



Chất xúc tác Cu-Mn/diatomite cho quá trình oxi hóa phenol kiểu Fenton Cu-Mn/diatomite catalysts for Fenton-like oxidation of phenol

Phạm Đình Dũ¹, Huỳnh Thanh Danh^{2,3,*}

¹Trường Đại học Thủ Dầu Một, thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, thành phố Huế, Việt Nam

³Trường THPT Giồng Riềng, An Giang, Việt Nam

* Email: danhht.c3gr@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 25/07/2025

Accepted: 26/09/2025

Published: 30/09/2025

Keywords:

Cu-Mn/diatomite; catalyst;

Fenton-like; oxidation; phenol.

ABSTRACT

In this paper, Fenton-like oxidation of phenol over Cu-Mn/diatomite catalyst was studied. Cu-Mn/diatomite catalyst was synthesized from colloidal solution of Cu(II)-Mn(II) and diatomite by hydrothermal process. Under suitable synthesis conditions, the obtained catalyst contains 6.55% and 0.37% (wt.) of Cu and Mn elements, respectively, and the specific surface area of the material is 47.7 m²/g. Phenol could be completely converted after only 60 minutes of reaction on the Cu-Mn/diatomite catalyst. The bimetallic Cu-Mn/diatomite catalyst shows higher oxidation activity than the monometallic Cu/diatomite or Mn/diatomite catalysts. The durability and reusability of the catalyst were also investigated.

Giới thiệu chung

Hệ Fenton dị thể có triển vọng ứng dụng lớn trong quá trình phân hủy xúc tác nước thải hữu cơ. Fenton dị thể trên cơ sở kim loại sắt hoặc chất xúc tác kiểu Fenton (Fenton-like) sẽ kích hoạt H₂O₂ để tạo ra gốc •OH, là dạng phản ứng chính để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ. Tuy nhiên, các hệ này vẫn chưa được sử dụng rộng rãi do khó khăn trong việc tổng hợp chất xúc tác vì hiệu suất thấp và chi phí sản xuất cao. Xu và cộng sự [1] đã sử dụng đất sét palygorskite chứa sắt nguyên chất làm thuốc thử xúc tác Fenton mà không cần bất kỳ quá trình xử lý lại nào. Sự phân hủy phenol trong nước được thực hiện như một phản ứng thăm dò cho thuốc thử Fenton palygorskite. Kết quả phân tích các tính chất đặc trưng cho thấy palygorskite có dạng hình que sau khi mẫu bột được phân tán siêu âm trong ethanol. Ở điều kiện vận hành tối ưu, hiệu suất

phân hủy COD của phenol với nồng độ 100 mg/L đạt 94% trong thời gian phản ứng 15 phút. Khả năng xúc tác của đất sét palygorskite được các tác giả này cho rằng có thể là do Fe₂O₃ trên bề mặt palygorskite.

Để tăng cường hoạt tính xúc tác của vật liệu trong hệ phản ứng kiểu Fenton dị thể, nhiều tác giả đã cố định các kim loại hoạt động khác nhau vào chất mang rắn. Diatomite là một ứng cử viên vật liệu mang tiềm năng đầy hứa hẹn cho xúc tác Fenton dị thể. Diatomite là một loại đá trầm tích nhẹ hình thành từ các vật liệu bị phân hủy, chủ yếu bao gồm silica, với một lượng nhỏ alumina và oxide sắt. Nó ổn định về mặt hóa học, không độc hại, thân thiện với môi trường và giá thành thấp [2]. Mặt khác, vật liệu đơn kim loại có hoạt tính xúc tác kém do thiếu hàm lượng các nhóm chức năng và các tâm hoạt động, hoặc các vấn đề như dễ kết tụ và rửa trôi ion kim loại, làm hạn chế khả năng hoạt động và ứng dụng thực tế của chúng. Để giải quyết các vấn

đề trên, vật liệu chức năng đa kim loại đã được phát triển với chi phí thấp, hiệu quả, thân thiện với môi trường và có thể tái chế để loại bỏ các chất ô nhiễm khỏi môi trường nước. Thực tế cho thấy sự kết hợp của diatomite có diện tích bề mặt cao với hỗn hợp các kim loại hoạt động đã thể hiện là những chất xúc tác hiệu quả cho phản ứng kiểu Fenton dị thể [3], [4].

Cui và cộng sự [3], đã kết hợp diatomite với vật liệu xúc tác MOF lưỡng kim loại Fe và Cu ($\text{Fe}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}(\text{BDC})@\text{DE}$) thông qua phương pháp nhiệt dung môi truyền thống. Vật liệu thu được thể hiện hiệu suất phân hủy hiệu quả tetracycline hydrochloride (TC) trong hệ phản ứng kiểu Fenton. Từ kết quả phân tích các tính chất hóa lý đặc trưng, các tác giả này chứng minh rằng Fe và Cu đóng vai trò quan trọng trong quá trình khử Fe^{3+} do tác dụng cộng hưởng của chúng. Tác dụng cộng hưởng không chỉ có thể làm tăng sự tạo thành các gốc $\text{HO}^\bullet$ mà còn cải thiện hiệu quả phân hủy TC. Cu có tác dụng acid Lewis, có thể hình thành vi môi trường acid cục bộ và có thể hoạt động cộng hưởng với Fe là các tâm kích hoạt H_2O_2 .

Composite Fe–Mn/diatomite đã được Son và cộng sự [4] tổng hợp và ứng dụng làm xúc tác cho sự oxy hóa ướn dung dịch phenol. Trong đó, khoáng diatomite (Phú Yên, Việt Nam) được sử dụng làm chất mang để biến tính với hỗn hợp hai kim loại Fe–Mn thông qua phản ứng oxy hóa-khử của KMnO_4 và FeSO_4 . Kết quả cho thấy rằng Fe–Mn/diatomite là chất xúc tác hữu hiệu, có khả năng oxy hóa hoàn toàn phenol, sản phẩm trung gian tạo thành chủ yếu là catechol và hydroquinone.

Các hợp chất phenolic trong nước thải được xác minh là nguồn gây rủi ro và nguy hiểm cho môi trường cũng như con người. Phenol là một chất độc mạnh được biết đến rộng rãi, có thể làm tăng sự hình thành các gốc tự do và do đó có thể dẫn đến ung thư hoặc các vấn đề sức khỏe nghiêm trọng khác [5]. Trong bài báo này, chất xúc tác lưỡng kim loại Cu–Mn/diatomite được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ hệ keo của các kim loại tương ứng. Phenol được xem là một hợp chất mô hình để đánh giá hoạt tính xúc tác của các vật liệu thu được trong hệ phản ứng kiểu Fenton. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt, tỉ lệ số mmol Cu/Mn đưa vào hỗn hợp tổng hợp và thời gian thủy nhiệt đến hoạt tính xúc tác của Cu–Mn/diatomite đã được khảo sát. Độ bền và khả năng tái sử dụng vật liệu xúc tác cũng được đánh giá.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp chất xúc tác

Qui trình điều chế Cu–Mn/diatomite được thực hiện theo các bước sau đây: Nhỏ từ từ 30 mL dung dịch

chứa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, India) và $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany) vào 150 mL nước cất đang sôi để tạo ra hệ keo của các kim loại (tỉ lệ số mmol Cu/Mn được đưa vào hỗn hợp phản ứng là 1/5, 3/5, 5/5, 5/3 và 5/1). Lấy 1,0 g diatomite (Tuy An, Phú Yên) cho vào bình Teflon bọc thép dung tích 200 mL, chuyển toàn bộ hệ keo trên vào bình Teflon. Đặt bình Teflon chứa hỗn hợp phản ứng trong tủ sấy ở nhiệt độ cố định (gồm 100, 120 và 150 °C) và trong một khoảng thời gian xác định (gồm 6, 24 và 48 giờ). Để nguội bình phản ứng (bình Teflon), lọc lấy sản phẩm rắn, rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở 100 °C thu được Cu–Mn/diatomite.

Cu/diatomite và Mn/diatomite cũng được điều chế tương tự như qui trình ở trên với hàm lượng của mỗi kim loại được đưa vào hỗn hợp phản ứng là 5,0 mmol.

Hàm lượng các nguyên tố có trong mẫu được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên máy JEOL (JED-2300 AnalysisStation). Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được quan sát bằng máy EMLab-NIHE ở điện áp 80 kV. Nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên máy nhiễu xạ bột Bruker D8 Advance (Germany). Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}) từ dữ liệu đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen ở 77 K trên máy Tristar 3000, các mẫu được xử lý nhiệt với N_2 ở 200 °C trong 5 giờ trước khi đo.

Oxi hoá phenol

0,1 g chất xúc tác được khuấy trộn với 100 mL dung dịch phenol (Merck, Germany) nồng độ 1,0 g/L (pH 7,24) và 2 mL H_2O_2 30% (w/v) (Fisher, Korea) ở nhiệt độ 50 °C. Sau mỗi khoảng thời gian xác định, 5 mL dung dịch được lấy ra, lọc để loại bỏ chất xúc tác, nồng độ của phenol còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp HPLC (UFLC Shimadzu, Japan). Điều kiện thực nghiệm: detector SPD-20A quét ở bước sóng 254 nm, cột Shim-pack GIST C18 (kích thước hạt 5 μm , kích thước cột 4,6x250 mm, Shimadzu, Japan), hệ dung môi acetonitrile/methanol/nước với tỉ lệ 1/1/8 về thể tích, tốc độ pha động 1 mL/phút, thể tích bơm mẫu 20 μL .

Độ chuyển hóa phenol được tính theo công thức (1).

$$\alpha(\%) = \frac{S_0 - S_t}{S_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó, S_0 và S_t là diện tích peak phenol tương ứng với thời điểm ban đầu và t .

Kết quả và thảo luận

<https://doi.org/10.62239/jca.2025.044>

So sánh hoạt tính xúc tác của Cu/diatomite, Mn/diatomite và Cu-Mn/diatomite

Hình 1a so sánh độ chuyển hóa phenol của phản ứng oxi hóa phenol bởi H_2O_2 trên xúc tác Cu/diatomite, Mn/diatomite và Cu-Mn/diatomite. Trên Mn/diatomite, phenol bị oxi hóa chậm và độ chuyển hóa thay đổi không đáng kể từ lúc bắt đầu đến 150 phút phản ứng, sau đó, độ chuyển hóa phenol tăng nhanh và đạt được 49% sau 240 phút phản ứng. Trong khi đó, độ chuyển hóa phenol tăng nhanh với sự có mặt của xúc tác Cu/diatomite, đạt 32% ở 30 phút và >81% sau 240 phút phản ứng. Phenol bị phân hủy nhanh hơn cả trên xúc tác Cu-Mn/diatomite, độ chuyển hóa đạt 45% ở 30 phút và đạt xấp xỉ 89% sau 240 phút phản ứng.

Hàm lượng Cu và Mn trên các mẫu xúc tác được xác định bằng EDX và liệt kê ở Bảng 1. Phần trăm về khối lượng của nguyên tố Cu và Mn trên Cu/diatomite và Mn/diatomite tương ứng là 0,72 và 0,31%. Các giá trị này trên Cu-Mn/diatomite là 0,45 và 0,38% (mẫu tổng hợp ở nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt tương ứng là 100 °C và 6 giờ). Hàm lượng các nguyên tố kim loại thấp và khác nhau có thể liên quan đến hằng số thủy phân, K_{sp} , của các ion kim loại trong dung dịch. Giá trị K_{sp} của Cu(II) và Mn(II) đều rất thấp, trong đó, hằng số thủy phân thứ nhất $K_{sp}^{\text{Mn(II)}} = 10^{-10,58} < K_{sp}^{\text{Cu(II)}} = 10^{-7,64}$

[6], nên hàm lượng Cu trên các mẫu diatomite biến tính đều lớn hơn Mn.

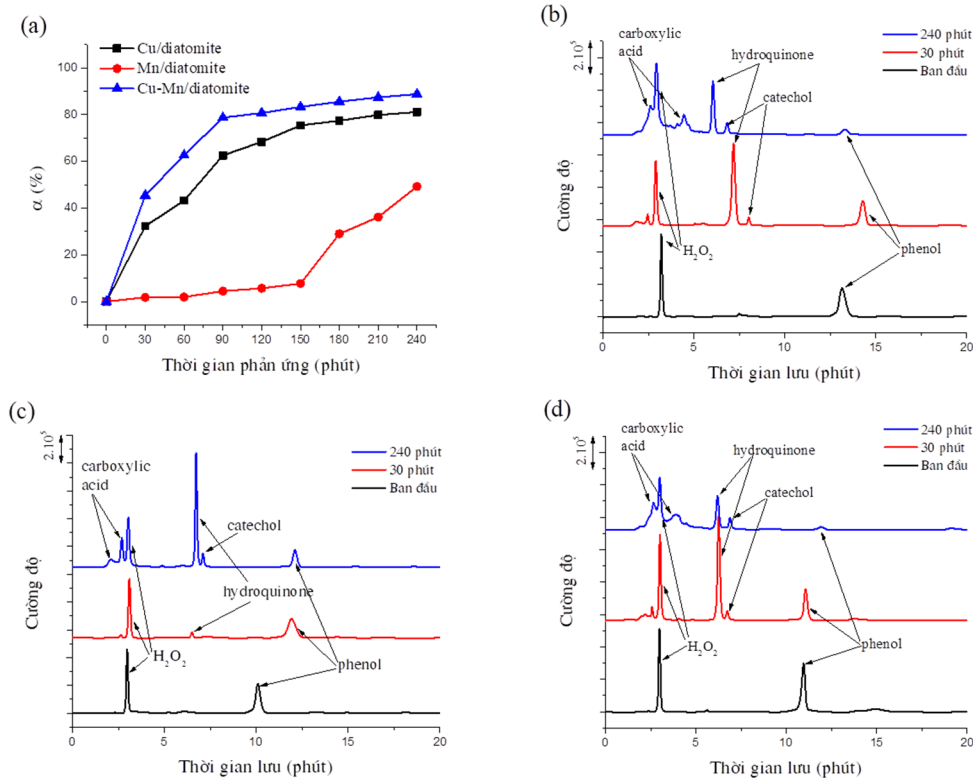
Sự hiện diện kim loại Cu/Mn trên diatomite đã đóng vai trò như các tâm xúc tác trong hệ phản ứng kiểu Fenton và hoạt hóa H_2O_2 tạo ra gốc hydroxyl ($\text{HO}^\bullet$) có tính oxi hóa mạnh để phân hủy phenol, bởi sự loại bỏ phenol trong các điều kiện phản ứng tương tự với sự hiện diện của diatomite chưa biến tính chỉ đạt được khoảng 8% sau 240 phút khảo sát [7].

Bảng 1: Hàm lượng nguyên tố Cu và Mn trong các mẫu vật liệu xúc tác

Mẫu	Điều kiện tổng hợp*		Hàm lượng (wt.%)**	
	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Cu	Mn
Cu/diatomite	100	6	0,72±0,24	–
Mn/diatomite	100	6	–	0,31±0,08
Cu-Mn/diatomite	100	6	0,45±0,12	0,38±0,14
	120	6	0,53±0,12	0,09±0,01
	150	6	0,55±0,13	0,28±0,11
	120	24	1,76±0,16	0,42±0,10
	120	48	6,55±0,34	0,37±0,13

*Hàm lượng Cu/Mn đưa vào hỗn hợp phản ứng là 5 mmol;

**Giá trị trung bình của 3 vùng phân tích EDX.



Hình 1: a) Độ chuyển hóa phenol trên các mẫu xúc tác khác nhau; Sắc ký đồ HPLC của dung dịch phản ứng oxi hóa phenol bởi H_2O_2 : b) Xúc tác Cu/diatomite, c) Xúc tác Mn/diatomite, và d) Xúc tác Cu-Mn/diatomite

Hình 1b–d cho thấy có một số sản phẩm trung gian được hình thành trong quá trình oxi hóa phenol như hydroquinone, catechol và các carboxyl acid,... Trong đó, peak đặc trưng cho hydroquinone tăng lên đáng kể so với các sản phẩm khác. Điều này chỉ ra rằng sản phẩm trung gian chính của quá trình oxi hóa phenol trên các chất xúc tác này là hydroquinone, sau đó, mở vòng để tạo thành các carboxyl acid có số carbon thấp hơn. Các sản phẩm này cũng được báo cáo khi tiến hành phản ứng tương tự trên xúc tác Fe-Mn/diatomite được công bố bởi Son và cộng sự [4].

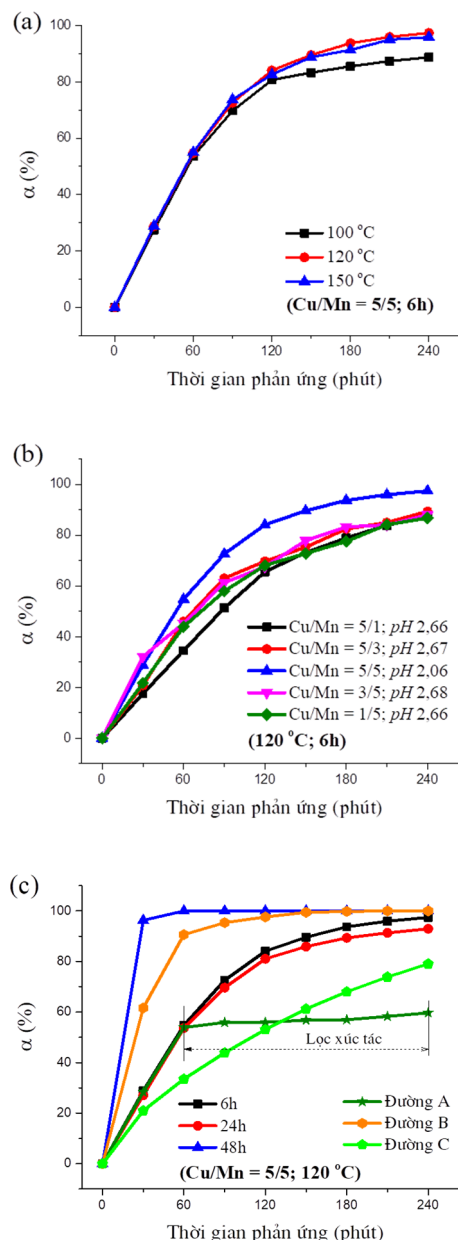
Dựa trên độ chuyển hóa phenol có thể sắp xếp hoạt tính xúc tác của các vật liệu như sau: Mn/diatomite << Cu/diatomite < Cu-Mn/diatomite. Mn/diatomite có hoạt tính thấp nhất trong ba mẫu xúc tác, nguyên nhân là do kim loại Mn có hoạt tính xúc tác trong quá trình oxi hóa dị thể kiểu Fenton thấp hơn kim loại Cu [8]. Hơn nữa, hàm lượng Mn gắn trên diatomite cũng thấp hơn Cu. Cu-Mn/diatomite có hoạt tính xúc tác mạnh hơn cả. Nguyên nhân của vấn đề này có thể là do sự tồn tại đồng thời Cu-Mn trên bề mặt diatomite đã tạo ra hiệu ứng cộng hưởng làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu. Biểu hiện tương tự đã được Li và cộng sự [9] quan sát thấy khi thực hiện phản ứng oxi hóa xúc tác toluen, kết quả chỉ ra rằng xúc tác lưỡng kim loại Cu-Mn/MCM-41 có hoạt tính oxi hóa cao hơn so với xúc tác đơn kim loại là Cu/MCM-41 và Mn/MCM-41. Do đó, quá trình biến tính đồng thời hai kim loại, Cu và Mn, lên diatomite được tiếp tục nghiên cứu.

Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến hoạt tính xúc tác của Cu-Mn/diatomite

Hình 2a cho thấy độ chuyển hóa phenol tăng nhẹ trên xúc tác Cu-Mn/diatomite được tổng hợp ở 120 °C so với ở 100 °C, và gần như không khác so với mẫu được tổng hợp ở 150 °C (α đạt được 96–97% sau 240 phút phản ứng). Sự tăng hàm lượng Cu trên vật liệu được tổng hợp với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau có thể đã làm tăng hiệu quả xúc tác oxi hóa phenol (Bảng 1). Kết quả này cũng cho thấy sự thủy nhiệt ở 120 °C là thích hợp để tổng hợp vật liệu Cu-Mn/diatomite có hoạt tính xúc tác cao.

Hình 2b trình bày độ chuyển hóa phenol trên các mẫu Cu-Mn/diatomite được điều chế với tỉ lệ số mmol Cu/Mn khác nhau. Có thể thấy rằng độ chuyển hóa phenol trên mẫu ở Cu/Mn = 5/5 là cao nhất (97% sau 240 phút phản ứng), và trên các mẫu còn lại là tương tự nhau (87–89%). pH của dung dịch ở 240 phút phản ứng trên mẫu ở Cu/Mn = 5/5 cũng thấp nhất (pH = 2,06), và giá trị pH dung dịch gần bằng nhau trên các mẫu xúc tác còn lại (pH = 2,66–2,68). pH của dung dịch phản ứng thấp là do sự tạo thành carboxylic acid

từ quá trình oxi hóa phenol [10]. Như vậy, tỉ lệ số mmol Cu/Mn = 5/5 trên 1 g diatomite được sử dụng để biến tính là thích hợp để tạo ra composite Cu-Mn/diatomite có hoạt tính xúc tác cao. Tỉ lệ này được lựa chọn để tiếp tục khảo sát.



Hình 2: Độ chuyển hóa phenol trên các mẫu Cu-Mn/diatomite được tổng hợp với các điều kiện: a) Nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau; b) Tỉ lệ số mmol Cu/Mn khác nhau; c) Thời gian thủy nhiệt khác nhau (Chèn bên trong: Đường A_lọc xúc tác mẫu tổng hợp ở 6 giờ sau 60 phút phản ứng; Đường B và C_tái sử dụng lần thứ nhất mẫu tổng hợp ở 48 và 6 giờ)

Độ chuyển hóa phenol trên các mẫu Cu-Mn/diatomite tổng hợp với thời gian thủy nhiệt khác nhau được trình bày ở Hình 2c. Có thể thấy rằng độ chuyển hóa phenol

trên mẫu tổng hợp trong 6 giờ và 24 giờ khác nhau không đáng kể. Đối với mẫu tổng hợp trong 48 giờ, phenol bị phân hủy rất nhanh và độ chuyển hóa đạt được 100% chỉ sau 60 phút phản ứng. So sánh độ chuyển hóa phenol trong phản ứng phân hủy phenol bởi H_2O_2 trên các chất xúc tác khác nhau, chúng tôi nhận thấy kết quả này cũng tương đương với các nghiên cứu trước đây [1], [4], [5].

Bảng 1 cho thấy hàm lượng nguyên tố Cu trên vật liệu tăng nhẹ từ 0,53 đến 1,76% khi tăng thời gian thủy nhiệt từ 6 giờ đến 24 giờ, nhưng ở thời gian thủy nhiệt 48 giờ lại rất cao (6,55%). Trong khi đó, hàm lượng nguyên tố Mn tăng mạnh từ 0,09 đến 0,42% khi tăng thời gian thủy nhiệt từ 6 giờ đến 24 giờ, tuy nhiên, giảm nhẹ trên mẫu tổng hợp ở 48 giờ (0,37%). Như vậy, việc tăng thời gian tổng hợp đến 48 giờ đã làm tăng đáng kể hàm lượng nguyên tố Cu gắn trên chất mang. Hàm lượng cao của các kim loại hoạt động trên chất mang là nguyên nhân tạo ra các tâm hoạt động, và do đó, mẫu này có hoạt tính xúc tác cao nhất.

Tóm lại, từ các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu Cu-Mn/diatomite đã khảo sát cho thấy, điều kiện phù hợp nhất là tỉ lệ số mmol Cu/Mn = 5/5 trên 1 g diatomite được đưa vào ban đầu, nhiệt độ 120 °C và thời gian thủy nhiệt 6–48 giờ. Trong đó, mẫu tổng hợp ở thời gian thủy nhiệt 48 giờ có hoạt tính xúc tác cao nhất.

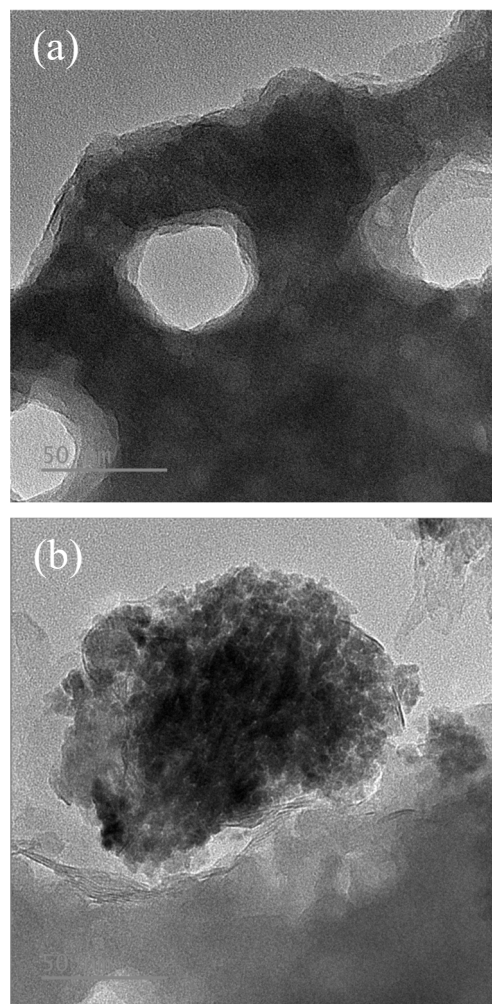
Độ bền và tính chất của chất xúc tác Cu-Mn/diatomite

Quá trình oxi hóa phenol thường tạo ra các carboxylic acid làm cho *pH* của dung dịch phản ứng giảm đáng kể (*pH* sau 240 phút phản ứng có thể đạt giá trị 2,06, Hình 2b). Do vậy, kim loại trong vật liệu có thể bị rửa trôi vào dung dịch, lúc này, phản ứng sẽ trở thành hệ xúc tác đồng thể. Nghĩa là, độ chuyển hóa phenol vẫn tăng rất nhanh sau khi loại bỏ vật liệu. Kết quả thí nghiệm kiểm tra sự rửa trôi của kim loại trên mẫu Cu-Mn/diatomite tổng hợp với thời gian thủy nhiệt 6 giờ được trình bày ở Hình 2c (Đường A). Có thể thấy rằng độ chuyển hóa phenol chỉ tăng nhẹ kể từ khi loại bỏ vật liệu, khoảng 6% trong giai đoạn 60–240 phút phản ứng. Điều này chỉ ra rằng các kim loại trên vật liệu hầu như không bị rửa trôi vào dung dịch để tạo thành hệ xúc tác đồng thể $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu(II)}\text{-Mn(II)}$.

Chất xúc tác sau khi sử dụng được thu hồi và sử dụng lại nhằm đánh giá khả năng tái sử dụng. Kết quả trình bày ở Hình 2c (Đường B và C) cho thấy tốc độ chuyển hóa phenol trên hai mẫu tái sử dụng xảy ra chậm hơn so với mẫu xúc tác ban đầu (mẫu tổng hợp ở 48 và 6 giờ). Nhưng độ chuyển hóa phenol vẫn đạt được rất cao, 100% sau 180 phút phản ứng trên mẫu 48 giờ tái sử dụng.

sử dụng, và 79% sau 240 phút phản ứng trên mẫu 6 giờ tái sử dụng. Kết quả này chỉ ra rằng vật liệu Cu-Mn/diatomite có độ bền và khả năng tái sử dụng cao.

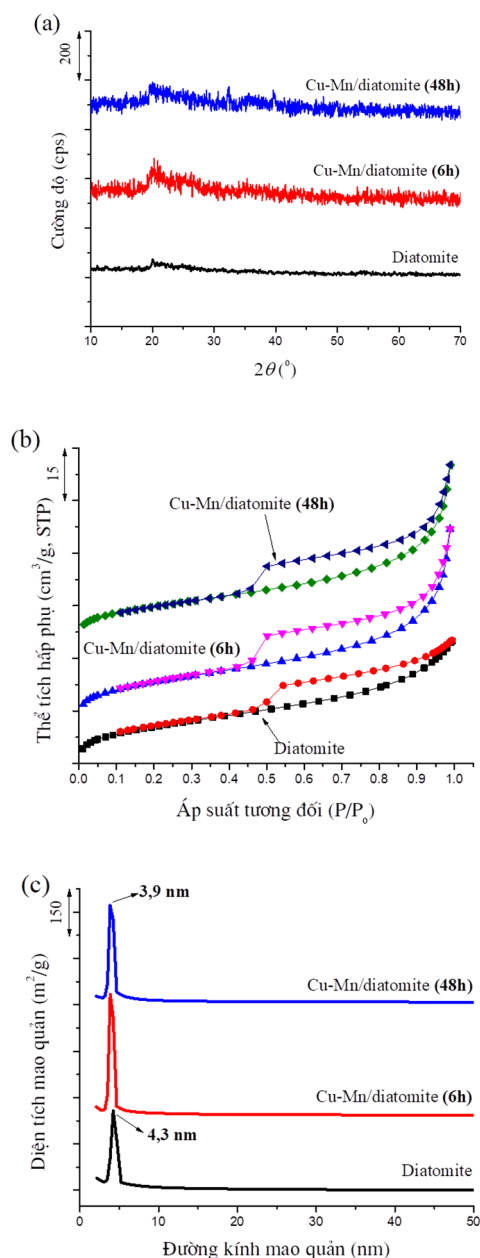
Ảnh TEM cho thấy bề mặt diatomite có các lỗ với đường kính chừng 50 nm (Hình 3a). Đối với Cu-Mn/diatomite (Hình 3b), xuất hiện cụm màu đen đậm trên chất mang diatomite, hình thái mới này được cho là các dạng tồn tại của Cu và Mn.



Hình 3: Ảnh TEM: a) Diatomite; b) Cu-Mn/diatomite (tỉ lệ số mmol Cu/Mn = 5/5, nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt là 120 °C và 6h)

Giản đồ XRD và kết quả hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen của các mẫu vật liệu được trình bày ở Hình 4. XRD cho thấy có peak nhiễu xạ tập trung ở 2θ tại 20–25°, đây là nhiễu xạ đặc trưng của silica vô định hình, và không quan sát thấy nhiễu xạ đặc trưng nào của các kim loại (Hình 4a). Nguyên nhân có lẽ là do các dạng của kim loại được hình thành với kích thước rất nhỏ, có độ kết tinh thấp hay vô định hình. Kết quả XRD tương tự cũng được công bố trong các tài liệu [2], [4]. Các mẫu đều có đường đẳng nhiệt kiểu II và vòng trễ lớn loại H3 chỉ ra sự tồn tại các của mao quản lớn

với kích thước và hình dạng không đồng đều (Hình 4b). Đường phân bố mao quản cho thấy mẫu Cu-Mn/diatomite được tổng hợp với thời gian thủy nhiệt 48 hoặc 6 giờ có các mao quản với đường kính chừng 3,9 nm, trong khi của diatomite tập trung ở 4,3 nm (Hình 4c). Diện tích bề mặt riêng của diatomite là 55,4 m²/g, mẫu Cu-Mn/diatomite tổng hợp ở 6 và 48 giờ tương ứng là 58,3 và 47,7 m²/g. Các giá trị xấp xỉ nhau chỉ ra rằng quá trình biến tính ít ảnh hưởng đến cấu trúc của chất mang.



Hình 4: Giản đồ XRD (a), đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen (b), đường phân bố kích thước mao quản (c) của diatomite và Cu-Mn/diatomite được tổng hợp với thời gian thủy nhiệt 48 và 6 giờ (tỉ lệ số mmol Cu/Mn = 5/5, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C)

Kết luận

Composite lưỡng kim loại Cu-Mn trên chất mang diatomite đã được tổng hợp thành công từ hệ keo của Cu(II)-Mn(II). Trong nghiên cứu này, điều kiện thích hợp để tạo ra vật liệu Cu-Mn/diatomite có hoạt tính xúc tác cao là ở tỉ lệ số mmol Cu/Mn = 5/5 trên 1 g diatomite được đưa vào ban đầu, nhiệt độ thủy nhiệt 120 °C và thời gian thủy nhiệt 48 giờ. Ở điều kiện này, Cu-Mn/diatomite thu được có chứa hàm lượng trung bình nguyên tố Cu và Mn tương ứng là 6,55% và 0,37% (về khối lượng). Diện tích bề mặt riêng của vật liệu là 47,7 m²/g. Composite lưỡng kim loại Cu-Mn/diatomite có hoạt tính xúc tác oxy hóa cao hơn so với các composite đơn kim loại là Cu/diatomite hay Mn/diatomite. Phenol có thể bị chuyển hóa hoàn toàn chỉ sau 60 phút phản ứng trên Cu-Mn/diatomite (ở điều kiện: nồng độ phenol 1 g/L, hàm lượng chất xúc tác 1 g/L, nhiệt độ phản ứng 50 °C). Vật liệu Cu-Mn/diatomite có độ bền và có khả năng tái sử dụng cao. Do đó, có thể ứng dụng vật liệu này trong lĩnh vực xúc tác để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong dung dịch nước.

Tài liệu tham khảo

1. J. Xu, X. Yun, M. Li, Y. Tian, X. Lei, F. Zhang, RSC Adv., 11 (2021) 29537–29542. <https://doi.org/10.1039/D1RA05416C>
2. D. Dai, H. Liang, D. He, H. Potgieter, M. Li, J. Sol-Gel Sci. Technol., 97 (2021) 329–339. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05452-3>
3. K. P. Cui, Y. Y. He, K. J. Xu, Y. Zhang, C. B. Chen, Z. J. Xu, X. Chen, Nanomaterials, 12(5) (2022) 811. <https://doi.org/10.3390/nano12050811>
4. B. H. D. Son, V. Q. Mai, D. X. Du, N. H. Phong, N. D. Cuong, D. Q. Khieu, J. Porous Mater., 24 (2017) 601–611. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0296-7>
5. S. M. Salem-Gaballah, M. K. Fouad, F. I. Barakat, A. Abdelfatah, Egypt. J. Chem., 67(4) (2024) 353–359. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2023.227999.8395>
6. P. L. Brown, C. Ekberg, Hydrolysis of Metal Ions, Wiley, 2016.
7. P. D. Dũ, D. Q. Khiếu, H. T. Danh, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam, 14(2) (2025) 77–82. <https://doi.org/10.62239/jca.2025.019>
8. S. Hussain, E. Aneggi, D. Goi, Environ. Chem. Lett., 19 (2021) 2405–2424. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01185-z>
9. W. B. Li, M. Zhuang, T. C. Xiao, M. L. H. Green, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 21568–21571. <https://doi.org/10.1021/jp063580g>
10. D. Q. Khieu, D. T. Quang, T. D. Lam, N. H. Phu, J. H. Lee, J. S. Kim, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 65 (2009) 73–81. <https://doi.org/10.1007/s10847-009-9624-8>