

CATEGORY		Page
1-	Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Bui Thi Thuy Linh, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	1
2-	Effect of synthesis conditions on methylene blue adsorption capacity of electrochemically prepared graphene - Pham Van Hao, Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Van Dang	9
3-	Study on the preparation of TiO ₂ /SiO ₂ and the treatment capacity of 2-chloroethyl ethyl sulfide on the surface of sensitive equipment and components - Hoang Kim Hue, Le Van Long, Hoang Thanh Thai, Le Minh Thao	15
4-	Synthesis of TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue - Dang Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Thanh Tu	21
5-	Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst - Huynh Minh Thuan, Nguyen Sura, Nguyen Thi Kim Ngan, Nguyen Manh Huan, Do Pham Noa Uy, Nguyen Anh Thu Hang, Nguyen Cong Danh, Nguyen Huu Luong, Nguyen Cat Tien	27
6-	Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Kim Nuong, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	31
7-	Synthesis of Fe ₃ O ₄ /MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity - Nguyen Van Kim, Huynh Thi Minh Thanh	40
8-	Preparation and optimization of the composition of novel nZVI/(Fe-Mn) binary oxide/bentonite adsorbent for removal of reactive yellow 145 dye (RY-145) from aqueous solution - Pham Thi Thanh Huyen, Nguyen Binh Duong, Quan Thi Thu Trang, Phan Thi Ngoc Bich, Pham Van Lam	45
9-	Photocatalytic activities of NiFe ₂ O ₄ /nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method - Nguyen Ngoc Minh, Le Thi Cam Nhung, Truong Cong Duc, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Van Thang, Dinh Quang Khieu, Nguyen Thi Vuong Hoan	52
10-	Synthesis of ZnMn ₂ O ₄ nanostructure via hydrothermal method - Nguyen Le My Linh, Do Mai Nguyen	58
11-	Synthesis and application of Fe-BTC nanocomposites as highly efficient photocatalysts in the dye degradation - Nguyen Ba Manh, Vu Anh Tuan, Le Ha Giang	63
12-	A theoretical study on the influence of non-metal (B, C, N, O, F) doping on the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C ₃ N ₄) - Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha	69
13-	Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite - Nguyen Duc Vu Quyen, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin, Ho Van Minh Hai, Bui Thi Hoang Diem, Dang Do, Ho Thi Thuy Dung	75
14-	Adsorption PO ₄ ³⁻ ion in aqueous solution using ZnO nanomaterials fabricated by electrochemical method - Pham Huong Quynh, Luong Thi Anh, Luu Thi Liu, Ha Nam Phuong, Nguyen Phuong Chi, Nguyen Thanh Trung, Phung Thi Oanh	82
15-	Fischer-Tropsch synthesis over Co/γ-Al ₂ O ₃ catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate - Do Pham Noa Uy, Nguyen Manh Huan, Hoang Van Loc, Luc Minh Chien, Nguyen Thi Chau Giang, Truong Van Nhan, Phan Minh Quoc Bonh, Nguyen Huu Luong, Huynh Minh Thuan	88
16-	Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vu Thi Thanh Tuyen, Vu Vien	94
17-	Synthesis nanocomposite TiO ₂ -ZrO ₂ for photocatalytic degradation of phenol and methylene blue (MB) - Nguyen Thi Hai Yen, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Minh Thao	101
18-	Study on the synthesis of porphyrin-modified copper ferrite as photocatalyst for treatment of MB organic dye in aqueous media - Tran Van Chinh, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Hoai Phuong, Mai Huu Thuan, Tran Van Khanh, Dinh The Dung, Nguyen Thi Hong Phuong, Tran Dai Lam, Lo Duc Duong	107
19-	Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CH ₃ COO ⁻ and NO ₃ ⁻ on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral Cu ₂ O nanoparticles - Nguyen Thi Tuyet Mai, Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Lan, Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Kim Nga, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Nguyen Cong Tu, Trinh Xuan Anh, Truong Thi May, Luu Thi Lan Anh	112
20-	Studying effect of temperature on to formation and red congo absorption ability of copper oxide - Nguyen Thi Lan, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Luu Thi Lan Anh	118



Tổng hợp và ứng dụng vật liệu nano composite Fe-BTC làm chất xúc tác quang hiệu quả cao trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm

Synthesis and Application of Fe-BTC Nanocomposites as Highly Efficient Photocatalysts in the Dye Degradation

Nguyễn Bá Mạnh*, Vũ Anh Tuấn, Lê Hà Giang

Viện Hóa học- Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt- Cầu Giấy- Hà Nội

**Email: nguyenbamanhmdc@gmail.com*

ARTICLE INFO

Received: 10/8/2020

Accepted: 20/9/2020

Keywords:

Fe-BTC, MOFs, photocatalytic

ABSTRACT

Nano Fe-BTC composites were successfully synthesized by hydrothermal treatment with an ultrasonic method. Samples were characterized by XRD, FTIR, BET, SEM, EDS, and XPS. SEM result showed nano Fe-BTC particles size of 10-30 nm. Nano Fe-BTC showed the high surface area (1258 m²/g) and pore volume (0.99 cm³/g). Fe-BTC nanocomposites were tested for the photocatalytic degradation of reactive dye (reactive yellow RY-145) in aqueous solution. Fe-BTC composites exhibited high photocatalytic activity. Thus, at the pH of 6.5 and the high initial concentration of 100 mg RY-145/L, removal efficiency reached the value of 98.13% after 60 min. of reaction. Moreover, nano Fe-BTC also showed high RY-145 removal efficiency after 3 catalytic regeneration. This contributes to the sustainable development and green chemistry.

Giới thiệu chung

Vật liệu khung cơ kim (MOFs) cấu trúc nano là một thế hệ vật liệu MOFs mới với nhiều ưu điểm hơn so với MOFs thông thường do các tính năng đặc biệt của chúng như kích thước hạt nhỏ (nm), kích thước lỗ lớn (nm), diện tích bề mặt lớn và thể tích lỗ xốp lớn, tạo điều kiện cho sự truyền nhiệt và khối lượng và chuyển khối lượng do đó đẩy nhanh quá trình khuếch tán và tiếp xúc pha của xúc tác và chất cần xử lý [1]. Do đó, MOFs được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như tách khí, lưu trữ khí, cảm biến và phát quang, chất mang thuốc, hấp phụ và xúc tác [2-4]. Hiện nay, phương pháp tổng hợp MOFs chủ yếu là nhiệt dung môi, sử dụng dung môi DMF [5]. Gần đây, một số phương pháp tổng hợp MOFs mới như thủy nhiệt vi sóng, siêu âm, điện hóa được nghiên cứu và phát triển [6]. Các

phương pháp này cho phép rút ngắn thời gian tổng hợp MOFs so với phương pháp nhiệt dung môi. Ngoài ra, việc đưa hydroxit kiềm vào gel phản ứng cũng tạo điều kiện cho sự hình thành hydroxit kim loại từ muối và oxit kim loại, phản ứng với axit cacboxylic để thu được nano MOFs [7]. Trong hóa học xanh, việc tổng hợp MOFs mà không sử dụng dung môi đã được coi là một giải pháp thay thế mới được phát triển gần đây [6]. Gần đây, MOFs được ứng dụng làm xúc tác quang để xử lý môi trường, trong đó MOFs chứa sắt đã nhận được sự quan tâm rất lớn vì có năng lượng vùng cấm phù hợp (2,5 eV). Một số MOFs chứa sắt như Fe-MIL-53, Fe-MIL-88B và Fe-MIL-101, cho thấy hoạt động xúc tác quang cao trong quá trình phân hủy thuốc nhuộm từ dung dịch nước [8-10]. Vật liệu Fe-BTC tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi được ứng dụng

làm chất xúc tác quang đã được báo cáo trong tài liệu [11,12]. Fernando và cộng sự [11] đã tổng hợp Fe-BTC và sử dụng nó làm chất xúc tác quang trong sự suy giảm MB. Ở nhiệt độ phòng và pH là 3, sau 60 phút phản ứng, hiệu quả loại bỏ MB đạt đến 90%. Araya và cộng sự [12] đã báo cáo tổng hợp vật liệu Fe-BTC và hiệu quả loại bỏ RhB cao đạt giá trị 98% sau 150 phút phản ứng. Trong bài báo này, chúng tôi đã tổng hợp vật liệu tổng hợp Fe-BTC có cấu trúc nano mới bằng cách xử lý thủy nhiệt kết hợp siêu âm. Hoạt tính xúc tác của vật liệu Fe-BTC được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy thuốc nhuộm RY-145 trong dung dịch nước. Nghiên cứu, đánh giá độ ổn định của vật liệu Fe-BTC thông qua quá trình tái sinh xúc tác.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất: Axit benzen-1,3,5-tricarboxylic, (H₃BTC, 98%, Sigma-Aldrich), FeCl₂·4H₂O (97%, Sigma-Aldrich), NaOH (98%, SigmaAldrich), C₂H₅OH (96%), hydro peroxide (H₂O₂, 30%).

Tổng hợp vật liệu Fe-BTC bằng phương pháp thủy nhiệt siêu âm: Quy trình tổng hợp như sau: 2,26 g FeCl₂·4H₂O được cho vào bình phản ứng thủy tinh chứa 100 mL H₂O và sau đó hỗn hợp này được khuấy để tạo thành dung dịch trong suốt (dung dịch 1). Sau đó, 1,68 g H₃BTC đã được thêm vào 24 mL dung dịch NaOH 1 M và khuấy từ tính cho đến khi thu được dung dịch trong suốt (dung dịch 2). Dung dịch (2) được thêm từ từ từng giọt vào dung dịch (1) và khuấy trong 2 giờ. Cuối cùng, hỗn hợp được rung siêu âm trong thời gian 10, 20, 30 và 40 phút. Sản phẩm rắn được tách ra bằng cách sử dụng máy ly tâm và sau đó rửa bằng DMF và ethanol (tỉ lệ 3:1) để loại bỏ ligand H₃BTC chưa phản ứng. Sản phẩm được sấy khô trong lò ở 80 °C qua đêm. Các mẫu được tổng hợp ở 10, 20, 30 và 40 phút được ký hiệu là Fe-BTC-10, Fe-BTC-20, Fe-BTC-30 và Fe-BTC-40.

Các phương pháp đặc trưng vật liệu: Phương pháp nghiên cứu vật liệu: các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X ở 2 θ 1-10° và 10-80° (D8 ADVANCE, Bruker, Đức) sử dụng Cu K α 1 bức xạ đồng (λ = 0,154 nm), tốc độ quét 3 °min⁻¹. Phổ FT-IR được ghi lại trên thiết bị Bruker TENSOR37. Diện tích bề mặt của các mẫu vật liệu được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ N₂ ở nhiệt độ 77 K. Hình thái của nanocomposite được quan sát bằng kính hiển vi SEM S-4800 (Hitachi, Nhật Bản), hoạt động ở điện áp gia tốc 200 kV. Phân tích quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDX) được đo trên JED-2300 với lớp phủ vàng. Trạng thái điện tử bề mặt được xác định bằng phương pháp quang phổ quang điện tử tia X (XPS)

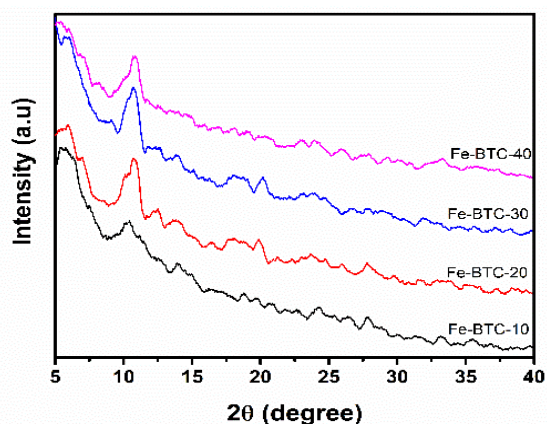
trên máy quang phổ AXISULTRA DLD Shimadzu Kratos (Nhật Bản) sử dụng bức xạ Al K α đơn sắc (1486,6 eV).

Đánh giá hoạt tính xúc tác bằng phản ứng phân hủy RY-145: Các thí nghiệm phân hủy quang được thực hiện trong lò phản ứng thủy tinh pyrex chứa 100 ml dung dịch RY-145 (20 mg/L), 40 mg Fe-BTC. Hỗn hợp được chiếu sáng bằng cách sử dụng hệ bóng đèn giả mặt trời công suất 10W. Khoảng cách giữa đèn và dung dịch là 15 cm, nhiệt độ của dung dịch và nhiệt độ phòng (25 °C). Trong phản ứng quang xúc tác, dung dịch RY-145 được thu thập trong khoảng thời gian 10 phút. Nồng độ của RY-145 được xác định và hiệu chuẩn bằng sự thay đổi cường độ của cực đại hấp thụ ở bước sóng 418nm bằng máy đo quang phổ Vis Lambda 35 UV [6]. Độ chuyển của RY-145 (%) được tính theo công thức:

$$\chi = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100$$

Trong đó C₀ và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ thuốc nhuộm RY-145 tại thời điểm t. Độ ổn định của chất xúc tác cũng được nghiên cứu, chất xúc tác đã qua sử dụng được rửa sạch bằng nước nhiều lần và tách ra bằng cách ly tâm ở 8000 vòng/phút, sau đó sấy khô ở 80 °C qua đêm.

Kết quả và thảo luận

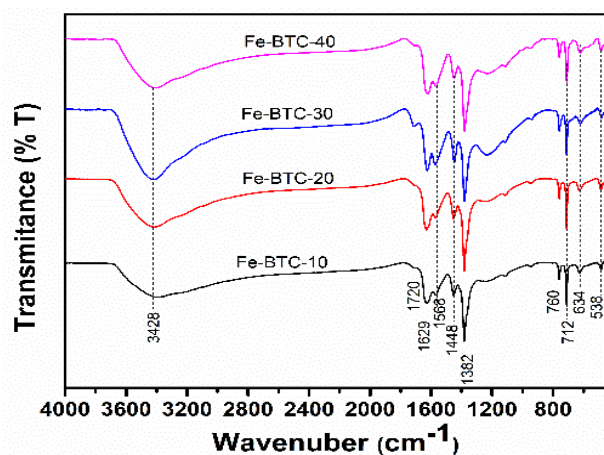


Hình 1: Giản đồ XRD của Fe-BTC tổng hợp ở các thời gian khác nhau

Giản đồ XRD của vật liệu Fe-BTC được tổng hợp tại các thời gian khác nhau được trình bày trong Hình 1. Giản đồ XRD xuất hiện các đỉnh peak ở 11,5°, 20,3° và 27° đặc trưng cho cấu trúc Fe-BTC [6,13]. Các đỉnh peak đặc trưng của pha Fe₂O₃ không thấy xuất hiện cho thấy pha có độ tinh khiết cao. Giản đồ XRD cho thấy cường độ ở 2 θ ~11,5° tăng lên khi tăng thời gian tổng hợp từ 10 đến 30 phút, do độ kết tinh của mẫu tăng. Tuy nhiên, việc kéo dài thời gian tổng hợp từ 30 đến 40 phút dẫn đến giảm độ kết tinh. Kết quả này có thể được giải thích bởi kéo dài thời gian kết tinh đã

thúc đẩy sự hình thành các đa tinh thể, các cụm sắt dư trong dung dịch có thể cạnh tranh với các phối tử hữu cơ trong tinh thể Fe-BTC đã được hình thành, dẫn đến cường độ ở $2\theta \sim 11,5^\circ$ thấp hơn [14]. Như vậy, qua kết quả XRD cho thấy mẫu Fe-BTC-30 có cấu trúc pha ổn định, trật tự tốt hơn Fe-BTC tổng hợp ở thời gian 10, 20 và 40 phút. Bằng phương pháp thủy nhiệt-siêu âm đã rút ngắn thời gian tổng hợp vật liệu Fe-BTC so với phương pháp truyền thống như nhiệt dung môi. Phương pháp thủy nhiệt siêu âm tạo ra sự bùng nổ dữ dội của bọt khí tạo tại các điểm nóng cục bộ với nhiệt độ quá cao (4000 K), áp suất (1000 atm) và tốc độ làm mát lớn cũng như sóng xung kích và tạo ra các tia chất lỏng. Tại các điểm nóng này, quá trình tạo mầm, phát triển tinh thể được tạo ra và thúc đẩy hình thành vật liệu MOFs [15].

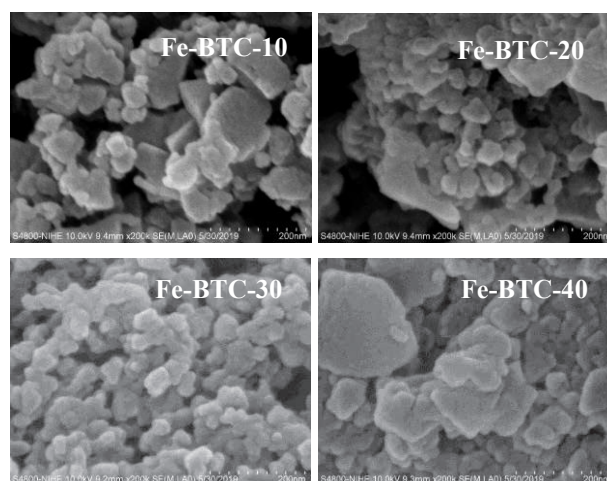
Hình 2 cho thấy phổ FTIR của vật liệu Fe-BTC được tổng hợp tại các thời gian khác nhau. Trong phổ của vật liệu Fe-BTC xuất hiện các dao động ở số sóng 1735 cm^{-1} và 1626 cm^{-1} được gán cho độ rung của nhóm cacbonyl -C=O và carboxylic. Các dải dao động ở số sóng 1405 cm^{-1} và 1210 cm^{-1} được quy cho sự rung động của các nhóm C-OH , C-O và C=O [6]. Dao động ở số sóng 3414 cm^{-1} được gán cho dao động rung động của các nhóm OH tồn tại trong phối tử Fe-BTC và nước. Các dao động ở số sóng 1630 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} và 1382 cm^{-1} được quy cho các của các nhóm C=O , C-C và C-O . Các dao động ở số sóng 759 cm^{-1} và 711 cm^{-1} được gán cho dao động của nhóm C-H [6]. Dao động ở số sóng 538 cm^{-1} và 634 cm^{-1} được quy cho sự dao động của các liên kết Fe-O [16].



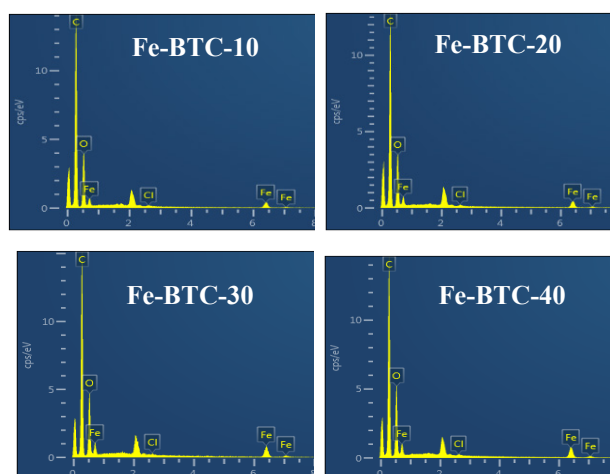
Hình 2: Phổ FTIR của Fe-BTC tổng hợp ở các thời gian khác nhau

Ảnh SEM của vật liệu Fe-BTC được tổng hợp tại các thời gian khác nhau được thể hiện ở hình 3. Qua hình 3 cho thấy vật liệu Fe-BTC-10 có kích thước hạt 20-60

nm, kích thước hạt không đồng đều, các tinh thể Fe-BTC thiếu ổn định. Vật liệu Fe-BTC-20 có kích thước hạt 10- 40 nm, kích thước hạt không đồng đều nhưng cấu trúc vật liệu Fe-BTC dần hoàn thiện hơn so với mẫu Fe-BTC-10. Khi tăng thời gian tổng hợp lên lên 30 phút cấu trúc vật liệu Fe-BTC-30 hoàn thiện hơn nên cấu trúc vật liệu ổn định hơn, các tinh thể Fe-BTC-30 có kích thước hạt 10-30 nm [14]. Dựa vào kết quả phân tích XRD và SEM chỉ ra rằng thời gian kết tinh 30 phút các tinh thể Fe-BTC có cấu trúc hoàn thiện hơn so với mẫu Fe-BTC-10 và Fe-BTC-20. Tuy nhiên, việc kéo dài thời gian tổng hợp từ 30 đến 40 phút đã dẫn đến sự co cụm của các tinh thể Fe-BTC thành các hạt có kích thước lớn, kích thước hạt của vật liệu Fe-BTC-40 khoảng 20-60 nm. Do đó, ảnh SEM của vật liệu Fe-BTC-40 cho thấy sự hình thành các tinh thể lớn so với mẫu Fe-BTC-30.



Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu Fe-BTC tổng hợp ở các thời gian khác nhau

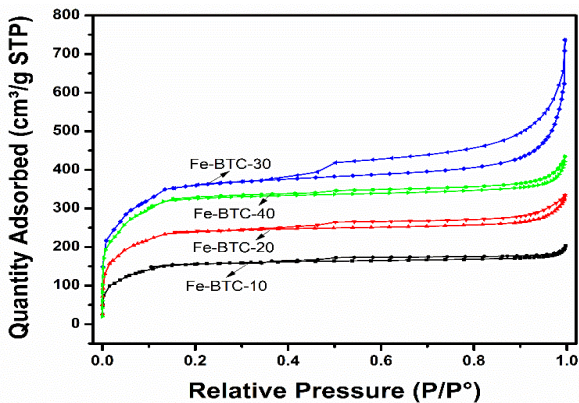


Hình 4: Phổ EDX của vật liệu Fe-BTC tổng hợp ở các thời gian khác nhau

Bảng 1. Thành phần các nguyên tố (%khối lượng) của vật liệu Fe-BTC tổng hợp ở các thời gian khác nhau

Vật liệu	Fe-BTC-10	Fe-BTC-20	Fe-BTC-30	Fe-BTC-40
C	65.88	64.67	62.75	61.82
O	30.07	29.94	29.33	28.35
Fe	4.05	5.39	7.92	9.83
Tổng	100	100	100	100

Phổ EDS và thành phần hóa học của Fe-BTC được tổng hợp ở các thời gian khác nhau được trình bày trong Hình 4 và Bảng 1. Bảng 1 cho thấy với thời gian tổng hợp tăng từ 10 đến 40 phút, hàm lượng Fe tăng, trong khi hàm lượng C và O không thay đổi đáng kể. Kết quả này chỉ ra rằng khi tăng thời gian phản ứng Fe ngày càng kết hợp nhiều với H₃BTC để tạo ra nhiều sản phẩm rắn (Fe-BTC).



Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ của vật liệu Fe-BTC tổng hợp ở các thời gian khác nhau

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của Fe-BTC tổng hợp ở các thời gian khác nhau có dạng IV phân loại theo IUPAC.

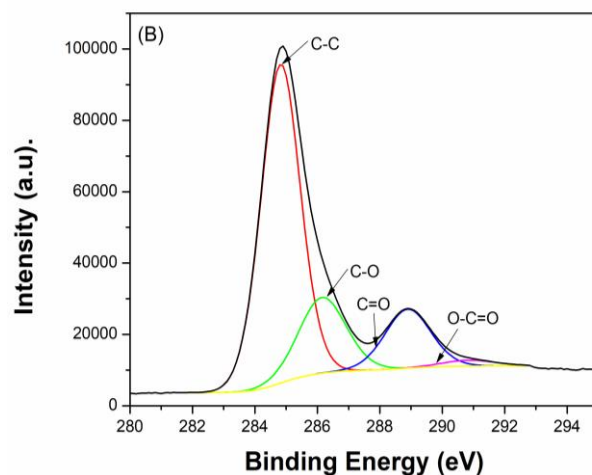
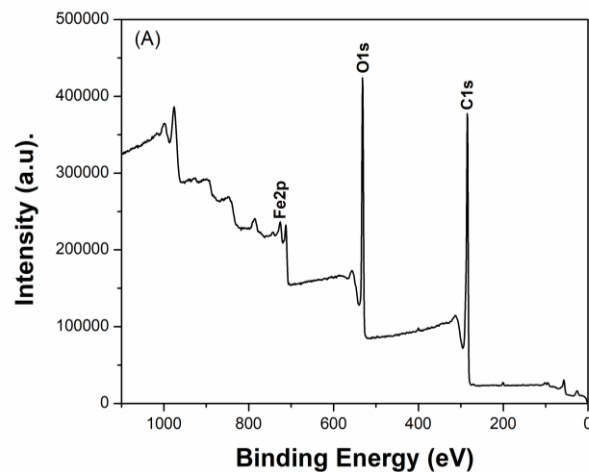
Bảng 2. Các thông số đặc trưng của vật liệu Fe-BTC

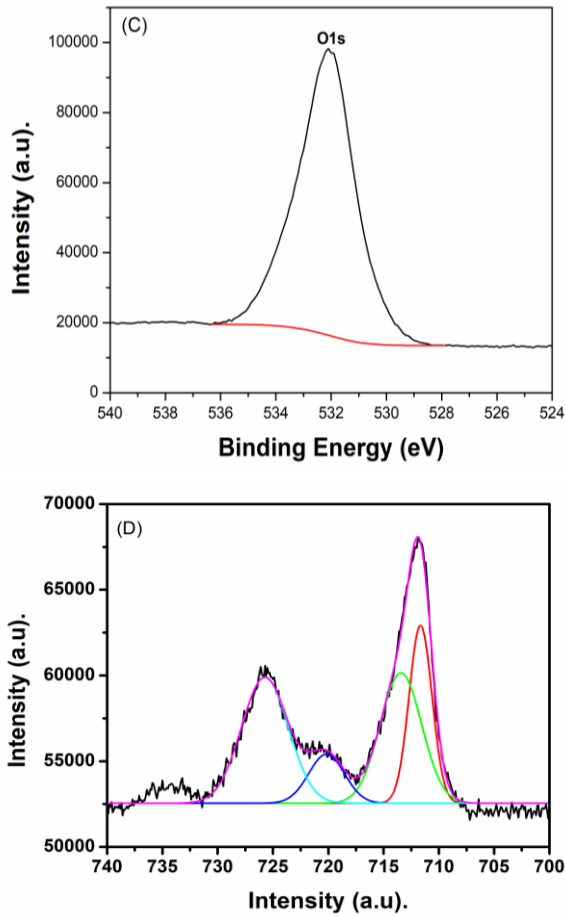
Vật liệu	Diện tích bề mặt (BET-m ² /g)	Tổng thể tích mao quản (cm ³ /g)	Độ rộng mao quản trung bình (nm)
Fe-BTC-10	513	0,30	2,7
Fe-BTC-20	853	0,51	3,3
Fe-BTC-30	1258	0,99	4,3
Fe-BTC-40	1049	0,65	2,9

Từ bảng 2 cho thấy Fe-BTC tổng hợp ở các thời gian khác nhau có diện tích bề mặt riêng lớn 513-1258 m²/g, thể tích mao quản lớn 0,30-0,99 cm³/g và độ

rộng mao quản trung bình 2,7 – 4,3 nm. Qua bảng 2 cho thấy khi tăng thời gian phản ứng từ 10 đến 30 phút diện tích bề mặt và thể tích mao quản tăng lần lượt từ 463 lên 1258 m²/g và 0,3 lên 0,99 cm³/g. Điều này được giải thích bởi khi tăng thời gian tổng hợp các tinh thể Fe-BTC dần hoàn thiện, cấu trúc ổn định hơn và các hạt có kích thước đồng đều hơn so với các mẫu Fe-BTC-10 và Fe-BTC-20. Tuy nhiên, khi tăng thời gian phản ứng từ 30 phút lên 40 phút, diện tích bề mặt và thể tích mao quản vật liệu Fe-BTC giảm từ 1258 xuống 1049 m²/g và 0,99 xuống 0,65 cm³/g. Điều này được giải thích bởi khi tăng thời gian phản ứng lên 40 phút, vật liệu Fe-BTC có xu hướng co cụm thành các hạt có kích thước lớn, kích thước không đồng đều dẫn kết diện tích bề mặt và thể tích mao quản giảm [14]. Như vậy, vật liệu Fe-BTC-30 có diện tích bề mặt lớn cùng với độ rộng mao quản lớn sẽ tạo điều kiện thích hợp cho sự khuếch tán nhanh các chất bị hấp phụ tới các tâm hấp phụ trong vật liệu hấp phụ, qua đó làm tăng dung lượng hấp phụ.

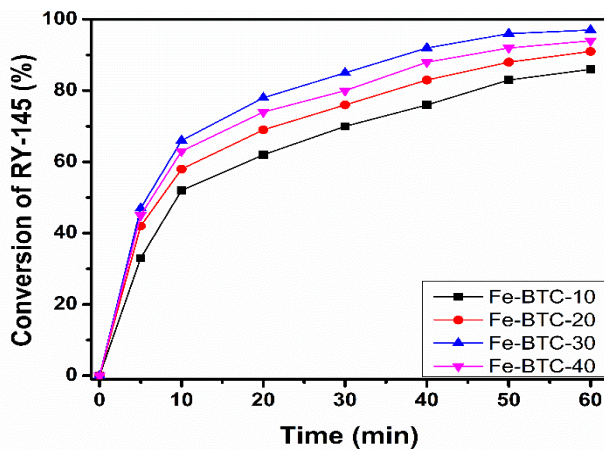
Các peak có năng lượng ở 711,66eV và 725,73 eV đặc trưng cho cấu trúc Fe³⁺ [19].





Hình 6: Kết quả XPS vật liệu Fe-BTC-30 (A) phổ tổng; (B) Phổ C1s; (C) phổ O1s và (D) phổ Fe2p

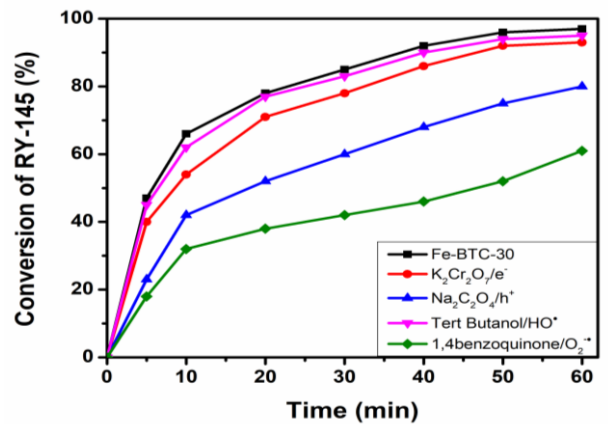
Như vậy, vật liệu Fe-BTC tồn tại cả hai trạng thái Fe^{3+} và Fe^{2+} trong cấu trúc vật liệu MOFs. Sự xuất hiện của pha Fe^{3+} được giải thích bởi nguồn nguyên liệu $FeCl_2$ sử dụng để tổng hợp vật liệu không bền, dễ bị oxi hóa thành $FeCl_3$, do vậy có sự xuất hiện của pha Fe^{3+} trong vật liệu Fe-BTC.



Hình 7A: Hoạt tính xúc tác Fe-BTC tổng hợp ở các thời gian khác nhau

Qua hình 7A cho thấy các mẫu Fe-BTC tổng hợp ở các thời gian khác nhau có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng phân hủy RY-145. Độ chuyển hóa RY-145 của vật liệu Fe-BTC tổng hợp ở các thời gian khác nhau sau 60 phút phản ứng phân hủy thuốc nhuộm RY-145 có hiệu suất là 86,89%; 91,12; 98,22 và 94,12% tương ứng với vật liệu Fe-BTC-10; Fe-BTC-20,; Fe-BTC-30 và Fe-BTC-40. Như vậy, khi tăng thời gian tổng hợp thủy nhiệt siêu âm từ 10-30 phút, độ chuyển hóa RY-145 tăng từ 86,89% lên 98,22%. Tuy nhiên, khi tăng thời gian tổng hợp từ 30 phút lên 40 phút hiệu suất phản ứng tăng giảm từ 98,22% xuống 94,12%. Điều này được giải thích là khi kéo dài thời gian phản ứng, các tinh thể Fe-BTC hình thành bị co cụm vào với nhau tạo thành các hạt có kích thước lớn, và diện tích bề mặt, đường kính mao quản giảm làm giảm hoạt tính xúc tác (ảnh SEM hình 3 và bảng 2).

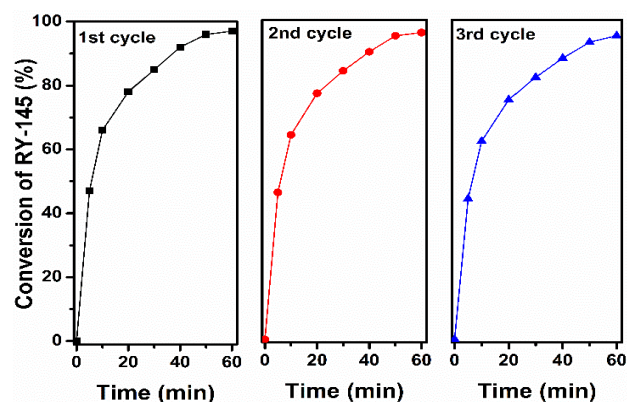
Cơ chế quang xúc tác phân hủy RY-145 bằng vật liệu Fe-BTC đã được nghiên cứu thông qua phương pháp thăm dò hóa học gián tiếp, sử dụng các tác nhân hóa học có vai trò bắt giữ các dạng hoạt động được tạo ra trong giai đoạn đầu của quá trình quang xúc tác. BQ, $Na_2C_2O_4$, $K_2Cr_2O_7$, và TBA được sử dụng làm gốc bẫy để bắt gốc anion superoxide ($O_2^{\cdot-}$), lỗ trống (h^+), điện tử (e^-) và gốc hydroxyl tự do (HO^{\cdot}) [20]. Kết quả (Hình 7B) cho thấy hiệu suất phân hủy RY-145 chỉ bị giảm nhẹ khi thêm TBA và $K_2Cr_2O_7$. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy RY-145 giảm đáng kể khi có mặt $Na_2C_2O_4$ và BQ. Kết quả này chỉ ra rằng h^+ và $O_2^{\cdot-}$ là các tác nhân phân hủy RR-195 chủ yếu.



Hình 7B: Các thí nghiệm bẫy các tác nhân phân hủy RY-145 của vật liệu Fe-BTC-30

Tính ổn định của vật liệu Fe-BTC được đánh giá bằng quá trình loại bỏ RY-145. Vật liệu Fe-BTC có hoạt tính xúc tác cao ở các chu kỳ phản ứng khác nhau được trình bày trong hình 8. Như đã thấy trong hình 8, hiệu quả loại bỏ RY-145 gần như duy trì sau 3 chu kỳ phản ứng. Điều này cho thấy rõ tính ổn định cao của hoạt

động xúc tác quang của vật liệu Fe-BTC và nó có thể được tái sử dụng. Như vậy, vật liệu Fe-BTC bằng phương pháp siêu âm thực sự đóng góp cho sự phát triển bền vững và hóa học xanh.



Hình 8: Độ bền xúc tác Fe-BTC sau các lần tái sinh xúc tác

Kết luận

Vật liệu nano Fe-BTC được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt với sự trợ giúp của siêu âm. Từ hình ảnh SEM, cho thấy các hạt Fe-BTC kích thước hạt 10 -30nm và có diện tích bề mặt cao (1258 m²/g) Vật liệu Fe-BTC-30 cho thấy hiệu quả loại bỏ RY-145 cao đạt 98,22% sau 60 phút phản ứng. Vật liệu Fe-BTC cho thấy độ ổn định cao trong quá trình loại bỏ RY-145 sau 3 chu kỳ tái sinh.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học & Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED). Mã số tài trợ 104.06-2019.23.

Tài liệu tham khảo

- Benjamin Edem Meteku, Jiankun Huang, Jingbin Zeng, Fazle Subhan, Fan Feng, Yu Zhang, Zhiwei Qiu, Sobia Aslam, Geyin Li, Zifeng Yana, *Coordination Chemistry Reviews*, 413 (2020) 213261. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213261>
- Peng Li, Su-Young Moon, Mark A. Guelta, Lu Lin, Diego A. Gómez-Gualdrón, Randall Q. Snurr, Steven P. Harvey, Joseph T. Hupp, and Omar K. Farha. *ACS Nano* 10 (2016) 9174–9182. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b04996>
- Wenlong Xua, Kedar Bahadur Thapa, Qiangjua Zhenlan Fang, Wei Huang, *Coordination Chemistry Reviews*, 373 (2018) 199–232. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.014>
- Bingqing Wang, Wenxian Liu, Weina Zhang & Junfeng Liu, *Nano Res.* 10 (2017) 3826–3835. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1595-2>
- Zheng-ping Wu, Ming-xue Wang, Li-jiao Zhou, Zhou-lan Yina, Jin Tani, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24 (2014) 3722–3731. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63521-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63521-4)
- Hoa T. Vu, Manh B. Nguyen, Tan M. Vu, Giang H. Le, Trang T. T. Pham, Trinh Duy Nguyen & Tuan A. Vu *Topics in Catalysis*, (2020). <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01289-w>
- Diring S, Furukawa S, Takashima, *Chem Mater* 22 (2010) 4531–4538. <https://doi.org/10.1021/cm101778g>
- Tuan. A. Vu, Giang. H. Le, Canh. D. Dao, Lan. Q. Dang, Kien. T. Nguyen, Phuong. T. Dang, Hoa. T. K. Tran, Quang. T. Duong, Tuyen. V. Nguyen and Gun. D. Lee, *RSC Adv.* 40 (2014) 41185–41194. <https://doi.org/10.1039/C4RA06522K>
- Tuan A Vu, Giang H Le, Hoa T Vu, Kien T Nguyen, Trang T T Quan, Quang K Nguyen, Hoa T K Tran, Phuong T Dang, Loi D Vu and Gun D Lee, *Mater Res Express* 4 (2017) 35038. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6079>
- Xiaocheng Liu, Yaoyu Zhou, Jiachao Zhang, Lin Tang, Lin Luo, Guangming Zeng *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 20255–20275. <https://doi.org/10.1021/acscami.7b02563>
- Fernando Martínez, Pedro Leo, Gisela Orcajo, Manuel Díaz-Garcí. *Catal. Today* 313 (2018) 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.002>
- Tirusew Araya, Chun-cheng Chen, Man-kejiabc DavidJohnson, Ruiping Li, Ying-ping Huang, *Opt. Mater. (Amst)* 64 (2017) 512–523. <https://doi.org/10.1016/j.joptmat.2016.11.047>
- Luisa Sciortino, Antonino Alessi, Fabrizio Messina, Gianpiero Buscarino, and Franco Mario Gelardi, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 7826–7830. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01336>
- Jung-Sik Choi, Won-Jin Son, Jahoen Kim, Wha-Seung Ahn, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116 (2008) 727–731. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.04.033>
- Jiashen Meng, Xiong Liu, Chaojiang Niu, Quan Pang, Jiantao Li, Fang Liu, Ziang Liua and Liqiang Mai *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 3142–3186. <https://doi.org/10.1039/C9CS00806C>
- Manh B. Nguyen, Giang H. Le, Trang T. T. Pham, Giang T. T. Pham, Trang T. T. Quan, Trinh Duy Nguyen, and Tuan A. Vu. *Journal of Nanomaterials*, 4593054 (2020) 11. <https://doi.org/10.1155/2020/4593054>
- Jun Cheng, Xiaoxu Xuan, Xiao Yang, Junhu Zhou and Kefa Cen, *SC Adv*, 8 (2018) 32296–32303. <https://doi.org/10.1039/C8RA05964K>
- Han Qian, Wang Zumin, Chen Xiaoyu, Jiao Chuangwei, Li Haiyan and Yu Ranbo, *Chem. Res. Chinese Universities*, 35 (2019) 564–569. <https://doi.org/10.1007/s40242-019-8415-z>
- Alma D. Salazar-Aguilar, Gonzalo Vega, Jose A. Casas, Sofía Magdalena Vega-Díaz, Ferdinando Tristan, David Meneses-Rodríguez, Manuel Belmonte and Asunción Quintanilla, *Catalysts* 10 (2020) 172. <https://doi.org/10.3390/catal10020172>
- Vinh Huu Nguyen, Trinh Duy Nguyen & Tuyen Van Nguyen, *Topics in Catalysis*. (2020). <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01271-6>