



Động học phản ứng khử 4-nitrophenol bằng NaBH_4 trên xúc tác nano Ag/CuO Kinetics of 4-nitrophenol reduction with NaBH_4 over Ag/CuO nanomaterial catalyst

Nguyễn Lê Mỹ Linh*, Đặng Thị Thanh Nhàn

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Thành phố Huế

*Email: nlmlinh@hueuni.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 08/5/2023

Accepted: 24/10/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

Ag/CuO, 4-nitrophenol,
 nanomaterial.

ABSTRACT

In this paper, Ag/CuO nanomaterials were prepared via hydrothermal method combined with chemical reduction and used as catalysts in the reduction of 4-nitrophenol. Kinetic study of 4-nitrophenol (4-NP) reduction into 4-aminophenol (4-AP) by sodium borohydride revealed a first order reaction. The reaction rate constant k increased with amount of silver crystals introduced into CuO nanosheets, with Ag/CuO catalyst concentrations and with temperature. The thermodynamic activation parameters such as activation energy (E_a), enthalpy of activation (ΔH^\ddagger), entropy (ΔS^\ddagger) and Gibbs energy (ΔG^\ddagger) of activation were determined. The value of E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger and ΔG^\ddagger were 72,33 kJ/mol, -69,86 kJ/mol, -24,28 J/K.mol and -62,50 kJ/mol (303K), respectively. Ethanol and isopropanol were able to inhibit the 4-NP reduction with NaBH_4 in the presence of Ag/CuO catalyst.

Giới thiệu chung

Những năm gần đây, vật liệu nano kim loại được các nhà khoa học quan tâm nhiều do tính chất độc đáo của chúng và những ứng dụng tiềm năng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác [1], cảm biến [2], y học [3]. Trong số vật liệu nano kim loại khác nhau, nano Ag có nhiều ứng dụng trong xúc tác, y tế, công nghiệp [4, 5]. Các công bố gần đây cho thấy vật liệu nano Ag [6-8], nano Ag/p-ZnO [9], nano CuO@Ag [10] có thể được sử dụng làm chất xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol (4-NP) và các dẫn xuất của nó [11, 12] bằng NaBH_4 . Sản phẩm khử 4-NP bằng NaBH_4 là 4-aminophenol (4-AP), đây là một chất trung gian quan trọng cho sản xuất các thuốc giảm đau và các loại thuốc hạ sốt [12]. Nghiên cứu của Bharat Baruah và cộng sự [13] cho thấy phản ứng 4-NP bằng

NaBH_4 trên xúc tác nano Ag được làm bền bằng polyguanidino oxanorbornenes (AgNP-PG) tuân theo quy luật động học bậc 1 với hằng số tốc độ $5.50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Trong khi đó, nếu nano Ag được làm bền bằng poly(acrylic acid) (PAA) thì hằng số tốc độ sẽ là $15.46 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [14]. Xuất phát từ ý tưởng nano CuO có nhiều ứng dụng trong xúc tác và hoạt tính xúc tác của vật liệu cải thiện đáng kể khi pha các nguyên tố kim loại [15-17], trong nghiên cứu này, các tấm nano CuO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó được phủ kim loại Ag bằng phương pháp khử hóa học. Hoạt tính xúc tác của vật liệu Ag/CuO được đánh giá thông qua phản ứng khử 4-NP bằng NaBH_4 . Trong bài báo này, các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng khử 4-NP bằng NaBH_4 trên xúc tác Ag/CuO như hàm lượng Ag đưa vào vật liệu CuO, nồng độ xúc tác, nhiệt độ, dung môi được khảo sát.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Cu(NO₃)₂.3H₂O (Guang zhou, Trung Quốc), AgNO₃ (Shanghai, Trung Quốc), NaOH (Xilong, Trung Quốc), SnCl₂ (Xilong, Trung Quốc), 4-nitrophenol (Merck), NaBH₄ (Merck), C₂H₅OH, iso-C₃H₇OH (Guang zhou, Trung Quốc).

Tổng hợp vật liệu nano Ag/CuO

Vật liệu nano Ag/CuO được tổng hợp từ vật liệu CuO đã công bố [19] theo 2 giai đoạn sau:

- Giai đoạn 1: Tổng hợp vật liệu CuO có cấu trúc nano bằng phương pháp thủy nhiệt

Hòa tan 3,76 gam Cu(NO₃)₂.3H₂O bằng 50 mL nước cất, khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy từ, vừa khuấy vừa cho vào 40 mL dung dịch NaOH 1M. Khuấy đều hỗn hợp thêm 20 phút, sau đó tiến hành thủy nhiệt hỗn hợp ở nhiệt độ 120 °C trong 24 giờ. Sau khi thủy nhiệt, autoclave được để nguội một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng, lọc kết tủa thu được rồi rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính. Sản phẩm CuO thu được sấy khô ở 80 °C.

- Giai đoạn 2: Tổng hợp vật liệu nano Ag/CuO bằng phương pháp khử hóa học với tác nhân là khử là SnCl₂/ethanol.

Cho 0,5 g vật liệu CuO đã tổng hợp ở giai đoạn 1 vào 40 mL dung dịch SnCl₂/C₂H₅OH 0,05M, khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 5 phút. Tiếp theo, thêm vào hỗn hợp 40 mL dung dịch AgNO₃ có nồng độ xác định (0,0003M, 0,0005M, 0,001M và 0,01M) và khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy từ với tốc độ 750 vòng / phút trong 30 phút. Sau khi khuấy xong, lọc tách kết tủa và rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi dung dịch lọc trung tính. Vật liệu nano Ag/CuO thu được để khô trong không khí ở nhiệt độ phòng. Các mẫu vật liệu tổng hợp được kí hiệu là Ag/CuO.x, trong đó x là nồng độ dung dịch AgNO₃.

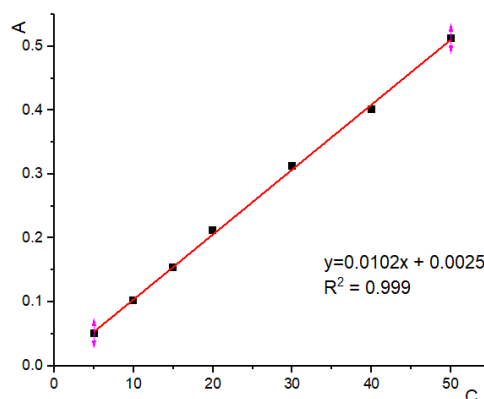
Nghiên cứu phản ứng khử 4-nitrophenol bằng NaBH₄

Phản ứng khử 4-nitrophenol (4-NP) bằng NaBH₄ trên xúc tác CuO, Ag/CuO được thực hiện như sau:

Cho 0,1 g NaBH₄ vào 150 mL dung dịch 4-NP 20 mg/L, khuấy từ với tốc độ 500 vòng/ phút ở nhiệt độ 30 °C trong 15 phút, màu của dung dịch chuyển từ màu vàng nhạt sang màu vàng đậm. Tiếp theo, cho xúc tác Ag/CuO (hoặc CuO) vào hỗn hợp và khuấy liên tục.

Sau một khoảng thời gian xác định, dùng pipet lấy 4 mL dung dịch đem ly tâm lấy phần lỏng. Nồng độ còn lại của 4-NP được xác định bằng phương pháp UV-Vis ở các thời gian đó ở bước sóng $\lambda = 400$ nm.

Nồng độ 4-NP được xác định theo định luật Beer – Lambert ở bước sóng $\lambda = 400$ nm và được tính theo phương trình đường chuẩn. Đường chuẩn được xây dựng với các dung dịch 4-NP có nồng độ khác nhau được trình bày ở hình 1.



Hình 1: Đồ thị đường chuẩn nồng độ của 4-NP

Phương trình đường chuẩn nồng độ của 4-NP thu được như sau: $y = 0,0102x + 0,0025$.

Trong đó x là nồng độ 4-nitrophenol (mg/L), y là mật độ quang tại bước sóng 400 nm.

Trong phần nghiên cứu này, 3 yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xúc tác Ag/CuO trong phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ được khảo sát gồm: nồng độ 4-NP, nhiệt độ, dung môi.

- Nồng độ xúc tác Ag/CuO: 1,0 mg/L, 2,0 mg/L, 3,0 mg/L, 4,0 mg/L, 5,0 mg/L. Cố định khối lượng NaBH₄ 0,1 g, tốc độ khuấy 500 vòng/phút, nhiệt độ là 30 °C.

- Nhiệt độ: 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C. Cố định khối lượng NaBH₄ 0,1 g, tốc độ khuấy 500 vòng/phút, nồng độ dung dịch 4-NP là 20 mg/L, nồng độ xúc tác Ag/CuO 5,0 mg/L.

- Dung môi: ethanol và isopropanol. Cố định khối lượng NaBH₄ 0,1 g, tốc độ khuấy 500 vòng/phút, nồng độ dung dịch 4-NP là 20 mg/L, nồng độ xúc tác Ag/CuO 5,0 mg/L, nhiệt độ 30 °C.

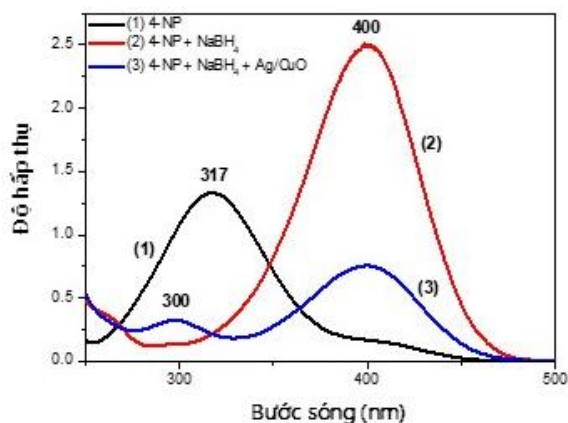
+ Ethanol: tỉ lệ thể tích nước / ethanol lần lượt là 1 : 0; 1 : 1; 3 : 1; 1 : 3.

+ Isopropanol: tỉ lệ thể tích nước : isopropanol lần lượt là 1 : 0; 1 : 1; 3 : 1; 1 : 3.

Kết quả và thảo luận

Phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ để tạo thành 4-4-AP thuận lợi về mặt nhiệt động học. Tuy nhiên, phản ứng này lại bị hạn chế về mặt động học nếu không có mặt chất xúc tác. Để kiểm chứng điều này, phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ được tiến hành ở nhiệt độ phòng, thời gian phản ứng kéo dài 1 h và kết quả thu được là không có sản phẩm 4-AP.

Hình 2 trình bày Phổ UV-Vis của dung dịch 4-NP, dung dịch 4-NP và NaBH₄, dung dịch 4-NP, NaBH₄ và xúc tác Ag/CuO. Khi chưa thêm NaBH₄, dung dịch có màu vàng nhạt và cực đại hấp thụ ở 317 nm (Hình 1). Khi thêm NaBH₄, màu dung dịch chuyển sang màu vàng đậm và có cực đại hấp thụ tại 400 nm, đặc trưng cho dạng 4-nitrophenolate. Khi thêm chất xúc tác Ag/CuO, dung dịch màu vàng đậm sẽ nhạt dần và trở nên không màu. Quan sát ở hình 3.1 thấy rằng cường độ peak tại 400 nm giảm dần và một peak mới xuất hiện ở bước sóng 300 nm. Peak này là peak hấp phụ đặc trưng của sản phẩm phản ứng 4-AP.



Hình 2: Phổ UV-Vis của (1) dung dịch 4-NP, (2) dung dịch 4-NP và NaBH₄, (3) dung dịch 4-NP, NaBH₄ và xúc tác Ag/CuO

Ảnh hưởng của hàm lượng Ag đưa vào vật liệu CuO

Vật liệu CuO thu được ở giai đoạn 1 là các tấm nano đã công bố [18]. Hàm lượng Ag phủ trên các tấm nano CuO khác nhau là do sự thay đổi nồng độ AgNO₃ ở giai đoạn 2 của quá trình tổng hợp vật liệu. Khi nồng độ AgNO₃ càng lớn thì số ion Ag⁺ bị hấp phụ lên các tấm nano CuO càng nhiều, dẫn đến lượng ion Ag⁺ bị khử càng nhiều do đó lượng Ag phủ trên các tấm nano CuO càng nhiều. Các đặc trưng của vật liệu nano Ag/CuO tổng hợp ở các nồng độ AgNO₃ khác nhau đã được trình bày trong một bài báo khác [19]. Trong phản ứng khử 4-NP, nồng độ NaBH₄ lớn hơn nhiều so với nồng độ 4-NP nên

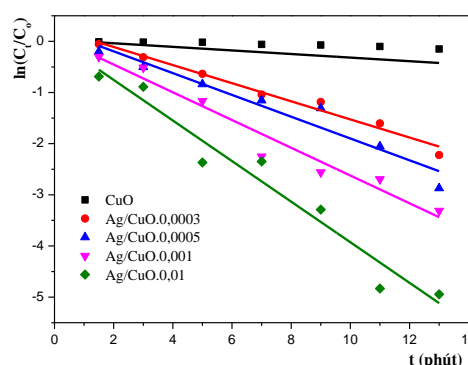
tốc độ phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ xem như chỉ phụ thuộc vào nồng độ của 4-NP. Phương trình động học bậc 1 được dùng để mô tả động học khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác khảo sát.

Phương trình động học bậc 1:

$$\ln \frac{C_t}{C_o} = -kt \quad (3.1)$$

Trong đó: C_o và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ 4-NP tại thời điểm ban đầu và tại thời điểm t phản ứng, k (phút⁻¹) hằng số tốc độ bậc 1 biểu kiến.

Hình 3 biểu diễn đồ thị phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên các xúc tác khác nhau.



Hình 3: Đồ thị phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên các xúc tác khác nhau

Các tham số của phương trình động học được tóm tắt ở bảng 1. Bảng 1: Các tham số thu được từ phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên các xúc tác khác nhau

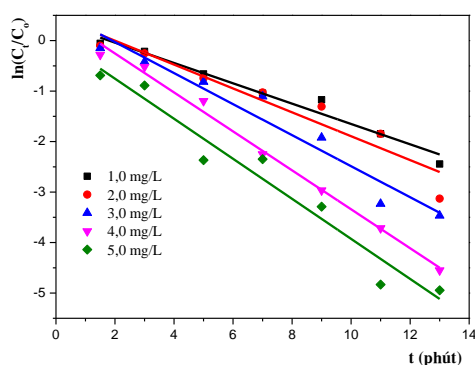
| Xúc tác | k (phút ⁻¹) | R ² |
|---------------|-------------------------|----------------|
| CuO | 0,0119 | 0,931 |
| Ag/CuO.0,0003 | 0,1770 | 0,980 |
| Ag/CuO.0,0005 | 0,2130 | 0,943 |
| Ag/CuO.0,001 | 0,2712 | 0,958 |
| Ag/CuO.0,01 | 0,3966 | 0,956 |

Dựa vào giá trị R² ở bảng 1 nhận thấy rằng phản ứng phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên các xúc tác khác nhau tuân theo phương trình động học bậc 1. Kết quả ở bảng 1 cho thấy vật liệu nano CuO cũng có khả năng xúc tác cho phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄, tuy vậy tốc độ phản ứng nhỏ hơn nhiều so với vật liệu Ag/CuO. Khi tăng hàm lượng Ag trên các tấm nano, tốc độ phản ứng khử 4-NP tăng lên rõ rệt. Việc cải thiện tính chất xúc tác của các tấm nano CuO bằng cách đưa thêm Ag vào các tấm nano này có thể do nhiều nguyên nhân. Trước hết là do sự có mặt của các hạt nano Ag, đây là các tâm xúc tác hiệu quả cho phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ đã được báo cáo [6-10]. Tiếp

đến là do diện tích bề mặt vật liệu được cải thiện sau khi đưa Ag vào, cụ thể diện tích bề mặt riêng của vật liệu CuO và Ag/CuO.0,01 lần lượt là 12,78 m²/g [18] và 113,47 m²/g. Từ khảo sát này, mẫu Ag/CuO.0,01 có hoạt tính xúc tác tốt nhất, thể hiện ở hằng số tốc độ *k* lớn nhất, được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo. Và để đơn giản, mẫu này được kí hiệu là Ag/CuO.

Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác Ag/CuO

Trong nghiên cứu này, nồng độ chất xúc tác thay đổi 1,0 mg/L, 2,0 mg/L, 3,0 mg/L, 4,0 mg/L, 5,0 mg/L, cố định khối lượng NaBH₄ 0,1 g, nhiệt độ 30 °C. Hình 4 biểu diễn đồ thị phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ ở các nồng độ xúc tác Ag/CuO khác nhau.



Hình 4: Đồ thị phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ ở các nồng độ xúc tác Ag/CuO khác nhau

Các tham số của phương trình động học được tóm tắt ở bảng 2.

Bảng 2: Các tham số thu được từ phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ ở các nồng độ xúc tác Ag/CuO khác nhau

| Nồng độ Ag/CuO (mg/L) | <i>k</i> (phút ⁻¹) | <i>R</i> ² |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1,0 | 0,2013 | 0,971 |
| 2,0 | 0,2365 | 0,915 |
| 3,0 | 0,3074 | 0,946 |
| 4,0 | 0,3858 | 0,993 |
| 5,0 | 0,3966 | 0,956 |

Kết quả bảng 2 cho thấy hằng số tốc độ *k* tăng khi tăng nồng độ xúc tác từ 1,0 mg/L đến 5,0 mg/L. Giá trị *k* lớn nhất 0,3966 phút⁻¹ ở nồng độ xúc tác 5,0 mg/L và nồng độ này được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

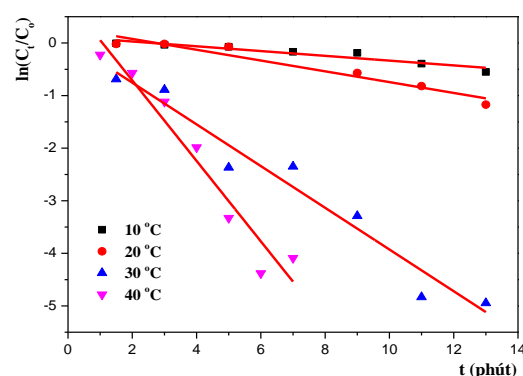
So với những công bố khác, vật liệu Ag/CuO có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ (Bảng 3).

Bảng 3: So sánh hoạt tính xúc tác của vật liệu Ag/CuO trong phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ với các công bố khác

| Vật liệu | Điều kiện thí nghiệm | <i>k</i> (phút ⁻¹) | TLTK |
|-----------------|--|--------------------------------|----------------|
| CA-AuNPs | Nồng độ xúc tác 0,4 mM, nồng độ 4-NP ban đầu 0,4 mM, t = 30 °C. | 0,0198 | [12] |
| cf-CA-AuNPs | Nồng độ xúc tác 0,4 mM, nồng độ 4-NP ban đầu 0,4 mM, t = 30 °C. | 0,1530 | [12] |
| Au@[C4C16]m]Br) | Nồng độ xúc tác 3,2 mg/L, nồng độ 4-NP ban đầu 0,1 mM, t = 30 °C. | 0,0066 | [20] |
| Ag/CuO | Nồng độ xúc tác 5,0 mg/L, nồng độ 4-NP ban đầu 20 mg/L, t = 30 °C. | 0,3966 | Nghiên cứu này |

Ảnh hưởng của nhiệt độ. Năng lượng hoạt hóa và các thông số nhiệt động

Hình 5 biểu diễn đồ thị phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 5: Đồ thị mô hình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO ở các nhiệt độ khác nhau

Các tham số của phương trình động học được tóm tắt ở bảng 4.

Bảng 4: Các tham số thu được từ phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO ở các nhiệt độ khác nhau

| Nhiệt độ (°C) | k (phút ⁻¹) | R ² |
|---------------|-------------------------|----------------|
| 10 | 0,0455 | 0,906 |
| 20 | 0,1027 | 0,943 |
| 30 | 0,3966 | 0,956 |
| 40 | 0,7653 | 0,944 |

Kết quả ở bảng 4 cho thấy hằng số tốc độ phản ứng k tăng theo nhiệt độ.

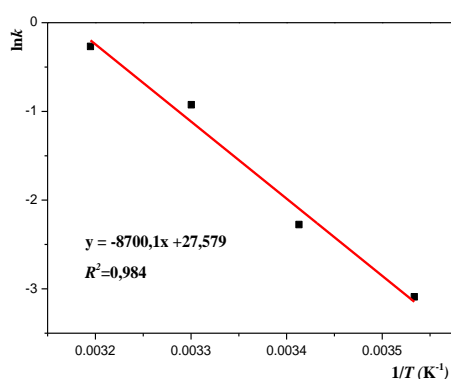
Năng lượng hoạt hóa

Dựa vào phương trình Arrhenius, ta tính được năng lượng hoạt hóa của phản ứng theo biểu thức:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3.2)$$

Trong đó, E_a là năng lượng hoạt hóa; k là hằng số tốc độ phản ứng, A là thừa số tần số.

Từ các số liệu thực nghiệm vẽ đồ thị ln k = f(1/T) (Hình 6), ta sẽ tính được năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Từ hình 6, năng lượng hoạt hóa của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO được xác định là 72,33 kJ/mol.



Hình 6: Mối quan hệ tuyến tính giữa ln k và 1/T

Các thông số nhiệt động

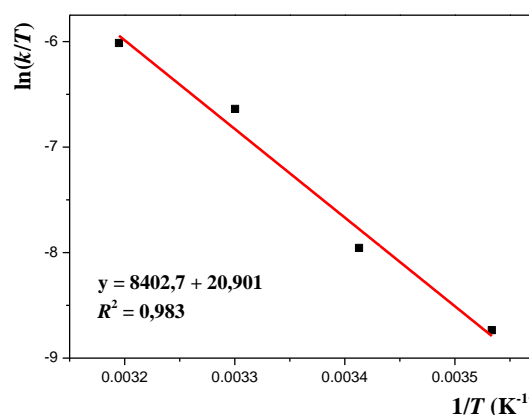
Trong nghiên cứu này, giá trị enthalpy (ΔH[#]), entropy (ΔS[#]) và năng lượng tự do Gibbs (ΔG[#]) hoạt hóa cho quá trình xúc tác được xác định bằng phương trình Eyring như sau:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \left(\frac{k_b}{h} \right) - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \left[\ln \left(\frac{k_b}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] \quad (3.3)$$

Trong đó, k là hằng số tốc độ của quá trình xúc tác, k_b (1,3807 × 10⁻²³ J·K⁻¹) là hằng số Boltzmann, h (6,621 × 10⁻³⁴

J·s) là hằng số Planck, R (8314 J. K⁻¹.mol⁻¹) là hằng số khí, T (K) là nhiệt độ. Đồ thị ln(k/T) theo 1/T là một đường thẳng với hệ số góc là -ΔH[#] / R. Từ đó có thể tính được enthalpy hoạt hóa của quá trình xúc tác. Trên cơ sở đó, từ phương trình 3.3, entropy hoạt hóa và năng lượng Gibbs hoạt hóa cũng có thể tính toán được.

Đồ thị ln(k/T) theo 1/T được trình bày ở hình 7. Các tham số hoạt hóa của quá trình xúc tác được trình bày ở bảng 5.



Hình 7: Mối quan hệ tuyến tính giữa ln(k/T) và 1/T.

Bảng 5: Các tham số hoạt hóa của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO

| T (K) | ΔH [#] (kJ/mol) | ΔS [#] (J/K.mol) | ΔG [#] (kJ/mol) |
|-------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 283 | | | -62,99 |
| 293 | | | -62,75 |
| 303 | -69,86 | -24,28 | -62,50 |
| 313 | | | -62,26 |

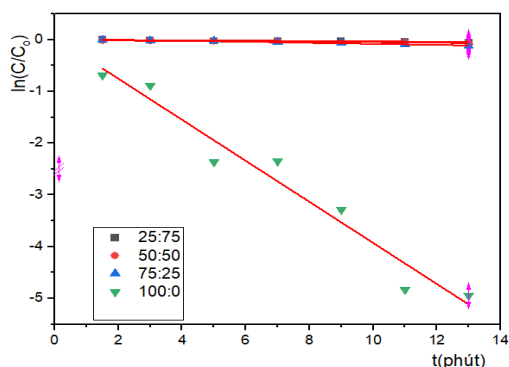
Kết quả ở bảng 5 cho thấy phản ứng xúc tác có giá trị ΔS[#] âm, nghĩa là đã có sự hình thành phức chất hoạt động giữa các phân tử 4-NP với bề mặt xúc tác Ag/CuO. Giá trị ΔH[#] âm chứng tỏ quá trình này tỏa nhiệt và các giá trị âm của ΔG[#] ở bốn nhiệt độ khảo sát cho thấy quá trình xúc tác là tự diễn biến và rất thuận lợi về mặt nhiệt động học.

Ảnh hưởng của dung môi

Dung môi ethanol

Hình 8 biểu diễn đồ thị phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO ở các tỉ lệ thể tích khác nhau giữa dung môi nước và ethanol.

Các tham số của phương trình động học được tóm tắt ở bảng 6.



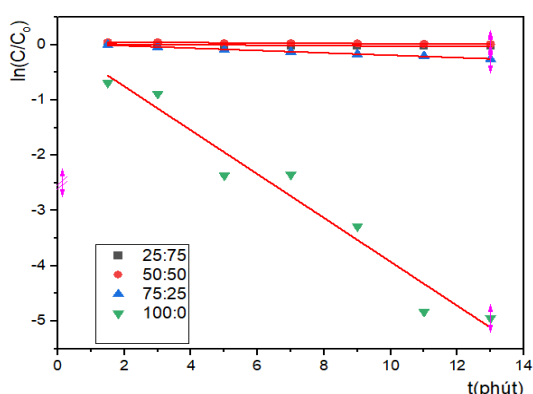
Hình 8: Đồ thị mô hình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO ở các tỉ lệ thể tích khác nhau giữa dung môi nước và ethanol

Bảng 6: Các tham số thu được từ phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO ở các tỉ lệ thể tích khác nhau giữa dung môi nước và ethanol

| Tỉ lệ nước : ethanol theo thể tích | <i>k</i> (phút ⁻¹) | <i>R</i> ² |
|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 : 0 | 0,3966 | 0,956 |
| 3 : 1 | 0,0100 | 0,962 |
| 1 : 1 | 0,0062 | 0,948 |
| 1 : 3 | 0,0034 | 0,858 |

Kết quả bảng 6 cho thấy động học phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO ảnh hưởng mạnh khi có mặt ethanol trong môi trường phản ứng. Cụ thể, tốc độ phản ứng giảm gần 40 lần, 64 lần, 117 lần khi thêm 25 %, 50 % và 75 % thể tích ethanol vào hệ phản ứng. Rõ ràng, ethanol có khả năng ức chế phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ khi có mặt xúc tác Ag/CuO và dung môi nước là thích hợp cho phản ứng khảo sát.

Dung môi isopropanol



Hình 9: Đồ thị mô hình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO ở các tỉ lệ pha loãng khác nhau giữa dung môi nước và isopropanol

Hình 9 biểu diễn đồ thị phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO ở các tỉ lệ pha loãng khác nhau giữa dung môi nước và isopropanol.

Các tham số của phương trình động học được tóm tắt ở bảng 7.

Bảng 7: Các tham số thu được từ phương trình động học bậc 1 của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO ở các tỉ lệ pha loãng khác nhau giữa dung môi nước và isopropanol

| Tỉ lệ nước : isopropanol theo thể tích | <i>k</i> (phút ⁻¹) | <i>R</i> ² |
|--|--------------------------------|-----------------------|
| 1 : 0 | 0,3966 | 0,956 |
| 3 : 1 | 0,0215 | 0,995 |
| 1 : 1 | 0,004 | 0,929 |
| 1 : 3 | 0,0031 | 0,910 |

Kết quả thu được ở bảng 6 cho thấy hằng số tốc độ giảm 18 lần, 99 lần, 128 lần khi thêm 25 %, 50 % và 75 % thể tích isopropanol vào hệ phản ứng. Tốc độ phản ứng giảm nhanh khi tăng dần thể tích 50 % isopropanol. Khi thay nước hoàn toàn bằng isopropanol, phản ứng không xảy ra nữa, thể hiện ở độ hấp thụ không thay đổi theo thời gian khảo sát. Kết quả này tương tự như khi cho ethanol vào hệ phản ứng, và như vậy isopropanol cũng có khả năng ức chế phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ khi có mặt xúc tác Ag/CuO.

Kết luận

Từ những kết quả thực nghiệm đã được thảo luận, phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác CuO, Ag/CuO tuân theo mô hình động học bậc nhất. Việc phủ nano Ag lên các tấm nano CuO cải thiện hoạt tính xúc tác của vật liệu. Hằng số tốc độ phản ứng *k* tăng theo hàm lượng Ag phủ trên các tấm nano CuO, nồng độ xúc tác Ag/CuO và theo nhiệt độ. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng được xác định là 72,33 kJ/mol. Các tham số nhiệt động của quá trình xúc tác như Δ*G*[#], Δ*H*[#], Δ*S*[#] cho thấy phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác Ag/CuO trong khoảng nhiệt độ khảo sát là quá trình tự diễn biến (Δ*G*[#] < 0), tỏa nhiệt (Δ*H*[#] < 0) và giảm entropy (Δ*S*[#] > 0), đồng thời phản ứng này ưu tiên xảy ra ở nhiệt độ thấp. Sự có mặt các dung môi ethanol, isopropanol trong hỗn hợp phản ứng làm giảm nhanh tốc độ phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ trên xúc tác

Ag/CuO. Ethanol và isopropanol có khả năng ức chế phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄ khi có mặt xúc tác Ag/CuO.

Tài liệu tham khảo

- Robert D. Neal, Yuko Inoue, Robert A. Hughes, and Svetlana Neretina, *Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 12894–12901.
<https://10.1021/acs.jpcc.9b02396>.
- Veronica Montes Garcia, Marco Squillaci, Marta Diez-Castellnou, Quy Khac Ong, Francesco Stellacci, Paolo Samori, *Chemical Society Reviews* 50 (2) (2021) 1269 –1304.
<https://10.1039/D0CS01112Fff.fhal-03129582f>.
- Balaji D. Sawle, Basavaraja Salimath, Raghunandan Deshpande, Mahesh Dhondojirao Bedre, Belawadi K. Prabhakar, Abbaraju Venkataraman, *Science and Technology of Advanced Materials* 9(3) (2008) 035012.
<https://10.1088/1468-6996/9/3/035012>.
- Niu Mei, Liu Xuguang, Dai Jinming, Jia Husheng, Wei Liqiao, Xu Bingshe, *Carbohydrate Polymers* 78 (2009) 54 – 59.
<https://10.1016/j.carbpol.2009.04.029>
- Kholoud M.M. Abou El Nour, Ala'a Eftaiha, Abdulrhman Al-Warthan, Reda A.A. Ammar, *Arabian Journal of Chemistry* 3 (2010) 135–140.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.008>.
- Claudia Kästner, Andreas F. Thünemann, *Langmuir* 32 (2016) 7383 – 7391.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01477>.
- Lunhong Ai, Jing Jiang, *Bioresource Technology* 132 (2013) 374 – 377.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.161>.
- Jasneet Kaur, Jagpreet Singh, Mohit Rawat, An efficient and blistering reduction of 4-nitrophenol by green synthesized silver nanoparticles, *SN Applied Sciences* 1(9) (2019) 1060 – 1065.
<https://10.1007/s42452-019-1088-x>.
- Shali Lin, Xiaohu Mi, Lei Xi, Jinping Li, Lei Yan, Zhengkun Fu, Hairong Zheng, *Nanomaterials* 12 (2022) 2863.
<https://doi.org/10.3390/nano12162863>.
- Bouazizi N., Vieillard, J., Thebault, P., Desirac, F., Clamens, T., Bargougui, R., Couvrat N., Thoumire O., Brun Ne., Ladam, G., Morin, S., Mofaddel, N., Lesouhaitier O., Azzou, A., Le Derf F., *Dalton Transactions, Royal Society of Chemistry* 47 (27) (2018) 9143 – 9155.
<https://10.1039/C8DT02154F>.
- Yukui Fu, Piao Xu, Danlian Huang, Guangming Zeng, Cui Lai, Lei Qin, Bisheng Li, Jiangfan He, Huan Yi, Min Cheng, Chen Zhang, *Applied Surface Science* 473 (2019) 578 – 588.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.207>.
- Yu Seon Seo, Eun-Young Ahn, Jisu Park¹, Tae Yoon Kim, Jee Eun Hong, Kyeongsoon Kim, Yohan Park, Youmie Park 12:7 (2017).
<https://10.1186/s11671-016-1776-z>.
- Bharat Baruah, Gregory J Gabriel, Michelle J Akbashev, Matthew E Booher, *Langmuir* 29(13) (2013) 4225 – 34.
<https://10.1021/la305068p>.
- Claudia Kästner and Andreas F. Thünemann, *Langmuir* 32(29) (2016) 7383–91.
<https://10.1021/acs.langmuir.6b01477>.
- Xiaobing S., Bingxian C., Fan W., Xiaoling W., Lixia T., Minguang F., Bin L., Lihui D., Lin D., *ACS Applied Material Interfaces* 10 (2018) 40509–40522.
<https://10.1021/acsami.8b13220>.
- Mahmoud Nasrollahzadeh, *Tetrahedron Letters* 57 (2016) 337–339.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.12.019>.
- Hany A. E., Sadek M.A., *Adsorption Science & Technology* 36 (2018) 1352–1365.
<https://10.1177/0263617418771777>.
- Nguyễn Lê Mỹ Linh, Bạch Thị Kim Hiếu, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* 11(1) (2022) 74-79.
<https://doi.org/10.51316/jca.2022.011>.
- Nguyễn Lê Mỹ Linh, Mai Hồng Ngọc, Trần Thái Bình Nguyễn, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption* 12(1) (2023) 42-48.
<https://doi.org/10.51316/jca.2023.007>.
- Sachin R. Thawarkar, Balu Thombare, Bhaskar S. Munde and Nageshwar D. Khupse, *RSC Advances* 8 (2018) 38384.
<https://10.1039/c8ra07404f>.