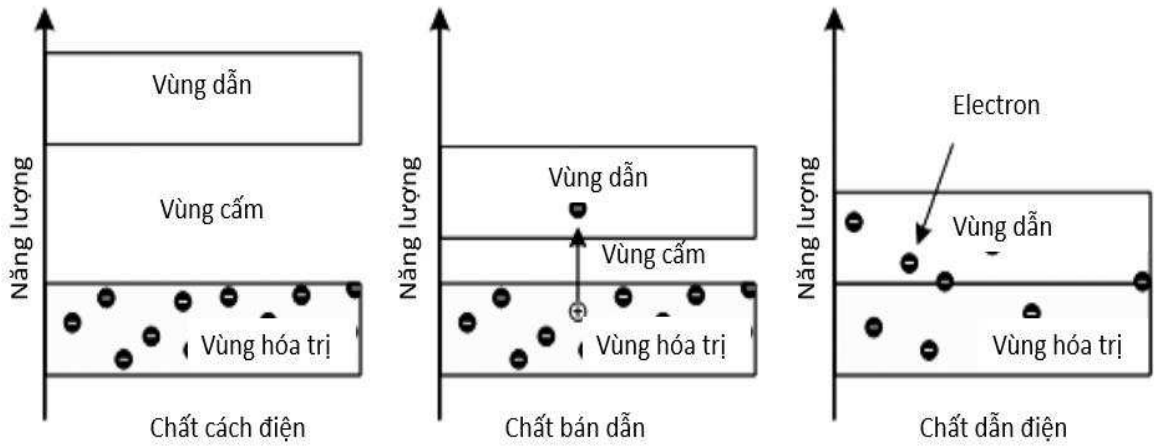
Xúc tác quang hóa là quá trình tăng tốc các phản ứng hóa học với sự có mặt của tác nhân thúc đẩy có khả năng hấp thụ năng lượng ánh sáng, trong đó ánh sáng và chất bán dẫn đóng vai trò chính. Thuật ngữ này ám chỉ các phản ứng hóa học xảy ra khi chất xúc tác hấp thụ ánh sáng các vùng tử ngoại, khả kiến 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.

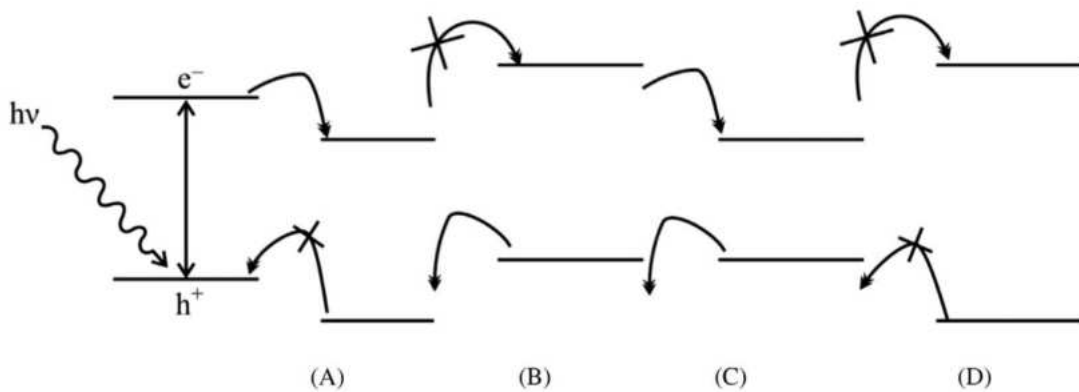
Có bốn cách mà chất bán dẫn và chất nền tương tác với nhau theo vị trí tương đối của các vùng hóa trị và vùng dẫn và mức oxy hóa khử. Bốn cách kết hợp khác nhau là (Hình 1.2):

(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 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 .

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 [13]. 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 TiO_2 làm chất xúc tác quang [14]. Ở một nồng độ nhất định, một số ion như đồng, sắt hay photphat 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 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 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 (TiO_2 , ZnO , 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 (ZrO_2). Sợi nano ZrO_2 đặc biệt (với diện tích bề mặt riêng thấp hơn so với các hạt nano ZrO_2) cho thấy hiệu suất quang xúc tác nâng cao đối với sự phân hủy thuốc nhuộm so với các hạt nano 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

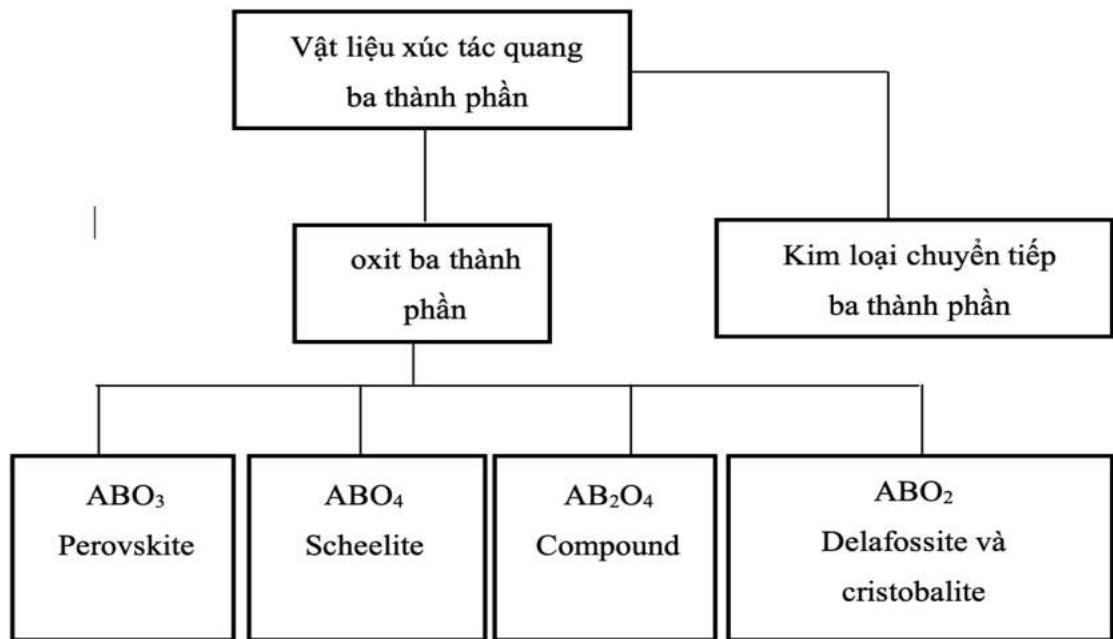
phân loại [26]. Nano-ZrO₂ hoạt động tốt hơn một số chất xúc tác quang nano nhị phân (kẽm oxit (ZnO) và xeri oxit (CeO₂) đối với các phản ứng hóa học khác nhau [27, 28]. Các vật liệu xúc tác quang như nano ZnO và CeO₂ được tổng hợp hàng loạt bằng quy trình thủy nhiệt hoặc bằng các kỹ thuật kết tủa đơn 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 (CO₂), 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 AB₂X₄ gần đây được nghiên cứu khá nhiều với những ứng dụng tiên tiến nhờ vào các đặc tính lý-hóa-sinh học độc đáo của chúng [6, 33-35].



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 TiO_2

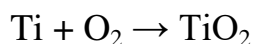
Từ những năm 1960, nhiều nhóm nghiên cứu đã phát hiện hiện tượng quang cảm ứng xảy ra trên các chất rắn bán dẫn như TiO_2 và ZnO dưới tác

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 [36-39]. Nhiều nhà nghiên cứu 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 [40].

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 [41, 42]. 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 chiếm đến xấp xỉ 45%. 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 [43, 44]. Các hạt nano TiO_2 cũng bị kết tụ ảnh hưởng đến hoạt tính quang hóa. 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:

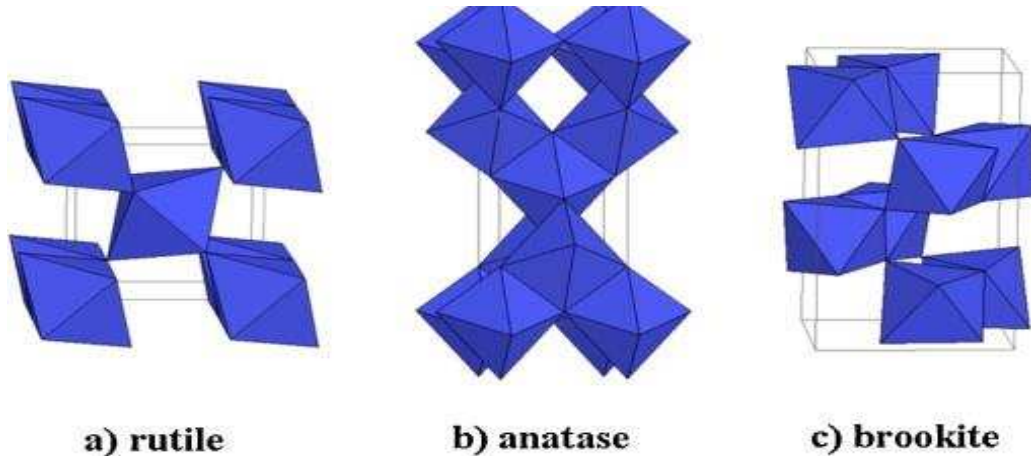


TiO_2 là một chất rắn màu trắng sáng, chủ yếu được sử dụng làm chất màu trong nhiều sản phẩm phổ biến hiện nay (Hình 1.4). TiO_2 có nhiệt độ nóng chảy rất cao, lên tới 1870°C , cùng với khả năng chắn sáng xuất sắc và độ phản xạ cao nhờ chỉ số chiết suất cao (từ 2,55 đến 2,7).



Hình 1.4. Hình dạng của TiO_2

TiO_2 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_2 thường tồn tại dưới bốn dạng thù hình khác nhau: rutile, brookite, anatase, và vô định hình (Hình 1.5).

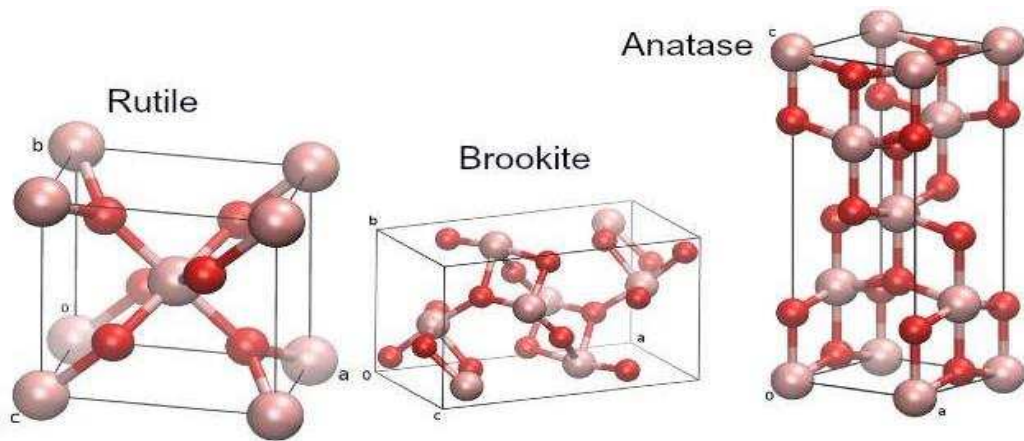


Hình 1.5. Các dạng thù hình của TiO_2

Với cấu trúc tinh thể, TiO_2 có thể tồn tại ở dạng tứ phương (rutile), mạng tinh thể tứ phương sai lệch (anatase), mạng tinh thể trực thoi (brookite) (Hình 1.6). Đối với 3 mạng tinh thể này thì cấu trúc bát diện 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 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 TiO_2

Oxy ●

Titan ●

Dạng thù hình bền nhất của TiO_2 là rutile được tạo thành dạng bát diện khi Ti^{4+} được bao quanh bởi các ion 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 TiO₂.

Tính chất	Anatas	Rutile	Bookrite
Phân tử khối	79,890	79,890	79,890
Cấu trúc mạng tinh thể	Tetragonal	Tetragonal	orthorhombic
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 TiO₂ 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.

1.2.2. Khả năng xúc tác quang của vật liệu TiO₂

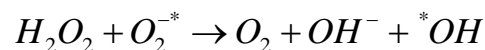
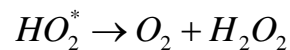
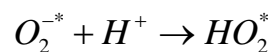
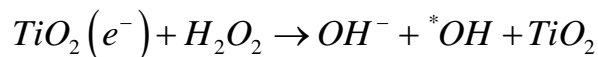
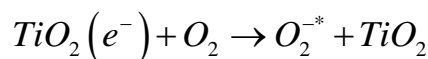
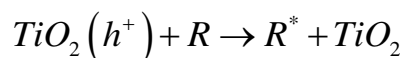
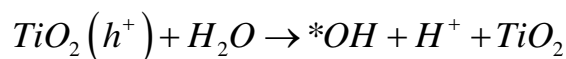
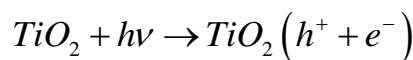
Xúc tác quang thường trải qua các giai đoạn như sau:

- (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 CO_2 và H_2O . Cơ chế xảy ra như sau:



H_2O_2 thường được thêm vào môi trường phản ứng để tăng hiệu quả xử lý và gốc tự do O_2^{-*} sinh ra từ H_2O_2 cũng có hoạt tính oxy hóa mạnh hơn.

Theo cơ chế được thể hiện trong chuỗi phản ứng nêu trên thì CO_2 và H_2O là sản phẩm cuối cùng của phản ứng hóa học có mặt chất xúc tác quang [45].

1.2.3. Phương pháp biến tính TiO_2

Để giảm thiểu các hạn chế và nâng cao hoạt tính xúc tác quang phân hủy Rhodamine B của TiO_2 , các nghiên cứu đã tập trung vào việc biến tính, pha tạp và lai ghép 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 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 TiO_2 phụ thuộc phần lớn vào bản chất của ion kim loại pha tạp, phương pháp pha tạp cũng như dạng TiO_2 được sử dụng [46]. Việc pha tạp với kim loại dẫn đến sự xen phủ của các obitan 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 TiO_2 [47]. Nhóm tác giả Zhao đã thực hiện pha tạp các hạt nano 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 TiO_2 . Trong mẫu Na/ TiO_2 , Ti tồn tại cả hai dạng Ti^{4+} và Ti^{3+} , chính sự chuyển đổi giữa Ti^{4+} và Ti^{3+} đã ngăn chặn quá trình tái tổ hợp của cặp e^-/h^+ [48]. Nhóm tác giả Guayaquil-Sosa và cộng sự đã sử dụng phương pháp sol-gel để tổng hợp 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/ TiO_2 2,5% trong phản ứng tách nước là hiệu quả nhất. Năng lượng vùng cấm của TiO_2 giảm từ 3 eV xuống còn 2,34 eV, cho thấy khả năng phân tách điện tử được cải thiện rõ rệt [49]. Ngoài ra, các hạt nano kim loại quý như Ag [50], Rh, Ru [51], Pd [52], Au [53] được sử dụng để

biến tính với 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 của của kim loại/ 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 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 TiO_2 được pha tạp với các phi kim như S [54], C [55], N [39], B [56], F [57], I [58] ở các vị trí anion của TiO_2 . Các kết quả cho thấy hiệu quả của việc pha tạp 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 [59], [60], [61]. 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 [62]. 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- 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 $[\text{O-Ti}^{4+}\text{-N}^{2-}\text{-Ti}^{4+}\text{-V}_\text{O}]$ [63]. Nhóm tác giả Ji đã báo cáo tổng hợp C- TiO_2 có đường kính ống khoảng 200 nm; thành ống được cấu tạo từ TiO_2 anatas, carbon vô định hình, carbon dạng kết tinh và nguyên tố carbon pha tạp vào mạng tinh thể TiO_2 . Ống nano C- TiO_2 cho thấy hoạt tính quang hóa vượt trội hơn nhiều so với 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 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^+ [55]. 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 [64], phi kim [65], hoặc hỗn hợp nguyên tố kim loại-phi kim [66] với

TiO₂. 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 [65] đã tiến hành pha tạp đồng thời C,N,S-TiO₂ để phân hủy RhB. Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu đồng pha tạp C, N, S với TiO₂ cao hơn đáng kể so với mẫu TiO₂ và C-TiO₂ 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 TiO₂ giúp thu hẹp năng lượng vùng cấm của TiO₂, 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 TiO₂ 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) [67], [68]. 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 TiO₂. 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. 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 [69], [70], do đó làm tăng hoạt tính quang hóa lên đáng kể.

1.2.3.4. Thay đổi hình thái học nano TiO₂

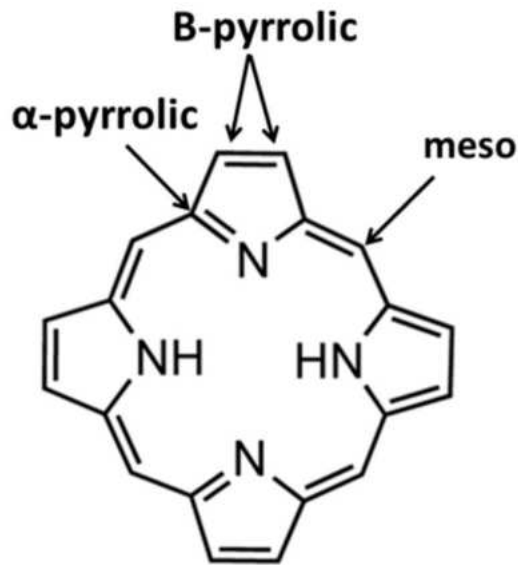
Trong số các phương pháp nhằm cải thiện hoạt tính quang hóa của TiO₂, việc điều chỉnh hình thái, cấu trúc và diện tích bề mặt được coi là những cách tiếp cận quan trọng và được nghiên cứu rộng rãi. Các nhóm tác giả đã tổng hợp TiO₂ có cấu trúc khác nhau như dạng ống nano [71], dạng sợi nano [72], dạng cầu nano [73]. 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 [74].

Ngoài các nghiên cứu đã được phân chia thành các nhóm chính như trên, TiO₂ 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 Cu₂O-CuO/TiO₂ [75], Fe₂O₃/TiO₂ [76]; với các hợp chất hữu cơ porphyrin/TiO₂ [77], MOF/TiO₂ [78], g-C₃N₄/TiO₂ [79]... Mục đích chính của các nghiên cứu là nâng cao hoạt tính quang hóa của TiO₂ bằng cách giảm năng lượng vùng cấm, hạn chế sự kết tụ của các hạt TiO₂, giảm hiện tượng tái tổ hợp của cặp e⁻/h⁺, và tăng cường ái lực giữa TiO₂ và chất màu. Tuy nhiên, mặc dù việc tổng hợp TiO₂ 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

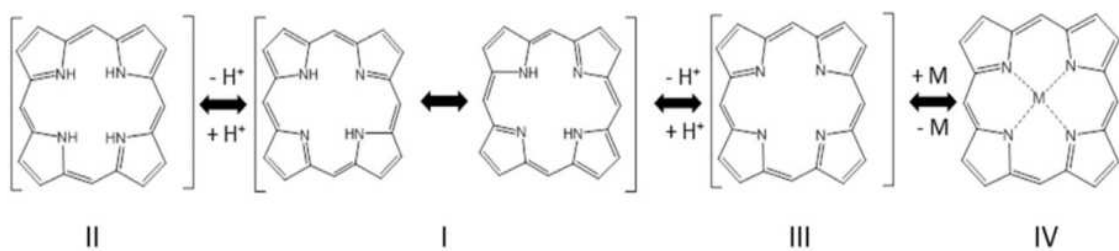
Chất diệp lục là một phân tử sinh học quan trọng, bao gồm các đơn vị tetra-pyrrolic, đặc biệt là chlorin và porphyrin [80]. Porphyrin được biết đến là đã tham gia vào nhiều quá trình tự nhiên như vận chuyển khí, hấp thụ ánh sáng và xúc tác quang ở cả động vật và thực vật. Dựa trên cơ sở này, một số nhà 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 [81]. Porphyrin chứa bốn đơn vị pyrrole liên kết với nhóm methylene ở vị trí α -pyrrolic, và được gọi là hợp chất hữu cơ mạch vòng. Các nguyên tử carbon pyrrole trong phân tử porphyrin được gán cho α -pyrrolic và β -pyrrolic và carbon methylene được gán cho vị trí meso. Các dẫn xuất porphyrin có nhóm thế ở vị trí β -pyrrolic và/hoặc meso được gọi là các porphyrin cơ bản [82].



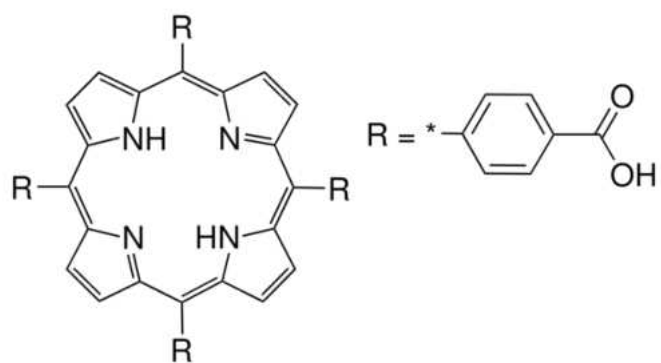
Hình 1.7. Cấu trúc của một porphyrin cơ bản [83].

Trong khi hầu hết các hợp chất thơm chứa 18 electron π trong vòng thơm của chúng thì porphyrin có 22 electron π trong cùng mặt phẳng [84]. 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 [85]. 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.

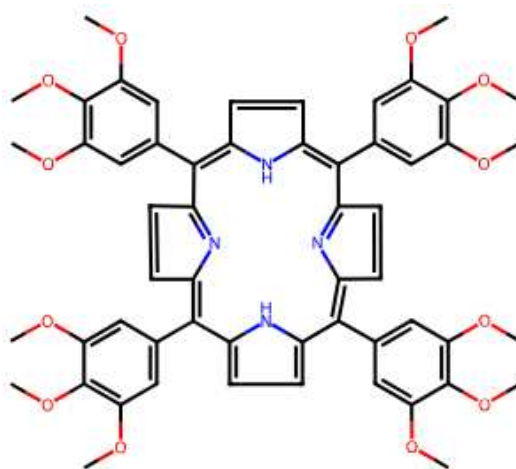


Hình 1.8. Đặc tính axit, bazơ, tautomer hoá và tạo phức với kim loại của porphyrin [83].

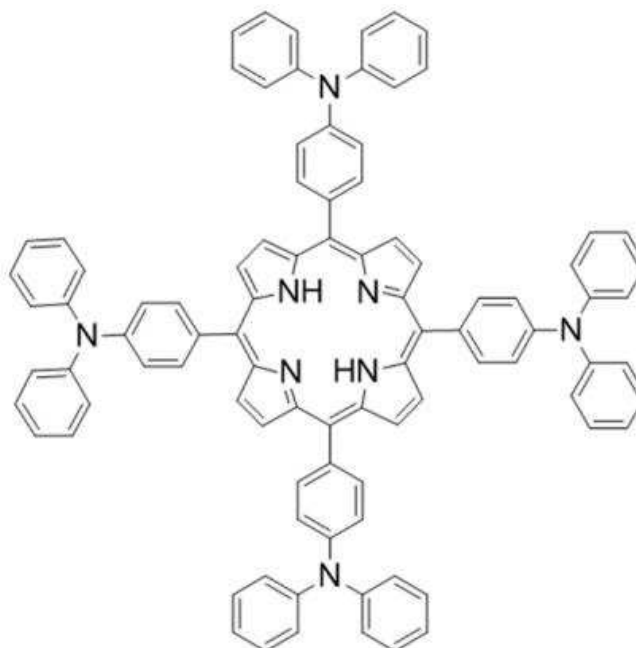
Một số porphyrin có đặc tính phù hợp trong chế tạo vật liệu xúc tác quang phân huỷ hợp chất hữu cơ độc hại trong nước như:



a) 4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(benzoic acid) (TCPP).

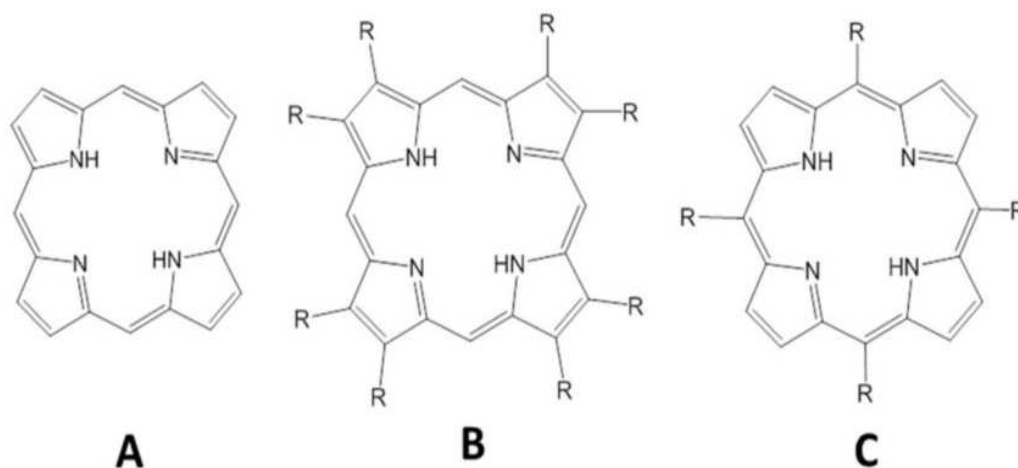


b) 5,10,15,20-(tetra-3,4,5-trimethoxyphenyl)porphyrin (TTOP)



c) Tetrakis-triphenylamine porphyrin (TTPAP)

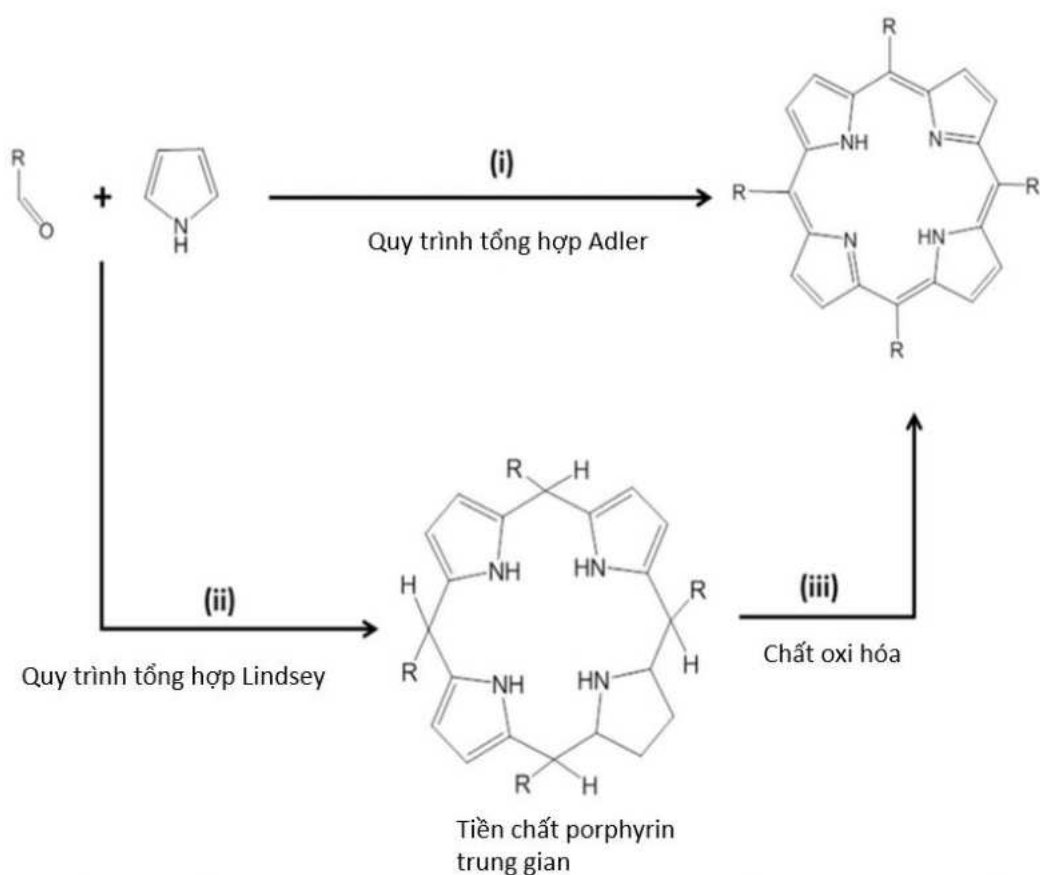
Mặc dù porphyrin đã được các nhà nghiên cứu đặc biệt quan tâm trong nhiều năm, nhưng có rất ít các dẫn xuất porphyrin được tạo ra do quá trình tổng hợp tương đối phức tạp. Trước vấn đề này, các nhà khoa học đã phát triển nhiều quy trình có hiệu suất cao và đơn giản để tổng hợp porphyrin. Hình 1.9 minh 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 [83].

(A) không thay thế, (B) β 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) β được thay thế và (C) meso-aryl thay thế. β -porphyrin và meso-aryl được điều chế khi thực hiện phản ứng giữa benzaldehyde và pyrrole trong bình kín ở 150 °C với thời gian kéo dài 24 giờ [86]. 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, 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 [87].



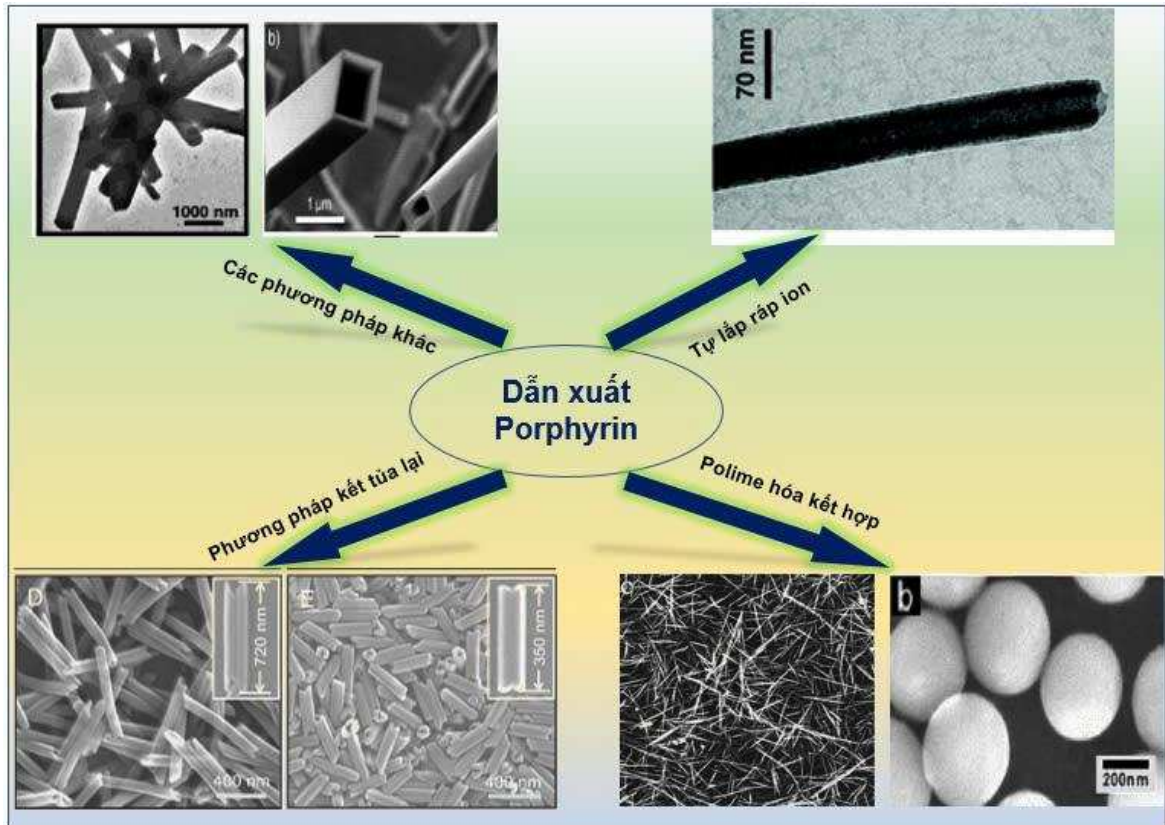
Hình 1.10. Quy trình tổng hợp porphyrin theo Adler-Longo và Lindsey [83].

Trong quy trình này, porphyrin được oxy hóa sử dụng oxy, hiệu suất thu được khoảng 20%. 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 [88]. 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 [88, 89]. Một số tương tác ở quy mô phân tử, như tương tác π - π , 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 [90]. 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 [91]. Sự xếp chồng giữa các vòng thơm của các đơn phân tử porphyrin thông qua liên kết π - π là liên kết chính để hình thành các khối cấu trúc trong quá trình tự lắp ráp. Liên kết π - π 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 π . 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).

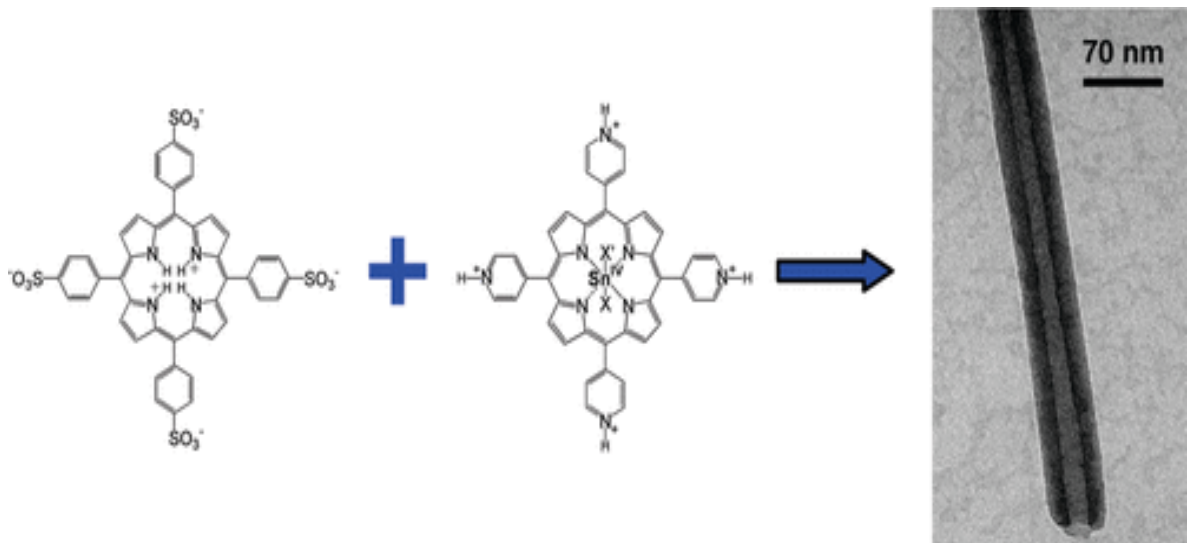


Hình 1.11. Các phương pháp tự lắp ráp để tổng hợp nano porphyrin từ các đơn phân tử porphyrin [83].

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) [92]. 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

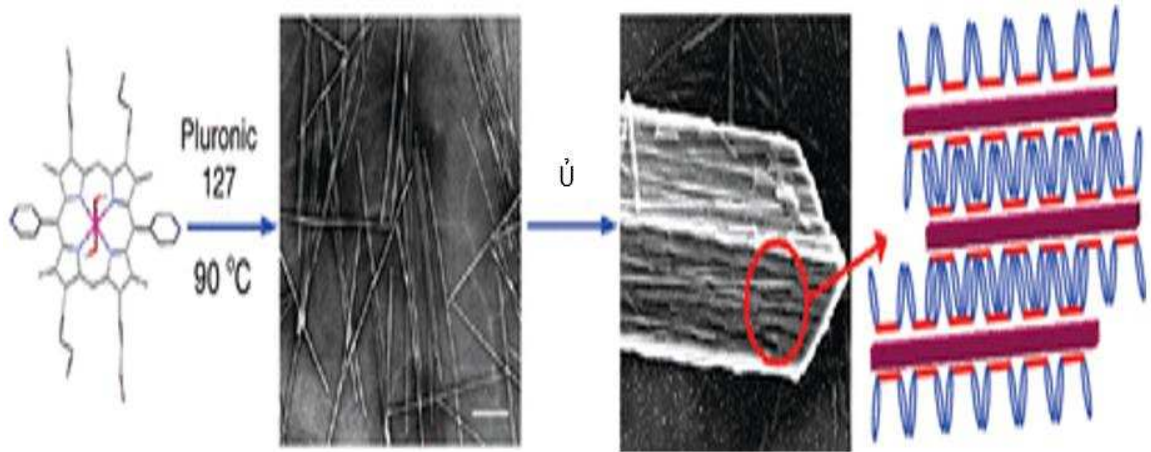
1.3.1.2. Phương pháp trùng hợp kết hợp

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 [93, 94]. 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 [95]. 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) [96] 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) [97]. Trong khi đó, nhóm nghiên cứu của Lee dùng đến chất hoạt động bề mặt nhằm kiểm soát hình thái của tập hợp porphyrin [98]. 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 [99]. Các nanozyme kim loại tối thiểu thu được bằng cách đồng trùng hợp các dẫn xuất axit amin và ion kẽm (II) [100]. 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 [101]. 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 [102]. 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 [103, 104]. 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 [105]. 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.

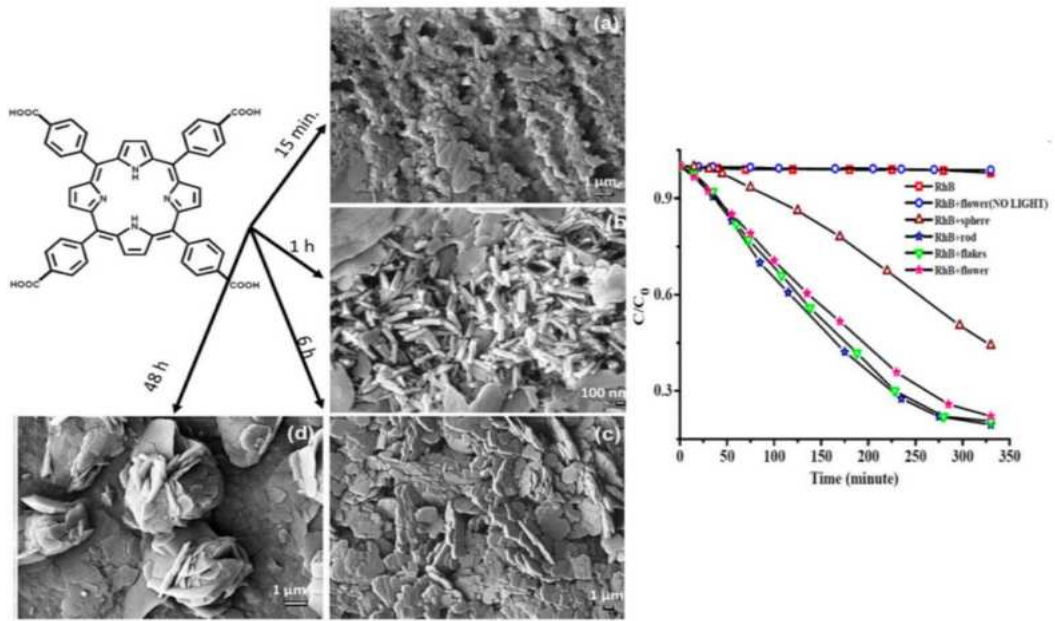
1.3.1.5. Các kỹ thuật tổng hợp khác

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 [106]. 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) [97, 107]. 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 [108]. 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 [109], [110].

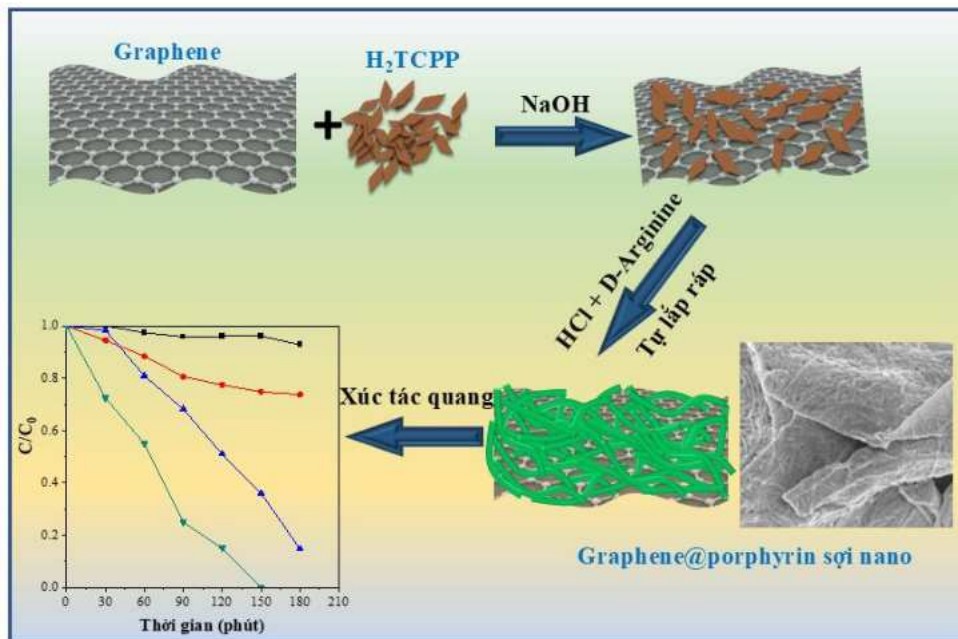
1.3.2. Đặc tính quang xúc tác của porphyrin cấu trúc nano tự lắp ráp

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-carboxyphenyl) 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 [83].

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 [111].



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 [83].

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 (TiO_2 , 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

1.4.1.1. Thực trạng ô nhiễm chất hữu cơ

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 [112], 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 [113], 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, sơn, 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 [114]. 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, nệm, 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 [115], [116], [114].

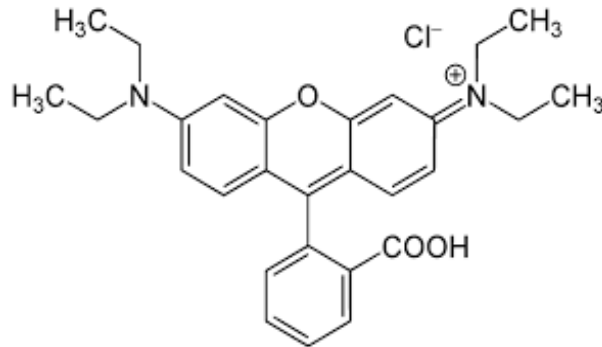
Đặc điểm đáng chú ý của thuốc nhuộm là khả năng giữ màu lâu, duy trì tính ổn định và khó phân hủy ở các điều kiện thường hay tác động của môi trường gây ra thách thức lớn cho việc xử lý nước thải từ quá trình nhuộm của ngành dệt may.

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. [117].

1.4.1.2. 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 vacxin 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 [118].

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 [119]. 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). 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 [120]. 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 hòa tan thành dạng có thể hòa 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 dioxide, hydro, amoniac và axit hữu cơ; thứ ba, các axit hữu cơ chuyển hóa thành axit axetic, amoniac, hydro và carbon dioxide; cuối cùng, các vi khuẩn methanogens biến axit axetic thành hydro, carbon dioxide và metan, một loại nhiên liệu khí [120]. Phương pháp này an toàn với môi trường tuy nhiên triển khai thực tế ở một số mô hình khá phức tạp, mặt khác hiệu quả xử lý chưa cao, các tác nhân xử lý chuyên biệt đối với từng hợp chất nên không triển khai cho mọi đối tượng ô nhiễm.

1.4.2.2. Phương pháp màng lọc

Vật liệu chế tạo màng lọc gồm các chất liệu vô cơ hoặc hữu cơ. Tuy nhiên xu hướng sử dụng màng lọc có nguồn gốc hữu cơ được sử dụng rộng rãi hơn. Màng lọc hữu cơ như polypropylene, polyethylene, polyacrylonitrile, polysulfone, aromatic polyamide, fluorinated polymer. Màng lọc vô cơ được tạo thành từ vật liệu như kim loại, oxit kim loại, ceramic, zeolites, thủy tinh, sứ, polymer tổng hợp [121]. Cấu trúc màng thường có các dạng như sợi rỗng, ống mao dẫn, cuộn và được chế tạo có diện tích bề mặt lớn để đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật. Công nghệ màng lọc sinh học là sự kết hợp quá trình bùn hoạt tính sinh học và màng lọc [122]. Đây là một trong những phương pháp tiên tiến, đã được áp dụng xử lý thành công nhiều loại nước thải khác nhau từ đô thị cho tới các loại nước thải công nghiệp, y tế có thành phần phức tạp và khó xử lý. Với việc sử dụng màng lọc có kích thước lỗ màng dao động từ 0,01-0,4 μm nên vi sinh vật, chất ô nhiễm, bùn bị giữ lại tại bề mặt màng. Đồng thời, bùn sinh học sẽ được giữ lại trong bể phản ứng, mật độ vi sinh cao nên nâng cao hiệu suất xử lý chất ô nhiễm [123].

1.4.2.3. 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. Phương pháp này khá kinh tế vì nhiều vật liệu được lựa chọn rẻ tiền, phương án công nghệ không quá phức tạp. Tuy nhiên, phương pháp này chủ yếu là gom chất ô nhiễm tập trung vào một chỗ, không có khả năng xử lý triệt để thành sản phẩm an toàn, vật liệu sau khi hấp phụ bão hòa cần thực hiện bước tái sinh vật liệu và thu gom chất ô nhiễm để xử lý bằng phương pháp khác.

1.4.2.4. 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. Các nhà khoa học và quản lý tập trung nghiên cứu và triển khai ứng dụng trong thực tiễn một cách rộng rãi với chiến lược lâu dài do tính

an toàn và bền vững của nó. Mặc dù phương pháp này cần được triển khai với mô hình và thiết bị một cách đồng bộ, tuy nhiên vẫn được các nhà công nghệ ưa chuộng bởi tính hiệu quả của nó.

1.4.2.5. 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 [124] [125]. 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 [126]. Tinh thể thuốc nhuộm cation đã bị phân hủy bởi các hạt nano ZnO dưới bức xạ khả kiến [127]. 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.

1.5. Tình hình nghiên cứu về vật liệu xúc tác quang trên cơ sở TiO_2 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_2 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
Dạng Nano porphyrins tự do					
1	meso-tetra(4-carboxy-phenyl) porphyrin (TCPP)	Kết tủa lại	nano thanh, nano vảy, nano hình cầu, nano hoa	81%, RhB	[128]
2	protoporphyrin IX (PPIX)	Kết tủa lại có mặt arginine	nano dạng hoa	80%, RhB	[129]
3	meso-tetra(4-carboxy-phenyl) porphyrin (TCPP)	Đồng trùng hợp	lập phương, sợi, hình cầu	90%, RhB	[102]
4	meso-tetra (4-pyridyl) porphine (H ₂ TPyP)	Có mặt chất hoạt động bề mặt	nanooctahedra, nano dạng sợi	80%, MO	[130]

TT	Hệ vật liệu	Kỹ thuật tự lắp ráp	Hình thái học	Hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm	Tài liệu
5	meso-tetra(4-carboxy-phenyl) porphyrin (TCPP)	Qua trung gian arginine	nano dạng sợi	100%, RhB 80%, MO	[131]
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	[132]
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	[133]
9	Zn(II) and Sn(IV) porphyrin	Kết tủa lại	nanofiber	95%, MB	[134]
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,	95%, RhB	[135]

TT	Hệ vật liệu	Kỹ thuật tự lắp ráp	Hình thái học	Hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm	Tài liệu
			hình cầu		
11	[5,10,15,20-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin]Mn(III)	Theo lớp	màng mỏng	> 85%, MB	[136]
Vật liệu tổ hợp trên cơ sở porphyrin cấu trúc nano					
1	tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) và graphene	Kết tủa lại	graphene@TCPP nano sợi	100 %, RhB; 80%, MO	[137]
2	tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) và graphene	có chất hoạt động bề mặt	graphene@TCPP nano thanh	80 %, RhB	[138]
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	[139]
4	Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) và TiO ₂	Kết tủa lại	TiO ₂ /TCPP nano sợi	78 %, RhB	[140]
5	Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) và ZnO	Kết tủa lại	ZnO@TCPP nano sợi		[141]
6	Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP), graphene, và TiO ₂	Kết tủa lại	graphene/ TiO ₂ /TCPP tổ hợp	86%, RhB	[142]
7	Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP), graphene, và Pt	theo lớp	TCPP/ graphene/Pt tổ hợp	62 %, MO	[143]
8	cationic porphyrin (TAPP) và	Ion hóa	H-aggregates,	86%, RhB	[144]

TT	Hệ vật liệu	Kỹ thuật tự lắp ráp	Hình thái học	Hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm	Tài liệu
	anionic dendrimers (poly(amidoamine), PAMAM)		J-aggregates		

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.

Các nghiên cứu về vật liệu tổ hợp trên cơ sở TiO_2 đã được công bố bởi nhiều nhóm khác nhau, điển hình phải kể đến các công trình như: công trình [145] tổng hợp TiO_2 /GNP từ các khoáng vật tự nhiên có ở Việt Nam có hoạt tính quang ở vùng khả kiến định hướng ứng dụng xử lý môi trường; công trình [146] công bố kết quả tổng hợp vật liệu TiO_2 -Fe/GNPs ứng dụng xử lý Cr(VI) trong nước dưới ánh sáng mặt trời; Trong công trình [147], vật liệu Fe_2O_3 /rutile được tổng hợp trực tiếp từ quặng ilmenite làm vật liệu hấp phụ As (V); Công trình [148] trình bày kết quả tổng hợp vật liệu lai porphyrin@ TiO_2 -graphen ứng dụng làm chất xúc tác quang cho phân hủy

phẩm màu công nghiệp; Vật liệu lai $\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ cũng đã được tổng hợp và đánh giá khả năng xúc tác quang phân huỷ RhB trong nước [6]; Vật liệu lai sợi nano CuFe_2O_4 @porphyrin từ tính được chế tạo thông qua quá trình tự lắp ráp và đánh giá khả năng phân huỷ RhB dưới ánh sáng mặt trời [149]; Vật liệu g- C_3N_4 /porphyrin nano sợi được tổng hợp và khảo sát khả năng xúc tác quang phân huỷ đối với RhB [150]...

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. Ngay cả ở Việt Nam, nhiều công trình cũng đã công bố các kết quả nghiên cứu về các hệ vật liệu tổ hợp trên cơ sở porphyrin và TiO_2 , tuy nhiên, các hệ vật liệu này vẫn chưa được khai thác nhiều. Đặc biệt, nghiên cứu mang tính hệ thống, đầy đủ và quy luật về vật liệu tổ hợp nhiều cấu tử trong đó có porphyrin và TiO_2 chưa được thực hiện. Vì vậy, nghiên cứu sinh lựa chọn hướng nghiên cứu cho đề tài luận án tiến sĩ là phát triển vật liệu xúc tác quang bằng cách kết hợp nhiều cấu tử với nano porphyrin và TiO_2 thông qua phương pháp tự lắp ráp nhờ các tác nhân tổ hợp siêu phân tử như proton và dung môi một cách hệ thống và tuần tự. Đồng thời đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu trong việc phân huỷ chất màu hữu cơ là thuốc nhuộm công nghiệp đại diện là Rhodamine B trong môi trường 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 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) có độ tinh khiết > 99%, chiều dày tấm 5-10 nm, kích thước tấm 30-40 μm . Rhodamin B (RhB, > 99%) của Việt Nam.

- Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), Axit propionic ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), NaCl, Ethanol, tetrahydrofuran (THF), axeton, H_2SO_4 , KHSO_4 , 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%.

- Nước cất tự sản xuất để sử dụng cho các phản ứng. Tất cả hóa chất được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

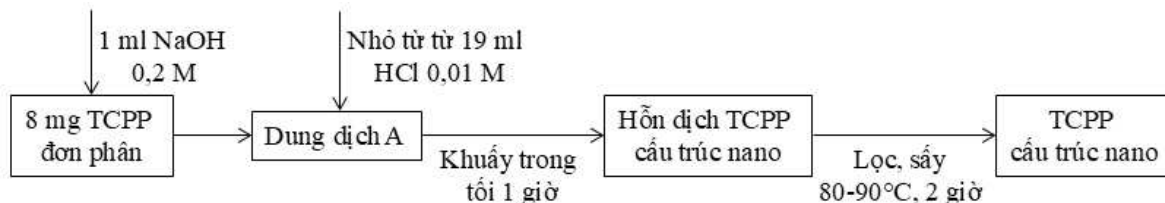
2.2. Thực nghiệm

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

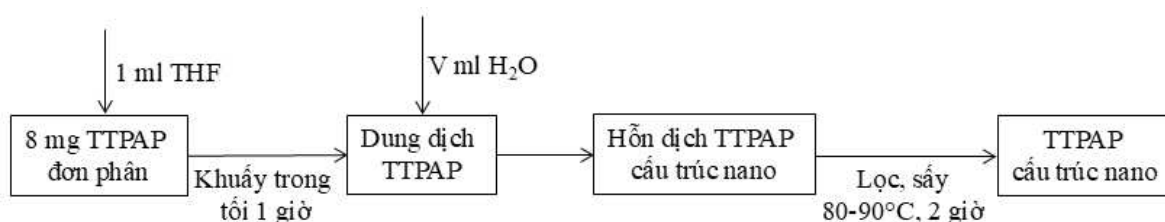
Hòa tan 8 mg TCPP vào 1 mL dung dịch NaOH 0,2M trong một cốc, tạo thành dung dịch A. Dung dịch B là dung dịch HCl 0,01M. Nhỏ từ từ dung dịch B vào dung dịch A cho đến khi pH đạt khoảng 7, đồng thời khuấy trong

điều kiện không có ánh sáng ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Sau đó, lọc kết tủa thu được, rửa bằng nước cất, sấy khô ở 80-90°C trong 2 giờ và bảo quản kín trong lọ thủy tinh tối màu. Sơ đồ mô tả tiến trình như sau:



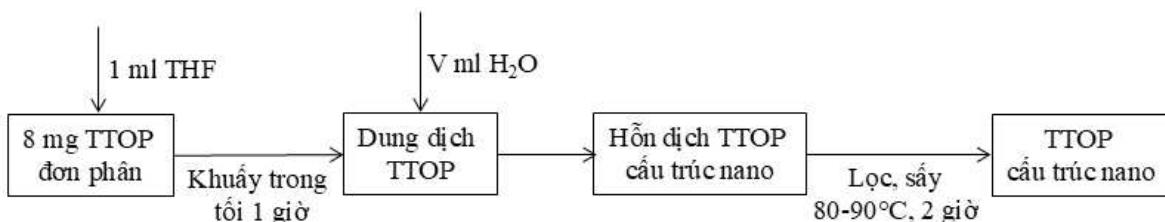
2.2.1.2. Chế tạo nano porphyrin từ các phân tử TTPAP

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 ở 80-90°C trong 2 giờ và bảo quản kín trong lọ thủy tinh tối màu. Sơ đồ mô tả tiến trình như sau:



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, sấy khô ở 80-90°C trong 2 giờ và bảo quản kín trong lọ thủy tinh tối màu. Sơ đồ mô tả tiến trình như sau:



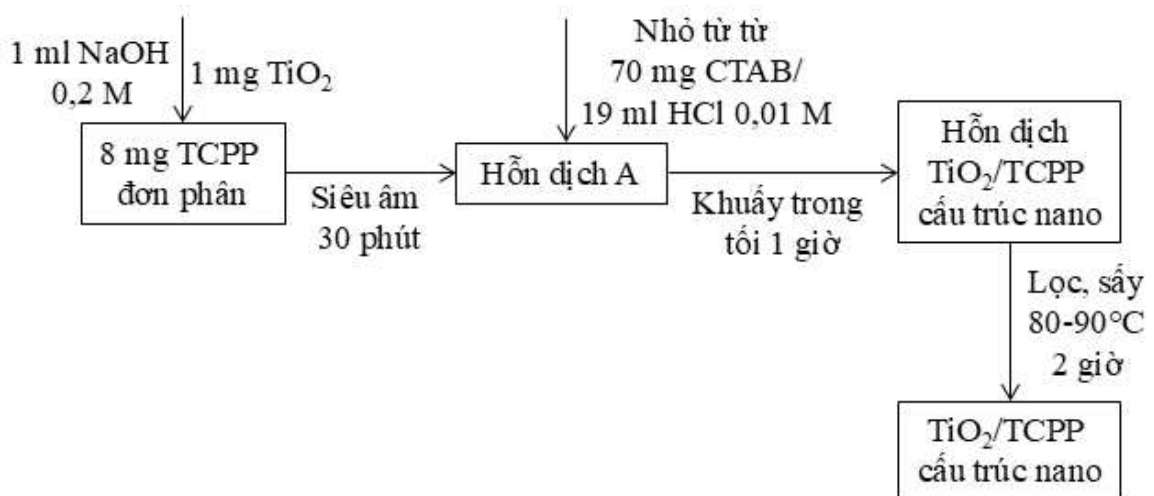
2.2.2. Chế tạo vật liệu $TiO_2/TCPP$

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 [151]: 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 . Vật liệu sau nung được bảo quản kín trong lọ thủy tinh tối màu.

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 để trung hòa. Khuấy trong điều kiện không có ánh sáng ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Lọc, rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở $80-90^\circ C$ trong 2 giờ và bảo quản kín trong lọ thủy tinh tối màu. Sơ đồ mô tả tiến trình như sau:



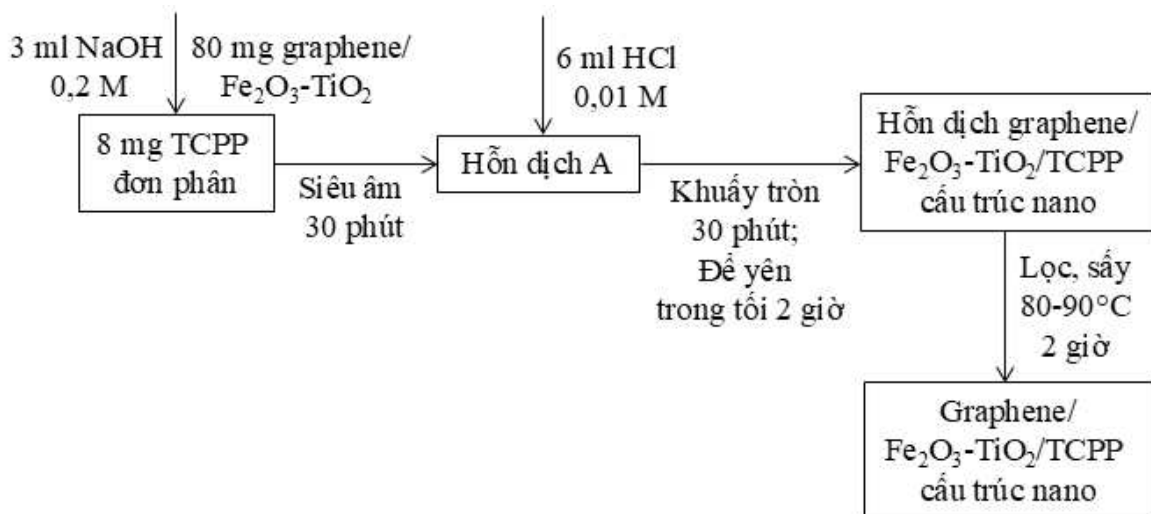
2.2.3. Chế tạo vật liệu lai graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP (TFG@TCPP)

Chế tạo vật liệu tổ hợp graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 (TFG)

Quy trình được tham khảo theo công bố [152]. Quặng ilmenite có kích thước hạt nhỏ và mịn có hàm lượng titan quy đổi 52% được rửa kỹ bằng nước cất và sấy khô qua đêm ở 60°C. Tiếp theo, trộn quặng với $KHSO_4$ theo tỷ lệ 1:7 rồi nung hỗn hợp ở 600°C trong 2 giờ, sau đó hòa tan trong dung dịch H_2SO_4 10%. Thêm ethanol vào dung dịch theo tỷ lệ 1:2 về thể tích và khuấy trong 30 phút. Sau đó, phân tán 20 mg graphene vào dung dịch bằng siêu âm trong 30 phút. Chuyển hỗn hợp vào autoclave và thực hiện thủy nhiệt ở 150°C trong 8 giờ. Lọc kết tủa và rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ hoàn toàn H_2SO_4 dư. Cuối cùng, sấy khô ở 80°C trong 8 giờ và bảo quản kín.

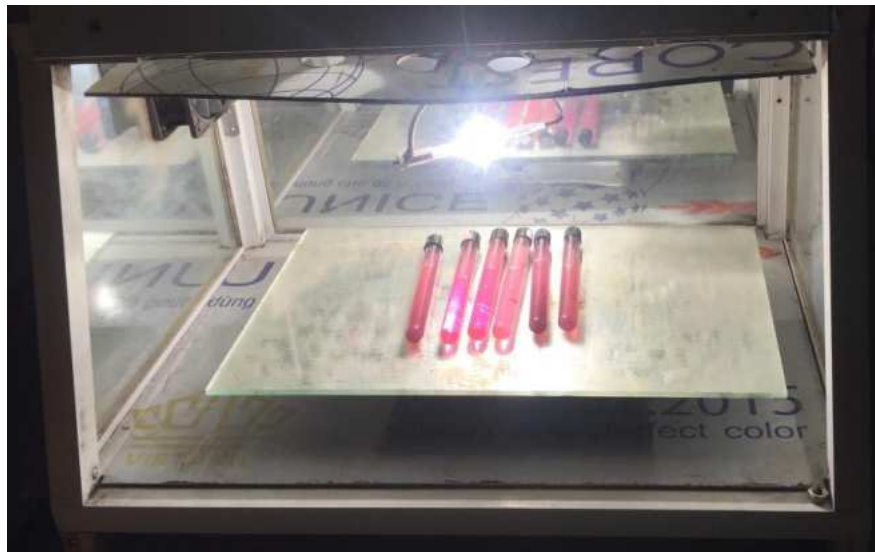
Chế tạo vật liệu lai ghép graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP

Cho 8 mg TCPP cùng 80 mg nano composite graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 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 khô ở 80-90°C trong 2 giờ thu được vật liệu lai ghép có màu xanh lục và bảo quản kín trong lọ thủy tinh tối màu. Sơ đồ mô tả tiến trình như sau:



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

Thử nghiệm hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu (TCPP, TTPAP, TTOP, TiO₂/TCPP, TFG/TCPP) phân hủy Rhodamine B trong điều kiện chiếu ánh sáng mô phỏng mặt trời bằng cách sử dụng một nguồn ánh sáng xenon AHD350 công suất 350W, cường độ sáng đo được ở khoảng cách từ đèn chiếu đến đáy tủ quang hoá (25 cm) là 16.000 lux.



Hình 2.1. Tủ xúc tác quang hóa sử dụng đèn xenon công suất W350.

Hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB của các hệ vật liệu được đánh giá theo quy trình sau: vật liệu được phân tán trong 20 mL dung dịch RhB với nồng độ 5 ppm. Hỗn hợp phản ứng được giữ trong bóng tối trong 12 giờ để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Sau những thời gian chiếu sáng, dung dịch RhB được loại bỏ chất xúc tác quang và tiến hành xác định nồng độ bằng phổ hấp thụ UV-Vis 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 (%), C₀, 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^{-*} , *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.

2.2.6. Tái sinh vật liệu xúc tác quang

Thực nghiệm đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu xúc tác quang trong xử lý RhB được tiến hành như sau: Các vật liệu TCPP, TTOP, TTPAP, $TiO_2/TCPP$, graphene/ $Fe_2O_3-TiO_2/TCPP$ sau khi thực hiện phản ứng xúc tác quang xử lý RhB được lọc ra khỏi dung dịch được rửa bằng nước cất 3 lần để loại bỏ RhB bám trên bề mặt vật liệu và thu vật liệu bằng ly tâm. Dung dịch RhB được tiếp tục cho vào vật liệu và thực hiện phản ứng xúc tác quang tiếp theo. Số lần tái sử dụng được thực hiện là 5 lần. Hiệu suất phân hủy RhB được tính theo công thức đã nêu ở mục 2.2.4. Độ suy giảm khả năng xúc tác quang được so sánh giữa các lần thực hiện.

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/H₂O 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 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 H₃PO₄ 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.

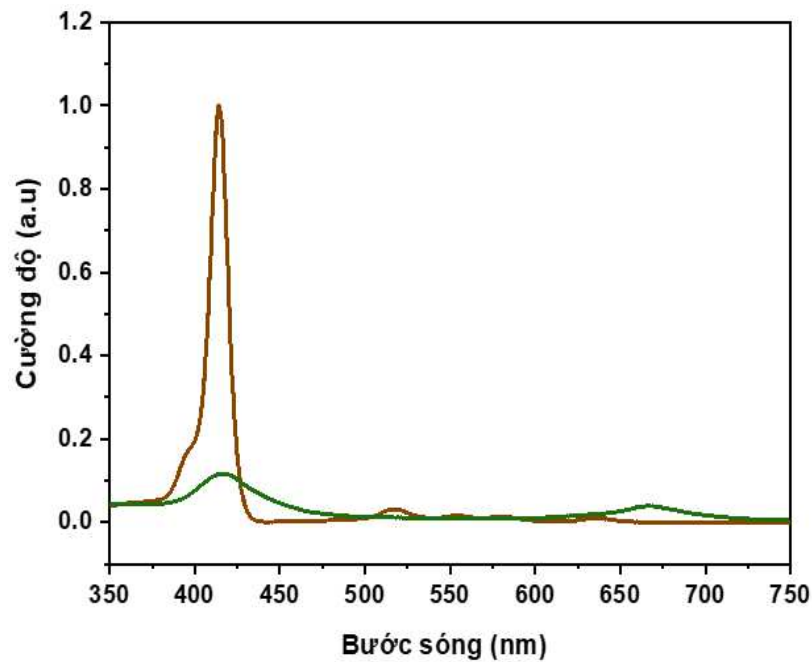
Chương 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

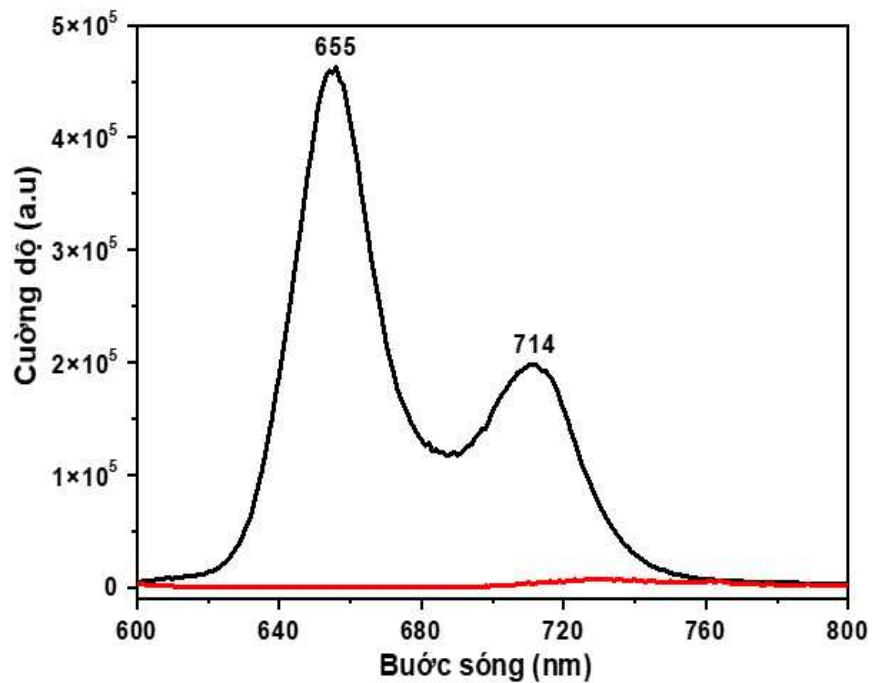
3.1.1. Vật liệu nano porphyrin TCPP

Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis 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 [111]. Ở đây, tác nhân kết tụ là HCl làm thay đổi pH môi trường gây ra sự tập hợp lại cấp độ siêu phân tử. Tự lắp ráp siêu phân tử của TCPP diễn ra theo chiều hướng các phân tử tự sắp xếp thành các sắp xếp có cấu trúc mà không hình thành liên kết cộng hóa trị, thay vào đó dựa vào tương tác xếp chồng $\pi-\pi$ nhờ sự xuất hiện của proton (H^+).



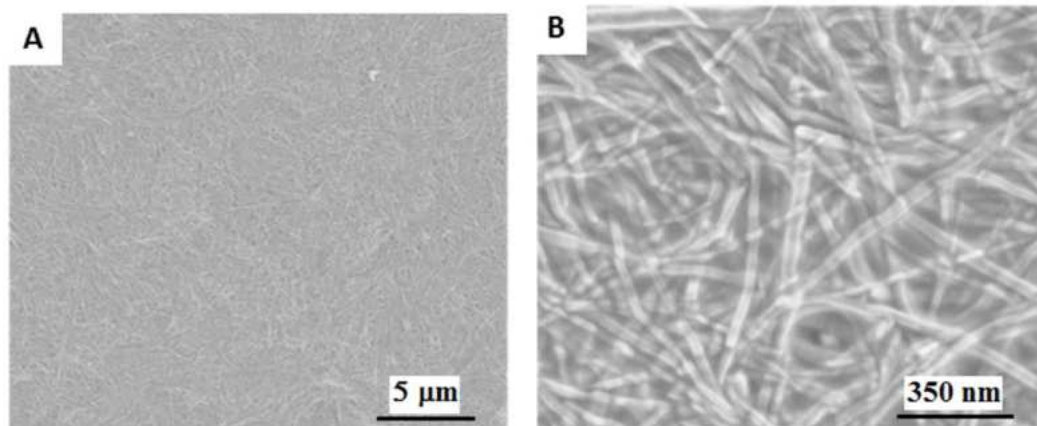
Hình 3.1. Phổ UV-Vis của các đơn phân tử TCPP (xanh) và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp (đỏ)

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 trưng ở bước sóng 655 nm và 714 nm đã được quan sát. Với việc trung hòa bằng axit HCl, các đỉnh phát xạ ở bước sóng 655 nm và 714 nm được hợp nhất để tạo thành một đỉnh rộng ở 680 nm. 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.



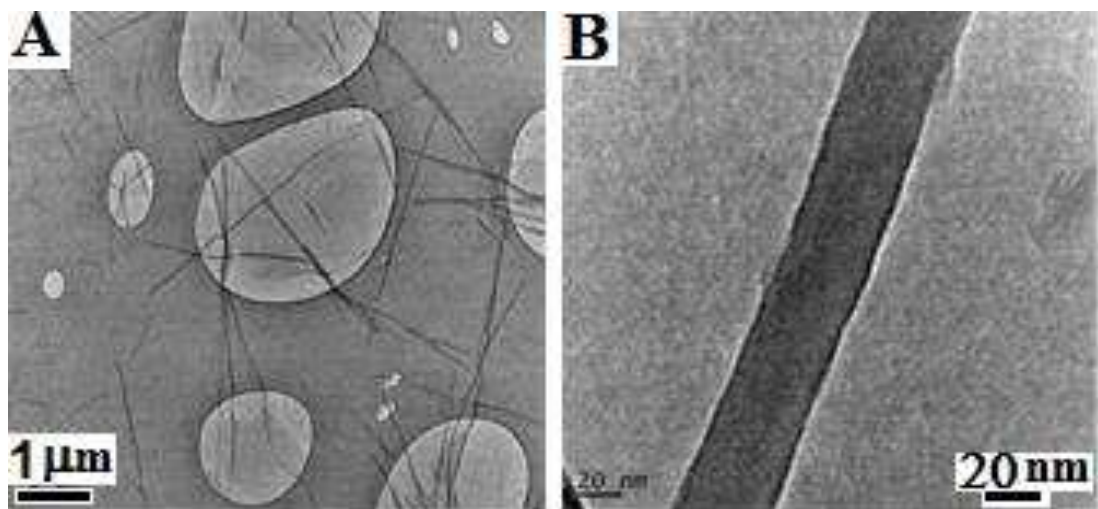
Hình 3.2. Phổ FES của các đơn phân tử TCPP (đen) và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp (đỏ)

Kết quả quang phổ huỳnh quang và UV-Vis cho thấy rõ sự tự lắp ráp của porphyrin qua sự xếp chồng π - π mặt đối mặt của lõi porphyrin cùng với lực hút tĩnh điện giữa nhóm cacboxylic của porphyrin [153-155]. 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.

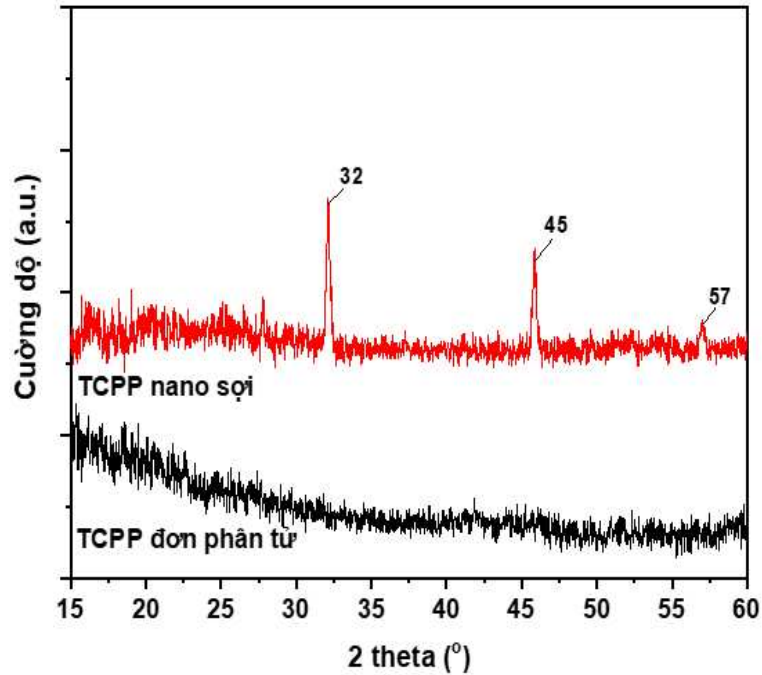
Để đánh giá kỹ hơn cấu trúc nano của TCPP, ảnh TEM được chụp lại (Hình 3.4 A-B) cho thấy sự hình thành các dải nano TCPP có chiều dài vài micromet khá rõ ràng. Tính nhất quán trong hình ảnh FESEM và TEM xác nhận cấu trúc có trật tự tốt của các dây nano TCPP tự lắp ráp.



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

32° 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 π - π và tương tác tĩnh điện dẫn đến các dải nano có trật tự tốt trong các phân tử TCPP đã được hình thành.

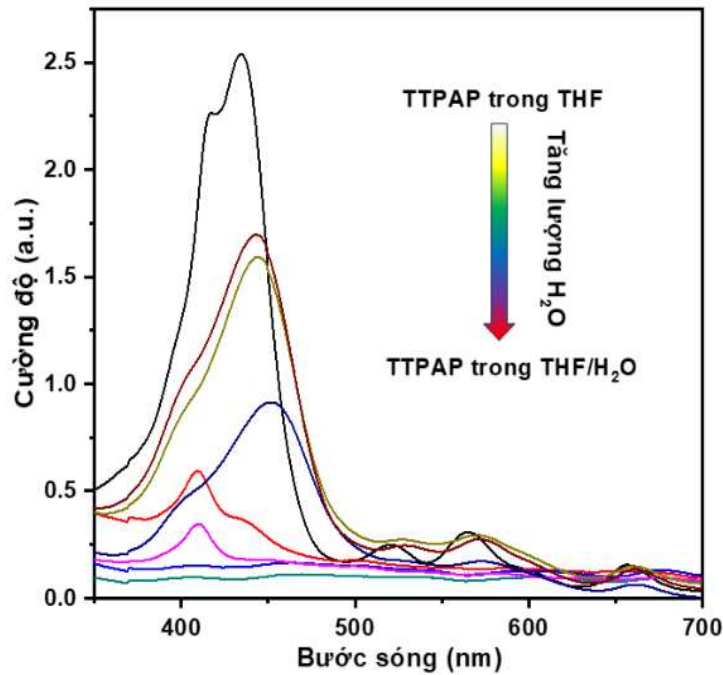


Hình 3.5. Giảm đồ XRD của đơn phân tử TCPP và vật liệu cấu trúc nano TCPP sau khi tự lắp ráp

3.1.2. Vật liệu nano porphyrin TTPAP

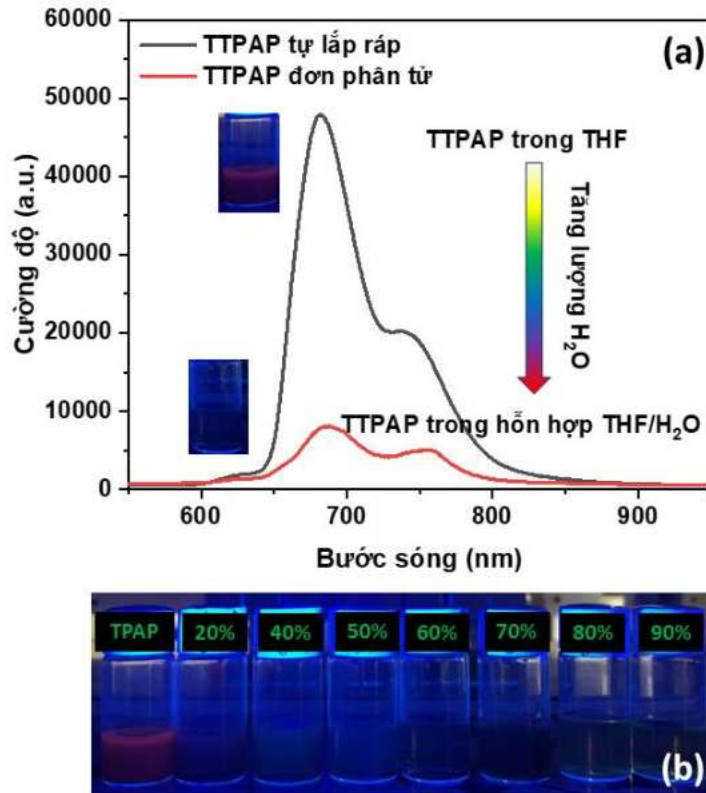
Đặc tính quang học của đơn phân tử TTPAP và các tập hợp được hình thành trong hỗn hợp THF/H₂O được đánh giá thông qua phổ UV-Vis (hình 3.6). Phổ UV-Vis của đơn phân tử TTPAP trong THF cho thấy dải Soret mạnh ở 435 nm, được cho là dao động chuyển tiếp π - π^* của cấu trúc porphyrin, cùng với bốn dải Q điển hình trong phạm vi 500-700nm, tương ứng với sự chuyển đổi từ $a_{2u}(\pi)$ sang $e_g^*(\pi)$ [156, 157]. 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 H₂O 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/H₂O cũng minh chứng cho sự tạo thành các tập hợp J.).



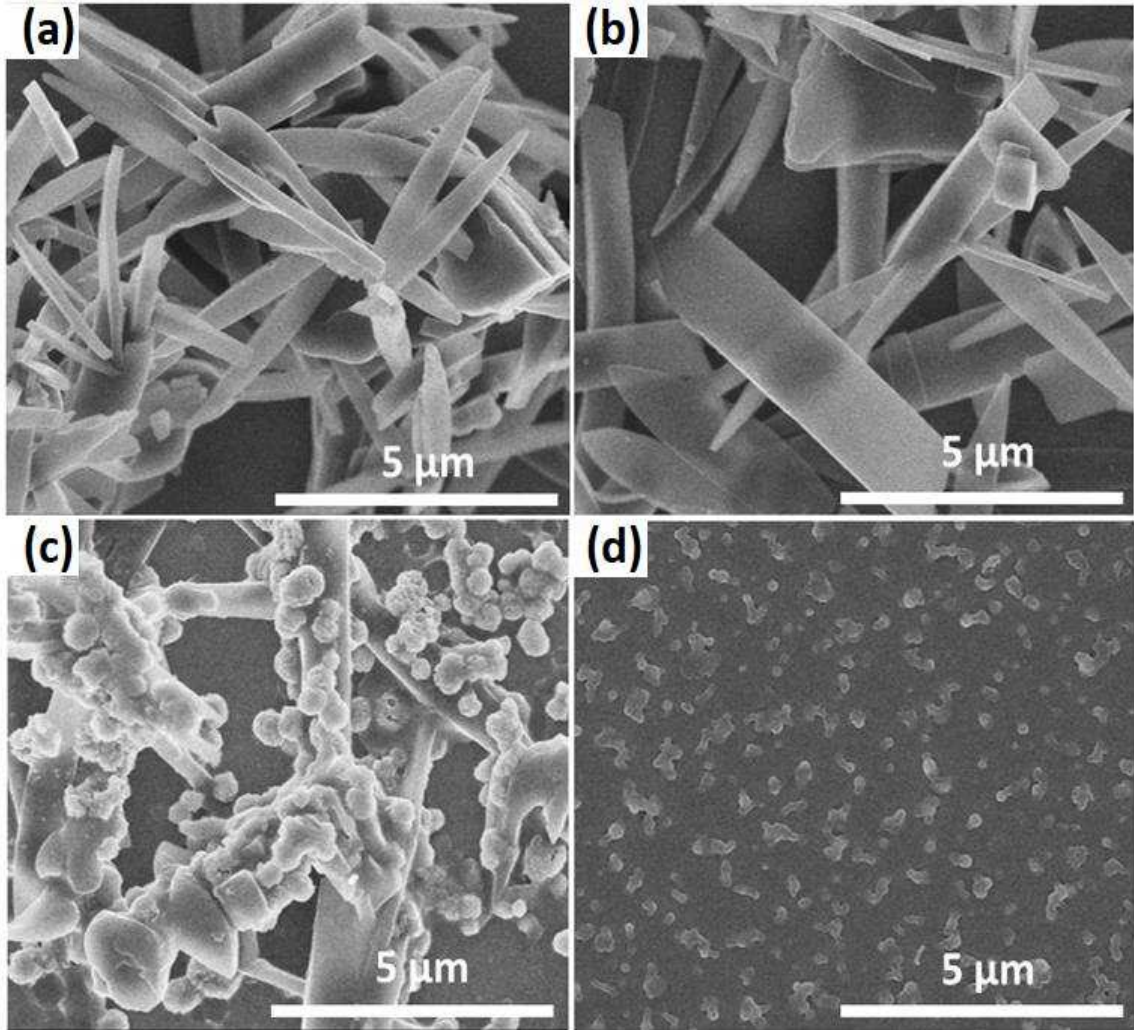
Hình 3.6. Phổ UV-Vis của đơn phân tử TTPAP trong THF với tỉ lệ H₂O/THF thay đổi từ 10-90%.

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% H₂O được thêm vào dung dịch TTPAP/THF. Cường độ PL giảm đáng kể, cho thấy hiệu ứng dập tắt. Kết quả thu được thể hiện như công trình đã công bố trước đây về hệ vật liệu tương tự [156].



Hình 3.7. a) Phổ FES của đơn phân tử TTPAP trong THF nguyên chất (đen) và trong hỗn hợp THF/H₂O với hàm lượng H₂O là 60% (đỏ), và b) Ảnh quang học của đơn phân tử TTPAP trong THF nguyên chất và trong hỗn hợp THF/H₂O với sự thay đổi hàm lượng H₂O 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/H₂O đã diễn ra.

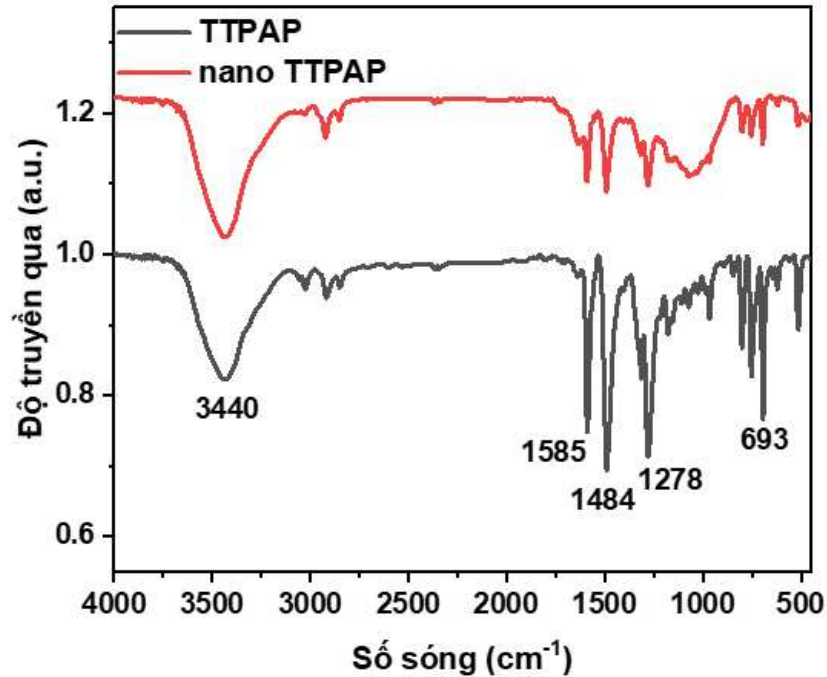


Hình 3.8. Ảnh SEM của TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H₂O với sự thay đổi hàm lượng nước a) 50%, (b) 60%, (c) 70%, và (d) 90%

Các cấu trúc tự lắp ráp siêu phân tử của TTPAP trong THF tinh khiết và hỗn hợp THF/H₂O 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 π - π của lõi porphyrin.

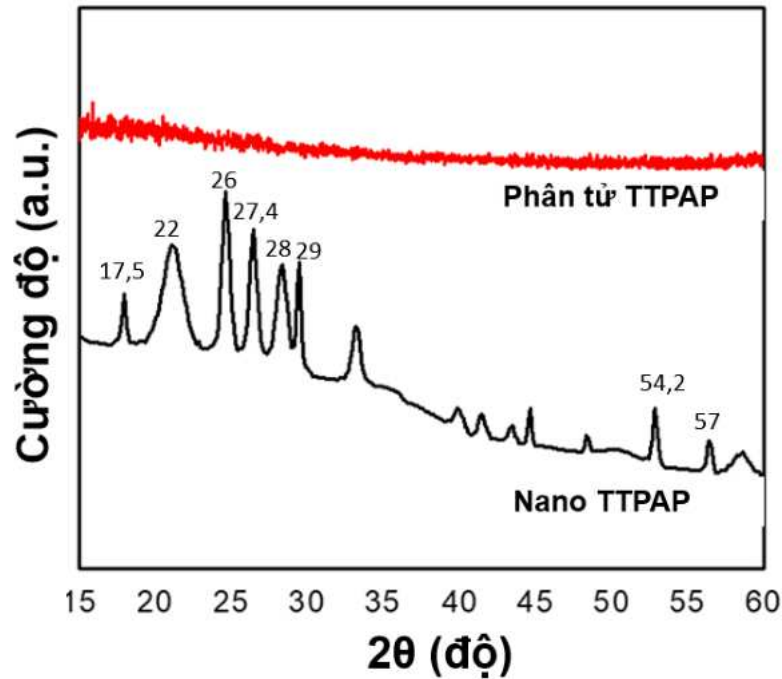
Những tương tác này để hình thành các vi cấu trúc TTPAP thông qua quá trình tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H₂O. Tuy nhiên, khi hàm lượng nước tăng lên đến 70%, các cấu trúc vi mô được xác định rõ có xu hướng tổng hợp lại (hình 3.8c). Hơn nữa, ở hàm lượng nước là 90%, chỉ có các hạt đồng nhất được quan sát (hình 3.8d). Hiện tượng này có thể giải thích rằng do độ hòa tan thấp của TTPAP trong hỗn hợp THF/H₂O với tỷ lệ phần trăm nước cao hơn, do đó hỗn hợp THF/H₂O 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/H₂O 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⁻¹, 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 π - π là nguyên nhân hình thành của các vi cấu trúc TTPAP thông qua quá trình tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H₂O. 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⁻¹ sang 1492 cm⁻¹ và từ 1585 cm⁻¹ sang 1592 cm⁻¹, tương ứng, trong phổ FTIR của TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H₂O (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/H₂O

Sự kết tinh của các vi cấu trúc TTPAP tự lắp ráp trong hỗn hợp THF/H₂O 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/H₂O 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/H₂O 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/H₂O.

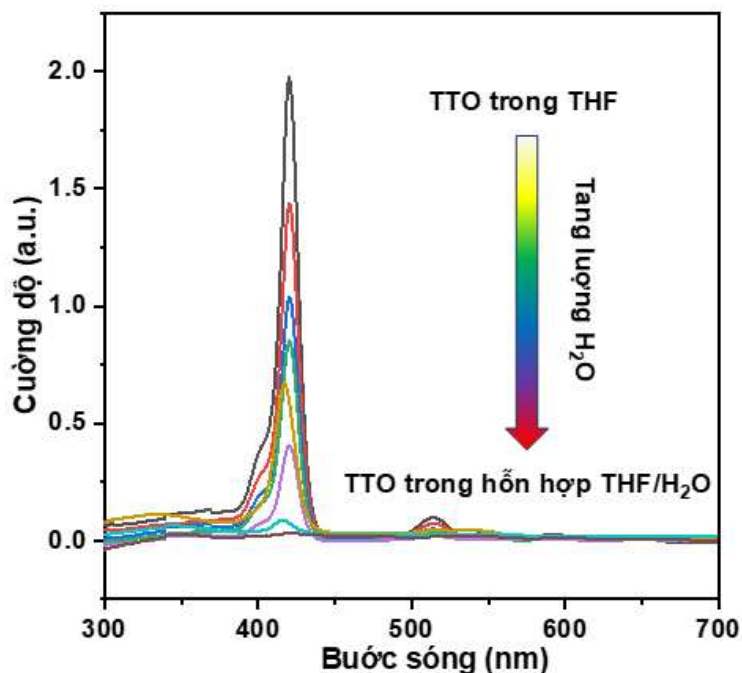


Hình 3.10. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của đơn phân tử TTPAP (đường màu đỏ) và cấu trúc tinh thể của TTPAP trong hỗn hợp THF/H₂O (60%, v/v) (đường màu đen)

3.1.3. Vật liệu nano porphyrin TTOP

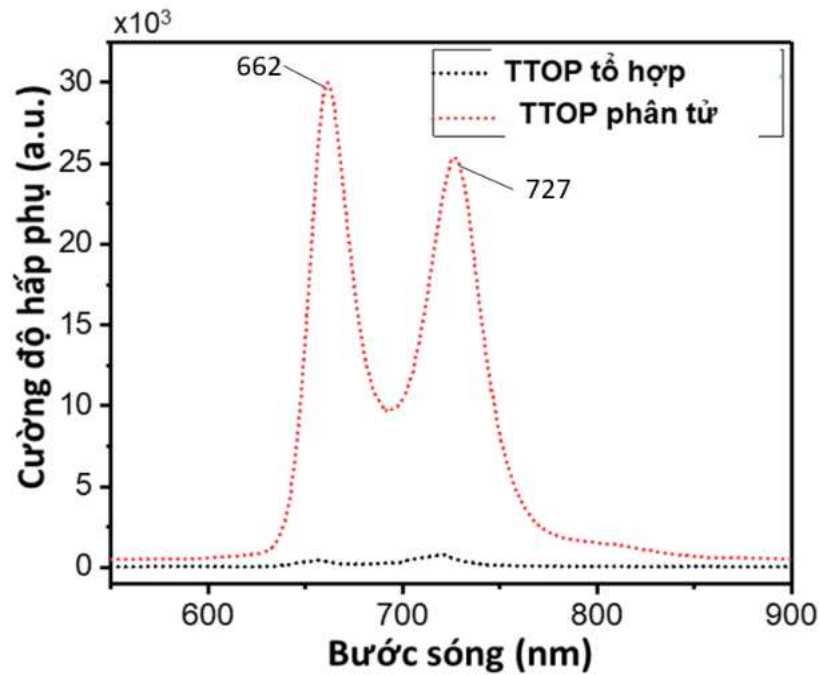
Đơn phân tử TTOP hoà tan trong dung môi THF và một lượng nước nhất định đã được thêm vào, từ đây, các nano TTOP kết tụ dần được hình thành trong dung dịch. Phổ UV-Vis cho thấy với các tỷ lệ dung môi THF/H₂O khác nhau, mẫu TTOP hoà tan đồng đều và xuất hiện đỉnh hấp thụ mạnh ở 420 nm, như thể hiện trong hình 3.11. Đỉnh hấp thụ này xuất hiện là do sự chuyển tiếp π - π^* đặc trưng của cấu trúc porphyrin, phản ánh sự dịch chuyển điện tử từ trạng thái cơ bản S₀ lên trạng thái kích thích S₂. Sự chuyển dịch điện tử từ trạng thái S₀ lên trạng thái kích thích S₁ 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 π - π , liên kết phối trí giữa các phân tử.

tử, hoặc do sự định hướng không gian của các phân tử porphyrin lớn.



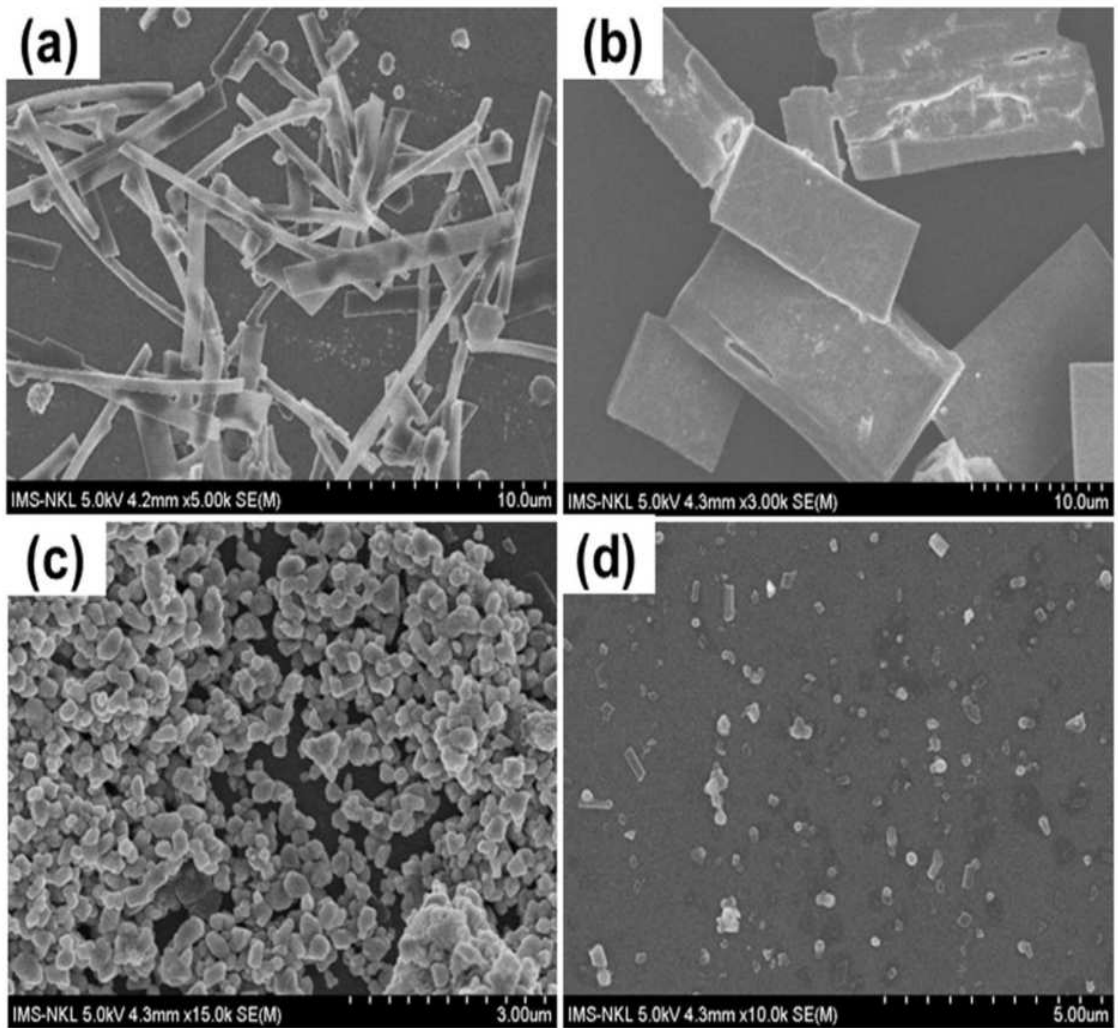
Hình 3.11. Phổ UV-Vis của TTOP trong dung môi THF khi thêm nước với tỷ lệ từ 20-90%

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.

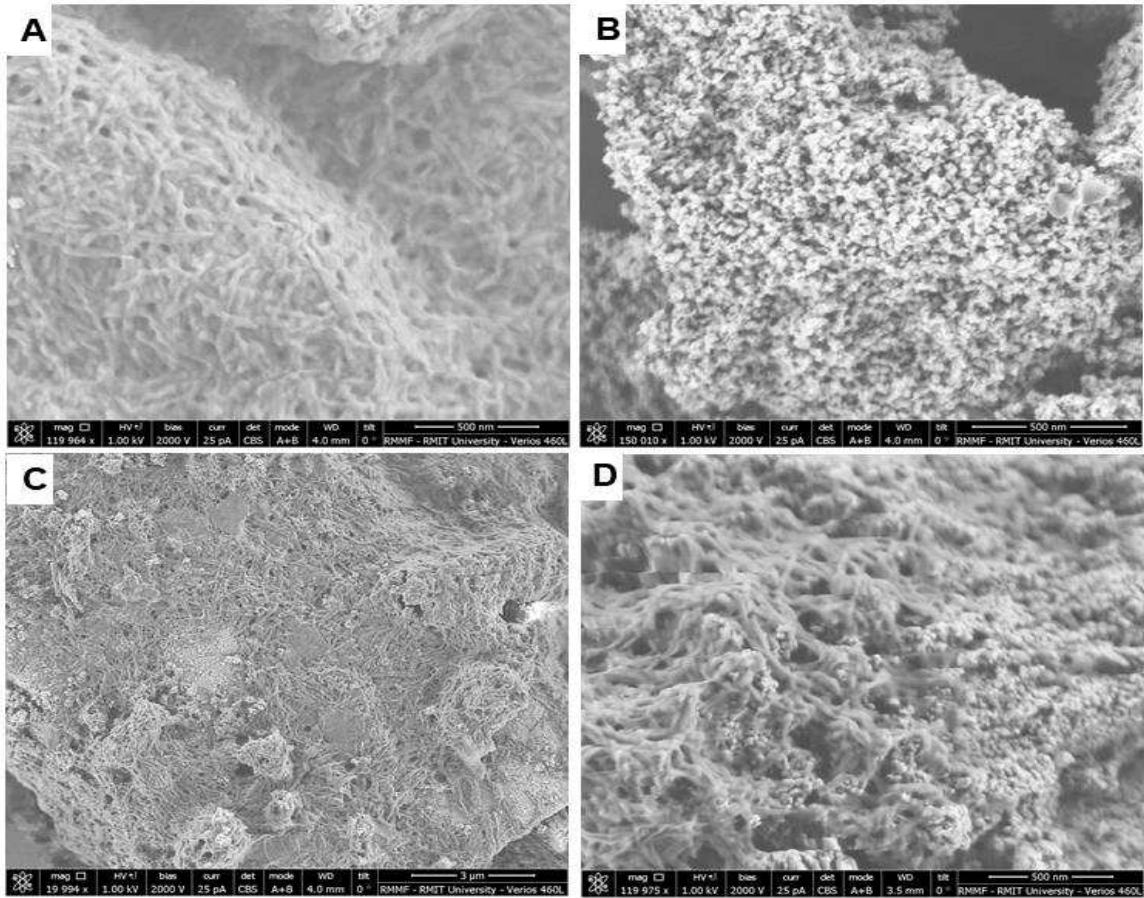
Hình thái và kích thước của nano TTOP tự lắp ráp được phân tích qua ảnh SEM (Hình 3.13), cho thấy sự xuất hiện của các nano dạng thanh dài khoảng 10 μm và đường kính 0,5 nm, cùng với các hạt hình cầu có đường kính từ 0,5 đến 1,2 μm . Khi hàm lượng nước tăng lên đến 70% và 80%, các hạt hình cầu gần như 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 μm . 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/H₂O 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).

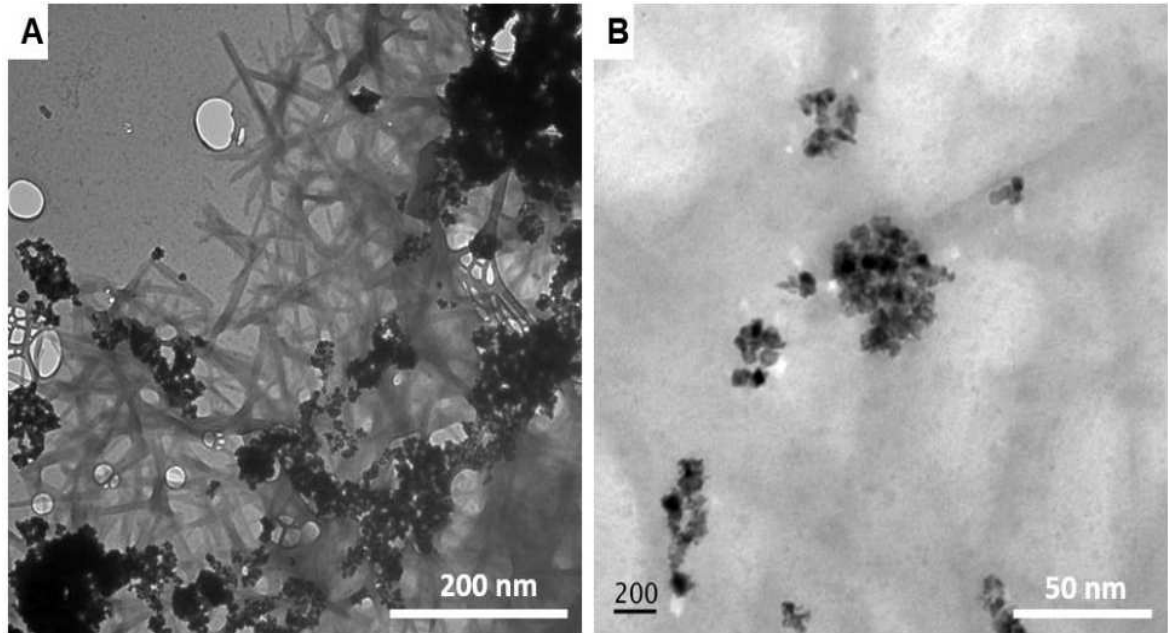


Hình 3.14. Ảnh SEM của (A) sợi nano TCPP, (B) hạt nano TiO_2 ,
(C và D) vật liệu lai $TiO_2/TCPP$

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

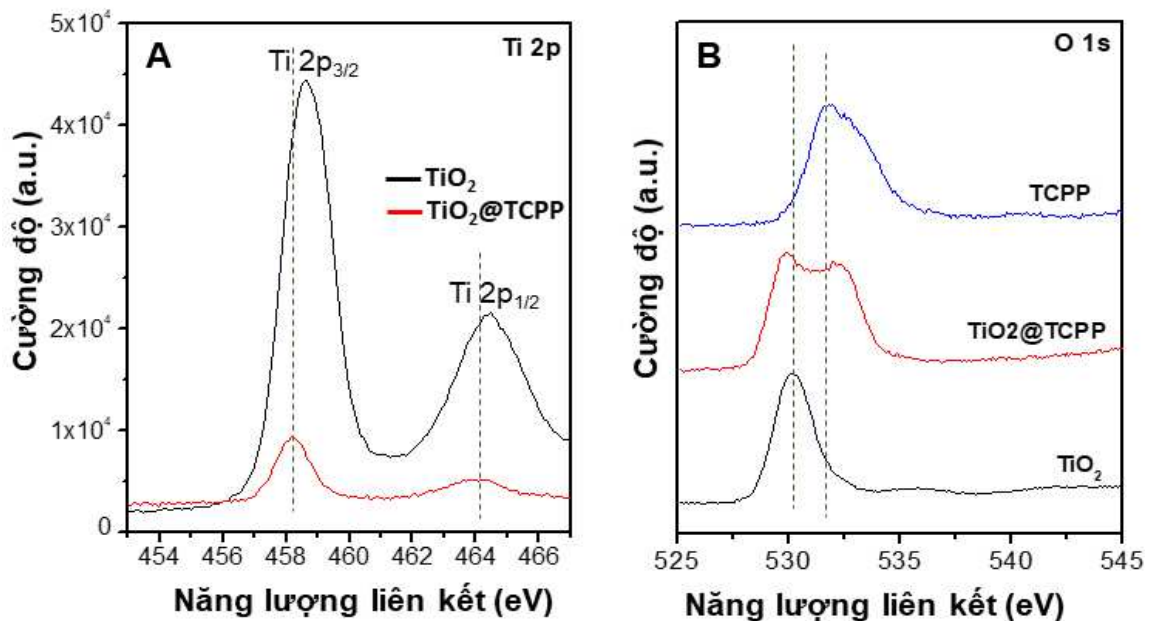
hỗ trợ của TiO_2 có thể được quy cho khả năng hấp phụ dễ dàng của các nhóm carboxyl trên porphyrin trên bề mặt TiO_2 [158, 159]. Do đó, khi quá trình lắp ráp xảy ra trong dung dịch chứa chất hoạt động bề mặt CTAB, các đơn phân tử TCPP được hấp phụ trên bề mặt TiO_2 để tạo thành một cấu trúc sợi dài tương tự như trong trường hợp tự lắp ráp TCPP đứng tự do (Hình 3.13A).



Hình 3.15. Ảnh TEM của vật liệu lai TiO_2/TCPP

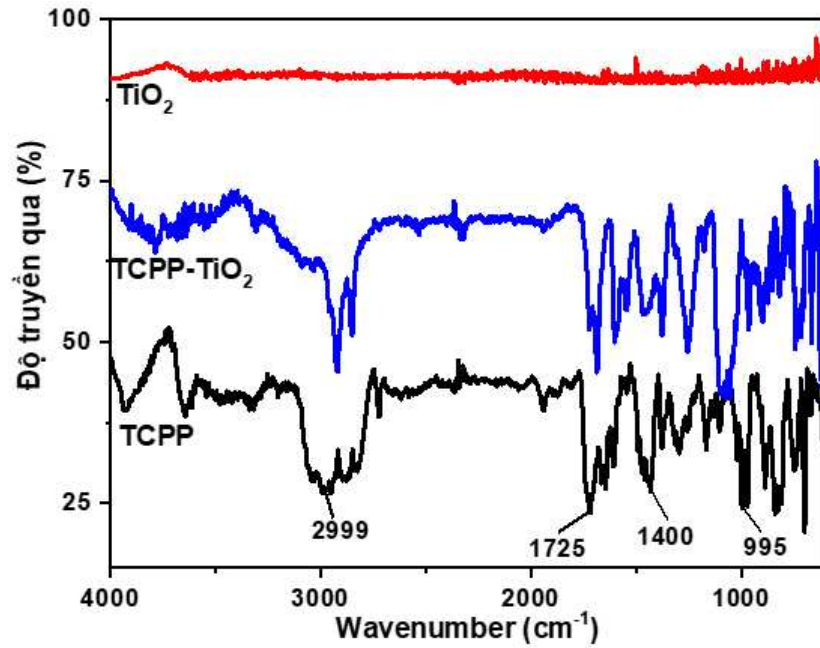
Sự hấp phụ của TCPP lên bề mặt TiO_2 được xác nhận bằng phổ XPS. Hình 3.16A cho thấy mức năng lượng cơ sở Ti 2p trong TiO_2 và vật liệu lai TiO_2/TCPP . Mức cơ sở Ti 2p trong TiO_2 có hai tín hiệu tại 458,61 và 464,44 eV tương ứng với năng lượng liên kết của $\text{Ti } 2p^{3/2}$ và $\text{Ti } 2p^{1/2}$. Tuy nhiên, các mức năng lượng liên kết này trong 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 [160]. Sự hấp phụ của nhóm carbonyl-porphyrin trên bề mặt TiO_2 có thể được giải thích là sự hấp phụ hóa học yếu [161]. Phổ XPS O 1s trong vật liệu 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 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 TiO_2/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 TiO_2 , năng lượng liên kết của nhóm carbonyl trong porphyrin dịch chuyển lên mức năng lượng cao hơn như trong Hình 3.16B.



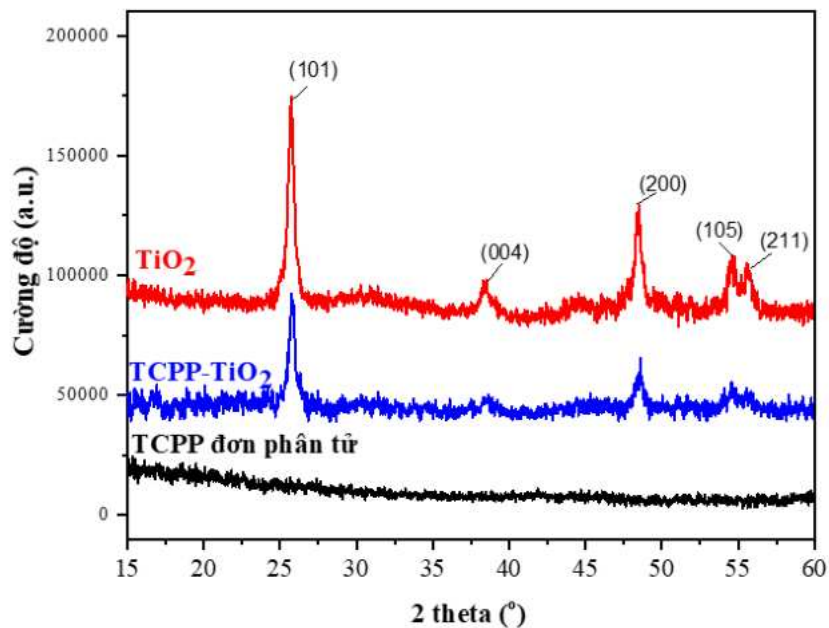
Hình 3.16. Phổ XPS biểu thị mức năng lượng liên kết cơ sở của Ti 2p (A) và O 1s (B) trong TiO_2 , TCPP, và TiO_2/TCPP

Đặc tính của các liên kết hóa học trong các vật liệu TCPP, TiO_2 và TiO_2/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 cm^{-1} (đại diện cho sự giãn nở của liên kết C=O) và 1400 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 TiO_2 trong vật liệu lai. Cụ thể, cường độ đỉnh ở 1725 cm^{-1} và 1400 cm^{-1} giảm đáng kể, cho thấy sự liên kết giữa nhóm $-\text{COOH}$ trong TCPP với các hạt TiO_2 . Hơn nữa, đỉnh hấp thụ đặc trưng của TiO_2 trong phổ FTIR cũng xác nhận sự hiện diện của TiO_2 trong vật liệu lai TiO_2/TCPP .



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

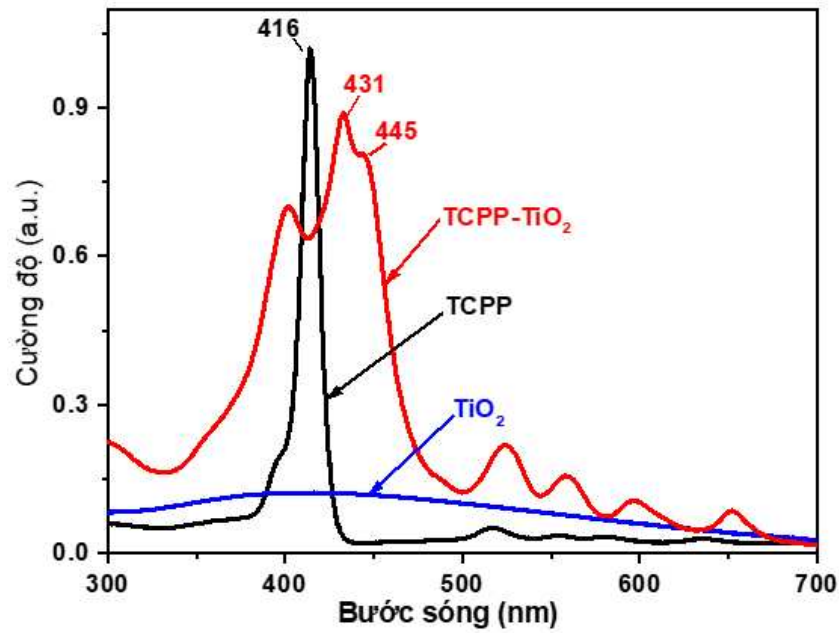
Độ tinh thể của TiO_2 , TCPP đơn phân tử và vật liệu lai $TiO_2/TCPP$ được đánh giá thông qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD), như thể hiện trong Hình 3.18.



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)

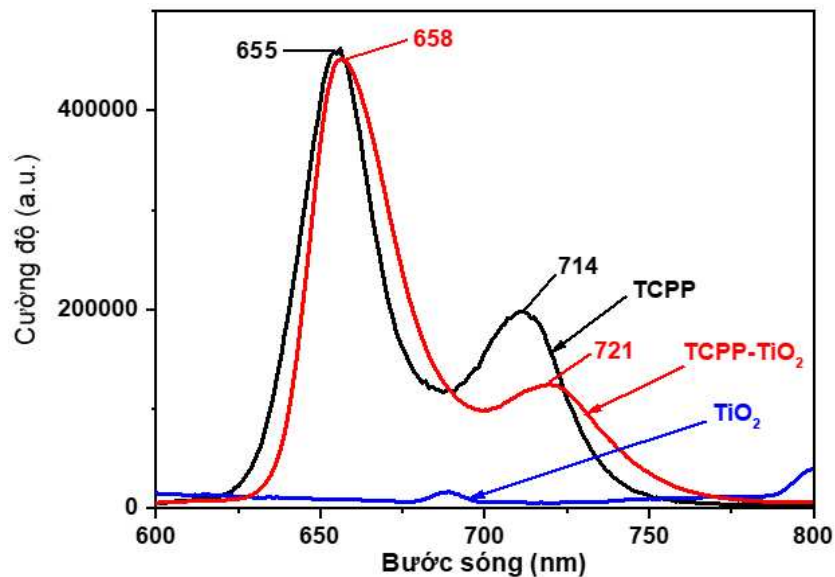
của các hạt TiO_2 cho thấy các hạt TiO_2 là tinh thể nano anatase tinh khiết. Trong mẫu XRD của sợi nano TiO_2/TCPP (đường màu xanh), các vị trí đỉnh được chỉ định tốt cho các hạt nano TiO_2 anatase, sự xuất hiện của các đỉnh ở khoảng 16° và $17,5^\circ$ là do đặc chất tinh thể của các sợi nano TCPP tạo thành với giả thuyết do sự xếp chồng π - π thơm của các porphyrin đơn phân tử [111].



Hình 3.19. Phổ UV-Vis của TiO_2 , TCPP, và TiO_2/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 TiO_2/TCPP . Phổ UV-Vis của các hạt nano 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 $e^*g(\pi)$ [156, 162]. 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 [153-155]. Tập hợp J là một dạng tồn tại của hợp chất mang màu có dải hấp thụ chuyển sang bước sóng dài hơn (chuyển dịch bathochromic) với độ sắc nét tăng dần (hệ số hấp thụ cao hơn) khi nó kết tủa dưới tác động của dung môi, hoặc tác nhân kết tụ hoặc thay đổi nồng độ do quá trình tự tổ chức siêu phân tử. Sự dịch chuyển đó 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 . Người ta cho rằng các tập hợp J thể hiện hiệu quả quang xúc tác cao hơn do sự dịch chuyển điện tử thống nhất, có thể tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình truyền electron.



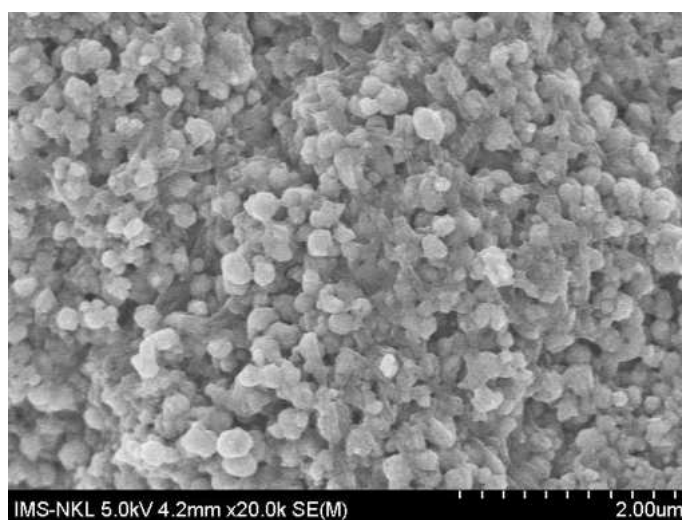
Hình 3.20. Phổ phát xạ huỳnh quang của TCPP và TiO_2/TCPP kích thích ở bước sóng 420 nm.

Tính chất huỳnh quang của các TCPP đơn phân tử và vật liệu lai

TiO₂/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 TiO₂/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 lấp rập không gian của của các đơn phân tử porphyrin TCPP [163].

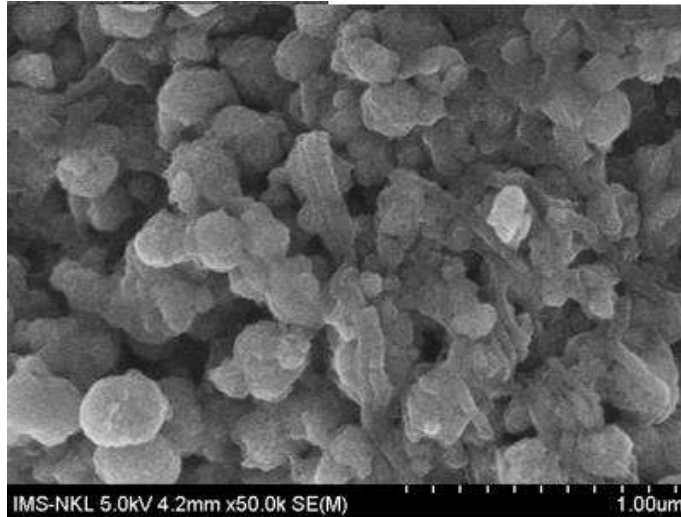
3.1.5. Vật liệu graphene/Fe₂O₃-TiO₂/TCPP (TFG/TCPP)

Hình thái học của Fe₂O₃-TiO₂ thể hiện sự phân bố và kích thước hạt đồng đều (Hình 3.21).



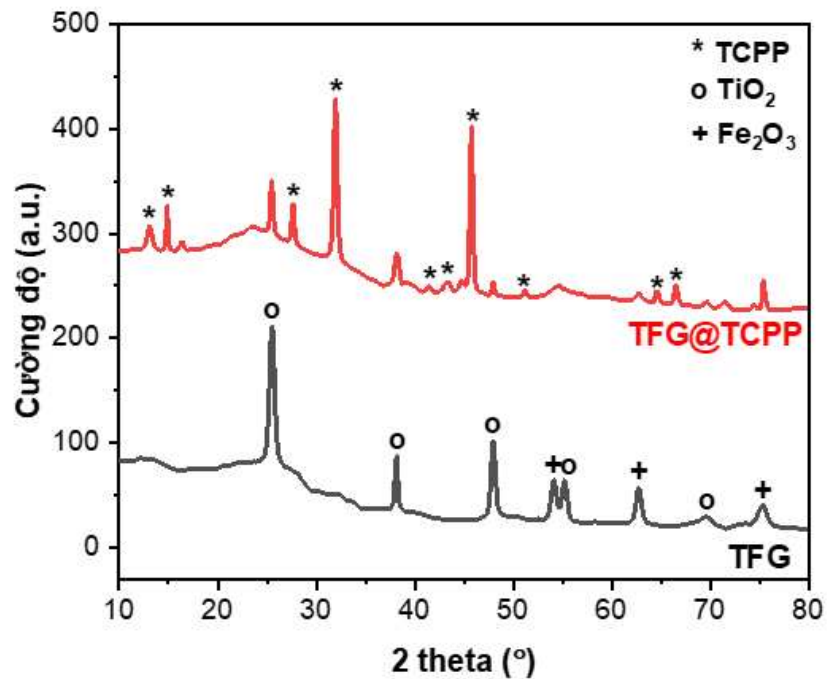
Hình 3.21. Ảnh SEM của Fe₂O₃-TiO₂

Hình 3.22 cho thấy hình thái học của vật liệu lai nano graphene/Fe₂O₃-TiO₂/TCPP. Các porphyrin đơn phân tử đã tự lấp rập trật tự trong cấu trúc nano sợi dài vài μm, đường kính ~ 100 nm. Các hạt nano Fe₂O₃-TiO₂ 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, Fe₂O₃-TiO₂ trong ma trận porphyrin cấu trúc nano. Điều này xác nhận rằng vật liệu lai nano composite graphene/Fe₂O₃-TiO₂/TCPP được tổng hợp thành công [164].



Hình 3.22. Ảnh SEM (x 600 lần) và FE-SEM (x 100.000 lần) của nano composite graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP.

Cấu trúc tinh thể của graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 (TFG) và graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP được đánh giá thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 3.23).

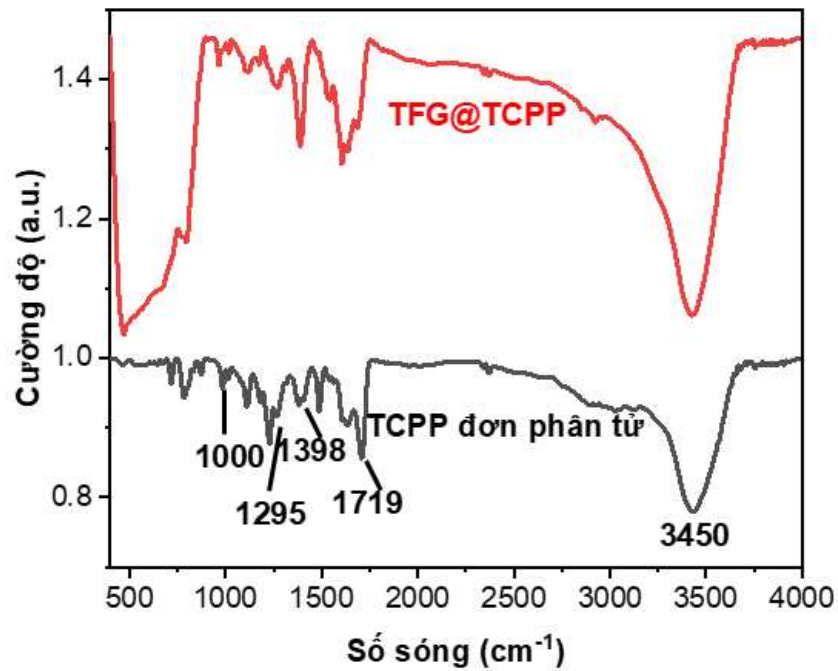


Hình 3.23. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 (TFG) và graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP (TFG/TCPP)

Các đỉnh đặc trưng của graphene không được quan sát do hàm lượng thấp. Mẫu XRD của graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 (đường màu đen) cho thấy bốn

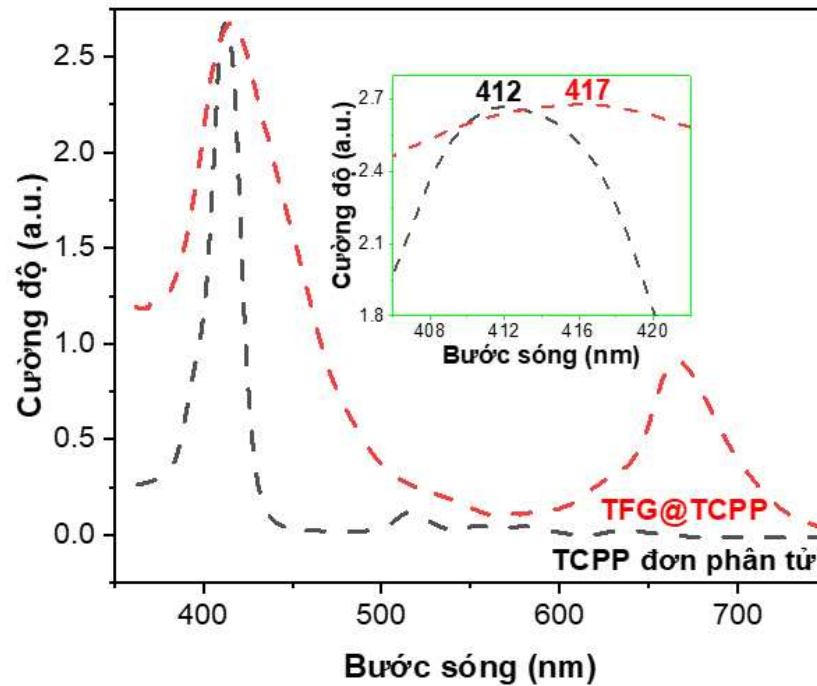
đỉnh nhiễu xạ chính ở 2θ là 24,9, 38, 47,9, và 54,9°, được quy cho các pha tinh thể (101), (004), (200) và (211) của anatase TiO_2 , các đỉnh nhiễu xạ của pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cũng được quan sát trong phổ XRD. Các đỉnh đặc trưng có dấu hoa thị trên phổ XRD của vật liệu lai graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /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 [165].

Các nhóm chức của vật liệu lai graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /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^{-1} và 1719 cm^{-1} 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^{-1} được gán cho nhóm O-H từ nước (âm) và trong các nhóm axit cacboxyl. Sự kéo dài các dao động xuất hiện ở 1589 cm^{-1} và 1295 cm^{-1} 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_2O_3 - TiO_2 . Như có thể thấy trong phổ FTIR của vật liệu lai graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP, cường độ các đỉnh ở 1398 cm^{-1} và 1719 cm^{-1} 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_2 với nhóm COOH trong các phân tử TCPP [166]. Bên cạnh đó, sự xuất hiện các cực đại hấp thụ rộng trong vùng dưới 1000 cm^{-1} 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_2 , cho thấy sự tồn tại đồng thời của porphyrin, TiO_2 và Fe_2O_3 trong vật liệu tổng hợp [167].



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

Tính chất quang của các phân tử porphyrin TCPP đơn và vật liệu lai graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP 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 [164]. Sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ ở khoảng 400 nm và 670 nm trong phổ UV-Vis của graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP tương ứng cho các hạt nano TiO_2 và vật liệu graphene/ Fe_2O_3 [164]. 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 TCPP là tập hợp J và được hình thành khi có mặt tổ hợp graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 [168].

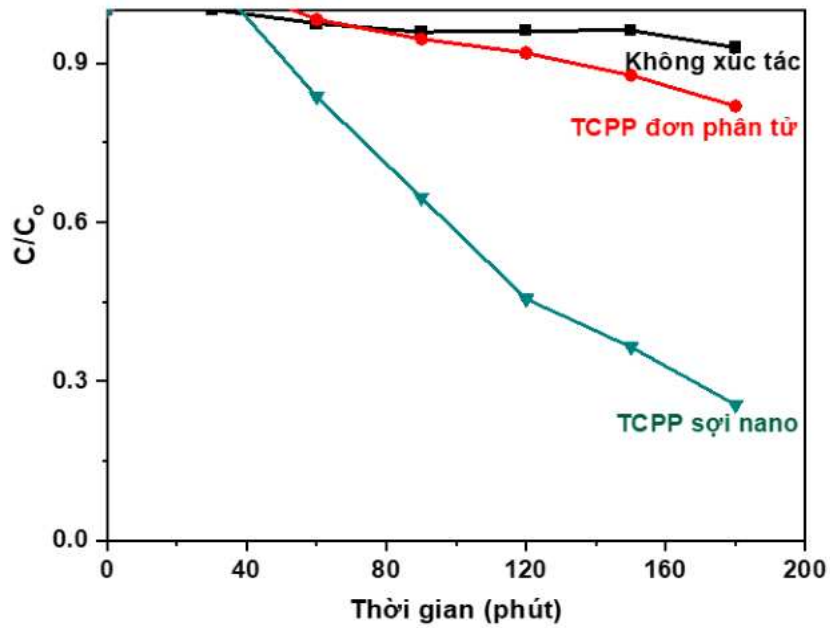


Hình 3.25. Phổ trắc quang UV-Vis của đơn phân tử TCPP và vật liệu lai graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP

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, khả năng xúc tác quang tăng đáng kể với các sợi nano TCPP tự lắp ráp, hiệu suất phân hủy RhB đạt xấp xỉ 80% (đường màu xanh). Điều này cho thấy các sợi nano TCPP có hoạt tính xúc tác quang cao dưới ánh sáng khả kiến.



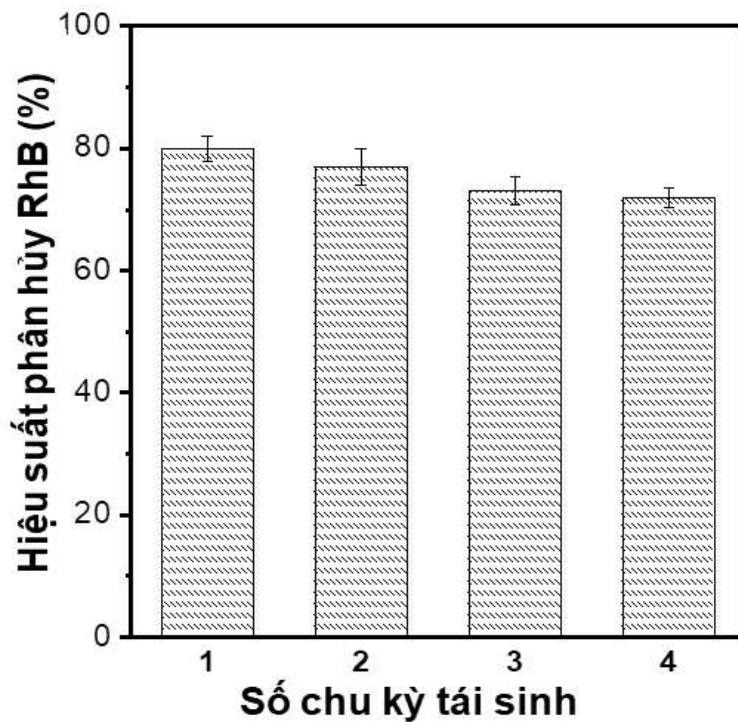
Hình 3.26. Hiệu quả xúc tác đối với RhB trong các điều kiện không sử dụng xúc tác và sử dụng các loại xúc tác khác nhau

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 π , sự phân chia điện tử trải dài trên các phân tử tổng hợp là kết quả của tương tác mạnh π - π 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 huỷ 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	[169]
Graphene@TiO ₂ @porphyrin	9.4	[170]
P-25 Degussa TiO ₂	1.2	[171]
CuFe ₂ O ₄ @TCPP porphyrin	21	[172]

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.



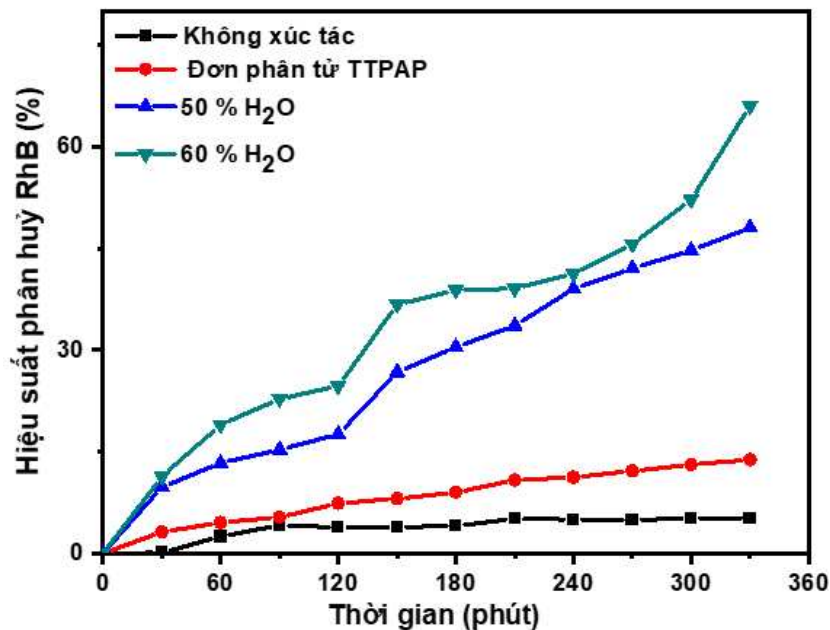
Hình 3.27. Khả năng tái sử dụng của sợi nano TCPP làm chất xúc tác quang để loại bỏ RhB sau 4 chu kỳ x 180 phút/chu kỳ

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

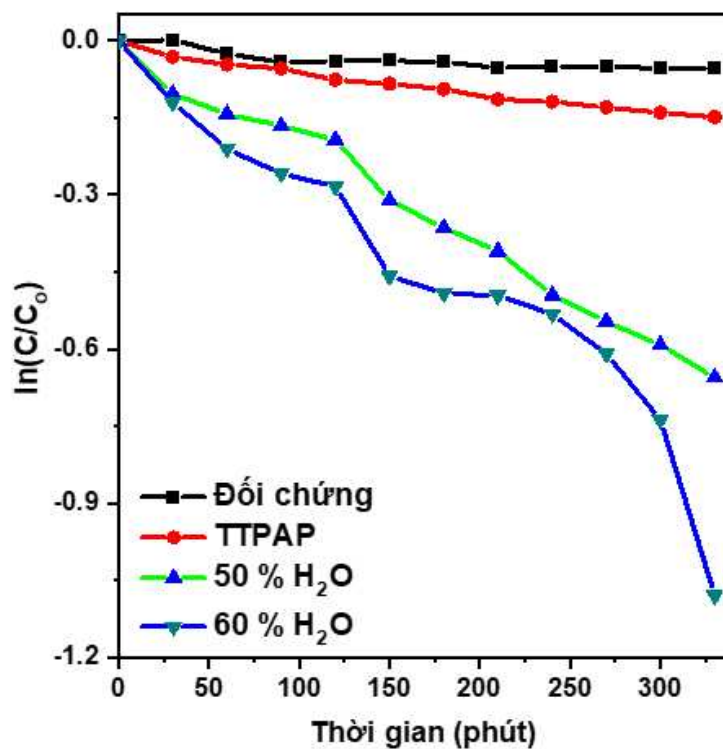
Do đó, TTPAP tự lắp ráp có thể có hoạt tính quang xúc tác mạnh trong vùng UV. Năng lượng vùng cấm của TTPAP tổng hợp với các tỷ lệ nước 50% và 60% được đo khoảng 2,818 eV và 2,75 eV, cho thấy rằng TTPAP tự lắp ráp có thể hoạt động quang xúc tác trong ánh sáng khả kiến. Trong nghiên cứu

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/H₂O 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.

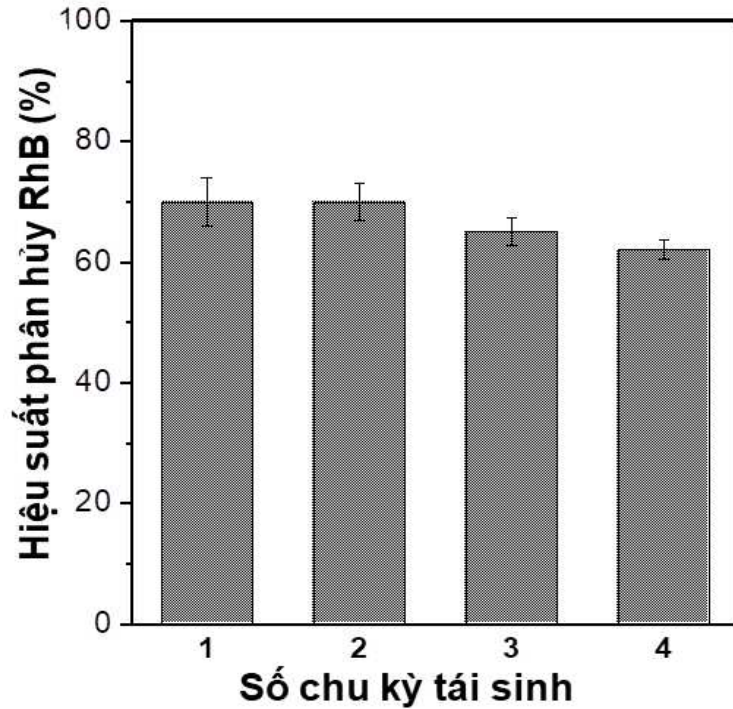
Động học của quá trình loại bỏ RhB bằng xúc tác quang TTPAP trong dung dịch nước được phân tích bằng cách vẽ đồ thị $\ln(C/C_0)$ theo thời gian (với C và C₀ lần lượt là nồng độ RhB tại thời điểm t và ban đầu), như thể hiện trong Hình 3.29. Tỷ lệ phân hủy RhB dưới các điều kiện kiểm soát và với sự hiện 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⁻¹ đối

với sự phân hủy RhB bởi chất xúc tác TTPAP thu được trong hỗn hợp THF/H₂O 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 TiO₂ (P25) là khoảng $1,2 \times 10^{-3}$ phút⁻¹; 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).

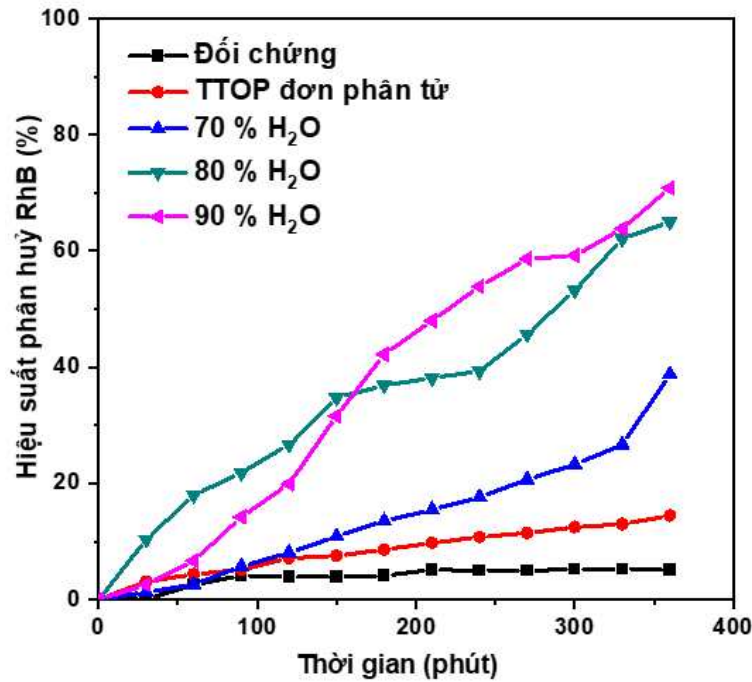


Hình 3.30. Khả năng tái sử dụng của các tập hợp TTPAP làm chất xúc tác quang để loại bỏ RhB sau 04 chu kỳ x 360 phút/chu kỳ.

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)

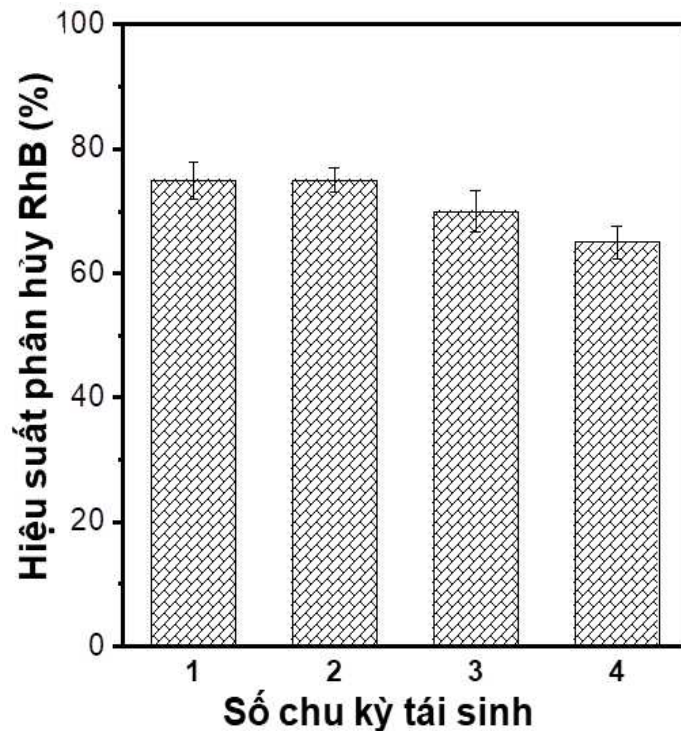
Để đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu tổ hợp, một thử nghiệm quang xúc tác phân hủy RhB đã được thực hiện với đơn phân tử TTOP và các nano TTOP tự lắp ráp dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng. Nồng độ RhB được xác định thông qua cường độ hấp thụ của phổ UV-Vis tại đỉnh 553 nm. Hiệu suất phân hủy quang 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.

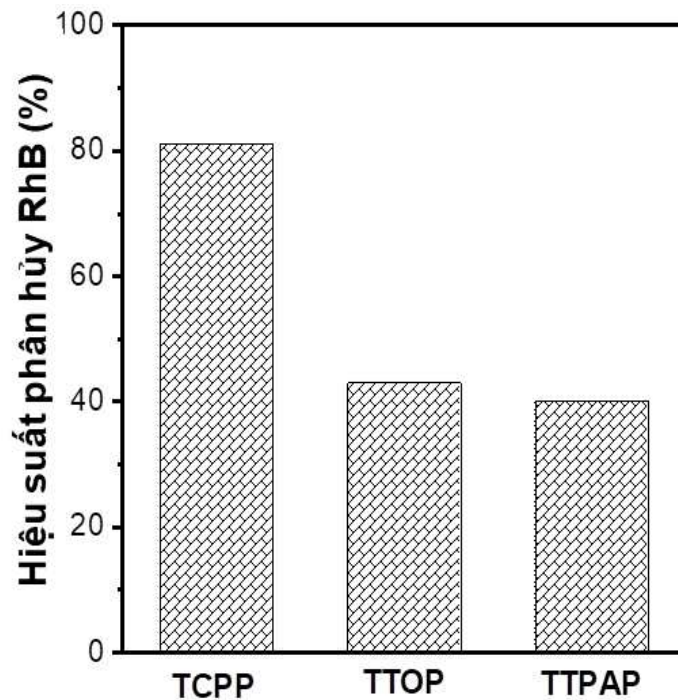


Hình 3.32. Khả năng tái sử dụng của cấu trúc nano TTOP lắp ráp với hàm lượng nước 90% làm chất xúc tác quang để loại bỏ phẩm màu RhB sau 4 chu kỳ x 360 phút/chu kỳ

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 TiO₂ 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.

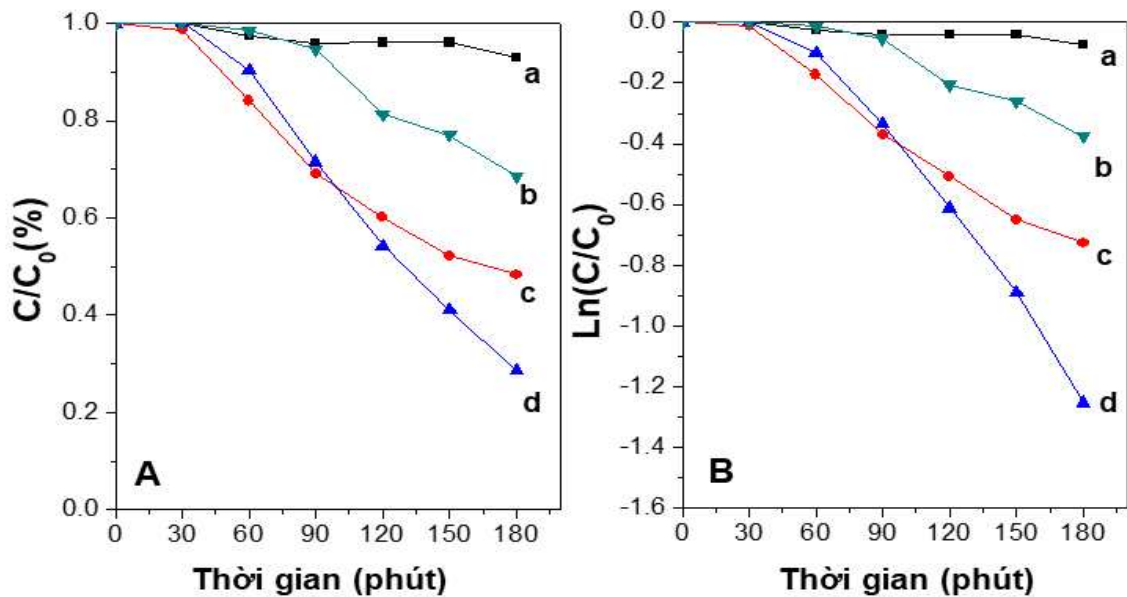


Hình 3.33. So sánh hiệu suất phân hủy RhB của TCPP, TTOP và TTPAP ở cùng điều kiện thí nghiệm

3.3. Nghiên cứu khả năng xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu TiO₂/TCPP

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng các hạt nano TiO₂ 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 [173]. Trong khi đó, một số công bố khác và kết

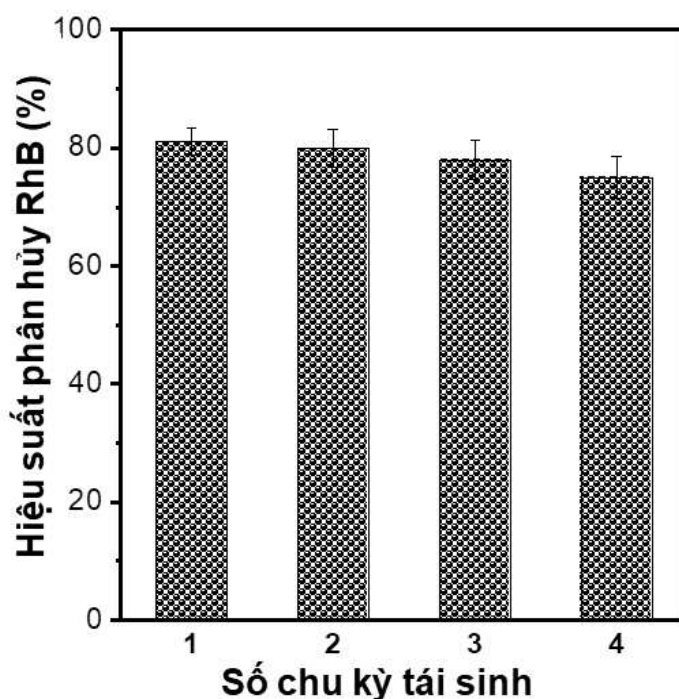
quả nghiên cứu này cho thấy các porphyrin tự lắp ráp có cấu trúc phân tử tương tự với các phân tử có hoạt tính quang học như chất diệt lục, thể hiện ở nhiều quá trình chuyên hóa năng lượng sinh học ở nhiều loài thực vật như lá cây, bèo, tảo... [174, 175]. Năng lượng vùng cấm của các sợi nano TCPP tự do và vật liệu lai TiO_2/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 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 TiO_2/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 TiO_2/TCPP được so sánh với hạt nano 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) TiO_2 , (c) sợi nano TiO_2 , và (d) TiO_2/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 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 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 [111]. Tuy nhiên, hiệu suất xúc tác quang tăng đáng kể khi hỗn hợp sợi nano 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 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.



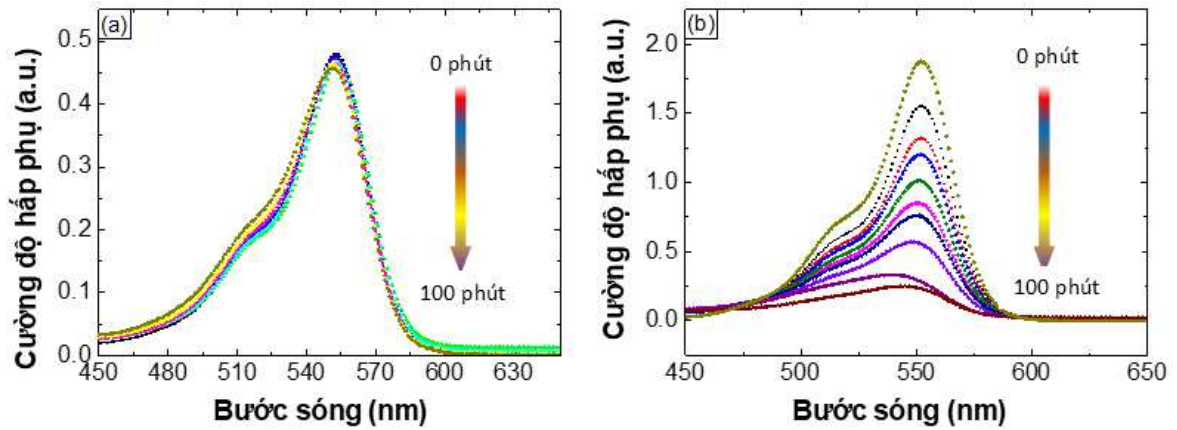
Hình 3.35. Khả năng tái sử dụng của chất xúc tác quang TiO_2 /TCPP đối với quá trình phân hủy phẩm màu RhB sau 4 chu kỳ x 180 phút/chu kỳ

Độ ổn định và hiệu quả tái sử dụng của vật liệu lai 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 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_2/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_2/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

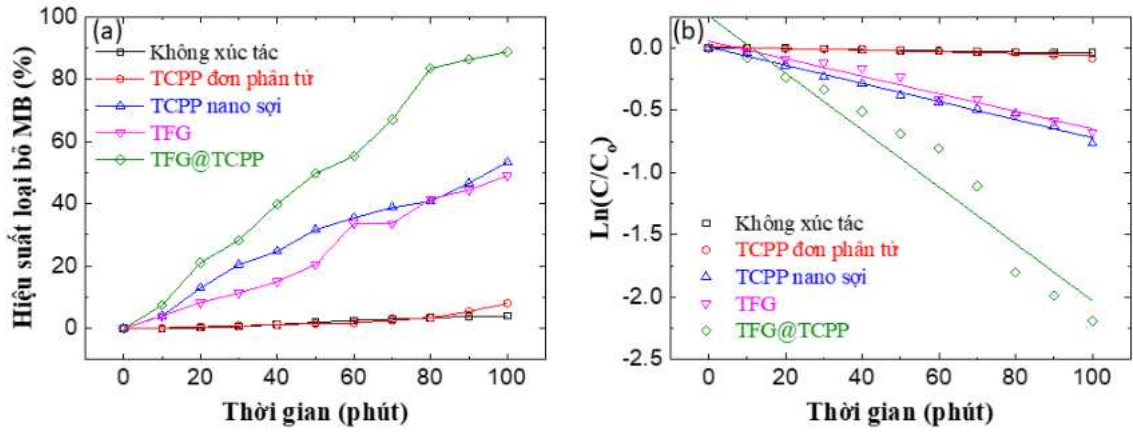
Các nghiên cứu trước đây cho thấy rằng vật liệu lai graphene@ TiO_2/TCPP có khả năng xúc tác quang trong cả vùng ánh sáng khả kiến (nhờ porphyrin tổng hợp) và ánh sáng UV (nhờ TiO_2). Nghiên cứu hiện tại cũng chỉ ra rằng các tấm graphene nanoplate rất hiệu quả khi dùng làm nền để nâng cao hiệu suất quang xúc tác của chất bán dẫn [8,15]. Fe_2O_3 , 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_2O_3 và TiO_2 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_2O_3 - TiO_2 /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_2O_3 - TiO_2 , TiO_2 , tổ hợp porphyrin và vật liệu lai Fe_2O_3 - TiO_2 /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).

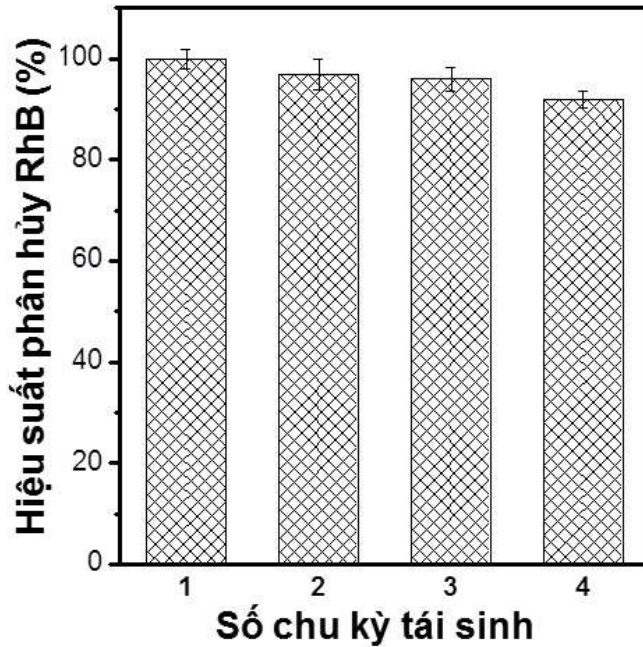


Hình 3.36. Phổ UV-Vis thể hiện quá trình quang phân hủy RhB của (a) TCPP đơn phân tử và (b) vật liệu lai graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP theo thời gian

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 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/ Fe_2O_3 - 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/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP vượt trội hơn so với Fe_2O_3 - TiO_2 đứng tự do, porphyrin kết tụ bởi vì nó được kết hợp hoạt tính xúc tác của cả hai Fe_2O_3 - 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 huỷ theo thời gian (a) và đường động học của quá trình phân huỷ (b) RhB



Hình 3.38. Khả năng tái sinh của graphene@TiO₂-Fe₂O₃@TCPP trong phân huỷ quang học đối với RhB.

Bảng 3.2. Hiệu quả tái sinh của các vật liệu xúc tác quang phân huỷ 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 ₂ /perlite giãn nở	5	70%	[169]

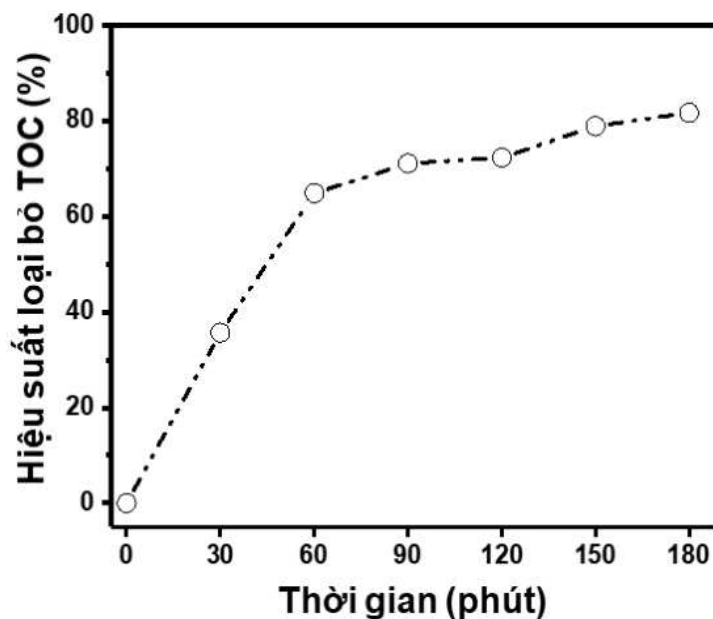
composite TiO ₂ /Ag-AgCl@polypyrrole	5	80%	[176]
g-C ₃ N ₄	5	85%	[170]
nanocomposite graphene oxit/BiOCl	4	80%	[171]
CuFe ₂ O ₄ @TCPP	5	83%	[149]

Độ ổn định và hiệu quả tái sử dụng của vật liệu lai graphene/Fe₂O₃-TiO₂/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/Fe₂O₃-TiO₂/TCPP khá ổn định và có thể tái sử dụng nhiều lần. Khả năng tái sinh của vật liệu tổ hợp được tổng hợp cao hơn so với các vật liệu tổ hợp đã trình bày trong bảng 3.2 trên cho thấy hệ vật liệu có khả năng sử dụng nhiều lần hơn so với trong nghiên cứu này. Kết quả này chứng minh rằng vật liệu lai graphene/Fe₂O₃-TiO₂/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 được nhiều lần và hiệu quả xúc tác cao sẽ giảm thiểu được việc thay vật liệu xúc tác trong quy trình xử lý thực tế, tiết kiệm chi phí, phát triển bền vững.

3.5. Thảo luận về cơ chế phản ứng xúc tác quang

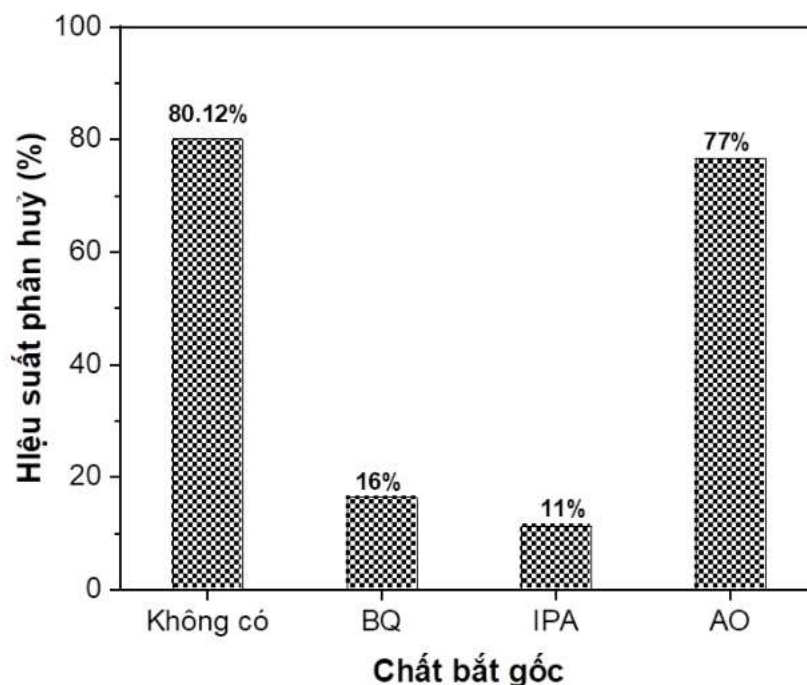
Để nghiên cứu bản chất quá trình xúc tác quang phân hủy của các hệ vật liệu trên cơ sở porphyrin cấu trúc nano, khả năng khoáng hóa và chứng minh sự tồn tại của các gốc tự do cơ bản tồn tại ở các giai đoạn đã được nghiên cứu đánh giá khi ứng dụng các hệ vật liệu quang xúc tác đã chế tạo phân hủy thuốc 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 CO_2 và H_2O . [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 Bi_2WO_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/ H_2O_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/ 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.

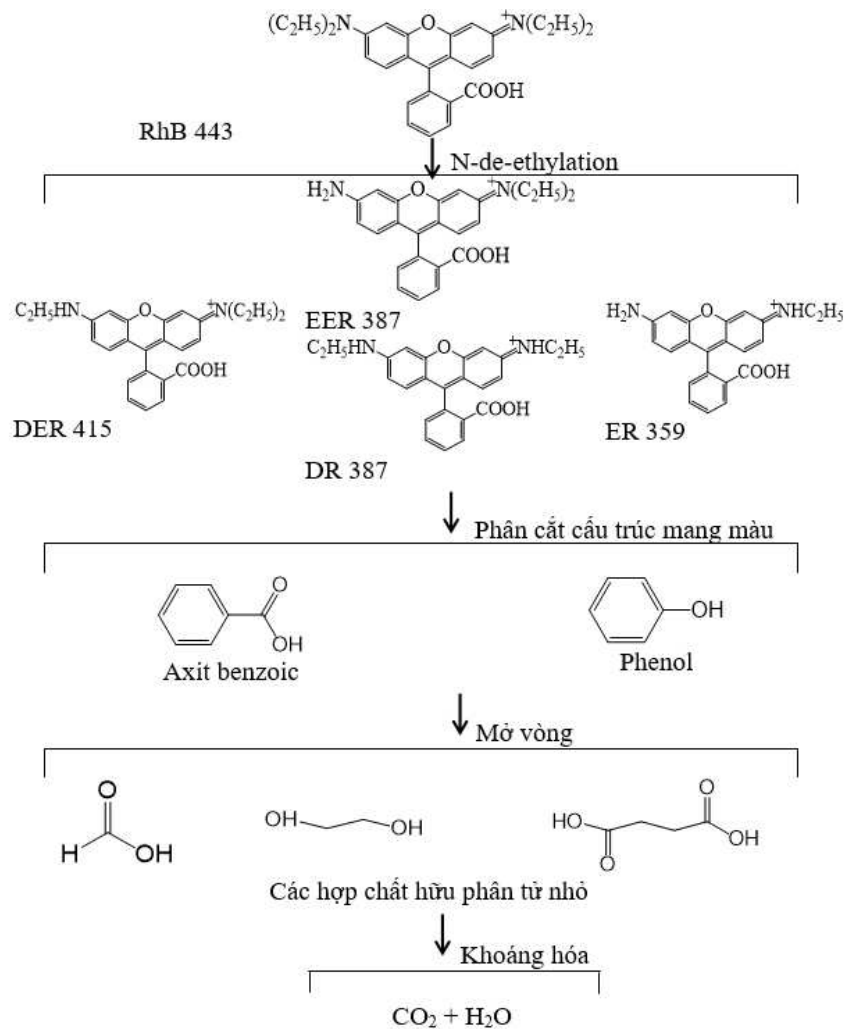


Hình 3.40. Hiệu suất quang phân hủy RhB của vật liệu sợi nano porphyrin. với các tác nhân bắt gốc tự do khác nhau

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 [177].

Dựa trên kết quả thu được và các tài liệu tham khảo, sơ đồ đề xuất quá trình quang phân hủy RhB bởi vật liệu xúc tác chế tạo được trong luận án được thể hiện ở Hình 3.41, bao gồm 4 giai đoạn: N-de-ethyl hóa, phân cắt cấu trúc mang màu, mở vòng và khoáng hóa. Trong đó, giai đoạn N-de-ethyl hóa và phân cắt cấu trúc mang màu có thể diễn ra đồng thời.

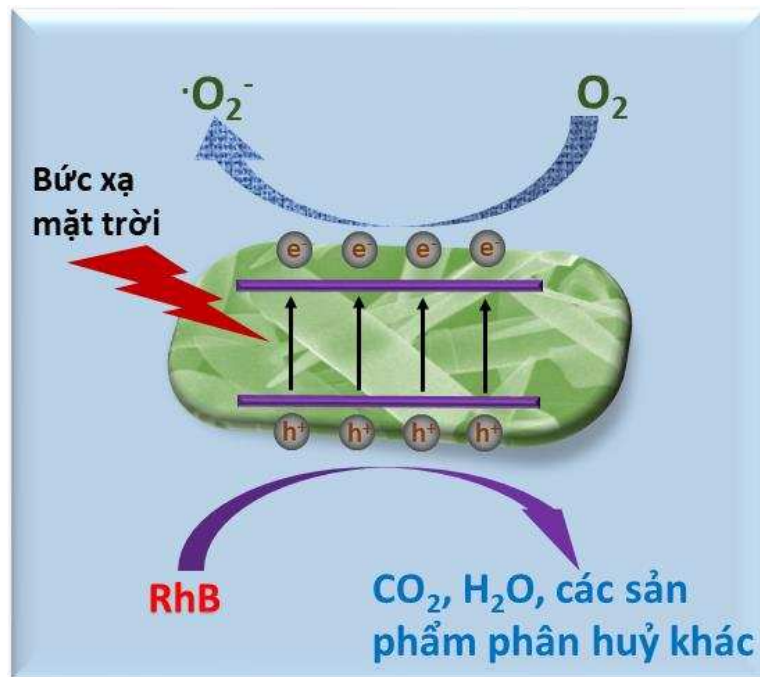


Hình 3.41. Sơ đồ đề xuất quá trình quang phân hủy RhB bởi vật liệu xúc tác dưới ánh sáng mô phỏng.

3.5.1. 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 π - π 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 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 OH^\cdot hoặc $\cdot\text{O}_2^-$, có thể oxy hóa chất ô nhiễm nguy hiểm thành CO_2 và H_2O . 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 3.42). 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

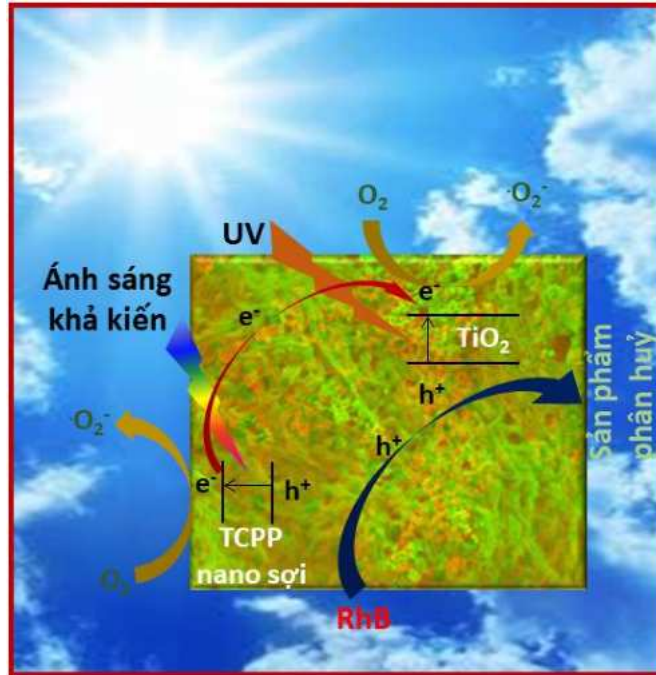
của porphyrin tập hợp lại, các electron và lỗ trống được tách biệt rõ ràng. Các electron được tạo ra phản ứng với oxy trong nước để tạo thành $\cdot\text{O}_2^-$ trên bề mặt của các vật liệu. Các phân tử hoạt động này sau đó có thể oxy hóa thuốc nhuộm RhB thành các thành phần vô hại, chẳng hạn như H_2O 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 3.42. 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

3.5.2. Xúc tác quang phân hủy 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 TiO_2/TCPP đã được đề xuất, như thể hiện trong Hình 3.43.



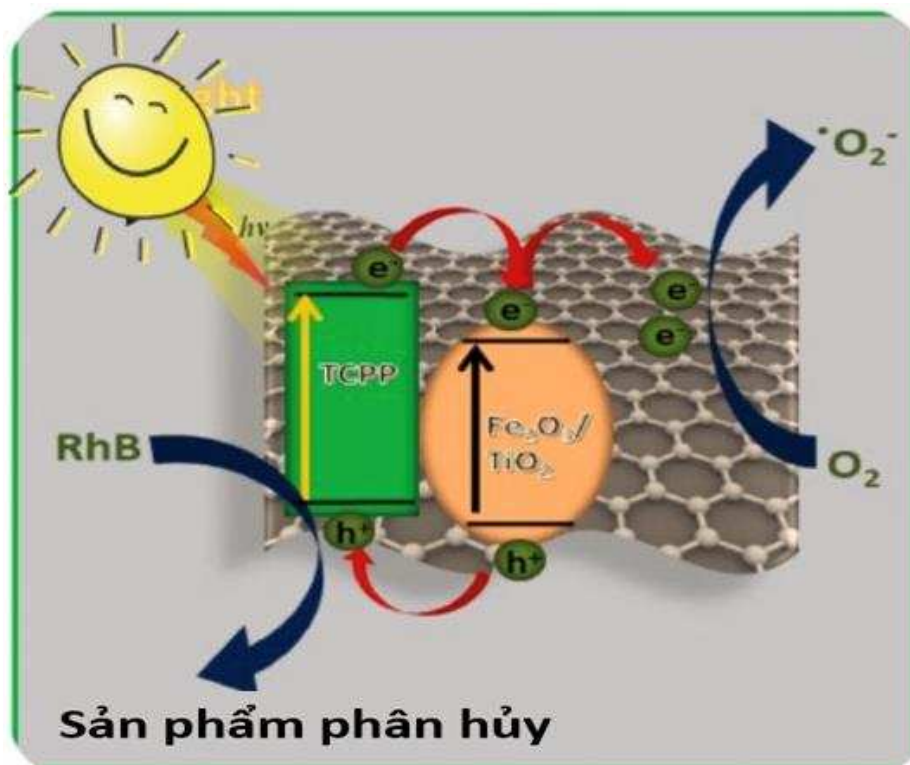
Hình 3.43. Cơ chế dự đoán quá trình quang xúc tác phân hủy RhB của vật liệu lai nano TiO_2/TCPP kích hoạt dưới ánh sáng mặt trời.

Khi sợi nano TiO_2/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 TiO_2 , trong khi các electron còn lại phản ứng với O_2 để tạo thành O_2^- . Đồng thời, 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 (H_2O). Các phân tử RhB bị oxy hóa và phân hủy trên bề mặt cả sợi 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 TiO_2/TCPP .

3.5.3. Xúc tác quang phân hủy RhB của vật liệu TFG@TCPP

Từ kết quả thu được và các công trình công bố, cơ chế quang xúc tác quang của vật liệu lai graphene@ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ @porphyrin đã được dự đoán trên Hình 3.44. 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. 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 [178]. 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 3.44. 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. Vật liệu cấu trúc nano porphyrin đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp tự lắp ráp bao gồm: 4,4,4,4 -(porphin- 5,10,15,20-tetrayl) tetrakis benzoic axit (TCPP), 5,10,15,20-tetra (3,4,5-trimethoxyphenyl) porphyrin (TTOP) và tetrakis-triphenylamineporphyrin (TTPAP). TCPP có cấu trúc nano sợi với đường kính 20-30 nm và chiều dài 1-2 μm . Trong khi đó, TTPAP cũng có cấu trúc hình que nhưng đường kính 0,5 - 1,5 μm và chiều dài khoảng 5 μm . TTOP lại có hình thái đa dạng, bao gồm hình que, hình cầu và tấm.

2. Vật liệu lai sợi nano TiO_2/TCPP đã được tổng hợp bằng quá trình tự lắp ráp. Vật liệu nano TiO_2/TCPP vẫn giữ lại cấu trúc hạt nano của TiO_2 và được phân bố đồng đều trên sợi nano TCPP. Tương tự, vật liệu lai sợi nano graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{TCPP}$ đã được tổng hợp thành công bằng quá trình tự lắp ráp TCPP trên nền $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{graphene}$. 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 và tích hợp tốt trong ma trận TCPP. TCPP trong cả hai hệ vật liệu lai có dạng sợi có đường kính lớn hơn khi tổng hợp đơn phân, đạt khoảng 100 nm và chiều dài tương tự trong tổng hợp đơn phân là 1-2 μm .

3. Khả năng xúc tác quang hóa của các hệ vật liệu trên cơ sở nano porphyrin đã được đánh giá. TCPP thể hiện hiệu suất xúc tác quang phân hủy RhB 5 ppm đạt 80% lớn hơn so với TTPAP và TTOP (lần lượt là 41% và 45%) sau 180 phút. Trong khi đó, vật liệu lai TiO_2/TCPP có hiệu quả quang xúc tác phân hủy RhB 5 ppm đạt 78% sau 180 phút. Vật liệu graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{TCPP}$ có khả năng xúc tác quang phân hủy RhB vượt trội với hiệu suất loại bỏ đạt trên 90% sau chỉ 100 phút ở nồng độ 5 ppm.

4. Cơ chế xúc tác quang phân hủy RhB của các vật liệu porphyrin đơn phân, TiO_2/TCPP và graphene/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{TCPP}$ trong vùng bước sóng ánh sáng mặt trời đã được thảo luận. Porphyrin và TiO_2 trong vật liệu đều có tạo

ra các cặp lỗ trống e^-/h^+ thông qua việc hấp thu năng lượng ánh sáng từ vùng tử ngoại đến khả kiến để thúc đẩy quá trình phân hủy RhB. Trong khi đó, graphene đóng vai trò như một nền dẫn cho electron làm tăng khả năng phân tách cặp e^-/h^+ nên làm giảm khả năng tái kết hợp chúng.

KIẾN NGHỊ

Các hướng nghiên cứu trong thời gian tới:

1. Đánh giá khả năng xúc tác quang của các hệ vật liệu đơn và tổ hợp trong phân hủy các thuốc nhuộm khác nhau như MB, MO, CR... và các hợp chất hữu cơ độc hại khác.
2. Tổ hợp porphyrin TCPP với các hợp chất vô cơ khác như ZnO, spinel ferrite, $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$... định hướng trong ứng dụng xúc tác quang phân hủy hợp chất hữu cơ độc hại.
3. Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano trên cơ sở nano porphyrin ứng dụng cho quang điện hóa tách nước hydro.

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 TiO_2/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 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/ Fe_2O_3 - TiO_2/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/ Fe_2O_3 - 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. Wu, H., et al., *Recent advances of semiconductor photocatalysis for water pollutant treatment: mechanisms, materials and applications*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023. **25**(38): p. 25899-25924.
2. Balapure, A., J.R. Dutta, and R. Ganesan, *Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials*. RSC Applied Interfaces, 2024. **1**(1): p. 43-69.
3. Nguyen, T.H.P., et al., *Terminalia catappa leaf extract as a bio-reducing agent to synthesize Cu₂O nanoparticles for methylene blue photodegradation*. Discover Applied Sciences, 2024. **6**(6): p. 309.
4. Ho, Q.D., et al., *Fabrication of g-C₃N₄@ porphyrin nanorods hybrid material via CTAB surfactant-assisted self-assembly for photocatalytic degradation of Cr (VI) and methylene blue*. Nano-Structures & Nano-Objects, 2023. **36**: p. 101063.
5. Van Chinh, T., et al., *Study on photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂ synthesized from titanium slag using a new decomposition agent*. Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 2022. **11**(1): p. 88-92.
6. Van Tran, C., et al., *New TiO₂-doped Cu–Mg spinel-ferrite-based photocatalyst for degrading highly toxic rhodamine B dye in wastewater*. Journal of hazardous materials, 2021. **420**: p. 126636.
7. Reza, K.M., A. Kurny, and F. Gulshan, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review*. Applied Water Science, 2017. **7**: p. 1569-1578.
8. Jaybhaye, S., et al., *Photocatalytic degradation of organic dyes using titanium dioxide (TiO₂) and Mg-TiO₂ nanoparticles*. Journal of Nanotechnology and Nanomaterials, 2022. **3**(2): p. 67-76.
9. Tichapondwa, S.M., J. Newman, and O. Kubheka, *Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye*. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2020. **118**: p. 102900.
10. Lettieri, S., et al., *Charge carrier processes and optical properties in TiO₂ and TiO₂-based heterojunction photocatalysts: A review*. 2021. **14**(7): p. 1645.
11. Hong, Y., et al., *Unassisted photocatalytic H₂O₂ production under visible light by fluorinated polymer-TiO₂ heterojunction*. Chemical Engineering Journal, 2021. **418**: p. 129346.

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. Muscetta, M., P. Ganguly, and L. Clarizia, *Solar-Powered Photocatalysis in Water Purification: Applications and Commercialization Challenges*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024: p. 113073.
14. Ghasemi, S., et al., *Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ prepared in an ionic liquid*. Journal of hazardous materials, 2009. **172**(2-3): p. 1573-1578.
15. Viswanathan, B., *Photocatalytic degradation of dyes: an overview*. Current Catalysis, 2018. **7**(2): p. 99-121.
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. Friedmann, D., *A general overview of heterogeneous photocatalysis as a remediation technology for wastewaters containing pharmaceutical compounds*. Water, 2022. **14**(21): p. 3588.
18. Asahi, R., et al., *Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects*. Chemical reviews, 2014. **114**(19): p. 9824-9852.
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 ZrO₂ 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. Malik, A.Q., et al., *An overview on magnetic separable spinel as a promising materials for photocatalysis and waste water treatment*. *ES Energy & Environment*, 2022. **19**(2): p. 744.
34. Janani, B., et al., *Designing spinel NiCr₂O₄ loaded Bi₂O₃ semiconductor hybrid for mitigating the charge recombination and tuned band gap for enhanced white light photocatalysis and antibacterial applications*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021. **865**: p. 158735.
35. Di Quarto, F., et al., *Modeling of Optical Band-Gap Values of Mixed Oxides Having Spinel Structure AB₂O₄ (A= Mg, Zn and B= Al, Ga) by a Semiempirical Approach*. *ACS Organic & Inorganic Au*, 2023. **4**(1): p. 120-134.
36. Scholes, G.D.J.A.F.M., *Controlling the optical properties of inorganic nanoparticles*. 2008. **18**(8): p. 1157-1172.

37. Costa, J.C., et al., *Optical band gaps of organic semiconductor materials*. 2016. **58**: p. 51-60.
38. 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.
39. Jiang, Y. and B.J.N.R.M. Tian, *Inorganic semiconductor biointerfaces*. 2018. **3**(12): p. 473-490.
40. Sopha, H., et al., *Gas Phase Photocatalysis on Large-Scale TiO₂ Nanotube Layers for Pollutant Degradation: Influence of the Nanotube Crystallinity*. ACS Applied Nano Materials, 2023. **6**(18): p. 17053-17059.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. García-Espinoza, J.D., et al., *Photo-assisted electrochemical advanced oxidation processes for the disinfection of aqueous solutions: A review*. 2021. **274**: p. 129957.
45. Chen, X. and S.S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications*. Chemical reviews, 2007. **107**(7): p. 2891-2959.
46. Kuvarega, A.T. and B.B. Mamba, *TiO₂-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.
47. Moma, J. and J. Baloyi, *Modified titanium dioxide for photocatalytic applications*. Photocatalysts-Applications Attributes, 2019. **18**.
48. Zhao, Q., et al., *Preparation, characterization and the antimicrobial properties of metal ion-doped TiO₂ nano-powders*. Ceramics International, 2018. **44**(5): p. 5145-5154.
49. Guayaquil-Sosa, J., et al., *Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **211**: p. 337-348.

50. Hossain, M.A., et al., *Synthesis of Fe-or Ag-doped TiO₂-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.
51. Jin, C., et al., *Effects of single metal atom (Pt, Pd, Rh and Ru) adsorption on the photocatalytic properties of anatase TiO₂*. Applied Surface Science, 2017. **426**: p. 639-646.
52. Lavorato, C., et al., *Pd/TiO₂ doped faujasite photocatalysts for acetophenone transfer hydrogenation in a photocatalytic membrane reactor*. Journal of Catalysis, 2017. **353**: p. 152-161.
53. Zou, Z., et al., *Effect of Au clustering on ferromagnetism in Au doped TiO₂ films: theory and experiments investigation*. Journal of Physics Chemistry of Solids, 2017. **100**: p. 71-77.
54. Helmy, E.T., et al., *Photocatalytic degradation of organic dyes pollutants in the industrial textile wastewater by using synthesized TiO₂, C-doped TiO₂, S-doped TiO₂ and C, S co-doped TiO₂ nanoparticles*. Journal of Water Environmental Nanotechnology, 2018. **3**(2): p. 116-127.
55. Ji, L., et al., *In situ synthesis of carbon doped TiO₂ nanotubes with an enhanced photocatalytic performance under UV and visible light*. Carbon, 2017. **125**: p. 544-550.
56. Simsek, E.B., *Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **200**: p. 309-322.
57. Yu, W., et al., *Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO₂*. Applied Surface Science, 2014. **319**: p. 107-112.
58. Zhang, L., S. Qingrui, and Y. Hongxiao, *Method for preparing iodine-doped TiO₂ nano-catalyst and use thereof in heterogeneously catalyzing configuration transformation of trans-carotenoids*. 2017, Google Patents.
59. Fadlallah, M.M., *Magnetic, electronic, optical, and photocatalytic properties of nonmetal-and halogen-doped anatase TiO₂ nanotubes*. Physica E: Low-dimensional Systems Nanostructures, 2017. **89**: p. 50-56.
60. Jaiswal, R., et al., *Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **168**: p. 333-341.

61. Song, E., Y.-T. Kim, and J. Choi, *Anion additives in rapid breakdown anodization for nonmetal-doped TiO₂ nanotube powders*. *Electrochemistry Communications*, 2019. **109**: p. 106610.
62. Bakbolat, B., et al., *Recent developments of TiO₂-based photocatalysis in the hydrogen evolution and photodegradation: a review*. *Nanomaterials*, 2020. **10**(9): p. 1790.
63. Zeng, L., et al., *A modular calcination method to prepare modified N-doped TiO₂ nanoparticle with high photocatalytic activity*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. **183**: p. 308-316.
64. Abou Saoud, W., et al., *Innovative photocatalytic reactor for the degradation of VOCs and microorganism under simulated indoor air conditions: Cu-Ag/TiO₂-based optical fibers at a pilot scale*. *Chemical Engineering Journal*, 2021. **411**: p. 128622.
65. Wang, F., et al., *C, N and S codoped rutile TiO₂ nanorods for enhanced visible-light photocatalytic activity*. *Materials Letters*, 2017. **195**: p. 143-146.
66. Park, J.-Y., et al., *Copper and nitrogen doping on TiO₂ photoelectrodes and their functions in dye-sensitized solar cells*. *Journal of Power Sources*, 2016. **306**: p. 764-771.
67. Kim, S.-R., I. Ali, and J.-O. Kim, *Phenol degradation using an anodized graphene-doped TiO₂ nanotube composite under visible light*. *Applied Surface Science*, 2019. **477**: p. 71-78.
68. Yang, M.-Q., N. Zhang, and Y.-J. Xu, *Synthesis of fullerene-, carbon nanotube-, and graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: a comparative study*. *ACS applied materials interfaces*, 2013. **5**(3): p. 1156-1164.
69. Hsu, H.-C., et al., *Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion*. *Nanoscale*, 2013. **5**(1): p. 262-268.
70. Zhu, Y., et al., *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*. *Advanced materials*, 2010. **22**(35): p. 3906-3924.
71. Podporska-Carroll, J., et al., *Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO₂ nanotubes*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. **176**: p. 70-75.
72. Zhang, Y., et al., *PEG-assisted synthesis of crystal TiO₂ nanowires with high specific surface area for enhanced photocatalytic degradation of atrazine*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **268**: p. 170-179.
73. Tang, H., et al., *Low temperature synthesis and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ nanospheres*. *Journal of alloys compounds*, 2014. **591**: p. 52-57.

74. Zhou, X., N. Liu, and P.J.A.C. Schmuki, *Photocatalysis with TiO₂ nanotubes: "colorful" reactivity and designing site-specific photocatalytic centers into TiO₂ nanotubes*. ACS Catalysis, 2017. **7**(5): p. 3210-3235.
75. Ajmal, A., et al., *Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders*. Journal of environmental chemical engineering, 2016. **4**(2): p. 2138-2146.
76. Luo, H., et al., *An important phenomenon in Fe₂O₃-TiO₂ photocatalyst: Ion-inter-doping*. Solid State Sciences, 2021. **113**: p. 106538.
77. Ahmed, M., et al., *Effect of porphyrin on photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles toward Rhodamine B photodegradation*. Journal of Photochemistry Photobiology B: Biology, 2017. **176**: p. 25-35.
78. Guo, S., et al., *Construction of MOF/TiO₂ nanocomposites with efficient visible-light-driven photocathodic protection*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021. **880**: p. 114915.
79. Wang, Y., et al., *Photocatalytic activity enhancement of core-shell structure g-C₃N₄@ TiO₂ via controlled ultrathin g-C₃N₄ layer*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **220**: p. 337-347.
80. 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.
81. Smith, K.M., *Development of porphyrin syntheses*. New Journal of Chemistry, 2016. **40**(7): p. 5644-5649.
82. 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.
83. La, D.D., et al., *Advances and prospects of porphyrin-based nanomaterials via self-assembly for photocatalytic applications in environmental treatment*. Coordination Chemistry Reviews, 2022. **463**: p. 214543.
84. Jusélius, J. and D. Sundholm, *The aromatic pathways of porphins, chlorins and bacteriochlorins*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. **2**(10): p. 2145-2151.
85. 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.

86. Gujarathi, P., *Review on synthetic advances in porphyrins and metalloporphyrins*. International Journal of Chemical Studies, 2020. **8**(3): p. 23-32.
87. Nitka, M.A., et al., *A greener tetraphenylporphyrin synthesis and metallation: an undergraduate teaching experiment*. Green Chemistry Letters and Reviews, 2023. **16**(1): p. 2164700.
88. 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.
89. 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.
90. 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.
91. 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.
92. 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.
93. Goldberg, I., *Crystal engineering of porphyrin framework solids*. Chemical communications, 2005(10): p. 1243-1254.
94. 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.
95. 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.
96. Wang, Z., et al., *Monodisperse porphyrin nanospheres synthesized by coordination polymerization*. Nanotechnology, 2008. **19**(39): p. 395604.
97. Gong, X., et al., *Preparation and characterization of porphyrin nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(48): p. 14290-14291.

98. 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.
99. Zou, Q., et al., *Multifunctional Porous Microspheres Based on Peptide–Porphyrin Hierarchical Co-Assembly*. Angewandte Chemie, 2014. **126**(9): p. 2398-2402.
100. 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.
101. 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.
102. 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.
103. 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.
104. 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.
105. Zou, Q., et al., *Peptide-modulated self-assembly of chromophores toward biomimetic light-harvesting nanoarchitectonics*. Advanced Materials, 2016. **28**(6): p. 1031-1043.
106. Schwab, A.D., et al., *Porphyrin nanorods*. The journal of physical chemistry B, 2003. **107**(41): p. 11339-11345.
107. Drain, C.M., A. Varotto, and I. Radivojevic, *Self-organized porphyrinic materials*. Chemical Reviews, 2009. **109**(5): p. 1630-1658.
108. 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.
109. 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.
110. Zhang, Y., et al., *Organic single-crystalline p–n junction nanoribbons*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(33): p. 11580-11584.

111. 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.
112. 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.
113. Wang, D. *Environmental protection in clothing industry*. in *Sustainable development: proceedings of the 2015 International Conference on sustainable development (ICSD2015)*. 2016. World Scientific.
114. Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 2003: John Wiley & Sons.
115. Imran, M., et al., *Microbial biotechnology for decolorization of textile wastewaters*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2015. **14**: p. 73-92.
116. Slate, D., et al., *Oral rabies vaccination in North America: opportunities, complexities, and challenges*. PLoS neglected tropical diseases, 2009. **3**(12): p. e549.
117. 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.
118. 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.
119. Leahy, J.G. and R.R. Colwell, *Microbial degradation of hydrocarbons in the environment*. Microbiological reviews, 1990. **54**(3): p. 305-315.
120. Alvarez, P.J. and W.A. Illman, *Bioremediation and natural attenuation: process fundamentals and mathematical models*. 2005: John Wiley & Sons.
121. Cicek, N., *A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater*. Canadian Biosystems Engineering, 2003. **45**: p. 6.37-6.37.
122. Baker, R.W., *Membrane technology and applications*. 2023: John Wiley & Sons.
123. Ismail, A.F. and T. Matsuura, *Membrane technology for water and wastewater treatment, energy and environment*. 2016: CRC Press.
124. 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.

125. Wongaree, M., S. Chiarakorn, and S. Chuangchote, *Photocatalytic improvement under visible light in TiO₂ nanoparticles by carbon nanotube incorporation*. Journal of Nanomaterials, 2015. **16**(1): p. 295-295.
126. 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.
127. 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.
128. 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.
129. 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.
130. Wang, J., et al., *Morphology-controlled synthesis and metalation of porphyrin nanoparticles with enhanced photocatalytic performance*. Nano Lett., 2016. **16**(10): p. 6523-6528.
131. 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.
132. 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.
133. Zhong, Y., et al., *Morphology-controlled self-assembly and synthesis of photocatalytic nanocrystals*. Nano Lett., 2014. **14**(12): p. 7175-7179.
134. 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.
135. 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.
136. 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.

137. 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.
138. La, D.D., et al., *Well-dispersed assembled porphyrin nanorods on graphene for the enhanced photocatalytic performance*. ChemistrySelect, 2016. **1**(15): p. 4430-4434.
139. 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.
140. La, D.D., et al., *Fabrication of a TiO₂@ porphyrin nanofiber hybrid material: a highly efficient photocatalyst under simulated sunlight irradiation*. Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol., 2017. **8**(1): p. 015009.
141. 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.
142. La, D.D., et al., *Fabrication of a Graphene@ TiO₂@ Porphyrin hybrid material and its photocatalytic properties under simulated sunlight irradiation*. ChemistrySelect, 2017. **2**(11): p. 3329-3333.
143. 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.
144. Krieger, A., et al., *Functional supramolecular porphyrin-dendrimer assemblies for light harvesting and photocatalysis*. Macromolecules, 2017. **50**(9): p. 3464-3475.
145. Truong Ngoc, T., H.P. Nguyen Thi, and V.C. Tran, *Synthesis of TiO₂ - graphene nanoplatelets (TiO₂/GNPs) composite from ilmenite and natural graphite for photocatalysis in environmental treatment*. Journal of Military Science and Technology, 2018. **57**(A): p. 106-111.
146. Phương, N.T.H., et al. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp TiO₂-Fe/GNPs ứng dụng xử lý Cr(VI) trong nước dưới ánh sáng mặt trời*. in *Vật lý chất rắn và khoa học vật liệu - SPMS*. 2019.
147. VC Tran, P.N., DA Nguyen, TT Nguyen, BT Le, PHT Nguyen, ... *Low-cost fabrication of Fe₂O₃/rutile nanocomposite from Ilmenite ore: A highly effective adsorbent for removal of arsenic in aqueous media*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and, 2019. **10**(1): p. 015014.
148. Bạch Xuân, H., et al., *Nghiên cứu chế tạo vật liệu lai porphyrin@TiO₂-graphen và ứng dụng làm chất xúc tác quang cho phân hủy phẩm màu công nghiệp*. Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 2019. **8**(2): p. 57-62.

149. La, D.D., et al., *Efficient photocatalysis of organic dyes under simulated sunlight irradiation by a novel magnetic CuFe₂O₄@porphyrin nanofiber hybrid material fabricated via self-assembly*. *Fuel*, 2020. **281**: p. 118655.
150. Duong, L.D., et al., *Assembled Porphyrin Nanofiber on the Surface of g-C₃N₄ Nanomaterials for Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Dyes*. *Catalysts*, 2022. **12**(12): p. 1630.
151. Zhu, Y., et al., *The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor*. *Journal of Materials Science*, 2000. **35**(16): p. 4049-4054.
152. Truong, T., et al., *Study on the synthesis of graphene/Fe₂O₃-TiO₂@porphyrin hybrid composite and its application as photocatalyst for dyeing wastewater treatment*. 2020. **9**(1): p. 8-14.
153. 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.
154. 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.
155. 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.
156. 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.
157. 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.
158. Zajac, L., et al., *Self-assembling of Zn porphyrins on a (110) face of rutile TiO₂—The anchoring role of carboxyl groups*. *Applied Surface Science*, 2016. **379**: p. 277-281.
159. Hasobe, T., et al., *Shape-and Functionality-Controlled Organization of TiO₂-Porphyrin-C₆₀ Assemblies for Improved Performance of Photochemical Solar Cells*. *Chemistry—An Asian Journal*, 2007. **2**(2): p. 265-272.
160. Li, D., et al., *Photocatalytic degradation of acid chrome blue K with porphyrin-sensitized TiO₂ under visible light*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(38): p. 14878-14882.

161. Yu, J., et al., *ESR signal of superoxide radical anion adsorbed on TiO₂ generated at room temperature*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(9): p. 2781-2783.
162. 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.
163. Zhong, Y., et al., *Interfacial self-assembly driven formation of hierarchically structured nanocrystals with photocatalytic activity*. Acs Nano, 2014. **8**(1): p. 827-833.
164. Min, K.S., et al., *Synthesis of new TiO₂/porphyrin-based composites and photocatalytic studies on methylene blue degradation*. Dyes and Pigments, 2019. **160**: p. 37-47.
165. 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.
166. Zhou, X.-T., H.-B. Ji, and X.-J. Huang, *Photocatalytic degradation of methyl orange over metalloporphyrins supported on TiO₂ degussa P25*. Molecules, 2012. **17**(2): p. 1149-1158.
167. Zhang, J.-J., et al., *Three-dimensional Fe₂O₃–TiO₂–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.
168. 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.
169. Xue, H., et al., *Floating photocatalyst of B–N–TiO₂/expanded perlite: a sol–gel synthesis with optimized mesoporous and high photocatalytic activity*. Sci. Rep., 2016. **6**(1): p. 1-9.
170. Kumar, S., et al., *Synthesis of highly efficient and recyclable visible-light responsive mesoporous gC₃N₄ photocatalyst via facile template-free sonochemical route*. Rsc Adv., 2014. **4**(16): p. 8132-8137.
171. Lin, W., et al., *Graphene oxide/BiOCl nanocomposite films as efficient visible light photocatalysts*. Front. Chem., 2018. **6**: p. 274.
172. 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.

173. Schneider, J., et al., *Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials*. Chemical reviews, 2014. **114**(19): p. 9919-9986.
174. McConnell, I., G. Li, and G.W. Brudvig, *Energy conversion in natural and artificial photosynthesis*. Chemistry & biology, 2010. **17**(5): p. 434-447.
175. Barber, J., *Photosynthetic energy conversion: natural and artificial*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(1): p. 185-196.
176. Yao, T., et al., *A Simple Method for the Preparation of TiO₂/Ag-AgCl@ Polypyrrole Composite and Its Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity*. Chem. Asian J., 2016. **11**(1): p. 141-147.
177. 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.
178. Gao, Y., et al., *Morphology-controlled self-assembled nanostructures of 5, 15-Di [4-(5-acetylsulfanyl)pentyl] 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.

Số: 913 /QĐ-HVKHCN

Hà Nội, ngày 02 tháng 8 năm 2024

QUYẾT ĐỊNH
Về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện

GIÁM ĐỐC
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Căn cứ Quyết định số 303/QĐ-VHL ngày 01/03/2023 của Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc ban hành Quy chế Tổ chức và hoạt động của Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Thông tư số 08/2017/TT-BGDĐT ngày 04/4/2017 của Bộ Giáo dục và Đào tạo về việc ban hành Quy chế Tuyển sinh và Đào tạo trình độ Tiến sĩ;

Căn cứ Quyết định số 1948/QĐ-HVKHCN ngày 28/12/2018 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc ban hành Quy định đào tạo trình độ tiến sĩ tại Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Quyết định số 1203/QĐ-HVKHCN ngày 21/10/2019 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận nghiên cứu sinh chất lượng quốc tế đợt 2 năm 2019;

Căn cứ Quyết định số 174/QĐ-HVKHCN ngày 11/3/2024 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc gia hạn thời gian học tập lần 2: (06 tháng từ ngày 21/4/2024 đến ngày 21/10/2024) cho NCS. Nguyễn Tuấn Anh;

Xét đề nghị của Trưởng phòng Đào tạo.

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Nguyễn Tuấn Anh với đề tài:

“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”

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Danh sách thành viên Hội đồng đánh giá luận án kèm theo Quyết định này.

Điều 2. Hội đồng có trách nhiệm đánh giá luận án tiến sĩ theo đúng quy chế hiện hành của Bộ Giáo dục và Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ.

Quyết định có hiệu lực tối đa 90 ngày kể từ ngày ký và phải đảm bảo thời hạn đào tạo theo quy định của Học viện Khoa học và Công nghệ. Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

Điều 3. Trưởng phòng Tổ chức - Hành chính và Truyền thông, Trưởng phòng Đào tạo, Trưởng phòng Kế toán, các thành viên có tên trong danh sách Hội đồng và nghiên cứu sinh có tên tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này./.

Nơi nhận:

- Như Điều 3;
- Lưu hồ sơ NCS;
- Lưu: VT, ĐT. TN16.



GS.TS. Vũ Đình Lãm



**DANH SÁCH HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ
CẤP HỌC VIỆN**

(Kèm theo Quyết định số 913/QĐ-HVKHCN ngày 02/8/2024
của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)

Cho luận án của nghiên cứu sinh: Nguyễn Tuấn Anh

Về đề tài: “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở titanium
dioxid và porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamin B trong môi trường nước” .

Ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn 1: GS.TS. Trần Đại Lâm - Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn
lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn 2: PGS. TS. Lã Đức Dương - Viện Hóa học vật liệu, Viện Khoa
học và Công nghệ Quân sự.

TT	Họ và tên, học hàm, học vị	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1	GS. TS. Lê Minh Thắng	Kỹ thuật hóa học	Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội	Chủ tịch
2	PGS. TS. Trần Vĩnh Hoàng	Hóa vô cơ	Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội	Phản biện 1
3	PGS. TS. Đào Văn Dương	Kỹ thuật hóa học	Trường Đại học Phenikaa, Bộ Giáo dục và Đào tạo	Phản biện 2
4	PGS.TS. Nguyễn Trung Dũng	Hóa Môi trường	Học viện Kỹ thuật Quân sự, Bộ Quốc phòng	Phản biện 3
5	TS. Phạm Thị Năm	Hóa lý thuyết và hóa lý	Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên - Thư ký
6	PGS.TS. Lê Thanh Sơn	Hóa Môi trường	Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên
7	TS. Hà Minh Ngọc	Hóa Môi trường	Trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội	Ủy viên

Hội đồng gồm 07 thành viên./.

(Mẫu 8-HV-Mẫu nhận xét luận án)

CỘNG HOÀ XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: 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.

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9.44.01.13

Nghiên cứu sinh: Nguyễn Tuấn Anh

Người hướng dẫn: GT.TS. Trần Đại Lâm

PGS.TS. Lã Đức Phương

Người nhận xét phản biện: PGS.TS. Lê Thanh Sơn

Cơ quan công tác: Viện Khoa học công nghệ Năng lượng và Môi trường, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

NỘI DUNG NHẬN XÉT:

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án.

Những năm gần đây nhờ chính sách đổi mới mở cửa ở Việt Nam, ngành dệt nhuộm đã phát triển rất nhanh, với trên 70 doanh nghiệp nhà nước, 50 doanh nghiệp tư nhân và 100% vốn đầu tư nước ngoài cùng các tổ hợp đang hoạt động trong lĩnh vực dệt nhuộm, thu hút nhiều lao động góp phần giải quyết việc làm và phù hợp với nước đang phát triển như nước ta. Bên cạnh đó vấn đề nước thải của ngành dệt nhuộm đang là vấn đề nóng. Hầu hết các nhà máy, xí nghiệp dệt nhuộm ở nước ta đã có hệ thống xử lý nước thải nhưng vẫn chưa xử lý được triệt để và nếu có thì chưa đạt đc QCVN 13: 2015/BTNMT bởi đặc thù của nước thải này là pH, nhiệt độ, COD, độ màu cao và phần lớn các chất màu là các hợp chất hữu cơ độc hại, khó phân hủy sinh học (POP). Vì vậy các nghiên cứu xử lý chất màu trong nước thải dệt nhuộm luôn có tính cấp thiết cao. Hiện nay có rất nhiều phương pháp, công nghệ đã được nghiên cứu, ứng dụng để xử lý các chất màu của nước thải dệt nhuộm, điển hình như keo tụ, trung hòa, hấp phụ, phương pháp oxy hóa, phương pháp màng lọc, phương pháp xử lý sinh học,.... Nhiều nghiên cứu trong những năm qua đã chỉ ra rằng các quá trình oxy hóa nâng cao, điển hình như xúc tác quang (XTQ), sử dụng gốc tự do hydroxyl $\cdot\text{OH}$ có tính oxy hóa cực mạnh có thể oxy hóa triệt để các chất màu hữu cơ ở nhiệt độ và áp suất môi trường.

TiO₂ đã được ứng dụng rất phổ biến làm vật liệu XTQ trong loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ trong nước. Tuy nhiên, do độ rộng vùng cấm lớn đã làm hạn chế khả năng ứng dụng của TiO₂ trong thực tế, vì vậy các nghiên cứu gần đây tập trung vào việc biến tính TiO₂ với kim loại, oxit kim loại, các hợp chất hữu cơ nhằm cải thiện khả năng XTQ của nó. Các nghiên cứu trong nước chủ yếu tập trung vào việc phát triển vật liệu XTQ dựa trên chất bán dẫn vô cơ. Đề tài luận án nghiên cứu tổng hợp vật liệu XTQ trên cơ sở TiO₂ và Porphyrin, là một hợp chất hữu cơ dị vòng có khả năng xúc tác và quang hợp dùng năng lượng mặt trời, nhằm cải thiện tính chất XTQ và tăng cường hiệu quả phân tách điện tích để xử lý chất màu Rhodamin B trong nước. Đây là hướng nghiên cứu còn khá mới mẻ ở Việt Nam, với giá trị khoa học cao và tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Luận án của nghiên cứu sinh không trùng lặp với bất kỳ một luận án hay công trình khoa học khác đã công bố trong và ngoài nước. Việc trích dẫn tài liệu tham khảo trong luận án là khá rõ ràng, trung thực với 187 tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Nội dung nghiên cứu phù hợp với tên đề tài và chuyên ngành hóa vô cơ.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Luận án đã sử dụng các phương pháp nghiên cứu và kỹ thuật phù hợp, hiện đại như: phương pháp tổng hợp vật liệu tự lắp ráp, phương pháp phổ hấp phụ phân tử UV-VIS, phổ phát xạ huỳnh quang FES, phổ tán xạ năng lượng tia X, kính hiển vi điện tử quét SEM, kính hiển vi điện tử truyền qua TEM, phổ nhiễu xạ tia X, quang phổ hồng ngoại biến đổi FTIR, quang phổ điện tử tia X,... Các thiết bị phân tích được sử dụng là hiện đại. Vì vậy kết quả nghiên cứu của luận án có độ tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả

Đề tài luận án đã đạt được các kết quả phù hợp với mục tiêu đặt ra ban đầu, trong đó một số điểm mới trong các kết quả nghiên cứu của luận án là:

- Tổng hợp thành công vật liệu có cấu trúc nano từ một số dẫn xuất mới của Porphyrin (TCPP, TIPAP, TTOP) bằng quá trình tự lắp ráp. Hệ vật liệu nano Porphyrin 1 chiều có khả năng XTQ phân hủy Rhodamin B trong môi trường nước.

- Tổng hợp thành công vật liệu lai nano TiO₂/TCPP bằng quá trình tự lắp ráp, đạt hoạt tính XTQ cao trong quá trình phân hủy Rhodamin B dưới ánh sáng mặt trời trong môi trường nước.

- Tổng hợp thành công vật liệu lai nano graphene/Fe₂O₃-TiO₂/TCPP bằng quá trình tự lắp ráp, với hoạt tính XTQ cao trong quá trình phân hủy Rhodamin B ở điều kiện môi trường ánh sáng mặt trời trong môi trường nước.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

* Ưu điểm:

Luận án có cấu trúc gồm 05 phần rõ ràng: Mở đầu; Tổng quan tài liệu; Phương pháp nghiên cứu; Kết quả và thảo luận, Kết luận, trong đó phần Kết quả và thảo luận chiếm dung lượng 50% tổng số trang của luận án. Kết cấu của luận án như vậy là cân đối, hợp lý, phù hợp cho một luận án tiến sĩ.

Phần tổng quan tài liệu, luận án đã tổng quan được các vấn đề liên quan đến các vấn đề nghiên cứu trong đề tài như: giới thiệu về XTQ, vật liệu XTQ, các hợp chất hữu cơ độc hại (trong đó có các chất màu và nguồn gây nhiễm chất màu) và các phương pháp xử lý các chất hữu cơ độc hại; tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước về vật liệu XTQ trên cơ sở TiO₂ và porphyrin.

Chương 2 – Phương pháp nghiên cứu: đã giới thiệu được quy trình tổng hợp vật liệu nano porphyrin, TiO₂/TCPP, vật liệu lai nano graphene/Fe₂O₃-TiO₂/TCPP, các phương pháp phân tích đặc trưng hóa lý của vật liệu và cách bố trí các thí nghiệm XTQ dựa trên các vật liệu chế tạo được.

Chương 3- Kết quả và thảo luận: luận án đã trình bày khá chi tiết, rõ ràng, khoa học các kết quả chính của nghiên cứu luận án cũng như giải thích các hiện tượng, kết quả nghiên cứu và so sánh, thảo luận về kết quả đã đạt được. Số liệu và kết quả đạt được tương đối phong phú, đồ sộ, đủ cho yêu cầu của một luận án tiến sĩ. Kết quả đạt được có độ tin cậy, có hàm lượng khoa học cao.

Phần kết luận: đã chỉ ra được những kết quả chính, nổi bật của đề tài luận án.

* Nhược điểm: Bên cạnh những ưu điểm kể trên, luận án vẫn còn một số thiếu sót cần được bổ sung, sửa chữa, cụ thể:

- Về hình thức: Trong luận án còn một số lỗi chính tả, lỗi đánh máy, in ấn cần rà soát, sửa chữa. Một số đồ thị, hình vẽ còn để tiếng Anh, cần Việt hóa lại.

- Bảng danh mục chữ viết tắt: cần bổ sung thêm các chữ viết tắt còn thiếu như BQ, IPA, AO, FES, DMF,....

- Phần Tổng quan:

+ Một số mục (1.2.1, 1.2.2) thông tin đưa ra cần trích dẫn nguồn tài liệu tham khảo để minh chứng.

+ Mục 1.4.2 cần giới thiệu bổ sung thêm một số phương pháp xử lý chất hữu cơ phổ biến khác như phương pháp màng lọc, phương pháp oxy hóa tiên tiến (trong số các

phương pháp oxy hóa tiên tiến, có phương pháp XTQ). Mỗi phương pháp đưa ra cần phân tích ưu, nhược điểm của các phương pháp.

+ Mục 1.4.2.5 giới thiệu về thuốc nhuộm Rhodamin B không nên để trong tiểu mục 1.4.2 vì tiểu mục này giới thiệu về các phương pháp xử lý chất hữu cơ độc hại.

+ Bảng 1.2 cần nhắc bổ sung thêm thông tin về thời gian xử lý và nồng độ ban đầu của chất hữu cơ vì nếu chỉ có hiệu suất xử lý thì không phản ánh hết được năng lực của các vật liệu XTQ.

+ Tình hình nghiên cứu trong nước: cần nhắc bổ sung thêm một số nghiên cứu về tổng hợp vật liệu composit trên nền TiO_2 làm vật liệu XTQ ứng dụng xử lý chất hữu cơ trong nước.

- Chương II:

+ Mục 2.1: bổ sung thông số kỹ thuật của nano graphen tấm (kích thước, diện tích bề mặt,..)

+ Mục 2.2.1: bổ sung thêm thông tin về công đoạn sấy vật liệu (nhiệt độ, thời gian).

+ Các quy trình tổng hợp vật liệu nên được sơ đồ hóa cho người đọc dễ theo dõi.

+ Mục 2.2.4: trong thí nghiệm về XTQ, thể tích dung dịch xử lý 20 mL, nhưng mỗi lần lấy mẫu (sau cứ 30 phút), thể tích lấy mẫu là 1,5 mL, như vậy sau 120 phút phản ứng tổng thể tích mẫu đã lấy là 6 mL (sau 4 lần lấy), thể tích dung dịch phản ứng còn lại là 14 mL, giảm 30% là tương đối đáng kể, do đó nồng độ của RB trong các mẫu lấy tại thời điểm 150 và 180 phút được tính như thế nào? Tác giả có tính đến sự thay đổi thể tích này không? Cần làm rõ trong luận án.

+ Cần mô tả quy trình tái sinh vật liệu XTQ trong chương này.

- Chương III:

+ Cần giải thích rõ về 'tổ hợp kiểu J'.

+ Một số thông tin đưa ra cần trích dẫn nguồn TLTK để minh chứng (mục 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4).

+ Dựa trên ảnh SEM rất khó để xác định được đường kính của các sợi vật liệu trong khoảng từ vài nm đến vài chục nm, cần rà soát và điều chỉnh lại.

+ Dòng đầu tiên trang 55, dữ liệu XRD của TCPP tự lắp ráp chứa 2 đỉnh mạnh, sắc nét ở khoảng 31° và 45° , nhưng trên đồ thị Hình 3.5 2 đỉnh này ở vị trí 32° và 45° . Cần rà soát lại.

+ Trên đồ thị Hình 3.26 hiệu suất loại bỏ RB cao nhất chỉ đạt khoảng 75%, nhưng ở trang 75, nhận xét kết quả lại ghi là 80%, cần rà soát lại.

+ Mục 3.5 Đề xuất cơ chế phản ứng XTQ, nếu có thể, NCS nên đề xuất cụ thể hơn về cơ chế của quá trình XTQ của các vật liệu chế tạo được (con đường và một số sản phẩm trung gian cụ thể).

7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố.

Nội dung luận án đã công bố được 02 bài báo trên các tạp chí quốc tế là Journal of Environmental Chemical Engineering và tạp chí Journal of Water Process Engineering. Ngoài ra, NCS cũng công bố được 02 bài báo trên tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam. Tuy nhiên, bài báo ‘Nghiên cứu chế tạo vật liệu cooper ferrite biến tính với porphyrin ứng dụng làm xúc tác quang cho xử lý phẩm màu MB trong nước ít liên quan đến nội dung luận án, NCS cân nhắc bỏ ra khỏi danh sách các công trình công bố của luận án.

8. Kết luận chung cần khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án hay không; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ được hay không.

- Luận án đáp ứng đầy đủ yêu cầu về nội dung và hình thức đối với một luận án Tiến sĩ chuyên ngành hóa vô cơ.
- Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án.
- Đồng ý cho NCS được bảo vệ tại hội đồng cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 9 tháng 9 năm 2024

Người nhận xét



Lê Thanh Sơn

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở Titanium Dioxid và Porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamin B trong môi trường nước.

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Nghiên cứu sinh: Nguyễn Tuấn Anh

Người hướng dẫn: GS.TS. Trần Đại Lâm

PGS.TS. Lã Đức Dương

Người nhận xét phản biện: GS.TS. Lê Minh Thắng

Cơ quan công tác: Đại học Bách Khoa Hà Nội

NỘI DUNG NHẬN XÉT:

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án.

TiO₂ 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. 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. Sự kết hợp giữa các vật liệu nano vô cơ như TiO₂ và nano porphyrin 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 hiểu rõ hơn về lĩnh vực nghiên cứu này và tạo ra một dòng vật liệu xúc tác quang mới, hiệu quả cho xử lý môi trường. Vì vậy, đề tài có ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Theo hiểu biết của tôi, đề tài không trùng lặp với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước, trích dẫn tài liệu tham khảo đầy đủ.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài phù hợp với nội dung đề tài, nội dung đề tài phù hợp với chuyên ngành Hóa vô cơ và mã số chuyên ngành.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Luận án đã sử dụng các phương pháp UV Vis, phổ phát xạ huỳnh quang, SEM-EDX, TEM, FTIR, XRD, XPS để nghiên cứu đặc trưng vật liệu, phương pháp UV Vis và xác định TOC theo TCVN để xác định hiệu quả của phản ứng quang hóa. Đây là các phương pháp nghiên cứu hiện đại, đáng tin cậy, phù hợp với nội dung nghiên cứu.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả.

- 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_2/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 chế tạo thành công vật liệu lai nano graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2/TCPP quặng ilmenit 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.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

- Tổng quan về những nghiên cứu mới trong việc kết hợp TiO_2 và porphyrin còn chưa sâu, chưa chỉ rõ những điểm còn hạn chế, cần phải giải quyết của các nghiên cứu đi trước.

- Luận án vẫn còn lỗi chính tả, trình bày.

- Cần so sánh kỹ hơn với các kết quả nghiên cứu trên thế giới, kết quả của tác giả cho thấy hoạt tính của TiO_2 so sánh có phần không cao so với các nghiên cứu trên thế giới, cần có sự so sánh và giải thích kết quả sâu sắc hơn.

- Phần đề xuất cơ chế còn lẫn lộn giữa tổng quan (kết quả nghiên cứu của người

khác) và một số kết quả nghiên cứu của NCS, cần viết lại cho phù hợp để thể hiện những đề xuất thu được từ kết quả của NCS chứ không phải của người khác, nhưng có đối chiếu và so sánh với các nghiên cứu đã đưa ra trước đây.

- Kết luận nên chỉnh sửa cho nổi bật và cô đọng hơn.

7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố.

Nội dung nghiên cứu đã được công bố trên 2 tạp chí quốc tế và 2 tạp chí trong nước có uy tín, các bài báo có nội dung tốt, phù hợp với nội dung luận án. Tuy nhiên, đáng tiếc là tác giả là tác giả đứng đầu chỉ có 1 bài báo và không phải tác giả đứng đầu của bài báo quốc tế nào.

8. Kết luận chung cần khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án hay không; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ được hay không.

Luận án đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 24 tháng 8 năm 2024
Người nhận xét



GS. TS. Lê Minh Thắng

CỘNG HOÀ XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: **Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở Titanium Dioxid và Porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamin B trong môi trường nước**

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Nghiên cứu sinh: Nguyễn Tuấn Anh

Người hướng dẫn: GS. TS. Trần Đại Lâm

PGS. TS. Lã Đức Dương

Người nhận xét phản biện: PGS. TS. Trần Vĩnh Hoàng

Cơ quan công tác: Trường Hoá và Khoa học Sự sống, ĐH Bách Khoa Hà Nội

NỘI DUNG NHẬN XÉT:

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án.

-Xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm môi trường nước là vấn đề thời sự của các nước đang phát triển như Việt Nam. Trong đó, ô nhiễm các hợp chất hữu cơ đã và đang tác động trực tiếp và lâu dài đến tính bền vững của hệ sinh thái và sức khoẻ con người. Phát triển các hệ vật liệu xúc tác quang có ý nghĩa quan trọng vì tính an toàn, hiệu quả và có tính bền vững cao là cách tiếp cận nhiều triển vọng;

-Đề tài luận án với mục tiêu chế tạo được các vật liệu có hoạt tính xúc tác quang (bao gồm: porphyrin cấu trúc nano bằng phương pháp tự lắp ráp, nano TiO₂ và các vật liệu lai trên cơ sở TiO₂ và nano porphyrin) và khảo sát các đặc trưng, đánh giá khả năng xúc tác quang hóa của các hệ vật liệu này 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 là nội dung nghiên cứu có tính thực tiễn cao. Cụ thể, kết quả nghiên cứu của luận án đã chế tạo được các hệ xúc tác mới trên cơ sở nano porphyrin và TiO₂ 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. Kết quả thu được làm cơ sở để mở rộng quy mô vào thực tiễn trong lĩnh vực môi trường.

-Luận án cũng có ý nghĩa khoa học cụ thể là đã đề xuất ra được các phương pháp đơn giản để chế tạo vật liệu xúc tác quang với hiệu quả quang xúc tác cao, có khả năng tái sử dụng nhiều lần.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Các nội dung chính của luận án là tổng hợp và khảo sát đặc trưng hoá lý, đặc trưng hiệu suất quang xúc tác của các vật liệu cấu trúc nano trên cơ sở các dẫn xuất porphyrin và nano TiO₂. Đáng chú ý là phương pháp tổng hợp vật liệu bằng phương pháp tự lắp ráp; và chế tạo ra 02 hệ vật liệu quang xúc tác có tính nguyên bản. Theo tìm hiểu của phản biện thì các nội dung này chưa được công bố trong luận văn thạc sĩ, luận án tiến sĩ nào trong và ngoài nước. Tên của đề tài luận án không trùng lặp với tên của bất kỳ luận án nào đã bảo vệ trong nước và nước ngoài đã bảo vệ trước đây. Các nội dung nghiên cứu, các phương pháp tổng hợp



vật liệu trình bày trong luận án, các số liệu và các kết quả nghiên cứu thu được trong luận án, các nhận xét, kết luận của luận án không trùng lặp với các luận án đã bảo vệ trong nước và nước ngoài.

Luận án có 187 tài liệu tham khảo, chủ yếu bằng tiếng Anh, tuy nhiên độ cập nhật chưa tốt (mới đến 2021). Các trích dẫn trong luận án là đầy đủ và tương đối chính xác. Số lượng tài liệu tham khảo từ các nghiên cứu trong nước còn thiếu và yếu vì đây là hướng nghiên cứu mà các nhà Khoa học trong nước có nhiều công bố.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Luận án tập trung vào tổng hợp và phân tích đặc trưng các hệ vật liệu quang xúc tác nanocomposit của nano TiO_2 với các dẫn xuất porphyrin và ứng dụng chúng làm vật liệu quang xúc tác trong phản ứng phân huỷ Rhodamin B. Với các đối tượng nghiên cứu, phạm vi nghiên cứu, phương pháp tiến hành nghiên cứu, nội dung nghiên cứu của luận án hoàn toàn phù hợp với tên đề tài luận án. Các nội dung nghiên cứu của luận án phù hợp với tên chuyên ngành Hoá Vô cơ.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu chính của luận án là thực nghiệm hoá học với nhiều phương pháp hóa học tổng hợp vật liệu, hóa lý (quang hóa) xúc tác, các phương pháp hóa lý phân tích vật liệu; nhóm các phương pháp lý thuyết hoá lý để khảo sát động học phản ứng, tính toán các thông số động học của từng hệ xúc tác... được tác giả sử dụng trong luận án là phù hợp với nội dung và đối tượng nghiên cứu.

Đánh giá chung, các phương pháp sử dụng là thích hợp với nội dung nghiên cứu; các thiết bị phân tích tính hiện đại, phổ biến nên kết quả của luận án có độ tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả.

Theo người đọc, các kết quả mới của luận án bao gồm 3 điểm cụ thể:

(1) Đưa ra quy trình và tổng hợp thành công vật liệu cấu trúc nano bằng phương pháp tự lắp ráp từ 03 dẫn xuất cấu trúc nano của porphyrin và đánh giá được khả năng xúc tác quang hóa của các vật liệu nano porphyrin chế tạo được; bao gồm:

(i) tetrakis-triphenylamineporphyrin (TTPAP): có vi cấu trúc giống hình que với chiều dài khoảng $5\mu\text{m}$ và đường kính $0,5 - 1,5\mu\text{m}$;

(ii) 5,10,15,20-tetra (3,4,5-trimethoxyphenyl) porphyrin (TTOP) có vi cấu trúc đa dạng hình thái, bao gồm hình que, hình cầu và tấm;

(iii) 4,4,4,4 -((Porphin- 5,10,15,20-tetrayl) tetrakis benzoic axit (TCPP): có cấu trúc nano sợi với đường kính 20-30 nm và chiều dài vài micronmet;

Kết quả khảo sát 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) Đưa ra quy trình và tổng hợp thành công vật liệu xúc tác quang dạng sợi nano TiO_2 /TCPP bằng quá trình tự lắp ráp. Vật liệu chế tạo được cho thấy TiO_2 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_2 /TCPP có hiệu quả quang xúc tác cao đối với phẩm màu RhB.

(3) Đưa ra quy trình và tổng hợp thành công vật liệu xúc tác quang dạng sợi nano của graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP đã được tổ hợp thành công bằng quá trình tự lắp ráp TCPP trên nền graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 . Các porphyrin đơn phân tử đã tự lắp ráp trật tự trong cấu trúc nano dạng sợi có chiều dài vài μm , đường kính $\sim 100\text{ nm}$. Trong khi đó, các hạt nano

Fe₂O₃-TiO₂ 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, Fe₂O₃-TiO₂ trong ma trận porphyrin cấu trúc nano. Vật liệu chế tạo được có khả năng xúc tác quang cao đối với RhB.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

a. Ưu điểm:

- Các hệ vật liệu được chế tạo trong luận án có tính mới và tính nguyên bản cao; có hoạt tính xúc tác tốt; quy trình chế tạo đơn giản, có khả năng lặp lại tốt;
- Luận án được trình bày tốt, có lập luận và căn cứ khoa học phù hợp;
- Kết cấu luận án phù hợp; số liệu phong phú; độ tin cậy cao;

b. Nhược điểm:

-Một số thiếu sót về nội dung cần bổ sung:

- (i) nguyên liệu và quy trình chế tạo vật liệu nano TiO₂ cần làm rõ. Nguyên liệu từ quặng Ilmenit Bình Định (trang 45) thì quy trình chế tạo thành tiền chất và thành nano TiO₂ cùng các đặc trưng sản phẩm cần làm rõ. Trong phần thực nghiệm lại mô tả tổng hợp nano TiO₂ từ TiCl₄ (mục 2.2.2.1, trang 46).
- (ii) Cần có bảng so sánh các thông số xúc tác của các vật liệu chế tạo được trong luận án với các vật liệu xúc tác quang khác đã công bố để nêu rõ lên được tính ưu việt: điều kiện làm việc, hằng số tốc độ, số lần tái sinh;
- (iii) Phần đề xuất cơ chế phản ứng (mục 3.5 trang 90) cần bổ sung các căn cứ đề xuất vì trong luận án không bắt vết các sản phẩm trung gian cũng không xây dựng các phản ứng đối chứng, phản ứng kiểm chứng nên phần đề xuất thiếu căn cứ và chưa thuyết phục về mặt số liệu kiểm chứng.
- (iv) mục 3.2.4 có tiêu đề chưa phù hợp (trùng với 03 tiêu mục ngay trước đó) và phần nội dung của mục 3.2.4 này cũng khá sơ sài, cần bổ sung thêm các so sánh về điều kiện phản ứng và với các hệ vật liệu tương tự đã công bố);
- (v) Khi đặt vấn đề tác giả cho rằng TiO₂ hoạt động trong vùng tử ngoại vì vùng năng lượng cấm (E_g) lớn. Trong nội dung nghiên cứu tác giả đã tổ hợp TiO₂ với các vật liệu khác nhằm mục đích giảm E_g này, tuy nhiên các kết quả đo đạc, tính toán chưa được mô tả, cần bổ sung.
- (vi) cần cập nhật thêm các tài liệu tham khảo mới (các năm gần đây)
- (vii) Cần bổ sung lý thuyết về động học để làm căn cứ cho xử lý số liệu và tính toán các thông số động học của các phản ứng. Tác giả cũng cần tính toán và đưa ra dạng bảng số liệu (cùng cả sai số...) để chứng minh phản ứng tuân theo quy luật động học bậc 1 mà không phải là bậc 2?

-Một số thiếu sót về hình thức, trình bày: Tuy luận án được viết và trình bày khá tốt, tuy nhiên vẫn còn có các tồn tại cần sửa chữa như sau:

- +Cần chỉnh lại tên của tiểu mục 3.2.3 cho tương đương với đề mục 3.2.1 và 3.2.2;
- +NCS cần rà soát luận án để chỉnh câu từ cho cô đọng hơn và đúng văn phong khoa học
- +Các lỗi trình bày giữa hình và chú thích trong văn bản chưa khớp nhau (hình 1.2 trang 5; hình 1.2 trang 6..., tác giả cần soát lại trong toàn bộ luận án)
- +Các công thức cần đánh số trong toàn luận án

c. Một số câu hỏi cần làm rõ:

Câu hỏi 1. Theo hình 2.1 (trang 48), nếu phản ứng tiến hành như hình mô tả thì các ống nghiệm có ảnh hưởng đến hiệu quả chiếu sáng lên hệ phản ứng không?

Câu hỏi 2. Trong các phản ứng phân huỷ RhB bằng phản ứng xúc tác quang thì phân động học đều chỉ được mô tả và tính toán theo mô hình động học bậc 1? Tác giả cho biết lý do? Kết quả như thế nào nếu tính theo mô hình động học bậc 2?

Câu hỏi 3. Vì sao Rhodamin B được chọn làm đối tượng phân huỷ? Các hệ xúc đã chế tạo tác có hiệu quả đối với các chất màu hữu cơ khác hay không?

Câu hỏi 4. Tác giả cho biết các chất xúc tác quang này có thể tái sinh và tái sử dụng; tuy nhiên trong luận án chưa mô tả quy trình thí nghiệm thu hồi và tái sinh xúc tác? Ngoài ra tác giả cũng chưa mô tả việc hoạt động sau mỗi chu kỳ có thay đổi cấu trúc, tính chất các hệ vật liệu xúc tác quang hay không?

Câu hỏi 5. Theo trang 48, ánh sáng đèn xenon làm nguồn sáng kích thích cho hệ vật liệu xúc tác quang để phân huỷ RhB. Theo tác giả, vật liệu hoạt động trong vùng ánh sáng mặt trời, tuy nhiên cũng trong luận án một số chỗ tác giả lại cho rằng xúc tác hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến. Tác giả có thể làm rõ thêm bước sóng ánh sáng của đèn xenon đã sử dụng và làm rõ thêm khái niệm “vùng ánh sáng mặt trời” và “vùng ánh sáng khả kiến” để tránh các nhầm lẫn về nhận định.

Câu hỏi 6. Tác giả cho rằng TiO_2 hoạt động trong vùng tử ngoại vì vùng năng lượng cấm (E_g) lớn. Trong luận án tác giả tập trung nghiên cứu các vật liệu tổ hợp TiO_2 với các vật liệu khác nhằm mục đích giảm E_g này, kết quả thu được cụ thể như thế nào?

7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố.

Nghiên cứu sinh đã đăng tải các kết quả nghiên cứu của luận án trong 04 công trình, trên các tạp chí khoa học chuyên ngành quốc tế (02 bài) và 02 bài trên các tạp chí khoa học trong nước. Cụ thể:

✓ 02 bài ISI có nội dung phản ánh kết quả nghiên cứu của luận án. Cả 02 tạp chí đăng tải đều là tạp chí ISI uy tín. Vai trò của NCS trong cả 02 công trình đều tốt (đều là đồng tác giả liên hệ -corresponding author). Cụ thể:

(i) 01 bài báo trên tạp chí *Journal of Environmental Chemical Engineering* (print ISSN: 2213-2929, online ISSN: 2213-3437, SCIE, Q1, IF = 7,4). Có nội dung phù hợp với luận án, các kết quả trong bài báo phản ánh các kết quả của luận án. NCS là tác giả thứ 2 và là 1/3 đồng tác giả liên hệ (corresponding author). 02 giáo viên HD là đồng tác giả (01 GVHD là đồng tác giả liên hệ-GS. Trần Đại Lâm).

(ii) 01 bài báo trên tạp chí *Journal of Water Process Engineering* (Online ISSN: 2214-7144, SCIE, Q1, IF = 6,3). Có nội dung phù hợp với luận án, các kết quả trong bài báo phản ánh các kết quả của luận án. NCS là tác giả thứ 5 và là đồng tác giả liên hệ (corresponding author). 02 giáo viên HD là đồng tác giả.

✓ 02 bài trong nước đều đăng tải trên tạp chí Xúc tác và hấp phụ Việt Nam, là tạp chí được Hội đồng chức danh giáo sư nhà nước công nhận. Nội dung 02 bài báo phù hợp với nội dung luận án. Trong đó 01 bài NCS là tác giả đứng đầu; 01 bài là đồng tác giả. 02 giáo viên HD là đồng tác giả (PGS. Lã Đức Dương là tác giả liên hệ cả 02 bài).

Đánh giá chung: chất lượng công bố của luận án là tốt với 04 bài báo khoa học đã công bố được đăng trên các tạp chí quốc tế và quốc gia có uy tín; đặc biệt có 02 bài ISI. Các tạp chí nơi đăng tải các kết quả nghiên cứu phù hợp với lĩnh vực nghiên cứu của luận án; nội dung các công bố phản ánh trung thực kết quả nghiên cứu của luận án. Vai trò NCS trong các

ĐẶC
3
1
JC
G
104

công trình là chủ chốt (01 bài là giả đầu, 02 bài là đồng tác giả liên hệ, 01 bài là đồng tác giả)

8. Kết luận chung cần khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án hay không; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ được hay không.

- Luận án có chất lượng khoa học tốt, đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về nội dung, hình thức, số lượng công bố và chất lượng công bố đối với một luận án Tiến sĩ chuyên ngành.
- Bản tóm tắt phản ánh trung thực nội dung luận án.
- Cho phép NCS trình luận án ra bảo vệ trước Hội đồng để nhận học vị Tiến sĩ.



Hà Nội, ngày 22 tháng 8 năm 2024

Người nhận xét

PGS. TS. Trần Vĩnh Hoàng

CỘNG HOÀ XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở Titanium Dioxid và Porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamin B trong môi trường nước.

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Nghiên cứu sinh: Nguyễn Tuấn Anh

Người hướng dẫn: GS. TS. Trần Đại Lâm

PGS. TS. Lã Đức Dương

Người nhận xét phản biện: Đào Văn Dương

Cơ quan công tác: Trường Đại học Phenikaa

NỘI DUNG NHẬN XÉT:

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án.

Luận án nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang hoạt tính cao trên cơ sở TiO_2 và porphyrin nhằm ứng dụng để xử lý Rhodamin B trong môi trường nước có ý nghĩa và tính thời sự cao đặc biệt trong ngành môi trường. Đây là luận văn có tính thực tiễn cao, khả năng áp dụng vào thực tế là hoàn toàn khả thi.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Luận án không trùng lặp với các nghiên cứu, công trình, luận văn, luận án công bố ở trong và ngoài nước.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Nội dung nghiên cứu với tên đề tài là hoàn toàn phù hợp. Nội dung nghiên cứu “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở Titanium Dioxid và Porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamin B trong môi trường nước” phù hợp với mã số chuyên ngành Hóa vô cơ (mã số 9440113).

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Luận án sử dụng các phương pháp phân tích hiện đại như XRD, SEM, TEM, ... Vì vậy, kết quả nghiên cứu có độ tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả.

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_2 /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/Fe₂O₃-TiO₂/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.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

Nội dung rõ ràng, kết cấu hợp lý và hình thức trình bày khoa học. Tuy nhiên, cần chỉnh sửa một số lỗi gõ máy, kiểm tra lại cách viết số thập phân trong cả biện luận và hình ảnh, trích dẫn hình ảnh cần bổ sung, cập nhật thêm nhiều công bố những năm gần đây (2020-2024).

7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố.

Nội dung của luận án đã được công bố trên tạp chí Journal of Environmental Chemical Engineering (Q1, IF 2023 = 7.4), Journal of Water Process Engineering (Q1, IF 2023 = 6.3) cùng 02 công bố trên tạp chí uy tín quốc gia Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

8. Kết luận chung cần khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án hay không; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ được hay không.

Luận án đáp ứng yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ theo quy định của Học viện. Bản tóm tắt luận án phản ánh được các nội dung cơ bản của luận án.

Hà Nội, ngày 21 tháng 8 năm 2024

Người nhận xét



Đào Văn Dũng

CỘNG HOÀ XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở Titanium Dioxid và Porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamin B trong môi trường nước.

Chuyên ngành: Hóa vô cơ **Mã số:** 9 44 01 13

Nghiên cứu sinh: Nguyễn Tuấn Anh

Người hướng dẫn: GS. TS. Trần Đại Lâm

PGS. TS. Lã Đức Dương

Người nhận xét phản biện: PGS.TS. Nguyễn Trung Dũng

Cơ quan công tác: Khoa Hoá – Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Bộ Quốc phòng

NỘI DUNG NHẬN XÉT:

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án.

Việc xử lý nước thải có màu là một thách thức đáng kể đối với ngành công nghiệp nhưng cũng là một rủi ro đối với hệ sinh thái xung quanh. Sự hiện diện của thuốc nhuộm trong nước thải có thể là một tác nhân đáng kể gây ô nhiễm môi trường. Rhodamine là một trong những thuốc nhuộm xanthene quan trọng nhất và được sử dụng trong quá trình nhuộm bông, tre, cỏ dại và da, cũng như trong quá trình chế tạo mực bút bi và mực đóng dấu. Việc thải chất thải thuốc nhuộm Rh vào hệ sinh thái tự nhiên không chỉ gây hại cho sinh vật dưới nước mà trong nhiều trường hợp còn có thể gây đột biến gen ở người. Rhodamine B (RhB), là một trong những thuốc nhuộm độc hại nhất, đã góp phần tạo ra số lượng lớn trong ngành dệt may, trong khi đó, RhB được coi là thuốc nhuộm không phân hủy sinh học và có độ sắc cao. Do đó, việc phát triển một kỹ thuật xử lý xanh và hiệu quả cao là bắt buộc để giảm mức RhB nhằm đảm bảo an ninh nguồn nước.

Trong số các kỹ thuật xử lý Rhodamin B, quang xúc tác bán dẫn sử dụng ánh sáng mặt trời đã được công nhận là có những ưu điểm đầy hứa hẹn nhờ tính ổn định vượt trội, chi phí thấp, hiệu quả cao và tận dụng được nguồn bức xạ mặt trời vô tận để đạt được năng lượng tái tạo. Việc chế tạo xúc tác quang composite trên cơ sở nền graphen, porphyrin, TiO_2 và Fe_2O_3 bằng quá trình tự lắp ráp porphyrin trên nền Grphen/ Fe_2O_3 - TiO_2 thể hiện những ưu điểm như có sẵn trong tự nhiên, chi phí thấp, thân thiện với môi trường, độ ổn định hóa học, độ dẫn điện tốt và từ tính tuyệt vời hoạt động quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Theo tìm hiểu thông tin và các dữ liệu mà chúng tôi có được, đề tài nghiên cứu không trùng lặp với các công trình khoa học, luận văn, luận án đã công bố trong và ngoài nước. Tác giả của luận án sử dụng 187 tài liệu tham khảo (01 tiếng Việt, 186 tiếng Anh) cập nhật đến năm 2021, các tài liệu tham khảo được trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài và nội dung nghiên cứu phù hợp với chuyên ngành Hóa Vô cơ mã số 9440113

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Nano Porphyrin được chế tạo từ các phân tử TCCP, TTPAP và TTOP bằng phương pháp tự lắp ráp, các vật liệu composite TiO_2/TCPP và $\text{Grphen}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{TCPP}$ bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với tự lắp ráp. Hình thái và tính chất vật liệu sau khi tổng hợp được đánh giá bằng các kỹ thuật như XRD, FT-IR, UV-Vis DRS, SEM, EDX, TEM, PL và UV-Vis. Hàm lượng chất ô nhiễm Rhodamin B và khả năng khoáng hoá theo thời gian được xác định bằng các phương pháp UV-Vis và TOC. Các thí nghiệm được xử lý thống kê qua giá trị trung bình kèm độ lệch chuẩn nên kết quả có độ tin cậy.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả.

- 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_2/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 $\text{graphene}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{TCPP}$ 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.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

Ưu điểm: Nội dung của Luận án có tính mới, nội dung nghiên cứu phong phú, kết cấu phù hợp giữa các phần. Hình thức luận án được trình bày đẹp

Nhược điểm:

Luận án còn nhiều lỗi chính tả, văn phong, thống nhất sử dụng các ký hiệu UV-Vis, một số trang ở mục 3.1 lặp lại, ký hiệu các đơn vị phổ ở trục tung “a.u.”

7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố.

Nội dung của luận án và các vấn đề liên quan đã được công bố trên 04 bài báo khoa học; trong đó 02 bài báo đăng trên tạp chí ISI, Q1 như Journal of Environmental Chemical Engineering và Journal of Water Process Engineering. Các tạp chí ISI này nằm trong danh mục được tính điểm từ 0-3.0 của hội đồng chức danh Giáo sư nhà nước. 02 bài báo trên Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam (được tính 0.75 điểm). Các công bố Quốc tế này phản ánh các kết quả nghiên cứu của luận án.

8. Kết luận chung cần khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án hay không; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ được hay không.

Luận án của nghiên cứu sinh Nguyễn Tuấn Anh có tính mới, nội dung nghiên cứu phong phú, việc trích dẫn tài liệu tham khảo đầy đủ, rõ ràng và trung thực. Luận án đáp ứng các yêu cầu về nội dung và hình thức của luận án Tiến sĩ hóa học theo quy định của Học viện Khoa học và Công nghệ. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành với nội dung của luận án. Tôi đồng ý cho nghiên cứu sinh được bảo vệ luận án cấp Học viện để nhận học vị Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 5 tháng 9 năm 2024

Người nhận xét



PGS.TS. Nguyễn Trung Dũng

(Mẫu 8-HV-Mẫu nhận xét luận án)

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở Titanium Dioxid và Porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamin B trong môi trường nước.

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Nghiên cứu sinh: Nguyễn Tuấn Anh

Người hướng dẫn: GS. TS. Trần Đại Lâm

PGS. TS. Lã Đức Dương

Người nhận xét phản biện: TS. Hà Minh Ngọc

Cơ quan công tác: Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án:

Ô nhiễm môi trường nước bởi các chất hữu cơ độc hại nói chung và phẩm màu nói riêng gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người và môi trường đang là vấn đề nóng được cộng đồng quan tâm. Việc nghiên cứu tìm ra các giải pháp giảm thiểu và xử lý ô nhiễm hiệu quả là vấn đề cấp thiết. Vật liệu TiO_2 là một trong các chất xúc tác quang sớm được ứng dụng trong xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm. Tuy nhiên, khả năng ứng dụng của TiO_2 trong thực tế còn hạn chế do vật liệu chủ yếu chỉ hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại. Để khắc phục nhược điểm này, TiO_2 thường được biến tính với kim loại, phi kim, hoặc kết hợp với các vật liệu khác để cải thiện khả năng xúc tác quang của nó trong vùng khả kiến. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng việc kết hợp vật liệu nano trên cơ sở porphyrin có khả năng tăng hiệu quả quang xúc tác. Đặc biệt sự kết hợp giữa nano TiO_2 và 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. Trong luận án này, việc nghiên cứu các dẫn xuất porphyrin mới có hoạt tính xúc tác và việc kết hợp giữa nano TiO_2 - porphyrin để gia tăng hiệu quả xúc tác cũng như tìm hiểu mối liên hệ, cơ chế xử lý phẩm màu Rhodamin B trong môi trường nước bằng hệ xúc tác chế tạo có tính cấp thiết, ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo:

Tên đề tài và nội dung nghiên cứu của luận án không trùng lặp với nội dung của các luận văn, luận án và đồ án khác. Các tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ rõ ràng.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài và nội dung luận án phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành Hóa vô cơ.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu:

Trong luận án này đã nêu ra các phương pháp nghiên cứu, thực nghiệm phù hợp với nội dung và đối tượng nghiên cứu. Các phương pháp đặc trưng vật liệu chế tạo như: phổ hấp thụ phân tử UV-Vis, phổ phát xạ huỳnh quang (PL), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ hồng ngoại (FTIR), phổ nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ điện tử tia X (XPS) và phương pháp xác định tổng hàm lượng carbon hữu cơ (TOC) để xác định nồng độ chất ô nhiễm phẩm màu Rhoramin B bằng thiết bị hiện đại có độ tin cậy cao.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả:

- Đã nghiên cứu chế tạo và đặc trưng vật liệu cấu trúc nano từ một số dẫn xuất mới của porphyrin (TCPP, TTPAP và TTOP) có hình thái học khác nhau bằng phương pháp tự lắp ráp có khả năng sử dụng làm vật liệu xúc tác quang phân hủy phẩm màu Rhodamin B trong nước.

- Đã nghiên cứu chế tạo và đặc trưng vật liệu lai cấu trúc sợi nano TiO_2 /TCPP bằng phương pháp tự lắp ráp có hoạt tính xúc tác quang cao đối với quá trình phân hủy phẩm màu Rhodamin B trong nước dưới ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời.

- Đã nghiên cứu chế tạo và đặc trưng vật liệu lai cấu trúc sợi nano Graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP bằng phương pháp tự lắp ráp có hoạt tính xúc tác quang và tốc độ phân hủy nhanh đối với phẩm màu Rhodamin B trong nước dưới ánh sáng khả kiến.

- Khảo sát khả năng quang xúc tác xử lý phẩm màu Rhodamine B của các vật liệu và các điều kiện ảnh hưởng tới hiệu suất xử lý.

- Dựa vào kết quả thí nghiệm và các tài liệu tham khảo để tìm hiểu mối liên hệ giữa việc nâng cao hiệu quả xúc tác có liên quan tới khả năng gia tăng hấp thụ năng lượng ánh sáng khả kiến và giảm tốc độ tái tổ hợp cặp electron/lỗ trống quang sinh của vật liệu chế tạo.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án:

- Luận án được trình bày rõ ràng, logic về nội dung. Các hình ảnh, đồ thị, bảng biểu được thể hiện tốt. Kết cấu và số lượng công việc trong luận án phù hợp với nội dung và yêu cầu của luận án tiến sĩ.

Tham khảo các ý kiến sau để hoàn thiện hơn:

- Phần tổng quan nên viết tập trung hơn vào các vật liệu đơn như porphyrin (TCPP, TTPAP và TTOP) và lai ghép như TiO_2 /TCPP, Graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP ứng dụng trong quang xúc tác để làm rõ điểm mới trong phương pháp chế tạo và nổi bật các nội dung nghiên cứu liên quan.
- Phần thực nghiệm nên nêu rõ các điều kiện tiến hành quang xúc tác ở điều kiện tối ưu như pH của dung dịch, cường độ ánh sáng,...

- Phần kết quả khảo sát hoạt tính và cơ chế quá trình quang xúc tác ngoài việc xác định nồng độ chất ô nhiễm bằng phổ hấp thụ phân tử UV-Vis, TOC có thể xem xét các kết quả khác như phổ hồng ngoại FTIR, LC/MS,... để làm rõ cơ chế quang phân hủy phẩm màu RhB bằng vật liệu chế tạo và giải thích chi tiết hơn các kết quả thu được.
- Phần kết luận nên viết lại để làm nổi bật tính mới và các kết quả thu được.
- Cần rà soát lỗi đánh máy và định dạng, thống nhất cách viết theo danh pháp khoa học một số tên hóa chất.
- Tài liệu tham khảo nên rút gọn và cập nhật mới nhất.

7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố:

Nghiên cứu sinh là tác giả và đồng tác giả của 04 công bố khoa học: Trong đó có 02 bài báo đăng năm 2021 trên tạp chí Journal of Environmental Chemical Engineering và Journal of Water Process Engineering được xếp hạng theo Q1; 02 bài báo đăng trên Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam. Nội dung của các bài báo đã công bố phù hợp với nội dung của luận án.

8. Kết luận chung cần khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án hay không; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ được hay không:

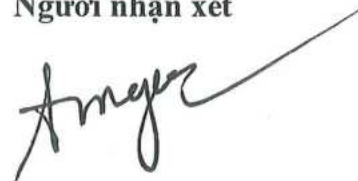
- Luận án tiến sĩ có phương pháp nghiên cứu phù hợp, khối lượng thực nghiệm lớn, có tính mới, nội dung nghiên cứu phù hợp với chuyên ngành Hóa vô cơ, bản tóm tắt luận án phản ánh đúng nội dung cơ bản của luận án, các công trình công bố có nội dung phù hợp, do đó đủ điều kiện để bảo vệ cấp Học viện sau khi sửa chữa, bổ sung và hoàn thiện theo các nhận xét của thành viên hội đồng.

- Các kết quả nghiên cứu có độ tin cậy cao, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong xử lý môi trường bằng phương pháp quang xúc tác bằng vật liệu an toàn, có hiệu quả xúc tác tốt.

- Luận án tiến sĩ của NCS Nguyễn Tuấn Anh đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ Hóa Vô cơ theo quy chế đào tạo sau đại học hiện hành. Nhất trí đề nghị các cấp cho phép nghiên cứu sinh làm các thủ tục bảo vệ luận án tiến sĩ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 23 tháng 08 năm 2024

Người nhận xét



TS. Hà Minh Ngọc

CỘNG HOÀ XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở Titanium Dioxid và Porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamin B trong môi trường nước.

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Nghiên cứu sinh: Nguyễn Tuấn Anh

Người hướng dẫn: GS.TS. Trần Đại Lâm

PGS.TS. Lã Đức Dương

Người nhận xét phản biện: TS. Phạm Thị Năm

Cơ quan công tác: Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCNVN

NỘI DUNG NHẬN XÉT:

1. Tính cần thiết, thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận án.

Sự gia tăng của biến đổi khí hậu toàn cầu và sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp, dẫn đến nguồn nước ngày càng bị ô nhiễm nặng hơn. Một giải pháp được đề xuất nhằm hạn chế vấn đề này là ứng dụng công nghệ nano để chế tạo nhiều vật liệu với hiệu ứng quang xúc tác để xử lý ô nhiễm môi trường. Các vật liệu bán dẫn có tính chất quang mạnh nhưng không tận dụng được lỗ trống ở vùng hoá trị. Việc biến tính, tổ hợp vật liệu theo mô hình hệ bán dẫn liên hợp và vật liệu bán dẫn pha tạp các kim loại nhau có hiệu ứng tốt khi tạo ra được các vật liệu có hoạt tính quang hoá vượt trội, có khả năng xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường nước và chuyển hoá được năng lượng. Đề tài luận án của NCS Nguyễn Tuấn Anh đã chế tạo thành công hệ xúc tác quang TiO_2 và porphyrin được xem là điểm mới và có ý nghĩa lớn góp phần bổ sung những lựa chọn xúc tác quang trong xử lý môi trường. Vì vậy đề tài có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình, luận án đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo.

Theo hiểu biết của tôi, đề tài của luận án chưa trùng lặp với bất cứ công trình, luận văn hay luận án nào đã công bố trong nước. Các tài liệu tham khảo chủ yếu được nghiên cứu sinh trích dẫn từ các công trình khoa học của các nhóm tác giả công bố có tính thời

sự và cập nhật tốt. Các nội dung trích dẫn tương đối chính xác từ các nội dung khoa học của bài báo và tài liệu khác.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung, giữa nội dung với chuyên ngành và mã số chuyên ngành.

Tên đề tài phù hợp với nội dung đề tài, nội dung đề tài phù hợp với chuyên ngành Hóa vô cơ và mã số chuyên ngành 9.44.01.13.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp đã sử dụng để nghiên cứu.

Luận án đã sử dụng các phương pháp và kỹ thuật nghiên cứu hiện đại bao gồm phương pháp kết tủa hóa học để tổng hợp vật liệu tổ hợp; các kỹ thuật phân tích nhiễu xạ tia X XRD, tán xạ năng lượng tia X EDX, phổ hồng ngoại FTIR, chụp ảnh hiển vi điện tử quét SEM, hiển vi điện tử truyền qua TEM, kỹ thuật đo từ tính bằng từ kế... đảm bảo độ chính xác và tin cậy của các phép thực nghiệm.

5. Kết quả nghiên cứu mới của tác giả.

- 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_2 /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 chế tạo thành công vật liệu lai nano graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP quặng ilmenit 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.

6. Ưu điểm và nhược điểm về nội dung, kết cấu và hình thức của luận án.

- Luận án là một công trình khoa học khá hoàn chỉnh, có tính khoa học, logic và tính mới. Số liệu thực nghiệm phong phú, khoa học, hệ thống và đảm bảo sự tin cậy.

- Nội dung luận án được trình bày rõ ràng, logic. Kết cấu hợp lý, phù hợp với một luận án trình độ tiến sĩ.

- Luận án vẫn còn một số lỗi chính tả, trình bày.

- Kết luận nên chỉnh sửa cho ngắn gọn và cô đọng hơn.

7. Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí, kỷ yếu hội nghị khoa học nào và giá trị khoa học của các công trình đã công bố.

Nghiên cứu sinh đã công bố được 4 công trình khoa học liên quan đến nội dung luận án trên các tạp chí chuyên ngành có chất lượng cao với 2 công trình trên tạp chí ISI có chỉ số IF cao; 2 công trình đăng trên tạp chí trong nước uy tín. Các công trình

đều thể hiện sự nỗ lực và nghiêm túc của nghiên cứu sinh với đề tài luận án, các công trình có chất lượng khoa học tốt, đáp ứng yêu cầu đối với luận án tiến sĩ.

8. Kết luận chung cần khẳng định mức độ đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án hay không; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ được hay không.

Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về nội dung, hình thức và chất lượng đối với một luận án tiến sĩ. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án. Luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để NCS. Nguyễn Tuấn Anh được nhận học vị Tiến sĩ.

Hà Nội, ngày 24 tháng 8 năm 2024
Người nhận xét



TS. Phạm Thị Năm

Hà Nội, ngày 12 tháng 10 năm 2024

**QUYẾT NGHỊ CỦA
HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN**

Họ và tên NCS: Nguyễn Tuấn Anh

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở Titanium Dioxid và Porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamin B trong môi trường nước

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 19

Người hướng dẫn: GS.TS. Trần Đại Lâm, PGS. TS. Lã Đức Dương

Quyết nghị của Hội đồng phải nêu được các vấn đề theo trình tự sau:

- Kết quả bỏ phiếu đánh giá luận án của Hội đồng
 - + Số phiếu phát ra: 07 phiếu
 - + Số phiếu còn lại: 0 phiếu
 - + Số phiếu tán thành: 07 phiếu
 - + Số phiếu không tán thành: 0 phiếuTrong đó số phiếu xếp loại xuất sắc là 03 phiếu.
- Những kết luận khoa học cơ bản, những điểm mới, 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 có khả năng xúc tác quang phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước.
 - + Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu lai nano $TiO_2/TCPP$ 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 chế tạo thành công vật liệu lai nano graphene/ $Fe_2O_3-TiO_2/TCPP$ quặng ilmenit 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.
- Cơ sở khoa học, độ tin cậy của những luận điểm và những kết luận nêu trong luận án
Luận án có cơ sở khoa học và độ tin cậy trong những luận điểm và những kết luận.
- Ý nghĩa về lý luận, thực tiễn và những đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án
Luận án có nghĩa về lý luận, thực tiễn và đề nghị sử dụng các kết quả nghiên cứu của luận án làm tài liệu tham khảo cho các nghiên cứu tiếp theo.
- Những thiếu sót về nội dung và hình thức của luận án
 - + Luận án còn nhiều lỗi chính tả, trình bày (viết tắt, đơn vị trục tọa độ, ký hiệu màu trong hình...).
 - + Luận án còn thiếu nhiều thông tin thực nghiệm như nguồn sáng, cường độ, làm rõ qui trình tổng hợp, thu hồi, bảo quản mẫu...
 - + Luận án cần phải chỉnh sửa TLTK, cập nhật một số tài liệu mới.
 - + Lý do, mục tiêu nghiên cứu còn phải được làm rõ thêm.
 - + Tổng quan chưa nêu cấu trúc các porphyrin, thiếu các trích dẫn TLTK trong hình.



- + Kết quả chưa rõ sự liên kết, giải thích giữa kết quả đặc trưng và hoạt tính xúc tác của từng phần.
- + Kết luận còn chưa cô đọng và thiếu tính định lượng.
- + Chưa có các kiến nghị.
- + Điểm mới cần phải chỉnh sửa cho phù hợp hơn.
- Mức độ đáp ứng các yêu cầu của luận án
 - Luận án đáp ứng yêu cầu cả về nội dung và hình thức đối với một luận án tiến sĩ.
- Những điểm cần bổ sung, sửa chữa (nếu có) trước khi nộp luận án cho Thư viện Quốc gia Việt Nam
 - + Luận án chỉnh sửa lỗi chính tả, trình bày (viết tắt, đơn vị trực tọa độ, ký hiệu màu trong hình...).
 - + Bổ sung thông tin thực nghiệm như nguồn sáng, cường độ, làm rõ qui trình tổng hợp, thu hồi, bảo quản mẫu...
 - + Chỉnh sửa TLTK, cập nhật một số tài liệu mới.
 - + Làm rõ thêm lý do, mục tiêu nghiên cứu.
 - + Tổng quan bổ sung thêm cấu trúc các porphyrin, trích dẫn TLTK vào hình. Lưu ý rà soát tất cả các hình vẽ tham khảo đảm bảo các quy định về trích dẫn.
 - + Kết quả cần có sự liên kết, giải thích giữa kết quả đặc trưng và hoạt tính xúc tác của từng phần. Điều chỉnh phần cơ chế cho phù hợp. Loại bỏ và bổ sung một số kết quả nghiên cứu chưa phù hợp.
 - + Kết luận chỉnh sửa cô đọng hơn và có định lượng.
 - + Bổ sung kiến nghị.
 - + Điểm mới sửa lại cho phù hợp.
 - + Chỉnh sửa chi tiết theo tất cả các góp ý của các thành viên hội đồng trong biên bản hội đồng và các nhận xét kèm theo.
- Kiến nghị của Hội đồng về việc công nhận trình độ và cấp bằng tiến sĩ cho nghiên cứu sinh Hội đồng đề nghị Học viện Khoa học và công nghệ công nhận trình độ và cấp bằng Tiến sĩ cho NCS Nguyễn Tuấn Anh sau khi NCS chỉnh sửa, hoàn thiện luận án theo các ý kiến của các thành viên hội đồng.
- Nghị quyết phải ghi rõ số thành viên Hội đồng nhất trí thông qua bằng biểu quyết công khai

07/07 thành viên Hội đồng nhất trí thông qua Nghị quyết

THƯ KÝ



TS. Phạm Thị Năm

CHỦ TỊCH



GS.TS. Lê Minh Thắng

XÁC NHẬN CỦA
 HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
 KT. GIÁM ĐỐC
 PHÓ GIÁM ĐỐC



Nguyễn Thị Trung



Hà Nội, ngày 12 tháng 10 năm 2024

**BIÊN BẢN CỦA
HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN**

Họ và tên NCS: **Nguyễn Tuấn Anh**

Tên đề tài luận án: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở Titanium Dioxid và Porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamin B trong môi trường nước

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn: GS.TS. Trần Đại Lâm, PGS.TS. Lã Đức Dương

Đại biểu tham dự: GS.TS. Vũ Đình Lãm, Giám đốc Học viện KHCN.

Quyết định thành lập Hội đồng: Quyết định thành lập Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện số 913/QĐ-HVKHCN của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ, ngày 02 tháng 8 năm 2024.

Thời gian tổ chức: 9 giờ 00 phút ngày 12 tháng 10 năm 2024.

Địa điểm tổ chức: Phòng họp 1705, Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

I. THÀNH PHẦN THAM DỰ

1. Thành phần Hội đồng:

- Hội đồng có mặt 7/7 thành viên. Vắng mặt: 0

- Danh sách các thành viên hội đồng gồm có:

TT	Họ và tên, học hàm, học vị và nơi công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1	GS.TS. Lê Minh Thắng, Trường Hoá và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội.	Chủ tịch
2	PGS.TS. Trần Vĩnh Hoàng, Trường Hoá và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội.	Phản biện 1
3	PGS.TS. Đào Văn Dương, Trường Đại học Phenikaa.	Phản biện 2
4	PGS.TS. Nguyễn Trung Dũng, Học Viện Kỹ thuật Quân sự.	Phản biện 3
5	TS. Phạm Thị Năm, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.	Ủy viên thư ký
6	PGS.TS. Lê Thanh Sơn, Viện Khoa học Công nghệ Năng lượng và Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.	Ủy viên
7	TS. Hà Minh Ngọc, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.	Ủy viên



II. NỘI DUNG BUỔI BẢO VỆ

1. CV. Nguyễn Thị Thanh Ngân - Đại diện cơ sở Đào tạo Học viện Khoa học và Công nghệ tuyên bố lý do, giới thiệu đại biểu, đọc quyết định thành lập Hội đồng đánh giá luận án Tiến sĩ cấp Học viện của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ cùng danh sách các thành viên Hội đồng và mời GS.TS. Lê Minh Thắng – Chủ tịch Hội đồng điều khiển buổi bảo vệ.

2. GS.TS. Lê Minh Thắng - Chủ tịch Hội đồng điều khiển buổi bảo vệ:

- Chủ tịch Hội đồng công bố thành phần Hội đồng có mặt 7/7 thành viên, buổi họp đảm bảo điều kiện theo quy chế để Hội đồng có thể làm việc và công bố chương trình làm việc.

- Chủ tịch Hội đồng đề nghị Thư ký Hội đồng thông báo các điều kiện chuẩn bị cho buổi bảo vệ và đọc lý lịch khoa học của NCS.

3. TS. Phạm Thị Năm – Thư ký Hội đồng: đọc thông báo các điều kiện cho buổi bảo vệ và lý lịch khoa học cho NCS Nguyễn Tuấn Anh.

(Không có câu hỏi, thắc mắc từ các thành viên hội đồng và những người tham dự về lý lịch khoa học và quá trình đào tạo của nghiên cứu sinh)

4. NCS trình bày luận án:

Nội dung trình bày gồm các vấn đề chính sau đây:

Phần 1. Đặt vấn đề, giới thiệu về đối tượng nghiên cứu, tính cấp thiết và mục tiêu nghiên cứu của luận án.

Phần 2. Đối tượng, phương pháp nghiên cứu và kết quả đã đạt được của luận án.

Phần 3. Kết luận và kiến nghị.

5. Chủ tịch Hội đồng mời 03 phản biện đọc bản nhận xét luận án.

*** Phản biện 1: PGS.TS. Trần Vĩnh Hoàng, đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo)**

Nhận xét:

- Luận án đã đề xuất được các phương pháp đơn giản để chế tạo vật liệu xúc tác quang với hiệu quả xúc tác cao, có khả năng tái sử dụng nhiều lần, vì vậy luận án vừa có ý nghĩa khoa học vừa có ý nghĩa thực tiễn.

- Đề tài của luận án không trùng lặp với bất cứ công trình, luận văn hay luận án nào đã công bố trong và ngoài nước. Có 187 TLTK chủ yếu là tài liệu tiếng Anh và mới cập nhật đến năm 2021. Luận án nên bổ sung vài tài liệu cập nhật mới đây và bổ sung thêm các tài liệu nghiên cứu trong nước.

- Tên đề tài phù hợp với nội dung của luận án. Nội dung luận án phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành;

- Phương pháp phân tích phù hợp, thiết bị hiện đại đảm bảo độ chính xác và tin cậy của kết quả luận án;

- Nội dung nghiên cứu luận án có các kết quả mới gồm 03 điểm cụ thể:

(1) Đưa ra quy trình và tổng hợp thành công vật liệu cấu trúc nano bằng phương pháp tự lắp ráp từ 03 dẫn xuất cấu trúc nano của porphyrin và đánh giá được khả năng xúc tác quang hoá của các vật liệu nano porphyrin chế tạo được;

(2) Đưa ra quy trình và tổng hợp thành công vật liệu xúc tác quang dạng sợi nano TiO_2/TCPP bằng quá trình tự lắp ráp. Vật liệu chế tạo được cho thấy TiO_2 vẫn giữ lại cấu trúc nano dạng hạt và phân bố đồng đều trong mạng lưới của sợi nano TCPP với chiều rộng khoảng 100nm và chiều dài vài micromet. Vật liệu lai TiO_2/TCPP có hiệu quả quang xúc tác cao đối với phẩm màu RhB.

(3) Đưa ra quy trình và tổng hợp thành công vật liệu xúc tác quang dạng sợi nano của graphene/Fe₂O₃-TiO₂. Các porphyrin đơn phân tử đã tự lắp ráp trật tự trong cấu trúc nano dạng sợi có chiều dài vài μm, đường kính ~100nm. Trong khi đó các hạt nano Fe₂O₃-TiO₂ 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, Fe₂O₃-TiO₂ trong ma trận porphyrin cấu trúc nano. Vật liệu chế tạo được có khả năng xúc tác quang đối với RhB.

Ưu điểm: Các hệ vật liệu chế tạo có tính mới và tính nguyên bản cao, có hoạt tính xúc tác tốt, quy trình chế tạo đơn giản, có khả năng lặp lại tốt. Luận án được trình bày tốt, có lập luận và căn cứ khoa học phù hợp. Kết cấu luận án phù hợp, số liệu phong phú có độ tin cậy cao.

Góp ý:

+ Nguyên liệu và quy trình chế tạo vật liệu nano TiO₂ cần làm rõ. Nguyên liệu từ quặng Ilmenit Bình Định (trang 45) thì quy trình chế tạo thành tiền chất và thành nano TiO₂ cùng các đặc trưng sản phẩm cần làm rõ. Trong phần thực nghiệm lại mô tả tổng hợp nano TiO₂ từ TiCl₄ (Mục 2.2.2.1, trang 46).

+ Cần có bảng so sánh các thông số xúc tác của các vật liệu chế tạo được trong luận án với các vật liệu xúc tác quang khác đã công bố để nêu rõ lên được tính ưu việt: điều kiện làm việc, hằng số tốc độ, số lần tái sinh...

+ Phần đề xuất cơ chế phản ứng (mục 3.5 trang 90) cần bổ sung các căn cứ đề xuất vì trong luận án không bắt viết các sản phẩm trung gian cũng không xây dựng các phản ứng đối chứng, phản ứng kiểm chứng nên phần đề xuất thiếu căn cứ và chưa thuyết phục về mặt số liệu kiểm chứng.

+ Mục 3.2.4 có tiêu đề chưa phù hợp (trùng với 03 tiêu mục ngay trước đó) và phần nội dung của mục 3.2.4 này khá sơ sài, cần bổ sung thêm các so sánh về điều kiện phản ứng và với các hệ vật liệu thương mại đã công bố.

+ Khi đặt vấn đề tác giả cho rằng TiO₂ hoạt động trong vùng tử ngoại vì vùng năng lượng cấm (E_g) này, tuy nhiên các kết quả đo đạc, tính toán chưa được mô tả, cần bổ sung.

+ Cần bổ sung lý thuyết về động học để làm căn cứ cho xử lý số liệu và tính toán các thông số động học của các phản ứng. Tác giả cũng cần tính toán và đưa ra dạng bảng số liệu (cùng cả sai số...) để chứng minh phản ứng tuân theo quy luật động học bậc 1 mà không phải bậc 2?

+ Cần chỉnh lại tên của tiêu mục 3.2.3 cho tương đương về đề mục 3.2.1 và 3.2.2

+ NCS cần rà soát luận án để chỉnh câu từ cho cô đọng hơn và đúng văn phong khoa học.

+ Các lỗi trình bày giữa hình và chú thích trong văn bản chưa khớp nhau (hình 1.2 trang 5; hình 1.2 trang 6..., tác giả cần rà soát lại toàn bộ luận án).

+ Các công thức cần đánh số trong toàn luận án.

Một số câu hỏi cần làm rõ:

+ Câu hỏi 1: Theo hình 2.1 (trang 48), nếu phản ứng tiến hành như hình mô tả thì các ống nghiệm có ảnh hưởng đến hiệu quả chiếu sáng lên hệ phản ứng không?

+ Câu hỏi 2: Trong phản ứng phân huỷ RhB bằng phản ứng xúc tác quang thì phản động học chỉ được mô tả và tính toán theo mô hình động học bậc 1? Tác giả cho biết lý do? Kết quả như thế nào nếu tính theo mô hình động học bậc 2?

+ Câu hỏi 3: Vì sao Rhodamin B được chọn làm đối tượng phân huỷ? Các hệ xúc đã chế tạo có hiệu quả đối với các chất hữu cơ khác hay không?

+ Câu hỏi 4: Tác giả cho biết các chất xúc tác quang này có thể tái sinh và tái sử dụng; tuy nhiên trong luận án chưa mô tả quy trình thí nghiệm thu hồi và tái sinh xúc tác? Ngoài ra tác giả cũng chưa mô tả việc hoạt động sau mỗi chu kỳ có thay đổi cấu trúc, tính chất các hệ vật liệu xúc tác quang hay không?

+ Câu hỏi 5: Theo trang 48, ánh sáng đèn xenon làm nguồn sáng kích thích cho hệ vật liệu xúc tác quang để phân hủy RhB. Theo tác giả, vật liệu hoạt động trong vùng ánh sáng mặt trời, tuy nhiên cũng trong luận án một số chỗ tác giả lại cho rằng xúc tác hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến. Tác giả có thể làm rõ thêm bước sóng ánh sáng của đèn xenon đã sử dụng và làm rõ thêm khái niệm “vùng ánh sáng mặt trời” và “vùng ánh sáng khả kiến” để tránh nhầm lẫn về nhận định.

+ Câu hỏi 6: Tác giả cho rằng TiO_2 hoạt động trong vùng tử ngoại vì vùng năng lượng cấm (E_g) lớn. Trong luận án tác giả tập trung nghiên cứu các vật liệu tổ hợp TiO_2 với các vật liệu khác nhằm mục đích giảm E_g này, kết quả thu được cụ thể như thế nào?

Đánh giá chung: Công trình nghiên cứu của NCS. Nguyễn Tuấn Anh đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về nội dung, hình thức, số lượng công bố và chất lượng công bố đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa vô cơ. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực nội dung cơ bản của luận án. Luận án có thể đưa ra bảo vệ tại Hội đồng cấp Học viện Khoa học và Công nghệ, để NCS được nhận học vị Tiến sĩ.

*** Phản biện 2: PGS.TS. Đào Văn Dương, đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo):**

Nhận xét:

- Luận án nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang hoạt tính cao trên cơ sở TiO_2 và porphyrin nhằm ứng dụng để xử lý Rhodamin B trong môi trường nước có ý nghĩa và tính thời sự cao đặc biệt trong ngành môi trường. Đây là hướng nghiên cứu có tính thực tiễn cao, khả năng áp dụng vào thực tế là hoàn toàn khả thi.

- Luận án không trùng lặp với các nghiên cứu, công trình, luận văn, luận án đã công bố trong và ngoài nước.

- Tên đề tài luận án phù hợp với nội dung nghiên cứu. Các nội dung phù hợp với chuyên ngành Hóa vô cơ.

- Luận án sử dụng các phương pháp phân tích hiện đại như XRD, SEM, TEM... Vì vậy, kết quả nghiên cứu có độ tin cậy cao.

- Kết quả nghiên cứu 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_2 /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 chế tạo thành công vật liệu lai nano graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP dạng ilmenit 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.

- Nội dung luận án đã được công bố trên tạp chí quốc tế uy tín như Journal of Environmental Chemical Engineering (Q1, IF 2023 7.4), Journal of Water Process Engineering (Q1, IF 2023 6.3) và 02 bài trên tạp chí quốc gia uy tín, thể hiện độ tin cậy của kết quả nghiên cứu.

Góp ý và câu hỏi:

Luận án có nội dung rõ ràng, kết cấu hợp lý và hình thức trình bày khoa học. Tuy nhiên cần chỉnh sửa:

- Rà soát lại một số lỗi soạn thảo, kiểm tra lại cách viết số thập phân trong cả biện luận và hình ảnh.

- Chương 1 – Tổng quan, các hình ảnh, bảng sử dụng cần trích dẫn TLTK.

- TLTK cần cập nhật thêm các công bố những năm gần đây và nên định dạng theo 1 format chung.

- Hình 2.1, cường độ chiếu sáng khi ánh sáng tiếp xúc với dung dịch là bao nhiêu?

- Hình 3.9, pic dao động ở 800 cm^{-1} là gì?

- Hình 3.24, phổ IR nên thay nét đứt thành nét liền.

- Chương 3 – Kết quả, luận án đã chế tạo được 03 dẫn xuất của porphyrin là TCPP, TTPAP và TTOP. Tuy nhiên NCS chưa giải thích vì sao lựa chọn TCPP cho các nghiên cứu tiếp theo tổng hợp vật liệu composite.

- Khi chế tạo các vật liệu tổ hợp có đơn chất có tạo liên kết với nhau không hay chỉ là mix các chất vào nhau?

- Hình ảnh nên được thống nhất, đồng bộ kích thước cho đẹp.

Đánh giá chung: Luận án tiến sĩ của NCS. Nguyễn Tuấn Anh đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa vô cơ. Bản tóm tắt luận án phản ánh được các nội dung cơ bản của luận án. Đồng ý đề NCS được bảo vệ tại Hội đồng cấp Học viện và nhận học vị Tiến sĩ.

*** Phản biện 3: PGS.TS. Nguyễn Trung Dũng, đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo):**

Nhận xét:

- Luận án chế tạo xúc tác quang composite trên cơ sở nền graphen, porphyrin, TiO_2 , Fe_2O_3 bằng quá trình tự lắp ráp thể hiện những ưu điểm như có sẵn trong tự nhiên, chi phí thấp, thân thiện với môi trường, độ ổn định hóa học, độ dẫn điện tốt và từ tính tuyệt vời hoạt động quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

- Đề tài của luận án không trùng lặp với bất cứ công trình, luận văn hay luận án nào đã công bố trong và ngoài nước. Các tài liệu tham khảo đã được trích dẫn trung thực, rõ ràng và đầy đủ, với 187 tài liệu cập nhật tới năm 2021.

- Tên đề tài và nội dung luận án phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành Hóa Vô cơ.

- Luận án sử dụng các phương pháp nghiên cứu, đánh giá hiện đại, đảm bảo độ chính xác và tin cậy của kết quả luận án.

- Nội dung Luận án có tính mới, nội dung nghiên cứu phong phú, kết cấu phù hợp giữa các phần. Hình thức luận án được trình bày đẹp.

Góp ý và câu hỏi:

- Luận án còn nhiều lỗi chính tả, văn phong, thống nhất sử dụng các ký hiệu UV-Vis, ký hiệu các đơn vị phổ ở trục tung “a.u”.

- Chương 1:

+ Một số trang ở mục 3.1 bị lặp lại và cần trích dẫn TLTK cho mục này.

+ Nên bổ sung một số cấu trúc monomer Porphyrin để lý giải tại sao luận án lựa chọn 03 monomer của TCPP, TTPAP và TTOP.

- Chương 2: Tổng hợp vật liệu nano Porphyrin không phải là mới, nên cần trích dẫn TLTK; Xem lại hàm lượng của chất xúc tác quang; Mục 2.2.2.2 qui trình tổng hợp đầu vào của monomer là 8 mg, nhưng không có mô tả thu hồi, bảo quản sản phẩm như thế nào?

- Chương 3:

+ Hình 3.6 màu sắc các phổ gần nhau, khó theo dõi.

+ Mục 3.2.4 biện luận kết quả xác tác nên có liên kết với các phần phổ bên trên để giải thích việc lựa chọn TCPP.

+ Giải thích cơ chế tự lắp ráp của các vật liệu TCPP, TTOP và TTPAP. Tại sao TCPP có hoạt tính quang xúc tác mạnh nhất?

+ Giải thích vai trò của từng vật liệu đơn trong hệ Graphen/Fe₂O₃-TiO₂/TCPP?

Đánh giá chung: Nội dung của luận án và các vấn đề liên quan đã được công bố trên 04 bài báo khoa học (02 bài ISI và 02 bài quốc gia). Luận án của NCS. Nguyễn Tuấn Anh có tính mới, nội dung nghiên cứu phong phú, việc trích dẫn tài liệu tham khảo đầy đủ, rõ ràng và trung thực. Luận án đáp ứng đầy đủ các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa vô cơ. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thực với nội dung của luận án. Đồng ý cho NCS được bảo vệ luận án cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ.

6. NCS. Nguyễn Tuấn Anh – tác giả luận án trả lời câu hỏi của phản biện

NCS cảm ơn những nhận xét, góp ý của các phản biện và xin tiếp thu, chỉnh sửa, hoàn thiện luận án theo các nhận xét, góp ý của các thầy/cô.

NCS xin trả lời các câu hỏi của thầy/cô phản biện như sau:

- Hình 2.1 trong luận án, NCS làm thí nghiệm sử dụng ống thủy tinh (ống quắc) và sử dụng ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời để chiếu trực tiếp. NCS chưa đo xác định lại cường độ của ánh sáng khi tiếp xúc với dung dịch; Do ống nghiệm được đặt song song với chiều chiếu ánh sáng, và ống nghiệm là trong suốt nên không ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả chiếu sáng của hệ phản ứng.

- Theo tham khảo từ các nghiên cứu trước cho thấy đối với xúc tác quang thì thường các nghiên cứu tập trung vào tính toán tốc độ phân hủy xúc tác quang của vật liệu đối với chất được xử lý, vì vậy mô hình động học bậc 1 thường được sử dụng cho mục đích này. Kết quả không thay đổi nếu được tính theo mô hình động học bậc 2 vì các mô hình bậc 1 hoặc 2 đều là hàm mũ.

- NCS đã thử phản ứng xúc tác quang của một số vật liệu như đối với một số chất màu khác như xanh methylene, methyl da cam đều cho hiệu quả xúc tác quang tương đối tốt. RhB được lựa chọn trong luận án do nó có cấu trúc vòng và có nhóm chức -NH.

- NCS sẽ bổ sung chi tiết qui trình thu hồi sản phẩm, phần cấu trúc sau tái sinh NCS xin tiếp thu và dành cho nghiên cứu tiếp theo trong tương lai.

- Đèn xenon sử dụng cho phản ứng xúc tác quang có công suất 350W, có cường độ ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời (bao gồm tử ngoại, khả kiến, và hồng ngoại). Dựa trên năng lượng vùng cấm được tính toán của vật liệu có thể dự đoán được vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nào để lựa chọn. Còn nguồn ánh sáng thực hiện phản ứng xúc tác quang là nguồn ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời.

- Vật liệu TiO₂ được tổ hợp với sợi nano porphyrin. Sợi nano porphyrin có năng lượng vùng cấm khoảng 2.8 eV có khả năng hấp thụ năng lượng ánh sáng có bước sóng khoảng 450 nm (vùng khả kiến). Vì vậy vật liệu tổ hợp giữa porphyrin và TiO₂ có khả năng hấp thụ ánh sáng cả trong vùng tử ngoại và vùng khả kiến, qua đó tăng hiệu quả xúc tác quang.

- Cơ chế tự lắp ráp của các porphyrin là do trong phân tử có các liên kết đôi, khi lắp ráp các phân tử sẽ kết hợp với nhau theo liên kết pi-pi stacking tạo thành cấu trúc nano,

ngoài ra TCPP còn có liên kết hydro. TCPP có xúc tác mạnh nhất là do TCPP có cấu trúc sợi nhỏ hơn rất nhiều so với 2 nano porphyrin kia vì thế có nhiều vị trí xúc tác quang hơn, ngoài ra phân tử porphyrin có thể có khả năng hấp thụ ánh sáng tốt hơn.

- Graphene là vật liệu nền để các hạt TiO_2/Fe_2O_3 và sợi TCPP phân tán đều giảm sự kết tụ do đó tăng vị trí xúc tác quang. TiO_2/Fe_2O_3 có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại, sợi nano TCPP có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến vì vậy có thể tăng hiệu quả xúc tác khi kết hợp 3 hệ vật liệu với nhau.

7. Các thành viên khác trong Hội đồng đưa ra ý kiến và đặt câu hỏi

* PGS.TS Lê Thanh Sơn, đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo):

- Luận án có cấu trúc gồm 05 phần rõ ràng: Mở đầu; Tổng quan tài liệu; Phương pháp nghiên cứu; Kết quả và thảo luận, Kết luận, trong đó phần Kết quả và thảo luận chiếm dung lượng 50% tổng số trang của luận án. Kết cấu của luận án như vậy là cân đối, hợp lý, phù hợp cho một luận án tiến sĩ.

- Phần tổng quan tài liệu, luận án đã tổng quan được các vấn đề liên quan đến các vấn đề nghiên cứu trong đề tài như: giới thiệu về XTQ, vật liệu XTQ, các hợp chất hữu cơ độc hại (trong đó có các chất màu và nguồn gây nhiễm chất màu) và các phương pháp xử lý các chất hữu cơ độc hại; tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước về vật liệu XTQ trên cơ sở TiO_2 và porphyrin.

- Chương 2 – Phương pháp nghiên cứu: đã giới thiệu được quy trình tổng hợp vật liệu nano porphyrin, $TiO_2/TCCP$, vật liệu lai nano graphene/ Fe_2O_3 - $TiO_2/TCPP$, các phương pháp phân tích đặc trưng hóa lý của vật liệu và cách bố trí các thí nghiệm XTQ dựa trên các vật liệu chế tạo được.

- Chương 3- Kết quả và thảo luận: luận án đã trình bày khá chi tiết, rõ ràng, khoa học các kết quả chính của nghiên cứu luận án cũng như giải thích các hiện tượng, kết quả nghiên cứu và so sánh, thảo luận về kết quả đã đạt được. Số liệu và kết quả đạt được tương đối phong phú, đồ sộ, đủ cho yêu cầu của một luận án tiến sĩ. Kết quả đạt được có độ tin cậy, có hàm lượng khoa học cao.

- Phần kết luận: đã chỉ ra được những kết quả chính, nổi bật của đề tài luận án.

- Đồng ý cho NCS được bảo vệ tại hội đồng cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ.

Góp ý:

- Về hình thức: Trong luận án còn một số lỗi chính tả, lỗi đánh máy, in ấn cần rà soát, sửa chữa. Một số đồ thị, hình vẽ còn để tiếng Anh, cần Việt hóa lại.

- Bảng danh mục chữ viết tắt: cần bổ sung thêm các chữ viết tắt còn thiếu như BQ, IPA, AO, FES, DMF,....

- Phần Tổng quan:

+ Một số mục (1.2.1, 1.2.2) thông tin đưa ra cần trích dẫn nguồn tài liệu tham khảo để minh chứng.

+ Mục 1.4.2 cần giới thiệu bổ sung thêm một số phương pháp xử lý chất hữu cơ phổ biến khác như phương pháp màng lọc, phương pháp oxy hóa tiên tiến (trong số các 4 phương pháp oxy hóa tiên tiến, có phương pháp XTQ). Mỗi phương pháp đưa ra cần phân tích ưu, nhược điểm của các phương pháp.

+ Mục 1.4.2.5 giới thiệu về thuốc nhuộm Rhodamin B không nên để trong tiểu mục 1.4.2 vì tiểu mục này giới thiệu về các phương pháp xử lý chất hữu cơ độc hại.

+ Bảng 1.2 cần nhắc bổ sung thêm thông tin về thời gian xử lý và nồng độ ban đầu của chất hữu cơ vì nếu chỉ có hiệu suất xử lý thì không phản ánh hết được năng lực của các vật liệu XTQ.

+ Tình hình nghiên cứu trong nước: cần nhắc bổ sung thêm một số nghiên cứu về tổng hợp vật liệu composit trên nền TiO₂ làm vật liệu XTQ ứng dụng xử lý chất hữu cơ trong nước.

- Chương II:

+ Mục 2.1: bổ sung thông số kỹ thuật của nano graphen tâm (kích thước, diện tích bề mặt,..)

+ Mục 2.2.1: bổ sung thêm thông tin về công đoạn sấy vật liệu (nhiệt độ, thời gian).

+ Các quy trình tổng hợp vật liệu nên được sơ đồ hóa cho người đọc dễ theo dõi.

+ Mục 2.2.4: trong thí nghiệm về XTQ, thể tích dung dịch xử lý 20 mL, nhưng mỗi lần lấy mẫu (sau cứ 30 phút), thể tích lấy mẫu là 1,5 mL, như vậy sau 120 phút phản ứng tổng thể tích mẫu đã lấy là 6 mL (sau 4 lần lấy), thể tích dung dịch phản ứng còn lại là 14 mL, giảm 30% là tương đối đáng kể, do đó nồng độ của RB trong các mẫu lấy tại thời điểm 150 và 180 phút được tính như thế nào? Tác giả có tính đến sự thay đổi thể tích này không? Cần làm rõ trong luận án.

+ Cần mô tả quy trình tái sinh vật liệu XTQ trong chương này.

- Chương III:

+ Cần giải thích rõ về 'tổ hợp kiểu J'.

+ Một số thông tin đưa ra cần trích dẫn nguồn TLTK để minh chứng (mục 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4).

+ Dựa trên ảnh SEM rất khó để xác định được đường kính của các sợi vật liệu trong khoảng từ vài nm đến vài chục nm, cần rà soát và điều chỉnh lại.

+ Dòng đầu tiên trang 55, dữ liệu XRD của TCPP tự lắp ráp chứa 2 đỉnh mạnh, sắc nét ở khoảng 31° và 45°, nhưng trên đồ thị Hình 3.5 2 đỉnh này ở vị trí 32° và 45°. Cần rà soát lại.

+ Trên đồ thị Hình 3.26 hiệu suất loại bỏ RB cao nhất chỉ đạt khoảng 75%, nhưng ở trang 75, nhận xét kết quả lại ghi là 80%, cần rà soát lại.

+ Mục 3.5 Đề xuất cơ chế phản ứng XTQ, nếu có thể, NCS nên đề xuất cụ thể hơn về cơ chế của quá trình XTQ của các vật liệu chế tạo được (con đường và một số sản phẩm trung gian cụ thể).

*** TS. Hà Minh Ngọc, đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo):**

- Luận án nghiên cứu các dẫn xuất porphyrin mới có hoạt tính xúc tác và việc kết hợp giữa nano TiO₂ - porphyrin để gia tăng hiệu quả xúc tác cũng như tìm hiểu mối liên hệ, cơ chế xử lý phẩm màu Rhodamin B trong môi trường nước bằng hệ xúc tác chế tạo có tính cấp thiết, ý nghĩa khoa học và thực tiễn..

- Tên đề tài và nội dung nghiên cứu của luận án không trùng lặp với nội dung của các luận văn, luận án và đồ án khác. Các tài liệu tham khảo được trích dẫn đầy đủ rõ ràng.

- Tên đề tài và nội dung luận án phù hợp với chuyên ngành và mã số chuyên ngành Hóa vô cơ.

- Luận án được trình bày rõ ràng, logic về nội dung. Các hình ảnh, đồ thị, bảng biểu được thể hiện tốt. Kết cấu và số lượng công việc trong luận án phù hợp với nội dung và yêu cầu của luận án tiến sĩ

- Nhất trí đề nghị các cấp cho phép nghiên cứu sinh làm các thủ tục bảo vệ luận án tiến sĩ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ.

Góp ý:

- Phần tổng quan nên viết tập trung hơn vào các vật liệu đơn như porphyrin (TCPP, TTPAP và TTOP) và lai ghép như TiO_2/TCPP , Graphene/ Fe_2O_3 - TiO_2/TCPP ứng dụng trong quang xúc tác để làm rõ điểm mới trong phương pháp chế tạo và nổi bật các nội dung nghiên cứu liên quan.

- Phần thực nghiệm nên nêu rõ các điều kiện tiến hành quang xúc tác ở điều kiện tối ưu như pH của dung dịch, cường độ ánh sáng...

- Phần kết quả khảo sát hoạt tính và cơ chế quá trình quang xúc tác ngoài việc xác định nồng độ chất ô nhiễm bằng phổ hấp thụ phân tử UV-Vis, TOC có thể xem xét các kết quả khác như phổ hồng ngoại FTIR, LC/MS... để làm rõ cơ chế quang phân hủy phẩm màu RhB bằng vật liệu chế tạo và giải thích chi tiết hơn các kết quả thu được.

- Phần kết luận nên viết lại để làm nổi bật tính mới và các kết quả thu được.

- Cần rà soát lỗi đánh máy và định dạng, thống nhất cách viết theo danh pháp khoa học một số tên hóa chất, chỉ số trên dưới, các phổ IR, XRD trực tung bỏ số.

- Tài liệu tham khảo nên rút gọn và cập nhật mới nhất.

Câu hỏi:

- Hiệu quả xúc tác quang bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố, hãy nêu rõ các yếu tố ảnh hưởng và việc lựa chọn khảo sát các thông số trong nghiên cứu này?

- Hãy giải thích tại sao lựa chọn Porphyrin để kết hợp với TiO_2 tạo ra vật liệu xúc tác quang phân hủy phẩm màu RhB, làm thế nào để tăng cường Porphyrin lên bề mặt TiO_2 ?

- Cơ chế xúc tác của quá trình quang phân hủy RhB bằng xúc tác chế tạo, Porphyrin liệu có ảnh hưởng tiêu cực đến chất lượng nước sau xử lý?

*** TS. Phạm Thị Năm, Ủy viên thư ký đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo):**

- Luận án của NCS Nguyễn Tuấn Anh đã chế tạo thành công hệ xúc tác quang TiO_2 và porphyrin được xem là điểm mới và có ý nghĩa lớn góp phần bổ sung những lựa chọn xúc tác quang trong xử lý môi trường. Vì vậy đề tài có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

- Các kết quả tra cứu thông tin khoa học ở thời điểm hiện tại cho thấy các kết quả trong luận án không có sự trùng lặp so với các đề án, luận văn hay luận án khác ở trong và ngoài nước. Các thông tin tham khảo được trích dẫn trung thực, đầy đủ, rõ ràng.

- Tên đề tài phù hợp với nội dung đề tài, nội dung đề tài phù hợp với chuyên ngành Hóa vô cơ và mã số chuyên ngành 9.44.01.13.

- Các phương pháp và kỹ thuật nghiên cứu hiện đại, cho thấy các số liệu, kết quả nghiên cứu đảm bảo độ chính xác và tin cậy của các phép thực nghiệm.

- Luận án là một công trình khoa học khá hoàn chỉnh, có tính khoa học, logic và tính mới. Số liệu thực nghiệm phong phú, khoa học, hệ thống và đảm bảo sự tin cậy.

- Nội dung luận án được trình bày rõ ràng, logic. Kết cấu hợp lý, phù hợp với một luận án trình độ tiến sĩ.

- Đồng ý đề NCS bảo vệ luận án tiến sĩ cấp Học viện để nhận Học vị Tiến sĩ.

Góp ý:

- Luận án vẫn còn một số lỗi chính tả, trình bày.

- Kết luận nên chỉnh sửa cho ngắn gọn và cô đọng hơn.

- Vật liệu nano porphyrin tổng hợp không xác định cấu trúc, vì vậy nên bỏ kết luận nano porphyrin tạo ra là 1 chiều trong điểm mới.

- Điểm mới trong phần mở đầu và phần điểm mới cuối luận án nên được thống nhất.

- Hình 3.2, xem lại bước sóng của vật liệu nano TCPP sau khi tự lắp ráp khoảng 720 nm chứ không phải 680 nm.

* **GS.TS. Lê Minh Thắng, Chủ tịch Hội đồng đọc bản nhận xét (có văn bản kèm theo):**

- Đề tài có ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn.
- Đề tài không trùng lặp với các công trình, luận án đã công bố trong và ngoài nước, trích dẫn tài liệu tham khảo đầy đủ.
- Tên đề tài phù hợp với nội dung đề tài, nội dung đề tài phù hợp với chuyên ngành Hóa vô cơ và mã số chuyên ngành.
- Các phương pháp nghiên cứu hiện đại, đáng tin cậy, phù hợp với nội dung nghiên cứu.
- Luận án đáp ứng các yêu cầu đối với một luận án tiến sĩ chuyên ngành. Bản tóm tắt luận án phản ánh trung thành nội dung cơ bản của luận án; luận án có thể đưa ra bảo vệ cấp Học viện để nhận học vị tiến sĩ.

Góp ý:

- Tổng quan về những nghiên cứu mới trong việc kết hợp TiO₂ và porphyrin còn chưa sâu, chưa chỉ rõ những điểm còn hạn chế, cần phải giải quyết của các nghiên cứu đi trước.
- Luận án vẫn còn lỗi chính tả, trình bày.
- Cần so sánh kỹ hơn với các kết quả nghiên cứu trên thế giới, kết quả của tác giả cho thấy hoạt tính của TiO₂ so sánh có phần không cao so với các nghiên cứu trên thế giới, cần có sự so sánh và giải thích kết quả sâu sắc hơn.
- Phần đề xuất cơ chế còn lẫn lộn giữa tổng quan (kết quả nghiên cứu của người khác) và một số kết quả nghiên cứu của NCS, cần viết lại cho phù hợp để thể hiện những đề xuất thu được từ kết quả của NCS chứ không phải của người khác, nhưng có đối chiếu và so sánh với các nghiên cứu đã đưa ra trước đây.
- Kết luận nên chỉnh sửa cho nổi bật và cô đọng hơn.

8. NCS trả lời câu hỏi của các thành viên khác trong Hội đồng

NCS cảm ơn những nhận xét, góp ý của các thầy cô và xin tiếp thu, chỉnh sửa, hoàn thiện luận án theo các nhận xét, góp ý của các thầy/cô.

NCS xin trả lời các câu hỏi của thầy/cô thành viên như sau:

- Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xúc tác quang như: bản chất của chất xúc tác, bước sóng ánh sáng, cường độ ánh sáng, nồng độ chất phản ứng, nhiệt độ, môi trường chất phản ứng như pH. Trong luận án giữ cố định các điều kiện phản ứng xúc tác như nguồn sáng (bước sóng và cường độ sáng), nồng độ chất phản ứng, nhiệt độ, và môi trường chất phản ứng và chủ yếu thay đổi hệ chất xúc tác quang.
- Porphyrin dạng cấu trúc nano là chất xúc tác quang với tính chất tương tự chất diệp lục của lá cây, có khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng khả kiến. Dựa trên tính chất đó lựa chọn tổ hợp TiO₂ với porphyrin để tạo ra vật liệu tổ hợp có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng rộng hơn bao gồm cả khả kiến và tử ngoại.
- Ở điều kiện bình thường porphyrin cấu trúc nano khá bền trong môi trường nước trung tính, hơn nữa porphyrin có cấu trúc và tính chất tương tự như chất diệp lục trong lá cây, vì vậy porphyrin không có ảnh hưởng tiêu cực đến chất lượng nước.

9. PGS.TS. Lã Đức Dương-Hướng dẫn 2: Đại diện tập thể hướng dẫn phát biểu ý kiến.
Phần 2: Hội đồng họp riêng để bầu ban kiểm phiếu, bỏ phiếu kín và thảo luận thông qua quyết nghị của Hội đồng

1. Hội đồng bầu Ban kiểm phiếu gồm

- PGS.TS. Lê Thanh Sơn, Trưởng ban.
- TS. Hà Minh Ngọc, Ủy viên.

- TS. Phạm Thị Năm, Ủy viên.
2. Hội đồng đã thảo luận, bỏ phiếu kín đánh giá (có biên bản kèm theo)
Kết quả đánh giá:
- 07/07 phiếu đánh giá đều nhất trí đồng ý đánh giá tán thành cho NCS. Nguyễn Tuấn Anh được nhận học vị Tiến sĩ Hóa học;
- 03/07 phiếu đánh giá luận án đạt mức xuất sắc.
3. Thảo luận thông qua Quyết nghị của HĐ (có bản Quyết nghị của HĐ kèm theo)

Phần III:

1. PGS.TS. Lê Thanh Sơn – Trưởng ban kiểm phiếu công bố kết quả đánh giá luận án.

- Số phiếu phát ra: 07 phiếu
- Số phiếu còn lại: 0 phiếu
- Số phiếu tán thành: 07 phiếu
- Số phiếu không tán thành: 0 phiếu

Trong đó số phiếu xếp loại xuất sắc là 03 phiếu.

2. GS.TS. Lê Minh Thắng đọc Quyết nghị của Hội đồng.

3. GS.TS. Lê Minh Thắng tuyên bố Hội đồng đã hoàn thành nhiệm vụ và trao lại quyền điều khiển cho Cơ sở đào tạo.

THƯ KÝ



TS. Phạm Thị Năm

CHỦ TỊCH



GS.TS. Lê Minh Thắng

**XÁC NHẬN CỦA
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**
**KI. GIÁM ĐỐC
PHÓ GIÁM ĐỐC**




Nguyễn Thị Trung



VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN
HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

BẢN GIẢI TRÌNH CHỈNH SỬA, BỔ SUNG LUẬN ÁN TIẾN SĨ CẤP HỌC VIỆN

Ngày 12 tháng 10 năm 2024, Học viện Khoa học và Công nghệ đã tổ chức đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện cho nghiên cứu sinh Nguyễn Tuấn Anh theo Quyết định số 913/QĐ-HVKHCN ngày 02 tháng 8 năm 2024 của Giám đốc Học viện.

Đề tài: Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở Titanium Dioxid và Porphyrin ứng dụng xử lý Rhodamin B trong môi trường nước.

Ngành: Hóa vô cơ, Mã số: 9 44 01 13

Người hướng dẫn khoa học: GS.TS. Trần Đại Lâm, PGS.TS. Lã Đức Dương.

Theo Biên bản của Hội đồng, NCS phải bổ sung và chỉnh sửa luận án các điểm sau đây:

STT	Nội dung đề nghị chỉnh sửa, bổ sung	Nội dung đã được chỉnh sửa, bổ sung
1	Luận án cần chỉnh sửa lỗi chính tả, trình bày (viết tắt, đơn vị trực tọa độ, ký hiệu màu trong hình).	NCS đã rà soát và sửa chữa các lỗi chính tả và lỗi trình bày bao gồm các chữ viết tắt, bổ sung và chính xác hoá đơn vị của trục tọa độ, ký hiệu các màu tương ứng trong các hình.
2	Bổ sung thông tin thực nghiệm như nguồn sáng, cường độ, làm rõ qui trình tổng hợp, thu hồi, bảo quản mẫu.	NCS đã bổ sung các thông tin thực nghiệm bao gồm nguồn sáng (đèn xenon 350W), cường độ sáng (16.000 lux) trong phép thử nghiệm khả năng xúc tác quang của hệ vật liệu vào mục 2.2.4 phần thực nghiệm; Đã bổ sung các thông tin cho quy trình tổng hợp, thu hồi và bảo quản mẫu rõ ràng và đầy đủ vào mục 2.2.1, 2.2.2 và 2.2.3 của phần thực nghiệm.
3	Chỉnh sửa TLTK, cập nhật một số tài liệu mới.	NCS đã chỉnh sửa và chính xác hoá các tài liệu tham khảo đã trích dẫn trong luận án, thay một số tài liệu liên quan đến nội dung trích dẫn mới hơn.
4	Làm rõ thêm lý do, mục tiêu nghiên cứu.	NCS đã làm rõ thêm lý do và mục tiêu nghiên cứu vào phần Mở đầu và Tổng quan của luận án.

5	Tổng quan bổ sung thêm cấu trúc các porphyrin, trích dẫn TLTK vào hình. Lưu ý rà soát tất cả các hình vẽ tham khảo đảm bảo các quy định về trích dẫn.	NCS đã bổ sung cấu trúc các porphyrin vào trang 24 ở mục 1.3 phần tổng quan và trích dẫn tài liệu tham khảo liên quan vào các hình đảm bảo theo đúng quy định về trích dẫn.
6	Kết quả cần có sự liên kết, giải thích giữa kết quả đặc trưng và hoạt tính xúc tác của từng phần.	NCS đã trình bày luận án theo cách tiếp cận liên kết hơn, bổ sung thảo luận về kết quả đặc trưng tính chất ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác quang của từng hệ vật liệu.
7	Loại bỏ một số kết quả nghiên cứu chưa phù hợp và bổ sung thêm mới kết quả đã nghiên cứu có liên quan.	NCS đã chỉnh sửa, đã rà soát loại bỏ một số kết quả nghiên cứu chưa phù hợp với luận án. Bổ sung các kết quả nghiên cứu có liên quan đến đối tượng nghiên cứu đảm bảo tính đầy đủ và logic của luận án.
8	Kết luận chỉnh sửa cô đọng hơn và có định lượng.	<p>NCS đã chỉnh sửa và hoàn thiện kết luận của luận án theo hướng cô đọng và có định lượng về các kết quả thu được trong nghiên cứu:</p> <ol style="list-style-type: none"> Vật liệu cấu trúc nano porphyrin đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp tự lắp ráp bao gồm: 4,4,4,4 - (porphin- 5,10,15,20-tetrayl) tetrakis benzoic axit (TCPP), 5,10,15,20-tetra (3,4,5-trimethoxyphenyl) porphyrin (TTOP) và tetrakis-triphenylamineporphyrin (TTPAP). TCPP có cấu trúc nano sợi với đường kính 20-30 nm và chiều dài 1-2 μm. Trong khi đó, TTPAP cũng có cấu trúc hình que nhưng đường kính 0,5 - 1,5 μm và chiều dài khoảng 5μm. TTOP lại có hình thái đa dạng, bao gồm hình que, hình cầu và tấm. Vật liệu lai sợi nano TiO_2/TCPP đã được tổ hợp bằng quá trình tự lắp ráp. Vật liệu nano TiO_2/TCPP vẫn giữ lại cấu trúc hạt nano của TiO_2 và được phân bố đồng đều trên sợi nano TCPP. Tương tự, vật liệu lai sợi nano graphene/Fe_2O_3-TiO_2/TCPP đã được tổ hợp thành công bằng quá trình tự lắp ráp TCPP trên nền

10
10
10
10
10

		<p>Fe₂O₃-TiO₂/graphene. Các hạt nano Fe₂O₃-TiO₂ kích thước 100÷150 nm được phân tán đều trên bề mặt và giữa các lớp graphene và tích hợp tốt trong ma trận TCPP. TCPP trong cả hai hệ vật liệu lai có dạng sợi có đường kính lớn hơn khi tổng hợp đơn phân, đạt khoảng 100 nm và chiều dài tương tự trong tổng hợp đơn phân là 1-2 μm.</p> <p>3. Khả năng xúc tác quang hóa của các hệ vật liệu trên cơ sở nano porphyrin đã được đánh giá. TCPP thể hiện hiệu suất xúc tác quang phân hủy RhB 5 ppm đạt 80% lớn hơn so với TTPAP và TTOP (lần lượt là 41% và 45%) sau 180 phút. Trong khi đó, vật liệu lai TiO₂/TCPP có hiệu quả quang xúc tác phân hủy RhB 5 ppm đạt 78% sau 180 phút. Vật liệu graphene/Fe₂O₃-TiO₂/TCPP có khả năng xúc tác quang phân hủy RhB vượt trội với hiệu suất loại bỏ đạt trên 90% sau chỉ 100 phút ở nồng độ 5 ppm.</p> <p>4. Cơ chế xúc tác quang phân hủy RhB của các vật liệu porphyrin đơn phân, TiO₂/TCPP và graphene/Fe₂O₃-TiO₂/TCPP trong vùng bước sóng ánh sáng mặt trời đã được đề xuất. Porphyrin và TiO₂ trong vật liệu đều có tạo ra các cặp lỗ trống e⁻/h⁺ thông qua việc hấp thụ năng lượng ánh sáng từ vùng tử ngoại đến khả kiến để thúc đẩy quá trình phân hủy RhB. Trong khi đó, graphene đóng vai trò như một nền dẫn cho electron làm tăng khả năng phân tách cặp e⁻/h⁺ nên làm giảm khả năng tái kết hợp chúng.</p>
9	Bổ sung kiến nghị.	<p>Kiến nghị đã được bổ sung vào luận án. Cụ thể như sau:</p> <p>Các hướng nghiên cứu trong thời gian tới:</p> <p>1. Đánh giá khả năng xúc tác quang của các hệ vật liệu đơn và tổ hợp trong phân hủy các thuốc nhuộm khác nhau như MB, MO, CR... và các hợp chất hữu cơ</p>

		<p>độc hại khác.</p> <p>2. Tổ hợp porphyrin TCPP với các hợp chất vô cơ khác như ZnO, spinel ferrite, γ-C₃N₄... định hướng trong ứng dụng xúc tác quang phân hủy hợp chất hữu cơ độc hại.</p> <p>3. Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano trên cơ sở nano porphyrin ứng dụng cho quang điện hóa tách nước hydro.</p>
10	Điểm mới sửa lại cho phù hợp.	<p>NCS đã sửa lại điểm mới theo góp ý của Hội đồng. Cụ thể như sau:</p> <p>1. Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu cấu trúc nano từ một số dẫn xuất mới của porphyrin (TCPP, TTPAP và TTOP) bằng quá trình tự lắp ráp. Hệ vật liệu nano porphyrin có khả năng xúc tác quang phân hủy Rhodamine B trong môi trường nước.</p> <p>2. Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu lai nano TiO₂/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.</p> <p>3. Nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu lai nano graphene/Fe₂O₃-TiO₂/TCPP quặng ilmenit 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.</p>
11	Hình ảnh nên được thống nhất, đồng bộ kích thước cho đẹp.	<p>NCS đã rà soát điều chỉnh kích thước các hình được trình bày trong luận án phù hợp và đồng đều hơn. Các hình được điều chỉnh bao gồm: 3.1, 3.2, 3.5-3.7, 3.9-3.12, 3,17-3.27, 3.29, 3.30, 3.36, 3.39</p>
12	Xem lại hàm lượng của chất xúc tác quang.	<p>NCS đã kiểm tra và chính xác hoá hàm lượng của chất xúc tác trong các thử nghiệm là 5 mg/L, thông tin được bổ sung vào mục 2.2.4 của luận án.</p>
13	Biện luận kết quả xác tác nên có liên	<p>Việc định hướng lựa chọn hợp chất</p>

	kết với các phần phổ bên trên để giải thích việc lựa chọn TCPP.	TCPP trong các nghiên cứu tiếp theo chủ yếu căn cứ vào hiệu quả xúc tác quang phân hủy RhB cao hơn so với TTOP và TTPAP đã được trình bày ở mục 3.2.4.
14	Giải thích cơ chế tự lắp ráp của các vật liệu TCPP, TTOP và TTPAP.	NCS đã bổ sung giải thích về cơ chế tự lắp ráp của các vật liệu TCPP vào mục 3.1.1. Cụ thể thảo luận được trình bày như sau “Ở đây, tác nhân kết tụ là HCl làm thay đổi pH môi trường gây ra sự tập hợp lại cấp độ siêu phân tử. Tự lắp ráp siêu phân tử của TCPP diễn ra theo chiều hướng các phân tử tự sắp xếp thành các sắp xếp có cấu trúc mà không hình thành liên kết cộng hóa trị, thay vào đó dựa vào tương tác xếp chồng π - π nhờ sự xuất hiện của proton (H^+).” Đối với siêu phân tử tự lắp ráp lại của TTOP và TTPAP diễn ra theo cơ chế tương tự.
15	Giải thích vai trò của từng vật liệu đơn trong hệ Graphen/ Fe_2O_3 - TiO_2 /TCPP	NCS đã bổ sung giải thích vai trò của từng vật liệu đơn bao gồm graphene, Fe_2O_3 - TiO_2 và TCPP trong hệ composite ở mục 3.5.3 đề xuất cơ chế xúc tác quang phân hủy RhB và phần kết luận.
16	Một số đồ thị, hình vẽ còn để tiếng Anh, cần Việt hóa lại.	NCS đã rà soát việt hoá toàn bộ các đồ thị, hình vẽ trình bày trong luận án.
17	Mục 1.4.2 cần giới thiệu bổ sung thêm một số phương pháp xử lý chất hữu cơ phổ biến khác như phương pháp màng lọc, phương pháp oxy hóa tiên tiến (trong số các phương pháp oxy hóa tiên tiến, có phương pháp xúc tác quang). Mỗi phương pháp đưa ra cần phân tích ưu, nhược điểm của các phương pháp.	NCS đã bổ sung các phương pháp xử lý chất hữu cơ theo góp ý (mục 1.4.2.2. Phương pháp màng lọc; bổ sung phương pháp oxy hóa tiên tiến vào cùng mục 1.4.2.4. Phương pháp oxy hoá hoá học) và đánh giá ưu điểm và hạn chế của từng phương pháp vào phần tổng quan ở mục 1.4.2.
18	Mục 1.4.2.5 giới thiệu về thuốc nhuộm Rhodamin B không nên để trong tiểu mục 1.4.2 vì tiểu mục này giới thiệu về các phương pháp xử lý chất hữu cơ độc hại.	NCS đã chuyển nội dung mục 1.4.2.5 lên mục 1.4.1.
19	Bảng 1.2 cần nhắc bổ sung thêm thông tin về thời gian xử lý và nồng độ ban đầu của chất hữu cơ vì nếu chỉ có hiệu	Các công bố đều trình bày động học thông qua biểu diễn của hàm C/C_0 theo thời gian và hiệu suất xử lý cực đại mà

	suất xử lý thì không phản ánh hết được năng lực của các vật liệu xúc tác quang.	không có thông tin về nồng độ đầu và thời gian cụ thể. NCS sử dụng các kết quả công bố của các công trình liên quan với mục đích so sánh, đối chứng.
20	Mục 2.1: bổ sung thông số kỹ thuật của nano graphen tấm (kích thước, diện tích bề mặt,...).	NCS đã bổ sung thông số kỹ thuật của nano graphen tấm bao gồm chiều dày tấm 5-10 nm, kích thước tấm 30-40 μm vào mục 2.1.
21	Các quy trình tổng hợp vật liệu nên được sơ đồ hóa cho người đọc dễ theo dõi.	NCS đã bổ sung các sơ đồ mô tả quy trình tổng hợp các hệ vật liệu vào các mục 2.2.1, 2.2.2 và 2.2.3 trong Chương II. Thực nghiệm.
22	Cần mô tả quy trình tái sinh vật liệu xúc tác quang trong chương II.	NCS đã bổ sung mô tả quy trình tái sinh vật liệu xúc tác quang ở mục 2.2.6 vào Chương II. Thực nghiệm.
23	Cần giải thích rõ về ‘tổ hợp kiểu J’.	NCS đã bổ sung trích dẫn tài liệu tham khảo liên quan đến khái niệm ‘tổ hợp kiểu J’ vào các thảo luận kết quả liên quan ở mục 3.1.4 trong chương III. Cụ thể là “Tập hợp J là một dạng tồn tại của hợp chất mang màu có dải hấp thụ chuyển sang bước sóng dài hơn (chuyển dịch bathochromic) với độ sắc nét tăng dần (hệ số hấp thụ cao hơn) khi nó kết tủa dưới tác động của dung môi, hoặc tác nhân kết tụ hoặc thay đổi nồng độ do quá trình tự tổ chức siêu phân tử. ... Người ta cho rằng các tập hợp J thể hiện hiệu quả quang xúc tác cao hơn do sự dịch chuyển điện tử thống nhất, có thể tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình truyền electron.”
24	Một số thông tin đưa ra cần trích dẫn nguồn TLTK để minh chứng (mục 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4).	NCS đã trích dẫn đầy đủ các TLTK vào các mục 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4 theo góp ý.
25	Dựa trên ảnh SEM rất khó để xác định được đường kính của các sợi vật liệu trong khoảng từ vài nm đến vài chục nm, cần rà soát và điều chỉnh lại.	NCS đã rà soát và điều chỉnh lại đường kính trung bình của các sợi vật liệu phù hợp hơn trong các thảo luận và kết luận.
26	Dòng đầu tiên trang 55, dữ liệu XRD của TCPP tự lắp ráp chứa 2 đỉnh mạnh, sắc nét ở khoảng 31° và 45° , nhưng trên đồ thị Hình 3.5 2 đỉnh này ở vị trí	NCS đã chính xác hoá đỉnh peak trong thảo luận về phổ XRD của TCPP nano sợi trình bày trong hình 3.5. Cụ thể câu được trình bày được sửa lại là “Dữ liệu

	32° và 45°. Cần rà soát lại.	XRD của TCPP tự lắp ráp chứa hai đỉnh mạnh, sắc nét ở khoảng 32° và 45°.”
27	Trên đồ thị Hình 3.26 hiệu suất loại bỏ RB cao nhất chỉ đạt khoảng 75%, nhưng ở trang 75, nhận xét kết quả lại ghi là 80%, cần rà soát lại.	NCS đã kiểm tra và số liệu chính xác là xấp xỉ 80%. Cụ thể câu được trình bày lại thành “Tuy nhiên, khả năng xúc tác quang tăng đáng kể với các sợi nano TCPP tự lắp ráp, hiệu suất phân hủy RhB đạt xấp xỉ 80%...”
28	Mục 3.5 Đề xuất cơ chế phản ứng xúc tác quang, nếu có thể, NCS nên đề xuất cụ thể hơn về cơ chế của quá trình xúc tác quang của các vật liệu chế tạo được (con đường và một số sản phẩm trung gian cụ thể). Nếu không NCS không nên đề xuất cơ chế	Mục 3.5, NCS đã bỏ đề xuất cơ chế và thay bằng thảo luận phản ứng xúc tác quang. NCS đã bổ sung thảo luận sâu hơn cho phản ứng xúc tác quang của các vật liệu chế tạo được theo góp ý của Hội đồng. Con đường và một số sản phẩm trung gian cụ thể đã được bổ sung vào theo sơ đồ hình 3.41 dựa vào kết quả nghiên cứu của NCS cũng như tham khảo một số tài liệu tham khảo từ trước.
29	Phần tổng quan nên viết tập trung hơn vào các vật liệu đơn như porphyrin (TCPP, TTPAP và TTOP) và lai ghép như TiO ₂ /TCPP, Graphene/Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ /TCPP ứng dụng trong quang xúc tác để làm rõ điểm mới trong phương pháp chế tạo và nổi bật các nội dung nghiên cứu liên quan.	NCS đã điều chỉnh và hoàn thiện phần tổng quan theo góp ý của Hội đồng bao gồm tập trung vào các vật liệu đơn như porphyrin (TCPP, TTPAP và TTOP) (mục 1.3) và các vật liệu tổ hợp trên cơ sở TiO ₂ , porphyrin (mục 1.5.2) ứng dụng trong quang xúc tác. Phân tích làm rõ điểm mới và nổi bật trong nghiên cứu của luận án. Cụ thể là “...nghiên cứu sinh lựa chọn hướng nghiên cứu cho đề tài luận án tiến sĩ là phát triển vật liệu xúc tác quang bằng cách kết hợp nhiều cấu tử với nano porphyrin và TiO ₂ thông qua phương pháp tự lắp ráp nhờ các tác nhân tổ hợp siêu phân tử như proton và dung môi một cách hệ thống và tuần tự. Đồng thời đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu trong việc phân hủy chất màu hữu cơ là thuốc nhuộm công nghiệp đại diện là Rhodamine B trong môi trường nước.”
30	Phần thực nghiệm nên nêu rõ các điều kiện tiến hành quang xúc tác ở điều kiện tối ưu như pH của dung dịch,	NCS đã bổ sung các điều kiện tiến hành quang xúc tác như pH tự sinh hoặc điều chỉnh, cường độ ánh sáng của đèn chiếu

	cường độ ánh sáng...	(bao gồm nguồn sáng - đèn xenon 350W, cường độ sáng - 16.000 lux), nồng độ đầu của RhB là 5 ppm, hàm lượng vật liệu xúc tác là 1 mg/L... trong phép thử nghiệm khả năng xúc tác quang của hệ vật liệu vào mục 2.2.4 phần thực nghiệm
31	Phần kết quả khảo sát hoạt tính và cơ chế quá trình quang xúc tác ngoài việc xác định nồng độ chất ô nhiễm bằng phổ hấp thụ phân tử UV-Vis, TOC có thể xem xét các kết quả khác như phổ hồng ngoại FTIR, LC/MS... để làm rõ cơ chế quang phân hủy phẩm màu RhB bằng vật liệu chế tạo và giải thích chi tiết hơn các kết quả thu được.	NCS đã giải thích và thảo luận chi tiết hơn cho các kết quả thu được từ nghiên cứu của luận án. Các kết quả khác như phổ hồng ngoại FTIR, LC/MS sẽ được tiếp tục nghiên cứu trong thời gian tới để hoàn thiện nghiên cứu.
32	Điểm mới trong phần mở đầu và phần điểm mới cuối luận án nên được thống nhất.	NCS đã rà soát và thống nhất điểm mới trong phần mở đầu và phần điểm mới của luận án.
33	Hình 3.2, xem lại bước sóng của vật liệu nano TCPP sau khi tự lắp ráp khoảng 720 nm chứ không phải 680 nm.	NCS đã chính xác hoá bước sóng của vật liệu nano TCPP sau khi tự lắp ráp có đỉnh rộng ở 730 nm.
34	Tổng quan về những nghiên cứu mới trong việc kết hợp TiO ₂ và porphyrin còn chưa sâu, chưa chỉ rõ những điểm còn hạn chế, cần phải giải quyết của các nghiên cứu đi trước.	NCS đã bổ sung những thông tin sâu hơn về nghiên cứu mới trong việc kết hợp TiO ₂ và porphyrin. Những điểm còn hạn chế, cần phải giải quyết của các nghiên cứu đi trước cũng đã được NCS bình luận thêm trong tổng quan. Cụ thể như sau: 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. Ngay cả ở Việt Nam, nhiều công trình cũng đã công bố các kết quả nghiên cứu về các hệ vật liệu tổ hợp trên cơ sở porphyrin và TiO ₂ , tuy nhiên, các hệ vật liệu này vẫn chưa được khai thác nhiều. Đặc biệt, nghiên cứu mang tính hệ thống, đầy đủ và quy luật về vật liệu tổ hợp nhiều cấu tử trong đó có porphyrin và TiO ₂ chưa được thực hiện.
35	Cần so sánh kỹ hơn với các kết quả nghiên cứu trên thế giới, kết quả của	NCS đã bổ sung so sánh các kết quả thu được với các kết quả đã được công bố về

<p>tác giả cho thấy hoạt tính của TiO₂ so sánh có phần không cao so với các nghiên cứu trên thế giới, cần có sự so sánh và giải thích kết quả sâu sắc hơn.</p>	<p>hoạt tính của TiO₂ và thảo luận rõ hơn về kết quả đã thu được so với kết quả của các công trình này trong mục 3.4. Cụ thể là “Khả năng tái sinh của vật liệu tổ hợp được tổng hợp cao hơn so với các vật liệu tổ hợp đã trình bày trong bảng 3.2 trên cho thấy hệ vật liệu có khả năng sử dụng nhiều lần hơn so với trong nghiên cứu này. Kết quả này chứng minh rằng vật liệu lai graphene/Fe₂O₃-TiO₂/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 được nhiều lần và hiệu quả xúc tác cao sẽ giảm thiểu được việc thay vật liệu xúc tác trong quy trình xử lý thực tế, tiết kiệm chi phí, phát triển bền vững.”</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Nghiên cứu sinh chân thành cảm ơn Quý thầy, cô trong Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện đã góp ý và tạo cơ hội cho NCS hoàn thiện luận án của mình.

Trân trọng cảm ơn./.

Hà Nội, ngày 18 tháng 11 năm 2024

TẬP THỂ HƯỚNG DẪN

NGHIÊN CỨU SINH



GS.TS Trần Đại Lâm PGS.TS Lê Đức Dương



Nguyễn Tuấn Anh

**XÁC NHẬN CỦA HỌC VIỆN
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

**KI. GIÁM ĐỐC
NHÓM GIÁM ĐỐC**



Nguyễn Thị Trung



GS.TS. Lê Minh Thắng