BỘ CÔNG THƯƠNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH



PHẠM HOÀNG ÁI LỆ

TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM LOẠI TRÊN CƠ SỞ BISMUTH

NGÀNH: KỸ THUẬT HOÁ HỌC
MÃ NGÀNH: 9520301

LUẬN ÁN TIẾN SĨ

THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH, NĂM 2025

DRAFT

BỘ CÔNG THƯƠNG

TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

PHẠM HOÀNG ÁI LỆ

TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM LOẠI TRÊN CƠ SỞ BISMUTH

NGÀNH: KỸ THUẬT HOÁ HỌC

MÃ NGÀNH: 9520301

Phản biện độc lập 1:

Phản biện độc lập 2:

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

NGƯỜI HƯỚNG DẪN:

1. PGS.TS Nguyễn Văn Cường

2. TS. Nguyễn Duy Trinh

DRAFT

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Nguyễn Văn Cường và TS. Nguyễn Duy Trinh. Các số liệu và kết quả nghiên cứu trong luận án là trung thực, được các đồng tác giả cho phép sử dụng viết và báo cáo luận án tiến sĩ các cấp. Mọi tham khảo và trích dẫn từ các nguồn tài liệu khác đều đã được ghi rõ và đầy đủ theo quy định.

Tác giả luận án

Phạm Hoàng Ái Lệ

DRAFT

TÓM TẮT LUẬN ÁN

Các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước không chỉ gây hại cho môi trường nước mà còn ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe của con người. Các phương pháp được áp dụng nhằm giảm nồng độ chất ô nhiễm như hấp phụ, keo tụ, sinh học và xúc tác quang. Trong đó phương pháp xúc tác quang để phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm có nhiều ưu điểm nổi trội như hiệu quả xử lý cao, khả năng khoáng hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ độc hại thành các hợp chất vô cơ ít độc hại và được quan tâm ứng dụng rộng rãi trong xử lý môi trường. Do vậy cần có sự nghiên cứu và phát triển vật liệu cho lĩnh vực xúc tác quang. Các khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm bismuth (Bi-MOFs) là vật liệu được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực xúc tác quang khác nhau. Đồng thời, các hệ dị thể và dẫn xuất của Bi-MOF đã nâng cao hiệu quả ứng dụng vật liệu trong lĩnh vực xúc tác quang. Trong luận án này, vật liệu khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm kim loại bismuth và composite được tổng hợp thành công, các đặc trưng hoá lý được làm rõ. Vật liệu Bi-MOFs và composite được ứng dụng làm xúc tác quang nhằm tăng khả năng phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm như rhoadamine B (RhB), tetracycline (TC) và sulfamethoxazole (SMX).

Vật liệu khung hữu cơ kim loại BiBDC đã được tổng hợp thành công từ tâm kim loại bismuth và cầu nối hữu cơ acid terephthalic bằng phương pháp nhiệt dung môi ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy nhiệt độ phản ứng có ảnh hưởng đáng kể đến hình thái, kích thước tinh thể và năng lượng vùng cấm của các vật liệu tạo thành, điều này chứng minh hoạt tính xúc tác quang của khung hữu cơ kim loại BiBDC có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát nhiệt độ tổng hợp. Ngoài ra, vật liệu khung hữu cơ kim loại MIX-UCAU tích hợp từ CAU-17 và UU-200 đã được tổng hợp thành công trên cơ sở tâm kim loại bismuth và cầu nối hữu cơ acid trimesic. Vật liệu MIX-UCAU có hiệu suất tách điện tử- lỗ trống được kích thích quang tốt hơn do bề mặt dị hợp, việc tích hợp các MOF đơn lẻ vào cấu trúc MOF dị thể đã cải thiện hoạt tính xúc tác quang. Dựa trên kết quả thực nghiệm, cơ chế xúc tác quang được đề xuất đối với vật liệu BiBDC và MIX-UCAU như sau khi được chiếu sáng RhB hấp phụ trên bề mặt xúc tác sẽ hấp thụ ánh sáng và chuyển sang trạng thái kích thích RhB*. Tiếp theo

DRAFT

electron được chuyển từ mức LUMO của RhB sang vùng dẫn của vật liệu. Các electron này sẽ phản ứng với O_2 có trong môi trường tại bề mặt của xúc tác để tạo thành $^{\bullet}O_2^-$, phản ứng oxy hoá khử các phân tử RhB/RhB* và tiếp đến xảy ra các phản ứng phân hủy RhB, RhB*.

Để tăng cường hiệu suất phân huỷ RhB và chất hữu cơ ô nhiễm khác thì vật liệu khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm kim loại bismuth cần giảm năng lượng vùng cấm, cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng và tối ưu hóa thời gian phản ứng xúc tác quang nên luận án đã tổng hợp hệ composite CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP. Trong đó, hệ composite CAU-17/BiOCl được hình thành từ CAU-17 tổng hợp trực tiếp trên các tấm nano BiOCl dạng bông hoa bằng phương pháp nhiệt dung môi. Vật liệu CAU-17/BiOCl đã chứng minh sự kết hợp hiệu quả giữa vật liệu vô cơ và hữu cơ. Ngoài ra, phản ứng của khung hữu cơ kim loại CAU-17 trong hệ dung môi DMF/DCM bằng phương pháp nhiệt dung môi đã tạo nên hệ composite BiOCl/BHP. Dựa trên kết quả thực nghiệm, cơ chế xúc tác quang của vật liệu CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP được đề xuất theo sơ đồ S-Scheme, đó là sự kết hợp của hai chất xúc tác quang, một chất đóng vai trò là chất quang xúc tác oxy hóa (OP) và một chất khác là chất quang xúc tác khử (RP).

DRAFT

ABSTRACT

Toxic and hazardous organic pollutants were not only damage aquatic ecosystems but also pose significant threats to human health. Various treatment methods, such as adsorption, coagulation, biological processes, and advanced oxidation, are employed to to reduce pollutant concentration. Among these techniques, photocatalytic degradation has many outstanding advantages such as high treatment efficiency, the ability to completely mineralize toxic organic compounds into less toxic inorganic compounds and is widely used in environmental treatment. As a result, there is a growing demand for the development and optimization of materials for photocatalytic applications. Metal-organic frameworks (MOFs), composed of metal ions or clusters linked by multi-directional organic ligands, form a network structure characterized by unique features such as porosity, large surface area, and strong light absorption, making them ideal for photocatalysis. Bismuth-based MOFs offer additional beneficial due to the lower toxicity of bismuth in comparison to elements like lead (Pb), thallium (Ti), and antimony (Sb). In this thesis, metal-organic frame materials on the basis of bismuth and composite metal centers are successfully synthesized, and the physicochemical characteristics are clarified. The synthesized Bi-MOFs and their composites were used as photocatalysts to improve the degradation of organic pollutants, including rhodamine B (RhB), tetracycline (TC), and sulfamethoxazole (SMX). The results are below.

The BiBDC framework composed of bismuth metal centers and terephthalic acid linkers was successfully synthesized using a solvothermal method at various temperatures. The results indicated that the synthesized temperature has a significantly impact on the morphology, crystal size, and band gap energy of materials. Therefore, the photocatalytic performance of BiBDC was optimized by adjusting the temperature. Among the samples, BiBDC-100 (synthesized at 100 °C) displayed the highest photocatalytic activity achieving 98% photodegradation of RhB with a rate constant of 17 x 10^{-3} min^{-1} (using 30 mg of catalyst, 50 mL of RhB at a concentration of 15 mg/L, and 240 min under LED illumination). Additionally, BiBDC-100 showed

DRAFT

excellent RhB degradation efficiency and stability, maintaining its performance after four cycles of recycling.

CAU-17, UU-200, and MIX-UCAU frameworks compsited of bismuth metal centers and trimesic acid linkers were successfully syntheiszed. MIX-UCAU frameworks, a hybrid of CAU-17 and UU-200 exhibited enhancement of electron-hole separation upon photoexcitation due to its heterostructured surface, thereby improving photocatalytic activity by integrating individual MOFs into a heterogeneous MOF structure. MIX-UCAU achieved 99% RhB photodegradation with a reaction rate constant of 51 x 10^{-3} min^{-1} (under conditions of 20 mg BiBDC-100 catalyst, 50 mL RhB at 30 mg/L and 90 min of LED illumination).

To enhance the photodegradation efficiency of RhB and other pollutants under visible light irradiation, bismuth-based MOFs must to reduce band gap energy, broaden light absorption spectrum, and reduce photocatalytic reaction time. Therefore, the thesis has been focused on fabricating heterostructures between Bi-MOFs and other materials. The CAU-17/BiOCl heterostructure was successfully synthesized via a solvothermal method, with CAU-17 directly grown on BiOCl nanosheets. This material demonstrates an effective combination of inorganic and organic materials, achieving 96% RhB photodegradation with a reaction rate constant of 50,4 x 10^{-3} min^{-1} (under conditions of 15 mg CAU-17/BiOCl catalyst, 50 mL RhB at 30 mg/L and under 60 min of LED illumination) and 78,4% TC degradation with a reaction rate constant of 24,3 x 10^{-3} min^{-1} (under conditions of 30 mg catalyst, 50 mL TC at 10 mg/L and under 90 min of LED illumination). In comparison with individual photocatalysts CAU-17 and BiOCl, the CAU-17/BiOCl heterostructure exhibited higher photocatalytic activity due to the improved light absorption of BiOCl, additional catalytic sites from CAU-17 and the effective charge separation, following the S-scheme heterojunction model.

Moreover, the BiOCl/BHP material derived from the CAU-17 framework in a DMF/DCM solvent mixture, was synthesized in situ using a Teflon reactor. The BiOCl/BHP material achieved 99,8% RhB photodegradation with a reaction rate

DRAFT

constant of 176,5 x 10^{-3} min^{-1} (under conditions of 15 mg catalyst, 50 mL RhB at 30 mg/L and 60 min of LED illumination) and 75,1% SMX photodegradation with a reaction rate constant of 3,48 x 10^{-3} min^{-1} (under conditions of 50 mg catalyst, 50 mL SMX at 15 mg/L and 300 min of LED illumination). The improved photocatalytic performance is attributed to the surface interactions between BHP and BiOCl, facilitating efficient charge separation and enhancing visible light absorption.

BiBDC, MIX-UCAU, CAU-17/BiOCl, and BiOCl/BHP generate superoxide radicals ($^{\bullet}O_2^-$), electrons (e^-), and hole (h^+), which serve as the primary agents in pollutant degradation. Based on the observed findings, the photocatalytic mechanism for BiBDC and MIX-UCAU is proposed as follows: RhB adsorbed on the catalyst surface absorbs light and transitions to an excited state (RhB*) upon LED illumination. Electrons are transferred from the LUMO level of RhB to the conduction band of the catalyst. These electrons then react with O_2 presenting at the catalyst surface to generate $^{\bullet}O_2^-$, which subsequently attacks and degrades RhB/RhB*. For the heterostructure systems CAU-17/BiOCl and BiOCl/BHP, the proposed mechanism follows the S-scheme model, where the combination of two photocatalysts allows one to function as an oxidative photocatalyst (OP) and the other as a reductive photocatalyst (RP).

DRAFT

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới tất cả những người đã đồng hành và hỗ trợ tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án này.

Trước tiên, tôi bày tỏ lòng biết ơn đến tập thể hướng dẫn PGS.TS Nguyễn Văn Cường và TS. Nguyễn Duy Trinh đã nhiệt tình hướng dẫn, chỉ bảo và cho những ý kiến quý báu trong suốt quá trình tôi thực hiện luận án này.

Tôi trân trọng cảm ơn Ban Lãnh đạo khoa Công nghệ hoá học -Trường Đại học Công nghiệp TPHCM đã luôn giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn tới các đồng nghiệp Khoa Công nghệ Hoá học và sinh viên đã luôn bên cạnh, chia sẻ và hỗ trợ tôi về mặt tinh thần cũng như trong công việc nghiên cứu. Tôi xin chân thành cảm ơn sự hợp tác giúp đỡ của PGS.TS Võ Thế Kỳ và Th.S Nguyễn Hữu Vinh.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn các Thầy/Cô trong Hội đồng đã dành thời gian quý báu để đọc, đánh giá và góp ý cho nghiên cứu của tôi. Những góp ý chân thành và sâu sắc của Thầy/Cô đã giúp tôi hoàn thiện hơn luận án của mình.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn tới gia đình, bạn bè và những người thân yêu đã luôn động viên, khích lệ và hỗ trợ tôi trong suốt quá trình học tập và hoàn thành luận án.

DRAFT

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN i
TÓM TẮT LUẬN ÁN ii
LỜI CẢM ƠN vii
MỤC LỤC viii
DANH MỤC HÌNH ẢNH xi
DANH MỤC BẢNG BIỂU xvi
DANH MỤC VIẾT TẮT xvii
PHẦN MỞ ĐẦU 1
CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN 4
1.1 Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF) 4
1.2 Vật liệu khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm Bismuth 7
1.2.1 Đặc điểm tâm kim loại Bismuth 7
1.2.2 Cấu trúc khung hữu cơ kim loại bismuth 9
1.2.3 Vật liệu Bi-MOF ứng dụng cho lĩnh vực xúc tác quang 16
1.3 Vật liệu BiOCl 20
1.4 Vật liệu BHP (Bismuth-based halide perovskites) 23
1.5 Các phương pháp nâng cao hiệu quả xúc tác quang của hệ xúc tác dị thể 26
1.5.1 Hệ dị thể kiểu tiếp nối truyền thống 26
1.5.2 Hệ dị thể loại tiếp nối p-n 28
1.5.3 Hệ dị thể tiếp hợp theo sơ đồ Z 29
1.5.4 Hệ dị thể theo sơ đồ S-Scheme 32
1.6 Tổng quan về chất hữu cơ ô nhiễm 33
CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM 37
2.1 Hoá chất- thiết bị. 37
2.2 Tổng hợp vật liệu 39
2.2.1 Tổng hợp vật liệu BiBDC 39
2.2.2 Tổng hợp vật liệu MIX-UCAU 40
2.2.3 Tổng hợp vật liệu CAU-17/BiOCl 41
2.2.4 Tổng hợp vật liệu BiOCl/BHP từ CAU-17 42
2.3 Các phương pháp đặc trưng hoá lý của vật liệu 43
2.4 Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu tổng hợp 45
2.4.1 Xác định đường chuẩn của RhB, TC và SMX 46
2.4.2 Khả năng phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm của vật liệu tổng hợp 48
2.4.3 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổng hợp. 51
2.4.4 Xác định cơ chế xúc tác quang của vật liệu tổng hợp. 52
2.4.5 Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu tổng hợp 52

DRAFT

CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....53
3.1 Tổng hợp vật liệu BiBDC và ứng dụng làm xúc tác quang phân hủy RhB.....53
3.1.1 Kết quả tổng hợp khung hữu cơ kim loại BiBDC.....53
3.1.2 Kết quả phân tích cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt của vật liệu BiBDC 53
3.1.3 Kết quả phân tích đặc trưng về hình thái bề mặt của vật liệu BiBDC. 56
3.1.4 Kết quả tính chất quang học và điện hóa của vật liệu BiBDC.....57
3.1.5 Khả năng phân huỷ RhB của vật liệu BiBDC.....58
3.1.6 Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác quang BiBDC-100.....60
3.1.7 Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu BiBDC-100 62
3.1.8 Cơ chế xúc tác quang của BiBDC-100 63
3.2 Tổng hợp vật liệu MIX-UCAU và ứng dụng làm xúc tác quang phân huỷ RhB67
3.2.1 Kết quả tổng hợp khung hữu cơ kim loại MIX-UCAU 67
3.2.2 Kết quả phân tích cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt của vật liệu MIX-UCAU 69
3.2.3 Kết quả phân tích đặc trưng về hình thái bề mặt của vật liệu MIX-UCAU 73
3.2.4 Kết quả tính chất quang học và điện hóa của vật liệu MIX-UCAU 74
3.2.5 Khả năng phân huỷ RhB của vật liệu MIX-UCAU 76
3.2.6 Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân huỷ RhB khi sử dụng vật liệu MIX-UCAU.....78
3.2.7 Khả năng tái sử dụng vật liệu MIX-UCAU 80
3.2.8 Cơ chế xúc tác quang của MIX-UCAU 81
3.3 Tổng hợp vật liệu CAU-17/ BiOCl và ứng dụng làm xúc tác quang phân huỷ RhB, TC.....85
3.3.1 Kết quả tổng hợp vật liệu CAU-17/BiOCl.....85
3.3.2 Kết quả phân tích cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt của vật liệu CAU-17/BiOCl 86
3.3.3 Kết quả phân tích đặc trưng về hình thái bề mặt và diện tích bề mặt riêng của vật liệu CAU-17/BiOCl.....91
3.3.4 Kết quả tính chất quang học và điện hóa của vật liệu CAU-17/BiOCl 95
3.3.5 Khả năng phân huỷ RhB của vật liệu CAU-17/BiOCl 99
3.3.6 Khả năng phân huỷ TC của vật liệu CAU-17/BiOCl.....102
3.3.7 Cơ chế xúc tác quang của CAU-17/BiOCl 106
3.4 Tổng hợp vật liệu BiOCl/BHP và ứng dụng làm xúc tác quang phân huỷ RhB, SMX 109
3.4.1 Kết quả tổng hợp vật liệu BiOCl/BHP từ CAU-17.....109
3.4.2 Kết quả phân tích cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt của vật liệu BiOCl/BHP 110
3.4.3 Kết quả phân tích đặc trưng về hình thái bề mặt và diện tích bề mặt riêng của vật liệu BiOCl/BHP.....114

DRAFT

3.4.4 Kết quả tính chất quang học và điện hóa của vật liệu BiOCl/BHP 117
3.4.5 Khả năng phân huỷ RhB của vật liệu BiOCl/BHP 120
3.4.6 Khả năng phân huỷ SMX của vật liệu BiOCl/BHP 123
3.4.7 Cơ chế xúc tác quang của BiOCl/BHP 126
3.5 So sánh khả năng phân huỷ các hợp chất hữu cơ (RhB, TC, SMX) của các vật liệu Bi-MOF tổng hợp. 131
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ 137
DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA HỌC VIÊN 139
TÀI LIỆU THAM KHẢO 141
PHỤ LỤC 161

DRAFT

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1 Các dạng cấu trúc của Bi-MOF 12
Hình 1.2 Mô tả cấu trúc dạng lớp Bi_2O_2 (khối đa diện Bi ¼ xanh, O ¼ đỏ, C ¼ vàng) 13
Hình 1.3 Cấu trúc của UU-200 được xem dọc theo các trục (a) b-c, (b) a-c và (c) a-b tương ứng, d) hai SBU Bi2 duy nhất của cấu trúc UU- 200 (bismuth có màu tím, oxy có màu đỏ và carbon có màu xám) 14
Hình 1.4 Mô tả cấu trúc vùng năng lượng của BiOCl 20
Hình 1.5 Sơ đồ cấu trúc tinh thể với công thức hóa học liên quan của (a) 3D của AX_3, (b) 2D của A_2BX_4, (c) 0D của A_3BX_6 và (d) 3D của $A_2B'B''X_9$ halide perovskite kim loại 24
Hình 1.6 Các chế độ di chuyển điện tích của các dị hệ truyền thống (a) (loại I), (b) (loại II) và (c) (loại III). 28
Hình 1.7 Mô tả sự dịch chuyển điện tích của hệ tiếp xúc dị thể p–n 28
Hình 1.8 Mô tả sự dịch chuyển điện tích của (a) pha lỏng truyền thống, (b) hoàn toàn ở trạng thái rắn và (c) các tiếp xúc dị thể sơ đồ Z trực tiếp. 31
Hình 1.9 Tiếp xúc dị thể của sơ đồ S-Scheme (a) trước khi tiếp xúc, (b) sau khi tiếp xúc, (c) quá trình chuyển cặp e^-- h^+ được quang sinh ở hệ dị thể S-scheme. 32
Hình 1.10 Công thức hoá học của (a) rhoadamine B, (b) kháng sinh tetracycline và (c) kháng sinh sulfamethoxazole 35
Hình 1.11 Các vật liệu Bi- MOFs, hệ composite và dẫn xuất từ Bi-MOF được nghiên cứu trong luận án 36
Hình 2.1 Quy trình tổng hợp vật liệu BiBDC. 39
Hình 2.2 Quy trình tổng hợp vật liệu MIX-UCAU. 41
Hình 2.3 Quy trình tổng hợp vật liệu CAU-17/BiOCl. 42
Hình 2.4 Quy trình tổng hợp vật liệu BiOCl/BHP. 43
Hình 2.5 (a) Phổ UV-Vis của RhB, (b) đường chuẩn định lượng RhB 46
Hình 2.6 (a) Phổ UV-Vis của TC, (b) đường chuẩn định lượng TC 47
Hình 2.7 (a) Phổ UV-Vis của SMX, (b) Đường chuẩn định lượng SMX. 48
Hình 2.8 Hệ thống phản ứng xúc tác quang để thực hiện nghiên cứu 48
Hình 3.1 Sản phẩm BiBDC tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau 53
Hình 3.2 (a) Giản đồ XRD, (b) phổ FT-IR của vật liệu BiBDC tổng hợp. 54
Hình 3.3 Phân tích nhiệt TGA của vật liệu BiBDC tổng hợp. 55
Hình 3.4 Ảnh SEM của vật liệu BiBDC tổng hợp (a) BiBDC-80, (b) BiBDC-100, (c) BiBDC-120 57
Hình 3.5 (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS, (b) năng lượng vùng cấm của các vật liệu BiBDC được tổng hợp. 58

DRAFT

Hình 3.6 (a) Phổ hấp thụ của dung dịch RhB ở các thời điểm phản ứng khác nhau, (b) thay đổi màu sắc của RhB theo thời gian phản ứng xúc tác quang. 59
Hình 3.7 (a) Hoạt tính xúc tác quang phân hủy RhB, (b) phương trình động học phân hủy RhB của vật liệu BiBDC (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, mxt = 30 mg, 50 mL RhB 15 mg/L). 60
Hình 3.8 Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu BiBDC-100 để phân hủy RhB: (a) khảo sát lượng xúc tác, (b) khảo sát nồng độ màu, (c) khảo sát pH, (d) điểm đẳng điện của vật liệu BiBDC-100.....61
Hình 3.9 (a) Hiệu suất phân huỷ RhB khi tái sử dụng vật liệu BiBDC-100, (b) giản đồ XRD trước và sau khi thực hiện phản ứng phân huỷ RhB lần thứ 4 của BiBDC-100. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, mxt = 30 mg, 50 mL RhB 15 mg/L).....63
Hình 3.10 Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu BiBDC-100 khi có chất bắt gốc để phân huỷ RhB. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, mxt = 30 mg, 50 mL RhB 15 mg/L, 5 ml chất bắt gốc 10^{-3} M) 64
Hình 3.11 Đề xuất cơ chế xúc tác quang của vật liệu BiBDC-100 phân huỷ RhB...65
Hình 3.12 (a) Phổ LC- MS của dung dịch RhB sau phản ứng, (b) đề xuất cơ chế phân huỷ RhB khi sử dụng vật liệu BiBDC-100.....66
Hình 3.13 Mô tả cấu trúc vật liệu UU-200, CAU -17 và MIX-UCAU 68
Hình 3.14 (a) Giản đồ nhiễu xạ XRD, (b) phổ FT-IR, của vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU. 69
Hình 3.15 (a) Phổ Raman, (b) phân tích nhiệt TGA của vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU. 71
Hình 3.16 (a) Phổ XPS tổng quát của UU-200, CAU-17 và MIX- UCAU, phổ XPS của (b) Bi 4f, (c) C 1s và (d) O 1s. 72
Hình 3.17 Ảnh SEM của (a) UU-200, (b) CAU -17, (c) MIX -UCAU; (d-g) bản đồ phân bố của các nguyên tố Bi (d), O (e), C (f), (g) Phổ EDS của vật liệu MIX- UCAU.....73
Hình 3.18 (a) Phổ UV-Vis DRS, hình nhỏ thể hiện năng lượng vùng cấm, (b) phổ PL, (c) phổ trở kháng EIS và (d) đồ thị dòng điện quang theo thời gian (I-t) của vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU.....75
Hình 3.19 (a) Phổ hấp thụ UV- Vis, (b) ảnh của dung dịch RhB ở các khoảng thời gian phản ứng khác nhau, (c) hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB, (d) phương trình động học của xúc tác quang MIX-UCAU phân hủy RhB. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 20 mg, 50 mL RhB 30 mg/L) 77
Hình 3.20 Hoạt tính xúc tác quang của MIX-UCAU phân huỷ RhB: (a) ảnh hưởng của pH, (b) điểm đẳng điện của xúc tác MIX -UCAU, (c) nồng độ RhB ban đầu.....78

DRAFT

Hình 3.21 (a) Hiệu suất phân hủy RhB khi tái sử dụng xúc tác quang MIX-UCAU, (b) ảnh SEM và (c) giản đồ XRD của MIX-UCAU sau khi tái sử dụng. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 20 mg, 50 mL RhB 30 mg/L). 80
Hình 3.22 Hoạt tính xúc tác quang của MIX-UCAU khi có chất bắt gốc để phân huỷ RhB, (b) phân tích Mott-Schottky của vật liệu MIX – UCAU. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 20 mg, 50 mL RhB 30 mg/L, 5mL chất bắt gốc 10^{-3} M) 81
Hình 3.23 Đề xuất cơ chế xúc tác quang MIX-UCAU để phân huỷ RhB. 82
Hình 3.24 Phổ LC- MS của phản ứng xúc tác quang phân huỷ RhB sau thời gian (a) 30 phút, (b) 60 phút và (c) 90 phút, (d) đề xuất cơ chế phân huỷ RhB trên xúc tác MIX-UCAU 83
Hình 3.25: Đề xuất cơ chế hình thành các cấu trúc dạng hoa 3D của BiOCl. 85
Hình 3.26 Sơ đồ hình thành CAU-17/BiOCl. 85
Hình 3.27(a) Giản đồ XRD, (b) giản đồ XRD ở góc 2θ từ 9° đến 14° của vật liệu xh-CAU-17/BiOCl 86
Hình 3.28 Phổ FT-IR của vật liệu CAU-17, BiOCl và 12h-CAU-17/BiOCl.....88
Hình 3.29 (a) Phổ XPS tổng quát của vật liệu BiOCl, CAU-17 và 12h-CAU-17/BiOCl, (b-f) phổ XPS của (b) Bi 4f, (c) O 1s, (d) Cl 2p, (d) và (e) C 1s 89
Hình 3.30 Ảnh SEM của (a) BiOCl, (b) 6h-CAU-17/BiOCl, (c) 12h-CAU-17/BiOCl, (d) 24h-CAU-17/BiOCl, (e) CAU-17, (f) ảnh SEM-mapping của 12h-CAU-17/BiOCl, (g-j) bản đồ phân bố các nguyên tố: C (g), O (h), Cl (i), Bi (J) của 12h-BiOCl/BHP. 91
Hình 3.31: Ảnh TEM của BiOCl (a1–a3), CAU-17 (b1–b3) và 12h-CAU-17/BiOCl (c1–c3) với các thanh tỷ lệ khác nhau. 93
Hình 3.32 Đường đẳng nhiệt hấp phụ- giải hấp phụ và phân bố kích thước mao quản của: (a, d) BiOCl, (b, e) CAU-17, (c, d) 12h-CAU-17/BiOCl 94
Hình 3.33 Phổ UPS của (a) BiOCl, (b) CAU-17 và 12h-CAU-17/BiOCl, (c) phổ XPS-VB của BiOCl và CAU-17. 96
Hình 3.34 (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS, (b) năng lượng vùng cấm, (c) phân tích Mott-Schottky, (d) phổ quang phát quang, (e) sơ đồ Nyquist của xh-CAU-17/BiOCl tổng hợp, (f) sơ đồ thế năng lượng của CAU-17 và BiOCl. 97
Hình 3.35 (a) Hoạt tính xúc tác quang của xh-CAU-17/BiOCl để phân hủy RhB, (b) phương trình động học cho quá trình phân hủy quang RhB, (c) Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch RhB trong phản ứng xúc tác quang trên 12h-CAU-17/BiOCl. 99

DRAFT

Hình 3.36 (a) Hiệu suất phân huỷ RhB sau những lần tái sử dụng, (b) giản đồ XRD, (c) phổ FT-IR, (d) ảnh SEM mới và tái sử dụng của vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl. 102
Hình 3.37 (a) Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch TC, (b) hoạt tính xúc tác quang của 12h-CAU-17/BiOCl phân huỷ TC, (c) phương trình động học cho quá trình phân huỷ TC của xúc tác quang CAU-17/BiOCl. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 30 mg, 50 mL TC 30 mg/L) 103
Hình 3.38 (a) Phổ LC-MS mô tả các chất trung gian TC có thể có ở các thời điểm phản ứng khác nhau, (b) đề xuất quá trình phân hủy TC khi sử dụng xúc tác 12h-CAU-17/BiOCl. 105
Hình 3.39 Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl khi có chất bắt gốc để phân huỷ (a) RhB và (b) TC. (ĐKPỨ: đèn LED 40W, 5mL chất bắt gốc 10^{-3} M, $m_{xt\ (a)}$ = 15 mg, 50 mL RhB 30 mg/L, $m_{xt\ (b)}$ = 15 mg, 50 mL TC 10 mg/L) 106
Hình 3.40 (a) Sơ đồ minh hoạ về dị thể CAU-17/BiOCl (b) đề xuất cơ chế xúc tác quang phân huỷ RhB, TC của vật liệu CAU-17/BiOCl. 108
Hình 3.41 (a) Sơ đồ hình thành thành vật liệu BiOCl/BHP từ CAU-17. 110
Hình 3.42 (a) Giản đồ nhiễu xạ XRD, (b) phổ FT-IR của vật liệu BiOCl/BHP..... 111
Hình 3.43 (a) Phổ XPS của vật liệu CAU-17, 8h-BiOCl/BHP, (b-f) phổ XPS của N 1s (b), Cl 2p (c), Bi 4f (d), C 1s (e) và O 1s (f). 112
Hình 3.44 Ảnh SEM của (a) CAU-17, (b) 1h- BiOCl/BHP, (c) 4h-BiOCl/BHP, (d) 8h-BiOCl/BHP, (e) 16h-BiOCl/BHP, (f) hình ảnh SEM- mapping, (g-k) bản đồ phân bố các nguyên tố: Bi, C, N, O, Cl của vật liệu 8h-BiOCl/BHP 114
Hình 3.45 Ảnh TEM của vật liệu 8h-BiOCl/BHP. 115
Hình 3.46 Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ và phân bố kích thước mao quản của: (a) CAU-17, (b) 8h-BiOCl/BHP. 116
Hình 3.47 (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis -DRS, (b) năng lượng vùng cấm, (c) phổ quang phát quang, (d) sơ đồ Nyquist của CAU-17 và xh-BiOCl/BHP 117
Hình 3.48 (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis -DRS, (b) năng lượng vùng cấm, (c) đồ thị Mott-Schottky của BiOCl, BHP, (d) phổ quang phát quang, (d) sơ đồ Nyquist của BiOCl, BHP và 8h-BiOCl/BHP. 119
Hình 3.49 (a) Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch RhB, (b) hoạt tính xúc tác quang, (c) phương trình động học của xúc tác quang BiOCl/BHP để phân huỷ RhB. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 15 mg, 50 mL RhB 30 mg/L) 120

DRAFT

Hình 3.50 (a) Hiệu suất phân huỷ RhB sau những lần tái sử dụng 8h-BiOCl/BHP, (b) giản đồ XRD, (c) phổ FT-IR, (d) ảnh SEM mới và (e) tái sử dụng của vật liệu 8h-BiOCl/BHP. 122
Hình 3.51 (a) Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch SMX, (b) hoạt tính xúc tác quang phân hủy SMX, (c) phương trình động học của xúc tác quang BiOCl/BHP để phân huỷ SMX. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 50 mg, 50 mL SMX 15 mg/L) 123
Hình 3.52 (a) Sắc ký lỏng của quá trình phân hủy quang SMX, (b) kết quả xúc tác quang của 8h-BiOCl/BHP để phân hủy quang SMX xác định theo phương pháp HPLC và UV-Vis. 124
Hình 3.53 Phổ LC-MS của những chất trung gian SMX có thể có ở các thời điểm phản ứng khác nhau (a) 0 phút, (b) 30 phút và (c) 300 phút, (d) đề xuất cơ chế phân hủy SMX khi sử dụng vật liệu 8h-BiOCl/BHP. 125
Hình 3.54 Ảnh hưởng của các chất bắt gốc tự do đến quá trình phân huỷ (a) RhB, (b) SMX khi sử dụng vật liệu 8h-BiOCl/BHP. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, $m_{xt\,(a)}$ = 15 mg, 50 mL RhB 30 mg/L, $m_{xt\,(b)}$ = 50 mg, 50 mL SMX 15 mg/L, 5mL chất bắt gốc 10^{-3} M).....126
Hình 3.55 Sơ đồ minh họa cấu trúc năng lượng của vật liệu BiOCl/BHP: (a) trước khi tiếp xúc, (b) sau khi tiếp xúc, (c) đề xuất cơ chế xúc tác quang phân huỷ RhB, SMX của BiOCl/BHP. 128

DRAFT

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1 Vật liệu Bi-MOF, composite và dẫn xuất Bi-MOF làm xúc tác quang phân huỷ các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải.....17
Bảng 1.2 Vật liệu composite BiOX/CAU-17 làm xúc tác quang phân huỷ các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải.....22
Bảng 1.3 Vật liệu Halide Perovskite làm xúc tác quang phân huỷ các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải.....25
Bảng 2.1 Hoá chất sử dụng trong luận án. 37
Bảng 2.2 Sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ RhB (mg/L).....46
Bảng 2.3 Sự phụ thuộc của mật độ quang vào nồng độ TC (mg/L) 47
Bảng 2.4 Sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ SMX (mg/L). 48
Bảng 3.1 Hoạt tính xúc tác quang BiBDC để phân hủy RhB. 60
Bảng 3.2 Phần trăm khối lượng của các thành phần tinh thể trong tổng khối lượng của vật liệu CAU-17/BiOCl 87
Bảng 3.3 Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và kích thước trung bình lỗ xốp của vật liệu BiOCl, CAU-17 và 12h-CAU-17/BiOCl.....94
Bảng 3.4 Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu CAU-17/BiOCl để phân hủy RhB 101
Bảng 3.5 Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu BiOCl/CAU-17 để phân hủy TC ..104
Bảng 3.6 Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và kích thước trung bình lỗ xốp của vật liệu CAU-17 và 8h-BiOCl/BHP. 116
Bảng 3.7 Hoạt tính xúc tác quang BiOCl/BHP để phân hủy RhB 121
Bảng 3.8 Kết quả so sánh khả năng phân huỷ RhB, TC và SMX của vật liệu tổng hợp với các công trình khác trên thế giới 134

DRAFT

DANH MỤC VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
3D	Three-Dimentional	3 chiều
CB	Conduction band	Vùng hóa trị
e	Electrons	Điện tử
E_F	Fermi level	Mức Fermi
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	Phổ trở kháng điện hóa
FT-IR	Fourier tranformation infrared spectra	Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
h	hole	Lỗ trống
IEF	Internal Electric Field	Điện trường bên trong
LLCT	Ligand to ligand charge transfer	Chuyển điện tích từ phối tử đến phối tử
LMCT	Ligand to metal charge transfer	Chuyển điện tích từ phối tử đến kim loại
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbitals	Orbital phân tử trống thấp nhất.
MLCT	Metal to ligand charge transfer	Chuyển điện tích từ kim loại đến phối tử.
MMLCT	Metal metal to ligand charge transfer	Chuyển điện tích từ kim loại-kim loại đến phối tử
MOF	Metal Organic Frameworks	Khung hữu cơ kim loại
NHE	Normal Hydrogen Electrode	Điện cực hydro tiêu chuẩn
SEM	Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
UV-Vis DRS	Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscop	Phổ phản xạ khuếch tán trong vùng tử ngoại - khả kiến
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	Quang phổ điện tử hấp thụ tia cực tím
VB	Valence Band	Vùng dẫn
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Quang phổ điện tử tia X
XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X

DRAFT

Ký hiệu	Tên đầy đủ
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Bpy	2,2 bipyridine
CAU	Christian- Albrechts-University
CNTs	Carbon nanotubes
DCM	Dichloromethane
DEF	N,N-Diethylformamide
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
GO	Graphene oxide
H_2BDC	Benzene carboxylic acid or terephthalic acid
H_3BTC	Trimesic acid
HKUST	Hong Kong university of science and technology
IEF	IMDEA Energy Framework
MB	Methylene blue
MIL	Materials Institute Lavoisier
MIM	Methylimidazole
MO	Methyl Orange
NCs	Nanocomposites
NOTT	University of Nottingham
NPs	Nanoparticles
NU	Northwestern University
PET	Polyethylene terephthalate
RhB	Rhoadamine B
ROS	Reactive oxygen species
SBUs	Secondary building unit
SMX	kháng sinh sulfamethoxazole
TC	Tetracycline
TEOA	Triethanolamine
TTCA	Triphenylene-2,6,10-tricarboxylic acid
UiO	University of Oslo
UU	Uppsala University
ZIF	Zeolitic imidazolate framework

DRAFT

PHẦN MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết

Với quá trình công nghiệp hóa nhanh chóng, nước thải có các chất hữu cơ ô nhiễm như thuốc nhuộm hữu cơ và kháng sinh có nguồn gốc từ sản xuất hóa chất và dược phẩm, đã gây ra mối đe dọa đáng kể cho cả môi trường và sức khỏe con người. Các phương pháp xử lý nước thải hiện nay như hấp phụ, keo tụ, phương pháp oxi hoá-khử và xúc tác quang đang được ứng dụng để xử lý nước thải ô nhiễm. Xúc tác quang là một trong những phương pháp xử lý thân thiện với môi trường được biết đến cho đến nay nhờ khả năng đạt được quá trình khoáng hóa hoàn toàn và không tạo ra chất thải cuối cùng. Nói chung, xúc tác quang là nơi các photon kích hoạt chất xúc tác quang để tạo ra các gốc tự do và các gốc này oxy hóa các chất ô nhiễm để tạo thành các sản phẩm ít độc hại hơn. Tuy nhiên hiệu quả xúc tác quang thấp, khả năng hạn chế hấp thu vùng ánh sáng nhìn thấy, khó thu hồi và giá thành cao. Do vậy nghiên cứu và phát triển vật liệu xúc tác quang mới là cấp thiết.

Vật liệu khung hữu cơ kim loại được ứng dụng làm xúc tác quang để phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm đã nhận được sự quan tâm đáng kể vì vật liệu MOF hấp thụ ánh sáng để tạo ra các cặp lỗ trống- electron kích thích thông qua các liên kết kim loại - phối tử hữu cơ. Trong đó, các vật liệu khung hữu cơ kim loại từ cơ sở tâm bismuth có những ưu điểm nổi bật như khả năng hấp thu ánh sáng nhờ vào cấu trúc ba chiều và với diện tích bề mặt lớn. Các cụm phức chất Bi được liên kết với các phân tử hữu cơ tạo nên mạng lưới có thể tối ưu hóa để nâng cao hiệu suất xúc tác quang. Hơn nữa, tính chất hoá lý của Bi-MOF có thể điều chỉnh bằng cách thay đổi thành phần, kích thước và hình dạng để phù hợp với ứng dụng cụ thể. Tuy nhiên hiệu quả xúc tác quang của bismuth MOFs chưa cao, thời gian phản ứng kéo dài, thực hiện chủ yếu trong vùng ánh sáng UV do năng lượng vùng cấm của vật liệu trong khoảng từ 3,3- 3,6 eV. Ngoài ra, trong xúc tác quang đơn thành phần do sự tái hợp e^-/h^+ dẫn đến giảm hiệu suất xúc tác quang. Do vây, việc nghiên cứu về cấu trúc, tính chất và tổng hợp vật liệu Bi-MOF và compoiste Bi-MOF ứng dụng làm xúc tác quang là cần thiết.

DRAFT

Trong luận án này thực hiện tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại trên cơ cơ sở tâm kim loại bismuth, hệ dị thể Bi-MOF và composite của Bi-MOFs mục đích làm tăng khả năng xúc tác quang hoá để phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm. Kết quả trong luận án này là cơ sở để cho các nhà khoa học tham khảo về lý thuyết của vật liệu Bi-MOFs và cơ sở ứng dụng thực tiễn cho lĩnh vực xúc tác quang từ vật liệu khung hữu cơ trên cơ sở tâm kim loại bismuth, thúc đẩy sự phát triển các ứng dụng liên quan đến vật liệu Bi-MOF trong tương lai.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm kim loại bismuth với các điều kiện khác nhau và composite của Bi-MOF với mục tiêu nâng cao hiệu quả xúc tác quang trong phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm.

3. Đối tượng nghiên cứu

Vật liệu Bi-MOFs trên cơ sở tâm kim loại bismuth và cầu nối hữu cơ H_2BDC, H_3BTC, hệ composite CAU-17/ BiOCl và BiOCl/BHP từ CAU-17. Chất thải hữu cơ ô nhiễm như chất màu RhB và kháng sinh TC, SMX.

4. Nội dung nghiên cứu

- Tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm kim loại bismuth gồm BiBDC, CAU-17, UU-200 và hỗn hợp CAU-17 & UU-200, hệ composite CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP;

- Xác định đặc trưng vật liệu tổng hợp thông qua các phương pháp như XRD, FT-IR, XPS, SEM, TEM, BET, UV-Vis DRS, EIS và PL;

- Xác định hoạt tính xúc tác quang và các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm như RhB, TC và SMX của vật liệu tổng hợp được.

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Ý nghĩa về mặt khoa học: Kết quả nghiên cứu luận án là cơ sở ly luận khoa học trong nghiên cứu tổng hợp và xác định các đặc trưng của vật liệu khung hữu cơ kim loại bismuth và hệ composite từ Bi-MOF.

DRAFT

Ý nghĩa về thực tiễn: Vật liệu tổng hợp được ứng dụng làm xúc tác quang đóng vai trò quan trọng trong việc phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm, góp phần bảo vệ môi trường và sức khỏe con người.

6. Tính mới của hướng nghiên cứu

Nội dung trong luận án có những điểm mới như sau:

Khung hữu cơ kim loại bismuth-terephthalate (BiBDC) được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi với các nhiệt độ khác nhau. Nhiệt độ tổng hợp BiBDC cho thấy ảnh hưởng đến hình thái và độ kết tinh của sản phẩm, năng lượng vùng cấm và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu BiBDC.

Tổng hợp và xác định cấu trúc thành công khung hữu cơ kim loại MIX-UCAU được tích hợp từ CAU-17 và UU-200. Vật liệu MIX-UCAU cải thiện khả năng tách các cặp mang điện tích quang sinh tốt hơn so với các CAU-17 và UU-200 đơn lẻ, từ đó tăng đáng kể hiệu suất phân hủy RhB.

Tổng hợp và xác định cấu trúc thành công composite CAU-17/BiOCl bằng phương pháp nhiệt dung môi thông qua các lớp mỏng CAU-17 trực tiếp lên các tấm nano BiOCl dạng hoa. Vật liệu CAU-17/BiOCl cho thấy hiệu quả phân huỷ RhB và kháng sinh TC cao, đồng thời đề xuất được cơ chế xúc tác quang của CAU-17/BiOCl theo kiểu hệ dị thể sơ đồ S-scheme.

Tổng hợp và xác định cấu trúc thành công composite BiOCl/BHP từ khung hữu cơ kim loại CAU-17. Vật liệu BiOCl/BHP tăng bề mặt tiếp xúc cho quá trình tách và chuyển điện tích nên khi ứng dụng vật liệu này làm xúc tác quang hiệu quả phân huỷ RhB và kháng sinh SMX được cải thiện so với CAU-17, BiOCl và BHP đơn lẻ. Đồng thời, luận án đã đề xuất được cơ chế xúc tác quang của BiOCl/BHP theo kiểu hệ dị thể sơ đồ S-scheme.

DRAFT

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

1.1 Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF)

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF–Metal Organic Frameworks) là một loại vật liệu có cấu trúc tinh thể đặc biệt, được tạo thành từ sự kết hợp giữa các ion kim loại và các cầu nối hữu cơ. Với cấu trúc đặc biệt, MOF có tính chất đa dạng và ứng dụng rộng trong nhiều lĩnh vực như lưu trữ và phân tách khí, xử lý nước, điện tử và năng lượng. Do đó, MOF đã thu hút sự quan tâm rất lớn từ cộng đồng nghiên cứu vật liệu. Các thập kỷ gần đây đã chứng kiến sự phát triển mạnh mẽ của MOF, liên quan đến quá trình tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng. Sự kết hợp giữa các tâm kim loại và cầu nối hữu cơ đã hình thành nhiều cấu trúc hình học khác nhau đánh dấu một thành tựu quan trọng trong lĩnh vực hóa học và phát triển nền tảng cho việc xây dựng MOF. Nhờ vào độ xốp siêu cao và tính năng có thể điều chỉnh, MOF ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác cảm biến y học, lưu trữ năng lượng hấp thụ và phân tách khí. Có nhiều phương pháp để tổng hợp MOFs, ví dụ phương pháp nhiệt dung môi/thuỷ nhiệt, điện hoá, phương pháp tổng hợp không có dung môi như nghiền cơ, phân huỷ nhiệt. Phương pháp nhiệt dung môi thường được sử dụng để tổng hợp MOF. Tiền chất kim loại và phối tử hữu cơ được hoà tan trong các dung môi như DMF, DEF, CF_3COOH, ethanol và methanol, phản ứng xảy ra trong bình phản ứng autoclave ở điều kiện áp suất và nhiệt độ cao hơn điểm sôi của dung môi. Khi sử dụng nước làm dung môi, quá trình này có thể được gọi là tổng hợp thuỷ nhiệt. Do quá trình kết tinh chậm diễn ra trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, nhiều MOF khác nhau với hình thái xác định được tạo ra bằng phương pháp này.

Tâm kim loại cần có khả năng tạo liên kết với phối tử để tạo ra cấu trúc MOF ổn định và có tính chất mong muốn. Một số kim loại phổ biến được sử dụng trong tổng hợp MOF như Zn (Zinc), Cu (copper), Fe (iron) và Co (cobalt), tạo ra các MOF cấu trúc đa dạng với các tính chất khác nhau. Kim loại chuyển tiếp như Cr (crom), Mn (mangan) và Ni (niken) có tính chất hóa học đa dạng và có khả năng tham gia vào nhiều phản ứng hóa học. Các loại kim loại lanthanide như Y (Yttrium) và Lu (Lutetium) có tính chất đặc biệt, khả năng tạo ra các MOF có tính chất quang hóa.

DRAFT

Kim loại kiềm như Na (sodium), K (potassium) và Li (lithium) thường tạo ra các MOF có khả năng lưu trữ các phân tử khí như CO_2 hoặc CH_4. Các loại kim loại đất hiếm như Ce (Cerium), Pr (Praseodymium) và Nd (neodymium) cũng có tính chất đặc biệt và có thể tạo ra các MOF có tính chất hấp thụ và tái sử dụng khá tốt. Kim loại quý như Pt (Platinum), Pd (Palladium) và Rh (Rhodium) tạo ra MOF để ứng dụng quang hóa hoặc phản ứng xúc tác. Sự lựa chọn tâm kim loại phụ thuộc vào mục tiêu ứng dụng cụ thể và cấu trúc mong muốn đạt được trong MOF, tính chất ổn định và khả năng chịu nhiệt của MOF [1,2].

Cầu nối hữu cơ tạo ra các liên kết với các ion kim loại để tạo thành mạng lưới liên kết trong khung. Các nghiên cứu đã chứng minh rằng cầu nối hữu cơ có thể ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của MOF [3]. Cầu nối hữu cơ phải có tính tan trong dung môi tổng hợp để phản ứng với ion kim loại. Đồng thời cầu nối hữu cơ cũng phải có độ bền và ổn định cao trong điều kiện tổng hợp và sử dụng MOF. Để tạo liên kết với các tâm kim loại thì cầu nối hữu cơ phải có nhóm chức phù hợp. Các nhóm cầu nối hữu cơ acid cacboxylic như acid benzoic, acid terephthalic và acid isophthalic là những phối tử phổ biến nhất và đã được sử dụng tổng hợp trong nhiều MOF khác nhau, các liên kết carboxylate với các ion kim loại tạo ra các MOF có cấu trúc chắc chắn và ổn định. Cầu nối hữu cơ từ acid sulfonic như acid benzensulfonic và acid dibenzensulfonic cũng được sử dụng cho tổng hợp khung hữu cơ kim loại, thường tạo ra các MOF có tính chất hóa học đặc biệt, có cấu trúc xốp bền vững. MOF được tạo từ cầu nối hữu cơ nhóm amin và nhóm nitro có khả năng tạo liên kết mạnh với các ion kim loại nhờ vào khả năng cho và nhận điện tử của các nguyên tử trong nhóm này. MOF từ cầu nối hữu cơ với cấu trúc bipyridyl (C_6H_5-C_6H_5) hoặc terpyridyl thì tâm kim loại có khả năng tạo liên kết qua các nhóm pyridyl (-N=), tạo ra các MOF có cấu trúc phức hợp và tính chất quang hóa. Đối với cầu nối hữu cơ imidazole và triazole là những chất có khả năng tạo liên kết qua nhiều nguyên tử và có khả năng tạo liên kết mạnh với nhiều kim loại, tạo ra các MOF zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs). Một số MOF sử dụng các chất phối tử đặc biệt như 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octane (DABCO) hoặc 2,2'-bipyridine (bpy) để tạo cấu trúc độc lập. Cầu nối hữu cơ

DRAFT

ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc, kích thước tinh thể, tính chất và hiệu suất tổng hợp của MOF. Việc hiểu rõ ảnh hưởng của liên kết hữu cơ để tổng hợp ra được MOF có hiệu suất cao và tính chọn lọc tốt hơn, mở ra những ứng dụng tiềm năng trong các lĩnh vực như lưu trữ khí, xúc tác, cảm biến [4].

Trong quá trình tổng hợp MOF, việc lựa chọn tiền chất và điều kiện tổng hợp rất quan trọng để đảm bảo chất lượng và hiệu suất của sản phẩm MOF. Cần xác định các thông số như nhiệt độ, áp suất, thời gian tổng hợp và tỷ lệ chất tham gia phản ứng, pH và xúc tác cho phản ứng để đạt được sản phẩm mong muốn. Dung môi giúp hòa tan tất cả các loại muối kim loại và các phối tử hữu cơ trong quá trình tổng hợp MOF, tạo ra môi trường phản ứng cho các tác nhân tương tác với nhau. Dung môi ảnh hưởng đến tính chất của sản phẩm MOF như cấu trúc, kích thước hạt, diện tích bề mặt và tính chất hóa học. Tuy nhiên, việc sử dụng dung môi cũng có nhược điểm như tạo ra chất thải và gây ảnh hưởng đến môi trường và sức khỏe con người. Dung môi thường phải được loại bỏ hoặc tái sử dụng sau quá trình tổng hợp MOF điều này có thể tăng chi phí và tạo ra quy trình sản xuất phức tạp. Nhiều nỗ lực nghiên cứu đang được tiến hành để phát triển các phương pháp tổng hợp MOF không sử dụng hoặc giảm thiểu sử dụng dung môi nhằm giảm tác động xấu đến môi trường và tối ưu hóa quá trình sản xuất MOF [5].

Trong quá trình tổng hợp MOF, nhiệt độ ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng giữa phối tử hữu cơ và tâm kim loại, MOF có thể bị sụp cấu trúc hoặc thay đổi cấu trúc ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, cần chú ý thêm nhiệt độ thường đi kèm với áp suất và cả hai yếu tố này thường được cân nhắc cùng nhau trong quá trình tổng hợp MOF để thu được sản phẩm chất lượng cao. Đồng thời, thời gian phản ứng ảnh hưởng đến mức độ hoàn thiện của quá trình tổng hợp, định hướng cấu trúc, ảnh hưởng đến kiểu liên kết của phối tử hữu cơ, số phối trí của ion kim loại trung tâm và tính chất của MOF [2]. Ngoài ra, quá trình tổng hợp MOF còn ảnh hưởng của pH đến sự hình thành liên kết giữa phối tử và trung tâm kim loại. Nếu pH không được kiểm soát kỹ lưỡng có thể dẫn đến phân hủy hoặc thay đổi cấu trúc của MOF sau một thời gian. Do đó, kiểm soát pH

DRAFT

trong quá trình tổng hợp MOF là rất quan trọng để đảm bảo rằng MOF được tạo ra có cấu trúc và tính chất để có những ứng dụng cụ thể [2].

Qua những phân tích sự khác biệt về cấu trúc khi thay đổi thông số phản ứng như nhiệt độ, áp suất, thời gian tổng hợp và tỷ lệ chất tham gia phản ứng cho thấy mỗi điều kiện phản ứng có ảnh hưởng lớn đến cấu trúc hoặc kích thước của khung hữu cơ kim loại, không có quy luật tổng quát nào cho việc lựa chọn các tham số bất kỳ cho quá trình tổng hợp MOF. Ảnh hưởng của các tham số sẽ khác nhau tùy thuộc vào bản chất của kim loại và cầu nối hữu cơ tham gia vào quá trình hình thành tinh thể. Mặc dù các thông số quá trình và thành phần có những ảnh hưởng đến sản phẩm MOF, nhưng thường rất khó để xác định vai trò thích hợp của dung môi, nhiệt độ và pH cùng nhau trong quá trình tổng hợp. Đây vẫn là một thách thức lớn đối với việc xây dựng các cấu trúc theo định hướng mong muốn vì mỗi yếu tố có vai trò riêng trong việc tổng hợp các cấu trúc MOF.

1.2 Vật liệu khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm Bismuth

1.2.1 Đặc điểm tâm kim loại Bismuth

Bismuth là một nguyên tố kim loại nặng, được biết từ thời cổ đại trong nhiều thế kỷ, bismuth đã bị nhầm lẫn với chì và thiếc do có tính chất tương tự giữa ba kim loại này. Tuy nhiên, điểm khác biệt hoàn toàn là bismuth có độc tính thấp, thấp hơn cả natri clorua. Do đó, cả kim loại và các hợp chất của bismuth thường được coi là an toàn và không độc hại sinh học. Bismuth (ký hiệu nguyên tử Bi, số nguyên tử 83) phân lớp p, nhóm 15, chu kỳ 6, khối lượng nguyên tử là 208,98040. Nguyên tử bismuth có bán kính 156 pm và bán kính Van der Waals là 207 pm. Bismuth là kim loại nghịch từ nhất trong tất cả các kim loại, đồng thời độ dẫn nhiệt của nó thấp hơn bất kỳ kim loại nào khác. Bismuth có điện trở cao và có hiệu ứng Hall cao nhất so với bất kỳ kim loại nào (hiện tượng phát sinh dòng điện khi một dòng điện chạy qua một vật liệu dẫn điện, khi vật liệu đó được đặt trong một từ trường bên ngoài, tức là điện trở tăng mạnh nhất khi đặt trong từ trường). Với đặc điểm cấu hình electron của bismuth là [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^3$, do vậy trong quá trình tạo liên kết các electron ngoài cùng của nguyên tử bismuth (cụ thể là các electron ở phân lớp 6p) tham gia vào việc tạo ra các

DRAFT

liên kết với các nguyên tử hoặc phân tử khác. Bi(III) có điện tích +3 có mật độ điện tích dương cao, có xu hướng hút các anion hoặc các nhóm chức mang điện tích âm tức là tạo ra ái lực cao đối với các liên kết mang điện tích âm dựa trên nguyên tử oxy, trạng thái oxi hóa này thường được tìm thấy trong nhiều hợp chất của bismuth. Điều này có nghĩa là Bi(III) có xu hướng hình thành liên kết mạnh với các cầu nối hữu cơ chứa nhóm chức oxy, chẳng hạn như các ion mang nhiều nhóm carboxyl ($-COO^-$) trong cấu trúc và các nhóm này có thể phối hợp mạnh mẽ với Bi(III) thông qua các liên kết ion và liên kết phối trí. Khi cầu nối hữu cơ có nhiều nhóm chức tạo ra nhiều liên kết đồng thời với Bi(III) tạo ra các phức hợp bền vững do hiệu ứng vòng càng (hiệu ứng chelate) [6]. Tuy nhiên các electron ở phân lớp 6p của nguyên tử bismuth tham gia vào việc tạo ra các liên kết với các nguyên tử hoặc phân tử khác, các electron ở phân lớp 6s không tham gia vào quá trình này, do đó tồn tại dưới dạng một cặp electron tự do. Cặp electron này không tham gia vào liên kết mà đóng vai trò là một cặp electron tự do tạo ra một vùng không gian điện tử xung quanh nguyên tử, ảnh hưởng đến các cầu nối hữu cơ tương tác và liên kết với ion Bi^{3+} [7]. Mặt khác Bi(III) còn dễ dàng bị thủy phân (pKa = 1.5) và có bán kính ion lớn (1.17 Å) với độ âm điện thấp và khả năng phân cực mạnh. Những tính chất này của ion Bi^{3+} không thuận lợi cho phản ứng tổng hợp MOF vì tạo sản phẩm trung gian kém ổn định, dẫn đến mầm tinh thể ngẫu nhiên, cấu trúc MOF không đồng nhất và hình thành polymer phối hợp cùng các pha, cụm không mong muốn. Do đó việc kiểm soát điều kiện phản ứng để tổng hợp khung hữu cơ kim loại từ tâm kim loại bismuth bằng cách chọn dung môi, pH của dung dịch, nồng độ ion có liên quan, nhiệt độ và thời gian phản ứng là những yếu tố quan trọng trong tổng hợp Bi-MOF. Một thách thức trong việc tổng hợp Bi-MOF là cải thiện độ hòa tan của muối bismuth và kiểm soát phản ứng thủy phân của Bi (III). Đôi khi, các chất phụ gia như HF hoặc các loại monocarboxylate có thể thêm vào phản ứng vì chúng có thể làm chậm quá trình tạo tinh thể MOF và thúc đẩy việc hình thành các đơn tinh thể lớn hơn. Việc thêm acid nitric loãng hoặc acid monocacboxylic nhằm tránh sự hình thành các kết tủa không mong muốn (hydroxide bismuth), đồng thời duy trì nồng độ cation Bi (III) cần thiết để kiểm soát sự hình thành và phát triển của Bi-MOF. Piperazine được sử dụng để cạnh tranh với các phối

DRAFT

tử hữu cơ đối với các ion Bi (III) nhằm cản trở tương tác phối trí, từ đó điều chỉnh tốc độ tạo mầm và phát triển MOF. Nhóm tác giả Mathew Savage và cộng sự [8] đã tổng hợp NOTT-220 bằng cách sử dụng biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate làm phối tử với acid nitric loãng và piperazine làm chất điều chỉnh. Nhóm tác giả Milan Köppenvà cộng sự [9] đã sử dụng các liên kết hữu cơ 1,2,4,5-tetrakis-(4-carboxyphenyl) benzene (H_4TCPB) để tổng hợp CAU-33 với toluene làm phụ gia. Bằng cách điều chỉnh tổng hợp này, một cấu trúc mới $[Bi_4(O)_2(OH)_2(H_2TCPB)(TCPB)(H_2O)_2]\cdot xH_2O$ với hình dạng que đã được tạo ra và nhận thấy rằng việc thêm một lượng nhỏ toluene có thể cải thiện hiệu suất sản phẩm.

Tóm lại, nghiên cứu khung hữu cơ kim loại dựa trên cơ sở bismuth đã thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu vì tâm kim loại bismuth có bán kính nguyên tử lớn, nhiều môi trường phối trí khác nhau và đặc biệt thân thiện môi trường. Khung hữu cơ kim loại Bi-MOF có những lợi thế như cấu trúc đa dạng, ổn định nên ngày càng có nhiều MOF trên cơ sở tâm kim loại bismuth được tổng hợp và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

1.2.2 Cấu trúc khung hữu cơ kim loại bismuth

Năm 1984, tinh thể oxalat bismuth đã được tạo ra bởi Polla và đồng nghiệp thông qua phản ứng dung dịch thông thường đơn giản. Sau đó, một loạt các hợp chất Bi(III) đã được thực hiện nhưng MOF chứa bismuth khá hạn chế [10]. Mặc dù MOF đầu tiên chứa bismuth với công thức phân tử $Bi(C_2O_4)OH$ đã được báo cáo vào năm 2008 [11] , nhưng đến nay có khoảng 10 vật liệu khung hữu cơ kim loại chứa bismuth có tính xốp được báo cáo có như CAU-7, NOTT-220, CAU-17, CAU-33, Bi-NU-901, SU-100, Bi-TBAPy-2 và SU-101. Phần lớn các Bi-MOF được nghiên cứu cho đến nay đều dựa trên liên kết giữa bismuth và oxy. Sự đa dạng và phức tạp của cấu trúc Bi-MOF thông qua các cụm Bi (bismuth clusters) và các thanh bismuth-oxo. Trong thập kỷ qua, nhiều cụm Bi hữu hạn (finite Bi-clusters) và thanh bismuth-oxo vô hạn (infinite bismuth-oxo rods) đã được phát hiện và nghiên cứu. Nhóm nguyên tử bismuth (Bi) kết hợp với các nguyên tử oxy (O) để tạo thành các cấu trúc nhỏ và có giới hạn. Các cụm này có số lượng nguyên tử cụ thể và cấu trúc xác định, như Bi_2O_{14}

DRAFT

[8], Bi_6O_8 [12], Bi_8O_6 [13], Bi_2O_{12} [14] và Bi_3O_{24} [15]. Mỗi loại cụm này có một cách sắp xếp riêng biệt của các nguyên tử, tạo ra sự đa dạng trong cấu trúc. Đối với thanh bismuth-oxo là các cấu trúc kéo dài, trong đó các đơn vị polyhedra (các hình đa diện) chứa bismuth và oxy được liên kết với nhau theo một cách nhất định, tạo thành các chuỗi hoặc thanh kéo dài không giới hạn. Có bốn loại thanh bismuth-oxo vô hạn đã được phát hiện. Cụm đa diện BiO_9 gồm một nguyên tử bismuth được bao quanh bởi chín nguyên tử oxy và các hình này liên kết với nhau bằng cách chia sẻ mặt, tạo ra một cấu trúc liên tục và mở rộng không giới hạn theo một hướng [16]. Các đa diện BiO_9 được liên kết cạnh này dẫn đến một chuỗi xoắn dài, mở rộng vô hạn, tạo nên sự phức tạp và độc đáo cho cấu trúc [17]. Chuỗi đa diện BiO_7 nén chặt thì mỗi hình gồm một nguyên tử Bismuth được bao quanh bởi bảy nguyên tử oxy. Các đa diện này được sắp xếp và liên kết chặt chẽ với nhau, tạo thành một chuỗi liên tục và nén chặt. Cấu trúc này cũng mở rộng vô hạn theo một hướng [18]. Các đa diện BiO_5 liên kết góc thì mỗi hình gồm một nguyên tử bismuth được bao quanh bởi năm nguyên tử oxy, liên kết với nhau bằng cách chia sẻ góc, tạo ra một mạng lưới liên kết mở rộng không giới hạn, tạo thành một cấu trúc phức tạp và bền vững [9]. Bi-MOF có nhiều loại cấu trúc khác nhau do sự thay đổi trong cách các đơn vị cơ bản (như các cụm bismuth-oxo) được sắp xếp và liên kết với nhau. Mỗi cách sắp xếp khác nhau sẽ tạo ra một cấu trúc mới với các tính chất vật lý và hóa học riêng biệt. Do đó, có nghĩa là có rất nhiều dạng cấu trúc Bi-MOF khác nhau đã được khám phá và nghiên cứu thể hiện ở hình 1.1 [19].

Mặc dù có các nguyên tắc chung trong việc tạo ra MOF, nhưng sự kết hợp cụ thể giữa các thành phần có thể dẫn đến các cấu trúc mới góp phần vào sự phong phú và thú vị của lĩnh vực này. Cho đến nay, hầu hết các công bố về khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm bismuth được phân loại dựa vào mối tương quan cụ thể giữa các đơn vị thứ cấp của tâm kim loại Bi và cầu nối hữu cơ. Việc lựa chọn cầu nối hữu cơ và điều kiện phản ứng đóng vai trò quan trọng trong việc thiết lập cấu trúc và tính chất của các Bi-MOF. Trong luận án này sẽ phân loại và mô tả các Bi-MOF dựa trên các

DRAFT

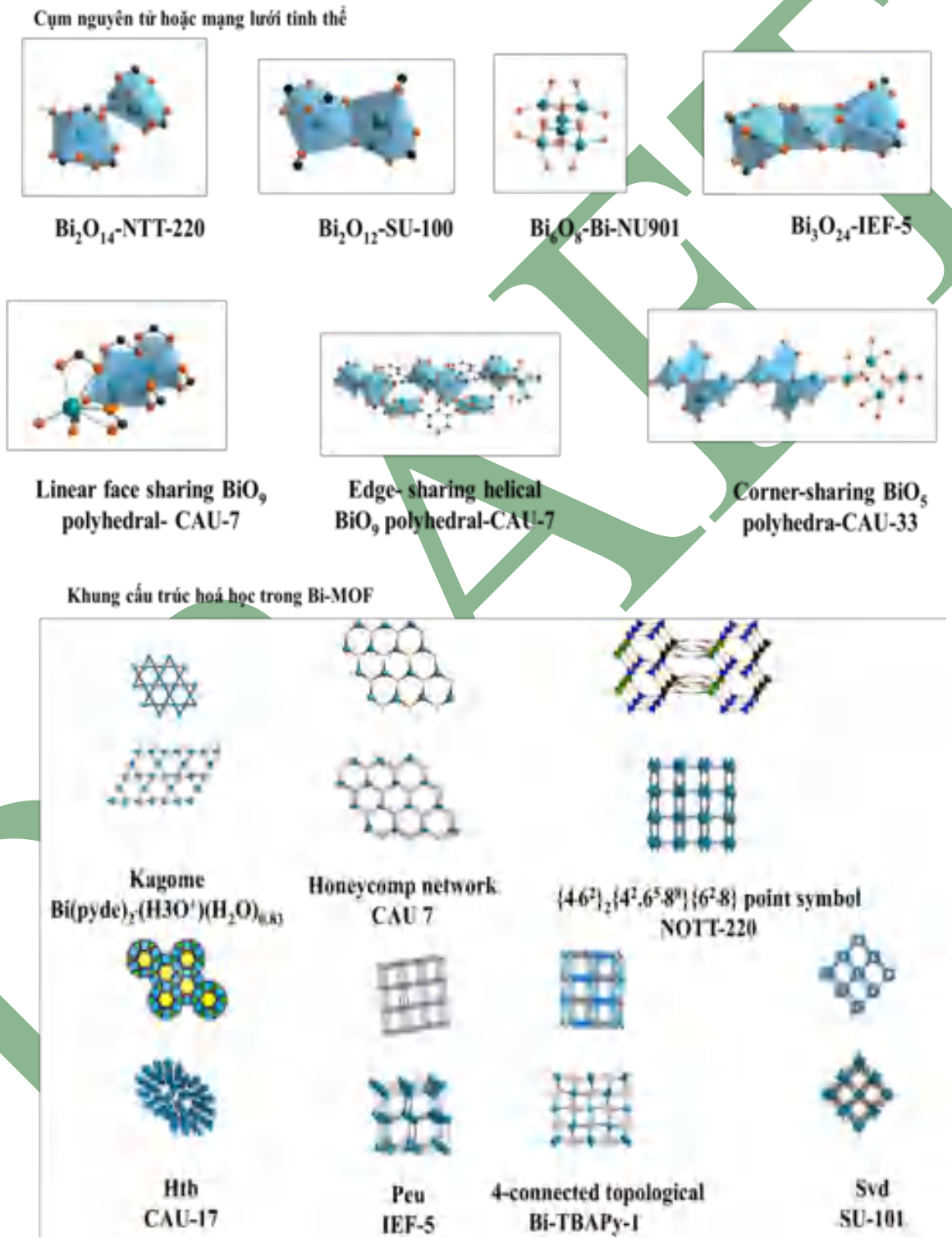
phối tử hữu cơ có cấu trúc pheny như là 1,4-H_2BDC; H_3BTC; H_3Tri; 1,6-H_2NDA; phối tử hữu cơ cấu trúc vòng dị vòng (heterocyclic).

Nhóm nghiên cứu Arief C. Wibowo và cộng sự [10] đã tổng hợp thành công khung hữu cơ kim loại $Bi(NO_3)_3$ với H_2BDC tạo thành vật liệu Bi_2O_2 (TA) bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu Bi_2O_2 (TA) bao gồm 4 vị trí nguyên tử bismuth (Bi), 4 vị trí nguyên tử oxy (O) cầu nối (oxide), 2 cầu nối hữu cơ (H_2BDC) độc lập tạo nên lớp Bi_2O_2 đối xứng trung tâm với các đa diện. Các chiều dài liên kết Bi(1)–O nằm trong khoảng 2,1343(3)–2,812(6) Å, Bi(2)–O trong khoảng 2,222(5)–2,998(5) Å, Bi(3)–O trong khoảng 2,135(5)–2,984(8) Å và Bi(4)–O trong khoảng 2,099(6)–2,977(9) Å. Các lớp Bi_2O_2 được tạo thành từ ba chuỗi AA'B khác nhau, được kết nối bằng liên kết cộng hóa trị. Chuỗi A bao gồm hai hình chóp ngũ giác Bi(2)O7 bị biến dạng (pbp) chia sẻ cạnh với các hình bát diện Bi(3)O7 bị biến dạng (coh) trong một trình tự xen kẽ 2 pbp:1coh (pbp : pbp : coh). Chuỗi A' được tạo ra bằng cách dịch chuyển chuỗi A một khoảng cách nhất định theo một hướng, sau đó quay 180 độ quanh một trục vuông góc với hướng dịch chuyển, chuỗi A và A' chia sẻ các đỉnh chung giữa Bi(3)O7 coh của chuỗi A và hai Bi(2)O7 pbp của chuỗi A'. Chuỗi B bao gồm một mặt trước Bi(1)O7 pbp bị biến dạng chia sẻ một cạnh với một mặt sau Bi(1)O7 pbp bị biến dạng và một góc với một mặt trước Bi(4)O7 pbp bị biến dạng. Chuỗi B kết nối với chuỗi A thông qua việc chia sẻ cạnh và với chuỗi A' thông qua việc chia sẻ góc. Các tấm Bi_2O_2 không tồn tại độc lập mà được liên kết với nhau bằng các cầu nối hữu cơ H_2BDC dọc theo hướng z để tạo ra cấu trúc 3D.

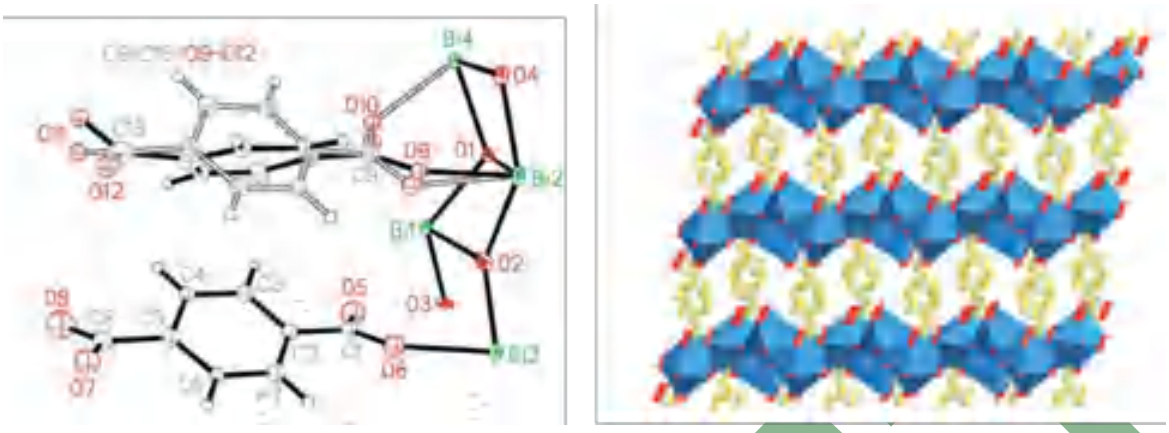
Từ tiền chất chứa muối kim loại bismuth và trimesic acid tuỳ thuộc vào điều kiện phản ứng như tỷ lệ ion kim loại/cầu nối hữu cơ, phương pháp tổng hợp, dung môi đã tạo ra vật liệu khung hữu cơ kim loại Bi-BTC có cấu trúc khác nhau. Năm 2015, tác giả G.Wang và đồng nghiệp [20] sử dụng cầu nối hữu cơ H_3BTC đã tổng hợp thành công Bi-MOF có cấu trúc $[Bi(BTC)(DMF)]\cdot DMF\cdot 2CH_3OH$ bằng phương pháp nhiệt dung môi. Trong cấu trúc này, mỗi ion Bi^{3+} được phối trí bởi 10 nguyên tử oxy từ 6 nhóm carboxylate khác nhau của các cầu nối hữu cơ BTC^{3-}. Hai ion Bi^{3+} được liên kết với nhau thông qua 3 hoặc 4 nguyên tử oxy từ các cầu nối hữu cơ BTC^{3-} khác

DRAFT

nhau, tạo thành một đơn vị $\{Bi_2O_{14}\}$. Các đơn vị $\{Bi_2O_{14}\}$ này được liên kết với nhau bằng các cầu nối hữu cơ hữu cơ, phân tử DMF và CH_3OH để tạo thành một cấu trúc 3D.



Hình 1.1 Các dạng cấu trúc của Bi-MOF [19].



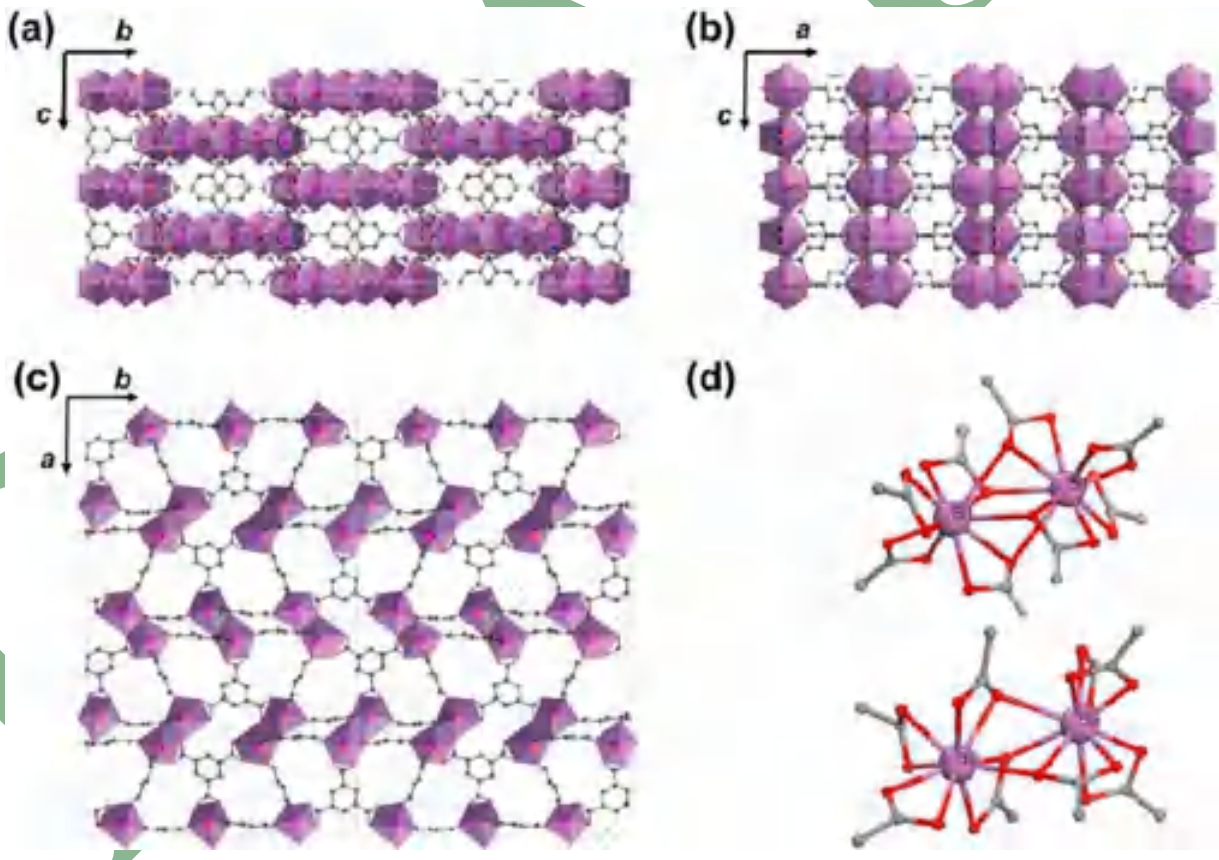
Hình 1.2 Mô tả cấu trúc dạng lớp Bi_2O_2 (khối đa diện Bi ¼ xanh, O ¼ đỏ, C ¼ vàng) [10].

Năm 2016, tác giả A. Ken Inge và cộng sự [17] đã tổng hợp của CAU-17 từ H_3BTC bằng phương pháp vi sóng. Công thức phân tử của CAU-17 được xác định $[Bi(BTC)(H_2O)]\cdot 2H_2O\cdot MeOH$. Cấu trúc và kết nối của CAU-17 thể hiện tính phức tạp chưa từng thấy trong cấu trúc, CAU-17 có ba thanh độc lập về mặt tinh thể và mỗi thanh bao gồm ba cation Bi(III) độc lập. Mỗi cation Bi(III) có chín nguyên tử oxy được liên kết, trong đó tám nguyên tử oxy từ các nhóm cacboxylate trong khi nguyên tử thứ chín là một phân tử nước. Các cation Bi(III) cũng chia sẻ bốn nguyên tử oxy với hai cation Bi(III) liền kề để tạo thành các thanh xoắn. Các thanh xoắn được kết nối bởi các anion BTC^{3-} tạo thành một khung 3D phức tạp, với chuỗi xoắn, phân bố lỗ xốp, mạng tuần hoàn và cấu trúc học đặc biệt. Các thanh hình lục giác bị biến dạng chia sẻ mặt đã được nối với bốn thanh khác thông qua các phối tử để xây dựng một mạng lưới htb trong mặt phẳng a-b. CAU-17 có năm kênh độc lập về mặt tinh thể trong mỗi mạng lưới với đường kính lần lượt là 9,6; 9,6; 3,6; 3,6 và 3,4 Å. Khi hai hoặc nhiều tinh thể cùng loại phát triển với hướng khác nhau và chia sẻ một số nguyên tử hoặc mặt phẳng nguyên tử chung. Điều này làm cho cấu trúc tinh thể trở nên phức tạp hơn và khó phân tích hơn. Trong các khung kim loại hữu cơ thông thường, cấu trúc cơ bản thường chỉ có một nút (node) độc nhất và ba hoặc bốn cạnh (edges), trong khi với CAU-17, phân tích cấu trúc cho thấy có tới 54 nút độc nhất và 135 cạnh, một sự phức tạp chưa từng có đối trong cấu trúc MOF. Nhóm nghiên cứu Milan Köppen [21] đã tiến hành nhiều thử nghiệm khác nhau trong việc tổng hợp

DRAFT

CAU-17 vào năm 2018 và kết quả cho thấy CAU-17 không chỉ được tạo ra nhanh chóng khi mà tăng thời gian phản ứng cùng với nồng độ chất phản ứng thì CAU-17 có thể chuyển hóa thành một MOF khác, là $Bi(HBTC)(NO_3)(CH_3OH)\cdot CH_3OH$.

Năm 2017, tác giả F.Ye và đồng nghiệp [22] đã tổng hợp MOF $\{[Bi(BTC)(H_2O)_2]\cdot H_2O\}n$ bằng phương pháp thuỷ nhiệt. Nguyên tử Bi trung tâm kết nối với chín nguyên tử O, cả hai đều từ nước phối tử và những nguyên tử khác từ bốn phân tử BTC^{3-} anion, tạo thành một hình chóp vuông không đều. Ba ion Bi (III) và phân tử BTC^{3-} anion được kết nối thành một vòng với kích thước là 7,95 × 9,89 Å. Khung hữu cơ kim loại $[Bi(BTC)(H_2O)]\cdot H_2O$ [23] được tổng hợp thông qua tổng hợp thuỷ nhiệt và pha tạp nó với Eu^{3+}, MOF này chứa $\{Bi_2O_{18}\}$ được kết nối với nhau thông qua anion BTC^{3-} để tạo thành một khung 3D với hai loại kênh có kích thước là 12,449 × 8,553 Å và 7,970 × 8,838 Å.



Hình 1.3 Cấu trúc của UU-200 được xem dọc theo các trục (a) b-c, (b) a-c và (c) a-b tương ứng, d) hai SBU Bi2 duy nhất của cấu trúc UU- 200 (bismuth có màu tím, oxy có màu đỏ và carbon có màu xám) [24].

Năm 2022, tác giả Michelle Åhl´en [24] đã tổng hợp từ H_3BTC và $Bi(NO3)_3 \cdot 5H_2O$ tạo thành Bi-MOF mới có tên gọi là UU-200 (UU = Uppsala University) hình 1.3. Cấu trúc của UU-200 được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ điện tử liên tục (cRED) với độ hoàn thiện 88% và độ phân giải lên đến 1,2 Å. Các thông số ô đơn vị của UU-200 là: a = 21,6381 Å, b = 27,9108 Å và c = 9,8961 Å thuộc nhóm không gian Pnnm (Số 58). Cấu trúc của UU-200 được xác nhận thêm bằng phép khớp Pawley trên dữ liệu nhiễu xạ tia X bột (PXRD) xác nhận các thông số ô đơn vị và nhóm không gian là a = 21,6381 Å, b = 27,9108 Å và c = 9,8961 Å. Cấu trúc tinh thể của UU-200 bao gồm 3 nguyên tử bismuth, 8 nguyên tử oxy và 27 nguyên tử carbon trong ô đơn vị bất đối xứng (asymmetric unit). UU-200 có cấu trúc khung 3D xốp với các lỗ xốp có đường kính từ 3,4 đến 3,5 Å. UU-200 kết tinh trong nhóm không gian Pnnm (Số 58) và có cấu trúc 3D chứa ba ion Bi^{3+} và bốn anion 1,3,5-benzenetricarboxylate (BTC^{3-}) trong ô bất đối xứng. Các ion Bi^{3+} (1) và Bi^{3+} (3) được phối trí với 10 nguyên tử oxy từ sáu BTC^{3-} khác nhau và Bi^{3+}(2) được phối trí với chín nguyên tử oxy từ năm BTC^{3-} khác nhau. Cấu trúc của UU-200 chứa các nguyên tử bismuth được kết nối để tạo các đơn vị xây dựng thứ cấp Bi2 (SBUs), các SBUs Bi2 này được liên kết với các anion 1,3,5-benzentricarboxylate (BTC^{3-}) để tạo nên cấu trúc khung 3D xốp của UU-200. Các SBU_S được kết nối thông qua ba (đối với Bi2 và Bi3) và bốn (đối với Bi1) nguyên tử oxy từ các anion BTC^{3-} khác nhau. Khoảng cách giữa Bi2 và Bi3 là 4,04 Å và khoảng cách giữa hai nguyên tử Bi1 và Bi2 trong một SBU là 3,99 Å. UU-200 có hệ thống lỗ xốp 3D được tạo thành từ các khe hẹp. Các kích thước được tính sau khi trừ đi bán kính van der Waals của oxy (1,35 Å) và carbon (1,70 Å) cho thấy lỗ xốp trong UU-200 khi khuếch tán dọc theo trục c bị giới hạn bởi lỗ rỗng hình tam giác có kích thước 3,49 Å, còn khuếch tán dọc theo các trục a và b bị giới hạn bởi các khe hẹp có kích thước 3,42 Å. Điều này cho thấy kích thước lỗ xốp của UU-200 nhỏ hơn đáng kể so với các kích thước lỗ rỗng từ CAU-17 (9,6 Å; 3,6 Å và 3,4 Å), CAU-33 (9,5 × 4,6 Å và 4,4 × 4,1 Å) và SU-101 (6 - 7 Å). Cấu trúc UU-200 có 4 anion BTC^{3-} độc lập về mặt đối xứng, mỗi anion ở một môi trường liên kết khác nhau. Sự phối trí của các anion BTC^{3-} trong cấu trúc UU-200 như sau, một anion BTC^{3-} phối trí với cả ba nhóm carboxylate theo chế độ

DRAFT

hai càng (bidentate chelating) với một ion Bi^{3+}. Một anion BTC^{3-} khác phối trí với hai trong ba nhóm carboxylate theo chế độ hai càng với một ion Bi^{3+}, trong khi nhóm carboxylate còn lại cũng phối trí với một ion Bi^{3+} khác và tạo thành một liên kết bổ sung với một ion Bi^{3+} khác. Hai anion BTC^{3-} còn lại thì phối trí với một nhóm carboxylate với một ion Bi^{3+}, trong khi hai nhóm carboxylate cuối cùng tạo thành ba liên kết mỗi nhóm với hai ion Bi^{3+} khác nhau. Cấu trúc của UU-200 và CAU-17 đều được xây dựng từ các ion Bi^{3+} được kết nối bởi các anion BTC^{3-}. Tuy nhiên, cấu trúc tinh thể của chúng lại khác nhau. Trong CAU-17 mỗi ion Bi^{3+} (có chín Bi^{3+} độc lập đối xứng) được liên kết bởi chín nguyên tử oxy - tám trong số các nguyên tử oxy này thuộc về các nhóm cacboxylate của các anion BTC^{3-} và nguyên tử thứ chín là một phân tử nước phối trí, như vậy cấu trúc của CAU-17 có sự khác biệt so với UU-200 mô tả ở trên. Cấu trúc tinh thể của UU-200 cũng khác biệt so với cấu trúc của pha trung gian $[Bi(HBTC)(NO_3)(MeOH)]\cdot MeOH$ được xác định bởi Köppen và cộng sự. Mặc dù UU-200 và CAU-17 đều là các khung hữu cơ kim loại chứa bismuth, nhưng chúng có cấu trúc tinh thể và cách thức liên kết giữa các thành phần khác nhau.

Các khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm kim loại bismuth có nhiều ứng dụng quan trọng trong lĩnh vực hóa học và khoa học vật liệu. Vật liệu Bi-MOF có thể được sử dụng làm chất xúc tác trong các phản ứng hóa học để tăng tốc độ phản ứng và giảm nhiệt độ cần thiết cho phản ứng. Trong y học, Bi-MOF thì hạt có kích thước nano có thể được sử dụng để dẫn truyền thuốc đến các vị trí cần thiết trong cơ thể và các chất dùng trong hình ảnh y học. Vật liệu Bi-MOF cũng có thể được sử dụng để tạo ra các cảm biến cho chất khí, chất lỏng hoặc chất rắn. Đồng thời Bi-MOF còn được làm vật liệu lưu trữ năng lượng trong các ứng dụng như pin và các thiết bị điện tử, xử lý nước, xử lý khí và lưu trữ khí, mở ra nhiều cơ hội ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau.

1.2.3 Vật liệu Bi-MOF ứng dụng cho lĩnh vực xúc tác quang

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu và phát triển các chất xúc tác quang đã nhận được sự quan tâm ngày càng tăng. Vật liệu MOF được sử dụng để làm xúc tác quang vì có một số ưu điểm như có nhiều tâm hoạt động cho xúc tác quang, cấu trúc xốp và khả năng hấp phụ mạnh, diện tích bề mặt riêng lớn và có độ xốp. Tuy nhiên,

DRAFT

MOF vẫn có một số điểm yếu về độ ổn định nhiệt và hóa học, dẫn đến hạn chế một số ứng dụng của chúng [25]. Vật liệu khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm kim loại bismuth được ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác quang là cần thiết [26]. Các công bố điển hình về tổng hợp vật liệu Bi-MOF, composite và dẫn xuất của Bi-MOF để làm xúc tác quang phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm được thể hiện ở bảng 1.1.

Bảng 1.1 Vật liệu Bi-MOF, composite và dẫn xuất Bi-MOF làm xúc tác quang phân huỷ các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải

Vật liệu	**Chất hữu cơ ô nhiễm**	**Nguồn sáng**	**Hiệu suất phân huỷ % - thời gian (phút)**	**Hằng số biểu kiến k ($phút^{-1}$)**	**Tham khảo**
CAU-17	100 mL RhB (5 mg/L)	> 420 nm, 300 W Xe	96,1 - 80	3,90 × 10^{-2}	[27]
BiBDC	100 mL TC (10 mg/L)	> 420 nm, 300 W Xe	92,4 - 40	/	[28]
BiBDC	50 mL RhB (5 mg/L)	> 420 nm, 10 W LED	98,0 - 360	1,00 × 10^{-5}	[29]
$BiPO_4$ từ Bi-MOF	50 mL TC (10 mg/L)	> 420 nm, 350 W Xe	76,3 - 30	4,67 × 10^{-2}	[30]
BiOX từ Bi-BTC	100 mL RhB (10 mg/L)	> 420 nm, 500 W Xe	98,0 – 60	/	[31]
$BiVO_4$ từ Bi-MOF	50 mL MB (10 mg/L)	> 420 nm	90,0 - 60	5,80 × 10^{-2}	[32]
BiOCl/CAU-17	100 mL RhB (10 mg/L) 100 mL TC (10 mg/L)	Solar 500 W Xe	96,0 - 90 85,0 - 90	2,95 × 10^{-2} 1,96 × 10^{-2}	[33]
BiOBr@Bi-MOF	50 mL RhB (20 mg/L)	> 420 nm, 300 W Xe	99,4 - 20	7,09 × 10^{-2}	[34]
BiOCl/MoS_2 từ Bi-MOF	50 mL TC (10 mg/L)	> 420 nm, 300 W Xe	90,0	1,04 × 10^{-2}	[35]
Bi_2O_3@C từ Bi-MOF	50 mL TCH (10 mg/L)	Full spectrum 5 W LED light	88,0 - 120	1,46 × 10^{-2}	[36]
$Bi_2O_2CO_3$/g-C_3N_4 từ Bi-MOF	50 mL SMT (10 mg/L)	> 420 nm, 300 W Xe	90,3- 90	2,60 × 10^{-2}	[37]
TiO_2/Bi-MOFs	100 mL RhB (5 mg/L)	> 420 nm, 300 W Xe	96,0	1,20 × 10^{-2}	[38]
Bi_2O_3/Bi/C từ Bi-MOF	100 mL RhB (10 –30 mg/L)	Visible light 200 W LED	100- 60	/	[39]

DRAFT

Vật liệu	Chất hữu cơ ô nhiễm	Nguồn sáng	Hiệu suất phân huỷ % - thời gian (phút)	Hằng số biểu kiến k ($phút^{-1}$)	Tham khảo
Ag/AgCl/BiOCl từ Bi-MOF	80 mL TC (20 mg/L)	> 420 nm, 500 W Xe	83,0 - 60	4,98 × 10^{-2}	[40]

Ví dụ như năm 2014, Tác giả Guanzhi Wang và cộng sự [41] đã tổng hợp vật liệu Bi-mna từ tâm kim loại bismuth và cầu nối hữu cơ 2-mercaptonicotinic acid, vật liệu làm xúc tác quang để phân hủy RhB với hiệu suất phân hủy lên đến 95% trong vòng 2 giờ. Cơ chế phản ứng xúc tác quang của vật liệu Bi-mna được đề xuất rằng electron được kích hoạt bởi ánh sáng chuyển từ nguyên tử S đầu tiên đến nguyên tử O của vòng pyridine không kề nhau, sau đó nguyên tử Bi hoạt động như một đường dẫn truyền tải electron cho quá trình chuyển giao điện tích giữa các liên kết. Quá trình chuyển giao điện tích từ ligand này sang ligand khác (LLCT) được xác định là nguyên nhân chính mang lại hiệu suất cao, giúp kéo dài thời gian tồn tại của các hạt mang điện tích quang sinh. Quá trình truyền điện tích từ cầu nối hữu cơ đến cầu nối hữu cơ như thế này khác biệt với cơ chế truyền tải điện thông thường từ cầu nối hữu cơ đến kim loại (LMCT) được chấp nhận rộng rãi trong hầu hết các MOF. Nhờ vào những đặc điểm này, MOF bismuth đang được nghiên cứu và phát triển để cải thiện hiệu suất xúc tác quang trong nhiều ứng dụng khác nhau.

Năm 2020, Nhóm tác giả V.H. Nguyen và cộng sự [42] đã sử dụng khung hữu cơ kim loại BiBDC làm xúc tác quang để phân hủy RhB. Kết quả thực nghiệm cho thấy hoạt tính xúc tác quang của BiBDC-MW cao hơn BiBDC-ST và khả năng phân hủy RhB đạt 99,44% sau 360 phút chiếu sáng. Hoạt tính xúc tác quang cao có thể là do cấu trúc phân lớp, diện tích bề mặt riêng cao và sự khuyết tật oxy cũng như khả năng phân tách lỗ electron tốt. Ngoài ra, F.Ye và các đồng nghiệp [22] đã sử dụng $\{[Bi(BTC)(H_2O)_2]\cdot H_2O\}n$ để phân hủy xúc tác quang metyl da cam (MO) và hiệu quả xúc tác quang là tốt nhất trong điều kiện acid (pH=3) với hàm lượng 0,60 $g\cdot L^{-1}$ (đạt trạng thái cân bằng trong khoảng một giờ). Nhóm Huang [43] nhận thấy rằng $Bi_2(2,6\text{-Hpdc})_2(2,6\text{-pdc})_2\cdot 2H_2O$ là vật liệu tốt để phân hủy RhB (97%, chiếu xạ UV 120 phút) và MB (91%, chiếu xạ UV 120 phút) dưới bức xạ UV. Kết quả như vậy đã chứng minh rằng Bi-MOF có tiềm năng sử dụng hiệu quả xúc tác quang phân hủy

DRAFT

thuốc nhuộm hữu cơ. Ngoài ra, Wang và đồng nghiệp [20] báo cáo rằng ([Bi(BTC)(DMF)]·DMF·2CH_3OH có thể xúc tác quang nước để tạo ra oxy (khoảng 880 $\mu L \cdot h^{-1}$) dưới bức xạ tia cực tím và ánh sáng khả kiến. Nhóm nghiên cứu của Xiao và cộng sự đã tiến hành nghiên cứu chuyên sâu về hiệu suất sản xuất hydro xúc tác quang của Bi-TBAPy và kết quả chứng minh rằng Bi-TBAPy có độ ổn định và khả năng sản xuất hydro tốt. Tốc độ giải phóng hydro tối ưu của MOF này với tải trọng 2,0 wt% Pt là 140 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$ với cơ chế truyền điện tích cho vật liệu này như sau: đầu tiên, trong điều kiện ánh sáng, MOF hấp thụ ánh sáng để tạo ra electron và lỗ trống. Do đó, các electron bị kích thích được tiêu thụ theo hai con đường. Một là, các electron được chuyển đến các ion Bi^{3+} gần đó thông qua cơ chế LMCT và sau đó được chuyển đến chất xúc tác. Hai là, các electron bị kích thích được chuyển trực tiếp sang các hạt Pt. Sau đó, Pt lắng đọng đóng vai trò là tâm hoạt động để sản xuất hydro xúc tác H_2O và các lỗ trống tạo ra ánh sáng đồng thời được xác định thuốc thử TEOA (trietanolamine). Nhóm nghiên cứu S.Dong và cộng sự [27] đã tổng hợp CAU-17 MOF với các hình thái khác nhau, thúc đẩy hoạt động xúc tác quang của vật liệu để phân huỷ thuốc nhuộm hữu cơ. Bên cạnh những kết quả thu được, nghiên cứu đã cho thấy tổng hợp vật liệu Bi-MOF vẫn còn nhiều thách thức vì phụ thuộc vào một số yếu tố như dung môi, nhiệt độ và thời gian phản ứng. Hơn nữa, cần phải điều chỉnh hoạt động xúc tác quang của Bi-MOF trước khi đưa chúng vào ứng dụng thực tế.

Các nghiên cứu cho thấy hiệu quả xúc tác quang của vật liệu khung hữu cơ trên cơ sở tâm kim loại bismuth có thể điều chỉnh bằng cách thay đổi điều kiện tổng hợp như cầu nối hữu cơ, nhiệt độ, thời gian, pH, xúc tác cho phản ứng. Ngoài ra, để cải thiện hiệu suất xúc tác quang thì vật liệu khung hữu cơ kim loại có thể kết hợp với các chất bán dẫn vô cơ như BiOCl tạo composite, nhờ vào khả năng tách điện tử hiệu quả và tăng cường quá trình chuyển giao điện tích. Điều này giúp nâng cao khả năng phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm dưới ánh sáng mặt trời, từ đó ứng dụng trong xử lý nước. Đồng thời xu hướng chuyển đổi vật liệu khung hữu cơ kim loại Bi-MOF sang chất bán dẫn vô cơ như BiOCl, BHP được thúc đẩy nhằm để cải thiện hiệu suất cao và độ bền trong lĩnh vực xúc tác quang.

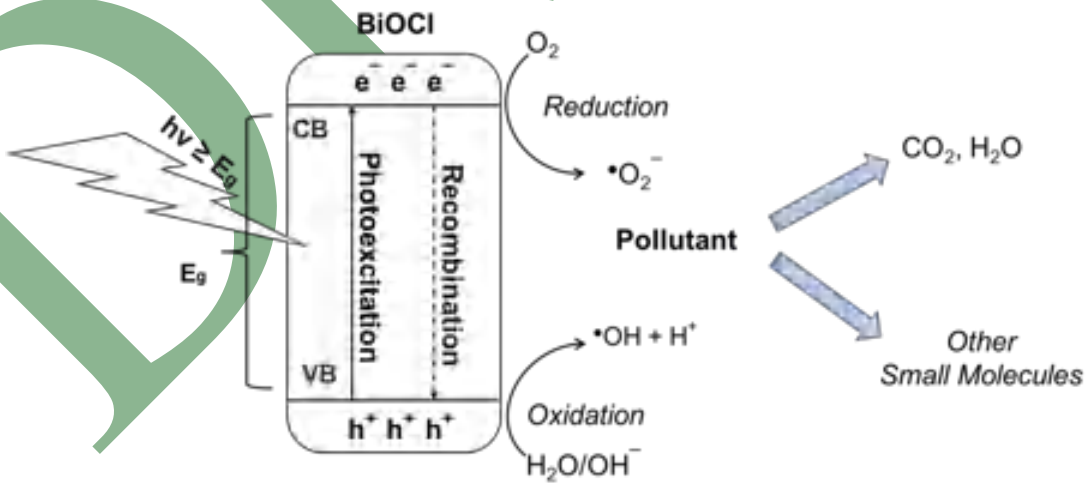
DRAFT

1.3 Vật liệu BiOCl

Cấu trúc phân tử của BiOCl bao gồm một lớp $[Bi_2O_2]^{2+}$ được liên kết giữa hai lớp Cl^-. Phương pháp tổng hợp BiOCl phổ biến nhất là phương pháp thủy nhiệt. Trong phương pháp này các tiền chất như $Bi(NO_3)_3$ và HCl được cho vào một bình phản ứng kín, sau đó được gia nhiệt ở nhiệt độ cao (thường là 160-200 °C) trong vài giờ. Quá trình này giúp tạo ra các tinh thể BiOCl có kích thước và hình dạng khác nhau. Phương pháp đồng kết tủa cũng được sử dụng để tổng hợp BiOCl. Các tiền chất $Bi(NO_3)_3$ và KCl hoặc NaCl được hòa tan trong nước và điều chỉnh pH thích hợp cho quá trình kết tủa. Phương trình phản ứng xảy ra:

$$Bi(NO_3)_3 + KCl + H_2O \rightarrow BiOCl\downarrow + 3KNO_3 + 2HNO_3 \qquad (1.1)$$

Phương pháp sol-gel cũng được sử dụng để chế tạo các màng mỏng BiOCl. Trong phương pháp này, các tiền chất như $Bi(NO_3)_3$ và HCl được cho vào dung dịch, sau đó được sấy khô và ủ nhiệt để tạo màng mỏng. Phương pháp CVD được dùng để tạo màng mỏng BiOCl với độ tinh khiết và độ kết tinh cao. Các tiền chất như $BiCl_3$ và H_2O được bay hơi và phản ứng trên bề mặt chất nền để tạo màng mỏng BiOCl. Ngoài ra, các phương pháp như cơ học, vi sóng, plasma cũng được sử dụng để tổng hợp BiOCl. Các phương pháp tổng hợp này tạo ra các BiOCl với cấu trúc, hình dạng và kích thước khác nhau, từ đó điều chỉnh được các đặc tính xúc tác quang của vật liệu này.



Hình 1.4 Mô tả cấu trúc vùng năng lượng của BiOCl

DRAFT

Vật liệu BiOCl, cấu trúc cơ bản gồm liên kết hóa trị mạnh giữa lớp $[Bi_2O_2]^{2+}$ và hai lớp Cl^-. Bên cạnh đó, các lớp Cl^- liền kề được kết nối với nhau bằng lực van der Waals, một lực tương tác yếu hơn [44,45]. Sự phân bố điện tích bên trong không đồng đều, sự khác biệt trong liên kết giữa các lớp trong và trung của BiOCl là nguyên nhân gây ra sự phân cực vùng và hình thành điện trường ở bề mặt (IEF) có lợi cho quá trình phân tách các điện tích mang dấu tích điện đối lập (điện tích dương và điện tích âm) sau khi chúng được kích thích bởi ánh sáng. Trong trường hợp bán dẫn BiOCl, khi một electron (e^-) được kích thích từ vùng hóa trị lên vùng dẫn do hấp thụ photon, cặp electron- lỗ trống (e^-- h^+) quang sinh sẽ được tạo ra. Sau đó là quá trình phân tách và di chuyển các điện tích này (e^- và h^+) đến các vị trí khác nhau trên bán dẫn. Điều này rất quan trọng vì nếu cặp e^-- h^+ tái hợp quá nhanh, chúng sẽ không thể tham gia vào các phản ứng oxy hóa khử xảy ra trên bề mặt vật liệu. Điện trường bề mặt (IEF) được hình thành trong cấu trúc lớp của BiOCl có vai trò chủ chốt trong việc thúc đẩy quá trình phân tách điện tích, bằng cách tạo ra một lực thúc đẩy sự di chuyển của e^- và h^+ đến các vị trí khác nhau. Chất bán dẫn BiOCl có khoảng năng lượng vùng cấm rộng (3,19 - 3,60 eV) [46]. Khi một e^- trong BiOCl được kích thích bởi photon có năng lượng bằng hoặc cao hơn năng lượng vùng cấm thì e^- nhảy từ VB sang CB, khi đó trong vùng VB thì nhiều h^+ được tạo ra với khả năng oxy hóa mạnh, trong khi vùng CB thì nhiều photoelectron có khả năng khử. Gốc hydroxit và oxy hoạt động di chuyển đến bề mặt BiOCl và có khả năng phản ứng oxy hóa mạnh. Sau đó, các chất phản ứng này thực hiện các phản ứng oxy hóa khử với các vật liệu hấp phụ trên bề mặt (điều kiện tiên quyết cho phản ứng oxy hóa khử là thế năng VB và CB lớn hơn thế năng của các phản ứng oxy hóa khử) [47]. Cơ chế xúc tác quang của BiOCl được trình bày trong hình 1.4. Tuy nhiên, hiệu suất xúc tác quang dựa trên BiOCl đơn thành phần có những hạn chế như khả năng tái kết hợp cao của cặp e^-- h^+ dẫn đến một lượng rất nhỏ các electron hoặc lỗ trống có thể tham gia vào phản ứng xúc tác [48]. Để cải thiện hiệu suất quang xúc tác của BiOCl, nhiều chiến lược đã được phát triển và áp dụng. Một trong những phương pháp phổ biến là doping, trong đó các nguyên tố như Co, Fe hoặc halogen được bổ sung để mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng và cải thiện hiệu suất quang xúc tác [49]. Bên cạnh đó, việc tạo khuyết tật oxy giúp tăng cường

DRAFT

khả năng hấp thụ ánh sáng và cải thiện quá trình truyền dẫn điện tích. Một chiến lược khác là điều chỉnh điện trường nội tại, tận dụng cấu trúc phân lớp của BiOCl để tăng khả năng phân tách điện tích và cải thiện hiệu quả vận chuyển [50]. Hơn nữa, hỗ trợ đồng xúc tác bằng cách sử dụng các kim loại quý như Pt hoặc Pd giúp đẩy nhanh các phản ứng xúc tác [51]. Để mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến, việc kết hợp BiOCl với các vật liệu bán dẫn khác như g-C3N4 cũng được triển khai, trong khi sử dụng chất nhạy quang giúp mở rộng vùng hấp thụ từ tia UV sang vùng ánh sáng khả kiến, nâng cao hiệu suất tổng thể [52]. Các dị thể từ BiOCl có cấu trúc Z-scheme và S-scheme có thế oxy hóa-khử mạnh, do đó thể hiện hoạt tính xúc tác quang rất tốt [53]. Đồng thời, cấu trúc hệ dị thể này đã cải thiện khả năng hấp thu ánh sáng tốt của vật liệu, tận dụng nguồn năng lượng mặt trời, ngăn chặn sự tái kết hợp của các cặp e^- - h^+ và nâng cao khả năng khử của BiOCl. Những phương pháp này đã và đang góp phần quan trọng vào việc cải thiện khả năng ứng dụng thực tiễn của BiOCl. Một số vật liệu composite của BiOX và CAU-17 và ứng dụng làm xúc tác quang để phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm ở bảng 1.2. Như là năm 2017, nhóm nghiên cứu của Shuai-Ru Zhu và cộng sự [54] đã phát triển tại chỗ khung hữu cơ kim loại CAU-17 trên vật liệu 2D BiOBr bằng phương pháp nhiệt dung môi. BiOBr được sử dụng như một khuôn mẫu để hỗ trợ sự phát triển của MOF và cũng là nguồn Bi^{3+} cho MOF. Composite BiOBr/CAU-17-2h cho thấy hoạt tính quang xúc tác cải thiện trong việc phân hủy Rhodamine B (RhB), methylene blue (MB) và methyl orange (MO) dưới ánh sáng nhìn thấy, cho thấy sự tương tác tốt giữa BiOBr và CAU-17.

Bảng 1.2 Vật liệu composite BiOX/CAU-17 làm xúc tác quang phân huỷ các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải

Xúc tác	**Chất hữu cơ ô nhiễm**	**Nguồn sáng**	**Khối lượng ($g \cdot L^{-1}$)**	**C_0 ($mg \cdot L^{-1}$)**	**Thời gian (phút)**	**Hiệu suất phân huỷ (%)**	**Ghi chú**
BiOBr/CAU-17	RhB	500 W Xenon	0,2	20	50	85,7	[54]
BiOBr/Bi-Zn MOF	RhB	300 W Xenon	0,5	10	20	99,0	[55]

DRAFT

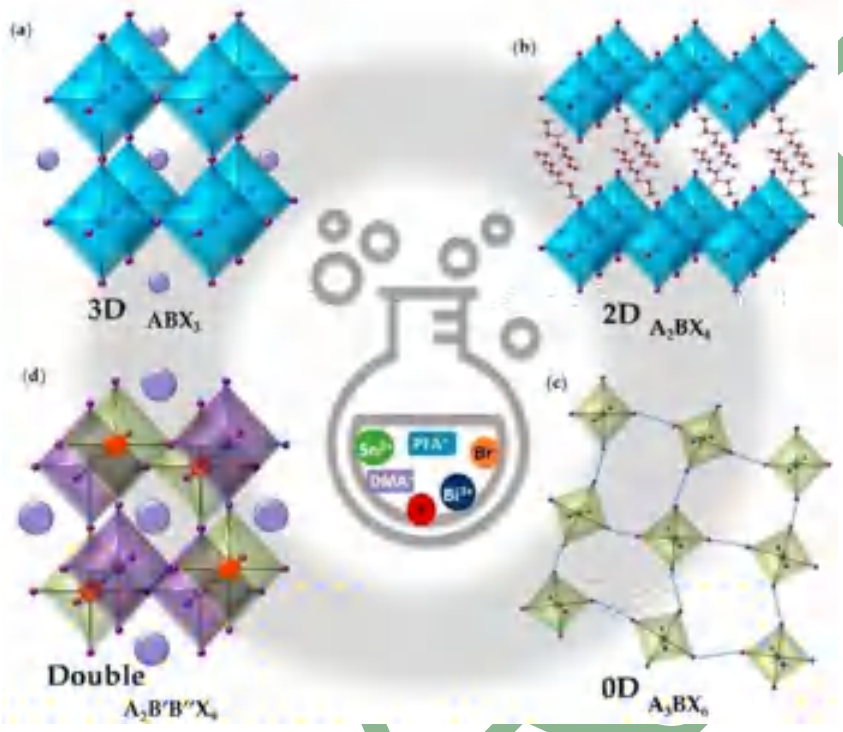
Xúc tác	Chất hữu cơ ô nhiễm	Nguồn sáng	Khối lượng ($g \cdot L^{-1}$)	C_0 ($mg \cdot L^{-1}$)	Thời gian (phút)	Hiệu suất phân huỷ (%)	Ghi chú
Bi_2WO_6/CAU-17	RhB/Org II/MB/Phenol	500 W Xenon	0,4	10	60/60/ 60/120	80/70/90/4 8	[56]
BiOBr@Bi-MOF	RhB/TC	300 W Xenon	0,6	20	60	99,4/10,0	[34]
Bi-MOF/BiOI	TC	Xenon	1,0	40	60	77,0	[57]
BiOCl@Bi–MOF	CTC	300 W Xenon	0,5	50	90	75,8	[58]
$BiOIO_3$/Bi-MOF	RhB/TCH	500 W Xenon	0,5	10/20	60	99,0/78,0	[59]

1.4 Vật liệu BHP (Bismuth-based halide perovskites)

Vật liệu lai hoá vô cơ- hữu cơ như halide perovskite đặc biệt là perovskite gốc chì đã được sử dụng rộng rãi cho các ứng dụng quang điện tử và xúc tác. Tuy nhiên, độc tính cao của nguyên tố chì là mối quan tâm lớn khiến công việc nghiên cứu hướng tới halide perovskite không chì, có thể sử dụng bismuth như một vật liệu có nhiều triển vọng. Cho đến nay, việc thay thế chì bằng bismuth trong perovskite đã được nghiên cứu kỹ lưỡng bằng cách tổng hợp vật liệu nano halide perovskite dựa trên bismuth với các đặc tính hóa lý linh hoạt, được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, đặc biệt là xúc tác quang dị thể. Bismuth-based halide perovskites (BHP) có cấu trúc tinh thể perovskite với công thức chung là ABX_3 hoặc $A_3B_2X_9$ trong đó: A là cation hữu cơ hoặc cation đơn hóa trị như methylammonium (MA^+, $CH_3NH_3^+$), formamidinium (FA^+), rubidium (Rb^+), cesium (Cs^+). Cation A nằm ở trung tâm, được bao quanh bởi 12 anion halogen X^-. Các anion X^- nằm ở các đỉnh của một khối lập phương, tạo thành một môi trường có 12 số phối xung quanh cation A. Sự sắp xếp này giúp cân bằng tốt lực điện tích giữa cation A và anion X^-, góp phần ổn định cấu trúc perovskite. B là cation trong trường hợp của BHP thì B thường là Bi^{3+}, nằm ở vị trí trung tâm của octahedra BiX_6. X là anion halogen như Cl^- (chlor), Br^-(brom) hoặc I^- (iod). Cấu trúc perovskite của BHP được điều chỉnh bằng cách thay đổi các thành phần A, B và X. Cấu trúc tinh thể này tạo nên những tính chất độc đáo của BHP như độ bền cao, độc tính thấp và khả năng tái tạo, khiến chúng trở thành vật liệu rất hứa hẹn cho các ứng

DRAFT

dụng quang điện tử. Một số vật liệu halide perovskite và ứng dụng làm xúc tác quang để phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm ở bảng 1.3.



Hình 1.5 Sơ đồ cấu trúc tinh thể với công thức hóa học liên quan của (a) 3D của AX_3, (b) 2D của A_2BX_4, (c) 0D của A_3BX_6 và (d) 3D của $A_2B'B''X_9$ halide perovskite kim loại [60].

Ngoài ra, trật tự sắp xếp và tỷ lệ giữa các thành phần A, B, X khác nhau mà cấu trúc perovskite của bismuth- halide perovskite được đặc trưng bởi công thức hóa học $A_3B_2X_9$ có cấu trúc phức tạp hơn như trong hình 1.5. Trong đó ion vị trí A là cation hữu cơ hoá trị một, trong khi ion vị trí B tương ứng với cation Bi^{3+}, vị trí X là anion thuộc nhóm halide, ảnh hưởng đáng kể đến vị trí vùng năng lượng hóa trị (VB) [61]. Đại diện halide perovskite dựa trên bismuth là $((CH_3)_4N)_3Bi_2Cl_9$ có tên gọi Tris (tetramethylammonium) Nonachlorobismuthate (III) cấu trúc tinh thể này được xác định bởi các ion bismuth (Bi^{3+}) và ion chloride (Cl^-) trong một mô hình tinh thể perovskite. Trong cấu trúc này, các lớp $BiCl_6$ bát diện xen kẽ với các lớp $(CH_3)_4N$ (tên gọi khác là ion tetramethylammonium). Các lớp bát diện $BiCl_6$ bao gồm các ion Bi^{3+} được bao quanh bởi sáu ion Cl^-. Các ion này tạo thành một cấu trúc hình lập phương, với ion Bi^{3+} tại trung tâm. Các lớp $(CH_3)_4N$ bao gồm các ion $(CH_3)_4N^+$ đóng vai trò

DRAFT

như các ion "trung gian", giữa các lớp bát diện $BiCl_6$. Cấu trúc lớp của BHP có các tính chất vật lý và hóa học đặc biệt, khả năng hấp thụ ánh sáng hiệu quả, năng lượng vùng cấm có thể điều chỉnh, quá trình xử lý dung dịch dễ dàng và thành phần đa dạng do vậy vật liệu có thể ứng dụng cho xúc tác quang hiệu quả [62]. Bresolin và cộng sự [63] đã tổng hợp thành công vật liệu BHP của perovskite methylammonium iodo bismuthate ($(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$) để ứng dụng làm xúc tác quang phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm. Nghiên cứu này đã chỉ ra BHP như một loại xúc tác quang mới, khả năng điều chỉnh năng lượng vùng cấm, khả năng phân tách các hạt tải điện và sự phân bố tâm hoạt tính trên bề mặt xúc tác. Những đặc tính này nâng cao hiệu suất xúc tác quang để xử lý chất hữu cơ ô nhiễm.

Bảng 1.3 Vật liệu Halide Perovskite làm xúc tác quang phân huỷ các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải

Vật liệu Halide perovskite	**Lượng xúc tác,** $g\ L^{-1}$	**Chất hữu cơ ô nhiễm và nguồn sáng**	**Hiệu suất phân huỷ % - Thời gian**	**Tham khảo**
$CsPbCl_3$	0,67	Methyl orange (10 $mg\ L^{-1}$) 500W Xe light	90,0 - 100	[64]
$CsPbBr_3$	0,08	2 mercaptobenzot hiazole (3×10^{-5} M), Oriel 300 W Xenon	Gần hoàn toàn 100 phút	[65]
$CsPbI_3$	1,0	Methyl violet (5 $mg\ L^{-1}$) 150 W Osram lamp	81,7 - 120	[66]
$CsSnBr_3$	1,2	Crystal violet (10 $mg\ L^{-1}$) Sun simulator (model 11016A, emitting 1 sun)	73,1 - 120	[67]
$Cs_2AgInCl_6$	2,0	Rh 6G (100 $mg\ L^{-1}$) 300W xenon lamp	75,5 - 120	[68]
$MAPbBr_3$ @ZIP-8	0,9	Methyl orange (9×10^{-5} M) 60 W LED lamp	> 90,0 - 120	[69]
$CH_3NH_3PbI_3$	0.5 $g\ L^{-1}$	Rh b (20 $mg\ L^{-1}$)	65,0 - 180	[70]

DRAFT

Vật liệu Halide perovskite	Lượng xúc tác, g L^{-1}	Chất hữu cơ ô nhiễm và nguồn sáng	Hiệu suất phân huỷ % - Thời gian	Tham khảo
		Visible light		
$((CH_3)_4N)_3Bi_2Cl_9$	0,1 - RhB	RhB (3×10^{-5} M)	99,4 - 30	[71]
	0,2 - TCH	TCH (15 mg L^{-1})	78,4 - 180	
		40W white LED light		

1.5 Các phương pháp nâng cao hiệu quả xúc tác quang của hệ xúc tác dị thể

1.5.1 Hệ dị thể kiểu tiếp nối truyền thống

Hệ dị thể thường được xây dựng bằng cách ghép cặp hai bán dẫn với các cấu trúc năng lượng vùng cấm khác nhau, dựa trên mối quan hệ giữa các vị trí của vùng hoá trị (VB) và vùng dẫn (CB) các hệ dị thể truyền thống được chia thành ba loại: tiếp xúc dị thể loại I (straddling gap -I), tiếp xúc dị thể loại II (staggered gap - II) và tiếp xúc dị thể loại III (broken gap -III).

Tiếp xúc dị thể loại I (Type-I heterojunctions- straddling gap) là trường hợp khi vùng dẫn và vùng định mức của hai bán dẫn với khoảng vùng cấm khác nhau được sắp xếp để hình thành một bề mặt tiếp xúc không liên tục. Tiếp xúc dị thể loại I được mô tả trong hình 1.6 (a), VB và CB của chất bán dẫn 2 (SC II) được ghép giữa khoảng cách năng lượng vùng cấm của chất bán dẫn 1 (SC I). Khi có ánh sáng kích thích, e^- từ VB đến CB của SC I tương ứng. Sau đó, điện tích di chuyển qua vùng chạm vào VB và CB của SC II, nơi cả e^- và h^+ đều được gom lại trong năng lượng vùng cấm hẹp [72]. Các cặp e^- - h^+ trong các bán dẫn vùng năng lượng cấm hẹp có nhiều khả năng tái kết hợp do trọng lực điện tĩnh. Do đó, các bán dẫn loại I không thể hiện sự phân tách điện tích hiệu quả. Ngoài ra, các vật liệu loại I phản ứng ở các điện thế phản ứng thấp, dẫn đến sự giảm khả năng phản ứng oxy hóa của các hợp chất.

Tiếp xúc dị thể loại II (Type-II heterojunctions- staggered gap) được mô tả hình 1.6 (b), trong trường hợp này vùng dẫn và vùng định mức của hai bán dẫn được sắp xếp sao cho dẫn đến sự hình thành bề mặt tiếp xúc liên tục. Do sự khác biệt về thế năng giữa VB và CB của SC I và SC II, khi có ánh sáng kích thích các e^- từ CB của SC I

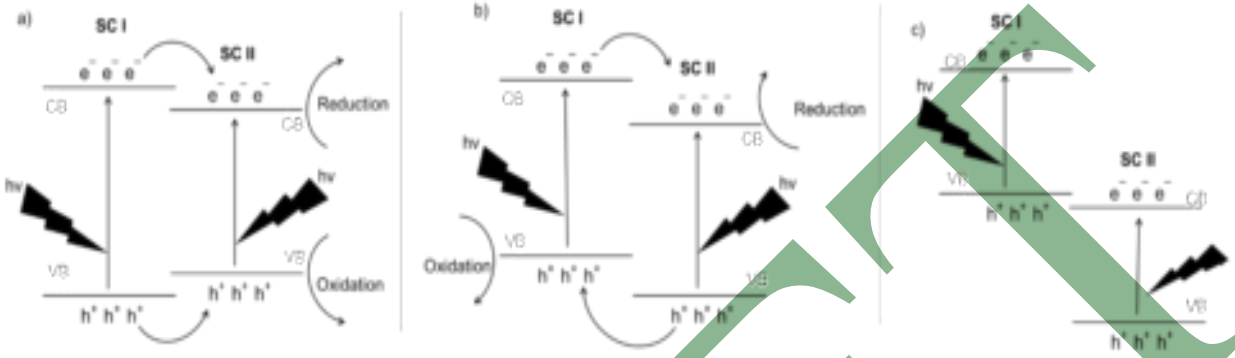
DRAFT

đến CB của SC II thông qua bề mặt tiếp xúc (h^+ được chuyển từ VB của SC II đến VB của SC I) để các cặp e^-- h^+ được phân tách một cách hiệu quả. Khi ánh sáng chiếu vào e^- từ VB (vùng hoá trị) của SC I và SC II được kích thích và chuyển lên CB (vùng dẫn) tương ứng, tạo ra các cặp e^-- h^+. Do sự khác biệt về thế năng giữa VB và CB của SC I và SC II, e^- được tạo thành từ CB của SC I di chuyển đến CB của SC II thông qua bề mặt tiếp xúc, điều này tạo ra một dòng điện tử. Đồng thời h^+ được chuyển từ VB của SC II đến VB của SC I tạo ra dòng điện dương. Sự di chuyển của e^- và h^+ theo hai hướng ngược nhau giúp tách các cặp e^-- h^+ làm tăng hiệu suất của quá trình xúc tác quang. Do đó, tiếp xúc dị thể loại II có thể ngăn chặn hiệu quả sự tái kết hợp của các hạt mang và cải thiện hiệu suất xúc tác quang. Tuy nhiên, hiệu quả phân tách điện tích phụ thuộc vào khả năng oxi hóa của bán dẫn do vậy tiếp xúc dị thể loại II không thể thúc đẩy các phản ứng oxi hóa khử có thế điện cực cao [73]. Trong khi đó, nhóm của Yu chỉ ra rằng từ quan điểm nhiệt động lực học cả e^- và h^+ trong một dị thể loại II được chuyển từ điện thế cao năng cao sang điện thế thấp, dẫn đến khả năng oxi hóa bị yếu đi, không thuận lợi cho các phản ứng xúc tác quang. Hơn nữa, từ quan điểm động học sự di chuyển của e^- từ một CB này đến CB khác (di chuyển của h^+ từ một VB đến VB khác) trong hai bán dẫn bị chặn bởi lực đẩy tĩnh điện [74]. Như vậy, tiếp xúc dị thể loại II mở rộng phạm vi phản ứng ánh sáng của các bán dẫn, thúc đẩy hiệu suất phân tách hạt mang điện và tăng tỷ lệ oxy hóa của các bán dẫn thông qua sự phối hợp giữa các vùng năng lượng nhưng thế năng oxy hóa khử thấp hơn vẫn dẫn đến hiệu suất xúc tác quang yếu.

Tiếp xúc dị thể loại III (Type-III heterojunctions- broken gap) được mô tả hình 1.6 (c) là trường hợp khi vùng dẫn của một bán dẫn nằm phía dưới vùng định mức của bán dẫn kia. Dị thể tiếp xúc loại III ít được sử dụng hơn so với các loại I và II, nhưng chúng có thể được ứng dụng trong một số thiết bị quang điện tử đặc biệt. Các năng lượng vùng cấm của các hợp chất loại III cho thấy không chồng chéo. Không có sự tiếp xúc vật lý giữa hai chất bán dẫn vì vậy khi phản ứng xảy ra thì xúc tác một cách riêng biệt mà không có bất kỳ hiệu ứng tăng cường nào [75]. Trong khi e^- vùng hoá trị được kích hoạt bởi photon năng lượng cao, các chất xúc tác quang loại III không

DRAFT

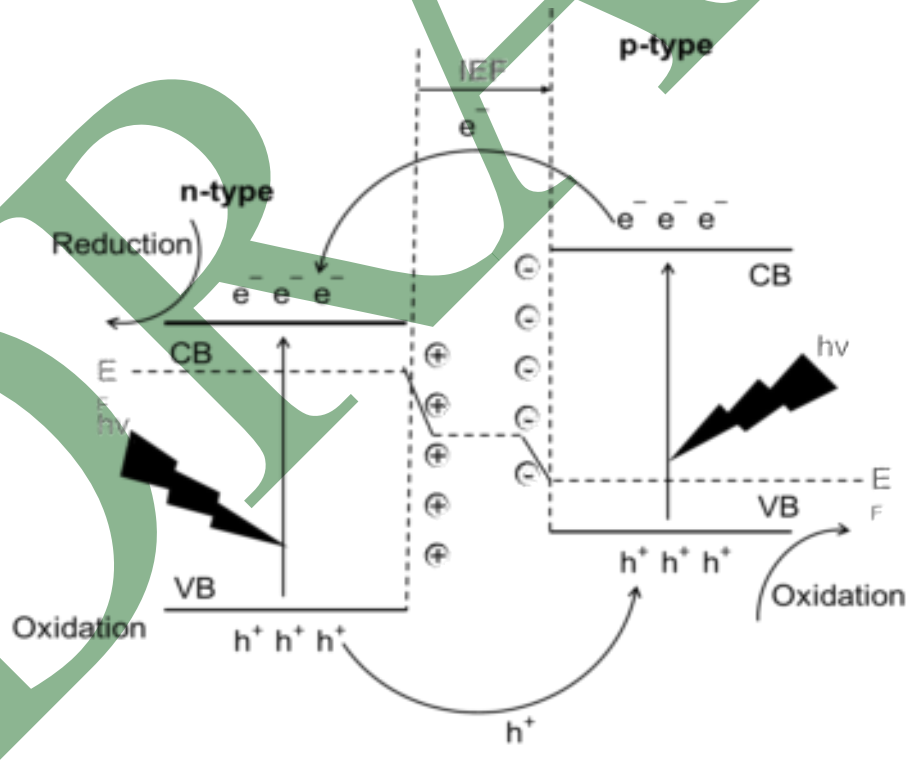
thể cho phép di chuyển e^{-}- h^{+} giữa hai bán dẫn và không thể thúc đẩy sự phân tách điện tích.



Hình 1.6 Các chế độ di chuyển điện tích của các dị hệ truyền thống (a) (loại I), (b) (loại II) và (c) (loại III).

1.5.2 Hệ dị thể loại tiếp nối p-n

Dị thể p–n là một loại chất xúc tác quang được hình thành bằng cách ghép chất bán dẫn loại n giàu electron với chất bán dẫn loại p thiếu electron được mô tả ở hình 1.7.



Hình 1.7 Mô tả sự dịch chuyển điện tích của hệ tiếp xúc dị thể p–n

DRAFT

Khi bán dẫn loại p-n này tiếp xúc, dưới ảnh hưởng của lực tĩnh điện, các electron (e^-) từ chất bán dẫn loại n sẽ tự khuếch tán sang chất bán dẫn loại p, trong quá trình này, tại bề mặt tiếp xúc giữa chất bán dẫn loại n-p hình thành một điện trường từ bên trong (IEF) cho đến khi mức Fermi (EF) đạt trạng thái cân bằng tại vùng tiếp xúc.. Khi được chiếu sáng, các electron trên vùng dẫn (CB) của chất bán dẫn loại p di chuyển sang CB của chất bán dẫn loại n, trong khi các lỗ trống (h^+) trên vùng hóa trị (VB) của chất bán dẫn loại n chuyển sang VB của chất bán dẫn loại p. Quá trình này được thúc đẩy bởi IEF, giúp tách hiệu quả các electron và lỗ trống, tăng cường hiệu suất xúc tác quang. Theo quan điểm nhiệt động học, sự di chuyển của các hạt mang điện hợp lý về mặt nhiệt động học, vì VB và CB của chất bán dẫn loại p thường cao hơn loại n. Hơn nữa, nhờ sự kết hợp giữa IEF và cấu trúc vùng năng lượng, hiệu suất tách electron và lỗ trống của hệ dị thể p–n cao hơn so với hệ dị thể loại II, dẫn đến hoạt tính xúc tác quang vượt trội hơn [76,77] .

1.5.3 Hệ dị thể tiếp hợp theo sơ đồ Z

Dựa trên môi trường tham gia vào quá trình truyền dẫn, hệ thống xúc tác quang sơ đồ Z được chia thành hệ thống pha lỏng truyền thống, hệ thống trạng thái toàn rắn, hệ thống trực tiếp. Hệ thống pha lỏng truyền thống và hệ thống trạng thái toàn rắn còn được gọi là sơ đồ Z gián tiếp. Các hệ thống sơ đồ Z gián tiếp sử dụng dung dịch các ion hoặc kim loại quý được sử dụng như một "cầu nối" để vận chuyển electron từ một bán dẫn này sang bán dẫn khác. Điều này cho thấy các hệ dị thể sơ đồ Z- gián tiếp này có những yêu cầu và thách thức riêng so với hệ thống hệ dị thể sơ đồ Z- trực tiếp.

Hệ thống xúc tác quang thế hệ đầu tiên dựa trên sơ đồ Z gián tiếp pha lỏng truyền thống bao gồm hai bán dẫn có cấu trúc vùng năng lượng khác nhau, không có tiếp xúc vật lý như hình 1.8 (a). Quá trình truyền electron diễn ra thông qua dung dịch chứa các ion oxy khử electron từ vùng dẫn của bán dẫn PS I được truyền sang vùng hóa trị của bán dẫn PS II qua các ion trong dung dịch, electron ở vùng hóa trị của PS II tái hợp với lỗ trống. Kết quả là cả electron và lỗ trống được tập trung vào các vùng năng lượng có khả năng oxy hóa và khử mạnh. Các cặp oxy hóa khử phổ biến là Fe^{3+}/Fe^{2+}, IO^{3-}/I^-, NO_3^-/NO_2^- thường được sử dụng để truyền tải electron. Đây là các

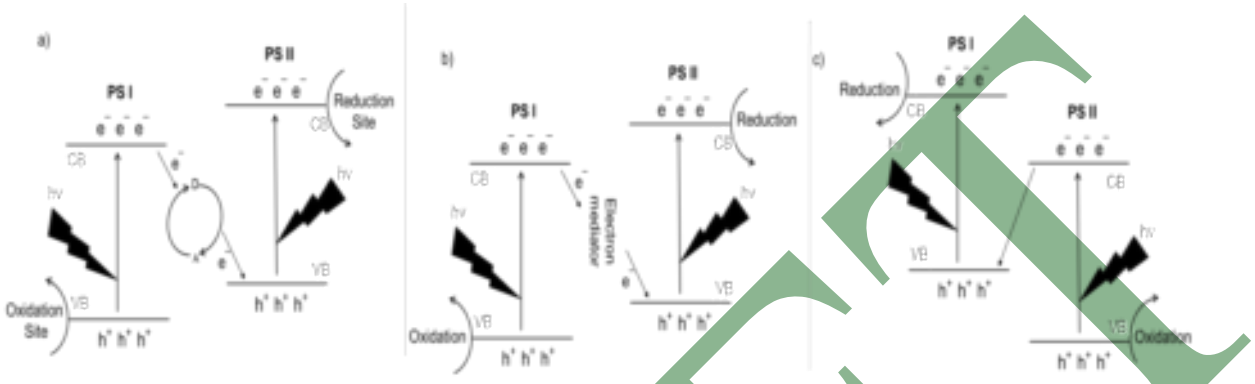
DRAFT

cặp oxy hóa khử có khả năng đảo ngược, có nghĩa là chúng có thể chuyển đổi qua lại giữa trạng thái bị khử (nhận electron) và trạng thái bị oxy hóa (mất electron). Điều này cho phép chúng hoạt động như một "cầu" electron, giúp dẫn electron từ bán dẫn này sang bán dẫn kia trong hệ thống. Cụ thể, trong quá trình này, electron từ bán dẫn một (PS I) sẽ khử ion Fe^{3+} thành Fe^{2+}, IO^{3-} thành I^- hoặc NO_3^- thành NO_2^-. Sau đó, các ion đã được khử này sẽ bị oxy hóa trở lại trạng thái ban đầu bởi các lỗ trống trong bán dẫn hai (PS II), hoàn thành chu trình truyền tải electron [78]. Mặc dù hệ thống này giữ được khả năng oxy hóa khử mạnh, nhưng hiệu suất lượng tử ánh sáng và hoạt tính xúc tác quang rất thấp. Hệ thống dị thể kiểu sơ đồ Z gián tiếp pha lỏng, electron di chuyển thông qua dung dịch chứa các ion oxy hóa khử nên đường dẫn di chuyển electron dài hơn so với hệ thống toàn rắn, dẫn đến tỷ lệ tái hợp electron-lỗ trống cao hơn và hiệu suất xúc tác quang thấp hơn. pH của dung dịch có thể ảnh hưởng đến hoạt động của các oxy hóa khử ion (ion redox), do đó ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng xúc tác quang. Các ion trong dung dịch có thể chắn bức xạ ánh sáng, giảm hiệu suất hấp thụ ánh sáng của bán dẫn, dẫn đến hiệu ứng chắn ánh sáng của ion trong dung dịch. Khả năng electron di chuyển ngược trở lại bán dẫn ban đầu thay vì di chuyển đến bán dẫn thứ hai, làm giảm hiệu suất của quá trình xúc tác quang. Vì những hạn chế này, các hệ thống sơ đồ Z pha lỏng truyền thống đã dần được thay thế bằng các hệ thống xúc tác quang sơ đồ Z trạng thái rắn hoàn toàn [79].

Thế hệ thứ hai của dị thể Z-scheme hoàn toàn trạng thái rắn bao gồm chất bán dẫn và các hạt nano kim loại quý (như Au, Ag) ghép nối với nhau hình 1.8 (b). Các loại hạt nano kim quý có tác dụng cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ, giúp cải thiện sự hấp thụ ánh sáng và tăng cường hiệu suất chuyển đổi năng lượng của các vật liệu xúc tác quang, đồng thời thúc đẩy khả năng di chuyển của các hạt điện. Các hạt nano gần với kích thước electron có thể chuyển hạt nano đến dải hóa trị của PS II, tăng cường sự phân tách đặc biệt các hạt tải điện, rút ngắn khoảng cách vận chuyển và duy trì khả năng oxi hóa-khử tốt. Một kết nối Schottky thành công tại các bề mặt tiếp xúc tạo ra sự chênh lệch năng lượng Fermi giữa các loại hạt kim loại và bán dẫn, tạo ra rào cản năng lượng thế năng cao và cản trở sự di chuyển liên tục của electron. Tuy nhiên, chi

DRAFT

phí cao và quy trình điều chế phức tạp của kim loại quý hạn chế sự phát triển của Z-scheme ở trạng thái rắn hoàn toàn.



Hình 1.8 Mô tả sự dịch chuyển điện tích của (a) pha lỏng truyền thống, (b) hoàn toàn ở trạng thái rắn và (c) các tiếp xúc dị thể sơ đồ Z trực tiếp.

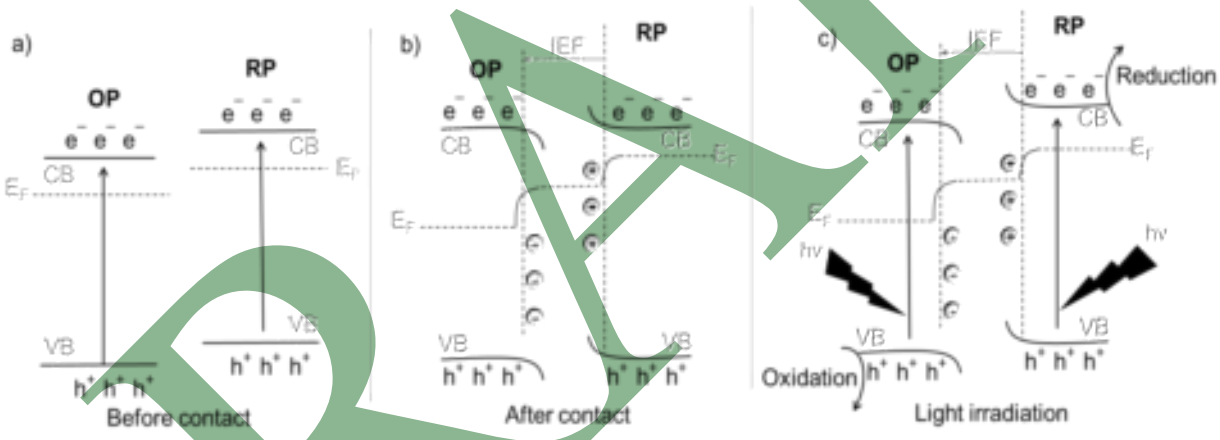
Một dị thể sơ đồ Z trực tiếp được phát triển dựa trên pha lỏng và trạng thái rắn thông thường, có thể khắc phục được các khuyết điểm cơ bản trong tiếp xúc dị thể của sơ đồ Z gián tiếp như sự di chuyển ngược của electron, sự che chắn ánh sáng bởi các ion trong pha lỏng và hàng rào năng lượng cao của các tiếp xúc Schottky, làm cho tiếp xúc dị thể sơ đồ Z trực tiếp trở thành trọng tâm nghiên cứu hiện nay. Vào năm 2013, Yu và các đồng nghiệp lần đầu mô tả đường di chuyển điện tích của tiếp giáp dị thể sơ đồ Z trực tiếp [74]. Nghiên cứu chỉ ra rằng bề mặt giữa hai chất bán dẫn trong cấu trúc sơ đồ Z trực tiếp có xu hướng tiếp xúc Ohmic nhiều hơn (không có trở kháng bổ sung rõ ràng, tạo ra một môi trường cho phép dòng điện di chuyển tự do và nhanh chóng giữa hai bán dẫn, tạo điều kiện thuận lợi cho sự chuyển tải điện giữa hai bán dẫn, điều này là thiết yếu để đảm bảo rằng quá trình oxy hoá diễn ra một cách hiệu quả) cho phép truyền điện tích trong không gian nhanh chóng. Hình 1.8 (c) cho thấy quá trình vận chuyển điện tích dị thể sơ đồ Z trực tiếp. Khi hai chất bán dẫn có chức năng làm việc khác nhau tiếp xúc với nhau, EF sẽ được điều chỉnh đồng thời tạo ra IEF yếu trong vùng giao diện. IEF tạo ra động lực bên trong để cải thiện khả năng di chuyển có hướng e^- CB của PS trong điện trường. IEF và lực hấp dẫn Coulomb đóng vai trò quan trọng trong việc định hướng sự dịch chuyển hạt mang điện tích, các electron (e^-) có năng lượng thấp hơn trong vùng dẫn (CB) của hệ II quang hóa (PS) II) sẽ tái sinh với các lỗ trống (h^+) có năng lượng thấp hơn trong vùng hoá trị (VB)

DRAFT

của hệ thống quang hóa (PS I). Quá trình này giúp ngăn chặn sự tái hợp của các cặp electron và lỗ trống (h^+), đảm bảo rằng chúng không bị mất năng lượng dưới dạng nhiệt độ hoặc ánh sáng không hiệu quả. Do đó, tuổi thọ của các chất mang điện được cải thiện và hiệu suất xúc tác quang của sơ đồ Z trực tiếp được tăng lên.

1.5.4 Hệ dị thể theo sơ đồ S-Scheme

Hệ dị thể theo sơ đồ S-Scheme là một thiết kế theo kiểu Z-scheme trực tiếp, trong đó chất oxy hóa xúc tác quang (OP) và chất khử xúc tác quang (RP) được ghép nối để tạo thành khe năng lượng bậc thang thể hiện ở hình 1.9. Trong hệ dị thể các S-Scheme thường hình thành từ sự kết hợp giữa một OP có mức năng lượng vùng hoá trị (VB) cao hơn và mức Fermi (E_f) thấp hơn, với một RP có mức vùng dẫn (CB) thấp hơn và E_f cao hơn (hình 1.9 a).



Hình 1.9 Tiếp xúc dị thể của sơ đồ S-Scheme (a) trước khi tiếp xúc, (b) sau khi tiếp xúc, (c) quá trình chuyển cặp e^-- h^+ được quang sinh ở hệ dị thể S-scheme.

Khi hai chất bán dẫn RP và OP tiếp xúc gần nhau, sự chênh lệch về mức Fermi (E_F) giữa chúng tạo ra một lực tương tác giữa các hạt mang điện (Fc), làm cho electron tự do di chuyển từ RP chuyển sang OP làm cho RP mang điện tích dương và cấu trúc vùng năng lượng cong lên. Ngược lại, OP sẽ nhận electron tự do và trở nên mang điện tích âm, làm vùng năng lượng cong xuống, tạo ra điện trường nội bộ (IEF) từ RP đến OP [80]. Quá trình này tiếp tục cho đến khi E_F giữa hai bán dẫn cân bằng, tại thời điểm đó không còn sự di chuyển electron nữa.

DRAFT

Khi có ánh sáng kích thích RP và OP để tạo ra các electron và lỗ trống, do sự ảnh hưởng của điện trường nội bộ hướng từ RP đến OP được hình thành, đã cản trở sự chuyển giao electron quang sinh từ CB của RP đến CB của OP và các lỗ trống quang sinh từ VB của OP đến VB của RP sang. Đồng thời, hiện tượng biến dạng vùng năng lượng đã thúc đẩy sự tái hợp giữa các electron quang sinh trong CB của OP và lỗ trống trong VB của RP tại vùng tiếp xúc. Ngoài ra, lực Coulomb là lực tương tác tĩnh điện giữa các hạt mang điện trái dấu, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tái hợp giữa các electron quang sinh trong CB của OP và lỗ trống trong VB của RP. Tổng hợp lại, ba yếu tố chính gồm điện trường nội bộ, uốn cong dải năng lượng và lực hút Coulomb là những động lực thúc đẩy sự tái hợp giữa electron và lỗ trống không mong muốn. Kết quả là các electron và lỗ trống vô ích được loại bỏ, trong khi các electron quang sinh mạnh mẽ trong CB của RP và lỗ trống trong VB của OP được giữ lại để tham gia vào các phản ứng xúc tác quang. Dị thể p-n so với hệ S-scheme cho thấy cả hai loại dị thể này đều tạo ra IEF tại vùng tiếp xúc, giúp tách hiệu quả các cặp electron-lỗ trống. Tuy nhiên, dị thể S-scheme có khả năng oxy hóa khử mạnh hơn, ngăn chặn sự tái hợp của các hạt mang điện và tăng tốc độ di chuyển của các hạt mang điện, làm cho hiệu suất xúc tác quang theo cấu trúc S- Scheme tốt hơn so với p-n. So với hệ dị thể loại II, Z-scheme thì hệ S-scheme có khả năng tách các hạt mang điện nhanh và hiệu quả hơn, do vậy khả năng xúc tác quang vượt trội hơn.

1.6 Tổng quan về chất hữu cơ ô nhiễm

Hàng năm trên toàn thế giới hàng triệu tấn hợp chất hữu cơ tổng hợp được sản xuất để phục vụ các nhu cầu trong cuộc sống và hoạt động sản xuất của con người. Các hợp chất hữu cơ bao gồm thuốc trừ sâu, chất tẩy rửa, dầu mỡ, các kháng sinh dư thừa và các hóa chất công nghiệp được thải ra từ nhiều nguồn khác nhau như nông nghiệp, công nghiệp, nuôi thủy hải sản và sinh hoạt hàng ngày gây ô nhiễm nặng nề cho môi trường nước, khó phân hủy sinh học và có khả năng tích lũy sinh học cao. Những chất này không chỉ gây ô nhiễm nguồn nước mà còn khó phân hủy sinh học, dẫn đến tích tụ trong môi trường và sinh vật sống. Sự hiện diện các chất hữu cơ trong nước có thể gây hại cho hệ sinh thái, ảnh hưởng đến sức khỏe con người và gây ra nhiều

DRAFT

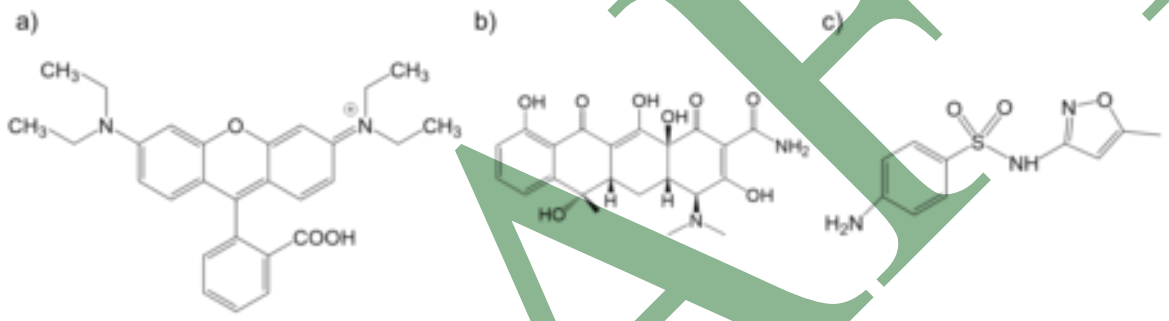
vấn đề môi trường nghiêm trọng khác. Việc kiểm soát và giảm thiểu ô nhiễm nước bởi các chất hữu cơ đòi hỏi sự phối hợp chặt chẽ giữa các cơ quan quản lý, các ngành công nghiệp và cộng đồng để bảo vệ nguồn nước và duy trì sự bền vững của môi trường sống. Vấn đề xử lý các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm trong môi trường nước đã được thực hiện thông qua nhiều phương pháp khác nhau như oxy hóa hóa học, hấp phụ và xử lý sinh học. Trong những năm gần đây, kỹ thuật oxy hóa tiên tiến (AOPs - Advanced Oxidation Processes) là phương pháp hiệu quả để phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm, đặc biệt là thông qua phương pháp xúc tác quang. Luận án này, sẽ tập trung đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu thông qua phản ứng phân huỷ rhoadamine B (RhB), kháng sinh tetracycline (TC) và kháng sinh sulfamethoxazole (SMX).

Các hợp chất rhoadamine là họ thuốc nhuộm quan trọng, trong đó RhB và Rh 6G có độ ổn định hóa học cao hơn được sử dụng thường xuyên nhất trong nhiều ứng dụng. Theo báo cáo của Industry ARC (hội đồng nghiên cứu ngành), sản lượng thuốc nhuộm Rhoadamine trên toàn thế giới ước tính đạt 232,5 triệu USD vào năm 2027 trong giai đoạn dự báo 2022–2027 [81]. Rhoadamine B có công thức $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ hình 1.10 (a) với tên gọi 9-(2-Carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-N,N-diethyl-3H-xanthen-3- iminium chloride là một loại chất nhuộm đỏ phổ biến, RhB còn được gọi là Basic Violet 10 là màu tím đỏ tươi. RhB là một chất màu tổng hợp loại xanthene quan trọng nhất, thường được sử dụng trong trong nhiều ứng dụng khác nhau, đặc biệt là trong lĩnh vực hóa học và sinh học như trong ngành công nghiệp dệt nhuộm, thực phẩm và mỹ phẩm, chất nhuộm màu sinh học, pháo hoa. Mặc dù RhB có nhiều ứng dụng hữu ích, nhưng cũng cần lưu ý đến khía cạnh độc hại của nó. Do đó khi thải RhB vào nguồn nước, RhB khó phân hủy sinh học, gây ô nhiễm nghiêm trọng đến hệ sinh thái thủy sinh và chất lượng nước ngầm, ảnh hưởng đến môi trường và sức khỏe con người. Do đó, việc xử lý và quản lý nước thải chứa RhB hiệu quả là rất quan trọng để bảo vệ môi trường và sức khỏe cộng đồng.

Kháng sinh tetracycline có công thức hóa học $C_{22}H_{24}N_2O_8$ hình 1.10 (b), là một loại kháng sinh phổ rộng, được sử dụng để điều trị nhiều loại nhiễm trùng do vi khuẩn,

DRAFT

ngăn chặn sự tổng hợp protein trong vi khuẩn, từ đó ức chế sự phát triển và sinh sản của chúng. Tetracycline thường được sử dụng trong y học và nông nghiệp, nhưng việc sử dụng quá mức có thể dẫn đến kháng thuốc, làm giảm hiệu quả điều trị. tetracycline có thể ảnh hưởng đến sự phát triển và hoạt động của các sinh vật trong môi trường nước, dẫn đến sự suy giảm đa dạng sinh học. Do tính ổn định Tetracycline trong môi trường nước nên việc xử lý và phân hủy TC cũng gặp khó khăn, khiến cho việc loại bỏ TC trong nước thải trở nên phức tạp. Do đó, việc quản lý và sử dụng Tetracycline một cách bền vững là rất cần thiết để bảo vệ sức khỏe con người và môi trường.



Hình 1.10 Công thức hoá học của (a) rhoadamine B, (b) kháng sinh tetracycline và (c) kháng sinh sulfamethoxazole

Kháng sinh sulfamethoxazole là một loại kháng sinh thuộc nhóm sulfonamid, có công thức hóa học $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ hình 1.10 (c), thường được sử dụng để điều trị các nhiễm trùng do vi khuẩn. SMX hoạt động bằng cách ức chế tổng hợp acid folic trong vi khuẩn, từ đó ngăn chặn sự phát triển và sinh sản của chúng. Kháng sinh này thường được sử dụng kết hợp với trimethoprim (còn gọi là TMP/SMX) để tăng cường hiệu quả điều trị. Tuy nhiên, việc sử dụng SMX cũng có thể dẫn đến tình trạng kháng thuốc nếu không được sử dụng đúng cách. Chất kháng sinh SMX thải ra gây ô nhiễm môi trường nước và các nghiên cứu đang được thực hiện để tìm ra các phương pháp hiệu quả nhằm phân hủy kháng sinh.

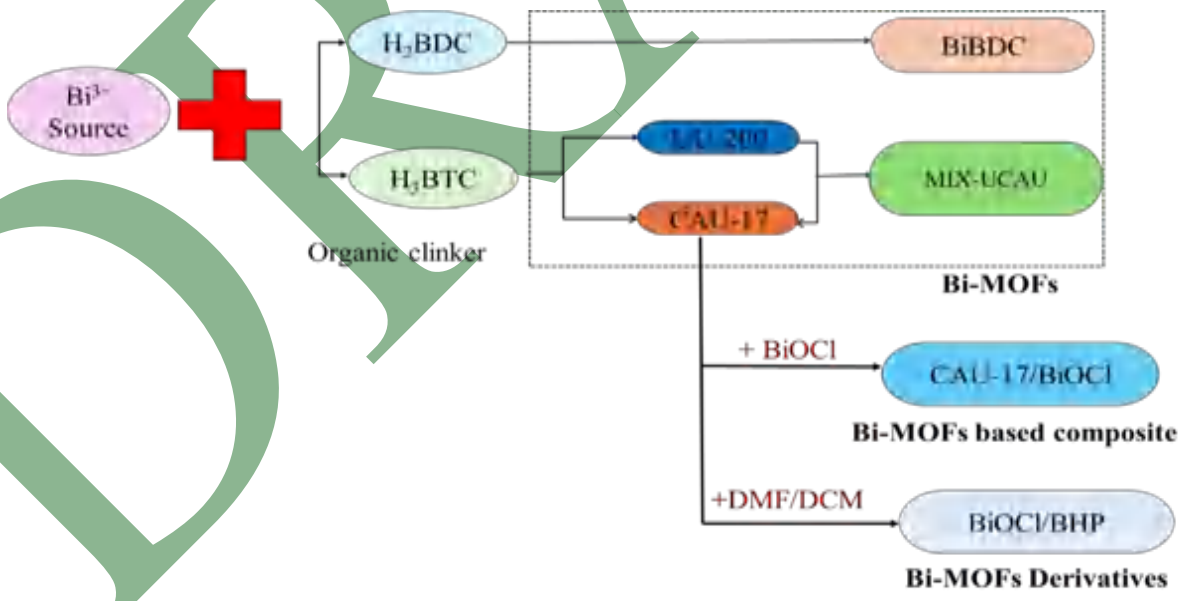
Mục tiêu của luận án này là cải thiện khả năng xúc tác quang của khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm kim loại bismuth, làm tăng hiệu quả xúc tác quang phân hủy RhB, TC và SMX dưới ánh sáng nhìn thấy. Các phương pháp cải tiến vật liệu Bi-MOF

DRAFT

nhằm ứng dụng cho lĩnh vực xúc tác quang như sau: Nghiên cứu các điều kiện kỹ thuật tổng hợp vật liệu như cầu nối hữu cơ, thời gian phản ứng, nhiệt độ, áp suất, tỷ lệ nguyên liệu hay phương pháp tổng hợp để kiểm soát cấu trúc, kích thước và hình thái của Bi-MOF nhằm tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy và giảm thiểu sự tái kết hợp của cặp điện tử-lỗ trống.

Nghiên cứu phát triển vật liệu hệ dị thể trên cơ sở Bi-MOF như thực hiện biến tính kim loại hoặc phi kim loại vào cấu trúc của Bi-MOF để điều chỉnh vùng năng lượng và cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy. Kết hợp Bi-MOF với các vật liệu bán dẫn khác hoặc hình thành dẫn xuất để tạo ra các cấu trúc dị thể giúp cải thiện hiệu quả tách và chuyển giao điện tử, qua đó nâng cao hiệu suất xúc tác quang.

Các vật liệu nghiên cứu trong luận án được thể hiện trong hình 1.11. Trong luận án này sẽ nghiên cứu điều kiện như nhiệt độ, cầu nối hữu cơ để tổng hợp Bi-MOFs như BiBDC, CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU. Đồng thời tạo hệ composite trên cơ sở Bi-MOFs như CAU-17/BiOCl, tạo dẫn xuất từ Bi-MOF như CAU-17 tạo thành BiOCl/BHP để giảm năng lượng vùng cấm, ngăn chặn sự tái kết hợp của các cặp e^-/h^+ nhằm làm tăng hiệu quả phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm dưới ánh sáng nhìn thấy.



Hình 1.11 Các vật liệu Bi- MOFs, hệ composite và dẫn xuất từ Bi-MOF được nghiên cứu trong luận án

DRAFT

CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM

2.1 Hoá chất- thiết bị.

Các hóa chất sử dụng để thực hiện nội dung luận án được trình bày ở bảng 2.1. Tất cả các hóa chất được sử dụng trong quá trình tổng hợp và đặc trưng các tính chất của vật liệu đều có chất lượng phân tích và không cần tinh chế thêm. Các hóa chất và chất khác được xem xét đều an toàn và không có nguy cơ bất thường nào được ghi nhận. Các dung môi dễ bay hơi được xử lý trong tủ hút khí. Chất thải hóa học và dung môi từ các thí nghiệm được lưu trữ trong các thùng chứa riêng biệt và được chuyển đến các công ty quản lý chất thải.

Bảng 2.1 Hoá chất sử dụng trong luận án.

Tên hoá chất	**Công thức phân tử**	**Xuất xứ**	**Độ tinh khiết (%)**
Bismuth (III) nitrate pentahydrate	$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$	Sigma-Aldrich	≥ 98,0
rhoadamine B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	Sigma-Aldrich	≥ 95,0
tetracycline	$C_{14}H_{18}N_2O_4S$	Sigma-Aldrich	≥ 95,0
sulfamethoxazole	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	Sigma-Aldrich	≥ 95,0
terephthalic acid	$C_8H_6O_4$	Sigma-Aldrich	≥ 98,0
1,3,5-benzenetricarboxylic acid	$C_9H_6O_6$	Sigma-Aldrich	≥ 98,0
p-benzoquinone	$C_6H_4O_2$	Sigma-Aldrich	≥ 99,0
dimethylformamide	C_3H_7NO	Xilong Scientific	≥ 99,8
dichloromethane	CH_2Cl_2	Xilong Scientific	≥ 99,7
methanol	CH_4O	Xilong Scientific	≥ 99,7
iso-propanol	C_3H_8O	Xilong Scientific	≥ 99,0
tert -butanol	$C_4H_{10}O$	Xilong Scientific	≥ 99,0
potassium dichromate	$K_2Cr_2O_7$	Xilong Scientific	≥ 99,8
sodium oxalate	$Na_2C_2O_4$	Xilong Scientific	≥ 99,8

DRAFT

Một số dụng cụ thiết bị chính dùng trong luận án như thiết bị siêu âm, ly tâm, máy khuấy, tủ sấy, lò nung, bình phản ứng autoclave có các thông số kỹ thuật như sau:

Thiết bị siêu âm Elmasonic S80H nơi sản xuất ELMA - Đức, thiết bị có có kích thước bên trong thùng (W/D/H): 505x137x150 mm, dung tích bể 9,4 lít, tần số siêu âm 37 kHz, có công suất siêu âm là 150 W và công suất gia nhiệt của bể lên đến 600 W, hoạt động với điện áp 220-240V, phù hợp với nguồn điện 50/60Hz và có khả năng bảo vệ IP20.

Máy ly tâm– EBA-20 – Hettich, hãng sản xuất Đức, Roto 8 ống x 15ml. Máy có cấu tạo hiện đại, nhỏ gọn và dễ vận hành và không tạo tiếng ồn. Máy có trục quay 8 ống và bản điều khiển bằng vi điện tử, tự động mở khóa nắp trong tình trạng khẩn cấp, thể tích tối đa 8 x 15 ml, tốc độ li tâm tối đa 6000 vòng/phút, lực li tâm tối đa 3,461 RCF, tiêu chuẩn EN/IEC 61326-1, class B, kích thước (HxWxD) 216 x 231 x 292 mm, công suất 65 W, nguồn điện 220 VAC 50/60 Hz.

Bình phản ứng autoclave dung tích 100 mL, chất liệu vỏ là thép không gỉ SS304 (chiều cao 160 mm, đường kính 75 mm, độ dày vỏ ngoài 7 mm), lớp lót được làm bằng polytetrafluoroethylene (bên trong PTFE kích thước chiều cao 96 mm, đường kính 48 mm, độ dày vỏ 5 mm), nhiệt độ an toàn là nhỏ hơn 240 °C, tốc độ tăng/giảm nhiệt độ ≤ 5°C/phút, áp suất cao nhất là 3Mpa. Khi sử dụng bình phản ứng autoclave, điều chỉnh nhiệt độ theo yêu cầu của quy trình, đảm bảo rằng nhiệt độ và áp suất không vượt quá các chỉ số mà nhà sản xuất đã quy định.

Máy khuấy từ gia nhiệt Cimarec+ của hãng Thermo Scientific bề mặt vật liệu bằng gốm (kích thước bề mặt (W x D x H) 26,0 x 26,0 cm), màn hình LED điện tử thể hiện nhiệt độ, tốc độ khuấy gia nhiệt đến 400 °C, tốc độ khuấy điều chỉnh 50-1500 rpm, nguồn điện: 230V, 50/60 Hz.

Tủ sấy Memmert UN55, model UN55, do hãng Memmert (Đức) sản xuất, là thiết bị khả năng kiểm soát nhiệt độ chính xác và an toàn.Tủ sấy cấu tạo bằng thép không gỉ, mặt lưng bằng thép tráng kẽm, kiểu sấy đối lưu không khí tự nhiên. Phạm vi nhiệt độ hoạt động từ trên nhiệt độ môi trường ít nhất 5 ^{0}C đến 300 ^{0}C, với độ phân giải cài

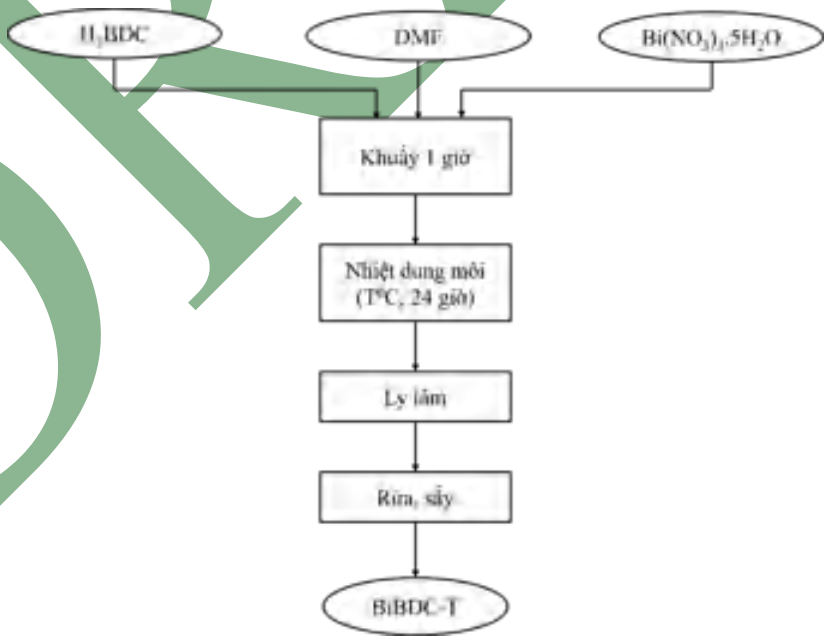
DRAFT

đặt 0,1 °C đến 99,9 °C và 0,5 °C từ 100°C trở lên. Tủ sấy Memmert UN55 sử dụng đầu dò nhiệt độ Pt100 DIN Class A . Thiết bị sử dụng nguồn điện 230V ± 10%, tần số 50/60Hz, với công suất tiêu thụ 2000W.

2.2 Tổng hợp vật liệu

2.2.1 Tổng hợp vật liệu BiBDC

Khung hữu cơ kim loại BiBDC được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi theo quy trình ở hình 2.1. Hoà tan 2,91 g $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ và 1,50 g H_2BDC trong 60 mL dung môi DMF, thu được dung dịch trong suốt không màu. Hỗn hợp dung dịch được rót vào bình phản ứng Teflon, đặt Teflon vào autoclave bằng thép và tiến hành nhiệt dung môi trong thời gian 24 giờ, ở những nhiệt độ phản ứng khác nhau 80; 100 và 120 ^oC. Sau đó, để nguội autoclave tới nhiệt độ phòng. Đổ hỗn hợp từ Teflon sang ống ly tâm và ly tâm với tốc độ 5500 vòng/phút trong 10 phút, thu hồi chất rắn cho vào bình cầu cổ nhám, thêm vào 60 mL DMF. Hỗn hợp được đun hoàn lưu 10 giờ, nhiệt độ 85 ^oC và tốc độ khuấy 300 vòng/phút. Thu hồi sản phẩm rắn bằng phương pháp ly tâm và rửa bằng DMF/ethanol để loại bỏ các chất phản ứng còn lại. Chất rắn thu được được sấy chân không ở 80 °C trong 12 giờ. Sản phẩm thu được được kí hiệu BiBDC-80, BiBDC-100 và BiBDC-120.



Hình 2.1 Quy trình tổng hợp vật liệu BiBDC.

DRAFT

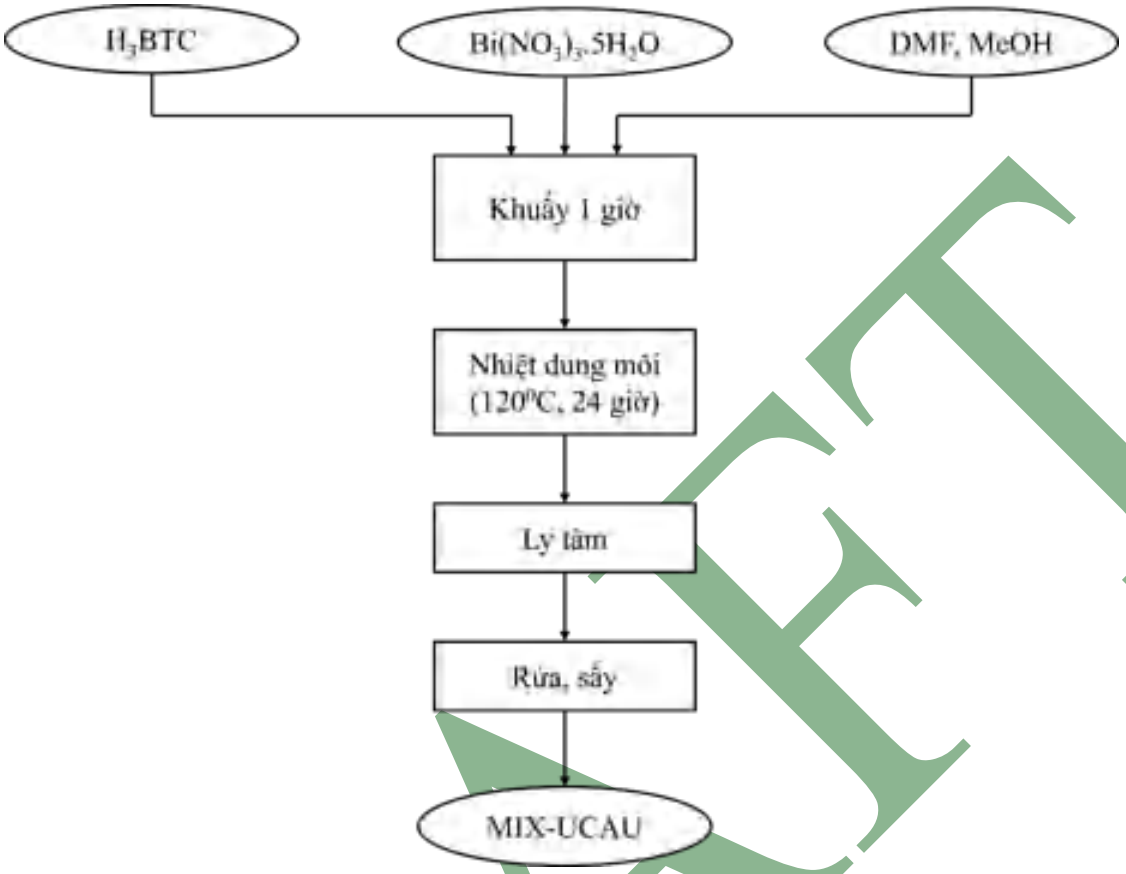
2.2.2 Tổng hợp vật liệu MIX-UCAU

Khung hữu cơ kim loại từ tâm kim loại bismuth và cầu nối hữu cơ acid trimesic đã được nghiên cứu, tạo thành MOF CAU-17 và UU-200. Trong luận án này, vật liệu MOF UU-200 và CAU-17 được tổng hợp theo nghiên cứu trước [24]. Vật liệu UU-200 được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi. Hoà tan 0,45 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ và 1,0 g H_3BTC trong 60 mL dung môi DMF, sau đó chuyển hệ dung dịch vào bình phản ứng hóa học Teflon (100 mL) đặt trong autoclave, thực hiện phản ứng ở 140 °C trong 24 giờ. Sau khi quá trình nhiệt dung môi kết thúc, bình Teflon được làm nguội xuống nhiệt độ phòng, sản phẩm rắn được thu lại bằng cách ly tâm và rửa nhiều lần bằng 60 mL DMF và MeOH (V/V=1:1). Sản phẩm được sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ, kí hiệu UU-200.

Tổng hợp vật liệu CAU-17 bằng phương pháp nhiệt dung môi. Hoà tan 0,15 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ và 0,75 g H_3BTC trong hỗn hợp dung môi CH_3OH (55 mL) và H_2O (5 mL). Hệ dung dịch được chuyển sang bình phản ứng Teflon 100 mL đặt trong autoclave và thực hiện quá trình nhiệt dung môi ở 120 °C trong 24 giờ. Sau khi quá trình nhiệt dung môi kết thúc, bình Teflon được làm nguội xuống nhiệt độ phòng. Chất rắn thu được thông qua ly tâm và được rửa bằng metanol, đem đi sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ tạo thành sản phẩm màu trắng, kí hiệu CAU-17.

Vật liệu MIX-UCAU tích hợp từ khung hữu cơ kim loại UU-200 và CAU-17. Tổng hợp vật liệu MIX-UCAU bằng phương pháp nhiệt dung môi theo quy trình ở hình 2.2. Hoà tan 2,91 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ và 1,26 g H_3BTC trong 60 mL hỗn hợp dung môi DMF và MeOH (v/v: 1/1). Hệ dung dịch được chuyển sang bình phản ứng Teflon 100 mL đặt trong autoclave, thực hiện nhiệt dung môi trong 24 giờ ở 120 °C. Quá trình nhiệt dung môi kết thúc, bình Teflon được làm nguội xuống nhiệt độ phòng. Hỗn hợp sản phẩm ly tâm, thu được chất rắn và rửa lại nhiều lần hệ dung môi DMF: MeOH (v/v=1/1), đem đi sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ tạo thành sản phẩm MIX-UCAU màu trắng.

DRAFT



Hình 2.2 Quy trình tổng hợp vật liệu MIX-UCAU.

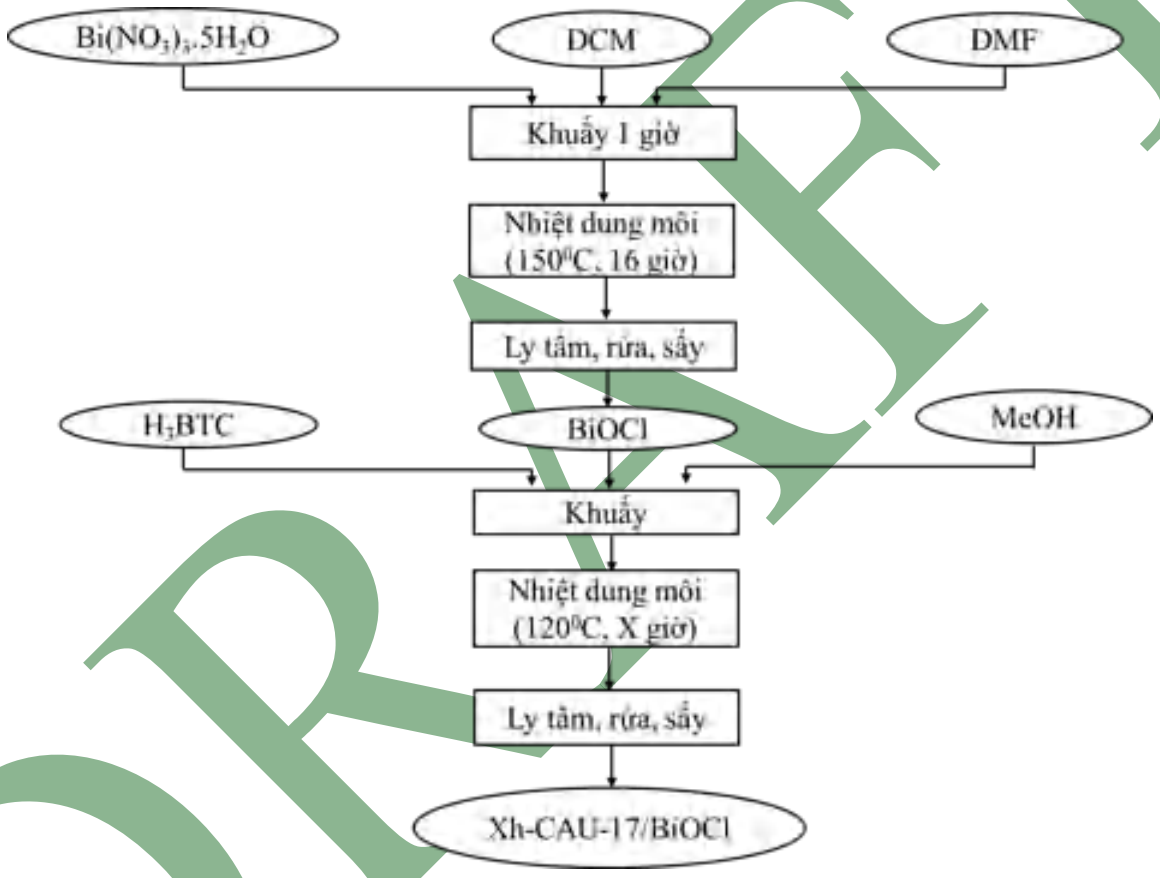
2.2.3 Tổng hợp vật liệu CAU-17/BiOCl

Hoà tan 2,91 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ vào 30 mL dung môi DMF và khuấy liên tục trong 30 phút ở tốc độ 500 rpm để tạo thành dung dịch Bi^{3+}/DMF. Sau đó thêm 30 mL DCM vào dung dịch Bi^{3+}/DMF và hỗn hợp này cho vào bình phản ứng autoclave (dung tích 100 mL, lót Teflon và vỏ thép). Quá trình nhiệt dung môi được thực hiện ở 150 °C trong 16 giờ. Sau khi hoàn thành để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, BiOCl màu trắng sẽ lắng xuống đáy ống Teflon. BiOCl được thu hồi bằng cách ly tâm ở 5000 vòng/phút trong 10 phút, bột rắn được rửa lại vài lần bằng methanol và sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ, tạo ra bột BiOCl trắng.

Quy trình tổng hợp vật liệu CAU-17/BiOCl thể hiện ở hình 2.3. Hoà tan 0,082 g BiOCl và 0,800 g H_3BTC vào 55 mL methanol và 5 mL nước tinh khiết, khuấy mạnh ở tốc độ 500 rpm trong 30 phút, siêu âm trong 30 phút. Sau đó, chuyển hệ dung dịch chứa BiOCl và H_3BTC vào bình phản ứng hoá học Teflon đặt trong autoclave và thực

DRAFT

hiện phản ứng ở 120 °C trong thời gian 6 giờ. Kết tủa thu được ở đáy ống Teflon được tách ra bằng cách ly tâm ở 6000 vòng/phút trong 10 phút. Kết tủa này được rửa thêm ba lần bằng methanol và sau đó sấy khô ở 80 °C. Để xác định thời gian tổng hợp tối ưu cho việc hình thành composite CAU-17/BiOCl có hoạt tính xúc tác quang cao nhất trong việc phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm, thời gian nhiệt dung môi thay đổi từ 6 giờ lên 12 và 24 giờ tạo ra sản phẩm tương ứng có tên lần lượt 6h-CAU-17/BiOCl, 12h-CAU-17/BiOCl và 24h-CAU-17/BiOCl.



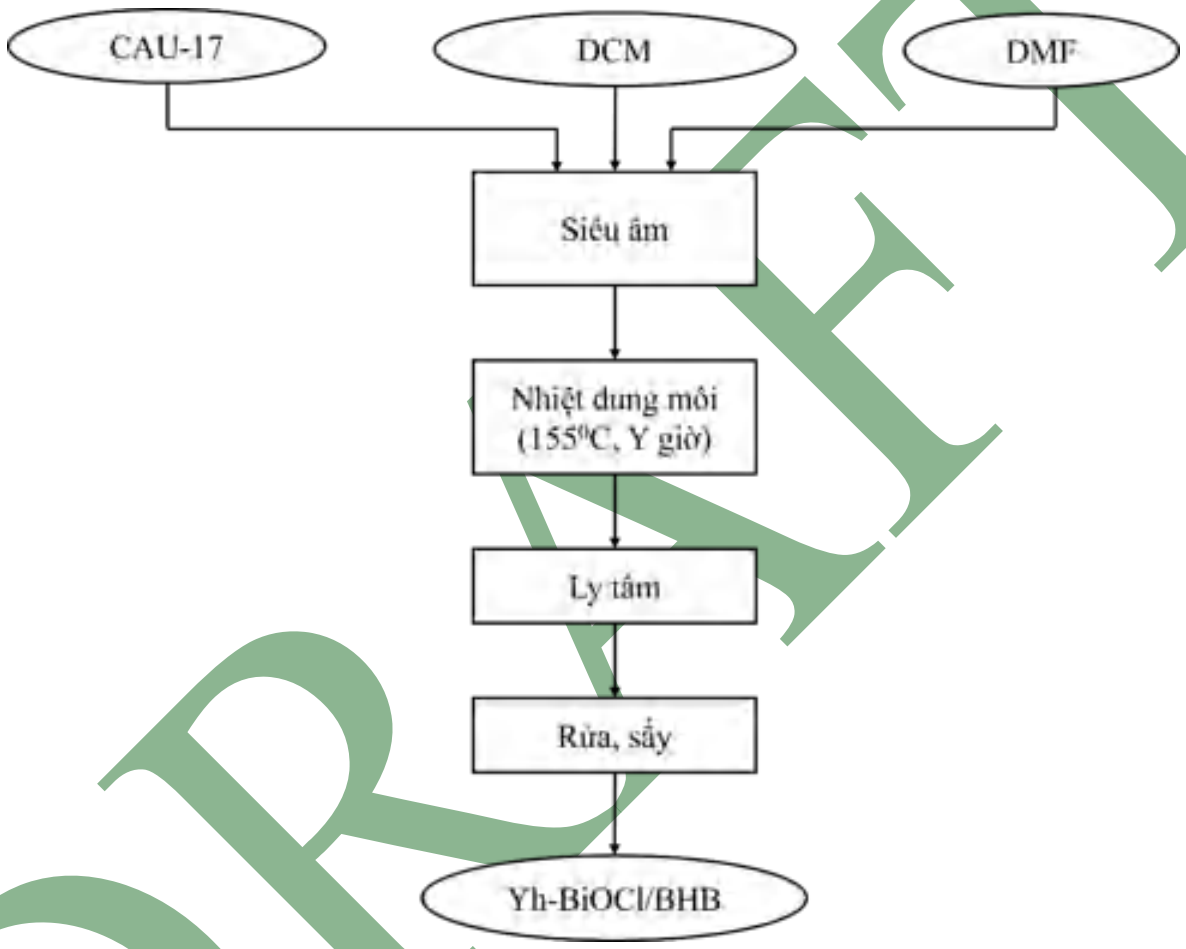
Hình 2.3 Quy trình tổng hợp vật liệu CAU-17/BiOCl.

2.2.4 Tổng hợp vật liệu BiOCl/BHP từ CAU-17

Tổng hợp hệ dị thể BiOCl/BHP từ khung hữu cơ kim loại CAU-17 bằng phương pháp nhiệt dung môi (sản phẩm CAU-17 tổng hợp ở thí nghiệm 2.1.2) theo quy trình ở hình 2.4. Phân tán 0,5 g CAU-17 vào hỗn hợp dung môi dimethylformamide (DMF, 30 mL) và dichloromethane (DCM, 30 mL), sau đó hỗn hợp được đem siêu âm trong 30 phút. Tiếp theo, hỗn hợp phản ứng được đưa vào trong bình Teflon 100 mL đặt

DRAFT

trong autoclave và thực hiện phản ứng nhiệt dung môi ở 155 °C trong thời gian 1 giờ. Sản phẩm thu được bằng phương pháp lọc, đem rửa ba lần bằng DMF sấy khô ở 80 °C, ký hiệu là 1h-BiOCl/BHP. Thời gian phản ứng nhiệt dung môi được thay đổi 4; 8 và 16 giờ tạo ra các sản phẩm tương ứng có tên lần lượt là 4h-BiOCl/BHP, 8h-BiOCl/BHP và 16h-BiOCl/BHP.



Hình 2.4 Quy trình tổng hợp vật liệu BiOCl/BHP.

2.3 Các phương pháp đặc trưng hoá lý của vật liệu

Cấu trúc của vật liệu được đặc trưng bằng kỹ thuật nhiễu xạ bột tia X (XRD) (LabX-XRD-6100, Shimadzu, Japan, tại Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Công nghiệp TP HCM), sử dụng nguồn bức xạ Cu Kα (Bruker D8 Advance). Mỗi vật liệu được đo trong khoảng góc Bragg từ 5 đến 80° (2θ) với bước quét 0,02.

Phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) của các vật liệu được thực hiện bằng máy quang phổ kế Tensor 27 FT-IR (Bruker Đức, tại Khoa Công nghệ Hóa học,

DRAFT

Trường Đại học Công nghiệp TP HCM) nhằm xác định các nhóm chức vật liệu với bước sóng quét từ 400-4000 cm^{-1}.

Quang phổ quang điện tử tia X (XPS) đã được thực hiện trên máy quang phổ AXIS SUPRA (KRATOS Analytical Ltd. đo tại Pukyong National University).

Phương pháp phân tích nhiệt TGA (Thermogravimetric Analysis- TGA55 instrument from TA Instruments, USA, Trung tâm dịch vụ phân tích thí nghiệm TP.HCM) được sử dụng để xác định hàm lượng chất bay hơi, xác định nhiệt độ tại đó các thành phần khác nhau trong mẫu phân hủy, phân tích thành phần nhiệt phân của vật liệu, xác định nhiệt độ tại đó vật liệu bắt đầu phân hủy từ đó đánh giá độ ổn định nhiệt của vật liệu.

Hình thái bề mặt và phổ phân bố nguyên tố ở bề mặt vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, model JSM 7401F, JEOL, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) trang bị nguồn EDS (Model máy dò: Ultim Max 65, Hãng sản xuất: Oxford Instruments). Ngoài ra, hình thái của vật liệu của vật liệu được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM JEOL, model JEM 2100, JEOL, viện khoa học vật liệu).

Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N_2 của vật liệu được đo trên thiết bị Tristar-3030 (Micromeritics). Trước khi đo, các mẫu được xử lý trước bằng cách khử khí ở 150 °C trong 12 giờ để loại bỏ tất cả các khí hấp phụ trên bề mặt. Phương pháp Brunauer−Emmett−Teller (BET) và Barret−Joyner−Halender (BJH) được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước lỗ xốp của vật liệu.

Quang phổ phản xạ khuếch tán (Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS) để để nghiên cứu tính chất quang học và cấu trúc điện tử của các vật liệu như xác định vật liệu hấp thụ mạnh ở các bước sóng nào, xác định năng lượng vùng cấm (Eg). Quang phổ phản xạ khuếch tán được thực hiện bằng máy quang phổ UV-Vis (Cary 4000, tại Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Công nghiệp TP HCM).

Phổ quang điện tử tia cực tím (UPS) để nghiên cứu cấu trúc điện tử của các vật liệu nhằm xác định mức năng lượng hóa trị cao nhất (VB), độ rộng vùng năng lượng hóa trị của vật liệu. Phổ UPS được thực hiện bằng máy quang phổ tia X AXIS SUPRA

DRAFT

(KRATOS Analytical Ltd, đo tại Pukyong National University) với nguồn photon He I 21,22 eV và điện thế mẫu -9 V trong khoảng từ 500 đến 4000 cm^{-1}.

Để phân tích quang phát quang (PL), đo bằng máy quang phổ huỳnh quang Cary Eclipse (Varian, Australia, đo tại Viện Công nghệ Hóa học), cường độ PL của các vật liệu được kích thích tại 285 nm.

Các sơ đồ Nyquist và Mott-Schottky của phổ trở kháng điện hóa (EIS) đã được xác định bằng cách sử dụng thiết bị quang điện hoá AUTOLAB-PGSTAT204 (Metrohm, Hà Lan, đo tại trường Đại học Khoa học Tự Nhiên và Trường Đại học Nguyễn Tất Thành) với cấu hình ba điện cực. Các điện cực được sử dụng trong thiết lập bao gồm điện cực so sánh Ag/AgCl, điện cực đối Pt và điện cực làm việc kết hợp với các mẫu được tổng hợp. Dung dịch Na_2SO_4 0,1M được dùng làm dung dịch điện li trong nghiên cứu này. Các điện cực làm việc được chuẩn bị bằng phương pháp lắng đọng phun, sử dụng huyền phù chứa xúc tác quang, phun phủ huyền phù xúc tác quang lên kính phủ ITO. Huyền phù để chuẩn bị điện cực bằng cách trộn 10 mg chất xúc tác quang với 10 µL Triton™ X-100, sau đó thêm hỗn hợp này vào 1 mL dung dịch etanol và nước theo tỷ lệ 1:3 (v/v).

Đo mật độ dòng (photocurrent density, mA/cm^2) được xác định để đo dòng điện tức thời khi mẫu được chiếu sáng, cho thấy sự tái kết hợp của các hạt tải điện quang sinh ra (các cặp lỗ trống-electron) được tạo ra do quá trình quang điện, khi photons gặp vật liệu bán dẫn và gây ra hiện tượng tạo ra các đôi điện tử và lỗ trống, sự tách rời của chúng tạo ra dòng điện.

2.4 Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu tổng hợp

Trong Luận án này, hoạt tính xúc tác quang của vật liệu Bi-MOF và composite được đánh giá qua sự phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm như RhB, kháng sinh TC và SMX. Trong luận án này, phổ UV – Vis được sử dụng để phân tích sự suy giảm nồng độ chất RhB, TC và SMX trong dung dịch thông qua việc xác định mật độ quang được ghi trên máy Cary 3500 và Cary 60 (Agilent) tại trường Đại học Công nghiệp TP.HCM và Trường Đại học Nguyễn Tất thành. Kỹ thuật sắc ký lỏng khối phổ (LC-

DRAFT

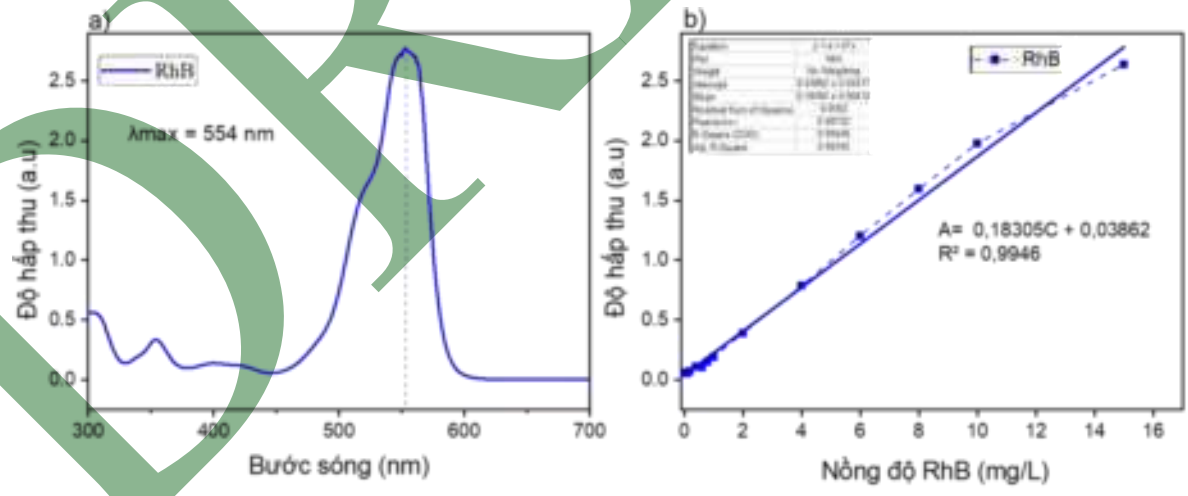
MS) được sử dụng để phân tích chất hữu cơ ô nhiễm RhB, TC, SMX và các sản phẩm trung gian được hình thành ở các thời điểm phản ứng khác nhau trong quá trình phản ứng quang xúc tác.

2.4.1 Xác định đường chuẩn của RhB, TC và SMX

Dung dịch RhB trong nước được quét phổ UV-vis để xác định bước sóng ứng với cực đại hấp thụ (λmax = 554), được thể hiện ở hình 2.5 (a). Sau đó, sử dụng bước sóng λ_{max} = 554 để xác định mật độ quang ABS của RhB ở các nồng độ khác nhau, xây dựng đường chuẩn để định lượng RhB. Sự phụ thuộc của mật độ quang vào nồng độ RhB (mg/L) ở bảng 2.2 và đường chuẩn RhB được xác định ở hình 2.5 (b).

Bảng 2.2 Sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ RhB (mg/L)

Nồng độ RhB (mg/L)	Mật độ quang ABS	Nồng độ RhB (mg/L)	Mật độ quang ABS
15	2,873	0,8	0,170
10	2,203	0,6	0,131
8	1,764	0,4	0,083
6	1,322	0,2	0,040
4	0,872	0,1	0,030
2	0,450	0,07	0,025
1	0,214		



Hình 2.5 (a) Phổ UV-Vis của RhB, (b) đường chuẩn định lượng RhB

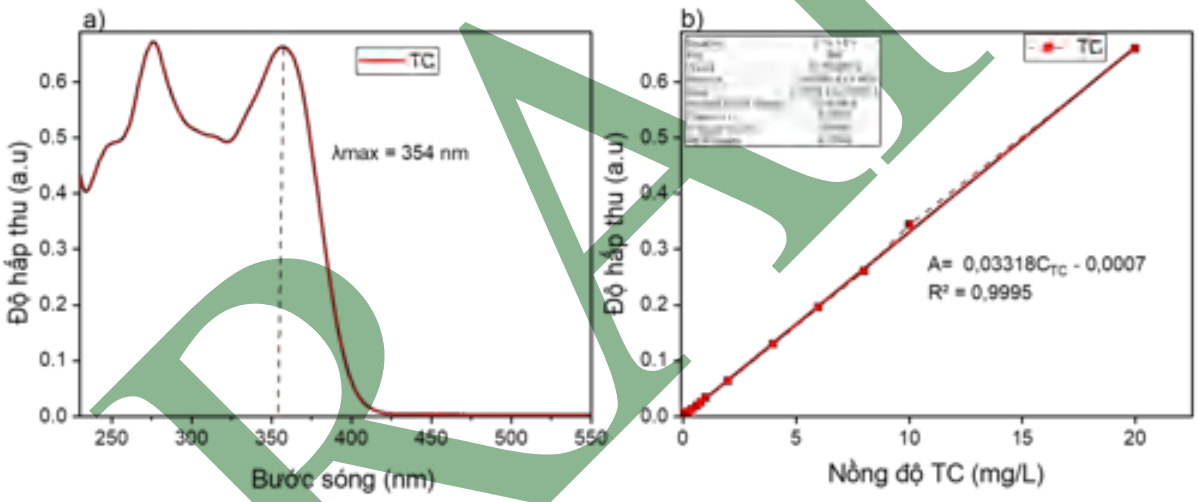
Dung dịch TC trong nước được quét phổ UV- vis để xác định bước sóng ứng với cực đại hấp thụ (λmax = 354), được thể hiện ở hình 2.6 (a). Sau đó, sử dụng bước sóng

DRAFT

λ_{max} = 354 để xác định mật độ quang ABS của TC ở các nồng độ khác nhau, xây dựng đường chuẩn để định lượng TC. Sự phụ thuộc của mật độ quang vào nồng độ TC (mg/L) ở bảng 2.3 và đường chuẩn TC được xác định ở hình 2.6 (b).

Bảng 2.3 Sự phụ thuộc của mật độ quang vào nồng độ TC (mg/L)

Nồng độ TC (mg/L)	Mật độ quang ABS	Nồng độ TC (mg/L)	Mật độ quang ABS
20	0,660	0,8	0,025
10	0,344	0,6	0,018
8	0,261	0,4	0,012
6	0,195	0,2	0,0072
4	0,130	0,1	0,0048
2	0,064	0,07	0,0021
1	0,033		



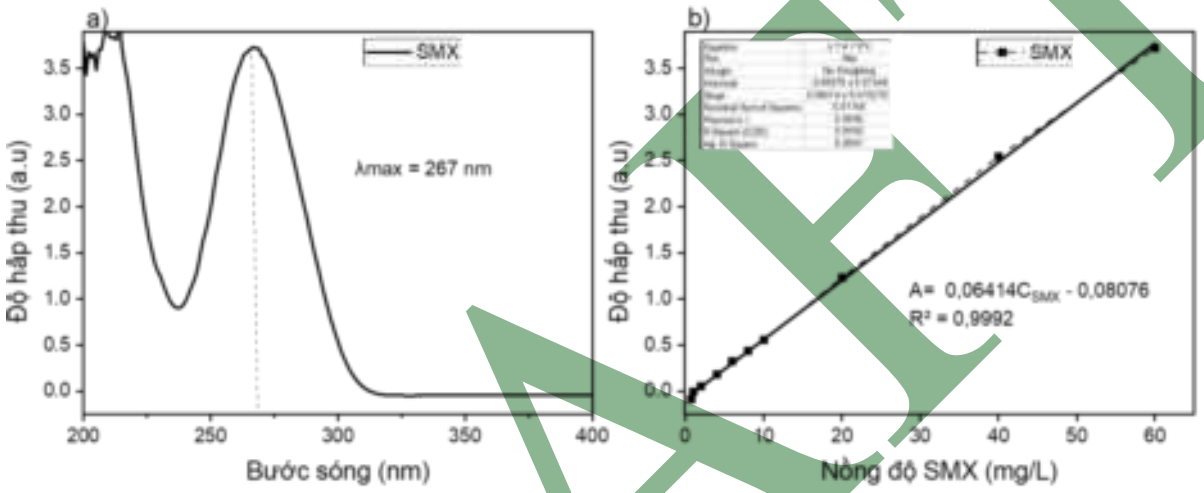
Hình 2.6 (a) Phổ UV-Vis của TC, (b) đường chuẩn định lượng TC

Dung dịch SMX trong nước đã được quét phổ UV-vis để xác định bước sóng tương ứng với cực đại hấp thụ (λmax = 267), thể hiện trong hình 2.7 (a). Sau đó, bước sóng λmax = 267 để xác định mật độ quang ABS của SMX ở các nồng độ khác nhau , xây dựng đường chuẩn nhằm định lượng SMX. Mối quan hệ giữa mật độ quang và nồng độ SMX (mg/L) được trình bày trong bảng 2.4 và đường chuẩn SMX đã được thiết lập như trong hình 2.7 (b).

DRAFT

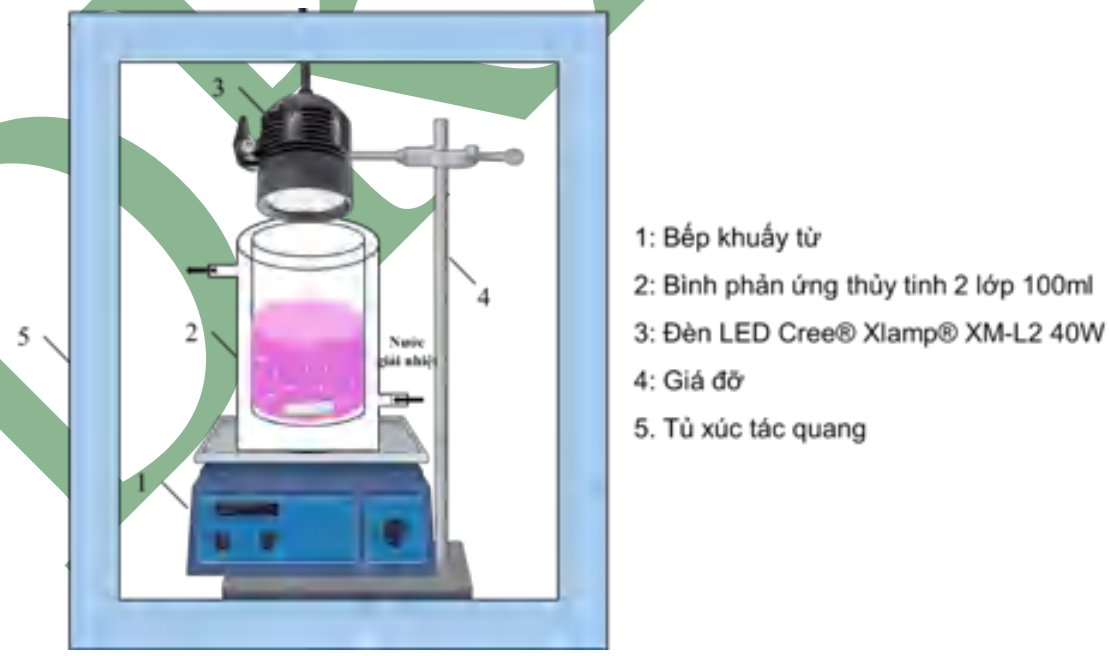
Bảng 2.4 Sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ SMX (mg/L).

Nồng độ SMX (mg/L)	Mật độ quang ABS	Nồng độ SMX (mg/L)	Mật độ quang ABS
60	3,717	6	0,3195
40	2,545	4	0,1800
20	1,231	2	0,0522
10	0,550	1	0,0995
8	0,437	0.8	0,0093



Hình 2.7 (a) Phổ UV-Vis của SMX, (b) Đường chuẩn định lượng SMX.

2.4.2 Khả năng phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm của vật liệu tổng hợp



Hình 2.8 Hệ thống phản ứng xúc tác quang để thực hiện nghiên cứu

DRAFT

Hệ thống phản ứng xúc tác quang sử dụng trong luận án này được chúng tôi tự thiết kế bao gồm bình thuỷ tinh 2 lớp 100 mL, nguồn sáng đèn LED Cree® Xlamp® XM-L2 (Cree, Inc, Durham, NC, USA) với công suất 40W (Hình 2.8).

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu BiBDC được đánh giá qua phản ứng phân hủy RhB. Hỗn hợp gồm 30 mg vật liệu BiBDC, 50 mL RhB có nồng độ 15 mg/L vào bình phản ứng, khuấy trong bóng tối 60 phút để đạt đến trạng thái hấp phụ cân bằng của RhB trên bề mặt vật liệu, sau đó chiếu sáng thực hiện phân huỷ RhB. Trong thời gian phản ứng xúc tác quang, định kì 30 phút thì hút 5 mL huyền phù và ly tâm ngay lập tức để thu hồi xúc tác cho vào lại cốc phản ứng, phần dung dịch được mang đi đo mật độ quang bằng máy quang phổ UV-Vis (Cary Agilent 3500 UV-Vis). Nồng độ RhB được xác định bằng cách đo cường độ hấp thụ ở bước sóng hấp thụ cực đại ở λ= 554 nm.

Để xác định các sản phẩm trung gian trong quá trình quang xúc tác phân hủy RhB bằng phương pháp LC-MS. Phương pháp sắc ký hiệu cao (HPLC) sử dụng cột Agilent XDB-L C18 có kích thước 50 × 4,6 × 1,8 mm kèm theo cột bảo vệ. Hệ thống pha động bao gồm pha A là dung dịch axit formic (HCOOH) 0,1% trong nước và pha B là acetonitril (ACN). Quá trình rửa giải được thực hiện theo chương trình gradient: cấm đầu (0 phút) hợp lý chứa 80% A và 20% B, đến phút thứ 6 thay đổi thành 100% B và giữ nguyên đến phút thứ 8. Lưu lượng dòng được duy trì ở mức 0,40 mL/phút. Mẫu được tiêm vào 5 µL. Thời gian dừng hệ thống là 8 phút, sau đó hệ thống cân bằng trong 5 phút để đảm bảo ổn định cho lần phân tích tiếp theo. Hệ thống khối phổ (MS) sử dụng thiết bị Triple Quad LC/MS/MS Agilent 6410 với nguồn ion hóa ESI+ (Electrospray Ionization, chế độ ion dương). Áp dụng điện được đặt ở nhiệt độ 5000 V. Nguồn nhiệt được kiểm soát ở 350 °C, trong khi các bộ phận MS1 và MS2 duy trì ở nhiệt độ 100 °C. Lưu lượng khí ion hóa được thiết lập ở mức 10 L/phút và áp suất phun sương là 45 psi. Mẫu được đo ở Trung tâm dịch vụ phân tích thí nghiệm TP.HCM.

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu CAU-17, UU-200, MIX-UCAU để phân hủy RhB được thực hiện tương tự thí nghiệm trên, chỉ có sự thay đổi về khối lượng vật

DRAFT

liệu CAU-17, UU-200, MIX-UCAU ban đầu là 20 mg, 50 mL RhB có nồng độ 30 mg/L. Trong quá trình phản ứng định kì 15 phút lấy mẫu RhB 1 lần, mẫu được ly tâm và lọc để tách hết bột xúc tác, phần dung dịch được mang đi đo mật độ quang bằng máy quang phổ UV-Vis. Thực hiện thí nghiệm xúc tác quang của hệ vật liệu CAU-17/BiOCl, BiOCl/BHP để phân huỷ RhB được thực hiện tương tự như trên, với điều kiện phản ứng khối lượng vật liệu CAU-17/BiOCl, BiOCl/BHP ban đầu 15 mg, 50 mL RhB có nồng độ 30 mg/L.

Thí nghiệm hoạt tính xúc tác quang của hệ vật liệu CAU-17/BiOCl để phân huỷ TC được thực hiện với điều kiện khối lượng vật liệu 30 mg, 50 mL dung dịch TC có nồng độ 10 mg/L. Cứ sau 15 phút trong quá trình phản ứng xúc quang lấy mẫu 1 lần, mẫu được ly tâm và lọc để tách hết bột xúc tác, phần dung dịch tách gạn được mang đi đo mật độ quang bằng máy quang phổ UV-Vis. Thực hiện thí nghiệm hoạt tính xúc tác quang của vật liệu CAU-17, 8h-BiOCl/BHP đối với kháng sinh kháng sinh SMX có nồng độ 15 mg/L được thực hiện tương tự với khối lượng xúc tác là 50 mg. Phân tích các thành phần trong dung dịch TC, SMX sau phản ứng xúc tác quang bằng phương pháp sắc ký lỏng kết hợp với máy dò bẫy ion (bẫy ion) trên Thermo-fisher system (Xevo TQ-XS); pha nước, tốc độ dòng chảy 0,1 mL/min. Các thông số cơ bản như sau: Điện áp mao quản 3 kV, điện áp hình nón 40 V, nhiệt độ nguồn 150 °C, nhiệt độ tách dung môi 350 °C, phạm vi quét m/z từ 0 đến 1000. Mẫu được đo tại Mr. Trung Sắc Ký ion (https://mrtrungsackyion.com/).

Các thí nghiệm xúc tác quang được tiến hành lặp lại ba lần và các giá trị trung bình cùng với độ lệch chuẩn tương ứng đã được tính từ ba lần thí nghiệm. Hiệu suất phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm được đánh giá theo công thức (2.1). Động học xúc tác quang phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm được nghiên cứu dựa trên mô hình động học biểu kiến bậc 1 Langmuir–Hinshelwood theo công thức (2.2).

$$H\% = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100 \qquad (2.1)$$

$$\ln\left(\frac{C_{0a}}{C_t}\right) = kt \qquad (2.2)$$

DRAFT

Trong đó

C_o, C_{oa} và C_t lần lượt là nồng độ chất hữu cơ ô nhiễm tại thời điểm ban đầu, lúc chiếu đèn và tại thời điểm t

A_o, A_{oa} và A_t lần lượt là cường độ hấp thụ ở bước sóng cực đại tương ứng với nồng độ chất hữu cơ ô nhiễm C_o, C_{oa} và C_t

k là hằng số tốc độ biểu kiểu của phản ứng (phút^{-1})

2.4.3 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổng hợp.

Để tìm được điều kiện làm việc thích hợp, quá trình đánh giá hoạt tính của xúc tác thông qua phản ứng phân hủy RhB được khảo sát tại các điều kiện như khối lượng vật liệu, nồng độ RhB và pH phản ứng.

Khảo sát ảnh hưởng của lượng xúc tác sử dụng đến hiệu suất phân hủy RhB được thực hiện tương tự như thí nghiệm 2.4.1 với điều kiện phản ứng là m (mg) vật liệu BiBDC-100; 50 mL RhB nồng độ 15 mg/L. Phản ứng được thực hiện lần lượt với các khối lượng vật liệu BiBDC-100 khác nhau 10; 20; 30; 40 và 50 mg.

Khảo sát nồng độ RhB ban đầu đến hiệu suất phân huỷ RhB. Thực hiện phản ứng xúc tác quang tương tự như thí nghiệm 2.4.1 với điều kiện phản ứng là 30 mg vật liệu BiBDC-100, 50 mL RhB nồng độ x mg/L. Nồng độ x mg/L RhB được thay đổi ở 5; 10; 15; 20 mg/L. Khối lượng vật liệu MIX-UCAU sử dụng là 20 mg; 50 mL RhB ở các nồng độ khác nhau 10; 30; 60; 80 mg/L.

Khảo sát pH phản ứng xúc tác quang ảnh hưởng đến hiệu suất phân huỷ RhB. Thực hiện phản ứng xúc tác quang tương tự như thí nghiệm 2.4.1 với điều kiện phản ứng là 30 mg vật liệu BiBDC-100, 50 mL RhB nồng độ 15 mg/ mL, pH phản ứng thay đổi ở 3; 5; 7; 9; 11. Đối với vật liệu MIX-UCAU thì lượng sử dụng là 20 mg; 50 mL RhB ở các nồng độ khác nhau 30 mg/L, pH thay đổi ở khoảng 4; 6,5; 8; 10. Giá trị giá trị pH của phản ứng được điều chỉnh bằng HCl 0,05 M và/hoặc NaOH 0,05 M.

DRAFT

2.4.4 Xác định cơ chế xúc tác quang của vật liệu tổng hợp.

Các gốc hoạt động như $^{\bullet}O_2^-$, h^+, e^- và $^{\bullet}OH$ được cho là có liên quan đến cơ chế xúc tác quang. Ở đây, thử nghiệm bắt gốc thực hiện bằng cách sử dụng *p* -BQ (1,4-benzoquinone), $Na_2C_2O_4$ (sodium oxalate), $K_2Cr_2O_7$ (potassium dichromate) và tert -butanol (TBA) tương ứng để bẫy $^{\bullet}O_2^-$, h^+, e^- và $^{\bullet}OH$. 5 mL các chất bắt gốc có nồng độ 10^{-3}M được thêm vào phản ứng xúc tác quang hoá và tiến hành thí nghiệm tương tự các thử nghiệm xúc tác quang ở 2.4.1. Hệ phản ứng không có chất bắt gốc được sử dụng làm mẫu so sánh.

2.4.5 Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu tổng hợp

Đánh giá khả năng tái sử dụng được tiến hành để kiểm tra độ bền của vật liệu. Sau khi kết thúc phản ứng xúc tác quang, vật liệu được thu hồi bằng cách ly tâm, rửa liên tục bằng ethanol và nước khử ion, sau đó sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ. Sử dụng vật liệu đã thu hồi làm xúc tác quang cho phản ứng phân huỷ RhB như lần đầu.

Trong luận án, nghiên cứu sinh tổng hợp khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm kim loại bismuth và cầu nối hữu cơ acid terephthalic tạo ra vật liệu BiBDC. Trên cơ sở tâm kim loại bismuth và cầu nối hữu cơ acid trimesic tạo ra khung hữu cơ kim loại MIX-UCAU được tích hợp từ CAU-17 và UU-200. Phát triển khung hữu cơ kim loại CAU-17 trực tiếp trên tấm nano BiOCl dạng bông hoa tạo nên composite CAU-17/BiOCl. Tổng hợp composite BiOCl/BHP gồm bismuth oxychloride và các tấm nano bismuth halide perovskite từ khung hữu cơ kim loại CAU-17. Tất cả vật liệu tổng hợp gồm BiBDC, MIX-UCAU, composite CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP được phân tích cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt, hình thái bề mặt vật liệu, tính chất quang học và điện hóa, ứng dụng vật liệu để làm xúc tác quang phân huỷ RhB. Ngoài ra, đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu CAU-17/BiOCl thông qua phân huỷ RhB và TC, vật liệu BiOCl/BHP làm xúc tác quang phân huỷ RhB và SMX.

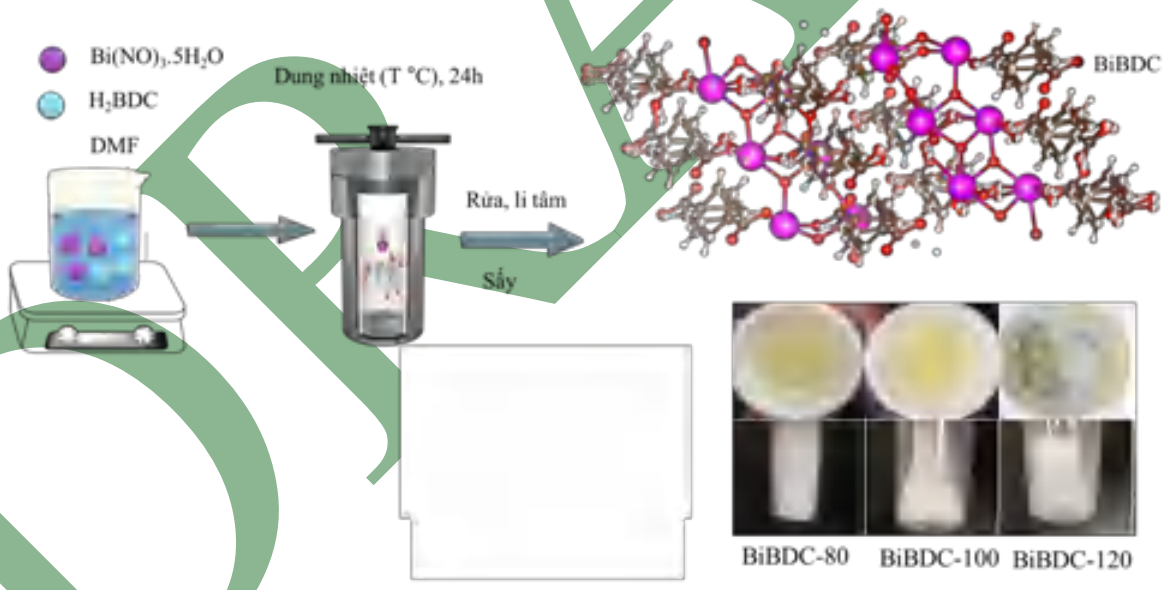
DRAFT

CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Tổng hợp vật liệu BiBDC và ứng dụng làm xúc tác quang phân hủy RhB

3.1.1 Kết quả tổng hợp khung hữu cơ kim loại BiBDC

Khung hữu cơ kim loại BiBDC được tổng hợp trên cơ sở phản ứng của H_2BDC với $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ bằng phương pháp nhiệt dung môi, được mô tả ở hình 3.1. Vật liệu BiBDC tổng hợp ở những nhiệt độ khác nhau, sản phẩm tạo thành dạng bột có sự thay đổi về màu sắc như BiBDC-80 và BiBDC-100 có màu trắng, BiBDC-120 có màu trắng xám nhạt. Trong khung hữu cơ kim loại BiBDC bao gồm 4 vị trí nguyên tử bismuth (Bi) đóng vai trò trung tâm phối trí với 4 vị trí nguyên tử oxy (O) cầu nối (oxide) và 2 cầu nối hữu cơ (H_2BDC) độc lập, cấu trúc tổng thể của BiBDC bao gồm các lớp Bi_2O_2 đối xứng tâm, chứa các đa diện Bi–O bị biến dạng. Các lớp BiBDC được kết nối với nhau thông qua các cầu nối hữu cơ BDC theo hướng z để tạo thành cấu trúc 3D dạng cột [10].



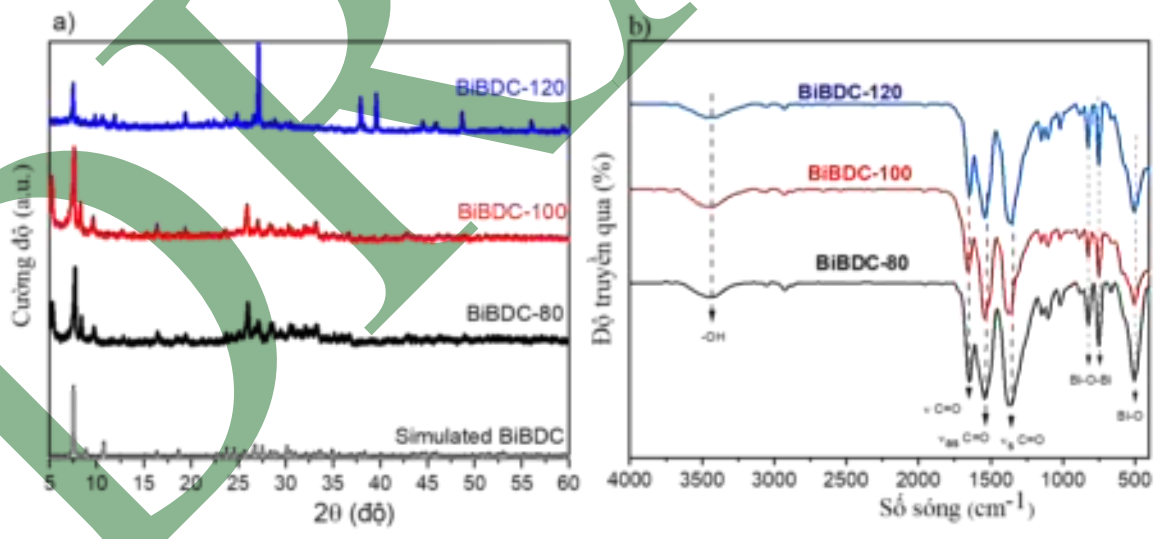
Hình 3.1 Sản phẩm BiBDC tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.

3.1.2 Kết quả phân tích cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt của vật liệu BiBDC

Kết quả phân tích giản đồ XRD ở hình 3.2 (a) cho thấy vật liệu BiBDC tổng hợp được có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng 2θ ở tại 7,6°; 9°; 16,6° và 25,8° phù hợp đỉnh nhiễu xạ

DRAFT

đặc trưng mô phỏng của vật liệu bismuth terephthalate có cấu trúc dạng tấm (CCDC số 793572), các tấm $[Bi_2O_2]^{2+}$ được kết nối với nhau bằng cầu nối hữu cơ H_2BDC. Kết quả này cho thấy phản ứng giữa tâm kim loại Bi^{3+} và cầu nối hữu cơ H_2BDC tạo nên khung hữu cơ kim loại BiBDC, phù hợp kết quả được nghiên cứu trước đó [10]. So với vật liệu BiBDC-80, giản đồ XRD của vật liệu BiBDC-100 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ rõ nét hơn và có cường độ cao hơn. Trong khi đó, vật liệu BiBDC-120 thì có cường độ tại đỉnh nhiễu xạ góc 2θ tại 7,6° giảm đi, đồng thời xuất hiện một đỉnh mới ở góc 2θ tại 27,1° với cường độ cao. Kết quả XRD của vật liệu BiBDC-80 có thể giải thích như sau ở nhiệt độ tổng hợp 80 °C làm cho các phân tử có ít năng lượng hơn để sắp xếp thành cấu trúc tinh thể hoàn chỉnh, nên mức độ kết tinh của BiBDC-80 thấp thể hiện qua các đỉnh nhiễu xạ yếu và rộng hơn. Khi phản ứng nhiệt dung môi ở 100 °C, các phân tử có thêm năng lượng để sắp xếp thành cấu trúc tinh thể tốt hơn tạo ra sản phẩm BiBDC-100, còn khi tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng lên đến 120 °C thì có thể do nhiệt độ tổng hợp quá cao gây phân hủy cấu trúc hoặc các thành phần hóa học có thể tái sắp xếp và tạo ra các pha thứ cấp không mong muốn, làm giảm cường độ đỉnh của pha chính BiBDC và đồng thời hình thành pha mới xuất hiện đỉnh ở 27,1°; 37,9°; 39,8°; 48,6° của Bi_2O_3 [82].

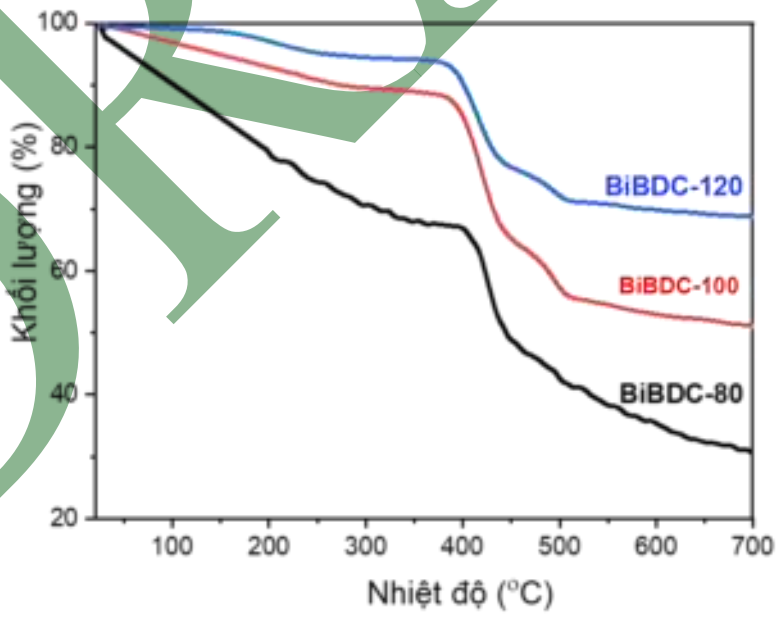


Hình 3.2 (a) Giản đồ XRD, (b) phổ FT-IR của vật liệu BiBDC tổng hợp.

Kết quả phổ FT-IR ở hình 3.2 (b) cho thấy, đỉnh tại 1685 cm^{-1} là dao động kéo giãn C=O của nhóm carboxyl trong H_2BDC, còn trong vật liệu BiBDC, dao động này xuất

DRAFT

hiện tại 1643-1652 cm^{-1}, có sự dịch chuyển so với vị trí ban đầu và cường độ trong H_2BDC. Các đỉnh đặc trưng của nhóm carboxylate (COO^-) trong H_2BDC cũng có sự dịch chuyển so với vật liệu BiBDC, như dao động bất đối xứng COO^- dịch chuyển từ 1506 cm^{-1} lên 1540 cm^{-1}, dao động đối xứng COO^- dịch chuyển từ 1423 cm^{-1} xuống 1365-1357 cm^{-1}. Như vậy, các đỉnh tại 1652 cm^{-1} (C=O), 1540 cm^{-1} (COO^- bất đối xứng) và 1365 cm^{-1} (COO^- đối xứng) trong BiBDC là minh chứng cho sự hình thành liên kết phối trí giữa H_2BDC và Bi^{3+}. So với cầu nối hữu cơ H_2BDC, các dao động này trong vật liệu BiBDC đã có sự thay đổi rõ rệt, chứng minh sự tương tác và kết hợp của ion Bi^{3+} với các nhóm chức của H_2BDC để tạo thành khung hữu cơ kim loại BiBDC. Các đỉnh tại khoảng 500 cm^{-1} được xác định dao động đặc trưng của liên kết Bi–O. Đỉnh tại khoảng 821; 750 cm^{-1} đại diện cho liên kết Bi-O-Bi, cho thấy sự hình thành liên kết giữa các đơn vị bismuth. Dao động kéo dãn của liên kết Bi-O và dao động của khung Bi-O-Bi, cho thấy có sự liên kết giữa các nguyên tử bismuth và oxy trong hợp chất. Kết quả phân tích FT-IR cho thấy vật liệu tổng hợp có liên kết của nhóm carbonyl, Bi-O-Bi và Bi-O, chứng minh đã tổng hợp thành công khung hữu cơ kim loại BiBDC trên cơ sở tâm kim loại Bi^{3+} và cầu nối hữu cơ H_2BDC ở điều kiện nghiên cứu.



Hình 3.3 Phân tích nhiệt TGA của vật liệu BiBDC tổng hợp.

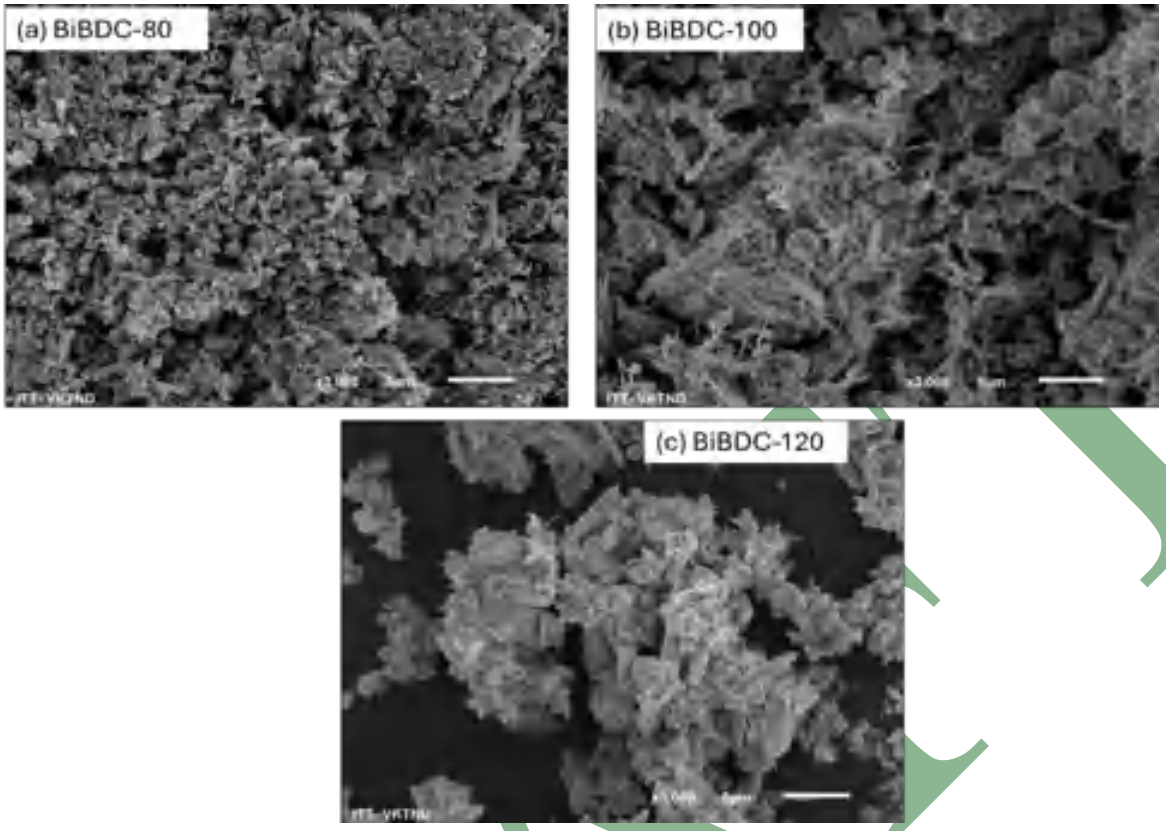
DRAFT

Phân tích dữ liệu TGA của vật liệu BiBDC được thể hiện ở hình 3.3. Kết quả phân tích nhiệt TGA của vật liệu BiBDC cho thấy khối lượng bị giảm trong giai đoạn đầu tiên (< 100 °C) do các dung môi còn lại từ quá trình tổng hợp bị bay hơi ở nhiệt độ thấp. Sự giảm khối lượng của vật liệu BiBDC ở giai đoạn thứ hai (100-250 °C) do các dung môi đã bị giữ lại trong các lỗ xốp của cấu trúc BiBDC thoát ra. Khối lượng bị giảm trong giai đoạn đầu và giai đoạn thứ 2 của BiBDC chính là lượng nước và dung môi DMF bị hấp phụ bên trong khung.Trong khoảng 30-250 °C, vật liệu BiBDC-80 giảm 25% khối lượng, vật liệu BiBDC-100 và BiBDC-120 giảm 10% và 5% khối lượng. Sự giảm khối lượng giai đoạn 3 ở khoảng lớn hơn 380 °C là do sự phân hủy các cầu nối hữu cơ. Khối lượng giảm đi của 3 vật liệu tuy giống nhau ở nhiệt độ nhưng lại có sự khác biệt về phần trăm khối lượng giảm như vật liệu BiBDC-80 (từ 70% xuống 31%), BiBDC-100 (từ 88,5% xuống 51%), BiBDC-120 (từ 93,7% xuống 69%). Vật liệu BiBDC-80 có sự phân hủy khung hữu cơ xảy ra sớm và nhanh hơn so với vật liệu BiBDC-100 và BiBDC-120. Vật liệu BiBDC-120 có tốc độ phân hủy chậm hơn và giảm khối lượng ít hơn, kết quả này phù hợp với phân tích XRD của vật liệu BiBDC-120, có sự hình thành pha thứ cấp.

3.1.3 Kết quả phân tích đặc trưng về hình thái bề mặt của vật liệu BiBDC.

Theo kết quả ở hình 3.4 cho thấy có sự khác biệt hình dáng tinh thể ở các nhiệt độ tổng hợp. Ở nhiệt độ phản ứng 80 °C thì vật liệu BiBDC-80 có dạng hạt, có độ kết tụ cao và hình dạng không rõ ràng, các hạt này kết tụ thành các khối không đều nhau. Ở nhiệt độ phản ứng 100 °C thì BiBDC-100 bắt đầu xuất hiện của các lớp vật liệu dạng sợi hoặc mảnh mỏng, hình thành các tinh thể que với chiều dài khoảng 2-3 μm. Điều này cho thấy sự hình thành cấu trúc tinh thể rõ ràng hơn so với nhiệt độ 80°C. Ở nhiệt độ phản ứng 120 °C thì BiBDC-120 có dạng tinh thể que xếp chồng lên nhau thành cụm và có hình dạng xác định với chiều dài tương tự (2-3 μm). Sự khác biệt hình thái bề mặt giữa các vật liệu tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau cho thấy nhiệt độ là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hình thái và kích thước của các hạt BiBDC.

DRAFT



Hình 3.4 Ảnh SEM của vật liệu BiBDC tổng hợp (a) BiBDC-80, (b) BiBDC-100, (c) BiBDC-120

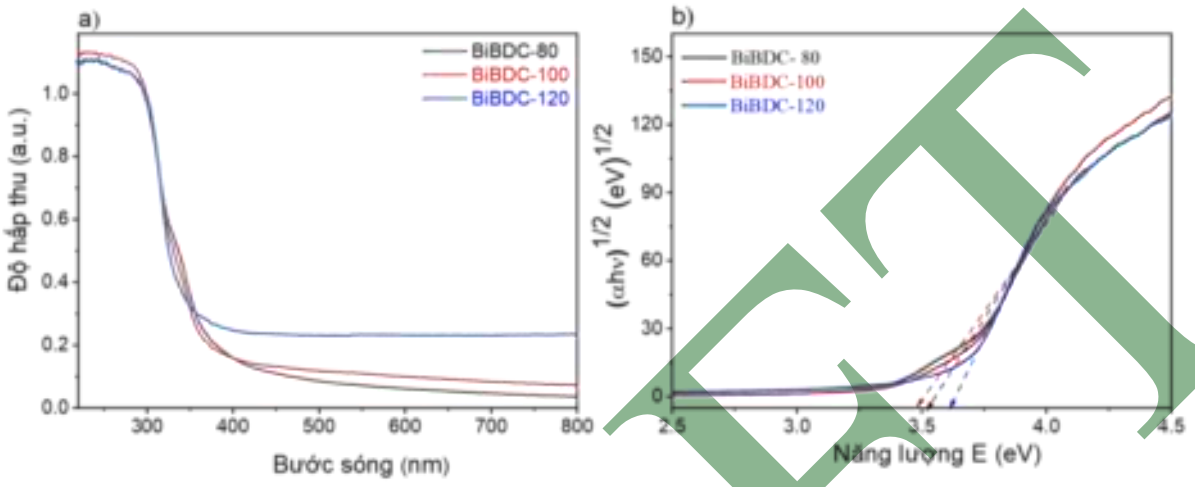
3.1.4 Kết quả tính chất quang học và điện hóa của vật liệu BiBDC

Tính chất quang học của vật liệu BiBDC-80, BiBDC-100 và BiBDC-120 được nghiên cứu thông qua phổ hấp thụ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS, kết quả được trình bày ở hình 3.5 (a). Có thể quan sát thấy rằng tất cả các vật liệu có cạnh hấp thụ nằm trong khoảng 350-400 nm. Bờ hấp thụ trong vùng 300 - 400 nm được xác định cho chuyển mức π – π * (electron từ orbital π được kích thích lên orbital π * khi hấp thụ năng lượng từ ánh sáng) trong hệ vòng thơm liên hợp chứng minh sự liên kết của Bi^{3+} với cầu nối hữu cơ H_2BDC hình thành BiBDC. Tuy nhiên, bờ hấp thụ của

BiBDC-100 đã dịch chuyển nhẹ về phía vùng bước sóng cao hơn, cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng cao hơn so với các mẫu khác. Sự thay đổi khả năng hấp thu ánh sáng các mẫu BiBDC được giả thuyết do hình thái các sợi mỏng, hình que gây ra nhiều phản xạ và tán xạ, làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng của các vật liệu. Từ kết quả phổ hấp thụ UV-Vis DRS theo phương pháp Tauc thể hiện ở hình 3.5 (b) mức

DRAFT

năng lượng vùng cấm E_g của các vật liệu BiBDC-80, BiBDC-100, BiBDC-120 được xác định tương ứng 3,58; 3,55 và 3,62 eV.



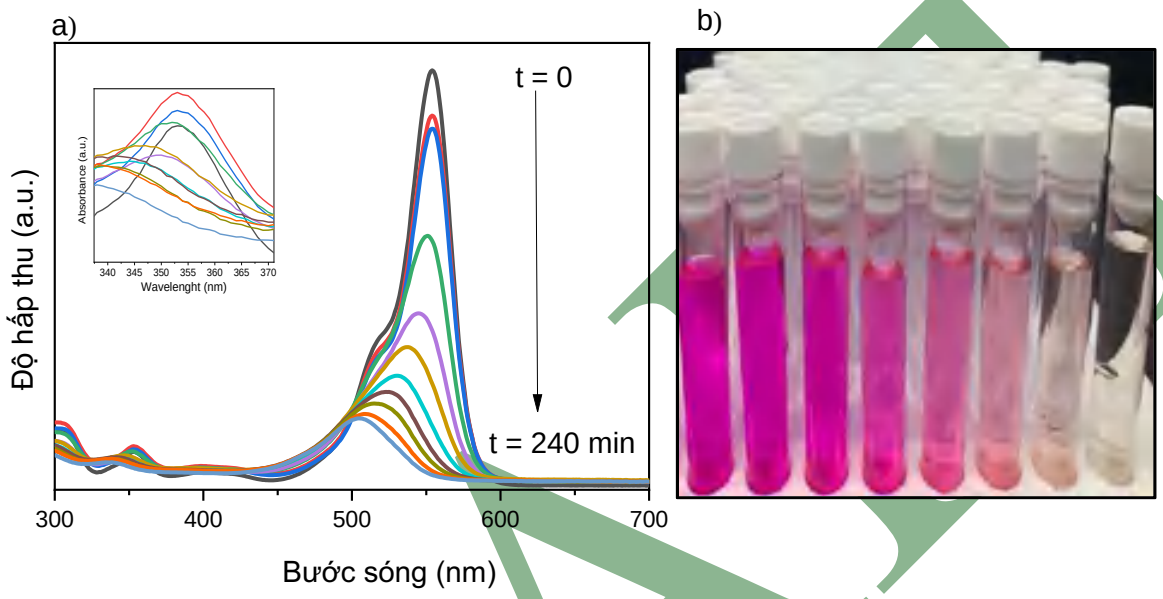
Hình 3.5 (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS, (b) năng lượng vùng cấm của các vật liệu BiBDC được tổng hợp.

3.1.5 Khả năng phân huỷ RhB của vật liệu BiBDC

Vật liệu BiBDC tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi ở những nhiệt độ khác nhau được ứng dụng làm xúc tác quang để phân huỷ RhB, khối lượng vật liệu sử dụng là 30 mg, 50 mL dung dịch RhB (15 mg/L). Cấu trúc xanthene của RhB có một hệ thống vòng thơm liên hợp rộng, sự chuyển dời điện tử từ các orbital liên kết π (pi) lên các orbital trống liên kết π* (sự chuyển dời π – π*) hiệu quả dẫn đến đỉnh hấp thụ chính ở bước sóng 554 nm. Ngoài ra trong RhB còn nhóm chức chứa nguyên tử oxy hoặc nitơ có cặp electron không liên kết, như nhóm carbonyl (C=O) hoặc nhóm amino (NH_2) dẫn đến sự chuyển dời điện tử từ các orbital không liên kết (n) lên các orbital trống liên kết π* (n – π*), tạo ra đỉnh hấp thụ phụ ở khoảng 350 nm. RhB có nhiều vòng thơm liên kết với nhau, tạo thành một mạng lưới liên kết π lớn hơn, các chuyển mức π-π* trong toàn bộ hệ thống liên hợp này có thể dẫn đến đỉnh hấp thụ ở bước sóng khoảng 350-375 nm. Quan sát phổ hấp thụ UV-Vis của RhB ở hình 3.6 (a) khi phản ứng xúc tác quang BiBDC để phân huỷ RhB có thấy có sự chuyển dời của bước sóng hấp thụ tối đa của RhB. Vật liệu BiBDC làm xúc quang, phân huỷ RhB, phổ đo UV-Vis cho thấy bước sóng hấp thụ tối đa của dung dịch màu RhB đã dịch chuyển từ 554 nm về khoảng 550 nm, điều này được giải thích do sự biến đổi RhB thành RhB*

DRAFT

N-khử methyl (RhB N-demethylated) trong quá trình xúc tác quang [83] đồng thời đỉnh bước sóng 357 nm cũng có sự thay đổi về cường độ, điều này có thể chứng minh được rằng các liên kết π-π* trong hệ thống vòng thơm liên hợp của RhB đang bị phá vỡ hoặc thay đổi.

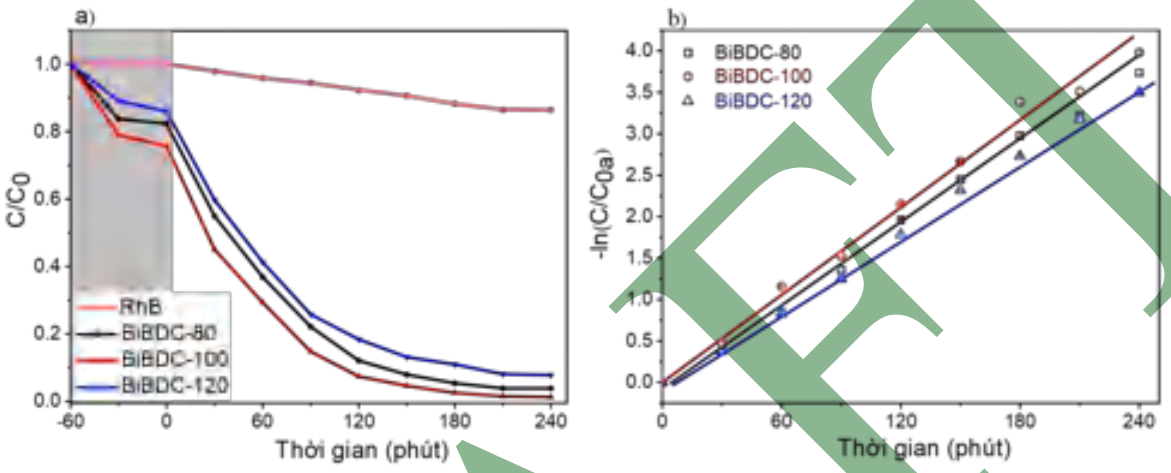


Hình 3.6 (a) Phổ hấp thụ của dung dịch RhB ở các thời điểm phản ứng khác nhau, (b) thay đổi màu sắc của RhB theo thời gian phản ứng xúc tác quang.

Phản ứng tự phân huỷ RhB (ở điều kiện không xúc tác, có chiếu đèn) cho thấy nồng độ của RhB dường như không thay đổi theo thời gian. Hiệu quả loại bỏ RhB khi sử dụng xúc tác quang BiBDC được tính toán và thể hiện trên hình 3.7 (a). Trong 60 phút đầu khuấy trong tối, phân tử RhB được hấp phụ lên bề mặt xúc tác cho đến khi đạt trạng thái cân bằng. Kết quả cho thấy, khi có sự chiếu sáng, hiệu suất phân huỷ RhB tăng nhanh chóng và phân huỷ hoàn toàn sau 240 phút chiếu sáng. Vật liệu BiBDC tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau đều cho thấy khả năng phân hủy RhB hiệu quả, trong đó cao nhất là BiBDC-100 với khả năng loại bỏ 98,7% RhB sau 240 phút phản ứng. So với vật vật liệu BiBDC-100 thì vật liệu BiBDC-80, BiBDC-120 có khả năng phân hủy RhB yếu hơn với hiệu suất lần lượt 95,5 và 91,2%. Vật liệu khung hữu cơ kim loại BiBDC được tổng hợp ở nhiệt độ 100 °C cho thấy hiệu quả phân hủy RhB cao nhất so với các mẫu khác. Điều này có thể được giải thích vật liệu BiBDC hình thành ở nhiệt độ 100 °C có độ kết tinh tối ưu và năng lượng vùng cấm (bandgap)

DRAFT

nhỏ hơn. Biểu đồ -ln(C/C_{oa}) theo thời gian ở hình 3.7 (b) thể hiện tốc độ phản ứng của vật liệu BiBDC để phân huỷ RhB. Nghiên cứu động học cho thấy quá trình phân huỷ RhB khi sử dụng vật liệu BiBDC-100 có hằng số biểu kiến cao hơn so với BiBDC-80 và BiBDC-120.



Hình 3.7 (a) Hoạt tính xúc tác quang phân hủy RhB, (b) phương trình động học phân hủy RhB của vật liệu BiBDC (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, mxt = 30 mg, 50 mL RhB 15 mg/L).

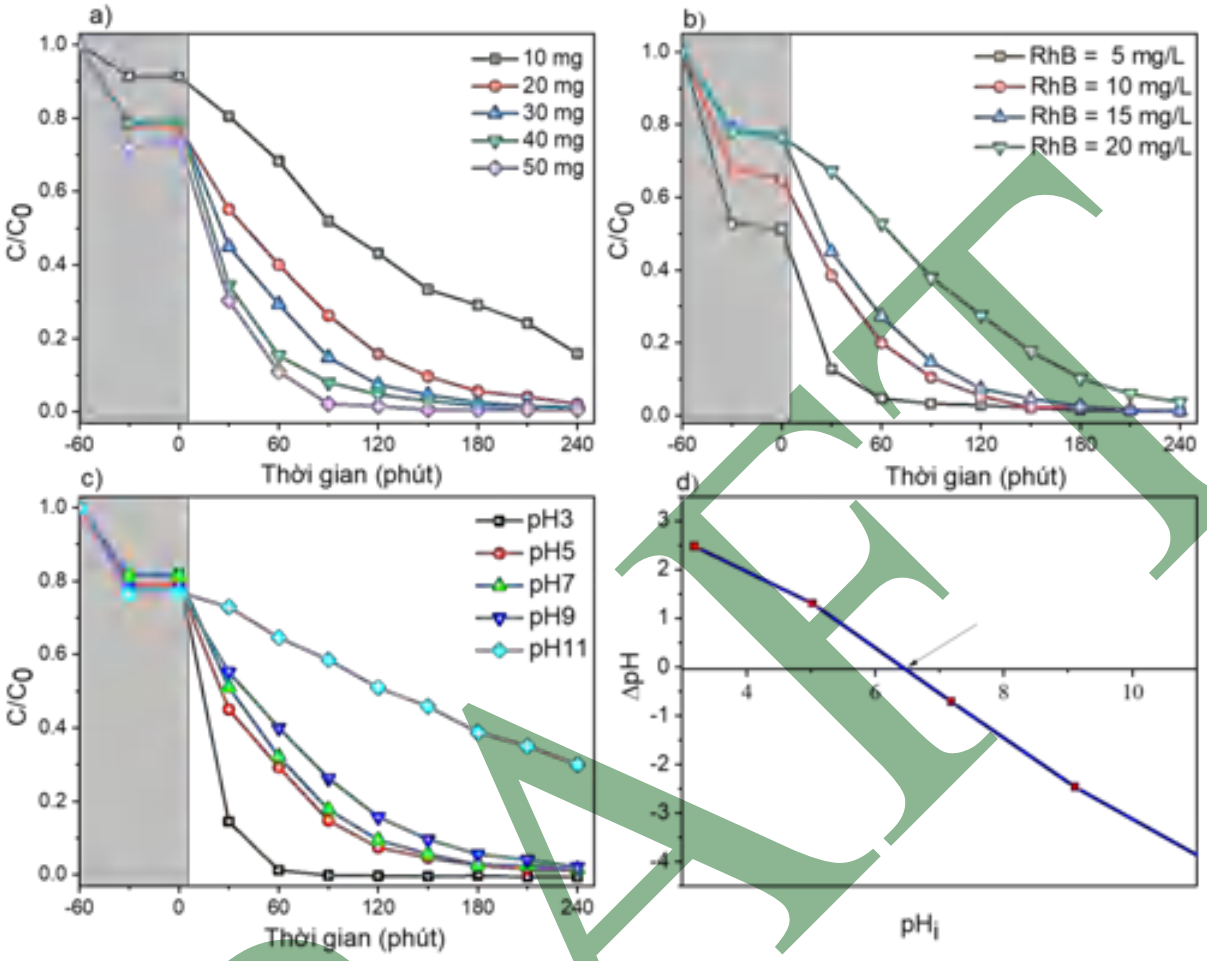
Bảng 3.1 Hoạt tính xúc tác quang BiBDC để phân hủy RhB.

Vật liệu	**Nhiệt độ tổng hợp (°C)**	**Hằng số tốc độ biểu kiến *k* (phút^{-1})**	**R^2**
BiBDC-80	80	$12{,}2\times10^{-3}$	0,9974
BiBDC-100	100	$1{,}7\times10^{-3}$	0,9947
BiBDC-120	120	$1{,}8\times10^{-3}$	0,9955

3.1.6 Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác quang BiBDC-100

Vật liệu BiBDC tổng hợp ở những nhiệt độ khác nhau, vật liệu BiBDC-100 làm xúc tác quang phân huỷ RhB, có hiệu quả tốt nhất so với vật liệu BiBDC-80 và BiBDC-120. Vật liệu BiBDC-100 được sử dụng để khảo sát khối lượng xúc tác, nồng độ RhB ban đầu, pH ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng xúc tác quang phân huỷ RhB.

DRAFT



Hình 3.8 Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu BiBDC-100 để phân hủy RhB: (a) khảo sát lượng xúc tác, (b) khảo sát nồng độ màu, (c) khảo sát pH, (d) điểm đẳng điện của vật liệu BiBDC-100

Kết quả thí nghiệm hình 3.8 (a) cho thấy lượng vật liệu BiBDC-100 ảnh hưởng đến hiệu suất phân huỷ RhB, khi lượng xúc tác BiBDC-100 sử dụng càng nhiều thì hiệu quả phân hủy càng tăng, khối lượng xúc tác tăng từ 10 mg lên 50 mg hiệu suất loại bỏ RhB cũng tăng từ 78 lên 98,97%. Kết quả này cho thấy hiệu suất phân huỷ RhB tăng lên là do khi sử dụng lượng xúc tác nhiều hơn thì có nhiều tâm hoạt động để hấp phụ và phân hủy RhB. Tuy nhiên, khi khối lượng xúc tác lớn hơn 30 mg thì hiệu quả phân hủy tăng lên không đáng kể, chỉ làm tăng tốc độ phân hủy. khối lượng chất xúc tác 30 mg BiBDC-100 được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Kết quả thí nghiệm hình 3.8 (b) cho thấy ảnh hưởng của nồng độ RhB ban đầu đến hiệu suất quang phân huỷ RhB dùng vật liệu BiBDC-100 làm xúc quang, khi tăng

DRAFT

nồng độ RhB ban đầu thì hiệu quả phân hủy RhB có xu hướng giảm. Khi nồng độ RhB cao tức có nhiều phân tử RhB hơn trong cùng một thể tích, những phân tử này có thể hấp phụ và che chắn ánh sáng, ngăn cản các photon ánh sáng xâm nhập sâu vào bề mặt xúc tác, phản ứng quang hoá xảy ra yếu hơn dẫn đến hiệu quả phân hủy giảm. Đồng thời, nồng độ chất màu cao cũng làm tăng sự va chạm giữa các phân tử chất màu, giảm sự tương tác giữa chất màu với các gốc hoạt tính dẫn đến giảm hiệu suất phân hủy. Nồng độ cao của chất hữu cơ ô nhiễm gây ra bão hòa các tâm hoạt động xúc tác BiBDC-100 làm giảm hiệu suất của quá trình hấp phụ và phân hủy RhB.

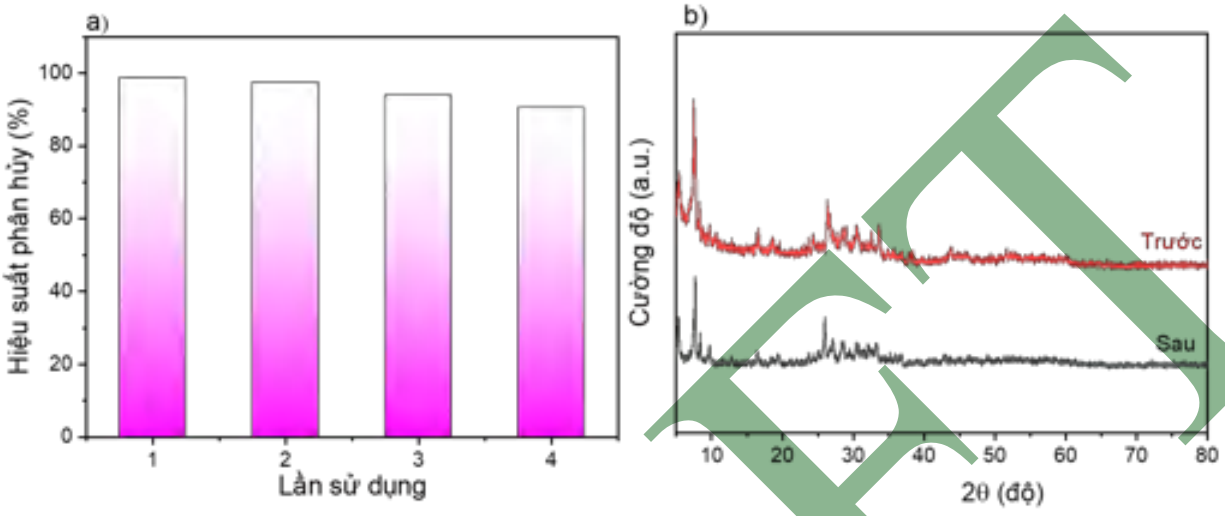
Kết quả ở hình 3.8 (c) cho thấy ảnh hưởng pH phản ứng đến hiệu suất quang phân huỷ RhB, ở pH 3 thì hiệu quả phân hủy RhB đạt giá trị cao nhất, hiệu quả phân huỷ RhB giảm dần khi pH tăng lên. Khi sử dụng vật liệu BiBDC-100 làm xúc tác quang để phân huỷ RhB, cho thấy môi trường acid đã thúc đẩy tốc độ phân hủy RhB nhanh chóng. Tuy nhiên khi chuyển dần sang môi trường base mạnh (pH = 9; 11) khả năng hấp phụ của dạng ion lưỡng cực RhB lên bề mặt mang điện tích âm của vật liệu BiBDC giảm, làm giảm hiệu quả phân hủy RhB. Theo kết quả phân tích điểm đẳng điện (pHpzc) của vật liệu BiBDC-100 trong hình 3.8 (d), giá trị pHpzc của vật liệu được tính toán vào khoảng 6,4. Như vậy, trong dung dịch có pH dưới 6,4 bề mặt vật liệu sẽ tích điện tích dương, ngược lại bề mặt vật liệu sẽ tích điện âm nếu dung dịch có pH lớn hơn 6,4. Trong dung dịch RhB được biết là tồn tại ở hai dạng chính, dạng cation (RhB+) hoặc ở dạng zwitterionic (RhB ±) có điện tích dương nhóm xanten và điện tích âm nhóm cacboxyl trên cùng một monome.

3.1.7 Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu BiBDC-100

Để trở thành một chất xúc tác hoàn hảo trong các ứng dụng thực tế, khả năng tái sử dụng của chất xúc tác là một yếu tố quan trọng. Ở đây, khả năng tái sử dụng của vật liệu BiBDC-100 trong phản ứng xúc tác quang để phân huỷ RhB đã được thử nghiệm. Mỗi thí nghiệm khi phản ứng xúc tác quang kết thúc thì vật liệu được tách ra thông qua quá trình ly tâm. Vật liệu được thu hồi, rửa lại nhiều lần bằng nước khử ion để giải hấp RhB bám vào bề mặt vật liệu BiBDC, vật liệu được sấy khô ở 80 ^{o}C trong

DRAFT

tám giờ, lặp lại thí nghiệm đánh giá hoạt tính xúc tác quang với vật liệu BiBDC-100 đã giải hấp.



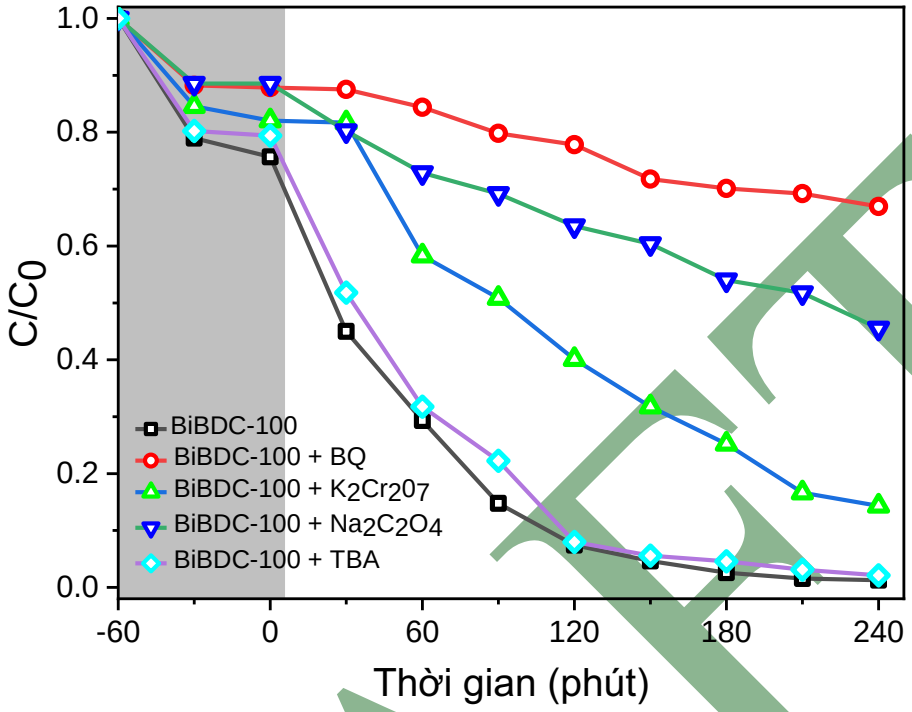
Hình 3.9 (a) Hiệu suất phân huỷ RhB khi tái sử dụng vật liệu BiBDC-100, (b) giản đồ XRD trước và sau khi thực hiện phản ứng phân huỷ RhB lần thứ 4 của BiBDC-100. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, mxt = 30 mg, 50 mL RhB 15 mg/L)

Kết quả trong hình 3.9 (a) cho thấy hiệu suất xúc tác quang của vật liệu không giảm đáng kể trong các thí nghiệm tái sử dụng. Hiệu suất loại bỏ RhB khoảng 93% sau ba lần tái sử dụng, có sự giảm nhẹ so với chất xúc tác ban đầu. Điều này do khi giải hấp vật liệu để tái sử dụng thì RhB bị hấp thụ trong lỗ trống vẫn chưa được tách ra hoàn toàn. Hình 3.9 (b) cho thấy giản đồ XRD của vật liệu BiBDC-100 sau phản ứng lần 4 có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng không thay đổi, tuy nhiên cường độ peak thì có giảm so với trước khi thực hiện phản ứng xúc tác quang. Hơn nữa, hàm lượng kim loại bismuth của BiBDC-100 ở các điều kiện phản ứng pH 3, pH 7 và pH 11 đã được kiểm tra theo phương pháp EPA method 200.8 trên thiết bị phân tích Agilent 7800 ICP-MS không phát hiện thấy dấu vết của Bi trong dung dịch. Những kết quả này cho thấy khung hữu cơ kim loại BiBDC được tổng hợp có độ ổn định tốt.

3.1.8 Cơ chế xúc tác quang của BiBDC-100

Để làm rõ cơ chế phân hủy xúc tác quang của RhB trên ở điều kiện chiếu sáng đèn LED, các thí nghiệm bẫy gốc tự do được tiến hành và kết quả được trình bày trong hình 3.10 .

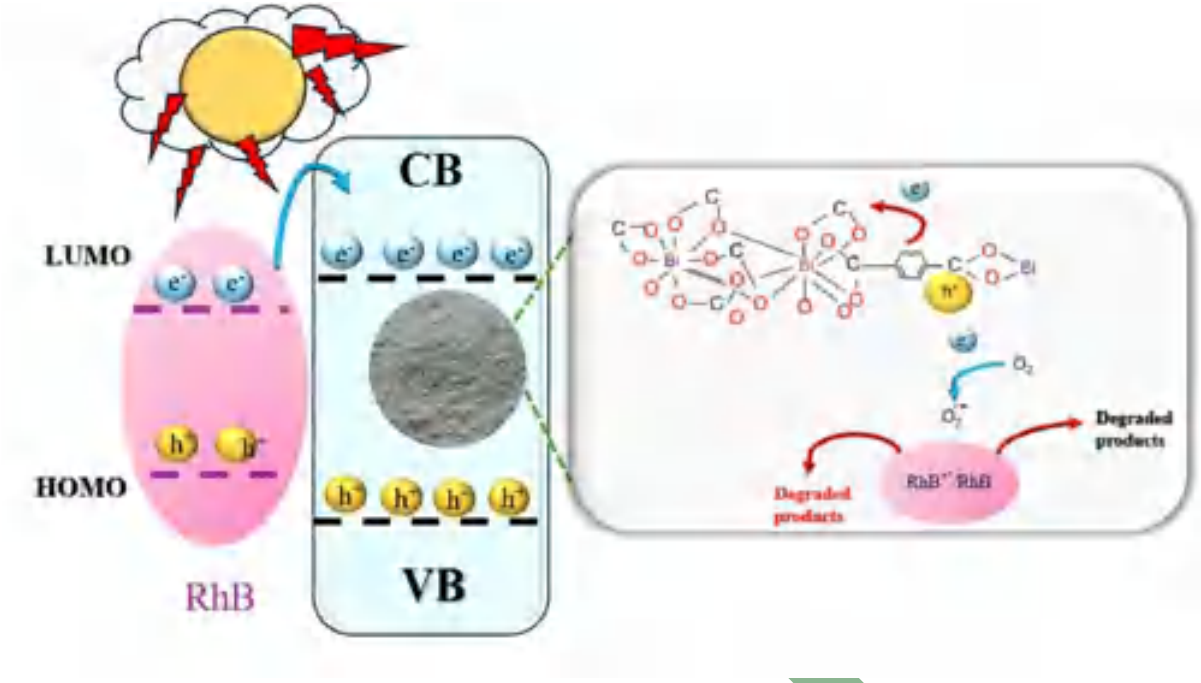
DRAFT



Hình 3.10 Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu BiBDC-100 khi có chất bắt gốc để phân huỷ RhB. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, mxt = 30 mg, 50 mL RhB 15 mg/L, 5 ml chất bắt gốc 10^{-3} M)

Trong các thí nghiệm này các chất bẫy gốc *p* -BQ, $K_2C_r2O_7$, $Na_2C_2O_4$ và TBA đã được sử dụng như các chất hấp thụ để bắt gốc tương ứng gốc superoxide ($^{\bullet}O_2^-$), electron (e^-), lỗ trống (h^+) và các gốc hydroxyl ($^{\bullet}OH$). Hiệu quả phân hủy RhB xúc tác BiBDC-100 chỉ giảm nhẹ khi bổ sung TBA, tuy nhiên khi BQ được thêm vào phản ứng xúc tác quang thì hiệu suất xúc tác giảm đáng kể, ngoài ra còn có sự ảnh hưởng của $Na_2C_2O_4$, $K_2Cr_2O_7$ khi thêm vào phản ứng. Kết quả này cho thấy rằng chủ yếu gốc $^{\bullet}O_2^-$; h^+; e^- ảnh hưởng đến quá trình xúc tác quang.

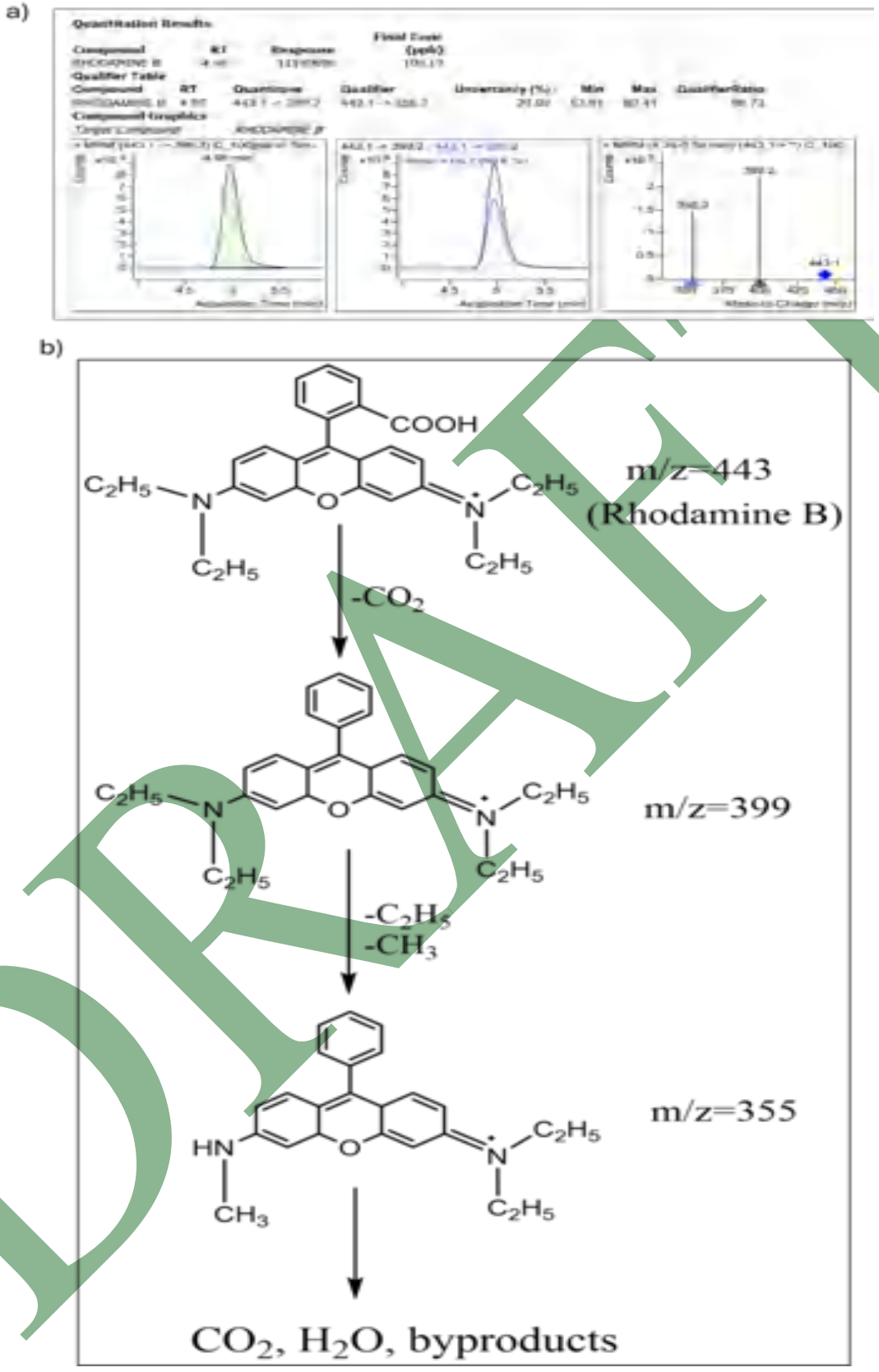
DRAFT



Hình 3.11 Đề xuất cơ chế xúc tác quang của vật liệu BiBDC-100 phân huỷ RhB.

Đề xuất cơ chế xúc tác quang BiBDC-100 cho phản ứng phân hủy RhB dưới tác dụng của ánh sáng trong hình 3.11. Đầu tiên RhB hấp phụ trên bề mặt vật liệu, tiếp đến khi có chiếu xạ ánh sáng khả kiến RhB sẽ được kích hoạt tạo ra electron trong vùng dẫn (CB) và lỗ trống trong vùng hóa trị (VB), tức là RhB chuyển sang trạng thái kích thích RhB*. Dưới tác động của điện tích dương trên các lớp $[Bi_2O_2]^{2+}$, các electron được kích hoạt sẽ được chuyển tới bề mặt của vật liệu BiBDC-100. Điện tích dương trên bề mặt Bi^{3+} tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển electron sang O_2, từ đó O_2 được chuyển thành $^{\bullet}O_2^-$ để phân hủy RhB. Ngoài ra khi được chiếu sáng, không chỉ các ion Bi^{3+} được kích hoạt, mà các cầu nối hữu cơ trong cấu trúc cũng hấp thu một phần năng lượng ánh sáng. Trong các hệ thống xúc tác quang, quá trình chuyển điện tích từ phối tử sang kim loại (LMCT) là rất quan trọng. Đây là quá trình mà ánh sáng kích hoạt các cầu nối hữu cơ trong BiBDC chuyển sang trạng thái có năng lượng cao hơn. Các electron từ các cầu nối hữu cơ kích thích được chuyển đến các ion Bi^{3+} trong cấu trúc, tạo ra các electron và lỗ trống điện tử. Sự phân tách electron-lỗ trống này là quan trọng để tạo ra các gốc tự do hoạt động như $^{\bullet}O_2^-$ và lỗ trống h^+ tham gia vào quá trình phân hủy RhB [42,84].

DRAFT



Hình 3.12 (a) Phổ LC- MS của dung dịch RhB sau phản ứng, (b) đề xuất cơ chế phân huỷ RhB khi sử dụng vật liệu BiBDC-100.

DRAFT

Các sản phẩm trung gian trong quá trình phân huỷ RhB được xác định bằng bằng phân tích LC-MS. Kết quả phổ LC-MS thể hiện ở hình 3.12, các giá trị m/z được xác định ở 443; 399 và 355. Dựa trên kết quả phân tích này, luận án đề xuất cơ chế phân huỷ RhB khi sử dụng vật liệu BiBDC-100 như sau: Khi có chất xúc tác Bi-BDC trong điều kiện có ánh sáng kích thích thì RhB ban đầu phân huỷ thành sản phẩm với giá trị m/z là 399 thông qua quá trình carboxyl hóa, sau đó bị dealkyl hóa để hình thành sản phẩm với giá trị m/z là 355. Quá trình phân hủy RhB bắt đầu bằng việc loại bỏ nhóm carboxyl, sau đó tiếp tục bằng các quá trình khử nhóm alkyl và methyl. Cuối cùng, các sản phẩm trung gian phân hủy có thể tạo ra các sản phẩm phụ có khối lượng phân tử thấp, có thể tạo thành các sản phẩm như CO_2 và H_2O.

Vật liệu khung hữu cơ kim loại BiBDC từ tâm kim loại bismuth và cầu nối H_2BDC được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi ở những nhiệt độ khác nhau 80; 100 và 120 °C. Kết quả cho thấy nhiệt độ tổng hợp ảnh hưởng đến hình thái học, kích thước tinh thể và năng lượng vùng cấm của các vật liệu được tạo ra, việc điều chỉnh nhiệt độ có thể là một phương pháp hiệu quả để tối ưu hóa các tính chất xúc tác quang mong muốn của vật liệu này. Khi nhiệt độ tăng từ 80 đến 120 °C năng lượng vùng cấm của mẫu thay đổi khoảng 3,55–3,62 eV. Vật liệu BiBDC được tổng hợp ở 100 °C cho thấy hiệu quả phân huỷ RhB tốt nhất 98%, hằng số tốc độ khoảng 0,017 $phút^{-1}$ (ở điều kiện ánh sáng LED 40W, khối lượng chất xúc tác 30 mg, 50 mL RhB 15mg/L, sau 240 phút chiếu sáng). Hơn nữa, vật liệu BiBDC có hiệu suất quang phân hủy RhB và độ ổn định tốt sau ba lần tái sử dụng. Những kết quả này cho thấy tính chất xúc tác quang của các khung hữu cơ kim loại BiBDC có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát nhiệt độ tổng hợp.

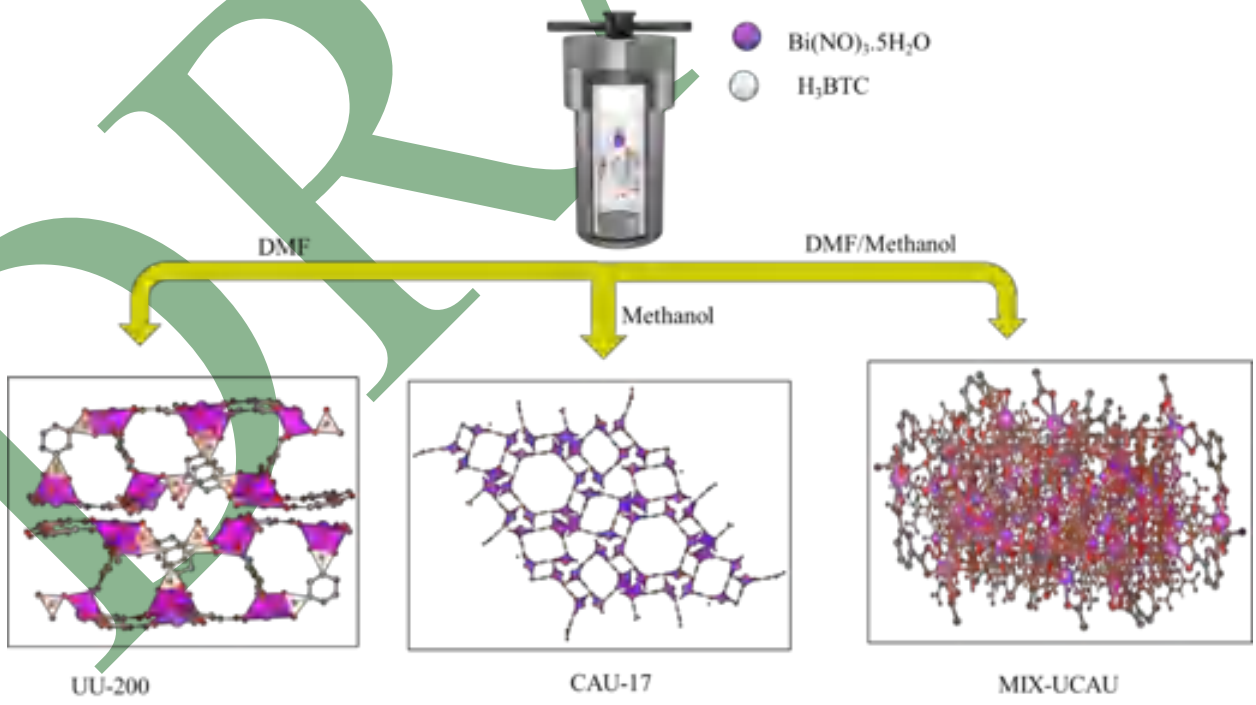
3.2 Tổng hợp vật liệu MIX-UCAU và ứng dụng làm xúc tác quang phân huỷ RhB

3.2.1 Kết quả tổng hợp khung hữu cơ kim loại MIX-UCAU

Quá trình tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại MIX-UCAU được tích hợp từ khung hữu cơ kim loại UU-200 và CAU-17 mô tả trong hình 3.13. Cấu trúc của UU-200 và CAU-17 đều được hình thành từ các ion Bi^{3+} kết nối với các anion BTC^{3-}

DRAFT

nhưng sự khác biệt trong cách phối trí và số lượng nguyên tử oxy liên kết cho thấy rằng chúng có cấu trúc tinh thể khác nhau [17,24]. Trong CAU-17, mỗi ion Bi^{3+} (có chín ion Bi^{3+} độc lập về đối xứng) được phối hợp với chín nguyên tử oxy, trong đó tám nguyên tử oxy thuộc về các nhóm carboxylate của các anion BTC^{3-} và nguyên tử oxy thứ chín là một phân tử nước phối hợp. Cấu trúc của UU-200 chứa ba ion Bi^{3+} và bốn anion 1,3,5-benzenetricarboxylate (BTC^{3-}). Các ion Bi^{3+} trong UU-200 được phối trí bởi 8 nguyên tử oxy từ các anion BTC^{3-}. Các anion BTC^{3-} trong UU-200 không chỉ liên kết với các ion Bi^{3+} theo một cách duy nhất mà theo nhiều cách khác nhau, như một số anion BTC^{3-} có thể liên kết với một ion Bi^{3+} với bằng cả ba nhóm carboxylate (COO^{-}), có nghĩa là mỗi nhóm carboxylate sử dụng hai nguyên tử oxy để kết nối với một ion Bi^{3+}, tạo nên một cấu trúc liên kết đối xứng và bền vững giữa BTC^{3-} và Bi^{3+}. Một số anion BTC^{3-} khác chỉ sử dụng một hoặc hai trong số ba nhóm carboxylate để liên kết với các ion Bi^{3+}, như vậy anion BTC^{3-} này không chỉ tương tác với một mà là nhiều ion Bi^{3+}, tạo thành một mạng lưới liên kết rộng hơn. Trong luận án này đã tích hợp hai vật liệu UU-200 và CAU-17 tạo hệ dị thể MIX-UCAU. Sản phẩm UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU tổng hợp được dạng bột, màu trắng.

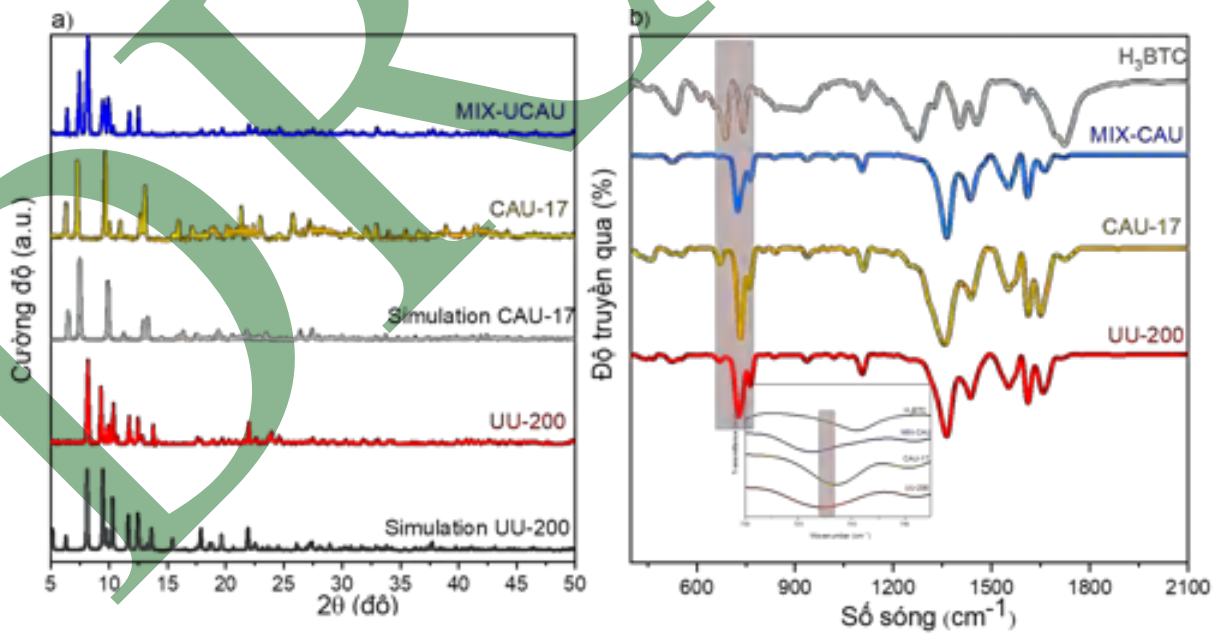


Hình 3.13 Mô tả cấu trúc vật liệu UU-200, CAU -17 và MIX-UCAU

DRAFT

3.2.2 Kết quả phân tích cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt của vật liệu MIX-UCAU

Giản đồ XRD xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu UU-200, CAU-17, MIX-UCAU và các mẫu mô phỏng của UU-200 (CCDC 2103784), CAU-17 (CCDC 1426169) thể hiện ở hình 3.14 (a). Giản đồ XRD cho thấy khung hữu cơ kim loại UU-200 có đỉnh nhiễu xạ ở 2θ tương ứng với các đỉnh 8,11°; 9,45°; 9,79°; 10,28° và 21,9° phù hợp với giản đồ XRD mô phỏng UU-200 (CCDC 2103784) [24]. Ngoài ra, giản đồ XRD của CAU-17 thể hiện các đỉnh đặc trưng chính ở 2θ tương ứng với các đỉnh 6,48°; 7,48°; 9,90°; 13,30° tương tự với mẫu CAU-17 (CCDC 1426169) đã công bố [17]. Có thể quan sát thấy rằng, giản đồ XRD của vật liệu MIX-UCAU thể hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cả UU-200 và CAU-17, nghĩa là vật liệu MIX-UCAU chứa các đặc điểm cấu trúc của cả hai loại MOF là UU-200 và CAU-17. Vật liệu MIX-UCAU cho thấy cường độ đỉnh nhiễu xạ tăng cao hơn so với các vật liệu UU-200 và CAU-17 riêng lẻ. Kết quả này, có thể do sự tăng cường mật độ nguyên tử ở các vị trí đặc biệt hoặc do sự sắp xếp lại cấu trúc tinh thể khi hai loại MOF này được kết hợp. Trong quá trình tổng hợp, việc tích hợp hợp UU-200 và CAU-17 tạo thành MIX-UCAU có các đặc điểm của cả hai MOF này, tạo ra một mạng lưới tinh thể phức tạp hơn với nhiều vị trí phối hợp hơn, dẫn đến cường độ nhiễu xạ tăng.



Hình 3.14 (a) Giản đồ nhiễu xạ XRD, (b) phổ FT-IR, của vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU.

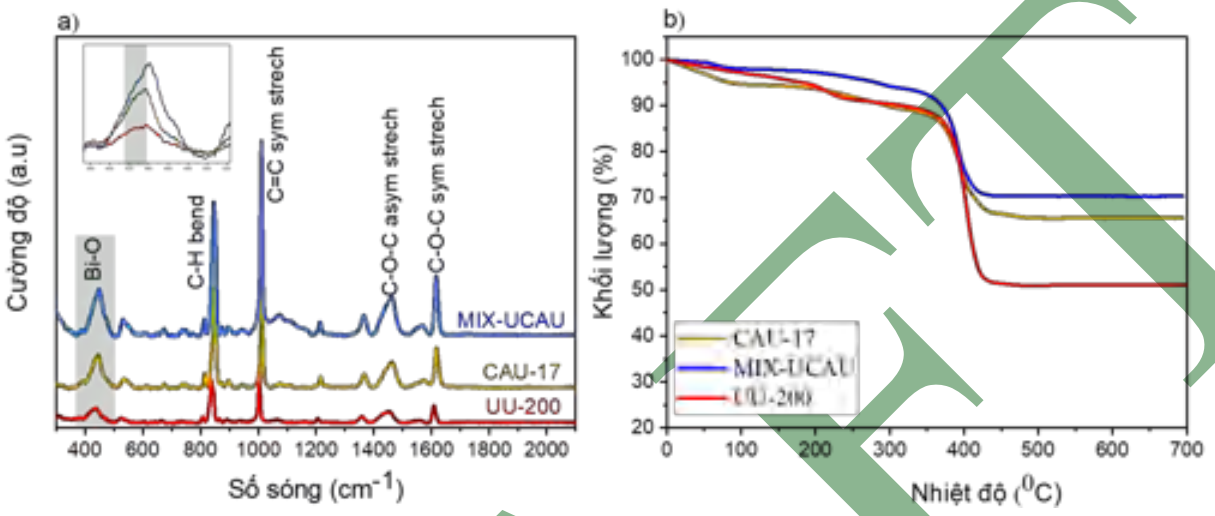
DRAFT

Kết quả FT-IR thể hiện ở hình 3.14 (b) phân tích nhóm chức đặc trưng của các vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU. Phổ FT-IR của của phối tử H_3BTC cho thấy các chế độ dao động ở 2900 cm^{-1} dao dộng dãn nối C-H của vòng thơm; 1726 cm^{-1} và 1600 cm^{-1} dao dộng dãn nối C=O của nhóm -COOH; ở peak 1726 cm^{-1} thì cường độ hấp thu sâu do sự hình thành liên kết hydrogen nội phân tử; 1580 cm^{-1} và 1400 cm^{-1} dao dộng dãn nối C=C của vòng thơm; 1274 cm^{-1} dao dộng dãn nối C-O của nhóm -COOH ; 727 cm^{-1} và 666 cm^{-1} dao dộng dãn nối của vòng thơm mang nhóm thế. Có thể thấy rằng các đỉnh bước sóng MOF này dịch chuyển và giảm cường độ do các phối tử BTC liên kết với các ion Bi^{3+}. Trong vật liệu khung hữu cơ kim loại CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU thì peak dao động bất đối xứng của COO^- dịch chuyển về phía năng lượng thấp hơn vì có liên kết giữa Bi-O làm thay đổi độ dài nối C-O của carboxylate nên cần năng lượng nhỏ hơn để tạo dao động nên peak dao động của COO^- dời về phía năng lượng thấp. Hơn nữa, phổ của các Bi-MOF này thể hiện các đỉnh mới ở số bước thấp khoảng 527 cm^{-1}, do sự kéo dài của các liên kết Bi-O [48]. Những kết quả này chứng minh rằng các phối tử H_3BTC đã phản ứng với các ion Bi^{3+} để tạo thành các khung hữu cơ kim loại.

Phổ Raman cung cấp thông tin về các dao động và cấu trúc phân tử của mẫu. Kết quả phân tích phổ Raman của vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU thể hiện hình 3.15 (a) cho thấy các dao động đặc trưng khoảng 440 cm^{-1} được xác định là các dao động kéo dài của liên kết Bi-O, điều này xác nhận sự hiện diện của liên kết giữa bismuth (Bi) và oxygen (O) trong cấu trúc khung hữu cơ kim loại (MOF). Đỉnh C–H bend (khoảng 775 cm^{-1}) tương ứng với chế độ uốn cong của liên kết C–H. Đỉnh ở 1000 cm^{-1} thể hiện liên kết kéo dài đối xứng của C=C. Đỉnh đặc trưng ở 1630 cm^{-1} tương ứng với chế độ kéo dài không đối xứng của liên kết C-O-C. Dải đặc trưng khoảng 1630 cm^{-1} là của dao động kéo dài của nhóm C-O-C trong vòng benzene. Kết quả này chứng minh sự hiện diện của các nhóm chức chứa oxygen liên kết với carbon trong cấu trúc MOF [85,86]. Ngoài ra phổ Raman còn xuất hiện ở đỉnh khoảng 527 cm^{-1} được xác định liên kết của Bi-O, nghĩa là các cầu nối hữu cơ H_3BTC đã phản ứng với các ion Bi^{3+} để tạo thành các liên kết Bi-O. Kết quả cho thấy các bước sóng

DRAFT

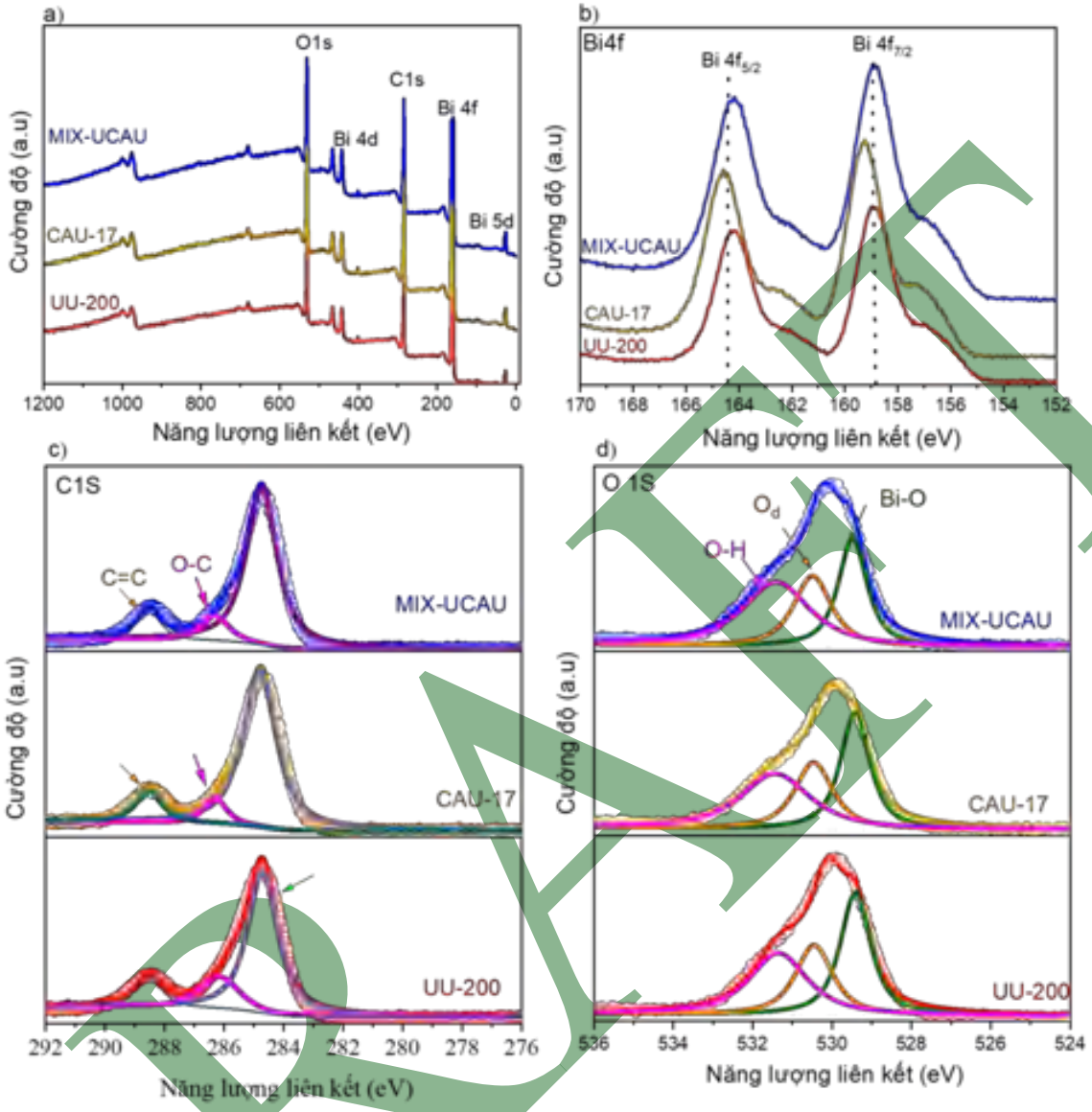
đặc trưng của liên kết Bi-O trong vật liệu MIX-UCAU ở bước sóng từ 400-527 cm^{-1} có sự dịch chuyển nhẹ và thay đổi cường độ so với UU-200 và CAU-17, thể hiện sự tích hợp của hai cấu trúc ban đầu UU-200 và CAU-17 trong cấu trúc MIX-UCAU.



Hình 3.15 (a) Phổ Raman, (b) phân tích nhiệt TGA của vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU.

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) ở hình 3.15 (b) cho thấy rằng tất cả các khung hữu cơ kim loại CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU đều ổn định ở nhiệt độ khoảng 450 °C phù hợp với kết quả nghiên cứu đã được báo cáo trước đó [17,24]. Trong khoảng nhiệt độ môi trường đến 100 °C thì khối lượng vật liệu UU-200 giảm nhẹ từ 100% xuống khoảng 96%, CAU-17 giảm từ 100% xuống gần 94%, vật liệu MIXU-CAU có khối lượng ban đầu giữ nguyên khoảng 100%. Sự giảm khối lượng trong khoảng nhiệt độ 100 °C do sự bay hơi của nước hoặc các dung môi hấp phụ. Nhiệt độ 100 °C đến khoảng 350 °C thì khối lượng của UU-200 giảm từ 96% xuống khoảng 87%, CAU-17 giảm từ 94% xuống khoảng 89%, MIX-UCAU khoảng 100% giảm xuống 93%. Trong khoảng nhiệt độ 350 °C đến 450 °C có sự giảm khối lượng đột ngột của UU-200 giảm từ 87% xuống 51%, CAU-17 giảm từ 89% đến 67%, MIX-UCAU giảm từ 93% đến 71%. Sau 450 °C khối lượng giữ nguyên cho thấy sự ổn định nhiệt của vật liệu sau quá trình phân hủy, của UU-200 ở khoảng 51%, CAU-17 khoảng 65%, MIX-UCAU khoảng 70%. Khi nhiệt độ tăng, cả ba vật liệu đều cho thấy sự giảm khối lượng, đặc biệt là trong khoảng 350 °C đến 450 °C có sự phân hủy hoặc biến đổi cấu trúc.

DRAFT



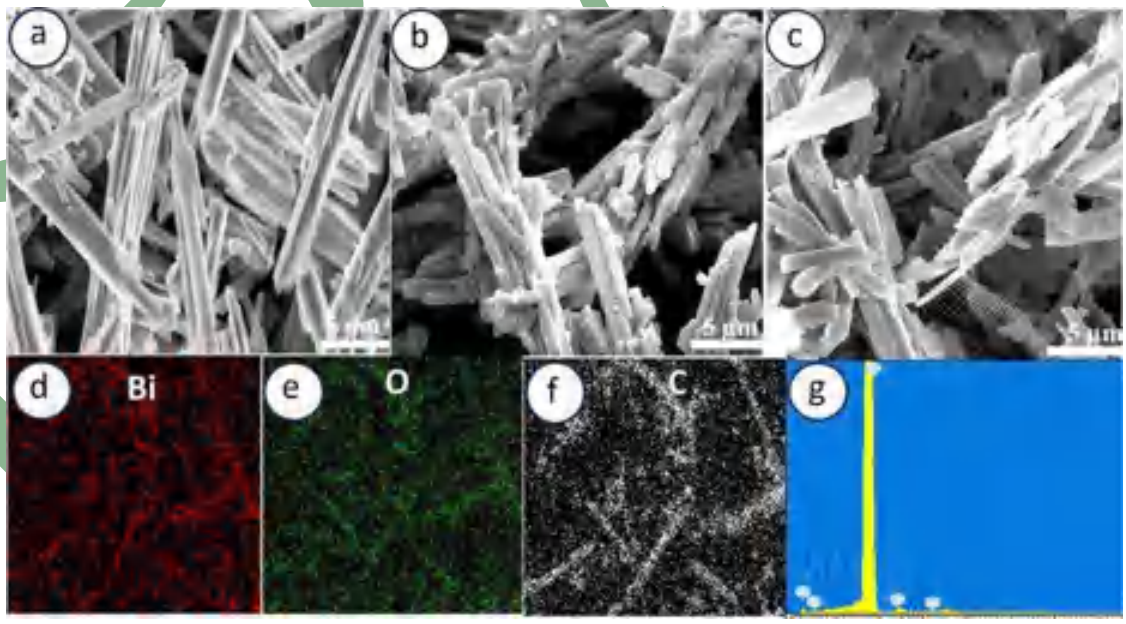
Hình 3.16 (a) Phổ XPS tổng quát của UU-200, CAU-17 và MIX- UCAU, phổ XPS của (b) Bi 4f, (c) C 1s và (d) O 1s.

Thành phần hóa học và trạng thái hóa trị của nguyên tố trong các vật liệu được xác định thông qua phân tích XPS, được trình bày trong hình 3.16 (a-d). Kết quả phổ XPS cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố C, O và Bi ở hình 3.14 (a) trong vật liệu UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU. Hình 3.16 (b) cho thấy sự phân tách của mức năng lượng 4f của bismuth thành hai mức ở khoảng 159,5 và 164,8 eV tương ứng của Bi 4f $_{7/2}$ và Bi 4f $_{5/2}$ [87]. Có thể quan sát thấy rằng các đỉnh Bi^{3+} trong UU-200 hơi dịch chuyển về phía vùng năng lượng liên kết thấp hơn so với các đỉnh trong CAU-17. Đối với vật liệu MIX-UCAU thì đỉnh năng lượng liên kết của Bi^{3+} cũng đã dịch chuyển,

DRAFT

do cấu trúc tích hợp của UU-200 và CAU-17. Kết quả phổ năng lượng liên kết của C1s ở hình 3.16 (c), xác định các liên kết carbon trong vật liệu. Các đỉnh năng lượng liên kết ở khoảng 284,8; 286,3 và 288,9 eV tương ứng liên kết carbon-carbon (C–C), liên kết carbon-oxygen (C–O) và liên kết đôi giữa carbon và oxygen (C = O) cho thấy sự hiện diện của các liên kết trong phối tử H_3BTC [88]. Phổ năng lượng liên kết của O1s ở hình 3.16 (d) bao gồm ba đỉnh ở tại 529,36; 530,4 và 531 eV. Đỉnh năng lượng liên kết thấp khoảng 529,36 eV là do liên kết oxy trong cấu trúc tinh thể, thể hiện liên kết Bi-O trong mạng tinh thể [56]. Đỉnh ở 530,4 eV được cho là do khuyết oxy (O_d) trong ma trận oxit kim loại [89]; trong khi đó, đỉnh năng lượng ở khoảng 531,37 eV được xác định từ oxy hoặc hydroxyl bề mặt bị hấp phụ và nước bị hấp phụ, khả năng hấp phụ và phản ứng hóa học trên bề mặt của MOF [89,90] . Đáng chú ý là cường độ của O1s ở đỉnh tại 530,4 eV trong MIX-UCAU cao hơn so với CAU-17 và UU-200, kết quả này cho thấy O_d trong vật liệu MIX-UCAU nhiều hơn so với CAU-17 và UU-200. Sự hiện diện cao hơn của (O_d) có thể dẫn đến khả năng tăng cường tính chất xúc tác quang, do các khiếm khuyết này tạo ra nhiều tâm hoạt động hơn trong quá trình xúc tác.

3.2.3 Kết quả phân tích đặc trưng về hình thái bề mặt của vật liệu MIX-UCAU



Hình 3.17 Ảnh SEM của (a) UU-200, (b) CAU -17, (c) MIX -UCAU; (d-g) bản đồ phân bố của các nguyên tố Bi (d), O (e), C (f), (g) Phổ EDS của vật liệu MIX- UCAU.

DRAFT

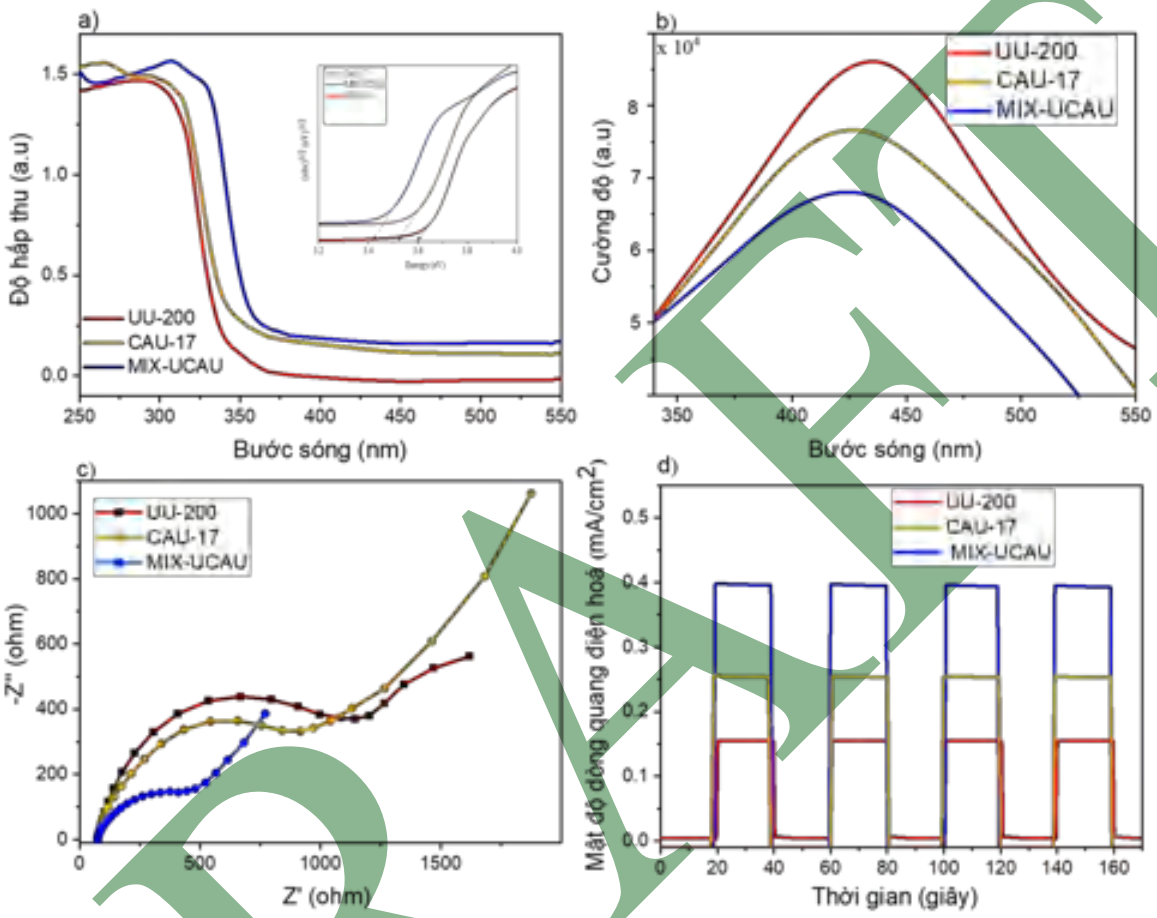
Cấu trúc bề mặt của vật liệu bằng phương pháp đo SEM ở hình 3.17 (a-c) cho thấy hình thái của các vật liệu tổng hợp. Tất cả các vật liệu đều có dạng tinh thể hình que với nhiều kích thước khác nhau. Vật liệu UU-200 thể hiện tinh thể dạng que dài và tách rời nhau, vật liệu CAU-17 cho thấy các tinh thể dạng que nhưng kết tụ lại thành cụm. Vật liệu MIX-UCAU có hình thái tương tự CAU-17 nhưng với các tinh thể ngắn hơn và kết tụ chặt chẽ hơn. Các hình ảnh SEM cho thấy sự khác biệt về hình thái giữa các vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU. Phân tích EDS mapping của vật liệu MIX-UCAU thể hiện ở hình 3.17 (d-g) cho thấy độ phân tán của Bi, C và O trong vật liệu rất đồng đều.

3.2.4 Kết quả tính chất quang học và điện hóa của vật liệu MIX-UCAU

Kết quả của phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS để xác định khả năng hấp thu ánh sáng của vật liệu UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU thể hiện ở hình 3.18 (a). Kết quả cho thấy bờ hấp thu của vật liệu MIX-UCAU chuyển sang vùng bước sóng dài hơn so với vật liệu UU-200 và CAU-17, chứng tỏ vật liệu tích hợp MIX-UCAU thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng tốt hơn. Giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu được xác định bằng phương pháp Tauc thể hiện trong hình nhỏ của hình 3.18 (a). Theo đó, giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU lần lượt là khoảng 3,60; 3,53 eV và 3,43 eV. Vật liệu MIX-UCAU có năng lượng vùng cấm giảm hơn so với UU-200 và CAU-17 nên vật liệu hấp thu được ánh sáng ở bước sóng dài hơn, mở rộng phạm vi ánh sáng có thể kích thích các electron trong cấu trúc, từ đó cải thiện hiệu quả xúc tác quang. Hơn nữa, để xác định hiệu quả của quá trình tái tổ hợp điện tử-lỗ trống trong vật liệu UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU được xác định bằng phổ phát quang PL, kết quả thể hiện trong hình 3.18 (b). Theo kết quả phổ phát quang PL cho thấy vật liệu UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU đều thể hiện đỉnh phát quang trong phạm vi bước sóng từ 425 đến 435 nm, nguyên nhân là do sự tái hợp của lỗ trống (h^+) và electron (e^-) sinh ra từ quá trình quang học. Vật liệu MIX-UCAU có cường độ của đỉnh phát quang (PL) thấp nhất so với UU-200 và CAU-17, nghĩa là MIX-UCAU này có sự phân tách cặp electron-lỗ trống được tách ra hiệu quả, chúng có thể tham gia vào các phản ứng oxy hóa-khử một cách độc lập mà không bị

DRAFT

tái hợp nhanh chóng, từ đó tăng cường khả năng xúc tác quang của vật liệu. Kết quả phổ PL có thể dự đoán vật liệu MIX-UCAU có hiệu suất xúc tác quang cao hơn so với UU-200 và CAU-17 nhờ vào khả năng tách gốc quang sinh ra hiệu quả hơn.



Hình 3.18 (a) Phổ UV-Vis DRS, hình nhỏ thể hiện năng lượng vùng cấm, (b) phổ PL, (c) phổ trở kháng EIS và (d) đồ thị dòng điện quang theo thời gian (I-t) của vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU.

Kết quả phổ tổng trở điện hoá EIS ở hình 3.18 (c) xác định khả năng chuyển đổi điện tích và sự tách biệt các cặp lỗ trống-electron của BiBTC làm xúc tác quang. Bán kính hình bán nguyệt tuân theo thứ tự UU-200 > CAU-17 > MIX-UCAU. Trong phổ EIS vật liệu MIX-UCAU có bán kính vòng cung nhỏ nhất tức là điện trở trao đổi điện tích thấp hơn, dẫn đến khả năng tách lỗ trống và electron quang sinh tốt hơn, ít bị tái hợp hơn. Sự cải thiện về tính chất này của MIX-UCAU giúp tăng cường hiệu quả phản ứng xúc tác quang tốt hơn so với các mẫu UU-200 và CAU-17. Hiệu quả của vật liệu trong việc tách và vận chuyển các cặp điện tử-lỗ trống được sinh ra do hấp thu ánh

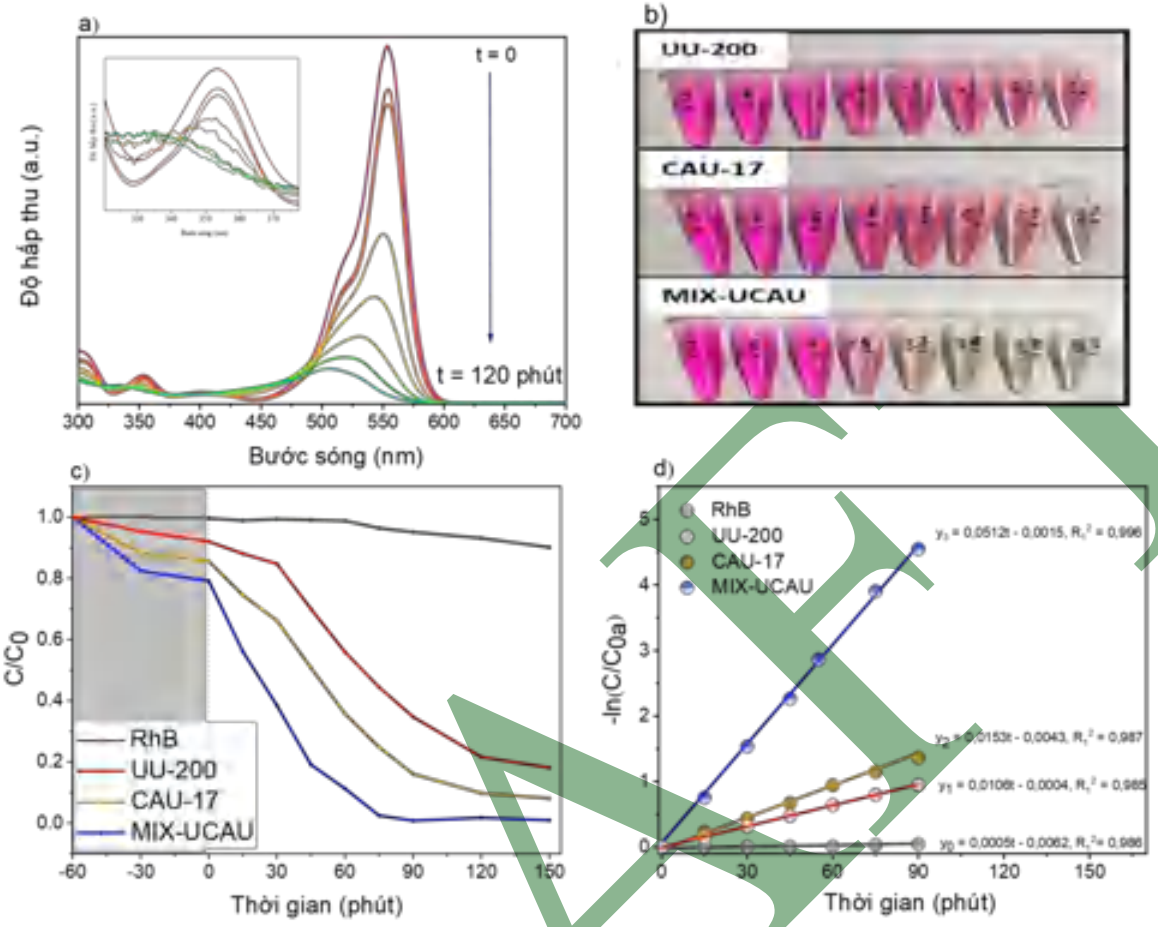
DRAFT

sáng, tốc độ tái tổ hợp của các cặp điện tử-lỗ trống được xác định bằng việc đo và phân tích dòng điện tạm thời phát sinh khi vật liệu được chiếu sáng (Photocurrent). Kết quả đồ thị dòng điện quang theo thời gian (I-t) của vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU có mật độ dòng quang điện hoá tương ứng 0,28; 0,1 và 0,42 mA/cm², vật liệu có khả năng duy trì cường độ dòng quang ổn định qua các chu kỳ ánh sáng bật và tắt. Vật liệu MIX-UCAU có cường độ dòng quang cao nhất, cho thấy khả năng tạo dòng quang rất tốt khi ánh sáng chiếu vào, đồng thời duy trì một phần điện tích sau khi tắt đèn, điều này cho thấy vật liệu có hiệu suất quang điện cao và có khả năng lưu giữ điện tích. Vật liệu MIX-UCAU cho thấy hiệu suất chuyển đổi quang điện vượt trội hơn hẳn so với hai vật liệu UU-200 và CAU-17 khi được chiếu sáng, sự khác biệt này cho thấy rằng sự tích hợp của UU-200 và CAU-17 trong MIX-UCAU đã mang lại một lợi ích đáng kể trong việc tăng cường hiệu suất chuyển đổi quang điện. Như vậy MIX-UCAU có tín hiệu dòng điện ánh sáng cao nhất và duy trì ổn định trong quá trình chiếu sáng, cho thấy sự tái kết hợp ít hơn và hiệu suất tách tốt hơn của các hạt tải điện quang sinh ra, khi ứng dụng vật liệu làm xúc tác quang nhờ vào tính ổn định và hiệu suất quang điện cao sẽ làm tăng hiệu suất xúc tác quang.

3.2.5 Khả năng phân huỷ RhB của vật liệu MIX-UCAU

Vật liệu UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU được ứng dụng làm xúc tác quang, với điều kiện khối lượng vật liệu 15 mg, 50 mL RhB 30 mg/L, hệ đèn LED Cree® Xlamp® XM-L2 (Cree, Inc, Durham, NC, USA) với công suất 40W và kết quả được trình bày trong hình 3.19 (a-d). Hình 3.19 (a) phổ UV-Vis xác định nồng độ dung dịch RhB ở các khoảng thời gian phản ứng xúc tác quang khác nhau tương ứng, sự giảm và xê dịch đỉnh hấp thụ trong phổ UV-Vis chỉ ra rằng cấu trúc phân tử của RhB đã thay đổi. Khi các nhóm chức hoặc liên kết trong phân tử bị biến đổi, dẫn đến sự giảm và xê dịch đỉnh hấp thụ về phía sóng ngắn. Các liên kết π-π* trong hệ thống vòng thơm liên hợp của RhB đang bị bẻ gãy, cấu trúc phân tử của RhB đang bị thay đổi và quá trình xúc tác quang đang hoạt động hiệu quả.

DRAFT



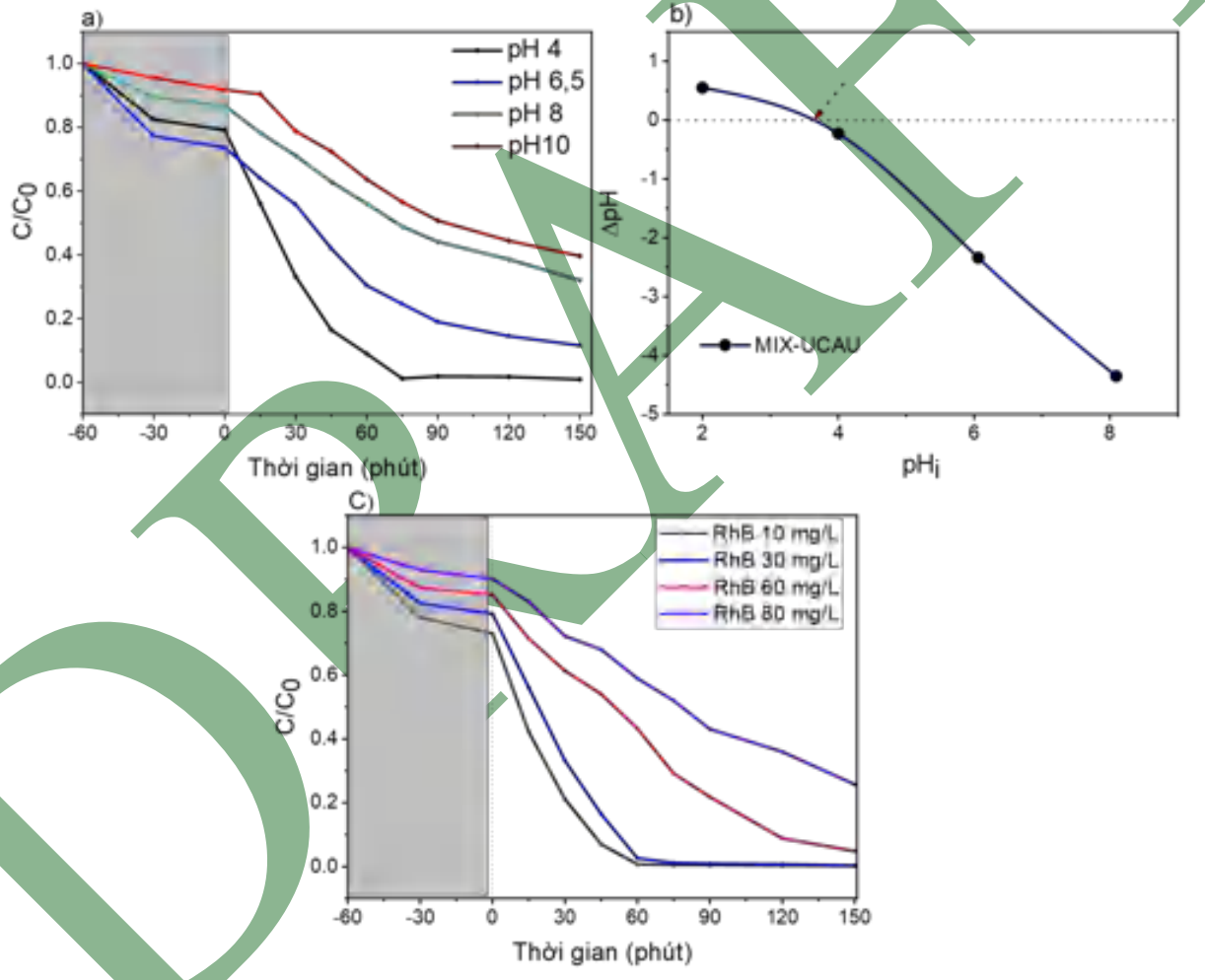
Hình 3.19 (a) Phổ hấp thụ UV- Vis, (b) ảnh của dung dịch RhB ở các khoảng thời gian phản ứng khác nhau, (c) hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB, (d) phương trình động học của xúc tác quang MIX-UCAU phân hủy RhB. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 20 mg, 50 mL RhB 30 mg/L)

Kết quả ở hình 3.19 (b) cho thấy quá trình xúc tác quang của vật liệu UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU đã làm thay đổi về cường độ màu sắc của RhB ở những thời điểm khác nhau. Kết quả thí nghiệm ở hình 3.19 (c) cho thấy hàm lượng RhB không thay đổi khi không sử dụng chất xúc tác. Sau 60 phút hấp phụ, 90 phút chiếu sáng phản ứng xúc tác quang của vật liệu UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU để phân huỷ RhB, có hiệu suất tương ứng 81; 89 và 99%. Tốc độ phản ứng phân hủy quang RhB được tính toán bằng phương trình động học biểu kiến bậc nhất và kết quả thể hiện ở hình 3.19 (d). Theo đó, hằng số kiểu biến của quá trình phân hủy RhB theo thứ tự: MIX-UCAU (51,2 x10^{-3} phút^{-1}) > CAU-17 (15,0 x10^{-3} phút^{-1}) > UU-200 (10,6 x10^{-3} phút^{-1}) > RhB tự phân huỷ (không có chất xúc tác) (0,2 x10^{-3} phút^{-1}). Từ kết quả hiệu suất

DRAFT

phân huỷ và hằng số tốc độ biểu kiến cho thấy vật liệu MIX-UCAU thể hiện hoạt tính xúc tác quang tốt hơn so với CAU-17, UU-200. Hiệu quả phân huỷ RhB được cải thiện vì vật liệu MIX-UCAU có sự sắp xếp lại hoặc tăng cường mật độ nguyên tử tại các vị trí đặc biệt trong cấu trúc tích hợp, tạo ra các liên kết dị thể tăng khả năng hấp phụ trên bề mặt xúc tác, đồng thời khả năng phân tách và di chuyển của e^- và h^+ tăng cường đã làm tăng hoạt tính xúc tác quang, vì các electron và lỗ trống có thể tham gia vào các phản ứng oxy hóa-khử RhB trên bề mặt vật liệu.

3.2.6 Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân huỷ RhB khi sử dụng vật liệu MIX-UCAU



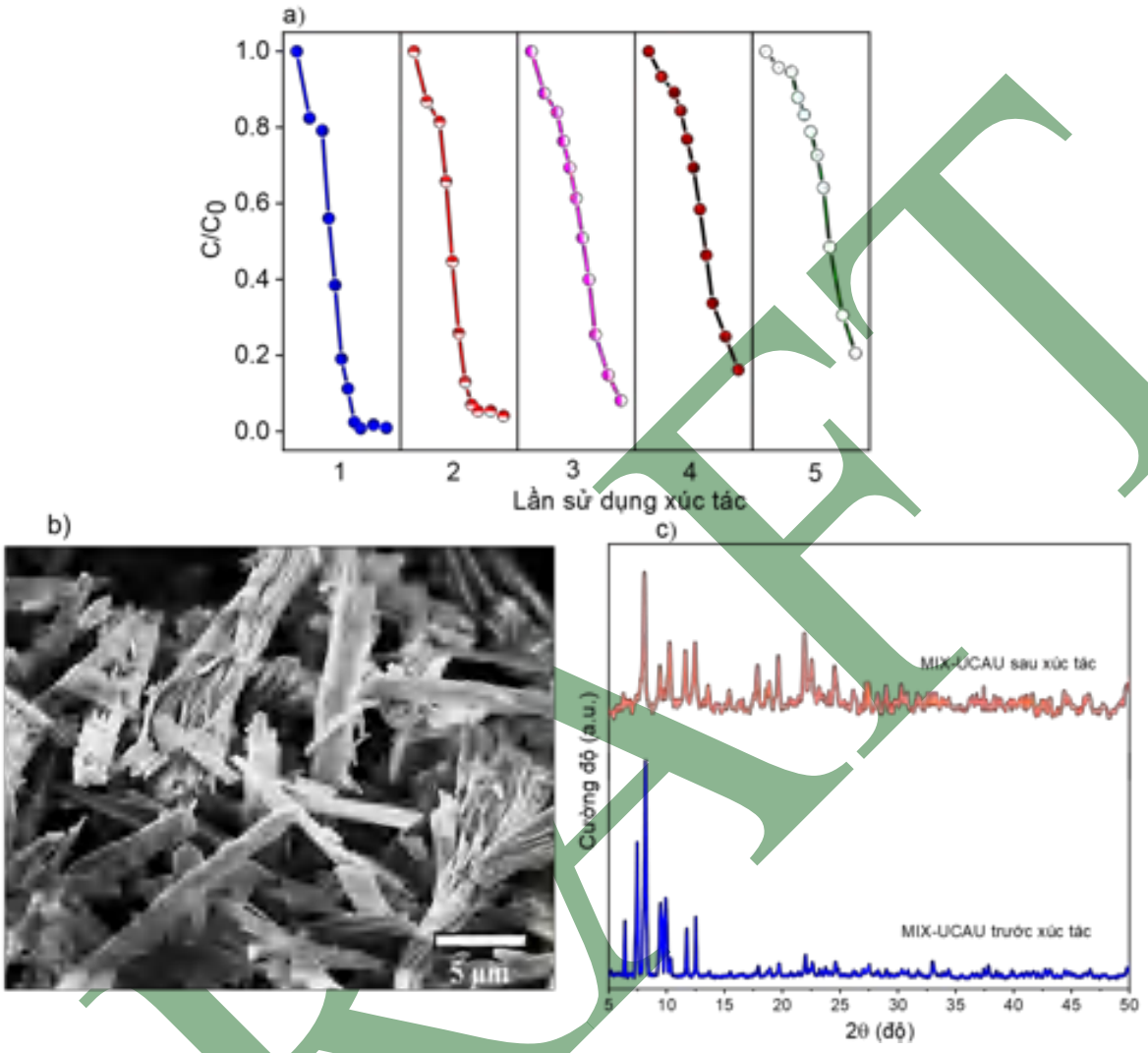
Hình 3.20 Hoạt tính xúc tác quang của MIX-UCAU phân huỷ RhB: (a) ảnh hưởng của pH, (b) điểm đẳng điện của xúc tác MIX -UCAU, (c) nồng độ RhB ban đầu

DRAFT

Vật liệu MIX-UCAU để khảo sát nồng độ RhB ban đầu, pH ảnh hưởng đến hiệu suất phân huỷ RhB. Kết quả ở hình 3.20 (a) cho thấy vật liệu MIX-UCAU làm xúc tác quang, phân hủy RhB phụ thuộc nhiều vào pH của phản ứng. Vật liệu MIX-UCAU, hiệu suất phân huỷ RhB đạt giá trị tối đa là khoảng 99 % ở điều kiện pH phản ứng nhỏ hơn 6,5 và khi pH lớn thì hiệu suất phản ứng giảm. Ảnh hưởng của môi trường pH có thể là do tương tác tĩnh điện giữa bề mặt xúc tác MIX-UCAU và chất màu RhB. Thật vậy, các phân tích điểm đẳng điện ở hình 3.20 (b) cho thấy chất xúc tác MIX-UCAU có bề mặt tích điện âm ở môi trường pH > 3,5; khi bề mặt xúc tác tích điện âm sẽ thu hút các ion dương như proton (H^+) hoặc các chất hữu cơ mang điện dương từ chất màu RhB, do đó tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ và tương tác của MIX-UCAU với chất màu RhB cation. Tuy nhiên, khi môi trường có tính bazơ (pH > 7) nhiều ion hydroxyl (OH^-) trong dung dịch có thể trung hòa bề mặt tích điện dương của các phân tử chất màu RhB, làm giảm sự hấp phụ của chúng trên bề mặt chất xúc tác, dẫn đến hiệu suất phân hủy RhB giảm. Kết quả ảnh hưởng nồng độ của RhB ban đầu đến hiệu suất xúc tác quang khi sử dụng xúc tác MIX-UCAU thể hiện ở hình 3.20 (c). Khi dùng vật liệu MIX-UCAU, nồng độ RhB ban đầu dao động từ 10 đến 30 mg/L đã bị phân hủy hoàn toàn trong vòng một giờ. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy RhB giảm sau khi tăng nồng độ RhB lên 60 mg/L. Nồng độ RhB cao đồng nghĩa với việc có nhiều phân tử RhB trong cùng một thể tích dung dịch. Điều này dẫn đến việc các phân tử RhB có nhiều khả năng va chạm vào nhau hơn, thay vì va chạm với các gốc hoạt tính (e^-, $^{\bullet}O_2^-$ và h^+) là những tác nhân chính trong quá trình xúc tác quang. Khi nồng độ RhB cao, các phân tử RhB có thể cạnh tranh với các gốc hoạt tính, làm giảm khả năng các gốc hoạt tính tiếp cận và phản ứng với các phân tử RhB. Khi nồng độ RhB cao, các phân tử RhB va chạm với nhau, chúng có thể gây ra hiệu ứng dập tắt (quenching) làm giảm hoạt tính của các gốc tự do hoặc làm giảm khả năng phát quang của RhB, ảnh hưởng đến quá trình phân hủy. Đồng thời, hàm lượng ban đầu RhB cao sẽ gây ra sự bão hòa của các tâm hoạt động của chất xúc tác và làm giảm lượng ánh sáng chiếu tới bề mặt chất xúc tác do một lượng lớn RhB tích tụ trên chất xúc tác. Những yếu tố trên kết hợp lại dẫn đến việc giảm hiệu suất phân hủy khi nồng độ RhB trong dung dịch tăng cao.

DRAFT

3.2.7 Khả năng tái sử dụng vật liệu MIX-UCAU



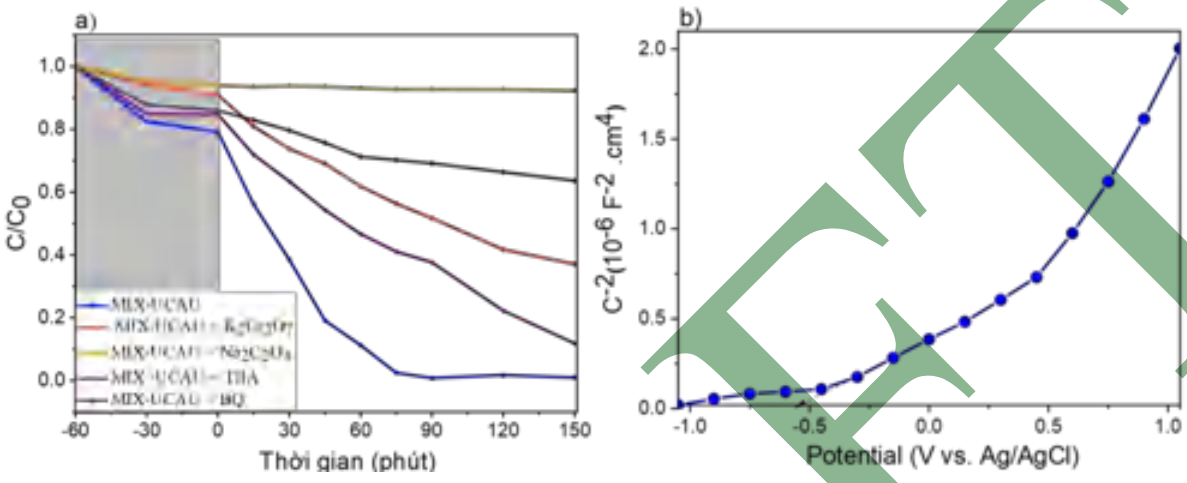
Hình 3.21 (a) Hiệu suất phân hủy RhB khi tái sử dụng xúc tác quang MIX-UCAU, (b) ảnh SEM và (c) giản đồ XRD của MIX-UCAU sau khi tái sử dụng. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 20 mg, 50 mL RhB 30 mg/L).

Nghiên cứu đã tiến hành thử nghiệm tái sử dụng MIX-UCAU để xác định tính ổn định khi làm xúc tác quang. Sau mỗi phản ứng xúc tác quang, vật liệu được thu hồi bằng cách ly tâm và ngâm trong 40 mL nước khuấy đều để loại bỏ tất cả các chất hấp phụ rồi sấy khô. Vật liệu sau khi giải hấp được sử dụng làm xúc tác sau như lần đầu. Khả năng tái sử dụng vật liệu MIX-UCAU thể hiện ở hình 3.21 (a), hiệu suất phân hủy của RhB đã đạt khoảng 84% sau lần sử dụng thứ năm, giảm nhẹ so với khi sử dụng lần đầu, do qua những sử dụng RhB hoặc các hợp chất sản phẩm trung gian có

DRAFT

thể liên kết mạnh với tâm hoạt động của xúc tác, làm giảm hoạt tính quang hóa của vật liệu MIX-UCAU.

3.2.8 Cơ chế xúc tác quang của MIX-UCAU



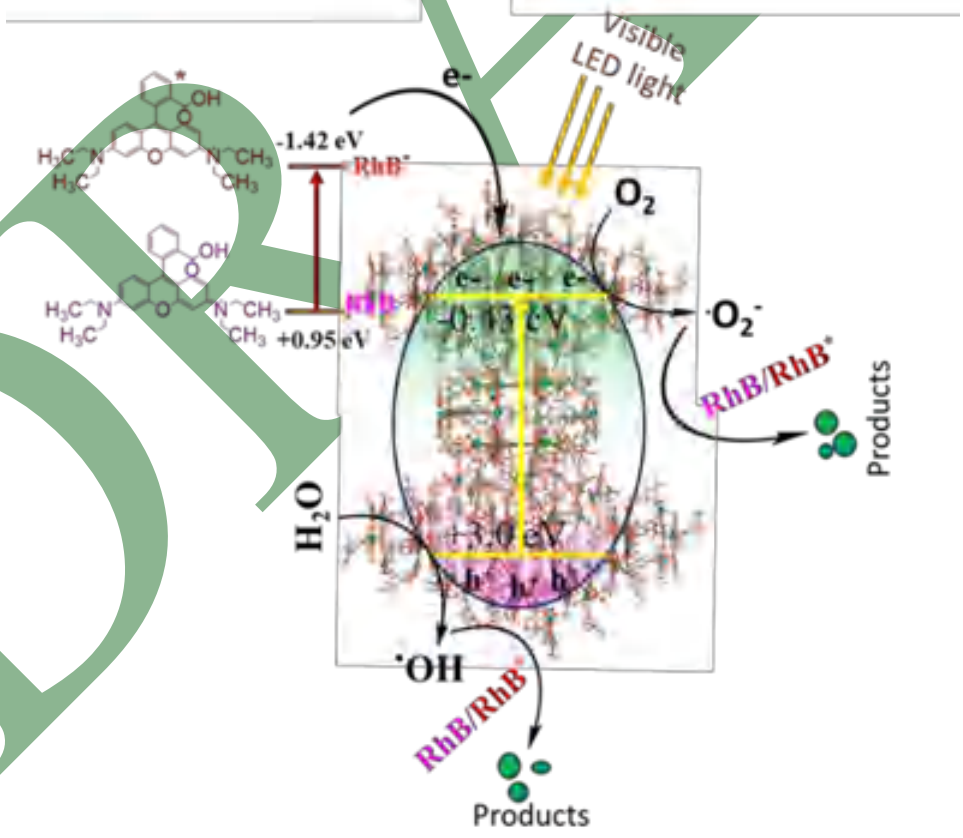
Hình 3.22 Hoạt tính xúc tác quang của MIX-UCAU khi có chất bắt gốc để phân huỷ RhB, (b) phân tích Mott-Schottky của vật liệu MIX – UCAU. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 20 mg, 50 mL RhB 30 mg/L, 5mL chất bắt gốc 10^{-3} M)

Các gốc hoạt động như $^{\bullet}O_2^-$, h^+, e^- và $^{\bullet}OH$ được cho là có liên quan đến cơ chế xúc tác quang. Ở đây, thử nghiệm bắt gốc tự do thực hiện bằng cách sử dụng các chất *p* - BQ, $Na_2C_2O_4$, $K_2Cr_2O_7$ và TBA tương ứng để bẫy $^{\bullet}O_2^-$, h^+, e^- và $^{\bullet}OH$ ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy quang. Theo kết quả nghiên cứu thể hiện trong hình 3.22 (a) việc thêm $Na_2C_2O_4$, BQ và $K_2Cr_2O_7$ vào phản ứng đã làm giảm đáng kể hiệu suất phân hủy RhB, cho thấy rằng $^{\bullet}O_2^-$, h^+, e^- là những gốc tự do ảnh hưởng đến sự phân huỷ RhB. Kết quả này liên quan trực tiếp tới sự giảm hiệu suất xúc tác quang khi không có chất dập tắt là 99% giảm xuống 30 % khi có thêm chất dập tắt BQ để ức chế gốc tự do $^{\bullet}O_2^-$.

Để hiểu rõ hơn về cơ chế này, cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu đã được phân tích. Ở đây, dưới ánh sáng nhìn thấy RhB bị kích thích thành RhB* vì thế oxi hóa khử của RhB và RhB* lần lượt là 0,95 V và −1,42 V (so với NHE). Như vậy, có sự chuyển e^- trực tiếp từ RhB* sang MIX-UCAU. Khi electron chuyển từ RhB* sang MIX-UCAU có thể khử O_2 thành gốc $^{\bullet}O_2^-$, xúc tác MIX-UCAU có thể oxy hóa H_2O thành các gốc $^{\bullet}OH$ nhờ thế năng của VB. Các gốc hoạt tính $^{\bullet}O_2^-$, $^{\bullet}OH$ và h^+ tương tác

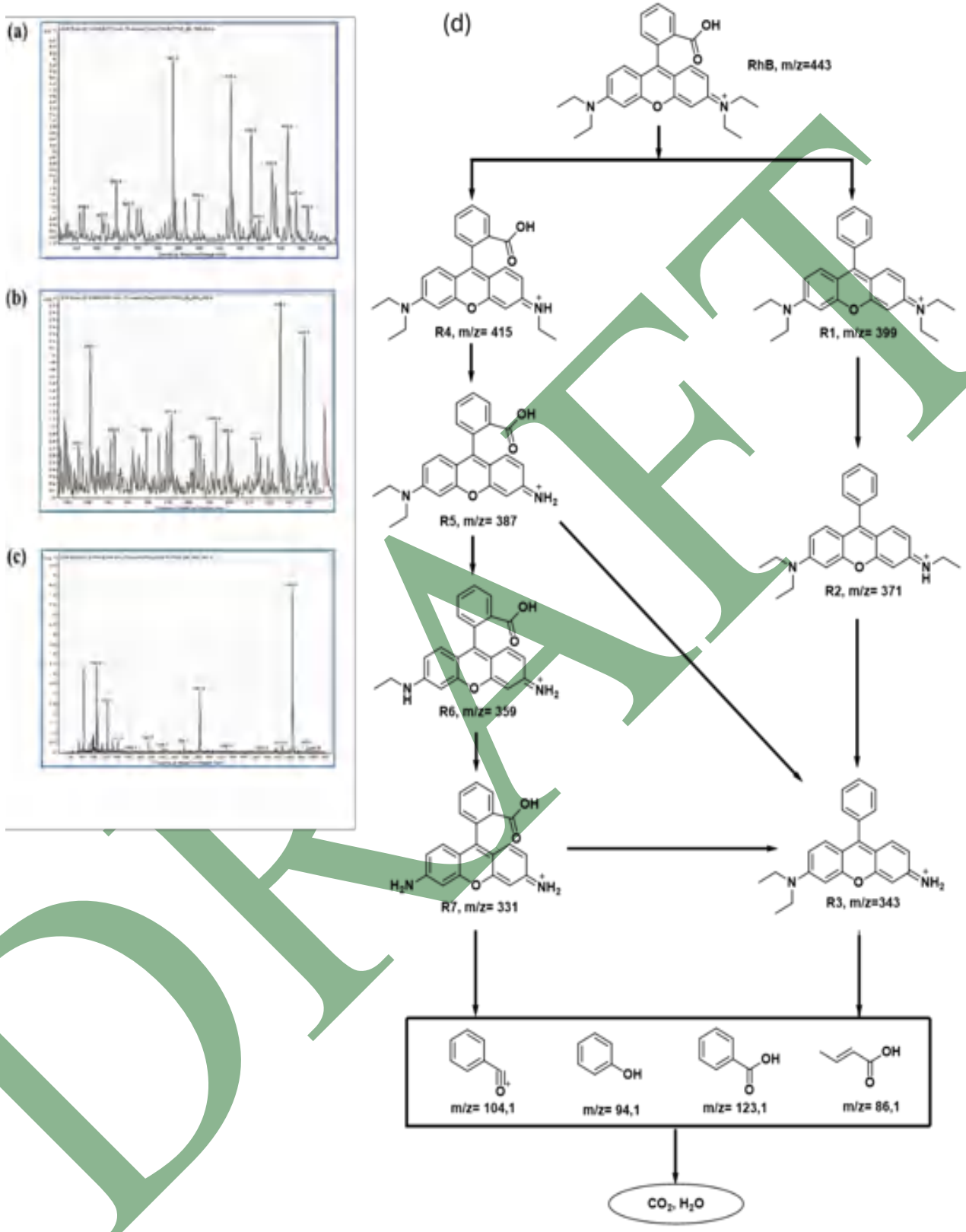
DRAFT

và phân hủy RhB thành các phân tử nhỏ hơn làm giảm nồng độ RhB. Hơn nữa, khi kết hợp giữa UU-200 và CAU-17 tạo ra hiệu ứng tương hợp giữa các chất bán dẫn sẽ thúc đẩy sự di chuyển của e^- và h^+. Kết quả phân tích Mott-Schottky thể hiện hình 3.22 (b) ở đã cho thấy mẫu MIX-UCAU đã tổng hợp là chất bán dẫn loại *n* có độ dốc dương và thế ước tính vùng phẳng (flat-band potential) khoảng E_{FB} = -0,5 eV (so với Ag/AgCl). Chuyển đổi EFB, Ag/AgCl sang EFB, NHE và xác định được thế năng của vùng dẫn ECB của MIX-UCAU là khoảng -0,403 V thấp hơn so với thế khử $O_2/^{\bullet}O_2^-$ (-0,33 V so với NHE) nên vật liệu MIX-UCAU có khả năng khử O_2 thành các gốc tự do oxy ($^{\bullet}O_2^-$). Thế năng vùng hoá trị E_{VB} của MIX-UCAU được xác định là khoảng +3,027 eV, dương hơn so thế khử với $H_2O/^{\bullet}OH$ (~2,14 V so với NHE). Kết quả này cho thấy MIX-UCAU có khả năng oxy hóa H_2O thành các gốc •OH. Các gốc $^{\bullet}O_2^-$, $^{\bullet}OH$ và h^+ được tạo ra sẽ phân hủy RhB và $RhB^{\bullet+}$ thành các phân tử nhỏ hơn. Dựa trên những phân tích trên, nghiên cứu đã đề xuất cơ chế xúc tác quang khi sử dụng vật liệu MIX-UCAU để phân huỷ RhB được mô tả trong hình 3.23.



Hình 3.23 Đề xuất cơ chế xúc tác quang MIX-UCAU để phân huỷ RhB.

DRAFT



Hình 3.24 Phổ LC- MS của phản ứng xúc tác quang phân huỷ RhB sau thời gian (a) 30 phút, (b) 60 phút và (c) 90 phút, (d) đề xuất cơ chế phân huỷ RhB trên xúc tác MIX-UCAU

DRAFT

Xúc tác quang MIX-UCAU phân huỷ RhB theo các hướng khác nhau tạo ra nhiều sản phẩm, phương pháp LC-MS kết hợp với khối phổ ion hóa ESI được sử dụng để phát hiện các chất trung gian. Kết quả phổ LC-MS của RhB phân huỷ ở các thời điểm khác nhau ở hình 3.24 (a -c). Kết quả cho thấy RhB đã bị phân hủy thành một số sản phẩm trung gian trong quá trình xúc tác quang thông qua quá trình khử carboxyl, khử alkyl, khử amine, phân tách vòng thành các sản phẩm phụ nhỏ và được khoáng hóa. Con đường phản ứng đầu tiên, RhB (m/z = 443) được khử carboxyl thành R1 (m/z = 399) sau đó được khử N để tạo ra R2 (m/z = 371) và R3 (m/z = 343). Trong con đường thứ hai, RhB có thể xảy ra N-dealkyl hóa đối với các chất trung gian R4 (415), R5 (m/z = 387), R6 (m/z = 359) và R7 (m/z = 331). Sau đó, các chất trung gian này được chuyển hóa thành các sản phẩm cực nhỏ thông qua quá trình phân cắt vòng, chẳng hạn như benzylidyneoxonium (m/z = 104), phenol (m/z = 94), acid benzoic (m/z = 123), acid butenoic (m/z = 86). Những phân tử nhỏ này sẽ tiếp tục phân hủy thành các sản phẩm cuối cùng như CO_2 và H_2O.

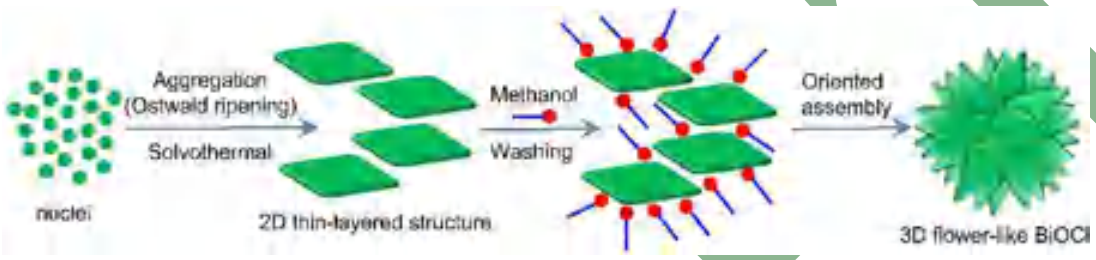
Khung hữu cơ kim loại trên cở sở tâm kim loại Bi^{3+} và cầu nối hữu cơ H_3BTC gồm UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU tổng hợp thành công, đặc trưng tính chất vật liệu được xác định. Vật liệu MIX-UCAU để phân huỷ RhB có hoạt tính xúc tác cao hơn so với các MOF đơn lẻ CAU-17, UU-200. So với các MOF đơn lẻ UU-200 và CAU-17 thì khung tích hợp MIX-UCAU thể hiện sự tăng cường mật độ nguyên tử ở các vị trí đặc biệt do sự sắp xếp lại cấu trúc tinh thể khi hai loại MOF này được kết hợp và hấp thụ ánh sáng được nâng cao. Hơn nữa, MIX-UCAU cho thấy hiệu suất tách điện tử -lỗ trống tốt hơn được cải thiện nhờ các bề mặt tiếp xúc dị thể của nó. Kết quả vật liệu MIX-UCAU ứng dụng làm xúc tác quang để phân huỷ RhB, hiệu suất phân hủy cao nhất khoảng 99% trong vòng 90 phút được chiếu xạ bằng ánh sáng LED nhìn thấy được, tốt hơn các xúc tác MOF đơn lẻ UU-200, CAU-17. Các phân tích về cơ chế bắt gốc cho thấy các chủ yếu gốc $^{\bullet}O_2^-$ và h^+ ảnh hưởng đến sự phân hủy các phân tử hữu cơ ô nhiễm và đề xuất cơ chế phân hủy RhB bao gồm N-alkyl hóa, khử carboxyl và phân tách vòng sau đó phân tử nhỏ này sẽ tiếp tục phân hủy thành các sản phẩm cuối cùng như CO_2 và H_2O. Hơn nữa, chất xúc tác

DRAFT

MIX-UCAU có độ ổn định và khả năng tái sử dụng tốt. Các kết quả này này cho thấy việc tích hợp các MOF đơn lẻ CAU-17, UU-200 vào hệ dị thể MIX-UCAU có thể cải thiện ứng dụng làm xúc tác quang.

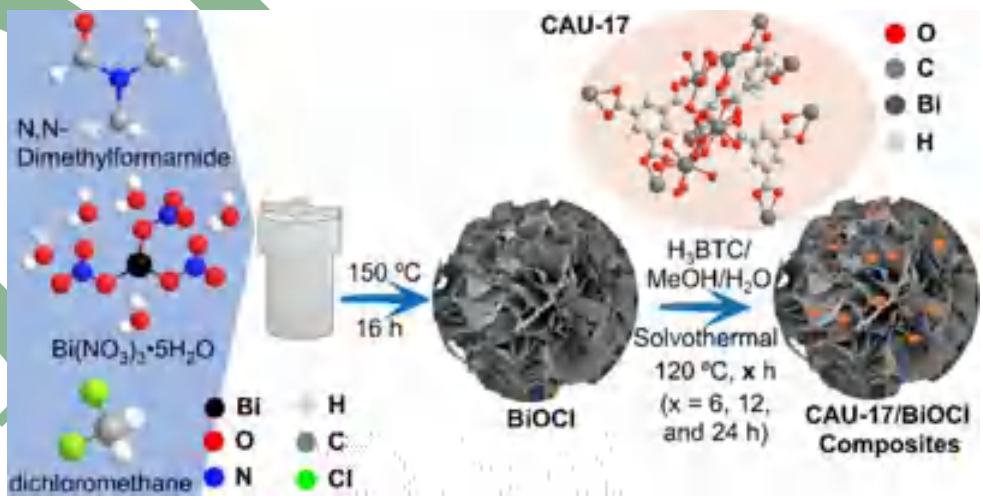
3.3 Tổng hợp vật liệu CAU-17/ BiOCl và ứng dụng làm xúc tác quang phân huỷ RhB, TC

3.3.1 Kết quả tổng hợp vật liệu CAU-17/BiOCl



Hình 3.25: Đề xuất cơ chế hình thành các cấu trúc dạng hoa 3D của BiOCl.

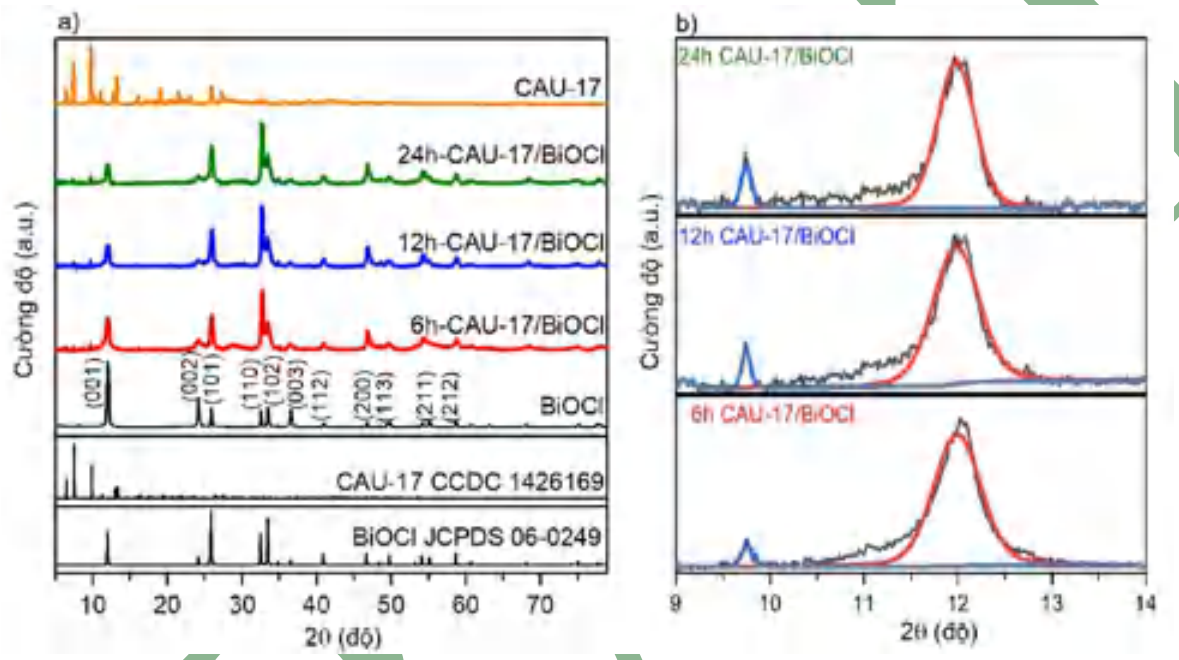
Hệ vật liệu CAU-17/BiOCl được tạo ra bằng cách phát triển các lớp CAU-17 mỏng lên bề mặt các tấm nano BiOCl dạng bông hoa bằng phương pháp nhiệt dung môi. Các tấm nano BiOCl dạng bông hoa được tổng hợp trước bằng phương pháp nhiệt dung môi. Muối $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ được hòa tan trong dung dịch hỗn hợp chứa DMF và DCM. Trong quá trình nhiệt dung môi Bi^{3+} phản ứng với H_2O và Cl^- để tạo thành các hạt BiOCl hình hoa, do cấu trúc phân lớp của BiOCl dễ dàng kết tinh thành các kiến trúc 3D dạng hoa. Cơ chế hình thành các cấu trúc 3D này bao gồm sự kết hợp của quá trình Ostwald ripening [91] và quá trình tự lắp ráp được mô tả ở hình 3.25.



Hình 3.26 Sơ đồ hình thành CAU-17/BiOCl.

Trong bước tiếp theo, các hạt BiOCl hình hoa này đóng vai trò làm khuôn mẫu, cung cấp các ion Bi^{3+} có khả năng liên kết với cầu nối hữu cơ H_3BTC trong điều kiện phản ứng nhiệt dung môi ở 120 °C, hệ dung môi $MeOH/H_2O$ tạo nên composite CAU-17/BiOCl được mô tả ở hình 3.26.

3.3.2 Kết quả phân tích cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt của vật liệu CAU-17/BiOCl



Hình 3.27(a) Giản đồ XRD, (b) giản đồ XRD ở góc 2θ từ 9° đến 14° của vật liệu xh-CAU-17/BiOCl

Giản đồ XRD xác định các cấu trúc tinh thể CAU-17 và BiOCl được thể hiện ở hình 3.27 (a). Giản đồ XRD của CAU-17 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CAU-17 (CCDC 1426169) đã được công bố trước đó. Các đỉnh nhiễu xạ của BiOCl phù hợp dạng tứ phương (tetragonal) (JCPDS 06-0249) với một loạt các đỉnh đặc trưng tại các góc 12,0°; 24,2°; 25,9°; 32,6°; 33,6°; 36,6°; 40,9°; 46,7°; 49,8°; 55,2°và 58,7° tương ứng với các mặt (001), (002), (101), (110), (102), (003), (112), (200), (113), (211) và (212) [92,93]. Vật liệu BiOCl cho thấy cường độ nhiễu xạ của mặt tinh thể (001) mạnh hơn so với các mặt khác, điều này chứng tỏ rằng định hướng mặt (001) là một hướng phát triển tốt [94,95]. Trong hệ dị thể CAU-17/BiOCl, các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với CAU-17 được phát hiện cùng với các

đỉnh của BiOCl. Tuy nhiên cường độ của BiOCl ở góc nhiễu xạ 12,0° ứng với mặt (001) trong hệ dị thể có sự thay đổi. Kết quả sự thay đổi này có thể thấy sự hình thành CAU-17 trên các mặt (001) của các tinh thể BiOCl. Quan sát này chỉ ra rằng CAU-17 được tạo ra bằng cách sử dụng nguồn Bi^{3+} từ BiOCl vẫn giữ lại BiOCl mà không bị phá hủy hoàn toàn trong quá trình nhiệt dung môi kéo dài 6−24 giờ. Tuy nhiên, sự phát triển của CAU-17 ảnh hưởng đến tỷ lệ thành phần của các mặt tinh thể BiOCl trong quá trình hình thành composite. Do đó, giản đồ XRD cho thấy CAU-17 được hình thành ngay trên bề mặt của các tinh thể BiOCl dạng bông hoa, giúp tạo ra sự kết nối và tương tác giữa hai thành phần, lực tương tác giữa các nguyên tử hoặc phân tử để tạo thành các hợp chất hoặc cấu trúc phức tạp.

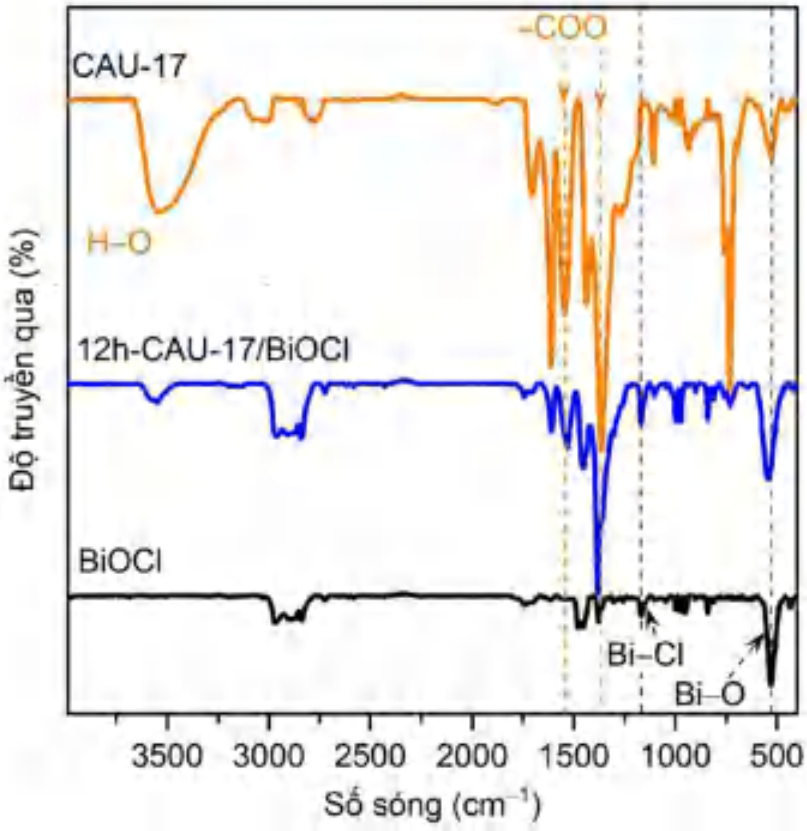
Giản đồ XRD cho thấy dữ liệu chứa nhiều đỉnh nhiễu xạ chồng lấn lên nhau do các cấu trúc tinh thể khác nhau trong vật liệu. Sự phân tách đỉnh peak (deconvolution) sử dụng các hàm toán học như Gaussian hoặc Lorentzian để mô hình hóa và tách biệt các đỉnh này từ đó xác định được vị trí, cường độ và độ rộng của từng đỉnh riêng lẻ [96,97]. Đỉnh 2 theta của composite CAU-17/BiOCl trong khoảng 9−14° trên giản đồ XRD được thực hiện để tách biệt và phân tích các đỉnh nhiễu xạ. Phần trăm độ kết tinh của các thành phần CAU-17 và BiOCl trong composite được tính toán bằng hàm Gaussian−Lorentzian kết quả thể hiện ở hình 3.28 (b). Các tỷ lệ khối lượng kết tinh của từng thành phần trong composite được xác định ở bảng 3.1. Khi kéo dài thời gian phản ứng nhiệt dung môi, tỷ lệ khối lượng kết tinh của CAU-17 tăng dần, cho thấy sự chuyển pha từ BiOCl sang CAU-17 có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi thời gian phản ứng nhiệt dung môi.

Bảng 3.2 Phần trăm khối lượng của các thành phần tinh thể trong tổng khối lượng của vật liệu CAU-17/BiOCl

Vật liệu		**Thành phần**	
		CAU-17	**BiOCl**
6h CAU-17/BiOCl	Vị trí góc 2θ (độ)	9,7590	11,9909
	Area	0,5718	14,5340
	FWHM	0,1461	0,5933
	Tỷ lệ (%)	3,79	96,21

DRAFT

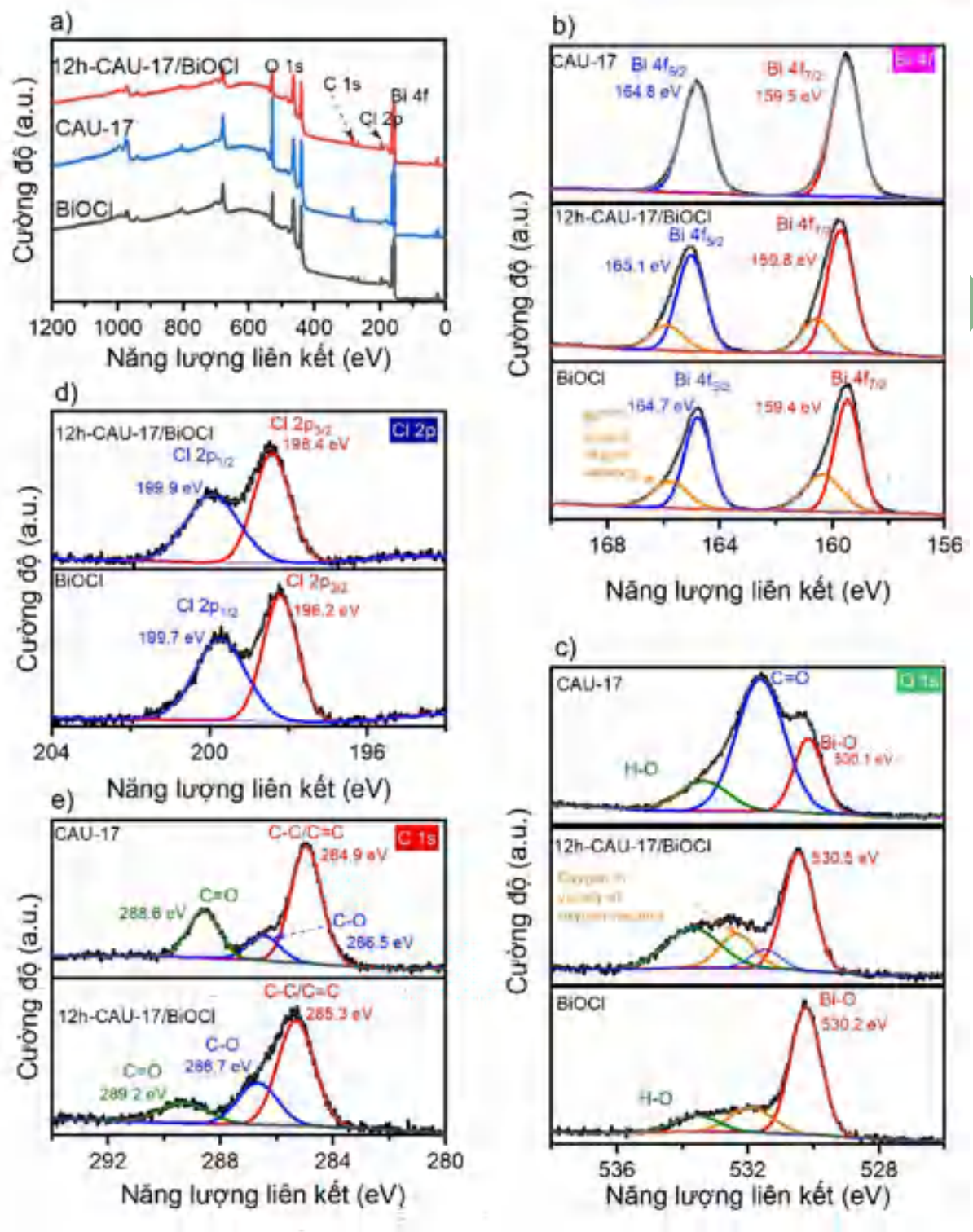
Vật liệu		Thành phần	
		CAU-17	**BiOCl**
12h CAU-17/BiOCl	Vị trí góc 2θ (độ)	9,7457	11,9788
	Area	0,4905	9,3258
	FWHM	0,1080	0,5829
	Tỷ lệ (%)	5,00	95,00
24h CAU-17/BiOCl	Vị trí góc 2θ (độ)	9,7461	11,9820
	Area	0,5994	7,2879
	FWHM	0,1245	0,4817
	Tỷ lệ (%)	7,60	92,40



Hình 3.28 Phổ FT-IR của vật liệu CAU-17, BiOCl và 12h-CAU-17/BiOCl.

Để xác định các liên kết hóa học của vật liệu BiOCl, CAU-17 và CAU-17/BiOCl phân tích phổ FT-IR được thực hiện và kết quả thể hiện ở hình 3.28. Đỉnh hấp thụ tại 525 cm^{-1} được xác định dao động kéo dài Bi−O, đỉnh rộng tại 3530 cm^{-1} dao động O−H của H_2O, đỉnh yếu tại 1377 cm^{-1} dao động giản nối C-N trong BiOCl có thể do lượng nhỏ DMF hấp phụ trên bề mặt BiOCl, đỉnh khoảng 1164 cm^{-1} dao động Bi−Cl trong BiOCl [98]. Ngoài ra, có sự dịch chuyển nhẹ trong các bước sóng đặc trưng của

CAU-17 trong vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl so với CAU-17, khẳng định sự tương tác giữa BiOCl và CAU-17.



Hình 3.29 (a) Phổ XPS tổng quát của vật liệu BiOCl, CAU-17 và 12h-CAU-17/BiOCl, (b-f) phổ XPS của (b) Bi 4f, (c) O 1s, (d) Cl 2p, (d) và (e) C 1s .

Phổ XPS của vật liệu BiOCl, CAU-17 và 12h-CAU-17/BiOCl được nghiên cứu để xác định thành phần hoá học và trạng thái hoá học của các nguyên tố. Phổ XPS trên hình 3.29 (a) cho thấy BiOCl tồn tại các nguyên tố Bi, O, Cl. Đối với CAU-17 có sự tồn tại của các nguyên tố Bi, C, O. Composite 12h-CAU-17/BiOCl tồn tại các nguyên tố Bi, C, O và Cl phù hợp với kết quả đo EDS thể hiện ở hình 3.30 (f-j). Kết quả XPS đã chứng minh hệ dị thể CAU-17 trên bề mặt BiOCl dạng bông hoa đã tổng hợp thành công.

Quang phổ XPS của Bi 4f trong CAU-17 ở hình 3.29 (d) thể hiện hai đỉnh đặc trưng tại 164,8 và 159,5 eV tương ứng với Bi $4f_{5/2}$ và Bi $4f_{7/2}$. Khoảng cách giữa các đỉnh này khoảng 5,3 eV xuất phát từ các nút Bi^{3+} trong CAU-17. Hơn nữa, năng lượng liên kết của nguyên tố Bi trong hợp chất composite dịch chuyển hơn 0,3 eV so với năng lượng liên kết của nguyên tố Bi trong các thành phần riêng lẻ cho thấy sự hiện diện của các liên kết O–Bi giữa BiOCl và CAU-17. Đối với mẫu 12h-CAU-17/BiOCl và BiOCl các đỉnh năng lượng liên kết tại 165,8 và 160,5 eV tương ứng Bi $4f_{5/2}$ và Bi $4f_{7/2}$ được dự đoán cho các trạng thái hóa trị cao trong các liên kết Bi–O liên quan đến sự hiện diện của các khuyết tật oxy [99].

Quang phổ XPS của nguyên tố oxy ở hình 3.29 (c) phổ O 1s của 12h-CAU-17/BiOCl được phân tách thành bốn đỉnh tại 533,5; 532,4; 531,5 và 530,5 eV tương ứng với các liên kết hydroxyl của nước trên bề mặt, oxy trong vùng khuyết tật oxy, C=O và liên kết Bi–O. Vật liệu CAU-17 (530,1 eV) và BiOCl (530,2 eV) có sự dịch chuyển đáng kể trong liên kết Bi–O trong mẫu composite CAU-17/ BiOCl cho thấy sự chuyển giao điện tích đáng kể tại bề mặt hóa học Bi–O [100,101].

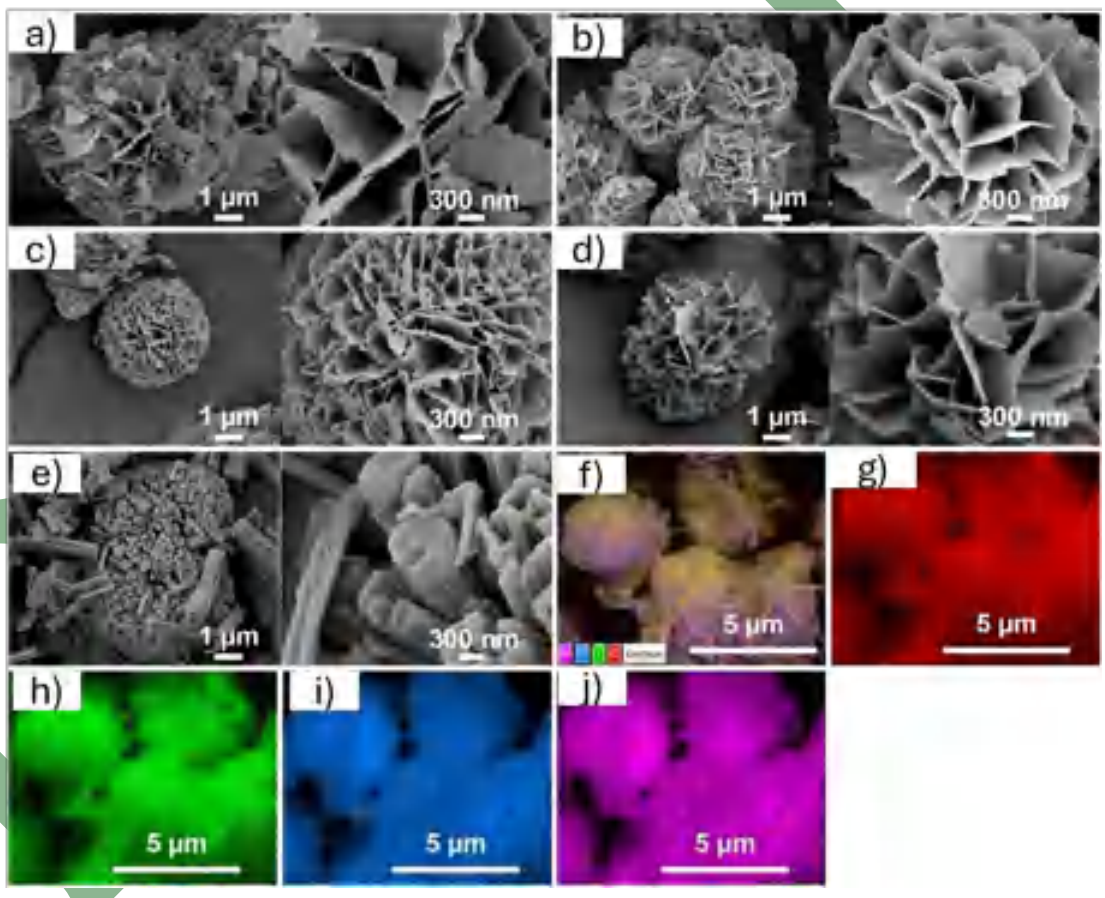
Quang phổ XPS của Cl 2p ở hình 3.29 (d) của BiOCl và 12h-CAU-17/BiOCl được phân tách thành hai thành phần chính tại năng lượng liên kết (BE) 199,7 eV và 198,2 eV tương ứng với Cl $2p_{1/2}$ và Cl $2p_{3/2}$ [102]. Trong vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl các đỉnh Cl $2p_{1/2}$ và Cl $2p_{3/2}$ dịch chuyển lên 199,9 và 198,4 eV cho thấy sự thay đổi trong mật độ điện tử xung quanh Cl khi CAU-17 hình thành trên bề mặt BiOCl.

DRAFT

Quang phổ XPS của C1s ở hình 3.29 (e) của vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl cho thấy ba đỉnh chính tại 289,2; 286,7 và 285,3 eV tương ứng với C=O, C–O và C–C/C=C của liên kết BTC^{3-} trong cấu trúc CAU-17 [103]. Kết quả này chứng minh sự hiện diện của CAU-17 trong composite CAU-17/BiOCl.

Qua kết quả XPS cho thấy sự dịch chuyển đỉnh của các nguyên tố Bi, O và Cl trong hệ composite CAU-17/BiOCl so với CAU-17 và BiOCl, chứng minh về sự tương tác mạnh mẽ giữa CAU-17 và BiOCl. Sự tương tác này có lợi cho việc nâng cao hoạt động xúc tác quang thông qua việc tách hiệu quả các electron và lỗ trống khi CAU-17 và BiOCl tiếp xúc gần nhau dưới dạng dị thể.

3.3.3 Kết quả phân tích đặc trưng về hình thái bề mặt và diện tích bề mặt riêng của vật liệu CAU-17/BiOCl



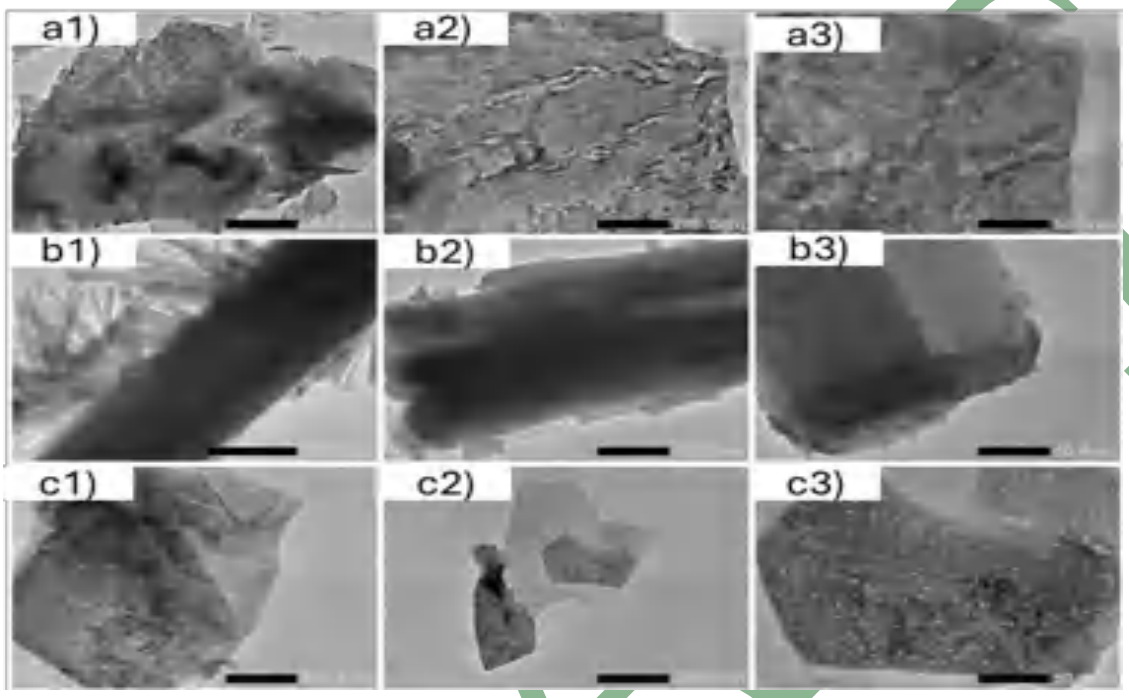
Hình 3.30 Ảnh SEM của (a) BiOCl, (b) 6h-CAU-17/BiOCl, (c) 12h-CAU-17/BiOCl, (d) 24h-CAU-17/BiOCl, (e) CAU-17, (f) ảnh SEM-mapping của 12h-CAU-17/BiOCl, (g-j) bản đồ phân bố các nguyên tố: C (g), O (h), Cl (i), Bi (J) của 12h-BiOCl/BHP.

Hình thái của các composite CAU-17/BiOCl với thời gian phản ứng nhiệt dung môi khác nhau được quan sát qua hình ảnh SEM (hình 3.30). Kết quả ở hình 3.30 (a) cho thấy ảnh SEM của vật liệu BiOCl có hình dạng như bông hoa với bề mặt mịn màng. Trong quá trình nhiệt dung môi, dung môi DCM tạo ra các ion Cl^- và Bi^{3+} hòa tan trong DMF tạo ra các ion $[Bi_2O_2]^{2+}$. Sự tương tác giữa các ion Cl^- và $[Bi_2O_2]^{2+}$ dẫn đến sự phát triển của cấu trúc BiOCl dạng lớp mỏng, kết quả là hình thành hình dạng lớn hơn như bông hoa [104,105]. Chiều dài của từng cánh hoa khoảng 600 nm, trong khi kích thước tổng thể của cấu trúc hoa khoảng 5-7 µm. Trái ngược với bề mặt mịn màng của BiOCl thì hình ảnh SEM của các composite CAU-17/BiOCl ở hình 3.30 (b-d) cho thấy sự hình thành cấu trúc dạng lớp mỏng của CAU-17 trong các khe hở của cấu trúc BiOCl hình hoa. Những lớp mỏng này được xác định là các trung gian của CAU-17 xuất phát từ điểm hình thành ban đầu. Tuy nhiên, hình dạng của các cấu trúc hoa trong BiOCl vẫn không thay đổi. Trong vật liệu composite CAU-17/BiOCl, hình dạng giống hoa của BiOCl và cấu trúc dạng lớp mỏng của CAU-17 có thể tăng cường diện tích bề mặt riêng, tạo điều kiện thuận lợi cho việc hấp thụ các chất phản ứng trên bề mặt chất xúc tác. Phân tích SEM-mapping được sử dụng để quan sát phân bố của CAU-17 trên bề mặt BiOCl. Đỉnh cacbon hình 3.30 (g) được quan sát thấy trong vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl là do cầu nối hữu cơ của H_3BTC tạo phản ứng với Bi^{3+} tạo thành CAU-17. Sự phân bố nguyên tố trong bản đồ SEM-mapping ở hình 3.30 (f–j) cho thấy nguyên tố C được phân bố đều trên BiOCl, điều này chứng minh sự phát triển đồng nhất của các lớp mỏng CAU-17 trên bề mặt BiOCl.

Các hình thái và cấu trúc vi mô của BiOCl bông hoa, CAU-17 và composite CAU-17/BiOCl được làm rõ thêm qua các hình ảnh TEM ở hình 3.31. Mô tả trong hình 3.31 (a1–a3) thì các tấm BiOCl có bề mặt mịn màng phù hợp với kết quả đo ảnh SEM (hình 3.30a). Quan sát ảnh TEM của CAU-17 trong hình 3.31 (b1–b3) cho thấy CAU-17 gồm các que bị kết tụ và xếp chồng lên nhau. Sự phát triển của CAU-17 trên bề mặt BiOCl trong quá trình nhiệt dung môi trong 12 giờ thì bề mặt của BiOCl trở nên thô hơn, cho thấy sự phát triển của các lớp mỏng CAU-17 có kích thước nhỏ trên bề mặt BiOCl với phân bố đồng đều hình 3.32 (c1–c3). Kết quả

DRAFT

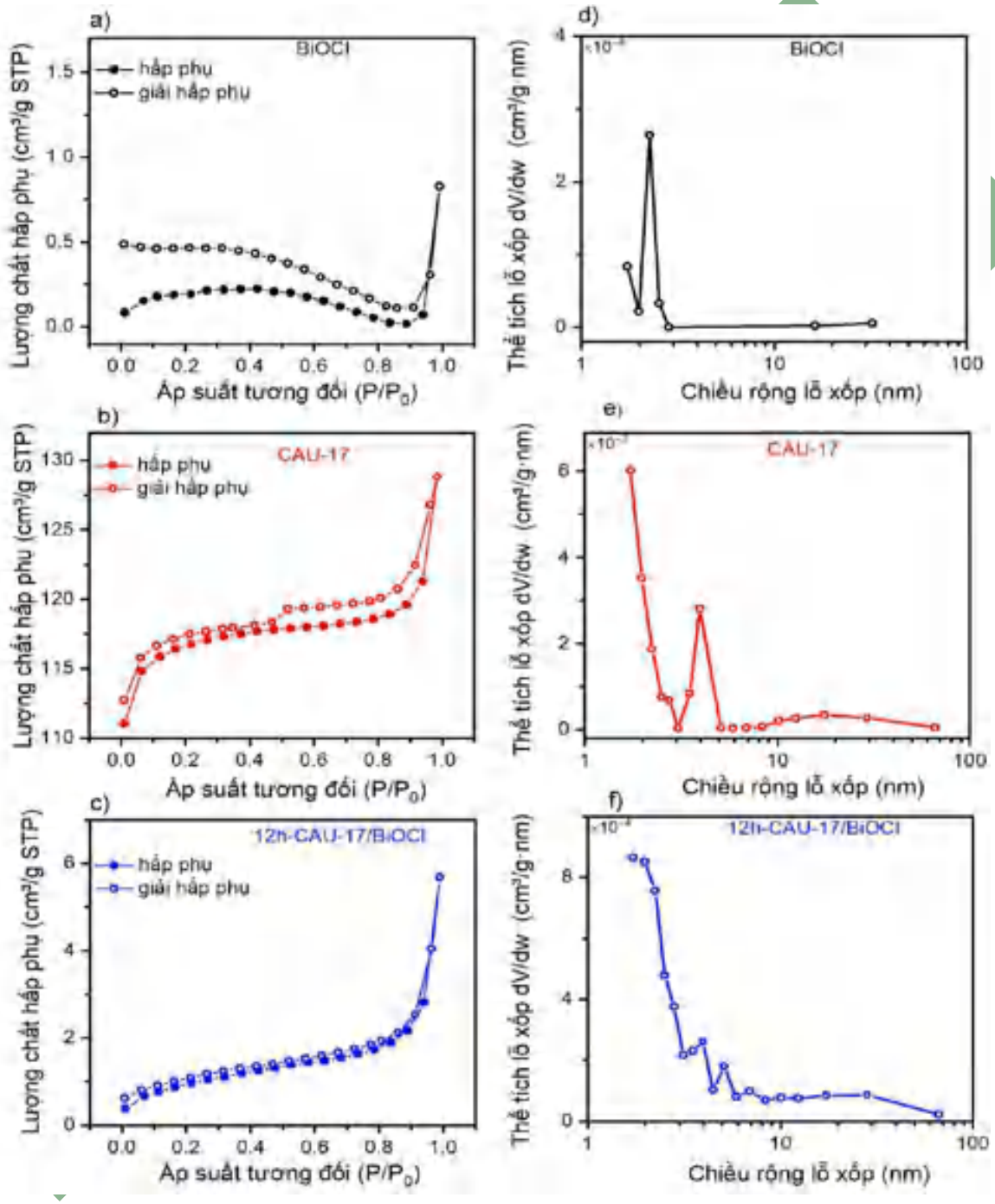
này khẳng định thêm sự hình thành bề mặt dị thể giữa CAU-17 và BiOCl. Việc tạo bề mặt tiếp xúc liên kết chặt chẽ giữa BiOCl và CAU-17 đóng vai trò quan trọng trong việc thúc đẩy quá trình tách điện tích, từ đó cải thiện hoạt động xúc tác quang.



Hình 3.31: Ảnh TEM của BiOCl (a1–a3), CAU-17 (b1–b3) và 12h-CAU-17/BiOCl (c1–c3) với các thanh tỷ lệ khác nhau.

Các đặc tính lỗ xốp của BiOCl, CAU-17 và 12h-BiOCl/BHPđược xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp nitrogen ở hình 3.32 và bảng 3.3. Kết quả ở hình 3.32 (b, c) cho thấy CAU-17 và 12h-CAU-17/BiOCl có cấu trúc mao quản trung bình, đường đẳng nhiệt loại IV. Vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình lớn giúp tăng cường khả năng di chuyển chất lỏng qua vật liệu, cấu trúc mao quản mở rộng làm giảm cản trở cho dòng chảy của chất lỏng, giúp tăng tốc quá trình vận chuyển khối lượng. Đồng thời cấu trúc mao quản tạo ra diện tích bề mặt lớn hơn cho phép nhiều phản ứng quang xúc tác xảy ra đồng thời dẫn đến hiệu suất quang xúc tác cao hơn. CAU-17 cho thấy diện tích bề mặt lớn nhất là 342,7 m^2/g, BiOCl có diện tích bề mặt thấp nhất 0,7 m^2/g. Đối với 12h-CAU-17/BiOCl diện tích bề mặt riêng là 3,6 m^2/g nằm trong khoảng giá trị diện tích bề mặt riêng của CAU-17 và BiOCl. Thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ xốp của vật liệu cũng có sự thay đổi trong hệ dị thể 12h-

CAU-17/BiOCl so với CAU-17 và BiOCl (hình 3.32 d-f). Kết quả này được giải thích bằng sự phân tán đồng đều CAU-17 trên bề mặt của BiOCl. Tương tự, phân bố kích thước lỗ xốp của BiOCl so với composite 12h-CAU-17/BiOCl cũng có xu hướng tăng từ 5,9 nm lên 10,5 nm.



Hình 3.32 Đường đẳng nhiệt hấp phụ- giải hấp phụ và phân bố kích thước mao quản của: (a, d) BiOCl, (b, e) CAU-17, (c, d) 12h-CAU-17/BiOCl

Bảng 3.3 Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và kích thướt trung bình lỗ xốp của vật liệu BiOCl, CAU-17 và 12h-CAU-17/BiOCl

Vật liệu	**Diện tích bề mặt riêng [m^2/g]**	**Thể tích lỗ xốp [$\times 10^{-3}$ cm^3/g]**	**Kích thước lỗ xốp [nm]**
BiOCl	0,7	8,7	5,9
12h-CAU-17/BiOCl	3,6	8,5	10,5
CAU-17	342,7	39,2	14,4

3.3.4 Kết quả tính chất quang học và điện hóa của vật liệu CAU-17/BiOCl

Để xác định vị trí vùng năng lượng của CAU-17/BiOCl, bao gồm các thông số như năng lượng vùng dẫn (E_{CB}), năng lượng vùng hóa trị (E_{VB}), hàm công (Φ)và năng lượng Fermi (E_{FE}), được xác định bằng phương pháp phân tích bằng phổ quang điện tử tia cực tím (UPS) và phổ quang điện tử vùng hóa trị bằng tia X (VB-XPS). Năng lượng electron của các nguyên tử trên bề mặt vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ quang điện tử tử ngoại (UPS- Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), kết quả thể hiện ở hình 3.33 (a-b). Công suất làm việc (Work Function, Φ) là năng lượng cần thiết để đưa một electron từ mức Fermi ra khỏi bề mặt vật liệu vào chân không được xác định bằng phương trình: $\Phi = h\nu - w$ (3.1).

Trong đó:

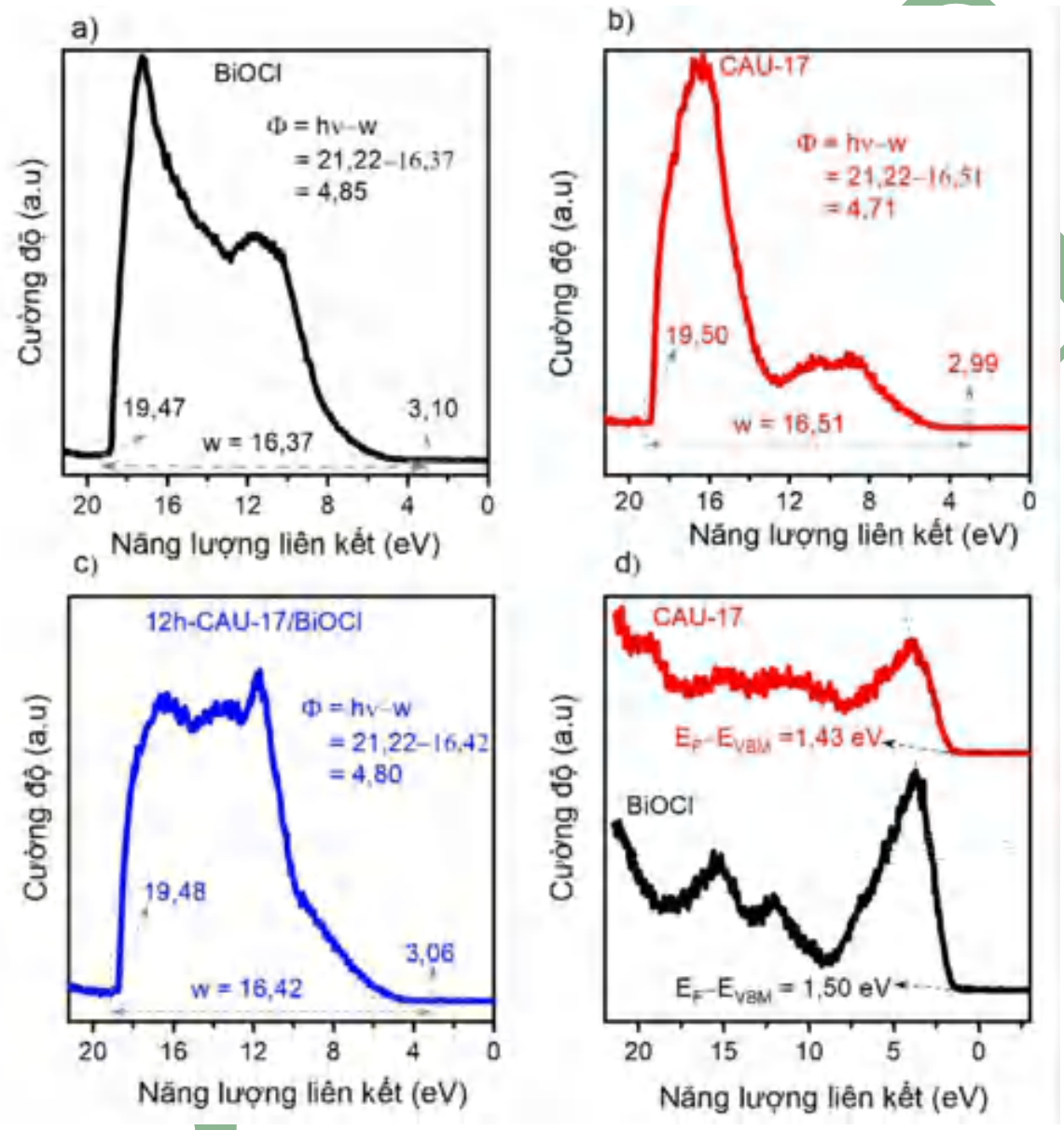
hν là năng lượng photon của nguồn tia cực tím chiếu vào bề mặt mẫu (với nguồn tia cực tím của He I với hν=21,221 eV) .

w đại diện cho chiều rộng của quang phổ UPS.

Kết quả giá trị công suất làm việc (Φ) của BiOCl (Φ = 4,85 eV so với chân không), CAU-17 (Φ = 4,71 eV so với chân không) và 12h-CAU-17/BiOCl (Φ = 4,80 eV so với chân không). Giá trị công suất công việc cho thấy cần năng lượng là 4,85 eV để đưa một electron từ mức Fermi ra khỏi bề mặt BiOCl vào chân không, đối với CAU-17 cần năng lượng là 4,71 eV. So với BiOCl, giá trị công suất làm việc của CAU-17 thấp hơn nghĩa là BiOCl có khả năng tái hợp thấp hơn và cải thiện sự phân tách cặp

DRAFT

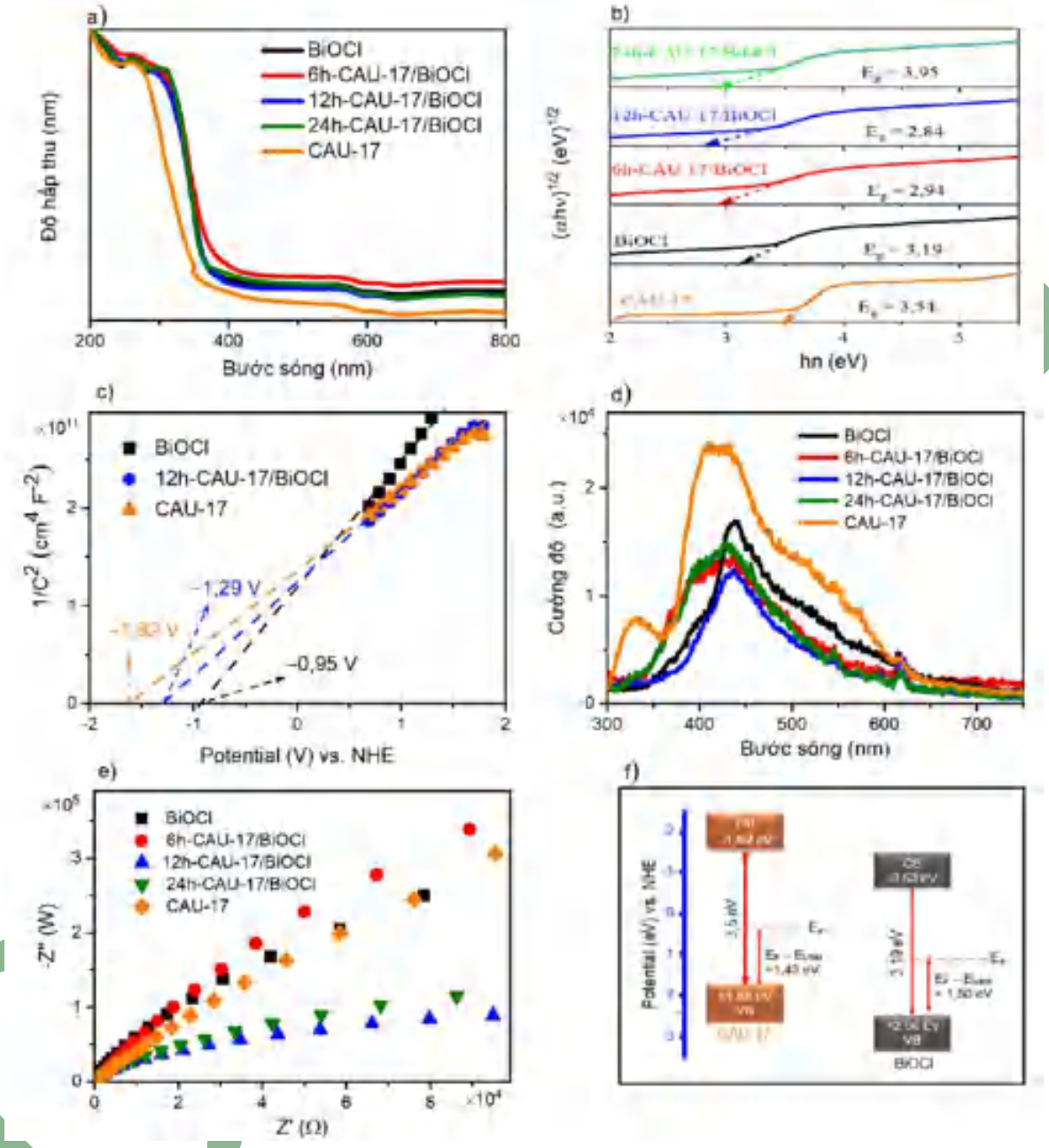
electron-lỗ trống, còn electron trong CAU-17 dễ bị phát xạ hơn so với BiOCl. Giá trị công suất làm việc (Φ) của 12h-CAU-17/BiOCl (Φ = 4,80 eV) cho thấy sự thay đổi trong trạng thái bề mặt hoặc cấu trúc liên kết giữa các thành phần CAU-17 và BiOCl.



Hình 3.33 Phổ UPS của (a) BiOCl, (b) CAU-17 và 12h-CAU-17/BiOCl, (c) phổ XPS-VB của BiOCl và CAU-17.

Năng lượng của electron trong vùng hóa trị của vật liệu được xác định bằng phương pháp quang phổ điện tử tia X (XPS-VB: X-ray Photoelectron Spectroscopy - Valence Band) thể hiện hình 3.33 (c) [106]. Mức chênh lệch năng lượng giữa mức Fermi và

mức cực đại của băng hóa trị ($E_F - E_{VBM}$) được xác định là +1,50 eV cho BiOCl và +1,43 eV cho CAU-17.



Hình 3.34 (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS, (b) năng lượng vùng cấm, (c) phân tích Mott-Schottky, (d) phổ quang phát quang, (e) sơ đồ Nyquist của xh-CAU-17/BiOCl tổng hợp, (f) sơ đồ thế năng lượng của CAU-17 và BiOCl.

Kết quả của phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS đánh giá khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu được thể hiện ở hình 3.34 (a). Vật liệu BiOCl cho thấy bờ hấp thụ mạnh ở khoảng bước sóng 370 nm, hệ composite CAU-17/BiOCl có khả năng hấp

thụ ánh sáng tốt trong khoảng sóng bước sóng 400 nm, có sự dịch chuyển bờ hấp thụ về vùng bước sóng dài hơn so với BiOCl. Năng lượng vùng cấm (Eg) của chất bán dẫn được xác định bằng cách vẽ đồ thị Tauc được thể hiện trong hình 3.34 (b). Khi lớp CAU-17 hình thành trên bề mặt BiOCl dạng bông hoa bằng phương pháp nhiệt dung môi trong các khoảng thời gian khác nhau (6h, 12h và 24h), vật liệu composite CAU-17/BiOCl đã được tạo thành có năng lượng vùng cấm giảm xuống còn khoảng 2,84-2,95 eV điều này cho thấy sự tương tác giữa CAU-17 và BiOCl dẫn đến việc điều chỉnh cấu trúc điện tử và giảm mạnh năng lượng vùng cấm của vật liệu.

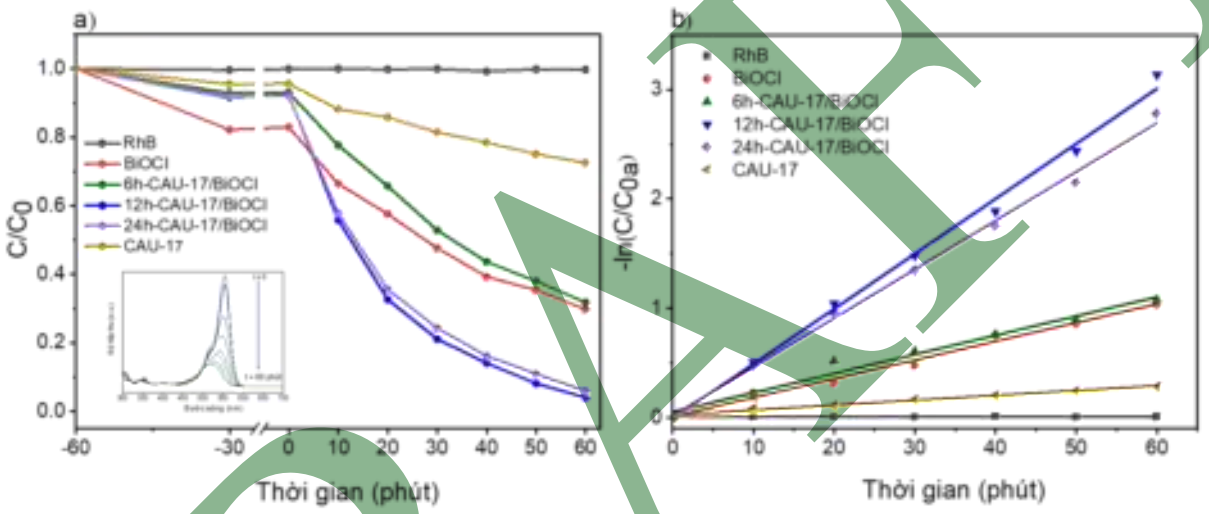
Đồ thị Mott-Schottky để xác định các thế phẳng (V_{fb}) của hệ composite CAU-17/BiOCl được thể hiện ở hình 3.34 (c). Độ dốc dương của các đồ thị Mott-Schottky cho thấy cả CAU-17 và BiOCl đều là chất bán dẫn loại n. Dựa trên vị trí vùng dẫn và kết quả khoảng cách năng lượng vùng cấm (Eg) sơ đồ cấu trúc dải năng lượng cho CAU-17 và BiOCl được đề xuất ở hình 3.34 (f). Các mức E_{CB} và E_{VB} của CAU-17 và BiOCl đều nằm ở các vị trí phù hợp để xây dựng hệ dị thể [72,106]. Cấu trúc năng lượng của hệ dị thể, dẫn đến việc tăng cường sự tách biệt của các cặp electron-lỗ trống được tạo ra bởi ánh sáng trong vật liệu dị hợp CAU-17/BiOCl.

Hiệu suất tách electron-lỗ trống của các vật liệu đã được nghiên cứu thông qua phổ phát xạ PL. Hình 3.34 (d) cho thấy thành phần riêng lẻ BiOCl, CAU-17 có cường độ PL mạnh, cường độ PL của hệ composite CAU-17/BiOCl giảm khi CAU-17 hình thành trên bề mặt BiOCl. Cường độ PL yếu nhất được quan sát thấy ở vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl. Kết quả EIS cũng phù hợp với phân tích PL. Theo phân tích biểu đồ Nyquist của EIS thể hiện hình 3.34 (e) bán kính vòng tròn bán nguyệt của vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl là nhỏ nhất so với các xh-CAU-17/BiOCl khác (x =6; 24) cũng như các thành phần riêng lẻ (CAU-17, BiOCl). Kết quả này cho thấy sự di chuyển electron hiệu quả qua bề mặt dị thể được hình thành bởi CAU-17 và BiOCl. Do đó, sự hình thành CAU-17 trên bề mặt BiOCl đóng vai trò hiệu quả trong việc ức chế quá trình tái hợp của các cặp electron-lỗ trống do ánh sáng kích thích, qua đó cải thiện hiệu suất xúc tác quang [107].

DRAFT

3.3.5 Khả năng phân huỷ RhB của vật liệu CAU-17/BiOCl

Vật liệu CAU-17/BiOCl được ứng dụng làm xúc tác quang, điều kiện khối lượng vật liệu 15 mg, 50 mL RhB 30 mg/L, hệ đèn LED Cree® Xlamp® XM-L2 (Cree, Inc, Durham, NC, USA) với công suất 40W và kết quả được trình bày trong hình 3.35 (a-d). Quá trình loại bỏ RhB theo phương pháp xúc tác quang chủ yếu liên quan đến cơ chế hấp phụ và phân hủy. Do đó, điều cần thiết là tất cả các thứ nghiệm hoạt động xúc tác quang của vật liệu phải đạt đến trạng thái cân bằng hấp phụ trước khi tiếp xúc với ánh sáng để đảm bảo đánh giá chính xác quá trình phân hủy quang.



Hình 3.35 (a) Hoạt tính xúc tác quang của xh-CAU-17/BiOCl để phân hủy RhB, (b) phương trình động học cho quá trình phân hủy quang RhB, (c) Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch RhB trong phản ứng xúc tác quang trên 12h-CAU-17/BiOCl.

Kết quả thí nghiệm ở Hình 3.35 (a) cho thấy BiOCl, CAU-17 và composite CAU-17/BiOCl có khả năng hấp phụ loại bỏ RhB theo thứ tự sau: BiOCl > CAU-17/BiOCl > CAU-17. Xu hướng này có thể được giải thích bởi hai yếu tố chính: (i) BiOCl có các bề mặt tích điện âm nên có hiệu quả cao trong việc hấp phụ các thuốc nhuộm cation như RhB thông qua lực hút tĩnh điện và (ii) sự hình thành CAU-17 trên bề mặt BiOCl làm giảm một phần các bề mặt tích điện âm của BiOCl. Trong giai đoạn xúc tác quang hiệu suất quang phân huỷ RhB khi sử dụng CAU-17 và BiOCl lần lượt là 41,2% và 70,4% sau 1 giờ. Hiệu suất phân huỷ RhB của vật liệu CAU-17/BiOCl cao hơn đáng kể so với các vật liệu riêng lẻ CAU-17 và BiOCl. Sau 1 giờ chiếu sáng, vật

DRAFT

liệu 12h-CAU-17/BiOCl đạt hiệu suất phân huỷ RhB 96,0% ở điều kiện 15 mg xúc tác, 50 mL RhB 30 mg/L. Ở điều kiện phản ứng tương tự, hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu 6h-CAU-17/BiOCl, 24h-CAU17/BiOCl lần lượt là 68,3 và 94,3% thấp hơn so với 12h-CAU-17/BiOCl. Ngoài ra, kết quả quang phổ hấp thụ UV-Vis ở hình 3.35 (a) của dung dịch RhB đang bị phân hủy bởi vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl theo thời gian chiếu xạ. Theo thời gian phản ứng xúc tác quang đỉnh chính tương ứng với các phân tử RhB dần dần giảm đi và đồng thời dịch chuyển từ 554 nm đến 520 nm cho thấy sự phân hủy các phân tử RhB liên quan đến quá trình khử metyl của các phân tử RhB. Kết quả này cho thấy sự phân hủy của RhB là do quá trình xúc tác quang chứ không phải do sự hấp phụ.

Nghiên cứu đã sử dụng mô hình động học biểu kiến bậc nhất để phân tích dữ liệu từ các thử nghiệm xúc tác quang, xác định hằng số biểu kiến (k). Hằng số biểu kiến để phân huỷ RhB khi dùng 12h-CAU-17/BiOCl thì cao nhất ở mức $176{,}45\times10^{-3}$ phút^{-1} cao hơn đáng kể so với giá trị k của CAU-17 ($5{,}09\times10^{-3}$ phút^{-1}), BiOCl ($17{,}1\times10^{-3}$ phút^{-1}). Các giá trị k theo thứ tự: 12h-CAU-17/BiOCl > 24h-CAU-17/BiOCl > 6h-CAU-17/BiOCl > BiOCl > CAU-17. Kết quả hiệu suất và hằng số tốc độ phân huỷ RhB của các vật liệu CAU-17/BiOCl thể hiện ở bảng 3.3. Kết quả này chứng minh rằng vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl hoạt tính xúc tác quang cao nhất trong số các vật liệu composite. Như vậy, thời gian phản ứng nhiệt dung môi có thể điều chỉnh tỷ lệ phần trăm thành phần CAU-17, BiOCl trong composite CAU-17/BiOCl để đạt hiệu suất xúc tác quang tối ưu. Composite CAU-17/BiOCl chứa tỷ lệ phần trăm CAU-17 thấp như vật liệu 6h-CAU-17/BiOCl không thể tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chuyển electron tại các bề mặt vật liệu một cách hiệu quả. Ngược lại, tỷ lệ phần trăm CAU-17 cao trong composite như 24h-CAU-17/BiOCl dẫn đến giảm tỷ lệ BiOCl làm giảm số lượng cặp electron-lỗ trống được tạo ra từ bức xạ ánh sáng nhìn thấy [56]. Kết quả này cũng phù hợp với các phân tích PL và EIS nêu trên. Việc cải thiện hiệu suất xúc tác quang của vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl được tối ưu việc vận chuyển và tách các điện tích được cải thiện.

DRAFT

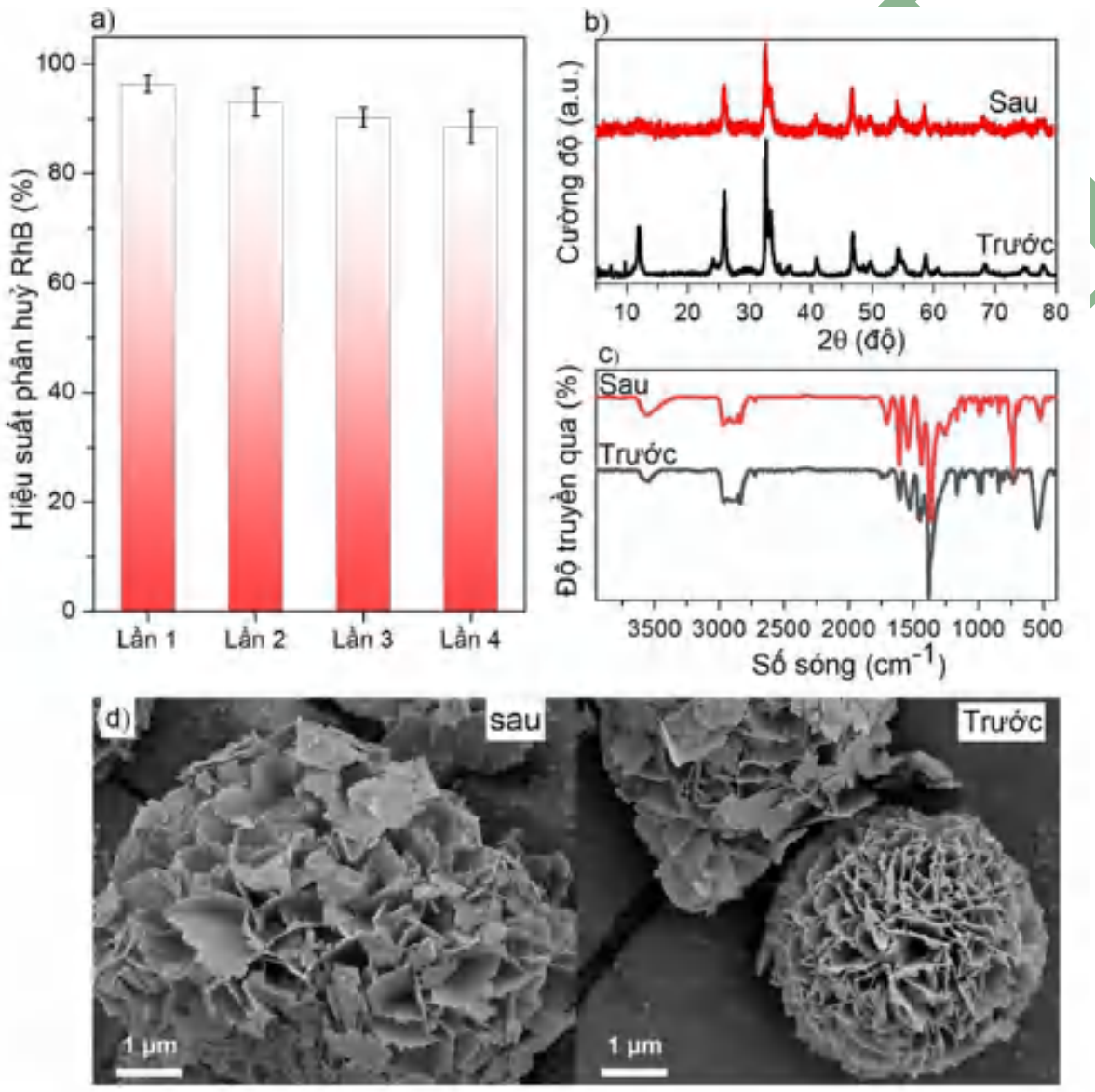
Bảng 3.4 Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu CAU-17/BiOCl để phân hủy RhB

Vật liệu	**H_{RhB} tại 60 phút [%]**	**Hằng số tốc độ biểu kiến - k [$\times 10^{-3}$ phút^{-1}]**	**R^2**
BiOCl	70,4	17,1	0,989
6h-CAU-17/BiOCl	68,3	17,5	0,978
12h-CAU-17/BiOCl	96,0	50,4	0,995
24h-CAU-17/BiOCl	94,3	44,6	0,996
CAU-17	27,6	4,4	0,986

Một trong những vấn đề quan tâm của vật liệu xúc tác là khả năng thu hồi và tái sử dụng. Sau khi thực hiện phản ứng phân hủy RhB chất xúc tác 12h-CAU-17/BiOCl được thu hồi bằng phương pháp ly tâm, rửa bằng nước và ethanol, sấy khô tại 80^{o}C trong 24 giờ. Kết quả tái sử dụng vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl làm xúc tác quang, hiệu quả phân hủy RhB sau lần sử dụng thứ bốn, giảm từ 96% xuống 90% ở hình 3.36 (a). Hoạt tính xúc tác quang sau những lần sử dụng bị giảm do sự hấp thụ các phân tử RhB hoặc các hợp chất trung gian của chúng lên bề mặt xúc tác, dẫn đến việc giảm số lượng các tâm hoạt động có sẵn cho quá trình xúc tác. Hơn nữa, sự mất khối lượng xúc tác trong quá trình thu hồi và rửa sau mỗi lần tái sử dụng cũng góp phần làm giảm hiệu quả xúc tác. Đồng thời, cấu trúc của vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl trước và sau tái sử dụng làm xúc tác quang đã được phân tích qua giản đồ XRD, FT-IR, SEM ở hình 3.36 (b-d). Kết quả cho thấy cấu trúc pha của 12h-CAU-17/BiOCl không có sự khác biệt đáng kể nào trong trong quá trình loại bỏ RhB sau bốn lần sử dụng, chứng minh tính ổn định của xúc tác. Tuy nhiên, giản đồ XRD của CAU-17 trong vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl tái sử dụng như ở đỉnh 7,48° được quan sát thấy không rõ ràng có thể do sự hình thành các hợp chất trung gian trong quá trình phân hủy RhB. Các hợp chất này có thể đã bám vào bề mặt vật liệu và không được loại bỏ hoàn toàn trong quá trình làm sạch, ảnh hưởng đến kết quả XRD. Hơn nữa, tác động của các

DRAFT

hợp chất trung gian này lên bề mặt mẫu 12h-CAU-17/BiOCl đã được thể hiện rõ trong phổ FT-IR, có sự thay đổi trong khoảng 700–750 cm^{-1} được quy cho các dao động uốn cong C–H của các vòng benzen trong các hợp chất trung gian hoặc liên kết hữu cơ BTC^{3-} [108,109].

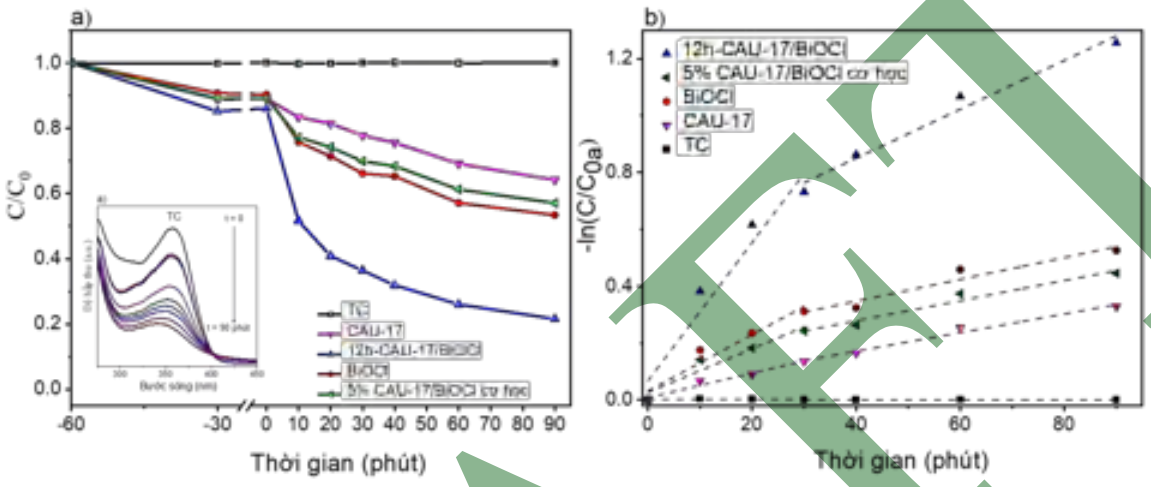


Hình 3.36 (a) Hiệu suất phân huỷ RhB sau những lần tái sử dụng, (b) giản đồ XRD, (c) phổ FT-IR, (d) ảnh SEM mới và tái sử dụng của vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl.

3.3.6 Khả năng phân huỷ TC của vật liệu CAU-17/BiOCl

Để đánh giá khả năng ứng dụng làm xúc tác quang, vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl còn dùng làm xúc tác quang để phân huỷ chất kháng sinh tetracycline (TC). TC có bốn

vòng benzen liên kết với nhau tạo thành một khung cấu trúc phức tạp. Các vòng này chứa nhiều nhóm hydroxyl (-OH) và nhóm amine ($-NH_2$) làm tăng tính hòa tan trong nước. Trong hình 3.37 (a), đỉnh hấp thụ ở 354 nm của TC dần giảm đi khi thời gian chiếu xạ tăng lên, chứng tỏ hàm lượng của chất kháng sinh TC giảm dần.



Hình 3.37 (a) Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch TC, (b) hoạt tính xúc tác quang của 12h-CAU-17/BiOCl phân huỷ TC, (c) phương trình động học cho quá trình phân huỷ TC của xúc tác quang CAU-17/BiOCl. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 30 mg, 50 mL TC 30 mg/L)

Kết quả, vật liệu CAU-17, BiOCl và 12h-CAU-17/BiOCl ứng dụng làm xúc tác quang phân hủy của tetracycline hydrochloride (TC) ở hình 3.37 (a-b), Bảng 3.4. Sau 60 phút hấp phụ, 90 phút xúc tác quang, vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl hiệu suất phân huỷ TC 78,4%, cao hơn so với CAU-17 (35,9%) và BiOCl (46,6%). Trộn cơ học hỗn hợp chứa 5% CAU-17 và 95% BiOCl thực hiện làm xúc tác quang để phân huỷ TC. Kết quả cho thấy hiệu quả xúc tác quang của hỗn hợp vật lý chứa 5% CAU-17 và 95% BiOCl thấp hơn đáng kể so với hệ vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl. Kết quả thực nghiệm này chứng tỏ rằng hiệu suất xúc tác quang của vật liệu CAU-17/BiOCl được cải thiện là do sự phát triển của CAU-17 trên bề mặt BiOCl, không chỉ đơn thuần là sự hiện diện của cả hai chất xúc tác, mà còn có có sự liên kết giữa hai vật liệu với nhau mới tạo thành hệ composite. Kết quả xúc tác quang của vật liệu CAU-17, BiOCl và 12h-CAU-17/BiOCl phù hợp với kết quả phân tích Nyquist cho thấy vật liệu có khả năng truyền điện tử tốt hơn tức là trở kháng thấp như 12h-CAU-17/BiOCl có bán

DRAFT

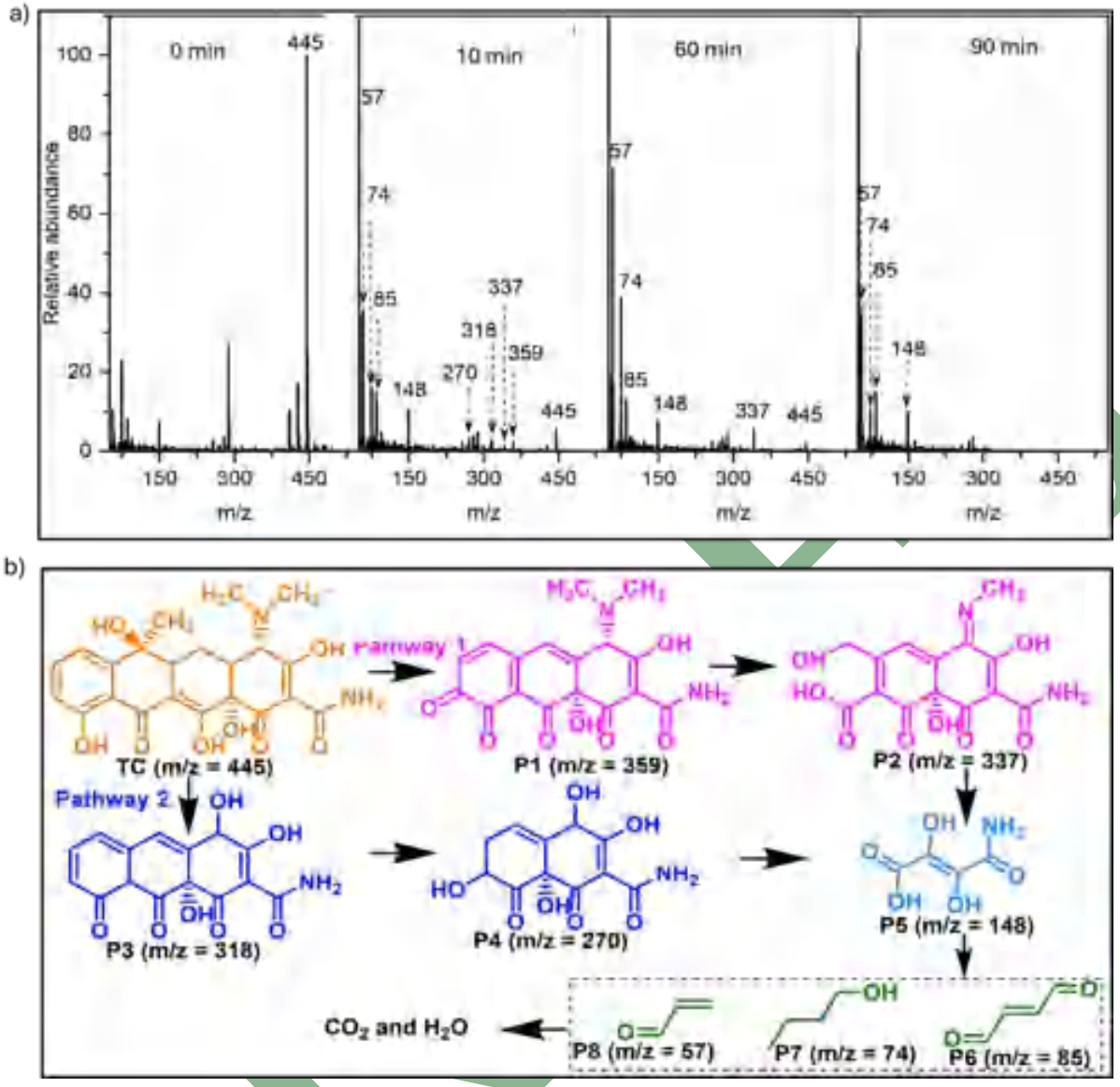
kính cung Nyquist nhỏ nhất sẽ có hiệu suất xúc tác quang cao hơn trong việc phân hủy TC là do giảm thiểu tổn thất năng lượng và tăng cường sự phân tách cặp electron-lỗ trống, điều này rất quan trọng trong các phản ứng xúc tác quang.

Quá trình phân hủy xúc tác quang của TC trên các chất xúc tác xảy ra trong hai giai đoạn khác nhau. Giai đoạn đầu tiên xảy ra đồng thời có nhiều quá trình diễn ra như khử nước, khử methyl, oxy hóa và khử amine của các phân tử TC. Sau giai đoạn đầu xảy ra phản ứng nhanh này, một giai đoạn thứ hai chậm hơn xảy ra chủ yếu liên quan đến các phản ứng mở vòng của các hợp chất trung gian được hình thành trong giai đoạn đầu, thường có trọng lượng phân tử thấp hơn so với các phân tử TC ban đầu. Hằng số tốc độ biểu kiến của xúc tác 12h-CAU-17/BiOCl phân huỷ TC đạt giá trị $24{,}3\times10^{-3}$ phút^{-1} cao hơn khoảng 3,2 lần so với CAU-17 và 2,4 lần so với BiOCl trong giai đoạn đầu, cho thấy sự vượt trội của cấu trúc 12h-CAU-17/BiOCl. Kết quả này càng khẳng định rằng cấu trúc dị thể BiOCl/Bi-MOF là chất xúc tác quang tiềm năng cho việc loại bỏ các chất hữu cơ ô nhiễm.

Bảng 3.5 Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu BiOCl/CAU-17 để phân hủy TC

Vật liệu	**H_{TC} [%]**	**Hằng số tốc độ biểu kiến *k* [$\times10^{-3}$ phút^{-1}]**		**R^2**	
		k_1	**k_2**	**R^2_1**	**R^2_2**
BiOCl	46,6	9,9	3,8	0,937	0,941
12h-CAU-17/BiOCl	78,4	24,3	8,6	0,943	0,976
CAU-17	35,9	7,7	3,3	0,967	0,983
5% CAU-17/BiOCl hỗn hợp cơ học	42,9	4,5	3,5	0,925	0,966

DRAFT



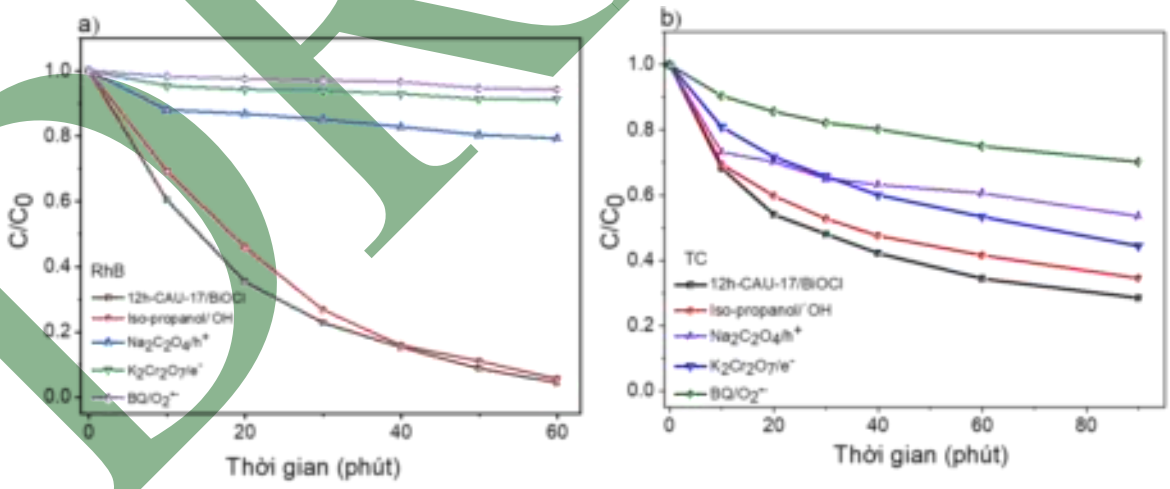
Hình 3.38 (a) Phổ LC-MS mô tả các chất trung gian TC có thể có ở các thời điểm phản ứng khác nhau, (b) đề xuất quá trình phân hủy TC khi sử dụng xúc tác 12h-CAU-17/BiOCl.

Để hiểu rõ hơn về các quá trình phân hủy của TC, các sản phẩm trung gian được hình thành trong quá trình phản ứng xúc tác quang sau khi chiếu xạ trong 0, 10, 60 và 90 phút đã được xác định bằng phương pháp LC–MS ở hình 3.38 (a). Phân tử TC ban đầu có đỉnh chính tại m/z = 445. Khi thời gian chiếu xạ tăng lên, đỉnh này giảm dần đi kèm với sự xuất hiện của các đỉnh mới tương ứng với các sản phẩm trung gian [110]. Nhiều sản phẩm phân hủy đã được xác định, bao gồm P1 ($C_{17}H_{14}N_2O_7$, m/z = 359), P2 ($C_{14}H_{12}N_2O_8$, m/z = 337), P3 ($C_{15}H_{11}NO_7$, m/z = 318), P4 ($C_{11}H_{11}NO_7$, m/z

= 270), P5 ($C_4H_5NO_5$, m/z = 148), P6 ($C_4H_4O_2$, m/z = 85), P7 ($C_4H_{10}O$, m/z = 74) và P8 (C_3H_4O, m/z = 57). Dựa trên các kết quả sản phẩm phân huỷ và các nghiên cứu [111–114] trước đây, nghiên cứu này đã đề xuất quá trình phân hủy TC khi sử dụng xúc tác quang 12h-CAU-17/BiOCl ở hình 3.38 (b).Cơ chế phân huỷ TC được dự đoán xảy qua các phản ứng khử nước, khử methyl, oxi hóa và mở vòng tạo sản phẩm P1 sau đó là sự tách nhánh methyl từ amin bậc ba và các phản ứng mở vòng để tạo ra P2. Trong con đường thứ hai phân tử TC trải qua quá trình khử N-methyl, mở vòng, khử amine và hydroxyl hóa để tạo ra P3. Tiếp theo, trung gian P4 được sản xuất từ các phản ứng mở vòng tiếp theo. Cuối cùng, P3 và P4 bị phân hủy thành P5 thông qua quá trình mở vòng. Cuối cùng, P5 tiếp tục bị oxi hóa và phân hủy thành các hợp chất nhỏ hơn P6, P7 và P8 [115,116].

3.3.7 Cơ chế xúc tác quang của CAU-17/BiOCl

Các gốc hoạt động được hình thành trong các phản ứng xúc tác quang, chẳng hạn như superoxide ($^{\bullet}O_2^-$), gốc hydroxyl ($^{\bullet}OH$) và các electron (e^-) và lỗ trống (h^+) thường đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy xúc tác quang các hợp chất hữu cơ. Vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl làm xúc tác quang, chất bắt gốc được sử dụng trong nghiên cứu là BQ, $K_2Cr_2O_7$, IPA và $Na_2C_2O_4$ để bắt gốc tương ứng $^{\bullet}O_2^-$, e^-, $^{\bullet}OH$ và h^+ cho phản ứng phân huỷ RhB, TC.



Hình 3.39 Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl khi có chất bắt gốc để phân huỷ (a) RhB và (b) TC. (ĐKPỨ: đèn LED 40W, 5mL chất bắt gốc 10^{-3} M, $m_{xt\ (a)}$ = 15 mg, 50 mL RhB 30 mg/L, $m_{xt\ (b)}$ = 15 mg, 50 mL TC 10 mg/L)

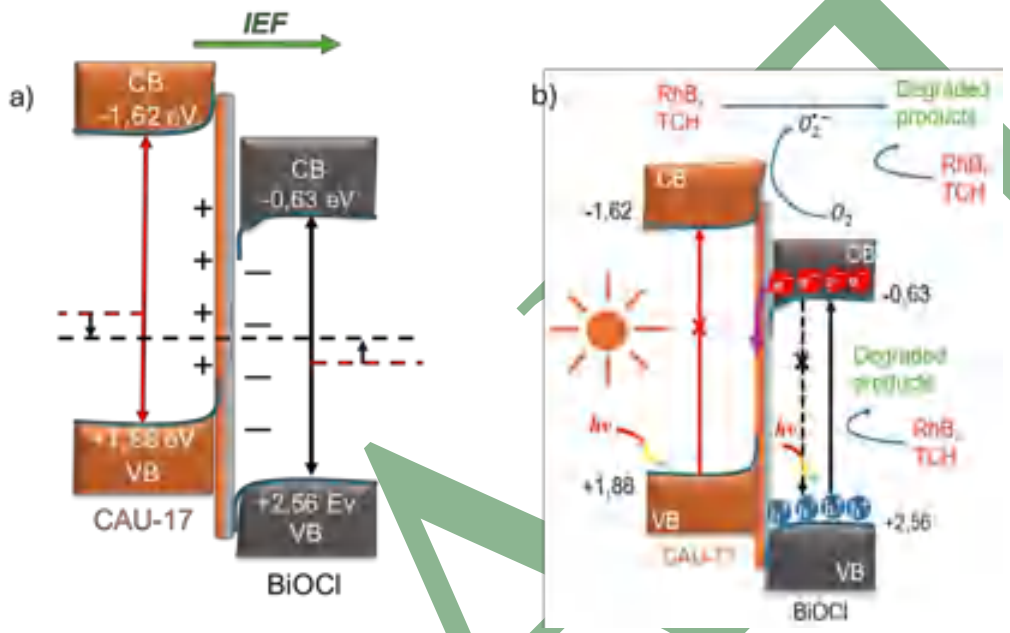
DRAFT

Kết quả ảnh hưởng của các chất bắt gốc trong phản ứng phân hủy RhB đối với xúc tác 12h-CAU-17/BiOCl thể hiện trên hình 3.39 cho thấy, nếu không có chất bắt gốc hiệu quả phân hủy RhB của 12h-CAU-17/BiOCl đạt 96%, TC đạt 78,4%. Khi dùng các chất bắt gốc khác nhau thì hiệu quả phân hủy RhB, TC đạt được cũng khác nhau. Vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl khi có bắt gốc BQ, $K_2Cr_2O_7$, IPA, $Na_2C_2O_4$ thì hiệu quả phân hủy RhB, TC giảm. Hiệu quả phân hủy RhB,TC giảm rõ rệt khi sử dụng chất bắt gốc BQ tiếp theo là $K_2Cr_2O_7$, $Na_2C_2O_4$. Kết quả này cho thấy $^{\bullet}O_2^-$, e^-, h^+ là các tác nhân chính phân hủy RhB khi được chiếu sáng khả kiến.

Từ kết quả phân tích các vị trí vùng năng lượng của CAU-17/BiOCl như E_{CB}, E_{VB}, giá trị công suất công việc (Φ) và giá trị năng lượng Fermi (E_F) cho thấy cấu trúc điện tử của CAU-17 và BiOCl rất tương thích với việc hình thành cấu trúc dị thể. Đồng thời thí nghiệm bẫy gốc tự do cho thấy vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl khi được kích thích dưới ánh sáng tạo ra các cặp e^-/h^+ và quá trình tách hiệu quả của các cặp e^-/h^+ này tạo ra hiệu quả của các gốc $^{\bullet}O_2^-$ để phân huỷ chất ô nhiễm. Do vậy, trong nghiên cứu này đề xuất cơ chế S-scheme cho hệ dị thể 12h-CAU-17/BiOCl làm xúc tác quang. Do sự chênh lệch năng lượng Fermi (E_F) cho thấy cấu trúc điện tử của CAU-17 và BiOCl nên Khi CAU-17 và BiOCl tiếp xúc với nhau các electron sẽ tự do sẽ di chuyển từ CAU-17 sang BiOCl cho đến khi E_F của cả hai chất đạt được trạng thái cân bằng. Sự mất mát electron dẫn đến khu vực bề mặt phía CAU-17 trở nên mang điện tích dương, dẫn đến việc bẻ cong lên phía trên của băng năng lượng và hình thành vùng thiếu electron. Ngược lại, khu vực bề mặt BiOCl mang điện tích âm, gây ra sự lệch xuống của băng năng lượng BiOCl và thiết lập một lớp tích tụ electron hình 3.40 (a). Tại bề mặt dị thể CAU-17/BiOCl hình thành của một điện trường nội bộ (IEF) ngăn cản sự vận chuyển electron từ CAU-17 sang BiOCl. Dưới điều kiện ánh sáng các electron trong mức năng lượng VB của BiOCl và CAU-17 được kích thích lên mức năng lượng CB. Dưới ánh sáng LED, IEF này tăng tốc quá trình vận chuyển điện tích từ BiOCl sang CAU-17 từ đó ngăn chặn quá trình tái hợp của các cặp electron-lỗ trống sinh ra từ ánh sáng. Khi vật liệu CAU-17/BiOCl hấp thu ánh sáng tạo các cặp electron-lỗ trống, sáng đồng thời nhờ hiện trường bên trong (IEF) này sẽ hỗ trợ

DRAFT

ngăn cản sự tái hợp electron-lỗ trống, giúp tăng hiệu suất xúc tác quang. Cấu trúc dị thể CAU-17/BiOCl này cung cấp điều kiện thuận lợi cho phản ứng khử của e^- trên bề mặt CAU-17 và phản ứng oxy hóa của h^+ trên bề mặt BiOCl, do đó tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân hủy hiệu quả chất ô nhiễm như RhB,TC.



Hình 3.40 (a) Sơ đồ minh hoạ về dị thể CAU-17/BiOCl (b) đề xuất cơ chế xúc tác quang phân huỷ RhB, TC của vật liệu CAU-17/BiOCl.

Đầu tiên, thành phần BiOCl trong composite CAU-17/BiOCl tạo ra các electron và lỗ trống dưới ánh sáng LED. Ánh sáng LED kích thích tạo ra các cặp electron-lỗ trống trong BiOCl, CAU-17. Điện trường nội tại (IEF) thúc đẩy sự di chuyển của các electron từ BiOCl sang CAU-17, giúp ngăn chặn quá trình tái tổ hợp của các cặp electron-lỗ trống quang sinh. Các electron này di chuyển đến bề mặt của CAU-17 do sự hình thành điện trường nội tại (IEF) giữa CAU-17 và BiOCl. Trên bề mặt của CAU-17, các electron này phản ứng với oxy hấp phụ để tạo ra gốc tự do $^{\bullet}O_2^-$, sau đó phản ứng với các chất hữu cơ ô nhiễm như RhB và TC dẫn đến sự phân hủy của các chất này. Các electron trên CB của BiOCl và bề mặt CAU-17 phản ứng với oxy hấp phụ trên bề mặt 12h-CAU-17/BiOCl để tạo ra $^{\bullet}O_2^-$ ($E_0(O_2/^{\bullet}O_2^-) = -0,33$ V) so với NHE) [117], sau đó gốc $^{\bullet}O_2^-$ này tham gia vào các phản ứng phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm. Mặt khác, khi electron từ BiOCl di chuyển lên bề mặt CAU-17 do sự uốn

DRAFT

cong băng năng lượng, trong khi một số lượng lớn lỗ trống có tính oxy hóa mạnh vẫn còn trong VB của BiOCl. Trong khi đó, h^+ trong VB của BiOCl không thể phản ứng với các phân tử nước trên bề mặt để tạo ra $^{\bullet}OH$ ($E_0(H_2O/^{\bullet}OH)$ = 2,7 eV so với NHE) [117]. Như vậy thay vì tạo ra gốc hydroxyl, các lỗ trống (h^+) trong BiOCl sẽ trực tiếp tham gia vào các phản ứng oxy hóa với các chất hữu cơ ô nhiễm như RhB và TC. Cuối cùng, các gốc $^{\bullet}O_2^-$, e^- và h^+ sinh ra tham gia vào các phản ứng với các chất gây ô nhiễm RhB và TC, cuối cùng phân hủy chúng thành CO_2 và H_2O.

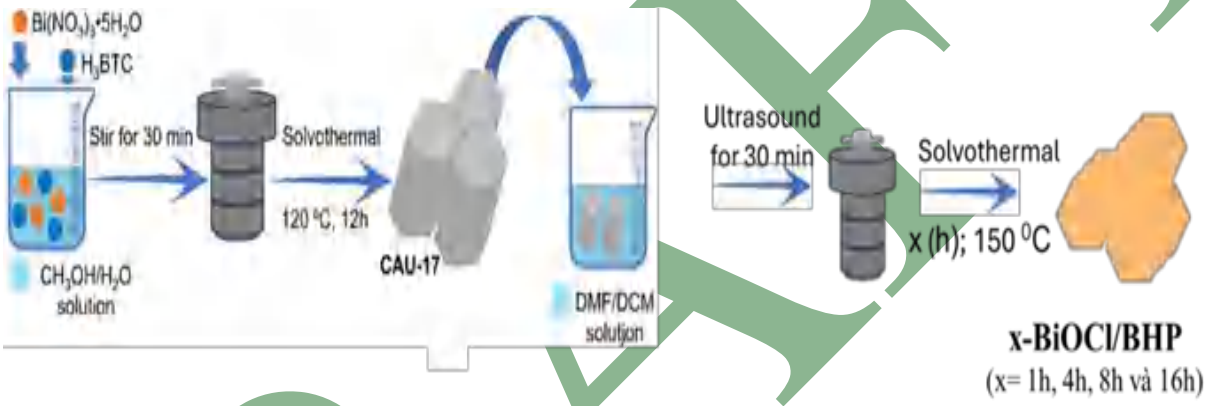
Luận án đã tổng hợp thành công hệ dị thể CAU-17/BiOCl, thông qua quá trình phát triển lớp CAU-17 mỏng trên bề mặt của BiOCl có hình dạng giống bông hoa bằng phương pháp nhiệt dung môi. Cấu trúc dị thể S-scheme của CAU-17/BiOCl có khả năng ngăn chặn quá trình tái hợp của các cặp e^-/h^+ được tạo ra từ thành phần BiOCl và thúc đẩy sự chuyển giao electron đến CAU-17. Quan trọng hơn, hệ composite CAU-17/BiOCl cung cấp nhiều tâm xúc tác hoạt động hơn và tăng cường khả năng hấp thu ánh sáng cho phản ứng xúc tác quang. So với các thành phần riêng lẻ, composite 12h-CAU-17/BiOCl tối ưu có hiệu suất phân hủy quang tốt nhất, phân huỷ RhB 96,0% ở điều kiện khối lượng xúc tác 15 mg, 50 mL RhB 30 mg/L, 60 phút và TC đạt 78,4% trong 90 phút với điều kiện khối lượng xúc tác 30 mg, 50 mL TC 10 mg/L ở ánh sáng đèn LED. Hơn nữa, vật liệu cũng thể hiện khả năng tái sử dụng tốt trong việc loại bỏ RhB sau bốn chu kỳ. Thêm vào đó, các thử nghiệm bắt gốc tự do cho thấy rằng $^{\bullet}O_2^-$, e^- và h^+ đóng góp đáng kể vào quá trình phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm. Nghiên cứu đã cho thấy phương pháp đơn giản để xây dựng các dị thể giữa các bán dẫn vô cơ và khung hữu cơ kim loại bằng cách phát triển trực tiếp các khung hữu cơ kim loại lên các bán dẫn vô cơ. Hệ dị thể CAU-17/BiOCl được chứng minh có đặc điểm hoá lý phù hợp để làm xúc tác quang hiệu quả và thực nghiệm đã chứng minh vật liệu có hiệu suất xúc tác quang tốt cho quá trình phân huỷ RhB và TC.

3.4 Kết quả tổng hợp vật liệu BiOCl/BHP từ CAU-17

Vật liệu BiOCl/BHP được hình thành từ phản ứng CAU-17 và dung môi DMF ($(CH_3)_2NCHO$) và DCM (CH_2Cl_2) bằng phương pháp nhiệt dung môi ở 155 ^{0}C, thời

DRAFT

gian phản ứng nhiệt dung môi thay đổi từ 1h đến 4h, 8h và 16h được mô tả ở hình 3.41. Trong quá trình nhiệt dung môi, các ion Bi^{3+} từ nguồn CAU-17 phản ứng với nước (H_2O) và ion chloride (Cl^-) để tạo thành các hạt BiOCl. Nếu kéo dài thời gian phản ứng nhiệt dung môi, CAU-17 sẽ tạo thành BHP. Quá trình hình thành perovskite $[(CH_3)_4N]_3Bi_2Cl_9$ từ CAU-17 trong môi trường nhiệt dung môi sử dụng hỗn hợp dung môi DCM/DMF. Đầu tiên, DMF phân hủy để tạo ra dimethylamine, tiếp đến dimethylamine phản ứng với DCM để tạo ra các chất trung gian khác nhau, dẫn đến sự hình thành của cation $[(CH_3)_3N\text{-}CH_3]^+$. cuối cùng, cation $[(CH_3)_3N\text{-}CH_3]^+$ phản ứng với ion Bi^{3+} và Cl^- để tạo thành perovskite $[(CH_3)_4N]_3Bi_2Cl_9$.



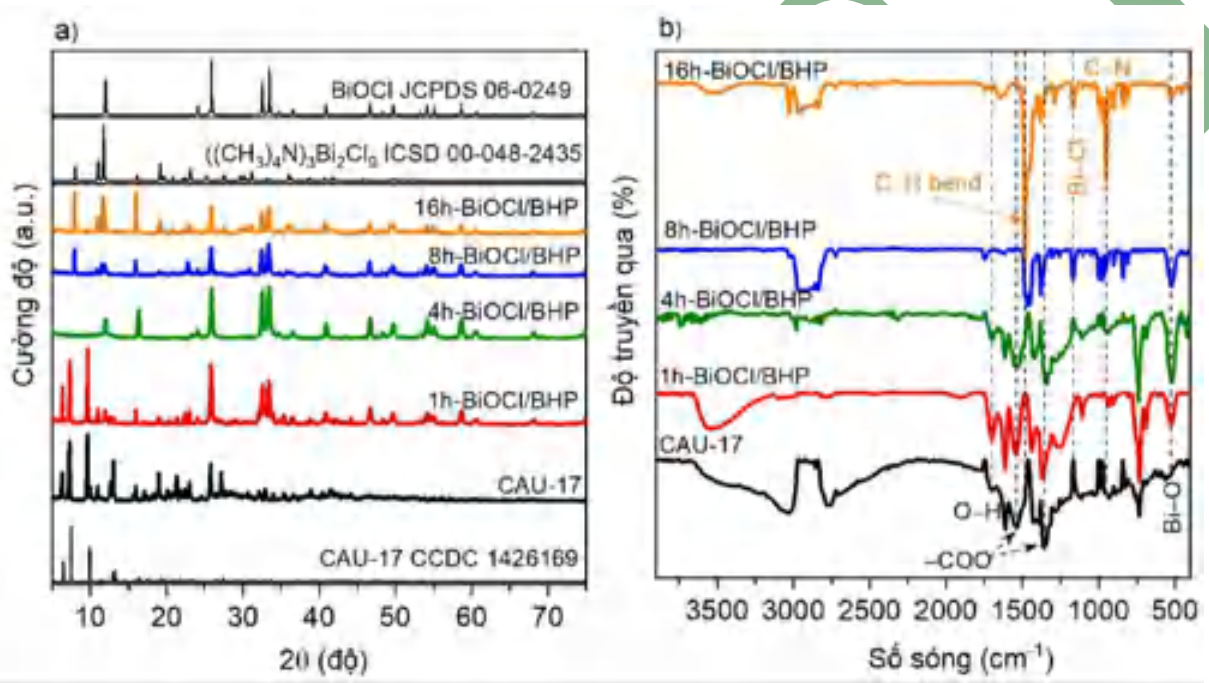
Hình 3.41 (a) Sơ đồ hình thành thành vật liệu BiOCl/BHP từ CAU-17.

3.4.1 Kết quả phân tích cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt của vật liệu BiOCl/BHP

Sự phát triển cấu trúc tinh thể của vật liệu tổng hợp được xác định bằng giản đồ XRD và được thể hiện ở hình 3.42 (a), giản đồ XRD cho thấy vật liệu CAU-17 tổng hợp có độ tinh thể cao tương ứng với XRD mô phỏng CAU-17 (CCDC 1426169) nghiên cứu trước đây [17,118], chứng minh rằng nghiên cứu đã tổng hợp được thành công vật liệu CAU-17. Đối với vật liệu xh-BiOCl/BHP/CAU17 theo thời gian phản ứng cường độ đỉnh của CAU-17 có sự thay đổi và xuất hiện các đỉnh đặc trưng của BiOCl và BHP. BiOCl phù hợp với phổ chuẩn JCPDS 06-0249, có dạng tứ giác [119]; BHP với cấu trúc $((CH_3)_4N)_3Bi_2Cl_9$ thể hiện pha tinh thể lục giác (ICSD 00-048-2435) và nhóm không gian $P6_3/mmc$ [120]. Vật liệu 1h-BiOCl/BHP thể hiện các đỉnh đặc trưng tương ứng của CAU-17 và BiOCl. Khi thời gian phản ứng bằng phương pháp nhiệt dung môi từ 1h thay đổi lên 4h, 8h và 16h thì các đỉnh đặc trưng của CAU-17 giảm

DRAFT

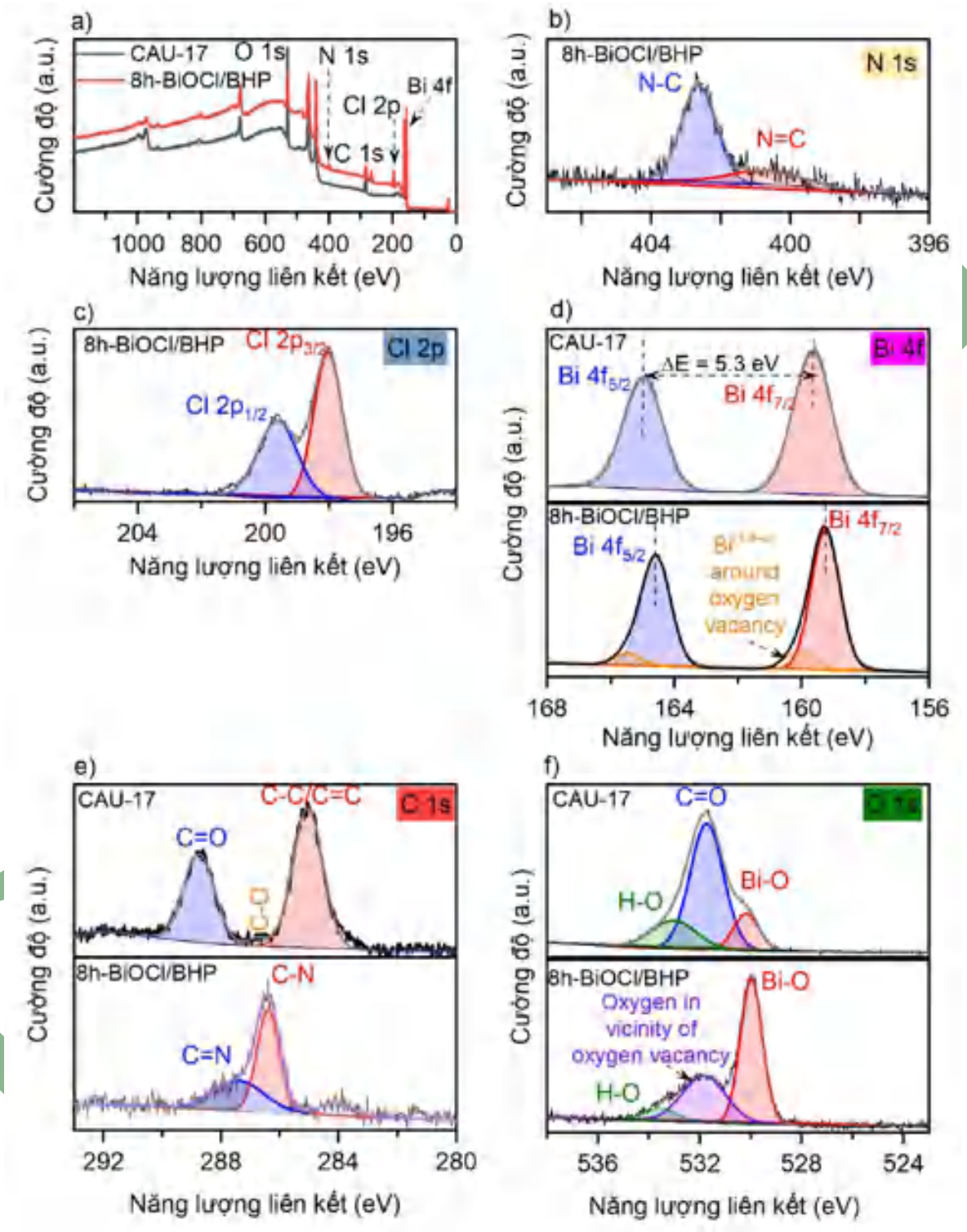
đi, có thêm BiOCl và ba đỉnh nhiễu xạ đặc biệt mới của BHP xuất hiện ở 12,0°; 16,4° và 23,3° phù hợp với mẫu chuẩn (ICSD 00-048-2435) của BHP. Cường độ của các đỉnh đặc trưng liên kết của BiOCl và BHP trong vật liệu 4h-BiOCl/BHP, 8h-BiOCl/BHP và 16h-BiOCl/BHP thay đổi một cách đáng kể khi thời gian phản ứng nhiệt dung môi kéo dài. Những kết quả này cho thấy thời gian phản ứng nhiệt dung môi đóng vai trò then chốt trong việc kiểm soát sự phát triển pha tinh thể của BiOCl và BHP trên bề mặt CAU-17.



Hình 3.42 (a) Giản đồ nhiễu xạ XRD, (b) phổ FT-IR của vật liệu BiOCl/BHP.

Kết quả phổ FT-IR của vật liệu BiOCl/BHP ở hình 3.42 (b). Phổ FT-IR của CAU-17 phù hợp với nghiên cứu trước đó [121]. Các số sóng liên quan đến nhóm dao động giãn nối C-O và C=O trong nhóm carboxylate trong CAU-17 tương ứng ở 1360 cm^{-1} và 1540 cm^{-1}. Vật liệu BiOCl-BHP có sự dao động ở số sóng 560 cm^{-1} của nhóm Bi–O [56], số sóng ở khoảng 1162 cm^{-1} được xác định cho dao động Bi–Cl [122]. Mẫu Xh-BiOCl/BHP ở những thời gian nhiệt dung môi 4, 8 và 16 giờ đều có đỉnh dao động bước sóng ở 950 và 1483 cm^{-1} phù hợp với dao động uốn của C–H và C–N trong BHP [123]. Ngoài ra, các cường độ đỉnh của BHP trong 16h-BiOCl/BHP rõ rệt hơn so với 8h-BiOCl/BHP và 4h-BiOCl/BHP. Những kết quả

này khẳng định thêm rằng sự hình thành vật liệu BHP trên bề mặt CAU-17 là một sự biến đổi được kiểm soát bằng cách điều chỉnh.



Hình 3.43 (a) Phổ XPS của vật liệu CAU-17, 8h-BiOCl/BHP, (b-f) phổ XPS của N 1s (b), Cl 2p (c), Bi 4f (d), C 1s (e) và O 1s (f).

Phổ XPS được nghiên cứu để xác định thành phần hoá học và trạng thái hoá học của các nguyên tố trong của vật liệu CAU-17 và 8h-BiOCl/BHP. Phổ khảo sát tổng quát trên hình 3.43 (a) cho thấy CAU-17 có sự tồn tại của các nguyên tố Bi, C, O; 8h-BiOCl/BHP tồn tại các nguyên tố Bi, C, O, N và Cl phù hợp với kết quả đo EDS ở hình 3.44 (f-k). Kết quả đo XPS chứng minh hệ dị thể BiOCl/BHP hình thành trên bề mặt CAU-17 đã tổng hợp thành công.

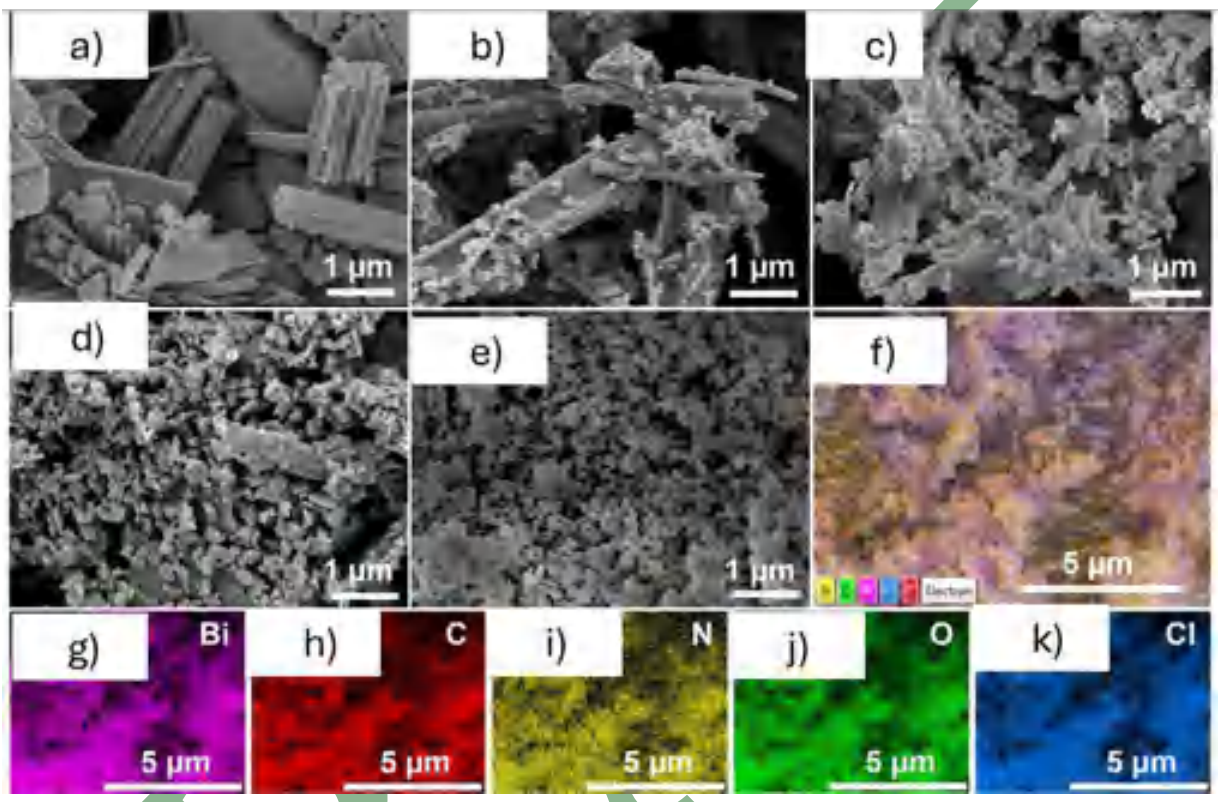
Phổ XPS N1s thể hiện ở hình 3.43 (b) cho thấy hai đỉnh đặc trưng ở 402,7 và 400,4 eV tương ứng với liên kết N–C và liên kết N=C của BHP [124]. Phổ XPS Cl 2p ở hình 3.43 (c) hiển thị hai đỉnh riêng biệt ở 199,6 eV và 198,0 eV tương ứng đặc trưng của Cl $2p_{1/2}$ và Cl $2p_{3/2}$ [125,126]. Phổ XPS của Bi 4f trong CAU-17 ở hình 3.43 (d) có các đỉnh Bi $4f_{7/2}$ và Bi $4f_{5/2}$ tương ứng với mức năng lượng 159,6 và 164,9 eV biểu thị trạng thái oxy hóa của nguyên tố Bi trong CAU-17 là Bi^{3+} [121]. Vật liệu 8h-BiOCl/BHP tồn tại hai đỉnh năng lượng chính của Bi 4f thể hiện một sự thay đổi nhỏ về phía các giá trị năng lượng liên kết thấp hơn, cho thấy sự hình thành của Bi–Cl [127]. Ngoài ra, phổ Bi 4f của 8h-BiOCl/BHP còn có hai đỉnh nhỏ chứng minh việc giảm trạng thái oxygen hoá của Bi ($Bi^{(3-x)+}$). Sự giảm này được cho là sự hiện diện của các chỗ trống oxygen do sự đứt gãy của liên kết Bi-O [44].

Kết quả hình 3.43 (e) cho thấy phổ C 1s của CAU-17 được phân tách thành các đỉnh năng lượng ở 284,9; 286,6 và 288,7 eV tương ứng với liên kết C=C/C–C, liên kết C–O và liên kết C=O của phối tử BTC $^{3-}$ tương ứng [103]. Trong phổ C1 của 8h-BiOCl/BHP hai đỉnh ở mức năng lượng 286,4 và 287,5 eV được xác định tương ứng cho các liên kết C–N và liên kết C=N của BHP [124]. Phổ O 1s của CAU-17 ở hình 3.43 (F) thể hiện ba đỉnh ở mức năng lượng 530,1; 531,7 và 532,8 eV được xác định cho liên kết của (Bi–O), liên kết C=O và các nhóm O-H từ H_2O được hấp phụ hóa học trên bề mặt CAU-17 [128]. Đối với vật liệu 8h-BiOCl/BHP, phổ O 1s ở ba đỉnh ở 529,9; 532,0 và 533,0 eV tương ứng với các liên kết của Bi–O và vị trí oxygen trống (oxygen khuyết tật) và các nhóm O–H tương ứng [129]. Những thay đổi này có thể do sự tương tác điện tử giữa BiOCl và BHP trong vật liệu tổng hợp 8h-BiOCl/BHP và sự hình thành của liên kết cộng hóa trị mới của Cl – Bi từ BiOCl và BHP

DRAFT

[130–132]. Sự di chuyển đỉnh năng lượng đặc trưng cho thấy sự vòng chuyển điện tử giữa BiOCl và BHP trong hệ dị thể 8h-BiOCl/BHP [133,134].

3.4.2 Kết quả phân tích đặc trưng về hình thái bề mặt và diện tích bề mặt riêng của vật liệu BiOCl/BHP

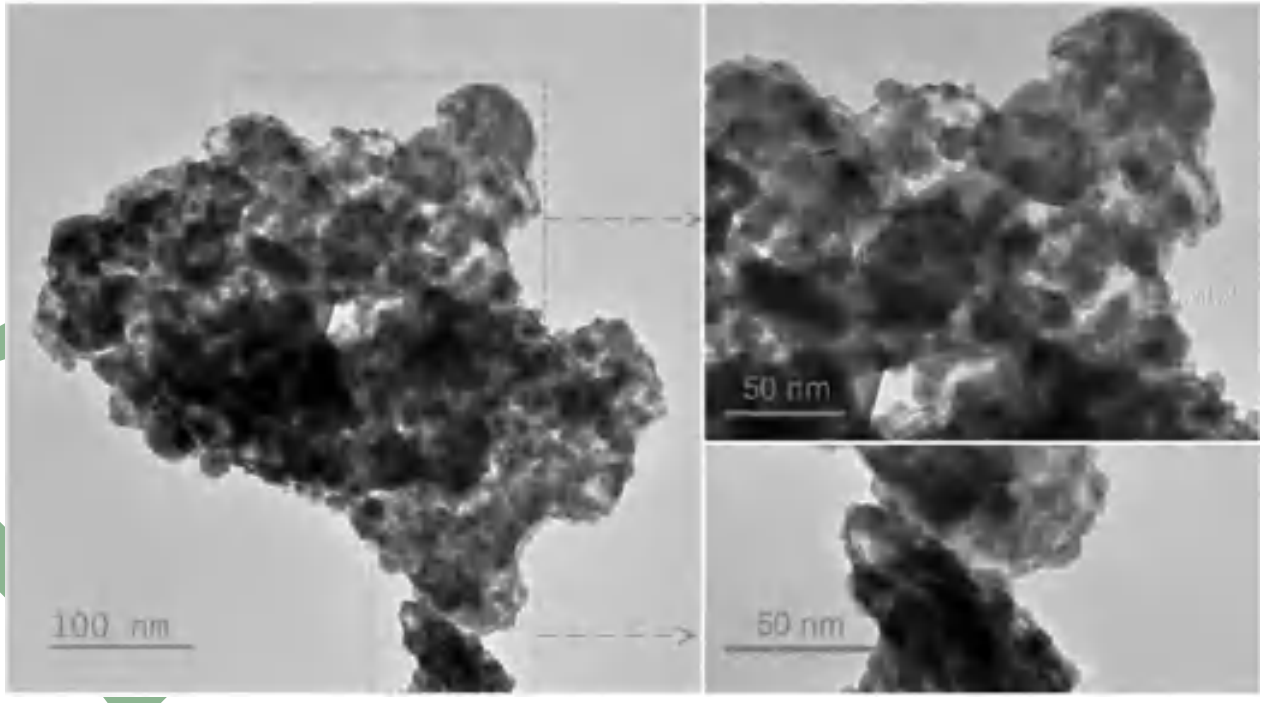


Hình 3.44 Ảnh SEM của (a) CAU-17, (b) 1h- BiOCl/BHP, (c) 4h-BiOCl/BHP, (d) 8h-BiOCl/BHP, (e) 16h-BiOCl/BHP, (f) hình ảnh SEM- mapping, (g-k) bản đồ phân bố các nguyên tố: Bi, C, N, O, Cl của vật liệu 8h-BiOCl/BHP

Hình thái của vật liệu BiOCl/BHP được thể hiện ở hình 3.44. Kết quả ở hình 3.44 (a) cho thấy hình thái của vật liệu CAU-17 giống hình que với kích thước trung bình 0,9-2,3 μm, các que sắp xếp chồng lên nhau. Sau khi cho CAU-17 xử lý nhiệt trong dung môi DMF/DCM trong 1 giờ, hình thái giống như vảy BiOCl bắt đầu phát triển cùng với các cấu trúc hình que (hình 3.44 b). Thời gian xử lý nhiệt dung môi kéo dài lên 4h dẫn tới sự biến mất hình thái hình que của CAU-17 với một số các cấu trúc dạng tấm hình thành (hình 3.44 c). Kéo dài thời gian xử lý nhiệt dung môi lên 8 giờ và 16 giờ dẫn đến sự hình thành vật liệu composite BiOCl/BHP với hình thái tấm nano khác biệt, chủ yếu là hình tròn và hình bầu dục, với đường kính tinh thể từ

50 đến 200 nm (hình 3.44 d-e). Kích thước hạt nhỏ hơn thúc đẩy sự gia tăng diện tích bề mặt, dẫn đến sự tương tác lớn hơn giữa chất xúc tác và chất phản ứng, cho phép tâm hoạt động của xúc tác được cải thiện, thúc đẩy sự hấp thu và sử dụng ánh sáng hiệu quả. Phương pháp phân tích quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDS) của vật liệu 8h-BiOCl/BHP thể hiện ở hình 3.44 (f) cho thấy sự phân bố của các nguyên tố Bi, C, O, Cl và N là đồng đều. Ngoài ra bản đồ nguyên tố EDS ở hình 3.44 (f-k) mô tả các nguyên tố Bi, C, O, Cl và N tạo nên vật liệu BiOCl/BHP có sự phân bố đồng đều, tạo điều kiện thuận lợi cho để tách/chuyển điện tích giữa BiOCl và BHP có hiệu quả.

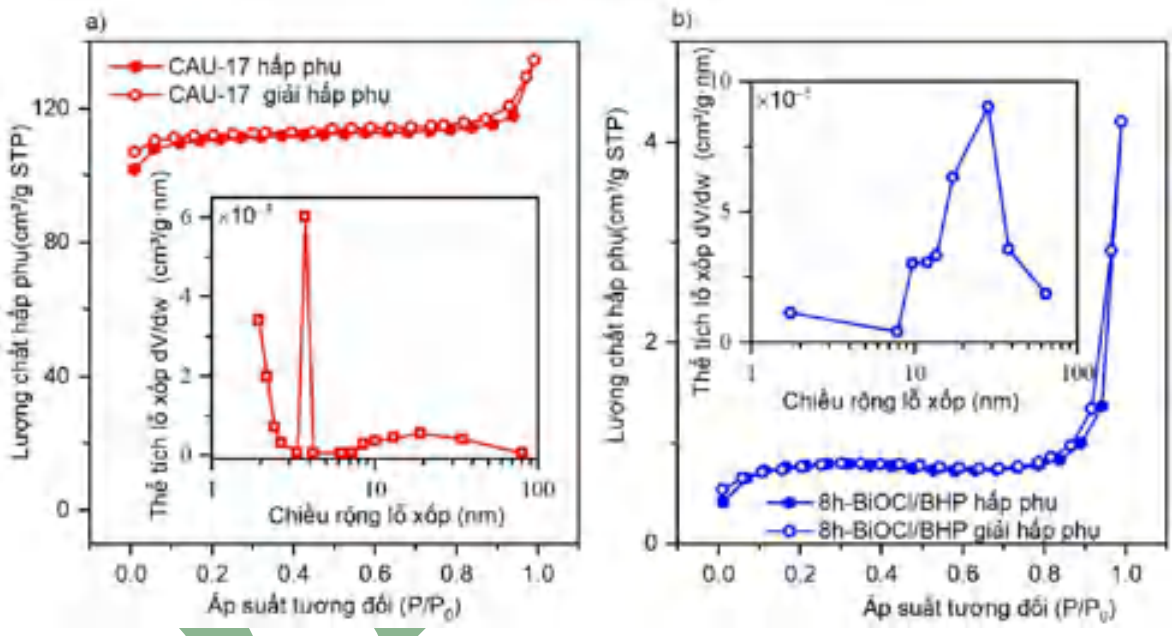
Ngoài ra, hình thái của của vật liệu 8h-BiOCl/BHP được phân tích bằng TEM. Quan sát ảnh TEM (hình 3.45) cho thấy các tấm nano của các pha BiOCl và BHP, kết quả này phù hợp với hình ảnh phân tích SEM của vật liệu 8h-BiOCl/BHP. Hình ảnh TEM dự đoán rằng giữa BiOCl và BHP có mối nối được xác định, điều này ảnh hưởng tích cực đến sự phân tách điện tích và tăng cường hiệu quả lượng tử [135].



Hình 3.45 Ảnh TEM của vật liệu 8h-BiOCl/BHP.

Các đặc tính lỗ xốp của composite CAU-17 và 8h-BiOCl/BHP được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ- giải hấp nitrogen. Kết quả ở hình 3.46 cho thấy

CAU-17 và 8h-BiOCl/BHP có đường đẳng nhiệt loại IV với vòng trễ H3, đặc trưng cho vật liệu mao quản mesopious. Kết quả ở hình 3.46 (a) thể hiện CAU-17 thể hiện có sự phân bố chiều rộng lỗ xốp rõ rệt ở 3,7 nm và phạm vi rộng hơn kéo dài từ 7 đến 80 nm, với phần lớn lỗ xốp là micropores nhỏ hơn 4 nm. Kết quả ở hình 3.46 (9b) cho thấy 8h-BiOCl/BHP-CAU-17 hiển thị sự phân bố rộng về chiều rộng lỗ xốp tập trung ở khoảng 28,2nm, trong phạm vi 8–65 nm. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích lỗ rỗng (V) và các giá trị đường kính lỗ rỗng trung bình cho CAU-17 và CAU-17 và 8h-BiOCl/BHP ở Bảng 3.6. Dữ liệu trong Bảng 3.6 cho thấy sự giảm đáng kể về diện tích bề mặt BET và thể tích lỗ rỗng của 8h-BiOCl/BHP có nguồn gốc từ CAU-17, cho thấy khả năng sụp đổ của cấu trúc khung CAU-17 trong quá trình nhiệt dung môi.

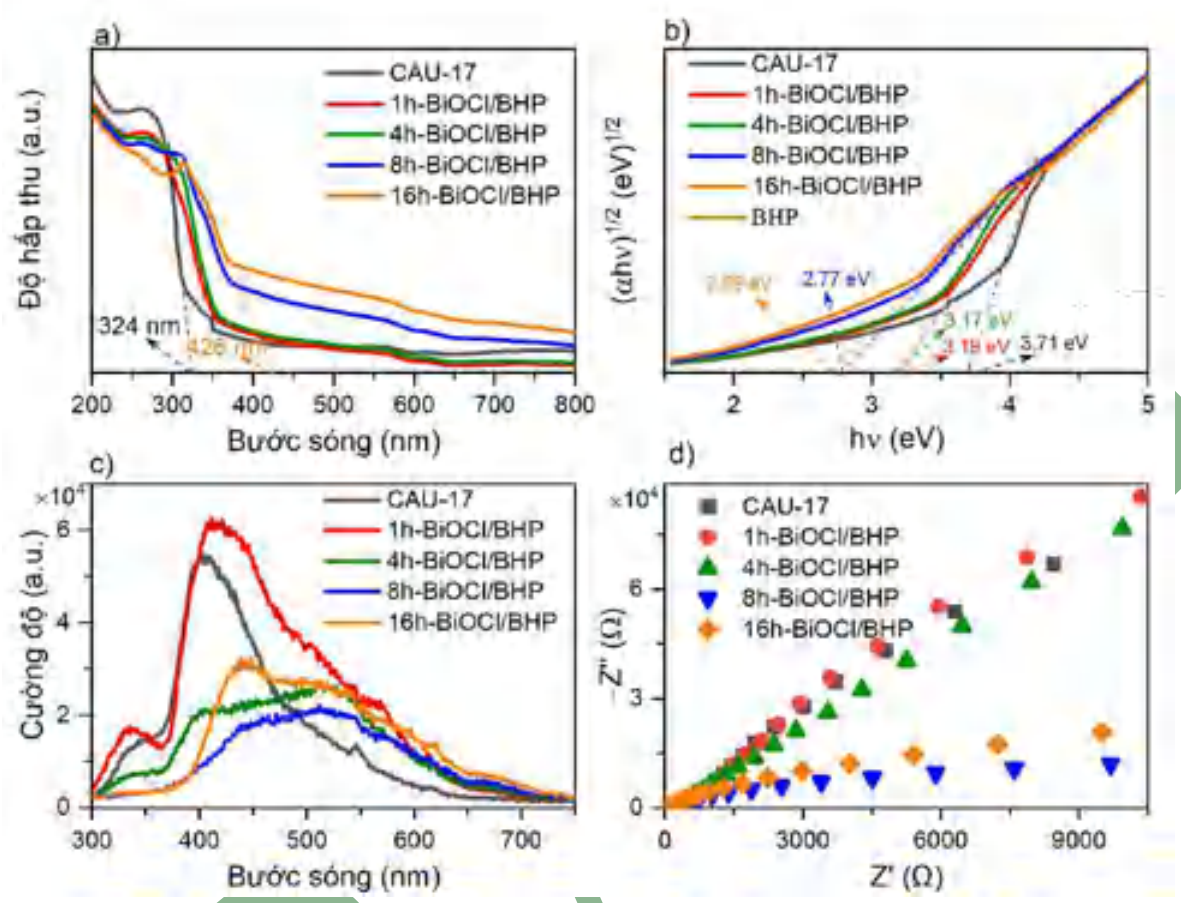


Hình 3.46 Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ và phân bố kích thước mao quản của: (a) CAU-17, (b) 8h-BiOCl/BHP.

Bảng 3.6 Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và kích thướt trung bình lỗ xốp của vật liệu CAU-17 và 8h-BiOCl/BHP.

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Thể tích lỗ xốp ($\times 10^{-3}$ cm^3/g)	Kích thước lỗ xốp (nm)
CAU-17	342,7	39,2	14,4
8h-BiOCl/BHP	2,5	5,7	31,3

3.4.3 Kết quả tính chất quang học và điện hóa của vật liệu BiOCl/BHP



Hình 3.47 (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis -DRS, (b) năng lượng vùng cấm, (c) phổ quang phát quang, (d) sơ đồ Nyquist của CAU-17 và xh-BiOCl/BHP

Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS của CAU-17 ở hình 3.47 (a) thể hiện bờ hấp thụ ở khoảng 324 nm với độ hấp thụ tối thiểu trong phổ ánh sáng khả kiến. Vật liệu xh-BiOCl/BHP bờ hấp thụ có sự dịch chuyển sang vùng ánh sáng khả kiến, vật liệu 8h-BiOCl/BHP có bờ hấp thụ ở khoảng bước sóng 426 nm. Sự dịch chuyển sang bước sóng hấp thụ này là do ảnh hưởng của sự hình thành pha BHP trong mạng BiOCl, ảnh hưởng mạnh đến thế VB và do đó làm giảm khoảng cách tổng thể của vật liệu [136,137]. Sự tiếp xúc giữa BiOCl và BHP tạo nên hệ composite BiOCl/BHP có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến cao hơn. Khi có ánh sáng kích hoạt, vật liệu sinh ra nhiều e^- và h^+ hơn từ đó thúc đẩy cải thiện hiệu suất phân hủy quang. Năng lượng vùng cấm (Eg) của vật liệu được xác định bằng cách vẽ đồ thị Tauc [138] được thể hiện trong hình 3.47 (b). Năng lượng vùng cấm của CAU-17 là 3,71 eV còn đối với

DRAFT

vật liệu composite xh-BiOCl/BHP (với x= 1; 4; 8; 16) đã được xác định tương ứng với giá trị 3,19; 3,17; 2,77 và 2,69 eV. Hiệu suất xúc tác quang của vật liệu bị ảnh hưởng đáng kể bởi khả năng phân tách và di chuyển của các vị trí mang điện tích (carrier) trong các chất xúc tác.

Để xác định đặc tính quang học và cấu trúc điện tử của vật liệu, phương pháp quang phổ phát quang (PL) đã được tiến hành. Tốc độ tái hợp của các hạt mang điện tích tỷ lệ nghịch với cường độ của đỉnh phát xạ PL [139]. Trong hình 3.47 (c) đỉnh phát xạ đặc trưng của CAU-17 được quan sát ở bước sóng khoảng 401 nm. Ngược lại, hệ composite BiOCl/BHP thể hiện đỉnh dịch chuyển sang phải, cho thấy sự thu hẹp vùng cấm năng lượng (Eg) so với CAU-17. Đồng thời hệ composite BiOCl/BHP có đỉnh phát xạ đặc trưng của chất xúc tác quang thấp hơn so với CAU-17, kết quả này chứng minh sự chuyển điện tích thành công tại bề mặt giữa BiOCl và BHP. Vật liệu 8h-BiOCl/BHP hiển thị đỉnh phát xạ cường độ thấp nhất, cho thấy khả năng tái tổ hợp điện tử-lỗ trống bị ức chế nên hiệu suất xúc tác quang được nâng cao.

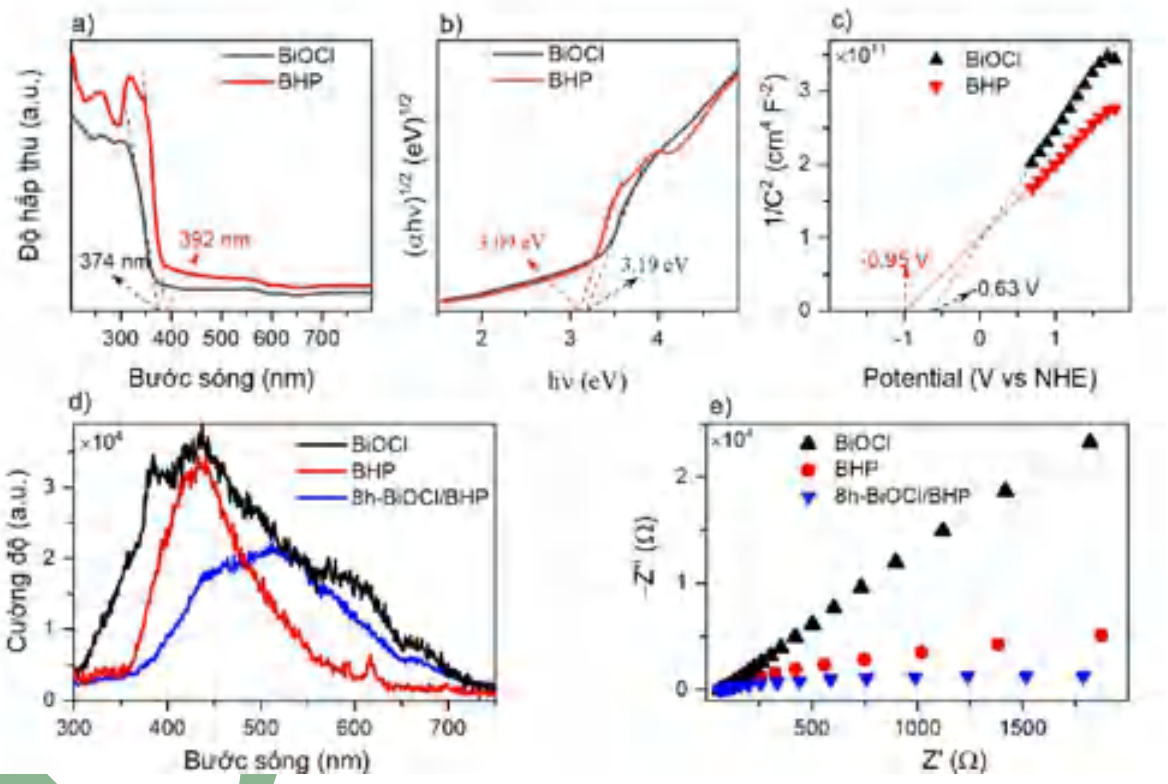
Đồ thị Nyquist (quang phổ trở kháng điện hóa) của các vật liệu được trình bày trong hình 3.47 (d). Theo các nghiên cứu trước đây, bán kính của vòng cung tương ứng trong đồ thị Nyquist là một thông tin quan trọng phản ánh khả năng truyền điện tích của mỗi chất xúc tác quang. Bán kính vòng cung của các mẫu có xu hướng giảm dần theo cách sắp xếp sau: 1h-BiOCl/BHP > CAU-17 > 4h-BiOCl/BHP > 16h-BiOCl/BHP > 8h-BiOCl/BHP. Vật liệu 8h-BiOCl/BHP thể hiển bán kính vòng cung nhỏ nhất, cho thấy khả năng di chuyển điện tích vượt trội. Cụ thể, bán kính vòng cung của vật liệu 8h-BiOCl/BHP trong đồ thị Nyquist càng nhỏ, thể hiện khả năng truyền tải điện tích của vật liệu càng tốt. Kết quả này có nghĩa là vật liệu 8h-BiOCl/BHP quá trình truyền tải điện tích thuận lợi, qua đó cải thiện hiệu suất và hoạt tính xúc tác. Kết quả này phù hợp với phân tích PL, chứng minh việc thiết lập mối liên hệ giữa bề mặt vật liệu BiOCl và BHP giúp tăng cường khả năng phân tách và di chuyển của các chất mang điện tích khi có ánh sáng kích thích. Sự phân tách hiệu quả các cặp electron-lỗ trống ở bề mặt phân cách BiOCl/BHP giúp giảm thiểu khả năng tái hợp, tăng cường hiệu quả xúc tác quang của vật liệu composite.

DRAFT

Phổ phản xạ khuếch tán (UV-Vis DRS), năng lượng vùng cấm, đồ thị Mott-Schottky, quang phổ phát quang; đồ thị Nyquist của các mẫu BiOCl và BHP riêng biệt được thể hiện ở hình 3.48. Việc xác định thế năng vùng dẫn (E_{CB}) giá trị E_{CB} cho BiOCl và BHP được xác định lần lượt là −0,63 và −0,95 V (so với điện cực hydro thông thường NHE), vì BiOCl và BHP có đặc tính của chất bán dẫn loại n, nghĩa là mức Fermi (E_f) nằm gần mức năng lượng của CB của chúng [140]. Xác định giá trị vùng hóa trị (E_{VB}) đối với BiOCl và BHP được thực hiện bằng phương trình thực nghiệm sau:

$$E_{VB} = E_{CB} + Eg \qquad (3.2).$$

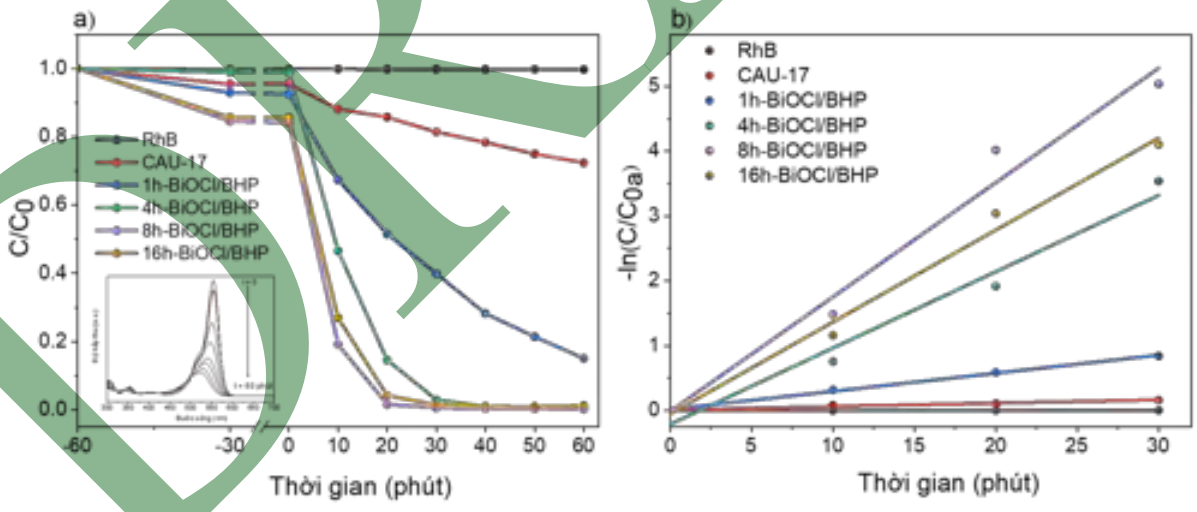
Bằng cách kết hợp Eg và E_{CB}, các giá trị E_{VB} đối với BiOCl và BHP được xác định lần lượt là +2,56 và +2,14 V (so với NHE).



Hình 3.48 (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis -DRS, (b) năng lượng vùng cấm, (c) đồ thị Mott-Schottky của BiOCl, BHP, (d) phổ quang phát quang, (d) sơ đồ Nyquist của BiOCl, BHP và 8h-BiOCl/BHP.

3.4.4 Khả năng phân huỷ RhB của vật liệu BiOCl/BHP

Các thí nghiệm phân hủy RhB nhằm đánh giá hiệu quả xúc tác quang của các vật liệu BiOCl/BHP, kết quả ở hình 3.49. Khi phản ứng xúc tác quang của vật liệu 8h-BiOCl/BHP để phân huỷ RhB xảy ra, kết quả phổ hấp thụ UV-Vis tại những thời điểm khác nhau của RhB thể hiện ở hình 3.49 (a-nhỏ). Kết quả này, cho thấy sự giảm dần ở đỉnh hấp thụ cực đại và sự dịch chuyển đỉnh do sự khử demethyl hóa RhB [141]. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu xh-BiOCl/BHP so với vật liệu CAU-17 cho thấy có sự cải thiện. Kết quả thể hiện trong hình 3.49 (b) cho thấy khả năng tự phân hủy của RhB là không đáng kể. Ngoài ra, để đạt được cân bằng hấp phụ-giải hấp phụ giữa vật liệu và RhB nên giai đoạn đầu tiên là bình phản ứng có xúc tác và dung dịch RhB được khuấy trong bóng tối trong 60 phút, sau đó chiếu ánh sáng cho quá trình xúc tác quang phân huỷ RhB. Sau 60 phút chiếu sáng, hiệu suất quang phân huỷ RhB khi sử dụng xúc tác CAU-17 là 41,2%. Sau 30 phút phản ứng xúc tác quang, vật liệu 8h-BiOCl/BHP đã phân huỷ 99,4% RhB, tăng dần lên 99,8% trong 60 phút tiếp theo. Sau 30 phút phản ứng xúc tác quang sử dụng1h-BiOCl/BHP, 4h-BiOCl/BHP và 16h-BiOCl/BHP hiệu suất phân huỷ RhB tương ứng là 60,1; 97,1 và 98,6% thấp hơn so với 8h-BiOCl/BHP.



Hình 3.49 (a) Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch RhB, (b) hoạt tính xúc tác quang, (c) phương trình động học của xúc tác quang BiOCl/BHP để phân huỷ RhB. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 15 mg, 50 mL RhB 30 mg/L)

DRAFT

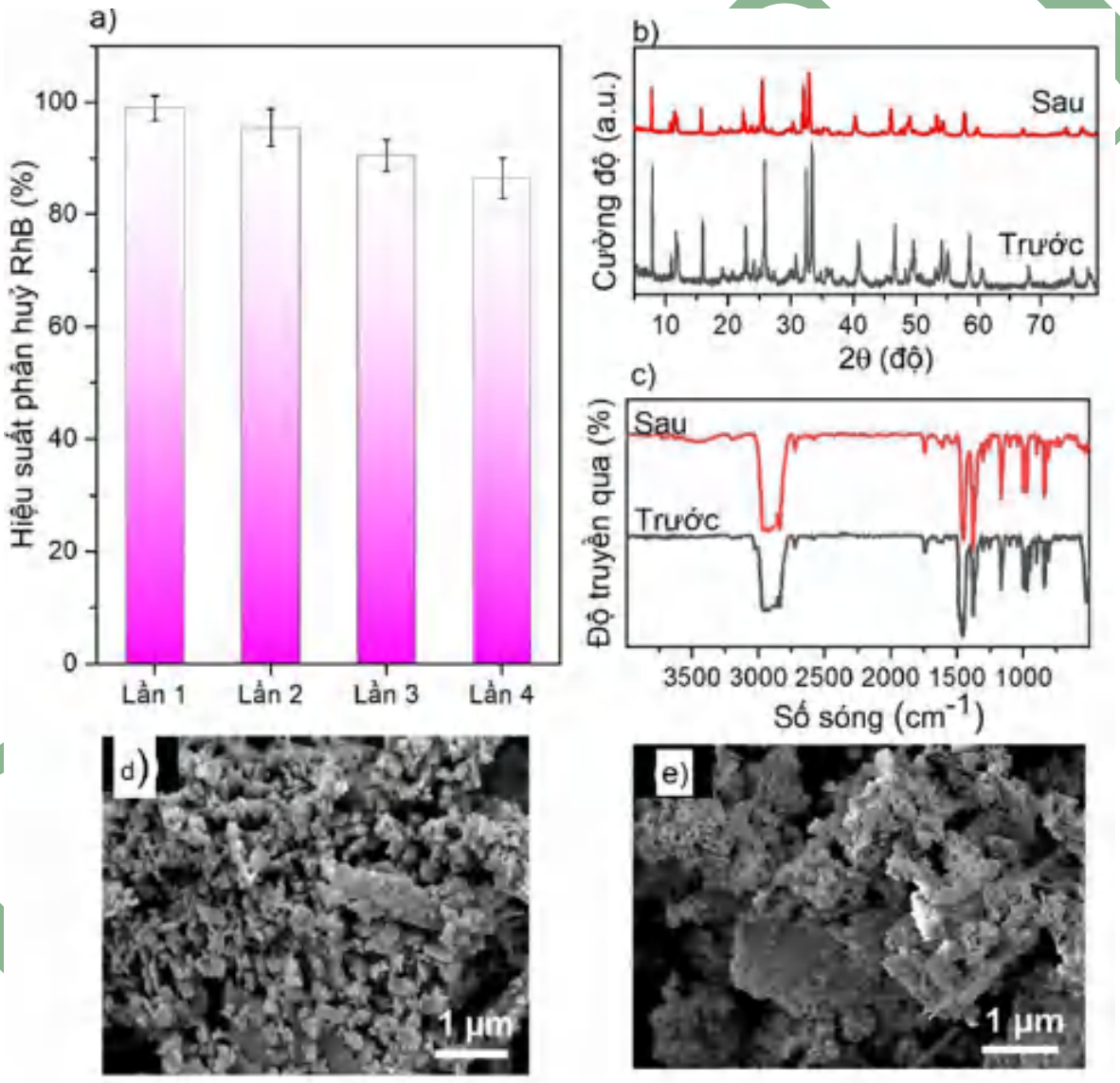
Hoạt tính xúc tác quang của xh-BiOCl/BHP (x = 1 giờ, 4 giờ và 16 giờ) thấp hơn 8h-BiOCl/BHP là do với thời gian nhiệt dung môi 1giờ, 4 giờ thì hàm lượng BHP tạo thành thấp, cản trở sự tách biệt hiệu quả của electron và lỗ trống quang sinh. Tuy nhiên, khi thời gian phản ứng nhiệt dung môi kéo dài đến 16h thì BHP tạo thành nhiều sẽ dẫn đến sự tái kết hợp electron và lỗ trống nhanh chóng được chứng minh trong các phương pháp phân tích PL và EIS, kết quả này dẫn đến sự suy giảm hoạt tính xúc tác quang của vật liệu 16h-BiOCl/BHP. Những phân tích này cho thấy rằng vật liệu 8h-BiOCl/BHP có tỷ lệ từng thành phần BiOCl và BHP thì phù hợp trong composite, đồng thời có tiếp xúc bề mặt tiếp giữa BiOCl và BHP nên việc phân tách các electron và lỗ trống một cách hiệu quả, dẫn đến hiệu suất xúc tác quang cao hơn. Vì vậy, việc tạo ra sự tối ưu bề mặt tiếp xúc giữa các thành phần trong vật liệu xúc tác quang là một yếu tố then chốt để cải thiện hiệu suất của quá trình này. Như vậy, với khung hữu cơ kim loại CAU-17 trong hệ dung môi DMF/DCM bằng phương pháp nhiệt dung môi, thời gian phản ứng 8h đã tạo ra composite BiOCl/BHP thể hiện hoạt tính xúc tác quang vượt trội trong tất cả các mẫu. Ngoài ra, mô hình động học biểu kiến bậc nhất Langmuir-Hinshelwood được sử dụng xác định tốc độ phản ứng xúc tác quang của các vật liệu khác nhau, kết quả thể hiện ở hình 3.49 (c) và bảng 3.7, hằng số tốc độ biểu kiến (k) đối với xúc tác 8h-BiOCl/BHP là cao nhất ở mức $176{,}45\times10^{-3}$ phút^{-1} cao hơn đáng kể so với giá trị k của CAU-17 là $5{,}09\times10^{-3}$ phút $^{-1}$ (điều kiện 15 mg xúc tác, 50 mL RhB 30 mg/L, 60 phút).

Bảng 3.7 Hoạt tính xúc tác quang BiOCl/BHP để phân hủy RhB

Vật liệu	**Hiệu suất phân huỷ tại t = 60 phút; [%]**	**Hằng số tốc độ biểu kiến k [$\times10^{-3}$ phút $^{-1}$]**	**R^2**
CAU-17	42,2	5,09	0,981
1h- BiOCl/BHP	85,0	27,90	0,998
4h-BiOCl/BHP	99,6	117,76	0,987
8h-BiOCl/BHP	99,8	176,45	0,988
16h-BiOCl/BHP	97,8	141,87	0,994

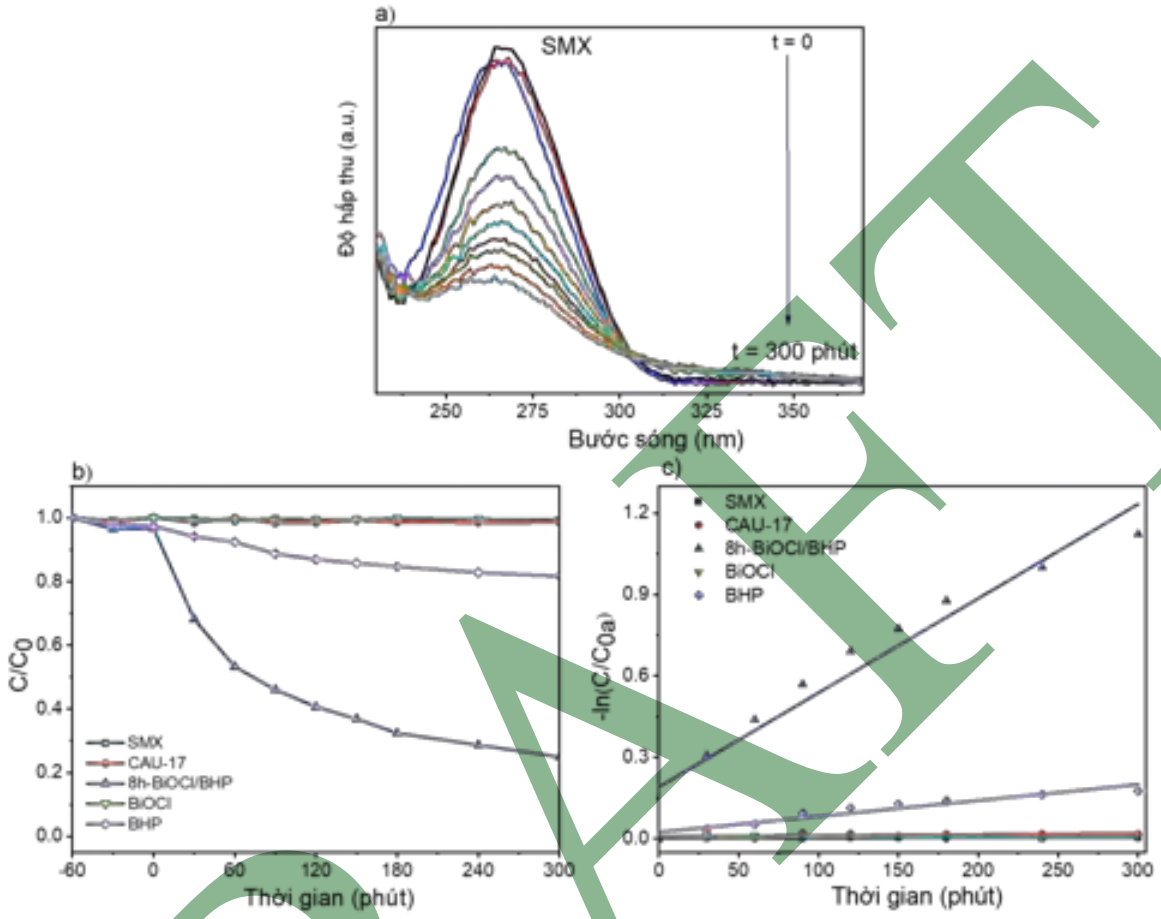
DRAFT

Một trong những vấn đề quan tâm của vật liệu xúc tác là khả năng thu hồi và tái sử dụng. Sau khi thực hiện phản ứng phân hủy RhB, vật liệu 8h-BiOCl/BHP được thu hồi bằng phương pháp ly tâm, rửa bằng nước và ethanol, sấy khô tại 80^{o}C trong 24 giờ. Kết quả ở hình 3.50 (a) cho thấy sau bốn lần sử dụng, hoạt tính xúc tác quang của vật liệu giảm nhẹ với hiệu quả phân hủy RhB giảm từ 99,8% xuống 86,5%. Đồng thời, kết quả cấu trúc và thành phần pha (giản đồ XRD, FT-IR, SEM) của vật liệu trước phản ứng và sau khi sử dụng lần 4 vẫn được duy trì thể hiện ở hình 3.50 (b-e).



Hình 3.50 (a) Hiệu suất phân huỷ RhB sau những lần tái sử dụng 8h-BiOCl/BHP, (b) giản đồ XRD, (c) phổ FT-IR, (d) ảnh SEM mới và (e) tái sử dụng của vật liệu 8h-BiOCl/BHP.

3.4.5 Khả năng phân huỷ SMX của vật liệu BiOCl/BHP



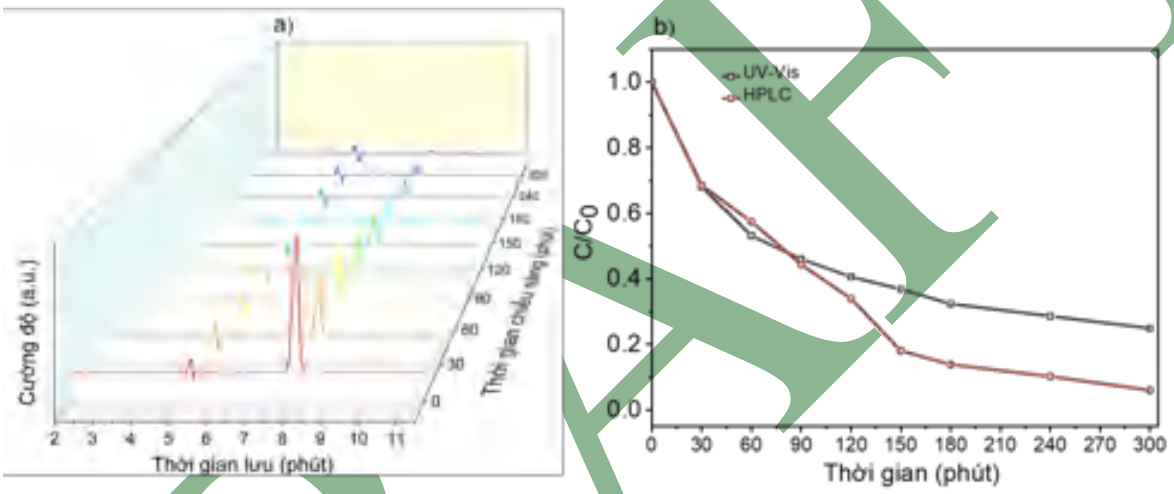
Hình 3.51 (a) Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch SMX, (b) hoạt tính xúc tác quang phân hủy SMX, (c) phương trình động học của xúc tác quang BiOCl/BHP để phân huỷ SMX. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, m_{xt} = 50 mg, 50 mL SMX 15 mg/L)

Vật liệu 8h-BiOCl/BHP ứng dụng làm xúc tác quang để phân huỷ chất kháng sinh sulfamethoxazole (SMX). SMX là một hợp chất thuộc nhóm sulfonamide, có cấu trúc hóa học bao gồm một vòng thơm, một nhóm sulfonamide ($-SO_2NH_2$) và một nhóm amide ($-NHCO^-$). Hệ thống vòng thơm của SMX có các electron π, dễ dàng chuyển mức từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích khi hấp thụ photon ánh sáng UV tức là chuyển mức điện tử π-π*, sự hấp thụ này tạo ra đỉnh hấp thụ mạnh trong khoảng 265-275 nm. Ngoài ra các electron không liên kết trên nguyên tử oxygen và nitogen trong nhóm sulfonamide có thể chuyển mức n-π*, cũng hấp thụ ánh sáng UV nhưng ở bước sóng thấp hơn hoặc tương đương với đỉnh hấp thụ của vòng thơm. Trong hình 3.51 (a), phản ứng xúc tác quang dùng vật liệu 8h-BiOCl/BHP để phân huỷ SMX thì

DRAFT

phổ hấp thụ UV-Vis ở đỉnh hấp thụ chính λ_{max}= 267 nm cường độ dần giảm đi khi thời gian chiếu xạ tăng lên, chứng tỏ nồng độ hoặc hàm lượng của kháng sinh SMX sẽ giảm dần.

Kết quả ở hình 3.51 (b) cho thấy hiệu suất phân hủy quang SMX của vật liệu CAU-17, 8h-BiOCl/BHP được xác định lần lượt là 1,5 và 75,1% trong khoảng thời gian 300 phút và hằng số tốc độ biểu kiến là $3{,}48\times10^{-3}$ phút $^{-1}$. Kết quả này cho thấy vật liệu 8h-BiOCl/BHP thể hiện hoạt tính xúc tác quang trong việc phân hủy SMX dưới tác dụng chiếu xạ của đèn LED có hiệu quả.

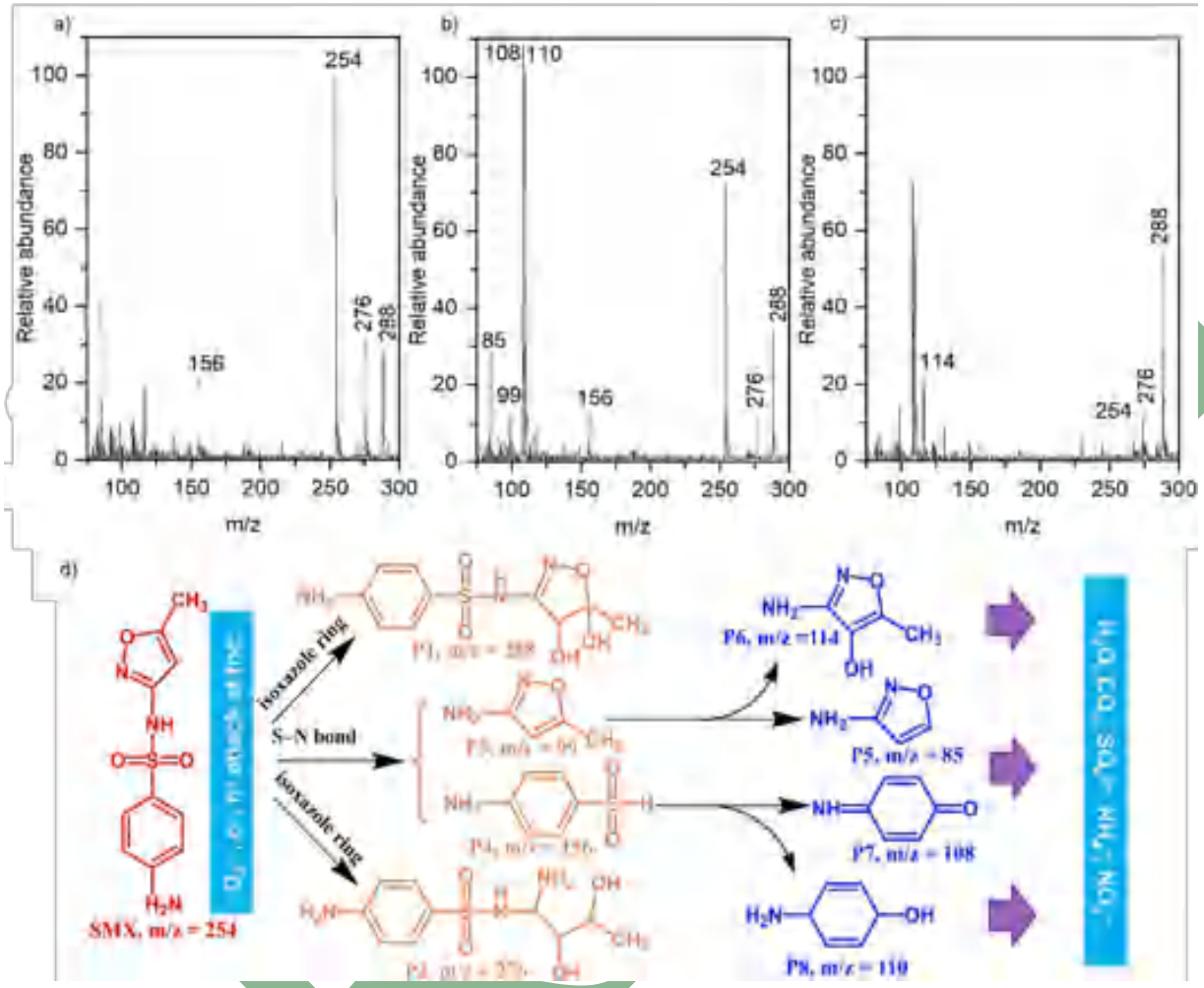


Hình 3.52 (a) Sắc ký lỏng của quá trình phân hủy quang SMX, (b) kết quả xúc tác quang của 8h-BiOCl/BHP để phân hủy quang SMX xác định theo phương pháp HPLC và UV-Vis.

Ngoài ra, xác định nồng độ SMX ở các thời điểm khác nhau bằng phương pháp phổ HPLC ở hình 3.52 (a), kết quả phân tích HPLC cũng phù hợp với kết quả đo UV-Vis. Kết quả ở hình 3.52 (b) cho thấy sau 300 phút phản ứng xúc tác quang, các đỉnh phát hiện được trong phổ HPLC là rất nhỏ, gần như toàn bộ SMX đã bị phân hủy đạt 93,9%. Điều này chứng tỏ rằng vật liệu 8h-BiOCl/BHP có khả năng xúc tác quang rất hiệu quả, có thể phân hủy gần như hoàn toàn hợp chất SMX trong khoảng thời gian 300 phút phản ứng. Các kết quả phân tích HPLC đã chứng minh vật liệu 8h-BiOCl/BHP làm xúc tác quang để phân huỷ SMX có hiệu quả. Hiệu suất xúc tác quang được nâng cao do sự liên kết thuận lợi của các vùng năng lượng giữa BiOCl và BHP, sự liên kết này tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân tách hiệu quả các cặp

DRAFT

electron- lỗ trống. Cơ chế phân hủy xúc tác quang của SMX phụ thuộc vào các electron và lỗ trống được tạo ra khi vật liệu được kích thích bởi ánh sáng.



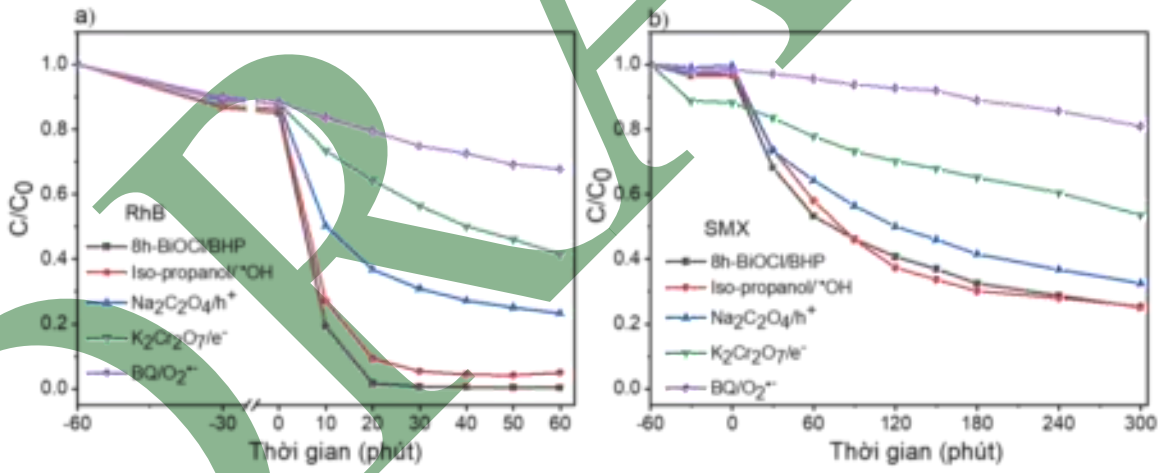
Hình 3.53 Phổ LC-MS của những chất trung gian SMX có thể có ở các thời điểm phản ứng khác nhau (a) 0 phút, (b) 30 phút và (c) 300 phút, (d) đề xuất cơ chế phân hủy SMX khi sử dụng vật liệu 8h-BiOCl/BHP.

Nghiên cứu dự đoán rằng các gốc e^-, h^+ và $^{\bullet}O_2^-$ sẽ gây ra sự phân hủy SMX tạo ra nhiều hợp chất trung gian khác nhau thể hiện ở kết quả phổ khối trong phần phân tích LC–MS. Tổng cộng có 8 chất trung gian đã được xác định hình 3.53 (a-c) gồm: P1 ($C_{10}H_{13}N_3O_5S$, m/z = 288); P2 ($C_{10}H_{17}N_3O_4S$, m/z = 276); P3 ($C_4H_6N_2O$, m/z = 99); P4 ($C_6H_7NO_2S$, m/z = 156); P5 ($C_3H_4N_2O$, m/z = 85); P6 ($C_4H_6N_2O_2$, m/z = 114); P7 (C_6H_5NO, m/z = 108); và P8 (C_6H_9NO, m/z = 110) phù hợp với các nghiên cứu trước đó [142–144]. Trong hình 3.53 cho thấy phổ khối của SMX và các chất trung gian được tạo ra ở các thời điểm phản ứng khác nhau. Đỉnh m/z = 254 tương ứng với

SMX được phát hiện ở thời điểm 0 phút thời gian phản ứng, giảm dần sau 30 phút và 300 phút chiếu xạ ánh sáng với sự có mặt của 8h-BiOCl/BHP. Quang sinh e^-, h^+ và $^{\bullet}O_2^-$ phát sinh từ quá trình oxy hóa nước phản ứng với SMX, tạo ra nhiều chất trung gian hợp lý khác nhau, như đã được xác nhận bởi phân tích của MS. Các phản ứng oxy hoá có thể xảy ra ở vòng isoxazole hoặc liên kết S–N, tạo ra amin và acid sulfonic như đã báo cáo trong các nghiên cứu trước đây [145,146]. Do đó, cơ chế phân huỷ SMX được đề xuất ở hình 3.53 (d), phản ứng xúc tác quang phân huỷ SMX xảy ra nhiều giai đoạn, tạo ra nhiều chất trung gian và sản phẩm khác nhau. Các chất trung gian SMX có thể tiếp tục phản ứng với các gốc tự do, tiến tới mở vòng và khoáng hóa chuyển đổi thành CO_2, NH_4^+ và H_2O.

3.4.6 Cơ chế xúc tác quang của BiOCl/BHP

Các chất bắt gốc BQ, $K_2Cr_2O_7$, IPA , $Na_2C_2O_4$ được sử dụng để bắt gốc tương ứng $^{\bullet}O_2^-$, e^-, $^{\bullet}OH$ và h^+ cho phản ứng xúc tác quang phân huỷ RhB, SMX sử dụng vật liệu 8h-BiOCl/BHP.



Hình 3.54 Ảnh hưởng của các chất bắt gốc tự do đến quá trình phân huỷ (a) RhB, (b) SMX khi sử dụng vật liệu 8h-BiOCl/BHP. (điều kiện phản ứng: đèn LED 40W, $m_{xt\ (a)}$ = 15 mg, 50 mL RhB 30 mg/L, $m_{xt\ (b)}$ = 50 mg, 50 mL SMX 15 mg/L, 5mL chất bắt gốc 10^{-3} M)

Kết quả hoạt tính xúc tác quang 8h-BiOCl/BHP khi có chất bắt gốc để phân hủy RhB được trình bày trên hình 3.54 (a). Kết quả cho thấy nếu không có chất bắt gốc, hiệu quả phân hủy RhB của 8h-BiOCl/BHP đạt 99,8%. Khi dùng các chất bắt gốc khác

DRAFT

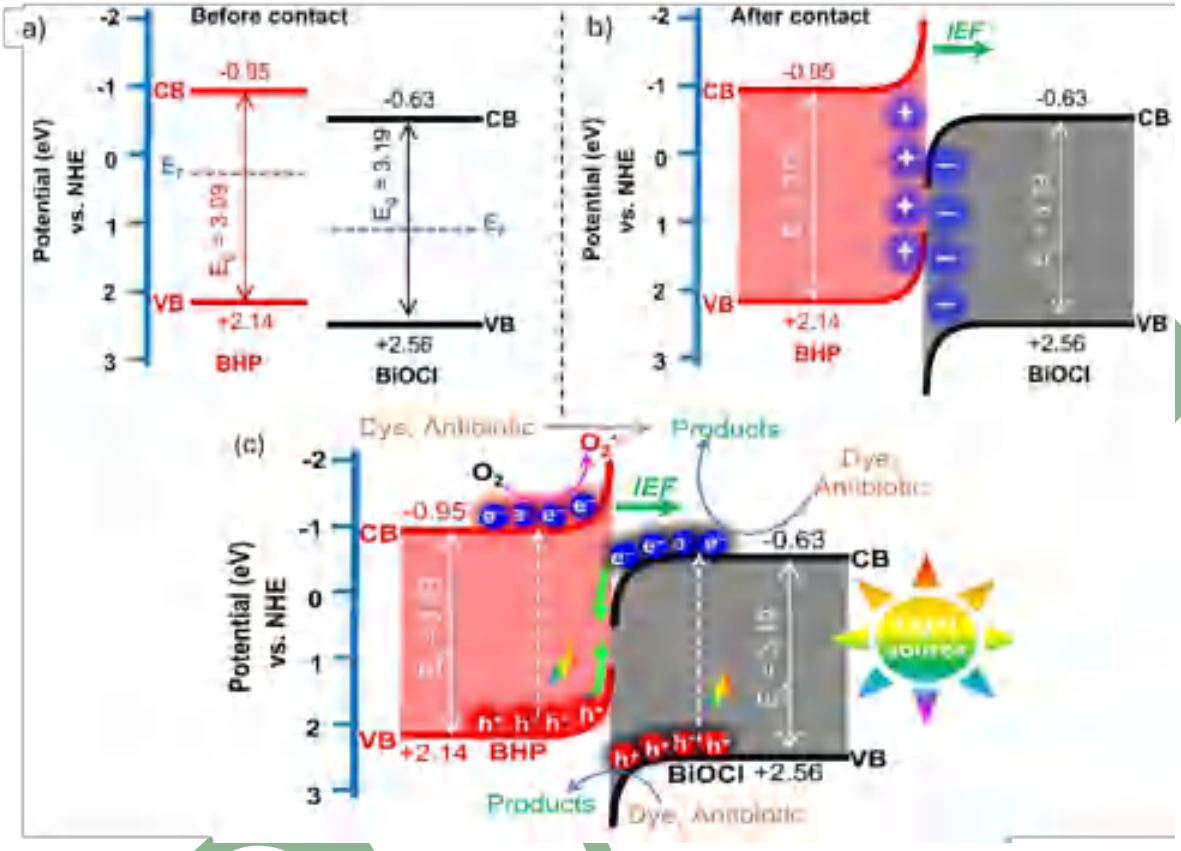
nhau thì hiệu quả phân hủy RhB đạt được cũng khác nhau. Vật liệu 8h-BiOCl/BHP khi có bắt gốc BQ, $K_2Cr_2O_7$, IPA, $Na_2C_2O_4$ thì hiệu quả phân hủy RhB tương ứng 32,4; 58,5; 95,2 và 76,89 %. Hiệu quả phân hủy RhB giảm rõ rệt khi sử dụng chất bắt gốc BQ tiếp theo là $K_2Cr_2O_7$, $Na_2C_2O_4$. Kết quả này cho thấy $^{\bullet}O_2^-$, e^- là các tác nhân chính phân hủy RhB khi được chiếu sáng khả kiến trong khi h^+ đóng vai trò thứ yếu trong quá trình này. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu trước đó như của tác giả Z. Zhang [147,148] sử dụng cộng hưởng spin electron (ESR) để làm rõ sự hình thành các gốc $^{\bullet}O_2^-$ trong quá trình quang hóa trên chất xúc tác quang $Cs_2AgBiBr_6$, đã khẳng định rằng $^{\bullet}O_2^-$ đóng vai trò chủ yếu trong quá trình phân hủy quang học của các chất hữu cơ ô nhiễm [147–149].

Kết quả ở hình 3.54 (b) cho thấy vật liệu 8h-BiOCl/BHP khi có mặt chất bắt gốc để phân huỷ SMX thì có hiệu quả khác nhau. Trong phản ứng xúc tác quang khi thêm các chất bắt gốc BQ , $K_2Cr_2O_7$ và $Na_2C_2O_4$ làm giảm đáng kể hiệu khả năng phân hủy của SMX, cho thấy ảnh hưởng của các gốc tự do đến hoạt tính xúc tác quang của 8h-BiOCl/BHP. Ngược lại, sự có mặt của Iso propanol chỉ ảnh hưởng nhẹ đến hiệu suất phân hủy quang SMX. Những kết quả này chỉ ra rằng vật liệu 8h-BiOCl/BHP tạo ra gốc $^{\bullet}O_2$, e^- và h^+ đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm thành các sản phẩm không độc hại. Từ các kết thực nghiệm này, cùng với tính chất quang học và điện hoá của vật liệu vật liệu 8h-BiOCl/BHP thì trong luận án này cơ chế phân huỷ quang xúc tác được đề xuất ở hình 3.55 như sau:

Mức năng lượng của vùng dẫn (Conduction Band, CB) trong vật liệu BHP (-0,95 eV) thấp (âm hơn) hơn so với mức năng lượng của băng dẫn trong BiOCl (-0,63eV), mức năng lượng thấp hơn trong CB của BHP so với BiOCl cho thấy các electron trong BHP dễ dàng bị kích thích và chuyển sang trạng thái dẫn điện hơn. Mức năng lượng của vùng hóa trị (Valence Band, VB) trong BiOCl cao hơn so với mức năng lượng của băng hóa trị trong BHP, mức năng lượng cao hơn (dương hơn) trong VB của BiOCl so với BHP cho thấy các lỗ trống trong BiOCl có năng lượng cao hơn, do đó dễ dàng tham gia vào các phản ứng oxy hóa khử hơn. Ngoài ra, theo các nghiên cứu

DRAFT

trước đây, giá trị E_f của BiOCl và BHP lần lượt là 1,06; 0,26 eV [150,151], các giá trị vùng năng lượng của BHP, BiOCl được thể hiện ở hình 3.55 (a).



Hình 3.55 Sơ đồ minh họa cấu trúc năng lượng của vật liệu BiOCl/BHP: (a) trước khi tiếp xúc, (b) sau khi tiếp xúc, (c) đề xuất cơ chế xúc tác quang phân huỷ RhB, SMX của BiOCl/BHP.

Sự chênh lệch trong giá trị E_f của BiOCl và BHP đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành một điện trường bên trong (IEF) tại bề mặt giữa hai vật liệu. Khi BiOCl và BHP tiếp xúc với nhau, các electron tự do sẽ di chuyển từ vật liệu có mức Fermi cao hơn (BHP) sang vật liệu có mức Fermi thấp hơn (BiOCl) cho đến khi các mức Fermi này cân bằng thể hiện ở hình 3.55 (b). Quá trình này tạo ra một lớp điện tích tại bề mặt tiếp xúc của hai vật liệu, giúp cải thiện khả năng tách cặp electron-lỗ trống và do đó, nâng cao hiệu suất xúc tác quang. Cấu trúc phân vùng năng lượng khác nhau giữa BiOCl và BHP là rất quan trọng bởi nó tạo ra sự chênh lệch có lợi, hoàn thiện quá trình phân tách các cặp electron-lỗ trống giúp các electron và lỗ trống có thể được chuyển hiệu quả từ BiOCl sang BHP (hoặc quay lại) tránh tái hợp electron

và lỗ trống. Dựa trên những kết quả này, nghiên cứu đã đề xuất hệ tiếp xúc dị thể với cấu hình sơ đồ S. Khi BiOCl tiếp xúc với BHP sự chênh lệch về E_f khiến e^- chuyển dịch từ BHP sang BiOCl cho đến khi giá trị E_f của chúng bằng nhau. Việc chuyển e^- từ BHP dẫn đến quá trình tích điện dương, dẫn đến sự dịch chuyển lên trên ở rìa vùng của BHP do hình thành lớp suy giảm electron. Mặt khác, khi e^- được vận chuyển đến BiOCl nó sẽ gây ra quá trình tích điện âm. Kết quả này cho bờ năng lượng trong BiOCl bị uốn cong xuống dưới, tạo ra lớp tích lũy electron [80] như minh họa trong hình 3.54 (b-c) cho thấy kết quả là một điện trường bên trong (IEF) được hình thành tại bề mặt tiếp xúc giữa bề mặt BHP và BiOCl. Kết quả phân tích XPS thể hiện hình 3.43 (c) cho thấy khi có sự hình thành của hỗn hợp BiOCl/BHP từ CAU-17 thì vị trí của đỉnh O 1s chuyển sang vị trí năng lượng liên kết thấp hơn phù hợp với kết quả dịch chuyển dòng electron từ BHP vào BiOCl [128]. Khi BiOCl và BHP được kích thích bằng ánh sáng LED, cả BiOCl và BHP tạo ra các cặp electron-lỗ trống (e^-/h^+). Trong quá trình này, các electron trong CB của BiOCl có xu hướng di chuyển đến các lỗ trống trong VB của BHP. Tuy nhiên, nếu các electron và lỗ trống này vẫn ở cùng một vật liệu, chúng có thể tái kết hợp với nhau và làm mất đi năng lượng cần thiết cho các phản ứng xúc tác quang. Để tránh hiện tượng tái kết hợp và giữ cho các electron - lỗ trống trong cùng chất bán dẫn đơn lẻ BiOCl hay BHP, electron quang sinh từ vùng dẫn (CB) của BiOCl có thể di chuyển sang vật liệu BHP. Đồng thời, các lỗ trống trong vùng hóa trị (VB) của BHP có thể thu nhận electron từ vùng dẫn của BiOCl. Quá trình này được hỗ trợ bởi điện trường nội bộ và liên kết Bi–Cl giữa hai vật liệu, giúp duy trì sự tách biệt giữa các electron và lỗ trống, từ đó tăng hiệu suất của quá trình xúc tác quang. Mức năng lượng vùng dẫn (CB) của BHP là -0,95 V (so với NHE), âm hơn so với thế khử của quá trình O_2 thành $^{\bullet}O_2^-$ là -0,33 V (so với NHE). Điều này có nghĩa là electron trong vùng dẫn của BHP có năng lượng cao hơn và dễ dàng tham gia vào phản ứng oxy hóa hơn. Đồng thời electron từ vùng dẫn của BHP sẽ chuyển động và thúc đẩy quá trình chuyển O_2 thành gốc tự do $^{\bullet}O_2^-$. Vì mức năng lượng vùng hóa trị (VB) của BiOCl là +2,56 V (so với NHE) cao hơn so với quá trình khử H_20 thành $^{\bullet}OH$ là +2,68 V (so với NHE), nghĩa là lỗ trống trong vùng hóa trị của BiOCl không có đủ năng lượng để xúc tác cho quá trình biến H_2O thành $^{\bullet}OH$. Việc

DRAFT

ngăn chặn sự tích tụ các lỗ trống trong vùng hóa trị của BHP và việc chuyển electron từ BiOCl sang BHP giúp giảm thiểu việc tái hợp của các cặp e^-/h^+ tăng hiệu quả của các phản ứng xúc tác quang khác.

Hơn nữa, vật liệu BiOCl/BHP có hoạt tính xúc tác quang phân hủy RhB, SMX rất hiệu quả có thể là do hai yếu tố chính: (1) sự hấp thụ RhB trên bề mặt chất xúc tác, trong đó xúc tác bị kích thích bởi sự chiếu xạ ánh sáng khả kiến, tạo ra các electron và lỗ trống trong vùng dẫn và vùng hóa trị của nó, sau đó chuyển lên bề mặt xúc tác. (2) kích hoạt vật liệu xúc tác quang bằng chiếu xạ ánh sáng, dẫn đến sự hình thành của các cặp electron- lỗ trống trong vùng dẫn và vùng hóa trị tương ứng. Các cặp electron- lỗ trống này tham gia trực tiếp vào quá trình phân hủy RhB [152]. Quá trình xúc tác quang phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm được thể hiện ở hình 3.55 (c) cho thấy khi sử dụng vật liệu 8h-BiOCl/BHP có ánh sáng kích thích sẽ tạo $^{\bullet}O_2^-$, e^- và h^+ là gốc hoạt tính xúc tác quang để phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm. Quá trình phản ứng được mô tả như sau:

BiOCl/BHP → Hấp phụ (1)

BiOCl/BHP + hν → e^- + h^+ (2)

e^- + O_2 → $^{\bullet}O_2^-$ (3)

$^{\bullet}O_2^-$ + RhB → Sản phẩm (4a); $^{\bullet}O_2^-$ + SMX → Sản phẩm (4b)

e^- + RhB → Sản phẩm (5a); e^- + SMX → Sản phẩm (5b)

h^+ + RhB → Sản phẩm (6c); h^+ + SMX → Sản phẩm (6c)

Như vậy trong luận án đã nghiên cứu đã tổng hợp thành hệ dị thể BiOCl/BHP có nguồn gốc từ CAU-17 bằng phương pháp nhiệt dung môi. Vật liệu BiOCl/BHP có đặc tính thích hợp ứng dụng làm xúc tác quang, hiệu suất phân huỷ, hằng số tốc độ biểu kiến của quá trình phân hủy của RhB và SMX đã được xác định. Từ CAU-17 với phản ứng 8h trong hệ dung môi DMF/DCM tạo ra vật liệu 8h-BiOCl/BHP ứng dụng làm xúc tác quang có hiệu quả cao nhất, hiệu suất phân hủy RhB đạt 99,8% sau 60 phút phản ứng, phân huỷ SMX đạt 75,1% sau 300 phút. Các thí nghiệm bắt gốc

DRAFT

đã được xác định $^{\bullet}O_2^-$, e^- và h^+ là những gốc hoạt động chính tham gia vào quá trình xúc tác quang. Dựa trên những kết quả này, luận án đã đề xuất cơ chế xúc tác quang của composite BiOCl/BHP dựa trên sơ đồ dị thể S-Scheme. Hiệu suất xúc tác quang cải thiện được giải thích bởi các yếu tố sau: (i) sự hình thành tại chỗ của hai thành phần xúc tác quang BiOCl/BHP xuất phát từ CAU-17 đã ngăn chặn hiệu quả sự kết tụ của các hạt BHP và BiOCl riêng rẽ; (ii) cấu trúc dị thể S-scheme đã tạo nên bề mặt tiếp xúc giữa BiOCl và BHP, tạo điều kiện thuận lợi cho các con đường tách/chuyển điện tích hiệu quả và (iii) cấu trúc dị thể BiOCl/BHP tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy.

Luận án đã chỉ ra cách tiếp cận mới để phát triển các chất xúc tác quang hệ dị thể có nguồn gốc từ khung hữu cơ kim loại, vật liệu mang lại tiềm năng ứng dụng đáng kể trong xử lý nước thải bằng phương pháp xúc tác quang. Hệ dị thể BiOCl/BHP từ CAU-17 ứng dụng trong xử lý nước thải chứa chất hữu cơ ô nhiễm, kháng sinh khó phân hủy dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến.

3.5 So sánh khả năng phân huỷ các hợp chất hữu cơ (RhB, TC, SMX) của các vật liệu Bi-MOF tổng hợp.

Trong luận án, nghiên cứu sinh đã tổng hợp thành công vật liệu BiBDC, CAU-17, UU-200, MIX-UCAU, hệ composite CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP. So sánh vật liệu tổng hợp và các vật liệu khác trong các công bố gần đây được ứng dụng làm xúc tác quang để phân huỷ RhB, TC và SMX kết quả được tổng kết trên Bảng 3.8. Khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm bismuth và cầu nối hữu cơ acid terephthalic tạo nên vật liệu BiBDC, ứng dụng làm xúc tác quang cho thấy hiệu quả phân huỷ RhB. Nhiệt độ tổng hợp vật liệu BiBDC, đã ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể và hình thái của vật liệu, ảnh hưởng đến hiệu suất xúc tác quang. Khi nhiệt độ tổng hợp BiBDC ở 100 ^oC, vật liệu BiBDC-100 đã tăng hiệu quả phân huỷ RhB đạt 97,5% với thời gian phân hủy lên đến 240 phút. Để tăng hiệu quả và rút ngắn thời gian phân hủy, luận án đã tổng hợp vật liệu CAU-17, UU-200, MIX-UCAU được tích hợp từ CAU-17 và UU-200 sử dụng cầu nối hữu cơ acid trimesic thay cho acid terephthalic. Vật liệu CAU-17 và UU-200 phân huỷ RhB đạt hiệu suất 98% như khi sử dụng vật liệu

DRAFT

BiBDC nhưng thời gian phân hủy rút ngắn còn 120 phút và khối lượng vật liệu sử dụng giảm từ 30 mg xuống 20 mg. Hiệu suất cao hơn của CAU-17 và UU-200 được giải thích do sự thay đổi cầu nối hữu cơ trong tổng hợp Bi-MOF, cho thấy cầu nối hữu cơ không chỉ đóng vai trò hình thành nên cấu trúc khung của Bi-MOFs mà còn ảnh hưởng đến sự tương tác giữa cầu nối hữu cơ với các ion Bi^{3+} trong cấu trúc, như trạng thái chuyển điện tích từ phối tử sang kim loại [42,153] phối tử H_3BTC có cấu trúc phân nhánh hơn với ba nhóm carboxyl (-COOH) kết nối với vòng benzen. Do đó, khi H_3BTC liên kết với các ion Bi^{3+} tạo ra CAU-17 và UU-200 có cấu trúc phức tạp hơn, nhiều trạng thái chuyển điện tích từ phối tử sang kim loại hơn nên khả năng hấp thu ánh sáng tốt do đó có hoạt tính xúc tác quang của CAU-17 và UU-200 cao hơn so với vật liệu BiBDC. Để tăng tốc độ phản ứng và hiệu quả phân huỷ RhB của CAU-17 và UU-200, vật liệu khung hữu cơ kim loại MIX-UCAU được tích hợp từ UU-200 và CAU-17. So với các UU-200 và CAU-17 đơn lẻ thì MIX-UCAU tích hợp cho thấy độ tinh thể cao hơn và khả năng hấp thụ ánh sáng tốt hơn. Hơn nữa, MOF Bi tích hợp này cho thấy hiệu suất tách điện tử-lỗ trống được kích thích quang tốt hơn nhờ vào các bề mặt dị hợp. Kết quả nghiên cho thấy, MIX-UCAU ($51,2 \times 10^{-3}$ phút^{-1}) có hằng số biểu kiến cao hơn so với UU-200 ($10,6 \times 10^{-3}$ phút^{-1}) và CAU-17 ($15,0 \times 10^{-3}$ phút^{-1}). Đặc biệt hơn nữa thời gian phản ứng được giảm từ 150 phút cho UU-200 và CAU-17 xuống còn 90 phút với MIX-UCAU với cùng hiệu suất 99%.

Các vật liệu khung hữu cơ kim loại trên cơ sở tâm kim loại bismuth như BiBDC, CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU có khả năng xúc tác quang để phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm, tuy nhiên năng lượng vùng cấm của vật liệu Bi-MOFs lớn đã hạn chế khả năng ứng dụng vật liệu. Để cải thiện năng lượng vùng cấm, vật liệu composit từ Bi-MOF với vật liệu khác như CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP được tổng hợp. Vật liệu CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP làm xúc tác quang phân huỷ RhB cho thấy hiệu suất cao 99,8%, thời gian phản ứng đã giảm từ 120 phút xuống 60 phút, hằng tốc phản ứng lớn ($176,5 \times 10^{-3}$ phút^{-1}) so với vật liệu khung hữu cơ tâm kim loại Bi-MOF. Ngoài ra, vật liệu CAU-17/BiOCl còn có khả năng phân huỷ TC, BiOCl/BHP phân huỷ SMX. Hiệu quả xúc tác quang vật liệu CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP được cải thiện

DRAFT

là do khả năng tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng, tạo điều kiện cho các con đường tách/chuyển điện tích hiệu quả.

Bên cạnh đó, các so sánh với cùng loại vật liệu trong các công bố gần đây cũng được tiến hành, kết quả được tổng kết trên Bảng 3.8. Kết quả cho thấy, vật liệu MIX-UCAU có hoạt tính xúc tác quang để xử lý RhB tốt hơn so với Bi-MOF đã nghiên cứu trước đây [27]. So với hệ dị thể Bi-MOF từ các nghiên cứu đã công bố khác [27], vật liệu CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP làm xúc tác quang phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm có hiệu quả cao hơn.

DRAFT

Bảng 3.8 Kết quả so sánh khả năng phân huỷ RhB, TC và SMX của vật liệu tổng hợp với các công trình khác trên thế giới

STT	Vật liệu	Chất hữu cơ gây ô nhiễm	Nguồn sáng	C_0 (mg·L^{-1})	Khối lượng vật liệu (mg)	Thời gian phản ứng xúc tác quang (phút)	Hiệu suất (%)	Hằng số tốc độ biểu kiến (phút^{-1}) x 10^{-3}	Tham khảo.
1	BiOBr/Bi-Zn MOF (H_3BTC and 1,10-phen ligands)	RhB	300 W Xenon	10	50	120	91,0	14	[55]
2	F-CAU 17	RhB	Xenon lamp (300 W)	100	5	80	90,1	39	[27]
3	Bi2WO6/CAU-17	RhB	500 W Xenon	10	20	60	80,0	20,83	[56]
4	BiOBr@Bi-MOF	RhB	300 W Xenon	50	30	60	99,4	8	[27]

DRAFT

STT	Vật liệu	Chất hữu cơ gây ô nhiễm	Nguồn sáng	C_0 (mg·L^{-1})	Khối lượng vật liệu (mg)	Thời gian phản ứng xúc tác quang (phút)	Hiệu suất (%)	Hằng số tốc độ biểu kiến (phút^{-1}) x 10^{-3}	Tham khảo.
5	BiOBr/CAU-17	RhB	500 W Xenon	20	40	60	85,7	10,013	[54]
6	g-C3N4/UU-200 composites	RhB	40 W LED	15	10	90	97,5	23,6	[154]
7	Bi-TATB	RhB	40W LED	15	10	180	99,1	32,1	[153]
8	g–C_3N_4–ISO/BHP	TC	40 W LED	15	20	180	73,2	6,52	[151]
9	NiFe-CNT/ H_20_2	SMX	Xe Arc lamp (150 W)	5	1	180	98	8,0	[155]
10	Biochar/TiO_2	SMX	15WUV lamp	10	50	360	92		[156]
11	BiBDC	RhB	40 W LED	15	30	240	97,5	17,0	Luận án này

DRAFT

STT	Vật liệu	Chất hữu cơ gây ô nhiễm	Nguồn sáng	C_0 (mg·L^{-1})	Khối lượng vật liệu (mg)	Thời gian phản ứng xúc tác quang (phút)	Hiệu suất (%)	Hằng số tốc độ biểu kiến (phút^{-1}) x 10^{-3}	Tham khảo.
12	MIX-UCAU	RhB	40 W LED	30	20	90	98	51,0	Luận án này
14	CAU-17/BiOCl	RhB	40 W LED	30	15	60	99	50,4	Luận án này
15	BiOCl/BHP	RhB	40 W LED	30	15	60	99,8	176,5	Luận án này
16	CAU-17/BiOCl	TCH	40 W LED	10	30	90	78,4	24,3	Luận án này
17	BiOCl/BHP	SMX	40 W LED	15	50	300	75,1	3,48	Luận án này

DRAFT

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

Trong luận án, nghiên cứu sinh đã tổng hợp thành công các hệ vật liệu Bi-MOF như BiBDC, MIX-UCAU, composite CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP bằng phương pháp nhiệt dung môi. Vật liệu sau tổng hợp được phân tích cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt, hình thái bề mặt, tính chất quang học và điện hoá. Vật liệu tổng hợp được ứng dụng làm xúc tác quang phân huỷ RhB, TC và SMX. Kết quả nghiên cứu đã đạt được những nội dung chính sau:

- Kết quả luận án cho thấy nhiệt độ tổng hợp ảnh hưởng đến độ tinh thể và hình thái của BiBDC. Trong đó, vật liệu BiBDC tổng hợp ở 100 ^{o}C ứng dụng làm xúc tác quang có hiệu suất phân hủy RhB đạt cao nhất 98% với khối lượng vật liệu 30 mg, thời gian 240 phút, pH 7, 50 ml RhB nồng độ 15mg/L. Vật liệu BiBDC tổng hợp có độ ổn định và khả năng tái sử dụng tốt sau 4 lần sử dụng đạt hiệu suất phân hủy RhB 93 %. Cơ chế phân hủy RB được xác định thông qua kết quả phân tích LC-MS của sản phẩm sau phản ứng.

- Tổng hợp thành công khung hữu cơ kim loại MIX-UCAU của CAU-17 và UU-200 trên cơ sở tâm bismuth và cầu nối hữu cơ acid trimesic. Kết quả nghiên cứu cho thấy MIX-UCAU làm xúc tác quang có hiệu quả phân hủy RhB 99% cao hơn các MOF đơn lẻ là CAU-17 và UU-200 với khối lượng vật liệu 20 mg, thời gian 90 phút, pH 6,5, 50 mL RhB nồng độ 30 mg/L. Phân tích cơ chế bắt gốc cho thấy các gốc tự do $^{\bullet}O_2^-$ và h^+ ảnh hưởng đến quá trình phân hủy RhB. Đồng thời MIX-UCAU có độ ổn định và khả năng tái sử dụng tốt sau 5 lần sử dụng đạt hiệu suất phân hủy RhB 89 %.

- Tổng hợp thành công hệ dị thể CAU-17/BiOCl bằng phương pháp tổng hợp lớp mỏng CAU-17 trực tiếp trên các tấm nano BiOCl dạng bông hoa. Vật liệu CAU-17/BiOCl ứng dụng làm xúc tác quang, hiệu suất phân huỷ RhB đạt 96% ở điều kiện khối lượng vật liệu 15 mg, thời gian 60 phút, 50 mL RhB nồng độ 30 mg/L. Đồng

DRAFT

thời CAU-17/BiOCl có hiệu suất phân huỷ kháng sinh TC đạt 78,4% ở điều kiện khối lượng vật liệu 30 mg, thời gian 90 phút, 50 mL nồng độ TC 10 mg/L.

- Tổng hợp thành công composite BiOCl/BHP gồm bismuth oxychloride và các tấm nano bismuth halide perovskite từ khung hữu cơ kim loại CAU-17. Vật liệu BiOCl/BHP phân hủy RhB và SMX đạt hiệu suất lần lượt 99,4% (ở điều kiện khối lượng vật liệu 15 mg, thời gian 30 phút, 50 mL nồng độ RhB 30 mg/L) và SMX 75,1% (ở điều kiện khối lượng vật liệu 50mg, thời gian 300 phút, 50 mL nồng độ SMX 15 mg/L).

Kiến nghị

Phát triển vật liệu BiBDC, MIX-UCAU, CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP cho ứng dụng xúc tác quang để phân huỷ đồng thời nhiều chất hữu cơ ô nhiễm trong nước. Tiếp tục nghiên cứu phát triển và tổng hợp hệ vật liệu khung hữu cơ kim loại Bi-MOF từ tâm kim loại bismuth với những cầu nối hữu cơ khác, hệ composite trên cơ sở Bi-MOF như hệ lưỡng kim MOF, pha tạp kim loại, dẫn xuất Bi-MOF. Hệ vật liệu và composite Bi-MOF được ứng dụng làm xúc tác quang phân huỷ nhiều chất hữu cơ ô nhiễm và các ứng dụng khác.

DRAFT

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA HỌC VIÊN

I. Tạp chí quốc tế

1. **Hoang Ai Le Pham**, The Ky Vo, Duy Trinh Nguyen, Huu Khanh Huynh, Quynh Thai Son Pham, Van Cuong Nguyen. (2022). ***Facile synthesis of bismuth terephthalate metal–organic frameworks and their visible-light-driven photocatalytic activities toward Rhodamine B dye***. Green Chemistry Letters and Reviews (ISSN: 1751-7192), Volume 15, 202- Issue 3, Pages 572-581. https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2117998. (Q1, IF = 6.6)

2. **Hoang Ai Le Pham**, Ammar Ali Abd, Hong Anh Nguyen , Ngoc Bao Tran Le, Trinh Duy Nguyen, Van Cuong Nguyen, Mohd Roslee Othman. (2023). ***Optimization of photocatalytic degradation performance of organic dye using highly efficient bismuth MOFs: Preparation and parametric analysis.*** Chemical Engineering Research and Design, 198, 196–207. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.08.040. (Q2, IF = 3.7)

3. **Hoang Ai Le Pham** , Duy Trinh Nguyen, Van Cuong Nguyen , The Ky Vo. (2023). ***Integrating Bi-containing metal–organic frameworks for enhancing their LED visible-light-driven photocatalytic activities towards Rhodamine dye***. Inorganic Chemistry Communications, 159. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111822. (Q2, IF = 4.4)

4. **Hoang Ai Le Pham**, Vinh Huu Nguyen , Taeyoon Lee, Van Cuong Nguyen, Trinh Duy Nguyen. (2024). ***Construction of BiOCl/bismuth-based halide perovskite heterojunctions derived from the metal-organic framework CAU-17 for effective photocatalytic degradation.*** Chemosphere, 357(February), 142114. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142114. (Q1, IF= 8.1)

5. Vinh Huu Nguyen, **Hoang Ai Le Pham**, Taeyoon Lee, Trinh Duy Nguyen. (2024). ***Synthesis of a 3D Flower-Like BiOCl/Bi-MOF Heterostructure for High-***

DRAFT

Performance Removal of Rhodamine B and Tetracycline Hydrochloride, Inorg Chem, 2024, doi: 10.1021/acs.inorgchem.4c00877. (Q1, IF= 4.3)

II. Tạp chí trong nước

1. **Phạm Hoàng Ái Lệ**, Nguyễn Duy Thanh, Lê Hoài Ân, Nguyễn Duy Trinh, Nguyễn Văn Cường. (2024). ***Tổng hợp khung hữu cơ kim loại bismuth và acid trimesic với hệ dung môi khác nhau và ứng dụng làm xúc tác quang xử lý thuốc nhuộm Rhodamine B trong nước,*** tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam (Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption), Tập. Số 13 số 4 (2024): Tháng 12, https://doi.org/10.62239/jca.2024.075

III. Hội nghị

1. **Phạm Hoàng Ái Lệ** (2024). ***Synthesis of Metal-Organic Framework of bismuth and trimesic acid under different solvent systems and application as photocatalyst for treatment of Rhodamine B dye***, The 12th Vietnam National Conference on Catalysis and Adsorption, catasysis and adsorption in the face of energy transition challenges. Date 23-25/5/2024, Petrovietnam University.

2. **Phạm Hoàng Ái Lệ.** (2024). ***Tổng hợp khung hữu cơ kim loại Bismuth trimesic và ứng dụng xử lý chất màu Rhodamine trong nước***. Hội thảo khoa học: Ứng dụng điện hoá trong phân tích dược phẩm. Ngày 22/05/2024, trường Đại học Công nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh.

3**. Phạm Hoàng Ái Lệ,** Nguyễn Thị Huệ, Nguyễn Duy Trinh. (2021). ***Research on synthetic metal frame materials with different metal and application in organic color dispatching***. Abstract book hội nghị khoa học trẻ lần 3 năm 2021 (ysc 2021), Trường Đại học Công nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh.

DRAFT

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] C. W. Huang *et al.*, 'Metal–organic frameworks: preparation and applications in highly efficient heterogeneous photocatalysis', *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 2, p. 504, 2020, doi: doi.org/10.1039/C9SE00972H

[2] S. Soni *et al.*, 'A review on metal-organic framework: Synthesis, properties and application', *Characterization and Application of Nanomaterials*, vol. 3, no. 2, p. 87, 2020, doi: 10.24294/can.v3i2.551.

[3] L. Jiao *et al.*, 'Metal–organic frameworks: Structures and functional applications', *Materials Today*, vol. 27, pp. 43–68, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.MATTOD.2018.10.038.

[4] O. S. Bull, *et al.*, 'A Review on Metal- Organic Frameworks (MOFS), Synthesis, Activation, Characterisation, and Application', *Oriental Journal Of Chemistry*, vol. 38, no. 3, pp. 490–516, Jun. 2022, doi: 10.13005/OJC/380301.

[5] R. Seetharaj, *et al.*, 'Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture', *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 295–315, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.ARABJC.2016.01.003.

[6] V. Stavila *et al.*, 'Bismuth(III) complexes with aminopolycarboxylate and polyaminopolycarboxylate ligands: Chemistry and structure', *Coord Chem Rev*, vol. 250, no. 21, pp. 2782–2810, 2006, doi: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.02.032.

[7] A. K. Inge *et al.*, 'Bismuth coordination polymers: from centuries-old medicines to unprecedented topological complexity', in *Acta Crystallographica A-Foundation And Advances*, Int Union Crystallography 2 Abbey Sq, Chester, Ch1 2hu, England, 2017, pp. C843–C843. doi: 10.1107/S2053273317087319

DRAFT

[8] M. Savage *et al.*, 'A Novel Bismuth-Based Metal–Organic Framework for High Volumetric Methane and Carbon Dioxide Adsorption', *Chemistry – A European Journal*, vol. 20, no. 26, pp. 8024–8029, Jun. 2014, doi: 10.1002/CHEM.201304799.

[9] M. Köppen *et al.*, 'Solvent-Dependent Formation of Three New Bi-Metal-Organic Frameworks Using a Tetracarboxylic Acid', *Cryst Growth Des*, vol. 18, no. 7, pp. 4060–4067, 2018, doi: 10.1021/acs.cgd.8b00439.

[10] A. C. Wibowo *et al.*, 'New 3D bismuth-oxo coordination polymers containing terephthalate-based ligands: Observation of Bi_2O_2-layer and Bi_4O_3-chain motifs', *CrystEngComm*, vol. 13, no. 2, pp. 426–429, Jan. 2011, doi: 10.1039/c0ce00650e.

[11] X. Chen *et al.*, 'Hydrothermal synthesis and characteristics of 3-D hydrated bismuth oxalate coordination polymers with open-channel structure', *J Solid State Chem*, vol. 181, no. 5, pp. 1133–1140, May 2008, doi: 10.1016/J.JSSC.2008.02.018.

[12] L. Robison *et al.*, 'A Bismuth Metal-Organic Framework as a Contrast Agent for X-ray Computed Tomography', *ACS Appl Bio Mater*, vol. 2, no. 3, pp. 1197–1203, Mar. 2019, doi: 10.1021/acsabm.8b00778.

[13] Q. L. Guan *et al.*, 'Bismuth-Carboxylate Ligand 1,3,6,8-Tetrakis(p-benzoic acid)pyrene Frameworks, Photophysical Properties, Biological Imaging, and Fluorescent Sensor for Biothiols', *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b02709.

[14] E. S. Grape *et al.*, 'Breathing Metal-Organic Framework Based on Flexible Inorganic Building Units', *Cryst Growth Des*, vol. 20, no. 1, pp. 320–329, Jan. 2020, doi: 10.1021/ACS.CGD.9B01266/SUPPL_FILE/CG9B01266_SI_002.AVI.

[15] A. García-Sánchez *et al.*, 'Fundamental Insights into Photoelectrocatalytic Hydrogen Production with a Hole-Transport Bismuth Metal-Organic Framework', *J Am Chem Soc*, vol. 142, no. 1, pp. 318–326, Jan. 2020, doi: 10.1021/JACS.9B10261/SUPPL_FILE/JA9B10261_SI_003.PDF.

DRAFT

[16] M. Feyand *et al.*, 'Automated Diffraction Tomography for the Structure Elucidation of Twinned, Sub-micrometer Crystals of a Highly Porous, Catalytically Active Bismuth Metal–Organic Framework', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 41, pp. 10373–10376, Oct. 2012, doi: 10.1002/ANIE.201204963.

[17] A. K. Inge *et al.*, 'Unprecedented Topological Complexity in a Metal-Organic Framework Constructed from Simple Building Units', *J Am Chem Soc*, vol. 138, no. 6, pp. 1970–1976, 2016, doi: 10.1021/jacs.5b12484.

[18] X. Zhang *et al.*, 'Highly efficient and durable aqueous electrocatalytic reduction of CO_2 to HCOOH with a novel bismuth-MOF: experimental and DFT studies', *J Mater Chem A Mater*, vol. 8, no. 19, pp. 9776–9787, May 2020, doi: 10.1039/D0TA00384K.

[19] Z. Wang *et al.*, 'Bismuth-based metal–organic frameworks and their derivatives: Opportunities and challenges', *Coord Chem Rev*, vol. 439, p. 213902, 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2021.213902.

[20] G. Wang *et al.*, 'A novel metal–organic framework based on bismuth and trimesic acid: synthesis, structure and properties', *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 37, pp. 16238–16241, 2015, doi: https://doi.org/10.1039/C5DT03111G

[21] M. Köppen *et al.*, 'Synthesis, Transformation, Catalysis, and Gas Sorption Investigations on the Bismuth Metal–Organic Framework CAU-17', *Eur J Inorg Chem*, vol. 2018, no. 30, pp. 3496–3503, Aug. 2018, doi: 10.1002/EJIC.201800321.

[22] F. Ye *et al.*, 'Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Bismuth (III)-benzene-1,3,5-tricarboxylate', *Z Anorg Allg Chem*, vol. 643, no. 10, pp. 669–674, 2017, doi: 10.1002/zaac.201700096.

[23] Y. Sun *et al.*, 'Sensing of Fe^{3+} and $Cr_2O_7^{2-}$ in water and white light: synthesis, characterization, and fluorescence properties of a crystalline bismuth-1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid framework', *Cryst Growth Des*, vol. 19, no. 12, pp. 7217–7229, 2019, doi: https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01098

DRAFT

[24] M. Åhlén *et al.*, 'Gas sorption properties and kinetics of porous bismuth-based metal-organic frameworks and the selective CO_2 and SF_6 sorption on a new bismuth trimesate-based structure UU-200', *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 329, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111548.

[25] M. Wang *et al.*, 'Research progress and prospect of metal-organic framework and covalent-organic framework for photocatalytic treatment of harmful algal blooms', *Journal of Water Process Engineering*, vol. 56, p. 104297, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104297.

[26] Z. Wang *et al.*, 'Multiply structural optimized strategies for bismuth oxyhalide photocatalysis and their environmental application', *Chemical Engineering Journal*, vol. 374, pp. 1025–1045, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.06.018.

[27] S. Dong *et al.*, 'Bi-MOFs with two different morphologies promoting degradation of organic dye under simultaneous photo-irradiation and ultrasound vibration treatment', *Ultrason Sonochem*, vol. 91, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.ultsonch.2022.106223.

[28] B. Zhang *et al.*, 'Bismuth (III)-based metal-organic framework for tetracycline removal via adsorption and visible light catalysis processes', *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 5, p. 108469, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108469.

[29] T. H. A. Nguyen *et al.*, 'Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of TiO_2/Al_2O_3 microspheres with enhanced removal efficiency towards toxic industrial dyes', *RSC Adv*, vol. 13, no. 9, pp. 5859–5868, Feb. 2023, doi: 10.1039/d3ra00024a.

[30] Y. Wang *et al.*, 'Bismuth-based metal-organic frameworks and derivatives for photocatalytic

applications in energy and environment: Advances and challenges', *Carbon Neutralization*, vol. 3, no. 4, pp. 737–767, Jul. 2024, doi: 10.1002/cnl2.153.

DRAFT

[31] Z. Li *et al.*, 'Hierarchical BiOX (X=Cl, Br, I) microrods derived from Bismuth-MOFs: In situ synthesis, photocatalytic activity and mechanism', *J Clean Prod*, vol. 272, p. 122892, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122892.

[32] J. Chen *et al.*, 'Nanostructured $BiVO_4$ Derived from Bi-MOF for Enhanced Visible-light Photodegradation', *Chem Res Chin Univ*, vol. 36, no. 1, pp. 120–126, 2020, doi: 10.1007/s40242-020-9080-y.

[33] F. Zhang *et al.*, 'In situ synthesis of novel type II BiOCl/CAU-17 2D/2D heterostructures with enhanced photocatalytic activity', *Dalton Transactions*, vol. 51, no. 29, pp. 10992–11004, 2022, doi: 10.1039/D2DT01489K.

[34] M.-L. Xu *et al.*, 'Self-Assembly of a 3D Hollow BiOBr@Bi-MOF Heterostructure with Enhanced Photocatalytic Degradation of Dyes', *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 47, pp. 56171–56180, Dec. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c16612.

[35] M. Liu *et al.*, '2D/2D Bi-MOF-derived BiOCl/MoS_2 nanosheets S-scheme heterojunction for effective photocatalytic degradation', *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 5, p. 108436, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108436.

[36] X. Zou *et al.*, 'MOFs-derived Bi_2O_3@C with rich oxygen vacancies through rapid thermal annealing technology for photodegradation of tetracycline hydrochloride', *Appl Surf Sci*, vol. 586, p. 152813, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152813.

[37] Z. Wang *et al.*, 'Metal-organic frameworks derived $Bi_2O_2CO_3$/porous carbon nitride: A nanosized Z-scheme systems with enhanced photocatalytic activity', *Appl Catal B*, vol. 267, p. 118700, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118700.

[38] M. Xu *et al.*, 'Bacterial cellulose flakes loaded with Bi_2MoO_6 nanoparticles and quantum dots for the photodegradation of antibiotic and dye pollutants', *Chemosphere*, vol. 312, p. 137249, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137249.

DRAFT

[39] C. Song *et al.*, 'Preparation of visible-light photocatalysts of Bi_2O_3/Bi embedded in porous carbon from Bi-based metal organic frameworks for highly efficient Rhodamine B removal from water', *New Carbon Materials*, vol. 35, no. 5, pp. 609–618, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60513-3.

[40] G. Wang *et al.*, 'Montmorillonite helps BiOCl photodegradation of antibiotics', Environmental Science: Nano**,** 2023, doi: https://doi.org/10.1039/D3EN00582H

[41] G. Wang *et al.*, 'A bismuth-based metal-organic framework as an efficient visible-light-driven photocatalyst', *Chemistry - A European Journal*, vol. 21, no. 6, pp. 2364–2367, 2015, doi: 10.1002/chem.201405047.

[42] V. H. Nguyen *et al.*, 'Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Bismuth(III) Based Metal–Organic Framework', *Top Catal*, vol. 63, no. 11–14, pp. 1109–1120, Oct. 2020, doi: 10.1007/s11244-020-01271-6.

[43] Y. J. Huang *et al.*, 'Hydrothermal synthesis of Bismuth(III) coordination polymer and its transformation to nano α-Bi_2O_3 for photocatalytic degradation', *J Solid State Chem*, vol. 239, pp. 274–281, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.JSSC.2016.05.006.

[44] H. Li *et al.*, 'Oxygen Vacancy Structure Associated Photocatalytic Water Oxidation of BiOCl', *ACS Catal*, vol. 6, no. 12, pp. 8276–8285, 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b02613.

[45] Y. Yang *et al.*, 'BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management', *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 254, pp. 76–93, 2018, doi: 10.1016/j.cis.2018.03.004.

[46] T. Jia *et al.*, 'Ultrathin g-C_3N_4 Nanosheet-Modified BiOCl Hierarchical Flower-Like Plate Heterostructure with Enhanced Photostability and Photocatalytic Performance', *Crystals 2017, Vol. 7, Page 266*, vol. 7, no. 9, p. 266, Aug. 2017, doi: 10.3390/CRYST7090266.

DRAFT

[47] M. Z. Qin *et al.*, '2D/2D Heterojunction systems for the removal of organic pollutants: A review', *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 297, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.CIS.2021.102540.

[48] C. Wang *et al.*, 'Facile Fabrication of 3D Spherical Ag_2WO_4 Doped BiOI/BiOCl Double S-Scheme Heterojunction Photocatalyst with Efficient Activity for Mercury Removal', *SSRN Electronic Journal*, Jun. 2022, doi: 10.2139/SSRN.4134281.

[49] L. Jiang *et al.*, 'Vertical growth of 2D BiOCl nanosheets on FeOCl nanoplates as an efficient photo-Fenton catalyst for phenol degradation', *Desalination Water Treat*, vol. 225, pp. 320–330, Jun. 2021, doi: 10.5004/DWT.2021.27201.

[50] C. Chen *et al.*, 'Oxygen vacancies induced narrow band gap of BiOCl for efficient visible-light catalytic performance from double radicals', *J Mater Sci Technol*, vol. 114, pp. 240–248, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.JMST.2021.12.006.

[51] L. Bai *et al.*, 'Facet Engineered Interface Design of Plasmonic Metal and Cocatalyst on BiOCl Nanoplates for Enhanced Visible Photocatalytic Oxygen Evolution', *Small*, vol. 13, no. 38, Oct. 2017, doi: 10.1002/SMLL.201701607.

[52] Q. Wang *et al.*, 'Oxygen vacancy-rich 2D/2D BiOCl-g-C_3N_4 ultrathin heterostructure nanosheets for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in environmental remediation', *Appl Catal B*, vol. 220, pp. 290–302, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.APCATB.2017.08.049.

[53] R. Akbarzadeh *et al.*, 'One-Pot Synthesized Visible Light-Driven BiOCl/AgCl/$BiVO_4$ n-p Heterojunction for Photocatalytic Degradation of Pharmaceutical Pollutants', *Materials*, vol. 12, no. 14, Jul. 2019, doi: 10.3390/MA12142297.

[54] S.-R. Zhu *et al.*, 'In Situ Growth of Metal–Organic Framework on BiOBr 2D Material with Excellent Photocatalytic Activity for Dye Degradation', *Cryst Growth Des*, vol. 17, no. 5, pp. 2309–2313, May 2017, doi: 10.1021/acs.cgd.6b01811.

DRAFT

[55] W. Lou *et al.*, 'BiOBr as template and Bi^{3+} source to support the growth of Bi-Zn bimetallic MOF and hybrid photocatalysts with highly visible-light photocatalytic performances', *J Mater Sci*, vol. 58, no. 6, pp. 2506–2524, Feb. 2023, doi: 10.1007/s10853-023-08181-4.

[56] L. Yang *et al.*, 'In situ preparation of Bi_2WO_6/CAU-17 photocatalyst with excellent photocatalytic activity for dye degradation', *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 10, pp. 13382–13395, May 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05917-3.

[57] D. Dai *et al.*, 'Competitive coordination initiated one-pot synthesis of core–shell Bi-MOF@BiOX (X = I, Br and Cl) heterostructures for photocatalytic elimination of mixed pollutants', *Sep Purif Technol*, vol. 316, p. 123819, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123819.

[58] Y. Zhang *et al.*, 'In-Situ Constructed Indirect Z-Type Heterojunction By Plasma Bi and BiO_{2-X}–$Bi_2O_2CO_3$ co-Modified with BiOCl@Bi–Mof for Enhanced Photocatalytic Efficiency Toward Antibiotics', *SSRN Electronic Journal*, 2022, doi: 10.2139/ssrn.4268874.

[59] M. Lu *et al.*, 'In situ fabrication of type-II $BiOIO_3$/Bi-MOF heterostructures with enhanced photocatalytic activity', *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 444, p. 114957, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jphotochem.2023.114957.

[60] D. Wu *et al.*, 'Synthesis and CO_2 photoreduction of lead-free cesium bismuth halide perovskite nanocrystals', *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 33, pp. 18328–18333, 2021, doi:10.1021/acs.jpcc.1c05110.

[61] H. Zhao *et al.*, 'Dimethylammonium iodide stabilized bismuth halide perovskite photocatalyst for hydrogen evolution', *Nano Res*, vol. 14, no. 4, pp. 1116–1125, Apr. 2021, doi: 10.1007/S12274-020-3159-0/METRICS.

[62] G. Y. Lee *et al.*, 'Simultaneous formation of $Bi_2O_2(OH)(NO_3)$/BiOBr ultrathin hierarchical microspheres for effectively promoting visible-light-driven

DRAFT

photocatalytic activity in environmental remediation', *Chemosphere*, vol. 258, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127384.

[63] B. M. Bresolin *et al.*, 'Methylammonium iodo bismuthate perovskite $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ as new effective visible light-responsive photocatalyst for degradation of environment pollutants', *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 376, pp. 116–126, May 2019, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2019.03.009.

[64] G. Gao *et al.*, 'Novel inorganic perovskite quantum dots for photocatalysis', *Nanoscale*, vol. 9, no. 33, pp. 12032–12038, 2017, doi: 10.1039/C7NR04421F.

[65] D. Cardenas-Morcoso *et al.*, 'Photocatalytic and Photoelectrochemical Degradation of Organic Compounds with All-Inorganic Metal Halide Perovskite Quantum Dots', *J Phys Chem Lett*, vol. 10, no. 3, pp. 630–636, Feb. 2019, doi: 10.1021/acs.jpclett.8b03849.

[66] M. Karami *et al.*, 'Enhanced antibacterial activity and photocatalytic degradation of organic dyes under visible light using cesium lead iodide perovskite nanostructures prepared by hydrothermal method', *Sep Purif Technol*, vol. 253, p. 117526, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117526.

[67] F. Reyes-Pérez *et al.*, 'Visible-Light-Enhanced Photocatalytic Activity of Totally Inorganic Halide-Based Perovskite', *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 36, pp. 10226–10235, Sep. 2018, doi: 10.1002/slct.201801564.

[68] J. Sun *et al.*, 'Highly stable halide perovskite with Na incorporation for efficient photocatalytic degradation of organic dyes in water solution', *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 36, pp. 50813–50824, Sep. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-14188-8.

[69] S. Mollick *et al.*, 'Ultrastable Luminescent Hybrid Bromide Perovskite@MOF Nanocomposites for the Degradation of Organic Pollutants in Water', *ACS Appl Nano Mater*, vol. 2, no. 3, pp. 1333–1340, Mar. 2019, doi: 10.1021/acsanm.8b02214.

DRAFT

[70] B. M. Bresolin *et al.*, 'An emerging visible-light organic–inorganic hybrid perovskite for photocatalytic applications', *Nanomaterials*, vol. 10, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.3390/nano10010115.

[71] V. H. Nguyen *et al.*, 'Solvothermal Synthesis of Bismuth-Based Halide Perovskite Nanostructures for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants under LED Light Irradiation', *ACS Appl Nano Mater*, vol. 6, no. 5, pp. 3435–3445, Mar. 2023, doi: 10.1021/acsanm.2c05218.

[72] J. Low *et al.*, 'Heterojunction Photocatalysts', *Advanced Materials*, vol. 29, no. 20, p. 1601694, May 2017, doi: 10.1002/ADMA.201601694.

[73] Q. Xu *et al.*, 'Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications', *Materials Today*, vol. 21, no. 10, pp. 1042–1063, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.MATTOD.2018.04.008.

[74] J. Li *et al.*, 'Advances in Z-scheme semiconductor photocatalysts for the photoelectrochemical applications: A review', *Carbon Energy*, vol. 4, no. 3, pp. 294–331, May 2022, doi: 10.1002/CEY2.179.

[75] X. Li *et al.*, 'A review of material aspects in developing direct Z-scheme photocatalysts', *Materials Today*, vol. 47, pp. 75–107, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.MATTOD.2021.02.017.

[76] Z. Zhou *et al.*, 'Theoretical progress on direct Z-scheme photocatalysis of two-dimensional heterostructures', *Front Phys (Beijing)*, vol. 16, no. 4, Aug. 2021, doi: 10.1007/S11467-021-1054-0.

[77] W. Xu *et al.*, 'Interfacial Chemical Bond-Modulated Z-Scheme Charge Transfer for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting', *Adv Energy Mater*, vol. 11, no. 8, Feb. 2021, doi: 10.1002/AENM.202003500.

[78] R. Kumar *et al.*, 'Current status on designing of dual Z-scheme photocatalysts for energy and environmental applications', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 106, pp. 340–355, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.JIEC.2021.11.008.

DRAFT

[79] L. Guo *et al.*, 'Bismuth-based Z-scheme photocatalytic systems for solar energy conversion', *Mater Chem Front*, vol. 5, no. 6, pp. 2484–2505, Mar. 2021, doi: 10.1039/D0QM00895H.

[80] L. Zhang *et al.*, 'Emerging S-Scheme Photocatalyst', *Adv Mater*, vol. 34, no. 11, Mar. 2022, doi: 10.1002/ADMA.202107668.

[81] A. V Mohod *et al.*, 'Degradation of Rhodamine dyes by Advanced Oxidation Processes (AOPs) – Focus on cavitation and photocatalysis - A critical review', *Water Resour Ind*, vol. 30, no. July, p. 100220, 2023, doi: 10.1016/j.wri.2023.100220.

[82] X. Yu *et al.*, 'MOF-derived Bi_2O_3@C microrods as negative electrodes for advanced asymmetric supercapacitors', *RSC Adv*, vol. 10, no. 24, pp. 14107–14112, 2020, doi: 10.1039/d0ra01470b.

[83] P. Wang *et al.*, 'On different photodecomposition behaviors of rhodamine B on laponite and montmorillonite clay under visible light irradiation', *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 18, no. 4, pp. 308–316, 2014, doi: 10.1016/j.jscs.2013.11.006.

[84] X. Zhao *et al.*, 'Multiple halide anion doped layered bismuth terephthalate with excellent photocatalysis for pollutant removal', *RSC Adv*, vol. 8, no. 67, pp. 38370–38375, 2018, doi: 10.1039/c8ra08493a.

[85] H. Sun *et al.*, 'Metal–organic frameworks as surface enhanced Raman scattering substrates with high tailorability', *J Am Chem Soc*, vol. 141, no. 2, pp. 870–878, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b09414

[86] J. A. Allegretto *et al.*, 'Metal–Organic Frameworks in Surface Enhanced Raman Spectroscopy–Based Analysis of Volatile Organic Compounds', *Advanced Science*, 2024, doi: 10.1002/ADVS.202401437.

[87] M. Guo *et al.*, 'Enhanced photocatalytic activity of S-doped $BiVO_4$ photocatalysts', *RSC Adv.*, vol. 5, no. 72, pp. 58633–58639, 2015, doi: 10.1039/C5RA07603J.

[88] T. K. Vo *et al.*, 'Rapid defect engineering of UiO-67 (Zr) via microwave-assisted continuous-flow synthesis: Effects of modulator species and concentration on the

DRAFT

toluene adsorption', *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 306, p. 110405, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110405

[89] T. K. Vo, 'Spray pyrolysis synthesis and UV-driven photocatalytic activity of mesoporous Al2O3@ TiO2 microspheres', *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, no. 28, pp. 42991–43003, 2022, doi: 10.1007/s11356-022-18865-0

[90] S. Jain *et al.*, 'Significance of interface barrier at electrode of hematite hydroelectric cell for generating ecopower by water splitting', *Int J Energy Res*, vol. 43, no. 9, pp. 4743–4755, 2019, doi: https://doi.org/10.1002/er.4613

[91] L.-P. Zhu *et al.*, 'Self-assembled 3D BiOCl hierarchitectures: tunable synthesis and characterization', *CrystEngComm*, vol. 12, no. 11, p. 3791, 2010, doi: 10.1039/c0ce00038h.

[92] Y. Zhang *et al.*, 'Unveiling the activity origin of ultrathin BiOCl nanosheets for photocatalytic CO2 reduction', *Appl Catal B*, vol. 299, p. 120679, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120679.

[93] W. Liu *et al.*, 'Synergetic utilization of photoabsorption and surface facet in crystalline/amorphous contacted BiOCl-Bi_2S_3 composite for photocatalytic degradation', *J Alloys Compd*, vol. 780, pp. 907–916, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.003.

[94] Z. Hao *et al.*, 'Facile synthesis of BiOCl single-crystal photocatalyst with high exposed (001) facets and its application in photocatalytic degradation', *Inorg Chem Commun*, vol. 134, p. 109038, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.109038.

[95] J. Song *et al.*, 'Oxygen-vacancy-rich BiOCl with 3D network structure for enhanced photocatalytic CO_2 reduction and antibiotic degradation', *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 128, pp. 380–387, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jtice.2021.08.044.

[96] A. M. Hindeleh *et al.*, 'The resolution of multipeak data in fibre science', *J Phys D Appl Phys*, vol. 4, no. 2, p. 311, Feb. 1971, doi: 10.1088/0022-3727/4/2/311.

DRAFT

[97] E. Tarani *et al.*, 'Calculation of the degree of crystallinity of HDPE/GNPs nanocomposites by using various experimental techniques: a comparative study', *J Mater Sci*, vol. 58, no. 4, pp. 1621–1639, Jan. 2023, doi: 10.1007/s10853-022-08125-4.

[98] Y. Z. N. Htwe *et al.*, 'Optimization of graphene conductive ink using solvent exchange techniques for flexible electronics applications', *Synth Met*, vol. 274, p. 116719, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.synthmet.2021.116719.

[99] Y. Miao *et al.*, 'Oxygen vacancy-rich BiO_{2-x}: Super-active co-catalyst on g-C_3N_4 for efficient visible-light photocatalytic CO2 reduction', *Journal of CO2 Utilization*, vol. 44, p. 101377, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101377.

[100] P. Yan *et al.*, 'Oxygen defect-rich double-layer hierarchical porous Co_3O_4 arrays as high-efficient oxygen evolution catalyst for overall water splitting', *Journal of Energy Chemistry*, vol. 47, pp. 299–306, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2020.02.006.

[101] T. Jia *et al.*, 'Surface defect engineering of Fe-doped $Bi_7O_9I_3$ microflowers for ameliorating charge-carrier separation and molecular oxygen activation', *Appl Catal B*, vol. 284, p. 119727, May 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119727.

[102] Y. Kumar *et al.*, 'Construction of magnetically separable novel arrow down dual S-scheme $ZnIn_2S_4$/BiOCl/$FeVO_4$ heterojunction for improved photocatalytic activity', *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 435, p. 114326, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.jphotochem.2022.114326.

[103] S.-R. Zhu *et al.*, 'Enhanced photocatalytic performance of BiOBr/NH_2-MIL-125(Ti) composite for dye degradation under visible light', *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 43, pp. 17521–17529, 2016, doi: 10.1039/C6DT02912D.

[104] F. Duan *et al.*, 'Synthesis and photocatalytic behaviour of 3D flowerlike bismuth oxide formate architectures', *Mater Lett*, vol. 64, no. 14, pp. 1566–1569, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2010.04.046.

DRAFT

[105] L. Yang *et al.*, 'Highly efficient removal of aqueous chromate and organic dyes by ultralong HCOOBiO nanowires', *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 169–178, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.09.078.

[106] Q. Xu *et al.*, 'S-Scheme Heterojunction Photocatalyst', *Chem*, vol. 6, no. 7, pp. 1543–1559, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.chempr.2020.06.010.

[107] F. B. Li *et al.*, 'The enhancement of photodegradation efficiency using Pt–TiO_2 catalyst', *Chemosphere*, vol. 48, no. 10, pp. 1103–1111, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00201-1.

[108] M. P. Singh *et al.*, 'Influence of Water on the Chemistry and Structure of the Metal–Organic Framework Cu 3 (btc) 2', *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 31, pp. 17323–17333, Aug. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b02906.

[109] X. Song *et al.*, 'Synthesis of magnetic nanocomposite Fe_3O_4@ZIF-8@ZIF-67 and removal of tetracycline in water', *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, no. 23, pp. 35204–35216, May 2022, doi: 10.1007/s11356-021-18042-9.

[110] Z. Ye *et al.*, 'Well-dispersed nebula-like ZnO/CeO_2@HNTs heterostructure for efficient photocatalytic degradation of tetracycline', *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 917–933, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.07.014.

[111] X. He, *et al.*, 'Heterojunction photocatalysts for degradation of the tetracycline antibiotic: a review', *Environ Chem Lett*, vol. 19, no. 6, pp. 4563–4601, Dec. 2021, doi: 10.1007/s10311-021-01295-8.

[112] Z. Ma, *et al.*, 'A novel nano-sized MoS_2 decorated Bi_2O_3 heterojunction with enhanced photocatalytic performance for methylene blue and tetracycline degradation', *Ceram Int*, vol. 45, no. 13, pp. 15824–15833, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.085.

[113] C. Lai *et al.*, 'Facile synthesis of CeO_2/carbonate doped $Bi_2O_2CO_3$ Z-scheme heterojunction for improved visible-light photocatalytic performance:

DRAFT

Photodegradation of tetracycline and photocatalytic mechanism', *J Colloid Interface Sci*, vol. 588, pp. 283–294, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.12.073.

[114] Z. Xie *et al.*, 'Construction of carbon dots modified MoO_3/g-C_3N_4 Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline', *Appl Catal B*, vol. 229, pp. 96–104, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.02.011.

[115] X. Liu *et al.*, 'Study on the behavior and mechanism of NiFe-LDHs used for the degradation of tetracycline in the photo-Fenton process', *RSC Adv*, vol. 13, no. 45, pp. 31528–31540, 2023, doi: 10.1039/D3RA05475F.

[116] W. Shi *et al.*, 'Carbon dots anchored high-crystalline g-C_3N_4 as a metal-free composite photocatalyst for boosted photocatalytic degradation of tetracycline under visible light', *J Mater Sci*, vol. 56, no. 3, pp. 2226–2240, Jan. 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05436-2.

[117] D. A. Armstrong *et al.*, 'Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals (IUPAC Technical Report)', *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 11–12, pp. 1139–1150, Dec. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-0502.

[118] H. Ouyang *et al.*, 'Selective Capture of Toxic Selenite Anions by Bismuth-based Metal–Organic Frameworks', *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 57, no. 40, pp. 13197–13201, 2018, doi: 10.1002/anie.201807891.

[119] Y. Xu *et al.*, 'Layered bismuth oxyhalide nanomaterials for highly efficient tumor photodynamic therapy', *Nanoscale*, vol. 8, no. 25, pp. 12715–12722, 2016, doi: 10.1039/c5nr04540a.

[120] Ishihara *et al.*, 'The structures of $M_2X_9^{3-}$ (M = Bi ; X = Cl, Br) ions determined by rietveld analysis of X-ray powder diffraction data', *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 66, 380–383, 1993, doi: https://doi.org/10.1246/bcsj.66.380.

DRAFT

[121] S. R. Zhu *et al.*, 'In Situ Growth of Metal-Organic Framework on BiOBr 2D Material with Excellent Photocatalytic Activity for Dye Degradation', *Cryst Growth Des*, vol. 17, no. 5, pp. 2309–2313, 2017, doi: 10.1021/acs.cgd.6b01811.

[122] Z. Yang *et al.*, 'Photoreductive BiOCl Ultrathin Nanosheets for Highly Efficient Photocatalytic Color Switching', *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 7, pp. 8604–8613, 2020, doi: 10.1021/acsami.9b22447.

[123] M. Acik *et al.*, 'Substitutional Growth of Methylammonium Lead Iodide Perovskites in Alcohols', *Adv Energy Mater*, vol. 8, no. 5, pp. 1–14, 2018, doi: 10.1002/aenm.201701726.

[124] M. Liao *et al.*, 'Efficient and stable $FASnI_3$ perovskite solar cells with effective interface modulation by low-dimensional perovskite layer', *ChemSusChem*, vol. 12, no. 22, pp. 5007–5014, 2019, doi:10.1002/cssc.201902000

[125] Y. Huang *et al.*, 'BiOCl nanoplates decorated on g-C_3N_4 for enhanced photocatalytic activities', *Int J Electrochem Sci*, vol. 12, no. 5, pp. 4351–4359, 2017, doi: 10.20964/2017.05.32.

[126] S. Zhang *et al.*, 'Wide-Band-Gap Mixed-Halide 3D Perovskites: Electronic Structure and Halide Segregation Investigation', *ACS Appl Electron Mater*, vol. 3, no. 5, pp. 2277–2285, 2021, doi: 10.1021/acsaelm.1c00191.

[127] L. Wang *et al.*, 'Boosting Visible-Light-Driven Photo-oxidation of BiOCl by Promoted Charge Separation via Vacancy Engineering', *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 7, no. 3, pp. 3010–3017, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b04454.

[128] F. Zhang *et al.*, 'Construction of novel 0D/2D AgI/CAU-17 heterojunction with excellent photocatalytic performance by in situ deposition-precipitation', *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 2, p. 109641, 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109641.

[129] K. Xie *et al.*, 'Boosting the sonophotocatalytic performance of BiOCl by Eu doping: DFT and an experimental study', *Ultrason Sonochem*, vol. 99, p. 106543, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106543

DRAFT

[130] L. Ding *et al.*, 'Assembling a bifunctional BiOCl/Bi-MOF catalyst via sharing Bi-Cl bond: Achieving ultra-efficient CO_2 capture and photoreduction', *Appl Surf Sci*, vol. 624, p. 157100, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157100

[131] W. Jiang *et al.*, 'Enhanced visible-light-induced photocatalytic degradation of tetracycline using BiOI/MIL-125(Ti) composite photocatalyst', *J Alloys Compd*, vol. 854, p. 157166, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157166

[132] Q. Hu *et al.*, 'In-situ construction of bifunctional MIL-125(Ti)/BiOI reactive adsorbent/photocatalyst with enhanced removal efficiency of organic contaminants', *Appl Surf Sci*, vol. 583, p. 152423, 2022, doi:10.1016/j.apsusc.2022.152423

[133] X. Zeng *et al.*, 'Simultaneously Tuning Charge Separation and Oxygen Reduction Pathway on Graphitic Carbon Nitride by Polyethylenimine for Boosted Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production', *ACS Catal*, vol. 10, no. 6, pp. 3697–3706, Mar. 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b05247.

[134] C. Yang *et al.*, '2D/2D Ti_3C_2 MXene/g-C_3N_4 nanosheets heterojunction for high efficient CO2 reduction photocatalyst: Dual effects of urea', *Appl Catal B*, vol. 268, p. 118738, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118738.

[135] J. Li *et al.*, 'Directional electron delivery: Via a vertical channel between g-C_3N_4 layers promotes photocatalytic efficiency', *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 19, pp. 9358–9364, 2017, doi: 10.1039/c7ta02183f.

[136] B. Yang *et al.*, 'One-pot construction of S–Mo co-doped BiOCl toward simultaneously decreasing size, tuning energy band structure, and promoting charge separation for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants', *Mater Today Chem*, vol. 27, p. 101279, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.mtchem.2022.101279.

[137] X. Zhang *et al.*, 'DFT + U predictions: structural stability, electronic and optical properties, oxidation activity of BiOCl photocatalysts with 3d transition metals doping', *J Mater Sci*, vol. 53, no. 6, pp. 4494–4506, Mar. 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1865-0.

DRAFT

[138] J. Tauc *et al.*, 'Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium', *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, Jan. 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.

[139] H. Zhu *et al.*, 'Construction of Z-scheme type CdS–Au–TiO_2 hollow nanorod arrays with enhanced photocatalytic activity', *Appl Catal B*, vol. 90, no. 3–4, pp. 463–469, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.04.006.

[140] Y. Gao, 'Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices', *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 68, no. 3, pp. 39–87, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.mser.2010.01.001.

[141] H. Fu *et al.*, 'Photocatalytic Degradation of RhB by Fluorinated Bi_2WO_6 and Distributions of the Intermediate Products', *Environ Sci Technol*, vol. 42, no. 6, pp. 2085–2091, Mar. 2008, doi: 10.1021/es702495w.

[142] R. Yuan *et al.*, 'Photocatalytic oxidation of sulfamethoxazole in the presence of TiO_2: Effect of matrix in aqueous solution on decomposition mechanisms', *Chemical Engineering Journal*, vol. 359, pp. 1527–1536, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.019.

[143] S. Patial *et al.*, 'Synergistic interface engineering in n-p-n type heterojunction Co_3O_4/MIL/Mn-STO with dual S-scheme multi-charge migration to enhance visible-light photocatalytic degradation of antibiotics', *Environ Res*, vol. 240, p. 117481, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.envres.2023.117481.

[144] Z. Mo *et al.*, 'Iron-rich sludge biochar triggers sodium percarbonate activation for robust sulfamethoxazole removal: Collaborative roles of reactive oxygen species and electron transfer', *Chemical Engineering Journal*, vol. 457, p. 141150, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.141150.

[145] E. H. Mourid *et al.*, 'Development of a new recyclable nanocomoposite LDH-TiO_2 for the degradation of antibiotic sulfamethoxazole under UVA radiation: An approach

DRAFT

towards sunlight', *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 396, p. 112530, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112530.

[146] H. Gong *et al.*, 'Determination and toxicity evaluation of the generated products in sulfamethoxazole degradation by UV/$CoFe_2O_4$/TiO_2', *J Hazard Mater*, vol. 314, pp. 197–203, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.052.

[147] Z. Zhang *et al.*, 'Stable and Highly Efficient Photocatalysis with Lead-Free Double-Perovskite of $Cs_2AgBiBr_6$', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no. 22, pp. 7263–7267, May 2019, doi: 10.1002/anie.201900658.

[148] J. Estrada-Pomares *et al.*, 'Mechanochemically designed bismuth-based halide perovskites for efficient photocatalytic oxidation of vanillyl alcohol', *J Mater Chem A Mater*, vol. 10, no. 20, pp. 11298–11305, 2022, doi: 10.1039/D1TA10323G.

[149] H. Feng *et al.*, 'Enhancement of superoxide evolution by nickel-doped for the removal of organic pollutants and cyanobacteria', *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 113, pp. 396–405, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2020.08.012.

[150] K. Wang *et al.*, 'In-situ construction of S-scheme heterojunction nanoflowers by In_2O_3-regulated the growth of metal Bi and oxygen vacancy on BiOCl surface for boosting photocatalytic CO_2 reduction', *Sep Purif Technol*, vol. 340, p. 126786, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.seppur.2024.126786.

[151] V. H. Nguyen *et al.*, 'Dual-channel charge transfer over g–C_3N_4/g–C_3N_4/bismuth-based halide perovskite composite for improving photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride', *J Alloys Compd*, vol. 965, p. 171509, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.171509.

[152] S. Kazemifard *et al.*, 'Enhancing the photovoltaic performance of bulk heterojunction polymer solar cells by adding Rhodamine B laser dye as co-sensitizer', *J Colloid Interface Sci*, vol. 515, pp. 139–151, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.01.018.

[153] V. H. Nguyen *et al.*, 'Facile synthesis of bismuth(III) based metal-organic framework with difference ligands using microwave irradiation method', *Chemical Engineering*

DRAFT

Research and Design, vol. 177, no. Iii, pp. 321–330, 2022, doi: 10.1016/j.cherd.2021.10.043.

[154] T. D. Nguyen *et al.*, 'Fabrication of binary g-C_3N_4/UU-200 composites with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance toward organic pollutant eliminations', pp. 25377–25387, 2022, doi: 10.1039/d2ra04222c.

[155] M. Nawaz *et al.*, 'Photo-Fenton reaction for the degradation of sulfamethoxazole using a multi-walled carbon nanotube-$NiFe_2O_4$ composite', *Chemical Engineering Journal*, vol. 382, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123053.

[156] J. R. Kim *et al.*, 'Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO_2 photocatalyst', *J Environ Manage*, vol. 180, pp. 94–101, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.05.016.

DRAFT

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Kết quả phân tích LC/MS để xác định RhB.

Điều kiện chạy máy:

Đầu dò Triple Quad LC/MS/MS Agilent 6410:

MS

- Nguồn: ESI+
- Capillary voltage (V): 5000
- Temperature : 350°C
- MS1 Heater: 100°C
- MS2 Heater :100°C
- Gas flow (L/min): 10
- Nebulizer (psi): 45
- Scan type: MRM
- MS1 Res Wide
- MS2 Res Wide

HPLC

MP A: 0.1% HCOOH
MP B: ACN
Cột Agilent XDB_L C18 (50 x 4.6 x 1.8) mm + guard.

T (phút)	Fr (mL/ phút)	Mp (%A)	Mp (%B)
0	0.40	80	20
6	0.40	0	100
8	0.40	0	100

Thể tích chích: 5 µL
Time stop: 8'
Post time: 5'

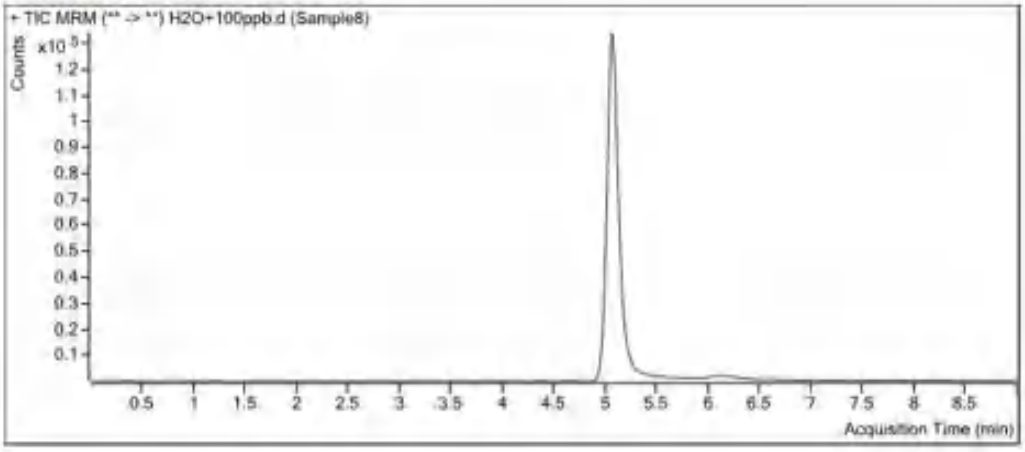
Thông số cài đặt đầu dò:

Compoud Name	Q1 mass	MS1 Res	Q3 mass	MS2 Res	Dwell	Frag (V)	Colision Energy
RHODAMINE B	443.1	Wide	399.2	Unit	200	160	45
RHODAMINE B	443.1	Wide	355.2	Unit	200	160	70

Quant Sample Report (ESTD)

Batch Data Path E:\DATA_2021\AURAMINE O_RHO B\2105\210531\QuantResults\210531.batch.bin

Data File H2O+100ppb.d
Acq Method File MRM_RHODAMINE B_16.m
Sample Type Sample
Sample Chromatogram



Quantitation Results

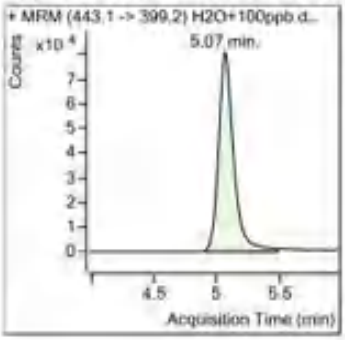
Compound	RT	Response	Final Conc (ppb)
RHODAMINE B	5.07	675995	85.33

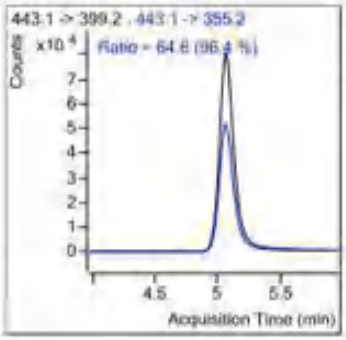
Qualifier Table

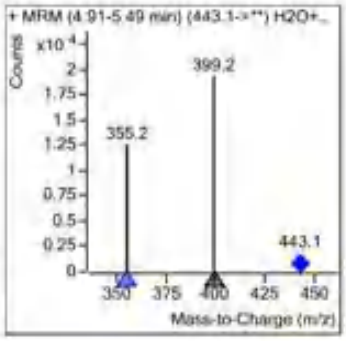
Compound	RT	Quantitave	Qualifier	Uncertainly (%)	Min	Max	QualifierRatio
RHODAMINE B	4.97	443.1 -> 399.2	443.1 -> 355.2	20.00	53.61	80.41	64.58

Compound Graphics

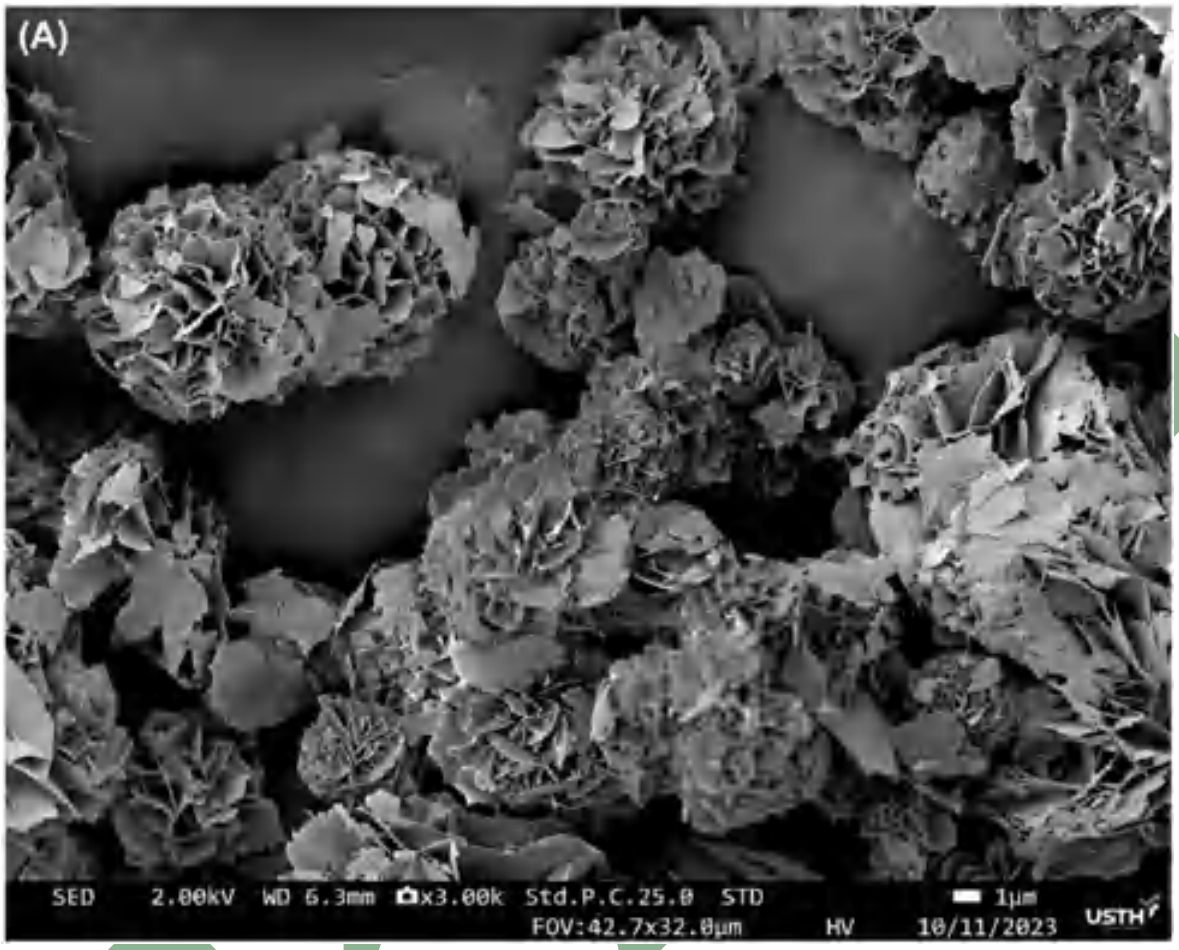
Target Compound *RHODAMINE B*



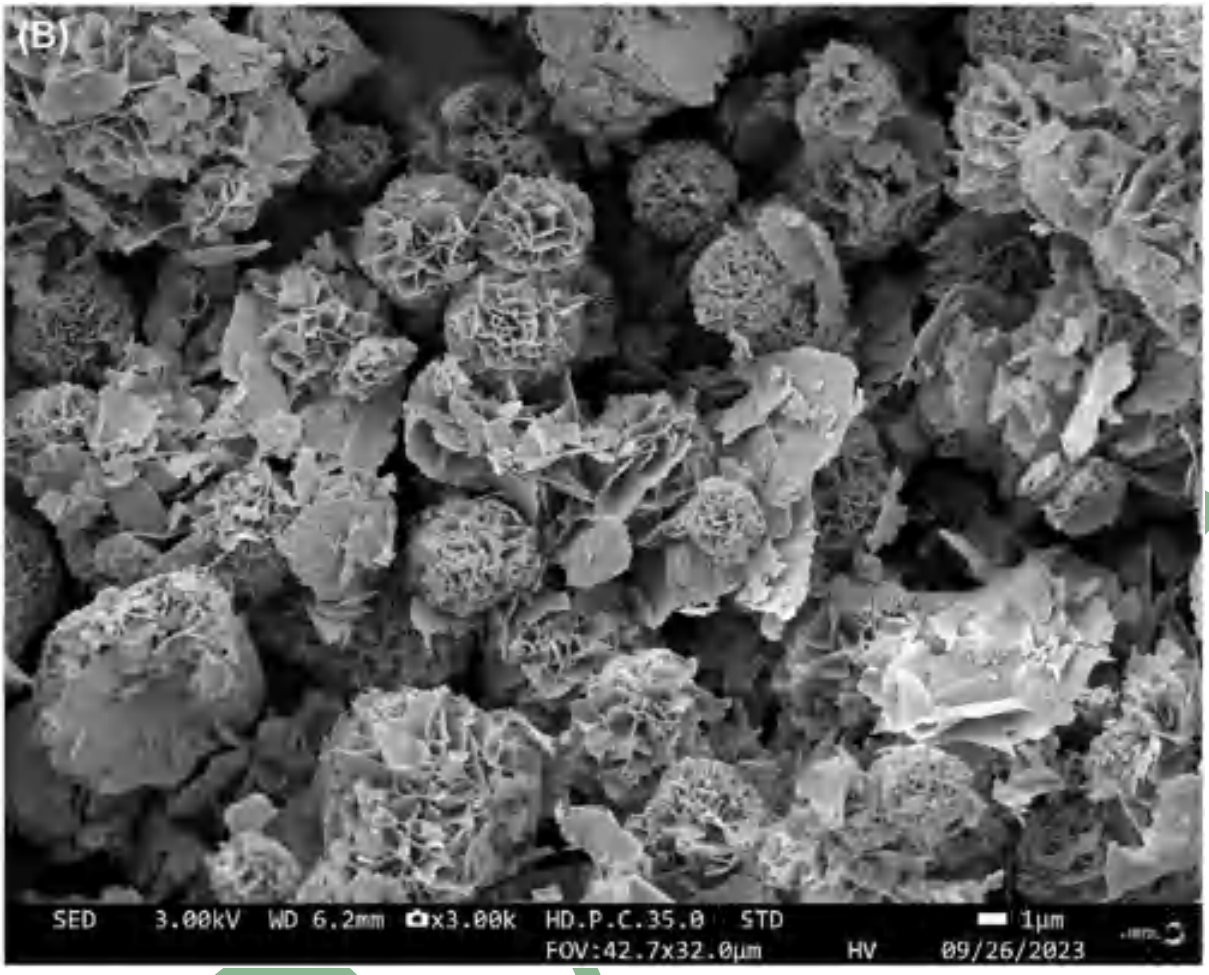




Phụ lục 2: ảnh SEM của BiOCl (A), 6h-CAU-17/BiOCl (B), 12h-CAU-17/BiOCl (C), 24h-CAU-17/BiOCl (D), CAU-17 (E).

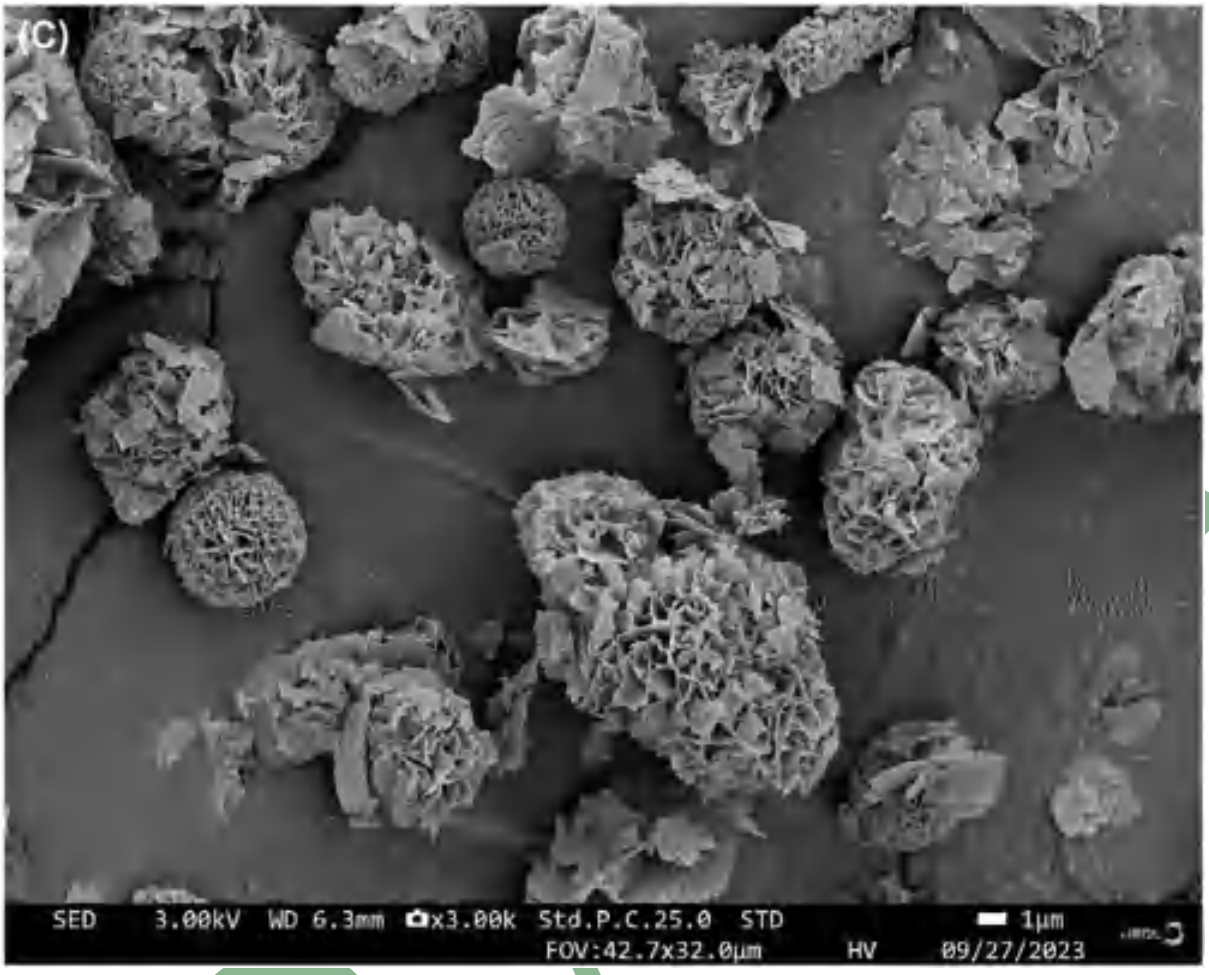


Hình S3.1: **ảnh** SEM của BiOCl (A).



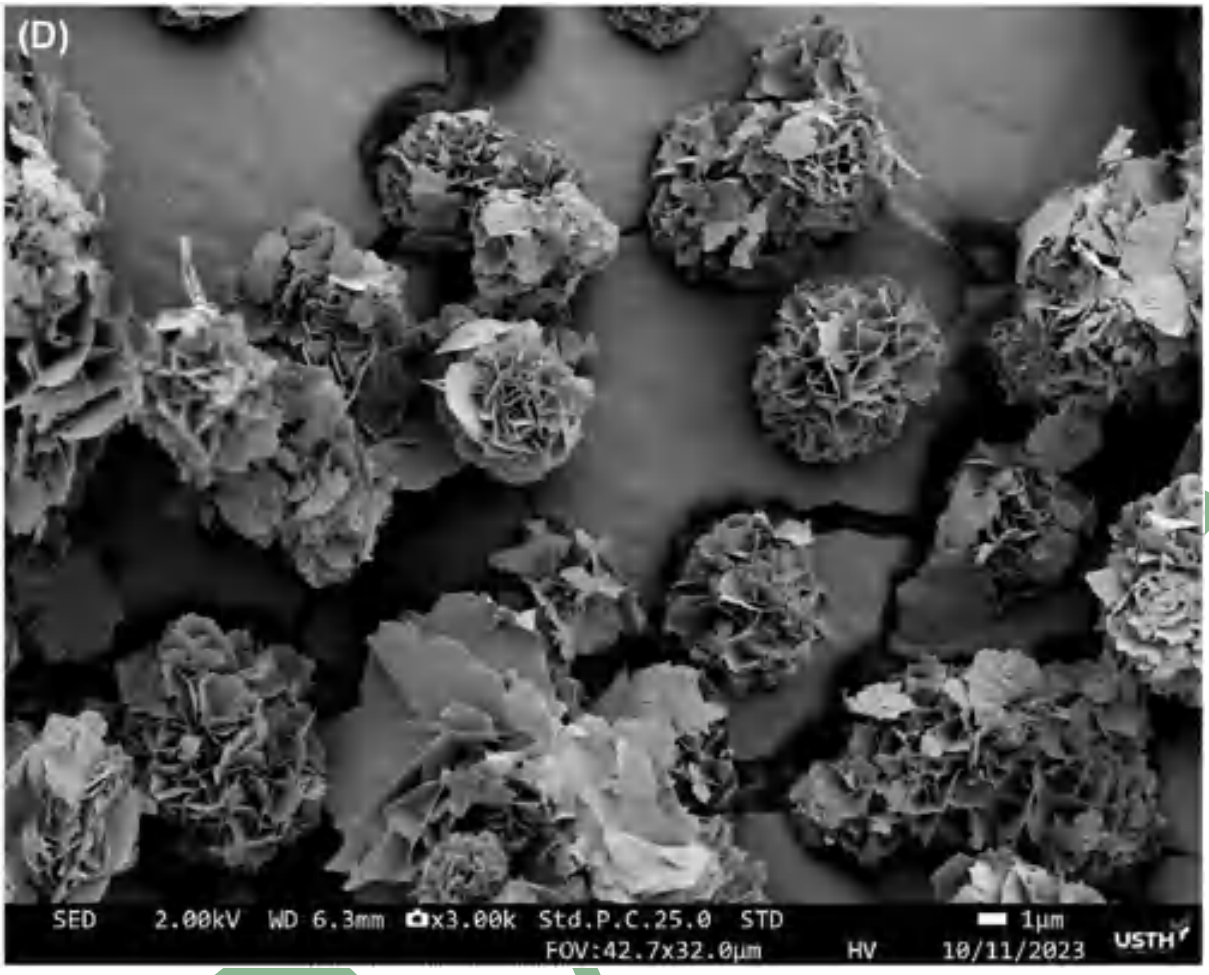
Hình S3.2: **Ảnh** SEM của 6h-CAU-17/BiOCl (B).

DRAFT



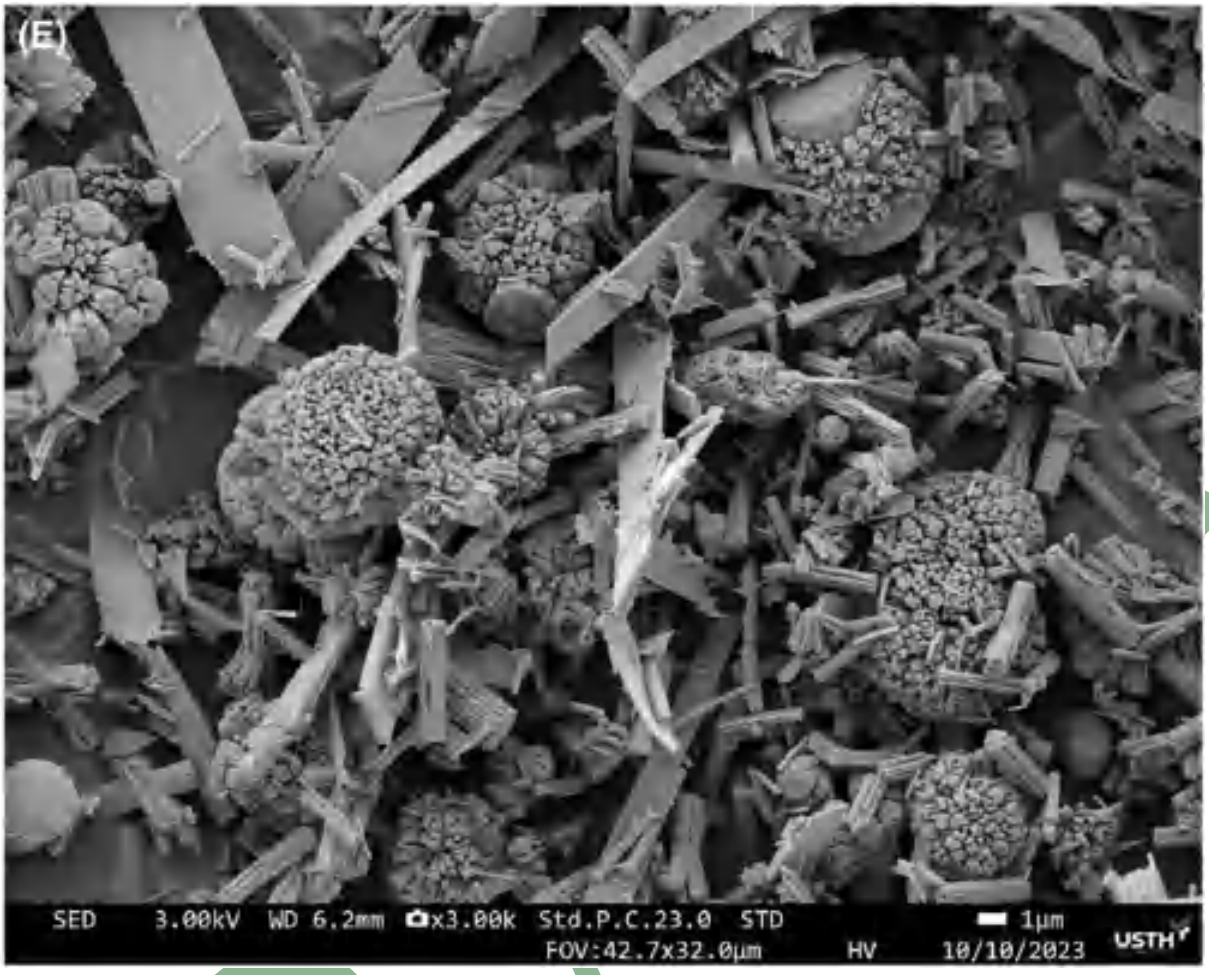
Hình S3.3: Ảnh SEM của 12h-CAU-17/BiOCl (C).

DRAFT



Hình S3.4: Ảnh SEM của 24h-CAU-17/BiOCl (D).

DRAFT



Hình S3.5: Ảnh SEM của CAU-17 (E).



Hình S3.6. Phổ EDS của 12h-CAU-17/BiOCl.