

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Hồng Vân

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE QUANG XÚC
TÁC TRÊN NỀN UiO-66 VÀ MIL-101(Cr) TẬN DỤNG NGUỒN PET
THẢI ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ LÝ THUYẾT VÀ HOÁ LÝ

Hà Nội, 2025

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Hồng Vân

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE QUANG XÚC
TÁC TRÊN NỀN UiO-66 VÀ MIL-101(Cr) TẬN DỤNG NGUỒN PET
THẢI ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG**

CHUYÊN NGÀNH: HOÁ LÝ THUYẾT VÀ HOÁ LÝ
MÃ SỐ : 9 44 01 19

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

Người hướng dẫn 1

Người hướng dẫn 2

PGS.TS Phạm Xuân Núi

TS Trần Quang Vinh

Hà Nội, 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite quang xúc tác trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr) tận dụng nguồn PET thải ứng dụng trong xử lý môi trường" là công trình nghiên cứu của mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Hồng Vân

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến PGS.TS Phạm Xuân Núi và TS Trần Quang Vinh đã tận tình hướng dẫn, định hướng nghiên cứu khoa học, truyền đạt kiến thức chuyên môn và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình thực hiện và hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ của Quý thầy cô Bộ môn Lọc - Hoá dầu, Khoa Dầu khí và Năng lượng, Trường Đại học Mỏ- Địa chất và Viện Hoá học, Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến Ban lãnh đạo, Phòng Đào tạo Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập và thực hiện luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến Ban giám hiệu Trường Đại học Hàng hải Việt Nam, Lãnh đạo Viện Môi trường và các đồng nghiệp tại Bộ môn Hoá, Viện Môi trường, trường Đại học Hàng hải Việt Nam đã luôn ủng hộ, tạo điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành luận án.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất đến gia đình, bạn bè và đồng nghiệp đã chia sẻ, động viên, giúp đỡ tôi trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu.

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Tác giả

Nguyễn Thị Hồng Vân

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC HÌNH	vii
DANH MỤC BẢNG	xiii
DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT	xiv
MỞ ĐẦU	2
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	6
1.1. Tổng hợp vật liệu khung kim loại - hữu cơ (MOFs) từ nhựa PET thải....	6
1.1.1. Tổng quan về tổng hợp vật liệu MOFs từ nguồn PET thải.....	6
1.1.2. Tổng quan về UiO-66	9
1.1.3. Tổng quan về MIL-101(Cr)	10
1.2. Vật liệu composite trên nền vật liệu UiO-66 và MIL-101(Cr).....	11
1.2.1. Tổng quan về vật liệu composite MOFs.....	11
1.2.1.1. Hiệu ứng hiệp trợ giữa vật liệu MOFs và các pha hoạt tính.....	11
1.2.1.2. Ứng dụng của vật liệu composite MOFs	12
1.2.1.3. Tổng hợp vật liệu composite MOFs.....	16
1.2.2. Tổng quan về vật liệu composite trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr).....	18
1.2.2.1. Vật liệu composite của UiO-66.....	18
1.2.2.2. Vật liệu composite của MIL-101(Cr).....	19
1.3. Một số pha hoạt tính quang trong vật liệu composite nền MOFs	20
1.3.1. Pha hoạt tính quang CQDs, TiO ₂ trong vật liệu composite nền MOFs	20
1.3.2. Pha hoạt tính quang chalcogenide trong composite nền MOFs	24
1.4. Tình hình xử lý tetracycline và vi nhựa polystyrene sử dụng chất xúc tác quang nanocomposite	28
1.4.1. Xử lý tetracycline (TC) bằng vật liệu MOFs và composite MOFs	28
1.4.2. Xử lý microplastic polystyrene (PS MPs) bằng vật liệu composite quang xúc tác	32

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	37
2.1. Thực nghiệm.....	37
2.1.1. Hoá chất	37
2.1.2. Thực nghiệm	38
2.1.2.1. Tổng hợp terephthalic acid từ PET thải	38
2.1.2.2. Tổng hợp vật liệu MOFs từ TPA tái chế	39
2.1.2.3. Tổng hợp composite trên nền UiO-66	40
2.1.2.4. Tổng hợp composite trên nền MIL-101(Cr)	42
2.1.2.5. Đánh giá hiệu quả xử lý chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường của vật liệu tổng hợp	45
2.1.2.6. Đánh giá độ bền hoạt tính xúc tác quang.....	47
2.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu	47
2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	47
2.2.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR).....	47
2.2.3. Phương pháp phổ Raman.....	48
2.2.4. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)	48
2.2.5. Phương pháp phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N ₂ theo BET ...	48
2.2.6. Hiển vi điện tử quét (SEM).....	48
2.2.7. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	48
2.2.8. Phương pháp quang phổ quang điện tử tia X (XPS)	48
2.2.9. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS).....	48
2.2.10. Phương pháp phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis).....	48
2.2.11. Phổ quang phát quang (Photoluminescence - PL)	49
2.2.12. Phương pháp sắc kí lỏng hiệu năng cao kết nối khối phổ (HPLC/MS)....	49
2.2.13. Phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS)	49
2.2.14. Phổ tổng trở EIS	49
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	50
3.1. Tổng hợp và khảo sát đặc tính vật liệu khung kim loại - hữu cơ (MOFs) từ PET thải	50

3.1.1. Kết quả thu hồi TPA từ PET thải	50
3.1.2. Đặc trưng vật liệu MIL-101(Cr) và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của composite CQDs@MIL-101(Cr)	51
3.1.2.1. Đặc trưng vật liệu MIL-101(Cr)	51
3.1.2.2. Đặc trưng vật liệu composite CQDs@MIL-101(Cr)	54
3.1.2.3. Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu CQDs@MIL-101(Cr)	57
3.1.3. Đặc trưng vật liệu UiO-66 và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của composite CQDs@UiO-66	59
3.1.3.1. Đặc trưng của vật liệu UiO-66	59
3.1.3.2. Đặc trưng vật liệu composite CQDs@UiO-66	62
3.1.3.3. Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu CQDs@UiO-66	65
3.1.4. Tiểu kết 1	67
3.2. Vật liệu composite trên cơ sở MOF trong việc xử lý tetracycline (TC)	67
3.2.1. Đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu AgInS ₂ @MIL-101(Cr)	67
3.2.1.1. Đặc trưng của vật liệu AgInS ₂ @MIL-101(Cr)	67
3.2.1.2. Đánh giá khả năng quang xúc tác phân hủy TC của vật liệu	75
3.2.1.3. Cơ chế hoạt động phân hủy TC	77
3.2.2. Đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu CuInS ₂ @MIL-101(Cr)	78
3.2.2.1. Đặc trưng vật liệu CuInS ₂ @MIL-101(Cr)	78
3.2.2.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy TC của các vật liệu tổng hợp	85
3.2.2.3. Động học và cơ chế của quá trình quang xúc tác	87
3.2.3. Tiểu kết 2	91
3.3. Vật liệu composite trên cơ sở MOFs trong việc xử lý vi nhựa polystyrene (PS MPs)	92
3.3.1. Đặc trưng và hoạt tính xúc tác của vật liệu N-TiO ₂ @UiO-66	93
3.3.1.1. Đặc trưng vật liệu N-TiO ₂ @UiO-66	93
3.3.1.2. Đánh giá khả năng loại bỏ PS MPS của vật liệu	96
3.3.2. Đặc trưng và hoạt tính xúc tác của vật liệu TiO ₂ @In ₂ S ₃ /MIL-101(Cr) (TIM)	98

3.3.2.1. Đặc trưng vật liệu $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$	98
3.3.2.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy TC của vật liệu	107
3.3.2.3. Đánh giá khả năng loại bỏ PS MPs của vật liệu	110
3.3.2.4. Đánh giá khả năng loại bỏ TC và PS trong dung dịch hỗn hợp của vật liệu	113
3.3.2.5. Cơ chế quang phân hủy của TC và PS trên $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$	114
3.3.3. Tiểu kết 3	115
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	117
KẾT LUẬN	117
KIẾN NGHỊ	119
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	120
TÀI LIỆU THAM KHẢO	120

DANH MỤC HÌNH

Hình 1. 1. Các phương pháp tái chế hoá học bằng phương pháp thuỷ phân PET [14].	7
Hình 1. 2. (a) Depolymer hoá PET bằng phương pháp thuỷ phân kiềm và (b) tái chế TPA bằng quá trình acid hoá.	8
Hình 1. 3. Các giai đoạn phát triển ứng dụng xúc tác của composite MOFs/Hybrids MOFs [30].	12
Hình 1. 4. Tiềm năng ứng dụng của vật liệu composites MOFs [32].	13
Hình 1. 5. Sơ đồ minh họa quá trình chế tạo và quá trình quang khử CO ₂ của CsPbBr ₃ /ZIFs [39].	16
Hình 1. 6. Biểu diễn sơ đồ cấu trúc vùng điện tử của (a) anatase TiO ₂ không pha tạp và (b) anatase TiO ₂ pha tạp Fe [78].	20
Hình 1. 7. Sơ đồ tách cặp electron–lỗ trống quang sinh theo dị cấu trúc Z-scheme của composite TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	21
Hình 1. 8. Sơ đồ minh họa quá trình quang phân hủy BPA xúc tác bởi ZnFe ₂ O ₄ –TiO ₂ dưới ánh sáng nhìn thấy [82].	22
Hình 1. 9. (A) Giảm đồ mô phỏng cấu trúc quang điện tử CQD/CdSe/TiO ₂ -NR (B) Biểu diễn sơ đồ cấu trúc vùng điện tử của CQD/CdSe/TiO ₂ -NR [95].	23
Hình 1. 10. Cấu trúc 3D của orthorhombic AgInS ₂	24
Hình 1. 11. Cấu trúc mạng tinh thể của CuInS ₂ [109].	25
Hình 1. 12. Các dạng cấu trúc của In ₂ S ₃ [115].	27
Hình 1. 13. Sơ đồ minh họa quá trình chế tạo UiO-67/NSC và cơ chế có thể của UiO-67/NSC trong việc loại bỏ TC [122].	29
Hình 1. 14. Cơ chế quang xúc tác phân hủy TC được đề xuất trên Bi ₅ O ₇ I@MIL-101(Cr) [123].	30
Hình 1. 15. Cơ chế quang xúc tác phân hủy TC được đề xuất trên NH ₂ -MIL-88B(Fe)@MIL-100(Fe) [124].	31
Hình 1. 16. Sơ đồ minh họa cơ chế quang xúc tác cho dị cấu trúc MIL/BWO dựa trên (d) dị cấu trúc loại II và (e) dị cấu trúc Z-scheme [125].	32
Hình 1. 17. Sơ đồ các công nghệ chính để loại bỏ vi nhựa (MPs) trong nước. Công nghệ lọc (a), loại bỏ bằng hấp phụ (b), loại bỏ bằng từ tính (c), xử lý đông tụ (d), quang xúc tác (e) và xử lý phân hủy sinh học (f) [129].	33

Hình 1. 18. (a) Sơ đồ biểu diễn vật liệu bột dựa trên MOF để loại bỏ vi nhựa, (b) Sơ đồ biểu diễn hệ thống lọc tự động [130].....	34
Hình 1. 19. Quy trình khử quang xúc tác để loại bỏ vi nhựa [131].	35
Hình 1. 20. Cơ chế hợp lý cho quá trình quang xúc tác phân hủy vi nhựa polystyrene (PS-MPs) đồng thời giải phóng H ₂ [132].....	36
Hình 1. 21. Cơ chế tách điện tích của mẫu TiO ₂ /CuPc dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy và tia UV [133].	36
Hình 2. 1. Sơ đồ điều chế TPA từ PET thải.	39
Hình 2. 2. Sơ đồ tổng hợp composite CQDs@UiO-66.....	41
Hình 2. 3. Sơ đồ tổng hợp composite N-TiO ₂ @UiO-66.....	42
Hình 2. 4. Sơ đồ tổng hợp composite CQDs@MIL-101(Cr).....	42
Hình 2. 5. Sơ đồ tổng hợp composite AgInS ₂ @MIL-101(Cr).....	43
Hình 2. 6. Sơ đồ tổng hợp composite CuInS ₂ @MIL-101(Cr).	44
Hình 2. 7. Sơ đồ tổng hợp composite TiO ₂ @In ₂ S ₃ /MIL-101(Cr).....	45
Hình 3. 1. Sắc kí đồ HPLC của TPA tái chế (so sánh với TPA thương mại).	50
Hình 3. 2. Phổ FT-IR của TPA.	51
Hình 3. 3. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của MIL-101(Cr).	52
Hình 3. 4. Ảnh SEM của MIL-101(Cr).....	52
Hình 3. 5. Phổ FT-IR của MIL-101(Cr).....	53
Hình 3. 6. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ và (b) Đường phân bố kích thước mao quản của MIL-101(Cr).....	53
Hình 3.7. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của MIL-101(Cr) và CQDs@MIL-101(Cr).....	54
Hình 3.8 Phổ FT-IR của MIL-101(Cr) và CQDs@MIL-101(Cr).....	55
Hình 3.9. Ảnh SEM của a) MIL-101(Cr) và b) CQDs@MIL-101(Cr).	55
Hình 3.10. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại DRS và biểu đồ Tauc của MIL-101(Cr) và CQDs@MIL-101(Cr).	56
Hình 3.11. Phổ PL của MIL-101(Cr) and CQDs@MIL-101(Cr).	57

Hình 3.12. Phân hủy quang học RR-195 bằng cách sử dụng (a) 50%CQDs@MIL-101(Cr) trong điều kiện có/không có H ₂ O ₂ , b) Xúc tác khác nhau, c) 50%CQDs@MIL-101(Cr) với các lượng khác nhau, d) 50%CQDs@MIL-101(Cr) ở các nồng độ RR-195 khác nhau (30–90 ppm).	58
Hình 3.13. Giảm đồ XRD của UiO-66.....	60
Hình 3.14. Ảnh SEM của UiO-66.....	60
Hình 3.15. Phổ FT-IR của UiO-66.....	61
Hình 3.16. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ và Đường phân bố kích thước mao quản của UiO-66.	61
Hình 3.17. Giảm đồ XRD của UiO-66 và 50%CQDs@UiO-66.....	62
Hình 3.18. Phổ FT-IR của UiO-66 và CQDs@UiO-66.	63
Hình 3.19. Ảnh SEM của (a) UiO-66, (b),(c) CQDs@UiO-66.	63
Hình 3.20. (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-DRS và (b) Biểu đồ Tauc của UiO-66 và CQDs@UiO-66.....	64
Hình 3.21. Phổ quang phát quang của các vật liệu CQDs, UiO-66 và CQDs@UiO-66.	65
Hình 3.22 Hiệu suất phân hủy quang RR-195 bằng cách sử dụng (a) CQDs@UiO-66 trong điều kiện có/không có H ₂ O ₂ , b) Loại xúc tác khác nhau (theo hàm lượng CQDs), c) CQDs@UiO-66 với các lượng khác nhau, d) CQDs@UiO-66 ở các nồng độ RR-195 khác nhau (30–90 ppm).	66
Hình 3.23 Giảm đồ nhiễu xạ tia X của (a) AgInS ₂ và MIL-101(Cr), (b) 20-50%AIS@MIL-101(Cr).	68
Hình 3.24 Phổ FT-IR của MIL-101(Cr) và 20-50%AIS@MIL-101(Cr).....	69
Hình 3.25 Phổ Raman của: (a) AgInS ₂ , (b) 20-50%AIS@MIL-101(Cr).	69
Hình 3.26 (a) Phổ XPS tổng của 40%AIS@MIL-101(Cr) và phổ phân giải cao của (b)Ag, (c) In, (d) S, (e) O, (f) C và (g) Cr.....	70
Hình 3.27. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N ₂ và (b) Đường phân bố kích thước mao quản của AgInS ₂ , MIL-101(Cr), 40%AgInS ₂ @MIL-101(Cr).	71
Hình 3.28. Ảnh SEM của (a) MIL-101(Cr), (b) AgInS ₂ và (c) 40%AgInS ₂ @MIL-101(Cr).	72
Hình 3.29 Ảnh TEM của 40%AgInS ₂ @MIL-101(Cr).....	72

Hình 3.30. (a) Giản đồ EDX và (b) EDX mapping các nguyên tố trong 40%AgInS ₂ @MIL-101(Cr).	73
Hình 3.31. (a) Phổ DRS của MIL-101(Cr) và composite 20-50%AIS@MIL-101(Cr) và Biểu đồ Tauc của (b) AIS; (c) MIL-101(Cr), 20-50%AIS@MIL-101(Cr).	74
Hình 3.32. Phổ quang phát quang của 20- 50%AgInS ₂ @MIL-101(Cr).	74
Hình 3.33. Phân hủy quang học TC bằng cách sử dụng (a) Xúc tác khác nhau (theo hàm lượng AgInS ₂) trên nền MIL-101(Cr), b) 40%AgInS ₂ @MIL-101(Cr) ở các nồng độ TC khác nhau (50, 70 và 90 ppm).	75
Hình 3.34. (a) Độ bền quang xúc tác trong 5 chu kì và (b) XRD của 40%AgInS ₂ @MIL-101(Cr) ban đầu và sau 5 chu kì.....	76
Hình 3.35. Hiệu suất phân hủy quang xúc tác TC sử dụng xúc tác 40%AIS@MIL-101(Cr) với các tác nhân bắt gốc hoạt động.	77
Hình 3.36. Biểu đồ Z-scheme về cơ chế phân hủy quang TC của 40%AgInS ₂ @MIL-101(Cr).	78
Hình 3.37. Giản đồ XRD của MIL-101(Cr), CuInS ₂ và 40%CuInS ₂ @MIL-101(Cr).	79
Hình 3.38. Phổ FT-IR của CuInS ₂ , MIL-101(Cr) và CuInS ₂ @MIL-101(Cr).....	79
Hình 3.39. Phổ Raman của CuInS ₂ , MIL-101(Cr) và (c) CuInS ₂ @MIL-101(Cr).....	80
Hình 3.40. Phổ XPS của CuInS ₂ , MIL-101(Cr) và CuInS ₂ @MIL-101(Cr).	81
Hình 3.41. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitrogen của các mẫu CuInS ₂ , MIL-101(Cr) và 40%CuInS ₂ @MIL-101(Cr). (b) Sự phân bố kích thước mao quản của CuInS ₂ , MIL-101(Cr) và 40%CuInS ₂ @MIL-101(Cr).....	82
Hình 3.42. Ảnh SEM của (a) CuInS ₂ , (b) MIL-101(Cr) và (c) CuInS ₂ @MIL-101(Cr).	82
Hình 3.43. Ảnh TEM của (a) CuInS ₂ , (b) MIL-101(Cr) và (c,d) CuInS ₂ @MIL-101(Cr).....	83
Hình 3.44. Phổ EDX và mapping của các nguyên tố trong CuInS ₂ @MIL-101(Cr). .	84
Hình 3.45. (a) Phổ quang phát quang (b) Phổ UV-Vis DRS và (c) năng lượng vùng cấm của CuInS ₂ , MIL-101(Cr) và CuInS ₂ @MIL-101(Cr).....	85
Hình 3.46. Phân hủy quang học TC bằng cách sử dụng (a) CuInS ₂ nguyên chất, MIL-101(Cr) và CuInS ₂ @MIL-101(Cr), b) CuInS ₂ @MIL-101(Cr) ở các nồng độ TC khác nhau (30-90 ppm), c) CuInS ₂ @MIL-101(Cr) với các lượng khác nhau.	86

Hình 3. 47. Độ bền quang xúc tác của $\text{CuInS}_2@\text{MIL}-101(\text{Cr})$ sau bốn chu kỳ phản ứng khác nhau.	87
Hình 3. 48. (A) Động học bậc nhất và (B) bậc hai của quá trình phân hủy quang xúc tác CuInS_2 , $\text{MIL}-101(\text{Cr})$ và $\text{CuInS}_2@\text{MIL}-101(\text{Cr})$	88
Hình 3. 49. $\text{CuInS}_2@\text{MIL}-101(\text{Cr})$ với các tác nhân gốc tắt phản ứng khác nhau (TBA, AO, BQ và $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).	88
Hình 3. 50. Phổ HPLC-MS của dung dịch chứa TC sau phản ứng xúc tác quang phân hủy.	90
Hình 3. 51. Cơ chế đề xuất phân mảnh TC dưới quá trình phân hủy quang xúc tác của $40\%\text{CuInS}_2@\text{MIL}-101(\text{Cr})$	90
Hình 3. 52. Cơ chế quang xúc tác phân hủy TC được đề xuất trên $\text{CIS}@\text{MIL}-101(\text{Cr})$	91
Hình 3. 53. Kết quả DLS của vi nhựa PS.....	93
Hình 3. 54. Giảm độ nhiễu xạ tia X của vật liệu tổng hợp.....	94
Hình 3. 55. Ảnh SEM của vật liệu (a) $\text{UiO}-66$; (b) N-TiO_2 ; (c) $\text{N-TiO}_2@\text{UiO}-66$	94
Hình 3. 56. Phổ phản xạ khuếch tán DRS và Biểu đồ Tauc của N-TiO_2 , $\text{UiO}-66$ và composite $\text{N-TiO}_2@\text{UiO}-66$	95
Hình 3. 57. Phổ quang phát quang của vật liệu composite.	96
Hình 3. 58. (a) Hiệu suất phân hủy màng PS sử dụng composite $\text{N-TiO}_2@\text{UiO}-66$, (b) màng PS phân tán trên composite $\text{N-TiO}_2@\text{UiO}-66$ ban đầu, (c) màng PS phân tán trên composite $\text{N-TiO}_2@\text{UiO}-66$ sau 9 tuần dưới bức xạ Xenon 150 W.	96
Hình 3. 59. Sự phân hủy quang của PS trong các điều kiện phản ứng khác nhau của (a) chất xúc tác quang, (b) nồng độ PS, (c) phổ FT-IR của dung dịch PS 200 ppm và dung dịch PS sau phản ứng 30 h, (d) Ảnh của các mẫu dung dịch trong quá trình phân hủy PS sử dụng vật liệu tổng hợp $\text{N-TiO}_2@\text{UiO}-66$	97
Hình 3. 60. Giảm độ XRD của In_2S_3 , TiO_2 , $\text{MIL}-101(\text{Cr})$ và nanocomposite TIM.....	99
Hình 3. 61. Phổ FT-IR của In_2S_3 , TiO_2 , $\text{MIL}-101(\text{Cr})$ và nanocomposite TIM.	100
Hình 3. 62. Phổ XPS phân giải cao In 3d, S 2p, Ti 2p, Cr 2p, O 1s and C 1s của In_2S_3 , TiO_2 , $\text{MIL}-101(\text{Cr})$ and TIM nanocomposite.	102
Hình 3. 63. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của TiO_2 , In_2S_3 , $\text{MIL}-101(\text{Cr})$ và nanocomposite TIM.	103

Hình 3. 64. Ảnh SEM của (a) In_2S_3 , (b) TiO_2 , (c) MIL–101(Cr) và (d) nanocomposite TIM.	104
Hình 3. 65. Ảnh TEM của (a) In_2S_3 , (b) TiO_2 , (c) MIL–101(Cr) và (d) nanocomposite TIM.	104
Hình 3. 66. (a) Phổ EDX và bản đồ nguyên tố với (b) carbon, (c) oxygen, chromium, (e) titanium, (f) indium, and (g) sulfur of TIM nanocomposite.	105
Hình 3. 67. (A) Phổ UV–Vis DRS, (B) Biểu đồ Tauc, (C) Mott–Schottky, và (D) EIS of In_2S_3 , TiO_2 , MIL–101(Cr), và nanocomposite TIM.	107
Hình 3. 68. Khả năng phân huỷ quang xúc tác qua C/C_0 của TC (a) theo thời gian phản ứng trên In_2S_3 , TiO_2 , MIL–101(Cr) và nanocomposite TIM, (b) theo thời gian phản ứng trên TIM ở các nồng độ TC khác nhau, (c) theo thời gian phản ứng với lượng chất xúc tác khác nhau, (d) theo thời gian phản ứng ở các giá trị pH, (e) bày các góc hoạt động và (f) độ ổn định.	108
Hình 3. 69. Hiệu suất phân huỷ PS của màng mỏng PS – ($\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101(Cr)}$) dưới bức xạ bằng đèn Xenon 150 W.	111
Hình 3. 70. (a) Hiệu suất khảo sát loại bỏ PS trên In_2S_3 , TiO_2 , MIL–101(Cr) và nanocomposite TIM; hiệu suất loại bỏ PS trên mẫu TIM (b) theo thời gian, (c) ở giá trị pH khác nhau và (d) nồng độ PS khác nhau, (e) chu kỳ chạy để hấp phụ PS.	112
Hình 3. 71. (a) Hiệu suất loại bỏ và (b) Phổ UV–vis mô tả quá trình loại bỏ đồng thời PS (200 ppm) và TC (30 ppm) trong nước bằng vật liệu nanocomposite TIM.	113
Hình 3. 72. Phổ FT-IR dung dịch (200 ppm PS and 30 ppm TC) trước và sau phản ứng.	114

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1 1. Các phương pháp khác nhau tái chế hoá học PET thải [16].	7
Bảng 1 2. Đặc tính hấp phụ khí của composite MOFs [32]	13
Bảng 2 1. Các danh mục hóa chất	37
Bảng 3 1. Các thông số đặc trưng của AgInS_2 , MIL-101(Cr) và $40\%\text{AgInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$	71
Bảng 3 2. Năng lượng vùng cấm của MIL-101(Cr), AgInS_2 và $20\text{-}50\%\text{AgInS}_2/\text{MIL-101(Cr)}$	74
Bảng 3 3. Đặc tính cấu trúc của CuInS_2 , MIL-101(Cr) và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$	82
Bảng 3 4. Đặc điểm vật liệu và khoảng cách năng lượng dải của vật liệu nanocomposite TiO_2 , In_2S_3 , MIL-101(Cr) và ITM.	103

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

Viết tắt	Ý nghĩa tiếng Anh	Ý nghĩa tiếng Việt
AOP	Advanced Oxidation Processes	Quá trình oxi hóa nâng cao
BET	Branuuer-Emmett-Teller	Branuuer-Emmett-Teller
CBD	Chemical Bath Deposition	Lắng đọng bể hoá học
CVD	Chemical Vapor Deposition	Lắng đọng hơi hoá học
CQDs	Carbon Quantum Dots	Chấm lượng tử carbon
DMF	N,N-Dimethylformamide	
EDX	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
FT-IR	Fourier Transform InFrared	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
H ₂ BDC	Benzene-1,4-dicarboxylic acid (terephthalic acid)	
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography	Sắc ký lỏng hiệu năng cao
HTC	Hydrothermal Carbonization	Carbon hoá thủy nhiệt
MB	Methylene Blue	Xanh methylene
MO	Methylene Orange	Methyl da cam
MOFs	Metal-Organic Frameworks	Vật liệu khung kim loại hữu cơ
MPs	MicroPlastics	Vi nhựa
PL	Photoluminescence	Phổ quang phát quang
PS	Polymer Styrene	
QDs	Quantum Dots	Chấm lượng tử

RR-195	Reactive Red 195	Thuốc nhuộm RR 195
rpm	Rounds per minute	Vòng/phút
SBU	Secondary Building Unit	Đơn vị cấu trúc thứ cấp
SEM	Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét
SWNTs	Single-Walled carbon NanoTubes	Ống nano carbon đơn lớp
TPA	Terephthalic acid	
TC	Tetracycline	Thuốc kháng sinh tetracycline
TEM	Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
UiO	University of Oslo	Vật liệu UiO-66
UV-Vis DRS	UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy	Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiều xạ tia X
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
WWTP	Waste Treament Plants	Nhà máy xử lý nước thải

MỞ ĐẦU

Vật liệu khung kim loại – hữu cơ (Metal Organic Frameworks – MOFs) là loại vật liệu cơ kim có cấu trúc xốp mở rộng, có các lỗ nhỏ sắp xếp giống như tổ ong. Sự phối hợp linh hoạt giữa hai thành phần trong MOFs, ion hoặc cụm kim loại và phối tử hữu cơ, mang lại các đặc tính tùy chỉnh hấp dẫn cho MOFs như diện tích bề mặt cao, kích thước lỗ có thể điều chỉnh, vị trí kim loại mở và trật tự cấu trúc tinh thể có thể thay đổi. Nhờ vậy, MOFs được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như lưu trữ năng lượng, cô lập carbon, tách chất lỏng và tinh chế, lưu trữ khí, xúc tác dị thể, phân phối thuốc, cảm biến và hấp phụ, ... do đó nhu cầu mở rộng quy mô chế tạo MOFs ngày càng tăng. Nhưng MOFs thường được tổng hợp từ các tiền chất rất đắt tiền, nên việc tìm các phương pháp tiếp cận bền vững và chi phí thấp dựa trên việc chiết xuất các tiền chất hữu cơ và vô cơ từ chất thải có thể tái chế là hướng đi được ưu tiên. Một trong những hướng đó là tái chế hoá học chai thải PET để thu hồi terephthalic acid (TPA), phối tử phổ biến của một số vật liệu MOFs có tính ứng dụng cao, trong đó phải kể đến UiO-66 và MIL-101(Cr) với những đặc tính nổi bật của chúng. MIL-101(Cr) có diện tích bề mặt rất lớn (xấp xỉ 4000 m²/g), độ ổn định cao trong khí quyển, nhiệt độ, hóa chất và khả năng chống ẩm tốt làm cho vật liệu này dễ dàng thích ứng với các điều kiện làm việc khác nhau. Bên cạnh đó, UiO-66 cũng là vật liệu MOFs có độ ổn định nhiệt, bền hoá học và ổn định trong môi trường nước cao nhất do liên kết phối trí mạnh với các tương tác acid mạnh-base của nguyên tử Zr (IV) và oxygen carboxylate. Đây là cơ sở tiềm năng ứng dụng vật liệu MOFs trong các điều kiện khác nhau khi xử lý các chất hữu cơ khó phân huỷ gây ô nhiễm môi trường.

UiO-66 và MIL-101(Cr) có diện tích bề mặt tương đối lớn, lần lượt là 1100 và 4000 m².g⁻¹ [1][2], nhưng không được đánh giá cao về đặc tính quang do năng lượng vùng cấm (bandgap, Eg) của chúng tương đối lớn. Hơn nữa, vật liệu MOFs có hoạt tính thấp do các tâm hoạt động hạn chế và độ ổn định cơ học, độ bền nhiệt, bền hóa học thấp nên chưa có nhiều nghiên cứu công bố về ứng dụng quang riêng đối với mỗi vật liệu này. Ngày càng nhiều nghiên cứu đã mở rộng hướng tổng hợp composite trên cơ sở MOFs (gọi chung là composite MOFs) với mong muốn tích hợp ưu điểm của cả MOFs và các pha hoạt tính quang xúc tác để mở rộng khả năng ứng dụng thực tế.

Các pha hoạt động xúc tác trong composite như TiO₂, chấm lượng tử carbon, chalcogenide (XInS₂),.... đang được quan tâm ngày càng nhiều do tính chất quang ưu việt [3][4] [5]. Chấm lượng tử carbon (CQDs) đã thu hút nhiều sự chú ý do các đặc tính độc đáo như vật liệu nanocarbon không chiều có kích thước nhỏ hơn 10 nm, khả năng hoà tan tốt trong nước, khá trơ về mặt hóa học, ít độc tính, huỳnh quang mạnh và các đặc tính xúc tác vượt trội [4]. Do đó, CQDs đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, như

cảm biến hóa học, y sinh, thiết bị quang học, và xúc tác quang không kim loại cho các phản ứng. Trong khi đó, titanium dioxide (TiO_2) là một chất xúc tác quang phổ biến nhờ khả năng hấp thụ ánh sáng và tạo ra các cặp electron-lỗ trống, từ đó thúc đẩy các phản ứng oxi hóa-khử. Trong môi trường nước và không khí, TiO_2 có thể phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ, diệt khuẩn, và khử khí độc nhờ vào sự hình thành các gốc tự do có tính oxi hóa mạnh [3]. Ngoài ra, TiO_2 còn được ứng dụng trong sản xuất năng lượng sạch thông qua quá trình quang phân tách nước để tạo hydrogen [6]. Nhờ tính bền vững, chi phí thấp và hiệu suất cao, TiO_2 trở thành một vật liệu tiềm năng trong các lĩnh vực xử lý môi trường và năng lượng tái tạo. Bên cạnh đó, chalcogenide hai hay ba thành phần (In_2S_3 , AgInS_2 , CuInS_2) là những hợp chất hoá học bao gồm ít nhất một anion chalcogen và ít nhất một nguyên tố điện dương, nhận sự quan tâm lớn của các nhà nghiên cứu do tính chất điện và quang hóa đặc trưng của chúng. Những vật liệu chalcogenide này đã được ứng dụng trong một số lĩnh vực như pin mặt trời quang điện, dụng cụ quang học tuyến tính, phi tuyến tính và các quy trình quang xúc tác. Việc kết hợp các pha hoạt tính quang điện này với vật liệu UiO-66 hay MIL-101(Cr) tạo vật liệu composite vừa có khả năng hấp phụ cao vừa có tính quang tốt, là tiềm năng xử lý các chất hữu cơ khó phân huỷ gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt trong các quá trình oxi hoá nâng cao (AOP) với hiệu quả tốt hơn so với vật liệu thành phần.

Ô nhiễm thuốc kháng sinh và vi nhựa đang trở thành mối đe dọa nghiêm trọng đối với môi trường và sức khỏe con người. Thuốc kháng sinh thải ra từ bệnh viện, trang trại chăn nuôi và các nhà máy dược phẩm có thể làm gia tăng tình trạng kháng kháng sinh của vi khuẩn, gây khó khăn trong điều trị bệnh truyền nhiễm. Trong khi đó, vi nhựa – những hạt nhựa có kích thước siêu nhỏ – tồn tại trong nước, không khí và đất, ảnh hưởng tiêu cực đến hệ sinh thái và sức khỏe con người khi chúng xâm nhập vào chuỗi thức ăn. Để xử lý ô nhiễm thuốc kháng sinh, bên cạnh việc kiểm soát chặt chẽ quy trình xử lý nước thải tại các cơ sở y tế và trang trại chăn nuôi, các phương pháp tiên tiến như oxi hóa nâng cao, lọc sinh học và sử dụng vật liệu hấp phụ đang được áp dụng nhằm phân hủy hoặc loại bỏ thuốc kháng sinh khỏi nguồn nước. Đối với vi nhựa, các công nghệ như lọc màng nano, xử lý sinh học bằng vi sinh vật và các phương pháp cơ học giúp giảm thiểu sự phát tán của chúng vào môi trường. Các tác nhân gây ô nhiễm khó phân huỷ này còn được đề xuất xử lý với các vật liệu composite quang xúc tác được nghiên cứu tổng hợp.

Từ những vấn đề phân tích trên, luận án hướng tới: **“Nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite quang xúc tác trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr) tận dụng nguồn PET thải ứng dụng trong xử lý môi trường”**.

Mục tiêu nghiên cứu

Từ PET thải thu hồi được terephthalic acid làm nguyên liệu đầu để tổng hợp vật liệu khung kim loại-hữu cơ UiO-66 và MIL-101(Cr).

Chế tạo được vật liệu nanocomposite có hoạt tính quang học trên cơ sở vật liệu UiO-66 và MIL-101(Cr) để loại bỏ tồn dư thuốc kháng sinh (TC) và vi nhựa polystyrene (PS MPs) trong môi trường nước.

Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu tái chế chai nhựa thải thu hồi terephthalic acid (TPA) bằng quy trình thủy phân PET sử dụng dung môi kiềm làm nguyên liệu đầu để chế tạo vật liệu khung kim loại hữu cơ (MOFs).
- Nghiên cứu tổng hợp UiO-66 và MIL-101(Cr) từ nguồn TPA tái chế.
- Nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposite quang xúc tác trên cơ sở chất mang UiO-66 và MIL-101(Cr) với các pha hoạt tính CQDs, TiO₂ và chalcogenide.
- Xác định đặc trưng tính chất, cấu trúc, thành phần và hình thái của vật liệu bằng các phương pháp XRD, SEM, TEM, FT-IR, Raman, phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp N₂ theo BET, EDX-SEM, UV-Vis DRS, PL, XPS, DLS.
- Nghiên cứu hoạt tính hấp phụ-xúc tác của các vật liệu tổng hợp trong việc loại bỏ TC, PS MPs trong môi trường nước.
- Bước đầu đề xuất cơ chế quang xúc tác phân hủy TC và PS MPs trên vật liệu quang xúc tác tổng hợp.

Những đóng góp mới của luận án

- Hoàn thiện quy trình tổng hợp TPA từ nguồn PET thải, và thực hiện tổng hợp vật liệu UiO-66 và MIL-101(Cr) từ TPA tái chế. Khảo sát đặc tính quang xúc tác vật liệu composite trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr) qua quá trình xử lý thuốc nhuộm RR-195.
- Trên cơ sở các vật liệu UiO-66 và MIL-101(Cr) kết hợp các pha hoạt tính có hoạt tính quang như TiO₂ và các chalcogenide tạo vật liệu composite mới.
 - + Lần đầu ứng dụng nhóm vật liệu composite của các chalcogenide 3 thành phần I-II-VI₂ (AgInS₂ và CuInS₂) trên nền MIL-101(Cr) để xử lý thuốc kháng sinh TC và bước đầu nghiên cứu cơ chế quá trình phân hủy trên vật liệu xúc tác tổng hợp.
 - + Lần đầu khảo sát khả năng loại bỏ PS MPs sử dụng vật liệu composite trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr), và loại bỏ đồng thời TC và PS MPs trong môi trường nước.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Ý nghĩa khoa học: Đã tổng hợp thành công các composite CQD@UiO-66, CQD@MIL-101(Cr), AgInS₂@MIL-101(Cr), CuInS₂@MIL-101(Cr), N-TiO₂@UiO-66 và TiO₂@In₂S₃/MIL-101(Cr) vừa có đặc tính hấp phụ của vật liệu MOFs (UiO-66 và

MIL-101(Cr) tổng hợp từ TPA thu hồi) vừa có hoạt tính quang xúc tác của các pha hoạt tính quang điển hình như CQDs, TiO_2 và các chalcogenide cho hiệu quả xử lý cao hơn so với các vật liệu thành phần đối với các chất hữu cơ khó phân huỷ.

Ý nghĩa thực tiễn: Các vật liệu composite trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr) có đặc tính quang xúc tác hiệu quả định hướng xử lý các chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường, đó là thuốc nhuộm (RR-195), thuốc kháng sinh tetracycline (TC) và vi nhựa PS.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

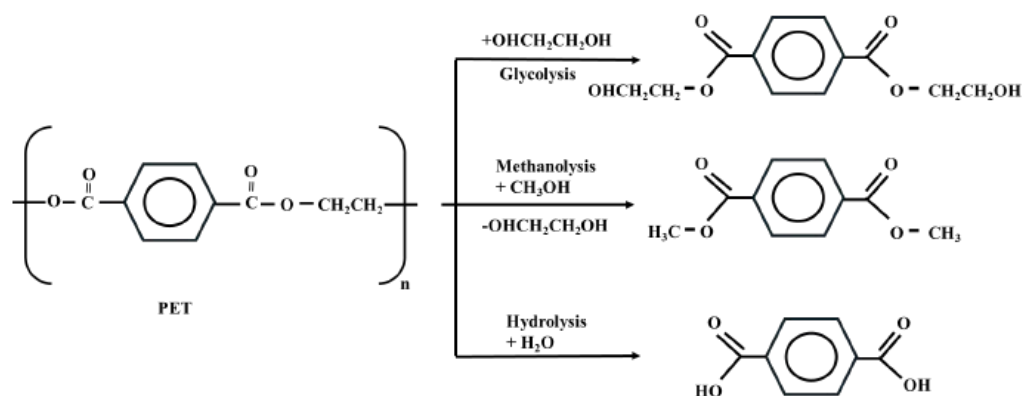
1.1. Tổng hợp vật liệu khung kim loại - hữu cơ (MOFs) từ nhựa PET thải

1.1.1. Tổng quan về tổng hợp vật liệu MOFs từ nguồn PET thải

Khung kim loại-hữu cơ (MOFs) là vật liệu rắn tinh thể xốp, cấu trúc mạng lưới vô hạn được hình thành từ các đơn vị thứ cấp (SBU) chứa ion/cluster kim loại và phối tử hữu cơ polydentate thông qua liên kết phối trí. Với diện tích bề mặt lớn, kích thước lỗ xốp linh hoạt, tâm kim loại mở và trật tự cấu trúc tinh thể có thể điều chỉnh, MOFs thu hút sự quan tâm rộng rãi. Tuy nhiên, việc mở rộng quy mô sản xuất và ứng dụng công nghiệp MOFs gặp thách thức về chi phí và nguồn cung tiền chất, cũng như điều kiện tổng hợp. Để đạt được tính khả thi công nghiệp và phát triển bền vững, các phương pháp tổng hợp MOFs và vật liệu dẫn xuất thay thế, thân thiện môi trường hơn đang được nghiên cứu. Đặc biệt, việc tận dụng nguồn tài nguyên từ chất thải làm tiền chất hữu cơ và vô cơ được xem là hướng đi tiềm năng. Các nghiên cứu gần đây tập trung vào việc chiết xuất phối tử hữu cơ từ chai PET thải và thu hồi ion kim loại từ chất thải rắn công nghiệp (ví dụ: bùn mạ điện, chất thải nhà máy lọc dầu) để tổng hợp MOFs [7]. Các ví dụ điển hình về tính hiệu quả của phương pháp này là tổng hợp MIL-53(Al) từ chai nhựa và lá nhôm thải [7, 8], tương tự, MOF-5 và Cu-MOF điều chế từ pin thải và chất thải công nghiệp [9, 10] với chi phí thấp hơn đáng kể so với MOFs thương mại.

Bên cạnh đó, một cách tiếp cận “xanh” trong tổng hợp MOFs là tạo ra các “linker xanh” [12], đó chính là tạo ra TPA- một linker chính trong quá trình tổng hợp MIL-101, MIL-53 và MIL-47 từ nguồn PET thải. Thực tế cho thấy lượng tiêu thụ PET toàn cầu ngày càng tăng [13], dẫn đến các vấn đề môi trường do khả năng phân hủy kém và tốc độ tiêu cực của phương pháp xử lý truyền thống như chôn lấp và đốt. Do đó, tái chế hóa học PET, thông qua các quá trình glycolysis, methanol phân hủy và thủy phân để thu hồi monomer, được xem là giải pháp bền vững, đáp ứng nhu cầu hiện tại mà không ảnh hưởng đến tương lai.

Hình 1.1 cho thấy có ba phương pháp chính trong việc tái chế hóa học PET, các quy trình được sử dụng còn phụ thuộc vào phân tử mang hydroxyl khi được thêm vào, như ethylene glycol, methanol hay nước cho quá trình thủy phân [14].



Hình 1. 1. Các phương pháp tái chế hoá học bằng phương pháp thủy phân PET [14].

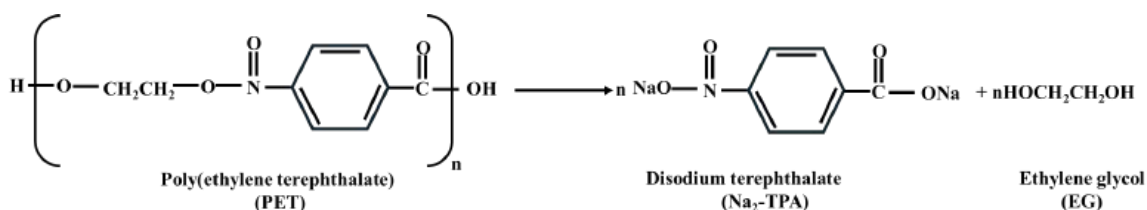
Quá trình glycolysis PET là quá trình khử polymer bởi ethylene glycol với sự có mặt của chất xúc tác nhằm chuyển hóa ester thành bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). Mặt khác, quá trình methanol hóa PET liên quan đến quá trình depolymer hoá methanol thành dimethyl terephthalate (DMT) và ethylene glycol ở nhiệt độ và áp suất cao. Nhược điểm chung của chúng là các monomer hoặc oligomer thu được bằng phương pháp methanolysis hoặc glycolysis rất khó tách và tinh chế tạo chi phí cao để tạo ra sản phẩm tinh khiết cho phản ứng [15].

Bảng 1 1. Các phương pháp khác nhau tái chế hoá học PET thải [16].

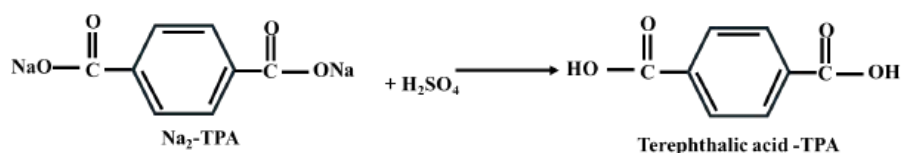
Thông số	Methanolysis	Glycolysis	Neutral	Hydrolysis alkaline	Acid	Acetolysis
Áp suất (Mpa)	10-20	0,1	2-40	1-2	0,1-2,8	1,2-3,2
Nhiệt độ (°C)	200-350	150-200	250-400	80-250	80-230	220-280
Sản phẩm	DMT EG	BHET Oligomers	TPA EG	Muối TPA EG	TPA EG	TPA EGDA
Phân hủy	Hoàn toàn	Không hoàn toàn	Không hoàn toàn	Hoàn toàn	Không hoàn toàn	Hoàn toàn
Độ nhạy	Cao	Cao	Trung bình	Trung bình	Thấp	Thấp
Nồng độ (W/v)	1-5%	2-25%	1-5%	1-5%	0,8-2%	20%

PET cũng có thể được cắt mạch thông qua quá trình thủy phân để thu terephthalic acid và ethylene glycol (Hình 1.2). Quy trình này đơn giản và có thể được kết nối trực tiếp với quá trình sản xuất PET.

(a) Thủy phân trong môi trường kiềm



(b) Acid hóa TPA thu hồi



Hình 1. 2. (a) Depolymer hoá PET bằng phương pháp thủy phân kiềm và (b) tái chế TPA bằng quá trình acid hoá.

Quá trình thủy phân có thể được thực hiện trong môi trường kiềm, acid và trung tính hoặc thủy phân có xúc tác. Thủy phân tự nhiên với nước hoặc hơi nước làm tác nhân phản ứng được xem là phương pháp thủy phân rẻ nhất. Tuy nhiên, sản phẩm thu hồi kém tinh khiết, cần tinh chế thêm. Do đó, toàn bộ quy trình mất nhiều thời gian và tổng chi phí lại cao. Sulfuric acid đậm đặc (H_2SO_4) hoặc các acid vô cơ khác được sử dụng để thủy phân bằng acid. Tuy nhiên, quá trình xử lý một lượng lớn H_2SO_4 đậm đặc như vậy rất tốn kém do tính chất ăn mòn của acid [16]. Việc phát triển một chất xúc tác, có thể thu hồi đơn giản, được dùng cho quá trình thủy phân PET chắc chắn sẽ giảm đáng kể chi phí, giảm bớt áp lực lên môi trường trong quá trình thủy phân và thúc đẩy quá trình công nghiệp hóa. Nhưng số lượng các báo cáo khoa học về các chất xúc tác có thể tái chế dùng được cho quá trình thủy phân PET vẫn còn khan hiếm. Và hầu hết các phương pháp sử dụng xúc tác này cũng vẫn đang trong quá trình nghiên cứu và hoàn thiện vì cần khắc phục những hạn chế sau phản ứng xúc tác như thu hồi xúc tác, tác động của sản phẩm sau khi xúc tác đến môi trường, ... nên cần có nhiều thời gian hơn để thực hiện việc sử dụng với phạm vi phổ biến. Trong khi đó, phương pháp thủy phân kiềm, sau đó acid hoá để tái chế các chai nước PET thành nguồn nguyên liệu terephthalic acid cho thấy nhiều ưu điểm về quy trình tổng hợp cũng như tinh chế sản phẩm đơn giản hơn cả và độ tinh khiết của sản phẩm TPA rất cao [15].

Một số MOFs có phối tử là TPA được mở rộng nghiên cứu trong các báo cáo khoa học gần đây [17, 18] sử dụng nguồn nguyên liệu tái chế. Ví dụ, vật liệu Zn-TPA được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt với nguyên liệu gồm $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, TPA (được điều chế từ PET thải) trong DMF ở nhiệt độ 100°C trong 24 h trong điều kiện tĩnh, sản phẩm thu được có dạng tinh thể trong suốt [17]. Mẫu Zn-TPA tổng hợp này

được lấy trực tiếp từ dung dịch, kết quả giản đồ XRD của vật liệu tổng hợp phù hợp với nguồn nguyên liệu và phương pháp điều chế khác. Trong một nghiên cứu khác của Jianwei Ren và cộng sự [18] đã phát triển phương pháp tổng hợp MIL-101(Cr) theo hướng “one-pot” từ Cr^{3+} và PET, làm nguồn phối tử TPA trực tiếp tiết kiệm thời gian và nguyên liệu phản ứng, cải thiện hiệu quả sản phẩm và mang lại năng suất hóa học tốt hơn.

Tuy nhiên MOFs có đặc tính dễ bị thủy phân khi có nước do liên kết phối trí yếu giữa các ion kim loại và oxygen, gây ra sự phá vỡ cấu trúc lỗ xốp. Tính không ổn định của vật liệu khung hữu cơ kim loại đã cản trở các ứng dụng của chúng. Chính vì vậy, hướng nghiên cứu của luận án là lựa chọn các vật liệu MOFs có tính ổn định và độ bền cao. MIL-101(Cr) được biết đến là vật liệu cơ kim có độ ổn định cao với không khí, nhiệt độ, hóa chất và khả năng chống ẩm tốt làm cho vật liệu này dễ dàng thích ứng với nhiều điều kiện làm việc khác nhau. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt rất lớn, hơn 4000 m^2/g , MIL-101(Cr) dễ hấp phụ và có tiềm năng kết hợp trực tiếp với các phân tử chất gây ô nhiễm hữu cơ thông qua các vị trí Cr không bão hòa (trung tâm Lewis acid) [1]. Trong khi đó, UiO-66 là một trong những MOFs có độ ổn định nhiệt, bền hoá học và ổn định cao nhất trong môi trường nước do liên kết phối trí mạnh giữa các tương tác acid mạnh-base mạnh của các nguyên tử Zr (IV) và oxygen carboxylate [19]. Đây là cơ sở cho việc tạo khung vật liệu vững chắc của UiO-66, tạo tiềm năng ứng dụng hấp phụ và hỗ trợ phản ứng của vật liệu MOFs này trong nhiều điều kiện khác nhau tương tự MIL-101(Cr) khi xử lý tác nhân hữu cơ gây ô nhiễm.

1.1.2. Tổng quan về UiO-66

Năm 2009, Cavka và cộng sự [2] đã đưa ra quy trình tổng hợp loại MOFs, trong đó sử dụng Zr như là ion kim loại trung tâm và cầu hữu cơ 1,4-benzene dicarboxylate (BDC) với tên là UiO-66 (UiO-66 = University of Oslo-66). UiO-66, được coi như là một trong những vật liệu MOFs quan trọng nhất, ứng dụng để hấp phụ khí, tách chất, xúc tác, cảm biến nhờ độ ổn định nhiệt và độ ẩm cao [20]. Theo nguyên tắc Pearson acid/base cứng/mềm, liên kết chặt chẽ giữa Zr^{4+} (acid Lewis cứng) và các phối tử dựa trên carboxylate (base Lewis cứng) tạo sự ổn định nhiệt động học của Zr-MOFs. Hơn nữa, ion Zr^{4+} có thể kết hợp với nhiều phối tử hơn để cân bằng điện tích, do đó hình thành tính kết nối cao và đảm bảo sự ổn định cấu trúc về mặt động học [21]. UiO-66 được tạo thành từ hai dạng cấu trúc bát diện và tứ diện với tỷ lệ tương ứng là 1:2. Bán kính mao quản trong lồng bát diện và tứ diện lần lượt là 11 Å và 8 Å, hai dạng này được kết nối qua một cửa sổ dạng tam giác với đường kính gần bằng 6 Å. Diện tích bề mặt của UiO-66 có giá trị từ 1100 đến 1200 m^2/g [2].

Việc lựa chọn phương pháp tổng hợp phù hợp phụ thuộc vào yêu cầu cụ thể về cấu trúc, kích thước hạt và ứng dụng của UiO-66 trong các lĩnh vực như xúc tác, hấp phụ hay cảm biến. Một số phương pháp tổng hợp UiO-66 đã được công bố như phương pháp vi sóng, giúp giảm đáng kể thời gian tổng hợp [22], nhưng kích thước các hạt thu được không đồng nhất, còn nhiều tạp chất; phương pháp điện hóa sử dụng dòng điện để thúc đẩy phản ứng tổng hợp UiO-66, cho phép kiểm soát tốt hơn về hình thái và kích thước hạt của vật liệu [23] nhưng thiết lập phản ứng khá phức tạp. Trong khi đó, phương pháp nhiệt dung/ thủy nhiệt là một kỹ thuật phổ biến để tổng hợp vật liệu UiO-66, mang lại nhiều ưu điểm đáng kể như điều kiện phản ứng nhẹ nhàng, vật liệu tạo thành thường có cấu trúc khuyết tật giúp cải thiện diện tích bề mặt và khả năng hấp phụ của vật liệu, làm tăng hiệu suất trong các ứng dụng như xúc tác của vật liệu [24]. Bên cạnh đó, phương pháp thủy nhiệt còn cho lợi thế về khả năng kiểm soát kích thước, hình dạng hạt của UiO-66 khi điều chỉnh các thông số phản ứng như nhiệt độ, thời gian và nồng độ.

Nhiều nghiên cứu công bố [25] [26] cho thấy, phương pháp tổng hợp thủy nhiệt/nhiệt dung môi được cho là hiệu quả trong tổng hợp UiO-66. Vật liệu tổng hợp theo phương pháp này có độ bền nhiệt tương đối cao 540°C và bền trong nhiều dung môi như nước, acetone, benzene, and DMF. Trong một báo cáo, Xoliswa Dyosiba và cộng sự [20] đã sử dụng TPA tái chế hoá học từ nhựa PET thải làm nguyên liệu tổng hợp UiO-66 bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu UiO-66 được chế tạo từ cả TPA có nguồn gốc từ PET và TPA thương mại (98%, Sigma-Aldrich) khi so sánh cho đặc tính tương tự. Vật liệu UiO-66 có nguồn gốc từ PET có đặc tính kết cấu tốt và được ứng dụng hiệu quả tốt trong lưu trữ khí hydrogen.

1.1.3. Tổng quan về MIL-101(Cr)

MIL-101(Cr) có cấu trúc bát diện bao gồm một cụm ba nguyên tử chromium và phân tử liên kết 1,4-benzenedicarboxylate (BDC). Trong đó, bốn nguyên tử oxygen từ hai nhóm carboxylate liên kết với ba nguyên tử chromium ($\mu_3\text{-O}$), và một nguyên tử oxygen từ phân tử nước hoặc một nguyên tử fluorine. Khung cấu trúc MIL-101(Cr) bao gồm hai loại lồng mao quản (pore cage) với tỉ lệ 2:1, có đường kính bên trong lần lượt là 29 Å và 34 Å. Thể tích mao quản của lồng trung bình là xấp xỉ 12,7 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, và của lồng lớn là khoảng 20,6 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Lồng mao quản trung bình bao gồm các cửa sổ hình ngũ giác có kích thước khoảng 12 Å, trong khi lồng mao quản lớn bao gồm các cửa sổ hình ngũ giác và lục giác với kích thước khoảng 14,5 Å đến 16 Å. Hơn nữa, MIL-101(Cr) có diện tích bề mặt BET vượt trội, có thể đạt hơn 4000 m^2/g , giúp vật liệu này có nhiều ứng dụng trong hấp phụ và lưu trữ khí, xúc tác và hấp phụ các chất trong dung dịch nước [26].

MIL-101(Cr) có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp như dung môi nhiệt/thủy nhiệt, vi sóng và điện hóa, tương tự như UiO-66. Ngoài ra, một số nghiên cứu còn đề cập đến phương pháp không dung môi [27]. Tuy nhiên, phương pháp thủy nhiệt và dung môi nhiệt được coi là các phương pháp truyền thống hiệu quả trong tổng hợp MOFs, với ưu điểm là đơn giản, dễ thực hiện, tạo ra tinh thể có độ bền cao và cho phép kiểm soát hình thái vật liệu bằng cách thay đổi các điều kiện tổng hợp.

Férey và cộng sự [28] đã tổng hợp MIL-101(Cr) bằng phương pháp thủy nhiệt từ hỗn hợp muối $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, H_2BDC và HF ở nhiệt độ 493 K trong 8 giờ. Sản phẩm thu được là tinh thể màu xanh lam, có diện tích bề mặt $4100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ và thể tích mao quản $2,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Trong một nghiên cứu khác, Bingqiong Tan và cộng sự [29] đã sử dụng phương pháp dung môi nhiệt với một hệ dung môi hỗn hợp mới gồm DMF và H_2O , giúp tổng hợp MIL-101(Cr) thành công ở nhiệt độ thấp 140°C với hiệu suất cao, đạt tới 83,3%.

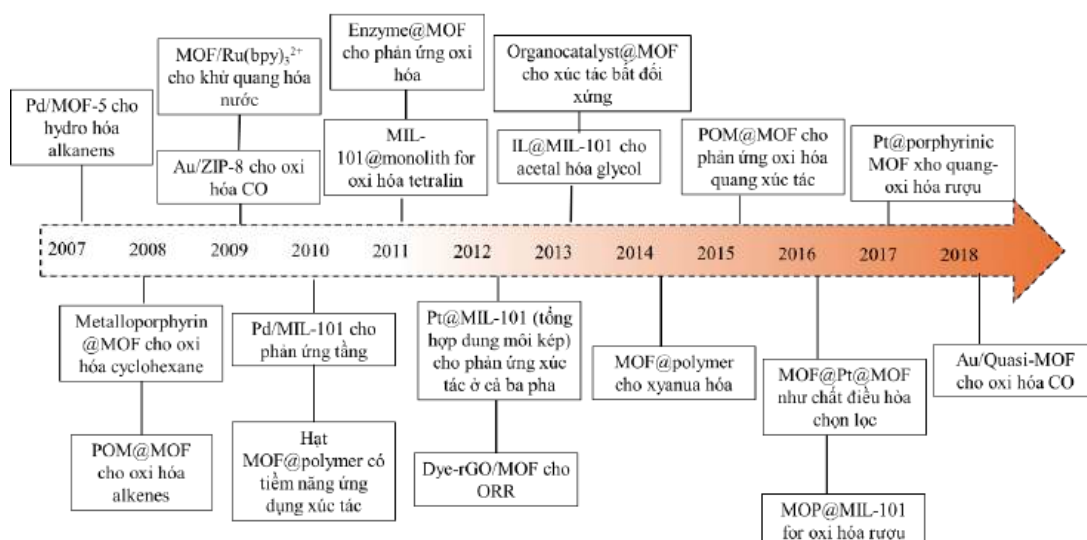
1.2. Vật liệu composite trên nền vật liệu UiO-66 và MIL-101(Cr)

1.2.1. Tổng quan về vật liệu composite MOFs

1.2.1.1. Hiệu ứng hiệp trợ giữa vật liệu MOFs và các pha hoạt tính

Như đã đề cập ở trên, MOFs đã nổi lên như một loại vật liệu đầy hứa hẹn với nhiều tính chất độc đáo, như độ xốp cao, thành phần đa dạng, cấu trúc lỗ xốp có thể điều chỉnh và chức năng linh hoạt. Những đặc điểm này cho phép MOFs có tiềm năng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là xúc tác. Tuy nhiên, việc sử dụng vật liệu MOFs cơ bản làm chất xúc tác bị hạn chế bởi hoạt tính thấp do các tâm hoạt động bị hạn chế và độ ổn định cơ học, độ bền nhiệt, hóa học thấp.

Để đáp ứng các ứng dụng thực tế của vật liệu, hướng nghiên cứu được mở rộng khi MOFs được tích hợp với các pha hoạt động (ví dụ: hạt nano kim loại, chấm lượng tử-QDs, polyoxometalate-POM, enzyme, silica và polymer, ...) để tạo thành các composite MOFs. Trong vật liệu composite này, ưu điểm của cả MOFs (cấu trúc xốp, tính linh hoạt hóa học, và khả năng điều chỉnh cấu trúc) và các pha hoạt tính (đặc tính xúc tác đặc thù, tính chất quang, điện, từ và độ bền cơ học) có thể được kết hợp một cách hiệu quả; hơn nữa, các tính chất vật lý và hóa học mới có thể được phát triển theo hướng mong muốn. Nhờ đó, các tính năng mới của vật liệu composite MOFs phù hợp cho các ứng dụng xúc tác có hoạt tính được nâng cao cả về tính chọn lọc và tính ổn định. Mỗi năm đều có những công bố mới về việc phát triển các composite MOFs cho các ứng dụng xúc tác, được thể hiện trong Hình 1.3.

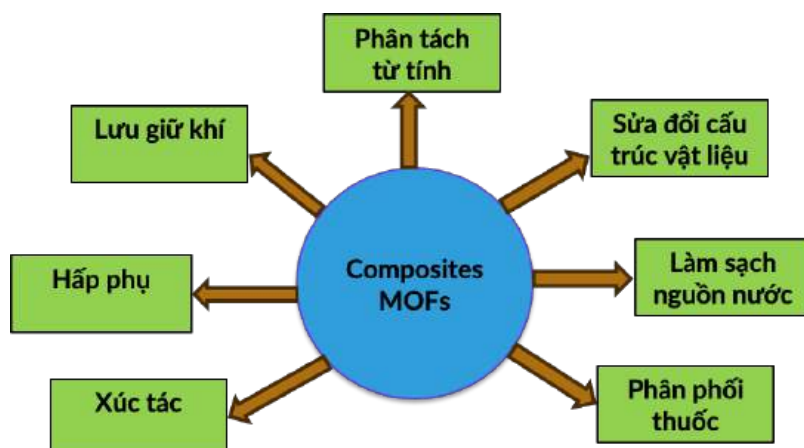


Hình 1. 3. Các giai đoạn phát triển ứng dụng xúc tác của composite MOFs/Hybrids MOFs [30].

Trong nghiên cứu của Li và cộng sự [31] đã mô tả hướng xúc tác hiệp trợ kim loại-MOF, bằng cách nạp các hạt nano Pt (Pt NP) trên MIL-88B-NH₂ (Fe-MOF) để tăng hoạt tính giống như peroxidase để phát hiện glucose. Sự chuyển điện tử cảm ứng từ nguyên tử Pt sang nguyên tử Fe đã làm tăng quá trình oxi hóa - khử của Fe³⁺/Fe²⁺, điều này đã cải thiện hiệu quả tổng thể của phản ứng và cho phép phát hiện glucose bằng phương pháp so màu hiệu quả và nhanh chóng. Ngoài ra, độ nhạy và tính ổn định hóa học của việc phát hiện glucose mà không bị ảnh hưởng bởi các yếu tố bên ngoài phức tạp, điều này thể hiện tiềm năng lớn của vật liệu composite trên nền MOFs trong việc nhận biết bệnh tiểu đường lâm sàng nhanh chóng, dễ dàng, độ nhạy cao và cụ thể.

1.2.1.2. Ứng dụng của vật liệu composite MOFs

Ứng dụng của composite MOFs không chỉ bao gồm các ứng dụng đặc trưng của vật liệu MOFs mà còn bao gồm những lĩnh vực được mở rộng thêm. Những ứng dụng đó bao gồm hấp phụ (cả pha khí và pha lỏng), phân tách, tinh chế, xúc tác, phân phối thuốc, điều chỉnh cấu trúc, ... như được tổng kết ở Hình 1.4. Cơ chế của những ứng dụng này có thể tương tự hoặc khác biệt hẳn so với vật liệu MOFs ban đầu.



Hình 1. 4. Tiềm năng ứng dụng của vật liệu composites MOFs [32].

a. Ứng dụng của vật liệu composite MOFs trong hấp phụ

Hấp phụ là một trong những ứng dụng được quan tâm trong nhiều lĩnh vực và đối với nhiều loại vật liệu, đặc biệt là vật liệu MOFs và vật liệu có nguồn gốc là MOFs vì những tính chất đặc trưng phù hợp. MOFs có thể được ứng dụng làm vật liệu hấp phụ trong pha lỏng và pha khí.

- Ứng dụng hấp phụ của vật liệu MOFs trong pha khí

Khí độc luôn là mối đe dọa môi trường đáng báo động. Một trong những cách tốt nhất để loại bỏ các khí này là thực hiện quá trình hấp phụ. Một lượng lớn các báo cáo về việc sử dụng vật liệu liên quan đến MOFs làm chất hấp phụ những loại khí độc được công bố hàng năm, do chúng có những đặc tính đặc biệt như diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp cao. Gần đây, composite MOFs cũng được nghiên cứu nhiều để dùng hấp phụ/lưu trữ khí vì những vật liệu này đã được cải thiện về chức năng, tính bền ổn định, độ chọn lọc và dung tích lớn.

Bảng 1 2. Đặc tính hấp phụ khí của composite MOFs [32]

MOFs	Vật liệu tích hợp	Ứng dụng	Cơ chế	Điều kiện thực nghiệm	Kết quả (so với MOFs gốc)
MOF-5	Ống nano carbon đa vách (MWCNT)	Tích trữ H ₂ qua hấp phụ	Tăng diện tích bề mặt thông qua phát triển lỗ xốp nano Tăng tính bền ổn định thông qua tương tác	77 K, 1bar	Khả năng tích trữ khí H ₂ tăng từ 1,2 đến 1,52% khối lượng trong composite

MOF-5	Graphite oxide (GO)	Hấp phụ NH ₃	Tăng tâm hấp phụ Bổ sung độ xốp	Hấp phụ NH ₃ bằng cách pha loãng với không khí trong một thiết bị phân tích nhánh ở nhiệt độ, áp suất thường	Hấp phụ NH ₃ tăng từ 6 mg/g đến 82 mg/g
MIL-101(Cr)	Carbon hoạt tính	Tích trữ khí H ₂ qua hấp phụ	Giảm kích thước, tăng thể tích lỗ xốp Các vi lỗ bổ sung được hình thành	77,4 K, 600 kPa	Tăng gần 58% khả năng tích trữ H ₂
MIL-101(Cr)	Ống nano carbon đa vách (MWCNT) có thêm Pt	Tích trữ khí CO ₂ qua hấp phụ	Tăng thể tích vi lỗ khi hợp nhất MIL-101 với MWCNT	298 K, 10 bar	Tăng 60% hấp thụ khí CO ₂ (từ 0,84 đến 1,34 mmol/g)

Bảng 1.2 trình bày tóm tắt các ứng dụng của vật liệu tổng hợp MOFs trong hấp phụ pha khí với những cải tiến chi tiết và cơ chế hợp lý.

- *Ứng dụng hấp phụ của vật liệu MOFs trong pha lỏng*

Trong lĩnh vực hấp phụ pha lỏng, ứng dụng nổi bật của MOFs và composite MOFs là khả năng tinh chế dầu mỏ thông qua việc loại bỏ các hợp chất chứa nitrogen (NCCs) và hợp chất chứa sulfur (SCCs). Đây là các tạp chất cần thiết phải loại bỏ trước khi nhiên liệu được thương mại hóa do khả năng gây ngộ độc xúc tác và tác động tiêu cực đến môi trường. Bên cạnh đó, vật liệu composite MOF đang ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm từ nhiên liệu hóa thạch. Nghiên cứu của Khan và cộng sự [33] đã chứng minh sự cải thiện khả năng hấp phụ và loại bỏ benzothiophene (BT) khi kết hợp polyoxometallate (POM) với vật liệu xốp HKUST-1. Mặc dù độ xốp của vật liệu giảm, khả năng hấp phụ tối đa BT vẫn tăng 26%, điều này được giải thích là do sự hình thành tương tác hóa học thông qua hiệu ứng acid-base giữa

POM (tính acid) và BT (tính base yếu). Các ion kim loại như Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} và Pt^{2+} với đặc tính tạo phức π cũng có khả năng nâng cao hiệu quả hấp phụ và loại bỏ SCCs. Ví dụ, Khan và cộng sự [34] đã chứng minh khả năng hấp phụ BT trên vật liệu MIL-47 được phủ CuCl_2 thông qua quá trình tạo phức π . Tương tự như MOFs nguyên chất, vật liệu composite MOFs cũng được ứng dụng trong quá trình lọc nước. Vật liệu composite GO/HKUST-1 đã được chứng minh hiệu quả trong việc loại bỏ methylen blue (MB) khỏi môi trường nước, đạt hiệu suất hấp phụ tối đa 183 mg/g [32].

b. Ứng dụng của vật liệu composite MOFs làm chất xúc tác

Vật liệu MOFs đã được chứng minh là chất mang hữu ích trong việc thiết kế các chất xúc tác dị thể chứa pha hoạt tính. Quá trình tích hợp có kiểm soát giữa cấu trúc MOFs và pha hoạt tính cho phép tối ưu hóa chức năng riêng của từng thành phần. Sự phối hợp này mang lại hiệu ứng hiệp trợ, dẫn đến sự gia tăng đáng kể về hoạt tính xúc tác, độ chọn lọc và tính ổn định của chất xúc tác dựa trên nền MOFs trong nhiều ứng dụng khác nhau.

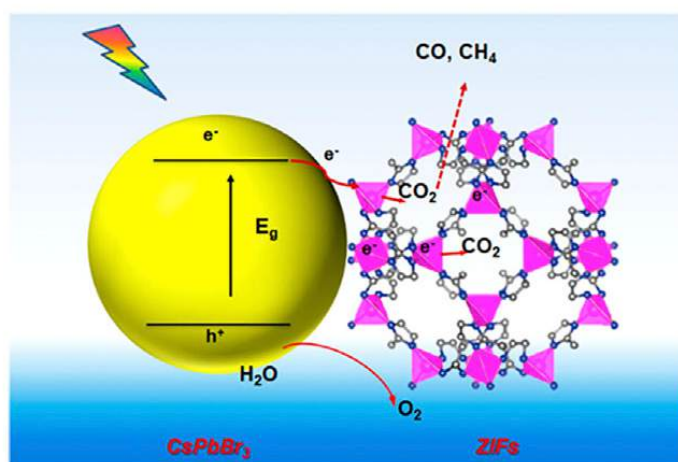
Quá trình lưu giữ trong các lỗ mao quản của MOFs có thể làm thay đổi trạng thái năng lượng của các chất phản ứng, do đó làm ảnh hưởng đến khả năng phản ứng của chúng. Ví dụ, một nghiên cứu đã chứng minh rằng, amonia borane (NH_3BH_3 , AB) giữ trong cấu trúc Pd@MIL-101 giúp giảm nhiệt độ phân hủy dehydrogen của AB đáng kể, đồng thời giảm thiểu sự hình thành các sản phẩm phụ. Quá trình dehydrogen thể hiện hiệu suất phân huỷ cao tại nhiệt độ 88°C và 130°C , và đáng chú ý là không phát hiện sự tạo thành NH_3 và barazine [35].

Trong trường hợp vật liệu composite MOFs với polyoxometallate (POM), các nhà nghiên cứu khai thác thêm đặc tính oxi hóa khử của POM. Ví dụ, Das và cộng sự [36] đã thực hiện việc giữ anion Keggin $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ trong các lỗ xốp của ZIF-8, tạo ra chất xúc tác cho phản ứng oxi hóa nước bằng phương pháp điện hóa. Vật liệu composite $[\text{H}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\text{@ZIF-8}$ thể hiện hiệu suất chuyển hóa nước thành oxygen là $10,8 \text{ mol O}_2 (\text{mol Co})^{-1} \text{ s}^{-1}$ ở pH trung tính. Đáng chú ý, chất xúc tác này duy trì tính ổn định trong suốt quá trình oxi hóa nước, với hiệu suất không suy giảm đáng kể sau 1000 chu kỳ xúc tác.

Quang xúc tác được coi là một công nghệ xanh, thân thiện với môi trường vì nó có thể chuyển đổi năng lượng mặt trời thành các dạng năng lượng hóa học khác [37]. Cho đến nay, nhiều loại vật liệu nano chức năng khác nhau, bao gồm oxide kim loại [38], halide kim loại [39], phosphide kim loại [40], sulfide kim loại [41] cũng như vật liệu composite dựa trên carbon [42],... đã được tổng hợp và ứng dụng làm chất xúc tác quang trong các hệ thống chuyển đổi năng lượng. Tuy nhiên, chất xúc tác quang trên cơ

sở vật liệu này gặp một số hạn chế, như độ dẫn điện thấp và hiệu suất lượng tử kém [37], sự tái tổ hợp nhanh của các hạt mang điện trong chất xúc tác [40], độ ổn định hóa học kém [42],... Trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng chất xúc tác quang trên cơ sở MOFs với cấu trúc xốp có thể mang lại nhiều lợi ích, như cung cấp phương thức truyền tải hạt mang điện phong phú, nhiều tâm hoạt động phản ứng [43]. So với các chất xúc tác quang trên cơ sở chất bán dẫn khác, chất xúc tác quang trên cơ sở MOFs có những ưu điểm như sau: i) Các hợp chất hữu cơ và vô cơ trong MOFs có thể tăng cường độ ổn định cấu trúc [44], ii) Cấu trúc của MOFs với các thành phần có thể điều chỉnh giúp thúc đẩy quá trình tách và chuyển hạt mang điện [45], iii) Độ xốp cao của MOFs có thể cung cấp nhiều vị trí hấp thụ ánh sáng, dẫn đến khả năng hấp thụ ánh sáng vượt trội [46].

Wang và cộng sự [39] đã chế tạo lớp phủ halide perovskite QDs trên ZIF của zinc/cobalt tạo vật liệu composite ($\text{CsPbBr}_3@\text{ZIF-8}$ và $\text{CsPbBr}_3@\text{ZIF-67}$) cho hiệu quả xúc tác quang cao (Hình 1.5), do tốc độ thu điện tử cao hơn, khử carbon dioxide (CO_2) là 15,498 và 29,630 $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, tương ứng, so với CsPbBr_3 nguyên chất (11,14 $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$).



Hình 1. 5. Sơ đồ minh họa quá trình chế tạo và quá trình quang khử CO_2 của $\text{CsPbBr}_3/\text{ZIFs}$ [39].

1.2.1.3. Tổng hợp vật liệu composite MOFs

Một số phương pháp đã được phát triển để tổng hợp vật liệu composite MOFs, bao gồm: phương pháp bọc (encapsulation), tẩm (impregnation), thấm (infiltration), nghiền rắn (solid grinding), đồng kết tủa (coprecipitation),... Các phương pháp điều chế khác nhau có thể tạo ra các đặc tính khác nhau của vật liệu composite MOFs và do đó có thể cải thiện được khả năng ứng dụng của vật liệu. Nhìn chung có hai loại composite MOFs được hình thành từ những phương pháp này, composite trong đó MOFs đóng vai

trò là pha liên tục (vật liệu nền) hoặc là pha gián đoạn/pha phân tán (vật liệu tăng cường). Tuy nhiên, loại composite thứ hai (MOFs pha gián đoạn) không được sử dụng phổ biến cho ứng dụng hấp phụ mà được điều chế với mục đích điều khiển dễ dàng việc tạo ra vật liệu composite yêu cầu các kích cỡ/hình dạng khác nhau [32].

Vật liệu composite MOFs trong đó MOFs ở dạng pha liên tục là dạng phổ biến, ứng dụng rộng rãi hơn và có nhiều phương pháp tổng hợp được áp dụng. Một trong số các phương pháp đó là trộn các tiền chất MOFs với các vật liệu thành phần đã được tổng hợp trước, sau đó tiến hành quy trình tổng hợp composite. Bandosz và cộng sự [47][48][49][50] đã công bố nhiều báo cáo về vật liệu composite GO/MOF được điều chế bằng quy trình này và ứng dụng thành công chúng trong việc hấp phụ và loại bỏ các khí độc trong pha khí như NH_3 , H_2S , NO_2 , Trong các composite này, lớp GO được tách lớp và xếp xen kẽ giữa cấu trúc lồng phẳng của MOFs. Một số trường hợp tổng hợp vật liệu composite dạng này tiến hành theo chiến lược BAS (Bottle Around Ship), các hạt của vật liệu thành phần có thể bị giữ lại trong các lỗ xốp của MOFs và do đó có thể được ổn định hoặc cố định. Nhiều báo cáo về việc bao gói các polyoxometallate (POM) trong MOFs cũng đã được công bố [47][48]. Trong khi đó, phương pháp điều chế SIB (Ship in a bottle), như giải thích của Gascon [51] vật liệu tổng hợp hình thành bên trong các khung của MOFs và sự khuếch tán của tiền chất thường được thực hiện trong các khung bằng một hệ thống dung môi. Do kích thước tăng lên nên các hạt được ổn định bên trong khung.

Trong những năm gần đây, các vật liệu composite trên cơ sở MOFs đã được tổng hợp theo nhiều phương pháp khác nhau, bao gồm: phương pháp nhiệt dung môi, thủy nhiệt, kết tủa dung dịch, siêu âm, vi sóng,...

Phương pháp nhiệt dung môi được coi là một chiến lược hiệu quả để tổng hợp vật liệu MOFs và chất xúc tác quang composite nhờ hiệu suất cao, quy trình đơn giản, nhiệt độ và áp suất thấp [52]. Trong quá trình phản ứng nhiệt dung môi, việc lựa chọn dung môi phù hợp là rất quan trọng. Cho đến nay, nhiều dung môi hữu cơ đã được sử dụng, bao gồm N,N-dimethylformamide (DMF) [53], N,N-diethylformamide (DEF) [54], dimethylsulfoxide (DMSO) [55], toluene,.... Các dung môi hữu cơ này đóng vai trò là tác nhân định hướng cấu trúc và môi trường phản ứng. Trong số đó, DMF là dung môi được sử dụng phổ biến nhất trong tổng hợp MOFs và vật liệu composite MOFs do nhiệt độ sôi cao và khả năng hòa tan tốt.

Phương pháp thủy nhiệt cũng là một cách tiếp cận hiệu quả để chế tạo MOFs và các chất xúc tác quang dựa trên vật liệu composite MOFs [56]. Trong quá trình thủy nhiệt, các điều kiện phản ứng, bao gồm nhiệt độ, tiền chất, dung môi, pH và thời gian phản ứng, có thể được điều chỉnh linh hoạt [57]. Nhờ tối ưu hóa các điều kiện tổng hợp,

MOFs và vật liệu composite của chúng với kích thước và cấu trúc có thể kiểm soát dễ dàng được tạo ra.

Du và cộng sự [58] đã chế tạo các hạt nano (NPs) $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ và composite $\text{ZnO/NH}_2\text{-UiO-66}$ làm chất xúc tác quang thông qua phương pháp thủy nhiệt. Nhờ diện tích bề mặt lớn và cấu trúc xốp đặc biệt, composite $\text{ZnO/NH}_2\text{-UiO-66}$ thu được thể hiện hiệu suất vượt trội trong quá trình phân hủy quang xúc tác tetracycline.

Năm 2019, Guo và cộng sự [59] đã sử dụng phương pháp thủy nhiệt để chế tạo MIL-101(Cr) và kết hợp nó với các hạt nano bạc (Ag NPs) để tạo ra chất xúc tác quang $\text{MIL-101(Cr)-Ag NPs}$. Đáng chú ý, MIL-101(Cr) với nhiều kích thước khác nhau từ 80 đến 800 nm có thể được tổng hợp bằng cách điều chỉnh tỷ lệ mol của tiền chất một cách cẩn thận trong quá trình thủy nhiệt.

Ngoài ra, các phương pháp tổng hợp MOFs và composite MOFs hiệu quả khác đã được phát triển: i) Phương pháp kết tủa dung dịch, ưu việt hơn thủy nhiệt về tính đơn giản, tốc độ và điều kiện phản ứng nhẹ nhàng [60]. Ví dụ, $\text{Ru-NH}_2\text{-UiO-66/Mn}$ xúc tác quang được tổng hợp thành công bằng kết tủa dung dịch một bước kết hợp trộn rắn [61]. Tuy nhiên, sự không đồng nhất về hình thái và kích thước có thể hạn chế hiệu suất quang xúc tác. ii) Phương pháp siêu âm, chi phí thấp, an toàn, thân thiện môi trường và nhiệt độ thấp [62], tạo điều kiện cho các hiệu ứng hóa học mới và cấu trúc mới. Ví dụ, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ti-MIL-125-NH}_2$ tổng hợp bằng siêu âm cho hiệu suất phân hủy 4-nitrophenol tốt nhờ bề mặt lớn và khả năng hấp thụ ánh sáng cao [63]. Dù vậy, siêu âm chưa phổ biến cho nhiều composite MOF và thường kết hợp với các kỹ thuật khác. iii) Phương pháp vi sóng (0,2-300 GHz) truyền năng lượng nhanh chóng đến tiền chất, an toàn và nhanh hơn thủy nhiệt/dung môi nhiệt [64][65]. $\text{TiO}_2/\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ xúc tác quang đã được tổng hợp bằng vi sóng kết hợp siêu âm, tạo hạt $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ kích thước nhỏ trên TiO_2 [66]. Hạn chế của vi sóng là khó kiểm soát đồng nhất điều kiện phản ứng, dẫn đến khó thu được vật liệu cấu trúc đồng đều.

1.2.2. Tổng quan về vật liệu composite trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr)

1.2.2.1. Vật liệu composite của UiO-66

Sha và cộng sự [67] đã tổng hợp thành công composite BiOBr/UiO-66 với hàm lượng BiOBr khác nhau, kết quả thu được vật liệu có cấu trúc dạng mảnh đồng đều với độ dày khoảng 50 nm được sử dụng để xử lý rhodamine B (RhB) trong môi trường nước dưới bức xạ khả kiến. Wang và cộng sự [68] đã tích hợp Ti vào trong cấu trúc của UiO-66 nhằm tăng cường hoạt tính quang xúc tác sử dụng để xử lý thuốc nhuộm MB dưới ánh sáng mặt trời. Do hình thành cầu nối oxo-Zr-Ti mà khả năng hấp thụ ánh sáng của UiO-66 tăng đáng kể. Bên cạnh đó, sự có mặt của Ti đã ngăn cản sự tái tổ hợp của cặp

electron-lỗ trống, góp phần làm tăng khả năng xúc tác quang hóa của UiO-66. Hiệu suất loại bỏ MB cao nhất là 87,1% đối với mẫu UiO-66 chứa 5,79% Ti (theo % khối lượng) trong thời gian bức xạ 80 phút. Trong một nghiên cứu khác, vật liệu UiO-66/g-C₃N₄ với các hạt nano g-C₃N₄ được Zhang và cộng sự tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 350 °C trong 2 giờ. Vật liệu này xúc tác cho phản ứng phân hủy quang hóa MB với hiệu suất gần 100% [69].

Ngoài ra, Zhuang và cộng sự [70] đã tổng hợp vật liệu Fe/UiO-66 bằng phương pháp lắng đọng hơi (CVD). Cấu trúc tinh thể của vật liệu UiO-66 không bị ảnh hưởng bởi Fe nhưng diện tích bề mặt giảm đáng kể. Vật liệu này đã được sử dụng để hấp phụ methyl orange (MO) trong dung dịch nước và oxi hóa MO với H₂O₂. Các thử nghiệm xúc tác cho thấy Fe/UiO-66 có khả năng xúc tác hiệu quả cho quá trình oxi hóa các dẫn xuất của benzene như aniline trong nước.

Vật liệu Cu₂O/Fe₃O₄/UiO-66 đã được Lê Thị Thanh Nhi [71] điều chế và sử dụng như một chất xúc tác Fenton dị thể để xúc tác quá trình oxi hóa reactive blue 19 (RB19) trong nước. Vật liệu này có khả năng xúc tác cao hơn UiO-66 và Fe₃O₄/UiO-66 trong cùng điều kiện. Hiệu suất loại bỏ RB19 là 84,9% trong 90 phút.

1.2.2.2. *Vật liệu composite của MIL-101(Cr)*

Lu Yi và cộng sự [72] đã tiến hành điều chế composite 5%TiO₂@MIL-101(Cr) bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 220°C trong thời gian 3 h từ tetrabutyl titanate và MIL-101(Cr). Kết quả cho thấy composite 20%TiO₂@MIL-101(Cr) có hoạt tính xúc tác cao nhất và tỷ lệ khử nitrogen trong nhiên liệu có thể đạt 70% trong 4 h dưới ánh sáng khả kiến. Cũng với composite này, Zhiguo Sun và cộng sự [73] đã tổng hợp TiO₂@MIL-101(Cr) bằng phương pháp thủy nhiệt để loại bỏ toluene và cho hiệu suất loại bỏ toluene cao hơn 23,28% so với MIL-101(Cr) (chỉ khoảng 16,07% sau 120 phút phản ứng) và 26,88% so với TiO₂ tinh khiết.

Vật liệu composite Pd/MIL-101(Cr) graphene oxide khử (rGO) đã được ứng dụng để phân hủy quang hoàn toàn thuốc nhuộm Bright Green và Magenta Acid trong thời gian 15 và 20 phút tương ứng. Đồng thời phân hủy hoàn toàn MB và hiệu suất phân hủy này cao hơn so với MIL-101(Cr) [74]. Một vật liệu composite chứa carbon nữa như MIL-101(Cr)/Fc-COOH (với Fc-COOH: ferrocene carboxylic acid) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt cho khả năng phân hủy quang tetracycline vượt trội, với hiệu suất phân hủy đạt 96% trong 30 phút [75]. Wu và cộng sự [76] đã phát triển các mặt tinh thể (001) của BiOBr trên bề mặt MIL-101(Cr) và cho hiệu suất quang phân hủy TC-HCl đạt hiệu suất 94% sau 100 phút, cao hơn 1,4 lần so với BiOBr và 10,4 lần so với MIL-101(Cr). Cùng với đó, Guo và cộng sự [59] đã tải các hạt nano bạc (Ag NPs) lên MIL-

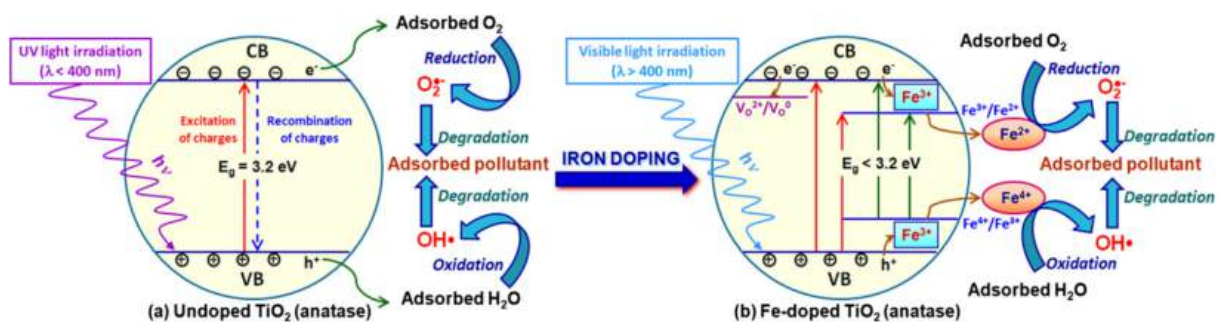
101(Cr) cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng cận hồng ngoại với hiệu suất khử CO và CH₄ lần lượt đạt 808,2 $\mu\text{mol}/(\text{g.h})$ và 427,5 $\mu\text{mol}/(\text{g.h})$.

1.3. Một số pha hoạt tính quang trong vật liệu composite nền MOFs

1.3.1. Pha hoạt tính quang CQDs, TiO₂ trong vật liệu composite nền MOFs

Như đã biết, một nhược điểm lớn nhất của chất xúc tác quang TiO₂ là năng lượng vùng cấm rộng ($E_g \approx 3,3 \text{ eV}$ trong pha tinh thể anatase) đòi hỏi phải sử dụng tia UV chiếm 3–5% ánh sáng mặt trời tự nhiên. Vì thế, việc biến tính bề mặt TiO₂ là một trong những hướng đi hứa hẹn giúp TiO₂ nhạy cảm với ánh sáng khả kiến để sử dụng. Một số phương pháp biến đổi TiO₂ đã được đề xuất: TiO₂ được cấy ion kim loại (sử dụng các kim loại chuyển tiếp: Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt), chất xúc tác quang TiO_x khử, TiO₂ pha tạp phi kim (N, S, C, B, P, I, F), vật liệu composite TiO₂ với chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm thấp hơn [77].

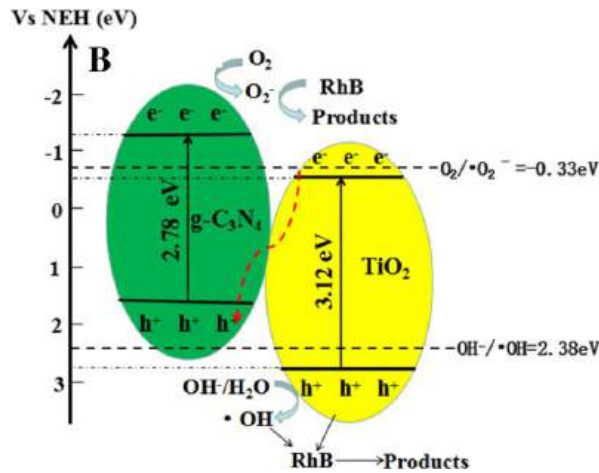
Pha tạp kim loại vào TiO₂ tạo ra các mức năng lượng tạp chất gần vùng dẫn, cho phép kích thích electron vùng hóa trị bằng photon năng lượng thấp hơn và thúc đẩy tách cặp electron–lỗ trống quang sinh. Một số ion kim loại chuyển tiếp còn hoạt động như bẫy electron, cải thiện khả năng quang xúc tác. Nghiên cứu của Crisan và cộng sự [78] trên màng TiO₂ pha tạp Fe sol-gel cho thấy sự cải thiện đáng kể hiệu suất phân hủy nitrobenzene, với TiFe0.5 (0,5 % khối lượng về Fe) đạt hiệu suất cao nhất (88,45%). Tương tự, Lu và cộng sự [79] tổng hợp TiO₂ pha tạp Fe trên lưới Ti bằng phương pháp tẩm hóa chất và oxi hóa anode, ghi nhận khả năng hấp thụ ánh sáng tăng và hiệu suất quang phân hủy MB đạt 87,9% với 0,6 % khối lượng Fe dưới ánh sáng mặt trời mô phỏng. Cơ chế quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm đã được đề xuất trong cả hai hướng.



Hình 1. 6. Biểu diễn sơ đồ cấu trúc vùng điện tử của (a) anatase TiO₂ không pha tạp và (b) anatase TiO₂ pha tạp Fe [78].

Zhang và cộng sự [80] đã tổng hợp vật liệu composite TiO₂/g-C₃N₄ bằng phương pháp nung đơn giản thể hiện hoạt tính quang xúc tác vượt trội trong phân hủy Rhodamine B (RhB), với TiO₂/g-C₃N₄-1 (mẫu có 1 mL titanium tetrabutoxide thêm vào

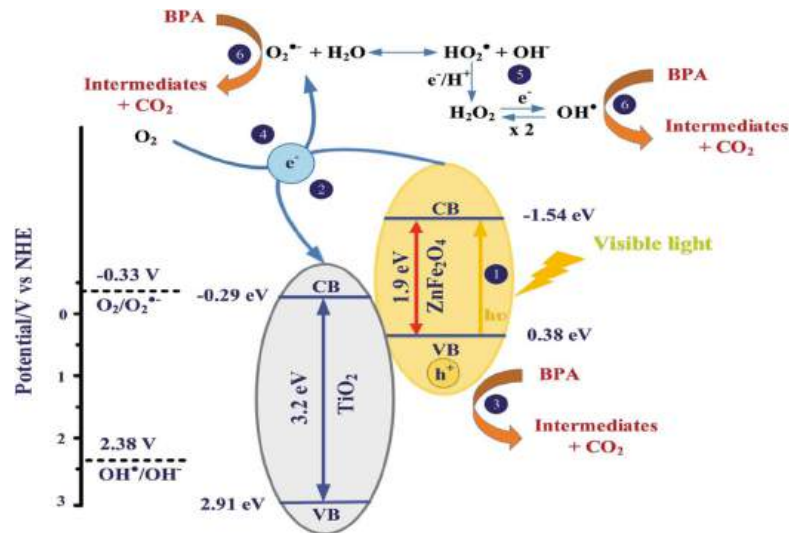
trong hỗn hợp nguyên liệu tổng hợp ban đầu) cho hiệu suất cao nhất, gấp 5,05 lần TiO_2 và 2,25 lần $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Cơ chế tăng cường này, có thể được giải thích bằng dị cấu trúc Z-scheme, được quy cho sự chuyển điện tử từ vùng dẫn (CB) TiO_2 sang vùng hóa trị (VB) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, duy trì các electron khử mạnh ở CB $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và lỗ trống oxy hóa mạnh ở VB TiO_2 , thúc đẩy hình thành các gốc $\cdot\text{OH}$ và $\cdot\text{O}_2^-$, dẫn đến phân hủy RhB hiệu quả dưới ánh sáng nhìn thấy.



Hình 1. 7. Sơ đồ tách cặp electron–lỗ trống quang sinh theo dị cấu trúc Z-scheme của composite $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Dị cấu trúc bán dẫn hình thành từ việc kết hợp hai bán dẫn khác nhau, tạo ra sự tách biệt electron–lỗ trống quang sinh tại giao diện do sự khác biệt vùng năng lượng. Electron chuyển từ vùng dẫn cao xuống thấp, lỗ trống chuyển từ vùng hóa trị thấp lên cao. Chất xúc tác quang dị thể, thường dùng TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 , kết hợp hai bán dẫn phù hợp để giảm tái hợp, tăng hấp thụ ánh sáng và thúc đẩy di chuyển hạt tải. Cơ chế quang xúc tác dị cấu trúc gồm hấp thụ photon tạo cặp electron–lỗ trống, tách và chuyển cặp quang sinh, và phản ứng oxy hóa khử [81].

Nghiên cứu của Nguyễn Thanh Bình và cộng sự [82] đề xuất cơ chế quang phân hủy Bisphenol A (BPA) bằng nanocomposite p–n $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{–TiO}_2$ dưới ánh sáng nhìn thấy 465 nm. TiO_2 tinh khiết hiệu quả cao dưới UV (93% loại bỏ BPA ở 365 nm), nhưng kém hơn dưới ánh sáng nhìn thấy (30% ở 465 nm). Ngược lại, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{–TiO}_2$ cho thấy hoạt tính quang xúc tác vượt trội dưới ánh sáng nhìn thấy trong phân hủy BPA, với hiệu suất và tốc độ giảm khi nồng độ BPA tăng (5 mg.L^{-1} bị phân hủy gần như hoàn toàn trong 15 phút và cần 30 phút cho 40 mg.L^{-1}). Điều này khẳng định nanocomposite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{–TiO}_2$ phản ứng tốt hơn với ánh sáng nhìn thấy so với TiO_2 tinh khiết.



Hình 1. 8. Sơ đồ minh họa quá trình quang phân hủy BPA xúc tác bởi $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ dưới ánh sáng nhìn thấy [82].

Bên cạnh đó, chấm lượng tử carbon (CQDs), vật liệu nanocarbon không chiều kích thước dưới 10 nm [83], thể hiện tính đa dạng về cấu trúc và tính chất nhờ vào sự khác biệt trong vật liệu tiền chất và phương pháp tổng hợp [84]. Khả năng điều chỉnh linh hoạt các nhóm chức bề mặt hoặc pha tạp dị nguyên tử cho phép kiểm soát các đặc tính hóa học và vật lý của CQDs [85]. Kể từ công bố đầu tiên về CQDs phát quang từ quá trình tinh chế ống nano carbon đơn lớp (SWNTs) của Xu và cộng sự năm 2004 [86], lĩnh vực nghiên cứu về tổng hợp, tính chất và ứng dụng của CQDs đã có những tiến bộ đáng kể [87] [88]. So với các chấm lượng tử bán dẫn truyền thống, CQDs nổi bật với khả năng hòa tan tốt trong nước, tính trơ hóa học tương đối, độc tính thấp, huỳnh quang mạnh và đặc tính xúc tác ưu việt [4], mở ra tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong cảm biến hóa học, y sinh, thiết bị quang học và xúc tác quang phi kim loại [89].

Các phương pháp tổng hợp CQDs bao gồm:

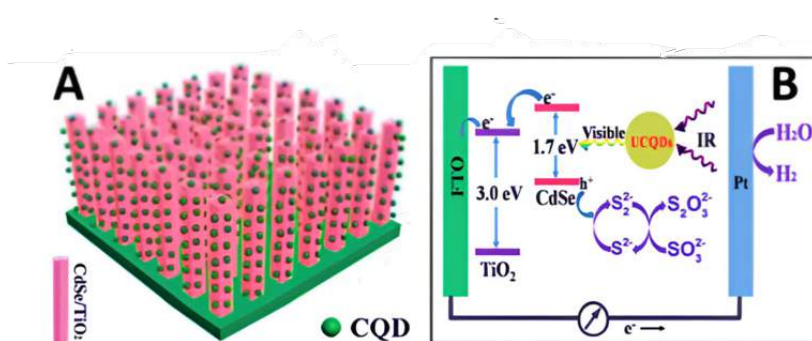
- **Đốt cháy hóa học:** Sử dụng các acid là chất oxy hóa mạnh để carbon hóa các phân tử hữu cơ nhỏ một cách có kiểm soát. Peng và cộng sự [90] đã tổng hợp CQDs phát quang từ carbohydrate bằng H_2SO_4 đậm đặc, sau đó phân tách bằng HNO_3 và thụ động hóa bằng các hợp chất amine đầu mạch (4,7,10-trioxa-1,1,3-tridecanediamine).
- **Oxi hóa muối điện cực hồ quang:** Xu và cộng sự [86] đã oxy hóa muối điện cực hồ quang bằng HNO_3 để tạo nhóm carboxyl, sau đó chiết bằng NaOH và điện di gel để thu được CQDs huỳnh quang kích thước khoảng 18 nm.
- **Điện hóa carbon:** Phương pháp hiệu quả sử dụng các vật liệu carbon khác nhau làm tiền chất. Zhang và cộng sự [91] đề xuất điện hóa carbon trong alcohol phân tử khối thấp, trong khi Lu và cộng sự [70] sử dụng điện cực graphite và Pt để điều chế CQDs 6-8 nm với hiệu suất lượng tử huỳnh quang 2,8-5,2%.

- **Chiếu xạ vi sóng:** Phương pháp nhanh chóng và tiết kiệm chi phí, sử dụng vi sóng để đốt nóng các hợp chất hữu cơ. Guan và cộng sự [92] đã tổng hợp CQDs phát quang từ folic acid với hiệu suất lượng tử 18,9% và đỉnh phát xạ ổn định ở 460 nm khi kích thích ở các bước sóng khác nhau.

- **Xử lý thủy nhiệt/nhiệt dung môi:** Phương pháp chi phí thấp, thân thiện với môi trường và không độc hại, sử dụng các tiền chất carbon như glucose, citric acid, chitosan, protein,... Mohapatra và cộng sự [93] đã điều chế CQDs phát quang cao từ nước cam bằng phương pháp thủy nhiệt, thu được CQDs 1,5-4,5 nm ứng dụng trong chụp ảnh sinh học do tính ổn định quang và độc tính thấp.

CQDs được sử dụng để phát hiện và xác định hàm lượng các chất như DNA, PO_4^{3-} , thrombin, nitride, glucose, biothiol, Fe^{3+} , pH, Ag^+ , Hg^{2+} . Qu và cộng sự [94] đã điều chế thành công CQDs huỳnh quang đặc biệt từ dopamine để phát hiện Fe^{3+} . Phương pháp này dựa trên thực tế là Fe^{3+} có thể oxi hóa các nhóm hydroquinone trên bề mặt của CQDs thành các nhóm quinone, điều này làm dập tắt sự phát huỳnh quang của CQDs, nhưng DA có thể bảo vệ hiệu quả sự dập tắt huỳnh quang này do sự cạnh tranh của chúng với CQDs để phản ứng với Fe^{3+} .

Trong nhiều nghiên cứu còn sử dụng CQDs làm chất xúc tác. Vật liệu tổng hợp P25 TiO_2 biến tính CQDs (CQDs/P25) dùng chuyển hóa quang xúc tác hydrogen được cải thiện trong điều kiện chiếu xạ với UV-Vis vì CQDs cải thiện sự phân tách hiệu quả của các cặp electron- lỗ trống quang cảm ứng của P25.



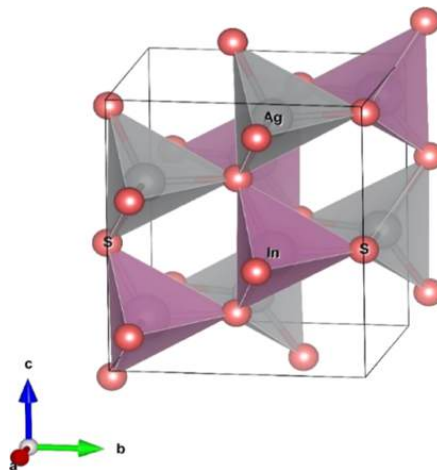
Hình 1. 9. (A) Giải đồ mô phỏng cấu trúc quang điện tử CQD/CdSe/TiO₂-NR (B) Biểu diễn sơ đồ cấu trúc vùng điện tử của CQD/CdSe/TiO₂-NR [95].

CQDs có thể cải thiện các đặc tính quang điện hoá của các quang tử với cấu trúc CQD/CdSe/TiO₂ NR tại vùng hồng ngoại gần (với bước sóng > 750 nm) (Hình 1.9) [95]. Mạng lưới dị cấu trúc lõi/vỏ TiO₂/CdSe được sắp xếp theo thứ tự một chiều (Hình 1.9A) cung cấp diện tích bề mặt lớn để tải hiệu quả các CQDs dịch chuyển lên, đồng thời cũng tạo ra giao diện phản ứng hóa học tuyệt vời giữa CdSe và chất điện phân. Các CQDs có thể hấp thụ các photon vùng hồng ngoại gần và phát ra các photon nhìn thấy thông qua

hiệu ứng chuyển đổi để kích thích CdSe. Sau đó, các điện tử bị kích thích trong vùng dẫn của CdSe sẽ nhanh chóng tiêm vào vùng dẫn của TiO₂, và sau đó chuyển dọc theo hướng trục của các NR TiO₂ đến chất nền FTO. Các điện tử cuối cùng sẽ được chuyển đến điện cực Pt dưới sự hỗ trợ của một điện áp phân cực nhỏ bên ngoài, và thúc đẩy phản ứng tạo thành hydrogen. Tác nhân hy sinh sẽ tiêu thụ các lỗ trống còn lại trong vùng hóa trị của CdSe.

1.3.2. Pha hoạt tính quang chalcogenide trong composite nền MOFs

Chalcogenide là hợp chất hoá học bao gồm ít nhất một anion chalcogen và một nguyên tố điện dương nữa. Mặc dù tất cả các nguyên tố nhóm VIA trong bảng tuần hoàn được định nghĩa là chalcogen, thuật ngữ chalcogenide thường được dành riêng cho sulfide, selenide, telluride và polonide, thay vì oxide [96]. Gần đây, sự có mặt của các chalcogenide ba thành phần của XY_mZn (X=Cu, Ag, Zn, Cd; Y=Ga, In; Z=S, Se, Te; m, n=số nguyên) đã thu hút sự chú ý lớn của các nhà nghiên cứu do tính chất điện và quang hóa tuyệt vời của chúng [1,2]. Những vật liệu chalcogenide này đã được ứng dụng trong một số lĩnh vực như pin mặt trời quang điện [97], dụng cụ quang học tuyến tính, phi tuyến tính và chất xúc tác quang [5],.... Hơn nữa, các hợp chất bậc ba I–III–VI (AgMX₂, CuMX₂; M=Al, Ga, In; X=S, Se) không chứa nguyên tố có độc tính cao, là chất bán dẫn có vùng cấm trực tiếp với hệ số hấp thụ lớn và có tiềm năng ứng dụng lớn trong các lĩnh vực quang điện tử, quang xúc tác, lase và cả y sinh, ...[98].

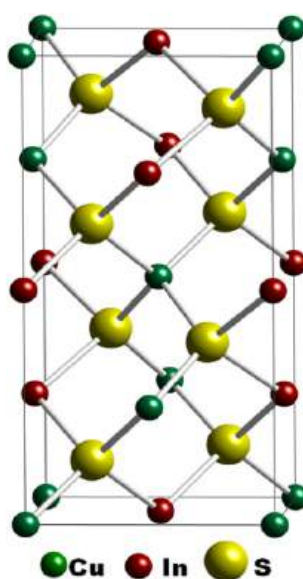


Hình 1. 10. Cấu trúc 3D của orthorhombic AgInS₂.

XInS₂ (X: Ag, Cu) được biết đến là chalcogenide ba thành phần điển hình. Trong đó, AgInS₂ (AIS) được kết tinh ở hai pha khác nhau có dạng cấu trúc tứ diện (chalcopyrite) và trực thoi. Các nghiên cứu cho thấy pha trực thoi của AIS có sự ổn định ở trạng thái trên 620 °C, trong khi pha chalcopyrite là ổn định dưới nhiệt độ này [99]. Các pha chalcopyrite và trực thoi có năng lượng vùng cấm (bandgap) trong khoảng 1,86–2,04 eV [100][101]. Đặc biệt, trong ô đơn vị trực thoi của AgInS₂ (Hình 1.10) tồn

tại cấu trúc giống như wurtzite được xây dựng bởi tứ diện InS_4 và AgS_4 , và 6 liên kết không bằng nhau của Ag-S và In-S sẽ dẫn đến sự biến dạng của tứ diện, làm phát sinh điện trường bên trong. Điện trường này sẽ có lợi đáng kể cho sự phân tách điện tích dưới ánh sáng, điều này có thể tăng cường hoạt động quang xúc tác. Tuy nhiên, AgInS_2 có tốc độ tái hợp điện tích cao, hiệu suất lượng tử thấp và quá trình khắc sâu mạnh sẽ ngăn cản vật liệu này ứng dụng làm chất xúc tác quang ở quy mô lớn [102].

AgInS_2 được công bố với nhiều phương pháp tổng hợp, trong đó phương pháp thủy nhiệt và phương pháp vi sóng được ứng dụng phổ biến hơn. Với phương pháp thủy nhiệt, AgInS_2 có thể được tổng hợp bằng cách cho AgNO_3 và InCl_3 vào dung dịch HCl 0,1 M với thioacetamide (TAA), nước tinh khiết được dùng làm dung môi. Dung dịch được tiến hành điều chế thủy nhiệt ở 180°C trong 24 h thu được sản phẩm là chất rắn màu sẫm cho độ tinh khiết khá cao. Trong khi đó, theo báo cáo của Mohadesi và cộng sự [82], AgInS_2 có thể tổng hợp bằng phương pháp vi sóng, với phương pháp này, từ hỗn hợp InCl_3 , AgNO_3 và sodium dodecyl sulfate (SDS) trong propylene glycol (PG) làm dung môi. Sau đó, dung dịch được chiếu bức xạ vi sóng ở các điều kiện khác nhau (Bảng 1.3). Sản phẩm kết tinh AgInS_2 là chất rắn màu đen thu được ở 400°C trong khí quyển argon trong 1 h [98].



Hình 1. 11. Cấu trúc mạng tinh thể của CuInS_2 [109].

Trong khi đó, CuInS_2 được tổng hợp lần đầu tiên năm 1975 bởi Kazmerski bằng phương pháp bay hơi chân không [13]. Kết quả nghiên cứu cho thấy màng CuInS_2 tồn tại hai loại bán dẫn n và p tùy theo nồng độ của sulfur (bán dẫn p là khi nồng độ của sulfur cao, còn bán dẫn n khi có mặt In nhiều). Nhiều công bố khoa học nghiên cứu về tổng hợp CuInS_2 [103][104] [105][106] với các phương pháp khác nhau, nhưng các kết quả cho thấy sự khó khăn trong việc hình thành màng CuInS_2 đơn pha do có nhiều pha

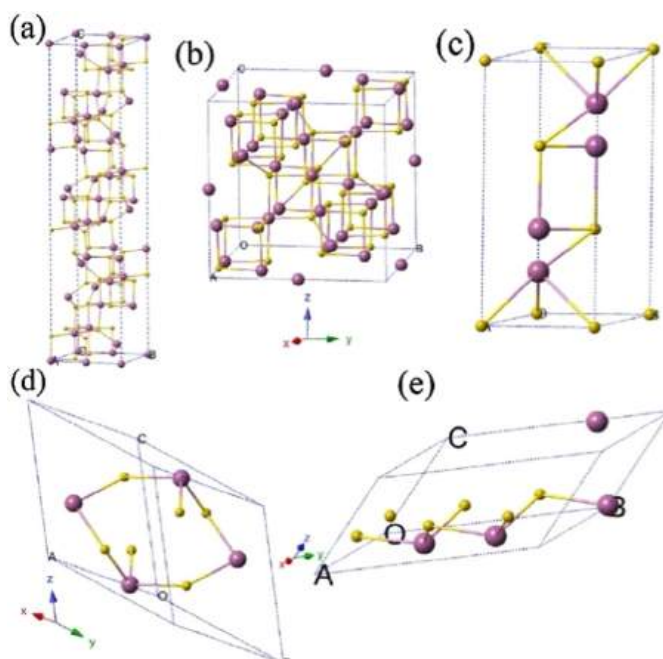
tạp như Cu_2S , InS , In_2S_3 , CuIn_5S_8 . Tuy nhiên, copper indium disulfide (CuInS_2) được coi là một ứng cử viên sáng giá cho vật liệu ứng dụng quang do năng lượng vùng cấm ($E_g = 1,3\text{--}1,5\text{ eV}$) [107] và hệ số hấp thụ 10^5 cm^{-1} ở $\lambda \sim 500\text{ nm}$ dải quang phổ không nhìn thấy [108].

Cũng như AgInS_2 , hạt nano CuInS_2 cũng được tổng hợp phổ biến bằng phương pháp thủy nhiệt. Theo quy trình này, nguyên liệu tổng hợp CuInS_2 là sodium dodecyl sulfate được hòa tan trong ethylene glycol (EG), dung dịch nước chứa CuCl , InCl_3 và TAA được thêm vào dung dịch, sau đó thực hiện quá trình thủy nhiệt ở 180°C trong 24h thu được kết tủa vật liệu. Tỷ lệ mol của các hóa chất là $1\text{CuCl}:1\text{InCl}_3:2\text{TAA}$ [110].

Với phương pháp vi sóng trực tiếp, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và Na_2S được hòa tan riêng biệt trong ethylene glycol. Dung dịch hỗn hợp sau khi đồng nhất được chiếu bức xạ nhờ một hệ thống vi sóng thông dụng hoạt động ở tần số 2450 MHz với công suất 600W cho 2–15 chu kỳ xử lý. Mỗi chu kỳ kéo dài 30 giây cho mỗi khoảng thời gian nghỉ 60 giây (ở mức 50% công suất vi sóng). Bột màu đen thu được và rửa sạch lần lượt với nước khử ion và ethanol và sấy khô ở 80°C [111].

Jafarinejad và cộng sự [112] đã sử dụng phương pháp siêu âm để tổng hợp CuInS_2 thông qua việc kết hợp InCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, rubeanic acid và chất hoạt động bề mặt được hoà tan trong propylene glycol dưới bức xạ siêu âm trong 10 phút, sau khi làm sạch ủ ở 400°C trong 2 h trong hỗn hợp khí gồm 85% argon và 15% hydrogen. Sản phẩm tổng hợp cho thấy được tiềm năng của chất xúc tác quang để khử màu các chất gây ô nhiễm độc hại trong nước thải dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy.

Indium(III) sulfide (In_2S_3) được biết đến trong nhóm chalcogenide, In_2S_3 là một chất xúc tác quang đầy hứa hẹn với năng lượng vùng cấm thích hợp từ 2,0–2,5 eV, phù hợp với hấp thụ ánh sáng mặt trời và ánh sáng nhìn thấy [113][114]. Vật liệu nano In_2S_3 thường được tạo thành từ năm loại tinh thể có cấu trúc khác nhau và được phân biệt bằng nhiệt độ phản ứng theo thứ tự, $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$, $\epsilon\text{-In}_2\text{S}_3$ và $\text{Th}_3\text{P}_4\text{-In}_2\text{S}_3$. $\epsilon\text{-In}_2\text{S}_3$, và $\text{Th}_3\text{P}_4\text{-In}_2\text{S}_3$ (Hình 1.12a-e) [115] thường được hình thành từ 3 cấu trúc tinh thể kia trong điều kiện áp suất cao.



Hình 1. 12. Các dạng cấu trúc của In_2S_3 [115].

Indium sulfide (In_2S_3) đang thu hút sự quan tâm đáng kể trong các nghiên cứu gần đây nhờ cấu trúc tinh thể đặc trưng, các đặc tính quang điện ưu việt và độ ổn định hóa học [116]. Đáng chú ý, sự hiện diện của nhiều vị trí khuyết trong mạng tinh thể có trật tự của In_2S_3 , bao gồm các vị trí trống của sulfur, oxygen và indium, không chỉ biểu hiện ái lực cao với electron, hoạt động như các bẫy điện tử, mà còn tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành dải trạng thái khuyết tật chuyển tiếp nằm phía trên vùng hóa trị của hạt nano In_2S_3 . Điều này cung cấp một cơ chế tối ưu cho quá trình vận chuyển các hạt tải từ vùng phổ tử ngoại đến vùng hồng ngoại gần [115]. Sự hình thành các mức năng lượng bẫy bên trong vùng cấm của In_2S_3 có khả năng lưu giữ một lượng lớn năng lượng dư thừa từ các cặp electron-lỗ trống (e^-/h^+) bị kích thích trong các trung tâm đầy Coulomb. Năng lượng dư này sau đó có thể được hấp thụ để kích thích thêm nhiều cặp e^-/h^+ khác, dẫn đến sự tăng cường hiệu quả quang xúc tác của In_2S_3 [117][118]. Hơn nữa, việc ứng dụng cấu trúc nano dựa trên In_2S_3 trong xử lý môi trường bằng xúc tác quang có tiềm năng giảm thiểu ô nhiễm thứ cấp, do ion In^{3+} có độc tính thấp hơn đáng kể so với các ion kim loại nặng như Cd^{2+} và Pb^{2+} .

Jaspal Singh và cộng sự [119] đã tổng hợp thành công lớp phủ tiên tiến dựa trên tấm nano 2D- In_2S_3 có cấu trúc nano được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Lớp phủ tiên tiến đồng nhất của các tấm nano In_2S_3 trên các chất nền titanium oxide pha tạp flourine có đặc tính bám dính cao đã đạt được ở các thông số phản ứng tối ưu. Các màng mỏng 2D- In_2S_3 được chế tạo này cho thấy hiệu suất phân hủy quang cao đối với dung dịch blue methylene (5 μM), oxytetracycline (0,3 mg/mL) và orange methyl (10 μM)

trong thời gian phân hủy lần lượt là 20 phút, 120 phút và 40 phút dưới ánh sáng mặt trời (800 W/m^2).

Gao và cộng sự [120] đã tạo ra nanocomposite $\text{In}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ để phân hủy orange methyl dưới tác động của tia cực tím và ánh sáng khả kiến. Chất xúc tác quang được tổng hợp có khả năng loại bỏ hoàn toàn thuốc nhuộm sau 2,5 h dưới tác động của ánh sáng khả kiến và 30 phút dưới tác động của bức xạ UV.

Heng và cộng sự [121] đã chế tạo thành công HPW/ TiO_2 - In_2S_3 và đánh giá hoạt tính quang xúc tác của nó đối với quá trình quang phân hủy imidacloprid. Khả năng xúc tác tăng lên được quy cho các chỗ khuyết oxygen và mức năng lượng tạp chất xảy ra trong TiO_2 do các khuyết tật mạng của nó, khiến TiO_2 phản ứng với ánh sáng khả kiến. Ngoài ra, heterojunction loại III ức chế thành công quá trình lắp ráp lại của các chất mang được tạo ra do ánh sáng. So với HPW/ TiO_2 , TiO_2 - In_2S_3 và TiO_2 , HPW/ TiO_2 - In_2S_3 thể hiện hoạt động quang phân hủy xúc tác imidacloprid được cải thiện (82,7%) dưới ánh sáng khả kiến ($\lambda = 400 \text{ nm}$) và hằng số tốc độ giả bậc nhất tốt hơn, lần lượt lớn hơn 6, 7 và 13 lần so với HPW/ TiO_2 , TiO_2 - In_2S_3 và TiO_2 .

1.4. Tình hình xử lý tetracycline và vi nhựa polystyrene sử dụng chất xúc tác quang nanocomposite

1.4.1. Xử lý tetracycline (TC) bằng vật liệu MOFs và composite MOFs

Tetracycline, một trong những kháng sinh phổ rộng đầu tiên (phát hiện từ 1948), có hiệu quả với nhiều loại vi khuẩn *Gram (-)*, *Gram (+)* và *Rickettsia*. Chúng được sử dụng rộng rãi đến những năm 1980, đặc biệt ở các nước đang phát triển. Hiện nay, tetracycline tự nhiên chủ yếu được dùng trong chăn nuôi để điều trị bệnh và kích thích tăng trưởng. Các dẫn xuất bán tổng hợp của tetracycline được sử dụng rộng rãi hơn để điều trị các bệnh nhiễm trùng như đau mắt hột, viêm giác mạc, viêm phế quản, viêm tiết niệu và dịch hạch. Tetracycline bền trong môi trường acid nên có thể dùng đường uống, nhưng tác dụng phụ của chúng (đặc biệt là tạo phức với calcium gây ố vàng răng) khiến chúng bị chống chỉ định cho trẻ em dưới 10 tuổi. Ngoài ra, việc sử dụng quá mức và tồn dư tetracycline trong nước thải đã trở thành một nguồn ô nhiễm vi mô mới, gây ra các vấn đề nghiêm trọng cho sức khỏe con người và hệ sinh thái dưới nước. Nồng độ thấp của tetracycline trong cặn nước thải có thể dẫn đến kháng kháng sinh, dị ứng và đột biến ở người. Do đó, việc kiểm soát nồng độ tetracycline trong môi trường là rất quan trọng và cấp bách.

Các phương pháp truyền thống để xử lý ô nhiễm TC trong nước thải, bao gồm hấp phụ, ozone hóa, trao đổi ion và các quy trình sinh học, thường gặp phải những hạn chế nhất định về hiệu quả và chi phí. Trong bối cảnh đó, quang xúc tác nổi lên như một

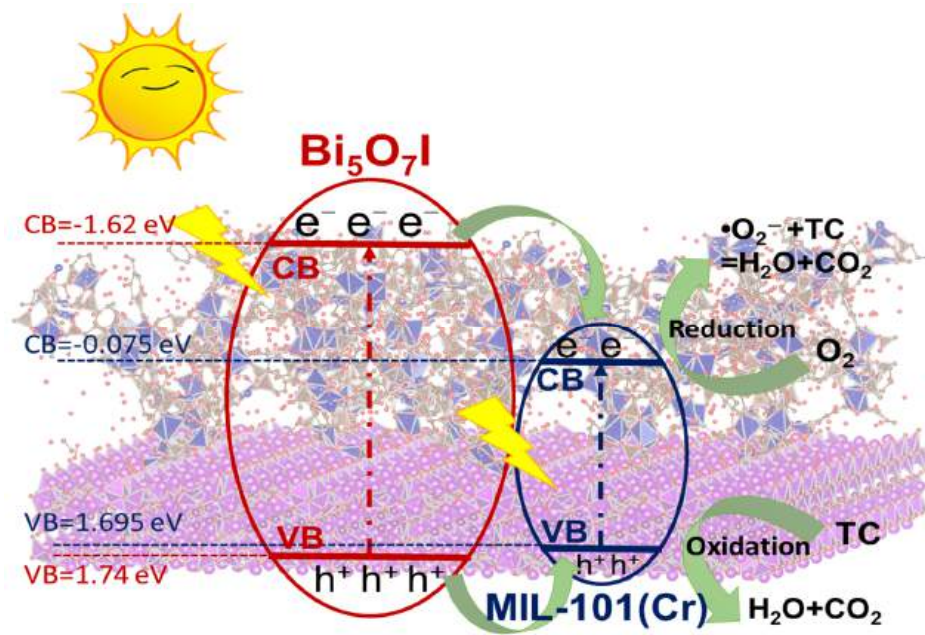
công nghệ xử lý tiên tiến, thân thiện với môi trường và hiệu quả, thu hút sự chú ý đặc biệt đối với việc ứng dụng khung hữu cơ kim loại (MOFs) và các vật liệu composite dựa trên MOFs [122]. Ban đầu, MOFs được nghiên cứu chủ yếu như các chất hấp phụ tiềm năng nhờ cấu trúc xốp đặc trưng, diện tích bề mặt lớn và khả năng tương tác đa dạng với phân tử TC thông qua các lực tĩnh điện, kỵ nước, acid-base, π - π và liên kết hydrogen. Cơ chế hấp phụ này phụ thuộc đáng kể vào các đặc tính cấu trúc và hóa học của từng loại MOF (Hình 1.13).



Hình 1. 13. Sơ đồ minh họa quá trình chế tạo UiO-67/NSC và cơ chế có thể của UiO-67/NSC trong việc loại bỏ TC [122].

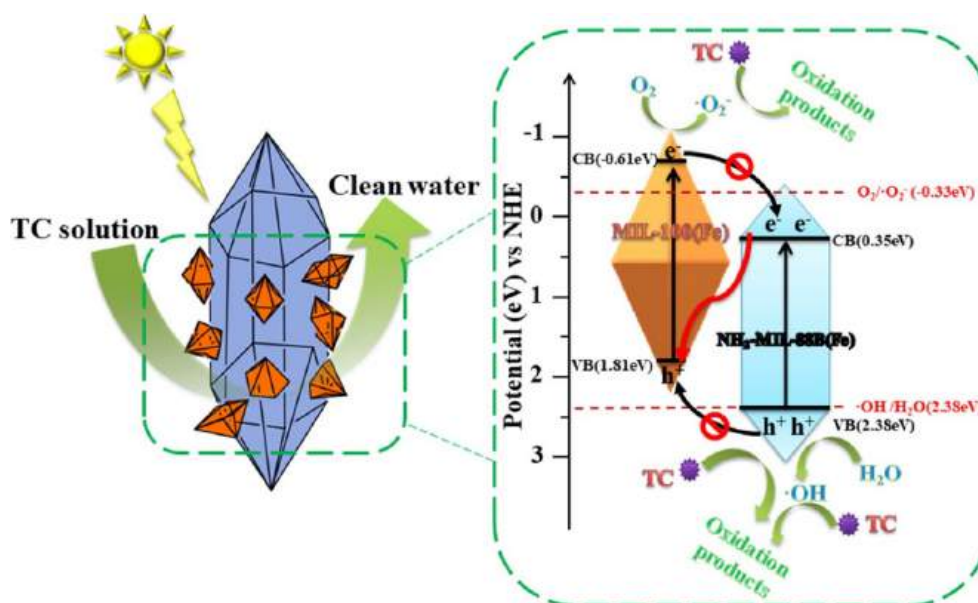
Nghiên cứu tập trung vào khả năng quang xúc tác của vật liệu composite MOFs, cho thấy hiệu quả vượt trội so với chỉ hấp phụ trong việc loại bỏ TC. Cụ thể, Hong và cộng sự [123] đã chứng minh rằng vật liệu $Bi_5O_7I@MIL-101$ có diện tích bề mặt rất lớn ($637 \text{ m}^2/\text{g}$, cao hơn đáng kể so với các thành phần riêng lẻ) giúp hấp phụ TC đáng kể (71% trong tối). Dưới ánh sáng nhìn thấy, vật liệu này đạt hiệu suất phân hủy TC lên đến 99% chỉ trong 60 phút. Hiệu suất cao này là do cấu trúc dị cấu trúc của composite, tạo điều kiện thuận lợi cho việc tách các hạt tải điện (electron và lỗ trống) được tạo ra bởi ánh sáng, từ đó tăng cường quá trình phân hủy TC. Phân tích năng lượng vùng cấm của các vật liệu (Bi_5O_7I : 3,36 eV, MIL-101: 1,77 eV, $Bi_5O_7I@MIL-101$: 1,70 eV) phù hợp với kết quả quang xúc tác. Cơ chế hoạt động được đề xuất (Hình 1.14) cho thấy rằng ánh sáng kích thích chất xúc tác tạo ra electron và lỗ trống. Các electron có xu

hướng di chuyển từ vùng dẫn của $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ sang vùng dẫn của $\text{MIL-101}(\text{Cr})$, tạo ra các điện thế oxi hóa và khử mạnh hơn, ngăn chặn sự tái hợp của electron và lỗ trống, và do đó nâng cao hiệu quả phân hủy TC.



Hình 1. 14. Cơ chế quang xúc tác phân hủy TC được đề xuất trên $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}@ \text{MIL-101}(\text{Cr})$ [123].

Nghiên cứu của Zhang và cộng sự [124] đã phát triển một vật liệu bi-MOFs mới dựa trên sắt, $\text{NH}_2\text{-MIL-88B}(\text{Fe})@ \text{MIL-100}(\text{Fe})$, thông qua phương pháp tăng trưởng nội tại. Chất xúc tác bi-MOFs này cho thấy khả năng phân hủy quang xúc tác TC vượt trội (99,9% trong 90 phút ở pH trung tính) so với các MOFs đơn lẻ. Hiệu quả này là do khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy được cải thiện và sự tách điện tích (h^+ và e^-) hiệu quả hơn trong cấu trúc bi-MOFs. Quá trình phân hủy TC có sự tham gia hiệp trợ của các gốc $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ và $\cdot\text{OH}$, đồng thời vật liệu bi-MOFs này duy trì độ ổn định cao sau 5 chu kỳ sử dụng. Đáng chú ý, dung dịch sau xử lý có tỷ lệ ức chế vi khuẩn phát quang thấp ($<24\%$), cho thấy tiềm năng ứng dụng an toàn và hiệu quả của bi-MOFs dựa trên sắt trong việc xử lý nước ô nhiễm kháng sinh.



Hình 1. 15. Cơ chế quang xúc tác phân hủy TC được đề xuất trên NH₂-MIL-88B(Fe)@MIL-100(Fe) [124].

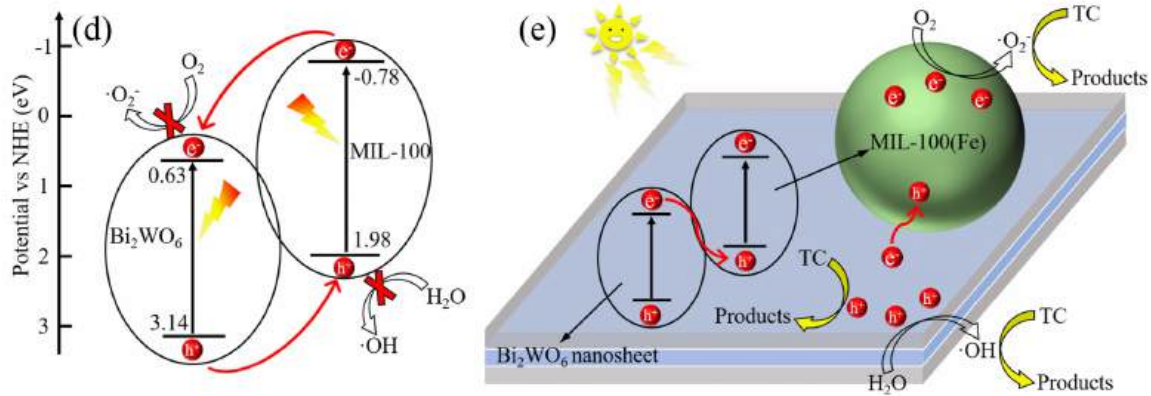
He và cộng sự [125] đã phát triển vật liệu xúc tác quang composite MIL-100(Fe)/Bi₂WO₆ (ký hiệu MIL/BWO) thông qua quy trình thủy nhiệt one-pot đơn giản, kết hợp MIL-100(Fe) với các tiền chất của Bi₂WO₆ (Na₂WO₄ và Bi(NO₃)₃·5H₂O) trong môi trường có chất hoạt động bề mặt CTAB. Bằng cách điều chỉnh lượng MIL-100(Fe) thêm vào, họ đã thu được một loạt các composite với tỷ lệ khối lượng MIL-100(Fe) khác nhau, từ 4% đến 16%.

Trong các thử nghiệm loại bỏ TC dưới bức xạ mô phỏng ánh sáng mặt trời, composite chứa 12% MIL-100(Fe) (12%MIL/BWO) cho thấy hiệu suất vượt trội, đạt 92,4% sau 120 phút. Hiệu quả này cao hơn đáng kể so với Bi₂WO₆ (77,4%) và MIL-100(Fe) (68,6%) khi sử dụng riêng lẻ. Sự thay đổi hàm lượng MIL-100(Fe) trong composite cũng ảnh hưởng đến hiệu suất loại bỏ TC, tuy nhiên, tất cả các composite đều cho thấy hiệu quả tốt hơn so với các vật liệu đơn thành phần.

Để giải thích cơ chế hoạt động, các tác giả đã phân tích năng lượng vùng cấm của các vật liệu và đặc tính truyền điện tích. Kết quả cho thấy mô hình dị cấu trúc loại II truyền thống, trong đó electron và lỗ trống di chuyển đến các vùng năng lượng thấp hơn, không phù hợp. Điều này là do mô hình loại II không giải thích được sự hình thành các gốc superoxide (·O₂⁻) và hydroxyl (·OH) đã được phát hiện thông qua các thí nghiệm bẫy gốc tự do và phổ cộng hưởng spin điện tử (ESR).

Do đó, một cơ chế dị cấu trúc Z-scheme trực tiếp đã được đề xuất. Trong mô hình này, electron quang sinh từ vùng dẫn của Bi₂WO₆ kết hợp với lỗ trống trên vùng hóa trị của MIL-100(Fe). Điều này dẫn đến sự tích lũy electron ở vùng dẫn có thể khử âm hơn của MIL-100(Fe) và lỗ trống ở vùng hóa trị có thể oxi hóa dương hơn của Bi₂WO₆. Các

electron và lỗ trống được tích lũy này có năng lượng cao hơn, đủ để tạo ra các gốc $\cdot\text{O}_2^-$ và $\cdot\text{OH}$, là các tác nhân oxi hóa mạnh mẽ chịu trách nhiệm cho quá trình phân hủy và khoáng hóa phân tử TC. Cơ chế Z-scheme này không chỉ tăng cường khả năng tách electron-lỗ trống mà còn duy trì được khả năng oxi hóa khử mạnh mẽ của các vùng năng lượng, giải thích cho hiệu suất quang xúc tác cao của composite MIL/BWO.



Hình 1. 16. Sơ đồ minh họa cơ chế quang xúc tác cho dị cấu trúc MIL/BWO dựa trên (d) dị cấu trúc loại II và (e) dị cấu trúc Z-scheme [125].

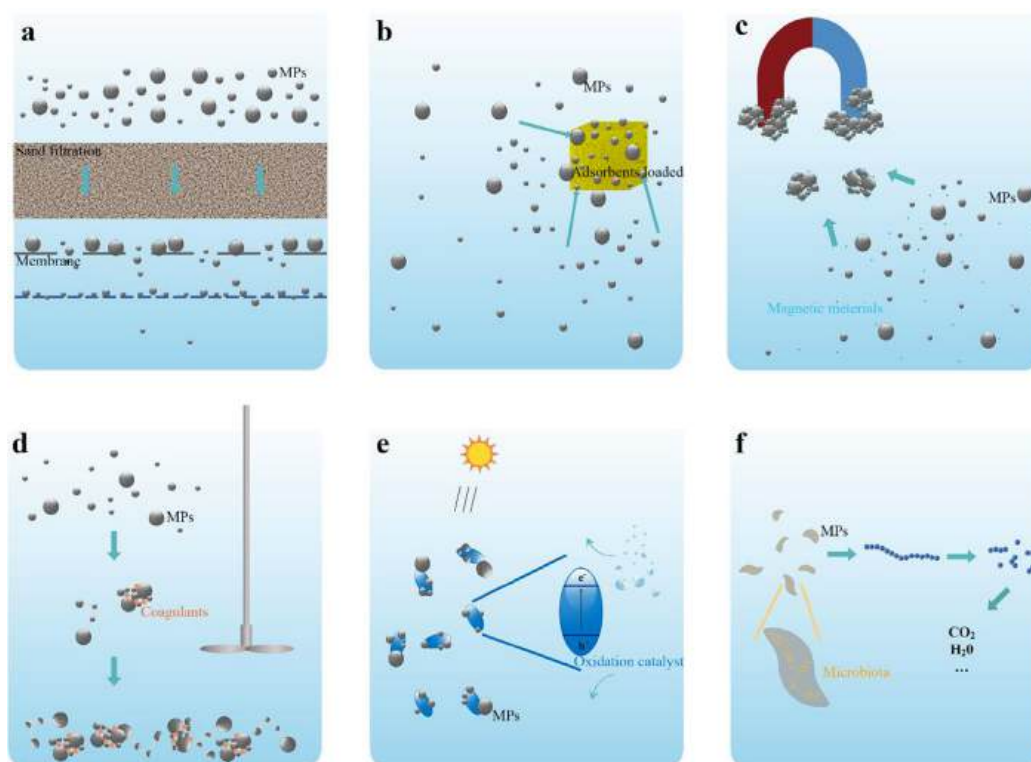
Các nghiên cứu trong nước cũng ghi nhận những tiến bộ trong việc chế tạo vật liệu xúc tác quang để xử lý tetracycline. Ví dụ, Vũ Anh Tuấn và cộng sự [126] đã tổng hợp vật liệu Ag/ZnO/g-C₃N₄ bằng phương pháp nung đơn giản. Vật liệu này có năng lượng vùng cấm là 3,17 eV, thấp hơn so với nano ZnO, và thể hiện hiệu suất quang xúc tác cao hơn so với ZnO, g-C₃N₄ và ZnO/g-C₃N₄, đạt 92,69% hiệu suất phân hủy TCH với hằng số tốc độ là 0,022 phút⁻¹. Trong một nghiên cứu khác, Lê Thị Thanh Thúy và cộng sự [127] đã tổng hợp vật liệu TiO₂ đồng tạp C, N, S (C,N,S-TiO₂) bằng phương pháp thủy nhiệt, sử dụng tiền chất titanyl sulfate (TiOSO₄) từ quá trình phân hủy quặng ilmenite ở Bình Định và nguồn C, N, S từ thiourea. Vật liệu này, khi được cố định trên nền thủy tinh phủ silicone, cho thấy khả năng quang xúc tác phân hủy TC (10 mg/L) trong dung dịch nước đạt trên 88% sau 6 giờ chiếu xạ dưới ánh sáng khả kiến, với liều lượng xúc tác tối ưu là 0,6 g/L. Tương tự, Nguyễn Thúy Hương [127] đã tổng hợp thành công dị cấu trúc Z-scheme WO₃/g-C₃N₄ cho quá trình quang xúc tác phân hủy tetracycline, đạt hiệu quả phân hủy xấp xỉ 56% TC (10 ppm) sau 90 phút chiếu xạ dưới ánh sáng nhìn thấy 32 W.

1.4.2. Xử lý microplastic polystyrene (PS MPs) bằng vật liệu composite quang xúc tác

Microplastic (MPs) thường được định nghĩa là chất thải từ quá trình sản xuất một số dạng nhựa (chai nhựa, quần áo và bao bì, ...) bao gồm polyethylene (PE), polyester, polyvinyl chloride (PVC), polyethylene terephthalate, polyamide (PA), polystyrene

(PS), polypropylene (PP) và polyoxymethylene (POM). Chúng có nhiều kích thước khác nhau, từ đường kính dưới 5 mm đến kích thước nano và có thể có hình dạng vi hạt, sợi, mảnh, hạt, viên, màng. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng hạt (33%), sợi (59%), màng (5%), bột (2%) và dạng viên (1%) là những loại MP phổ biến nhất được xác định trong nước thải [128]. Đến năm 2060, vi nhựa sẽ chiếm khoảng 13,2% trọng lượng ô nhiễm nhựa trên thế giới và có thể được tìm thấy ở nhiều môi trường khác nhau trên khắp hành tinh, bao gồm biển, sông, nước ngầm, đất và thậm chí cả các vùng cực.

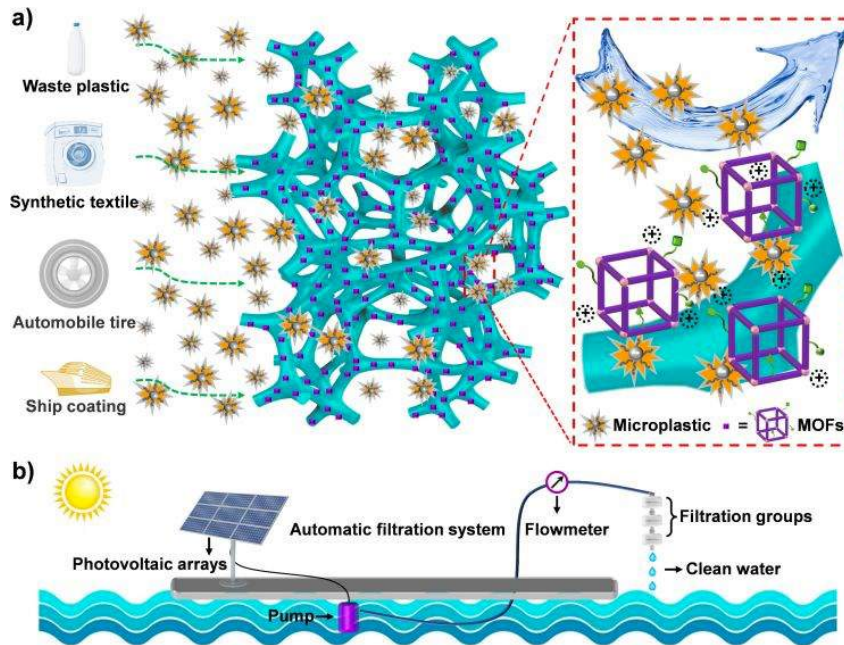
Hiện nay, có nhiều cách để loại bỏ MPs, bao gồm phương pháp vật lý (như lọc), hóa học (như đông tụ, oxi hóa) và sinh học (phân hủy sinh học).



Hình 1. 17. Sơ đồ các công nghệ chính để loại bỏ vi nhựa (MPs) trong nước. Công nghệ lọc (a), loại bỏ bằng hấp phụ (b), loại bỏ bằng từ tính (c), xử lý đông tụ (d), quang xúc tác (e) và xử lý phân hủy sinh học (f) [129].

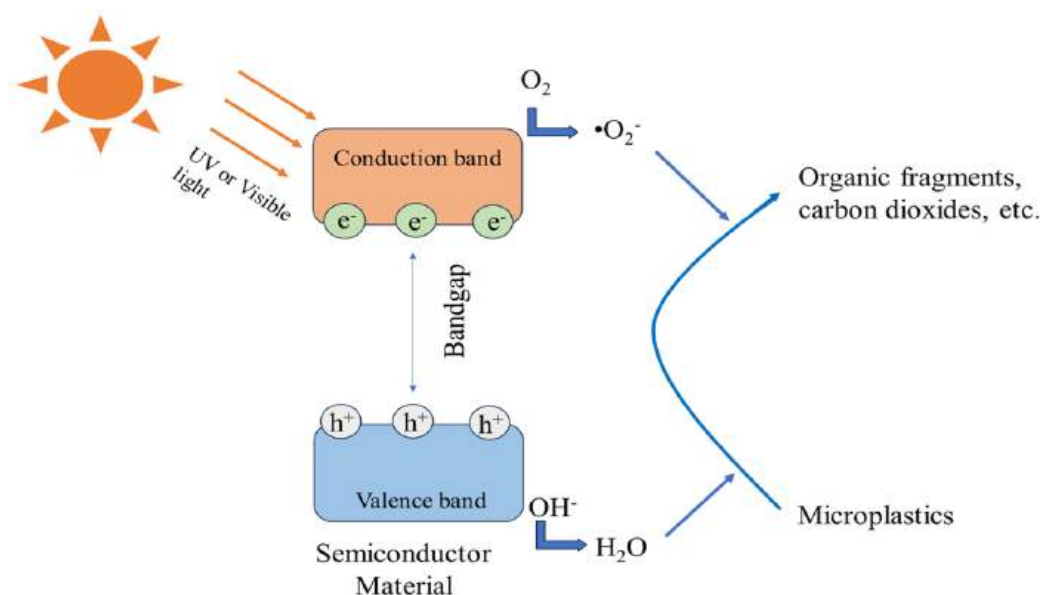
Với khả năng hấp phụ cao nhờ diện tích bề mặt lớn, vật liệu MOFs được nghiên cứu trong cả quá trình loại bỏ vi nhựa. Chen và cộng sự [130] đã chế tạo vật liệu sử dụng bột melamine (MF) làm nền để gắn các MOF zirconium (Zr-MOFs) và nghiên cứu hiệu quả loại bỏ vi nhựa. Quy trình điều chế bao gồm trộn phối tử và muối kim loại trong acetone, thêm dung dịch này vào autoclave cùng với miếng MF, và thực hiện phản ứng solvothermal để tổng hợp Zr-MOF trên MF. Phương pháp này có thể được áp dụng cho nhiều hệ thống MOFs (UiO-66-X, X = H, NH₂, OH, Br, NO₂) với hàm lượng khác nhau (UiO-66-X@MF-n, n = 1-4, biểu thị hàm lượng MOFs từ 4,4 đến 25,8 % theo khối lượng). Vật liệu bột thu được có độ đồng đều cao, độ bền cơ học, tính linh hoạt và độ

bền hóa học tốt, dễ dàng sản xuất quy mô lớn, và hiệu quả trong việc loại bỏ nhiều loại và nồng độ vi nhựa. Vật liệu tốt nhất (UiO-66-OH@MF-3) có hiệu suất loại bỏ cao (đến $95.5 \pm 1.2\%$) và ổn định trong các thí nghiệm tái chế (10 chu kỳ) hoặc lọc khối lượng lớn. Một hệ thống lọc tự động sử dụng năng lượng mặt trời đã được đề xuất và thử nghiệm thành công ở quy mô phòng thí nghiệm.



Hình 1. 18. (a) Sơ đồ biểu diễn vật liệu bột dựa trên MOF để loại bỏ vi nhựa, (b) Sơ đồ biểu diễn hệ thống lọc tự động [130].

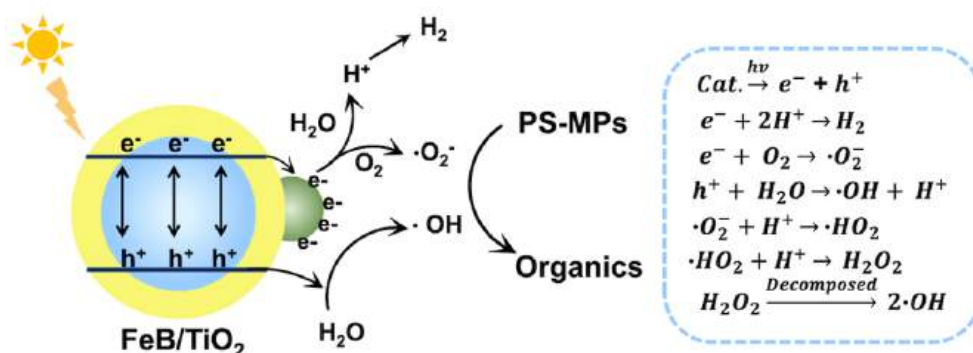
Quang phân hủy cũng được xem là một công nghệ đầy hứa hẹn và hiệu quả để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ nguy hại, bao gồm cả vi nhựa trong nước thải. Vật liệu hấp thụ ánh sáng nhìn thấy hoặc tia cực tím có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm quang xúc tác của bán dẫn. Sự chuyển dịch electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn tạo ra các lỗ trống tích điện dương ở vùng hóa trị. Cuối cùng, vi nhựa bị phân hủy bởi các gốc tự do được tạo ra trong quá trình này, đặc biệt là superoxide và hydroxyl (Hình 1.19), chúng thể hiện khả năng oxy hóa mạnh mẽ các chất hữu cơ, dẫn đến sự khoáng hóa hoàn toàn các hạt hữu cơ khó phân hủy thành các sản phẩm ít độc hại hơn như H_2O và CO_2 [131].



Hình 1. 19. Quy trình khử quang xúc tác để loại bỏ vi nhựa [131].

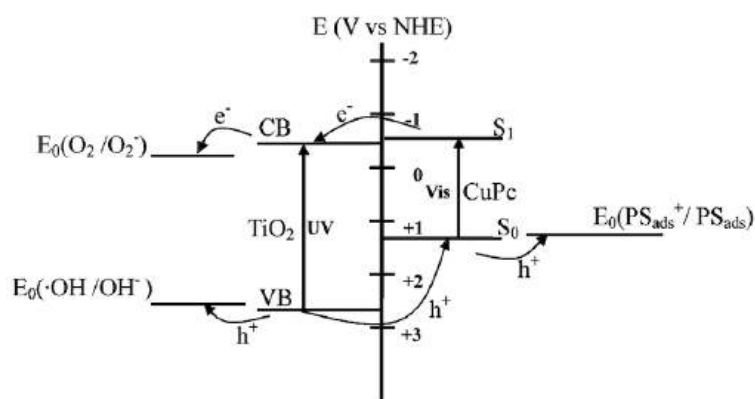
Đã có bằng chứng cho thấy công nghệ này hiệu quả trong việc oxy hóa vi nhựa trong nước. Ví dụ, khi cho vi nhựa polystyrene (PS) tiếp xúc với màng nano TiO_2 , 98,4% đã bị phân hủy sau 12 giờ chiếu xạ UV. Hiệu quả phân hủy của TiO_2 với chất xúc tác Triton X-100 (TXT) cao hơn so với không có, do chất xúc tác này làm tăng hoạt tính quang trong việc loại bỏ PS. Quang xúc tác có khả năng khoáng hóa hoàn toàn vi nhựa thành các chất vô hại như CO_2 và H_2O , và là một giải pháp xanh, tiết kiệm chi phí. Ví dụ, 65% vi nhựa polypropylene (PP) đã bị phân hủy quang xúc tác sau hai tuần chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy. Trong một nghiên cứu khác, các hạt polymethylmethacrylate (PMMA) bị phân hủy 50% sau 7 giờ chiếu xạ UV-A, hiệu quả hơn ở độ pH thấp, cho thấy độ pH ảnh hưởng đến quá trình này. Hiệu quả phân hủy khác nhau tùy loại vi nhựa; polymethylmethacrylate phân hủy nhanh hơn polystyrene, có thể do cấu trúc hóa học của nó [129].

Jiehong He và cộng sự [132] đã phát triển vật liệu composite FeB/ TiO_2 hiệu quả trong việc chuyển đổi vi nhựa PS thành nhiên liệu H_2 và các hợp chất hữu cơ. Vật liệu này giảm 92,3% kích thước hạt PS MPs và tạo ra 103,5 mmol H_2 trong 12 giờ. FeB tăng cường hấp thụ ánh sáng và tách điện tích của TiO_2 , tạo ra nhiều gốc oxy hóa hoạt tính ($\cdot OH$) và thúc đẩy kết hợp quang electron với proton. Các sản phẩm chính (benzaldehyde, benzoic acid) được xác định bằng GC-MS. Đặc tính bề mặt của PS MPs trong quá trình phân hủy đã được kiểm tra bằng FT-IR. Cơ chế của quá trình này là quang xúc tác phân hủy vi nhựa PS-MPs đồng thời giải phóng H_2 .



Hình 1. 20. Cơ chế hợp lý cho quá trình quang xúc tác phân hủy vi nhựa polystyrene (PS-MPs) đồng thời giải phóng H₂ [132].

Jingshang và cộng sự [133] nghiên cứu quang xúc tác phân hủy PS pha rắn trên chất xúc tác TiO₂/CuPc dưới ánh sáng đèn huỳnh quang. Tốc độ giảm khối lượng của PS-(TiO₂/CuPc) cao hơn đáng kể so với PS-TiO₂. Ví dụ: sau 250 giờ chiếu xạ, độ giảm khối lượng của PS-(TiO₂/CuPc) là 6,9%, so với 4,1% của PS-TiO₂. Trọng lượng phân tử trung bình (M_w) và số lượng phân tử trung bình (M_n) của PS-(TiO₂/CuPc) giảm nhanh hơn so với PS-TiO₂, đặc biệt là ở giai đoạn đầu. Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi tạo ra được phát hiện bằng GC.



Hình 1. 21. Cơ chế tách điện tích của mẫu TiO₂/CuPc dưới chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy và tia UV [133].

Hình 2.21 mô tả cơ chế tách điện tích của TiO₂/CuPc khi chiếu sáng. Khi composite này được chiếu bằng ánh sáng nhìn thấy, có năng lượng thấp hơn vùng cấm của TiO₂ (3.2 eV) nhưng cao hơn vùng cấm của CuPc (1,81 eV), CuPc sẽ bị kích thích. Nếu TiO₂ bị kích thích quang học, các lỗ trống từ vùng hóa trị của TiO₂ có thể chuyển sang trạng thái cơ bản của CuPc. Vì vậy, dù CuPc hay TiO₂ hấp thụ ánh sáng, các exciton có thể phân ly thành electron và lỗ trống tự do tại giao diện giữa chúng. Quan trọng hơn, do có giao diện này, các electron và lỗ trống ít có khả năng tái hợp, bất kể có chất bắt giữ điện tích hay không. Điều này làm tăng hiệu suất tách điện tích và khả năng quang oxi hóa của vật liệu composite.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

2.1.1. Hoá chất

Bảng 2 1. Các danh mục hóa chất

Tên hoá chất	Công thức	Xuất xứ
Chai nhựa PET tái		
Hạt nhựa polystyrene	$\{\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2\}_n$	Việt Nam
Sodium hydroxide khan	NaOH khan; 96%	Trung Quốc
Ethylene glycol (EG)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\geq 99,5\%$	Trung Quốc
Sulfuric acid	H_2SO_4 ; 98%	Trung Quốc
Zirconium chloride	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$	Adamas-beta (Trung Quốc)
Chromium (III) nitrate nonahydrate	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 99%	Sigma-Aldrich
Silver nitrate	AgNO_3 ; 99,8%	Sigma-Aldrich
Copper(I) iodide	CuI ; $\geq 99,5\%$	Shanghai Zhanyun Ch. (Trung Quốc)
Thiourea	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$; 99%	Sigma-Aldrich
Thioacetamide	CH_3CSNH_2 ; 98%	Sigma-Aldrich
Sodium dodecyl sulfate	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S}$; $\geq 98,5\%$ (GC)	Sigma-Aldrich
Indium(III) chloride	InCl_3 ; 98%	Sigma-Aldrich
Diammonium oxalate monohydrate (AOM)	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; 99%	Sigma-Aldrich
Terephthalic acid	H_2BDC ; 99,8%	Sigma-Aldrich

Titanium (IV) isopropoxide	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ -TTIP; 95%	Aladdin (Nhật Bản)
Urea	(NH ₂) ₂ CO; 99%	Trung Quốc
Cetrimonium bromide	[(C ₁₆ H ₃₃)N(CH ₃) ₃]Br, CTAB surfactant, ≥99%	Trung Quốc
N, N – Dimethylformamide	DMF; 99,8%	Trung Quốc
Acetic acid	CH ₃ COOH; ≥99,5%	Trung Quốc
Tetrahydrofuran (THF)	C ₄ H ₈ O; ≥99%	Trung Quốc
Hydrofluoric acid	HF; 40%	Trung Quốc
Hydrochloric acid	HCl; 37%	Trung Quốc
1,4-benzoquinone	BQ; 99%	Trung Quốc
Tert-butyl alcohol	(TBA; 99%)	Trung Quốc
Chitosan	(C ₆ H ₁₁ NO ₄) _n ; Degree Deacetylation (DD) ≥90%	AK Scientific (Mỹ)
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂ ; 30%	Trung Quốc
Methanol	CH ₃ OH; ≥99,5%	Trung Quốc
Ethanol	C ₂ H ₅ OH; ≥99,7%	Việt Nam
Amonium flouride	NH ₄ F, 96%	Trung Quốc
Potassium dichromate	K ₂ Cr ₂ O ₇ , ≥99,8%	Trung Quốc

2.1.2. Thực nghiệm

2.1.2.1. Tổng hợp terephthalic acid từ PET thải

Trong nghiên cứu này, vỏ chai nước thu thập từ các cơ sở tái chế được sử dụng làm nguồn nguyên liệu để điều chế terephthalic acid (TPA). Sau khi loại bỏ nắp và nhãn, vỏ chai được làm sạch, lau khô và cắt thành những mảnh nhỏ 5 × 5 mm. TPA thu được

b. Tổng hợp UiO-66

Để tổng hợp UiO-66, đầu tiên, hòa tan 0,997 g terephthalic acid trong 20 mL DMF, khuấy từ 5 giờ ở tốc độ 300 vòng/phút, sau đó siêu âm trong 30 phút để tạo dung dịch gốc 0,3M. Tiếp theo, hòa tan 0,35 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ trong 15 mL DMF, khuấy từ trong 3 giờ, siêu âm 30 phút. Thêm 0,3 mL H_2O và 1,3 mL acetic acid vào dung dịch này, tiếp tục khuấy và siêu âm, sau đó khuấy hỗn hợp trong 24 giờ. Sau đó, chuyển dung dịch vào cốc định mức 200 mL. Thêm từ từ 5 mL dung dịch gốc phối tử vào hỗn hợp trong cốc định mức, khuấy ở nhiệt độ phòng trong 5 giờ. Hỗn hợp thu được chuyển vào autoclave để tổng hợp UiO-66 bằng phương pháp nhiệt dung môi ở 120°C trong 36 giờ. Sau khi tổng hợp, rửa hỗn hợp bằng 50 mL DMF, khuấy và gia nhiệt ở 70°C trên bếp từ 3 lần. Sau đó, rửa lại một lần nữa bằng 50 mL ethanol, khuấy và gia nhiệt ở 60°C để làm sạch UiO-66. Sau mỗi lần khuấy, lọc mẫu bằng ly tâm trong 10 phút hoặc lọc hút chân không để loại bỏ tạp chất. Cuối cùng, sấy khô mẫu đã làm sạch ở 100°C trong 24 giờ để thu được UiO-66 dạng chất rắn màu trắng.

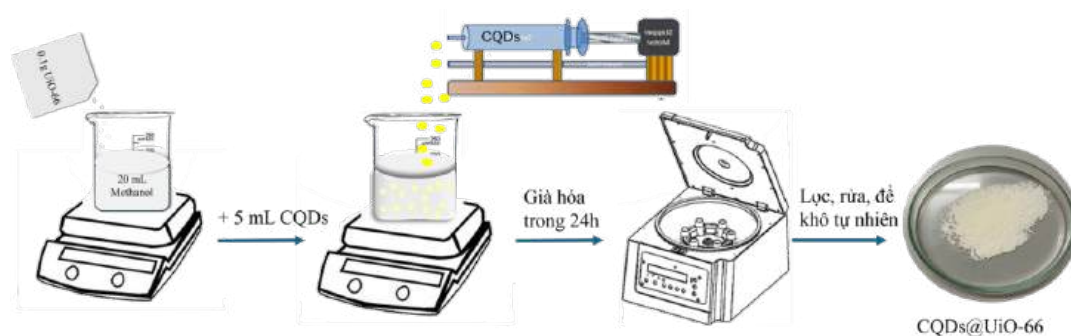
2.1.2.3. Tổng hợp composite trên nền UiO-66

a. Tổng hợp composite CQDs@UiO-66

Trước tiên, CQDs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt: Theo quy trình này, 0,5 g chitosan hòa tan trong 100 mL dung dịch acetic acid 1%, khuấy trong 3 h sau đó siêu âm trong 30 phút ở nhiệt độ phòng để thu được hỗn hợp đồng nhất, sau đó đưa vào autoclave và thực hiện quá trình thủy nhiệt ở 180°C trong 12 h. Khi autoclave được làm nguội đến nhiệt độ phòng, hỗn hợp thu được có màu nâu đen được lọc, ly tâm để loại bỏ những cặn để dung dịch CQDs đồng nhất. Dung dịch này được bảo quản ở 4°C để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Vật liệu nanocomposite CQDs@UiO-66 được tổng hợp bằng phương pháp tẩm. CQDs được cố định trên bề mặt UiO-66 theo quy trình sau: 0,1 g UiO-66 được phân tán trong 20 mL ethanol và khuấy trong 30 phút, sau đó thêm 5 mL dung dịch CQDs và khuấy trong 2 h. Hỗn hợp được làm lạnh trong 30 phút, sau đó tiếp tục khuấy ở nhiệt độ phòng trong 24 h. Sản phẩm cuối cùng ly tâm thu được vật liệu composite CQDs@UiO-66.





Hình 2. 2. Sơ đồ tổng hợp composite CQDs@UiO-66.

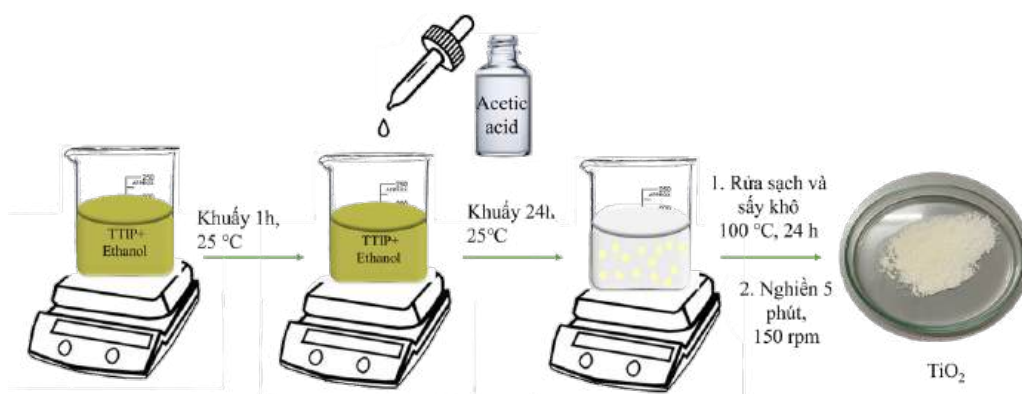
b. Tổng hợp composite N-TiO₂@UiO-66

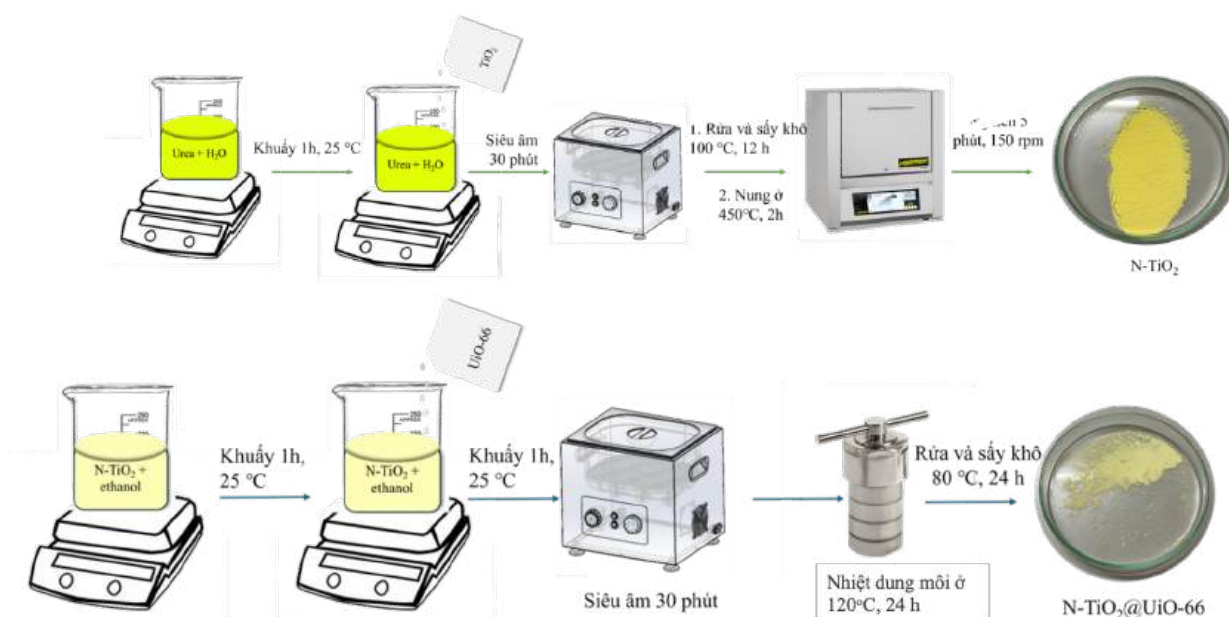
- Tổng hợp vật liệu xúc tác quang N-TiO₂

Sử dụng 20 mL TTIP cho vào 32 mL ethanol, khuấy hỗn hợp trong 1 h để tạo thành dung dịch đồng nhất. Dung dịch đồng nhất thứ hai được tạo tương tự với hỗn hợp gồm nước, ethanol và acetic acid tương ứng với thể tích 8 mL, 32 mL và 16 mL. Cho từ từ dung dịch 1 vào dung dịch 2, khuấy liên tục trong 24 h tạo thành gel. Gel được sấy khô ở 100 °C với thời gian 12 h thu được TiO₂.

Quá trình biến tính TiO₂ bởi nitrogen sử dụng tiền chất urea được thực hiện như sau: 2,8 g TiO₂ cho vào 50 mL dung dịch urea theo tỷ lệ mol N:Ti = 3:1 và khuấy trong 1 h, sau đó siêu âm trong 30 phút. Hỗn hợp được sấy khô ở 100 °C trong 12 h, sau đó nung ở 450 °C với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút trong 3 h thu được N-TiO₂.

- Vật liệu composite N-TiO₂@UiO-66 được tạo thành như sau: Cho 0,5 g N-TiO₂ vào 50 mL ethanol, khuấy đều hỗn hợp và siêu âm trong 30 phút (hỗn hợp A). Tương tự, cho 0,5 g UiO-66 vào 50 mL ethanol khuấy đều hỗn hợp, sau đó siêu âm trong 30 phút (hỗn hợp B). Trộn hỗn hợp A với hỗn hợp B tiếp tục khuấy trong 1 h và siêu âm trong 30 phút. Hỗn hợp dung dịch được đưa vào autoclave, sau đó gia nhiệt ở 120 °C trong 24 h. Dung dịch được lọc và sấy khô ở 80 °C thu được composite N-TiO₂@UiO-66.



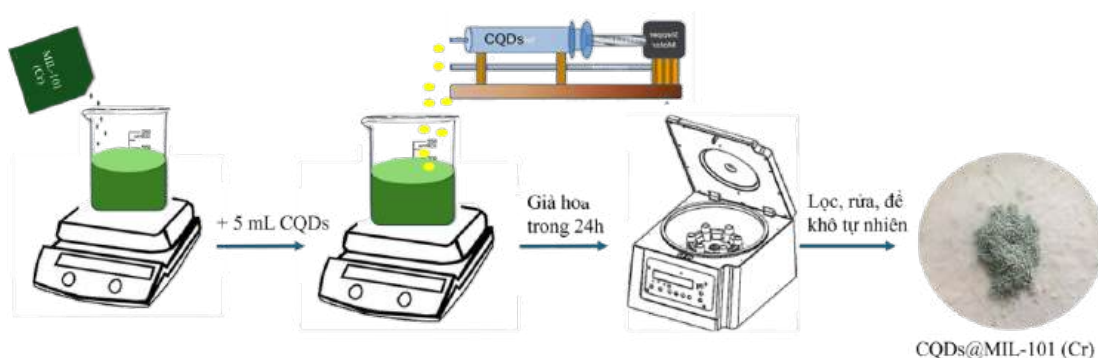


Hình 2. 3. Sơ đồ tổng hợp composite N-TiO₂@UiO-66.

2.1.2.4. Tổng hợp composite trên nền MIL-101(Cr)

a. Tổng hợp composite CQDs@MIL-101(Cr)

Vật liệu composite CQDs/MIL-101(Cr) cũng được điều chế bằng phương pháp ngâm tẩm. CQDs (tổng hợp với quy trình thực nghiệm như trên) được cố định trên vật liệu MIL-101(Cr). 0,1 g MIL-101(Cr) tổng hợp được phân tán trong 20 mL ethanol, sau đó cho 5 mL dung dịch CQDs từng giọt, siêu âm trong bể nước đá trong 30 phút. Tiếp theo, huyền phù được khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 24 h để đạt được trạng thái cân bằng hấp phụ. Sản phẩm cuối cùng thu được bằng cách ly tâm và rửa ba lần bằng nước cất, làm khô tự nhiên trong tủ hút.



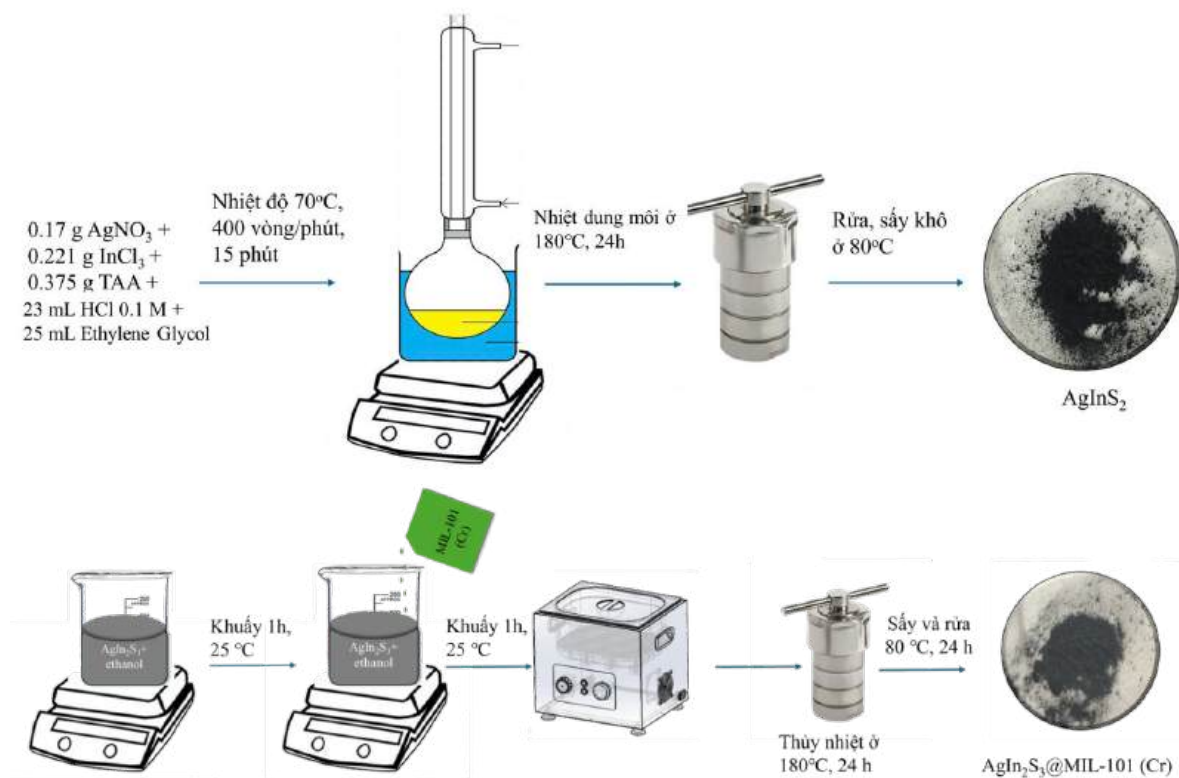
Hình 2. 4. Sơ đồ tổng hợp composite CQDs@MIL-101(Cr).

b. Tổng hợp composite AgInS₂@MIL-101(Cr)

- Tổng hợp AgInS₂ bằng phương pháp nhiệt dung môi: 0,221 g InCl₃ và 0,375 g thioacetamide được hòa tan trong 25 mL ethylene glycol và khuấy liên tục cho đến khi tan hoàn toàn. Sau đó, 23 mL dung dịch HCl 0,1 M và 0,17 g AgNO₃ được thêm vào

dung dịch có hỗ trợ siêu âm. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 70 °C và duy trì khuấy liên tục trong 15 phút thu được dung dịch đồng nhất. Dung dịch này được chuyển vào autoclave cho kết tinh ở nhiệt độ 180 °C trong 24 h. Huyền phù thu được được lọc rửa nhiều lần bằng nước, ethanol sau đó sấy khô (80 °C) qua đêm thu được AgInS_2 và được kí hiệu là AIS.

- Các mẫu composite $\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ được tổng hợp như sau: 200 mg $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ phân tán 135 mL trong H_2O ở nhiệt độ 60 °C bằng máy khuấy từ. Sau đó, một lượng AgInS_2 (AIS) xác định (20%, 30% và 40% khối lượng so với $\text{MIL-101}(\text{Cr})$) được thêm vào các dung dịch trên và siêu âm thêm 10 phút. Hỗn hợp được chuyển vào autoclave duy trì ở 180 °C trong 24 giờ. Sau phản ứng, kết tủa thu được được ly tâm và rửa nhiều lần bằng nước khử ion. Cuối cùng, các mẫu thu được sấy ở 80 °C trong tủ sấy trong 24 giờ và được kí hiệu là 20%AIS@MIL-101(Cr), 30%AIS@MIL-101(Cr) và 40%AIS@MIL-101(Cr).



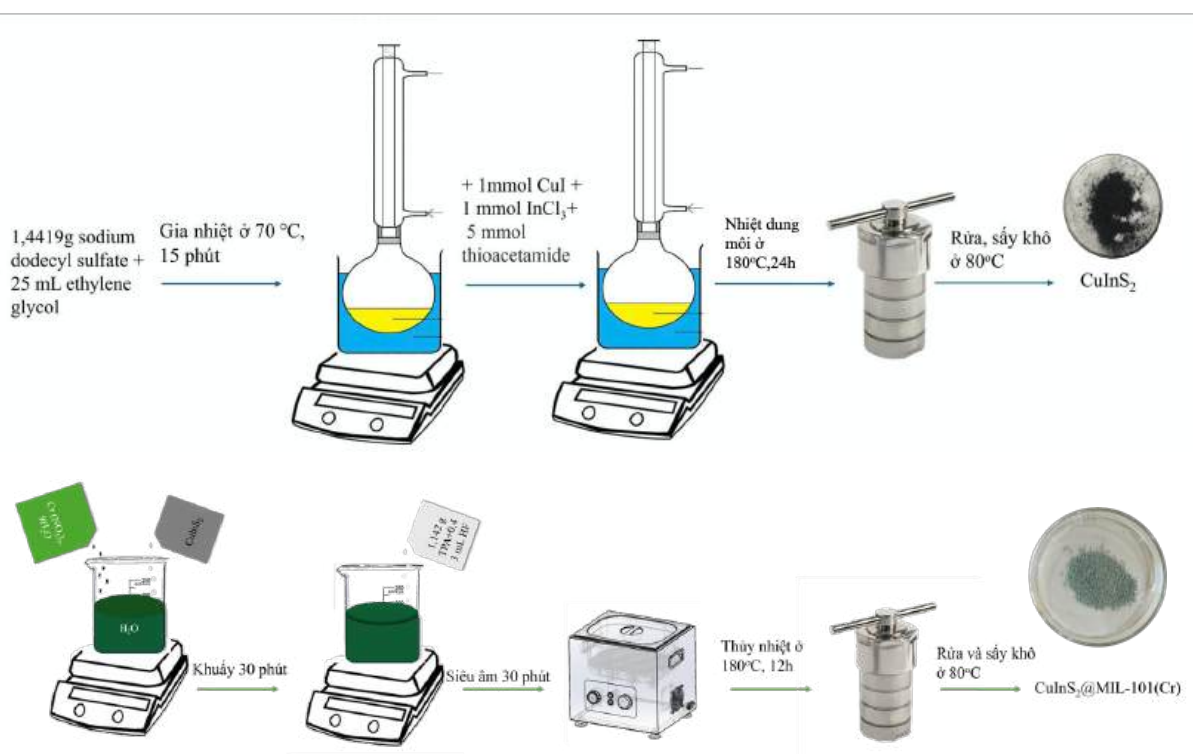
Hình 2. 5. Sơ đồ tổng hợp composite $\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$.

c. Tổng hợp composite $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$

- CuInS_2 được tổng hợp theo quy trình sau: 1,4419 g sodium dodecyl sulfate (5 mmol) được hòa tan trong 25 mL ethylene glycol được gia nhiệt ở 70 °C trong 15 phút. Tiếp theo, thêm dung dịch 1 mmol CuI, 1 mmol InCl_3 và 5 mmol thioacetamide vào dung dịch trên và tiếp tục gia nhiệt thêm trong 30 phút để tạo thành dung dịch đồng nhất. Dung dịch được đưa vào autoclave và gia nhiệt ở 180 °C trong 24 h. Huyền phù thu

được lọc rửa nhiều lần bằng nước, ethanol sau đó sấy khô (80 °C) qua đêm thu được CuInS_2 và được kí hiệu là CIS.

- Vật liệu composite $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ được tổng hợp bằng phương pháp trực tiếp: Theo quy trình này, 0,404 g CuInS_2 và 4 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ được phân tán trong 50 mL nước, hỗn hợp được khuấy trong 1 h, sau đó rung siêu âm trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, 1,142 g TPA, 0,43 mL HF và 50 mL H_2O được thêm vào dung dịch và tiếp tục khuấy trong 30 phút, sau đó siêu âm trong 30 phút. Dung dịch được đưa vào autoclave và gia nhiệt ở 180 °C trong 12 h. Huyền phù thu được, được lọc, rửa nhiều lần bằng DMF ở nhiệt độ 100 °C trong 1 h và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ở 80 °C trong 12 h để loại bỏ hoàn toàn tạp chất. Cuối cùng, mẫu được sấy khô ở 80 °C để thu được composite $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và kí hiệu là CIS@MIL-101(Cr).



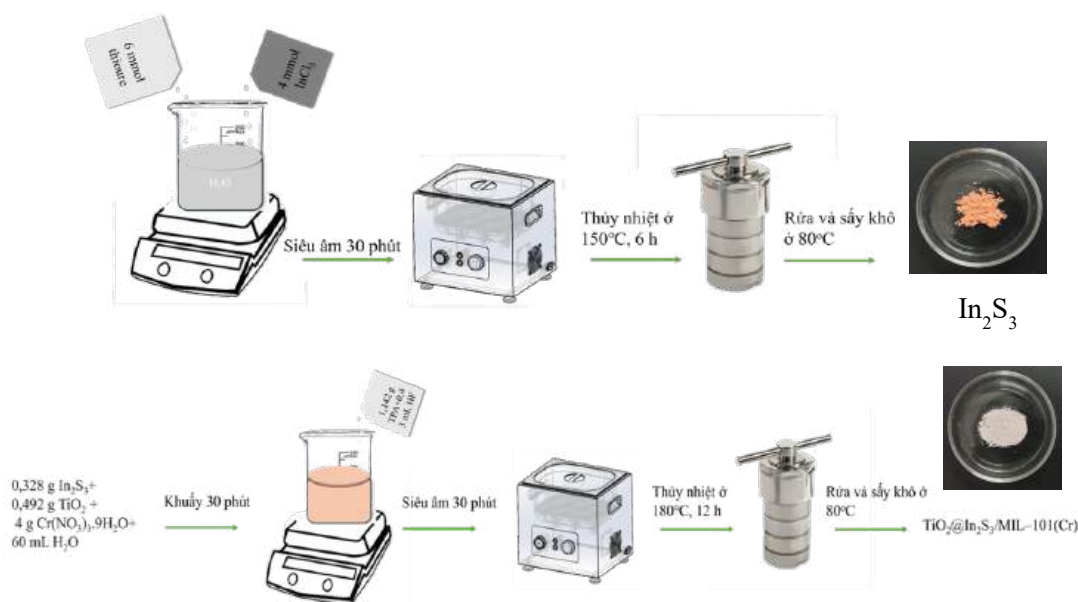
Hình 2. 6. Sơ đồ tổng hợp composite $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$.

d. Tổng hợp composite $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$

- In_2S_3 được tổng hợp theo quy trình sau: Hòa tan 4 mmol InCl_3 và 6 mmol thiourea trong 60 mL nước. Sau đó, hỗn hợp được khuấy trong 1 h, và siêu âm trong 30 phút. Dung dịch được đưa vào autoclave và gia nhiệt ở 150 °C trong 6 h. Huyền phù được ly tâm, rửa bằng nước cất và sau đó sấy khô ở 80 °C trong 12 h thu được In_2S_3 .

- Tổng hợp nanocomposite quang xúc tác $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ theo quy trình sau: 0,328 g In_2S_3 và 0,492 g TiO_2 (đã tổng hợp ở phần trên) và 4 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ được phân tán trong 60 mL nước được khuấy trong 30 phút, sau đó được siêu âm trong

60 phút để thu được hỗn hợp đồng nhất. Sau khi thêm 1,142 g TPA; 0,43 mL HF và 75 mL nước, hỗn hợp tiếp tục khuấy trong 30 phút, và siêu âm trong 30 phút. Hỗn hợp dung dịch được đưa vào autoclave và gia nhiệt ở 180 °C trong 12 h. Huyền phù thu được lọc, rửa nhiều lần, lần lượt với DMF ở 100 °C trong 1 h, ethanol ở 80 °C trong 12 h để loại bỏ hoàn toàn tạp chất. Cuối cùng, mẫu được sấy khô qua đêm ở nhiệt độ 80 °C thu được nanocomposite xúc tác quang $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL}-101(\text{Cr})$ và được ký hiệu là TIM.



Hình 2. 7. Sơ đồ tổng hợp composite $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL}-101(\text{Cr})$.

2.1.2.5. Đánh giá hiệu quả xử lý chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường của vật liệu tổng hợp

a. Đánh giá hiệu quả xử lý thuốc kháng sinh TC/thuốc nhuộm RR-195

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp được đánh giá bởi quá trình phân hủy thuốc kháng sinh TC trong nước, sử dụng bức xạ mô phỏng ánh sáng mặt trời được thiết lập bởi bóng đèn xenon (đặt phía trên lệch 1 góc 30 °, cách mẫu 20 cm, công suất 300 W). Các thí nghiệm được thực hiện như sau: 50 mg chất xúc tác được phân tán trong dung dịch TC (30 mL, 50 ppm). Trước khi chiếu ánh sáng, hỗn hợp được khuấy từ trong 60 phút trong bóng tối để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ. Sau đó, hỗn hợp được chiếu sáng, sau mỗi khoảng thời gian cố định, 3 mL mẫu dung dịch được lấy ra, đem lọc bỏ chất rắn. Phần dung dịch được phân tích bằng máy quang phổ UV-Vis 2450 ở bước sóng cực đại $\lambda_{\text{max}}=357$ nm (theo đường chuẩn TC Hình S 3). Nồng độ dung dịch ban đầu được gọi là C_0 , nồng độ dung dịch sau mỗi khoảng thời gian là C . Hiệu suất xử lý được tính theo công thức:

$$H\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Để xác định tác nhân chính của quá trình phân hủy TC khi sử dụng chất xúc tác quang tổng hợp thực hiện thực nghiệm bắt gốc tự do. Các tác nhân bắt gốc tự do được sử dụng, bao gồm: *tert*-butyl alcohol (TBA), potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$), ammonium oxalate monohydrate (AO) và 1,4-benzoquinon (BQ) $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ tương ứng với sự bắt giữ gốc hydroxyl ($\cdot OH$), electron (e^-), lỗ trống (h^+) và gốc superoxide ($\cdot O_2^-$) trong phản ứng quang xúc tác phân hủy TC. Các thí nghiệm bắt gốc được thực hiện: Chất bắt gốc được thêm vào dung dịch TC (50 ppm) có chứa 50 mg xúc tác. Hỗn hợp dung dịch được khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút trong bóng tối trong 60 phút trước khi chiếu sáng. Khoảng 3 mL dung dịch được lấy ra sau mỗi giờ và sau đó được lọc để thu dung dịch. Các mẫu dung dịch được phân tích bằng máy quang phổ UV-Vis 2450 ở bước sóng cực đại $\lambda_{\max}=357 \text{ nm}$.

Tương tự như với TC, quá trình phân hủy thuốc nhuộm RR-195 cũng được thực hiện trong điều kiện tương tự, bước sóng cực đại $\lambda_{\max}=541 \text{ nm}$. Nồng độ của RR-195 (C) được phân tích bằng máy quang phổ UV-Vis 2450 ($\lambda_{\max,RR\ 195} = 541 \text{ nm}$) và hiệu suất xử lý được tính theo công thức (2.1), (theo đường chuẩn RR 195 Hình S 4).

b. Đánh giá hiệu quả xử lý vi nhựa PS

- Đánh giá hiệu quả xúc tác quang của vật liệu phân hủy màng PS:

Màng PS chứa chất xúc tác được chế tạo như sau: Dung dịch PS được điều chế bằng cách hòa tan 0,25 g hạt nhựa PS trong 10 mL tetrahydrofuran trong điều kiện khuấy mạnh trong 30 phút. Cho 0,05 g chất xúc tác quang vào 10 mL dung dịch PS thu được huyền phù. Để hỗn hợp này bay hơi hết dung môi, tạo màng polymer trên bề mặt vật liệu xúc tác và cân M_1 . Hỗn hợp màng PS chứa xúc tác quang được chiếu sáng và khối lượng M_2 được cân sau một khoảng thời gian cố định. Hiệu suất phân hủy được tính theo công thức:

$$H\% = \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} \times 100 \quad (2.2)$$

- Đánh giá hiệu quả loại bỏ vi nhựa polystyrene (PS MPs) của vật liệu composite trong pha lỏng được tiến hành qua thí nghiệm sau:

Vi nhựa PS trong pha lỏng tồn tại dưới dạng huyền phù (kích thước hạt trung bình 0,3-0,4 μm) bằng cách hoà tan hoàn toàn hạt nhựa PS trong THF, sau đó thêm H_2O theo tỉ lệ thể tích THF : $H_2O=1 : 4$. Trong thí nghiệm, 50 mg chất xúc tác quang được phân tán trong dung dịch chứa huyền phù PS (30 mL, 200 ppm). Trước khi chiếu sáng, hỗn hợp này được khuấy từ trong bóng tối 90 phút để đạt được trạng thái cân bằng hấp phụ và giải hấp. Nồng độ ban đầu (C_0) được lấy tại thời điểm này. Sau đó chiếu sáng bằng đèn Xenon 150 W ở nhiệt độ phòng, sau mỗi giờ, lấy ra 3 mL huyền phù và lọc để

thu mẫu dung dịch. Nồng độ của PS (C) được phân tích bằng máy quang phổ UV–Vis 2450 ($\lambda_{max,PS} = 290$ nm, theo đường chuẩn TC Hình S 2) và hiệu suất xử lý PS được tính theo công thức sau:

$$H\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (2.3)$$

- Đánh giá hiệu quả xử lý của vật liệu composite để loại bỏ đồng thời hỗn hợp vi nhựa polystyrene (PS MPs) và tetracycline (TC) trong pha lỏng được tiến hành qua thí nghiệm sau:

Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng với dung dịch hỗn hợp PS (200 ppm) và TC (30 ppm) được trộn theo tỷ lệ thể tích 1:4 dưới sự chiếu sáng của đèn Xe 150 W. Trước khi chiếu sáng, hỗn hợp này được khuấy từ trong bóng tối 90 phút để đạt được trạng thái cân bằng hấp phụ và giải hấp. Nồng độ ban đầu (C_0) được lấy tại thời điểm này. Sau đó chiếu sáng bằng đèn Xenon 150 W ở nhiệt độ phòng, sau mỗi giờ, lấy ra 3 mL huyền phù và lọc để thu mẫu dung dịch. Nồng độ của PS MPs (C_1) và TC (C_2) được phân tích bằng máy quang phổ UV–Vis 2450 ($\lambda_{max,PS} = 290$ nm) và $\lambda_{max} = 357$ nm tương ứng và hiệu suất xử lý PS MPs, TC được tính theo công thức (2.1, 2.3).

2.1.2.6. Đánh giá độ bền hoạt tính xúc tác quang

Các vật liệu composite được đánh giá độ bền xúc tác bằng cách: tái sinh xúc tác sau 4-5 chu kỳ sử dụng. Cụ thể, sau khi phản ứng, chất xúc tác được thu gom, rửa sạch bằng nước cất và sấy khô ở 70°C trong 24 h để sử dụng cho lần phản ứng tiếp theo. Điều kiện phản ứng tương tự như quy trình đánh giá khả năng phân hủy chất ô nhiễm ở mục 2.1.2.5.

2.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phép đo XRD trên máy D8 Advance (Bruker- Đức), dùng bức xạ của Cu K α , cực anode: Cu (Đồng), $\lambda = 1.5406$ Å; khoảng quét $2\theta = 3 - 80^\circ$; Bộ nguồn phát tia X với điện thế: 10 – 60 kV, dòng: 5 – 60 mA.

2.2.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR)

Phép đo phổ FTIR được thực hiện trên thiết bị FTIR Affinity - 1S – Shimadzu, Nhật Bản: dải quang phổ: 4000-400 cm⁻¹; tỷ lệ tín hiệu/độ nhiễu: 30.000:1 (giá trị RMS ở 2.100 cm⁻¹, độ phân giải cực đại: 0,5 cm⁻¹, máy dò thu thập dữ liệu trong 1 phút). Kỹ thuật đo: ép viên với KBr, với mẫu lỏng đo bằng module ATR trên cùng thiết bị.

2.2.3. Phương pháp phổ Raman

Phép đo phổ RAMAN được thực hiện trên Máy LabRAM HR Evolution, dải phổ: 200 – 1050 nm.

2.2.4. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

Phương pháp EDX được thực hiện trên thiết bị phân tích EDS JED-2300 Analysis Station, Model: JEM-2100F/JED-2300T.

2.2.5. Phương pháp phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 theo BET

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 (BET) được thực hiện ở nhiệt độ 70K, thực hiện trên thiết bị Micromeritics TriStar 3030 V6.07A.

2.2.6. Hiển vi điện tử quét (SEM)

Ảnh SEM được đo trên thiết bị JSM-IT200-JEOL với chế độ chân không độ phân giải 9,5 nm (điện thế gia tốc 2,0 kV, BEI), độ phóng đại trực tiếp 5-300.000 lần.

2.2.7. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Ảnh TEM được đo trên thiết bị HR-TEM với thế phát cao: ≥ 200 kV; thế phát tối thiểu: ≤ 40 kV; các bước mặc định: 40, 80, 120, 160 và 200 kV hoặc điều chỉnh liên tục giữa các giá trị; độ phóng đại: $\geq 1.000.000$ lần.

2.2.8. Phương pháp quang phổ quang điện tử tia X (XPS)

Phổ XPS được ghi trên phổ kế ESCALab 250 (Thermo VG, UK) với một nguồn tia X đơn sắc, Microfocused Al K-Alpha, kích thước điểm tia X 200 to 900 μm ; máy phân tích bán cầu hai cực, hội tụ kép, 180° với hệ thống máy dò kép dành cho quang phổ và hình ảnh, bề dày mẫu tối đa 12 mm.

2.2.9. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS)

Phương pháp phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến được đo trên máy HO-SP-DRS100 với vùng sóng 380-1100 nm; độ phân giải 1 nm; độ rộng phổ 2nm; lớp phủ BaSO_4 ; góc tia ngẫu nhiên 0° , kích thước mẫu tối đa 25 mm (đường kính); detector Si Photodiode; vùng hoạt động $5,8 \times 5,8$ mm; nguồn sáng đèn Halogen 50W Quartz; nguồn điện 230V 50Hz.

2.2.10. Phương pháp phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis)

Phép đo phổ UV-Vis được thực hiện trên máy Jasco V-750 với hệ thống quang học: Czerny -Turner mount, 2 chùm tia, đơn sắc; nguồn sáng: đèn halogen, đèn Deuterium; bước sóng: 190 - 900 nm; tốc độ quét lên đến 4000 vòng/phút; ánh sáng lạc 0,005%; độ chính xác bước sóng: $\pm 0,2$ nm (tại 656,1 nm); độ lặp lại bước sóng: ± 0.05

nm; độ rộng khe phổ (SBW): 0,1/0,2/0,5 /1/2/5/10 nm; L₂/L₅/L₁₀ nm (Low Stray Light Mode), M₁/M₂ nm (Micro Cell Mode).

2.2.11. Phổ quang phát quang (Photoluminescence - PL)

Phương pháp phổ quang phát quang PL được đo trên máy Cary Eclipse Fluorescence Spectrometer với nguồn sáng đèn flash Xenon (80 Hz); tốc độ quét tối đa 24.000 nm/phút; vùng sóng 200–900 nm.

2.2.12. Phương pháp sắc kí lỏng hiệu năng cao kết nối khối phổ (HPLC/MS)

Phương pháp sắc kí lỏng hiệu năng cao được đo trên máy HPLC-MS của Shimadzu LabSolutions với tốc độ dòng chảy là 1 ml/phút. Các mẫu (10 µl, 0,3 mg/ml) được tiêm bằng máy lấy mẫu tự động vào cột (Heritage MA, 4,6 × 50 mm) được ổn định ở 20 °C bằng cách cho pha động (40% acetonitrile với 100 mM AmFm pH=3) trong 1 h trước khi đo.

2.2.13. Phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS)

Phương pháp DLS được thực hiện trên máy đo DLS Malvern Zetasizer Nano ZS, kích thước hạt đo được 0,3 nm–10 µm, góc đo tán xạ 173° (Backscatter), Bước sóng laser: 633 nm (laser He-Ne, 4 mW), khoảng thế Zeta: ± 500 mV, nhiệt độ đo: 0–90°C, độ nhạy: có thể đo mẫu có nồng độ từ 0,1 mg/mL, thể tích mẫu: 2–3 mL, độ chính xác: ± 2%.

2.2.14. Phổ tổng trở EIS

Phổ tổng trở EIS được đo trên thiết bị Gamry Reference 600+ với dải đo trở kháng 1 mΩ – 100 GΩ; dải điện áp áp dụng: ±11 V; dải đo dòng điện: ±600 mA; độ phân giải điện áp: 3 µV; tần số tối đa cho EIS (phổ trở kháng điện hóa): 5 MHz; độ chính xác của EIS: 0,3%, 0,3°.

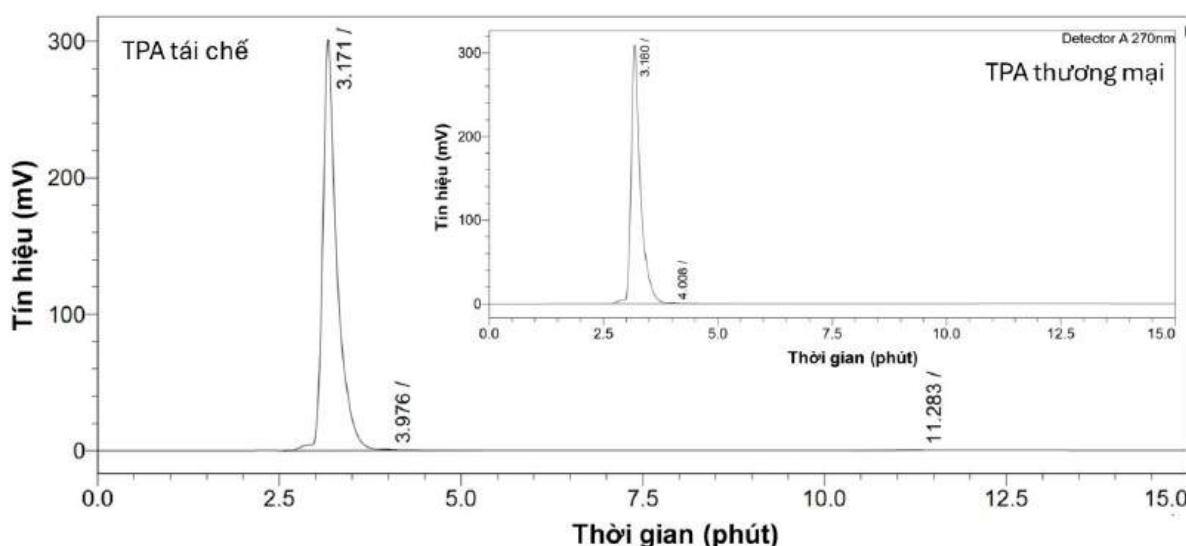
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và khảo sát đặc tính vật liệu khung kim loại - hữu cơ (MOFs) từ PET thải

3.1.1. Kết quả thu hồi TPA từ PET thải

Tái chế hóa học PET thải thành TPA được thực hiện thông qua phản ứng thủy phân kiềm sử dụng sodium hydroxide trong dung môi ethylene glycol. Sau khi phản ứng, sản phẩm thu được được acid hóa để chuyển muối terephthalate thành terephthalic acid tự do. Quá trình rửa sạch tiếp theo được tiến hành để loại bỏ các tạp chất và sản phẩm phụ. Cuối cùng, sản phẩm được làm khô để thu được TPA dạng bột màu trắng.

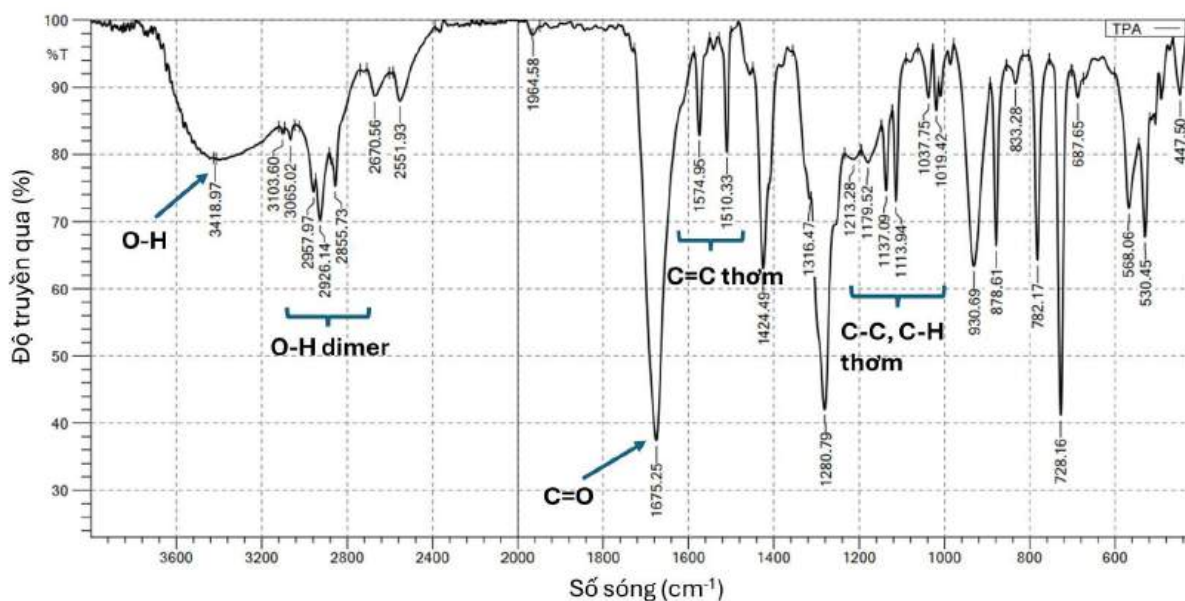
Độ tinh khiết của TPA tái chế được đánh giá bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao sử dụng detector UV ở bước sóng 270 nm.



Hình 3. 1. Sắc kí đồ HPLC của TPA tái chế (so sánh với TPA thương mại).

Hình 3.1 trình bày sắc ký đồ HPLC của TPA tái chế so sánh với TPA thương mại. Sắc ký đồ của TPA tái chế cho thấy một peak duy nhất tại thời gian lưu (t_r) là 3,171 phút, trong khi TPA thương mại có peak tại $t_r = 3,180$ phút. Sự khác biệt nhỏ này nằm trong sai số chấp nhận được của phương pháp HPLC, chứng tỏ rằng TPA tái chế có độ tinh khiết cao, tương đương với TPA thương mại.

Để đánh giá quá trình tổng hợp vật liệu TPA thành công trong từ nhựa PET thải, phổ FT-IR được đo với mẫu TPA tổng hợp và được so sánh với mẫu tiêu chuẩn thương mại của terephthalic acid [134].



Hình 3. 2. Phổ FT-IR của TPA.

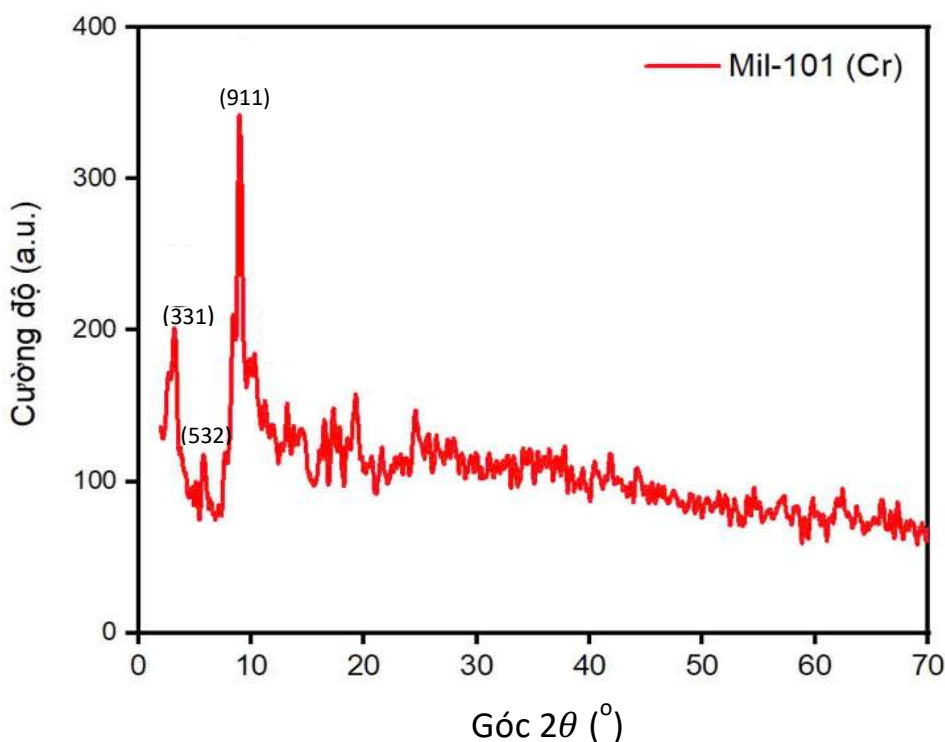
Phổ FT-IR (Hình 3.2) cho thấy các peak đặc trưng của nhóm chức tương ứng với terephthalic acid. Vùng 3400 cm^{-1} biểu thị dao động hóa trị O-H của nhóm cacboxyl, với dải rộng kéo dài từ $3103,60\text{ cm}^{-1}$ đến $2551,93\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho O-H của dimer carboxylic acid. Đỉnh hấp thụ mạnh tại $1675,25\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị C=O của nhóm cacboxyl, dịch chuyển do liên kết hydrogen. Các đỉnh tại $1574,95\text{ cm}^{-1}$ và $1510,33\text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động hóa trị C=C của vòng benzene và vùng $1500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng các dao động uốn C-H và hóa trị C-O của vòng benzen và nhóm cacboxyl, phù hợp với cấu trúc của TPA (hình S 1) và các kết quả thực nghiệm từ tái chế nhựa PET của Ravichandran [134].

Kết quả này một lần nữa khẳng định quá trình tái chế hóa học nhựa PET thải bằng phương pháp thủy phân kiềm là một phương pháp hiệu quả để sản xuất TPA có độ tinh khiết cao, có thể ứng dụng trong các ngành công nghiệp khác nhau.

3.1.2. Đặc trưng vật liệu MIL-101(Cr) và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của composite CQDs@MIL-101(Cr)

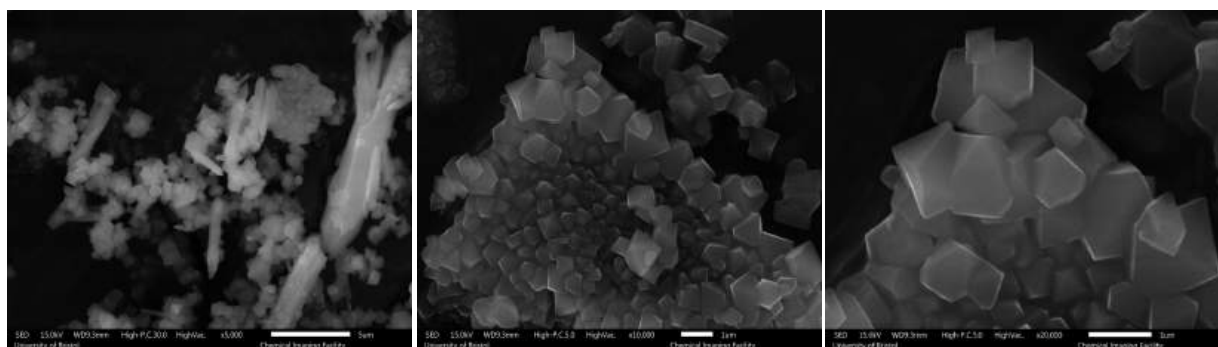
3.1.2.1. Đặc trưng vật liệu MIL-101(Cr)

Kết quả phân tích XRD cho thấy vật liệu MIL-101(Cr) tổng hợp thể hiện ở hình 3.3. có các peak nhiễu xạ đặc trưng tại $3,29^\circ$; $5,11^\circ$; $6,02^\circ$; $8,48^\circ$ và $9,05^\circ/10,32^\circ$. Các peak này tương ứng với các mặt phẳng phản xạ (311); (511); (532); (822) và (911) của MIL-101(Cr), phù hợp với các nghiên cứu đã được công bố [135][136]. Các peak không đáng kể ở khoảng $2\theta=25,2^\circ$ hoặc $27,9^\circ$ khẳng định được việc loại bỏ các tinh thể TPA dư trong các lỗ xốp vật liệu MIL-101(Cr) [135]. Cường độ peak cao chứng tỏ vật liệu tổng hợp có độ tinh thể cao, cho thấy quá trình tổng hợp mẫu đã thành công.



Hình 3. 3. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của MIL-101(Cr).

Ảnh SEM (Hình 3.4) cho thấy MIL-101(Cr) có cấu trúc tinh thể đặc trưng với các tinh thể bát diện đồng đều, kích thước từ 300-400 nm, phân bố đồng đều và tạo thành các khối đồng nhất.

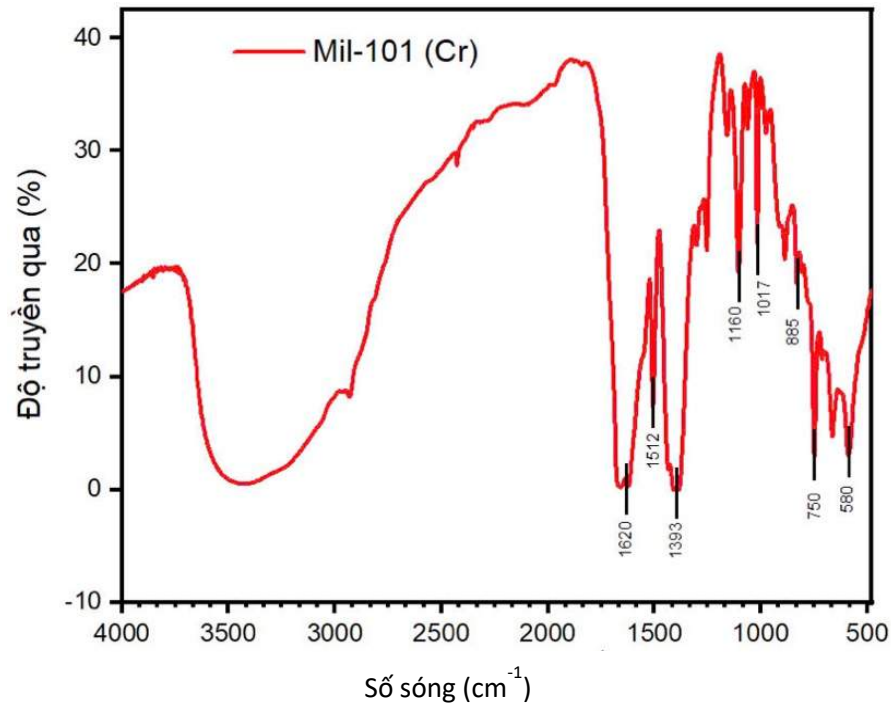


Hình 3. 4. Ảnh SEM của MIL-101(Cr).

Cấu trúc bát diện của MIL-101(Cr) cho thấy sự sắp xếp có trật tự cao của các ion kim loại và phối tử hữu cơ trong khung. Sự đồng đều về kích thước và hình dạng của các tinh thể cho thấy quá trình tổng hợp vật liệu được kiểm soát tốt, tạo ra vật liệu có độ tinh khiết và độ đồng nhất cao.

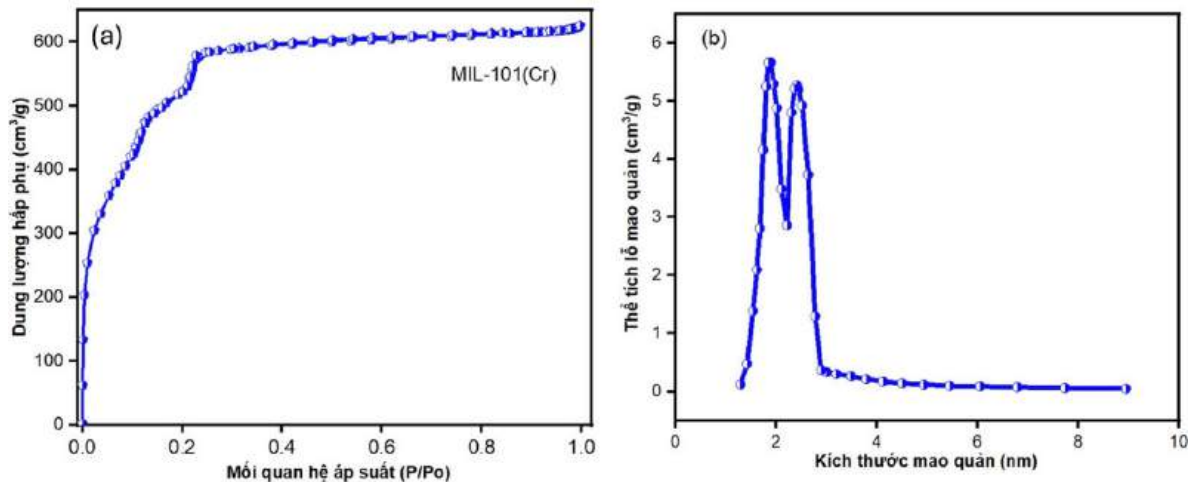
Hình 3.5 là kết quả phân tích FT-IR của MIL-101(Cr) cho thấy peak khoảng 580 cm^{-1} ứng với dao động kéo giãn Cr-O trong MIL-101(Cr) và thể hiện sự kết nối [137] thành công giữa nhóm kim loại Cr^{3+} và $(-\text{COO})^-$ của TPA [135]. Trong khi các peak trong vùng $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các dao động của C=O và dao động kéo giãn không đối xứng của COO^- . Các peak 1512 cm^{-1} và 1393 cm^{-1} tương ứng với dao động

C=C. Ngoài ra, các peak ở 1160 , 1017 cm^{-1} , 885 cm^{-1} và 750 cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc vòng thơm [138].



Hình 3. 5. Phổ FT-IR của MIL-101(Cr).

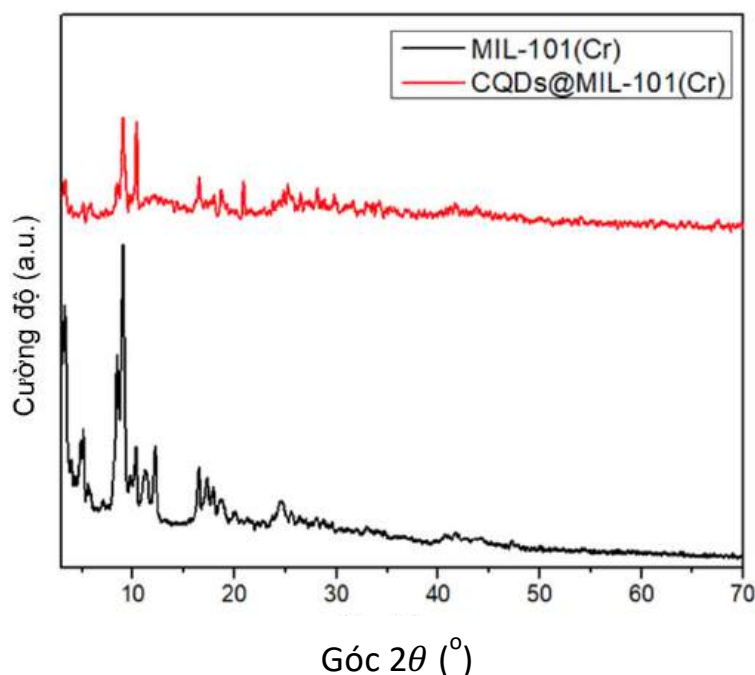
Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của MIL-101(Cr) là loại I điển hình theo cách phân loại của IUPAC với các đoạn dốc ở áp suất tương đối thấp xác nhận đây là vật liệu có cấu trúc vi mao quản, đặc biệt thể hiện rõ ở Hình 3.6 (b), đường phân bố kích thước mao quản theo mô hình toán học BJH, với sự tập trung lớn ở vùng phân bố kích thước mao quản nhỏ, dưới 5nm. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của MIL-101(Cr) tương ứng là $1964 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ và $1,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.



Hình 3. 6. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 và
(b) Đường phân bố kích thước mao quản của MIL-101(Cr).

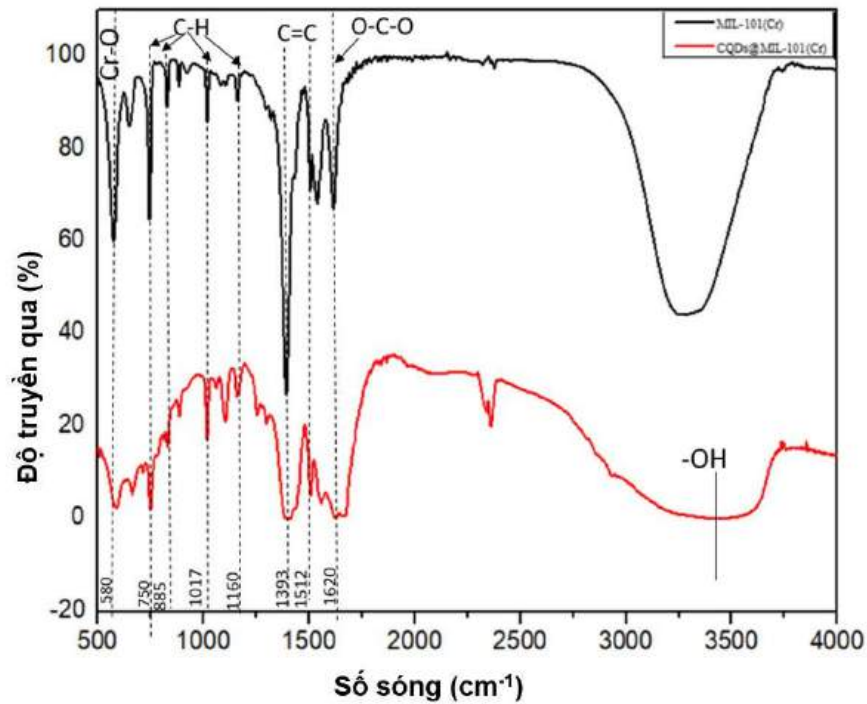
3.1.2.2. Đặc trưng vật liệu composite CQDs@MIL-101(Cr)

Giản đồ XRD của MIL-101(Cr), CQDs@MIL-101(Cr) được thể hiện như Hình 3.7. Có thể thấy peak nhiễu xạ 2θ tại 21° tương ứng với mặt phẳng (240) của mẫu bột của CQDs [108]. Bên cạnh đó, các peak nhiễu xạ $3,29^\circ$; $5,11^\circ$; $6,02^\circ$, $8,48^\circ$ và $9,05^\circ/10,32^\circ$ đặc trưng của MIL-101(Cr) được duy trì nhưng với cường độ thấp hơn, có thể do giảm mật độ vật liệu và sự phân tán của CQDs trên bề mặt MIL-101(Cr) khi hình thành vật liệu composite.



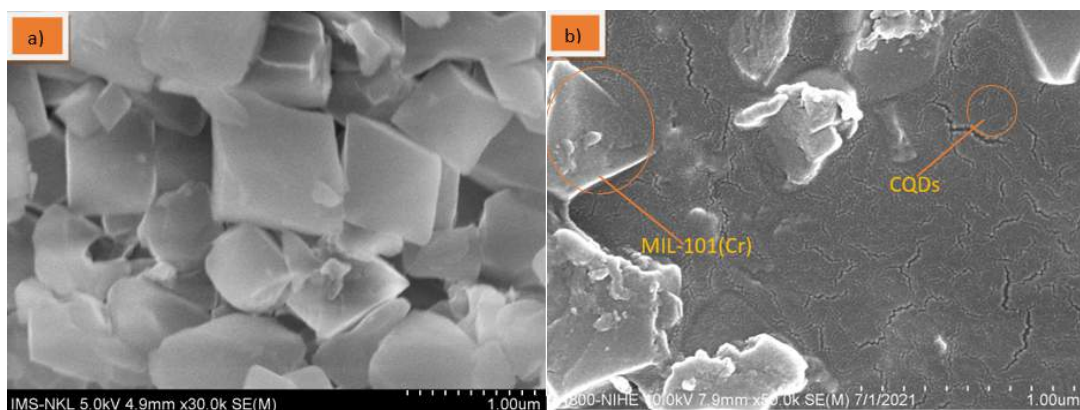
Hình 3.7. Giản đồ nhiễu xạ tia X của MIL-101(Cr) và CQDs@MIL-101(Cr).

Hình 3.8 là phổ FT-IR của MIL-101(Cr) và CQDs@MIL-101(Cr). Kết quả phân tích cho thấy các peak đặc trưng cho cấu trúc khung cơ kim, gồm số sóng ở 580 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn của liên kết Cr-O, xác nhận sự hình thành liên kết giữa chromium ion và phối tử hữu cơ, các peak dao động trong khoảng $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động kéo dài của liên kết C=O trong terephthalic acid và các peak tại 1512 cm^{-1} và 1393 cm^{-1} ứng với dao động kéo dài của liên kết C=C trong vòng thơm của TPA. Bên cạnh đó, trong phổ FT-IR của CQDs@MIL-101(Cr) còn cho thấy sự xuất hiện của peak hấp thụ mạnh và rộng trong vùng $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$. Peak này tương ứng với dao động kéo dài của nhóm hydroxyl (-OH), chứng tỏ sự hiện diện của CQDs và các nhóm chức hydroxyl trên bề mặt. Sự xuất hiện của nhóm -OH này có thể xuất phát từ chitosan, nguyên liệu được sử dụng để điều chế CQDs.



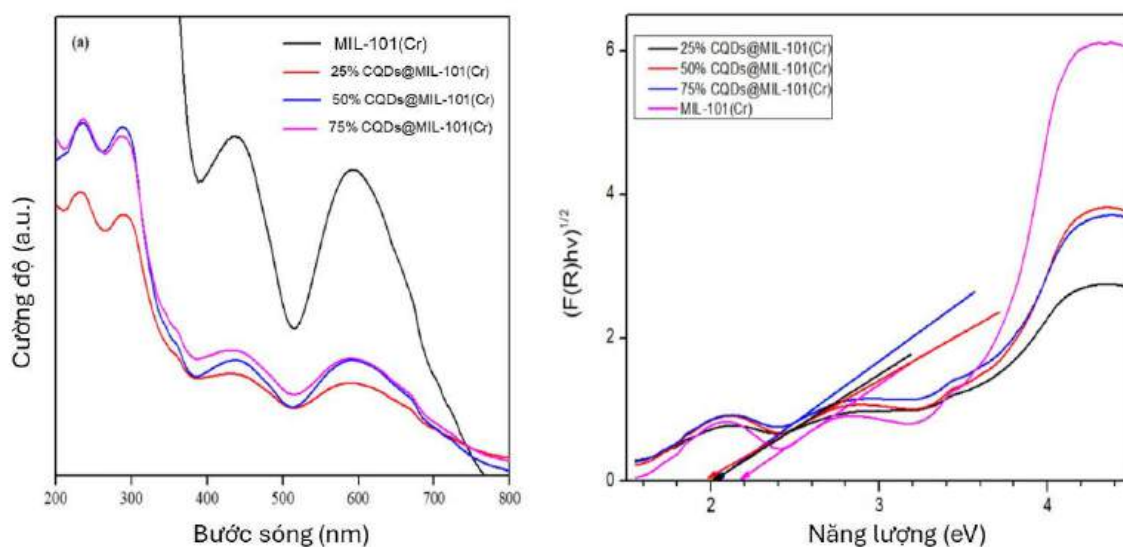
Hình 3.8 Phổ FT-IR của MIL-101(Cr) và CQDs@MIL-101(Cr).

Hình 3.9 trình bày ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của MIL-101(Cr) (Hình 3.9a) và CQDs@MIL-101(Cr) (Hình 3.9b). Khi CQDs được gắn lên bề mặt MIL-101(Cr) (Hình 3.9b), ảnh SEM cho thấy CQDs phân tán đồng đều trên bề mặt MIL-101(Cr). Kích thước hạt của CQDs khoảng 10 nm, cho thấy chúng có kích thước nanomet và kết dính trên bề mặt khối MIL-101(Cr), tạo thành một lớp phủ đồng nhất. Điều này cho thấy sự tương tác tốt giữa CQDs và MIL-101(Cr), có thể thông qua các liên kết hóa học hoặc tương tác tĩnh điện.



Hình 3.9. Ảnh SEM của a) MIL-101(Cr) và b) CQDs@MIL-101(Cr).

Để đánh giá khả năng hấp thụ quang của các vật liệu tổng hợp, phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) đã được sử dụng để nghiên cứu.

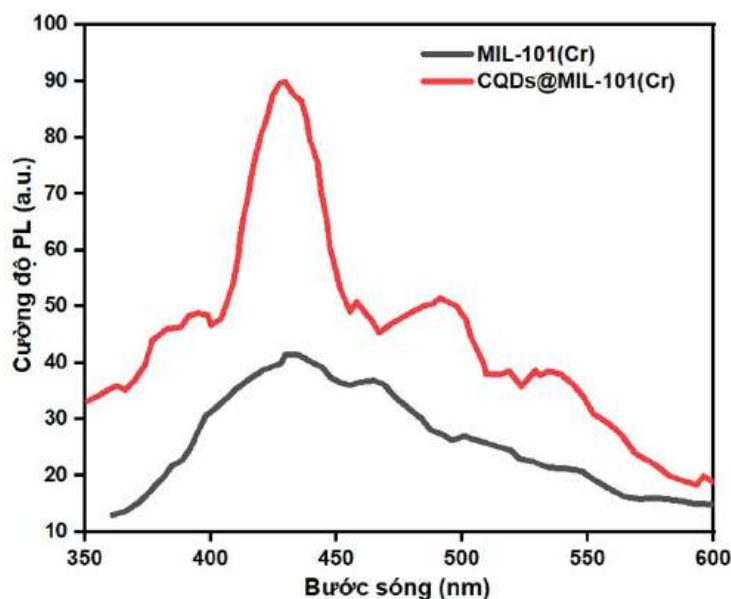


Hình 3.10. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại DRS và biểu đồ Tauc của MIL-101(Cr) và CQDs@MIL-101(Cr).

Như được mô tả trong Hình 3.10a, MIL-101(Cr) có cạnh hấp thụ bức xạ UV ở khoảng 380 nm, với các dải hấp thụ khác mở rộng đến 700 nm, tương ứng với các dải chuyển tiếp d-d của Cr^{3+} [139]. Các vật liệu composite 25%, 50% và 75% CQDs@MIL-101(Cr) cũng cho thấy xu hướng hấp thụ trong vùng ánh sáng khả kiến (380 nm đến 700 nm). Đồng thời, năng lượng vùng cấm của các mẫu được ước tính bằng phương pháp Tauc, thông qua đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^{1/2}$ hoặc $(F(R)h\nu)^{1/2}$ vào $h\nu$ (Hình 3.10b). Giá trị E_g , được xác định bằng cách ngoại suy đường tuyến tính của đồ thị đến trục năng lượng vùng cấm, MIL-101(Cr) được ước tính khoảng 2,18 eV, trong khi các mẫu 25%, 50% và 75% CQDs@MIL-101(Cr) lần lượt là 2,02 eV; 1,98 eV và 2,06 eV. Mẫu 50% CQDs@MIL-101(Cr) có năng lượng vùng cấm thấp nhất (1,98 eV), cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt hơn so với các mẫu khác.

Phổ quang phát quang được tiến hành nghiên cứu với các vật liệu MIL-101(Cr) và CQDs@MIL-101(Cr) để làm rõ hơn hiệu suất lượng tử và tốc độ tái tổ hợp electron và lỗ trống quang của các vật liệu và được thể hiện trên Hình 3.11.

Trong Hình 3.11, peak phát xạ PL của MIL-101(Cr) và CQDs@MIL-101(Cr) được ghi nhận ở bước sóng khá cao 429 nm, thể hiện khả năng chuyển về mức năng lượng trung gian đối với hệ dị thể của vật liệu MOFs và composite. Sau khi gắn CQDs lên bề mặt của MIL-101(Cr), hình thành các khuyết tật bề mặt và có thể cả khuyết tật điện tích dẫn đến cường độ của vật liệu composite CQDs@MIL-101(Cr) có cường độ peak phát xạ thấp hơn nhiều so với MIL-101(Cr). Kết quả này cho thấy CQDs@MIL-101(Cr) có khả năng ức chế tốc độ tái hợp electron-lỗ quang sinh, tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng quang xúc tác nhờ các thành phần mang điện cho hiệu quả cao để xử lý chất gây ô nhiễm.



Hình 3.11. Phổ PL của MIL-101(Cr) and CQDs@MIL-101(Cr).

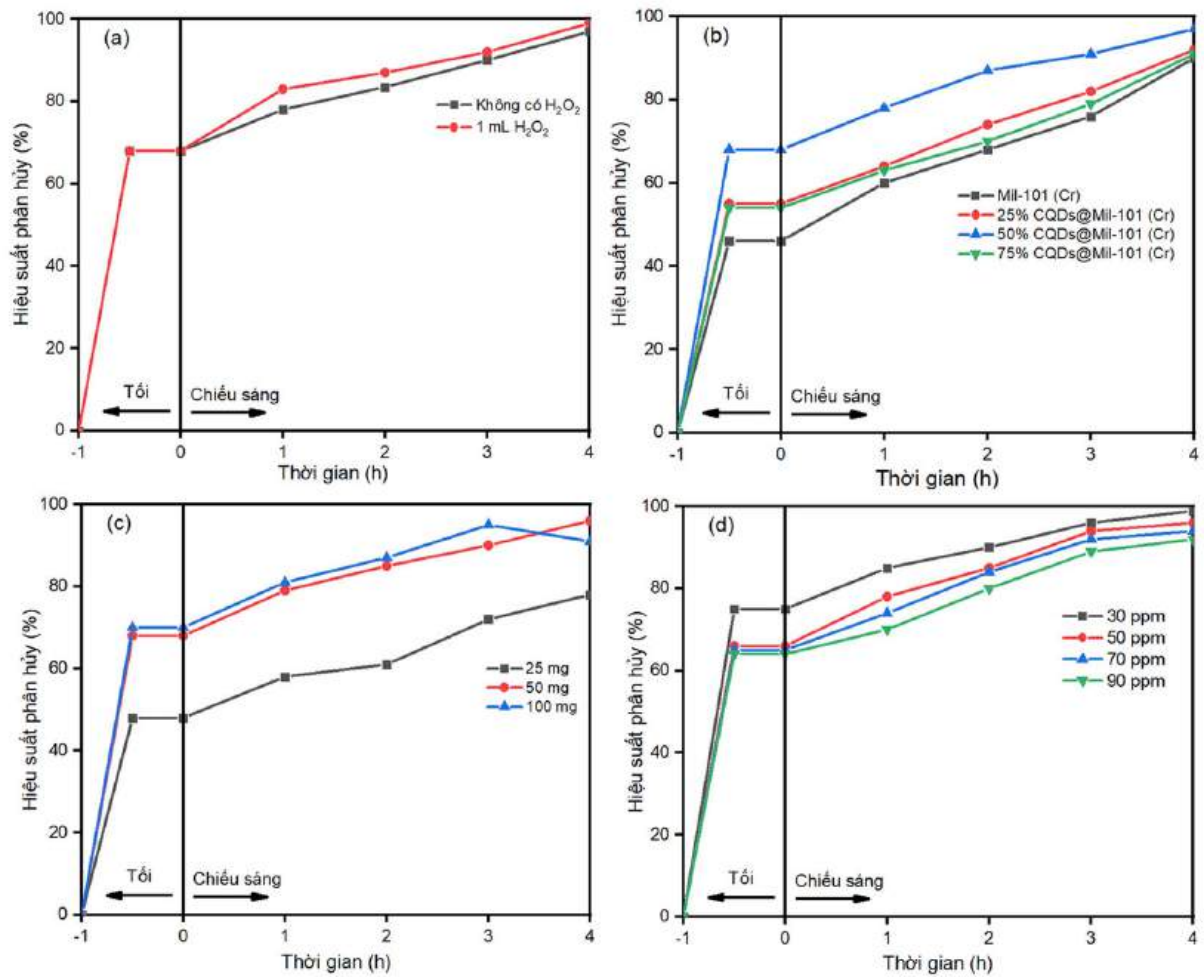
3.1.2.3. Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu CQDs@MIL-101(Cr)

Vật liệu MIL-101(Cr) và composite CQDs@MIL-101(Cr) được thử nghiệm khả năng xúc tác quang qua quá trình xử lý thuốc nhuộm RR 195.

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu CQDs@MIL-101(Cr) đã được khảo sát khi tiến hành phân hủy thuốc nhuộm RR 195 có và không có H_2O_2 với điều kiện phản ứng: 20 mL thuốc nhuộm 70 ppm RR 195, khối lượng chất xúc tác là 50 mg, được chiếu sáng bằng đèn xenon 300 W điều kiện, pH = 6,5.

Như Hình 3.12 a, khoảng 99% RR 195 được xử lý khi sử dụng xúc tác có thêm H_2O_2 , và khoảng 97% RR 195 được xử lý trong trường hợp khi không có H_2O_2 sau 4 h được chiếu sáng. Mặc dù H_2O_2 có làm tăng tốc độ phân hủy nhưng hiệu suất tổng thể không thay đổi đáng kể. Điều này có thể là do composite CQDs@UiO-66 có năng lượng vùng cấm phù hợp, tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân tách hiệu quả các cặp electron-lỗ trống. Do đó, việc sử dụng H_2O_2 là không cần thiết trong quá trình phân hủy quang xúc tác RR 195 với xúc tác CQDs@UiO-66.

Hoạt động quang xúc tác của vật liệu tổng hợp với hàm lượng CQDs khác nhau đã được nghiên cứu để phân hủy thuốc nhuộm RR 195 trong điều kiện phản ứng: 30 mL thuốc nhuộm RR 195 nồng độ 50 ppm, 50 mg khối lượng chất xúc tác trong 4 h dưới bức xạ đèn xenon 300 W, pH=6,5.



Hình 3.12. Phân hủy quang học RR-195 bằng cách sử dụng (a) 50%CQDs@MIL-101(Cr) trong điều kiện có/không có H_2O_2 , b) Xúc tác khác nhau, c) 50%CQDs@MIL-101(Cr) với các lượng khác nhau, d) 50%CQDs@MIL-101(Cr) ở các nồng độ RR-195 khác nhau (30–90 ppm).

Hình 3.12 b cho thấy, trước khi chiếu bức xạ, các vật liệu composite CQD@MIL-101(Cr) có hiệu suất xử lý hấp phụ RR 195 cao hơn so với MIL-101(Cr) có thể do vật liệu CQDs có khả năng tương tác với hạt thuốc nhuộm trong dung dịch. Khi chiếu sáng, hàm lượng của các CQDs có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất phân hủy quang xúc tác của vật liệu, cụ thể: vật liệu composite có 50% CQDs có hoạt tính xúc tác quang phân hủy RR 195 cao nhất đến 96,52% sau 4 h chiếu sáng, trong khi hiệu suất phân hủy cùng thời gian của MIL-101(Cr) là 90,1%. Điều này có thể giải thích do khuyết tật trong tinh thể tạo điều kiện cho hiệu suất lượng tử cao và tăng khả năng ức chế sự tái tổ hợp lỗ trống hơn khi chiếu sáng, phù hợp với kết quả phổ, DRS và PL.

Tuy nhiên, khi hàm lượng CQDs tăng lên 75% trong composite với MIL-101(Cr) hiệu suất phân hủy RR 195 giảm còn 90,03% sau 4 h chiếu sáng, tương đương với hiệu suất của vật liệu composite 25% (không đạt hiệu suất cao nhất có thể số lượng tâm hoạt

động ít hơn). Hiện tượng của 75%CQDs@MIL-101(Cr) có thể là do các CQDs bị kết tụ lại với nhau, ngăn cản quá trình quang sinh của sự hình thành lỗ trống điện tử.

Thực nghiệm tiếp theo nghiên cứu ảnh hưởng của lượng chất xúc tác sử dụng 50%CQDs@MIL-101(Cr) đến quá trình phân hủy RR 195 đã được nghiên cứu trong điều kiện phản ứng: khối lượng chất xúc tác là 25, 50 và 100 mg, nồng độ thuốc nhuộm: 50 ppm trong 4h chiếu bức xạ bằng đèn xenon 300 W.

Kết quả thu được ở Hình 3.12c cho thấy hiệu suất quang xúc tác cao hơn khi dùng 50 và 100 mg so với 25 mg, đó là do sự hình thành nhiều tâm hoạt động xúc tác khi lượng xúc tác tăng. Tuy nhiên sau 3 h thì hiệu xuất xử lý RR 195 của 100 mg 50%CQDs@MIL-101(Cr) giảm, trong khi đó lượng xúc tác 50 mg vẫn tiếp tăng và đạt hiệu suất giá trị cao là 96% sau 4 h. Hiện tượng này cũng được giải thích là do khi lượng chất xúc tác quá cao sẽ gây ra sự dày đặc các lớp xúc tác rắn làm cản trở ánh sáng, giảm sự hình thành các lớp quang điện tử lỗ trống bên trong dẫn đến giảm hiệu suất quang xúc tác.

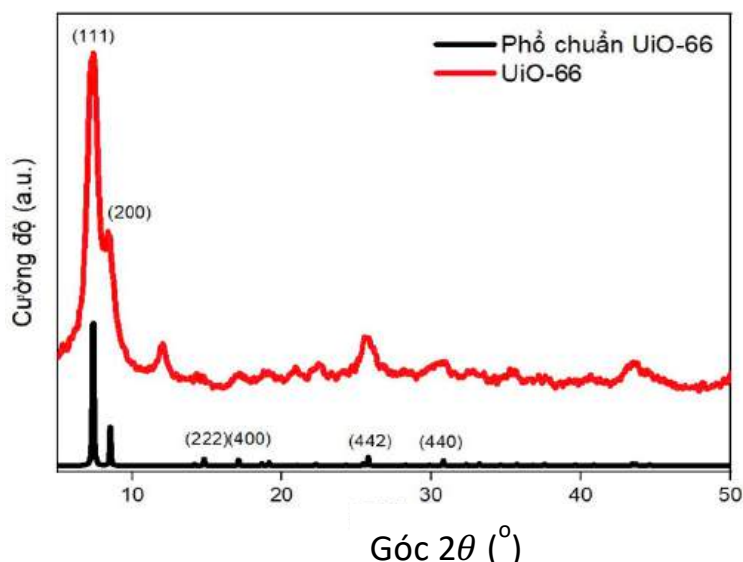
Ảnh hưởng của nồng độ RR-195 đến hiệu suất phân hủy quang được thực hiện với điều kiện: 50 mg composite 50% CQDs@MIL-101(Cr), 20 ml dung dịch RR 195 nồng độ từ 30 đến 90 ppm được thực hiện trong 4 h chiếu sáng bằng đèn Xenon 300 W.

Có thể thấy trong Hình 3.12 d, trong quá trình cân bằng hấp phụ và giải hấp nồng độ thấp 30 ppm của RR 195 cho khả năng hấp phụ tốt nhất với vật liệu composite 50%CQDs@MIL-101(Cr) là 75%, trong khi các nồng độ cao hơn có hiệu suất hấp phụ gần như nhau, khoảng 65%. Tuy nhiên sau khi chiếu sáng, có thể quan sát thấy hiệu xuất xử lý RR 195 giảm nhẹ từ 98,9% xuống 92% khi nồng độ thuốc nhuộm tăng từ 30 ppm lên 90 ppm. Hiện tượng này có thể do nồng độ thuốc nhuộm cao làm giảm sự truyền qua và đường đi của các photon và làm giảm tốc độ thâm nhập của ánh sáng vào dung dịch thuốc nhuộm, đồng thời khi nồng độ chất gây ô nhiễm hữu cơ càng cao, số lượng hợp chất trung gian tạo ra trong phản ứng càng nhiều, cạnh tranh với RR 195.

3.1.3. Đặc trưng vật liệu UiO-66 và khảo sát hoạt tính quang xúc của composite CQDs@UiO-66

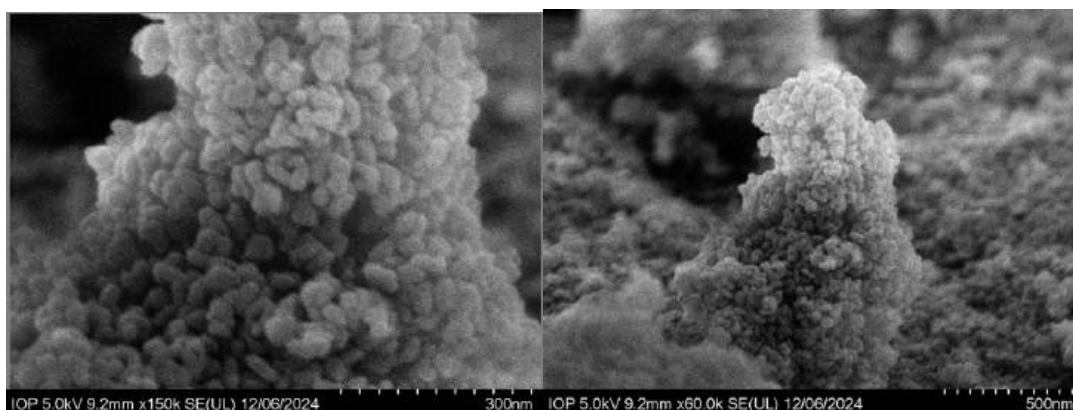
3.1.3.1. Đặc trưng của vật liệu UiO-66

Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của UiO-66 được đặc trưng bởi phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình 3.13 cho thấy có hai peak cực đại nhiễu xạ đặc trưng chính ở góc $2\theta=7,34; 8,48^\circ$ tương ứng với các mặt nhiễu xạ (111); (200) hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu tổng hợp UiO-66 trước đó [140][141]. Peak nhiễu xạ của mẫu UiO-66 có cường độ cao, sắc, nhọn; điển hình là peak tại $2\theta=7,34^\circ$ chỉ ra vật liệu có độ tinh thể cao.



Hình 3. 13. Giải đồ XRD của UiO-66.

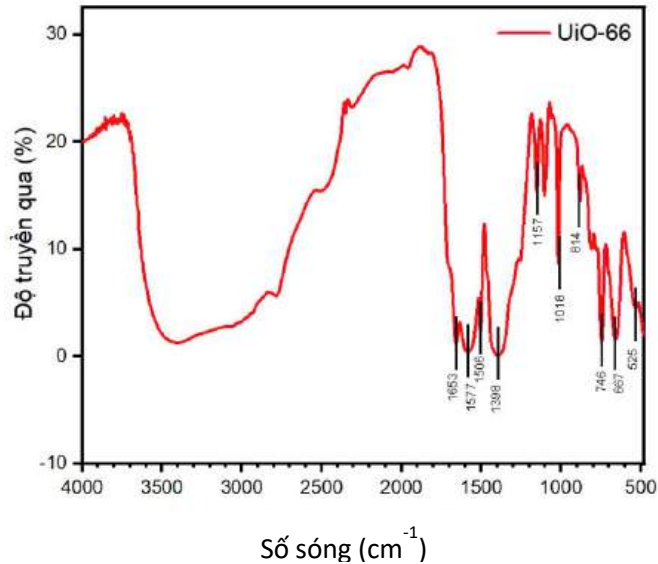
Ảnh hiển vi điện tử quét (Hình 3.14) cho thấy UiO-66 có dạng hình hạt kết tụ thành khối lớn, kích thước mỗi hạt khá lớn từ 20-30 nm phù hợp kết quả tổng hợp của một số nhóm nghiên cứu về UiO-66 được tổng hợp trong dung môi DMF trước đây [142].



Hình 3. 14. Ảnh SEM của UiO-66.

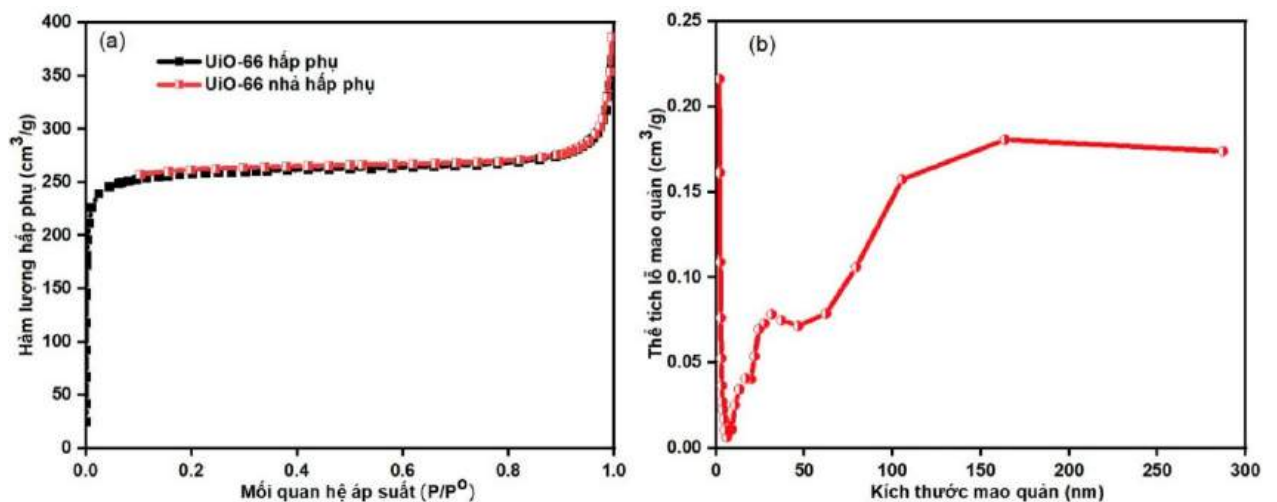
Hình 3.15 cho thấy phổ FT-IR của UiO-66 thể hiện các peak hấp thụ đặc trưng tại 3300; 1653; 1577; 1506; 1398; 814; 746; 667 cm^{-1} [143]. Trong đó, hai dải phổ có cường độ cao ở các giá trị số sóng ở khoảng 1577 và 1398 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài không đối xứng và đối xứng của nhóm carboxylate (RCO_2^-) trong phối tử BDC^{2-} , lần lượt là $[\nu_{\text{asym}}(-\text{COO}^-)]$ và $[\nu_{\text{sym}}(-\text{COO}^-)]$, phù hợp với những giá trị được cho là các dao động syn, syn-chelating. Dải yếu ở khoảng 1506 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài của các liên kết $\text{C}=\text{C}$ trong vòng thơm, trong khi ở số sóng thấp hơn, dải khoảng 746 cm^{-1} đặc trưng với dao động uốn $\text{C}-\text{H}$. Hơn nữa, dải mạnh đáng kể xung quanh 525 cm^{-1} ứng với dao động kéo giãn không đối xứng $\text{Zr}-[\text{OC}]$, và các dải xung quanh 667 và 475 cm^{-1} có thể gán cho dao động giãn nhóm của $\mu_3\text{-O}$ và $\mu_3\text{-OH}$, tương

ứng [144]. Hơn nữa, một dải tương ứng với dao động C=O liên hợp của phối tử BDC²⁻ có thể được quan sát ở 1653 cm^{-1} . Các peak phổ FT-IR của vật liệu tổng hợp đều phù hợp với các liên kết đã được phân tích của UiO-66 trong các tài liệu đã công bố, chứng tỏ vật liệu đã tổng hợp thành công [24].



Hình 3. 15. Phổ FT-IR của UiO-66

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của UiO-66 là loại I điển hình và các đoạn dốc ở áp suất tương đối thấp xác nhận đây là vật liệu cấu trúc vi mao quản, đặc biệt được thể hiện rõ ở hình 3.16(b) với sự tập trung lớn ở vùng phân bố kích thước mao quản nhỏ, dưới 5 nm [145]. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của vật liệu tương ứng là $1017,27\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ và $0,55\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.

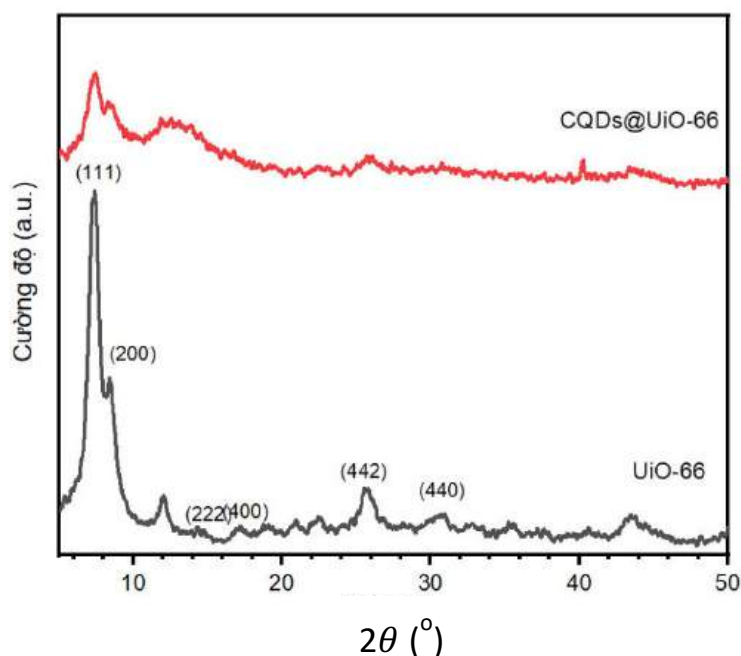


Hình 3. 16. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ và
(b) Đường phân bố kích thước mao quản của UiO-66.

3.1.3.2. Đặc trưng vật liệu composite CQDs@UiO-66

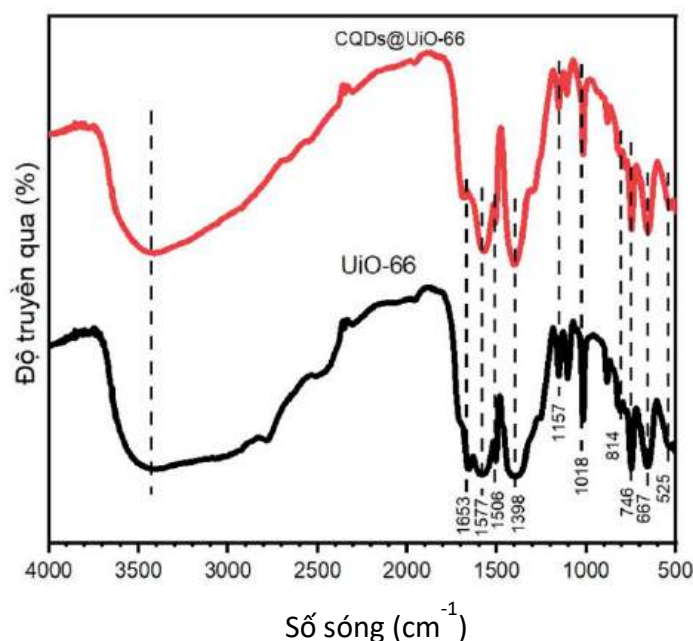
Dựa trên các kết quả nghiên cứu về đặc tính vật liệu và quang xúc tác của composite CQD@MIL-1011(Cr) đối với thuốc nhuộm RR 195, luận án này đề xuất tổng hợp vật liệu 50%CQD@UiO-66 để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của composite UiO-66, viết gọn là CQD@UiO-66.

Hình 3.17 cho thấy, khi so sánh vật liệu UiO-66 tổng hợp với mẫu composite có thể thấy các peak đặc trưng của UiO-66 với các peak nhiễu xạ chính ở góc $2\theta = 7,34; 8,48^\circ$ tương ứng các mặt nhiễu xạ (111); (200) vẫn được duy trì. Tuy nhiên, cường độ của các peak trong composite giảm so với UiO-66. Điều này có thể là do sự giảm mật độ của các thành phần trong quá trình tạo composite, và sự phân tán của CQDs trên bề mặt UiO-66.



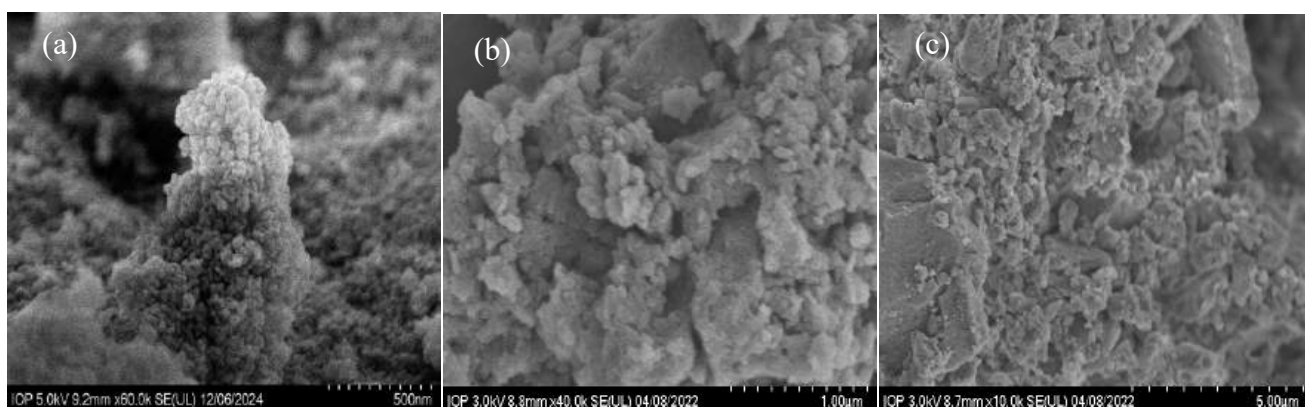
Hình 3. 17. Giảm đồ XRD của UiO-66 và 50%CQDs@UiO-66.

Phổ FT-IR của composite CQDs/UiO-66 (Hình 3.18) cho thấy các peak đặc trưng cho các dao động kéo dài của liên kết C=C trong vòng thơm (khoảng $1400-1600\text{ cm}^{-1}$), dao động kéo dài của liên kết C-H (khoảng $3000-3100\text{ cm}^{-1}$) và dao động kéo dài của liên kết Zr-[OC] (khoảng $500-800\text{ cm}^{-1}$), cho thấy duy trì cấu trúc UiO-66.



Hình 3.18. Phổ FT-IR của UiO-66 và CQDs@UiO-66.

Bên cạnh đó, sự xuất hiện của số sóng hấp thụ mạnh và rộng trong khoảng 3200-3400 cm^{-1} peak này tương ứng với dao động kéo dài của nhóm hydroxyl (-OH), điều này cho thấy sự hiện diện của CQDs và các nhóm chức hydroxyl trên bề mặt UiO-66. Ngoài ra, có sự giảm cường độ của peak hấp thụ tại 1653 cm^{-1} , peak này tương ứng với dao động kéo dài của nhóm carbonyl (C=O) trong terephthalic acid (BDC^{2-}) của UiO-66. Sự giảm cường độ của peak này cho thấy sự tương tác giữa CQDs và nhóm carboxyl ($-\text{COOH}$) của BDC^{2-} thông qua liên kết hydrogen hoặc tương tác tĩnh điện. Những thay đổi trong phổ FT-IR có thể giải thích do CQDs đã tương tác với UiO-66 dẫn đến sự thay đổi trong các nhóm chức bề mặt và có thể ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu composite.

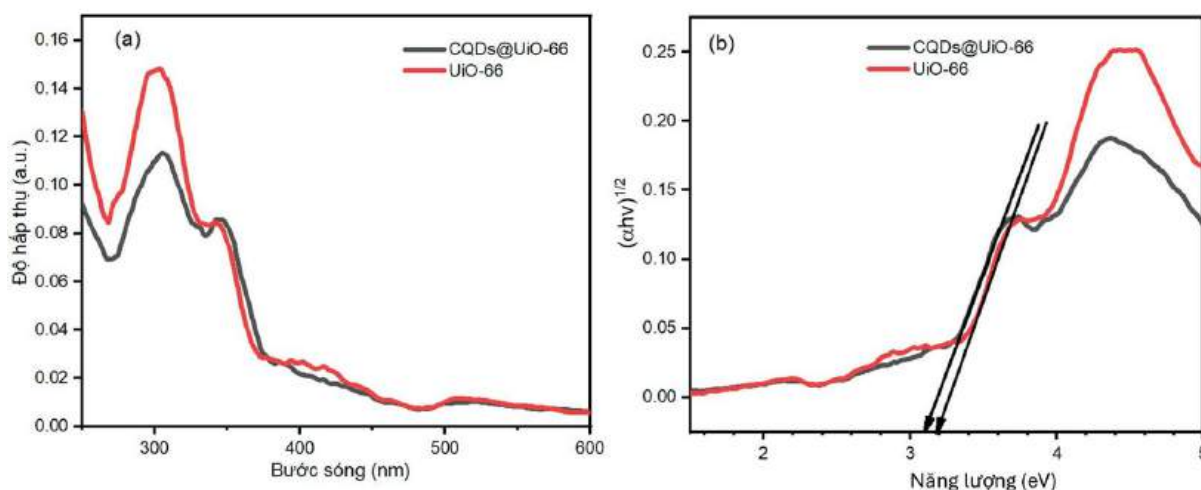


Hình 3.19. Ảnh SEM của (a) UiO-66, (b),(c) CQDs@UiO-66.

Khi CQDs được gắn lên bề mặt UiO-66, ảnh SEM (Hình 3.19b và 3.19c) cho thấy CQDs phân tán đồng đều trên bề mặt của UiO-66. Kích thước hạt của CQDs rất

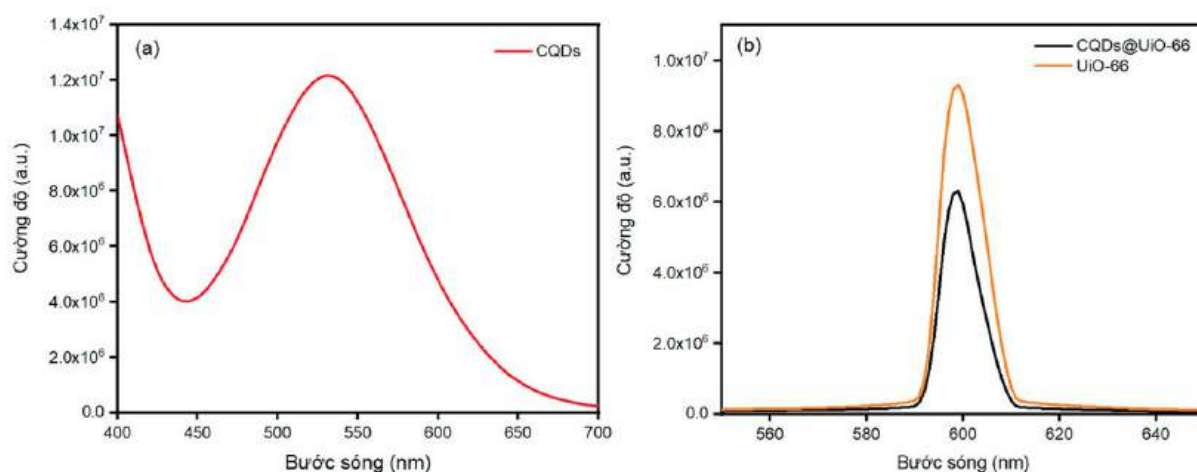
nhỏ, nằm trong khoảng vài nanomet và chúng bám dính tốt vào bề mặt UiO-66, tạo nên một lớp phủ đồng nhất.

Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-DRS, hình 3.20(a), UiO-66 và composite CQD@UiO-66 thể hiện khả năng hấp thụ tương tự mạnh trong dải bức xạ UV gần là 305 nm và 350 nm và kéo dài đến vùng ánh sáng nhìn thấy khoảng 500 nm, tức là hấp thụ mạnh vùng ánh sáng tử ngoại và rất ít phản ánh sáng thấy. Năng lượng vùng cấm của các mẫu UiO-66 và CQDs@UiO-66 được xác định qua phương trình Tauc, dựa vào đồ thị $(\alpha h\nu)^{1/2}$ so với $h\nu$ (eV) được thể hiện trong Hình 3.20(b). Năng lượng vùng cấm của các mẫu UiO-66, CQDs@UiO-66 khác nhau không đáng kể được xác định có giá trị tương ứng là 3,2; 3,1 eV, tương ứng. Như vậy, kết quả về năng lượng vùng cấm của UiO-66 và composite CQD@UiO-66 không có nhiều lợi thế của xúc tác quang.



Hình 3.20. (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis-DRS và (b) Biểu đồ Tauc của UiO-66 và CQDs@UiO-66.

Tuy nhiên, một trong những yếu tố đánh giá hiệu quả xúc tác quang đó là hiệu suất phân tách lượng tử và tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh được thể hiện qua phổ quang phát quang của CQDs, UiO-66 và CQDs@UiO-66 được xác định và kết quả thể hiện trên Hình 3.21.



Hình 3.21. Phổ quang phát quang của các vật liệu CQDs, UiO-66 và CQDs@UiO-66.

Kết quả từ Hình 3.21 cho thấy, các peak quang phổ PL của CQDs, UiO-66 và CQDs@UiO-66 tương ứng với bước sóng 530 nm và 600 nm, cho thấy sự dịch chuyển đỏ đáng kể. Hiện tượng này có thể là do cấu trúc dị thể trong vật liệu CQDs và MOF, và sự hình thành các mức bẫy năng lượng/khuyết tật cấu trúc trong vật liệu composite. Các điện tử bị giữ lại ở các mức năng lượng trung gian và phát xạ ở mức năng lượng thấp hơn so với vùng cấm chính, dẫn đến phát xạ ở vùng bước sóng cao hơn so với năng lượng hấp thụ quang của các vật liệu này. Bên cạnh đó, cường độ phát xạ PL của vật liệu composite CQDs@UiO-66 thấp hơn khá nhiều so với vật liệu CQDs và UiO-66 cho thấy CQDs trên bề mặt UiO-66 đã ngăn chặn sự tái hợp electron – lỗ trống [146]. Những phân tích trên về ánh sáng phát xạ trong phổ PL cho thấy tiềm năng quang xúc tác để xử lý chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy của vật liệu tổng hợp.

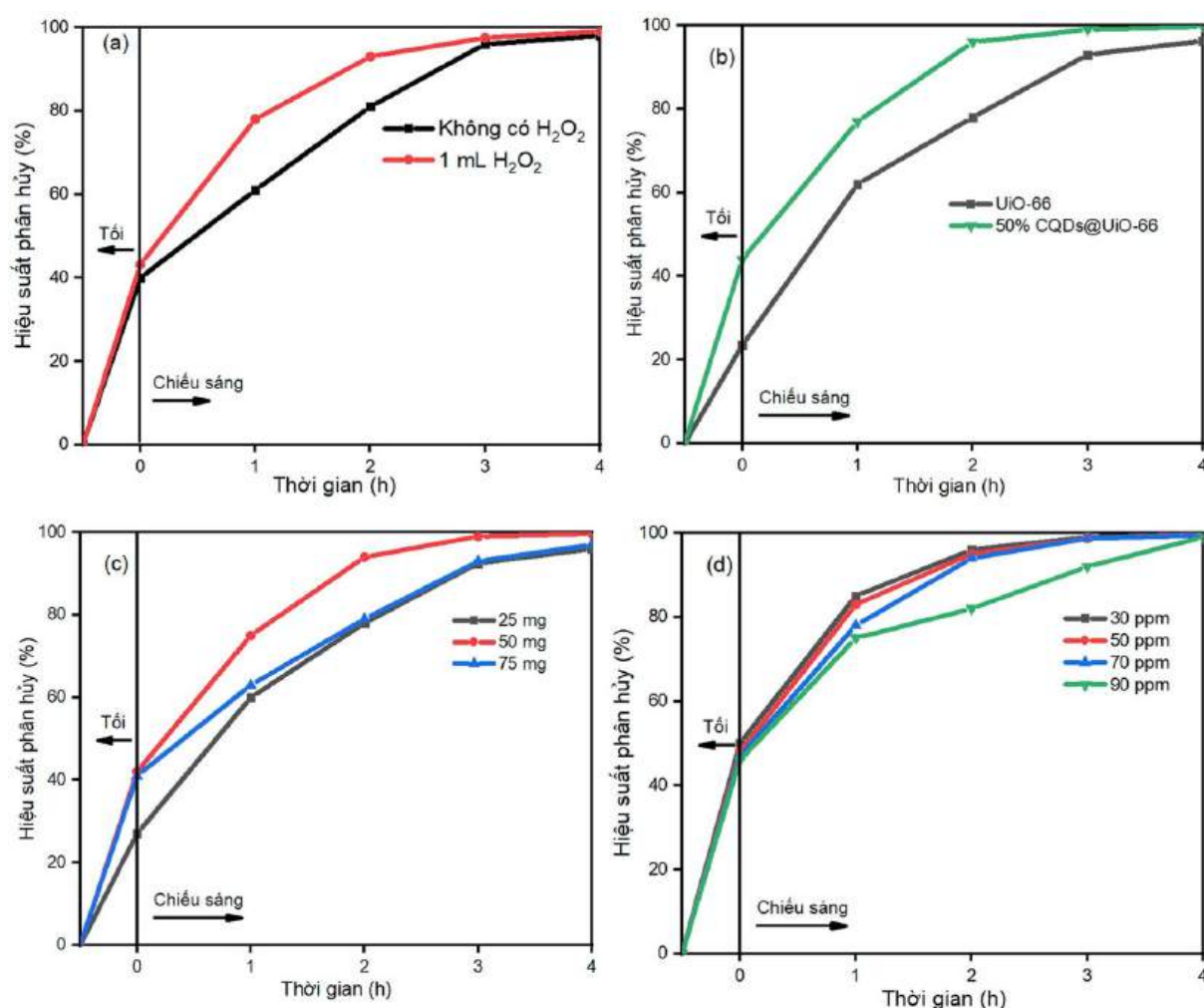
3.1.3.3. Đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu CQDs@UiO-66

Các thực nghiệm tương tự để đánh giá khả năng quang xúc tác của vật liệu CQDs@UiO-66 được tiến hành tương tự như CQDs@MIL-101(Cr) và cho kết quả tương đối giống nhau và phù hợp với đặc tính quang phân tích của vật liệu.

Cụ thể, CQDs@UiO-66 xúc tác có và không có H_2O_2 cho thấy hiệu suất xử lý RR 195 tương tự (khoảng 99% và 98% sau 4 giờ chiếu sáng) nên việc sử dụng H_2O_2 là không cần thiết trong quá trình phân hủy quang xúc tác RR 195 với xúc tác CQDs@UiO-66. Hình 3.22 b cho thấy, so với UiO-66, composite CQDs@UiO-66 cho hiệu suất hấp phụ trước chiếu xạ cũng như hiệu suất quang phân hủy cao hơn, sau 4 h CQDs@MIL-101(Cr) cho hiệu suất xử lý cao hơn là 99,7%, trong của UiO-66 là 96,3%. Điều đó cũng có thể được giải thích do có tương tác giữa CQDs với các phân tử thuốc nhuộm, đồng thời phù hợp với đặc tính quang của các vật liệu đã phân tích qua phổ DRS và phổ PL của các vật liệu. Hình 3.22c cho thấy hiệu suất phân hủy RR 195 phụ thuộc vào khối lượng chất xúc tác. Hiệu suất thấp nhất (25 mg) có thể là do số lượng tâm hoạt

động hạn chế. Hiệu suất cao nhất đạt được với 50 mg chất xúc tác (99,7%), trong khi hiệu suất giảm khi tăng lên 70 mg. Lượng chất xúc tác quá cao có thể gây ra hiện tượng che chắn ánh sáng, làm giảm hiệu quả quang xúc tác [141].

Theo Hình 3.22d, khi tăng nồng độ ban đầu của RR 195 từ 30 ppm lên 90 ppm, hiệu suất hấp phụ của 50 mg CQDs/UiO-66 trong giờ đầu tiên vẫn ổn định ở mức khoảng 48%. Tuy nhiên, tốc độ xử lý quang của xúc tác CQDs/UiO-66 chậm hơn ở nồng độ 90 ppm trong giai đoạn đầu chiếu xạ. Điều này có thể là do nồng độ thuốc nhuộm cao làm cản trở các vị trí hoạt động trên bề mặt xúc tác, từ đó hạn chế hấp thụ photon và giảm tốc độ phân hủy quang. Khi đạt trạng thái cân bằng, hiệu quả xử lý không khác biệt nhiều giữa các nồng độ RR 195. Sau 4 giờ chiếu xạ, hiệu suất phân hủy quang đạt 100% ở mọi nồng độ (30 ppm đến 90 ppm), cho thấy lượng xúc tác phù hợp để duy trì hiệu suất phân hủy cao trong khoảng nồng độ thuốc nhuộm này.



Hình 3. 22 Hiệu suất phân hủy quang RR-195 bằng cách sử dụng (a) CQDs@UiO-66 trong điều kiện có/không có H_2O_2 , b) Loại xúc tác khác nhau (theo hàm lượng CQDs), c) CQDs@UiO-66 với các lượng khác nhau, d) CQDs@UiO-66 ở các nồng độ RR-195 khác nhau (30–90 ppm).

3.1.4. Tiểu kết 1

Kết quả thực nghiệm cho thấy, TPA tái chế hoá học từ PET thải cho độ tinh khiết cao đặc trưng bởi: 1) kết quả HPLC với 1 peak $t_r = 3,171$ phút duy nhất của sản phẩm sau khi làm sạch. TPA tái chế được tiến hành thực hiện tổng hợp 2 vật liệu MOF là UiO-66(Zr) và MIL-101(Cr) cho kết quả về hình thái và đặc trưng vật liệu không khác so với các vật liệu MOF này tổng hợp từ TPA thương mại, 2) phổ FT-IR của TPA tổng hợp có các peak đặc trưng của các nhóm chức và liên kết có độ trùng lớn so với phổ TPA chuẩn.

Vật liệu MOF đặc trưng là vật liệu xốp có diện tích bề mặt lớn điển hình, và cụ thể bằng phương pháp nhiệt dung môi với phối tử là TPA tái chế từ nguồn PET thải ở đây, vật liệu UiO-66, MIL-101(Cr) đều có cấu trúc vi mao quản, diện tích bề mặt cao, lần lượt là 1017,27 và 1964,01 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Các kết quả về XRD, FT-IR và ảnh SEM cho kết quả của hai vật liệu MOF này khi tổng hợp bằng TPA tái chế từ nguồn PET thải phù hợp với các thông số của mẫu chuẩn và vật liệu được tổng hợp từ TPA thương mại đã được công bố.

Tuy nhiên, khi phân tích phổ UV-Vis-DRS cho kết quả về đặc tính quang của 2 vật liệu này còn hạn chế, cụ thể UiO-66 và MIL-101(Cr) là 3,2 và 2,28 eV, do đó luận án nghiên cứu tiếp với việc tích hợp các pha hoạt tính có tính quang để tận dụng được đặc tính ưu việt của mỗi vật liệu nguồn, ứng dụng xử lý các tác nhân hữu cơ khó phân huỷ trong môi trường nước. CQDs@UiO-66 và CQDs@MIL-101(Cr) là hai vật liệu composite tổng hợp và thử đặc tính quang xúc tác qua việc đánh giá hiệu suất quang phân huỷ với RR 195.

Khi phân huỷ quang thuốc nhuộm RR-195, hiệu suất xử lý ban đầu của CQDs@MIL-101(Cr) cao hơn CQDs@UiO-66 (70% so với 42%) do diện tích bề mặt riêng của MIL-101(Cr) lớn hơn. Tuy nhiên, composite 50%CQDs@UiO-66 và 50% CQDs@MIL-101(Cr) đạt hiệu suất phân huỷ cao nhất trong số các vật liệu composite cùng loại. Đáng chú ý, hiệu suất phân huỷ cao nhất của composite MIL-101(Cr) (96%) vẫn thấp hơn so với UiO-66 (99,1%). Điều này có thể là do, dù composite MIL-101(Cr) có năng lượng vùng cấm (E_g) thấp hơn, UiO-66 có độ bền và ổn định tốt hơn, đồng thời tương tác hiệu quả với CQDs để tăng hiệu suất lượng tử và hiệu quả quang xúc tác.

3.2. Vật liệu composite trên cơ sở MOF trong việc xử lý tetracycline (TC)

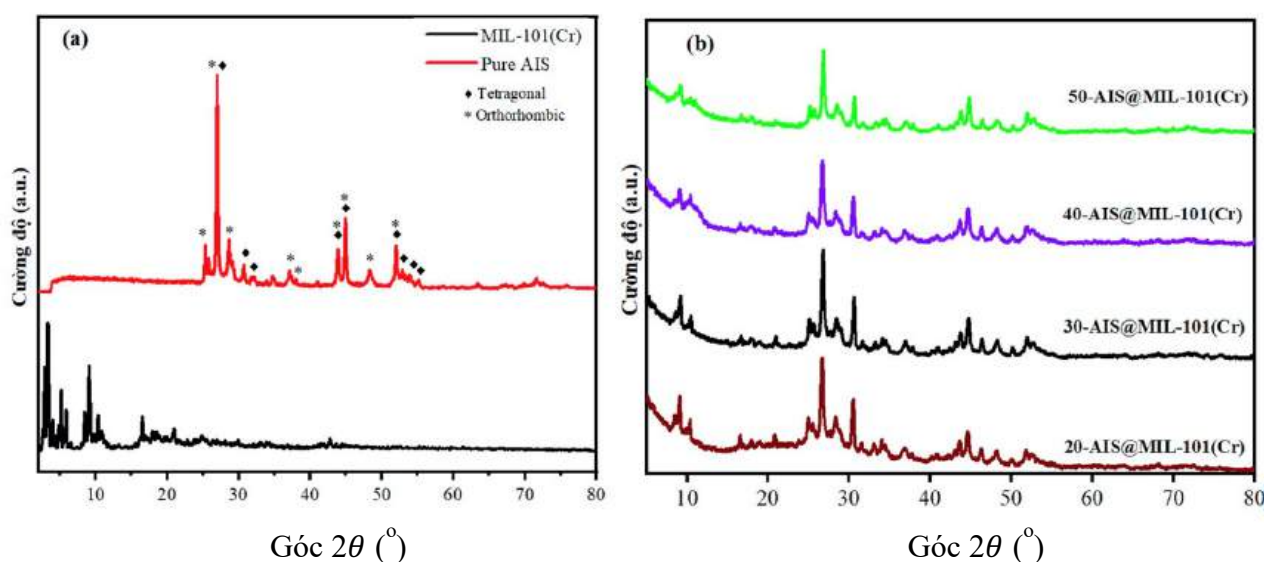
3.2.1. Đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu AgInS_2 @MIL-101(Cr)

3.2.1.1. Đặc trưng của vật liệu AgInS_2 @MIL-101(Cr)

Để xác định cấu trúc tinh thể của AgInS_2 , phương pháp đo nhiễu xạ tia X của MIL-101(Cr), AgInS_2 @MIL-101(Cr) đã được thực hiện. Trong hình 3.23(a) và (b), đối

với AIS tinh khiết, xuất hiện các peak điển hình ở các góc $2\theta=25,1^\circ$; $25,2^\circ$; $26,8^\circ$; $28,3^\circ$; $28,4^\circ$; $36,2^\circ$; $37,1^\circ$; $43,5^\circ$; $44,8^\circ$; $46,6^\circ$; $47,2^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng tinh thể của pha trực thoi AgInS_2 lần lượt là (120/200), 002, (121/201), (122/202), 040, 320, (123/320), (040/320), (123/230) [147]. Ngoài ra, vật liệu AgInS_2 tổng hợp được đặc trưng bởi một số peak của cấu trúc tứ diện ở $26,8^\circ$; $43,5^\circ$; $44,8^\circ$ và $51,9^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng (112), (200), (204) và (312) [148].

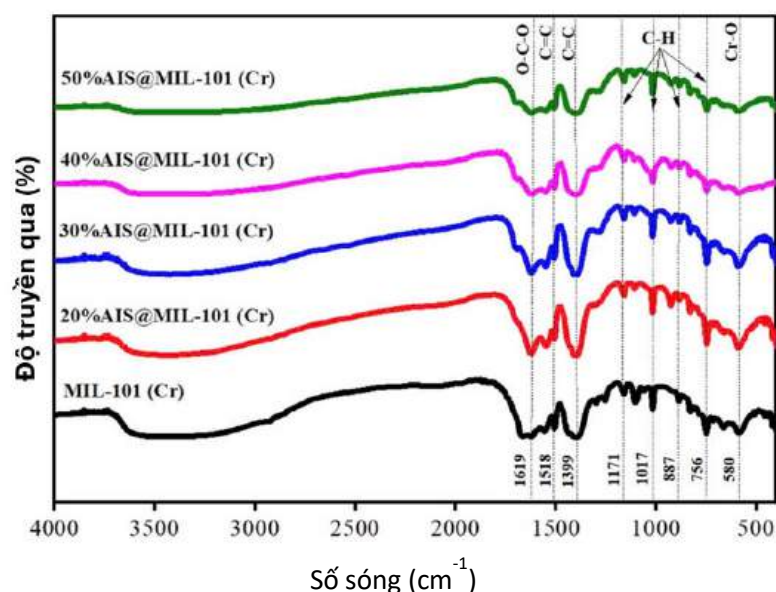
Bên cạnh đó, các peak nhiễu xạ của MIL-101(Cr) ở các góc $2\theta=3,29^\circ$; $5,11^\circ$; $6,02^\circ$; $8,48^\circ$ và $9,05^\circ/10,32^\circ$ tương ứng các mặt phẳng (311), (511), (532), (822) và (911) (tương tự các peak của MIL-101(Cr) đã tổng hợp báo cáo trên). Hình 3.23b là giản đồ XRD của các mẫu nanocomposite AgInS_2 được tẩm (loaded) trên MIL-101(Cr) với hàm lượng AgInS_2 khác nhau (20, 30, 40, 50% theo khối lượng). Sự xuất hiện các peak đặc trưng của MIL-101(Cr) và AgInS_2 được duy trì mặc dù cường độ peak giảm dần theo sự tăng hàm lượng pha hoạt tính. Sự giảm này có thể là do AgInS_2 được đưa vào các lỗ mao quản của MIL-101(Cr).



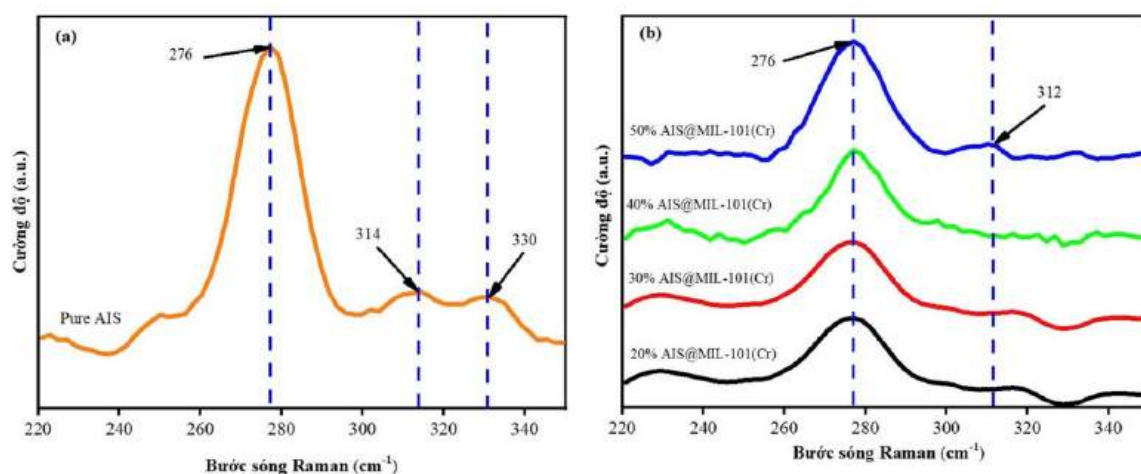
Hình 3.23 Giản đồ nhiễu xạ tia X của (a) AgInS_2 và MIL-101(Cr),
(b) 20-50% AIS@MIL-101(Cr).

Phổ FT-IR của MIL-101(Cr) và 20-50% AgInS_2 @MIL-101(Cr) đánh giá dao động của các liên kết đặc trưng được thể hiện trong Hình 3.24. Có thể thấy, các peak đặc trưng tại 1619 cm^{-1} được gán cho dao động kéo giãn O-C-O và các peak tại 1518 cm^{-1} và 1399 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn của C=C. Ngoài ra, khoảng dao động giữa 600 đến 1600 cm^{-1} như 1171 , 1017 , 887 và 750 cm^{-1} ứng với dao động đặc trưng của cấu trúc vòng thơm [138]. Hơn nữa, có một peak khác tại 580 cm^{-1} được định vị cho dao động kéo giãn Cr-O và thể hiện thành công mối liên hệ giữa nhóm kim loại Cr^{3+} và $(\text{-COO})^-$ của TPA [149]. Hình 3.24(b) đến (e) trình bày phổ IR của các composite

với lượng AIS khác nhau được pha tạp trên MIL-101(Cr). Kết quả thu được cho thấy %AgInS₂@MIL-101(Cr) không thay đổi so với các peak điển hình của MIL-101(Cr) ban đầu.



Hình 3. 24 Phổ FT-IR của MIL-101(Cr) và 20-50%AIS@MIL-101(Cr).

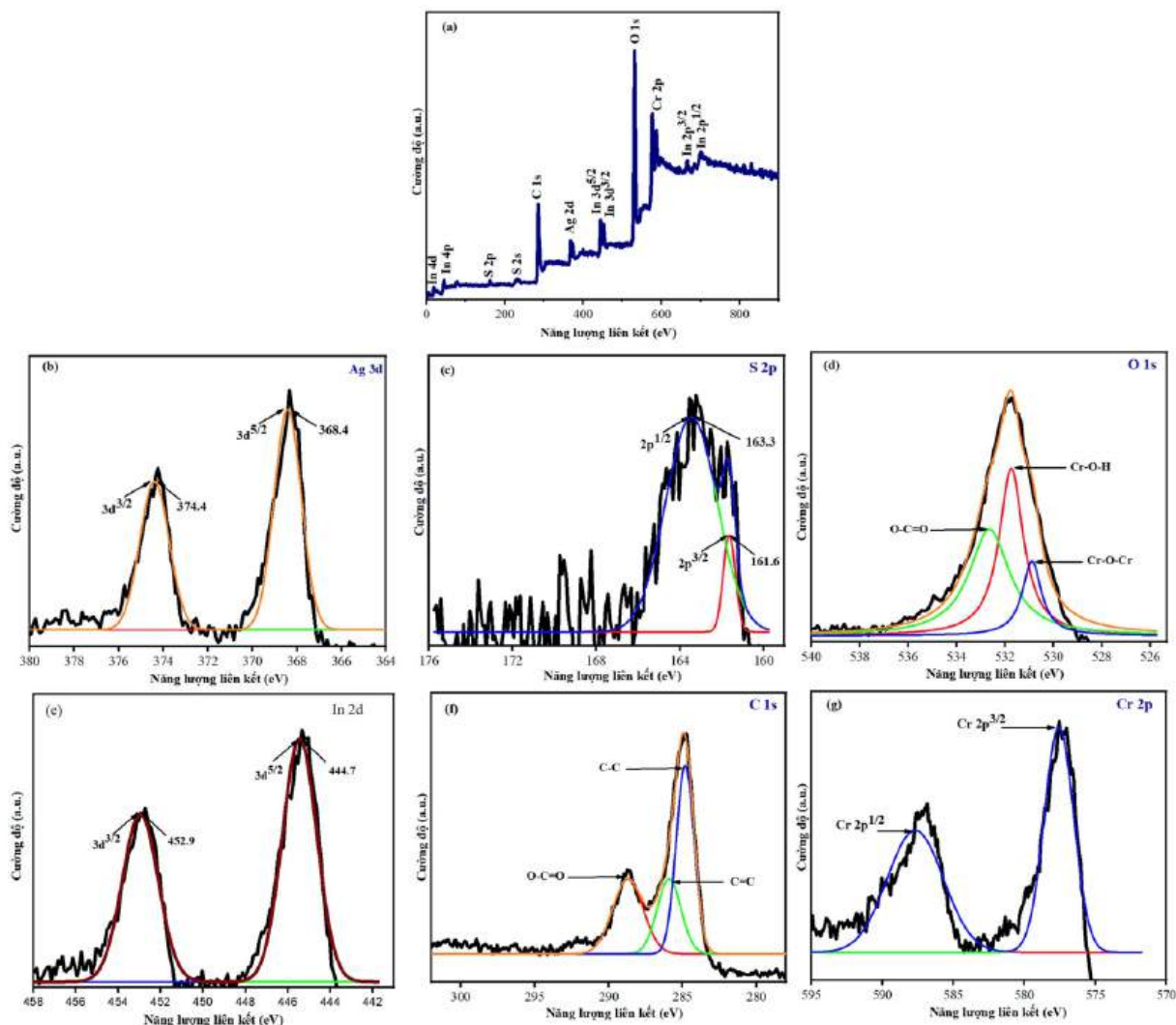


Hình 3. 25 Phổ Raman của: (a) AgInS₂, (b) 20-50%AIS@MIL-101(Cr).

Phổ Raman cho thấy sự khác biệt về cấu trúc giữa AgInS₂ và composite AgInS₂@MIL-101(Cr) (Hình 3.25a, 3.25b). Các số sóng đặc trưng của AgInS₂ trực thoi và tứ diện lần lượt là 276 cm⁻¹ và (314, 330 cm⁻¹) [150]. Peak cường độ cao tại 276 cm⁻¹ cho thấy dao động đối xứng A₁ của cấu trúc AgInS₂ ban đầu (Hình 3.25a). Chế độ A₁ này là do dao động của các anion S²⁻ trong mặt phẳng tuyến tính với các cation Ag⁺ và In³⁺ [151]. Kết quả phổ Raman phù hợp với kết quả XRD (Hình 3.23a, 3.23b), xác nhận sự tồn tại của hai pha khác nhau trong cấu trúc AgInS₂. Tuy nhiên, ở composite AgInS₂@MIL-101(Cr) (Hình 3.23b), các peak không thay đổi nhưng cường độ giảm khi hàm lượng AgInS₂ thay đổi. Sự giảm cường độ dao động trong tán xạ Raman này

có thể là do AgInS_2 bị che khuất bởi các cạnh giao diện của MIL-101(Cr), như đã quan sát được trong kết quả TEM.

Trạng thái hóa trị của $40\%\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ được nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ quang điện tử tia X, như thể hiện trong Hình 3.26.

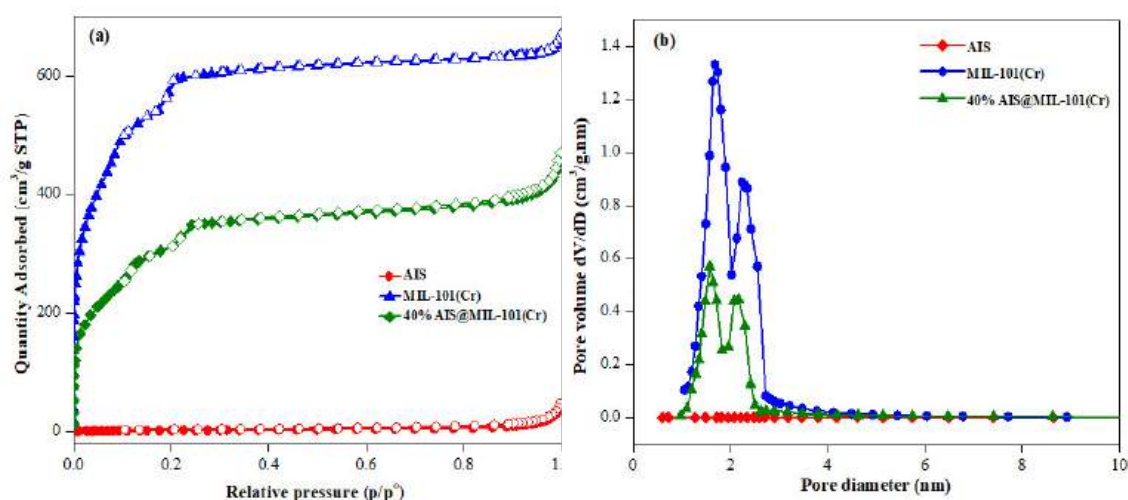


Hình 3. 26 (a) Phổ XPS tổng của $40\%\text{AIS}@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và phổ phân giải cao của (b)Ag, (c) In, (d) S, (e) O, (f) C và (g) Cr.

Các nguyên tố Ag, In, S, C, O, Cr xuất hiện trong Hình 3.26(a) là phổ XPS tổng của hợp chất $40\%\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$. Năng lượng liên kết của Ag $3d_{3/2}$ và Ag $3d_{5/2}$ lần lượt là 374,4 eV và 368,4 eV (Hình 3.26(b)), cho thấy sự dịch chuyển so với mức năng lượng lõi của Ag (374 eV và 368 eV) và có sự mất electron, dạng tồn tại là Ag^+ [152]. Hình 3.26(c) cho thấy năng lượng liên kết của In $3d_{3/2}$ và In $3d_{5/2}$ lần lượt là 452,9 eV và 445,5 eV, phân tích tương tự như trên được gán cho phổ năng lượng liên kết của In^{3+} . Năng lượng liên kết của S $2p_{1/2}$ và S $2p_{3/2}$ lần lượt là 163,3 eV và 161,6 eV, ở đây có sự nhận electron so với S lõi (có năng lượng liên kết 164-164,5 eV; 165-165,5 eV), năng lượng liên kết giảm và ứng với năng lượng liên kết của S^{2-} (Hình 3.26(d)) [153].

Đáng chú ý, phổ XPS của O 1s (Hình 3.26(e)), peak điển hình của O 1s ở 530,9; 531,8; 532,7 eV được quy cho các liên kết Cr-O-Cr, Cr-O-H, O-C=O của cấu trúc khung MIL-101(Cr) tương ứng. Sau đó, C 1s được biểu diễn bằng ba peak ở 284,8, 285,9, 288,7 eV tương ứng với C-C, C=C, O-C=O của tín hiệu nhóm phenyl và nhóm carboxyl tương ứng (Hình 3.26(f)) [154]. Mặt khác, sự hiện diện phổ XPS của Cr 2p_{1/2} và Cr 2p_{3/2} ở 587,6 eV và 577,5 eV tương ứng, phân tích như trên là ứng cho tâm kim loại Cr³⁺ của MOF.

Diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp của MIL-101(Cr), 40%AgInS₂@MIL-101(Cr) (Hình 3.27(a) và 3.27(b)) là loại I điển hình và các đoạn dốc ở áp suất tương đối thấp xác nhận rằng cả hai đều vẫn là cấu trúc vi mao quản [145]. Tuy nhiên, đường đẳng nhiệt của AIS lại là loại II phổ biến cho thấy đây là cấu trúc không xốp (Hình 3.25a) [155]. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của vật liệu composite 40%AgInS₂@MIL-101(Cr) tương ứng là 1121,03 m².g⁻¹ và 0,69 cm³.g⁻¹ nhỏ hơn MIL-101(Cr) là 1964,01 m².g⁻¹ và 1,03 cm³.g⁻¹. Sự giảm diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp trong composite 40%AgInS₂@MIL-101(Cr) là do các hạt nano AgInS₂ đã được phân tán trên bề mặt của MIL-101(Cr). Trong khi đó, kích thước mao quản của MIL-101(Cr) và 40%AgInS₂@MIL-101(Cr) thay đổi không đáng kể (Bảng 3.1).



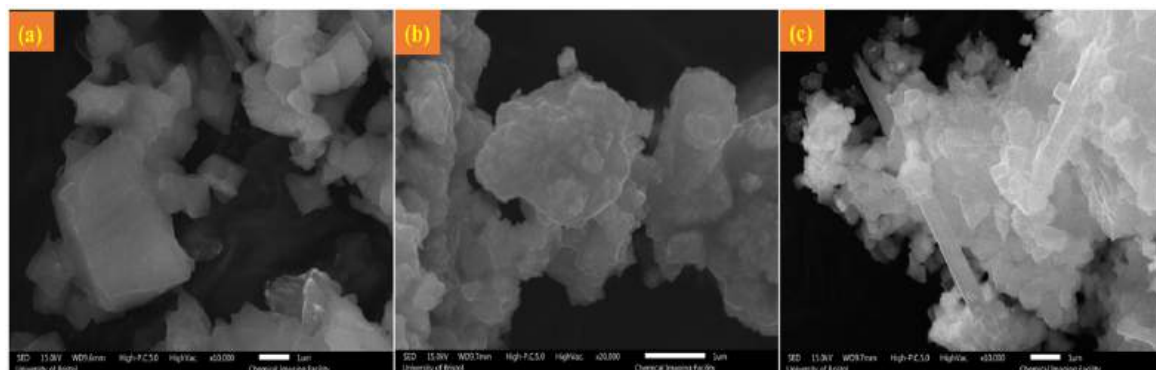
Hình 3. 27. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ và (b) Đường phân bố kích thước mao quản của AgInS₂, MIL-101(Cr), 40%AgInS₂@MIL-101(Cr).

Bảng 3 1. Các thông số đặc trưng của AgInS₂, MIL-101(Cr) và 40%AgInS₂@MIL-101(Cr)

Mẫu	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Đường kính mao quản (nm)	Thể tích mao quản (cm ³ .g ⁻¹)
AgInS ₂	8,00	-	-

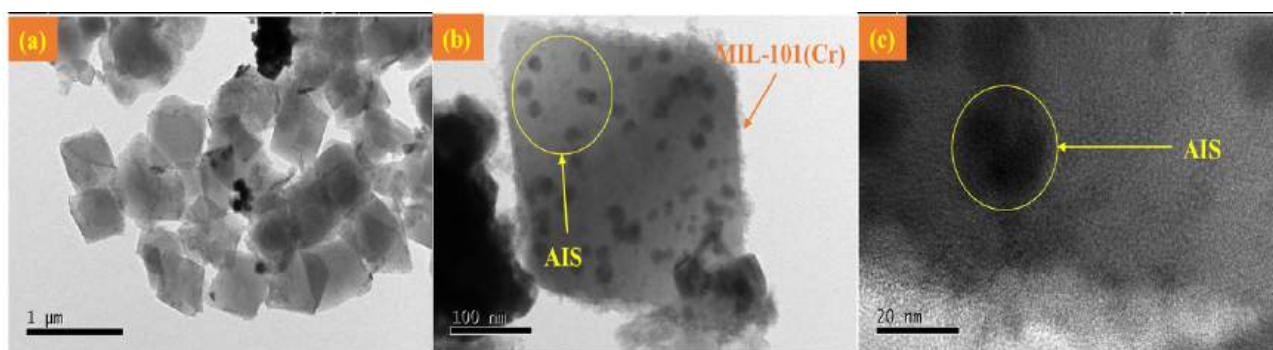
MIL-101(Cr)	1964,01	2,09	1,03
40%AgInS ₂ @MIL-101(Cr)	1121,03	2,45	0,69

Ảnh SEM của MIL-101(Cr), AgInS₂, 40%AgInS₂@MIL-101(Cr) được thể hiện qua Hình 3.28. Như trong hình 3.28(a), MIL-101(Cr) có cấu trúc xốp bát diện với bề mặt nhẵn, trong khi AgInS₂ thể hiện các hạt nano tương đối đồng đều với cấu trúc mảng có vân (Hình 3.28(b)). Khi phân tán AgInS₂ trên MIL-101(Cr) không làm thay đổi cả hai dạng hình thái ban đầu của chúng (Hình 3.28(c)).



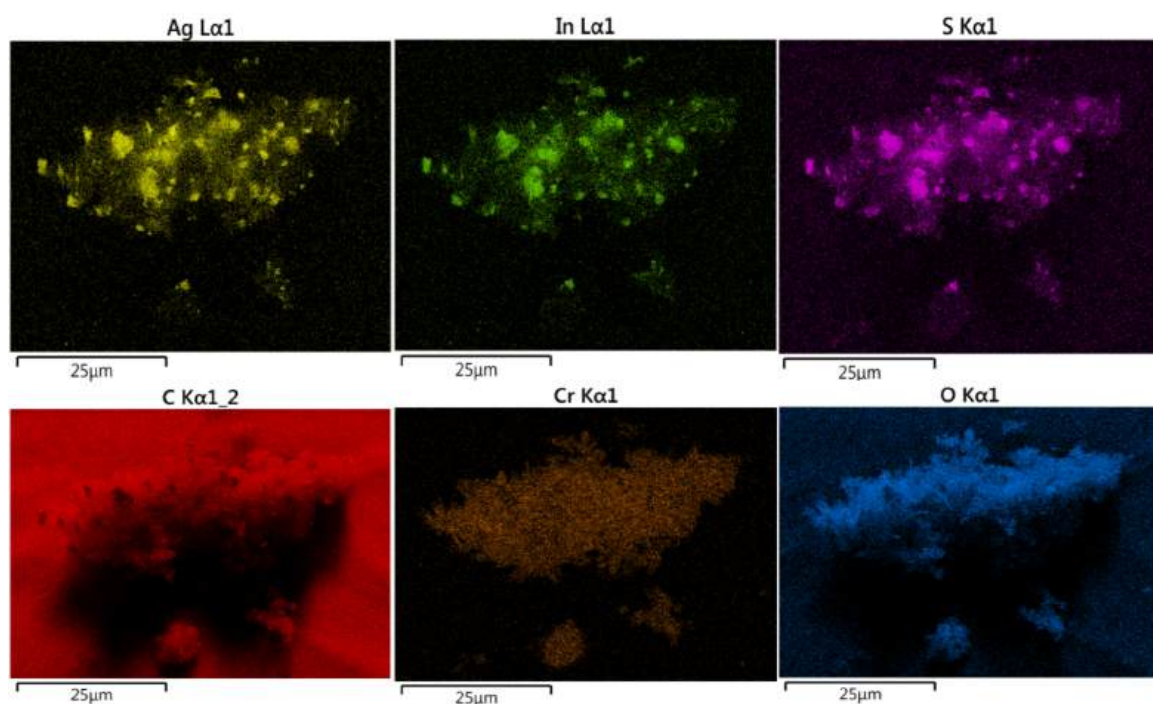
Hình 3.28. Ảnh SEM của (a) MIL-101(Cr), (b) AgInS₂ và (c) 40%AgInS₂@MIL-101(Cr).

Ảnh TEM của MIL-101(Cr), AgInS₂ và 40%AgInS₂@MIL-101(Cr) được thực hiện trong Hình 3.29(a-c). Theo Hình 3.29(b) cho thấy các hạt nano AgInS₂ được phân tán đồng đều trên và xung quanh bề mặt của MIL-101(Cr) và kích thước các hạt nano AgInS₂ trong khoảng 25,3 nm.



Hình 3. 29 Ảnh TEM của 40%AgInS₂@MIL-101(Cr).

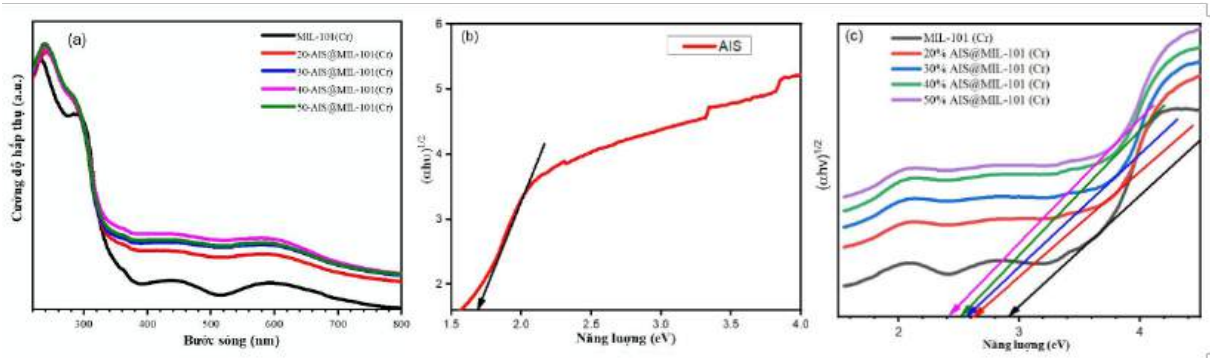
Phân tích tán xạ năng lượng tia X cho thấy, sự có mặt của các nguyên tố Ag, In, S, Cr, O, C trong vật liệu composite AgInS₂@MIL-101(Cr) (Hình 3.28). Phần trăm nguyên tử thực tế của Ag, In, S, Cr, O, C lần lượt thu được là 0,4; 0,2; 0,7; 0,8; 10,5; 87,4% sau khi loại (Hình 3.30a). Bản đồ nguyên tố EDX cũng chỉ ra rằng sự doping đồng đều của AgInS₂ trên MIL-101(Cr). Kết quả giản đồ phân tích nguyên tố cho thấy sự tồn tại của AgInS₂ trên khung hữu cơ – kim loại MIL-101(Cr).



Hình 3.30. (a) Giản đồ EDX và (b) EDX mapping các nguyên tố trong 40%AgInS₂@MIL-101(Cr).

Hình 3.31 cho thấy UV-Vis DRS của MIL-101(Cr), AgInS₂ và 20-50%AgInS₂@MIL-101(Cr). Hình 3.31(a) cho thấy MIL-101(Cr) khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến được tăng cường ở $\lambda=420$ nm, các dải hấp thụ khác trong vùng mở rộng đến 700 nm, biểu diễn dải chuyển tiếp d-d của Cr³⁺ [69]. Các dải hấp thụ của vật liệu 20-50%AgInS₂@MIL-101(Cr) cũng có xu hướng dịch chuyển sang vùng ánh sáng khả kiến từ 400 -700 nm.

Cùng với đó, năng lượng vùng cấm được xác định dựa trên biểu đồ Tauc và các giá trị E_g của AgInS₂, MIL-101(Cr) và 20-50%AIS@MIL-101(Cr) được xác định tương ứng là 1,76; 2,89; 2,60; 2,58; 2,40; 2,57 eV (Bảng 3.2). Từ kết quả cho thấy sự kết hợp của AgInS₂ và MIL-101(Cr) không chỉ hạn chế sự tái hợp electron và lỗ trống quang sinh nhanh mà còn mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng, do đó sẽ tăng cường hoạt động quang xúc tác, trong đó 40%AIS@MIL-101(Cr) có năng lượng vùng cấm thấp nhất (2,40eV) trong các vật liệu composite.

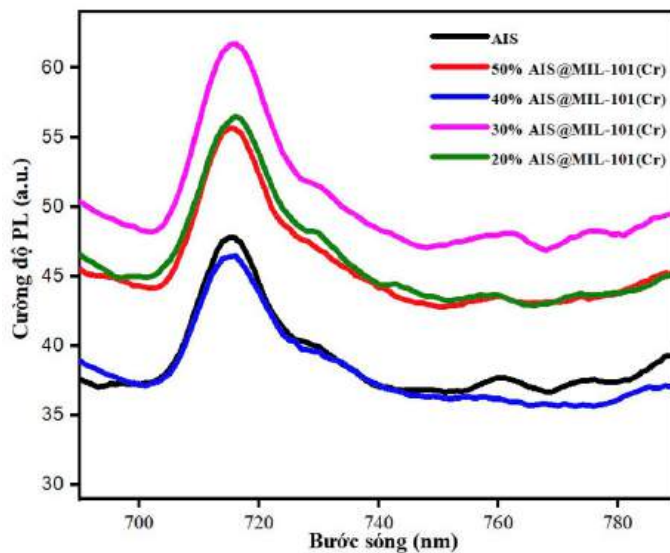


Hình 3. 31. (a) Phổ DRS của MIL-101(Cr) và composite 20-50%AIS@MIL-101(Cr) và Biểu đồ Tauc của (b) AIS; (c) MIL-101(Cr), 20-50%AIS@MIL-101(Cr).

Bảng 3 2. Năng lượng vùng cấm của MIL-101(Cr), AgInS₂ và 20-50%AgInS₂/MIL-101(Cr).

Mẫu	Năng lượng vùng cấm (eV)
MIL-101(Cr)	2,89
AgInS ₂	1,76
20%AIS@MIL-101(Cr)	2,60
30%AIS@MIL-101(Cr)	2,57
40%AIS@MIL-101(Cr)	2,40
50%AIS@MIL-101(Cr)	2,57

Phổ PL của vật liệu composite AgInS₂, 20-50%AgInS₂@MIL-101(Cr) được thể hiện ở Hình 3.32.



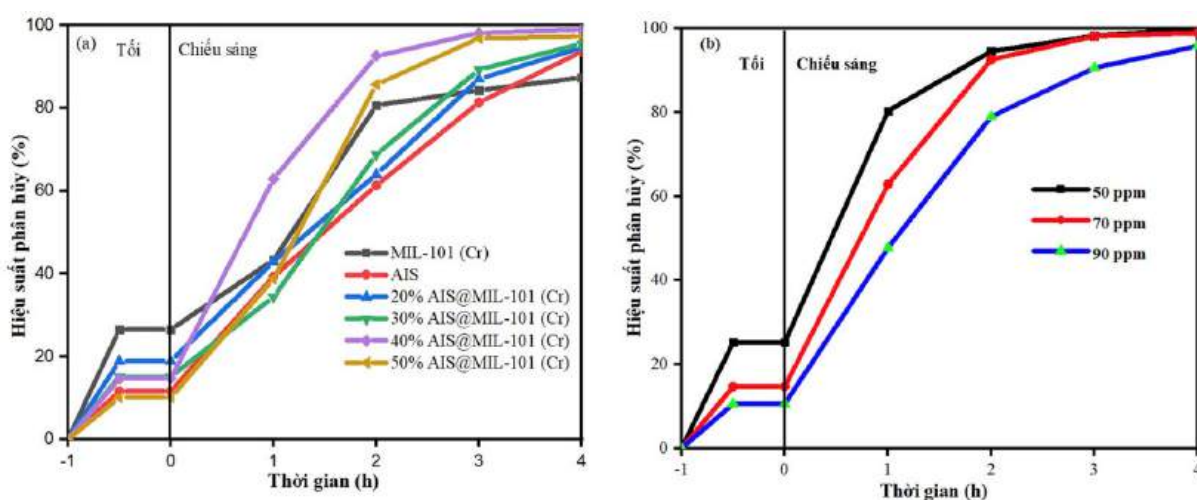
Hình 3.32. Phổ quang phát quang của 20- 50%AgInS₂@MIL-101(Cr).

Như trong Hình 3.32, peak phát xạ PL được ghi nhận ở bước sóng $\lambda=716$ nm, dịch đỏ, với cường độ peak của vật liệu 40%AgInS₂@MIL-101(Cr) giảm đi đáng kể so sánh các mẫu chứa 20%, 30% và 50% AgInS₂, có thể cho hiệu suất lượng tử cao và khả

năng ức chế tốc độ tái hợp electron-lỗ quang sinh hiệu quả nhất của vật liệu này. Kết quả này dự đoán tiềm năng xúc tác quang của 40%AIS@MIL-101(Cr) so với các vật liệu tổng hợp khác.

3.2.1.2. Đánh giá khả năng xúc tác quang phân hủy TC của vật liệu

Vật liệu AgInS_2 , MIL-101(Cr) và AgInS_2 @MIL-101(Cr) được thử nghiệm khả năng xúc tác quang qua quá trình xử lý thuốc kháng sinh tetracycline.



Hình 3. 33. Phân hủy quang học TC bằng cách sử dụng (a) Xúc tác khác nhau (theo hàm lượng AgInS_2) trên nền MIL-101(Cr), b) 40% AgInS_2 @MIL-101(Cr) ở các nồng độ TC khác nhau (50, 70 và 90 ppm).

Hiệu suất phân hủy quang xúc tác của MIL-101(Cr), AgInS_2 , AgInS_2 @MIL-101(Cr) được xác định qua quá trình phân hủy quang TC (70 mg/L) dưới bức xạ chiếu của đèn xenon 300 W được thể hiện ở Hình 3.33a.

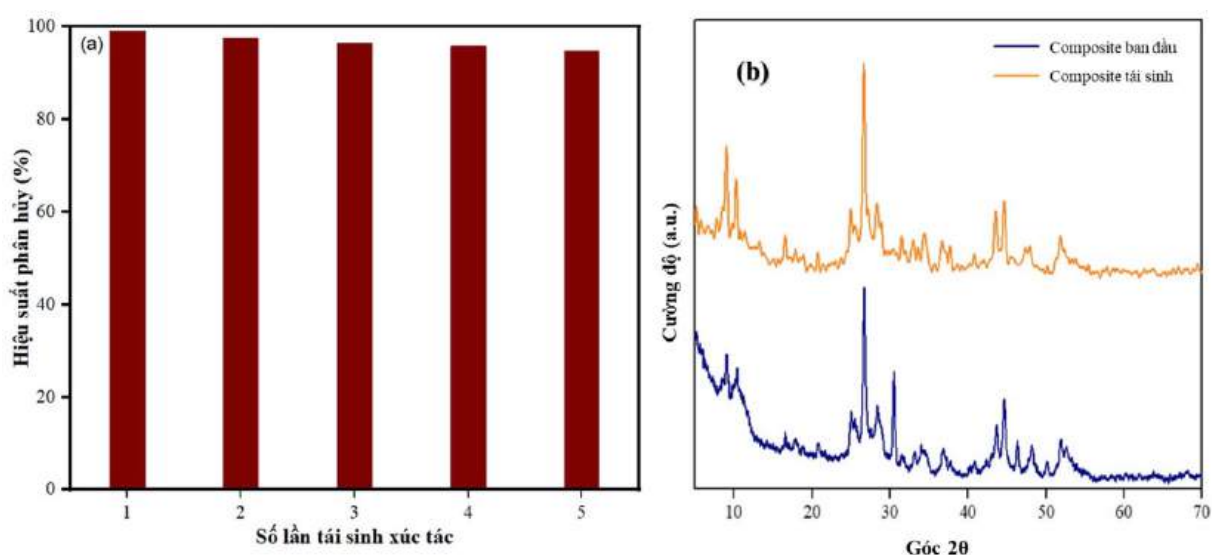
Theo kết quả thu được từ Hình 3.33(a), hiệu suất hấp phụ TC trên MIL-101(Cr), AgInS_2 , 40% AgInS_2 @MIL-101(Cr) trước khi chiếu xạ tương ứng là 26,6%; 11,6% và 14,7%. Khi thực hiện phản ứng quang xúc tác AgInS_2 cho hiệu suất 94,4%, trong khi đó MIL-101(Cr) chỉ đạt 87,4% và cả hai vật liệu này đều có hiệu suất thấp hơn so với 40% AgInS_2 @MIL-101(Cr) (98,9%). Như vậy, khi đưa AgInS_2 lên cấu trúc MIL-101(Cr) làm giảm khả năng hấp phụ của MIL-101(Cr) nhưng lại tăng cường hoạt tính xúc tác quang của vật liệu. Ngoài ra, việc đưa AgInS_2 lên MIL-101(Cr) làm tăng hiệu suất lượng tử và ức chế tốc độ tái hợp các electron và lỗ trống quang sinh đã được chứng minh ở phổ PL. Hiệu suất phân hủy quang tăng khi hàm lượng AgInS_2 tăng từ 20-40%, sau đó giảm nhẹ khi hàm lượng đạt đến 50%. Cụ thể, 40% AgInS_2 @MIL-101(Cr) có hiệu suất quang phân hủy cao nhất đạt 99%, sau 4 h chiếu xạ.

Ảnh hưởng của nồng độ TC ban đầu (50, 70, 90 mg/L) đến quá trình phân hủy quang xúc tác trên 40% AgInS_2 @MIL-101(Cr) đã được khảo sát (Hình 3.33b). Kết quả

cho thấy, ở nồng độ TC thấp (50 mg/L), khả năng hấp phụ TC cân bằng của vật liệu cao hơn (25,2%) so với nồng độ TC cao (70, 90 mg/L, với khả năng hấp phụ tương ứng là 14,6% và 10,6%).

Ở nồng độ TC ban đầu 50 mg/L, tốc độ quang phân hủy đạt 99,8% sau 4 giờ chiếu xạ. Khi nồng độ TC ban đầu tăng lên 70 mg/L và 90 mg/L, tốc độ loại bỏ giảm xuống lần lượt còn 98,9% và 95,8%. Điều này khẳng định rằng nồng độ TC cao hơn làm giảm hiệu suất quang xúc tác. Nguyên nhân có thể là do sự hạn chế về cơ hội truyền và đường đi của photon, dẫn đến giảm tốc độ xâm nhập của ánh sáng khả kiến vào dung dịch chứa chất ô nhiễm. Ngoài ra, nồng độ chất ô nhiễm hữu cơ càng cao thì số lượng các hợp chất trung gian được tạo ra trong phản ứng càng nhiều, từ đó cạnh tranh với TC. [156]

Sự phân hủy quang xúc tác TC được thực hiện trên xúc tác 40%AgInS₂@MIL-101(Cr) sau năm chu kỳ dưới bức xạ chiếu từ đèn xenon 300 W để kiểm tra tính ổn định và khả năng tái chế của chất xúc tác tổng hợp. Kết quả được thể hiện trong Hình 3.34.



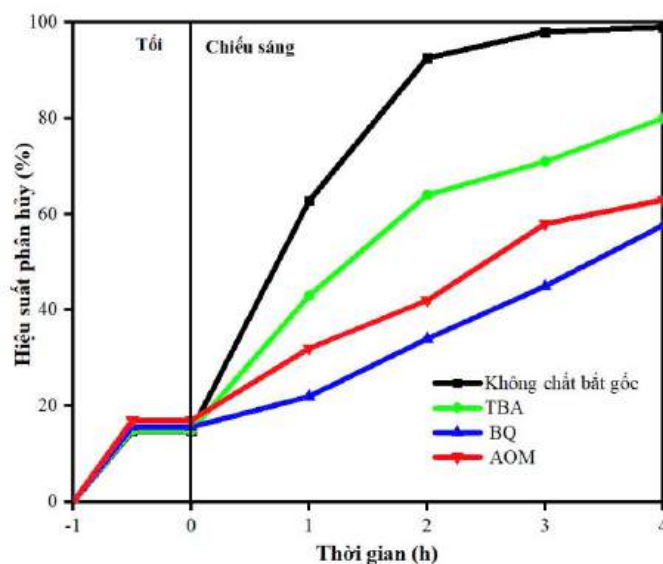
Hình 3. 34. (a) Độ bền quang xúc tác trong 5 chu kỳ và
(b) XRD của 40%AgInS₂@MIL-101(Cr) ban đầu và sau 5 chu kỳ.

Kết quả từ Hình 3.34 thu được cho thấy, hiệu suất phân hủy không có sự thay đổi đáng kể sau 5 lần tái chế và hiệu suất thu được tương ứng sau mỗi lần tái chế là 97,4%; 96,3%; 95,7% và 94,6% so với hiệu suất ban đầu là 98,9%. Bên cạnh đó, cũng có thể nhận thấy các peak XRD của 40%AgInS₂@MIL-101(Cr) sau các lần tái chế vẫn không thay đổi (Hình 3.34(b)). Điều này chứng minh rằng tinh thể của vật liệu composite tái sử dụng không bị phá hủy trong suốt quá trình phản ứng.

Chính vì vậy có thể thấy việc đưa 40%AgInS₂ trên MIL-101(Cr) đã tạo ra một vật liệu bền và có thể tái chế tốt vì không có thay đổi đáng kể nào về hoạt động quang phân hủy.

3.2.1.3. Cơ chế hoạt động phân hủy TC

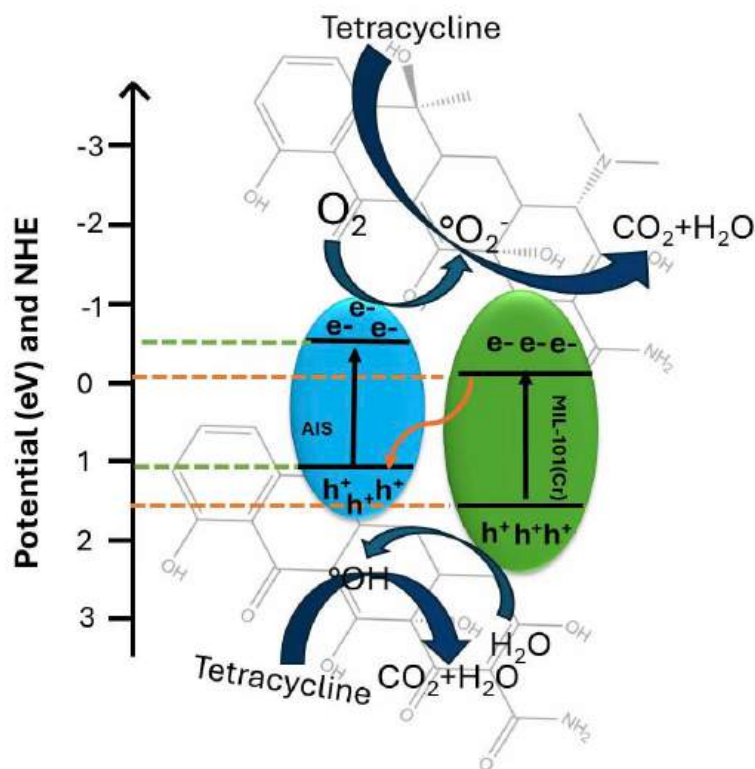
Để nghiên cứu sâu hơn về cơ chế của quá trình phân hủy quang xúc tác TC, thí nghiệm bắt các gốc hoạt động đã được thực hiện trong quá trình quang xúc tác. Theo kết quả phân tích trong Hình 3.35, TBA (0,5 mmol), BQ (0,5 mmol), AOM (0,5 mmol), AgNO₃ (0,5 mmol) được sử dụng để thu giữ $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ , e^- , tương ứng. Kết quả cho thấy rằng quá trình phân hủy quang xúc tác của hiệu quả TC giảm khi thêm các tác nhân ngắt gốc so với tác nhân loại bỏ mẫu trắng. Cụ thể, việc bổ sung BQ và AOM làm cho hiệu quả phân hủy giảm đáng kể, cho thấy các cấu tử hoạt động chính là $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ trong quá trình phân hủy quang.



Hình 3. 35. Hiệu suất phân hủy quang xúc tác TC sử dụng xúc tác 40%AIS@MIL-101(Cr) với các tác nhân bắt gốc hoạt động.

Cơ chế quang phân hủy TC của vật liệu composite AgInS₂@MIL-101(Cr) có thể được đề xuất theo biểu đồ Z-scheme biểu diễn ở hình 3.36 do các điều kiện của vật liệu như sau: Theo phổ XPS cho thấy có sự thay đổi năng lượng liên kết của Ag 3d dịch chuyển về năng lượng liên kết thấp hơn chút (374,4 – 368,4 eV) so với Ag 3d trong AgInS₂ (374,6 – 368,6 eV), chứng tỏ nhận electron từ MIL-101(Cr), trong khi đó, Cr 2p dịch chuyển về năng lượng cao hơn (587,6 – 577,5 eV) so với Cr 2p trong MIL-101(Cr) (586,5 – 576,5 eV), hay mất electron, đóng vai trò trung gian trong quá trình truyền tải điện tử, và In 3d và S 2p có sự dịch chuyển nhẹ so với AgInS₂ đơn thuần, chứng minh sự thay đổi trong cấu trúc điện tử. Trong phổ PL, AgInS₂@MIL-101(Cr) có cường độ huỳnh quang thấp hơn nhiều so với AgInS₂ và MIL-101(Cr) riêng biệt giúp ức chế tái

hợp e^-/h^+ hiệu quả. Khi composite $\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ tuân theo cơ chế Z-Scheme xác định electron và lỗ trống quang mạnh nhất ở vùng CB của AgInS_2 (sinh nhiều gốc $\cdot\text{O}_2^-$) [157] và VB của $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ [123], thuận lợi cho quá trình quang oxi hoá khử phân huỷ TC.

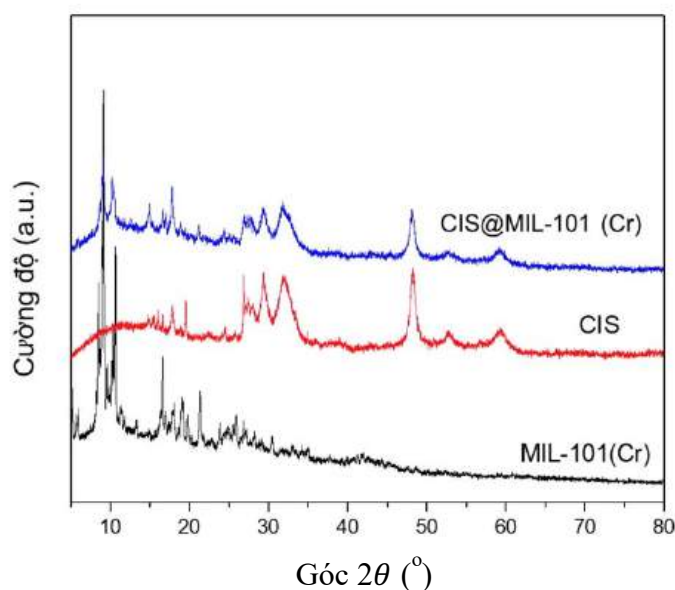


Hình 3. 36. Biểu đồ Z-scheme về cơ chế phân huỷ quang TC của 40% $\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$.

3.2.2. Đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$

3.2.2.1. Đặc trưng vật liệu $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$

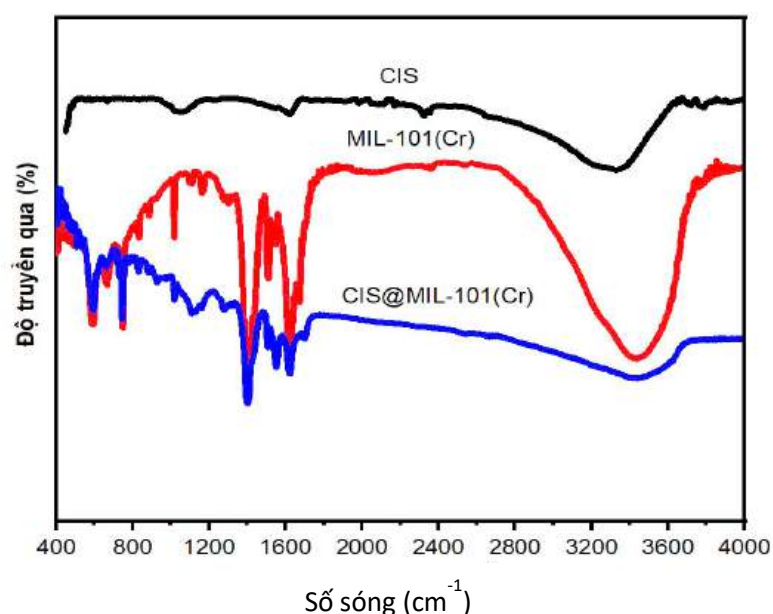
Hình 3.37 cho thấy giản đồ nhiễu xạ tia X của CuInS_2 , $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$. XRD của CuInS_2 với các peak nhiễu xạ tại $2\theta = 29,10^\circ$; $50,32^\circ$ và $54,96^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng phản xạ (112) và (204/224) và (116/312) đặc trưng cho cấu trúc tứ diện của chalcopyrite (JCPDS card No 85-1575).



Hình 3. 37. Giản đồ XRD của MIL-101(Cr), CuInS₂ và 40%CuInS₂@MIL-101(Cr).

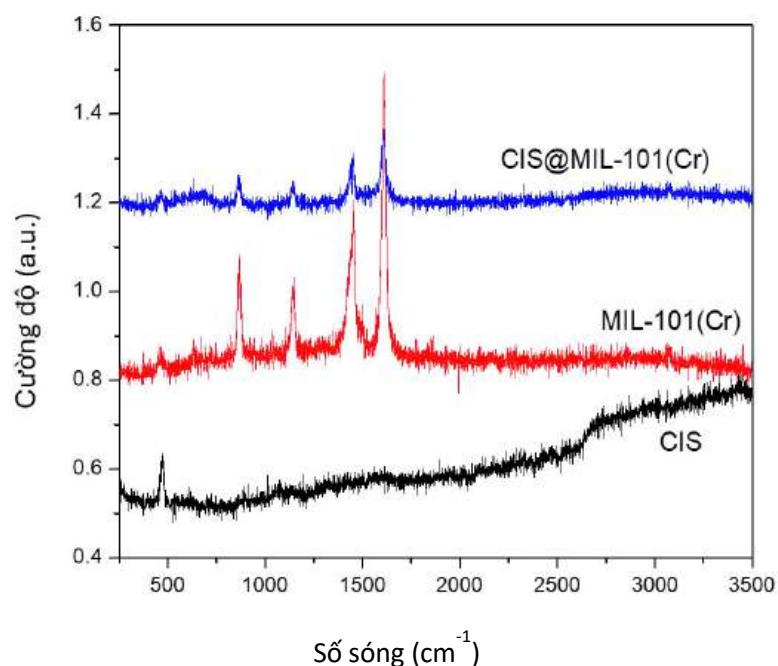
Giản đồ XRD của AgInS₂@MIL-101(Cr) cho thấy các peak nhiễu xạ tương ứng với MIL-101(Cr) và CuInS₂. Tuy nhiên, cường độ của các peak trong composite có xu hướng giảm, điều này có thể do sự hình thành các khuyết tật và sự giảm rõ rệt của cấu trúc mạng sau khi CuInS₂ được đưa lên bề mặt và vào các lỗ xốp của cấu trúc MIL-101(Cr).

Phổ FT-IR của MIL-101(Cr) và CuInS₂@MIL-101(Cr) được thể hiện ở Hình 3.38. Các peak đặc trưng của AgInS₂@MIL-101(Cr) cũng xuất hiện tương ứng với MIL-101(Cr) và CuInS₂. Tuy nhiên, trong khi cường độ peak của MIL-101(Cr) giảm nhẹ sau khi được loaded CuInS₂ có thể do có sự tương tác ảnh hưởng dao động của các nhóm liên kết khi đã hình thành composite.



Hình 3. 38. Phổ FT-IR của CuInS₂, MIL-101(Cr) và CuInS₂@MIL-101(Cr).

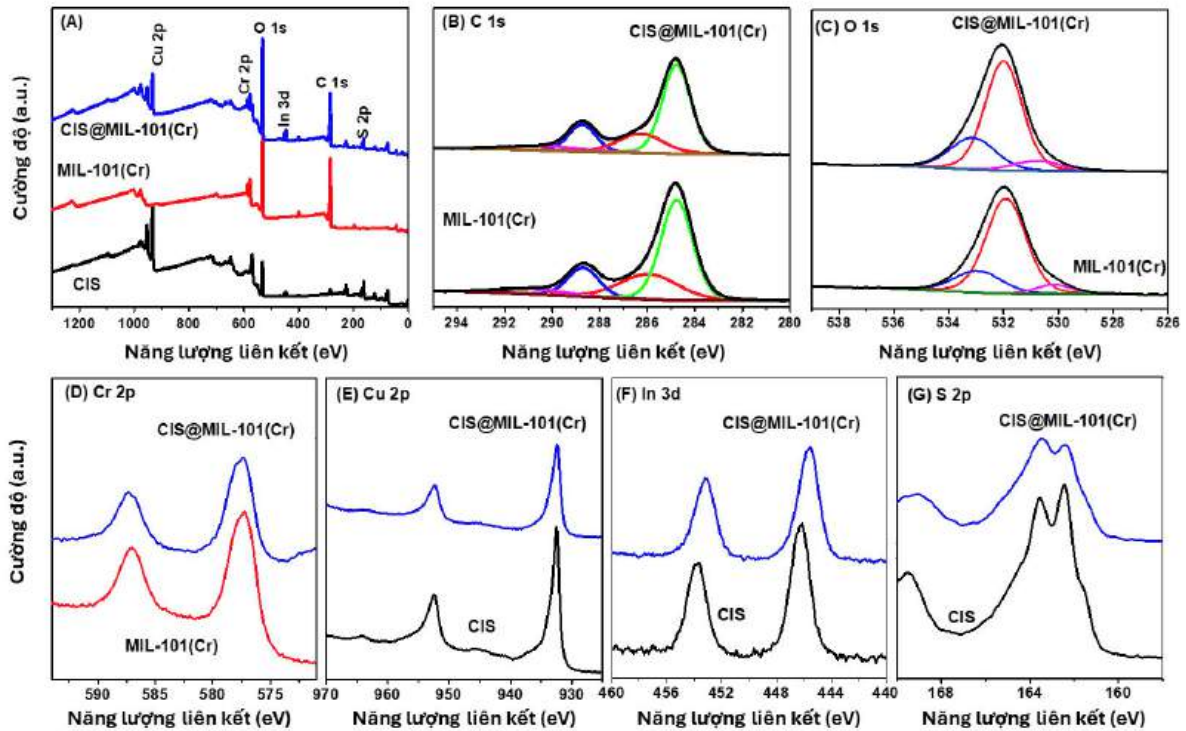
Cấu trúc tinh thể của CuInS_2 , MIL-101(Cr) và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$ cũng được xác nhận bằng tán xạ Raman, như trong Hình 3.39. Phổ Raman của vật liệu nanocomposite cho thấy các dải điển hình của vật liệu xốp MIL-101 [158]. Trong CuInS_2 nguyên chất, pha chalcopyrite được quan sát thấy ở 291 cm^{-1} , có thể liên quan đến tính đối xứng của dao động của các anion (S^{2-}) trong mặt phẳng tuyến tính với các cation (Cu^+ và In^{3+}) của cấu trúc CuInS_2 ban đầu [159]. Cường độ peak thu được giảm so với cường độ của CuInS_2 và MIL-101(Cr) ban đầu, có thể do ảnh hưởng tương tác bề mặt giữa CuInS_2 và MIL-101(Cr).



Hình 3. 39. Phổ Raman của CuInS_2 , MIL-101(Cr) và (c) $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$.

Phổ quang điện tử tia X được sử dụng để xác định các nguyên tố và trạng thái oxi hóa của chúng có trong mẫu $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$ (Hình 3.40). Phổ quét toàn phần XPS (Hình 3.40A) xác nhận sự tồn tại của C, O, S, Cr, In và Cu trong mẫu. Phổ C 1s của MIL-101(Cr) và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$ có thể được phân tích với bốn peak ở 284,8; 286,4; 288,8 và 290,3 eV, tương ứng với các liên kết C=C/C-C; C=O; C-O và O-C=O. Phổ O 1s của hai mẫu cho thấy ba peak ở 530,7 eV; 532 eV và 533,2 eV, liên kết với oxygen trong mạng tinh thể giữa kim loại và oxygen (Cr-O), O-C=O và các cấu tử oxygen hấp phụ hóa học. Các peak chính ở 577,4 eV ($\text{Cr } 2p_{1/2}$) và 587,4 eV ($\text{Cr } 2p_{3/2}$) trong Hình 3.40D xác nhận sự tồn tại của Cr^{3+} trong MIL-101(Cr) và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$. Các peak năng lượng liên kết của Cu^+ ở 932,6 và 952,4 eV, được gán cho $\text{Cu } 2p_{1/2}$ và $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (Hình 3.40E), được quan sát thấy trong cả mẫu CuInS_2 và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$, với mức năng lượng tách tối đa là 19,8 eV. Không quan sát thấy peak Cu^{2+} , cho thấy Cu^{2+} đã bị khử thành Cu^+ trong quá trình tổng hợp. Năng lượng liên kết ở 445,6 eV và 453,2 eV, lần lượt được quy cho In $3d_{5/2}$ và In $3d_{3/2}$ (Hình 3.40F), xác

nhận sự hiện diện của In^{3+} . Năng lượng liên kết của S 2p được quan sát thấy ở 162,4 eV ($\text{S } 2p_{3/2}$) và 163,6 eV ($\text{S } 2p_{1/2}$), với khoảng cách tối đa là 1,2 eV, có thể được gán cho S^{2-} do liên kết khác nhau của nó với Cu và In, tương ứng.

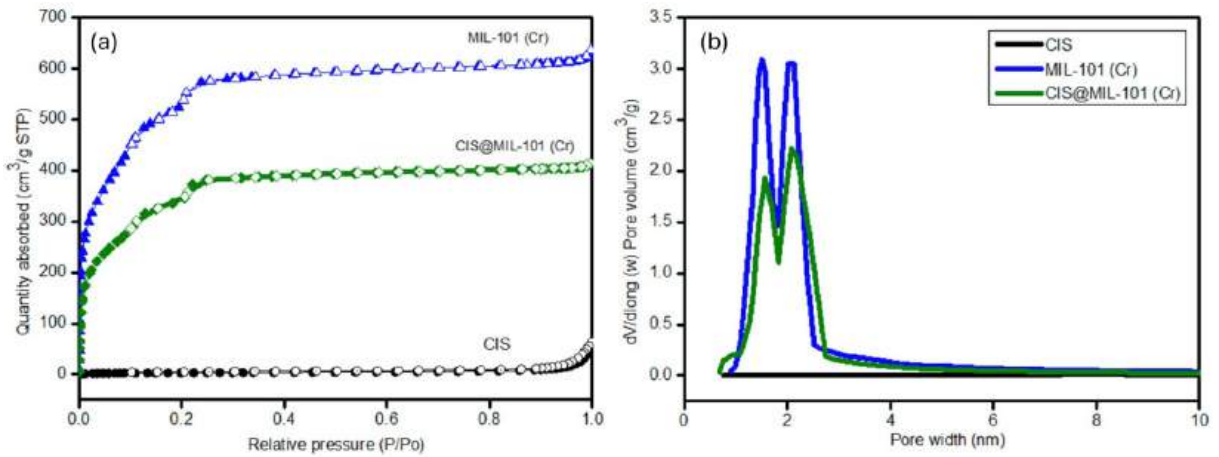


Hình 3.40. Phổ XPS của CuInS_2 , MIL-101(Cr) và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$.

(A) Khảo sát phổ tổng, (B) C 1s, (C) O 1s, (D) Cr 2p, (E) Cu 2p, (F) In 3d và (G) S 2p.

Diện tích bề mặt và kích thước mao quản của các mẫu CuInS_2 , MIL-101(Cr) và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$ được xác định bằng kỹ thuật hấp phụ-giải hấp phụ N_2 ở 77 K, như thể hiện trong Hình 3.41.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của MIL-101(Cr) và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$ được tìm thấy lần lượt là loại I và loại III, với khả năng hấp phụ N_2 cao ở vùng áp suất thấp và độ trễ loại H_3 , cho thấy chúng là vật liệu mesoporous. Diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ xốp của MIL-101(Cr) được tìm thấy lần lượt là 1964,01 m^2/g , 1,03 cm^3/g và 2,09 nm. Tuy nhiên, sau khi kết hợp với CuInS_2 , diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp giảm đáng kể xuống còn 1211 m^2/g và 0,64 cm^3/g . Điều này có thể là do bản chất không xốp của chalcogenide CuInS_2 bên trong và mật độ cao của nó. Điều thú vị là kích thước lỗ của nanocomposite $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$ (2,34 nm) được phát hiện tương tự như tinh thể MIL-101(Cr) nguyên chất, cho thấy lớp phủ các hạt nano trên bề mặt MIL-101(Cr) cung cấp nhiều tâm hoạt động bề mặt hơn để hấp phụ và xúc tác các phân tử phản ứng.

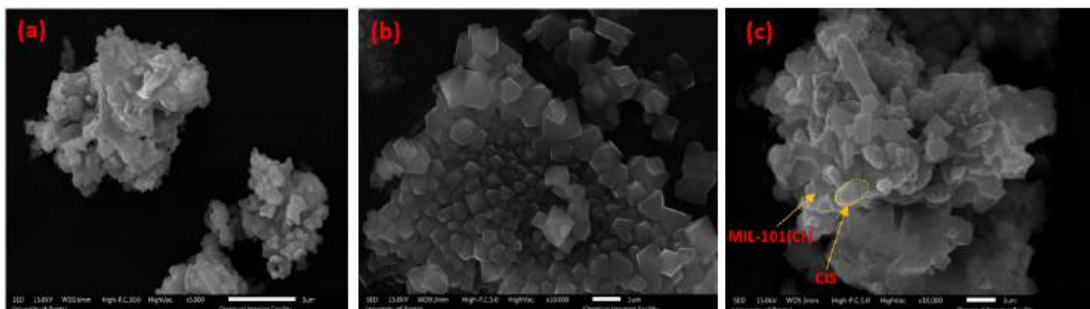


Hình 3.41. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitrogen của các mẫu CuInS_2 , MIL-101(Cr) và 40% CuInS_2 @MIL-101(Cr). (b) Sự phân bố kích thước mao quản của CuInS_2 , MIL-101(Cr) và 40% CuInS_2 @MIL-101(Cr).

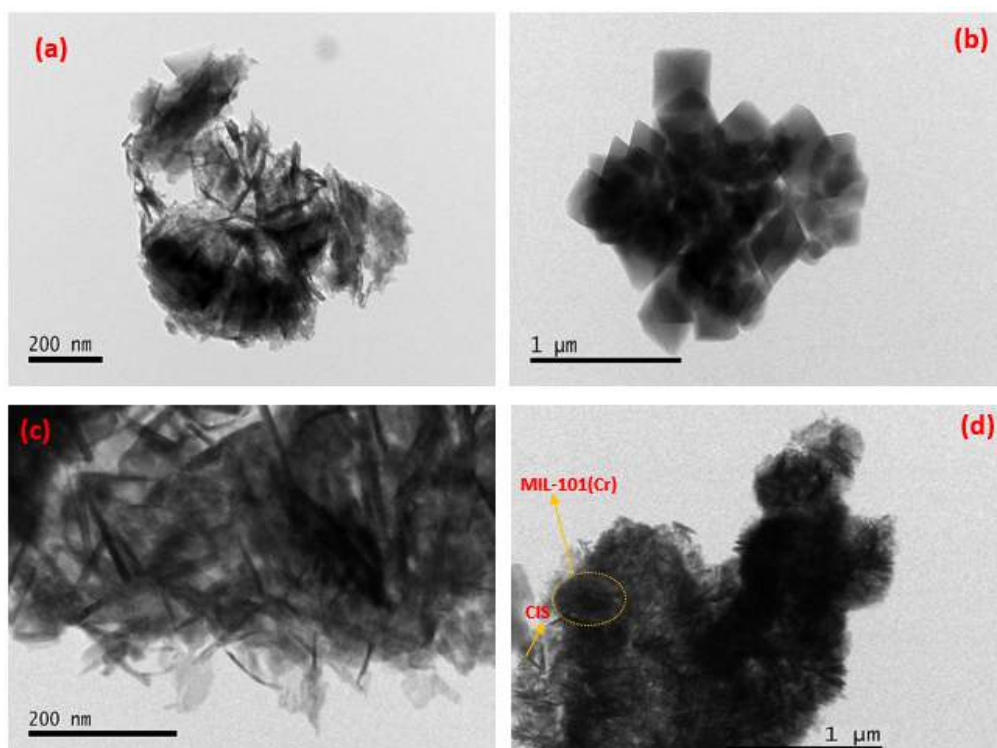
Bảng 3 3. Đặc tính cấu trúc của CuInS_2 , MIL-101(Cr) và CuInS_2 @MIL-101(Cr) .

Mẫu	S_{BET} (m ² /g)	V_{pore} (cm ³ /g)	D_{BJH} (nm)
CuInS_2	10,7	-	-
MIL-101(Cr)	1964,01	1,03	2,09
CuInS_2 @MIL-101(Cr)	1211	0,64	2,34

Hình thái của MIL-101(Cr), CuInS_2 và CuInS_2 @MIL-101(Cr) được phân tích bằng ảnh hiển vi điện tử quét (Hình 3.42). SEM trong Hình 3.42a cho thấy cấu trúc điển hình của các tấm nano được quan sát thấy trong mẫu CuInS_2 . Sau khi lai CuInS_2 với MIL-101(Cr), các tấm nano CuInS_2 vẫn duy trì hình thái của chúng và một số vi cầu hình hoa với đường kính 0,5–1,0 μm cũng đã được xác định. Hình 3.39c cho thấy các tấm nano CuInS_2 đã được kết hợp vào MIL-101(Cr). Quan sát thêm về cấu trúc mẫu đã được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua TEM và các hình ảnh điển hình được hiển thị trong Hình 3.43. Hình ảnh TEM (Hình 3.43c) xác nhận rằng CuInS_2 bao gồm các vi cấu trúc hình cầu được tạo thành từ các nanorod và các hình cầu này có bản chất rỗng.

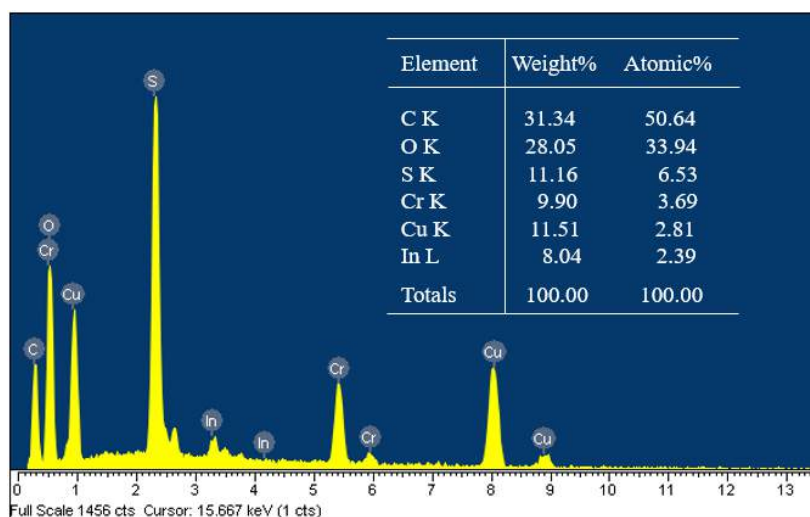


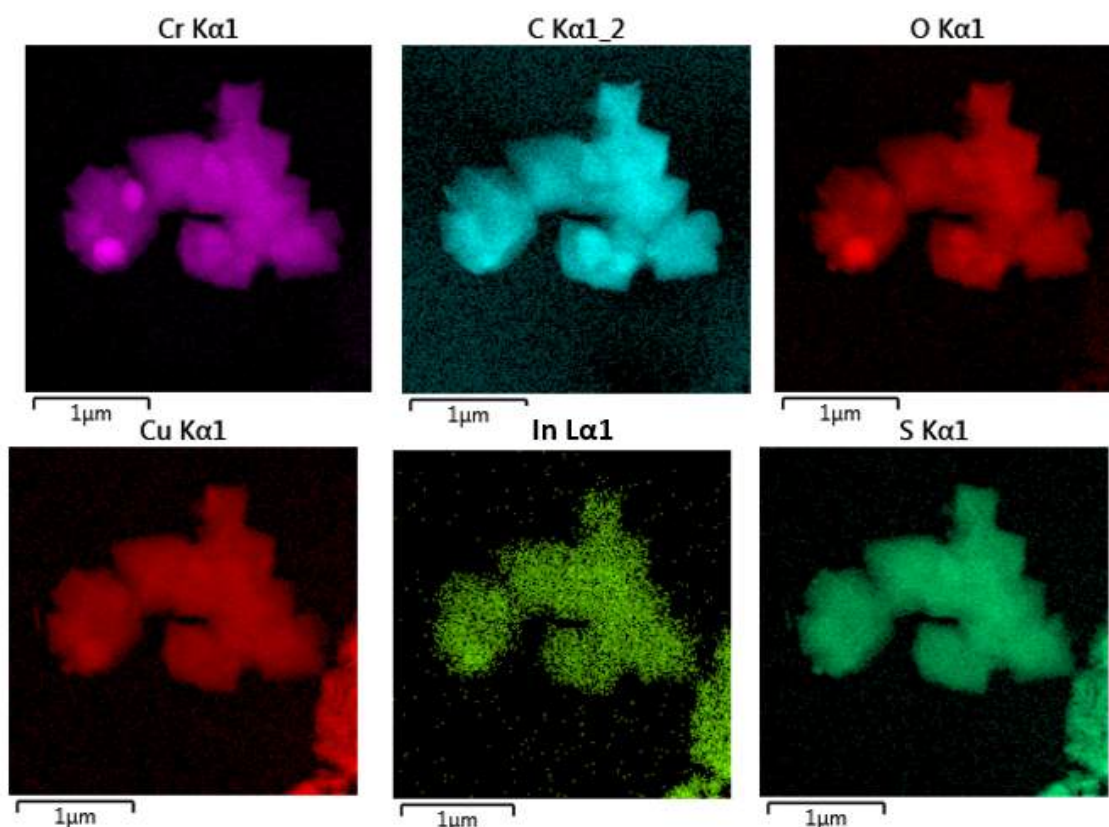
Hình 3. 42. Ảnh SEM của (a) CuInS_2 , (b) MIL-101(Cr) và (c) CuInS_2 @MIL-101(Cr).



Hình 3. 43. Ảnh TEM của (a) CuInS_2 , (b) MIL-101(Cr) và (c,d) $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$.

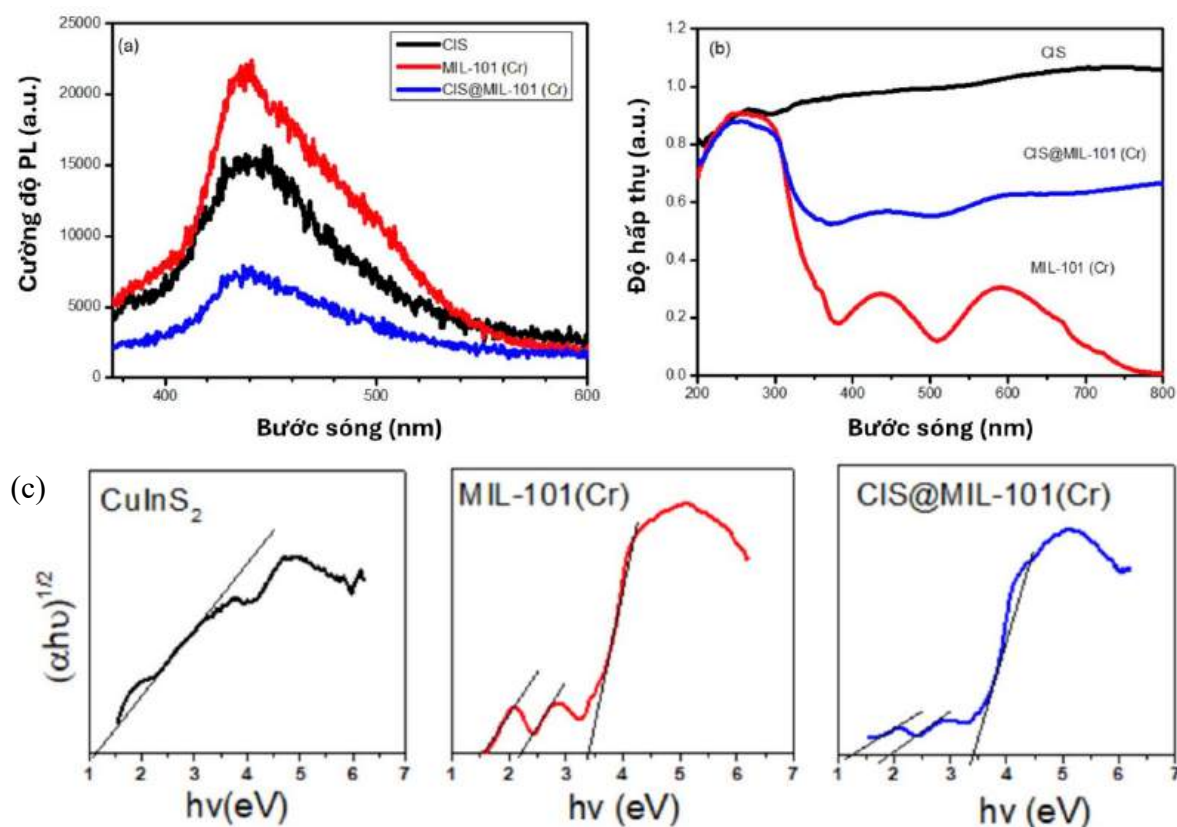
Hình 3.44 là phổ EDX và ảnh mapping của các nguyên tố trong vật liệu nanocomposite $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$. Phân tích EDX của mẫu $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101(Cr)}$ cho thấy sự hiện diện của các thành phần Cr, C, O, Cu, In và S, với tỷ lệ mol Cu, In và S lần lượt là khoảng 1:1:2, phù hợp với cấu trúc của CuInS_2 .





Hình 3. 44. Phổ EDX và mapping của các nguyên tố trong CuInS₂@MIL-101(Cr).

Hình 3.45a cho thấy phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (UV-DRS) của các mẫu CuInS₂, MIL-101(Cr) và CuInS₂@MIL-101(Cr). Phổ UV-Vis DRS của mẫu MIL-101(Cr) thể hiện hai vùng hấp thụ: vùng hấp thụ ánh sáng khả kiến (440 nm và 590 nm) và vùng hấp thụ tia cực tím (230–280 nm) [160]. Mẫu CIS thể hiện vùng hấp thụ rộng trong toàn bộ vùng tử ngoại và ánh sáng khả kiến [161]. Do vậy, khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến của vật liệu tổng hợp CuInS₂@MIL-101(Cr) được tăng cường. Năng lượng vùng cấm của các mẫu CuInS₂, MIL-101(Cr) và CuInS₂@MIL-101(Cr) được ước tính bằng biểu đồ Tauc [162]. Đường thẳng tiếp tuyến với đường cong giao nhau với $h\nu$ được vẽ để xác định năng lượng vùng cấm của các mẫu từ đồ thị $(\alpha h\nu)^2$ so với $h\nu$. Năng lượng vùng cấm của CuInS₂ là khoảng 1,12 eV, trong khi mẫu MIL-101(Cr) có ba giao điểm tại 1,59 eV, 2,30 eV và 3,39 eV. Mẫu CuInS₂@MIL-101(Cr) cũng có ba giao điểm tại 1,26 eV, 1,95 eV và 3,37 eV. Năng lượng vùng cấm thấp tại 1,26 eV và 1,95 eV của mẫu CuInS₂@MIL-101(Cr) cho phép chứng minh hoạt động quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến.

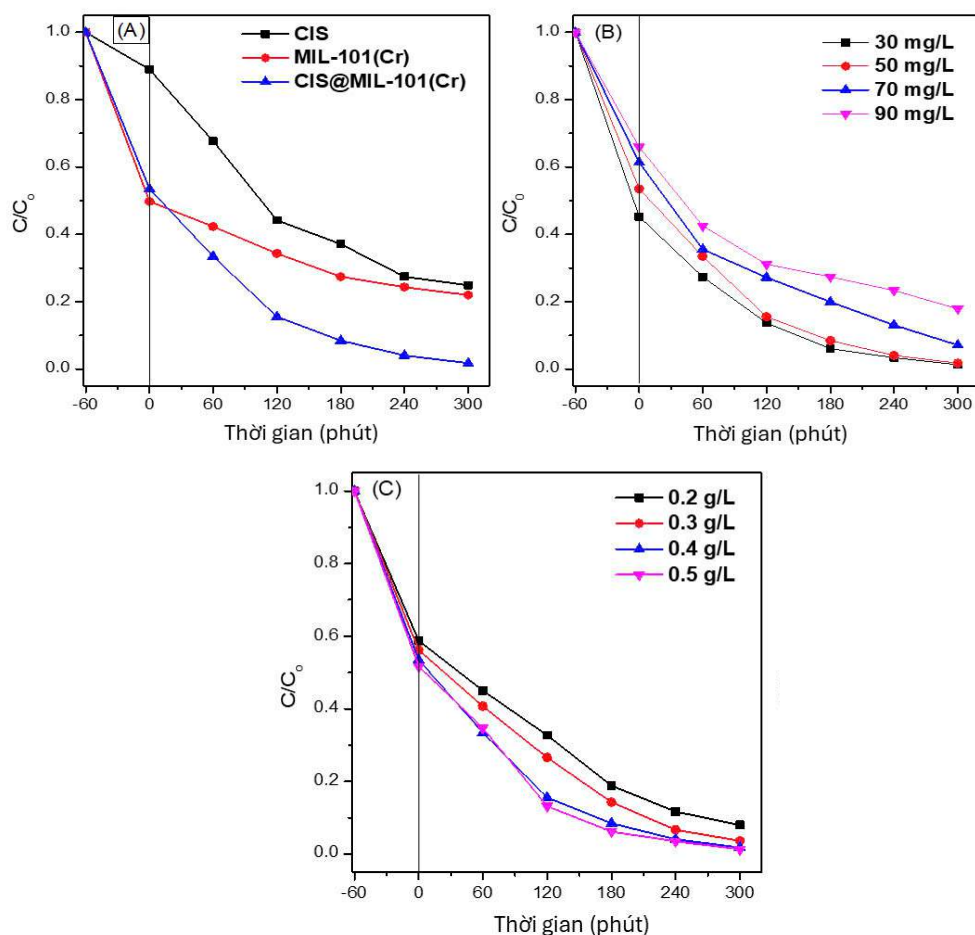


Hình 3. 45. (a) Phổ quang phát quang (b) Phổ UV-Vis DRS và (c) năng lượng vùng cấm của CuInS₂, MIL-101(Cr) và CuInS₂@MIL-101(Cr).

Hình 3.45a cho thấy phổ PL của CuInS₂, MIL-101(Cr) và CuInS₂@MIL-101(Cr). Phổ PL của mẫu MIL-101(Cr) thể hiện một dải phát xạ rộng và mạnh do sự tái hợp electron-lỗ quang nhanh chóng. Mẫu CuInS₂@MIL-101(Cr) cho thấy cường độ phát xạ giảm, điều này chứng tỏ có sự ức chế đáng kể quá trình tái hợp electron-lỗ trống quang sinh. Ngoài ra, peak ở 436 nm dịch chuyển sang 440 nm trong mẫu CuInS₂@MIL-101(Cr) có thể là do sự bẫy electron bởi các vị trí khuyết tật [161].

3.2.2.2. Hoạt tính quang xúc tác phân huỷ TC của các vật liệu tổng hợp

Vật liệu CuInS₂, MIL-101(Cr) và composite CuInS₂@MIL-101(Cr) được thử nghiệm khả năng xúc tác quang qua quá trình xử lý thuốc kháng sinh tetracycline.



Hình 3. 46. Phân hủy quang học TC bằng cách sử dụng (a) CuInS₂ nguyên chất, MIL-101(Cr) và CuInS₂@MIL-101(Cr), b) CuInS₂@MIL-101(Cr) ở các nồng độ TC khác nhau (30–90 ppm), c) CuInS₂@MIL-101(Cr) với các lượng khác nhau.

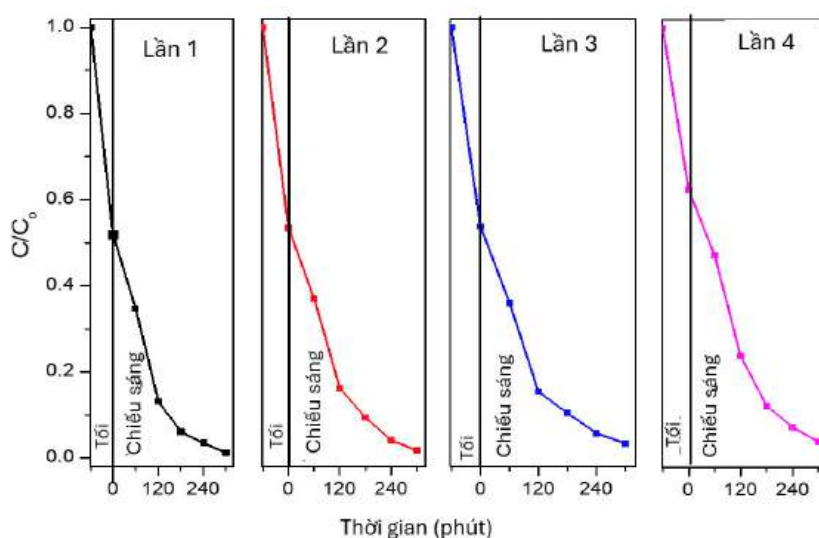
Sự phân hủy quang học của tetracycline bởi các mẫu CuInS₂, MIL-101(Cr) và CuInS₂@MIL-101(Cr) đã được nghiên cứu (Hình 3.46a). Hiệu quả hấp phụ tetracycline trong bóng tối sau 60 phút đối với các mẫu CuInS₂, MIL-101(Cr) và CuInS₂@MIL-101(Cr) lần lượt là 11,2%, 50,2% và 46,5%. Sau 5 h chiếu xạ bằng ánh sáng khả kiến, hiệu quả loại bỏ tetracycline đối với các mẫu CuInS₂, MIL-101(Cr) và CuInS₂@MIL-101(Cr) lần lượt là 75,1%, 78,0% và 98,2%. Hiệu quả loại bỏ tetracycline đối với mẫu composite CuInS₂@MIL-101(Cr) cao hơn so với các mẫu CuInS₂ và MIL-101(Cr) có thể là do sự tái hợp lỗ trống và electron giảm và mặc dù diện tích bề mặt của vật liệu composite thấp hơn nhiều so với vật liệu MOF nguyên sinh. Những kết quả này chỉ ra rằng việc kết hợp MIL-101(Cr) làm tăng hiệu quả tách các electron và lỗ trống quang sinh của CuInS₂, đồng thời duy trì khả năng hấp phụ tetracycline.

Ảnh hưởng của nồng độ tetracycline ban đầu tác động lên hiệu suất loại bỏ tetracycline đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng 50 mg 40%CuInS₂@MIL-101(Cr) được thể hiện trong Hình 3.46b. Khi nồng độ tetracycline ban đầu tăng từ 30 mg/L lên

90 mg/L, hiệu quả hấp phụ tetracycline trên các mẫu $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ giảm. Cụ thể, hiệu suất hấp phụ tetracycline ở nồng độ 30 mg/L, 50 mg/L, 70 mg/L và 90 mg/L trên các mẫu $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ lần lượt là 54,8%, 46,5%, 38,6% và 34,1%. Hiệu suất loại bỏ tetracycline trên các mẫu $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ sau 5 h chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến là 98,8%, 98,2%, 92,9% và 82,1% ở các nồng độ lần lượt là 30 mg/L, 50 mg/L, 70 mg/L và 90 mg/L. Do đó, hiệu suất phân hủy tetracycline giảm khi nồng độ tetracycline ban đầu tăng do tạo ra các chất trung gian tăng trong quá trình phân hủy quang học, cạnh tranh với các phân tử tetracycline.

Ảnh hưởng khối lượng chất xúc 40% $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ đến hiệu suất phân hủy tetracycline được thể hiện trong hình 3.46 c. Cụ thể, khi nồng độ ban đầu của chất xúc tác giảm từ 0,5 xuống 0,2 g/L, hiệu suất loại bỏ tetracycline giảm từ 98,7% xuống 92% sau 300 phút chiếu sáng. Sự giảm này là do khối lượng chất xúc tác tỷ lệ các tâm hoạt động giảm, dẫn đến hoạt động xúc tác giảm.

Độ ổn định của xúc tác $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ cho việc loại bỏ TC cũng được nghiên cứu qua nhiều chu kỳ phản ứng (Hình 3.47). Kết quả cho thấy hiệu quả loại bỏ tetracycline hầu như không thay đổi sau 4 chu kỳ phản ứng. Điều này có thể khẳng định độ ổn định của hoạt động quang xúc tác của $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và tiềm năng tái sử dụng của nó.

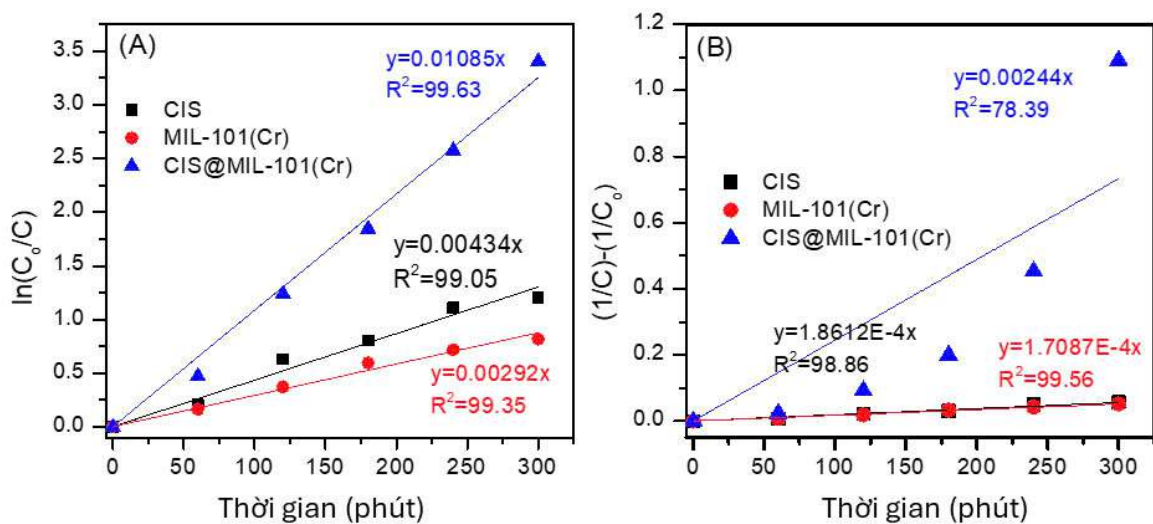


Hình 3. 47. Độ bền quang xúc tác của $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ sau bốn chu kỳ phản ứng khác nhau.

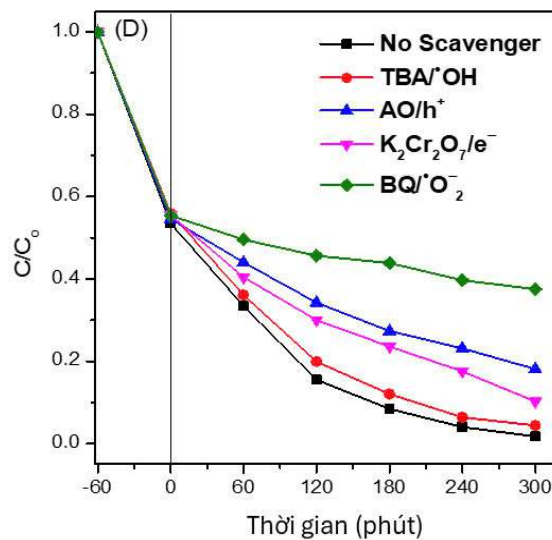
3.2.2.3. Động học và cơ chế của quá trình quang xúc tác

Mô tả động học phản ứng bậc nhất và bậc hai của quá trình phân hủy tetracycline khi sử dụng chất xúc tác quang CuInS_2 , $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ được

mô tả như trong Hình 3.48. Trong Hình 3.48A, quá trình phân hủy tetracycline trên chất xúc tác quang CuInS_2 , $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ tuân theo động học bậc nhất với các phương trình $y=0,00434x$ ($R^2=99,05$), $y=0,00292x$ ($R^2=99,35$) và $y=0,01085x$ ($R^2=99,63$), tương ứng. Giá trị R^2 cho tất cả các đồ thị đều cao hơn 0,99, cho thấy sự phù hợp tốt với mô hình động học bậc nhất. Mặt khác, mô hình động học bậc hai có giá trị R^2 thấp hơn đối với chất xúc tác quang CuInS_2 , $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$, với các phương trình $y=1,861 \times 10^{-4}x$ ($R^2=98,86$), $y=1,7087 \times 10^{-4}x$ ($R^2=99,56$) và $y=2,4 \times 10^{-3}x$ ($R^2=78,39$), tương ứng. Kết quả cho thấy quá trình phân hủy tetracycline sử dụng chất xúc tác quang CuInS_2 và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ tuân theo động học bậc nhất, riêng chất xúc tác quang $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ phù hợp với động học cả phản ứng bậc nhất và bậc hai.



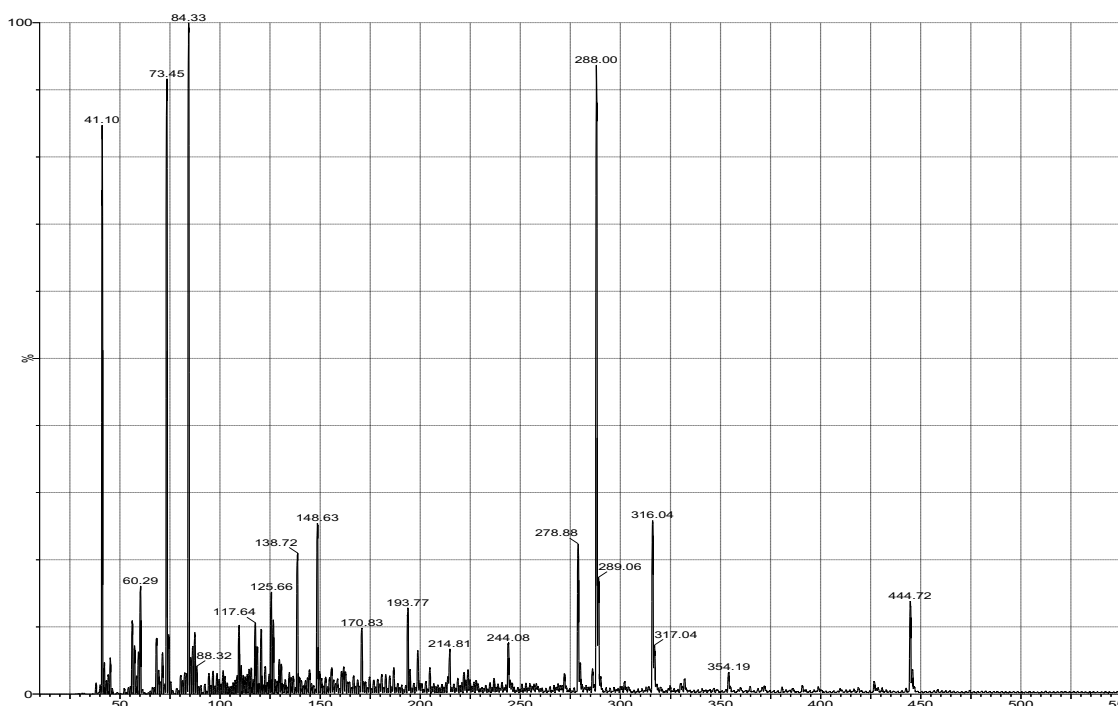
Hình 3. 48. (A) Động học bậc nhất và (B) bậc hai của quá trình phân hủy quang xúc tác CuInS_2 , $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$.



Hình 3. 49. $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ với các tác nhân gốc tắt phản ứng khác nhau (TBA, AO, BQ và $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

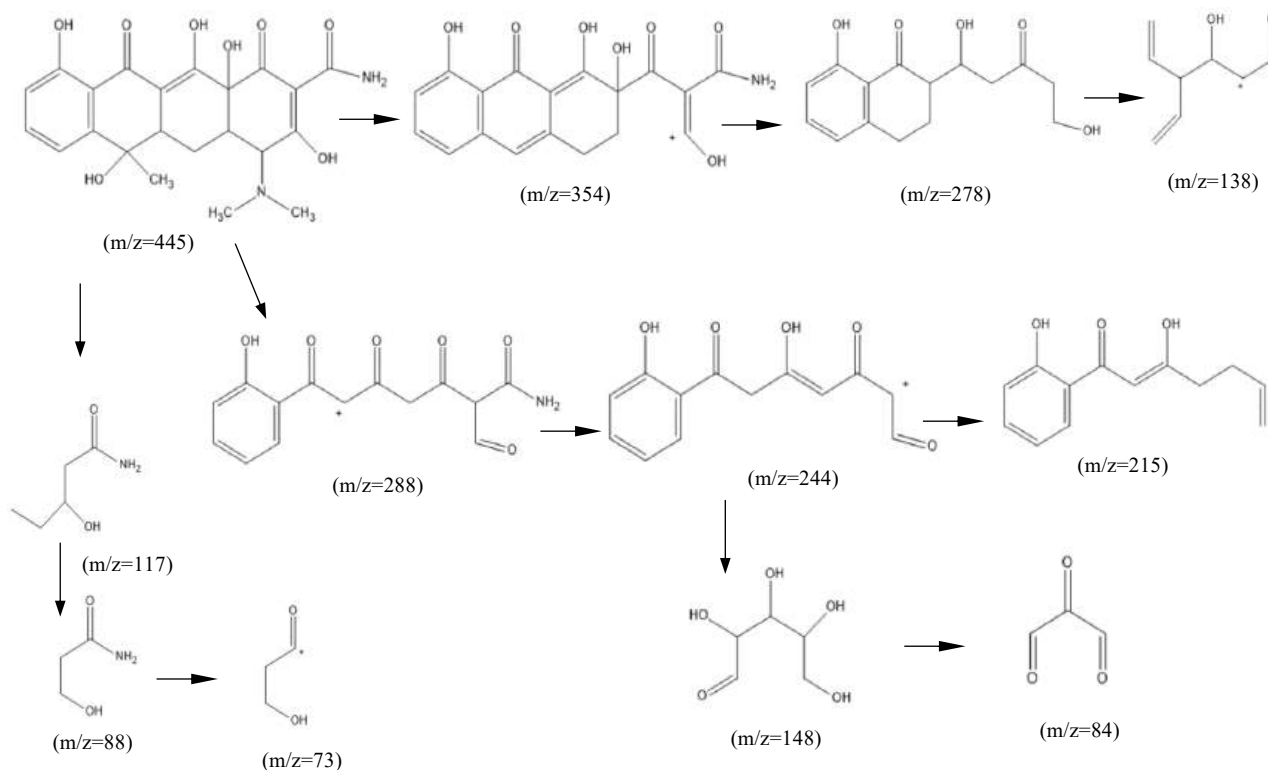
Dựa trên các điều kiện tối ưu của chất xúc tác quang $\text{CuInS}_2@\text{MIL}-101(\text{Cr})$, chúng tôi đã nghiên cứu tác động của các cấu tử phản ứng ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$), lỗ trống (h^+) và electron (e^-). Các chất gốc ngắt mạch phản ứng như tert-butyl alcohol (TBA), 1,4-benzoquinone (BQ), amonium oxalate monohydrate (AO) và potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) đã được sử dụng để thu giữ các cấu tử phản ứng $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ và e^- , tương ứng [35]. Trong hình 3.49, có thể thấy rằng hiệu quả loại bỏ tetracycline đạt 98,2% mà không sử dụng chất bắt gốc tự do. Tuy nhiên, khi thêm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, AO và BQ, chỉ có 89,7%, 81,8% và 62,5% tetracycline được loại bỏ sau 300 phút chiếu sáng. Ngược lại, sau khi thêm TBA, hiệu suất loại bỏ tetracycline đạt 95,56% sau 300 phút phản ứng. Do đó, hiệu suất phân hủy TC giảm đáng kể và bị ức chế khi thêm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, AO và BQ, cho thấy e^- , h^+ và $\cdot\text{O}_2^-$ là các cấu tử phản ứng chiếm ưu thế, và $\cdot\text{O}_2^-$ đóng vai trò quan trọng nhất trong quá trình quang phân hủy tetracycline trên chất xúc tác quang $\text{CuInS}_2@\text{MIL}-101(\text{Cr})$.

Các sản phẩm trung gian của quá trình quang phân hủy TC trên $\text{CuInS}_2@\text{MIL}-101(\text{Cr})$ đã được phân tích bằng phương pháp HPLC-MS (Hình 3.50) và cơ chế quang phân hủy được đề xuất thể hiện ở hình 3.51 như sau: dưới tác dụng của chất xúc tác quang $\text{CuInS}_2@\text{MIL}-101(\text{Cr})$, một gốc anion superoxide ($\cdot\text{O}_2^-$) tấn công một số tâm hoạt động trên TC, tạo ra nhiều hướng phân mảnh ngẫu nhiên. Các hướng này bao gồm việc tách nhóm hydroxyl, amine và amide, cũng như sự phân mảnh vòng. Trong con đường đầu tiên, sự mất nhóm N-dimethyl, nhóm amide và quá trình mở vòng tạo ra một sản phẩm có các peak ở $m/z=354$, 278 và 138. Một quá trình mở vòng khác tạo ra các peak ở $m/z=288$, 244, 215 và 148, 84, tương ứng với các hợp chất thu được bằng cách cắt vòng, cùng với quá trình hydroxyl hóa và oxi hóa. Sản phẩm trung gian nhỏ hơn (các peak ở 117, 88 và 73) bị phân hủy hoàn toàn thành CO_2 và H_2O dưới sự tác dụng của bức xạ mô phỏng ánh sáng mặt trời.



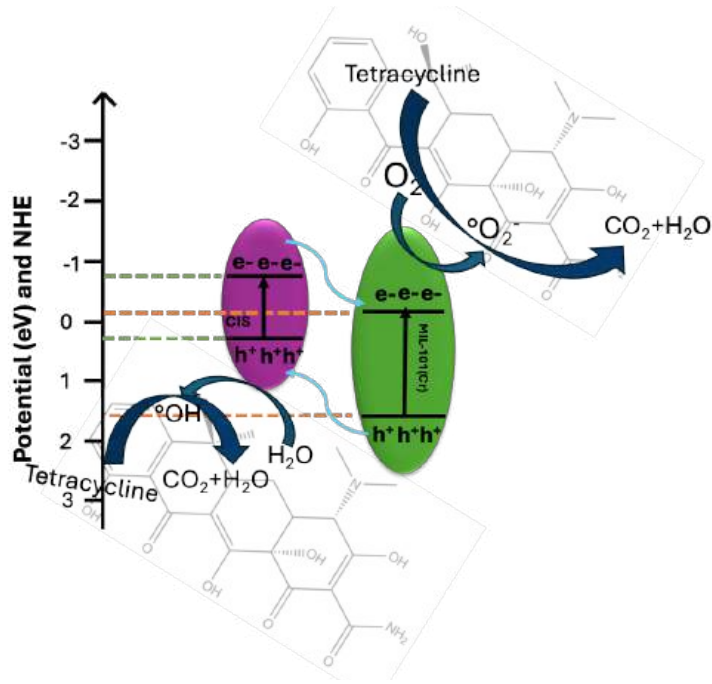
Hình 3. 50. Phổ HPLC-MS của dung dịch chứa TC sau phản ứng xúc tác quang phân hủy.

Với đề xuất về cơ chế phân mảnh trong quá trình phân hủy quang như sau:



Hình 3. 51. Cơ chế đề xuất phân mảnh TC dưới quá trình phân hủy quang xúc tác của $40\%CuInS_2@MIL-101(Cr)$.

Phân tích năng lượng vùng cấm của các vật liệu (CIS: 1,12 eV, MIL-101: 1,59 và 2,23 eV, CIS@MIL-101: 1,26 và 1,95 eV) phù hợp với kết quả quang xúc tác. Mặc dù phổ XPS không cung cấp đủ bằng chứng về sự dịch chuyển điện tích cho sơ đồ chuyển dịch điện tử Z-scheme, cơ chế được đề xuất (Hình 3.52) cho thấy rằng ánh sáng kích thích chất xúc tác tạo ra các cặp electron-lỗ trống. Cụ thể, các electron có xu hướng di chuyển từ vùng dẫn của CIS sang vùng dẫn của MIL-101(Cr), tạo ra các thể oxy hóa và khử mạnh hơn, ức chế sự tái hợp của electron và lỗ trống, và do đó nâng cao hiệu quả phân hủy TC.



Hình 3. 52. Cơ chế quang xúc tác phân hủy TC được đề xuất trên CIS@MIL-101(Cr).

3.2.3. Tiểu kết 2

Để khắc phục những hạn chế về độ ổn định, độ bền của khung vật liệu MOFs, cũng như đẩy mạnh được tính quang của MIL-101(Cr) luận án tiến hành nghiên cứu kết hợp với các chalcogenide, một trong những xúc tác quang mới nổi có những đặc tính về hình thái và tính quang hiệu quả. Đối tượng được các vật liệu composite tổng hợp xử lý và đánh giá sâu về sản phẩm phân huỷ là tetracycline, một chất hữu cơ khó phân huỷ và ngày càng phổ biến gây ô nhiễm môi trường nước.

Pha hoạt tính khi nạp trên bề mặt vật liệu MOFs, tín hiệu phổ XPS cho thấy sự dịch chuyển năng lượng liên kết của các nguyên tố, tương ứng với sự tồn tại của Ag^+/Cu^+ , In^{3+} , S^{2-} , Cr^{3+} và O^{2-} trong các môi liên kết $=\text{C}/\text{C}-\text{C}$; $\text{C}=\text{O}$; $\text{C}-\text{O}$ và $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, O-kim loại. Ngoài ra, các vật liệu AgInS_2 , CuInS_2 và các composite $\text{AgInS}_2@\text{MIL}-101(\text{Cr})$, $\text{CuInS}_2@\text{MIL}-101(\text{Cr})$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với các hàm lượng pha hoạt tính khác nhau để so sánh hiệu quả xúc tác quang của các vật liệu,

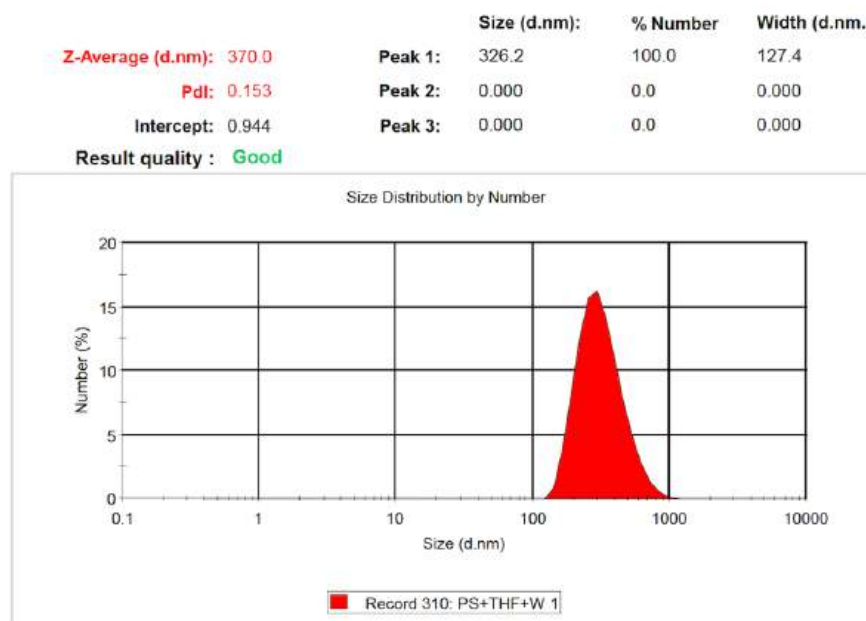
trong đó nổi bật là vật liệu 40% $\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và 40% $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ có năng lượng vùng cấm lần lượt là (2,4 eV) và (1,26; 1,95 eV) với hiệu suất lượng tử và khả năng ức chế quá trình tái tổ hợp electron-lỗ trống quang tốt nhất được thể hiện ở phổ PL.

Như kết quả quang phổ UV-Vis, 40% $\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ thể hiện khả năng phân hủy quang của tetracycline (khoảng 99%) tốt hơn so AgInS_2 và $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ so với 20, 30, 50% $\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ dưới ánh sáng khả kiến sau 4 h chiếu bức xạ mô phỏng ánh sáng mặt trời. Tương tự nghiên cứu cho kết quả của 40% $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ cho hiệu suất phân hủy TC đạt 98,2% sau 5 h chiếu ánh sáng khả kiến, thấp hơn không quá nhiều so với 40% $\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$, cho hiệu xuất xử lý TC cao tương đương với các composite quang xúc tác trên $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ như các báo cáo nghiên cứu. Bên cạnh đó, so với vật liệu thành phần, hiệu suất phân hủy TC của các vật liệu composite này cao hơn, cụ thể hiệu suất phân hủy quang của AgInS_2 , CuInS_2 và $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ lần lượt là 94,4%; 75,1% và 87,4% tương ứng, từ đó cho thấy tính ưu việt trong xử lý quang xúc tác của các vật liệu composite tổng hợp.

Hơn nữa, động học của phản ứng quang xúc tác được phát hiện là tuân theo động học bậc nhất, và tác động của các chất phản ứng đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng chất bắt gốc. Các tác nhân h^+ và e^- đặc biệt $\cdot\text{O}_2^-$ được phát hiện là các chất chiếm ưu thế trong quá trình phân hủy TC bằng quang xúc tác $\text{CuInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$, trong khi h^+ và $\cdot\text{O}_2^-$ đóng vai trò quang trọng hơn trong phân hủy TC của $\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$. Như vậy, hai chalcogenide AgInS_2 và CuInS_2 mặc dù đặc tính quang có sự khác biệt, nhưng do thành phần điện tích và cấu trúc tương tự, nên khi kết hợp với cùng chất mang $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ tạo vật liệu composite, có hiệu suất quang và cơ chế phân hủy quang đối với TC khá tương đồng.

3.3. Vật liệu composite trên cơ sở MOFs trong việc xử lý vi nhựa polystyrene (PS MPs)

Vi nhựa PS tồn tại dưới dạng huyền phù được điều chế với nồng độ 200 ppm trong dung dịch chứa hỗn hợp THF/ H_2O với tỉ lệ thể tích là 1:4. Bằng phương pháp đo phổ tán xạ ánh sáng động DLS cho kích thước trung bình của hạt vi nhựa dạng huyền phù là 0,3-0,4 μm .



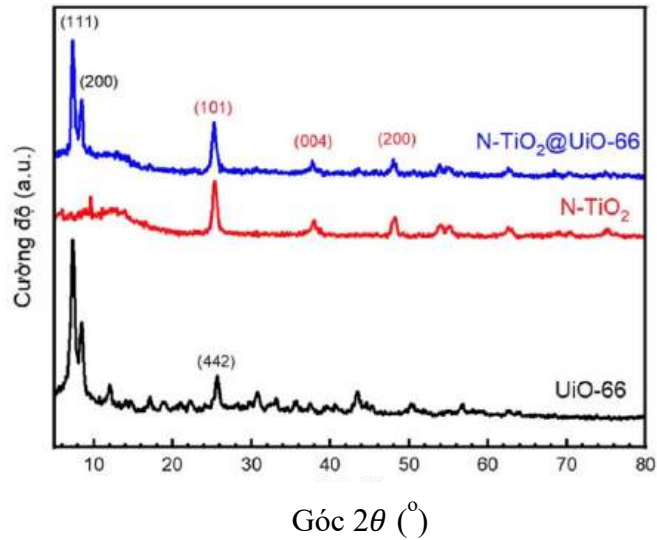
Hình 3. 53. Kết quả DLS của vi nhựa PS.

Titanium dioxide (TiO_2) là một trong những vật liệu xúc tác quang phổ biến nhất nhờ tính ổn định hóa học, độ bền nhiệt cao, chi phí thấp, và hoạt tính quang tốt. Tuy nhiên, TiO_2 tinh khiết có một số hạn chế cần được biến tính để cải thiện: 1) TiO_2 có năng lượng vùng cấm rộng ($\sim 3,2$ eV đối với pha anatase, $\sim 3,0$ eV đối với pha rutile), do vậy chỉ hấp thụ được ánh sáng UV (< 390 nm) hay TiO_2 hấp thụ kém ánh sáng khả kiến; 2) tốc độ tái tổ hợp electron và lỗ trống quang nhanh. Chính vì vậy hiệu suất quang xúc tác của TiO_2 không cao. Việc biến tính hoặc kết hợp với các vật liệu khác giúp khắc phục những hạn chế này của TiO_2 , từ đó tạo nên pha hoạt tính có hoạt tính quang tốt hơn khi tạo composite với MOFS, định hướng xử lý vi nhựa PS.

3.3.1. Đặc trưng và hoạt tính xúc tác của vật liệu $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$

3.3.1.1. Đặc trưng vật liệu $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$

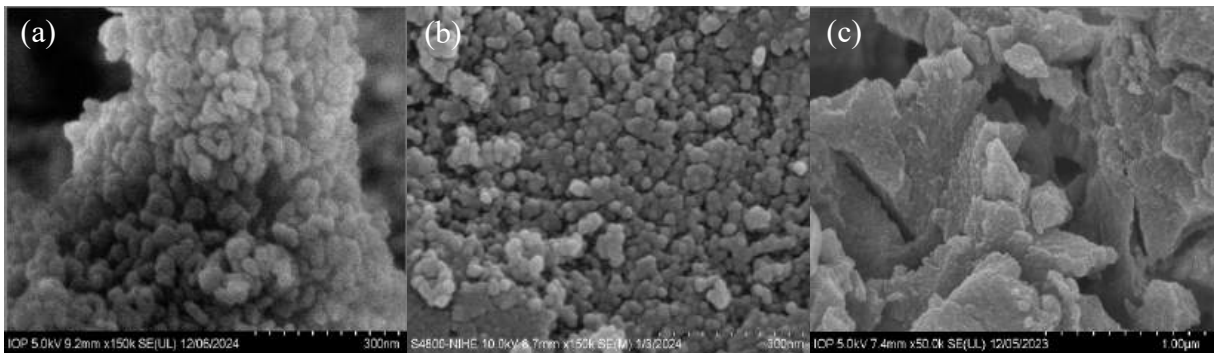
Hình 3.54 thể hiện cấu trúc tinh thể của N-TiO_2 , kết quả cho thấy cấu trúc tinh thể đã được hình thành và xuất hiện các peak đặc trưng của TiO_2 tại $2\theta = 25,32^\circ$; $37,92^\circ$; $48,08^\circ$; $54,02^\circ$ và $62,62^\circ$ tương ứng với các mặt nhiễu xạ (101); (004); (200); (105) và (204). Các peak này phù hợp với kết quả nghiên cứu tổng hợp TiO_2 [163].



Hình 3. 54. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu tổng hợp.

Kết hợp cùng với kết quả đo XRD của vật liệu UiO-66 đã tổng hợp cho thực nghiệm trước cho thấy cấu trúc tinh thể của vật liệu composite N-TiO₂@UiO-66 đã được hình thành và xuất hiện các peak đặc trưng của UiO-66 và N-TiO₂ tại $2\theta = 7,4^\circ$; $8,4^\circ$; $25,32^\circ$; $37,92^\circ$; $48,08^\circ$ tương ứng với các mặt nhiễu xạ (111); (200); (101); (004) và (200). Theo công thức Debey-Scherrer (phần thực nghiệm) thì composite có kích thước tinh thể khoảng 9,3 nm.

Hình thái bề mặt và cấu trúc của vật liệu UiO-66, N-TiO₂ và N-TiO₂@UiO-66 được đặc trưng bởi ảnh hiển vi điện tử quét thể hiện qua Hình 3.55.

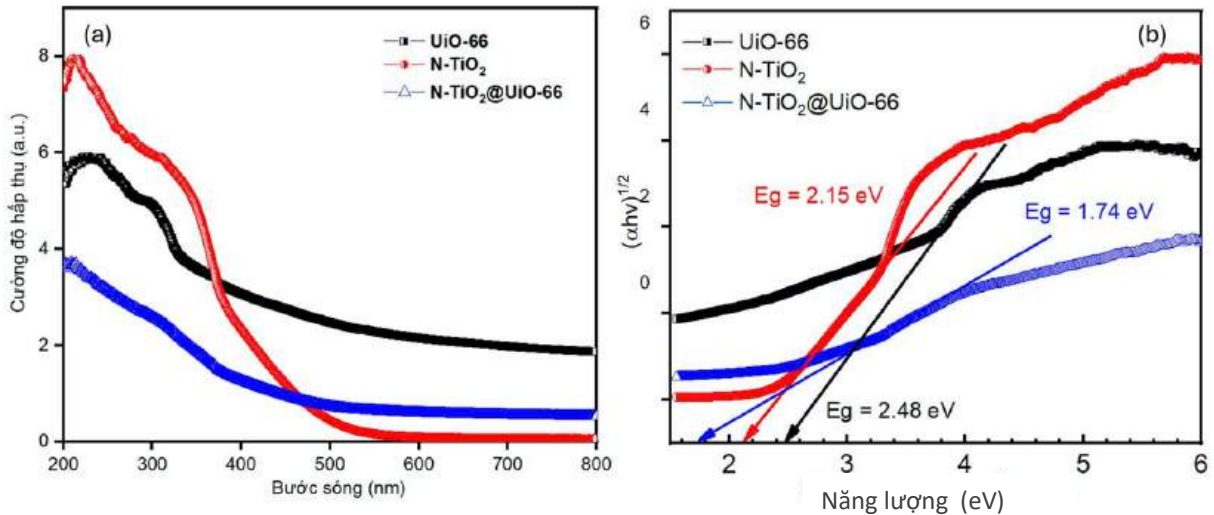


Hình 3. 55. Ảnh SEM của vật liệu (a) UiO-66; (b) N-TiO₂; (c) N-TiO₂@UiO-66.

Kết quả cho thấy ở Hình 3.55a, b cho thấy hình thái của UiO-66 bao gồm khối kết tụ của các hạt tinh thể khá đồng đều kích thước khoảng 30 nm, trong khi N-TiO₂ là các hạt có kích thước nhỏ hơn, cỡ khoảng 15-20 nm. Vật liệu composite TiO₂@UiO-66 có cấu trúc và hình dạng được thể hiện ở Hình 3.55c, thấy được sự hiện diện của các hạt TiO₂ được phân tán trên bề mặt khối UiO-66.

Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (UV-Vis DRS) được sử dụng để khảo sát các đặc tính quang học của chất xúc tác quang. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis của các

chất xúc tác quang được thể hiện trong Hình 3.56a, TiO_2 ; N-TiO_2 và vật liệu composite thể hiện khả năng hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại gần và vùng ánh sáng thấy mở rộng hơn đối với N-TiO_2 . Trong khi đó, vật liệu composite $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ và $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$ thể hiện khả năng hấp thụ xu hướng mở rộng về phía ánh sáng vùng khả kiến nhiều hơn, điều đó được đề xuất do hiệu ứng cộng hưởng giữa UiO-66 và TiO_2 , N-TiO_2 .

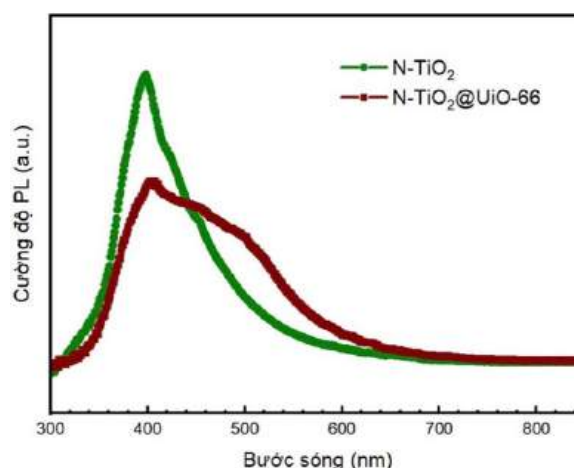


Hình 3. 56. Phổ phản xạ khuếch tán DRS và Biểu đồ Tauc của N-TiO_2 , UiO-66 và composite $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$.

Dựa vào đồ thị của Tauc's, biểu đồ của $(\alpha h\nu)^{1/2}$ so với $h\nu$ (eV) được thể hiện trong Hình 3.56b tương ứng với đánh giá E_g của UiO-66 ; N-TiO_2 và $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$. Do đó, năng lượng vùng cấm của các mẫu UiO-66 ; N-TiO_2 ; $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$ đã được tính toán và ước tính giá trị lần lượt là 2,48 eV; 2,15 eV; 1,74 eV. Từ đó cho thấy, composite $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$ có E_g (1,74 eV) giảm đáng kể so với UiO-66 (2,48 eV) chứng tỏ khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy của vật liệu này đã được cải thiện tốt hơn khi đưa N-TiO_2 lên vật liệu MOFs này. Sự giảm năng lượng vùng cấm đối với vật liệu composite có thể do hiệu ứng pha tạp, trong composite có nguyên tử kim loại và nhóm chức hữu cơ, tạo mức năng lượng trung gian, làm giảm giá trị E_g tổng thể của vật liệu.

Để đánh giá hiệu suất phân tách các hạt điện tử quang sinh của vật liệu composite N-TiO_2 và $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$, phép đo phổ quang phát quang đã được thực hiện ở nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích là 270 nm, kết quả được thể hiện ở Hình 3.57.

Kết quả cho thấy 2 vật liệu đều có cực đại phát xạ tại bước sóng 398 nm, trong đó cường độ phát xạ của $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$ thấp hơn nhiều so với N-TiO_2 . Điều này cho thấy, trong vật liệu composite do có khuyết tật cấu trúc tinh thể làm ức chế khả năng tái hợp các lỗ trống–điện tử quang sinh đáng kể, giúp hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được cải thiện.

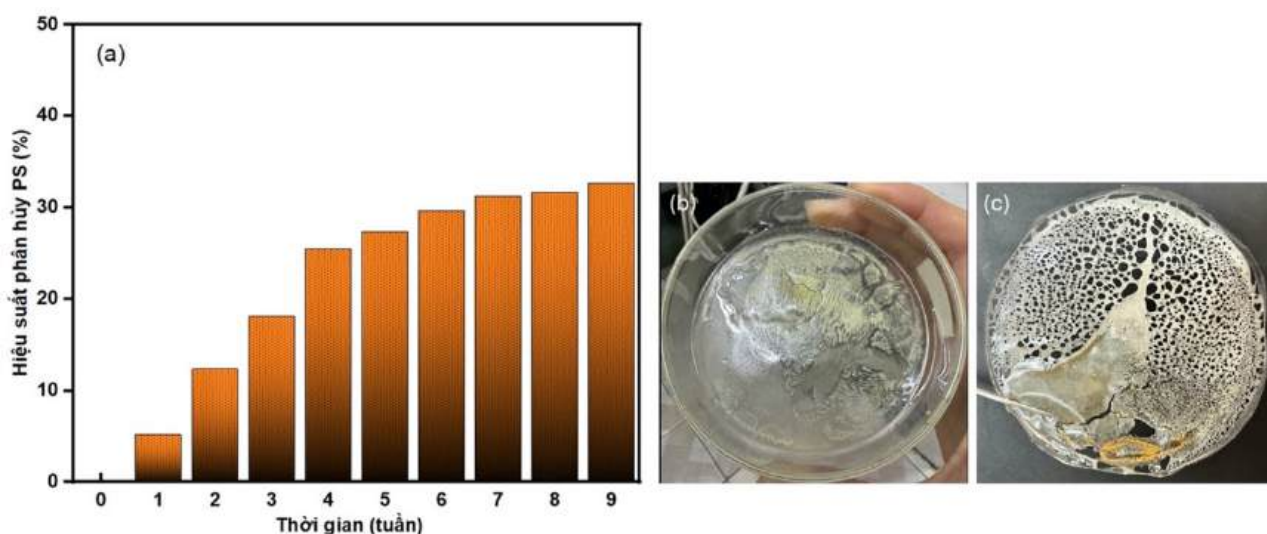


Hình 3. 57. Phổ quang phát quang của vật liệu composite.

3.3.1.2. Đánh giá khả năng loại bỏ PS MPS của vật liệu

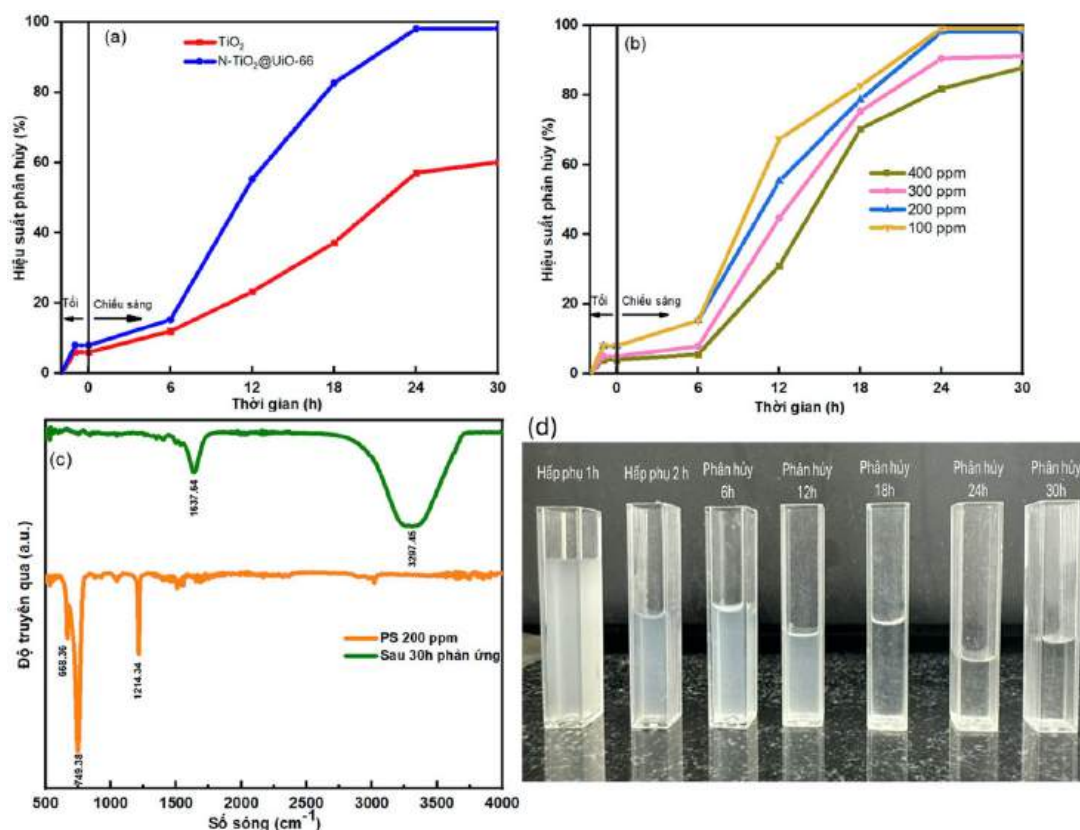
a. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy màng PS

Hình 3.58a cho thấy sự phụ thuộc vào thời gian chiếu xạ của sự mất khối lượng của composite PS-(N-TiO₂@UiO-66). Trong quá trình phân hủy polymer, khối lượng giảm nhanh chóng ở giai đoạn đầu của quá trình chiếu xạ, sau đó tốc độ giảm chậm lại khi phản ứng tiến triển. Cụ thể, sau 4 tuần, khối lượng giảm khoảng 25%, trong khi sau 9 tuần, mức giảm là 36%. Điều này cho thấy sự phân cắt mạch polymer xảy ra ngẫu nhiên, dẫn đến sự giảm nhanh khối lượng phân tử ở giai đoạn đầu và chậm lại khi quá trình phân hủy tiếp diễn, điều này có thể so sự suy giảm nồng độ PS đồng thời sự hình thành các sản phẩm trung gian trên bề mặt xúc tác làm hạn chế khả năng truyền ánh sáng tiếp theo.



Hình 3. 58. (a) Hiệu suất phân hủy màng PS sử dụng composite N-TiO₂@UiO-66, (b) màng PS phân tán trên composite N-TiO₂@UiO-66 ban đầu, (c) màng PS phân tán trên composite N-TiO₂@UiO-66 sau 9 tuần dưới bức xạ Xenon 150 W.

b. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy PS trong môi trường lỏng



Hình 3. 59. Sự phân hủy quang của PS trong các điều kiện phản ứng khác nhau của (a) chất xúc tác quang, (b) nồng độ PS, (c) phổ FT-IR của dung dịch PS 200 ppm và dung dịch PS sau phản ứng 30 h, (d) Ảnh của các mẫu dung dịch trong quá trình phân hủy PS sử dụng vật liệu tổng hợp $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$.

Hiệu suất loại bỏ polystyrene trên chất xúc tác khác nhau TiO_2 và $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$ đã được nghiên cứu trong thực nghiệm: sử dụng 50 mg chất quang xúc tác được phân tán trong dung dịch PS (30 mL, 200 ppm) với sự chiếu xạ của đèn Xenon 150 W ở nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy ở hình 3.59a, sau khi chiếu sáng 6 h, hiệu suất loại bỏ PS của vật liệu composite $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$ tăng nhanh hơn hẳn so với TiO_2 , và đạt hiệu suất loại bỏ gần 100% sau 24 h. Điều này có thể giải thích do, vật liệu composite không chỉ có hiệu quả xúc tác quang mà còn có khả năng hấp phụ đối với vi nhựa PS, nên hiệu suất loại bỏ được nâng cao rất nhiều.

Trong một thực nghiệm khác đánh giá hiệu suất loại bỏ PS bằng cách thay đổi nồng độ vi nhựa ban đầu trong khi duy trì lượng chất xúc tác không đổi (50 mg). Hình 3.59b minh họa sự phụ thuộc của hiệu suất loại bỏ PS của $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$ vào nồng độ PS ban đầu. Kết quả cho thấy hiệu suất loại bỏ giảm khi nồng độ ban đầu tăng từ 100 ppm lên 400 ppm trong 24 giờ. Tuy nhiên, sau 24 giờ, hiệu suất loại bỏ PS ở nồng độ

100 ppm và 200 ppm không có sự khác biệt đáng kể và đạt gần 100%. Đối với nồng độ 300 ppm và 400 ppm, hiệu suất vẫn duy trì khá cao, trên 85%. Do đó, có thể kết luận rằng việc sử dụng 50 mg chất xúc tác N-TiO₂@UiO-66 mang lại hiệu suất loại bỏ PS tương đối tốt, ngay cả với các dung dịch có nồng độ PS cao.

Phổ FT-IR được đo với dung dịch PS 200 ppm và dung dịch PS sau phản ứng xúc tác quang trong 30 h chiếu ánh sáng nhìn thấy (Hình 3.58c).

Trong phổ FT-IR Hình 3.59c của dung dịch huyền phù chứa 200 ppm PS trước phản ứng có thể thấy được các dao động đặc trưng của polystyrene tại 669-749 cm⁻¹ tương ứng với các dao động trong vòng thơm, và dải dao động tại vùng 1214 cm⁻¹ và 3018 cm⁻¹ ứng với dao động của liên kết C-H. Sau 30 h chiếu xạ các peak đặc trưng của PS bị mất và sự xuất hiện của peak ở 1637 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm C=O được cho là sản phẩm trung gian trước khi PS bị phân hủy hoàn toàn, và 3297 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm O-H của nước.

Theo cơ chế của quá trình quang xúc tác, các gốc superoxide ([•]O₂) và hydroxyl ([•]OH) tự do có khả năng oxi hoá mạnh mẽ, tác động tới mạch dài polymer và tạo thành chất trung gian [131] [132] [133].

Sau khi phân tích phổ FT-IR trên (Hình 3.58c) thì các liên kết đặc trưng trong chất trung gian tạo thành có thể chia làm các trường hợp:

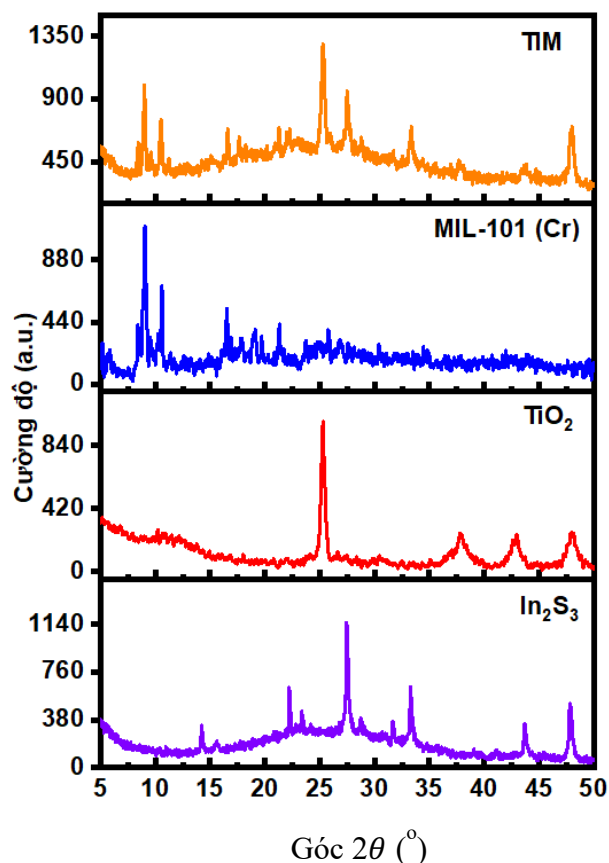
- Vì nhựa PS khi tác dụng với các gốc hydroxyl tự do ([•]OH) tạo thành chất trung gian là các carboxylic acid, hoặc
- Vì nhựa PS khi tác dụng với các gốc hydroxyl tự do ([•]OH) tạo thành chất trung gian là các aldehyde, hoặc cũng có thể
- Vì nhựa PS khi tác dụng với các gốc hydroxyl tự do ([•]OH) tạo thành chất trung gian là các ether hoặc ester.

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, PS được loại bỏ trong pha lỏng dưới dạng huyền phù nhanh hơn so với trong màng composite với hiệu suất loại trừ lên đến 98% sau 30 h chiếu sáng bằng bức xạ đèn Xenon 150 W. Điều này là do trong pha lỏng, PS tồn tại dưới dạng huyền phù dễ dàng được hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác rắn có diện tích bề mặt cao, sau đó quá trình quang xúc tác diễn ra.

3.3.2. Đặc trưng và hoạt tính xúc tác của vật liệu TiO₂@In₂S₃/MIL-101(Cr) (TIM)

3.3.2.1. Đặc trưng vật liệu TiO₂@In₂S₃/MIL-101(Cr)

Hình 3.60 cho thấy giản đồ nhiễu xạ tia X của In₂S₃, TiO₂, MIL-101(Cr) và nanocomposite TIM.

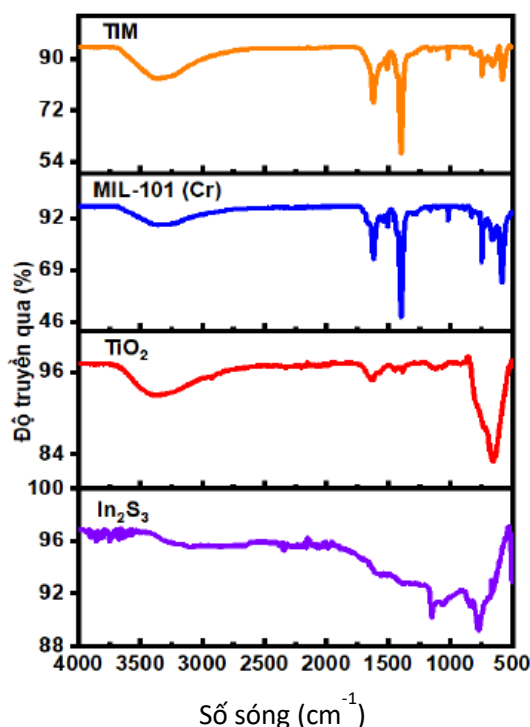


Hình 3. 60. Giảm đồ XRD của In_2S_3 , TiO_2 , MIL–101(Cr) và nanocomposite TIM.

Các peak nhiễu xạ của In_2S_3 tổng hợp tương tự như phổ chuẩn JCPDS 65–0459. Các peak của In_2S_3 nằm ở $2\theta=27,5^\circ$, $33,2^\circ$ và $47,8^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng phản xạ (311), (400) và (440) của cấu trúc pha In_2S_3 lập phương tinh khiết ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) [164].

Ngoài ra, giảm đồ nhiễu xạ của TiO_2 anatase được quan sát thấy ở các vị trí $2\theta=25,5^\circ$, $37,8^\circ$ và $47,9^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng (101), (004) và (200) [165]. Các peak trong giảm đồ XRD của MIL–101(Cr) cho thấy các peak nhiễu xạ ở $2\theta=3,29^\circ$, $4,08^\circ$, $5,26^\circ$, $6,02^\circ$, $8,54^\circ$ và $9,18^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng tinh thể của (311), (400), (511), (531), (822) và (911) trong MIL–101(Cr) [136]. Trong nanocomposite TIM, cường độ của các peak chính của MIL–101(Cr) có xu hướng giảm nhẹ, cho thấy sự hình thành các khuyết tật trong mạng MIL–101(Cr) khi In_2S_3 và TiO_2 được tải lên bề mặt [136]. Đáng chú ý, các peak phản xạ chính của In_2S_3 , TiO_2 và MIL–101(Cr) đều được duy trì không đổi trong TIM. Kích thước tinh thể trung bình của In_2S_3 , TiO_2 , MIL–101(Cr) và TIM được xác định bằng phương trình Debye–Scherrer. Kích thước tinh thể được tính theo mặt phẳng phản xạ (311) đối với In_2S_3 , mặt phẳng phản xạ (101) đối với TiO_2 và mặt phẳng phản xạ (911) đối với MIL–101(Cr) và TIM. Kích thước tinh thể thu được của In_2S_3 , TiO_2 , MIL–101(Cr) và TIM lần lượt là 27 nm, 20 nm, 31,4 nm và 46 nm. Do đó, việc nạp In_2S_3 và TiO_2 vào MIL–101(Cr) làm cho các hạt lớn hơn và thô hơn.

Các liên kết đặc trưng của In_2S_3 , TiO_2 , MIL-101(Cr) và TIM được đánh giá bằng phổ FT-IR (Hình 3.61).

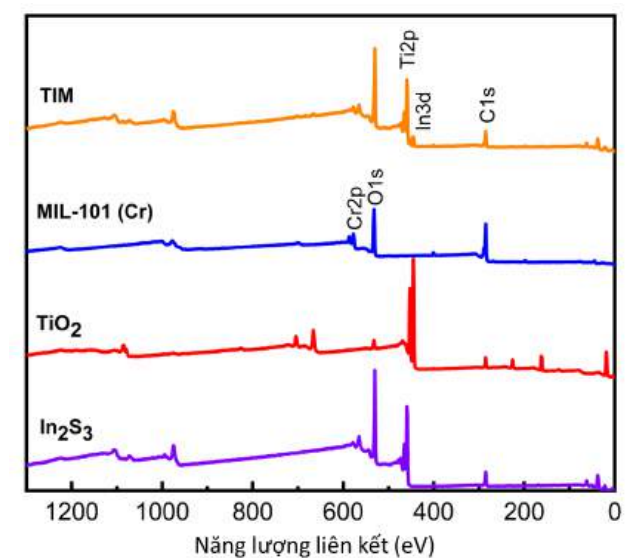


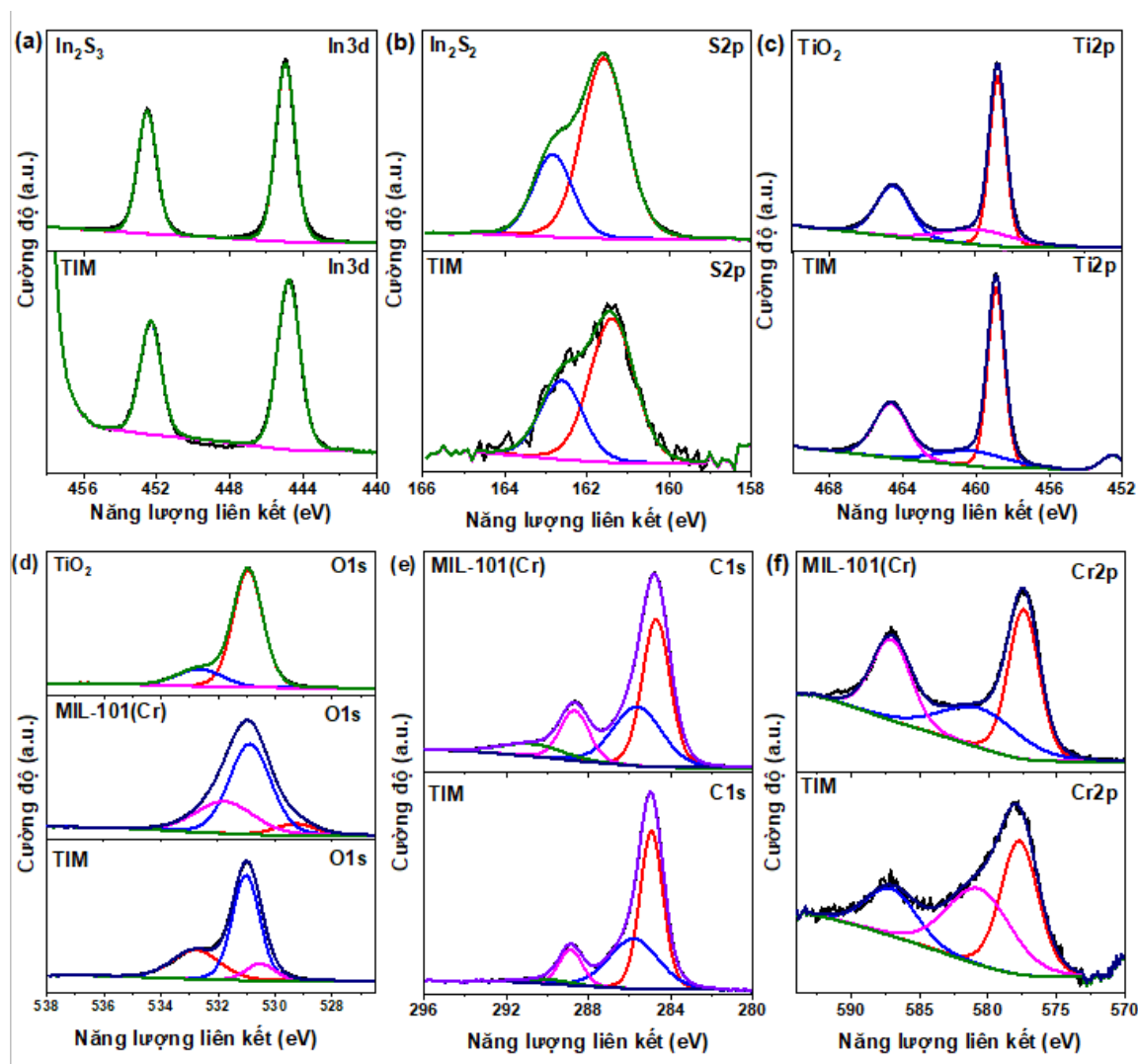
Hình 3. 61. Phổ FT-IR của In_2S_3 , TiO_2 , MIL-101(Cr) và nanocomposite TIM.

Dải hấp thụ rộng từ khoảng $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ được gán cho các dao động kéo giãn của các liên kết hydrogen liên phân tử hoặc các nhóm hydroxyl bề mặt [166]. Trong FT-IR của In_2S_3 , peak ở 806 cm^{-1} tương ứng với peak dao động In-S và peak ở khoảng 500 cm^{-1} có thể tương ứng với peak dao động In-O bắt nguồn từ sự tương tác của In^{3+} với các phân tử nước chứa oxygen trên bề mặt vật liệu [167]. Trong khi phổ FT-IR của TiO_2 xuất hiện peak hấp phụ ở 690 cm^{-1} , được gán cho dải kéo dài của nhóm Ti-O, và dao động biến dạng của nhóm Ti-OH được quan sát thấy tại peak hấp thụ ở 1623 cm^{-1} . Đối với MIL-101(Cr), các dao động đặc trưng của MIL-101(Cr) được quan sát thấy ở 1171 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} , 887 cm^{-1} và 750 cm^{-1} là do các liên kết trong các vòng thom [19,29]. Các peak hấp thụ ở 1518 cm^{-1} và 1399 cm^{-1} tương ứng với dao động rung C=C. Ngoài ra, peak hấp thụ ở 580 cm^{-1} được gán cho chế độ kéo dài của Cr-O [168]. Có thể thấy rằng độ hấp thụ ở tất cả các dải 580 , 690 , 750 , 887 , 1017 , 1171 , 1399 , 1518 và 1623 cm^{-1} trong TIM thấp hơn so với In_2S_3 , TiO_2 hoặc MIL-101(Cr). Điều này có thể là do tương tác cấu trúc điện tử mạnh giữa các thành phần trong nanocomposite.

Phổ XPS của mẫu TIM cho thấy các peak đặc trưng của In, S, Ti, O, Cr và C, xác nhận sự hiện diện của chúng trong nanocomposite (Hình 3.62). Trong mẫu In_2S_3 (Hình 3.62a-b), năng lượng liên kết ở $444,96\text{ eV}$ (In^{3+} , In $3d_{5/2}$), $452,51\text{ eV}$ (In^{3+} , In $3d_{3/2}$), $161,58\text{ eV}$ (S^{2-} , S $2p_{1/2}$) và $162,82\text{ eV}$ (S $2p_{3/2}$) đã được quan sát thấy [37,38]. Trong

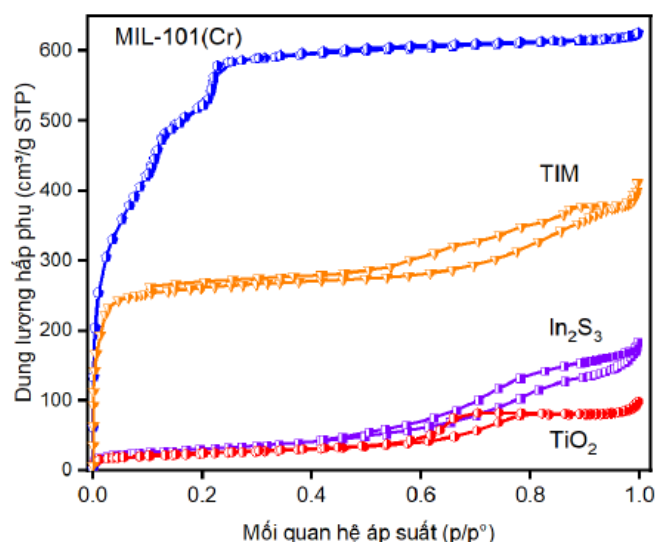
mẫu TiO_2 (Hình 3.62c), năng lượng liên kết ở 458,78 eV (Ti^{4+} , Ti 2p_{3/2}), 464,50 eV (Ti^{4+} , Ti 2p_{1/2}), 530,95 eV (Ti–O) và 532,64 eV (–OH) đã được quan sát thấy từ phổ XPS có độ phân giải cao của Ti 2p và O 1s [39–42]. Đối với mẫu MIL–101(Cr), phổ C 1s (Hình 3.62e) được tách thành các peak ở 284,72 eV (C=C/C–C), 285,63 eV (C=O), 288,68 eV (C–O) và 290,77 eV (O–C=O); phổ XPS O 1s (Hình 3.62d) được tách thành các peak ở 529,28 eV (O–C=O), 530,87 eV (oxygen trong mạng tinh thể) và 531,76 eV (oxygen hấp thụ hóa học), 577,4 eV; phổ XPS Cr 2p (Hình 3.62f) được tách thành các peak ở 577,42 eV (Cr 2p_{1/2}) và 587,06 eV (Cr 2p_{3/2}) được gán cho sự tồn tại của Cr^{3+} . Sau khi kết hợp In_2S_3 , TiO_2 và MIL–101(Cr) với nhau, người ta quan sát thấy rằng các mức năng lượng của liên kết In 3d (In^{3+} : 444,77 và 452,32 eV) và S 2p (161,38 và 162,61 eV) dịch chuyển sang các mức năng lượng thấp hơn trong dị hợp tử TIM. Ngược lại, năng lượng liên kết của Ti 2p (Ti^{4+} : 458,92 và 464,65 eV), Cr 2p (Cr^{3+} : 577,81 và 587,15 eV), C 1s (284,94; 285,79; 288,86 và 290,04 eV) và O 1s (530,52; 531,02 và 532,72 eV) cho thấy sự dịch chuyển năng lượng dương, nguyên nhân là do sự chuyển electron từ pha MIL–101 và TiO_2 sang pha In_2S_3 , dẫn đến mật độ electron giảm. Kết quả này có thể dự đoán con đường truyền điện tích trong mẫu TIM, trong đó electron chuyển từ pha MIL–101(Cr) và TiO_2 sang pha In_2S_3 [169].





Hình 3. 62. Phổ XPS phân giải cao In 3d, S 2p, Ti 2p, Cr 2p, O 1s and C 1s của In_2S_3 , TiO_2 , MIL-101(Cr) and TIM nanocomposite.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitrogen của TiO_2 , In_2S_3 , MIL-101(Cr) và nanocomposite TIM ở 77 K được trình bày trong Hình 3.63. Hình 3.63 cho thấy TiO_2 , In_2S_3 và nanocomposite TIM có đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ loại IV, trong khi MIL-101(Cr) thuộc loại I, theo IUPAC [170]. Bảng 3.4 xác nhận rằng MIL-101(Cr) có diện tích bề mặt cao nhất ($1964,01 \text{ m}^2/\text{g}$) và thể tích lỗ xốp lớn nhất ($1,03 \text{ cm}^3/\text{g}$). Ngược lại, TiO_2 có diện tích bề mặt thấp nhất ($95,97 \text{ m}^2/\text{g}$) và thể tích lỗ xốp ($0,188 \text{ cm}^3/\text{g}$). Trong khi đó, In_2S_3 có diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp lần lượt là $108 \text{ m}^2/\text{g}$ và $0,263 \text{ cm}^3/\text{g}$. Sau khi kết hợp đồng thời ba vật liệu bán dẫn In_2S_3 , TiO_2 , MIL-101(Cr) và TIM, diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp lần lượt đạt $956 \text{ m}^2/\text{g}$ và $0,604 \text{ cm}^3/\text{g}$. Có thể thấy rằng thể tích lỗ xốp của vật liệu TIM tăng lần lượt 2,30 và 3,21 lần so với mẫu In_2S_3 và TiO_2 . Kết quả này cho thấy quá trình khuếch tán các chất phản ứng thuận lợi hơn và khả năng hấp phụ chất ô nhiễm cao hơn.



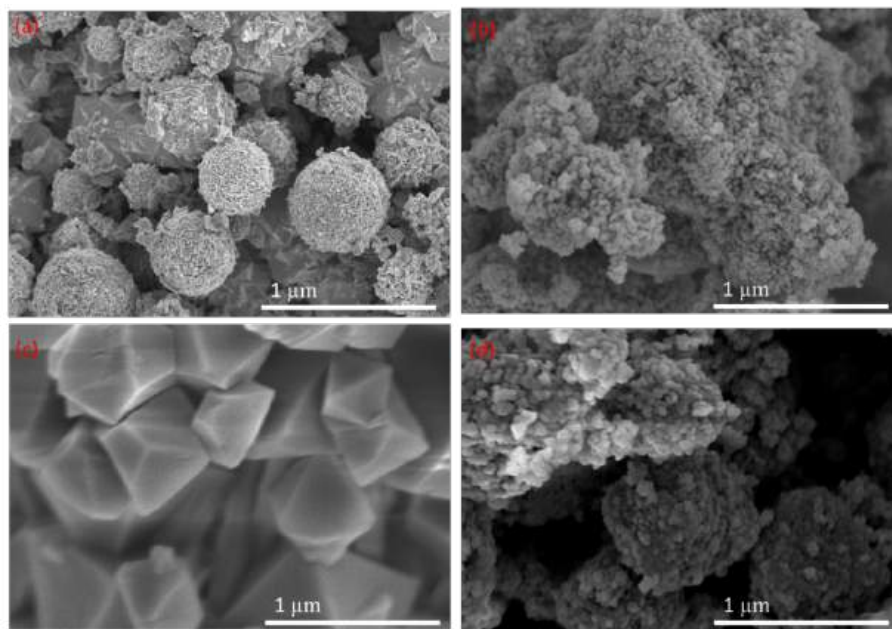
Hình 3. 63. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ của TiO₂, In₂S₃, MIL–101(Cr) và nanocomposite TIM.

Bảng 3 4. Đặc điểm vật liệu và khoảng cách năng lượng dải của vật liệu nanocomposite TiO₂, In₂S₃, MIL–101(Cr) và ITM.

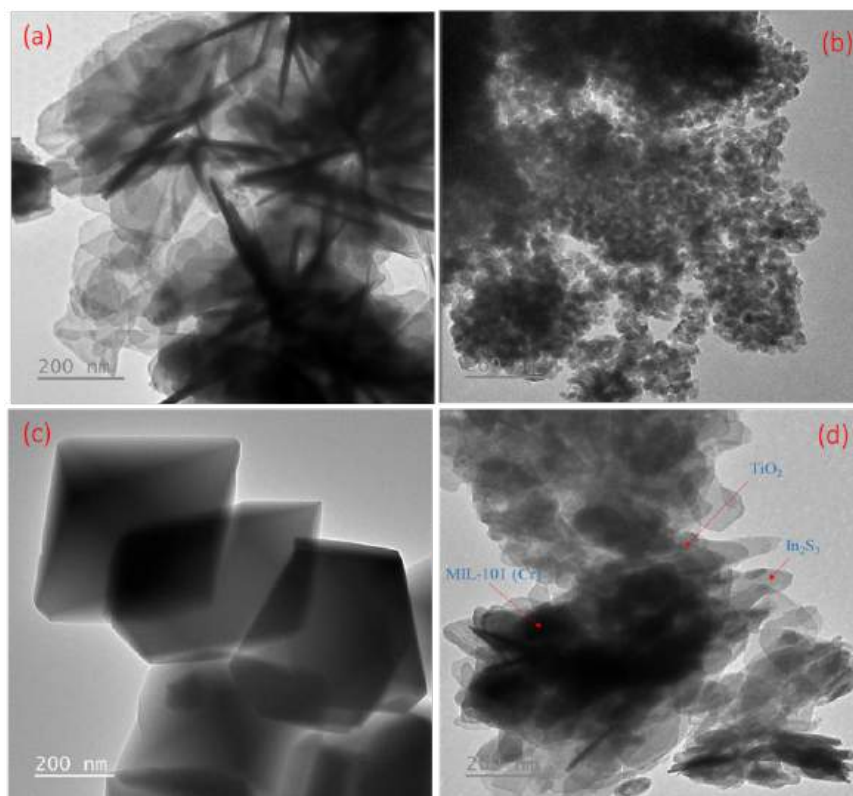
Mẫu	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)	D _{BJH} (nm)	E _g (eV)
In ₂ S ₃	108	0,26	8,85	1,86
TiO ₂	95,97	0,19	6,94	3,24
MIL–101(Cr)	1964,01	1,03	2,09	2,28
TIM	956	0,60	2,52	2,70

Để có thêm những thông tin sâu hơn về các đặc tính cấu trúc của các hạt nano, SEM và TEM đã được sử dụng (Hình 3.64 và Hình 3.65). Hình 3.64a cho thấy hình ảnh SEM của In₂S₃, cho thấy In₂S₃ có dạng hình cầu với đường kính trung bình khoảng 500 nm. Ngoài ra, hình ảnh TEM có độ phân giải cao (Hình 3.65a) cho thấy các khối tụ cầu In₂S₃ được tạo thành từ nhiều tấm nano 2D. Kết quả này tương tự như kết quả nghiên cứu của Li và cộng sự về các vi cầu β–In₂S₃ [171]. Các hạt nano TiO₂ (Hình 3.65b) và (Hình 3.65b) có hình cầu đặc trưng của TiO₂ pha anatase với đường kính trung bình khoảng 25–30 nm. Các hạt TiO₂ có xu hướng kết tụ thành các cụm, có thể là do nhiệt độ nung cao (450 °C) để tăng tốc độ phát triển tinh thể của titanium dioxide [172]. Từ Hình 3.64c và Hình 3.65c, MIL–101(Cr) có hình bát diện với bề mặt nhẵn. Hầu hết các tinh thể có hình thái bề mặt đồng nhất, tuy nhiên, có một số tinh thể bị nứt hoặc mất góc

có thể là do tinh thể MIL-101(Cr) bị lỗi trong quá trình tổng hợp [173]. Đối với nanocomposite TIM, các hạt TiO_2 hình cầu phân bố đều trên bề mặt của In_2S_3 và MIL-101(Cr), điều này được quan sát rõ ràng qua hình ảnh SEM và TEM (Hình 3.64d) và (Hình 3.65d).

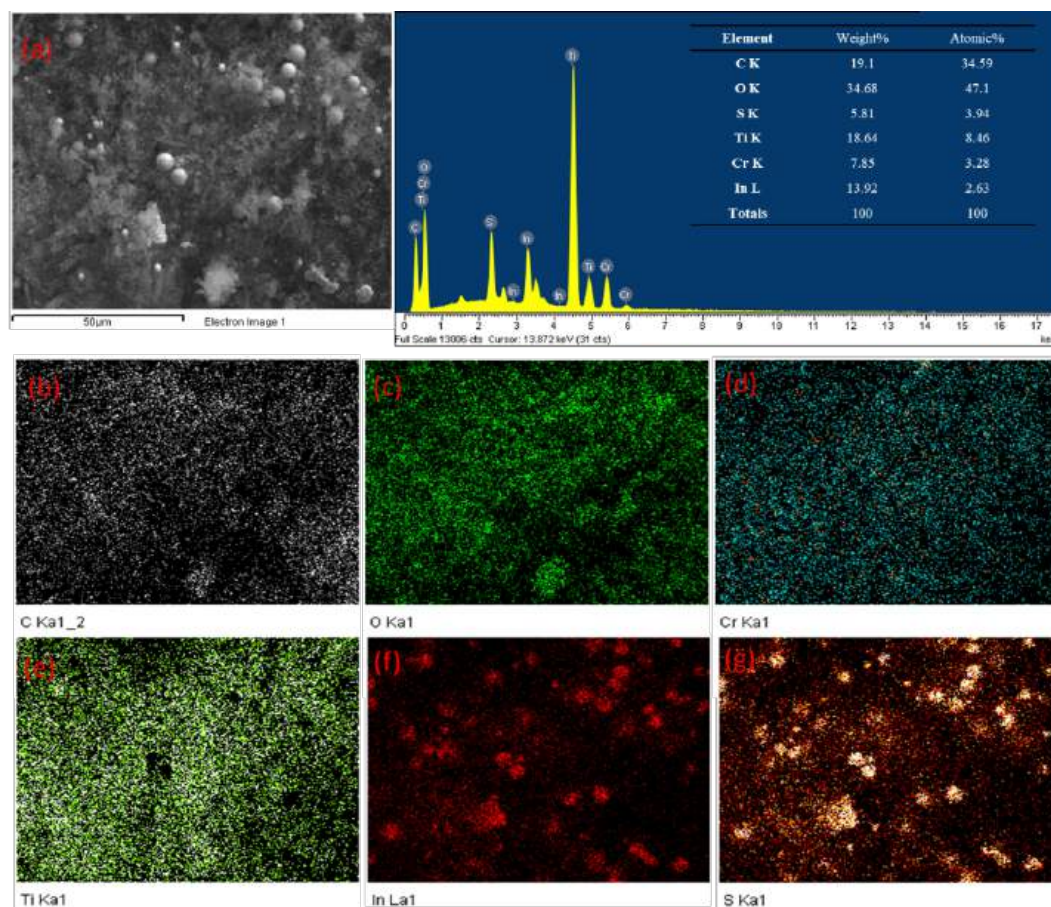


Hình 3. 64. Ảnh SEM của (a) In_2S_3 , (b) TiO_2 , (c) MIL-101(Cr) và (d) nanocomposite TIM.



Hình 3. 65. Ảnh TEM của (a) In_2S_3 , (b) TiO_2 , (c) MIL-101(Cr) và (d) nanocomposite TIM.

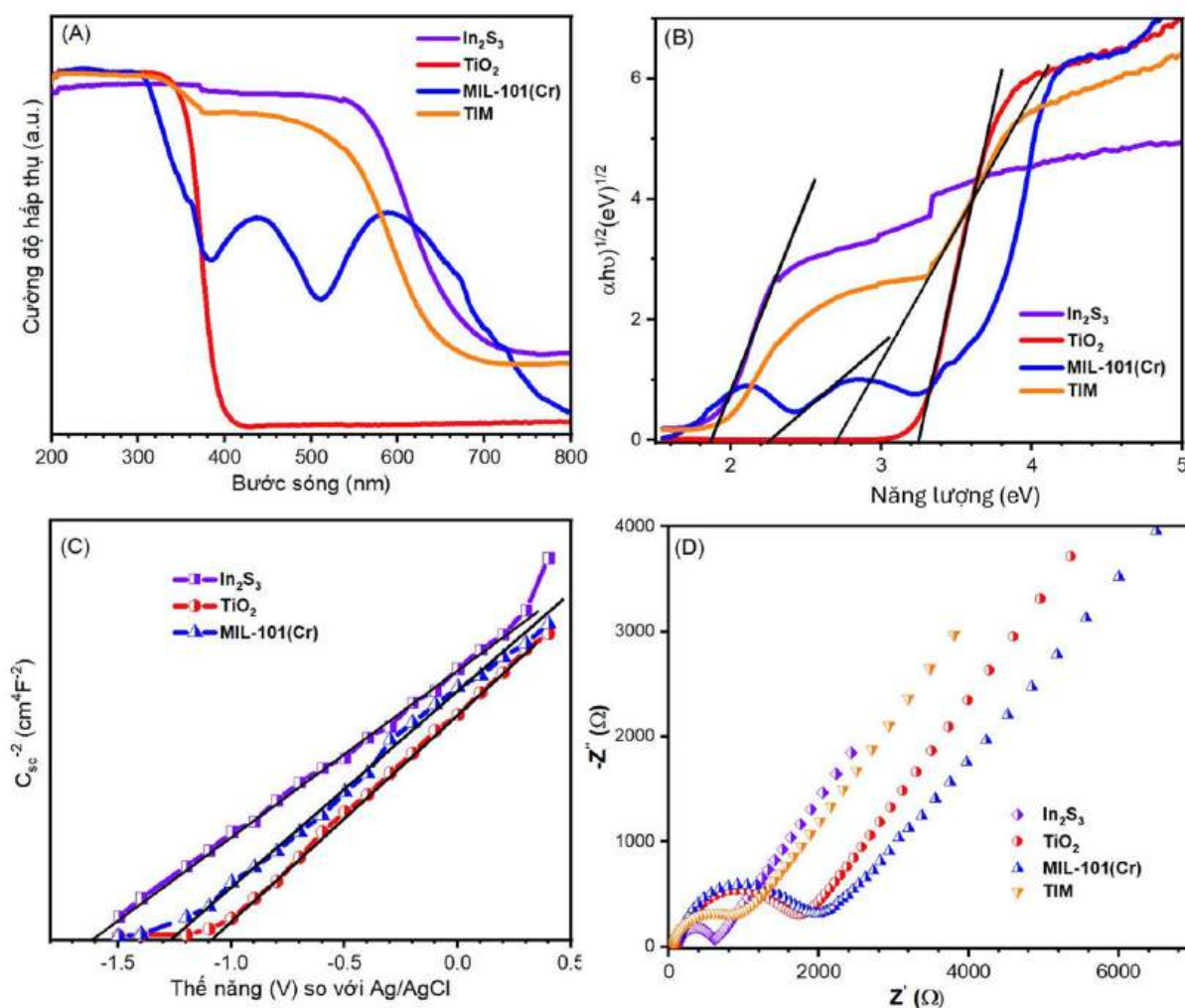
Thành phần nguyên tố của nanocomposite TIM cũng được xác định bằng phân tích EDX (Hình 3.66a). Các nguyên tố chính đã được quan sát thấy, cụ thể là carbon (C), oxygen (O), sulfur (S), titanium (Ti), chromium (Cr) và indium (In), tương ứng với các vị trí 0,2; 0,5; 2,3; 4,5; 5,5 và 3,3 keV. Đặc biệt, tỷ lệ mol của In và S xấp xỉ 2:3, phù hợp với thành phần hóa học của In_2S_3 . Không có nguyên tố nào khác được phát hiện, cho thấy TIM khá tinh khiết. Kết quả lập bản đồ nguyên tố của các nguyên tố C, O, Cr, Ti, In và S (Hình 3.66b-g), cho thấy các nguyên tố này phân bố đều trên bề mặt của dị hợp tử TIM.



Hình 3. 66. (a) Phổ EDX và bản đồ nguyên tố với (b) carbon, (c) oxygen, (d) chromium, (e) titanium, (f) indium, and (g) sulfur of TIM nanocomposite.

Các tính chất quang và quang điện hóa của In_2S_3 , TiO_2 , MIL-101(Cr) và nanocomposite TIM được phân tích bằng các phương pháp UV-Vis DRS, EIS và Mott-Schottky (Hình 3.67). Trong Hình 3.67A, các mẫu In_2S_3 và MIL-101(Cr) hấp thụ ánh sáng khả kiến, với năng lượng vùng cấm lần lượt là 1,86 và 2,3 eV. Trong khi đó, mẫu TiO_2 hấp thụ mạnh ánh sáng UV tương ứng với E_g lớn hơn 3,2 eV. Sau khi TiO_2 được kết hợp với In_2S_3 và MIL-101(Cr), phạm vi hấp thụ ánh sáng khả kiến được mở rộng, với E_g là 2,70 eV. Năng lượng vùng cấm của In_2S_3 , TiO_2 , MIL-101(Cr) và nanocomposite TIM được ước tính bằng phương trình Tauc, với các giá trị lần lượt là

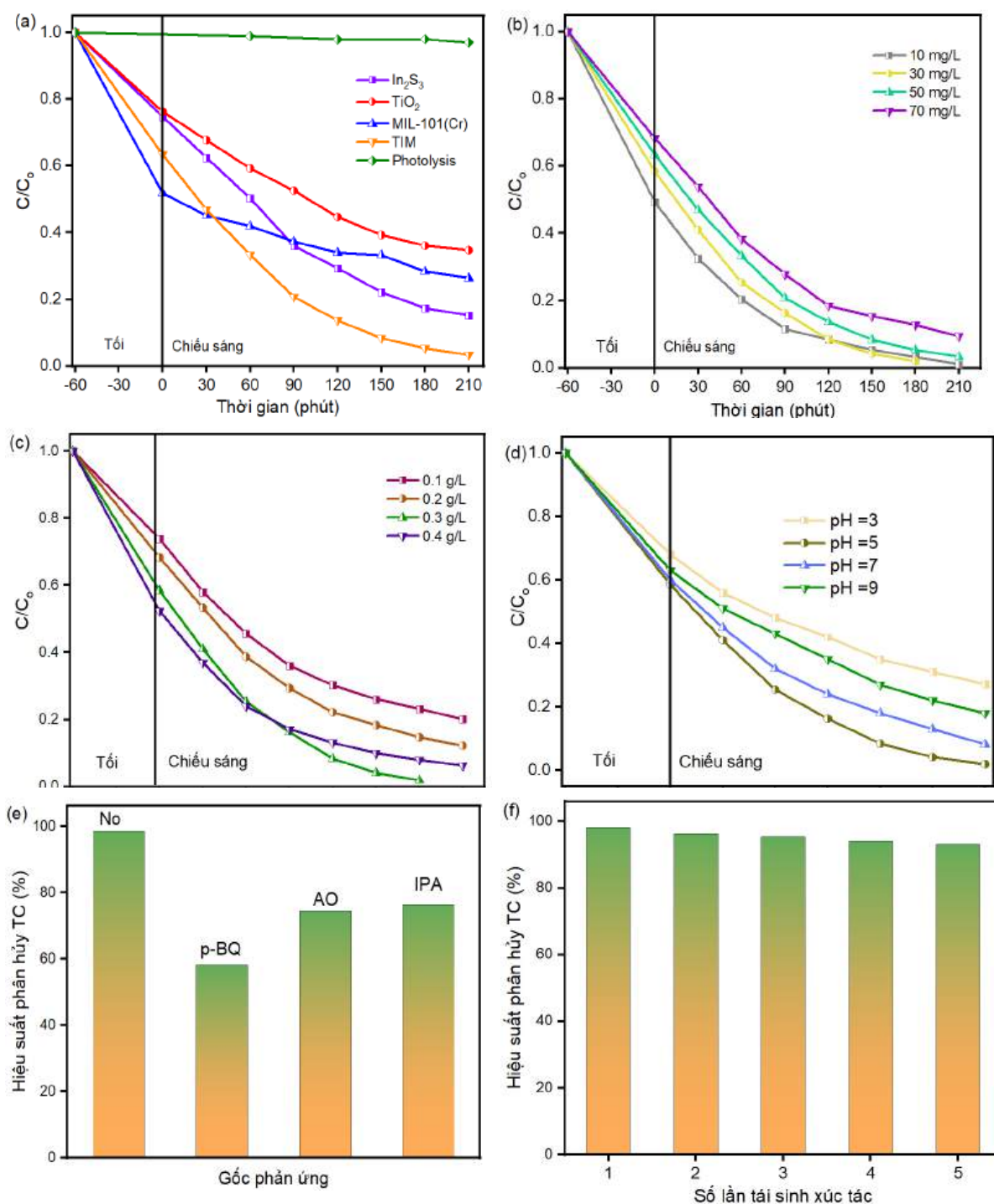
1,86; 3,24; 2,3 và 2,70 eV (Hình 3.67B). Biểu đồ Mott–Schottky được sử dụng để xác định vùng dẫn của chất xúc tác quang (Hình 3.67C). Các tính chất Mott–Schottky được sử dụng để xác định các mức năng lượng vùng dẫn của In_2S_3 , TiO_2 và MIL–101(Cr) lần lượt là -1,63, -1,08 và -1,26 eV. Dựa trên mối quan hệ giữa điện cực Ag/AgCl và điện cực hydrogen chuẩn, các mức năng lượng vùng dẫn của các chất xúc tác quang In_2S_3 , TiO_2 và MIL–101(Cr) được xác định lần lượt là -1,02, -0,47 và -0,65 eV. Các mức năng lượng vùng hóa trị của các vật liệu In_2S_3 , TiO_2 và MIL–101(Cr) lần lượt là 0,84, 2,77 và 1,65 eV. Sự khác biệt về mức năng lượng trong vùng dẫn và vùng hóa trị của TiO_2 và In_2S_3 làm cho các electron trong vùng dẫn của In_2S_3 dễ dàng di chuyển đến vùng dẫn của TiO_2 và các lỗ trống trong vùng hóa trị của TiO_2 dễ dàng di chuyển đến vùng hóa trị của In_2S_3 . Điều này làm tăng hiệu quả tách electron và lỗ trống quang sinh và làm giảm sự tái hợp của e^- và h^+ , do đó làm tăng hiệu quả quang xúc tác. Hình 3.67D cho thấy In_2S_3 và MIL–101(Cr) là vật liệu có độ dẫn điện tốt nhất và kém nhất tương ứng, được chỉ ra bởi các biểu đồ Nyquist EIS nhỏ nhất và lớn nhất. Sau khi kết hợp In_2S_3 và TiO_2 với MIL–101(Cr), đường kính hình bán nguyệt của vật liệu TIM giảm đáng kể. Sự thay đổi đường kính hình bán nguyệt của chất xúc tác quang TIM chỉ ra sự thay đổi trong các tính chất quang điện do sự hình thành các dị hợp tử giữa các vật liệu bán dẫn. Do đó, mẫu TIM cải thiện các tính chất quang học của nó, với đường kính hình bán nguyệt nhỏ hơn đáng kể so với MIL–101(Cr) cho thấy hướng vận chuyển điện tích thuận lợi hơn.



Hình 3. 67. (A) Phổ UV–Vis DRS, (B) Biểu đồ Tauc, (C) Mott–Schottky, và (D) EIS of In_2S_3 , TiO_2 , MIL–101(Cr), và nanocomposite TIM.

3.3.2.2. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy TC của vật liệu

Vật liệu $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101(Cr)}$ được thử nghiệm khả năng xúc tác quang đầu tiên qua quá trình xử lý thuốc kháng sinh tetracycline (TC) ở điều kiện: Chiếu đèn Xenon 300 W, nhiệt độ 30°C .



Hình 3. 68. Khả năng phân hủy quang xúc tác qua C/C_0 của TC (a) theo thời gian phản ứng trên In_2S_3 , TiO_2 , MIL-101(Cr) và nanocomposite TIM, (b) theo thời gian phản ứng trên TIM ở các nồng độ TC khác nhau, (c) theo thời gian phản ứng với lượng chất xúc tác khác nhau, (d) theo thời gian phản ứng ở các giá trị pH, (e) bày các gốc hoạt động và (f) độ ổn định.

Trong Hình 3.68a, dưới sự chiếu bức xạ trong vùng khả kiến, sự phân hủy TC tối thiểu khoảng 1,8%. Sau khi thêm các chất xúc tác quang khác nhau (TiO_2 , In_2S_3 , MIL-101(Cr) và TIM), hiệu quả loại bỏ TC tăng nhanh hơn so với chỉ chiếu xạ ánh sáng. Cụ

thể, các chất xúc tác quang TiO_2 , In_2S_3 , MIL-101(Cr) và TIM đạt hiệu quả loại bỏ TC lần lượt là 84,8%, 65,2%, 74,16% và 96,35% sau 210 phút chiếu xạ ánh sáng. Trong số các mẫu riêng lẻ, TiO_2 có hiệu suất phân hủy quang xúc tác với TC thấp nhất (65,2%) do năng lượng vùng cấm cao và khả năng hấp thụ ánh sáng cực tím (3,20 eV). Vật liệu MIL-101 có khả năng hấp phụ TC cao nhất (50,2%) do diện tích bề mặt lớn. Hơn nữa, hiệu suất loại bỏ TC cao nhất sau 210 phút bằng chất xúc tác TIM đạt 96,35%. Như vậy, sự kết hợp đồng thời của ba mẫu TiO_2 , In_2S_3 và MIL-101(Cr) đã làm tăng hằng số tốc độ phản ứng phân hủy TC của mẫu TIM lên 1,72, 3,29 và 4,09 lần so với các mẫu TiO_2 , In_2S_3 , MIL-101(Cr). Kết quả này là do (i) diện tích bề mặt được tăng cường, làm tăng sự tương tác của các chất phản ứng quang xúc tác tham gia, (ii) khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến được tăng cường và sự tái hợp giữa các cặp electron-lỗ trống giảm, dẫn đến thời gian sống của electron dài hơn và tạo ra nhiều chất mang điện tích hơn, (iii) sự hình thành các cấu trúc dị thể được xác định bởi XPS, tạo điều kiện cho con đường vận chuyển electron và truyền chất mang điện tích hiệu quả hơn và nhanh hơn so với thông qua EIS.

Hình 3.68b khẳng định rằng hiệu suất quang xúc tác của vật liệu TIM phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của TC. Cụ thể, nồng độ TC và thời gian xử lý tỷ lệ thuận với nhau. Cụ thể, khi nồng độ thuốc nhuộm ở mức 10, 30, 50 và 70 mg/L, hiệu suất xử lý TC đạt trên 90% và thời gian phản ứng dao động từ 120, 150, 180 và 210 phút chiếu sáng. Do đó, khi nồng độ kháng sinh cao, chất xúc tác quang TIM cần kéo dài thời gian xử lý TC để đạt được hiệu suất xử lý cần thiết.

Hình 3.68c cho thấy lượng chất xúc tác quang ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất phân hủy TC. Cụ thể, khi lượng chất xúc tác tăng từ 0,1 đến 0,3 g/L, hiệu suất loại bỏ TC tăng từ 76,65% đến 98,67% sau 180 phút phản ứng. Điều này có thể là do số lượng tâm hoạt động trong hệ phản ứng tăng. Tuy nhiên, khi lượng chất xúc tác tăng từ 0,3 đến 0,4 g/L, hiệu suất phân hủy TC giảm từ 98,67% xuống 91,74% sau 180 phút phản ứng. Kết quả này là do lượng chất xúc tác che chắn nguồn sáng quá nhiều, dẫn đến tiếp xúc giữa chất xúc tác và ánh sáng ít hơn, dẫn đến ít hạt mang điện tử hơn và hoạt tính xúc tác giảm đáng kể. Do đó, với lượng chất xúc tác quang là 0,3 g/L, hiệu suất loại bỏ TC đạt được là cao nhất. Do đó, nghiên cứu sâu hơn nên cân nhắc sử dụng lượng chất xúc tác quang là 0,3 g/L cho các nghiên cứu trong tương lai.

Giá trị pH ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý TC trên chất xúc tác quang TIM. Cụ thể, ở các giá trị pH=3, 5, 7 và 9, hiệu quả loại bỏ TC trên chất xúc tác quang TIM đạt lần lượt là 72,82%, 98,67%, 92,90% và 82,83% sau 180 phút phản ứng (Hình 3.68d). Có thể quan sát thấy ở giá trị pH acid (pH=3) hoặc base (pH=9), hiệu quả xử lý TC thấp. Điều này là do ở pH=3, cả chất xúc tác quang và TC đều mang điện tích dương, gây ra

lực đẩy. Ngược lại, chất xúc tác quang và TC mang điện tích âm ở $\text{pH} > 9$, dẫn đến lực đẩy. Ở giá trị pH là 5 hoặc 7, bề mặt tích điện dương của chất xúc tác quang tạo thành liên kết tĩnh điện với đầu tích điện âm của TC, dẫn đến hiệu quả xử lý TC cao [174]. Do đó, ở $\text{pH}=5$, $[\text{TC}]=30 \text{ mg/L}$ và lượng chất xúc tác là $0,3 \text{ g/L}$, chất xúc tác quang TIM có thể xử lý 98,67% TC sau 180 phút chiếu bức xạ mô phỏng ánh sáng mặt trời.

Các thí nghiệm bắt gốc phản ứng đã được tiến hành nhằm hiểu rõ hơn về cơ chế quang xúc tác của chất quang xúc tác TIM trong quá trình xử lý TC. Khi thêm p-BQ để bắt các gốc superoxide ($\cdot\text{O}_2^-$) (Hình 3.68e), hiệu suất xử lý TC của chất quang xúc tác TIM đạt 58,3%. Tương tự, khi thêm IPA (bắt h^+) và AO (bắt $\cdot\text{OH}$) vào hệ phản ứng, hiệu suất xử lý TC đạt lần lượt 74,46% và 76,50% sau 180 phút chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến. Do đó, thứ tự mà các gốc phản ứng góp phần vào quá trình phân hủy TC kháng sinh là $\cdot\text{O}_2^- > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$.

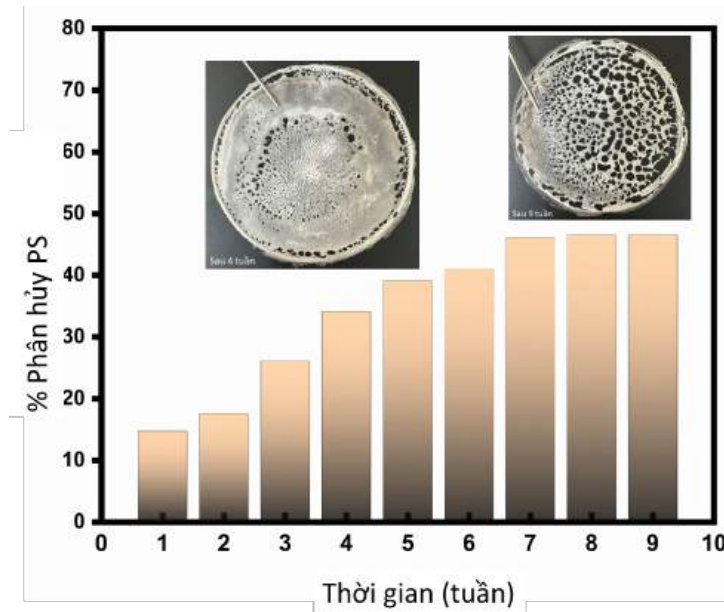
Độ bền xúc tác là một vấn đề quan trọng trong các ứng dụng công nghiệp. Hiệu suất phân hủy TC của nanocomposite TIM đã được đánh giá trong năm chu kỳ và hiệu suất được thể hiện trong Hình 3.68f. Hiệu suất phân hủy TC của nanocomposite TIM vẫn đạt 95% sau năm chu kỳ. Do đó, có thể khẳng định rằng chất xúc tác TIM có độ ổn định cao trong quá trình phân hủy và hiệu suất phân hủy tốt lên đến năm chu kỳ.

Vật liệu TIM cho thấy khả năng quang xúc tác ấn tượng, khả năng xử lý TC ở nồng độ 30 ppm là 98,67% trong 3 h. Khả năng xử lý này không chỉ nhờ hiệu suất xử lý cao mà còn nhờ liều lượng vật liệu xúc tác thấp hơn. Những kết quả này làm nổi bật tiềm năng của nanocomposite TIM trong việc xử lý ô nhiễm kháng sinh.

3.3.2.3. Đánh giá khả năng loại bỏ PS MPs của vật liệu

a. Đánh giá khả năng phân hủy màng PS

Hình 3.69 cho thấy phần trăm giảm trọng lượng của hỗn hợp màng mỏng PS – ($\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$) phụ thuộc vào thời gian chiếu xạ. Có thể thấy, % hao hụt khối lượng diễn ra nhanh chóng trong vòng 6 tuần đầu (giảm 41,6% trọng lượng), sau đó tốc độ phân hủy có xu hướng chậm lại và đạt hiệu suất phân hủy 46,6% sau 9 tuần chiếu xạ bằng đèn Xenon 150 W. Điều này có thể giải thích là do trong quá trình phân hủy polyme xảy ra sự phân tách chuỗi ngẫu nhiên, tốc độ hao hụt khối lượng nhanh lúc ban đầu, sau đó giảm dần khi quá trình phân hủy tiếp tục. Ngoài ra, có thể quan sát thấy sau 4 tuần chiếu xạ, bề mặt màng bắt đầu xuất hiện một số lỗ xộp có đường kính từ 0,2 mm đến 5 mm. Tiếp tục chiếu xạ sau 9 tuần, các lỗ sâu ngày càng phát triển và nhiều hơn với đường kính lớn hơn từ 5 mm đến 12 mm.



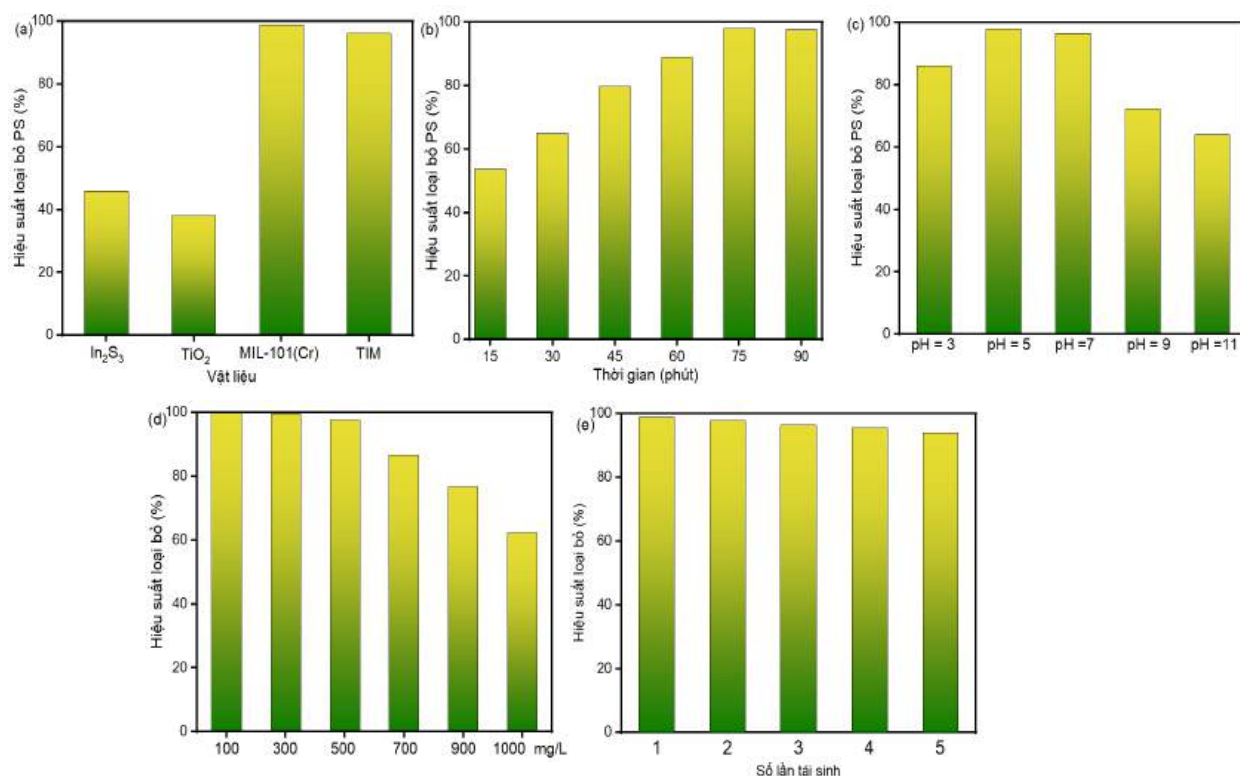
Hình 3. 69. Hiệu suất phân hủy PS của màng mỏng PS – ($\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$) dưới bức xạ bằng đèn Xenon 150 W.

Cơ chế phân hủy quang của màng composite PS – ($\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$) có thể được mô tả như sau: Khi bị kích thích bởi ánh sáng, màng composite tạo ra các electron/lỗ trống quang sinh, phản ứng với H_2O và O_2 để tạo ra các gốc tự do ($\cdot\text{OH}$). Các gốc tự do này tấn công các chuỗi polymer lân cận, cắt đứt chuỗi và tạo ra các gốc phản ứng mới. Quá trình này diễn ra liên tục và cuối cùng tạo ra các sản phẩm khoáng hóa CO_2 và H_2O [132]. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là tốc độ phân hủy chậm và tốn thời gian nên nghiên cứu đề xuất phương pháp loại bỏ PS trong môi trường lỏng nhằm hạn chế nhược điểm nêu trên.

b. Đánh giá khả năng loại bỏ vi nhựa trong môi trường lỏng

Hoạt động xúc tác của In_2S_3 , TiO_2 , $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và nanocomposite TIM còn được đánh giá qua việc xử lý các hạt vi nhựa polystyrene có đường kính 0,3-0,4 μm dưới dạng huyền phù trong dung dịch hỗn hợp THF/ H_2O . Hiệu suất hấp phụ của PS trên TiO_2 , In_2S_3 , $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và nanocomposite TIM đạt lần lượt là 28,26%, 25,82%, 96,32% và 94,68% (Hình 3.70a). Do đó, các mẫu In_2S_3 và TiO_2 có hiệu suất loại bỏ nhựa thấp do diện tích bề mặt thấp (xem Bảng 3.4). $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ và nanocomposite TIM có hiệu suất xử lý PS cao do tương tác mạnh giữa cấu trúc vòng thơm của MOFS và PS, dẫn đến hình thành liên kết cộng hóa trị $\pi-\pi$ và lực hút tĩnh điện mạnh hơn của MOFS. Nanocomposite TIM có hiệu suất xử lý PS cao (94,68%) và hiệu suất loại bỏ nhựa thấp hơn một chút so với mẫu $\text{MIL-101}(\text{Cr})$, do đó nanocomposite này được chọn để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ PS. Các yếu tố ảnh hưởng

đến hiệu suất loại bỏ nhựa như thời gian, giá trị pH và nồng độ nhựa đã được nghiên cứu.



Hình 3. 70. (a) Hiệu suất khảo sát loại bỏ PS trên In_2S_3 , TiO_2 , MIL-101(Cr) và nanocomposite TIM; hiệu suất loại bỏ PS trên mẫu TIM (b) theo thời gian, (c) ở giá trị pH khác nhau và (d) nồng độ PS khác nhau, (e) chu kỳ chạy để hấp phụ PS.

(Điều kiện phản ứng: Nhiệt độ hấp phụ 30°C , hàm lượng chất xúc tác: 40 mg, thời gian hấp phụ: 90 phút)

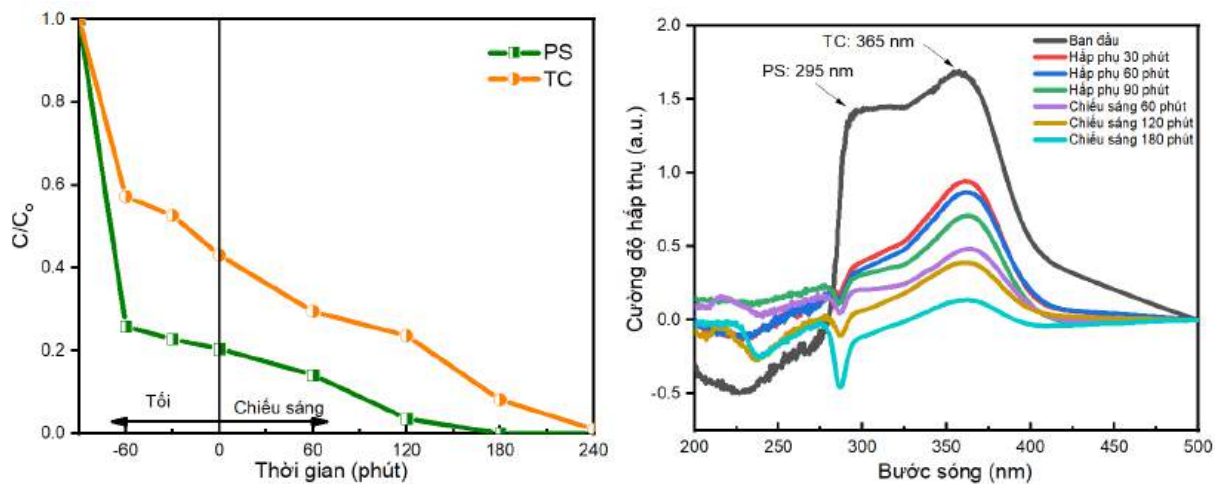
Hình 3.70b cho thấy thời gian hấp phụ ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất loại bỏ vi nhựa trong nước. Cụ thể, khi thời gian hấp phụ tăng từ 15 đến 75 phút, hiệu suất loại bỏ vi nhựa tăng từ 53,73% đến 97,93%. Tuy nhiên, khi thời gian hấp phụ tăng từ 75 đến 90 phút, hiệu suất loại bỏ vi nhựa không thay đổi đáng kể (trên 97%), vì nó đã đạt đến trạng thái cân bằng hấp phụ. Hình 3.70c khẳng định rằng giá trị pH ảnh hưởng đến tốc độ loại bỏ vi nhựa trong nước. Hiệu suất loại bỏ vi nhựa đạt trên 95% đối với nanocomposite TIM trong môi trường pH=5 và pH=7, điều này là do tương tác tĩnh điện giữa dị vòng TIM tích điện dương và vi nhựa tích điện âm [175]. Ngược lại, trong môi trường phản ứng có pH cao (pH>7), cả nanocomposite TIM và vi nhựa đều chứa điện tích âm, khiến chúng đẩy nhau ra, hiệu quả loại bỏ vi nhựa giảm xuống còn 72,32% ở pH=9 và 64,03% ở pH=11. Hình 3.70d khẳng định rằng nồng độ ban đầu của vi nhựa ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý vi nhựa trên chất hấp phụ TIM. Như thể hiện trong Hình 3.68d, nồng độ ban đầu của vi nhựa tỷ lệ nghịch với hiệu quả xử lý, vì hiệu quả xử lý

giảm từ 96,38% xuống 62,39% sau 60 phút hấp phụ khi tăng nồng độ ban đầu của vi nhựa từ 100 mg/L lên 1000 mg/L.

Tính ổn định hoạt động của xúc tác là một vấn đề quan trọng trong các ứng dụng công nghiệp. Khả năng hấp phụ PS của nanocomposite TIM đã được đánh giá trong năm chu kỳ chạy, và hiệu suất được thể hiện trong Hình 3.70e. Khả năng hấp phụ MP của nanocomposite TIM vẫn đạt 94% sau năm chu kỳ. Do đó, có thể khẳng định rằng chất xúc tác TIM có tính ổn định cao trong quá trình hấp phụ và hiệu suất hấp phụ tuyệt vời lên đến năm chu kỳ.

3.3.2.4. Đánh giá khả năng loại bỏ TC và PS trong dung dịch hỗn hợp của vật liệu

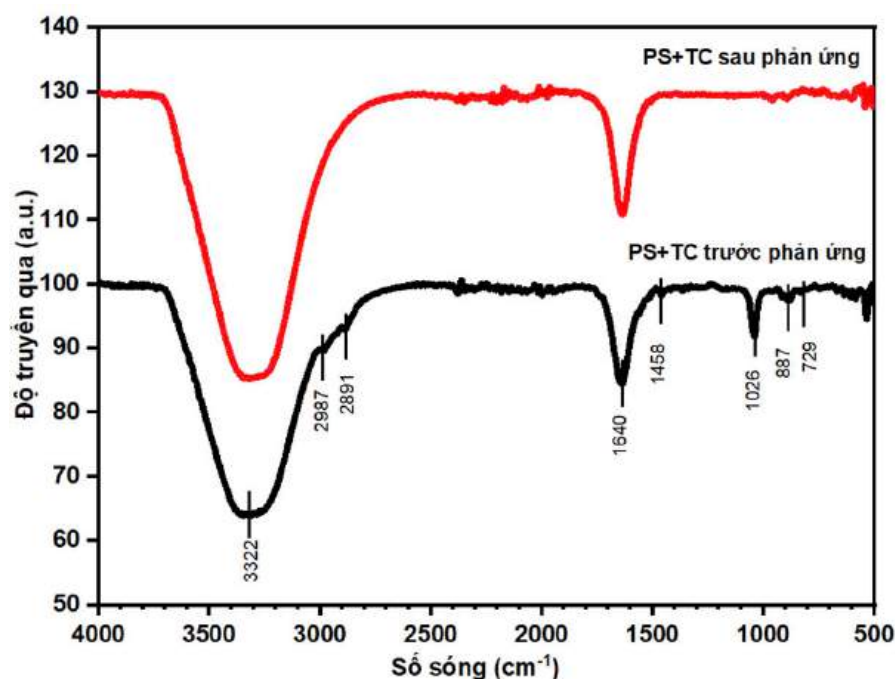
Như đã biết, nước ô nhiễm không chỉ chứa các chất ô nhiễm riêng lẻ mà còn là hỗn hợp của nhiều chất, do đó việc nghiên cứu loại bỏ đồng thời các chất ô nhiễm có ý nghĩa thực tiễn rất lớn. Trong nghiên cứu này, nanocomposite TIM được sử dụng làm chất xúc tác quang để loại bỏ đồng thời PS và TC trong nước. Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ 30 °C với dung dịch hỗn hợp PS (200 ppm) và TC (30 ppm) được trộn theo tỷ lệ thể tích 1:4 dưới sự chiếu sáng của đèn Xe 150 W. Kết quả được thể hiện ở Hình 3.71.



Hình 3. 71. (a) Hiệu suất loại bỏ và (b) Phổ UV–vis mô tả quá trình loại bỏ đồng thời PS (200 ppm) và TC (30 ppm) trong nước bằng vật liệu nanocomposite TIM.

(Điều kiện phản ứng: Nồng độ PS là 200 ppm, nồng độ TC là 30 ppm, chiếu xạ đèn Xe là 150 W và nhiệt độ phản ứng là 30°C)

Hình 3.71 cho thấy TIM có thể loại bỏ 78% PS sau 90 phút hấp phụ và loại bỏ hoàn toàn sau 180 phút chiếu xạ. Hiệu quả loại bỏ PS trong hỗn hợp chậm hơn so với loại bỏ riêng lẻ do sự hấp phụ cạnh tranh của TC trên bề mặt chất xúc tác, làm chậm quá trình hấp phụ PS vào các tâm hoạt động. Trong khi đó, hiệu quả loại bỏ TC đạt 99,9% sau 4 h chiếu xạ.



Hình 3. 72. Phổ FT-IR dung dịch (200 ppm PS and 30 ppm TC) trước và sau phản ứng.

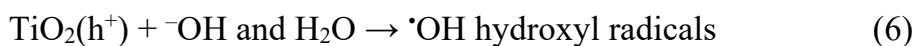
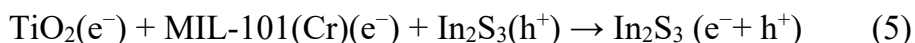
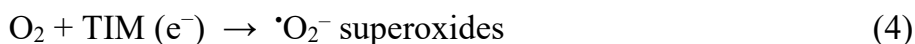
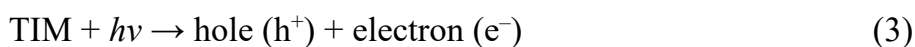
Để kiểm tra các nhóm chức bề mặt của dung dịch (200 ppm PS và 30 ppm TC) trước và sau phản ứng, quang phổ FT-IR đã được thực hiện (Hình 3.72). Với dung dịch (200 ppm PS và 30 ppm TC) trước phản ứng, có thể quan sát rõ một số peak hấp thụ trong phạm vi số sóng từ 500–4000 cm^{-1} . Các peak hấp thụ ở số sóng 1640 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm C=O của sản phẩm phân hủy trung gian và dao động ở số sóng 3327 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm hydroxyl (–OH) do sự có mặt của phân tử nước. Trong khi đó, các peak hấp thụ đặc trưng của nhóm methylene trong polystyrene ở số sóng 2987 cm^{-1} và 2891 cm^{-1} . Các peak hấp thụ xuất hiện ở 887 cm^{-1} và 729 cm^{-1} tương ứng với sự hấp thụ của dao động uốn cong ngoài mặt phẳng C–H và chỉ ra rằng chỉ có một chất thế trong vòng benzen của PS [176]. Ngoài ra, peak hấp thụ đặc trưng cho dao động của nhóm C–OH trong TC có thể được quan sát thấy ở số sóng số sóng 1040 cm^{-1} [177]. Đối với mẫu sau phản ứng, các peak đặc trưng của PS và TC ở các bước sóng 2987 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 887 cm^{-1} và 729 cm^{-1} đã biến mất; tuy nhiên, cường độ peak ở 1640 cm^{-1} đã được tăng cường. Điều đó có thể là trong quá trình quang xúc tác, PS và TC bị phân hủy thành các sản phẩm trung gian khiến các liên kết đặc trưng của PS và TC biến mất trong khi các liên kết đặc trưng của keton hoặc aldehyde của các sản phẩm trung gian này được tăng cường.

3.3.2.5. Cơ chế quang phân hủy của TC và PS trên $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$

Các thí nghiệm đã được tiến hành để dập tắt các gốc phản ứng nhằm hiểu rõ hơn về cơ chế quang xúc tác của chất xúc tác quang TIM trong quá trình xử lý TC. Khi

p-BQ được thêm vào để thu giữ siêu oxide $\cdot\text{O}_2^-$ (Hình 3.68e), hiệu suất xử lý TC của chất xúc tác quang TIM đạt 58,3%. Tương tự, khi thêm IPA (thu giữ h^+) và AO (thu giữ $\cdot\text{OH}$) vào hệ phản ứng, hiệu suất xử lý TC đạt lần lượt là 74,46% và 76,50% sau 180 phút chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến. Do đó, thứ tự mà các gốc phản ứng góp phần vào quá trình phân hủy TC kháng sinh là $\cdot\text{O}_2^- > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$.

Cơ chế quang xúc tác của chất quang xúc tác TIM có thể được đề xuất như sau: đầu tiên, khi chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến với khoảng cách năng lượng lớn hơn 2,70 eV, các lỗ trống ở dải hóa trị (h^+) và electron (e^-) bị kích thích (xem Eq.3). Sau đó, các electron bị tách ra và di chuyển đến vùng dẫn (CB) và phản ứng với O_2 để tạo thành các gốc $\cdot\text{O}_2^-$ (Eq.4). Ngoài ra, các electron trong vùng dẫn của TiO_2 và MIL-101(Cr) có thể di chuyển và tái hợp với các lỗ trống ở dải hóa trị (h^+) của In_2S_3 (Eq.5). Tiếp theo, dưới ảnh hưởng của ánh sáng khả kiến, các electron và lỗ trống tiếp tục bị tách ra để phản ứng với O_2 tạo ra các gốc $\cdot\text{O}_2^-$ (Eq.4). Trong dải hóa trị của TiO_2 , năng lượng dải hóa trị (2,77 eV) cao hơn năng lượng của phản ứng $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ (2,4 eV), do đó, các lỗ trống quang với các gốc $-\text{OH}$ và H_2O được hấp thụ trên bề mặt để tạo thành các gốc $\cdot\text{OH}$. Cuối cùng, các gốc phản ứng như $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ và h^+ oxi hóa TC thành các sản phẩm khoáng hóa hoàn toàn.



3.3.3. Tiểu kết 3

Tiếp tục trên cơ sở thiết kế hệ composites trên nền MOFs với các pha hoạt tính để có thể xử lý vi nhựa polystyrene – tác nhân gây ô nhiễm hàng đầu hiện nay do sự có mặt rác thải nhựa ở khắp mọi nơi. TiO_2 là chất dùng làm chất xúc tác quang khá phổ biến, được đưa lên vật liệu MOFs theo hai hướng i) biến tính với nitrogen đưa lên UiO-66 và ii) kết hợp cùng với một chalcogenide có tính quang đặc biệt là In_2S_3 , sau đó đưa lên MIL-101(Cr).

Đối với vật liệu N- $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$, đánh giá khả năng quang xúc tác phân hủy PS bằng hai cách: i) trên bề mặt xúc tác rắn tạo màng PS-(N- $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$), trọng lượng PS giảm 25% sau 4 tuần chiếu xạ, sau đó quá trình giảm chậm, hiệu suất phân hủy đạt 36% sau 9 tuần chiếu xạ, ii) khả năng hấp phụ, quang xúc tác của N- $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ xử lý vi nhựa PS dưới dạng huyền phù (0,3-0,4 μm) trong dung dịch hỗn hợp THF/ H_2O với nồng độ 200 ppm, hỗn hợp được chiếu xạ trong 24 h, đèn xenon 150 W, kết quả hệ xúc

tác đã xử lý PS với hiệu suất lên đến gần 100% sau 24 h.

Đối với vật liệu TIM được đánh giá khả năng hấp phụ, quang xúc tác qua các hướng xử lý: i) 0,3g/L chất xúc tác quang TIM có thể xử lý 98,67% TC 30 mg/L sau 180 phút chiếu xạ ánh sáng khả kiến ở pH=5, ii) hỗn hợp màng mỏng PS – (TiO₂@In₂S₃/MIL-101(Cr)) có % hao hụt khối lượng diễn ra nhanh chóng trong vòng 6 tuần đầu (giảm 41,6% trọng lượng), sau đó tốc độ phân hủy có xu hướng chậm lại và đạt hiệu suất phân hủy 46,6% sau 9 tuần chiếu xạ bằng đèn Xenon 150 W, hiệu quả hơn màng PS-(N-TiO₂@UiO-66), iii) khả năng TIM loại bỏ PS tăng từ 53,73% lên 97,93% trong khoảng thời gian từ 15 đến 75 phút ở dạng huyền phù trong dung môi hỗn hợp THF/H₂O, iv) đặc biệt, khi xử lý hỗn hợp PS MPs (200 ppm) và TC (30 ppm) trong hỗn hợp dung môi cho kết quả 78% PS sau 90 phút hấp phụ và loại bỏ hoàn toàn sau 180 phút chiếu xạ (hiệu quả loại bỏ PS trong hỗn hợp chậm hơn so với loại bỏ riêng lẻ do sự hấp phụ cạnh tranh của TC trên bề mặt chất xúc tác, làm chậm quá trình hấp phụ PS vào các tâm hoạt động) và hiệu quả loại bỏ TC đạt 99,9% sau 4 h chiếu xạ.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận án đã thực hiện được mục tiêu đặt ra là từ PET thải thu hồi được terephthalic acid (TPA) làm nguyên liệu đầu, để tổng hợp vật liệu khung kim loại-hữu cơ UiO-66 và MIL-101(Cr) chứa phối tử TPA tái chế và các vật liệu composites trên nền MOFs này. Các vật liệu composite tổng hợp được ứng dụng xử lý các chất thải hữu cơ khó phân huỷ gây ô nhiễm môi trường nước. Qua kết quả thu được từ thực nghiệm, chúng tôi đưa ra những kết luận như sau:

- Đã tổng hợp thành công được vật liệu UiO-66 và MIL-101(Cr) từ TPA tái chế từ nhựa PET thải với diện tích bề mặt lần lượt là 1017,27 và 1964,01 m².g⁻¹, các kết quả về XRD, FT-IR và ảnh SEM cho kết quả của hai vật liệu MOFs này khi tổng hợp bằng TPA tái chế từ nguồn PET thải phù hợp với các thông số của mẫu chuẩn và vật liệu được tổng hợp từ TPA thương mại đã được công bố.

Khảo sát đặc tính quang xúc tác vật liệu composite trên nền hai vật liệu MOFs này là CQDs@UiO-66(Zr) và CQDs@MIL-101(Cr) được tiến hành thực nghiệm phản ứng xử lý thuốc nhuộm RR-195. Kết quả cho thấy cả 2 vật liệu composite đều cho khả năng phân huỷ quang với thuốc nhuộm cao nhất với hàm lượng CQDs 50%, tuy nhiên hiệu suất phân huỷ của vật liệu composite CQDs@MIL-101(Cr) thấp hơn của CQDs@UiO-66, lần lượt là 96% và 99,1%. Kết quả thực nghiệm cũng cho thấy giai đoạn đầu xử lý RR-195% khi chưa có chiếu sáng để thực hiện phân huỷ quang, hiệu suất xử lý của CQDs@MIL-101(Cr) cao hơn CQDs@UiO-66 là khoảng 70% so với 42%, điều này có thể do đặc tính diện tích bề mặt riêng của MIL-101(Cr) lớn hơn. Sau đó, hoạt động phân huỷ quang được thực hiện khi được chiếu bức xạ khả kiến và cho thấy hiệu suất cao hơn ở composite của UiO-66, có thể do UiO-66 là vật liệu MOFs có độ bền và ổn định tốt, đồng thời đã có sự tương hỗ hiệu quả giữa các vật liệu thành phần là CQDs và UiO-66 làm cho đặc tính oxi hoá quang phân huỷ tốt hơn.

- Các vật liệu composite trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr) được tổng hợp tiếp tục theo phương pháp thủy nhiệt AgInS₂@MIL-101(Cr), CuInS₂@MIL-101(Cr), N-TiO₂@UiO-66 và TiO₂@In₂S₃/MIL-101(Cr) với mong muốn có đặc tính quang cải thiện so với vật liệu MOFs ban đầu, được chia thành các nhóm để xử lý các chất hữu cơ khó phân huỷ. Cụ thể:

+ Nhóm vật liệu composite của các chalcogenide 3 thành phần I-II-VI₂ (AgInS₂ và CuInS₂) trên nền MIL-101(Cr) được tiến hành thực nghiệm phản ứng xử lý thuốc kháng sinh TC với cấu trúc vòng thơm bền, khó phân huỷ. Trong các vật liệu tổng hợp, 40% AgInS₂@MIL-101(Cr) và 40% CuInS₂@MIL-101(Cr) có năng lượng vùng cấm

lần lượt là (2,4 eV) và (1,26 và 1,95 eV) với hiệu suất lượng tử và khả năng ức chế quá trình tái tổ hợp electron-lỗ trống quang tốt nhất được thể hiện ở phổ PL. Kết quả đánh giá hiệu quả phân hủy quang tetracycline cho thấy $\text{AgInS}_2@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ thể hiện khả năng phân hủy quang học tốt nhất (khoảng 99%) so với AIS và MIL-101(Cr) dưới ánh sáng khả kiến sau 4 h chiếu xạ. Trong khi đó, 40% $\text{CIS}@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ cho hiệu suất phân hủy TC đạt 98,2% kể cả trong khoảng thời gian dài hơn 5 h chiếu ánh sáng khả kiến, thấp hơn so với 40%AIS@MIL-101(Cr).

Hơn nữa, động học của phản ứng quang xúc tác được phát hiện là tuân theo động học bậc nhất, và tác động của các chất phản ứng đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng chất bắt gốc. Các tác nhân h^+ và e^- đặc biệt $\cdot\text{O}_2^-$ được phát hiện là các chất chiếm ưu thế trong quá trình phân hủy TC bằng quang xúc tác CIS@MIL-101(Cr), trong khi h^+ và $\cdot\text{O}_2^-$ đóng vai trò quang trong hơn tron trong phân hủy TC của AIS@MIL-101(Cr).

+ TiO_2 là chất dùng làm chất xúc tác quang khá phổ biến, được đưa lên vật liệu MOFS theo hai hướng i) biến tính với nitrogen đưa lên UiO-66 và ii) kết hợp cùng với một chalcogenide có tính quang đặc biệt là In_2S_3 , sau đó đưa lên MIL-101(Cr). N- $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}(\text{Zr})$ và $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ được tiến hành thực nghiệm xử lý vi nhựa polystyrene dạng huyền phù cỡ hạt 0,3-0,4 μm .

Thực nghiệm đối với vật liệu N- $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}(\text{Zr})$: i) Khả năng quang xúc tác phân hủy PS theo phương pháp tạo màng PS-(N- $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}(\text{Zr})$), trọng lượng PS giảm 25% sau 4 tuần chiếu bức xạ xenon 150 W mô phỏng ánh sáng mặt trời, quá trình sau đó giảm chậm, hiệu suất phân hủy đạt 36% sau 9 tuần chiếu xạ; ii) N- $\text{TiO}_2@\text{UiO-66}$ xử lý PS dưới dạng huyền phù trong môi trường lỏng sau 24 h đạt hiệu suất gần 100%.

Thực nghiệm được tiến hành kế thừa và nâng cao với vật liệu $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ được tổng hợp cho kết quả: i) Đánh giá hiệu xuất xử lý riêng đối với TC, 0,3g/L chất xúc tác quang TIM có thể xử lý 98,67% TC 30 mg/L sau 180 phút chiếu bức xạ xenon 300 W ở pH=5; ii) Đối với PS dạng huyền phù trong pha lỏng có hiệu suất hấp phụ PS tăng từ 53,73% lên 97,93% trong khoảng thời gian từ 15 đến 75 phút và màng rắn PS-($\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$) đạt hiệu suất phân hủy là 46,6% sau 9 tuần chiếu xạ dưới bức xạ xenon 150 W mô phỏng ánh sáng mặt trời; iii) vật liệu quang xúc tác TIM thực hiện phân hủy hỗn hợp PS và TC cho kết quả: hiệu quả với PS (78% PS sau 90 phút hấp phụ và 100% sau 180 phút chiếu xạ) và đồng thời TC (99,9% sau 4 h chiếu xạ).

KIẾN NGHỊ

Từ các kết quả nghiên cứu thu được của Luận án, chúng tôi đưa ra một số kiến nghị như sau:

- Phát triển thêm nhiều vật liệu quang xúc tác trên nền MOFs UiO-66(Zr) để có thêm đối chứng tương quan về các vật liệu composite giữa UiO-66(Zr) và MIL-101(Cr). Từ đó có những định hướng chung cho việc sử dụng các vật liệu composite có phối tử là TPA (có thể thu được từ việc tái chế hoá học nhựa PET thải) trong việc xử lý thực tiễn các chất thải hữu cơ khó phân huỷ.

- Mở rộng hướng nghiên cứu các vật liệu composite quang xúc tác xử lý vi nhựa. Nghiên cứu sâu hơn cơ chế hấp phụ và oxi hoá quang xúc tác trong xử lý vi nhựa PS và các vi nhựa khác của cá vật liệu được tổng hợp.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Xuan N. Pham, Van-Tai Vu, Hong Van T. Nguyen, T.-Thanh-Bao Nguyen and Huan V. Doan, Designing a novel heterostructure AgInS₂@MIL-101(Cr) photocatalyst from PET plastic waste for tetracycline degradation, *Nanoscale Advances*, 2022. (IF = 4.6)
2. Hong Van T Nguyen, Manh B Nguyen, Huan V Doan and Xuan Nui Pham, A green synthesis of CuInS₂/MIL-101(Cr) nanocomposite with efficient visible light induced photocatalytic activity, *Mater. Res. Express* 10 (2023) 085506, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acf18f>. (IF = 1.8)
3. Nguyen Thi Hong Van, Nguyen Thi Tra, Pham Xuan Nui, Synthesis of CQDs/MIL-101(Cr) photocatalytic nanocomposite for degradation of RR-195, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 13 – issue 1 (2024) 106-112. <https://doi.org/10.62239/jca.2024.018>.
4. Nguyen Thi Phuong Lan, Nguyen Thi Hong Van, Duong Thi Thuy Trang, Xuan Nui Pham, High efficiency of CQDs/UiO-66 photocatalytic nanocomposite for degradation of RR-195 under visible irradiation, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 13 – issue 3 (2024) 1-7. <https://doi.org/10.62239/jca.2024.065>

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. E. Keshta, H. Yu, L. Wang, and A. H. Gemeay, (2024), "Cutting-edge in the green synthesis of MIL-101 (Cr) MOF based on organic and inorganic waste recycling with extraordinary removal for anionic dye," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 332, p. 125744.
- [2] J. H. Cavka *et al.*, (2008), "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 42, pp. 13850–13851.
- [3] A. Fujishima and X. Zhang, (2006), "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches," *Comptes Rendus. Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 750–760.
- [4] S. C. Ray, A. Saha, N. R. Jana, and R. Sarkar, (2009), "Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 43, pp. 18546–18551.
- [5] Weidong Xiang, Cuiping Xie, Jing Wang, Jiasong Zhong, Xiaojuan Liang, Hailong Yang, Le Luo, Zhaoping Chen, (2014), "Studies on highly luminescent AgInS₂ and Ag–Zn–In–S quantum dots", *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 588, Pages 114-121.
- [6] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, (2010), "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation," *Chem. Rev.*, vol. 110, issue 11, 6503-6570.
- [7] K. Boukayouht, L. Bazzi, and S. El Hankari, (2023), "Sustainable synthesis of metal-organic frameworks and their derived materials from organic and inorganic wastes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 478, p. 214986.
- [8] D. Panda, S. Patra, M. K. Awasthi, and S. K. Singh, (2020), "Lab cooked MOF for CO₂ capture: a sustainable solution to waste management," *J. Chem. Educ.*, vol. 97, no. 4, pp. 1101–1108.
- [9] J. N. Joshi, C. M. Moran, H. P. Feininger, J. M. Dow, and K. S. Walton, (2019), "Household aluminum products as insoluble precursors for directed growth of metal–organic frameworks," *Cryst. Growth Des.*, vol. 19, no. 9, pp. 5097–5104.
- [10] K. Vellingiri, D. C. W. Tsang, K.-H. Kim, A. Deep, T. Dutta, and D. W. Boukhvalov, (2018), "The utilization of zinc recovered from alkaline battery waste as metal precursor in the synthesis of metal-organic framework," *J. Clean. Prod.*, vol. 199, pp. 995–1006.
- [11] Zhang, S., Jian, M., Zhang, Q., Xu, R., Qu, J., Luo, X., Li, X., Hu, J., Liu, R., & Zhang, X, (2020). "Recyclable printed circuit boards and alkali reduction wastewater: approach to a sustainable copper-based metal-organic framework," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(3), 1371-1379.
- [12] S. Kumar, S. Jain, M. Nehra, N. Dilbaghi, G. Marrazza, and K.-H. Kim, (2020), "Green synthesis of metal–organic frameworks: A state-of-the-art review of potential environmental and medical applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 420, p. 213407.
- [13] Y.T. Huang, Y.L. Lai, C.H. Lin, and S.L. Wang, (2011), "Direct use of waste PET

- as unfailing source of organic reagents in the synthesis of intrinsic white/yellow luminescent nanoporous zincophosphates,” *Green Chem.*, vol. 13, no. 8, pp. 2000–2003.
- [14] A. Elamri, K. Zdiri, O. Harzallah, and A. Lallam, (2017), “Progress in polyethylene terephthalate recycling,” in *Polyethyl. Terephthalate Uses, Prop. Degrad*, Edition 1, Chapter 3.
 - [15] H. L. Lee, C. W. Chiu, and T. Lee, (2021), “Engineering terephthalic acid product from recycling of PET bottles waste for downstream operations,” *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 5, p. 100079.
 - [16] Y. Peng, J. Yang, C. Deng, Y. Fu, and J. Deng, (2022), “Acetolysis of waste PET for upcycling and life-cycle assessment study.”, 10.21203/rs.3.rs-1275958/v1.
 - [17] N. H. P. Trần Thanh Minh, Mai Thị Thanh, Mai Xuân Tịnh, (2016), “Nghiên cứu cấu trúc vật liệu khung hữu cơ kim loại Kẽm – Terephthalate bằng phương pháp nhiễu xạ đơn tinh thể,” *Tạp chí Khoa học và Công nghệ- Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế*, vol. 4, no. 1.
 - [18] Ren, Jianwei & Dyosiba, Xoliswa & Musyoka, Nicholas & Langmi, Henrietta W & North, Brian & Mathe, Mkhulu & Onyango, Maurice, (2016), "Green synthesis of chromium-based metal-organic framework (Cr-MOF) from waste polyethylene terephthalate (PET) bottles for hydrogen storage applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol 41, no 40, pp. 18141–18146.
 - [19] Y. L. Wang, S. Zhang, Y. F. Zhao, J. Bedia, J. J. Rodriguez, and C. Belver, (2021), “UiO-66-based metal organic frameworks for the photodegradation of acetaminophen under simulated solar irradiation,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 5, p. 106087.
 - [20] X. Dyosiba, J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, and M. S. Onyango, (2016), “Preparation of value-added metal-organic frameworks (MOFs) using waste PET bottles as source of acid linker,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 10, pp. 10–13.
 - [21] N. Shokouhfar, “Syntheses and characterization of new Zirconium based metal-organic frameworks from carboxylate ligands and investigation of their application in adsorption and detection of water pollutions and CO₂, N₂ capture and conversion.” Université de Lille; Tarbiat Modares University (Téhéran, Iran), 2023.
 - [22] M. Yahia, L. A. Lozano, J. M. Zamaro, C. Téllez, and J. Coronas, (2024), “Microwave-assisted synthesis of metal–organic frameworks UiO-66 and MOF-808 for enhanced CO₂/CH₄ separation in PIM-1 mixed matrix membranes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 330, p. 125558.
 - [23] Zhang, Ting & Wei, Jin-Zhi & Sun, Xiao-Jun & Zhao, Xue-Jing & Tang, Hong-liang & Yan, Han & Zhang, Feng-Ming, (2019), "Rapid Synthesis of UiO-66 by means of Electrochemical Cathode Method with Electrochemical Detection of 2,4,6-TCP," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 111, p. 107671.
 - [24] I. D. Rahmawati, R. Ediati, and D. Prasetyoko, (2014), “Synthesis of UiO-66 using solvothermal method at high temperature,” *IPTEK J. Proc. Ser.*, vol. 1, no.

1.

- [25] Eddaoudi, Mohamed & Moler, David & Li, Hailian & Chen, Banglin & Reineke, Theresa & O'Keeffe, Michael & Yaghi, Omar, (2001), "Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal– organic carboxylate frameworks," *Accounts of chemical research*, vol. 34, no. 4, pp. 319–330.
- [26] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surblé S, Margiolaki I, (2005), "A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area," *Science*, vol. 309, no. 5743, pp. 2040–2042.
- [27] Chong KC, Ho PS, Lai SO, Lee SS, Lau WJ, Lu S-Y, Ooi BS, (2022), "Solvent-free synthesis of MIL-101 (Cr) for CO₂ gas adsorption: the effect of metal precursor and molar ratio," *Sustainability*, vol. 14, no. 3, p. 1152.
- [28] D. Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, and J. S. Chang, (2009), "Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, issue 10, p.1537-1552.
- [29] Tan Bingqiong, Luo Yanshu, Liang Xianghui, Wang Shuangfeng, Gao Xuenong, Zhang Zzg, Fang Yutang, (2019), "Mixed-solvothermal synthesis of MIL-101 (Cr) and its water adsorption/desorption performance," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 8, pp. 2983–2990.
- [30] L. Chen and Q. Xu, (2019), "Metal-organic framework composites for catalysis," *Matter*, vol. 1, no. 1, pp. 57–89.
- [31] Li Jing, Zhao Jie, Li Shengqiang, Chen Yang, Lv Weiqiang, Zhang Jiahui, Zhang Libing, Zhang Zhen, Lu Xiaoquan, (2021), "Synergistic effect enhances the peroxidase-like activity in platinum nanoparticle-supported metal—Organic framework hybrid nanozymes for ultrasensitive detection of glucose," *Nano Res.*, pp. 1–7.
- [32] I. Ahmed and S. H. Jhung, (2014), "Composites of metal–organic frameworks: preparation and application in adsorption," *Mater. today*, vol. 17, no. 3, pp. 136–146.
- [33] N. A. Khan and S. H. Jhung, (2012), "Adsorptive removal of benzothiophene using porous copper-benzenetricarboxylate loaded with phosphotungstic acid," *Fuel Process. Technol.*, vol. 100, pp. 49–54.
- [34] N. A. Khan and S. H. Jhung, (2012), "Remarkable adsorption capacity of CuCl₂-loaded porous vanadium benzenedicarboxylate for benzothiophene," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, no. 5, pp. 1198–1201.
- [35] Le Zhang, Liqun Zhou, Kunzhou Yang, Doudou Gao, Chen Huang, Yafang Chen, Feng Zhang, Xing Xiong, Ling Li, Qinghua Xia, (2016), "Pd-Ni nanoparticles supported on MIL-101 as high-performance catalysts for hydrogen generation from ammonia borane," *J. Alloys Compd.*, vol. 677, pp. 87–95.
- [36] S. Mukhopadhyay, J. Debgupta, C. Singh, A. Kar, and S. K. Das, (2018), "A Keggin Polyoxometalate Shows Water Oxidation Activity at Neutral pH: POM@ ZIF-8, an Efficient and Robust Electrocatalyst," *Angew. Chemie*, vol. 130, no. 7,

- pp. 1936–1941.
- [37] X. Meng *et al.*, (2016), “Nanometals for solar-to-chemical energy conversion: from semiconductor-based photocatalysis to plasmon-mediated photocatalysis and photo-thermocatalysis,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 32, pp. 6781–6803.
 - [38] Foo Christopher, Li Yiyang, Lebedev Konstantin, Chen Tianyi, Day Sarah, Tang Chiu, Tsang Shik, (2021), “Characterisation of oxygen defects and nitrogen impurities in TiO₂ photocatalysts using variable-temperature X-ray powder diffraction,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, p. 661.
 - [39] X. Wang, L. Li, D. Li, and J. Ye, (2020), “Recent progress on exploring stable metal–organic frameworks for photocatalytic solar fuel production,” *Sol. RRL*, vol. 4, no. 8, p. 1900547.
 - [40] H. Dong *et al.*, (2019), “Insight into the activity and stability of Rh x P Nano-species supported on g-C₃N₄ for photocatalytic H₂ production,” *ACS Catal.*, vol. 10, no. 1, pp. 458–462.
 - [41] X. Zhang *et al.*, (2020), “Sequential chemistry toward core–shell structured metal sulfides as stable and highly efficient visible-light photocatalysts,” *Angew. Chemie*, vol. 132, no. 8, pp. 3313–3319.
 - [42] Q. Liang, Z. Li, Z. Huang, F. Kang, and Q. Yang, (2015), “Holey graphitic carbon nitride nanosheets with carbon vacancies for highly improved photocatalytic hydrogen production,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 44, pp. 6885–6892.
 - [43] C.W. Kung *et al.*, (2020), “Charge transport in zirconium-based metal–organic frameworks,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 53, no. 6, pp. 1187–1195.
 - [44] S. Dang, Q.L. Zhu, and Q. Xu, (2017), “Nanomaterials derived from metal–organic frameworks,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–14.
 - [45] Y. Xu, Q. Li, H. Xue, and H. Pang, (2018), “Metal-organic frameworks for direct electrochemical applications,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 376, pp. 292–318.
 - [46] X. Li, X. Yang, H. Xue, H. Pang, and Q. Xu, (2020), “Metal–organic frameworks as a platform for clean energy applications,” *EnergyChem*, vol. 2, no. 2, p. 100027.
 - [47] C. Petit, L. Huang, J. Jagiello, J. Kenvin, K. E. Gubbins, and T. J. Bandoz, (2011), “Toward understanding reactive adsorption of ammonia on Cu-MOF/graphite oxide nanocomposites,” *Langmuir*, vol. 27, no. 21, pp. 13043–13051.
 - [48] C. Petit, B. Mendoza, and T. J. Bandoz, (2010), “Hydrogen sulfide adsorption on MOFs and MOF/graphite oxide composites,” *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 17, pp. 3678–3684.
 - [49] C. Petit and T. J. Bandoz, (2011), “Synthesis, characterization, and ammonia adsorption properties of mesoporous metal–organic framework (MIL (Fe))–graphite oxide composites: exploring the limits of materials fabrication,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 11, pp. 2108–2117.
 - [50] C. Petit and T. J. Bandoz, (2012), “Exploring the coordination chemistry of MOF–graphite oxide composites and their applications as adsorbents,” *Dalt.*

Trans., vol. 41, no. 14, pp. 4027–4035.

- [51] J. Juan-Alcañiz, J. Gascon, and F. Kapteijn, (2012), “Metal–organic frameworks as scaffolds for the encapsulation of active species: state of the art and future perspectives,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 20, pp. 10102–10118.
- [52] Li Zhang, Shasha Zheng, Ling Wang, Hao Tang, Huaiguo Xue, Guoxiu Wang, Huan Pang, (2017), “Fabrication of metal molybdate micro/nanomaterials for electrochemical energy storage,” *Small*, vol. 13, no. 33, p. 1700917.
- [53] P. Karthik, A. R. M. Shaheer, A. Vinu, and B. Neppolian, (2020), “Amine functionalized metal–organic framework coordinated with transition metal ions: d–d transition enhanced optical absorption and role of transition metal sites on solar light driven H₂ production,” *Small*, vol. 16, no. 12, p. 1902990.
- [54] C.W. Huang, V.H. Nguyen, S.R. Zhou, S.Y. Hsu, J.X. Tan, and K. C.W. Wu, (2020), “Metal–organic frameworks: preparation and applications in highly efficient heterogeneous photocatalysis,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 2, pp. 504–521.
- [55] P. B. So, H.T. Chen, and C.H. Lin, (2020), “De novo synthesis and particle size control of iron metal organic framework for diclofenac drug delivery,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 309, p. 110495.
- [56] J. Zhu, P.-Z. Li, W. Guo, Y. Zhao, and R. Zou, (2018), “Titanium-based metal–organic frameworks for photocatalytic applications,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 359, pp. 80–101.
- [57] C.-S. Cao, J. Wang, X. Yu, Y. Zhang, and L. Zhu, (2020), “Photodegradation of seven bisphenol analogues by Bi₅O₇I/UiO-67 heterojunction: Relationship between the chemical structures and removal efficiency,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 277, p. 119222.
- [58] Q. Du, P. Wu, Y. Sun, J. Zhang, and H. He, (2020), “Selective photodegradation of tetracycline by molecularly imprinted ZnO@NH₂-UiO-66 composites,” *Chem. Eng. J.*, vol. 390, p. 124614.
- [59] F. Guo, S. Yang, Y. Liu, P. Wang, J. Huang, and W.-Y. Sun, (2019), “Size engineering of metal–organic framework MIL-101(Cr)–Ag hybrids for photocatalytic CO₂ reduction,” *Acs Catal.*, vol. 9, no. 9, pp. 8464–8470.
- [60] Y. Jiang *et al.*, (2020), “Synthesis of a copper 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-benzenetriol metal–organic framework,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, no. 43, pp. 18346–18354.
- [61] S. Chen *et al.*, (2020), “Single-Atom Ru-Implanted Metal–Organic Framework/MnO₂ for the Highly Selective Oxidation of NO_x by Plasma Activation,” *ACS Catal.*, vol. 10, no. 17, pp. 10185–10196.
- [62] M. Singh, K. Bharadwaj, E. S. Dey, and C. Dicko, (2020), “Sonication enhances the stability of MnO₂ nanoparticles on silk film template for enzyme mimic application,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 64, p. 105011.
- [63] R. Abazari, A. R. Mahjoub, and G. Salehi, (2019), “Preparation of amine functionalized g-C₃N₄@H/SMOF NCs with visible light photocatalytic

- characteristic for 4-nitrophenol degradation from aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 365, pp. 921–931.
- [64] F. Motasemi and F. N. Ani, (2012), “A review on microwave-assisted production of biodiesel,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 7, pp. 4719–4733.
- [65] V. H. T. Thi and B.K. Lee, (2017), “Great improvement on tetracycline removal using ZnO rod-activated carbon fiber composite prepared with a facile microwave method,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 324, pp. 329–339.
- [66] A. Crake, K. C. Christoforidis, A. Gregg, B. Moss, A. Kafizas, and C. Petit, (2019), “The effect of materials architecture in TiO₂/MOF composites on CO₂ photoreduction and charge transfer,” *Small*, vol. 15, no. 11, p. 1805473.
- [67] Z. Sha and J. Wu, (2015), “Enhanced visible-light photocatalytic performance of BiOBr UiO-66 (Zr) composite for dye degradation with the assistance of UiO-66,” *Rsc Adv.*, vol. 5, no. 49, pp. 39592–39600.
- [68] A. Wang, Y. Zhou, Z. Wang, M. Chen, L. Sun, and X. Liu, (2016), “Titanium incorporated with UiO-66 (Zr)-type Metal–Organic Framework (MOF) for photocatalytic application,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 5, pp. 3671–3679.
- [69] Y. Zhang, J. Zhou, Q. Feng, X. Chen, and Z. Hu, (2018), “Visible light photocatalytic degradation of MB using UiO-66/g-C₃N₄ heterojunction nanocatalyst,” *Chemosphere*, vol. 212, pp. 523–532.
- [70] H. Zhuang *et al.*, (2019), “UiO-66-supported Fe catalyst: a vapour deposition preparation method and its superior catalytic performance for removal of organic pollutants in water,” *R. Soc. open Sci.*, vol. 6, no. 4, p. 182047.
- [71] Lê Thị Thanh Nhi, (2022), “Tổng hợp vật liệu composite trên nền UiO-66 ứng dụng trong xúc tác và phân tích điện hoá”, *Luận án tiến sĩ, Đại học Huế - Trường Đại học Khoa học*.
- [72] L. U. Yi *et al.*, (2022), “Solvothermal synthesis of TiO₂@ MIL-101 (Cr) for efficient photocatalytic fuel denitrification,” *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 50, no. 4, pp. 456–463.
- [73] Z. Sun, M. Wang, J. Fan, R. Feng, Y. Zhou, and L. Zhang, (2021), “TiO₂@ MIL-101 (Cr) nanocomposites as an efficient photocatalyst for degradation of toluene,” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 4, pp. 1322–1329.
- [74] Y. Wu, H. Luo, and L. Zhang, (2015), “Pd nanoparticles supported on MIL-101/reduced graphene oxide photocatalyst: an efficient and recyclable photocatalyst for triphenylmethane dye degradation,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, pp. 17238–17243.
- [75] J. Lu *et al.*, (2024), “Fc-COOH modified MIL-101 (Cr) as enhanced photocatalyst to efficiently degrade tetracycline under visible light,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 346, p. 127442.
- [76] M. Wu *et al.*, (2023), “Construction of 3D porous BiOBr/MIL-101 (Cr) Z-scheme heterostructure for boosted photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 307, p. 122744.
- [77] A. Zaleska, (2008), “Doped-TiO₂: a review,” *Recent patents Eng.*, vol. 2, no. 3,

- pp. 157–164.
- [78] M. Crişan *et al.*, (2018), “Iron doped TiO₂ films and their photoactivity in nitrobenzene removal from water,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 455, pp. 201–215.
 - [79] Y. Lu, B. Huang, X. Xu, Y. Liu, A. Cheng, and J. Hou, (2021), “Construction and characteristics of a novel green photocatalyst: iron (III) doped titania nanomesh,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 16, pp. 23497–23506.
 - [80] Y. Zhang, X. Ren, L. Yang, and Z. Chen, (2021), “Z-scheme TiO₂/g-C₃N₄ composites prepared by hydrothermal assisted thermal polymerization with enhanced visible light photocatalytic activity,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 47, pp. 1503–1518.
 - [81] H. Yang, B. Yang, W. Chen, and J. Yang, (2022), “Preparation and photocatalytic activities of TiO₂-based composite catalysts,” *Catalysts*, vol. 12, no. 10, p. 1263.
 - [82] T. B. Nguyen and R. Doong, (2017), “Heterostructured ZnFe₂O₄/TiO₂ nanocomposites with a highly recyclable visible-light-response for bisphenol A degradation.”
 - [83] L. Giri, S. R. Rout, R. S. Varma, M. Otyepka, K. Jayaramulu, and R. Dandela, (2022), “Recent advancements in metal–organic frameworks integrating quantum dots (QDs@ MOF) and their potential applications,” *Nanotechnol. Rev.*, vol. 11, no. 1, pp. 1947–1976.
 - [84] B. Xue, Y. Yang, Y. Sun, J. Fan, X. Li, and Z. Zhang, (2019), “Photoluminescent lignin hybridized carbon quantum dots composites for bioimaging applications,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 122, pp. 954–961.
 - [85] S. Xu *et al.*, (2017), “Rapid synthesis of nitrogen doped carbon dots and their application as a label free sensor array for simultaneous discrimination of multiple proteins,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 5, no. 44, pp. 8748–8753.
 - [86] X. Xu *et al.*, (2004), “Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 40, pp. 12736–12737.
 - [87] H. Li, Z. Kang, Y. Liu, and S.-T. Lee, (2012), “Carbon nanodots: synthesis, properties and applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 46, pp. 24230–24253.
 - [88] S. N. Baker and G. A. Baker, (2010), “Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, no. 38, pp. 6726–6744.
 - [89] B. C. M. Martindale, G. A. M. Hutton, C. A. Caputo, and E. Reisner, (2015), “Solar hydrogen production using carbon quantum dots and a molecular nickel catalyst,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 18, pp. 6018–6025.
 - [90] H. Peng and J. Travas-Sejdic, (2009), “Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 23, pp. 5563–5565.
 - [91] J. Deng *et al.*, (2014), “Electrochemical synthesis of carbon nanodots directly from alcohols,” *Chem. Eur. J.*, vol. 20, no. 17, pp. 4993–4999.
 - [92] W. Guan *et al.*, (2014), “Microwave-assisted polyol synthesis of carbon nitride dots from folic acid for cell imaging,” *Int. J. Nanomedicine*, pp. 5071–5078.

- [93] S. Sahu, B. Behera, T. K. Maiti, and S. Mohapatra, (2012), "Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 70, pp. 8835–8837.
- [94] K. Qu, J. Wang, J. Ren, and X. Qu, (2013), "Carbon dots prepared by hydrothermal treatment of dopamine as an effective fluorescent sensing platform for the label-free detection of iron (III) ions and dopamine," *Chem. Eur. J.*, vol. 19, no. 22, pp. 7243–7249.
- [95] X. Zhang, H. Huang, J. Liu, Y. Liu, and Z. Kang, (2013), "Carbon quantum dots serving as spectral converters through broadband upconversion of near-infrared photons for photoelectrochemical hydrogen generation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 38, pp. 11529–11533.
- [96] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, (2012), "Chemistry of the Elements", *Elsevier*.
- [97] H. Du *et al.*, (2002), "Optical properties of colloidal PbSe nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 11, pp. 1321–1324.
- [98] A. Mohadesi, M. Ranjbar, and M. A. Karimi, (2016), "Synthesis of AgInS₂ nanostructure by microwave-ultrasonic method and characterization and photocatalytic properties," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, pp. 522–525.
- [99] J. Li, S. Cheng, Q. Zhao, P. Long, and J. Dong, (2009), "Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1377–1382.
- [100] H. Wu, W. Zhou, and T. Yildirim, (2007), "Hydrogen storage in a prototypical zeolitic imidazolate framework-8," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 17, pp. 5314–5315.
- [101] H. W. B. Teo, A. Chakraborty, and S. Kayal, (2017), "Evaluation of CH₄ and CO₂ adsorption on HKUST-1 and MIL-101 (Cr) MOFs employing Monte Carlo simulation and comparison with experimental data," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 110, pp. 891–900.
- [102] T. Kameyama, (2018), "Advances in colloidal I-III-VI₂-based semiconductor quantum dots toward tailorable photofunctional materials," *Electrochemistry*, vol. 86, no. 6, pp. 291–297.
- [103] C. J. Chirayil, R. K. Mishra, and S. Thomas, (2019), "Materials recovery, direct reuse and incineration of PET bottles," in *Recycling of polyethylene terephthalate bottles*, *Elsevier*, 10.1016/B978-0-12-811361-5.00003-1, pp. 37–60.
- [104] Kalyan Mandal, Srabantika Ghose, Madhuri Mandal, Deblina Majumder, Souvanik Talukdar, Indranil Chakraborty, Subhendu K. Panda, (2021), "Chapter 2 - Notes on useful materials and synthesis through various chemical solution techniques", in *Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications*, *Elsevier*, Pages 29-78,
- [105] O. M. Yaghi and H. Li, (1995), "Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 41, pp. 10401–10402.

- [106] C. O. Kappe, (2004), "Controlled microwave heating in modern organic synthesis," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 43, no. 46, pp. 6250–6284.
- [107] W. P. R. Deleu, I. Stassen, D. Jonckheere, R. Ameloot, and D. E. De Vos, (2016), "Waste PET (bottles) as a resource or substrate for MOF synthesis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 24, pp. 9519–9525.
- [108] S.H. Lo, D. S. Raja, C.W. Chen, Y.H. Kang, J.J. Chen, and C.-H. Lin, (2016), "Waste polyethylene terephthalate (PET) materials as sustainable precursors for the synthesis of nanoporous MOFs, MIL-47, MIL-53 (Cr, Al, Ga) and MIL-101 (Cr)," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 23, pp. 9565–9573.
- [109] J. D. Burnett *et al.*, (2014), "Structure–property relationships along the Fe-substituted CuInS₂ series: Tuning of thermoelectric and magnetic properties," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 17–27.
- [110] P. X. Nui, N. T. Hai, V. Van Toan, and C. T. Dung, (2024), "Photocatalytic activity of XInS₂ (X: Ag, Cu) nanoparticles for oxidative desulfurization of diesel fuel," *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, vol. 13, no. 3, pp. 6–11.
- [111] N. Chumha *et al.*, (2020), "Photocatalytic activity of CuInS₂ nanoparticles synthesized via a simple and rapid microwave heating process," *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, p. 15074.
- [112] A. Jafarinejad, H. Bashiri, and M. Salavati-Niasari, (2022), "Sonochemical synthesis and characterization of CuInS₂ nanostructures using new sulfur precursor and their application as photocatalyst for degradation of organic pollutants under simulated sunlight," *Arab. J. Chem.*, vol. 15, no. 8, p. 104007.
- [113] S. R. Mishra, V. Gadore, S. Ghotekar, and M. Ahmaruzzaman, (2023), "Insights into the enhanced photocatalytic and antioxidant properties of novel biogenically synthesised β -In₂S₃ quantum dots," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, pp. 1–18.
- [114] S. R. Mishra, V. Gadore, and M. D. Ahmaruzzaman, (2023), "Recent advances in In₂S₃-based photocatalysts for catalytic reduction of CO₂," *Chem. Phys. Impact*, p. 100324.
- [115] W. Gao *et al.*, (2015), "In₂S₃ nanomaterial as a broadband spectrum photocatalyst to display significant activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176, pp. 83–90.
- [116] U. Shamraiz *et al.*, (2021), "Solvent mediated fabrication of Ditched Hollow Indium sulfide (In₂S₃) spheres for overall electrocatalytic water splitting," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, no. 6, p. 66510.
- [117] W. Huang *et al.*, (2017), "Controlled synthesis of ultrathin 2D β -In₂S₃ with broadband photoresponse by chemical vapor deposition," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 36, p. 1702448.
- [118] S. R. Mishra, V. Gadore, and M. Ahmaruzzaman, (2023), "A critical review on In₂S₃-based nanomaterial for emerging contaminants elimination through integrated adsorption-degradation technique: Effect of reaction parameters and co-existing species," *J. Hazard. Mater. Lett.*, p. 100087.
- [119] J. Singh and R. K. Soni, (2021), "Fabrication of nanostructured In₂S₃ thin film with broad optical absorption for improved sunlight mediated photocatalysis

- application,” *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 122, p. 111748.
- [120] G. Chao, L. Jiangtian, S. Zhichao, H. Fuqiang, and S. Honglie, (2010), “Preparation and visible-light photocatalytic activity of $\text{In}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ composite,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, 183-187, 10.1016/j.matchemphys.2010.02.030.
- [121] H. Heng, Q. Gan, P. Meng, and X. Liu, (2017), “The visible-light-driven type III heterojunction $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{S}_3$: a photocatalysis composite with enhanced photocatalytic activity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 51–59.
- [122] A. Khezerlou, M. Tavassoli, R. Abedi-Firoozjah, M. Alizadeh Sani, A. Ehsani, and R. S. Varma, (2025), “MOFs-based adsorbents for the removal of tetracycline from water and food samples,” *Sci. Rep.*, vol. 15, no. 1, p. 502.
- [123] J. Hong, Z. Chu, C. Li, W. Yang, S. Kawi, and Q. Ye, (2024), “Innovative $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ Compounds: A Leap Forward in Photocatalytic Tetracycline Removal,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 25, no. 12, p. 6759.
- [124] Q. Zhang *et al.*, (2021), “A novel Fe-based bi-MOFs material for photocatalytic degradation of tetracycline: Performance, mechanism and toxicity assessment,” *J. Water Process Eng.*, vol. 44, p. 102364.
- [125] Y. He *et al.*, (2021), “Photocatalytic degradation of tetracycline by metal-organic frameworks modified with Bi_2WO_6 nanosheet under direct sunlight,” *Chemosphere*, vol. 284, p. 131386.
- [126] Vũ Anh Tuấn, Phạm Quang Minh, Nguyễn Thị Tú Anh, Đào Thị Cẩm Vi, Nguyễn Thị Bích Hằng, Nguyễn Thu Hương, (2024), “Tổng hợp vật liệu $\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ bằng phương pháp nung đơn giản để loại bỏ kháng sinh tetracycline hydrochloride trong môi trường nước,” *Journal of control vaccines and biologicals*, vol. 4, no. 1.
- [127] T. L. T. Thanh, T. H. Thanh, and H. N. Phi, (2021), “Synthesis of C, N, S-tridoped TiO_2 distribute onto silicone for photocatalytic on degradation of tetracycline under visible light irradiation,” *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–7.
- [128] X. Han, X. Lu, and R. D. Vogt, (2019), “An optimized density-based approach for extracting microplastics from soil and sediment samples,” *Environ. Pollut.*, vol. 254, p. 113009.
- [129] W. Gao *et al.*, (2022), “Removal of microplastics in water: Technology progress and green strategies,” *Green Anal. Chem.*, vol. 3, p. 100042.
- [130] Y.J. Chen *et al.*, (2020), “Metal–organic framework-based foams for efficient microplastics removal,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 29, pp. 14644–14652.
- [131] Lovely Dayal, Krishna Yadav, Uttiya Dey, Kousik Das, Preeti Kumari, Deep Raj, Rashmi Ranjan Mandal, (2024), “Recent advancement in microplastic removal process from wastewater-a critical review,” *J. Hazard. Mater. Adv.*, vol. 16, p. 100460.
- [132] Jiehong He, Lanfang Han, Weiwei Ma, Liying Chen, Chuanxin Ma, Chao Xu, Zhifeng Yang, (2023), “Efficient photodegradation of polystyrene microplastics integrated with hydrogen evolution: Uncovering degradation pathways,” *Iscience*,

vol. 26, no. 6, 106833.

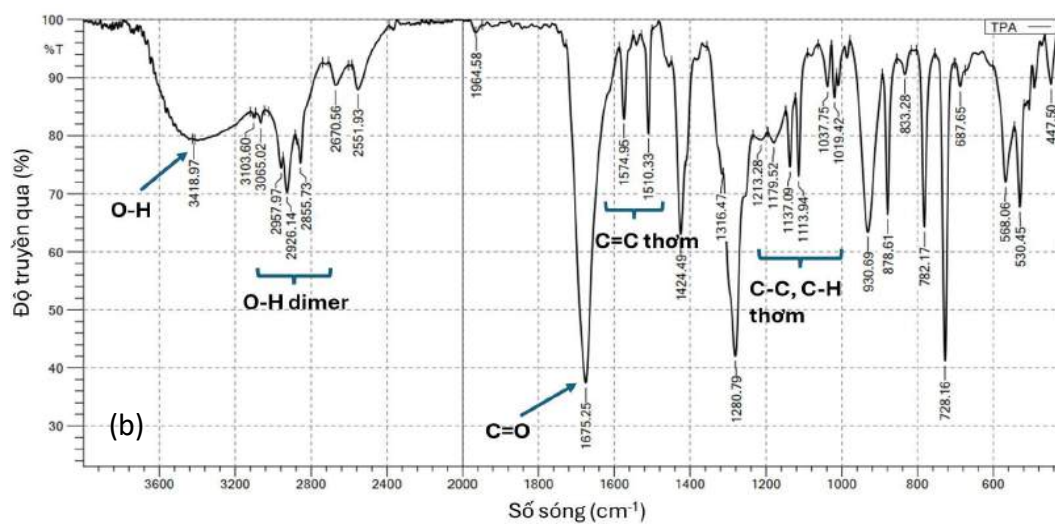
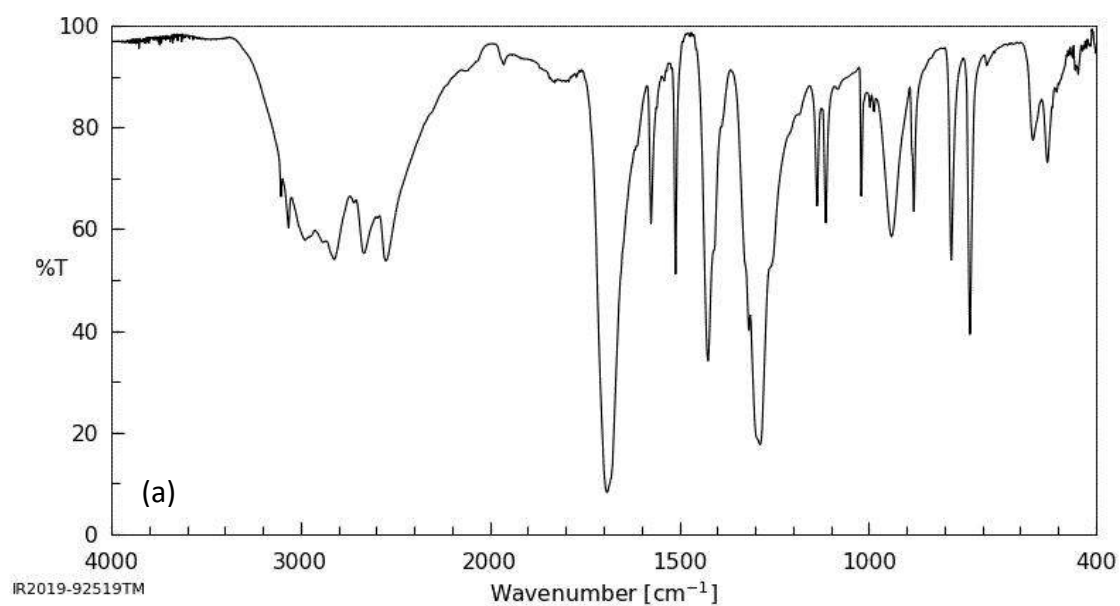
- [133] J. Shang, M. Chai, and Y. Zhu, (2003), "Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 19, pp. 4494–4499.
- [134] S. A. Ravichandran, V. P. Rajan, P. V. Aravind, A. Seenivasan, D. G. Prakash, and K. Ramakrishnan, "Characterization of Terephthalic Acid Monomer Recycled from Post-Consumer PET Polymer Bottles," in *Macromolecular Symposia*, 2016, vol. 361, no. 1, pp. 30–33.
- [135] D. Yin, C. Li, H. Ren, O. Shekhah, J. Liu, and C. Liang, (2017), "Efficient Pd@MIL-101 (Cr) hetero-catalysts for 2-butyne-1, 4-diol hydrogenation exhibiting high selectivity," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 3, pp. 1626–1633.
- [136] X. Zhou *et al.*, (2014), "A novel MOF/graphene oxide composite GrO@ MIL-101 with high adsorption capacity for acetone," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 13, pp. 4722–4730.
- [137] Z. Li, G. Che, W. Jiang, L. Liu, and H. Wang, (2019), "Visible-light-driven CQDs@MIL-125 (Ti) nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for the degradation of tetracycline," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 57, pp. 33238–33245.
- [138] Q. Liu, L. Ning, S. Zheng, M. Tao, Y. Shi, and Y. He, (2013), "Adsorption of carbon dioxide by MIL-101 (Cr): regeneration conditions and influence of flue gas contaminants," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 2916.
- [139] J. He *et al.*, (2013), "Significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over CdS embedded on metal–organic frameworks," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 60, pp. 6761–6763.
- [140] H. R. Abid, H. Tian, H.M. Ang, M. O. Tade, C. E. Buckley, and S. Wang, (2012), "Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage," *Chem. Eng. J.*, vol. 187, pp. 415–420.
- [141] P. S. Bárcia *et al.*, (2011), "Reverse shape selectivity in the adsorption of hexane and xylene isomers in MOF UiO-66," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 139, no. 1–3, pp. 67–73.
- [142] N. D. Hai, V. M. Tan, and N. D. Tuyen, (2022), "Synthesis of UiO-66 materials applied to arsenic adsorption in water," *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, vol. 11, no. 1, pp. 22–28.
- [143] B. Kebede Gurmessa, A. M. Taddesse, and E. Teju, (2023), "UiO-66 (Zr-MOF): synthesis, characterization, and application for the removal of malathion and 2, 4-D from aqueous solution," *Environ. Pollut. Bioavailab.*, vol. 35, no. 1, p. 2222910.
- [144] A. M. Viana, S. O. Ribeiro, B. de Castro, S. S. Balula, and L. Cunha-Silva, (2019), "Influence of UiO-66 (Zr) preparation strategies in its catalytic efficiency for desulfurization process," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 18, p. 3009.
- [145] Y. Tang *et al.*, (2020), "Anatase TiO₂@ MIL-101 (Cr) nanocomposite for photocatalytic degradation of bisphenol A," *Colloids Surfaces A Physicochem.*

- Eng. Asp.*, vol. 596, p. 124745.
- [146] Zhang YH, (2018), "Light absorption and photoluminescence (PL) spectroscopy," *Chemistry LibreTexts*.
 - [147] Z. Liu, K. Tang, D. Wang, L. Wang, and Q. Hao, (2013), "Facile synthesis of AgInS₂ hierarchical flowerlike nanoarchitectures composed of ultrathin nanowires," *Nanoscale*, vol. 5, no. 4, pp. 1570–1575.
 - [148] M. V Beloš *et al.*, (2013), "Influence of sulphide precursor on crystal phase of ternary I–III–VI 2 semiconductors," *J. nanoparticle Res.*, vol. 15, pp. 1–11.
 - [149] M. S. Alivand *et al.*, (2019), "Synthesis of a modified HF-free MIL-101 (Cr) nanoadsorbent with enhanced H₂S/CH₄, CO₂/CH₄, and CO₂/N₂ selectivity," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 2, p. 102946.
 - [150] S. P. Hong, H. K. Park, J. H. Oh, H. Yang, and Y. R. Do, (2012), "Comparisons of the structural and optical properties of o-AgInS₂, t-AgInS₂, and c-AgIn₅S₈ nanocrystals and their solid-solution nanocrystals with ZnS," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 36, pp. 18939–18949.
 - [151] F. W. Ohrendorf and H. Haeuseler, (1999), "Lattice dynamics of chalcopyrite type compounds. Part I. Vibrational frequencies," *Cryst. Res. Technol. J. Exp. Ind. Crystallogr.*, vol. 34, no. 3, pp. 339–349.
 - [152] N. Li, G. Fan, M. Fan, F. Wu, G. Zhang, and D. Fan, (2021), "All-solid-state Z-scheme Ag₃PO₄/CSs/AgBr heterostructures for efficient visible-light photocatalysis and the photocatalytic mechanism," *Dalt. Trans.*, vol. 50, no. 43, pp. 15602–15611.
 - [153] X. Lv, H. Lan, J. Guo, M. Guo, and Y. Yan, (2020), "Synthesis of Au-loaded AgInS₂ nanoparticles with highly enhanced visible light photocatalytic performances," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, pp. 22284–22296.
 - [154] Q. Huo *et al.*, (2019), "Preparation of a direct Z-scheme α -Fe₂O₃/MIL-101 (Cr) hybrid for degradation of carbamazepine under visible light irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 255, p. 117751.
 - [155] E. Baeissa, (2014), "Environmental remediation of thiophene solution by photocatalytic oxidation using NiO/AgInS₂ nanoparticles," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 3270–3275.
 - [156] W. Shi, C. Liu, M. Li, X. Lin, F. Guo, and J. Shi, (2020), "Fabrication of ternary Ag₃PO₄/Co₃(PO₄)₂/g-C₃N₄ heterostructure with following Type II and Z-Scheme dual pathways for enhanced visible-light photocatalytic activity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 389, p. 121907.
 - [157] R. Wang *et al.*, (2023), "Flower globose AgIn₅S₈/AgInS₂–SnIn₄S₈ heterojunction composites constructed by microwave-assisted hydrothermal synthesis for enhanced photocatalytic efficiency toward methyl orange," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 33, no. 10, pp. 3105–3117.
 - [158] A. Jarrah and S. Farhadi, (2019), "Dawson-Type Polyoxometalate Incorporated into Nanoporous MIL-101 (Cr): Preparation, Characterization and Application for Ultrafast Removal of Organic Dyes," *Acta Chim. Slov.*, vol. 66, no. 1, p. 85-102.

- [159] R. Guan, X. Wang, and Q. Sun, (2015), "Structural and optical properties of CuInS₂ thin films prepared by magnetron sputtering and sulfurization heat treatment," *J. Nanomater.*, vol. 2015, no. 1, p. 579489.
- [160] Z. Li *et al.*, (2020), "Photo-electrochemical detection of dopamine in human urine and calf serum based on MIL-101 (Cr)/carbon black," *Microchim. Acta*, vol. 187, pp. 1–9.
- [161] S.M. Wu, Y.Z. Xue, L.M. Zhou, X. Liu, and D.Y. Xu, (2014), "Structure and morphology evolution in mechanochemical processed CuInS₂ powder," *J. Alloys Compd.*, vol. 600, pp. 96–100.
- [162] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, (2018), "How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817.
- [163] V. Ramasubbu, P. R. Kumar, T. Chellapandi, G. Madhumitha, E. M. Mothi, and X. S. Shajan, (2022), "Zn (II) porphyrin sensitized (TiO₂@Cd-MOF) nanocomposite aerogel as novel photocatalyst for the effective degradation of methyl orange (MO) dye," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 132, p. 112558.
- [164] Y. Fang, S.-R. Zhu, M.-K. Wu, W.-N. Zhao, and L. Han, (2018), "MOF-derived In₂S₃ nanorods for photocatalytic removal of dye and antibiotics," *J. Solid State Chem.*, vol. 266, pp. 205–209.
- [165] R. G. Toro, M. Diab, T. de Caro, M. Al-Shemy, A. Adel, and D. Caschera, (2020), "Study of the effect of titanium dioxide hydrosol on the photocatalytic and mechanical properties of paper sheets," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 6, p. 1326.
- [166] W. Dong *et al.*, (2019), "Facile synthesis of In₂S₃/UiO-66 composite with enhanced adsorption performance and photocatalytic activity for the removal of tetracycline under visible light irradiation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 535, pp. 444–457.
- [167] C. Zheng *et al.*, (2023), "A facile synthesis of highly efficient In₂S₃ photocatalysts for the removal of cationic dyes with size-dependent photocatalysis," *RSC Adv.*, vol. 13, no. 7, pp. 4173–4181.
- [168] M. S. Alivand, N. Tehrani, and M. Sha, (2019), "Synthesis of a modified HF-free MIL-101(Cr) nanoadsorbent with enhanced H₂S/CH₄, CO₂/CH₄, and CO₂/N₂ selectivity," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 2, p. 102946.
- [169] M. B. Nguyen *et al.*, (2024), "Engineering direct Z-scheme GCN/ bimetallic-MOF heterojunctions as efficient and recyclable photocatalysts for enhancing degradation of RR 195 under visible light," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 134, no. December 2023, pp. 217–230.
- [170] M. D. Donohue and G. L. Aranovich, (1998), "Classification of Gibbs adsorption isotherms," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76–77, pp. 137–152.
- [171] G. Li and H. Liu, (2011), "Improved electrode performance of mesoporous β -In₂S₃ microspheres for lithium ion batteries using carbon coated microspheres," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 45, pp. 18398–18402.
- [172] Y.F. Chen, C.Y. Lee, M.Y. Yeng, and H.-T. Chiu, (2003), "The effect of

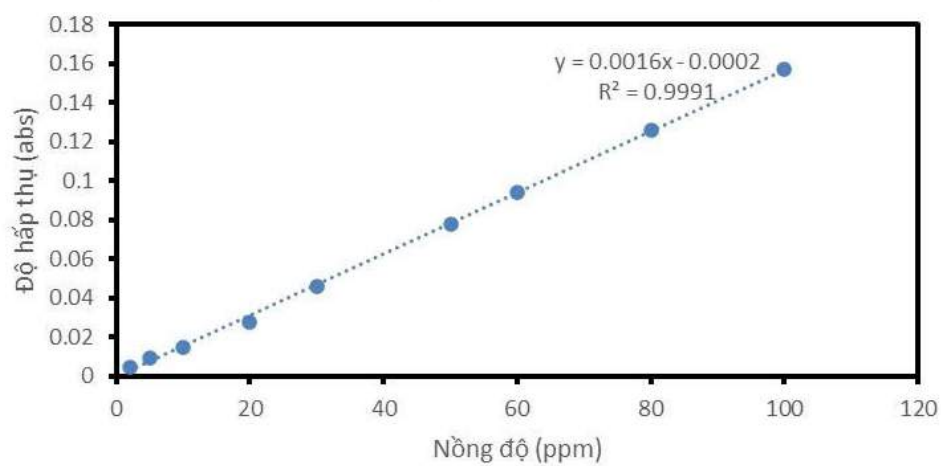
- calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders,” *J. Cryst. Growth*, vol. 247, no. 3–4, pp. 363–370.
- [173] X. Huang, Q. Hu, L. Gao, Q. Hao, P. Wang, and D. Qin, (2018), “Adsorption characteristics of metal–organic framework MIL-101 (Cr) towards sulfamethoxazole and its persulfate oxidation regeneration,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 49, pp. 27623–27630.
- [174] P. Punamiya, D. Sarkar, S. Rakshit, and R. Datta, (2013), “Effectiveness of Aluminum-based Drinking Water Treatment Residuals as a Novel Sorbent to Remove Tetracyclines from Aqueous Medium,” *J. Environ. Qual.*, vol. 42, no. 5, pp. 1449–1459.
- [175] S. Lu *et al.*, (2018), “Impact of water chemistry on surface charge and aggregation of polystyrene microspheres suspensions,” *Sci. Total Environ.*, vol. 630, pp. 951–959.
- [176] J. Fang, Y. Xuan, and Q. Li, (2010), “Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals,” *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 53, pp. 3088–3093.
- [177] Z. Chen, D. Mu, F. Chen, and N. Tan, (2019), “NiFe₂O₄@ nitrogen-doped carbon hollow spheres with highly efficient and recyclable adsorption of tetracycline,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 19, pp. 10445–10453.

PHỤ LỤC

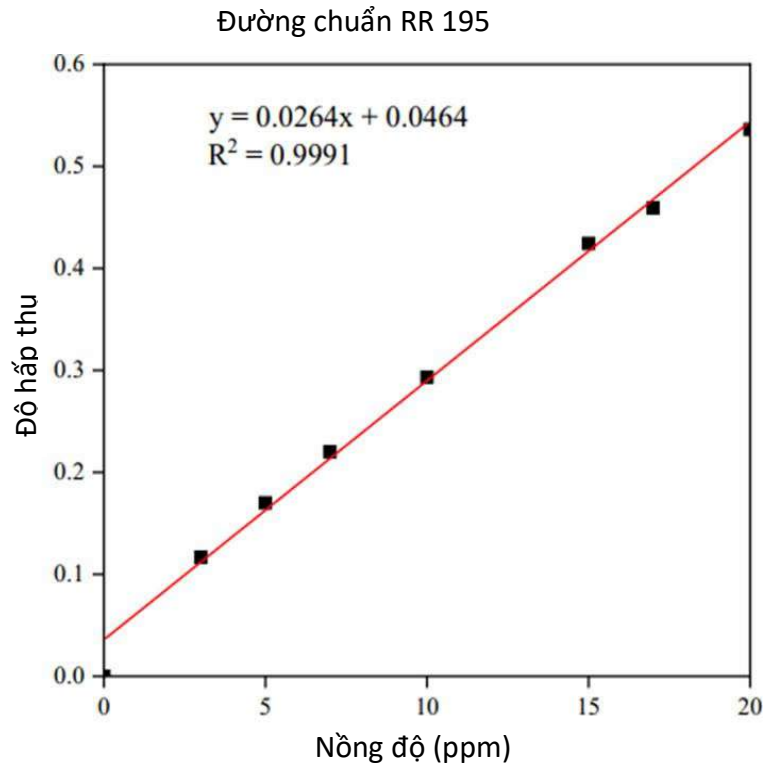


S 1. Phổ FT-IR của (a) TPA chuẩn (theo ChemicalBook) và
(b) TPA tổng hợp từ nhựa PET

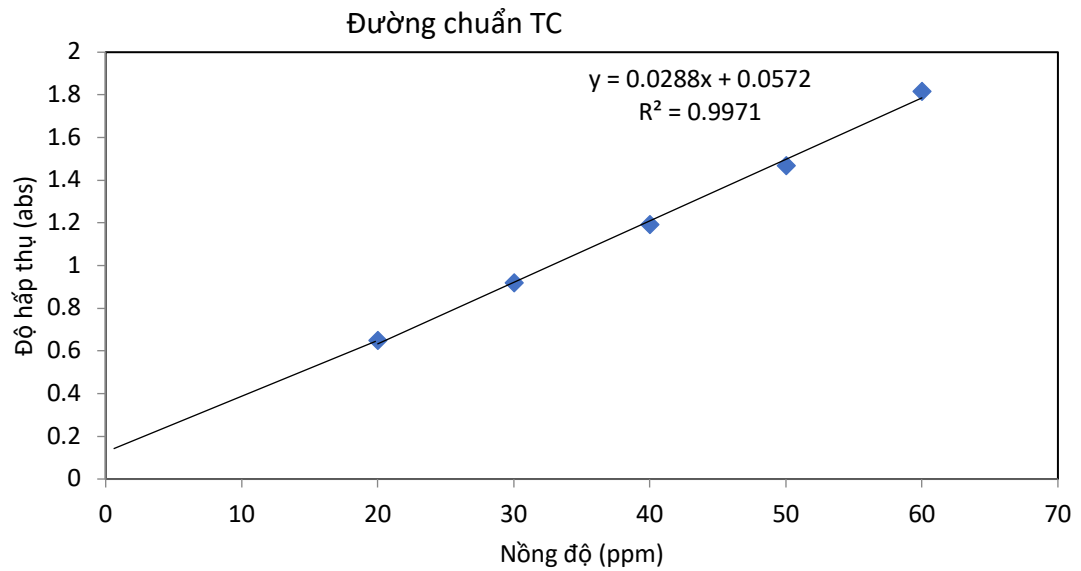
Đường chuẩn PS



Hình S 2. Đường chuẩn vi nhựa PS (trong dung môi THF)



Hình S 3. Đường chuẩn thuốc nhuộm RR 195



Hình S 4. Đường chuẩn thuốc kháng sinh tetracycline