



Tổng hợp vật liệu Fe/H-ZSM-5 bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học và ứng dụng để phân hủy thuốc nhuộm hoạt tính

Synthesis of Fe/H-ZSM-5 material by chemical vapor deposition method and its application for degradation of reactive dye

Phạm Thị Thu Giang^{1*}, Nguyễn Kế Quang², Dương Anh Thanh², Nguyễn Bá Mạnh^{2*}

¹ Khoa Công nghệ Hóa- Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

² Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt- Cầu Giấy- HN

*Email: phamthugiang78@gmail.com, nguyenbamanhmdc@gmail.com

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 01/9/2020

Accepted: 20/12/2020

Keywords:

nano H-ZSM-5, Fe/H-ZSM-5,
 Photocatalytic, Photo-fenton

ABSTRACT

Fe containing nano ZSM-5 composites (Fe/H-ZSM-5) were successfully prepared by chemical vapor deposition method. The physical properties of Fe/H-ZSM-5 were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption-desorption isotherm (BET) analysis. Effects of pH and H₂O₂ concentration were investigated. The best conditions were found to be pH of 3; 0.3 g.L⁻¹ catalyst and reaction time of 60 min at room temperature. The novel Fe/H-ZSM-5 composite exhibited highly photocatalytic performance of RR-195 degradation and the conversion reached to the value of 92.3 % for after 60 min of reaction.

Giới thiệu chung

Ô nhiễm môi trường nước là một thách thức lớn đối với các nước đang phát triển như Việt Nam. Một trong những tác nhân nguy hại khó xử lý trong môi trường nước là các chất hữu cơ độc hại như thuốc nhuộm dệt vải [1]. Hiện nay, các phương pháp hóa lý (keo tụ, clo hóa, ozon hóa), sinh học, hấp phụ đã được sử dụng để loại bỏ các chất hữu cơ độc hại ra khỏi môi trường nước [2]. Tuy nhiên, các phương pháp này không thể loại bỏ triệt để các chất hữu cơ độc hại ra khỏi môi trường nước. Quá trình oxy hóa nâng cao (AOP) nổi lên như là công nghệ đầy hứa hẹn để loại bỏ các hợp chất độc hại và không phân hủy trong nước. Quá trình oxy hóa nâng cao hoạt động ở nhiệt độ và áp suất môi trường để tạo ra các gốc oxy hóa mạnh (\bullet OH) có thể

phân hủy hoàn toàn các hợp chất hữu cơ thành các sản phẩm không độc hại (CO₂ và H₂O) [3]. Các oxit sắt được sử dụng cho phản ứng Fenton do hiệu quả loại bỏ các chất hữu cơ độc hại cao, giá thành rẻ, dễ thu hồi và chi phí thấp [4]. Tuy nhiên, nhược điểm của việc sử dụng các oxide kim loại là khó thu hồi và khả năng hấp phụ kém do diện tích bề mặt thấp và hay bị kết tụ trong huyền phù. Hơn nữa, hạn chế của các chất bán dẫn (TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃) ... là có năng lượng vùng cấm cao, tốc độ tái kết hợp electron và lỗ trống quang sinh nhanh nên hoạt tính của chúng bị hạn chế [5]. Gần đây, các vật liệu mao quản trung bình như MCM-41, SBA-15, than hoạt tính, zeolit và vật liệu khung cơ kim đã được sử dụng rộng rãi làm chất mang do cấu trúc linh hoạt của chúng và độ xốp cao để đạt được các vị trí hoạt động nhiều hơn trên một đơn vị diện

tích, do đó tốc độ phản ứng quang xúc tác cao hơn [3-5]. Chất mang H-ZSM-5 tạo điều kiện cho sự hình thành các ion kim loại (M^{n+}), sự phân tán oxit kim loại (M_xO_y), và các hạt nano kim loại (M^0). H-ZSM-5 nổi lên như là một chất mang không thể thay thế do có diện tích bề mặt cao, ổn định thủy nhiệt, có tính acid. Do đó, H-ZSM-5 được sử dụng làm xúc tác, hấp phụ, cảm biến sinh học và phân phối thuốc có kiểm soát, chất mang [6]. Tuy nhiên, thước mao quản thuộc loại vi mao quản (<2 nm) và kích thước hạt lớn (μm) nên H-ZSM-5 còn hạn chế quá trình khuếch tán. Để nâng cao hiệu quả trong quá trình khuếch tán, vật liệu H-ZSM-5 có kích thước hạt nano, cấu trúc mao quản trung bình (mesoporous) được quan tâm nghiên cứu trong thời gian gần đây. Trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp vật liệu nano H-ZSM-5 bằng phương pháp thủy nhiệt. Sau đó, biến tính H-ZSM-5 với sắt bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học. Vật liệu Fe/H-ZSM-5 được sử dụng làm chất xúc tác quang hóa để xử lý chất màu hoạt tính RR-195.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất sử dụng gồm Tetraethyl orthosilicate (TEOS, 99% Merck), tetrapropylammonium hydroxide (TBAOH, 40% Sigma Aldrich), Natri hidroxit (NaOH, 99% Trung Quốc), ammoniac (25%, Trung Quốc), Aluminiumisopropylat $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$, 98% Sigma Aldrich) và Iron(III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97% Trung Quốc).

Tổng hợp vật liệu Fe/H-ZSM-5

Tổng hợp chất mang H-ZSM-5: H-ZSM-5 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Hỗn hợp gồm TEOS, TPAOH, NaOH và nước được khuấy với nhau trong 3h. Thành phần mol của gel cuối cùng là $20\text{SiO}_2 : 0,5 \text{Al}_2\text{O}_3 : 3\text{TPABr} : 1,5 \text{Na}_2\text{O} : 200 \text{H}_2\text{O}$. Hỗn hợp gel được khuấy với tốc độ 200 vòng/phút và kết tinh 120°C trong 24 h. Sau khi tổng hợp, bột được rửa và lọc ly tâm nhiều lần bằng nước. Sản phẩm Na-ZSM-5 được làm khô ở 90°C qua đêm. Sau đó, nung trong lò nung trong không khí ở 500°C , trong 6 h để loại bỏ các phân tử mẫu ra khỏi cấu trúc Na-ZSM-5. Sau khi nung, zeolit thu được ở dạng Na-ZSM-5. Zeolit được trao đổi ion với dung dịch NH_4NO_3 (1 M) trong bốn lần. Mỗi bước trao đổi ion được thực hiện ở 90°C trong 6h. Sau mỗi bước, bột zeolit được tách bằng cách lọc chân không và làm khô ở 90°C trong 12 giờ. Sau đó, nung ở 500°C trong 6 h để thu được H-ZSM-5.

Tổng hợp vật liệu Fe/H-ZSM-5: Một lượng thích hợp H-ZSM-5 và $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được đặt ở mỗi bên của lò phản ứng thạch anh với bông thủy tinh đặt ở giữa tường. Nitơ được đưa từ từ vào ống phản ứng với tốc độ 60 mL/phút trong 15 phút để loại bỏ tất cả oxy có trong hệ thống phản ứng. Phản ứng được thực hiện ở 500°C , tại nhiệt độ này $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sẽ thăng hoa và theo dòng khí mang là N_2 đi qua lớp bông thủy tinh vào khoang chứa chất mang H-ZSM-5. Tại khoang chứa chất mang, các ion Fe sẽ bị lắng đọng lên trên bề mặt chất mang H-ZSM-5. Phản ứng được thực hiện trong 2h với tốc độ tăng tốc $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, kết thúc phản ứng thu được vật liệu Fe/H-ZSM-5.

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 2θ $1-10^\circ$ và $10-80^\circ$ (D8 ADVANCE, Bruker, Đức) sử dụng Cu $K\alpha_1$ bức xạ đồng ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), tốc độ quét $3^\circ/\text{min}^{-1}$. Diện tích bề mặt của các mẫu vật liệu được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ N_2 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.

Đánh giá hoạt tính xúc tác bằng phản ứng phân hủy RR-195

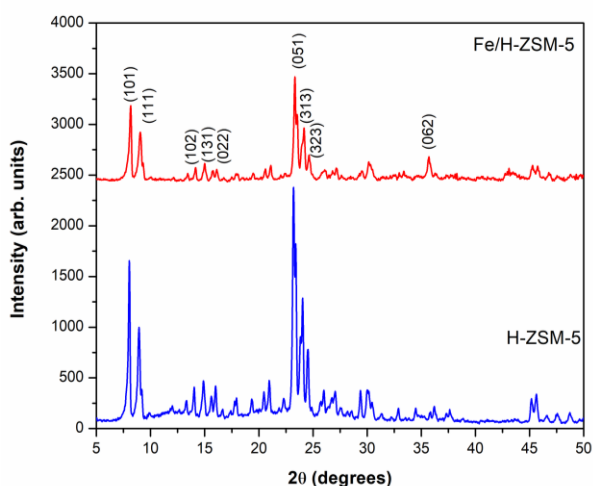
Các thí nghiệm phân hủy quang được thực hiện trong lò phản ứng thủy tinh pyrex chứa 100 ml dung dịch RR-195 (100 mg/L), 40 mg Fe/H-ZSM-5. Hỗn hợp được chiếu sáng bằng cách sử dụng nguồn sáng mô phỏng công suất 30W. Khoảng cách giữa đèn và dung dịch là 15 cm, nhiệt độ của dung dịch và nhiệt độ phòng (25°C). Trong phản ứng Photo-Fenton, dung dịch RR-195 được thu thập trong khoảng thời gian 10 phút. Nồng độ của RR-195 được xác định và hiệu chuẩn bằng sự thay đổi cường độ của cực đại hấp thụ ở bước sóng 540 nm bằng máy đo quang phổ Vis Lambda 35 UV [7].

Độ chuyển của RR-195 (%) được tính theo công thức:
$$\chi = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100$$

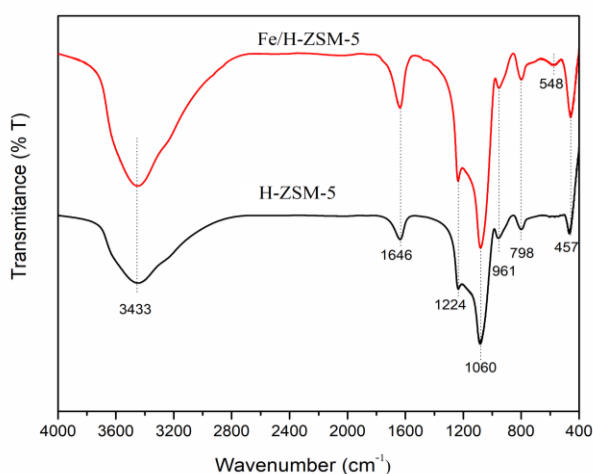
Trong đó C_0 và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ thuốc nhuộm RR-195 tại thời điểm t. Độ ổn định của chất xúc tác cũng được nghiên cứu, chất xúc tác đã qua sử dụng được rửa sạch bằng nước nhiều lần và tách ra bằng cách ly tâm ở 8000 vòng/phút, sau đó sấy khô ở 80°C qua đêm

Kết quả và thảo luận

Kết quả XRD vật liệu H-ZSM-5 và Fe/H-ZSM-5 được thể hiện trong Hình 1. Các vật liệu tổng hợp xuất hiện các peak đặc trưng của cấu trúc MFI với các đỉnh ở $2\theta \sim 7,9; 9,04, 13,59, 14,19, 15,14, 15,91, 23,38, 24,16, 25,63$ và $30,18$ tương ứng với mặt phẳng phản xạ (101), (111), (102), (112), (131), (022), (051), (313), (323) và (062) [8]. Các peak đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu H-ZSM-5 có cường độ lớn, cân đối, cấu trúc ổn định. Tuy nhiên, cường độ của các đỉnh nhiễu xạ trong Fe/H-ZSM-5 thấp hơn so với H-ZSM-5, điều này có thể do sự hình thành oxit sắt bên trong các mao quản H-ZSM-5. Mẫu vật liệu Fe/H-ZSM-5 không có sự xuất hiện của các pha Fe_2O_3 trong giản đồ XRD. Điều này được giải thích bởi hàm lượng Fe đưa vào mẫu chỉ chiếm 1,98 % khối lượng vật liệu và phân tán đồng đều của pha Fe_2O_3 trong mẫu vật liệu nên giản đồ XRD không xuất hiện pha Fe_2O_3 .



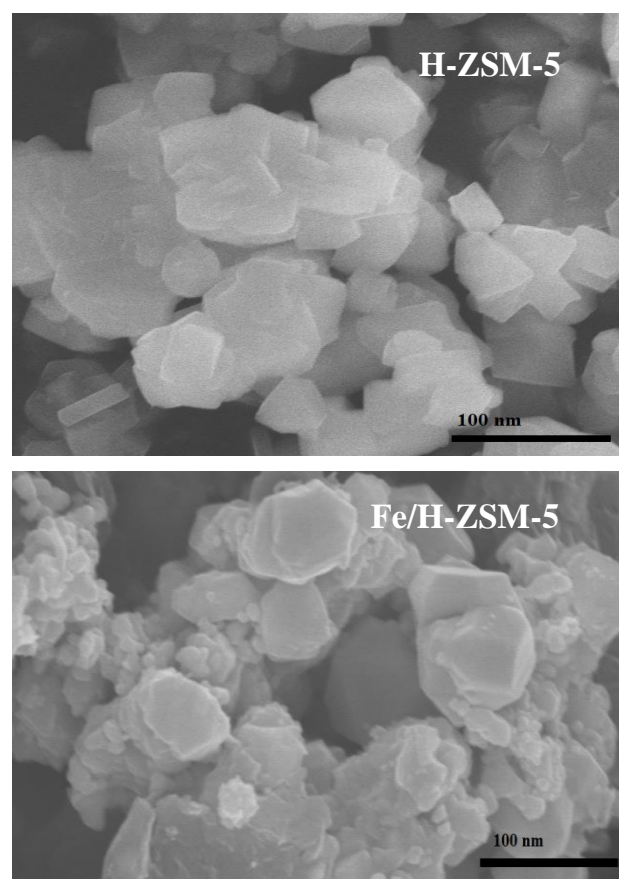
Hình 1: Kết quả XRD vật liệu H-ZSM-5, Fe/H-ZSM-5



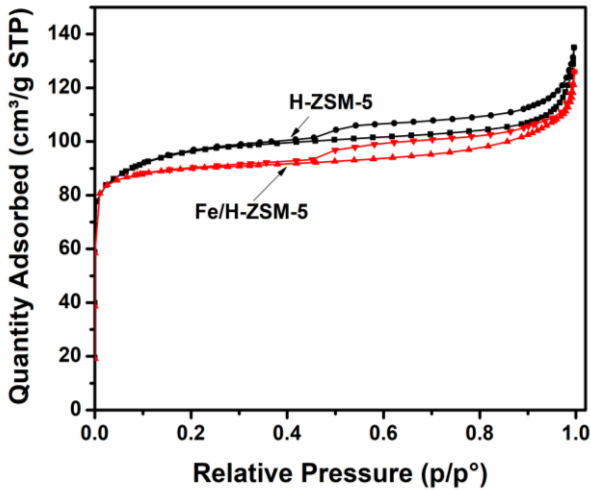
Hình 2: Phổ hồng ngoại FTIR vật liệu H-ZSM-5 và Fe/H-ZSM-5

Phổ FTIR hình 2 cho thấy sự tồn tại của các nhóm Si-OH (3433 cm^{-1}). Dải hấp thụ ở số sóng 1646 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng H-O-H của nước trong vật liệu. Dải hấp thụ ở số sóng 1060 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng Si-O-Si và dải hấp thụ ở số sóng 798 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn Si-O-Si. Các dải hấp thụ ở số sóng tại 457 và 961 cm^{-1} đặc trưng cho dao động Si-O (tứ diện) và Si-OH kéo dài [9]. Một số tác giả cũng chỉ ra rằng dải hấp thụ ở số sóng ở 961 cm^{-1} đặc trưng cho sự thay thế Al^{3+} vào khung mạng Si^{4+} [10]. Dải hấp thụ ở số sóng tại 548 cm^{-1} đặc trưng cho dao động Fe-O [11].

Ảnh SEM Hình 3 cho thấy các hạt H-ZSM-5 có kích thước hạt nhỏ, khoảng 40-60 nm. Ảnh SEM vật liệu Fe/H-ZSM-5 có thể quan sát được các hạt oxit sắt hình giả cầu, có kích thước 10 nm, xem kỹ trên bề mặt chất mang H-ZSM-5. Các hạt oxit sắt phân bố khá đồng đều trên bề mặt chất mang ZSM-5. Trong nghiên cứu của Bouchra và cộng sự [12] đã tổng hợp vật liệu Fe/H-ZSM-5 có các hạt oxit sắt có kích thước lớn (vài μm). Như vậy, phương pháp lắng đọng hơi hóa học được ứng dụng để tổng hợp vật liệu Fe/H-ZSM-5 có ưu việt hơn so với các phương pháp tẩm, sol-gel do tạo ra các hạt oxit có kích thước hạt rất nhỏ, lắng đọng trên bề mặt chất mang H-ZSM-5.



Hình 3: Ảnh SEM của H-ZSM-5 và Fe/H-ZSM-5

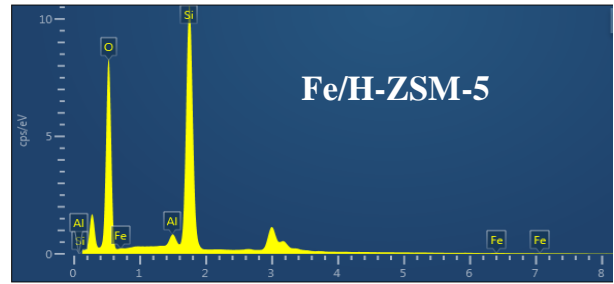
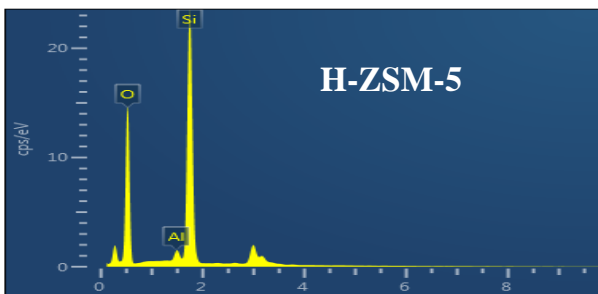


Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ của vật liệu H-ZSM-5, Fe/H-ZSM-5

Bảng 1: Các thông số đặc trưng của vật liệu H-ZSM-5 và Fe/H-ZSM-5

Mẫu	(S _{BET}) m ² /g	V _{pore} (cm ³ /g)	D _{BH} (nm)
H-ZSM-5	306	0,202	6,6
Fe/H-ZSM-5	278	0,187	5,3

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ (BET) của vật liệu H-ZSM-5, Fe/H-ZSM-5 thuộc dạng IV phân loại theo IUPAC, với vùng trễ tương ứng với sự ngưng tụ mao quản, đặc trưng cho cấu trúc vật liệu có mao quản trung bình. Qua đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ (BET) của các vật liệu cho thấy vùng trễ của mẫu Fe/H-ZSM-5 không thay đổi khi đưa Fe lên bề mặt H-ZSM-5. Qua bảng 1 cho thấy diện tích bề mặt của mẫu H-ZSM-5 cao, đạt 306 m²/g và thể tích mao quản 0,202 cm³/g, đường kính mao quản 6,6 nm. Khi đưa các tâm hoạt động chứa Fe lên bề mặt H-ZSM-5 thì diện tích mao quản, thể tích mao quản, và đường kính mao quản giảm. Giải thích cho hiện tượng này, do các oxit kim loại phân tán trên các mao quản H-ZSM-5 nên các thông số đặc trưng giảm.



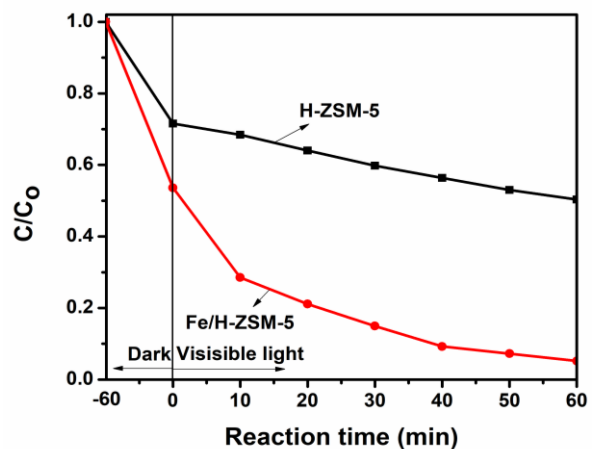
Hình 5: Phổ EDS của chất mang H-ZSM-5 và Fe/H-ZSM-5

Bảng 2: Thành phần % khối lượng của H-ZSM-5 và Fe/H-ZSM-5

Mẫu	Si	O	Al	Fe	Tổng
H-ZSM-5	39.5	59.01	1.49	-	100
Fe/H-ZSM-5	38.15	58.60	1.35	1.90	100

Qua Hình 5 và Bảng 2 cho thấy vật liệu H-ZSM-5 và Fe/H-ZSM-5 có thành phần chủ yếu là Si và O. Hàm lượng Al và Fe chiếm hàm lượng nhỏ trong mẫu. Như quan sát ở hình 1, giản đồ XRD vật liệu Fe/H-ZSM-5 không thấy sự xuất hiện của pha Fe, tuy nhiên giản đồ EDS đã chứng minh sự có mặt của Fe trong mẫu H-ZSM-5. Điều này được giải thích bởi sự phân tán đồng đều các hạt oxit Fe trên bề mặt H-ZSM-5, các hạt oxit sắt có kích thước hạt nhỏ (< 10 nm) dưới ngưỡng phát hiện của phương pháp XRD [12].

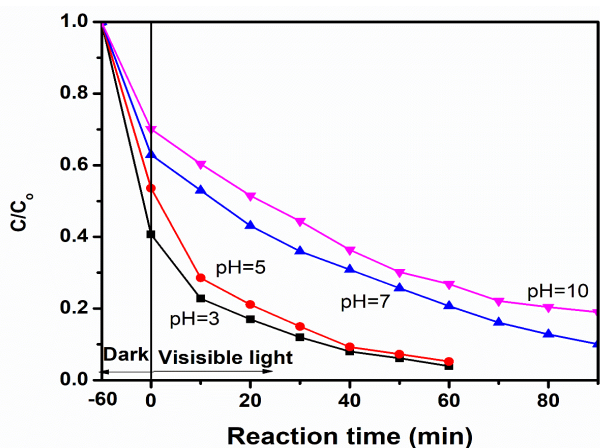
Để so sánh hoạt tính xúc tác của các hệ xúc tác tổng hợp được gồm: H-ZSM-5 và Fe/H-ZSM-5 trong quá trình phân hủy RR-195 được thực hiện ở điều kiện: nồng độ RR-195 ban đầu là 100 mg/L; lượng xúc tác 0,4 g/L; 0,3 mL H₂O₂/100 mL RR-195; pH: 5; nhiệt độ 25 °C và chiếu sáng trong 60 phút. Khoảng cách đèn đến bề mặt thoáng và cường độ sáng được cố định. Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác H-ZSM-5 và Fe/H-ZSM-5 được thể hiện trên hình 6



Hình 6: Đánh giá hoạt tính xúc tác H-ZSM-5 và Fe/H-ZSM-5

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.011>

Hình 6 cho thấy chất mang H-ZSM-5 và vật liệu Fe/H-ZSM-5 có khả năng hấp phụ RR-195 cao, đạt lần lượt 28,41% và 46,39% sau 60 phút. Như vậy, khi đưa sắt lên bề mặt chất mang H-ZSM-5 hiệu suất hấp phụ RR-195 của vật liệu Fe/H-ZSM-5 tăng. Khả năng hấp phụ RR-195 của vật liệu Fe/H-ZSM-5 tăng do sự tăng điện tích anion trên bề mặt chất hấp phụ và do đó tăng lực hút tĩnh điện giữa chất hấp phụ và thuốc nhuộm dẫn đến khả năng hấp phụ tăng [13]. Sau 60 phút phản ứng quang xúc tác, hiệu suất chuyển hóa RR-195 của chất mang H-ZSM-5 rất thấp, đạt 50,03%. Vật liệu Fe/H-ZSM-5 có hiệu suất chuyển hóa RR-195 đạt 94,37% sau 60 phút phản ứng. Điều này cho thấy Fe kết hợp với các nhóm cacboxil tạo Fe(OH)₂, FeO... làm cho tâm quang hóa mạnh nhất khi hàm lượng Fe trong mẫu đó cao, từ đó phản ứng với H₂O₂ tạo gốc $\cdot\text{OH}$ nhiều hơn làm cho hiệu suất phản ứng cao hơn [14].



Hình 7: Ảnh hưởng của pH đến hiệu độ chuyển hóa RR-195

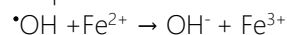
Vật liệu Fe/H-ZSM-5 trong quá trình phân hủy RR-195 được thực hiện ở điều kiện: nồng độ RR-195 ban đầu là 100 mg/L; lượng xúc tác 0,4 g/l; 0,3 mL H₂O₂/100 mL dung dịch RR-195; pH: 3; 5; 7 và 10, ở nhiệt độ 25 °C và chiếu sáng trong 60 phút. Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác Fe/H-ZSM-5 được thể hiện trên hình 7.

Hình 7 cho thấy giá trị pH đóng vai trò quan trọng đối với sự phân hủy của RR-195 do ảnh hưởng đáng kể đến điện tích bề mặt của Fe₂O₃. Ở pH = 3 trong thời gian 60 phút, hiệu suất chuyển hóa RR-195 đạt 96,1%. Ở pH = 5 trong thời gian 60 phút thì hiệu suất chuyển hóa đạt 94,38% và ở pH = 7 thì hiệu suất là 90,15% sau 90 phút. Khi tăng giá trị pH >7 hiệu suất chuyển hóa của phản ứng giảm mạnh. Ở pH = 10, khi kéo dài thời gian phản ứng tới 90 phút thì hiệu suất mới đạt 80,45%. Như vậy, ở pH thấp thuốc nhuộm hoạt tính RR-195 là anion tương tác lực hút tĩnh điện với Fe₂O₃ tích điện dương do đó hiệu suất chuyển hóa cao hơn ở

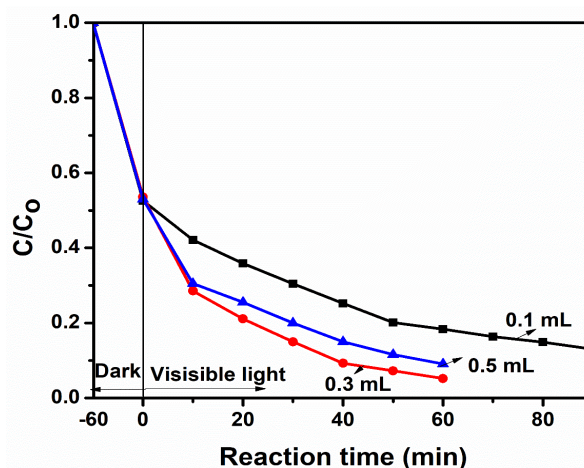
pH cao [15]. Bên cạnh đó pH ảnh hưởng mạnh đến sự hấp phụ của thuốc nhuộm anion trên bề mặt xúc tác, độ che phủ bề mặt xúc tác cũng ảnh hưởng đáng kể đến sự hấp phụ giữa bề mặt xúc tác và thuốc nhuộm. Sự hấp phụ RR-195 trên bề mặt xúc tác làm tăng các điện tích âm, điều này hạn chế tốc độ hấp phụ của các ion thuốc nhuộm. Mặt khác, kích thước hạt của chất xúc tác phụ thuộc rất nhiều vào độ pH trong pha nước [15]. Ở pH trung tính, sự kết tụ của các hạt nano Fe₂O₃ trong pha nước đã xảy ra. Ở môi trường pH axit tạo điều kiện cho kích thước hạt nano Fe₂O₃ giảm do lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt giảm và sự kết tụ sẽ bị hạn chế. Hơn nữa, môi trường axit rất thuận lợi cho quá trình tạo gốc hydroxyl tự do $\cdot\text{OH}$ theo phản ứng.



Trong khi ở môi trường pH cao, quá trình kết tụ Fe³⁺ xảy ra nhanh hơn quá trình oxi hóa của phản ứng sau:



Từ đó làm giảm nguồn tạo ra Fe²⁺, làm hạn chế tốc độ phản ứng phản ứng sinh ra $\cdot\text{OH}$. Tóm lại, pH ảnh hưởng đến cả trạng thái bề mặt của vật liệu và sự ion hóa của thuốc nhuộm trong phản ứng phân hủy RR-195. Trong phản ứng này, pH = 3 là môi trường tốt cho sự phân hủy của RR-195. Tuy nhiên, sau 60 phút phản ứng hiệu suất xử lý RR-195 ở pH=5 và pH=3 chênh lệch nhau không quá lớn (1,72%) nên nhóm nghiên cứu chọn pH =5 cho khảo sát ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂.



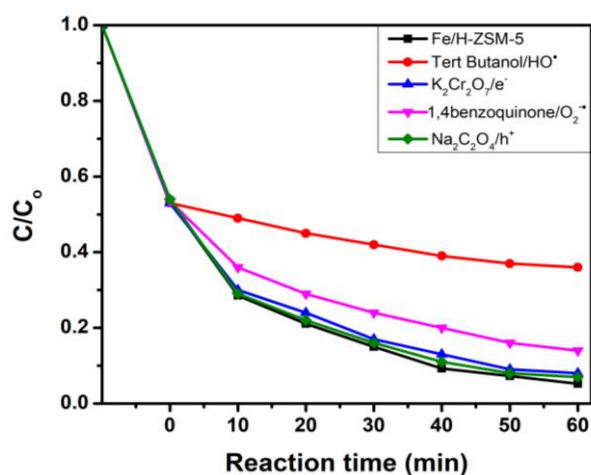
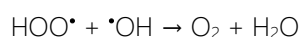
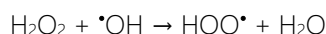
Hình 8: Ảnh hưởng của H₂O₂ đến hiệu quả xử lý RR-195 trên hệ xúc tác Fe/H-ZSM-5

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ trong quá trình phân hủy RR-195 được thực hiện ở điều kiện: nồng độ RR-195 ban đầu là 100 mg/L; lượng xúc tác 0,4g/l; thể tích H₂O₂ trong 100ml dung dịch RR-195 là 0,1 mL 0,3mL và 0,5 mL; pH: 5, ở nhiệt độ 25 °C và chiếu sáng trong 90 phút. Khoảng cách đèn đến bề mặt thoáng

và cường độ sáng được cố định. Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác Fe/H-SZM-5 được thể hiện trên hình 8.

Quan sát hình 8 cho thấy, nồng độ H_2O_2 đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy của RR-195 vì nó ảnh hưởng đến quá trình sinh ra gốc tự do $\cdot\text{OH}$. Khi nồng độ H_2O_2 thấp (0,1 mL) quá trình phân hủy RR-195 diễn ra chậm, hiệu suất quá trình đạt 87,16 % sau 90 phút. Khi tăng nồng độ H_2O_2 lên 0,3 mL sau 60 phút hiệu suất quá trình tăng mạnh và đạt 94,38%.

Điều này là do các gốc $\cdot\text{OH}$ từ H_2O_2 được tạo ra nhiều làm thúc đẩy quá trình phản ứng dẫn đến tốc độ cũng như hiệu suất phân hủy tăng. Tuy vậy, khi tiếp tục tăng lượng H_2O_2 trong dung dịch (0,5 mL), lúc này H_2O_2 dư sẽ tác dụng với gốc $\cdot\text{OH}$ tạo thành gốc $\text{HOO}\cdot$ làm giảm hiệu suất quá trình phân hủy [16]. Ngoài ra nồng độ H_2O_2 cao cũng làm các tâm hoạt động của xúc tác bị no hóa (bão hòa) dẫn đến làm giảm tốc độ phản ứng.



Hình 9: Các thí nghiệm bẫy các gốc hoạt động trong phân hủy RR-195

Cơ chế quang xúc tác phân hủy RR-195 bằng vật liệu Fe/H-ZSM-5 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, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, và TBA được sử dụng làm gốc bẫy để bắt gốc anion superoxide ($\text{O}_2^{\cdot-}$), lỗ trống (h^+), điện tử (e^-) và gốc hydroxyl tự do ($\text{HO}\cdot$) [20]. Kết quả (Hình 9) cho thấy hiệu suất phân hủy RR-195 chỉ bị giảm nhẹ khi thêm $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ và $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy RR-195 giảm đáng kể khi có mặt TBA và BQ. Kết quả này chỉ ra rằng $\cdot\text{OH}$ và $\text{O}_2^{\cdot-}$ là các tác nhân phân hủy RR-195 chủ yếu.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu nano H-ZSM-5 bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu nano H-ZSM-5 có kích thước hạt 40 -60 nm, phân bố đồng đều, có diện tích bề mặt lớn ($306 \text{ m}^2/\text{g}$). Đã tổng hợp thành công vật liệu Fe/H-ZSM-5 bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học. Kết quả SEM cho thấy vật liệu H-ZSM-5 có các hạt oxit sắt có kích thước hạt khoảng 10 nm, xen kẽ trên chất mang H-ZSM-5.

Vật liệu Fe/H-ZSM-5 tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học có hiệu suất xử lý thuốc nhuộm RR-195 cao, đạt 96,1% ở điều kiện: nồng độ RR-195 ban đầu là 100 mg/L; lượng xúc tác là 0,4 g/L; H_2O_2 là 3mL/L; pH: 3; nhiệt độ 25 °C. Kết quả này mở ra khả năng ứng dụng phân hủy quang xúc tác trong xử lý chất hữu cơ độc hại.

Tài liệu tham khảo

1. Hoa T. Vu, Manh B. Nguyen, Tan M. Vu, Giang H. Le, Trang T. T. Pham, Trinh Duy Nguyen & Tuan A. Vu, Topics Catal.(2020) <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01289-w>
2. S. K. Jesudoss, J. Judith Vijaya, K. Kaviyarasu, L. John Kennedy, R. Jothi Ramalingam and Hamad A. Al-Lohedan, RSC Adv., 8(2018) 481. <https://doi.org/10.1039/C7RA11763A>
3. Tuan T Nguyen, Giang H Le, Chi H Le, Manh B Nguyen, Trang T T Quan, Trang T T Pham and Tuan A Vu, Mater. Res. Express, 5(2018) 11. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadce1>
4. A. De Stefanis, S. Kaciulis, L.Pandolfi, Micro. Meso. Mater., 99(2007) 140-148. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.08.033>
5. Xuan Nui Pham, Ba Manh Nguyen, Hoa Tran Thi, Huan Van Doan, Adv. Pow. Technol., 29(2018) 1827-1837. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.04.019>
6. Babar Ali Qureshi, Xiaocheng Lan, Muhammad Tahir Arslan and Tiefeng Wang, Ind. Eng. Chem. Res. 58(2019) 12611-12622. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01882>
7. Nasrin Aghajari, Zahra Ghasemi, Habibollah Younesi & Nader Bahramifar, J. Environ. Health Sci. Eng. 17 (2019) 219-232. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00342-5>
8. Peidong Hu, Koshiro Nakamura, Hitoshi Matsubara, Kentalyoki, Yutaka Yanaba, Kazu Okumura,

9. Tatsuya Okubo, Naonobu Katada, *Appl. Catal. A: General*, 601(2020) 5 117661. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117661>
10. Eliana G. Vaschetto, Gustavo A. Monti, Eduardo R. Herrero, Sandra G. Casuscelli, Griselda A. Eimer, *Appl. Catal. A: General*, 453 (2013) 26 391-40226. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.016>
11. Amaresh C. Pradhan, Satyabadi Martha, S.K. Mahanta, K.M. Parida, *Inter. J. Hydro. Ener.* 36(2011) 20 12753-12760. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.002>
12. Manh B. Nguyen, Giang H. Le, Trang T. T. Pham, Giang T. T. Pham, Trang T. T. Quan, Trinh Duy Nguyen, and Tuan A, *J. Nanomater.* (2020) Article ID 4593054. <https://doi.org/10.1155/2020/4593054>
13. Bouchra Ba Mohammed, Abdelghani Hsini, Youness Abdellaoui, Hicham Abou Oualid, Mohamed Laabd, Mahmoud El Ouardi, Abdelaziz Ait Addi, Khalid Yamni, NajibTijani. *J. Environ. Chem. Eng.* 8(2020) 5 104419. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104419>
14. Qurrat-ul-Ain, Sumaira Khurshid, Zarnab Gul, Jaweria Khatoon, Muhammad Raza Shah, Irum Hamid, Iffat Abdul Tawab Khan and Fariha Aslam, *RSC Adv* 10(2020) 1021-1041. <https://doi.org/10.1039/C9RA07686G>
15. Nidheesh PV, *RSC Adv* 5(2015) 40552–40577. <https://doi.org/10.1039/C5RA02023A>
16. Pham XN, Pham DT, Ngo HS, *Chem. Eng. Commu.* (2020). <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1712375>
17. Novikov AS, Kuznetsov ML, Pombeiro AJL, *ACS Catal* 3(2013) 1195–1208. <https://doi.org/10.1021/cs400155q>