Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm nước đến quá trình hình thành cấu trúc nano porphyrin bằng phương pháp self-assembly và hiệu quả xúc tác quang đối với xử lý phẩm màu

Study on the effect of water contents on the formation of nanostructured porphyrins via self-assembly and their application for the degradation of organic dyes

Nguyễn Tuấn Anh[1,2], Lê Đình Khiêm[3], Trần Thị Như Quỳnh[4], Trương Ngọc Tuấn[4], Ninh Đức Hà[4], Nguyễn Thị Hoài Phương[4], Nguyễn Thị Hồng Phượng[5], Trần Đại Lâm[2], Lã Đức Dương[3,*]

[1]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[2]Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[3] Phòng nghiên cứu Hóa Vật liệu, Viện Kỹ thuật Phòng Không - Không quân
[4]Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học Công nghệ và Quân sự
[5]Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội
**Email: duc.duong.la@gmail.com*

Hội thảo "Khoa học và Công nghệ Hóa vô cơ lần thứ V" - Hà Nội 2021

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021
Accepted: 25/5/2021
Published: 30/6/2021

Keywords:
Porphyrin; photocatalyst; degradation; supramolecular; self-assembly.

ABSTRACT

In this work, the THF/H_2O mixture was employed to synthesize the nanostrucuted 5,10,15,20-tetra(3,4,5-trimethoxyphenyl) porphyrin (TTOP) via solvophobic self-assembly. The resultant porphyrin nanomaterial was characterized using photoluminescence (PL), UV-vis spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). The prepared self-assembled porphyrin was in structures of rod-like, cubic-lik, and particles forms. These porphyrin crystals showed high photocatalytic performance for the degradation of RhB under simulated sunlight irradiation, especially with the porphyrin crystal formed with the water fraction of 80 and 90%.

Giới thiệu chung

Porphyrin và các dẫn xuất của nó có các tính chất quang, điện và hóa lý rất độc đáo như tính chất hấp thụ ánh sáng và huỳnh quang mạnh. Các tính chất của porphyrin có thể thay đổi đáng kể bằng cách gắn kết của các nhóm chức lên trên các vòng lớn và hoặc bằng cách tạo thành phức chất với các ion kim loại ở trung tâm của vòng lớn. Việc gắn các gốc hữu cơ, ví dụ: các phối tử chứa liên kết hydro ngoài vòng cho phép porphyrin tự tổ hợp thành các vật liệu nano siêu phân tử khác nhau . Việc tự tổ hợp porphyrin dựa trên các tương tác vật lý như liên kết hydro, tương tác van der Waals và liên kết xếp chồng π-π. Các vật liệu nano porphyrin tự tổ hợp thể hiện hoạt tính quang xúc tác rất tốt, do đó gần đây đã nhận được sự chú ý đáng kể của các nhà nghiên cứu trong và ngoài nước.

Các dẫn xuất của porphyrin như TiO_2 và porphyrin kim loại đã cho thấy hoạt tính quang xúc tác cao trong quá trình quang hợp và phân hủy các hợp chất hữu cơ, khử CO_2, tách nước . Signh và cộng sự đã phát triển một vật liệu cấu trúc nano trên cơ sở carbon nitride / coban porphyrin, đã được sử dụng thành công với vai trò là chất xúc tác quang hóa để tổng hợp chọn lọc L-

https://doi.org/10.51316/jca.2021.049

glutamate và α-ketoglutarate . Zhang và cộng sự đã tăng lượng H_2 và O_2 tạo thành (40,8 và 36,1 mmol / $g^{-1}h^{-1}$) bằng cách sử dụng vật liệu nano siêu phân tử porphyrin không có kim loại làm chất xúc tác quang .

Vật liệu nano porphyrin cho thấy tiềm năng lớn khi được sử dụng làm chất xúc tác quang cho quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ. Aljabri et al. ghép các nhóm pentaflourophenyl trên vòng porphyrin để tạo thành 5,10,15,20-tetra (pentaflourophenyl) porphyrin (TPFPP) và đánh giá khả năng phân hủy Rhodamine B . Sau khi self-assembly trong hỗn hợp dung môi THF/H_2O, dẫn xuất porphyrin tạo thành các tinh thể hình que cực nhỏ hoặc bát diện, cả hai đều có hoạt tính quang xúc tác tốt cho quá trình phân hủy RhB với các hằng số tốc độ $3,76 \times 10^{-3}$ và $2,93 \times 10^{-3}$ min^{-1}, tương ứng. Rõ ràng, vật liệu nano trên cơ sở porphyrin có thể là các chất xúc tác quang hết sức triển vọng. Các nhóm chức năng gắn trên vòng lớn porphyrin đóng vai trò cực kỳ quan trọng đối với các tính chất và hoạt tính xúc tác quang của vật liệu nano thu được.

Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi sẽ chế tạo các cấu trúc nano siêu phân tử 5,10,15,20-tetra (3,4,5-trimethoxyphenyl) porphyrin (TTOP) trong dung môi THF/H_2O và nghiên cứu khả năng quang xúc tác của vật liệu chế tạo được cho quá trình phân hủy Rhodamine B.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Thực nghiệm

Hóa chất

Các hóa chất sử dụng bao gồm tetrahydrofuran (THF) và Rhodamine B là các hóa chất được cung cấp bởi hãng Sigma. Monome 5,10,15,20-tetrakis (3,4,5-trimethoxyphenyl) porphyrin (TTOP) được cung cấp bởi nhóm nghiên cứu của giáo sư Sheshanath V. Bhosale, Ấn Độ.

Thực nghiệm tổng hợp cấu trúc nano từ TTOP

Lấy 40 mg monome TTOP được hòa tan trong 40 ml dung môi THF. Chia thành các phần dung dịch để khi bổ sung một lượng H_2O với các tỉ lệ thể tích khác nhau (lần lượt từ 10 đến 90%) thu được 10 ml hỗn hợp dung môi giữa THF và H_2O cho quá trình self-assembly. Trong hỗn hợp dung môi, kết tủa được hình thành, sau đó lượng kết tủa này được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô (trong 2 giờ ở nhiệt độ 90°C) rồi đem bảo quản trong bóng tối cho đến khi tiến hành các phép phân tích cũng như đánh giá khả năng xúc tác quang hóa.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp đánh giá các đặc trưng của vật liệu tổng hợp

Hình thái học của vật liệu đã tổng hợp được nghiên cứu thông qua phương pháp kinh hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Hitachi S-4600.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được đánh giá trên thiết bị nhiễu xạ tia X mẫu bột (XRD) X'Pert Pro của hãng PAN Anatycal sử dụng bức xạ Cu Kα với bước quét là 0,5°, điện áp nguồn tia X là 45 kV và dòng electron là 40 mA, góc quét 2θ từ 5 đến 90°.

Phổ UV-Vis của các mẫu trong dung dịch đã được thực hiện trên thiết bị đo phổ Cary 50 Bio.

Phương pháp đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp.

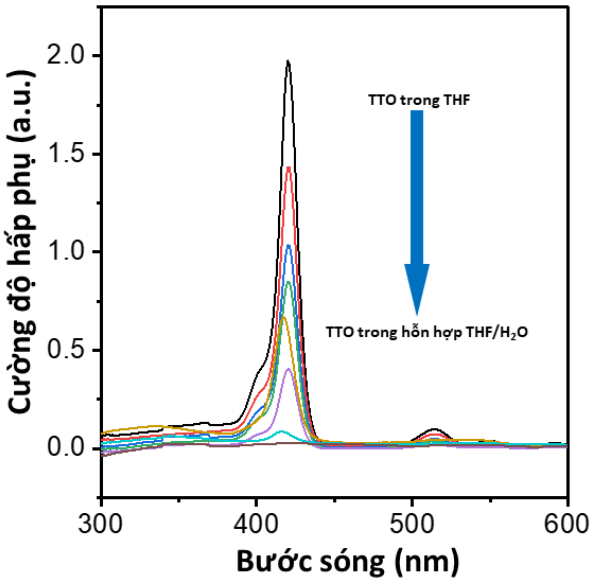
Tính chất quang và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được xác định bằng quang phổ PL và phép đo hấp thụ tia UV (UV-vis). Tính chất xúc tác quang của nano porphyrin chế tạo được đánh giá trong điều kiện mô phỏng ánh sáng mặt trời. Lấy 1 mg vật liệu porphyrin đưa vào trong 20 ml dung dịch chứa RhB có nồng độ ban đầu 10 ppm. Chất xúc tác được phân tán đều trong dung dịch nhờ quá trình siêu âm trong khoảng thời gian 5 phút. Sau đó dung dịch chứa xúc tác được đưa vào chiếu sáng trong buồng xúc tác quang với các khoảng thời gian khác nhau. Sau các khoảng thời gian xác định mẫu được lấy ra và tiến hành đo phổ hấp thụ UV để xác định khả năng phân hủy RhB.

Kết quả và thảo luận

Monome TTOP hòa tan tốt trong dung môi THF, khi bổ sung thêm H_2O sẽ xuất hiện các kết tụ của nano TTOP tạo thành trong dung dịch, để nghiên cứu sự hình thành các kết tụ này, đem dung dịch đi đo phổ UV-Vis.

Kết quả đo phổ UV-Vis của các mẫu hòa tan TTOP trong các hỗn hợp dung môi THF-H_2O với tỷ lệ khác nhau cho thấy sự xuất hiện của pic hấp thụ mạnh ở bước sóng 420nm (Hình 1) do sự chuyển tiếp π-π* đặc trưng trên cấu trúc porphyrin do sự chuyển dịch electron từ trạng thái cơ bản (S_0) sang trạng thái kích thích thứ hai (S_2). Ngoài ra trên phổ hấp phụ còn cho thấy một pic hấp thụ nhỏ khác ở 514 nm cho sự

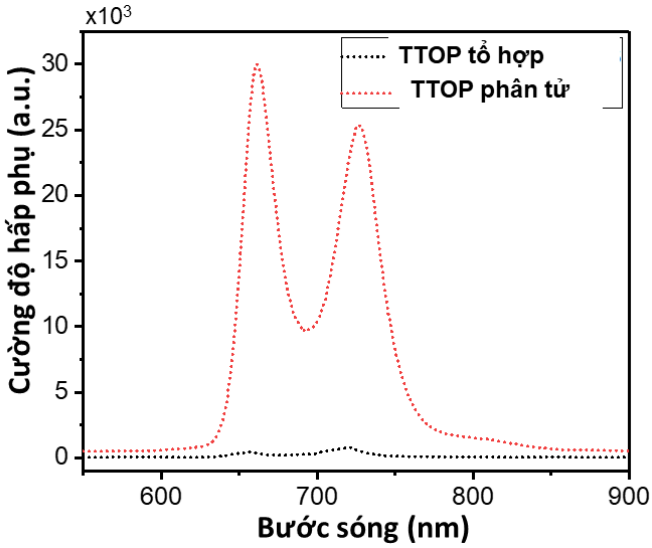
chuyển đổi điện tử từ trạng thái S_0 đến trạng thái kích thích đầu tiên S_1. Cường độ của các pic hấp thụ này giảm khi thêm phần trăm nước trong hỗn hợp dung môi tăng (từ 20 đến 90%), điều này cho thấy sự xuất hiện của quá trình self-assembly của TTOP. Theo các nghiên cứu gần đây, các kết tụ của porphyrin vòng lớn trong hỗn hợp dung môi gồm dung môi hòa tan tốt và hòa tan kém monome porphyrin được coi như là cơ chế chính của quá trình self-assembly tạo thành cấu trúc nano của đại phân tử porphyrin .



Hình 1: Phổ UV-vis của TTOP trong THF khi thêm nước với tỷ lệ từ 20-90%.

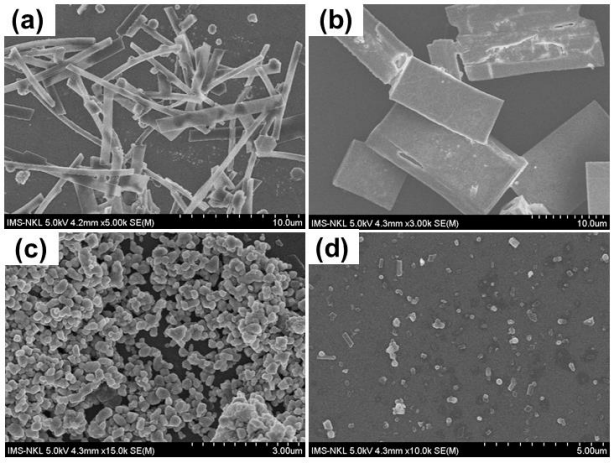
Việc bổ sung một dung môi hòa tan kém porphyrin vào trong dung dịch chứa dung môi hòa tan tốt porphyrin dẫn đến sự hình thành các kết tụ của đại phân tử porphyrin. Các kết tụ này thường được hình thành thông qua các liên kết không cộng hóa trị như liên kết π-π, liên kết hydro, liên kết phối trí của các phối tử hoặc do sắp xếp không gian của đại phân tử porphyrin.

Ảnh hưởng của hàm lượng nước đến tính0 chất quang học của TTOP được nghiên cứu sâu hơn bằng phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang (PL). Phổ PL thu được được khi kích thích bằng nguồn laser ở bước sóng 420nm và kết quả được thể hiện trong Hình 2. Hai đỉnh phát xạ riêng biệt được quan sát thấy ở bước sóng 662nm và 727nm trên phổ PL của monome TTOP hòa tan trong dung môi THF. Hiện tượng phát quang suy giảm một cách rõ rệt khi tăng dần hàm lượng nước thêm vào dung dịch hòa tan monome TTOP trong dung môi THF và gần như hoàn toàn biến mất khi hàm lượng nước trong hỗn hợp dung môi lên đến 90%; điều này khẳng định sự tạo thành kết tụ của đại phân tử TTOP trong dung dịch.



Hình 2: Phổ PL của TTOP trong THF và với tỷ lệ nước là 90% (a) và hình ảnh quang học của TTOP tổng hợp trong THF với các tỉ lệ nước khác nhau (b).

Sự hình thành kết tụ của siêu phân tử TTOP có thể được quan sát trên các ảnh SEM được thể hiện trong Hình 3. Ở tỷ lệ nước 70%, có thể quan sát thấy sự xuất hiện của một hỗn hợp các thanh và các hạt hình cầu kích thước nano (Hình 3a) trong đó các thanh nano có chiều rộng và chiều dài trung bình lần lượt là 0,5 nm và 10 µm và các hạt hình cầu thì có đường kính từ 0,5 đến 1,2 nm. Khi tỷ lệ nước tăng lên 80%, các hạt hình cầu biến mất và các tấm nano xuất hiện có chiều dài tương đồng với chiều dài các thanh nano (10 µm); nhưng các tấm này có chiều rộng mở rộng đáng kể so với các thành nano (4,5 µm) (Hình 3b). Ở tỷ lệ nước trên 90%, các hạt có hình dạng không đều, các hạt này có xu hướng hợp nhất thành các kết tụ lớn hơn. Khi hàm lượng nước lên đến 95%, có thể quan sát một cách rõ ràng là chỉ có các kết tụ nhỏ được tạo thành.



Hình 3: Ảnh SEM của porphyrin TTOP tự lắp ráp trong THF với các phân số nước khác nhau là a) 70%, b) 80%, c) 90% và d) 95%

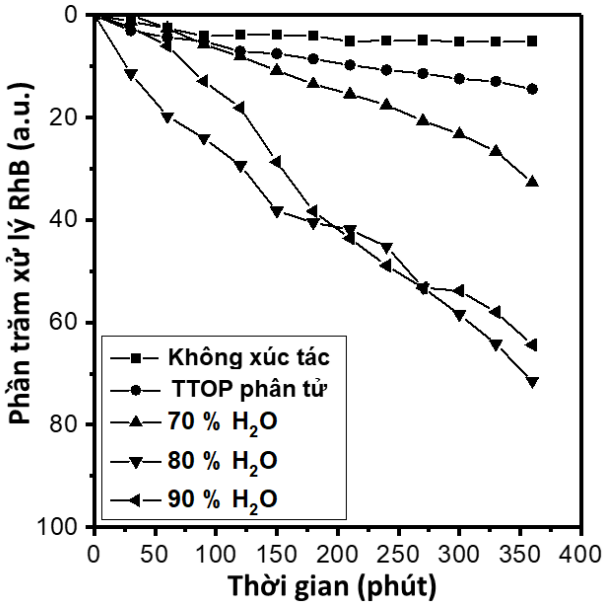
https://doi.org/10.51316/jca.2021.049

Sự biến đổi về hình dạng và kích thước khi thay đổi tỷ lệ về thể tích giữa H_2O / THF rất có thể là do sự thay đổi độ hòa tan của TTOP trong hỗn hợp dung môi, ảnh hưởng đến việc tạo ra hạt nhân tinh thể và quá trình phát triển của các mầm tinh thể. Như đã thấy trong Hình 3, dung môi với 80% nước tạo ra vật liệu cấu trúc nano TTOP có độ tinh thể cao hơn so với các loại khác. Những kết quả này chỉ ra rằng cấu trúc nano của các siêu phân tử TTOP đã được tổng hợp thành công bằng cách bổ sung thành phần nước vào dung môi. Kích thước và hình dạng của vật liệu nano thu được có thể được kiểm soát bằng cách điều chỉnh hàm lượng H_2O trong hỗn hợp dung môi.

Hoạt tính xúc tác quang của monome TTOP và vật liệu cấu trúc nano TTOP đã được đánh giá bằng thực nghiệm thông qua quá trình phân hủy của thuốc nhuộm RhB dưới ánh sáng tự nhiên. Nồng độ của RhB được xác định dựa trên sự hấp thụ UV-Vis ở bước sóng 553nm. Hiệu quả phân hủy quang xúc tác của RhB bằng cách phân hủy quang được thể hiện trong Hình 4. Sự thay đổi nhẹ nồng độ RhB (5,1%) được quan sát thấy sau khi dung dịch RhB (không có xúc tác quang) được chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến ở bước sóng 420nm trong 360 phút. Điều này chỉ ra rằng quá trình tự phân hủy của RhB là không đáng kể. Trong khi đó, 14,5% RhB đã bị phân hủy trong cùng khoảng thời gian chiếu sáng khi monome TTOP được đưa vào dung dịch phản ứng. Điều này cho thấy quá trình phân hủy quang xúc tác RhB là do sự có mặt của các phân tử monome TTOP.

Hiệu quả phân hủy quang xúc tác RhB tăng lên một cách đáng kể khi sử dụng vật liệu cấu trúc nano của TTOP. Trong đó, cấu trúc nano TTOP được tổng hợp bằng cách sử dụng hỗn hợp dung môi với hàm lượng nước chiếm 70% có thể làm phân hủy 38,7% hàm lượng RhB sau khi chiếu xạ 360 phút. Hiệu quả phân hủy RhB tăng mạnh lên 65,0% và 70,8% tương ứng với các cấu trúc nano TTOP được tổng hợp bằng cách sử dụng hỗn hợp dung môi với hàm lượng nước 80% và 90%. Kết quả này đã chứng minh rằng sự hình thành của các vật liệu siêu phân tử giúp cải thiện hoạt động xúc tác của TTOP porphyrin. Hoạt tính xúc tác quang hóa cao hơn của các cấu trúc nano TTOP được tổng hợp bằng cách sử dụng hỗn hợp dung môi với hàm lượng nước là 80% và 90% so với cấu trúc nano được tổng hợp bằng hỗn hợp dung môi có hàm lượng nước 70% có thể là do của sự khác biệt về hình dạng và kích thước của chúng.

Khi vật liệu được tổng hợp bằng hỗn hợp dung môi có hàm lượng nước 70%, cấu trúc nano tạo thành là hỗn hợp của các thanh nano và các hạt nano hình cầu. Đối với quá trình tổng hợp sử dụng hỗn hợp dung môi với hàm lượng nước là 80%, các tấm nano TTOP được tạo thành có độ tinh thể cao, còn khi sử dụng hỗn hợp dung môi với hàm lượng nước 90%, cấu trúc nano hình thành là các hạt có hình dạng không đều được kết tụ với nhau tạo thành các các tổ hợp lớn. Trong số các cấu trúc nano của TTOP, cấu trúc được tạo thành khi sử dụng hỗn hợp dung môi 90% nước có độ xốp và diện tích bề mặt lớn hơn so với các cấu trúc nano khác do sự hình thành các lỗ xốp trong cấu trúc, được tạo ra bởi sự liên kết của nhiều hạt nhỏ. Độ xốp cao và diện tích bề mặt lớn khiến chất xúc tác quang có nhiều điểm tiếp xúc với RhB hơn các cấu trúc khác và nhờ vậy góp phần làm hiệu suất xúc tác quang cao hơn.



Hình 4: Quá trình xúc tác quang của tổ hợp TTOP porphyrin đối với thuốc nhuộm Rhodamine B theo thời gian

Như đã thảo luận trong các công trình đã công bố trước đây, quá trình phân hủy RhB bởi porphyrin và các dẫn xuất của chúng là do sự oxy hóa gây ra bởi các lỗ trống và các gốc oxy hóa được tạo ra khi xúc tác được kích hoạt bằng ánh sáng nhìn thấy . Yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả quang xúc tác của một chất xúc tác là khả năng tạo ra các cặp electron / lỗ trống mà các electron và lỗ trống này có thể tồn tại riêng biệt đủ lâu cho phản ứng oxi hóa khử diễn ra. Các hạt mang điện được tạo ra do bước nhảy của các electron (điện tích âm) từ các orbital bị chiếm chỗ cao nhất đến các orbital không bị chiếm chỗ thấp nhất (HOMO và LUMO) để lại các lỗ trống (điện tích dương). Khi các phân tử cách xa nhau, sự truyền điện tích bị chi phối bởi một quá trình nội phân tử. Tuy nhiên, khi khoảng cách giữa các HOMO và LUMO của các phân tử lân cận chỉ là một vài angstroms (khoảng

https://doi.org/10.51316/jca.2021.049

3,54Å - Như khoảng cách trong liên kết π của phân tử), quá trình chuyển điện tích nội phân tử có thể xảy ra.

Kết luận

Vật liệu nano của TTOP porphyrin đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp tự tổ hợp trong hỗn hợp dung môi THF / H_2O. Hình dạng và kích thước của tập hợp có thể được kiểm soát dễ dàng bằng cách điều chỉnh tỷ lệ THF / H_2O. Khi hàm lượng nước trong hỗn hợp dung môi là 70%, cấu trúc nano được tạo thành là hỗn hợp của các thanh nano (đường kính 0,5 nm và chiều dài tương ứng 10 µm) và các hạt nano giống hình cầu (đường kính trong khoảng từ 0,5 đến 1,2). Khi hàm lượng nước trong dung môi tăng lên 80% những hạt nano hình cầu biến mất trong khi đó đường kính của các thanh nano tăng lên đáng kể (4,5 µm). Khi hàm lượng nước tăng lên 90%, cấu trúc có trật tự cao này đã được chuyển đổi hoàn toàn thành các hạt có hình dạng không đều và có xu hướng kết tụ thành các khối lớn và xốp. Những khác biệt về hình dạng và kích thước đã tạo ra một sự thay đổi lớn về hiệu quả quang xúc tác phân hủy RhB của các cấu trúc nano TTO được tổng hợp với hàm lượng nước khác nhau. Kết quả này chỉ ra rằng hoạt tính quang xúc tác của TTOP porphyrin có thể được tăng cường bằng cách chuyển đổi từ các monome thành các cấu trúc nano tự tổ hợp và hoạt tính có thể cải thiện hơn nữa bằng cách kiểm soát kích thước và hình thái của vật liệu.

Lời cảm ơn

Kết quả nghiên cứu được tài trợ bởi quỹ được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) theo hợp đồng số 104.05-2019.01.

Tài liệu tham khảo

1. Jiefei Wang, Yong Zhong, Liang Wang, Na Zhang, Ronghui Cao, Kaifu Bian, Leanne Alarid, Raid E Haddad, Feng Bai, and Hongyou Fan. Nano lett. 16 10 (2016) 6523-6528. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03135.
2. Jong Min Park, Jeong Heon Lee, and Woo-Dong Jang. Coordi. Chem. Rev. 407 (2020) 213157. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213157.
3. Charles Michael Drain, Alessandro Varotto, and Ivana Radivojevic. Chem. Rev. 109 (2009) 1630-1658. https://doi.org/10.1021/cr8002483.
4. Chao Liu, Kunhui Liu, Chiming Wang, Heyuan Liu, Hailong Wang, Hongmei Su, Xiyou Li, Banglin Chen, and Jianzhuang Jiang. Nature commu. 11 1 (2020) 1-9. https://doi.org/10.1038/s41467-020-14831-x.
5. Duong Duc La, Anushri Rananaware, Hoai Phuong Nguyen Thi, Lathe Jones, and Sheshanath Bhosale. Adv. Natural Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 8 1 (2017) 015009. https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa597e.
6. Shufang Tian, Sudi Chen, Xitong Ren, Ronghui Cao, Haiyan Hu, and Feng Bai. Nano Res. 12 12 (2019) 3109-3115. https://doi.org/10.1007/s12274-019-2562-x.
7. Santosh Kumar, Mohmmad Y Wani, Cláudia T Arranja, Joana de A e Silva, B Avula, and Abilio JFN Sobral. J. Mater. Chem. A 3 39 (2015) 19615-19637. https://doi.org/10.1039/C5TA05082K.
8. Chandani Singh, Surabhi Chaubey, Pooja Singh, Kavita Sharma, Shambhavi, Abhishek Kumar, Rajesh K. Yadav, D. K. Dwivedi, Jin-Ook Baeg, Utkarsh Kumar, B. C. Yadav, and Gajanan Pandey .Diamond Related Mater. 101 (2020) 107648. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107648.
9. Na Zhang, Liang Wang, Haimiao Wang, Ronghui Cao, Jiefei Wang, Feng Bai, and Hongyou Fan. Nano lett. 18 1 (2018) 560-566. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04701
10. Mahmood D. Aljabri, Duong Duc La, Ratan W. Jadhav, Lathe A. Jones, Dinh Duc Nguyen, Soon Woong Chang, Lam Dai Tran, and Sheshanath V. Bhosale. Fuel 254 (2019) 115639. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115639.
11. Duong Duc La, Sidhanath V Bhosale, Lathe A Jones, and Sheshanath V Bhosale. Photochem. Photobiolog. Sci. 16 2 (2017) 151-154. https://doi.org/10.1039/C6PP00335D
12. Mahmood D Aljabri, Nilesh M Gosavi, Lathe A Jones, Pranay P Morajkar, Duong D La, and Sheshanath Bhosale. Molecules 24 22 (2019) 4172. https://doi.org/10.3390/molecules24224172