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

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

DRAFT

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

Chuyên ngành: Kỹ thuật Hóa học
Mã số chuyên 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

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 chất màu hữu cơ và kháng sinh có nguồn gốc từ sản xuất hóa chất và dược phẩm, đã gây ra mối đe dọa ảnh hưởng đến 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 vì 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 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.

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 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 và UU-200, hệ composite CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP.

DRAFT

- 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 lý 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.

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

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) được tạo từ ion kim loại và cầu nối hữu cơ, có cấu trúc đặc biệt, tính chất đa dạng, và ứng dụng rộng rãi. MOF thường được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi hoặc thuỷ nhiệt, với các yếu tố như tiền chất, nhiệt độ, áp suất, và thời gian phản ứng ảnh hưởng lớn đến cấu trúc và hiệu suất. Cầu nối hữu cơ và kim loại quyết định đặc tính và khả năng ứng dụng của vật liệu.

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

Bismuth (Bi) có ái lực cao với liên kết mang điện tích âm, tạo các phức hợp bền với cầu nối hữu cơ. Khung hữu cơ kim loại Bi-MOF được quan tâm nhờ cấu trúc ổn định, thân thiện môi trường và ứng dụng rộng rãi. Cho 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. Các khung hữu cơ kim loại bismuth có nhiều ứng dụng quan trọng trong lĩnh vực hóa học và khoa học vật liệu. 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 và xúc tác cho phản ứng. Ngoài ra, vật liệu khung hữu cơ kim loại có thể kết hợp với các chất bán dẫn vô cơ như BiOCl tạo composite để cải thiện hiệu suất xúc tác quang, 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.

1.3 Vật liệu BiOCl

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. BiOCl có cấu trúc lớp và thường tồn tại dưới dạng tinh thể mảnh, màu trắng hoặc màu nhạt. BiOCl là một vật liệu bán dẫn và có khả năng hấp phụ ánh sáng tốt, nên được sử dụng trong xúc tác quang hóa.

1.4 Vật liệu BHP (Bismuth-based halide perovskites)

Vật liệu lai hoá vô cơ- hữu cơ như 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 lớn như methylammonium (MA^+), formamidinium (FA^+) hoặc cesium (Cs^+), methylammonium ($CH_3NH_3^+$). 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 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 và thành phần đa dạng do vậy vật liệu có thể ứng dụng cho xúc tác quang hiệu quả.

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

Khi hai chất bán dẫn có cấu trúc vùng năng lượng khác nhau được ghép nối, bề mặt tiếp xúc sẽ hình thành hệ dị thể (heterojunctions). Việc xây dựng dị thể đã được chứng minh là có thể cải thiện hiệu quả quang xúc tác. Đặc điểm chính của dị thể là mở rộng phạm vi hấp thụ quang học, tăng cường sự phân tách và di chuyển của các hạt tải quang, cũng như cải thiện độ ổn định hóa học, giúp tăng hiệu suất quang xúc tác. Các dị thể này có thể phân loại thành bốn loại: truyền thống, loại p-n, sơ đồ Z và sơ đồ S.

DRAFT

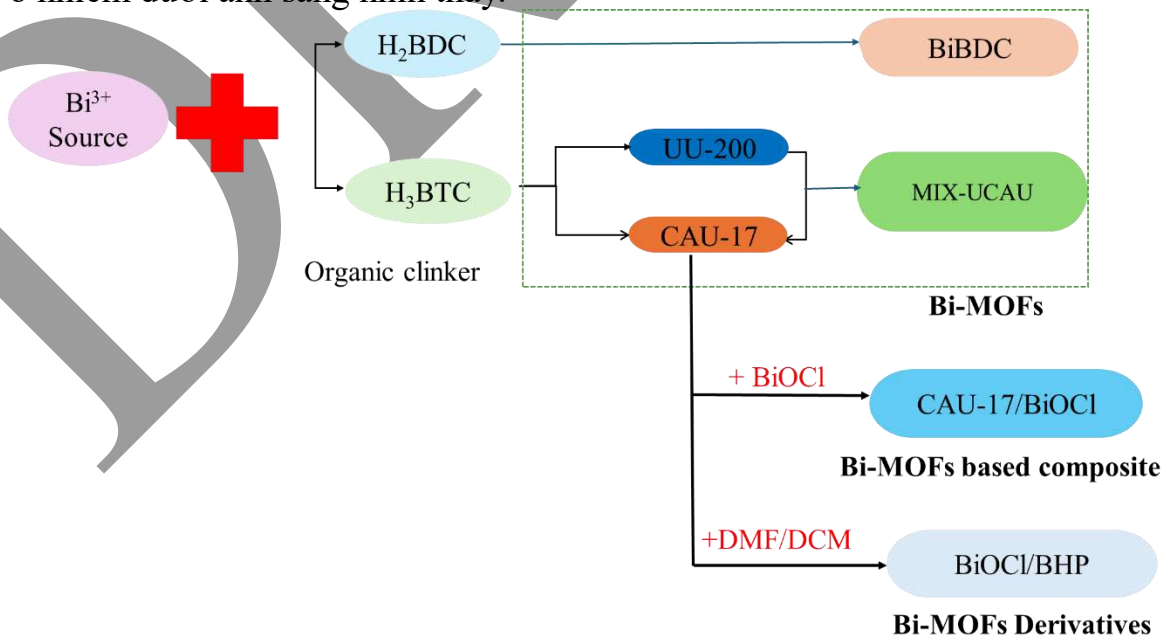
Hệ dị thể kiểu tiếp nối truyền thống là sự ghép nối hai chất bán dẫn với sự chuyển tiếp điện tử thông thường, giúp tăng hiệu quả xúc tác tăng nhưng hiệu suất phân tách các cặp electron-lỗ trống còn hạn chế. Trong khi đó, dị thể loại p-n được tạo ra từ sự kết hợp giữa chất bán dẫn loại p (dư lỗ trống) và loại n (dư electron), với điện trường nội bộ tại vùng tiếp xúc giúp tăng cường phân tách electron và lỗ trống, từ đó cải thiện hiệu suất quang xúc tác. Sơ đồ Z có cấu trúc đặc biệt giúp tách các cặp electron-lỗ trống mạnh mẽ hơn, thông qua cơ chế truyền electron gián tiếp, giữ lại khả năng oxy hóa và khử mạnh mẽ, góp phần nâng cao hoạt tính quang xúc tác. Sơ đồ S, hệ dị thể cải tiến của sơ đồ Z, có khả năng tách các hạt tải quang hiệu quả hơn, giảm hiện tượng tái hợp, từ đó cải thiện vượt trội hiệu suất quang xúc tác.

1.6 Tổng quan về chất hữu cơ ô nhiễm

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 oxi hóa nâng cao. Đối với phương pháp xúc tác quang 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. Vật liệu Bi-MOFs và composite được ứng dụng làm xúc tác quang nhằm tăng khả năng phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm như rhodamine B (RhB), kháng sinh tetracycline (TC) và sulfamethoxazole (SMX).

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, bằng cách nghiên cứu điều kiện như nhiệt độ, cầu nối hữu cơ để tổng hợp Bi-MOF. Đồng thời tạo composite của Bi-MOFs với vật liệu 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 hủy RhB, TC, SMX dưới ánh sáng nhìn thấy.

Các vật liệu nghiên cứu trong luận án được thể hiện trong hình 1.1. 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 1.1 Các vật liệu Bi- MOFs, hệ composite và dẫn xuất từ Bi-MOF được nghiên cứu trong luận án.

DRAFT

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

Các hóa chất sử dụng trong luận án được mua từ hãng Sigma-Aldrich, Xilong Scientific Co. Ltd. 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 dụng cụ và thiết bị để thực hiện trong luận án được sử dụng ở Trường Đại học Công nghiệp TPHCM và Trường Đại học Nguyễn Tất Thành.

2.1 Tổng hợp vật liệu

Khung hữu cơ kim loại BiBDC được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi. Hoà tan $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ và H_2BDC trong dung môi DMF, sau đó gia nhiệt trong autoclave ở nhiệt độ T (T= 80, 100, 120 °C) trong 48 giờ. Sản phẩm được làm nguội, thu hồi bằng ly tâm, rửa sạch bằng DMF và ethanol, sấy khô trước khi sử dụng.

Vật liệu khung hữu cơ kim loại UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi. Vật liệu UU-200 được tổng hợp như sau: hoà tan $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ và H_3BTC trong dung môi DMF, sau đó đưa vào autoclave phản ứng ở 140 °C trong 24 giờ. Sản phẩm thu được bằng cách ly tâm, rửa bằng DMF và MeOH, rồi sấy khô ở 100 °C trong 24 giờ. Đối với vật liệu CAU-17được tổng hợp như sau: hoà tan $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ và H_3BTC được hòa tan trong hỗn hợp dung môi MeOH (55 mL) và H_2O (5 mL) và sau đó đưa vào autoclave phản ứng ở 120 °C trong 12 giờ. Sản phẩm được rửa bằng MeOH và sấy khô ở 100 °C trong 24 giờ. MOF tích hợp của UU-200 và CAU-17 được tổng hợp trong dung môi DMF và MeOH, sản phẩm được đặt tên là MIX-UCAU

Hệ dị thể CAU-17/BiOCl được tổng hợp bằng cách gắn CAU-17 lên bề mặt BiOCl thông qua phản ứng nhiệt dung môi ở 120 °C trong 6, 12 và 24 giờ. Hệ dị thể BiOCl/BHP được tổng hợp từ CAU-17 bằng phương pháp nhiệt dung môi. Phân tán 0,5 g CAU-17 trong hỗn hợp dung môi DMF và DCM. Tiếp theo, hỗn hợp được phản ứng 155 °C trong T giờ (T = 1; 4; 8 và 16 giờ) sau khi phản ứng kết thúc, ly tâm lấy chất rắn-rửa sạch DMF và sấy khô ở 80 °C.

2.2 Các phương pháp đặc trưng hoá lý của vật liệu

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 bằng các phương pháp như: XRD, FT-IR, TGA, XPS, SEM-EDX, TEM, BET, UV-ViS DRS, EIS, PL.

2.3 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 thông qua sự phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm như RhB, kháng sinh TC và SMX. 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. Sản phẩm phản ứng được phân tích bằng máy đo UV-vis. Ngoài ra sản phẩm của quá trình phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng kết hợp với máy dò bẫy ion (bẫy ion) trên Thermo Finnigan LCQ MS (model Agilent 6410 Triple quad LC/MS/MS). 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.

Đánh giá thông số ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng xúc tác quang như khảo sát khối lượng vật liệu, nồng độ RhB và pH phản ứng. Thử nghiệm xác định chất bắt gốc thực hiện bằng cách sử dụng các chất như *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. Đánh giá khả năng tái sử dụng được tiến hành để kiểm tra độ bền của vật liệu.

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

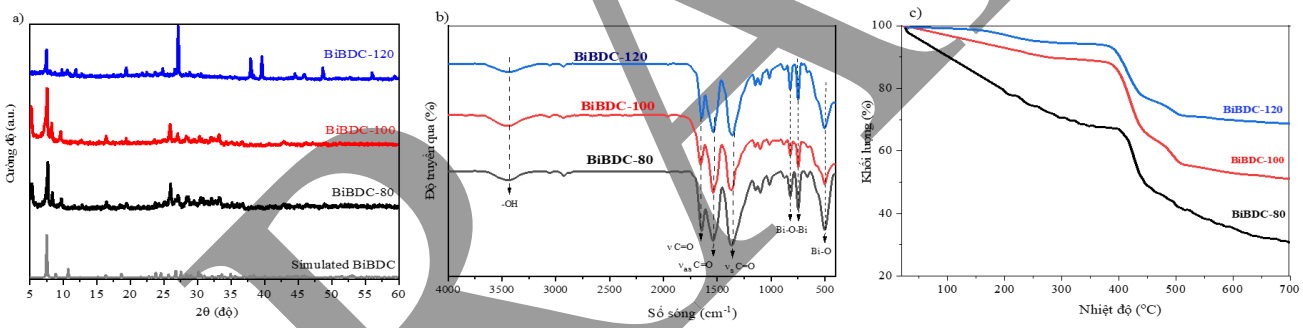
3.1.1 Thành phần, đặc trưng cấu trúc của vật liệu BiBDC

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.



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

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 đặc trưng mô phỏng của vật liệu bismuth terephthalate có cấu trúc dạng tấm (CCDC số 793572), ngoài ra nhiệt độ phản ứng ở 120 °C tạo ra BiBDC-120 thì cường độ đỉnh của pha chính BiBDC giảm và đồng thời hình thành pha mới xuất hiện peak ở 27,12°; 37,9°; 39,84°; 48,62° của Bi_2O_3.



Hình 3.2 (a) Giản đồ XRD, (b) phổ FT-IR , (c) Phân tích nhiệt TGA của vật liệu BiBDC

Kết quả phân tích FT-IR của vật liệu BiBDC được thể hiện ở hình 3.2 (b), các đỉnh tại 1652 cm^{-1} (C=O), 1540 cm^{-1} (COO^- bất đối xứng), và 1365 cm^{-1} (COO^- đối xứng) trong BiBDC, các dao động này đã có sự thay đổi so với H_2BDC. Kết quả này, chứng minh sự tương tác và kết hợp của ion Bi^{3+} với các nhóm chức của H_2BDC. Các dao động tại khoảng 821, 750 và 500 cm^{-1} được xác định của liên kết Bi-O- Bi và Bi–O, cho thấy cấu trúc khung BiBDC đã được tổng hợp thành công.

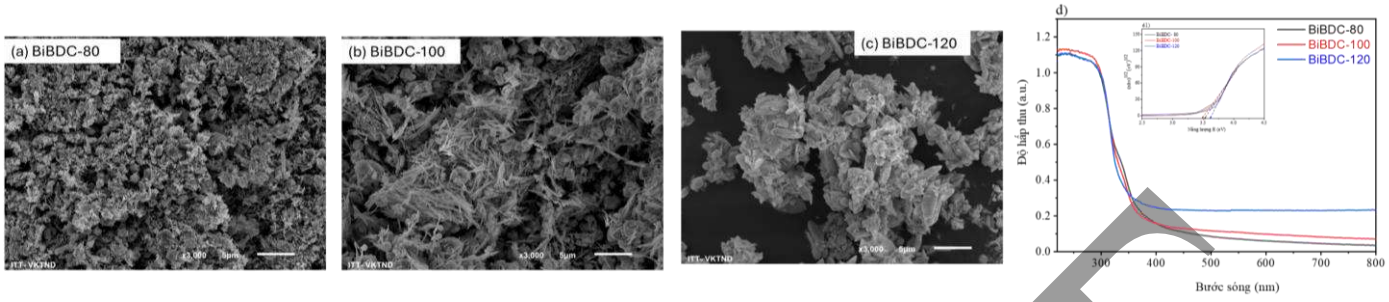
Kết quả phân tích TGA của vật liệu BiBDC được thể hiện ở hình 3.2 (c), sự giảm khối lượng đầu tiên dưới 100 °C do bay hơi dung môi, tiếp theo là giảm khối lượng từ 100-250 °C do giải phóng các phân tử dung môi hấp phụ trong lỗ rỗng. Giảm khối lượng lớn ở khoảng 380 °C là do phân hủy cầu nối hữu cơ H_2BDC, cho thấy vật liệu BiBDC ổn định đến 380 °C.

Theo kết quả ở hình 3.3 (a-c) cho thấy có sự khác biệt hình dáng tinh thể BiBDC ở các nhiệt độ tổng hợp khác nhau. Ở 80 °C, các hạt Bi-BDC tạo thành cụm lớn còn khi nhiệt độ tăng lên 100 và 120 °C, các vật liệu hình thành các tinh thể dạng que dài 2–3 µm.

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 ở hình 3.3 (d), cho thấy vật liệu BiBDC có bờ hấp thụ nằm trong khoảng 350-400 nm. Từ kết quả phổ hấp thụ UV-Vis

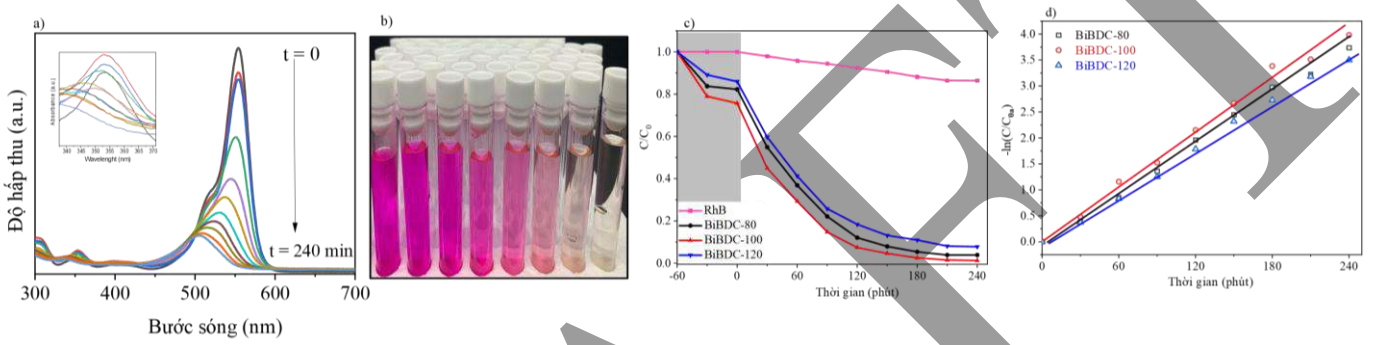
DRAFT

DRS theo phương pháp Tauc xác định năng lượng vùng cấm E_g của vật liệu BiBDC-80, BiBDC-100 và BiBDC-120 tương ứng 3,58; 3,55 và 3,62 eV.



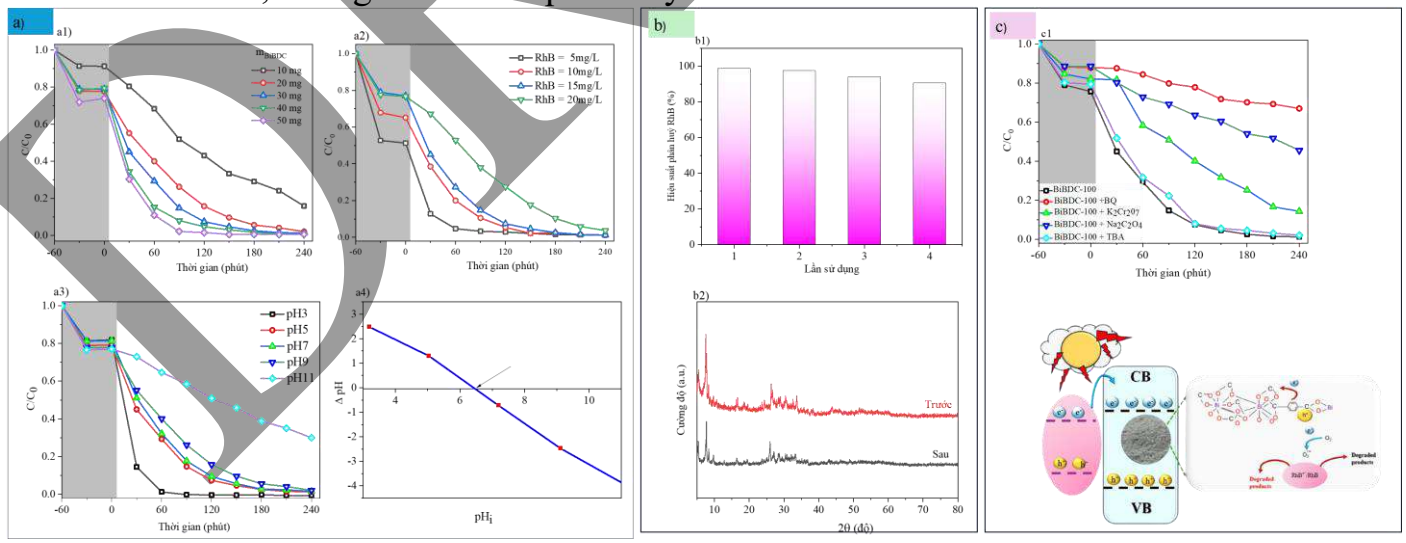
Hình 3.3 (a-c) Ảnh SEM, d) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS của vật liệu BiBDC

3.1.2 Hoạt tính xúc tác quang phân huỷ RhB của vật liệu BiBDC



Hình 3.4: (a) Phổ hấp thu của dung dịch RhB, (b) Sự thay đổi màu sắc của RhB theo thời gian phản ứng quang xúc tác, (c) Hoạt tính xúc tác quang, (d) phương trình động học phân hủy RhB của vật liệu BiBDC

Kết quả ở hình 3.4 cho thấy cường độ hấp thu của RhB giảm theo thời gian phân huỷ, bước sóng hấp thụ cực đại dịch chuyển từ 554 xuống 500 nm do sự phân hủy của RhB. Kết quả ở hình 3.4 (c) cho thấy giai đoạn RhB hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác đạt trạng thái cân bằng sau 60 phút. Khi sử dụng vật liệu BiBDC-100, sau 240 phút chiếu sáng hiệu suất phân huỷ RhB khoảng 98%, tốt nhất so với BiBDC tổng hợp ở nhiệt độ 80, 120 ^{0}C. Nghiên cứu động học cho thấy hằng số tốc độ biểu kiến phân hủy RhB theo thứ tự: BiBDC-100 > BiBDC-80 > BiBDC-120, chứng minh RhB phân hủy nhanh hơn trên chất xúc tác BiBDC-100.



Hình 3.5 (a) Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng xúc tác quang, (b) khả năng tái sử dụng, (c) Cơ chế bắt gốc phân hủy RhB của vật liệu BiBDC.

DRAFT

Hình 3.5 (a) cho thấy các yếu tố như lượng chất xúc tác, nồng độ chất ô nhiễm và pH ảnh hưởng đến hiệu suất loại bỏ RhB trên chất xúc tác BiBDC-100. Hiệu suất tăng khi tăng lượng vật liệu, nồng độ RhB ban đầu thấp sẽ bị phân huỷ nhanh hơn và môi trường acid đã cải thiện hiệu quả phản ứng xúc tác quang, trong khi môi trường kiềm làm giảm hiệu suất.

Khi kết thúc phản ứng xúc tác quang thì vật liệu được tách ra thông qua quá trình ly tâm. Vật liệu thu hồi, được rửa lại nhiều lần bằng nước khử ion để giải hấp RhB bám vào bề mặt, sấy khô ở 80 ^{o}C trong tám giờ. Tiến hành đánh giá hoạt tính xúc tác quang với vật liệu BiBDC-100 đã giải hấp. Kết quả trong hình 3.5 (b) 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.

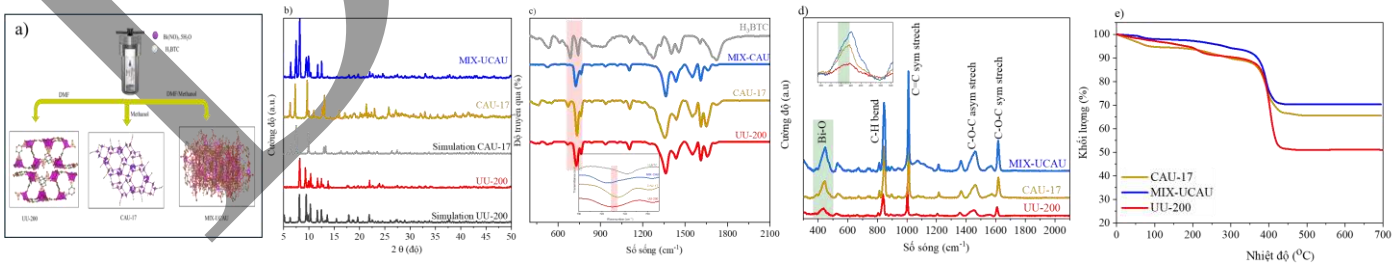
Kết quả ở hình 3.5 (c) cho thấy chủ yếu gốc $^{\bullet}O_2^-$; h^+ và e^- ảnh hưởng đến quá trình xúc tác quang, cơ chế xúc tác quang BiBDC-100 cho phản ứng phân hủy RhB đã được đề xuất. Khi được chiếu sáng RhB hấp phụ trên bề mặt xúc tác sẽ hấp thụ ánh sáng và chuyển sang trạng thái kích thích RhB*. Tiếp theo 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 phân hủy chúng. Các sản phẩm trung gian trong quá trình phân huỷ RhB được xác định bằng bằng phân tích LC-MS. Dựa trên kết quả phân tích LC-MS các giá trị m/z được xác định ở 443; 399 và 355, dự đoán cơ chế phân hủy RhB bao gồm quá trình carboxyl, sau đó tiếp tục bằng các quá trình khử nhóm alkyl và methyl. Cuối cùng, các sản phẩm trung gian phân hủy để tạo ra các sản phẩm phụ có khối lượng phân tử thấp, chẳng hạn như CO_2 và H_2O.

Khung hữu cơ kim loại BiBDC được tổng hợp trên cơ sở tâm bismuth và cầu nối hữu cơ acid terephthalic bằng phương pháp nhiệt dung môi, cho thấy nhiệt độ phản ứng đã ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể và hình thái của vật liệu, dẫn đến sự cải thiện hiệu suất xúc tác quang. 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.

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

3.2.1 Thành phần, đặc trưng cấu trúc của vật liệu BiBDC

Vật liệu khung hữu cơ kim loại CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU (tích hợp của CAU-17 và UU-200) được tổng hợp thành công trên cơ sở tâm kim loại bismuth và cầu nối hữu cơ acid trimesic. 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 được mô tả trong hình 3.6 Sản phẩm UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU tổng hợp được dạng bột, màu trắng.



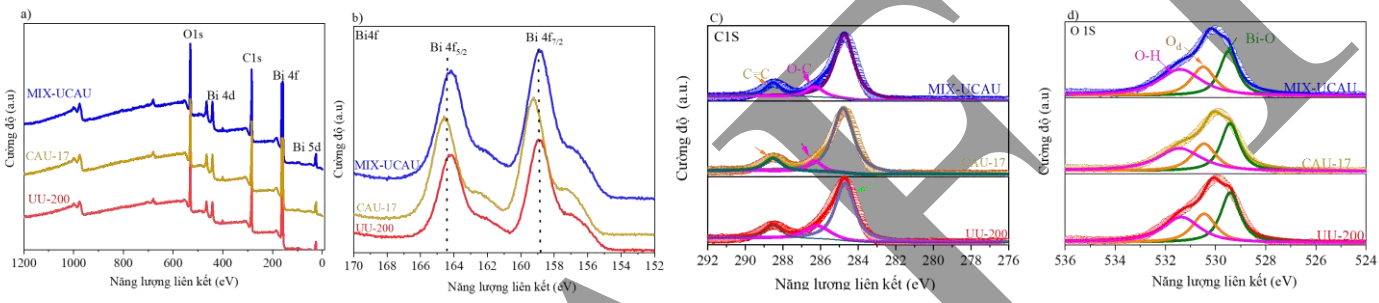
Hình 3.6: (a) Mô tả cấu trúc vật liệu , (b) Giản đồ nhiễu xạ XRD, (c) phổ FT-IR, (d) Phổ Raman, (e) phân tích nhiệt TGA của vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU

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 3.6 (b). 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

DRAFT

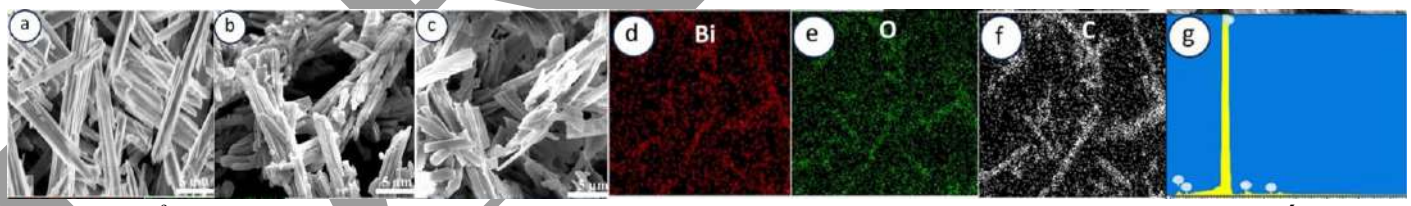
UU-200 (CCDC 2103784). Ngoài ra, giản đồ XRD của CAU-17 thể hiện các đỉnh đặc trưng chính ở 2θ tương ứng với các đỉnh 6,48°; 7,48°; 9,90°; 13,30° tương tự với giản đồ mô phỏng CAU-17 (CCDC 1426169). Đối với vật liệu MIX-UCAU giản đồ XRD thể hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cả UU-200 và CAU-17, nghĩa 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 FT-IR thể hiện ở hình 3.6 (c) phân tích nhóm chức đặc trưng của các vật liệu được tổng hợp. Tại các đỉnh peak đặc trưng cho nhóm chức trong cầu nối hữu cơ H_3BTC thì vật liệu UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU có sự dịch chuyển và giảm cường độ do hình thành giữa cầu nối hữu cơ và ion Bi^{3+}. Các MOF xuất hiện thêm đỉnh mới tại 527 cm^{-1}, liên quan đến dao động kéo dài của liên kết Bi-O. Phổ Raman hình 3.6 (d) cũng cho thấy các vùng đặc trưng của liên kết Bi-O và các dao động C-C, C-O-C. Phân tích nhiệt lượng ở hình 3.6 (e) cho thấy vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU ổn định đến khoảng 400 °C



Hình 3.7: (a) Phổ XPS tổng quát, (b) Bi 4f, (c) C 1s và (d) O 1s của UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU.

Phân tích XPS (hình 3.7) cho thấy thành phần hóa học và trạng thái hóa trị của các nguyên tố C, O và Bi có trong vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU. Các đỉnh năng lượng liên kết của Bi^{3+} trong mẫu UU-200 dịch chuyển nhẹ so với CAU-17, cho thấy khác biệt về cách các liên kết hóa học được hình thành hoặc có sự thay đổi trong cấu trúc tinh thể. Vật liệu MIX-UCAU cũng có sự dịch chuyển đỉnh do cấu trúc tích hợp. Phổ C 1s và O 1s xác định các liên kết C–C, C–O, C=O và Bi-O. Vật liệu MIX-UCAU có hàm lượng khuyết oxy (O_d) cao hơn, giúp cải thiện hiệu suất quang xúc tác.



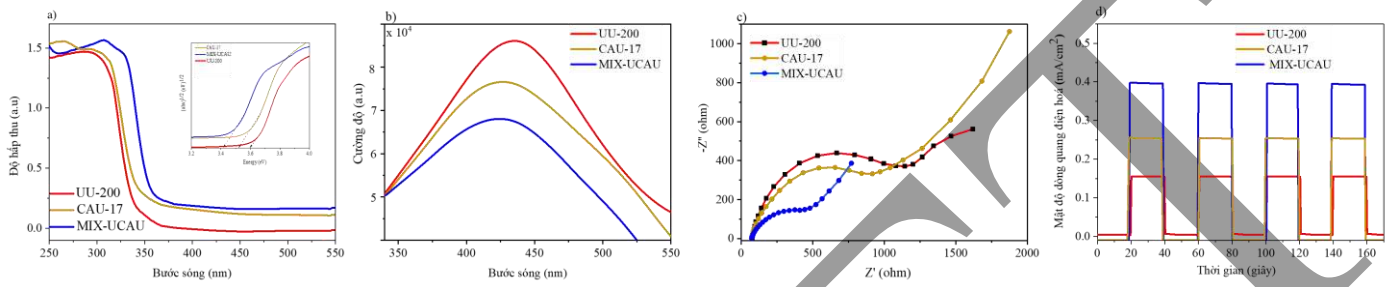
Hình 3.8 Ảnh SEM của (a) UU-200, (b) CAU -17 và (c) MIX -UCAU; (d) nguyên tố Bi, (e) Oxi, (f) Cacbon, (g) phổ EDS của vật liệu MIX- UCAU

Hình thái bề mặt của vật liệu xác định bằng phương pháp đo SEM ở hình 3.8 (a-c) cho thấy hình thái của 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. Phân tích EDS của mẫu MIX-UCAU thể hiện ở hình 3.8 (d-g) cho thấy độ phân tán của Bi, C và O trong vật liệu rất đồng đều.

Hình 3.9 (a) trình bày phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS của vật liệu UU-200, CAU-17 và MIX-UCAU. Vật liệu MIX-UCAU cho thấy bờ hấp thụ dịch chuyển về phía bước sóng dài hơn, cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng tốt hơn. Giá trị năng lượng vùng cấm của UU-

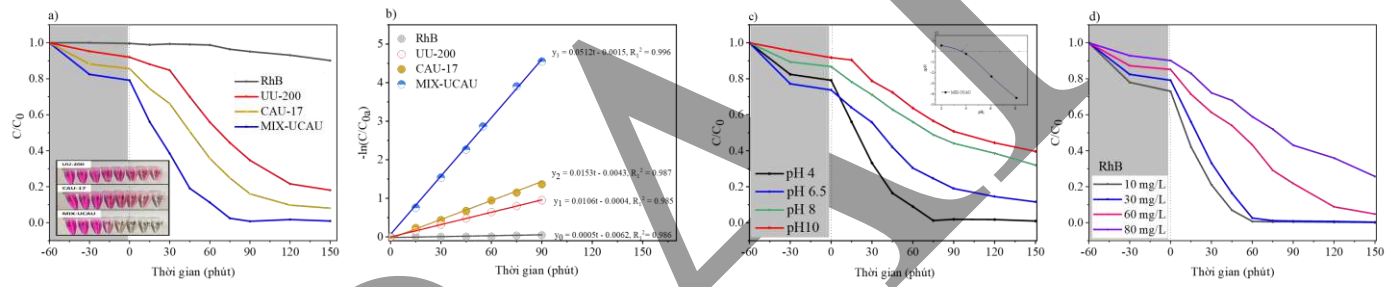
DRAFT

200 và CAU-17 lần lượt là 3.60 eV và 3.53 eV, trong khi MIX-UCAU có khoảng năng lượng vùng cấm giảm xuống khoảng 3.43 eV. Kết quả ở hình 3.9 (b) so sánh các tính chất phát quang, vật liệu MIX-UCAU có cường độ đỉnh phát quang thấp nhất, cho thấy khả năng tách biệt các hạt mang điện được tạo ra khi có ánh sáng kích thích tốt hơn. Kết quả EIS ở hình 3.9 (c) cho thấy MIX-UCAU có khả năng tách biệt lỗ và điện tử tốt hơn so với UU-200 và CAU-17. Các phản ứng photocurrent tạm thời dưới ánh sáng khả kiến trong hình 3.9 (d) chứng minh MIX-UCAU có tín hiệu photocurrent cao nhất và ổn định, cho thấy cấu trúc MOF tích hợp đã cải thiện đáng kể khả năng tách biệt và di chuyển các hạt mang điện



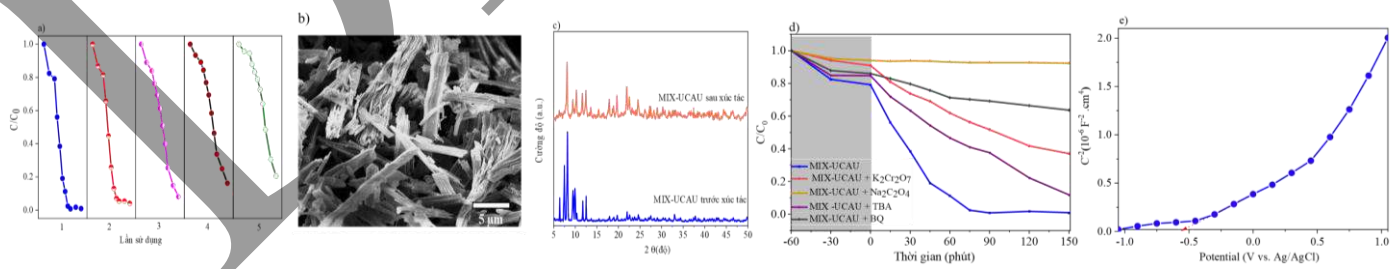
Hình 3.9 (a) Phổ Uv-Vis DRS, (b) Phổ PL, (c) Phổ trở kháng EIS, (d) đồ thị dòng điện quang theo thời gian (I-t) của vật liệu CAU-17, UU-200 và MIX-UCAU.

3.2.2 Hoạt tính xúc tác quang phân huỷ RhB của vật liệu MIX-UCAU



Hình 3.10 (a) Hoạt tính xúc tác quang của MIX-UCAU phân huỷ RhB, (b) phương trình động học, (c) ảnh hưởng pH, (d) ảnh hưởng nồng độ RhB

Kết quả ở hình 3.10 (a) cho thấy, MIX-UCAU có hiệu suất phân huỷ RhB cao nhất, đạt khoảng 99% sau 90 phút chiếu sáng, trong khi UU-200 và CAU-17 đạt 81% và 89%. Kết quả hoạt động quang xúc tác của MIX-UCAU vượt trội nhờ vào hiệu ứng đồng tác động từ sự kết hợp cấu trúc của UU-200 và CAU-17, dẫn đến sự hình thành hệ dị thể giúp tăng cường sự phân tách và di chuyển của electron và lỗ trống. Hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng phân hủy của RhB theo thứ tự là MIX-UCAU > CAU-17 > UU-200 > không có xúc tác, chứng minh vật liệu MIX-UCAU có hoạt tính xúc tác quang tốt nhất.



Hình 3.11 (a-c) khả năng tái sử dụng, (d) cơ chế bắt gốc, (e) đồ thị Mott-Schottky của vật liệu MIX-UCAU.

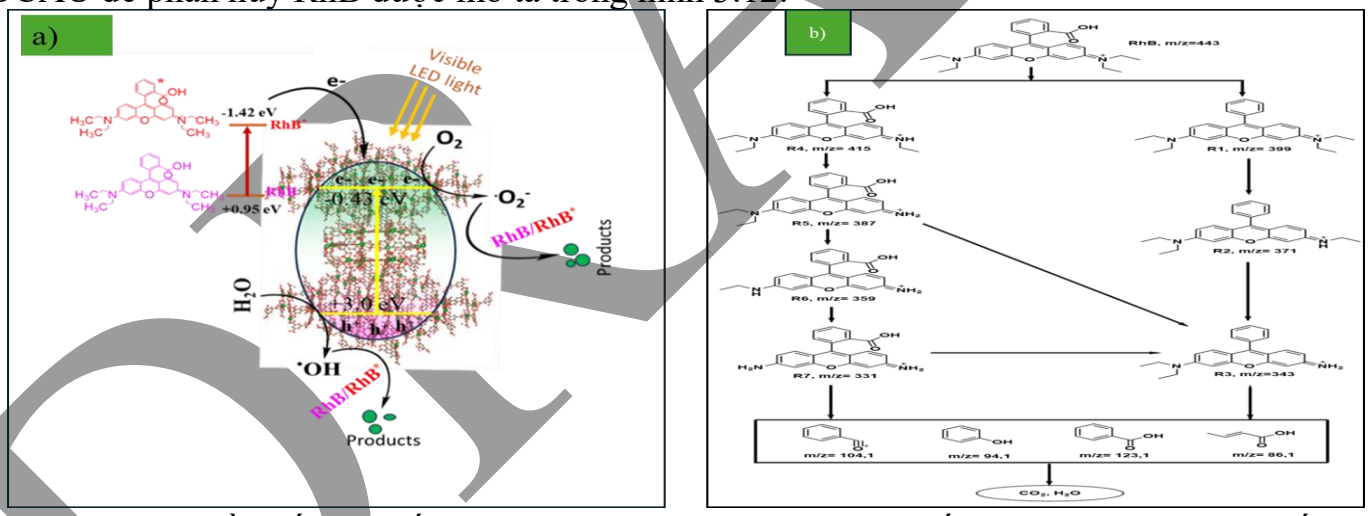
Vật liệu MIX-UCAU dùng để khảo sát nồng độ RhB ban đầu, pH ảnh hưởng đến hiệu suất phân huỷ RhB. Kết quả ở hình 3.10 (c) cho thấy vật liệu MIX-UCAU làm xúc tác quang, phân hủy RhB phụ thuộc nhiều vào pH của phản ứng và nồng độ RhB ban đầu. Hiệu suất phân hủy của RhB đạt 99% ở pH nhỏ hơn 6,5 trong khoảng thời gian 60 phút và khi pH lớn hiệu

DRAFT

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. Kết quả cho thấy RhB được phân hủy hoàn toàn trong vòng 1 giờ ở nồng độ từ 10 đến 30 mg/L, nhưng hiệu suất giảm khi nồng độ tăng lên 60 mg/L do bão hòa các tâm hoạt động trên chất xúc tác và hạn chế ánh sáng chiếu vào bề mặt.

Tính bền của vật liệu MIX-UCAU đã được kiểm tra qua thí nghiệm tái sử dụng hình 3.11 (a-c). Sau khi kết thúc phản ứng xúc tác quang, vật liệu được thu hồi và tái sử dụng. Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy RhB đạt khoảng 84% sau năm lần sử dụng, chỉ giảm nhẹ so với lần sử dụng đầu tiên, có thể do RhB hoặc các sản phẩm trung gian hình thành đã bám chặt vào các tâm hoạt động của chất xúc tác. Ảnh SEM và giản đồ XRD cho thấy vật liệu MIX-UCAU vẫn giữ được độ ổn định tốt sau nhiều lần sử dụng.

Theo kết quả nghiên cứu thể hiện trong hình 3.11 (d) 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 các gốc tự do $^{\bullet}O_2^-$, h^+, e^- ảnh hưởng đến sự phân huỷ RhB. Kết quả phân tích Mott-Schottky thể hiện hình 3.11 (e) cho thấy vật liệu 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 $E_{FB, Ag/AgCl}$ sang $E_{FB, NHE}$ và xác định được thế năng của vùng dẫn E_{CB} 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). Do vậy 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, luận án đã đề xuất cơ chế xúc tác quang khi sử dụng vật liệu MIX-UCAU để phân huỷ RhB được mô tả trong hình 3.12.



Hình 3.12 (a) Đề xuất cơ chế xúc tác quang, (b) Dự đoán cơ chế phân huỷ RhB trên chất xúc tác MIX-UCAU.

Kết quả ở hình 3.12 (b) 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.

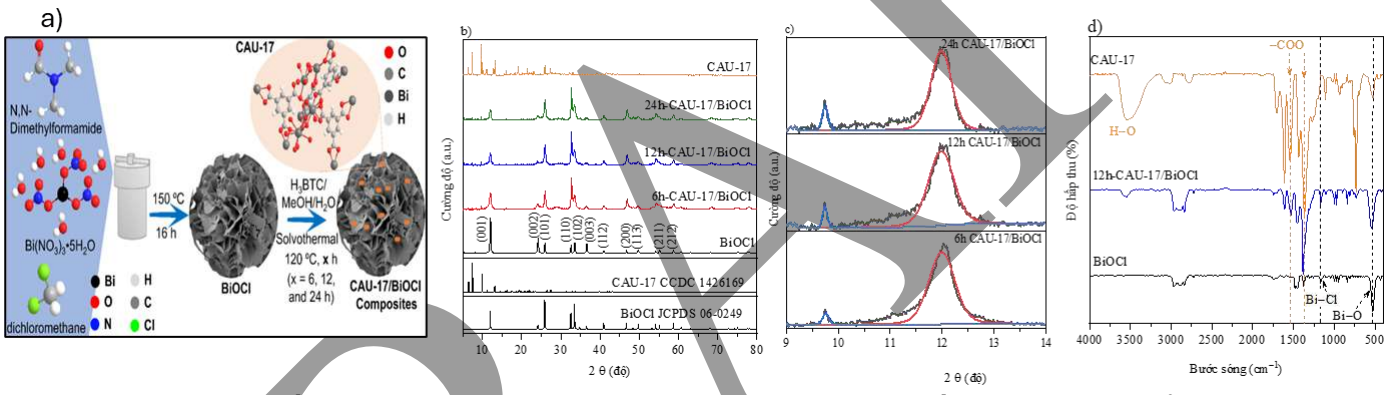
DRAFT

Vật liệu CAU-17 và UU-200 phân huỷ RhB đạt hiệu suất 98% như khi sử dụng vật liệu BiBDC nhưng thời gian phân hủy rút ngắn còn 90 phút và khối lượng vật liệu sử dụng giảm từ 30 mg xuống 20 mg. Hoạt tính xúc tác quang của CAU-17 và UU-200 cao hơn so với BiBDC được giải thích do nhiều trạng thái chuyển điện tích từ phối tử sang kim loại hơn. 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. 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 CAU-17/BiOCl và BiOCl/BHP được tổng hợp

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

3.3.1 Thành phần, đặc trưng cấu trúc của vật liệu CAU-17/BiOCl

Hệ vật liệu composite 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 (hình 3.13 (a).



Hình 3.13 (a) Sơ đồ hình thành CAU-17/BiOCl, (b-c) Giản đồ XRD, (d) Phổ FT-IR của vật liệu xh-CAU-17/BiOCl.

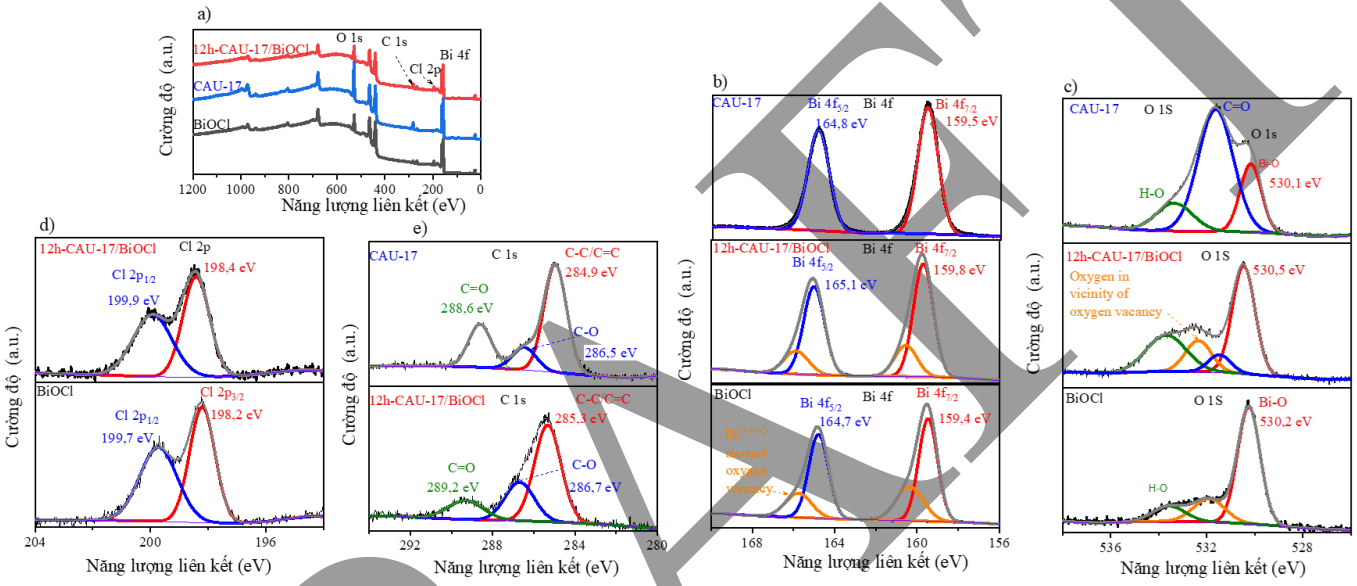
Kết quả giản đồ XRD của vật liệu CAU-17/BiOCl được thể hiện ở hình 3.13 (b-c), cho thấy các đỉnh nhiễu xạ vật liệu CAU-17 phù hợp với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CAU-17 (CCDC 1426169) đã được công bố. Các đỉnh nhiễu xạ của BiOCl phù hợp dạng tứ phương (tetragonal) (JCPDS 06-0249). Trong composite CAU-17/BiOCl, các đỉnh tương ứng với CAU-17 được phát hiện cùng với BiOCl, tuy nhiên cường độ của mặt phẳng (001) của BiOCl giảm đáng kể. Điều này cho thấy sự hình thành CAU-17 trên các mặt {001} của tinh thể BiOCl. Ngoài ra, 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.

Kết quả phân tích phổ FT-IR CAU-17/BiOCl và CAU-17 ở hình 3.13 (d). 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 tại 1164 cm^{-1} dao động Bi–Cl trong BiOCl . Ngoài ra, có một sự dịch chuyển nhẹ trong các đỉnh đặc trưng của CAU-17 trong vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl so với CAU-17, điều này khẳng định sự tương tác giữa BiOCl và CAU-17.

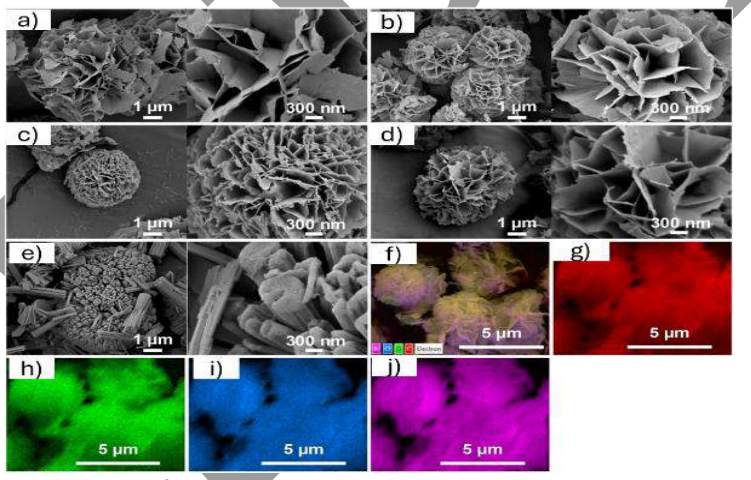
Phổ XPS của vật liệu BiOCl, CAU-17 và 12h-CAU-17/BiOCl được nghiên cứu để xác định thành phần hoá học và trạng thái hoá học của các nguyên tố. Phổ XPS trên hình 3.14 (a) cho thấy BiOCl tồn tại các nguyên tố Bi, O, Cl. Đối với CAU-17 có sự tồn tại của các nguyên

DRAFT

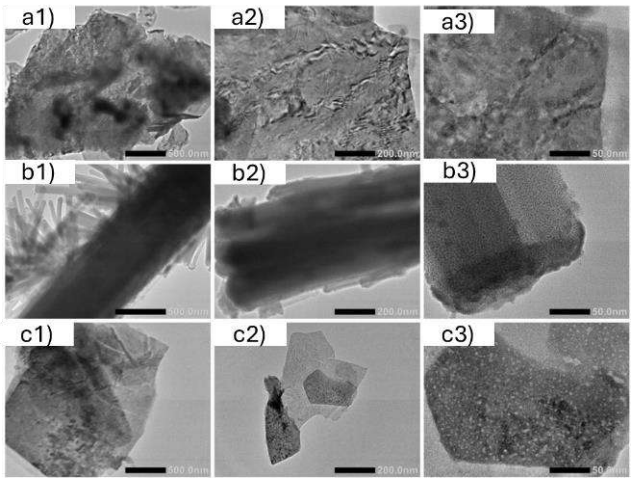
tố Bi, C, O. Composite 12h-CAU-17/BiOCl tồn tại các nguyên tố Bi, C, O và Cl phù hợp với kết quả đo EDS thể hiện ở hình 3.14 (f-j). Kết quả XPS đã chứng minh hệ dị thể CAU-17 trên bề mặt BiOCl dạng bông hoa đã tổng hợp thành công. Quang phổ C 1s được phân tách thành ba đỉnh chính, kết quả này chứng minh CAU-17 có trong composite CAU-17/BiOCl. Quang phổ Cl 2p cho thấy sự dịch chuyển của các đỉnh năng lượng liên kết khi CAU-17 được hình thành trên bề mặt BiOCl, chỉ ra sự thay đổi mật độ điện tử quanh nguyên tử Cl. Đối với Bi 4f, các đỉnh đặc trưng cho thấy sự dịch chuyển năng lượng liên kết hơn 0,3 eV, cho thấy sự hình thành liên kết O−Bi giữa BiOCl và CAU-17. Quang phổ O 1s được phân tách thành bốn đỉnh, với sự dịch chuyển đáng kể ở liên kết Bi−O trong mẫu composite, cho thấy sự chuyển giao điện tích đáng kể tại giao diện hóa học Bi−O. Những dịch chuyển đỉnh năng lượng liên kết chỉ ra sự tương tác mạnh mẽ giữa CAU-17 và BiOCl, có lợi cho việc tăng cường hoạt động quang xúc tác thông qua việc tách biệt hiệu quả các electron và lỗ trống trong hệ dị thể.



Hình 3.14 Phổ XPS của BiOCl, CAU-17 và 12h-CAU-17/BiOCl.



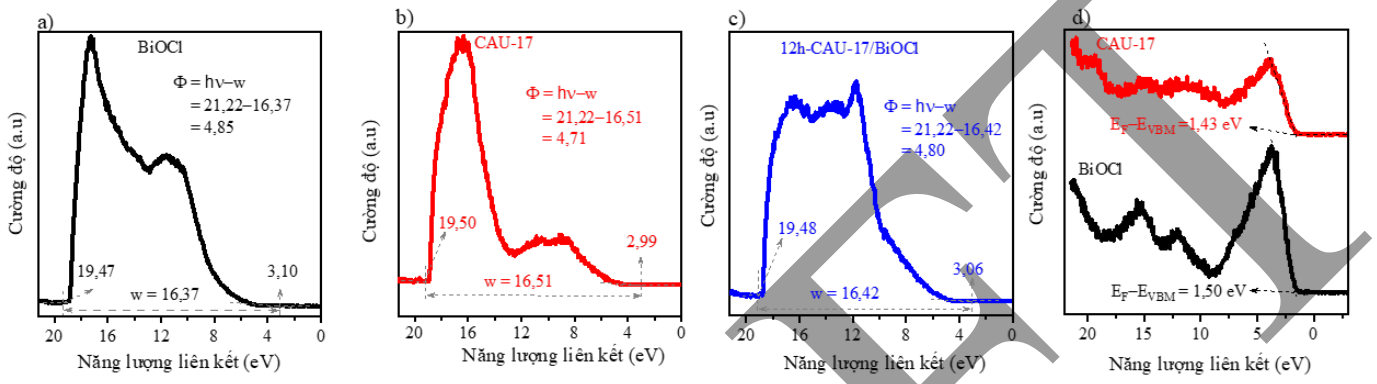
Hình 3.15 Ảnh SEM của (a) BiOCl, (b) 6h-CAU-17/BiOCl, (c) 12h-CAU-17/BiOCl, (d) 24h-CAU-17/BiOCl, (e) CAU-17, (f) ảnh SEM-EDS 12h-CAU-17/BiOCl, (g-j) bản đồ phân bố các nguyên tố: C (g), O (h), Cl (i), Bi (J) của 12h-BiOCl/BHP



Hình 3.16 Ảnh TEM của BiOCl (a1–a3), CAU-17 (b1–b3) và 12h-CAU-17/BiOCl (c1–c3) với các thanh tỷ lệ khác nhau

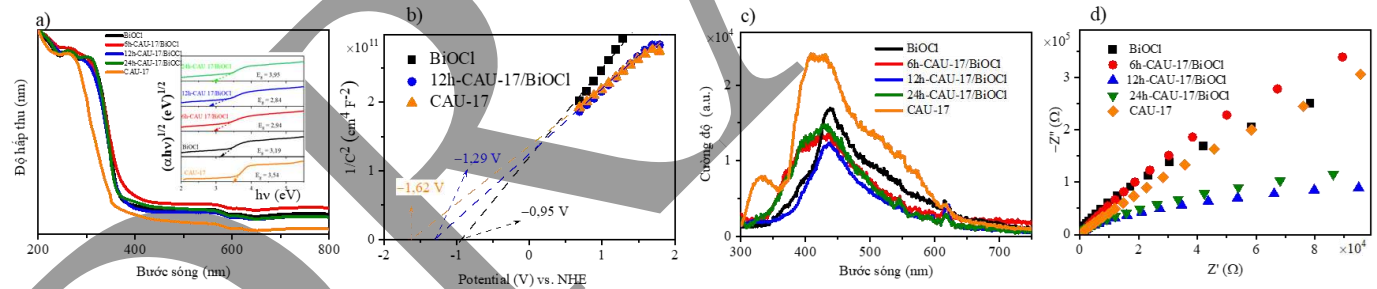
Hình thái của các composite CAU-17/BiOCl với thời gian phản ứng nhiệt dung môi khác nhau được quan sát qua hình ảnh SEM (hình 3.15). Ảnh SEM cho thấy composite CAU-17/BiOCl có lớp mỏng của CAU-17 nằm trong các khoảng trống của BiOCl, trong khi hình

dạng hoa của BiOCl vẫn được giữ nguyên. CAU-17 có cấu trúc hình trụ xếp chồng lên nhau, giúp tăng diện tích bề mặt và thuận lợi cho việc hấp thụ chất phản ứng. Phân tích EDS cho thấy nguyên tố C phân bố đồng đều trên bề mặt BiOCl, chứng minh sự phát triển đồng nhất của các lớp CAU-17. Hình TEM (3.16) cho thấy vật liệu BiOCl có bề mặt mịn, trong khi CAU-17 gồm các cấu trúc hình trụ. Sau 12 giờ, bề mặt BiOCl trở nên thô hơn do sự phát triển của các lớp CAU-17, từ đó khẳng định sự hình thành bề mặt dị thể giữa hai thành phần CAU-17 và BiOCl, góp phần nâng cao hoạt tính xúc tác quang nhờ vào quá trình tách biệt điện tích.



Hình 3.17 Phổ UPS và phổ XPS-VB (a), tính chất điện hoá của vật liệu CAU-17/BiOCl

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 3.17. Kết quả giá trị công suất làm việc (Φ) của BiOCl, CAU-17 và 12h-CAU-17/BiOCl tương ứng 4,85; 4,71 eV và 4,80 eV (Φ so với chân không). Năng lượng của electron trong vùng hóa trị của vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ quang điện tử tia X thể hiện hình 3.17 mức chênh lệch năng lượng giữa mức Fermi và vùng hóa trị ($E_F - E_{VBM}$) của BiOCl và CAU-17 được xác định tương ứng +1,50 eV +1,43 eV.



Hình 3.18 (a) Phổ Uv-Vis DRS, (b) đồ thị Mott- Schottky, (c) Phổ PL, (d) sơ đồ Nyquist của vật liệu CAU-17/BiOCl.

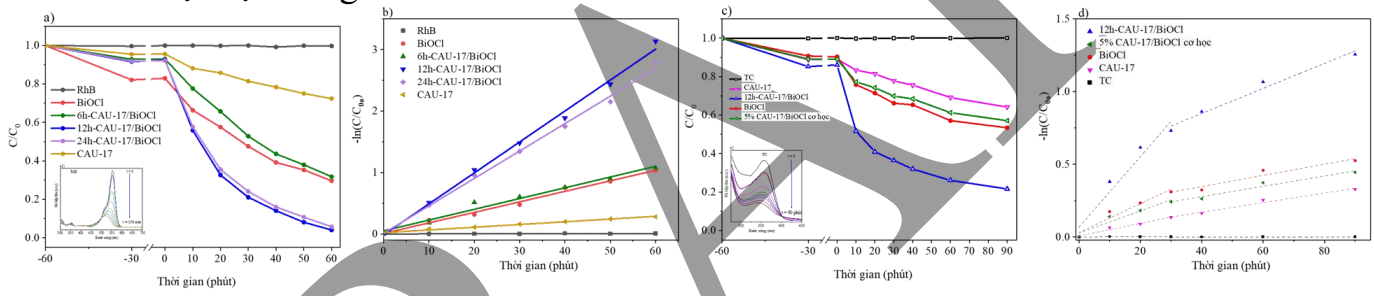
Kết quả phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis DRS đánh giá khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu được thể hiện ở hình 3.18 (b). Năng lượng vùng cấm (Eg) của chất bán dẫn được xác định bằng cách vẽ đồ thị Tauc. Khi lớp CAU-17 hình thành trên bề mặt BiOCl dạng bông hoa bằng phương pháp nhiệt dung môi trong các khoảng thời gian khác nhau (6h, 12h và 24h) tạo thành hệ dị thể CAU-17/BiOCl có năng lượng vùng cấm khoảng 2,84-2,95 eV. Năng lượng vùng cấm của CAU/BiOCl đã giảm so với vật liệu CAU-17, BiOCl riêng lẻ, 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 hệ dị thể. Đồ thị Mott−Schottky cho thấy cả CAU-17 và BiOCl đều là bán dẫn loại n. Dựa trên cấu trúc vùng năng lượng của CAU-17 và BiOCl riêng lẻ được xác định, cho thấy sự phù hợp để xây dựng cấu trúc hệ dị thể CAU-17/BiOCl, giúp nâng cao khả năng tách cặp điện tử−lỗ trống. Phân tích phổ phát quang (PL) cho thấy cường độ PL giảm khi CAU-17 được hình thành trên bề mặt BiOCl, cho thấy sự tách hiệu quả hơn của cặp điện tử -

DRAFT

lỗ trống. Kết quả quang phổ EIS cũng chứng minh sự di chuyển điện tử trong hệ dị thể CAU-17/BiOCl diễn ra hiệu quả hơn, góp phần nâng cao hiệu suất quang xúc tác.

3.3.2 Hoạt tính xúc tác quang phân huỷ RhB và TC của vật liệu CAU-17/BiOCl

Phản ứng phân huỷ RhB gồm có hai giai đoạn chính là hấp phụ và phân hủy quang được thể hiện ở hình 3.19 . Để đánh giá chính xác hiệu suất phân hủy quang, RhB cần đạt trạng thái cân bằng hấp phụ trước khi chiếu sáng. Hiệu quả hấp phụ RhB tuân theo thứ tự: BiOCl > CAU-17/BiOCl > CAU-17, do BiOCl có bề mặt tích điện âm nên hấp phụ tốt các chất nhuộm cation như RhB. Sau 1 giờ xúc tác, BiOCl và CAU-17 hiệu suất phân huỷ RhB 70,4% và 41,2%, trong khi composite tối ưu CAU-17/BiOCl có hiệu suất phân huỷ RhB 96%. Mô hình động học biểu kiến bậc nhất được sử dụng để ước tính hằng số tốc độ phản ứng (k), với thứ tự: 12h-CAU-17/BiOCl > 24h-CAU-17/BiOCl > 6h-CAU-17/BiOCl > BiOCl > CAU-17. Tỉ lệ CAU-17 tối ưu giúp cải thiện hiệu suất xúc tác quang do cân bằng giữa khả năng truyền điện tử và tạo cặp electron-lỗ trống. Sự suy giảm và dịch chuyển về phía bước sóng ngắn hơn của đỉnh hấp thụ UV-Vis của RhB cho thấy quá trình giảm nồng độ RhB chủ yếu diễn ra nhờ cơ chế xúc tác quang dẫn đến sự phân huỷ RhB chứ không phải hấp phụ. Vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl có hằng số tốc độ biểu kiến cho quá trình phân hủy cao nhất đạt 24,3 × 10^{-3} min^{-1}, cao gấp 3,2 lần so với CAU-17 và 2,4 lần so với BiOCl. Kết quả cho thấy composite 12h-CAU-17/BiOCl có hiệu suất phân hủy xúc tác quang tốt hơn rõ rệt, đồng thời hằng số tốc độ biểu kiến cao hơn so với các vật liệu riêng lẻ CAU-17 và BiOCl.



Hình 3.19 Hoạt tính xúc tác quang phân huỷ (a-b) RhB, (c-d) TC của vật liệu CAU-17/BiOCl

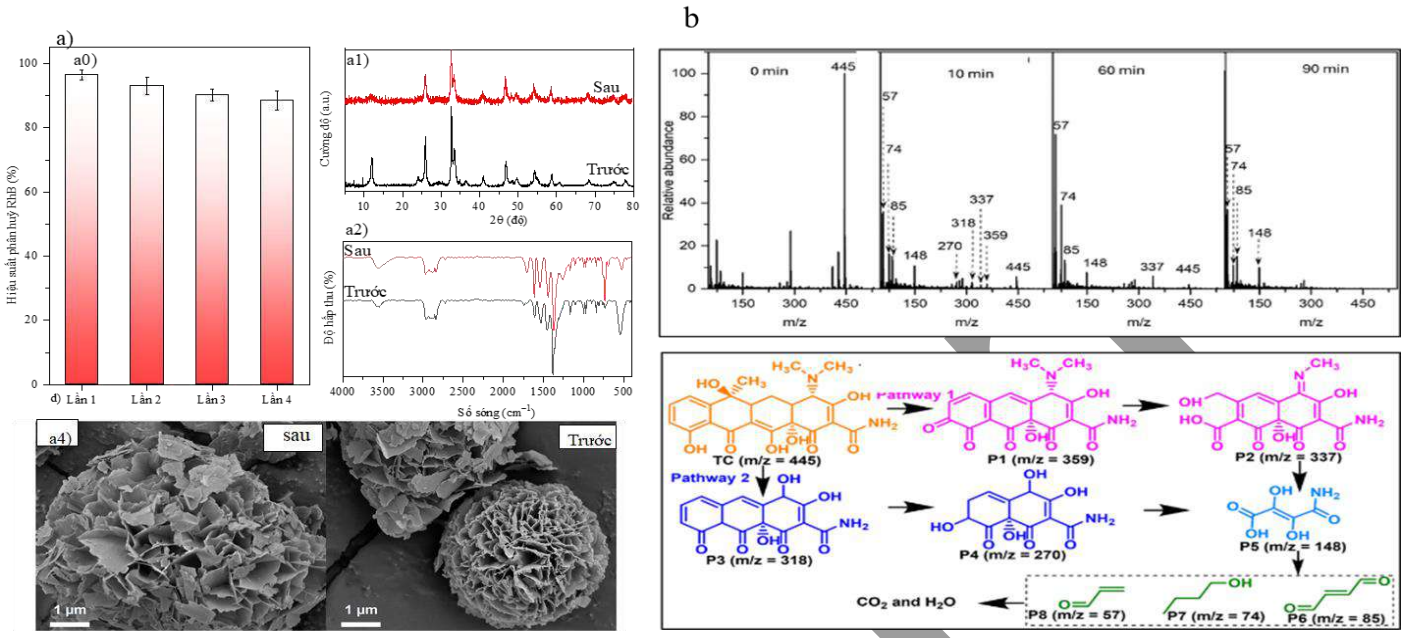
Để đánh giá khả năng ứng dụng làm xúc tác quang, vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl phân huỷ kháng sinh TC, kết quả thể hiện ở hình 3.19. Sau 90 phút, composite 12h-CAU-17/BiOCl có hiệu suất phân huỷ TC 78,4% cao hơn so với CAU-17 (35,9%) và BiOCl (46,6%). Hiệu suất xúc tác quang của hỗn hợp vật lý chứa 5% CAU-17 và 95% BiOCl thấp hơn nhiều so với composite 12h-CAU-17/BiOCl, cho thấy sự hình thành dị thể giữa CAU-17 và BiOCl là yếu tố quyết định tăng cường hiệu suất. Kết quả này chứng minh rằng kết hợp của CAU-17 và BiOCl đã tạo ra cấu trúc dị thể giúp tăng cường khả năng truyền điện tử và tách cặp electron-lỗ trống, cải thiện khả năng xúc tác quang, làm cho composite trở nên tốt hơn so với từng thành phần vật liệu riêng lẻ.

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 °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 3.20. 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 lên bề mặt xúc tác, dẫn đến việc giảm số lượng các tâm hoạt động có sẵn cho quá trình xúc tác.

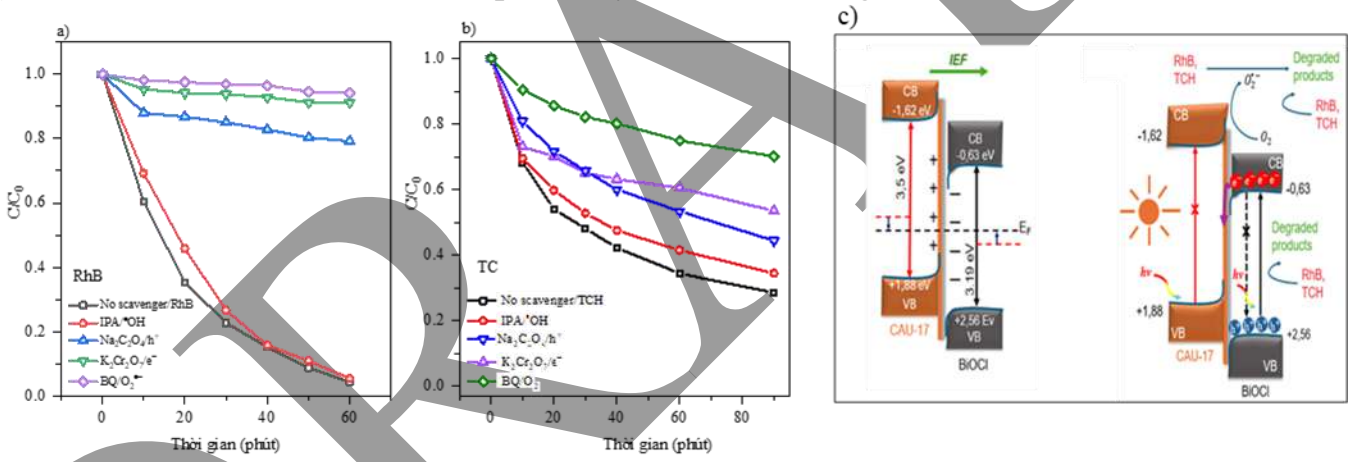
Các sản phẩm trung gian khi phân huỷ TC được xác định bằng phương pháp LC-MS, kết quả ở hình 3.20. Quá trình phân hủy TC diễn ra qua hai giai đoạn: giai đoạn đầu là các phản

DRAFT

ứng nhanh như khử nước, khử methyl, oxy hóa và khử amin; giai đoạn sau chủ yếu là phản ứng mở vòng của các hợp chất trung gian có khối lượng phân tử thấp hơn TCH ban đầu.



Hình 3.20 (a) Khảo sát khả năng tái sử dụng 12h-CAU-17/BiOCl để phân huỷ RhB, (b) Phổ LC-MS và dự đoán cơ chế phân huỷ TC khi sử dụng 12h-CAU-17/BiOCl



Hình 3.21 (a-b) Ảnh hưởng của chất bắt gốc, c) đề xuất cơ chế xúc tác quang của vật liệu CAU-17/BiOCl.

Kết quả ở hình 3.21 (a) cho thấy vật liệu CAU-17/BiOCl tạo ra gốc $^{\bullet}O_2^-$, e^-, h^+ là các tác nhân chính phân hủy RhB và TC khi được chiếu sáng khả kiến. Từ kết quả thực nghiệm, luận án đã đề xuất cơ chế xúc tác quang của CAU-17/BiOCl để phân huỷ chất hữu cơ ô nhiễm ở hình 3.27 b). Các electron trong CAU-17 di chuyển về phía BiOCl do sự hình thành của trường điện nội (IEF) giữa hai vật liệu này, tạo ra các lớp thiếu hụt và giàu electron gần bề mặt tương ứng của CAU-17 và BiOCl. Dưới ánh sáng LED, IEF thúc đẩy quá trình chuyển điện tích từ BiOCl sang CAU-17, ngăn chặn sự tái hợp của cặp electron-lỗ trống. Cấu trúc dị thể CAU-17/BiOCl tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng khử và oxy hóa, giúp phân hủy hiệu quả RhB và TCH. Cơ chế phân hủy này dựa trên cấu trúc vùng năng lượng của CAU-17/BiOCl, trong đó electron từ BiOCl di chuyển tới bề mặt CAU-17, còn lỗ trống để phản ứng oxy hóa mạnh vẫn ở BiOCl. Electron và lỗ trống tham gia vào các phản ứng với RhB hoặc TCH, cuối cùng có thể phân hủy sản phẩm trung gian thành CO_2 và H_2O.

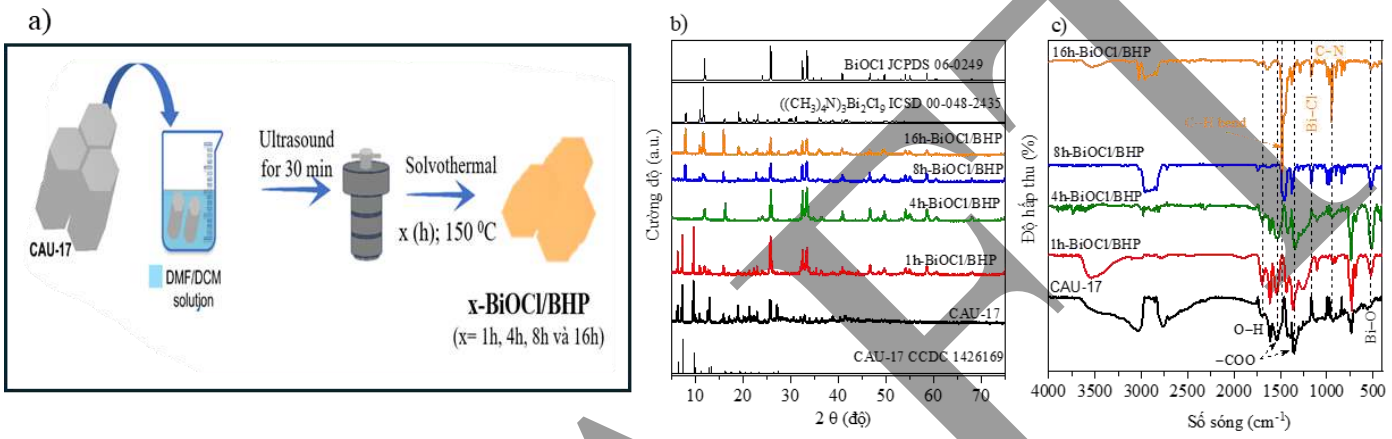
DRAFT

3.4 Tổng hợp vật liệu BiOCl/BHP và ứng dụng làm xúc tác quang phân huỷ RhB, SMX

3.4.1 Thành phần, đặc trưng cấu trúc của vật liệu BiOCl/BHP từ CAU-17

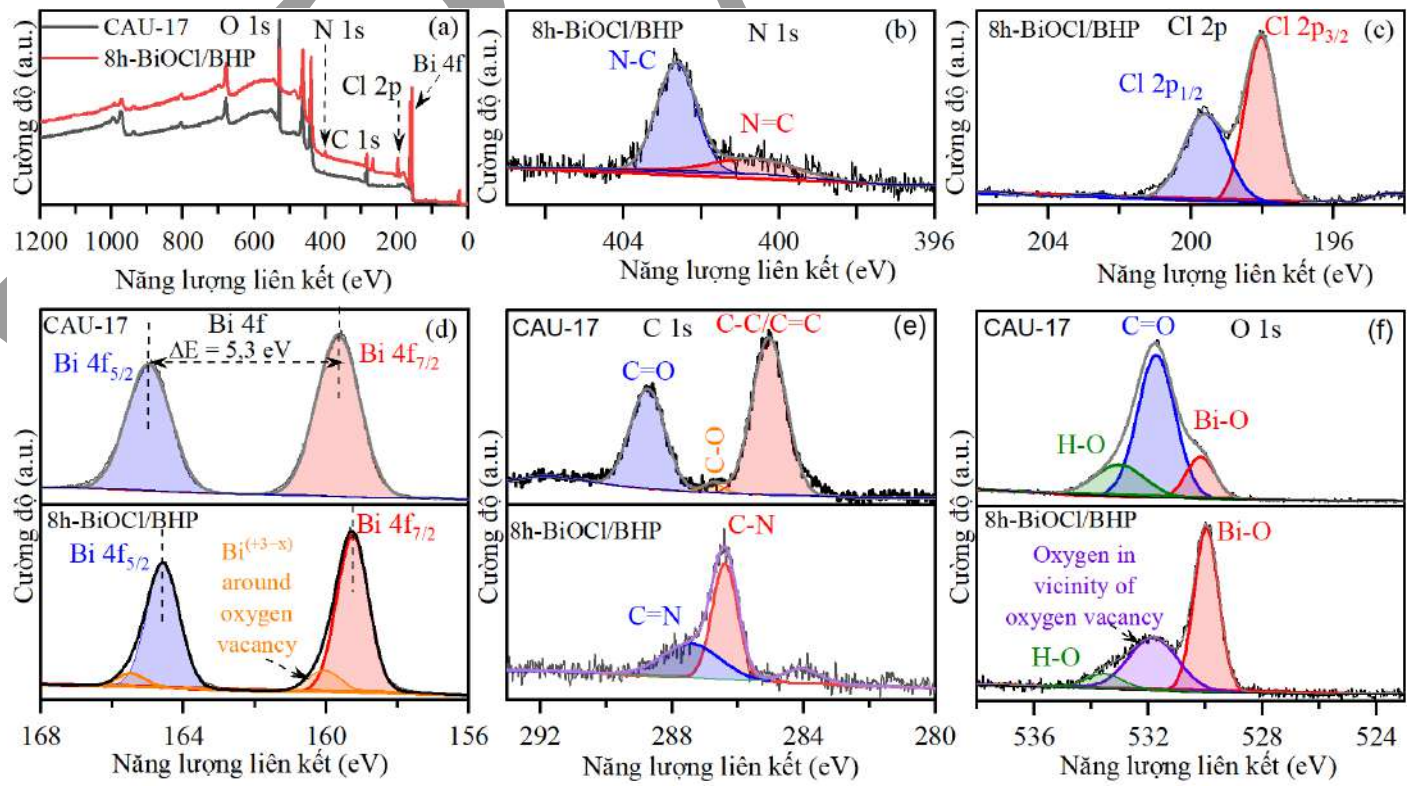
Vật liệu BiOCl/BHP được hình thành từ phản ứng CAU-17 trong hệ dung môi DMF ($(CH_3)_2NCHO$) và DCM (CH_2Cl_2) bằng phương pháp nhiệt dung môi ở 155 ^oC, thời gian phản ứng nhiệt dung môi thay đổi từ 1h đến 4h, 8h và 16h (hình 3.22 (a)).

Giản đồ XRD thể hiện ở hình 3.22 (b) cho thấy khi kéo dài thời gian phản ứng nhiệt dung môi, các đỉnh đặc trưng của CAU-17 yếu dần, đồng thời xuất hiện các đỉnh của BiOCl (tương ứng JCPDS 06–0249) và BHP (tương ứng ICSD 00-048-2435 của $((CH_3)_4N)_3Bi_2Cl_9$), kết quả này chứng minh sự phát triển của tinh thể BiOCl và BHP trên bề mặt CAU-17.



Hình 3.22 (a) Mô tả quá trình tổng hợp BiOCl/BHP từ CAU-17, (b) Giản đồ nhiễu xạ XRD, (c) phổ FT-IR của vật liệu BiOCl/BHP từ CAU-17

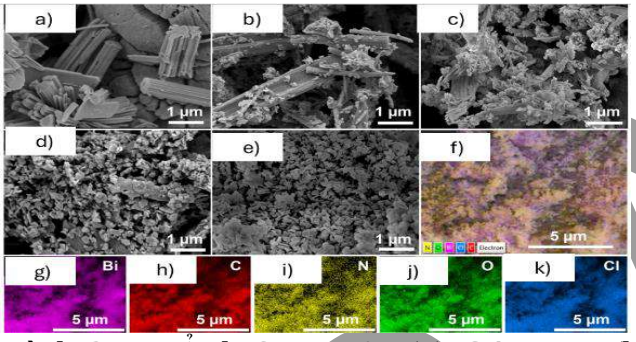
Kết quả phân tích FT-IR thể hiện ở hình 3.22 (c) chứng minh các liên kết hóa học Bi-O, Bi-Cl, C–H và C–N trong vật liệu BiOCl/BHP. Kết quả này thể hiện thời gian phản ứng nhiệt dung môi đóng vai trò quan trọng trong việc xảy ra phản ứng CAU-17 hình thành phát triển của tinh thể BiOCl và BHP.



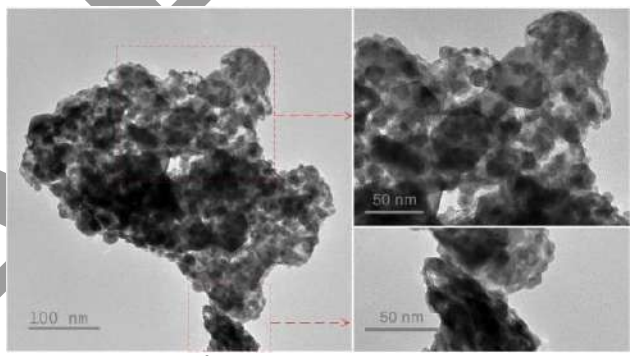
Hình 3.23 Phổ XPS của vật liệu BiOCl/BHP

Phân tích phổ XPS (hình 3.23) chứng minh sự tồn tại của các nguyên tố Bi, C, O, N và Cl trong vật liệu BiOCl/BHP, đồng thời khẳng định từ CAU-17 đã tổng hợp thành công của composite BiOCl/BHP. Phổ XPS chi tiết của nguyên tố N cho thấy sự hiện diện của các liên kết N–C, N–C trong BHP, cùng với sự thay đổi nhỏ trong năng lượng liên kết của các đỉnh Bi 4f, xác định sự hình thành của liên kết Bi–Cl. Các đỉnh trong phổ Bi 4f cũng cho thấy sự giảm bậc oxi hóa của Bi do thiếu hụt oxy. Ngoài ra, phổ C 1s và O 1s cho thấy sự tồn tại của các liên kết C–N, C–N, Bi–O và các nhóm O–H. Sự dịch chuyển năng lượng liên kết trong các phổ Bi 4f, Cl 2p và O 1s chứng minh sự tương tác điện tử giữa BiOCl và BHP, hình thành cấu trúc dị thể BiOCl/BHP.

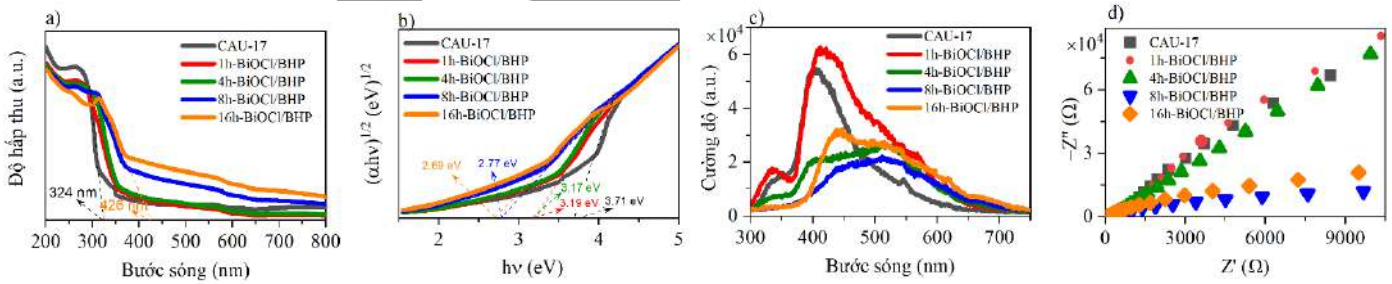
Hình ảnh SEM ở hình 3.24 cho thấy, vật liệu CAU-17 cho dạng thanh xếp chồng với kích thước trung bình từ 0,9–2,3 µm. Phản ứng nhiệt dung môi CAU-17 trong hệ dung môi DMF/DCM trong 1 giờ, hình thái dạng vảy BiOCl bắt đầu phát triển cùng với cấu trúc dạng thanh. Kéo dài thời gian xử lý lên 8 giờ và 16 giờ dẫn đến hình thành các composite BiOCl/BHP với hình thái tấm nano rõ rệt, chủ yếu là hình tròn và bầu dục, với đường kính tinh thể từ 50 đến 200 nm. Kết quả EDS và TEM ở hình 3.25 chứng minh sự phân bố các nguyên tố Bi, C, O, Cl, N đồng đều và dự đoán khớp nối giữa BiOCl và BHP, giúp cải thiện sự tách và truyền tải điện tích, tăng cường hiệu suất xúc tác.



Hình 3.24: 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- EDS, (g-k) bản đồ phân bố các nguyên tố: Bi, C, N, O, Cl của vật liệu 8h-BiOCl/BHP.



Hình 3.25: Ảnh TEM của vật liệu 8h-BiOCl/BHP.

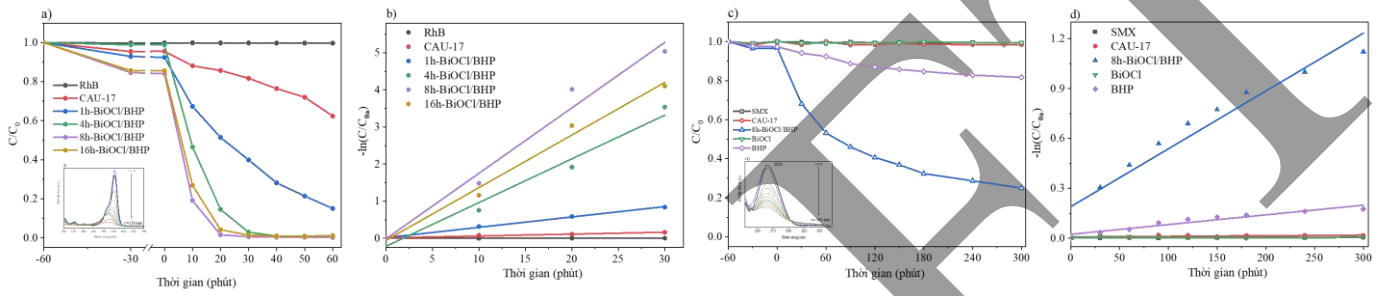


Hình 3.26: (a) Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis -DRS; (b) năng lượng vùng cấm; (c) phổ quang phát quang hợp; (d) sơ đồ Nyquist của CAU-17 và xh-BiOCl/BHP

Phổ UV-vis DRS của BiOCl/BHP trong hình 3.26 (a, b) cho thấy sự chuyển đổi khả năng hấp thụ ánh sáng ở khoảng 426 nm, giúp tăng khả năng hấp thụ ánh sáng và hiệu suất quang xúc tác. Khi thời gian phản ứng nhiệt dung môi CAU-17 kéo dài thì tạo thành vật liệu BiOCl/BHP có giá trị năng lượng vùng cấm (Eg) giảm dần từ 3,71 eV xuống 2,69 eV . Phổ huỳnh quang (PL) và đồ thị Nyquist thể hiện ở 3.26 (c, d) cho thấy khả năng tách và di chuyển điện tích tốt hơn ở BiOCl/BHP, đặc biệt là ở vật liệu 8h-BiOCl/BHP, dẫn đến hiệu suất quang xúc tác cao hơn.

3.2.2 Hoạt tính xúc tác quang phân huỷ RhB và SMX của vật liệu BiOCl/BHP từ CAU-17

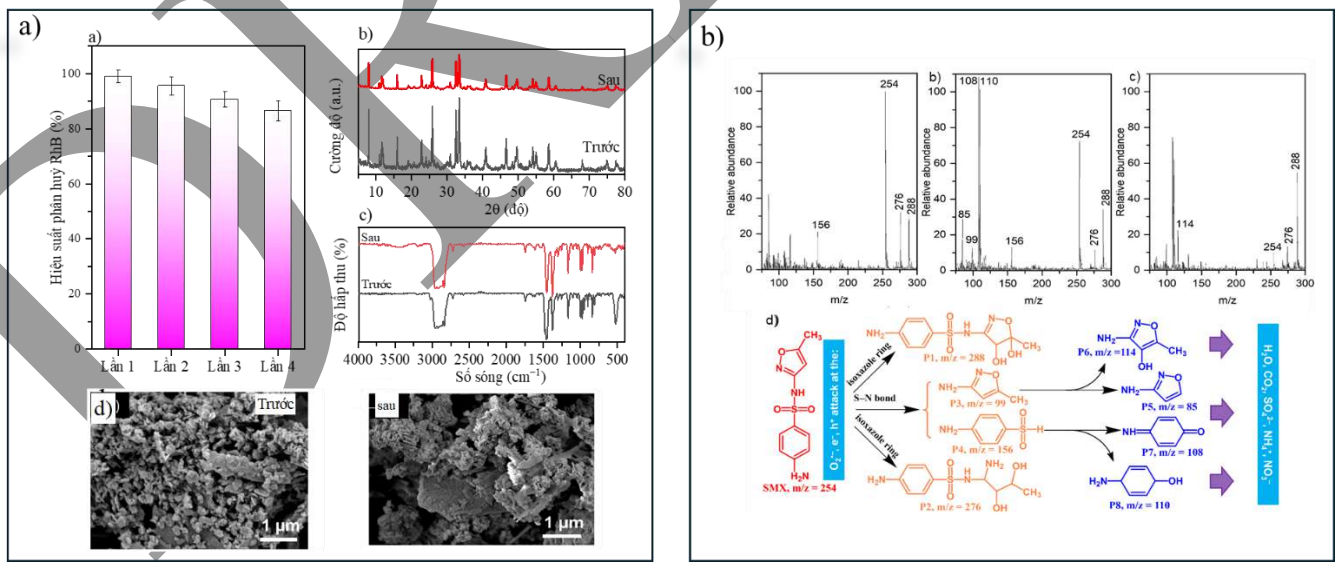
Kết quả đánh giá hiệu suất xúc tác quang để phân huỷ RhB ở hình 3.27, cho thấy vật liệu xh-BiOCl/BHP có hiệu suất vượt trội so với CAU-17. Đặc biệt, vật liệu 8h-BiOCl/BHP sau 30 phút chiếu đèn đã phân huỷ RhB hơn 99,4% RhB trong và sau 60 phút đạt 99,8%, hằng số tốc độ biểu kiến là 176,45 × 10^{-3} min^{-1}, cao hơn nhiều so với các vật liệu riêng lẻ. Các vật liệu 1h-BiOCl/BHP và 4h-BiOCl/BHP có hiệu suất thấp hơn do hàm lượng BHP thấp, làm giảm khả năng tách electron và lỗ trống, còn khi quá nhiều BHP như 16h-BiOCl/BHP cũng giảm hiệu suất quang xúc tác do các electron và lỗ trống sinh ra dưới tác động của ánh sáng có xu hướng tái hợp với nhau nhanh hơn. Phân tích PL và EIS cho thấy sự tiếp xúc bề mặt giữa BiOCl và BHP trong hệ composite BiOCl/BHP giúp cải thiện khả năng tách và di chuyển điện tích nên vật liệu làm xúc tác quang có hiệu quả hơn.



Hình 3.27 Hoạt tính xúc tác quang phân huỷ (a-b) RhB, (c-d) SMX của vật liệu BiOCl/BHP.

Vật liệu CAU-17, 8h-BiOCl/BHP, BiOCl và BHP làm xúc tác quang hiệu suất phân huỷ SMX tương ứng 1,5%; 75,1%; 0,6% và 18,3% sau 300 phút chiếu sáng. Vật liệu 8h-BiOCl/BHP cho thấy hoạt động xúc tác cao nhất có hằng số tốc độ biểu kiến (k = 3,48 × 10^{-3} min^{-1}) cao gấp 6 lần so với BHP nguyên chất. Phân tích HPLC cho thấy sau 300 phút chiếu sáng, vật liệu 8h-BiOCl/BHP cho thấy sự phân hủy gần như hoàn toàn của SMX (93,9%).

Kết quả ở hình 3.28 (a) cho thấy sau bốn lần sử dụng, 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.

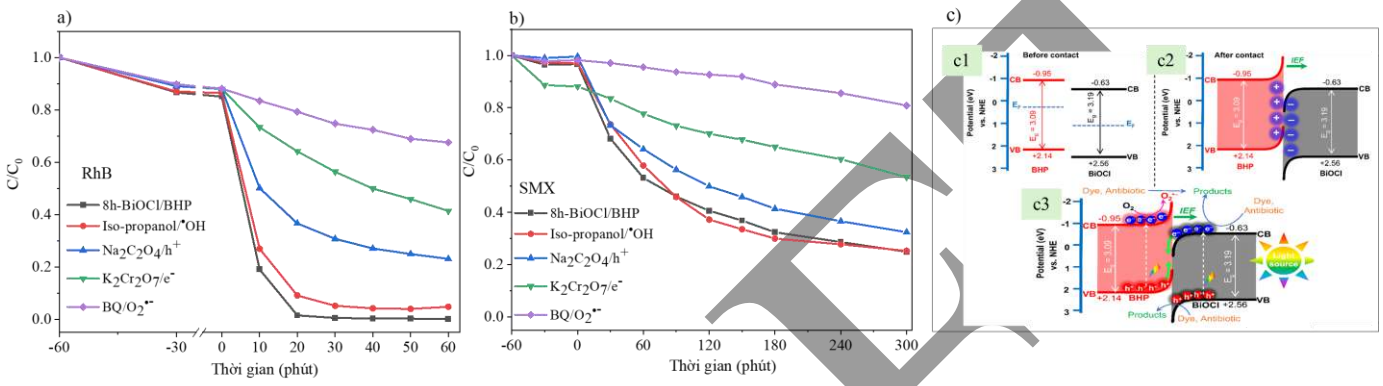


Hình 3.28: (a) Hiệu suất xúc tác quang 8h-BiOCl/BHP sau những lần tái sử dụng để phân huỷ RhB; (b) Phổ LC-MS và dự đoán cơ chế phân huỷ SMX.

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 3.28 b) 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

DRAFT

($C_3H_4N_2O$, 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). Trong hình 3.28 (b) 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. Do đó, cơ chế phân huỷ SMX được đề xuất 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.



Hình 3.29 (a-b) Ảnh hưởng của các chất bắt gốc tự do đến quá trình phân huỷ (a) RhB, (b) SMX , (c) đề xuất cơ chế xúc tác quang của BiOCl/BHP phân huỷ RhB, SMX.

Kết quả hoạt tính xúc tác quang 8h-BiOCl/BHP khi có chất bắt gốc để phân hủy RhB, SMX được thể hiện trên hình 3.29. 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 $\bullet O_2^-$ và e^- đóng vai trò quan trọng trong quá trình xúc tác quang phân hủy RhB, SMX trong khi h^+ đóng vai trò thứ yếu trong quá trình này. Việc điều chỉnh thời gian phản ứng nhiệt dung môi để chuyển hoá CAU-17 thành hệ composite BiOCl/BHP đã tạo liên kết chặt chẽ giữa bề mặt hai vật liệu. Nghiên cứu đã đề xuất một cơ chế chuyển điện tử trong composie BiOCl/BHP theo sơ đồ S-Scheme, trong đó các e^- chuyển từ BHP sang BiOCl và lỗ trống (h^+) chuyển theo chiều ngược lại, hình thành trường điện trường nội bộ (IEF) giúp tách cặp điện tử-lỗ trống. Nhờ vào cấu trúc này, các cặp electron-lỗ trống bị tách ra và di chuyển theo những hướng khác nhau, giảm thiểu khả năng tái kết hợp. Đồng thời, liên kết giữa hai bề mặt này không chỉ tăng cường hiệu quả tách điện tích mà còn tạo ra các kênh dẫn điện tích hiệu quả hơn, giúp các electron và lỗ trống di chuyển nhanh chóng đến bề mặt của chất xúc tác, để thực hiện các phản ứng quang hóa như phân hủy chất ô nhiễm. Nhờ đó, hiệu suất xúc tác quang được cải thiện đáng kể.

Như vậy trong luận án 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 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

DRAFT

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.

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, CAU-17, UU-200, 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:

Tổng hợp thành công vật liệu khung hữu cơ kim loại BiBDC trên cơ sở tâm bismuth và cầu nối hữu cơ acid acid terephthalic ở những nhiệt độ phản ứng nhiệt dung môi khác nhau. Nhiệt độ tổng hợp ảnh hưởng đến độ tinh thể và hình thái của BiBDC. Trong đó, vật liệu BiBDC tổng hợp ở 100 ^oC làm xúc tác quang phân huỷ RhB với hiệu suất phân huỷ cao nhất 98%. Ngoài ra, kết quả phân tích LC-MS cho thấy RhB đã được phân hủy theo cơ chế carboxyl hóa và dealkyl hóa. Hơn nữa, phản ứng xúc tác quang BiBDC-100 để tối ưu hiệu quả phân huỷ RhB bằng cách đánh giá ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác, nồng độ thuốc nhuộm và môi trường pH. MOF BiBDC tổng hợp có độ ổn định và khả năng tái sử dụng tốt.

Tổng hợp thành công khung hữu cơ kim loại MIX -UCAU trên cơ sở tâm bismuth và cầu nối hữu cơ acid acid terephthalic, vật liệu MIX-UCAU tích hợp khung hữu cơ kim loại CAU-17 và UU-200. Vật liệu MIX-UCAU cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng, hiệu quả phân tách electron-lỗ trống cải thiện do bề mặt tiếp xúc dị thể giữa CAU-17 và UU-200, việc tích hợp các MOF đơn lẻ vào cấu trúc MOF dị thể có thể cải thiện hoạt tính quang của chúng. Kết quả MIX-UCAU làm xúc tác quang có hiệu quả phân hủy RhB 99% tốt hơn các MOF đơn lẻ. 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. Dựa trên kết quả thực nghiệm, đề xuất con đường phân hủy RhB bao gồm N-alkyl hóa, khử carboxyl và cắt vòng, sau đó các sản phẩm trung gian có thể chuyển thành các sản phẩm khoáng hóa CO_2 và H_2O. Đồng thời MIX-UCAU có thấy độ ổn định và khả năng tái sử dụng tốt.

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. Nghiên cứu này đã thể hiện sự kết hợp giữa vật liệu vô cơ-hữu cơ bằng phương pháp tổng hợp đơn giản. Vật liệu 12h-CAU-17/BiOCl ứng dụng làm xúc tác quang, hiệu suất phân huỷ RhB là 96% và 78,4% đối với TC. Hiệu suất được nâng cao do sự tăng cường hấp thụ ánh sáng khả kiến của BiOCl, thêm các tâm phản ứng nhờ các lớp mỏng CAU-17, sự phân tách điện tích theo cơ chế dị thể S-scheme giữa CAU-17 và BiOCl giúp tách biệt các electron (e^-) và lỗ trống (h^+) được tạo ra khi có ánh sáng kích thích.

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 8h-BiOCl/BHP tối ưu, ứng dụng làm xúc tác quang, hiệu suất phân hủy RhB đạt 99,8% và SMX đạt 75,1%. Hiệu quả xúc tác quang được cải thiện có thể do sự hình thành in-situ của hai thành phần BiOCl/BHP từ CAU-17, ngăn chặn hiệu quả sự kết tụ của các hạt BHP và BiOCl nguyên chất. Hệ composite BiOCl/BHP đã kết nối bề mặt giữa hai vật liệu, tạo điều kiện cho các con đường tách/chuyển điện tích hiệu quả, tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng theo cơ chế cấu trúc dị thể S-scheme.

KIẾN NGHỊ

Phát triển vật liệu BiBDC, CAU-17, UU-200, 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 CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

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-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)**.**

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 23-25/5/2014, 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