

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 OXIDE/UiO-66-NO₂ TRÊN NỀN
POLYMER ĐỂ XỬ LÝ CHẤT HỮU CƠ ĐỘC HẠI

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội, 2025

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 OXIDE/UiO-66-NO₂ TRÊN NỀN
POLYMER ĐỂ XỬ LÝ CHẤT HỮU CƠ ĐỘC HẠI

Chuyên ngành: HÓA DẦU

Mã số: 9520301.02

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- GS. TS. LÊ THANH SƠN
- TS. TRỊNH XUÂN ĐẠI

Hà Nội, 2025

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

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Thien', written over a horizontal line.

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, 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, người anh thân thiết 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 và phòng thí nghiệm 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.



Trịnh Lê Thiện

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	15
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
1.2. Các phương pháp xử lý chất hữu cơ ô nhiễm và thách thức hiện tại	21
1.3. Các kim loại oxide CuO, Fe ₂ O ₃ , MnO ₂	22
1.3.1. Đồng (II) oxide	22
1.3.2. Sắt (III) oxide	24
1.3.3. Mangan (IV) Oxide.....	26
1.4. Màng xúc tác quang.....	27
1.4.1. Cấu tạo và cơ chế hoạt động của màng quang xúc tác.....	28
1.4.2. Vật liệu màng xúc tác – Vai trò của polymer	30
1.4.3. Màng TFC-PA	32
1.5. Vật liệu khung hữu cơ - kim loại MOFs	34

1.6. Xanh methylen.....	40
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	43
2.1. Hoá chất và thiết bị.....	43
2.1.1. Hoá chất	43
2.1.2. Thiết bị và dụng cụ	44
2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu	44
2.2.1. Tổng hợp vật liệu UiO-66-NO ₂	44
2.2.2. Tổng hợp vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	45
2.2.3. Tổng hợp vật liệu Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂	45
2.2.4. Tổng hợp vật liệu MnO ₂ /UiO-66-NO ₂	45
2.3. Quy trình tổng hợp màng xúc tác quang	46
2.3.1. Tổng hợp màng nền polysulfone	46
2.3.2. Tổng hợp màng TFC-PA tích hợp vật liệu quang xúc tác.....	46
2.4. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu, đặc trưng màng xúc tác quang	47
2.4.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD)	47
2.4.2. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR).....	47
2.4.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)	47
2.4.4. Phương pháp hấp phụ - giải hấp nitơ (BET).....	47
2.4.5. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS)	48
2.5. Khảo sát khả năng xử lý MB của các vật liệu xúc tác quang.....	48
2.6. Khảo sát khả năng xử lý MB của màng TFC-PA mang vật liệu xúc tác quang ..	48
.....	48
2.7. Khảo sát tác nhân phân hủy chính.....	49
2.8. Phương pháp xử lý số liệu.....	49
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	51
3.1. Đặc trưng các vật liệu MOFs và các vật liệu kim loại oxide/MOF	51
3.1.1. Vật liệu UiO-66-NO ₂	51
3.1.2. Vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	55

3.1.3. Vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$	61
3.1.4. Vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$	66
3.2. Đặc trưng các màng mang vật liệu xúc tác quang.....	71
3.2.1. Đặc trưng của màng xúc tác quang $\text{CuO}/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	71
3.2.2. Đặc trưng của màng xúc tác quang $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	76
3.2.3. Đặc trưng của màng xúc tác quang $\text{MnO}_2/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	80
3.3. Khảo sát khả năng xử lý MB của vật liệu xúc tác.....	83
3.3.1. Vật liệu $\text{CuO}/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$	83
3.3.2. Vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$	87
3.3.3. Vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$	92
3.4. Khảo sát khả năng xử lý MB của màng xúc tác.....	93
3.4.1. Màng $\text{CuO}/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	93
3.4.2. Màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	101
3.4.3. Màng $\text{MnO}_2/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC}-\text{PA}$	107
KẾT LUẬN.....	116
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH NGHIÊN CỨU	118
CÔNG BỐ TẠI CÁC HỘI NGHỊ QUỐC TẾ VÀ QUỐC GIA	119
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	120

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	Nhiều 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 [22]	23
Hình 1.2: Cấu trúc tinh thể của α -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃ và ϵ -Fe ₂ O ₃ [35].....	25
Hình 1.3: Cơ chế quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ của MnO ₂ [14]	27
Hình 1.4: (a) Quy trình trùng hợp màng TFC-PA, (b) Mô tả phản ứng giữa hai monome MPD và TMC [42]	34
Hình 1.5: MOFs tạo ra từ các nút kim loại khác nhau và các phối tử bắc cầu [68]....	36
Hình 1.6: Quá trình quang xúc tác của vật liệu MOFs [81].....	37
Hình 1.7: Cấu trúc UiO-66-NO ₂ [30].....	38
Hình 1.8: Công thức cấu tạo của MB [28]	40
Hình 2.1: Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66-NO ₂	45
Hình 2.2: Mô tả quá trình tạo màng TFC-PA	47
Hình 3.1: Giảm đồ XRD của vật liệu UiO-66-NO ₂	51
Hình 3.2: Phổ ATR-FTIR của vật liệu UiO-66-NO ₂	52
Hình 3.3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N ₂ (BET) của vật liệu UiO-66-NO ₂ ..	53
Hình 3.4: Ảnh SEM của vật liệu UiO-66-NO ₂	53
Hình 3.5: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu UiO-66- NO ₂	54
Hình 3.6: Giảm đồ Tauc của vật liệu UiO-66- NO ₂	54
Hình 3.7: Giảm đồ XRD của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	55
Hình 3.8: Phổ ATR-FTIR của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	56
Hình 3.9: Phổ EDX-mapping của Zr và Cu trong vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	57
Hình 3.10: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N ₂ (BET) của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	58
Hình 3.11: Ảnh SEM của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂	59
Hình 3.12: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂ với các hàm lượng CuO khác nhau.....	60
Hình 3.13: Giảm đồ Tauc của vật liệu CuO/UiO-66-NO ₂ với các hàm lượng CuO khác nhau.....	60

Hình 3.14: Giản đồ XRD của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$	61
Hình 3.15: Phổ ATR-FTIR của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$	62
Hình 3.16: Phổ EDX-mapping của Zr và Fe trong vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$	63
Hình 3.17: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 (BET)	64
Hình 3.18: Ảnh SEM của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$	65
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	66
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.....	66
Hình 3.21: Giản đồ XRD của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$	67
Hình 3.22: Phổ ATR-FTIR của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$	68
Hình 3.23: Phổ EDX-mapping của Zr và Mn trong vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$	68
Hình 3.24: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 (BET) của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$	69
Hình 3.25: Ảnh SEM của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$	70
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.....	71
Hình 3.27: Giản đồ XRD của màng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	72
Hình 3.28: Phổ ATR-FTIR của màng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	73
Hình 3.29: Phổ EDX-mapping của Zr, Cu, O và S trong màng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	74
Hình 3.30: Phổ UV-Vis DRS của màng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ với các hàm lượng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$ khác nhau.....	75
Hình 3.31: Giản đồ Tauc của màng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ với các hàm lượng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$ khác nhau	75
Hình 3.32: Giản đồ XRD của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	76
Hình 3.33: Phổ ATR-FTIR của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	77
Hình 3.34: Phổ EDX-mapping của Zr, Fe, S và O trong màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	78

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	79
Hình 3.36: Đồ thị đường cong 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	79
Hình 3.37: Giản đồ XRD của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	80
Hình 3.38: Phổ ATR-FTIR của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	81
Hình 3.39: Phổ EDX-mapping của Zr, Mn, S và O trong màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	82
Hình 3.40: Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$	83
Hình 3.41: Ảnh hưởng thời gian tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$	84
Hình 3.42: Ảnh hưởng lượng CuO được mang lên UiO-66-NO ₂ đến khả năng xúc tác quang của $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$	85
Hình 3.43: Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến khả năng xúc tác quang của $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$	86
Hình 3.44: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng xúc tác quang của $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$	87
Hình 3.45: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$	87
Hình 3.46: Ảnh hưởng của thời gian nung đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$	88
Hình 3.47: Ảnh hưởng của hàm lượng Fe_2O_3 mang lên UiO-66-NO ₂ đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$	89
Hình 3.48: Ảnh hưởng của nồng độ MB đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$	90
Hình 3.49: Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$	91
Hình 3.50: Thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$	92

Hình 3.51: Thời gian cân bằng hấp phụ của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA	93
Hình 3.52: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến khả năng quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	94
Hình 3.53: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA	95
Hình 3.54: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến khả năng quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	97
Hình 3.56: Động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA đối với MB	98
Hình 3.57: Động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA đối với MB	99
Hình 3.58: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng CuO/UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	100
Hình 3.59: Thời gian cân bằng hấp phụ của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /PA với MB	101
Hình 3.60: Ảnh hưởng của hàm lượng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ trên màng đến khả năng quang xúc tác của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	102
Hình 3.61: Ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	103
Hình 3.62: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến khả năng quang xúc tác của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	104
Hình 3.63: Khả năng tái sinh của màng xúc tác quang Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA	105
Hình 3.64: Đồ thị động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA đối với MB.....	106
Hình 3.65: Đồ thị động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA đối với MB	106
Hình 3.66: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng Fe ₂ O ₃ /UiO-66-NO ₂ /TFC-PA.....	107

Hình 3.67: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của màng xúc tác $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	108
Hình 3.68: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu xúc tác đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	109
Hình 3.69: Ảnh hưởng của pha tán đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	110
Hình 3.70: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp màng PA đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	111
Hình 3.72: 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.....	113
Hình 3.73: 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.....	114
Hình 3.74: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$	115

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1: Hoá chất.....	43
-------------------------	----

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Sự khan hiếm nước sạch đang là một trong những thách thức nghiêm trọng mang tính toàn cầu. Sự kết hợp giữa gia tăng dân số, quá trình công nghiệp hóa mạnh mẽ và biến đổi khí hậu đã và đang làm trầm trọng thêm tình trạng thiếu nước sạch [24, 36, 67]. Theo Báo cáo nước thế giới năm 2023 của UNESCO, hiện có khoảng 2,2 tỷ người không được tiếp cận với nước sạch và một nửa dân số toàn cầu phải đối mặt với tình trạng khan hiếm nước trong vài tháng mỗi năm. Dự báo đến năm 2025, 30 quốc gia sẽ rơi vào tình trạng khan hiếm nước nghiêm trọng, ảnh hưởng đến 35% dân số thế giới. Những con số này cho thấy khan hiếm nước không còn là vấn đề cục bộ, mà đã trở thành một cuộc khủng hoảng toàn cầu. Để giải quyết vấn đề cấp bách này, việc nghiên cứu và phát triển các công nghệ khai thác, tái tạo và xử lý nước ô nhiễm theo hướng hiệu quả, bền vững là vô cùng cần thiết, đặc biệt là từ những nguồn nước chưa được khai thác triệt để như nước biển, nước ngầm và nước thải.

Trong bối cảnh đó, ô nhiễm nguồn nước bởi các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc từ sinh hoạt, nông nghiệp và đặc biệt là từ sản xuất công nghiệp đang ngày càng phổ biến và nghiêm trọng. Một trong những tác nhân ô nhiễm hàng đầu hiện nay là các loại phẩm nhuộm hữu cơ (organic dyes). Đặc trưng bởi cấu trúc vòng thơm phức tạp và các nhóm chức mang màu (chromophores), các hợp chất này có khả năng tồn tại bền vững trong môi trường nước và rất khó bị phân hủy bởi các phương pháp vi sinh thông thường [97]. Nhiều phẩm nhuộm tổng hợp (như Rhodamine B, Methylene Blue hay các phẩm nhuộm nhóm Azo) có khả năng phân giải thành các amin thơm độc hại hoặc chứa kim loại nặng, gây ra các nguy cơ nghiêm trọng về sức khỏe như rối loạn nội tiết, dị ứng và ung thư khi xâm nhập vào cơ thể con người. Do đó, việc loại bỏ hiệu quả các hợp chất màu bền vững này ra khỏi nguồn nước là yêu cầu cấp thiết, thúc đẩy sự phát triển của các công nghệ xử lý mới.

Hiện nay, màng quang xúc tác được xem là giải pháp hiệu quả trong xử lý chất hữu cơ trong nước [34, 44, 83]. Dhananjeyan và cộng sự đã phân tán P-25 (TiO₂) lên

bề mặt màng thương mại polyethylene. Màng thu được cho thấy khả năng phân hủy 95% phẩm nhuộm Orange II sau 6 h, loại bỏ được 60% tổng carbon hữu cơ sau 10 h [19]. Nhóm của Cruz tổng hợp màng quang xúc tác theo phương pháp phủ nhúng để đưa TiO_2 lên bề mặt màng PVDF được xử lý plasma và chức hóa với PAA. Màng thu được có hiệu quả xử lý thuốc nhuộm reactive black 5 lên đến 98,75% sau 5 h [17]. Ở một nghiên cứu khác, An và cộng sự đã sử dụng phương pháp phun điện để phủ P-25 (TiO_2) lên bề mặt màng nylon-6. Màng thu được có hiệu quả xử lý xanh methylen (MB) lên đến 100% sau 90 phút [7]. Cũng trên cơ sở vật liệu TiO_2 , một số nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp lắng đọng hóa, tổng hợp màng xúc tác để xử lý các chất hữu cơ trong nước [10, 17, 21, 66]. Tuy nhiên, các nghiên cứu này cũng tập trung nghiên cứu vật liệu xúc tác quang TiO_2 - đây là vật liệu có hoạt tính xúc tác trong vùng ánh sáng tia cực tím. Điều này hạn chế khả năng ứng dụng thực tế của các màng xúc tác thu được. Chính vì vậy, những nỗ lực nghiên cứu tổng hợp, ứng dụng các vật liệu có hoạt tính xúc tác trong vùng khả kiến sẽ mang ý nghĩa thực tiễn và khoa học cao.

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, 11, 59, 70], Fe_2O_3 (2,0-2,2 eV) [9, 55, 69] và MnO_2 (1-2 eV) [14, 48] 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-NO_2 [20] - 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 $\bullet\text{O}_2^-$ và $\bullet\text{OH}$ 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 , Fe_2O_3 , MnO_2) với khung MOF UiO-66- NO_2 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 Fe_2O_3 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 MnO_2 tuy thể hiện hoạt tính xúc tác đáng kể ngay cả ở tải lượng ô nhiễm cao $\sim 70\%$ (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 quibẫy 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 [24, 67].

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 [58].

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 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 [65]. 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.

Đáng chú ý là ngành công nghiệp dệt nhuộm, nơi nước thải thường chứa thuốc nhuộm dư thừa, chất hoạt động bề mặt, hóa chất oxy hóa, xút, chất điện ly, ... có tính kiềm hoặc axit cao, màu sắc đậm, bền vững với nhiệt, ánh sáng và các tác nhân oxy hóa. Trong khi đó, hệ thống xử lý nước thải chỉ tồn tại ở một số nhà máy lớn, còn phần lớn các cơ sở nhỏ vẫn xả thải trực tiếp ra kênh rạch, sông hồ, gây ô nhiễm nặng nề cho tầng nước mặt, nước ngầm và đất canh tác.

1.1.2.3. 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.

1.2. 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, 23, 37], 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 [27, 32]. 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 [27, 32, 44].

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 [44].

Để khắc phục nhược điểm trên, các quá trình oxy hóa nâng cao, 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 [87]. 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, 12, 16, 25, 26, 60]. 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 số các kim loại oxide, CuO là vật liệu thu hút được sự quan tâm đặc biệt do các đặc tính đáng chú ý của nó như một chất bán dẫn loại p với năng lượng vùng cấm hẹp (1,2 - 1,4 eV) và khả năng siêu dẫn nhiệt và từ, đã được sử dụng rộng rãi làm chất quang xúc tác [2, 3, 47, 50, 63, 96], pin lithium ion và cảm biến sinh học [5, 11].

1.3.1. Đồng (II) oxide

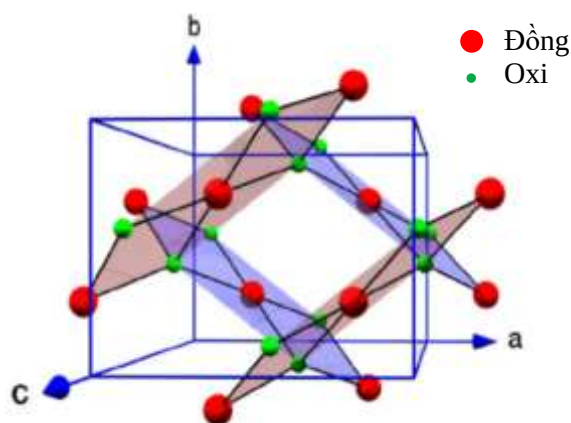
Tinh thể CuO (đồng(II) oxide) có cấu trúc đơn tà (monoclinic) đặc trưng (Hình 1.4), trong đó mỗi nguyên tử Cu có số phối trí là 4, nghĩa là được liên kết với bốn nguyên tử Oxy lân cận, tạo thành một cấu trúc phẳng gần giống hình vuông trong mặt phẳng (110). Ngược lại, mỗi nguyên tử Oxy cũng được phối trí với bốn nguyên tử Cu, nhưng dưới dạng tứ diện bị biến dạng [76].

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 [49].



Hình 1.1: Cấu trúc tinh thể của CuO [22]

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 [78].

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 [73]. 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 [40]. 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 [54].

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 [64]. 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 [77].

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 (band gap) 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:

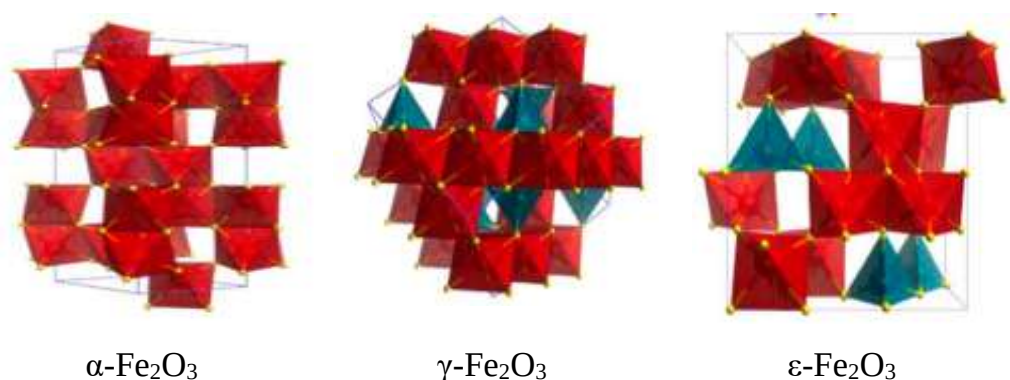
Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) - dạng ổn định nhất ở điều kiện môi trường thường,

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 [35].

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 mạnh 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 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [35]

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 (E_g) phù hợp ($\sim 2,0\text{-}2,2$ eV) cho phép hấp thụ tốt ánh sáng trong phổ mặt trời [69]. Ngoài ra, Fe_2O_3 có tính ổn định tốt trong các dung dịch nước có $\text{pH} > 3$ 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 [91]. 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 [92].

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 [14].

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:

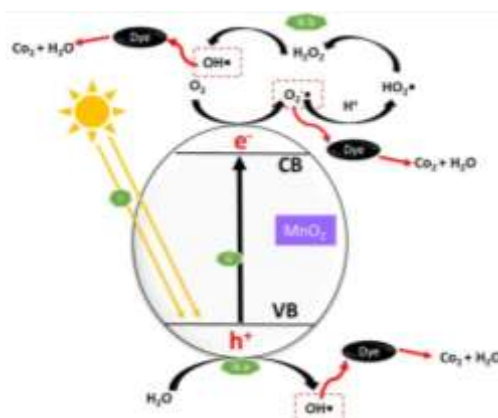
Khuếch tán phân tử hữu cơ từ dung dịch tới bề mặt chất xúc tác;

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 [14].

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 [14]

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 [14, 48].

1.4. 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 [60]. Ngoài ra, tổn 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 [41, 60].

1.4.1. 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 [18, 19, 61]. 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 [84]. 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 [71].

- 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 [57]. Tương tự, màng polyurethane

(PU)/TiO₂/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 TiO₂ và khả năng hấp phụ của tro bay [38]. Tavker và Sharma đã tổng hợp màng SnS/cellulose để xử lý đồng thời thuốc nhuộm Rhodamine B (RhB) và chất thải được 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 được phẩm [74].

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.

1.4.2. 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) [18]. 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 $\bullet\text{OH}$, H_2O_2 và $\bullet\text{O}_2^-$ được tạo ra bởi TiO_2 [62]. 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 [51].

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.

1.4.3. 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 [29]. 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

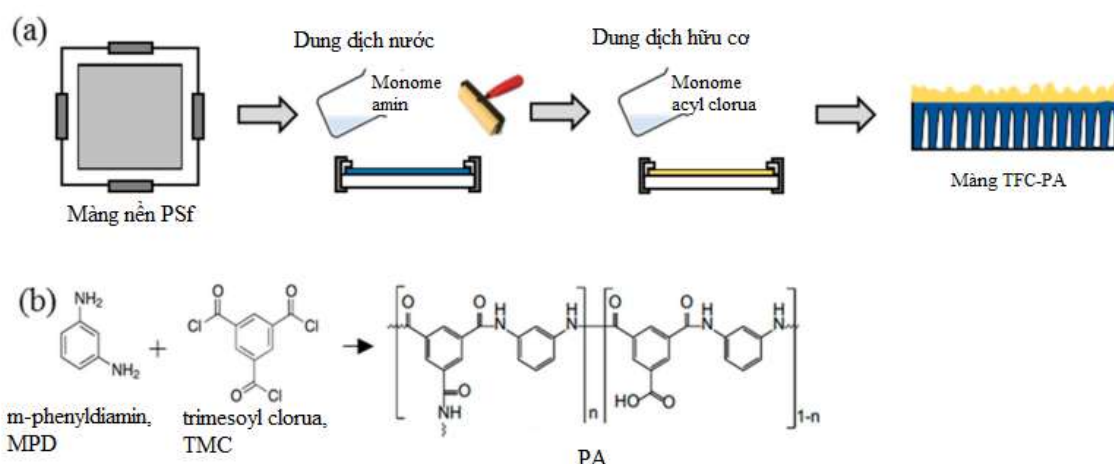
không chỉ là lớp lọc mà còn có thể được biến tính để tích hợp các hạt xúc tác quang hóa. Việc tích hợp này có thể thực hiện bằng các phương pháp phủ, nhúng, hoặc đồng trùng hợp, tạo ra lớp hoạt động có khả năng hấp thụ ánh sáng và phân hủy chất ô nhiễm [39, 46, 80, 94, 95]. Sung và cộng sự đã phủ hạt nano TiO_2 lên màng TFC, cho thấy hiệu quả cao trong bất hoạt vi khuẩn *E. coli* dưới ánh sáng UV [43].

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 [15].

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 đề tài 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 1.4: (a) Quy trình trùng hợp màng TFC-PA, (b) Mô tả phản ứng giữa hai monome MPD và TMC [42]

1.5. 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 [8, 52, 98].

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 [8, 52].

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.

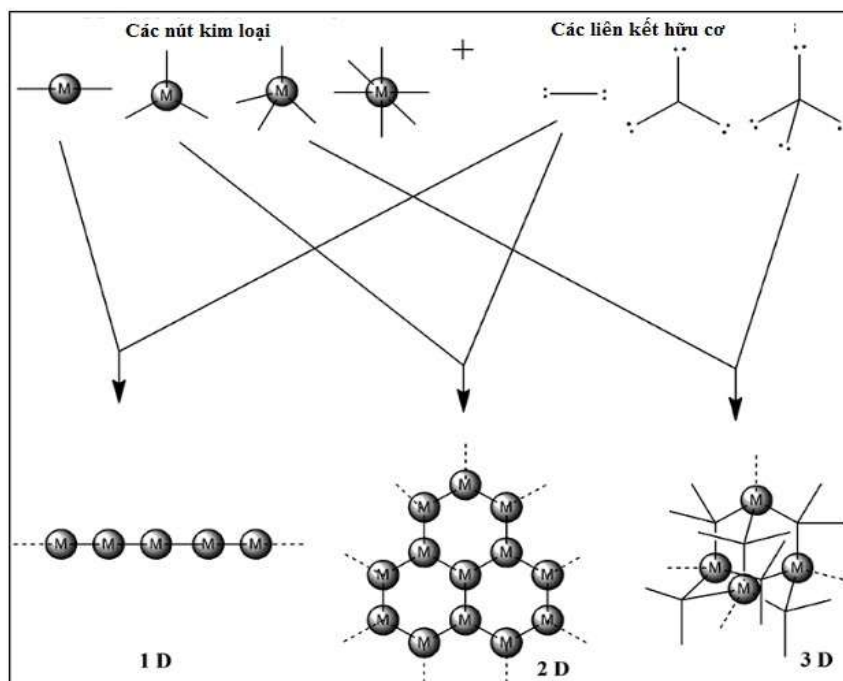
Cấu trúc và hình thái của MOFs phụ thuộc mạnh vào hình học của các SBU cũng như loại ligand được sử dụng. Bằng cách thiết kế các đơn vị SBU khác nhau, người ta có thể dự đoán và kiểm soát được cấu trúc tinh thể và kích thước lỗ xốp của vật liệu (Hình 1.8). Các lỗ xốp này thường có thể tích lớn và ổn 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 rỗng 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 [52]. 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 [45].

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.

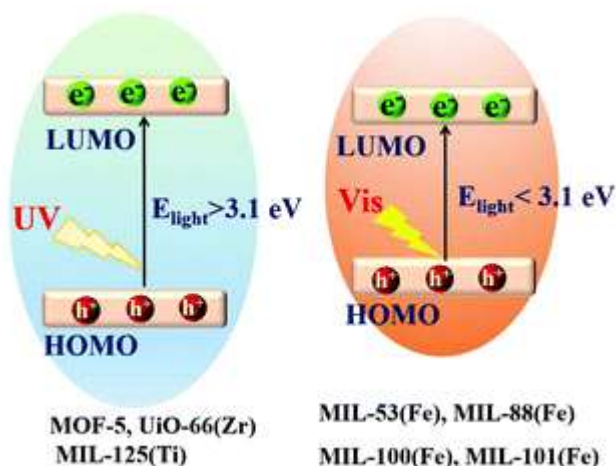


Hình 1.5: MOFs tạo ra từ các nút kim loại khác nhau và các phối tử bắc cầu [68]

Vào năm 2018, Chen và cộng sự của ông đã sử dụng MOFs là ZIF-8 (Zeolitic imidazolate framework-8) trong nghiên cứu chống khối u để kiểm soát việc giải phóng chất ức chế Autophagy, 3-methyladenine (3-MA) và ngăn nó bị phân hủy với số lượng lớn trước khi đến mục tiêu [13].

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 [89, 90]. Sự phát triển của MOFs như chất xúc tác quang từ vùng UV ($E_g > 3,1 \text{ eV}$, $\lambda < 400 \text{ nm}$) tới vùng ánh sáng nhìn thấy ($E_g < 3,1 \text{ eV}$, $\lambda > 400 \text{ nm}$). 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 $\text{OH}\cdot$ được hình thành và các electron ở vùng dẫn tham gia phản ứng quang hóa [86].

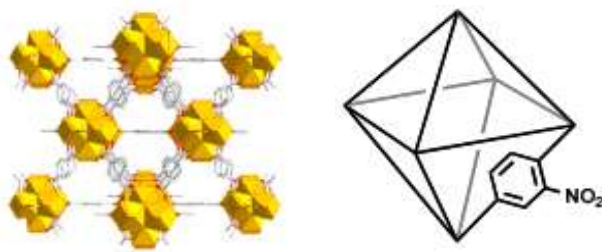


Hình 1.6: Quá trình quang xúc tác của vật liệu MOFs [81]

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 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$ 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°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 hình thái FCU, 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- NO_2 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 $\mu_3\text{-OH}$ và 4 $\mu_3\text{-O}$ nằm xen kẽ với tám mặt để tạo thành cụm/nút $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Mỗi cụm Zr_6 này được nối với 12 cụm Zr_6 gần nhất thông qua 12 cầu hữu cơ BDC- NO_2 (1,4-dicarboxylate-2-nitrobenzen acid) tạo ra tinh thể UiO-66- NO_2 . UiO-66- NO_2 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 [20]. 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 [82, 99].



Hình 1.7: Cấu trúc UiO-66-NO₂ [30]

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 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ [75]. 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 [72]. 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 [31, 85, 88, 90]. 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.

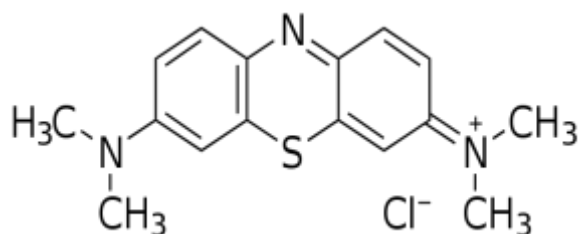
Zhang và cộng sự đã tổng hợp vật liệu composite UiO-66@ g-C₃N₄ bằng phương pháp nhiệt dung môi. Trong đó, hàm lượng 1% (w/w) g-C₃N₄ cho hiệu suất quang xúc tác tối ưu. Dưới ánh sáng nhìn thấy, tốc độ phân hủy Rhodamine B (RhB) đạt 80% sau 60 phút và 90% sau 180 phút, cao gấp 6 lần so với khi chỉ sử dụng 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 [93].

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 [85].

1.6. 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 [26].

- Công thức phân tử: $C_{16}H_{18}ClN_3S$
- Công thức cấu tạo:



Hình 1.8: Công thức cấu tạo của MB [28]

- Phân tử khối: 319,85 g/mol
- Nhiệt độ nóng chảy: 100 - 110 °C

Xanh methylen, hay còn gọi là methylthioninium 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, 26].

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 [23]. 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 enzyme 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 [26, 79]. 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 [33]. 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 [24].

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 [32]. 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% [74]. 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 graphene/ZnO có khả năng phân hủy MB dưới ánh sáng UV nhờ hiệu ứng quang xúc tác mạnh mẽ. Graphene giúp tăng diện tích bề mặt và khả năng dẫn điện, trong khi ZnO đóng vai trò xúc tác [25, 87, 91]. 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 [55].

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 [40, 56]. 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 [34, 71].

Tóm lại, 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 [67, 98].

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
- Zirconium tetrachloride (ZrCl_4) - 2-Nitroteraphthalic acid ($\text{H}_2\text{BCD-NO}_2$) - N,N-dimethylformamide (DMF) - Copper (II) nitrate hemi pentahydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) - Iron (III) nitrate hexahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - Sodium hydroxide (NaOH) - Potassium permanganate KMnO_4 - Manganese sulfate monohydrate ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Điều chế khung hữu cơ kim loại UiO-66- NO_2 và các vật liệu CuO/UiO-66-NO_2 ; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$; $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$.
- Ethanol 96° ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Dung môi pha chế, rửa chất
- Polysulfone (PSf) - M-phenylenediamine (MPD) - Trimesoyl chloride (TMC) - Triethylamine (TEA) - N-hexane	Tổng hợp màng nền Polysulfone và màng TFC-PA
- Nước deion	Dung môi pha chế, rửa chất
- Methylene blue	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

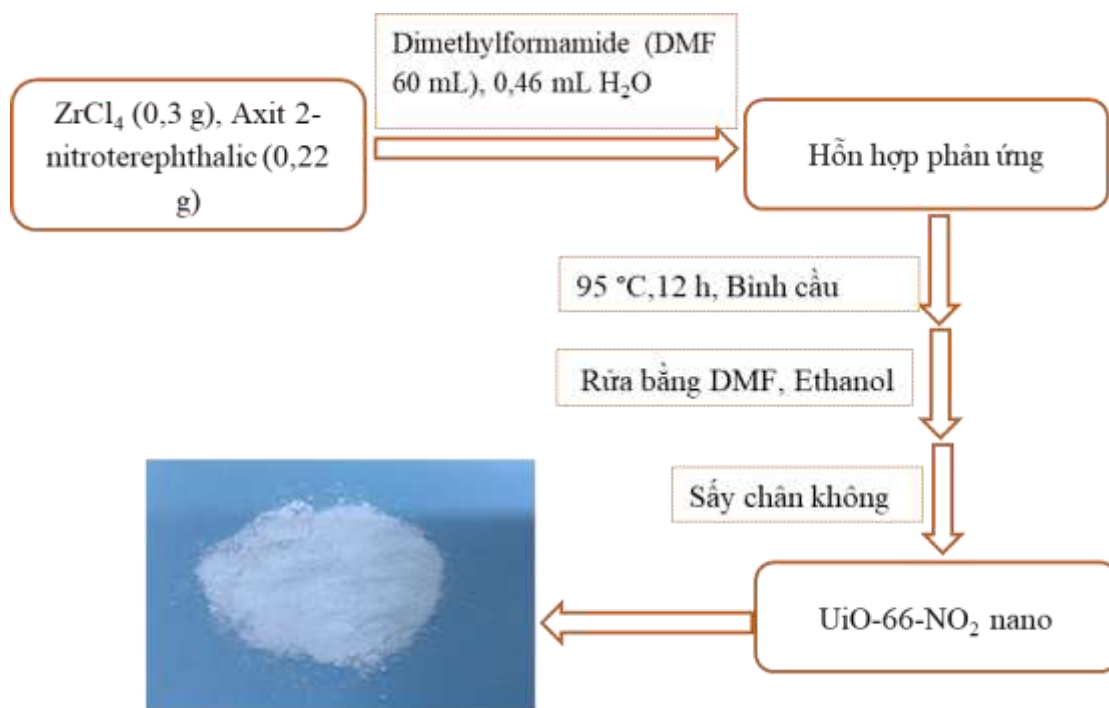
2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu

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 (H₂BCD-NO₂), cho vào 60 mL DMF, sau đó thêm 0,46 mL nước cất. Hỗn hợp được rung siêu âm trong 10 phút sau đó chuyển toàn bộ dung dịch vào bình cầu đáy tròn chịu nhiệt. Quá trình phản ứng được thực hiện trong lò gia nhiệt ở nhiệt độ 90-100 °C trong thời gian 12 giờ [20].

Sau khi phản ứng kết thúc, hỗn hợp được làm nguội, sau đó ly tâm và rửa nhiều lần bằng DMF và ethanol để loại bỏ các tạp chất và dung môi dư. Chất rắn thu được là bột màu trắng, được sấy khô để thu được sản phẩm cuối cùng là UiO-66-NO₂.



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. Chất rắn thu được rửa sạch bằng nước khử ion để loại bỏ tạp chất, sau đó sấy khô và nung ở nhiệt độ T °C trong t 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 đều. Sau khi phản ứng kết thúc, hỗn hợp được rửa bằng nước khử ion, sấy khô và tiếp tục nung ở T °C trong vòng t 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 $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$, cho một lượng xác định dung dịch MnSO_4 0,02 M và 30 mL ethanol vào cốc chứa 0,4 g UiO-66-NO_2 , khuấy đều. Tiếp theo, nhỏ từ từ 2 mL dung dịch KMnO_4 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 $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$.

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 PSf (nồng độ 14% w/v) trong dung môi DMF ở nhiệt độ 50-60 °C dưới khuấy nhẹ cho đến khi PSf tan hoàn toàn. Sau đó, dung dịch được phủ đều lên bề mặt kính thủy tinh và cán màng với độ dày 150 μm bằng thiết bị chuyên dụng.

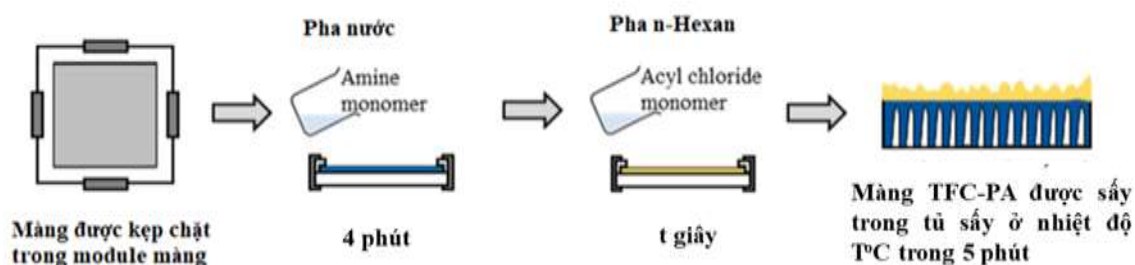
Các tấm kính đã phủ dung dịch tạo màng được ngâm trực tiếp vào bể nước để tiến hành quá trình trùng hợp đảo pha. Khi tiếp xúc với nước, dung dịch polymer trong suốt bị kết tủa nhanh chóng, tạo thành màng rắn và tự tách khỏi bề mặt kính chỉ trong vài giây. Màng thu được rửa kỹ bằng nước cất nhằm loại bỏ phần dung môi còn sót lại. Cuối cùng, màng nền PSf được bảo quản trong nước cất ở 4 °C trong tối thiểu 24 giờ trước khi sử dụng cho các bước tiếp theo.

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

Màng TFC-PA được tạo ra bằng phương pháp trùng hợp bề mặt tại giao diện hai 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 chứa 2% (w/v) MPD và một lượng triethylamine (TEA) trong nước trong vòng 4 phút. Sau đó, màng được làm khô nhẹ bằng dòng khí N_2 để loại bỏ các giọt nước dư. Tiếp theo, màng được ngâm trong dung dịch 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 (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 cất cho đến khi sử dụng.

Đối với màng TFC-PA tích hợp vật liệu quang xúc tác, quy trình tương tự được áp dụng, ngoại trừ việc các vật liệu quang xúc tác như CuO/UiO-66-NO₂, Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ hoặc MnO₂/UiO-66-NO₂ được phân tán trong hệ dung môi TMC/n-hexan trước phản ứng. Các vật liệu xúc tác quang này được phân tán đều bằng phương pháp siêu âm, với các hàm lượng khác nhau tùy theo thiết kế thí nghiệm.



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)

Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu vật liệu được đo trên thiết bị Bruker D8 Advance X-ray Diffractometer (Shimadzu, Nhật Bản) tại Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

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.

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.

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

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 (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.

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.

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 tổng hợp được 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 lượng vật liệu xúc tác vào cốc thủy tinh chứa 20 mL dung dịch MB và con khuấy từ. Đặt cốc vào hệ thử nghiệm, bật máy khuấy từ với tốc độ 100 vòng/phút, che hệ bằng tấm vải đen tránh ánh sáng chiếu vào cốc 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, lọc qua màng với kích thước lỗ mao quản 0,2 μm . Nồng độ MB được xác định bằng phương pháp quang trắc phổ hấp thụ phân tử (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 vật liệu tổng hợp được 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. Đặt cốc vào hệ thử nghiệm, bật máy

khuấy từ với tốc độ 100 vòng/phút, che hệ bằng tấm vải đen tránh ánh sáng chiếu vào cốc 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. Nồng độ MB được xác định bằng phương pháp quang trắc phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis) ở bước sóng 665 nm.

2.7. Khảo sát tác nhân phân hủy chính

Để xác định vai trò của các gốc 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 bắt 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 PA mang vật liệu xúc tác quang, tuy nhiên một lượng xác định tác nhân bắt được thêm vào cốc trước quá trình khuấy cân bằng hấp phụ.

2.8. Phương pháp xử lý số liệu

Nồng độ đầu dung dịch được pha từ dung dịch chuẩn gốc với hệ số pha loãng phù hợp.

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, (q_t , mg/g) được tính:

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

Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng q_e (mg/g) được tính:

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

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 thụ (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 hoá 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),

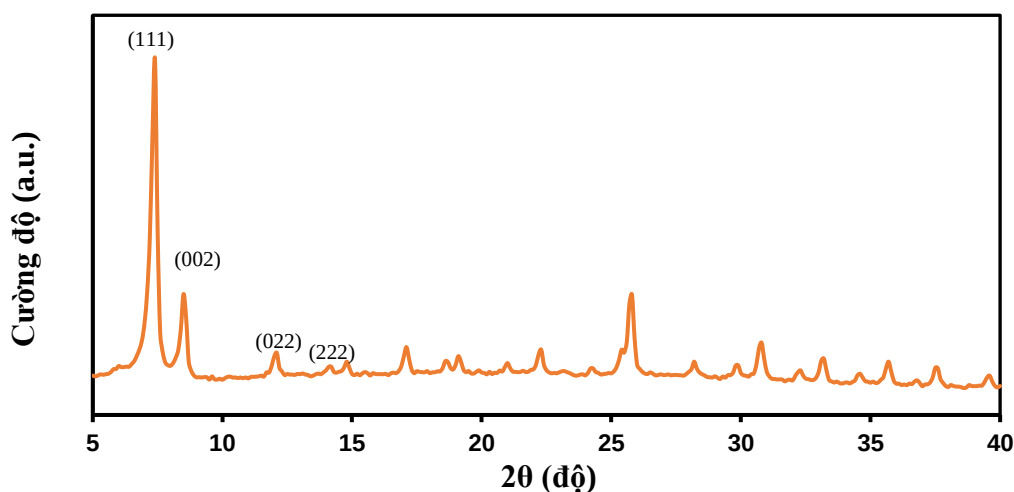
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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 tốt với dữ liệu đã được công bố trong tài liệu tham khảo [20], 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 tinh thể (111), (002), (022) và (222) của mạng tinh thể lập phương đặc trưng cho UiO-66-NO₂. Sự phù hợp 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.

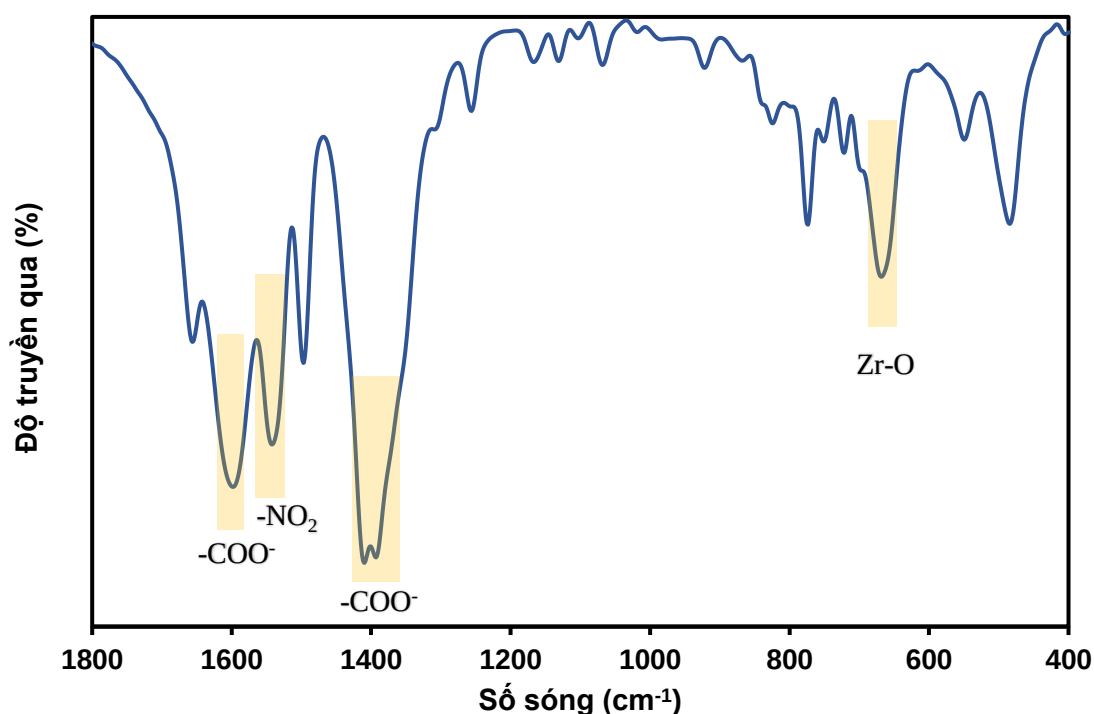


Hình 3.1: Giản đồ XRD của vật liệu UiO-66-NO₂

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 1600 cm^{-1} và 1400 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, đỉnh 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 ($-\text{NO}_2$) [20].

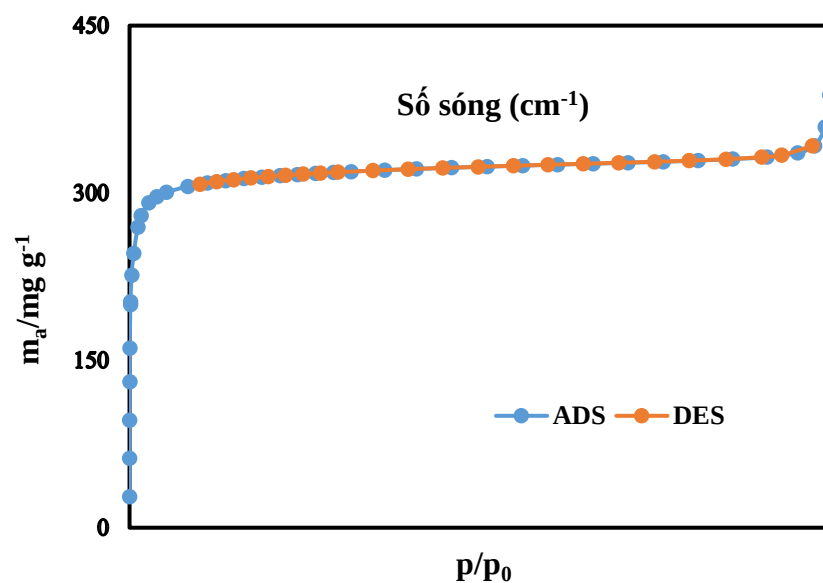
Đáng chú ý, không quan sát thấy sự xuất hiện của bất kỳ đỉnh đặc trưng nào của tạp chất trong phổ IR, cho thấy độ tinh khiết cao của vật liệu tổng hợp. Kết hợp với kết quả phân tích cấu trúc tinh thể từ giản đồ XRD, có thể khẳng định rằng UiO-66-NO₂ đã được tổng hợp thành công.



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

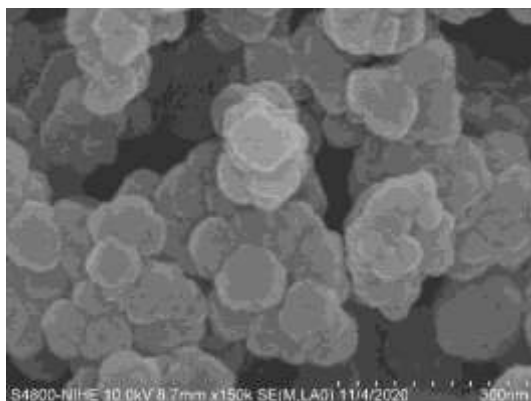
Diện tích bề mặt riêng của vật liệu UiO-66-NO₂ được xác định bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp khí N₂ tại nhiệt độ 77 K, sử dụng mô hình BET (Brunauer-Emmett-Teller). Dựa trên đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ (BET) thu được (Hình 3.3), diện tích bề mặt riêng của UiO-66-NO₂ được tính toán là 970,24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

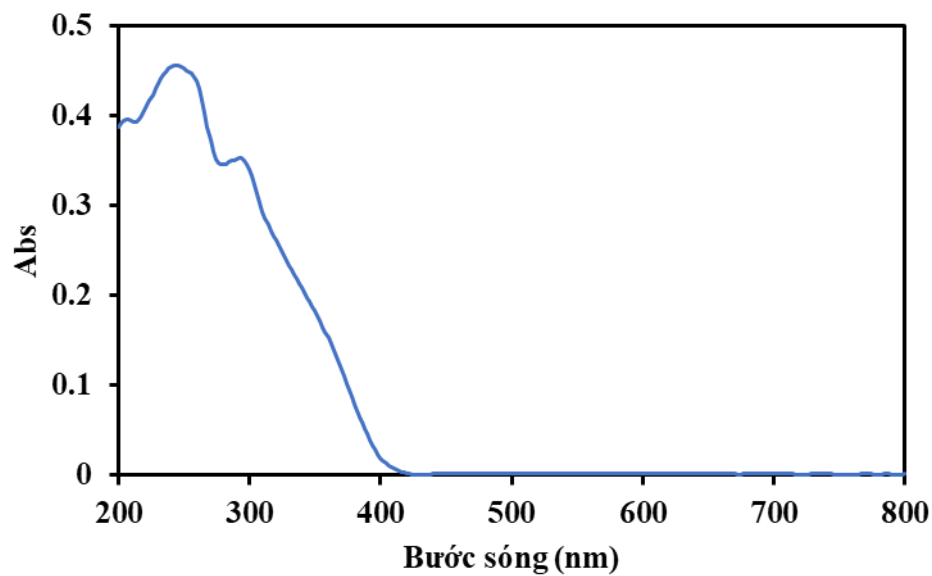


Hình 3.3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 (BET) của vật liệu UiO-66- NO_2

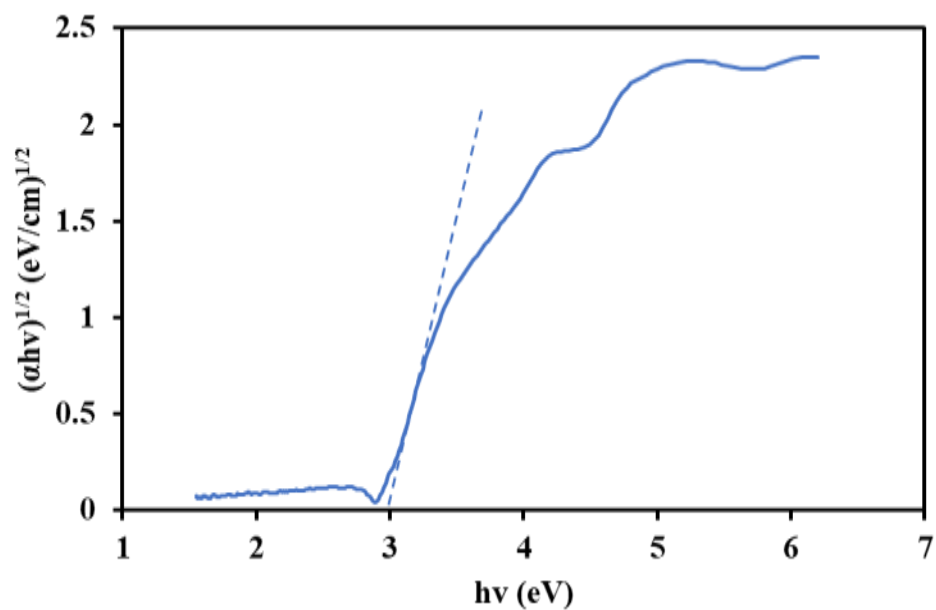
Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu UiO-66- NO_2 cho thấy các hạt MOF có kích thước trung bình trong khoảng 50-70 nm (Hình 3.4), các hạt có kích thước khá đồng đều và có xu hướng kết tụ lại với nhau để giảm năng lượng tự do.



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



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



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

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-NO₂ có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các quá trình quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời.

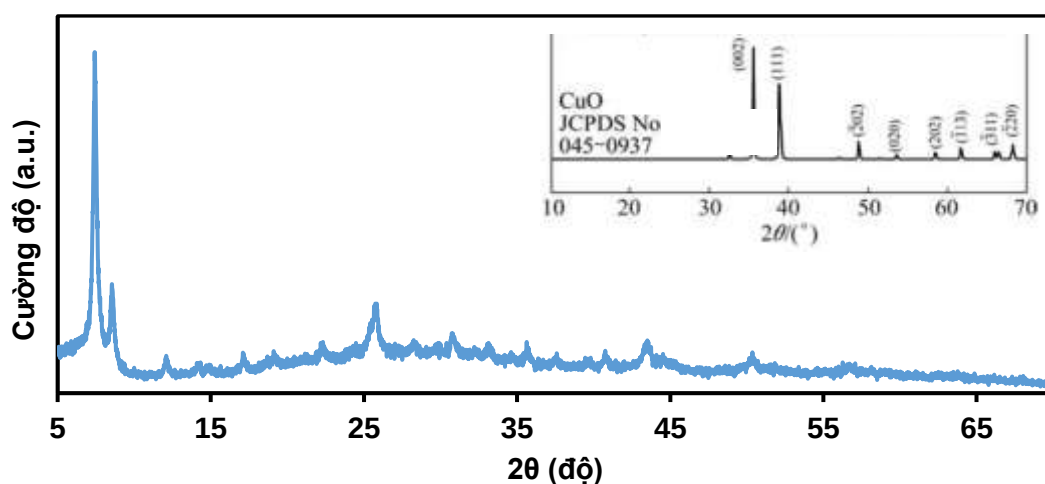
Năng lượng vùng cấm của vật liệu được tính toán từ đường cong Tauc (Hình 3.6), kết quả tính toán cho thấy năng lượng vùng cấm của UiO-66-NO₂ là khoảng 3,0

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 bước sóng từ UV đến cận khả kiến.

3.1.2. Vật liệu CuO/UiO-66-NO₂

Hình 3.7 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂. Dễ dàng nhận thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của khung MOF UiO-66-NO₂ vẫn được bảo tồn tốt, cho thấy cấu trúc tinh thể của nền MOF không bị phá hủy sau quá trình mang CuO lên bề mặt.

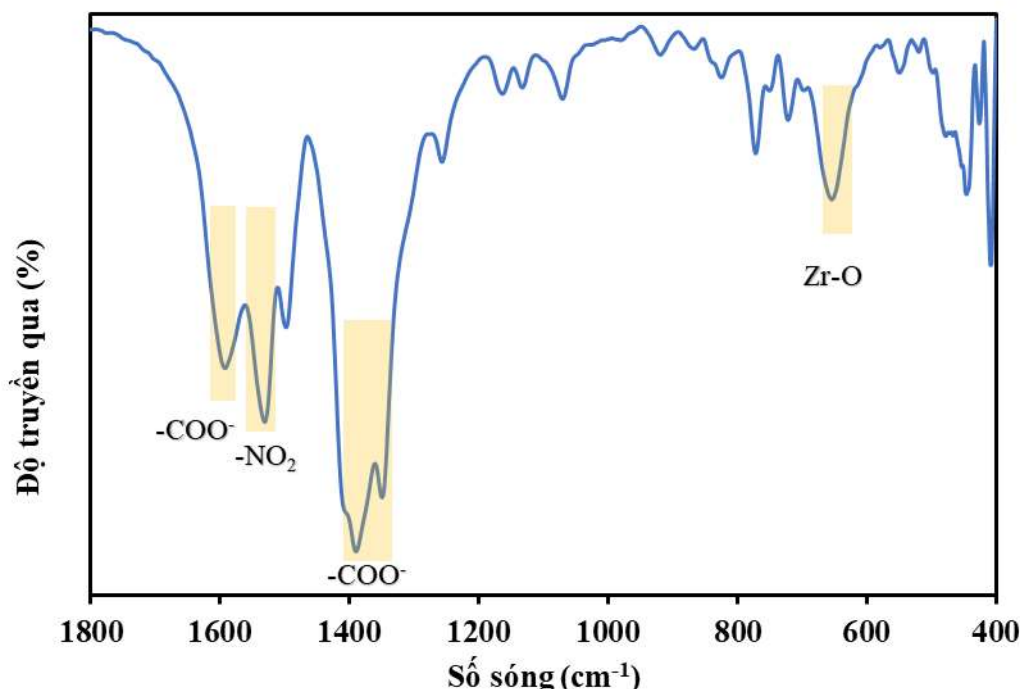
Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CuO, cụ thể tại các góc $2\theta = 35,5^\circ$, $38,7^\circ$ và $48,6^\circ$, tương ứng với các mặt tinh thể (110), (002) và (111), lại không xuất hiện rõ ràng trên giản đồ XRD (phần hình nhỏ phóng to). Nguyên nhân có thể là do hàm lượng CuO được phân tán lên UiO-66-NO₂ ở mức thấp, không đủ để tạo ra tín hiệu nhiễu xạ rõ rệt trong giản đồ XRD.



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

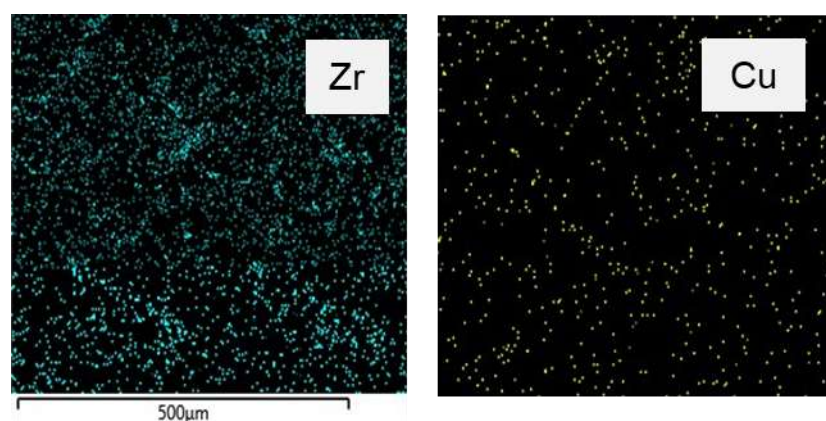
Phổ ATR-FTIR của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ thu được (Hình 3.8) cho thấy các đỉnh hấp thụ tại 1600 cm^{-1} và 1400 cm^{-1} , tương ứng với dao động đối xứng và bất đối xứng của nhóm carboxylate ($-\text{COO}^-$) liên kết với ion kim loại trung tâm. Bên cạnh đó, tại 660 cm^{-1} có xuất hiện đỉnh hấp thụ 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 ($-\text{NO}_2$) [20]. Không thấy sự xuất hiện của các đỉnh peak đặc trưng cho liên kết Cu-O, điều này có thể do hàm lượng oxide trong vật liệu composite CuO/UiO-66-

NO_2 là rất nhỏ, chỉ chiếm vài %. Kết quả trên cho thấy quá trình đưa CuO lên UiO-66- NO_2 không gây ảnh hưởng đến cấu trúc MOF.



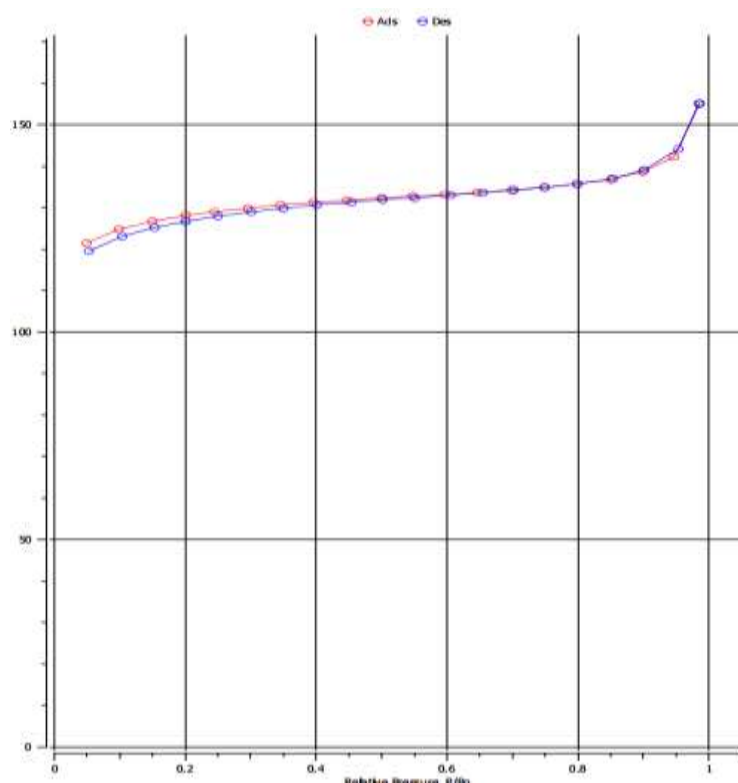
Hình 3.8: Phổ ATR-FTIR của vật liệu CuO/UiO-66- NO_2

Phổ EDX-mapping của mẫu vật liệu 1% CuO/UiO-66- NO_2 sau khi nung ở 300 °C trong 4 giờ (Hình 3.9), 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. Mặc dù tín hiệu của đồng (Cu) xuất hiện với mật độ thấp hơn, điều này phù hợp với hàm lượng CuO được đưa vào ở mức thấp (1%), song sự phân bố của Cu cũng thể hiện tính đồng đều trên bề mặt vật liệu nền. Kết quả này cho thấy quá trình đưa CuO lên UiO-66- NO_2 đã được thực hiện thành công, đồng thời khẳng định việc tổng hợp vật liệu composite quang xúc tác CuO/UiO-66- NO_2 đạt hiệu quả với sự phân tán tốt của thành phần hoạt tính trên nền MOF.



Hình 3.9: Phổ EDX-mapping của Zr và Cu trong vật liệu CuO/UiO-66-NO₂

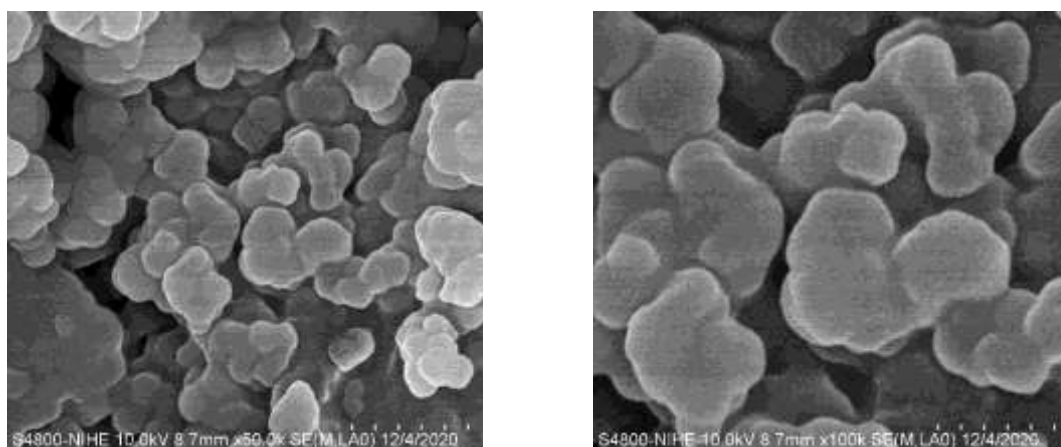
Diện tích bề mặt riêng của vật liệu sau khi mang CuO lên nền UiO-66-NO₂ được xác định bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp N₂ tại 77 K. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ (BET) thu được (Hình 3.10) cho thấy vật liệu tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt loại I, đặc trưng cho các vật liệu vi mao quản theo phân loại của IUPAC. Diện tích bề mặt riêng đo được của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ là 657,92 m²/g, thấp hơn đáng kể so với diện tích bề mặt ban đầu của UiO-66-NO₂ (970,24 m²/g). Sự suy giảm này có thể được lý giải do sự che phủ một phần các vi lỗ xốp của khung MOF bởi CuO, làm hạn chế khả năng hấp phụ của vật liệu. Ngoài ra, bản thân CuO là vật liệu kém xốp, đóng góp không đáng kể vào tổng diện tích bề mặt, điều này càng làm rõ thêm sự khác biệt so với vật liệu MOF ban đầu.



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

Ảnh SEM của vật liệu CuO/UIO-66-NO₂ (Hình 3.11) không cho thấy rõ sự hiện diện tách biệt của các hạt CuO, có thể do kích thước nhỏ và mức độ phân tán thấp của chúng trên bề mặt chất nền. Tuy nhiên, một số ít hạt có kích thước nhỏ hơn đáng kể so với các tinh thể UiO-66-NO₂ có thể được nhận diện là các hạt CuO được phân bố trên bề mặt của vật liệu nền.

Đáng chú ý, hình thái học của UiO-66-NO₂ vẫn được bảo toàn sau quá trình mang CuO. Kết hợp với dữ liệu từ giản đồ XRD cho thấy cấu trúc tinh thể đặc trưng của UiO-66-NO₂ vẫn được duy trì, điều này cho phép khẳng định rằng quá trình mang CuO không làm phá vỡ cấu trúc tinh thể cũng như hình thái của vật liệu MOF ban đầu.

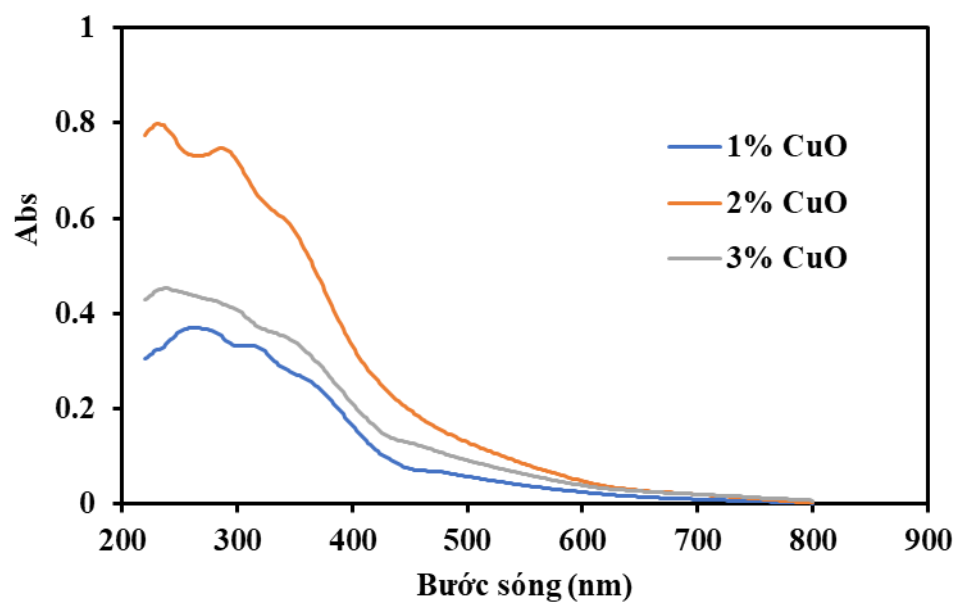


Hình 3.11: Ảnh SEM của vật liệu CuO/Uio-66-NO₂

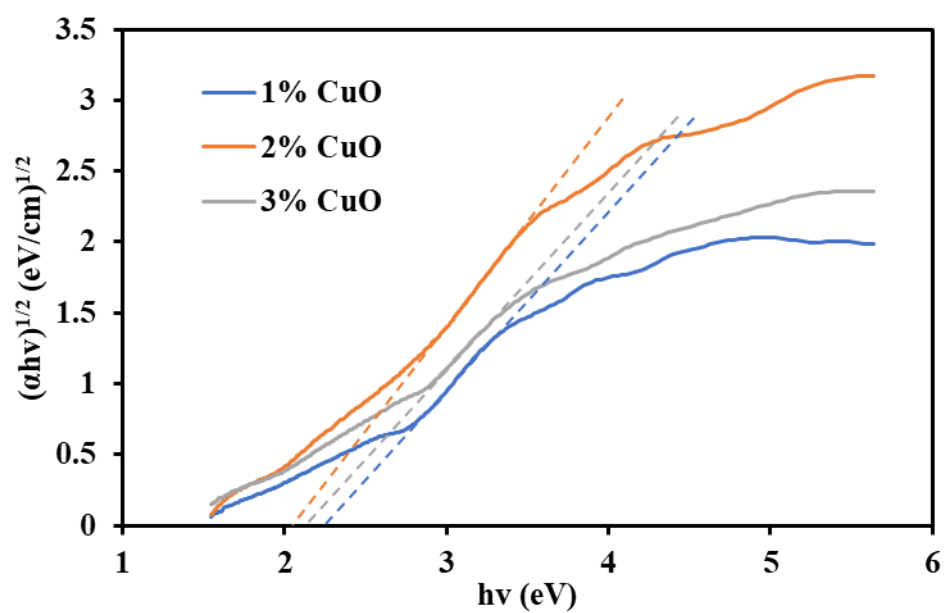
Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) của các vật liệu CuO/Uio-66-NO₂ với hàm lượng CuO khác nhau được trình bày trong Hình 3.12. Trong vùng tia tử ngoại, cả ba mẫu vật liệu đều cho thấy các đỉnh hấp thụ tương tự nhau, phản ánh sự bảo toàn đặc tính hấp thụ của nền MOF Uio-66-NO₂.

Tuy nhiên, trong vùng ánh sáng khả kiến, cường độ hấp thụ tăng đáng kể khi hàm lượng CuO được tăng từ 1% lên 2%, cho thấy hiệu ứng mở rộng vùng hấp thụ nhờ sự có mặt của CuO-một chất bán dẫn có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Ngược lại, khi hàm lượng CuO tiếp tục tăng lên 3%, cường độ hấp thụ lại suy giảm ở cả vùng UV và khả kiến. Điều này có thể liên quan đến hiện tượng kết tụ các hạt CuO, gây hạn chế diện tích bề mặt hoạt động và giảm hiệu quả tương tác với ánh sáng.

Năng lượng vùng cấm của các vật liệu được tính toán từ đường cong Tauc (Hình 3.13), cho kết quả lần lượt là 2,3 eV (1% CuO), 2,1 eV (2% CuO) và 2,2 eV (3% CuO). Kết quả này cho thấy vật liệu chứa 2% CuO có vùng cấm hẹp nhất, phù hợp với khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến cao nhất, và do đó tiềm năng ứng dụng trong quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời cũng được kỳ vọng là cao nhất trong ba mẫu.



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

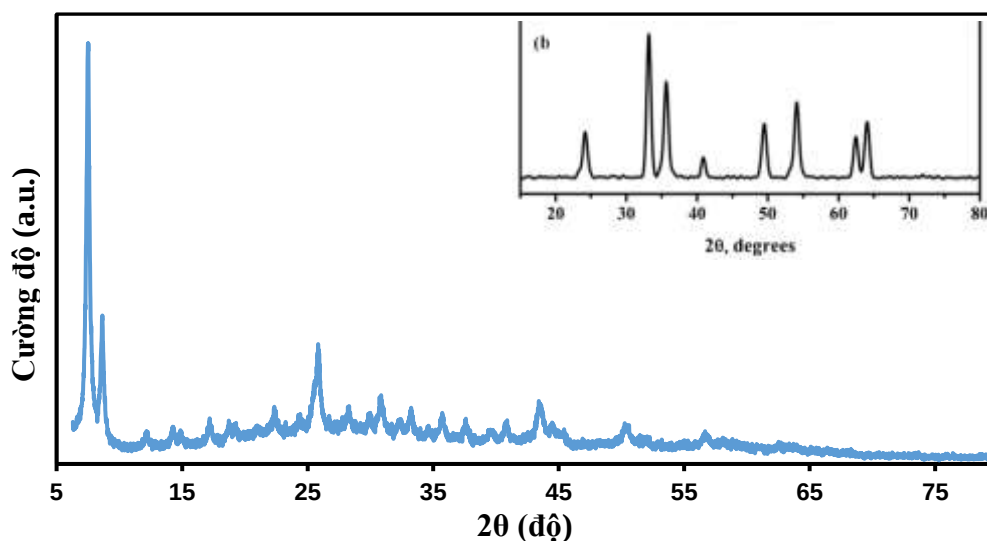


Hình 3.13: Biểu đồ Tauc của vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ với các hàm lượng CuO khác nhau

3.1.3. Vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$

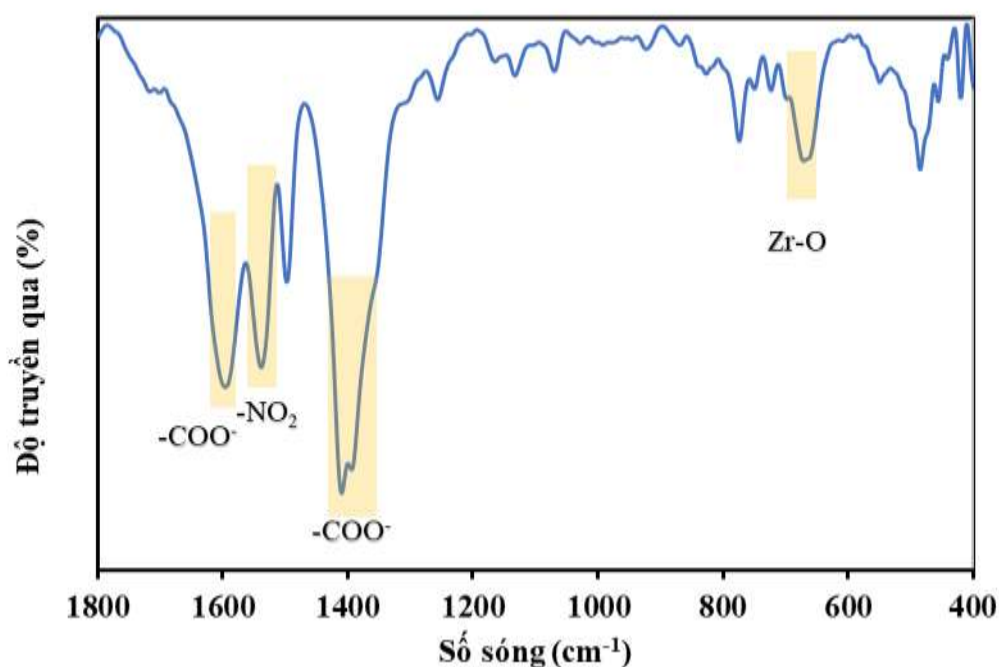
Tương tự như giản đồ XRD của vật liệu $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$, tại giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ (Hình 3.14) cho thấy sự xuất hiện rõ ràng của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể UiO-66-NO_2 , chứng minh rằng cấu trúc tinh thể của MOF vẫn được bảo toàn sau khi mang Fe_2O_3 lên bề mặt.

Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Fe_2O_3 , điển hình là tại các góc $2\theta = 14,5^\circ, 33,3^\circ$ và $35,8^\circ$, tương ứng với các mặt tinh thể (012), (104) và (110), không được quan sát thấy trong giản đồ XRD (phần hình nhỏ phóng to). Nguyên nhân có thể là do hàm lượng Fe_2O_3 được đưa vào vật liệu thấp, kết hợp với khả năng phân tán tốt của Fe_2O_3 trên bề mặt UiO-66-NO_2 , khiến tín hiệu nhiễu xạ không đủ mạnh để hiển thị rõ trên giản đồ.



Hình 3.14: Giản đồ XRD của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$

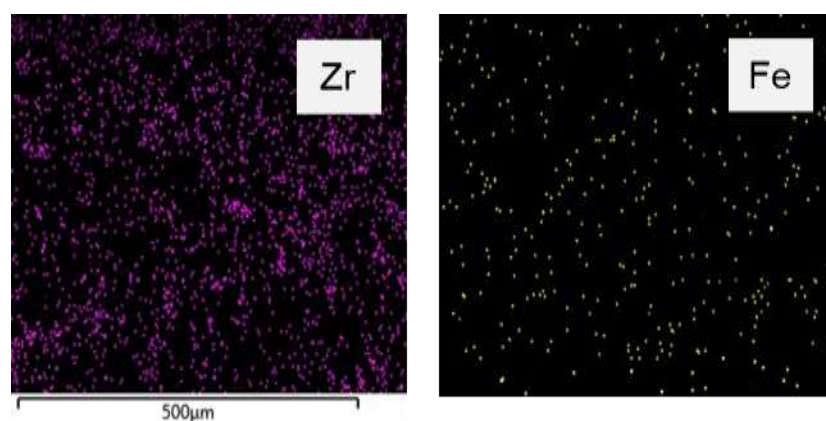
Hình 3.15 trình bày phổ ATR-FTIR của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$. Có thể thấy xuất hiện các đỉnh hấp thụ tại 1600 cm^{-1} và 1400 cm^{-1} , tương ứng với dao động đối xứng và bất đối xứng của nhóm carboxylate ($-\text{COO}^-$) liên kết với ion kim loại trung tâm. Ngoài ra, tại số sóng 1550 cm^{-1} có xuất hiện đỉnh hấp thụ đặc trưng cho dao động của nhóm chức nitro ($-\text{NO}_2$), trong khi đỉnh tại 660 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết Zr-O [20]. Không thấy sự xuất hiện của các đỉnh peak đặc trưng cho liên kết Fe-O , điều này có thể do hàm lượng oxide trong vật liệu composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ là rất nhỏ, chỉ chiếm vài %. Những phân tích trên cho thấy quá trình đưa Fe_2O_3 lên UiO-66-NO_2 không gây ảnh hưởng đến cấu trúc MOF.



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

Hình 3.16 thể hiện phổ EDX-mapping của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$, trong đó các nguyên tố sắt (Fe) và zirconium (Zr) được phân bố rộng khắp và đồng đều trên bề mặt mẫu. Sự phân bố đồng nhất của Fe bên cạnh Zr cho thấy quá trình mang Fe_2O_3 lên nền MOF đã diễn ra hiệu quả.

Kết hợp với kết quả từ giản đồ XRD và phổ ATR-FTIR, điều này cho phép khẳng định vật liệu composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ đã được tổng hợp thành công, đồng thời duy trì được tính đồng nhất và cấu trúc của vật liệu nền.

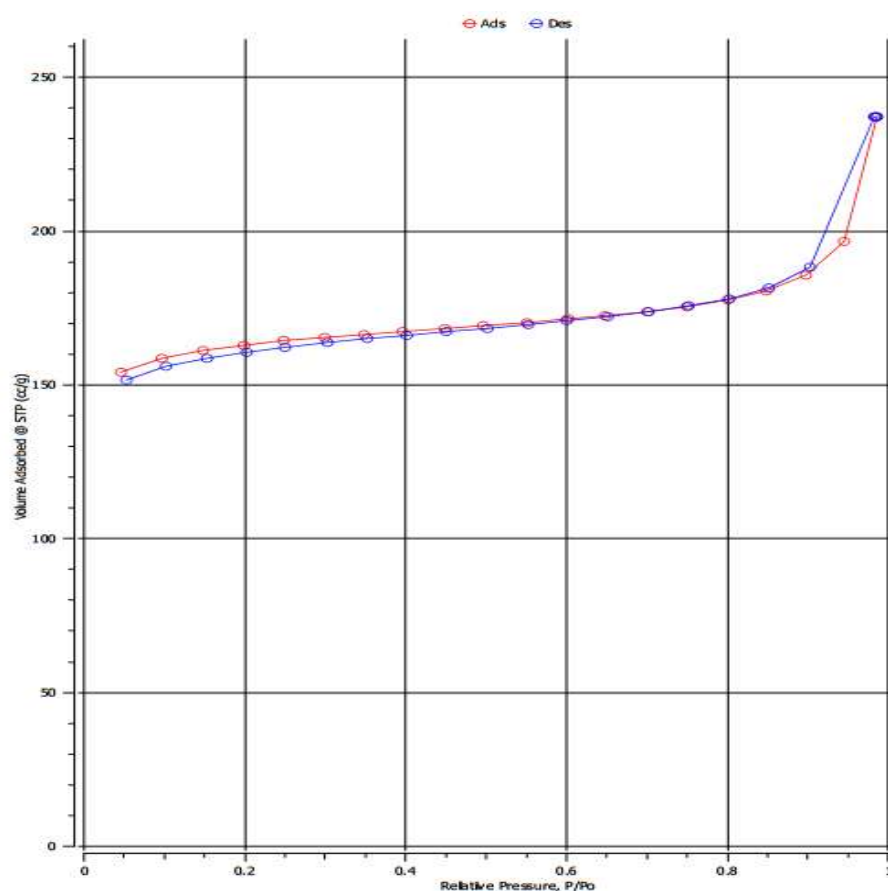


Hình 3.16: Phổ EDX-mapping của Zr và Fe trong vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ được xác định thông qua phương pháp hấp phụ-giải hấp nito (BET). Đường đẳng nhiệt thu được (Hình 3.17) 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 tính toán cho thấy diện tích bề mặt riêng của vật liệu là $856,17 \text{ m}^2/\text{g}$, thấp hơn so với mẫu UiO-66-NO_2 ban đầu ($970,24 \text{ m}^2/\text{g}$). Sự suy giảm này được cho là do Fe_2O_3 được hình thành và phân bố trên bề mặt đã phần nào che phủ các vi lỗ xốp của MOF, làm hạn chế khả năng hấp phụ khí nito. Bên cạnh đó, bản thân Fe_2O_3 có cấu trúc kém xốp hơn đáng kể so với MOFs, dẫn đến giảm tổng diện tích bề mặt sau khi kết hợp.

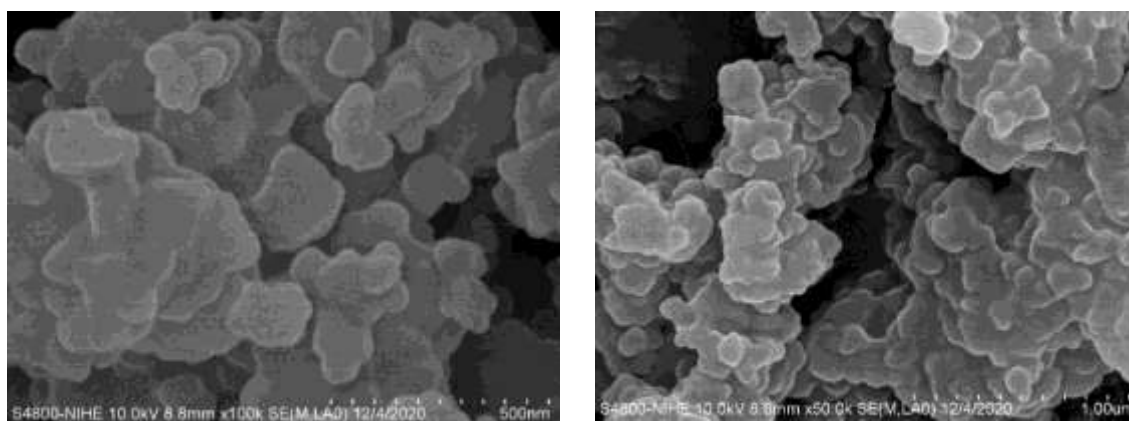
Kết quả này góp phần khẳng định sự hình thành lớp phủ Fe_2O_3 trên nền UiO-66-NO_2 , đồng thời cho thấy ảnh hưởng cấu trúc của pha kim loại oxide đến đặc tính xốp của vật liệu composite.



Hình 3.17: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ (BET)
của vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂

Ảnh SEM của vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ (Hình 3.18) không cho thấy sự hiện diện rõ ràng của các hạt Fe₂O₃, có thể do kích thước nhỏ và mức độ phân tán cao của chúng trên bề mặt vật liệu nền. Tuy nhiên, có thể quan sát một số hạt nhỏ hơn đáng kể so với các tinh thể UiO-66-NO₂, được cho là các hạt Fe₂O₃ phân bố trên bề mặt chất mang.

Đáng chú ý, hình thái đặc trưng của UiO-66-NO₂ vẫn được bảo toàn sau quá trình mang Fe₂O₃, không có dấu hiệu của sự biến dạng cấu trúc. Kết hợp với kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy cấu trúc tinh thể của khung MOF không bị ảnh hưởng, điều này cho phép khẳng định rằng quá trình kết hợp Fe₂O₃ không làm phá vỡ cấu trúc tinh thể cũng như hình thái của vật liệu UiO-66-NO₂.

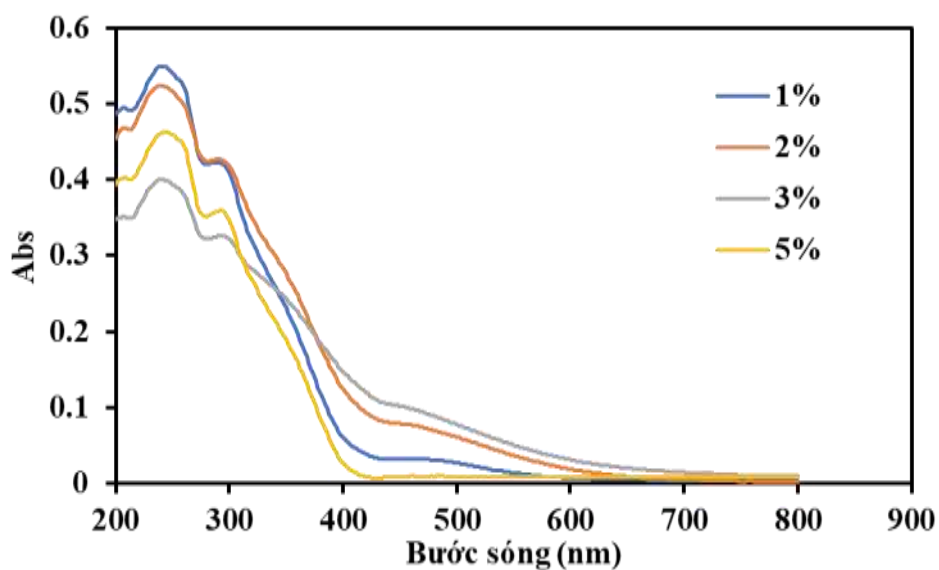


Hình 3.18: Ảnh SEM của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$

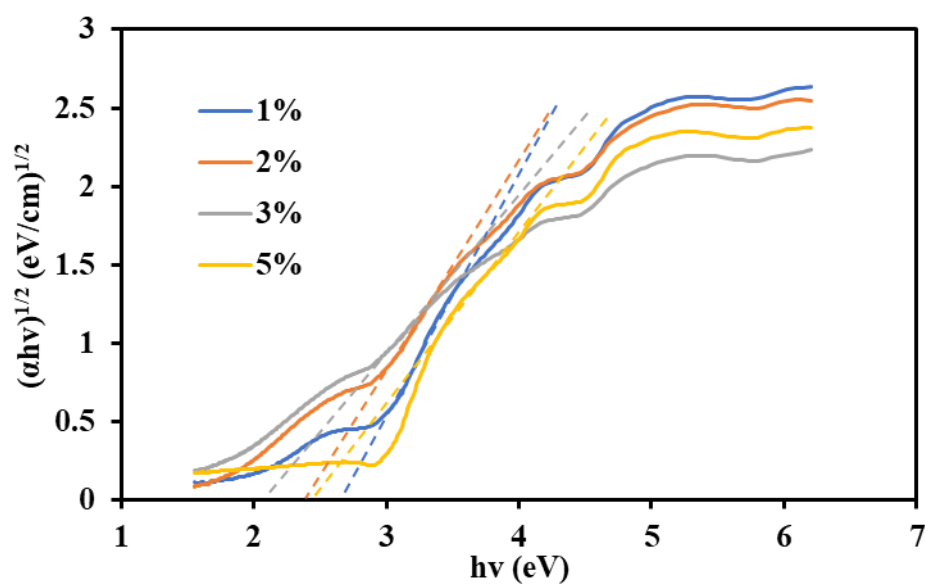
Hình 3.19 trình bày phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) của các mẫu vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ với hàm lượng Fe_2O_3 khác nhau. Có thể quan sát thấy rằng khi hàm lượng Fe_2O_3 tăng, các đỉnh hấp thụ ánh sáng có xu hướng dịch chuyển về phía vùng khả kiến, đồng thời cường độ hấp thụ trong vùng này cũng tăng lên rõ rệt. Sự gia tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến cho thấy hiệu quả của việc đưa Fe_2O_3 - một vật liệu bán dẫn có khả năng hấp thụ ánh sáng tốt - lên nền MOF.

Năng lượng vùng cấm của các mẫu được tính toán từ đường cong Tauc (Hình 3.20), cho giá trị lần lượt là 2,7 eV, 2,4 eV, và 2,1 eV tương ứng với các hàm lượng Fe_2O_3 là 1%, 2%, và 3%. Sự giảm dần của năng lượng vùng cấm theo hàm lượng Fe_2O_3 chứng tỏ rằng sự hiện diện của Fe_2O_3 đã làm mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu về phía bước sóng dài hơn, giúp vật liệu hoạt động hiệu quả hơn dưới ánh sáng mặt trời. Tuy nhiên khi tăng hàm lượng oxide lên 5% có thể gây ra kết tụ/che phủ, thay đổi tán xạ, giảm tỷ lệ diện tích bề mặt phân cách pha và giới hạn mép hấp thụ bởi pha Fe_2O_3 . Điều này dẫn đến giá trị E_g tăng lên 2.5 eV.

Những kết quả này cho thấy quá trình mang Fe_2O_3 lên UiO-66-NO_2 đã thành công, đồng thời cho thấy tiềm năng của hệ vật liệu composite này trong ứng dụng quang xúc tác hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến.



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

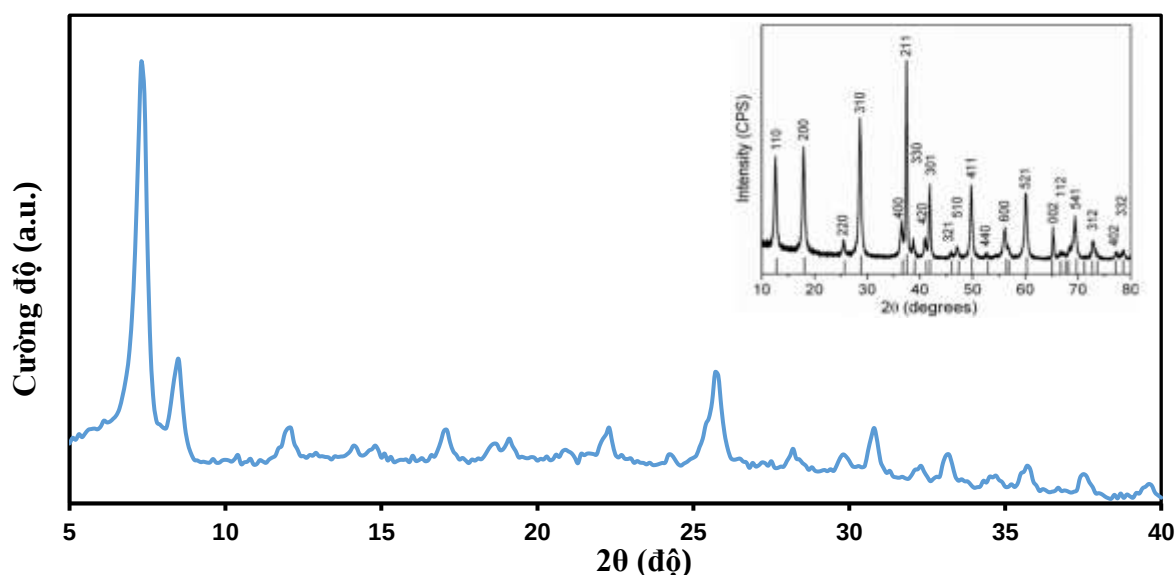


Hình 3.20: Biểu đồ Tauc của vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ với các hàm lượng Fe_2O_3 khác nhau

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

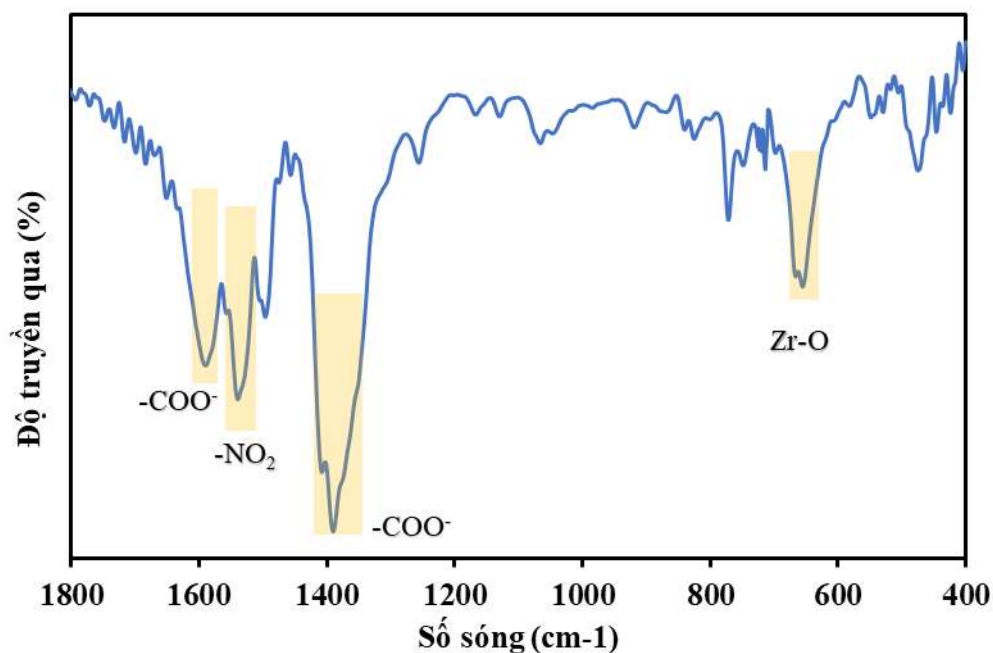
Hình 3.21 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$. Có thể quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của UiO-66- NO_2 vẫn được bảo toàn, cho thấy cấu trúc tinh thể của khung MOF không bị ảnh hưởng sau quá trình mang MnO_2 lên bề mặt.

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.



Hình 3.21: Giản đồ XRD của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$

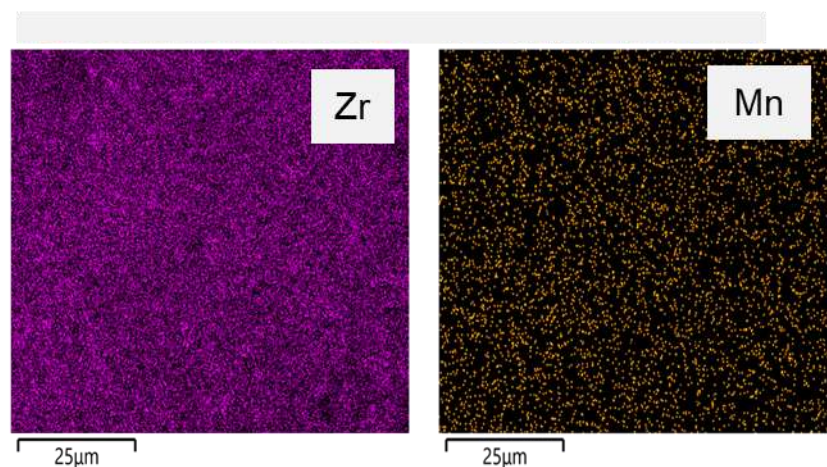
Phổ ATR-FTIR của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ thu được (Hình 3.22) cho thấy các đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 1600 cm^{-1} và 1400 cm^{-1} , tương ứng với dao động đối xứng và bất đối xứng của nhóm carboxylate ($-\text{COO}^-$) liên kết với ion kim loại trung tâm. Bên cạnh đó, có xuất hiện đỉnh hấp thụ đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết Zr-O tại 660 cm^{-1} , cùng với đỉnh đặc trưng cho dao động của nhóm chức nitro ($-\text{NO}_2$) tại 1550 cm^{-1} [20]. Không thấy sự xuất hiện của các đỉnh peak đặc trưng cho liên kết Mn-O , điều này có thể do hàm lượng oxide trong vật liệu composite $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ là rất nhỏ, chỉ chiếm vài %. Kết quả cho thấy quá trình đưa MnO_2 lên UiO-66-NO_2 không gây ảnh hưởng đến cấu trúc MOF.



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

Hình 3.23 trình bày phổ EDX-mapping của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$, cho thấy cả hai nguyên tố mangan (Mn) và zirconium (Zr) đều được phân bố đồng đều trên toàn bộ bề mặt vật liệu. Sự phân bố đồng nhất của Mn cho thấy quá trình mang MnO_2 lên khung MOF đã diễn ra hiệu quả.

Kết hợp với các kết quả phân tích từ giản đồ XRD và phổ ATR-FTIR, có thể khẳng định rằng vật liệu composite $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ đã được tổng hợp thành công với mức độ phân tán tốt và cấu trúc ổn định.

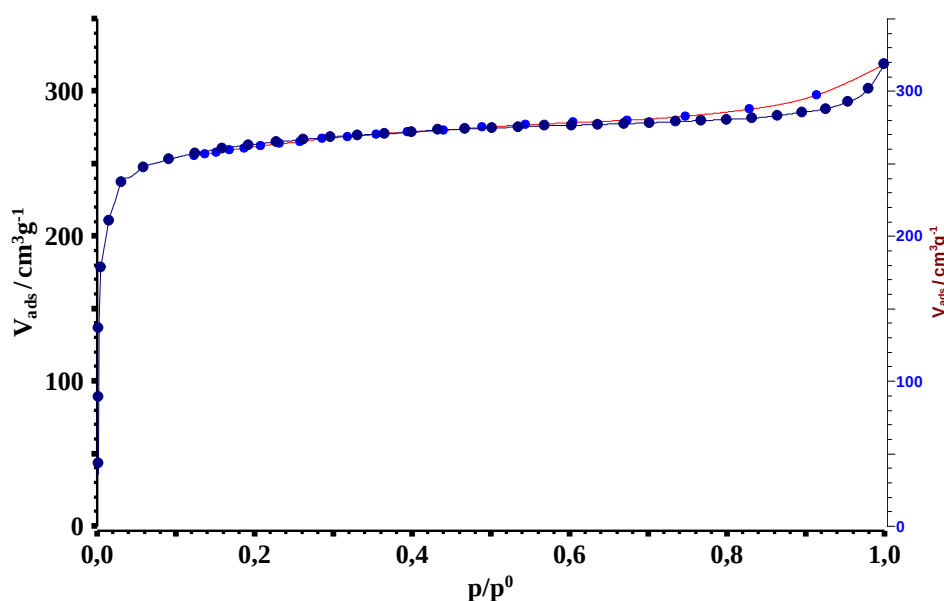


Hình 3.23: Phổ EDX-mapping của Zr và Mn trong vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ 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.

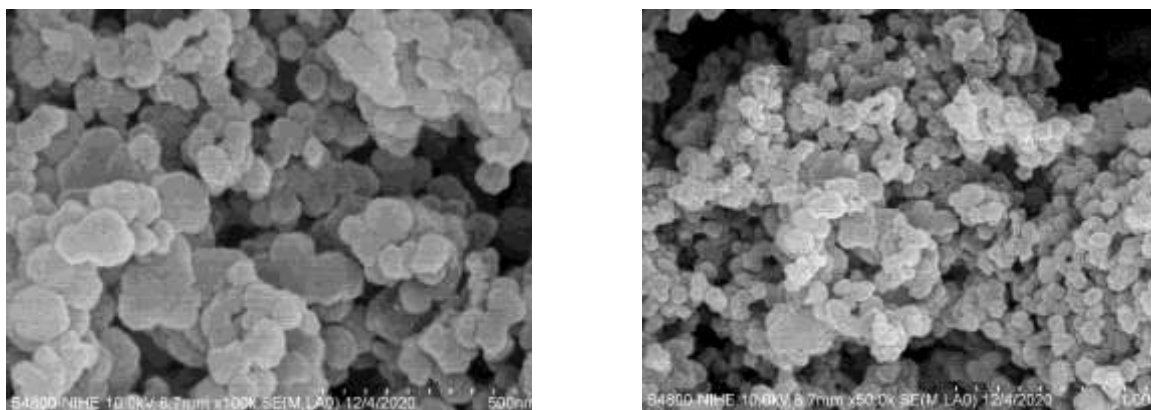
Kết quả phân tích cho thấy diện tích bề mặt riêng của vật liệu là $808,47 \text{ m}^2/\text{g}$, thấp hơn so với mẫu UiO-66-NO_2 ban đầu ($970,24 \text{ m}^2/\text{g}$). Sự suy giảm này có thể được lý giải là do sự hình thành và phân bố của MnO_2 đã phần nào che phủ các lỗ xốp trên bề mặt khung MOF,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



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 của vật liệu (Hình 3.25) cho thấy, vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ có kích thước trung bình khoảng 60 nm, sự có mặt của một số hạt có kích thước nhỏ hơn đáng kể so với các hạt UiO-66-NO_2 có thể là vật liệu MnO_2 được mang lên bề mặt vật liệu UiO-66-NO_2 .

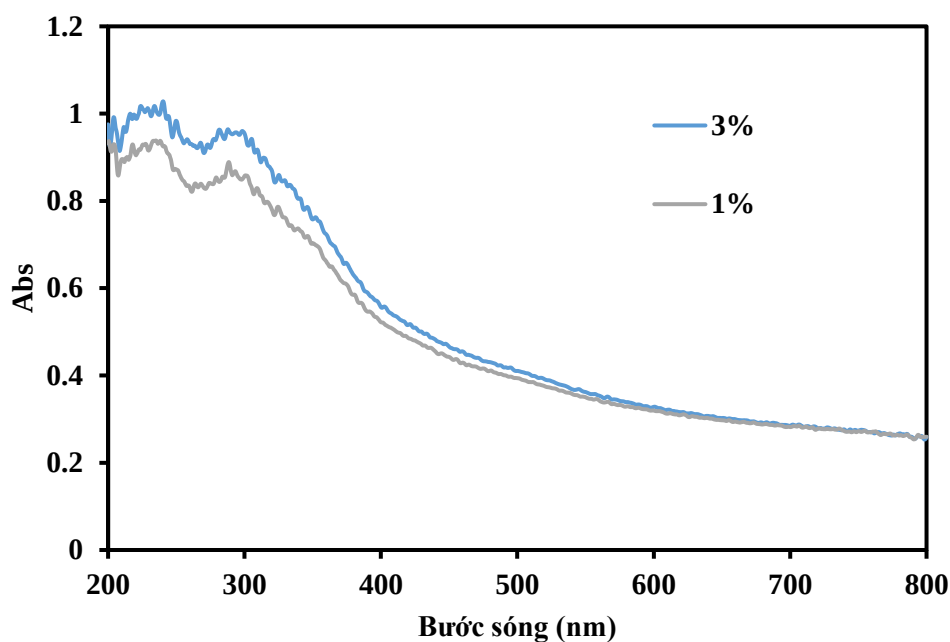


Hình 3.25: Ảnh SEM của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$

Hình 3.26 trình bày phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) của các mẫu vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ với hàm lượng MnO_2 khác nhau. Quan sát phổ cho thấy rằng, khi hàm lượng MnO_2 tăng, dải hấp thụ ánh sáng có xu hướng dịch chuyển về phía vùng ánh sáng khả kiến, đồng thời cường độ hấp thụ trong vùng này cũng gia tăng rõ rệt. Điều này phản ánh hiệu quả của việc kết hợp MnO_2 - một vật liệu bán dẫn có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng khả kiến - với nền UiO-66-NO_2 .

Năng lượng vùng cấm của các mẫu được xác định thông qua đường cong Tauc, thu được các giá trị lần lượt là 2,29 eV và 2,25 eV tương ứng với các hàm lượng MnO_2 là 1% và 3%. Sự giảm nhẹ năng lượng vùng cấm khi tăng hàm lượng MnO_2 cho thấy vật liệu có khả năng hấp thụ hiệu quả hơn trong vùng bước sóng dài, qua đó mở rộng khả năng ứng dụng trong các quá trình quang xúc tác dưới ánh sáng khả kiến.

Những kết quả này khẳng định rằng quá trình mang MnO_2 lên bề mặt UiO-66-NO_2 đã được thực hiện thành công, và sự kết hợp này mang lại hiệu quả tích cực trong việc điều chỉnh đặc tính quang học của vật liệu.



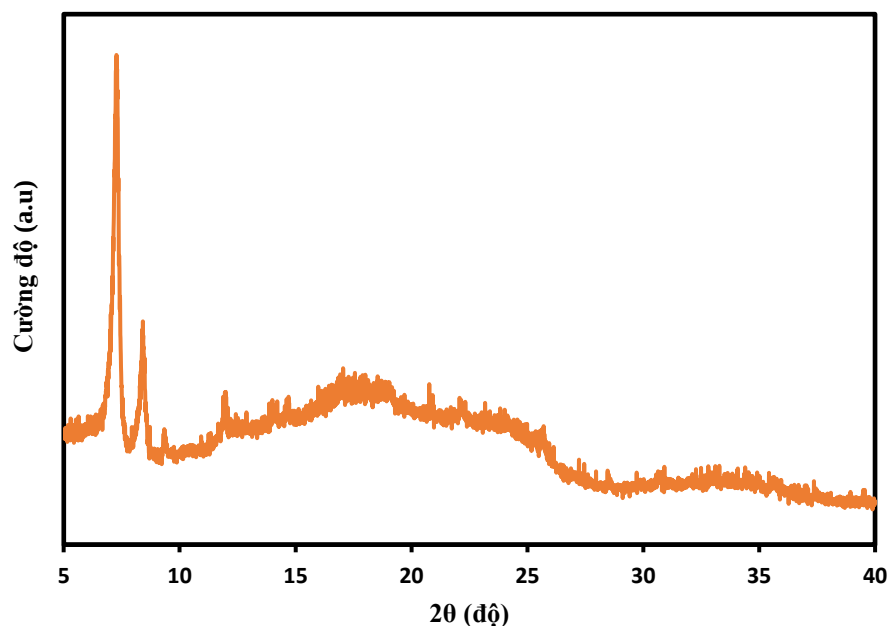
Hình 3.26: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ với các hàm lượng MnO_2 khác nhau

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

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

Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ được thể hiện trong Hình 3.27 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của khung UiO-66-NO_2 vẫn được bảo toàn rõ ràng, chứng tỏ cấu trúc tinh thể của MOF không bị phá vỡ trong quá trình phủ lên màng PA. Tuy nhiên, các đỉnh đặc trưng của CuO tại các góc $2\theta = 35,5^\circ$, $38,7^\circ$ và $48,6^\circ$, tương ứng với các mặt tinh thể (110), (002) và (111), không được quan sát thấy trên giản đồ XRD.

Nguyên nhân có thể là do lượng CuO phân tán trên bề mặt vật liệu tương đối thấp hoặc tồn tại dưới dạng hạt có kích thước nhỏ, khiến tín hiệu nhiễu xạ yếu và nằm dưới giới hạn phát hiện của phương pháp XRD.



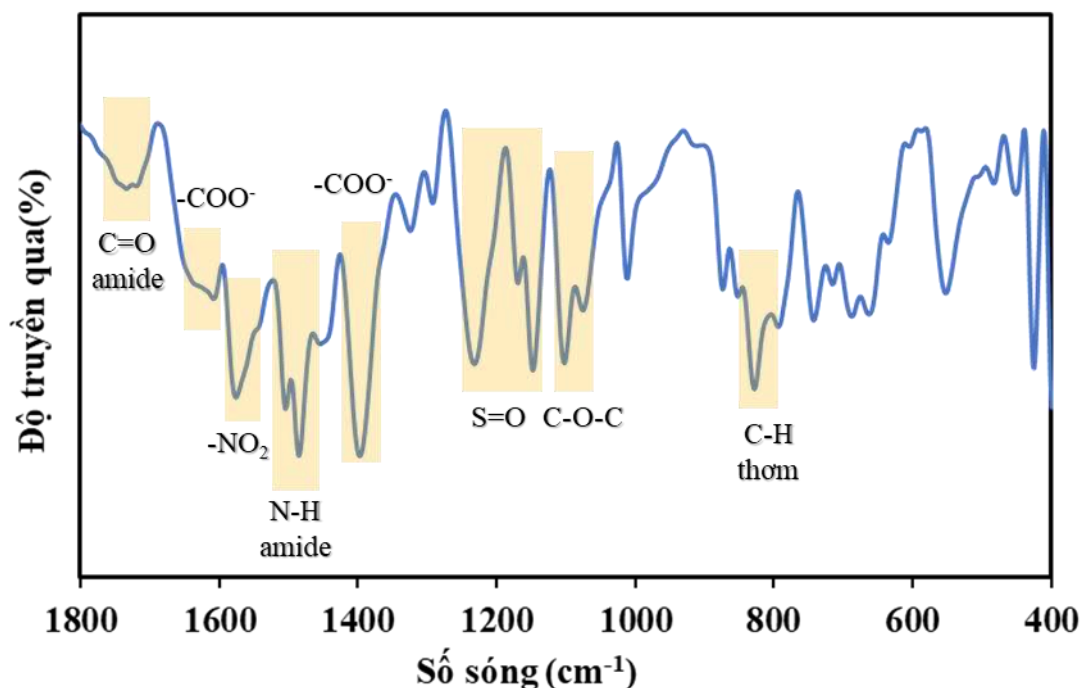
Hình 3.27: Giải đồ XRD của màng CuO/UIO-66-NO₂/TFC-PA

Hình 3.28 trình bày phổ phổ ATR-FTIR của màng CuO/UIO-66-NO₂/TFC-PA. Có thể nhận thấy rằng, do hàm lượng vật liệu CuO/UIO-66-NO₂ được phân tán trên bề mặt màng ở mức thấp, nên cường độ các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho UiO-66-NO₂ trong phổ IR của màng yếu hơn so với phổ của vật liệu ở dạng bột nguyên mẫu.

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.

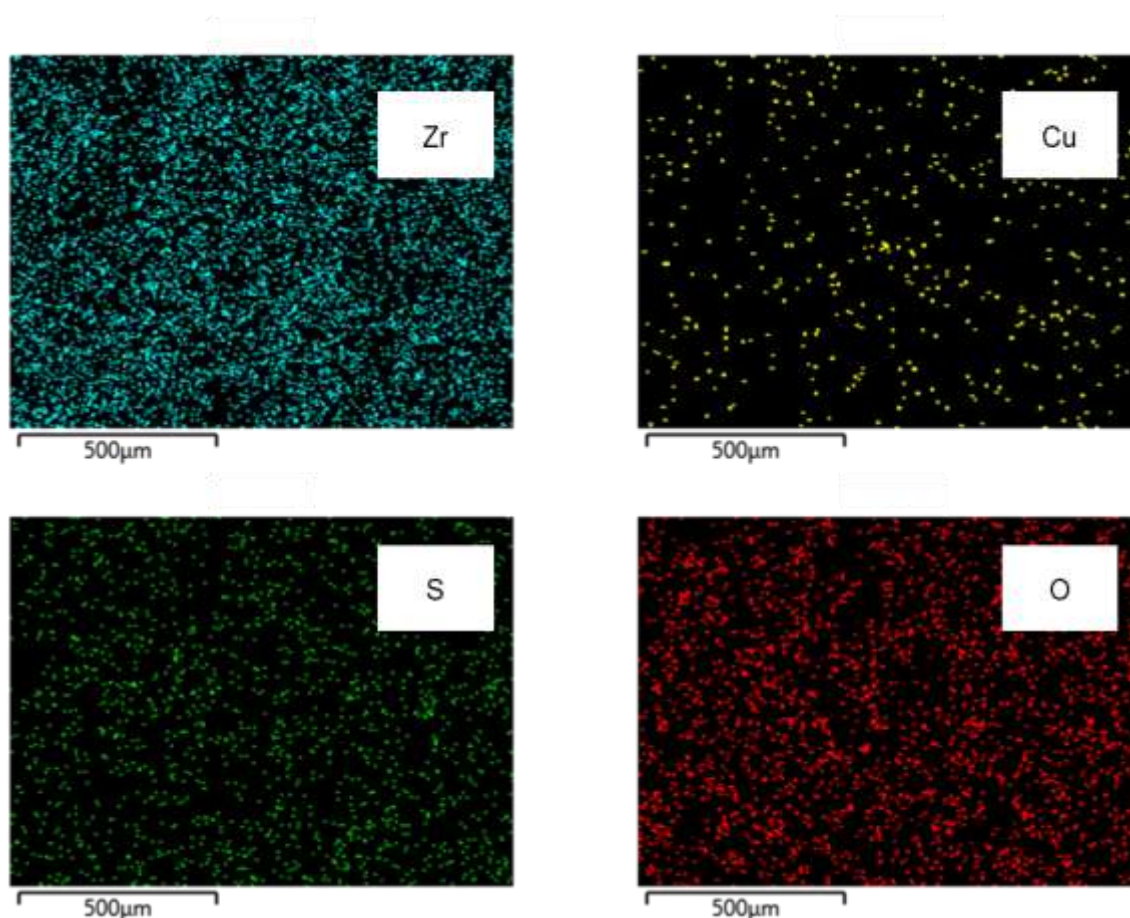
Những phân tích trên cho thấy quá trình phân tán vật liệu xúc tác CuO/UIO-66-NO₂ vào lớp PA không gây ảnh hưởng đến cấu trúc của MOF UiO-66-NO₂.



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

Hình 3.29 thể hiện phổ EDX-mapping của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA, cho thấy các nguyên tố được phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt màng. Cụ thể, nguyên tố Zr - đại diện cho thành phần của UiO-66-NO₂ - và nguyên tố S - đặc trưng cho màng nền PSf - đều xuất hiện với mật độ cao, phản ánh đúng thành phần cấu trúc của vật liệu.

Ngược lại, nguyên tố Cu được phân bố với mật độ thấp hơn, điều này hoàn toàn phù hợp với hàm lượng CuO thấp được sử dụng trong quá trình tổng hợp. Việc đồng thời quan sát được sự hiện diện của các nguyên tố Zr, S và Cu trên bản đồ phân bố nguyên tố không chỉ xác nhận sự hiện diện của từng thành phần cấu thành vật liệu, mà còn là bằng chứng rõ ràng cho sự kết hợp thành công của hệ xúc tác CuO/UiO-66-NO₂ trên bề mặt màng polysulfone.

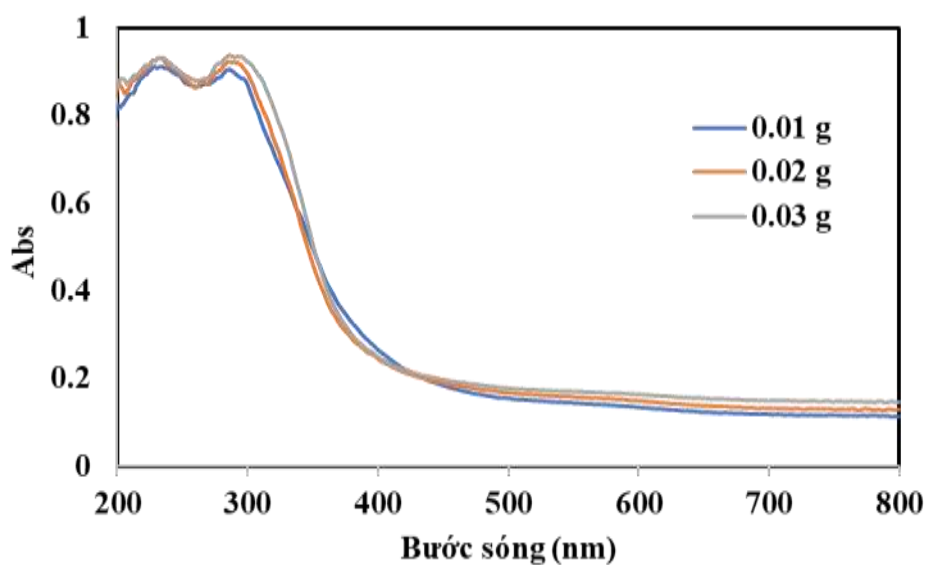


Hình 3.29: Phổ EDX-mapping của Zr, Cu, O và S
trong màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA

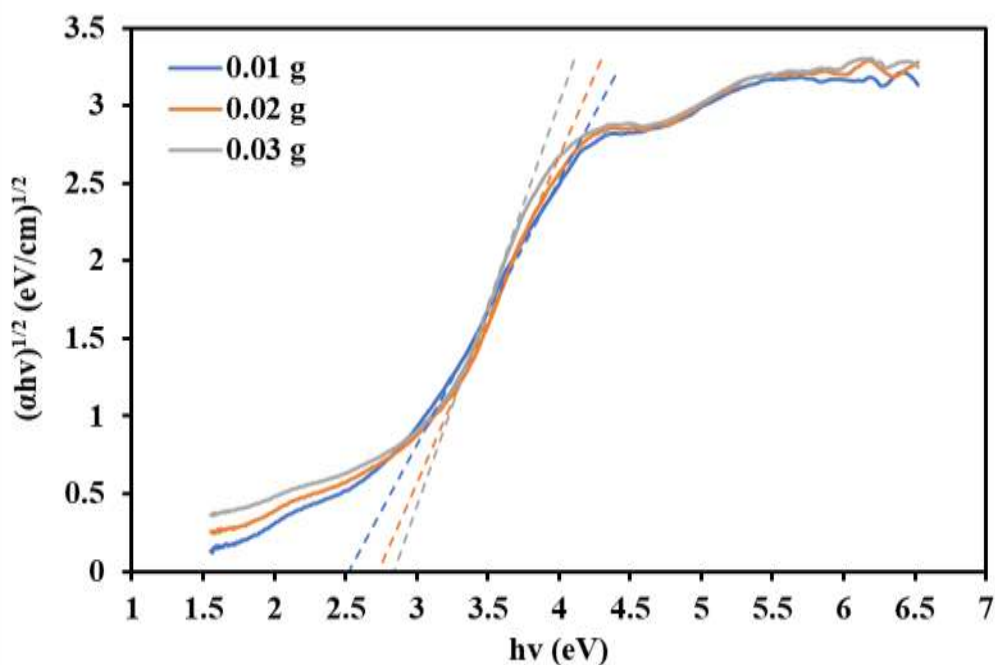
Hình 3.30 trình bày phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) của các màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA với hàm lượng CuO/UiO-66-NO₂ khác nhau. Có thể quan sát thấy các mẫu màng đều có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng ánh sáng khả kiến ($\lambda \geq 400$ nm).

Năng lượng vùng cấm của các mẫu được tính toán từ đường cong Tauc (Hình 3.31), cho giá trị lần lượt là 2,5 eV, 2,7 eV, và 2,8 eV tương ứng với các hàm lượng CuO/UiO-66-NO₂ là 0,01 g, 0,02 g, và 0,03 g. Sự tăng dần của năng lượng vùng cấm theo hàm lượng CuO/UiO-66-NO₂ có thể do lượng vật liệu đưa lên màng đã vượt quá lượng tối ưu dẫn đến sự kết tụ/che phủ, thay đổi tán xạ và giảm tỷ lệ diện tích bề mặt phân cách pha.

Những kết quả này cho thấy quá trình mang CuO/UiO-66-NO₂ lên màng TFC-PA đã thành công, đồng thời cho thấy tiềm năng của hệ màng composite này trong ứng dụng quang xúc tác hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến.



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

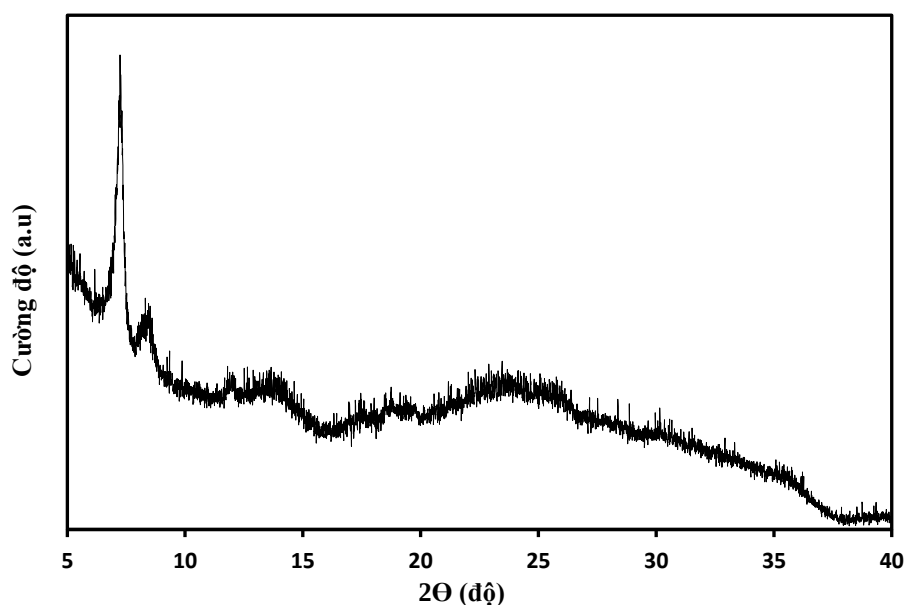


Hình 3.31: Biểu đồ Tauc của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA với các hàm lượng CuO/UiO-66-NO₂ khác nhau

3.2.2. Đặc trưng của màng xúc tác quang $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Giải đồ nhiễu xạ tia X của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$ (Hình 3.32) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của $\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ vẫn được giữ nguyên, chứng tỏ cấu trúc tinh thể của vật liệu MOF không bị ảnh hưởng sau khi được cố định lên bề mặt màng PA.

Tương tự như quan sát đã ghi nhận ở vật liệu $\text{CuO}/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$, các đỉnh đặc trưng của Fe_2O_3 cũng không xuất hiện rõ ràng trong giải đồ XRD, có thể do hàm lượng Fe_2O_3 thấp.



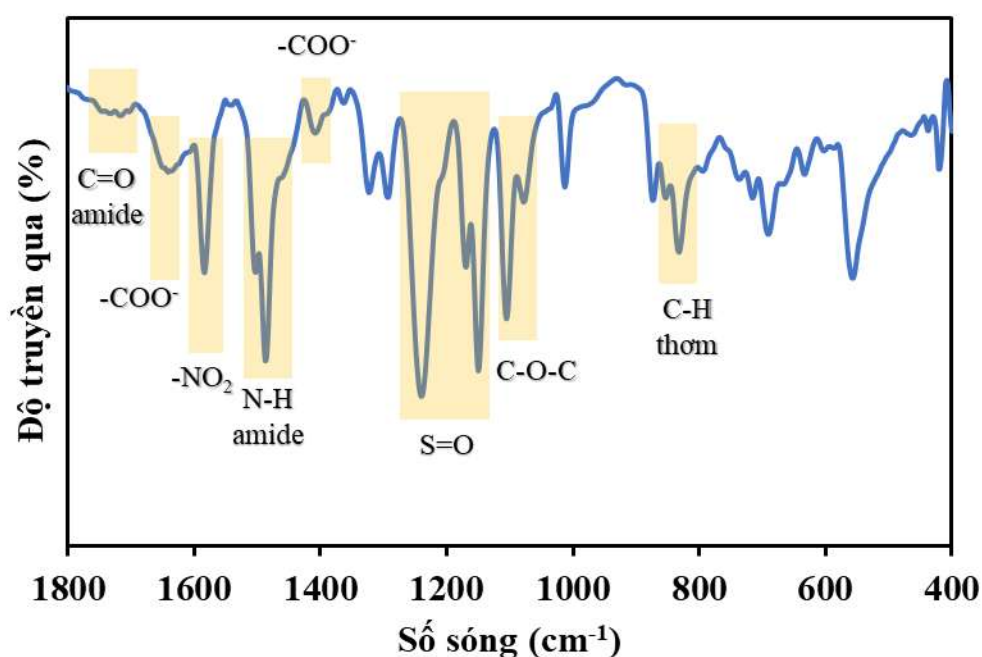
Hình 3.32: Giải đồ XRD của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Kết quả phổ ATR-FTIR của màng $\text{CuO}/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$ được trình bày trên Hình 3.33 cho thấy các đỉnh thụ đặc trưng cho $\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ có xuất hiện nhưng tín hiệu nhỏ hơn so với tại phổ của vật liệu ở dạng bột. Điều này có thể là do hàm lượng vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ được phân tán trên bề mặt màng ở mức thấp.

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 $\text{S}=\text{O}$, đỉnh ở 1100 cm^{-1} tương ứng với liên kết $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, trong khi đỉnh tại 830 cm^{-1} đại diện cho liên kết $\text{C}-\text{H}$ 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.

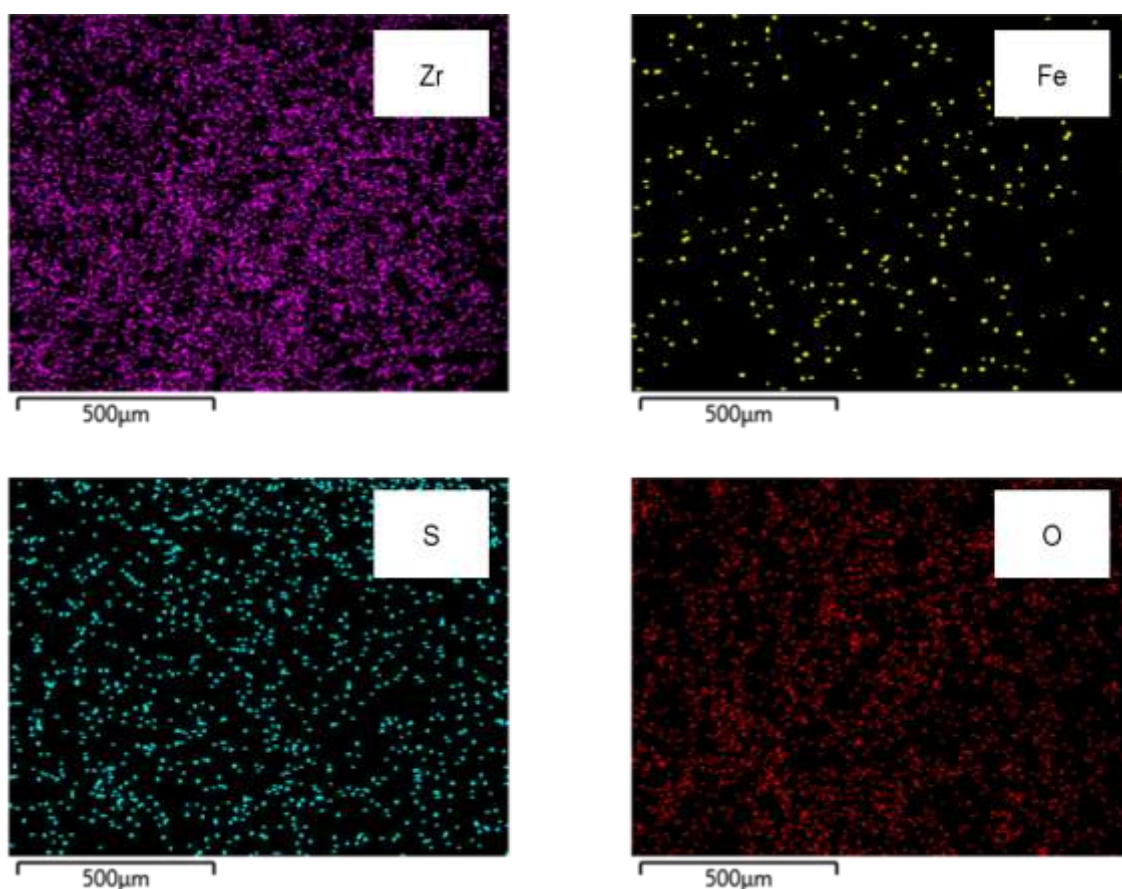
Những phân tích trên cho thấy quá trình phân tán vật liệu xúc tác $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ vào lớp PA không gây ảnh hưởng đến cấu trúc của MOF $\text{UiO}-66\text{-NO}_2$.



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

Hình 3.34 cũng cho thấy sự phân bố tương đối đồng đều của các nguyên tố sắt (Fe) và zirconium (Zr) trên bề mặt màng, phù hợp với tỷ lệ 1% Fe_2O_3 được đưa vào hệ vật liệu $\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ trong quá trình tổng hợp. Mật độ phân bố nguyên tố phản ánh đúng hàm lượng các thành phần cấu thành, đồng thời không xuất hiện hiện tượng kết tụ cục bộ.

Dựa trên phổ EDX-mapping và đánh giá trực quan từ hình ảnh phân tích, có thể khẳng định rằng vật liệu xúc tác quang $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ đã được cố định thành công trên bề mặt màng, đồng thời đảm bảo sự đồng nhất và ổn định trong cấu trúc composite.



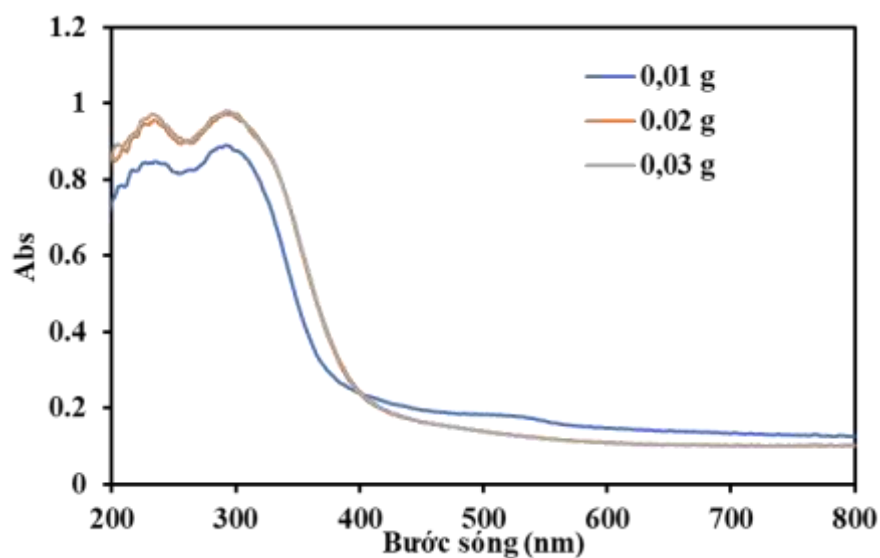
Hình 3.34: Phổ EDX-mapping của Zr, Fe, S và O
trong màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Hình 3.35 trình bày phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) của các màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ với hàm lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ khác nhau. Có thể quan sát thấy các mẫu màng đều có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng ánh sáng khả kiến ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$). Trong đó, cường độ hấp thụ ánh sáng của màng tăng khi hàm lượng vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ tăng từ 0,01 lên 0,02 g và không có sự thay đổi khi hàm lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ tăng từ 0,02 lên 0,03 g.

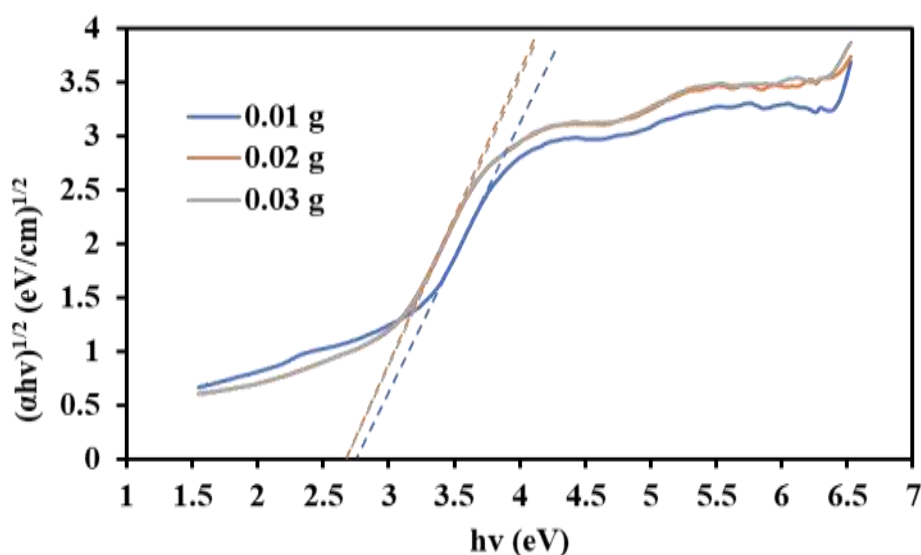
Năng lượng vùng cấm của các mẫu được tính toán từ đường cong Tauc (Hình 3.36), cho giá trị lần lượt là 2,7 eV, 2,6 eV, và 2,6 eV tương ứng với các hàm lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ là 0,01 g, 0,02 g, và 0,03 g. Sự giảm dần của năng lượng vùng cấm theo hàm lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ chứng tỏ rằng sự hiện diện của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-}$

66-NO₂ đã làm mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu về phía bước sóng dài hơn, giúp vật liệu hoạt động hiệu quả hơn dưới ánh sáng mặt trời.

Những kết quả này cho thấy quá trình mang Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ lên màng TFC-PA đã thành công, đồng thời cho thấy tiềm năng của hệ màng composite này trong ứng dụng quang xúc tác hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến.



Hình 3.35: Phổ UV-Vis DRS của màng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA với các hàm lượng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ khác nhau

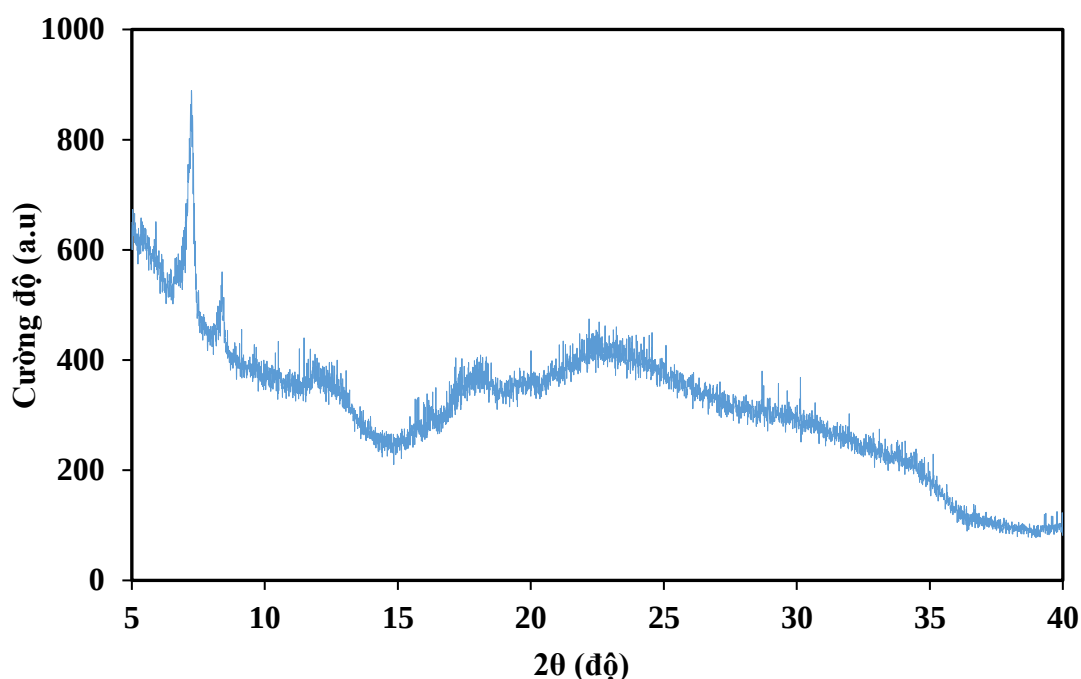


Hình 3.36: Đồ thị đường cong Tauc của màng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA với các hàm lượng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ khác nhau

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 giản đồ nhiễu xạ tia X của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$. Có thể quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của lớp màng PA cũng như các đỉnh đặc trưng cho UiO-66-NO_2 vẫn được bảo toàn rõ ràng, cho thấy cấu trúc tinh thể của MOF không bị ảnh hưởng sau quá trình cố định lên màng.

Tuy nhiên, các đỉnh đặc trưng cho MnO_2 không xuất hiện trong giản đồ XRD. Nguyên nhân có thể là do hàm lượng MnO_2 được mang lên UiO-66-NO_2 và cố định lên màng ở mức rất thấp dẫn đến tín hiệu nhiễu xạ yếu, nên đã bị tín hiệu mạnh mẽ của màng che lấp.



Hình 3.37: Giản đồ XRD của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

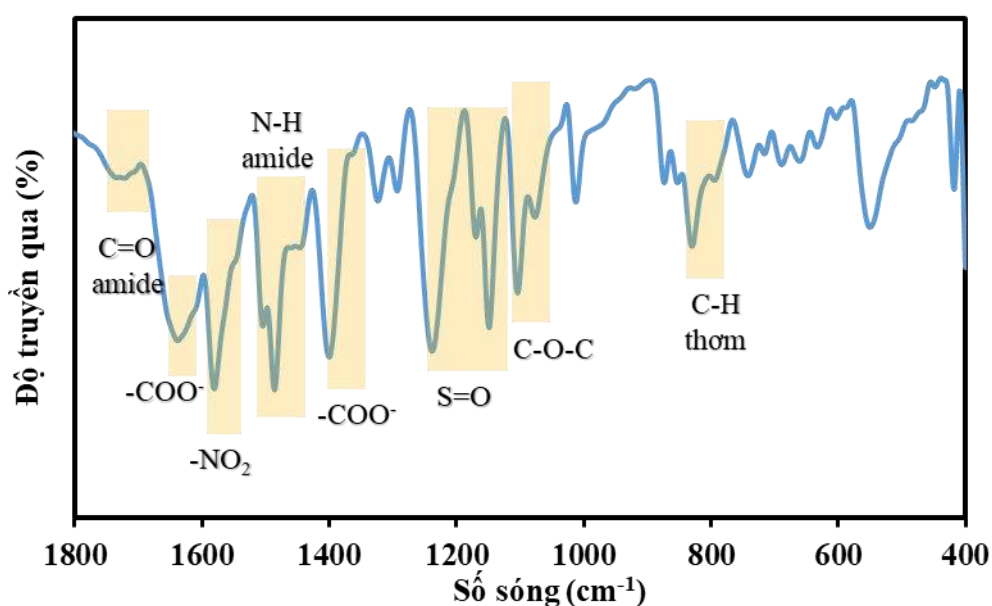
Hình 3.38 trình bày phổ ATR-FTIR của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$. Có thể nhận thấy rằng, do hàm lượng vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ được phân tán trên bề mặt màng ở mức thấp, nên cường độ các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho UiO-66-NO_2 của màng yếu hơn so với phổ của 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.

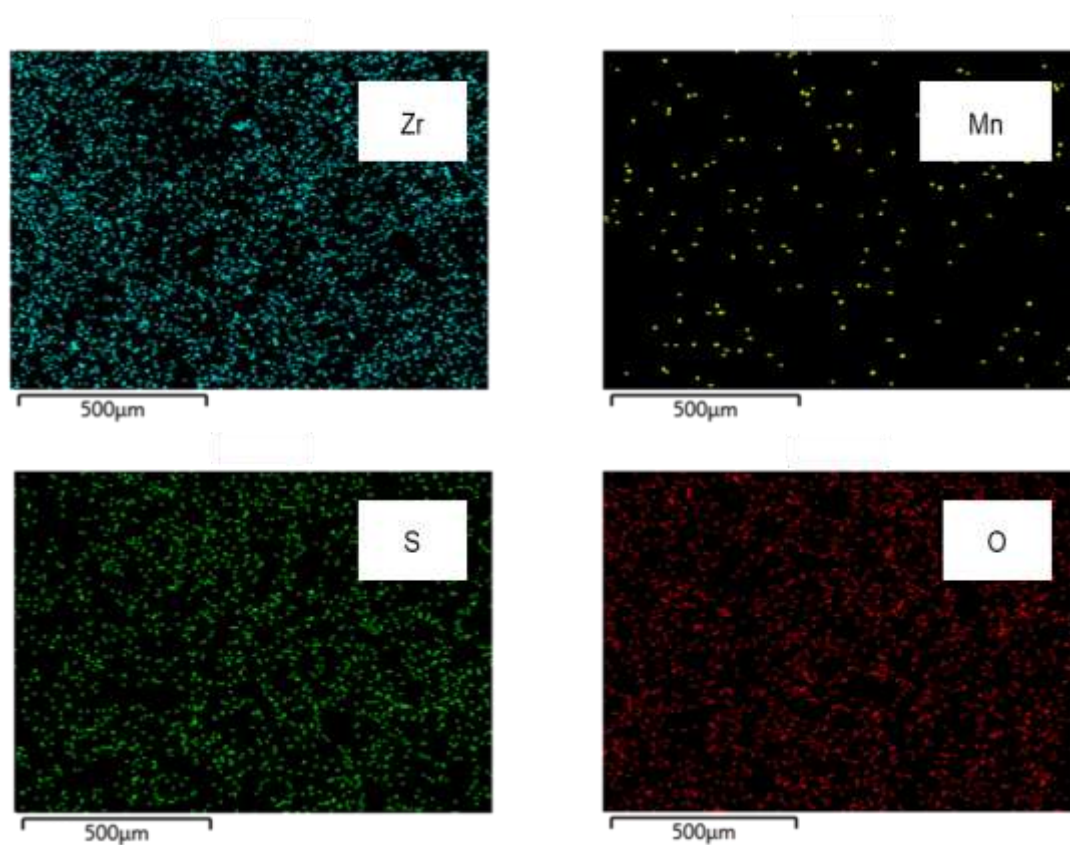
Những phân tích trên cho thấy quá trình phân tán vật liệu xúc tác $\text{MnO}_2/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ vào lớp PA không gây ảnh hưởng đến cấu trúc của MOF $\text{UiO}-66\text{-NO}_2$.



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

Hình 3.39 thể hiện phổ EDX-mapping của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$, cho thấy nguyên tố mangan (Mn), zirconium (Zr), oxy (O) và lưu huỳnh (S) được phân bố tương đối đồng đều trên toàn bộ bề mặt màng. Mật độ phân bố của hai nguyên tố này phù hợp với tỷ lệ MnO_2 được đưa lên $\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ trong quá trình tổng hợp vật liệu.

Dựa trên quan sát trực quan từ hình ảnh phân tích và kết quả định vị nguyên tố, có thể khẳng định rằng vật liệu xúc tác quang $\text{MnO}_2/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ đã được cố định thành công trên bề mặt màng, đảm bảo sự phân tán đồng đều và tính đồng nhất cần thiết cho các ứng dụng xúc tác quang sau này.

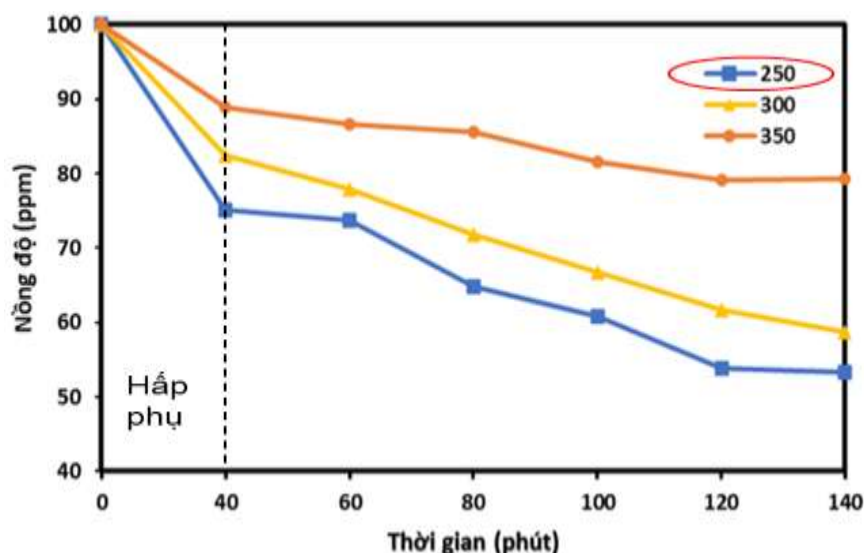


Hình 3.39: Phổ EDX-mapping của Zr, Mn, S và O
trong màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

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

3.3.1. Vật liệu CuO/UiO-66-NO₂

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



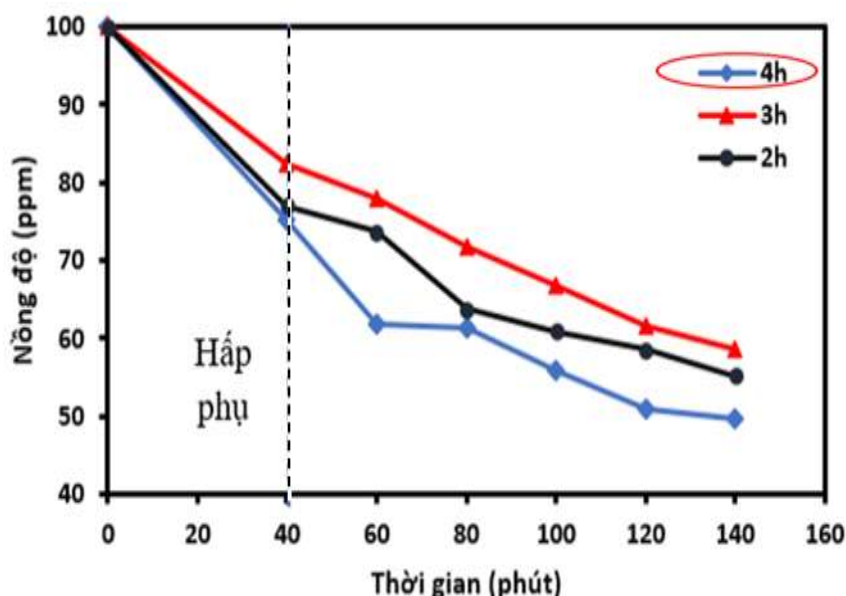
Hình 3.40: Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO₂

Từ Hình 3.40 cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng, khả năng hấp phụ của vật liệu giảm đáng kể. Nguyên nhân có thể do UiO-66-NO₂ bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ trên 200 °C, và sự phân hủy này trở nên rõ rệt hơn khi nhiệt độ tăng cao hơn, làm phá hủy một phần cấu trúc vật liệu [53]. Hệ quả là hiệu suất hấp phụ bị suy giảm. Ở chiều ngược lại, nhiệt độ cao lại thúc đẩy quá trình nhiệt phân Cu(OH)₂ thành CuO với độ chuyển hóa cao hơn, góp phần nâng cao hiệu quả xúc tác. Do đó, cần cân nhắc giữa lợi ích của việc tạo ra nhiều CuO để cải thiện tính xúc tác và nguy cơ làm suy giảm cấu trúc khung của UiO-66-NO₂ do phân hủy nhiệt.

Kết quả thí nghiệm cho thấy vật liệu nung ở 350 °C có hiệu quả xúc tác thấp nhất, có thể do khung hữu cơ bị phân hủy mạnh ở nhiệt độ này, dẫn đến sự mất mát đáng kể Cu(OH)₂ khỏi bề mặt vật liệu. Trong khi đó, vật liệu nung ở 300 °C cho hiệu quả xúc tác quang thấp hơn so với mẫu nung ở 250 °C. Cụ thể, lượng MB được xử lý bởi các mẫu nung ở 350 °C, 300 °C và 250 °C lần lượt là 9,60 ppm; 21,76 ppm; và

23,81ppm. Từ kết quả đó, nhiệt độ 250 °C được lựa chọn là điều kiện nung tối ưu để tổng hợp các mẫu vật liệu cho các thí nghiệm tiếp theo.

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



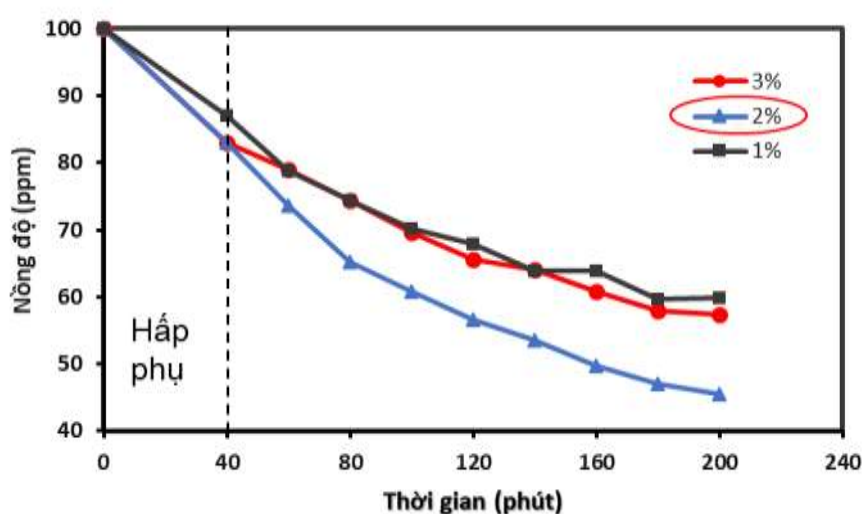
Hình 3.41: Ảnh hưởng thời gian tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO₂

Các mẫu vật liệu được nung ở nhiệt độ 300 °C với các khoảng thời gian 2 giờ, 3 giờ và 4 giờ nhằm khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung đến hiệu quả xúc tác quang. Hình 3.41 thể hiện hiệu suất phân hủy quang của các vật liệu sau xử lý nhiệt. Mặc dù vật liệu nung trong 3 giờ có khả năng hấp phụ thấp hơn so với mẫu nung 2 giờ, nhưng hiệu quả xúc tác quang vẫn cao hơn, cho thấy vai trò quan trọng của giai đoạn hình thành CuO trong việc tăng cường hoạt tính xúc tác. Đáng chú ý, mẫu nung trong 4 giờ đạt hiệu quả xúc tác cao nhất. Cụ thể, lượng MB bị phân hủy tương ứng với các mẫu nung trong 2 giờ, 3 giờ và 4 giờ lần lượt là 21,81 ppm; 23,81 ppm; và 25,59 ppm. Từ kết quả này, thời gian nung 4 giờ được xác định là điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu xúc tác quang 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, khi tải CuO với hàm lượng 2 % lên nền UiO-66-NO₂, 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.



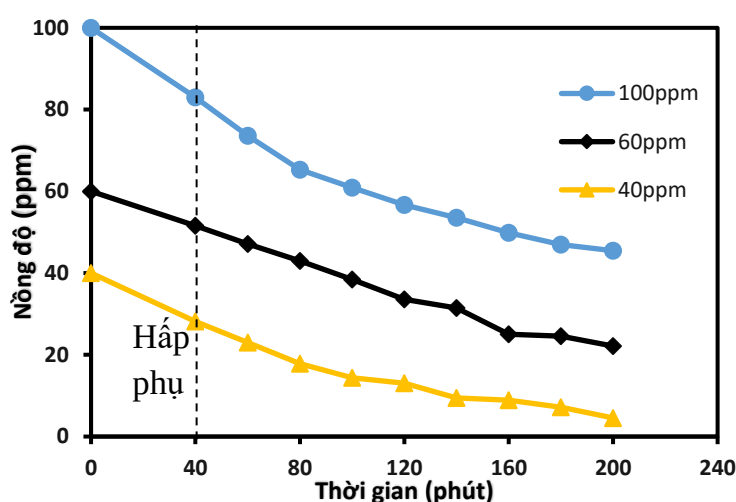
Hình 3.42: Ảnh hưởng lượng CuO được mang lên UiO-66-NO₂ đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO₂

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

Nhằm xác định nồng độ ban đầu tối ưu mà vật liệu có thể xử lý hoàn toàn thuốc nhuộm, các thí nghiệm được tiến hành với nhiều giá trị nồng độ MB khác nhau.

Kết quả thể hiện trong Hình 3.43 cho thấy, ở nồng độ ban đầu 40 ppm, vật liệu đạt hiệu quả xử lý quang xúc tác cao nhất, lên tới 83,9%. Khi tăng nồng độ ban đầu lên 60 ppm và 100 ppm, hiệu suất xử lý giảm xuống còn lần lượt 56% và 45%.

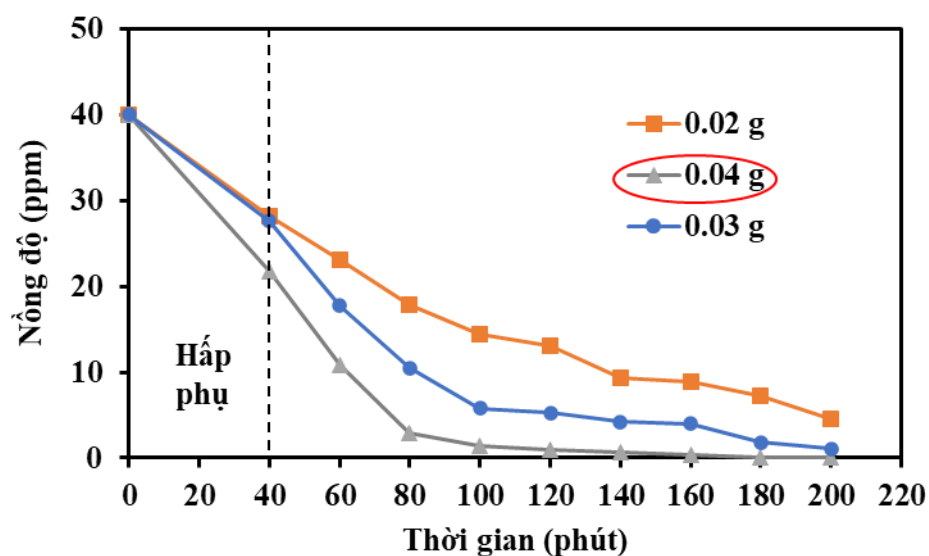
Xét tổng hiệu quả hấp phụ và xúc tác quang, các giá trị thu được tương ứng với các nồng độ ban đầu 40, 60 và 100 ppm lần lượt là 89,8%; 63,2%; và 54,5%. Kết quả này cho thấy vật liệu hoạt động hiệu quả nhất ở nồng độ MB ban đầu là 40 ppm, tại đó quá trình hấp phụ và phân hủy quang học diễn ra đồng thời và tối ưu.



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

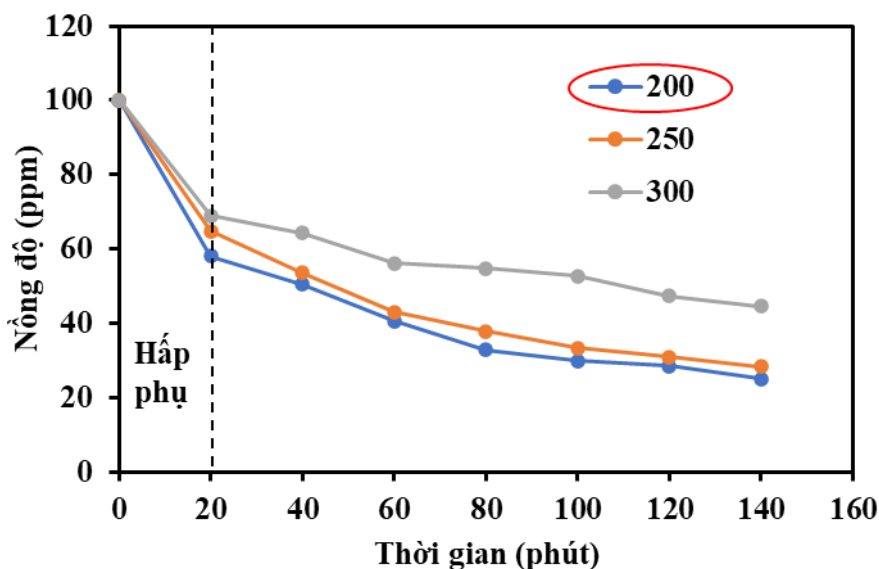
Hình 3.44 cho thấy rằng khi tăng khối lượng chất xúc tác, tốc độ phân hủy MB cũng tăng lên. Cụ thể, với 0,03 gam vật liệu, MB được xử lý hoàn toàn sau 200 phút, trong khi với 0,04 gam, thời gian xử lý rút ngắn còn 160 phút. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng khối lượng vật liệu vượt quá ngưỡng tối ưu, các hạt xúc tác trên bề mặt có xu hướng che chắn ánh sáng, làm giảm khả năng tiếp xúc của ánh sáng với các hạt xúc tác nằm sâu trong pha phản ứng. Điều này dẫn đến hiện tượng bão hòa ánh sáng và làm suy giảm hiệu quả xúc tác quang tổng thể.



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



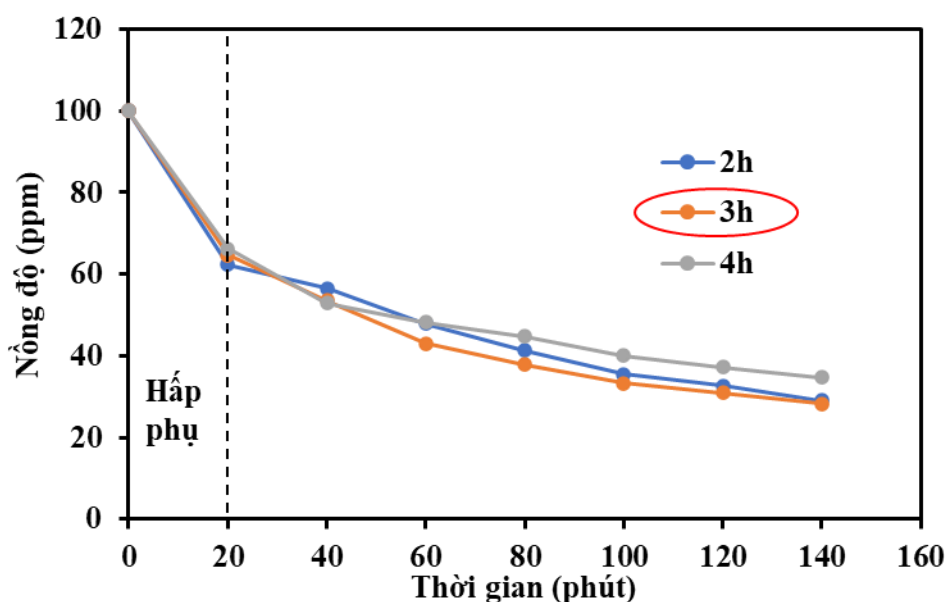
Hình 3.45: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng xúc tác quang của Fe₂O₃/UiO-66-NO₂

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 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$. 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ có xu hướng tương tự như vật liệu $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$. Kết quả này một lần nữa cho thấy vật liệu nền UiO-66- NO_2 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ là 200 °C.

3.3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$

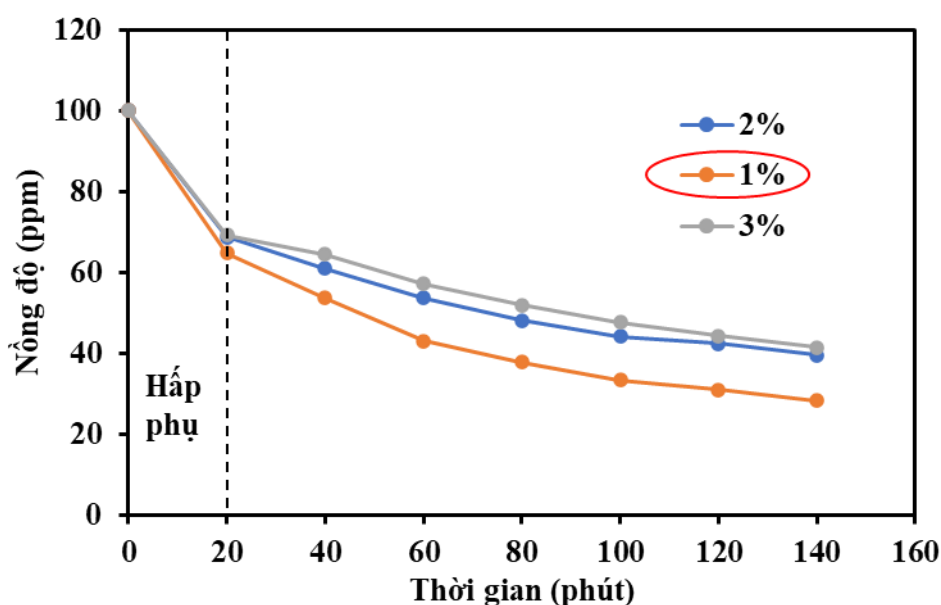


Hình 3.46: Ảnh hưởng của thời gian nung đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$

Sau khi tìm được điều kiện nhiệt độ nung tối ưu là 200 °C ta tiến hành khảo sát với các mẫu thời gian nung để tìm được thời gian nung thích hợp. Tiến hành khảo sát với các thời gian nung là 2, 3, 4 giờ. Hoạt tính xúc tác của các vật liệu thu được được trình bày ở Hình 3.46.

Kết quả cho thấy, nhiệt độ nung ảnh hưởng không đáng kể đến hiệu quả xử lý quang của vật liệu. Từ đồ thị ta thấy thời gian nung 3 giờ cho kết quả xúc tác hiệu quả nhất sau đó đến 2 giờ và 4 giờ là thấp nhất có thể do cấu trúc UiO-66-NO₂ bị phân hủy một phần nhỏ khi nung quá lâu.

3.3.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng Fe₂O₃ mang trên UiO-66-NO₂ đến khả năng xúc tác quang của Fe₂O₃/UiO-66-NO₂



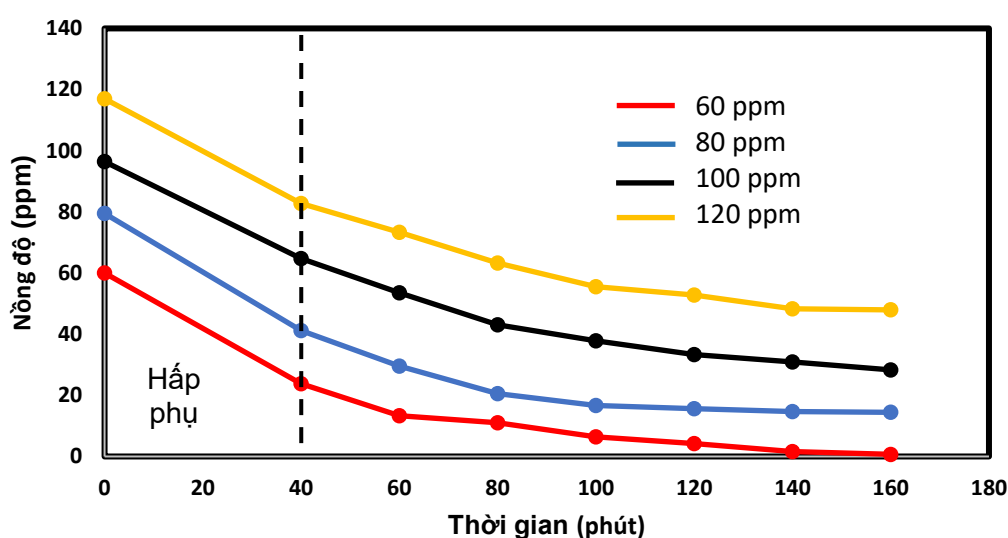
Hình 3.47: Ảnh hưởng của hàm lượng Fe₂O₃ mang lên UiO-66-NO₂ đến khả năng xúc tác quang của Fe₂O₃/UiO-66-NO₂

Fe₂O₃ có hàm lượng so với UiO-66-NO₂ khoảng 1%, 2%, 3% được đưa lên vật liệu mang. Hình 3.40 biểu thị hiệu quả xử lý MB của xúc tác quang hóa thu được.

Kết quả thể hiện trong Hình 3.47 cho thấy vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ với hàm lượng Fe₂O₃ là 1% đạt hiệu quả xử lý MB cao nhất. Khi tăng thêm hàm lượng Fe₂O₃, hiệu suất quang xúc tác của vật liệu có xu hướng giảm. Tương tự như hệ vật liệu CuO/UiO-66-NO₂, UiO-66-NO₂ đóng vai trò quan trọng trong việc hạn chế sự tái tổ hợp của các cặp điện tử-lỗ trống, từ đó góp phần nâng cao hoạt tính quang xúc tác.

Việc tăng quá mức hàm lượng Fe_2O_3 có thể dẫn đến hiện tượng các hạt kim loại oxide không tiếp xúc hiệu quả với nền UiO-66-NO_2 , làm suy giảm khả năng phân ly và chuyển tải điện tích, từ đó ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu quả xúc tác quang của vật liệu.

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



Hình 3.48: Ảnh hưởng của nồng độ MB đến khả năng xúc tác quang của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$

Thí nghiệm khảo sát với 0,02 g xúc tác được tối ưu hóa các điều kiện ở trên (nhiệt độ nung 250°C , thời gian nung 4 h, hàm lượng Fe_2O_3 1%) với 4 nồng độ MB ban đầu là 60 ppm, 80 ppm, 100 ppm, 120 ppm.

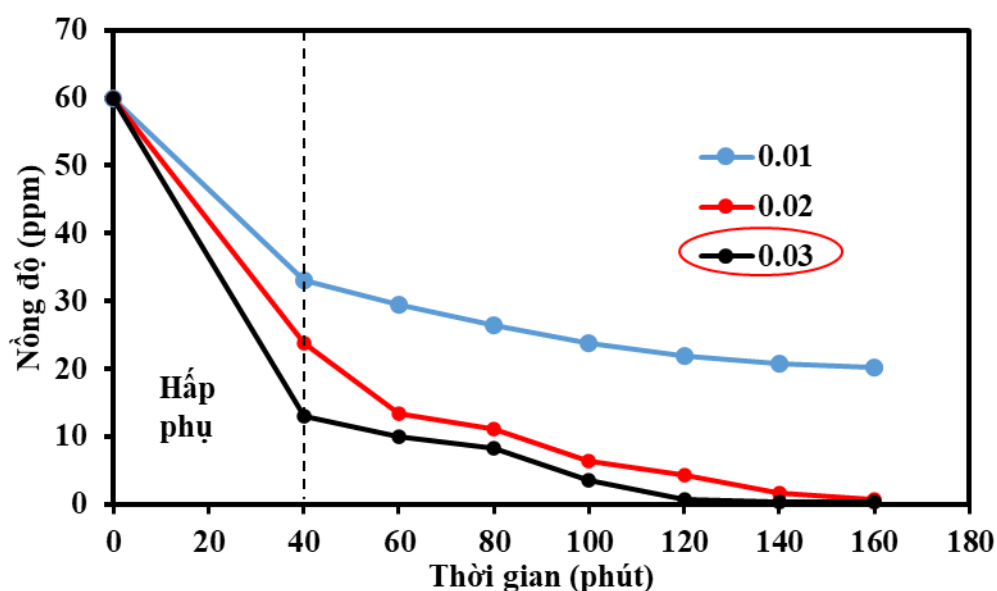
Từ Hình 3.48 có thể thấy, ở các nồng độ MB ban đầu khác nhau, xu hướng thay đổi nồng độ MB theo thời gian phản ứng là tương tự nhau. Vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ có thể xử lý hoàn toàn MB ở nồng độ ban đầu 60 ppm trong vòng 100 phút chiếu sáng. So với vật liệu được biến tính bằng CuO , hệ vật liệu chứa Fe_2O_3 cho thấy khả năng hấp phụ vượt trội. Nguyên nhân có thể do hàm lượng kim loại oxide trong mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ chỉ là 1%, trong khi mẫu $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$ chứa đến 2%

CuO, làm giảm diện tích bề mặt riêng. Kết quả phân tích diện tích bề mặt bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp N_2 (BET) cũng xác nhận sự chênh lệch này.

Tuy nhiên, khi xét riêng hiệu quả quang xúc tác, vật liệu chứa CuO lại thể hiện hoạt tính cao hơn. Để so sánh trực quan, hai mẫu vật liệu có giá trị nồng độ MB sau giai đoạn hấp phụ trong bóng tối gần tương đương nhau (83,01 ppm đối với CuO/UiO-66- NO_2 và 82,71 ppm đối với Fe_2O_3 /UiO-66- NO_2 , sau 40 phút). Sau khi tiến hành phản ứng quang xúc tác, nồng độ MB còn lại lần lượt là 45,47 ppm và 47,90 ppm. Sự khác biệt này hoàn toàn phù hợp với khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu, được xác định thông qua phổ UV-Vis DRS, cho thấy vật liệu CuO/UiO-66- NO_2 hấp thụ ánh sáng mạnh hơn và hiệu quả hơn trong vùng khả kiến.

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

Thí nghiệm khảo sát với 3 mẫu có khối lượng là 0,01 g; 0,02 g; 0,03 g với 20 mL MB 60 ppm. Tiến hành khảo sát với thời gian cân bằng hấp phụ 40 phút và thời gian chiếu đèn 120 phút.



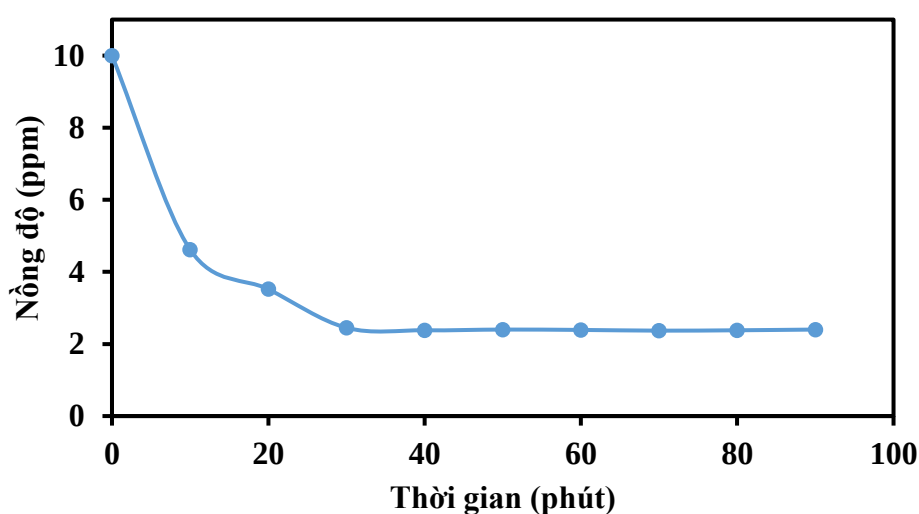
Hình 3.49: Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác đến khả năng xúc tác quang của Fe_2O_3 /UiO-66- NO_2

Hình 3.49 cho thấy rằng khi tăng khối lượng vật liệu xúc tác, tốc độ xử lý MB được cải thiện rõ rệt. Cụ thể, với 0,02 gam vật liệu, MB được xử lý hoàn toàn sau 160

phút chiếu sáng, trong khi chỉ mất 120 phút để xử lý hoàn toàn khi sử dụng 0,03 gam vật liệu. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng lượng xúc tác vượt quá lượng tối ưu, hiệu quả phản ứng có thể bị suy giảm. Nguyên nhân là do các hạt xúc tác ở lớp ngoài che chắn ánh sáng, làm giảm khả năng truyền sáng đến các hạt nằm sâu bên trong hệ phản ứng, từ đó làm giảm hiệu suất quang xúc tác tổng thể.

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

3.3.3.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$



Hình 3.50: Thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$

Màng xúc tác quang trong nghiên cứu được cấu tạo từ vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ - một hệ vật liệu có độ xốp cao và diện tích bề mặt lớn, lên tới $808 \text{ m}^2/\text{g}$. Với đặc điểm này, hiện tượng hấp phụ có thể ảnh hưởng đáng kể đến kết quả đánh giá hiệu suất quang xúc tác. Do đó, để loại trừ ảnh hưởng của quá trình hấp phụ trong quá trình khảo sát, chúng tôi đã tiến hành xác định thời gian cân bằng hấp phụ của màng đối với MB.

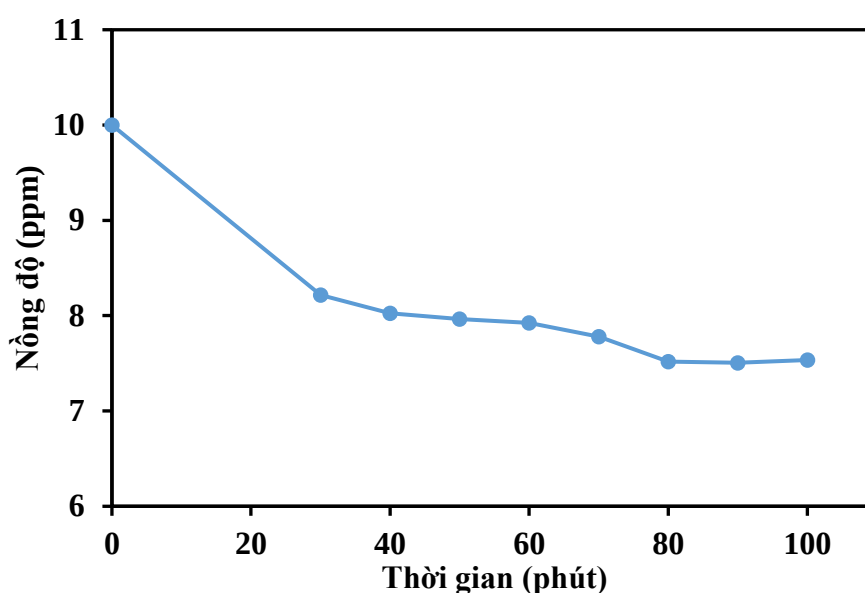
Kết quả thể hiện trong Hình 3.50 cho thấy MB được hấp phụ nhanh chóng lên bề mặt vật liệu, và trạng thái cân bằng được thiết lập sau khoảng 30 phút. Từ thời điểm đó đến 90 phút, nồng độ MB trong dung dịch gần như không thay đổi, cho thấy quá trình hấp phụ đã ổn định. Nhằm đảm bảo loại bỏ hoàn toàn ảnh hưởng của hấp phụ ban đầu và các yếu tố liên quan đến nồng độ MB hay lượng xúc tác trên màng,

chúng tôi lựa chọn thời gian hấp phụ trong bóng tối là 90 phút trước khi chiếu sáng để khảo sát hiệu quả quang xúc tác của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$.

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

3.4.1. Màng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

3.4.1.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của màng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$



Hình 3.51: Thời gian cân bằng hấp phụ của màng $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

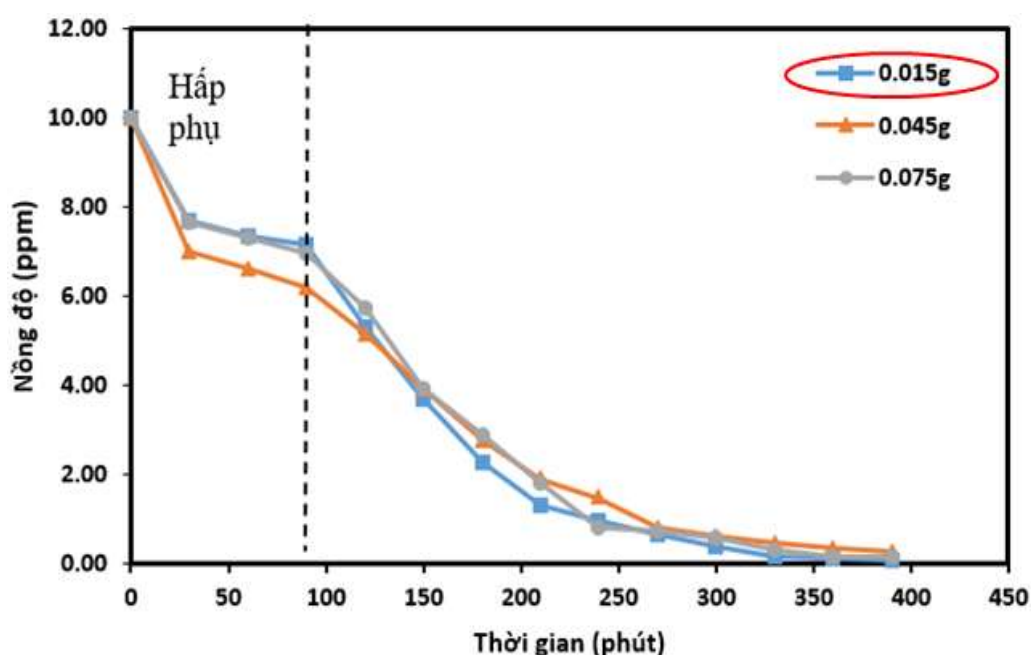
Thí nghiệm khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ được thực hiện để xác định thời gian quá trình hấp phụ không còn ảnh hưởng đến nồng độ dung dịch MB, từ đó loại bỏ ảnh hưởng của quá trình hấp phụ lên quá trình xúc tác quang.

Màng TFC-PA được tích hợp vật liệu quang xúc tác $\text{CuO}/\text{UiO-66-NO}_2$ có đặc tính xốp cao cùng diện tích bề mặt lớn ($657,92 \text{ m}^2/\text{g}$). Khi được tiếp xúc với dung dịch MB, các phân tử thuốc nhuộm nhanh chóng bị hấp phụ lên bề mặt màng. Để loại trừ ảnh hưởng của quá trình hấp phụ đối với việc đánh giá hiệu quả quang xúc tác, một thí nghiệm xác định thời gian cân bằng hấp phụ đã được tiến hành.

Kết quả được thể hiện trên Hình 3.51 cho thấy MB được hấp phụ mạnh lên màng trong giai đoạn đầu, và sau khoảng 80-90 phút, nồng độ MB trong dung dịch gần như không còn thay đổi, cho thấy hệ đã đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Nhằm đảm bảo loại bỏ hoàn toàn ảnh hưởng từ hấp phụ ban đầu cũng như các yếu tố liên

quan đến nồng độ MB và lượng xúc tác trong hệ, quá trình hấp phụ được thực hiện trong bóng tối trong vòng 90 phút trước khi tiến hành chiếu sáng bằng đèn Xenon 480 W. Sau đó, hiệu quả quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO₂ được khảo sát thông qua quá trình phân hủy MB dưới điều kiện khuấy đều.

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 3.52: 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

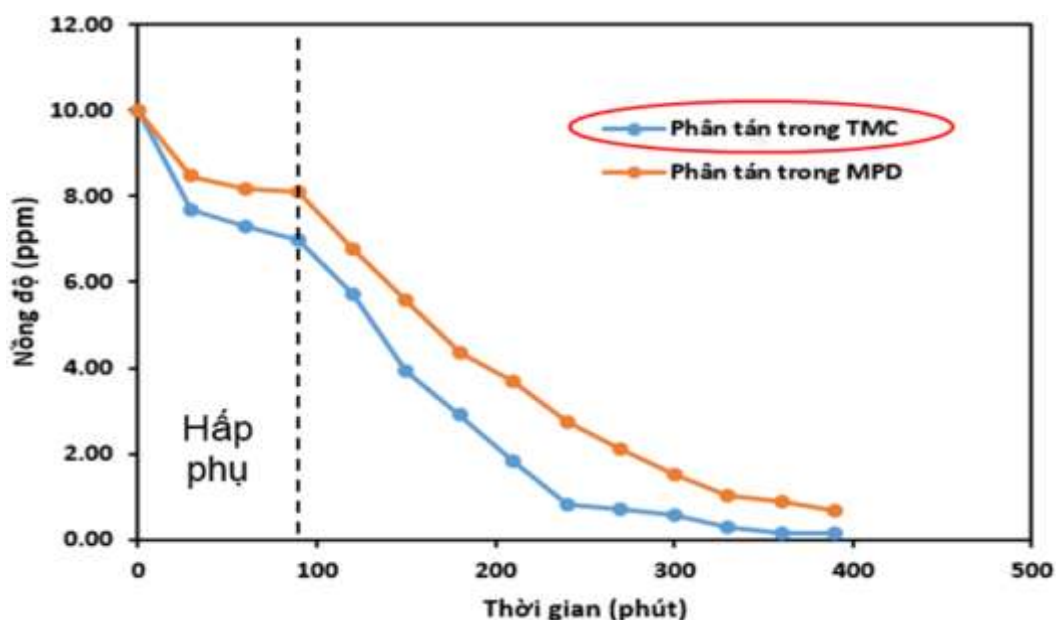
Hoạt tính xúc tác của màng quang xúc tác chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố, trong đó một trong những yếu tố quan trọng là lượng vật liệu xúc tác được phủ lên bề mặt màng. Để đánh giá ảnh hưởng này, các màng TFC-PA mang hàm lượng khác nhau của vật liệu xúc tác CuO/UiO-66-NO₂ đã được khảo sát dưới cùng điều kiện phản ứng nhằm so sánh hiệu quả xử lý MB. Hình 3.52 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.

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 3.53: 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 sự ảnh hưởng của pha phân tán vật liệu đến hiệu quả xúc tác của màng quang xúc tác, hai màng quang xúc tác mang vật liệu được phân tán trong TMC và trong MPD đã được khảo sát hiệu quả xử lý MB trong cùng điều kiện.

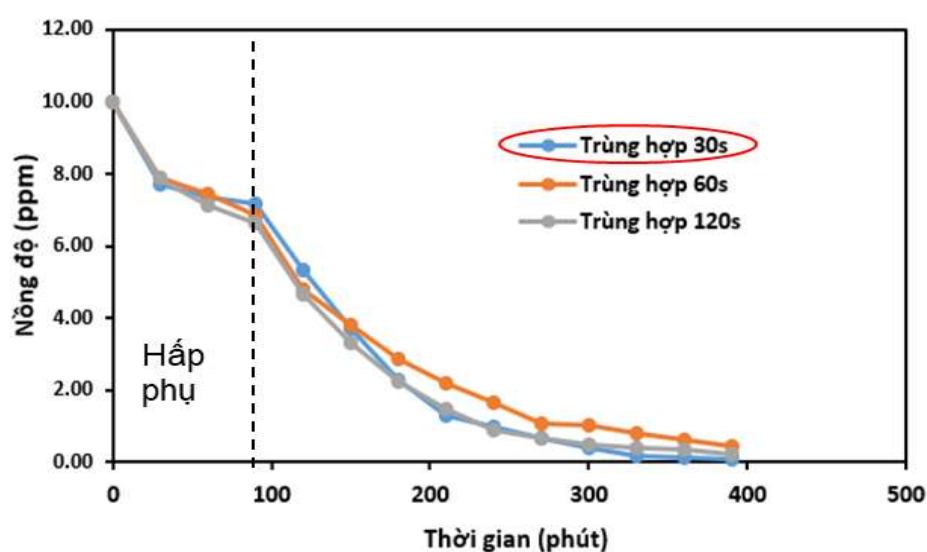
Kết quả được thể hiện trên Hình 3.53, có thể nhận thấy màng PFC-PA có xúc tác được phân tán trong pha TMC cho hiệu quả quang xúc tác cao hơn rõ rệt so với màng có xúc tác phân tán trong pha MPD. Mặc dù các hạt xúc tác có tính ưa nước

nên phân tán tốt trong dung dịch MPD và phân bố đồng đều trên bề mặt trong quá trình trùng hợp, nhưng việc tiếp xúc trực tiếp với MPD có thể phá vỡ một phần cấu trúc khung của UiO-66-NO₂. Điều này dẫn đến sự tách rời các hạt CuO khỏi nền vật liệu, từ đó làm suy giảm hiệu quả xúc tác của màng.

Ngoài ra, khi các hạt CuO/UiO-66-NO₂ được phân tán trong MPD, lớp PA hình thành qua phản ứng giữa MPD và TMC sẽ bao phủ phía trên lớp xúc tác. Do lớp PFC-PA nằm ở bề mặt ngoài cùng, màng dễ bị bám bẩn và che chắn, làm giảm hiệu quả xúc tác. Ngược lại, khi vật liệu xúc tác được phân tán trong dung dịch TMC (trong dung môi hữu cơ như hexan), quá trình trùng hợp sẽ diễn ra đồng thời và tại cùng vị trí với các hạt xúc tác. Nhờ đó, màng PA tạo thành có sự liên kết tốt với vật liệu, giúp cố định các hạt xúc tác trong cấu trúc màng, hạn chế hiện tượng rửa trôi và giảm thiểu sự bám bẩn trên bề mặt. Kết quả là hiệu suất quang xúc tác của hệ vật liệu được cải thiện đáng kể..

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

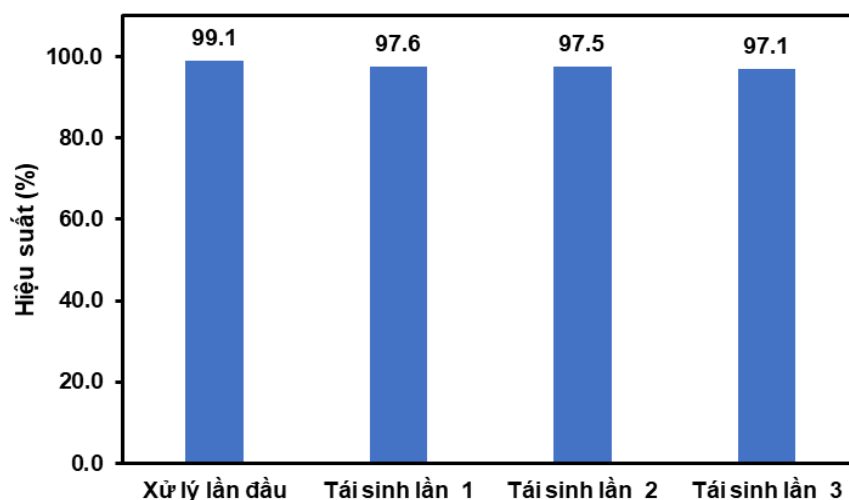
Thời gian trùng hợp màng TFC-PA cũng là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng xử lý MB của màng quang xúc tác. Theo lý thuyết, khi thời gian trùng hợp giữa TMC và MPD tăng lên, độ dày của lớp màng PA cũng tăng theo. Tuy nhiên, khi lớp PA đạt đến độ dày đủ để cản trở sự khuếch tán của các phân tử diamine từ pha nước sang pha hữu cơ, quá trình hình thành màng sẽ gần như dừng lại. Nếu thời gian trùng hợp quá dài, lớp PA trở nên quá dày, làm hạn chế khả năng truyền ánh sáng và cản trở quá trình quang xúc tác. Ngược lại, nếu thời gian trùng hợp quá ngắn, mức độ liên kết chéo giữa TMC và MPD không đủ, khiến cấu trúc màng lỏng lẻo và kém bền.



Hình 3.54: 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

Kết quả thực nghiệm (Hình 3.54) 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.

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



Hình 3.55: Khả năng tái sinh của màng TFC-PA mang CuO/UiO-66-NO₂

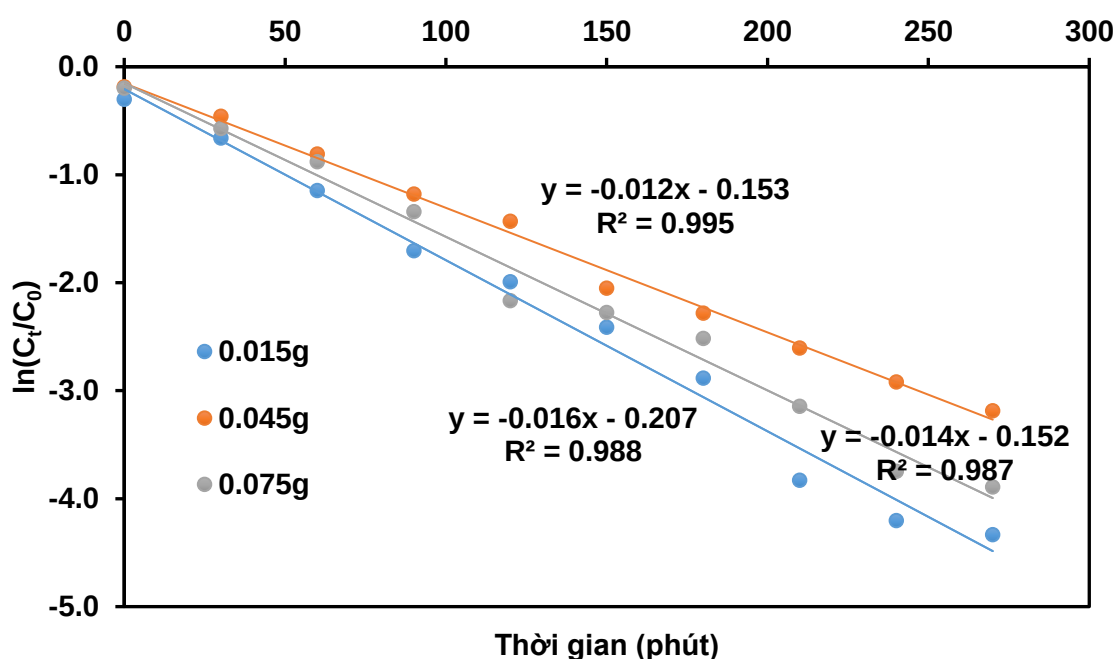
Quá trình tái sinh vật liệu được thực hiện như sau: màng PA mang vật liệu CuO/UiO-66-NO₂ sau khi kết thúc quá trình phản ứng xúc tác quang sẽ được ngâm

dung dịch Ethanol trong hai ngày để rửa sạch toàn bộ MB bám trên màng, sau đó ngâm màng trong nước DI một ngày để loại bỏ lượng Ethanol còn dư.

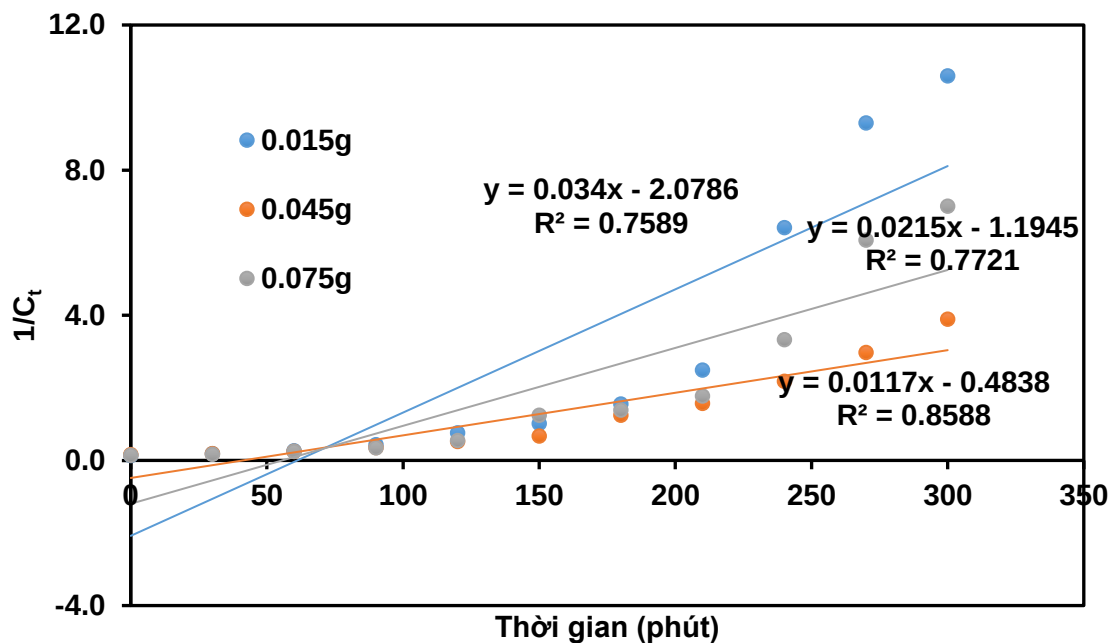
Kết quả thực nghiệm (Hình 3.55) cho thấy màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA có khả năng tái sử dụng tốt sau ba chu kỳ. Sau mỗi lần tái sinh, hiệu suất xử lý MB của màng có xu hướng giảm nhẹ. Cụ thể, trong lần sử dụng đầu tiên, hiệu suất xử lý đạt 99,1%; sau lần tái sinh thứ nhất giảm xuống còn 97,6%; lần thứ hai là 97,5%; và lần thứ ba là 97,1%. Sự suy giảm hiệu suất có thể bắt nguồn từ việc một phần vật liệu xúc tác bị rửa trôi trong quá trình ngâm ethanol và rửa bằng nước cất (DI), tuy nhiên mức giảm là không đáng kể.

Như vậy, với quy trình tái sinh đơn giản, màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA vẫn duy trì hiệu quả quang xúc tác cao (trên 97% sau ba lần sử dụng), cho thấy tính ổn định và khả năng tái sử dụng tốt của vật liệu trong ứng dụng xử lý ô nhiễm.

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



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

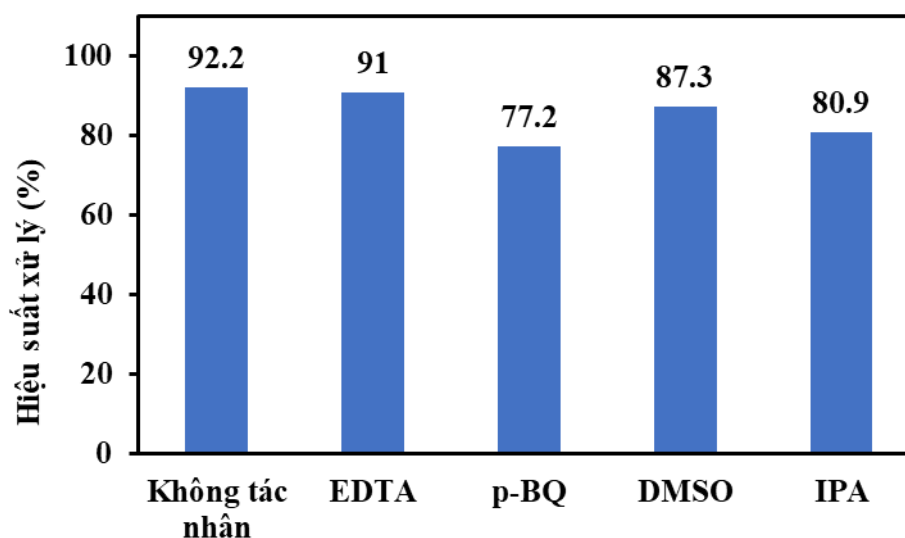


Hình 3.57: Động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA đối với MB

Từ Hình 3.56 và Hình 3.57 có thể thấy rằng mô hình động học giả bậc nhất mô tả tốt quá trình quang xúc tác phân hủy MB của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA, với hệ số tương quan R^2 đạt từ 0,98 đến 0,99. Ngoài ra, giá trị nồng độ MB ban đầu tính toán từ mô hình này cũng khá tương đồng với dữ liệu thực nghiệm, cho thấy mức độ phù hợp cao của mô hình đối với hệ vật liệu nghiên cứu.

Ngược lại, mô hình động học giả bậc hai cho hệ số tương quan thấp hơn (R^2 từ 0,75 đến 0,85) và các giá trị nồng độ MB ban đầu thu được từ mô hình chênh lệch đáng kể so với thực nghiệm. Do đó, mô hình giả bậc hai không phù hợp để mô tả động học quá trình quang xúc tác MB của màng xúc tác quang CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA.

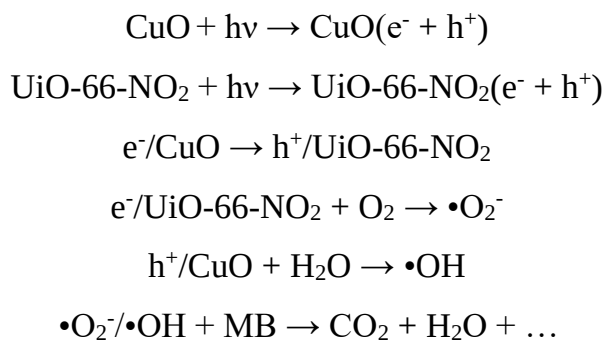
3.4.1.7. Đề xuất cơ chế quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA



Hình 3.58: 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 bắt h^+ , e^- , $\bullet O_2^-$ và $\bullet OH$. 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 $\bullet O_2^-$ và $\bullet OH$.

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:

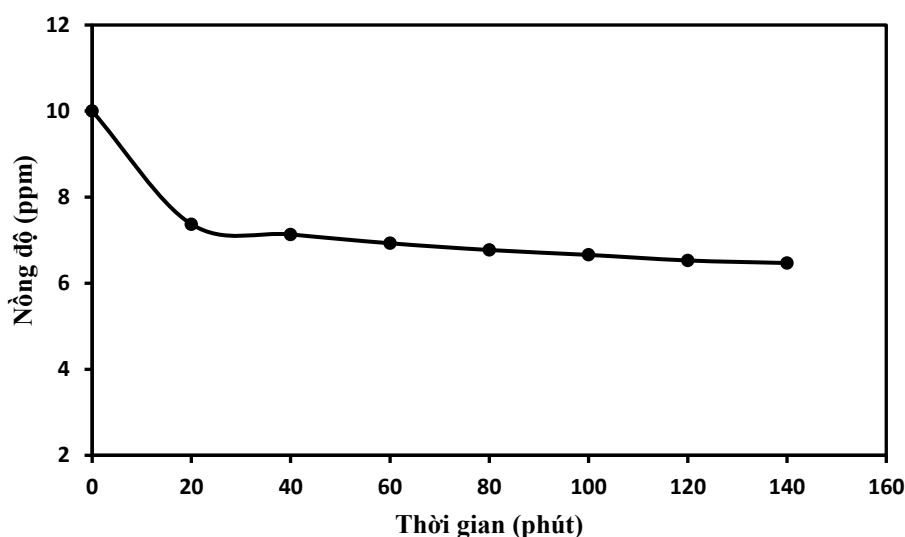


3.4.2. Màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$

3.4.2.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$

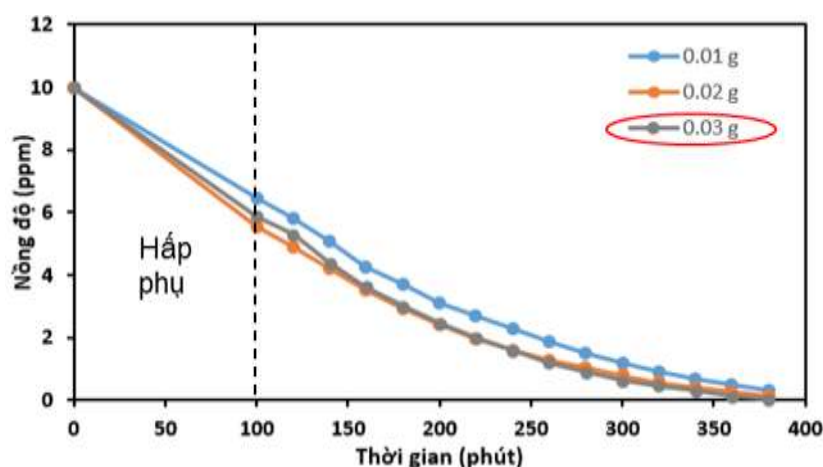
Thành phần màng xúc tác quang được nghiên cứu bao gồm vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ - một hệ vật liệu có độ xốp cao và diện tích bề mặt lớn, đạt $856,17 \text{ m}^2/\text{g}$. Với đặc tính này, quá trình hấp phụ có thể ảnh hưởng đáng kể đến việc đánh giá hiệu quả quang xúc tác thực tế của màng. Do đó, để loại trừ ảnh hưởng của hiện tượng hấp phụ, chúng tôi đã tiến hành khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của màng đối với MB.

Như thể hiện trong Hình 3.59, MB được hấp phụ nhanh chóng lên bề mặt vật liệu, và trạng thái cân bằng hấp phụ được thiết lập chỉ sau khoảng 20 phút. Từ thời điểm đó đến khoảng 100 -140 phút, nồng độ MB trong dung dịch hầu như không thay đổi, cho thấy quá trình hấp phụ đã ổn định. Nhằm kiểm soát các yếu tố ảnh hưởng như nồng độ MB ban đầu và lượng xúc tác được đưa vào hệ phản ứng, chúng tôi lựa chọn thời gian hấp phụ trong bóng tối là 100 phút trước khi tiến hành chiếu sáng, nhằm đánh giá chính xác hiệu quả quang xúc tác của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$.



Hình 3.59: Thời gian cân bằng hấp phụ của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{PA}$ với MB

3.4.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đưa lên màng đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$



Hình 3.60: 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Về mặt lý thuyết, khi hàm lượng chất xúc tác quang tăng, số lượng cặp điện tử - lỗ trống (e^-/h^+) sinh ra trong quá trình chiếu sáng cũng tăng theo, từ đó có thể nâng cao hiệu suất xử lý của vật liệu. Tuy nhiên, khi hàm lượng xúc tác vượt quá mức tối ưu, các hạt vật liệu có xu hướng kết tụ, làm giảm diện tích bề mặt hoạt động và cản trở khả năng hấp thụ ánh sáng, từ đó ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu quả xúc tác quang của màng.

Kết quả thực nghiệm được trình bày trong Hình 3.60 cho thấy, hàm lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ là 0,01 g được phân tán trong 4 mL pha hữu cơ để phủ lên màng mang lại hiệu suất xúc tác quang cao nhất, vượt trội so với các hàm lượng khác. Đây có thể 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.

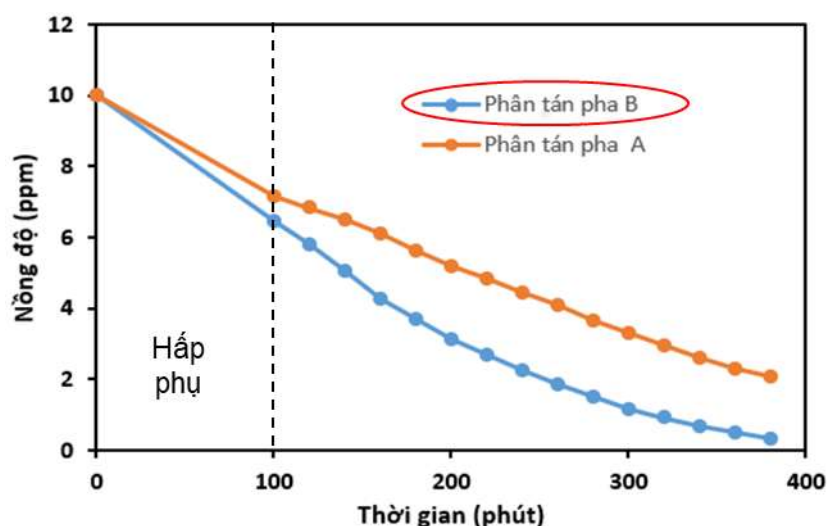
3.4.2.3. Ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Để đánh giá ảnh hưởng của pha phân tán đến hiệu suất hoạt động của màng, vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ được phân tán lần lượt trong hai pha: pha chứa MPD (pha A) và pha chứa TMC (pha B). Kết quả thực nghiệm (Hình 3.61) cho thấy rằng màng

có vật liệu phân tán trong pha TMC cho hiệu quả hấp phụ và quang xúc tác cao hơn rõ rệt so với trường hợp phân tán trong pha MPD. Cụ thể, lượng MB bị hấp phụ và phân hủy tương ứng với màng phân tán trong pha TMC đạt 3,52 ppm và 6,14 ppm, trong khi các giá trị này ở màng phân tán trong MPD chỉ đạt 2,85 ppm và 5,86 ppm. Các kết quả thu được hoàn toàn phù hợp với cơ sở lý thuyết.

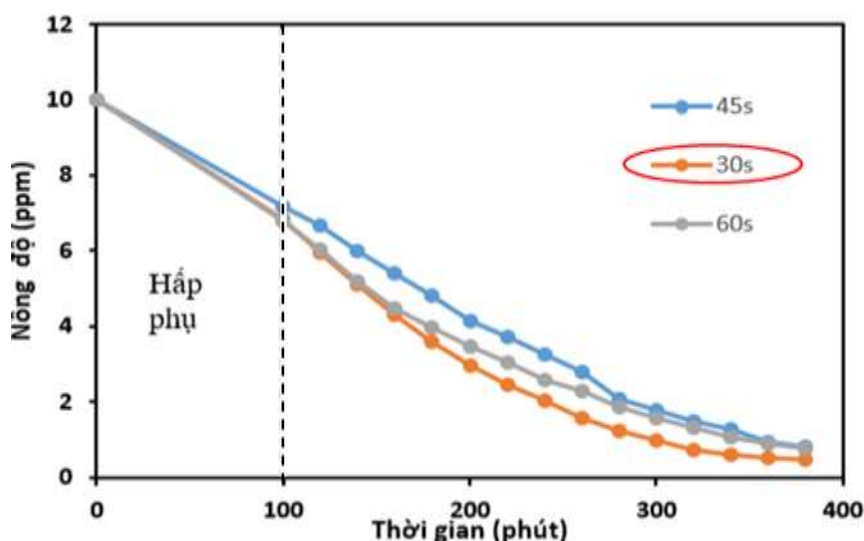
Nguyên nhân là do khi phân tán $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ vào pha MPD, môi trường kiềm của MPD có thể gây phá hủy một phần cấu trúc khung của UiO-66-NO_2 . Sự suy giảm cấu trúc này làm giảm khả năng ngăn chặn sự tái tổ hợp của cặp điện tử-lỗ trống, từ đó ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu quả quang xúc tác của vật liệu. Đồng thời, việc cấu trúc UiO-66-NO_2 bị sụp đổ cũng kéo theo sự giảm diện tích bề mặt riêng, làm giảm khả năng hấp phụ MB của vật liệu.

Ngoài ra, khi vật liệu được phân tán trong pha MPD, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ có xu hướng tạo thành một lớp cản trở sự khuếch tán của MPD lên pha hữu cơ để phản ứng với TMC, làm ảnh hưởng đến quá trình hình thành màng PA. Kết quả là lớp PA hình thành không liên kết chặt chẽ với màng nền, dẫn đến hiện tượng rửa trôi vật liệu xúc tác trong quá trình làm sạch sau trùng hợp. Hơn nữa, lớp PA hình thành trong điều kiện này có xu hướng bao phủ kín bề mặt xúc tác, làm giảm diện tích bề mặt tiếp xúc với dung dịch, từ đó làm giảm hiệu suất quang xúc tác tổng thể.



Hình 3.61: Ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

3.4.2.4. Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$



Hình 3.62: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Thí nghiệm được thực hiện với nồng độ MB ban đầu là 10 ppm, sử dụng các màng xúc tác quang $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ tổng hợp dưới cùng điều kiện nhiệt độ trùng hợp (70°C), cùng phương pháp phân tán vật liệu trong pha hữu cơ, chỉ thay đổi thời gian trùng hợp giữa các mẫu ở các mức: 30 giây, 45 giây và 60 giây. Hiệu quả quang xúc tác thu được từ các màng được trình bày trong Hình 3.62.

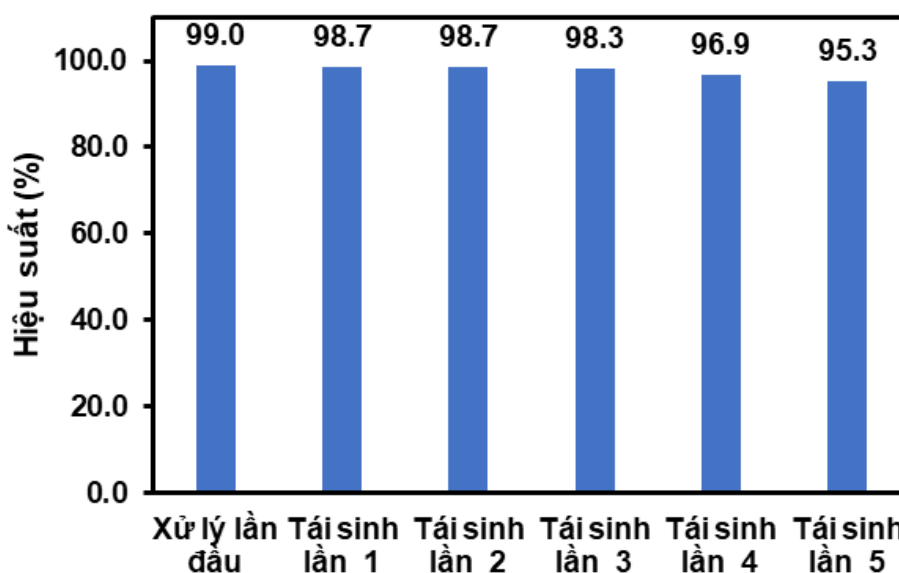
Trong quá trình hình thành màng, thời gian trùng hợp đóng vai trò quan trọng vì ảnh hưởng trực tiếp đến độ dày lớp PA cũng như lượng vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2$ được cố định trên bề mặt màng. Theo lý thuyết, khi thời gian trùng hợp tăng, sự khuếch tán của MPD sang pha hữu cơ tăng lên, làm cho lớp màng PA trở nên dày hơn. Mặt tích cực là lớp PA dày hơn giúp giữ lại nhiều hạt xúc tác hơn trên bề mặt màng, góp phần nâng cao hiệu suất xử lý MB. Tuy nhiên, lớp màng dày cũng có thể gây cản trở sự truyền ánh sáng đến vật liệu xúc tác, từ đó làm suy giảm hiệu quả quang xúc tác.

Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất xử lý MB có xu hướng giảm nhẹ khi thời gian trùng hợp tăng: lượng MB bị phân hủy tương ứng là 6,63 ppm (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 $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Từ kết quả khảo sát khả năng tái sinh của màng (Hình 3.63) cho thấy, khả năng tái sinh của màng trong ethanol khá hiệu quả. Hiệu suất xử lý MB sau 5 lần tái sinh vẫn dao động trong khoảng 95-98%.



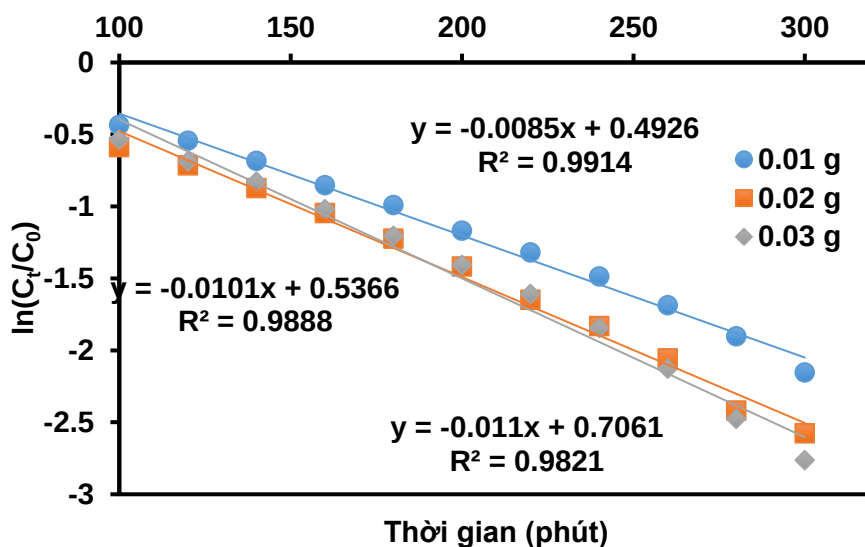
Hình 3.63: Khả năng tái sinh của màng xúc tác quang $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

3.4.2.6. Động học phản ứng của quá trình xúc tác quang của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$

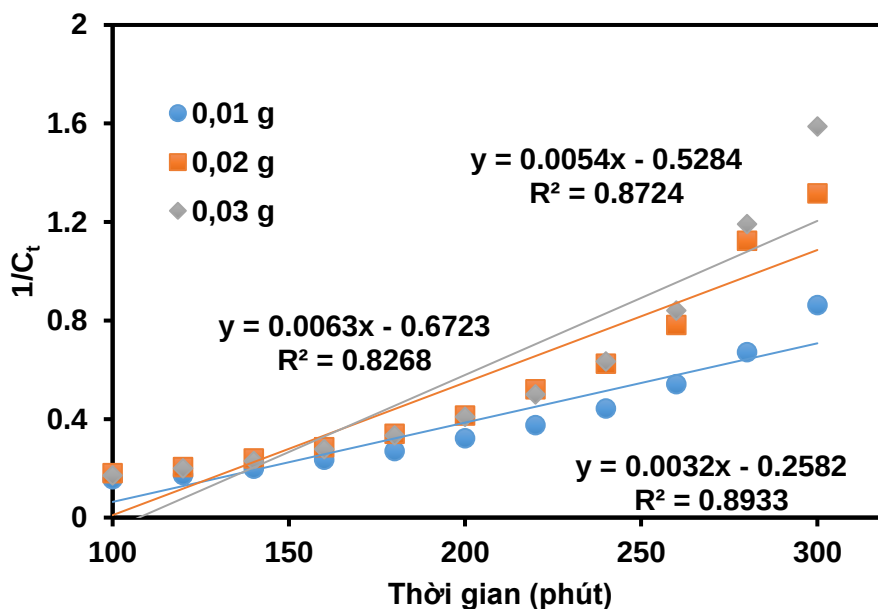
Từ Hình 3.64 và Hình 3.65 cho thấy, mô hình động học giả bậc nhất mô tả quá trình quang xúc tác phân hủy MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ một cách phù hợp. Cụ thể, hệ số tương quan (R^2) của mô hình dao động trong khoảng 0,98-0,99, và giá trị nồng độ ban đầu tính toán từ mô hình gần tương đồng 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ và không được xem là phù hợp để mô tả cơ chế hấp phụ trong hệ màng này.

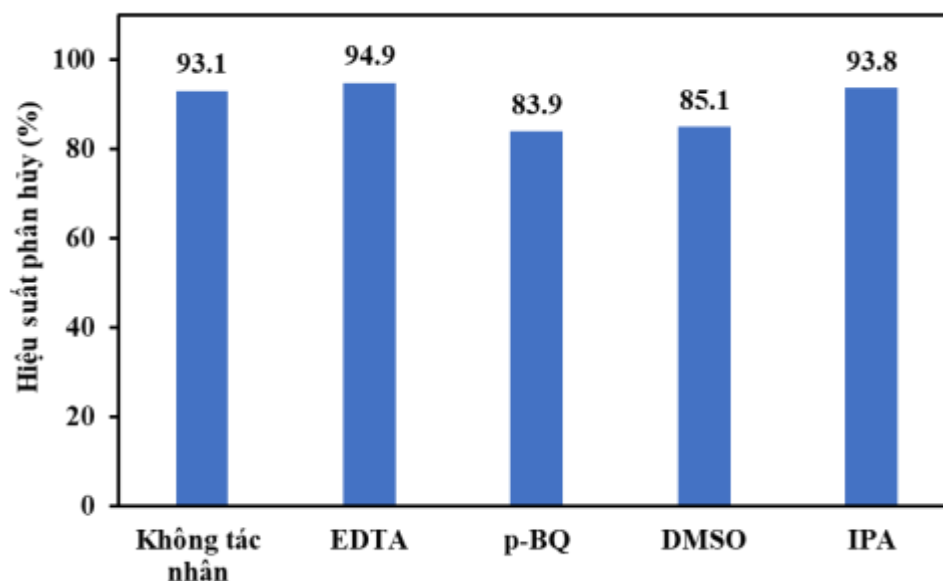


Hình 3.64: Đồ thị động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ đối với MB



Hình 3.65: 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

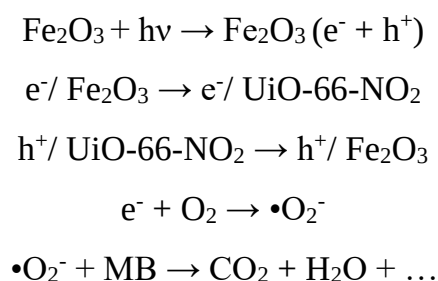
3.4.2.7. Đề xuất cơ chế quang xúc tác của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$



Hình 3.66: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

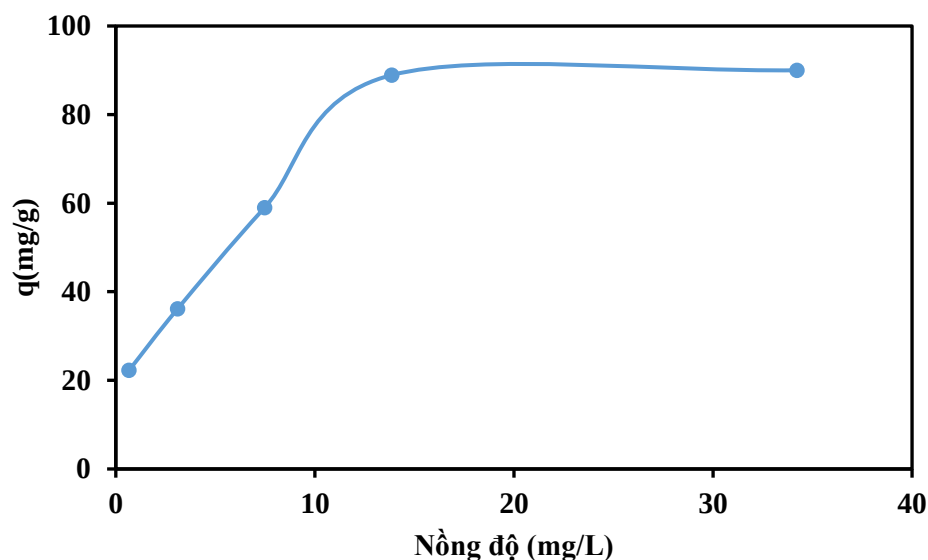
Để xác định vai trò của các gốc hoạt tính trong phản ứng xúc tác quang phân hủy MB của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$, nghiên cứu đã sử dụng các tác nhân là EDTA, DMSO, p-BQ và IPA lần lượt bắt h^+ , e^- , $\bullet\text{O}_2^-$ và $\bullet\text{OH}$. Kết quả ảnh hưởng của các tác nhân đến hiệu quả xử lý MB của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ (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 $\bullet\text{O}_2^-$.

Dựa trên những kết quả thực nghiệm, cơ chế xúc tác quang phân hủy MB của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ được đề xuất như sau:



3.4.3. Màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

3.4.3.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

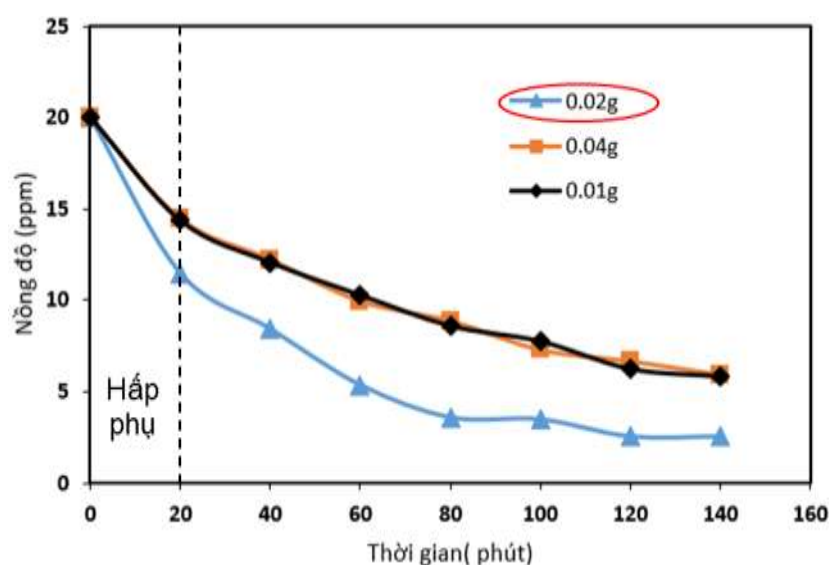


Hình 3.67: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của màng xúc tác $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Kết quả nghiên cứu (Hình 3.67) cho thấy sự hấp phụ MB lên màng PA màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với độ tin cậy cao. Dung lượng hấp phụ cực đại của MB lên màng PA mang $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ là 10,1 mg/g.

3.4.3.2. Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đưa lên màng đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Hoạt tính xúc tác của màng quang xúc tác phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó lượng vật liệu xúc tác được phủ lên màng là một yếu tố quan trọng. Để đánh giá ảnh hưởng của thông số này, các màng được chuẩn bị với ba mức hàm lượng xúc tác khác nhau (0,01 g; 0,02 g; và 0,04 g) trong cùng điều kiện tổng hợp nhằm khảo sát hiệu quả quang xúc tác.



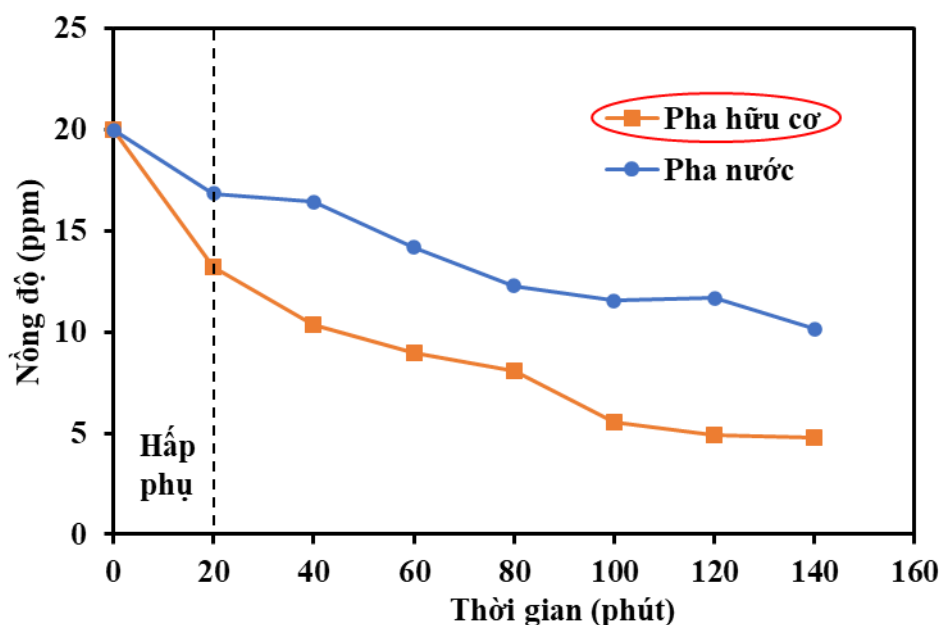
Hình 3.68: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu xúc tác đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Theo lý thuyết, khi tăng hàm lượng vật liệu xúc tác trên màng TFC-PA, khả năng hấp phụ và hiệu suất tạo cặp điện tử-lỗ trống (e^-/h^+) trong quá trình chiếu sáng cũng tăng theo. Điều này đồng thời làm tăng diện tích bề mặt hoạt động, giúp vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ cung cấp nhiều vị trí phản ứng hơn trên bề mặt màng, từ đó cải thiện hiệu quả xúc tác. Tuy nhiên, nếu lượng xúc tác vượt quá mức tối ưu, các hạt vật liệu có thể bị kết tụ, gây cản trở quá trình truyền ánh sáng và làm phân tán bức xạ khỏi các vùng phản ứng, dẫn đến giảm hiệu suất quang xúc tác.

Kết quả thực nghiệm thể hiện trong Hình 3.68 cho thấy màng chứa 0,02 g $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ đạt hiệu quả quang xúc tác cao nhất, vượt trội so với hai mức hàm lượng còn lại. Điều này cho thấy 0,02 g là hàm lượng tối ưu giúp cân bằng giữa mật độ xúc tác và khả năng truyền ánh sáng. Vì vậy, trong các thí nghiệm tiếp theo, hàm lượng 0,02 g vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ được lựa chọn để phủ lên màng PA.

3.4.3.3. Ảnh hưởng của pha phân tán đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Khi mang vật liệu lên màng PA thì vật liệu cần được phân tán trong một pha phân tán trước khi trùng hợp màng. Vì vậy để khảo sát được ảnh hưởng của các pha phân tán đến khả năng xúc tác của màng thì vật liệu xúc tác $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ được phân tán trong hai pha là MPD (pha A) và TMC (pha B).



Hình 3.69: Ảnh hưởng của pha tán đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

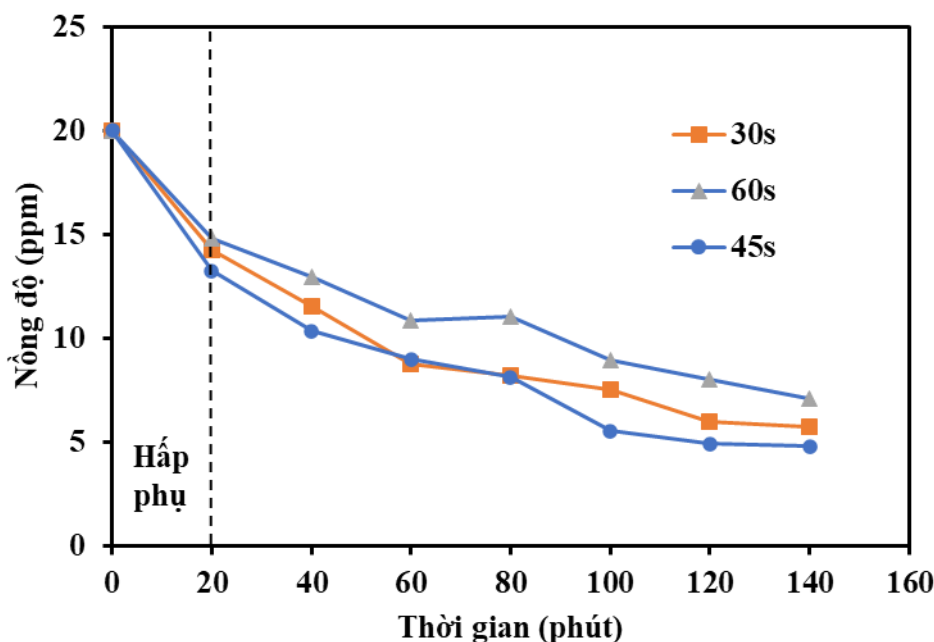
Từ Hình 3.69 có thể nhận thấy rằng khi vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ được phân tán trong pha B, hiệu quả xúc tác của màng thu được cao hơn đáng kể so với khi vật liệu được phân tán trong pha A. Trong pha A, dung môi sử dụng là nước - phù hợp với tính ưa nước của vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$, giúp vật liệu phân tán đồng đều. Tuy nhiên, sự hiện diện của MPD và trimethylamine trong pha A có thể làm phá vỡ một phần cấu trúc khung của UiO-66-NO_2 , dẫn đến hiện tượng MnO_2 tách rời khỏi nền vật liệu, làm suy giảm khả năng xúc tác.

Hơn nữa, khi các hạt $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ được phân tán trong pha A, phản ứng trùng hợp giữa pha A và pha B tạo ra lớp PA chủ yếu bao phủ bên trên các hạt xúc tác. Điều này khiến vật liệu xúc tác không liên kết chặt chẽ với màng PA, làm giảm độ bền và hiệu quả tiếp xúc với môi trường phản ứng, đồng thời bề mặt PA cũng dễ bị bám bẩn hơn.

Ngược lại, khi vật liệu được phân tán trong pha B (sử dụng dung môi hữu cơ như hexan), quá trình trùng hợp tạo màng PA diễn ra đồng thời với sự hiện diện của các hạt xúc tác trong cùng lớp. Nhờ đó, sự liên kết giữa vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ và màng PA được cải thiện đáng kể, giúp hạn chế hiện tượng rửa trôi vật liệu trong

quá trình sử dụng, giảm khả năng bám bẩn trên bề mặt và từ đó nâng cao hiệu suất quang xúc tác của màng.

3.4.3.4. Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp màng đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$



Hình 3.70: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp màng PA đến khả năng quang xúc tác của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Sau khi tìm được khối lượng vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ tối ưu và pha phân tán phù hợp tối ưu màng xúc tác thì tiến hành khảo sát thời gian trùng hợp của màng để tìm gia thời gian thích hợp nhất. Kết quả được trình ở Hình 3.70.

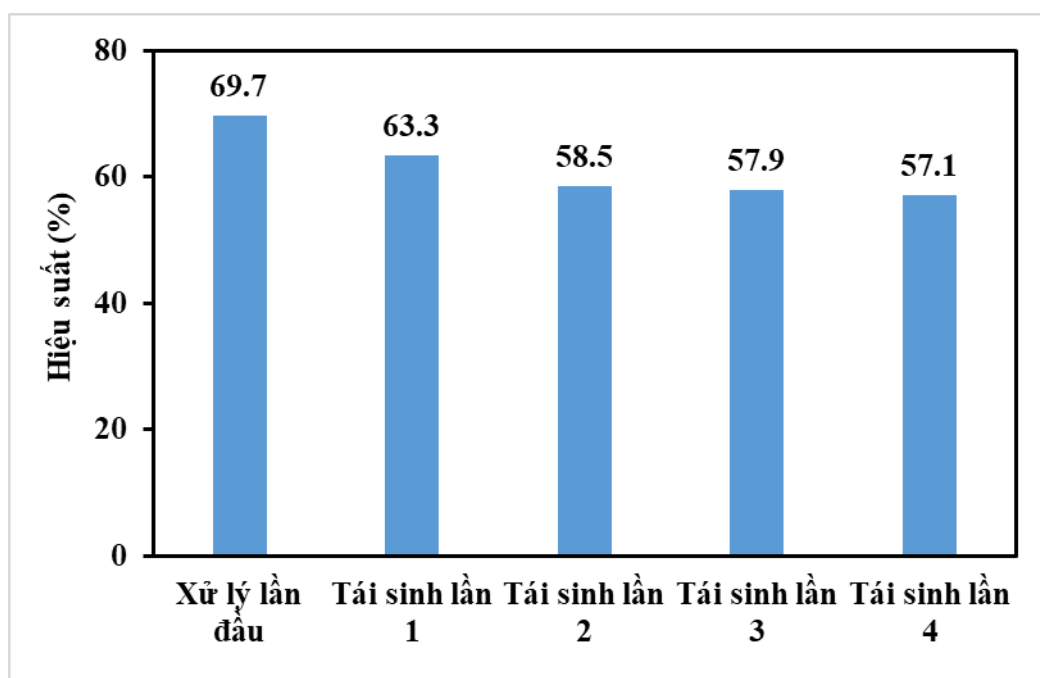
Có thể thấy, thời gian trùng hợp 45 giây mang lại hiệu suất quang xúc tác cao nhất, vượt trội hơn so với các mẫu màng được trùng hợp trong 30 giây và 60 giây. Điều này cho thấy rằng thời gian trùng hợp có ảnh hưởng trực tiếp đến độ dày của lớp PA, từ đó tác động đến hiệu quả hoạt động của màng. Cụ thể, khi thời gian trùng hợp tăng, nhiều phân tử diamine từ pha nước khuếch tán sang pha hữu cơ hơn, làm tăng độ dày màng PA cho đến khi đạt ngưỡng bão hòa - khi lớp màng đủ dày để cản trở sự khuếch tán này, độ dày màng sẽ ổn định.

Tuy nhiên, nếu thời gian trùng hợp quá dài (60 giây), lớp PA có thể trở nên quá dày, làm hạn chế khả năng truyền ánh sáng đến vật liệu xúc tác, từ đó làm giảm

hiệu suất phản ứng. Ngược lại, nếu thời gian trùng hợp quá ngắn (30 giây), mức độ liên kết chéo giữa TMC và MPD không đủ, khiến lớp PA hình thành lỏng lẻo và kém bền cơ học.

Do đó, thời gian trùng hợp 45 giây được xác định là điều kiện tối ưu và sẽ được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo nhằm đảm bảo sự cân bằng giữa độ bền màng và hiệu quả quang xúc tác.

3.4.3.5. Khả năng tái sinh của màng xúc tác



Hình 3.71: Khả năng tái sinh của màng xúc tác $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

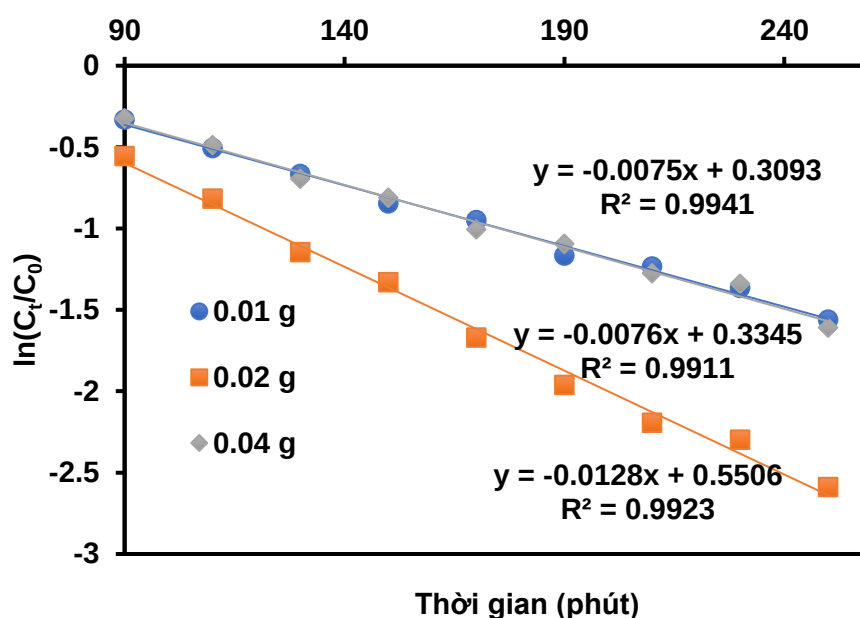
Trong quá trình xử lý chất ô nhiễm, khả năng tái sinh của vật liệu là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến đặc tính cũng như khả năng xử lý của màng. Khả năng tái sinh của màng được thực hiện bằng cách màng sau khi kết thúc quá trình xúc tác, màng sẽ được đem đi ngâm trong ethanol trong 48 giờ để rửa sạch lượng MB bám trên màng cũng như vật liệu xúc tác, sau đó màng tiếp tục được ngâm trong nước 24 giờ để loại bỏ ethanol còn dư. Khả năng tái sinh của màng sau 4 lần được thể hiện tại Hình 3.71.

Kết quả cho thấy màng PA mang vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ có khả năng tái sử dụng tốt trong bốn chu kỳ. Hiệu suất xử lý MB có xu hướng giảm dần sau mỗi lần tái sinh. Cụ thể, hiệu suất xử lý MB đạt 66,7% trong lần sử dụng đầu tiên, sau đó

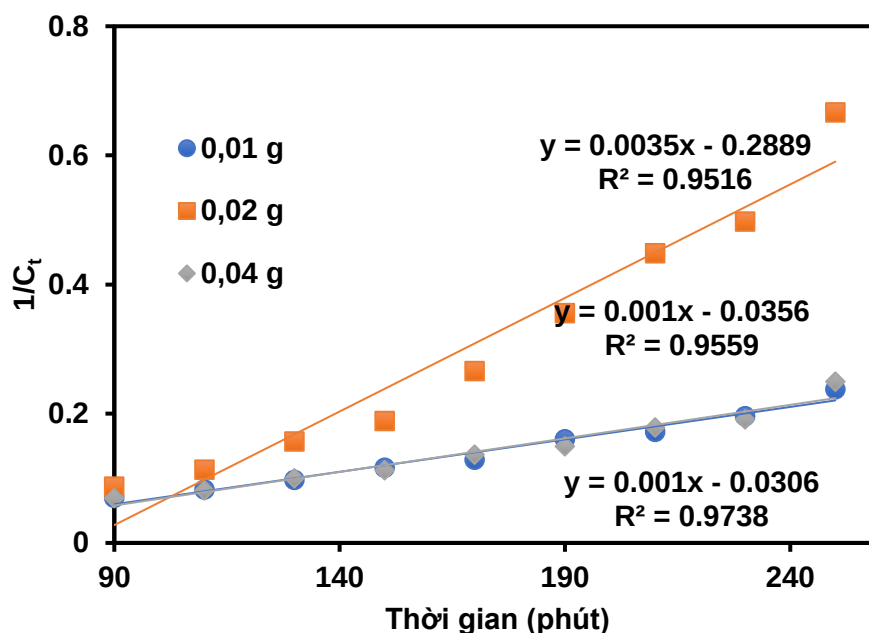
giảm còn 63,3% sau lần tái sinh thứ nhất, 58,5% sau lần tái sinh thứ hai, 57,9% ở lần thứ ba, và 57,1% sau chu kỳ tái sinh thứ tư.

Sự suy giảm hiệu suất này chủ yếu là do trong quá trình tái sinh, một phần vật liệu $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ phủ trên màng PA có thể đã bị rửa trôi, dẫn đến giảm mật độ xúc tác trên bề mặt. Tuy nhiên, mức suy giảm là không đáng kể, cho thấy màng vẫn duy trì được hiệu quả xử lý tương đối ổn định sau nhiều lần sử dụng. Điều này chứng minh tính bền vững và khả năng tái sử dụng hiệu quả của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{PA}$ trong ứng dụng quang xúc tác.

3.4.3.6. Động học phản ứng của quá trình xúc tác quang của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$



Hình 3.72: 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



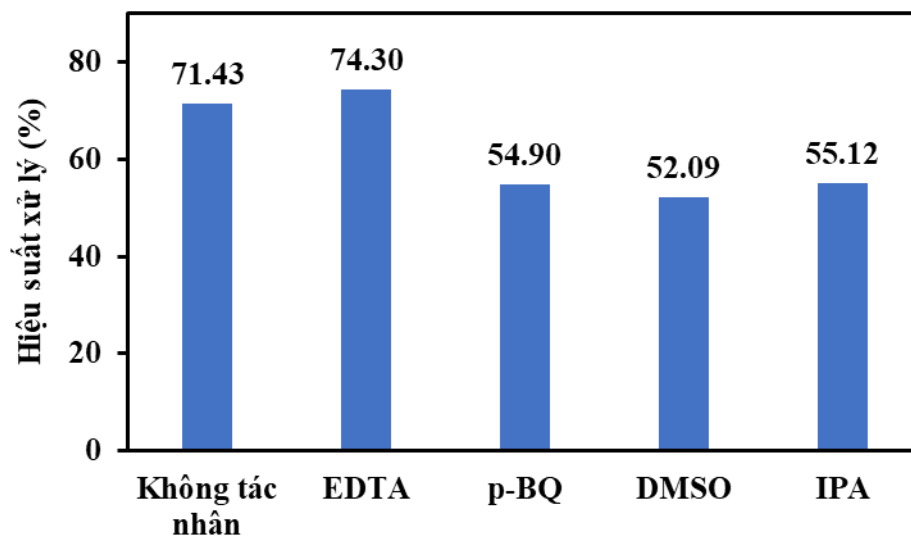
Hình 3.73: Đồ thị động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ đối với MB

Từ Hình 3.72 và Hình 3.73 có thể thấy mô hình động học giả bậc một có hệ số tương quan cao ($R^2 = 0,99$), giá trị nồng độ ban đầu tính theo mô hình động học khá tương đồng với giá trị nồng độ MB ban đầu theo thực nghiệm, nên mô hình động học giả bậc 1 phù hợp với quá trình quang xúc tác phân hủy MB của màng xúc tác quang. Mô hình động học giả bậc 2 có hệ số tương quan khá thấp ($R^2 = 0,95 - 0,97$), giá trị nồng độ ban đầu của MB tính theo mô hình động học không phù hợp với giá trị thực nghiệm. Do đó, mô hình động học giả bậc 2 không phù hợp để giải thích động học quá trình quang xúc tác phân hủy MB của màng $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$.

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

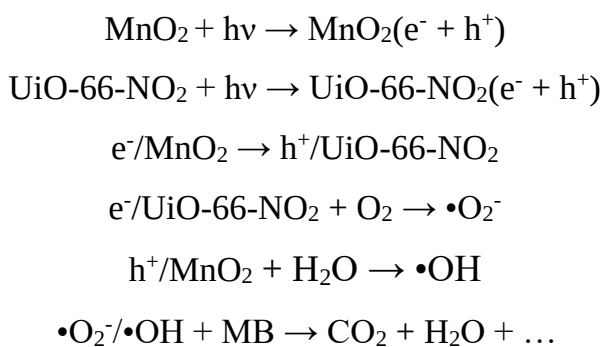
Để xác định vai trò của các gốc hoạt tính trong phản ứng xúc tác quang phân hủy MB của $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$, nghiên cứu đã sử dụng các tác nhân là EDTA, DMSO, p-BQ và IPA lần lượt bắt h^+ , e^- , $\cdot\text{O}_2^-$ và $\cdot\text{OH}$. Kết quả ảnh hưởng của các tác nhân đến 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^- , $\bullet O_2^-$ và $\bullet OH$.



Hình 3.74: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Dựa trên những kết quả thực nghiệm, cơ chế xúc tác quang phân hủy MB của màng $MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ được đề xuất như sau:



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 vượt trội và độ bền vận hành ấn tượng. 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 Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ 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. Textile Industry Effluent Treatment Techniques. Vol. 2021, Journal of Chemistry. 2021.
2. Ai Z, Zhang L, Lee S, Ho W. Interfacial hydrothermal synthesis of Cu@Cu₂O core - Shell microspheres with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. Journal of Physical Chemistry C. 2009;113(49).
3. Akhavan O, Azimirad R, Safa S, Hasani E. CuO/Cu(OH)₂ hierarchical nanostructures as bactericidal photocatalysts. J Mater Chem. 2011;21(26).
4. Akhavan O, Ghaderi E. Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts. Surf Coat Technol. 2010;205(1).
5. Akhavan O, Ghaderi E. Copper oxide nanoflakes as highly sensitive and fast response self-sterilizing biosensors. J Mater Chem. 2011;21(34).
6. Alakhras F, Alhajri E, Haounati R, Ouachtak H, Addi AA, Saleh TA. A comparative study of photocatalytic degradation of Rhodamine B using natural-based zeolite composites. Surfaces and Interfaces. 2020;20.
7. An S, Lee MW, Joshi BN, Jo A, Jung J, Yoon SS. Water purification and toxicity control of chlorophenols by 3D nanofiber membranes decorated with photocatalytic titania nanoparticles. Ceram Int. 2014;40(2).
8. Batten SR, Champness NR, Chen XM, Garcia-Martinez J, Kitagawa S, Öhrström L, et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). Pure and Applied Chemistry. 2013;85(8).
9. Brillet J, Comuz M, Formal F Le, Yum JH, Grätzel M, Sivula K. Examining architectures of photoanode-photovoltaic tandem cells for solar water splitting. J Mater Res. 2010;25(1).
10. Buscio V, Brosillon S, Mendret J, Crespi M, Gutiérrez-Bouzán C. Photocatalytic membrane reactor for the removal of C.I. disperse red 73. Materials. 2015;8(6).

11. Chen H, Feng F, Hu ZL, Liu FS, Gong WQ, Xiang KX. 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)*. 2012;22(10).
12. Chen K, Wang X, Xia P, Xie J, Wang J, Li X, et al. Efficient removal of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether with a Z-scheme Cu₂O-(rGO-TiO₂) photocatalyst under sunlight irradiation. *Chemosphere*. 2020;254.
13. Chen X, Tong R, Shi Z, Yang B, Liu H, Ding S, et al. MOF Nanoparticles with Encapsulated Autophagy Inhibitor in Controlled Drug Delivery System for Antitumor. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(3).
14. Chiam SL, Pung SY, Yeoh FY. Recent developments in MnO₂-based photocatalysts for organic dye removal: a review. Vol. 27, *Environmental Science and Pollution Research*. 2020.
15. Chong CY, Lau WJ, Yusof N, Lai GS, Othman NH, Matsuura T, et al. Studies on the properties of RO membranes for salt and boron removal: Influence of thermal treatment methods and rinsing treatments. *Desalination*. 2018;428.
16. Covei M, Perniu D, Bogatu C, Duta A. CZTS-TiO₂ thin film heterostructures for advanced photocatalytic wastewater treatment. *Catal Today*. 2019;321–322.
17. Cruz NKO, Semblante GU, Senoro DB, You SJ, Lu SC. Dye degradation and antifouling properties of polyvinylidene fluoride/titanium oxide membrane prepared by sol-gel method. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2014;45(1).
18. Damodar RA, You SJ, Chou HH. Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes. *J Hazard Mater*. 2009;172(2–3).
19. Dhananjeyan MR, Mielczarski E, Thampi KR, Buffat P, Bensimon M, Kulik A, et al. Photodynamics and surface characterization of TiO₂ and Fe₂O₃ photocatalysts immobilized on modified polyethylene films. *Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(48).
20. Dinh HT, Tran NT, Trinh DX. Investigation into the Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange by UiO-66-NO₂ Nanoparticles. *J Anal Methods Chem*. 2021;2021.

21. Doll TE, Frimmel FH. Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues-evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂. *Water Res.* 2005;39(5).
22. Döring G, Sternemann C, Kaprolat A, Mattila A, Hämäläinen K, Schülke W. Shake-up valence excitations in CuO by resonant inelastic x-ray scattering. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 2004;70(8).
23. Ejder-Korucu M, Gürses A, Dogar Ç, Sharma SK, Açıkyildiz M. 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.* 2015.
24. Elimelech M. The global challenge for adequate and safe water. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA.* 2006.
25. Essawy AA, Nassar AM, Arafa WAA. A novel photocatalytic system consists of Co(II) complex@ZnO exhibits potent antimicrobial activity and efficient solar-induced wastewater remediation. *Solar Energy.* 2018;170.
26. Forgacs E, Cserhádi T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. Vol. 30, *Environment International.* 2004.
27. Galán J, Rodríguez A, Gómez JM, Allen SJ, Walker GM. Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. *Chemical Engineering Journal.* 2013;219.
28. Garcia RV, Silva M de L, Oliveira VE de M, Martins VCC, Araújo JF de, Prata EG, et al. Materials for methylene blue adsorption. *Research, Society and Development.* 2021;10(9).
29. Geng C, Huang P, Zhao F, Dong H, Niu H, Zhou Y, et al. 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.* 2021;637.
30. González-Rodríguez G, Taima-Mancera I, Lago AB, Ayala JH, Pasán J, Pino V. Mixed functionalization of organic ligands in UiO-66: A tool to design metal-organic frameworks for tailored microextraction. *Molecules.* 2019;24(20).

31. Guo D, Wen R, Liu M, Guo H, Chen J, Weng W. Facile fabrication of g-C₃N₄/MIL-53(Al) composite with enhanced photocatalytic activities under visible-light irradiation. *Appl Organomet Chem*. 2015;29(10).
32. Gupta VK, Gupta B, Rastogi A, Agarwal S, Nayak A. 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*. 2011;186(1).
33. Gupta VK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. Vol. 90, *Journal of Environmental Management*. 2009.
34. Hai FI, Yamamoto K, Fukushi K. Development of a submerged membrane fungi reactor for textile wastewater treatment. *Desalination*. 2006;192(1–3).
35. Hitam CNC, Jalil AA. A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. Vol. 258, *Journal of Environmental Management*. Academic Press; 2020.
36. Hughes ZE, Gale JD. A computational investigation of the properties of a reverse osmosis membrane. *J Mater Chem*. 2010;20(36).
37. Jadhav AJ, Srivastava VC. Adsorbed solution theory based modeling of binary adsorption of nitrobenzene, aniline and phenol onto granulated activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2013;229.
38. Joo Kim H, Raj Pant H, Hee Kim J, Jung Choi N, Sang Kim C. Fabrication of multifunctional TiO₂-fly ash/polyurethane nanocomposite membrane via electrospinning. *Ceram Int*. 2014;40(2).
39. Karisma D, Febrianto G, Mangindaan D. Polyetherimide thin film composite (PEI-TFC) membranes for nanofiltration treatment of dyes wastewater. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2018.
40. Katwal R, Kaur H, Sharma G, Naushad M, Pathania D. Electrochemical synthesized copper oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic and antimicrobial activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;31.
41. Khan A, Li W, Ma X, Dong M, Geng L, Khan S shah, et al. Large-scale with uniformly dispersed silver nanoparticles decorated poly(acrylonitrile) (PAN)

membrane preparation for efficient photocatalytic reactions and antimicrobial activity. *Opt Mater (Amst)*. 2024;149.

42. Khulbe KC, Matsuura T. Thin film composite and/or thin film nanocomposite hollow fibermembrane for water treatment, pervaporation, and gas/vapor separation. Vol. 10, *Polymers*. 2018.
43. Kim SH, Kwak SY, Sohn BH, Park TH. Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. *J Memb Sci*. 2003;211(1).
44. Koyuncu I, Güney K. Membrane-Based Treatment of Textile Industry Wastewaters. In: *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*. 2013.
45. Kumar P, Paul AK, Deep A. Sensitive chemosensing of nitro group containing organophosphate pesticides with MOF-5. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014;195.
46. Lee TH, Oh JY, Hong SP, Lee JM, Roh SM, Kim SH, et al. ZIF-8 particle size effects on reverse osmosis performance of polyamide thin-film nanocomposite membranes: Importance of particle deposition. *J Memb Sci*. 2019;570–571.
47. Li Y, Yang XY, Rooke J, Tendeloo G Van, Su BL. Ultralong Cu(OH)₂ and CuO nanowire bundles: PEG200-directed crystal growth for enhanced photocatalytic performance. *J Colloid Interface Sci*. 2010;348(2).
48. Liang Z, Chen Z, Xu Y, Wang H, Zhou L, Yan B. Sustainable production of Fe-doped MnO₂ nanoparticles for accelerated tetracycline antibiotic detoxification. *Chemosphere*. 2023;344.
49. Lin XZ, Liu P, Yu JM, Yang GW. Synthesis of CuO nanocrystals and sequential assembly of nanostructures with shape-dependent optical absorption upon laser ablation in liquid. *Journal of Physical Chemistry C*. 2009;113(40).
50. Liu J, Jin J, Deng Z, Huang SZ, Hu ZY, Wang L, et al. Tailoring CuO nanostructures for enhanced photocatalytic property. *J Colloid Interface Sci*. 2012;384(1).
51. Liu L, Liu Z, Bai H, Sun DD. Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/degradation using high-performance Ag/TiO₂ nanofiber membrane. *Water Res*. 2012;46(4).

52. Mahajan S, Lahtinen M. Recent progress in metal-organic frameworks (MOFs) for CO₂ capture at different pressures. Vol. 10, Journal of Environmental Chemical Engineering. 2022.
53. Makowski M, Bogunia M. Influence of ionic strength on hydrophobic interactions in water: Dependence on solute size and shape. Journal of Physical Chemistry B. 2020;124(46).
54. Manjari G, Saran S, Arun T, Vijaya Bhaskara Rao A, Devipriya SP. Catalytic and recyclability properties of phytogenic copper oxide nanoparticles derived from *Aglaia elaeagnoidea* flower extract. Journal of Saudi Chemical Society. 2017;21(5).
55. Mishra M, Chun DM. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. Vol. 498, Applied Catalysis A: General. 2015.
56. Narayanan TN, Biroju RK, Veettil Vineesh T. New advances in 2D electrochemistry—Catalysis and Sensing. In: 2D MATERIALS. 2018.
57. Ngang HP, Ooi BS, Ahmad AL, Lai SO. Preparation of PVDF-TiO₂ mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties. Chemical Engineering Journal. 2012;197.
58. Nguyn TM, Thanh NT, Havukainen J, Hannaway DB. Pesticide use in vegetable production: A survey of vietnamese farmers' knowledge. Plant Protection Science. 2018;54(4).
59. Paschoalino M, Guedes NC, Jardim W, Mielczarski E, Mielczarski JA, Bowen P, et al. Inactivation of *E. coli* mediated by high surface area CuO accelerated by light irradiation >360 nm. J Photochem Photobiol A Chem. 2008;199(1).
60. Patchaiyappan A, Saran S, Devipriya SP. Recovery and reuse of TiO₂ photocatalyst from aqueous suspension using plant based coagulant - A green approach. Korean Journal of Chemical Engineering. 2016;33(7).
61. Plakas K V., Sarasidis VC, Patsios SI, Lambropoulou DA, Karabelas AJ. Novel pilot scale continuous photocatalytic membrane reactor for removal of organic micropollutants from water. Chemical Engineering Journal. 2016;304.
62. Rahimpour A, Jahanshahi M, Rajaeian B, Rahimnejad M. TiO₂ entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: Preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties. Desalination. 2011;278(1–3).

63. Raizada P, Sudhaik A, Patial S, Hasija V, Parwaz Khan AA, Singh P, et al. Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020;13(11).
64. Rao MP, Wu JJ, Asiri AM, Anandan S. Photocatalytic degradation of tartrazine dye using CuO straw-sheaf-like nanostructures. *Water Science and Technology*. 2017;75(6).
65. Sabelfeld M, Streckwall L, Xuan-Thanh B, Geißen SU. Optimization potentials for wastewater treatment and energy savings in industrial zones in Vietnam: Case studies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2022;5.
66. Sarasidis VC, Plakas K V., Patsios SI, Karabelas AJ. Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters. *Chemical Engineering Journal*. 2014;239.
67. Shannon MA, Bohn PW, Elimelech M, Georgiadis JG, Mariñas BJ, Mayes AM. Science and technology for water purification in the coming decades. Vol. 452, *Nature*. 2008.
68. Sharmin E, Zafar F. Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). In: *Metal-Organic Frameworks*. 2016.
69. Sivula K, Le Formal F, Grätzel M. Solar water splitting: Progress using hematite (α -Fe $2O_3$) photoelectrodes. Vol. 4, *ChemSusChem*. 2011.
70. Sohrabnezhad SH, Mehdipour Moghaddam MJ, Salavatiyan T. Synthesis and characterization of CuO-montmorillonite nanocomposite by thermal decomposition method and antibacterial activity of nanocomposite. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2014;125.
71. Subramaniam MN, Goh PS, Kanakaraju D, Lim JW, Lau WJ, Ismail AF. Photocatalytic membranes: a new perspective for persistent organic pollutants removal. Vol. 29, *Environmental Science and Pollution Research*. 2022.
72. Subudhi S, Parida K. Zr-based MOF: An enhanced photocatalytic application towards H₂ evolution by consequence of functional group and LSPR effect. In: *Materials Today: Proceedings*. 2021.

73. Sundaramurthy N, Parthiban C. Biosynthesis of Copper Oxide Nanoparticles Using *Pyrus Pyrifolia* Leaf Extract and Evolve the Catalytic Activity. *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2015;02(06).
74. Tavker N, Sharma M. 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*. 2020;271.
75. Tian P, He X, Zhao L, Li W, Fang W, Chen H, et al. Ti₃C₂ nanosheets modified Zr-MOFs with Schottky junction for boosting photocatalytic HER performance. *Solar Energy*. 2019;188.
76. Tran TH, Nguyen VT. Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review. *Int Sch Res Notices*. 2014;2014.
77. Vaidehi D, Bhuvaneshwari V, Bharathi D, Sheetal BP. Antibacterial and photocatalytic activity of copper oxide nanoparticles synthesized using *Solanum lycopersicum* leaf extract. *Mater Res Express*. 2018;5(8).
78. Vaseem M, Umar A, Hahn YB, Kim DH, Lee KS, Jang JS, et al. Flower-shaped CuO nanostructures: Structural, photocatalytic and XANES studies. *Catal Commun*. 2008;10(1).
79. Vieno N, Tuhkanen T, Kronberg L. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: Effect of chemical coagulation. *Environ Technol*. 2006;27(2).
80. Wang F, Zheng T, Xiong R, Wang P, Ma J. Strong improvement of reverse osmosis polyamide membrane performance by addition of ZIF-8 nanoparticles: Effect of particle size and dispersion in selective layer. *Chemosphere*. 2019;233.
81. Wang Q, Gao Q, Al-Enizi AM, Nafady A, Ma S. Recent advances in MOF-based photocatalysis: Environmental remediation under visible light. Vol. 7, *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2020.
82. Winarta J, Shan B, McIntyre SM, Ye L, Wang C, Liu J, et al. 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*. 2020;20(2).

83. Wu J, Eiteman MA, Law SE. Evaluation of Membrane Filtration and Ozonation Processes for Treatment of Reactive-Dye Wastewater. *Journal of Environmental Engineering*. 1998;124(3).
84. Xu GR, Wang JN, Li CJ. Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations. Vol. 328, *Desalination*. 2013.
85. Xue Y, Wang P, Wang C, Ao Y. Efficient degradation of atrazine by BiOBr/UiO-66 composite photocatalyst under visible light irradiation: Environmental factors, mechanisms and degradation pathways. *Chemosphere*. 2018;203.
86. Yang C, You X, Cheng J, Zheng H, Chen Y. A novel visible-light-driven In-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin. *Appl Catal B*. 2017;200.
87. Yu A, Wang Q, Wang J, Chang C tang. Rapid synthesis of colloidal silver triangular nanoprisms and their promotion of TiO₂ photocatalysis on methylene blue under visible light. *Catal Commun*. 2017;90.
88. Yuan X, Wang H, Wu Y, Zeng G, Chen X, Leng L, et al. 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*. 2016;30(5).
89. Zaamouchi I, Kaci MM, Zidane Y, Belaid S, Bouacida S, Benmerad B. The impressive photocatalytic performance of Zn-MOF as a novel photocatalyst for the effective purification of dyes under solar exposure. *J Mol Struct*. 2024;1299.
90. Zhang C, Ai L, Jiang J. 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*. 2015;3(6).
91. Zhang D, Pu X, Ding G, Shao X, Gao Y, Liu J, et al. Two-phase hydrothermal synthesis of TiO₂-graphene hybrids with improved photocatalytic activity. *J Alloys Compd*. 2013;572.

92. Zhang H, Li M, Zhu C, Tang Q, Kang P, Cao J. Preparation of magnetic α -Fe₂O₃/ZnFe₂O₄@Ti₃C₂ MXene with excellent photocatalytic performance. *Ceram Int.* 2020;46(1).
93. Zhang X, Yang Y, Huang W, Yang Y, Wang Y, He C, et al. g-C₃N₄/UiO-66 nanohybrids with enhanced photocatalytic activities for the oxidation of dye under visible light irradiation. *Mater Res Bull.* 2018;99.
94. Zhang Z, Qin Y, Kang G, Yu H, Jin Y, Cao Y. Tailoring the internal void structure of polyamide films to achieve highly permeable reverse osmosis membranes for water desalination. *J Memb Sci.* 2020;595.
95. Zhao W, Liu H, Meng N, Jian M, Wang H, Zhang X. Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite membrane at low concentration monomers. *J Memb Sci.* 2018;565.
96. Zhao YQ, Zhao HL, Liang YH, Jia QY, Zhang BB. Preparation and characterization of CuO-CoO-MnO/SiO₂ nanocomposite aerogels as catalyst carriers. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition).* 2010;20(8).
97. Zheng X, Liu J. Dyeing and printing wastewater treatment using a membrane bioreactor with a gravity drain. *Desalination.* 2006;190(1–3).
98. Zhou Z, Xiao Y, Tian J, Nan N, Song R, Li J. Recent advances in metal-free covalent organic frameworks for photocatalytic applications in energy and environmental fields. Vol. 11, *Journal of Materials Chemistry A.* 2023.
99. Zou D, Liu D. Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66. Vol. 12, *Materials Today Chemistry.* 2019.