

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN THỊ HỒNG VÂN

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

Chuyên ngành: **Hóa lý thuyết và hoá lý**

Mã số: **9.44.01.19**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

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. Phạm Xuân Núi

Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Trần Quang Vinh

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án tiến sĩ, họp tại
Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công
nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ..', ngày ... tháng ... năm 202....

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Vật liệu khung kim loại – hữu cơ (Metal Organic Frameworks - MOFs) là loại vật liệu có cấu trúc xốp mở rộng, có các lỗ nhỏ sắp xếp giống như tổ ong. Sự kết hợp của hai thành phần, ion hoặc cụm kim loại và chất liên kết hữu cơ cùng khả năng sắp xếp và liên kết giữa chúng làm cho hệ thống MOFs linh hoạt về đặc tính và phạm vi ứng dụng. Terephthalic acid (TPA) tái chế hoá học từ nguồn PET thải được sử dụng làm nguồn phối tử xanh tổng hợp một số vật liệu MOF có đặc tính ổn định và diện tích bề mặt lớn đặc trưng, trong đó có UiO-66(Zr) và MIL-101(Cr). Tuy nhiên hiệu quả xúc quang của các vật liệu này không được đánh giá cao cùng những hạn chế về tính bền, nên việc mở rộng hướng nghiên cứu với các vật liệu MOFs này là tích hợp với các pha hoạt động có tính quang điện như TiO_2 , carbon quantum dots (CQDs) hay những chalcogenide, ... để tạo thành các composite MOFs hay vật liệu lai MOFs có tiềm năng xúc tác quang nâng cao và tính bền tốt hơn. Ngày càng có nhiều nghiên cứu phát triển theo hướng tổng hợp các vật liệu MOFs composites với mong muốn tích hợp ưu điểm của cả MOFs (cấu trúc xốp, tính linh hoạt hóa học, và khả năng điều chỉnh cấu trúc) và các pha hoạt tính quang (đặc tính xúc tác đặc trưng, tính chất quang, điện, từ và độ bền cơ học) một cách hiệu quả; các tính chất vật lý và hóa học của vật liệu mới có thể được phát triển theo hướng mong muốn, đồng thời có tính ổn định và chọn lọc cao.

Trong khi đó, quá trình công nghiệp hóa được xem là một trong những sự phát triển phổ biến của bất cứ một quốc gia nào trên toàn thế giới. Sự phát triển nhanh chóng của quá trình công nghiệp hóa này tạo ra tất cả những tiện nghi hiện đại mà nhân loại được hưởng. Tuy nhiên, lối sống hiện đại này cũng đang ngày càng gây ảnh hưởng suy thoái cho môi trường, con người và sinh vật trên Trái đất. Ví dụ, thuốc nhuộm thải ra từ các ngành công nghiệp khác nhau như dệt may, mỹ phẩm, da, chế biến thực phẩm, ... thuốc kháng sinh và nhựa tạo ra những chất gây ô nhiễm nguy hiểm cho môi trường. Đã có nhiều nghiên cứu được đề xuất phù hợp để xử lý cho từng tác nhân gây ô nhiễm này, tuy nhiên phương pháp quang xúc tác thuộc nhóm phương pháp

oxy hoá nâng cao, hay còn gọi là AOP đang ngày càng được quan tâm phát triển do hiệu quả cao mang lại.

Trên các cơ sở đó, luận án đã phát triển nghiên cứu những vật liệu composite được tổng hợp trên cơ sở MOFs có phối tử là TPA tái chế từ nguồn PET thải và ứng dụng chúng xử lý các tác nhân hữu cơ khó phân huỷ gây ô nhiễm môi trường nước, với tên đề tài **“Nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite quang xúc tác trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr) tận dụng nguồn PET thải ứng dụng trong xử lý môi trường”**.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Từ PET thải thu hồi được terephthalic acid làm nguyên liệu đầu để tổng hợp vật liệu khung kim loại-hữu cơ UiO-66 và MIL-101(Cr).
- Chế tạo được vật liệu nanocomposite có hoạt tính quang học trên cơ sở vật liệu UiO-66 và MIL-101(Cr) để loại bỏ tồn dư thuốc kháng sinh tetracycline (TC) và vi nhựa polystyrene (PS MPs) trong môi trường nước.

3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

- Nghiên cứu tái chế chai nhựa thải để tạo terephthalic acid (TPA) bằng quy trình thủy phân PET thải sử dụng dung môi kiềm làm nguyên liệu đầu để chế tạo vật liệu khung kim loại hữu cơ (MOFs) là UiO-66(Zr) và MIL-101(Cr).

- Nghiên cứu chế tạo vật liệu composite quang xúc tác trên cơ sở chất mang UiO-66 và MIL-101(Cr) với các pha hoạt tính là CQDs, TiO₂ và các chalcogenides.

- Xác định đặc trưng tính chất, cấu trúc, thành phần và hình thái của vật liệu bằng các phương pháp XRD, SEM, TEM, FT-IR, đẳng nhiệt hấp phụ-nhả hấp N₂ theo BET, EDX-SEM, UV-VIS, PL, XPS, DLS.

- Nghiên cứu hoạt tính hấp phụ-xúc tác của các vật liệu tổng hợp trong việc loại bỏ TC, PS MPs trong môi trường nước.

- Bước đầu đề xuất cơ chế quang xúc tác phân huỷ TC và PS MPs trên vật liệu quang xúc tác tổng hợp.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

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

Do nhu cầu mở rộng quy mô chế tạo khung kim loại hữu cơ (MOFs) ngày càng tăng và việc triển khai tiềm năng của chúng trong nhiều ứng dụng công nghiệp hơn, nhiều thách thức cần phải vượt qua liên quan đến chi phí và tính sẵn có của một số tiền chất cũng như điều kiện tổng hợp MOFs. Gần đây, một số các phương pháp tiếp cận bền vững và chiến lược chi phí thấp để tổng hợp MOFs dựa trên việc chiết xuất các tiền chất hữu cơ và vô cơ từ chất thải có thể tái chế, cụ thể là i) Chai thải PET là nguồn có giá trị cho các phối tử hữu cơ và ii) vật liệu rắn vô cơ điện tử và chất thải rắn khác có chứa tiền chất kim loại được thu hồi từ nước thải công nghiệp và bùn mạ điện (EPS), chất thải của nhà máy lọc dầu, v.v. làm nguồn cung cấp các ion kim loại.

Thống kê cho thấy mức tiêu thụ PET trên toàn cầu đã đạt hơn 24 triệu tấn (~62,8 tỷ chai) mỗi năm và con số này tiếp tục tăng và thực tế phổ biến hiện nay là việc chôn lấp hay thiêu đốt chất thải PET đã dẫn đến các vấn đề môi trường nghiêm trọng hơn. Do đó, tái chế hóa học được coi là phương pháp lâu dài và duy nhất được chấp nhận theo nguyên tắc “phát triển bền vững”, đáp ứng nhu cầu của thế hệ hiện tại mà không ảnh hưởng đến khả năng đáp ứng nhu cầu của các thế hệ tương lai, bởi vì nó tái chế các nguyên liệu thô (monomer) từ polymer ban đầu được tạo ra. Quá trình thủy phân PET đã thu hút được sự quan tâm ngày càng tăng trong thời gian gần đây, vì nó đơn giản và có thể được kết nối trực tiếp với quá trình sản xuất PET. Trong đó phương pháp thủy phân kiềm, sau đó acid hoá để tái chế các chai nước PET thành các monomer terephthalic acid làm nguyên liệu ban đầu tổng hợp vật liệu MOFs được đánh giá là quy trình thu TPA có độ tinh khiết cao và hiệu suất tương đối cao.

Một số MOFs có phối tử là TPA cũng được mở rộng nghiên cứu trong các báo cáo khoa học gần đây, trong luận án này, chúng tôi đề cập tới việc nghiên cứu sâu hơn với MIL-101(Cr) và UiO-66 với những đặc tính nổi bật của chúng. MIL-101(Cr), diện tích bề mặt rất lớn của nó đạt hơn 4000 m²/g, có độ ổn định cao với không khí, nhiệt độ, hóa chất và khả năng chống ẩm

tốt làm cho vật liệu này dễ dàng thích ứng với nhiều điều kiện làm việc khác nhau. Trong khi đó, UiO-66 là một trong những MOF có độ ổn định nhiệt, bền hoá học và ổn định trong môi trường nước do liên kết phối trí mạnh giữa các tương tác acid mạnh-base mạnh của các nguyên tử Zr (IV) và oxygen carboxylate. Đây là cơ sở để UiO-66 và MIL-101(Cr) có thể xử lý tác nhân hữu cơ gây ô nhiễm.

Phương pháp thủy nhiệt được coi là phương pháp truyền thống trong tổng hợp MOFs. Năm 2009, Cavka và các cộng sự đã đưa ra quy trình tổng hợp một loại MOF mới, trong đó sử dụng Zr như là ion kim loại trung tâm và cầu hữu cơ 1,4-benzene dicarboxylate (BDC) với tên là UiO-66 (UiO-66 = University of Oslo-66). Vật liệu này có độ bền nhiệt tương đối cao 540°C và bền trong một vài dung môi như nước, acetone, benzene, and DMF. Trong nghiên cứu khác, Xoliswa Dyosiba và cộng sự đã sử dụng TPA tái chế hoá học từ nhựa PET thải làm nguyên liệu tổng hợp vật liệu UiO-66(Zr) bằng phương pháp thủy nhiệt, có đặc tính kết cấu tốt và đã được ứng dụng hiệu quả trong lưu trữ hydrogen.

Trong khi đó, Férey và cộng sự tổng hợp thủy nhiệt MIL-101(Cr) từ hỗn hợp muối $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ với H_2BDC (terephthalic acid), HF (hydrofluoric acid) trong bình Teflon, ở 493 K trong 8 h. Sản phẩm thu được ở dạng tinh thể màu xanh lam, có diện tích bề mặt và kích thước lỗ là $4100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ và $2.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, tương ứng.

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

1.2.1. Tổng quan về vật liệu composite trên nền MOFs

Trong vật liệu MOFs composites, ưu điểm của cả MOFs (cấu trúc xốp, tính linh hoạt hóa học, và khả năng điều chỉnh cấu trúc) và các pha hoạt tính (đặc tính xúc tác đặc thù, tính chất quang, điện, từ và độ bền cơ học) có thể được kết hợp một cách hiệu quả; hơn nữa, các tính chất vật lý và hóa học mới có thể được phát triển theo hướng mong muốn. Nhờ đó, các tính năng mới của vật liệu composite MOFs phù hợp cho các ứng dụng xúc tác với hoạt tính được nâng cao cả về tính chọn lọc và tính ổn định.

Ứng dụng của composite MOFs không chỉ bao gồm các ứng dụng đặc trưng của vật liệu MOFs mà còn bao gồm những lĩnh vực được mở rộng thêm. Những ứng dụng đó bao gồm hấp phụ, phân tách, tinh chế, xúc tác,

phân phối thuốc, điều chỉnh cấu trúc, y sinh Trong đó phải kể đến ứng dụng xúc tác của composites MOFs có phạm vi ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, bởi việc kết hợp với các pha hoạt tính khác nhau sẽ tạo nên những đặc tính vật liệu khác biệt phù hợp với đa dạng quá trình.

Một số hướng phát triển đã được ứng dụng để điều chế vật liệu composite MOFs, chẳng hạn như bao gói (encapsulation), ngâm tẩm (impregnation), thẩm (infiltration), nghiền rắn (solid grinding), đồng kết tủa (coprecipitation), v.v. Các phương pháp điều chế khác nhau có thể tạo ra các thuộc tính khác nhau cho vật liệu composite MOFs và do đó có thể cải thiện khả năng ứng dụng của vật liệu này. Nhìn chung có hai loại composite MOFs được hình thành từ những phương pháp này, composite trong đó MOFs đóng vai trò là pha liên tục (vật liệu nền) hoặc là pha gián đoạn/phân tán (vật liệu tăng cường). Tuy nhiên, loại composite thứ nhất (MOFs là vật liệu nền) được sử dụng phổ biến cho ứng dụng hấp phụ, lưu trữ khí, xúc tác, ... với 2 chiến lược tổng hợp là BAS (Bottle Around Ship) và SIB (Ship in a bottle). Cùng với các chiến lược tổng hợp, các vật liệu composite trên cơ sở MOFs đã được tổng hợp theo nhiều phương pháp khác nhau, bao gồm: phương pháp nhiệt dung môi, thủy nhiệt, kết tủa dung dịch, siêu âm, vi sóng,...

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

Một số vật liệu composite trên nền UiO-66 như: Sha và Wu đã tổng hợp thành công composite BiOBr/UiO-66 với hàm lượng BiOBr khác nhau và ứng dụng xử lý rhodamine B (RhB) trong dung dịch nước dưới bức xạ khả kiến, vật liệu UiO-66/g- C_3N_4 dựa trên zirconium và các hạt nano g- C_3N_4 được Zhang và cộng sự tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 350 °C trong 2 giờ cho phản ứng phân hủy quang hóa MB với hiệu suất gần 100%, vật liệu $Cu_2O/Fe_3O_4/UiO-66$ được Lê Thị Thanh Nhi điều chế và sử dụng như một chất xúc tác Fenton dị thể để xúc tác quá trình oxy hóa RB19 trong dung dịch nước cho hiệu suất loại bỏ RB19 là 84,9% trong 90 phút.

Trong khi đó, composite của MIL-101(Cr) kể đến 20% $TiO_2@MIL-101(Cr)$ được Lu Yi cùng cộng sự tiến hành điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt ở 220°C trong 3h từ tetra-butyl titanate và MIL-101(Cr) hoạt tính xúc

tác cao nhất và tỷ lệ khử nitrogen trong nhiên liệu (là quá trình chuyển hoá hợp chất chứa N thành N_2) có thể đạt 70% trong vòng 4h dưới ánh sáng khả kiến.

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

Titanium dioxide (TiO_2) là chất xúc tác quang phổ biến nhưng hoạt động kém dưới ánh sáng khả kiến do có vùng cấm rộng ($E_g \approx 3,3$ eV), chỉ hấp thụ tia UV. Để khắc phục, việc biến tính bề mặt TiO_2 là cần thiết, với một số phương pháp biến tính như pha tạp kim loại, phi kim hay tạo vật liệu composite. Ví dụ như Zhang và cộng sự tổng hợp composite $TiO_2/g-C_3N_4$ cho thấy hoạt tính quang xúc tác vượt trội theo cơ chế này thường dựa trên dị cấu trúc Z-scheme, nơi electron chuyển giữa các vật liệu, ức chế tái hợp và duy trì các hạt tải mạnh, thúc đẩy hình thành gốc tự do ($\cdot OH$, $\cdot O_2^-$) để phân hủy Rhodamine B (RhB). Nanocomposite $ZnFe_2O_4-TiO_2$ của Nguyễn Thanh Bình và cộng sự cho thấy khả năng quang phân hủy BPA vượt trội dưới ánh sáng nhìn thấy.

Các chấm lượng tử carbon (CQDs) là vật liệu nanocarbon không chiều có kích thước nhỏ hơn 10 nm. CQDs phát quang lần đầu tiên được điều chế bằng cách tinh chế các ống nano carbon một thành (SWNTs), theo báo cáo của Xu và cộng sự năm 2004. So với các chấm lượng tử bán dẫn truyền thống, CQDs đã thu hút nhiều sự chú ý trong những năm gần đây do các đặc tính độc đáo bao gồm tính hòa tan cao (trong nước), tính trơ hóa học mạnh, độc tính tế bào thấp, huỳnh quang mạnh và các đặc tính xúc tác vượt trội. Do đó, CQDs đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, như cảm biến hóa học và sinh học; ghi nhãn sinh học; định hình, phân phối thuốc; thiết bị quang học, và các phản ứng xúc tác quang học không chứa kim loại. Chấm lượng tử carbon được điều chế bằng nhiều phương pháp như: phương pháp đốt cháy bằng hóa học, phương pháp điện hóa carbon, phương pháp chiếu xạ vi sóng và phương pháp xử lý thủy nhiệt/nhiệt dung từ nhiều tiền chất như glucose, acid citric, chitosan, nước chuối và protein.

Chalcogenide là hợp chất hóa học chứa ít nhất một anion chalcogen (thường là sulfide, selenide hoặc telluride) và một nguyên tố điện dương. Các chalcogenide ba thành phần XY_mZ_n ($X = Cu, Ag, Zn, Cd$; $Y = Ga, In$; $Z = S, Se, Te$; $m, n =$ số nguyên) nổi bật với tính chất điện và quang hóa vượt

trội, ứng dụng trong pin mặt trời, quang học và quang xúc tác. Các phương pháp điều chế phổ biến gồm nhiệt dung môi, vi sóng và siêu âm. In_2S_3 , một chalcogenide hai thành phần, đặc biệt được quan tâm với vùng cấm năng lượng phù hợp (2,0–2,5 eV) cho hấp thụ ánh sáng mặt trời và khả kiến. In_2S_3 có tính chất quang điện và độ ổn định cao, ứng dụng trong pin mặt trời, cảm biến quang và xúc tác quang, được điều chế bằng nhiều kỹ thuật như CVD, thủy nhiệt, nhiệt dung môi, kết tủa điện hóa, hỗ trợ vi sóng, và lắng đọng bề mặt hóa chất. Gao và cộng sự tổng hợp nanocomposite $\text{In}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ loại bỏ hoàn toàn methyl da cam dưới ánh sáng khả kiến-UV. Heng và cộng sự chế tạo HPW/ TiO_2 - In_2S_3 với hoạt tính quang xúc tác tăng cường trong phân hủy imidacloprid. Khả năng xúc tác được cải thiện do khuyết tật mạng của TiO_2 giúp phản ứng với ánh sáng khả kiến và dị cấu trúc loại III ức chế tái hợp hạt mang điện, mang lại hiệu suất vượt trội so với các vật liệu thành phần.

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

Tetracycline (TC), kháng sinh phổ rộng, gây ô nhiễm nước thải và các vấn đề sức khỏe. Các phương pháp xử lý truyền thống thường kém hiệu quả. Quang xúc tác với khung hữu cơ kim loại (MOFs) và composite MOFs là giải pháp tiên tiến. Ban đầu, MOFs được dùng để hấp phụ TC nhờ cấu trúc xốp và diện tích bề mặt lớn. Nghiên cứu gần đây tập trung vào khả năng quang xúc tác của composite MOFs cho hiệu quả vượt trội như Hong và cộng sự tổng hợp $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}@\text{MIL}-101$ đã phân hủy 99% TC trong 60 phút dưới ánh sáng nhìn thấy nhờ dị cấu trúc tách hạt tải; hay composite $\text{MIL}-100(\text{Fe})/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ do He chế tạo đạt hiệu suất 92,4% TC nhờ cơ chế dị cấu trúc Z-scheme trực tiếp giúp duy trì hạt tải năng lượng cao, tạo gốc tự do mạnh.

Vi nhựa (MPs), chất thải nhựa có kích thước nhỏ hơn 5 mm, tồn tại phổ biến, chiếm khoảng 13,2% ô nhiễm nhựa toàn cầu đến 2060. Hiện nay, các phương pháp loại bỏ truyền thống MPs có hạn chế nên cần có những công nghệ, vật liệu tốt hơn để xử lý chất gây ô nhiễm này. Vật liệu MOFs có khả năng hấp phụ MPs hiệu quả nhờ cấu trúc xốp. Chen và cộng sự chế tạo Zr-MOFs trên bột melamine (MF), cho hiệu suất loại bỏ MPs cao (ví dụ UiO-

66-OH@MF-3 đạt >95,5%), bền và dễ mở rộng. Bên cạnh đó, quang phân hủy cũng là công nghệ hứa hẹn, sử dụng vật liệu xúc tác quang tạo gốc tự do (superoxide, hydroxyl) để oxy hóa và khoáng hóa MPs thành H₂O và CO₂. Ví dụ như màng nano TiO₂ đã được chế tạo để phân hủy 98,4% PS dưới UV; FeB/TiO₂ được Jiehong He tổng hợp đã xử lý và chuyển hoá PS MPs thành H₂; hay Jingshang đã chế tạo TiO₂/CuPc phân hủy PS MPs hiệu quả nhờ tách điện tích tối ưu.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

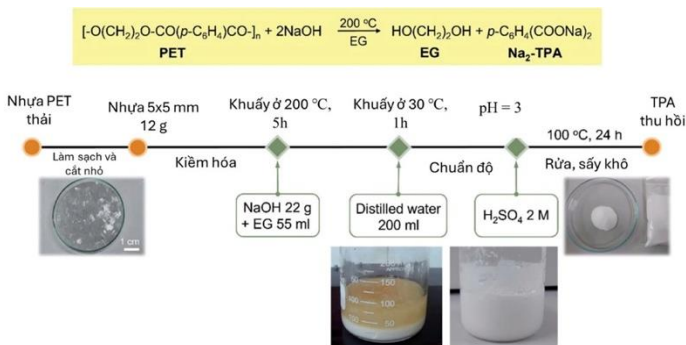
2.1. Nguyên liệu và hóa chất

NaOH khan (độ tinh khiết 96%), HOCH₂CH₂OH, dung dịch H₂SO₄, ZrOCl₂.8H₂O, Cr(NO₃)₃.9H₂O (độ tinh khiết 99%), AgNO₃ (độ tinh khiết 99,8%), CuI, CS(NH₂)₂ (độ tinh khiết 99%), CH₃CSNH₂ (độ tinh khiết 98%), C₁₂H₂₅O₄S, InCl₃ (98%), AOM (99%), H₂BDC 99,8%, Ti[OCH(CH₃)₂]₄ - TTIP, (NH₂)₂CO (99%), [(C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃]Br (CTAB surfactant, ≥99%), DMF (99,8%), CH₃COOH, C₄H₈O, dung dịch HF 40%, dung dịch HCl 37%, BQ (99%), TBA (99%), (C₆H₁₁NO₄)_n, H₂O₂, CH₃OH, C₂H₅OH, NH₄F, K₂Cr₂O₇ nước cất, chai nhựa PET thải.

2.2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Tổng hợp terephthalic acid (TPA) từ PET thải

TPA được điều chế từ PET thải bằng phương pháp thủy phân kiềm như theo sơ đồ:



2.2.2. Tổng hợp vật liệu MOFs từ TPA tái chế

a. Điều chế MIL-101(Cr)

MIL-101(Cr) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ Cr(NO₃)₃.9H₂O và TPA hoà tan trong nước khử ion cho thêm lượng nhỏ

dung dịch HF ở 220°C trong 9 giờ. Sau khi được làm nguội tự nhiên, sản phẩm thủy nhiệt là chất rắn kết tinh có màu xanh thẫm. Chất rắn được dung nhiệt trong dimethyl formide (DMF), ethanol và sau rửa với dung dịch amonium fluoride (NH₄F). Cuối cùng, MIL-101 (Cr) được làm khô thu được chất màu xanh lá.

b. Điều chế UiO-66

UiO-66 tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi với terephthalic acid và ZrOCl₂.8H₂O vào DMF, H₂O và acetic acid ở 120°C trong 36 h. Hỗn hợp sau khi tổng hợp được rửa bằng DMF, ethanol để làm sạch UiO-66. Sau khi sấy khô thu được chất rắn màu trắng là UiO-66.

2.2.3. Tổng hợp composite trên nền UiO-66

a. Tổng hợp CQDs/UiO-66

CQDs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với chitosan và dung dịch acetic acid 1% ở 180°C trong 12 h.

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

b. Tổng hợp composite N-TiO₂/UiO-66

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

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

Tổng hợp vật liệu composite N-TiO₂@UiO-66 bằng phương pháp nhiệt dung môi với bột N-TiO₂, UiO-66 trong dung dịch ethanol ở 120°C trong 24h. Lấy hỗn hợp dung dịch đã ủ ra, lọc và sấy khô ở 80°C thu được composite N-TiO₂@UiO-66.

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

a. CQDs@MIL-101(Cr)

Chất xúc tác quang CQDs/MIL-101(Cr) được điều chế bằng phương pháp ngâm tẩm tương tự CQDs@UiO-66.

b. AgInS₂@MIL-101(Cr)

Tổng hợp AgInS₂ bằng phương pháp thủy nhiệt với AgNO₃ vào InCl₃, sau đó thêm dung dịch HCl 0,1 M và thioacetamide (TAA) tạo hỗn hợp đồng nhất, sau đó chuyển vào bình Teflon và sau đó được gia nhiệt đến 180 °C trong 24 giờ trong lò. Chất rắn thu được có màu tối rửa bằng ethanol trong một khoảng thời gian sau đó sấy khô.

Tổng hợp composite AgInS₂@MIL-101(Cr) bằng phương pháp thủy nhiệt: Pha hoạt động khác nhau (20, 30, 40%) của AgInS₂ tổng hợp được trộn với MIL-101(Cr) ở nhiệt độ 180°C trong 24 giờ. Sau đó, tinh chế mẫu bằng ethanol nóng và nước từng bước để loại bỏ hoàn toàn tạp chất và sấy khô ở nhiệt độ 80°C. Các vật liệu tổng hợp khác nhau giữa AgInS₂ và MIL-101(Cr) được ký hiệu là AIS@MIL-101(Cr).

c. CuInS₂@MIL-101(Cr)

Tổng hợp CuInS₂ bằng phương pháp nhiệt dung môi: sodium dodecyl sulfate được hòa tan trong ethylene glycol trong bình và đun nóng ở 70°C trong 15 phút, thêm tiếp thêm dung dịch CuI, InCl₃ và thioacetamide theo tỉ lệ lượng chất 1:1:5 tạo dung dịch đồng nhất, nhiệt dung ở 180°C trong 24 giờ, thu được chất rắn sẫm màu hình thành, CuInS₂ sau khi rửa và làm khô.

Tổng hợp composite CIS@MIL-101(Cr) bằng phương pháp thủy nhiệt: hỗn hợp CIS và Cr(NO₃)₃.9H₂O thêm tiếp TPA, HF và 25 mL H₂O được thêm vào dung dịch và tiếp tục khuấy, siêu âm và sau đó được đưa vào bình Teflon và thực hiện thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ. Mẫu thu được lọc và rửa bằng DMF, C₂H₅OH để loại bỏ hoàn toàn tạp chất, cuối cùng sấy khô để thu được composite CIS@MIL-101(Cr).

d. TiO₂@In₂S₃/MIL-101(Cr)

Tổng hợp In₂S₃ bằng phương pháp thủy nhiệt với InCl₃ và thiourea trong nước ở 150 °C trong 6 giờ.

Tổng hợp nanocomposite TiO₂@In₂S₃/MIL-101(Cr) bằng phương pháp thủy nhiệt: In₂S₃, TiO₂ (đã tổng hợp theo cách trên) và Cr(NO₃)₃.9H₂O phân tán trong nước cất và khuấy, siêu âm để thu được dung dịch đồng nhất. Sau khi thêm TPA, HF và nước, hỗn hợp được tiếp tục khuấy và siêu âm, sau đó vào bình Teflon thực hiện thủy nhiệt ở 180 °C trong 12 giờ. Mẫu thu được được lọc và rửa bằng DMF và ethanol để loại bỏ hoàn toàn tạp chất, cuối cùng, mẫu được sấy khô để thu được nanocomposite xúc tác quang TiO₂@In₂S₃/MIL-101(Cr) và được ký hiệu là TIM.

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

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

Trong thí nghiệm, 50 mg chất xúc tác được phân tán trong dung dịch TC (30 mL, 50 ppm). Phần dung dịch được phân tích bằng máy đo phổ tử

ngoại UV-Vis 2450 ở đỉnh hấp phụ cực đại là 357 nm. Nồng độ dung dịch ban đầu được gọi là C_o , nồng độ dung dịch sau mỗi khoảng thời gian là C . Hiệu suất xử lý được tính theo công thức:

$$H\% = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100$$

Để xác định tác nhân chính của quá trình phân hủy TC khi sử dụng chất xúc tác quang tổng hợp thực hiện thực nghiệm bắt gốc tự do. Các tác nhân bắt gốc tự do được sử dụng, bao gồm: *tert*-butyl alcohol (TBA), potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$), ammonium oxalate monohydrate (AO) và 1,4-benzoquinon (BQ) 10^{-6} mol.L⁻¹ tương ứng với sự bắt giữ gốc hydroxyl ($\cdot OH$), electron (e^-), lỗ trống (h^+) và gốc superoxide ($\cdot O_2^-$) trong phản ứng quang xúc tác phân hủy TC. Các thí nghiệm bắt gốc được thực hiện: Chất bắt gốc được thêm vào dung dịch TC (50 ppm) có chứa 50 mg xúc tác.

Các hỗn hợp dung dịch có chất xúc tác được khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút trong bóng tối trong 60 phút trước khi chiếu bức xạ xenon 300 W. Khoảng 3 mL dung dịch được lấy ra sau mỗi giờ và sau đó được lọc để thu dung dịch. Các mẫu dung dịch được phân tích bằng máy quang phổ UV-Vis 2450 ở bước sóng cực đại $\lambda_{max}=357$ nm.

Tương tự như với thuốc kháng sinh Tetracycline, quá trình phân hủy thuốc nhuộm RR-195 cũng được thực hiện trong điều kiện tương tự. Đỉnh hấp phụ cực đại $\lambda_{max}=541$ nm.

b. Vi nhựa PS

Đánh giá hiệu quả xúc tác của vật liệu phân hủy màng PS: Màng nhựa chứa xúc tác được chế tạo như sau: Dung dịch PS được điều chế bằng cách hòa tan hạt nhựa PS trong tetrahydrofuran (THF), cho thêm 0,05 g bột xúc tác quang composite tổng hợp vào 10 mL dung dịch PS thu được huyền phù. Để hỗn hợp này bay hơi hết dung môi, tạo màng polymer trên bề mặt vật liệu xúc tác và cân M_1 . Hỗn hợp màng PS chứa xúc tác quang được chiếu sáng và khối lượng M_2 được cân sau một khoảng thời gian cố định. Hiệu suất phân hủy được tính theo công thức:

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

Đánh giá hiệu quả loại bỏ vi nhựa polystyrene (PS MPs) của vật liệu composite trong pha lỏng được đánh giá bằng cách sử dụng PS dạng huyền phù (kích thước hạt chủ yếu 0,3-0,4 μm) trong dung dịch có chiếu xạ bằng đèn Xenon 150 W ở nhiệt độ phòng. Trong thí nghiệm, 50 mg chất xúc tác quang được phân tán trong dung dịch PS (30 mL, 200 ppm). Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp này được khuấy từ trong 90 phút để đạt được trạng thái cân bằng hấp phụ và giải hấp. Nồng độ ban đầu (C_o) được lấy tại thời điểm này. Sau

mỗi giờ, lấy ra 3 mL huyền phù và lọc để loại bỏ chất xúc tác. Nồng độ của PS (C) được phân tích bằng máy quang phổ UV-Vis 2450 ($\lambda_{max,PS} = 290$ nm) và hiệu suất xử lý PS được tính theo công thức sau:

$$H\% = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100$$

Để đánh giá hiệu quả xử lý đồng thời vi nhựa polystyrene (PS MPs) và tetracycline (TC) trong pha lỏng bằng vật liệu composite, thí nghiệm được tiến hành như sau: Dung dịch hỗn hợp PS (200 ppm) và TC (30 ppm) được chuẩn bị với tỉ lệ thể tích 1:4. Hỗn hợp này được khuấy từ trong bóng tối 90 phút ở nhiệt độ phòng để đạt cân bằng hấp phụ/giải hấp, và nồng độ ban đầu (C_o) được xác định tại thời điểm này. Sau đó, dung dịch được chiếu sáng bằng đèn Xenon 150 W ở nhiệt độ phòng. Định kỳ mỗi giờ, 3 mL huyền phù được lấy ra, lọc và phân tích nồng độ PS MPs (C_1) và TC (C_2) bằng quang phổ UV-Vis 2450 tương ứng λ_{max} là 290 nm và 541 nm).

2.2.6. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

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

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

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

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

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ (BET) được thực hiện ở nhiệt độ 70K, thực hiện trên thiết bị Micromeritics TriStar 3030 V6.07A.

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

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

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

Phương pháp phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến được đo trên máy HO-SP-DRS100 với vùng sóng 380-1100 nm; độ phân giải 1 nm; sai số ± 1 nm; độ rộng phổ 2nm; lớp phủ BaSO₄; góc tia ngẫu nhiên 0°, kích thước mẫu tối đa 25 mm (đường kính); detector Si Photodiode; vùng hoạt động 5,8 × 5,8 mm; nguồn sáng đèn Halogen 50W Quartz; nguồn điện 230V 50Hz.

Phép đo phổ UV-Vis được thực hiện trên máy Jasco V-750 với hệ thống quang học: Czerny -Turner mount, 2 chùm tia, đơn sắc; nguồn sáng: đèn halogen, đèn Deuterium; bước sóng: 190 - 900 nm; tốc độ quét lên đến 4000 vòng/phút; ánh sáng lạc 0,005%; độ chính xác bước sóng: $\pm 0,2$ nm (tại 656,1 nm); độ lặp lại bước sóng: $\pm 0,05$ nm; độ rộng khe phổ (SBW): 0,1/0,2/0,5 /1/2/5/10 nm; L₂/L₅/L₁₀ nm (Low Stray Light Mode), M₁/M₂ nm (Micro Cell Mode).

Phương pháp phổ quang phát quang PL được đo trên máy Cary Eclipse Fluorescence Spectrometer với nguồn sáng đèn flash Xenon (80 Hz); tốc độ quét tối đa 24.000 nm/phút; sai số $\pm 1,5$ nm; vùng sóng 200–900 nm.

Phương pháp sắc kí lỏng hiệu năng cao được đo trên máy HPLC có đầu dò quang (UV 255 nm) của Shimadzu LabSolutions với tốc độ dòng chảy là 1 ml/phút. Các mẫu (10 μ l, 0,3 mg/ml) được tiêm bằng máy lấy mẫu tự động vào cột (Heritage MA, 4,6 × 50 mm) được ổn định ở 20 °C bằng cách cho pha động (40% acetonitrile với 100 mM AmFm pH=3) trong 1 h trước khi đo.

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

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

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

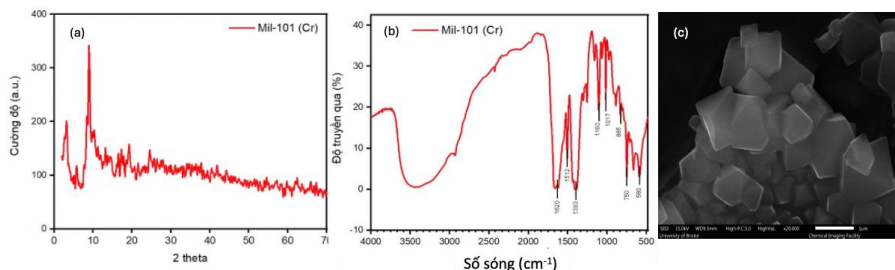
3.1.1. Kết quả thu hồi TPA từ PET thải

Đánh giá độ tinh khiết cao của TPA tái chế hoá học từ nhựa PET thải được thực hiện bằng phương pháp sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC) cho 1 peak phổ có cường độ duy nhất tại thời gian lưu là $t_r=3,171$ rất gần với peak phổ HPLC của TPA thương mại ($t_r=3,180$ do sai số chấp nhận được của sắc

kí đồ HPLC). Phổ FT-IR cũng được thực hiện với mẫu TPA tổng hợp và được so sánh với mẫu tiêu chuẩn thương mại của terephthalic acid. Kết quả này một lần nữa khẳng định quá trình tái chế hóa học nhựa PET thải bằng phương pháp thủy phân kiềm là một phương pháp hiệu quả để sản xuất TPA có độ tinh khiết cao, có thể ứng dụng trong các ngành công nghiệp khác nhau.

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

Vật liệu MIL-101(Cr) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 220°C trong 9 giờ. Kết quả phổ XRD cho thấy vật liệu MIL-101(Cr) tổng hợp có các peak đặc trưng tại $2\theta=3,29^\circ$; $5,11^\circ$; $6,02^\circ$; $8,48^\circ$ và $9,05^\circ/10,32^\circ$ ứng với các mặt phẳng phản xạ (311); (511); (532); (822) và (911) và phổ FT-IR có các peak khoảng 580 cm^{-1} ứng với dao động kéo giãn Cr-O trong MIL-101(Cr) và thể hiện sự kết nối thành công giữa nhóm kim loại Cr^{3+} và $(-\text{COO})^-$ của TPA. Trong khi các đỉnh trong vùng $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các dao động của C=O và dao động kéo giãn không đối xứng của COO^- . Các peak 1512 cm^{-1} và 1393 cm^{-1} tương ứng với dao động C=C. Ngoài ra, các đỉnh ở 1160 , 1017 cm^{-1} , 885 cm^{-1} và 750 cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc vòng thơm. Kết quả ảnh SEM cho thấy cấu trúc và hình thái của vật liệu MIL-101(Cr) là sự kết tụ của các tinh thể bát diện khá đồng đều, kích thước từ 300-400 nm.

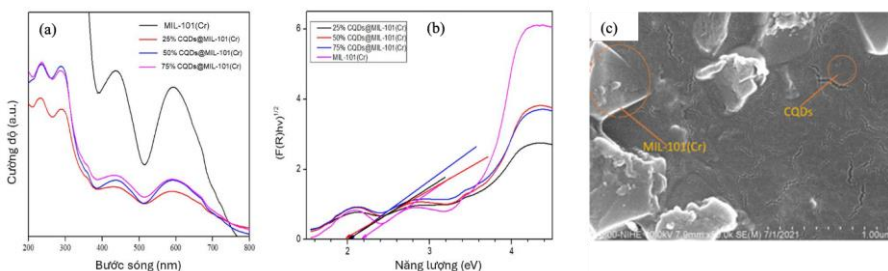


Hình 2: (a) Giảm đồ XRD, (b) Phổ FT-IR và (c) ảnh SEM của MIL-101(Cr)

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của MIL-101(Cr) là loại I điển hình với các đoạn dốc ở áp suất tương đối thấp xác nhận đây là vật liệu có cấu trúc vi mao quản với diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của MIL-101(Cr) tương ứng là $1964\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ và $1,03\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

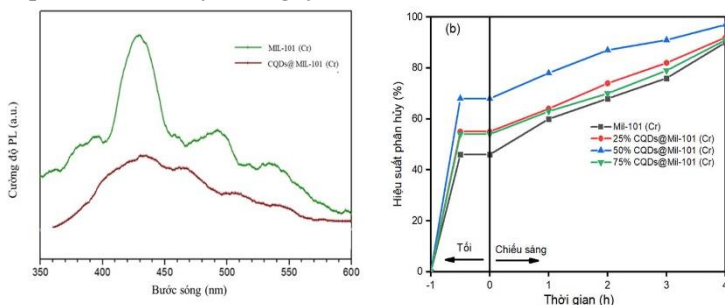
Vật liệu nanocomposite CQDs@MIL-101(Cr) được tổng hợp bằng phương pháp tâm: cho dung dịch CQD vào huyền phù MIL-101(Cr)/ethanol từng giọt. Giảm đồ XRD, FT-IR cho các peak phổ đặc trưng của MIL-101(Cr) và CQDs xuất hiện ở vật liệu composites CQDs@MIL-101(Cr), nhưng do tương tác tương hỗ các peak có cường độ giảm. Ảnh SEM cho thấy CQDs phân tán đều trên bề mặt của MIL-101(Cr).

Vật liệu CQDs@MIL-101(Cr) có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến và năng lượng vùng cấm tối thiểu là 1,98eV.



Hình 2: (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-vis-DRS và (b) Biểu đồ Tauc của MIL-101(Cr) và CQDs@MIL-101(Cr), (c) Ảnh của CQDs@MIL-101(Cr)

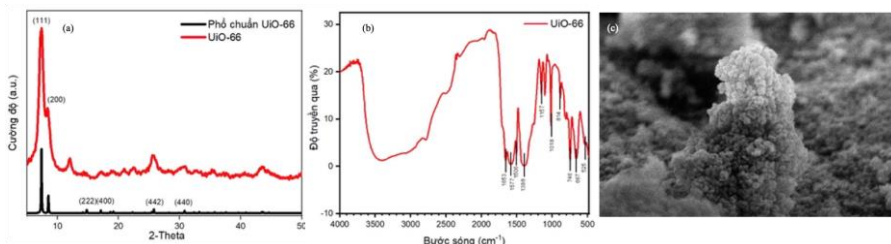
Để làm rõ sự phân tách và tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh dưới tác dụng của bức xạ quang, phổ quang phát quang PL của các vật liệu MIL-101(Cr) và CQDs@MIL-101(Cr) cho thấy CQDs@MIL-101(Cr) có khả năng ức chế cao nhất tốc độ tái hợp electron-lỗ trống quang sinh, tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng quang xúc tác nhờ các thành phần mang điện cho hiệu quả cao để xử lý chất gây ô nhiễm.



Hình 3: Phổ PL của MIL-101(Cr) and CQDs@MIL-101(Cr) và Phân hủy quang học RR-195 với xúc tác khác nhau (theo hàm lượng CQD)

Sau khi đánh giá đặc trưng cấu trúc và đặc tính quang vật liệu, mẫu xúc tác 50% CQDs@MIL-101(Cr) cho thấy hiệu suất phân hủy thuốc nhuộm cao 96% với khối lượng xúc tác: 50 mg, nồng độ thuốc nhuộm: 50 ppm, thời gian phản ứng: 4h, đèn Xenon 300 W, pH = 6,5.

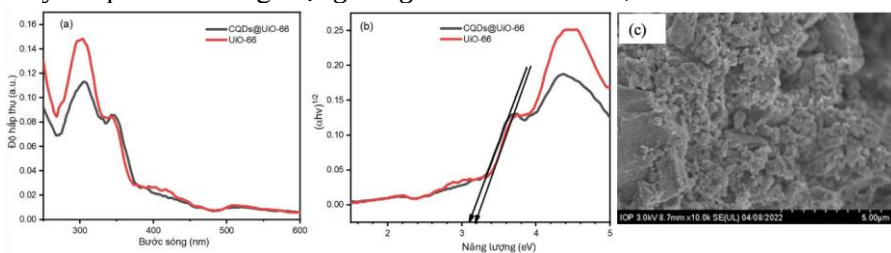
3.1.3. Đặc trưng vật liệu UiO-66 và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của composite CQDs@UiO-66



Hình 4: (a) Giản đồ XRD, (b) Phổ FT-IR và (c) ảnh SEM của UiO-66

Đã tổng hợp được UiO-66 từ acid terephthalic tái chế từ PET thải bằng phương pháp thủy nhiệt ở 120°C trong thời gian thủy nhiệt 36 h. Cấu trúc tinh thể và thành phần pha giản đồ nhiễu xạ tia X với các đỉnh nhiễu xạ chính với góc $2\theta = 7,34; 8,48^\circ$ tương ứng các mặt nhiễu xạ (111); (200) phổ FT-IR thể hiện các đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 3300; 1653; 1577; 1506; 1398; 814; 746; 667 cm^{-1} . Ảnh hiển vi điện tử quét SEM cho thấy UiO-66 có dạng hình hạt kết tụ thành khối lớn, kích thước mỗi hạt khá lớn từ 20-30 nm. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp cho thấy UiO-66 tổng hợp có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp tương ứng là 1017,27 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ và 0,55 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

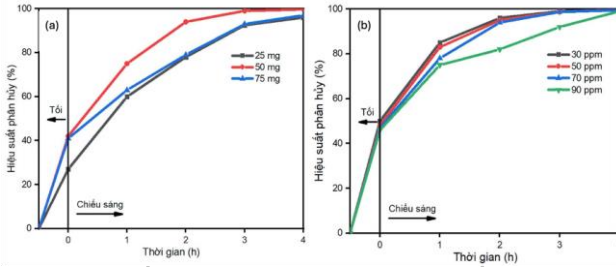
Vật liệu CQDs@UiO-66(Zr) được tổng hợp bằng phương pháp tẩm khi phân tán CQDs trong huyền phù UiO-66/ethanol. Giản đồ XRD, FT-IR cho các peak phổ đặc trưng của UiO-66 và CQDs xuất hiện ở vật liệu composite CQDs@UiO-66, nhưng do tương tác tương hỗ hoặc sự giảm mật độ của các thành phần trong quá trình tạo composite và sự phân tán của CQDs trên bề mặt UiO-66 nên các peak có cường độ giảm. Đồng thời, khi đánh giá phổ DRS cho thấy vật liệu CQDs @ UiO-66 có khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy và qui chiếu năng lượng vùng cấm tối thiểu là 2,4 eV.



Hình 4: (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-vis-DRS và (b) Biểu đồ Tauc của UiO-66 và CQDs@UiO-66, (c) Ảnh của CQDs@UiO-66

Sau khi phân tích đặc trưng cấu trúc vật liệu các mẫu tổng hợp thành công, sử dụng mẫu chất xúc tác quang 50% CQDs (CQDs@UiO-66) tiến hành phản ứng cho thấy hiệu suất phân hủy thuốc nhuộm cao là 99,1% và khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố: loại chất xúc tác, hàm lượng CQDs@UiO-66, khối lượng chất xúc tác, nồng độ của thuốc nhuộm RR 195

và tìm điều kiện tối ưu: khối lượng chất xúc tác: 50 mg, nồng độ thuốc nhuộm: 70 ppm, thời gian phản ứng: 4 h, đèn xenon 300 w.



Hình 5: Hiệu suất phân hủy quang RR-195 bằng cách sử dụng

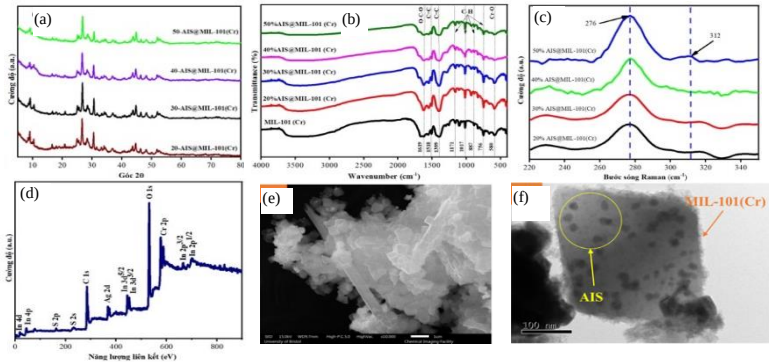
a) CQDs@UiO-66 với các lượng khác nhau, b) CQDs@UiO-66 ở các nồng độ RR-195 khác nhau (30–90 ppm)

Như vậy, composite 50%CQDs@UiO-66 và 50% CQD@MIL-101(Cr) đạt hiệu suất phân hủy cao nhất trong số các vật liệu composite cùng loại. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy cao nhất của composite MIL-101(Cr) (96%) vẫn thấp hơn so với UiO-66 (99,1%). Điều này có thể là do, dù composite MIL-101(Cr) có năng lượng vùng cấm (E_g) thấp hơn, UiO-66 có độ bền và ổn định tốt hơn, đồng thời tương tác hiệu quả với CQDs để tăng hiệu suất lượng tử và hiệu quả quang xúc tác.

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

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

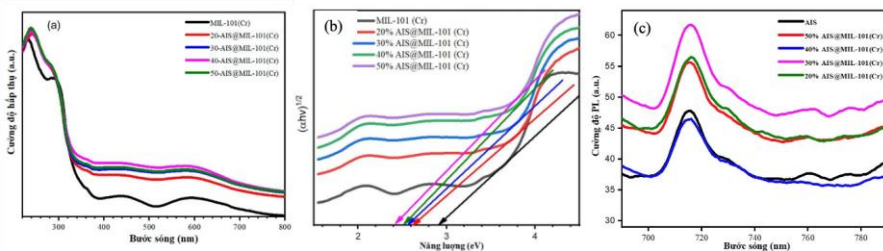
Vật liệu $AgInS_2@MIL-101(Cr)$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ $AgInS_2$ (cũng được tổng hợp trước bằng phương pháp thủy nhiệt ở 180°C trong 24 h) và MIL-101(Cr) cũng ở 180°C trong 24h.



Hình 6: (a) Phổ XRD, (b) FT-IR, (c) phổ Raman, (d) Phổ XPS, (e) Ảnh SEM, (f) Ảnh TEM của vật liệu AIS@MIL-101(Cr)

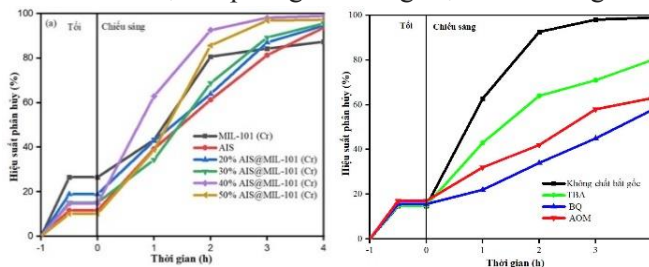
Các đặc trưng vật liệu thể hiện qua phổ XRD, FT-IR, Raman, XPS đã thể hiện quá trình tổng hợp vật liệu composite thành công, đồng thời cho thấy sự tồn tại của Ag^+ , In^{3+} , Cr^{3+} và S^{2-} trong cấu trúc vật liệu. Ảnh SEM, và TEM cho thấy sự phân tán đồng đều của các nano AIS có kích thước cỡ 25,3 nm trên bề mặt MIL-101(Cr).

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) cung cấp thông tin về sự góp mặt của các nguyên tố Ag, In, S, Cr, O, C với tỉ lệ 0,4; 0,2; 0,7; 0,8; 10,5; 87,4%. Và phương trình đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 (BET) cho thấy diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ rỗng của vật liệu với cấu trúc vi mao quản của composite 40% AIS@MIL-101(Cr) ($1121,03 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $0,69 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) và bột MIL-101(Cr) tinh khiết ($1964,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $1,03 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), trong khi AgInS_2 là vật liệu không xốp.



Hình 7: và (a) Phổ DRS, (b) biểu đồ Tauc và (c) phổ PL của AIS, MIL-101(Cr) và (20-50)% AIS@MIL-101(Cr).

Vật liệu 40% AgInS_2 @MIL-101(Cr) cho tiềm năng xúc tác quang hiệu quả nhất khi có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến và năng lượng vùng cấm tối thiểu là 2,4 eV và hạn chế cao nhất về tốc độ tái hợp lỗ trống và electron được tạo ra. Kết quả đánh giá đặc tính quang phù hợp với thực nghiệm khảo sát khả năng phân hủy quang học tốt nhất của tetracycline khoảng 99% với vật liệu composite này so với AIS, MIL-101(Cr) và các composite hàm lượng AIS khác dưới bức xạ mô phỏng ánh sáng mặt trời sau 4 giờ chiếu xạ.



Hình 8: Hiệu suất phân hủy quang xúc tác với các chất xúc tác khác nhau (về hàm lượng AIS) và hiệu suất phân hủy TC của 40% AIS@MIL-101(Cr) sau khi thêm tác nhân gốc dập tắt

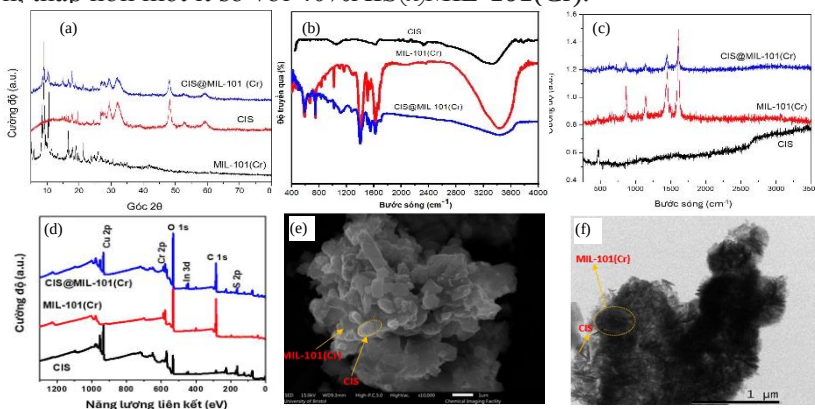
Để nghiên cứu sâu hơn về cơ chế của quá trình phân hủy quang xúc tác TC, thí nghiệm tắt các gốc hoạt động đã được thực hiện trong quá trình quang xúc tác. Cụ thể, việc bổ sung BQ và AOM làm cho hiệu quả phân hủy giảm đáng kể, cho thấy các cấu tử hoạt động chính là $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ trong quá trình phân hủy quang. Đồng thời, Trong thực nghiệm này, phân hủy quang xúc tác TC được thực hiện bằng 40% AIS@MIL-(Cr) năm chu kỳ dưới bức xạ chiếu từ đèn Xenon 125W cho thấy hiệu suất quang phân hủy TC vì hiệu suất loại bỏ TC trong 5 lần tái chế vẫn đạt lần lượt là 97,4%, 96,3%, 95,7%, 94,6% so với lần chạy ban đầu là 98,9%.

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

Vật liệu $\text{CuInS}_2\text{@MIL-101(Cr)}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt “one pot” từ CuInS_2 (được tổng hợp trước bằng phương pháp thủy nhiệt ở 180°C trong 24 h) và $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ cùng với TPA tái chế hoá học từ nhựa PET ở 180°C trong 12h.

Kết quả phổ XRD, FT-IR, Raman, XPS và ảnh SEM, TEM của composite CIS@MIL-101(Cr) cho kết quả tổng hợp thành công vật liệu tương tự AIS@MIL-101(Cr).

Vật liệu 40% $\text{CuInS}_2\text{@MIL-101(Cr)}$ và xác định năng lượng vùng cấm thấp (1,26 và 1,95eV) cho hoạt động quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến cao và cho hiệu suất phân hủy TC đạt 98,2% sau 5 giờ chiếu ánh sáng khả kiến, thấp hơn một ít so với 40%AIS@MIL-101(Cr).



Hình 9: (a) Phổ XRD, (b) FT-IR, (c) phổ Raman, (d) Phổ XPS, (e) Ảnh SEM, (f) Ảnh TEM của vật liệu CIS@MIL-101(Cr)

Nghiên cứu động học của phản ứng quang xúc tác được phát hiện là tuân theo động học bậc nhất, và tác động của các chất phản ứng đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng chất bắt gốc. Các tác nhân h^+ và e^- đặc biệt

•O₂⁻ được phát hiện là các chất chiếm ưu thế trong quá trình phân hủy TC bằng quang xúc tác CIS@MIL-101(Cr).

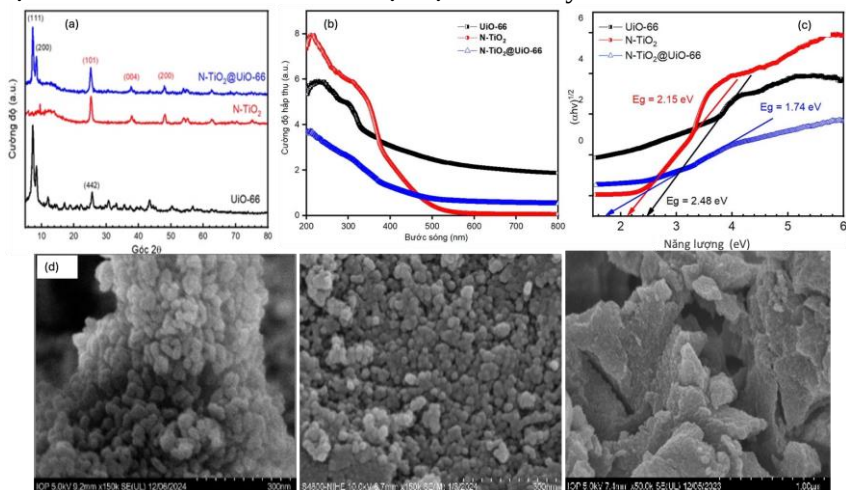
Như vậy, hai chalcogenide AgInS₂ và CuInS₂ mặc dù đặc tính quang có sự khác biệt, nhưng do thành phần điện tích và cấu trúc tương tự, nên khi kết hợp với cùng chất mang MIL-101(Cr) tạo vật liệu composite, có hiệu suất quang và cơ chế phân hủy quang đối với TC khá tương đồng.

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

Vi nhựa PS tồn tại dưới dạng huyền phù được điều chế bằng cách hoà tan với nồng độ 200 ppm trong dung dịch chứa hỗn hợp THF/H₂O với tỉ lệ thể tích là 1:4. Bằng phương pháp đo phổ tán xạ ánh sáng động DLS cho kích thước của hạt vi nhựa dạng huyền phù là 0,3-0,4 μ m.

3.3.1. Đặc trưng và hoạt tính xúc tác của vật liệu N-TiO₂@UiO-66

Phổ XRD cho thấy các peak đặc trưng của N-TiO₂ và UiO-66 xuất hiện trên phổ của composite N-TiO₂@UiO-66, và ảnh SEM cho thấy N-TiO₂ gồm các hạt nhỏ cỡ 15-20 nm phân tán đều trên bề mặt kết khối UiO-66. Composite N-TiO₂@UiO-66 có E_g (2,3 eV) thấp hơn so với UiO-66 (2,9 eV) chứng tỏ khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy của vật liệu này đã được cải thiện tốt hơn khi đưa N-TiO₂ lên vật liệu MOF này.

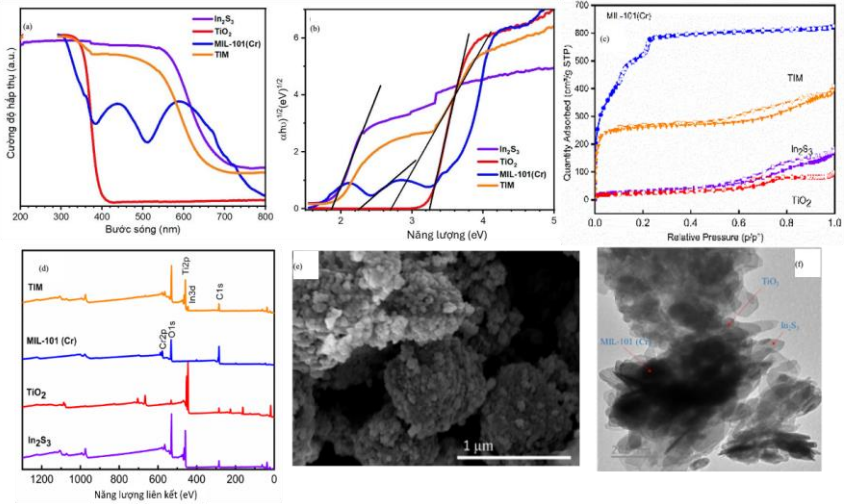


Hình 10: (a) Phổ XRD, (b) Phổ DRS, (c) Biểu đồ Tauc, (d) Ảnh SEM của UiO-66, N-TiO₂ và N-TiO₂@UiO-66

Đánh giá khả năng quang xúc tác phân hủy PS dưới dạng màng PS – (N-TiO₂@UiO-66). Trọng lượng PS giảm 25% sau 4 tuần chiếu xạ, sau đó quá trình giảm chậm, hiệu suất phân hủy đạt 36% sau 9 tuần chiếu xạ. Trong khi đó năng lượng quang xúc tác của N-TiO₂@UiO-66 trong dung dịch chứa

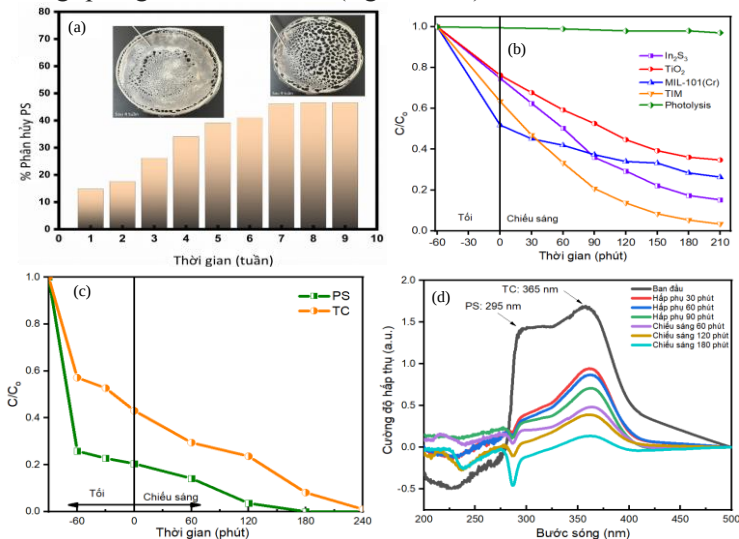
polystyrene huyền phù có nồng độ 200 ppm, được chiếu xạ trong 24 h, đèn xenon 150 W, sau 24 h hiệu suất xử lý PS đạt gần 100%.

3.3.2. Đặc trưng và hoạt tính xúc tác của vật liệu $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ (TIM)



Hình 11: (a) Phổ DRS, (b) Biểu đồ Tauc, (c) Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 , (d) Phổ XPS, (e) Ảnh SEM, (f) Ảnh TEM của $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr})$

Vật liệu $\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{S}_3/\text{UiO-66}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ TiO_2 , In_2S_3 và $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ cùng TPA tái chế ở 120°C trong 12h. Vật liệu nanocomposite TIM tổng hợp được có khả năng hấp phụ rất tốt với diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng thích ứng ($956 \text{ m}^2/\text{g}$ và $0,604 \text{ cm}^3/\text{g}$) và có khả năng quang xúc tác nổi bật ($E_g=2,7 \text{ eV}$).



Hình 12: (a) Hiệu suất phân hủy PS của màng mỏng PS- $(\text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr}))$ dưới ánh sáng khả kiến, (b) C/C_0 theo thời gian phản ứng trên In_2S_3 , TiO_2 , MIL-101(Cr) và nanocomposite TIM, (c) Hiệu suất loại bỏ và (d) Phổ UV-Vis mô tả quá trình loại bỏ đồng thời PS (200 ppm) và TC (30 ppm) trong nước bằng vật liệu nanocomposite TIM

Trong các trường hợp riêng lẻ, TC và PS có thể được xử lý bằng quang xúc tác hoặc hấp phụ. Cụ thể đối với TC, 0,3g/L chất xúc tác quang TIM có thể xử lý 98,67% TC 30 mg/L sau 180 phút chiếu xạ ánh sáng khả kiến ở pH=5. Trong khi đó, với thực nghiệm hỗn hợp màng mỏng PS – $(\text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101}(\text{Cr}))$ có % hao hụt khối lượng diễn ra nhanh chóng trong vòng 6 tuần đầu (giảm 41,6% trọng lượng), sau đó tốc độ phân hủy có xu hướng chậm lại và đạt hiệu suất phân hủy 46,6% sau 9 tuần chiếu xạ bằng đèn Xenon 150 W, hiệu quả hơn màng PS-(N- $\text{TiO}_2@ \text{UiO-66}$); còn khi xử lý với huyền phù PS trong pha lỏng có hiệu suất hấp phụ PS tăng từ 53,73% lên 97,93% trong khoảng thời gian từ 15 đến 75 phút ở pha lỏng.

Đặc biệt, khi xử lý hỗn hợp PS MPs (200 ppm) và TC (30 ppm) trong hỗn hợp dung môi cho kết quả 78% PS sau 90 phút hấp phụ và loại bỏ hoàn toàn sau 180 phút chiếu xạ (hiệu quả loại bỏ PS trong hỗn hợp chậm hơn so với loại bỏ riêng lẻ do sự hấp phụ cạnh tranh của TC trên bề mặt chất xúc tác, làm chậm quá trình hấp phụ PS vào các tâm hoạt động) và hiệu quả loại bỏ TC đạt 99,9% sau 4 h chiếu xạ.

Hơn nữa, nanocomposite TIM cho thấy độ ổn định cao, duy trì hiệu suất phân hủy TC là 95% sau 5 chu kỳ và hiệu suất hấp phụ PS là 94% sau 5 chu kỳ. Điều này là do sự liên kết chặt chẽ giữa các pha hoạt động và cơ chế chuyển electron giữa TiO_2 và In_2S_3 .

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

- Đã tổng hợp thành công được vật liệu UiO-66 và MIL-101(Cr) từ TPA tái chế từ nhựa PET thải với diện tích bề mặt lần lượt là 1017,27 và 1964,01 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, các kết quả về XRD, FT-IR và ảnh SEM cho kết quả của hai vật liệu MOFS này khi tổng hợp bằng TPA tái chế từ nguồn PET thải phù hợp với các thông số của mẫu chuẩn và vật liệu được tổng hợp từ TPA thương mại đã được công bố.

Khảo sát đặc tính quang xúc tác vật liệu composite trên nền hai vật liệu MOFS này là $\text{CQDS}@ \text{UiO-66}(\text{Zr})$ và $\text{CQDS}@ \text{MIL-101}(\text{Cr})$ được tiến hành thực nghiệm phản ứng xử lý thuốc nhuộm RR-195. Kết quả cho thấy cả 2 vật liệu composite đều cho khả năng phân hủy quang với thuốc nhuộm cao nhất với hàm lượng CQD 50%, tuy nhiên hiệu suất phân hủy của vật liệu composite $\text{CQDs}@ \text{MIL-101}(\text{Cr})$ thấp hơn của $\text{CQDs}@ \text{UiO-66}$, lần lượt là 96% và 99,1%. Kết quả thực nghiệm cũng cho thấy giai đoạn đầu xử lý RR-

195% khi chưa có chiếu sáng để thực hiện phân hủy quang, hiệu suất xử lý của CQD@MIL-101(Cr) cao hơn CQD@UiO-66 là khoảng 70% so với 42%, điều này có thể do đặc tính diện tích bề mặt riêng của MIL-101(Cr) lớn hơn. Sau đó, hoạt động phân hủy quang được thực hiện khi được chiếu bức xạ khả kiến và cho thấy hiệu suất cao hơn ở composite của UiO-66 , có thể do UiO-66 là vật liệu MOFS có độ bền và ổn định tốt, đồng thời đã có sự tương hỗ hiệu quả giữa các vật liệu thành phần là CQD và UiO-66 làm cho đặc tính oxi hoá quang phân hủy tốt hơn.

- Các vật liệu composite trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr) được tổng hợp tiếp tục theo phương pháp thủy nhiệt $\text{AgInS}_2\text{@MIL-101(Cr)}$, $\text{CuInS}_2\text{@MIL-101(Cr)}$, $\text{N-TiO}_2\text{@UiO-66}$ và $\text{TiO}_2\text{@In}_2\text{S}_3/\text{MIL-101(Cr)}$ với mong muốn có đặc tính quang cải thiện so với vật liệu MOFS ban đầu, được chia thành các nhóm để xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy. Cụ thể:

+ Nhóm vật liệu composite của các chalcogenide 3 thành phần I-II-VI₂ (AgInS_2 và CuInS_2) trên nền MIL-101(Cr) được tiến hành thực nghiệm phản ứng xử lý thuốc kháng sinh TC với cấu trúc vòng thơm bền, khó phân hủy. Trong các vật liệu tổng hợp, 40% $\text{AgInS}_2\text{@MIL-101(Cr)}$ và 40% $\text{CuInS}_2\text{@MIL-101(Cr)}$ có năng lượng vùng cấm lần lượt là (2,4 eV) và (1,26 và 1,95 eV) với hiệu suất lượng tử và khả năng ức chế quá trình tái tổ hợp electron-lỗ trống quang tốt nhất được thể hiện ở phổ PL. Kết quả đánh giá hiệu quả phân hủy quang tetracycline cho thấy $\text{AgInS}_2\text{@MIL-101(Cr)}$ thể hiện khả năng phân hủy quang học tốt nhất (khoảng 99%) so với AIS và MIL-101(Cr) dưới ánh sáng khả kiến sau 4 h chiếu xạ. Trong khi đó, 40% CIS@MIL-101(Cr) cho hiệu suất phân hủy TC đạt 98,2% kể cả trong khoảng thời gian dài hơn 5 h chiếu ánh sáng khả kiến, thấp hơn so với 40% AIS@MIL-101(Cr) .

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

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

Thực nghiệm đối với vật liệu $\text{N-TiO}_2\text{@UiO-66(Zr)}$: i) Khả năng quang xúc tác phân hủy PS theo phương pháp tạo màng PS-($\text{N-TiO}_2\text{@UiO-66(Zr)}$),

trọng lượng PS giảm 25% sau 4 tuần chiếu bức xạ xenon 150 W mô phỏng ánh sáng mặt trời, quá trình sau đó giảm chậm, hiệu suất phân hủy đạt 36% sau 9 tuần chiếu xạ; ii) $\text{N-TiO}_2@\text{UiO-66}$ xử lý PS dưới dạng huyền phù trong môi trường lỏng sau 24 h đạt hiệu suất gần 100%.

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

Kiến nghị

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

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

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

- Hoàn thiện quy trình tổng hợp TPA từ nguồn PET thải, và thực hiện tổng hợp vật liệu UiO-66 và MIL-101(Cr) từ TPA tái chế. Khảo sát đặc tính quang xúc tác vật liệu composite trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr) qua quá trình xử lý thuốc nhuộm RR-195.

- Trên cơ sở các vật liệu UiO-66 và MIL-101(Cr) kết hợp các pha hoạt tính có hoạt tính quang như TiO_2 và các chalcogenide tạo vật liệu composite mới:

- + Lần đầu ứng dụng nhóm vật liệu composite của các chalcogenide 3 thành phần I-II-VI₂ (AgInS_2 và CuInS_2) trên nền MIL-101(Cr) để xử lý thuốc kháng sinh TC và bước đầu nghiên cứu cơ chế quá trình phân hủy trên vật liệu xúc tác tổng hợp.

- + Lần đầu khảo sát khả năng loại bỏ PS MPs sử dụng vật liệu composite trên nền UiO-66 và MIL-101(Cr), và loại bỏ đồng thời TC và PS MPs trong môi trường nước.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

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