

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**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số: 9.44.01.19

Hà Nội – 2025

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

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Đoàn Lê Hoàng Tân- Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh
2. TS. Phạm Thị Lan- Viện Khoa học Vật liệu

Phản biện 1: GS.TS. Vũ Thị Thu Hà

Phản biện 2: TS. Trần Quang Vinh

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 0', ngày 14 tháng 11 năm 2025

Có thể tìm hiểu Luận án tại thư viện:

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

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Hiện nay, chất lượng không khí ở các thành phố lớn đang bị ô nhiễm nghiêm trọng do sự phát thải khí CO, CO₂, H₂S, SO_x, NO_x và bụi mịn (PM₁₀, PM_{2.5}) 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, quá trình cháy trong động cơ có thể làm giảm phát thải đến 70% lượng khí thải ra môi trường so với nhiên liệu 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 có tính acid như CO₂ và H₂S. Các khí CO₂ và đặc biệt H₂S 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 (Me: kim loại, BTC: acid trimesic) được xem là vật liệu có khả năng hấp phụ khí CO₂ ở điều kiện môi trường tốt nhất, do Me-BTC (Cu-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

để 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. Như vậy, vật liệu khung cơ kim trên cơ sở Me-BTC được biến tính với các chất bán dẫn như Ag_3PO_4 , graphitic carbon nitride (g- C_3N_4 hoặc 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 giờ) và ở nhiệt độ cao (150-200 °C). 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.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

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.

3. Nội dung nghiên cứu của luận án

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^+ , $\cdot O_2^-$ và $\cdot OH$, 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.

4. Bố cục của luận án

Luận án bao gồm 132 trang, 97 hình vẽ, 28 bảng biểu và 222 tài liệu tham khảo. Bộ cục luận án bao gồm các phần như sau: mở đầu, 3 chương nội dung và kết luận. Những đóng góp mới của luận án được công bố trên 04 bài báo có uy tín trên các tạp chí SCIE (Q1).

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương 1 được trình bày trong 30 trang, trong đó giới thiệu tổng quan về chất xúc tác quang sơ đồ Z, MOF ứng dụng trong xử lý môi trường nước và khí, tổng hợp MOF bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng, các hệ vật liệu Ag_3PO_4 , GCN, CQD, Fe-BTC và Cu-BTC.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

Chương 2 được trình bày trong 14 trang bao gồm:

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.2. Quy trình thực nghiệm tổng hợp vật liệu

Quy trình tổng hợp vật liệu GCN, CQD và Ag_3PO_4

Quy trình tổng hợp GCN/Me-BTC (Me: Fe, Cu, Ni, Co, Mn và Cr).

Quy trình tổng hợp vật liệu GCN/CQD/FeNi-BTC

Quy trình tổng hợp Ag_3PO_4 /GCN/FeNi-BTC/CQD (AGF-CQD)

Quy trình tổng hợp vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II

2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Đặc trưng các tính chất hóa lý của vật liệu bao gồm XRD, FTIR, EDS, XPS, BET, SEM, TEM, các phương pháp quang điện hóa (UV-Vis DRS, PL, Photocurrent, Mott-Schottky, EPR và EIS).

2.5. Đánh giá hiệu quả của vật liệu

Đánh giá hoạt tính của các vật liệu GCN, CQD, Ag_3PO_4 , GCN/Me-BTC, GCN/CQD/FeNi-BTC, Ag_3PO_4 /GCN/FeNi-BTC/CQD trong quá trình xử lý thuốc kháng sinh tetracycline trong môi trường nước.

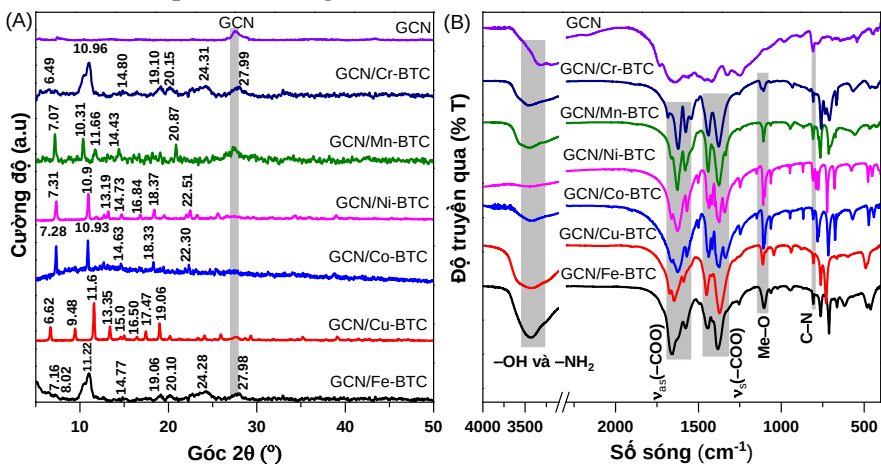
Đánh giá khả năng hấp phụ khí CO_2 , H_2S , CH_4 , N_2 của vật liệu M-Cu-BTC-II và ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ khí CO_2 , H_2S .

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chương 3 được trình bày trong 84 trang bao gồm:

3.1. Đặc trưng tính chất và ứng dụng của GCN/Me-BTC trong xử lý tetracycline và hấp phụ CO₂

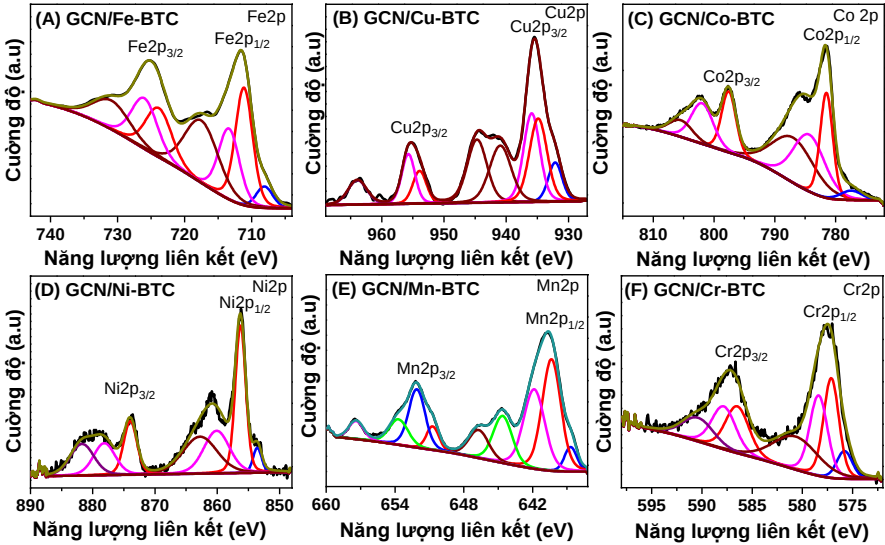
3.1.1. Các kết quả đặc trưng của vật liệu GCN/Me-BTC



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

Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu GCN và GCN/Me-BTC được trình bày trong Hình 3.1A. Giảm đồ XRD của vật liệu GCN/Fe-BTC xuất hiện các peak ở $2\theta \sim 7,16^\circ, 8,02^\circ, 10,96^\circ, 11,22^\circ, 14,77^\circ, 19,06^\circ, 20,10^\circ, 24,28^\circ$ và $27,98^\circ$ đặc trưng của pha Fe-BTC [108]. Vật liệu GCN/Cu-BTC, xuất hiện các peak ở $2\theta \sim 6,62^\circ, 9,48^\circ, 11,60^\circ, 13,35^\circ, 15,0^\circ, 16,50^\circ, 17,47^\circ$ và $19,06^\circ$ đặc trưng của pha Cu-BTC [111]. Các peak ở $2\theta \sim 7,28^\circ, 10,93^\circ, 14,63^\circ, 18,33^\circ$ và $22,30^\circ$ được gán cho các đặc trưng của pha Co-BTC được quan sát thấy trong giảm đồ XRD của GCN/Co-BTC [112]. Giảm đồ XRD của vật liệu GCN/Ni-BTC xuất hiện các peak ở $2\theta \sim 7,31^\circ, 10,90^\circ, 13,19^\circ, 14,73^\circ, 16,84^\circ, 18,37^\circ$ và $22,51^\circ$ đặc trưng của pha Ni-BTC [113–115]. Vật liệu GCN/Mn-BTC, các peak ở $2\theta \sim 7,07^\circ, 10,31^\circ, 11,66^\circ, 14,43^\circ$ và $20,87^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc của pha Mn-BTC [116–118]. Giảm đồ XRD của GCN/Cr-BTC xuất hiện các peak đặc trưng của Cr-BTC ở $2\theta \sim 6,49^\circ, 10,96^\circ, 14,80^\circ, 19,10^\circ, 20,15^\circ, 24,31^\circ$ và $27,99^\circ$ [119–121].

Phổ XPS Fe 2p của vật liệu GCN/Fe-BTC (Hình 3.4A) có các năng lượng liên kết Fe^{2+} (711,15 eV và 723,85 eV), Fe^{3+} (713,39 và 726,00 eV), Fe–N (708,10 eV) và satellite (717,51 và 730,90) [127]. Phổ Cu 2p XPS của vật liệu GCN/Cu-BTC (Hình 3.4B) thể hiện các đỉnh năng lượng liên kết của Cu^+ (934,86 và 953,92 eV), Cu^{2+} (935,91 và 955,72 eV), Cu–N (932,14 eV) và satellite (940,95, 944,69 và 963,91 eV) [109].



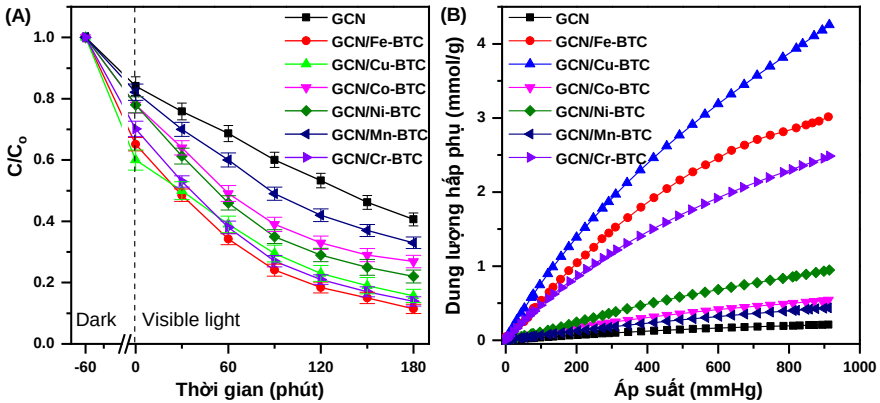
Hình 3.4. Phổ XPS phân giải cao Fe 2p (A), Cu 2p (B), Co 2p (C), Ni 2p (D), Mn 2p (E) và Cr (F) của vật liệu GCN/Me-BTC

Phổ XPS Co 2p của vật liệu GCN/Co-BTC thể hiện các đỉnh năng lượng liên kết của Co^{2+} (781,51 và 797,58 eV), Co^{3+} (784,35 và 801,95 eV), Co–N (777,41 eV) và satellite (786,97 và 805,47 eV) (Hình 3.4C) [122]. Hình 3.4D, các năng lượng liên kết của Ni^{2+} (856,27 và 873,97 eV), Ni^{3+} (860,09 và 878,14 eV), Ni–N (853,56 eV) và satellite (862,77 và 881,72 eV) của vật liệu GCN/Ni-BTC [127]. Phổ Mn 2p XPS của vật liệu GCN/Mn-BTC (Hình 3.4E) với các đỉnh năng lượng liên kết được gán của Mn^{2+} (640,35 và 650,71 eV), Mn^{3+} (641,86 và 652,09 eV), Mn^{4+} (644,61 và 653,69 eV) và Mn–N (638,68 eV). Phổ XPS Cr 2p của vật liệu GCN/Cr-BTC tồn tại Cr^{2+}

(577,13 và 586,48 eV), Cr^{3+} (578,39 và 587,83 eV), Cr–N (575,82 eV) và satellite (580,68 và 590,38eV) (Hình 3.4F) [45]. 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 $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}$.

3.1.2. Ứng dụng của GCN/Me-BTC trong xử lý tetracycline và hấp phụ 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. 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/Cr-BTC (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 [55]. 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%).



Hình 3.2. (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 $0,4 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6)

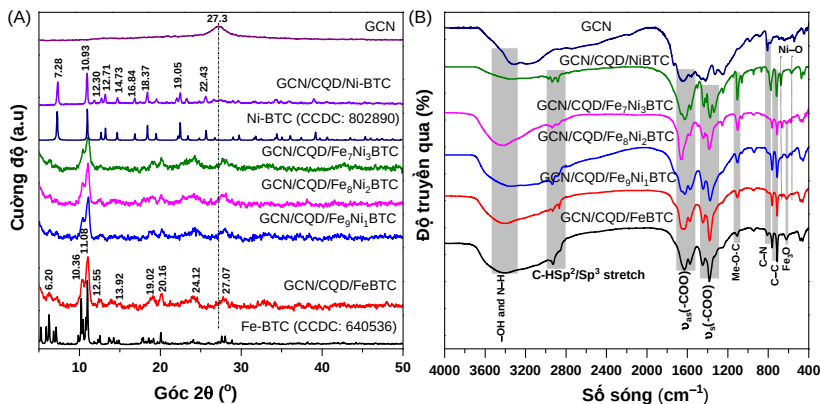
Hiệu suất phân hủy TC của vật liệu GCN/Mn-BTC, GCN/Co-BTC và GCN/Ni-BTC cao hơn không đáng kể so với GCN, do diện tích bề mặt cao hơn không đáng kể so với vật liệu GCN (Bảng 3.3). Các kết quả này chứng minh diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu có vai trò rất quan trọng trong quá trình xử 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 CO₂, 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 CO₂ trên vật liệu GCN/Me-BTC. Cụ thể, dung lượng hấp phụ khí CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂. Ngoài ra, sự bổ sung GCN cũng làm giảm dung lượng hấp phụ khí CO₂ của vật liệu GCN, do GCN có cấu trúc lớp mỏng 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).

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

Giản đồ XRD của vật liệu GCN có thể quan sát thấy một peak ở $2\theta \sim 27,5^\circ$ tương ứng với mặt phẳng phản xạ (002) của pha GCN [108]. Vật liệu GCN/CQD/Ni-BTC xuất hiện các peak ở $2\theta \sim 7,28^\circ, 10,93^\circ, 12,71^\circ, 13,20^\circ, 14,73^\circ, 16,84^\circ, 18,37^\circ, 19,50^\circ$, và $22,43^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc pha Ni-BTC [113–115]. Vật liệu GCN/CQD/Fe-BTC xuất hiện các peak ở $2\theta \sim 6,20^\circ, 10,36^\circ, 11,08^\circ, 12,55^\circ, 13,92^\circ, 19,02^\circ, 20,16^\circ, 24,12^\circ$ và $27,87^\circ$ đặc trưng cho pha Fe-BTC [108]. 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 $2\theta \sim 27,5^\circ$ 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 [122].

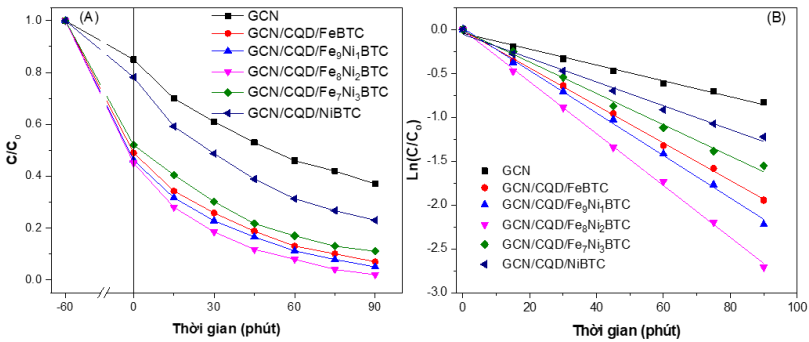


Hình 3.10. (A) Giản đồ XRD và (B) phổ FTIR của vật liệu GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Ni-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC

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/Fe₉Ni₁BTC, GCN/CQD/Fe₈Ni₂BTC, GCN/CQD/Fe₇Ni₃BTC và GCN/CQD/Ni-BTC. Các vật liệu GCN/CQD/FeNiBTC có hiệu quả phân hủy TC vượt trội 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 3.19B hằng số tốc độ phản ứng phân hủy TC của các chất xúc tác quang GCN, GCN/CQD/Fe-BTC, GCN/CQD/Fe₉Ni₁BTC, GCN/CQD/Fe₈Ni₂BTC, GCN/CQD/Fe₇Ni₃BTC 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.



Hình 3.19. C/C_0 hàm của thời gian phản ứng (A) và động học bậc nhất (B)

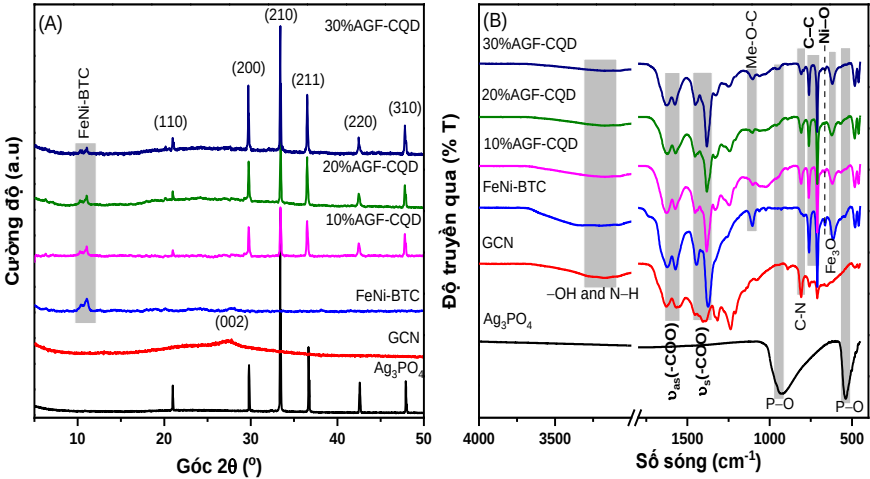
của các vật liệu GCN/CQD/Fe-BTC và GCN/CQD/FeNi-BTC

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

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 $2\theta \sim 27,5^\circ$ (002) đặc trưng của GCN [142]. Các peak ở $2\theta \sim 20,92^\circ$ (110), $29,72^\circ$ (200), $33,36^\circ$ (210), $36,61^\circ$ (211), $42,55^\circ$ (220) và $47,86^\circ$ (310) đặc trưng cho pha Ag_3PO_4 (ICSD 14000) [143]. Vật liệu FeNi-BTC quan sát thấy các peak ở $2\theta \sim 6,20^\circ$, $10,42^\circ$, $11,09^\circ$, $12,6^\circ$, $19,02^\circ$, $20,05^\circ$ và $27,83^\circ$ [122].

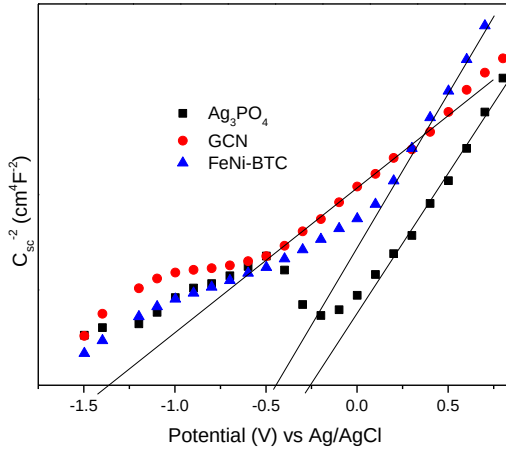


Hình 3.20. (A) Giải đồ XRD và (B) phổ FTIR của vật liệu Ag_3PO_4 , FeNi-BTC, GCN và AGF-CQD

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 [142]. Cường độ các peak đặc trưng của Ag_3PO_4 tăng lên đáng kể khi hàm lượng Ag_3PO_4 từ 0 lên 30 %wt.

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 [149]. 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).



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

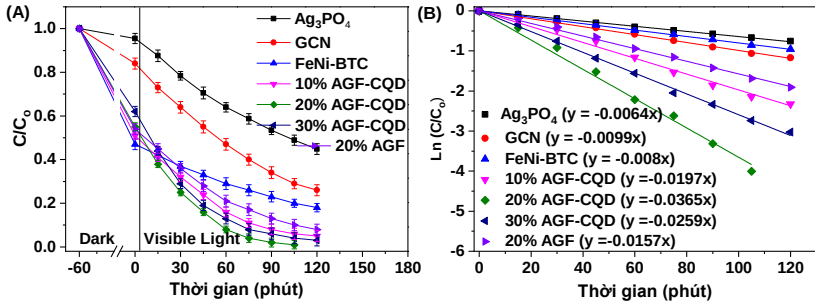
$$E_{(\text{NHE})} = E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059\text{pH} \quad (3.1)$$

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

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 $-0,73 \text{ eV}$ 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 $-0,93 \text{ eV}$. 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.

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

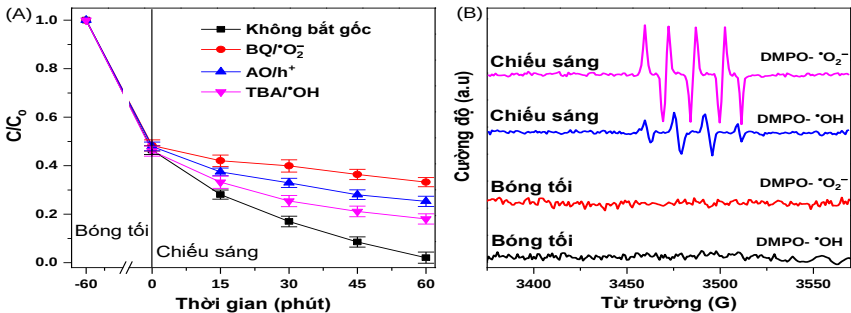
Hiệu quả xúc tác của các vật liệu Ag_3PO_4 , GCN, Fe-NiBTC, 20% AGF và AGF-CQD trong quá trình phân hủy kháng sinh tetracycline đã được đánh giá.



Hình 3.31. (A) C/C_0 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.

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

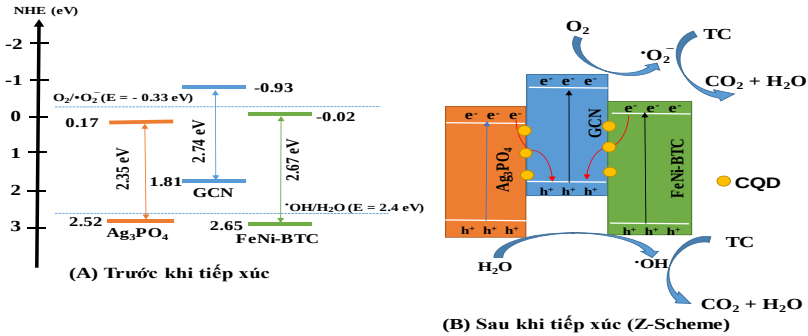
Để hiểu rõ hơn về cơ chế quang xúc tác của chất xúc tác quang AGF-CQD trong quá trình xử lý tetracycline, các thí nghiệm bẫy các gốc hoạt động đã được tiến hành trong Hình 3.34.



Hình 3.34. (A) Các thí nghiệm bẫy gốc phản ứng và (B) Phổ EPR để phát hiện $\cdot OH$ và $\cdot O_2^-$ trên 20%AGF-CQD.

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 $\cdot O_2^-$. Khi 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 $\cdot O_2^- > h^+ > \cdot OH$. Cộng hưởng thuận từ electron (ESR) được tiến hành bằng cách sử dụng DMPO làm bẫy electron để xác định các gốc phản ứng $\cdot O_2^-$ và $\cdot OH$. Trong Hình 3.34B, có thể quan

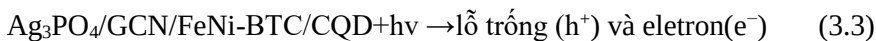
sát thấy tín hiệu thể hiện tỷ lệ cường độ là 1:2:2:1 đối với $\text{DMPO}-\cdot\text{OH}$ và tỷ lệ cường độ đặc trưng là 1:1:1:1 đối với $\text{DMPO}-\cdot\text{O}_2^-$ khi tiếp xúc với ánh sáng khả kiến [108]. Ngược lại, các tín hiệu đỉnh này không xuất hiện khi không có ánh sáng (trong bóng tối). Những kết quả này chứng minh sự hình thành các gốc $\cdot\text{O}_2^-$ và $\cdot\text{OH}$ trong quá trình kích hoạt chất xúc tác quang bằng ánh sáng khả kiến. Trong Hình 3.35A, năng lượng vùng dẫn (CB) của Ag_3PO_4 (0,17 eV) và FeNi-BTC (-0,02 eV) có điện thế khử dương hơn so với $E^\circ \text{O}_2/\cdot\text{O}_2^- = -0,33$ eV, dẫn đến quá trình hình thành các gốc $\cdot\text{O}_2^-$ không khả thi trong hai chất bán dẫn này [108]. Ngược lại, E_{CB} của GCN (-0,93 eV) thể hiện điện thế khử âm hơn so với $E^\circ \text{O}_2/\cdot\text{O}_2^- = -0,33$ eV, cho phép hình thành các gốc $\cdot\text{O}_2^-$ trong CB của GCN [162].



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

Trong vùng hóa trị (E_{CB}), GCN (1,81 eV) có năng lượng thấp hơn điện thế oxy hóa của $E^\circ \text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ ($\text{h}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH}$, $E^\circ \text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH} = 2,40$ eV), do đó ngăn cản sự hình thành các gốc $\cdot\text{OH}$ trong CB của GCN. Ngược lại, do năng lượng vùng hóa trị của Ag_3PO_4 (2,52 eV) và FeNi-BTC (2,65 eV) cao hơn thế oxy hóa của $E^\circ \text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ ($\text{h}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH}$, $E^\circ \text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH} = 2,40$ eV), các gốc $\cdot\text{OH}$ có thể được tạo ra trong CB 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 $\cdot O_2^-$ (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 ($Ag_3PO_4 \rightarrow CQD \rightarrow GCN$ và $FeNi-BTC \rightarrow CQD \rightarrow GCN$), (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 $\cdot O_2^-$ (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 $H_2O/\cdot OH$ (2,4 eV), do đó h^+ phản ứng với $-OH$ hoặc H_2O được hấp phụ trên bề mặt để sinh ra gốc $\cdot OH$ (Phương trình 3.6)



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

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

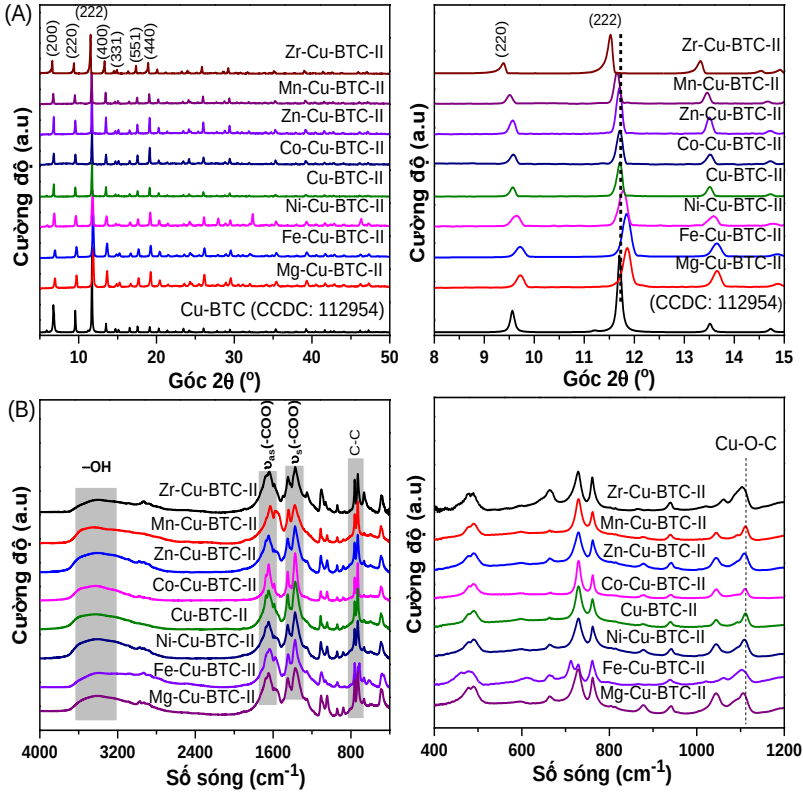
Vật liệu Cu-BTC-II được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng ở các điều kiện tổng hợp khác nhau, bao gồm như thời gian thủy nhiệt vi sóng, nhiệt độ và lượng dung môi.

Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng, nhiệt độ và lượng dung môi (isopropanol, imidazole) có tác động đến quá trình tổng hợp Cu-BTC-II bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng. Nghiên cứu này đã đưa ra các điều kiện tổng hợp tối ưu cho M-Cu-BTC-II, như thời gian hỗ trợ vi sóng thủy nhiệt là 30 phút, nhiệt độ 100 °C và lượng dung môi isopropanol (3 mL), imidazole (4 mmol). Trên cơ sở đó, nghiên cứu đã

sử dụng quy trình tối ưu để nghiên cứu ảnh hưởng của các ion kim loại khác nhau.

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

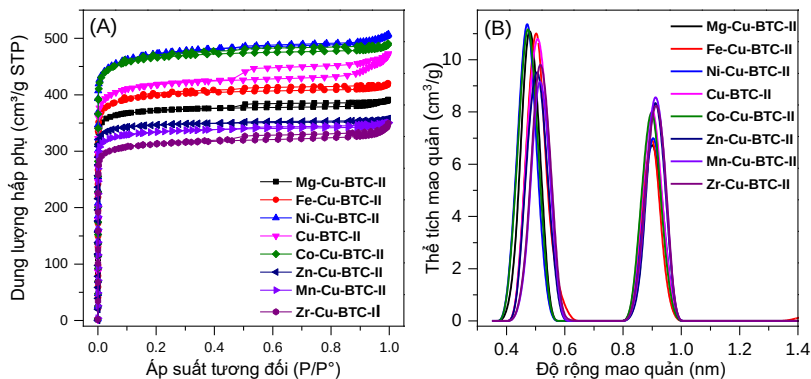


Hình 3.51. (A) Giản đồ XRD và (B) Phổ FTIR của Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II

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 $2\theta \sim 7,0^\circ$ (200), $9,71^\circ$ (220), $11,83^\circ$ (222), $13,6^\circ$ (400), $15,3^\circ$ (331), $16,6^\circ$ (422), $17,7^\circ$ (511) và $19,3^\circ$ (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 bị dịch chuyển về phía các góc 2θ lớn hơn (Hình 3.51A). Điều này có thể được giải thích bởi bán kính ion của Mg^{2+} (0,65 Å), Fe^{2+} (0,64 Å) và Ni^{2+} (0,69 Å) nhỏ hơn Cu^{2+} (0,72 Å), dẫn đến sự co lại của mạng tinh thể của Cu-BTC [167]. Mặt khác, Zn-Cu-BTC-II, Mn-Cu-BTC-II và Zr-Cu-BTC-II có góc nhiễu xạ chuyển dịch sang vị trí thấp hơn, do bán kính ion của Zn^{2+} (0,74 Å), Mn^{2+} (0,80 Å) và Zr^{4+} (0,82 Å) lớn hơn bán kính ion của Cu^{2+} (Bảng 3.15).

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



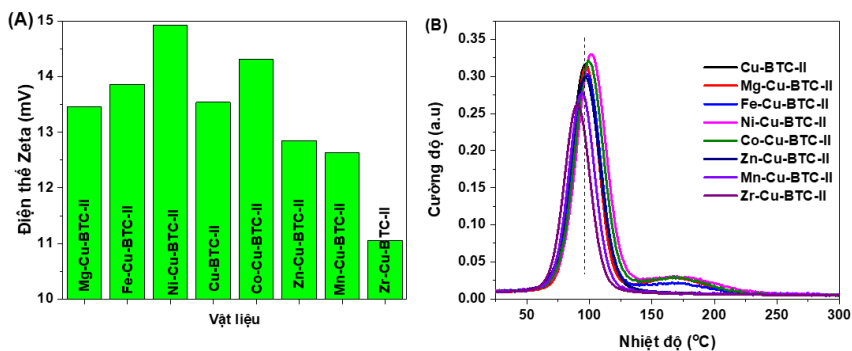
Hình 3.55. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 (A) và đường phân bố kích thước mao quản DFT của vật liệu Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II

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 đường cong loại I với vòng trễ H4 phân loại theo IUPAC [172]. 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 [173].

Trong Bảng 3.18, diện tích bề mặt Brunauer – Emmett – Teller (BET) của Cu-BTC đạt $1659 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ và thể tích lỗ xốp đạt $0,723 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. 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 mẫu Fe-Cu-BTC-II, Mn-Cu-BTC-II đều có xu hướng giảm.

3.4.1.6. Tính chất bề mặt và acid-base

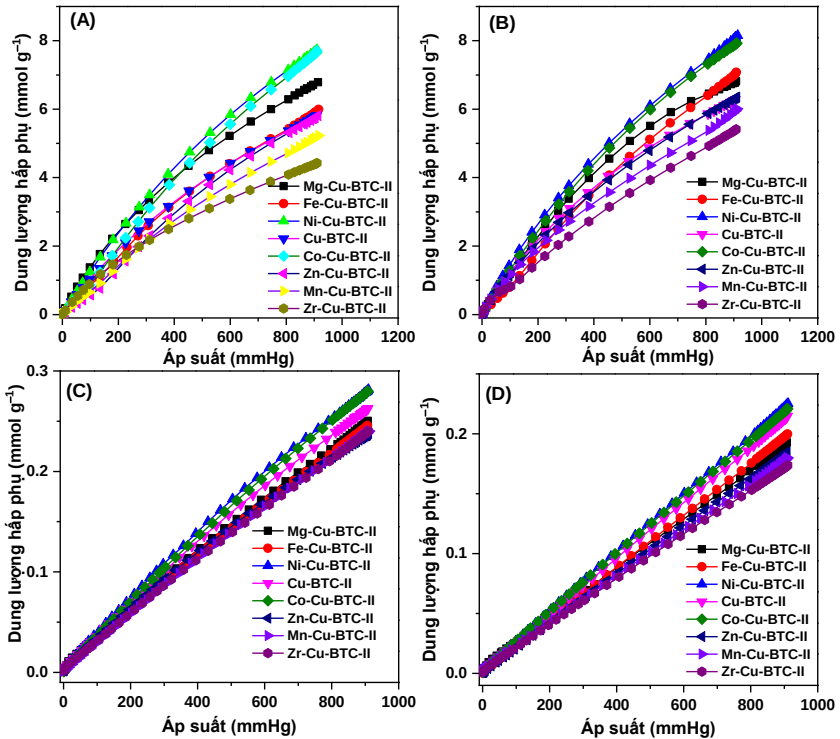
Tương tác tĩnh điện đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ H_2S và CO_2 , do đó phương pháp thế zeta đã được sử dụng để đánh giá điện tích bề mặt của vật liệu. Hình 3.58, vật liệu Cu-BTC-II thể hiện thế zeta là $+13,54 \text{ mV}$, cho thấy vật liệu này tích điện dương [178], phù hợp với báo cáo của Li và cộng sự [179]. 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 Ni-Cu-BTC-II, Co-Cu-BTC-II và Fe-Cu-BTC-II dự kiến sẽ có tương tác tĩnh điện mạnh hơn với CO_2 và H_2S [180]. 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 [181].



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

Đối với Zr-Cu-BTC-II, Zn-Cu-BTC-II và Mn-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 CO₂ giảm do tương tác tĩnh điện và diện tích bề mặt riêng giảm. Trong khi đó, Mg-Cu-BTC-II, Fe-Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC-II và Co-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 CO₂. Những kết quả này xác nhận sự hiện diện của các tâm hấp phụ mạnh hơn trong Mg-Cu-BTC-II, Fe-Cu-BTC-II, Ni-Cu-BTC-II và Co-Cu-BTC-II so với Cu-BTC-II [181–183].

3.5.2. Hấp phụ khí H₂S, CO₂, N₂ và CH₄ trên M-Cu-BTC-II



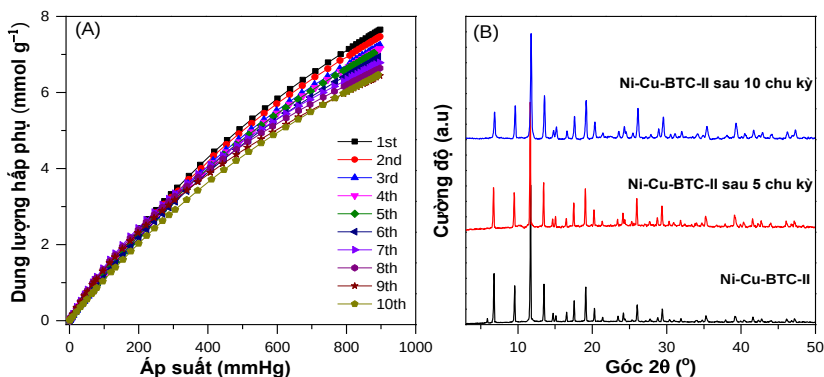
Hình 3.59. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO₂ (A), H₂S (B), CH₄ (C) và N₂ (D) của Cu-BTC-II và M-Cu-BTC-II ở 20 °C và 1 atm.

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 thể hiện khả năng hấp phụ của Cu-BTC-II đối với N_2 (0,15 mmol g⁻¹) < CH_4 (0,20 mmol g⁻¹) < CO_2 (5,16 mmol g⁻¹) < H_2S (5,66 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 m² 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 [86,185]. Khả năng hấp phụ H_2S cao hơn so với CO_2 có thể là do thực tế H_2S (3,6 × 10⁻²⁴ cm³) có độ phân cực cao hơn các phân tử CO_2 (2,9 × 10⁻²⁴ cm³) [186]. 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 CH_4 (2,6.10⁻²⁴ cm³) và N_2 (1,76. 10⁻²⁴ cm³) thấp hơn cả H_2S và CO_2 [187]. Khi các ion Ni²⁺ và Co²⁺ 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 mmol g⁻¹ 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 [174], cũng như hiệu ứng hiệp đồng của các ion kim loại trên cùng nút mạng [188]. Hơn nữa, sự gia tăng diện 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=Ni hoặc Co) với khí acid (CO_2 và H_2S) (Hình 3.58). Ngược lại, Zn-Cu-BTC-II, Mn-Cu-BTC-II và Zr-Cu-BTC-II có khả năng hấp phụ CO_2 và H_2S giảm so với Cu-BTC (Hình 3.59A và B), do diện 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) [185]. 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. 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 [189]. 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 .

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

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 [214]. 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.



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

KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu của luận án, tác giả rút ra những kết luận như sau:

1. Đã tổng hợp thành công các vật liệu GCN/Me-BTC (Me: Fe, Cu, Co, Ni, Mn, Cr), GCN/FeNi-BTC/CQD, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC/CQD}$ 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 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC/CQD}$ (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 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, thể tích mao quản 0,409–0,609 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ và có kênh tứ diện 5Å và kênh hình vuông 9Å.

2. Vật liệu 20% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC}$ được tích hợp với 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 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC/CQD}$ 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 $\cdot\text{O}_2^- > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$ 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). Vật liệu Ni-Cu-BTC-II có cấu trúc ổn định trong môi trường ẩm hoặc môi trường acid pH = 3 so với vật liệu Ni-Cu-BTC không được chức năng hóa với isopropanol, imidazole. Quá trình hấp phụ khí acid (CO₂ và H₂S) 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 H₂S, ngoài tương tác tĩnh điện, liên kết hóa học giữa các ion M (Cu²⁺ và Ni²⁺) và nguyên tử S trong H₂S cũng góp phần quan trọng giúp nâng cao hiệu quả hấp phụ H₂S.

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, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC/CQD}$ 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 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC/CQD}$ 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 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 CO₂ and H₂S, *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-C₃N₄ 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 Ag₃PO₄/GCN/FeNi-BTC photocatalyst with carbon quantum dots, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 141, 2025, 380-393 (Q1, IF 6.0).

CONCLUSION

From the research results of the thesis, the author draws the following conclusions:

1. Successfully synthesized GCN/Me-BTC (Me: Fe, Cu, Co, Ni, Mn, Cr), GCN/FeNi-BTC/CQD, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC/CQD}$, and M-Cu-BTC-II (M: Mg, Fe, Ni, Co, Zn, Mn, Zr, and Zr; II = isopropanol and imidazole) materials using the hydrothermal microwave-assisted method for 30 minutes without using harmful organic solvents. The GCN/FeNi-BTC/CQD and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC/CQD}$ (AGF-CQD) materials possess many outstanding advantages such as (i) high surface area, (ii) strong visible light absorption and bandgap energy of 2.28–2.63 eV, (iii) efficient separation of electrons and holes, (iv) improved electron diffusion and transfer, (v) reduced recombination ability of photogenerated holes and electrons, (vi) small particle size of 20-50 nm. The M-Cu-BTC-II material has particle sizes of 20–30 μm , surface areas of 1259–1877 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, pore volumes of 0.409–0.609 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, and features tetrahedral 5Å and square channels 9Å

2. The 20% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC}$ material integrated with quantum dot carbon dots enhances the contact between the reaction phases, leading to superior TC treatment efficiency, reaching 98.4% after 60 minutes of reaction, with a TC concentration of 30 mg L^{-1} . Under optimal experimental conditions ([photocatalyst] = 0.4 g L^{-1} , [TC] = 30 mg L^{-1} , irradiation power of 300 W, and pH = 6), the 20% AGF-CQD material achieves a tetracycline removal efficiency of 98.4% after 60 minutes of visible light irradiation.

3. The $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC/CQD}$ photocatalyst separates electrons and forms reaction radicals according to the Z-scheme mechanism. The roles of the reaction radicals in the TC degradation process in the order ' O_2^- ' > ' h^+ ' > ' OH ' are confirmed by radical trapping experiments and ERS spectroscopy.

4. The Ni-Cu-BTC-II material has CO₂ and H₂S adsorption capacities of 5.91 and 5.84 mmol g⁻¹ respectively under environmental conditions (25 °C and 1 atm) and remains stable over 10 CO₂ adsorption cycles. The high gas adsorption capacity of Ni-Cu-BTC-II is due to its high surface area, large pore volume, and pore size consisting of tetrahedral channels (5 Å) and square channels (9 Å) that are very suitable for adsorbing acid gases under environmental conditions (25 °C and 1 atm). The Ni-Cu-BTC-II material exhibits structural stability in humid environments or acidic environments (pH = 3) compared to the Ni-Cu-BTC material that was not functionalized with isopropanol and imidazole. The process of acid gas adsorption (CO₂ and H₂S) begins with electrostatic interactions and plays a crucial role in the acid gas adsorption process. In the H₂S adsorption process, in addition to electrostatic interactions, the chemical bonding between M ions (Cu²⁺ and Ni²⁺) and S atoms in H₂S also significantly contributes to enhancing the efficiency of H₂S adsorption.

NEW CONTRIBUTIONS OF THE THESIS

1. Synthesized of GCN/Me-BTC materials (Me: Fe, Cu, Co, Ni, Mn, Cr), GCN/FeNi-BTC/CQD, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC/CQD}$, and M-Cu-BTC-II (M: Mg, Fe, Ni, Co, Zn, Mn, Zr, and Zr; II = isopropanol and imidazole) was successfully achieved using the hydrothermal microwave-assisted method without the use of harmful organic solvents.

2. The formation mechanism of the reaction centers of three photocatalysts Z-scheme including GCN/Me-BTC, GCN/FeNi-BTC/CQD, and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GCN/FeNi-BTC/CQD}$ has been identified through a combination of radical trapping experiments, XPS, and EPR methods. The formation of Me–N covalent bonds and integration with carbon quantum dots (CQD) enhances interfacial contact between semiconductors, leading to increased electrical conductivity, enhanced light absorption capacity, and reduced recombination of electron-hole pairs.

3. The Ni-Cu-BTC-II material has CO_2 and H_2S adsorption capacities of 5.91 and 5.84 mmol g^{-1} respectively under ambient conditions (25 °C and 1 atm) and remains stable for 10 CO_2 adsorption cycles. Electrostatic interaction plays an important role in the gas adsorption process (CO_2 and H_2S) on the Ni-Cu-BTC-II adsorbent. Additionally, the chemical bonding between M ions (Cu^{2+} and Ni^{2+}) and S atoms in H_2S also significantly contributes to enhancing the H_2S adsorption efficiency of M-Cu-BTC-II