

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO COMPOZIT MỚI Fe-BTC-BDC/GO ỨNG DỤNG TRONG PHÂN HỦY QUANG XÚC TÁC THUỐC NHUỘM TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

SYNTHESIS OF NOVEL Fe-BTC-BDC/GO NANO COMPOSITE APPLIED  
IN THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF REACTIVE DYE IN AQUEOUS SOLUTION

Trương Quốc Khánh<sup>1\*</sup>, Giang Thị Hương<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Loan<sup>2</sup>,  
Phạm Thị Hà<sup>2</sup>, Bùi Mạnh Tài<sup>3</sup>, Vũ Thị Hòa<sup>3</sup>

## TÓM TẮT

Vật liệu compozit kết hợp giữa Fe-BTC-BDC và graphen oxit được tổng hợp bằng phương pháp lò vi sóng. Mẫu vật liệu được đặc trưng bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> (BET), phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR). Vật liệu nano compozit Fe-BTC-BDC/GO được thử nghiệm khả năng phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm (RY145) trong dung dịch nước. Vật liệu này thể hiện tốt khả năng làm xúc tác quang hóa. Điều này mở ra một tiềm năng ứng dụng của vật liệu Fe-BTC-BDC/GO trong phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm hoạt tính trong dung dịch nước.

**Từ khóa:** Vật liệu compozit Fe-BTC-BDC/GO, phân hủy quang xúc tác, chiếu xạ ánh sáng mô phỏng.

## ABSTRACT

Composite materials between Fe-BTC-BDC and graphene oxide are synthesized by microwave method. Material samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption and desorption method (BET), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR). Fe-BTC-BDC/GO composite nanomaterials were tested for dye photocatalytic ability of dye (RY145) in aqueous solution. This material demonstrates good photocatalyst catalytic ability. This opens up a potential application of Fe-BTC-BDC/GO materials in photocatalytic decomposition of reactive dyes in aqueous solutions.

**Keywords:** Fe-BTC-BDC/GO composite materials, photocatalytic decomposition, simulated light irradiation.

<sup>1</sup>Lớp Hóa 1 - K12, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>2</sup>Lớp Hóa 2 - K12, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>3</sup>Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

\*Email: khanhk099@gmail.com

## 1. MỞ ĐẦU

Ở Việt Nam đang tồn tại một thực trạng là nước thải công nghiệp ở hầu hết các cơ sở sản xuất mới chỉ được xử lý sơ bộ, thậm chí thải trực tiếp ra môi trường dẫn đến môi trường nước ở nhiều khu vực đang bị ô nhiễm nghiêm trọng. Thành phần chủ yếu trong nước thải công nghiệp

chủ yếu là các chất màu, thuốc nhuộm hoạt tính, các ion kim loại nặng, các chất hữu cơ,... Trong đó các chất màu thuốc nhuộm do có tính tan cao nên chúng là tác nhân chủ yếu gây ô nhiễm các nguồn nước. Vì vậy, việc tìm ra phương pháp nhằm loại bỏ các hợp chất màu hữu cơ, thuốc nhuộm hoạt tính độc hại ra khỏi môi trường nước có ý nghĩa hết sức to lớn.

Xúc tác quang hóa được áp dụng rộng rãi trong xử lý, loại bỏ các chất hữu cơ độc hại gây ô nhiễm trong môi trường nước. Xúc tác quang hóa có hoạt tính cao trong vùng ánh sáng tử ngoại tuy nhiên hoạt tính của các chất này bị hạn chế trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Chính vì vậy đã có nhiều cố gắng, nỗ lực trong việc tăng cường khả năng quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến như doping với phi kim (N, S, O, C), kim loại chuyển tiếp (Fe, V, Cr, Cu) được nghiên cứu và áp dụng triển khai [1].

Một hệ vật liệu mới hiện đang được quan tâm nghiên cứu và phát triển là hệ vật liệu trên cơ sở graphen oxit. Vật liệu graphen oxit có tính chất rất đặc thù như diện tích bề mặt lớn, có chiều dày lớp siêu mỏng, có tính dẫn điện, chuyển điện tử... và đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là ứng dụng làm chất xúc tác. Thời gian gần đây, xu hướng nghiên cứu và phát triển hệ vật liệu mới composite trên cơ sở vật liệu khung cơ kim loại và graphen oxit được các nhà nghiên cứu đặc biệt quan tâm. Một số công trình đã chứng minh tính ưu việt hơn hẳn của vật liệu mới composite so với vật liệu MOFs (khung hữu cơ kim loại) trong phản ứng quang hóa phân hủy chất màu hữu cơ độc hại [2, 3].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng vật liệu composite (Fe-BTC-BDC/GO) trong phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm RY145.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp GO

Graphene oxit được điều chế bằng quá trình oxi hóa graphit tự nhiên bằng phương pháp Hummer cải tiến [4]. Bột graphit oxit được phân thành lớp bằng cách xử lý trong

lò vi sóng (Model MWO-G20SA, công suất 700W) trong một phút. Khi chiếu xạ bằng vi sóng, sự giãn nở khối lượng GO lớn hơn nhiều so phương pháp siêu âm.

**2.2. Tổng hợp hợp chất Fe-BTC-BDC/GO**

Cân 2,26g FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O + 97,2ml H<sub>2</sub>O khuấy và lọc ly tâm thu được dung dịch (2), đun nóng nhẹ ở 40°C. Cân 4g NaOH pha thành 100ml dung dịch NaOH 1M. Cân 0,84g H<sub>3</sub>BTC (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-1,3,5-(COOH)<sub>3</sub>) và 0,664g H<sub>2</sub>BDC (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(COOH)<sub>2</sub>) cho vào trong 23,72g dung dịch NaOH 1M, khuấy từ tới tan thu được dung dịch (1) đun nóng nhẹ ở 40°C. Đổ dung dịch 2 vào autoclave (khuấy từ). Cho từ từ từng giọt dung dịch (1) vào dung dịch (2) khuấy tới khi dung dịch chuyển từ xanh sang nâu khoảng 1 giờ. Cân 0,8g GO, khi cho GO vào hỗn hợp khuấy từ khoảng 30 phút rồi cho vào bình Teflon và gia nhiệt bằng lò vi sóng trong 30 phút. Kết thúc phản ứng, sản phẩm để nguội tự nhiên, lấy sản phẩm đem ly tâm rửa 3 lần với nước và 1 lần với etanol. Mẫu được làm khô ở nhiệt độ phòng rồi cho vào tủ sấy ở 80°C sấy khoảng 12 giờ.

**2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu**

Sản phẩm đặc trưng thông qua phổ hồng ngoại (FTIR) đo trên máy Impact - 410 (Đức) tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ảnh SEM được chụp ở Phòng Thí nghiệm siêu cấu trúc, khoa Vi rút, Số 1, Yersin, Hà Nội. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ được đo trên máy Shimadzu XRD - 6100 với tia phát xạ CuK $\alpha$  có bước sóng  $\lambda = 1,5417\text{\AA}$  tại khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N<sub>2</sub> (BET) đo tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

**2.4. Nghiên cứu khả năng phân hủy RY145 trên xúc tác Fe-BTC-BDC/GO**

Phản ứng phân hủy RY145 thực hiện trong điều kiện dung dịch được khuấy liên tục (250 vòng/phút), có hệ thống làm mát để duy trì nhiệt độ phản ứng là 25°C, thời gian phản ứng 90 phút tùy từng xúc tác dưới điều kiện sử dụng đèn mô phỏng ánh sáng mặt trời 15W có 4 - 6% tia UV (bước sóng từ 340nm đến 315nm). Trong phản ứng phân hủy, 100ml dung dịch RY145 có nồng độ 100mg/l (100ppm), nồng độ chất xúc tác cố định 30 mg/l. Nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,6ml/l. pH dung dịch được khảo sát trong khoảng từ 5 - 9. Sau từng khoảng thời gian xác định lọc tách chất rắn đem dung dịch thu được phân tích trên máy quang phổ UV-Vis Lambda-35 tại bước sóng 421nm. Xác định nồng độ RY145 còn lại trong dung dịch bằng phương pháp đường chuẩn.

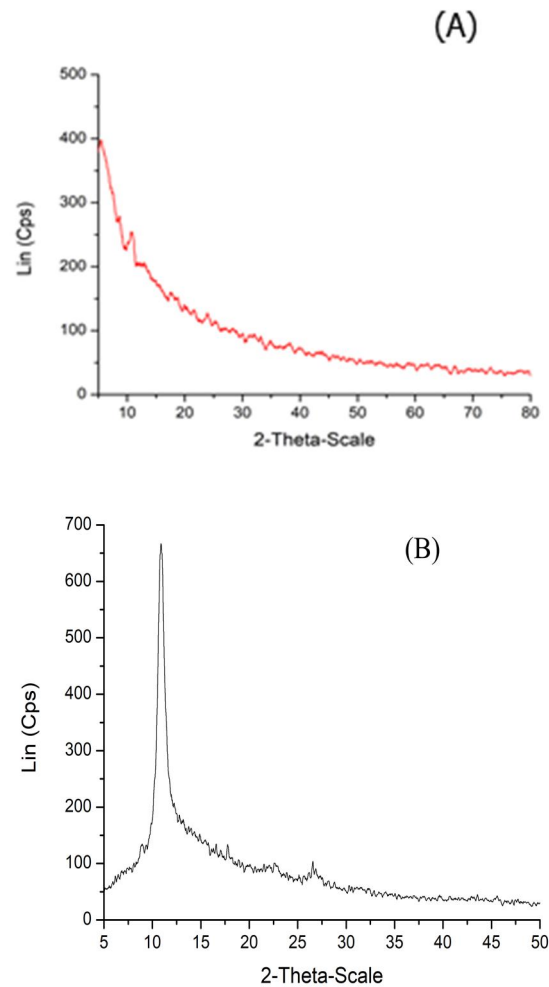
**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Các đặc trưng vật liệu**

**3.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)**

Qua hình 1 (B) mẫu vật liệu GO có xuất hiện peak đặc trưng cường độ cao, cân đối ở  $2\theta = 12^\circ$ . Mẫu vật liệu Fe-BTC-BDC/GO vẫn xuất hiện peak ở  $2\theta = 12^\circ$  đặc trưng cho cấu trúc GO nhưng cường độ peak giảm mạnh so với vật liệu GO. Điều này có thể giải thích là do sự hình thành các

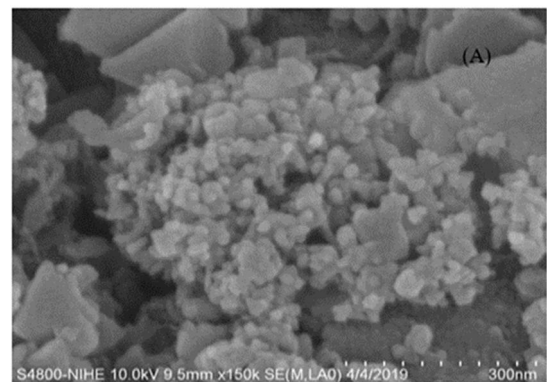
trình thể Fe-BTC-BDC có thể phân tán tốt vào các lớp trong của GO. Tuy nhiên vật liệu Fe-BTC-BDC/GO được tổng hợp bằng phương pháp lò vi sóng nên không có độ tinh thể cao do đó không xuất hiện các peak nhiễu xạ đặc trưng.

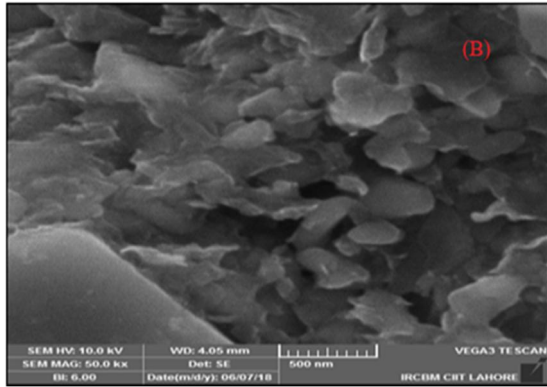


Hình 1. (A) Giản đồ XRD của Fe-BTC-BDC/GO; (B) Giản đồ XRD của GO

**3.1.2. Ảnh SEM của GO, Fe-BTC-BDC/GO**

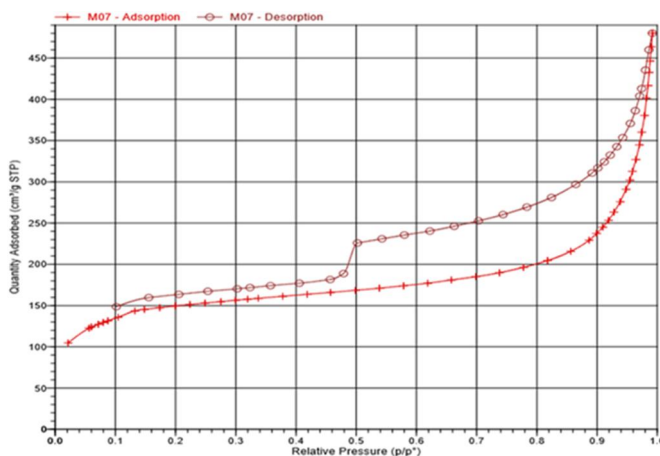
Qua hình 2 (A) vật liệu Fe-BTC-BDC/GO nhận thấy các hạt nano Fe-BTC-BDC phân tán đồng đều trên các lớp bề mặt của GO, các hạt nano Fe-BTC-BDC/GO có kích thước 20 - 30nm.





Hình 2. (A) Ảnh SEM của Fe-BTC-BDC/GO; (B) Ảnh SEM của GO

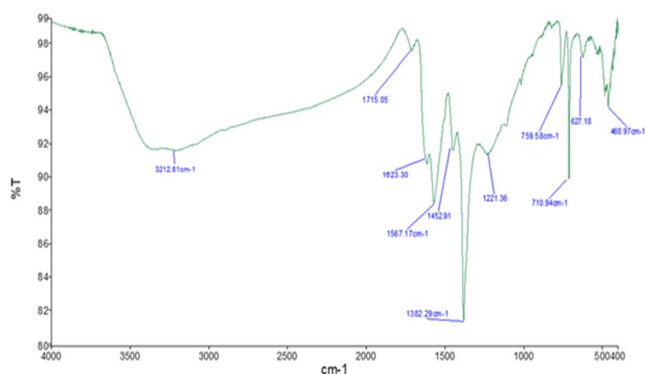
### 3.1.3. Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ (BET) của Fe-BTC-BDC/GO



Hình 3. Đẳng nhiệt hấp phụ BET của Fe-BTC-BDC/GO

Hình 3 cho ta thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ BET của Fe-BTC-BDC/GO tương ứng với vật liệu mao quản trung bình có dạng tip IV. Tổng thể tích mao quản của Fe-BTC-BDC/GO đạt 0,715cm<sup>3</sup>/g; vi mao quản chiếm không đáng kể (1 - 2%) chủ yếu là mao quản trung bình chiếm (99%). Fe-BTC-BDC/GO có đường kính mao quản 9,3 - 9,7nm và có diện tích bề mặt 498m<sup>2</sup>/g lớn hơn so với GO.

### 3.1.4. Phổ hồng ngoại (FTIR)



Hình 4. Phổ FTIR của Fe-BTC-BDC/GO

Kết quả chụp phổ hồng ngoại (FTIR) ở hình 4 cho thấy: sự tồn tại của nhóm cacbonyl -C=O (trong khoảng peak 1700 - 1730cm<sup>-1</sup>) [5]. Các peak nằm trong khoảng 1200 - 1250cm<sup>-1</sup>

đặc trưng cho sự tồn tại liên kết C=C trong các hợp chất aromatic [5 - 6], peak nằm trong dải chứa đỉnh 3212,81cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho sự có mặt của các nhóm -OH [5 - 7]. Peak nằm trong dải chứa đỉnh 1452,91cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết Fe-BTC-BDC và peak ở 1382,29cm<sup>-1</sup> tương ứng với các dao động dẫn bất đối xứng và đối xứng của nhóm cacboxylat trong BTC-BDC [7 - 8]. Dải hấp thụ ở đỉnh 759 - 711cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên quan đến dao động của các ligand BTC-BDC như trong tài liệu đã công bố [7 - 8]. Dải chứa đỉnh 627,18cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động liên kết Fe-O [9].

### 3.2. Hoạt tính xúc tác

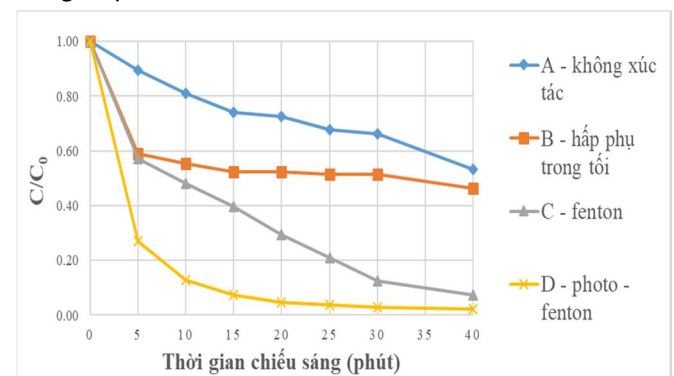
Đánh giá hoạt tính quang xúc tác ở các điều kiện khác nhau:

(A): Không xúc tác (RY145, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): nồng độ RY145 ban đầu 100ppm; nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,6ml/100ml; pH = 5; nhiệt độ t = 25°C và chiếu đèn trong 40 phút.

(B): Hấp phụ trong tối (RY145, xúc tác Fe-BTC-BDC/GO, không có H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): nồng độ RY145 ban đầu 100ppm; lượng chất xúc tác = 30mg/100ml; pH = 5; nhiệt độ t = 25°C và không chiếu đèn (bóng tối).

(C): Xúc tác Fenton (RY145, xúc tác Fe-BTC-BDC/GO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): nồng độ RY145 ban đầu 100ppm; nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,6ml/100ml; lượng chất xúc tác = 30mg/100ml; pH = 5; nhiệt độ t = 25°C và không chiếu đèn (bóng tối).

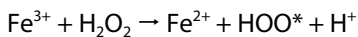
(D): Xúc tác Photo - Fenton (RY145, xúc tác Fe-BTC-BDC/GO; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ánh sáng nhìn thấy): nồng độ RY145 ban đầu 100ppm; nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,6ml/100ml; lượng chất xúc tác = 30mg/100ml; pH = 5; nhiệt độ t = 25°C và chiếu đèn trong 40 phút.



Hình 5. Quá trình phân hủy RY145 trên xúc tác Fe-BTC-BDC/GO ở các điều kiện khác nhau

Quan sát hình 5 cho thấy, trong điều kiện không có chất xúc tác Fe-BTC-BDC/GO tác nhân H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> làm thay đổi nồng độ RY145 sau 40 phút chiếu đèn nhưng hiệu suất thấp là 46,75%. Ở điều kiện phản ứng oxy hóa dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời và không có chất xúc tác thì sự chuyển đổi RY145 là 46,75%. Đồng thời, kết quả cũng cho thấy, khả năng hấp phụ RY145 là 53,58% khi có mặt chất xúc tác Fe-BTC-BDC/GO nhưng không chiếu đèn. Khả năng hấp phụ RY145 là do các liên kết π - π của sp<sup>2</sup>C và sp<sup>3</sup>C trên bề mặt GO, các liên kết này có ái lực lớn đối với các nhân thơm trong thuốc nhuộm hoạt tính RY145 [6]. Độ chuyển hóa

RY145 đạt khoảng 92,72% trong sự có mặt của Fe-BTC-BDC/GO và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, không chiếu đèn. Trong quá trình Fenton này, Fe<sup>3+</sup> khiếm khuyết trên các vị trí của Fe-BTC.GO, Fe-BDC/GO bị phơi ra và có thể xúc tác việc phân hủy thành H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sản sinh ra \*OH bằng phản ứng:



Yếu tố sắt trên bề mặt được chuyển đổi giữa Fe<sup>2+</sup> và Fe<sup>3+</sup>.

Trong khi đó, khi chiếu đèn với sự có mặt của Fe-BDC/GO, Fe-BTC/GO và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thì sau 40 phút hiệu suất phân hủy đạt 97,75%, tốc độ phân hủy cũng nhanh hơn.

Từ những kết quả trên cho thấy Fe-BTC-BDC/GO có hiệu quả xử lý thuốc nhuộm cao trong quá trình Photo - Fenton.

#### 4. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp thành công graphen oxit từ graphit tự nhiên bằng phương pháp Hummers.

- Đã đưa ra quy trình và tổng hợp thành công hệ vật liệu Fe-BTC-BDC/GO bằng phương pháp lò vi sóng.

- Mẫu được đặc trưng bởi sự nhiễu xạ tia X, ảnh SEM, hấp phụ N<sub>2</sub> (BET), FTIR. Kết quả cho thấy, vật liệu có diện tích bề mặt riêng lớn 498m<sup>2</sup>/g; thể tích xốp lớn 0,0296cm<sup>3</sup>/g; đường kính mao quản 9,3 - 9,7nm. Các hạt nano phân tán đồng đều trên các bề mặt GO, sản phẩm hình thái học đồng đều, kích cỡ hạt đồng nhất khoảng 20 - 30nm.

- Khảo sát và đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến độ chuyển hóa thuốc nhuộm RY145 qua quá trình Photo - Fenton của hệ vật liệu xúc tác như pH, nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nồng độ thuốc nhuộm RY145. Tìm ra điều kiện tối ưu nhất là pH = 5; nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,6ml/100ml; nồng độ thuốc nhuộm RY145 là 100ppm.

- Hiệu suất oxi hóa của chất xúc tác Fe-BTC-BDC/GO vẫn gần như không thay đổi sau ba lần sử dụng để làm suy giảm RY145, cho thấy chất xúc tác Fe-BTC-BDC/GO rất ổn định và có thể được sử dụng để phân hủy lặp lại thuốc nhuộm RY145.

- Hiệu suất quá trình phân hủy RY145 trên Fe-BTC-BDC/GO cao (97,75% sau 40 phút ở điều kiện xúc tác Photo - Fenton). Kết quả này mở ra khả năng ứng dụng phân hủy quang xúc tác trong xử lý chất màu hữu cơ độc hại.

[4]. W.S. Hummers Jr, R.E. Offerman, 1958. *Preparation of graphitic oxide*. J. Am. Chem. Soc., 80, 1339-1339.

[5]. Đặng Thị Quỳnh Lan, 2015. *Nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng của một số vật liệu khung hữu cơ - kim loại*. Luận án tiến sĩ hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế.

[6]. Đặng Xuân Việt, 2007. *Nghiên cứu phương pháp thích hợp để khử màu thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải dệt nhuộm*. Luận án tiến sĩ kỹ thuật, Hà Nội.

[7]. Đặng Trần Phòng, Trần Hiếu Nhuệ, 2005. *Xử lý nước cấp và nước thải dệt nhuộm*. NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.

[8]. Nguyễn Văn Dũng, Phạm Thị Thanh Loan, Đào Văn Lượng, Cao Thế Hà, 2006. *Nghiên cứu điều chế vật liệu quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> từ sa khoáng ilmenite. Phần III: đánh giá hoạt tính quang hóa xúc tác của TiO<sub>2</sub> trong phản ứng quang phân hủy axit orange 10*. Tạp chí phát triển Khoa học và Công nghệ, tập 9, số 1, tr. 25-31.

[9]. Urbas K, Aleksandrak M, Jedrzejczak M, Jedrzejczak M, Rakoczy R, Chen X, Mijowska E - *Nanoscale Res Lett*, 2014. *Chemical and magnetic functionalization of graphene oxide as a route to enhance its biocompatibility*.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Katrien G. M. Laurier, 2013. *Iron(III)-Based Metal-Organic Frameworks As Visible Light Photocatalysts*. American Chemical Society, 135, 14488-14491.

[2]. Petit C and Bandosz T J, 2012. *Exploring the coordination chemistry of MOF-graphite oxide composites and their applications as adsorbents*. Dalton Trans. 41 4027-35.

[3]. Zhu B-J et al, 2012. *Iron and 1,3,5-benzenetricarboxylic metal-organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient As(V) removal from aqueous solutions*. J. Phys. Chem. C 116 8601-7.