



Nghiên cứu tổng hợp vật liệu MOF-199/TiO₂ bằng phương pháp vi sóng và ứng dụng làm xúc tác quang hóa phân hủy chất màu hữu cơ
Study on microwave synthesis of MOF-199/TiO₂ for photocatalytic degradation of organic dyes

Trần Văn Chinh^{1*}, Đào Thu Hà², Phạm Trà My², Đào Duy Mạnh², Nguyễn Thu Chiếu²,
 Lê Diễm Quỳnh², Bùi Thị Thùy², Nguyễn Mạnh Hà², Nguyễn Thị Thương³, Nguyễn Thị Thu Hiền³,
 Nguyễn Thị Phương Thảo³, Nguyễn Lâm Quỳnh³, Lê Thị Phương Thảo³, Nguyễn Thị Hoài Phương⁴

¹ Viện Hóa học-Vật liệu, Viện KH-CN quân sự, số 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

² Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, số 298 Cầu Diễn, Minh Khai, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

³ Trường Đại học Mở- Địa chất, số 18 Phố Viên, Đông Ngạc, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

⁴ Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga, số 63 Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

* Email: chinhpkq@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 06/04/2024

Accepted: 21/05/2024

Published: 30/12/2024

Keywords:

Metal-organic framework;
 photocatalyst; photodegradation;
 microwave method; organic dyes

ABSTRACT

In this study, we synthesized TiO₂ nanoparticles from titanium slag, and 1,3,5-copper benzene tricarboxylate (MOF-199), MOF-199/TiO₂ composites using the microwave method. The synthesized materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy-energy (SEM), Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area using N₂ adsorption/desorption isotherm methods, and UV–Vis diffusive reflectance spectra. MOF-199 exhibited octahedra morphology and showed a surface area of 1059.366 m²/g. The photocatalytic activity of the obtained materials was examined for Rhodamine B (RhB) degradation under visible light irradiation. The results showed that MOF-199/TiO₂ had higher photocatalytic activity under visible light than both TiO₂ and MOF-199.

Gợi thiệu chung

Ngành dệt may đã phát triển trên toàn cầu, tạo ra khoảng 1 nghìn tỷ đô la Mỹ, đóng góp 7% tổng kim ngạch xuất khẩu của thế giới và sử dụng khoảng 35 triệu lao động trên toàn thế giới [1]. Tại Việt Nam, nó cũng đã đem lại ngoại tệ nhiều thứ hai cho đất nước chỉ sau xuất khẩu dầu mỏ. Tuy nhiên, ngành dệt may đã tác động và ảnh hưởng rất lớn đối với môi trường, do xả nước thải chưa được xử lý hoặc không được xử lý đầy đủ vào các vùng nước mặt. Một trong những tác nhân chính được xem là nguyên nhân gây ô nhiễm nguồn nước là thuốc

nhuộm. Thuốc nhuộm có thể có nguồn gốc tự nhiên hoặc tổng hợp, hiện nay, thuốc nhuộm tổng hợp hầu như được sử dụng phổ biến do có độ bền màu và không bị phân hủy là tác nhân gây ra các bệnh về đột biến và ung thư cho con người [2]. Một loại thuốc nhuộm phổ biến là Rhodamine B (RhB), cũng được sử dụng nhiều trong ngành công nghiệp giấy, dược phẩm, mỹ phẩm, sơn, nhựa,... Rhodamin B có trong nguồn nước như sông, hồ,... với một nồng độ rất nhỏ (0,3 mg/L) đã cho cảm giác về màu sắc và gây ảnh hưởng trực tiếp đến các loài sinh vật dưới nước. Do đó, Rhodamine B phải được xử lý hoàn toàn trước khi thải ra môi trường.

Trong số các phương pháp xử lý nguồn nước bị ô nhiễm được áp dụng hiện nay như phương pháp keo tụ, hấp phụ, điện hóa, màng lọc, sinh học thì quang xúc tác là phương pháp có nhiều hứa hẹn đem lại hiệu quả, đơn giản và thân thiện với môi trường [3, 4]. Như chúng ta đã biết, TiO_2 là vật liệu xúc tác quang được sử dụng nhiều, tuy nhiên vẫn còn một số hạn chế như: có sự tái tổ hợp của cặp e^-/h^+ ; chỉ có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại (UV), trong khi đó nguồn ánh sáng mặt trời chỉ chứa khoảng 5 % tia UV [5]. Do đó, việc điều chỉnh dải năng lượng cũng như chức năng hóa chất xúc tác để hấp thụ được nhiều quang phổ ánh sáng mặt trời đã nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học trên toàn thế giới.

Vật liệu khung kim loại-hữu cơ (Metal-organic frameworks, MOFs) là loại vật liệu lai có chứa các ion kim loại liên kết với nhau theo cấu trúc 3D bằng liên kết hữu cơ. MOFs có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng lớn được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác dị thể, hấp phụ, cảm biến, phát quang, lưu trữ H_2 , dẫn thuốc ...[6]. Trong số các loại vật liệu MOFs thì MOF-199 được biết đến rộng rãi nhờ có diện tích bề mặt riêng cao, độ ổn định hóa học tốt, tổng hợp dễ dàng, hấp thụ tốt ánh sáng khả kiến ...[7]. MOF-199 được tổng hợp theo nhiều phương pháp khác nhau như nhiệt dung môi [8], phương pháp điện hóa [9], thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng [10]. Trong đó, phương pháp vi sóng được biết đến có lợi cho sự tăng nhiệt nhanh, thời gian tổng hợp ngắn, độ tinh khiết cao, hiệu suất tốt ...[11].

Trong lĩnh vực xúc tác quang hóa, MOF-199 được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu như phân hủy nước thải bị ô nhiễm Basic Blue 41 [8], ciprofloxacin [12], Rhodamine B [13]. Min Xiaobo và cộng sự tổng hợp TiO_2 @MOF-199 bằng phương pháp thủy nhiệt làm xúc tác quang phân hủy MB, kết quả cho thấy hiệu quả loại bỏ MB của TiO_2 @MOF-199 cao gấp 4,4 lần và 19,3 lần so với MOF-199 và TiO_2 [7]. Nhóm tác giả Hongmei cũng sử dụng phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp MOF-199@ TiO_2 làm xúc tác quang oxy hóa isopropanol [14]. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, vật liệu tổ hợp của các hạt nano bán dẫn với MOF không chỉ thể hiện tính chất của từng loại vật liệu mà còn thể hiện được tính "tương tác hiệp đồng" vượt trội, có thể bẫy các electron được tạo ra một cách hiệu quả, do đó cản trở lỗ trống điện tử tái tổ hợp và dẫn đến tăng cường hoạt tính quang xúc tác. Theo hiểu biết của chúng tôi, tổng hợp vật liệu MOF-199/ TiO_2 bằng vi sóng ứng dụng quang phân hủy RhB vẫn còn hạn chế.

Trong nghiên cứu này, trình bày kết quả tổng hợp vật liệu MOF-199/ TiO_2 bằng phương pháp vi sóng ứng dụng

quang xúc tác phân hủy chất màu RhB dưới ánh sáng khả kiến. Phương pháp tổng hợp, các kết quả về đặc trưng tính chất của vật liệu, khả năng quang phân hủy RhB sẽ được trình bày chi tiết dưới đây.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng bao gồm: Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (H_3BTC); $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dimethylformamide (DMF), ethanol được sản xuất bởi hãng Xilong-Trung Quốc, nước cất phòng thí nghiệm.

Tổng hợp MOF-199

Cho 1,05 g H_3BTC và 1,7 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào 105 mL dung dịch hỗn hợp của DMF:ethanol:nước theo tỉ lệ thể tích là 1:1:1 trong lọ thủy tinh Duran. Siêu âm hỗn hợp trong 10 phút để tan hết phần rắn, sau đó đưa lọ chứa dung dịch vào lò vi sóng Sharp R-209VN-SK công suất 250W trong 45 phút. Chất rắn thu được bằng cách lọc rửa ly tâm 3 lần với nước cất và 1 lần với ethanol. Sấy chất rắn ở 150 °C trong 8 giờ thu được MOF-199 [11].

Chế tạo TiO_2

TiO_2 được chế tạo từ xỉ titan theo công bố trước của nhóm tác giả như sau: Đầu tiên, xỉ titan và KHSO_4 được trộn với nhau theo tỉ lệ khối lượng là 1:6 trong bát sứ. Cho hỗn hợp vào lò nung ở nhiệt độ 600 °C trong 1,5 giờ. Để nguội xuống nhiệt độ phòng, sau đó nghiền nhỏ sản phẩm nung và rửa bằng nước cất để loại bỏ các tạp chất. Lọc hút chân không, thu lấy phần rắn là sản phẩm trung gian K_2TiO_3 . Tiếp theo, hòa tan K_2TiO_3 với dung dịch H_2SO_4 10 % để nhận được dung dịch TiOSO_4 . Cuối cùng là quá trình thủy phân dung dịch TiOSO_4 ở nhiệt độ 100 - 110 °C tạo thành kết tủa màu trắng. Lọc rửa kết tủa, sấy và nung ở 450 °C trong 2 giờ thu được vật liệu TiO_2 [15].

Tổng hợp vật liệu MOF-199/ TiO_2

Vật liệu MOF-199/ TiO_2 được tổng hợp tương tự theo quy trình tổng hợp vật liệu MOF-199. Chỉ khác, TiO_2 cho vào hỗn hợp dung môi cùng với H_3BTC và $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ với khối lượng lần lượt là 0,5 g, 1 g, 1,5 g và 2 g, ký hiệu các mẫu vật liệu lần lượt là M1, M2, M3, và M4.

Phương pháp đặc trưng tính chất vật liệu

Thành phần pha được đo bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, X'Pert PRO PANalytical) với nguồn bức xạ Cu-K α 0,15405-nm. Phổ FT-IR được đo bằng kỹ thuật phản xạ trên máy Bruker Tensor II. Hình thái bề mặt được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét

SEM trên thiết bị Hitachi S-4800. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp N_2 trên thiết bị MicroActive for TriStar II Plus 2.03. Phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis được đo trên thiết bị quang phổ Jasco V730.

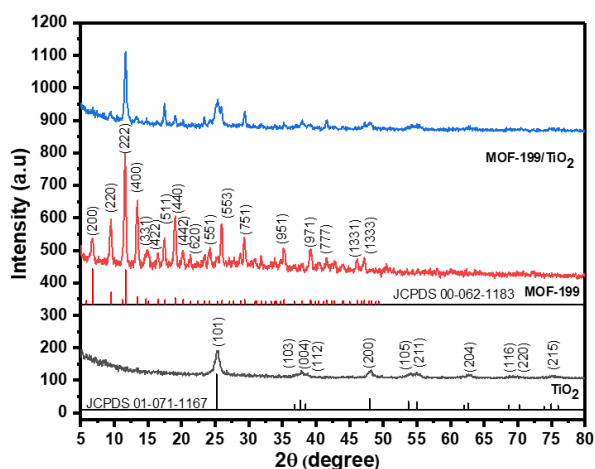
Thực nghiệm xúc tác quang hóa phân hủy RhB

Thực nghiệm cứu nghiên cứu khả năng xúc tác quang hóa phân hủy RhB của vật liệu được tiến hành trong tủ quang hóa dưới ánh sáng mô phỏng của đèn xenon AHD350 công suất 350 W, nồng độ RhB ban đầu là 10 mg/L, hàm lượng xúc tác sử dụng là 1 g/L, giá trị pH dung dịch là 7. Trước khi chiếu sáng, các mẫu được đặt trong bóng tối 60 phút để quá trình cân bằng hấp phụ xảy ra. Nồng độ dung dịch RhB được đo trên máy quang phổ UV-Vis Drawell DU-8200 tại bước sóng hấp thụ cực đại là 552 nm.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất của vật liệu

Thành phần pha của các mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả thể hiện ở Hình 1.

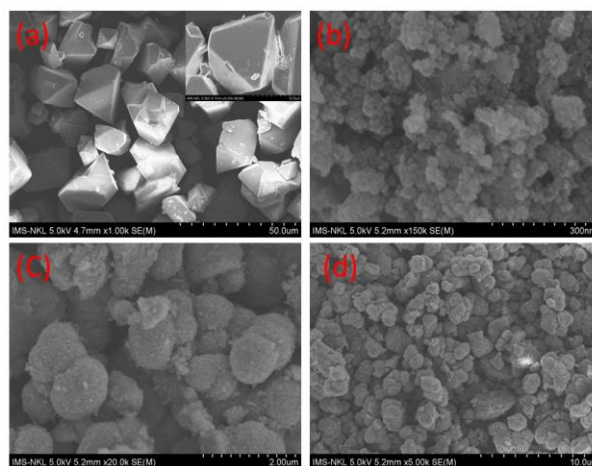


Hình 1: Giải đồ XRD của TiO_2 , MOF-199 và MOF-199/ TiO_2 (mẫu M2)

Trên giải đồ XRD của TiO_2 xuất hiện các peak đặc trưng cho pha anatase ở các vị trí $2\theta = 25,35^\circ$; $37,78^\circ$; $48,07^\circ$; $53,92^\circ$; $55,12^\circ$; $62,73^\circ$; $68,59^\circ$; $70,35^\circ$ và $75,09^\circ$ lần lượt tương ứng với các mặt (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) và (215) (thẻ chuẩn 01-071-1167). Đối với MOF-199, xuất hiện các peak đặc trưng với cường độ lớn ở các vị trí $2\theta = 5,81^\circ$; $9,50^\circ$; $11,65^\circ$; $13,45^\circ$; $17,51^\circ$; $19,07^\circ$; $26,00^\circ$; $29,38^\circ$; $35,27^\circ$ và $39,17^\circ$ ứng với các mặt (200), (220), (222), (400), (511), (440), (553), (751), (951) và (971) (thẻ chuẩn 00-062-1183) của khung cơ kim MOF-199 [7, 13, 14]. Trên giải đồ XRD của mẫu MOF-199/ TiO_2 , cấu trúc của MOF-199 không

bị xáo trộn do vẫn xuất hiện các peak đặc trưng ở vị trí $11,65^\circ$, $17,51^\circ$, $19,07^\circ$, $29,38^\circ$ với cường độ thấp hơn so với mẫu MOF-199 tinh khiết, bên cạnh đó có sự hiện diện các peak của pha TiO_2 anatase ở $25,35^\circ$, $37,78^\circ$, $48,07^\circ$. Như vậy, TiO_2 có thể gián tiếp ức chế sự phát triển của tinh thể MOF-199 và có sự tương tác giữa các mặt tinh thể TiO_2 với MOF-199. Từ kết quả XRD chứng tỏ tổng hợp thành công vật liệu TiO_2 , MOF-199 và vật liệu MOF-199/ TiO_2 .

Hình thái của vật liệu được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét. Theo hình 2a, MOF-199 có cấu trúc bát diện với kích thước trung bình khoảng 10-15 μm . Các hạt TiO_2 dạng hình cầu có xu hướng kết tụ lại với đường kính trong khoảng 10-20 nm (hình 2b). Trong khi đó, theo hình 2c,d ảnh SEM của mẫu MOF-199/ TiO_2 , dạng bát diện của MOF-199 không còn quan sát thấy, thay vào đó là các hạt có kích thước lớn hơn. Điều này có thể do các hạt nano TiO_2 được phủ kín trên bề mặt bát diện của tinh thể MOF-199. Ngoài ra, như đã bình luận ở trên, giải đồ XRD của mẫu MOF-199/ TiO_2 xuất hiện các peak của MOF-199 với cường độ thấp hơn so với MOF-199 tinh khiết, điều này chính là do lớp phủ các hạt TiO_2 trên bề mặt của MOF-199.

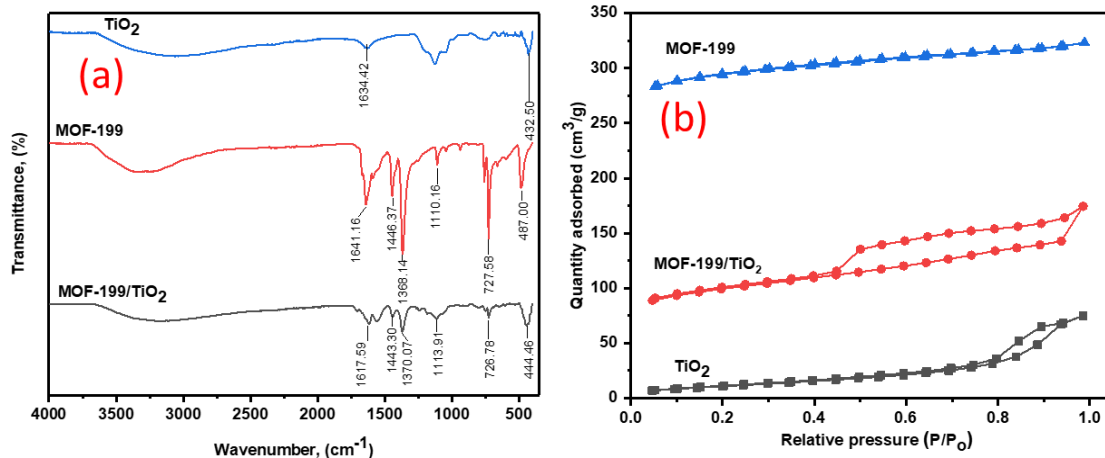


Hình 2: Ảnh SEM của (a) MOF-199 và (b) TiO_2 và (c,d) MOF-199/ TiO_2 (mẫu M2)

Phổ FT-IR của các mẫu thể hiện ở hình 3a, đối với MOF-199, vị trí đỉnh ở số sóng 487 cm^{-1} và $727,58\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động kéo dài của Cu-O, đỉnh hấp thụ ở $1368,14\text{ cm}^{-1}$ gán cho dao động kéo dài của C-O trong nhóm carboxyl, vị trí $1446,37\text{ cm}^{-1}$ gán cho dao động uốn O-H trong nhóm axit carboxylic [16] và ở vị trí $1641,16\text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động dẫn của C=C trong vòng benzene [7], chứng minh sự hình thành MOF-199. Phổ FT-IR của TiO_2 xuất hiện 2 đỉnh hấp phụ mạnh ở $432,50\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết Ti-O và $1634,42\text{ cm}^{-1}$ gán cho dao động uốn Ti-OH [17, 18]. Phổ FT-IR của MOF-199/ TiO_2 cũng xuất hiện các đỉnh

hấp thụ tương tự như đối với MOF-199, tuy nhiên có sự thay nhẹ đổi về vị trí và cường độ, chứng tỏ có sự tương tác giữa MOF-199 và TiO₂.

Đường hấp phụ đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ và thông số độ xốp của vật liệu được thể hiện ở hình 3b và bảng 1.



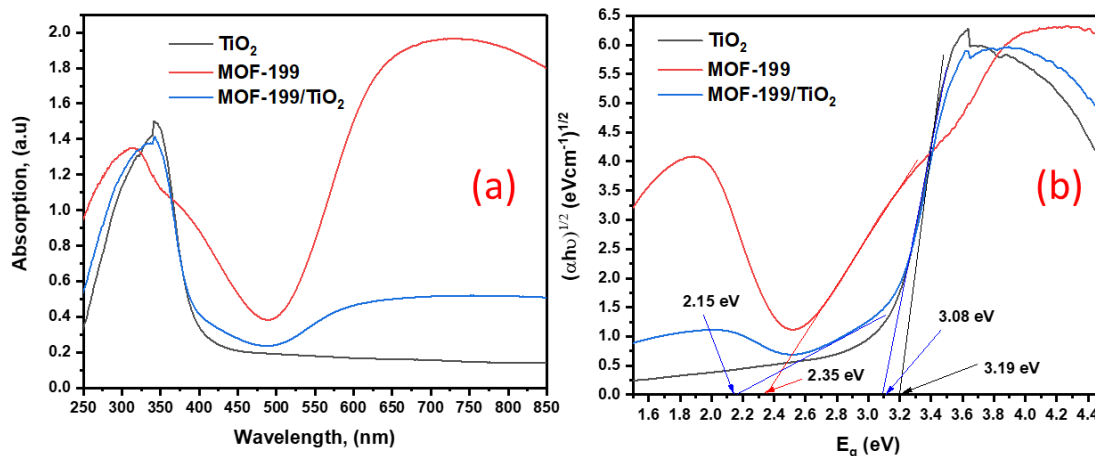
Hình 3: (a) Phổ FT-IR và (b) đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ của TiO₂, MOF-199 và MOF-199/TiO₂ (mẫu M2)

Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng, thể tích và đường kính mao quản của các mẫu

Mẫu	S _{BET} , m ² /g	V _{pore} , cm ³ /g	d _{pore} , nm
TiO ₂	42,760	0,110	3,388
MOF-199	1059,336	0,101	3,364
MOF-199/TiO ₂	307,608	0,126	3,398

dạng lai I/IV với vòng trễ H₂ thể hiện sự cùng tồn tại của vi mao quản và mao quản trung bình [7]. MOF-199 và TiO₂ có diện tích bề mặt riêng lần lượt là 1059,336 m²/g và 42,76 m²/g, đối với vật liệu MOF-199/TiO₂ giảm xuống còn 307,608 m²/g, trong khi đó tổng thể tích và đường kính mao quản thay đổi không đáng kể, điều này có thể giải thích là do TiO₂ đã được đưa lên bề mặt của MOF-199. Cấu trúc xốp của MOF-199 đã bị TiO₂ chiếm giữ làm tắc nghẽn các mao quản và giảm khả năng tiếp cận của khí N₂ đến mao quản, do đó làm giảm diện tích bề mặt riêng [19].

Theo hình 3b, đường cong đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ của MOF-199 và TiO₂ lần lượt thuộc dạng I là vật liệu vi mao quản và dạng IV - vật liệu mao quản trung bình theo phân loại của IUPAC [7, 11]. Trong khi đó, đường cong đẳng nhiệt của MOF-199/TiO₂ có



Hình 4: (a) Phổ UV-Vis và (b) đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm của TiO₂, MOF-199 và MOF-199/TiO₂ (mẫu M2)

Tính chất quang của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (hình 4a). TiO₂ có dải hấp thụ mạnh trong khoảng 250 nm-400 nm; MOF-199 thể hiện 2 vùng hấp thụ chính, một vùng ở dải năng lượng cao (khoảng 320 nm) và một vùng ở khoảng 600 nm – 800 nm. Khi tổ hợp TiO₂ với MOF-199, thấy rằng đã mở rộng vùng hấp thụ về phía khả kiến (> 500 nm).

đường cong đẳng nhiệt của MOF-199/TiO₂ có dạng lai I/IV với vòng trễ H₂ thể hiện sự cùng tồn tại của vi mao quản và mao quản trung bình [7]. MOF-199 và TiO₂ có diện tích bề mặt riêng lần lượt là 1059,336 m²/g và 42,76 m²/g, đối với vật liệu MOF-199/TiO₂ giảm xuống còn 307,608 m²/g, trong khi đó tổng thể tích và đường kính mao quản thay đổi không đáng kể, điều này có thể giải thích là do TiO₂ đã được đưa lên bề mặt của MOF-199. Cấu trúc xốp của MOF-199 đã bị TiO₂ chiếm giữ làm tắc nghẽn các mao quản và giảm khả năng tiếp cận của khí N₂ đến mao quản, do đó làm giảm diện tích bề mặt riêng [19].

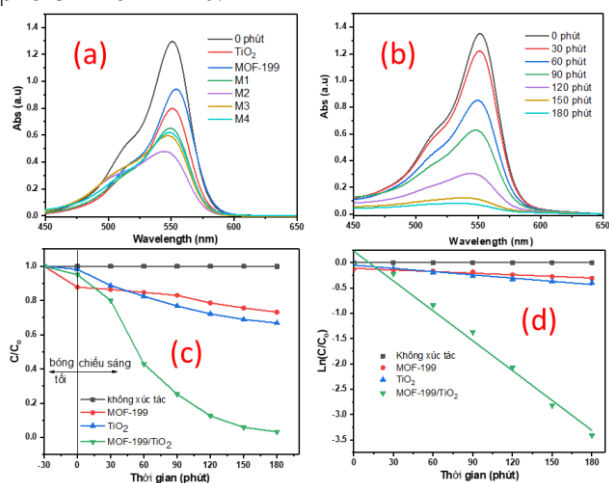
Năng lượng vùng cấm của vật liệu được xác định bởi đồ thị Tauc theo phương trình (1) [7]:

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

Trong đó h là hằng số Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Js), ν là tốc độ ánh sáng ($3 \cdot 10^8$ ms⁻¹), α là hệ số hấp thụ, E_g là năng lượng vùng cấm (eV) và A là độ hấp thụ, chất xúc tác được coi là loại điện tử chuyển gián tiếp ($n = 1/2$). Theo kết quả trên đồ thị Tauc như hình 4b, năng lượng vùng cấm của vật liệu MOF-199 và TiO₂ lần lượt là 2,15 eV và 3,19 eV. Đối với vật liệu MOF-199/TiO₂ có 2 mức năng lượng vùng cấm là 2,15 eV và 3,08 eV. Điều này cho thấy vật liệu hấp thụ ánh sáng cả trong vùng tử ngoại và khả kiến do sự tương tác của cả hai thành phần, do đó MOF-199/TiO₂ kỳ vọng sẽ là chất xúc tác quang hiệu quả dưới ánh sáng khả kiến.

Khả năng quang xúc tác phân hủy RhB của vật liệu

Hoạt tính quang hóa của vật liệu TiO₂, MOF-199 và MOF-199/TiO₂ với hàm lượng TiO₂ khác nhau tương ứng với các mẫu M1, M2, M3 và M4 được so sánh bởi khả năng phân hủy RhB dưới ánh sáng khả kiến sau thời gian chiếu sáng 100 phút, kết quả thể hiện trên phổ UV-Vis hình 4a.

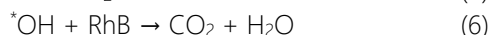
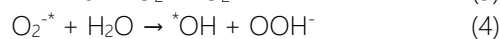
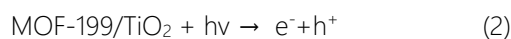


Hình 5: Phổ UV-Vis quang phân hủy RhB (a) của các mẫu sau chiếu sáng 100 phút và (b) của MOF-199/TiO₂ (M2), (c) hoạt tính quang hóa và (d) động học bậc 1 quang phân hủy RhB của MOF-199/TiO₂ (M2)

Theo kết quả hình 5a, hoạt tính quang hóa của các theo thứ tự tăng dần là MOF-199 < TiO₂ < M1 < M4 < M3 < M2, mẫu M2 thể hiện khả năng quang phân hủy RhB là tốt nhất 71,37 % so với 38,97 % và 48,15 % của MOF-199 và TiO₂. Như vậy, khi kết hợp TiO₂ với MOF-199 đã làm tăng rõ rệt hoạt tính quang hóa so với các mẫu riêng biệt, điều này là do hiệu ứng hiệp đồng làm tăng sự phân tách điện tử ở bề mặt tiếp xúc dị thể và giảm sự tái tổ hợp của cặp h⁺/e⁻. Mẫu M2 được chọn để tiếp tục đánh giá khả năng quang hóa theo thời

gian để so sánh với các mẫu không xúc tác, TiO₂ và MOF-199, kết quả thể hiện ở hình 5b,c. Thấy rằng, sau khi để trong bóng tối 60 phút sự hấp phụ RhB của TiO₂ là không đáng kể, trong khi đó MOF-199 và MOF-199/TiO₂ hấp phụ RhB lần lượt là 12,24 % và 4,92 %, điều này được giải thích là do độ xốp của MOF-199 và MOF-199/TiO₂ cao hơn so với TiO₂, do đó có sự hấp phụ RhB cao hơn. Khi đưa các mẫu vào tủ quang hóa, dung dịch RhB có nồng độ ban đầu là 8,36 mg/L sau 180 phút chiếu sáng khi sử dụng vật liệu MOF-199/TiO₂ gần như bị phân hủy hoàn toàn giảm xuống còn 0,27 mg/L (hiệu suất phân hủy 96,77 %). Trong khi đó thấy rằng, RhB hoàn toàn không bị phân hủy khi chiếu sáng mà không sử dụng xúc tác, so với TiO₂ hiệu suất phân hủy RhB là 66,68 % và MOF-199 là 73,21 % trong cùng điều kiện.

Cơ chế quang phân hủy RhB của vật liệu MOF-199/TiO₂ có thể được đề xuất như sau: Dưới sự kích thích của ánh sáng, cặp e⁻/h⁺ sẽ được tạo ra ở vùng hóa trị và vùng dẫn của cả MOF-199 và TiO₂. Các e⁻ ở trạng thái kích thích sẽ dịch chuyển từ vùng dẫn của TiO₂ qua bề mặt phân cách đến vùng dẫn của MOF-199. Tại đây các điện tử e⁻ này sẽ khử các phân tử O₂ trong dung dịch thành superoxide anion O₂^{-•}. Các lỗ trống được tạo ra trong vùng hóa trị của TiO₂ và MOF-199 sẽ oxi hóa các phân tử H₂O để tạo ra các gốc [•]OH. Cuối cùng các gốc [•]OH sẽ phân hủy dung dịch RhB thành CO₂ và H₂O [7].



Để tính tốc độ phản ứng quang phân hủy RhB của vật liệu, áp dụng phương trình động học bậc 1 có dạng: $\ln(C/C_0) = -kt$; trong đó C₀, C: nồng độ RhB ban đầu và tại thời điểm t (mg/L); t: thời gian (phút); k: hằng số tốc độ phản ứng (1/phút) [5]. Từ đồ thị mô tả sự phụ thuộc giữa ln(C/C₀) và thời gian trên hình 5d, hằng số tốc độ phản ứng quang phân hủy RhB của vật liệu MOF-199/TiO₂, TiO₂ và MOF-199 lần lượt là 19,85.10⁻³ phút⁻¹; 3,19.10⁻³ phút⁻¹ và 1,03.10⁻³ phút⁻¹. Như vậy, vật liệu tổ hợp MOF-199/TiO₂ có tốc phản ứng cao hơn 6,22 và 19,27 lần so với vật liệu TiO₂ và MOF-199.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu MOF-199 và MOF-199/TiO₂ bằng phương pháp vi sóng. MOF-199 có dạng bát diện với diện tích bề mặt riêng lớn 1059,366 m²/g, vật liệu MOF-199/TiO₂ có diện tích bề mặt riêng

nhỏ hơn 307,608 m²/g do TiO₂ đã được đưa lên bề mặt của MOF-199. MOF-199/TiO₂ có hoạt tính quang hóa tốt hơn so với mẫu vật liệu riêng lẻ, phân hủy 96,77 % dung dịch RhB có nồng độ ban đầu 8,36 mg/L sau 180 phút chiếu sáng dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả nghiên cứu đưa ra phương pháp tổng hợp vật liệu xúc tác quang trên cơ sở MOF/TiO₂ ứng dụng quang phân hủy các chất màu hữu cơ khác dưới ánh sáng khả kiến.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện trong phòng thí nghiệm, trang thiết bị của Viện Hóa học-Vật liệu/Viện KH-CN quân sự và Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

Tài liệu tham khảo

- Desore, A. and S.A. Narula, Development and Sustainability (2018) 1439–1459. <https://doi.org/10.1007/s10668-017-9949-1>
- Mbu, E.E., et al., 10th Int'l Conference on Advances in Science, Engineering, Technology & Healthcare (2018). <https://doi.org/10.17758/EARES4.EAP1118210>
- Küsgens, P., et al., Microporous Mesoporous Materials (2009) 325–330. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.11.020>
- Samuel, M.S., et al., Journal of Photochemistry Photobiology B: Biology (2020) 112011. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.112011>
- Van Tran, C., et al., Journal of hazardous materials (2021) 126636. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126636>
- Chen, L., et al., Nanoscale Advances (2020) 2628–2647. <https://doi.org/10.1039/D0NA00184H>
- Xiaobo, M., Environmental Technology (2021) 4134–4144. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1745295>
- Mahmoodi, N.M. J. Abdi, Microchemical Journal (2019), 436–442. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.033>
- Garg, D., et al., Journal of Fluorescence (2022) 1171–1188. <https://doi.org/10.1007/s10895-022-02902-9>
- Jiang, Y., et al., Nano Research (2017) 876–889. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1341-1>
- Minh, T.T. and T.V. Thien, Hue University Journal of Science: Natural Science (2017) 107–116. <https://doi.org/10.26459/hueuni-jns.v126i1C.4455>
- Tsai, C.-K., et al., Nanomaterials (2023) 282. <https://doi.org/10.3390/nano13020282>
- Samuel, M.S., K.V. Savunthari, and S. Ethiraj, S, Environmental Science Pollution Research (2021) 40835–40843. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13571-9>
- Wang, H., et al., Industrial Engineering Chemistry Research (2016) 8096–8103. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01400>
- Van, C.T., et al., Vietnam Journal of Catalysis Adsorption (2022) 88–92. <https://doi.org/10.51316/jca.2022.013>
- Huang, K., et al., RSC Advances (2015) 32795–32803. <https://doi.org/10.1039/C5RA01707F>
- Rajakumar, G., et al., Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy (2012) 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.01.011>
- León, A., et al., Applied Sciences (2017) 49. <https://doi.org/10.3390/app7010049>
- Hao, Z., et al., Polymers (2022) 1847. <https://doi.org/10.3390/polym14091847>