



Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác dạng màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$ ứng dụng xử lý chất hữu cơ trong nước

Synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$ catalytic film for removal of organic pollutants from aqueous solutions

Trịnh Lê Thiện^{1,2}, Lê Thanh Sơn¹, Trịnh Xuân Đại^{1,*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội

²Trường THPT Vĩnh Cửu, Đồng Nai

*Email: trinhxuandai@hus.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/3/2023

Accepted: 25/4/2023

Published: 30/9/2023

Keywords:

Catalytic film, Fe_2O_3 , $\text{UiO}-66\text{-NO}_2$, TFC-PA, organic pollutants

ABSTRACT

A novel catalytic film of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$ was successfully synthesized via the conventional polymerization technique. The as-fabricated sample was characterized by XRD, FT-IR, UV-Vis DRS, and N_2 adsorption-desorption isotherm. The catalytic activity of the film was examined by degradation of Methylene blue (MB) under irradiation of visible light. The synthesis conditions of the film were studied as well. The results illustrated that under optimal synthesis conditions as the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ amount of 0.01 g, the polymerization time of 30 s, the catalytic particles were dispersed in the TMC solution and the TMC concentration was 0.1%, the film exhibited a MB removal percentage of 95 %. The material also showed an outstanding regenerative performance with the treatment efficiency reaching 92.8% after four regenerations. The kinetic results showed that the photocatalytic degradation of MB over the film followed the first-order kinetic model.

Giới thiệu chung

Phân hủy quang hóa là một trong những phương pháp tiềm năng để lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong nước. Trong số các oxit được sử dụng phổ biến làm xúc tác quang hóa như Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , CuO ... xúc tác quang Fe_2O_3 được sử dụng rộng rãi do năng lượng vùng cấm hẹp (2.0-2.2 eV) cho phép Fe_2O_3 có thể hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến [1–3]. Ngoài ra, do có độc tính thấp, độ bền cao, thân thiện với môi trường và giá thành rẻ, Fe_2O_3 là vật liệu xúc tác rất có tiềm năng ứng dụng trong thực tế [4–6]. Tuy nhiên, giống như nhiều chất bán dẫn khác, sự tái tổ hợp của cặp điện tử và lỗ trống quang sinh làm hạn chế khả

năng xúc tác của Fe_2O_3 vẫn là một trong những thách thức cần được khắc phục [7,8]. Một trong những giải pháp được nghiên cứu phổ biến để vượt qua thách thức trên là kết hợp Fe_2O_3 với một chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm phù hợp để tạo vật liệu có cấu trúc dị hợp (heterojunction) giúp làm giảm khả năng tái tổ hợp của cặp điện tử - lỗ trống, kéo dài thời gian tồn tại của chúng, từ đó làm tăng hiệu quả xử lý của vật liệu [9].

Gần đây, khung hữu cơ kim loại – một vật liệu xốp được tạo thành từ cấu trúc thứ cấp vô cơ và cầu hữu cơ, rất được quan tâm trong nhiều lĩnh vực như quang xúc tác, xúc tác, cảm biến, tách chất, lưu trữ khí, hấp

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.050>

phụ...[10,11]. Khung hữu cơ - kim loại (MOFs) là vật liệu có cấu trúc tinh thể mở với độ xốp cao, mang các đặc tính ưu việt như diện tích bề mặt lớn, cấu trúc lỗ xốp có thể điều chỉnh, sự đa dạng về các nhóm chức và tính ổn định cao. Bên cạnh đó, MOFs đã được chứng minh là sở hữu những đặc tính bán dẫn đáng chú ý với khả năng hấp thụ ánh sáng trong cả vùng ánh sáng tử ngoại và khả kiến [12]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra việc kết hợp MOFs với các vật liệu bán dẫn khác giúp tăng cường đáng kể hoạt tính quang xúc tác so với vật liệu bán dẫn tinh khiết [13–16]. Trong số hàng nghìn vật liệu MOFs, UiO-66-NO₂ được xem là một trong những vật liệu MOFs bền vững nhất do có số liên kết phối trí giữa đơn vị cấu trúc thứ cấp và cầu nối hữu cơ lớn nhất trong số các MOF đã được biết, số liên kết phối trí này ngăn các dung môi, hay hóa chất phá hủy đơn vị cấu trúc thứ cấp, ban cho cấu trúc của UiO-66-NO₂ có độ bền lớn. Vật liệu này sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn (lên đến 970,2 m²/g), độ bền nhiệt cao và độ ổn định tuyệt vời trong nước, axit và các dung môi hữu cơ [17]. Với diện tích bề mặt lớn, UiO-66-NO₂ được xem là chất mang lý tưởng giúp tăng cường khả năng hấp phụ cũng như hạn chế tình trạng kết tụ của các hạt xúc tác nano trong môi trường lỏng. Hơn nữa, với các mức năng lượng vùng dẫn và vùng hóa trị phù hợp, sự kết hợp giữa Fe₂O₃ và UiO-66-NO₂ có thể tạo ra vật liệu xúc tác dạng dị hợp, giúp tăng cường hiệu quả xúc tác quang của Fe₂O₃.

Tuy nhiên, một vấn đề đặt ra đối với việc sử dụng các chất xúc tác dạng bột này đó là những khó khăn gặp phải trong quá trình thu hồi và tái sinh vật liệu. Cần phải tiêu tốn thời gian và năng lượng khi sử dụng phương pháp như ly tâm, hay phương pháp lọc sử dụng màng để thu hồi được vật liệu xúc tác dạng bột sau quá trình xử lý. Điều này làm hạn chế khả năng ứng dụng thực tế của chúng. Xúc tác dạng màng được xem là giải pháp hữu hiệu để giải quyết vấn đề này. Bằng việc cố định chất xúc tác lên bề mặt màng polyme, vật liệu có thể dễ dàng được thu hồi và tái sinh trong khi vẫn đảm bảo hiệu quả xử lý. Đây là giải pháp hiệu quả, có tính kinh tế khi vừa đạt được mục đích xử lý, vừa thu hồi được vật liệu, bên cạnh đó còn tiết kiệm được năng lượng và thời gian.

Từ những phân tích trên đây, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp vật liệu xúc tác dạng màng thông qua việc cố định các hạt xúc tác Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ trên màng composite polyamide lớp mỏng (TFC-PA). Trong đó, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua quá trình phân hủy chất màu Methylene blue (MB) dưới ánh sáng khả kiến. Khả năng tái sinh của vật liệu, động học và cơ chế của quá

trình xúc tác quang phân hủy MB cũng đã được khảo sát.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Zirconium(IV) chloride (ZrCl₄, Sigma-Aldrich, 99,9+%), 2-Nitroterephthalic acid (H₂BDC-NO₂, Acros Organics 98+%), N,N-Dimethylformamide (DMF, Wako Chemical Industries Ltd, 99+%), Polysulfone, m-Phenylenediaminen (MPD, 99+%), DL-10-Camphorsulfonic acid (10-CSA, 98+%), Trimethylamine (TMA, 1,3,5-Benzenetricarbonyl trichloride (TMC, 98+%) (Shanghai Maklin Biochemical Co.,Ltd), Methylene Blue (MB, TCI Chemicals Ltd, 98+%), Fe₂(SO₄)₃, NaOH, Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), p-Benzoquinone (p-BQ), Isopropyl alcohol (IPA) và Dimethyl sulfoxide (DMSO) (Xilong Scientific Co.,Ltd). Đây đều các hóa chất tinh khiết loại AR, được sử dụng trực tiếp mà không cần qua bất kỳ bước tinh chế nào.

Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp UiO-66-NO₂

Vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66-NO₂ được tổng hợp theo phương pháp nhiệt dung môi như trong các nghiên cứu đã công bố trước đây [18,19]: Hòa tan 0,28 g H₂BDC-NO₂ và 0,3 g ZrCl₄ trong 60 mL DMF có mặt 0,46 mL nước deion làm chất điều biến. Chuyển dung dịch vào bình Teflon đặt trong autoclave và gia nhiệt ở nhiệt độ 120°C trong 24 giờ. Tiến hành ly tâm để thu chất rắn, sau đó rửa chất rắn bằng dung dịch ethanol trước khi sấy khô thu được chất rắn dạng bột có màu trắng là tinh thể UiO-66-NO₂.

Tổng hợp Fe₂O₃/UiO-66-NO₂

Mẫu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ với hàm lượng Fe₂O₃ là 1% được tổng hợp như sau: Phân tán 1,0 g UiO-66-NO₂ trong 30 mL dung dịch Fe₂(SO₄)₃ 0,002 M. Nhỏ từ từ một lượng vừa đủ dung dịch NaOH 0,01 M vào huyền phù trong điều kiện khuấy liên tục. Rửa chất rắn với nước, sấy khô sau đó nung chất rắn ở nhiệt độ 300 °C trong 3 giờ thu được vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂.

Chế tạo màng Polysulfone (PSf)

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.050>

Màng nền polysulfone được tổng hợp theo phương pháp trùng hợp đảo pha. Trước hết, polysulfone (PSf) được hòa tan trong dung môi DMF ở nhiệt độ khoảng 60 °C để thu được dung dịch tạo màng có nồng độ PSf là 14% (w/v). Sau đó, trải đều dung dịch tạo màng lên một tấm kính thủy tinh và cán màng ở độ dày 150 μm . Tiếp theo, tấm kính được nhúng vào bể nước để quá trình đảo pha xảy ra, lúc này dung dịch không màu bị kết tủa và tách khỏi tấm kính. Rửa màng polysulfone bằng nước cất để loại bỏ lượng dung môi còn trên màng. Cuối cùng, các màng được bảo quản trong nước cất ở 4 °C trong ít nhất 24 giờ trước khi sử dụng.

Chế tạo màng TFC-PA mang vật liệu xúc tác quang

Màng TFC-PA được tổng hợp theo phương pháp trùng hợp bề mặt phân cách pha. Cụ thể, màng PSf được ngâm trong dung dịch chứa TEA, 10-CSA và 2% (w/v) MPD trong 5 phút, loại bỏ các giọt chất lỏng trên bề mặt màng bằng khí N_2 . Thêm dung dịch 0,1% (w/v) TMC trong n-hexan lên bề mặt màng trong 30 giây. Sau đó, màng được gia nhiệt ở nhiệt độ 70 °C trong 5 phút. Cuối cùng, màng được làm mát đến nhiệt độ phòng và bảo quản trong nước cất. Quy trình chế tạo màng TFC-PA có mang vật liệu xúc tác quang $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ tương tự như quy trình tổng hợp màng TFC-PA, trong đó $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ được phân tán trong dung dịch TMC trước khi thực hiện phản ứng trùng hợp bề mặt phân cách pha.

Xác định đặc trưng của vật liệu

Vật liệu chế tạo được xác định đặc trưng bằng các phương pháp: Nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Empyrean (PANalytical) với tia phát xạ Cu $\text{K}\alpha$ có bước sóng $\lambda=1,54\text{\AA}$, góc quét $2\theta=5\text{-}40^\circ$ và tốc độ quét $0,006^\circ/\text{s}$; Phổ hồng ngoại phản xạ ATR-IR trên thiết bị FTIR Affinity - 1S (Shimadzu) trong vùng số sóng từ $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$; Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) trên thiết bị UH4150 Spectrophotometer (Hitachi) với bước sóng từ $200\text{-}800\text{ nm}$; Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 trên thiết bị Quantachrome ở 77K. Trong đó, các mẫu được làm khô ở 100°C trong 3 giờ trước khi tiến hành đo.

Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Chuẩn bị 20 mL dung dịch MB ở nồng độ 10 mg/L. Cho vào dung dịch một màng xúc tác quang $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$ có diện tích hiệu dụng $7,9\text{ cm}^2$ và tiến hành lắc trong bóng tối trong 100 phút để

đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, dung dịch được đặt dưới ánh sáng đèn Xenon 400W trong điều kiện khuấy liên tục, con khuấy từ được đặt bên dưới màng xúc tác nên có thể tạo sự đồng đều trong dung dịch mà không cản trở ánh sáng tới màng xúc tác. Sau mỗi 20 phút chiếu sáng thì xác định nồng độ MB còn lại bằng cách đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 665 nm trên thiết bị quang phổ tử ngoại khả kiến (Model: F7G32AA) của Agilent Technology đến khi nồng độ MB gần như không thay đổi.

Hiệu quả xử lý MB được tính theo phương trình (1):

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100\% \quad (1)$$

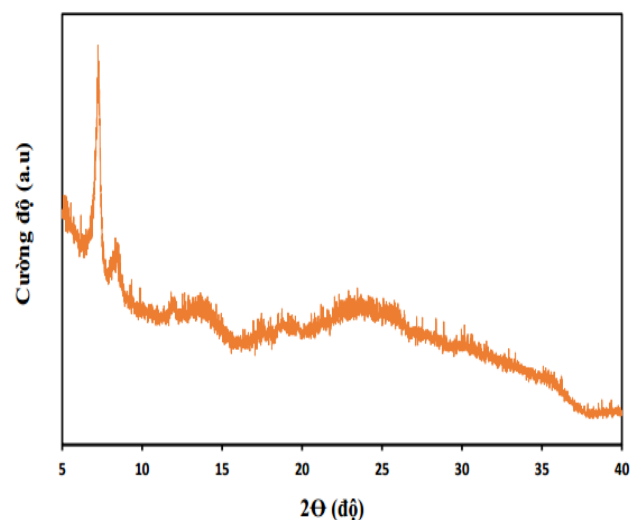
Trong đó, C_0 và C_t lần lượt là nồng độ MB tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mg/L).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng của vật liệu

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Kết quả phổ XRD của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$ được thể hiện ở Hình 1. Có thể quan sát thấy sự xuất hiện của pic tại vị trí góc $2\theta=7,34$ và $8,48^\circ$ tương ứng với họ mặt mạng (111) và (002) của tinh thể $\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ [18,20] và vùng pic tại vị trí góc $2\theta\sim 20\text{-}25^\circ$ là đặc trưng cho màng nền polysulfone [21,22]. Ngoài ra, các pic đặc trưng cho vật liệu nano Fe_2O_3 tại các góc $2\theta=24; 33,5$ và 36° tương ứng với các họ mặt mạng (012), (104) và (110) [15] không xuất hiện. Điều này được cho là do hàm lượng Fe_2O_3 trên $\text{UiO}-66\text{-NO}_2$ thấp nên phổ XRD không thể hiện sự có mặt của Fe_2O_3 .

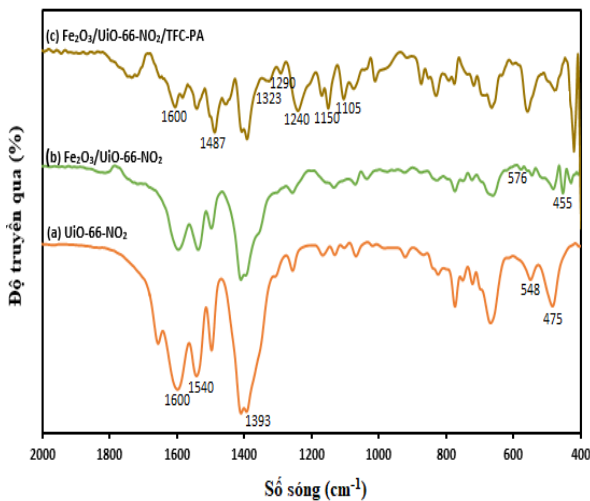


Hình 1: Giản đồ XRD của màng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UiO}-66\text{-NO}_2/\text{TFC-PA}$

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.050>

Phổ hồng ngoại FT-IR

Phổ ATR-IR của các mẫu vật liệu UiO-66-NO₂, Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ và màng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA được thể hiện ở Hình 2. Theo đó, phổ hồng ngoại của vật liệu UiO-66-NO₂ cho thấy sự xuất hiện của các pic hấp thụ đặc trưng cho vật liệu với các pic tại 1600 và 1393 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C=O của nhóm cacboxylat trong phối tử BDC; pic tại 1540 cm⁻¹ là đặc trưng cho dao động của nhóm NO₂; và pic tại 548 và 475 cm⁻¹ là đặc trưng cho dao động của liên kết Zr-O [17,18]. Đối với vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂, bên cạnh sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho UiO-66-NO₂ với cường độ có phần suy giảm hơn so với vật liệu nguyên mẫu ban đầu, có sự xuất hiện của pic tại 576 và 455 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Fe-O [23]. Có thể thấy các pic này có cường độ tương đối yếu do hàm lượng Fe₂O₃ mang trên UiO-66-NO₂ tương đối nhỏ. Đối với màng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA, do hàm lượng nhỏ của Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ trên bề mặt màng nên cường độ các pic đặc trưng cho vật liệu yếu hơn so với vật liệu nguyên mẫu ban đầu. Bên cạnh đó, trên phổ FT-IR của vật liệu màng xúc tác lúc này xuất hiện các pic có cường độ mạnh đặc trưng cho dao động của các nhóm chức trong thành phần màng TFC-PA: C=C vòng thơm (1585 và 1487 cm⁻¹), C=O (1452 cm⁻¹), O=S=O bất đối xứng (1323 và 1290 cm⁻¹), O=S=O đối xứng (1150 và 1105 cm⁻¹) và C-N (1240 cm⁻¹).



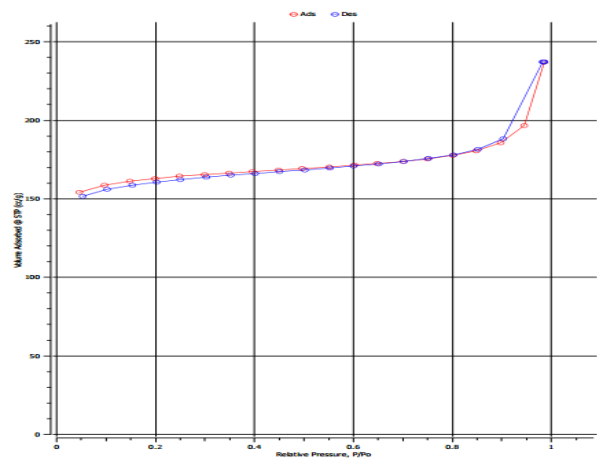
Hình 2: Phổ FT-IR của vật liệu:

- (a) UiO-66-NO₂; (b) Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ và (c) màng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ của vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ được thể hiện ở Hình 3. Từ Hình 3, có thể thấy hình dạng đường cong hấp phụ

- giải hấp N₂ của Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ thuộc dạng I theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho vật liệu vi mao quản. Theo đó, diện tích bề mặt riêng của Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ được xác định là 856,2 m²/g. So sánh với diện tích bề mặt riêng của vật liệu UiO-66-NO₂ là 970,2 m²/g như trong kết quả nghiên cứu trước đó của chúng tôi [9], có thể thấy Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ có diện tích bề mặt riêng thấp hơn so với UiO-66-NO₂. Điều này được cho là do các hạt Fe₂O₃ đã che phủ một phần bề mặt của UiO-66-NO₂, dẫn đến giảm diện tích bề mặt riêng của vật liệu, cùng với đó, Fe₂O₃ kém xốp hơn so với vật liệu MOF.



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ của vật liệu Fe₂O₃/UiO-66-NO₂

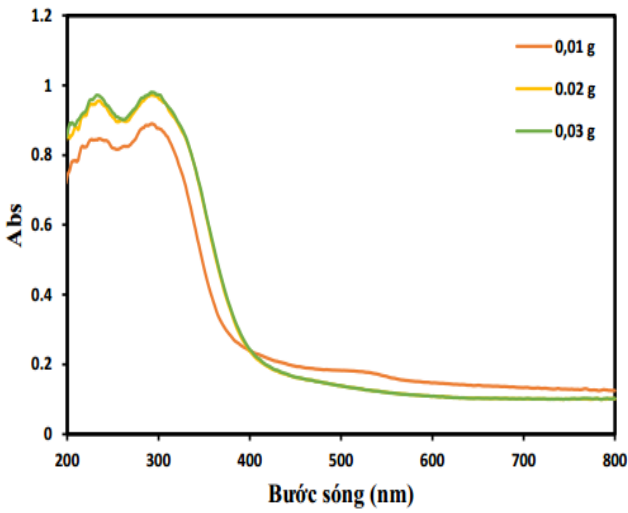
Phổ UV-Vis DRS của vật liệu

Kết quả phổ UV-Vis DRS của màng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA với các hàm lượng Fe₂O₃/UiO-66-NO₂ khác nhau là 0,01; 0,02 và 0,03 g được thể hiện ở Hình 4. Từ Hình 4, có thể thấy các mẫu màng đều có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng ánh sáng khả kiến (λ > 400 nm). Trong đó, cường độ hấp thụ ánh sáng của màng tăng khi hàm lượng xúc tác trên màng tăng từ 0,01 lên 0,02 g và không có sự thay đổi khi hàm lượng xúc tác trên màng tăng từ 0,02 lên 0,03 g. Giá trị năng lượng vùng cấm của màng được xác định theo phương trình Tauc:

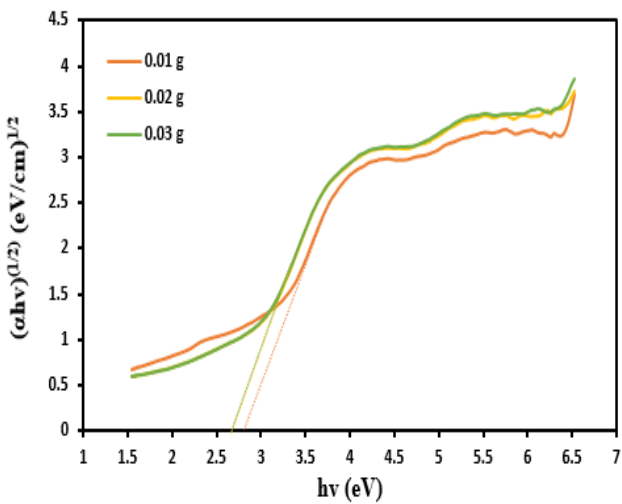
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

Trong đó, α là hệ số hấp thụ, h là hằng số Planck, ν là tần số ánh sáng, A là hằng số hấp thụ và E_g là năng lượng vùng cấm. Giá trị E_g được xác định bằng cách vẽ đồ thị (α.h.ν)^{1/2} theo hν, đường thẳng tiếp tuyến đi qua điểm uốn của đường cong này cắt trục hoành, giá trị hoành độ tại điểm cắt chính bằng năng lượng vùng cấm của vật liệu. Đồ thị đường cong Tauc của các màng được thể hiện ở Hình 5. Từ Hình 5, ta thu được

các giá trị E_g là 2,8; 2,65 và 2,65 eV tương ứng với các màng mang 0,01; 0,02 và 0,03 g $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$.



Hình 4: Phổ UV-Vis DRS của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$



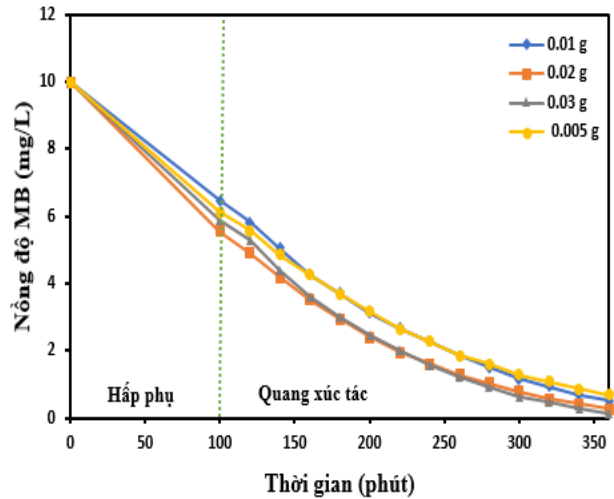
Hình 5: Đồ thị đường cong Tauc của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Hiệu quả xử lý MB của vật liệu

Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

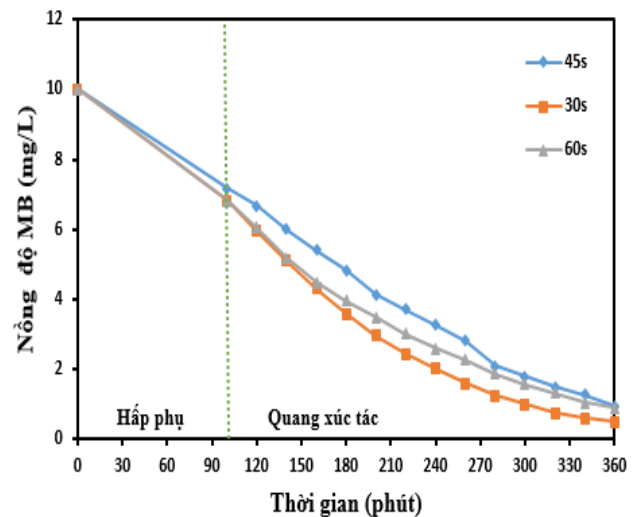
Hiệu quả xử lý MB của các màng xúc tác thu được từ quá trình hấp phụ của MB trên màng trong 100 phút khảo sát trong bóng tối và quá trình quang xúc tác dưới ánh sáng trong thời gian tiếp theo. Ở đây, nghiên cứu quan tâm nhiều hơn đến hiệu quả xúc tác của màng đến khả năng xử lý MB. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu quả xử lý MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ được thể hiện ở Hình 6. Theo đó, hiệu quả phân hủy quang xúc tác của màng tăng lên khi tăng hàm lượng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$

tăng, cụ thể hiệu quả quang xúc tác phân hủy MB lần lượt là 89,0 %, 92,3 %, 95,2 % và 98,04 % ứng với hàm lượng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$ lần lượt là 0,005 g, 0,01 g, 0,02 g và 0,03 g. Điều này có thể được giải thích là do việc tăng hàm lượng xúc tác đã làm tăng diện tích bề mặt tiếp xúc cũng như số tâm hoạt tính trên bề mặt màng, dẫn đến tăng khả năng hấp thụ ánh sáng, từ đó làm tăng hiệu quả xử lý của màng.



Hình 6: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu quả xử lý của màng

Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp màng



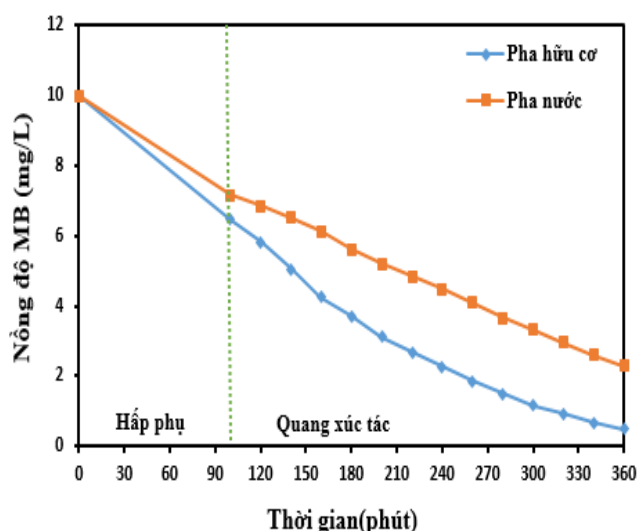
Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến hiệu quả xử lý của màng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến hiệu quả xử lý MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ được thể hiện ở Hình 7. Theo đó, có thể thấy màng có thời gian trùng hợp là 30 giây cho hiệu quả xử lý tốt nhất với hiệu suất xử lý đạt được là 92,6 %, các màng có thời gian trùng hợp là 45 và 60 giây

có hiệu quả quang xúc tác lần lượt là 86,9 % và 86,7 %. Điều này có thể được giải thích là do việc tăng thời gian trùng hợp đã dẫn đến tăng độ dày của lớp polyamide. Khi lớp polyamide dày hơn sẽ che phủ nhiều hơn các hạt vật liệu xúc tác, làm hạn chế khả năng hấp thụ ánh sáng của các hạt vật liệu, kết quả là hiệu quả xúc tác quang của màng bị giảm xuống.

Ảnh hưởng của pha phân tán vật liệu

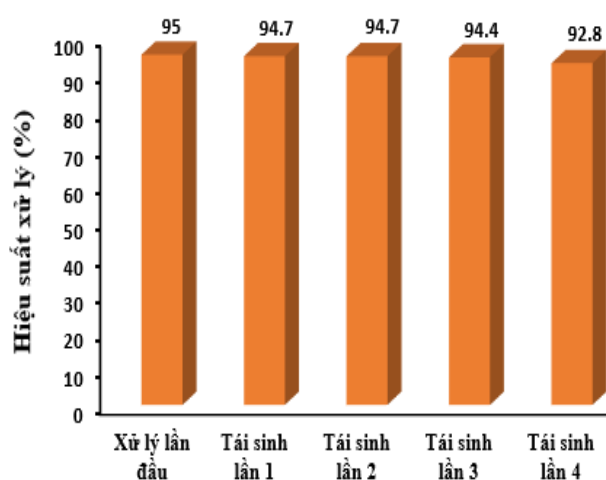
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pha phân tán vật liệu xúc tác đến hiệu quả xử lý MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ được thể hiện ở Hình 8. Theo đó, có thể thấy màng mang vật liệu xúc tác được phân tán trong pha hữu cơ (dung dịch TMC) cho hiệu quả xử lý tốt hơn rõ rệt so với màng mang vật liệu được phân tán trong pha nước (dung dịch MPD), với hiệu quả xử lý MB của màng xúc tác quang lần lượt là 94,8 và 71,1%. Điều này có thể được giải thích là do khi phân tán $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2$ trong pha chứa MPD, các hạt vật liệu này sẽ gần như tạo thành một lớp ngăn cách MPD khuếch tán lên dung dịch hữu cơ để phản ứng với TMC, khiến cho lớp màng polyamide hình thành không được liên kết chặt chẽ, dẫn đến tình trạng màng bị bong tróc và các hạt vật liệu dễ bị rơi ra trong quá trình sử dụng. Hơn nữa, trong trường hợp này, các hạt xúc tác cũng bị loại bỏ bởi khí N_2 ở giai đoạn loại bỏ nước dư trong quá trình trùng hợp. Những lý do này đều làm giảm đáng kể lượng xúc tác được mang lên màng dẫn đến giảm hiệu quả xử lý của màng.



Hình 8: Ảnh hưởng của pha phân tán vật liệu đến hiệu quả xử lý của màng

Khả năng tái sinh của vật liệu

Để khảo sát khả năng tái sinh, sau quá trình xử lý MB màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ sẽ được lấy ra khỏi dung dịch và ngâm trong 10 mL ethanol trong 3 giờ, thay dung dịch ethanol sau mỗi giờ đồng hồ, rửa lại màng xúc tác bằng dung dịch ethanol và nước cất. Hiệu quả xử lý MB của màng qua bốn lần tái sinh được thể hiện ở Hình 10. Theo đó, ta thu được hiệu suất xử lý của màng qua các lần tái sinh lần lượt là 94,7; 94,7; 94,3 và 92,8 %. Có thể thấy hiệu quả xử lý của màng qua các lần tái sinh có xu hướng giảm. Tuy nhiên, cũng có thể thấy mức giảm này là không đáng kể với hiệu suất xử lý của màng sau lần tái sinh thứ tư vẫn đạt 92,8%, cho thấy hiệu quả xử lý và khả năng tái sinh của vật liệu là rất tốt.



Hình 9: Kết quả khảo sát khả năng tái sinh của màng

Động học của quá trình xử lý MB của vật liệu

Động học phản ứng quá trình xúc tác quang của vật liệu

Động học của phản ứng xúc tác quang phân hủy MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ được khảo sát và đánh giá dựa trên mô hình động học giả bậc nhất và bậc hai.

Phương trình của mô hình động học giả bậc nhất:

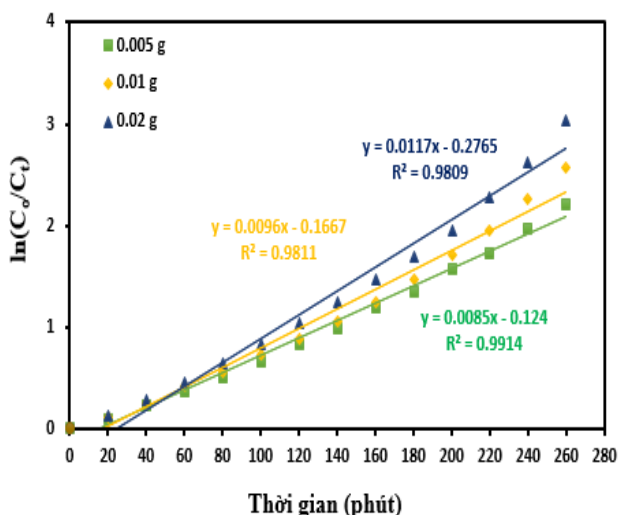
$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1 t \quad (3)$$

Phương trình của mô hình động học giả bậc hai:

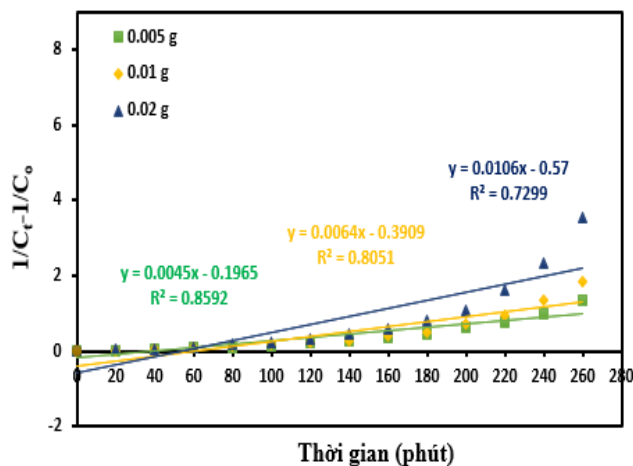
$$\frac{1}{C_t} = k_2 t + \frac{1}{C_0} \quad (4)$$

Trong đó, C_0 và C_t lần lượt là nồng độ dung dịch MB tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mg/L); k_1 và k_2 là hằng số tốc độ phản ứng của mô hình động học giả

bậc nhất và bậc hai; và t là thời gian phản ứng (phút). Các dữ liệu thực nghiệm được tính toán và vẽ đồ thị theo hai mô hình động học, kết quả được thể hiện lần lượt ở Hình 10 và Hình 11. Từ Hình 10 và Hình 11, có thể thấy các dữ liệu thực nghiệm khi được tính toán theo mô hình động học bậc nhất cho hệ số tương quan cao ($R^2=0,98-0,99$), trong khi mô hình động học bậc hai cho hệ số tương quan thấp ($R^2=0,73-0,86$), cho thấy rằng quá trình xúc tác quang phân hủy MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ xảy ra theo cơ chế của mô hình động học bậc nhất.

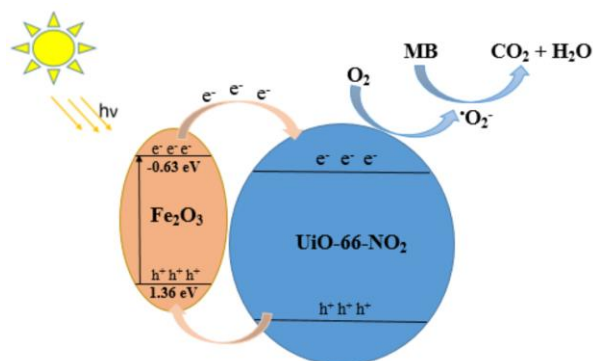
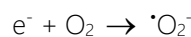
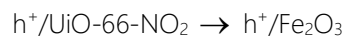
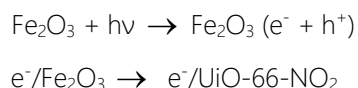


Hình 10: Động học bậc nhất trong phản ứng quang phân hủy MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$



Hình 11: Động học bậc hai trong phản ứng quang phân hủy MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$

Dựa trên tài liệu tham khảo [9,24–26], cơ chế xúc tác quang phân hủy MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ được đề xuất như sau:



Hình 13: Đề xuất cơ chế xúc tác quang của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ trong xử lý MB

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác quang dạng màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$. Các đặc trưng cấu trúc của vật liệu đã được nghiên cứu. Vật liệu cho hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng khả kiến với hiệu quả loại bỏ MB đạt 95% sau 360 phút xử lý. Nghiên cứu khả năng tái sinh của vật liệu màng xúc tác cho thấy, hiệu quả quang xúc tác xử lý MB đạt 92,8% sau bốn lần tái sinh. Nghiên cứu về cơ chế cho thấy quá trình xúc tác quang phân hủy MB của màng $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ tuân theo mô hình động học của phản ứng bậc một. Kết quả của nghiên cứu cho thấy tiềm năng của vật liệu màng xúc tác nói chung và màng xúc tác $Fe_2O_3/UiO-66-NO_2/TFC-PA$ nói riêng trong các ứng dụng xử lý các chất hữu cơ trong thực tế.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ trong đề tài mã số ĐTĐL.CN-62/19.

Tài liệu tham khảo

- M.M. Rafi, K.S.Z. Ahmed, K.P. Nazeer, D. Siva Kumar, M. Thamilselvan, Appl. Nanosci. 5 (2015) 515–520. <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0344-z>.
- S. Syazana, F. Aziz, A. Rizam, M. Nor, A. Mukhtar, S. Ahmad, J. Jaafar, N. Yusof, W. Norharyati, W. Salleh, A. Fauzi, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 105682. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105682>.

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.050>

3. H. Helmiyati, N. Fitriana, M.L. Chaerani, F.W. Dini, *Opt. Mater. (Amst)*. 124 (2022) 111982. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.111982>.
4. H. Baniamerian, P. Tsapekos, M. Alvarado-morales, *Chemosphere*. 242 (2020) 125119. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125119>.
5. X. Li, Y. Qiu, Z. Zhu, T. Chen, H. Zhang, D. Yin, *Chem. Eng. J.* 440 (2022) 135840. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135840>.
6. D. Van Dao, T. Thi, N. Bich, N. Thi, T. Ha, W. Wang, T. Kim, H. Kim, P. Huynh, K. Duy, N. Ngoc, D. Thi, T. Van, *Ceram. Int.* 48 (2022) 34533–34542. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.037>.
7. C.N.C. Hitam, A.A. Jalil, *J. Environ. Manage.* 258 (2020) 110050. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110050>.
8. M. Imran, A. Bin Yousaf, P. Kasak, A. Zeb, S.J. Zaidi, *J. Catal.* 353 (2017) 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.019>.
9. X. Zhang, Y. Yang, W. Huang, Y. Yang, Y. Wang, C. He, N. Liu, M. Wu, L. Tang, *Mater. Res. Bull.* 99 (2018) 349–358. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.11.028>.
10. J.J. Du, Y.P. Yuan, J.X. Sun, F.M. Peng, X. Jiang, L.G. Qiu, A.J. Xie, Y.H. Shen, J.F. Zhu, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 945–951. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.029>.
11. R. Panda, S. Rahut, J.K. Basu, *RSC Adv.* 6 (2016) 80981–80985. <https://doi.org/10.1039/c6ra15792k>.
12. S. Gautam, H. Agrawal, M. Thakur, A. Akbari, H. Sharda, R. Kaur, M. Amini, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103726. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103726>.
13. N. Ahmadpour, M.H. Sayadi, S. Homaeigohar, *RSC Adv.* 10 (2020) 29808–29820. <https://doi.org/10.1039/d0ra05192f>.
14. R. Zhang, B. Du, Q. Li, Z. Cao, G. Feng, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 466 (2019) 956–963. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.048>.
15. M.B. Hussain, R. Mehmood, U. Azhar, J. Wang, L. Song, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 4037–4047. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00380>.
16. S. Subudhi, S.P. Tripathy, K. Parida, *Inorg. Chem. Front.* 8 (2021) 1619–1636. <https://doi.org/10.1039/d0qi01117g>.
17. H.T. Dinh, N.T. Tran, D.X. Trinh, *J. Anal. Meth. Chem.* 2021 (2021).
18. D.X. Trinh, T.P.N. Tran, T. Taniike, *Sep. Purif. Technol.* 177 (2017) 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.004>.
19. W. Yang, J. Wang, Y. Han, X. Luo, W. Tang, T. Yue, Z. Li, *Food Control.* 130 (2021) 108409. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108409>.
20. M. Aghajanzadeh, M. Zamani, H. Molavi, H. Khieri Manjili, H. Danafar, A. Shojaei, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 28 (2018) 177–186. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0709-3>.
21. A. Amalorpavadoss, N. Kavitha, A. Chandramohan, P. Santhiya, K. Dinakaran, *J. Solid State Electrochem.* 25 (2021) 1421–1431. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-04924-y>.
22. R. Modi, R. Mehta, H. Brahmabhatt, A. Bhattacharya, *J. Polym. Environ.* 25 (2017) 1140–1146. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0887-z>.
23. M. Farahmandjou, F. Soflaee, *Phys. Chem. Res.* 3 (2015) 191–196. <https://doi.org/10.22036/pcr.2015.9193>.
24. Y. Xia, L. Yin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 18627–18634. <https://doi.org/10.1039/c3cp53178c>.
25. L. Liu, L. Zhang, F. Wang, K. Qi, H. Zhang, X. Cui, W. Zheng, *Nanoscale.* 11 (2019) 7554–7559. <https://doi.org/10.1039/c9nr00790c>.
26. Z. Zhou, H. Yin, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Li, J. Yuan, J. Tang, F. Wang, *Catalysts.* 11 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.3390/catal11030396>.