

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Trịnh Lê Thiện

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MÀNG XÚC TÁC
CHỨA MỘT SỐ KIM LOẠI OXIDES/ $U\text{iO}-66-\text{NO}_2$ TRÊN
NỀN POLYMER ĐỂ XỬ LÝ CHẤT HỮU CƠ ĐỘC HẠI

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

Hà Nội, 2026

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Trịnh Lê Thiện

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MÀNG XÚC TÁC
CHỨA MỘT SỐ KIM LOẠI OXIDES/ $UiO-66-NO_2$ TRÊN
NỀN POLYMER ĐỂ XỬ LÝ CHẤT HỮU CƠ ĐỘC HẠI

Chuyên ngành: HÓA DẦU

Mã số: 9520301.02

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. GS. TS. LÊ THANH SƠN
2. TS. TRỊNH XUÂN ĐẠI

Hà Nội, 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tác giả xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của bản thân tác giả. Các kết quả nghiên cứu và các kết luận trong luận án này là trung thực và không sao chép từ bất kỳ một nguồn tài liệu nào và dưới bất kỳ hình thức nào. Việc tham khảo các nguồn tài liệu đã được thực hiện trích dẫn và ghi nguồn tài liệu tham khảo đúng quy định.

Tác giả luận án

Trịnh Lê Thiện

LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến Giáo sư Lê Thanh Sơn - người thầy đáng kính đã tiếp nhận, giao đề tài luận án và luôn tận tình hướng dẫn và tạo mọi điều kiện thuận lợi để tôi có thể hoàn thành chặng đường nghiên cứu sinh.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn Tiến sĩ Trịnh Xuân Đại - người thầy mẫu mực đã trực tiếp hướng dẫn và hỗ trợ tôi rất nhiều trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Xin gửi lời cảm ơn trân trọng đến toàn thể các thầy cô trong Khoa Hóa học, đặc biệt là các thầy cô của Bộ môn Hóa dầu, phòng thí nghiệm Hoá dầu, phòng thí nghiệm Bộ môn Công nghệ Hóa học, những người đã truyền đạt cho tôi không chỉ kiến thức chuyên môn quý báu, mà còn là những bài học, kỹ năng và kinh nghiệm sống vô giá.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn thân thương nhất đến gia đình - những người luôn yêu thương, tin tưởng và ủng hộ tôi vô điều kiện. Tôi cũng biết ơn anh chị em và bạn bè thân thiết đã luôn đồng hành, giúp đỡ tôi trong suốt hành trình học tập và nghiên cứu vừa qua.

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	
LỜI CẢM ƠN	
MỤC LỤC.....	1
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT.....	4
DANH MỤC HÌNH VẼ.....	5
DANH MỤC BẢNG.....	10
MỞ ĐẦU.....	13
1. Lý do chọn đề tài.....	13
2. Mục đích, đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....	14
3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn.....	15
3.1. Ý nghĩa khoa học.....	15
3.2. Ý nghĩa thực tiễn.....	16
4. Những đóng góp mới của luận án.....	16
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	18
1.1. Vấn đề ô nhiễm chất hữu cơ tại Việt Nam.....	18
1.1.1. Thực trạng hiện nay.....	18
1.1.2. Nguồn gốc phát thải các chất hữu cơ.....	19
1.1.3. Xanh methylen.....	22
1.2. Các phương pháp xử lý chất hữu cơ ô nhiễm và thách thức hiện tại.....	24
1.3. Các kim loại oxide CuO, Fe ₂ O ₃ , MnO ₂	25
1.3.1. Đồng (II) oxide.....	25
1.3.2. Sắt (III) oxide.....	27
1.3.3. Mangan (IV) Oxide.....	28
1.4. Vật liệu khung hữu cơ - kim loại.....	31
1.5. Màng xúc tác quang.....	37
1.5.1. Cấu tạo và cơ chế hoạt động của màng quang xúc tác.....	37
1.5.2. Vật liệu màng xúc tác – Vai trò của polymer.....	40

1.5.3. Màng TFC-PA	42
1.6. Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước	44
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	46
2.1. Hoá chất và thiết bị	46
2.1.1. Hoá chất	46
2.1.2. Thiết bị và dụng cụ	47
2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu	47
2.2.1. Tổng hợp vật liệu UiO-66-NO ₂	47
2.2.2. Tổng hợp vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	48
2.2.3. Tổng hợp vật liệu Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	48
2.2.4. Tổng hợp vật liệu MnO ₂ /UiO-66-NO ₂	49
2.3. Quy trình tổng hợp màng xúc tác quang	49
2.3.1. Tổng hợp màng nền polysulfone	49
2.3.2. Tổng hợp màng TFC-PA tích hợp vật liệu quang xúc tác	49
2.4. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu, đặc trưng màng xúc tác quang	50
2.4.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD)	50
2.4.2. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)	50
2.4.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)	51
2.4.4. Phương pháp hấp phụ - giải hấp nitơ (BET)	51
2.4.5. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS)	51
2.5. Khảo sát khả năng xử lý MB của các vật liệu xúc tác quang	52
2.6. Khảo sát khả năng xử lý MB của màng TFC-PA mang vật liệu xúc tác quang	52
2.7. Khảo sát tác nhân phân hủy chính	52
2.8. Phương pháp xử lý số liệu	53
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	55
3.1. Đặc trưng các vật liệu MOFs và các vật liệu kim loại oxide/MOF	55
3.1.1. Vật liệu UiO-66-NO ₂	55
3.1.2. Vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	58
3.1.3. Vật liệu Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	65

3.1.4. Vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$	70
3.2. Đặc trưng các màng mang vật liệu xúc tác quang	76
3.2.1. Đặc trưng của màng xúc tác quang $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	76
3.2.2. Đặc trưng của màng xúc tác quang $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	80
3.2.3. Đặc trưng của màng xúc tác quang $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	85
3.3. Khảo sát khả năng xử lý MB của vật liệu xúc tác.....	89
3.3.1. Vật liệu $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$	89
3.3.2. Vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$	94
3.4. Khảo sát khả năng xử lý MB của màng xúc tác.....	100
3.4.1. Màng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	100
3.4.2. Màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	109
3.4.3. Màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	117
KẾT LUẬN	126
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH NGHIÊN CỨU	128
CÔNG BỐ TẠI CÁC HỘI NGHỊ QUỐC TẾ VÀ QUỐC GIA	129
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	130

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

AOPs	Advanced oxidation processes	Quá trình oxy hoá nâng cao
MOFs	Metal-organic frameworks	Vật liệu khung hữu cơ-kim loại
E_g	Energy gap	Năng lượng vùng cấm
MB	Methylene blue	Xanh methylen
UV	Ultraviolet	Cực tím
SBU	Secondary building unit	Đơn vị cấu trúc thứ cấp
DMF	Dimethylformamide	
PSf	Polysulfone	
MPD	m-phenylenediamine	
TMC	Trimesol chloride	
TFC-PA	Thinfilm composite-colyamide	Composite lớp mỏng- polyamide
PA	Polyamide	
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid	
DMSO	Dimethyl sulfoxide	
p-BQ	p-Benzoquinone	
IPA	Isopropyl alcohol	
XRD	X-ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
ATR-FTIR	Attenuated total reflectance- Fourier transform infrared	Hồng ngoại biến đổi Fourier sử dụng kỹ thuật phản xạ toàn phần suy giảm
EDX	Energy dispersive X-ray	
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
BET	Brunauer–Emmett–Teller	
UV-Vis DRS	Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy	Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1: Cấu trúc tinh thể của CuO [18]	26
Hình 1.2: Cấu trúc tinh thể của α -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃ và ϵ -Fe ₂ O ₃ [30].....	28
Hình 1.3: Cơ chế quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ của MnO ₂ [12]	30
Hình 1.4: MOFs tạo ra từ các nút kim loại khác nhau và các phối tử bắc cầu [62]....	33
Hình 1.5: Quá trình quang xúc tác của vật liệu MOFs [76].....	34
Hình 1.6: Cấu trúc UiO-66-NO ₂ [25].....	35
Hình 1.7: (a) Quy trình trùng hợp màng TFC-PA, (b) Mô tả phản ứng giữa hai monome MPD và TMC [36]	43
Hình 2.1: Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66-NO ₂	48
Hình 2.2: Mô tả quá trình tạo màng TFC-PA	50
Hình 3.1: Biểu đồ XRD của vật liệu UiO-66-NO ₂	55
Hình 3.2: Phổ ATR-FTIR của vật liệu UiO-66-NO ₂	56
Hình 3.3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N ₂ (BET) của vật liệu UiO-66-NO ₂ ..	57
Hình 3.4: Ảnh SEM của vật liệu UiO-66-NO ₂	57
Hình 3.5: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu UiO-66- NO ₂	58
Hình 3.6: Biểu đồ Tauc của vật liệu UiO-66- NO ₂	58
Hình 3.7: Biểu đồ XRD của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	59
Hình 3.8: Phổ ATR-FTIR của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	60
Hình 3.9: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	61
Hình 3.10: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N ₂ (BET) của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	62
Hình 3.11: Ảnh SEM của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	63
Hình 3.12: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂ với các hàm lượng CuO khác nhau.....	64
Hình 3.13: Biểu đồ Tauc của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂ với các hàm lượng CuO khác nhau.....	64

Hình 3.14: Giảm đồ XRD của vật liệu Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	65
Hình 3.15: Phổ ATR-FTIR của vật liệu Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	66
Hình 3.16: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của vật liệu Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	67
Hình 3.17: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N ₂ (BET)	68
Hình 3.18: Ảnh SEM của vật liệu Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	68
Hình 3.19: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ với các hàm lượng Fe ₂ O ₃ khác nhau	69
Hình 3.20: Giảm đồ Tauc của vật liệu Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ với các hàm lượng Fe ₂ O ₃ khác nhau.....	70
Hình 3.21: Giảm đồ XRD của vật liệu MnO ₂ /UiO-66-NO ₂	71
Hình 3.22: Phổ ATR-FTIR của vật liệu MnO ₂ /UiO-66-NO ₂	72
Hình 3.23: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của vật liệu MnO ₂ /UiO-66-NO ₂	73
Hình 3.24: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N ₂ (BET) của vật liệu MnO ₂ /UiO-66-NO ₂	74
Hình 3.25: Ảnh SEM của vật liệu MnO ₂ /UiO-66-NO ₂	75
Hình 3.26: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu MnO ₂ /UiO-66-NO ₂ với các hàm lượng MnO ₂ khác nhau.....	75
Hình 3.27: Giảm đồ XRD của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	76
Hình 3.28: Phổ ATR-FTIR của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	77
Hình 3.29: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	78
Hình 3.30: Phổ UV-Vis DRS của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA với các hàm lượng CuO/UiO-66-NO ₂ khác nhau.....	80
Hình 3.31: Giảm đồ Tauc của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA với các hàm lượng CuO/UiO-66-NO ₂ khác nhau	80
Hình 3.32: Giảm đồ XRD của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	81
Hình 3.33: Phổ ATR-FTIR của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	82

Hình 3.34: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	83
Hình 3.35: Phổ UV-Vis DRS của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA với các hàm lượng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ khác nhau.....	85
Hình 3.36: Giảm đồ Tauc của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA với các hàm lượng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ khác nhau	85
Hình 3.37: Giảm đồ XRD của màng MnO ₂ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA	86
Hình 3.38: Phổ ATR-FTIR của màng MnO ₂ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA	87
Hình 3.39: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của màng MnO ₂ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	89
Hình 3.40: Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO ₂	90
Hình 3.41: Ảnh hưởng thời gian tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO ₂	91
Hình 3.42: Ảnh hưởng lượng CuO được mang lên UiO-66-NO ₂ đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO ₂	92
Hình 3.43: Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO ₂	93
Hình 3.44: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO ₂	94
Hình 3.45: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng xúc tác quang của Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	95
Hình 3.46: Ảnh hưởng của thời gian nung đến khả năng xúc tác quang của Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	96
Hình 3.47: Ảnh hưởng của hàm lượng Fe ₂ O ₃ mang lên UiO-66-NO ₂ đến khả năng xúc tác quang của Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	97
Hình 3.48: Ảnh hưởng của nồng độ MB đến khả năng xúc tác quang của Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	98

Hình 3.49: Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2$	99
Hình 3.50: Thời gian cân bằng hấp phụ của màng $\text{CuO}/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	100
Hình 3.51: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{CuO}/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	101
Hình 3.52: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{CuO}/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	103
Hình 3.53: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{CuO}/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	105
Hình 3.55: Động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng $\text{CuO}/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$ đối với MB	106
Hình 3.56: Động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính của màng $\text{CuO}/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$ đối với MB	107
Hình 3.57: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng $\text{CuO}/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	108
Hình 3.58: Thời gian cân bằng hấp phụ của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{PA}$ với MB	109
Hình 3.59: Ảnh hưởng của hàm lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2$ trên màng đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	110
Hình 3.60: Ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	112
Hình 3.61: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	112
Hình 3.62: Khả năng tái sinh của màng xúc tác quang $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	114
Hình 3.63: Đồ thị động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$ đối với MB	115
Hình 3.64: Đồ thị động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$ đối với MB	115

Hình 3.65: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	116
Hình 3.66: Thời gian cân bằng hấp phụ của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	117
Hình 3.67: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu xúc tác đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	118
Hình 3.68: Ảnh hưởng của pha tán đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	119
Hình 3.69: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp màng PA đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	120
Hình 3.71: Đồ thị động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ đối với MB	123
Hình 3.72: Đồ thị động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ đối với MB	124
Hình 3.73: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	125

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1: Hoá chất	46
Bảng 3.1: Thành phần các nguyên tố trong vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	61
Bảng 3.2: Thành phần các nguyên tố trong vật liệu Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	67
Bảng 3.3: Thành phần các nguyên tố trong vật liệu MnO ₂ /UiO-66-NO ₂	73
Bảng 3.4: Thành phần các nguyên tố trong màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA	79
Bảng 3.5: Thành phần các nguyên tố trong màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA	84
Bảng 3.6: Thành phần các nguyên tố trong màng MnO ₂ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA	89

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Sự khan hiếm nguồn nước sạch đang là một trong những thách thức mang tính toàn cầu, chịu tác động cộng từ sự gia tăng dân số, biến đổi khí hậu và quá trình công nghiệp hóa. Theo các báo cáo về tài nguyên nước thế giới, hàng tỷ người hiện không được tiếp cận với nước an toàn, biến đây thành một cuộc khủng hoảng quy mô rộng. Trong bối cảnh đó, ô nhiễm nguồn nước bởi các hợp chất hữu cơ độc hại phát sinh từ các ngành công nghiệp mũi nhọn (hóa dầu, hóa chất, dệt nhuộm...) đang ngày càng trở nên nghiêm trọng. Đặc trưng bởi cấu trúc vòng thơm phức tạp, độ độc tính sinh học cao và khả năng tồn tại bền vững, các hợp chất hữu cơ này rất khó bị xử lý triệt để bởi các hệ thống vi sinh hay hóa lý thông thường. Do đó, việc nghiên cứu ứng dụng các công nghệ oxy hóa nâng cao (AOPs), tiêu biểu là quang xúc tác dị thể, nhằm oxy hóa hoàn toàn các chất ô nhiễm thành sản phẩm vô hại (CO_2 , H_2O) đang trở thành một hướng đi đầy triển vọng.

Trong lĩnh vực quang xúc tác, các oxide kim loại chuyển tiếp như CuO , Fe_2O_3 và MnO_2 đã và đang nhận được sự quan tâm đặc biệt nhờ sở hữu năng lượng vùng cấm hẹp, cho phép chúng kích hoạt hiệu quả dưới điều kiện ánh sáng khả kiến, cùng với ưu điểm chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, rào cản lớn nhất khi ứng dụng các oxide này ở dạng đơn thể là tốc độ tái hợp của cặp hạt tải điện quang sinh (điện tử và lỗ trống) diễn ra rất nhanh. Sự triệt tiêu lẫn nhau của các hạt tải điện này trước khi chúng kịp tham gia vào phản ứng bề mặt làm suy giảm nghiêm trọng hiệu suất tạo ra các gốc tự do có tính oxy hóa mạnh ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$), giới hạn khả năng xử lý thực tế của vật liệu.

Để khắc phục rào cản vật lý này, một chiến lược thiết kế tiên tiến là tiến hành lai ghép các oxide kim loại nói trên với hệ vật liệu khung hữu cơ - kim loại (MOFs) nhằm tạo nên các cấu trúc xúc tác dị thể. Trong đó, hệ vật liệu UiO-66-NO_2 nổi bật nhờ độ bền cơ - nhiệt và sự ổn định hóa học cao trong môi trường nước, axit và một số dung môi hữu cơ. Việc kết hợp UiO-66-NO_2 với các oxide kim loại giúp phân

tách hiệu quả cặp hạt tải điện và kéo dài đáng kể thời gian tồn tại của điện tử và lỗ trống quang sinh. Sự kết hợp hiệp đồng này không chỉ giúp cấu trúc dị thể có năng lượng vùng cấm tối ưu để hấp thụ mạnh ánh sáng khả kiến, mà còn bảo toàn được những tâm oxy hóa - khử có thể năng mạnh nhất để bẻ gãy cấu trúc bền vững của các hợp chất hữu cơ.

Mặc dù các hệ xúc tác dị thể dạng bột thể hiện hoạt tính quang hóa ưu việt, việc triển khai chúng vào các hệ thống xử lý liên tục lại vấp phải những thách thức lớn về mặt kỹ thuật: vật liệu bột rất khó phân tách và thu hồi khỏi dòng nước sau xử lý, dễ bị co cụm làm mất diện tích bề mặt hoạt động và tiềm ẩn nguy cơ phát tán gây ô nhiễm thứ cấp. Giải pháp để giải quyết vấn đề này là cố định hệ xúc tác dị thể lên một nền màng polymer chọn lọc để tạo thành hệ màng quang xúc tác. Thiết kế này không chỉ khắc phục hoàn toàn nhược điểm khó thu hồi, tái sinh của xúc tác dạng bột, mà còn tạo ra một cơ chế hoạt động kép: màng lọc đóng vai trò như một rào cản vật lý giúp tập trung các chất ô nhiễm trên bề mặt, tạo điều kiện lý tưởng để các tâm quang xúc tác phân hủy chúng ngay lập tức. Quá trình tự làm sạch này giúp giảm thiểu đáng kể hiện tượng tắc nghẽn màng, duy trì hiệu suất thông lượng cao và kéo dài tuổi thọ của hệ thống.

Xuất phát từ những phân tích và nhận định trên, đề tài sẽ tập trung nghiên cứu “Nghiên Cứu Tổng Hợp Màng Xúc Tác Chứa Một Số Kim Loại Oxides/ $UiO-66-NO_2$ Trên Nền Polymer Để Xử Lý Chất Hữu Cơ Độc Hại” đã được lựa chọn thực hiện trong luận án này, hướng tới việc chế tạo thành công các hệ màng quang xúc tác ứng dụng hiệu quả trong xử lý nguồn nước nhiễm các hợp chất hữu cơ khó phân hủy.

2. Mục đích, đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Luận án hướng tới mục tiêu cốt lõi là khắc phục những hạn chế kỹ thuật của xúc tác quang dị thể truyền thống, cụ thể là vấn đề khó thu hồi vật liệu sau xử lý và hiện tượng tái hợp nhanh của cặp điện tử - lỗ trống. Để giải quyết thách thức này, nghiên cứu tập trung nghiên cứu tổng hợp các hệ vật liệu quang xúc có cấu trúc dị thể (heterojunction) và cố định chúng lên màng nền polymer hướng tới hệ màng xúc

tác quang có độ bền cơ học cao, khả năng tự làm sạch và hoạt động hiệu quả dưới ánh sáng khả kiến để phân hủy triệt để các hợp chất hữu cơ độc hại.

Để hiện thực hóa mục tiêu trên, các vật liệu nghiên cứu được lựa chọn dựa trên đặc tính quang hóa nhằm tối ưu hóa khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Trong đó, các kim loại oxide có vùng cấm hẹp như CuO (1,2-1,4 eV) [4, 10, 54, 64], Fe₂O₃ (2,0-2,2 eV) [8, 50, 63] và MnO₂ (1-2 eV) [12, 43] sẽ được chọn làm tác nhân quang xúc tác chính. Các oxide này sẽ được lai ghép với khung hữu cơ kim loại chức năng hóa UiO-66-NO₂ [17] - đóng vai trò chất nền xốp bền vững - để thiết lập cấu trúc dị thể loại II, giúp hạn chế hiệu quả sự tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống. Cuối cùng, hệ vật liệu quang xúc tác sẽ được cố định trong lớp màng mỏng polyamide (PA) tổng hợp trên nền polysulfone (PSf), đảm bảo tính thấm ướt tốt và giải quyết triệt để bài toán thu hồi xúc tác sau xử lý.

Luận án này tập trung nghiên cứu tối ưu hóa điều kiện tổng hợp giữa UiO-66-NO₂ và các kim loại oxide, cũng như điều kiện tổng hợp màng composite lớp mỏng-polyamide (TFC-PA) biến tính, nhằm đạt được hiệu quả xử lý chất hữu cơ độc hại tốt nhất. Các đặc trưng cấu trúc sẽ được làm rõ qua các phương pháp phân tích hiện đại (XRD, SEM-EDS, BET, UV-Vis DRS,...). Trên cơ sở đó, nghiên cứu đi sâu khảo sát hiệu quả xử lý MB (MB) dưới điều kiện chiếu sáng của đèn Xenon mô phỏng ánh sáng mặt trời, đánh giá độ bền của màng sau nhiều chu kỳ tái sử dụng, và cuối cùng là làm sáng tỏ cơ chế phản ứng thông qua các thực nghiệm bắt gốc tự do.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

3.1. Ý nghĩa khoa học

Luận án đã góp phần mở rộng hiểu biết về cơ chế hoạt động của vật liệu quang xúc tác dị thể thông qua việc phân tích mối liên hệ giữa cấu trúc vật liệu và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Việc kết hợp UiO-66-NO₂ với các kim loại oxides giúp điều chỉnh năng lượng vùng cấm về khoảng 2,1 - 2,25 eV - phù hợp để khai thác phổ ánh sáng mặt trời. Các thí nghiệm sử dụng chất bắt gốc tự do cho thấy các gốc •O₂⁻ và •OH là tác nhân oxy hóa chính trong cơ chế xử lý, từ đó làm sáng

tỏ vai trò phân tách điện tử - lỗ trống và tăng cường hiệu suất xúc tác nhờ thiết kế vật liệu dị thể. Đồng thời, mô hình màng xúc tác cũng cho thấy khả năng thúc đẩy quá trình hấp phụ và phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ thông qua tương tác bề mặt hiệu quả.

3.2. Ý nghĩa thực tiễn

Các kết quả nghiên cứu cho thấy hệ màng xúc tác quang có thể vận hành ổn định trong nhiều chu kỳ mà không cần tổng hợp lại vật liệu, qua đó giảm chi phí và công sức trong vận hành thực tế. Màng CuO và Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ đạt hiệu suất phân hủy MB lên tới 99% sau 90 phút chiếu sáng và vẫn duy trì > 97% sau ba chu kỳ tái sử dụng, trong khi màng MnO₂/UiO-66-NO₂ hiệu suất xử lý giảm từ 69,7% về 57,1% sau bốn chu kỳ. Với đặc điểm bền cơ học, bền nhiệt và bền hóa học, vật liệu màng dạng TFC phù hợp để tích hợp vào hệ thống xử lý nước thải dòng chảy liên tục mà không cần bước thu hồi xúc tác. Luận án gợi mở tiềm năng ứng dụng các màng xúc tác này trong xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại như thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu, kháng sinh... trong nước thải công nghiệp quy mô lớn.

4. Những đóng góp mới của luận án

Lần đầu tiên xây dựng hệ màng xúc tác quang kim loại oxides/MOFs trên nền polymer bằng phương pháp trùng hợp bề mặt phân cách pha: Luận án đã phát triển thành công một quy trình tổng hợp mới, tích hợp các vật liệu bán dẫn kim loại oxides (CuO, Fe₂O₃, MnO₂) với khung MOF UiO-66-NO₂ và cố định chúng trong lớp PA mỏng trên nền màng polysulfone. Cách tiếp cận này giúp tạo ra màng xúc tác dạng TFC (thin-film composite) với hoạt tính cao, bề mặt ổn định và bám dính tốt, khắc phục hạn chế của xúc tác dạng bột khó thu hồi trong thực tế.

Làm rõ ảnh hưởng của bản chất kim loại oxide đến hiệu quả xử lý: Luận án đã tiến hành các khảo sát có hệ thống về hoạt tính xúc tác quang giữa các hệ màng biến tính chứa các kim loại oxide khác nhau (Cu, Fe, Mn). Kết quả thực nghiệm cho thấy sự hiệu quả của hệ màng chứa CuO và Fe₂O₃ với hiệu suất xử lý tốt > 97% (đối với dung dịch MB 10 ppm), đồng thời duy trì hoạt tính ổn định sau ba chu kỳ tái sử dụng. Ngược lại, hệ màng chứa MnO₂ tuy thể hiện hoạt tính xúc tác đáng kể ngay

cả ở tải lượng ô nhiễm cao ~70% (đối với dung dịch MB 20 ppm), nhưng lại bộc lộ hạn chế lớn về độ bền. Nguyên nhân được xác định là do bên cạnh năng lượng vùng cấm hẹp, MnO_2 còn sở hữu tính oxy hóa nội tại mạnh, gây ra các tác động tiêu cực lên cấu trúc nền polymer hữu cơ, dẫn đến sự suy giảm hiệu quả xử lý qua các lần tái sinh.

Đóng góp về cơ sở khoa học và cơ chế phản ứng: Nghiên cứu đã làm sáng tỏ cơ chế cộng hưởng giữa các kim loại oxide và UiO-66- NO_2 trong màng polymer. Thông qua các khảo sát bẫy gốc tự do, luận án xác định được vai trò chủ đạo của gốc $\cdot\text{O}_2^-$ trong hệ chứa Fe_2O_3 , trong khi hệ chứa CuO cùng MnO_2 lại ưu thế về sự hình thành gốc $\cdot\text{OH}$ và $\cdot\text{O}_2^-$. Đây là cơ sở khoa học quan trọng để định hướng việc lựa chọn vật liệu xúc tác phù hợp cho từng loại chất ô nhiễm hữu cơ cụ thể trong thực tiễn.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Vấn đề ô nhiễm chất hữu cơ tại Việt Nam

1.1.1. *Thực trạng hiện nay*

Chất thải hữu cơ là loại chất thải có nguồn gốc từ hợp chất hữu cơ, bị loại bỏ trong quá trình sản xuất, sinh hoạt hoặc các hoạt động công nghiệp. Chúng có thể xuất phát từ thực vật, động vật, các hợp chất hydrocarbon, hoặc thậm chí từ bùn cặn sau xử lý nước thải. Thành phần và tính chất của chất thải hữu cơ rất đa dạng, tùy thuộc vào nguồn gốc và quá trình phát sinh.

Chất thải hữu cơ có thể đến từ nhiều nguồn khác nhau, bao gồm hoạt động sinh hoạt của con người, các ngành công nghiệp chế biến thực phẩm, sản xuất hóa chất, và nông nghiệp. Dựa trên đặc điểm phân hủy và mức độ ảnh hưởng đến môi trường, chất thải hữu cơ có thể được phân thành ba nhóm chính:

Chất hữu cơ dễ phân hủy: Bao gồm protein, lipid, lignin, pectin và các hợp chất hữu cơ khác có trong tế bào động vật, thực vật. Các chất thải này phổ biến trong nước thải sinh hoạt, nước thải từ các nhà máy chế biến thực phẩm, lò mổ, ... Trong nước thải đô thị, thành phần hữu cơ có thể gồm 25-50% carbohydrate, 40-60% protein, và khoảng 10% chất béo. Khi phân hủy, chúng tiêu thụ một lượng lớn oxy hòa tan trong nước, gây suy giảm chất lượng nước và ảnh hưởng tiêu cực đến hệ sinh thái thủy sinh [20, 61].

Chất hữu cơ khó phân hủy: Gồm các hợp chất hữu cơ có tính bền vững cao như hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs), hợp chất chứa clo (bao gồm thuốc trừ sâu, dioxin, PCB), và các polymer tổng hợp. Những chất này có khả năng chống lại các quá trình phân hủy tự nhiên, tồn tại lâu dài trong môi trường và có thể tích lũy sinh học, gây độc hại cho con người và động vật.

Chất hữu cơ có độc tính cao: Là nhóm các hợp chất hữu cơ bền vững, khó phân hủy và có khả năng gây độc nghiêm trọng đối với hệ sinh thái nước. Chúng bao gồm các hợp chất dị vòng chứa nitơ hoặc oxy, hydrocarbon đa vòng, hợp chất phenol như polychlorinated biphenyls (PCB). Các chất này thường xuất hiện trong

nước thải công nghiệp, nước thải từ vùng nông nghiệp sử dụng nhiều thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ, phân bón hóa học, cũng như từ bệnh viện và các cơ sở y tế sử dụng hóa chất khử trùng với liều lượng lớn.

Những chất thải hữu cơ này, nếu không được xử lý đúng cách, có thể gây ra những tác động tiêu cực nghiêm trọng đến môi trường và sức khỏe con người. Vì vậy, việc quản lý và xử lý chất thải hữu cơ một cách hiệu quả là vấn đề cấp thiết trong bảo vệ môi trường và phát triển bền vững.

1.1.2. Nguồn gốc phát thải các chất hữu cơ

1.1.2.1. Hoạt động nông nghiệp

Việt Nam là quốc gia có nền kinh tế chủ yếu dựa vào nông nghiệp, với khoảng 70% dân số làm việc trong lĩnh vực này. Kể từ năm 1990, việc ứng dụng các tiến bộ khoa học - kỹ thuật vào sản xuất nông nghiệp đã góp phần đáng kể trong việc nâng cao năng suất cây trồng, cải thiện chất lượng nông sản và nâng cao đời sống người dân. Tuy nhiên, đi kèm với quá trình hiện đại hóa nông nghiệp là sự gia tăng mạnh mẽ trong việc sử dụng phân bón hóa học và thuốc bảo vệ thực vật.

Khi được sử dụng trong canh tác, thuốc bảo vệ thực vật có thể bốc hơi vào không khí gây ô nhiễm khí quyển, hoặc rơi xuống đất và bị rửa trôi vào nguồn nước, gây ô nhiễm môi trường nước và đe dọa sức khỏe của con người cũng như vật nuôi. Một phần khác tồn dư dưới dạng dư lượng trong đất, do cây trồng không hấp thụ hết, dẫn đến hiện tượng suy thoái môi trường đất canh tác, làm mất cân bằng hệ vi sinh vật, gây phú dưỡng và làm tăng khả năng kháng thuốc của sâu bệnh.

Theo thống kê, mỗi năm Việt Nam tiêu thụ hơn 100.000 tấn hóa chất bảo vệ thực vật. Phần lớn các hoạt chất này được xếp vào nhóm độc cao hoặc cực độc theo phân loại của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO), và đã bị cấm sử dụng tại nhiều quốc gia phát triển từ thập niên 1970. Ví dụ, Hinossan (thuốc trừ bệnh đạo ôn), Supracid (thuốc trừ sâu, rệp) và các hợp chất clo hữu cơ đều là các chất ô nhiễm bền vững, khó phân hủy sinh học, có thể tồn dư lâu dài trong nước và trầm tích, gây tác động tiêu cực đến đời sống thủy sinh và sức khỏe con người [53].

Mặc dù Việt Nam đã ban hành các lệnh cấm sử dụng chính thức đối với nhiều hóa chất độc hại nêu trên, nhưng thực tế cho thấy các chất này vẫn lưu hành và sử dụng trái phép, gây ra hậu quả nghiêm trọng, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước tại các vùng sản xuất nông nghiệp.

1.1.2.2. Hoạt động sinh hoạt

Nước thải sinh hoạt từ các khu dân cư là một trong những nguyên nhân chính gây ô nhiễm môi trường đô thị và nông thôn. Lượng nước thải phát sinh phụ thuộc vào các yếu tố như mật độ dân cư, mức tiêu thụ nước và hệ thống thoát nước. Trung bình, khoảng 80% lượng nước cấp đầu vào được thải ra dưới dạng nước thải sinh hoạt.

Nguồn phát sinh bao gồm hộ gia đình, bệnh viện, khách sạn, cơ quan hành chính, trường học, ... trong đó phần lớn không được xử lý hoặc chỉ xử lý sơ bộ trước khi thải ra môi trường. Nước thải này thấm vào đất, rò rỉ vào nguồn nước ngầm và gây ra nguy cơ ô nhiễm lâu dài.

Thành phần điển hình của nước thải sinh hoạt gồm: Chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học: carbohydrate, protein, dầu mỡ. Chất dinh dưỡng: nitơ, photpho. Chất rắn lơ lửng và vi sinh vật gây bệnh.

Việc quản lý không hiệu quả nguồn nước thải sinh hoạt đang đặt ra thách thức lớn đối với mục tiêu phát triển bền vững và bảo vệ sức khỏe cộng đồng.

1.1.2.3. Hoạt động công nghiệp

Trong bối cảnh công nghiệp hóa - hiện đại hóa, mặc dù các chính sách bảo vệ môi trường ngày càng được chú trọng, nhưng nhiều doanh nghiệp, cơ sở sản xuất và làng nghề, đặc biệt là trong lĩnh vực dệt nhuộm thủ công, vẫn xả thải trực tiếp nước thải chưa qua xử lý ra môi trường. Tình trạng này đang gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng đến chất lượng nước mặt, nước ngầm và sức khỏe cộng đồng.

Hiện tại, Việt Nam có 283 khu công nghiệp, xả thải khoảng 550.000 m³ nước thải/ngày, cùng với 615 cụm công nghiệp, nhưng chỉ khoảng 5% trong số đó có hệ thống xử lý nước thải tập trung đạt tiêu chuẩn [60]. Cả nước có hơn 500.000 cơ sở sản xuất, trong đó nhiều cơ sở sử dụng công nghệ lạc hậu, gây ô nhiễm nghiêm

trọng. Ngoài ra, với hơn 5.000 doanh nghiệp khai thác khoáng sản và vật liệu xây dựng, lượng chất thải công nghiệp thải ra môi trường mỗi ngày là rất lớn.

Đặc biệt, đối với ngành công nghiệp hóa dầu và chế biến dầu khí, nước thải phát sinh mang tính chất ô nhiễm vô cùng phức tạp và khó xử lý. Thành phần nước thải của ngành này thường chứa hàm lượng cao các hydrocacbon nguồn gốc dầu mỏ (TPH), dầu mỡ khoáng dạng nhũ tương, phenol, cùng các dung môi hữu cơ và hợp chất vòng thơm đa ngưng tụ (PAHs). Đây là những hợp chất hữu cơ bền vững, có độc tính sinh học cao, khả năng tích tụ sinh học lớn và rất khó bị phân hủy bởi các phương pháp vi sinh truyền thống. Việc các hợp chất này (như Benzen, Toluene, Xylene - BTEX) phát tán vào môi trường không chỉ làm giảm nồng độ oxy hòa tan trong nước, gây chết sinh vật thủy sinh mà còn tiềm ẩn nguy cơ gây ung thư và đột biến gen đối với con người. Do đó, việc phát triển các vật liệu xúc tác tiên tiến để xử lý triệt để các hợp chất hữu cơ khó phân hủy này là một yêu cầu cấp thiết.

1.1.2.4. Chất màu hữu cơ

Chất màu hữu cơ là một trong những tác nhân ô nhiễm điển hình có nguồn gốc từ các nguyên liệu cơ bản của công nghiệp hóa dầu như benzene, naphthalene hay anthracene. Các phẩm nhuộm tổng hợp này sở hữu cấu trúc hệ liên kết đôi liên hợp ($\pi - \pi$) và các vòng thơm dị vòng được thiết kế để cực kỳ bền vững dưới tác động của nhiệt độ và ánh sáng. Tuy nhiên, chính ưu điểm về độ bền màu lại trở thành rào cản lớn đối với môi trường khi chúng bị thải bỏ từ các quá trình dệt nhuộm hay sản xuất hóa chất. Ngay cả ở nồng độ cực thấp, các phân tử chất màu này vẫn gây ra hiệu ứng che khuất ánh sáng, ảnh hưởng đến quá trình quang hợp của thực vật thủy sinh và phá vỡ cân bằng chuỗi thức ăn tự nhiên. Ngoài ra, quá trình phân hủy không hoàn toàn các hợp chất này có thể tạo ra các amine thơm có độc tính cao, gây ô nhiễm thứ cấp nghiêm trọng cho nguồn nước. Chính vì vậy, việc phát triển các hệ màng quang xúc tác tiên tiến để triệt tiêu hoàn toàn các cấu trúc vòng thơm này là giải pháp trọng tâm nhằm giải quyết bài toán ô nhiễm hữu cơ trong ngành hóa dầu.

1.1.3. Xanh methylen

Xanh methylen được chọn để đại diện cho nhóm chất màu hữu cơ độc hại, khó phân hủy để làm đối tượng khảo sát của luận án này. MB là một hợp chất phổ biến có trong nước thải từ các nhà máy dệt nhuộm, cao su, giấy, mỹ phẩm, y tế,... Đây đều là các ngành đang phát triển và có lượng lớn nước thải, tuy nhiên hệ thống xử lý nước thải lại chưa xử lý được triệt để loại chất màu này [22].

Xanh methylen, hay còn gọi là methylthionium chloride, là một hợp chất hữu cơ thuộc nhóm thiazine, thường được sử dụng như thuốc nhuộm và thuốc điều trị trong y học. MB tồn tại dưới dạng cation (MB^+), có màu xanh đậm đặc trưng, tan tốt trong nước và ổn định ở nhiệt độ phòng. Dung dịch MB 1% có độ pH dao động từ 3 đến 4,5. Về mặt hóa học, MB phản ứng mạnh với các chất oxy hóa, chất khử, kiềm, dichromate và các hợp chất chứa iodine. Khi bị phân hủy, MB có thể sinh ra các khí độc như Cl_2 , NO, SO_2 , CO, CO_2 và H_2S , gây nguy hại cho môi trường không khí và sức khỏe con người [1, 22].

Mặc dù MB có nhiều ứng dụng trong y học, sinh học và công nghiệp, nhưng khi thải ra môi trường, đặc biệt là nguồn nước, nó lại trở thành một chất gây ô nhiễm nghiêm trọng. Nguồn thải MB chủ yếu đến từ các ngành công nghiệp như dệt nhuộm, sản xuất giấy, mỹ phẩm, phòng thí nghiệm và y tế [19]. Khi xả thải không qua xử lý, MB làm biến đổi màu sắc của nước, giảm độ trong suốt và cản trở quá trình quang hợp của thực vật thủy sinh. Điều này dẫn đến suy giảm chất lượng nước và ảnh hưởng trực tiếp đến hệ sinh thái thủy sinh .

MB cũng có độc tính sinh học cao đối với sinh vật sống trong nước. Nó có thể gây rối loạn trao đổi chất, ức chế enzym và làm tổn thương tế bào của các loài như cá, tôm, động vật phù du. Ở nồng độ cao, MB có thể gây tử vong cho sinh vật thủy sinh, làm mất cân bằng sinh thái và giảm đa dạng sinh học [22, 73]. Ngoài ra, MB rất khó bị phân hủy sinh học do cấu trúc phân tử bền vững, dẫn đến tồn dư lâu dài trong môi trường nước và đất [28]. Sự tích lũy MB trong chuỗi thức ăn có thể ảnh hưởng đến sức khỏe con người khi tiêu thụ thực phẩm nhiễm độc hoặc tiếp xúc với nguồn nước ô nhiễm [20].

Trước những tác động tiêu cực đó, việc nghiên cứu và áp dụng các phương pháp xử lý MB trong nước thải là vô cùng cần thiết. Một trong những phương pháp phổ biến và hiệu quả nhất hiện nay là hấp phụ. Phương pháp này sử dụng các vật liệu có khả năng giữ lại MB trên bề mặt hoặc trong cấu trúc của chúng. Ví dụ, một nghiên cứu đã sử dụng tro bay biến tính bằng NaOH rắn ở nhiệt độ 600°C, đạt hiệu suất hấp phụ MB lên tới 98,53% ở pH tối ưu là 7, với dung lượng hấp phụ tối đa là 16,87 mg/g [27]. Phương pháp này không chỉ hiệu quả mà còn tận dụng được chất thải công nghiệp, góp phần vào phát triển bền vững.

Bên cạnh đó, việc sử dụng vật liệu hấp phụ từ phế phẩm nông nghiệp cũng đang được quan tâm. Một ví dụ điển hình là vật liệu Mn_3O_4 /than hoạt tính từ bã cà phê, được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân ở 550°C. Vật liệu này cho khả năng hấp phụ MB lên tới 77,02 mg/g và có thể tái sử dụng nhiều lần mà vẫn giữ hiệu suất trên 90% [68]. Đây là hướng đi tiềm năng, vừa xử lý ô nhiễm hiệu quả, vừa tận dụng được nguồn nguyên liệu rẻ tiền và thân thiện với môi trường.

Ngoài hấp phụ, phương pháp phân hủy quang xúc tác cũng được nghiên cứu rộng rãi. Vật liệu như graphen/ZnO có khả năng phân hủy MB dưới ánh sáng UV nhờ hiệu ứng quang xúc tác mạnh mẽ. Graphen giúp tăng diện tích bề mặt và khả năng dẫn điện, trong khi ZnO đóng vai trò xúc tác [21, 81, 85]. Tuy nhiên, hiệu suất xử lý phụ thuộc vào điều kiện môi trường như pH, nồng độ MB và cường độ ánh sáng. Phương pháp này có ưu điểm là không tạo ra sản phẩm phụ độc hại, phù hợp với xu hướng xử lý xanh và bền vững [50].

Ngoài ra, các phương pháp như điện hóa, oxy hóa nâng cao, và xử lý sinh học bằng vi sinh vật cũng đang được nghiên cứu để nâng cao hiệu quả xử lý MB trong nước thải. Phương pháp điện hóa sử dụng dòng điện để oxy hóa MB thành các sản phẩm không độc, có khả năng kiểm soát tốt quá trình phản ứng [34, 51]. Trong khi đó, xử lý sinh học bằng vi sinh vật tuy có tính bền vững cao nhưng hiệu quả còn hạn chế do MB khó bị phân hủy sinh học [29, 65].

Nhìn chung, MB là một hợp chất hữu ích nhưng cũng tiềm ẩn nhiều nguy cơ đối với môi trường nếu không được kiểm soát và xử lý đúng cách. Việc lựa chọn

phương pháp xử lý phù hợp cần dựa trên quy mô xử lý, chi phí, điều kiện kỹ thuật và mức độ ô nhiễm. Trong bối cảnh hiện nay, các giải pháp xử lý MB theo hướng thân thiện môi trường, tận dụng nguyên liệu tái chế và công nghệ xanh đang là xu hướng tất yếu, góp phần bảo vệ hệ sinh thái và sức khỏe cộng đồng [61, 91].

1.2. Các phương pháp xử lý chất hữu cơ ô nhiễm và thách thức hiện tại

Hiện nay, các kỹ thuật xử lý nước thải dệt nhuộm được phân thành ba nhóm chính: vật lý, sinh học và hóa học. Mặc dù các phương pháp vật lý như hấp phụ và lọc màng cho hiệu quả loại bỏ màu nhanh chóng [1, 19, 31], chúng thực chất chỉ chuyển đổi chất ô nhiễm từ pha lỏng sang pha rắn, dẫn đến phát sinh lượng lớn chất thải thứ cấp cần xử lý tiếp [23, 27]. Đặc biệt, đối với công nghệ màng lọc truyền thống, hiện tượng tắc nghẽn màng (fouling) do bám dính phẩm nhuộm và vi sinh vật là rào cản kỹ thuật lớn nhất, làm giảm tuổi thọ và tăng chi phí vận hành [23, 27, 38].

Trong khi đó, các phương pháp sinh học (hiếu khí, kỵ khí) dù thân thiện với môi trường và chi phí thấp, nhưng thường tỏ ra kém hiệu quả đối với các phẩm nhuộm có cấu trúc vòng thơm bền vững hoặc chứa nhóm độc hại (như nhóm azo, kim loại nặng), gây ức chế hoặc tiêu diệt hệ vi sinh vật [38].

Để khắc phục nhược điểm trên, các quá trình oxy hóa nâng cao (AOPs), đặc biệt là xúc tác quang hóa, đã được phát triển mạnh mẽ. Cơ chế của AOPs dựa trên sự hình thành các gốc tự do có thể oxy hóa mạnh (như $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$) để phân hủy triệt để chất hữu cơ thành CO_2 và H_2O [81]. Các vật liệu dựa trên TiO_2 và ZnO đã được nghiên cứu rộng rãi và chứng minh hiệu quả quang xúc tác mạnh mẽ [6, 11, 14, 21, 22, 55]. Tuy nhiên cái việc ứng dụng chúng vào thực tế vẫn còn nhiều hạn chế như khó khăn trong thu hồi và tái sử dụng, cùng với việc hoạt tính xúc tác chỉ thể hiện trong vùng cực tím, chưa tận dụng được năng lượng dồi dào từ ánh sáng vùng khả kiến. Xu hướng nghiên cứu đang chuyển dịch sang vật liệu quang xúc tác có hoạt tính trong vùng khả kiến và cố định chúng lên màng để thuận lợi cho việc tái sinh, thu hồi và kiểm soát thất thoát vật liệu trong quá trình vận hành.

1.3. Các kim loại oxide CuO, Fe₂O₃, MnO₂

Kim loại oxide được hình thành khi các ion kim loại liên kết phối trí với các nguyên tử oxy, tạo ra một cấu trúc chặt chẽ. Kim loại oxide đóng một vai trò quan trọng trong lĩnh vực khoa học vật liệu và nhiều lĩnh vực khác. Các hạt nano kim loại oxide thể hiện các đặc tính vật lý và hóa học đặc biệt. Trong đó, CuO, Fe₂O₃, MnO₂ thu hút được sự quan tâm đặc biệt do các đặc tính đáng chú ý của nó như một chất bán dẫn với năng lượng vùng cấm hẹp, tận dụng ánh sáng vùng khả kiến đã được nghiên cứu rộng rãi với ứng dụng quang xúc tác [2, 3, 42, 45, 58, 90], pin lithium ion và cảm biến sinh học [5, 10].

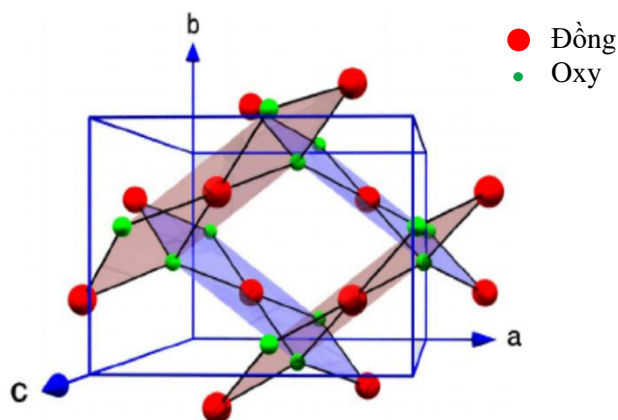
1.3.1. Đồng (II) oxide

Tinh thể CuO (đồng(II) oxide) có cấu trúc đơn tà (monoclinic) đặc trưng (Hình 1.4), trong đó mỗi nguyên tử Cu có số phối trí là 4, nghĩa là được liên kết với bốn nguyên tử Oxy lân cận, tạo thành một cấu trúc phẳng gần giống hình vuông trong mặt phẳng (110). Ngược lại, mỗi nguyên tử Oxy cũng được phối trí với bốn nguyên tử Cu, nhưng dưới dạng tứ diện bị biến dạng [70].

Cấu trúc đơn tà đặc trưng này mang lại cho CuO nhiều tính chất vật lý và hóa học ưu việt, bao gồm: diện tích bề mặt riêng lớn, thế oxy hóa-khử phù hợp, khả năng dẫn nhiệt cao, hoạt tính điện hóa tốt, cùng với độ ổn định cao trong dung dịch.

Thêm vào đó, CuO sở hữu cấu trúc điện tử đặc biệt, trong đó các orbital Cu-3d và O-2p lần lượt chiếm giữ ranh giới của vùng dẫn (Conduction Band - CB) và vùng hóa trị (Valence Band - VB), dẫn đến độ rộng vùng cấm (band gap) hẹp. Điều này giúp CuO hấp thụ hiệu quả ánh sáng trong vùng khả kiến và kéo dài đến cả vùng hồng ngoại.

Bên cạnh đó, cấu trúc tinh thể của CuO còn tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân tách các cặp điện tử-lỗ trống (e^-/h^+) sau khi hấp thụ photon, bằng cách tăng cường khả năng chuyển dời electron. Nhờ đó, CuO có thể tạo ra các gốc oxy hóa hoạt tính (reactive oxygen species), góp phần quan trọng trong quá trình quang phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ [44].



Hình 1.1: Cấu trúc tinh thể của CuO [18]

Tinh thể CuO đã thu hút sự quan tâm rộng rãi trong cộng đồng nghiên cứu nhờ đặc tính là một chất bán dẫn nhạy sáng, có độ rộng vùng cấm hẹp, cấu trúc đơn tà ổn định, cùng với diện tích bề mặt riêng lớn - tất cả đều là các yếu tố quan trọng giúp CuO trở thành vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng trong xúc tác quang. Bên cạnh đó, CuO là một vật liệu sẵn có, giá thành thấp, và có thể được tổng hợp trong điều kiện thường với thời gian phản ứng ngắn, phù hợp với định hướng phát triển các phương pháp tổng hợp xanh trong lĩnh vực vật liệu nano [72].

Sundaramurthy và Parthiban đã chế tạo chất xúc tác quang CuO bằng phương pháp chiết xuất sinh học từ lá *Pyrus pyrifolia*, và thu được hiệu suất phân hủy MB đạt khoảng 45% sau 3 giờ chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến [67]. Trong một nghiên cứu khác, CuO được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa cho hiệu suất phân hủy MB lên tới 93% sau 120 phút dưới ánh sáng mặt trời ở nhiệt độ 60 °C [34]. Tương tự, Manjari và cộng sự cũng báo cáo rằng CuO tổng hợp bằng phương pháp vi sinh học đạt hiệu suất phân hủy MB lên đến 91%, cho thấy tiềm năng ứng dụng cao của vật liệu này trong xử lý chất ô nhiễm hữu cơ [49].

Mặc dù hoạt tính quang xúc tác của CuO đã được cải thiện thông qua nhiều phương pháp biến tính và tối ưu hóa điều kiện phản ứng, tuy nhiên, một số hạn chế vẫn còn tồn tại như: chi phí sản xuất cao, quy trình tổng hợp phức tạp, hoặc độ ổn định kém trong quá trình quang hóa.

Để khắc phục những nhược điểm đó, phương pháp kết tủa hóa học - một phương pháp đơn giản, dễ kiểm soát và thân thiện với môi trường - đã được phát

triển để tổng hợp các hạt nano CuO. Phương pháp này cho phép kiểm soát hình thái và kích thước hạt, đồng thời dễ dàng tích hợp các chất hoạt động bề mặt hoặc tác nhân hỗ trợ.

Rao và cộng sự đã tổng hợp CuO bằng phương pháp kết tủa hóa học và thu được hiệu suất phân hủy tartrazine đạt 88% sau 4 giờ dưới ánh sáng khả kiến [59]. Trong khi đó, Vaidehi và cộng sự báo cáo hiệu suất phân hủy lên tới 97% đối với thuốc nhuộm Crystal Violet (CV) khi sử dụng các hạt nano CuO có cấu trúc đơn tà tổng hợp bằng phương pháp tương tự [71].

Những kết quả trên không chỉ khẳng định tiềm năng ứng dụng rộng rãi của CuO trong xử lý nước thải công nghiệp mà còn nhấn mạnh vai trò của các phương pháp tổng hợp đơn giản và bền vững trong phát triển vật liệu xúc tác quang hiệu quả.

1.3.2. Sắt (III) oxide

Fe_2O_3 (sắt(III) oxide) là một vật liệu bán dẫn đầy tiềm năng cho các ứng dụng quang xúc tác, nhờ có độ rộng vùng cấm tương đối hẹp, khoảng 2,0-2,2 eV, cho phép hấp thụ hiệu quả ánh sáng trong vùng khả kiến.

Fe_2O_3 là oxide của kim loại chuyển tiếp và tồn tại dưới nhiều dạng thù hình tinh thể khác nhau, phổ biến nhất là:

Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) - dạng ổn định nhất ở điều kiện môi trường thường,

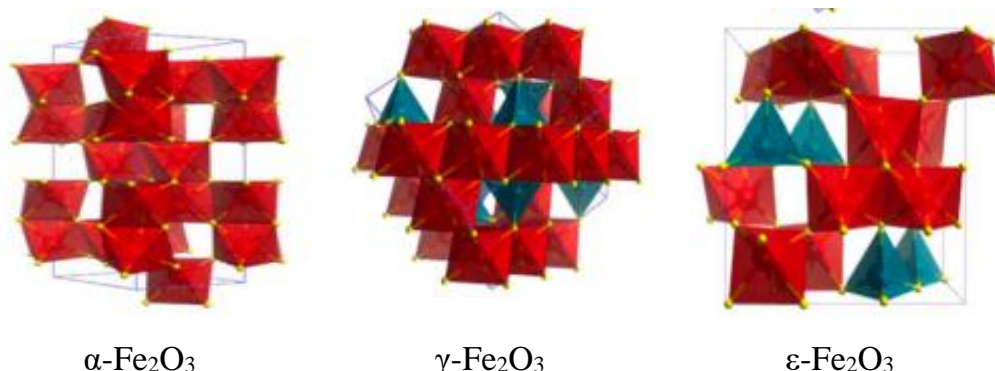
Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) - thường có từ tính mạnh,

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - dạng ít phổ biến hơn nhưng có tính chất từ học đặc biệt.

Trong số đó, hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) là dạng được nghiên cứu rộng rãi nhất, đóng vai trò như một bán dẫn loại n, với cấu trúc tinh thể hình thoi-lục giác. Trong mạng tinh thể này, các ion Fe^{3+} chiếm giữ vị trí bát diện và được phối trí bởi các nguyên tử oxy [30].

Nhờ các đặc điểm như cấu trúc nano, diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền hóa học cao, cùng với nguồn nguyên liệu phong phú và thân thiện với môi trường, Fe_2O_3 đã trở thành một trong những vật liệu hấp dẫn trong lĩnh vực quang xúc tác và xử lý môi trường. Những đặc tính này cũng góp phần thúc đẩy sự quan tâm

manh mẽ từ cộng đồng nghiên cứu trong những năm gần đây, đặc biệt là trong việc phát triển vật liệu quang xúc tác hiệu quả, chi phí thấp và bền vững.



Hình 1.2: Cấu trúc tinh thể của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [30]

Fe_2O_3 (sắt(III) oxide) được xem là một trong những vật liệu bán dẫn triển vọng cho các ứng dụng quang xúc tác, nhờ vào hàng loạt ưu điểm nổi bật như: không độc hại, giá thành rẻ, độ ổn định cao, dễ tái sử dụng, và đặc biệt là năng lượng vùng cấm phù hợp ($E_g \sim 2,0\text{-}2,2$ eV) cho phép hấp thụ tốt ánh sáng trong phổ mặt trời [63]. Ngoài ra, Fe_2O_3 có tính ổn định tốt trong các dung dịch nước có pH > 3 và là một vật liệu có tính kinh tế cao nhờ trữ lượng phong phú trong tự nhiên.

Một ưu điểm đáng chú ý khác là tính từ của Fe_2O_3 , cho phép ứng dụng hiệu quả trong việc chế tạo các vật liệu composite từ tính, giúp thu hồi dễ dàng chất xúc tác sau phản ứng bằng nam châm.

Ví dụ, Zhang và cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{graphene}$ (GTF) bằng phương pháp đốt cháy một bước đơn giản. Vật liệu này cho thấy hiệu quả phân hủy MB dưới ánh sáng nhìn thấy, đồng thời có thể được thu hồi dễ dàng nhờ đặc tính từ tính của Fe_2O_3 [85]. Trong một nghiên cứu khác, chất xúc tác $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene từ tính cũng đã được ứng dụng thành công để loại bỏ đồng thời Rhodamine B (RhB) và ion Cr(VI) - hai tác nhân ô nhiễm phổ biến trong nước [86].

1.3.3. Mangan (IV) Oxide

Mangan dioxide (MnO_2) là một chất bán dẫn loại n với năng lượng vùng cấm hẹp (1-2 eV), cho phép hoạt động hiệu quả trong vùng ánh sáng khả kiến. MnO_2

được xem là một chất xúc tác quang hóa đầy hứa hẹn, đặc biệt trong các ứng dụng xử lý môi trường.

Hoạt tính quang xúc tác của MnO_2 lần đầu tiên được xác nhận bởi Cao và Steven thông qua quá trình oxy hóa 2-propanol, trong đó sản phẩm tạo thành acetone đạt 100% khi sử dụng hệ MnO_2 vô định hình làm xúc tác. Các tác giả cho rằng hiệu quả xúc tác quang của MnO_2 đến từ khả năng chuyển đổi linh hoạt giữa các trạng thái oxy hóa Mn^{4+} , Mn^{3+} và Mn^{2+} , cho phép tạo ra và tái sinh các gốc tự do trong suốt quá trình phản ứng [12].

Nhiều nghiên cứu tiếp theo đã làm sáng tỏ tiềm năng của MnO_2 , khẳng định tính bền trong môi trường acid nhẹ, không độc hại, phổ biến trong tự nhiên, và khả năng phân hủy hiệu quả các thuốc nhuộm hữu cơ trong nước thải. Đặc biệt, MnO_2 có thể tồn tại ở nhiều pha tinh thể khác nhau với hình thái đa dạng, mở ra nhiều khả năng mới cho tối ưu hóa hiệu suất xúc tác quang.

Gần đây, nhiều công trình đã tập trung vào tổng hợp các vật liệu dựa trên MnO_2 và khảo sát hiệu quả xử lý các thuốc nhuộm hữu cơ bằng phản ứng quang xúc tác dị thể. Cơ chế cơ bản của quá trình bao gồm:

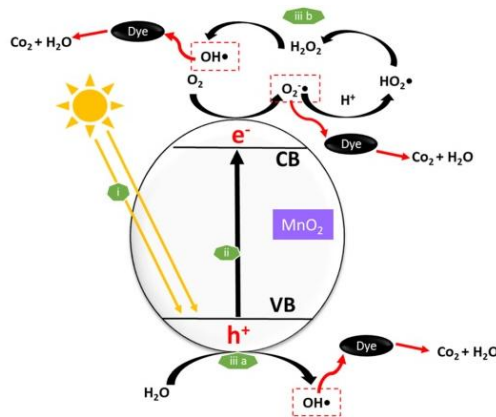
Khuếch tán phân tử hữu cơ từ dung dịch tới bề mặt chất xúc tác;

Hấp phụ thuốc nhuộm lên bề mặt MnO_2 ;

Xảy ra các phản ứng oxy hóa-khử trong pha hấp phụ;

Giải hấp các sản phẩm phân hủy khỏi bề mặt xúc tác [12].

Khi ánh sáng mặt trời chiếu tới, nếu năng lượng photon lớn hơn năng lượng vùng cấm của MnO_2 , electron trong vùng hóa trị sẽ được kích thích chuyển lên vùng dẫn, tạo ra các cặp điện tử-lỗ trống (e^-/h^+). Các hạt mang điện này tiếp tục tham gia vào chuỗi phản ứng tạo gốc tự do, phân hủy triệt để các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước.



Hình 1.3: Cơ chế quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ của MnO_2 [12]

Các cặp lỗ trống - điện tử sau đó di chuyển đến bề mặt của chất xúc tác MnO_2 cho một chuỗi phản ứng oxy hóa khử. Để có quá trình quang xúc tác, sự tái tổ hợp của cặp điện tử lỗ trống phải được ngăn chặn. Vì phần quan trọng nhất của phản ứng quang xúc tác này là có các phản ứng giữa các lỗ trống và chất khử và giữa các điện tử hoạt động với chất oxy hóa. Các lỗ trống phản ứng với H_2O và OH^- và oxy hóa chúng thành gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$). Trong khi đó, các electron phản ứng với O_2 và khử chúng thành các anion gốc superoxide ($\bullet\text{O}_2^-$). $\bullet\text{O}_2^-$ sau đó có thể được proton hóa bởi H^+ trong nước tạo thành gốc hydroperoxyl ($\text{HO}_2\bullet$) sau đó chuyển thành H_2O_2 . H_2O_2 sau đó phân ly tạo thành $\bullet\text{OH}$ hoạt tính mạnh hơn để phân hủy hợp chất hữu cơ. Cả hai gốc $\bullet\text{OH}$ và $\text{HO}_2\bullet$ đều là những gốc hoạt động trong phản ứng quang xúc tác của MnO_2 . Đặc biệt, $\bullet\text{OH}$ là một các chất oxy hóa rất mạnh và có thể phân hủy các chất hữu cơ thành các sản phẩm cuối cùng không gây ô nhiễm [12, 43].

Tuy các oxide bán dẫn đều thể tiềm năng quang xúc tác tốt nhưng nếu sử dụng độc lập thì hiệu quả mang lại vẫn chưa thực sự cao. Để nâng cao hiệu suất quang xúc tác, xu hướng nghiên cứu tập trung vào việc kết hợp thêm các vật liệu khác, có năng lượng vùng cấm phù hợp để tạo ra vật liệu quang xúc tác dị thể loại II giúp kéo dài thời gian tồn tại của các điện tử - lỗ trống. Nhóm vật liệu khung hữu cơ - kim loại được hướng đến trong luận án này nhờ nhiều ưu điểm từ năng lượng vùng cấm phù hợp, cấu trúc đa dạng, diện tích bề mặt lớn,...

Mặc dù các oxide bán dẫn đều sở hữu hoạt tính quang xúc tác tiềm năng, việc ứng dụng đơn lẻ thường gặp hạn chế do tốc độ tái hợp nhanh của các cặp điện tử - lỗ trống, dẫn đến hiệu suất lượng tử thấp. Để khắc phục nhược điểm này, chiến lược tối ưu hiện nay là thiết kế các cấu trúc dị thể (heterojunction) thông qua việc lai ghép với các vật liệu có cấu trúc vùng năng lượng tương thích, giúp thúc đẩy quá trình phân tách và kéo dài thời gian sống của các hạt tải điện. Trong bối cảnh đó, nhóm vật liệu khung hữu cơ - kim loại (MOFs) nổi lên như một ứng cử viên sáng giá nhờ sở hữu diện tích bề mặt riêng vượt trội, cấu trúc xốp đa dạng và khả năng điều chỉnh linh hoạt năng lượng vùng cấm.

1.4. Vật liệu khung hữu cơ - kim loại

Khung hữu cơ - kim loại là một loại vật liệu xốp tiên tiến được giới thiệu lần đầu tiên bởi nhóm nghiên cứu của Giáo sư Omar M. Yaghi. MOFs được hình thành thông qua liên kết phối trí giữa các ion hoặc cụm ion kim loại và các ligand hữu cơ, tạo nên mạng tinh thể có cấu trúc ba chiều với độ xốp rất cao và diện tích bề mặt vượt trội, thậm chí lớn hơn cả các vật liệu xốp truyền thống như than hoạt tính và zeolite [7, 47, 91].

Khác với các vật liệu xốp vô cơ thông thường (ví dụ: silica, zeolite), MOFs có ưu điểm nổi bật là cấu trúc có thể điều chỉnh được thông qua việc thay đổi thành phần kim loại hoặc ligand hữu cơ, từ đó cho phép tổng hợp ra vật liệu với tính chất vật lý và hóa học đa dạng. Chính nhờ khả năng kiểm soát linh hoạt cấu trúc và tính chất, MOFs đã và đang được khai thác mạnh mẽ trong nhiều lĩnh vực như: hấp phụ và tách khí, xúc tác, cảm biến, kiểm soát độ ẩm, phân phối thuốc, và nhiều ứng dụng khác trong khoa học vật liệu và môi trường [7, 47].

Về mặt cấu trúc, MOFs bao gồm hai thành phần chính:

Thành phần vô cơ: thường là các ion kim loại đơn lẻ hoặc cụm ion kim loại (gọi là SBU - Secondary Building Unit, tức đơn vị cấu trúc thứ cấp), đóng vai trò như các nút kết nối trung tâm.

Thành phần hữu cơ: là các ligand chứa nhóm chức (như $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, vòng dị hợp...), có chức năng cầu nối giữa các SBU để hình thành nên mạng lưới ba chiều ổn định.

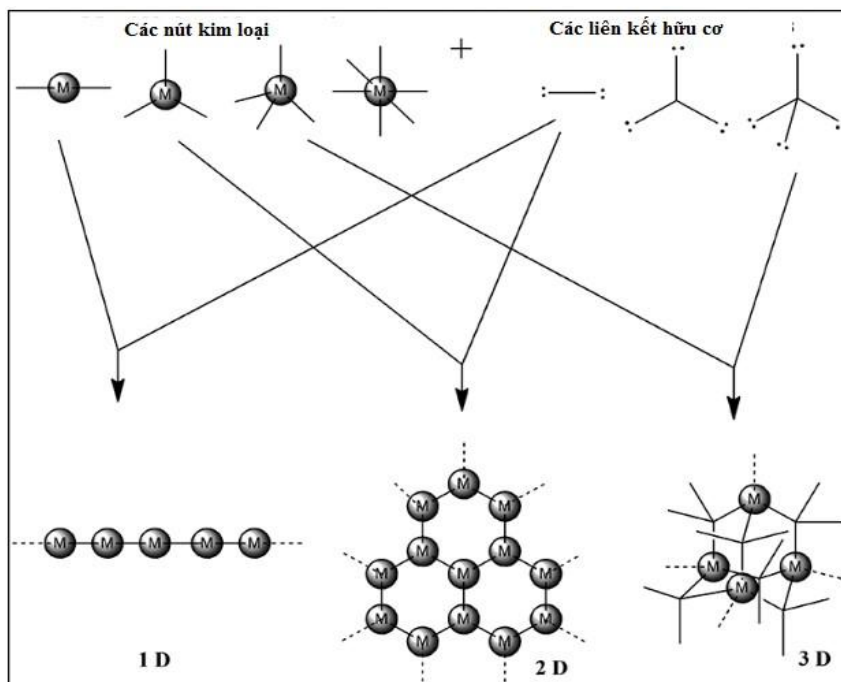
Cấu trúc và hình thái của MOFs phụ thuộc mạnh vào hình học của các SBU cũng như loại ligand được sử dụng. Bằng cách thiết kế các đơn vị SBU khác nhau, người ta có thể dự đoán và kiểm soát được cấu trúc tinh thể và kích thước lỗ xốp của vật liệu (Hình 1.8). Các lỗ xốp này thường có thể tích lớn và ổn định, cho phép giải hấp các phân tử dung môi mà không làm sụp đổ khung vật liệu, tạo nên MOFs có tỉ trọng thấp nhưng diện tích bề mặt rất cao.

Độ xốp cao của MOFs chủ yếu bắt nguồn từ liên kết phối trí dài của các ligand hữu cơ, giúp tạo ra không gian rộng lớn và nhiều tâm hấp phụ hoạt tính. Nhờ vậy, MOFs trở thành ứng cử viên lý tưởng cho các ứng dụng trong hấp phụ chọn lọc, tách khí, xúc tác dị thể, vi điện tử, cảm biến quang hóa, lò phản ứng sinh học, và vận chuyển dược chất. Ngoài ra, nhờ các liên kết kim loại-oxy bền vững, MOFs giữ được độ ổn định cấu trúc cao, kể cả sau khi giải hấp dung môi khỏi các lỗ xốp.

Một điểm ưu việt của MOFs so với nhiều vật liệu xốp khác là khả năng chức năng hóa linh hoạt. Có thể điều chỉnh tính chất của MOFs bằng cách thay thế ligand hữu cơ, nhằm thay đổi tính ổn định, hoạt tính xúc tác, đặc tính hấp phụ, hoặc các thuộc tính hóa-lý khác. Ví dụ, việc giới thiệu nhóm chức $-\text{SO}_3\text{H}$ vào cấu trúc MOFs (như MIL-53 và MIL-101) giúp tạo ra các vật liệu có hoạt tính axit, phù hợp với các phản ứng xúc tác axit hoặc hấp phụ chọn lọc CO_2 [47]. Ngoài ra, nhóm $-\text{COOH}$ không chỉ có vai trò điều chỉnh khả năng tương tác với khách thể mà còn tham gia vào các phản ứng hậu tổng hợp (Post-synthetic Modification-PSM), chẳng hạn như phản ứng Pictet-Spengler để hình thành các cấu trúc vòng dị hợp thông qua trung gian iminium ion [39].

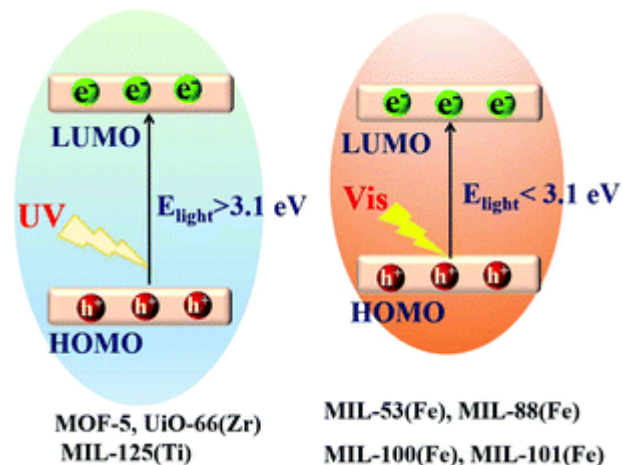
Trong một số hệ, các nhóm $-\text{COOH}$ có thể liên kết với các phối tử khác thông qua phản ứng khử nước, tạo thành các cầu nối anhydride, như đã được quan sát trong hệ MIL-53(Al)-(COOH). Những biến đổi này giúp tinh chỉnh đặc tính hấp

phụ, độ chọn lọc, cũng như độ bền hóa học của vật liệu trong các môi trường phản ứng khác nhau.



Hình 1.4: MOFs tạo ra từ các nút kim loại khác nhau và các phối tử bắc cầu [62]

Bên cạnh đó, MOFs cũng sở hữu đặc tính bán dẫn hấp dẫn, trong đó, các thành phần nhóm chức phân tử khác nhau được tích hợp để đưa ra ánh sáng và thậm chí các phản ứng hóa học hữu ích được điều khiển bằng quang xúc tác khác nhau [83, 84]. Sự phát triển của MOFs như chất xúc tác quang từ vùng UV ($E_g > 3,1$ eV, $\lambda < 400$ nm) tới vùng ánh sáng nhìn thấy ($E_g < 3,1$ eV, $\lambda > 400$ nm). Hình 1.3 mô tả cơ chế phân hủy quang xúc tác sử dụng MOFs. Trong đó, khi được kích thích bởi năng lượng ánh sáng phù hợp, các electron nhảy từ HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital: orbital phân tử bị chiếm cao nhất) lên LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: orbital phân tử chưa bị chiếm thấp nhất) tạo ra các electron (e^-) và lỗ trống (h^+). Các lỗ trống h^+ tham gia phản ứng oxy hóa quang hóa để phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm thành những chất “sạch” với môi trường thông qua gốc tự do OH^\bullet được hình thành và các electron ở vùng dẫn tham gia phản ứng quang hóa [80].

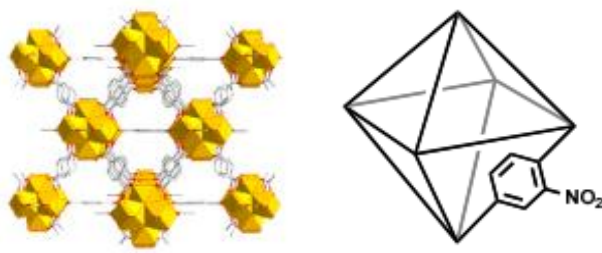


Hình 1.5: Quá trình quang xúc tác của vật liệu MOFs [76]

Năm 2008 tại Đại học Oslo, lần đầu tiên công bố việc tổng hợp thành công vật liệu Zr-MOF (UiO-66). Dựa trên sự tổng hợp $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ và axit dicarboxylic, sự sắp xếp lại thuận nghịch của liên kết Zr-O và các cụm kim loại Zr_6 mang lại cho chúng độ ổn định nhiệt (hơn $500 \text{ }^\circ\text{C}$) và độ ổn định trong nước cao. UiO-66 là vật liệu tiêu biểu nhất của nhóm Zr-MOFs. Sau công bố đầu tiên, nó đã thu hút sự chú ý rộng rãi và sau đó là các UiO khác xuất phát từ từ UiO-66 ra đời. Yaghi và các cộng sự đã phát triển một hệ thống phân loại cấu trúc hóa học được IUPAC khuyến khích sử dụng. Theo cách phân loại này, UiO-66 có cấu trúc lập phương tâm mặt, trong đó xác định nút vô cơ như một SBU, cho phép kết nối với 12 cầu hữu cơ (BDC) tạo thành cấu trúc khung mạng.

UiO-66-NO₂ là một dẫn xuất của UiO-66, có cấu trúc tương tự như UiO-66, trong đó, sáu nguyên tử Zr phối trí nằm ở các đỉnh của bát diện với 4 μ_3 -OH và 4 μ_3 -O nằm xen kẽ với tám mặt để tạo thành cụm/nút $Zr_6O_4(OH)_4$. Mỗi cụm Zr_6 này được nối với 12 cụm Zr_6 gần nhất thông qua 12 cầu hữu cơ BDC-NO₂ (1,4-dicarboxylate-2-nitrobenzen acid) tạo ra tinh thể UiO-66-NO₂. UiO-66-NO₂ có dạng là các tinh thể bát diện khá đồng đều, mang đầy đủ các tính chất của MOFs như có cấu trúc tinh thể trật tự; độ xốp cao; diện tích bề mặt lớn; ổn định với nhiệt, axit, nước và dung môi hữu cơ [17]. Về hiệu quả hoạt động, các nút Zr - O đã được chứng minh là có các đặc tính xúc tác chưa từng có, bên cạnh đó, tính ổn định và độ

xốp cao cho phép UiO-66 tham gia vào rất nhiều các ứng dụng từ hấp phụ, phân tách, xúc tác, cảm biến khí đến các ứng dụng trong lĩnh vực y sinh [77, 92].



Hình 1.6: Cấu trúc UiO-66-NO₂ [25]

UiO-66 và các dẫn xuất của nó đã thu hút sự quan tâm đáng kể trong lĩnh vực tổng hợp vật liệu quang xúc tác nhờ cấu trúc tinh thể ổn định, độ xốp cao và khả năng điều chỉnh linh hoạt thông qua việc thay đổi thành phần kim loại hoặc nhóm chức ligand. Năm loại MOF thuộc hệ UiO-66 đã được tổng hợp và nghiên cứu bao gồm: UiO-66(Zr), UiO-66(Zr/Ti), UiO-66(Zr/Ce), UiO-66(Zr/Ce/Ti) và UiO-66(Ce). Trong số đó, vật liệu ba kim loại UiO-66(Zr/Ce/Ti) cho thấy hiệu suất quang xúc tác vượt trội trong phân hủy nước thải, đặc biệt dưới ánh sáng khả kiến. Hiệu quả xử lý cao chủ yếu nhờ khả năng hấp thụ ánh sáng tốt và động học phân hủy nhanh, cho thấy tiềm năng ứng dụng của hệ MOF đa kim loại trong lĩnh vực xử lý môi trường.

Sự phát triển của khung MOF chứa nhiều kim loại đã mở ra một hướng nghiên cứu mới trong việc thiết kế vật liệu xúc tác hiệu quả cao. Tian và cộng sự đã tổng hợp vật liệu Ti₃C₂/UiO-66-NH₂ composite, trong đó sự kết hợp với MXene (Ti₃C₂) và sự hình thành hàng rào Schottky giúp tăng cường quá trình phân tách và chuyển tải các hạt mang điện tích. Kết quả cho thấy, dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến, vật liệu đạt tốc độ tạo hydro lên tới 204 $\mu\text{mol/h.g}$ [69]. Tuy nhiên, hiệu suất xúc tác có xu hướng giảm sau ba chu kỳ hoạt động, được cho là do sự sụp đổ cấu trúc bên trong của UiO-66-NH₂.

Trong một nghiên cứu khác, ba loại vật liệu MOF gồm UiO-66, UiO-66-NH₂ và Au/UiO-66-NH₂ đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt để đánh giá hoạt tính quang xúc tác tạo hydro. Kết quả cho thấy hệ Au/UiO-66-NH₂ có hiệu

suất cao nhất. Sự hiện diện của hạt nano vàng (Au) không chỉ giúp tạo ra các electron kích thích mà còn đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường phân tách e^-/h^+ và nâng cao độ ổn định của hệ xúc tác [66]. Các nghiên cứu khác cũng đã chỉ ra rằng việc kết hợp UiO-66 với kim loại quý như Pd, Ag có thể cải thiện đáng kể hiệu suất phân hủy các hợp chất hữu cơ, trong đó sự kết hợp với Ag được đánh giá là hiệu quả và phổ biến hơn.

Bên cạnh việc kết hợp MOF với kim loại truyền thống, xu hướng mới hiện nay là tích hợp MOFs với vật liệu gốc carbon như graphene, g-C₃N₄, ống nano carbon, nhằm tận dụng khả năng dẫn điện, hấp thụ ánh sáng và phân tách điện tích hiệu quả của các vật liệu này [26, 79, 82, 84]. g-C₃N₄, một bán dẫn phi kim với cấu trúc phẳng hai chiều và độ rộng vùng cấm trung bình, đã được chứng minh có khả năng hấp thụ hiệu quả ánh sáng khả kiến.

Zhang và cộng sự đã tổng hợp vật liệu composite UiO-66@ g-C₃N₄ bằng phương pháp nhiệt dung môi. Trong đó, hàm lượng 1% (w/w) g-C₃N₄ cho hiệu suất quang xúc tác tối ưu. Dưới ánh sáng nhìn thấy, tốc độ phân hủy Rhodamine B (RhB) đạt 80% sau 60 phút và 90% sau 180 phút, cao gấp 6 lần so với khi chỉ sử dụng g-C₃N₄ đơn lẻ. Kết quả này cho thấy sự kết hợp với g-C₃N₄ giúp tăng cường sự phân tách và di chuyển của các hạt mang điện, từ đó cải thiện hiệu suất xúc tác tổng thể [87].

Tương tự, Xue và cộng sự đã tổng hợp chất xúc tác composite từ BiOBr và UiO-66, ứng dụng trong phân hủy thuốc trừ sâu atrazine dưới ánh sáng khả kiến. Sau 240 phút chiếu xạ, hệ xúc tác loại bỏ thành công 88% atrazine, vượt trội so với chỉ 50% của BiOBr tinh khiết. Ngoài ra, nghiên cứu còn cho thấy pH thấp ($\approx 3,1$) là điều kiện tối ưu để tăng tốc quá trình phân hủy atrazine [79].

Như vậy, việc kết hợp oxide bán dẫn với MOFs đã được chứng minh là giải pháp hiệu quả giúp nâng cao đáng kể hoạt tính xúc tác quang tổng thể của vật liệu. Tuy nhiên, khả năng hiện thực hóa các ứng dụng của hệ vật liệu này ở dạng bột vẫn gặp nhiều trở ngại, chủ yếu xuất phát từ những hạn chế cố hữu trong khâu tách lọc và thu hồi xúc tác sau xử lý. Để khắc phục triệt để tồn tại này, chiến lược cố định

xúc tác lên nền màng polymer được xác định là hướng đi tối ưu, không chỉ đảm bảo hiệu quả xử lý mà còn đáp ứng yêu cầu về tính bền vững và khả năng tái sử dụng trong vận hành thực tiễn

1.5. Màng xúc tác quang

Mặc dù các chất xúc tác quang đã cho thấy tiềm năng lớn trong lĩnh vực xử lý nước thải, song vẫn tồn tại một số hạn chế làm giảm tính khả thi trong ứng dụng thực tế. Một trong những vấn đề quan trọng là khó khăn trong việc thu hồi chất xúc tác sau phản ứng, thường đòi hỏi các bước xử lý bổ sung như ly tâm, lọc qua màng hoặc giấy lọc, gây tốn kém thời gian và chi phí [55]. Ngoài ra, tồn thất chất xúc tác trong quá trình vận hành cũng làm suy giảm hiệu suất phân hủy của hệ thống.

Để khắc phục những hạn chế này, các nghiên cứu gần đây đã đề xuất cố định chất xúc tác quang lên nền màng, nhằm vừa duy trì hiệu suất xử lý, vừa thu hồi dễ dàng sau phản ứng. Việc tích hợp chất xúc tác quang lên bề mặt màng không chỉ là một giải pháp hiệu quả về chi phí mà còn giúp tăng khả năng hấp phụ, hạn chế hiện tượng kết tụ hạt nano, đồng thời giảm thiểu tác động tiêu cực đến môi trường. Đặc biệt, các màng quang xúc tác khi được bổ sung các hạt xúc tác có kích thước nano còn cho thấy sự cải thiện rõ rệt về tính chất vật lý và hóa học như: tăng độ thấm, hiệu suất phân tách, khả năng chống bám bẩn và biến đổi điện tích bề mặt [35, 55].

1.5.1. Cấu tạo và cơ chế hoạt động của màng quang xúc tác

Màng quang xúc tác là một hệ vật liệu đa lớp, trong đó các hạt xúc tác quang hóa được cố định trên nền vật liệu nhằm tạo ra một bề mặt hoạt động ổn định, hiệu quả và dễ ứng dụng trong xử lý môi trường. Khác với xúc tác dạng bột phân tán trong dung dịch, màng xúc tác cho phép kiểm soát cấu trúc, độ dày, độ xốp và phân bố xúc tác, từ đó tối ưu hóa hiệu suất quang hóa và khả năng tái sử dụng.

Về mặt cấu tạo, màng quang xúc tác thường gồm ba thành phần chính:

- Lớp nền (substrate): Là lớp vật liệu cơ học đóng vai trò nâng đỡ toàn bộ hệ màng. Lớp này thường được làm từ polymer có nguồn gốc hóa dầu như PVDF, PAN, PET,... nhờ vào độ bền cơ học cao, khả năng chịu nhiệt và

hóa chất tốt [15, 16, 56]. Lớp nền có thể được thiết kế dạng màng phẳng, sợi rỗng hoặc cấu trúc xốp để tăng diện tích tiếp xúc và khả năng truyền khối.

- Lớp hoạt động (active layer): Là lớp chứa các hạt xúc tác quang hóa như kim loại oxide, vật liệu khung hữu cơ-kim loại hay các vật liệu nano phi kim như graphene oxide (GO), ống nano carbon (CNTs), zirconia và silica. Các hạt xúc tác có thể được phân tán trong nền polymer, lắng đọng lên bề mặt màng hoặc phân tán vào dung dịch polymer trước khi hình thành màng [78]. Lớp xúc tác này là nơi diễn ra các phản ứng quang hóa khi tiếp xúc với ánh sáng và chất ô nhiễm. Các hệ vật liệu kết hợp giữa kim loại oxide, MOFs và vật liệu nano phi kim đã được chứng minh là có hiệu quả nổi bật trong việc nâng cao thông lượng, khả năng loại bỏ chất ô nhiễm và tăng cường tính năng kháng tắc của màng [65].

- Lớp bảo vệ hoặc biến tính (modification layer): Trong một số thiết kế, lớp này được thêm vào để tăng độ ổn định, chống rửa trôi xúc tác, hoặc điều chỉnh tính chất bề mặt như độ ưa nước, khả năng hấp phụ, độ dẫn điện,... Lớp này có thể là một lớp polymer biến tính, lớp phủ nano hoặc lớp liên kết hóa học giữa xúc tác và nền.

Cơ chế hoạt động của màng quang xúc tác không chỉ dựa vào bản chất của vật liệu xúc tác mà còn phụ thuộc vào cấu trúc màng và sự phối hợp giữa các lớp. Khi ánh sáng chiếu vào màng, lớp xúc tác hấp thụ photon và tạo ra các cặp điện tử-lỗ trống như đã trình bày ở phần 1.3.2. Tuy nhiên, trong hệ màng quang xúc tác, hiệu suất xúc tác còn quyết định bởi nhiều yếu tố khác như:

- Phân bố xúc tác: Việc cố định xúc tác trên màng giúp kiểm soát mật độ và vị trí xúc tác, tránh hiện tượng kết tụ và tăng hiệu quả hấp thụ ánh sáng.

- Truyền khối: Cấu trúc màng xốp hoặc sợi rỗng giúp tăng khả năng khuếch tán của chất ô nhiễm đến bề mặt xúc tác, giảm trở kháng khuếch tán và tăng tốc độ phản ứng.

- Tương tác bề mặt: Các nhóm chức trên polymer nền có thể tạo liên kết hydro, tương tác tĩnh điện hoặc hấp phụ vật lý với phân tử chất ô nhiễm, giúp định hướng và tập trung chất phản ứng tại vùng hoạt động.

- Ổn định lớp xúc tác: Màng giúp bảo vệ xúc tác khỏi sự rửa trôi, biến tính hoặc mất hoạt tính do môi trường khắc nghiệt, từ đó kéo dài tuổi thọ và khả năng tái sử dụng.

Ngoài ra, màng xúc tác còn cho phép tích hợp đa chức năng, ví dụ như kết hợp giữa lọc cơ học và phân hủy hóa học hoặc giữa hấp phụ và xúc tác quang hóa. Điều này đặc biệt hữu ích trong xử lý nước thải phức tạp, nơi cần loại bỏ đồng thời nhiều loại chất ô nhiễm.

Màng quang xúc tác hiện đang được ứng dụng rộng rãi trong xử lý nước nhờ khả năng xử lý nhiều hợp chất hữu cơ bền vững và diệt khuẩn hiệu quả. Ví dụ, màng UF composite TiO_2/PVDF đã cho thấy hiệu suất loại bỏ MB cao hơn nhờ sự tăng cường các vị trí hấp phụ do hạt nano TiO_2 [52]. Tương tự, màng polyurethane (PU)/ TiO_2 /tro bay chế tạo bằng kỹ thuật kéo sợi tĩnh điện đã cho thấy hiệu quả đáng kể trong việc hấp phụ ion kim loại nặng (Pb, Hg) và thuốc nhuộm MB, đồng thời cải thiện tính kháng khuẩn nhờ sự kết hợp giữa tính xúc tác quang của TiO_2 và khả năng hấp phụ của tro bay [32]. Tavker và Sharma đã tổng hợp màng SnS/cellulose để xử lý đồng thời thuốc nhuộm Rhodamine B (RhB) và chất thải dược phẩm chứa các hợp chất hữu cơ vòng thơm. Kết quả cho thấy màng loại bỏ tới 91% RhB trong 25 phút và phân hủy hiệu quả 77% các hợp chất dược phẩm [68].

Màng quang xúc tác là một hệ màng có thể điều chỉnh linh hoạt về thành phần, cấu trúc và chức năng. Việc lựa chọn polymer nền phù hợp, kết hợp với xúc tác hiệu quả và phương pháp chế tạo tối ưu sẽ quyết định hiệu suất xử lý và khả năng ứng dụng thực tế. Trong bối cảnh ngành hóa dầu đang hướng tới các giải pháp công nghệ xanh, việc sử dụng polymer có nguồn gốc hóa dầu để tạo ra màng xúc tác phục vụ xử lý môi trường là một hướng đi vừa mang tính ứng dụng cao, vừa góp phần nâng cao giá trị gia tăng cho sản phẩm hóa dầu.

1.5.2. Vật liệu màng xúc tác – Vai trò của polymer

Vật liệu nền đóng vai trò quan trọng trong việc cố định xúc tác và duy trì cấu trúc màng quang xúc tác. Một nền vật liệu phù hợp không chỉ đảm bảo độ bền cơ học, khả năng truyền khối và độ ổn định hóa học, mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất xúc tác quang hóa. Trong số các vật liệu nền được nghiên cứu và ứng dụng hiện nay, polymer nổi bật nhờ vào tính linh hoạt, khả năng biến tính và nguồn gốc hóa dầu phong phú.

Polymer là các hợp chất cao phân tử được hình thành từ quá trình trùng hợp các monomer có nguồn gốc từ dầu mỏ. Trong ngành hóa dầu, polymer là sản phẩm cuối cùng của chuỗi giá trị từ khai thác dầu thô đến chế biến hóa học. Các monomer như ethylene, propylene, styrene, vinyl chloride,... được sản xuất từ quá trình cracking và reforming các phân đoạn nhẹ của dầu mỏ, sau đó được trùng hợp để tạo ra các loại polymer ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp. Việc sử dụng polymer có nguồn gốc hóa dầu trong chế tạo màng xúc tác không chỉ đảm bảo tính sẵn có và giá thành hợp lý, mà còn cho phép điều chỉnh cấu trúc hóa học để phù hợp với yêu cầu kỹ thuật của từng ứng dụng.

Một số loại polymer thường được sử dụng trong chế tạo màng xúc tác bao gồm:

- Polyvinylidene fluoride (PVDF): Được tổng hợp từ vinylidene fluoride-dẫn xuất từ fluor hóa hydrocarbon. PVDF có độ bền hóa học cao, chịu nhiệt tốt, phù hợp với môi trường xử lý khắc nghiệt.
- Polyacrylonitrile (PAN): Có nguồn gốc từ acrylonitrile – sản phẩm từ phản ứng ammoxidation của propylene. PAN dễ biến tính, có khả năng tạo sợi nano, tăng diện tích bề mặt hoạt động.
- Polyvinyl alcohol (PVA): Được tổng hợp từ polyvinyl acetate qua quá trình thủy phân. PVA thân thiện với môi trường, dễ phân hủy sinh học, phù hợp với các ứng dụng xử lý nước thải sinh hoạt.

- Polyethylene terephthalate (PET): Được tổng hợp từ ethylene glycol và terephthalic acid – cả hai đều có nguồn gốc từ hóa dầu. PET có giá thành thấp, dễ gia công, thường dùng làm nền hỗ trợ xúc tác.

Các polymer này có thể được chế tạo thành màng mỏng bằng các phương pháp như đúc màng (casting), kéo sợi điện (electrospinning) hoặc ép nhiệt. Việc lựa chọn polymer phù hợp cần dựa trên yêu cầu cụ thể của hệ xúc tác, bao gồm độ bền cơ học, khả năng tương thích với xúc tác, độ xốp, độ ưa nước và điều kiện vận hành.

Trong nghiên cứu hiện nay, việc kết hợp polymer với các hạt xúc tác đã tạo ra các màng composite có hiệu quả xử lý cao. Các hạt xúc tác có thể được phân tán trong nền polymer hoặc phủ lên bề mặt màng, tạo thành lớp hoạt động có khả năng hấp thụ ánh sáng và phân hủy chất hữu cơ. Cấu trúc màng composite không chỉ giúp tăng hiệu quả xúc tác mà còn cải thiện độ bền cơ học, khả năng truyền khối và độ ổn định trong môi trường thực tế. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh hiệu quả của việc kết hợp này như công bố của Damodar và cộng sự đã phủ TiO_2 lên màng PVDF bằng phương pháp đảo pha, thu được hiệu suất kháng khuẩn mạnh đối với *E. coli* và khả năng phân hủy thuốc nhuộm Reactive Black 5. Màng TiO_2/PVDF 4% đạt hiệu suất bất hoạt vi khuẩn gần như 100% chỉ sau 1 phút chiếu tia cực tím (UV) [15]. Rahimpour và cộng sự cũng ứng dụng kỹ thuật tương tự để đưa 4% TiO_2 vào màng PVDF/PES và ghi nhận hiệu quả diệt khuẩn mạnh mẽ sau 1 giờ chiếu UV, nhờ các gốc oxy hóa mạnh như $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 và $\cdot\text{O}_2^-$ được tạo ra bởi TiO_2 [57]. Nhóm của Liu và cộng sự đã nghiên cứu lắng đọng hạt nano Ag lên sợi TiO_2 có điện tích, tạo ra màng quang xúc tác có khả năng bất hoạt vi khuẩn (99,9%) và phân hủy thuốc nhuộm (80%) trong vòng 30 phút dưới ánh sáng mặt trời [46].

Việc ứng dụng polymer trong xử lý môi trường không chỉ là hướng đi công nghệ mà còn là chiến lược chuyển hóa sản phẩm hóa dầu thành giải pháp bền vững. Điều này đặc biệt có ý nghĩa trong bối cảnh ngành hóa dầu đang hướng tới mô hình kinh tế tuần hoàn, giảm phát thải và tăng giá trị gia tăng cho sản phẩm. Việc tận dụng nguồn nguyên liệu hóa dầu để chế tạo màng xúc tác không chỉ góp phần xử lý ô nhiễm mà còn mở ra hướng phát triển mới cho ngành công nghiệp polymer ứng dụng.

1.5.3. Màng TFC-PA

Một trong những cấu trúc màng tiêu biểu và được ứng dụng rộng rãi trong xử lý nước là màng TFC-PA. Đây là loại màng composite mỏng, được phát triển từ nền polymer có nguồn gốc hóa dầu, kết hợp với lớp PA hoạt động, tạo nên hệ vật liệu đa chức năng vừa có khả năng lọc chọn lọc, vừa có thể tích hợp xúc tác quang hóa.

Màng TFC-PA thường gồm hai lớp chính: lớp nền polymer và lớp PA hoạt động. Lớp nền thường sử dụng các polymer như polysulfone (PSf), polyethersulfone (PES) hoặc polyvinylidene fluoride (PVDF) - những vật liệu có độ bền cơ học cao, khả năng chịu nhiệt và hóa chất tốt, phù hợp với môi trường xử lý nước thải [24]. Việc sử dụng polymer có nguồn gốc từ hóa dầu không chỉ đảm bảo tính ổn định mà còn cho phép điều chỉnh cấu trúc màng theo yêu cầu kỹ thuật, như độ xốp, độ dày và khả năng thấm nước.

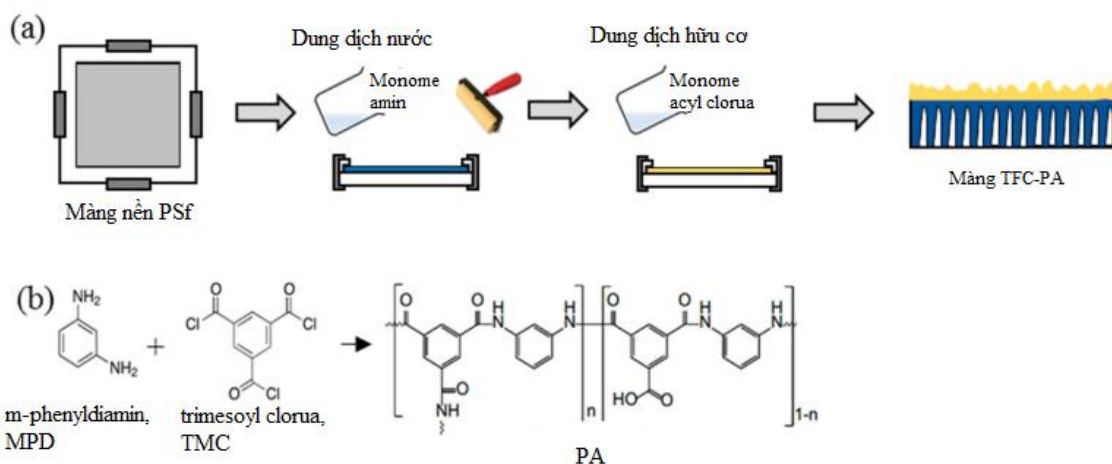
Trên lớp nền polymer, lớp PA mỏng được hình thành thông qua phản ứng polyme hóa bề mặt giữa m-phenylenediamine (MPD) và trimesoyl chloride (TMC). Lớp này có độ dày chỉ vài chục nanomet nhưng đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát tính chọn lọc và truyền khối. Trong nghiên cứu xử lý chất hữu cơ, lớp PA không chỉ là lớp lọc mà còn có thể được biến tính để tích hợp các hạt xúc tác quang hóa. Việc tích hợp này có thể thực hiện bằng các phương pháp phủ, nhúng, hoặc đồng trùng hợp, tạo ra lớp hoạt động có khả năng hấp thụ ánh sáng và phân hủy chất ô nhiễm [33, 41, 75, 88, 89]. Sung và cộng sự đã phủ hạt nano TiO₂ lên màng TFC, cho thấy hiệu quả cao trong bất hoạt vi khuẩn E. coli dưới ánh sáng UV [37].

Sự kết hợp giữa lớp nền polymer và lớp PA tạo nên một hệ màng có tính linh hoạt cao trong thiết kế và ứng dụng. Polymer nền giúp cố định cấu trúc, tăng độ bền và khả năng vận hành trong môi trường khắc nghiệt, trong khi lớp PA mỏng đảm bảo hiệu quả truyền khối và khả năng biến tính xúc tác. Hiệu suất xử lý của màng TFC-PA trong xử lý quang hóa không chỉ dựa vào bản chất vật liệu xúc tác, mà còn phụ thuộc vào cấu trúc các lớp: lớp nền hỗ trợ truyền dòng, lớp PA tạo môi trường phản ứng [13].

Ưu điểm nổi bật của màng TFC-PA bao gồm:

- Hiệu quả truyền khối cao: Nhờ lớp PA mỏng và cấu trúc xốp của nền polymer, màng cho phép khuếch tán nhanh các chất ô nhiễm đến vùng xúc tác.
- Tính chọn lọc tốt: Có khả năng loại bỏ các chất hữu cơ kích thước nhỏ, đồng thời giữ lại các chất xúc tác không bị rửa trôi.
- Khả năng biến tính linh hoạt: Dễ tích hợp các hạt xúc tác quang hóa, mở rộng phạm vi xử lý và nâng cao hiệu suất.
- Tương thích với ánh sáng: Có thể thiết kế để hấp thụ ánh sáng khả kiến, phù hợp với điều kiện chiếu sáng tự nhiên hoặc nhân tạo.

Màng TFC-PA là minh chứng cho việc ứng dụng polymer - một sản phẩm chủ lực của ngành vào các giải pháp công nghệ xanh. Việc sử dụng polymer nền để tạo màng xúc tác không chỉ tận dụng nguồn nguyên liệu hóa dầu hiệu quả mà còn góp phần nâng cao giá trị gia tăng cho sản phẩm, hướng tới mô hình kinh tế tuần hoàn và phát triển bền vững. Trong khuôn khổ luận án này, việc tích hợp kim loại oxide và MOFs vào màng TFC-PA trên nền polymer là một hướng tiếp cận mới, hứa hẹn mang lại hiệu quả xử lý cao và khả năng ứng dụng thực tế trong xử lý nước thải tại Việt Nam.



Hình 1.7: (a) Quy trình tổng hợp màng TFC-PA, (b) Mô tả phản ứng giữa hai monome MPD và TMC [36]

1.6. Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước

Tại Việt Nam, nghiên cứu ứng dụng công nghệ quang xúc tác xử lý môi trường nước đang có sự chuyển dịch mạnh mẽ từ các oxide bán dẫn truyền thống sang các hệ vật liệu cấu trúc nano tiên tiến. Trong giai đoạn đầu, các nghiên cứu tiên phong của nhóm GS. Vũ Thị Hạnh Thu (ĐHQG TP.HCM) [74] hay GS. Lưu Cẩm Lộc (VAST) [9] đã đặt nền móng cho việc chế tạo xúc tác TiO_2 dạng màng mỏng. Dù đạt nhiều thành tựu, các hệ oxide đơn thể này vẫn bộc lộ hạn chế do năng lượng vùng cấm lớn, chủ yếu hoạt động dưới bức xạ tử ngoại. Đứng trước yêu cầu tận dụng nguồn ánh sáng khả kiến dồi dào, dòng vật liệu khung kim loại - hữu cơ (MOFs), đặc biệt là họ UiO-66 với độ bền nước vượt trội, đang trở thành tâm điểm nghiên cứu. Nổi bật có công trình của nhóm PGS. Lê Thị Hòa (Đại học Huế) đã tổng hợp thành công các composite dị thể trên nền UiO-66 (Ni/UiO-66), cho thấy hiệu quả phân hủy phẩm màu cao thông qua hiệu ứng hiệp đồng xúc tác [40]. Bên cạnh đó, các nghiên cứu tại Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng (VAST) cũng đang tích cực khai thác việc biến tính MOFs làm chất mang cho các hạt nano bán dẫn.

Mặc dù hướng đi lai ghép cấu trúc dị thể đang mở ra nhiều triển vọng, bức tranh nghiên cứu trong nước hiện nay vẫn bộc lộ những khoảng trống công nghệ lớn mang tính ứng dụng. Cụ thể, hầu hết các hệ quang xúc tác tiên tiến tại Việt Nam hiện nay mới chỉ được khảo sát ở dạng bột, điều này gây khó khăn lớn cho việc phân tách, thu hồi và tiềm ẩn nguy cơ phát tán ô nhiễm thứ cấp. Cho đến nay, vẫn chưa có công trình nào trong nước tiến hành nghiên cứu tích hợp thành công cấu trúc xúc tác dị thể khả kiến lên nền màng composite lớp mỏng Polyamide (TFC-PA) nhằm kiến tạo một hệ thống xử lý đồng thời, kết hợp giữa lọc vật lý và oxy hóa bề mặt.

Từ những phân tích tổng quan trên, NCS nhận thấy tiềm năng rất lớn trong khoảng trống nghiên cứu này, luận án xác định nghiên cứu trọng tâm vào tối ưu hóa quy trình tổng hợp vật liệu lai ghép giữa UiO-66- NO_2 và các oxide kim loại, đồng thời xác lập điều kiện chế tạo hệ màng mỏng composite (TFC-PA) biến tính nhằm đạt hiệu quả xử lý tối ưu đối với các hợp chất hữu cơ độc hại. Các đặc trưng cấu

trúc và tính chất vật liệu sẽ được minh chứng tường tận thông qua hệ thống các phương pháp phân tích hiện đại (XRD, SEM-EDS, BET, UV-Vis DRS...). Trên cơ sở đó, luận án đi sâu đánh giá hoạt tính xúc tác quang thông qua quá trình phân hủy MB dưới nguồn sáng mô phỏng, kiểm chứng độ bền vận hành của hệ màng sau nhiều chu kỳ tái sử dụng, và cuối cùng là làm sáng tỏ cơ chế phản ứng chi phối dựa trên các thực nghiệm bẫy gốc tự do.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất và thiết bị

2.1.1. Hoá chất

Bảng 2.1: Hoá chất

Hoá chất	Mục đích sử dụng
<ul style="list-style-type: none">– Zirconium tetrachloride ($ZrCl_4$, 99.5%)– 2-Nitroteraphthalic acid ($H_2BCD-NO_2$, 98%)– N,N-dimethylformamide (DMF, 99.5%)– Copper (II) nitrate hemi pentahydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$, 98%)– Iron (III) nitrate hexahydrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 98%)– Sodium hydroxide (NaOH, 96%)– Potassium permanganate ($KMnO_4$, 99.5%)– Manganese sulfate monohydrate ($MnSO_4 \cdot H_2O$, 98%)	Điều chế khung hữu cơ kim loại UiO-66- NO_2 và các vật liệu CuO/UiO-66- NO_2 ; Fe_2O_3 /UiO-66- NO_2 ; MnO_2 /UiO-66- NO_2 .
<ul style="list-style-type: none">– Ethanol (C_2H_5OH, 96%)	Dung môi pha chế, rửa chất
<ul style="list-style-type: none">– Polysulfone (PSf, $M_w \sim 35000$ by LS)– M-phenylenediamine (MPD, 99.5%)– Trimesoyl chloride (TMC, 98%)– Triethylamine (TEA, 99%)– N-hexane ($n-C_6H_{14}$, 99%)	Tổng hợp màng nền Polysulfone và màng TFC-PA

– Nước deion	Dung môi pha chế, rửa chất
– Methylene blue ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$, 82%)	Đối tượng xử lý

2.1.2. Thiết bị và dụng cụ

- Thiết bị quang phổ UV-Vis hai chùm tia (UV-1650PC, Shimadzu, Nhật Bản) tại PTN Hóa phân tích - Khoa Hóa học - Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội.
- Thiết bị đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier ATR-IR (Affinity - 1S, Shimadzu, Nhật Bản)
- Thiết bị nhiễu xạ Ronghen XRD (D8 Advance, Bruker, Đức)
- Máy đo pH (HANNA) cùng điện cực thủy tinh (HANNA, Mỹ)
- Bộ thiết bị quang xúc tác sử dụng đèn chiếu LED, công suất 480 W
- Cân phân tích Sartorius
- Hệ thiết bị phản ứng tổng hợp thủy nhiệt (Tefic, Trung Quốc)
- Bộ thiết bị cán màng (dao cán màng 150 μ m, tấm kính hỗ trợ)
- Bộ thiết bị trùng hợp màng PA
- Lò nung (Nabertherm B180, Đức)
- Máy ly tâm GISYSTEM (Đài Loan, tốc độ: 300-6000 rpm)
- Máy rung siêu âm (Elamasonic S100, GmbHandCo.KG, Đức)
- Máy rung (Vortex mixer VX-200 Labnet International, Mỹ)
- Máy khuấy từ (HS-10 LK Lab Korea, Hàn Quốc)
- Máy khuấy cơ (DH.WOS01016, Hàn Quốc)
- Tủ sấy, tủ hút

2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu

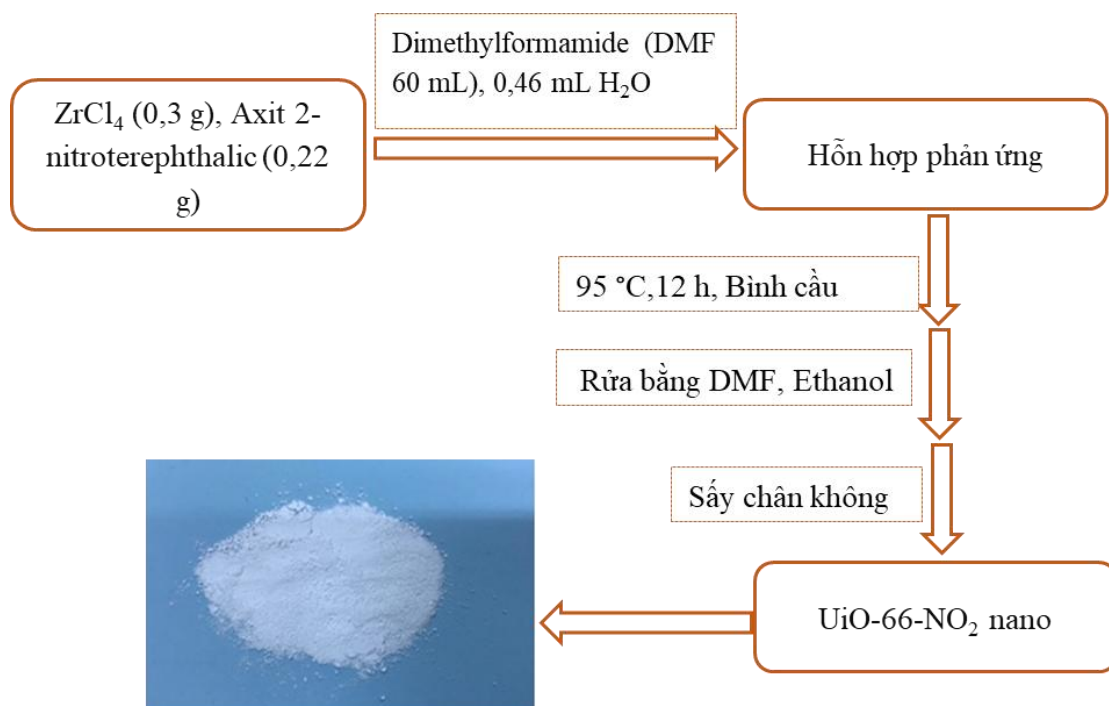
2.2.1. Tổng hợp vật liệu UiO-66-NO₂

Tổng hợp vật liệu UiO-66-NO₂ được thực hiện bằng phương pháp nhiệt dung môi, sử dụng DMF làm dung môi phản ứng. Quy trình tổng hợp như sau:

Cân chính xác 0,3 g ZrCl₄ và 0,22 g 2-nitroterephthalic acid (H₂BDC-NO₂), cho vào 60 mL DMF, sau đó thêm 0,46 mL nước cất. Hỗn hợp được siêu âm phân

tán trong 10 phút, sau đó chuyển toàn bộ hỗn hợp vào bình cầu đáy tròn chịu nhiệt. Quá trình phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 90-100°C trong thời gian 12 giờ [17].

Sau khi phản ứng kết thúc, hỗn hợp được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, sau đó ly tâm và rửa nhiều lần bằng DMF và ethanol để loại bỏ các chất chưa phản ứng và dung môi dư. Đem sấy khô, nghiền mịn phần kết tủa màu trắng để thu được sản phẩm cuối cùng là UiO-66-NO₂ dạng bột mịn.



Hình 2.1: Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66-NO₂

2.2.2. Tổng hợp vật liệu CuO/UiO-66-NO₂

Để tổng hợp vật liệu CuO/UiO-66-NO₂, cho một lượng xác định dung dịch CuSO₄ 0,01 M vào cốc chứa 1,0 g UiO-66-NO₂, sau đó nhỏ từ từ dung dịch NaOH 0,01 M vào hỗn hợp trong điều kiện khuấy liên tục. Rửa sạch chất rắn thu được bằng nước khử ion để loại bỏ tạp chất, sau đó sấy khô và nung ở nhiệt độ 250 °C trong 4 giờ để thu được vật liệu CuO/UiO-66-NO₂.

2.2.3. Tổng hợp vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂

Cho một lượng xác định dung dịch Fe(NO₃)₃ 0,002 M vào cốc chứa 1,0 g UiO-66-NO₂, sau đó nhỏ từ từ dung dịch NaOH 0,01M vào hỗn hợp trong điều kiện khuấy liên tục. Sau khi phản ứng kết thúc, hỗn hợp được rửa bằng nước khử ion, sấy

khô và tiếp tục nung ở 200 °C trong vòng 3 giờ để tạo thành vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂.

2.2.4. Tổng hợp vật liệu MnO₂/UiO-66-NO₂

Để tổng hợp vật liệu MnO₂/UiO-66-NO₂, cho một lượng xác định dung dịch MnSO₄ 0,02 M và 30 mL ethanol vào cốc chứa 0,4 g UiO-66-NO₂, khuấy đều. Tiếp theo, nhỏ từ từ 2 mL dung dịch KMnO₄ 0,02 M vào hỗn hợp trong điều kiện khuấy liên tục. Sau phản ứng, chất rắn được rửa lần lượt bằng ethanol và nước khử ion, sau đó sấy khô để thu được vật liệu MnO₂/UiO-66-NO₂.

2.3. Quy trình tổng hợp màng xúc tác quang

2.3.1. Tổng hợp màng nền polysulfone

Màng nền polysulfone được chuẩn bị bằng cách hòa tan hạt PSf (nồng độ 14% w/v) trong dung môi DMF ở nhiệt độ 50-60°C. Sau khi tan hoàn toàn, dung dịch được khử bọt rồi phủ đều lên bề mặt phiến kính sạch. Quá trình tạo màng được thực hiện bằng dao cán màng với khe hở 150 µm.

Các tấm kính đã phủ dung dịch tạo màng được ngâm trực tiếp vào bể nước để tiến hành quá trình đảo pha đông tụ chìm. Khi tiếp xúc với nước, dung dịch polymer trong suốt bị kết tủa nhanh chóng, tạo thành màng rắn và tự tách khỏi bề mặt kính chỉ trong vài giây. Màng thu được sẽ được rửa kỹ bằng nước khử ion nhằm loại bỏ phần dung môi còn sót lại, sau đó được bảo quản trong nước khử ion ở 4°C trong tối thiểu 24 giờ trước khi sử dụng.

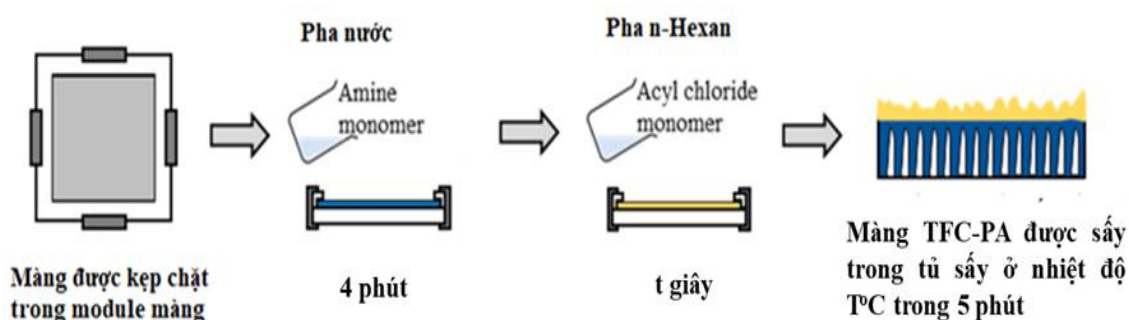
2.3.2. Tổng hợp màng TFC-PA tích hợp vật liệu quang xúc tác

Màng TFC-PA được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp bề mặt phân cách pha (interfacial polymerization). Đối với màng TFC-PA không chứa vật liệu xúc tác quang, quy trình được thực hiện như sau:

Màng nền PSf được ngâm trong dung dịch A chứa 2% (w/v) MPD và 2% (w/v) triethylamine (TEA) trong nước trong vòng 4 phút. Sau đó, loại bỏ các giọt nước dư trên màng bằng khí N₂ áp suất cao. Tiếp theo, màng được ngâm trong dung dịch B chứa 0,1% (w/v) TMC pha trong n-hexan trong một khoảng thời gian xác định để xảy ra phản ứng trùng hợp bề mặt, tạo thành lớp PA siêu mỏng. Màng sau

đó được sấy khô ở 65°C trong 5 phút, để nguội đến nhiệt độ phòng và bảo quản trong nước khử ion cho đến khi sử dụng.

Đối với màng TFC-PA tích hợp vật liệu quang xúc tác, quy trình trùng hợp được tiến hành tương tự, ngoại trừ việc dung dịch B được bổ sung các vật liệu quang xúc tác như CuO/UiO-66-NO₂, Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ hoặc MnO₂/UiO-66-NO₂ trước khi tiến hành phản ứng trùng hợp tạo lớp màng polyamide.



Hình 2.2: Mô tả quá trình tạo màng TFC-PA

2.4. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu, đặc trưng màng xúc tác quang

2.4.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD)

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu vật liệu được đo trên thiết bị Bruker D8 Advance X-ray Diffractometer (Bruker, Đức) tại Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Đối với mẫu dạng bột: mẫu được sấy khô hoàn toàn ở 80 °C trong 12 giờ, sau đó được nghiền mịn bằng cối mã não trước khi ép phẳng lên giá đỡ mẫu; Đối với mẫu màng: màng được sấy khô ở 50 °C trong 30 phút, cắt thành các mảnh kích thước 2 x 2 cm và được cố định lên phiến kính trước khi tiến hành đo.

2.4.2. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier sử dụng kỹ thuật phản xạ toàn phần suy giảm (ATR-FTIR) của các mẫu vật liệu được đo ở vùng số sóng 400 - 4000 cm⁻¹, độ phân giải là 4 cm⁻¹ trên thiết bị đo hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR (Affinity-IS, Shimadzu, Nhật Bản) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Đối với mẫu dạng bột: mẫu được sấy khô hoàn toàn ở 100 °C trong 4 giờ, sau đó được nghiền mịn bằng cối mã não trước khi trộn

với KBr để ép thành viên; Đối với mẫu màng: màng được sấy khô ở 50 °C trong 1 giờ, cắt thành các mảnh kích thước 1 x 1 cm và được cố định lên tinh thể trước khi tiến hành đo.

2.4.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu vật liệu được chụp trên thiết bị FE-SEM (Hitachi S-480) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Đối với mẫu dạng bột: mẫu được sấy khô hoàn toàn ở 100 °C trong 4 giờ, sau đó được nghiền mịn bằng cối mã não, rắc một lượng nhỏ để cố định lên băng keo carbon hai mặt và được phủ một lớp vàng mỏng; Đối với mẫu màng: màng được sấy khô ở 50 °C trong 1 giờ, cắt thành các mảnh kích thước 1 × 1 cm, cố định phẳng lên giá đỡ trước khi đưa vào buồng chụp.

2.4.4. Phương pháp hấp phụ - giải hấp nitơ (BET)

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ (BET) của các vật liệu thu được từ thiết bị NOVA touch 4LX (s/n:1050007650) - Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển Xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Đối với mẫu dạng bột: mẫu được cho vào ống đo mẫu thủy tinh và tiến hành khử khí chân không ở 100 °C trong 4 giờ để loại bỏ hoàn toàn hơi ẩm và dung môi kẹt trong mạng lưới lỗ xốp; Đối với mẫu màng: màng được cắt thành các mảnh nhỏ dài cho vào ống thủy tinh và tiến hành khử khí chân không ở 50 °C trong 1 giờ để tránh làm sập cấu trúc polymer trước khi tiến hành đo hấp phụ - giải hấp nitơ.

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

Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) của các mẫu được đo trên hệ UH4150 Spectrophotometer (Integrating Sphere) ở Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội, sử dụng vùng bức xạ ngoại - khả kiến với bước sóng từ 200 nm đến 800 nm. Đối với mẫu dạng bột: mẫu được sấy khô hoàn toàn ở 100 °C trong 4 giờ, sau đó được nghiền mịn bằng cối mã não và nén chặt, làm phẳng bề mặt vào khay chứa mẫu; Đối với mẫu màng: màng được sấy khô ở

50 °C trong 1 giờ, cắt thành các mảnh kích thước 1×1 cm và được cố định phẳng lên giá đỡ mẫu trước khi tiến hành đo phản xạ khuếch tán.

2.5. Khảo sát khả năng xử lý MB của các vật liệu xúc tác quang

Khả năng xử lý hợp chất hữu cơ của các vật liệu được đánh giá thông qua quá trình phân hủy phẩm nhuộm MB ở điều kiện nhiệt độ phòng. Quy trình thực nghiệm được tiến hành như sau:

Lấy chính xác 20 mg vật liệu xúc tác vào cốc thủy tinh chứa 20 mL dung dịch MB 100 ppm và con khuấy từ. Chuyển cốc lên máy khuấy từ, duy trì tốc độ khuấy ở mức 100 vòng/phút trong điều kiện không có ánh sáng để thực hiện cân bằng hấp phụ. Sau khi đạt cân bằng hấp phụ, tiến hành chiếu sáng bằng đèn Xenon có công suất 480 W ở cường độ sáng tối đa, bề mặt đèn song song và cách bề mặt hỗn hợp 15 cm. Định kỳ lấy mẫu MB mỗi 20 phút, lọc qua màng với kích thước lỗ mao quản 0,2 μm và xác định nồng độ MB còn lại bằng thiết bị quang phổ hấp thụ UV-Vis ở bước sóng 665 nm.

2.6. Khảo sát khả năng xử lý MB của màng TFC-PA mang vật liệu xúc tác quang

Khả năng xử lý hợp chất hữu cơ của các màng được đánh giá thông qua quá trình phân hủy phẩm nhuộm MB ở điều kiện nhiệt độ phòng. Quy trình thực nghiệm được tiến hành như sau:

Màng khảo sát với đường kính $d = 3$ cm được đặt vào cốc thủy tinh chứa 20 mL dung dịch MB 10 ppm và con khuấy từ. Chuyển cốc lên máy khuấy từ, duy trì tốc độ khuấy ở mức 100 vòng/phút trong điều kiện không có ánh sáng để thực hiện cân bằng hấp phụ. Sau khi đạt cân bằng hấp phụ, tiến hành chiếu sáng bằng đèn Xenon có công suất 480 W ở cường độ sáng tối đa, bề mặt đèn song song và cách bề mặt hỗn hợp 15 cm. Định kỳ lấy mẫu mỗi 20 phút và xác định nồng độ MB còn lại bằng thiết bị quang phổ hấp thụ UV-Vis ở bước sóng 665 nm.

2.7. Khảo sát tác nhân phân hủy chính

Để xác định vai trò của các hạt tải điện và góc hoạt tính trong phản ứng xúc tác quang phân hủy MB, nghiên cứu đã sử dụng các tác nhân là Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), Dimethyl sulfoxide (DMSO), p-

Benzoquinone (p-BQ) và Isopropyl alcohol (IPA) lần lượt bẫy h^+ , e^- , $\bullet O_2^-$ và $\bullet OH$. Quy trình thực nghiệm được tiến hành tương tự như ở khảo sát khả năng xử lý hợp chất hữu cơ trong nước của màng TFC-PA mang vật liệu xúc tác quang, tuy nhiên một lượng xác định tác nhân bẫy được thêm vào cốc trước quá trình khuấy cân bằng hấp phụ. Sự suy giảm hiệu suất xử lý MB khi có mặt từng loại tác nhân bắt giữ sẽ là cơ sở trực tiếp để đánh giá mức độ đóng góp của từng tiêu phân hoạt tính tương ứng vào cơ sở dữ liệu cơ chế phản ứng.

2.8. Phương pháp xử lý số liệu

Nồng độ MB tại các thời điểm được tính toán dựa trên phương trình đường chuẩn đã được xây dựng tương ứng bằng phương pháp UV-Vis.

Hiệu suất hấp phụ MB được xác định bằng công thức:

$$H\% = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (2.4)$$

Dung lượng hấp phụ tại thời điểm t được xác định bằng công thức:

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} \cdot V \quad (2.5)$$

Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng được xác định bằng công thức:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \cdot V \quad (2.6)$$

Trong đó:

H% là hiệu suất hấp phụ (xử lý) (%)

q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t (mg/g),

q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g),

C_i là nồng độ ban đầu của chất (mg/L),

C_e là nồng độ cân bằng của chất sau khi hấp phụ (mg/L),

m là lượng vật liệu trong dung dịch hấp phụ (mg/L),

V là thể tích dung dịch hấp phụ (L).

- Hiệu suất phản ứng quang xúc tác được tính theo công thức (2.7) sau:

$$H(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

Trong đó:

C_i là nồng độ ban đầu của chất (mg/L),

C_t là nồng độ chất tại thời điểm t sau khi chiếu sáng (mg/L),

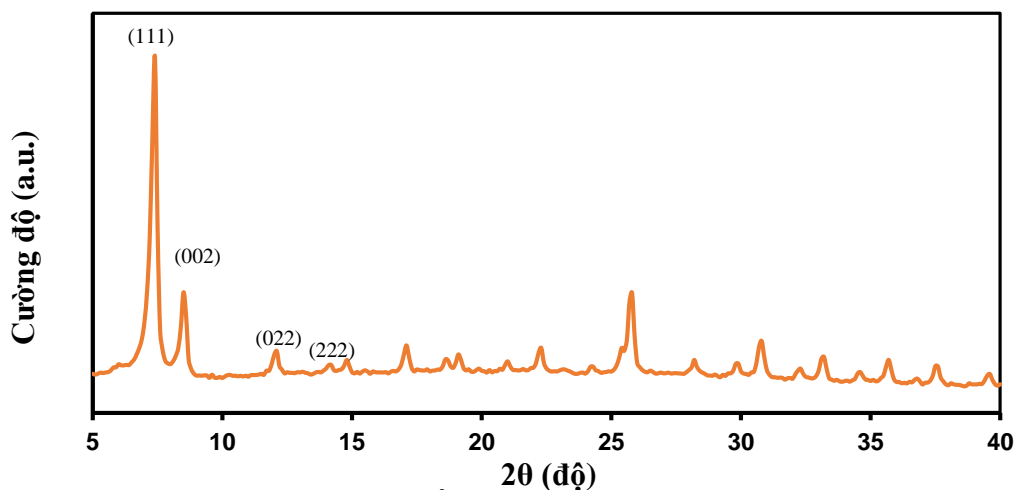
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng các vật liệu MOFs và các vật liệu kim loại oxide/MOF

3.1.1. Vật liệu UiO-66-NO₂

Cấu trúc tinh thể của vật liệu UiO-66-NO₂ được xác định thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Như thể hiện trong Hình 3.1, các đỉnh nhiễu xạ thu được trùng khớp với dữ liệu đã được công bố trong tài liệu tham khảo [17], khẳng định sự hình thành của cấu trúc tinh thể đặc trưng cho UiO-66-NO₂.

Cụ thể, các đỉnh tại góc $2\theta = 7,26^\circ$, $8,39^\circ$, $11,93^\circ$ và $14,64^\circ$ lần lượt tương ứng với các mặt (111), (002), (022) và (222) của cấu trúc tinh thể UiO-66-NO₂. Kết quả này cho thấy vật liệu được tổng hợp có độ kết tinh tốt và giữ nguyên cấu trúc khung MOF đặc trưng của hệ UiO-66.

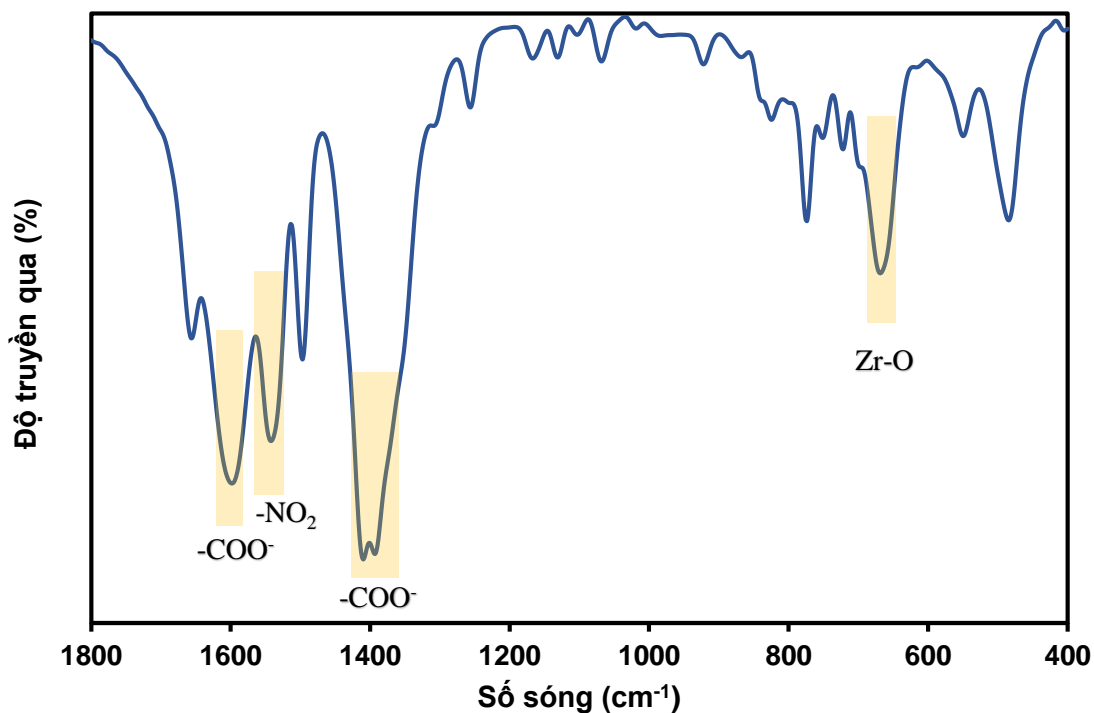


Hình 3.1: Giản đồ XRD của vật liệu UiO-66-NO₂

Cấu trúc liên kết hóa học của vật liệu UiO-66-NO₂ được phân tích bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier sử dụng kỹ thuật phản xạ toàn phần suy giảm (ATR-FTIR). Phổ ATR-FTIR thu được (Hình 3.2) cho thấy các đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 1400 cm^{-1} và 1600 cm^{-1} , tương ứng với dao động đối xứng và bất đối xứng của nhóm carboxylate ($-\text{COO}^-$) liên kết với ion kim loại trung tâm.

Ngoài ra, peak tại 660 cm^{-1} được gán cho dao động kéo dài của liên kết Zr-O, trong khi đỉnh tại 1550 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm chức nitro

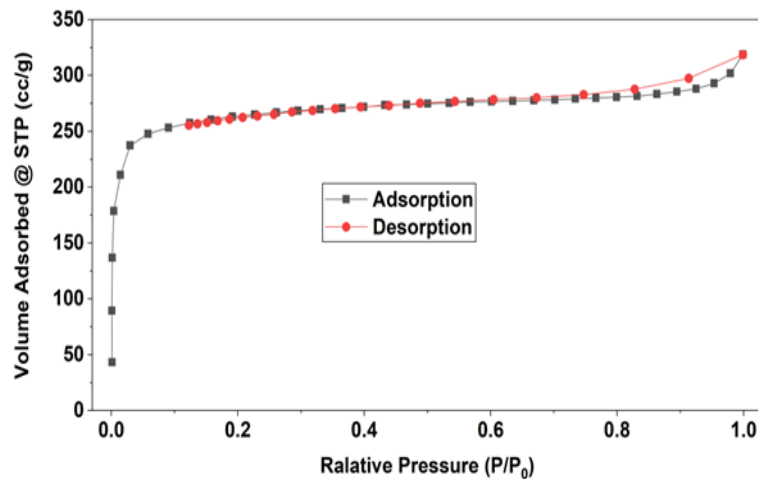
(-NO₂) [17]. Kết hợp với kết quả phân tích cấu trúc tinh thể từ giản đồ XRD, có thể khẳng định rằng UiO-66-NO₂ đã được tổng hợp thành công.



Hình 3.2: Phổ ATR-FTIR của vật liệu UiO-66-NO₂

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu UiO-66-NO₂ được xác định bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp khí N₂ tại nhiệt độ 77 K, sử dụng mô hình BET (Brunauer-Emmett-Teller). Dựa trên đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ (BET) thu được (Hình 3.3), diện tích bề mặt riêng của UiO-66-NO₂ được tính toán là 970,24 m²/g.

Giá trị này cho thấy UiO-66-NO₂ sở hữu diện tích bề mặt rất lớn, đặc trưng cho vật liệu MOF, đồng thời chứng minh tính chất xốp vượt trội của khung tinh thể. Với đặc điểm này, UiO-66-NO₂ được đánh giá là vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng hấp phụ, xúc tác và các quá trình liên quan đến truyền khối hiệu quả cao.



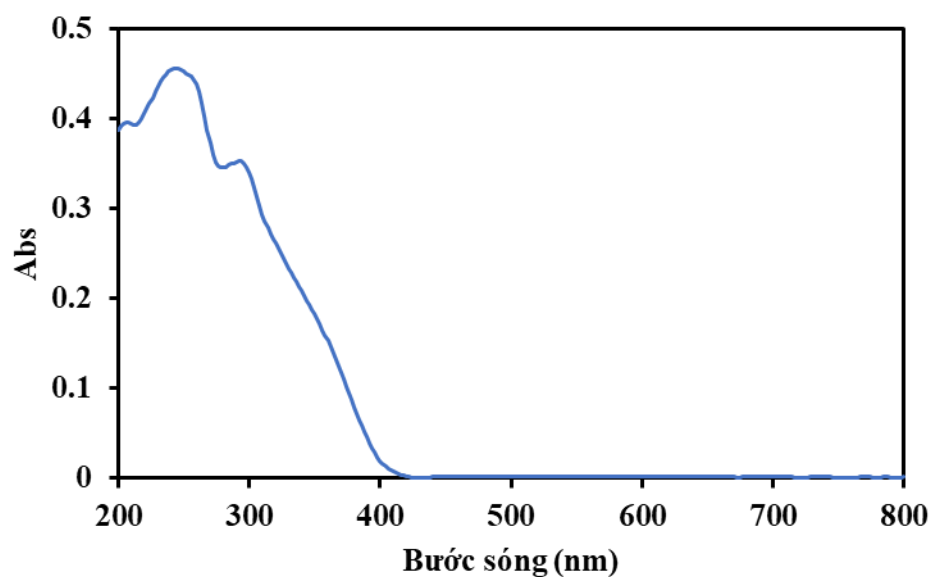
Hình 3.3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 (BET) của vật liệu UiO-66- NO_2

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu UiO-66- NO_2 cho thấy các hạt MOF có kích thước trung bình trong khoảng 50-70 nm (Hình 3.4), các hạt có kích thước khá đồng đều và có xu hướng kết tụ lại với nhau để giảm năng lượng tự do.

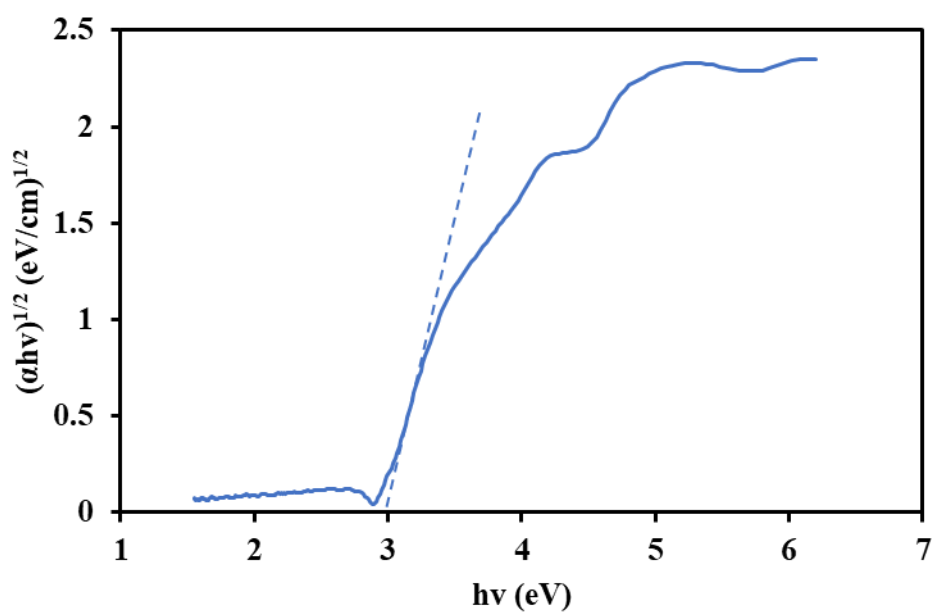


Hình 3.4: Ảnh SEM của vật liệu UiO-66- NO_2

Từ phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) thu được, có thể quan sát thấy rằng vật liệu UiO-66- NO_2 có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng trong vùng UV. Năng lượng vùng cấm của vật liệu được tính toán từ giản đồ Tauc (Hình 3.6), kết quả tính toán cho thấy năng lượng vùng cấm của UiO-66- NO_2 là khoảng 3,0 eV, phù hợp với các giá trị đã được báo cáo trong tài liệu và xác nhận khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng UV.



Hình 3.5: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu UiO-66- NO₂

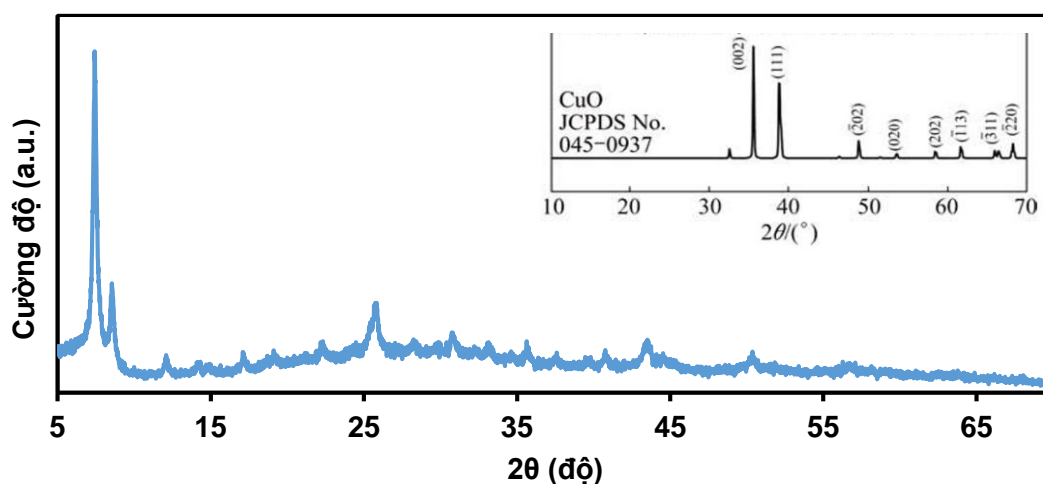


Hình 3.6: Giảm đồ Tauc của vật liệu UiO-66- NO₂

3.1.2. Vật liệu CuO/UiO-66-NO₂

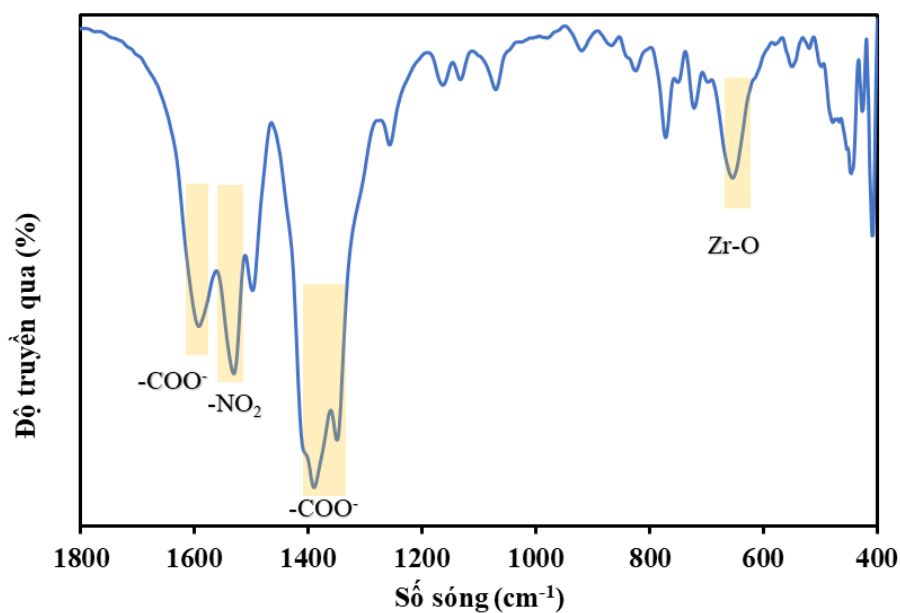
Hình 3.7 trình bày giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 2% CuO/UiO-66-NO₂ (nung ở 250 °C trong 4 giờ). Có thể thấy, các peak nhiễu xạ đặc trưng của UiO-66-NO₂ vẫn được bảo toàn trọn vẹn, khẳng định cấu trúc mạng lưới tinh thể MOF không bị phá vỡ sau quá trình tích hợp CuO.

Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể CuO (tại các góc $2\theta = 35,5^\circ, 38,7^\circ$ và $48,6^\circ$) không xuất hiện rõ ràng trên giản đồ XRD (phần hình nhỏ phóng to). Nguyên nhân chủ yếu là do hàm lượng oxit nạp vào hệ khá thấp, đồng thời các hạt CuO phân tán rất đều trên bề mặt và trong lỗ xốp của MOF nên không tạo ra tín hiệu nhiễu xạ đủ mạnh.



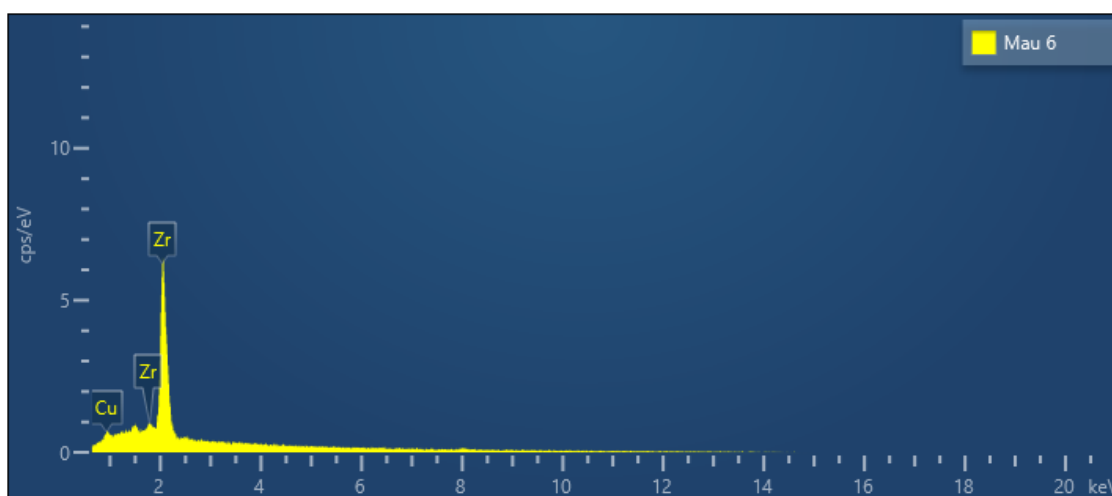
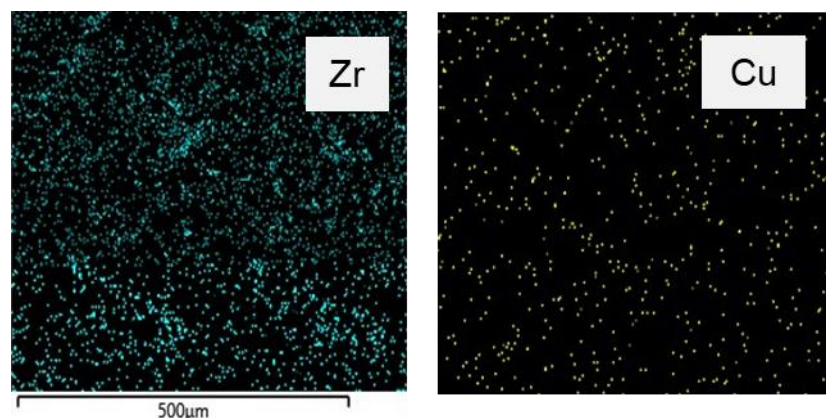
Hình 3.7: Giản đồ XRD của vật liệu CuO/Uio-66-NO₂

Phổ ATR-FTIR của vật liệu 2% CuO/Uio-66-NO₂ (nung ở 250 °C trong 4 giờ) (Hình 3.8) cho thấy các đỉnh hấp thụ tại 1400 cm⁻¹ và 1600 cm⁻¹, tương ứng với dao động đối xứng và bất đối xứng của nhóm carboxylate (-COO⁻). Bên cạnh đó, tại 660 cm⁻¹ có xuất hiện đỉnh hấp thụ đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết Zr-O, trong khi đỉnh tại 1550 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm chức nitro (-NO₂) [17]. Không thấy sự xuất hiện của các peak đặc trưng cho liên kết Cu-O, điều này chủ yếu do hàm lượng oxide trong vật liệu composite CuO/Uio-66-NO₂ khá thấp. Kết quả trên cho thấy quá trình đưa CuO lên Uio-66-NO₂ không gây ảnh hưởng đến cấu trúc MOF.



Hình 3.8: Phổ ATR-FTIR của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂

Kết quả phân tích bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của vật liệu 2% CuO/UiO-66-NO₂ (nung ở 250 °C trong 4 giờ) được trình bày trên (Hình 3.9) cùng bảng thành phần các nguyên tố trong vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ (Bảng 3.1). Có thể quan sát thấy nguyên tố zirconium (Zr) được phân bố đồng đều trên toàn bộ bề mặt vật liệu, cho thấy sự ổn định và bảo toàn tốt của khung MOF. Tín hiệu của Cu xuất hiện với mật độ thấp hơn - hoàn toàn phù hợp với hàm lượng nạp oxide theo lý thuyết (2%) - nhưng vẫn thể hiện sự phân tán đồng đều trên toàn bộ bề mặt vật liệu mà không bị vón cục. Bên cạnh đó tỉ lệ các nguyên tố thu được từ phổ EDX cũng phù hợp với hàm lượng oxide tính toán theo lý thuyết. Điều này khẳng định hạt xúc tác CuO đã được phân tán thành công lên MOF.



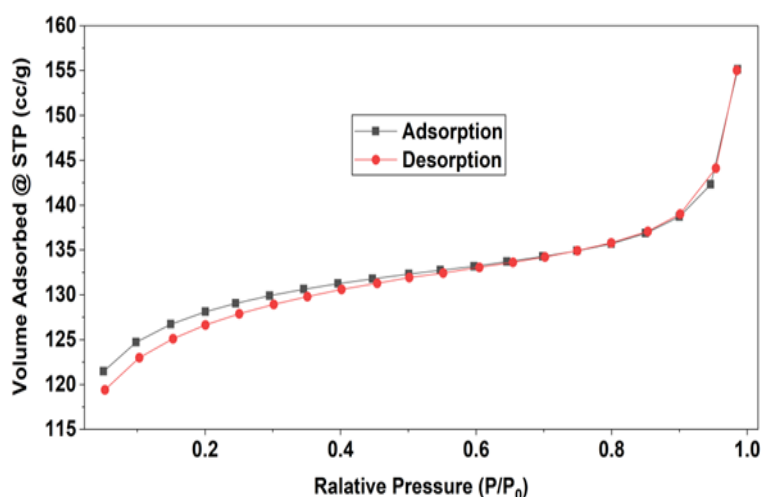
Hình 3.9: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂

Bảng 3.1: Thành phần các nguyên tố trong vật liệu CuO/UiO-66-NO₂

Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Zr	L series	93.89	1.13	91.45
Cu	L series	6.11	1.13	8.55
Total		100		100

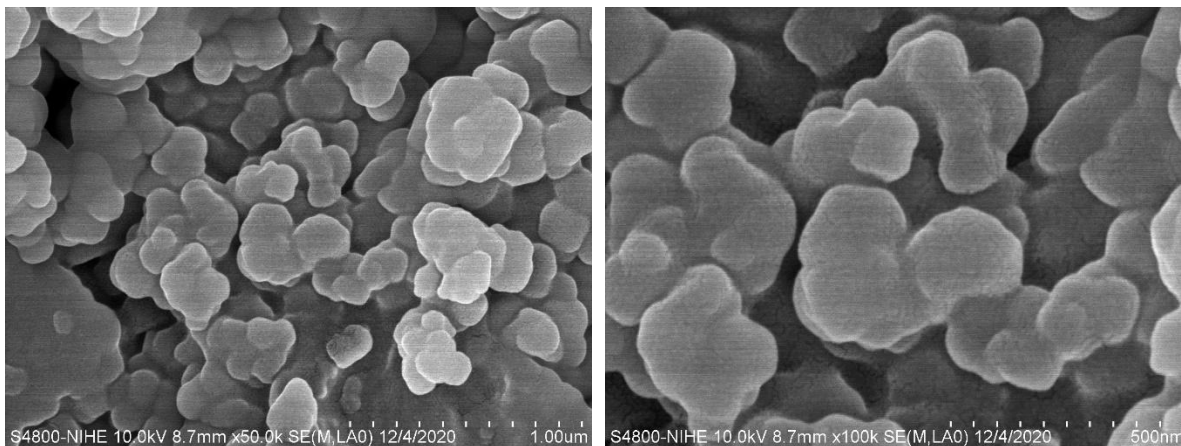
Diện tích bề mặt riêng của vật liệu 2% CuO/UiO-66-NO₂ (nung ở 250 °C trong 4 giờ) được xác định bằng đường hấp phụ-giải hấp N₂ tại 77 K (Hình 3.10). Đường cong thu được vẫn giữ đặc trưng loại I theo phân loại IUPAC của cấu trúc vi

xốp. Tuy nhiên, diện tích bề mặt tính theo mô hình BET đã giảm xuống còn 657,92 m²/g (so với 970,24 m²/g của mẫu UiO-66-NO₂). Sự suy giảm này chủ yếu do các hạt nano CuO phân tán và lấp đầy một phần hệ thống lỗ xốp. Đồng thời, sự hiện diện của pha oxit kim loại kém xốp và có khối lượng riêng lớn cũng làm giảm trực tiếp diện tích bề mặt riêng tính trên một đơn vị khối lượng của hệ composite.



Hình 3.10: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ (BET) của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂

Ảnh SEM của vật liệu 2% CuO/UiO-66-NO₂ (nung ở 250 °C trong 4 giờ) (Hình 3.11) không cho thấy rõ sự hiện diện tách biệt của các hạt CuO. Điều này chủ yếu do hàm lượng nạp thấp, kích thước hạt nano quá nhỏ và độ phân tán rất cao của CuO trên bề mặt chất mang. Dù vậy, vẫn có thể quan sát rải rác một số hạt nano oxide bám dính trên các tinh thể UiO-66-NO₂. Đáng chú ý, hình thái tinh thể đặc trưng của UiO-66-NO₂ vẫn được bảo toàn nguyên vẹn. Kết hợp với kết quả XRD, có thể khẳng định quá trình tích hợp hạt CuO và xử lý nhiệt hoàn toàn không làm suy giảm cấu trúc mạng lưới của vật liệu MOF.

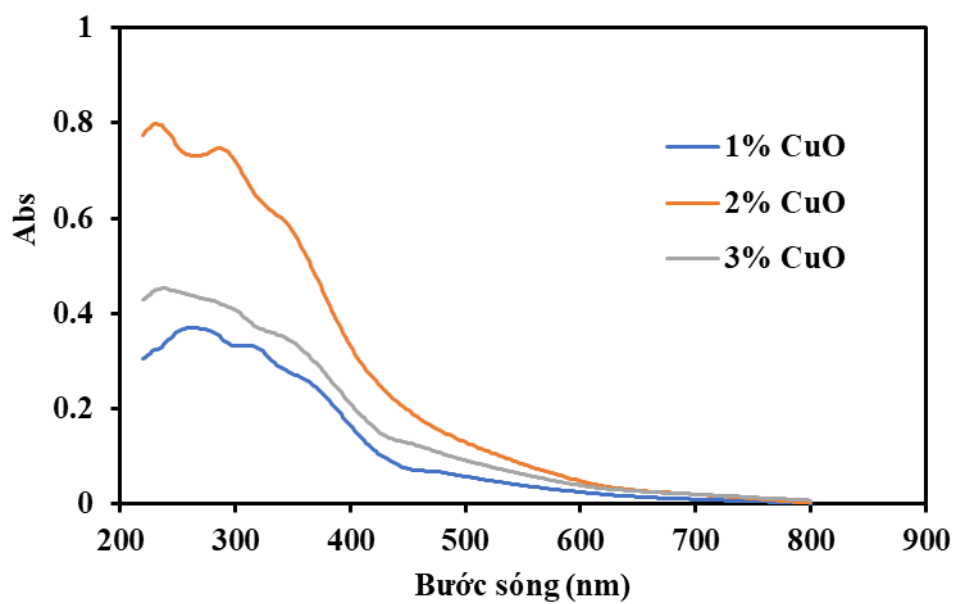


Hình 3.11: Ảnh SEM của vật liệu CuO/Uio-66-NO₂

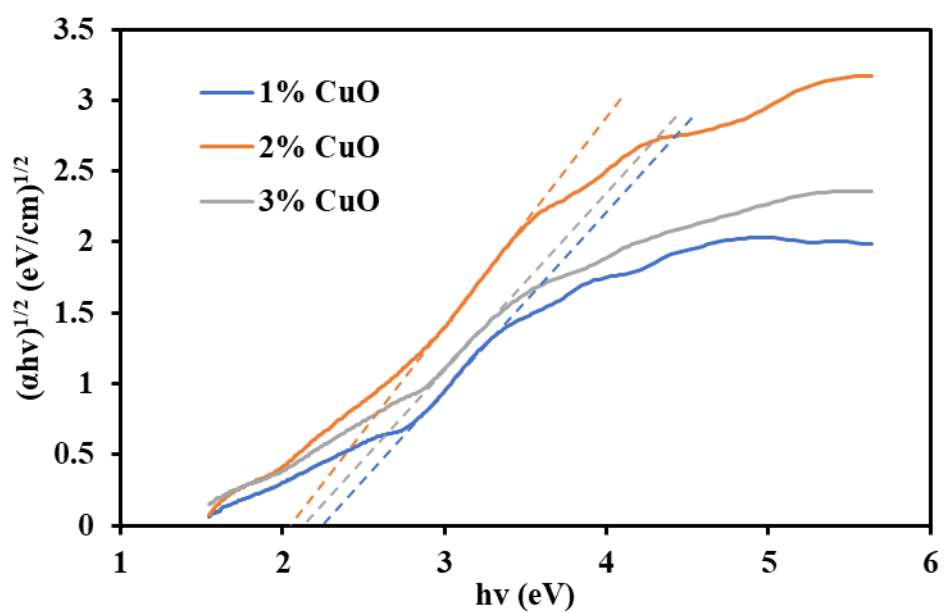
Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis DRS) của các vật liệu CuO/Uio-66-NO₂ (nung ở 250 °C trong 4 giờ) với hàm lượng nạp khác nhau được trình bày trong Hình 3.12. Ở vùng tử ngoại, cả ba mẫu đều duy trì dải hấp thụ tương tự nhau, phản ánh sự bảo toàn quang tính của nền MOF.

Tuy nhiên, trong vùng khả kiến, cường độ hấp thụ tăng mạnh khi tăng hàm lượng CuO từ 1% lên 2%, minh chứng cho hiệu ứng nhạy sáng nhờ sự hiện diện của hạt bán dẫn CuO. Khi tiếp tục tăng hàm lượng lên 3%, sự hấp thụ lại suy giảm do hiện tượng kết tụ hạt oxide làm che khuất bề mặt hoạt động quang học.

Năng lượng vùng cấm biểu kiến tính toán từ giản đồ Tauc (Hình 3.13) đạt lần lượt là 2,3 eV (1% CuO); 2,1 eV (2% CuO) và 2,2 eV (3% CuO). Việc mẫu 2% CuO có vùng cấm biểu kiến hẹp nhất khẳng định đây là tỷ lệ nạp tối ưu để mở rộng khả năng thu nhận ánh sáng khả kiến, hứa hẹn mang lại hoạt tính quang xúc tác cao nhất.



Hình 3.12: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ với các hàm lượng CuO khác nhau

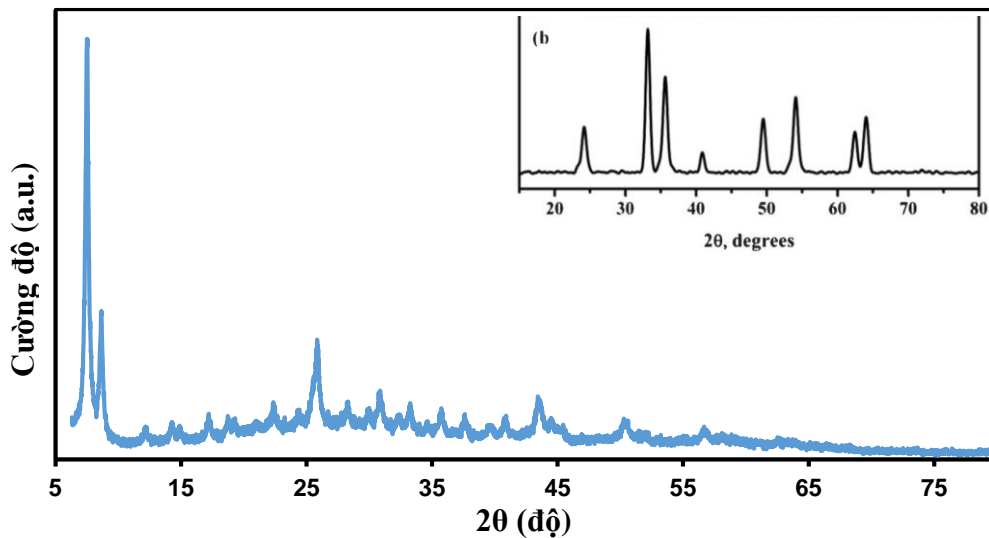


Hình 3.13: Biểu đồ Tauc của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ với các hàm lượng CuO khác nhau

3.1.3. Vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂

Tương tự hệ vật liệu trước, giản đồ nhiễu xạ tia X của 1% Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ (nung ở 200 °C trong 3 giờ) (Hình 3.14) tiếp tục cho thấy sự bảo toàn nguyên vẹn các peak đặc trưng của tinh thể nền MOF sau quá trình tích hợp hạt.

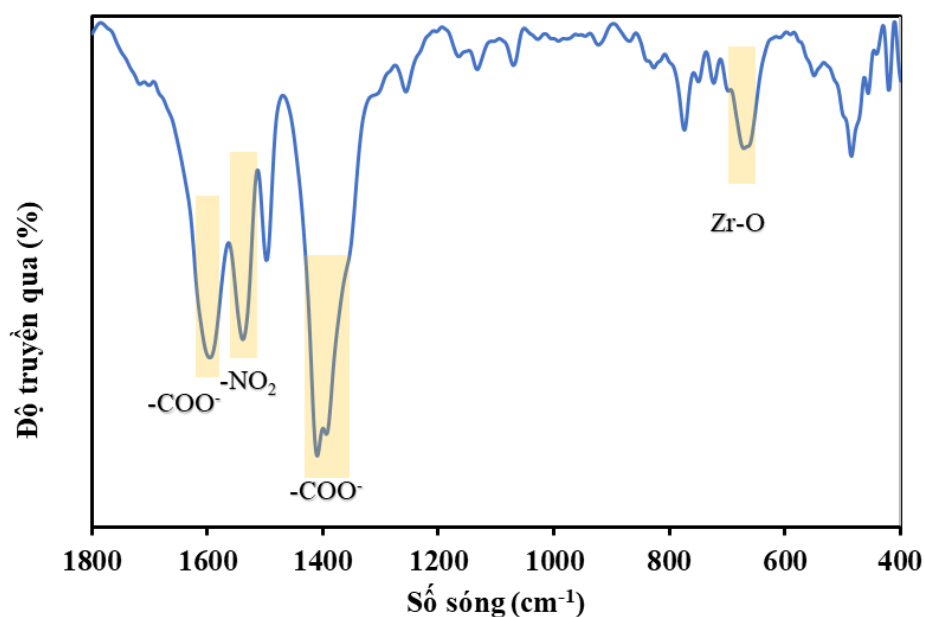
Tuy nhiên, các peak đặc trưng của pha oxide Fe₂O₃, điển hình tại các góc 2θ = 24,1°; 33,3° và 35,8° (tương ứng với các mặt phẳng (012), (104) và (110)), lại không xuất hiện rõ ràng, ngay cả trên hình chèn phóng to. Nguyên nhân chính là do hàm lượng nạp thấp cùng với độ phân tán rất cao của các hạt nano Fe₂O₃ trên hệ lỗ xốp của UiO-66-NO₂ nên không tạo ra tín hiệu nhiễu xạ đủ mạnh.



Hình 3.14: Giản đồ XRD của vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂

Phổ ATR-FTIR của vật liệu 1% Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ (nung ở 200 °C trong 3 giờ) (Hình 3.15) tiếp tục ghi nhận các dải hấp thụ tại 1600 cm⁻¹ và 1400 cm⁻¹, tương ứng với dao động kéo dài bất đối xứng và đối xứng của nhóm carboxylate (-COO⁻). Các peak đặc trưng tại 1550 cm⁻¹ (nhóm -NO₂) và 660 cm⁻¹ (liên kết Zr-O) vẫn được duy trì rõ nét [17].

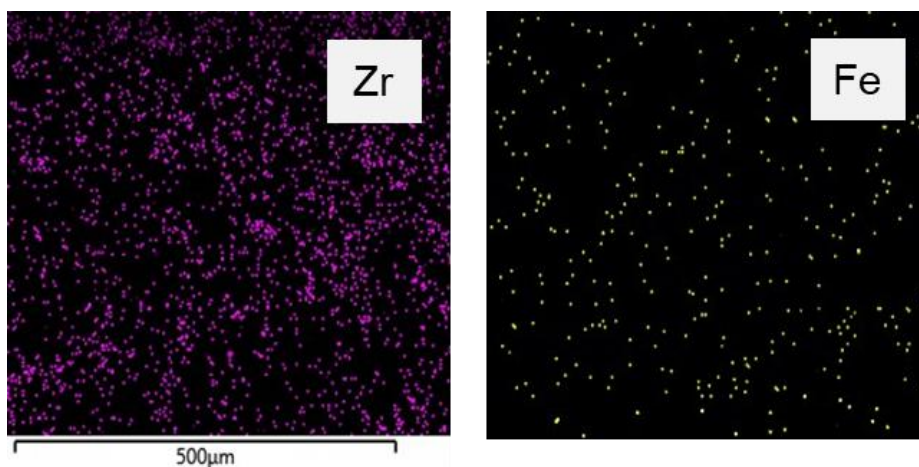
Việc không quan sát thấy các dải hấp thụ của liên kết Fe-O chủ yếu do hàm lượng oxit nạp vào hệ khá thấp (1%), nằm dưới ngưỡng phát hiện của thiết bị. Kết quả này tiếp tục khẳng định quá trình phân tán hạt nano Fe₂O₃ không làm ảnh hưởng đến cấu trúc mạng lưới nguyên bản của chất mang MOF.

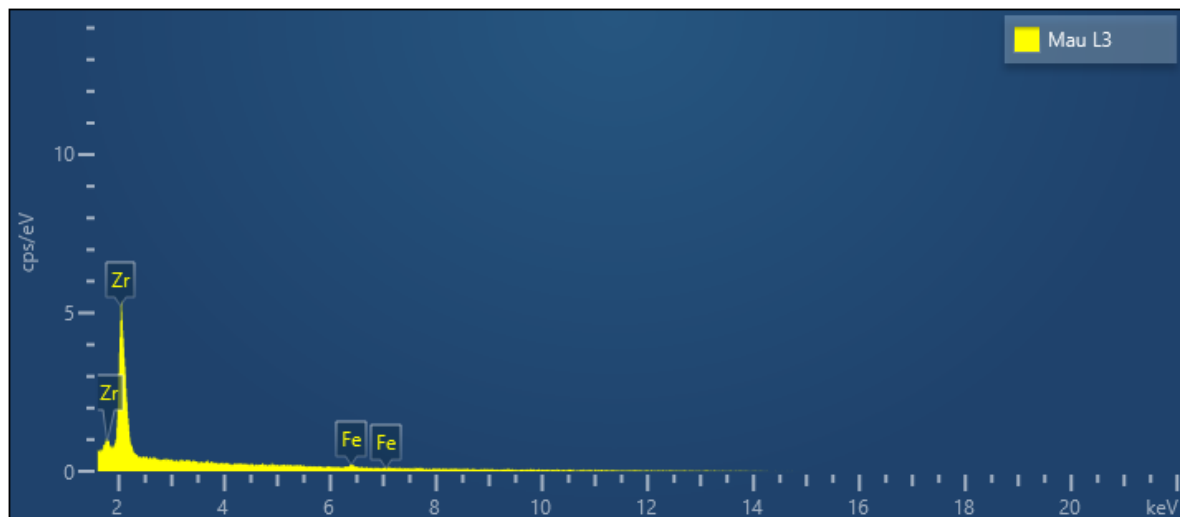


Hình 3.15: Phổ ATR-FTIR của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$

Hình 3.16 trình bày Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của vật liệu 1% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ (nung ở 200 °C trong 3 giờ). Kết quả cho thấy các nguyên tố Fe và Zr phân bố rất đồng đều trên toàn bộ bề mặt mẫu. Tỷ lệ phần trăm các nguyên tố thu được từ bảng thành phần các nguyên tố trong vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ (Bảng 3.2) cũng hoàn toàn phù hợp với hàm lượng nạp oxide theo lý thuyết (1%).

Kết hợp cùng dữ liệu XRD và FTIR, có thể khẳng định vật liệu composite đã được tổng hợp thành công. Các hạt Fe_2O_3 được phân tán hiệu quả mà vẫn bảo toàn trọn vẹn cấu trúc mạng lưới của chất mang MOF





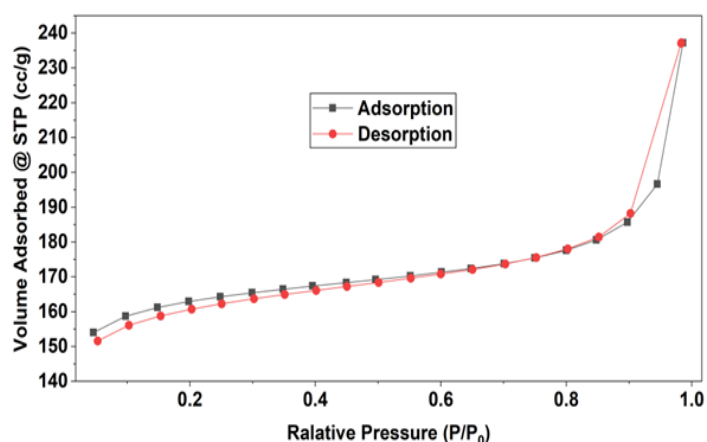
Hình 3.16: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2$

Bảng 3.2: Thành phần các nguyên tố trong vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2$

Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Zr	L series	95.64	0.93	93.08
Fe	K series	4.36	0.93	6.92
Total		100		100

Đặc tính bề mặt của vật liệu 1% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66-\text{NO}_2$ (nung ở 200 °C trong 3 giờ) được đánh giá qua đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở 77 K (Hình 3.17), đường cong thu được mang hình dáng loại I đặc trưng của vật liệu vi xốp.

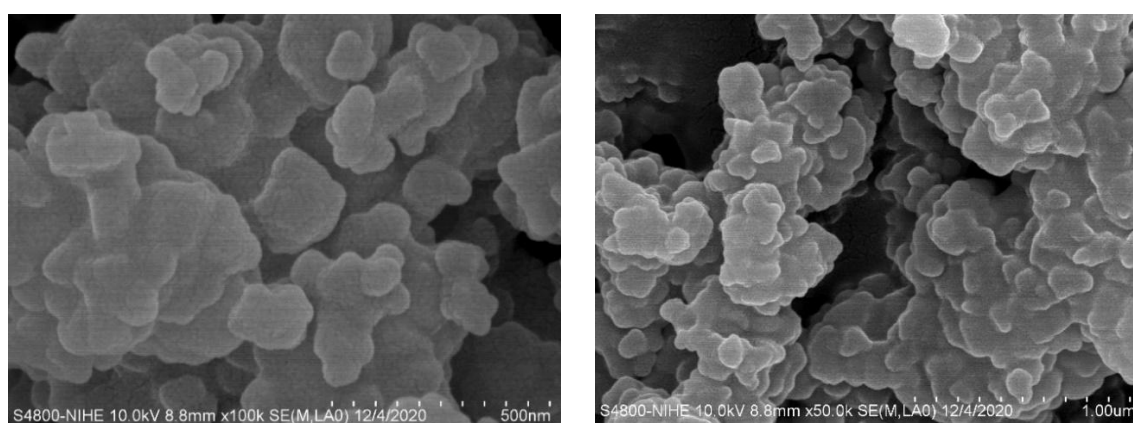
Áp dụng mô hình BET, diện tích bề mặt riêng tính toán đạt 856,17 m^2/g , giảm so với mẫu $\text{UiO}-66-\text{NO}_2$ (970,24 m^2/g). Sự suy giảm này là do các hạt nano Fe_2O_3 đã lấp đầy một phần vi lỗ xốp, cộng với khối lượng riêng lớn của pha oxide kém xốp làm giảm diện tích tổng thể tính trên một đơn vị khối lượng. Kết quả này tiếp tục khẳng định sự phân tán thành công của các hạt oxide kim loại lên chất mang MOF và ảnh hưởng trực tiếp của chúng đến đặc tính kết cấu của hệ composite.



Hình 3.17: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 (BET) của vật liệu $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$

Ảnh SEM của vật liệu 1% $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$ (nung ở $200\text{ }^\circ C$ trong 3 giờ) (Hình 3.18) không hiện rõ các cụm Fe_2O_3 riêng biệt do kích thước hạt rất nhỏ và độ phân tán rất cao. Dù vậy, vẫn có thể quan sát rải rác một số hạt nano oxide bám dính trên bề mặt các tinh thể chất mang.

Đáng chú ý, hình thái đặc trưng của $UiO-66-NO_2$ được bảo toàn nguyên vẹn. Kết hợp cùng dữ liệu XRD, có thể khẳng định quá trình tích hợp hạt Fe_2O_3 hoàn toàn không làm suy giảm cấu trúc mạng lưới tinh thể và hình thái bề mặt của hệ MOF nền.

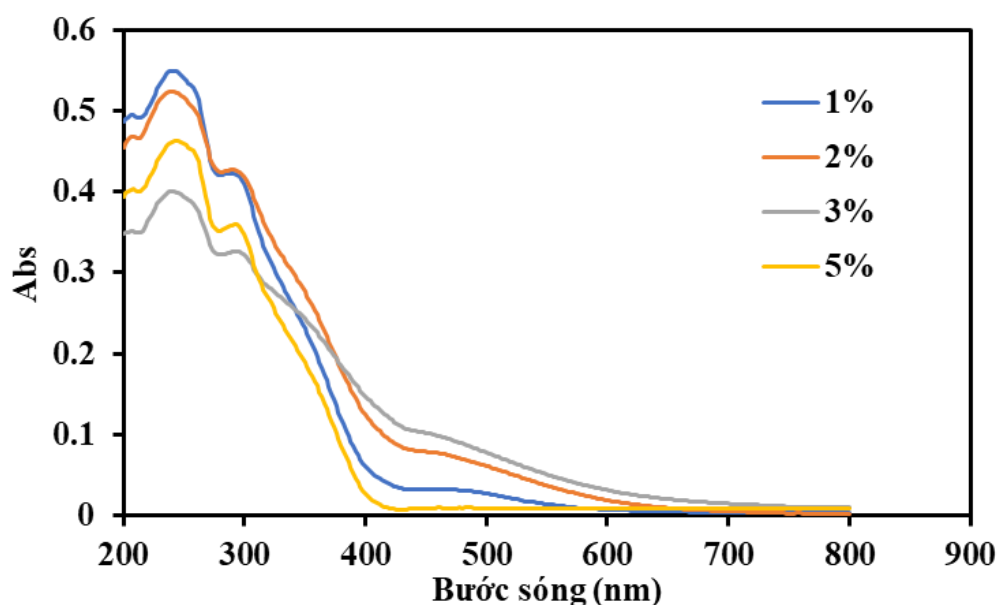


Hình 3.18: Ảnh SEM của vật liệu $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$

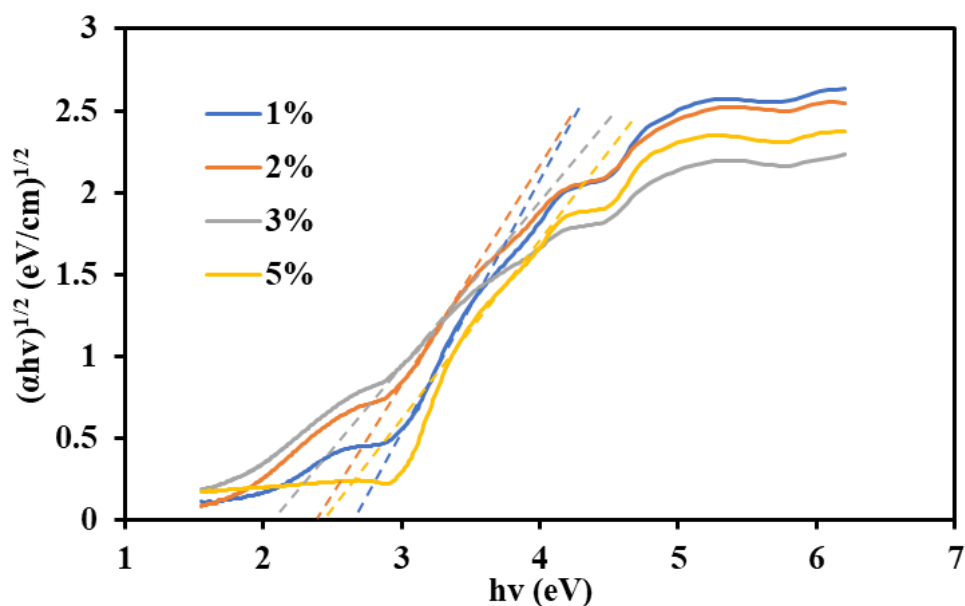
Hình 3.19 trình bày phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis DRS) của các mẫu $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$ (nung ở $200\text{ }^\circ C$ trong 3 giờ). Khi tăng hàm

lượng Fe_2O_3 , bờ hấp thụ của vật liệu dịch chuyển mạnh về phía vùng khả kiến, đồng thời cường độ hấp thụ cũng tăng rõ rệt nhờ hiệu ứng nhạy sáng của hạt bán dẫn oxide.

Năng lượng vùng cấm biểu kiến tính từ giản đồ Tauc (Hình 3.20) giảm dần từ 2,7 eV (1%); 2,4 eV (2%) xuống đạt cực tiểu tại cực tiểu 2,1 eV (3%). Sự thu hẹp E_g này minh chứng cho khả năng mở rộng vùng thu nhận ánh sáng của hệ composite. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nạp lượng oxit lên 5%, hiện tượng kết tụ hạt xảy ra làm giảm diện tích mặt phân cách dị thể và cản trở tương tác quang học, khiến E_g tăng ngược trở lại lên mức 2,5 eV. Kết quả này khẳng định tỷ lệ 3% Fe_2O_3 là cấu trúc tối ưu nhất để định hướng ứng dụng quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời.



Hình 3.19: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ với các hàm lượng Fe_2O_3 khác nhau



Hình 3.20: Giản đồ Tauc của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ với các hàm lượng Fe_2O_3 khác nhau

3.1.4. Vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$

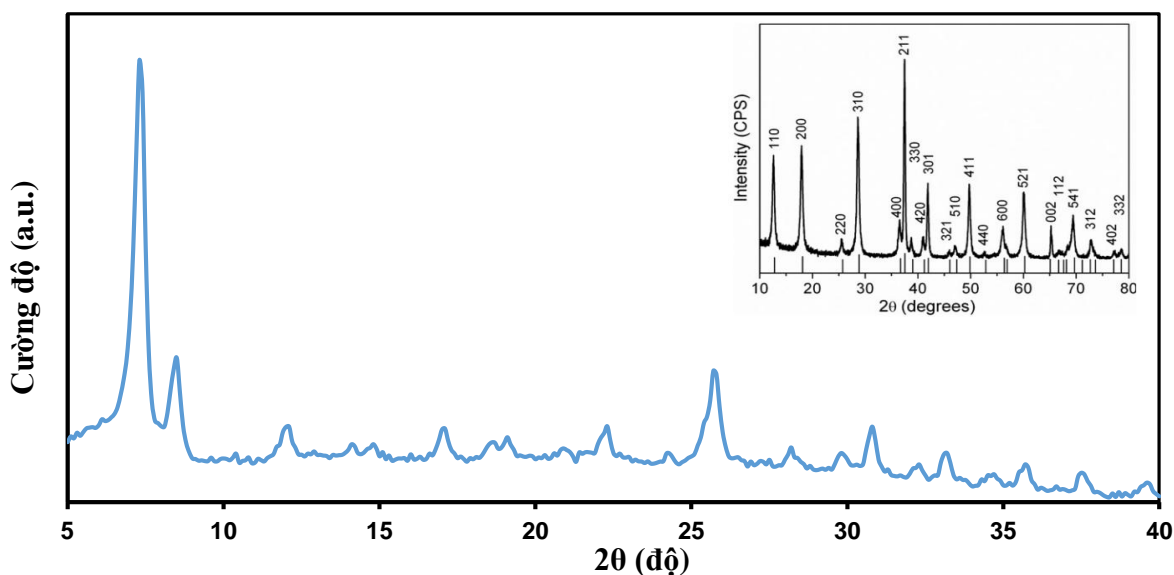
Hình 3.21 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 1% $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$. Có thể quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của UiO-66- NO_2 vẫn được bảo toàn, cho thấy cấu trúc tinh thể của khung MOF không bị ảnh hưởng sau quá trình mang MnO_2 lên bề mặt.

Tuy nhiên, các đỉnh đặc trưng của MnO_2 , điển hình tại các góc $2\theta = 12,6^\circ$, $18,05^\circ$ và $28,6^\circ$, không xuất hiện rõ ràng trong giản đồ (xem hình nhỏ). Nguyên nhân có thể là do hàm lượng MnO_2 được mang lên vật liệu ở mức thấp hoặc MnO_2 tồn tại dưới dạng hạt có kích thước rất nhỏ, dẫn đến tín hiệu nhiễu xạ yếu và nằm dưới giới hạn phát hiện của phương pháp XRD.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 1% $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ (Hình 3.21) tiếp tục cho thấy sự bảo toàn nguyên vẹn các peak đặc trưng của khung MOF nên sau quá trình tổng hợp.

Tuy nhiên, các peak đặc trưng của pha MnO_2 lại không xuất hiện rõ ràng, ngay cả trên hình chèn phóng to. Nguyên nhân chính là do hàm lượng nạp thấp

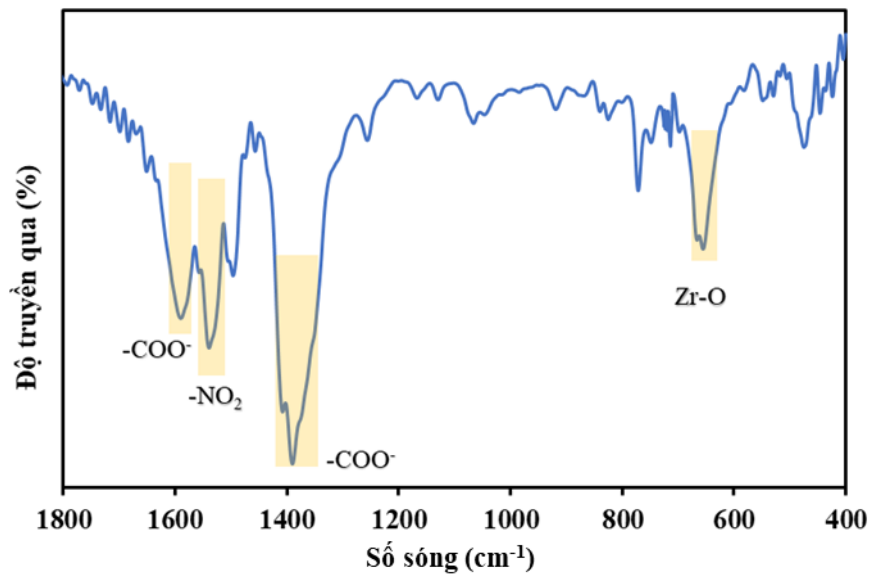
(1%) kết hợp với kích thước hạt siêu nhỏ và độ phân tán rất cao của nano MnO₂ trên bề mặt chất mang, khiến tín hiệu nhiễu xạ nằm dưới giới hạn phát hiện của thiết bị.



Hình 3.21: Giảm đồ XRD của vật liệu MnO₂/UiO-66-NO₂

Phổ ATR-FTIR của vật liệu 1% MnO₂/UiO-66-NO₂ (Hình 3.22) tiếp tục ghi nhận các dải hấp thụ tại 1600 cm⁻¹ và 1400 cm⁻¹, tương ứng với dao động kéo dài bất đối xứng và đối xứng của nhóm carboxylate (-COO⁻). Các peak đặc trưng tại 1550 cm⁻¹ (nhóm chức (-NO₂)) và 660 cm⁻¹ (liên kết Zr-O) vẫn được duy trì ổn định [17].

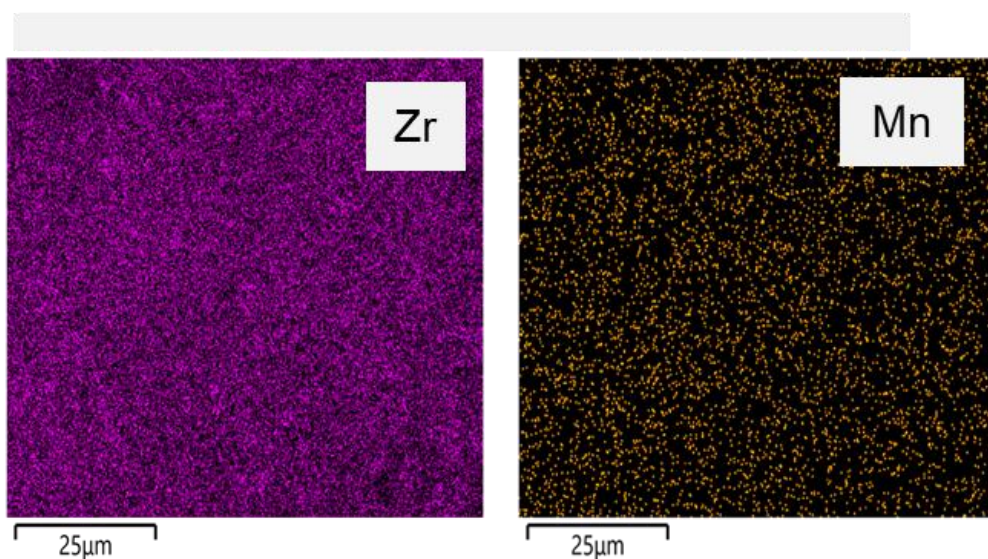
Việc không quan sát thấy các dải hấp thụ của liên kết Mn-O chủ yếu do hàm lượng oxit nạp vào hệ khá thấp (1%), nằm dưới ngưỡng phát hiện của thiết bị. Kết quả này tiếp tục khẳng định quá trình phân tán hạt nano MnO₂ không làm phá vỡ cấu trúc mạng lưới nguyên bản của chất mang MOF.

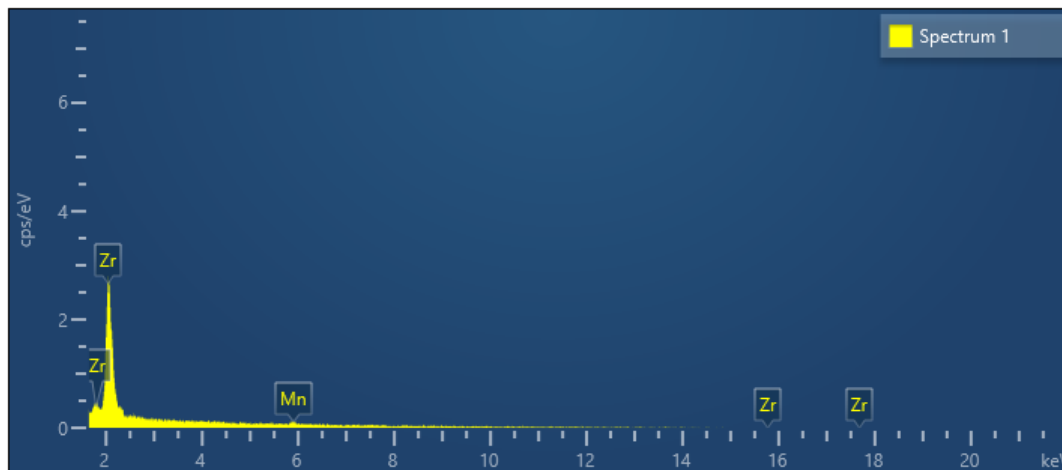


Hình 3.22: Phổ ATR-FTIR của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$

Hình 3.23 trình bày Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của vật liệu 1% $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$. Kết quả cho thấy các nguyên tố Mn và Zr phân bố rất đồng đều trên toàn bộ bề mặt mẫu. Tỷ lệ phần trăm các nguyên tố từ bảng thành phần các nguyên tố trong vật liệu (Bảng 3.3) hoàn toàn phù hợp với hàm lượng oxide theo lý thuyết (1%).

Kết hợp cùng dữ liệu XRD và FTIR, có thể khẳng định vật liệu composite đã được tổng hợp thành công. Các hạt MnO_2 được phân tán hiệu quả với cấu trúc ổn định mà vẫn bảo toàn trọn vẹn mạng lưới của chất mang MOF.





Hình 3.23: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$

Bảng 3.3: Thành phần các nguyên tố trong vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$

Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Zr	L series	95.86	1.1	93.3
Mn	K series	4.14	1.1	6.7
Total		100		100

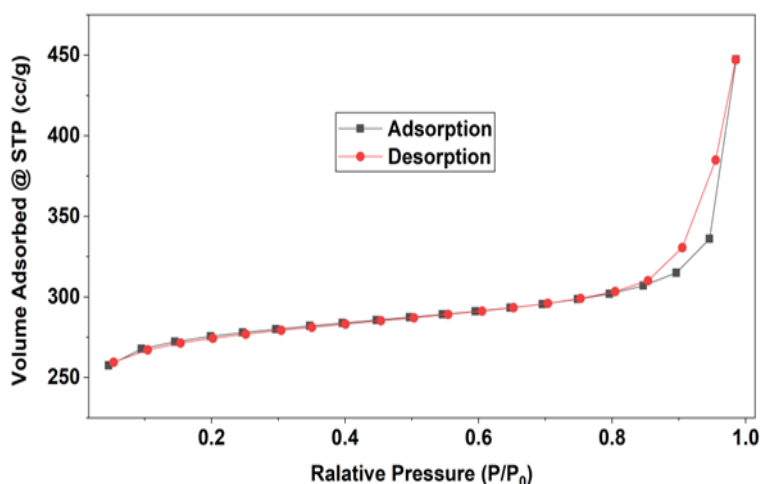
Diện tích bề mặt riêng của vật liệu 1% $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ được xác định bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp nitơ (BET). Đường đẳng nhiệt thu được (Hình 3.24) cho thấy vật liệu tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt loại I, đặc trưng cho các hệ vật liệu vi mao quản, theo phân loại của IUPAC.

Kết quả phân tích cho thấy diện tích bề mặt riêng của vật liệu là $808,47 \text{ m}^2/\text{g}$, thấp hơn so với mẫu UiO-66-NO_2 ban đầu ($970,24 \text{ m}^2/\text{g}$). Sự suy giảm này có thể được lý giải là do sự hình thành và phân bố của MnO_2 đã phần nào che phủ các lỗ xốp trên bề mặt khung MOF, từ đó làm giảm khả năng hấp phụ nitơ của vật liệu composite.

Điều này đồng thời cho thấy MnO_2 đã được mang thành công lên nền UiO-66-NO_2 , đồng thời ảnh hưởng nhất định đến đặc tính cấu trúc xốp của hệ vật liệu.

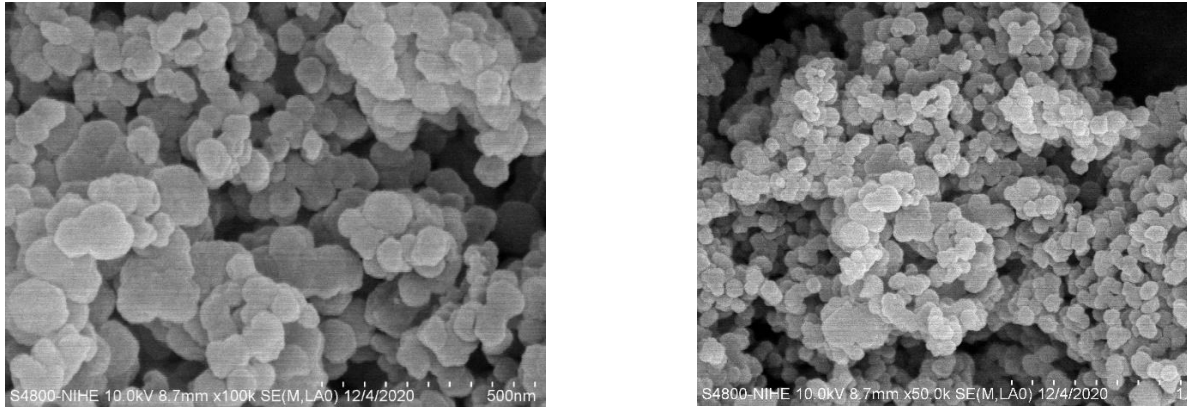
Đặc tính bề mặt của vật liệu 1% $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ được đánh giá qua đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở 77 K (Hình 3.24), đường cong mang hình dáng loại I đặc trưng của vật liệu vi xốp.

Áp dụng mô hình BET, diện tích bề mặt riêng của vật liệu đạt $808,47 \text{ m}^2/\text{g}$, giảm so với mẫu UiO-66-NO_2 ($970,24 \text{ m}^2/\text{g}$). Sự suy giảm này là do các hạt nano MnO_2 đã lấp đầy một phần vi lỗ xốp, cộng với khối lượng riêng lớn của pha oxide kém xốp làm giảm diện tích tổng thể tính trên một đơn vị khối lượng. Kết quả này tiếp tục khẳng định sự phân tán thành công của các hạt oxide kim loại lên chất mang MOF và ảnh hưởng trực tiếp của chúng đến đặc tính kết cấu của hệ composite.



Hình 3.24: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 (BET) của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$

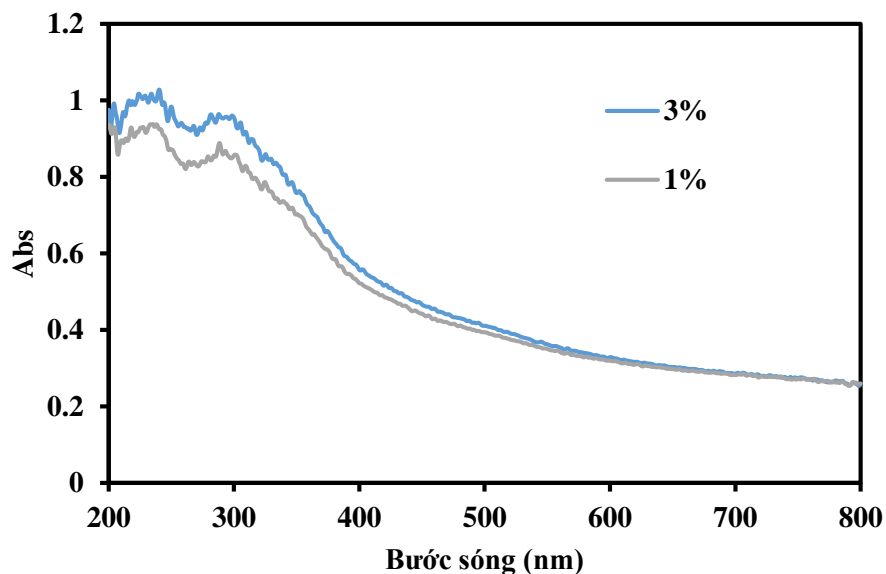
Ảnh SEM (Hình 3.25) cho thấy các tinh thể nền của hệ 1% $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ có kích thước trung bình khoảng 60 nm. Đồng thời, có thể quan sát thấy sự xuất hiện của một số hạt nano có kích thước nhỏ hơn đáng kể bám dính trên bề mặt. Đây được xác định chính là các hạt oxide MnO_2 đã phân tán thành công lên chất mang MOF.



Hình 3.25: Ảnh SEM của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$.

Hình 3.26 trình bày phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis DRS) của các mẫu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$. Khi tăng hàm lượng oxide, bờ hấp thụ của vật liệu dịch chuyển rõ rệt về phía vùng khả kiến, đi kèm với sự gia tăng mạnh cường độ hấp thụ. Điều này minh chứng cho hiệu ứng nhạy sáng khi tích hợp chất bán dẫn MnO_2 lên nền chất mang MOF.

Năng lượng vùng cấm biểu kiến xác định từ giản đồ Tauc giảm nhẹ từ 2,29 eV (đối với mẫu 1%) xuống còn 2,25 eV (đối với mẫu 3%). Sự thu hẹp E_g này khẳng định vật liệu đã được mở rộng khả năng thu nhận ánh sáng ở bước sóng dài, tối ưu hóa tiềm năng ứng dụng quang xúc tác dưới bức xạ khả kiến.



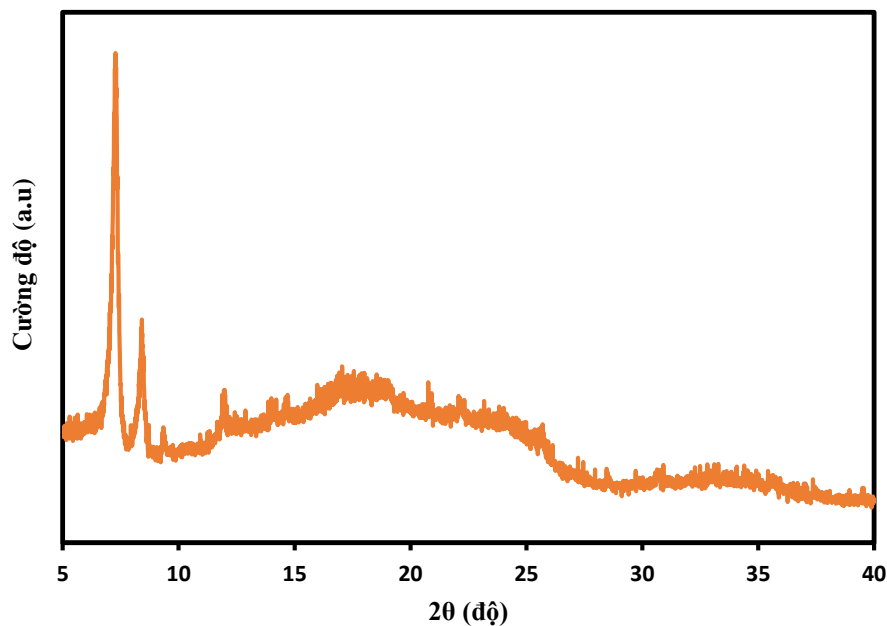
Hình 3.26: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ với các hàm lượng MnO_2 khác nhau

3.2. Đặc trưng các màng mang vật liệu xúc tác quang

3.2.1. Đặc trưng của màng xúc tác quang CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Giản đồ XRD của màng composite CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA (tích hợp 0,015 g hạt 2% CuO/UiO-66-NO₂ từ pha hữu cơ, thời gian trùng hợp 30 giây) được trình bày trên Hình 3.27. Các peak nhiễu xạ đặc trưng của UiO-66-NO₂ vẫn được bảo toàn sắc nét, khẳng định cấu trúc tinh thể MOF không bị phá vỡ trong quá trình phản ứng tạo lớp màng PA.

Tương tự như mẫu dạng bột, các peak đặc trưng của pha CuO (tại $2\theta = 35,5^\circ$; $38,7^\circ$ và $48,6^\circ$) không xuất hiện. Nguyên nhân chính là do hàm lượng nạp thấp kết hợp với độ phân tán rất cao của nano CuO trong cả cấu trúc MOF lẫn ma trận polymer, khiến tín hiệu nằm dưới ngưỡng phát hiện của thiết bị.



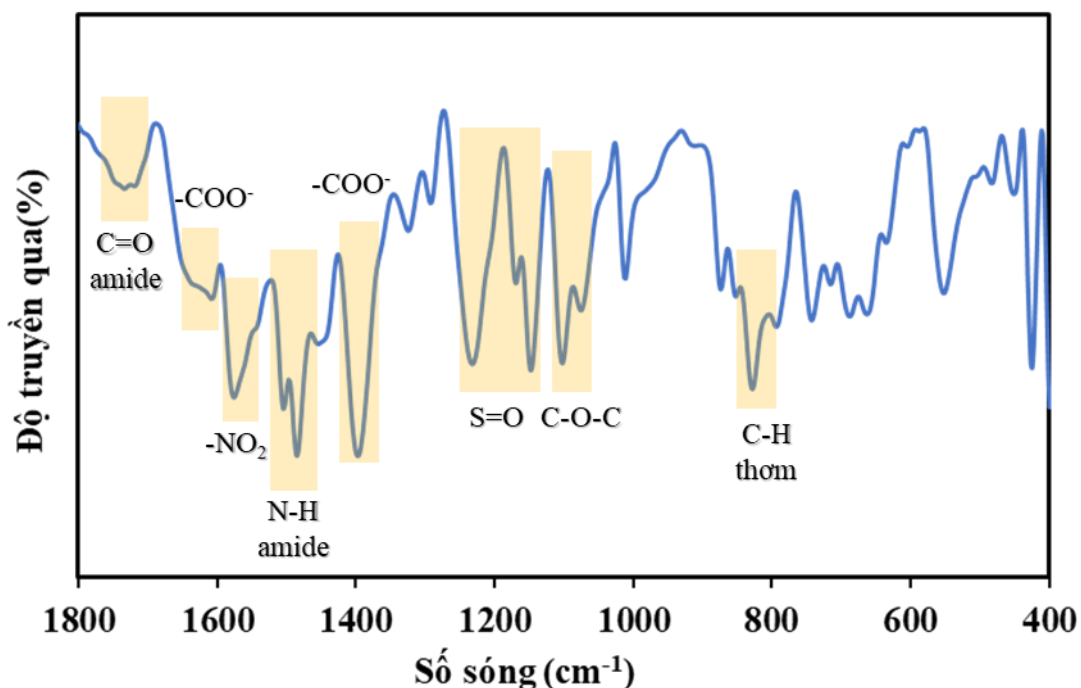
Hình 3.27: Giản đồ XRD của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Hình 3.28 trình bày phổ ATR-FTIR của màng composite CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA (tích hợp 0,015 g hạt 2% CuO/UiO-66-NO₂ từ pha hữu cơ, thời gian trùng hợp 30 giây). Do hàm lượng hạt nạp vào lớp màng tương đối thấp, các dải hấp thụ đặc trưng của UiO-66-NO₂ có cường độ yếu hơn so với mẫu bột nguyên mẫu.

Phổ hồng ngoại cũng ghi nhận rõ nét các tín hiệu từ lớp nền PSf, bao gồm các mũi tại 1245 và 1150 cm⁻¹ (dao động hóa trị S=O), 1100 cm⁻¹ (liên kết C-O-C)

và 830 cm^{-1} (liên kết C-H vòng thơm). Đặc biệt, sự xuất hiện của các dải hấp thụ tại 1640 cm^{-1} (nhóm C=O, Amide I) và 1560 cm^{-1} (nhóm N-H, Amide II) là minh chứng trực tiếp khẳng định lớp chọn lọc polyamide (PA) đã được hình thành.

Các kết quả này xác nhận hạt quang xúc tác đã được tích hợp thành công vào ma trận màng PA mà vẫn bảo toàn nguyên vẹn cấu trúc mạng lưới của MOF.



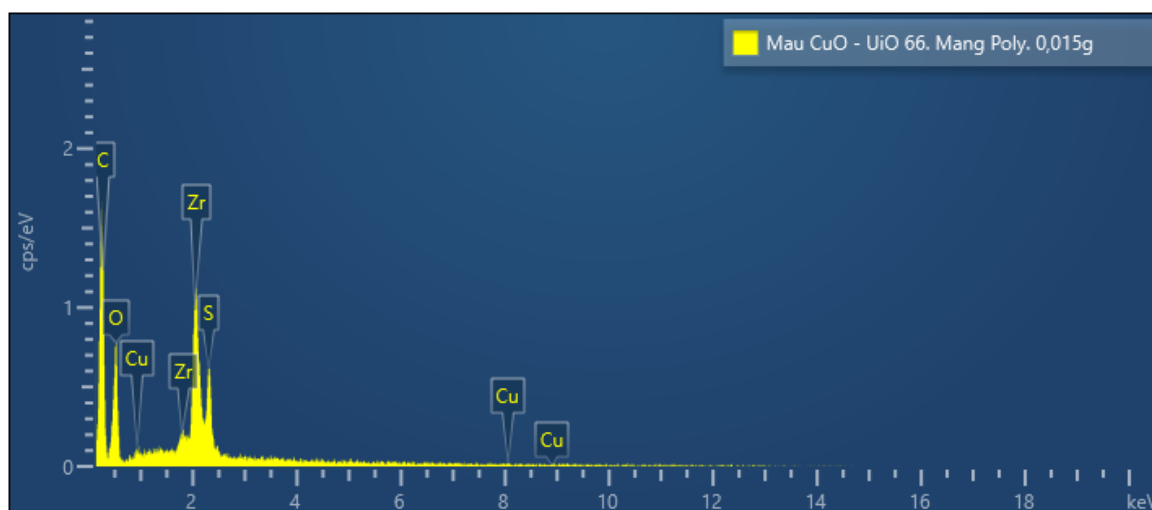
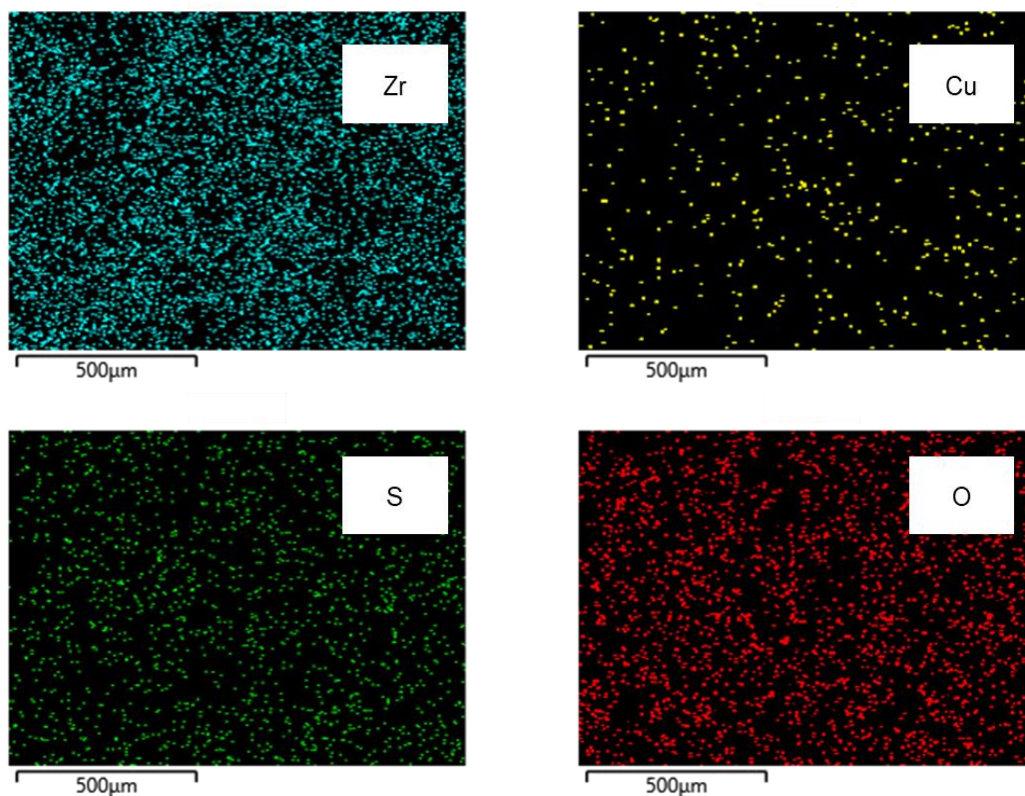
Hình 3.28: Phổ ATR-FTIR của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Hình 3.29 trình bày Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của màng composite CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA (tích hợp 0,015 g hạt 2% CuO/UiO-66-NO₂ từ pha hữu cơ, thời gian trùng hợp 30 giây). Kết quả cho thấy các nguyên tố cấu thành phân bố rất đồng đều trên toàn bộ bề mặt màng.

Cụ thể, nguyên tố Zr (đặc trưng cho hạt UiO-66-NO₂) và nguyên tố S (đại diện cho lớp nền xốp PSf) xuất hiện với mật độ cao, phản ánh đúng cấu trúc lớp lang của màng. Tín hiệu của nguyên tố Cu xuất hiện với mật độ thấp hơn, hoàn toàn phù hợp với nạp lượng vi lượng của pha oxide. Bên cạnh đó, tỷ lệ phân trăm các

nguyên tố định lượng từ bảng thành phần các nguyên tố trong vật liệu (Bảng 3.4) cũng tương đương với giá trị tính toán lý thuyết.

Kết quả này khẳng định hệ xúc tác quang CuO/UiO-66-NO₂ đã được phân tán đồng nhất và tích hợp thành công vào lớp chọn lọc polyamide (PA).



Hình 3.29: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA

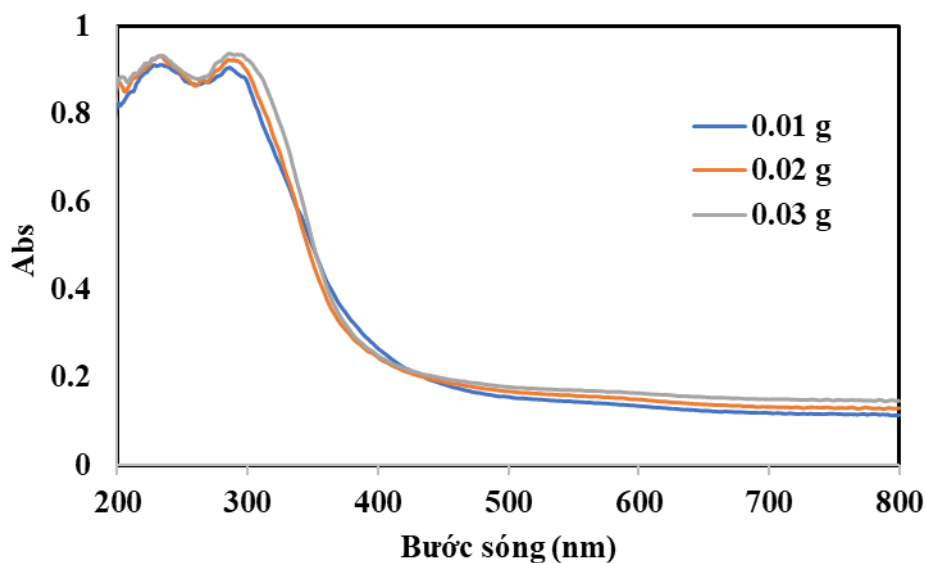
Bảng 3.4: Thành phần các nguyên tố trong màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
S	K series	4.66	0.3	2.33
Zr	L series	16.72	0.85	2.94
O	K series	26.44	1.28	26.51
C	K series	50.84	1.6	67.88
Cu	L series	1.34	0.45	0.34
Total		100		100

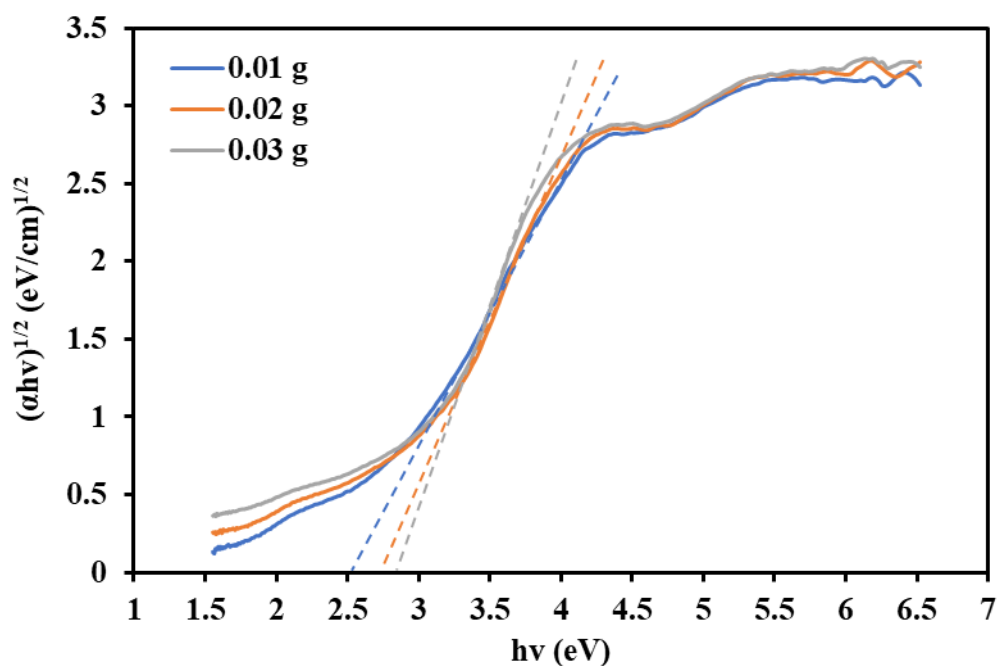
Hình 3.30 trình bày phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis DRS) của các màng composite CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA (tích hợp hạt 2% CuO/UiO-66-NO₂ từ pha hữu cơ, thời gian trùng hợp 30 giây) với các hàm lượng khác nhau. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu màng đều có khả năng thu nhận ánh sáng kéo dài sang vùng khả kiến ($\lambda \geq 400$ nm).

Năng lượng vùng cấm biểu kiến tính toán từ giản đồ Tauc (Hình 3.31) đạt lần lượt 2,5 eV; 2,7 eV và 2,8 eV, tương ứng với hàm lượng vật liệu 0,01 g; 0,02 g và 0,03 g. Việc E_g tăng tỷ lệ thuận với hàm lượng vật liệu cho thấy hàm lượng xúc tác đã vượt ngưỡng tối ưu. Sự kết tụ hạt trong ma trận polymer chặt hẹp của lớp PA đã làm thay đổi độ tán xạ, che khuất bề mặt hoạt động quang học và làm giảm diện tích mặt phân cách dị thể.

Những kết quả này khẳng định hệ xúc tác quang đã được tích hợp thành công vào lớp chọn lọc của màng, đồng thời chỉ ra hàm lượng thấp (khoảng 0,01 g) là điều kiện lý tưởng nhất để tối ưu hóa khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến cho hệ màng nanocomposite.



Hình 3.30: Phổ UV-Vis DRS của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA với các hàm lượng CuO/UiO-66-NO₂ khác nhau



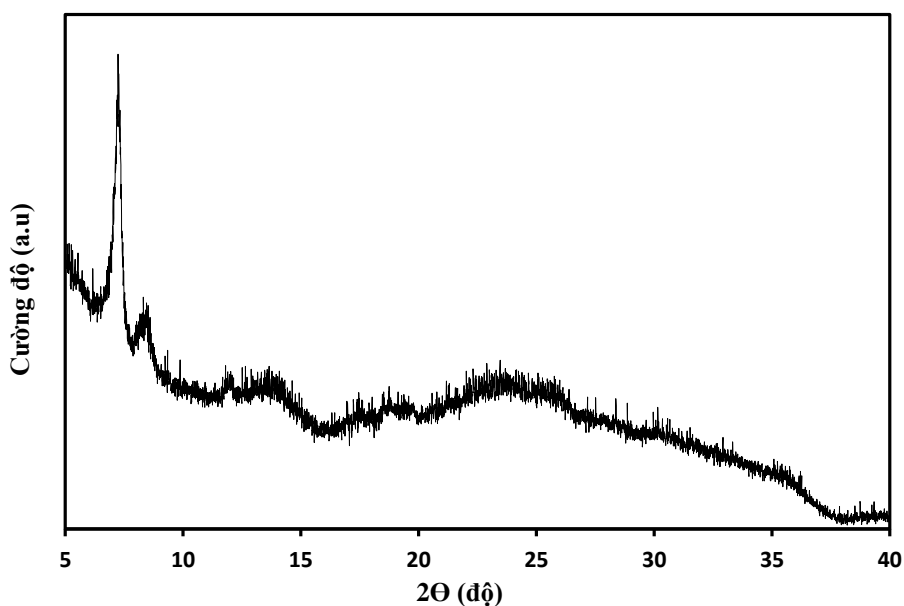
Hình 3.31: Giảm đồ Tauc của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA với các hàm lượng CuO/UiO-66-NO₂ khác nhau

3.2.2. Đặc trưng của màng xúc tác quang Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Giảm đồ XRD của màng composite Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA (tích hợp 0,03 g hạt 1% Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ từ pha hữu cơ, thời gian trùng hợp 30 giây) (Hình 3.32) cho thấy các peak nhiễu xạ đặc trưng của UiO-66-NO₂ vẫn được bảo toàn sắc

nét. Điều này chứng tỏ cấu trúc tinh thể của MOF hoàn toàn không bị suy giảm trong quá trình tích hợp vào lớp chọn lọc PA.

Tương tự như hệ màng mang CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA trước đó, các peak đặc trưng của pha oxide Fe₂O₃ không xuất hiện rõ ràng trên giản đồ. Nguyên nhân chính là do hàm lượng thấp kết hợp với độ phân tán rất cao của các hạt nano trong cả mạng lưới MOF lẫn ma trận polymer, khiến tín hiệu nhiễu xạ nằm dưới giới hạn phát hiện của thiết bị.

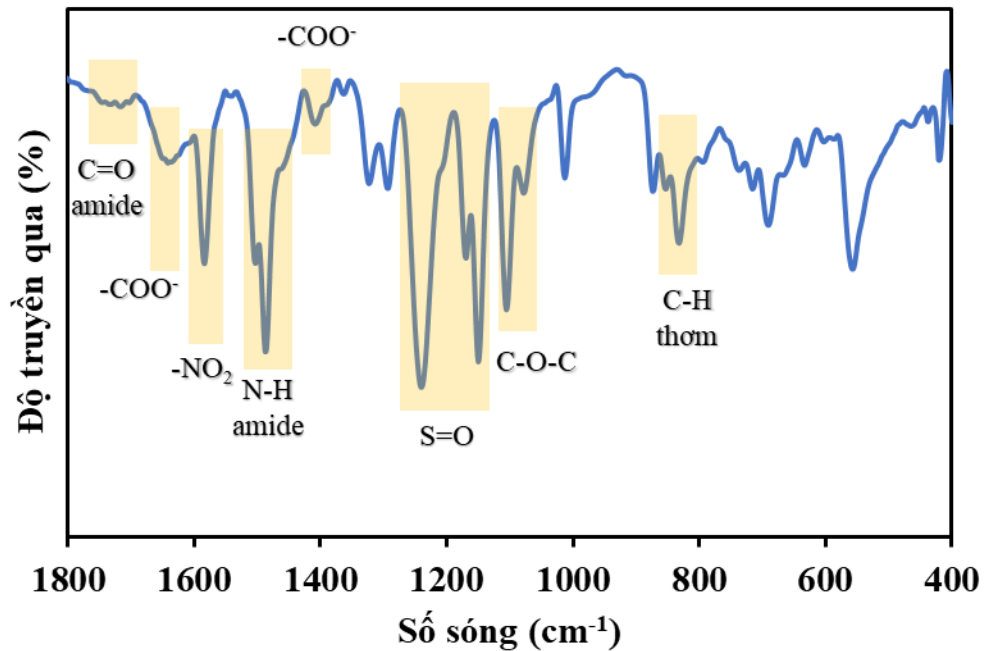


Hình 3.32: Giản đồ XRD của màng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Hình 3.33 trình bày phổ ATR-FTIR của màng composite Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA (tích hợp 0,03 g vật liệu 1% Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ từ pha hữu cơ, thời gian trùng hợp 30 giây). Kết quả cho thấy các dải hấp thụ đặc trưng của UiO-66-NO₂ vẫn xuất hiện nhưng với cường độ yếu hơn so với mẫu bột nguyên mẫu, chủ yếu do hàm lượng vật liệu mang lên lớp màng PA tương đối thấp.

Tương tự như hệ màng trước, phổ hồng ngoại ghi nhận rõ nét các tín hiệu từ lớp nền xốp PSf: 1245 và 1150 cm⁻¹ (dao động hóa trị S=O), 1100 cm⁻¹ (liên kết C-O-C) và 830 cm⁻¹ (liên kết C-H vòng thơm). Đặc biệt, sự xuất hiện của các dải hấp thụ tại 1640 cm⁻¹ (nhóm C=O, Amide I) và 1560 cm⁻¹ (nhóm N-H, Amide II) một lần nữa minh chứng trực tiếp cho sự hình thành của lớp chọn lọc polyamide (PA).

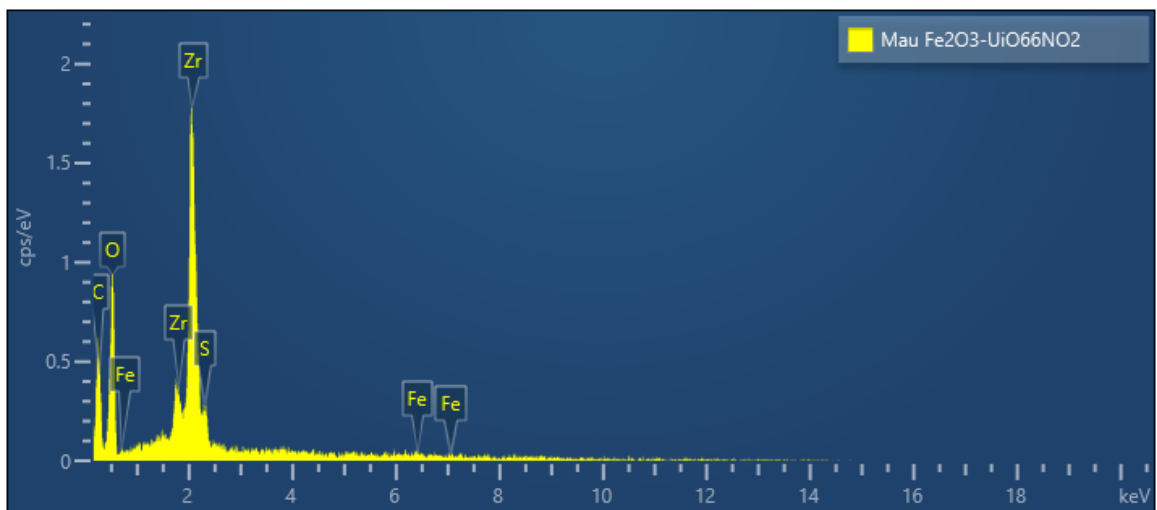
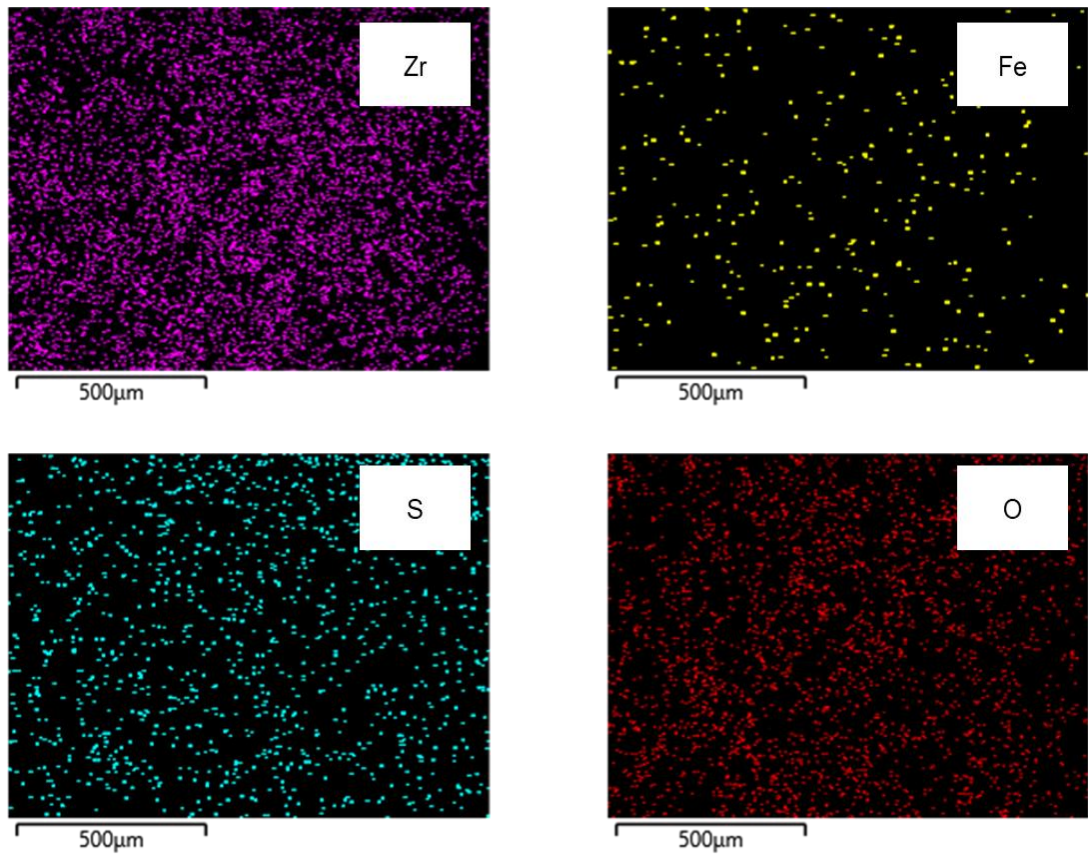
Các phân tích trên xác nhận hệ xúc tác quang $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ đã được tích hợp ổn định vào ma trận màng PA mà hoàn toàn không làm ảnh hưởng đến cấu trúc mạng lưới nguyên bản của MOF.



Hình 3.33: Phổ ATR-FTIR của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Hình 3.34 thể hiện Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của màng composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ (màng 0,03 g hạt 1% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ từ pha hữu cơ, thời gian trùng hợp 30 giây). Kết quả cho thấy sự phân bố rất đồng đều của các nguyên tố đặc trưng như Fe và Zr, hoàn toàn không xuất hiện hiện tượng kết tụ cục bộ.

Mật độ phân bố cũng như tỷ lệ phần trăm các nguyên tố thu được từ bảng thành phần các nguyên tố trong màng (Bảng 3.5) hoàn toàn phù hợp với lượng vật liệu tính toán theo lý thuyết. Qua đó, có thể khẳng định vật liệu xúc tác quang đã được phân tán đồng nhất và tích hợp thành công vào lớp chọn lọc polyamide (PA), đảm bảo độ ổn định cao cho cấu trúc màng nanocomposite.



Hình 3.34: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của màng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA

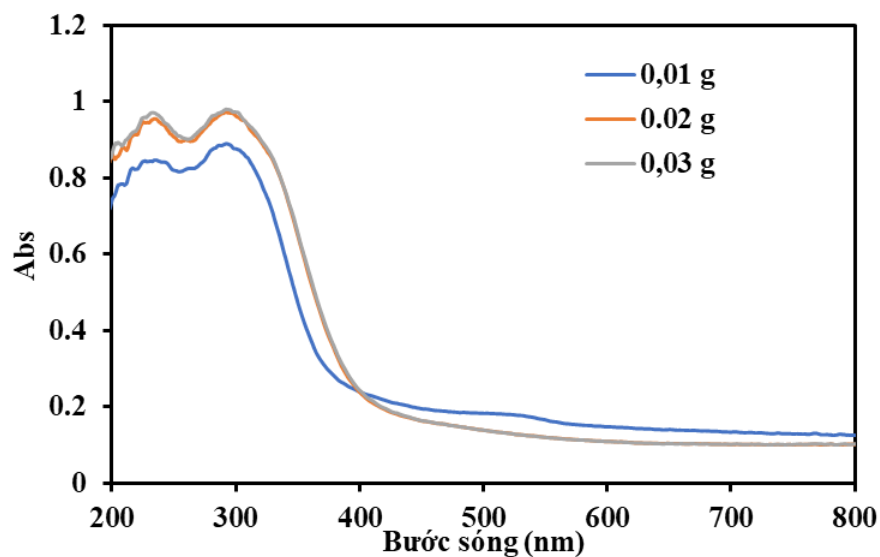
Bảng 3.5: Thành phần các nguyên tố trong màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Zr	L series	34.36	1.47	7.75
O	K series	37.65	1.64	48.39
S	K series	2.38	0.3	1.52
C	K series	24.49	2.48	41.93
Fe	K series	1.12	0.47	0.41
Total		100		100

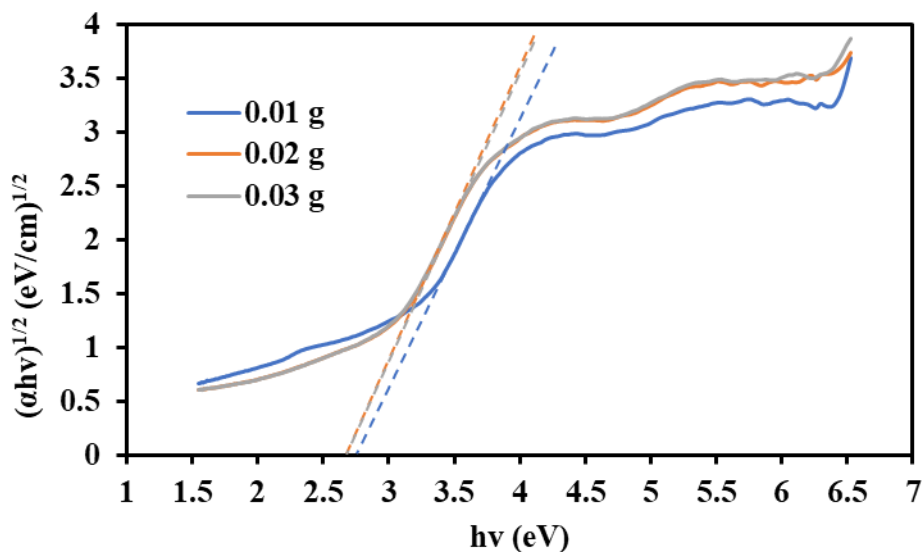
Hình 3.35 trình bày phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis DRS) của các màng composite $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ (tích hợp vật liệu 1% $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$ từ pha hữu cơ, thời gian trùng hợp 30 giây) với các khối lượng nạp khác nhau. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu màng đều có khả năng thu nhận ánh sáng kéo dài sang vùng khả kiến ($\lambda \geq 400$ nm). Đáng chú ý, cường độ hấp thụ tăng mạnh khi hàm lượng xúc tác quang tăng từ 0,01 g lên 0,02 g, và gần như không thay đổi khi tiếp tục nâng lên 0,03 g.

Năng lượng vùng cấm biểu kiến (E_g) tính toán từ giản đồ Tauc (Hình 3.36) đạt lần lượt 2,7 eV; 2,6 eV và 2,6 eV, tương ứng với hàm lượng vật liệu là 0,01 g; 0,02 g và 0,03 g. Sự thu hẹp E_g này minh chứng cho việc tích hợp hệ hạt nano đã giúp màng mở rộng dải hấp thụ về phía bước sóng dài hơn. Việc E_g không tiếp tục giảm ở mức 0,03 g khẳng định 0,02 g là hàm lượng tối ưu đối với hệ màng này.

Những kết quả này một lần nữa khẳng định hệ vật liệu quang xúc tác đã được tích hợp thành công vào cấu trúc lớp màng polyamide (PA), mở ra tiềm năng lớn trong việc ứng dụng màng xúc tác quang dưới bức xạ ánh sáng mặt trời.



Hình 3.35: Phổ UV-Vis DRS của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ với các hàm lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ khác nhau



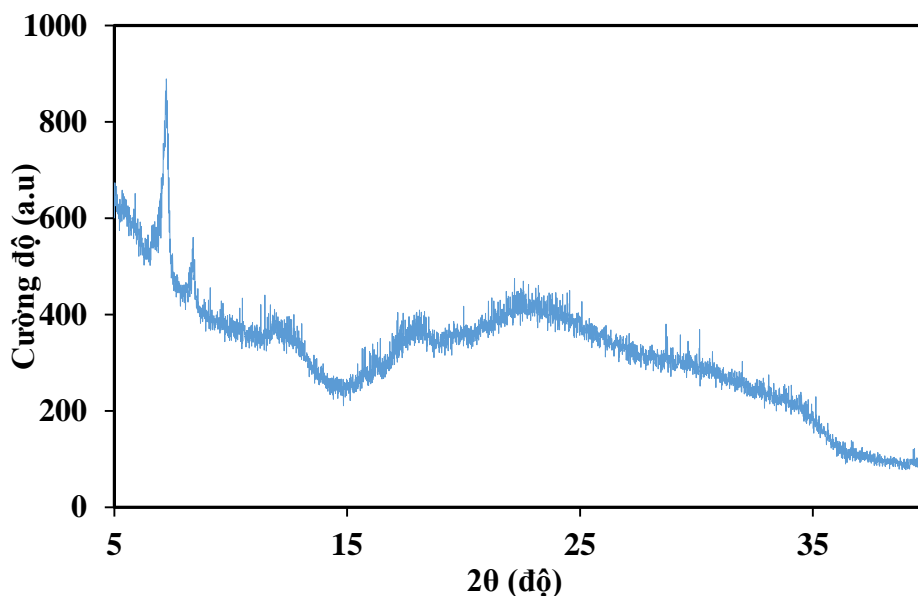
Hình 3.36: Giảm đồ Tauc của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ với các hàm lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ khác nhau

3.2.3. Đặc trưng của màng xúc tác quang $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Hình 3.37 trình bày giảm đồ nhiễu xạ tia X của màng composite $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ (tích hợp 0,02 g vật liệu 1% $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ từ pha hữu cơ, thời gian trùng hợp 45 giây). Kết quả cho thấy các peak nhiễu xạ đặc trưng của

UiO-66-NO₂ vẫn được bảo toàn rõ nét, khẳng định cấu trúc tinh thể của MOF không bị ảnh hưởng sau quá trình tích hợp vào lớp chọn lọc PA.

Tuy nhiên, các peak đặc trưng cho pha MnO₂ lại không xuất hiện trong giản đồ XRD. Nguyên nhân chính là do hàm lượng MnO₂ trong hệ xúc tác ở mức rất thấp, kết hợp với độ phân tán cao trong ma trận polymer, dẫn đến tín hiệu nhiễu xạ yếu và hoàn toàn bị che lấp bởi tín hiệu nền mạnh mẽ của màng.



Hình 3.37: Giản đồ XRD của màng MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Hình 3.38 trình bày phổ ATR-FTIR của màng MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA (màng 0.02 g vật liệu 1% MnO₂/UiO-66-NO₂, vật liệu quang xúc tác được phân tán trong pha hữu cơ, lớp PA được trùng hợp trong 45 giây). Có thể nhận thấy rằng, do hàm lượng vật liệu MnO₂/UiO-66-NO được phân tán trên bề mặt màng ở mức thấp, nên cường độ các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho UiO-66-NO₂ của màng yếu hơn so với phổ của vật liệu ở dạng bột.

Ngoài ra, phổ IR của màng còn xuất hiện thêm các đỉnh đặc trưng cho nền màng PSf. Cụ thể, các đỉnh hấp thụ tại 1245 và 1150 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị của liên kết S=O, đỉnh ở 1100 cm⁻¹ tương ứng với liên kết C-O-C, trong khi đỉnh tại 830 cm⁻¹ đại diện cho liên kết C-H của vòng thơm.

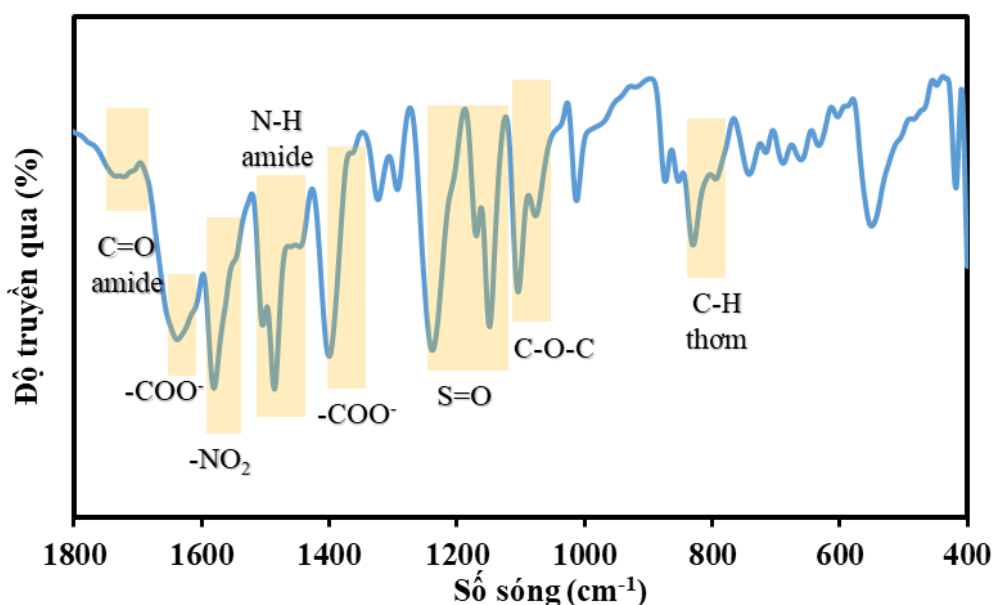
Bên cạnh đó, sự xuất hiện của các peak ở 1640 cm⁻¹ (C=O, Amide I) và 1560 cm⁻¹ (N-H, Amide II) đã khẳng định sự hình thành của lớp PA trên bề mặt màng.

Những phân tích trên cho thấy quá trình phân tán vật liệu xúc tác $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ vào lớp PA không gây ảnh hưởng đến cấu trúc của MOF UiO-66-NO_2 .

Hình 3.38 trình bày phổ ATR-FTIR của màng composite $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ (tích hợp 0,02 g vật liệu 1% $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ từ pha hữu cơ, thời gian trùng hợp 45 giây). Kết quả cho thấy các dải hấp thụ đặc trưng của UiO-66-NO_2 vẫn xuất hiện nhưng với cường độ yếu hơn so với mẫu bột nguyên mẫu. Điều này chủ yếu là do hàm lượng vật liệu mang lên lớp màng PA tương đối thấp.

Tương tự như các hệ màng trước, phổ hồng ngoại ghi nhận rõ nét các tín hiệu từ lớp nền xốp PSf: 1245 và 1150 cm^{-1} (dao động hóa trị S=O), 1100 cm^{-1} (liên kết C-O-C) và 830 cm^{-1} (liên kết C-H vòng thơm). Đặc biệt, sự xuất hiện của các dải hấp thụ tại 1640 cm^{-1} (nhóm C=O, Amide I) và 1560 cm^{-1} (nhóm N-H, Amide II) một lần nữa minh chứng trực tiếp cho sự hình thành của lớp chọn lọc polyamide.

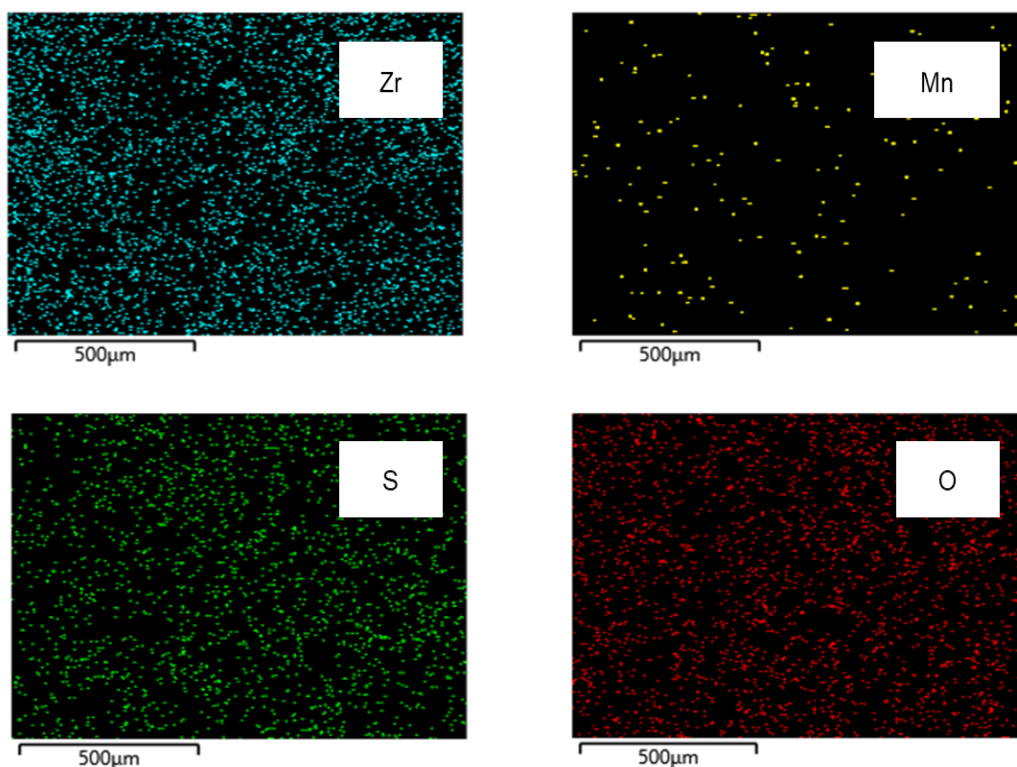
Các phân tích trên xác nhận hệ xúc tác quang $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ đã được tích hợp ổn định vào ma trận màng PA mà hoàn toàn không làm ảnh hưởng đến cấu trúc mạng lưới nguyên bản của MOF.

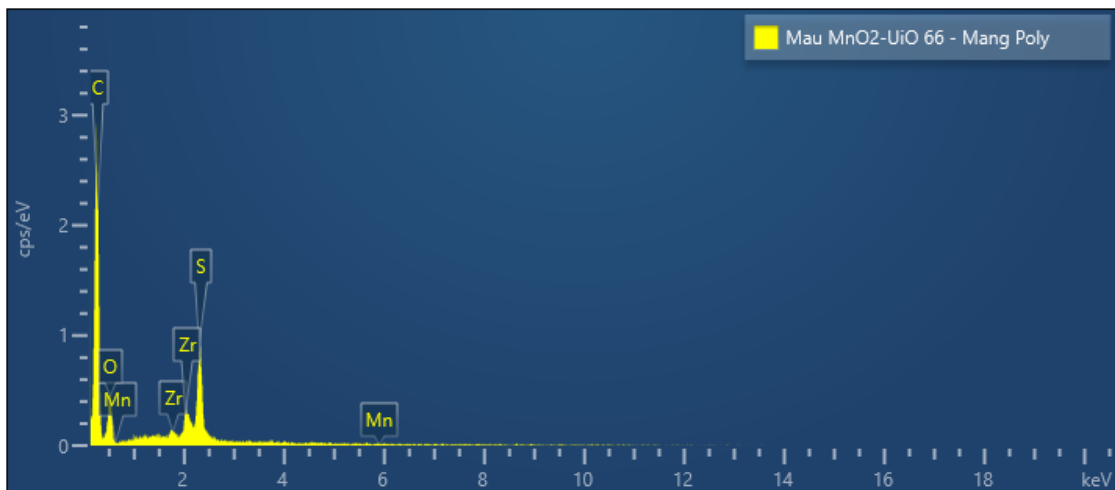


Hình 3.38: Phổ ATR-FTIR của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Hình 3.39 trình bày bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của màng composite $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ (tích hợp 0,02 g vật liệu 1% $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ từ pha hữu cơ, thời gian trùng hợp 45 giây). Kết quả cho thấy các nguyên tố đặc trưng bao gồm mangan (Mn), zirconium (Zr), oxy (O) và lưu huỳnh (S) phân bố rất đồng đều trên toàn bộ bề mặt màng.

Mật độ phân bố của các nguyên tố đại diện cho vật liệu tích hợp (Mn, Zr) cũng như tỷ lệ phần trăm định lượng từ bảng thành phần các nguyên tố trong màng (Bảng 3.6) hoàn toàn phù hợp với lượng vật liệu tính toán theo lý thuyết. Qua đó, có thể khẳng định vật liệu xúc tác quang đã được phân tán đồng nhất và tích hợp thành công vào lớp chọn lọc polyamide (PA), đảm bảo độ ổn định cao cho cấu trúc màng nanocomposite.





Hình 3.39: Bản đồ phân bố nguyên tố (elemental-mapping) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Bảng 3.6: Thành phần các nguyên tố trong màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
S	K series	6.63	0.32	2.84
Zr	L series	4.2	0.49	0.63
C	K series	69.86	1.32	80.05
Mn	K series	0.24	0.25	0.06
O	K series	19.08	1.25	16.41
Total		100		100

3.3. Khảo sát khả năng xử lý MB của vật liệu xúc tác

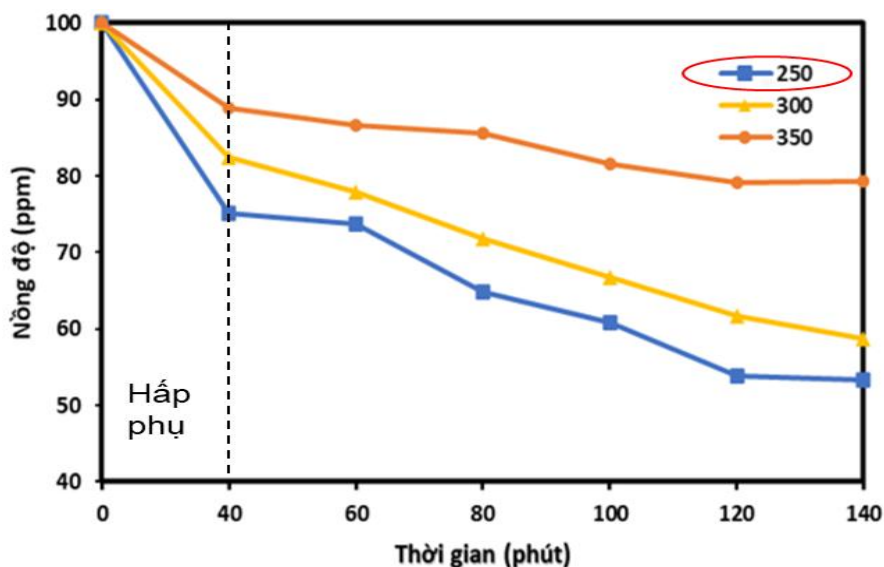
3.3.1. Vật liệu $CuO/UiO-66-NO_2$

3.3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của $CuO/UiO-66-NO_2$

Hình 3.40 cho thấy, khi tăng nhiệt độ nung, khả năng hấp phụ của vật liệu giảm đáng kể. Nguyên nhân chính là do cấu trúc khung của $UiO-66-NO_2$ bắt đầu bị phá vỡ một phần ở nhiệt độ trên $200\text{ }^\circ\text{C}$, và sự phân hủy nhiệt này diễn ra càng mãnh liệt ở nhiệt độ cao [48], dẫn đến suy giảm hiệu suất hấp phụ.

Tuy nhiên, quá trình nung lại đóng vai trò quyết định trong việc thúc đẩy chuyển hóa tiền chất $\text{Cu}(\text{OH})_2$ thành pha hoạt tính quang xúc tác CuO . Do đó, việc xác định nhiệt độ tối ưu là bài toán đánh đổi giữa việc gia tăng độ chuyển hóa tạo vật liệu CuO và việc bảo toàn nguyên vẹn cấu trúc mạng lưới của MOF.

Kết quả đánh giá khả năng xử lý xanh methylen cho thấy mẫu nung ở 350°C có hiệu quả thấp nhất (chỉ xử lý được 9,60 ppm). Điều này là do sự sụp đổ của khung hữu cơ nền ở nhiệt độ cao đã gây ra hiện tượng kết tụ mạnh của các vật liệu CuO , làm mất đi phần lớn các tâm hoạt tính bề mặt. Trong khi đó, mẫu nung ở 250°C cho hiệu suất xử lý MB cao nhất (đạt 23,81 ppm), tốt hơn mẫu nung ở 300°C (21,76 ppm). Từ các kết quả trên, 250°C được xác định là nhiệt độ nung tối ưu và được lựa chọn để tổng hợp vật liệu composite cho các khảo sát tiếp theo.

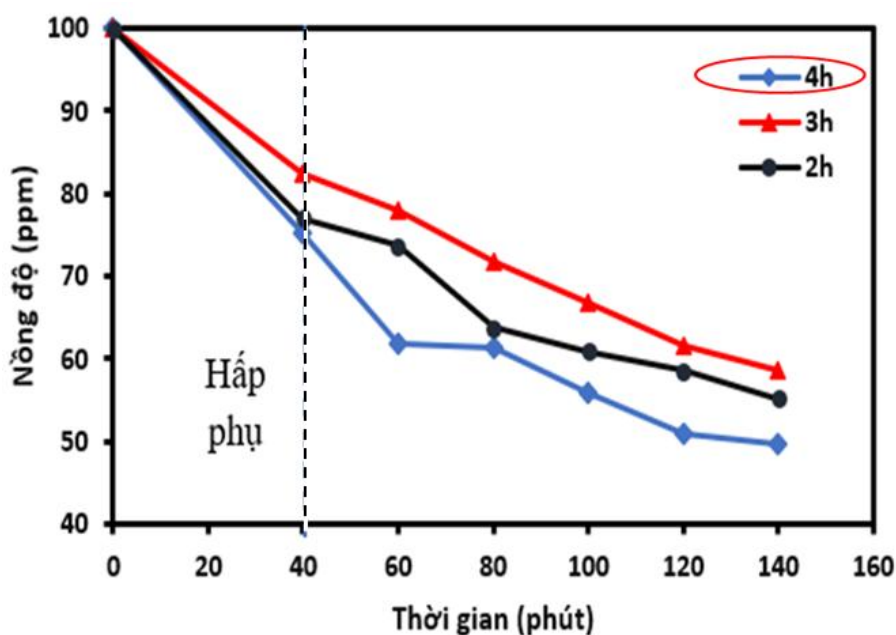


Hình 3.40: Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$

3.3.1.2. Ảnh hưởng thời gian tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$

Ảnh hưởng của thời gian nung (2, 3 và 4 giờ tại 250°C) đến hiệu quả phân hủy MB của vật liệu được thể hiện trên Hình 3.41. Kết quả cho thấy, mặc dù vật liệu nung trong 3 giờ có dung lượng hấp phụ thấp hơn so với mẫu nung 2 giờ, nhưng hiệu suất xử lý quang xúc tác tổng thể lại cao hơn. Điều này khẳng định thời

gian nung kéo dài đóng vai trò quan trọng trong việc thúc đẩy quá trình chuyển hóa hoàn toàn tiền chất thành vật liệu CuO, từ đó gia tăng mật độ tâm hoạt tính. Đáng chú ý, mẫu nung trong 4 giờ thể hiện khả năng xúc tác tốt nhất. Cụ thể, lượng MB được xử lý tương ứng với các mẫu nung 2, 3 và 4 giờ lần lượt đạt 21,81 ppm; 23,81 ppm và 25,59 ppm. Dựa trên cơ sở này, 4 giờ được xác định là thời gian nung tối ưu để tổng hợp vật liệu quang xúc tác CuO/UiO-66-NO₂ cho các đánh giá tiếp theo.



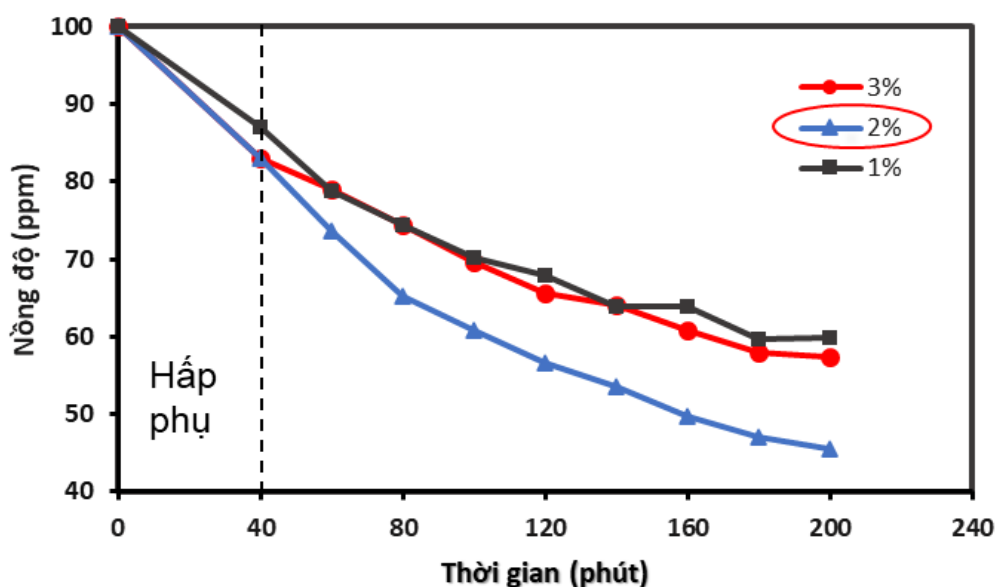
Hình 3.41: Ảnh hưởng thời gian tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO₂

3.3.1.3. Ảnh hưởng của hàm lượng CuO được mang lên UiO-66-NO₂ đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO₂

Về mặt lý thuyết, khi hàm lượng chất xúc tác quang tăng, số lượng cặp điện tử-lỗ trống (e^-/h^+) được sinh ra cũng tăng theo, từ đó có thể cải thiện hiệu quả xử lý của vật liệu. Tuy nhiên, khi hàm lượng CuO quá cao, sự tương tác giữa CuO và chất mang UiO-66-NO₂ trở nên kém hiệu quả. Trong trường hợp đó, vai trò của chất mang trong việc hạn chế sự tái tổ hợp giữa electron và lỗ trống bị suy giảm, làm giảm hoạt tính xúc tác của vật liệu.

Kết quả thực nghiệm thể hiện ở Hình 3.42 cho thấy, mẫu vật liệu chứa 2% CuO đạt hiệu suất quang xúc tác cao nhất, vật liệu đạt hiệu quả xúc tác quang cao

nhất, vượt trội so với các hàm lượng khác. Điều này cho thấy rằng ở mức 2 %, sự phân bố CuO trên nền UiO-66-NO₂ là tối ưu, giúp nâng cao hiệu quả tách và duy trì trạng thái phân ly lâu hơn giữa các cặp e⁻/h⁺, từ đó cải thiện hiệu suất phản ứng quang xúc tác.



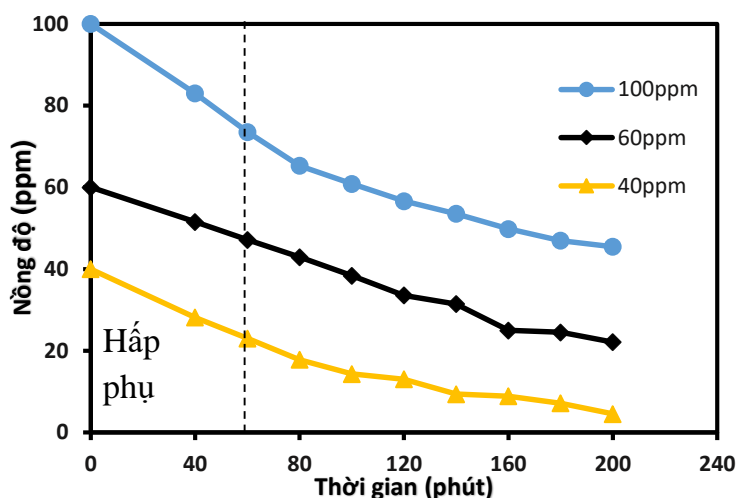
Hình 3.42: Ảnh hưởng lượng CuO được mang lên UiO-66-NO₂ đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO₂

3.3.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO₂

Hình 3.43 trình bày ảnh hưởng của nồng độ ban đầu (40, 60 và 100 ppm) đến khả năng xử lý xanh methylen (MB) của vật liệu. Kết quả cho thấy, ở nồng độ 40 ppm, hiệu suất phân hủy quang đạt mức cao nhất (83,9%). Khi tiếp tục tăng nồng độ lên 60 ppm và 100 ppm, hiệu suất giảm mạnh xuống còn lần lượt 56% và 45%. Nguyên nhân của sự suy giảm này là do ở nồng độ cao, mật độ phân tử thuốc nhuộm dày đặc đã gây ra hiệu ứng che khuất ánh sáng đồng thời làm bão hòa nhanh chóng các tâm hoạt tính xúc tác.

Khi xét tổng hiệu quả của cả quá trình hấp phụ và quang xúc tác, hệ vật liệu đạt hiệu suất lần lượt là 89,8%; 63,2% và 54,5% tương ứng với các mức nồng độ 40, 60 và 100 ppm. Các kết quả này khẳng định 40 ppm là nồng độ vận hành tối ưu,

đảm bảo sự cân bằng và phát huy tối đa hiệu quả đồng vận giữa khả năng hấp phụ bề mặt và hoạt tính xúc tác quang.

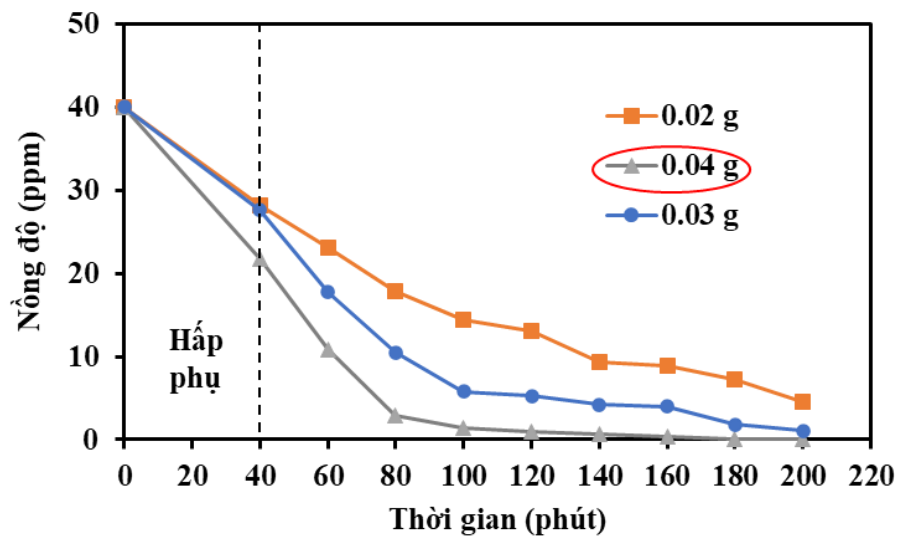


Hình 3.43: Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO₂

3.3.1.5. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO₂

Hình 3.44 minh họa ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác đến tốc độ phân hủy MB. Kết quả cho thấy, khi tăng khối lượng vật liệu từ 0,03 g lên 0,04 g, thời gian xử lý hoàn toàn thuốc nhuộm được rút ngắn đáng kể từ 200 phút xuống chỉ còn 160 phút, nhờ sự gia tăng số lượng các tâm hoạt tính trên bề mặt.

Tuy nhiên, nếu tiếp tục nâng hàm lượng vật liệu vượt quá ngưỡng tối ưu, hiệu quả xúc tác quang tổng thể lại có xu hướng suy giảm. Nguyên nhân là do mật độ vật liệu phân tán trong dung dịch quá dày đặc đã gây ra hiệu ứng tán xạ và che khuất ánh sáng. Sự cản trở này làm giảm mạnh độ thâm xuyên của photon ánh sáng vào sâu bên trong pha phản ứng, khiến một lượng lớn vật liệu bị che khuất không được kích hoạt quang học, từ đó làm giảm hiệu suất xử lý của toàn hệ.



Hình 3.44: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO₂

3.3.2. Vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂

3.3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của Fe₂O₃/UiO-66-NO₂

Sau khi được sấy khô ở 80 °C trong 48 giờ, các mẫu vật liệu được chia thành ba phần và tiếp tục nung ở các nhiệt độ 200 °C, 250 °C và 300 °C trong vòng 3 giờ để tạo thành vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂. Hiệu quả xử lý MB của các mẫu thu được được đánh giá bằng cách cho phản ứng với 20 mL dung dịch MB có nồng độ 100 ppm, sử dụng khối lượng chất xúc tác là 0,02 g. Sau khi đạt cân bằng hấp phụ trong 40 phút, hệ phản ứng được chiếu sáng bằng đèn Xe công suất 480 W trong 120 phút. Kết quả hiệu suất quang xúc tác của các mẫu vật liệu được thể hiện trong Hình 3.45.

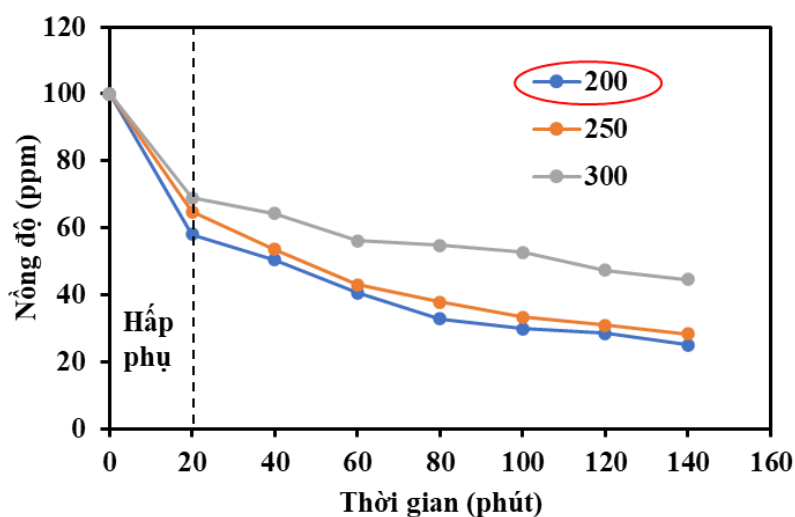
Từ đồ thị có thể nhận thấy, hiệu quả xử lý của vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ có xu hướng tương tự như vật liệu CuO/UiO-66-NO₂. Kết quả này một lần nữa cho thấy vật liệu nền UiO-66-NO₂ bắt đầu bị phân hủy ở nhiệt độ trên 200 °C, và mức độ phân hủy tăng dần khi nhiệt độ nung tăng cao hơn. Sự phân hủy này dẫn đến sự suy giảm diện tích bề mặt riêng, từ đó làm giảm khả năng bám giữ của các hạt kim loại oxide trên bề mặt. Hệ quả là hiệu quả quang xúc tác của vật liệu cũng bị suy

giảm. Theo kết quả thể hiện trên đồ thị, nhiệt độ nung tối ưu để đạt được hoạt tính quang xúc tác cao nhất đối với hệ vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ là $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Sau quá trình sấy khô ($80\text{ }^\circ\text{C}$, 48 giờ), tiền chất được chia làm ba phần và nung tương ứng ở $200\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ và $300\text{ }^\circ\text{C}$ trong 3 giờ để hình thành vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$. Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá thông qua quá trình xử lý 20 mL dung dịch MB (100 ppm) với khối lượng xúc tác 0,02 g. Hệ phản ứng được khuấy tối trong 40 phút để đạt cân bằng hấp phụ, sau đó tiến hành chiếu sáng bằng nguồn đèn Xe 480 W trong 120 phút.

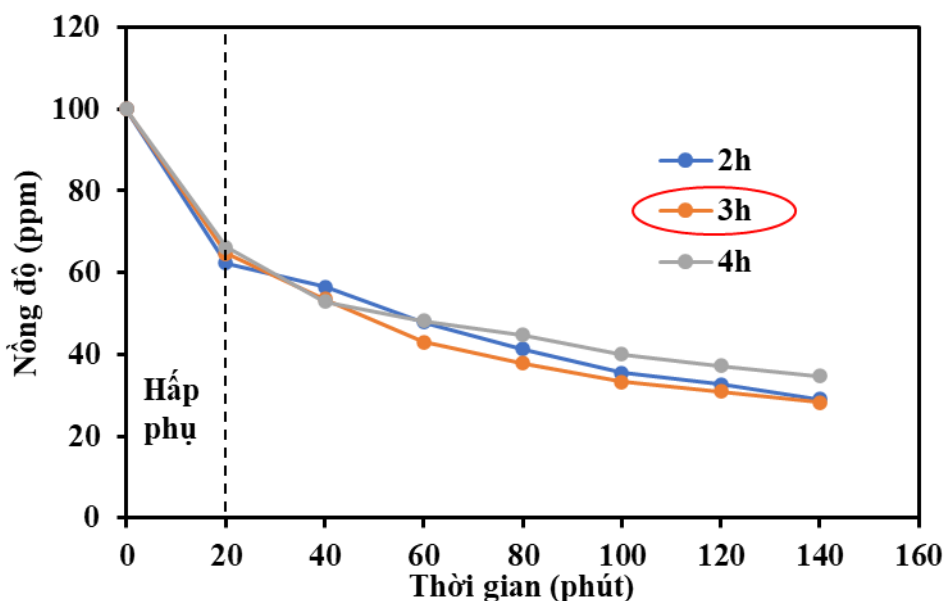
Kết quả trên Hình 3.45 cho thấy, sự phụ thuộc của hiệu suất quang xúc tác vào nhiệt độ nung có xu hướng hoàn toàn tương đồng với hệ $\text{CuO}/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$. Cụ thể, khi nhiệt độ nung vượt ngưỡng $200\text{ }^\circ\text{C}$, cấu trúc khung nền $\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ bắt đầu bị phân hủy nhiệt. Sự sụp đổ mạng lưới này kéo theo sự suy giảm nghiêm trọng diện tích bề mặt riêng, làm mất đi các vị trí bám giữ và phân tán vật liệu oxide kim loại. Hậu quả là pha xúc tác bị kết tụ, kéo theo sự suy giảm mạnh mẽ hiệu suất xử lý tổng thể.

Từ các phân tích trên, $200\text{ }^\circ\text{C}$ được xác định là nhiệt độ nung tối ưu nhất để bảo toàn cấu trúc và tối đa hóa hoạt tính quang xúc tác cho hệ vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$



Hình 3.45: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$

3.3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$



Hình 3.46: Ảnh hưởng của thời gian nung đến khả năng xúc tác quang của $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$

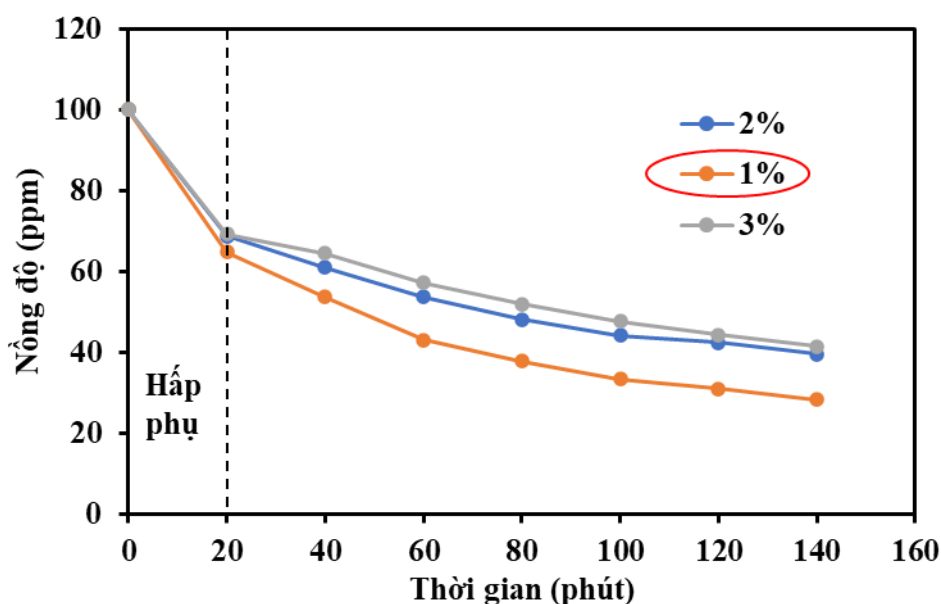
Kế thừa nhiệt độ nung tối ưu (200 °C), ảnh hưởng của thời gian nung (2, 3 và 4 giờ) đến hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$ tiếp tục được khảo sát. Kết quả đánh giá được trình bày trên Hình 3.46. Đồ thị cho thấy thời gian nung có ảnh hưởng nhất định đến hiệu suất xử lý của vật liệu. Cụ thể, mẫu được nung trong 3 giờ thể hiện hoạt tính xúc tác cao nhất, tiếp đến là mẫu 2 giờ, và thấp nhất là mẫu nung 4 giờ. Sự suy giảm hiệu suất ở mốc 4 giờ có thể được lý giải là do quá trình xử lý nhiệt kéo dài đã gây ra sự phân hủy cục bộ trên cấu trúc mạng lưới của $UiO-66-NO_2$, kéo theo sự suy giảm các vị trí bám giữ và tâm hoạt tính bề mặt. Dựa trên các kết quả này, 3 giờ được xác định là thời gian nung tối ưu cho việc chế tạo hệ vật liệu composite.

3.3.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng Fe_2O_3 mang trên $UiO-66-NO_2$ đến khả năng xúc tác quang của $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng pha hoạt tính, vật liệu Fe_2O_3 được tích hợp lên chất mang $UiO-66-NO_2$ với các tỷ lệ 1%, 2% và 3%. Kết quả đánh giá hiệu

qua xử lý MB (Hình 3.47) cho thấy, mẫu composite mang 1% Fe_2O_3 đạt hiệu suất quang xúc tác cao nhất. Khi hàm lượng tiếp tục tăng, khả năng xử lý của vật liệu lại có xu hướng suy giảm.

Tương tự như hệ vật liệu $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$, mạng lưới nền UiO-66-NO_2 đóng vai trò cốt lõi trong việc ức chế sự tái tổ hợp của cặp điện tử - lỗ trống (e^-/h^+). Việc nạp quá mức Fe_2O_3 sẽ dẫn đến hiện tượng pha kim loại oxide bị kết tụ, làm giảm diện tích tiếp xúc với nền MOF. Sự tương tác bề mặt kém hiệu quả này làm suy giảm nghiêm trọng khả năng phân ly và chuyển tải điện tích qua mặt phân cách dị thể, từ đó làm giảm hoạt tính xúc tác tổng thể của hệ vật liệu.



Hình 3.47: Ảnh hưởng của hàm lượng Fe_2O_3 mang lên UiO-66-NO_2 đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$

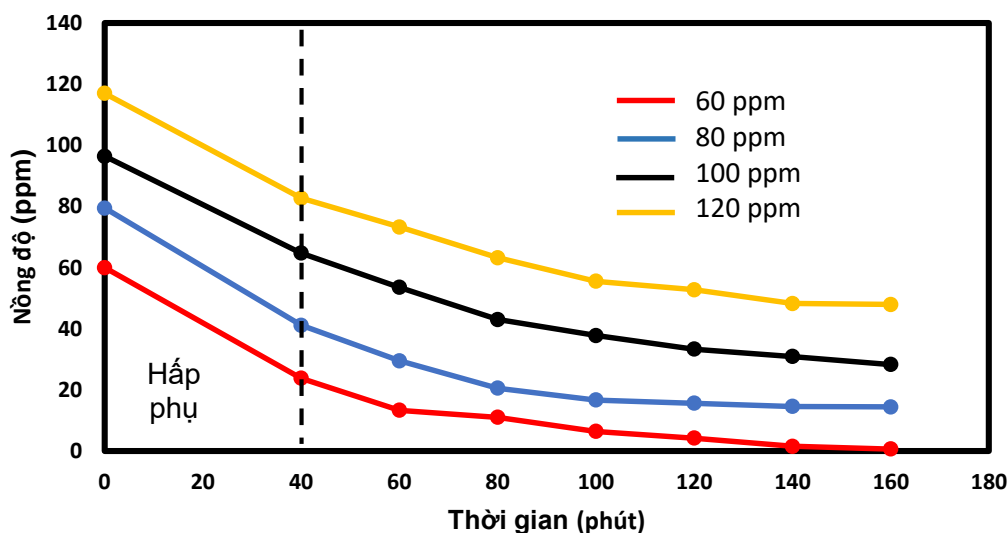
3.3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$

Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến hiệu quả xử lý được tiến hành với 0,02 g vật liệu xúc tác $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ (tổng hợp tại điều kiện tối ưu: nung ở 200 °C trong 3 giờ, hàm lượng nạp 1%) trong các dung dịch MB có nồng độ 60, 80, 100 và 120 ppm.

Từ Hình 3.48 có thể thấy, động học suy giảm nồng độ MB theo thời gian có xu hướng tương đồng ở tất cả các nồng độ khảo sát. Đặc biệt ở nồng độ 60 ppm, hệ

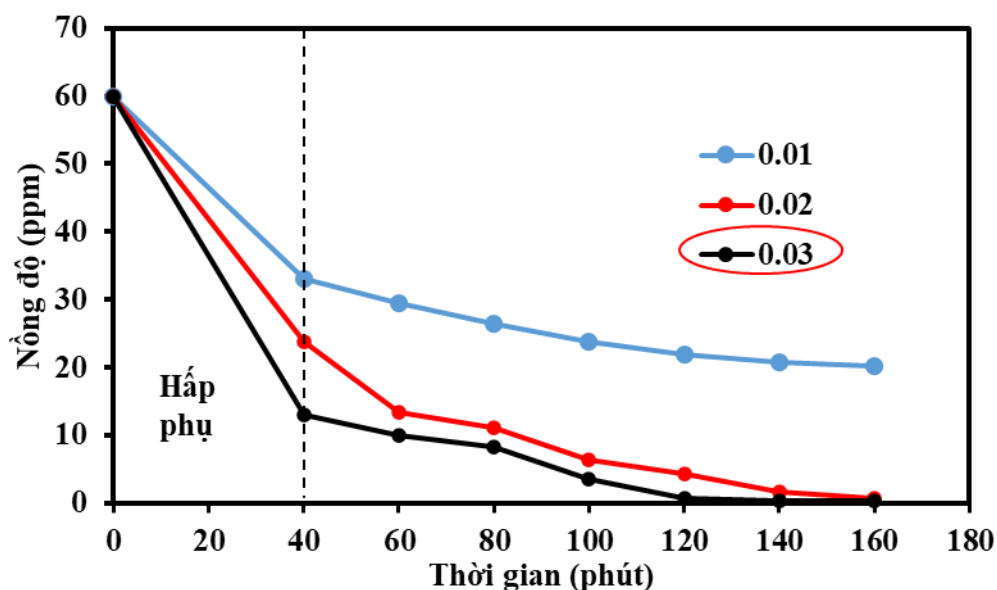
vật liệu có khả năng xử lý hoàn toàn thuốc nhuộm chỉ sau 100 phút chiếu sáng. Đáng chú ý, khi so sánh với mẫu composite biến tính bằng CuO, hệ vật liệu mang Fe₂O₃ thể hiện dung lượng hấp phụ vượt trội hơn. Điều này hoàn toàn hợp lý vì hàm lượng pha kim loại oxide trong hệ Fe₂O₃ chỉ chiếm 1%, thấp hơn so với mức 2% của hệ CuO, qua đó bảo toàn được phần lớn cấu trúc xốp của chất mang. Chênh lệch này cũng đã được minh chứng rõ nét qua kết quả phân tích diện tích bề mặt (BET).

Tuy nhiên, nếu xét độc lập pha phản ứng quang xúc tác, vật liệu chứa CuO lại chiếm ưu thế về hoạt tính. Để so sánh trực quan, có thể xét điểm xuất phát sau 40 phút cân bằng tối, nồng độ MB của hai mẫu gần như tương đương nhau (83,01 ppm đối với hệ CuO và 82,71 ppm đối với hệ Fe₂O₃). Thế nhưng, sau giai đoạn chiếu sáng, nồng độ MB còn lại của hai hệ lần lượt giảm xuống mức 45,47 ppm và 47,90 ppm. Sự chênh lệch về hiệu quả quang xúc tác này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ UV-Vis DRS đã phân tích, trong đó mẫu CuO/UiO-66-NO₂ cho thấy dải hấp thụ ánh sáng khá kiến rộng và có cường độ mạnh hơn hẳn.



Hình 3.48: Ảnh hưởng của nồng độ MB đến khả năng xúc tác quang của Fe₂O₃/UiO-66-NO₂

3.3.2.5. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng xúc tác quang của $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$



Hình 3.49: Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác đến khả năng xúc tác quang của $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$

Ảnh hưởng của liều lượng xúc tác đến động học phân hủy quang được tiến hành khảo sát ở ba mức khối lượng: 0,01 g; 0,02 g và 0,03 g trong 20 mL dung dịch MB (nồng độ 60 ppm). Hệ phản ứng được khuấy tối trong 40 phút để đạt cân bằng hấp phụ trước khi bước vào pha chiếu sáng.

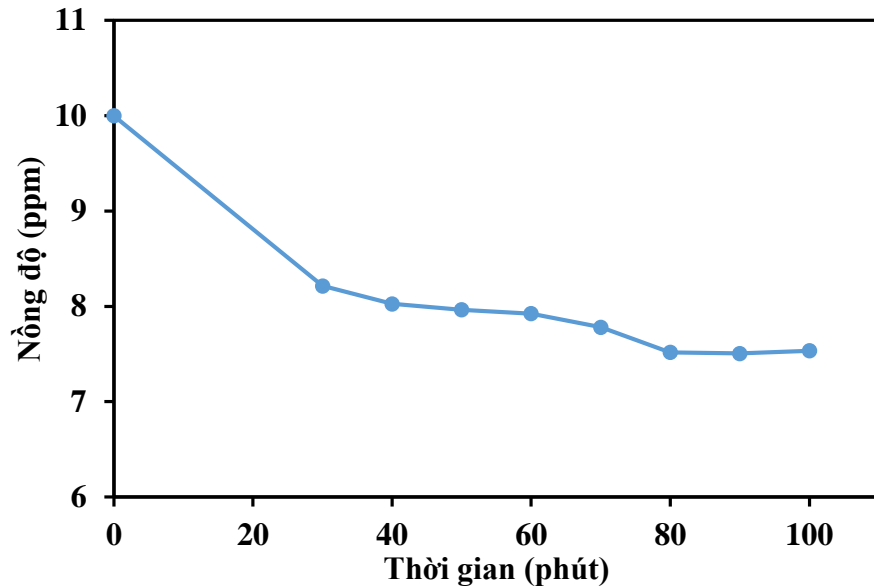
Hình 3.49 cho thấy, khi gia tăng khối lượng vật liệu, tốc độ xử lý MB được cải thiện một cách rõ rệt. Cụ thể, hệ sử dụng 0,03 g vật liệu có khả năng xử lý hoàn toàn thuốc nhuộm chỉ trong 120 phút chiếu sáng, nhanh hơn đáng kể so với mốc 160 phút của hệ dùng 0,02 g.

Tuy nhiên, xét về mặt lý thuyết, nếu tiếp tục gia tăng liều lượng vượt quá ngưỡng tối ưu, hiệu suất phản ứng tổng thể sẽ đối mặt với sự suy giảm. Nguyên nhân cốt lõi là do sự gia tăng mật độ vật liệu phân tán sẽ gây ra hiệu ứng che khuất ánh sáng. Khi đó, các lớp vật liệu bề mặt sẽ hấp thụ và tán xạ hầu hết photon, cản trở sự đâm xuyên của ánh sáng tới các pha xúc tác nằm sâu bên trong dung dịch, khiến một lượng lớn vật liệu không được kích hoạt quang học.

3.4. Khảo sát khả năng xử lý MB của màng xúc tác

3.4.1. Màng $CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

3.4.1.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của màng $CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA$



Hình 3.50: Thời gian cân bằng hấp phụ của màng $CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

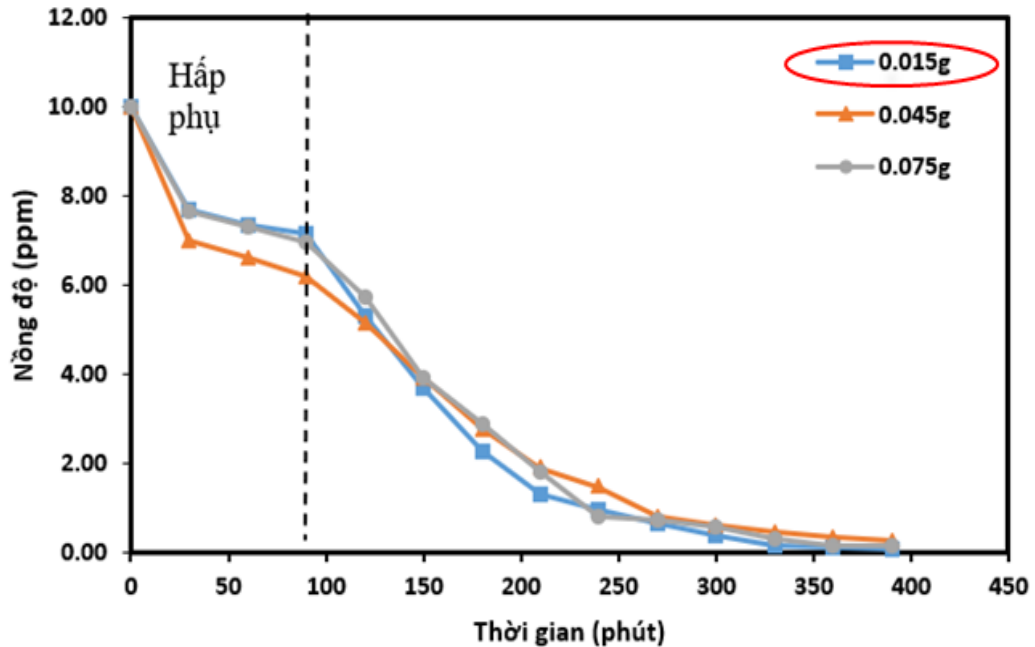
Màng composite TFC-PA tích hợp vật liệu quang xúc tác $CuO/UiO-66-NO_2$ sở hữu đặc tính xốp ưu việt cùng diện tích bề mặt riêng lớn đạt $657,92 \text{ m}^2/\text{g}$. Do đặc thù này, sự suy giảm nồng độ dung dịch MB trong giai đoạn đầu chịu sự đóng góp rất lớn từ quá trình hấp phụ. Để đánh giá chính xác và độc lập hoạt tính quang xúc tác của màng, việc xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ là yêu cầu tiên quyết nhằm triệt tiêu các sai số về nồng độ.

Đồ thị Hình 3.50 minh họa động học của quá trình hấp phụ trong bóng tối. Kết quả cho thấy các phân tử thuốc nhuộm MB bị hấp phụ mạnh mẽ lên bề mặt màng trong giai đoạn đầu. Nồng độ dung dịch bắt đầu bão hòa và gần như không có sự biến thiên đáng kể sau khoảng 80 - 90 phút, khẳng định hệ đã thiết lập trạng thái cân bằng nhiệt động học.

Nhằm đảm bảo loại bỏ hoàn toàn ảnh hưởng từ dung lượng hấp phụ ban đầu, 90 phút khuấy tối được thiết lập làm thời gian chuẩn cho hệ phản ứng trước khi kích hoạt pha chiếu sáng bằng nguồn đèn Xenon 480 W. Bắt đầu từ thời điểm này, động

học phân hủy quang của hệ màng composite mới chính thức được khảo sát và đánh giá độc lập

3.4.1.2. Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đưa lên màng đến khả năng quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA



Hình 3.51: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến khả năng quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Hoạt tính xúc tác của màng quang xúc tác chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố, trong đó một trong những yếu tố quan trọng là lượng vật liệu xúc tác được phủ lên bề mặt màng. Để đánh giá ảnh hưởng này, các màng TFC-PA mang hàm lượng khác nhau của vật liệu xúc tác CuO/UiO-66-NO₂ đã được khảo sát dưới cùng điều kiện phản ứng nhằm so sánh hiệu quả xử lý MB. Hình 3.51 là đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến nồng độ dung dịch MB bị hoạt hóa theo thời gian.

Về mặt lý thuyết, khi hàm lượng chất xúc tác trên màng tăng, khả năng hấp phụ và số lượng cặp điện tử-lỗ trống được sinh ra trong quá trình chiếu sáng cũng tăng theo, đồng thời diện tích bề mặt xúc tác mở rộng, tạo ra nhiều vị trí phản ứng hơn. Những yếu tố này giúp nâng cao hiệu suất quang xúc tác. Tuy nhiên, khi lượng xúc tác vượt quá mức tối ưu, các hạt vật liệu có xu hướng kết tụ lại, gây che chắn

ánh sáng, làm giảm khả năng tiếp cận ánh sáng đến các vùng xúc tác bên dưới, đồng thời gia tăng hiện tượng tán xạ ánh sáng, dẫn đến giảm hiệu quả phản ứng tổng thể.

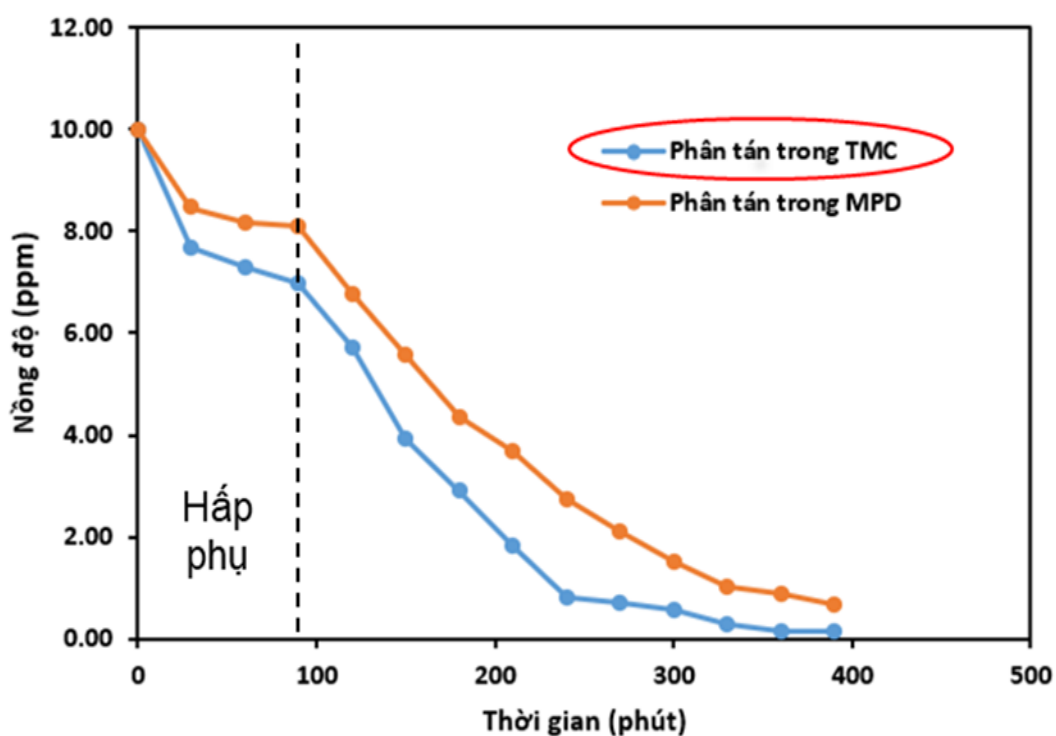
Kết quả thực nghiệm thể hiện rằng, màng TFC-PA chứa 0,015 g vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ đạt hiệu suất phân hủy MB cao nhất, lên tới 99,1%, vượt trội so với hai mẫu còn lại: màng chứa 0,045 g đạt 97,4% và màng chứa 0,075 g đạt 98,6%. Do đó, màng TFC-PA mang 0,015 g vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ được lựa chọn là điều kiện tối ưu cho các thí nghiệm tiếp theo.

Hoạt tính của màng quang xúc tác chịu ảnh hưởng trực tiếp bởi lượng vật liệu được mang lên màng. Để đánh giá yếu tố này, các màng composite TFC-PA tích hợp các khối lượng vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ khác nhau đã được khảo sát hiệu quả xử lý MB trong cùng điều kiện. Hình 3.51 biểu diễn động học suy giảm nồng độ dung dịch MB theo thời gian ứng với hàm lượng xúc tác.

Về mặt lý thuyết, khi gia tăng khối lượng vật liệu xúc tác, diện tích bề mặt tiếp xúc được mở rộng, kéo theo sự gia tăng dung lượng hấp phụ và mật độ cặp điện tử - lỗ trống (e^-/h^+) quang sinh, từ đó thúc đẩy hiệu suất xử lý. Tuy nhiên, nếu hàm lượng vật liệu vượt quá ngưỡng tối ưu, chúng sẽ có xu hướng kết tụ cục bộ, làm gia tăng hiện tượng tán xạ và che khuất ánh sáng. Điều này cản trở photon đâm xuyên đến các lớp xúc tác nằm sâu bên dưới, dẫn đến sự suy giảm hoạt tính phản ứng tổng thể.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, màng TFC-PA mang 0,015 g vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ đạt hiệu suất phân hủy MB cao nhất (lên tới 99,1%), vượt trội so với các mẫu màng chứa 0,045 g (97,4%) và 0,075 g (98,6%). Dựa trên cơ sở này, hàm lượng 0,015 g vật liệu xúc tác được xác định là thông số tối ưu và được lựa chọn để chế tạo màng composite cho các đánh giá chuyên sâu tiếp theo.

3.4.1.3. Ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA



Hình 3.52: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Để đánh giá ảnh hưởng của dung môi phân tán đến hoạt tính của màng xúc tác quang, hiệu năng xử lý MB của hai hệ màng (tích hợp vật liệu từ pha hữu cơ TMC và pha nước MPD) đã được khảo sát và so sánh trong cùng điều kiện.

Hình 3.52 cho thấy màng TFC-PA chế tạo bằng cách phân tán vật liệu trong pha TMC mang lại hiệu suất quang xúc tác vượt trội hơn hẳn so với pha MPD. Mặc dù vật liệu xúc tác có bản chất ưa nước, cho phép phân tán tốt và đồng đều trong dung dịch MPD trước khi tiến hành trùng hợp, nhưng môi trường của dung dịch amine này có nguy cơ phá vỡ cục bộ cấu trúc khung UiO-66-NO₂. Sự suy thoái này làm bong tróc pha CuO khỏi chất mang, kéo theo sự suy giảm hoạt tính xúc tác tổng thể.

Hơn nữa, theo cơ chế trùng hợp liên diện, phản ứng hình thành màng chủ yếu diễn ra ở phía pha hữu cơ. Do đó, nếu vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ được đặt trong pha

nước (MPD), lớp màng đặc sít polyamide (PA) hình thành sẽ có xu hướng bao phủ hoàn toàn lên trên pha xúc tác. Sự che khuất này không chỉ cản trở photon ánh sáng xuyên thấu mà còn làm tăng lực cản khuếch tán của chất ô nhiễm đến các tâm hoạt tính.

Ngược lại, khi vật liệu được phân tán trong pha hữu cơ TMC (sử dụng dung môi hexane), quá trình hình thành mạng lưới PA diễn ra đồng thời và đan xen với cấu trúc vật liệu ngay tại mặt phân cách pha. Cơ chế này giúp pha xúc tác được tích hợp chặt chẽ vào lớp chọn lọc, vừa cố định vững chắc để chống rửa trôi, vừa tối ưu hóa được diện tích tiếp xúc với ánh sáng và chất ô nhiễm trên bề mặt. Nhờ những yếu tố đồng vận này, hiệu suất quang xúc tác của màng composite được cải thiện một cách rệt.

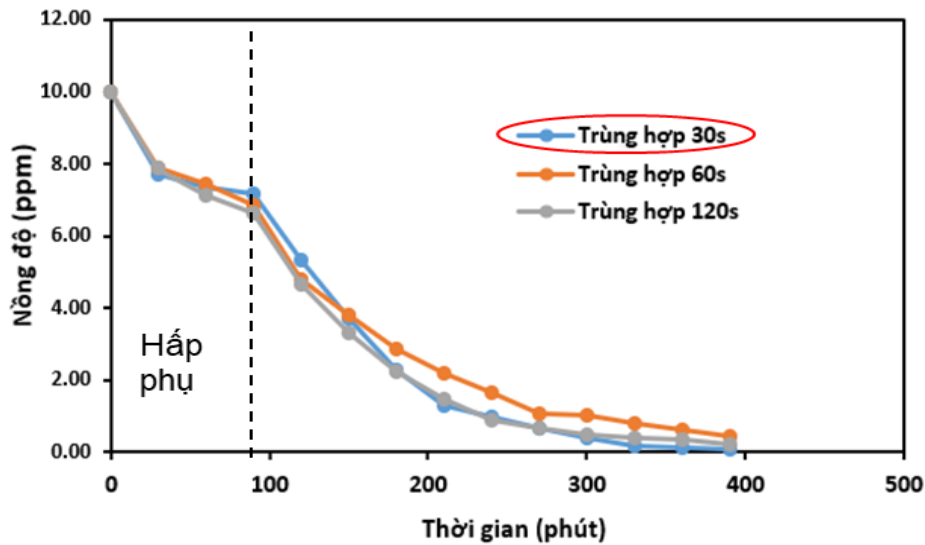
3.4.1.4. Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp màng TFC-PA đến khả năng quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Thời gian trùng hợp liên diện là một thông số tổng hợp then chốt, quyết định trực tiếp đến hình thái cấu trúc và khả năng xử lý MB của màng quang xúc tác TFC-PA. Về mặt động học, sự gia tăng thời gian tiếp xúc giữa pha hữu cơ (TMC) và pha nước (MPD) sẽ thúc đẩy sự phát triển độ dày của lớp chọn lọc polyamide (PA).

Tuy nhiên, quá trình trùng hợp mang bản chất tự giới hạn; khi mạng lưới PA đạt đến độ dày nhất định, nó sẽ tạo ra rào cản không gian cản trở sự khuếch tán tiếp diễn của các monomer diamine xuyên qua mặt phân cách pha, khiến phản ứng hình thành màng gần như bão hòa. Nếu kéo dài thời gian phản ứng quá mức, lớp màng PA dày đặc hình thành sẽ làm suy giảm nghiêm trọng độ thâm xuyên của photon ánh sáng, từ đó kìm hãm trực tiếp hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tích hợp. Ngược lại, nếu thời gian trùng hợp quá ngắn, mức độ liên kết mạng không gian giữa các monomer không đạt yêu cầu, dẫn đến sự hình thành một cấu trúc màng lỏng lẻo và thiếu hụt độ bền cơ lý vững chắc.

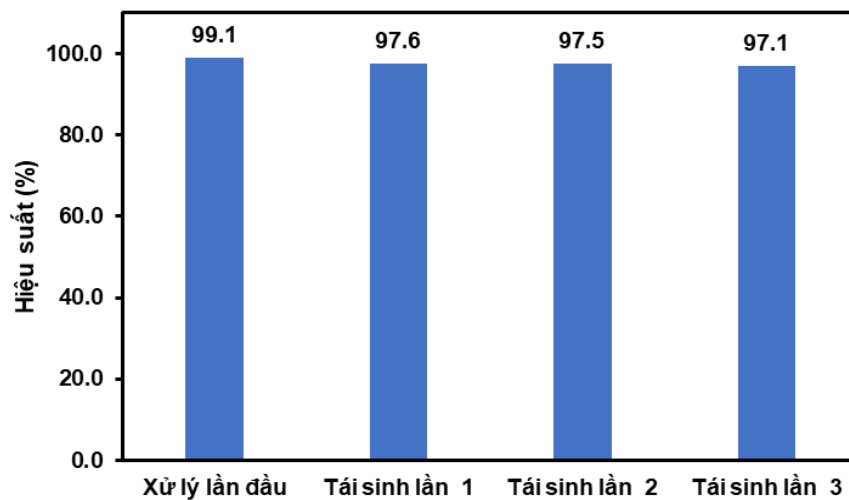
Kết quả thực nghiệm (Hình 3.53) cho thấy, màng PA được hình thành với thời gian trùng hợp 30 giây mang lại hiệu quả xúc tác quang cao hơn so với màng

được tạo trong 60 giây. Do đó, thời gian trùng hợp 30 giây được lựa chọn là thời gian trùng hợp cho màng của các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3.53: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến khả năng quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA

3.4.1.5. Khảo sát khả năng tái sinh của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA



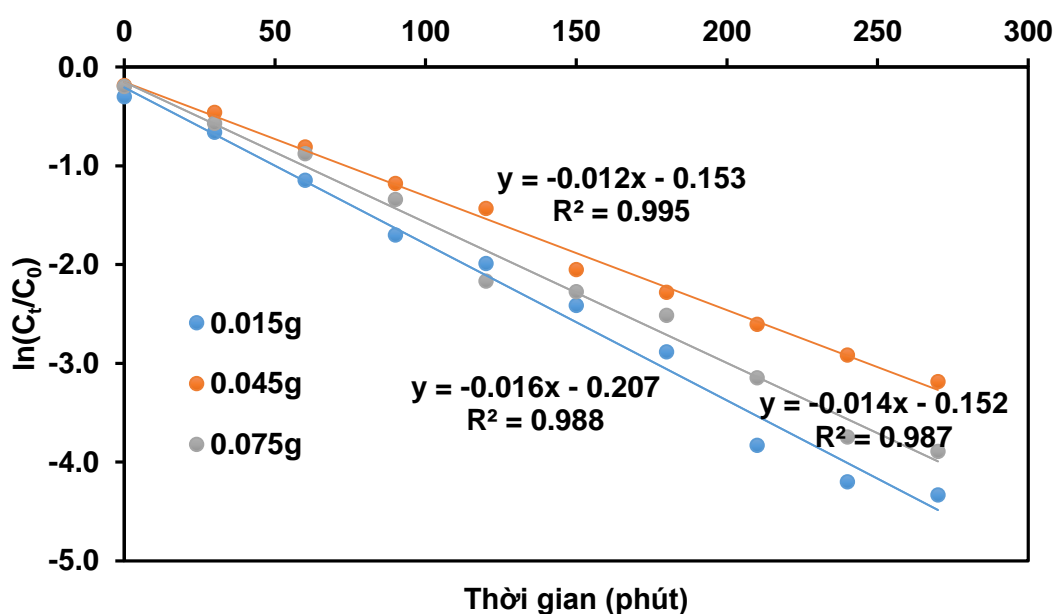
Hình 3.54: Khả năng tái sinh của màng TFC-PA mang CuO/UiO-66-NO₂

Quy trình tái sinh màng được thực hiện thông qua các bước giải hấp dung môi: màng sau khi kết thúc phản ứng quang xúc tác được ngâm rửa trong ethanol (48 giờ) nhằm giải tách toàn bộ phân tử MB còn bám dính, tiếp đó được ngâm trong nước khử ion (24 giờ) để loại bỏ hoàn toàn lượng dung môi hữu cơ dư thừa.

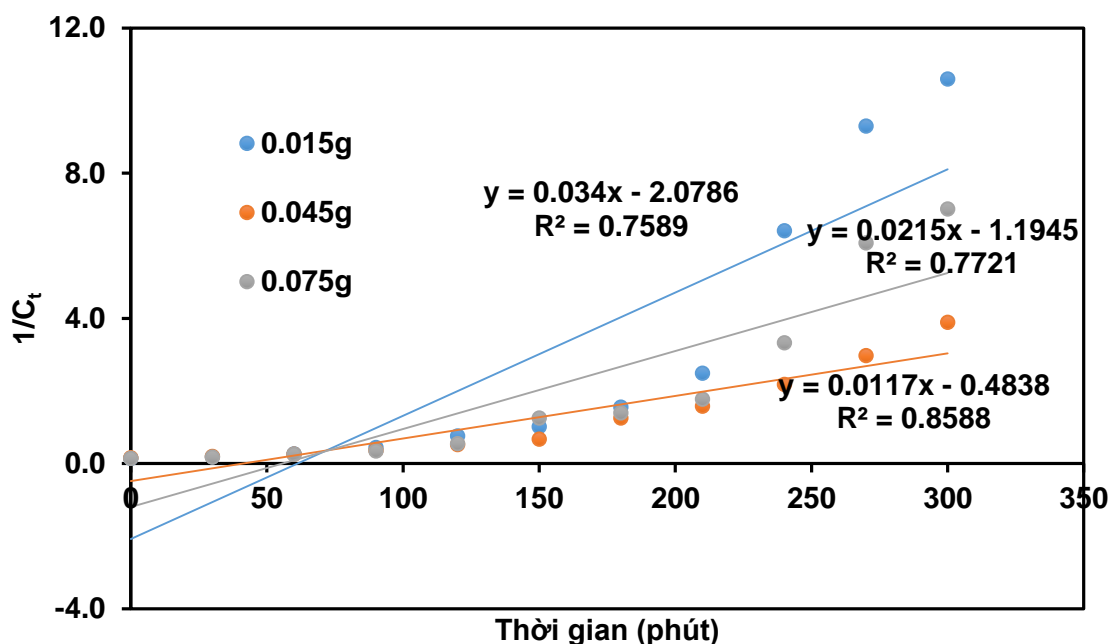
Kết quả thực nghiệm (Hình 3.54) cho thấy màng composite CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA duy trì độ ổn định cấu trúc và khả năng tái sử dụng tuyệt vời qua ba chu kỳ hoạt động liên tiếp. Hiệu suất xử lý MB chỉ ghi nhận sự suy giảm rất nhẹ sau mỗi lần tái sinh: từ mức 99,1% ở chu kỳ đầu tiên xuống 97,6% (lần 1), 97,5% (lần 2) và đạt 97,1% ở lần thứ 3. Sự hao hụt không đáng kể này chủ yếu xuất phát từ việc một lượng nhỏ vật liệu xúc tác trên bề mặt màng bị rửa trôi hoặc bong tróc vi mô trong quá trình ngâm rửa dài ngày bằng dung môi và nước khử ion.

Nhìn chung, với một quy trình tái sinh vô cùng đơn giản, màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA vẫn đảm bảo duy trì hiệu suất quang xúc tác ở mức rất cao (trên 97% sau ba chu kỳ). Điều này một lần nữa khẳng định tính ổn định vượt trội và tiềm năng ứng dụng thực tiễn rất lớn của hệ vật liệu trong lĩnh vực xử lý nước thải.

3.4.1.6. Động học phản ứng của quá trình xúc tác quang của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA



Hình 3.55: Động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA đối với MB

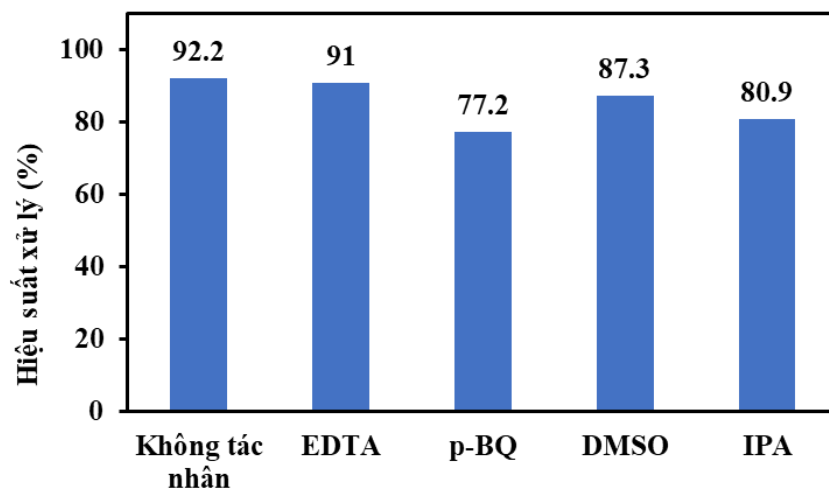


Hình 3.56: Động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA đối với MB

Đồ thị Hình 3.55 và Hình 3.56 cho thấy mô hình động học giả bậc nhất mô tả rất tốt động học quá trình phân hủy quang xúc tác MB của màng composite CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA. Hệ số tương quan (R^2) của mô hình này đạt mức rất cao, dao động từ 0,98 đến 0,99. Bên cạnh đó, các giá trị nồng độ MB lý thuyết tính toán từ mô hình cũng cho thấy độ bám sát và tương đồng cao với dữ liệu thực nghiệm, khẳng định mức độ phù hợp lý tưởng của mô hình đối với hệ vật liệu đang nghiên cứu.

Ngược lại, khi áp dụng mô hình động học giả bậc hai, hệ số tương quan thu được sụt giảm đáng kể (R^2 chỉ đạt từ 0,75 đến 0,85). Đồng thời, sự sai lệch lớn giữa các giá trị nồng độ lý thuyết và kết quả thực nghiệm cũng được ghi nhận. Từ những phân tích này, có thể kết luận mô hình giả bậc hai không phù hợp để mô tả cơ chế động học của quá trình quang xúc tác trên hệ màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA.

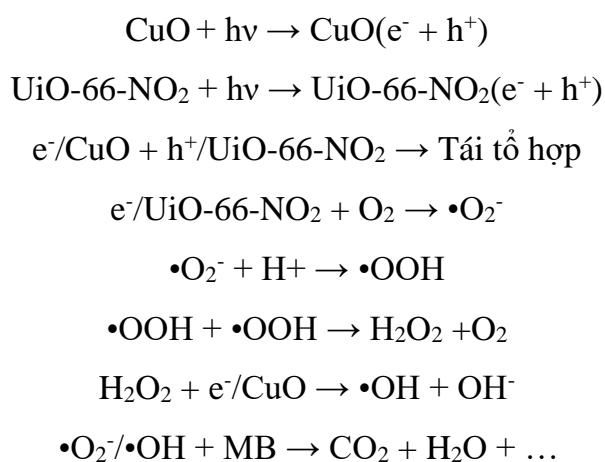
3.4.1.7. Đề xuất cơ chế quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA



Hình 3.57: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Để xác định vai trò của các gốc hoạt tính trong phản ứng xúc tác quang phân hủy MB của CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA, nghiên cứu đã sử dụng các tác nhân là EDTA, DMSO, p-BQ và IPA lần lượt bẫy h⁺, e⁻, •O₂⁻ và •OH. Kết quả ảnh hưởng của các tác nhân đến hiệu quả xử lý MB của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA được thể hiện trên hình. Có thể thấy sự có mặt của p-BQ và IPA làm giảm hiệu quả xúc tác quang của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA (giảm từ 92,2% xuống 77,2% và 80,9%), cho thấy tác nhân phân hủy chính của màng quang xúc tác này là •O₂⁻ và •OH.

Dựa trên những kết quả thực nghiệm, cơ chế xúc tác quang phân hủy MB của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA được đề xuất như sau:

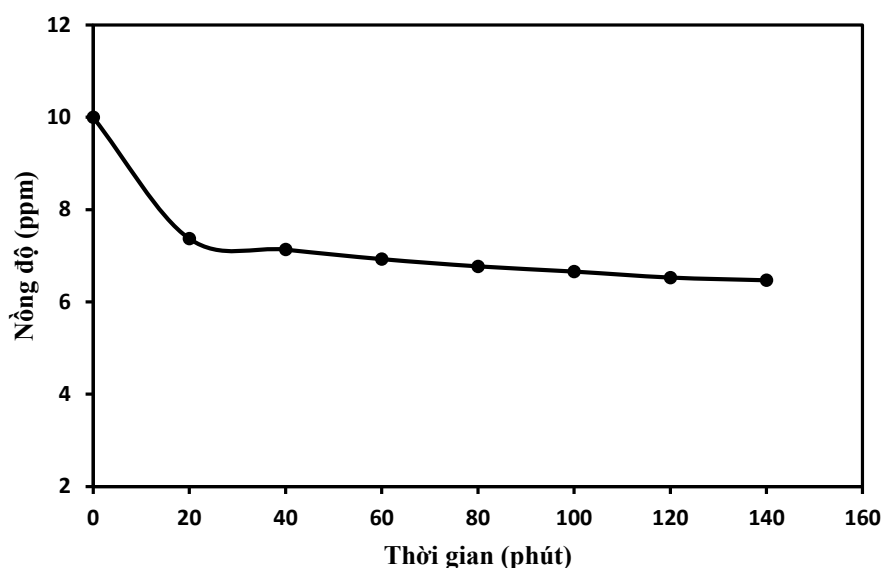


3.4.2. Màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

3.4.2.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

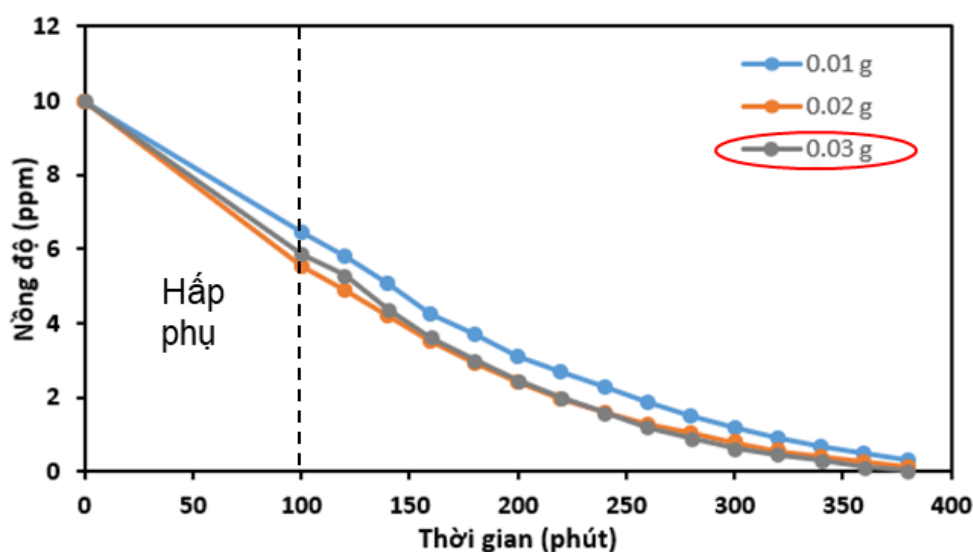
Thành phần của màng quang xúc tác trong nghiên cứu này được tích hợp hệ vật liệu composite $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$ - một cấu trúc sở hữu độ xốp vượt trội cùng diện tích bề mặt riêng rất lớn, đạt $856,17 \text{ m}^2/\text{g}$. Chính vì đặc tính này, dung lượng hấp phụ ban đầu sẽ đóng góp một phần đáng kể vào sự suy giảm nồng độ thuốc nhuộm MB. Do đó, để đánh giá một cách độc lập và chính xác hoạt tính quang xúc tác thực tế, việc xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ của màng là bước khảo sát tiên quyết nhằm loại trừ các sai số do hiện tượng này gây ra.

Đồ thị Hình 3.58 minh họa động học của quá trình hấp phụ trong bóng tối. Kết quả cho thấy các phân tử MB bị hấp phụ rất nhanh lên bề mặt màng trong giai đoạn đầu, và hệ bắt đầu thiết lập trạng thái cân bằng chỉ sau khoảng 20 phút. Từ thời điểm này kéo dài đến 140 phút, nồng độ dung dịch duy trì sự ổn định tuyệt đối, khẳng định quá trình hấp phụ đã bão hòa hoàn toàn. Nhằm triệt tiêu mọi biến số liên quan đến động học khuếch tán và đảm bảo hệ phản ứng đạt cân bằng nhiệt động học một cách chắc chắn, 100 phút khuấy tối được lựa chọn làm thời gian chuẩn trước khi kích hoạt pha chiếu sáng. Bắt đầu từ thời điểm này, hiệu năng phân hủy quang của hệ màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ mới chính thức được đánh giá.



Hình 3.58: Thời gian cân bằng hấp phụ của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/PA$ với MB

3.4.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đưa lên màng đến khả năng quang xúc tác của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$



Hình 3.59: Ảnh hưởng của hàm lượng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$ trên màng đến khả năng quang xúc tác của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Về mặt cơ sở lý thuyết, việc gia tăng hàm lượng xúc tác quang sẽ làm tăng mật độ cặp điện tử - lỗ trống (e^-/h^+) quang sinh, từ đó hứa hẹn cải thiện hiệu suất xử lý của màng. Tuy nhiên, nếu hàm lượng vật liệu đưa lên màng vượt quá ngưỡng tối ưu, vật liệu sẽ có xu hướng kết tụ mạnh. Hiện tượng này không chỉ làm suy giảm diện tích bề mặt hoạt tính mà còn gây ra hiệu ứng che khuất ánh sáng, cản trở photon chiếu tới các tâm phản ứng, dẫn đến sự suy giảm động học của quá trình quang xúc tác tổng thể.

Kết quả thực nghiệm (Hình 3.59) minh chứng rõ nét cho lập luận trên. Màng composite mang 0,01 g vật liệu $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$ (phân tán trong 4 mL pha hữu cơ) mang lại hiệu suất xử lý cao nhất. Đây được xem là mức tối ưu, đạt sự cân bằng giữa khả năng tạo ra cặp e^-/h^+ và hạn chế hiện tượng kết tụ của các hạt xúc tác, từ đó duy trì hiệu quả xúc tác cao và ổn định.

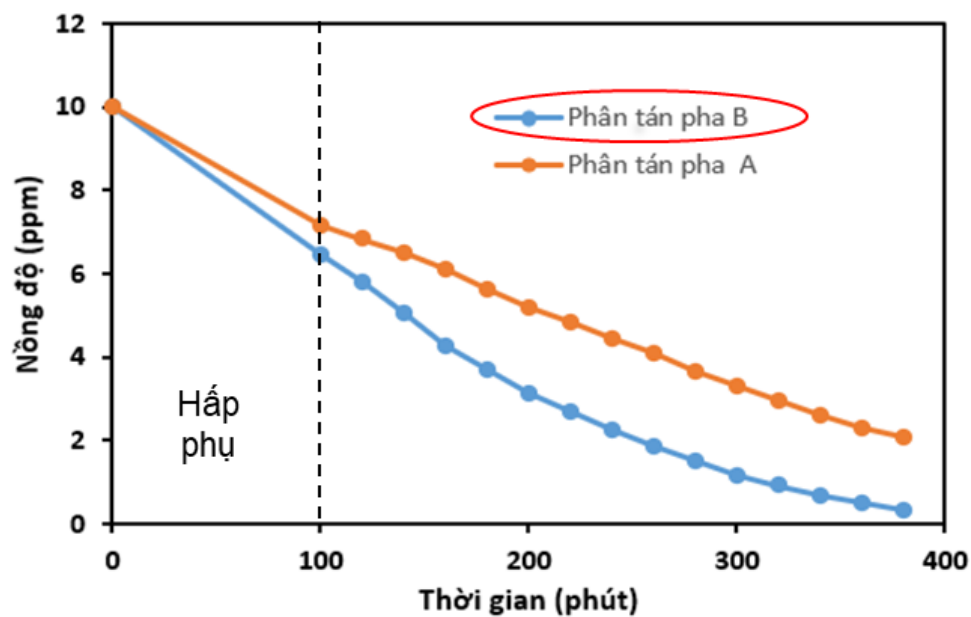
3.4.2.3. Ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Nhằm đánh giá ảnh hưởng của dung môi phân tán đến hiệu năng của màng, vật liệu $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$ được tiến hành phân tán độc lập vào pha nước (chứa

MPD) và pha hữu cơ (chứa TMC). Kết quả thực nghiệm (Hình 3.60) minh chứng rõ nét rằng: hệ màng có vật liệu phân tán trong pha TMC mang lại dung lượng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác vượt trội hơn hẳn so với pha MPD. Cụ thể, lượng MB được xử lý qua quá trình hấp phụ và phân hủy quang của hệ TMC lần lượt đạt 3,52 ppm và 6,14 ppm, cao hơn đáng kể so với mức 2,85 ppm và 5,86 ppm của hệ MPD. Sự chênh lệch này hoàn toàn tương thích với các luận điểm lý thuyết về tổng hợp màng composite.

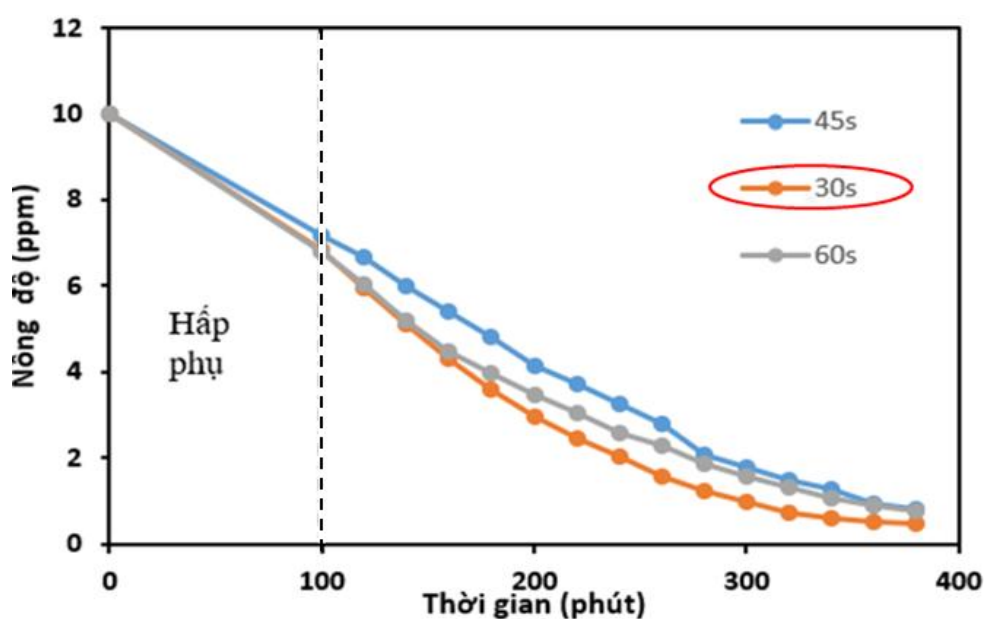
Sự suy giảm hiệu năng khi phân tán vật liệu vào pha MPD bắt nguồn từ bản chất kiềm tính của dung dịch diamine này, gây ra sự phá hủy cục bộ trên cấu trúc khung mạng của UiO-66-NO₂. Sự sụp đổ mạng lưới MOF không chỉ làm giảm sút nghiêm trọng diện tích bề mặt riêng (kéo theo sự suy giảm dung lượng hấp phụ), mà còn phá vỡ cơ chế ức chế tái tổ hợp của các cặp điện tử - lỗ trống, từ đó triệt tiêu một phần hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu.

Hơn nữa, xét về mặt động học trùng hợp liên diện, khi phân tán trong pha nước, lớp vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ sẽ đóng vai trò như một rào cản không gian, kìm hãm sự khuếch tán của monomer MPD hướng về mặt phân cách pha để phản ứng với TMC. Hệ quả là lớp chọn lọc polyamide (PA) được hình thành có cấu trúc lỏng lẻo, thiếu liên kết chặt chẽ với lớp nền, dẫn đến hiện tượng rửa trôi pha xúc tác trong các bước làm sạch sau trùng hợp. Đồng thời, mạng lưới PA sinh ra ở mặt phân cách sẽ có xu hướng bao phủ hoàn toàn lên phía trên vật liệu xúc tác, gây che khuất các tâm hoạt tính và làm giảm mạnh diện tích tiếp xúc với dung dịch, từ đó kéo lùi hiệu suất phản ứng tổng thể của hệ màng.



Hình 3.60: Ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

3.4.2.4. Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến khả năng quang xúc tác của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$



Hình 3.61: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến khả năng quang xúc tác của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp liên diện đến hiệu năng của màng composite $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ được đánh giá thông qua quá trình xử lý

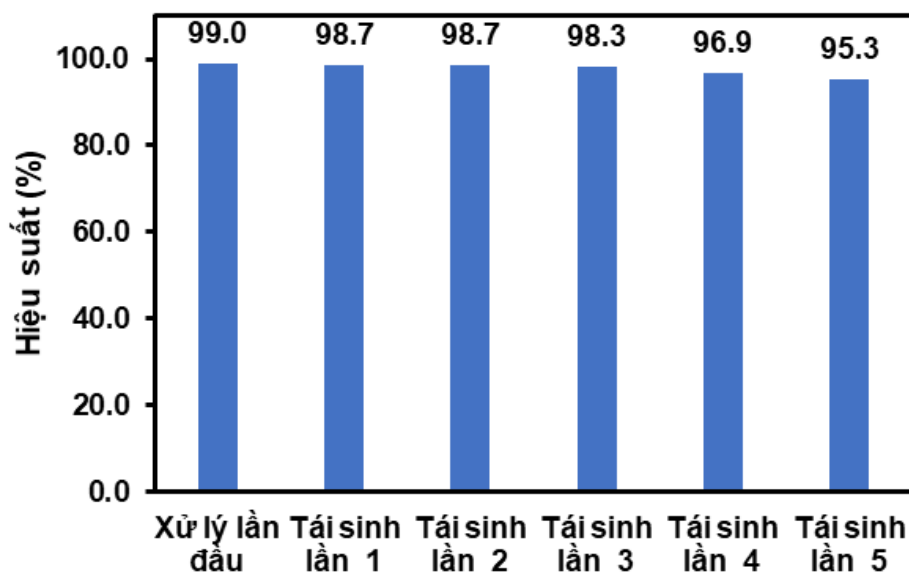
dung dịch MB (nồng độ ban đầu 10 ppm). Các mẫu màng được tổng hợp trong cùng điều kiện cơ sở (nhiệt độ sấy màng: 70 °C, vật liệu phân tán trong pha hữu cơ TMC), chỉ thay đổi thời gian trùng hợp ở ba mốc: 30, 45 và 60 giây. Kết quả quang xúc tác tương ứng được minh họa trên Hình 3.61.

Về mặt động học hình thành màng, thời gian phản ứng quyết định trực tiếp đến bề dày của lớp chọn lọc polyamide cũng như mật độ vật liệu được cố định trên cấu trúc. Theo lý thuyết, khi kéo dài thời gian trùng hợp, lượng monomer MPD khuếch tán sang pha hữu cơ gia tăng, kéo theo sự phát triển độ dày của mạng lưới PA. Một mặt, lớp PA dày dặn hơn sẽ giúp lưu giữ khối lượng pha xúc tác lớn hơn trên bề mặt. Tuy nhiên mặt khác, chính lớp polymer đặc sít này lại trở thành rào cản không gian cản trở sự đâm xuyên của photon ánh sáng, khiến pha xúc tác nằm bên dưới không được kích hoạt quang học một cách triệt để.

Dữ liệu thực nghiệm cho thấy hiệu suất xử lý MB có xu hướng suy giảm nhẹ khi kéo dài thời gian trùng hợp. Cụ thể, dung lượng MB bị phân hủy tương ứng là 6,63 ppm (ở mốc 30 giây), 6,36 ppm (45 giây) và 6,03 ppm (60 giây). Sự chênh lệch không lớn này cho thấy ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến hiệu quả quang xúc tác là không đáng kể trong khoảng thời gian khảo sát. Tuy nhiên, để tối ưu hóa giữa khả năng giữ xúc tác và hiệu quả truyền ánh sáng, thời gian trùng hợp 30 giây được lựa chọn là điều kiện phù hợp nhất để tổng hợp các mẫu màng trong các thí nghiệm tiếp theo.

3.4.2.5. Khảo sát khả năng tái sinh của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Đồ thị Hình 3.62 minh họa kết quả đánh giá độ bền hoạt động và khả năng tái sử dụng của màng composite. Có thể nhận thấy, quy trình giải hấp và tái sinh vật liệu bằng dung môi ethanol thể hiện hiệu quả rất cao. Cụ thể, sau 5 chu kỳ vận hành và tái tạo liên tiếp, hiệu suất phân hủy dung dịch MB của hệ màng gần như không có sự suy giảm đáng kể, luôn duy trì tính ổn định vượt trội khi dao động trong khoảng 95 - 98%. Kết quả này một lần nữa khẳng định độ bền cơ lý vững chắc và tiềm năng ứng dụng thực tiễn to lớn của hệ vật liệu màng trong xử lý ô nhiễm.



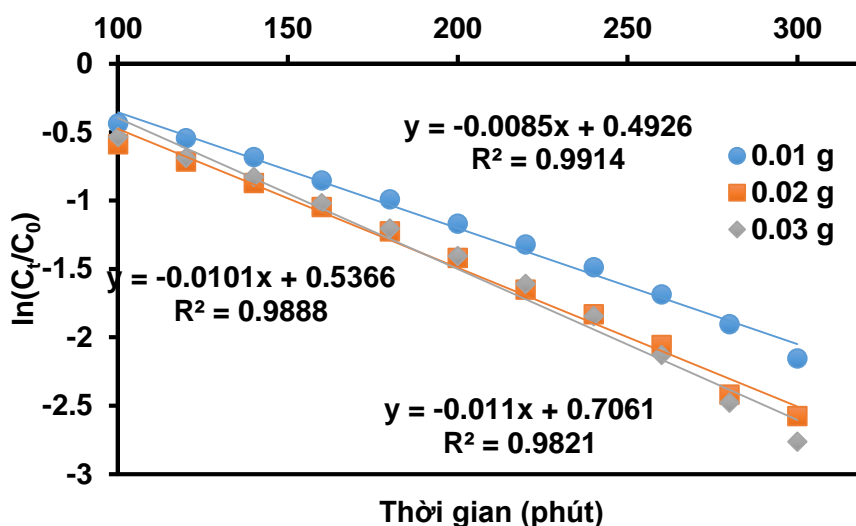
Hình 3.62: Khả năng tái sinh của màng xúc tác quang $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$
 3.4.2.6. Động học phản ứng của quá trình xúc tác quang của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$

Từ Hình 3.63 và Hình 3.64 cho thấy, mô hình động học giả bậc nhất mô tả quá trình quang xúc tác phân hủy MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ một cách phù hợp. Cụ thể, hệ số tương quan (R^2) của mô hình dao động trong khoảng 0,98-0,99, và giá trị nồng độ ban đầu tính toán từ mô hình gần tương đồng với giá trị thực nghiệm.

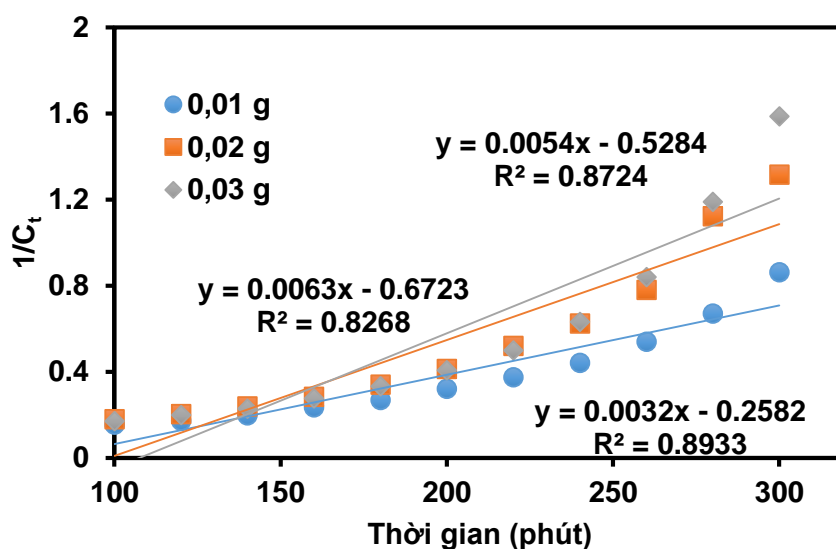
Ngược lại, mô hình động học giả bậc hai cho hệ số tương quan thấp hơn ($R^2 = 0,82-0,89$), đồng thời giá trị nồng độ MB ban đầu tính toán từ mô hình này chênh lệch đáng kể so với dữ liệu thực nghiệm. Do đó, mô hình giả bậc hai không phản ánh chính xác quá trình quang xúc tác phân hủy MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ và không được xem là phù hợp để mô tả cơ chế hấp phụ trong hệ màng này.

Hình 3.63 và Hình 3.64 cho thấy mô hình động học giả bậc nhất mô tả rất phù hợp động học quá trình phân hủy quang xúc tác MB của màng composite $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$. Cụ thể, hệ số tương quan (R^2) của mô hình đạt mức rất cao, dao động trong khoảng 0,98 - 0,99. Bên cạnh đó, giá trị nồng độ lý thuyết tính toán từ mô hình cũng thể hiện sự tương đồng lớn với dữ liệu thực nghiệm, khẳng định mức độ tin cậy của mô hình đối với hệ vật liệu nghiên cứu.

Ngược lại, khi áp dụng mô hình động học giả bậc hai, hệ số tương quan sụt giảm đáng kể (R^2 chỉ đạt 0,82 - 0,89). Đồng thời, nồng độ MB ban đầu tính toán từ mô hình này có sự chênh lệch lớn so với kết quả thực tế. Do đó, có thể khẳng định mô hình giả bậc hai không phản ánh chính xác quy luật động học và không phù hợp để mô tả quá trình xúc tác quang của hệ màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$.

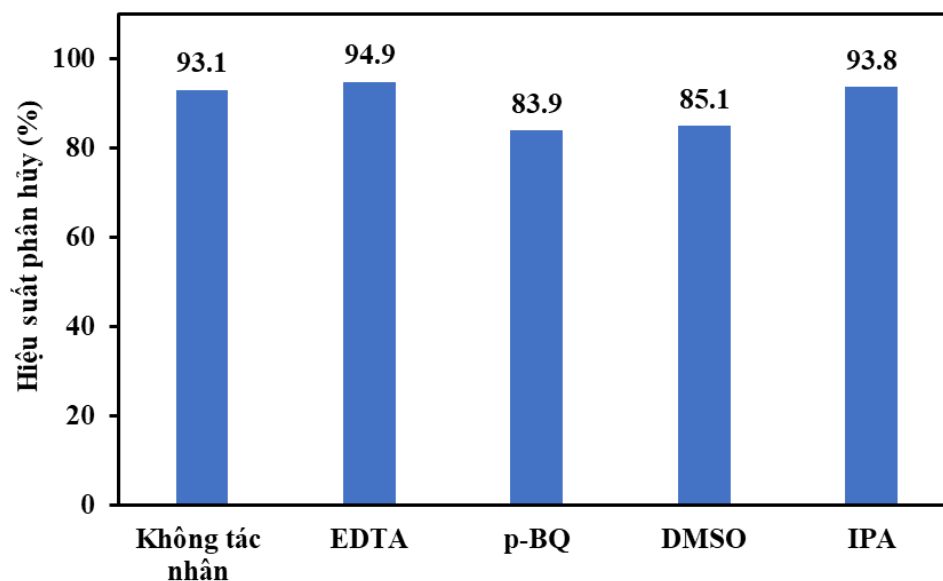


Hình 3.63: Đồ thị động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ đối với MB



Hình 3.64: Đồ thị động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ đối với MB

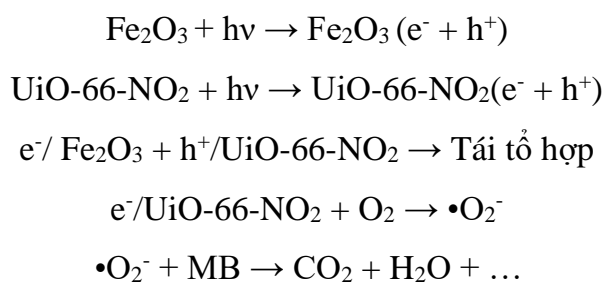
3.4.2.7. Đề xuất cơ chế quang xúc tác của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$



Hình 3.65: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

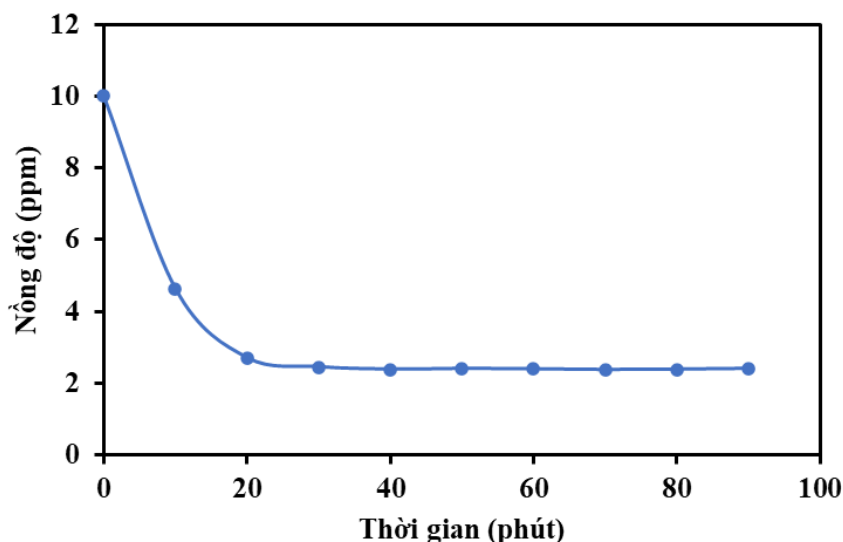
Để xác định vai trò của các gốc hoạt tính trong phản ứng xúc tác quang phân hủy MB của $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$, nghiên cứu đã sử dụng các tác nhân là EDTA, DMSO, p-BQ và IPA lần lượt bẫy h^+ , e^- , $\bullet O_2^-$ và $\bullet OH$. Kết quả ảnh hưởng của các tác nhân đến hiệu quả xử lý MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ được thể hiện trên hình. Có thể thấy sự có mặt của DMSO và p-BQ làm giảm hiệu quả xúc tác quang của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ (giảm từ 93,1% xuống 83,9% và 85,1%), cho thấy tác nhân phân hủy chính của màng quang xúc tác này là e^- và $\bullet O_2^-$.

Dựa trên những kết quả thực nghiệm, cơ chế xúc tác quang phân hủy MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ được đề xuất như sau:



3.4.3. Màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

3.4.3.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

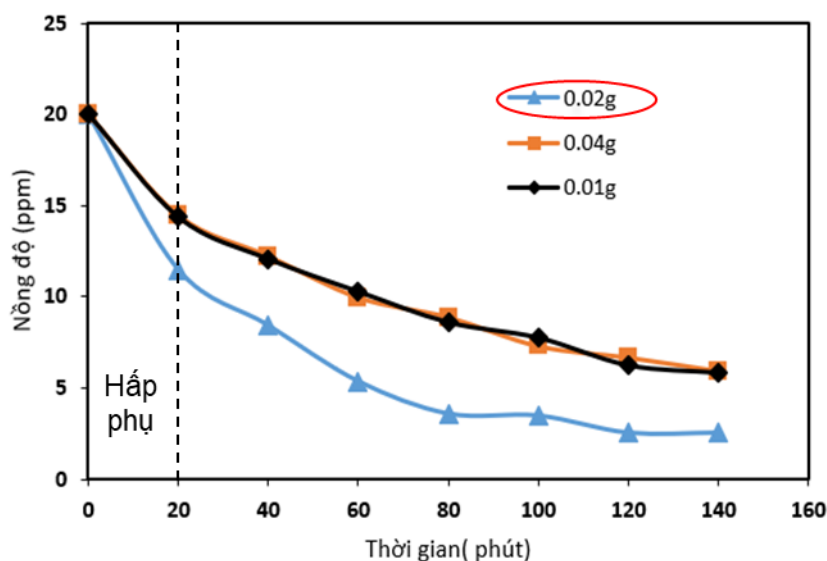


Hình 3.66: Thời gian cân bằng hấp phụ của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Màng quang xúc tác trong nghiên cứu được tích hợp hệ vật liệu $MnO_2/UiO-66-NO_2$ - một cấu trúc có độ xốp rất cao và diện tích bề mặt riêng lớn (đạt $808\text{ m}^2/\text{g}$). Với đặc tính ưu việt này, dung lượng hấp phụ ban đầu sẽ đóng góp một phần không nhỏ vào tổng hiệu suất giảm nồng độ thuốc nhuộm. Do đó, để đánh giá chính xác và độc lập hoạt tính quang xúc tác, việc xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp của màng đối với dung dịch MB là bước tiên quyết.

Đồ thị Hình 3.66 cho thấy, các phân tử MB được hấp phụ rất nhanh lên bề mặt vật liệu trong giai đoạn đầu và hệ bắt đầu thiết lập trạng thái cân bằng chỉ sau khoảng 20 phút. Từ phút 20 kéo dài đến phút 90, nồng độ MB trong dung dịch duy trì sự bình ổn, khẳng định quá trình hấp phụ đã bão hòa hoàn toàn. Nhằm đảm bảo hệ đạt trạng thái cân bằng nhiệt động học, 20 phút khuấy trong bóng tối được lựa chọn làm thời gian chuẩn trước khi bật đèn chiếu sáng cho toàn bộ các khảo sát hiệu năng của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$.

3.4.3.2. Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đưa lên màng đến khả năng quang xúc tác của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$



Hình 3.67: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu xúc tác đến khả năng quang xúc tác của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

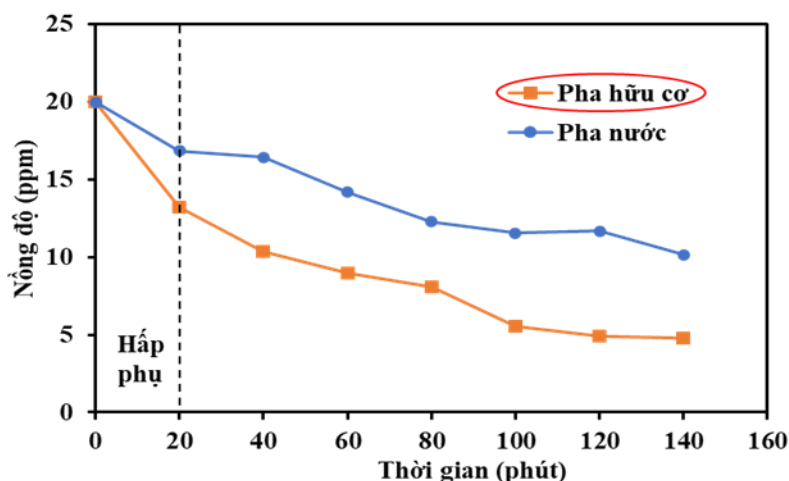
Hoạt tính của màng quang xúc tác chịu ảnh hưởng trực tiếp bởi khối lượng vật liệu được nạp vào cấu trúc màng. Để đánh giá yếu tố này, các màng composite TFC-PA tích hợp vật liệu $MnO_2/UiO-66-NO_2$ với ba định mức khối lượng (0,01 g; 0,02 g và 0,04 g) đã được chế tạo và khảo sát hiệu suất xử lý trong cùng điều kiện.

Về mặt cơ sở lý thuyết, khi gia tăng hàm lượng vật liệu xúc tác, diện tích bề mặt tiếp xúc và số lượng tâm phản ứng được mở rộng, từ đó thúc đẩy khả năng hấp phụ và gia tăng mật độ cặp điện tử - lỗ trống quang sinh. Tuy nhiên, nếu lượng nạp vượt quá ngưỡng tối ưu, pha vật liệu sẽ có xu hướng kết tụ cục bộ. Hiện tượng này không chỉ gây sụt giảm diện tích bề mặt hữu ích mà còn tạo ra hiệu ứng che khuất ánh sáng, cản trở sự thâm xuyên của photon tới các tâm phản ứng nằm sâu bên dưới, dẫn đến sự kìm hãm động học quang xúc tác tổng thể.

Kết quả thực nghiệm (Hình 3.67) minh chứng rõ nét cho lập luận trên, khi màng TFC-PA tích hợp 0,02 g vật liệu $MnO_2/UiO-66-NO_2$ đạt hiệu quả xử lý cao nhất và vượt trội hoàn toàn so với hai định mức còn lại. Tại mức 0,02 g, hệ màng đã đạt được sự cân bằng lý tưởng giữa việc tối đa hóa mật độ tâm xúc tác và duy trì khả năng truyền dẫn ánh sáng tối ưu. Do đó, định mức 0,02 g được xác định là

thông số chuẩn và được lựa chọn để chế tạo các mẫu màng composite cho những đánh giá chuyên sâu tiếp theo.

3.4.3.3. Ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$



Hình 3.68: Ảnh hưởng của pha tán đến khả năng quang xúc tác của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Nhằm đánh giá ảnh hưởng của dung môi phân tán đến hoạt tính của màng composite, vật liệu xúc tác $MnO_2/UiO-66-NO_2$ được tiến hành phân tán độc lập vào hai môi trường trước khi trùng hợp: pha nước (chứa MPD) và pha hữu cơ (chứa TMC).

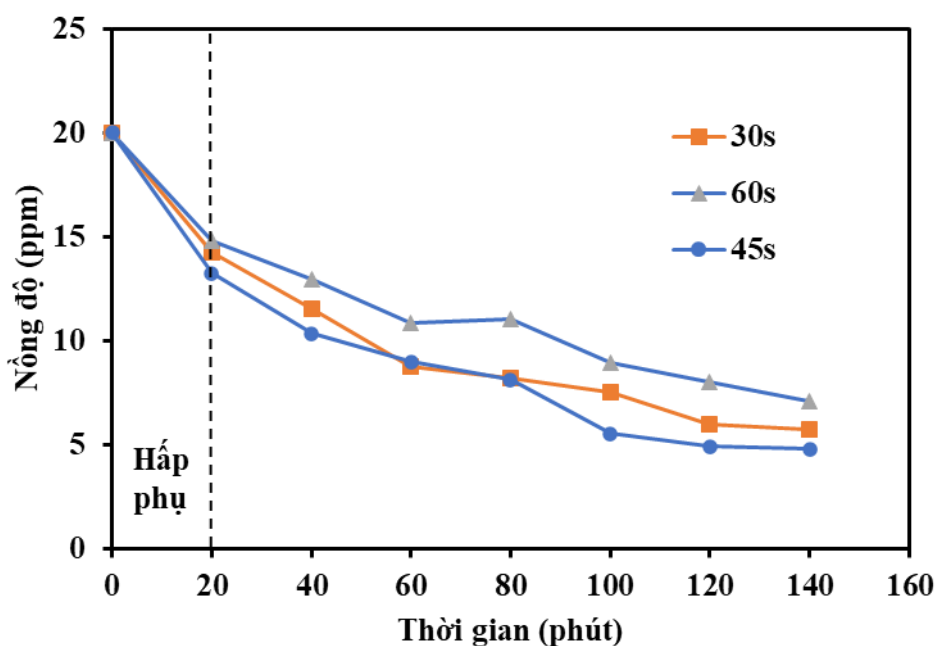
Hình 3.68 cho thấy hệ màng có vật liệu phân tán trong pha TMC mang lại hiệu quả quang xúc tác vượt trội hơn hẳn so với trường hợp phân tán trong pha MPD. Sự suy giảm hiệu năng ở hệ pha nước có thể bắt nguồn từ môi trường kiềm mạnh (do sự hiện diện của MPD và triethylamine - TEA). Môi trường này có nguy cơ phá vỡ cục bộ cấu trúc mạng lưới $UiO-66-NO_2$, dẫn đến hiện tượng pha MnO_2 bị tách rời khỏi chất mang nền, làm suy giảm trực tiếp khả năng xúc tác tổng thể.

Hơn nữa, xét về mặt cơ sở hình thành màng, khi vật liệu $MnO_2/UiO-66-NO_2$ được phân tán trong pha nước, mạng lưới polyamide (PA) sinh ra từ phản ứng giữa MPD và TMC sẽ có xu hướng bao phủ hoàn toàn lên phía trên pha xúc tác. Sự che

khuất này khiến vật liệu không được tích hợp chặt chẽ vào cấu trúc lớp chọn lọc, làm suy giảm độ bền cơ học và cản trở diện tích tiếp xúc với chất ô nhiễm. Đồng thời, hình thái bề mặt PA này cũng dễ dẫn đến hiện tượng bám bẩn trong quá trình vận hành.

Ngược lại, khi vật liệu được phân tán trong pha hữu cơ, quá trình trùng hợp diễn ra đồng thời và đan xen với pha xúc tác ngay tại mặt phân cách. Nhờ cơ chế đồng vận này, sự liên kết giữa cấu trúc $MnO_2/UiO-66-NO_2$ và mạng lưới nền PA được cải thiện đáng kể. Vật liệu được neo giữ vững chắc giúp hạn chế tối đa hiện tượng rửa trôi, giảm thiểu khuynh hướng bám bẩn bề mặt, và từ đó nâng cao toàn diện hiệu suất quang xúc tác của hệ màng.

3.4.3.4. Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp màng đến khả năng quang xúc tác của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$



Hình 3.69: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp màng PA đến khả năng quang xúc tác của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

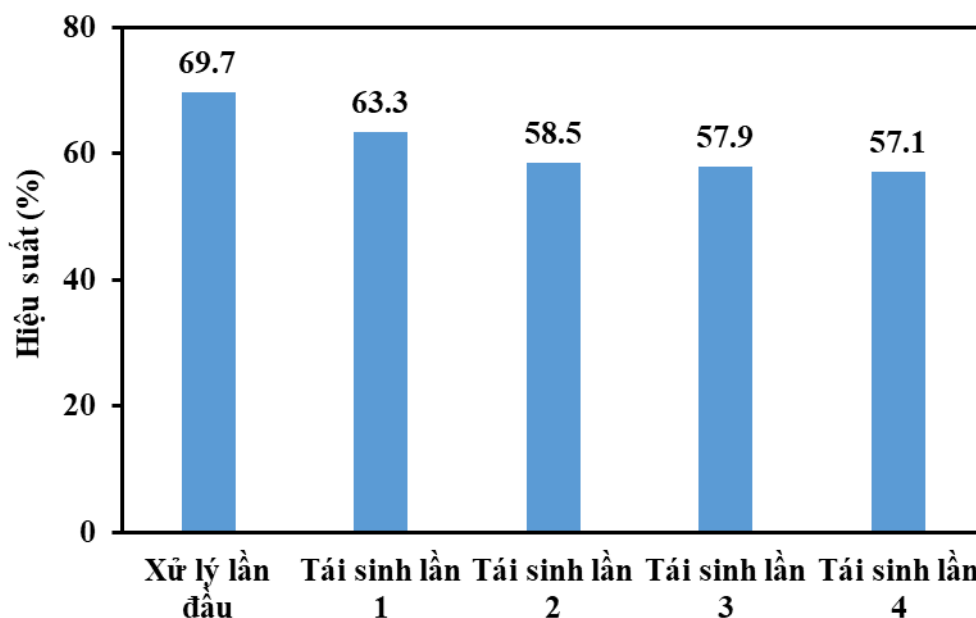
Kế thừa các thông số tối ưu về định mức vật liệu và dung môi phân tán, động học của quá trình trùng hợp liên diện tiếp tục được khảo sát nhằm xác định thời gian phản ứng lý tưởng cho hệ màng composite $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$. Kết quả thực nghiệm được minh họa chi tiết tại Hình 3.69.

Dữ liệu cho thấy, màng tổng hợp ở mốc 45 giây mang lại hiệu suất phân hủy quang cao nhất. Sự chênh lệch này xuất phát từ mối tương quan trực tiếp giữa thời gian phản ứng và bề dày của lớp chọn lọc polyamide. Theo cơ chế hình thành màng, khi kéo dài thời gian tiếp xúc, lượng monomer diamine khuếch tán từ pha nước sang pha hữu cơ gia tăng, kéo theo sự phát triển độ dày của mạng lưới PA cho đến khi đạt trạng thái tự giới hạn do rào cản không gian.

Tuy nhiên, nếu kéo dài thời gian phản ứng quá mức (60 giây), lớp PA đặc sít hình thành sẽ gây ra hiệu ứng che khuất, cản trở đáng kể sự đâm xuyên của photon ánh sáng đến các tâm quang xúc tác nằm bên dưới, dẫn đến sự sụt giảm hiệu năng. Ngược lại, ở mốc thời gian quá ngắn (30 giây), mức độ liên kết mạng không gian giữa các monomer không đạt yêu cầu, tạo ra một cấu trúc màng lỏng lẻo và thiếu hụt độ bền cơ lý vững chắc.

Từ những phân tích trên, 45 giây được xác định là thời gian trùng hợp tối ưu, đảm bảo thiết lập sự cân bằng hoàn hảo giữa độ bền cấu trúc màng và khả năng truyền dẫn ánh sáng. Thông số này sẽ được cố định cho toàn bộ các bước chế tạo màng composite trong những đánh giá chuyên sâu tiếp theo.

3.4.3.5. Khả năng tái sinh của màng xúc tác



Hình 3.70: Khả năng tái sinh của màng xúc tác $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

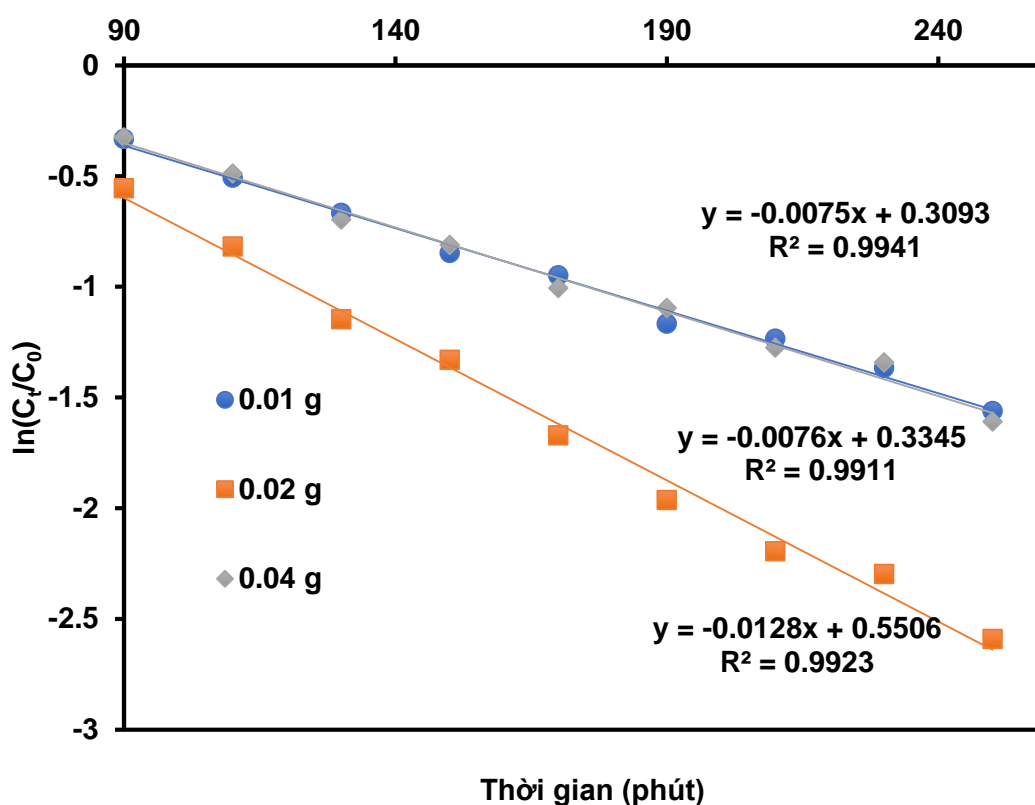
Trong nghiên cứu vật liệu màng, độ bền hoạt động và khả năng tái sinh là những tiêu chí then chốt quyết định hiệu quả ứng dụng thực tiễn. Quy trình tái sinh màng composite MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA được thực hiện bằng cách ngâm mẫu trong ethanol (48 giờ) để giải hấp hoàn toàn lượng MB bám dính, sau đó rửa lại bằng nước khử ion (24 giờ) nhằm loại bỏ dung môi dư thừa. Kết quả khảo sát qua 4 chu kỳ vận hành được trình bày tại Hình 3.70. Dữ liệu thực nghiệm cho thấy hệ màng mang vật liệu MnO₂/UiO-66-NO₂ duy trì khả năng xử lý tương đối ổn định, tuy nhiên hiệu suất có xu hướng sụt giảm dần sau mỗi chu kỳ. Cụ thể, hiệu suất xử lý MB đạt 66,7% ở lần sử dụng đầu tiên, sau đó giảm lần lượt xuống 63,3% (lần 1), 58,5% (lần 2), 57,9% (lần 3) và còn 57,1% sau chu kỳ tái sinh thứ tư.

Sự suy giảm này được xác định bởi hai nguyên nhân chính. Thứ nhất, một phần vật liệu xúc tác tích hợp trong lớp PA có thể đã bị rửa trôi vật lý hoặc bong tróc vì mô khối bề mặt màng trong quá trình ngâm rửa dung môi dài ngày. Thứ hai, và cũng là nguyên nhân quan trọng nhất, xuất phát từ tính oxy hóa mạnh của MnO₂. Trong quá trình phản ứng, MnO₂ có khả năng oxy hóa trực tiếp MB ngay cả trong bóng tối, đồng thời bản thân nó bị khử thành ion Mn²⁺ hòa tan vào dung dịch. Sự chuyển hóa hóa học này dẫn đến sự sụt giảm nồng độ pha hoạt tính trên màng theo thời gian. Mặc dù hệ màng MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA cho thấy hoạt tính xử lý MB vượt trội so với các hệ mang CuO hay Fe₂O₃, nhưng độ bền hoạt động lại thấp hơn đáng kể do sự tiêu hao pha xúc tác này.

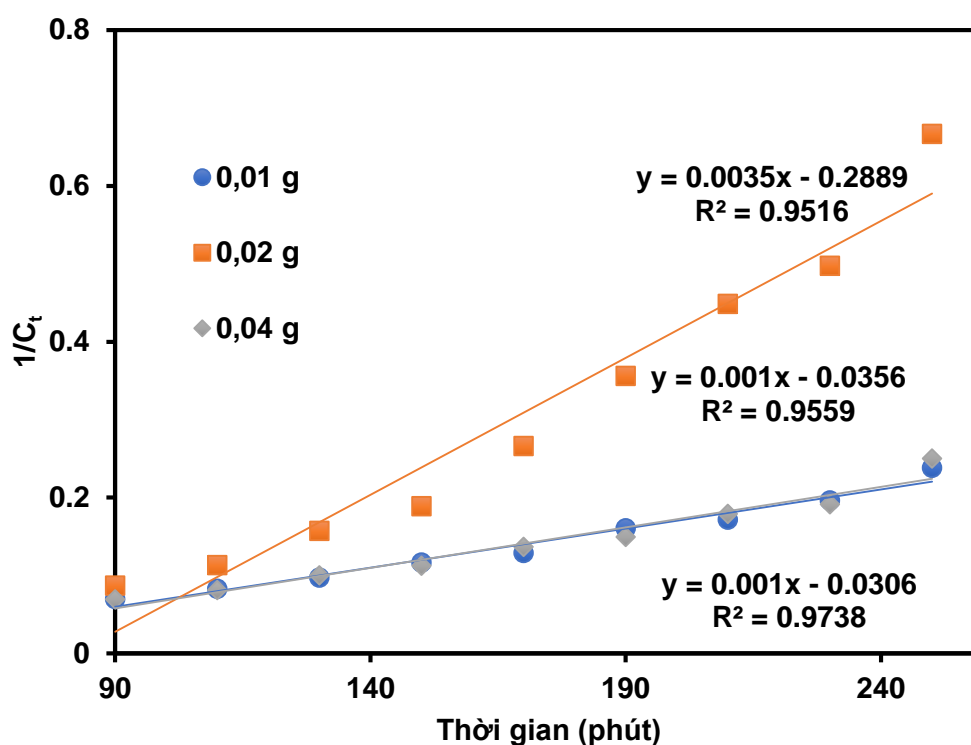
3.4.3.6. Động học phản ứng của quá trình xúc tác quang của màng MnO₂/UiO-66-NO₂

Dữ liệu thực nghiệm tại Hình 3.71 và Hình 3.72 cho thấy mô hình động học giả bậc nhất có khả năng mô tả chính xác quá trình phân hủy quang xúc tác MB của hệ màng composite. Hệ số tương quan (R²) của mô hình này đạt giá trị rất cao (xấp xỉ 0,99), đồng thời nồng độ MB ban đầu tính toán từ lý thuyết thể hiện sự tương đồng chặt chẽ với các số liệu thực nghiệm. Những kết quả này khẳng định mô hình giả bậc nhất là công cụ phù hợp để đánh giá tốc độ phản ứng của hệ màng nghiên cứu.

Ngược lại, mô hình động học giả bậc hai cho hệ số tương quan thấp hơn đáng kể (R^2 chỉ dao động trong khoảng 0,95 - 0,97). Thêm vào đó, giá trị nồng độ MB ban đầu dự đoán từ mô hình này có sự sai lệch lớn, không phản ánh đúng bản chất diễn biến của nồng độ thực tế. Do đó, mô hình giả bậc hai được xác định là không phù hợp để giải thích cơ chế động học của quá trình quang xúc tác phân hủy MB trên hệ màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$.



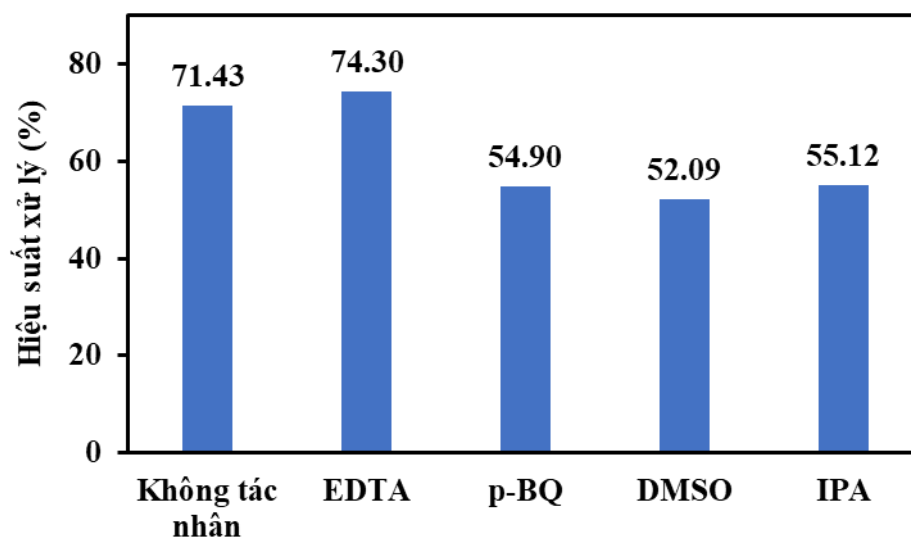
Hình 3.71: Đồ thị động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ đối với MB



Hình 3.72: Đồ thị động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ đối với MB

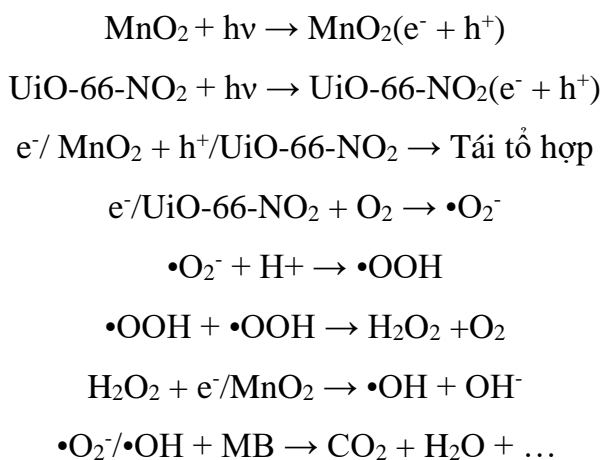
3.4.3.7. Đề xuất cơ chế quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Để xác định vai trò của các gốc hoạt tính trong phản ứng xúc tác quang phân hủy MB của $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$, nghiên cứu đã sử dụng các tác nhân là EDTA, DMSO, p-BQ và IPA lần lượt bắt h^+ , e^- , $\cdot\text{O}_2^-$ và $\cdot\text{OH}$. Kết quả ảnh hưởng của các tác nhân đến hiệu quả xử lý MB của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ được thể hiện trên hình. Có thể thấy sự có mặt của DMSO, p-BQ và IPA làm giảm hiệu quả xúc tác quang của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ (giảm từ 71,43% xuống 54,90%, 52,09% và 55,12%), cho thấy tác nhân phân hủy chính của màng quang xúc tác này là e^- , $\cdot\text{O}_2^-$ và $\cdot\text{OH}$.

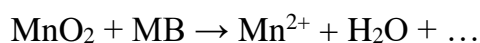


Hình 3.73: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Dựa trên những kết quả thực nghiệm, cơ chế xúc tác quang phân hủy MB của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ được đề xuất như sau:



Bên cạnh đó sở hữu tính oxy hóa nội tại mạnh, MnO_2 có thể oxy hóa trực tiếp MB mà không cần chiếu sáng:



KẾT LUẬN

1. Luận án đã xây dựng thành công quy trình tổng hợp các vật liệu xúc tác quang dị thể trên cơ sở kim loại oxide và khung hữu cơ kim loại (CuO, Fe₂O₃, MnO₂ kết hợp với UiO-66-NO₂). Các vật liệu này sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn (460-908 m²/g) và năng lượng vùng cấm hẹp (2,1-2,25 eV), cho phép hấp thụ hiệu quả ánh sáng vùng khả kiến. Đồng thời, tối ưu quá trình tích hợp vật liệu xúc tác quang quang lên bề mặt màng TFC-PA bằng kỹ thuật trùng hợp bề mặt phân cách pha (thời gian phản ứng 30-45 giây, vật liệu được phân tán trong pha hữu cơ), kết quả thu được hệ màng quang xúc tác có độ bền cơ học và hóa lý ổn định.

2. Kết quả khảo sát cho thấy sự khác biệt rõ rệt về hiệu suất xử lý và độ bền giữa các hệ màng:

- Hệ màng chứa CuO và Fe₂O₃: Thể hiện hoạt tính xúc tác và độ bền vận hành rất tốt. Cụ thể, màng CuO/UiO-66-NO₂ đạt hiệu suất loại bỏ MB lên tới 99,1% và duy trì 97,1% (với tải lượng MB ban đầu là 10 ppm) sau 4 chu kỳ sử dụng. Tương tự, màng Fe₂O₃ đạt hiệu suất 99% và duy trì 95,3% sau 6 chu kỳ.

- Hệ màng chứa MnO₂: tuy thể hiện hoạt tính xúc tác đáng kể ngay cả ở tải lượng ô nhiễm cao đạt 69,7% (đối với dung dịch MB 20 ppm), nhưng độ bền của màng này suy giảm nhanh chóng (còn 57,1% sau 5 chu kỳ sử dụng), cho thấy tính oxy hóa mạnh của MnO₂ có thể gây tác động tiêu cực đến cấu trúc màng polymer.

3. Quá trình quang xúc tác phân hủy MB trên cả ba hệ màng đều tuân theo mô hình động học giả bậc một với hệ số tương quan cao ($R^2 \approx 0,98-0,99$). Điều này khẳng định quá trình xử lý bị chi phối bởi nồng độ chất ô nhiễm hấp phụ trên bề mặt xúc tác, phù hợp với cơ chế Langmuir-Hinshelwood thường thấy trong xúc tác dị thể.

4. Kết quả nghiên cứu đã chứng minh tính khả thi của việc phát triển màng lọc quang xúc tác hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến. Việc cố định vật liệu quang xúc tác lên bề mặt màng đã giải quyết triệt để bài toán khó khăn trong thu hồi vật

liệu dạng bột, đồng thời mở ra tiềm năng ứng dụng các hệ vật liệu lai CuO và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ vào các hệ thống xử lý nước thải dệt nhuộm liên tục với chi phí vận hành thấp và hiệu quả bền vững.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH NGHIÊN CỨU

- [1] **Thien Le Trinh**, Ngoc Thi Phung, Son Thanh Le, Dai Xuan Trinh, “Fabrication of CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA catalytic film for the removal of organic contaminant”, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 199, pp. 497-506, 2023.
- [2] **Trịnh Lê Thiện**, Lê Thanh Sơn, Trịnh Xuân Đại, “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác dạng màng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA ứng dụng xử lý chất hữu cơ trong nước”, *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam*, Vol. 12, pp. 75-82, 2023.
- [3] **Trịnh Lê Thiện**, Đinh Thị Hiên, Phùng Thị Ngọc, Lê Thanh Sơn, Trịnh Xuân Đại, “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang CuO/UiO-66-NO₂ ứng dụng xử lý chất hữu cơ trong nước”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học Việt Nam*, Vol. 29, pp. 71-77, 2023.
- [4] Lê Hồng Nhung, Cao Thị Thúy, Nguyễn Xuân Tân, **Trịnh Lê Thiện**, Lê Thanh Sơn, Trịnh Xuân Đại, “Tổng hợp hạt nano từ tính UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ ứng dụng để hấp phụ chất màu hữu cơ trong nước”, *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam*, Vol. 13, pp. 69-73, 2024.

CÔNG BỐ TẠI CÁC HỘI NGHỊ QUỐC TẾ VÀ QUỐC GIA

1. Trinh Xuan Dai, **Trinh Le Thien**, Dirk Hollmann, Le Thanh Son, “Catalytic Film Based on Metal Oxides/UiO-66-NO₂/TFC-PA for Removal of Organic Pollutant from Aqueous Solutions”, RoHan DAAD SDG Summerschool 2023 - Catalysis for a Sustainable and Innovative Future, Rostock, Germany, 12-18 Jun., 2023, oral.
2. **Trinh Le Thien**, Nguyen Xuan Tan, Le Hong Nhung, Le Thanh Son, Trinh Xuan Dai, “Magnetic UiO-66-NO₂/Fe₃O₄ Nanoparticles for Rapid Adsorption of Organic Dyes from Aqueous Solution”, RoHan DAAD SGD Summerschool 2024 - Industrial Catalysis for Sustainable Development, Hanoi, Vietnam, 16–19 Sep., 2024, poster.
3. Quach Manh Dung, Nguyen Nang Tu, Nguyen Xuan Tan, **Trinh Le Thien**, Trinh Xuan Dai, “Fabrication of α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA Photocatalytic Membrane Applied for The Decomposition of Organic Dye in Aqueous Solution”, Pre-Symposium for the 10th Asia-Pacific Congress on Catalysis (Pre-APCAT 10) - 2025 International Symposium on Sustainable Catalysis (ISSC 2025), Hanoi, Vietnam, 31 Aug., 2025, poster.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Adane T, Adugna AT, Alemayehu E (2021) Textile Industry Effluent Treatment Techniques. *J. Chem.* 2021. doi: 10.1155/2021/5314404
2. Ai Z, Zhang L, Lee S, Ho W (2009) Interfacial hydrothermal synthesis of Cu@Cu₂O core - Shell microspheres with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Journal of Physical Chemistry C* 113. doi: 10.1021/jp9083647
3. Akhavan O, Azimirad R, Safa S, Hasani E (2011) CuO/Cu(OH)₂ hierarchical nanostructures as bactericidal photocatalysts. *J Mater Chem* 21. doi: 10.1039/c0jm04364h
4. Akhavan O, Ghaderi E (2010) Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts. *Surf Coat Technol* 205. doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.036
5. Akhavan O, Ghaderi E (2011) Copper oxide nanoflakes as highly sensitive and fast response self-sterilizing biosensors. *J Mater Chem* 21. doi: 10.1039/c1jm11813g
6. Alakhras F, Alhajri E, Haounati R, Ouachtak H, Addi AA, Saleh TA (2020) A comparative study of photocatalytic degradation of Rhodamine B using natural-based zeolite composites. *Surfaces and Interfaces* 20. doi: 10.1016/j.surfin.2020.100611
7. Batten SR, Champness NR, Chen XM, Garcia-Martinez J, Kitagawa S, Öhrström L, O’Keeffe M, Suh MP, Reedijk J (2013) Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* 85. doi: 10.1351/PAC-REC-12-11-20

8. Brillet J, Comuz M, Formal F Le, Yum JH, Grätzel M, Sivula K (2010) Examining architectures of photoanode-photovoltaic tandem cells for solar water splitting. *J Mater Res* 25. doi: 10.1557/jmr.2010.0009
9. C. LL (2018) UiO66–NH₂ AS A NEW PHOTOCATALYST FOR THE DEGRADATION OF p–XYLENE IN GASEOUS PHASE. *Vietnam J Sci Technol* 55. doi: 10.15625/2525-2518/55/1b/12089
10. Chen H, Feng F, Hu ZL, Liu FS, Gong WQ, Xiang KX (2012) Preparation of uniform flower-like CuO and flower-like CuO/graphene composite and their application in lithium ion batteries. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 22. doi: 10.1016/S1003-6326(11)61495-7
11. Chen K, Wang X, Xia P, Xie J, Wang J, Li X, Tang Y, Li L (2020) Efficient removal of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether with a Z-scheme Cu₂O-(rGO-TiO₂) photocatalyst under sunlight irradiation. *Chemosphere* 254. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126806
12. Chiam SL, Pung SY, Yeoh FY (2020) Recent developments in MnO₂-based photocatalysts for organic dye removal: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 27. doi: 10.1007/s11356-019-07568-8
13. Chong CY, Lau WJ, Yusof N, Lai GS, Othman NH, Matsuura T, Ismail AF (2018) Studies on the properties of RO membranes for salt and boron removal: Influence of thermal treatment methods and rinsing treatments. *Desalination* 428. doi: 10.1016/j.desal.2017.11.009
14. Covei M, Perniu D, Bogatu C, Duta A (2019) CZTS-TiO₂ thin film heterostructures for advanced photocatalytic wastewater treatment. *Catal Today* 321–322. doi: 10.1016/j.cattod.2017.12.003

15. Damodar RA, You SJ, Chou HH (2009) Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes. *J Hazard Mater* 172. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.139
16. Dhananjeyan MR, Mielczarski E, Thampi KR, Buffat P, Bensimon M, Kulik A, Mielczarski J, Kiwi J (2001) Photodynamics and surface characterization of TiO₂ and Fe₂O₃ photocatalysts immobilized on modified polyethylene films. *Journal of Physical Chemistry B* 105. doi: 10.1021/jp011339q
17. Dinh HT, Tran NT, Trinh DX (2021) Investigation into the Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange by UiO-66-NO₂Nanoparticles. *J Anal Methods Chem* 2021. doi: 10.1155/2021/5512174
18. Döring G, Sternemann C, Kaprolat A, Mattila A, Hämäläinen K, Schülke W (2004) Shake-up valence excitations in CuO by resonant inelastic x-ray scattering. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 70. doi: 10.1103/PhysRevB.70.085115
19. Ejder-Korucu M, Gürses A, Dogar Ç, Sharma SK, Açikyildiz M (2015) Removal of Organic Dyes from Industrial Effluents: An Overview of Physical and Biotechnological Applications. In: *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*. doi: 10.1002/9781118721001.ch1
20. Elimelech M (2006) The global challenge for adequate and safe water. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*. doi: 10.2166/aqua.2005.064
21. Essawy AA, Nassar AM, Arafa WAA (2018) A novel photocatalytic system consists of Co(II) complex@ZnO exhibits potent antimicrobial activity and efficient solar-induced wastewater remediation. *Solar Energy* 170. doi: 10.1016/j.solener.2018.05.073

22. Forgacs E, Cserhádi T, Oros G (2004) Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ. Int.* 30. doi: 10.1016/j.envint.2004.02.001
23. Galán J, Rodríguez A, Gómez JM, Allen SJ, Walker GM (2013) Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. *Chemical Engineering Journal* 219. doi: 10.1016/j.cej.2012.12.073
24. Geng C, Huang P, Zhao F, Dong H, Niu H, Zhou Y, Shen J, Zhang J (2021) Enhancing the long-term separation stability of TFC membrane by the covalent bond between synthetic amino-substituted polyethersulfone substrate and polyamide layer. *J Memb Sci* 637. doi: 10.1016/j.memsci.2021.119637
25. González-Rodríguez G, Taima-Mancera I, Lago AB, Ayala JH, Pasán J, Pino V (2019) Mixed functionalization of organic ligands in UiO-66: A tool to design metal-organic frameworks for tailored microextraction. *Molecules* 24. doi: 10.3390/molecules24203656
26. Guo D, Wen R, Liu M, Guo H, Chen J, Weng W (2015) Facile fabrication of g-C₃N₄/MIL-53(Al) composite with enhanced photocatalytic activities under visible-light irradiation. *Appl Organomet Chem* 29. doi: 10.1002/aoc.3352
27. Gupta VK, Gupta B, Rastogi A, Agarwal S, Nayak A (2011) A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. *J Hazard Mater* 186. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.091
28. Gupta VK, Suhas (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *J. Environ. Manage.* 90. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017
29. Hai FI, Yamamoto K, Fukushi K (2006) Development of a submerged membrane fungi reactor for textile wastewater treatment. *Desalination* 192. doi: 10.1016/j.desal.2005.06.050

30. Hitam CNC, Jalil AA (2020) A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *J. Environ. Manage.* 258. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.110050
31. Jadhav AJ, Srivastava VC (2013) Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 229. doi: 10.1016/j.ccej.2013.06.021
32. Joo Kim H, Raj Pant H, Hee Kim J, Jung Choi N, Sang Kim C (2014) Fabrication of multifunctional TiO₂-fly ash/polyurethane nanocomposite membrane via electrospinning. *Ceram Int* 40. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.10.005
33. Karisma D, Febrianto G, Mangindaan D (2018) Polyetherimide thin film composite (PEI-TFC) membranes for nanofiltration treatment of dyes wastewater. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. doi: 10.1088/1755-1315/195/1/012057
34. Katwal R, Kaur H, Sharma G, Naushad M, Pathania D (2015) Electrochemical synthesized copper oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic and antimicrobial activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 31. doi: 10.1016/j.jiec.2015.06.021
35. Khan A, Li W, Ma X, Dong M, Geng L, Khan S shah, Li Y, Khan S, Yasin G (2024) Large-scale with uniformly dispersed silver nanoparticles decorated poly(acrylonitrile) (PAN) membrane preparation for efficient photocatalytic reactions and antimicrobial activity. *Opt Mater (Amst)* 149. doi: 10.1016/j.optmat.2024.115063

36. Khulbe KC, Matsuura T (2018) Thin film composite and/or thin film nanocomposite hollow fibermembrane for water treatment, pervaporation, and gas/vapor separation. *Polymers (Basel)*. 10. doi: 10.3390/polym10101051
37. Kim SH, Kwak SY, Sohn BH, Park TH (2003) Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. *J Memb Sci* 211. doi: 10.1016/S0376-7388(02)00418-0
38. Koyuncu I, Güney K (2013) Membrane-Based Treatment of Textile Industry Wastewaters. In: *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*. doi: 10.1002/9781118522318.emst127
39. Kumar P, Paul AK, Deep A (2014) Sensitive chemosensing of nitro group containing organophosphate pesticides with MOF-5. *Microporous and Mesoporous Materials* 195. doi: 10.1016/j.micromeso.2014.04.017
40. Lê TH, Lê TTN, Nguyễn HT, Đoàn TLQ, Hồ VMH, Đinh TTT (2022) TỔNG HỢP VẬT LIỆU Ni/Uio-66 THEO PHƯƠNG PHÁP TRỰC TIẾP VÀ GIÁN TIẾP. *Hue University Journal of Science: Natural Science* 131. doi: 10.26459/hueunijns.v131i1c.6722
41. Lee TH, Oh JY, Hong SP, Lee JM, Roh SM, Kim SH, Park HB (2019) ZIF-8 particle size effects on reverse osmosis performance of polyamide thin-film nanocomposite membranes: Importance of particle deposition. *J Memb Sci* 570–571. doi: 10.1016/j.memsci.2018.10.015
42. Li Y, Yang XY, Rooke J, Tendeloo G Van, Su BL (2010) Ultralong Cu(OH)₂ and CuO nanowire bundles: PEG200-directed crystal growth for enhanced photocatalytic performance. *J Colloid Interface Sci* 348. doi: 10.1016/j.jcis.2010.04.052

43. Liang Z, Chen Z, Xu Y, Wang H, Zhou L, Yan B (2023) Sustainable production of Fe-doped MnO₂ nanoparticles for accelerated tetracycline antibiotic detoxification. *Chemosphere* 344. doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.140353
44. Lin XZ, Liu P, Yu JM, Yang GW (2009) Synthesis of CuO nanocrystals and sequential assembly of nanostructures with shape-dependent optical absorption upon laser ablation in liquid. *Journal of Physical Chemistry C* 113. doi: 10.1021/jp907237q
45. Liu J, Jin J, Deng Z, Huang SZ, Hu ZY, Wang L, Wang C, Chen LH, Li Y, Van Tendeloo G, Su BL (2012) Tailoring CuO nanostructures for enhanced photocatalytic property. *J Colloid Interface Sci* 384. doi: 10.1016/j.jcis.2012.06.044
46. Liu L, Liu Z, Bai H, Sun DD (2012) Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/degradation using high-performance Ag/TiO₂ nanofiber membrane. *Water Res* 46. doi: 10.1016/j.watres.2011.12.009
47. Mahajan S, Lahtinen M (2022) Recent progress in metal-organic frameworks (MOFs) for CO₂ capture at different pressures. *J. Environ. Chem. Eng.* 10. doi: 10.1016/j.jece.2022.108930
48. Makowski M, Bogunia M (2020) Influence of ionic strength on hydrophobic interactions in water: Dependence on solute size and shape. *Journal of Physical Chemistry B* 124. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c06399
49. Manjari G, Saran S, Arun T, Vijaya Bhaskara Rao A, Devipriya SP (2017) Catalytic and recyclability properties of phyto-genic copper oxide nanoparticles derived from *Aglaia elaeagnoidea* flower extract. *Journal of Saudi Chemical Society* 21. doi: 10.1016/j.jscs.2017.02.004

50. Mishra M, Chun DM (2015) α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Appl. Catal. A Gen.* 498. doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.023
51. Narayanan TN, Biroju RK, Veetil Vineesh T (2018) New advances in 2D electrochemistry-Catalysis and Sensing. In: 2D MATERIALS. doi: 10.1201/9781315152042-7
52. Ngang HP, Ooi BS, Ahmad AL, Lai SO (2012) Preparation of PVDF-TiO₂ mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties. *Chemical Engineering Journal* 197. doi: 10.1016/j.cej.2012.05.050
53. Nguyn TM, Thanh NT, Havukainen J, Hannaway DB (2018) Pesticide use in vegetable production: A survey of vietnamese farmers' knowledge. *Plant Protection Science* 54. doi: 10.17221/69/2017-PPS
54. Paschoalino M, Guedes NC, Jardim W, Mielczarski E, Mielczarski JA, Bowen P, Kiwi J (2008) Inactivation of E. coli mediated by high surface area CuO accelerated by light irradiation >360 nm. *J Photochem Photobiol A Chem* 199. doi: 10.1016/j.jphotochem.2008.05.010
55. Patchaiyappan A, Saran S, Devipriya SP (2016) Recovery and reuse of TiO₂ photocatalyst from aqueous suspension using plant based coagulant - A green approach. *Korean Journal of Chemical Engineering* 33. doi: 10.1007/s11814-016-0059-9
56. Plakas K V., Sarasidis VC, Patsios SI, Lambropoulou DA, Karabelas AJ (2016) Novel pilot scale continuous photocatalytic membrane reactor for removal of organic micropollutants from water. *Chemical Engineering Journal* 304. doi: 10.1016/j.cej.2016.06.075
57. Rahimpour A, Jahanshahi M, Rajaeian B, Rahimnejad M (2011) TiO₂ entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: Preparation,

- characterization, antifouling and antibacterial properties. *Desalination* 278. doi: 10.1016/j.desal.2011.05.049
58. Raizada P, Sudhaik A, Patial S, Hasija V, Parwaz Khan AA, Singh P, Gautam S, Kaur M, Nguyen VH (2020) Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges. *Arabian Journal of Chemistry* 13. doi: 10.1016/j.arabjc.2020.06.031
 59. Rao MP, Wu JJ, Asiri AM, Anandan S (2017) Photocatalytic degradation of tartrazine dye using CuO straw-sheaf-like nanostructures. *Water Science and Technology* 75. doi: 10.2166/wst.2017.008
 60. Sabelfeld M, Streckwall L, Xuan-Thanh B, Geißen SU (2022) Optimization potentials for wastewater treatment and energy savings in industrial zones in Vietnam: Case studies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 5. doi: 10.1016/j.cscee.2021.100169
 61. Shannon MA, Bohn PW, Elimelech M, Georgiadis JG, Mariñas BJ, Mayes AM (2008) Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* 452. doi: 10.1038/nature06599
 62. Sharmin E, Zafar F (2016) Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). In: *Metal-Organic Frameworks*. doi: 10.5772/64797
 63. Sivula K, Le Formal F, Grätzel M (2011) Solar water splitting: Progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes. *ChemSusChem* 4. doi: 10.1002/cssc.201000416
 64. Sohrabnezhad SH, Mehdipour Moghaddam MJ, Salavatiyan T (2014) Synthesis and characterization of CuO-montmorillonite nanocomposite by thermal decomposition method and antibacterial activity of nanocomposite. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 125. doi: 10.1016/j.saa.2014.01.080

65. Subramaniam MN, Goh PS, Kanakaraju D, Lim JW, Lau WJ, Ismail AF (2022) Photocatalytic membranes: a new perspective for persistent organic pollutants removal. *Environmental Science and Pollution Research* 29. doi: 10.1007/s11356-021-14676-x
66. Subudhi S, Parida K (2021) Zr-based MOF: An enhanced photocatalytic application towards H₂ evolution by consequence of functional group and LSPR effect. In: *Materials Today: Proceedings*. doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.252
67. Sundaramurthy N, Parthiban C (2015) Biosynthesis of Copper Oxide Nanoparticles Using *Pyrus Pyrifolia* Leaf Extract and Evolve the Catalytic Activity. *International Research Journal of Engineering and Technology* 02
68. Tavker N, Sharma M (2020) Fruit rinds extracted cellulose and its utility in fabricating visible light tin sulfide photocatalyst for the treatment of dye, pharmaceutical and textile effluents. *J Clean Prod* 271. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122510
69. Tian P, He X, Zhao L, Li W, Fang W, Chen H, Zhang F, Huang Z, Wang H (2019) Ti₃C₂ nanosheets modified Zr-MOFs with Schottky junction for boosting photocatalytic HER performance. *Solar Energy* 188. doi: 10.1016/j.solener.2019.06.060
70. Tran TH, Nguyen VT (2014) Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review. *Int Sch Res Notices* 2014. doi: 10.1155/2014/856592
71. Vaidehi D, Bhuvaneshwari V, Bharathi D, Sheetal BP (2018) Antibacterial and photocatalytic activity of copper oxide nanoparticles synthesized using *Solanum lycopersicum* leaf extract. *Mater Res Express* 5. doi: 10.1088/2053-1591/aad426

72. Vaseem M, Umar A, Hahn YB, Kim DH, Lee KS, Jang JS, Lee JS (2008) Flower-shaped CuO nanostructures: Structural, photocatalytic and XANES studies. *Catal Commun* 10. doi: 10.1016/j.catcom.2008.07.022
73. Vieno N, Tuhkanen T, Kronberg L (2006) Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: Effect of chemical coagulation. *Environ Technol* 27. doi: 10.1080/09593332708618632
74. Vu TTH, Nguyen CH, Le H Van, Huynh DT, Phan NK (2009) PHOTOCATALYTIC TiO₂ THIN FILMS FABRICATED BY DC REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING. *Science and Technology Development Journal* 16. doi: 10.32508/stdj.v16i3.2215
75. Wang F, Zheng T, Xiong R, Wang P, Ma J (2019) Strong improvement of reverse osmosis polyamide membrane performance by addition of ZIF-8 nanoparticles: Effect of particle size and dispersion in selective layer. *Chemosphere* 233. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.008
76. Wang Q, Gao Q, Al-Enizi AM, Nafady A, Ma S (2020) Recent advances in MOF-based photocatalysis: Environmental remediation under visible light. *Inorg. Chem. Front.* 7. doi: doi.org/10.1039/C9QI01120J
77. Winarta J, Shan B, McIntyre SM, Ye L, Wang C, Liu J, Mu B (2020) A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal-Organic Framework. *Cryst Growth Des* 20. doi: 10.1021/acs.cgd.9b00955
78. Xu GR, Wang JN, Li CJ (2013) Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations. *Desalination* 328. doi: 10.1016/j.desal.2013.08.022

79. Xue Y, Wang P, Wang C, Ao Y (2018) Efficient degradation of atrazine by BiOBr/UiO-66 composite photocatalyst under visible light irradiation: Environmental factors, mechanisms and degradation pathways. *Chemosphere* 203. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.017
80. Yang C, You X, Cheng J, Zheng H, Chen Y (2017) A novel visible-light-driven In-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin. *Appl Catal B* 200. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.07.057
81. Yu A, Wang Q, Wang J, Chang C tang (2017) Rapid synthesis of colloidal silver triangular nanoprisms and their promotion of TiO₂ photocatalysis on methylene blue under visible light. *Catal Commun* 90. doi: 10.1016/j.catcom.2016.11.004
82. Yuan X, Wang H, Wu Y, Zeng G, Chen X, Leng L, Wu Z, Li H (2016) One-pot self-assembly and photoreduction synthesis of silver nanoparticle-decorated reduced graphene oxide/MIL-125(Ti) photocatalyst with improved visible light photocatalytic activity. *Appl Organomet Chem* 30. doi: 10.1002/aoc.3430
83. Zaamouchi I, Kaci MM, Zidane Y, Belaid S, Bouacida S, Benmerad B (2024) The impressive photocatalytic performance of Zn-MOF as a novel photocatalyst for the effective purification of dyes under solar exposure. *J Mol Struct* 1299. doi: 10.1016/j.molstruc.2023.137070
84. Zhang C, Ai L, Jiang J (2015) Solvothermal synthesis of MIL-53(Fe) hybrid magnetic composites for photoelectrochemical water oxidation and organic pollutant photodegradation under visible light. *J Mater Chem A Mater* 3. doi: 10.1039/c4ta04622f

85. Zhang D, Pu X, Ding G, Shao X, Gao Y, Liu J, Gao M, Li Y (2013) Two-phase hydrothermal synthesis of TiO₂-graphene hybrids with improved photocatalytic activity. *J Alloys Compd* 572. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.283
86. Zhang H, Li M, Zhu C, Tang Q, Kang P, Cao J (2020) Preparation of magnetic α -Fe₂O₃/ZnFe₂O₄@Ti₃C₂ MXene with excellent photocatalytic performance. *Ceram Int* 46. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.08.236
87. Zhang X, Yang Y, Huang W, Yang Y, Wang Y, He C, Liu N, Wu M, Tang L (2018) g-C₃N₄/UiO-66 nanohybrids with enhanced photocatalytic activities for the oxidation of dye under visible light irradiation. *Mater Res Bull* 99. doi: 10.1016/j.materresbull.2017.11.028
88. Zhang Z, Qin Y, Kang G, Yu H, Jin Y, Cao Y (2020) Tailoring the internal void structure of polyamide films to achieve highly permeable reverse osmosis membranes for water desalination. *J Memb Sci* 595. doi: 10.1016/j.memsci.2019.117518
89. Zhao W, Liu H, Meng N, Jian M, Wang H, Zhang X (2018) Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite membrane at low concentration monomers. *J Memb Sci* 565. doi: 10.1016/j.memsci.2018.08.047
90. Zhao YQ, Zhao HL, Liang YH, Jia QY, Zhang BB (2010) Preparation and characterization of CuO-CoO-MnO/SiO₂ nanocomposite aerogels as catalyst carriers. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 20. doi: 10.1016/S1003-6326(09)60322-8
91. Zhou Z, Xiao Y, Tian J, Nan N, Song R, Li J (2023) Recent advances in metal-free covalent organic frameworks for photocatalytic applications in energy and environmental fields. *J. Mater. Chem. A Mater.* 11. doi: 10.1039/D2TA09582C

92. Zou D, Liu D (2019) Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66. *Mater. Today Chem.* 12. doi: 10.1016/j.mtchem.2018.12.004