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

Trịnh Lê Thiện

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

Chuyên ngành: Hoá dầu
Mã số: 9520301.02

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KĨ THUẬT HOÁ HỌC

Hà Nội – 2026

Công trình được hoàn thành tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học:

1. GS.TS. Lê Thanh Sơn
2. TS. Trịnh Xuân Đại

Phản biện 1: GS.TS. Vũ Thị Thu Hà

Phản biện 2: GS.TS. Lê Minh Thắng

Phản biện 3: PGS.TS. Nguyễn Thị Hương

Luận án đã được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ họp tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN hồi 14 giờ 00 ngày 31 tháng 01 năm 2026

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm thư viện và Tri thức số, Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Ô nhiễm nguồn nước bởi các hợp chất hữu cơ độc hại (thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu, phenol...) đang ngày càng trầm trọng do công nghiệp hóa và đô thị hóa. Các phương pháp xử lý hiện nay (hóa lý, sinh học, phân hủy hóa học) còn nhiều hạn chế: Hiệu suất thấp với chất bền, khó tái sinh vật liệu, chi phí vận hành cao.

Quang xúc tác được xem là một giải pháp tiềm năng nhờ khả năng phân hủy hiệu quả nhiều hợp chất hữu cơ dưới điều kiện ánh sáng thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, các hệ xúc tác hiện tại như TiO_2 lại chủ yếu hoạt động dưới tia UV (chỉ chiếm khoảng 5% ánh sáng mặt trời), dẫn đến hạn chế khi ứng dụng thực tế.

Đề tài tập trung nghiên cứu hệ màng xúc tác quang tổng hợp từ các kim loại oxide (CuO, Fe_2O_3, MnO_2) kết hợp với vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF) – đặc biệt là UiO-66-NO_2 – được cố định trên nền màng polyme, nhằm: Tận dụng ánh sáng khả kiến (chiếm 45% ánh sáng mặt trời), tăng khả năng tái sử dụng xúc tác bằng dạng màng cố định, nâng cao hiệu quả xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước.

Vì vậy, nghiên cứu này mang ý nghĩa khoa học trong phát triển vật liệu xúc tác mới và thực tiễn trong giải quyết ô nhiễm nước – thách thức môi trường lớn hiện nay.

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

Mục tiêu nghiên cứu

Nghiên cứu nhằm tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở kim loại oxide/MOF (bao gồm CuO/UiO-66-NO_2, Fe_2O_3/UiO-66-NO_2 và MnO_2/UiO-66-NO_2), đồng thời phân tích đặc trưng các thuộc tính của vật liệu bằng các phương pháp phân tích hóa lý. Trên cơ sở đó, chế tạo màng TFC-PA cố định vật liệu xúc tác quang bằng phương pháp trùng

hợp bề mặt phân cách pha (tạo thành các màng CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA, Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA và MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA), và phân tích các đặc tính của màng bằng các kỹ thuật tương ứng.

Đối tượng nghiên cứu

Các vật liệu composite (CuO/UiO-66-NO_2, Fe_2O_3/UiO-66-NO_2 và MnO_2/UiO-66-NO_2) và các màng xúc tác quang (CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA, Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA và MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA).

Đối tượng phân tích

Dung dịch xanh methylene (MB) – được sử dụng làm đại diện hợp chất hữu cơ ô nhiễm để đánh giá hiệu quả xử lý của các vật liệu xúc tác quang.

Phạm vi nghiên cứu

Nghiên cứu tập trung vào việc tối ưu hóa điều kiện tổng hợp màng, khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố môi trường như nồng độ chất ô nhiễm ban đầu, thời gian chiếu sáng và pH đến hiệu suất quang xúc tác của các màng tổng hợp. Ngoài ra, khả năng tái sinh của màng được đánh giá thông qua các chu kỳ sử dụng lặp lại. Cuối cùng, cơ chế phản ứng quang xúc tác được làm rõ thông qua thí nghiệm với các chất bắt gốc tự do, từ đó xây dựng mô hình động học phù hợp.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Ý nghĩa khoa học

Luận án đã góp phần làm sáng tỏ cơ chế hoạt động của vật liệu quang xúc tác dị thể thông qua việc phân tích mối quan hệ giữa cấu trúc vật liệu và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Sự kết hợp giữa UiO-66-NO_2 và các kim loại oxide giúp điều chỉnh năng lượng vùng

cấm xuống khoảng 2,1–2,25 eV, phù hợp với phổ ánh sáng mặt trời. Thí nghiệm với chất bắt gốc tự do chỉ ra rằng các gốc $\bullet O_2^-$ và •OH đóng vai trò chính trong quá trình oxy hóa, qua đó khẳng định hiệu quả phân tách e^-/h^+ và nâng cao hiệu suất xúc tác nhờ thiết kế dị thể. Đồng thời, hệ màng xúc tác cho thấy hiệu quả cao trong việc hấp phụ và phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ nhờ tương tác bề mặt mạnh mẽ.

Ý nghĩa thực tiễn

Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ màng xúc tác quang có khả năng vận hành ổn định trong nhiều chu kỳ mà không cần tái tổng hợp, giúp tiết kiệm chi phí và công sức. Màng CuO và Fe_2O_3/UiO-66-NO_2 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 MnO_2/UiO-66-NO_2 hiệu suất xử lý giảm từ 69,7% về 57,1% sau bốn chu kỳ. Với độ bền cơ học, nhiệt và hóa học cao, màng TFC thích hợp để tích hợp vào hệ thống xử lý nước thải liên tục mà không cần thu hồi xúc tác. Luận án cũng mở ra tiềm năng ứng dụng các màng này trong xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại như thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu và kháng sinh trong nước thải công nghiệp quy mô lớn.

4. Những đóng góp mới của luận án

Về mặt công nghệ, luận án là công trình đầu tiên xây dựng thành công quy trình chế tạo màng xúc tác quang dạng TFC thông qua việc tích hợp vật liệu composite trên cơ sở kim loại oxide (CuO, Fe_2O_3, MnO_2) và khung UiO-66-NO_2 vào lớp mỏng Polyamide bằng phương pháp trùng hợp bề mặt. Cách tiếp cận này không chỉ tạo ra hệ màng có hoạt tính cao mà còn giải quyết triệt để bài toán cố định vật liệu, khắc phục hoàn toàn nhược điểm khó thu hồi của xúc tác dạng bột truyền thống.

Về hiệu quả xử lý và độ bền, kết quả đánh giá đối sánh khẳng định sự ưu việt của hệ màng chứa CuO và Fe_2O_3 với hiệu suất loại bỏ Methylene Blue đạt trên 97% cùng khả năng tái sử dụng ổn định. Ngược lại, hệ màng MnO_2 tuy thể hiện hoạt tính tốt ở tải lượng ô nhiễm cao nhưng lại bộc lộ hạn chế lớn về độ bền, do tính oxy hóa nội tại mạnh của vật liệu này gây tác động tiêu cực đến cấu trúc nền polymer hữu cơ.

Về cơ sở khoa học, nghiên cứu đã làm sáng tỏ cơ chế cộng hưởng trong cấu trúc dị thể, xác định vai trò chủ đạo của gốc tự do $\bullet O_2^-$ đối với hệ Fe_2O_3, trong khi hệ chứa CuO và MnO_2 ghi nhận sự tham gia đồng thời của cả •OH và $\bullet O_2^-$. Những phát hiện này đóng vai trò quan trọng trong việc định hướng lựa chọn vật liệu xúc tác phù hợp cho từng mục tiêu xử lý ô nhiễm thực tiễn.

5. Cấu trúc luận án

Luận án gồm: mở đầu (5 trang), tổng quan (28 trang), thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu (9 trang), kết quả và thảo luận (72 trang), kết luận (2 trang), danh mục các công trình nghiên cứu (1 trang), công bố tại các hội nghị quốc tế và quốc gia (1 trang), tài liệu tham khảo (14 trang).

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương này gồm các nội dung sau:

- Vấn đề ô nhiễm chất hữu cơ tại Việt Nam: Ô nhiễm nguồn nước bởi các hợp chất hữu cơ (thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu, phenol…) là vấn đề môi trường nghiêm trọng hiện nay.

- Các phương pháp xử lý chất hữu cơ ô nhiễm và thách thức hiện tại: Các phương pháp xử lý truyền thống như hóa lý, sinh học còn nhiều hạn chế về hiệu quả và tính ứng dụng.

- Các kim loại oxide CuO, Fe_2O_3, MnO_2: Các kim loại oxide như CuO, Fe_2O_3, MnO_2 có vùng cấm hẹp (1–2,2 eV), hoạt động tốt dưới ánh sáng khả kiến, là hướng thay thế đầy tiềm năng cho TiO_2.

- Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs): MOF (đặc biệt là UiO-66-NO_2) có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt lớn, khả năng hấp phụ cao và có thể phối hợp tốt với kim loại oxide để tạo thành vật liệu dị thể xúc tác hiệu quả.

- Màng xúc tác quang: Màng quang xúc tác là giải pháp giúp cố định xúc tác, dễ thu hồi và tái sử dụng. Tuy nhiên, việc tích hợp kim loại oxide lên màng vẫn còn gặp khó khăn do tính không tương thích giữa vật liệu vô cơ và nền polyme. Do đó, việc kết hợp thêm MOF làm "cầu nối" là một hướng nghiên cứu mới, nhiều tiềm năng nhưng chưa được khai thác nhiều.

- Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước: Nhìn chung nghiên cứu trong nước về việc tích hợp vật liệu xúc tác quang lên màng TFC-PA còn khá hạn chế, luận án kỳ vọng sẽ làm rõ khả năng ứng dụng trong thực tiễn của hệ màng quang xúc tác.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất - thiết bị

Hoá chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Zirconium (IV) chloride ($ZrCl_4$, Sigma-Aldrich, > 99,9%), 2-Nitroterephthalic acid ($H_2BDC-NO_2$, Acros Organics > 98%), Potassium permanganate ($KMnO_4$), $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4.5H_2O$ Hydrochloric acid (HCl, 37%), Ethanol (C_2H_5OH, 96o), N,N-Dimethylformamide (DMF, Wako Chemical Industries Ltd, > 99%), Polysulfone (PSf), m-Phenylenediamine (MPD, > 99%), Triethylamine (TEA), 1,3,5-

Benzenetricarbonyl trichloride (TMC, > 98%) (Shanghai Maklin Biochemical Co.,Ltd), Methylene Blue (MB, TCI Chemicals Ltd, > 98%). Tất cả hóa chất được sử dụng trực tiếp, không qua tinh chế.

Thiết bị

Thiết bị đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR (Affinity – 1S, Shimadzu, Nhật Bản). Thiết bị nhiễu xạ Rơnghen XRD, D8 Advance, Bruker, Đức. Vật liệu chế tạo được xác định đặc trưng bằng các phương pháp: Đo phổ UV-Vis DRS trên thiết bị UH4150 Spectrophotometer (Hitachi) với bước sóng từ 200-800 nm; Phổ phát xạ năng lượng tia X (EDX) được đo trên thiết bị Oxford AztecOne; Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N2 trên thiết bị Quantachrome. Máy đo pH (HANNA) cùng điện cực thủy tinh (HANNA, Mỹ). Cân phân tích Sartorius. 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). Tủ sấy, tủ hút.

2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu

Tổng hợp vật liệu xúc tác: sử dụng phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp UiO-66-NO_2 và các vật liệu composite kim loại oxide/MOF.

2.3. Quy trình tổng hợp màng xúc tác quang

Thực hiện phản ứng trùng hợp pha phân cách giữa MPD (pha nước) và TMC (pha hữu cơ) để tạo lớp polyamide chứa vật liệu xúc tác.

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

Vật liệu và màng được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý: XRD, ATR-FTIR, EDX, BET, UV-Vis DRS.

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

Đánh giá hiệu quả quang xúc tác: tiến hành xử lý dung dịch MB

dưới chiếu sáng khả kiến, theo dõi quá trình phân hủy, đánh giá hiệu quả thông qua sự thay đổi độ hấp thụ quang của dung dịch.

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

Đánh giá hiệu quả quang xúc tác: tiến hành xử lý dung dịch MB dưới chiếu sáng khả kiến, theo dõi quá trình phân hủy, đánh giá hiệu quả thông qua sự thay đổi độ hấp thụ quang của dung dịch.

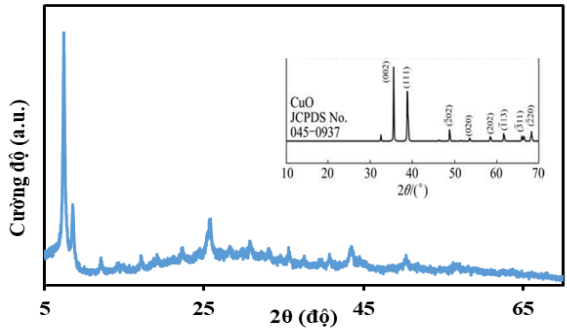
Khảo sát cơ chế: sử dụng các chất bắt gốc để xác định vai trò của •OH và $•O_2^-$ trong quá trình phân hủy.

Phân tích động học phản ứng: áp dụng mô hình giả bậc một để mô tả quá trình xử lý MB.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của UiO-66-NO_2 và các vật liệu kim loại oxide/MOF

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu



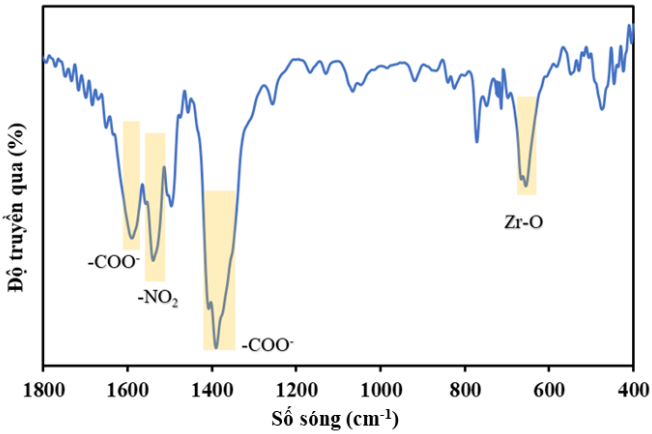
Hình 3.7: Giản đồ XRD của vật liệu CuO/UiO-66-NO_2

Hình 3.7 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu CuO/UiO-66-NO_2. Dễ dàng nhận thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của khung MOF UiO-66-NO_2 vẫn được duy trì, 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 lại không xuất

hiện rõ ràng trên giản đồ. Nguyên nhân có thể là do hàm lượng CuO được phân tán lên UiO-66-NO_2 là không đáng kể.

Giản đồ XRD của các vật liệu Fe_2O_3/UiO-66-NO_2 và MnO_2/UiO-66-NO_2 cũng cho kết quả tương tự: chỉ xuất hiện các đỉnh đặc trưng của UiO-66-NO_2, các đỉnh đặc trưng cho Fe_2O_3 và MnO_2 đều không rõ ràng do hàm lượng oxide mang lên vật liệu rất nhỏ.

Phổ hồng ngoại truyền qua (ATR-IR) của vật liệu

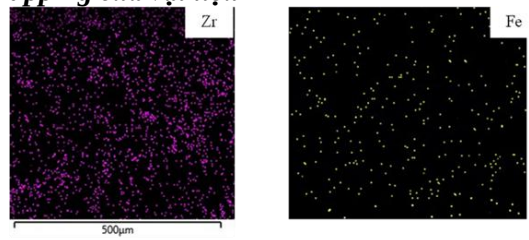


Hình 3.22: Phổ ATR-FTIR của vật liệu MnO_2/UiO-66-NO_2

Hình 3.22 thể hiện phổ hồng ngoại của vật liệu, xuất hiện các peak tương ứng với các nhóm carboxylate ($-COO^-$), nitro ($-NO_2$), và liên kết Zr-O của vật liệu UiO-66-NO_2. Cho thấy cho thấy quá trình đưa MnO_2 lên UiO-66-NO_2 không gây ảnh hưởng đến cấu trúc MOF.

Phổ hồng ngoại của các vật liệu CuO/UiO-66-NO_2 và Fe_2O_3/UiO-66-NO_2 cũng thể hiện kết quả tương tự.

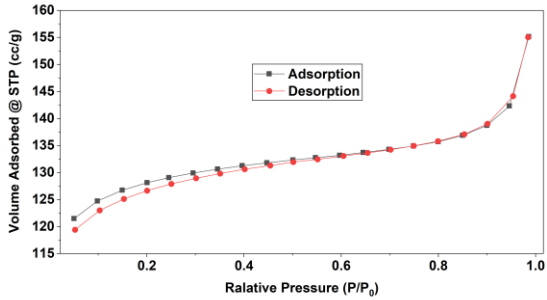
Phổ EDX-mapping của vật liệu



Hình 3.16: Phổ EDX-mapping của Zr và Fe trong vật liệu Fe_2O_3/UiO-66-NO_2

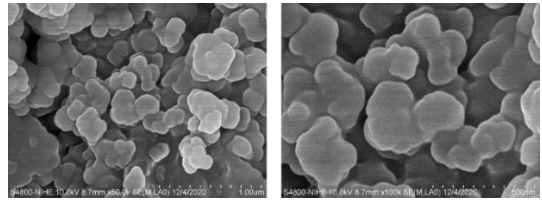
Kết quả thể hiện qua Hình 3.16 cho thấy các nguyên tố Zr và Fe phân bố khá đồng đều. Các vật liệu khác cũng cho kết quả tương tự.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 (BET) của vật liệu

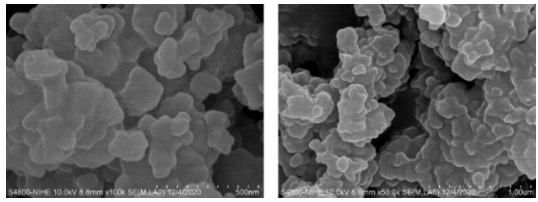


Hình 3.10: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 (BET) của vật liệu CuO/UiO-66-NO_2

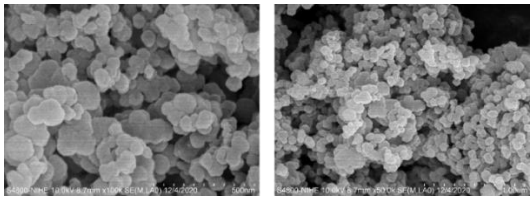
Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu



Hình 3.11: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu CuO/UiO-66-NO_2



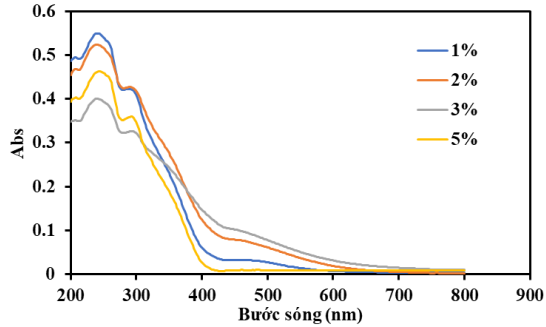
Hình 3.18: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu Fe_2O_3/UiO-66-NO_2



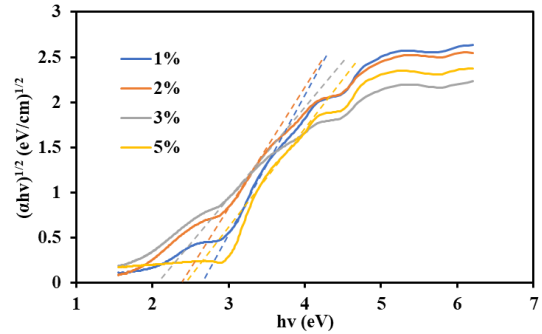
Hình 3.25: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu MnO_2/UiO-66-NO_2

Phổ UV-Vis DRS của vật liệu

Kết quả tại Hình 3.19 và 3.20 cho thấy, khi tăng hàm lượng Fe_2O_3, phổ hấp thụ của vật liệu dịch chuyển dần sang vùng ánh sáng khả kiến, đồng thời cường độ hấp thụ trong vùng này cũng tăng. Năng lượng vùng cấm tính theo phương trình Tauc lần lượt là 2,7; 2,4 và 2,1 eV tương ứng với các hàm lượng Fe_2O_3 là 1 %, 2 % và 3 %. Điều này chứng tỏ Fe_2O_3 đã được phân bố thành công trên bề mặt UiO-66-NO_2, giúp cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến, mở ra tiềm năng ứng dụng trong các phản ứng quang xúc tác. Xu hướng dịch chuyển phổ về phía bước sóng dài hơn cũng được quan sát tương tự với các vật liệu oxide khác.



Hình 3.19: Phổ UV-Vis DRS của vật liệu Fe_2O_3/UiO-66-NO_2 với các hàm lượng Fe_2O_3 khác nhau

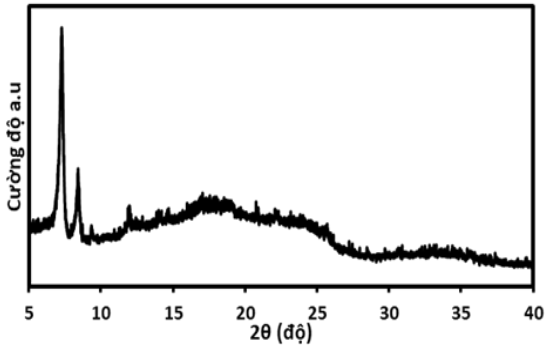


Hình 3.20: Giản đồ Tauc của vật liệu Fe_2O_3/UiO-66-NO_2 với các hàm lượng Fe_2O_3 khác nhau

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

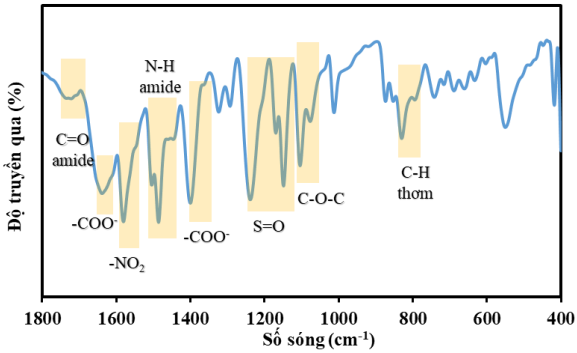
Giản đồ XRD của màng

Từ Hình 3.27 có thể thấy các đỉnh peak đặc trưng của UiO-66-NO_2 đều xuất hiện, trong khi các peak đặc trưng của vật liệu CuO đều không xuất hiện. Điều này có thể do lượng CuO mang lên UiO-66-NO_2 khá ít nên giản đồ XRD không thế hiện sự có mặt của CuO. Giản đồ XRD của các màng Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA và MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA đều thể hiện kết quả tương tự.



Hình 3.27: Giản đồ XRD của màng CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA

Phổ ATR-FTIR của màng

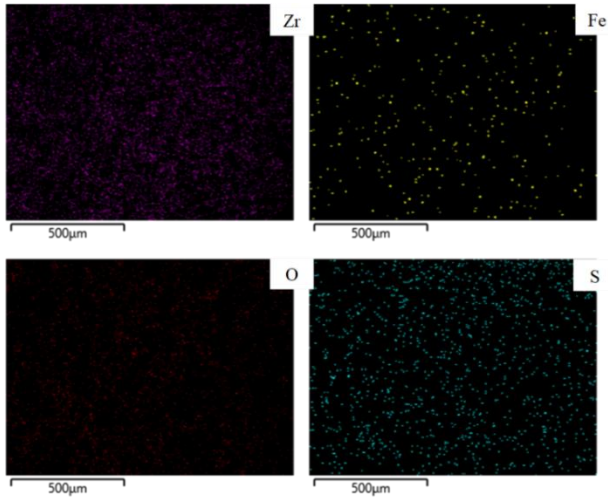


Hình 3.38: Phổ ATR-FTIR của màng MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA

Hình 3.38 cho thấy sự hiện diện của lớp polyamide được thể qua các dải hấp thụ của nhóm C=O (Amide I) và N-H (Amide II). Các đỉnh đặc trưng cho liên kết S=O, liên kết C-O-C và liên kết C-H vòng thơm của màng nền polysulfone. Cùng với các tương ứng với dao động của nhóm -NO_2 và -COO^- của UiO-66-NO_2, tất cả cho thấy quá trình phân tán vật liệu xúc tác MnO_2/UiO-66-NO_2 vào lớp polyamide không gây ảnh hưởng đến cấu trúc của MOF UiO-66-NO_2.

Các vật liệu khác cũng thể hiện kết quả tương tự.

Phổ EDX-mapping của màng



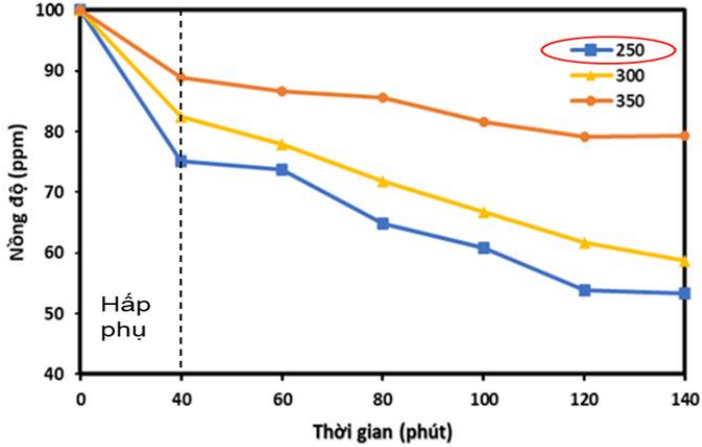
Hình 3.34: Phổ EDX-mapping của Zr, Fe, S và O trong màng xúc tác quang Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA

Hình 3.34 cũng cho thấy sự phân bố tương đối đồng đều của các nguyên tố sắt (Fe) và zirconi (Zr) trên bề mặt màng, phù hợp với tỷ lệ 1% Fe_2O_3 được đưa vào hệ vật liệu UiO-66-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.

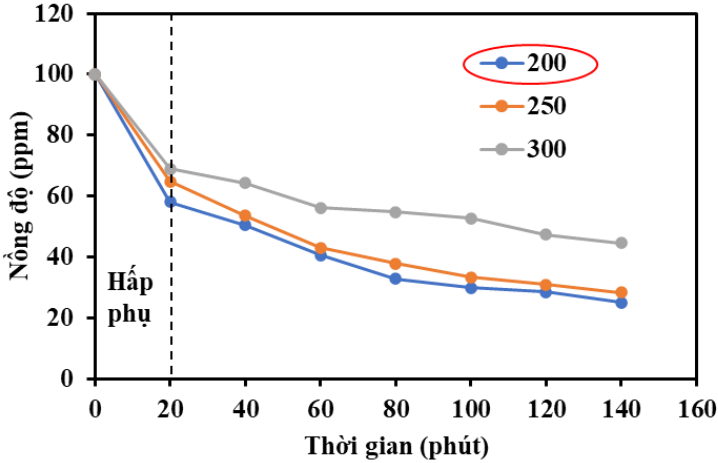
Kết quả tương tương tự cũng thể hiện trên phổEDX-mapping của các màng CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA và MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của một số thông số tổng hợp đến khả năng xử lý MB của vật liệu xúc tác

Nhiệt độ tổng hợp vật liệu

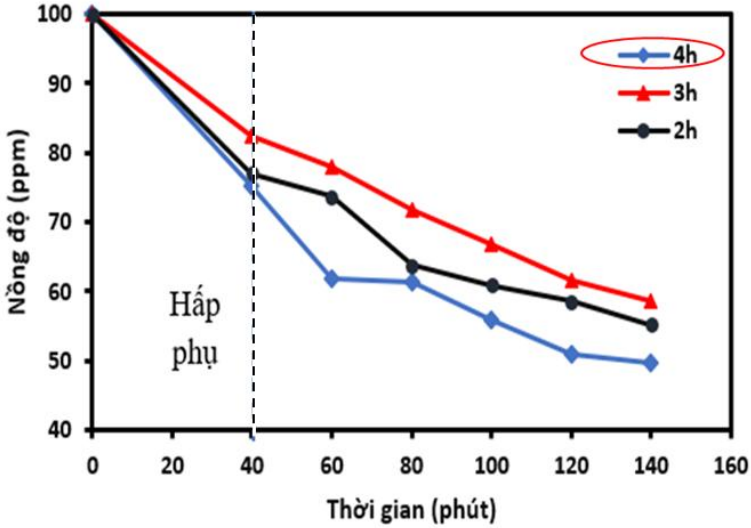


Hình 3.40: Ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO_2

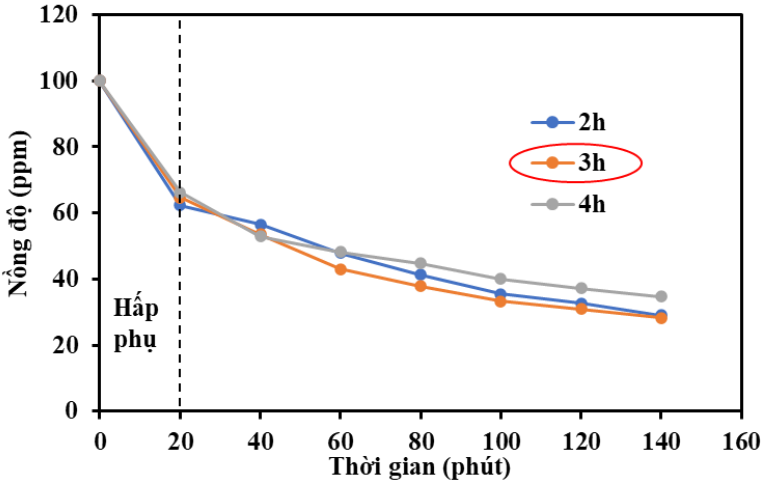


Hình 3.45: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng xúc tác quang của Fe_2O_3/UiO-66-NO_2

Thời gian tổng hợp vật liệu



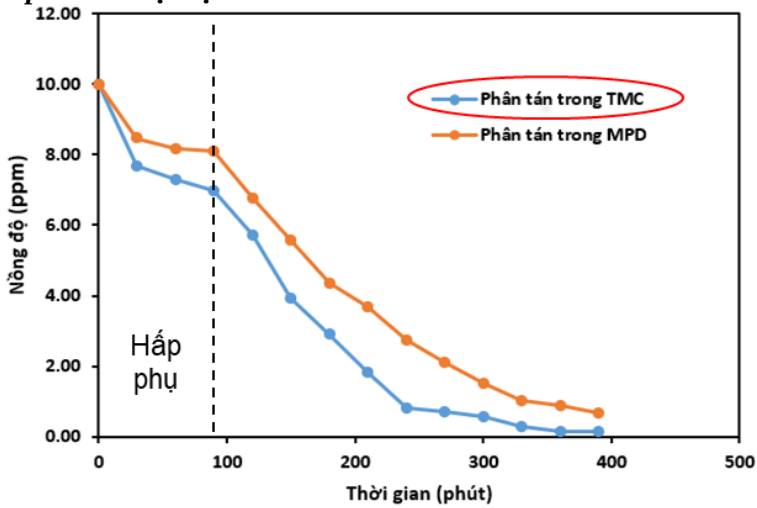
Hình 3.41: Ảnh hưởng thời gian tổng hợp vật liệu đến khả năng xúc tác quang của CuO/UiO-66-NO_2



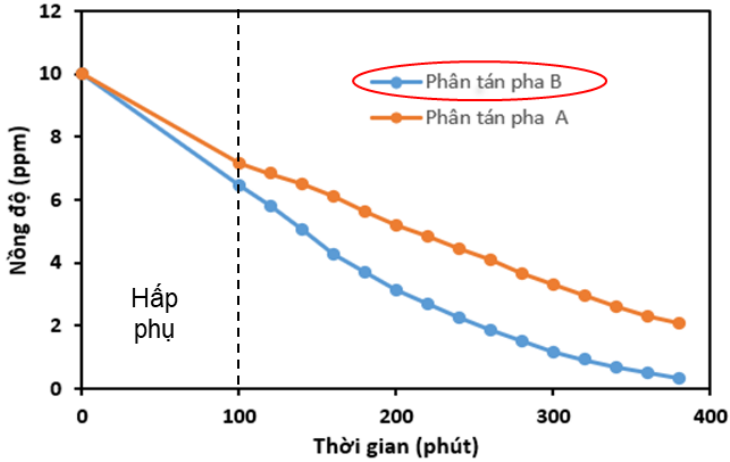
Hình 3.46: Ảnh hưởng của thời gian nung đến khả năng xúc tác của vật liệu Fe_2O_3/UiO-66-NO_2

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của một số thông số tổng hợp đến khả năng xử lý MB của màng xúc tác

Pha phân tán vật liệu

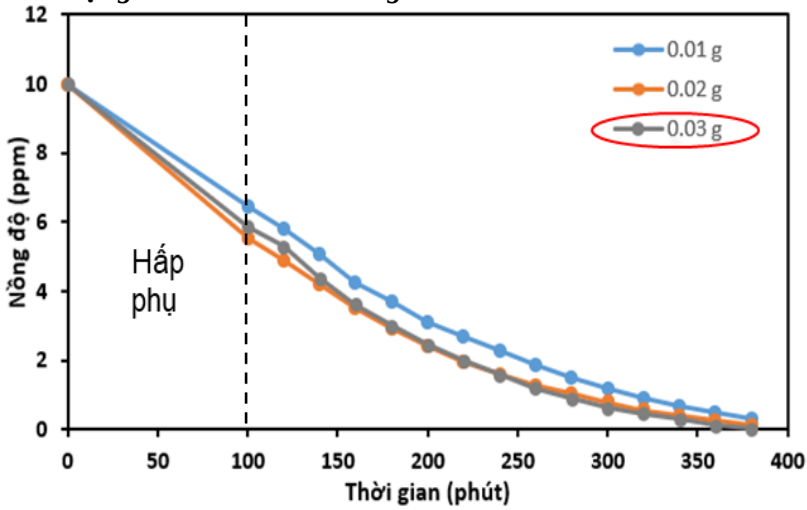


Hình 3.53: Ảnh hưởng của pha phân tán vật liệu đến khả năng quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA

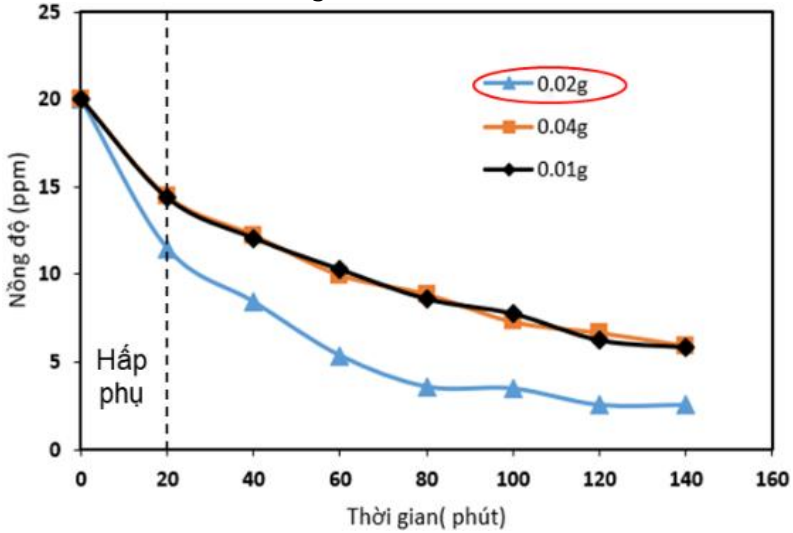


Hình 3.61: Ảnh hưởng của pha phân tán vật liệu đến khả năng quang xúc tác của màng Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA

Khối lượng xúc tác đưa lên màng

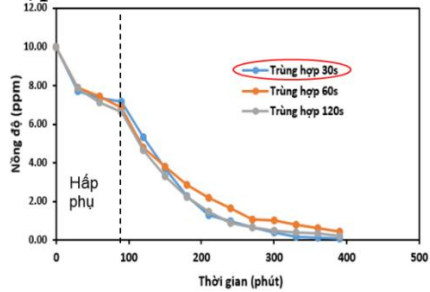


Hình 3.60: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng quang xúc tác của màng Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA

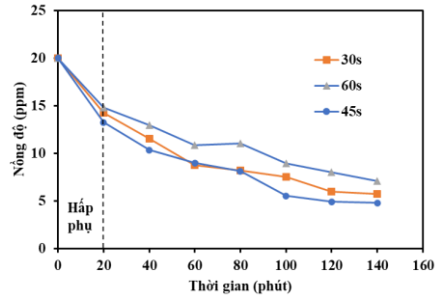


Hình 3.68: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả quang xúc tác của màng MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA

Thời gian trùng hợp



Hình 3.54: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến khả năng quang xúc tác của màng CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA



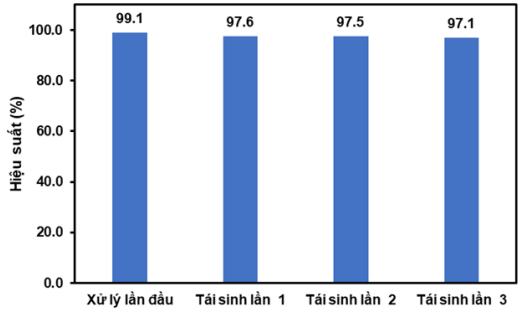
Hình 3.70: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến khả năng quang xúc tác của màng MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA

Tối ưu hóa thông số tổng hợp màng

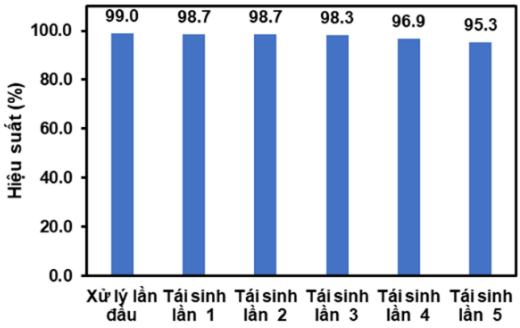
Từ các kết quả khảo sát trên, có thể thấy màng được tổng hợp với nồng độ TMC 2 % (w/v), thời gian trùng hợp 30-45 s, sở hữu độ dày phù hợp với yêu cầu đưa ra và tính đồng đều cao nhất. Nhiệt độ sấy 65°C trong 5 phút được áp dụng nhằm loại bỏ dung môi hiệu quả, đảm bảo màng không bị biến dạng và duy trì độ ổn định cần thiết cho hiệu suất quang xúc tác. Hiệu quả xử lý MB của màng tối ưu được thể hiện trong hình dưới đây. Kết quả cho thấy các màng đã được tối ưu hóa điều kiện tổng hợp đều có khả năng loại bỏ hoàn toàn MB trong điều kiện khảo sát.

Khả năng tái sinh của màng xúc tác

Kết quả khảo sát khả năng tái sinh của cả ba màng cho thấy: hiệu quả xử lý của màng có xu hướng giảm sau mỗi lần tái sinh. Điều này được cho là là do trong quá trình ngâm, rửa màng, một lượng vật liệu trên màng đã bị rửa trôi dẫn đến hiệu suất xử lý của màng giảm. Tuy nhiên, có thể thấy mức giảm này là không đáng kể. Đặc biệt ở màng Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA, hiệu suất xử lý MB sau năm lần tái sinh dao động trong khoảng từ 95 đến 98%, cho thấy hiệu quả xử lý và khả năng tái sinh của màng là rất tốt.



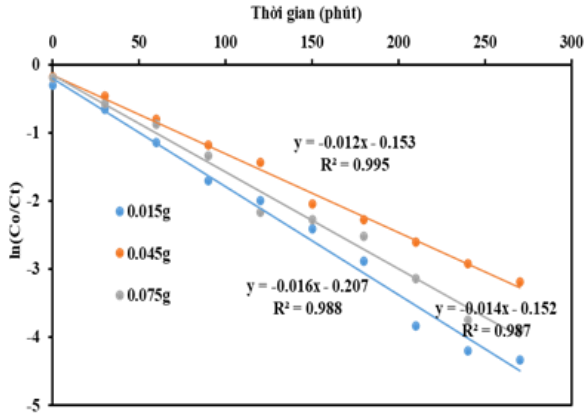
Hình 3.55: Khả năng tái sinh của màng TFC-PA mang CuO/UiO-66-NO_2



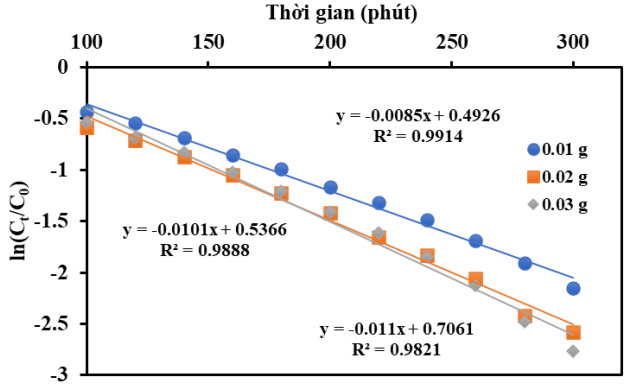
Hình 3.63: *Khả năng tái sinh của màng TFC-PA mang Fe_2O_3/UiO-66-NO_2*

Mô hình động học của quá trình phân hủy MB của các màng

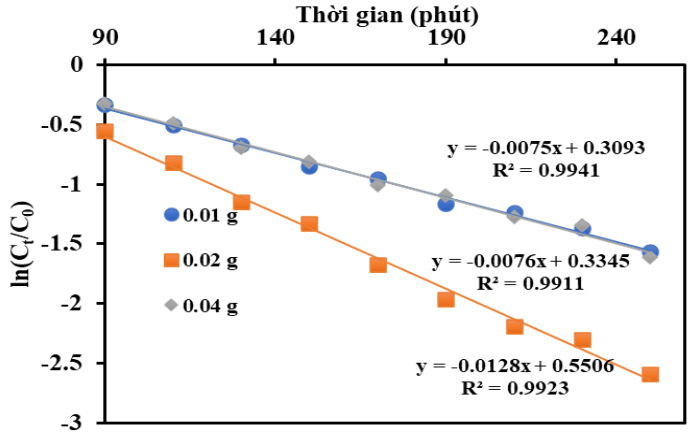
Nghiên cứu dựa trên hai mô hình: động học giả bậc nhất và bậc hai. Các kết quả chỉ ra rằng: quá trình quá trình quang xúc tác phân hủy MB của cả ba màng đều tuân theo mô hình động học giả bậc một ($R^2 \approx 0{,}98–0{,}99$).



Hình 3.56: Động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng Polyamide mang CuO/UiO-66-NO_2 đối với xanh metylen



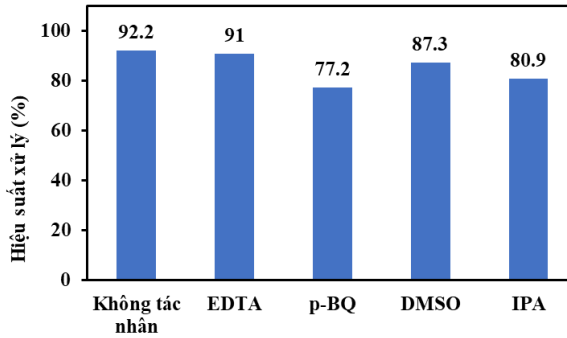
Hình 3.64: Đồ thị động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA đối với MB



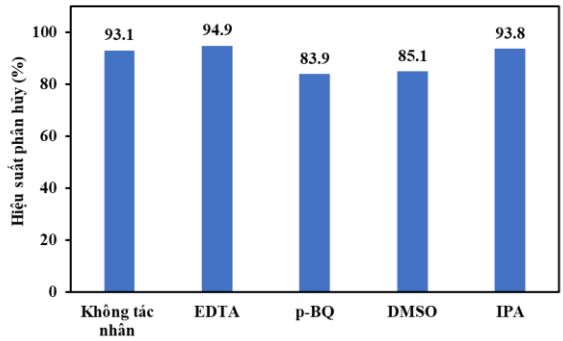
Hình 3.72: Đồ thị động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA đối với MB

Đề xuất cơ chế quang xúc tác của màng

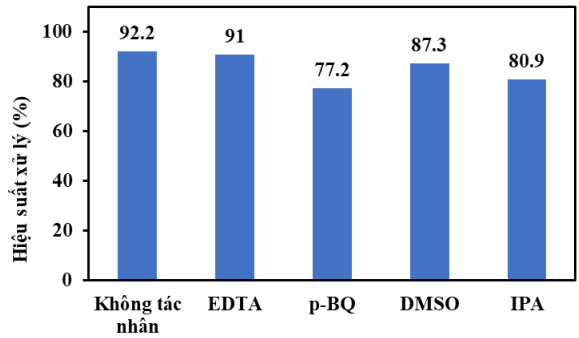
Để xác định vai trò của các gốc hoạt tính trong phản ứng xúc tác quang phân hủy MB của màng, các tác nhân: EDTA, DMSO, p-BQ và IPA lần lượt được sử dụng để bẫy h^+, e^-, $\bullet O_2^-$ và •OH.



Hình 3.58: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA



Hình 3.66: Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính của màng Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA



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

CuO /UiO-66-NO_2/TFC-PA:

$$CuO + h\nu \rightarrow CuO(e^- + h^+)$$

$$UiO\text{-}66\text{-}NO_2 + h\nu \rightarrow UiO\text{-}66\text{-}NO_2(e^- + h^+)$$

$$e^-/CuO + h^+/UiO\text{-}66\text{-}NO_2 \rightarrow \text{Tái tổ hợp}$$

$$e^-/UiO\text{-}66\text{-}NO_2 + O_2 \rightarrow \bullet O_2^-$$

$$\bullet O_2^- + H+ \rightarrow \bullet OOH$$

$$\bullet OOH + \bullet OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + e^-/CuO \rightarrow \bullet OH + OH^-$$

$$\bullet O_2^-/\bullet OH + MB \rightarrow CO_2 + H_2O + \ldots$$

Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA:

$$Fe_2O_3 + h\nu \rightarrow Fe_2O_3\,(e^- + h^+)$$

$$UiO\text{-}66\text{-}NO_2 + h\nu \rightarrow UiO\text{-}66\text{-}NO_2(e^- + h^+)$$

$$e^-/\ Fe_2O_3 + h^+/UiO\text{-}66\text{-}NO_2 \rightarrow \text{Tái tổ hợp}$$

$$e^-/UiO\text{-}66\text{-}NO_2 + O_2 \rightarrow \bullet O_2^-$$

$$\bullet O_2^- + MB \rightarrow CO_2 + H_2O + \ldots$$

MnO_2/UiO-66-NO_2/TFC-PA:

$$MnO_2 + h\nu \rightarrow MnO_2(e^- + h^+)$$

$$UiO\text{-}66\text{-}NO_2 + h\nu \rightarrow UiO\text{-}66\text{-}NO_2(e^- + h^+)$$

$$e^-/\ MnO_2 + h^+/UiO\text{-}66\text{-}NO_2 \rightarrow \text{Tái tổ hợp}$$

$$e^-/UiO\text{-}66\text{-}NO_2 + O_2 \rightarrow \bullet O_2^-$$

$$\bullet O_2^- + H+ \rightarrow \bullet OOH$$

$$\bullet OOH + \bullet OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + e^-/MnO_2 \rightarrow \bullet OH + OH^-$$

$$\bullet O_2^-/\bullet OH + MB \rightarrow CO_2 + H_2O + \ldots$$

$$MnO_2 + MB \rightarrow Mn^{2+} + H_2O + \ldots$$

KẾT LUẬN

- 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, Fe_2O_3, MnO_2 kết hợp với UiO-66-NO_2). Các vật liệu này sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn (460-908 m^2/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.

- 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 Fe_2O_3: Thể hiện hoạt tính xúc tác vượt trội và độ bền vận hành ấn tượng. Cụ thể, màng CuO/UiO-66-NO_2 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 Fe_2O_3 đạt hiệu suất 99% và duy trì 95,3% sau 6 chu kỳ.

- Hệ màng chứa MnO_2: 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 MnO_2 có thể gây tác động tiêu cực đến cấu trúc màng polymer.

- 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.

- 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 Fe_2O_3/UiO-66-NO_2 vào các hệ thống xử lý nước thải dệt nhuộm liên tục với chi phí vận hành thấp và hiệu quả bền vững.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Thien Le Trinh**, Ngoc Thi Phung, Son Thanh Le, Dai Xuan Trinh, Fabrication of CuO/UiO-66-NO_2/TFC-PA catalytic film for the removal of organic contaminant, Chemical Engineering Research and Design, 2023, 199, 497-506.

2. **Trịnh Lê Thiện**, Lê Thanh Sơn, Trịnh Xuân Đại, Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác dạng màng Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA ứng dụng xử lý chất hữu cơ trong nước, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt nam, 2023, 12, 75-82.

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-NO_2 ứng dụng xử lý chất hữu cơ trong nước, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và sinh học Việt Nam, 2023, 29, 71-77.

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-NO_2/Fe_3O_4 ứng dụng để hấp phụ chất màu hữu cơ trong nước, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt nam, 2024, 13, 69-73.

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-NO_2/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 Sơn, Trinh Xuan Dai, "Magnetic UiO-66-NO_2/Fe_3O_4 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-MnO_2/UiO-66-NO_2/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.