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

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

Tổng hợp và đánh giá hoạt tính xúc tác đối với phản ứng phân hủy rhodamine B bằng H_2O_2 của MIL-53(Al) pha tạp kim loại sắt

Synthesis and evaluation of catalytic activities in rhodamine B degraded reaction by H_2O_2 of MIL-53(Al) dopping with iron

Huỳnh Tuấn Anh[1,2], Nguyễn Hữu Nghị[2], Phạm Thị Hồng Duyên[3], Phạm Đình Dũ[3,*]

[1]*Trường THPT Mỹ Quý, Tháp Mười, Đồng Tháp*
[2]*Trường Đại học Đồng Tháp*
[3]*Trường Đại học Thủ Dầu Một*
**Email: dupd@tdmu.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 15/11/2021
Accepted: 10/12/2021
Published: 20/12/2021

Keywords:

Fe-MIL-53(Al), Metal-organic, framework, Rhodamine B, Degradation

ABSTRACT

In the present study, MIL-53(Al) metal-organic framework material dopping with iron (denoted as Fe-MIL-53(Al)) had been synthesized and applied as a catalyst to degrade rhodamine B (RB) in aqueous solution by H_2O_2. The obtained materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry analysis (TG), transmission electron microscopy (TEM), and energy dispersive X-ray (EDX). The influence of iron content on the structure of MIL-53(Al) and treated temperature of Fe-MIL-53(Al) were investigated. The results showed that the obtained Fe-MIL-53(Al), which was synthesized at mole ratio of Fe/Al = 1/9, had high catalytic activity for RB oxidation reaction by H_2O_2, RB degradation efficiency was 92%, and achieved 100% under UV radiation ([RB] = 10 mg/L). The treatment at 280 ºC had almost no effect on the structure of the material, but also slightly enhanced the catalytic activity.

Giới thiệu chung

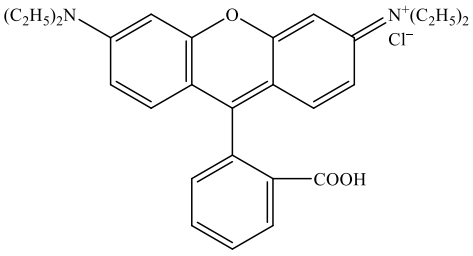
Vật liệu khung hữu cơ-kim loại (Metal-Organic Frameworks, MOFs) là các nano rắn xốp được tạo ra từ các ion kim loại (hoặc các trung tâm lai vô cơ) liên kết với các cầu nối hưu cơ (organic linker). Sự tồn tại thành phần hữu cơ và vô cơ trong khung mạng có thể tạo ra tương tác đồng vận (synergistic interaction) đối với sự hấp phụ và chọn lọc các phân tử mong muốn từ các phân tử lạ như phân tách khí, tinh chế khí, lưu trữ khí, cảm biến khí, xúc tác dị thể và dẫn thuốc [1]–[10]. Trong số các MOFs, MIL-53(M^{III}) (MIL: Materials of Institute Lavoisier; M^{III} = Fe, Al, Cr, Sc, Ga, In,...) có công thức $M^{III}(OH)\cdot(O_2C–C_6H_4–CO_2)\cdot H_2O$, có tính linh hoạt hóa học lớn và độ bền hóa học cao [11]–[14]. Trong số các thành viên của MIL, MIL-53(Al) được quan tâm nhất vì hiệu ứng "hít thở" [15], [16], và được khảo sát rộng rãi trong lĩnh vực lưu trữ khí [16] và xử lý nước [17], [18]. Điểm đặc trưng chú ý của MIL-53(Al) là có độ bền nhiệt cao, có thể đạt đến 500 ºC [17], [19].

Hầu hết các cấu trúc MOFs được nghiên cứu trong những năm qua đều dựa trên thành phần đơn kim loại. Do đó, việc điều chế MOFs có thành phần chứa hỗn hợp từ hai kim loại trở lên sẽ mở ra nhiều cơ hội ứng dụng của loại vật liệu mới với các tính chất độc đáo

https://doi.org/10.51316/jca.2022.026

này [20]–[23]. Năm 2018, Rahmani và cộng sự [22] đã sử dụng MIL-53(Al) và MIL-53(Al-Li) làm chất xúc tác cho phản ứng Friedel-Crafts của sự alkyl hóa benzene. Kết quả cho thấy cả hai xúc tác này đều có khả năng làm xúc tác cho phản ứng Friedel-Crafts và đều bền sau 14 giờ xúc tác ở 200 °C. Trong đó, MIL-53(Al-Li) có hiệu suất xúc tác cao hơn so với MIL-53(Al). Vật liệu khung hữu cơ-kim loại với các liên kết lưỡng kim loại MIL-53(Fe, Al) cũng đã được Huang và cộng sự [23] điều chế và khảo sát tính chất hấp phụ của nó đối với glutathione từ dung dịch nước. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ của MIL-53(Fe, Al) đối với glutathione cao hơn đáng kể so với MIL-53(Fe) hay MIL-53(Al), và chứng minh rằng MIL-53(Fe, Al) với liên kết lưỡng kim loại không phải là hỗn hợp cơ học đơn giản của MIL-53(Fe) và MIL-53(Al). Tuy nhiên, chúng tôi chưa tìm thấy công bố nào về việc ứng dụng vật liệu MIL-53(Fe, Al) trong lĩnh vực xúc tác.

Rhodamine B (RB) là một đại diện quan trọng của thuốc nhuộm xanthene, được sử dụng rộng rãi làm chất tạo màu trong hàng dệt may và thực phẩm, và cũng là chất huỳnh quang đánh dấu nước nổi tiếng, có đặc tính gây ung thư, độc tính sinh sản và phát triển, độc tính thần kinh và độc tính mãn tính đối với con người và động vật [24]. RB cũng một chất ô nhiễm phẩm nhuộm hữu cơ bền điển hình có chứa bốn nhóm N-ethyl ở hai bên của vòng xanthene (Sơ đồ 1), và thường được chọn làm chất ô nhiễm tiêu biểu để đánh giá hiệu quả phân hủy của các hệ phản ứng oxi hóa. Trong nghiên cứu này, vật liệu khung hữu cơ-kim loại MIL-53(Al) pha tạp sắt (kí hiệu Fe-MIL-53(Al)) đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và được ứng dụng làm chất xúc tác để phân hủy RB trong dung dịch nước bởi H_2O_2.



Sơ đồ 1: Cấu trúc hóa học của Rhodamine B

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp MIL-53(Al) và Fe-MIL-53(Al)

Quy trình tổng hợp MIL-53(Al) được tham khảo từ tài liệu [15], [25]. Hỗn hợp gồm 14,685 g nhôm (III) clorua (Merck), 9,13 g terephthalic acid (Acros, kí hiệu TPA) và 180 mL nước cất được cho vào bình Teflon (có bọc thép) và đặt ở nhiệt độ 120 °C trong tủ sấy 3 ngày. Sau đó, lọc, lấy sản phẩm rắn rửa với nước cất, sấy, thu được MIL-53(Al).

Vật liệu Fe-MIL-53(Al) cũng được tổng hợp theo quy trình như trên nhưng với tỉ lệ mol Fe/Al được thay đổi lần lượt là 1/9, 2/8 và 3/7 (nguồn sắt được sử dụng từ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Merck). Các mẫu được kí hiệu tương ứng là Fe-Al(1/9), Fe-Al(2/8) và Fe-Al(3/7). Hàm lượng các tiền chất của nhôm và sắt được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1: Hàm lượng các tiền chất của nhôm và sắt được sử dụng để tổng hợp trong các mẫu

Mẫu	$AlCl_3$ (g)	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (g)	Tỉ lệ mol Fe/Al
MIL-53(Al)	14,685	0	–
Fe-Al(1/9)	13,216	2,977	1/9
Fe-Al(2/8)	11,748	5,954	2/8
Fe-Al(3/7)	10,279	8,930	3/7

Để loại bỏ các dạng của TPA không tham gia phản ứng, Fe-MIL-53(Al) mới điều chế được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau, gồm 280, 350 và 450 °C, trong 8 giờ. Mẫu thu được kí hiệu tương ứng là *x*-Fe-Al(1/9), *x*-Fe-Al(2/8) hoặc *x*-Fe-Al(3/7), với *x* là nhiệt độ xử lý.

Pha tinh thể của vật liệu được quan sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy 8D Advance (Bruker, Germany). Phân tích trọng lượng theo nhiệt độ (TG) được thực hiện trên máy Labsys TG/dTG SETARAM. Thành phần hóa học của các mẫu được phân tích bằng phương pháp EDX trên máy JEOL (JED-2300 AnalysisStation). Ảnh TEM được quan sát bằng máy JEM-2100.

Khảo sát phản ứng phân huỷ RB bằng H_2O_2

Hoạt tính xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua phản ứng phân huỷ phẩm nhuộm RB (HiMedia, India) bằng H_2O_2, kết hợp với ảnh hưởng của bức xạ đèn UV-C (Philips TUV 16W T5 4P-SE, Poland). Trong mỗi thí nghiệm, 0,1 g chất xúc tác được cho vào 100 mL dung dịch RB 10 mg/L trong bình cầu hai cổ (dung tích 500 mL) có gắn sinh hàn hồi lưu, và thêm vào 2 mL H_2O_2 30%. Trước khi chiếu xạ, dung dịch huyền phù được khuấy từ trong bóng tối 60 phút để đạt được cân bằng hấp phụ-khử hấp phụ. Trong suốt thời gian chiếu xạ, quá trình khuấy vẫn được duy trì để tạo được dung dịch huyền phù đồng nhất. Sau mỗi khoảng thời gian xác định, 5 mL dung dịch được lấy ra, li tâm, loại bỏ

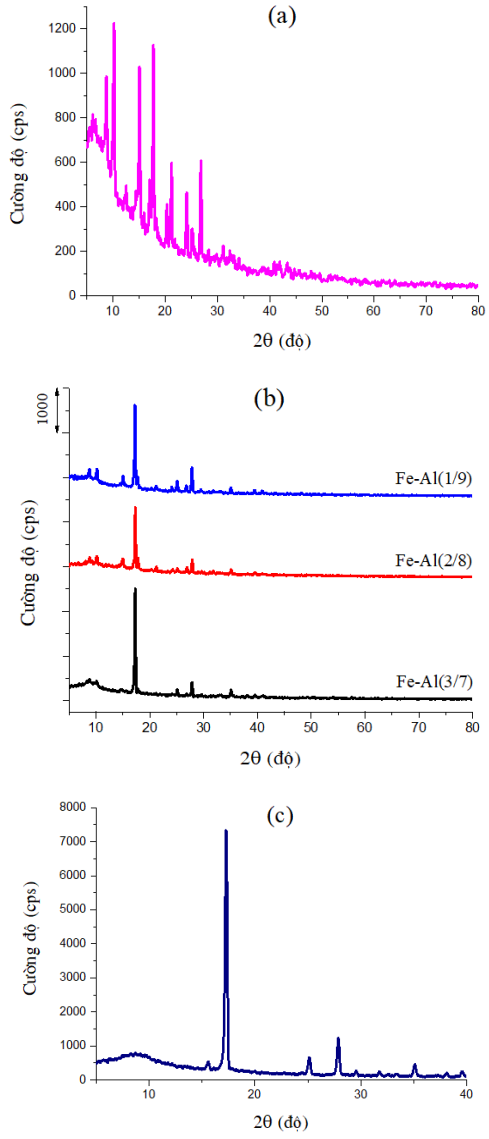
https://doi.org/10.51316/jca.2022.026

chất xúc tác, nồng độ của RB còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy Jasco V-770 tại λ_{max} = 554 nm.

Kết quả và thảo luận

Tính chất hóa lý đặc trưng của vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ XRD của MIL-53(Al) và các mẫu Fe-MIL-53(Al) được trình bày ở Hình 1. Đối với mẫu MIL-53(Al) (Hình 1a) cho thấy có các pic nhiễu xạ xuất hiện ở 2θ bằng 8,7; 10,2; 15; 17,1; 17,7; 20,4; 21,2; 24,2 và 26,8° đặc trưng cho vật liệu MIL-53(Al) khi mới điều chế (as-synthesized MIL-53(Al)) [22], [26]–[28]. Điều đó chứng tỏ cấu trúc của vật liệu khung hữu cơ-kim loại MIL-53(Al) đã được hình thành.



Hình 1: Giản đồ XRD: a) Mẫu MIL-53(Al); b) Các mẫu Fe-MIL-53(Al) được tổng hợp với tỉ lệ mol Fe/Al khác nhau; c) TPA (để so sánh)

Đối với các mẫu Fe-MIL-53(Al) (Hình 1b), XRD cũng có các pic nhiễu xạ này nhưng cường độ thấp và giảm dần khi tăng tỉ lệ mol Fe/Al từ 1/9 đến 3/7. Ngoài ra, các mẫu này còn có các pic ở góc 2θ bằng 17; 25; 27,6° với cường độ lớn, đây là các pic đặc trưng của TPA (Hình 1c). Điều này chỉ ra rằng có một lượng lớn TPA không tham gia phản ứng hoặc chỉ liên kết yếu trên bề mặt của vật liệu.

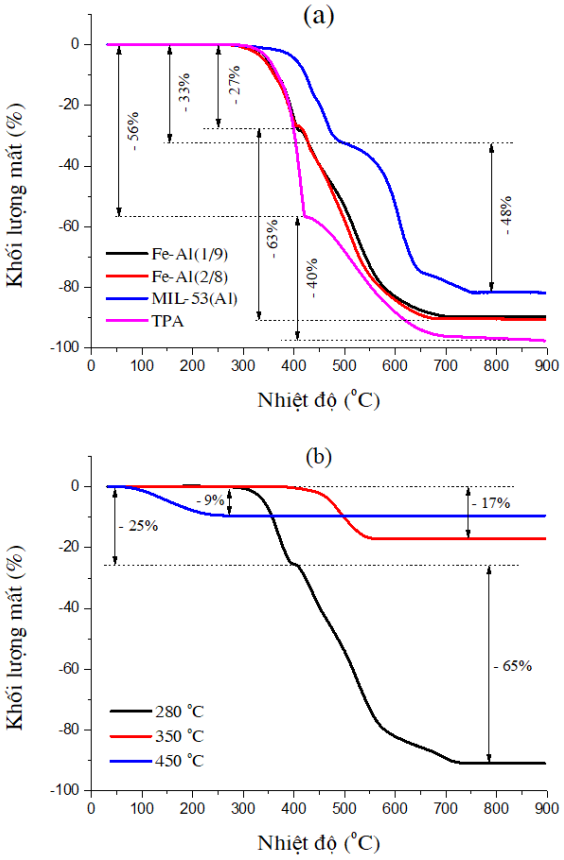
Giản đồ TG của TPA, mẫu MIL-53(Al) và các mẫu Fe-MIL-53(Al) được trình ở Hình 2a. Đối với TPA, đường cong TG cho thấy có hai sự mất khối lượng. Sự mất khối lượng thứ nhất (khối lượng mất 56%) xảy ra ở nhiệt độ khoảng 412 °C và sự mất khối lượng thứ hai (khối lượng mất 40%) xảy ra trong khoảng nhiệt độ 400–700 °C. Các sự mất khối lượng này được cho là do sự phân hủy và cháy của tiền chất TPA. Đối với mẫu MIL-53(Al), cũng có hai sự mất khối lượng, sự mất khối lượng thứ nhất (33%) xảy ra ở nhiệt độ khoảng 425–467 °C có lẽ là do sự loại bỏ các dạng TPA liên kết yếu trên bề mặt của vật liệu hoặc bao bọc bên trong các mao quản [15], và sự mất khối lượng thứ hai (48%) xảy ra ở nhiệt độ khoảng 607 °C là do sự phân hủy của các cầu nối TPA trong khung mạng của vật liệu, đồng thời MIL-53(Al) được chuyển thành Al_2O_3 vô định hình [15].

Đối với các mẫu Fe-MIL-53(Al) ta thấy cũng có hai sự mất khối lượng. Sự mất khối lượng thứ nhất (~27%) xảy ra ở nhiệt độ 391–430 °C tương tự như của TPA, đây có lẽ là do sự loại bỏ các dạng TPA không tham gia phản ứng (như đã chứng minh bằng XRD ở Hình 1b). Sự mất khối lượng thứ hai (~63%) xảy ra chủ yếu ở nhiệt độ 513–522 °C có lẽ là do sự phân hủy của các dạng TPA liên kết yếu trên bề mặt của vật liệu và bên trong khung mạng của vật liệu. Điều đáng chú ý là sự phân hủy của các thành phần hữu cơ trong vật liệu Fe-MIL-53(Al) xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với trong vật liệu MIL-53(Al). Sự khác biệt này có lẽ là do sự hiện diện của thành phần sắt trong khung mạng có thể đóng góp cho sự phân hủy/cháy xảy ra dễ dàng hơn.

Để loại bỏ TPA dư, Du và cộng sự [25] đã nung MIL-53(Al) mới điều chế ở 280 °C, còn Loiseau và cộng sự [15] đã xử lý nhiệt trong không khí MIL-53(Al) mới tổng hợp ở 330 °C trong 3 ngày. Ở đây, kết quả phân tích nhiệt cho thấy vật liệu Fe-MIL-53(Al) khá bền (chỉ bị phân hủy ở nhiệt độ khoảng 500 °C). Do đó để loại bỏ các thành phần của TPA không tham gia phản ứng, cũng như làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu thu được, mẫu Fe-MIL-53(Al) điều chế với tỉ lệ mol Fe/Al = 1/9 được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau, gồm 280, 350 và 450 °C, trong 8 giờ. Giản đồ TG của các mẫu Fe-

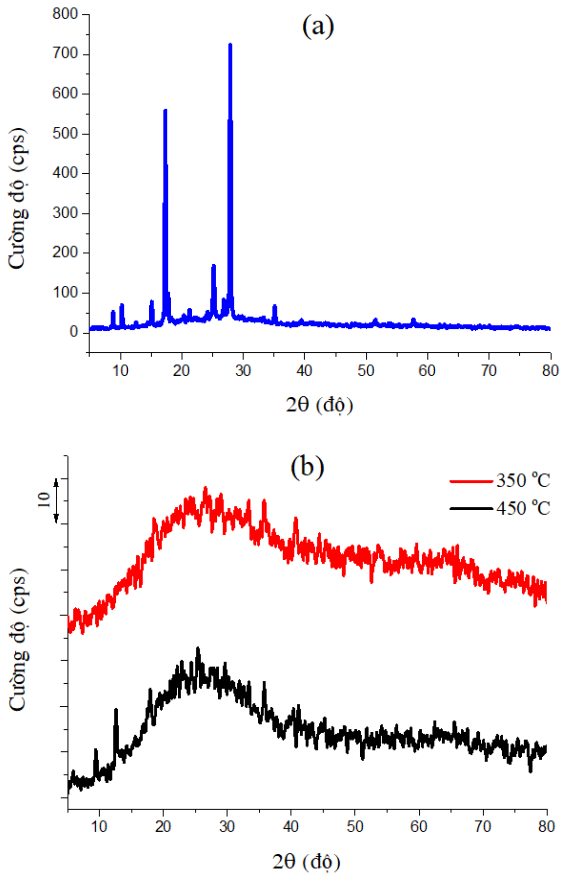
https://doi.org/10.51316/jca.2022.026

MIL-53(Al) đã được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau trình bày ở Hình 2b. Đối với mẫu đã xử lý ở 280 °C, giản đồ TG cho thấy có các sự mất khối lượng (25 và 65%) xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 300–750 °C tương tự như mẫu Fe-MIL-53(Al) mới điều chế (Hình 2a). Đối với mẫu đã xử lý ở 350 °C, đường cong TG cho thấy chỉ còn một sự mất khối lượng xảy ra ở nhiệt độ khoảng 487 °C, sự giảm khối lượng này (khối lượng mất khoảng 17%) có lẽ là do sự phân hủy (hay cháy) của các cầu nối hữu cơ trong khung mạng của vật liệu. Đối với mẫu đã xử lý ở 450 °C, đường cong TG cho thấy chỉ còn một sự mất khối lượng (9%) xảy ra ở nhiệt độ khoảng 140 °C, đây là sự giải hấp của các phân tử nước hấp phụ tự do. Điều này cũng chứng tỏ các thành phần hữu cơ đã bị loại bỏ hoàn toàn khi nung ở 450 °C.



Hình 2: Giản đồ TG: a) TPA, MIL-53(Al), Fe-Al(1/9) và Fe-Al(2/8); b) Mẫu Fe-Al(1/9) đã được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Fe-Al(1/9) đã được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau trình bày ở Hình 3. Ta thấy, khi xử lý ở 280 °C (Hình 3a), mẫu thu được có các pic nhiễu xạ hầu như không khác so với mẫu Fe-MIL-53(Al) mới tổng hợp (Hình 1b) nhưng sắc nét và có cường độ hơi cao hơn. Ở nhiệt độ xử lý 350 °C thì cường độ các pic này giảm đáng kể và không còn quan sát thấy khi xử lý ở 450 °C (Hình 3b). Kết quả này cũng hoàn toàn tương đồng với kết quả phân tích nhiệt trình bày ở Hình 2b.



Hình 3: Giản đồ XRD của Fe-MIL-53(Al) có tỉ lệ mol Fe/Al = 1/9 được xử lý bằng cách nung ở các nhiệt độ khác nhau: a) 280 °C; b) 350 °C và 450 °C

Ảnh TEM của mẫu MIL-53(Al) và mẫu Fe-Al(1/9) đã được xử lý ở 280 °C được trình bày ở Hình 4a và 4b. Kết quả cho thấy hình thái của chúng hầu như không khác nhau, bao gồm các khối dạng tấm với kích thước khác nhau. Đối với mẫu Fe-Al(1/9) đã được xử lý ở 350 °C (Hình 4c), ảnh TEM cho thấy có sự xuất hiện các cấu trúc rỗng giống bong bóng ở bên trong vật liệu. Đây có lẽ là các hốc mao quản đã được khai thông khi xử lý vật liệu ở 350 °C.

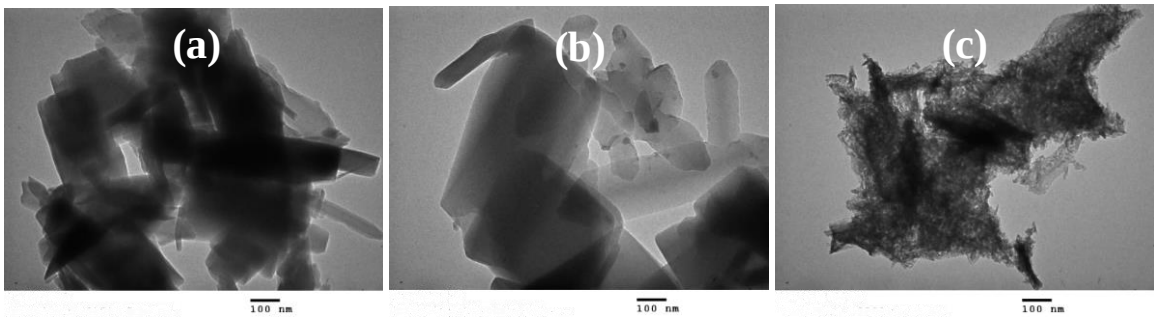
Thành phần hóa học của mẫu Fe-MIL-53(Al) điều chế với tỉ lệ mol Fe/Al = 1/9 được phân tích bằng EDX, phần trăm khối lượng nguyên tố sắt và nhôm được trình bày trong Bảng 2. Ta thấy tỉ lệ sắt được pha tạp vào vật liệu MIL-53(Al) trên thực tế lớn hơn rất nhiều so với lý thuyết. Đây có lẽ là nguyên nhân làm cho các pic nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu MIL-53(Al) trong các mẫu Fe-MIL-53(Al) có cường độ thấp (Hình 1b), đồng thời kém bền nhiệt hơn so với MIL-53(Al) tinh khiết (Hình 2a).

https://doi.org/10.51316/jca.2022.026

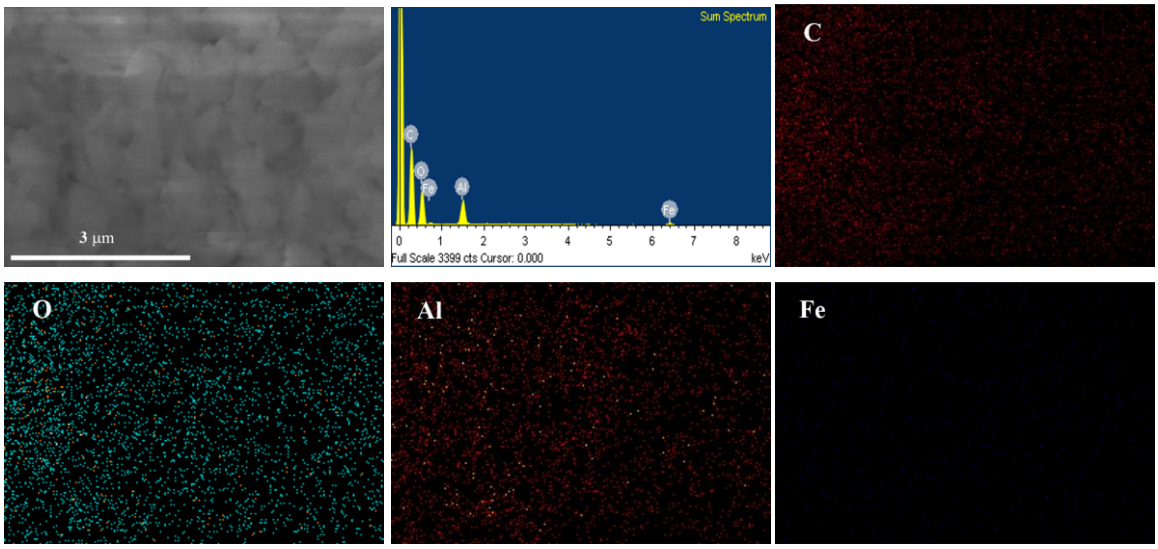
Sự phân bố của các nguyên tố khác nhau trên mẫu Fe-Al(1/9) cũng được sơ đồ hóa bằng EDX (Hình 5). Kết quả cho thấy các nguyên tố đặc trưng (C, O, và Al) được phân bố đều đặn trên suốt diện tích của vật liệu. Hơn nữa, bản đồ của nguyên tố sắt cũng cho thấy các nguyên tố sắt được phân bố đều trên toàn bộ diện tích của vật liệu. Điều này chỉ ra rằng sắt đã được liên kết đều đặn trong khung mạng của vật liệu MIL-53(Al).

Bảng 2. Hàm lượng nguyên tố Fe và Al trong mẫu Fe-MIL-53(Al) được điều chế với tỉ lệ mol Fe/Al = 1/9

Phần trăm khối lượng nguyên tố		Tỉ lệ mol Al/Fe theo lý thuyết	Tỉ lệ mol Al/Fe theo thực tế
Fe	Al		
1,59 ± 0,32	3,35 ± 0,89	9	2,1



Hình 4: Ảnh TEM của mẫu MIL-53(Al) (a) và mẫu Fe-MIL-53(Al) với tỉ lệ mol Fe/Al = 1/9 đã được xử lý ở nhiệt độ 280 °C (b) hoặc 350 °C (c)



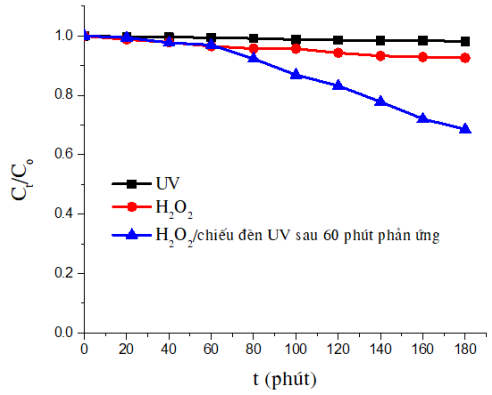
Hình 5: Ảnh SEM và bản đồ nguyên tố (EDX mapping) của mẫu Fe-Al(1/9)

Hoạt tính xúc tác của MIL-53(Al) và Fe-MIL-53(Al)

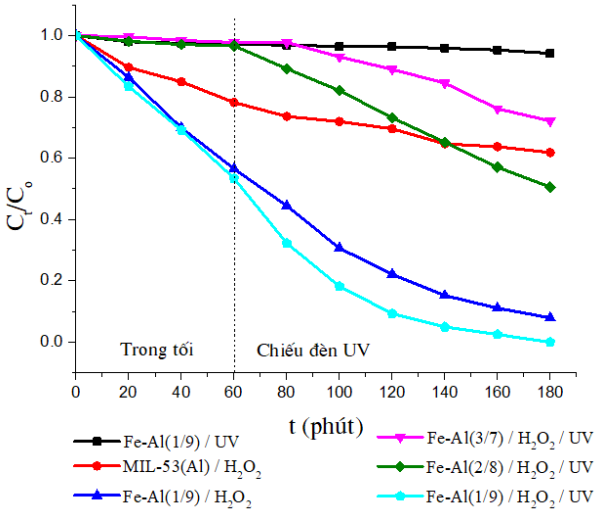
Hình 6 trình bày hiệu suất phân hủy RB trong dung dịch nước dưới một số điều kiện khác nhau. Kết quả cho thấy RB rất bền dưới bức xạ tia UV, chỉ phân huỷ khoảng 2% sau 180 phút chiếu bức xạ. Phản ứng phân huỷ RB bằng H_2O_2 (không có xúc tác) cũng xảy ra rất chậm, sau 180 phút phản ứng chỉ có khoảng 7% RB bị phân huỷ. Nhưng khi kết hợp đồng thời với sự có mặt của tác nhân oxi hoá H_2O_2 và bức xạ tia UV thì RB bị phân huỷ nhiều hơn đáng kể, RB bị phân huỷ khoảng 32% sau 120 phút chiếu tia UV trong sự có mặt của H_2O_2. Nguyên nhân làm cho tốc độ phân hủy RB xảy ra nhanh lúc này có thể được giải thích là do tác dụng năng lượng photon UV đã làm tăng tốc độ phân hủy H_2O_2 để tạo ra gốc tự do $HO^{\bullet}$, và vì vậy tốc độ phản ứng phân hủy RB tăng: $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet}$.

Hình 7 trình bày sự hấp phụ và phân huỷ RB trong dung dịch nước dưới một số điều kiện khác nhau trong sự có mặt của mẫu MIL-53(Al) hoặc mẫu Fe-MIL-53(Al). Ta thấy, khi không có mặt của tác nhân oxi hoá (H_2O_2) thì mẫu Fe-Al(1/9) hầu như không hấp phụ RB, và cũng không có khả năng làm chất xúc tác quang để phân huỷ RB dưới bức xạ tia UV. Khi có mặt H_2O_2 thì RB bị phân huỷ rất nhanh dưới xúc tác của mẫu MIL-53(Al) hoặc mẫu Fe-Al(1/9), sau 180 phút phản ứng RB đã bị phân huỷ tương ứng là 39% và 92%. Khi có mặt

cả H_2O_2 và mẫu Fe-Al(1/9), đồng thời chiếu bức xạ tia UV (sau 60 phút phản ứng) thì RB càng bị phân huỷ nhanh hơn, và RB bị phân huỷ hoàn toàn sau 180 phút khảo sát. Lúc này, hiệu suất phân huỷ RB tăng lên có lẽ là do hàm lượng gốc tự do $HO^{\bullet}$ được tạo ra nhiều hơn dưới sự hỗ trợ của bức xạ UV. Đối với mẫu Fe-Al(2/8) và Fe-Al(3/7), phản ứng phân hủy RB bằng H_2O_2 chỉ xảy ra khi được kết hợp với việc chiếu bức xạ UV. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy RB cũng rất thấp (chỉ đạt được 50% và 28% tương ứng với mẫu Fe-Al(2/8) và Fe-Al(3/7)).

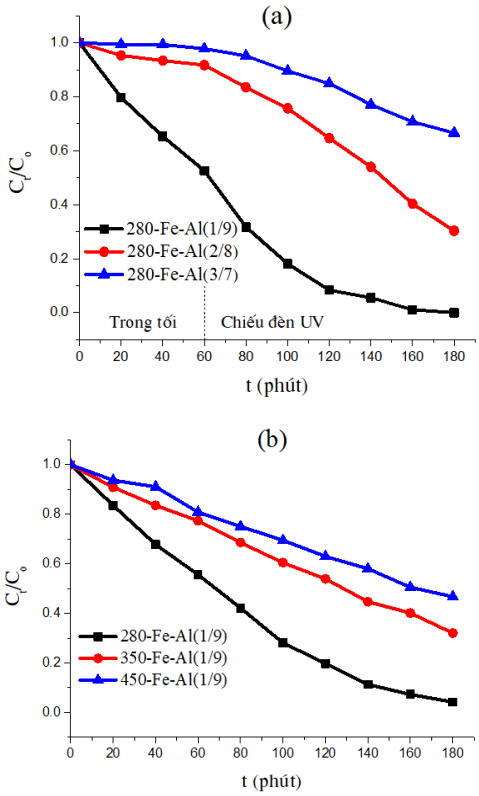


Hình 6. Sự phân huỷ RB trong dung dịch dưới một số điều kiện khác nhau



Hình 7: Sự hấp phụ và phân huỷ RB trong sự có mặt của mẫu MIL-53(Al) hoặc mẫu Fe-MIL-53(Al) dưới một số điều kiện khác nhau

Hình 8a trình bày kết quả hoạt động xúc tác của các mẫu Fe-MIL-53(Al) với tỉ lệ mol Fe/Al khác nhau đã được hoạt hóa bằng cách nung ở 280 °C trong 8 giờ. Kết quả cho thấy rằng hiệu suất phân huỷ RB của các mẫu đều tăng lên, nhưng trật tự hoạt tính xúc tác của các mẫu cũng không khác nhiều so với các mẫu Fe-MIL-53(Al) ngay khi mới tổng hợp (chưa nung), tức là hoạt tính xúc tác giảm dần khi tăng tỉ lệ mol Fe/Al. Hiệu suất phân hủy đạt 70% và 34% tương ứng đối với mẫu 280-Fe-Al(2/8) và 280-Fe-Al(3/7) (so với 50% và 28% của các mẫu chưa nung). Đối với mẫu 280-Fe-Al(1/9), hiệu suất phân huỷ vẫn đạt được 100% sau 180 phút khảo sát.



Hình 8: Sự phân huỷ RB bằng H_2O_2 trong sự có mặt của các mẫu Fe-MIL-53(Al) đã được xử lý nhiệt: a) Chiếu đèn UV sau 60 phút phản ứng; b) Không chiếu đèn UV

Hình 8b trình bày hiệu suất phân huỷ RB bằng H_2O_2 khi có mặt chất xúc tác là mẫu Fe-MIL-53(Al) điều chế với tỉ lệ mol Fe/Al = 1/9 đã được hoạt hóa ở nhiệt độ 280, 350 hoặc 450 °C (không chiếu đèn UV). Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy RB giảm mạnh, từ 96% đến còn 68% khi tiến hành tăng nhiệt độ xử lý vật liệu từ 280 °C đến 350 °C, và giảm xuống còn 54% khi xử lý vật liệu ở 450 °C.

Các kết quả phân tích XRD và TG trình bày ở Hình 1 và 2 cho thấy, mẫu Fe-Al(1/9) vẫn tồn tại cấu trúc khung mạng hữu cơ-kim loại khi xử lý ở 280 °C, khi xử lý vật liệu ở 350 °C thì cấu trúc của vật liệu khung hữu cơ-kim loại của MIL-53(Al) vẫn tồn tại, nhưng nhiều thành phần hữu cơ trong khung mạng đã bị loại bỏ, còn khi xử lý ở 450 °C thì các thành phần hữu cơ có trong khung mạng đã bị loại bỏ hoàn toàn, nghĩa là lúc này chỉ còn lại các dạng oxide của kim loại. Điều này cũng giải thích cho hiệu suất phân hủy RB thấp của mẫu

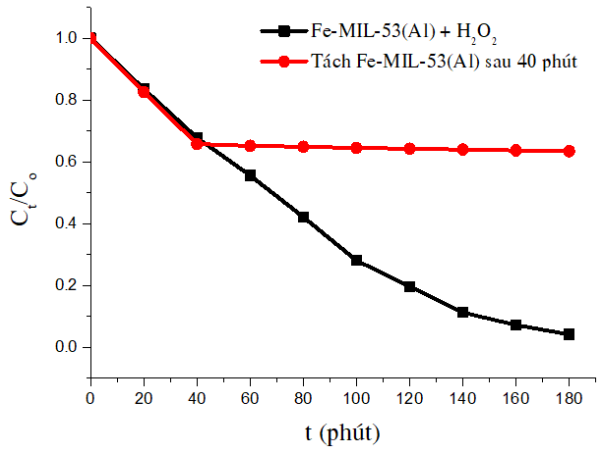
https://doi.org/10.51316/jca.2022.026

350-Fe-Al(1/9) và 450-Fe-Al(1/9). Sự giảm này có lẽ là do sự phá hủy khung mạng và các thành phần hữu cơ của vật liệu khi nung ở nhiệt độ cao.

Tuy nhiên, đối với các mẫu Fe-MIL-53(Al) có tỉ lệ mol Fe/Al = 2/8 hoặc 3/7 thì hiệu suất phân hủy RB tăng (so với các mẫu này khi chưa nung) khi được xử lý ở 280 °C. Nguyên nhân của vấn đề này có lẽ là do các mẫu này có hàm lượng sắt lớn nên khi nung ở nhiệt độ cao có thể tạo ra các dạng tồn tại của oxide sắt hoạt tính có tác dụng đóng vai trò xúc tác cho quá trình phân hủy H_2O_2 thành các gốc hydroxyl có tính oxi hóa mạnh, có khả năng phân hủy các chất hữu cơ.

Tóm lại, từ các kết quả khảo sát ở trên cho thấy hàm lượng sắt pha tạp vào vật liệu MIL-53(Al) thích hợp trong nghiên cứu này là ở tỉ lệ mol Fe/Al = 1/9. Lúc này, vật liệu Fe-MIL-53(Al) thu được có hoạt tính xúc tác cao đối với phản ứng phân huỷ RB trong dung dịch nước bằng hydroperoxide.

Để kiểm tra xem sắt trong chất xúc tác có bị tan vào dung dịch phản ứng hay không, một thí nghiệm lọc kiểm tra xúc tác bằng cách ly tâm đã được thực hiện sau 40 phút phản ứng (Hình 9). Kết quả cho thấy quá trình khử màu RB đã bị dập tắt mặc dù H_2O_2 vẫn tồn tại trong dung dịch phản ứng. Điều này chứng tỏ rằng không có sự rửa trôi sắt từ chất xúc tác dị thể vào dung dịch phản ứng. Kết quả thí nghiệm này đã khẳng định Fe-MIL-53(Al) đóng vai trò là chất xúc tác dị thể trong quá trình oxi hóa.



Hình 9 : Lọc kiểm tra xúc tác

Kết luận

Vật liệu khung hữu cơ-kim loại MIL-53(Al) pha tạp sắt đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Hàm lượng sắt pha tạp vào vật liệu thích hợp là ở tỉ lệ mol Fe/Al = 1/9, và việc hoạt hóa bằng cách xử lý nhiệt ở 280 °C không ảnh hưởng đến cấu trúc của vật liệu. Fe-MIL-53(Al) thu được có hoạt tính xúc tác cao đối với phản ứng phân huỷ RB bằng hydroperoxide. Tốc độ của phản ứng phân huỷ được tăng cường hơn khi chiếu bức xạ tia UV. Do đó, có thể ứng dụng vật liệu này trong lĩnh vực xử lý nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ.

Tài liệu tham khảo

1. G. Férey, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 191-214. https://doi.org/10.1039/B618320B
2. P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couveur, G. Férey, R.E. Morris, C. Serre, Chem. Rev. 112 (2012) 1232-1268. https://doi.org/10.1021/cr200256v
3. Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5657-5678. https://doi.org/10.1039/C4CS00032C
4. E. Barea, C. Montoro, J.A.R. Navarro, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5419-5430. https://doi.org/10.1039/C3CS60475F
5. V. Stavila, A.A. Talin, M.D. Allendorf, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5994-6010. https://doi.org/10.1039/C4CS00096J
6. M. Hu, H. Lou, X. Yan, X. Hu, R. Feng, M. Zhou, Micropor. Mesopor. Mat. 271 (2018) 68-72. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.048
7. D.Q. Khieu, M.T. Thanh, T.V. Thien, N.H. Phong, D.H. Van, P.D. Du and N.P. Hung, Journal of Chemistry Article ID 5395106 (2018) 12 pages. https://doi.org/10.1155/2018/5395106
8. Q. Wang, Y. Sun, S. Li, P. Zhang and Q. Yao, RSC Adv. 10 (2020) 37600-37620. https://doi.org/10.1039/D0RA07950B
9. Y. Fu, M. Xin, J. Chong, R. Li, and M. Huang, J. Mater Sci. 56 (2021) 4151-4160. https://doi.org/10.1007/s10853-020-05507-4
10. A.J.M. Reddy, N.K. Katari, P. Nagaraju, K.H. Reddy, and M.S.S. Babu, J. Mater Sci.: Mater Electron (2021). https://doi.org/10.1007/s10854-021-05507-3
11. S. Naeimi, H. Faghihian, Environmental Toxicology and Pharmacology 53 (2017) 121-132. https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.05.007
12. T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.M. Grenèche, B.L. Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.C. Lavalley, M. Daturi, and G. Férey, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 1127-1136. https://doi.org/10.1021/ja9092715
13. J. Gordon, H. Kazemian, S. Rohani, Micropor.

Mesopor. Mat. 162 (2012) 36-43. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.009

14. I. Chen, J.P.S. Mowat, D.F. Jimenez, C.A. Morrison, S.P. Thompson, P.A. Wright, and T. Düren, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 15763-15773. https://doi.org/10.1021/ja403453g
15. T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, and G. Férey, Chem. Eur. J. 10 (2004) 1373-1382. https://doi.org/10.1002/chem.200305413
16. T.K. Trung, P. Trens, N. Tanchoux, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, S. Loera-Serna, C. Serre, T. Loiseau, F. Fajula, and G. Férey, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 16926-16932. https://doi.org/10.1021/ja8039579
17. D.V. Patil, P.B.S. Rallapalli, G.P. Dangi, R.J. Tayade, R.S. Somani, and H.C. Bajaj, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 10516-10524. https://doi.org/10.1021/ie200429f
18. V.I. Isaeva, M.D. Vedenyapina, S.A. Kulaishin, A.A. Lobova, V.V. Chernyshev, G.I. Kapustin, O.P. Tkachenko, V.V. Vergun, D.A. Arkhipov, V.D. Nissenbaum, and L.M. Kustuv, Dalton Trans. 48 (2019) 15091-15104. https://doi.org/10.1039/C9DT03037A
19. X. Qian, B. Yadian, R. Wu, Y. Long, K. Zhou, B. Zhu, Y. Huang, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 16710-16715. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.054
20. Y. Podkovyrina, V. Butova, E. Bulanova, A. Budnyk, M. Kremennaya, A. Soldatov, C. Lamberti, Journal of Physics: Conf. Series 987 (2018) 012-031. Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference 2017 (ANNIC 2017) 18–20 October 2017, Rome, Italy.
21. M.T. Thanh, T.V. Thien, P.D. Du, N.P. Hung, D.Q. Khieu, J. Porous Mater. 25 (2018) 857-869. https://doi.org/10.1007/s10934-017-0498-7
22. E. Rahmani, and M. Rahmani, Ind. Eng. Chem. Res. 57(1) (2018) 169-178. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04206
23. D. Huang, Y. Liu, Y. Liu, Y. Liu, D. Di, H. Wang, W. Yang, New J. Chem. 43 (2019) 7243-7250. https://doi.org/10.1039/C9NJ00433E
24. X. Chen, Z. Xue, Y. Yao, W. Wang, F. Zhu, and C. Hong, Hindawi International Journal of Photoenergy Article ID 754691 (2012) 5 pages. https://doi.org/10.1155/2012/754691
25. 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, Journal of Hazardous Materials 190 (2011) 945-951. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.029
26. P. Rallapalli, D. Patil, K.P. Prasanth, R.S. Somani, R.V. Jasra, H.C. Bajaj, J. Porous Mater. 17 (2010) 523-528. https://doi.org/10.1007/s10934-009-9320-5
27. C.M. Moran, J.N. Joshi, R.M. Marti, S.E. Hayes, and K.S. Walton, J. Am. Chem. Soc. 140(29) (2018) 9148-9153. https://doi.org/10.1021/jacs.8b04369
28. J.F. Liu, J.C. Mu, R.X. Qin, S.F. Ji, Petroleum Science 16 (2019) 901-911. https://doi.org/10.1007/s12182-019-0334-6