NGUYỄN BÁ MẠNH

HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

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 BÁ MẠNH

TỔNG HỢP VẬT LIỆU TRÊN CƠ SỞ KHUNG CƠ KIM Me-BTC ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ DƯ LƯỢNG TETRACYCLINE VÀ HẤP PHỤ KHÍ H_2S, CO_2

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

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 BÁ MẠNH

TỔNG HỢP VẬT LIỆU TRÊN CƠ SỞ KHUNG CƠ KIM Me-BTC ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ DƯ LƯỢNG TETRACYCLINE VÀ HẤP PHỤ KHÍ H_2S, CO_2

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý

Mã số: 9 44 01 19

Xác nhận của Học viện Khoa học và Công nghệ

Người hướng dẫn 1

PGS.TS Đoàn Lê Hoàng Tân

Người hướng dẫn 2

TS. Phạm Thị Lan

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Tổng hợp vật liệu trên cơ sở khung cơ kim Me-BTC ứng dụng trong xử lý dư lượng tetracycline và hấp phụ khí H_2S, CO_2" là kết quả nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của thầy cô hướng dẫn. Luận án được sử dụng các bài báo khoa học từ nhiều tạp chí 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 và tất cả các tác giả đã nhất trí cho tôi sử dụng kết quả của các bài báo để đưa vào luận án. Các kết quả, số liệu được trình bày trong luận án chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả và hoàn toàn trung thực. 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 23 tháng 9 năm 2025

Tác giả luận án

Nguyễn Bá Mạnh

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới GS.TS. Trần Đại Lâm, PGS.TS. Đoàn Lê Hoàng Tân và TS. Phạm Thị Lan, những thầy cô đã giúp đỡ, tận tình hướng dẫn và tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất cũng như luôn động viên và ủng hộ em trong quá trình em nghiên cứu luận án.

Tôi xin cảm ơn Viện Hóa học và Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh đã đã tạo điều kiện về trang thiết bị, cơ sở vật chất nghiên cứu và giúp đỡ tôi hết sức nhiệt tình trong suốt quá trình thực nghiệm.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ tôi hoàn thành mọi thủ tục cần thiết trong quá trình làm nghiên cứu.

Tôi xin chân thành cảm ơn các nhà khoa học đã giúp đỡ, đóng góp nhiều ý kiến quí báu liên quan đến luận án cũng như đánh giá chất lượng luận án để bản luận án được hoàn thiện hơn.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất đến những người thân yêu trong gia đình, đồng nghiệp và bạn bè đã luôn quan tâm, động viên khích lệ, ủng hộ và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Hà Nội, ngày 23 tháng 9 năm 2025

Tác giả luận án

Nguyễn Bá Mạnh

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN i
LỜI CẢM ƠN ii
MỤC LỤC..... iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....vii
DANH MỤC BẢNG.....x
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ.....xii
MỞ ĐẦU.....1
MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU.....2
NỘI DUNG NGHIÊN CỨU 2
Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ Ý NGHĨA THỰC TIỄN CỦA LUẬN ÁN.....3
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....4
1.1.Tổng quan về vật liệu khung cơ kim Me-BTC.....4
1.1.1. Giới thiệu về vật liệu khung cơ kim trên cơ sở Me-BTC 4
1.2.2. Tổng hợp Me-BTC bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng 5
1.1.3. Ứng dụng của vật liệu Me-BTC trong xử lý môi trường.....7
1.1.3.1. Ứng dụng của vật liệu Me-BTC trong xử lý môi trường nước.....7
1.1.3.2. Ứng dụng của Me-BTC trong xử lý khí.....10
1.2. Vật liệu quang xúc tác sơ đồ Z (Z-Scheme) trên cơ sở MOF 12
1.2.1. Giới thiệu về vật liệu quang xúc tác sơ đồ Z 12
1.2.2. Vật liệu quang xúc tác sơ đồ Z trên cơ sở MOF ứng dụng xử lý thuốc kháng sinh tetracycline trong nước.....14
1.3. Vật liệu hấp phụ khí acid CO_2 và H_2S trên cơ sở MOF 21
1.4. Vật liệu Cu-BTC biến tính với dung môi kỵ nước 23
1.5. Các vật liệu nghiên cứu trong luận án 27
1.5.1. Giới thiệu về vật liệu Cu-BTC.....27
1.5.2. Giới thiệu về vật liệu Fe-BTC 27
1.5.3. Giới thiệu về vật liệu g-C_3N_4 (GCN).....28
1.5.4. Giới thiệu vật liệu Ag_3PO_4.....29
1.5.5. Chấm lượng tử carbon (CQD) 29
1.5.6. Vật liệu Ag_3PO_4/Fe-BTC.....30

1.6. Tình hình nghiên cứu trong nước về vật liệu xử lý TC và hấp phụ khí acid..30
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM 33
2.1. Hóa chất và thiết bị 33
2.1.1. Hóa chất 33
2.1.2. Thiết bị 33
2.2. Tổng hợp vật liệu 33
2.2.1. Tổng hợp vật liệu GCN (g-C_3N_4) 33
2.2.2. Tổng hợp chấm lượng tử Carbon (CQD).....34
2.2.3. Tổng hợp vật liệu Ag_3PO_4 34
2.2.4. Tổng hợp vật liệu GCN/Me-BTC 34
2.2.5. Tổng hợp vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC.....35
2.2.6. Tổng hợp vật liệu Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD (AGF-CQD) 36
2.2.7. Tổng hợp vật liệu Cu-BTC-II 37
2.2.8. Tổng hợp vật liệu M-Cu-BTC-II 38
2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu 39
2.4. Các đặc trưng quang điện hóa của vật liệu 41
2.5. Đo hiệu suất quang xúc tác 41
2.6. Thí nghiệm các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy tetracycline.....42
2.7. Hấp phụ khí CO_2, CH_4, N_2 và H_2S 42
2.8. Các công thức tính toán 45
2.8.1. Các công thức sử dụng để xác định thể tích trống.....45
2.8.2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ.....45
2.8.2. Nhiệt đẳng áp của hấp phụ.....46
2.9. Tóm tắt các hệ vật liệu tổng hợp trong luận án 46
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....47
3.1. Đặc trưng tính chất và ứng dụng của GCN/Me-BTC trong xử lý tetracycline và hấp phụ CO_2.....47
3.1.1. Các kết quả đặc trưng của vật liệu GCN/Me-BTC.....47
3.1.1.1. Giản đồ XRD và phổ FTIR của vật liệu GCN/Me-BTC 47
3.1.1.2. Phổ XPS của vật liệu GCN/Me-BTC 48
3.1.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 của vật liệu GCN/Me-BTC 52

3.1.1.4. Hình thái học của vật liệu GCN/Me-BTC 54
3.1.1.5. Tính chất quang điện hóa của GCN và GCN/Me-BTC 55
3.1.2. Ứng dụng của GCN/Me-BTC trong xử lý tetracycline và hấp phụ khí CO_2 57
3.2. Đặc trưng tính chất và ứng dụng của GCN/CQD/FeNi-BTC trong xử lý tetracycline 59
3.2.1. Các kết quả đặc trưng của vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC.....59
3.2.1.1. Giản đồ XRD và phổ FTIR của vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC 59
3.2.1.2. Phổ EDS và XPS của vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC 60
3.2.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 của GCN/CQD/FeNi-BTC 65
3.2.1.4. Hình thái học của vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC 66
3.2.1.5. Tính chất quang điện hóa của vật liệu GCN và GCN/CQD/FeNi-BTC 68
3.2.2. Ứng dụng của GCN/CQD/FeNi-BTC trong xử lý tetracycline 70
3.3. Vật liệu Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD (AGF-CQD) 71
3.3.1. Các kết quả đặc trưng vật liệu AGF-CQD.....71
3.3.1.1. Giản đồ XRD và phổ FTIR của vật liệu AGF-CQD.....71
3.3.1.2. Phổ XPS và EDS của vật liệu AGF-CQD 73
3.3.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của vật liệu AGF-CQD 78
3.3.1.4. Hình thái học của vật liệu AGF-CQD 80
3.3.1.5. Tính chất quang điện hóa của vật liệu AGF-CQD.....81
3.3.2. Hiệu quả xử lý TC của chất xúc tác quang Fe-NiBTC, 20%AGF và AGF-CQD 84
3.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý TC của 20%AGF-CQD.....86
3.3.4. Cơ chế phân tách điện tử và hình thành các gốc phản ứng 89
3.3.5. Con đường phân hủy tetracycline của chất xúc tác quang 20%AGF-CQD 91
3.3.6. Độ bền của chất xúc tác quang 20%AGF-CQD 93
3.4. Vật liệu Cu-BTC-II ứng dụng làm chất hấp phụ khí acid (CO_2 và H_2S) 95
3.4.1. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng 95
3.4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng 98

3.4.3. Ảnh hưởng của dung môi hữu cơ kỵ nước (isopropanol và imidazole) ... 100
3.5. Vật liệu M-Cu-BTC-II ứng dụng làm chất hấp phụ khí acid (CO_2 và H_2S) .103
3.5.1. Các kết quả đặc trưng vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II 103
3.5.1.1. Giản đồ XRD và phổ FTIR của Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II 103
3.5.1.2. Đặc trưng XPS và EDS của vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II .105
3.5.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 của M-Cu-BTC-II 109
3.4.1.4. Phân tích nhiệt của Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II 111
3.5.1.5. Hình thái học bề mặt của vật liệu M-Cu-BTC-II 112
3.4.1.6. Tính chất bề mặt và acid-base 112
3.5.2. Hấp phụ khí H_2S, CO_2, N_2 và CH_4 trên M-Cu-BTC-II 114
3.5.3. Độ chọn lọc 116
3.5.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ khí H_2S, CO_2 trên vật liệu Ni-Cu-BTC-II 118
3.5.4.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Cu:Ni trên vật liệu Ni-Cu-BTC-II 118
3.5.4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ trên vật liệu Ni_1-Cu_9-BTC-II 120
..... 121
3.5.5. Phân tích nhiệt động lực học 121
3.5.6. Độ ổn định của Ni-Cu-BTC và Ni-Cu-BTC-II 124
3.5.7. Cơ chế hấp phụ CO_2 và H_2S trên Ni-Cu-BTC-II 126
3.5.8. Khả năng tái sử dụng của Ni-Cu-BTC-II 128
KẾT LUẬN 130
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN 131
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN .. 132
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO 133
PHỤ LỤC 1 i
PHỤ LỤC 2 v

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AC	Activated carbon	Than hoạt tính
ANF	Aramid nanofiber	-
AGF	Ag_3PO_4/GCN/ FeNi-BTC	Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC
AGF-CQD	Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD	Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD
AO	Ammonium oxalate monohydrate	-
AOPs	Advanced oxidation processes	Quá trình oxy hóa nâng cao
BA	n-Butylamine	-
BDC	Benzene dicarboxylic acid	-
BET	Brunauer-Emmett-Teller	-
BMOF	Bimetallic Metal-Organic Frameworks	Vật liệu khung cơ kim chứa đa kim loại
BTC	1,3,5-Benzenetricarboxylic acid	1,3,5-Benzenetricarboxylic acid
BQ	1,4-benzoquinone	-
BPA	Bisphenol A	-
CB	Conduction Band	Vùng dẫn
CNG	Compressed natural gas	Khí thiên nhiên nén
CQD	Carbon quantum dots	Chấm lượng tử carbon
CTAB	Cetyl trimethylammonium bromide	-
CTC	Chlortetracycline	-
DETA	Diethylenetriamine	-
DCP	2,4-dichlorophenol	-
DCL	Deoxyte-tracycline	-
DMF	N, N'- Dimethyl Formamide	-
DMNP	Dimethyl nitrophenyl phosphate	-
DMPO	Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide	-
DFT	Density Functional Theory	Lý thuyết phiếm hàm mật độ
DLKS	-	Dư lượng kháng sinh
DTA	Differential Thermal Analysis	Phân tích nhiệt vi sai
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
EIS	Electrical impedance spectroscopy	Phổ tổng trở điện hóa
EPR	Electron paramagnetic resonance	Cộng hưởng thuận từ điện tử
FT-IR	Fourier-Transform Infrared	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
GCE	Glassy carbon electrode	Điện cực carbon thủy tinh
GCN	Graphitic carbon nitrides	-
GO	Graphene oxide	-
IAST	Ideal adsorption solution theory	Thuyết dung dịch hấp phụ lý tưởng
HKUST-1	Hong Kong University of Science and Technology	-
IPA	Isopropyl alcohol	-
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Liên hiệp Quốc tế về Hóa học cơ bản và Hóa học ứng dụng
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	Ủy ban hợp tác về các tiêu chuẩn nhiễu xạ theo phương pháp bột
LC-MS	Liquid Chromatography-Mass Spectrometry	Sắc ký lỏng khối phổ
LPG	Liquefied Petroleum Gas	Khí hóa lỏng
MeOH	Methanol	-
MOF	Metal-Organic Frameworks	Vật liệu khung cơ kim
MS	Mott-chottsky	-
MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes	-
NDC	Naphthalene dicarboxylic acid	-
NHE	Normal hydrogen electrode	Điện cực Hydro thông thường
OTC	Oxytetracycline	-
PL	Photoluminescence	Phổ quang phát quang
RSD	Relative standard deviation	Độ lệnh chuẩn tương đối
SEM	Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét
SBU	Secondary Building Units	Đơn vị cấu trúc thứ cấp
TC	Tetracyline	-
TEM	Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
TGA	Thermogravimetric Analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
TPCR	Transient photocurrent response	Dòng quang điện
TPD-CO_2	Temperature Programmed Desorption of Ammonia	Giải hấp phụ CO_2 theo chương trình nhiệt độ
UiO-66	Universitetet i Oslo-66	-
UU-200	Bi-based MOF	Bi-based MOF
UV-Vis DRS	Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy	Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến
VB	Valence Band	Vùng hóa trị
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
ZIF	Zeolitic imidazolate frameworks	-
ZSM-5	Zeolit Socony Mobil 5	-
Z-Scheme	Z-Scheme	Sơ đồ Z

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Hiệu quả xử lý TC bằng các chất xúc tác quang khác nhau.....20

Bảng 1.2. Các thông số tính toán DFT của các liên kết giữa Cu với nước và imidazole 26

Bảng 2.1. Các hệ vật liệu tổng hợp được trong luận án…….46

Bảng 3.1. Bảng tóm tắt các liên kết trong phổ FTIR của GCN và GCN/Me-BTC…..48

Bảng 3.2. Thành phần hóa học (%mol) của GCN và GCN/Me-BTC xác định bằng phương pháp XPS 49

Bảng 3.3. Thông số diện tích bề mặt (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore},), đường kính mao quản (D_{BJH}) và năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC. 53

Bảng 3.4. Bảng tóm tắt các liên kết trong phổ FTIR của GCN/CQD/FeNi-BTC 60

Bảng 3.5. Thành phần hóa học (%wt) của GCN, GCN/CQD/FeBTC, GCN/CQD/NiBTC và GCN/CQD/FeNiBTC được xác định bằng phương pháp EDS 61

Bảng 3.6. Năng lượng liên kết của các liên kết trong vật liệu GCN, FeNi-BTC, GCN/CQD/FeNi-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC sau 5 chu kỳ phản ứng. 64

Bảng 3.7. Diện tích bề mặt (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore}), đường kính phân bố (D_{pore}), và năng lượng vùng cấm (E_g) của GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC 66

Bảng 3.8. Bảng tóm tắt các liên kết trong phổ FTIR của Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AFG-CQD 73

Bảng 3.9. Thành phần %wt của các nguyên tố trong các vật liệu AGF-CQD được xác định bằng phương pháp EDS 74

Bảng 3.10. Năng lượng liên kết của các liên kết hóa học trong vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và 20%AFG-CQD.....77

Bảng 3.11. Diện tích bề mặt (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore}), đường kính mao quản (D_{pore}) và năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC và AGF-CQD 79

Bảng 3.12. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản, khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S của Cu-BTC-II được tổng hợp ở các thời gian kết tinh khác nhau. 96

Bảng 3.13. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản, khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S của Cu-BTC-II tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.....98

Bảng 3.14. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản, khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S của Cu-BTC-II trước và sau khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao. 102

Bảng 3.15. Các thông số mạng và bán kính ion kim loại của M-Cu-BTC-II 104

Bảng 3.16. Thành phần nguyên tố (mol%) của vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II 106

Bảng 3.17. Năng lượng liên kết của các liên kết trong Ni-Cu-BTC, Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II sau khi hấp phụ H_2S và CO_2.....108

Bảng 3.18. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản, đường kính mao quản của các vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II.....110

Bảng 3.19. Các tính chất base của các vật liệu Cu-BTC –II và M-Cu-BTC-II khác nhau 113

Bảng 3.20. Dung lượng hấp phụ khí CO_2 và H_2S của các vật liệu hấp phụ khác nhau 115

Bảng 3.21. Thành phần nguyên tố (%mol) của vật liệu Ni-Cu-BTC-II 118

Bảng 3.22. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản, dung lượng hấp phụ CO_2 và H_2S của Ni-Cu-BTC-II.....119

Bảng 3.23. Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ H_2S và CO_2 trên Ni-Cu-BTC-II ở các nhiệt độ khác nhau. 122

Bảng 3.24. Khả năng hấp phụ khí CO_2 và H_2S của Ni-Cu-BTC và Ni-Cu-BTC-II trước và sau khi tiếp xúc trực tiếp với nước và dung dịch acid HCl. 126

Bảng 3.25. Tỷ lệ giảm khả năng hấp phụ CO_2 sau các chu kỳ phản ứng của các vật liệu khác nhau 129

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Sơ đồ sự hình thành vật liệu khung cơ kim đa kim loại (Me-BTC) 4

Hình 1.2. Quá trình tổng hợp Me-BTC chứa đa kim loại (M-Me-BTC) bằng phương pháp trực tiếp (A) và gián tiếp (B) 4

Hình 1.3. Các phương pháp tổng hợp vật liệu khung cơ kim (MOF).....5

Hình 1.4. Sơ đồ tổng hợp Me-BTC bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng. 6

Hình 1.5. Cơ chế gia nhiệt bằng vi sóng trong quá trình tổng hợp MOF 6

Hình 1.6. Nguyên lý hoạt động và cơ chế quang xúc tác của chất xúc tác quang sơ đồ Z Co_2-Fe_8-BTC/g-C_3N_4/Bi_2O_3/Ti 10

Hình 1.7. Sơ đồ minh họa chất xúc tác dị liên kết p-n (A) và sơ đồ Z (B) 13

Hình 1.8. Cấu trúc dải của các chất xúc tác quang 14

Hình 1.9. Chu trình di chuyển của thuốc kháng sinh sau khi được sử dụng trong y tế và thải ra ngoài môi trường 15

Hình 1.10. Phổ PL (A), dòng quang điện (B) và phổ EIS (c) của GCN, Fe-BDC và GCN/Fe-BDC 16

Hình 1.11. (A) Thí nghiệm bắt các tác nhân phản ứng của SnO_2/CD-MOF; Phổ EPR DMPO–$^{\bullet}O_2^-$ (B) và DMPO–$^{\bullet}$OH của SnO_2/CD-MOF 17

Hình 1.12. Cấu trúc hóa học và cấu trúc dải của (Zr/Ce)UiO-66(NH_2)@GCN 17

Hình 1.13. Cơ chế hình thành các gốc phản ứng của chất xúc tác quang sơ đồ Z Ag_3PO_4/MIL-53(Fe) 18

Hình 1.14. Sơ đồ thể hiện các tương tác của MOFs/composite và tetracycline 19

Hình 1.15. Cấu trúc liên kết của Cu-BTC với glycine thông qua nguyên tử oxy cacbonyl (A) với nguyên tử nitơ amin của glycine (B) và các phân tử nước (C) 24

Hình 1.16. Cấu trúc liên kết Cu-BTC (A) và Cu-BTC liên kết với phân tử nước (B), imidazole (C) được mô phỏng DFT 25

Hình 1.17. Giản đồ XRD của vật liệu Cu-BTC và Imi@Cu-BTC trước và sau khi tiếp xúc với độ ẩm 26

Hình 1.18. Cấu trúc của vật liệu Cu-BTC hoặc HKUST-1 27

Hình 1. 19. Mô hình cấu trúc của vật liệu Fe-BTC 28

Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp GCN bằng phương pháp ngưng tụ nhiệt…….34

Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp GCN/Me-BTC bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng 35

Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp vật liệu GCN/CQD/FeNiBTC bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng.....35

Hình 2.4. Sơ đồ tổng hợp vật liệu Ag_3PO_4/FeNi-BTC/GCN/CQD sử dụng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ của vi sóng. 37

Hình 2.5. Sơ đồ minh họa quá trình tổng hợp M-Cu-BTC-II bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ của vi sóng. 39

Hình 2.6. Sơ đồ hệ thống Tristar-3030 đo hấp phụ khí CO_2, CH_4, N_2 và H_2S 43

Hình 3.1. Giản đồ XRD (A) và phổ FTIR (B) của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC.....47

Hình 3.2. Phổ XPS của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC 49

Hình 3.3. Phổ XPS phân giải cao O 1s, N 1s, C 1s của GCN và GCN/Me-BTC.....50

Hình 3.4. Phổ XPS phân giải cao Fe 2p (A), Cu 2p (B), Co 2p (C), Ni 2p (D), Mn2p (E) và Cr (F) của vật liệu GCN/Me-BTC 51

Hình 3.5. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 và (B) đường phân bố mao quản của GCN và GCN/Me-BTC 52

Hình 3.6. Ảnh SEM của vật liệu GCN/Me-BTC 54

Hình 3.7. Ảnh TEM của vật liệu GCN/Fe-BTC, GCN/Cu-BTC, GCN/Co-BTC, GCN/Ni-BTC, GCN/Mn-BTC và GCN/Cr-BTC 54

Hình 3. 8. (A) Giản đồ UV-Vis DRS, (B) năng lượng vùng cấm, (C) PL, (D) EIS của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC.....56

Hình 3.9. (A) Hiệu quả xử lý TC và (B) dung lượng hấp phụ CO_2 của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC 57

Hình 3.10. (A) Giản đồ XRD và (B) phổ FTIR của vật liệu GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC.....59

Hình 3.11. (A) Phổ EDS và (B) EDS-SEM mapping của GCN/CQD/FeNi-BTC; EDS mapping của C (C), O (D), N (E), Fe (F) và Ni (G) của GCN/FeNi-BTC/CQD.....61

Hình 3.12. Phổ khảo sát XPS của vật liệu GCN, Fe-NiBTC và GCN/CQD/FeNi-BTC 62

Hình 3.13. Phổ C1s, O1s, Fe 2p, Ni2p phân giải cao XPS của vật liệu GCN, Fe-NiBTC, GCN/CQD/FeNi-BTC trước và sau 5 chu kỳ phản ứng. 63

Hình 3.14. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 và (B) đường phân bố mao quản của GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC.....65

Hình 3.15. Ảnh SEM của vật liệu GCN (A) và GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC (B) 66

Hình 3.16. Ảnh TEM của vật liệu GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC.....67

Hình 3.17. Phổ UV-Vis DRS (A), PL (B), TPCR (C), EIS (D) của GCN, GCN/CQD/Fe-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC 68

Hình 3.18. Năng lượng vùng cấm của GCN/CQD/FeBTC và GCN/CQD/FeNi-BTC 69

Hình 3.19. C/C_o hàm của thời gian phản ứng (A) và động học bậc nhất (B) của các vật liệu GCN/CQD/Fe-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC.....71

Hình 3.20. (A) Giản đồ XRD và (B) phổ FTIR của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD 72

Hình 3.21. Phổ EDS của vật liệu AGF-CQD.....74

Hình 3.22. Phổ EDS (A), EDS-mapping (B), C (C), O (D), N (E), Fe (F), Ni (G), Ag (H), và P (I) của vật liệu 20%AGF-CQD.....75

Hình 3.23. Phổ tổng XPS của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN, 20%AFG-CQD 75

Hình 3.24. Phổ XPS độ phân giải cao Ag 3d, Fe 2p, Ni 2p, O 1s, C 1s và N 1s của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN, 20%AFG-CQD trước và sau phản ứng.....76

Hình 3.25. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 và (B) đường phân bố mao quản của vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC và AGF-CQD.....79

Hình 3.26. Ảnh SEM của Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD 80

Hình 3.27. Ảnh TEM của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD 80

Hình 3.28. (A) Phổ UV–Vis DRS, (B) dòng quang điện, (C) PL và (D) EIS của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD. 81

Hình 3.29. Năng lượng vùng cấm của vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC và AGF-CQD 82

Hình 3.30. Đường Mott-Schottky (MS) của vật liệu Ag_3PO_4, GCN và FeNi-BTC .83

Hình 3.31. (A) C/C_o theo thời gian phản ứng và (B) động học phản ứng bậc nhất trên vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC, 20%AGF và AGF-CQD.....85

Hình 3.32. Hiệu suất xử lý tetracycline của các vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC, GCN/Fe-BTC, GCN/Fe-BTC/CQD, GCN/FeNi-BTC/CQD và AGF-CQD.....86

Hình 3.33. C/C_o theo thời gian phản ứng trên 20%AGF-CQD với lượng chất xúc tác quang khác nhau (A), nồng độ tetracycline (B), giá trị pH (C), ảnh hưởng của anion nồng độ 1 mM (D), anion nồng độ 10 mM (E), và nồng độ acid humic (F) đến hiệu suất xử lý tetracycline sau 60 phút. 87

Hình 3.34. (A) Các thí nghiệm bẫy gốc phản ứng và (B) phổ ESR để phát hiện $^{\bullet}OH$ và $^{\bullet}O_2^-$ trên chất xúc tác quang 20%AGF-CQD. 89

Hình 3.35. Sơ đồ quá trình tách và truyền điện tích của vật liệu 20%AGF-CQD trước và sau khi tiếp xúc. 90

Hình 3.36. Phổ LC-MS của TC bị phân hủy trên vật liệu 20%AGF-CQD ở các thời gian phản ứng khác nhau: (A) 0 phút, (B) 15 phút, (C) 30 phút và (D) 45 phút. ...92

Hình 3.37. Các con đường phân hủy tetracycline trên vật liệu 20%AGF-CQD.....93

Hình 3.38. Hiệu suất xử lý tetracycline sau các chu kỳ phản ứng khác nhau.....94

Hình 3.39. Giản đồ XRD trước và sau 5 chu kỳ phản ứng của 20%AGF-CQD 94

Hình 3.40. Ảnh TEM của 20%AGF-CQD trước (A) và sau 5 chu kỳ phản ứng (B). 95

Hình 3.41. (A) Giản đồ XRD, (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của Cu-BTC-II được tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau.....96

Hình 3.42. Ảnh SEM của Cu-BTC-II-10min (A), Cu-BTC-II-20min (B), Cu-BTC-II-30min (C) và Cu-BTC-II-40min (D). 97

Hình 3.43. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (A) và H_2S (B) của Cu-BTC-II tổng hợp tại các thời gian khác nhau 97

Hình 3.44. Ảnh SEM của vật liệu Cu-BTC-II-80 ^oC (A), Cu-BTC-II-100 ^oC (B) và Cu-BTC-II-120 ^oC (C) 98

Hình 3.45. (A) Giản đồ XRD, (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của Cu-BTC-II-80 ^oC, Cu-BTC-II-100 ^oC và Cu-BTC-II-120 ^oC.....99

Hình 3.46. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (A) và H_2S (B) của Cu-BTC-II-80 ^oC, Cu-BTC-II-100 ^oC và Cu-BTC-II-120 ^oC. 99

Hình 3.47. (A) Giản đồ XRD, (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của Cu-BTC-II trước khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao. 100

Hình 3.48. Ảnh SEM của Cu-BTC-II-1 (A), Cu-BTC-II-2 (B), Cu-BTC-II-3 (C) và Cu-BTC-II-4 (D). 101

Hình 3.49. (A) Giản đồ XRD và (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của Cu-BTC-II sau khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao 101

Hình 3.50. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (A) và H_2S (B) của Cu-BTC-II sau khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao.....102

Hình 3.51. (A) Giản đồ XRD và (B) Phổ FTIR của Cu-BTC-II và M−Cu−BTC−II 103

Hình 3.52. (A) Phổ EDS, (B) Ảnh phân lớp EDS, EDS-mapping của các nguyên tố (C) C, (D) O, (E) Cu, (F) Ni và (G) N của vật liệu Ni-Cu-BTC-II.....105

Hình 3.53. Phổ XPS tổng của Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC, Ni-Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II sau khi hấp phụ khí acid.....106

Hình 3.54. Phổ XPS của Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC và Ni-Cu-BTC-II sau khi hấp phụ khí CO_2 và H_2S. 107

Hình 3.55. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 (A) và đường phân bố kích thước mao quản DFT của vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II.....109

Hình 3.56. Đường cong TGA của Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II 111

Hình 3.57. Hình ảnh SEM của Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II. 112

Hình 3.58. (A) Thế Zeta và (B) CO_2-TPD của vật liệu M-Cu-BTC-II.....112

Hình 3.59. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (A), H_2S (B), CH_4 (C) và N_2 (D) của Cu-BTC-II và M−Cu−BTC−II ở 20 °C và 1 atm.....114

Hình 3.60. (A) Độ chọn lọc của CO_2/CH_4 và CO_2/N_2 (v/v = 0,15/0,85) đối với Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II; (B) Độ chọn lọc của CO_2/CH_4 và CO_2/N_2 (v/v = 0,15/0,85) tùy thuộc vào áp suất trên Ni-Cu-BTC-II. 117

Hình 3.61. (A) Giản đồ XRD, (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của các vật liệu Ni-Cu-BTC-II. 118

Hình 3.62. Phổ EDS của $Ni_{0.5}Cu_{9.5}$BTC-II (A), Ni_1Cu_9BTC-II (B), $Ni_{1.5}Cu_{8.5}$BTC-II (C), và Ni_2Cu_8BTC-II (D).....119

Hình 3.63. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (C) và H_2S (D) của Ni-Cu-BTC-II. .120

Hình 3.64. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (A) và H_2S (B) của Ni_1Cu_9-BTC-II ở các nhiệt độ khác nhau (20, 25, 30, 35, 100 °C) và 1 atm.....121

Hình 3.65. Mô hình Langmuir (A) và Freundlich (B) của quá trình hấp phụ CO_2, và mô hình Langmuir (C) và Freundlich (D) cho quá trình hấp phụ H_2S trên của vật liệu Ni-Cu-BTC-II ở các nhiệt độ khác nhau (20, 25, 30 và 35 ^oC). 122

Hình 3.66. Nhiệt đẳng áp của quá trình hấp phụ H_2S và CO_2 trên Ni-Cu-BTC-II .123

Hình 3.67. Giản XRD của (A) Ni-Cu-BTC và (B) Ni-Cu-BTC-II trước và sau khi được xử lý bằng môi trường có độ ẩm cao và HCl 1 M. 124

Hình 3.68. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của (C) Ni-Cu-BTC và Ni-Cu-BTC-II (D) trước và sau khi được xử lý trong môi trường có độ ẩm cao và dung dịch acid 125

Hình 3.69. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của Ni-Cu-BTC-II trước và sau khi hấp phụ H_2S. 126

Hình 3.70. Cấu trúc (A), cơ chế hấp phụ CO_2 (B) và H_2S (C) trên Ni-Cu-BTC-II. 127
Hình 3.71. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 ở các chu kỳ hấp phụ khác nhau và (B) Giản đồ XRD của Ni-Cu-BTC-II trước và sau các chu kỳ hấp phụ CO_2. 128

MỞ ĐẦU

Hiện nay, chất lượng không khí ở các thành phố lớn đang bị ô nhiễm nghiêm trọng do sự phát thải của các khí axit (CO, CO_2, H_2S, SO_x, NO_x) và bụi mịn (PM10, PM2.5) quá mức. Nhiều quốc gia đã tăng cường sử dụng các nguồn năng lượng xanh, sạch hơn để giảm lượng phát thải các khí gây ô nhiễm không khí như năng lượng mặt trời, năng lượng gió, khí hóa lỏng (LPG) hoặc khí tự nhiên nén (CNG). Trong đó, CNG với thành phần chủ yếu là methane có thể làm giảm phát thải đến 70% lượng khí thải ra so với động cơ xăng tương ứng. Tuy nhiên, để CNG xanh, sạch hơn thì vấn đề tiên quyết là cần phải làm "ngọt" bằng cách loại bỏ các khí acid như CO_2 và H_2S. Các khí CO_2 và đặc biệt H_2S trong khí tự nhiên làm ngộ độc chất xúc tác, gây ăn mòn thiết bị và ảnh hưởng lớn đến quá trình vận hành. Trong các phương pháp được sử dụng, hấp phụ khí acid bằng vật liệu khung cơ kim (MOF) mang lại hiệu quả vượt trội so với các phương pháp khác do MOF có diện tích bề mặt riêng cao, thể tích mao quản lớn và đặc biệt là kích thước mao quản phù hợp để hấp phụ khí trong điều kiện môi trường. Trong các hệ vật liệu MOF, Me-BTC được xem là vật liệu có khả năng hấp phụ khí CO_2 ở điều kiện môi trường tốt nhất, do Me-BTC có kích thước mao quản gồm kênh tứ diện (5 Å) và kênh hình vuông (9 Å) gần với đường kính động học của các khí acid, giúp tăng cường khả năng hấp phụ khí acid ở điều kiện môi trường. Tuy nhiên, Me-BTC không ổn định trong môi trường có độ ẩm cao, khả năng ứng dụng thực tế bị hạn chế do các phân tử hơi nước tấn công vào các vị trí phối tử kim loại-oxy, dẫn đến cấu trúc Me-BTC dễ bị phá hủy.

Một vấn đề khác được các nhà nghiên cứu trong nước đặc biệt quan tâm hiện nay là ô nhiễm môi trường nước khá nghiêm trọng do dư lượng kháng sinh (DLKS). Do thuốc kháng sinh không được xử lý hoặc xử lý không triệt làm phát thải ra môi trường nước, gây ô nhiễm nguồn nước ngầm, sông, hồ, nước biển và có thể đi vào thực phẩm. DLKS trong nguồn nước có thể dẫn đến sự hình thành và phát triển các chủng vi khuẩn kháng kháng sinh, đe dọa đến hiệu quả điều trị của thuốc kháng sinh cho con người và làm mất cân bằng hệ sinh thái. Thuốc kháng sinh trong nước rất bền, ổn định nên rất khó được tách bằng phương pháp lọc hay phân hủy sinh học. Công nghệ quang xúc tác trong xử lý các chất hữu cơ độc hại như DLKS được xem là phương pháp thân thiện với môi trường, không gây ô nhiễm thứ cấp, có thể tái chế, có hiệu quả và độ chọn lọc cao với chi phí thấp và dễ vận hành. Tuy nhiên, các chất xúc tác quang thường có năng lượng vùng cấm cao, diện tích bề mặt riêng thấp và hoạt động thiếu ổn định. Để khắc phục các nhược điểm kể trên, các chất xúc tác quang sơ đồ Z (Z-Scheme) đã được tổng hợp với nhiều ưu điểm vượt trội so với chất xúc

tác quang loại p-n truyền thống như (i) bảo toàn đồng thời tính khử và oxi hóa của các chất bán dẫn, (ii) mở rộng khả năng hấp thụ vùng ánh sáng khả kiến; (iii) hiệu suất phân tách điện tích và lỗ trống hiệu quả; (iv) ngăn chặn khả năng tái tổ hợp của điện tử và lỗ trống quang sinh; (v) rút ngắn khoảng cách vận chuyển điện tích do quá trình truyền điện tích kép. Đúng vậy, vật liệu khung cơ kim trên cơ sở Me-BTC được biến tính với các chất bán dẫn như Ag_3PO_4, GCN, ZnO, TiO_2, ... để hình thành chất xúc tác quang sơ đồ Z có hiệu quả xử lý thuốc kháng sinh vượt trội. Tuy nhiên, các chất bán dẫn sơ đồ Z vẫn tồn tại nhược điểm là khả năng phân tách và truyền điện tích bị hạn chế do sự tương tác của các pha bán dẫn thiếu gắn kết. Ngoài ra, Me-BTC thường được tổng hợp với các dung môi độc hại, chi phí cao, gây ô nhiễm môi trường như methanol (MeOH), dimethylformamide (DMF), trong thời gian dài (24 –72 h) và ở nhiệt độ cao (150-200 ^oC). Do đó, nghiên cứu này chế tạo vật liệu Me-BTC bền trong môi trường có độ ẩm cao, không sử dụng dung môi hữu cơ độc hại, giảm thời gian kết tinh, ứng dụng để hấp phụ khí acid. Hơn nữa, Me-BTC được biến tính với GCN và Ag_3PO_4 kết hợp chấm lượng tử carbon (CQD) để tăng cường khả năng gắn kết, truyền và tách điện tử, ứng dụng trong xử lý DLKS. Chính vì vậy, đề tài "*Tổng hợp vật liệu trên cơ sở khung cơ kim Me-BTC ứng dụng trong xử lý dư lượng tetracycline và hấp phụ khí H_2S, CO_2*" có ý nghĩa khoa học thực tiễn cao.

MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU

Tổng hợp được các hệ vật liệu composite GCN/Me-BTC (Me: Fe, Cr, Cu, Co, Mn, và Ni), GCN/FeNi-BTC/CQD, Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD ứng dụng làm chất xúc tác quang xử lý hiệu quả thuốc kháng sinh tetracycline trong môi trường nước.

Tổng hợp được vật liệu M-Cu-BTC-II (M: Mg, Fe, Ni, Co, Mn, Zn và Zr; II: isopropanol và imidazole) ứng dụng làm chất hấp phụ khí acid (CO_2 và H_2S) hiệu quả cao.

NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng các vật liệu GCN/Me-BTC (Me: Fe, Cu, Ni, Co, Mn và Cr), GCN/FeNi-BTC/CQD, Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD (AGF-CQD) và M-Cu-BTC (M = Mg, Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Zn và Zr) được bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng.

Nghiên cứu đánh giá khả năng phân hủy thuốc kháng sinh tetracycline trong môi trường nước của các vật liệu tổng hợp được. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả quá trình quang xúc tác như nồng độ thuốc kháng sinh tetracycline ban đầu, pH và khối lượng của chất xúc tác. Đánh giá vai trò của các gốc phản ứng như

h^+, $^{\bullet}O_2^-$ và $^{\bullet}OH$, dựa trên cơ sở phân tích điện hóa và vai trò của các gốc phản ứng, nghiên cứu xây dựng cấu trúc dải vật liệu (structure band).

Đánh giá khả năng hấp phụ khí CO_2, H_2S, CH_4, N_2 của vật liệu M-Cu-BTC-II và ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ khí CO_2, H_2S. Nghiên cứu đề xuất cơ chế phản ứng và đánh giá độ ổn định hấp phụ khí CO_2 sau các chu kỳ khác nhau.

Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ Ý NGHĨA THỰC TIỄN CỦA LUẬN ÁN

Ý nghĩa khoa học: Đã tổng hợp thành công các vật liệu GCN/Me-BTC (Me: Fe, Cu, Ni, Co, Mn và Cr), GCN/FeNi-BTC/CQD, Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD (AGF-CQD) và M-Cu-BTC-II (M = Mg, Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Zn và Zr) ứng dụng để xử lý hiệu quả thuốc kháng sinh trong môi trường nước và hấp phụ hiệu quả khí acid (H_2S và CO_2). Các vật liệu GCN/Me-BTC, GCN/FeNi-BTC/CQD, Ag_3PO_4/GCN/Fe Ni-BTC/CQD và M-Cu-BTC-II được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ của vi sóng, không sử dụng dung môi độc hại, thời gian tổng hợp được rút ngắn. Các kết quả nghiên cứu trong luận án này là cơ sở khoa học để phát triển tổng hợp các chất xúc tác quang sơ đồ Z và vật liệu BMOF ổn định trong điều kiện môi trường.

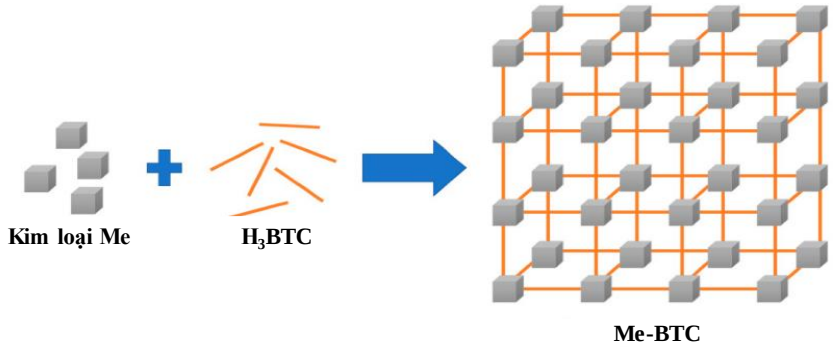
Ý nghĩa thực tiễn: Tạo ra các chất xúc tác quang sơ đồ Z mới GCN/Me-BTC GCN/FeNi-BTC/CQD, Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD và chất hấp phụ M-Cu-BTC-II ổn định trong môi trường định hướng ứng dụng xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường nước và hấp phụ khí acid (H_2S, và CO_2).

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

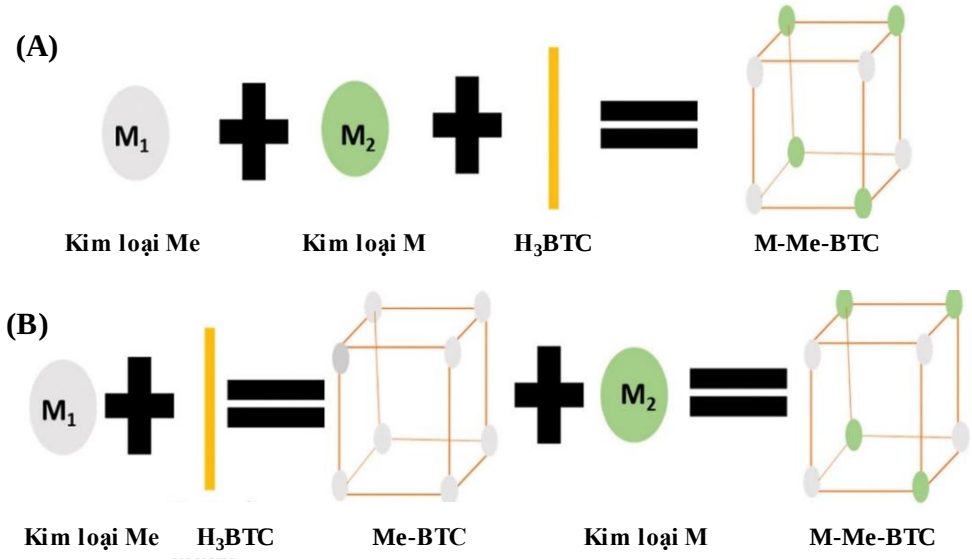
1.1. Tổng quan về vật liệu khung cơ kim Me-BTC

1.1.1. Giới thiệu về vật liệu khung cơ kim trên cơ sở Me-BTC

Vật liệu Me-BTC được hình thành bởi ion kim loại Me hoặc cụm kim loại Me với acid trimesic (H_3BTC) có các đặc tính độc đáo như kích thước mao quản có thể thay đổi, thể tích mao quản lớn và diện tích bề mặt cao, …(Hình 1.1). Vật liệu Me-BTC được sử dụng trong các lĩnh vực nghiên cứu như y sinh, lưu trữ, tách khí, cảm biến điện hóa, dự trữ và chuyển hóa năng lượng, xúc tác, hấp phụ và phân phối thuốc.



Hình 1.1. Sơ đồ sự hình thành vật liệu khung cơ kim đa kim loại (Me-BTC) [1]



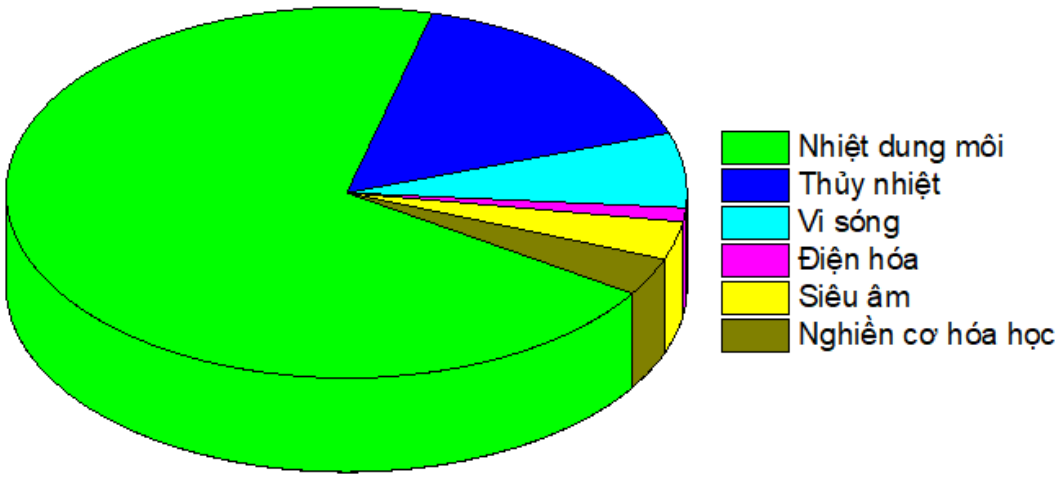
Hình 1.2. Quá trình tổng hợp Me-BTC chứa đa kim loại (M-Me-BTC) bằng phương pháp trực tiếp (A) và gián tiếp (B) [1]

Gần đây, để năng cao hoạt tính và tính chất hóa học của Me-BTC, các nhà nghiên cứu đã đưa thêm các ion kim loại khác nhau vào cấu trúc Me-BTC để phát triển vật liệu Me-BTC chứa đa kim loại (M-Me-BTC). Vật liệu M-Me-BTC có thể được tổng hợp pháp trực tiếp bằng cách đưa đồng thời các ion kim loại khác nhau và linker H_3BTC vào hệ phản ứng (Hình 1.2A). Ngoài ra, M-Me-BTC có thể được tổng

hợp gián tiếp bằng cách sử dụng các dung môi thích hợp để rút một phần ion Me trong khung mạng Me-BTC để thay thế bằng ion kim loại M (Hình 1.2B). Vật liệu M-Me-BTC được phát triển bằng cách sử dụng các ion kim loại khác nhau có thể phát huy vai trò hiệp đồng của nhiều ion kim loại trên cùng nút mạng đơn vị xây dựng thứ cấp (SBU) hoặc các nút vô cơ. Vật liệu M-Me-BTC được hình thành bởi hai ion kim loại có đường kính ion, tính chất hóa lý, dẫn đến cấu trúc vật liệu mới này méo mó, biến đổi và nhiều các khuyết [2]. Do đó, M-Me-BTC có các tính chất hóa lý và cơ học vượt trội hơn so với Me-BTC, bao gồm khả năng phân tách điện tử, quá trình truyền điện tử, độ dẫn điện, tính ổn định, diện tích bề mặt, và hiệu ứng hiệp đồng, dẫn đến hiệu quả xúc tác cao hơn so với MOF [3]. Sự thay thế một phần ion kim loại Me bởi ion kim loại M có thể làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu khung cơ kim chứa đa kim loại (BMOF), dẫn đến khả năng ứng dụng trong hấp phụ, xúc tác, quang xúc tác được cải thiện [4].

1.2.2. Tổng hợp Me-BTC bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng

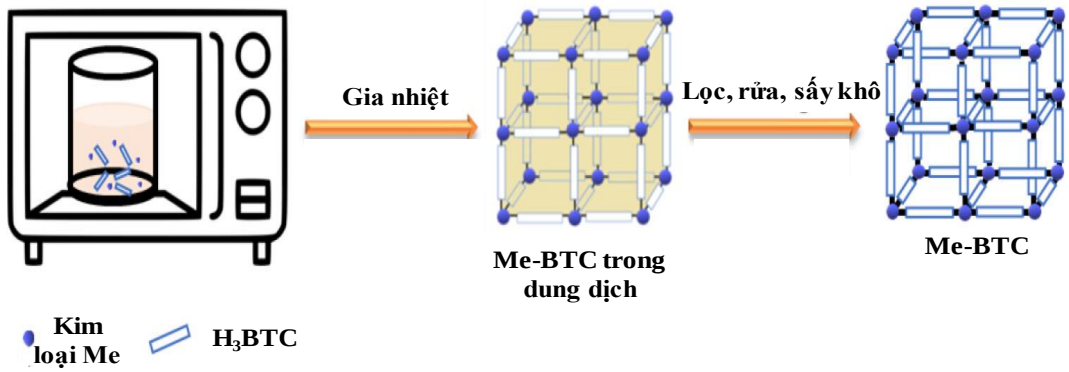
Hiện nay, Me-BTC có thể được tổng hợp bằng các phương pháp như nhiệt dung môi, thủy nhiệt, thủy nhiệt kết hợp vi sóng, siêu âm, nghiền cơ hóa học và điện hóa. Trong đó, phương pháp thủy nhiệt và nhiệt dung môi được sử dụng phổ biến, chiếm hơn 85% các công trình công bố về vật liệu Me-BTC (Hình 1.3) [5].



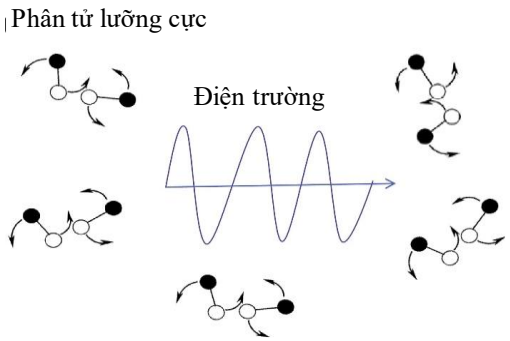
Hình 1.3. Các phương pháp tổng hợp vật liệu khung cơ kim (MOF) [5].

Tuy nhiên, Me-BTC thường được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi hoặc thủy nhiệt ở áp suất cao (2-10 atm), nhiệt độ cao (150 -220 ^{o}C), thời gian phản ứng kéo dài (12 –72 h), sử dụng các dung môi hữu cơ dễ bay hơi, độc hại, giá thành cao như dimethylfomamide (DMF), methanol (MeOH), acetonitril và dimethyl formamide (DEF). Do đó, để phát triển phương pháp tổng hợp Me-BTC nhanh chóng, dễ dàng, giá thành rẻ và tiết kiệm năng lượng, sản xuất ở quy mô lớn và khả thi về

mặt thương mại, phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng đã được phát triển [6]. Các vật liệu Me-BTC có độ kết tinh, hiệu suất phản ứng cao, kích thước hạt nano đã được tổng hợp nhanh chóng bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng, nhờ sự gia nhiệt nhanh/đồng nhất và động học diễn ra nhanh [7]. Như vậy, phương pháp thủy nhiệt kết hợp của vi sóng tạo ra các tinh thể Me-BTC trong thời gian ngắn, nhiệt độ và áp suất phản ứng thấp hơn nhờ hiệu ứng điện trường trong quá trình gia nhiệt bằng năng lượng điện từ sóng vi ba, nhờ đó giải quyết được nhược điểm của kỹ thuật nhiệt dung môi truyền thống yêu cầu các dung môi hữu cơ có hại, nhiệt độ cao và thời gian kết tinh dài [8]. Bức xạ sóng viba được áp dụng để làm nguồn gia nhiệt trong tổng hợp hóa học. Nguồn năng lượng vi sóng bao gồm một bức xạ điện từ, nằm giữa sóng vô tuyến và tần số hồng ngoại, có bước sóng tương đối lớn từ 1 mm đến 1 m.



Hình 1.4. Sơ đồ tổng hợp Me-BTC bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng [9].



Hình 1.5. Cơ chế gia nhiệt bằng vi sóng trong quá trình tổng hợp MOF [6]

Trong quá trình gia nhiệt, quay lưỡng cực và dẫn ion là hai cơ chế chính để truyền năng lượng từ vi sóng sang hệ phản ứng được làm nóng. Như được hiển thị trong Hình 1.5, việc làm nóng bằng vi sóng thông thường có thể được thực hiện thông qua sự tương tác của bức xạ điện từ với mô men lưỡng cực của các phân tử, trong khi mômen lưỡng cực quay để tự sắp xếp theo điện trường xoay chiều của vi sóng. Do đó, nước hoặc chất lỏng ion có mô men lưỡng cực cao được coi là dung môi tốt nhất để sử dụng trong các tổng hợp dựa trên vi sóng. Chiếu xạ vi sóng dùng sóng viba đã

được sử dụng để gia nhiệt cho nguyên liệu thực phẩm và được sử dụng trong chế tạo các vật liệu vô cơ, hữu cơ, vật liệu nano oxide, composite [6].

Tổng hợp MOF có sự hỗ trợ của vi sóng là phương pháp tổng hợp sạch với ưu điểm như tốc độ phản ứng nhanh, năng suất cao, độ chọn lọc cao và kinh tế hơn cho phép quá trình tổng hợp quy mô công nghiệp, quá trình tạo mầm đồng đều, rút ngắn thời gian phản ứng xuống từ 30 đến 1000 lần so với kỹ thuật nhiệt dung môi truyền thống và tiết kiệm nguồn năng lượng gia nhiệt (Hình 1.5). Dựa trên dữ liệu thực nghiệm, các nhà hóa học đã đưa ra đề xuất các giai đoạn xảy ra trong quá trình tổng hợp nhanh MOF bằng công nghệ vi sóng, bao gồm (i) quá trình tăng tốc độ gia nhiệt của hỗn hợp phản ứng, (ii) gia nhiệt đồng đều hỗn hợp phản ứng, (iii) quá trình hình thành các liên kết trong hỗn hợp các chất phản ứng, (iv) quá trình quá nhiệt của hỗn hợp, (v) tạo ra các điểm nóng và (vi) tăng cường độ hòa tan của gel tiền chất [6].

1.1.3. Ứng dụng của vật liệu Me-BTC trong xử lý môi trường

1.1.3.1. Ứng dụng của vật liệu Me-BTC trong xử lý môi trường nước

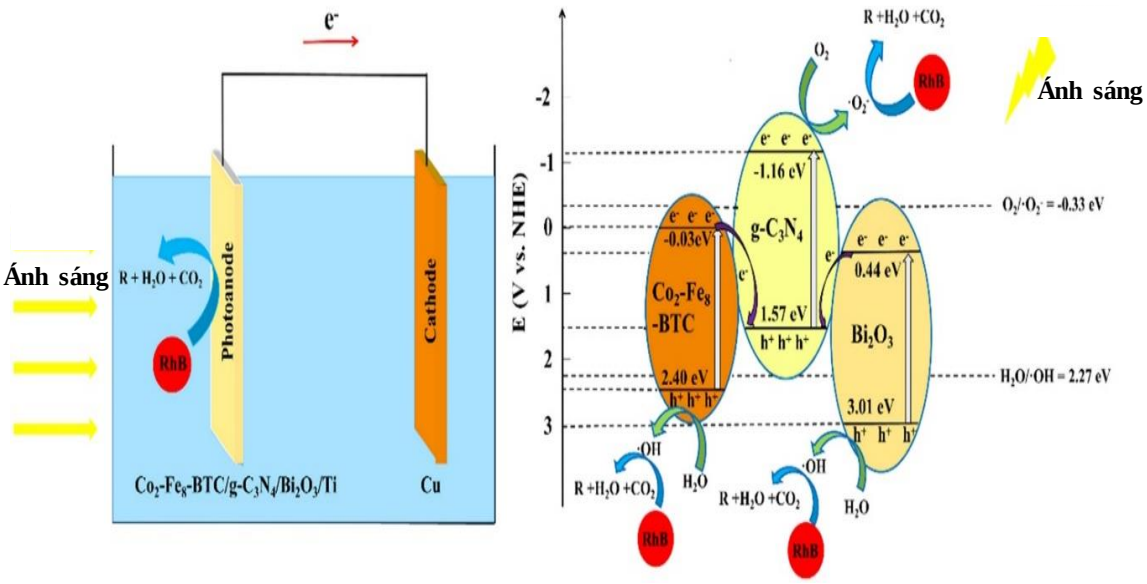
Hiện nay, các nguồn nước sạch trên thế giới đang bị cạn kiệt nghiêm trọng do tình trạng ô nhiễm nguồn nước bởi các chất hữu cơ độc hại, kim loại nặng, vi nhựa, thuốc kháng sinh gây ra. Hệ quả này có thể khiến khoảng 4 tỷ người trên thế giới không thể tiếp cận nguồn nước sạch và hàng triệu người tử vong liên quan trực tiếp đến nguồn nước bị ô nhiễm [10]. Do đó, các hệ vật liệu khác nhau như MOF, than hoạt tính, than sinh học, các chất xúc tác quang TiO_2, ZnO, GCN (g-C_3N_4), … đã được nghiên cứu để xử lý hiệu quả các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Trong số đó, vật liệu Me-BTC nổi lên như là vật liệu tiềm năng để xử lý hiệu quả vi nhựa, các chất hữu cơ khó phân huỷ và kim loại nặng bằng quá trình hấp phụ và phản ứng quang xúc tác do thể tích mao quản lớn, có diện tích bề mặt cao, tính oxi hóa khử mạnh. Jun Teng và cộng sự [11] đã tổng hợp thành công màng Fe-BTC ứng dụng để phân quang quang xúc tác tetracycline và Rhodamine B, đạt tỷ lệ loại bỏ lần lượt là 87% và 97%. Ma và cộng sự xử lý nhiệt Fe-BTC để tạo ra vật liệu M-250 có khả năng phân hủy 95,6% ciprofloxacin sau 90 phút phản ứng [12]. Xue và cộng sự [13] tổng hợp vật liệu composite MIL-100/BiOBr bằng phương pháp nhiệt dung môi ứng dụng để phân hủy 94,3% tetracycline hydrochloride trong 60 phút phản ứng. Các kết quả chỉ ra sự có mặt BiOBr đã đẩy nhanh đáng kể chu trình oxi hóa khử của Fe^{2+}/Fe^{3+} trong vật liệu Fe-BTC. Vật liệu Fe-BTC/BiOBr thể hiện tốc độ phản ứng quang xúc tác gấp gần bốn lần so với tốc độ phân hủy thuốc kháng sinh của vật liệu Fe-BTC. Các tác giả đã chứng minh các gốc $^{\bullet}O_2^-$ và $^{\bullet}OH$ đóng vai trò chính trong hệ thống phản ứng quang Fenton. Mi và cộng sự [14] biến tính Fe-BTC với $LaFeO_3$ để tăng

cường hoạt động quang xúc tác loại bỏ thuốc kháng sinh levofloxacin. Sự kết hợp của Fe-BTC với $LaFeO_3$ đã làm tăng hoạt tính xúc tác Fenton cao hơn 2,62 và 2,24 lần so với $LaFeO_3$ và MIL-100(Fe), tương ứng. Sự tăng cường này được cho là do hiệu ứng hiệp đồng giữa các pha vật liệu, khả năng phân tách điện tích, truyền điện tích hiệu quả và khả năng khử của cặp chất oxi hóa Fe^{3+}/Fe^{2+}. Bahareh Rabeie và cộng sự [15] đã chế tạo các chất xúc tác quang sơ đồ Z (Z-scheme) COF/MIL-100 (COF: Covalent Organic Framework, MIL-100: Materials Institute Lavoisier) biến tính với $CuFe_2O_4$. Chất xúc tác quang COF/MIL-100/$CuFe_2O_4$ phân hủy tới 80% tetracycline, cao hơn COF (59%), MIL-100 (61%), $CuFe_2O_4$ (32%). Nghiên cứu chỉ ra gốc hydroxyl ($^{\bullet}OH$) và lỗ trống (h^+) là các tác nhân chính quyết định hiệu quả quá trình phân hủy quang xúc tác của COF/MIL-100/$CuFe_2O_4$. Thuốc diệt cỏ hóa học được sử dụng phổ biến, khá rộng rãi, và gây ra ô nhiễm nguồn nước và có các tác động tiêu cực đến sức khỏe của con người và môi trường. Shizari và cộng sự [16] đã loại bỏ thuốc diệt cỏ khỏi môi trường nước bằng chất hấp phụ ZIF-8 và Fe-BTC. Vật liệu Fe-BTC và ZIF-8 có khả năng hấp phụ tới 1012,8 và 713,65 mg g^{-1} thuốc diệt cỏ trong phạm vi pH 2-11, tương ứng. Vật liệu MOF và thuốc diệt cỏ tương tác với nhau thông qua liên kết tĩnh điện và hấp phụ vật lý do MOF có diện tích bề mặt cao. Nhiệt hấp phụ của thuốc diệt cỏ trên các vật liệu Fe-BTC và ZIF-8 được xác định là −51 và −28 Kj mol^{-1} cho thấy sự tương tác mạnh hơn giữa các phân tử thuốc diệt cỏ và MOF, tương ứng. Shuyu Chen và cộng sự [17] thiết kế chất xúc tác quang sơ đồ Z Fe-BTC@$Zn_3In_2S_6$ phân hủy 89,1% (120 phút) và gần 100% (60 phút) các chất ô nhiễm phenol và p-nitrophenol dưới ánh sáng khả kiến. Hoạt tính quang xúc tác của Fe-BTC@$Zn_3In_2S_6$ trong quá trình sự phân hủy phenol cao hơn 30,7 lần và 1,7 lần so với Fe-BTC và $Zn_3In_2S_6$, tương ứng. Hoạt tính quang xúc tác để phân hủy p-nitrophenol cao hơn 18,2 lần và 1,4 lần so với Fe-BTC và $Zn_3In_2S_6$, tương ứng. Vi nhựa đã xâm nhập vào nước uống, thực phẩm, không khí, thậm chí máu, tinh hoàn, mô phổi, gan và não người. Hari và cộng sự [18] báo cáo các ống nano C@FeO trên Fe-BTC có thể hấp phụ 100% vi nhựa trong 60 phút và hơn 90% vi nhựa có thể bị loại bỏ ra khỏi môi trường nước sau 6 chu kỳ hấp phụ.

Gần đây, để tăng cường các tính chất hóa lý như độ dẫn điện, khả năng phân tách và truyền điện tích của vật liệu Me-BTC, các nhà khoa học đã thay thế một phần ion kim loại Me bằng ion kim loại M (M-Me-BTC). Vật liệu M-Me-BTC được chứng minh hiệu quả hấp phụ, quang xúc tác trong xử lý môi trường nước vượt trội hơn so với Me-BTC chứa đơn kim loại. Đúng vậy, Siew và cộng sự [2] nghiên cứu ảnh hưởng của các tỷ lệ Cu/Fe đến tính chất bề mặt của Cu-Fe-BTC và ứng dụng để hấp phụ hiệu quả methylene. Các tác giả đã chứng minh sự thay thế một phần Fe^{2+} trong

cấu trúc Cu-BTC bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và quang điện tử tia X (XPS). Việc kết hợp 18% Fe^{2+} vào Cu-BTC có thể làm tăng diện tích bề mặt của $Cu_{82}Fe_{18}$BTC (1240 $m^2 g^{-1}$), cao hơn đáng kể so với Cu-BTC (708 $m^2 g^{-1}$). Sự hiện diện của Fe^{2+} trong khung làm tăng các khuyết tật, hình thành thêm các mao quản và kích thước mao quản của MOF được mở rộng. Vật liệu $Cu_{53}Fe_{47}$BTC có khả năng hấp phụ 94,42 mg g^{-1} metyl xanh (MB), lớn hơn khoảng 6 lần so với Cu-BTC. Kết quả này cho thấy bằng cách thay đổi tỷ lệ mol Cu: Fe khác nhau, có thể thiết kế các vật liệu ưu việt hơn so với MOF chứa đơn kim loại. Ngoài ra, vật liệu $Cu_3(BTC)_2$ được ứng dụng để loại bỏ các chất hữu cơ khó phân huỷ trong nguồn nước, bao gồm cho acid yellow (777 mg g^{-1}), methyl orange (903 mg g^{-1}) và thuốc diệt cỏ atrazine (484 mg g^{-1}). Dung lượng hấp phụ các chất độc hại cao chủ yếu do tương tác π-π và tương tác tĩnh điện giữa MOF và chất hữu cơ [19]. Mehrnaz Gharagozlou [20] báo cáo vật liệu BMOF biến tính với SiO_2 (Cu/Ni-BTC@SiO_2) ở 150 ºC trong 24 giờ để tăng cường hiệu suất phản ứng quang xúc tác xử lý xanh methylene (MB, 98%) và metyl cam (MO, 71 %) sau 60 phút phản ứng. Vật liệu Fe-Cu-MOF có điện tích bề mặt cao (1504 $cm^2 g^{-1}$) kết hợp với các hạt nano vàng để cải thiện độ dẫn điện của MOF để làm cảm biến bisphenol A (BPA). Vật liệu Fe-Cu-MOF có phạm vi tuyến tính nồng độ BPA 0,1–1 và 1–18 μM. Cảm biến được phát triển đo nồng độ BPA trong các mẫu chiết xuất từ áo mưa với độ thu hồi dao động từ 85,70 đến 103,23%. Vật liệu Cu-MOF/GO tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng để phát hiện hợp chất 2,4-dichlorophenol (2,4-dichlorophenol: 2,4-DCP là một chất trung gian trong điều chế thuốc diệt cỏ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid). Vật liệu Cu-MOF/GO thể hiện khả năng phát hiện 2,4-dichlorophenol nồng độ thấp $8{,}3.10^{-10}$ M và phạm vi tuyến tính từ $0{,}15.10^{-7}$ đến $2{,}4.10^{-7}$ M cùng với độ tái lập cao 2,5%, độ chọn lọc cao và độ ổn định tốt. Đáng chú ý, các cảm biến này có khả năng xác định được 2,4-DCP trong các mẫu nước thực tế với độ chính xác cao (phạm vi phục hồi = 97,17–104,15%). Mayuri Dutta và cộng sự [21] đã tổng hợp thành công chất xúc tác quang $CuFe_2O_4$/Ni-BTC có diện tích bề mặt khoảng 699 m^2g^{-1} bằng phương pháp nhiệt dung môi ở 150 °C trong 8 giờ. Chất xúc tác quang $CuFe_2O_4$/Ni-BTC có thể phân hủy tới 97% nitroaromatic trong điều kiện chiếu xạ nhìn thấy và khả năng tái sử dụng hiệu quả sau 5 chu kỳ phản ứng. Chất xúc tác quang sơ đồ Z Co_2-Fe_8-BTC/g-C_3N_4/Bi_2O_3/Ti có tốc độ phân hủy rhodamine B, mật độ dòng quang và mật độ dòng điện quang sau 60 phút lần lượt là 96,89%, 33,56 μWcm^{-2} và 0,53 mA cm^{-2} và cao hơn nhiều so với g-C_3N_4/Bi_2O_3/Ti (55,37%, 11,64 μW cm^{-2} và 0,19 mA cm^{-2}) và Bi_2O_3/Ti (lần lượt là 41,67%, 6,63 μW cm^{-2} và 0,15 mA cm^{-2}) [22]. Hiệu suất phân hủy rhodamine B của Co_2-Fe_8-BTC/g-C_3N_4/Bi_2O_3/Ti được tăng cường đáng kể nhờ sự hình thành chất xúc

tác quang sơ đồ Z, giúp đẩy nhanh quá trình phân tách điện tử và lỗ trống quang sinh và duy trì khả năng oxi hóa khử, do đó hoạt tính quang xúc tác được tăng cường.



Hình 1.6. Nguyên lý hoạt động và cơ chế quang xúc tác của chất xúc tác quang sơ đồ Z Co_2-Fe_8-BTC/g-C_3N_4/Bi_2O_3/Ti [22]

Wang [23] báo cáo đã tổng hợp thành công vật liệu $CoFe_2O_4$@C dựa trên Fe/Co-BTC được ứng dụng để phát hiện và phân hủy hiệu quả thuốc trừ sâu neonicotinoid. Cảm biến $CoFe_2O_4$@C có thể phát hiện thuốc trừ sâu neonicotinoid trong phạm vi nồng độ từ 10^{-4} đến 10^{-12} mol L^{-1} bằng phương pháp Volt-Ampere xung vi phân với độ nhạy cao (LOD = 845 fM) và tính tuyến tính (R^2 = 0,9952). Ngoài ra, vật liệu $CoFe_2O_4$@C còn được ứng dụng làm chất xúc tác Photo-Fenton xử lý hiệu quả neonicotinoid nồng độ 10 mg L^{-1} chỉ trong 20 phút phản ứng.

1.1.3.2. Ứng dụng của Me-BTC trong xử lý khí

Vật liệu Me-BTC do có diện tích bề mặt cao, thể tích mao quản lớn và có chứa các tâm acid base nên chúng được ứng dụng nhiều trong lĩnh vực hấp phụ khí và xử lý khí độc hại. Đúng vậy, Cu-BTC biến tính với biochar hấp phụ hiệu quả toluene ở nhiệt độ 60 và 150 °C đạt lần lượt là 501,8 và 88,8 mg g^{-1}. Hiệu quả hấp phụ cao do sự tương tác van der Waals và tương tác tĩnh điện đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ toluene [24]. Xinzhi Zang và cộng sự [25] tổng hợp vật liệu M-BTC (M=Mn, Cu, Ce) bằng phương pháp nhiệt dung môi ứng dụng phân hủy toluene. Vật liệu Mn-BTC có cấu trúc xốp và đa hóa trị, dẫn đến hiệu suất phân hủy toluene 96,27%, độ chọn lọc CO_2 là 53,5% và khả năng khoáng hóa là 70,17%, và sản phẩm NO_x thấp nhất trong hệ vật liệu M-BTC. Chất xúc tác quang Cu/Zn-BTC, Cu-BTC và Zn-BTC đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi có hiệu

suất xử lý toluene đạt 74,77, 71,55 và 33%, tương ứng [26]. Yucheng Liu và cộng sự [27] báo cáo vật liệu composite CoMn-BTC/$Ti_3C_2T_x$ phân hủy toluene vượt trội và giảm sự hình thành sản phẩm O_3 và NO_x tới 30% so với CoMn-BTC. Các tác giả chứng minh được sự tương tác giữa các tâm Mn và Co trong chất xúc tác CoMn-BTC/$Ti_3C_2T_x$ có thể đẩy nhanh quá trình hình thành và tính di động của các gốc phản ứng, có thể đẩy nhanh quá trình oxi hóa toluen sâu hơn và các chất trung gian của toluen để tạo thành CO_2 và H_2O. Ngoài ra, sự có mặt đồng thời của Co^{3+}/Co^{2+} và $Mn^{2+}/(Mn^{4+}, Mn^{3+})$ giúp thúc đẩy quá trình oxi hóa toluene và các chất trung gian. Xinzhi Zang và cộng sự [28] tổng hợp M-Mn-BTC (M: Co, Cu, Fe, Ce) ứng dụng để phân hủy xúc tác toluene. Quá trình phân hủy toluene, M-Mn-BTC cho thấy hiệu quả loại bỏ toluene, độ chọn lọc CO_2, khả năng khoáng hóa cao hơn và ít sản phẩm phụ hơn so với Mn-BTC. Hoạt tính xúc tác của vật liệu M-Mn-BTC phân hủy toluene theo thứ tự: CoMn-BTC > CuMn-BTC > CeMn-BTC > FeMn-BTC. Tỷ lệ mol Co/Mn đóng vai trò quan trọng, ảnh hưởng đến các tính chất và hiệu quả xúc tác của chất xúc tác CoMn-BTC. Hoạt tính xúc tác cao nhất được báo cáo ở tỷ lệ mol Co/Mn là 1:1 trong chất xúc tác CoMn-BTC. Trong điều kiện tối ưu, chất xúc tác CuMn-BTC xử lý toluene có độ chọn lọc sản phẩm CO_2 54,1%, độ khoáng hóa 93,9% và hiệu suất xử lý toluene là 96,2%. Hiệu quả xử lý toluene cao do các tương tác giữa Mn và Co tăng cường tính di động của electron và đẩy nhanh quá trình hình thành oxy hấp phụ và các nhóm oxy hoạt động, do đó tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình oxi hóa toluene trong hệ xúc tác CoMn-BTC.

Suman Dalakoti và cộng sự biến tính Cu-BTC với vật liệu SBA-15 (Cu-BTC/SBA-15) để hấp phụ CO_2 ở 25 °C và 1 bar đạt 4,94 mmol g^{-1} [29]. Vật liệu Cu-MIL-100(Fe) tổng hợp ở 150 ºC trong 12 giờ thu được vật liệu có diện tích bề mặt 1206 m^2 g^{-1}, thể tích mao quản 1,072 cm^3 g^{-1}, các thông số này cao hơn vật liệu MIL-100(Fe) (1126 m^2 g^{-1} và 0,661 cm^3 g^{-1}). Như vậy, sự bổ sung hàm lượng Cu thích hợp có thể làm tăng diện tích bề mặt và thể tích mao quản của MIL-100(Fe), do sự phân tán các tâm kim loại được cải thiện [30]. Chất xúc tác Cu-MIL-100(Fe) có hàm lượng acid Lewis 44,97 μmol g^{-1}, chuyển hóa 100% NO_x ở 275 °C và độ chọn lọc $N_2 \geq 90\%$ trong khoảng nhiệt độ 275–400 °C. Xu Huang và cộng sự [31] đã sử dụng chất xúc tác quang CuFe-BTC khử nitrat (NO_3^-) thành amoniac (NH_3) và quá trình oxi hóa fomanđehit (HCHO) thành cacbon dioxit (CO_2). Các tương tác chính của chất trung gian NHO, NHOH, NH với các tâm Fe trong cấu trúc CuFe-BTC, dẫn đến con đường chuyển hóa như sau: $*NO_3 \rightarrow *NO_2 \rightarrow *NO \rightarrow *NHO \rightarrow *NHOH \rightarrow *NH \rightarrow *NH_2 \rightarrow *NH_3$. Tuy nhiên, nhược điểm của CuFe-BTC là khả năng hấp thụ ánh

sáng khả kiến kém, do vậy cần cải thiện để thụ năng lượng ánh sáng tốt hơn để cải thiệu hiệu quả quang xúc tác.

Youzhou He và cộng sự [32] tổng hợp Fe-BTC ở nhiệt độ 130 °C trong 24 giờ ứng dụng cho phản ứng cộng vòng CO_2 và propylene oxide trong điều kiện chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy và nhiệt độ, áp suất môi trường. Trong nghiên cứu này, các tác giả chứng minh vật liệu Fe-BTC được tổng hợp trong các dung môi và nhiệt độ khác nhau, dẫn đến số lượng các tâm acid Lewis khác nhau và số lượng tâm acid Lewis lớn có lợi để cải thiện hiệu suất phản ứng cộng vòng CO_2. Chất xúc tác Fe-BTC được tổng hợp trong dung môi DMF hoặc H_2O có hiệu suất phản ứng cộng vòng CO_2 và propylene oxide đạt 56 và 90% trong điều kiện chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy. Châu và cộng sự [33] thực hiện phản ứng oligome hóa ethylene trên chất xúc tác FeNi-BTC có cấu trúc mesoporous, tốc độ tiêu thụ ethylene và độ chọn lọc oligomer C6 –C8 đạt lần lượt là 2823 g C_2H_4/g Ni.h và 49%, cao hơn khoảng bốn và hai lần so với Ni-BTC. Khan [34] tổng hợp Fe-BTC kết hợp Cu (FeCu-BTC) để hấp phụ iodine phóng xạ trong pha dung dịch và pha hơi với dung lượng 217,92 và 623,21 mg g^{-1}, tương ứng. Ngoài ra, vật liệu FeCu-BTC có tính ổn định và khả năng tái sử dụng cao, cấu trúc và hiệu quả trong 5 chu kỳ hấp phụ-giải hấp phụ không thay đổi đáng kể. Các tác giả cho rằng diện tích bề mặt cao (820,35 m^2 g^{-1}), thể tích mao quản lớn (0,328 cm^3 g^{-1}) và đường kính mao quan (2,950 nm) có vai trò quan trọng quyết định hiệu suất hấp phụ vượt trội. Trong một nghiên cứu khác, Muhammad Khan đã biến tính Cu-BTC và g-C_3N_4 với bismuth (Bi/Cu-BTC@-gC_3N_4) thông qua phương pháp nhiệt dung môi một bước để hấp phụ iodine hiệu quả cao, đạt 588 mg g^{-1} [35].

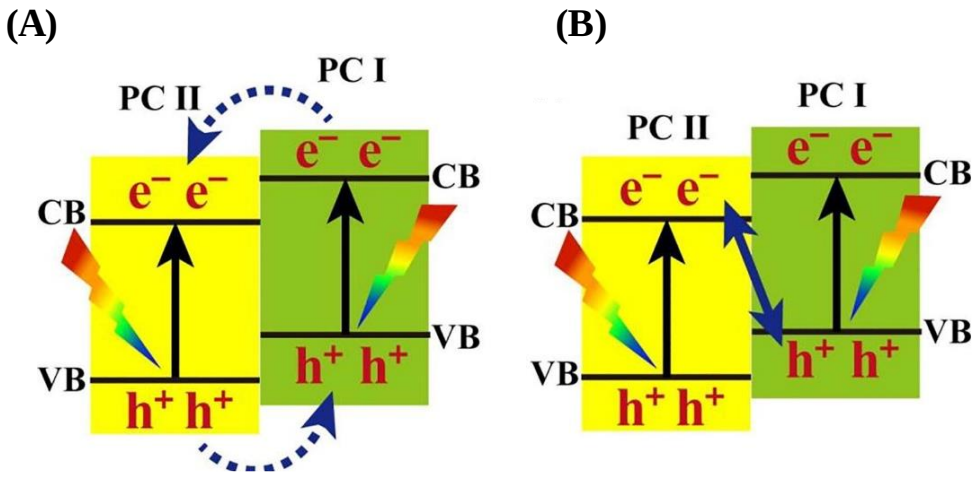
1.2. Vật liệu quang xúc tác sơ đồ Z (Z-Scheme) trên cơ sở MOF

1.2.1. Giới thiệu về vật liệu quang xúc tác sơ đồ Z

Chất quang xúc tác dị liên kết sơ đồ Z được tạo thành bởi ít nhất hai chất bán dẫn có cấu trúc dải nằm so le với nhau, gồm một chất bán dẫn có tính oxi hóa mạnh và một chất bán dẫn có tính khử mạnh (Hình 1.7). Khác hẳn với các chất xúc tác quang thông thường, chất xúc tác quang sơ đồ Z bảo toàn đồng thời tính khử và tính oxi hóa mạnh của các chất bán dẫn, khả năng hấp thụ ánh sáng được tăng cường nhờ hiệu ứng hiệp đồng [36]. Đặc biện hơn, năng lượng vùng dẫn (CB) của chất bán dẫn cao được bảo toàn nhờ khả năng truyền điện tích tích kép, do đó quá trình phân tách electron và lỗ trống (e^-/h^+) hiệu quả hơn và sinh ra nhiều các e^-/h^+ hơn [36].

Hình 1.7A mô tả quá trình di chuyển điện tích và lỗ trống quang sinh của chất xúc tác quang loại p-n. Chất xúc tác quang loại p-n cho thấy sự di chuyển điện tử e^- từ chất bán dẫn PC I có năng lượng vùng dẫn cao hơn (âm hơn) sang chất bán dẫn PC

II có năng lượng vùng dẫn nhỏ hơn; ngược lại lỗ trống (h^+) di chuyển từ chất bán dẫn PC II có năng lượng vùng hóa trị cao hơn (dương hơn) sang chất bán dẫn PC I có năng lượng vùng hóa trị thấp hơn.



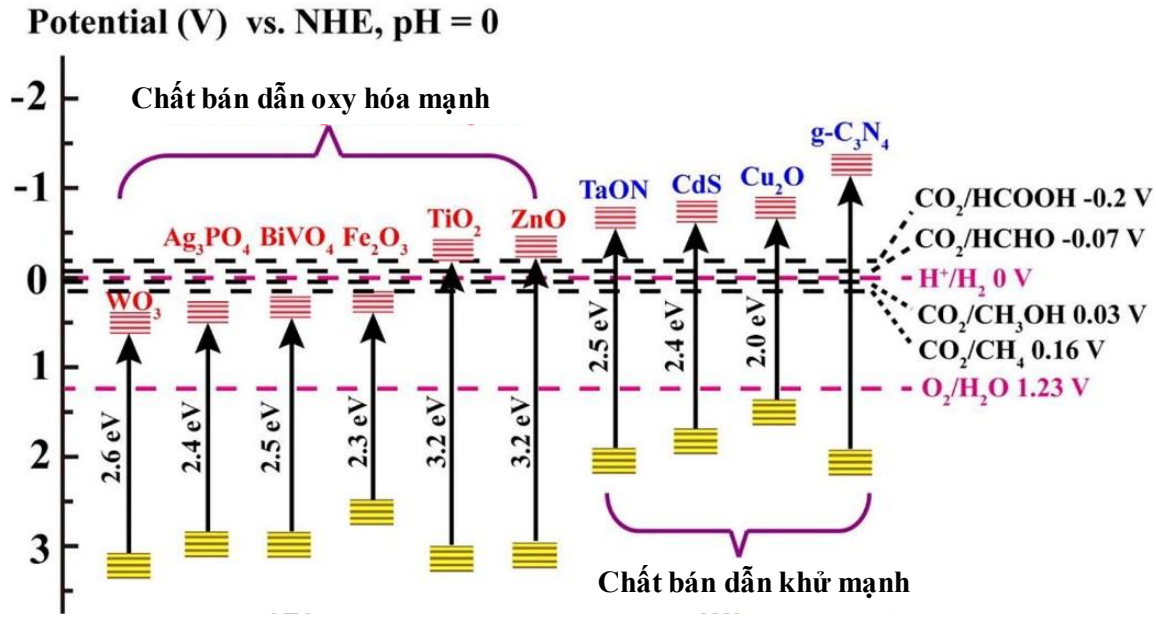
Hình 1.7. Sơ đồ minh họa chất xúc tác dị liên kết p-n (A) và sơ đồ Z (B) [37]

(CB: Vùng dẫn; VB: Vùng hóa trị; PC I: chất bán dẫn 1; PC II: chất bán dẫn 2)

Khác với chất xúc tác quang loại p-n, con đường di chuyển e^- và h^+ của chất xúc tác quang sơ đồ Z, sau khi hình thành e^- và h^+ do quá trình kích thích bởi ánh sáng có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm (E_g), e^- ở vùng dẫn của chất bán dẫn PC II sẽ di chuyển sang chất bán dẫn PC I và tái tổ hợp lại với h^+ của chất bán dẫn PC I. Dưới tác dụng của ánh sáng, tại vùng hóa trị của PC I, e^- và h^+ tiếp tục được phân tách, sau đó e^- di chuyển lên vùng dẫn của PC I [37]. Như vậy, nhờ con đường di chuyển đặc biệt của e^- mà chất xúc tác quang sơ đồ Z bảo toàn đồng thời tính khử và tính oxi hóa mạnh của các chất bán dẫn. Để xây dựng chất xúc tác quang sơ đồ Z rất cần thiết một chất bán dẫn có tính oxi hóa mạnh và chất bán dẫn có tính khử như trình bày ở Hình 1.8. Hình 1.8 mô tả một số chất xúc tác quang có tính oxi hóa mạnh có năng lượng VB dương (E_{VB} > 2,4 eV), trong khi chất xúc tác quang có tính khử mạnh thường năng lượng CB âm hơn. Do khả năng truyền điện tích đặc biệt, chất xúc tác quang theo sơ đồ Z có nhiều ưu điểm vượt trội như (i) bảo toàn đồng thời tính khử và oxi hóa của các chất bán dẫn, (ii) mở rộng khả năng hấp thụ vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu; (iii) hiệu suất phân tách các chất mang điện tích và lỗ trống quang sinh nhiều và hiệu quả hơn; (iv) ngăn chặn khả năng tái tổ hợp các điện tử và lỗ trống quang điện tử; (v) rút ngắn khoảng cách vận chuyển điện tích.

Hiện nay, chất xúc tác quang sơ đồ Z được chứng minh dựa trên sự kết hợp đồng thời nhiều phương pháp, bao gồm: (i) các thí nghiệm để xác định vai trò của các tác nhân tham gia quá trình phản ứng thông qua các sản phẩm được hình thành hoặc phân hủy;

(ii) phương pháp cộng hưởng thuận từ điện tử (EPR) để xác định sự hình thành các gốc phản ứng như $^{\bullet}O_2^-$ và $^{\bullet}OH$ trong quá trình chiếu xạ ánh sáng; (iii) đánh giá con đường chuyển dịch điện tử thông qua sự thay đổi năng lượng liên kết của các thành phần chất xúc tác quang bằng phương pháp quang điện tử tia X (XPS) [37]. Cụ thể, năng lượng liên kết của thành phần chất bán dẫn nhận thêm electron có xu hướng giảm; ngược lại, chất bán dẫn bị mất electron thì năng lượng liên kết sẽ tăng. Do đó, sự thay đổi về năng lượng liên kết được xác định bằng phương pháp XPS được sử dụng để xác định con đường truyền điện tích trên chất xúc tác quang [38].

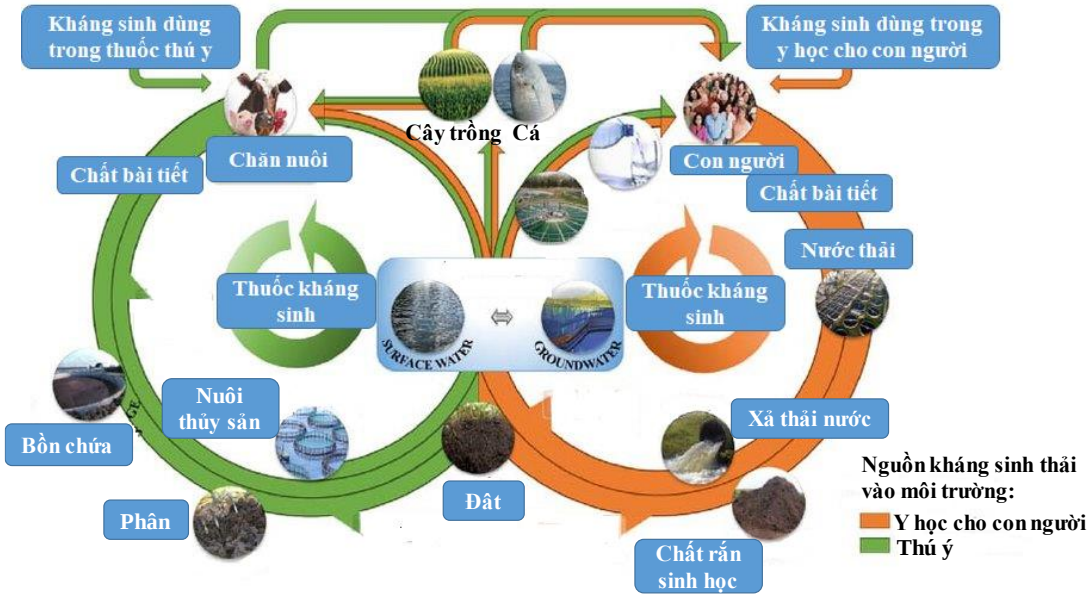


Hình 1.8. Cấu trúc dải của các chất xúc tác quang [37]

1.2.2. Vật liệu quang xúc tác sơ đồ Z trên cơ sở MOF ứng dụng xử lý thuốc kháng sinh tetracycline trong nước

Thuốc kháng sinh được sử dụng để điều trị các căn bệnh cho con người và động vật do khả năng điều trị hiệu quả và chi phí thấp. Ước tính có khoảng 50-90% thuốc kháng sinh được sử dụng phát thải ra môi trường thông qua nước tiểu, phân, ..., sau đó đi vào nguồn nước, gây ô nhiễm nguồn nước sông, hồ, nước ngầm, nước biển và có thể đi vào thực phẩm. Thuốc kháng sinh trong nước có thể gây ra tình trạng kháng thuốc, ảnh hưởng đến sức khỏe ở người và động vật. Theo WHO, mỗi năm có khoảng 700 000 người chết liên quan đến kháng thuốc kháng sinh và dự đoán tăng lên 10 triệu người trong 35 năm tới [39]. Chu trình di chuyển của thuốc kháng sinh sau khi được sử dụng trong y tế và thải ra ngoài môi trường được mô tả trong Hình 1.9. Gần đây, dư lượng một số loại thuốc kháng sinh đã được phát hiện trong nước thải đô thị và bệnh viện, nước ngầm, nước mặt, nước biển, thậm chí cả trong nước

uống. Ngoài ra, thuốc kháng sinh cũng được tìm thấy trong một số loại thực phẩm như thịt, trứng, sữa.

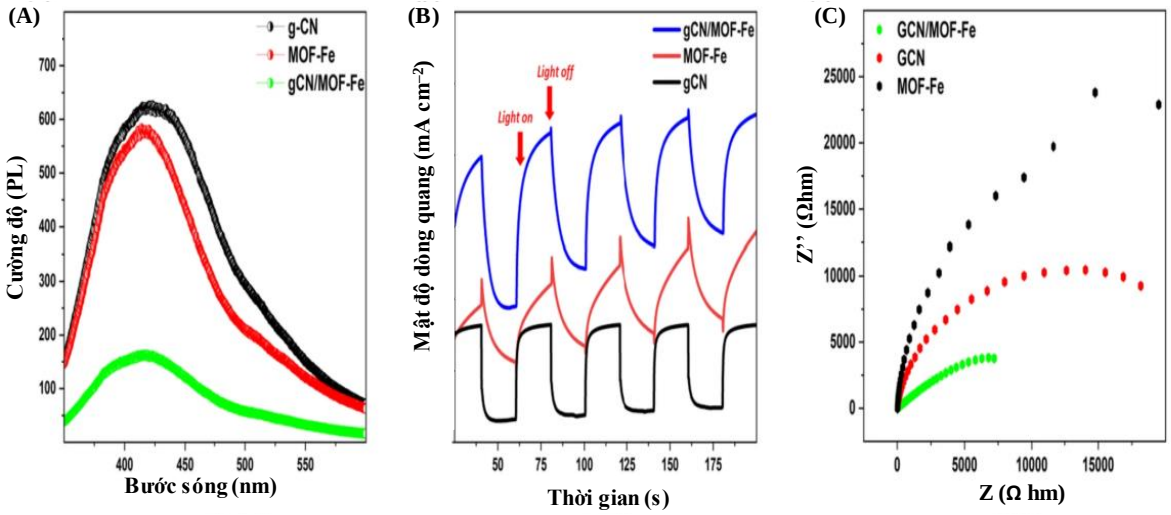


Hình 1.9. Chu trình di chuyển của thuốc kháng sinh sau khi được sử dụng trong y tế và thải ra ngoài môi trường [39].

Hiểu được tầm nguy hiểm đó, các nhà nghiên cứu đã phát triển các công nghệ xử lý thuốc kháng sinh trong môi trường nước như phương pháp lọc, hấp phụ, quang xúc tác và phân hủy sinh học. Tuy nhiên, các loại thuốc kháng sinh trong nước rất bền, ổn định nên rất khó được tách bằng phương pháp lọc hoặc phân hủy sinh học. Quá trình phản ứng quang xúc tác xử lý các chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước được xem là một trong những phương pháp hóa học xanh, không gây ô nhiễm thứ cấp do có thể chuyển hóa các chất ô nhiễm thành các sản phẩm ít độc hại, hoặc sản phẩm tối ưu nhất là CO_2 và H_2O. Ngoài ra, các chất xúc tác quang có thể tái sử dụng, công nghệ vận hành dễ dàng và tận dụng được nguồn năng lượng mặt trời vô tận [7]. Gần đây, các chất xúc tác quang sơ đồ Z được tổng hợp để xử lý thuốc kháng sinh tetracycline trong môi trường nước ở điều kiện ánh sáng nhìn thấy. Đúng vậy, Garima Rana và cộng sự [40] báo cáo tổng hợp vật liệu GCN/Fe-BDC bằng phương pháp nhiệt dung môi, với điều kiện tổng hợp nhiệt độ 80 ^oC trong 24 giờ để thu được chất xúc tác quang có kích thước hạt khoảng 200 nm, Fe-BDC được gán lên bề mặt các lớp GCN và có diện tích bề mặt 93,28 $m^2\ g^{-1}$.

Sự kết hợp giữa GCN và Fe-BDC làm giảm đáng kể tốc độ tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống được chứng minh bởi cường độ PL thấp (Hình 1.10A), dẫn đến sự tách các hạt mang điện hiệu quả được chứng minh bởi cường độ dòng điện quang cao (Hình 1.10B). Ngoài ra, khả năng vận chuyển điện tích của vật liệu GCN/Fe-BDC

cũng đã được cải thiện, được các tác giả chứng minh bởi đường kính hình bán nguyệt trong đường Nyquist EIS thấp nhất, cho thấy điện trở truyền điện tích giảm trong vật liệu GCN/Fe-BDC so với GCN và Fe-BDC riêng lẻ.

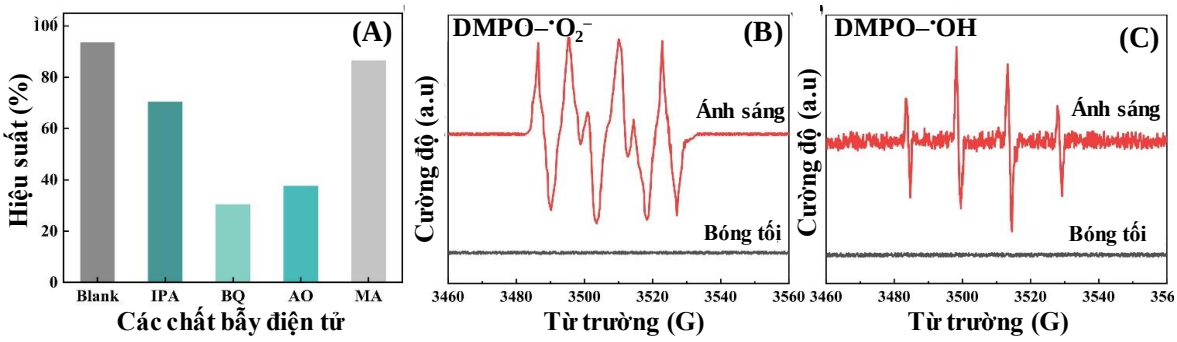


Hình 1.10. Phổ PL (A), dòng quang điện (B) và phổ EIS (c) của GCN, Fe-BDC và GCN/Fe-BDC [40]

Chất xúc tác quang GCN/Fe-BDC thể hiện hiệu quả phân hủy tetracycline (TC, 20 mg L^{-1}) đạt hiệu suất 87,12 % sau 120 phút chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy, cao hơn vật liệu GCN (68,19%) và Fe-BDC (52,71%). Hằng số tốc độ phản ứng của chất xúc tác quang GCN/Fe-BDC (0,0091 phút^{-1}) cao hơn nhiều so với hằng số tốc độ của GCN (0,0057 phút^{-1}) và Fe-MOF (0,0037 phút^{-1}). Các tác giả cũng đã chứng minh được chất xúc tác quang GCN/Fe-BDC hoạt động theo cơ chế Z và các gốc tham gia phản ứng chính trong quá trình phân hủy TC là gốc $^{\bullet}O_2^-$ và $^{\bullet}OH$ thông qua các thí nghiệm bẫy các gốc tham gia phản ứng. Zhang và cộng sự báo cáo chất xúc tác quang SnO_2/CD-MOF có thể phân hủy 83,1% TC sau 60 phút phản ứng, với hằng số tốc độ 0,0246 phút^{-1} [41]. Cơ chế hoạt động của chất xúc tác SnO_2/CD-MOF bao gồm quá trình hấp phụ, quang xúc tác và giải hấp phụ-khuếch tán sản phẩm phản ứng. Nghiên cứu này cũng đã sử dụng các tác nhân ammonium oxalate monohydrate (AO), MA, 1,4-benzoquinone (BQ) và isopropyl alcohol (IPA) để bắt các tác nhân phản ứng quang xúc tác như lỗ trống (h^+), electron (e^-), $^{\bullet}O_2^-$ và $^{\bullet}OH$, tương ứng.

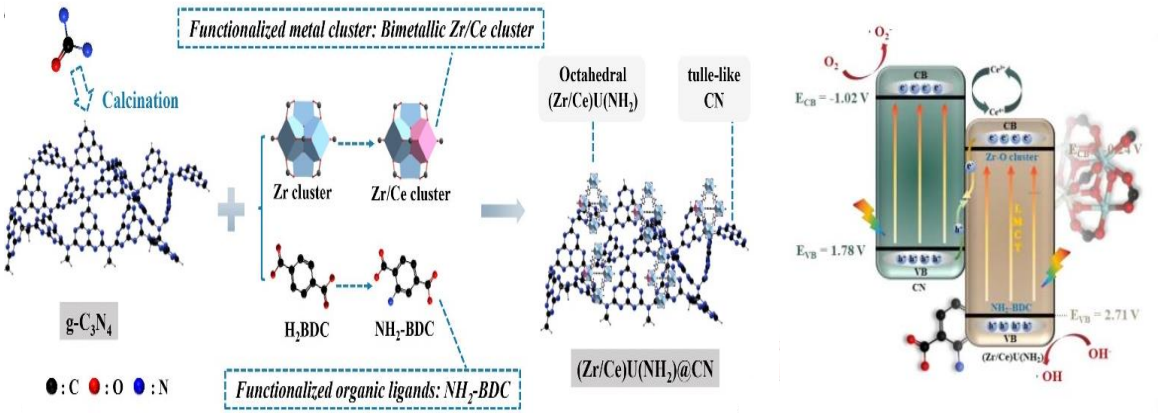
Các chất bắt gốc phản ứng có khả năng chuyển hóa các gốc tự do thành các gốc không tự do, do đó làm chậm hoặc cản trở phản ứng của các gốc tự do với các chất gây ô nhiễm. Hiệu suất phân hủy thuốc kháng sinh theo tự: BQ < AO < IPA < MA và vai trò của các tác nhân trong hiệu quả quang xúc tác như sau: $^{\bullet}O_2^- > h^+ > {}^{\bullet}OH > e^-$ (Hình 1.11A). Phổ EPR cũng được sử dụng để xác định sự hiện diện của các gốc phản ứng trong quá trình phản ứng quang xúc tác xảy ra. Hình 1.11 B và C

chứng minh không có các gốc phản ứng được hình thành trong điều kiện bóng tối, phổ EPR không quan sát thấy các tín hiệu của các gốc $^{\bullet}O_2^-$ và $^{\bullet}OH$.



Hình 1.11. (A) Thí nghiệm bắt các tác nhân phản ứng của SnO_2/CD-MOF; Phổ EPR DMPO–$^{\bullet}O_2^-$ (B) và DMPO–$^{\bullet}OH$ của SnO_2/CD-MOF [41]

Sau khi chiếu sáng, các tín hiệu của DMPO–$^{\bullet}O_2^-$ và DMPO–$^{\bullet}OH$ có cường độ lớn, chứng minh sự hình thành các gốc phản ứng $^{\bullet}O_2^-$ và $^{\bullet}OH$ khi tiếp xúc với ánh sáng khả kiến. Chất xúc tác photo-Fenton Fe/Co-MOF được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi ở nhiệt độ 100 ^{o}C trong 24 giờ thu được các hạt tinh thể có kích thước hạt khoảng 400 nm. Các tác giả chứng minh rằng sự xuất hiện đồng thời Fe^{3+}/Fe^{2+} và Co^{3+}/Co^{2+} có lợi cho phản ứng phân hủy TC. Chất xúc tác Fe/Co-MOF có khả năng phân hủy 91,76% TC (50 mg L^{-1}) sau 90 phút chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy khi có sự hỗ trợ của H_2O_2 [42].

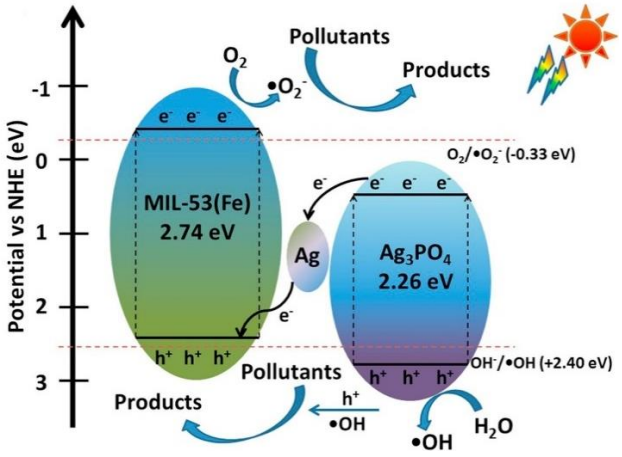


Hình 1.12. Cấu trúc hóa học và cấu trúc dải của (Zr/Ce)UiO-66(NH_2)@GCN

Chất xúc tác quang sơ đồ Z (Zr/Ce)UiO-66(NH_2)@GCN với các tỷ lệ %mol Ce/Zr khác nhau (Ce/Zr = 1, 5, 10 và 15 %) được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi ở 120 °C trong 24 giờ có cấu trúc bát diện với bề mặt nhẵn và kích thước hạt khoảng 100 nm (Hình 1.12) [43]. Chất xúc tác quang (Zr/Ce)UiO-66(NH_2)@GCN thể hiện tốc độ phân hủy TC cao với hằng số động học lớn hơn 23,73 lần so với UiO-66 và 5,89 lần so với GCN riêng lẻ. Hiệu suất quang xúc tác được

tăng cường do quá trình truyền electron hiệu quả được điều chỉnh bởi MOF và Zr-Ce giúp cải thiện quá trình truyền electron từ các liên kết hữu cơ sang các cụm kim loại-oxo. Con đường chuyển dịch điện tử của chất xúc tác quang (Zr/Ce)UiO-66(NH_2)@GCN theo sơ đồ Z (Hình 1.12) và hiệu suất phân hủy TC (10 mg L^{-1}) đạt 98% sau 120 phút chiếu xạ ánh sáng và ˙OH là tác nhân phản ứng chính phân hủy TC [43].

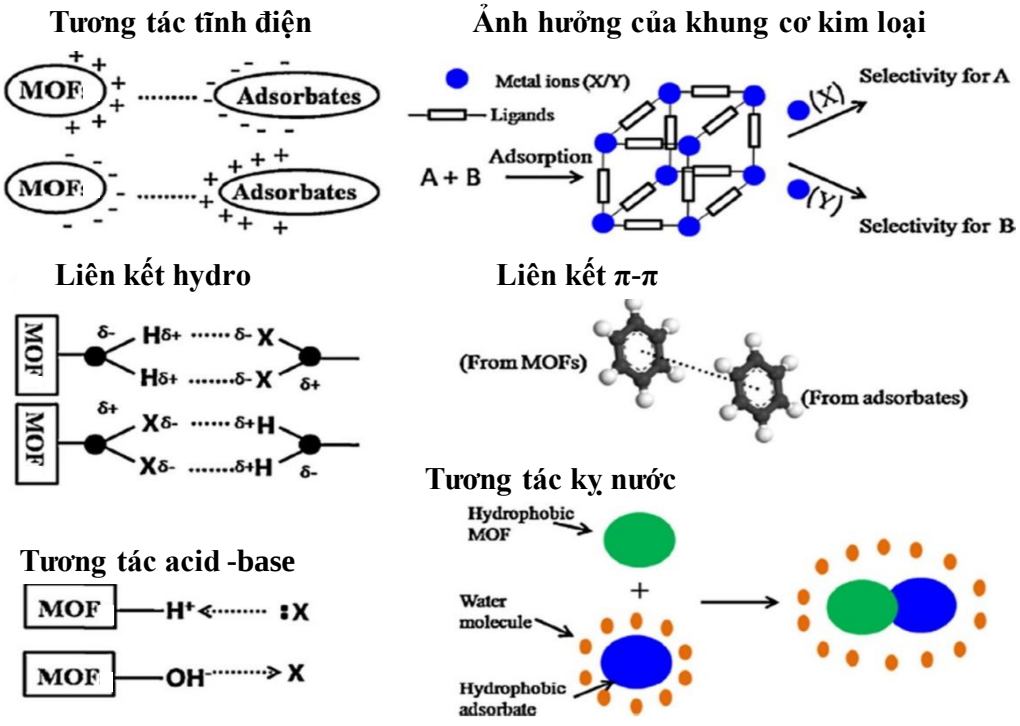
Bahareh Rabei và công sự [44] đã tổng hợp vật liệu Starch/MIL100/$CoFe_2O_4$ để phân hủy 91,2% thuốc kháng sinh TC nồng độ 100 mg L^{-1} sau 120 phút và sử dụng H_2O_2 làm chất oxi hóa. Shao và cộng sự [45] báo cáo chất xúc tác MIL-88A/GCN tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi có thời gian phân hủy TC thấp hơn GCN tới 253 lần. Wu và cộng sự [46] báo cáo chất xúc tác quang TiO_2@UiO-66-NH_2 có thể phân hủy 75% TC thành CO_2 và H_2O. Hang Wang và cộng sự [47] cho biết chất xúc tác quang dị liên kết CdS@NH_2-MIL-125(Ti) có thể phân hủy 97% TC sau 120 phút chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy, cao hơn nhiều so với CdS (42%) và MIL-100(Fe) (23%).



Hình 1.13. Cơ chế hình thành các gốc phản ứng của chất xúc tác quang sơ đồ Z Ag_3PO_4/MIL-53(Fe) [48]

Xie và cộng sự [48] báo cáo chất xúc tác quang sơ đồ Z Ag_3PO_4/MIL-53(Fe) thể hiện xử lý các loại kháng sinh như tetracycline (TC, 93,72%), oxytetracycline (OTC, 90,12%), chlortetracycline (CTC, 85,54%), và deoxyte-tracycline (DCL, 91,74%) trong điều kiện chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy. Chất xúc tác quang Ag_3PO_4/MIL-53(Fe) thể hiện hiệu suất loại bỏ các loại thuốc kháng sinh vượt trội hơn nhiều so với MIL-53(Fe) và Ag_3PO_4 riêng lẻ. Các kết quả phân tích quang điện hóa đã xác minh các gốc ˙O_2^-, ˙OH và lỗ trống (h^+) đều là tác nhân chính quyết định tốc độ phân hủy thuốc kháng sinh. Các thí nghiệm bẫy các gốc phản ứng và con đường di chuyển điện tử được xác định bằng phương pháp XPS, các tác giả đã dự đoán cơ

chế hình thành các gốc phản ứng của chất xúc tác quang Ag_3PO_4/MIL-53(Fe) theo sơ đồ Z (Hình 1.13). Yunhong Pi và cộng sự [49] báo cáo vật liệu ống carbon nano đa lớp kết hợp MOF và In_2S_3 (MWCNT@MOF- In_2S_3) có thể phân hủy 100% TC sau 2 giờ chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy và hiệu suất phân hủy TC cao hơn so với MWCNT và MOF. Xu và cộng sự [50] báo cáo chất xúc tác quang Ag_3PO_4/MIL-100(Fe) phân hủy TC nhanh hơn 6,8 lần so với MIL-100(Fe). Hiệu quả xử lý TC cao do Ag_3PO_4 hấp thụ ánh sáng nhìn thấy, với hiệu suất lượng tử khoảng 90%, vùng hấp thụ ánh sáng khoảng 420 nm [51]. Như vậy, hiệu quả của các chất xúc tác quang được tăng cường do chất xúc tác quang sơ đồ Z tạo điều kiện cho sự phân tách điện tử và lỗ trống hiệu quả hơn, quá trình phân tách electron hiệu quả hơn và các gốc $^{\bullet}O_2^-$, $^{\bullet}OH$ và lỗ trống (h^+) đều là tác nhân chính quyết định tốc độ phân hủy thuốc kháng sinh. Ngoài ra, vật liệu MOF có diện tích bề mặt cao giúp tăng cường sự hấp phụ thuốc kháng sinh nhờ các tương tác π-π giữa vòng benzen của TC và phối tử của MOF. Diện tích bề mặt cao của vật liệu MOF có thể tăng cường tương tác chất phản ứng/chất xúc tác thông qua việc tăng dung lượng hấp phụ. Zhe Zhang và cộng sự [52] đã báo cáo dung lượng hấp phụ thuốc kháng sinh TC của các vật liệu tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi: MIL-53(Fe) < MIL-88A(Fe) < MIL-101(Fe), vật liệu MIL-101(Fe) thể hiện dung lượng hấp phụ TC cực đại q_{max} đạt 420,6 mg g^{-1}. Điều này được giải thích bởi vật liệu MIL-101(Fe) có diện tích bề mặt cao, thể tích mao quản lớn, số lượng các khuyết tật nhiều, dẫn đến dung lượng hấp phụ TC cao.



Hình 1.14. Sơ đồ thể hiện các tương tác của MOFs/composite và tetracycline [53].

Vật liệu MOFs/composite chủ yếu là liên kết hydro, lực hút tĩnh điện, tạo phức kim loại-hữu cơ và tương tác π-π được trình bày trong Hình 1.14. Kết quả điện thế Zeta và kết quả XPS cho thấy sự hấp phụ TC được thúc đẩy bởi sự tương tác tĩnh điện giữa TC và các tâm Fe chưa bão hòa (khuyết tật). Ngoài ra, các tương tác π-π giữa vòng benzen của TC và phối tử của MOF ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ TC. Zhang và cộng sự [54] cũng đã báo cáo cơ chế hấp phụ TC của chất hấp phụ MOF-818 là sự tương tác π–π giữa các phân tử MOF-818 và TC. Vật liệu MOF-818 được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi có thể loại bỏ TC nhanh và khả năng hấp phụ TC đạt 442,5 mg g^{-1} ở pH 3,32. Yu và cộng sự [55] báo cáo hydrogel than sinh học/Cu-MOFs hấp phụ 396,09 mg g^{-1} TC trong 24 giờ. Cơ chế hấp phụ của TC trên than sinh học/Cu-MOFs chủ yếu là liên kết hydro, lực hút tĩnh điện, tạo phức kim loại-hữu cơ và tương tác π-π. Jing Xia và cộng sự [56] báo cáo Zr-MOF-525/graphene oxide hấp phụ TC rất nhanh, tốc độ loại bỏ 47% TC sau 2 phút và hiệu suất hấp phụ gần 100% sau 360 phút.

Bảng 1.1. Hiệu quả xử lý TC bằng các chất xúc tác quang khác nhau

Vật liệu	Điều kiện	Thời gian (phút)	Hiệu suất xử lý TC (%)	Tài liệu
40%g-C_3N_4/UU-200	[TC] = 5 mg L^{-1}; [photocatalyst] = 10 mg L^{-1}; LEDs (4 × 10 W); pH = 5	180	72,6	[57]
UiO-66-NDC/PC_3N_4	[TC] = 30 mg L^{-1} [photocatalyst] = 1 g L^{-1} 500 W Xenon lamp	120	92	[58]
CQDs/$BiOIO_3$	[TC] = 50 mg L^{-1} [photocatalyst] = 1 g L^{-1} 250 W metal halide lamp	120	70	[59]
$Fe_{0.25}Cu_{0.75}$(BDC)@DE	[TC] = 20 mg L^{-1} [photocatalyst] = 0,6 g L^{-1}	120	93	[60]
$CuInS_2$/ZnS	[TC] = 40 mg L^{-1}; [photocatalyst] = 0.6 g L^{-1}; Visible LED light	180	86	[61]
TiO_2/Fe-MOF	[TC] = 50 mg L^{-1} [photocatalyst] = 1 g L^{-1} Visible light	240	97	[62]

AgI/MOF-808	[TC] = 50 mg L^{-1} [photocatalyst] = 1 g L^{-1}	120	83,02	[63]
20%AGF-CQD	[TC] = 30 mg L^{-1} [photocatalyst] = 1 g L^{-1}	60	98,18	Nghiên cứu này

Như vậy, các vật liệu MOF/composite có khả năng xử lý thuốc kháng sinh trong môi trường nước cao. Tuy nhiên, quá trình truyền điện tử chậm và tính ổn định thấp do sự tích hợp của các chất bán dẫn với nhau còn lỏng lẻo. Do vậy, các chất xúc tác quang dị thể liên kết chặt chẽ với nhau có thể làm tăng hiệu suất quang xúc tác thông qua quá trình tăng nhanh quá trình truyền điện tích, ngăn chặn sự tái tổ hợp điện tích và hấp thụ ánh sáng hiệu quả hơn.

1.3. Vật liệu hấp phụ khí acid CO_2 và H_2S trên cơ sở MOF

Các khí CO, carbon dioxide (CO_2), hydro sunfua (H_2S), SO_x, NO_x, NH_3 và bụi mịn (PM10 và PM2.5) gây ra tình trạng ô nhiễm nghiêm trọng ở các thành phố lớn. Các chất khí này gây ra hiện tượng nóng lên toàn cầu, băng tan ở hai cực, nước biển dâng, mưa acid, không khí ô nhiễm, ảnh hưởng đến hệ sinh thái và sức khỏe cộng đồng. Chính vì vậy, các quốc gia trên thế giới đã tăng cường sử dụng các nguồn năng lượng xanh, sạch hơn để giảm lượng phát thải các khí gây ô nhiễm không khí như năng lượng mặt trời, năng lượng gió, khí hóa lỏng (LPG) hoặc khí tự nhiên hóa lỏng (CNG). Trong đó, CNG với thành phần chủ yếu là methane được sản xuất từ khí tự nhiên hoặc khí đồng hành có thể làm giảm phát thải 20, 30, 70 và 50% lượng CO_2, NO_x và SO_x và hydrocarbon thải so với động cơ xăng, tương ứng. Tuy nhiên, năng lượng khí tự nhiên hóa (CNG) xanh, sạch hơn thì phải làm ngọt bằng cách loại bỏ các khí acid như carbon dioxide (CO_2) và hydro sunfua (H_2S). Các khí CO_2 và đặc biệt H_2S trong khí tự nhiên làm ngộ độc chất xúc tác, gây ăn mòn thiết bị và ảnh hưởng lớn đến quá trình vận hành. Do đó, các phương pháp như hấp thụ (hấp thụ vật lý và hóa học), hấp phụ và tách màng được nghiên cứu để làm giảm hàm lượng khí acid trong khí tự nhiên trước khi nén [64]. Phương pháp hấp thụ hóa học sử dụng các amin có khả năng hấp thụ CO_2 và H_2S cao nhưng tiêu thụ năng lượng cao, và gây ăn mòn thiết bị [64]. Phương pháp hấp phụ H_2S và CO_2 được xem là phương pháp hiệu quả cao về tiêu thụ năng lượng thấp hơn, vận hành dễ dàng, hiệu quả cao và thân thiện với môi trường. Các hệ vật liệu khác nhau như than hoạt tính (AC), zeolite, ZSM-5, đất sét, alumin hoạt tính, silica, aluminophotphat, ống nano cacbon, nhựa vô cơ, polyme và MOF đã được ứng dụng hấp phụ CO_2 và H_2S. Tuy nhiên, các vật liệu này có hạn chế như không ổn định khi hấp phụ ở điều kiện độ ẩm cao, khả năng hấp phụ thấp ở nhiệt độ và áp suất môi trường.

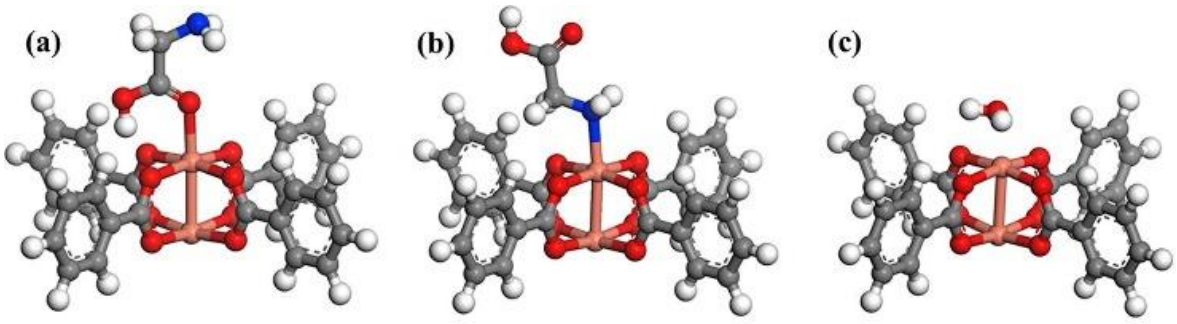
Một số loại MOF khác nhau được sử dụng để hấp phụ CO_2 có dung lượng hấp phụ CO_2 ở nhiệt độ môi trường như 3,3 mmol g^{-1} (Zn-MOF, 28 ^oC) [65], 2,06 mmol g^{-1} (UiO-66, 25 ^oC) [66], 3,6 mmol g^{-1} (MIL-101, 25 ^oC, 2 bar) [67], 2,1 mmol g^{-1} (MOF-5, 295 K và 1 atm), 1,25 mmol g^{-1} (MOF-808, 25 ^oC và 100 KPa, 1 atm) [68], 5,22 mmol g^{-1} (Ni-MOF-74, 25 ^oC) [69], 6,49 mmol g^{-1} (Cu-BTC, 0 ^oC và 1 atm) [70] và Cu-BTC (5,15 mmol g^{-1} CO_2 ở 25 ^oC và 1 bar) [71]. Kadi và cộng sự [72] báo cáo ($Cu_xMg_y(BTC)_2$) được tổng hợp bằng cách thay thế một phần các ion Cu^{2+} bằng các ion Mg^{2+} với tỷ lệ mol lên đến 1:1 ($Cu_{1,5}Mg_{1,5}$ $(BTC)_2$ có khả năng hấp phụ 4,57 mmol g^{-1} CO_2. Vật liệu $Cu_{1,5}Mg_{1,5}$ $(BTC)_2$ cho thấy khả năng hấp phụ CO_2 được cải thiện đáng kể so với Cu-BTC và Mg-BTC, điều này đã chứng minh vai trò rất quan trọng của các ion kim loại trung tâm trong quá trình hấp phụ CO_2 của BMOF. Zhenyu Zhou và cộng sự [73] đã tổng hợp vật liệu Mg-MIL-101(Cr) để hấp phụ CO_2 với dung lượng hấp phụ 3,28 mmol g^{-1} ở 25 ^oC và cao hơn vật liệu MIL-101(Cr) tới 40%. Cher Hon Lau và cộng sự [74] bổ sung Ti^{4+} vào trong khung mạng của Zr-UiO-66 đã làm tăng dung lượng hấp phụ CO_2 từ 2,2 lên 4 mmol g^{-1}. Suhui Liu và cộng sự [75] biến tính MOF-74 với Ti ($Ti_{44}Ni_{56}$-MOF-74) để hấp phụ chọn lọc hỗn hợp C_2H_2/CO_2. Diện tích bề mặt của vật liệu $Ti_{44}Ni_{56}$-MOF-74 (402,4 m^2 g^{-1}) thấp hơn so với Ni-MOF-74 (882,3 m^2 g^{-1}), do trong điều kiện phản ứng dung môi DMF/nước làm tăng khả năng thủy phân và phản ứng dễ dàng của titan isopropoxide, dẫn đến quá trình kết tinh MOF kém. Vật liệu $Ti_{44}Ni_{56}$-MOF-74 có dung lượng hấp phụ khí C_2H_2, C_2H_4 và CO_2 đạt lần lượt 127,5, 45,3, 46,5 cm^3 g^{-1}, thấp hơn so với Ni-MOF-74 đạt lần lượt 182,2, 100,5, 95,9 cm^3 g^{-1}. Tuy nhiên độ chọn lọc khí C_2H_2/CO_2 (v/v: 50/50) của vật liệu $Ti_{44}Ni_{56}$-MOF-74 (6,8) cao hơn so với Ni-MOF-74 (6,1), cho thấy sự bổ sung Ti vào khung mạng Ni-MOF-74 có lợi cho sự phân tách C_2H_2 và CO_2. Huijuan Zhao và cộng sự [76] tăng cường khả năng hấp phụ CO_2 ở điều kiện 25 ^oC, 1 bar của vật liệu Zn/Co-ZIF@ANF (5,99 mmol g^{-1}) và Zn-ZIF-8 (2,26 mmol g^{-1}), Co-ZIF-67 (2,33 mmol g^{-1}). Kaur và cộng sự [77] đã tổng hợp ZIF-8 dựa trên cơ sở các ion kim loại Co–Zn và imidazole ở nhiệt độ phòng để hấp phụ CO_2 và H_2 ở áp suất 1 bar và ở nhiệt độ 25 ^oC hoặc –198 ^oC. Sự cải thiện khả năng hấp phụ CO_2 (30%) và H_2 (23%) của $Co_{75}Zn_{25}$-ZIF-8 so với Zn-ZIF-8 do thể tích lỗ xốp và diện tích bề mặt tăng lần lượt 33 và 40%, tương ứng. Như vậy, khả năng hấp phụ khí của các vật liệu BMOF cao hơn so với MOF được cho là do sự gia tăng thể tích mao quản, điện tích bề mặt, các tâm hoạt động và và sự thay đổi đáng kể kích thước mao quản của MOF. Khả năng hấp phụ CO_2 của gel ZIF-8@ANF và ZIF-67@ANF đạt lần lượt là 4,23 và 5,29 mmol g^{-1}, cao hơn đáng kể so với tinh thể ZIF-8 (2,26 mmol g^{-1}) ZIF-67 (2,33 mmol g^{-1}) và Zn/Co-ZIF (2,94 mmol g^{-1}). Hiệu suất hấp phụ

CO_2 vượt trội của Zn/Co-ZIF@ANF chủ yếu là do các mao quản phân cấp được hình thành có thể cải thiện khả năng khuếch tán khí và tăng cường quá trình cân bằng động học. Một mặt, các mao quản meso/macro của gel có thể đẩy nhanh quá trình khuếch tán và vận chuyển CO_2. Mặt khác, các mao quản bé có nhiều tâm kim loại hoạt động và các tâm hấp phụ base Lewis dễ tiếp cận và thúc đẩy quá trình hấp phụ CO_2 của Zn/Co-ZIF@ANF. Ngoài ra, các nhóm amino của Zn/Co-ZIF@ANF có thể tương tác với CO_2 có tính acid giúp cải thiện khả năng hấp phụ. Hơn nữa, khi nhiệt độ hấp phụ tăng từ 35 đến 80 °C, vật liệu Zn/Co-ZIF@ANF cho thấy xu hướng hấp phụ CO_2 giảm do nhiệt độ tăng làm các phân tử khí CO_2 di chuyển hỗn loạn làm cho năng lượng hấp phụ khí tăng lên. Ngoài ra, vật liệu Cu-BTC biến tính có khả năng hấp phụ H_2S từ 2,42 –6,25 mmol g^{-1} phụ thuộc vào phương pháp tổng hợp và phương thức biến tính. Các vật liệu Zn-Cu-BTC, BA-Cu-BTC (BA: n-Butylamine), Cu-BTC/GO và Cu–BTC/S-N/GO có dung lượng hấp thụ H_2S lần lượt là 2,93, 2,42, 6,25 và 3,66, mmol g^{-1}, tương ứng [78–81]. Như vậy, vật liệu Cu-BTC có dung lượng hấp phụ CO_2 và H_2S cao hơn so với các chất hấp phụ MOF khác, do có diện tích bề mặt lớn, các mao quản nhỏ hơn 7 Å chiếm ưu thế rất phù hợp trong hấp phụ chọn lọc khí CO_2 trong môi trường ở áp suất môi trường [71]. Ngoài ra, Cu-BTC nổi lên như vật liệu MOF hấp phụ chọn lọc cao khí H_2S-CH_4, CO_2-CH_4 và có khả năng dễ tái sinh so với các vật liệu khác [82]. Tuy nhiên, Cu-BTC không ổn định trong môi trường độ ẩm cao, hiệu quả ứng dụng thực tế bị hạn chế do phân tử hơi nước tấn công vào các vị trí phối tử kim loại-oxy, dẫn đến cấu trúc Cu-BTC bị phân hủy [83].

1.4. Vật liệu Cu-BTC biến tính với dung môi kỵ nước

Vật liệu Cu-BTC được ứng dụng làm chất hấp phụ, tách khí, chất xúc tác, xúc tác quang, cảm biến điện hóa, …. Tuy nhiên, Cu-BTC không ổn định trong môi trường độ ẩm cao, do các phân tử hơi nước tấn công vào các vị trí phối tử kim loại-oxy, dẫn đến cấu trúc Cu-BTC bị phá hủy [83]. Xue và cộng sự [84] chỉ ra các phân tử nước dễ dàng tấn công các liên kết Cu–O tại nút Cu–Cu, dẫn đến phá vỡ liên kết Cu–O trên Cu-BTC. Tương tác liên kết hydro đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ nước. Trong quá trình hấp phụ, phân tử nước hoạt động như một base Lewis, phân tử nước cho nguyên tử Cu một cặp electron tự do, tạo thành liên kết Cu–O_w (O_w: phân tử O trong H_2O). Các nút Cu–Cu có xu hướng liên kết với nhiều phân tử H_2O hơn so với Cu–O hoặc RCOO···H_2O thông qua liên kết hydro và cuối cùng dẫn đến sự thay thế phối tử gốc bằng phân tử nước. Các phối tử được thay thế thông qua sự thay thế bởi các phân tử nước dẫn đến sự phá vỡ liên kết phối tử Cu–O_L (O_L: O trong linker H_3BTC), phá hủy cấu trúc Cu-BTC [84]. Như vậy, Cu-BTC kém bền trong môi trường nước hoặc môi trường có độ ẩm cao, ảnh hưởng đến hiệu quả ứng dụng thực

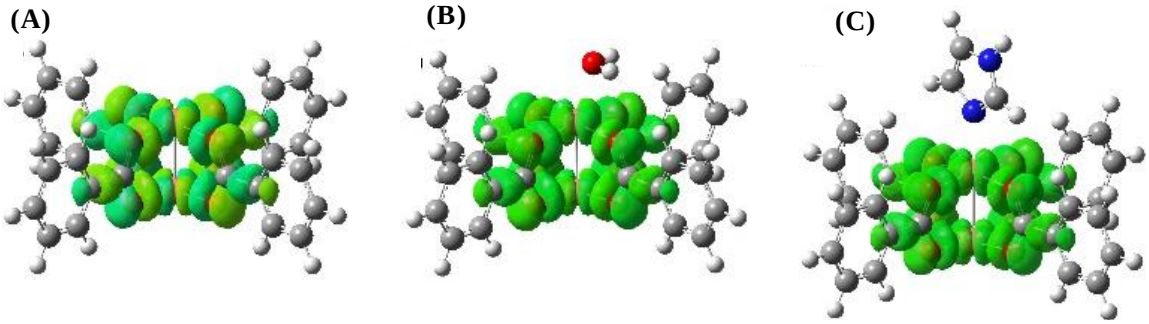
tế bị trong môi trường. Do đó, Cu-BTC được biến tính với các nhóm kỵ nước như isopropanol [85], acetonitrile [86], acid folic [87], graphene oxit (GO), graphene và than hoạt tính [88] để nâng cao tính ổn định trong điều kiện môi trường khí ẩm (độ ẩm). Đúng vậy, Wu và cộng sự [89] đã tích hợp glycine (Gly) vào các đơn vị xây dựng thứ cấp (SBU) của Cu-BTC để nâng cao khả năng hấp phụ và độ ổn định trong môi trường độ ẩm cao.



Hình 1.15. Cấu trúc liên kết của Cu-BTC với glycine thông qua nguyên tử oxy cacbonyl (A) với nguyên tử nitơ amin của glycine (B) và các phân tử nước (C) [89]

Vật liệu Gly@Cu-BTC thể hiện dung lượng hấp phụ CO_2 đạt 5,4 mmol g^{-1} ở điều kiện môi trường, cao hơn 12% so với Cu-BTC. Ngoài ra, độ chọn lọc hấp phụ của Gly@Cu-BTC trên hỗn hợp CO_2/CH_4 và CO_2/N_2 lần lượt là 8,53 và 59,38, cao hơn 11% và 15% so với Cu-BTC. Hơn nữa, vật liệu Gly@Cu-BTC và Cu-BTC trong môi trường độ ẩm cao có dung lượng hấp phụ CO_2 lần lượt khoảng 80 và 9% so với dung lượng hấp phụ CO_2 của vật liệu ban đầu. Các kết quả này xác nhận Gly@Cu-BTC ổn định trong điều kiện độ ẩm cao và Gly@Cu-BTC thể hiện dung lượng hấp phụ đạt tới 98% sau 5 chu kỳ hấp phụ [89]. Tác giả cũng đã xác định được năng lượng liên kết thông qua quá trình tối ưu lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT). Glycine liên kết với Cu-BTC thông qua nguyên tử oxy cacbonyl (Hình 1.15A) hoặc với nguyên tử nitơ amin của glycine (Hình 1.15B) và năng lượng liên kết tỏa nhiệt của glycine và Cu-BTC được tính toán lần lượt là 89,6 và 96,5 kj mol^{-1}. Vật liệu Cu-BTC liên kết với các phân tử nước có năng lượng liên kết 56,1 Kj/mol (Hình 1.15C), yếu hơn nhiều so với glycine và Cu-BTC. Do đó, sự hiện diện của glycine tại các tâm Cu bảo vệ Cu khỏi sự tấn công của các phân tử nước về mặt không gian và nhiệt động lực học. Xu và cộng sự [85] biến tính Cu-BTC bằng isopropanol (IPA, Cu-BTC-IPA) để tăng cường độ ổn định trong nước. IPA kỵ nước được chức năng hóa với các tâm Cu chưa bão hòa của Cu-BTC đã tạo ra liên kết Cu–O_{IPA} có độ dài liên kết 2,178 Å, tương ứng với năng lượng liên kết −92,6 Kj mol^{-1}. Như vậy, liên kết mạnh giữa tâm Cu và phân tử IPA đã được hình thành có độ ổn định trong điều kiện môi trường nước sau khi Cu-BTC được chức năng hóa bằng IPA. Các nhóm methyl kỵ nước của IPA giúp che

chắn các tâm Cu không bão hòa khỏi sự tấn công của các phân tử nước, giúp Cu-BTC-IPA có khả năng duy trì cấu trúc pha sau khi ngâm trong nước ngay cả trong 4 ngày. Sau khi ngâm trong nước 4 ngày, Cu-BTC-IPA có thể bảo toàn 95% diện tích bề mặt và 90% khả năng hấp phụ CO_2 ban đầu, trong khi Cu-BTC cấu trúc đã bị phá vỡ hoàn toàn. Hao Li và cộng sự [90] đã thí nghiệm khả năng hấp phụ hơi nước của Cu-BTC được chức năng hóa với imidazole (Imi, $Imi_{1/3}$@Cu-BTC) và $Imi_{1/3}$@Cu-BTC hấp phụ nước thấp hơn đáng kể so với Cu-BTC ở 25 ^oC.



Hình 1.16. Cấu trúc liên kết Cu-BTC (A) và Cu-BTC liên kết với phân tử nước (B), imidazole (C) được mô phỏng DFT [90]

(O: *quả cầu màu đỏ; H: trắng; C: xám; N: xanh đậm và Cu: cam).*

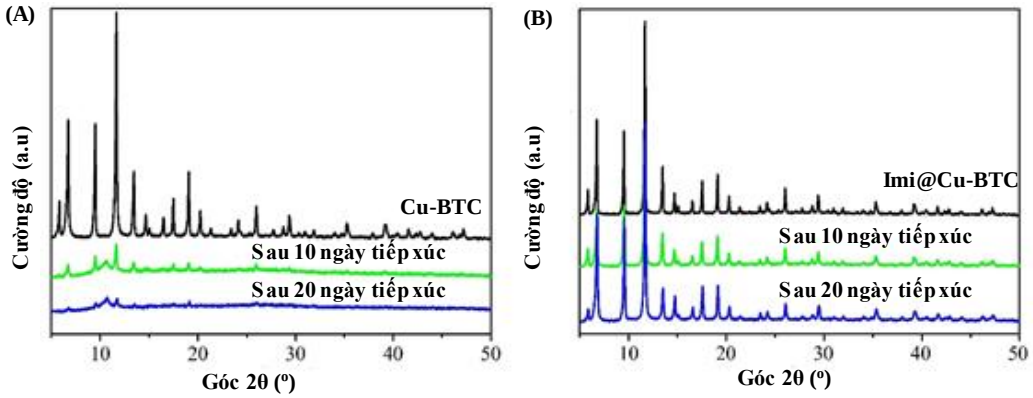
Kết quả này cho thấy sự hấp phụ hơi nước trên Cu-BTC cao hơn $Imi_{1/3}$@Cu-BTC, do các phân tử H_2O sẽ ưu tiên liên kết với các tâm Cu không bão hòa. Ngoài ra, nhiệt độ giải hấp H_2O-TPD của $Imi_{1/3}$@Cu-BTC thấp hơn so với Cu-BTC, chứng minh các liên kết giữa H_2O và $Imi_{1/3}$@Cu-BTC yếu hơn so với H_2O và Cu-BTC. Cơ chế quá trình tấn công của các phân tử nước vào các tâm Cu và năng lượng liên kết quá trình chức năng hóa Cu-BTC với imidazole đã được mô phỏng bởi DFT. Hình 1.16A cho thấy LUMO của Cu-BTC nằm xung quanh tâm Cu, khiến nó dễ bị tấn công bởi H_2O, và tạo ra liên kết giữa H_2O với các tâm Cu chưa bão hòa, như thể hiện trong Hình 1.16B. Hơn nữa, H_2O liên kết mạnh với tâm Cu không chỉ thông qua liên kết Cu–O, mà còn thông qua hai liên kết hydro $RCOO\cdots H_2O$ và phối hợp H_2O–Cu nghiêng ra khỏi trục Cu–Cu góc 11,6°. Vật liệu Cu-BTC sau khi được chức năng hóa với imidazole đã hình thành liên kết Cu–N có độ dài liên kết ngắn hơn và mạnh hơn giữa các tâm Cu với imidazole như được trình bày trong Hình 1.16C. Như vậy, các tâm Cu trong Cu-BTC được chức năng hóa với imidazole đã được bảo vệ các tâm Cu chưa bão hòa khỏi sự tấn công của nước. Bảng 1.2 liệt kê tất cả các độ dài liên kết của các tương tác được đề cập ở trên trên cơ sở tính toán DFT. Độ dài liên kết của Cu–N (Imi) ngắn hơn độ dài liên kết của Cu–O (H_2O) hoặc ROO-H (H_2O) và độ dài liên kết càng ngắn thì tương tác càng mạnh. Như vậy, các tâm Cu của Cu-BTC được

ghép với imidazole ($Imi_{1/3}$@Cu-BTC) có độ ổn định cao trong điều kiện môi trường độ ẩm cao hơi so với Cu-BTC.

Bảng 1.2. Các thông số tính toán DFT của các liên kết giữa Cu với nước và imidazole

Liên kết	Độ dài liên kết (Å)
Cu-O (H_2O)	2,33
ROO-H (H_2O)	2,55
Cu-N(Imi)	2,27

Độ ổn định hơi nước của Imi@Cu-BTC đã được đánh giá bằng phương pháp XRD và đường đẳng nhiệt CO_2 sau khi tiếp xúc với độ ẩm 84% trong 20 ngày. Giản đồ XRD của vật liệu Cu-BTC bị phá vỡ sau 10 ngày tiếp xúc với độ ẩm và bị phá vỡ hoàn toàn cấu trúc tinh thể sau 20 ngày tiếp xúc (Hình 1.17A).

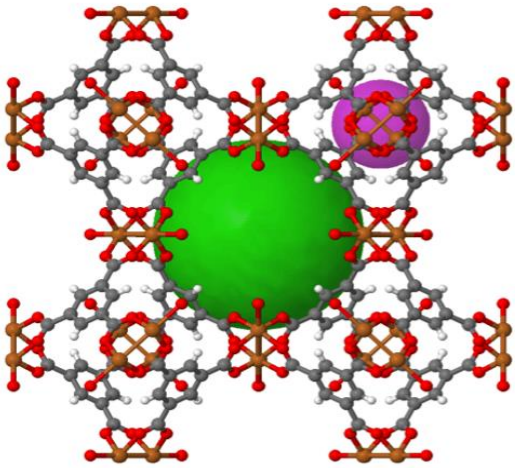


Hình 1.17. Giản đồ XRD của vật liệu Cu-BTC và Imi@Cu-BTC trước và sau khi tiếp xúc với độ ẩm [90]

Ngược lại, Imi@Cu-BTC vẫn giữ nguyên các đỉnh đặc trưng chính của Cu-BTC sau 20 ngày tiếp xúc với môi trường ẩm 84%. Vật liệu Cu-BTC và Imi@Cu-BTC thể hiện dung lượng hấp phụ CO_2 cao lần lượt 4,7 và 4,4 mmol g^{-1} ở 1 bar và nhiệt độ phòng. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 sau của vật liệu Cu-BTC sau 20 ngày tiếp xúc với độ ẩm dung lượng hấp phụ CO_2 chỉ giữ lại 6% so với Cu-BTC ban đầu. Ngược lại, Imi@Cu-BTC đã bảo toàn được 86% và 78% khả năng hấp phụ CO_2 so với Imi@Cu-BTC ban đầu sau 10 và 20 ngày tiếp xúc với môi trường độ ẩm cao, tương ứng. Như vậy, sự kết hợp của Imi với Cu-BTC thu được vật liệu Imi@Cu-BTC có độ ổn định về cấu trúc cao, chống lại độ ẩm so với Cu-BTC. Điều này cho thấy các phân tử imidazole đã phối hợp thành công với các tâm Cu(II) chưa bão hòa trong cấu trúc Cu-BTC thông qua các liên kết phối hợp.

1.5. Các vật liệu nghiên cứu trong luận án

1.5.1. Giới thiệu về vật liệu Cu-BTC



Hình 1.18. Cấu trúc của vật liệu Cu-BTC hoặc HKUST-1

(*Các quả cầu thể hiện kích thước mao quản bên trong khung).*

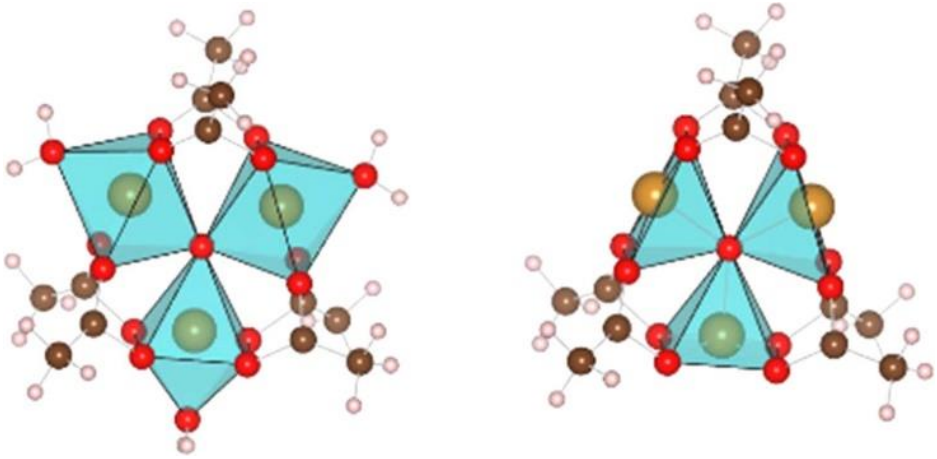
Vật liệu HKUST-1 hoặc MOF-199 (Cu-BTC) (Hong Kong University of Science and Technology) là vật liệu MOF được tạo ra bởi các phân tử liên kết acid trimesic và các đơn vị kim loại dimeric ion Cu^{2+} (Hình 1.18). Cấu trúc của Cu-BTC bao gồm ion Cu^{2+} được liên kết với bốn nguyên tử oxy của phối tử acid trimesic. Vật liệu Cu-BTC có cấu trúc hình khối với hai kích thước mao quản, gồm một kênh hình vuông có kích thước khoảng 0,9 nm và kênh tứ diện có kích thước khoảng 0,5 nm. Vật liệu Cu-BTC có thể tích lỗ rỗng lớn, diện tích bề mặt lớn, kích thước mao quản bé, và dễ tổng hợp nên được ứng dụng trong các lĩnh vực như chất hấp phụ khí, hấp phụ, lữu trữ khí/năng lượng, xúc tác và cảm biến điện hóa [91].

Vật liệu Cu-BTC được chế tạo trong các điều kiện phản ứng hoặc phương pháp tổng hợp khác nhau, các yếu tố này có tác động rất lớn đến diện tích bề mặt riêng, hiệu suất hình thành, hình thái học và độ tinh thể của vật liệu Cu-BTC. Hiện nay, vật liệu Cu-BTC được tổng hợp thành công bằng các phương pháp nhiệt dung môi, thủy nhiệt, hỗ trợ vi sóng, điện hóa, siêu âm và cơ học [92]. Tuy nhiên, ứng dụng thực tế của Cu-BTC bị hạn chế do nó không ổn định trong môi trường có độ ẩm cao vì liên kết phối hợp kim loại-oxy của Cu-BTC dễ bị các phân tử nước tấn công, dẫn đến sự xuống cấp của cấu trúc tinh thể của khung Cu-BTC [34].

1.5.2. Giới thiệu về vật liệu Fe-BTC

Fe-BTC (Basolit F300) được tạo ra bởi SBU với các ion Fe với linker acid trimesic (Hình 1.19). Fe-BTC (công thức thực nghiệm $C_9H_3FeO_6$) có kích thước mao quản 1,8

và 2,23 nm và diện tích bề mặt trên 1000 m^2 g^{-1} và đã được ứng dụng làm chất hấp phụ, xúc tác quang, y sinh, cảm biến điện hóa và chất xúc tác để chuyển hóa các chất hữu cơ. Do độc tính thấp và khả năng tương thích sinh học cao, chính vì vậy Fe-BTC có rất nhiều nhà nghiên cứu quan tâm. Mô hình cấu trúc của Fe-BTC có chứa ba nguyên tử Fe, các nguyên tử này liên kết với sáu phối tử nguyên tử oxy trong cấu trúc bát diện. Một bộ ba của khối bát diện Fe có chung các đỉnh μ_3-O và nằm ở mặt phẳng xích đạo bốn phối tử, bidentat axetat bắc cầu nối với hai nguyên tử Fe và đỉnh cuối cùng là oxy của các phân tử nước.



Hình 1. 19. Mô hình cấu trúc của vật liệu Fe-BTC [93]

(Các nguyên tử oxy có màu đỏ, nguyên tử sắt ở bên trong khối đa diện, nguyên tử hydro có màu trắng và nguyên tử cacbon màu nâu).

1.5.3. Giới thiệu về vật liệu g-C_3N_4 (GCN)

Graphitic carbon nitride (g-C_3N_4 hoặc GCN) được tổng hợp bằng quá trình ngưng tụ nhiệt ở nhiệt độ cao của melamine trong khoảng 300–650 °C. Vật liệu g-C_3N_4 là một chất bán dẫn không chứa kim loại, ổn định hóa học, giá thành rẻ và hấp thụ năng lượng vùng ánh sáng nhìn thấy được (E_g ~2,7 eV). Chất bán dẫn GCN sở hữu nhiều ưu điểm như chi phí sản xuất rẻ, chế tạo đơn giản, tính oxi hóa mạnh, bền nhiệt cao, độ ổn định hóa học cao, đặc tính quang và nhiệt tuyệt vời [94]. GCN được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi làm chất xúc tác quang, sản xuất năng lượng, xúc tác điện, điện hóa phát quang và quang điện tử [95]. Tuy nhiên, GCN có cấu trúc hình khối, diện tích bề mặt thấp (10-20 m^2 g^{-1}), tốc độ tái hợp của điện tử/lỗ trống rất nhanh, truyền điện tích kém, bản chất trơ về hóa học, cấu trúc khối, kích thước cồng kềnh và kém ưa nước, các nhược điểm này ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả quang xúc tác [96]. Do đó, biến tính GCN với vật liệu gốc cacbon, hạt nano kim loại, MOF, hoặc tiến hành bóc tách GCN thành các tấm nano đơn lớp tạo ra các lớp mỏng giúp

cải thiện diện tích bề mặt [97], tăng tính dẫn điện, hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy và tăng cường khả năng khuếch tán nhanh hơn của các chất tham gia/sản phẩm phản ứng [98].

1.5.4. Giới thiệu vật liệu Ag_3PO_4

Bạc phosphat (Ag_3PO_4) là chất kết tủa màu vàng, không tan trong nước, được tổng hợp bằng cách cho dung dịch muối bạc, ví dụ như bạc nitrat phản ứng với dung dịch orthophosphate. Vật liệu Ag_3PO_4 có nhiều loại cấu trúc khác nhau, bao gồm hình cầu, khối mười hai mặt thoi, khối ba mặt lõm, khối lập phương, khối bốn chân có kích thước hạt được kiểm soát đã được thiết kế và tổng hợp để cải thiện thêm các tính chất quang xúc tác [99]. Hình thái của chất xúc tác quang có liên quan mật thiết đến các mặt tiếp xúc, ảnh hưởng trực tiếp đến hoạt động của chất xúc tác quang. Vật liệu Ag_3PO_4 được ứng dụng làm chất xúc tác quang do hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy, năng lượng vùng cấm thấp, với hiệu suất lượng tử khoảng 90%, vùng hấp thụ ánh sáng khoảng 420 nm Tuy nhiên, Ag_3PO_4 có diện tích bề mặt thấp, cấu trúc hình khối và tốc độ hình thành điện tử và lỗ trống rất nhanh, dẫn đến hiệu quả quang xúc tác bị hạn chế. Để nâng cao các tính chất quang xúc tác của Ag_3PO_4, các nghiên cứu gần đây tập trung nghiên cứu tích hợp Ag_3PO_4 với vật liệu khung cơ kim có diện tích bề mặt cao. Xu và cộng sự [50] báo cáo chất xúc tác quang Ag_3PO_4/MIL-100(Fe) phân hủy tetracycline nhanh hơn 6,8 lần so với MIL-100(Fe) [51].

1.5.5. Chấm lượng tử carbon (CQD)

Chấm lượng tử carbon (CQDs) có các tính chất độc đáo như kích thước hạt nhỏ, tương thích sinh học cao, ổn định trong nước, dễ dàng được chức năng hóa, độ dẫn điện cao, hấp thụ vùng ánh sáng rộng và tính chất huỳnh quang mạnh [100]. Đặc biệt, CQD có chi phí sản xuất thấp, do được tổng hợp từ các nguồn nguyên liệu rẻ tiền, dồi dào như chitosan, vỏ bưởi, bã mía, vỏ cam, cellulose, glucose, sucrose, acid citric, acid lactic, acid ascorbic và glycerol. Hơn nữa, CQD được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, rất đơn giản để tạo ra CQD có kích thước nguyên tử hoặc các hạt siêu nhỏ 1-5 nm. CQD chứa nhiều nhóm carboxyl, epoxy, hydroxyl và amino trên bề mặt, làm tăng sự tương tác và tiếp xúc của các chất bán dẫn với nhau nên CQD được sử dụng để tích hợp các chất bán với nhau để tạo ra vật liệu composite liên kết chặt chẽ với nhau [101]. Do đó, CQD làm tăng quá trình khuếch tán, vận chuyển và di chuyển của các điện tích và lỗ trống xảy ra trong chất xúc tác quang, dẫn đến hoạt tính quá trình quang xúc tác tăng. CQD được xem là chất kết dính chất hiệu quả đối với các chất bán dẫn nano. Tuy nhiên các nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng của CQD hiện nay vẫn còn ở giai đoạn sơ khai so với các CQD có nguồn gốc

từ hóa học, do đó phát triển CQD có nguồn gốc từ tự nhiên là lựa chọn thân thiện với môi trường hơn, có ý khoa hoa học và thực tiễn.

1.5.6. Vật liệu Ag_3PO_4/Fe-BTC

Xu và cộng sự [50] báo cáo chất xúc tác quang sơ đồ Z Ag_3PO_4/MIL-100(Fe) được bằng phương pháp đồng kết tủa Ag_3PO_4 lên bề mặt vật liệu Fe-BTC ở nhiệt độ phòng. Chất xúc tác quang Ag_3PO_4 làm tăng khả năng hấp phụ ánh sáng khả kiến đối với nanocomposite của chất xúc tác Ag_3PO_4/MIL-100(Fe). Chất xúc tác quang Ag_3PO_4/MIL-100(Fe) phân hủy TC nhanh hơn 6,8 lần so với MIL-100(Fe) và ổn định sau 5 chu kỳ phản ứng phân hủy TC, hiệu suất phân hủy quang xúc tác chỉ giảm khoảng 8% sau 5 chu kỳ. Các gốc $^{\bullet}O_2^-$ đóng vai trò quan trọng đối với quá trình phân hủy tetracycline, và h^+ và $^{\bullet}OH$ không phải tác nhân hoạt động trực tiếp trong quá trình phân hủy TC. Chất xúc tác quang tổng hợp được chế tạo trong thí nghiệm này có độ ổn định cao và có thể sử dụng nhiều lần.

1.6. Tình hình nghiên cứu trong nước về vật liệu xử lý TC và hấp phụ khí acid

Hiện nay, ở Việt Nam có một số nhóm nghiên cứu về vật liệu MOF như nhóm nghiên cứu của tác giả Đoàn Lê Hoàng Tân (Đại học Quốc Gia TP. Hồ Chí Minh), Thanh Sơn Nam (Đại học Bách Khoa TP. Hồ Chí Minh), tác giả Lưu Cẩm Lộc (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam), tác giả Phạm Xuân Núi (Đại học Mỏ Địa chất), Đinh Quang Khiếu (Đại học Huế), … . Vật liệu MOF được tổng hợp với nhiều ứng dụng khác nhau, như cảm biến điện hóa, xúc tác tổng hợp hữu cơ, xúc tác quang, hấp phụ, … Ví dụ, tác giả Phạm Xuân Núi và cộng sự [102] tổng hợp chất xúc tác quang $CuInS_2$/MIL-101(Cr) bằng phương pháp nhiệt dung môi để loại bỏ 98,8% thuốc kháng sinh tetracycline sau 300 phút chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy. Tương tự, vật liệu O-g-C_3N_4/MIL-53(Fe) có khả năng phân hủy thuốc kháng sinh TC tới 99% sau 240 phút chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy. Tác giả Võ Thế Kỳ đã tổng hợp vật liệu $MgFe_2O_4$@UiO-66(Zr)-NH_2 có diện tích bề mặt 138 $m^2\ g^{-1}$, kích thước hạt $MgFe_2O_4$ 20-40 nm, bằng phương pháp nhiệt dung môi, có thể loại bỏ 85% TC sau 50 phút hấp phụ và chiếu xạ ánh sáng 150 phút [103]. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu của cố PGS. TS Vũ Anh Tuấn nghiên cứu về vật liệu MIL-53(Fe), MIL-88B, Fe-BTC/GO, Ag-Zn-BTC/GO ứng dụng làm vật liệu hấp phụ Asen(V), chất xúc tác quang xử lý các loại thuốc nhuộm. Tác giả Đinh Quang Khiếu tổng hợp MIL-101(Cr) có kích thước hạt khảng 30 nm, có thể xử lý thuốc nhuộm RhB sau 60 phút đạt hiệu suất 98,22%. Tác giả Đinh Thị Mai Thanh và cộng sự [104] đã tổng hợp vật liệu Cu-BTC bằng phương pháp điện hóa sử dụng dung môi DMF, sau đó biến tính với biochar tỷ lệ 1:1 (biochar và Cu-BTC) để hấp phụ CO_2 tới dung lượng cực đại 6,2 mmol g^{-1}. Tác giả

Phạm Cẩm Nam và cộng sự đã tổng hợp vật liệu MIL-101(Cr) để hấp phụ 2,35 mmol g^{-1} CO_2 ở 20 ^oC và 1 bar. Như vậy, vật liệu MOF đã được các nhóm nghiên cứu, các nhà khoa học Việt Nam quan tâm nghiên cứu. Tuy nhiên, các công bố đa phần tập trung vào nghiên cứu tổng hợp MOF bằng phương pháp nhiệt dung môi, phương pháp được sử dụng phổ biến, với thời gian kết tinh dài, kích thước hạt lớn, sử dụng dung môi hữu cơ. Ngoài ra, chất xúc tác quang đi sâu nghiên cứu cơ chế quang vẫn còn hạn chế, mới chỉ dừng ở bước đánh giá hoạt tính quang xúc tác.

Từ tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước có thể thấy:

1) Quá trình tổng hợp Me-BTC hoặc MOF thường sử dụng các dung môi methanol (MeOH), dimethylformamide (DMF), chi phí cao, độc hại, gây ô nhiễm môi trường thứ cấp, thời gian kết tinh dài 24 –72 h và kết tinh ở nhiệt độ cao (150-200 ^oC), kích thước hạt lớn (2-10 µm).

2) Vật liệu BMOF có các đặc tính cơ học, các tính chất hóa lý như độ dẫn điện, độ ổn định được nâng cao và hiệu ứng hiệp đồng nên hiệu quả hấp phụ, xúc tác, phát quang cao hơn hẳn MOF.

3) Vật liệu Cu-BTC không ổn định trong môi trường độ ẩm cao, khả năng ứng dụng thực tế bị hạn chế do phân tử hơi nước tấn công vào các vị trí phối tử kim loại-oxy, dẫn đến cấu trúc Cu-BTC bị phân hủy.

4) Chất xúc tác quang sơ đồ Z trực tiếp sở hữu nhiều ưu điểm vượt trội bao gồm: (i) diện tích bề mặt cao có thể tăng cường tương tác chất phản ứng/chất xúc tác thông qua việc tăng hiệu suất hấp phụ; (ii) mở rộng khả năng hấp thụ vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu; (iii) tăng cường sự phân tách hiệu quả của các điện tử và lỗ trống quang điện tử; (iv) ngăn chặn khả năng tái tổ hợp các điện tử và lỗ trống quang điện tử; (v) rút ngắn khoảng các vận chuyển điện tích.

5) Các chất bán dẫn liên kết với nhau rất lỏng lẻo, dẫn đến tính ổn định thấp, quá trình truyền điện tử chậm. Do đó, các chất xúc tác quang dị thể cần được gắn kết chặt chẽ với nhau để tăng hiệu quả xúc tác thông qua quá trình tăng nhanh tốc quá trình truyền điện tích, giảm sự tái hợp điện tích và tăng hiệu quả hấp thụ ánh sáng.

Do đó, trong luận án này, vật liệu GCN/Me-BTC (Me: Cr, Mn, Ni, Co, Cu và Fe) Ag_3PO_4/GCN/Ni-FeBTC được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có sự hỗ trợ của vi sóng để giảm thời gian kết tinh MOF và sử dụng môi thân thiện với môi trường (không sử dụng dung môi độc hại như DMF, …). Chất xúc tác Ag_3PO_4/ GCN/Ni-FeBTC sau đó được tích hợp với CQD để hình thành dị liên kết sơ đồ Z trực tiếp Ag_3PO_4/GCN/Ni-FeBTC/CQD. Vật liệu Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD được

ứng dụng làm chất xúc tác quang để phân hủy TC trong môi trường nước. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy tetracycline bao gồm liều lượng, nồng độ thuốc kháng sinh, giá trị pH, các gốc phản ứng và độ bền được nghiên cứu.

Vật liệu bimetallic M-Cu-BTC (M = Zr, Mn, Zn, Co, Ni, Fe và Mg) được tổng hợp bằng kỹ thuật thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng, với thời gian tổng hợp ngắn (30 phút), áp suất môi trường và không sử dụng dung môi độc hại. Độ ổn định trong môi trường nước của vật liệu Ni-Cu-BTC-II và Cu-BTC-II được tăng cường nhờ sự chức năng hóa isopropanol (IPA) và imidazole. Độ ổn định trong môi trường nước được đánh giá bằng phương pháp XRD, đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2, và CO_2, H_2S (25 ^oC và 1 atm) trên các vật liệu Ni-Cu-BTC-II trước và sau khi tiếp xúc với không khí có độ ẩm 85% trong 20 ngày. Ảnh hưởng của các ion kim loại bao gồm Mg, Fe, Ni, Co, Zn, Mn và Zr đến cấu trúc Cu-BTC-II được khảo sát.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.1.1. Hóa chất

Acid trimesic (H_3BTC, 98%), iron (III) chloride hexahydrate ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 98%), copper (II) chloride dehydrate ($CuCl_2.2H_2O$, 98%), nickel chloride hexahydrate ($NiCl_2.6H_2O$, 98%), cobalt (II) chloride hexahydrate ($CoCl_2.6H_2O$, 97%), manganese (II) chloride tetrahydrate ($MnCl_2.4H_2O$, 98%), chromium(III) chloride hexahydrate ($CrCl_3.6H_2O$, 98%), zirconyl chloride octahydrate ($ZrOCl_2.8H_2O$, 98%), kali ferricyanide (($K_3[Fe(CN)_6]$), 98%), amoni chloride (NH_4Cl, 98%), 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide (DMPO, 98%), sodium sulfate (Na_2SO_4, 98%), p-benzoquinone (p-BQ, 98%), ammoni oxalat monohydrat (AO, 99%), silver nitrate ($AgNO_3$, 99%), imidazole ($C_3H_4N_2$, 99%), (sodium phosphate monobasic monohydrate ($NaH_2PO_4.H_2O$, 98%), acid acetic (CH_3COOH, 98%) được mua của hãng Sigma Aldrich. Sodium hydroxide (NaOH, 98%), sodium chloride (NaCl, 99%), sodium nitrate ($NaNO_3$, 99%), sodium bicarbonate ($NaHCO_3$, 99%), sodium sulfate (Na_2SO_4, 98%), sodium phosphate monobasic (NaH_2PO_4, 98%), potassium chloride (KCl, 98%), ethanol (C_2H_5OH, 96%), urea ($(NH_2)_2CO$) (98%), humic acid (HA, 99%), hydrochloric acid (HCl, 37%) được mua của Trung Quốc. Các khí hydro sulfide (H_2S, 99%), carbon dioxide (CO_2, 99,99%), nitrogen (N_2, 99,99%), và methane (CH_4, 99,95%) được mua của Trung Quốc.

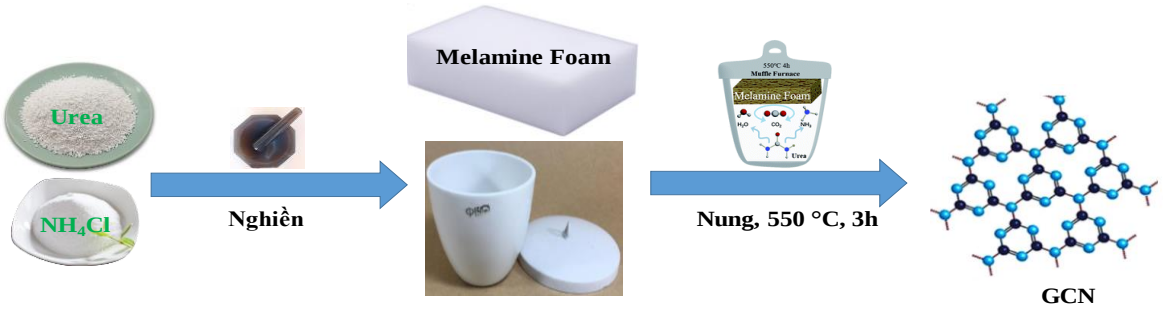
2.1.2. Thiết bị

Luận án này sử dụng các thiết bị bao gồm: Bình Teflon (250 mL) được chế tạo bằng nhựa Teflon, autoclave (250 ml), thiết bị lò vi sóng (MWO-G20SA, công suất cực đại 1200 W, tần số 2,45 GHz), máy khuấy từ gia nhiệt (IKA C-MAG HS7, tốc độ 100 - 1500rpm, nhiệt độ tối đa 500 ^oC), máy đo pH cầm tay (HACH, HQ40d), cân phân tích (PX224E Ohaus, độ chính xác 0, 1 mg), máy ly tâm hermle có tốc độ tối đa 12000 rpm, thể tích tối đa 6x50 mL.

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp vật liệu GCN (g-C_3N_4)

Vật liệu GCN được tổng hợp bằng phương pháp ngưng tụ nhiệt, sử dụng hỗn hợp amoni chloride và urea làm tiền chất tổng hợp (Hình 2.1). Cụ thể, 10 g amoni chloride (NH_4Cl) và 10 g urea ($(NH_2)_2CO$) được nghiền mịn trong cối trước khi cho vào đĩa sứ có miếng xốp melamin. Chất rắn này được nung ở 550 °C trong 3 giờ để thu được vật liệu GCN [98,105].



Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp GCN bằng phương pháp ngưng tụ nhiệt

2.2.2. Tổng hợp chấm lượng tử Carbon (CQD)

Chấm lượng tử carbon (CQD) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng chitosan làm tiền chất. Cụ thể, 1,0 g chitosan được thêm vào dung dịch 200 mL chứa 1% CH_3COOH và khuấy mạnh để thu được hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, dung dịch này được cho vào thiết bị phản ứng autoclave (250 mL) và ủ trong 12 giờ ở 180 °C để thu được hỗn hợp màu vàng yến. Hỗn hợp màu vàng yến này được tách loại chất rắn bằng thiết bị ly tâm để thu được dung dịch CQD màu vàng yến và bảo quản ở 2 °C.

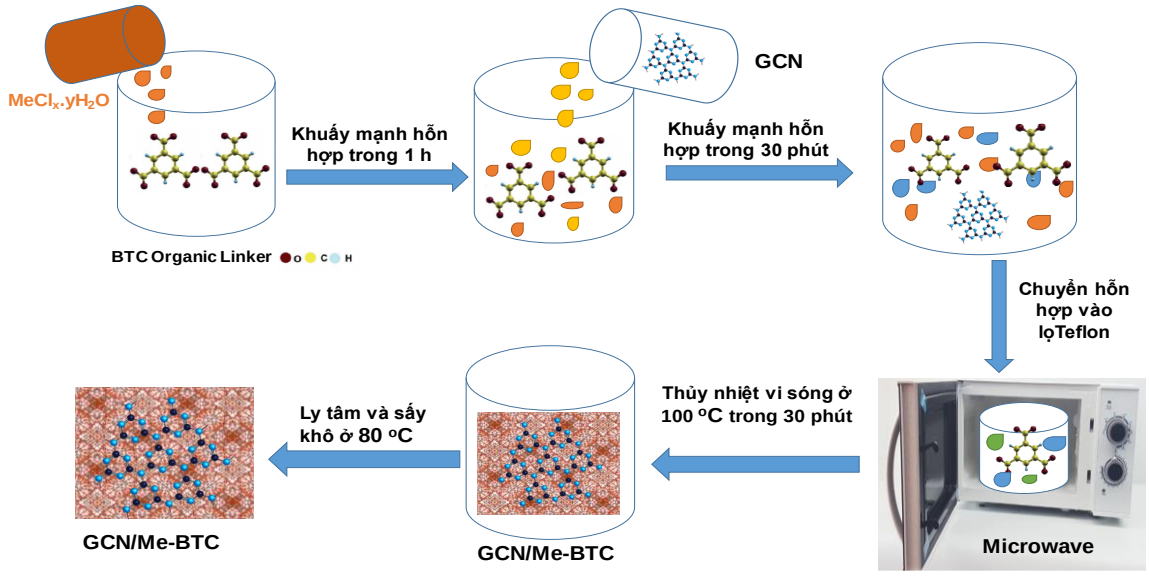
2.2.3. Tổng hợp vật liệu Ag_3PO_4

Vật liệu Ag_3PO_4 được tổng hợp bằng cách thêm từ từ 50 mL Na_2HPO_4 0,4 M vào 50 mL dung dịch $AgNO_3$ 1,2 M và khuấy hỗn hợp trong 10 phút ở nhiệt độ phòng. Tiếp theo, chất rắn màu vàng được tách ra bằng cách ly tâm và rửa nhiều lần bằng nước và ethanol (phương trình tổng hợp: $Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$). Cuối cùng, vật liệu Ag_3PO_4 màu vàng được sấy ở 80 °C trong 12 giờ và nghiền nhỏ. Hiệu suất phản ứng thu được trong quá trình tổng hợp chất rắn màu vàng Ag_3PO_4 đạt 93,64%.

2.2.4. Tổng hợp vật liệu GCN/Me-BTC

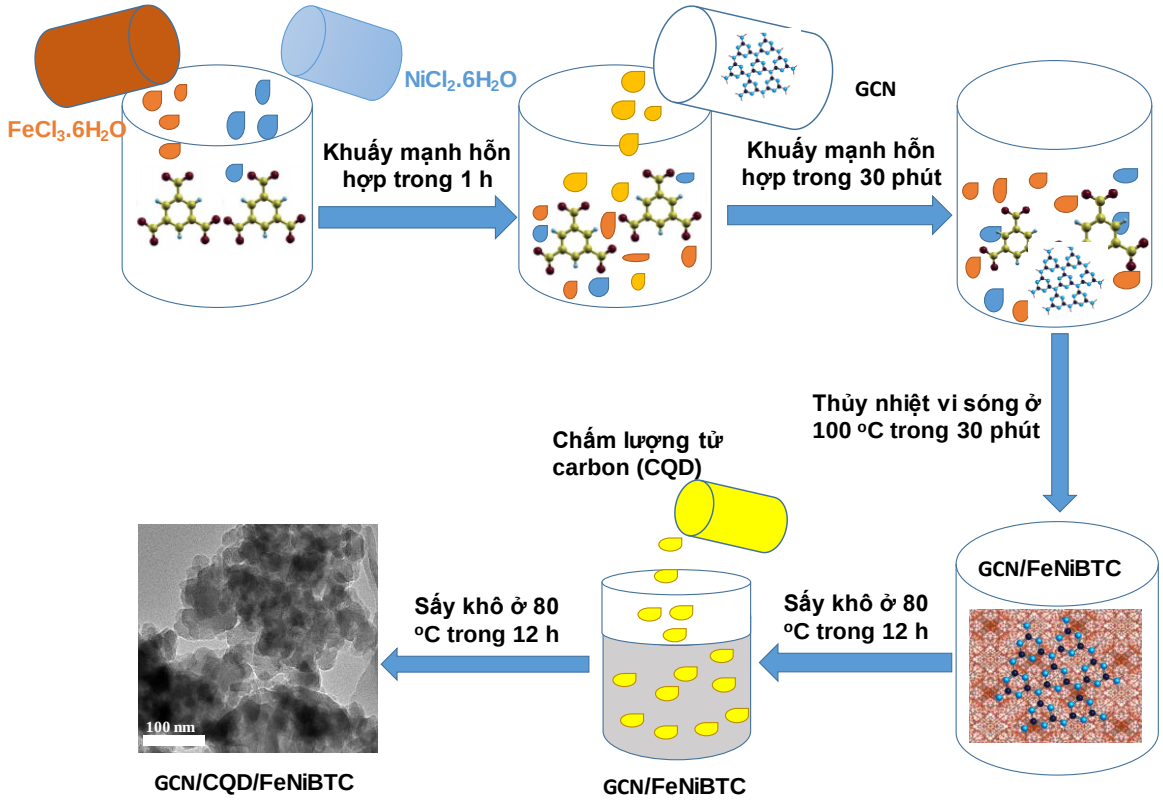
Vật liệu composite GCN/Me-BTC (Me = Fe, Cu, Ni, Co, Mn và Cr) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng. Trong quy trình này, 60 mL dung dịch NaOH 1 M chứa 12 mmol acid trimesic và 60 mL nước chứa 12 mmol $MeCl_x.nH_2O$ được siêu âm ở tần số 40 kHz trong 30 phút. Sau đó, 0,8 g GCN được phân tán trong 30 mL nước thông qua siêu âm ở tần số 40 kHz, tạo thành hỗn hợp huyền phù đồng nhất. Sau khi trộn hai huyền phù và siêu âm thêm trong 30 phút, chúng được chuyển vào bình Teflon (250 mL). Sau đó, hỗn hợp được gia nhiệt trong lò vi sóng (MWO-G20SA, 700 W) ở 100 °C trong 30 phút [106]. Chất rắn thu được được tách ra bằng thiết bị ly tâm và rửa ba lần bằng nước và một lần bằng ethanol, và

cuối cùng sấy khô trong lò ở 80 °C trong 12 giờ (Hình 2.2). Hiệu suất phản ứng của quá trình tổng hợp vật liệu GCN/Fe-BTC, GCN/Cr-BTC, GCN/Cu-BTC, GCN/Co-BTC, GCN/Ni-BTC và GCN/Mn-BTC lần lượt là 89,99, 86,58, 90,52, 83,64, 86,13 và 78,42%.



Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp GCN/Me-BTC bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng

2.2.5. Tổng hợp vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC



Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp vật liệu GCN/CQD/FeNiBTC bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng

Quá trình tổng hợp vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC, GCN/CQD/FeBTC và GCNCQD/Ni-BTC liên quan đến phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng (Hình 2.3). Đối với GCN/Fe_8Ni_2BTC (tỷ lệ mol Fe: Ni là 8:2), quá trình bắt đầu bằng cách hòa tan 2,52 g (12 mmol) acid trimesic trong 60 mL NaOH 1M để tạo thành dung dịch không màu (dung dịch A). Đồng thời, 2,595 g (9,6 mmol) $FeCl_3.6H_2O$ và 0,571g (2,4 mmol) $NiCl_2.6H_2O$ được hòa tan trong 60 mL nước và siêu âm để thu được dung dịch đồng nhất (dung dịch B). Đồng thời, 0,8 g GCN được phân tán trong 30 mL nước và đánh siêu âm trong 30 phút, tần số 40 kHz ở nhiệt độ phòng. Thành phần của các pha GCN: FeNiBTC được tính theo tỉ lệ khối lượng là 3:7. Tiếp theo, dung dịch B được thêm từ từ vào dung dịch A và khuấy trong 30 phút để tạo thành dung dịch C. Sau đó, huyền phù GCN được đưa vào dung dịch C và khuấy ở tốc độ 500 vòng/phút trong 30 phút. Hỗn hợp này được chuyển vào bình teflon (250 mL) và xử lý thủy nhiệt trong lò vi sóng ở 100 °C trong 30 phút [106]. Hỗn hợp được để nguội đến nhiệt độ môi trường, sau đó hỗn hợp được rửa bằng ethanol và nước để thu được vật liệu GCN/Fe_8Ni_2BTC. Các vật liệu khác bao gồm GCN/Fe_9Ni_1BTC, GCN/Fe_7Ni_3 BTC, GCN/Fe-BTC, GCN/Ni-BTC được tổng hợp theo quy trình trên (Hình 2.3). Hiệu suất phản ứng của quá trình tổng hợp vật liệu GCN/Fe-BTC, GCN/Fe_9Ni_1BTC, GCN/Fe_8Ni_2BTC, GCN/ Fe_7Ni_3BTC, GCN/Ni-BTC đạt 88,62, 87,36, 87,23, 86,51 và 82,58%, tương ứng.

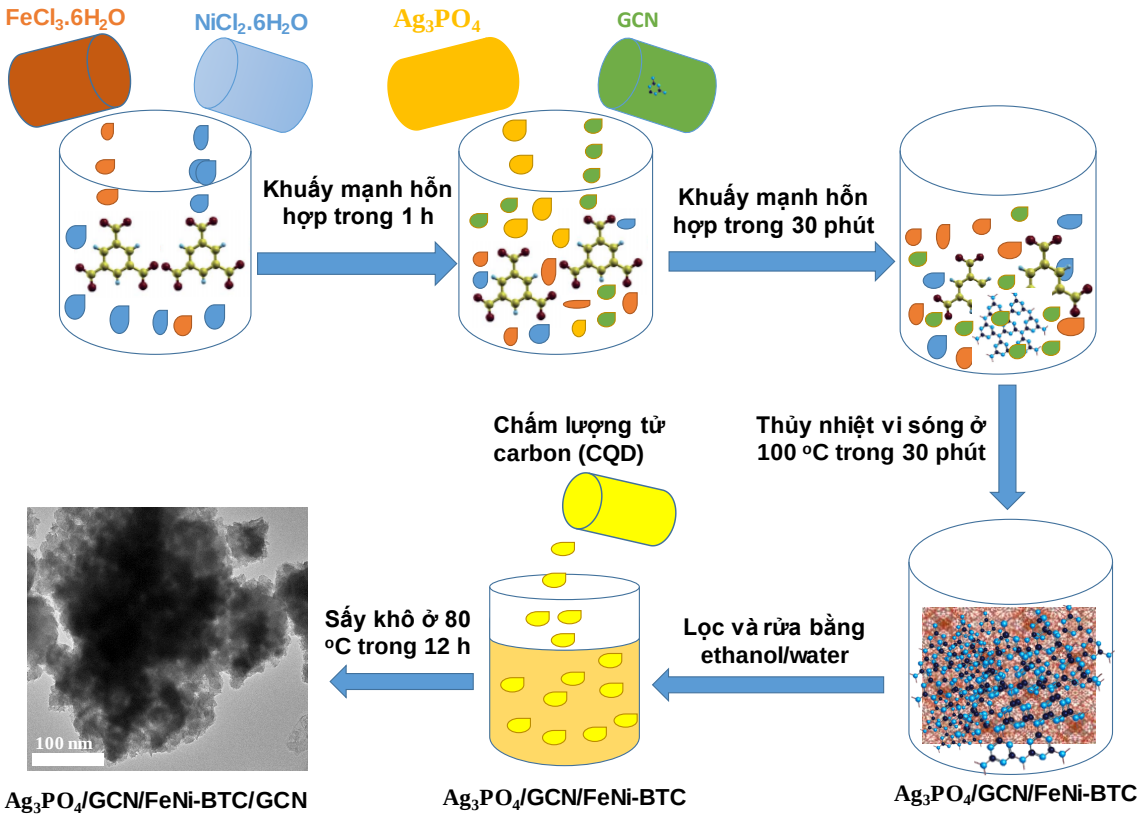
Đối với vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC, GCN/CQD/Fe-BTC và GCN/CQD/ Ni-BTC, quy trình này liên quan đến việc tích hợp CQD. Ban đầu, 20 mL dung dịch CQD đã tổng hợp trước đó được thêm vào 100 mL hỗn hợp nước-ethanol (tỷ lệ thể tích 4:1). Sau đó, 2 g vật liệu GCN/Fe_8Ni_2BTC được đưa vào hỗn hợp CQD, siêu âm trong 30 phút, sau đó khuấy mạnh ở 120 °C trong 5 giờ. Hỗn hợp thu được được tách ra bằng cách ly tâm, rửa bằng dung môi và chất rắn còn lại được sấy khô ở 80 °C trong 12 giờ để thu được vật liệu GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC. CQD trong thành phần composite chiếm khoảng 0,5 %wt làm chất kết nối giữa chất bán dẫn GCN và FeNiBTC trên vật liệu GCN/CQD/FeNiBTC.

2.2.6. Tổng hợp vật liệu Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD (AGF-CQD)

Vật liệu FeNi-BTC và Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC (AGF) và Ag_3PO_4/GCN/ FeNi-BTC/CQD (AGF-CQD) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng. Cụ thể, 2,54 g trimesic acid được hòa tan trong 60 mL dung dịch NaOH 1M và khuấy mạnh để hòa tan hoàn toàn trimesic acid (dung dịch A). Hỗn hợp muối 0,570 g $NiCl_2.6H_2O$ và 2.594 g $FeCl_3.6H_2O$ được hòa tan trong 60 mL H_2O (dung dịch B). Sau đó, một lượng gồm 0,8 g GCN và m g Ag_3PO_4 (m = 0,35, 0,788 và 1,352 g

Ag_3PO_4 tương ứng với vật liệu 10%AGF, 20%AGF và 30%AGF) được phân tán thành dung dịch huyền phù trong 60 mL H_2O (dung dịch C). Tiếp theo, dung dịch B được thêm từ từ vào dung dịch A, và khuấy hỗn hợp trong 30 phút. Sau đó, cho từ từ dung dịch C vào hỗn hợp dung dịch A+B và khuấy hỗn hợp trong 30 phút, và chuyển vào bình Teflon (250 mL). Bình teflon được thủy nhiệt kết hợp vi sóng trong 30 phút, ở 100 °C và để hệ phản ứng nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng. Dung dịch này sau đó được lọc rửa bằng ethanol và nước để thu được vật liệu AGF. Hiệu suất phản ứng của quá trình tổng hợp vật liệu 10%AGF, 20%AGF và 30%AGF lần lượt 90,63, 91,06 và 91,68%.

Vật liệu AGF sau đó được phân tán vào 100 mL hỗn hợp gồm CQD: H_2O: C_2H_5OH = 20: 80: 20 và thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng trong 30 phút để thu được vật liệu AGF-CQD. Hỗn hợp thu được được tách bằng thiết bị ly tâm, rửa bằng dung môi và phần cặn rắn được sấy khô ở 80 °C trong 12 giờ để thu được chất xúc tác AGF-CQD.



Hình 2.4. Sơ đồ tổng hợp vật liệu Ag_3PO_4/FeNi-BTC/GCN/CQD sử dụng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ của vi sóng.

2.2.7. Tổng hợp vật liệu Cu-BTC-II

Tổng hợp Cu-BTC-II như sau: 2,52 g acid trimesic (12 mmol) được thêm vào hỗn hợp gồm 55,5 mL ethanol và 4,5 mL isopropanol (dung dịch A). Đồng thời, 2,047

g $CuCl_2.2H_2O$ (12 mmol) được hòa tan vào 60 mL nước cất (dung dịch B). Tiếp theo, dung dịch B được thêm từ từ dung dịch A, sau đó thêm 0,408 g imidazole (6 mmol). Hỗn hợp sau đó được siêu âm trong 30 phút, chuyển vào bình teflon (250 mL) và thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng trong lò vi sóng ở 100 ^oC trong 30 phút để thu được kết tủa màu xanh. Sau đó, chất rắn màu xanh được rửa bằng ethanol và nước cất ba lần và sấy khô ở 100 ^oC.

Các vật liệu Cu-BTC-II được tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau 10, 20, 30 và 40 phút được ký hiệu Cu-BTC-II-10min, Cu-BTC-II-20min, Cu-BTC-II-30min và Cu-BTC-40min, tương ứng. Hiệu suất phản ứng trong quá trình hình thành sản phẩm Cu-BTC-II ở thời gian thủy nhiệt kết hợp vi sóng là 10, 20, 30 và 40 phút lần lượt là 35,21%, 74,80%, 85,18% và 88,61%.

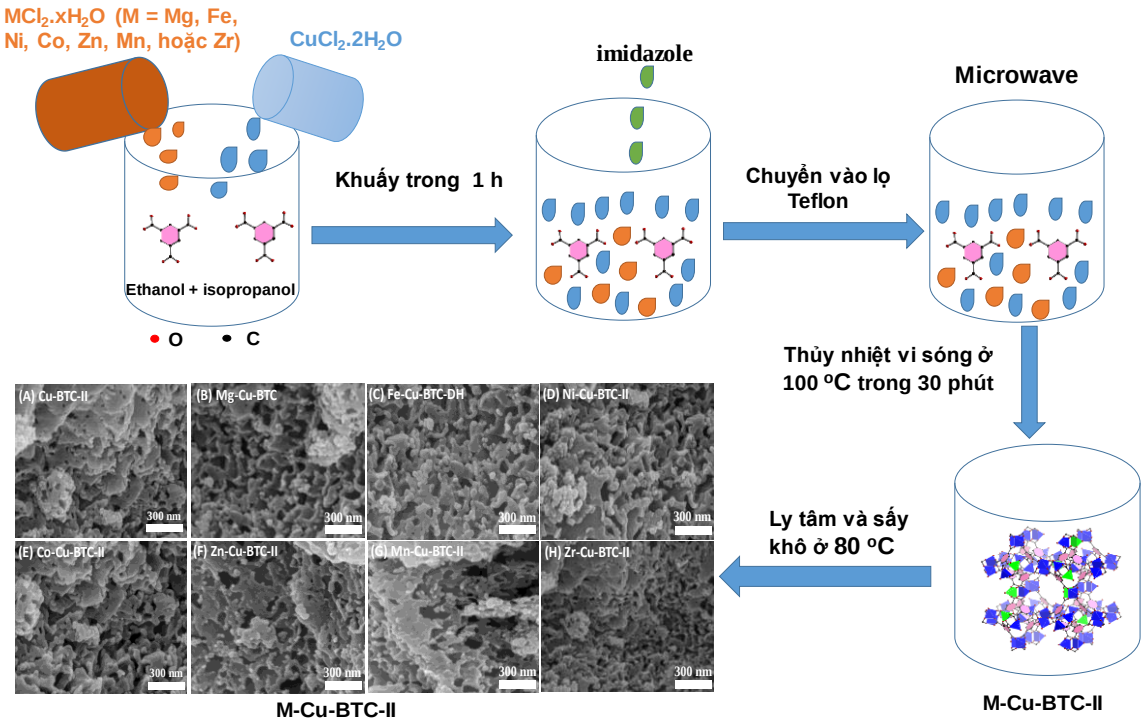
Vật liệu Cu-BTC-II-80 ^oC, Cu-BTC-II-100 ^oC và Cu-BTC-II-120 ^oC được tổng hợp với thời gian thủy nhiệt kết hợp vi sóng với nhiệt độ thủy nhiệt kết hợp vi sóng ở nhiệt độ 80, 100 và 120 ^oC trong 30 phút, tương ứng. Có thể nhận thấy hiệu suất hình thành Cu-BTC-II ở các nhiệt độ khác nhau, cụ thể là 80, 100 và 120 ^oC bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng, lần lượt là 50,85%, 85,18% và 90,22%.

Các vật liệu Cu-BTC-II được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng ở nhiệt độ 100 ^oC và thời gian 30 phút, với các lượng dung môi hữu cơ kỵ nước khác nhau: Cu-BTC-II-1 (1,5 mL isopropanol và 2 mmol imidazole), Cu-BTC-II-2 (3 mL isopropanol và 4 mmol imidazole), Cu-BTC-II-3 (4,5 mL isopropanol và 6 mmol imidazole) và Cu-BTC-II-4 (6 mL isopropanol và 8 mmol imidazole).

2.2.8. Tổng hợp vật liệu M-Cu-BTC-II

Vật liệu M-Cu-BTC-II được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ bởi vi sóng, cụ thể: 2,52 g acid trimesic (12 mmol) được thêm vào hỗn hợp gồm 55,5 mL ethanol và 4,5 mL isopropanol (dung dịch A). Đồng thời, 1,842 g $CuCl_2.2H_2O$ (10,8 mmol) và 1,2 mmol $MeCl_x.nH_2O$ muối của ion kim loại thứ hai, ví dụ, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0,387 g), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,238 g), $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,293 g), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,286 g), $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,239 g), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,244 g) hoặc $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,286 g), được hòa tan vào 60 mL nước cất (dung dịch B). Tiếp theo, dung dịch B được thêm vào dung dịch A và khuấy trong 1 giờ, sau đó thêm 0,272 g imidazole (4 mmol). Tiếp theo, dung dịch B được thêm từ từ dung dịch A, sau đó thêm 0,408 g imidazole (6 mmol). Hỗn hợp sau đó được siêu âm trong 30 phút ở tần số 40 kHz, chuyển vào bình teflon (250 mL) và thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng trong lò vi sóng ở 100 ^oC trong 30 phút để thu được kết tủa màu xanh. Sau đó, chất rắn màu xanh được rửa bằng ethanol và nước cất ba lần, sau đó sấy khô ở 100 ^oC trong 12 giờ. Ngoài ra, Ni-Cu-BTC được

tổng hợp mà không thêm isopropanol và imidazole đã được thực hiện để so sánh các tính chất hóa lý và khả năng hấp phụ khí acid. Sơ đồ minh họa cho quá trình tổng hợp thủy nhiệt hỗ trợ của vi sóng của vật liệu M-Cu-BTC-II có thể được thấy trong Hình 2.5. Hiệu suất phản ứng của quá trình tổng hợp vật liệu M-Cu-BTC-II và Cu-BTC-II dao động 85-88%.



Hình 2.5. Sơ đồ minh họa quá trình tổng hợp M-Cu-BTC-II bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ của vi sóng.

2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Nhiễu xạ tia X (XRD) được đo bằng cách sử dụng máy đo nhiễu xạ D8 Advance (Bruker, Đức) với CuK_α làm nguồn bức xạ (phạm vi góc $2\theta \sim 5 – 50°$ và $\lambda = 0{,}154\ 06$ nm), tại Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.

Phổ hồng ngoại (FT-IR) được đo bằng quang phổ kế Jasco 4700, bước sóng 450 –4000 cm^{-1}, độ phân giải 1 cm^{-1}, tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Vật liệu được chuẩn bị bằng cách trộn vật liệu với KBr, tỷ lệ 1:100 và nghiền nhỏ trước khi ép thành viên bằng máy thủy lực 5000 psi.

Tỷ lệ nguyên tố của vật liệu tổng hợp được đo bằng nhiễu xạ năng lượng tia X (EDS) trên thiết bị Hitachi S-4800, thế gia tốc 15 keV, W_D = 7,7 mm và độ phân giải từ 10 - 100 µm, tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hình thái của các vật liệu được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) với điện áp gia tốc 200 kV (Leica IEO 906E), độ phóng đại 80 000 lần, tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

Phổ quang phát quang (PL) được phân tích trên máy quang phổ huỳnh quang Cary Eclipse (Varian) với bước sóng kích thích 360 nm, và ghi lại phổ ở bước sóng 400 -700 nm, tại Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ UV-Vis DRS được phân tích trên máy quang phổ UV-2600 (Shimadzu), bước sóng 200 đến 800 nm, tại Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Quang phổ quang điện tử tia X (XPS) được thực hiện với việc sử dụng Thermo VG Multilab 2000 tại Đại học Bristol, Anh.

Phương pháp phân tích nhiệt (TGA) được phân tích trên thiết bị Linseis TGA PT 1600, tốc độ gia nhiệt 10 ^{o}C phút^{-1}, nhiệt độ 25 –800 °C, tại Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.

Diện tích bề mặt mẫu được phân tích trên thiết bị của hãng Micromeritics-USA, hệ thống Tristar-3030 với N_2 hấp phụ ở 77 K bằng phương pháp BET, tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Vật liệu trước khi đo hấp phụ vật lý được xử lý nhiệt ở 150 °C trong điều kiện chân không trong 12 giờ để làm sạch bề mặt vật liệu. Phân tích hàm lý thuyết mật độ (DFT): Sự phân bố kích thước mao quản của vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC được tính toán trên phần mềm hệ thống Tristar-3030 từ Micromeritics.

Giải hấp theo chương trình nhiệt độ CO_2 (CO_2-TPD): Quá trình giải hấp theo chương trình nhiệt độ CO_2 được thực hiện trên hệ thống hấp phụ hóa học (Micromeritics AutoChem II 2920) tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Đầu tiên, Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II được xử lý nhiệt ở 150 °C trong điều kiện chân không trong 5 giờ để làm sạch bề mặt vật liệu. Tiếp theo, 0,1 g Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II đã được làm sạch được đặt trong ống chữ U và đi qua luồng khí heli (50 mL phút^{-1}) ở 150 °C trong 60 phút. Sau đó, nhiệt độ được hạ xuống 25 °C và CO_2 được đưa vào với tốc độ dòng chảy là 20 mL phút^{-1}. Sau khi quá trình hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng, quá trình giải hấp CO_2 theo chương trình được thực hiện bằng cách tăng nhiệt độ hệ thống phản ứng từ nhiệt độ môi trường lên 300 °C với tốc độ tăng dần là 10 °C phút^{-1}.

2.4. Các đặc trưng quang điện hóa của vật liệu

Điện cực sử dụng để đo dòng quang điện và Mott-Schottky được chuẩn bị bằng cách phân tán mẫu bột trong ethanol (0,1 mL: 0,05 g mL^{-1}) và cho lên tấm FTO (0,283 cm^2) và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng trong 24 h. Sau đó vật liệu dạng bột phân tán trên các tấm FTO được cho vào dung dịch Na_2SO_4 0,1 M. Tiếp theo, đặt vào một hiệu điện thế 1,5 V trong khoảng thời gian 510 giây, mỗi chu kỳ bật tắt 30 giây. Các phép đo quang điện hóa được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp điện thế tĩnh. Phép đo Mott-Schottky thực hiện trong khoảng điện thế từ –2,5 đến +1 V (so với Ag/AgCl), tần số 500 Hz, trên thiết bị Autolab tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Các phép đo tổng trở điện hóa (EIS) được thực hiện trong dung dịch 5 mM $[Fe(CN)_6]^{3-}$ và 0,1 M KCl tỷ lệ (1:1) với dải tần số điện áp từ 0,1 đến 10 kHz ở biên độ 5 mV, trên thiết bị Autolab tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Điện cực được chuẩn bị bằng cách phân tán 10 mg vật liệu trong 1 mL ethanol và sau đó phân tán 4 µL dung dịch huyền phù này lên trên điện cực GCE để phân tích EIS [107].

Các gốc phản ứng được xác định bằng quang phổ cộng hưởng từ điện tử (EPR, Bruker 300) sử dụng 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide (DMPO) làm tác nhân bẫy spin. Các điều kiện hoạt động ở trường trung tâm là 3300 G, độ rộng quét 1000 G, tần số 100 kHz và công suất là 6 mW tại Đại học Bristol, Anh.

2.5. Đo hiệu suất quang xúc tác

Các vật liệu GCN/Me-BTC được ứng dụng để xử lý TC (50 mg/L) trong môi trường nước. Các chất xúc tác quang Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/FeNi-BTC, AGF và AGF-CQD được ứng dụng để xử lý TC (30 mg L^{-1}). Các chất xúc tác quang tổng hợp được, được sử dụng để xử lý thuốc kháng sinh TC trong môi trường nước. Cụ thể, 30 mg chất xúc tác quang được thêm vào trong 100 mL TC và để cân bằng hấp phụ trong bóng tối 60 phút. Tiếp theo, sử dụng đèn Xenon 300 W làm nguồn sáng và sử dụng bộ lọc KG3 để lọc tia UV phát ra trong đèn Xenon để kích thích phản ứng phân hủy quang xúc tác. Trong quá trình phản ứng xảy ra, hệ thống nước làm mát được bơm hồi lưu vào bề mặt ngoài của hệ phản ứng để duy trì nhiệt độ 25 ^oC trong suốt quá trình phản ứng xảy ra. Sau 15 hoặc 30 phút phản ứng, 2 mL dung dịch phản ứng được chiết xuất bằng bộ lọc bọt 0,22 µm để tách chất xúc tác quang ra khỏi dung dịch. Các dung dịch sau phản ứng được phân tích bằng phương pháp quang phổ UV–Vis ở bước sóng 360 nm để xác định nồng độ

TC sau phản ứng [25]. Hiệu suất phản ứng phân hủy tetracycline được tính bằng cách sử dụng phương trình (2.1).

$$\%H = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} . 100 \quad (2.1)$$

Trong đó: %H, C_o, C_t lần lượt thể hiện hiệu suất phản ứng, nồng độ TC ban đầu và nồng độ tại thời điểm t.

2.6. Thí nghiệm các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy tetracycline

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy tetracycline bao gồm liều lượng chất xúc tác (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 và 0,5 g L^{-1}), nồng độ TC ban đầu (10, 20, 30, 40 và 50 mg L^{-1}), giá trị pH (3, 5, 6, 7, 9) và anion (SO_4^{2-}, HCO_3^-, Cl^- và $H_2PO_4^-$ với nồng độ 1 hoặc 10 mM). Các giá trị pH của dung dịch phản ứng được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1 M và dung dịch HCl 0,1 M.

Thí nghiệm bắt các gốc phản ứng được thực hiện bằng cách thêm vào hệ phản ứng lần lượt p-benzoquinone (p-BQ), amoni oxalat monohydrat (AO), tert-butanol (TBA) nồng độ 1 mM trước khi chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy để bắt các gốc phản ứng $^{\bullet}O_2^-$, h^+ và $^{\bullet}OH$, tương ứng.

Các hợp chất trung gian được tạo ra trong quá trình phân huỷ quang xúc tác được tiến hành phân tích bằng phương pháp LC-MS với tốc độ bơm 0,1 mL $phút^{-1}$, pha hoạt động là nước, điện áp mao quản 3 kV, điện áp hình nón 40 V, nhiệt độ nguồn 150 ^oC, nhiệt độ tách dung môi 350 °C, phạm vi quét m/z từ 50 đến 1000 trên hệ thống Thermo-fish (Xevo TQ-XS LC-MS) tại Viện Kiểm nghiệm an toàn thực phẩm Trung ương.

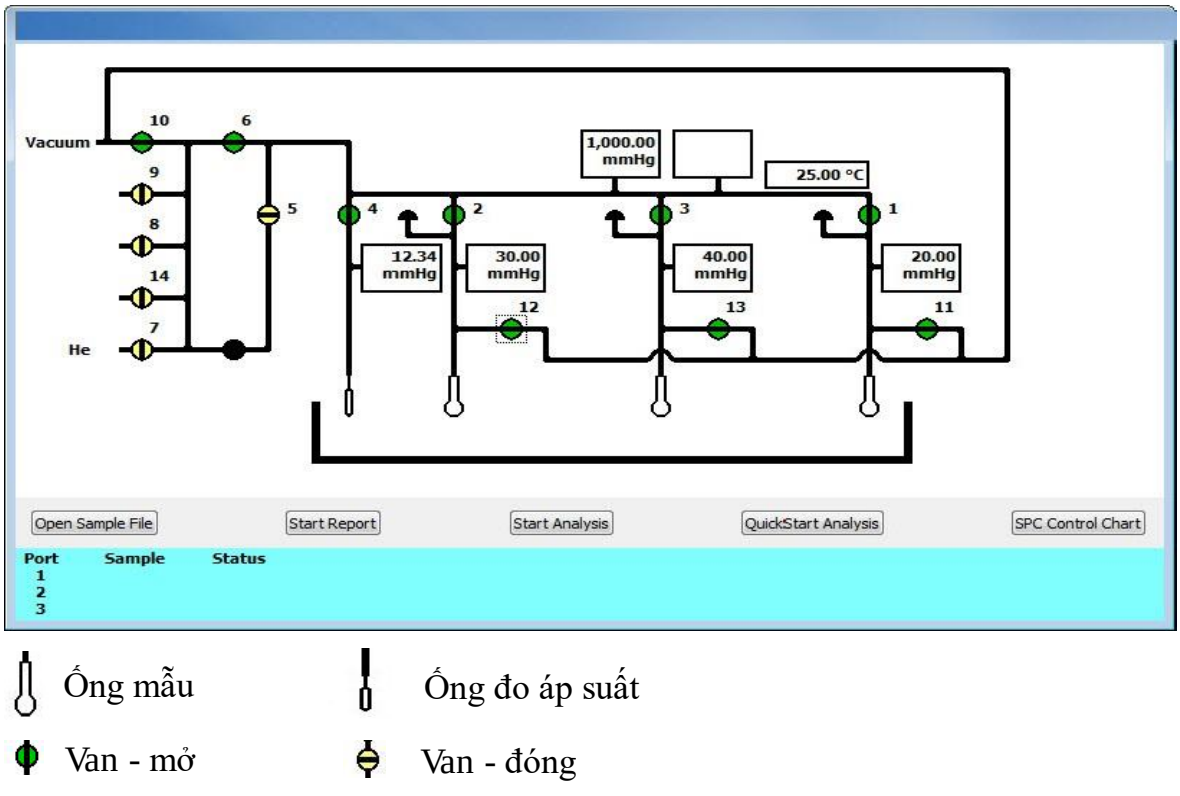
Để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu 20%AGF, vật lệu 20%AGF-CQD sau các chu kỳ phản ứng được thu hồi và rửa sạch bằng ethanol và nước. Chất xúc tác quang 20%AGF-CQD được sử dụng để đánh giá khả năng tái sử dụng trong năm chu kỳ phản ứng xử lý TC và các đặc tính đặc trưng của vật liệu sau khi phản ứng đã được kiểm tra.

2.7. Hấp phụ khí CO_2, CH_4, N_2 và H_2S

Quá trình hấp phụ khí CO_2, CH_4, N_2 và H_2S được thực hiện bằng phương pháp thể tích tĩnh tiêu chuẩn với áp suất 0 đến 910 mmHg, sử dụng khí He (99,999%) để xác định thể tích trống của hệ hấp phụ, vật liệu M-Cu-BTC-II làm chất hấp phụ khí CO_2, CH_4, N_2 và H_2S.

Nguyên lý phương pháp thể tích: Một lượng vật liệu được đưa vào hệ thống ống mẫu kín với thể tích đã biết, áp suất khí, nhiệt độ và thể tích tuân theo phương trình khí lý tưởng pV = nRT trong trạng thái cân bằng của quá trình hấp phụ dưới áp suất khí. Sau mỗi lần thay đổi áp suất, chênh lệch thể tích khí là dung tích khí được hấp phụ hoặc giải hấp. Lượng hấp phụ được tính bằng cách sử dụng phương trình khí lý tưởng lấy số phân tử được đưa vào trừ đi số phân tử còn lại ở trạng thái cân bằng hấp phụ. Hiện nay, phương pháp thể tích tĩnh được sử dụng trong các thiết bị để đo vật liệu có kích thước mao quản 2–30 nm và diện tích bề mặt riêng là 0,1–2000 $m^2 g^{-1}$. Phương pháp này được sử dụng để do đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 để xác định các thông số diện tích bề mặt, thể tích mao quản, đường kính mao quản.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ khí CO_2, CH_4, N_2 và H_2S được thực hiện ở 20 ^oC trên hệ thống Tristar-3030 (Micromeritics-USA) tại Viện Hóa học. Sơ đồ hệ thống Tristar-3030 được trình bày trong Hình 2.6. Cụ thể, hệ thống Tristar-3030 bao gồm bơm chân không được sử dụng để điều chỉnh áp suất trong hệ thống (van 10), 3 ống phản ứng được sử dụng để đựng mẫu để hấp phụ, hệ thống khí hấp phụ bao gồm khí CO_2, CH_4, N_2 và H_2S (van 8, 9 và 14, có thể điều chỉnh các loại khí khác nhau), một bình khí He để đo thể tích trống sau khi hút chân không và mẫu sau khi hấp phụ khí bão hòa tại áp suất P (van 7), ống để đo áp suất khí quyển (van 4), 01 bình ổn nhiệt để đảm bảo nhiệt độ ổn định trong suốt quá trình hấp phụ.



Hình 2.6. Sơ đồ hệ thống Tristar-3030 đo hấp phụ khí CO_2, CH_4, N_2 và H_2S

Quá trình chuẩn bị vật liệu hấp phụ:

Trước khi phân tích, M-Cu-BTC-II được degas ở 150 °C trong 12 giờ trong điều kiện môi trường có khí Ar để loại bỏ các chất hấp phụ trong các mao quản của vật liệu [43]. Tiếp theo, 100 mg vật liệu M-Cu-BTC-II được đặt trong ống phản ứng (ống thủy tinh thạch anh, đường kính trong 3,5 mm, đường kính ngoài 6,4 mm, chiều dài 281 mm) và một dòng khí CO_2, CH_4, N_2 và H_2S với lưu lượng 60 mL phút^{-1} được đưa vào. Nhiệt độ phản ứng được kiểm soát ở 20, 25, 30 và 35 °C bằng cách sử dụng bồn nước tuần hoàn.

Quá trình phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ khí CO_2, CH_4, N_2 và H_2S:

Quá trình hấp phụ được thực hiện bằng phương pháp thể tích tĩnh tiêu chuẩn với áp suất 0 đến 912 mmHg để xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ. Cụ thể, sau khi vật liệu M-Cu-BTC-II được cho vào ống mẫu và lắp đặt ống đo mẫu vào hệ thống Tristar-3030 (Hình 2.6). Tiếp theo, thiết bị bơm chân không được sử dụng để hút áp suất trong hệ thống xuống áp suất ~ 0 mmHg, sau đó dòng khí He được bơm vào để đo khoảng trống trong ống mẫu. Sau khi đo thể tích trống, bơm chân không tiếp tục hút khí He ra khỏi hệ phản ứng và chất hấp phụ (CO_2 hoặc CH_4 hoặc N_2 hoặc H_2S) được bơm liên tục vào hệ phản ứng để vật liệu M-Cu-BTC-II hấp phụ bão hòa tại áp suất P1. Lượng khí hấp phụ (CO_2 hoặc CH_4 hoặc N_2 hoặc H_2S) đã bị vật liệu hấp phụ được xác định bằng cách bơm dòng khí He vào hệ phản ứng để xác định thể tích trống và dựa vào phương trình (2.2) để xác định thể tích trống và dung lượng hấp phụ khí tại áp suất P1. Dựa vào dung lượng hấp phụ khí và áp suất P1 có thể lập được một điểm trên đường đẳng nhiệt hấp phụ. Tiếp theo, bơm chân không hút áp suất hệ thống phản ứng xuống áp suất ~ 0 mmHg và điều chỉnh lên áp suất hệ thống lên P2 và tiếp tục bơm He và khí hấp phụ như các bước nêu trên. Các bước này được thực hiện lặp đi lặp lại với sự thay đổi của áp suất 0 đến 912 mmHg để xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ khí đơn CO_2 hoặc CH_4 hoặc N_2 hoặc H_2S. Lưu ý, các bước xây đựng đường đẳng nhiệt hấp phụ khí đơn CO_2 hoặc CH_4 hoặc N_2 hoặc H_2S tương tự đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 ở 77K, chỉ có sự thay đổi nhỏ về nhiệt độ hấp phụ và khí hấp phụ.

Để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu hấp phụ: Vật liệu Ni-Cu-BTC-II sau các chu kì hấp phụ CO_2 được được tái sinh trong môi trường khí Ar ở 120 ^oC trong 5 giờ để loại bỏ khí CO_2 hấp phụ trong mao quản và làm sạch mao quản của vật liệu.

2.8. Các công thức tính toán

2.8.1. Các công thức sử dụng để xác định thể tích trống

Thể tích không gian trống được tính toán bằng cách sử dụng các phương trình sau:

$$V_{fw} = \frac{V_{man}}{T_{man}}\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)T_{STD} \quad (2.2)$$

$$V_{fc} = V_{fw}\left(\frac{P_2}{P_3}\right) \quad (2.3)$$

$$V_{bath} = \frac{V_{fc} - V_{fw}}{1 - \frac{T_{bath}}{T_{amb}}} \quad (2.4)$$

Trong đó:

P_1: áp suất ống phân tích trong hệ thống trước khi định lượng heli;

P_2: áp suất ống phân tích trong hệ thống sau khi định lượng heli;

P_3: áp suất ống phân tích sau khi tăng Dewar và cân bằng với heli;

T_{amb}: nhiệt độ phòng (298 K);

T_{bath}: nhiệt độ bể phân tích (K);

T_{man}: nhiệt độ ống phân phân tích trước khi định lượng heli vào mẫu (K)

T_{STD}: nhiệt độ chuẩn (273,15 K)

V_{bath}: phần không gian trống ở nhiệt độ bể phân tích: được sử dụng trong điều chỉnh không lý tưởng (cm^3, ở nhiệt độ chuẩn);

V_{fc}: thể tích không gian trống (cm^3, ở nhiệt độ chuẩn 77 K);

V_{fw}: thể tích không gian trống (cm^3, ở nhiệt độ chuẩn 273,15 K);

V_{man}: thể tích ống phân phối (cm^3).

2.8.2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

$$q_e = q_m \frac{K_L . P}{1 + K_L . P} \quad (2.5)$$

$$q_e = K_F . P^{\frac{1}{n_1}} \quad (2.6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L . P} \quad (2.7)$$

Trong đó q_e (mmol g^{-1}) là dung lượng hấp phụ cân bằng của H_2S hoặc CO_2; q_m (mmol g^{-1}) dung lượng hấp phụ cực đại theo lý thuyết; K_L (1/atm) là hằng số Langmuir; K_F là hằng số Freundlich; n_1 là độ lệch so với bề mặt đồng nhất lý tưởng.

2.8.2. Nhiệt đẳng áp của hấp phụ

Nhiệt đẳng áp của hấp phụ có thể được tính bằng phương trình Clausius-Clapeyron [108]:

$$\ln(P) = -\frac{Q_{st}}{RT} + C \quad (2.5)$$

Trong đó Q_{st} nhiệt hấp phụ đẳng áp (J mol^{-1}); P là áp suất cân bằng (bar), R là hằng số khí phổ quát (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), T được định nghĩa là nhiệt độ tuyệt đối (K) và C là hằng số.

2.9. Tóm tắt các hệ vật liệu tổng hợp trong luận án

Trong luận án này, đã tổng hợp thành công các vật liệu đơn như Ag_3PO_4, GCN, CQD, Fe-BTC, FeNi-BTC, Cu-BTC và các hệ vật liệu composite được trình bày trong Bảng 2.1.

Bảng 2.1. Các hệ vật liệu tổng hợp được trong luận án

Hệ vật liệu	**Các vật liệu**		
GCN/Me-BTC	GCN/Cr-BTC	GCN/Ni-BTC	GCN/Cu-BTC
	GCN/Mn-BTC	GCN/Co-BTC	GCN/Fe-BTC
GCN/FeNi-BTC/CQD	GCN/Fe_9Ni_1 - BTC/CQD	GCN/Fe_8Ni_2 - BTC/CQD	GCN/Fe_7Ni_3 - BTC/CQD
Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC	10%Ag_3PO_4/GCN/ FeNi-BTC, ký hiệu: 10%AGF-CQD	20%Ag_3PO_4/GCN /FeNi-BTC, ký hiệu: 20%AGF-CQD	30%Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC, ký hiệu: 30%AGF-CQD
M-Cu-BTC-II	Cu-BTC-II	Mg-Cu-BTC-II	Fe-Cu-BTC-II
	Ni-Cu-BTC-II	Co-Cu-BTC-II	Zn-Cu-BTC-II
	Mn-Cu-BTC-II	Zr-Cu-BTC-II	

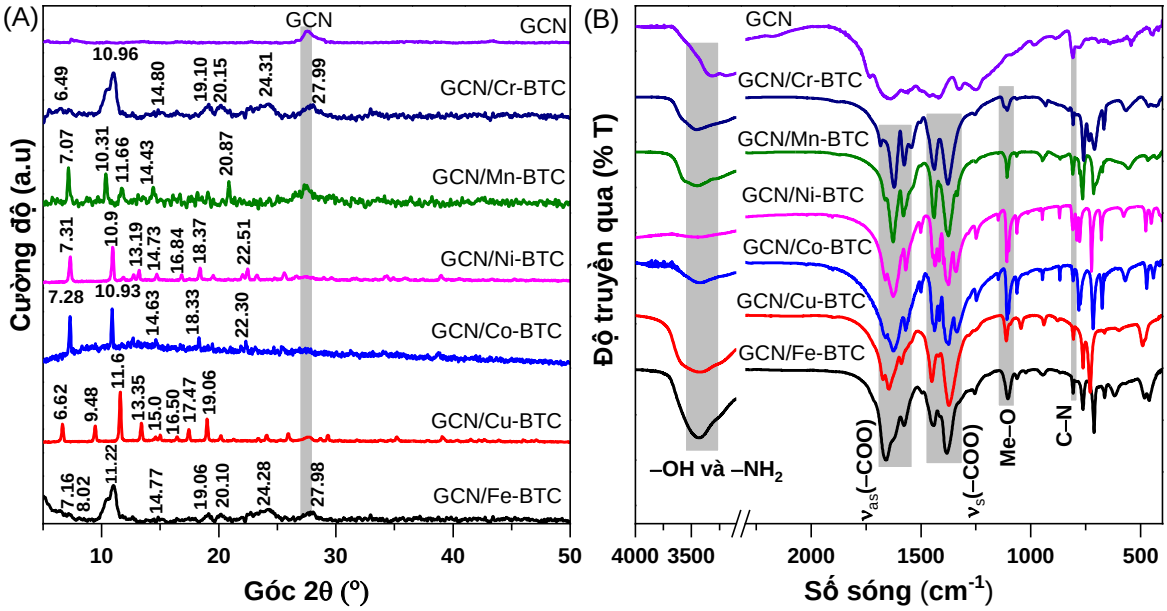
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng tính chất và ứng dụng của GCN/Me-BTC trong xử lý tetracycline và hấp phụ CO_2

3.1.1. Các kết quả đặc trưng của vật liệu GCN/Me-BTC

3.1.1.1. Giản đồ XRD và phổ FTIR của vật liệu GCN/Me-BTC

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC được trình bày trong Hình 3.1A. Giản đồ XRD của vật liệu GCN/Fe-BTC xuất hiện các peak ở 2θ ~ 7,16º, 8,02º 10,96º, 11,22º, 14,77º, 19,06º, 20,10º, 24,28º và 27,98º đặc trưng của pha Fe-BTC [106].



Hình 3. 1. Giản đồ XRD (A) và phổ FTIR (B) của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC

Vật liệu GCN/Cu-BTC, xuất hiện các peak ở 2θ ~ 6,62º 9,48º, 11,60º, 13,35º, 15,0º, 16,50º, 17,47º và 19,06º đặc trưng của pha Cu-BTC [109]. Các peak ở 2θ ~7,28º, 10,93º, 14,63º, 18,33º và 22,30º được gán cho các đặc trưng của pha Co-BTC trong giản đồ XRD của GCN/Co-BTC [110]. Giản đồ XRD của vật liệu GCN/Ni-BTC xuất hiện các peak ở 2θ~7,31º, 10,90º, 13,19º, 14,73º, 16,84º, 18,37º và 22,51º đặc trưng của pha Ni-BTC [111–113]. Vật liệu GCN/Mn-BTC, các peak ở 2θ ~7,07º, 10,31º, 11,66º, 14,43º và 20,87º đặc trưng cho cấu trúc của pha Mn-BTC [114–116]. Giản đồ XRD của GCN/Cr-BTC xuất hiện các peak đặc trưng của Cr-BTC ở 2θ ~ 6,49º, 10,96º, 14,80º, 19,10º, 20,15º, 24,31º và 27,99º [117–119]. Kết quả XRD cho thấy cấu trúc của vật liệu GCN/Me-BTC bị ảnh hưởng đáng kể bởi các ion kim loại, kết quả này bắt nguồn từ quá trình hình thành các phối tử và cụm Me-oxo khác nhau. Giản đồ XRD của các vật liệu GCN/Me-BTC, quan sát thấy peak ở 2θ ~27,50º đặc

trưng cho cấu trúc của pha GCN với cường độ thấp, điều này do cấu trúc lớp của vật liệu GCN giúp phân tán đồng đều các hạt nano Me-BTC lên trên bề mặt chất mang GCN [120].

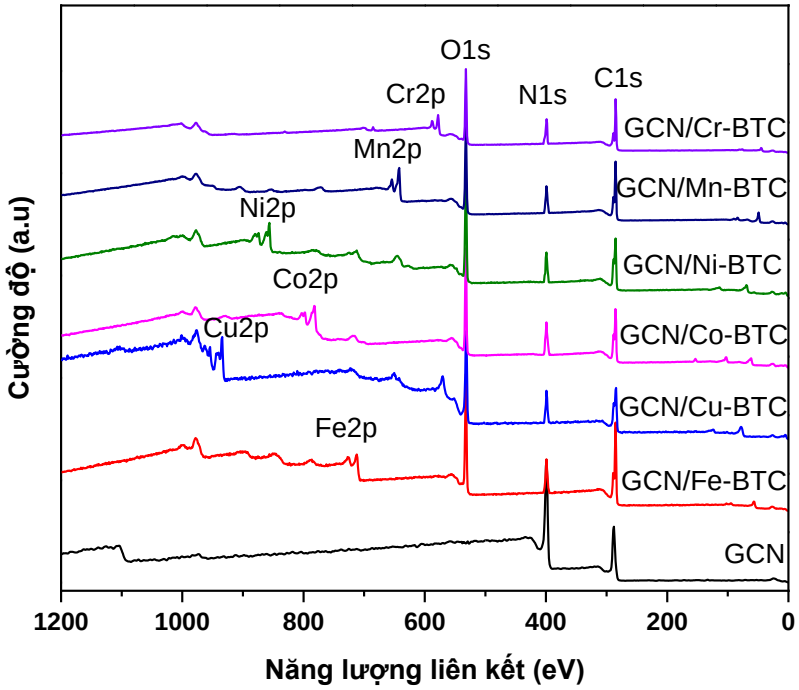
Phổ hồng ngoại (FTIR) Hình 3.1B của vật liệu GCN/Me-BTC xuất hiện các dao động 3600 –3200 cm^{-1} đặc trưng của các nhóm –OH và $–NH_2$ [7]. Các dao động kéo giãn đối xứng (1445 và 1381 cm^{-1}) và dao động kéo giãn không đối xứng (1662 và 1574 cm^{-1}) của các nhóm cacboxylate [121]. Các dao động uốn C–H của vòng thơm (763 và 711 cm^{-1}) và dao động Me–O (1104 cm^{-1}) [122]. Các dao động đặc trưng của các nhóm Co–O (568 và 672 cm^{-1}), Ni–O (578 và 677 cm^{-1}), Cu–O (598 và 664 cm^{-1}), Mn–O (555 cm^{-1}), Fe–O (616 và 660 cm^{-1}), và Cr–O (674 cm^{-1}) tương ứng với vật liệu GCN/Co-BTC, GCN/Ni-BTC, GCN/Cu-BTC, GCN/Mn-BTC, GCN/Fe-BTC và GCN/Cr-BTC [123]. Sự thay đổi số sóng 2–6 cm^{-1} trong liên kết $BTC^{3–}$ trên các ion kim loại khác nhau rất rõ ràng, cho thấy sự hình thành các liên kết Me–O với độ dài liên kết khác nhau. Ngoài ra, dao động đặc trưng của nhóm C–N ở 806 cm^{-1} đặc trưng của GCN được quan sát thấy trong phổ FTIR của các vật liệu GCN/Me-BTC (Bảng 3.1). Bảng 3.1. Bảng tóm tắt các liên kết trong phổ FTIR của GCN và GCN/Me-BTC

Liên kết	**Số sóng (cm^{-1})**	**Liên kết**	**Số sóng (cm^{-1})**
–OH và $–NH_2$	3200–3600	Fe–O	616 và 660
C–H	761–763 và 711–713	Mn–O	555
$\upsilon_{as}(–COO^–)$	1656–1662 và 1570 –1574	Cu–O	664 và 598
$\upsilon_{s}(–COO^–)$	1441–1445 và 1381–1383	Ni–O	677 và 578
Me–O	1102–1104	Co–O	672 và 568
C–N	806	Cr–O	674

3.1.1.2. Phổ XPS của vật liệu GCN/Me-BTC

Phương pháp XPS được thực hiện để phân tích thành phần hóa học và các trạng thái hóa học bề mặt của vật liệu GCN/Me-BTC được trình bày ở Hình 3.2. Phổ XPS của vật liệu GCN/Me-BTC cho thấy tồn tại các nguyên tố C 1s (285 eV), O 1s (532 eV) và N 1s (399 eV). Ngoài ra, các năng lượng liên kết đặc trưng cho Fe 2p (711 và 726 eV), Mn 2p (640 và 652 eV), Cu 2p (934 và 956 eV), Ni 2p (856 và 874 eV), Co 2p (782 và 798 eV) và Cr 2p (578 và 587 eV) tương ứng với các vật liệu

GCN/Fe-BTC, GCN/Mn-BTC, GCN/Cu-BTC, GCN/Ni-BTC, GCN/Co-BTC và GCN/Cr-BTC.



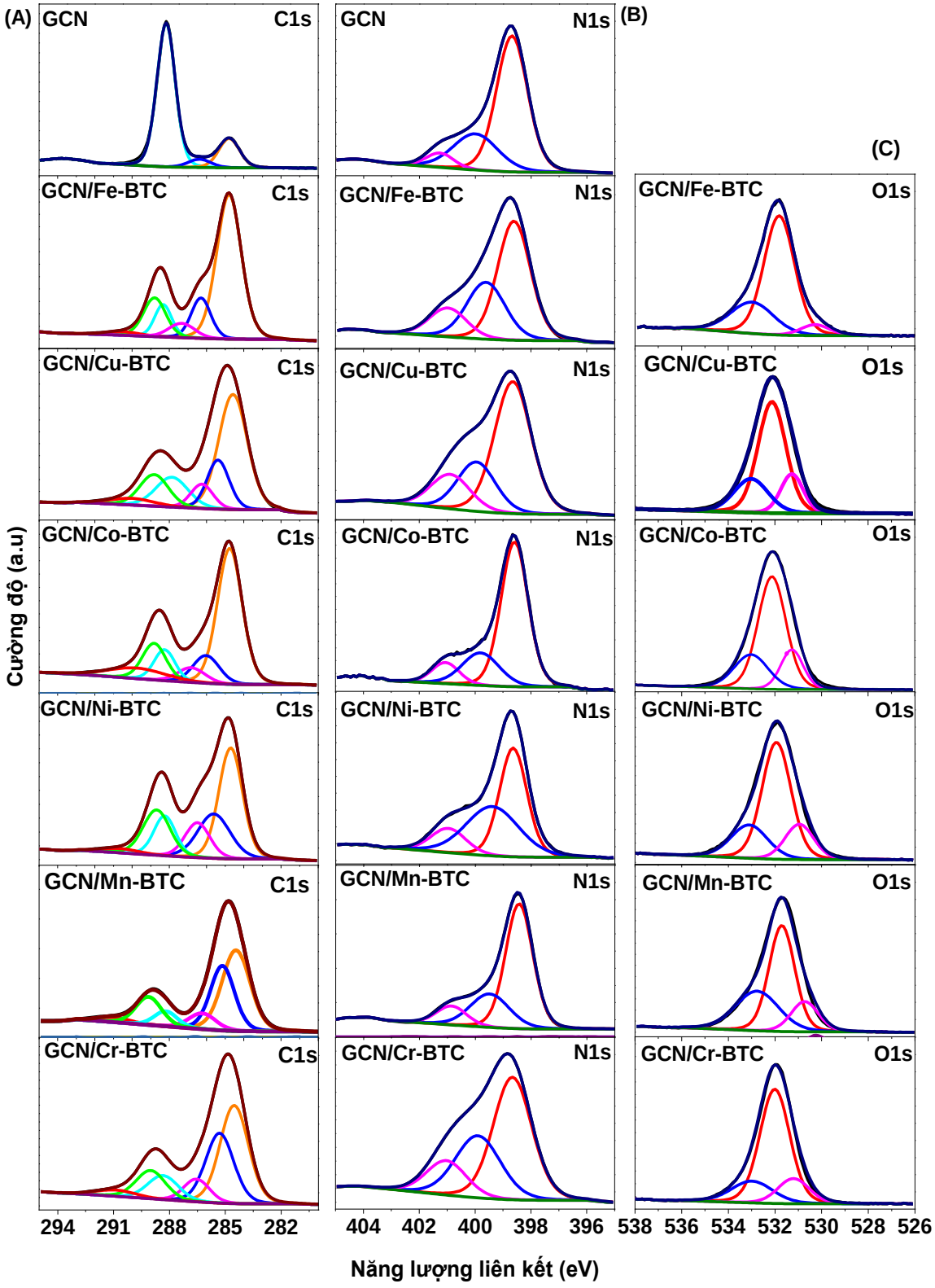
Hình 3.2. Phổ XPS của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC

Bảng 3.2. Thành phần hóa học (%mol) của GCN và GCN/Me-BTC xác định bằng phương pháp XPS

Vật liệu	C	N	O	Fe	Cu	Co	Ni	Mn	Cr	Tổng
GCN	45,14	54,86	-	-	-	-	-	-	-	100
GCN/Fe-BTC	58,36	12,70	24,41	4,53	-	-	-	-	-	100
GCN/Cu-BTC	56,88	13,95	24,38	-	4,79	-	-	-	-	100
GCN/Co-BTC	55,58	13,87	25,41	-	-	4,14	-	-	-	100
GCN/Ni-BTC	56,10	14,32	26,01	-	-	-	3,57	-	-	100
GCN/Mn-BTC	56,33	14,36	24,26	-	-	-	-	5,05	-	100
GCN/Cr-BTC	56,65	15,45	23,86	-	-	-	-	-	4,04	100

Thành phần hóa học của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC được nghiên cứu bằng phương pháp XPS. Bảng 3.2 cho thấy vật liệu GCN có thành phần %mol gồm C (45,14 %mol) và N (54,86 %mol). Vật liệu GCN/Me-BTC có hàm lượng C, N, O,

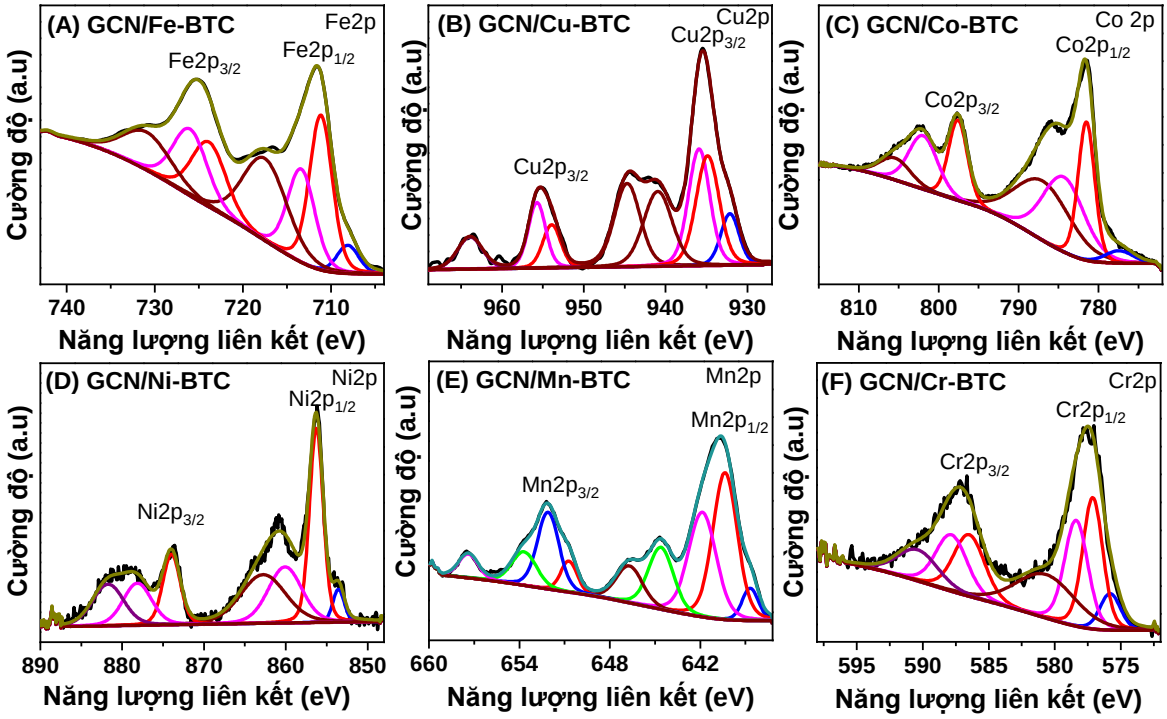
Me dao động từ 55,58 đến 58,36 %mol, 12,70 đến 15,46 %mol, 23,86 đến 26,01 %mol và 3,57 đến 5,05 %mol, tương ứng. Như vậy, hàm lượng %mol của các nguyên tố C, N và O có sự thay đổi không đáng kể trong vật liệu GCN/Me-BTC.



Hình 3.3. Phổ XPS phân giải cao O 1s, N 1s, C 1s của GCN và GCN/Me-BTC

Phổ C 1s của vật liệu GCN/Me-BTC (Hình 3.3A) quan sát thấy thấy sáu đỉnh năng lượng liên kết ở 285,33 eV (nhóm carbon than chì), 287,91 eV (carbon liên kết sp^2, N–C=N), sp^3C) 290,96 eV (O=C–O), 288,86 eV (C=O), 286,44 eV (C–O) và 284,76 eV (C–C/C=C) [7]. Tuy nhiên, do độ dài liên kết của liên kết Me–O khác nhau, dẫn đến năng lượng liên kết của nhóm O=C–O thay đổi từ 290,98 đến 291,65 eV trong vật liệu GCN/Me-BTC [7].

Phổ XPS N 1s phân giải cao của vật liệu GCN/Me-BTC được phân tách thành ba peak được gán cho các liên kết của nhóm chức amin (C_2–NH, 401,09 eV), nguyên tử N bậc ba (sp^3N, 399,88 eV) và sp^2N (C–N=C, 398,49 eV) (Hình 3.3B) [124]. Hình 3.3C, quan sát thấy sự xuất hiện của ba cực đại ở năng lượng liên kết 532,98, 530,17 và 531,76 eV được gán cho oxy trong nhóm O–C=O, các loại oxy hấp thụ hóa học và liên kết giữa kim loại và oxy (Me–O) trong phổ XPS O1s phân giải cao của GCN/Me-BTC [2]. Có thể thấy, năng lượng liên kết của các nhóm C_2–NH, sp^3N và C–N=C trong vật liệu GCN/Me-BTC có sự suy giảm so với vật liệu GCN, kết quả này bắt nguồn từ sự hình thành liên kết cộng hóa trị Me–N giúp cho quá trình truyền điện tử của pha Me-BTC sang pha GCN diễn ra thuận lợi.



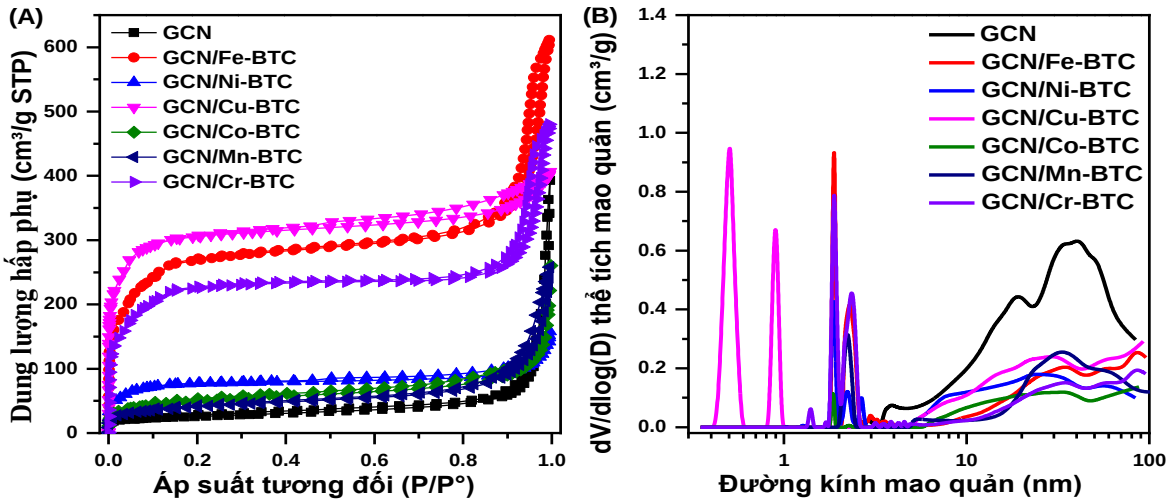
Hình 3.4. Phổ XPS phân giải cao Fe 2p (A), Cu 2p (B), Co 2p (C), Ni 2p (D), Mn2p (E) và Cr (F) của vật liệu GCN/Me-BTC

Phổ XPS Fe 2p của vật liệu GCN/Fe-BTC (Hình 3.4A) có các năng lượng liên kết Fe–N (708,10 eV), Fe^{3+} (713,39 và 726,00 eV), Fe^{2+} (711,15 eV và 723,85 eV) và satellite (717,51 và 730,90) [125]. Phổ Cu 2p XPS của vật liệu GCN/Cu-BTC

(Hình 3.4B) thể hiện các đỉnh năng lượng liên kết của Cu–N (932,14 eV), Cu^{2+} (935,91 và 955,72 eV), Cu^{+} (934,86 và 953,92 eV) và satellite (940,95, 944,69 và 963,91 eV) [107]. Phổ XPS Co 2p của vật liệu GCN/Co-BTC thể hiện các đỉnh năng lượng liên kết của Co–N (777,41 eV), Co^{3+} (784,35 và 801,95 eV), Co^{2+} (781,51 và 797,58 eV) và satellite (786,97 và 805,47 eV) (Hình 3.4C) [120]. Hình 3.4D, các năng lượng liên kết của Ni–N (853,56 eV), Ni^{3+} (860,09 và 878,14 eV), Ni^{2+} (856,27 và 873,97 eV), và satellite (862,77 và 881,72 eV) của vật liệu GCN/Ni-BTC [125]. Phổ Mn 2p XPS của vật liệu GCN/Mn-BTC (Hình 3.4E) với các đỉnh năng lượng liên kết được gắn của Mn–N (638,68 eV), Mn^{4+} (644,61 và 653,69 eV), Mn^{3+} (652,09 và 641,86 eV) và Mn^{2+} (640,35 và 650,71 eV). Phổ XPS Cr 2p của vật liệu GCN/Cr-BTC tồn tại Cr–N (575,82 eV), Cr^{3+} (587,83 và 578,39 eV), Cr^{2+} (577,13 và 586,48 eV) và satellite (580,68 và 590,38eV) (Hình 3.4F) [102]. Sự có mặt của các ion Me^{4+}, Me^{3+} và Mn^{2+} có lợi sự phân tách điện tích, truyền điện tích hiệu quả và khả năng khử của cặp chất oxi hóa Me^{3+}/Me^{2+}.

3.1.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 của vật liệu GCN/Me-BTC

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của GCN và GCN/Me-BTC có dạng IV, theo IUPAC với vòng trễ ở áp suất tương đối P/P_o ở 0,85 –1,0 (Hình 3.5A) [126]. Cần lưu ý vật liệu Me-BTC là vật liệu vi mao quản, sự bổ sung GCN dạng tấm giúp hình thành các mao quản Me-BTC lớn hơn [123].



Hình 3.5. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 và (B) đường phân bố mao quản của GCN và GCN/Me-BTC

Đường phân bố của các vật liệu GCN và GCN/Me-BTC được trình bày trong Hình 3.5B. Hình 3.5B xác nhận vật liệu GCN có đường phân bố mao quản phân bố rất rộng, nằm trong 5 –100 nm và đường kính mao quản khoảng 30 nm chiếm ưu thế. Các vật liệu GCN/Me-BTC xuất hiện hai vùng phân bố mao quản trong khoảng 0,5

–3 nm và trong khoảng 5-100 nm được gán cho các đường phân mao quản của vật liệu Me-BTC và GCN, tương ứng.

Bảng 3.3. Thông số diện tích bề mặt (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore},), đường kính mao quản (D_{BJH}) và năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC.

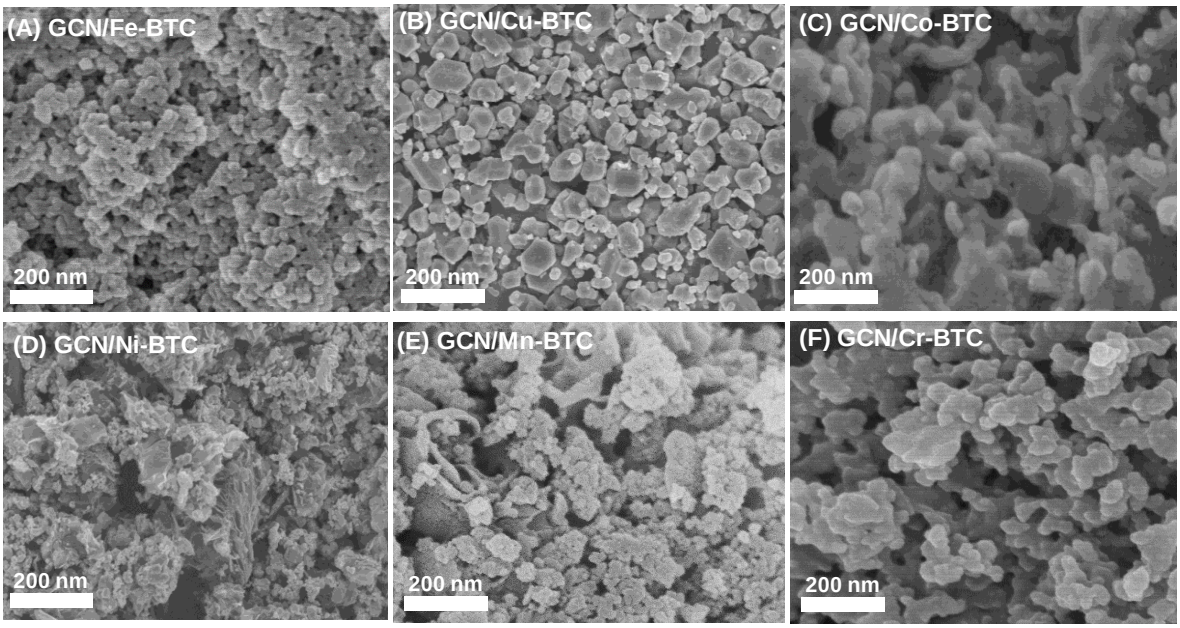
Vật liệu	D_{BJH} (nm)	V_{pore} ($cm^3\ g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	E_g (eV)
GCN/Fe-BTC	2,31	1,095	1058	2,64
GCN/Cu-BTC	1,12	0,604	1170	2,79
GCN/Co-BTC	2,54	0,285	165	2,56
GCN/Ni-BTC	2,27	0,415	285	2,18
GCN/Mn-BTC	2,39	0,264	150	2,79
GCN/Cr-BTC	2,42	0,724	852	3,02
GCN	23,47	0,547	90,45	2,74

Bảng 3.3 cho thấy các vật liệu GCN/Me-BTC có các thông số diện tích bề mặt, thể tích và đường kính mao quản rất khác nhau. Vật liệu GCN/Me-BTC có diện tích bề mặt khoảng 150 –1170 $m^2\ g^{-1}$ và thể tích mao quản 0,264 –1,095 $cm^3\ g^{-1}$. Đáng chú ý, vật liệu GCN/Cu-BTC cho thấy diện tích bề mặt cao nhất (1170 $m^2\ g^{-1}$), trong khi GCN/Fe-BTC sở hữu thể tích mao quản lớn nhất (1,095 $cm^3\ g^{-1}$). Vật liệu GCN/Cu-BTC có diện tích bề mặt lớn hơn so với GCN/Fe-BTC, nhưng thể tích mao quản của nó chỉ bằng 55,15% so với GCN/Fe-BTC, do đường kính mao quản của GCN/Fe-BTC lớn hơn của GCN/Cu-BTC đến 2,06 lần.

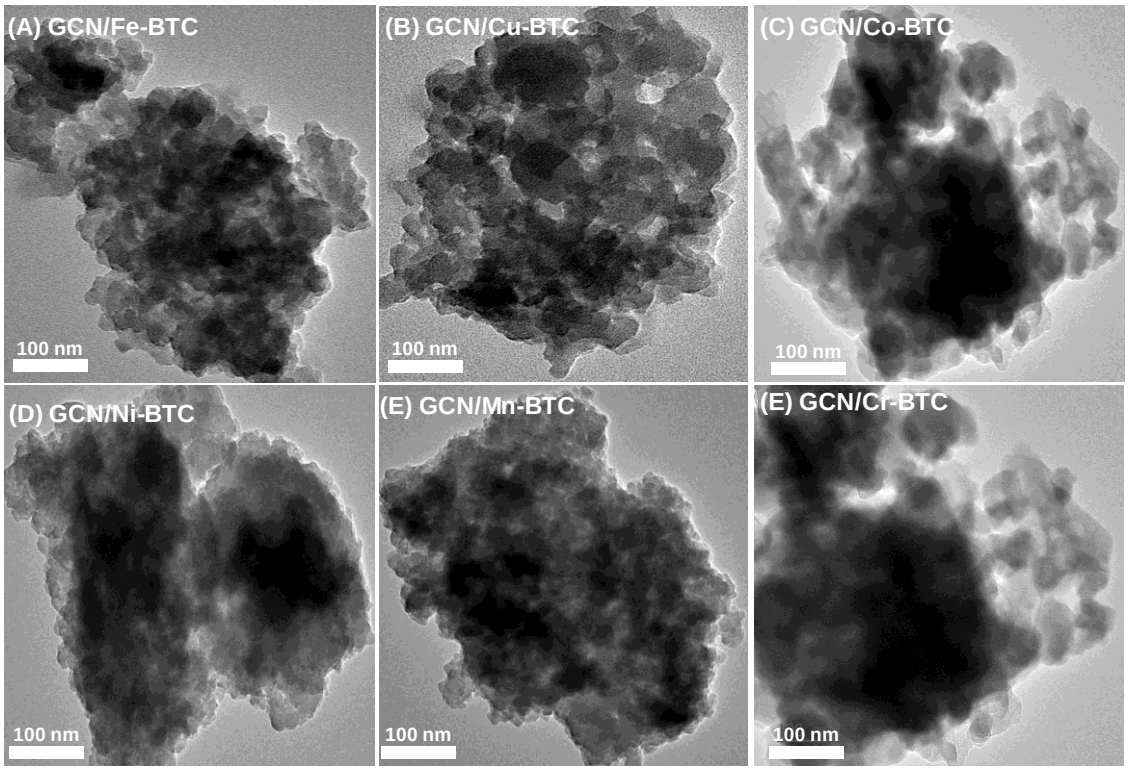
Các ion kim loại khác nhau tạo ra sự phân bố đường kính mao quản trong GCN/Me-BTC khác nhau, như trình bày trong Bảng 3.3. Cụ thể, đường kính mao quản trung bình của vật liệu GCN/Fe-BTC, GCN/Cu-BTC, GCN/Co-BTC, GCN/Ni-BTC, GCN/Mn-BTC và GCN/Cr-BTC lần lượt là 2,31, 1,12, 2,54, 2,27, 2,39 và 2,42 nm. Sự khác biệt này bắt nguồn từ sự hình thành các cụm kim loại khác nhau liên kết với linker H_3BTC. Các cụm kim loại bao gồm các ion kim loại và oxy, có bán kính ion kim loại khác nhau, dẫn đến độ dài khác nhau của liên kết Me–O. Do đó, sự hình thành các cụm kim loại khác nhau hoặc sử dụng các ion kim loại khác nhau tạo ra các đơn vị xây dựng thứ cấp riêng biệt, do đó tạo ra các cấu trúc và phân bố đường kính mao quản khác nhau.

3.1.1.4. Hình thái học của vật liệu GCN/Me-BTC

Vật liệu GCN/Me-BTC được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng, tạo ra tinh thể MOF có kích thước hạt từ 20 –50 nm và các hạt có kích thước khá đồng đều (Hình 3.6).



Hình 3.6. Ảnh SEM của vật liệu GCN/Me-BTC



Hình 3.7. Ảnh TEM của vật liệu GCN/Fe-BTC, GCN/Cu-BTC, GCN/Co-BTC, GCN/Ni-BTC, GCN/Mn-BTC và GCN/Cr-BTC

Quá trình hình thành tinh thể MOF bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng đã ngăn chặn sự kết tụ hình thành các hạt MOF có kích thước hạt lớn, do đó kiểm soát được hình thái học của MOF. Ảnh SEM không quan sát được các tấm GCN vì các hạt nano Me-BTC phân tán đồng đều trên các tấm GCN, dẫn đến việc quan sát các tấm GCN trong vật liệu GCN/Me-BTC trở nên khó khăn. Những kết quả này chỉ ra rằng các hạt nano MOF được lắng đọng tốt trên bề mặt GCN. Hình 3.7 hiển thị ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu GCN/Me-BTC được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng. Ảnh TEM xác nhận vật liệu Me-BTC được gắn hiệu quả lên các tấm GCN, với kích thước hạt nằm trong khoảng từ 20 –50 nm. Các hạt MOF này có kích thước tương đối đồng đều và phân bố đều trên các tấm GCN. Kích thước đồng đều và kiểm soát kích thước tốt đã chứng minh rằng gia nhiệt bằng sóng viba giúp quá trình kết tinh MOF trên các tấm GCN thuận lợi hơn, tạo ra các hạt MOF có kích thước nhỏ hơn đáng kể so với các hạt MOF được tổng hợp bằng phương pháp truyền thống nhiệt dung môi.

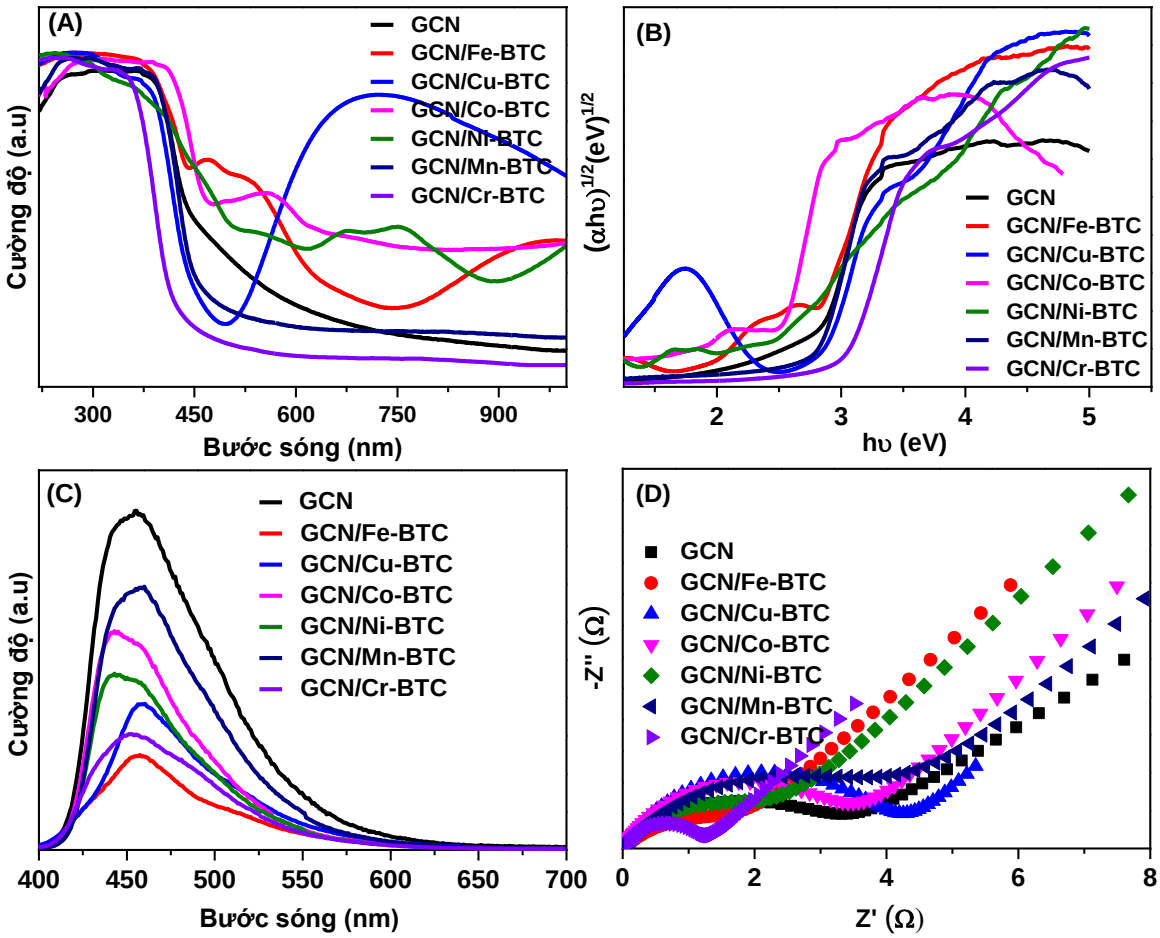
3.1.1.5. Tính chất quang điện hóa của GCN và GCN/Me-BTC

Tính chất quang điện hóa của vật liệu GCN/Me-BTC được đặc trưng bởi các phương pháp UV-Vis DRS, PL và EIS. Phổ UV-Vis DRS của vật liệu GCN và GCN/ Me-BTC được trình bày trong Hình 3.8A. Hình 3.8A, GCN thể hiện khả năng hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy với năng lượng vùng cấm khoảng 2,74 eV. Sau khi lắng đọng Me-BTC lên các tấm GCN, vật liệu GCN/Me-BTC có sự dịch chuyển vùng hấp thụ ánh sáng rộng hơn, sang vùng ánh sáng nhìn thấy do sự hình thành dị liên kết giữa MOF và các tấm GCN [127]. Khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy được cải thiện, tạo điều kiện cho sự hình thành các gốc phản ứng, dẫn đến hoạt tính xúc tác quang tăng [38]. Đặc biệt, vật liệu GCN/Cu-BTC hấp thụ mạnh vùng ánh sáng nhìn thấy trong khoảng 600–1000 nm [109].

Năng lượng vùng cấm của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC được xác định bằng phương pháp đồ thị Tauc (Hình 3.8B). Năng lượng vùng cấm của vật liệu GCN (2,74 eV), GCN/Fe-BTC (2,64 eV), GCN/Cu-BTC (2,79 eV), GCN/Co-BTC (2,56 eV), GCN/Ni-BTC (2,18 eV), GCN/Mn-BTC (2,79 eV) và GCN/Cr-BTC (3,02 eV). Như vậy, vật liệu GCN và GCN/Me-BTC có năng lượng vùng cấm dao động từ 2,18 đến 3,02 eV, rất phù hợp để thực hiện phản ứng quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Tính chất tái tổ hợp của điện tử và lỗ trống trên vật liệu GCN và GCN/Me-BTC được đánh giá bằng phổ quang phát quang (PL) được trình bày ở Hình 3.8C. Trong Hình 3.8C, sự tái hợp electron/lỗ trống và sự chuyển tiếp electron n-π^* của vật

liệu GCN có đỉnh phát xạ ở 455 nm [127]. Cường độ của đỉnh ở bước sóng 455 giảm dần theo thứ tự sau: GCN > GCN/Mn-BTC > GCN/Co-BTC > GCN/Ni-BTC > GCN/Cu-BTC > GCN/Cr-BTC > GCN/Fe-BTC. Cường độ phát quang của GCN giảm đáng kể sau khi đưa MOF vào các tấm GCN, cho thấy sự tái hợp giữa các electron và lỗ trống bị ức chế đáng kể do vật liệu có diện tích bề mặt cao và điện tử/lỗ trống di chuyển theo cơ chế sơ đồ Z.



Hình 3. 8. (A) Giản đồ UV-Vis DRS, (B) năng lượng vùng cấm, (C) PL, (D) EIS của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC.

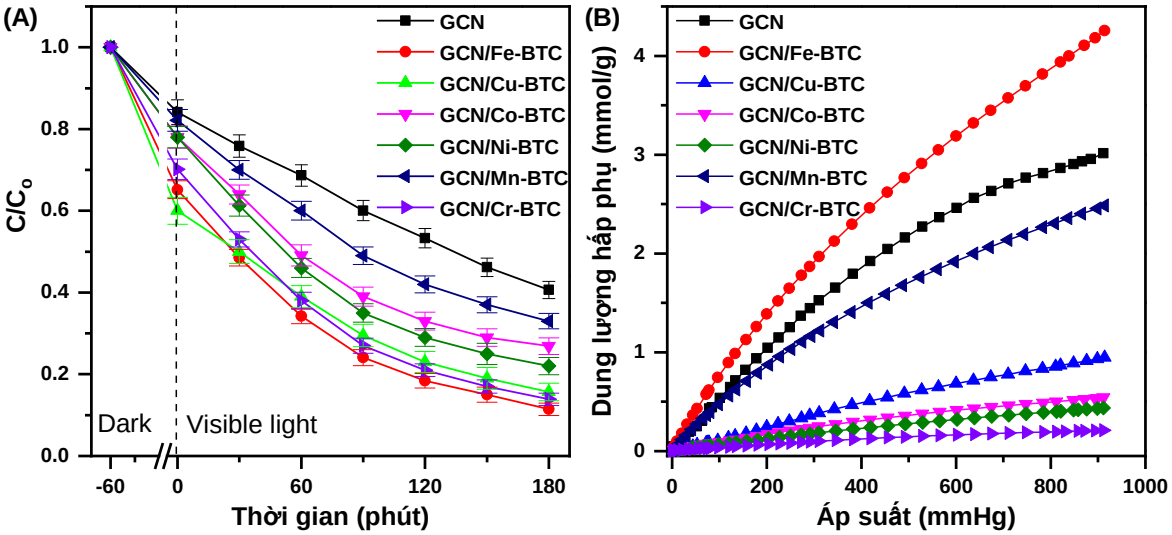
Vật liệu GCN/Fe-BTC có cường độ phát quang thấp nhất, thể hiện sự tái hợp thấp nhất của cặp electron và lỗ trống. Điều này là do trong GCN/Fe-BTC tồn tại đồng thời ion Fe^{3+} và Fe^{2+} trong các đơn vị xây dựng thứ cấp (SBU), dẫn đến khuyết tật điện tích trong mạng tinh thể và các tâm phát quang không bức xạ trong vật liệu. Ngoài ra, GCN/Fe-BTC có diện tích bề mặt cao, thể tích mao quản lớn nhất thuận lợi cho quá trình bắt điện tử, dẫn đến sự tái tổ hợp điện tử và lỗ trống giảm.

Phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS) được sử dụng để kiểm tra khả năng truyền electron của các vật liệu GCN và GCN/Me-BTC. Trong Hình 3.8D, biểu đồ Nyquist của vật liệu GCN cho thấy một hình bán nguyệt lớn thể hiện điện trở chuyển

điện tử cao và độ dẫn điện tử kém. Sau khi gắn kết Fe-BTC, Ni-BTC và Cr-BTC lên các tấm GCN, hình bán nguyệt có xu hướng giảm mạnh, do sự cải thiện tính chất truyền điện tích và hiệu suất tách lỗ trống điện tử cao hơn [128]. Vật liệu GCN/Me-BTC có thể vận chuyển ion và khuếch tán chất điện phân tốt do diện tích bề mặt lớn và thể tích mao quản lớn. Ngoài ra, sự tồn tại đồng thời các ion Me^{2+} và Me^{3+} trong cùng một đơn vị cấu trúc thứ cấp (SBU) đã làm mất cân bằng điện tích, dẫn đến sự vận chuyển điện tử hiệu quả hơn [129]. Trong GCN/Me-BTC, vật liệu GCN/Fe-BTC và GCN/Cr-BTC có các biểu đồ Nyquist với hình bán nguyệt nhỏ hơn cho thấy rằng khả năng vận chuyển ion và khuếch tán chất điện phân tốt, giúp vận chuyển điện tích hiệu quả [130]. Vật liệu GCN/Cu-BTC và GCN/Co-BTC các biểu đồ Nyquist với hình bán nguyệt lớn cho thấy rằng khả năng vận chuyển ion và khuếch tán chất điện phân kém hơn GCN.

3.1.2. Ứng dụng của GCN/Me-BTC trong xử lý tetracycline và hấp phụ khí CO_2

Hiệu quả quá trình quang xúc tác của các chất xúc tác quang GCN/Me-BTC được đánh giá thông qua quá trình phân hủy TC trong điều kiện chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy.



Hình 3.9. (A) Hiệu quả xử lý TC và (B) dung lượng hấp phụ CO_2 của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC

(Nồng độ TC: 50 mg L^{-1}; khối lượng xúc tác 0,4 g L^{-1}, pH = 6)

Hình 3.9A cho thấy tetracycline (TC) rất bền trong điều kiện chỉ chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy, hiệu suất loại bỏ TC bằng ánh sáng nhìn thấy rất thấp (1-2%). Hiệu suất loại bỏ TC ở trong bóng tối theo thứ tự tăng dần GCN (15,34%) < GCN/Mn-BTC (19,53%) < GCN/Co-BTC (23,02%) < GCN/Ni-BTC (25,69%) < GCN/CrBTC (29.86%) < GCN/Fe-BTC (35,98 %) < GCN/Cu-BTC (39,05%). Như vậy, hiệu suất

loại bỏ TC của vật liệu GCN/Me-BTC khoảng 15-40% do sự tương tác π-π giữa vòng benzen của TC và phối tử của MOF [52]. Sau 180 phút chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy, hiệu suất loại bỏ TC ở nồng độ 50 mg L^{-1} của GCN (60,88%), GCN/Mn-BTC (69,51%), GCN/Co-BTC (73,12%), GCN/Ni-BTC (78,98%), GCN/Cu-BTC (84,38%), GCN/Cr-BTC (86,12%) và GCN/Fe-BTC (89,57%).

Hiệu suất phân hủy TC của vật liệu GCN/Mn-BTC, GCN/Co-BTC và GCN/Ni-BTC cao hơn không đáng kể so với GCN, do diện tích bề mặt cao hơn không đáng kể so với vật liệu GCN (Bảng 3.3). Các kết quả này chứng minh diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu có vai trò rất quan trọng trong quá trình xử lý TC. Hiệu suất xử lý TC của vật liệu GCN/Fe-BTC, GCN/Cu-BTC và GCN/Cr-BTC rất cao do (i) sự cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy, (ii) tốc độ truyền điện tích được cải thiện do sự hình thành liên kết Me–N, (iii) sự tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống giảm, (iv) diện tích bề mặt cao, thể tích mao quản lớn giúp tăng tốc độ khuếch tán của các chất tham gia phản ứng tăng.

Các vật liệu GCN/Me-BTC được ứng dụng để hấp phụ khí CO_2, được trình bày trong Hình 3.9B. Hình 3.9B xác nhận rằng diện tích bề mặt tỉ lệ thuận với dung lượng hấp phụ khí CO_2 trên vật liệu GCN/Me-BTC. Cụ thể, dung lượng hấp phụ khí CO_2 giảm theo thứ tự: GCN/Cu-BTC (3,72 mmol g^{-1})> GCN/Fe-BTC (2,82 mmol g^{-1}) > GCN/Cr-BTC (2,23 mmol g^{-1}) > GCN/Ni-BTC (0,81 mmol g^{-1}) > GCN/Co-BTC (0,47 mmol g^{-1}) > GCN/Mn-BTC (0,38 mmol g^{-1}) > GCN (0,19 mmol g^{-1}). Như vậy, vật liệu GCN/Cu-BTC có dung lượng hấp phụ khí CO_2 cao nhất, do diện tích bề mặt cao, thể tích mao quản lớn, đặc biệt đường kính mao quản rất gần với đường kính động học của khí CO_2. Ngoài ra, sự bổ sung GCN cũng làm giảm dung lượng hấp phụ khí CO_2 của vật liệu GCN, do GCN có cấu trúc lớp mảng có đường kính mao quản lớn. Do đó, nghiên cứu này tập trung tổng hợp vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II bền trong môi trường có độ ẩm cao, không sử dụng dung môi hữu cơ độc hại, giảm thời gian kết tinh, ứng dụng để hấp phụ chọn lọc khí acid (mục 3.4 và 3.5).

Vật liệu GCN/Fe-BTC thể hiện khả năng xử lý TC cao nhất (89,57%) do có diện tích bề mặt cao, thể tích mao quản lớn nhất (1,095 cm^3 g^{-1}), sự tái tổ hợp giữa điện tử/lỗ trống thấp và khả năng truyền điện tích tốt nhất. Do đó, nghiên cứu lựa chọn GCN/Fe-BTC để biến tính với Ni-BTC có năng lượng vùng cấm thấp nhất để hình thành vật liệu BMOF có hiệu suất quang xúc tác vượt trội hơn so với MOF. Ngoài ra, hiệu quả xử lý thuốc kháng sinh TC trên các chất xúc tác quang GCN/Me-BTC rất tiềm năng, tuy nhiên vẫn còn những thách thức do sự tích hợp lỏng lẻo giữa chất bán dẫn với MOF dẫn đến độ ổn định thấp và tốc độ truyền electron chậm. Để

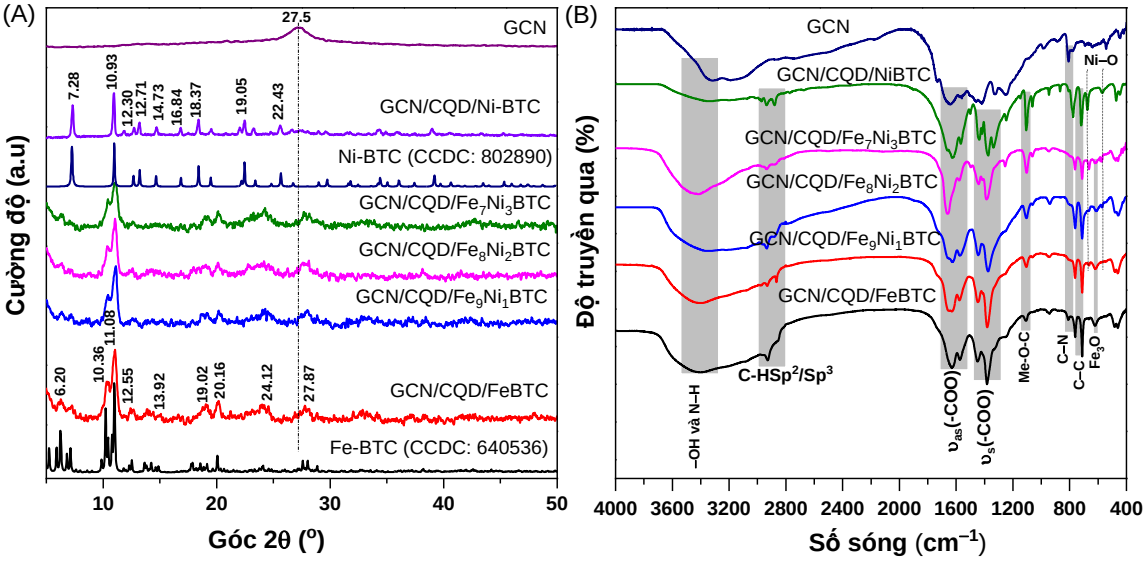
khắc phục những hạn chế này, luận án đã tích hợp các chấm lượng tử carbon (CQD) để tăng cường hiệu ứng hiệp đồng của chất xúc tác quang sơ đồ Z. Các nhóm chức năng trên bề mặt, CQD tăng cường tương tác và sự gắn kết với vật liệu bán dẫn, do đó hỗ trợ kết hợp các thành phần bán dẫn để tạo ra các vật liệu composite liên kết chặt chẽ. Do đó, CQD làm tăng sự khuếch tán, vận chuyển và tính di động của các điện tích và chỗ trống trong các ma trận chất xúc tác, dẫn đến hiệu quả quá trình quang xúc tác tăng lên (mục 3.2 và 3.3).

3.2. Đặc trưng tính chất và ứng dụng của GCN/CQD/FeNi-BTC trong xử lý tetracycline

3.2.1. Các kết quả đặc trưng của vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC

3.2.1.1. Giản đồ XRD và phổ FTIR của vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC

Giản đồ XRD và phổ FTIR của GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC được trình bày trong Hình 3.10.



Hình 3.10. (A) Giản đồ XRD và (B) phổ FTIR của vật liệu GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC

Giản đồ XRD của vật liệu GCN có thể quan sát thấy một peak ở 2θ~ 27,5° tương ứng với mặt phẳng phản xạ (002) của pha GCN [106]. Vật liệu GCN/CQD/Ni-BTC xuất hiện các peak ở 2θ~7,28°, 10,93°, 12,71°, 13,20°, 14,73 °, 16,84°, 18,37°, 19,50°, và 22,43° đặc trưng cho cấu trúc pha Ni-BTC [111–113]. Vật liệu GCN/CQD/Fe-BTC xuất hiện các peak ở 2θ ~6,20°, 10,36°, 11,08°,12,55°, 13,92°, 19,02°, 20,16°, 24,12° và 27,87° đặc trưng cho pha Fe-BTC [106]. Vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC có các peak đặc trưng của Ni-BTC cường độ rất thấp, có thể do sự chồng chập lên các peak của pha Fe-BTC và sự phân tán đồng đều trong khung

mạng Fe-BTC. Ngoài ra, vật liệu GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC không quan sát thấy peak ở 2θ ~27,5° đặc trưng cho cấu trúc của pha GCN, điều này do có thể bị chồng chập lên các peak của pha FeNi-BTC và cấu trúc lớp của vật liệu GCN giúp phân tán đồng đều các hạt nano Me-BTC (Ni-BTC và Fe-BTC) lên trên bề mặt GCN [120].

Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC được thể hiện ở Hình 3.10B. Hình 3.10B xác nhận tồn tại các nhóm –OH dao động kéo dài được hấp phụ trên bề mặt của MOF và nhóm –NH trong GCN dao động ở số sóng 3200 –3600 cm^{-1}. Các liên kết C=O kéo dài (1657 và 1575 cm^{-1}), bất đối xướng (1450 và 1382 cm^{-1}), dao động C–H vòng phenyl ngoài mặt phẳng (759 và 710 cm^{-1}), C–O–Me (1109 cm^{-1}), cụm sắt–oxo (622 cm^{-1}) [131] và Ni–O (673 và 576 cm^{-1}) [132,133]. Đáng chú ý, peak ở số sóng 1102, 673 và 576 cm^{-1} đặc trưng của liên kết Ni–O tăng dần khi hàm lượng Ni trong vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC tăng lên. Kết quả FTIR của tất cả vật liệu đã chứng minh rằng cấu trúc và tính chất hóa học bề mặt của composite được bảo toàn và giống hệt như các vật liệu ở dạng riêng lẻ (Bảng 3.4).

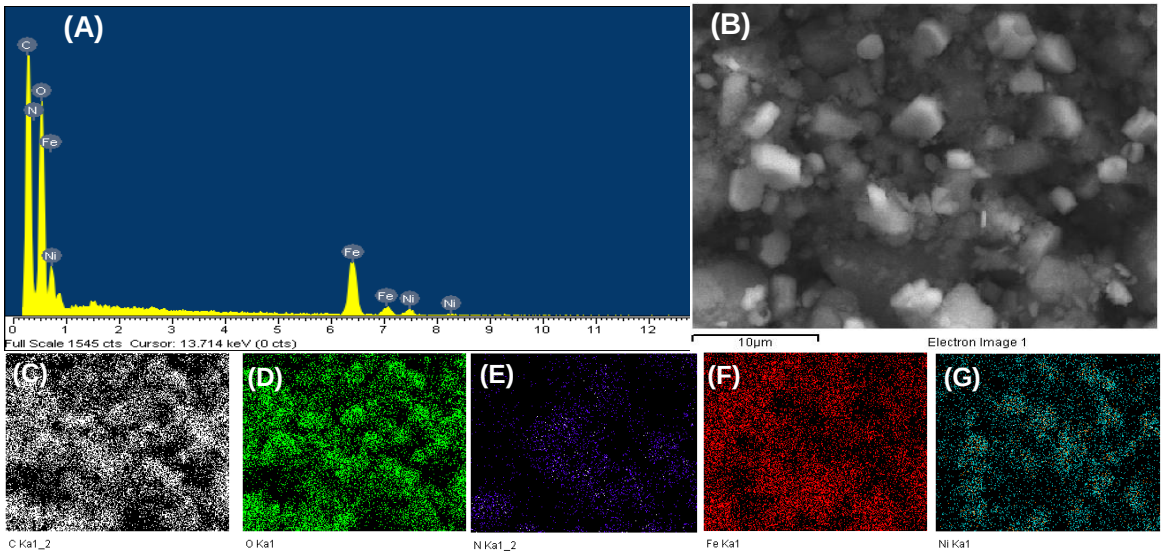
Bảng 3.4. Bảng tóm tắt các liên kết trong phổ FTIR của GCN/CQD/FeNi-BTC

Liên kết	**Số sóng (cm^{-1})**	**Liên kết**	**Số sóng (cm^{-1})**
–OH và $–NH_2$	3200–3600	Fe–O	622
C–H	759 và 710	Ni–O	672 và 576
$\upsilon_{as}(–COO^-)$	1657 và 1575	C–O–Me	1109
$\upsilon_{s}(–COO^-)$	1450 và 1382	C–N	806

3.2.1.2. Phổ EDS và XPS của vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC

Giản đồ EDS và EDS-mapping của vật liệu GCN/CQD/FeNiBTC được trình bày trong Hình 3.11. Hình 3.11 cho thấy vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC có thành phần nguyên tố gồm C, O, N, Fe và Ni. Sự xuất hiện của Ni xác nhận rằng Ni có trong thành phần MOF, bằng sự thay thế một phần Fe trong đơn vị xây dựng thứ cấp hoặc ở các nút vô cơ [134]. Hình ảnh EDS-mapping cho thấy các nguyên tố C, O, N, Fe và Ni phân bố khá đồng đều trong cấu trúc vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC. Bảng 3.5 cho thấy vật liệu GCN có thành phần gồm C (40,08 %wt) và N (59,92 %wt), vật liệu GCN/CQD/Ni-BTC thành phần gồm C (46,23 %wt), N (14,26 %wt), Ni (15,63 %wt) và O (23,88 %wt). Đối với vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC thành phần Ni tăng dần từ

1,74 lên 5,63 %wt và ngược lại thành phần Fe giảm từ 17,09 xuống 12,58 %wt. Từ kết quả EDS và EDS-mapping cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng.

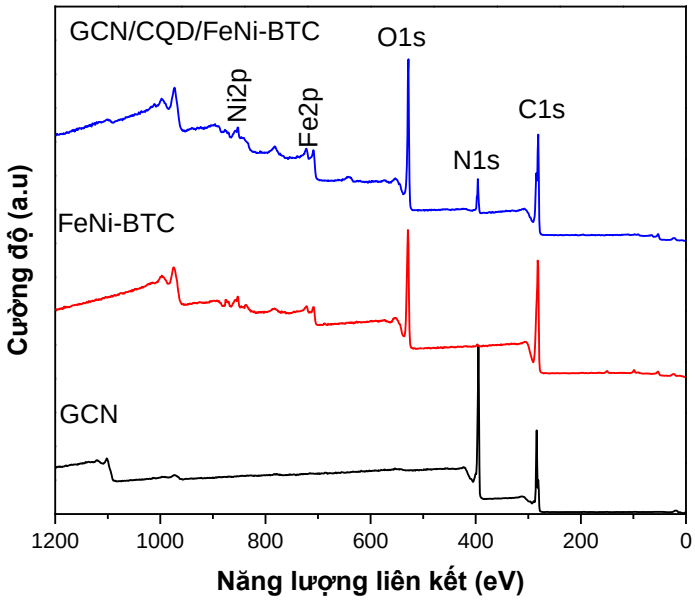


Hình 3.11. (A) Phổ EDS và (B) EDS-SEM mapping của GCN/CQD/FeNi-BTC; EDS mapping của C (C), O (D), N (E), Fe (F) và Ni (G) của GCN/FeNi-BTC/CQD

Bảng 3.5. Thành phần hóa học (%wt) của GCN, GCN/CQD/FeBTC, GCN/CQD/NiBTC và GCN/CQD/FeNiBTC được xác định bằng phương pháp EDS

Vật liệu	**C** (%wt)	**N** (%wt)	**O** (%wt)	**Fe** (%wt)	**Ni** (%wt)	**Tổng**
GCN	40,08	59,92	-	-	-	100
GCN/CQD/Fe-BTC	45,25	14,63	23,03	17,09	-	100
GCN/CQD/Fe_9Ni_1BTC	45,19	15,22	22,43	15,42	1,74	100
GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC	44,96	14,96	22,5	14,03	3,55	100
GCN/CQD/Fe_7Ni_3BTC	44,81	14,34	22,64	12,58	5,63	100
GCN/CQD/Ni-BTC	46,23	14,26	23,88	-	15,63	100

Hình 3.12, phổ khảo sát XPS của vật liệu GCN, FeNi-BTC và GCN/CQD/ FeNi-BTC xác nhận rằng xuất hiện đầy đủ các peak đặc trưng của tất cả các nguyên tố C (284 eV), O (532 eV), N (400 eV), Fe (711 và 726 eV) và Ni (856 và 874 eV) [120].

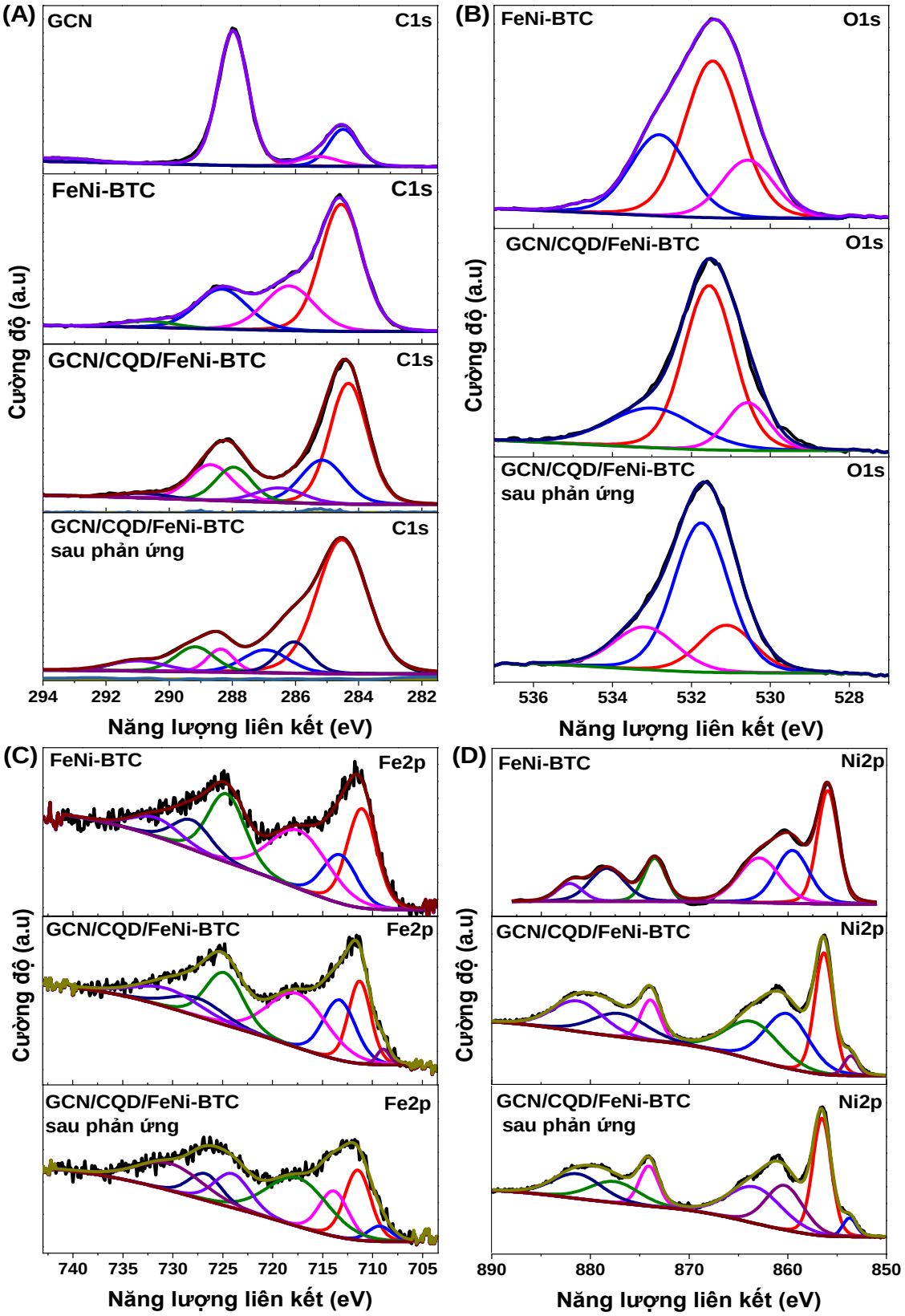


Hình 3.12. Phổ khảo sát XPS của vật liệu GCN, Fe-NiBTC và GCN/CQD/FeNi-BTC

Phổ XPS C 1s phân giải cao của vật liệu GCN được tách thành ba peak ở năng lượng liên kết 284,48, 285,33 và 287,99 eV được gán cho các liên kết C–C, C–N và N–C=N, tương ứng [135]. Các năng lượng liên kết ở 290,65, 288,36, 286,22 và 284,55 eV được gán cho các liên kết C=O và O=C–O, C=O, C–O và C–C/C=C được quan sát thấy trong phổ XPS C1s của vật liệu FeNi-BTC [120]. Phổ XPS N 1s của vật liệu GCN có ba đỉnh peak ở mức năng lượng 398,93, 400,02 và 401,35 eV được gán cho các liên kết sp^2N C–N=C, nguyên tử N bậc ba sp^3N, và nhóm chức amin C_2–NH (Hình S1-Phục lục 2) [127].

Phổ XPS O 1s của vật liệu FeNi-BTC có các đỉnh năng lượng liên kết ở 530,57, 531,46 và 532,84 eV đặc trưng của nhóm O=C–O, Me–O trong mạng (Fe–O hoặc Ni–O) và nhóm –OH hấp phụ trên bề mặt MOF, tương ứng [7]. Phổ phân giải cao Fe 2p và Ni 2p XPS của vật liệu FeNi-BTC xuất hiện các peak của Fe^{2+} (711,09 và 724,62 eV), Fe^{3+} (713,28 và 728,09 eV), Ni^{2+} (856,03 và 873,57 eV) và Ni^{3+} (859,58 và 878,33 eV) [120]. Đối với vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC quan sát thấy các peak đặc trưng của Fe–N (708,91 eV) và Ni–N (853,62 eV). Kết quả này chứng minh sự tương tác của MOF với GCN thông qua liên kết cộng hóa trị Me–N (Fe–N và Ni–N). Đáng chú ý, năng lượng liên kết đặc trưng của Fe 2p, Ni 2p, O 1s và C 1s trên vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC có sự chuyển dịch năng lượng dương so với vật liệu FeNi-BTC, ngược lại năng lượng liên kết của N 1s và C 1s của vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC có sự chuyển dịch năng lượng liên kết âm so với vật liệu GCN (Bảng 3.6). Kết quả này bắt nguồn từ quá trình nhận điện tử của GCN từ pha FeNi-BTC di chuyển

sang, vật liệu FeNi-BTC bị mất điện tử nên có sự chuyển dịch năng lượng dương [106].



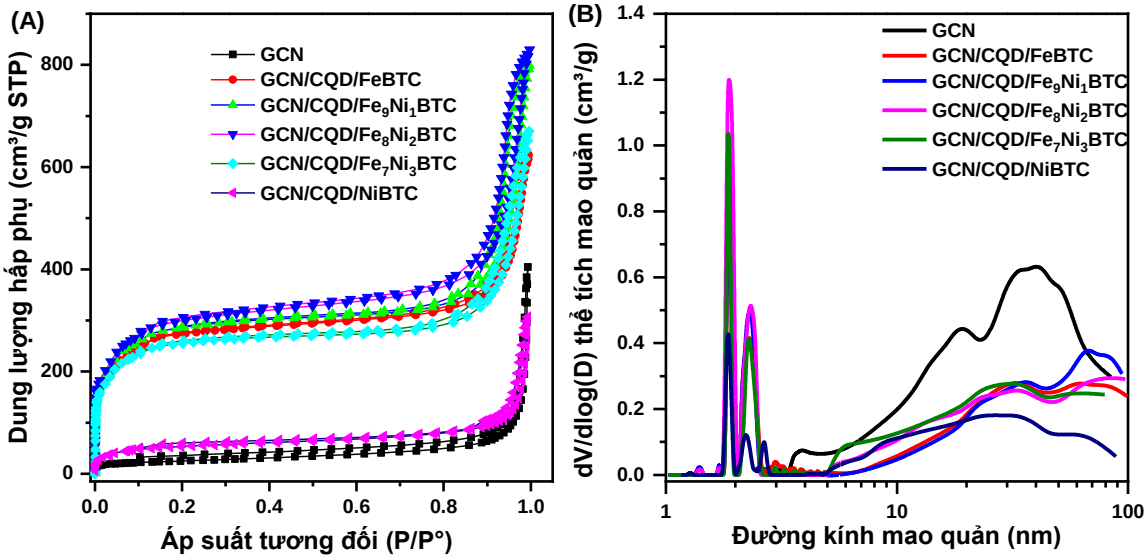
Hình 3. 13. Phổ C1s, O1s, Fe 2p, Ni2p phân giải cao XPS của vật liệu GCN, Fe-NiBTC, GCN/CQD/FeNi-BTC trước và sau 5 chu kỳ phản ứng.

Bảng 3.6. Năng lượng liên kết của các liên kết trong vật liệu GCN, FeNi-BTC, GCN/CQD/FeNi-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC sau 5 chu kỳ phản ứng.

Vật liệu	**Liên kết**	**GCN (eV)**	**FeNi-BTC (eV)**	**GCN/CQD/ FeNi-BTC (eV)**	**GCN/CQD/Fe Ni-BTC sau phản ứng (eV)**
	C–C/C=C	284,49	284,55	284,32	284,53
	C–N	285,33	-	285,15	286,05
	N–C=N	287,99	-	287,90	288,37
	C–O	-	286,22	286,50	286,95
	C=O	-	288,36	288,68	289,18
	O=C–O	-	290,65	290,80	290,99
N1s	C–N=C	398,93	-	398,68	398,74
	C_2–NH	399,98	-	399,62	399,76
	Sp^3N	401,35	-	401,15	401,22
O1s	O=C–O	-	530,55	530,58	531,11
	Me–O	-	531,46	531,55	531,75
	–OH	-	532,84	532,99	533,17
Fe2p	Fe^{2+}	-	711,09	711,28	711,50
		-	724,62	724,82	724,63
	Fe^{3+}	-	713,28	713,32	713,88
		-	728,09	727,55	726,75
	Fe–N	-	-	708,91	709,31
Ni2p	Ni^{2+}	-	856,03	856,37	856,55
		-	873,57	873,95	874,14
	Ni^{3+}	-	859,58	860,39	860,45
		-	878,33	877,79	877,94
	Ni–N	-	-	853,62	853,80

3.2.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 của GCN/CQD/FeNi-BTC

Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 của tất cả các vật liệu có dạng IV theo IUPAC, xuất hiện vùng trễ ở áp suất tương đối 0,9-1 (Hình 3.14A) [126]. Bảng 3.7 cho thấy diện tích bề mặt, thể tích mao quản của GCN đạt lần lượt 90,45 $m^2\ g^{-1}$, 0,547 $cm^3\ g^{-1}$. Sau khi gắn Ni-BTC, Fe-BTC lên bề mặt của các tấm GCN diện tích bề mặt tăng lên 177 $m^2\ g^{-1}$ và 1031 $m^2\ g^{-1}$, tương ứng. Đối với vật liệu Ni-BTC có diện tích bề mặt thấp hơn Fe-BTC, tuy nhiên khi thay thế khoảng 10 và 20 %mol Ni cho Fe thì diện tích bề mặt và thể tích mao quản tăng đáng kể, do sự phân tán Fe và Ni được cải thiện.



Hình 3.14. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 và (B) đường phân bố mao quản của GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC

Kết quả này tương tự báo cáo của Fu và Kaur về Cu-Fe-BTC và Co-Zn-ZIF-8 [30,77]. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng Ni trong vật liệu từ 20 lên 30 %mol so với Fe, diện tích bề mặt và thể tích mao quản giảm xuống 924 $m^2\ g^{-1}$ và 1,002 $cm^3\ g^{-1}$ đối với vật liệu GCN/CQD/Fe_7Ni_3-BTC. Đường kính mao quản của vật liệu GCN/CQD/Fe-BTC và GCN/CQD/Ni-BTC được phân tích bằng phương pháp lý thuyết hàm mật độ (DFT). Đối với vật liệu GCN/CQD/FeBTC, cấu trúc mao quản bao gồm ba kích thước mao quản riêng biệt, có đường kính đo được là 1,87 nm và 2,27 nm. Để so sánh, vật liệu GCN/CQD/NiBTC có ba kích thước mao quản khác nhau: 1,9, 2,25 và 2,62 nm. Ngoài ra, quan sát thấy các mao quản trong khoảng 5-100 nm được gán cho các đường phân mao quản của GCN trong vật liệu composite GCN/CQD/FeNi-BTC. Việc thay thế các ion Ni^{2+} có bán kính ion 0,69 Å, thay thế cho ion Fe^{3+} (có bán kính ion là 0,64 Å) trong vật liệu GCN/CQD/Fe-BTC, dẫn đến đường kính mao quản tăng nhẹ. Trong vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC, đường kính

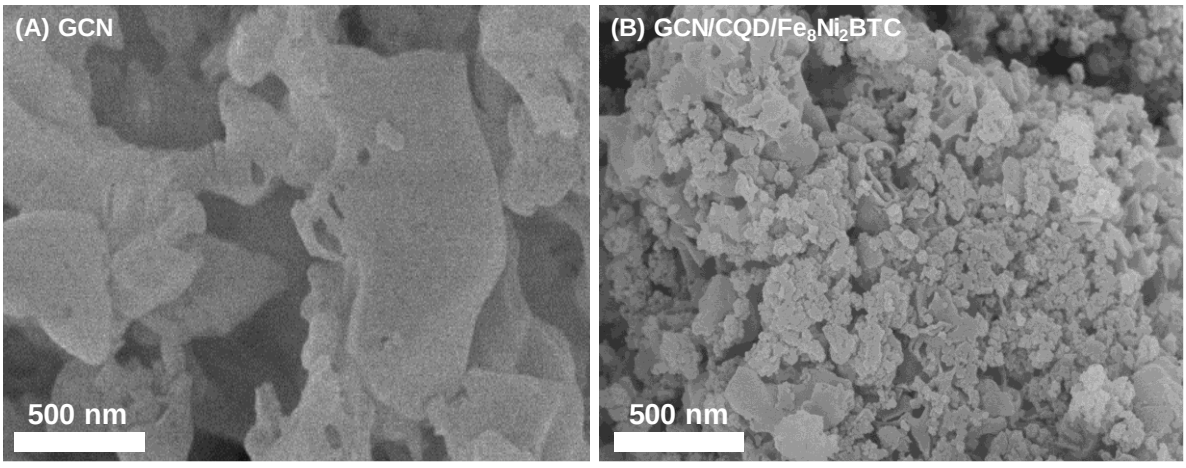
mao quản nằm trong khoảng từ 1,87 – 1,90 nm và 2,27–2,38 nm. Điều này chỉ ra rằng việc đưa ion Ni^{2+} vào khung không chỉ làm thay đổi thành phần kim loại mà còn làm thay đổi cấu trúc mao quản, có khả năng tác động đến tính chất hấp phụ và xúc tác của vật liệu.

Bảng 3.7. Diện tích bề mặt (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore}), đường kính phân bố (D_{pore}), và năng lượng vùng cấm (E_g) của GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC

Vật liệu	**S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)**	**V_{pore} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**D_{pore} (nm)**		**E_g (eV)**
			D_1	**D_2**	
GCN	90,45	0,547	-	-	2,27
GCN/CQD/FeBTC	1031	0,942	1,87	2,27	2,64
GCN/CQD/Ni-BTC	177	0,455	1,9	2,25/2,62	2,34
GCN/CQD/Fe_9Ni_1BTC	1084	0,995	1,88	2,29	2,60
GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC	1090	1,192	1,88	2,34	2,52
GCN/CQD/Fe_7Ni_3BTC	924	1,002	1,90	2,38	2,44

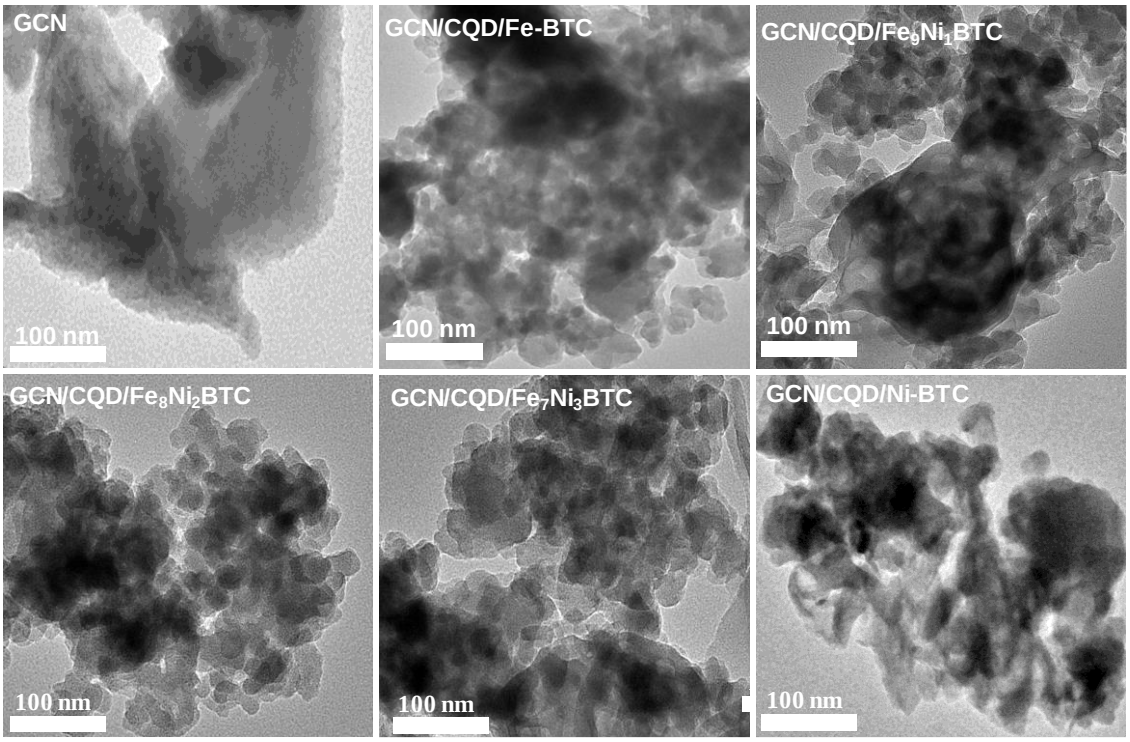
3.2.1.4. Hình thái học của vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC

Ảnh SEM của vật liệu GCN cho thấy các cấu trúc dạng tấm với kích thước từ 300 đến 500 nm (Hình 3.15A). Ảnh SEM của vật liệu GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC cho thấy các hạt nano FeNi-BTC hình cầu, được phân bố đều và được phủ trên các tấm GCN (Hình 3.15B).



Hình 3.15. Ảnh SEM của vật liệu GCN (A) và GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC (B)

Các hạt nano FeNi-BTC che chắn và phủ đồng đều trên các tấm GCN, dẫn đến ít cụm electron năng lượng cao đi qua các vật liệu GCN/CQD/ Fe_8Ni_2BTC hơn so với vật liệu GCN riêng lẻ, do đó tạo ra các vùng tối hơn trong vật liệu GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC. Điều này làm cho việc quan sát các tấm GCN trong trên vật liệu GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC trở nên khó khăn (Hình 3.16).

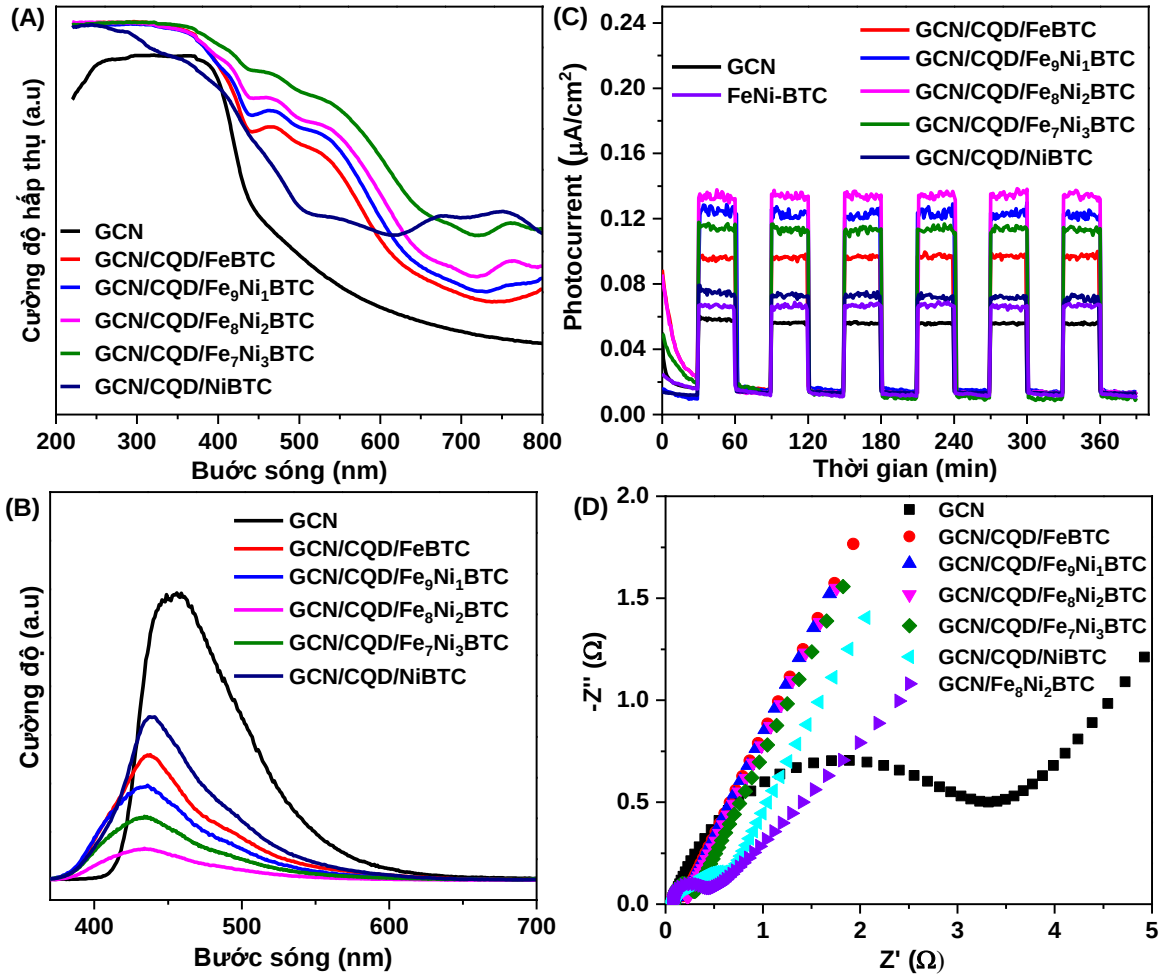


Hình 3.16. Ảnh TEM của vật liệu GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC.

Hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu GCN cho thấy các cấu trúc dạng tấm với kích thước trung bình khoảng 300 nm (Hình 3.16A). Đáng chú ý, các tấm này có màu sáng hơn và mỏng hơn so với các tấm GCN quan sát thấy trong GCN/CQD/FeNi-BTC. Đối với vật liệu GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/ Ni-BTC và GCN/CQD/ FeNi-BTC, hình ảnh TEM cho thấy sự hiện diện của các hạt nhỏ hơn nhiều, với kích thước chủ yếu nằm trong khoảng 20-40 nm. Sự giảm kích thước này cho thấy sự thay đổi đáng kể về hình thái của vật liệu sau khi kết hợp MOF và CQD. Phân tích kết hợp từ kết quả XRD, XPS và TEM xác nhận quá trình tổng hợp và tích hợp thành công MOF vào các tấm GCN, tạo điều kiện thuận lợi bởi cầu nối CQD. Sự hình thành liên kết O–Fe–N và O–Ni–N là yếu tố quan trọng trong sự gắn kết thành công này, biểu thị sự tạo ra vật liệu lai kết hợp các đặc tính của cả MOF và GCN [106]. Sự lai tạo này có làm nâng cao khả năng hoạt động của vật liệu trong các ứng dụng như xúc tác và hấp phụ do hiệu ứng hiệp đồng của các thành phần kết hợp.

3.2.1.5. Tính chất quang điện hóa của vật liệu GCN và GCN/CQD/FeNi-BTC

Các tính chất điện và quang của các vật liệu GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC được trình bày trong Hình 3.17.

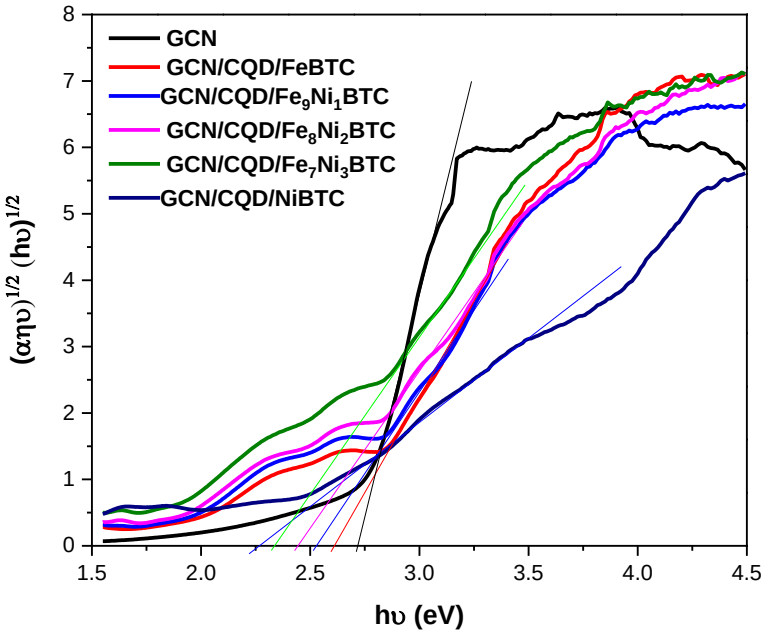


Hình 3.17. Phổ UV-Vis DRS (A), PL (B), TPCR (C), EIS (D) của GCN, GCN/CQD/Fe-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC

Như thể hiện trong Hình 3.17A, vật liệu GCN thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh trong dải bước sóng dưới 450 nm. Điều này cho thấy khả năng hấp thụ cả ánh sáng khả kiến và tia cực tím của GCN. Ngược lại, vật liệu GCN/CQD/Ni-BTC hấp thụ mạnh vùng ánh sáng nhìn thấy và ánh sáng tử ngoại. Thật thú vị khi sự kết hợp đồng thời GCN/CQD/FeNi-BTC thì khả năng hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy có cường độ lớn hơn, hiện tượng này có thể do hiệu ứng cộng hưởng của các ion kim loại trên cùng nút mạng. Ngoài ra, sự dịch chuyển vùng ánh sáng trong vật liệu GCN/CQD/ FeNi-BTC có thể do các ion kim loại trong các nút mạng có cấu hình điện tử khác nhau, dẫn đến sự thay đổi vùng hấp thụ ánh sáng [136]. Hơn nữa, chấm lượng tử CQD được xem là chất gắn kết làm tăng khả năng tiếp xúc giữa các chất bán

dẫn với nhau, dẫn đến quá trình khuếch tán, phân tách, vận chuyển của các điện tử diễn ra thuận lợi hơn [137].

Năng lượng vùng cấm của tất cả các vật liệu được tính dựa trên phương trình Tauc được trình bày ở Hình 3.18. Hình 3.18, năng lượng vùng cấm của vật liệu GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/ Fe_9Ni_1BTC, GCNCQD/Fe_8Ni_2BTC, GCN/CQD/ Fe_7Ni_3BTC và GCN/ CQD/Ni-BTC là 2,74, 2,60, 2,52, 2,44, 2,34 và 2,27 eV, tương ứng. Có thể thấy, sự gia tăng hàm lượng Ni trong vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC đã giảm năng lượng vùng cấm của GCN/CQD/FeBTC, do vật liệu Ni-BTC có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn vật liệu GCN/CQD/Fe-BTC (Bảng 3.7).



Hình 3.18. Năng lượng vùng cấm của GCN/CQD/FeBTC và GCN/CQD/FeNi-BTC

Như vậy, năng lượng vùng cấm của vật liệu GCN/CQD/FeNiBTC dao động trong khoảng 2,52 –2,34 eV rất phù hợp để hấp thụ ánh sáng nhìn thấy, thuận lợi cho quá trình xử lý các chất ô nhiễm bằng công nghệ quang xúc tác (Hình 3.18). Một trong những nhược điểm làm hạn chế các ứng dụng của chất xúc tác đó là sự tái tổ hợp nhanh của điện tử và lỗ trống. Hình 3.17B cho thấy vật liệu GCN có cường độ phát xạ rất cao ở bước sóng 455 nm, đặc trưng cho sự chuyển dịch electron n-π* và sự tái tổ hợp của lỗ trống và điện tử [120]. Sau khi gắn MOF lên bề mặt của GCN đã làm thay đổi điện tích và hóa trị bề mặt của vật liệu, tạo ra các khuyết tật bề mặt và khuyết tật điện tích dẫn đến cường độ phát quang của GCN giảm đáng kể. Ngoài ra, MOF có diện tích bề mặt cao cũng có thể bắt các điện tử hình thành sau quá trình kích thích, dẫn đến sự thiếu hụt điện tử ở bề mặt và sự tái tổ hợp của điện tử và lỗ trống giảm [7]. Cường độ phát xạ của vật liệu giảm dần theo thứ tự: GCN >

GCN/CQD/Ni-BTC > GCN/CQD/Fe-BTC > GCN/CQD/Fe_9Ni_1BTC > GCN/CQD/ Fe_7Ni_3BTC > GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC. Như vậy, vật liệu GCN/CQD/ Fe_8Ni_2BTC có sự tái tổ hợp của các hạt mang điện và lỗ trống thấp nhất.

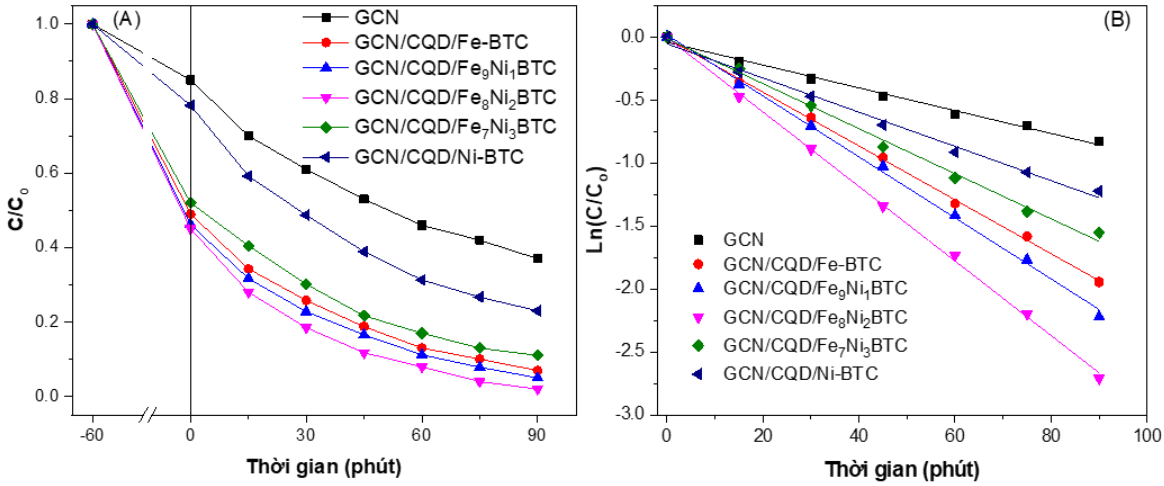
Đặc tính phân tách và truyền điện tích của các vật liệu, FeNi-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC được xác định bằng phương pháp dòng quang điện (TPCR) và phổ trở kháng điện hóa (EIS). TPCR được xác định trong 6 chu kỳ bật-tắt khác nhau với phạm vi thời gian từ 0 đến 360 giây (Hình 3.17C). Vật liệu GCNvà FeNi-BTC có mật độ dòng điện thấp, với cường độ dòng điện lần lượt là 0,059 và 0,067 mA cm^{-2}. Sau khi kết hợp với các tấm GCN với FeNiBTC, vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC có mật độ dòng điện cao hơn, cho thấy khả năng phân tách điện tích cao so với các vật liệu riêng lẻ. Kết quả này có thể là do hiệu ứng hiệp đồng của MOF kết hợp với các tấm GCN và khả năng hấp thụ ánh sáng được tăng cường. Hơn nữa, sự hình thành các cầu nối thông qua các liên kết CQD và Me–N (Fe–N và Ni–N) cũng cho phép các electron dễ dàng di chuyển từ pha FeNiBTC sang GCN, dẫn đến quá trình truyền điện tích và tách điện tích hiệu quả hơn. Kết quả này phù hợp với các báo cáo lý thuyết và thực nghiệm của Ma và cộng sự [138]. Vật liệu GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC có mật độ dòng điện quang cao nhất, cho thấy sự tách cặp electron-lỗ hiệu quả nhất.

Truyền điện tích trên bề mặt vật liệu là yếu tố rất quan trọng ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ phản ứng và tốc độ hình thành các gốc phản ứng. Hình 3.17D xác nhận rằng GCN có hình bán nguyệt rất lớn, khoảng 3,0 KΩ cho thấy khả năng truyền điện tích trên bề mặt chất xúc tác rất kém, điều này được giải thích bởi GCN là chất xúc tác quang không chứa kim loại. Để cải thiện tính chất truyền điện tích, MOF đã được gắn lên trên bề mặt GCN bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng một cách nhanh chóng và hiệu quả cao. MOF được gắn lên bề mặt GCN đã làm giảm bán kính hình bán nguyệt của GCN từ 3,0 xuống 0,25 KΩ, đặc biệt trong trường hợp gắn FeBTC. Ngoài ra, do tồn tại đồng thời của các ion Me^{2+} và Me^{3+} trong vật liệu GCN/CQD/MOF dẫn đến tốc độ truyền điện tích được cải thiện [120].

3.2.2. Ứng dụng của GCN/CQD/FeNi-BTC trong xử lý tetracycline

Vật liệu GCN/CQD/Ni-BTC, GCN/CQD/FeBTC và GCN/CQD/FeNi-BTC được đánh giá hoạt tính xúc tác thông qua quá trình xử lý thuốc kháng sinh tetracycline. Các vật liệu GCN/CQD/Fe-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC có hiệu quả hấp phụ TC sau 60 phút đạt từ 30,22 đến 46,13% (Hình 3.19A). Trong quá trình quang xúc tác, sau 90 phút chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy hiệu quả xử lý TC đạt 65,18, 90,43, 93,54, 96,28, 93,75 và 86,26% tương ứng với GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Fe_9Ni_1BTC, GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC, GCN/CQD/Fe_7Ni_3BTC và GCN/

CQD/Ni-BTC. Các vật liệu GCN/CQD/FeNiBTC có hiệu quả phân hủy TC cao hơn so với GCN do sự tích hợp đồng thời các pha hoạt động với nhau thông qua cầu nối CQD đã làm tăng hiệu quả phân tách điện tích, sự tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống được ngăn chặn và các chất mang điện dễ dàng hơn, các kết quả này được xác nhận qua các phương pháp UV-Vis DRS, PL và EIS (Hình 3.17).



Hình 3.19. C/C_o hàm của thời gian phản ứng (A) và động học bậc nhất (B) của các vật liệu GCN/CQD/Fe-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC

Hình 3.19B hằng số tốc độ phản ứng phân hủy TC của các chất xúc tác quang GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Fe_9Ni_1BTC, GCN/CQD/Fe_8Ni_2BTC, GCN/ CQD/Fe_7Ni_3BTC và GCN/CQD/Ni-BTC lần lượt 0,00905, 0,02137, 0,0242, 0,02956, 0,01787, 0,01358 phút^{-1}. Như vậy, các vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC có hiệu quả xử lý hiệu quả thuốc kháng sinh trong môi trường nước thông qua quá trình hấp phụ và quang xúc tác.

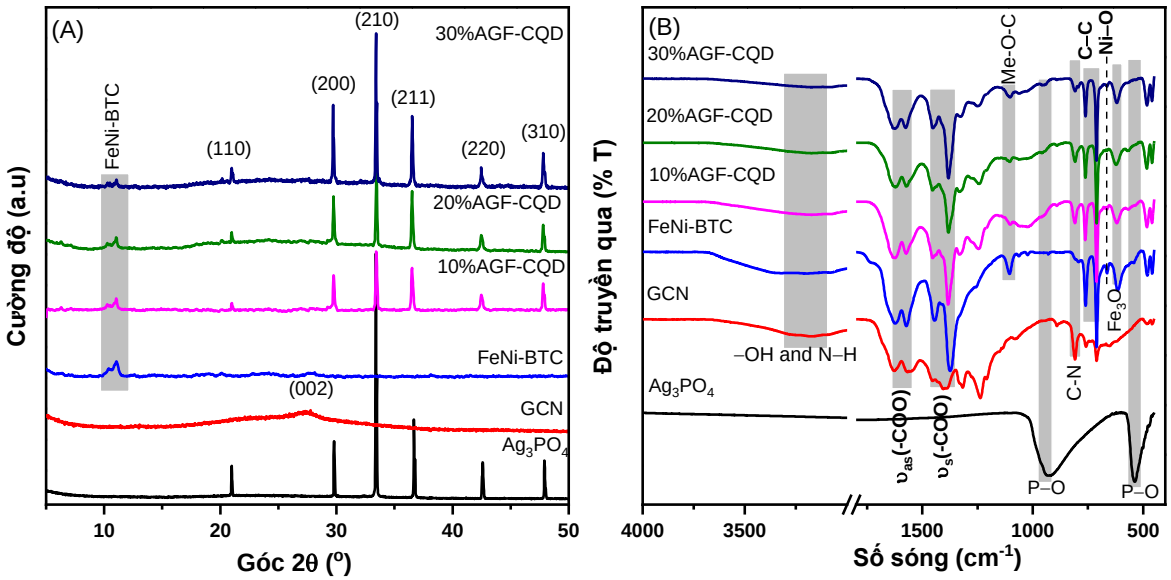
Để tăng cường các tâm hoạt động, cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy và cải thiện đường kính mao quản, do đường kính mao quản của MOF nhỏ, dẫn đến khả năng khuếch tán các chất tham gia phản ứng diễn ra chậm. Do đó, luận án tích hợp thêm chất bán dẫn Ag_3PO_4 có năng lượng vùng cấm khoảng 2,34 eV, đường kính mao quản lớn (10-20 nm), và thế oxy hóa mạnh với vật liệu GCN/CQD/Fe_2Ni_2-BTC được tối ưu (ký hiệu AGF-CQD) để khắc phục nhược điểm của vật liệu GCN/CQD/Fe-Ni-BTC.

3.3. Vật liệu Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD (AGF-CQD)

3.3.1. Các kết quả đặc trưng vật liệu AGF-CQD

3.3.1.1. Giản đồ XRD và phổ FTIR của vật liệu AGF-CQD

Giản đồ XRD của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD được trình bày trong Hình 3.20A. Giản đồ XRD của vật liệu GCN xuất hiện đỉnh peak rộng ở 2θ ~27,5° (002) đặc trưng của GCN [139]. Các peak ở 2θ ~20,92° (110), 29,72° (200), 33,36° (210), 36,61° (211), 42,55° (220) và 47,86° (310) đặc trưng cho pha Ag_3PO_4 (ICSD 14000) [140]. Vật liệu FeNi-BTC xuất hiện các peak ở 2θ ~ 6,20°, 10,42°, 11,09°, 12,6°, 19,02°, 20,05° và 27,83° [120]. Trong phổ XRD của vật liệu AGF-CQD xuất hiện đầy đủ các peak đặc trưng của các pha Ag_3PO_4 và FeNi-BTC (Hình 3.20A). Tuy nhiên, đỉnh peak đặc trưng của GCN không quan sát thấy có thể do bị chồng chập lên các peak của pha FeNi-BTC [106]. Cường độ các peak đặc trưng của Ag_3PO_4 tăng lên đáng kể khi hàm lượng Ag_3PO_4 từ 0 lên 30%.



Hình 3.20. (A) Giản đồ XRD và (B) phổ FTIR của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD

Phổ FTIR được sử dụng để quan sát sự thay đổi của thành phần hóa học và các nhóm chức trong vật liệu (Hình 3.20B). Phổ FTIR của tất cả các vật liệu quan sát thấy dải dao động trong khoảng 3600 -3000 cm^{-1} được gắn cho nhóm –OH liên kết trên bề mặt hoặc nhóm –NH đặc trưng của vật liệu GCN. Vật liệu Ag_3PO_4 quan sát thấy các dải dao động chính ở 950 và 560 cm^{-1} được gán cho liên kết của nhóm P–O trong PO_4^{3-} [141]. Ngoài ra, không quan sát thấy dải dao động của nhóm Ag–O do dao động này không hấp thụ năng lượng trong vùng hồng ngoại [142]. Các nhóm chức dao động kéo dài aromatic C–N thơm (1459, 1317, 1214, 1232 và 811 cm^{-1}) và C=N (1561 và 1627 cm^{-1}) được quan sát thấy trong phổ FTIR của vật liệu GCN [143]. Các dải dao động của của vòng thơm C–C (756 và 712 cm^{-1}), Fe_3O (612 cm^{-1}), C–O–Me (1108 cm^{-1}), Ni–O (660 cm^{-1}) và nhóm $–COO^-$ (1656, 1565, 1374 và 1444 cm^{-1}) của vật liệu Fe-Ni-BTC.

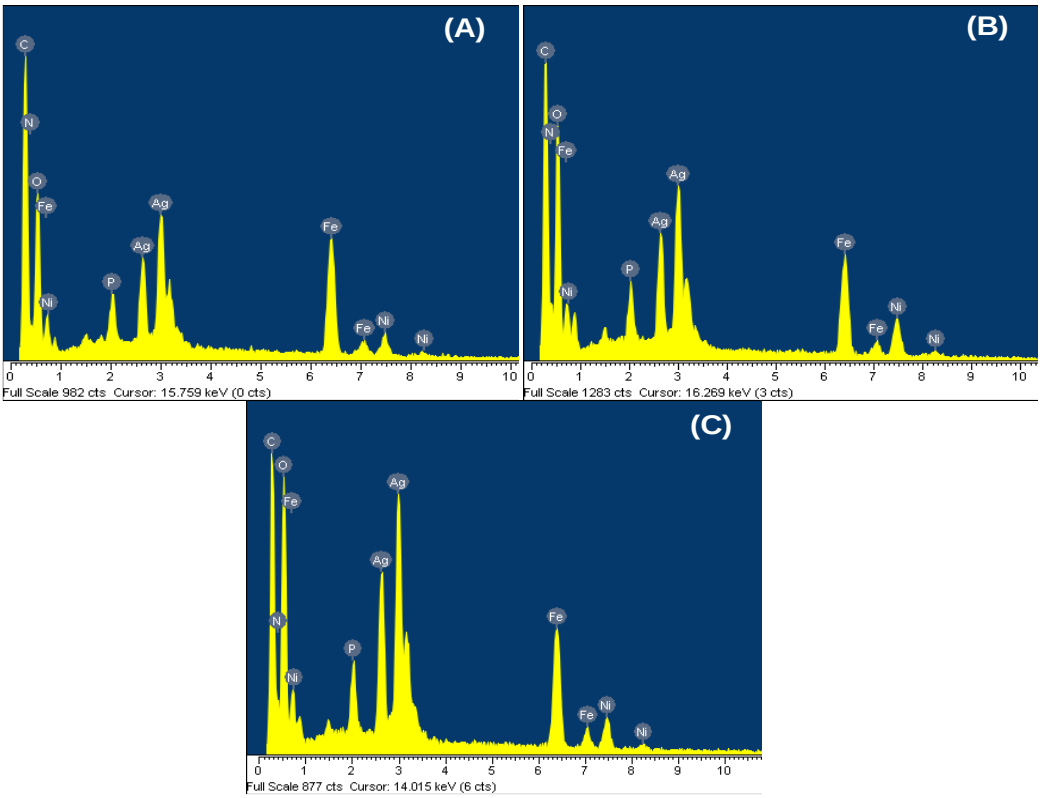
Vật liệu Ag_3PO_4/GCN/Fe-NiBTC/CQD quan sát thấy các dải dao động của Ag_3PO_4, GCN và Fe-NiBTC. Ngoài ra, các dao động đặc trưng của nhóm carboxylic có sự dịch chuyển nhẹ sang dao động có số sóng cao hơn khoảng 2-5 cm^{-1}, do các nhóm chức năng của CQD được tích hợp vào cấu trúc Ag_3PO_4/Fe-NiBTC/GCN gây ra [144]. Các kết quả này chứng tỏ đã tổng hợp thành công chất xúc tác quang dị thể Ag_3PO_4/GCN/Fe-NiBTC/CQD.

Bảng 3.8. Bảng tóm tắt các liên kết trong phổ FTIR của Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AFG-CQD

Liên kết	**Số sóng (cm^{-1})**	**Liên kết**	**Số sóng (cm^{-1})**
–OH và $–NH_2$	3200–3600	Fe–O	612 và 660
C–H	756 và 712	C–O–Me	1108
$\upsilon_{as}(–COO^–)$	1656 và 1565	Ni–O	660
$\upsilon_{s}(–COO^–)$	1444 và 1374	P–O	950 và 560
C=C	1248	C–N	811, 1232, 1214, 1317 và 1459
C=N	1561 và 1627		

3.3.1.2. Phổ XPS và EDS của vật liệu AGF-CQD

Thành phần nguyên tố của Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC và AGF-CQD được xác định bằng phương pháp EDS và XPS. Phổ EDS cho thấy các vật liệu AGF-CQD xuất hiện các peak đặc trưng của các nguyên tố Ag, Ni, Fe, P, N, O, và C. Hình 3.21, cho thấy cường độ các peak đặc trưng của các nguyên tố Ag và P tăng lên đáng kể khi hàm lượng Ag_3PO_4 từ 10 lên 30%. Bảng 3.9, thành phần các nguyên tố C, N, Fe, Ni giảm nhẹ sau khi hàm lượng Ag_3PO_4 tăng từ 10 đến 30%, ngược lại hàm lượng các nguyên tố Ag và P tăng đáng kể. Bảng S1 (Phụ lục 1) thành phần %mol các nguyên tố của vật liệu 20%AGF-CQD được xác định bằng phương pháp EDS tương tự xác định bằng phương pháp XPS Bảng S2 (Phụ lục 1). Hình ảnh EDS-mapping của các nguyên tố C, N, O, Fe, Ni, Ag và P trong 20%AGF-CQD phân bố khá đồng đều trong vật liệu.

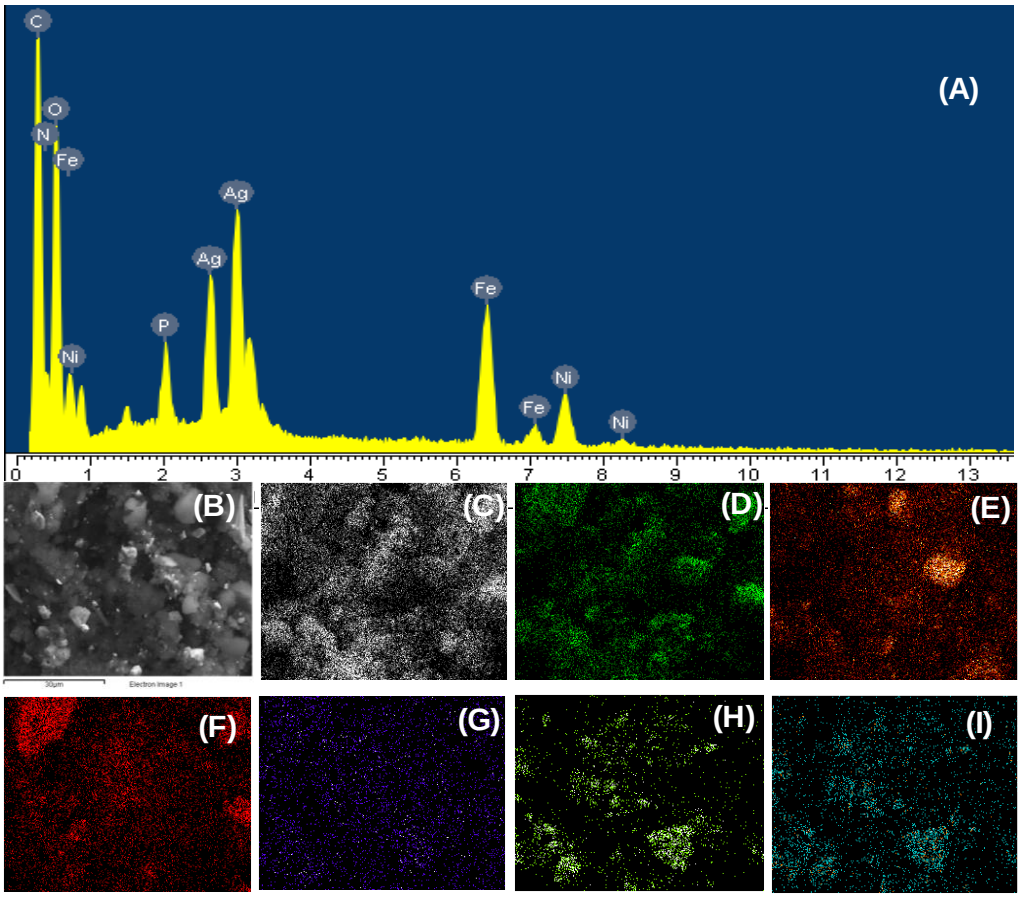


Hình 3.21. *Phổ EDS của vật liệu AGF-CQD 10%AGF-CQD (A), 20%AGF-CQD (B) và 30%AGF-CQD (C)*

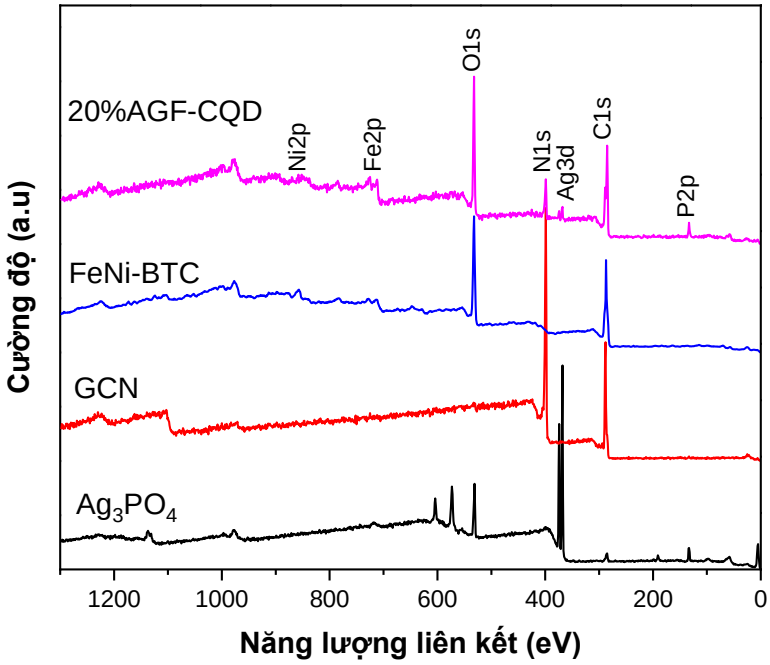
Bảng 3.9. Thành phần %wt của các nguyên tố trong các vật liệu AGF-CQD được xác định bằng phương pháp EDS

Vật liệu	Ag (%wt)	P (%wt)	O (%wt)	C (%wt)	N (%wt)	Fe (%wt)	Ni (%wt)	Tổng
10%AGF-CQD	7,53	0,82	22,53	40,57	13,15	12,22	3,18	100
20%AGF-CQD	15,36	1,53	20,88	35,95	12,63	10,83	2,82	100
30%AGF-CQD	22,95	2,31	18,97	32,74	11,82	8,87	2,34	100

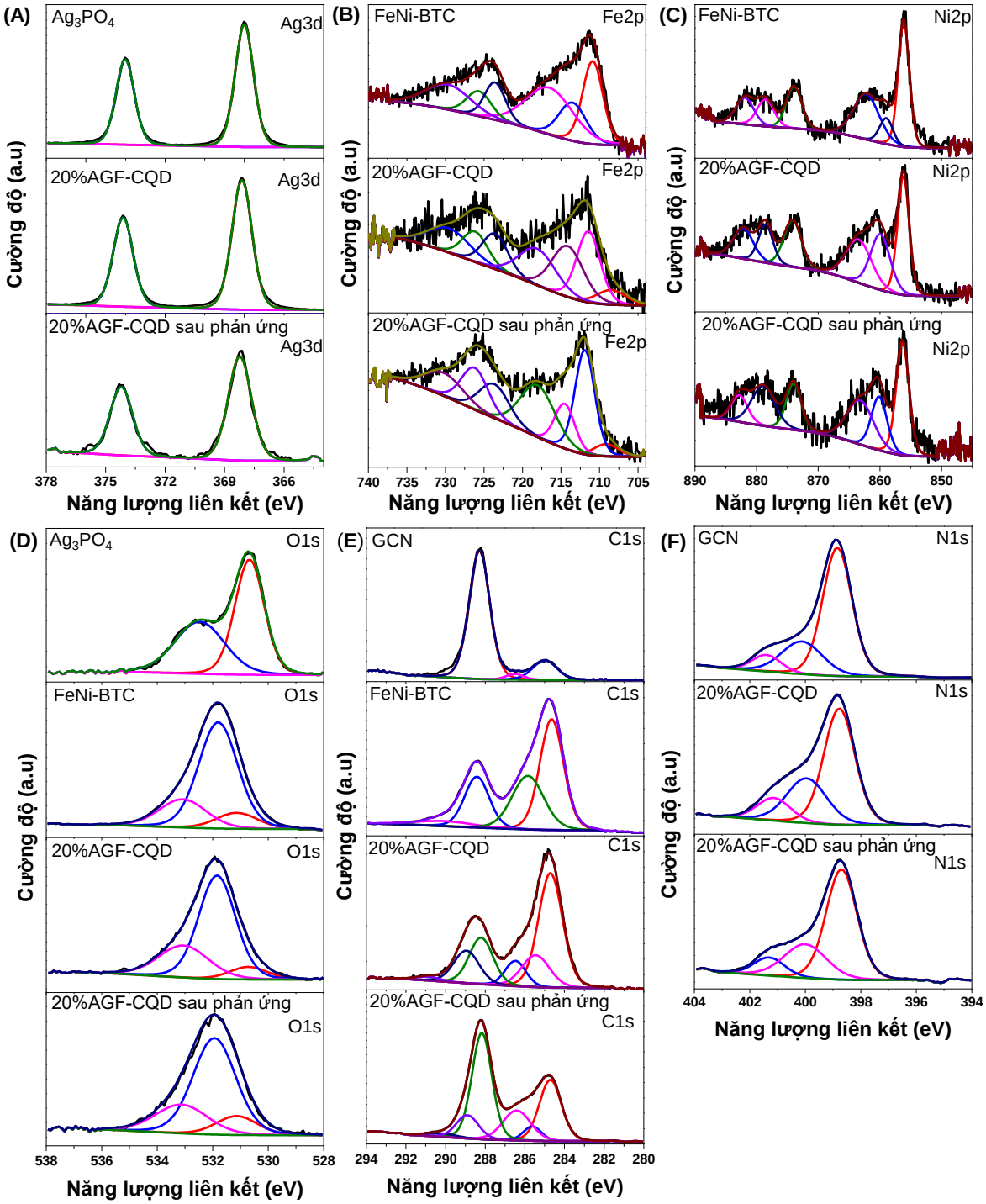
Phổ quét toàn bộ XPS của các vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD được trình bày trong Hình 3.23. Phổ quét toàn bộ XPS của vật liệu AGF-CQD cho thấy sự xuất hiện các năng lượng liên kết của C 1s (284 eV), O 1s (532 eV), P 2p (133 eV), N 1s (400 eV), Ag 3d (368 eV), Fe 2p (711 và 726 eV) và Ni 2p (856 và 874 eV). Đối với các vật liệu riêng lẻ, các peak đặc trưng của các nguyên tố trong vật liệu Ag_3PO_4 (Ag 3d, P 2p và O 1s), GCN (N 1s, C 1s), FeNi-BTC (C 1s, O 1s, Fe 2p và Ni 2p) đều xuất hiện trong phổ XPS.



Hình 3.22. Phổ EDS (A), EDS-mapping (B), C (C), O (D), N (E), Fe (F), Ni (G), Ag (H), và P (I) của vật liệu 20%AGF-CQD



Hình 3.23. Phổ tổng XPS của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN, 20%AFG-CQD



Hình 3.24. Phổ XPS độ phân giải cao Ag 3d, Fe 2p, Ni 2p, O 1s, C 1s và N 1s của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN, 20%AFG-CQD trước và sau phản ứng.

Trong phổ XPS phân giải cao Ag 3d, O 1s của vật liệu Ag_3PO_4 xác nhận sự xuất hiện của oxy hấp phụ trên bề mặt (532,47 eV), oxy trong mạng (O^{2-}, 530,67 eV), Ag^+ (374,02 và 368,00 eV) và P^{5+} (PO_4^{3-}, 133,07 eV) [145]. Các nguyên tố Fe và Ni tồn tại trong vật liệu FeNi-BTC ở trạng thái Ni^{3+} (878,56 và 858,97 eV) và Ni^{2+} (873,94 và 856,13 eV), Fe^{3+} (725,65 và 713,51 eV), Fe^{2+} (723,53 và 710,89 eV), được

xác định bởi phổ XPS phân giải cao Ni 2p, Fe 2p và O 1s. Các liên kết O=C–O, C=O, C–O và C–C/C=C với các năng lượng liên kết ở 290,09, 288,42, 285,85 và 284,65, eV được quan sát thấy trong phổ XPS C 1s phân giải cao của vật liệu FeNi-BTC. Ngoài ra, các nhóm O=C–O, Me–O trong mạng (Fe–O hoặc Ni–O) và nhóm –OH hấp phụ trên bề mặt MOF với năng lượng liên kết ở 531,13, 531,80 eV và 533,02 eV, tương ứng [7].

Đối với vật liệu GCN, phổ XPS C 1s được tách thành ba peak ở 284,99, 286,51 và 288,29 được gán cho các liên kết C–C, C–N và N–C=N, tương ứng [135]. Phổ XPS N 1s phân giải cao của vật liệu GCN có ba đỉnh ở mức năng lượng 398,85, 400,12 và 401,40 eV được gán cho các liên kết sp^2N C–N=C, nguyên tử N bậc ba sp^3N, và nhóm chức amin C_2–NH [127].

Đối với vật liệu 20%AGF-CQD, xuất hiện đầy đủ các peak đặc trưng của Ag 3d, Ni 2p, Fe 2p, P 2p, N 1s, O 1s và C 1s. Tuy nhiên, có thể quan sát thấy sự dịch chuyển năng lượng liên kết của tất các các nguyên tố trong vật liệu 20%AGF-CQD so với các vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC và GCN riêng lẻ. Cụ thể, trong phổ phân giải cao Ag 3d, Fe 2p, Ni 2p, O 1s và P 2p quan sát thấy sự dịch chuyển năng lượng liên kết theo chiều dương, do sự suy giảm mật độ điện tử trong pha Ag_3PO_4 và FeNi-BTC (Bảng 3.10) [146]. Ngược lại, quan sát thấy rõ sự dịch chuyển năng lượng sang chiều âm của C 1s và N 1s đối với pha GCN, kết quả này bắt nguồn từ sự gia tăng mật độ điện tử trong cấu trúc pha GCN [146].

Như vậy, do sự hình thành các liên kết N–Fe–O và bề mặt các chất bán dẫn tiếp xúc chặt chẽ với nhau nhờ sự tương tác của CQD, dẫn đến sự di chuyển điện tử trong cấu trúc của vật liệu 20%AGF-CQD. Kết quả này có thể dự đoán con đường chuyển dịch điện tử trong cấu trúc vật liệu 20%AGF-CQD là từ các pha Ag_3PO_4 và FeNi-BTC di chuyển qua pha GCN thông qua CQD và liên kết cộng hóa trị N–Fe–O [139].

Bảng 3.10. Năng lượng liên kết của các liên kết hóa học trong vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và 20%AFG-CQD

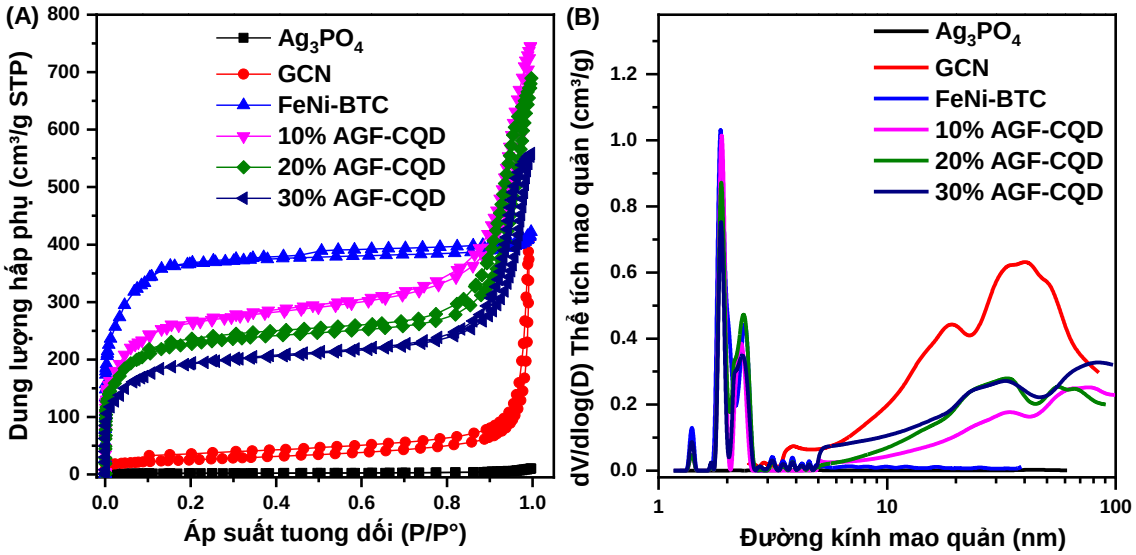
Nguyên tố	**Liên kết**	**Ag_3PO_4 (eV)**	**GCN (eV)**	**FeNi-BTC (eV)**	**AGF-CQD (eV)**	**AGF-CQD sau phản ứng (eV)**
Ag 3d	Ag $3d_{5/2}$	368,00	-	-	368,13	368,23
	Ag $3d_{3/2}$	374,02	-	-	374,12	374,21

P 2p		133,07	-	-	133,18	133,22
O 1s	O=C–O	-	-	531,13	531,01	531,14
	Me–O	530,67	-	531,80	531,84	531,94
	–OH	532,47	-	533,02	533,09	533,12
C 1s	C–C/C=C	-	284,99	284,65	284,71	284,71
	C–N	-	286,51	-	286,47	286,41
	N–C=N	-	288,29	-	288,21	288,17
	C–O	-	-	285,85	285,45	285,62
	C=O	-	-	288,42	288,95	288,90
	O=C–O	-	-	290,09	290,87	290,85
N 1s	C–N=C	-	398,85	-	398,77	398,70
	C_2–NH	-	400,12	-	399,96	400,00
	Sp^3N	-	401,40	-	401,13	401,30
Fe 2p	Fe^{2+}	-	-	710,89	711,43	711,91
		-	-	723,53	723,55	723,67
	Fe^{3+}	-	-	713,51	714,14	714,52
		-	-	725,65	726,15	726,21
	Fe–N	-	-	-	108,46	709,91
Ni 2p	Ni^{2+}	-	-	856,13	856,20	856,33
		-	-	873,94	874,16	873,98
	Ni^{3+}	-	-	858,97	859,92	860,11
		-	-	878,56	878,53	878,93

3.3.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của vật liệu AGF-CQD

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu Ag_3PO_4, GCN và AGF-CQD có dạng loại IV, được phân loại theo IUPAC (Hình 3.25). Ở áp suất tương đối P/P_o khoảng 0,8–1, có thể quan sát thấy một vòng trễ tương đối rộng, cho thấy sự hiện diện của cấu trúc mesoporous. Mặt khác, đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu FeNi-BTC thuộc loại I, thường được quan sát thấy ở vật liệu microporous. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu Ag_3PO_4, GCN và FeNi-BTC lần lượt

là 5,6, 90,45 và 1340 m^2 g^{-1}. Do đó, vật liệu Ag_3PO_4 có diện tích bề mặt thấp nhất (5,6 m^2 g^{-1}), trong khi mẫu FeNi-BTC có diện tích bề mặt cao nhất (1340 m^2 g^{-1}). Đối với vật liệu AGF-CQD, diện tích bề mặt và thể tích mao quản giảm đáng kể và sự giảm này rõ rệt hơn khi hàm lượng Ag_3PO_4 tăng từ 10 đến 30 %wt. Cụ thể, diện tích bề mặt của vật liệu 30%AGF-CQD, 20%AGF-CQD, 10%AGF-CQD lần lượt là 729, 827 và 945 m^2 g^{-1} và thể tích lỗ rỗng lần lượt là 0,843 1,016 và 1,109 cm^3 g^{-1} (Bảng 3.11).



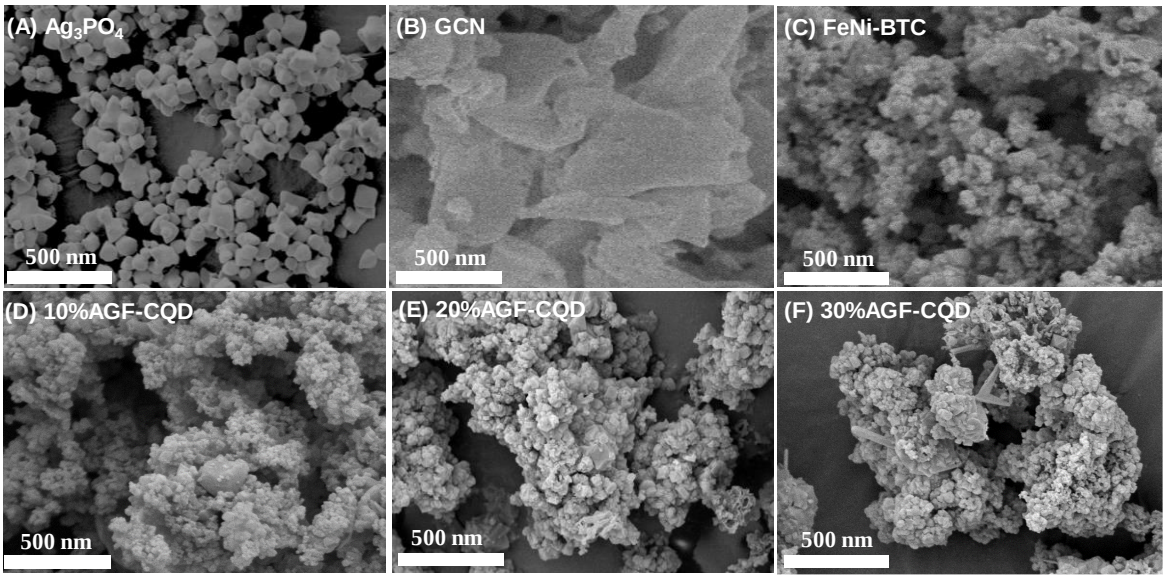
Hình 3.25. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 và (B) đường phân bố mao quản của vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC và AGF-CQD

Bảng 3.11. Diện tích bề mặt (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore}), đường kính mao quản (D_{pore}) và năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC và AGF-CQD

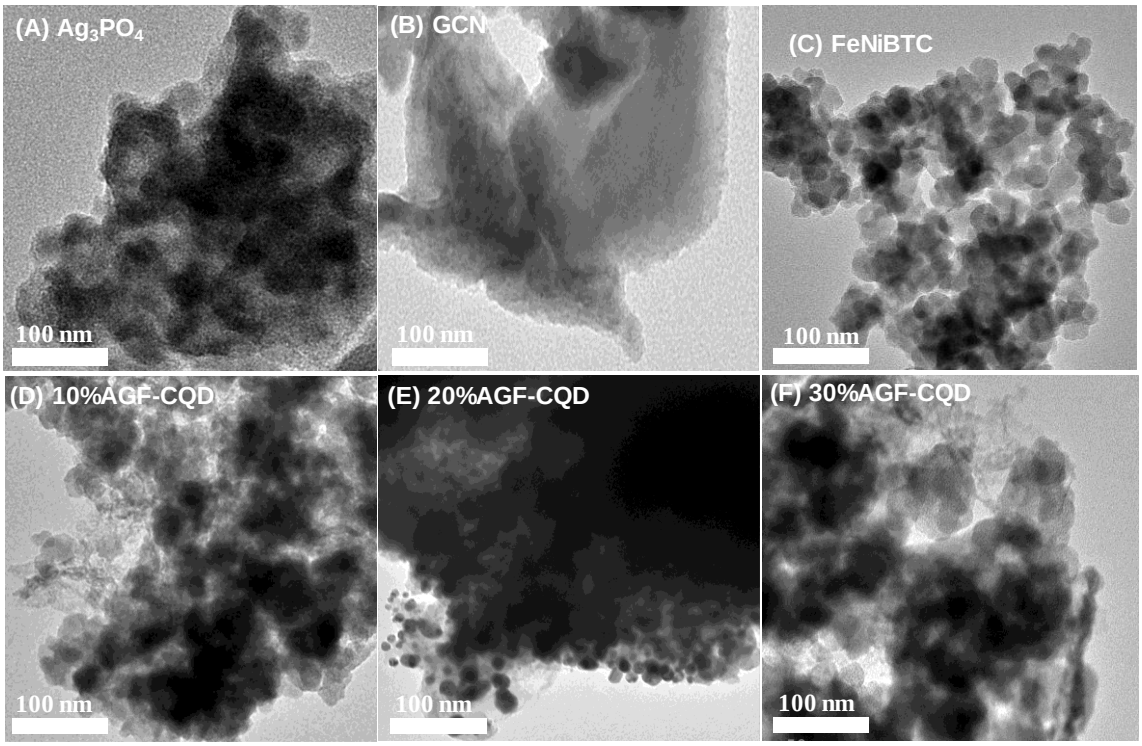
Vật liệu	V_{pore} (cm^3 g^{-1})	D_{pore} (nm)	S_{BET} (m^2 g^{-1})	E_g (eV)
Ag_3PO_4	0,014	10,11	6,6	2,35
GCN	0,547	23,47	90,45	2,74
FeNi-BTC	0,636	1,53	1340	2,67
10%AGF-CQD	1,109	4,75	945	2,63
20%AGF-CQD	1,016	4,98	827	2,56
30%AGF-CQD	0,843	5,29	729	2,28

3.3.1.4. Hình thái học của vật liệu AGF-CQD

Hình thái của vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC và AGF-CQD được quan sát bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Hình 3.26 xác nhận rằng vật liệu Ag_3PO_4 và FeNi-BTC có kích thước hạt tương đối đồng đều, kích thước khoảng 80–100 nm và 30–50 nm, tương ứng. Ngược lại, vật liệu GCN có hình dạng tấm, với kích thước tấm dao động từ 300-500 nm và phân bố không đồng đều.



Hình 3.26. *Ảnh SEM của Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD*

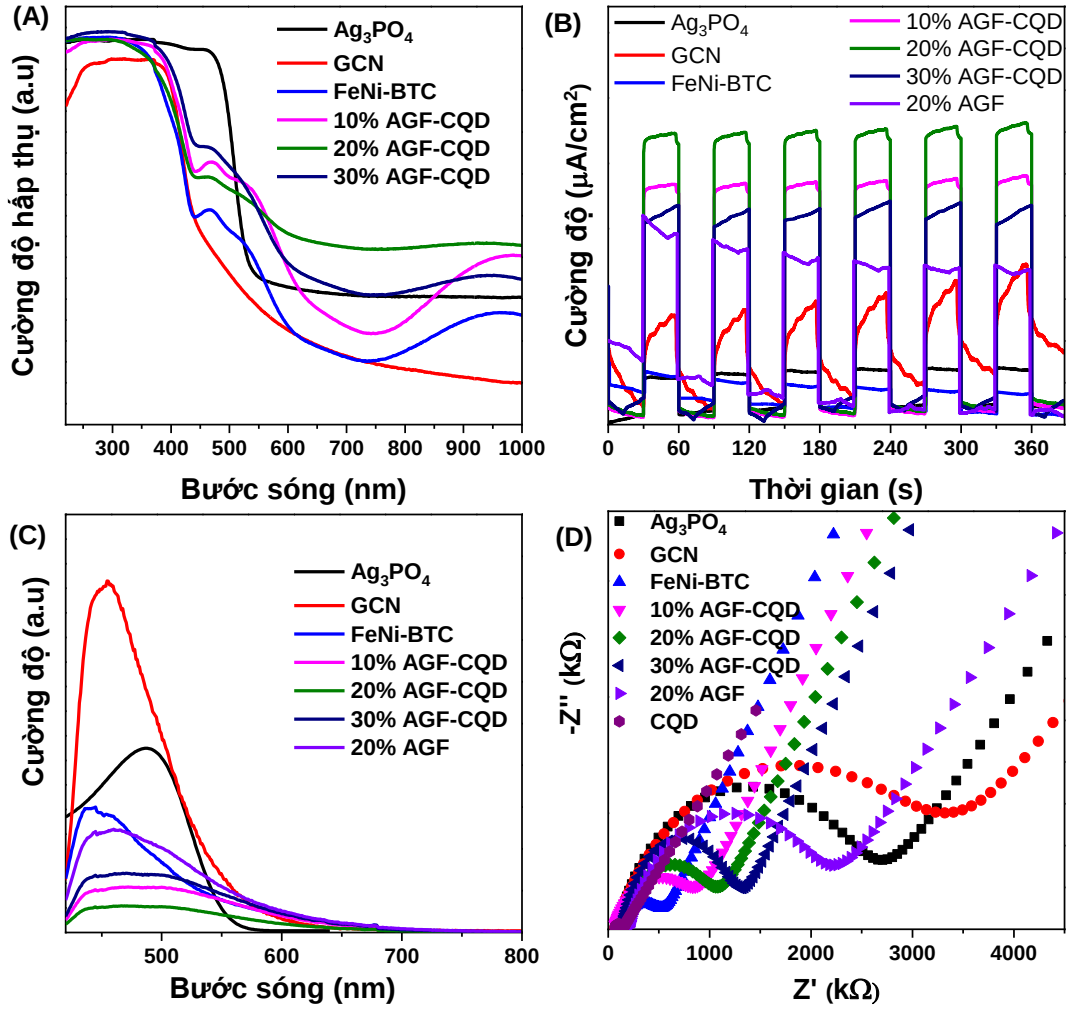


Hình 3.27. Ảnh TEM của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD

Hình ảnh SEM của vật liệu AGF-CQD cho thấy các cụm Ag_3PO_4 và FeNi-BTC có xu hướng kết tụ lại với nhau, trong khi chúng phân tán và phân bố đều trên tấm GCN, dẫn đến các tấm GCN quan sát trở nên khó khăn.

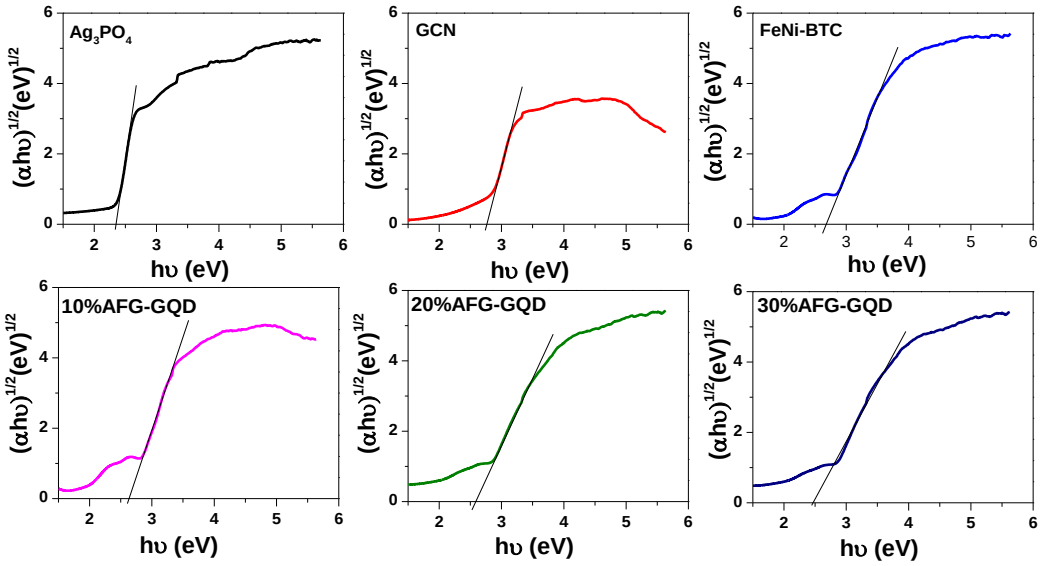
Hình ảnh TEM của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD được trình bày trong Hình 3.27. Hình 3.27A cho thấy hình ảnh TEM của Ag_3PO_4 với kích thước hạt không đồng nhất, trong khi vật liệu GCN thể hiện cấu trúc giống như tấm (Hình 3.27B). Vật liệu FeNi-BTC có dạng hình cầu và kích thước hạt đồng nhất (Hình 3.27C). Hình ảnh TEM của vật liệu AGF-CQD cho thấy các cạnh màu sáng được gán cho các tấm GCN và các hạt màu tối hơn được gán cho các hạt nano Ag_3PO_4 và FeNi-BTC (Hình 3.27D–F). Ngoài ra, các hạt nano CQD cực nhỏ 1–2 nm được quan sát thấy trang trí chất xúc tác không đồng nhất AGF. Ảnh TEM đã xác nhận tổng hợp thành công của vật liệu AGF-CQD bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng.

3.3.1.5. Tính chất quang điện hóa của vật liệu AGF-CQD



Hình 3.28. (A) Phổ UV–Vis DRS, (B) dòng quang điện, (C) PL và (D) EIS của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD.

Các tính chất quang và quang điện hóa của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD được trình bày trong Hình 3.28. Hình 3.28A, phổ UV-Vis DRS của vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC và GCN thể hiện khả năng hấp thụ mạnh vùng ánh sáng nhìn thấy. Năng lượng vùng cấm của các vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC và GCN lần lượt là 2,35, 2,67 và 2,74 eV được xác định bằng phương pháp *Tau'c* [120]. Có thể thấy, sau khi ghép tổ hợp các chất bán dẫn với chấm lượng tử carbon, cường độ hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy tăng lên đáng kể so với vật liệu GCN [147]. Kết quả này xuất phát từ việc Ag_3PO_4 hấp thụ mạnh vùng ánh sáng nhìn thấy và do hiệu ứng nhận lượng tử của CQD, kết hợp với quá trình hình thành dị thể sơ đồ Z trực tiếp [148]. Năng lượng vùng cấm của các vật liệu 10%AGF-CQD, 20%AGF-CQD và 30%AGF-CQD được tính theo phương pháp Tau'c plot lần lượt là 2,63, 2,56 và 2,48 eV (Hình 3.29). Như vậy, tất cả các vật liệu có khả năng hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy, trong khoảng 2,35–2,74 eV, rất thuận lợi cho quá trình hình thành các gốc tham gia phản ứng, qua đó làm tăng tốc độ phản ứng quang xúc tác.

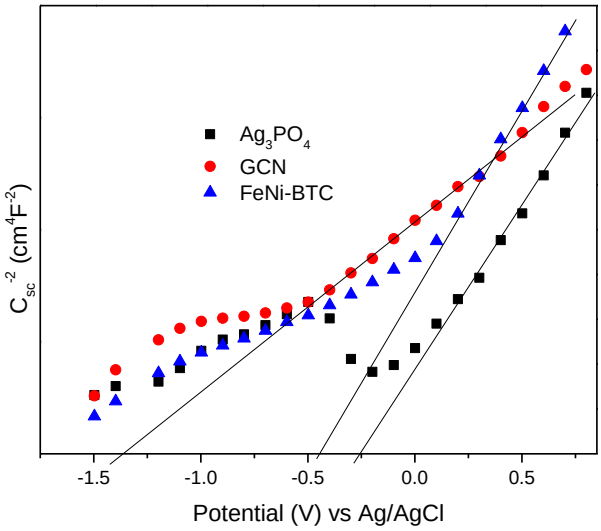


Hình 3.29. Năng lượng vùng cấm của vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC và AGF-CQD

Các đường Mott-Schottky được sử dụng để xác định điện thế dải phẳng (E_{fb}) của các vật liệu Ag_3PO_4, GCN và FeNi-BTC (Hình 3.30). Hình 3.30 xác nhận rằng các vật liệu Ag_3PO_4, GCN và FeNi-BTC đều là chất bán dẫn loại n, do có độ dốc âm, kết quả này phù hợp với báo cáo của Xi Rao và cộng sự [146]. Điện thế dải phẳng của các mẫu vật liệu Ag_3PO_4, GCN và FeNi-BTC lần lượt là –0,26, –1,36 và –0,45, tương ứng. Từ điện thế phẳng trên điện cực Ag/AgCl có thể được so sánh với điện cực Hydro (NHE) dựa trên phương trình (3.1).

$$E_{(NHE)} = E^{o}_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl} + 0.059pH \quad (3.1)$$

Trong đó: $E^{o}_{Ag/AgCl}$ = 0,1976 eV ở 25 °C và $E_{Ag/AgCl}$ điện cực làm việc (pH =7,4).



Hình 3.30. Đường Mott-Schottky (MS) của vật liệu Ag_3PO_4, GCN và FeNi-BTC

Điện thế dải phẳng (E_{fb}) của Ag_3PO_4, FeNiBTC và GCN được xác định theo phương trình (3.1) lần lượt là +0,37, +0,18 và −0,73 eV so với NHE. Vùng hóa trị (VB) của vật liệu bán dẫn loại n có độ rộng dải phẳng (E_{fb}) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,2 nên luận án chọn là 0,2 eV. Do đó, giá trị VB của vật liệu Ag_3PO_4, FeNiBTC và GCN lần lượt là 0,17, −0,02 và −0,93 eV. Giá trị CB của Ag_3PO_4, FeNi-BTC và GCN có thể được tính toán dựa trên kết nối giữa điện thế E_g và E_{VB} lần lượt 2,52, 2,69 và 1,81 eV, tương ứng.

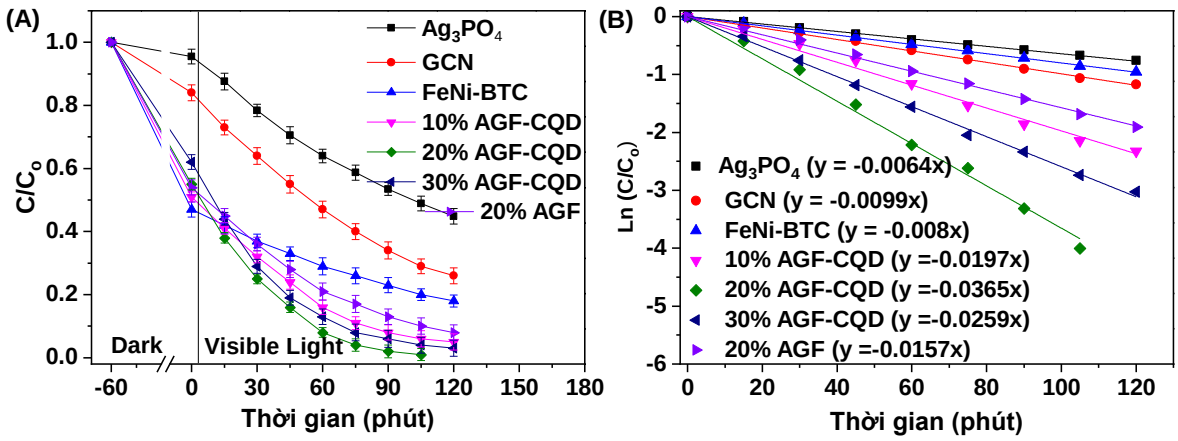
Đặc tính tách và truyền điện tử của các cặp e^-/h^+ đã được kiểm tra bằng phổ phản ứng quang điện nhất thời (TPCR) của các vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC và AGF-CQD. TPCR được đo từ 0 đến 390 giây trong 6 chu kỳ bật/tắt (Hình 3.28B). Hình 3.29B, vật liệu AGF-CQD có mật độ dòng quang cao hơn các vật liệu FeNi-BTC, Ag_3PO_4, GCN riêng lẻ, có thể do sự tương tác của tấm GCN và các hạt MOF để tạo ra hiệu ứng hiệp đồng của các pha vật liệu composite [149]. Ngoài ra, sự bổ sung CQD làm đẩy nhanh quá trình chuyển dẫn đến số lượng các cặp điện tử và lỗ trống phân tách nhiều hơn [150]. Sự tái tổ hợp của điện tử và lỗ trống trong các chất xúc tác quang Ag_3PO_4, FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD được xác định bằng phương pháp PL (Hình 3.28C). Hình 3.28C, tất cả các chất xúc tác quang hấp thụ mạnh vùng ánh sáng khả kiến (400-600 nm). Các vật liệu Ag_3PO_4, FeNi-BTC và GCN có cường độ huỳnh quang ở vùng khả kiến rất cao, do các vật liệu này bị kích thích và hấp thụ mạnh vùng ánh sáng khả kiến [151]. Vật liệu GCN có cường độ phát quang cao nhất, với bước sóng phát quang ở 475 nm do quá trình chuyển electron n-π* và sự tái tổ hợp giữa lỗ trống (h^+) và điện tử [149]. Cường độ phát quang PL của các vật liệu theo

thứ tự tăng dần 20%AGF-CQD < 10%AGF-CQD < 20%AGF < FeNi-BTC < Ag_3PO_4 < GCN. Như vậy, quá trình ghép các chất bán dẫn bậc ba kết hợp với chấm lượng tử carbon đã làm ức chế quá trình tái hợp của e^-/h^+, dẫn đến cường độ PL giảm mạnh [152]. Kết quả này do sự chuyển eletron trong các chất bán dẫn với nhau, và sự hỗ trợ của CQD ức chế quá trình tái tổ hợp của e^-/h^+ [153]. Vật liệu 20%AGF-CQD có cường độ phát quang thấp hơn so với mẫu 20%AGF, do CQD làm tăng khả năng truyền điện tích, hỗ trợ quá trình chuyển điện tích và ngăn chặn sự tái tổ hợp điện tử [152].

Tính chất truyền điện tích của các vật liệu CQD, Ag_3PO_4, GCN và AGF và AGF-CQD được nghiên cứu bằng phổ tổng trở điện hóa (EIS). Hình 3.28D cho thấy vật liệu Ag_3PO_4, GCN, và AGF có các hình bán nguyệt rất lớn xác nhận độ dẫn điện và truyền điện tích chậm. Vật liệu CQD có khả năng truyền điện tích và dẫn điện tốt nhất, do có đường kính hình bán nguyệt nhỏ nhất. Vật liệu AGF sau khi được tích hợp với CQD đã làm tăng tốc độ truyền điện tích và dẫn điện. Kết quả này bắt nguồn từ CQD có độ dẫn điện và truyền điện tích rất tốt. CQD được tính hợp thành công trên vật liệu composite thông qua sự tiếp xúc trung gian của CQD. Vật liệu AGF-CQD, khi hàm lượng Ag_3PO_4 tăng hình bán nguyệt vật liệu tăng, do Ag_3PO_4 có khả năng truyền điện tích kém hơn. Như vậy, các vật liệu AGF-CQD đã tổng hợp có lợi cho việc vận chuyển ion và khuếch tán chất mang điện, do các cấu trúc đặc biệt như diện tích bề mặt riêng cao giúp vận chuyển điện tích hiệu quả [130]. Sự kết hợp với CQD làm tăng sự tương tác mạnh mẽ và sự tiếp xúc chặt chẽ giữa các thành phần trong chất xúc tác tạo điều kiện thuận lợi cho sự truyền điện tử tốt nhất và trở kháng ít nhất [154]. Như vậy, các vật liệu dị liên kết AGF-CQD đã đạt được một số ưu điểm như: (i) khả năng thu ánh sáng nhìn thấy được tăng cường (UV-Vis DRS); (ii) quá trình truyền và tách điện tử được cải thiện đáng kể, và khoảng cách truyền điện tích được rút ngắn, điều này đã hạn chế rất nhiều sự tái tổ hợp điện tử và lỗ trống quang sinh (PL và dòng quang điện) [96].

3.3.2. Hiệu quả xử lý TC của chất xúc tác quang Fe-NiBTC, 20%AGF và AGF-CQD

Hiệu quả xúc tác của các vật liệu Ag_3PO_4, GCN, Fe-NiBTC, 20% AGF và AGF-CQD trong quá trình phân hủy kháng sinh tetracycline đã được đánh giá. Hình 3.31A, Ag_3PO_4, GCN và Fe-NiBTC đạt hiệu suất phân hủy tetracycline lần lượt là 55,2%, 73,5% và 81,3% sau 120 phút. Ag_3PO_4 và GCN có hiệu quả xử lý tetracycline thấp hơn do diện tích bề mặt thấp (Bảng 3.11) và tốc độ tái hợp electron/lỗ trống nhanh (Hình 3.30C).

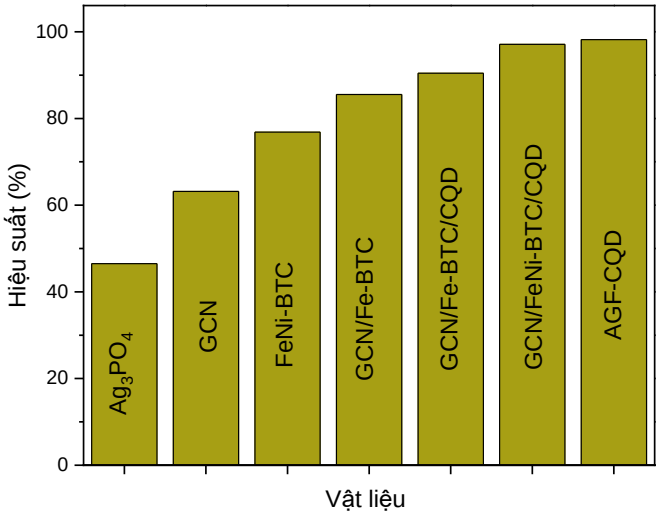


Hình 3.31. (A) C/C_o theo thời gian phản ứng và (B) động học phản ứng bậc nhất trên vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC, 20%AGF và AGF-CQD.

Vật liệu Fe-NiBTC có diện tích bề mặt cao (1340 $m^2\ g^{-1}$) đạt hiệu quả hấp phụ tetracycline cao nhất trong bóng tối (52,18%), do tương tác π-π giữa vòng benzen của liên kết BTC^{3-} trong FeNi-BTC và tetracycline giúp tăng hiệu quả hấp phụ [52]. Tuy nhiên, vùng dẫn của FeNi-BTC (E_{CB} = –0,02 eV > –0,33 eV) không đủ năng lượng để tạo ra các gốc $^{\bullet}O_2^-$, dẫn đến hoạt động quang xúc tác thấp (29,16%). Sau khi kết hợp ba vật liệu bán dẫn trong AGF-CQD, hiệu quả xử lý tetracycline tăng lên đáng kể. Cụ thể, 10% AGF-CQD, 20% AGF-CQD và 30% AGF-CQD đạt được khả năng phân hủy tetracycline lần lượt là 93,6%, 98,1% và 96,5% sau 120 phút phản ứng. Tuy nhiên, hàm lượng Ag_3PO_4 tăng quá mức (30%AGF-CQD), hiệu quả phân hủy TC giảm từ 98,1% xuống 93,5% do diện tích bề mặt giảm, dẫn đến giảm khả năng hấp phụ và khả năng hoạt động quang xúc tác (Bảng 3.11). Đáng chú ý, vật liệu 20%AGF-CQD (98,1%) cho thấy hiệu quả xử lý tetracycline cao hơn đáng kể so với vật liệu 20%AGF (89,8%). Sự tăng cường hiệu quả xử lý tetracycline do CQD hoạt động như một tác nhân liên kết, tăng cường tương tác giữa các vật liệu bán dẫn, tăng khả năng hấp thụ ánh sáng, tăng tốc độ truyền điện và cải thiện hiệu quả tách electron (Hình 3.30B–D) [137]. Hình 3.31B cho thấy hằng số tốc độ phản ứng để phân hủy tetracycline trên các chất xúc tác quang 20%AGF-CQD > 30%AGF-CQD > 10%AGF-CQD > 20%AGF > GCN > Fe-NiBTC > Ag_3PO_4 tương ứng 0,0365 > 0,0259 > 0,0197 > 0,0157 > 0,0099 > 0,008 > 0,0064 $phút^{-1}$. Tốc độ phản ứng phân hủy tetracycline của 20%AGF-CQD nhanh hơn lần lượt là 5,5, 3,6, 4,4 và 2,3 lần so với vật liệu Ag_3PO_4, GCN, Fe-NiBTC và 20%AGF. Vật liệu 20%AGF-CQD được sử dụng để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy tetracycline, chẳng hạn như nồng độ tetracycline ban đầu, khối lượng chất xúc tác quang, giá trị pH và các ion anion.

3.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý TC của 20%AGF-CQD

Hình 3.32 cho thấy vật liệu 20%AGF-CQD có hiệu suất xử lý TC cao nhất, đạt 98,3% sau 90 phút phản ứng (nồng độ TC: 30 mg L^{-1}, khối lượng xúc tác 0,3 g L^{-1}, pH =6), do đó luận án lựa chọn vật liệu 20%AGF-CQD để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy TC. Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác khác nhau trên 20%AGF-CQD, bao gồm 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 và 0,5 g L^{-1}, đã được sử dụng để đánh giá tác động của khối lượng chất xúc tác đến hiệu quả xử lý tetracycline trong nước. Hình 3.33A xác nhận rằng khối lượng chất xúc tác 20%AGF-CQD có tác động đáng kể đến hiệu quả loại bỏ thuốc kháng sinh tetracycline.

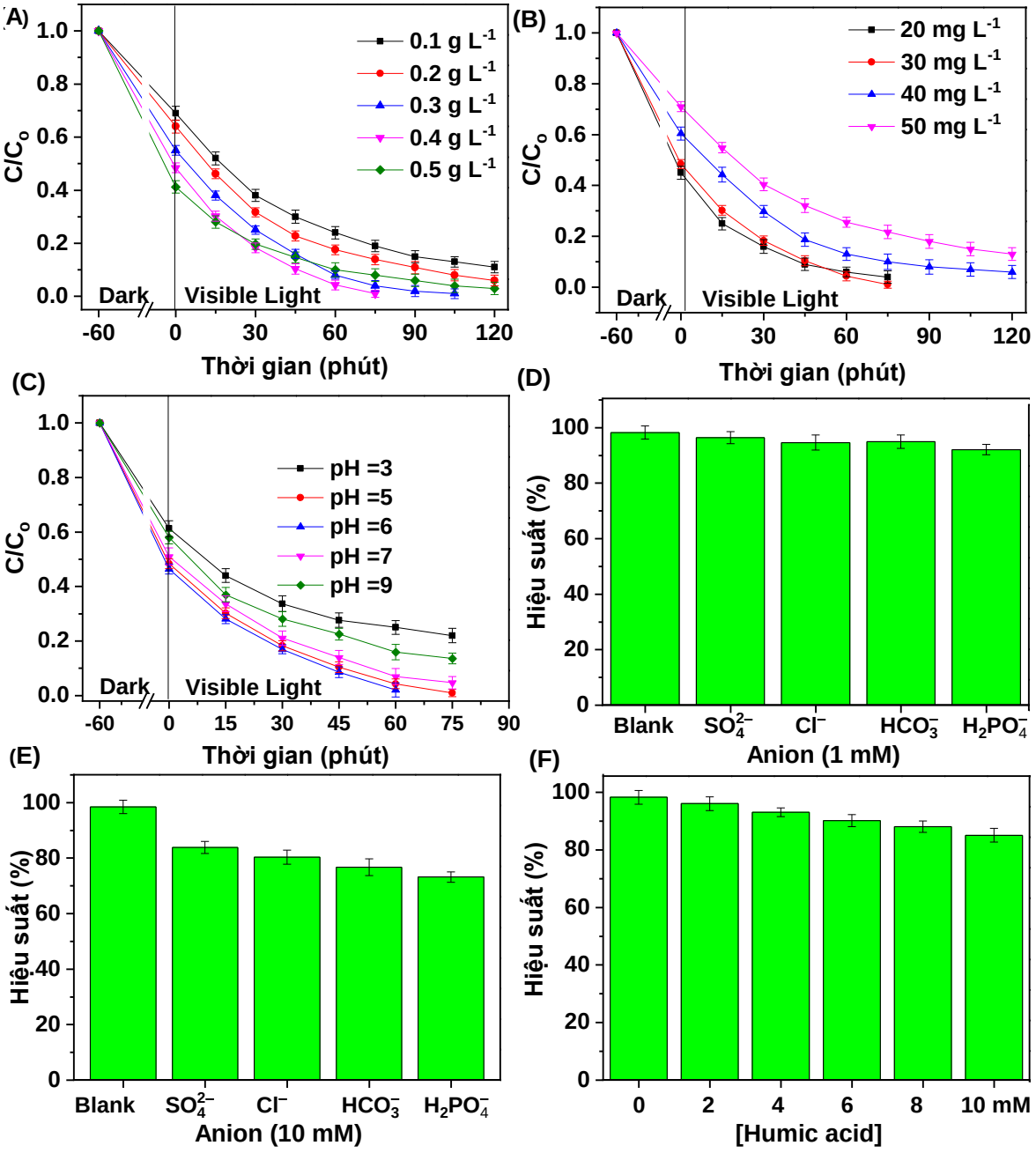


Hình 3.32. Hiệu suất xử lý tetracycline của các vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC, GCN/Fe-BTC, GCN/Fe-BTC/CQD, GCN/FeNi-BTC/CQD và AGF-CQD.

Cụ thể, việc tăng lượng chất xúc tác quang 20%AGF-CQD từ 0,1 lên 0,4 g L^{-1}, hiệu quả loại bỏ tetracycline tăng từ 80,1 lên 98,6% sau 75 phút chiếu ánh sáng khả kiến, do số lượng các tâm hoạt động tăng lên [124]. Tuy nhiên, việc tăng lượng chất xúc tác không phải lúc nào cũng có lợi cho việc xử lý hiệu quả thuốc kháng sinh tetracycline. Trong trường hợp sử dụng lượng chất xúc tác 20%AGF-CQD là 0,5 g L^{-1} (90,3%), chất xúc tác đã làm cho độ đục trong dung dịch phản ứng tăng lên, kéo theo hiệu quả hấp thụ ánh sáng khả kiến giảm, dẫn đến giảm sự phân tách giữa các electron và lỗ trống. Chất xúc tác quang 20%AGF-CQD với lượng 0,4 g L^{-1} được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ tetracycline ban đầu, giá trị pH, anion và acid hữu cơ.

Hình 3.33B khẳng định rằng nồng độ tetracycline ban đầu ảnh hưởng đến hiệu quả quá trình xử lý tetracycline. Khi nồng độ tetracycline tăng từ 20 đến 30 mg L^{-1}, hiệu quả xử lý tetracycline không thay đổi đáng kể. Tuy nhiên, khi nồng độ

tetracycline tăng từ 30 đến 50 mg L^{-1}, hiệu quả phân hủy tetracycline giảm từ 98,6% xuống 78,8% sau 75 phút chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến. Chất xúc tác quang 20%AGF-CQD với liều lượng 0,4 g L^{-1}, nồng độ tetracycline 30 mg L^{-1} được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của giá trị pH, anion và acid hữu cơ.



Hình 3.33. C/C_o theo thời gian phản ứng trên 20%AGF-CQD với lượng chất xúc tác quang khác nhau (A), nồng độ tetracycline (B), giá trị pH (C), ảnh hưởng của anion nồng độ 1 mM (D), anion nồng độ 10 mM (E), và nồng độ acid humic (F) đến hiệu suất xử lý tetracycline sau 60 phút.

(*nồng độ TC: 30 mg L^{-1}, khối lượng xúc tác 0,4 g L^{-1}, pH =6*)

Hiệu quả phân hủy tetracycline chịu ảnh hưởng rất lớn bởi độ pH của dung dịch ban đầu, vì giá trị pH quyết định điện tích bề mặt của chất xúc tác và tetracycline [155]. Trong Hình 3.33C, hiệu suất loại bỏ tetracycline tăng từ 74,5% ở pH = 3,0 lên 98,4% ở pH = 6,0 và giảm nhẹ khi pH tăng lên lần lượt là 7 (95,2%) và 9 (84,7%). Những kết quả này chứng minh rằng chất xúc tác quang 20%AGF-CQD thể hiện đặc tính phân hủy tetracycline trong phạm vi pH rộng [155].

Ở các giá trị pH < 3,3, tetracycline tồn tại ở dạng proton hóa hoàn toàn với điện tích dương và 20%AGF-CQD cũng mang điện tích dương, vì vậy chúng đẩy nhau. Hơn nữa, trong môi trường acid mạnh với lượng ion H^+ dư thừa, chúng có thể tương tác với các gốc $^{\bullet}OH$, ức chế quá trình phân hủy tetracycline (Phương trình (3.2) [155].

$$^{\bullet}OH + e^- + H^+ \rightarrow H_2O \quad (3.2)$$

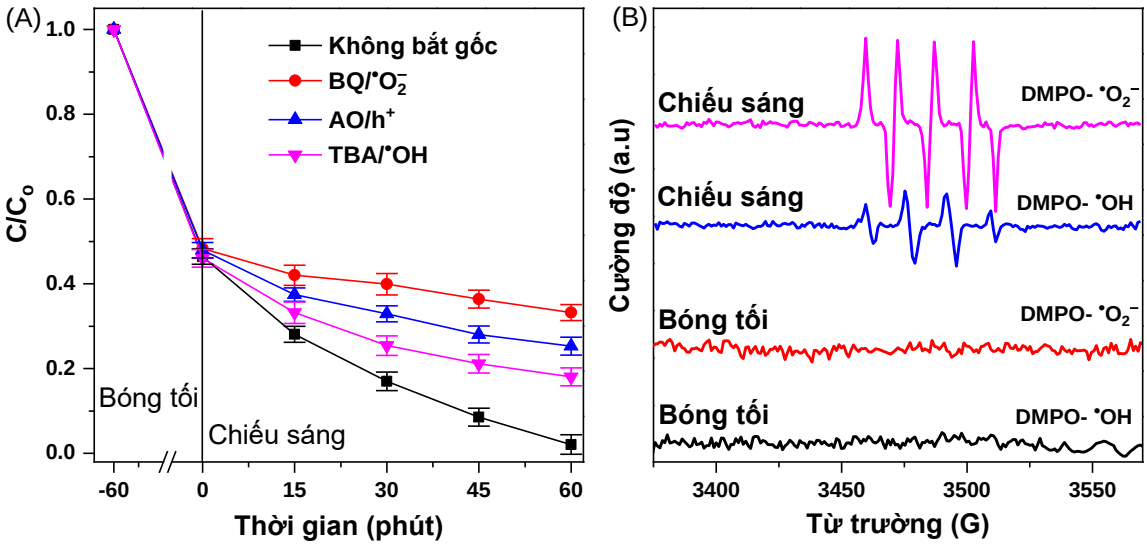
Ở pH > 7,8, tetracycline mang điện tích âm (TC^- và TC_2^-), và 20%AGF-CQD cũng mang điện tích âm. Vì chúng có cùng điện tích âm, khiến chúng đẩy nhau ở pH > 9, hiệu quả phân hủy của tetracycline giảm [156,157]. Ở các giá trị pH là 5, 6 và 7, do bề mặt chất xúc tác tích điện dương liên kết tĩnh điện với TC, một đầu của TC mang điện tích âm, dẫn đến hiệu quả xử lý TC cao [157]. Do đó, ở pH = 6, chất xúc tác quang 20% AGF-CQD có thể xử lý 98,4% TC sau 60 phút chiếu sáng ánh sáng khả kiến. Chất xúc tác quang 20%AGF-CQD với liều lượng 0,4 g L^{-1}, nồng độ tetracycline 30 mg L^{-1}, pH = 6 được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của các anion và acid hữu cơ.

Hình 3.33D xác nhận rằng sự hiện diện của các anion ở nồng độ 1 mM không ảnh hưởng đến hiệu quả phân hủy của tetracycline. Hiệu quả loại bỏ tetracycline đạt trên 92% sau 60 phút chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến. Tuy nhiên, khi nồng độ anion tăng lên 10 mM, hiệu quả của tetracycline có xu hướng giảm (Hình 3.33E). Cụ thể, sự có mặt của các anion như SO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^- và $H_2PO_4^-$ dẫn đến hiệu suất phân hủy tetracycline giảm từ 98,4% xuống còn 83,78%, 80,31%, 76,64% và 73,12%. Kết quả này là do các gốc phản ứng và các chỗ khuyết được tạo ra trong quá trình phản ứng kết hợp với các anion vô cơ để tạo thành các gốc phản ứng có hoạt tính thấp hơn [158]. Anion $H_2PO_4^-$ ức chế phản ứng phân hủy tetracycline nhiều nhất (78%) và hiện tượng này là kết quả của phản ứng dập tắt các gốc $^{\bullet}OH$ và $SO_4^{\bullet-}$ bởi $H_2PO_4^-$. Đối với hợp chất hữu cơ acid humic (HA), hiệu suất phân hủy tetracycline giảm xuống còn 85% do phản ứng cạnh tranh giữa tetracycline và HA, dẫn đến hiệu suất phân hủy tetracycline giảm (Hình 3.29F) [137].

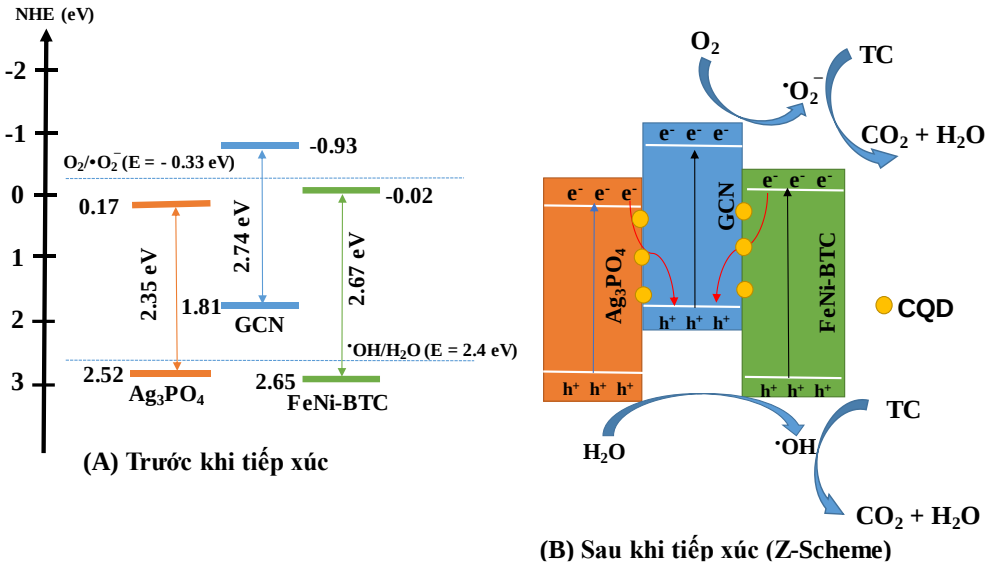
Bảng 1.2 cho thấy các vật liệu khác nhau như UiO-66-NDC/PC_3N_4, g-C_3N_4/UU-200 và β-Bi_2O_3/Ag_2O đã được sử dụng để xử lý tetracycline trong môi trường nước. Kết quả chỉ ra rằng các hệ vật liệu được báo cáo xử lý tetracycline hiệu quả từ 72,6% đến 92,4% sau 120 đến 180 phút phản ứng. Trong luận án này, trong điều kiện tối ưu ([xúc tác quang] = 0,4 g L^{-1}, [TC] = 30 mg L^{-1}, công suất chiếu xạ 300 W và pH = 6), Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD (20%AGF-CQD) đạt hiệu quả loại bỏ tetracycline 98,4% sau 60 phút chiếu xạ bằng ánh sáng khả kiến. Bảng 1.2 cho thấy lượng chất xúc tác 20%AGF-CQD được sử dụng ít hơn, nhưng hiệu quả xử lý tetracycline vượt trội so với một số công bố trước đây. Những kết quả này chứng minh rằng vật liệu AGF-CQD là một chất xúc tác quang rất hứa hẹn để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong tương lai.

3.3.4. Cơ chế phân tách điện tử và hình thành các gốc phản ứng

Để hiểu rõ hơn về cơ chế quá trình quang xúc tác của chất xúc tác quang AGF-CQD trong quá trình xử lý tetracycline, các thí nghiệm bẫy các gốc hoạt động đã được tiến hành trong Hình 3.34. Hình 3.34A, hiệu quả xử lý tetracycline của chất xúc tác quang AGF-CQD đạt 62,23% khi bổ sung thêm p-BQ để bắt các gốc $^{\bullet}O_2^-$. Dung dịch BQ, AO, và TBA được thêm lần lượt vào hệ phản ứng, hiệu quả xử lý tetracycline lần lượt là 72,56%, 76,34% và 93,92% sau 60 phút chiếu ánh sáng khả kiến. Như vậy, vai trò của các gốc phản ứng trong quá trình phân hủy kháng sinh tetracycline theo thứ tự $^{\bullet}O_2^-$ > h^+ > $^{\bullet}OH$.



Hình 3.34. (A) Các thí nghiệm bẫy gốc phản ứng và (B) phổ ESR để phát hiện $^{\bullet}OH$ và $^{\bullet}O_2^-$ trên chất xúc tác quang 20%AGF-CQD.



Hình 3.35. Sơ đồ quá trình tách và truyền điện tích của vật liệu 20%AGF-CQD trước và sau khi tiếp xúc.

Cộng hưởng thuận từ electron (ESR) được tiến hành bằng cách sử dụng DMPO làm bẫy electron để xác định các gốc phản ứng $^{\bullet}O_2^-$ và $^{\bullet}OH$. Trong Hình 3.34B, có thể quan sát thấy tín hiệu thể hiện tỷ lệ cường độ là 1:2:2:1 đối với DMPO–$^{\bullet}OH$ và tỷ lệ cường độ đặc trưng là 1:1:1:1 đối với DMPO–$^{\bullet}O_2^-$ khi tiếp xúc với ánh sáng khả kiến [106]. Ngược lại, các tín hiệu đỉnh này không xuất hiện khi không có ánh sáng (trong bóng tối). Những kết quả này chứng minh sự hình thành các gốc $^{\bullet}O_2^-$ và $^{\bullet}OH$ trong quá trình kích hoạt chất xúc tác quang bằng ánh sáng khả kiến. Hơn nữa, tín hiệu của DMPO–$^{\bullet}O_2^-$ lớn hơn tín hiệu của DMPO-$^{\bullet}OH$ trong chất xúc tác AGF-CQD, cho thấy vai trò quan trọng hơn của các gốc $^{\bullet}O_2^-$ so với gốc $^{\bullet}OH$ [159]. Trong Hình 3.35A, năng lượng vùng dẫn (CB) của FeNi-BTC (−0,02 eV) và Ag_3PO_4 (0,17 eV) có điện thế khử dương hơn so với E^o $O_2/^{\bullet}O_2^-$ = −0,33 eV, dẫn đến quá trình hình thành các gốc $^{\bullet}O_2^-$ không khả thi trong hai chất bán dẫn này [106]. Ngược lại, E_{CB} của GCN (−0,93 eV) thể hiện điện thế khử âm hơn so với E^o $O_2/^{\bullet}O_2^-$ = −0,33 eV, cho phép hình thành các gốc $^{\bullet}O_2^-$ trong CB của GCN [160].

Trong vùng hóa trị (E_{VB}), GCN (1,81 eV) có năng lượng thấp hơn điện thế oxy hóa của E° $H_2O/^{\bullet}OH$ ($h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH$, E° $H_2O/^{\bullet}OH$ = 2,40 eV), do đó ngăn cản sự hình thành các gốc $^{\bullet}OH$ trong VB của GCN. Ngược lại, do năng lượng vùng hóa trị của FeNi-BTC (2,65 eV) và Ag_3PO_4 (2,52 eV) cao hơn thế oxy hóa của E° $H_2O/^{\bullet}OH$ ($h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH$, E° $H_2O/^{\bullet}OH$ = 2,40 eV), các gốc $^{\bullet}OH$ có thể được tạo ra trong VB của Ag_3PO_4 và FeNi-BTC. Dựa trên các tính chất điện hóa và vai trò của các gốc phản ứng, luận án đã đề xuất cấu trúc dải của vật liệu AGF-CQD (Hình 3.35B). Đầu tiên, các lỗ trống (h^+) và electron (e^-) bị kích thích bởi nguồn sáng có năng lượng lớn hơn 2,64 eV (Phương trình (3.3)). 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 $^{\bullet}O_2^-$ (Phương trình (3.4)). Do liên kết mạnh giữa các chất bán dẫn thông qua sự hình thành liên kết Me–N và liên kết chặt chẽ bởi CQD trong AGF-CQD, các electron trong vùng dẫn của Ag_3PO_4 và FeNi-BTC có thể dễ dàng di chuyển và kết hợp lại với các lỗ trống (h^+) ở vùng hóa trị của GCN (Ag_3PO_4 → CQD → GCN và FeNi-BTC → CQD → GCN), (Phương trình (3.5)). Tiếp theo, dưới ảnh hưởng của ánh sáng khả kiến, các electron (e^-) và lỗ trống (h^+) tiếp tục tách ra để phản ứng với O_2 tạo ra các gốc $^{\bullet}O_2^-$ (Phương trình (3.4)). Ở vùng hóa trị (VB), năng lượng vùng hóa trị của Ag_3PO_4 (2,52 eV) và FeNi-BTC (2,65 eV) cao hơn năng lượng của $H_2O/^{\bullet}OH$ (2,4 eV), do đó h^+ phản ứng với ^-OH hoặc H_2O được hấp phụ trên bề mặt để sinh ra gốc $^{\bullet}OH$ (Phương trình 3.6)

$$Ag_3PO_4/GCN/FeNi\text{-}BTC/CQD + hv \rightarrow \text{lỗ trống } (h^+) \text{ và eletron } (e^-) \quad (3.3)$$

$$O_2 + GCN\ (e^-) \rightarrow {}^{\bullet}O_2^- \quad (3.4)$$

$$Ag_3PO_4(e^-) + FeNi\text{-}BTC(e^-) + GCN(h^+) \rightarrow GCN\ (e^- + h^+) \quad (3.5)$$

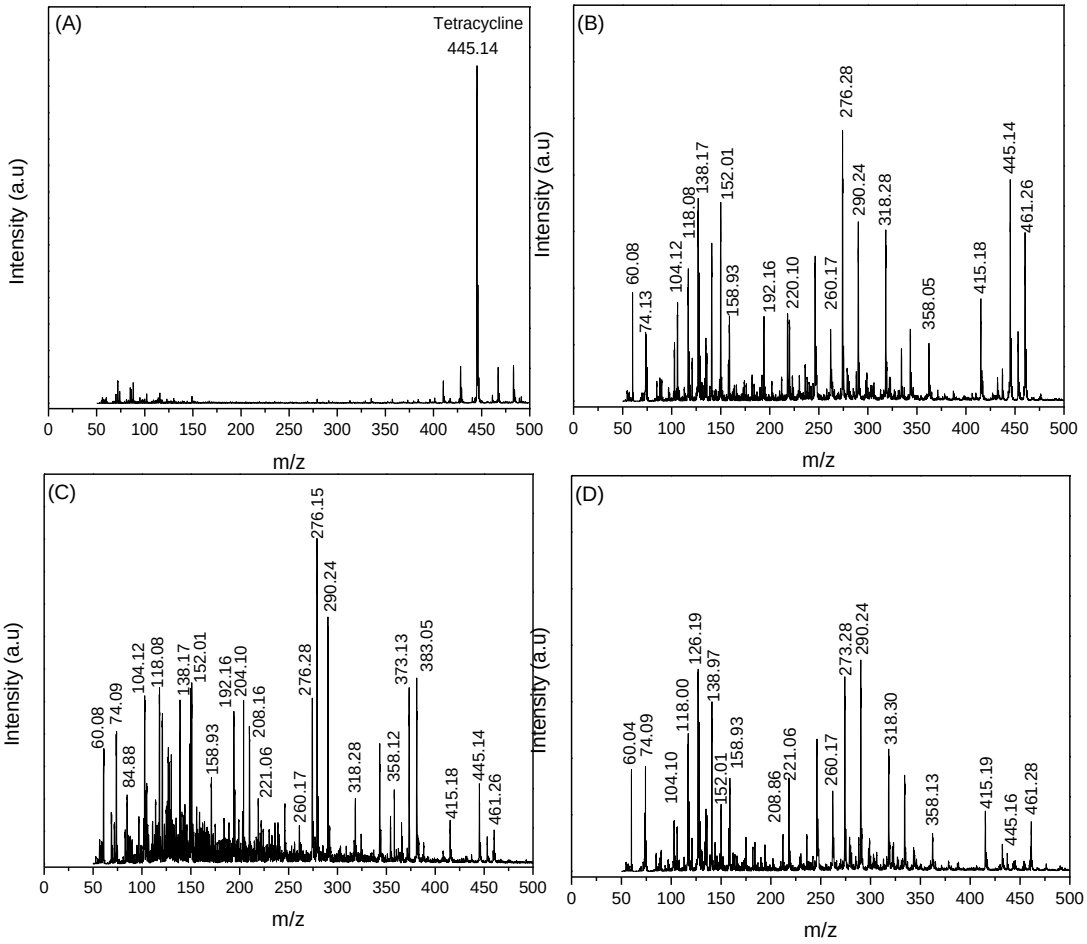
$$Ag_3PO_4(h^+) + FeNi\text{-}BTC(h^+) + {}^-OH \text{ hoặc } H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH \quad (3.6)$$

Cuối cùng, các gốc phản ứng như $^{\bullet}OH$, $^{\bullet}O_2^-$ và h^+ tham gia pản ứng phân hủy tetracycline thành các sản phẩm ít độc hơn.

3.3.5. Con đường phân hủy tetracycline của chất xúc tác quang 20%AGF-CQD

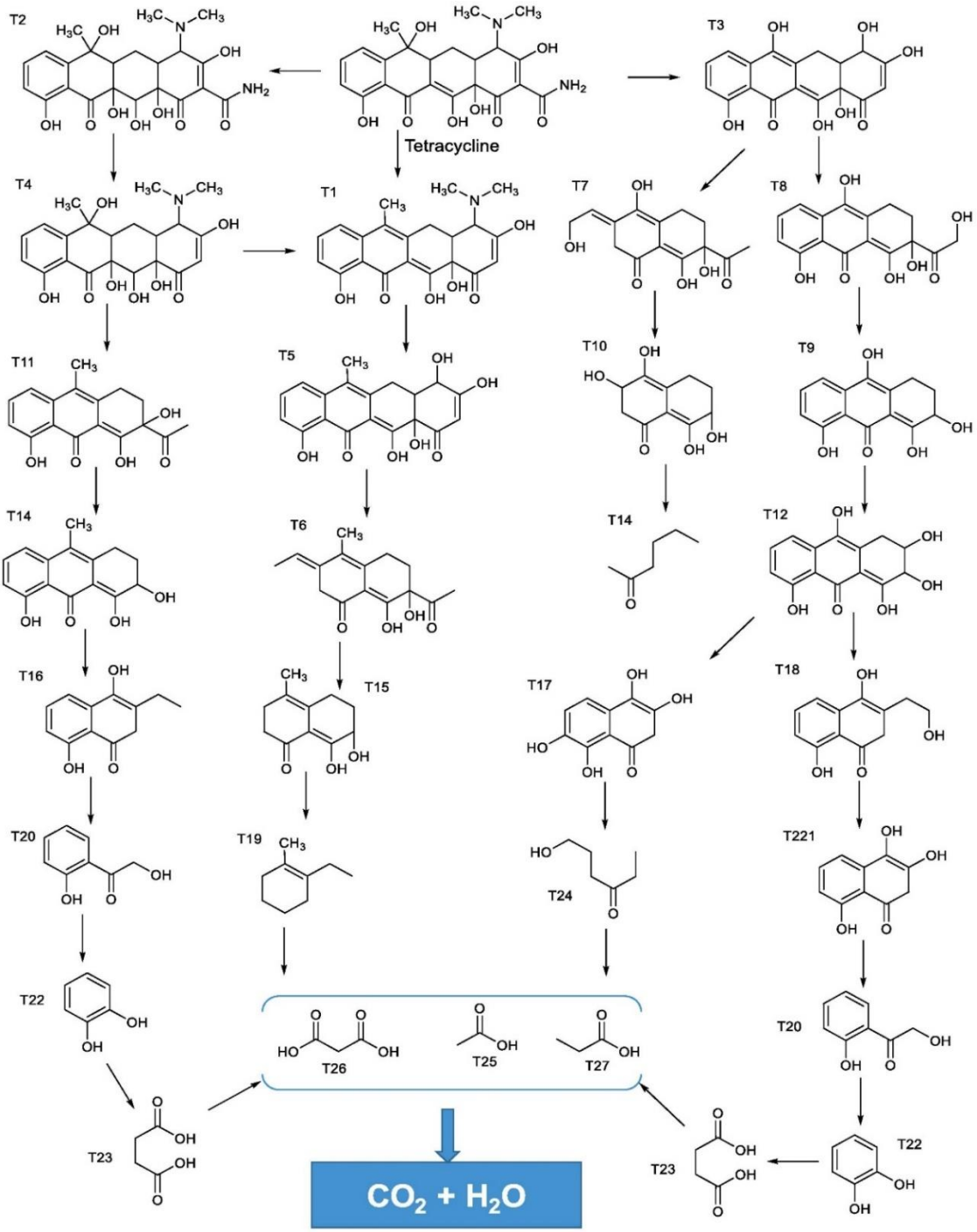
Hình 3.36 cung cấp những hiểu biết quan trọng về quá trình phân hủy tetracycline khi có chất xúc tác quang 20%AGF-CQD. Một tín hiệu mạnh ở m/z 445,14, đặc trưng của tetracycline ban đầu được quan sát thấy trong dung dịch. Qua các thời gian phản ứng khác nhau, tetracycline dần bị phân hủy thành các mảnh nhỏ hơn, bằng chứng là cường độ tín hiệu của tetracycline giảm dần. Sự phân hủy này được tạo điều kiện thuận lợi bởi các gốc $^{\bullet}OH$, $^{\bullet}O_2^-$ và h^+, có đặc tính oxy hóa mạnh và phản ứng với các nhóm giàu electron trong phân tử tetracycline, bao gồm các nhóm hydroxyl phenolic, nhóm amino và liên kết đôi. Sự phân hủy tetracycline bởi chất xúc tác quang liên quan đến một số con đường phản ứng, bao gồm khử acyl, khử amin, khử metyl, khử nước, mở vòng, hydroxyl hóa và khoáng hóa [161]. Đầu tiên, tetracycline bị phân hủy thành các sản phẩm trung gian như T5 (m/z 356,09), T4 (m/z 383,05), T3 (m/z 358,12), T2 (m/z 461,26) và T1 (m/z 415,18) thông qua các quá trình khử metyl, hydroxyl hóa, khử amin và dihydroxyl hóa (Hình 3.37). Các hợp chất trung gian này (T1-T5) sau đó trãi qua các phản ứng mở vòng và hydroxyl hóa tiếp theo để tạo thành các sản phẩm như T13 (m/z 258,16), T12 (m/z 276,25), T11 (m/z 373,13), T10 (m/z 212,25), T9 (m/z 208,18), T8 (m/z 318,28), T7 (m/z 273,26) và T6 (m/z 220,10). Sau đó, các hợp chất này bị oxy hóa thông qua phản ứng mở

vòng để tạo thành các mảnh ngắn hơn như T23 (m/z 110,11), T22 (m/z 110,12), T21 (m/z 192,97), T20 (m/z 138,26), T19 (m/z 138,17), T18 (m/z 221,10), T17 (m/z 191,16), T16 (m/z 204,10), T15 (m/z 192,16), và T14 (m/z 84,78).



Hình 3.36. Phổ LC-MS của TC bị phân hủy trên vật liệu 20%AGF-CQD ở các thời gian phản ứng khác nhau: (A) 0 phút, (B) 15 phút, (C) 30 phút và (D) 45 phút.

Tiếp theo, các mảnh này được khoáng hóa thành các sản phẩm acid mạch ngắn như acid succinic (T23, m/z 118,08), acid malonic (T26, m/z 104,12), acid axetic (T25, m/z 60,08), acid propionic (T27, m/z 74,13), T24 (m/z116,13) và cuối cùng bị oxy hóa thành các sản phẩm vô cơ, CO_2 và H_2O [128,162]. Con đường phân hủy tetracycline này chứng minh khả năng phân hủy tetracycline hiệu quả thành các hợp chất ít gây hại hơn và có mảnh phân tử ngắn hơn, cho thấy tiềm năng xử lý chất ô nhiễm trong môi trường nước.

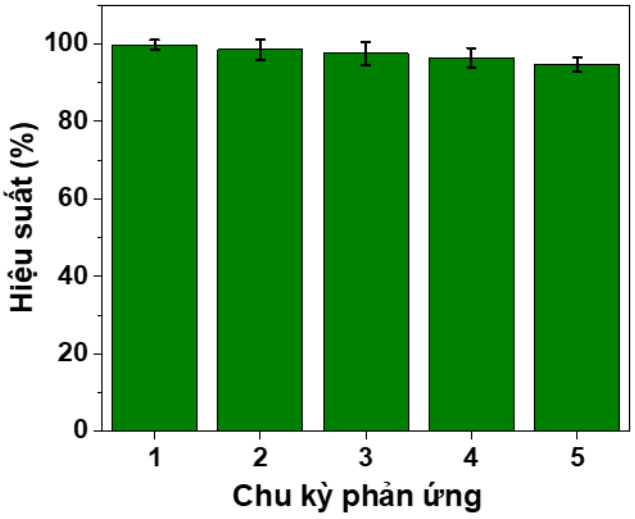


Hình 3.37. Các con đường phân hủy tetracycline trên vật liệu 20%AGF-CQD.

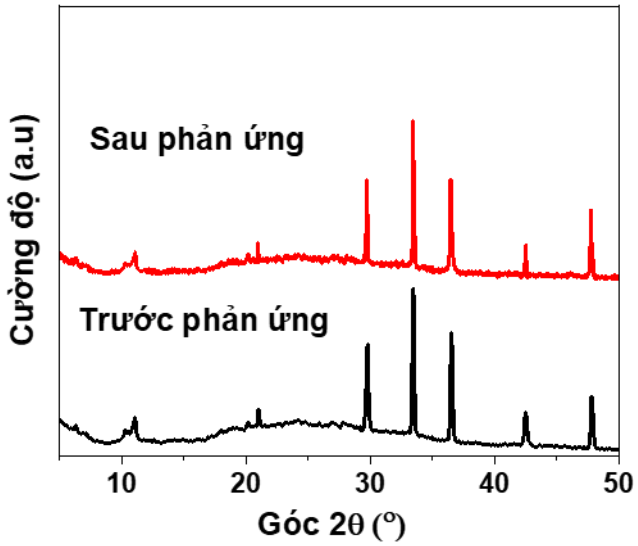
3.3.6. Độ bền của chất xúc tác quang 20%AGF-CQD

Độ ổn định của chất xúc tác quang là một yếu tố quan trọng quyết định khả năng ứng dụng của chất xúc tác trong thực tế. Chất xúc tác quang 20%AGF-CQD được sử dụng trong quá trình quang phân hủy tetracycline trong 5 chu kỳ phản ứng khác nhau. Hình 3.34 cho thấy hiệu quả xử lý TC đạt trên 92% sau 5 chu kỳ phản ứng. Phổ XPS của 20%AGF-CQD sau 5 chu kỳ phản ứng không quan sát thấy bất kỳ thay đổi đáng kể nào (Hình 3.38). Tuy nhiên, năng lượng liên kết đặc trưng của các

nguyên tố có sự dịch chuyển năng lượng liên kết cao hơn, do mất điện tích trên bề mặt chất xúc tác trong quá trình phản ứng [79].

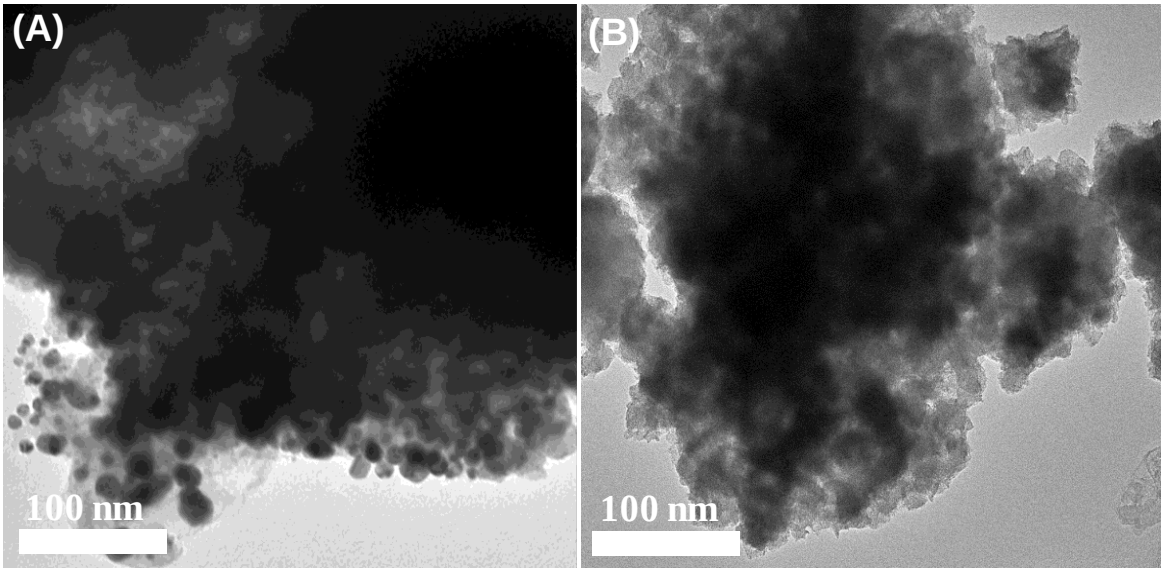


Hình 3.38. Hiệu suất xử lý tetracycline sau các chu kỳ phản ứng khác nhau



Hình 3.39. Giản đồ XRD trước và sau 5 chu kỳ phản ứng của 20%AGF-CQD

Hình ảnh TEM và XRD (Hình 3.39 và 3.40) xác nhận rằng cấu trúc của 20%AGF-CQD không cho thấy bất kỳ thay đổi đáng kể nào. Những kết quả này chứng minh rằng chất xúc tác quang 20%AGF-CQD có hiệu quả cao, ổn định và đầy hứa hẹn để xử lý các hợp chất hữu cơ trong môi trường nước.



Hình 3.40. Ảnh TEM của 20%AGF-CQD trước (A) và sau 5 chu kỳ phản ứng (B).

3.4. Vật liệu Cu-BTC-II ứng dụng làm chất hấp phụ khí acid (CO_2 và H_2S)

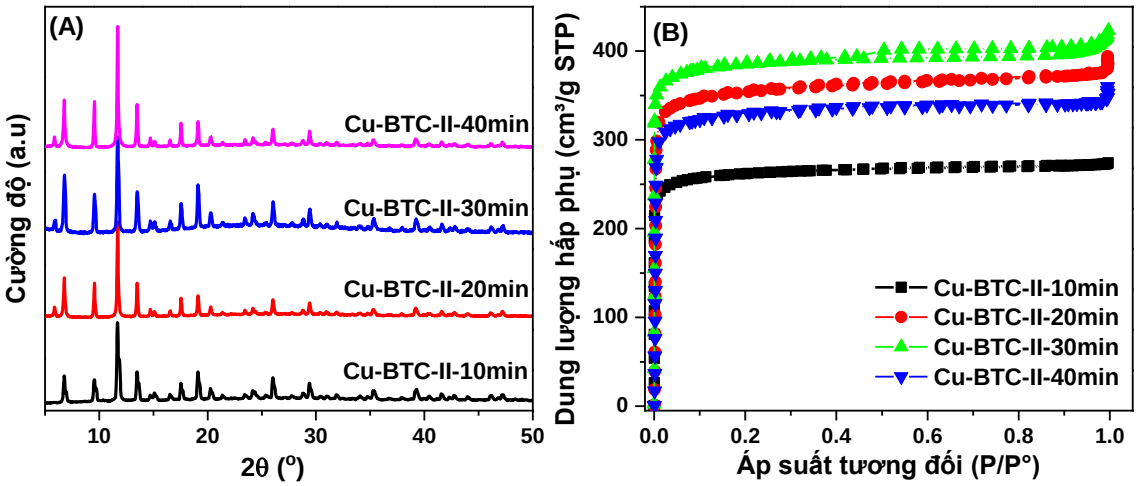
Vật liệu Cu-BTC-II được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng ở các điều kiện tổng hợp khác nhau, bao gồm như thời gian thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng và nhiệt độ phản ứng. Do vật liệu Cu-BTC không ổn định trong môi trường độ ẩm cao, khả năng ứng dụng thực tế bị hạn chế do phân tử hơi nước tấn công vào các vị trí phối tử kim loại-oxy, dẫn đến cấu trúc Cu-BTC bị phân hủy. Do đó, trong luận án này sử dụng isopropanol và imidazole để chức năng hóa trực tiếp các nhóm Cu^{2+} chưa bảo hòa, để cải thiện tính ổn định trong môi trường khí ẩm (độ ẩm). Ảnh hưởng của lượng dung môi kỵ nước (isopropanol và imidazole) ảnh hưởng đến tính chất và hình thái học của vật liệu Cu-BTC-II cũng được khảo sát.

3.4.1. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng

Các vật liệu Cu-BTC-II-10min, Cu-BTC-II-20min, Cu-BTC-II-30min và Cu-BTC-40min được tổng hợp với thời gian thủy nhiệt kết hợp vi sóng tương ứng 10, 20, 30 và 40 phút. Hình 3.41 và 3.42 trình bày kết quả cấu trúc pha, hình thái học của vật liệu Cu-BTC-II được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ bằng vi sóng ở các thời gian phản ứng khác nhau (10–40 phút). Hình 3.41A, giản đồ XRD của vật liệu Cu-BTC-II cho thấy các peak ở 2θ ~7,0°, 9,71°, 11,83°, 13,6°, 15,3°, 16,6°, 17,7° và 19,3° tương ứng với các mặt phẳng phản xạ đặc trưng (200), (220), (222), (400), (331), (422), (511) và (440) của pha Cu-BTC (CCDC: 112954).

Hình 3.42, ảnh SEM của Cu-BTC-II cho thấy thời gian thủy nhiệt có hỗ trợ bằng vi sóng ảnh hưởng đến các tính chất hình thái của Cu-BTC-II. Ở thời gian thủy nhiệt có hỗ trợ bằng vi sóng trong 10 phút, hình thái học của Cu-BTC-II-10min thể

hiện cấu trúc tinh thể bát diện không hoàn chỉnh. Khi thời gian kết tinh thủy nhiệt tăng lên 20 và 30 phút, các vật liệu Cu-BTC-II-20min và Cu-BTC-II-30min cho thấy cấu trúc bát diện có các cạnh sắc nét hơn. Điều này được giải thích do thời gian kết tinh tăng lên, làm tăng quá trình hydrat hóa, dẫn đến sự hình thành các tinh thể Cu-BTC-II có hình thái rõ ràng hơn [163].



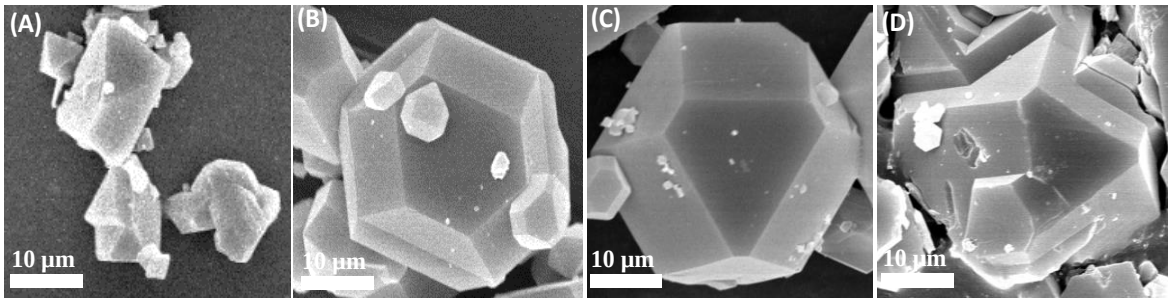
Hình 3.41. (A) Giản đồ XRD, (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của Cu-BTC-II được tổng hợp ở các thời gian phản ứng khác nhau

Bảng 3.12. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản, khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S của Cu-BTC-II được tổng hợp ở các thời gian kết tinh khác nhau.

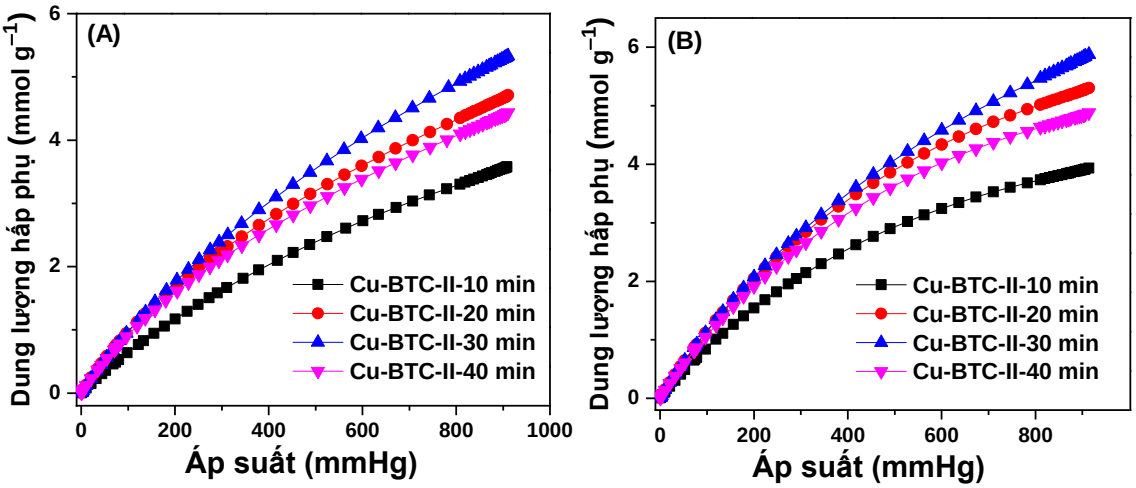
Vật liệu	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{pore} ($cm^3\ g^{-1}$)	Dung lượng hấp phụ (mmol g^{-1})	
			CO_2	H_2S
Cu-BTC-II-10min	1041	0,460	3,16	3,64
Cu-BTC-II-20min	1384	0,592	4,18	4,85
Cu-BTC-II-30min	1554	0,661	4,75	5,32
Cu-BTC-II-40min	1281	0,542	3,93	4,50

Khi thời gian thủy nhiệt có hỗ trợ của vi sóng tăng lên 40 phút, cấu trúc tinh thể bát diện của Cu-BTC-II-40min bị biến dạng và có xu hướng hình thành các hạt lớn hơn. Hình 3.41B và Bảng 3.12 xác nhận rằng khi thời gian kết tinh tăng lên, diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu Cu-BTC-II cũng tăng lên [164]. Ngược lại, diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu Cu-BTC-II giảm khi thời gian

thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng tăng từ 30 đến 40 phút (Cu-BTC-II-40min), cho thấy cấu trúc tinh thể của Cu-BTC-II-40 phút kém ổn định hơn và kích thước hạt lớn hơn.



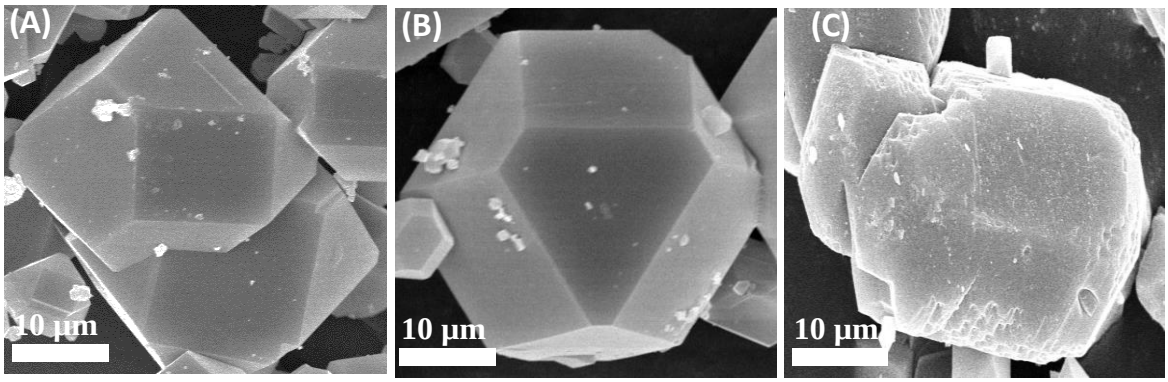
Hình 3.42. Ảnh SEM của Cu-BTC-II-10min (A), Cu-BTC-II-20min (B), Cu-BTC-II-30min (C) và Cu-BTC-II-40min (D).



Hình 3.43. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (A) và H_2S (B) của Cu-BTC-II tổng hợp tại các thời gian khác nhau

Các vật liệu Cu-BTC-II tổng hợp ở các khoảng thời gian thủy nhiệt hỗ trợ bằng vi sóng khác nhau đã được ứng dụng để hấp phụ khí acid (CO_2 và H_2S). Hình 3.43A-B xác nhận rằng khả năng hấp phụ khí acid (CO_2 và H_2S) tỷ lệ thuận với diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu Cu-BTC-II. Những kết quả này xác nhận rằng diện tích bề mặt và thể tích mao quản là những yếu tố quan trọng trong quá trình hấp phụ khí acid. Các vật liệu Cu-BTC-II-10min, Cu-BTC-II-20min, Cu-BTC-II-30min và Cu-BTC-II-40min có khả năng hấp phụ CO_2 là 3,16, 4,18, 4,75 và 3,93 mmol g^{-1} và khả năng hấp phụ H_2S là 3,64, 4,85, 5,32 và 4,5 mmol g^{-1} ở nhiệt độ 20 ^oC và 1 atm, tương ứng. Như vậy, Cu-BTC-II-30min có diện tích bề mặt, thể tích mao quản và khả năng hấp phụ khí acid (CO_2 và H_2S) cao nhất trong số các vật liệu Cu-BTC-II được khảo sát. Do đó, nghiên cứu lựa chọn thời gian thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng là 30 phút để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt.

3.4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng



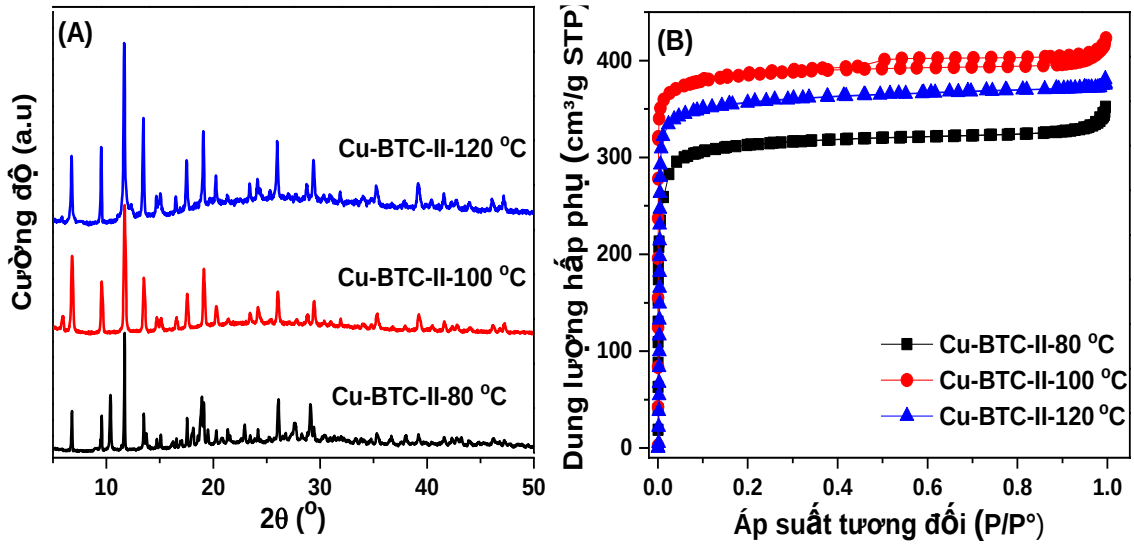
Hình 3.44. Ảnh SEM của vật liệu Cu-BTC-II-80 ºC (A), Cu-BTC-II-100 ºC (B) và Cu-BTC-II-120 ºC (C)

Vật liệu Cu-BTC-II được tổng hợp ở nhiệt độ 80, 100 và 120 ºC trong 30 phút để thu được chất rắn màu xanh. Vật liệu Cu-BTC-II-80 ºC, Cu-BTC-II-100 ºC và Cu-BTC-II-120 ºC tương ứng với nhiệt độ thủy nhiệt hỗ trợ bởi vi sóng ở 80, 100 và 120 ºC trong 30 phút. Ở nhiệt độ phản ứng 120 ºC và thời gian thủy nhiệt là 30 phút, các tinh thể Cu-BTC-II có hình thái tương đối lớn hơn so với các vật liệu tổng hợp ở 80 và 100 ºC (Hình 3.44). Vật liệu Cu-BTC-II-80 ºC có hình thái không ổn định và hiệu suất phản ứng thấp hơn so với Cu-BTC-100 ºC. Cấu trúc pha của Cu-BTC-II tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau đã được nghiên cứu bằng phương pháp XRD (Hình 3.45A). Giản đồ XRD của các vật liệu Cu-BTC-II tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau có cấu trúc pha tương tự Cu-BTC (CCDC: 112954). Kết quả này chứng minh đã tổng hợp thành công của Cu-BTC-II bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ bằng vi sóng ở các nhiệt độ khác nhau.

Bảng 3.13. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản, khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S của Cu-BTC-II tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau

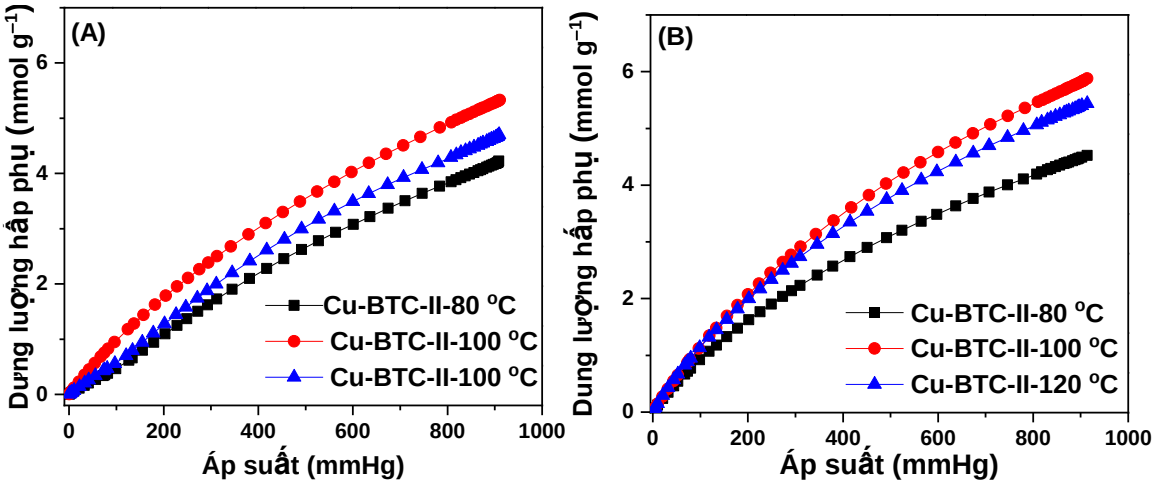
Vật liệu	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Vpore ($cm^3\ g^{-1}$)	Dung lượng hấp phụ (mmol g^{-1})	
			CO_2	H_2S
Cu-BTC-II-80 ºC	1237	0,537	3,66	4,09
Cu-BTC-II-100 ºC	1554	0,661	4,75	5,32
Cu-BTC-II-120 ºC	1428	0,612	4,14	4,95

Vật liệu Cu-BTC-II có đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 thuộc loại I, được phân loại theo IUPAC, đặc trưng của các vật liệu có mao quản bé (vi mao quản) [126]. Các thông số về thể tích mao quản và diện tích bề mặt, cũng như khả năng hấp phụ H_2S và CO_2, được trình bày trong và Bảng 3.13.



Hình 3.45. (A) Giản đồ XRD, (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của Cu-BTC-II-80 °C, Cu-BTC-II-100 °C và Cu-BTC-II-120 °C.

Bảng 3.13 cho thấy vật liệu Cu-BTC-II-80 °C, Cu-BTC-II-100 °C và Cu-BTC-II-120 °C có diện tích bề mặt lần lượt là 1237, 1554 và 1428 $m^2\ g^{-1}$ và thể tích mao quản lần lượt là 0,537, 0,661 và 0,612 $cm^3\ g^{-1}$.



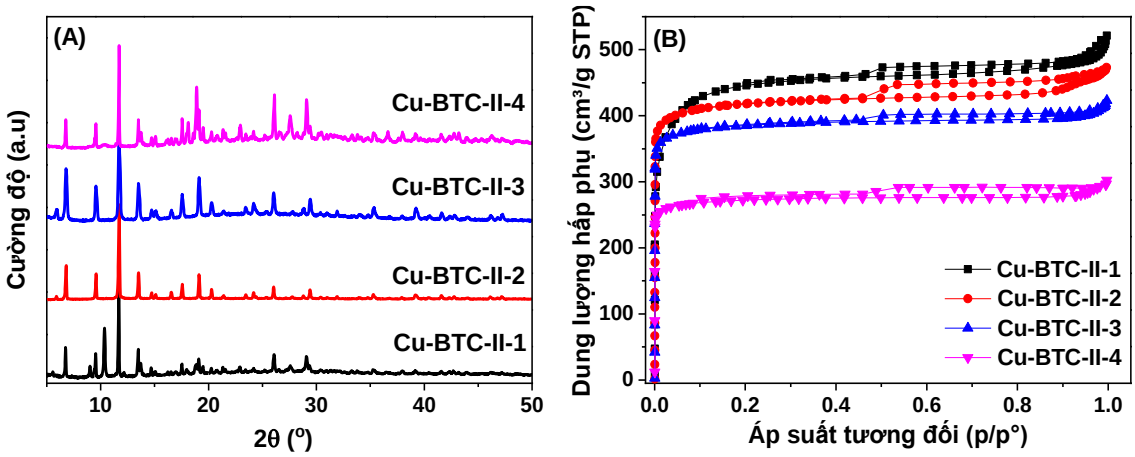
Hình 3.46. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (A) và H_2S (B) của Cu-BTC-II-80 °C, Cu-BTC-II-100 °C và Cu-BTC-II-120 °C.

Vật liệu Cu-BTC-II-80 °C, Cu-BTC-II-100 °C và Cu-BTC-II-120 °C có khả năng hấp phụ CO_2 lần lượt là 3,66, 4,75 và 4,14 mmol g^{-1} và khả năng hấp phụ H_2S lần lượt là 4,09, 5,32 và 4,95 mmol g^{-1} ở 20 °C và 1 atm (Hình 3.46). Như vậy, Cu-BTC-II-100 °C được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ của vi sóng trong 30 phút ở 100 °C có thể tích mao quản, diện tích bề mặt và khả năng hấp phụ khí acid (CO_2 và H_2S) cao nhất trong số các vật liệu Cu-BTC-II khảo sát. Do đó, nghiên cứu đã chọn thời gian thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng trong 30 phút và nhiệt độ

phản ứng 100 ºC để nghiên cứu ảnh hưởng của lượng dung môi hữu cơ kỵ nước (isopropanol, imidazole).

3.4.3. Ảnh hưởng của dung môi hữu cơ kỵ nước (isopropanol và imidazole)

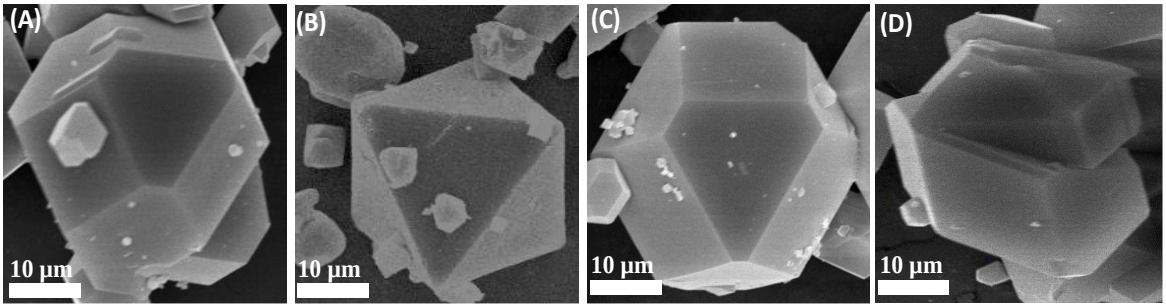
Các vật liệu Cu-BTC-II được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng ở nhiệt độ 100 ºC và thời gian 30 phút, với các lượng dung môi hữu cơ kỵ nước khác nhau: Cu-BTC-II-1 (1,5 mL isopropanol và 2 mmol imidazole), Cu-BTC-II-2 (3 mL isopropanol và 4 mmol imidazole), Cu-BTC-II-3 (4,5 mL isopropanol và 6 mmol imidazole) và Cu-BTC-II-4 (6 mL isopropanol và 8 mmol imidazole).



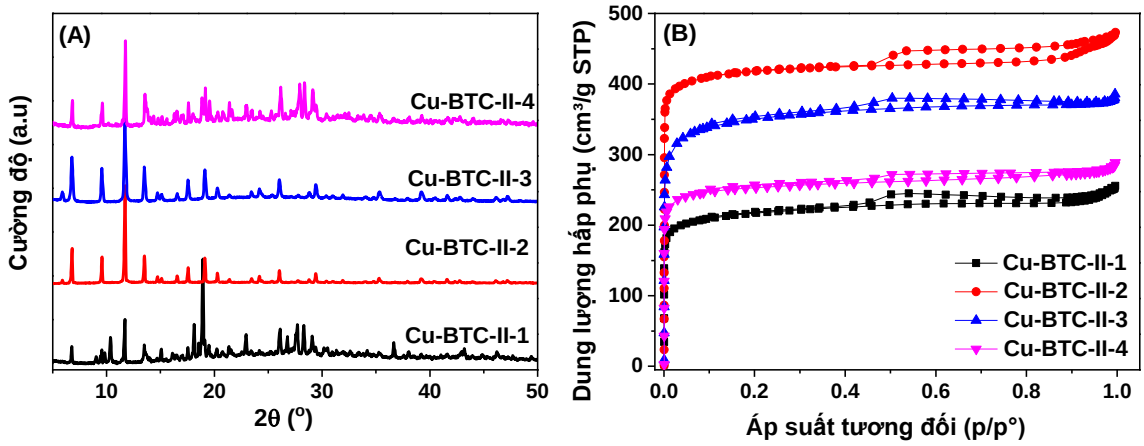
Hình 3.47. (A) Giản đồ XRD, (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của Cu-BTC-II trước khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao.

Cấu trúc pha của vật liệu Cu-BTC-II tổng hợp với lượng dung môi hữu cơ kỵ nước khác nhau đã được nghiên cứu bằng phương pháp XRD (Hình 3.47A). Giản đồ XRD của các vật liệu Cu-BTC-II với lượng dung môi hữu cơ kỵ nước khác nhau có cấu trúc pha tương tự như các báo cáo trước đây (CCDC: 112954). Hình 3.47B, diện tích bề mặt và thể tích mao quản của Cu-BTC-II-4 giảm đáng kể khi lượng dung môi hữu cơ kỵ nước tăng quá mức.

Các vật liệu này được tiếp xúc với không khí ẩm trước khi phân tích XRD, BET và hấp phụ khí acid. Có thể thấy Cu-BTC-II-1 có cấu trúc pha bị suy giảm, dẫn đến diện tích bề mặt và thể tích mao quản giảm đáng kể (Hình 3.49C và D). Khi sử dụng hàm lượng dung môi kỵ nước thấp, quá trình chức năng hóa trực tiếp các tâm Cu^{2+} chưa bão hòa xảy ra với hiệu suất thấp, do đó các tâm Cu^{2+} chưa bão hòa dễ bị nước tấn công để hình thành liên kết Cu–O–H và liên kết hydro RCOO···H_2O, dẫn đến phá vỡ cấu trúc Cu-BTC-II [90].

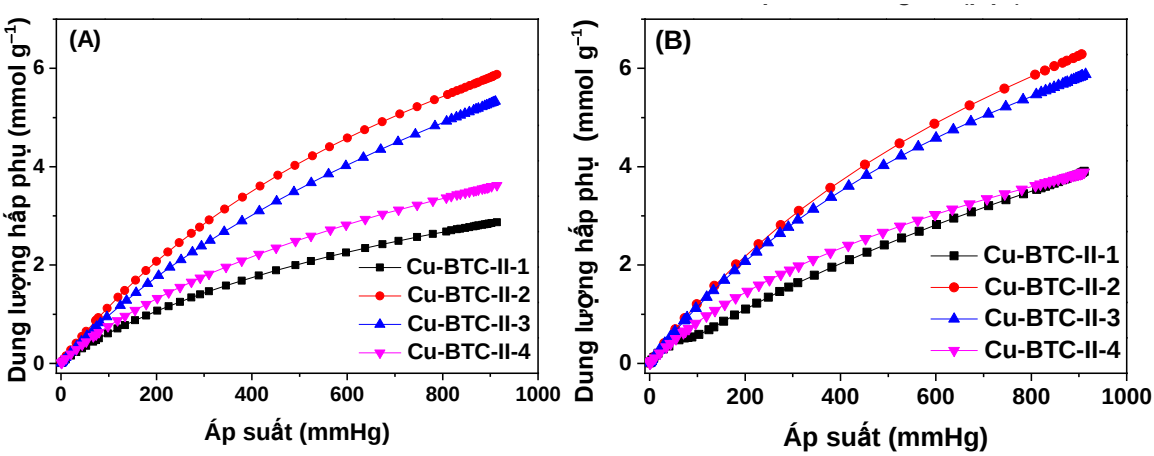


Hình 3.48. Ảnh SEM của Cu-BTC-II-1 (A), Cu-BTC-II-2 (B), Cu-BTC-II-3 (C) và Cu-BTC-II-4 (D).



Hình 3.49. (A) Giản đồ XRD và (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của Cu-BTC-II sau khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao

Ngược lại, các vật liệu Cu-BTC-II-2, Cu-BTC-II-3 và Cu-BTC-II-4 có cấu trúc pha không thay đổi sau khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao, thể hiện độ ổn định cao (Hình 3.49A). Ngoài ra, các thông số về diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu không thay đổi đáng kể. Kết quả này chứng tỏ rằng các dung môi kỵ nước đã làm tăng độ ổn định của Cu-BTC-II và khắc phục điểm yếu về độ ổn định thấp trong môi trường có độ ẩm cao của vật liệu Cu-BTC. Các vật liệu Cu-BTC-II được tổng hợp với các hàm lượng dung môi kỵ nước khác nhau để hấp phụ các khí acid H_2S và CO_2. Có thể quan sát thấy Cu-BTC-II-1, do bị các phân tử nước tấn công mạnh, làm giảm độ bền của Cu-BTC-II, dẫn đến khả năng hấp phụ H_2S thấp nhất (3,32 mmol g^{-1}) và CO_2 (2,60 mmol g^{-1}). Tiếp theo, vật liệu Cu-BTC-II-4, hàm lượng dung môi kỵ nước cao cũng đã ảnh hưởng đến quá trình hình thành cấu trúc vật liệu Cu-BTC, mặc dù cấu trúc này bền trong môi trường nước, nhưng việc giảm đáng kể diện tích bề mặt và thể tích mao quản đã ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ H_2S (3,51 mmol g^{-1}) và CO_2 (3,27 mmol g^{-1}). Vật liệu Cu-BTC-II-2 có khả năng hấp phụ H_2S cao nhất (5,66 mmol $g^{-1)}$ và CO_2 (5,16 mmol g^{-1}), do diện tích bề mặt, thể tích mao quản lớn nhất và cấu trúc pha ổn định trong môi trường có độ ẩm cao.



Hình 3.50. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (A) và H_2S (B) của Cu-BTC-II sau khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao.

Bảng 3.14. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản, khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S của Cu-BTC-II trước và sau khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao.

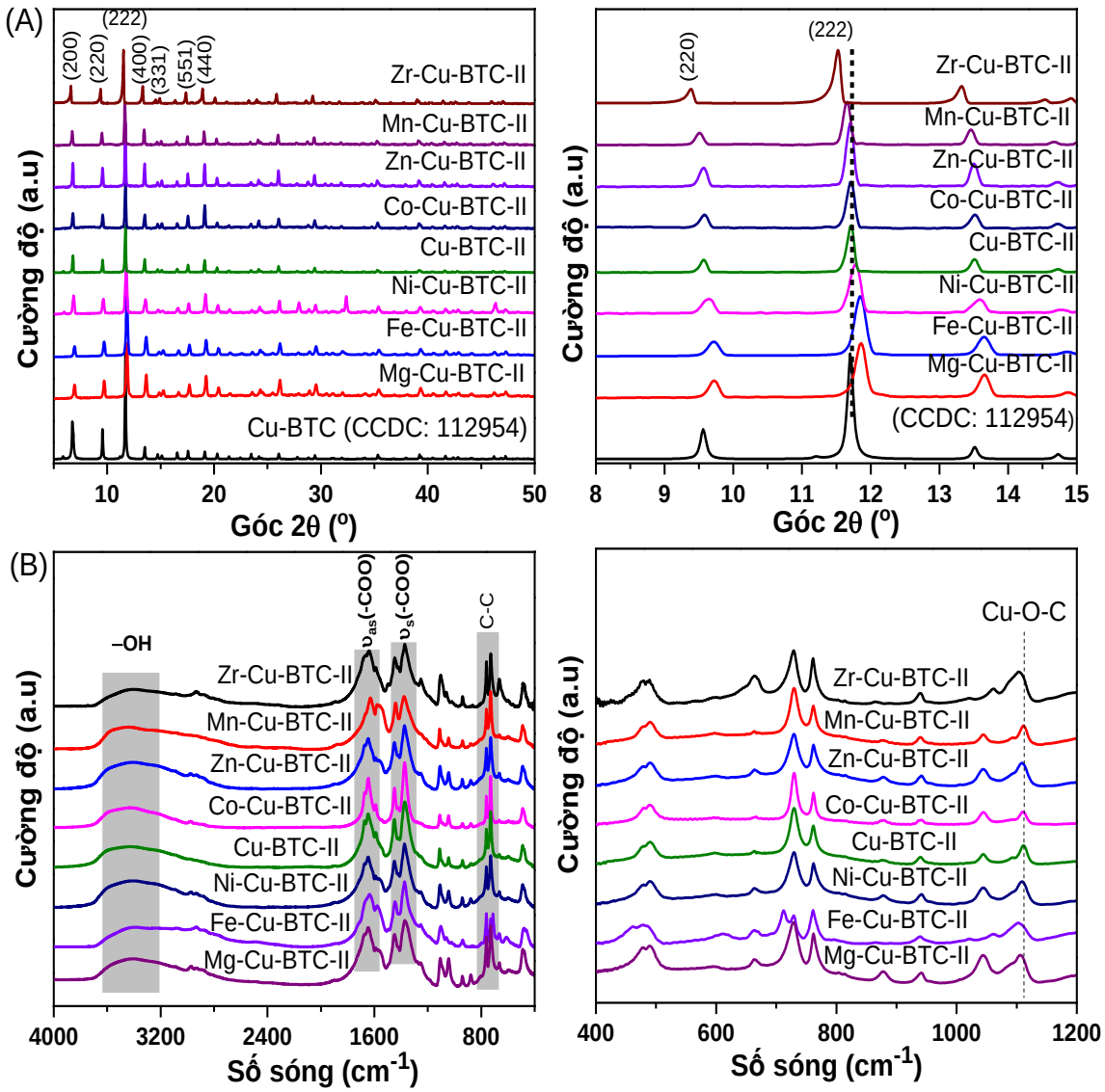
Vật liệu	**Trước khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao**		**Sau khi tiếp xúc với môi trường có độ ẩm cao**			
	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Vpore ($cm^3\ g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Vpore ($cm^3\ g^{-1}$)	Dung lượng hấp phụ (mmol g^{-1})	
					CO_2	H_2S
Cu-BTC-II-1	1715	0,743	867	0,338	2,60	3,32
Cu-BTC-II-2	1659	0,723	1537	0,652	5,16	5,66
Cu-BTC-II-3	1554	0,641	1373	0,584	4,75	5,32
Cu-BTC-II-4	1092	0,499	1041	0,437	3,27	3,51

Như vậy, các yếu tố như thời gian phản ứng, nhiệt độ và lượng dung môi hữu cơ kỵ nước (isopropanol, imidazole) có tác động đến quá trình tổng hợp Cu-BTC-II bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ của vi sóng. Nghiên cứu này đã đưa ra các điều kiện tổng hợp tối ưu vật liệu Cu-BTC-II, như thời gian thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng trong 30 phút, nhiệt độ 100 ^oC và lượng dung môi kỵ nước isopropanol (3 mL), imidazole (4 mmol). Trên cơ sở đó, nghiên cứu đã sử dụng quy trình tối ưu này để nghiên cứu ảnh hưởng của các ion kim loại khác nhau đến khả năng hấp phụ khí acid. Các vật liệu được tổng hợp trong điều kiện tối ưu được ký hiệu là Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II.

3.5. Vật liệu M-Cu-BTC-II ứng dụng làm chất hấp phụ khí acid (CO_2 và H_2S)

3.5.1. Các kết quả đặc trưng vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II

3.5.1.1. Giản đồ XRD và phổ FTIR của Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II



Hình 3.51. (A) Giản đồ XRD và (B) Phổ FTIR của Cu-BTC-II và M−Cu−BTC−II

Hình 3.51 giản đồ XRD của vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ của vi sóng quan sát thấy các peak ở 2θ ~7,0° (200), 9,71° (220), 11,83° (222), 13,6° (400), 15,3° (331), 16,6° (422), 17,7° (511) và 19,3° (440) đặc trưng của vật liệu Cu-BTC (CCDC: 112954). Các kết quả này cho thấy việc biến tính Cu-BTC với isopropanol và imidazole không ảnh hưởng đến sự phát triển tinh thể của Cu-BTC trong quá trình tổng hợp. Khi các ion Ni, Fe và Mg được đưa vào làm cation kim loại thứ hai, các góc nhiễu xạ của cấu trúc Cu-BTC-II có sự dịch chuyển về phía các góc 2θ lớn hơn (Hình 3.51A). Điều này có thể

được giải thích bởi bán kính ion của Ni^{2+} (0,69 Å), Fe^{2+} (0,64 Å) và Mg^{2+} (0,65 Å) nhỏ hơn Cu^{2+} (0,72 Å), dẫn đến sự co lại của mạng tinh thể của Cu-BTC [165]. Mặt khác, Zr-Cu-BTC-II, Mn-Cu-BTC-II và Zn-Cu-BTC-II có góc nhiễu xạ chuyển dịch sang vị trí thấp hơn, do bán kính ion của Zr^{4+} (0,82 Å), Mn^{2+} (0,80 Å) và Zn^{2+} (0,74 Å) lớn hơn bán kính ion của Cu^{2+} (Bảng 3.15).

Trong khi đó, vật liệu Co-Cu-BTC-II không quan sát thấy sự dịch chuyển góc nhiễu xạ do bán kính ion của Co^{2+} và Cu^{2+} bằng nhau. Các tham số mạng của vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II cũng được tính theo định luật Bragg và tính toán bằng chỉ số Miller, các chỉ số này cho thấy các vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II được tổng hợp có cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện, thuộc nhóm không gian Fm3m với các tham số mạng $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ và a = b = c = 26,1356 Å, V= 17852,49 $Å^3$. Các kết quả này tương tự với kết quả được báo cáo bởi Do Nam Lee [166]. Sự thay đổi nhỏ trong các tham số mạng của các vật liệu M-Cu-BTC có thể do sự tích hợp của các ion kim loại có bán kính ion khác so với ion Cu^{2+}.

Bảng 3.15. Các thông số mạng và bán kính ion kim loại của M-Cu-BTC-II

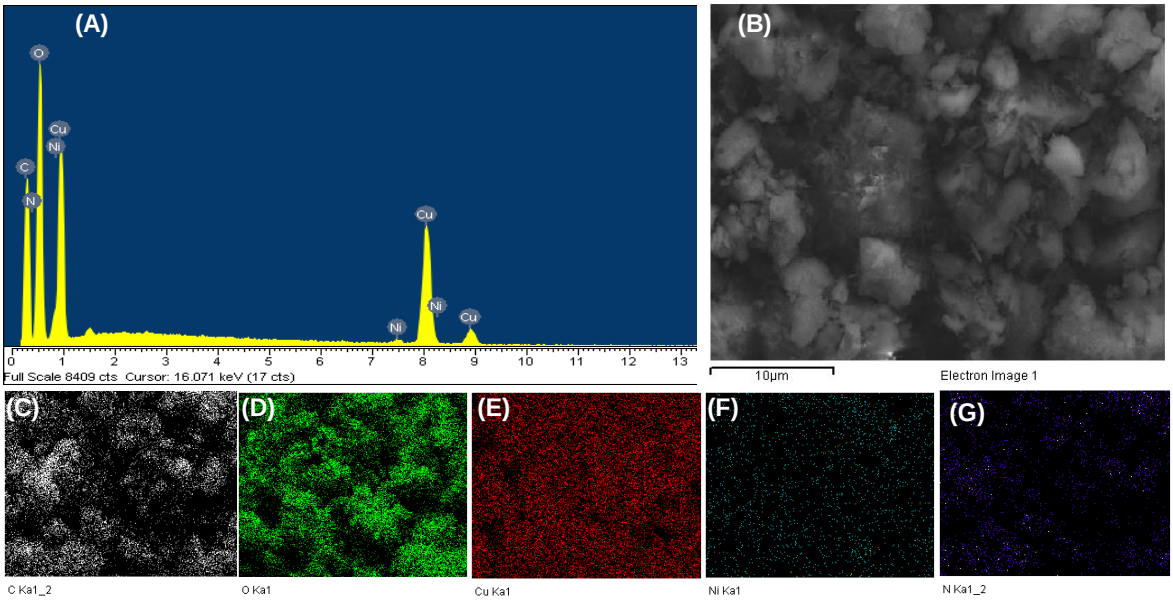
Vật liệu	**2θ (Å)**	**a = b = c (Å)**	**V ($Å^3$)**	**Ion**	**Bán kính ionic (Å)**
Mg-Cu-BTC-II	11,86	25,8282	17229,88	Mg	0,65
Fe-Cu-BTC-II	11,84	25,8717	17317,03	Fe	0,64
Ni-Cu-BTC-II	11,78	26,0030	17582,04	Ni	0,69
Cu-BTC-II	11,72	26,1356	17852,49	Cu	0,72
Co-Cu-BTC-II	11,72	26,1356	17852,49	Co	0,72
Zn-Cu-BTC-II	11,70	26,1801	17943,88	Zn	0,74
Mn-Cu-BTC-II	11,66	26,2696	18128,54	Mn	0,80
Zr-Cu-BTC-II	11,54	26,5419	18697,99	Zr	0,82

Phổ FTIR của các vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II được trình bày trong Hình 3.51B. Trong phổ FTIR của vật liệu Cu-BTC-II có dao động kéo giãn của các nhóm –OH ở số sóng 3200-3700 cm^{-1} [107]. Các dao động kéo giãn không đối xứng (1572 và 1617 cm^{-1}) và kéo giãn đối xứng (1385 và 1443 cm^{-1}) của nhóm cacboxyl

[7]. Các dải ở 728 và 1112 cm^{-1} được gán cho dao động của liên kết C–O–Cu [85]. Giản đồ FTIR của vật liệu M-Cu-BTC-II có đầy đủ các dao động đặc trưng của vật liệu Cu-BTC, tuy nhiên các dao động này có sự dịch chuyển nhẹ do độ dài liên kết M–O khác nhau. Hơn nữa, không quan sát thấy bất kỳ dao động nào của imidazole và isopropanol trong các vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II, kết quả này có thể do các dao động của imidazole và isopropanol chồng chập lên các dao động của Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II [90].

3.5.1.2. Đặc trưng XPS và EDS của vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II

Phổ EDS của các mẫu vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II được trình bày trong Hình 3.52 và Bảng 3.16. Bảng 3.16 cho thấy vật liệu Cu-BTC có thành phần chính gồm C (54,53 %mol), O (35,92 %mol), Cu (7,88 %mol) và N (1,66 %mol). Vật liệu M-Cu-BTC, hàm lượng %mol của các nguyên tố C, O, N dao động từ 54,13 đến 55,00 %mol, 35,64 đến 36,19 %mol, 1,62 đến 1,78 %mol, tương ứng. Tỷ lệ % khối lượng của nguyên tố M dao động từ 1,09 đến 4,13 %khối lượng, tương ứng với 0,78 đến 0,83%mol, sự khác nhau này do khối lượng mol của các nguyên tố M khác nhau.



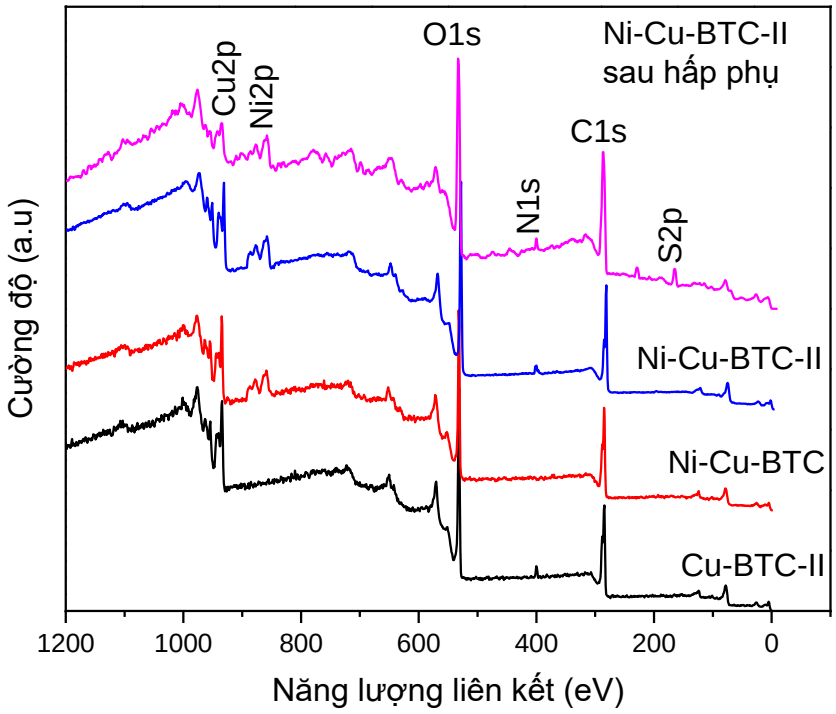
Hình 3.52. (A) Phổ EDS, (B) Ảnh phân lớp EDS, EDS-mapping của các nguyên tố (C) C, (D) O, (E) Cu, (F) Ni và (G) N của vật liệu Ni-Cu-BTC-II

Tỷ lệ mol của Cu: M dao động 8,97: 1,03 đến 9,03: 0,97, kết quả này cho thấy hàm lượng Cu, và nguyên tố M tính toán bằng EDS khá gần với tỷ lệ (Cu: M = 9:1) của hỗn hợp các muối kim loại đã được thêm vào trong quá trình tổng hợp. Ảnh EDS-mapping của vật liệu Ni-Cu-BTC-II (Hình 3.52) cho thấy sự xuất hiện của nguyên tố

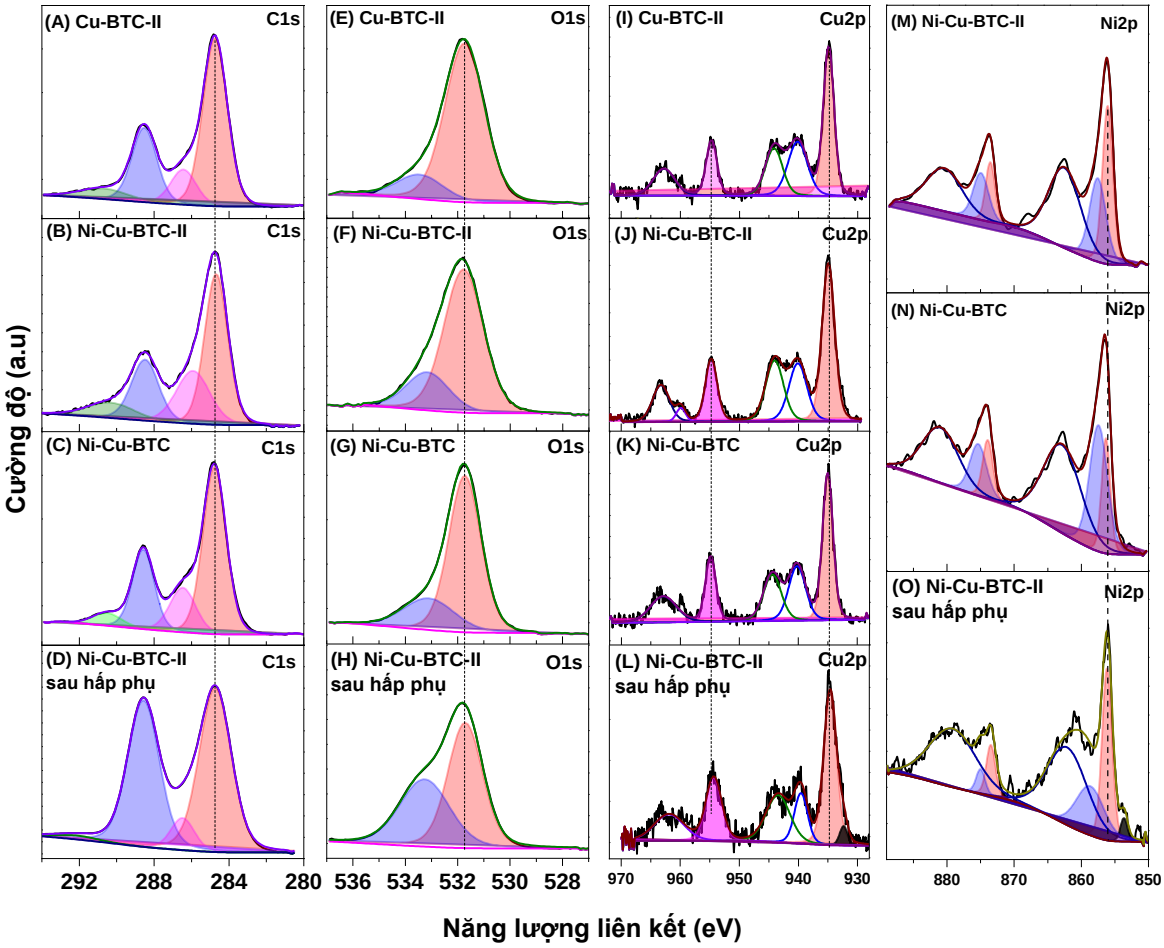
Ni với sự phân bố khá đồng đều, kết quả này chứng minh đã chế tạo thành công vật liệu Ni-Cu-BTC-II.

Bảng 3.16. Thành phần nguyên tố (mol%) của vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II

Vật liệu	C	O	Cu	N	Ion M	Tổng	Tỉ lệ mol Cu:M
Mg-Cu-BTC-II	54,29	35,88	7,32	1,72	0,79 (Mg)	100	9,03:0,97
Fe-Cu-BTC-II	54,67	35,86	7,07	1,62	0,78 (Fe)	100	9,01:0,99
Ni-Cu-BTC-II	54,13	36,20	7,12	1,75	0,80 (Ni)	100	8,99:1,01
Cu-BTC-II	54,54	35,92	7,88	1,66	- (Cu)	100	10:0
Co-Cu-BTC-II	54,42	36,11	6,99	1,70	0,78 (Co)	100	9,00:1,00
Zn-Cu-BTC-II	54,35	35,69	7,35	1,78	0,83 (Zn)	100	8,99:1,01
Mn-Cu-BTC-II	54,89	35,69	6,95	1,67	0,80 (Mn)	100	8,97:1,03
Zr-Cu-BTC-II	55,00	35,64	6,89	1,66	0,81 (Zr)	100	8,95:1,05



Hình 3.53. Phổ XPS tổng của Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC, Ni-Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II sau khi hấp phụ khí acid



Hình 3.54. Phổ XPS của Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC và Ni-Cu-BTC-II sau khi hấp phụ khí CO_2 và H_2S.

Các vật liệu Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II được xác định thành phần bề mặt và trạng thái hóa học bằng phân tích XPS. Phổ khảo sát của vật liệu Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II được trình bày trong Hình 3.53 đã chứng minh sự tồn tại của C 1s (284 eV), N 1s (400 eV) O 1s (532 eV), Ni 2p (856 eV) và Cu 2p (935 eV) trong các vật liệu này. Sự có mặt N 1s và Ni 2p trong phổ khảo sát của vật liệu Ni-Cu-BTC-II và phổ EDS đã chứng minh tổng hợp thành công vật liệu Ni-Cu-BTC-II. Phổ XPS C 1s phân giải cao của vật liệu Ni-Cu-BTC-II và Cu-BTC-II được tách thành bốn đỉnh ở 290,96 eV (O=C–O), 288,53 eV (C=O), 286,43 eV (C–O) và 284,74 eV (C–C/C=C), [167]. Đáng chú ý, năng lượng liên kết của nhóm O=C–O giảm từ 290,69 xuống 290,31 eV, do độ dài liên kết của Cu–O hoặc Ni–O khác nhau. Phổ XPS O 1s phân giải cao của Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II có hai cực đại ở 531,74 eV và 533,44 eV có thể được gán cho oxy trong các nhóm O=C–O và nhóm –OH hấp phụ vật lý, tương ứng. Trong phổ XPS Cu 2p của vật liệu Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II (Hình 3.54), các đỉnh năng lượng liên kết ở 934.90 và 954.71 eV có thể được gán cho Cu^{2+} và satellite (940,16, 944,15 và 962,77 eV) [168]. Năng lượng liên kết của Cu^{2+} trong vật

liệu Ni-Cu-BTC-II cho thấy sự dịch chuyển năng lượng dương cao hơn so với Cu-BTC-II (xem Bảng 3.17), do lực hút electron của Ni mạnh hơn so với Cu (Ni có độ âm điện cao hơn Cu).

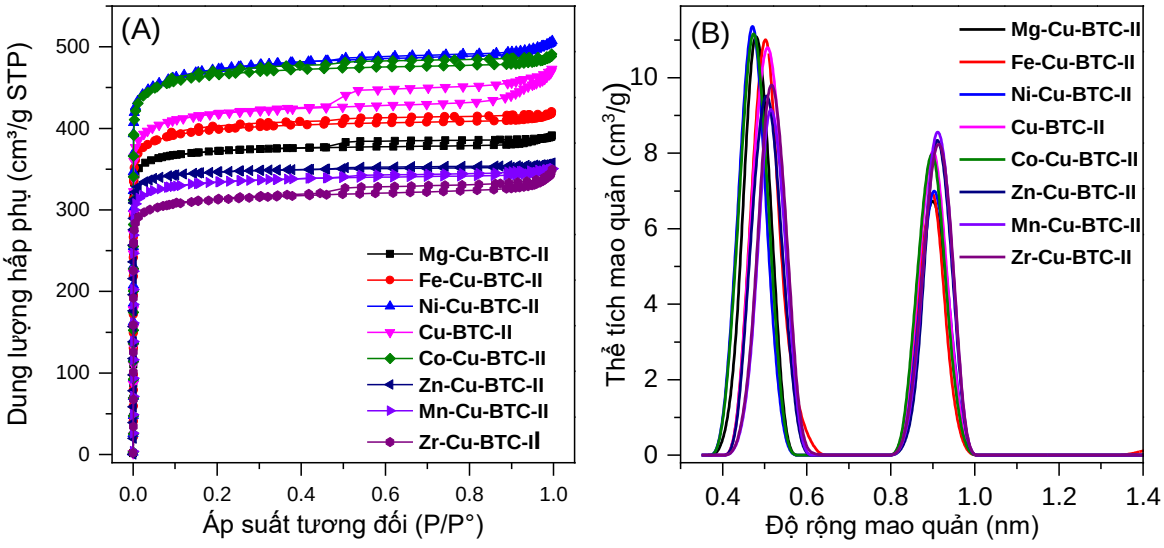
Bảng 3.17. Năng lượng liên kết của các liên kết trong Ni-Cu-BTC, Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II sau khi hấp phụ H_2S và CO_2

Nguyên tố	**Liên kết**	**Cu-BTC-II (eV)**	**Ni-Cu-BTC (eV)**	**Ni-Cu-BTC-II (eV)**	**Ni-Cu-BTC sau hấp phụ (eV)**
C 1s	C–C/C=C	284,74	284,77	284,68	284,74
	C–O	286,48	286,47	285,92	286,11
	C=O	288,53	288,58	288,48	288,48
	O=C–O	290,69	290,50	290,31	291,12
O 1s	O=C–O	531,74	531,72	531,78	531,80
	–OH	533,44	533,10	533,16	533,24
Cu 2p	Cu^{2+}	934,90	935,09	934,95	934,61
		954,71	954.95	954,86	954,32
	Sat.	940,16	940,30	940,22	939,57
		944,15	944,49	944,93	943,71
		962,77	962,99	962,97	961,61
	Cu–S	-	-	-	932,32
Ni 2p	Ni^{2+}	-	856,30	856,04	856,13
		-	873,90	873,52	873,44
	Ni^{3+}	-	857,40	857,51	858,63
		-	875,31	874,93	874,97
	Ni–S	-	-	-	853,62

Phổ Ni 2p của Ni-Cu-BTC-II (Hình 3.54M) cho thấy năng lượng liên kết của Ni^{3+} (874,93 và 873,53 eV), Ni^{2+} (857,51 và 856,04 eV) và hai đỉnh vệ tinh (862,70 và 880,41 eV) [50]. Mặc dù C 1s, O 1s, Cu 2p và Ni 2p của vật liệu Ni-Cu-BTC thể hiện liên kết hóa học tương tự như Ni-Cu-BTC-II, nhưng năng lượng liên kết của Cu^{2+}, Ni^{2+} và Ni^{3+} trong Ni-Cu-BTC-II dịch chuyển nhẹ về phía năng lượng liên kết âm. Điều này có thể là do sự khác biệt nhỏ trong quá trình tổng hợp, tức là Cu^{2+} không bão hòa có thể được chức năng hóa trực tiếp bằng isopropanol và imidazole có trong môi trường phản ứng. Hơn nữa, tỷ lệ liên kết nhóm –OH trong Ni-Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II lần lượt là 15,34 và 24,35%. Những kết quả này chỉ ra rằng quá trình biến tính trực tiếp Ni-Cu-BTC-II bằng isopropanol và imidazole làm giảm tương tác của MOF với các phân tử nước.

3.5.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 của M-Cu-BTC-II

Thuyết hàm mật độ (DFT) và phương trình BET được sử dụng để đánh giá sự phân bố kích thước mao quản và diện tích bề mặt của các vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II bằng cách khảo sát dung lượng hấp phụ-giải hấp phụ N_2 ở 77 K (Hình 3.55). Tất cả các vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II đều có đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 dạng vòng trễ H4, đường cong loại I phân loại theo IUPAC [169]. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của tất cả các vật liệu đều hấp phụ N_2 rất nhanh trong phạm vi áp suất tương đối thấp ($P/P_0 < 0.1$), cho thấy sự hiện diện của microporous chiếm đa số [170].



Hình 3.55. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 (A) và đường phân bố kích thước mao quản DFT của vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II

Bảng 3.18. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản, đường kính mao quản của các vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II

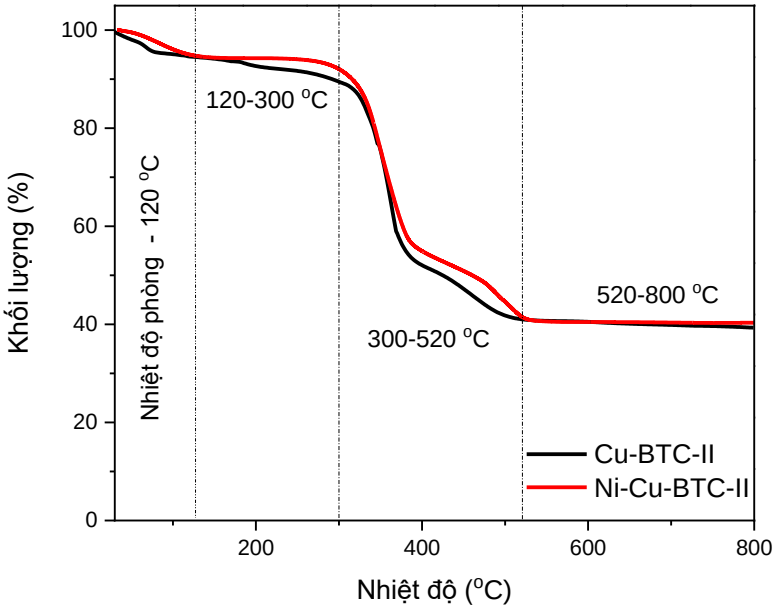
Vật liệu	Vpore ($cm^3\ g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	D < 0,7 nm		Đường kính	
			V_{pore} ($cm^3\ g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	D1 (Å)	D2 (Å)
Zr-Cu-BTC-II	0,529	1259	0,409	1132	9,15	5,14
Mn-Cu-BTC-II	0,540	1344	0,448	1226	9,12	5,13
Zn-Cu-BTC-II	0,551	1406	0,466	1286	9,10	5,10
Co-Cu-BTC-II	0,754	1857	0,607	1662	9,03	4,75
Cu-BTC-II	0,723	1659	0,528	1457	9,04	5,10
Ni-Cu-BTC-II	0,780	1877	0,609	1666	9,01	4,70
Fe-Cu-BTC-II	0,737	1589	0,526	1437	9,03	5,02
Mg-Cu-BTC-II	0,602	1508	0,502	1193	9,02	4,82

Trong Bảng 3.18, diện tích bề mặt Brunauer – Emmett – Teller (BET) của Cu-BTC đạt 1659 $m^2\ g^{-1}$ và thể tích lỗ xốp đạt 0,723 $cm^3\ g^{-1}$. Đáng chú ý, các thông số diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu Cu-BTC-II chứa Co và Ni đều tăng nhẹ, trong khi đó diện tích bề mặt của các vật liệu Mn-Cu-BTC-II, Fe-Cu-BTC-II đều có xu hướng giảm.

DFT được sử dụng để xác định sự phân bố mao quản của các vật liệu Cu-BTC và M-Cu-BTC (Hình 3.55B). Trong Hình 3.55B, đường phân bố mao quản của vật liệu Cu-BTC có hai loại kênh gồm kênh cạnh tứ diện 5Å và kênh hình vuông 9Å [71]. Kích thước kênh tứ diện và kênh hình vuông của các vật liệu Co-Cu-BTC-II, Fe-Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II có xu hướng giảm, kéo theo diện tích bề mặt và thể tích mao quản có đường kính < 7Å tăng đáng kể (Bảng 3.18). Ngược lại, đường kính kênh tứ diện và kênh hình vuông của các vật liệu Mn-Cu-BTC-II, Zr-Cu-BTC-II và Zn-Cu-BTC-II có xu hướng tăng nhẹ, dẫn đến thể tích mao quản có đường kính < 7Å giảm nhẹ.

Jowita Ludwinowicz và cộng sự [171] báo cáo rằng các mao quản nhỏ (D < 7 Å) có lợi cho quá trình hấp phụ chọn lọc CO_2 ở áp suất môi trường. Các kết quả BET và DFT phù hợp với các kết quả thông số mạng tinh thể được phân tích bởi phương pháp XRD và FTIR. Như vậy, việc thay thế một phần các tâm ion kim loại bằng các ion kim loại có bán kính ion nhỏ hơn làm giảm kích thước mao quản của vật liệu Cu-BTC, điều này ảnh hưởng một phần đến hiệu quả hấp phụ khí acid của các chất hấp phụ M-Cu-BTC-II [172].

3.4.1.4. Phân tích nhiệt của Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II

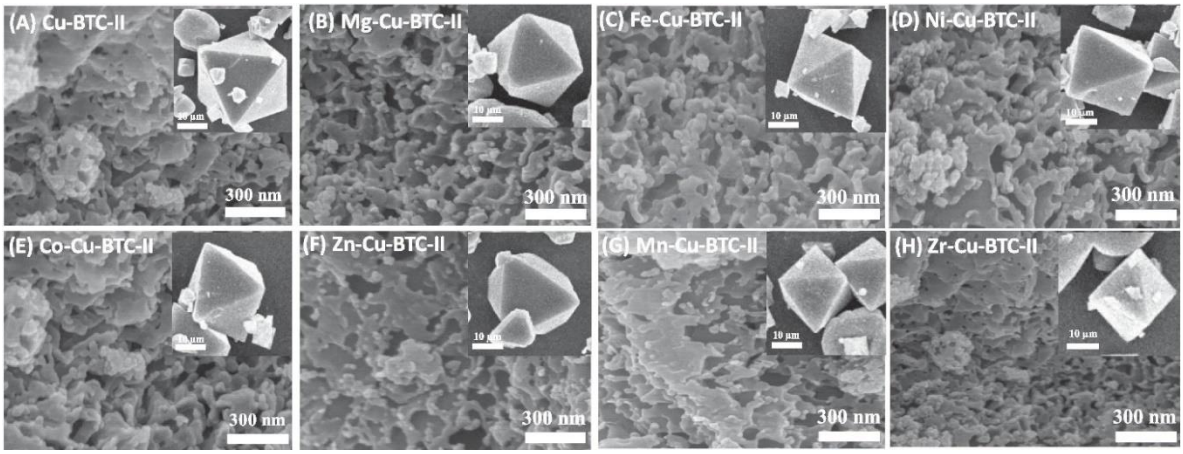


Hình 3.56. Đường cong TGA của Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II

Để hiểu rõ hơn về độ ổn định nhiệt của Cu-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II, phân tích nhiệt trọng lượng đã được thực hiện và kết quả được trình bày trong Hình 3.56. Vật liệu Cu-BTC-II có ba giai đoạn mất khối lượng, cụ thể quá trình giảm khối lượng từ nhiệt độ phòng đến 120 °C, từ 120 đến 300 °C và từ 300 đến 520 °C. Quá trình giảm khối lượng ban đầu ở nhiệt độ phòng đến giai đoạn 120 °C có thể là do quá trình mất nước [173]. Trong khi sự giảm khối lượng từ 120 đến 300 °C là do sự giải hấp các phân tử nước liên kết với các nguyên tử Cu. Sự mất khối lượng cuối cùng, khoảng 52%, trong khoảng 300–520 °C có thể là do sự phân hủy các linker hữu cơ BTC trong khung Cu-BTC-II. Chất rắn còn lại, khoảng 40% khối lượng, được gán cho chất rắn CuO hình thành trong quá trình cháy. Đường cong TGA của Ni-Cu-BTC-II không cho thấy sự khác biệt đáng kể so với Cu-BTC-II, cho thấy việc thêm một lượng nhỏ Ni vào khung Cu-BTC-II có ít tác động đến độ ổn định nhiệt của vật liệu Cu-BTC-II [64].

3.5.1.5. Hình thái học bề mặt của vật liệu M-Cu-BTC-II

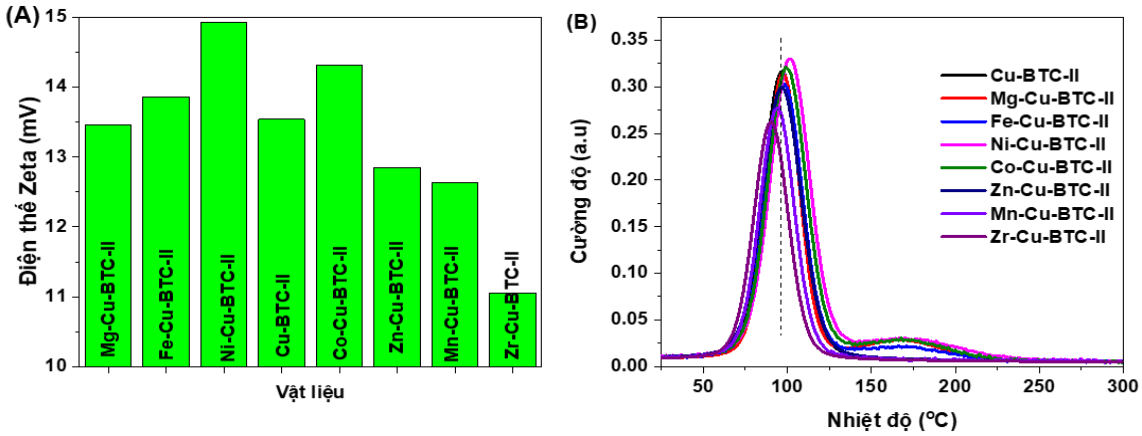
Như thể hiện trong Hình 3.57, với độ phóng đại thấp, Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II đều có bề mặt thô, xốp, thể hiện các tinh thể bát diện có kích thước tinh thể khoảng 20–30 µm (hình ảnh nhỏ). Các tinh thể bát diện này được hình thành từ các tinh thể nano liên kết với nhau được quan sát thấy dưới độ phóng đại cao (Hình 3.57). Một kết quả tương tự cũng được báo cáo bởi Jakob Sablowski và cộng sự [174].



Hình 3.57. Hình ảnh SEM của Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II.

3.4.1.6. Tính chất bề mặt và acid-base

Tương tác tĩnh điện đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ H_2S và CO_2, do đó phương pháp thế zeta đã được sử dụng để đánh giá điện tích bề mặt của vật liệu M-Cu-BTC-II.



Hình 3.58. (A) Thế Zeta và (B) CO_2-TPD của vật liệu M-Cu-BTC-II

Hình 3.58, vật liệu Cu-BTC-II thể hiện thế zeta là +13,54 mV, cho thấy vật liệu này tích điện dương [175], phù hợp với báo cáo của Li và cộng sự [176]. Các vật liệu M-Cu-BTC-II, việc kết hợp Zr, Mn, Zn và Mg dẫn đến sự suy giảm thế zeta của Cu-BTC-II, ngược lại việc bổ sung Ni, Co và Fe vào cấu trúc dẫn đến sự tăng điện

tích dương của vật liệu Cu-BTC-II. Do đó, các vật liệu Fe-Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC-II và Co-Cu-BTC-II dự kiến sẽ có tương tác tĩnh điện mạnh hơn với CO_2 và H_2S [177]. Các tính chất acid-base của Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II đã được phân tích bằng cách sử dụng giải hấp theo chương trình nhiệt độ CO_2 (CO_2-TPD) ở nhiệt độ từ 30 đến 300 °C (Hình 3.58B). Vật liệu Cu-BTC-II cho thấy đỉnh giải hấp CO_2 ở 98 °C, cho thấy tương tác yếu với CO_2 [178].

Bảng 3.19. Các tính chất base của các vật liệu Cu-BTC –II và M-Cu-BTC-II khác nhau

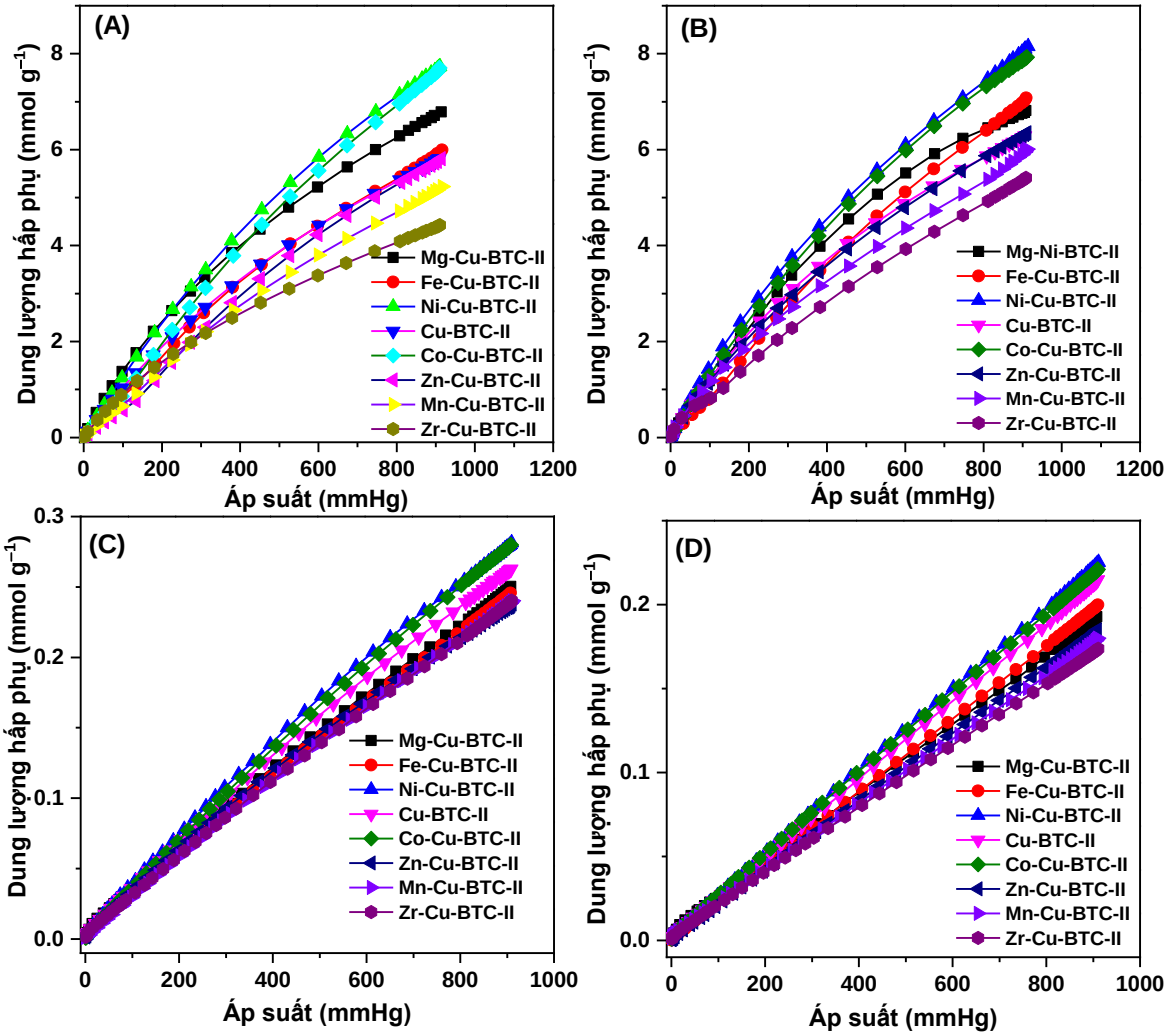
Vật liệu	**Peak A**		**Peak B**		**Tổng (mmol g^{-1})**
	Nhiệt độ (^oC)	**Lượng tâm base (mmol g^{-1})**	**Nhiệt độ (^oC)**	**Lượng tâm base (mmol g^{-1})**	
Cu-BTC-II	96,79	3,831	-	-	3,831
Mg-Cu-BTC	97,35	3,379	168,45	0,510	3,889
Fe-Cu-BTC-II	97,99	3,580	168,98	0,337	3,918
Ni-Cu-BTC-II	101,53	4,177	172,77	0,626	4,802
Co-Cu-BTC-II	99,62	3,979	169,11	0,547	4,527
Zn-Cu-BTC-II	96,66	3,757	-	-	3,757
Mn-Cu-BTC-II	93,82	3,086	-	-	3,086
Zr-Cu-BTC-II	90,25	2,909	-	-	2,909

Đối với Mn-Cu-BTC-II, Zn-Cu-BTC-II và Zr-Cu-BTC-II, đỉnh giải hấp này dịch chuyển nhẹ sang 90–94,5 °C với cường độ thấp hơn so với Cu-BTC-II, cho thấy tương tác giữa vật liệu và CO_2 giảm do tương tác tĩnh điện và diện tích bề mặt riêng giảm. Trong khi đó, Co-Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC-II, Fe-Cu-BTC-II và Mg-Cu-BTC-II thể hiện đỉnh giải hấp cường độ cao ở 100 °C và đỉnh yếu hơn ở 160–170 °C, cho thấy tương tác mạnh hơn của các tâm Fe, Ni, Co, Mg với CO_2. Những kết quả này xác nhận sự hiện diện của các tâm hấp phụ mạnh hơn trong Co-Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC-II, Fe-Cu-BTC-II và Mg-Cu-BTC-II so với Cu-BTC-II [178–180]. Dựa trên diện tích đỉnh hấp phụ CO_2 ở 98 ^{o}C và 170 °C để xác định số lượng các tâm base của vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II và kết quả được trình bày trong Bảng 3.19. Bảng 3.19 cho thấy số lượng các tâm base trong Mg-Cu-BTC-II, Co-Cu-BTC-II, Fe-BTC-II và Ni-Cu-BTC-II cao hơn so với Cu-BTC-II, trong khi Mn-Cu-BTC-II, Zr-Cu-

BTC-II và Zn-Cu-BTC-II có ít tâm base hơn Cu-BTC-II. Số lượng tâm base thấp trong trường hợp sau chủ yếu là do diện tích bề mặt riêng giảm, ức chế sự tương tác của các tâm base [181].

3.5.2. Hấp phụ khí H_2S, CO_2, N_2 và CH_4 trên M-Cu-BTC-II

Khả năng hấp phụ H_2S, CO_2, CH_4 và N_2 của Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II được thực hiện ở 20 °C và 1 atm.



Hình 3.59. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (A), H_2S (B), CH_4 (C) và N_2 (D) của Cu-BTC-II và M−Cu−BTC−II ở 20 °C và 1 atm.

Hình 3.59 thể hiện khả năng hấp phụ của Cu-BTC-II đối với H_2S (5,66 mmol g^{-1}) > CO_2 (5,16 mmol g^{-1}) > CH_4 (0,20 mmol g^{-1}) > N_2 (0,15 mmol g^{-1}). Dung lượng hấp phụ của vật liệu Cu-BTC-II cao đối với CO_2 và H_2S do diện tích bề mặt lớn (1659 m^2 g^{-1}, Bảng 3.18) và kích thước mao quản thích hợp (5,1 Å, Bảng 3.18) để hấp phụ chọn lọc H_2S và CO_2 [82,182]. Khả năng hấp phụ H_2S cao hơn so với CO_2 có thể là do thực tế H_2S (3,6 × 10^{-24} cm^3) có độ phân cực cao hơn các phân tử CO_2 (2,9 × 10^{-24}

cm^3) [183]. Do đó, H_2S dễ tương tác hơn với bề mặt không đồng nhất của Cu-BTC-II. Đối với khí CH_4 và N_2, cấu trúc phân tử của chúng là đối xứng và không phân cực, dẫn đến tương tác của CH_4 và N_2 với bề mặt của Cu-BTC-II yếu hơn so với tương tác của H_2S và CO_2, dẫn đến khả năng hấp phụ thấp (Hình 3.59C-D). Điều này được hỗ trợ bởi thực tế là độ phân cực của N_2 (1,76. 10^{-24} cm^3) và CH_4 (2,6.10^{-24} cm^3) thấp hơn cả H_2S và CO_2 [184]. Khi các ion Ni^{2+} và Co^{2+} được đưa vào làm cation kim loại thứ hai trong Cu-BTC-II để tạo thành Ni-Cu-BTC-II và Co-Cu-BTC-II, khả năng hấp phụ đối với H_2S tăng đáng kể từ 5,66 lên 7,16 và 7,04 mmol g^{-1} (Hình 3.59B). Sự tăng đáng kể này là do ion kim loại kép M-Cu-BTC-II (M=Ni hoặc Co) có các đường kính mao quản nhỏ hơn (<7 Å) so với Cu-BTC-II (7,23 Å), dẫn đến các điều kiện nhiệt động học có lợi cho quá trình hấp phụ H_2S ở áp suất môi trường [171], cũng như hiệu ứng hiệp đồng của các ion kim loại trên cùng nút mạng [185]. Hơn nữa, sự gia tăng điện tích bề mặt và hoạt động mạnh hơn của các tâm base cũng làm tăng tương tác tĩnh điện giữa các ion kim loại trong M-Cu-BTC-II (M= Co hoặc Ni) với khí acid (CO_2 và H_2S) (Hình 3.58). Ngược lại, Zr-Cu-BTC-II, Mn-Cu-BTC-II và Zn-Cu-BTC-II có khả năng hấp thụ phụ CO_2 và H_2S giảm so với Cu-BTC (Hình 3.59A và B), do điện tích bề mặt, diện tích bề mặt, thể tích mao quản giảm và đường kính mao quản tăng (Bảng 3.18) làm giảm tương tác tĩnh điện của vật liệu với khí acid. Do đó, các mao quản có đường kính nhỏ hơn 7 Å sẽ có lợi cho khả năng hấp phụ chọn lọc các phân tử khí H_2S và CO_2 ở áp suất thấp (<1,0 MPa) [182]. Ngoài ra, Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II có thể liên kết với H_2S để tạo thành liên kết hóa học O–Cu–S do cặp electron tự do trong S với electron thứ 3 của ion Cu [186]. Hơn nữa, tương tác giữa các nguyên tử Cu^{2+} và S trong H_2S thông qua liên kết hóa học (hấp phụ hóa học) là tương tác chính giữa các phân tử H_2S và M-Cu-BTC-II, giúp tăng khả năng hấp phụ H_2S [186]. Hình 3.59C và D cho thấy diện tích bề mặt và thể tích mao quản càng lớn thì khả năng hấp phụ của khí CH_4 và N_2 càng cao (Bảng 3.18), điều này là do cơ chế hấp phụ điền đầy mao quản đối với khí N_2 và CH_4.

Bảng 3.20. Dung lượng hấp phụ khí CO_2 và H_2S của các vật liệu hấp phụ khác nhau

Vật liệu	Điều kiện hấp phụ	H_2S (mmol g^{-1})	CO_2 (mmol g^{-1})	Tài liệu
Cu–BTC/S-N/GO	25°C, 1 atm	3,66	-	[78]
Mg-MOF-74	25°C, 1 atm	0,12	-	[187]
Cu–BTC/GO	25°C, 1 atm	6,25	-	[80]

Zn-Cu-BTC	25°C, 1 atm	2,93	-	[79]
BA-Cu-BTC (BA:	30°C, 1 atm	2,42	-	[81]
Coal	25 ºC, 1 atm	2,98	-	[188]
Ultra-stable Y zeolite	12 bar, 10 ºC	4,47	-	[189]
TEA/MOF-199	30 ºC, 1 bar	2,74	-	[190]
Zn-MOF	28 ºC, 1 bar	-	3,3	[65]
UiO-66	25 ºC, 1 bar	-	2,06	[66]
Mg-MOFs	25 ºC, 1 bar	-	4,57	[72]
MOF-74(Ni)	25 ºC, 1 bar	-	5,22	[69]
Cu-BTC	25 ºC, 1 bar	-	5,15	[71]
PDA@MCM-10%	25 ºC, 1 bar	-	5,12	[191]
Cu-BTC/biochar	25 ºC, 1 bar	-	6,12	[104]
Ni-Cu-BTC-II	25 ºC, 1 at	5,84	5,91	Luận án này

3.5.3. Độ chọn lọc

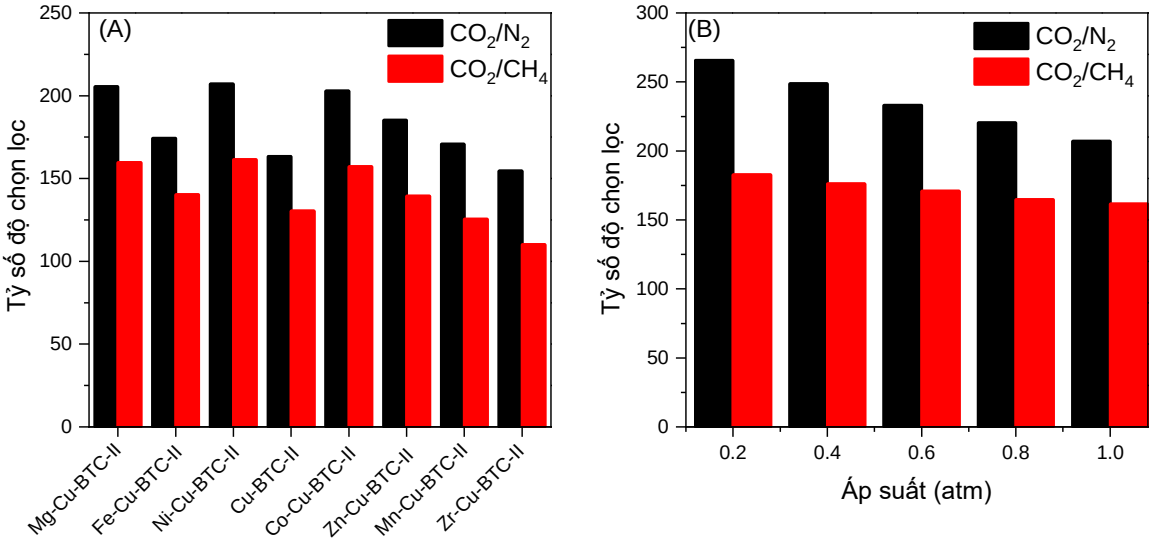
Độ chọn lọc của M-Cu-BTC-II đối với quá trình hấp phụ CO_2 trong CO_2/N_2 hoặc CO_2/CH_4 được dự đoán bằng cách sử dụng lý thuyết dung dịch hấp phụ lý tưởng (IAST) [192–195] và được xác định bằng phương trình sau:

$$S = \frac{y_2/y_1}{x_2/x_1} \quad (3.6)$$

Trong đó S là độ chọn lọc của khí CO_2 so với CH_4 hoặc N_2, x là phần mol trong pha hấp phụ và y là phần mol trong pha khí.

Độ chọn lọc hấp phụ khí là một yếu tố rất quan trọng trong việc đánh giá tiềm năng ứng dụng thực tế của vật liệu. Độ chọn lọc của CO_2/N_2 và CO_2/CH_4 trên M-Cu-BTC-II được trình bày trong Hình 3.60A. Hình 3.60A cho thấy vật liệu Mg-Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC-II, Co-Cu-BTC, Fe-Cu-BTC-II và Zn-Cu-BTC-II thể hiện tính chọn lọc CO_2/N_2 và CO_2/CH_4 cao hơn so với vật liệu Cu-BTC-II. Mặt khác, Mn-Cu-BTC-

II và Zr-Cu-BTC thể hiện tính chọn lọc thấp hơn so với Cu-BTC-II. Cần lưu ý rằng xu hướng độ chọn lọc này tương tự như xu hướng về tính acid-base, điện tích bề mặt và kích thước mao quản của vật liệu, cho thấy các thông số này là những thông số chịu quan trọng quyết định tính chọn lọc của vật liệu. Vật liệu Ni-Cu-BTC-II thể hiện độ chọn lọc cao nhất đối với CO_2/CH_4 (v/v = 0,15/0,85) và CO_2/N_2 (v/v = 0,15/0,85) trong số các vật liệu M-Cu-BTC-II được nghiên cứu, với các giá trị độ chọn lọc lần lượt là 207,07 và 161,54. Độ chọn lọc cao của Ni-Cu-BTC-II có thể là do điện tích bề mặt cao, thuận lợi cho sự hình thành tương tác tĩnh điện giữa Ni-Cu-BTC-II và các phân tử có độ phân cực mạnh, chẳng hạn như CO_2.



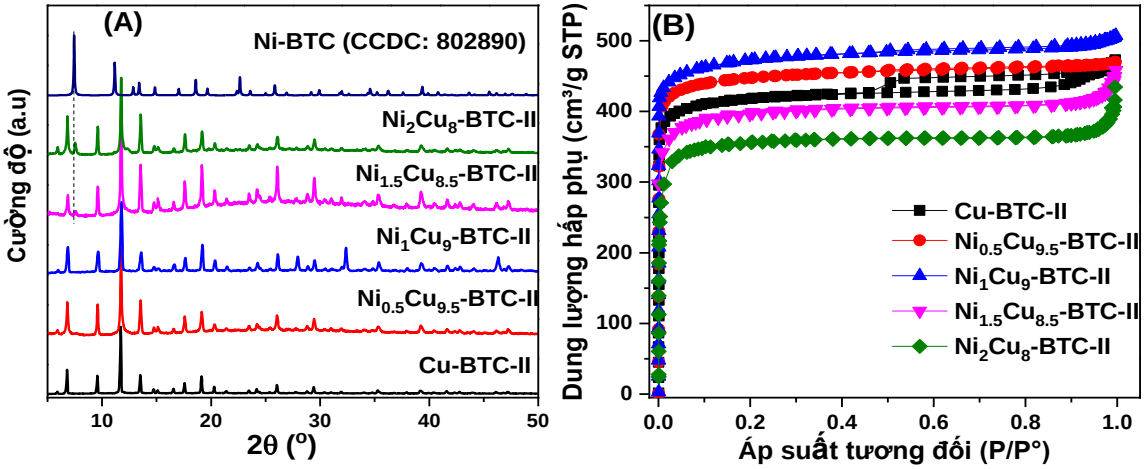
Hình 3.60. (A) Độ chọn lọc của CO_2/CH_4 và CO_2/N_2 (v/v = 0,15/0,85) đối với Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II; (B) Độ chọn lọc của CO_2/CH_4 và CO_2/N_2 (v/v = 0,15/0,85) tùy thuộc vào áp suất trên Ni-Cu-BTC-II.

Độ chọn lọc đối với CO_2/N_2 và CO_2/CH_4 trên M-Cu-BTC-II phụ thuộc vào áp suất, như được trình bày trong Hình 3.60B. Độ chọn lọc đối với CO_2/N_2 và CO_2/CH_4 giảm khi áp suất hấp phụ tăng. Điều này có thể được giải thích do ở áp suất thấp, CO_2 dễ dàng chiếm các tâm hấp phụ năng lượng cao do độ phân cực cao hơn so với CH_4 và N_2, dẫn đến tương tác mạnh hơn với MOF, chính vì vậy khả năng hấp phụ CO_2 cao hơn [196,197]. Khi áp suất tăng, CO_2 chiếm các tâm hấp phụ năng lượng cao, gây ra sự cạnh tranh giữa CO_2 và CH_4 hoặc N_2 đối với các vị trí hấp phụ năng lượng thấp hơn, theo cơ chế lấp đầy cấu trúc rỗng của vật liệu [192,196,197]. Kết quả này phù hợp với các kết quả được chứng minh bằng thực nghiệm của Salehi [192]và mô phỏng tính toán của Jia [198]. Do đó, ở áp suấ thấp, độ chọn lọc hấp phụ của khí acid của các vật liệu M-Cu-BTC-III cao hơn.

3.5.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ khí H_2S, CO_2 trên vật liệu Ni-Cu-BTC-II

3.5.4.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Cu:Ni trên vật liệu Ni-Cu-BTC-II

Các giản đồ XRD của $Ni_{0,5}Cu_{9,5}$BTC-II, Ni_1Cu_9BTC-II, $Ni_{1,5}Cu_{8,5}$BTC-II và Ni_2Cu_8BTC-II được trình bày trong Hình 3.61A. Các mẫu XRD của các mẫu $Ni_{0,5}Cu_{9,5}$BTC-II, Ni_1Cu_9BTC-II, $Ni_{1,5}Cu_{8,5}$BTC-II và Ni_2Cu_8BTC-II tương tự như vật liệu Cu-BTC-II (CCDC: 112954).

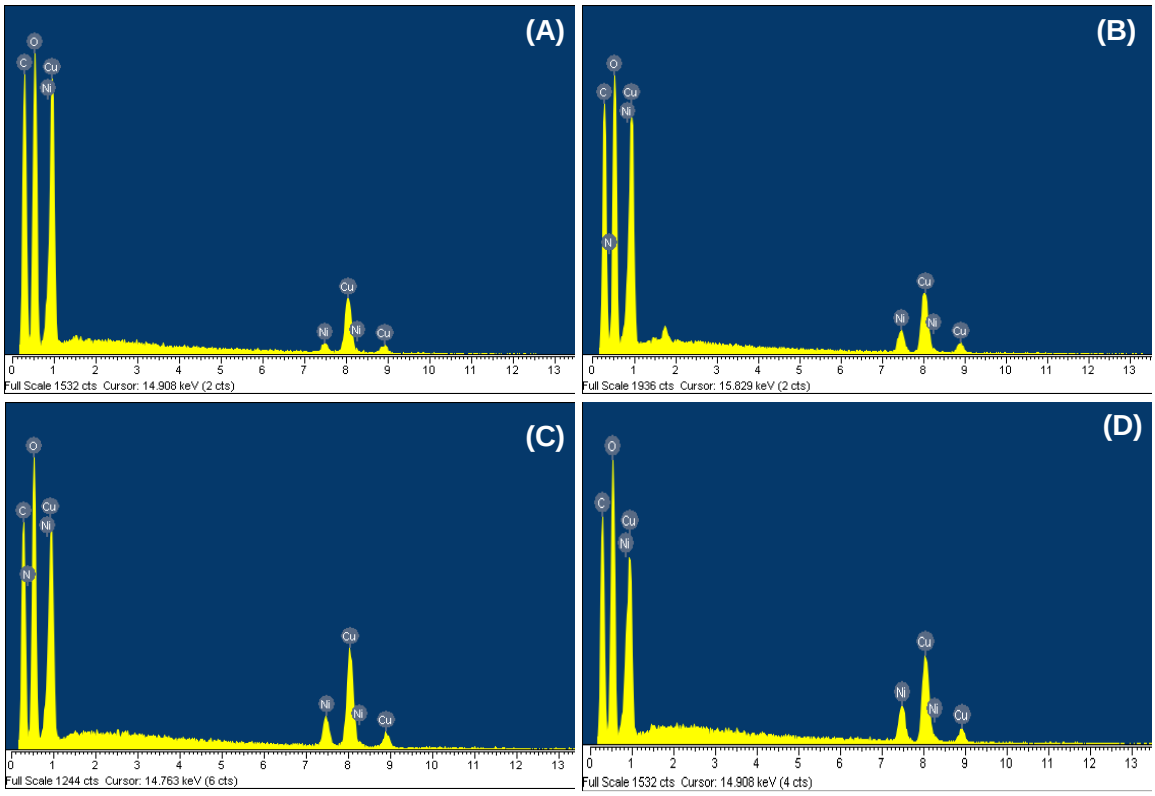


Hình 3.61. (A) Giản đồ XRD, (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của các vật liệu Ni-Cu-BTC-II.

Hơn nữa, đỉnh đặc trưng của Ni-BTC ở góc 2θ~7,38° có xu hướng tăng nhẹ khi hàm lượng Ni tăng từ 10 đến 20 %mol so với Cu. Các đỉnh đặc trưng của Cu-BTC-II có xu hướng dịch chuyển sang góc 2θ lớn hơn do bán kính ion nhỏ hơn của Ni^{2+} (0,69 Å) so với bán kính ion của Cu^{2+} (0,72 Å), dẫn đến sự co lại của mạng tinh thể trong cấu trúc Cu-BTC [165].

Bảng 3.21. Thành phần nguyên tố (%mol) của vật liệu Ni-Cu-BTC-II

Vật liệu	C	O	Cu	N	Ni	Tổng	Tỷ lệ Cu : Ni
Cu-BTC-II	54,54	35,92	7,88	1,66	0,00	100	-
$Ni_{0,5}Cu_{9,5}$BTC-II	54,40	35,97	7,51	1,70	0,42	100	9,46 : 0,54
Ni_1Cu_9BTC-II	54,13	36,19	7,12	1,75	0,80	100	8,99 : 1,01
$Ni_{1,5}Cu_{8,5}$BTC-II	53,99	36,38	6,74	1,65	1,24	100	8,44 : 1,56
Ni_2Cu_8BTC-II	53,96	36,34	6,37	1,66	1,67	100	7,92 : 2,08



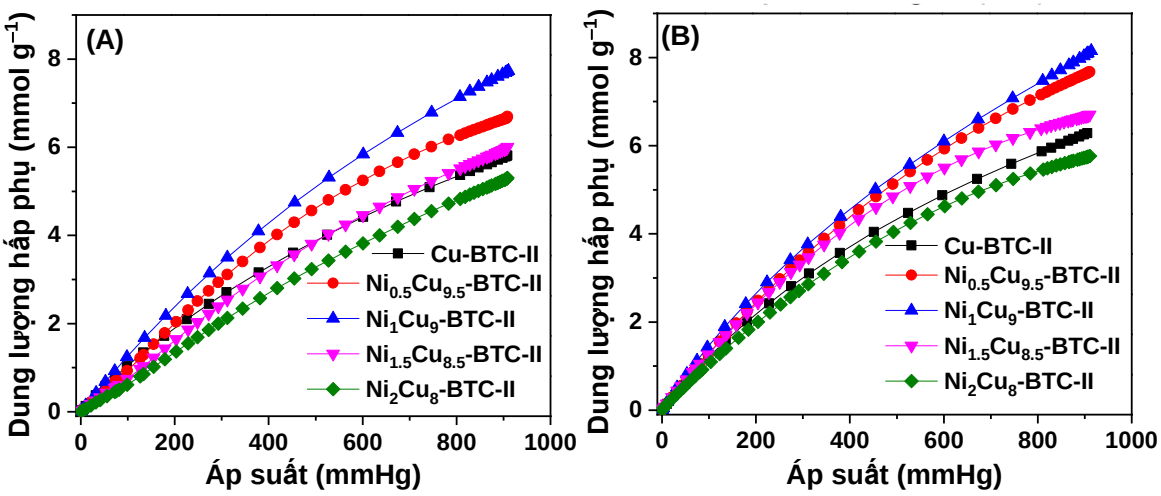
Hình 3.62. Phổ EDS của $Ni_{0.5}Cu_{9.5}$BTC-II (A), Ni_1Cu_9BTC-II (B), $Ni_{1.5}Cu_{8.5}$BTC-II (C), và Ni_2Cu_8BTC-II (D)

Bảng 3.22. Diện tích bề mặt, thể tích mao quản, dung lượng hấp phụ CO_2 và H_2S của Ni-Cu-BTC-II

Vật liệu	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Vpore ($cm^3\ g^{-1}$)	Dung lượng hấp phụ (mmol g^{-1})	
			CO_2	H_2S
Cu-BTC-II	1659	0,723	5,16	5,66
$Ni_{0,5}Cu_{9,5}$BTC-II	1790	0,745	6,12	6,95
Ni_1Cu_9BTC-II	1877	0,780	6,87	7,16
$Ni_{1,5}Cu_{8,5}$BTC-II	1550	0,665	5,23	6,24
Ni_2Cu_8BTC-II	1424	0,608	4,64	5,32

Bảng 3.21 xác nhận rằng hàm lượng mol của C, O và N trong các vật liệu Ni-Cu-BTC-II không thay đổi đáng kể. Trong khi đó, hàm lượng mol của Cu dao động từ 6,37 đến 7,88 %mol và hàm lượng mol của Ni dao động từ 0,42 đến 1,67 %mol. Tỷ lệ mol Cu: Ni trong các vật liệu $Ni_{0,5}Cu_{9,5}$BTC-II, Ni_1Cu_9BTC-II, $Ni_{1,5}Cu_{8,5}$BTC-

II và Ni_2Cu_8BTC-II lần lượt là 9,46:0,54; 8,99:1,01; 8,44:1,56 và 7,92:2,08 gần với tỷ lệ trong quá trình tổng hợp. Hình 3.61B và Bảng 3.20 cho thấy sự gia tăng quá mức hàm lượng Ni trong vật liệu Cu-BTC-II đã dẫn đến sự giảm diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu Ni-Cu-BTC-II. Cụ thể, diện tích bề mặt giảm từ 1877 xuống 1424 $m^2\ g^{-1}$ và thể tích mao quản giảm từ 0,780 xuống 0,608 $cm^3\ g^{-1}$, tương ứng với các mẫu Ni_1Cu_9-BTC-II và Ni_2Cu_8-BTC, tương tự như báo cáo của Botas và Kaur [77,199].

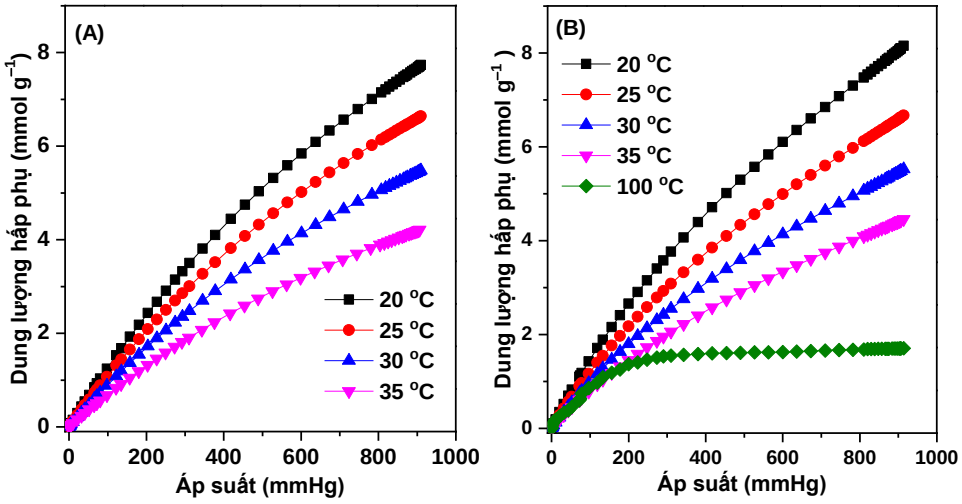


Hình 3.63. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (C) và H_2S (D) của Ni-Cu-BTC-II.

Sự giảm diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu Ni-Cu-BTC-II đã ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ H_2S và CO_2 (Hình 3.63A và B). Khả năng hấp phụ thấp nhất của Ni_2Cu_8-BTC-II đối với H_2S và CO_2 ở 1 atm, 20 °C, lần lượt là 5,32 và 4,64 mmol g^{-1}. Sự giảm diện tích bề mặt và thể tích mao quản là lý do chính khiến khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S giảm, tương tự như báo cáo của Botas và Kaur về khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S [77,199]. Vật liệu $Ni_{0,5}Cu_{9,5}$BTC-II, Ni_1Cu_9BTC-II, $Ni_{1,5}Cu_{8,5}$BTC-II và Ni_2Cu_8BTC-II có dung lượng hấp phụ H_2S lần lượt là 6,65, 7,16, 6,24 và 5,32 mmol g^{-1} và dung lượng hấp phụ CO_2 lần lượt là 6,12, 6,87, 5,23 và 4,64 mmol g^{-1} trong điều kiện 20 °C và 1 atm. Do đó, dung lượng hấp phụ khí acid (H_2S và CO_2) trong các vật liệu Ni-Cu-BTC-II tỷ lệ thuận với diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu.

3.5.4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ trên vật liệu Ni_1-Cu_9-BTC-II

Hình 3.64A-B cho thấy khả năng hấp phụ H_2S và CO_2 của Ni-Cu-BTC-II bị ảnh hưởng rất lớn bởi nhiệt độ hấp phụ. Cụ thể, dung lượng hấp phụ ở áp suất khí quyển giảm khi nhiệt độ hấp phụ tăng, với khả năng hấp phụ CO_2 lần lượt là 6,87, 5,91, 4,86 và 3,76 mmol g^{-1} ở 20, 25, 30 và 35 °C (Hình 3.64A).

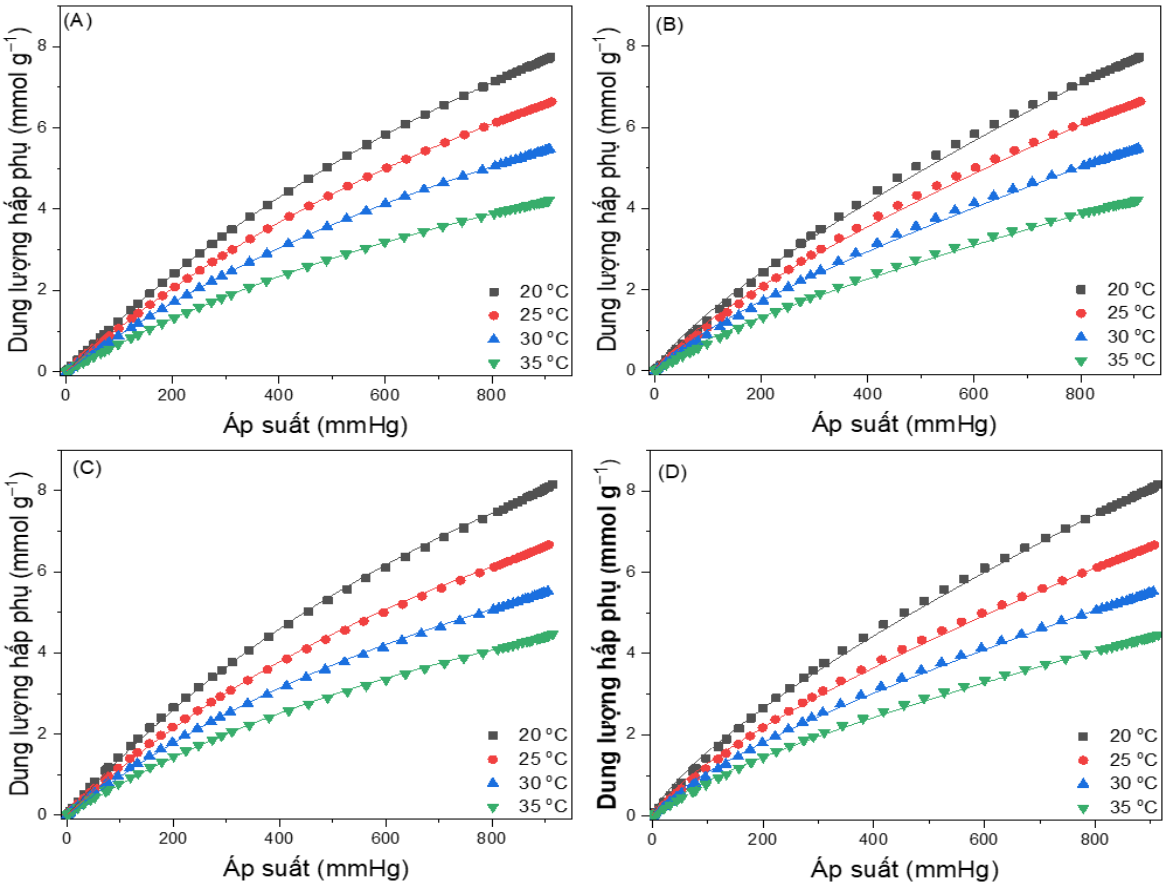


Hình 3.64. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 (A) và H_2S (B) của Ni_1Cu_9-BTC-II ở các nhiệt độ khác nhau (20, 25, 30, 35, 100 °C) và 1 atm.

Tương tự như vậy, dung lượng hấp phụ H_2S trong Ni-Cu-BTC-II lần lượt là 7,16, 5,84, 4,84, 3,92 và 1,67 mmol g^{-1} (Hình 3.64B). Dung lượng hấp phụ CO_2 và H_2S của Ni-Cu-BTC-II giảm mạnh khi nhiệt độ hấp phụ tăng là do năng lượng nhiệt tăng, dẫn đến động năng của các phân tử khí tăng, làm cho các phân tử khí di chuyển nhanh hơn và có khả năng thoát ra khỏi các vị trí hấp phụ trên Ni-Cu-BTC-II nhiều hơn, dẫn đến dung lượng hấp phụ giảm [200]. Ngoài ra, nhiệt độ tăng có thể phá vỡ các liên kết yếu giữa H_2S, CO_2 và các tâm hấp phụ vật lý trên Ni-Cu-BTC-II. Bên cạnh đó, đường đẳng nhiệt hấp phụ H_2S ở nhiệt độ 100 °C trở nên phẳng hơn ở áp suất cao (> 300 mmHg). Trong khi đó, đường đẳng nhiệt hấp phụ H_2S trên Ni-Cu-BTC-II ở áp suất cao ở 15–35 °C có độ dốc lớn. Điều này có thể là do tương tác vật lý kém giữa H_2S và Ni-Cu-BTC-II ở nhiệt độ cao (100 °C), dẫn đến khả năng hấp phụ rất thấp ở áp suất cao [201]. Kết quả này chỉ ra rõ ràng rằng sự hấp phụ H_2S trên Ni-Cu-BTC-II ở nhiệt độ thấp chỉ xảy ra thông qua sự hấp phụ vật lý và hóa học.

3.5.5. Phân tích nhiệt động lực học

Để hiểu rõ hơn về tương tác giữa CO_2, H_2S và Ni-Cu-BTC-II, các mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để xác định các thông số nhiệt động lực học trong quá trình hấp phụ (Hình 3.65). Bảng 3.23 cho thấy hằng số Langmuir (K_L) giảm khi nhiệt độ phản ứng tăng. Nhiệt độ phản ứng tăng làm giảm ái lực liên kết của các phân tử khí được hấp phụ trên vật liệu. Dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max}) theo mô hình Langmuir đối với quá trình hấp phụ H_2S nằm trong khoảng từ 20,550 đến 10,551 mmol g^{-1} và đối với quá trình hấp phụ CO_2 nằm trong khoảng từ 19,781 đến 11,268 mmol g^{-1} ở nhiệt độ lần lượt từ 20 đến 35 °C (Bảng 3.23).



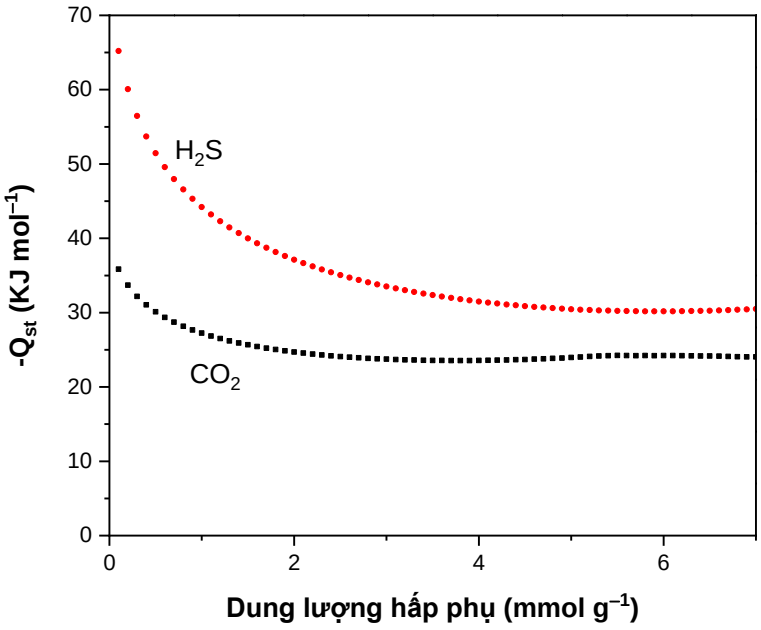
Hình 3.65. Mô hình Langmuir (A) và Freundlich (B) của quá trình hấp phụ CO_2, và mô hình Langmuir (C) và Freundlich (D) cho quá trình hấp phụ H_2S trên của vật liệu Ni-Cu-BTC-II ở các nhiệt độ khác nhau (20, 25, 30 và 35 ^oC).

Bảng 3.23. Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ H_2S và CO_2 trên Ni-Cu-BTC-II ở các nhiệt độ khác nhau.

Mô hình	**Langmuir**				**Freundlich**			
Nhiệt độ (^oC)	**Khí H_2S**				**Khí H_2S**			
	q_m (mmol g^{-1})	K_L (1/atm)	R^2	R_L	K_F	n	1/n	R^2
20	20,550	2,3845	0,99974	0,2590	7,142	1,348	0,742	0,99916
25	16,076	1,8804	0,99985	0,3071	5,878	1,337	0,748	0,99917
30	13,331	1,5625	0,99984	0,3478	4,875	1,283	0,779	0,99928
35	10,551	1,2244	0,99974	0,4050	3,908	1,218	0,821	0,99936

	Khí CO_2				Khí CO_2			
20	19,781	1,9532	0,99956	0,2991	6,085	1,295	0,772	0,99859
25	16,844	1,6600	0,99981	0,3342	5,834	1,223	0,818	0,99912
30	13,722	1,,3577	0,99922	0,3803	4,829	1,197	0,835	0,99864
35	11,268	1,1172	0,99985	0,4272	4,003	1,106	0,904	0,99628

Giá trị của hệ số phân tách (R_L) biểu thị tính không thể đảo ngược (R_L=0), tính tuyến tính (R_L=1), không thuận lợi (R_L >1) hoặc thuận lợi (0 < R_L<1) của các đường đẳng nhiệt. Tất cả các giá trị R_L cho sự hấp phụ CO_2 và H_2S ở các nhiệt độ khác nhau đều nằm trong phạm vi (0 < R_L<1), cho thấy quá trình hấp phụ thuận lợi. Tương tự, hằng số Langmuir (K_L) và hằng số Freundlich (K_F) của quá trình hấp phụ CO_2 và H_2S trên Ni-Cu-BTC-II giảm khi nhiệt độ tăng từ 20 đến 35 °C, cho thấy sự hấp phụ thuận lợi của CO_2 và H_2S ở nhiệt độ thấp. Các giá trị n và 1/n trong phương trình Freundlich lần lượt nằm trong khoảng từ 1,106 đến 1,348 và 0,742 đến 0,904, nằm trong phạm vi từ 1 đến 10 và 0 đến 1.



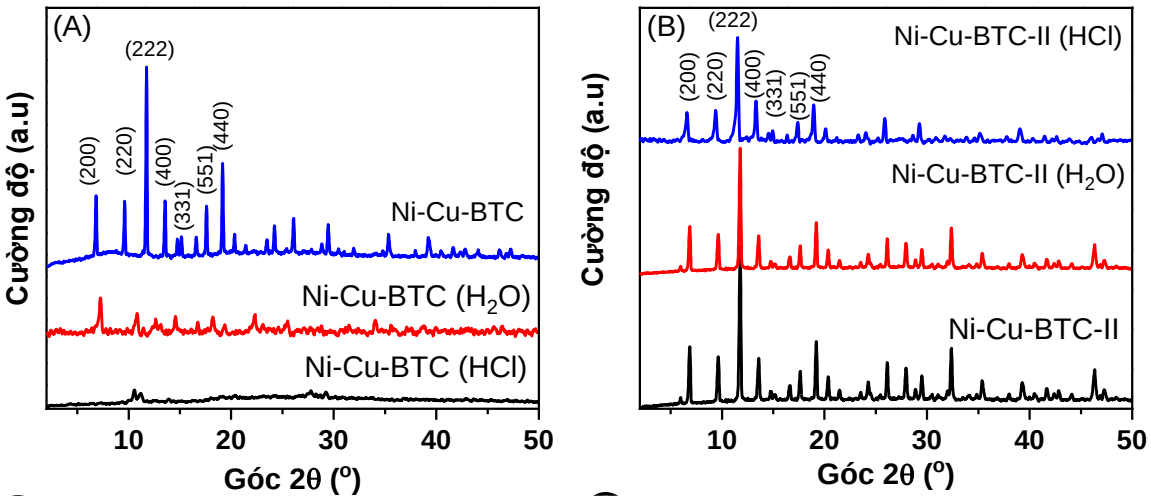
Hình 3.66. Nhiệt đẳng áp của quá trình hấp phụ H_2S và CO_2 trên Ni-Cu-BTC-II

Để đánh giá sự tương tác giữa các tâm hấp phụ của Ni-Cu-BTC-II với CO_2 và H_2S, nhiệt đẳng áp (Q_{st}) của quá trình hấp phụ được tính toán bằng phương trình Clausius-Clapeyron [108]. Nhiệt đẳng áp (Q_{st}) của quá trình hấp phụ đối với H_2S và CO_2 trên chất hấp phụ Ni-Cu-BTC-II được trình bày trong Hình 3.66. Có thể thấy rằng nhiệt đẳng áp (Q_{st}) đối với quá trình hấp phụ H_2S trên Ni-Cu-BTC-II bao gồm nhiệt hấp phụ lớn hơn –40 kJ mol^{-1} được gán cho quá trình hấp phụ hóa học và nhiệt

hấp phụ nhỏ hơn –40 kJ mol^{-1} được gán cho quá trình hấp phụ vật lý [202]. Đối với quá trình hấp phụ CO_2, nhiệt hấp phụ đối với quá trình hấp phụ CO_2 trên Ni-BTC-II nằm trong khoảng từ –25 đến –35 kJ mol^{-1}, cho thấy quá trình hấp phụ vật lý là tương tác chính. Nhiệt hấp phụ đẳng áp của Ni-Cu-BTC-II trong quá trình hấp phụ H_2S và CO_2 là âm ($Q_{st} < 0$). Điều này khẳng định rằng các phản ứng là tỏa nhiệt, giải thích sự giảm dung lượng hấp phụ của khí acid khi nhiệt độ phản ứng tăng. Nhiệt hấp phụ đẳng áp đối với quá trình hấp phụ H_2S cao hơn so với CO_2, cho thấy tương tác mạnh hơn giữa H_2S và Ni-Cu-BTC-II so với tương tác giữa CO_2 và Ni-Cu-BTC-II. Điều này cho thấy các tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ Ni-Cu-BTC-II nhanh chóng bị các phân tử H_2S chiếm giữ, dẫn đến sự chiếm ưu thế của tương tác H_2S so với CO_2 [202].

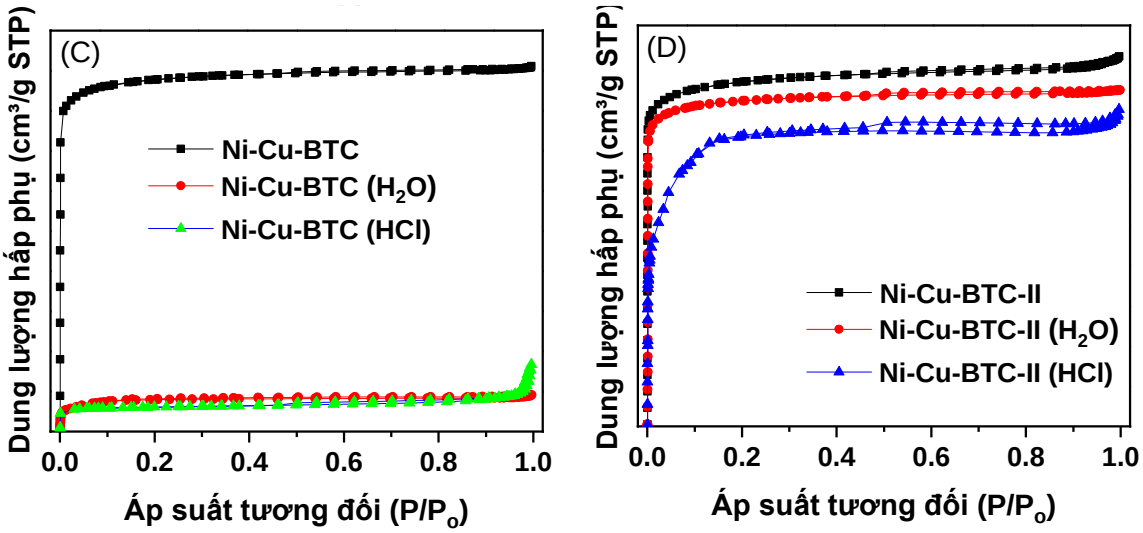
3.5.6. Độ ổn định của Ni-Cu-BTC và Ni-Cu-BTC-II

Vật liệu Cu-BTC thường không ổn định trong môi trường độ ẩm cao, nên isopropanol và imidazole được đưa vào để cải thiện độ ổn định của vật liệu. Vật liệu Ni-Cu-BTC và Ni-Cu-BTC-II được thử nghiệm về độ ổn định của chúng trong môi trường có độ ẩm cao (85%) trong 20 ngày (ký hiệu lần lượt là Ni-Cu-BTC(H_2O) và Ni-Cu-BTC-II(H_2O) và trong dung dịch HCl (pH=3) (ký hiệu lần lượt là Ni-Cu-BTC(HCl) và Ni-Cu-BTC-II(HCl)) trong một ngày trước khi phân tích XRD, BET và đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 và H_2S (Hình 3.67-69). Hình 3.67A-B, độ kết tinh của Ni-Cu-BTC chưa biến tín với isopropanol và imidazole giảm đáng kể sau khi được xử lý bằng môi trường ẩm trong 20 ngày hoặc HCl (Hình 3.67A), không có thay đổi đáng kể nào được quan sát trong giản đồ XRD của vật liệu Ni-Cu-BTC-II (Hình 3.67B).



Hình 3.67. Giản XRD của (A) Ni-Cu-BTC và (B) Ni-Cu-BTC-II trước và sau khi được xử lý bằng môi trường có độ ẩm cao và HCl 1 M.

(*Điều kiện xử lý: dung dịch HCl (pH = 3) trong 24 h và không khí ẩm (85%) trong 20 ngày rồi sấy khô ở 80 °C trong 12 h*).



Hình 3.68. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của (C) Ni-Cu-BTC và Ni-Cu-BTC-II (D) trước và sau khi được xử lý trong môi trường có độ ẩm cao và dung dịch acid

(*Điều kiện xử lý: dung dịch HCl (pH = 3) trong 24 h và không khí ẩm (85%) trong 20 ngày rồi sấy khô ở 80 °C trong 12 h*).

Kết quả phân tích BET, diện tích bề mặt của vật liệu Ni-Cu-BTC giảm từ 1752 xuống 147 $m^2\ g^{-1}$ (giảm 91,6%), trong khi diện tích bề mặt riêng của Ni-Cu-BTC-II chỉ giảm nhẹ từ 1877 xuống 1665 $m^2\ g^{-1}$ (giảm 11,3%) sau 20 ngày tiếp xúc trực tiếp với không khí có độ ẩm 85% (xem Hình 3.68A-B). Những kết quả này chỉ ra rằng Ni-Cu-BTC-II không chỉ ổn định trong môi trường ẩm mà còn trong môi trường acid [90]. Tiếp theo, Ni-Cu-BTC và Ni-Cu-BTC-II được nghiên cứu về khả năng hấp phụ H_2S và CO_2 sau khi được xử lý bằng không khí ẩm (85%).

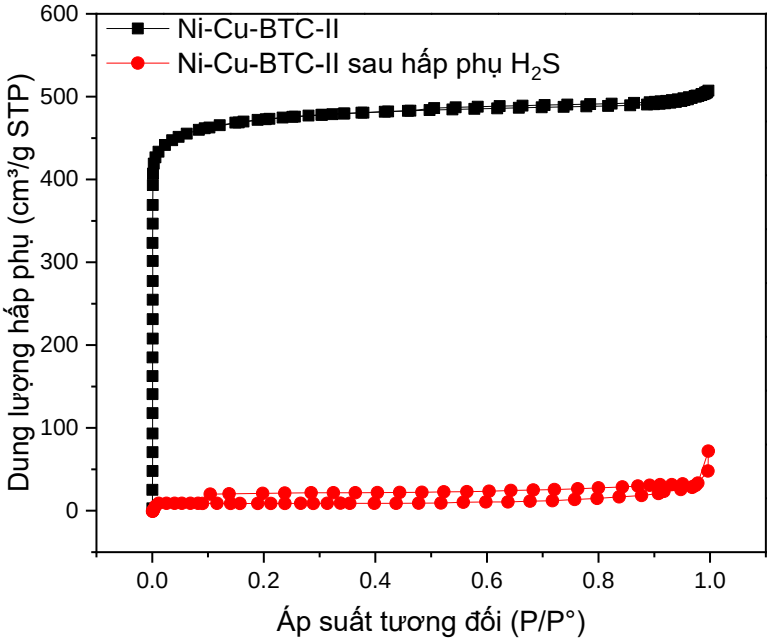
Như Bảng 3.24 cho thấy vật liệu Ni-Cu-BTC có khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S thấp hơn một chút so với Ni-Cu-BTC-II. Vật liệu Ni-Cu-BTC sau khi xử lý trong không khí ẩm trong 20 ngày (Ni-Cu-BTC(H_2O)), khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S giảm đáng kể, từ 7,05 xuống 1,64 mmol g^{-1}.Tương tự, dung lượng hấp phụ CO_2 giảm từ 6,65 xuống 1,28 mmol g^{-1} khi vật liệu Ni-Cu-BTC được ngâm trong dung dịch HCl (pH = 3) trong 24 giờ. Những kết quả này được cho là do Ni-Cu-BTC dễ bị hấp phụ nước và các tâm Cu^{2+} chưa bão hòa dễ bị nước tấn công để tạo thành liên kết Cu–O–H và RCOO···H_2O, dẫn đến phá vỡ cấu trúc Ni-Cu-BTC. Ngược lại, Ni-Cu-BTC-II cho thấy khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S rất ổn định, chỉ giảm 5–10% sau 20 ngày tiếp xúc trực tiếp với môi trường ẩm ướt. Độ ổn định tăng lên của Ni-Cu-BTC-II trong

nước có thể là do sự tương tác của imidazole với Cu^{2+} chưa bão hòa để tạo thành liên kết Cu–N mạnh và nhóm methyl của IPA có thể che chắn các tâm Cu^{2+} chưa bão hòa và đẩy lùi sự tấn công của các phân tử nước với Cu^{2+} chưa bão hòa [85,86].

Bảng 3.24. Khả năng hấp phụ khí CO_2 và H_2S của Ni-Cu-BTC và Ni-Cu-BTC-II trước và sau khi tiếp xúc trực tiếp với nước và dung dịch acid HCl.

Vật liệu	**Dung lượng hấp phụ H_2S (mmol g^{-1})**	**Dung lượng hấp phụ CO_2 (mmol g^{-1})**
Ni-Cu-BTC	7,05	6,65
Ni-Cu-BTC (H_2O)	1,64	1,28
Ni-Cu-BTC (HCl)	1,86	1,35
Ni-Cu-BTC-II	7,16	6,87
Ni-Cu-BTC-II (H_2O)	6,85	6,42
Ni-Cu-BTC-II (HCl)	6,72	6,58

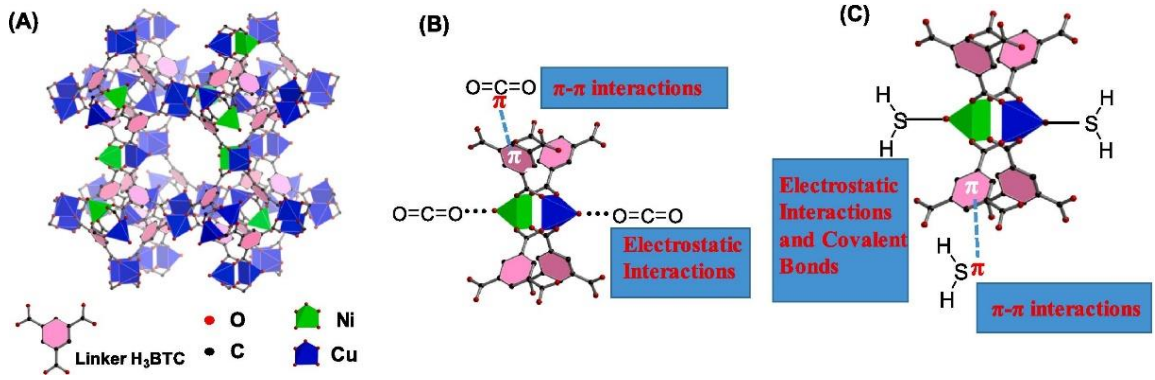
3.5.7. Cơ chế hấp phụ CO_2 và H_2S trên Ni-Cu-BTC-II



Hình 3.69. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của Ni-Cu-BTC-II trước và sau khi hấp phụ H_2S.

Để hiểu rõ hơn về cơ chế hấp phụ CO_2 và H_2S của Ni-Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC-II đã qua sử dụng được đặc trưng bằng cách sử dụng BET và XPS. Hình 3.69 cho thấy diện tích bề mặt của vật liệu Ni-Cu-BTC-II giảm từ 1877 xuống 26 $m^2\ g^{-1}$, cho thấy cấu trúc của Ni-Cu-BTC-II bị phá hủy cấu sau khi hấp phụ H_2S. Kết quả tích XPS xác nhận thêm một peak mới ở năng lượng liên kết ở 164 eV đặc trưng của S 2p (Hình 3.54). Ngoài ra, phổ XPS phân giải cao của Cu 2p và Ni 2p cho thấy sự xuất hiện của năng lượng liên kết của NiS (853,59 eV) và CuS (932,32 eV) trong Ni-Cu-BTC-II sau khi hấp phụ H_2S và CO_2 (xem Hình 3.54L và O) [168]. Những kết quả này chứng minh sự hình thành liên kết giữa H_2S và Ni-Cu-BTC-II thông qua các phản ứng hóa học (Cu^{2+}, Ni^{2+} và S^{2-}). Cường độ các pek ở năng lượng liên kết đặc trưng cho liên kết C=O tăng đáng kể, từ 25,29 lên 43,04% trong phổ C 1s (Hình 3.54D). Phổ XPS O 1s phân giải cao của Ni-Cu-BTC-II sau khi hấp phụ CO_2/H_2S cho thấy hai peak tương ứng với oxy hấp phụ hóa học (531,78 eV) và oxy hấp phụ vật lý trên bề mặt (533,24 eV) [163].

Tương tự, cường độ của nhóm oxy hấp phụ vật lý (–OH và C=O) của vật liệu Ni-Cu-BTC-II sau khi hấp phụ CO_2 và H_2S tăng từ 22,62 lên 43,48% so với Ni-Cu-BTC-II. Hình 3.70 thể hiện cơ chế hấp phụ của H_2S và CO_2 trên Ni-Cu-BTC. Ban đầu, các phân tử khí acid (H_2S và CO_2) hình thành tương tác tĩnh điện mạnh với các ion M (Cu^{2+} và Ni^{2+}), dẫn đến sự hình thành liên kết M···S hoặc M···O=C=O (M: Ni, Cu) [203–205]. Sau đó, H_2S và CO_2 được hấp phụ trong cả kênh mao quản tứ diện (4,8 Å) và kênh mao quản hình vuông (9,01 Å) thông qua tương tác Van der Waals đến khi đạt được trạng thái bão hòa [203,206].

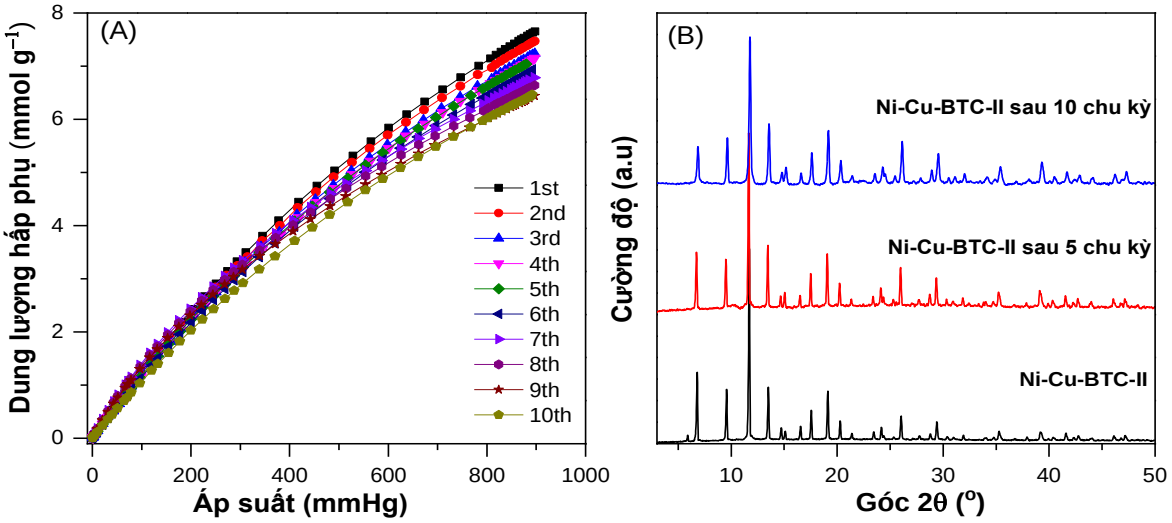


Hình 3.70. *Cấu trúc (A), cơ chế hấp phụ CO_2 (B) và H_2S (C) trên Ni-Cu-BTC-II.*

Ngoài ra, vòng thơm trong phân tử linker BTC tạo điều kiện cho tương tác cộng hóa trị π–π với CO_2 [207] hoặc π–π với H_2S [208], tăng cường khả năng hấp phụ và tính chọn lọc, như được báo cáo bởi các mô hình lý thuyết và thực nghiệm của Grajciar và cộng sự [209]. Trong quá trình hấp phụ H_2S, các electron Cu 3d hình

thành liên kết O–Cu–S–H ổn định với cặp electron độc thân của H_2S, gây ra sự phá hủy cấu trúc Ni-Cu-BTC-II. Do đó, các pha NiS và CuS xuất hiện, được chứng minh bằng phổ XPS, trong khi các vị trí COO^- phân cực tăng cường khả năng hấp phụ thông qua sự hình thành liên kết O=C–O–S với H_2S [210]. Ở độ ẩm cao, H_2S hình thành liên kết H_2–O…H–SH và CO_2 tương tác với H_2O thông qua tương tác acid-base Lewis, tạo ra liên kết HO–C–O···H–OH [207], do đó làm tăng các tâm hấp phụ mới trên vật liệu, phù hợp với mô hình mô phỏng tính toán của Gokhan và cộng sự [207].

3.5.8. Khả năng tái sử dụng của Ni-Cu-BTC-II



Hình 3.71. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 ở các chu kỳ hấp phụ khác nhau và (B) Giản đồ XRD của Ni-Cu-BTC-II trước và sau các chu kỳ hấp phụ CO_2.

Chất hấp phụ tốt là chất hấp phụ không chỉ có khả năng hấp phụ cao mà còn có thể tái sinh và có thể sử dụng cho nhiều chu kỳ hấp phụ-giải hấp khác nhau. Để nghiên cứu độ bền của Ni-Cu-BTC-II, vật liệu đã qua sử dụng được tái sinh bằng Ar ở 120 °C trong 5 giờ mỗi chu kỳ [211]. Hình 3.71B, Ni-Cu-BTC-II có thể được tái sử dụng ít nhất 10 lần mà không làm giảm đáng kể khả năng hấp phụ, tức là giảm từ 6,87 xuống 5,85 mmol g^{-1} sau 10 chu kỳ. Khả năng hấp phụ CO_2 giảm nhẹ có liên quan đến lượng CO_2 bị mắc kẹt bên trong mao quản không thể giải hấp trong các chu kỳ hấp phụ trước đó, chiếm không gian trống, dẫn đến khả năng hấp phụ CO_2 giảm trong các chu kỳ tiếp theo [212].

Bảng 3.25 cho thấy rõ ràng, dung lượng hấp phụ CO_2 của magnesit biến tính [APMIM]Br Cu-BTC, 1°-MCM-41, Ni-MOF-74, Mg-MOF-74, GO/PEI và HKUST-1, giảm xuống 38 ,21, 45 ,23 ,42,30 và 22% sau 5 chu kỳ phản ứng. Mặt khác, hiệu suất hấp phụ CO_2 của Ni-Cu-BTC-II sau 5 và 10 chu kỳ chỉ giảm lần lượt 6,26% và

13,84%, thấp hơn nhiều so với hiệu suất của các vật liệu đã báo cáo trước đây. Hơn nữa, vật liệu vẫn giữ nguyên cấu trúc tinh thể (Hình 3.71B) ngay cả sau 10 chu kỳ, chứng tỏ vật liệu có độ ổn định cao khi sử dụng lặp lại quá trình hấp phụ khí CO_2.

Bảng 3.25. Tỷ lệ giảm khả năng hấp phụ CO_2 sau các chu kỳ phản ứng của các vật liệu khác nhau

Vật liệu	Khả năng hấp phụ CO_2 giảm sau các chu kỳ (%)		Tài liệu
	Sau 5 chu kỳ	Sau 10 chu kỳ	
Ni-Cu-BTC-II	6,26	13,84	Nghiên cứu này
GO/PEI (PEI : polyethylenimine (PEI)	30	-	[213]
Ethylenediamine-functionalized Mg-MOF-74	42	58	[214]
Ni-MOF-74	23	-	[215]
1°-MCM-41	45	50	[215]
HKUST-1	22	-	[215]
Cu-BTC	21	-	[216]
[APMIM]Br-modified magnesite	38	-	[217]

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công các vật liệu GCN/Me-BTC (Me: Fe, Cu, Co, Ni, Mn, Cr), GCN/FeNi-BTC/CQD, Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD và M-Cu-BTC-II (M: Mg, Fe, Ni, Co, Zn, Mn, Zr và Zr; II = isopropanol và imidazole) bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng trong 30 phút mà không sử dụng các dung môi hữu cơ độc hại. Vật liệu GCN/FeNi-BTC/CQD và Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD (AGF-CQD) sở hữu nhiều ưu điểm nổi bật như (i) diện tích bề mặt cao, (ii) hấp thụ ánh sáng khả kiến mạnh và năng lượng vùng cấm 2,28–2,63 eV, (iii) các electron và lỗ trống được phân tách hiệu quả, (iv) khuếch tán và truyền electron được cải thiện, (v) khả năng tái tổ hợp của lỗ trống quang sinh và electron giảm, (vi) kích thước hạt nhỏ 20 -50 nm. Vật liệu M-Cu-BTC-II có kích thước hạt 20–30 µm, diện tích bề mặt 1259 – 1877 $m^2\ g^{-1}$, thể tích mao quản 0,409 –0,609 $cm^3\ g^{-1}$ và có kênh tứ diện 5Å và kênh hình vuông 9Å.

2. Vật liệu 20%Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC được tích hợp với chấm lượng tử carbon, làm tăng cường khả năng tiếp xúc giữa các pha phản ứng, dẫn đến hiệu suất xử lý TC vượt trội, đạt 98,4% sau 60 phút phản ứng, nồng độ TC là 30 mg L^{-1}. Trong điều kiện thí nghiệm tối ưu ([chất xúc tác quang] = 0,4 g L^{-1} , ([TC] = 30 mg L^{-1}, công suất chiếu xạ 300 W và pH = 6), vật liệu 20%AGF-CQD đạt hiệu quả loại bỏ tetracycline là 98,4% sau 60 phút chiếu xạ bằng ánh sáng khả kiến.

3. Chất xúc tác quang Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD phân tách điện tử và hình thành các gốc phản ứng theo cơ chế sơ đồ Z. Vai trò của các gốc phản ứng trong quá trình phân hủy TC theo thứ tự $^{\bullet}O_2^- > h^+ > {}^{\bullet}OH$ được xác nhận bằng các thí nghiệm bẫy gốc phản ứng và quang phổ ERS.

4. Vật liệu Ni-Cu-BTC-II có dung lượng hấp phụ CO_2 và H_2S lần lượt đạt 5,91 và 5,84 mmol g^{-1} ở điều kiện môi trường (25 °C và 1 atm) và ổn định trong 10 chu kỳ hấp phụ CO_2. Dung lượng hấp phụ khí acid cao của Ni-Cu-BTC-II do diện tích bề mặt cao, thể tích mao quản lớn, kích thước mao quản gồm kênh tứ diện (5 Å) và kênh vuông (9 Å) rất thích hợp để hấp phụ khí acid ở điều kiện môi trường (25 °C và 1 atm). Quá trình hấp phụ khí acid (CO_2 và H_2S) bắt đầu bằng tương tác tĩnh điện và nó đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ khí acid. Quá trình hấp phụ H_2S, ngoài tương tác tĩnh điện, liên kết hóa học giữa các ion M (Cu^{2+} và Ni^{2+}) và nguyên tử S trong H_2S cũng góp phần quan trọng giúp nâng cao hiệu quả hấp phụ H_2S.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Đã tổng hợp thành công các vật liệu GCN/Me-BTC (Me: Fe, Cu, Co, Ni, Mn, Cr), GCN/FeNi-BTC/CQD, Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC/CQD và M-Cu-BTC-II (M: Mg, Fe, Ni, Co, Zn, Mn, Zr và Zr; II = isopropanol và imidazole) bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng mà không sử dụng các dung môi hữu cơ độc hại.

2. Đã xác định được cơ chế hình thành các gốc phản ứng của ba chất xúc tác quang sơ đồ Z bao gồm GCN/Me-BTC, GCN/FeNi-BTC/CQD và Ag_3PO_4/GCN/ FeNi-BTC/CQD bằng sự kết hợp đồng thời các thí nghiệm bẫy các gốc phản ứng, phương pháp XPS và EPR. Sự hình thành liên kết cộng hóa trị Me–N và tích hợp với chấm lượng tử carbon (CQD) làm tăng cường khả năng tiếp xúc giữa các chất bán dẫn, dẫn đến độ dẫn điện, khả năng hấp thụ ánh sáng tăng và sự tái hợp của các cặp electron-lỗ trống giảm.

3. Vật liệu Ni-Cu-BTC-II có dung lượng hấp phụ CO_2 và H_2S lần lượt đạt 5,91 và 5,84 mmol g^{-1} ở điều kiện môi trường (25 °C và 1 atm) và ổn định trong 10 chu kỳ hấp phụ CO_2. Tương tác tĩnh điện đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ khí acid (CO_2 và H_2S) trên chất hấp phụ Ni-Cu-BTC-II. Ngoài ra, liên kết hóa học giữa các ion M (Cu^{2+} và Ni^{2+}) và nguyên tử S trong H_2S cũng góp phần quan trọng giúp nâng cao hiệu quả hấp phụ H_2S của M-Cu-BTC-II.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Manh B. Nguyen,** Linh Ho Thuy Nguyen, Hoa Thi Lai, Huan V. Doan, Ngoc Quang Tran, Ngoc Xuan Dat Mai, Lam Dai Tran, Philip Anggo Krisbiantoro, Kevin C.-W. Wu, Tan Le Hoang Doan, Tuning the composition of highly stable mixed-metal MOFs by microwave-assisted hydrothermal method for ultra-high selective and simultaneous capture of CO_2 and H_2S, *Chemical Engineering Journal*, 497, 2024, 154479 (Q1, IF 13.2).

2. Hoa T Vu, Giang TT Pham, Tan Le Hoang Doan, Tran Dai Lam, Ngo Thuy Van, Nguyen Van Manh, Pham Thi Quyen, Nguyen Duc Hai, Huan V Doan, **Manh B Nguyen***, Influence of metal ions (Me: Fe, Cu, Co, Ni, Mn, Cr) on direct Z-scheme photocatalysts CN/Me-BTC on the degradation efficiency of tetracycline in water environment, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 161, 2024, 105518 (Q1, IF 6.3)

3. **Manh B. Nguyen**, Huan V. Doan, Doan Le Hoang Tan, Tran Dai Lam, Advanced g-C_3N_4 and bimetallic FeNi-BTC integration with carbon quantum dots for removal of microplastics and antibiotics in aqueous environments, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 3, 2024, 112965 (Q1, IF 7.2).

4. **Manh B. Nguyen**, Huan V. Doan, Doan Le Hoang Tan, Tran Dai Lam, Enhancement of tetracycline photocatalytic degradation under visible light: Unleashing the synergy of Z-scheme Ag_3PO_4/GCN/FeNi-BTC photocatalyst with carbon quantum dots, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 141, 2025, 380-393 (Q1, IF 6.0).

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] R.K. Pandey, Bimetallic Metal-Organic Frameworks (BMOFs) and Their Potential Applications, ACS Symp. Ser. 1393 (2021) 3–15. https://doi.org/10.1021/bk-2021-1393.ch001.

[2] W.Y. Siew, N.H.H. Abu Bakar, M. Abu Bakar, A. Zainal Abidin, Influence of various Cu/Fe ratios on the surface properties of green synthesized Cu-Fe-BTC and it`s relation to methylene blue adsorption, J. Hazard. Mater. 416 (2021) 125846. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125846.

[3] N. Raza, T. Kumar, V. Singh, K.H. Kim, Recent advances in bimetallic metal-organic framework as a potential candidate for supercapacitor electrode material, Coord. Chem. Rev. 430 (2021) 213660. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213660.

[4] K.F. Kayani, Bimetallic metal-organic frameworks (BMOFs) for dye removal: a review, RSC Adv. 14 (2024) 31777–31796. https://doi.org/10.1039/d4ra06626j.

[5] E. Newton Augustus, A. Nimibofa, I. Azibaola Kesiye, W. Donbebe, Metal-organic Frameworks as Novel Adsorbents: A Preview, Am. J. Environ. Prot. 5 (2017) 61–67. https://doi.org/10.12691/env-5-2-5.

[6] N.A. Khan, S.H. Jhung, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound : Rapid reaction , phase-selectivity , and size reduction, Coord. Chem. Rev. 285 (2015) 11–23. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.008.

[7] M.B. Nguyen, G.H. Le, T. Duy, Q.K. Nguyen, T. Trang, T. Pham, T. Lee, T.A. Vu, Bimetallic Ag-Zn-BTC/GO composite as highly efficient photocatalyst in the photocatalytic degradation of reactive yellow 145 dye in water, J. Hazard. Mater. 420 (2021) 126560. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126560.

[8] Q. Chen, Z. Xue, F. Wei, Q. Cheng, R. Wang, T. Hu, C. Guan, B. Ouyang, S. Xu, B. Fan, X. Li, Microwave-assisted rapid controllable synthesis of hexagonal prismatic CoNi-MOF-74 and its derivative for efficient oxygen evolution reaction, Int. J. Hydrogen Energy 51 (2024) 1327–1336. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.081.

[9] V.F. Yusuf, N.I. Malek, S.K. Kailasa, Review on Metal-Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment, ACS Omega 7 (2022) 44507–44531. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310.

[10] Q. Zhang, X. Zhang, Y. Yu, C. Chen, H. Hou, J. Wei, S. Wang, D. Min, Octahedral Cu_2O immobilized on carbonized wood as a self-supporting photocatalyst for boosting methyl orange degradation, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 171 (2025) 106069. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2025.106069.

[11] J. Teng, Y. Liang, F. Li, T. Li, Functionalized Fe-BTC films for multi-purpose environmental remediation : Photodegradation of organic pollutants , and oil-water separation, Inorg. Chem. Commun. 174 (2025) 114013. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114013.

[12] X. Ma, B. Zhu, Z. Li, M. Wang, C. Miao, Y. Liu, Environmentally friendly synthesis of quasi-MIL-100(Fe) with modulation defects for efficient photo-Fenton degradation of ciprofloxacin, Sep. Purif. Technol. 363 (2025) 131990. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.131990.

[13] B. Xue, C. Yang, P. Guo, T. Wang, G. Li, D. Liu, Applied Surface Science The type II MIL-100/BiOBr heterojunctions promote efficient photo-Fenton degradation of tetracycline hydrochloride, Appl. Surf. Sci. 689 (2025) 162552. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.162552.

[14] X. Mi, X. Zhou, T. Zhan, Y. Chen, N. Ma, W. Dai, Interfacial engineering-mediated electronic structure regulation of homologous S-scheme $LaFeO_3$@MIL-100(Fe)

heterojunction : Enhancement of photocatalytic activity towards levofloxacin, 363 (2025) 132126. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132126.

[15] B. Rabeie, N. Mohammad, A. Dargahi, B. Hayati, Magnetic COF/MOF hybrid : An efficient Z-scheme photocatalyst for the visible light-assisted degradation of tetracycline and malachite green, J. Mol. Liq. 421 (2025) 126869. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.126869.

[16] P.N. Shizari, A. Kamran-pirzaman, A.D. Kiadehi, Paraquat herbicide removal from aqueous medium using ZIF-8 and Fe-BTC adsorbents : A comparative study, Sep. Purif. Technol. (2025) 132285. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132285.

[17] S. Chen, Z. Wu, X. Cheng, L. Chen, Y. Chen, Y. Guo, C. Wang, Q. Shang, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Efficient photocatalytic degradation of phenolic pollutants using MIL-100(Fe)@$Zn_3In_2S_6$ Z-scheme heterojunction, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 707 (2025) 135884. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135884.

[18] M. Haris, M.W. Khan, A. Zavabeti, N. Mahmood, N. Eshtiaghi, Self-assembly of C@FeO nanopillars on 2D-MOF for simultaneous removal of microplastic and dissolved contaminants from water, Chem. Eng. J. 455 (2022) 140390. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140390.

[19] R. Sakthivel, P. Palanisamy, S.K. Selvaraj, Z.A. Baki, S.S. Vijayaraghavalu, $Cu_3(BTC)_2$ metal organic framework as a promising adsorbent for operative exclusion of toxic dyes and herbicide, Results Mater. 21 (2024) 100512. https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100512.

[20] M. Gharagozlou, N. Elmi, M. Ghahari, M. Tavakkoli, Bimetal Cu/Ni-BTC@SiO_2 metal-organic framework as high performance photocatalyst for degradation of azo dyes under visible light irradiation, Environ. Res. 256 (2024) 119229. https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119229.

[21] M. Dutta, J. Bora, T. Chetia, K. Sarmah, A.K. Guha, B. Chetia, Fabrication of CuFe2O4 decorated Ni-BTC MOF for boosting the reduction of nitroaromatic pollutants, J. Mol. Struct. 1335 (2025) 141939. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.141939.

[22] L. Dong, Y. Xu, D. Zhong, Y. Liu, Z. Han, Co_2-Fe_8-BTC/g-C_3N_4/Bi_2O_3/Ti photoanode for visible light responsive photocatalytic fuel cell degradation of rhodamine B and electricity generation, Electrochim. Acta 505 (2024) 144981. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144981.

[23] Y.Z. Wang, G.Q. Xu, Y.H. Sun, L. Yang, Y.L. Liu, Y. Fu, Synthesis of $CoFe_2O_4$@C based on Fe/Co-BTC for efficient detection, determination and degradation of nitenpyram residue: An electrochemical study, condition optimization and mechanism, J. Clean. Prod. 483 (2024) 144317. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.144317.

[24] J. Zhang, J. Shao, X. Zhang, G. Rao, G. Li, H. Yang, Facile synthesis of Cu-BTC@ biochar with controlled morphology for effective toluene adsorption at medium – high temperature, Chem. Eng. J. 452 (2023) 139003. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139003.

[25] X. Zang, Q. Wang, H. Sun, W. Liu, Z. Li, C. zheng, Z. Ye, S. Zhao, Excellent degradation of toluene by non-thermal plasma coupled with M-BTC MOF（M=Mn, Cu, Ce）, Process Saf. Environ. Prot. 176 (2023) 196–206. https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.011.

[26] M. Yazdani-Aval, S. Alizadeh, A. Bahrami, D. Nematollahi, F. Ghorbani-Shahna, Efficient removal of gaseous toluene by the photoreduction of Cu/Zn-BTC metal-organic framework under visible-light, Optik (Stuttg). 247 (2021) 167841. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167841.

[27] Y. Liu, X. Zang, S. Zhao, Z. Wang, W. Wang, J. Xu, S. Wang, Z. Ye, Applied Catalysis A , General Degradation of toluene by DBD plasma catalytic technology with CoMn-BTC/Ti_3C_2Tx composites, Appl. Catal. A, Gen. 695 (2025) 120180. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2025.120180.

[28] X. Zang, H. Sun, W. Wang, S. Zhao, Z. Li, Z. Ye, Plasma-catalytic removal of toluene over bimetallic M/Mn-BTC catalysts in dielectric barrier discharge reactor, Sep. Purif. Technol. 331 (2024) 125667. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125667.

[29] S. Dalakoti, N. Singh, A. Sharma, A. Singh, M. Sachdeva, Microporous and Mesoporous Materials Cu-trimesate and mesoporous silica composite as adsorbent showing enhanced CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 selectivity for biogas and flue gas separation, Microporous Mesoporous Mater. 381 (2025) 113354. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113354.

[30] W. Fu, M. Kashif, C. Cai, J. Chen, H. Zhou, B. Zhao, P.M. Heynderickx, Y. Su, Design of Cu-based MIL-100(Fe) catalyst for propylene-selective catalytic reduction of NO x : Combination of activity , characterizations and mechanism, Fuel 380 (2025) 133173. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133173.

[31] X. Huang, K. Wu, F. Yang, R. Fu, Y. Ji, W. Kong, C. Su, B. Xiao, Redox photocatalysis CuFe-BTC for nitrate reduction and formaldehyde oxidation, Chem. Eng. J. (2024) 158995. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158995.

[32] Y. He, M. Xu, J. Xia, C. Zhang, X. Song, X. Zhao, M. Fu, S. Li, X. Liu, Effect of exposed active sites of semi-amorphous Fe-BTC on photocatalytic CO_2 cycloaddition reaction under ambient conditions, Mol. Catal. 542 (2023) 113134. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113134.

[33] N. Thi, K. Chau, Y. Chung, Ethylene oligomerization over mesoporous FeNi-BTC catalysts : Effect of the textural properties of the catalyst on the reaction performance, Mol. Catal. 541 (2023) 113094. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113094.

[34] M.M. Khan, K.W. Chen, Y.T. Chen, X.J. Dai, H.Y. Liu, M. Xia, F. Ni, C.H. Gong, P. Wang, Y. Yang, Bimetallic Fe–Cu metal-organic frameworks for capturing of radioactive iodine in solution and vapor phases, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 705 (2025) 135642. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135642.

[35] M.M. Khan, K.W. Chen, Y.T. Chen, H.Y. Liu, M. Xia, F. Ni, C.H. Gong, P. Wang, Y. Yang, A highly efficient composite of Cu-BTC and g-C_3N_4 with bismuth doped for the adsorption of radioactive iodine, Sep. Purif. Technol. 354 (2025) 128746. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128746.

[36] S.A. Younis, P. Serp, H.N. Nassar, Photocatalytic and biocidal activities of ZnTiO 2 oxynitride heterojunction with MOF-5 and g-C_3N_4 : A case study for textile wastewater treatment under direct sunlight, J. Hazard. Mater. 410 (2021) 124562. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124562.

[37] Q. Xu, L. Zhang, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, M. Jaroniec, Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications, Mater. Today 21 (2018) 1042–1063. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.008.

[38] F. Xu, J. Zhang, B. Zhu, J. Yu, J. Xu, $CuInS_2$ sensitized TiO_2 hybrid nanofibers for improved photocatalytic CO_2 reduction, Appl. Catal. B Environ. 230 (2018) 194–202. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.042.

[39] I.T. Carvalho, L. Santos, Antibiotics in the aquatic environments : A review of the European scenario, Environ. Int. 94 (2016) 736–757. https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.06.025.

[40] G. Rana, P. Dhiman, A. Kumar, E.A. Dawi, G. Sharma, Visible - Light Driven Z - scheme g-C_3N_4/Fe-MOF Photocatalyst for Degradation of Organic Pollutants, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 34 (2024) 2688–2704. https://doi.org/10.1007/s10904-024-03005-7.

[41] L. Zhang, Y. Zhang, Y. Jiao, J. Yu, L. Wang, J. Chen, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects SnO_{2-x}/CD-MOF S-Scheme heterostructure photocatalysts synergized by oxygen vacancies and highly porous for rhodamine B and tetracycline degradation : Process , and mechanism analysis, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 705 (2025) 135625. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135625.

[42] Y. Zhu, X. Nie, X. Liu, Preparation of Fe/Co bimetallic MOF photofenton catalysts and their performance in degrading tetracycline hydrochloride pollutants efficiently under visible light, J. Alloys Compd. 1010 (2025) 176967. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176967.

[43] S. Ren, J. Dong, X. Duan, T. Cao, H. Yu, Y. Lu, A novel (Zr/Ce) UiO-66 (NH_2)@ g-C_3N_4 Z-scheme heterojunction for boosted tetracycline photodegradation via effective electron transfer, Chem. Eng. J. 460 (2023) 141884. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141884.

[44] B. Rabeie, N.M. Mahmoodi, International Journal of Biological Macromolecules Green and environmentally friendly architecture of starch-based ternary magnetic biocomposite (Starch/MIL100/$CoFe_2O_4$): Synthesis and photocatalytic degradation of tetracycline and dye, Int. J. Biol. Macromol. 274 (2024) 133318. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133318.

[45] Z. Shao, D. Zhang, H. Li, C. Su, X. Pu, Y. Geng, Fabrication of MIL-88A/g-C_3N_4 direct Z-scheme heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity, Sep. Purif. Technol. 220 (2019) 16–24. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.040.

[46] J. Wu, X. Fang, Y. Zhu, N. Ma, W. Dai, Well-Designed TiO_2@UiO-66-NH2Nanocomposite with Superior Photocatalytic Activity for Tetracycline under Restricted Space, Energy and Fuels 34 (2020) 12911–12917. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02485.

[47] H. Wang, P.H. Cui, J.X. Shi, J.Y. Tan, J.Y. Zhang, N. Zhang, C. Zhang, Controllable self-assembly of CdS@NH_2-MIL-125(Ti) heterostructure with enhanced photodegradation efficiency for organic pollutants through synergistic effect, Mater. Sci. Semicond. Process. 97 (2019) 91–100. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.03.016.

[48] L. Xie, Z. Yang, W. Xiong, Y. Zhou, J. Cao, Y. Peng, X. Li, C. Zhou, R. Xu, Y. Zhang, Construction of MIL-53(Fe) metal-organic framework modified by silver phosphate nanoparticles as a novel Z-scheme photocatalyst: Visible-light photocatalytic performance and mechanism investigation, Appl. Surf. Sci. 465 (2019) 103–115. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.144.

[49] Y. Pi, S. Jin, X. Li, S. Tu, Z. Li, J. Xiao, Encapsulated MWCNT@MOF-derived In2S3 tubular heterostructures for boosted visible-light-driven degradation of tetracycline, Appl. Catal. B Environ. 256 (2019) 117882. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117882.

[50] J. Xu, J. Xu, S. Jiang, Y. Cao, K. Xu, Q. Zhang, L. Wang, Facile synthesis of a novel Ag_3PO_4/MIL-100(Fe) Z-scheme photocatalyst for enhancing tetracycline degradation under visible light, Environ. Sci. Pollut. Res. 27 (2020) 37839–37851. https://doi.org/10.1007/s11356-020-09903-w.

[51] X. Hua, H. Chen, C. Rong, F. Addison, D. Dong, J. Qu, D. Liang, Z. Guo, N. Zheng, H. Liu, Visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by Z-scheme Ag_3PO_4/1T@2H-MoS_2 heterojunction: Degradation mechanism, toxicity assessment, and potential applications, J. Hazard. Mater. 448 (2023) 130951. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130951.

[52] Z. Zhang, Y. Chen, Z. Wang, C. Hu, D. Ma, W. Chen, T. Ao, Effective and structure-controlled adsorption of tetracycline hydrochloride from aqueous solution by using

Fe-based metal-organic frameworks, Appl. Surf. Sci. 542 (2021) 148662. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148662.

[53] Z. Hasan, S.H. Jhung, Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions, J. Hazard. Mater. 283 (2015) 329–339. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046.

[54] Z. Zhang, C. Ding, Y. Li, H. Ke, G. Cheng, Efficient removal of tetracycline hydrochloride from aqueous solution by mesoporous cage MOF-818, SN Appl. Sci. 2 (2020) 1–11. https://doi.org/10.1007/s42452-020-2514-9.

[55] F. Yu, J. Pan, Y. Li, Y. Yang, Z. Zhang, J. Nie, J. Ma, Batch and continuous fixed-bed column adsorption of tetracycline by biochar/MOFs derivative covered with κ-carrageenan/calcium alginate hydrogels, J. Environ. Chem. Eng. 10 (2022) 107996. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107996.

[56] B. Chen, Y. Li, M. Li, M. Cui, W. Xu, L. Li, Y. Sun, M. Wang, Y. Zhang, K. Chen, Rapid adsorption of tetracycline in aqueous solution by using MOF-525/graphene oxide composite, Microporous Mesoporous Mater. 328 (2021) 111457. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111457.

[57] T.D. Nguyen, V.H. Nguyen, A. Le Hoang Pham, T. Van Nguyen, T. Lee, Fabrication of binary g-C_3N_4/UU-200 composites with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance toward organic pollutant eliminations, RSC Adv. 12 (2022) 25377–25387. https://doi.org/10.1039/d2ra04222c.

[58] X. Jia, F. Wang, X. Xu, C. Liu, L. Zhang, S. Jiao, G. Zhu, X. Wang, G. Yu, Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Tetracycline by Modifying UiO-66 via Different Regulation Strategies, ACS Omega 8 (2023) 27375–27385. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02762.

[59] X. Wang, H. Jing, Y. Gao, Y. Xin, Q. Li, Short communication CTAB assisted hydrothermal synthesis of 0D/2D structure carbon quantum dots $BiOIO_3$ composite for photocatalytic degradation of tetracycline, Inorg. Chem. Commun. 146 (2022) 110209. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110209.

[60] K. Cui, Y. He, K. Xu, Y. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Chen, Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Cu-Doped MIL-101 (Fe) Loaded Diatomite Heterogeneous Fenton Catalyst, 101 (2022).

[61] Q. Cui, X. Gu, Y. Zhao, K. Qi, Y. Yan, S-scheme $CuInS_2$/ZnS heterojunctions for the visible light-driven photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic drugs, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 142 (2023) 104679. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104679.

[62] S. Feizpoor, A. Habibi-Yangjeh, R. Luque, Preparation of TiO_2/Fe-MOF n–n heterojunction photocatalysts for visible-light degradation of tetracycline hydrochloride, Chemosphere 336 (2023) 139101. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139101.

[63] Y. Dong, X. Wang, H. Sun, H. Zhang, X. Zhao, L. Wang, Construction of a 0D/3D AgI/MOF-808 photocatalyst with a one-photon excitation pathway for enhancing the degradation of tetracycline hydrochloride: Mechanism, degradation pathway and DFT calculations, Chem. Eng. J. 460 (2023) 141842. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141842.

[64] T. Ghanbari, F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO_2 adsorption, Sci. Total Environ. 707 (2020) 135090. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135090.

[65] N.K. Daud, CO_2 adsorption performance of AC and Zn-MOF for the use of carbon capture and sequestration (CCS), Mater. Today Proc. (2023). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.231.

[66] P. Waribam, T.R. Katugampalage, P. Opaprakasit, C. Ratanatawanate, W.

Chooaksorn, L.P. Wang, C. Liu, P. Sreearunothai, Upcycling plastic waste: Rapid aqueous depolymerization of PET and simultaneous growth of highly defective UiO-66 metal-organic framework with enhanced CO_2 capture via one-pot synthesis, Chem. Eng. J. (2023) 145349. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145349.

[67] Y. Lin, H. Lin, H. Wang, Y. Suo, B. Li, C. Kong, L. Chen, Enhanced selective CO_2 adsorption on polyamine/MIL-101(Cr) composites, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 14658–14665. https://doi.org/10.1039/c4ta01174k.

[68] H.J. Jun, D.K. Yoo, S.H. Jhung, Metal-organic framework (MOF-808) functionalized with ethyleneamines: Selective adsorbent to capture CO_2 under low pressure, J. CO_2 Util. 58 (2022) 101932. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.101932.

[69] C. Chen, X. Feng, Q. Zhu, R. Dong, R. Yang, Y. Cheng, C. He, Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Well-Shaped MOF-74 (Ni) for CO_2 Efficient Capture, Inorg. Chem. 58 (2019) 2717–2728. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03271.

[70] X. Yan, S. Komarneni, Z. Zhang, Z. Yan, Extremely enhanced CO_2 uptake by HKUST-1 metal-organic framework via a simple chemical treatment, Microporous Mesoporous Mater. 183 (2014) 69–73. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.009.

[71] Y. Liu, S. Liu, A.A.S. Gonçalves, M. Jaroniec, Effect of metal-ligand ratio on the CO2 adsorption properties of Cu-BTC metal-organic frameworks, RSC Adv. 8 (2018) 35551–35556. https://doi.org/10.1039/c8ra07774f.

[72] M.W. Kadi, H.M.A. El Salam, T. Zaki, M. Reda, Adsorption of carbon dioxide on $Cu_xMg_y(BTC)_2$ MOFs : influence of Cu / Mg ratio, J Nanopart Res 22 (2020) 1–15.

[73] Z. Zhou, L. Mei, C. Ma, F. Xu, J. Xiao, Q. Xia, Z. Li, A novel bimetallic MIL-101(Cr, Mg) with high CO_2 adsorption capacity and CO_2/N_2 selectivity, Chem. Eng. Sci. 147 (2016) 109–117. https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.03.035.

[74] C. Hon Lau, R. Babarao, M.R. Hill, A route to drastic increase of CO_2 uptake in Zr metal organic framework UiO-66, Chem. Commun. 49 (2013) 3634–3636. https://doi.org/10.1039/c3cc40470f.

[75] S. Liu, X. Li, X. Wang, Y. Li, F. Zhang, L. Li, J. Li, J. Yang, Construction of a Ti-Based Bimetallic Metal–Organic Framework Using a One-Pot Method for Efficient C_2H_2/C_2H_4 and C_2H_2/CO_2 Separation, Chem Bio Eng. 1 (2024) 439–447. https://doi.org/10.1021/cbe.3c00037.

[76] H. Zhao, L. Zhang, S. Chen, X. Zhuang, G. Zhao, Journal of Colloid And Interface Science Bimetallic metal-organic framework aerogels supported by aramid nanofibers for efficient CO_2 capture, J. Colloid Interface Sci. 674 (2024) 537–546. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.06.125.

[77] G. Kaur, R.K. Rai, D. Tyagi, X. Yao, P.Z. Li, X.C. Yang, Y. Zhao, Q. Xu, S.K. Singh, Room-temperature synthesis of bimetallic Co-Zn based zeolitic imidazolate frameworks in water for enhanced CO_2 and H_2 uptakes, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 14932–14938. https://doi.org/10.1039/c6ta04342a.

[78] A.M. Ebrahim, J. Jagiello, T.J. Bandosz, Enhanced reactive adsorption of H_2S on Cu-BTC/S- and N-doped GO composites, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 8194–8204. https://doi.org/10.1039/c5ta01359c.

[79] Y. Wang, X. Liu, M. Duan, C. Zhang, H. Fan, C. Yang, T. Jiao, T. Kou, J. Shangguan, Synergistic effect of bimetal in isoreticular Zn–Cu–1,3,5-benzenetricarboxylate on room temperature gaseous sulfides removal, J. Colloid Interface Sci. 641 (2023) 707–718. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.108.

[80] C. Petit, B. Levasseur, B. Mendoza, T.J. Bandosz, Reactive adsorption of acidic gases on MOF/graphite oxide composites, Microporous Mesoporous Mater. 154 (2012) 107–112. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.09.012.

[81] Z. Su, M. Duan, Y. Wang, H. Fan, Z. Tian, Z. Chen, C. Yang, J. Shangguan, In-situ

preparation of Cu-BTC modified with organic amines for H_2S removal under ambient conditions, Resour. Chem. Mater. 2 (2023) 143–150. https://doi.org/10.1016/j.recm.2023.03.001.

[82] T. Asadi, M. R. Ehsani, A. M. Ribeiro, J. M. Loureiro, A. E. Rodrigues, CO_2/CH_4 Separation by Adsorption using Nanoporous Metal Organic Framework, Chemical Engineering & Technology (2013) 1231–1239. https://doi.org/10.1002/ceat.201300046

[83] N.C. Burtch, H. Jasuja, K.S. Walton, Water stability and adsorption in metal-organic frameworks, Chem. Rev. 114 (2014) 10575–10612. https://doi.org/10.1021/cr5002589.

[84] W. Xue, Z. Zhang, H. Huang, C. Zhong, D. Mei, Theoretical Insights into the Initial Hydrolytic Breakdown of HKUST-1, J. Phys. Chem. C 124 (2020) 1991–2001. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09910.

[85] S. Xu, X. Guo, Z. Qiao, H. Huang, C. Zhong, Methyl-Shield Cu-BTC with High Water Stability through One-Step Synthesis and in Situ Functionalization, Ind. Eng. Chem. Res. 59 (2020) 12451–12457. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02156.

[86] Z. Lin, Z. Lv, X. Zhou, H. Xiao, J. Wu, Z. Li, Postsynthetic Strategy to Prepare ACN@Cu-BTCs with Enhanced Water Vapor Stability and CO_2/CH_4 Separation Selectivity, Ind. Eng. Chem. Res. 57 (2018) 3765–3772. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04468.

[87] M. Ma, D. Zacher, X. Zhang, R.A. Fischer, N. Metzler-Nolte, A method for the preparation of highly porous, nanosized crystals of isoreticular metal-organic frameworks, Cryst. Growth Des. 11 (2011) 185–189. https://doi.org/10.1021/cg101130m.

[88] S. Elmehrath, H.F. El-Maghraby, Y.E. Greish, Enhancing the Stability of Cu-BTC Metal-Organic Framework via the Formation of Cu-BTC@$Cu_3(PO_4)_2$ MOF Core-Shell Nanoflower Hierarchical Hybrid Composites, Adv. Mater. Interfaces 10 (2023). https://doi.org/10.1002/admi.202300075.

[89] Y. Wu, Z. Lv, X. Zhou, J. Peng, Y. Tang, Z. Li, Tuning secondary building unit of Cu-BTC to simultaneously enhance its CO_2 selective adsorption and stability under moisture, Chem. Eng. J. 355 (2019) 815–821. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.179.

[90] H. Li, Z. Lin, X. Zhou, X. Wang, Y. Li, H. Wang, Z. Li, Ultrafast room temperature synthesis of novel composites Imi@Cu-BTC with improved stability against moisture, Chem. Eng. J. 307 (2017) 537–543. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.128.

[91] M.B. Nguyen, N.H. Anh, V. Thi Thu, P. Thi Hai Yen, P. Hong Phong, L. Quoc Hung, N.T.T. Ngan, T.Q. Hai, V. Thi Thu Ha, A novel bimetallic MOFs combined with gold nanoflakes in electrochemical sensor for measuring bisphenol A, RSC Adv. 12 (2022) 33825–33834. https://doi.org/10.1039/d2ra06300j.

[92] T. Zhao, S. Nie, M. Luo, P. Xiao, M. Zou, Y. Chen, Research progress in structural regulation and applications of HKUST-1 and HKUST-1 based materials, J. Alloys Compd. 974 (2024) 172897. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172897.

[93] L. Sciortino, A. Alessi, F. Messina, G. Buscarino, F.M. Gelardi, Structure of the FeBTC metal-organic framework: A model based on the local environment study, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 7826–7830. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01336.

[94] T. Wang, C. Nie, Z. Ao, S. Wang, T. An, Recent progress in g-C_3N_4 quantum dots: Synthesis, properties and applications in photocatalytic degradation of organic pollutants, J. Mater. Chem. A 8 (2020) 485–502. https://doi.org/10.1039/c9ta11368a.

[95] A.K. Singh, N. Jaiswal, R.K. Gautam, I. Tiwari, Development of g-C3N4/Cu-DTO MOF nanocomposite based electrochemical sensor towards sensitive determination

of an endocrine disruptor BPSIP, J. Electroanal. Chem. 887 (2021) 115170. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115170.

[96] C.C. Wang, X.H. Yi, P. Wang, Powerful combination of MOFs and C_3N_4 for enhanced photocatalytic performance, Appl. Catal. B Environ. 247 (2019) 24–48. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.091.

[97] L. Shi, K. Chang, H. Zhang, X. Hai, L. Yang, T. Wang, J. Ye, Drastic Enhancement of Photocatalytic Activities over Phosphoric Acid Protonated Porous g-C3N4 Nanosheets under Visible Light, Small (2016) 4431–4439. https://doi.org/10.1002/smll.201601668.

[98] Y. Zhou, W. Lv, B. Zhu, F. Tong, J. Pan, J. Bai, Q. Zhou, H. Qin, Template-Free One-Step Synthesis of g-C_3N_4 Nanosheets with Simultaneous Porous Network and S-Doping for Remarkable Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution, ACS Sustain. Chem. Eng. 7 (2019) 5801–5807. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05374.

[99] G. He, W. Yang, W. Zheng, L. Gong, X. Wang, Y. An, M. Tian, Facile controlled synthesis of Ag_3PO_4 with various morphologies for enhanced photocatalytic oxygen evolution from water splitting, RSC Adv. 9 (2019) 18222–18231. https://doi.org/10.1039/c9ra01306g.

[100] H. Teymourinia, H.A. Alshamsi, A. Al-nayili, E. Sohouli, M. Gholami, Synthesis of new photocatalyst based on g-C_3N_4/N,P CQD/ZIF-67 nanocomposite for ciprofloxacin degradation under visible light irradiation, J. Ind. Eng. Chem. 125 (2023) 259–268. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.05.035.

[101] M.E. Khan, A. Mohammad, T. Yoon, State-of-the-art developments in carbon quantum dots (CQDs): Photo-catalysis, bio-imaging, and bio-sensing applications, Chemosphere 302 (2022) 134815. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134815.

[102] H.V.T. Nguyen, M.B. Nguyen, H. V. Doan, X.N. Pham, A green synthesis of $CuInS_2$/MIL-101(Cr) nanocomposite with efficient visible light induced photocatalytic activity, Mater. Res. Express 10 (2023). https://doi.org/10.1088/2053-1591/acf18f.

[103] X. Yu, Y. Yan, X. Yao, C. Ma, P. Huo, Y. Yan, Ag/BiOI/C enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, J. Dispers. Sci. Technol. 42 (2021) 1116–1124. https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1726181.

[104] H.N. Nguyen, T.P. Nguyen, P.T. Le, Q.M. Tran, T.H. Do, T.D. Nguyen, P.L. Tran-Nguyen, T. Tsubota, T.M.T. Dinh, Investigation on cost-effective composites for CO_2 adsorption from post-gasification residue and metal organic framework, J. Environ. Sci. (China) 148 (2025) 174–187. https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.10.022.

[105] J.H. Zhang, Y.J. Hou, S.J. Wang, X. Zhu, C.Y. Zhu, Z. Wang, C.J. Li, J.J. Jiang, H.P. Wang, M. Pan, C.Y. Su, A facile method for scalable synthesis of ultrathin g-C3N4 nanosheets for efficient hydrogen production, J. Mater. Chem. A 6 (2018) 18252–18257. https://doi.org/10.1039/c8ta06726k.

[106] M.B. Nguyen, L.H.T. Nguyen, M.T. Le, N.Q. Tran, N.H.T. Tran, P.H. Tran, A.T.T. Pham, L.D. Tran, T.L.H. Doan, 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. 134 (2024) 217–230. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.12.052.

[107] M.B. Nguyen, V.T. Hong Nhung, V.T. Thu, D.T. Ngoc Nga, T.N. Pham Truong, H.T. Giang, P.T. Hai Yen, P.H. Phong, T.A. Vu, V.T. Thu Ha, An electrochemical sensor based on copper-based metal-organic framework-reduced graphene oxide composites for determination of 2,4-dichlorophenol in water, RSC Adv. 10 (2020) 42212–42220. https://doi.org/10.1039/d0ra06700h.

[108] S. Fakhraie, H.R. Rajabi, A. Rashidi, Fabrication and application of novel core–shell

MIL-101(Cr)@UiO-66(Zr) nanocrystals for highly selective separation of H2S and CO2, Chem. Eng. J. 452 (2023) 139001. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139001.
[109] S.A. Siddiqui, A. Prado-Roller, H. Shiozawa, Room temperature synthesis of a luminescent crystalline Cu-BTC coordination polymer and metal-organic framework, Mater. Adv. 3 (2022) 224–231. https://doi.org/10.1039/d1ma00866h.
[110] T. Chen, A. Yang, W. Zhang, J. Nie, T. Wang, J. Gong, Y. Wang, Y. Ji, Architecting Nanostructured Co-BTC@GO Composites for Supercapacitor Electrode Application, Nanomaterials 12 (2022). https://doi.org/10.3390/nano12183234.
[111] P. Liu, C. Chen, M. Zhou, J. Xu, H. Xia, S. Shang, J. Jiang, Metal-organic framework-derived Ni-based catalyst for the hydrotreatment of triolein into green diesel, Sustain. Energy Fuels 5 (2021) 1809–1820. https://doi.org/10.1039/d1se00104c.
[112] H. Xia, C. Chen, P. Liu, M. Zhou, J. Jiang, Selective hydrogenation of furfural for high-value chemicals: effect of catalysts and temperature, Sustain. Energy Fuels 4 (2020) 5709–5720. https://doi.org/10.1039/d0se01090a.
[113] S. Naik Shreyanka, J. Theerthagiri, S.J. Lee, Y. Yu, M.Y. Choi, Multiscale design of 3D metal–organic frameworks (M−BTC, M: Cu, Co, Ni) via PLAL enabling bifunctional electrocatalysts for robust overall water splitting, Chem. Eng. J. 446 (2022) 137045. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137045.
[114] H. Aliyan, R. Fazaeli, Pd/APN-Mn(BTC) as novel, highly efficient, and recyclable catalyst for Suzuki-Miyaura cross coupling reaction, Can. J. Chem. 98 (2020) 445–452. https://doi.org/10.1139/cjc-2019-0320.
[115] J. Xu, Y. Yang, Y. Wang, J. Cao, Z. Chen, Enhanced electrochemical properties of manganese-based metal organic framework materials for supercapacitors, J. Appl. Electrochem. 49 (2019) 1091–1102. https://doi.org/10.1007/s10800-019-01352-9.
[116] B. Chen, X. Yang, X. Zeng, Z. Huang, J. Xiao, J. Wang, G. Zhan, Multicomponent metal oxides derived from Mn-BTC anchoring with metal acetylacetonate complexes as excellent catalysts for VOCs and CO oxidation, Chem. Eng. J. 397 (2020) 125424. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125424.
[117] M.L. Chen, S.Y. Zhou, Z. Xu, L. Ding, Y.H. Cheng, Metal-organic frameworks of MIL-100(Fe, Cr) and MIL-101(Cr) for aromatic amines adsorption from aqueous solutions, Molecules 24 (2019). https://doi.org/10.3390/molecules24203718.
[118] P. Long, H. Wu, Q. Zhao, Y. Wang, J. Dong, J. Li, Solvent effect on the synthesis of MIL-96(Cr) and MIL-100(Cr), Microporous Mesoporous Mater. 142 (2011) 489–493. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.036.
[119] Y. Mao, H. Qi, G. Ye, L. Han, W. Zhou, W. Xu, Y. Sun, Green and time-saving synthesis of MIL-100(Cr) and its catalytic performance, Microporous Mesoporous Mater. 274 (2019) 70–75. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.026.
[120] M.B. Nguyen, D.T. Sy, V.T.K. Thoa, N.T. Hong, H. V. Doan, Bimetallic Co-Fe-BTC/CN nanocomposite synthesised via a microwave-assisted hydrothermal method for highly efficient Reactive Yellow 145 dye photodegradation, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 140 (2022) 104543. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104543.
[121] M.B. Nguyen, N.H. Anh, V.T. Thu, P. Thi, H. Yen, P.H. Phong, L.Q. Hung, N. Thi, T. Ngan, T.Q. Hai, V. Thi, T. Ha, RSC Advances PAPER A novel bimetallic MOFs combined with gold nano fl akes in electrochemical sensor for measuring, RSC Adv. 12 (2022) 33825–33834. https://doi.org/10.1039/D2RA06300J.
[122] G. Guo, Direct fabrication of mixed metal–organic frameworks (Ni/Cu-MOF) and C@$NiCu_2O_4$ onto Ni foam as binder-free high performance electrode for supercapacitors, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 32 (2021) 16287–16301. https://doi.org/10.1007/s10854-021-06177-x.
[123] G. Awasthi, P. Kumar, Effect of temperature on water solubility and absorption capacity in BTC-MOFs: a fundamental study for biomedical applications, Chem. Pap.

77 (2023) 2161–2169. https://doi.org/10.1007/s11696-022-02619-w.
[124] X.N. Pham, H.T. Nguyen, T.N. Pham, T.T.B. Nguyen, M.B. Nguyen, V.T.T. Tran, H. V. Doan, Green synthesis of H-ZSM-5 zeolite-anchored O-doped g–C_3N_4 for photodegradation of Reactive Red 195 (RR 195) under solar light, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 114 (2020) 91–102. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.09.018.
[125] N. Trung Dung, N. Hoang Duc, V. Thai Binh, V. Dinh Thao, M.B. Nguyen, L. Viet Ngan, N. Nhat Huy, A comprehensive study on the treatment of various organic pollutants by NiCoFe layered double oxide: material synthesis and characterization, decomposition mechanism exploration, and real water applications, Sep. Purif. Technol. 285 (2021) 120358. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120358.
[126] M.D. Donohue, G.L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, Adv. Colloid Interface Sci. 76–77 (1998) 137–152. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X.
[127] D. Van Le, M.B. Nguyen, P.T. Dang, T. Lee, T.D. Nguyen, Synthesis of a UiO-66/g-C_3N_4 composite using terephthalic acid obtained from waste plastic for the photocatalytic degradation of the chemical warfare agent simulant, methyl paraoxon, RSC Adv. 12 (2022) 22367–22376. https://doi.org/10.1039/d2ra03483b.
[128] C. Ding, Q. Zhu, B. Yang, E. Petropoulos, L. Xue, Y. Feng, S. He, L. Yang, Efficient photocatalysis of tetracycline hydrochloride (TC-HCl) from pharmaceutical wastewater using AgCl/ZnO/g-C3N4 composite under visible light: Process and mechanisms, J. Environ. Sci. (China) 126 (2023) 249–262. https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.02.032.
[129] S.N. Ogugua, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, Luminescence, structure and insight on the inversion degree from normal to inverse spinel in a $ZnAl_{(2-x)}Fe_x^{3+}O_4$ system, Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr. 60 (2021) 147–162. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.02.005.
[130] X. Zhang, Y. Sui, F. Wei, J. Qi, Q. Meng, Y. Ren, Y. He, Self-supported 3D layered zinc/nickel metal-organic-framework with enhanced performance for supercapacitors, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 30 (2019) 18101–18110. https://doi.org/10.1007/s10854-019-02163-6.
[131] G. Jiang, Y. Jia, J. Wang, Y. Sun, Y. Zhou, Y. Ruan, Y. Xia, T. Xu, S. Xie, S. Zhang, X. Ye, Facile preparation of novel Fe-BTC@PAN nanofibrous aerogel membranes for highly efficient continuous flow degradation of organic dyes, Sep. Purif. Technol. 300 (2022) 121753. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121753.
[132] M.M. Hussain, M.M. Rahman, A.M. Asiri, Ultrasensitive and selective 4-aminophenol chemical sensor development based on nickel oxide nanoparticles decorated carbon nanotube nanocomposites for green environment, J. Environ. Sci. (China) 53 (2017) 27–38. https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.03.028.
[133] S.D. Khairnar, V.S. Shrivastava, Facile synthesis of nickel oxide nanoparticles for the degradation of Methylene blue and Rhodamine B dye: a comparative study, J. Taibah Univ. Sci. 13 (2019) 1108–1118. https://doi.org/10.1080/16583655.2019.1686248.
[134] M. Ding, W. Shi, L. Guo, Z.Y. Leong, A. Baji, H.Y. Yang, Bimetallic metal-organic framework derived porous carbon nanostructures for high performance membrane capacitive desalination, J. Mater. Chem. A 5 (2017) 6113–6121. https://doi.org/10.1039/c7ta00339k.
[135] J. Cao, C. Qin, Y. Wang, H. Zhang, G. Sun, Z. Zhang, Solid-state method synthesis of SnO_2-decorated g-C_3N_4 nanocomposites with enhanced gas-sensing property to ethanol, Materials (Basel). 10 (2017). https://doi.org/10.3390/ma10060604.
[136] X. Xia, Y. Xu, Y. Chen, Y. Liu, Y. Lu, L. Shao, Fabrication of MIL-101(Cr/Al) with flower-like morphology and its catalytic performance, Appl. Catal. A Gen. 559 (2018) 138–145. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.020.

[137] H. Jiang, Y. Zhong, K. Tian, H. Pang, Y. Hao, Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A over N,S-doped carbon quantum dot-modified MIL-101(Fe) heterostructure composites under visible light irradiation by persulfate, Appl. Surf. Sci. 577 (2022) 151902. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151902.

[138] Y. Ma, X. Wang, C. Li, Charge separation promoted by phase junctions in photocatalysts, Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal. 36 (2015) 1519–1527. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60874-9.

[139] M.B. Nguyen, P.T. Lan, N.T. Anh, N.N. Tung, S. Guan, V.P. Ting, T.T.B. Nguyen, H. V. Doan, M.T. Tung, T.D. Lam, Ternary heterogeneous Z-scheme photocatalyst TiO_2/$CuInS_2$/OCN incorporated with carbon quantum dots (CQDs) for enhanced photocatalytic degradation efficiency of reactive yellow 145 dye in water, RSC Adv. 13 (2023) 35339–35348. https://doi.org/10.1039/d3ra07546j.

[140] R.K. Santos, T.A. Martins, G.N. Silva, M.V.S. Conceic, C. Nogueira, E. Longo, G. Botelho, Ag_3PO_4/NiO Composites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light, ACS Omega, 5, 34 (2020) 21651-21661. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02456.

[141] X. Zhang, C. Chen, C. Jiang, H. Zhou, W. Cao, Y. Wang, Construction and Mechanism of Ag_3PO_4/UiO-66-NH_2 Z-Scheme Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity, Catal. Letters 151 (2021) 734–747. https://doi.org/10.1007/s10562-020-03349-y.

[142] G.T.T. Pham, H.T. Vu, T.T. Pham, N.N. Thanh, V.N. Thuy, H.Q. Tran, H. V. Doan, M.B. Nguyen, Exploring the potential of ZnO-Ag@AgBr/SBA-15 Z-scheme heterostructure for efficient wastewater treatment: synthesis, characterization, and real-world applications, RSC Adv. 13 (2023) 12402–12410. https://doi.org/10.1039/d3ra01856c.

[143] M. Tian, X. Ren, S. Ding, N. Fu, Y. Wei, Z. Yang, X. Yao, Effective degradation of phenol by activating PMS with bimetallic Mo and Ni Co-doped g-C_3N_4 composite catalyst: A Fenton-like degradation process promoted by non-free radical $^1O_2$, Environ. Res. 243 (2024) 117848. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117848.

[144] N.A. Travlou, M. Algarra, C. Alcoholado, M. Cifuentes-Rueda, A.M. Labella, J.M. Lazaro-Martínez, E. Rodríguez-Castellon, T.J. Bandosz, Carbon quantum dot surface-chemistry-dependent ag release governs the high antibacterial activity of Ag-metal-organic framework composites, ACS Appl. Bio Mater. 1 (2018) 693–707. https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00166.

[145] M. Al Kausor, D. Chakrabortty, Optimization of system parameters and kinetic study of photocatalytic degradation of toxic acid blue 25 dye by Ag_3PO_4@RGO nanocomposite, J. Nanoparticle Res. 22 (2020). https://doi.org/10.1007/s11051-020-04829-3.

[146] X. Rao, H. Dou, D. Long, Y. Zhang, Ag_3PO_4/g-C_3N_4 nanocomposites for photocatalytic degradating gas phase formaldehyde at continuous flow under 420 nm LED irradiation, Chemosphere 244 (2020). https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125462.

[147] M. Rahmani, A. Abbasi, M.S. Hosseini, Enhancing the visible light absorption of MOF-808 by surface decoration with sulfur and nitrogen co-doped carbon quantum dots: Highly efficient photocatalyst for improved photocatalytic water remediation, Appl. Surf. Sci. 648 (2024) 159014. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159014.

[148] H. Ren, L. Ge, Q. Guo, L. Li, G. Hu, J. Li, The enhancement of photocatalytic performance of $SrTiO_3$ nanoparticles: Via combining with carbon quantum dots, RSC Adv. 8 (2018) 20157–20165. https://doi.org/10.1039/c8ra02103a.

[149] M.B. Nguyen, L. Van Dung, T. Le, H. Doan, P.T.T. Giang, T. Nguyen, S. Nayak, V.P. Ting, H. V Doan, Engineering a carbon quantum dot-bridged $CuInS_2$/MnFe-

BTC/g-C_3N_4 Z-scheme photocatalyst for efficient removal of organic pollutants from water, J. Environ. Chem. Eng. 13 (2025) 118048.

[150] J. Xu, Y. Lu, F. Tao, P. Liang, P. Zhang, ZnO Nanoparticles Modified by Carbon Quantum Dots for the Photocatalytic Removal of Synthetic Pigment Pollutants, (2023). https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07591.

[151] M. Hu, P. Zhu, M. Liu, J. Xu, M. Duan, J. Lin, Construction of Ag_3PO_4/TiO_2/C with p-n heterojunction using Shiff base-Ti complex as precursor: Preparation, performance and mechanism, Powder Technol. 393 (2021) 597–609. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.08.011.

[152] B. Kumar, F.G. Tseng, Materials Advances generation via sulfur vacancy enriched and phases, (2024) 1284–1300. https://doi.org/10.1039/d3ma00741c.

[153] T. Qiang, S. Wang, L. Ren, X. Gao, Journal of Environmental Chemical Engineering Novel 3D Cu_2O/N-CQD/ZIF-8 composite photocatalyst with Z-scheme heterojunction for the efficient photocatalytic reduction of Cr (VI), J. Environ. Chem. Eng. 10 (2022) 108784. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108784.

[154] R. Ye, H. Fang, Y.Z. Zheng, N. Li, Y. Wang, X. Tao, Fabrication of $CoTiO_3$/g-C_3N_4 Hybrid Photocatalysts with Enhanced H2 Evolution: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism Insight, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 13879–13889. https://doi.org/10.1021/acsami.6b01850.

[155] Y. Tian, M. Zhou, Y. Pan, X. Du, Q. Wang, MoS_2 as highly efficient co-catalyst enhancing the performance of Fe0 based electro-Fenton process in degradation of sulfamethazine: Approach and mechanism, Chem. Eng. J. 403 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126361.

[156] D. Wang, S. Li, Q. Feng, Supramolecular self-assembled carbon nitride for the degradation of tetracycline hydrochloride, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29 (2018) 9380–9386. https://doi.org/10.1007/s10854-018-8970-y.

[157] P. Punamiya, D. Sarkar, S. Rakshit, R. Datta, Effectiveness of Aluminum-based Drinking Water Treatment Residuals as a Novel Sorbent to Remove Tetracyclines from Aqueous Medium, J. Environ. Qual. 42 (2013) 1449–1459. https://doi.org/10.2134/jeq2013.03.0082.

[158] B. Gao, P.S. Yap, T.M. Lim, T.T. Lim, Adsorption-photocatalytic degradation of Acid Red 88 by supported TiO_2: Effect of activated carbon support and aqueous anions, Chem. Eng. J. 171 (2011) 1098–1107. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.006.

[159] Y. Xie, C. Liu, D. Li, Y. Liu, In situ-generated H_2O_2 with NCQDs/MIL-101(Fe) by activating O_2: A dual effect of photocatalysis and photo-Fenton for efficient removal of tetracyline at natural pH, Appl. Surf. Sci. 592 (2022) 153312. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153312.

[160] J.H. Shen, T.H. Chiang, C.K. Tsai, Z.W. Jiang, J.J. Horng, Mechanistic insights into hydroxyl radical formation of Cu-doped ZnO/g-C_3N_4 composite photocatalysis for enhanced degradation of ciprofloxacin under visible light: Efficiency, kinetics, products identification and toxicity evaluation, J. Environ. Chem. Eng. 10 (2022) 107352. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107352.

[161] W. Wu, Y. Sun, H. Zhou, In-situ construction of β-Bi_2O_3/Ag_2O photocatalyst from deactivated AgBiO3 for tetracycline degradation under visible light, Chem. Eng. J. 432 (2022). https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134316.

[162] R. Cestaro, L. Philippe, A. Serrà, E. Gómez, P. Schmutz, Electrodeposited manganese oxides as efficient photocatalyst for the degradation of tetracycline antibiotics pollutant, Chem. Eng. J. 462 (2023). https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142202.

[163] S. Hao, L. Yuling, J. Yang, Synthesis of Cu-BTC by room temperature hydrothermal and its low temperature SCR denitration, J. Mol. Struct. 1251 (2022).

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132046.
[164] Q. Song, H. Zhao, S. Chang, L. Yang, F. Zou, X. Shu, P. Zhang, Study on the catalytic pyrolysis of coal volatiles over hematite for the production of light tar, J. Anal. Appl. Pyrolysis 151 (2020) 104927. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104927.
[165] A.M.P. Peedikakkal, I.H. Aljundi, Mixed-Metal Cu-BTC Metal-Organic Frameworks as a Strong Adsorbent for Molecular Hydrogen at Low Temperatures, ACS Omega 5 (2020) 28493–28499. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02810.
[166] D.N. Lee, Y.R. Kim, S. Yang, N.M. Tran, B.J. Park, S.J. Lee, Y. Kim, H. Yoo, S.J. Kim, J.H. Shin, Controllable Nitric Oxide Storage and Release in Cu-BTC: Crystallographic Insights and Bioactivity, Int. J. Mol. Sci. 23 (2022). https://doi.org/10.3390/ijms23169098.
[167] P.T.T. Giang, V.T. Hoa, N.T. Van, P.T. Quyen, N.K. Quang, N.B. Manh, Synthesis and characterization of bimetallic Ni-Cu-BDC from waste plastic as a highly efficient CO_2/N_2 selective adsorbent, Vietnam J. Chem. 61 (2023) 84–89. https://doi.org/10.1002/vjch.202300088.
[168] Q. Liu, S. Zhang, Y. Xu, Two-step synthesis of CuS/C@PANI nanocomposite as advanced electrode materials for supercapacitor applications, Nanomaterials 10 (2020) 1034. https://doi.org/10.3390/nano10061034.
[169] M. Liao, H. Qin, W. Guo, P. Gao, J. Liu, H. Xiao, Hydrogen production employing Cu/Zn-BTC metal-organic framework on cordierite honeycomb ceramic support in methanol steam reforming process within a microreactor, Int. J. Hydrogen Energy 47 (2022) 35136–35148. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.125.
[170] Y. Tao, B. Yang, F. Wang, Y. Yan, X. Hong, H. Xu, M. Xia, F. Wang, Green synthesis of MOF-808 with modulation of particle sizes and defects for efficient phosphate sequestration, Sep. Purif. Technol. 300 (2022) 121825. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121825.
[171] J. Ludwinowicz, M. Jaroniec, Potassium salt-Assisted synthesis of highly microporous carbon spheres for CO_2 adsorption, Carbon N. Y. 82 (2015) 297–303. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.074.
[172] S. Mahajan, M. Lahtinen, Recent progress in metal-organic frameworks (MOFs) for CO_2 capture at different pressures, J. Environ. Chem. Eng. 10 (2022) 108930. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108930.
[173] V. Chevalier, J. Martin, D. Peralta, A. Roussey, F. Tardif, Performance of HKUST-1 Metal-Organic Framework for a VOCs mixture adsorption at realistic concentrations ranging from 0.5 to 2.5 ppmv under different humidity conditions, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103131. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103131.
[174] J. Sablowski, J. Linnemann, S. Hempel, V. Hoffmann, S. Unz, M. Beckmann, L. Giebeler, Electrodeposited metal-organic framework films as self-assembled hierarchically superstructured supports for stable omniphobic surface coatings, Sci. Rep. 8 (2018) 1–11. https://doi.org/10.1038/s41598-018-33542-4.
[175] Y. Wu, Z. Liu, M.F. Bakhtari, J. Luo, Preparation of GO/MIL-101(Fe,Cu) composite and its adsorption mechanisms for phosphate in aqueous solution, Environ. Sci. Pollut. Res. 28 (2021) 51391–51403. https://doi.org/10.1007/s11356-021-14206-9.
[176] Y. Li, C. Gao, J. Jiao, J. Cui, Z. Li, Q. Song, Selective Adsorption of Metal-Organic Framework toward Methylene Blue: Behavior and Mechanism, ACS Omega 6 (2021) 33961–33968. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05299.
[177] C. Zhou, L. Cao, S. Wei, Q. Zhang, L. Chen, A first principles study of gas adsorption on charged Cu-BTC, Comput. Theor. Chem. 976 (2011) 153–160. https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.08.018.
[178] S. Kuchekar, S. Gaikwad, S. Han, Design and synthesis of Mg-HKUST-1/solid ionic liquid composites for CO_2 capture with improved water stability, J. Environ. Chem.

Eng. 12 (2024) 113379. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113379.
[179] C. Yang, Y. Wang, H. Fan, G. de Falco, S. Yang, J. Shangguan, T.J. Bandosz, Bifunctional ZnO-MgO/activated carbon adsorbents boost H_2S room temperature adsorption and catalytic oxidation, Appl. Catal. B Environ. 266 (2020) 118674. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118674.
[180] Y. Ma, J. Liu, M. Chu, J. Yue, Y. Cui, G. Xu, Cooperation Between Active Metal and Basic Support in Ni-Based Catalyst for Low-Temperature CO_2 Methanation, Catal. Letters 150 (2020) 1418–1426. https://doi.org/10.1007/s10562-019-03033-w.
[181] K. Xuan, Y. Pu, F. Li, J. Luo, N. Zhao, F. Xiao, Metal-organic frameworks MOF-808-X as highly efficient catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from CO_2 and methanol, Chinese J. Catal. 40 (2019) 553–566. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63291-2.
[182] C. Xue, Q. Yang, C. Zhong, Effects of the side pockets on gas separation in metal-organic framework Cu-BTC: A molecular simulation study, Mol. Simul. 35 (2009) 1249–1255. https://doi.org/10.1080/08927020902988865.
[183] M. Sheikh Alivand, N.H.M. Hossein Tehrani, M. Shafiei-Alavijeh, A. Rashidi, M. Kooti, A. Pourreza, S. Fakhraie, Synthesis of a modified HF-free MIL-101(Cr) nanoadsorbent with enhanced H_2S/CH_4, CO_2/CH_4, and CO_2/N_2 selectivity, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 102946. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102946.
[184] N.H.M.H. Tehrani, M.S. Alivand, D.M. Maklavany, A. Rashidi, M. Samipoorgiri, A. Seif, Z. Yousefian, Novel asphaltene-derived nanoporous carbon with N-S-rich micro-mesoporous structure for superior gas adsorption: Experimental and DFT study, Chem. Eng. J. 358 (2019) 1126–1138. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.115.
[185] D. Kim, A. Coskun, Template-Directed Approach Towards the Realization of Ordered Heterogeneity in Bimetallic Metal–Organic Frameworks, Angew. Chemie - Int. Ed. 56 (2017) 5071–5076. https://doi.org/10.1002/anie.201702501.
[186] M.H. Lee, K. Vikrant, S.A. Younis, J.E. Szulejko, K.H. Kim, Chemisorption of hydrogen sulfide by metal-organic frameworks and covalent-organic polymers based on experimental/theoretical evaluation, J. Clean. Prod. 250 (2020) 119486. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119486.
[187] Y. Yang, X. Liu, C. Yang, Y. Wang, H. Wang, H. Fan, Study on the essential features for MOFs to reversible adsorption of H_2S at room temperature, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 674 (2023) 131914. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131914.
[188] A.G. Georgiadis, N.D. Charisiou, S. Gaber, K. Polychronopoulou, I. V. Yentekakis, M.A. Goula, Adsorption of hydrogen sulfide at low temperatures using an industrial molecular sieve: An experimental and theoretical study, ACS Omega 6 (2021) 14774–14787. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06157.
[189] M. Rahmani, B. Mokhtarani, N. Rahmanian, High pressure adsorption of hydrogen sulfide and regeneration ability of ultra-stable Y zeolite for natural gas sweetening, Fuel 343 (2023) 127937. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127937.
[190] H.Y. Zhang, C. Yang, Q. Geng, H.L. Fan, B.J. Wang, M.M. Wu, Z. Tian, Adsorption of hydrogen sulfide by amine-functionalized metal organic framework (MOF-199): An experimental and simulation study, Appl. Surf. Sci. 497 (2019) 143815. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143815.
[191] N.H.M. Hossein Tehrani, M. Arjmand, M. Bazmi, A. Rashidi, H.R.M. Zadeh, Polydopamine-modified mesoporous silica materials as a novel adsorbent for superior CO_2 adsorption: Experimental and DFT study, J. Environ. Chem. Eng. 11 (2023) 110451. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110451.
[192] S. Salehi, M. Hosseinifard, Evaluation of CO_2 and CH_4 adsorption using a novel

amine modified MIL-101-derived nanoporous carbon/polysaccharides nanocomposites: Isotherms and thermodynamics, Chem. Eng. J. 410 (2021) 128315. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128315.

[193] H. Molavi, F.A. Joukani, A. Shojaei, Ethylenediamine Grafting to Functionalized NH_2-UiO-66 Using Green Aza-Michael Addition Reaction to Improve CO_2/CH_4 Adsorption Selectivity, Ind. Eng. Chem. Res. 57 (2018) 7030–7039. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00372.

[194] L.N. Bell, Thermodynamics of photosynthesis, Biophysics (Oxf). 9 (1964) 316–321.

[195] P. Liu, Q. Liao, T. Zhao, W. Xiong, F. Liu, X. Hu, Implantation of guanidine chemical adsorption sites in hyper-crosslinked polymers for effective adsorption and conversion of H_2S, Chem. Eng. J. 487 (2024) 150481. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150481.

[196] J. Wu, L. Shen, P. Huang, Y. Gan, Selective adsorption and transport of $CO_2 – CH_4$ mixture under, Energy 273 (2023) 127224. https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127224.

[197] L. Huang, Z. Ning, Q. Wang, W. Zhang, Z. Cheng, E ff ect of organic type and moisture on CO_2/CH_4 competitive adsorption in kerogen with implications for CO_2 sequestration and enhanced CH 4 recovery, Appl. Energy 210 (2018) 28–43. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.122.

[198] J. Jia, Y. Xing, B. Li, P. Jia, Y. Wu, Q. Yang, D. Wang, Molecular simulations of multivariate competitive adsorption of CH_4, CO_2 and H_2O in gas-fat coal, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 683 (2024) 132917. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132917.

[199] J.A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez, M.G. Orcajo, Effect of Zn/Co ratio in MOF-74 type materials containing exposed metal sites on their hydrogen adsorption behaviour and on their band gap energy, Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 10834–10844. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.187.

[200] H.Y. Zhang, Z.R. Zhang, C. Yang, L.X. Ling, B.J. Wang, H.L. Fan, A Computational Study of the Adsorptive Removal of H2S by MOF-199, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 28 (2018) 694–701. https://doi.org/10.1007/s10904-017-0740-4.

[201] A. Starke, C. Pasel, C. Bläker, T. Eckardt, J. Zimmermann, D. Bathen, Impact of Na^+ and Ca^{2+} Cations on the Adsorption of H2S on Binder-Free LTA Zeolites, Adsorpt. Sci. Technol. 2021 (2021). https://doi.org/10.1155/2021/5531974.

[202] L. Luo, C. Yang, F. Liu, Q. Liao, P. Chen, T. Zhao, Enhanced selective adsorption of H_2S from CO_2 by incorporating methylated polyethyleneimine into a porous carbon matrix, Sep. Purif. Technol. 342 (2024) 126974. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126974.

[203] R.A. Maia, B. Louis, W. Gao, Q. Wang, CO_2 adsorption mechanisms on MOFs: A case study of open metal sites, ultra-microporosity and flexible framework, React. Chem. Eng. 6 (2021) 1118–1133. https://doi.org/10.1039/d1re00090j.

[204] C. Petit, B. Mendoza, T.J. Bandosz, Hydrogen sulfide adsorption on MOFs and MOF/Graphite oxide composites, ChemPhysChem 11 (2010) 3678–3684. https://doi.org/10.1002/cphc.201000689.

[205] X. He, D.R. Chen, W.N. Wang, Bimetallic metal-organic frameworks (MOFs) synthesized using the spray method for tunable CO2 adsorption, Chem. Eng. J. 382 (2020) 122825. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122825.

[206] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P.S. Wheatley, R.E. Morris, A. Zecchina, Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 2676–2685. https://doi.org/10.1039/b703643d.

[207] G. Onder, I. Erucar, Z. Pinar, S. Keskin, Exploring covalent organic frameworks for

H_2S + CO_2 separation from natural gas using efficient computational approaches, J. CO_2 Util. 62 (2022) 102077. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102077.

[208] Y. Jin, W. Li, T. Saragi, M. Juanes, Sulfur–arene interactions: the S···π and S–H···π interactions in the dimers of benzofuran···sulfur dioxide and benzofuran···hydrogen sulfide, Phys. Chem. Chem. Phys. 25 (2023) 12174–12181. https://doi.org/10.1039/d3cp01146a.

[209] A.D. Wiersum, P.L. Llewellyn, J. Chang, P. Nachtigall, Understanding CO_2 Adsorption in CuBTC MOF : Comparing Combined DFT À ab Initio Calculations with Microcalorimetry Experiments a, (2011) 17925–17933.

[210] J. Liu, Y. Wei, P. Li, Y. Zhao, R. Zou, Selective H_2S/CO_2 Separation by Metal-Organic Frameworks Based on Chemical-Physical Adsorption, J. Phys. Chem. C 121 (2017) 13249–13255. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04465.

[211] Y. Zhang, H. Wibowo, L. Zhong, M. Horttanainen, Z. Wang, C. Yu, M. Yan, Cu-BTC-based composite adsorbents for selective adsorption of CO_2 from syngas, Sep. Purif. Technol. 279 (2021) 119644. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119644.

[212] F. Raganati, M. Alfe, V. Gargiulo, R. Chirone, P. Ammendola, Kinetic study and breakthrough analysis of the hybrid physical/chemical CO_2 adsorption/desorption behavior of a magnetite-based sorbent, Chem. Eng. J. 372 (2019) 526–535. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.165.

[213] Y. He, Y. Xia, J. Zhao, Y. Song, L. Yi, L. Zhao, One-step fabrication of PEI-modified GO particles for CO_2 capture, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 125 (2019) 1–9. https://doi.org/10.1007/s00339-019-2435-x.

[214] S. Mahajan, J. Elfving, M. Lahtinen, Evaluating the viability of ethylenediamine-functionalized Mg-MOF-74 in direct air capture: The challenges of stability and slow adsorption rate, J. Environ. Chem. Eng. 12 (2024) 112193. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112193.

[215] C.Y. Chuah, W. Li, Y. Yang, T.H. Bae, Evaluation of porous adsorbents for CO_2 capture under humid conditions: The importance of recyclability, Chem. Eng. J. Adv. 3 (2020) 100021. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100021.

[216] P.S. Ho, K.C. Chong, S.O. Lai, S.S. Lee, W.J. Lau, S.Y. Lu, B.S. Ooi, Synthesis of Cu-BTC Metal-Organic Framework for CO_2 Capture via Solvent-free Method: Effect of Metal Precursor and Molar Ratio, Aerosol Air Qual. Res. 22 (2022) 1–14. https://doi.org/10.4209/aaqr.220235.

[217] N. Yang, R. Xue, G. Huang, Y. Ma, J. Wang, CO_2 adsorption performance and kinetics of ionic liquid-modified calcined magnesite, Nanomaterials 11 (2021) 1–16. https://doi.org/10.3390/nano11102614.

PHỤ LỤC 1

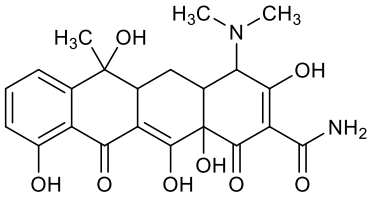
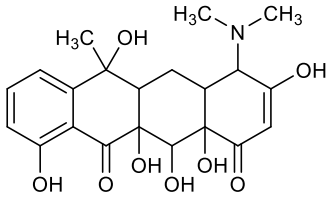
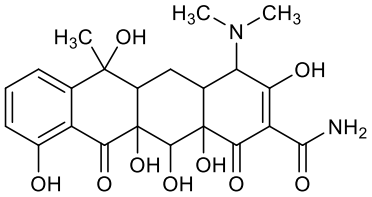
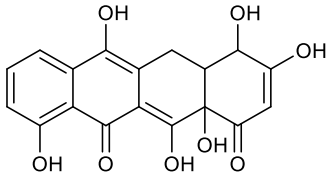
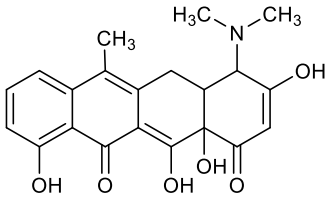
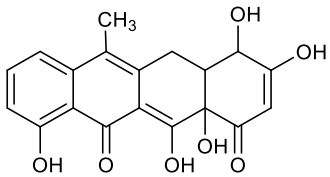
Bảng S1. Thành phần %mol của các nguyên tố trong các vật liệu AGF-CQD được xác định bằng phương pháp EDS.

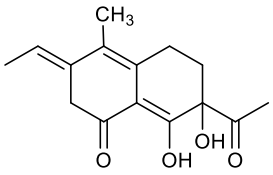
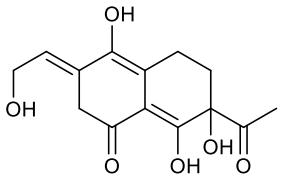
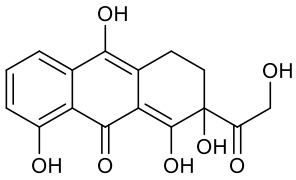
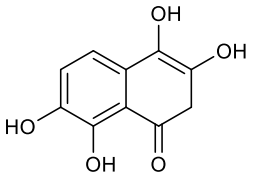
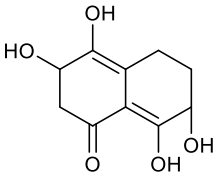
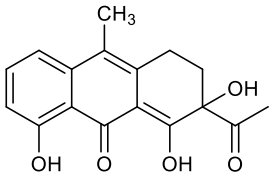
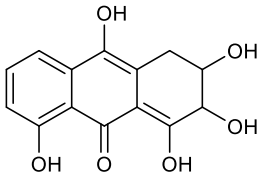
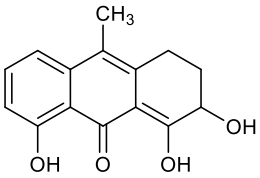
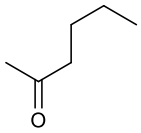
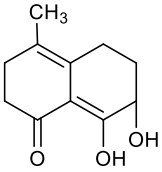
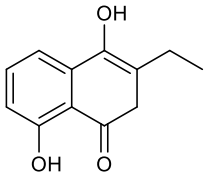
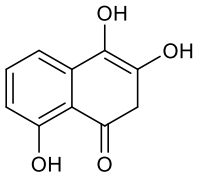
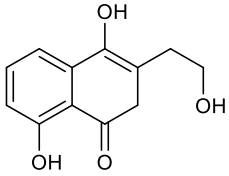
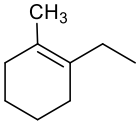
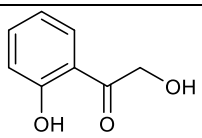
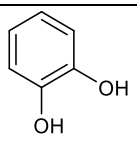
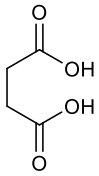
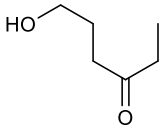
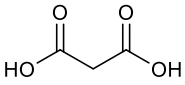
Vật liệu	Ag	P	O	C	N	Fe	Ni	Tổng
10%AGF-CQD	1,14	0,43	23,10	55,46	15,41	3,58	0,88	100
10%AGF-CQD	2,52	0,88	23,16	53,16	16,01	3,43	0,85	100
10%AGF-CQD	4,05	1,42	22,61	52,03	16,10	3,02	0,76	100

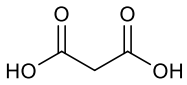
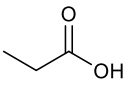
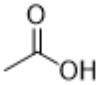
Bảng S2. Thành phần %mol của các nguyên tố trong vật liệu Ag_3PO_4, GCN, FeNi-BTC và 20%AFG-CQD được xác định bằng phương pháp XPS

Vật liệu	Ag	P	O	C	N	Fe	Ni	Tổng
Ag_3PO_4	35,47	11,90	52,63	-	-	-	-	100
GCN	-	-	-	44,30	44,70	-	-	100
FeNi-BTC	-	-	27,40	67,80	-	3,75	1,05	100
20%AGF-CQD	2,28	0,90	25,43	53,82	13,38	3,34	0,85	100

Bảng S3. Các sản phẩm trung gian của tetracycline dưới sự chiếu xạ ánh sáng khả kiến trên chất xúc tác quang 20%AGF-CQD được phát hiện bằng phân tích LC-MS

m/z	Probable structure	m/z	Probable structure
445.14		415.17	
461.26		358.12	
383.05		356.09	

221.10			273.26		
318.28			208.18		
212.25			373.13		
276.25			258.16		
84.78			192.16		
204.10			192.16		
221.10			138.17		
138.26			110.12		
118.08		116.13		104.12	

74.12		74.11		60.08	

Bảng S5. Thành phần nguyên tố (%wt) của Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II

Vật liệu	C	O	Cu	N	Metal	Total
Mg-Cu-BTC-II	37,34	32,91	27,28	1,38	1,09 (Mg)	100
Fe-Cu-BTC-II	37,38	32,68	26,17	1,29	2,48 (Fe)	100
Ni-Cu-BTC-II	36,84	32,84	26,25	1,39	2,68 (Ni)	100
Cu-BTC-II	37,08	32,57	29,03	1,32	- (Cu)	100
Co-Cu-BTC-II	37,21	32,92	25,88	1,36	2,63 (Co)	100
Zn-Cu-BTC-II	36,71	32,06	26,86	1,40	2,97 (Zn)	100
Mn-Cu-BTC-II	37,67	32,66	25,82	1,34	2,51 (Mn)	100
Zr-Cu-BTC-II	37,19	32,13	25,23	1,32	4,13 (Zr)	100

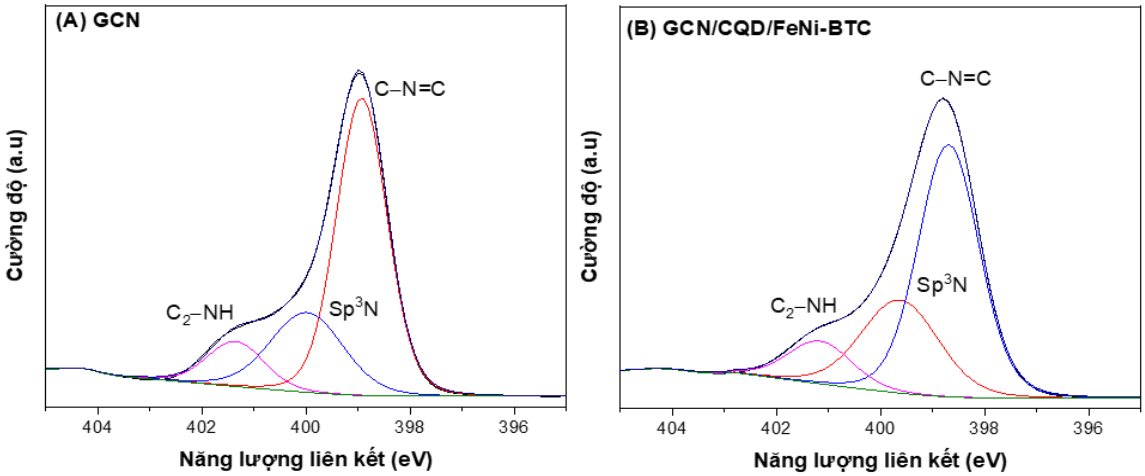
Bảng S6. Dung lượng hấp phụ khí CO_2, H_2S, CH_4 và N_2 của M-Cu-BTC-II

Vật liệu	CO_2 (mmol g^{-1})	H_2S (mmol g^{-1})	CH_4 (mmol g^{-1})	N_2 (mmol g^{-1})
Mg-Cu-BTC-II	6,06	6,27	0,215	0,167
Fe-Cu-BTC-II	5,20	6,12	0,21	0,169
Ni-Cu-BTC-II	6,87	7,16	0,241	0,188
Cu-BTC-II	5,16	5,66	0,224	0,179
Co-Cu-BTC-II	6,66	7,04	0,24	0,186
Zn-Cu-BTC-II	5,07	5,62	0,206	0,155
Mn-Cu-BTC-II	4,52	5,13	0,204	0,15
Zr-Cu-BTC-II	3,93	4,69	0,202	0,144

Bảng S7. Dung lượng hấp phụ khí CO_2 và H_2S của Ni-Cu-BTC-II ở các nhiệt độ khác nhau

Khí	20 ^oC	25 ^oC	30 ^oC	35 ^oC	100 ^oC
CO_2 (mmol g^{-1})	6,87	5,91	4,86	3,76	-
H_2S (mmol g^{-1})	7,16	5,84	4,84	3,92	1,67

PHỤ LỤC 2



Hình S1. Phổ XPS N1s phân giải cao của GCN (A) và GCN/CQD/FeNi-BTC (B)

10%AGF-CQD (A), 20%AGF-CQD (B) và 30%AGF-CQD (C)