

Tổng hợp vật liệu hỗn hợp Cu/C bằng nhiệt phân yếm khí Cu-MOF và ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng phân hủy 4-nitrophenol

Huỳnh Thái, Trần Ngọc Đan, Nguyễn Mộng Hoàng, Nguyễn Thị Tuyết Nhung*

Bộ môn Sư phạm Hóa học, Trường Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ, khu 2, đường 3/2, phường Xuân Khánh, quận Ninh Kiều, TP Cần Thơ, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/2/2023; ngày chuyển phản biện 13/2/2023; ngày nhận phản biện 20/3/2023; ngày chấp nhận đăng 23/3/2023

Tóm tắt:

Vật liệu Cu-MOF được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi qua phản ứng giữa $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 1,4-benzenedicarboxylic acid (H_2BDC) trong hệ dung môi $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (1:1, v/v) ở 100°C trong 24 giờ. Quá trình carbon hóa vật liệu Cu-MOF ở 600°C trong dòng khí argon trong 1 giờ đã tổng hợp thành công vật liệu C@Cu-MOF. Qua phân tích phổ nhiễu xạ tia X trên bột (PXRD) cho thấy, có sự chuyển hoàn toàn các peak nhiễu xạ tương ứng với pha tinh thể của CuMOF sang peak nhiễu xạ của tinh thể đồng kim loại tương ứng với vật liệu C@CuMOF. Hình ảnh SEM của Cu-MOF minh họa các tinh thể hình kim kích thước micro. Sau khi carbon hóa, hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope - SEM) của C@Cu-MOF cho thấy, có sự tạo thành các hạt nano đồng kim loại phân bố trên khung sườn vật liệu. Vật liệu C@Cu-MOF tạo thành được khảo sát hoạt tính xúc tác phản ứng khử chất thải ô nhiễm 4-nitrophenol với tác nhân khử NaBH_4 . Kết quả được so sánh với các nghiên cứu trước đó dựa trên xúc tác nano kim loại quý và kim loại chuyển tiếp cho thấy C@Cu-MOF có hoạt tính xúc tác cao. Sau khi tái sử dụng cho ba lần phản ứng liên tiếp, hoạt tính xúc tác giảm không đáng kể (<3%), chứng tỏ xúc tác có độ bền cao.

Từ khóa: carbon hóa, độ kết tinh, vật liệu khung cơ kim, 4-nitrophenol.

Chỉ số phân loại: 1.4, 1.7, 2.5

Synthesis of Cu/C composite materials by anaerobic pyrolysis of Cu-MOF and application as catalyst for the 4-nitrophenol decomposition reaction

Thai Huynh, Ngoc Dan Tran, Mong Hoang Nguyen, Thi Tuyet Nhung Nguyen*

Department of Chemistry, School of Education, Can Tho University, Campus 2, 3/2 Street, Xuan Khanh Ward, Ninh Kieu District, Can Tho City, Vietnam

Received 10 February 2023; revised 20 March 2023; accepted 23 March 2023

Abstract:

A copper-based metal-organic framework (Cu-MOF) was successfully synthesised via a solvothermal method by reacting $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 1,4-benzenedicarboxylic acid (H_2BDC) in a water/DMF (1:1, v/v) solvent mixture at 100°C for 24 hours. The Cu-MOF precursor underwent carbonisation at 600°C for 1 hour under an argon atmosphere and successfully obtained C@Cu-MOF. Powder X-ray diffraction (PXRD) analysis confirmed the complete transformation of diffraction peaks corresponding to the crystalline phase of Cu-MOF to diffraction peaks of metallic copper with C@Cu-MOF material. Scanning electron microscope (SEM) images of C@Cu-MOF illustrate micro-sized needle-like crystals. After carbonisation, SEM images of C@Cu-MOF show the formation of metallic copper nanoparticles distributed on the material's framework. The catalytic performance of C@Cu-MOF was tested in the reduction of the environmental pollutant 4-nitrophenol using NaBH_4 as a reducing agent. The results were compared with previous studies based on noble metal and transition metal nanocatalysts, demonstrating that C@Cu-MOF exhibits high catalytic activity. After being reused in three consecutive reactions, the catalytic activity decreased insignificantly (<3%), demonstrating the high durability of the catalyst.

Keywords: carbonisation, crystallisation, metal-organic framework, 4-nitrophenol.

Classification numbers: 1.4, 1.7, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: tuyetnhung@ctu.edu.vn

1. Đặt vấn đề

4-nitrophenol (4-NP) là một loại chất hữu cơ ô nhiễm khó phân hủy, thường được tìm thấy trong các chất thải công nghiệp khác nhau. Nó được thải ra từ thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, mỹ phẩm, chất hóa dẻo và công nghiệp dược phẩm [1]. Hợp chất 4-NP được liệt kê là một trong số 114 chất ô nhiễm hàng đầu bởi Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (USEPA) [2]. Do đặc tính gây đột biến và ung thư, nồng độ của 4-NP được quy định phải $<10 \text{ ng l}^{-1}$ trong nước tự nhiên [2, 3]. Do đó, sự hiện diện của 4-NP trong nước thải gây ra các mối đe dọa rất lớn không chỉ đối với môi trường mà còn ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và đời sống thủy sinh.

Trong những năm gần đây, có nhiều phương pháp xử lý đối với các chất gây ô nhiễm chứa vòng benzene được đề xuất và phát triển. Trong số này, hai phương pháp điển hình được sử dụng là hấp phụ và phân hủy hóa học. Hấp phụ được hiểu là quá trình tích tụ của một chất tại mặt phân cách giữa hai pha (mặt phân cách lỏng - rắn hoặc mặt phân cách khí - rắn). Phương pháp này dựa trên các tương tác vật lý như liên kết hydrogen, lực van der Waals, tính phân cực... hay hóa học như liên kết cộng hóa trị, ion... [4]. Phương pháp này đã được chứng minh là vượt trội so với các phương pháp khác về tính linh hoạt cao, quy trình đơn giản và không tạo ra các chất có hại [4-6]. Tuy nhiên, hiệu quả xử lý mà phương pháp này mang lại chưa cao, do quá trình hấp phụ còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố như tương tác chất hấp phụ-chất bị hấp phụ, diện tích bề mặt chất hấp phụ, kích thước hạt của chất hấp phụ, nhiệt độ, pH môi trường, thời gian tiếp xúc [4, 5, 7]... Phân hủy hóa học là phương pháp mà các chất hữu cơ độc hại ban đầu được chuyển hóa thành các hợp chất vô hại như CO_2 và H_2O , dưới sự hỗ trợ của các tác nhân oxy hóa rất mạnh thường dùng như ozone, hydrogen peroxide hoặc các gốc hydroxyl [7, 8]. Tuy nhiên, các phản ứng thường xảy ra chậm, nên thường sử dụng sự hỗ trợ của chiếu xạ UV hay các vật liệu xúc tác để cải thiện hiệu suất cũng như tốc độ phân hủy các chất hữu cơ [7]. Các vật liệu xúc tác thường được sử dụng như vật liệu nano, vật liệu MOFs, vật liệu composite... [9]. Một số ưu điểm nổi bật khi sử dụng các vật liệu xúc tác là cho phản ứng xúc tác nhanh, không hình thành sản phẩm phụ trong các giai đoạn phản ứng và tạo ra các sản phẩm vô hại [8].

Quá trình phân hủy 4-NP thành 4-aminophenol (4-AP) với sự có mặt của các chất xúc tác kim loại như Au hay Pt đã được báo cáo [10, 11]. Tuy nhiên, việc sử dụng chúng bị hạn chế ở quy mô công nghiệp, do các chất xúc tác này thường đắt tiền, tốc độ khử và hiệu quả chưa cao, khả năng tái sinh tương đối kém [2, 12, 13]. Do đó, việc phát triển các vật liệu xúc tác vừa cho hiệu quả cao, vừa có khả năng tái sử dụng là

rất cần thiết. MOFs là vật liệu rắn có độ kết tinh cao, được hình thành bằng cách liên kết các cluster kim loại thông qua cầu nối là hợp chất hữu cơ đa chức [14]. Với ưu điểm diện tích bề mặt lớn, độ xốp cao và cấu trúc tinh thể đồng nhất, vật liệu MOFs được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng liên quan hấp phụ, tách khí [15], xúc tác [16], pin điện hóa [17], cảm biến [18] hay dẫn truyền thuốc [19]... Gần đây, những nỗ lực nghiên cứu ứng dụng vật liệu MOFs trong phản ứng phân hủy hóa học các chất hữu cơ nhân tạo nhận được sự quan tâm. Đáng lưu ý, những vật liệu MOFs có tâm xúc tác dựa trên kim loại có hoạt tính xúc tác tốt như Co [3, 20], Ni, Cu [21]... ngày càng được nghiên cứu và phát triển. Điển hình như W. Zhuang và cs (2012) [15] sử dụng vật liệu Co-MOF sau khi carbon hóa ở nhiệt độ 500°C trong 4 giờ thu được vật liệu xúc tác cho phản ứng phân hủy 4-NP đạt hiệu suất xúc tác cao so với các vật liệu xúc tác khác. Hay M.A. Ahsan và cs (2019a) [1] đã sử dụng vật liệu Fe-BDC MOF sau khi carbon hóa ở nhiệt độ 800°C trong 1 giờ cho phản ứng phân hủy 4-NP và methyl orange cũng thu được hiệu suất xúc tác tốt. Tại nước ta định hướng nghiên cứu xử lý các chất thải ô nhiễm hữu cơ đang được quan tâm nghiên cứu. Tuy nhiên, các công bố về sự carbon hoá các loại vật liệu MOFs cũng như việc nghiên cứu hiệu quả xúc tác của các loại vật liệu tạo thành còn rất hạn chế.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát quá trình hình thành vật liệu Cu-MOF từ phản ứng giữa $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và H_2BDC bằng phương pháp nhiệt dung môi. Vật liệu xúc tác C@CuMOF được tạo thành qua quá trình carbon hóa Cu-MOF. Tiếp đến, hoạt tính xúc tác của C@Cu-MOF cho phản ứng khử 4-NP được khảo sát và khả năng tái sử dụng của chất xúc tác cũng được nghiên cứu.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thiết bị và hóa chất

Các mẫu nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) được đo trên máy Bruker D8 Advance sử dụng CuK_α đã được lọc Ni ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$), hoạt động ở $40 \text{ kV}/30 \text{ mA}$. Giảm đồ PXRD lần lượt được ghi nhận ở góc $2\theta=3-50$ và $3-80^\circ$ cho mẫu MOF vừa mới tổng hợp và mẫu MOF sau khi carbon hóa, với tốc độ quét $0,01^\circ \cdot \text{s}^{-1}$.

Hình thái của vật liệu được phân tích bằng thiết bị FE-SEM (S-4800, Hitachi, Nhật Bản) ở điện áp 5-10 kV.

Các đường cong phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được ghi nhận trên thiết bị phân tích nhiệt TA Q500 trong dòng khí nitrogen. Mẫu được gia nhiệt ở tốc độ $10^\circ\text{C} \cdot \text{phút}^{-1}$ từ 30 đến 750°C .

Độ hấp thụ của các dung dịch thu được trên máy quang phổ UV-Vis A V730 Jasco.

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *N,N*-dimethylformamide (DMF) mua từ Hãng Prolabo; nước DI, 4-NP được mua từ Hãng Merck; sodium borohydride (NaBH_4) được mua từ Công ty Fisher.

2.2. Quy trình tổng hợp Cu-MOF và C@Cu-MOF

Cân $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (63 mg, 0,37 mmol) và H_2BDC (20 mg, 0,12 mmol). $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 3 ml DI và H_2BDC được hòa tan hoàn toàn trong 3 ml DMF. Sau đó, trộn hai dung dịch lại với nhau và khuấy đều. Dung dịch sau khi khuấy được cho vào lọ thủy tinh chịu nhiệt 8 ml có nắp đậy kín và đặt vào tủ sấy ở nhiệt độ 100°C trong 24 giờ. Khi đạt đến thời gian cần khảo sát, lọ phản ứng được lấy ra và để nguội tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Tinh thể Cu-MOF được tách ra và rửa với nước DI (3x3 ml), tiếp đến là rửa nhiều lần với DMF (5x3 ml) nhằm loại bỏ các tạp chất phản ứng còn dư. Tinh thể Cu-MOF sau đó được sấy khô trong chân không ở nhiệt độ phòng và được sử dụng cho các bước phân tích tiếp theo.

Vật liệu C@Cu-MOF được tổng hợp bằng cách carbon hóa vật liệu Cu-MOF ở 600°C trong dòng khí argon trong 1 giờ.

2.3. Quy trình khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu C@Cu-MOF thông qua phản ứng khử chất hữu cơ ô nhiễm 4-nitrophenol

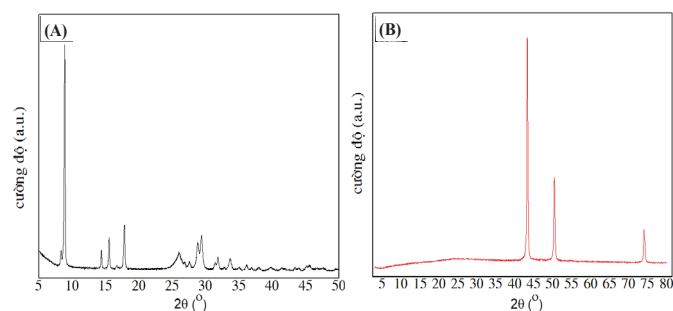
Trong thí nghiệm không có xúc tác, cho vào cuvette thạch anh 2 ml của dung dịch chất ô nhiễm 4-NP 40 ppm. Sau đó thêm vào cuvette 2 ml dung dịch NaBH_4 0,053 M và phản ứng khử 4-NP được theo dõi bằng quang phổ hấp thụ UV-Vis trong vùng từ 200 đến 800 nm ở mỗi khoảng thời gian phản ứng 2 phút trong 10 phút. Trong thí nghiệm có chất xúc tác, đầu tiên 1 mg C@Cu-MOF được cho vào 2 ml dung dịch 4-NP 40 ppm và đánh siêu âm trong 2 phút. Sau đó, 2 ml dung dịch NaBH_4 0,053 M được thêm vào và phản ứng được theo dõi bằng phổ UV-Vis đến khi dung dịch phản ứng trở nên không màu.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân tích cấu trúc của vật liệu Cu-MOF và C@Cu-MOF

Cu-MOF được tổng hợp bằng cách hòa tan hoàn toàn $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (63 mg, 0,37 mmol) trong 3 ml nước DI và H_2BDC (20 mg, 0,12 mmol) trong 3 ml DMF. Hai dung dịch được trộn lại với nhau và khuấy đều, sau đó cho vào lọ phản ứng 8 ml. Hỗn hợp phản ứng được đặt trong tủ sấy ở 100°C trong 24 giờ. Tinh thể màu xanh được tách ra khỏi dung dịch, được rửa và làm khô để sử dụng cho các phân tích tiếp theo. Sau đó Cu-MOF được nung ở 600°C trong một giờ trong dòng khí argon thu được vật liệu xúc tác C@Cu-MOF.

Độ kết tinh của vật liệu Cu-MOF và C@Cu-MOF được kiểm tra qua phân tích PXRD và được trình bày ở hình 1.

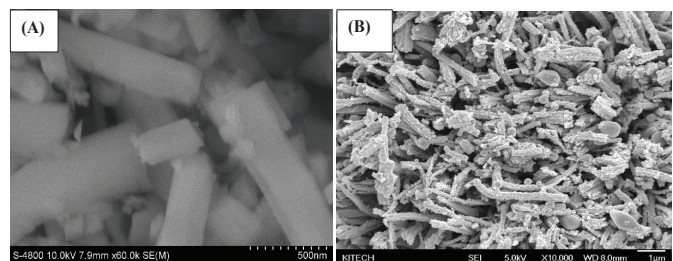


Hình 1. Giản đồ XRD của Cu-MOF (A) và C@Cu-MOF (B).

Từ hình 1A cho thấy, giản đồ XRD của vật liệu Cu-MOF có đường nền thấp cùng với các mũi nhọn rất sắc nét, chứng tỏ vật liệu có độ kết tinh cao. Cu-MOF có các peak nhiễu xạ đặc trưng ở các vị trí 2 lần lượt là 8,9, 14,4, 15,5, 17,8, 26,0, 28,8, 29,4 chứng minh Cu-MOF được tổng hợp thành công [22]. Có thể nhìn thấy, từ giản đồ hình 1B của C@Cu-MOF, các peak nhiễu xạ của Cu-MOF đã biến mất sau quá trình carbon hóa, thay vào đó là các peak nhiễu xạ tương ứng với pha tinh thể của đồng. Cụ thể, các peak nhiễu xạ sắc nét ở vị trí 2 là 43,6, 50,8 và 74,4 là các peak nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể đồng kim loại (JCPDS 04-0836) [23]. Kết quả này chứng minh sự thành công của quá trình chuyển hóa từ Cu-MOF thành C@Cu-MOF dựa trên carbon hóa.

3.2. Hình thái của vật liệu Cu-MOF và C@Cu-MOF

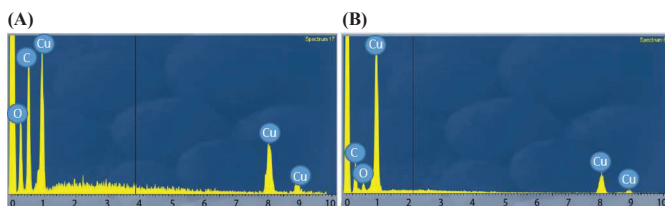
Để phân tích đặc điểm hình thái của vật liệu Cu-MOF, phân tích SEM được thực hiện cho vật liệu Cu-MOF vừa tổng hợp và vật liệu xúc tác C@Cu-MOF (hình 2). Qua ảnh SEM hình 2A, Cu-MOF có hình kim kích thước micro. Sau quá trình carbon hóa, các hạt nano Cu được hình thành phân bố trên khung sườn carbon (hình 2B) [21]. Điều đáng chú ý là sự dính kết của các tâm Cu trên khung sườn carbon đã ngăn cản sự oxy hóa các tâm Cu thành các oxide, bằng chứng là không xuất hiện peak liên quan đến CuO trên giản đồ XRD [21]. Chính sự hiện diện của các tâm kim loại Cu đã tạo nên hoạt tính xúc tác mong đợi của C@Cu-MOF.



Hình 2. Hình thái của vật liệu Cu-MOF (A) và C@Cu-MOF (B).

3.3. Thành phần nguyên tố của vật liệu Cu-MOF và C@Cu-MOF

Thành phần hóa học của vật liệu Cu-MOF và C@Cu-MOF được xác định qua phân tích thành phần vật chất bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS), kết quả được trình bày ở hình 3 và bảng 1. Kết quả cho thấy, thành phần vật liệu Cu-MOF gồm 3 nguyên tố C (28,42%), O (33,86%) và Cu (37,72%). Sau khi than hóa, vật liệu C@Cu-MOF có hàm lượng nguyên tố O giảm đáng kể chỉ còn 4,65%. Điều này được giải thích là do một phần nhỏ liên kết Cu-O trong CuMOF chưa được cắt đứt hoàn toàn. Nhưng điều đáng chú ý là hàm lượng Cu tăng lên đến 63,14%. Từ kết quả phân tích EDS cho thấy sự thành công của quá trình than hóa Cu-MOF thành C@Cu-MOF.



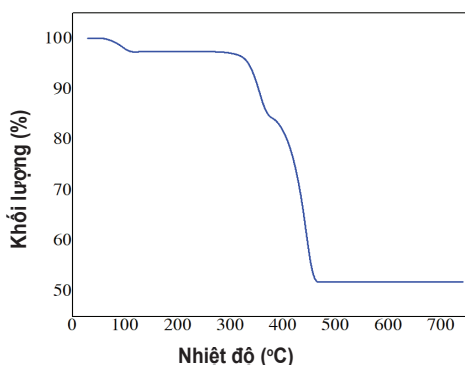
Hình 3. Phổ tán sắc năng lượng tia X của Cu-MOF (A) và C@Cu-MOF (B).

Bảng 1. Thành phần nguyên tố của Cu-MOF và C@Cu-MOF.

Vật liệu	Phần trăm khối lượng các nguyên tố (%)		
	C	O	Cu
Cu-MOF	28,42	33,86	37,72
C@Cu-MOF	32,21	4,65	63,14

3.4. Độ bền nhiệt của vật liệu Cu-MOF

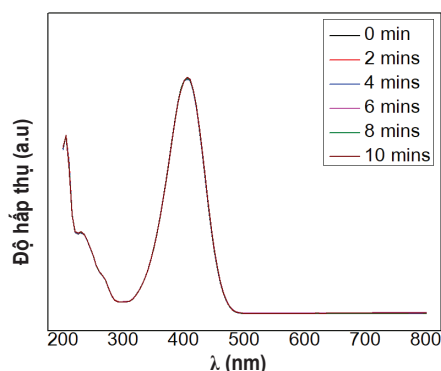
Để xác định độ bền nhiệt của vật liệu, phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được tiến hành cho vật liệu CuMOF vừa tổng hợp trong dòng khí nitrogen ở nhiệt độ từ 30 đến 750°C và kết quả được thể hiện ở hình 4. Qua giản đồ TGA cho thấy, độ giảm khối lượng khoảng 4% xung quanh 100°C là do sự bay hơi của các phân tử H₂O. Khung sườn của vật liệu được giữ đến nhiệt độ 350°C. Trong vùng nhiệt độ 350-450°C, khung sườn bị phá hủy với độ giảm khối lượng trên 45%.



Hình 4. Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng của vật liệu Cu-MOF vừa tổng hợp.

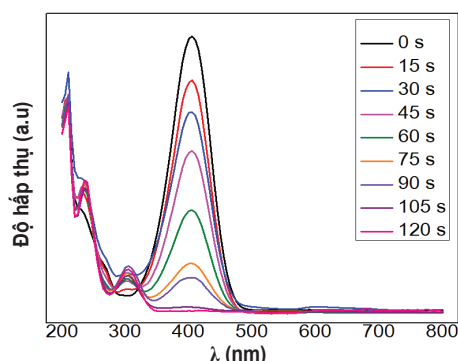
3.5. Xúc tác phản ứng khử 4-NP bằng vật liệu C@Cu-MOF

Vật liệu C@Cu-MOF tạo thành được khảo sát hoạt tính xúc tác cho phản ứng khử 4-NP thành 4-AP với tác nhân khử NaBH₄. Trước hết, phổ hấp thụ UV-Vis của hỗn hợp phản ứng khử gồm 4 ml dung dịch 4-NP và NaBH₄ trong môi trường nước được tiến hành đo với bước sóng quét từ 200 đến 800 nm theo thời gian từ 0 đến 10 phút, mỗi lần đo cách nhau 2 phút (hình 5). Kết quả thể hiện rõ rệt rằng, chất khử NaBH₄ không khử được 4-NP vì không có sự thay đổi cường độ peak của 4-NP ở bước sóng 400 nm và không đồng thời xuất hiện peak mới của sự hình thành 4-AP ở 300 nm. Điều này hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu trước đó của I. Asif và cs (2021) [2]. Kết quả này là một thuận lợi để kiểm tra hoạt tính xúc tác của vật liệu C@Cu-MOF.



Hình 5. Phổ UV-Vis theo thời gian của phản ứng khử 4-NP bằng tác nhân khử NaBH₄ không có sự hiện diện của xúc tác.

Sau đó, 1 mg C@Cu-MOF được cho vào để khảo sát hoạt tính xúc tác phản ứng khử 4NP với tác nhân khử NaBH₄. Quy trình được thực hiện tương tự và kết quả được trình bày ở hình 6. Kết quả cho thấy, peak tại bước sóng 400 nm biến mất hoàn toàn sau 120 giây, một peak mới đã bắt đầu xuất hiện ở bước sóng 300 nm là do sự hình thành 4-AP từ 4-NP. Ngoài ra, không có peak lạ khác xuất hiện trên phổ UV-Vis chứng tỏ không xảy ra phản ứng phụ.



Hình 6. Phổ UV-Vis theo thời gian của phản ứng khử 4-NP bằng tác nhân khử NaBH₄ có sự hiện diện của 1 mg C@Cu-MOF.

Tiếp đến, động học của phản ứng khử 4-NP được phân tích để hiểu rõ thêm về hoạt tính xúc tác của C@Cu-MOF. Trong quá trình nghiên cứu xúc tác, nồng độ NaBH₄ được sử dụng gấp 184 lần 4-NP và do đó nồng độ NaBH₄ được xem như là hằng số. Từ đó mô hình động học phản ứng giả bậc một được sử dụng để tính hằng số tốc độ biểu kiến dựa trên phương trình động học như sau:

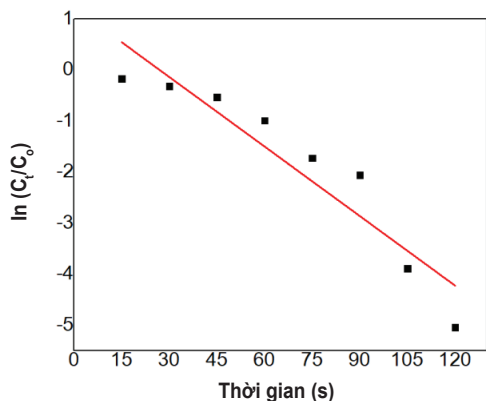
$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt$$

trong đó: C₀ và C_t là nồng độ của dung dịch gây ô nhiễm tại thời điểm 0 và t, k là hằng số tốc độ biểu kiến và t là thời gian [1]. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng cho phản ứng khử 4-NP tính được là 0,045 s⁻¹ với hiệu suất phản ứng 99,35% (hình 7). Giá trị này cao hơn nhiều chất xúc tác đã được báo cáo trước đó (bảng 2).

Bảng 2. So sánh hoạt tính xúc tác của các chất xúc tác nano khác nhau cho phản ứng khử 4-NP bằng NaBH₄.

Chất xúc tác	Khối lượng (mg)	[4-NP] (ppm)	[NaBH ₄] (mmol.l ⁻¹)	Hằng số tốc độ phản ứng (s ⁻¹)	Hiệu suất khử (%)	Thời gian khử (s)	Tài liệu tham khảo
Au/MPC	0,3	15,5	28	0,01	97	510	[11]
Au@C particles	2	13,8	0,01	0,0006	32	480	[13]
Pt/NPC-900	1	20	83,6	0,011	100	360	[10]
Ni/NPC-900	1	20	13,9	0,01	100	360	[10]
C@Fe-800	1	15	125	0,0223	100	240	[1]
C@Cu	1	20	33	0,059	95,35	60	[21]
C@Cu-MOF	1	20	26,4	0,045	99,35	120	Trong nghiên cứu này

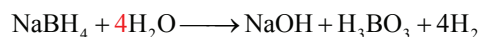
Như được trình bày ở bảng 2, hầu hết các chất xúc tác được sử dụng trước đó dựa trên các kim loại quý, đắt tiền hoặc cần trải qua thời gian phản ứng dài hơn. Mặt khác, chất xúc tác C@Cu-MOF trong nghiên cứu này có thời gian phản ứng dài hơn, và hằng số tốc độ phản ứng thấp hơn C@Cu của M.A. Ahsan và cs (2019b) [21], tuy nhiên cũng cần



Hình 7. Đồ thị $\ln(C_t/C_0)$ theo thời gian của phản ứng khử 4-NP bằng tác nhân khử NaBH₄ sử dụng 1 mg xúc tác C@Cu-MOF.

chú ý đến hiệu suất phản ứng khử chỉ đạt khoảng 95,35 so với 99,35% của nghiên cứu này. Nguyên nhân được giải thích có thể là do quy trình carbon hóa tạo nên vật liệu xúc tác. Vấn đề này mở ra định hướng nghiên cứu tiếp theo.

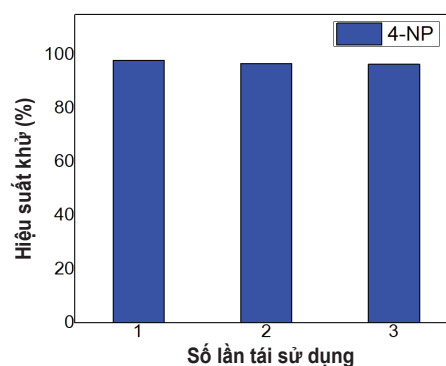
Cơ chế xúc tác phản ứng khử 4-NP dựa trên các hạt xúc tác nano kim loại được nhiều nhóm đề nghị và đều có điểm chung thống nhất [1, 12, 24]. Khi không có chất xúc tác, NaBH₄ không khử được 4NP là do trong nước NaBH₄ thủy phân tạo sodium hydroxide theo phương trình:



Dung dịch lúc này có môi trường kiềm sẽ khử proton với 4-NP tạo anion 4nitrophenolate (4NP⁻). Sự đẩy nhau giữa các ion tích điện âm 4-NP⁻ và BH₄⁻ làm mất đi hoạt tính khử của NaBH₄. Tuy nhiên, khi có sự hiện diện của xúc tác kim loại, quá trình khử 4-NP bởi NaBH₄ diễn ra rất nhanh chóng. Cơ chế phản ứng khi có sự hiện diện chất xúc tác nano kim loại được đề nghị như sau: (1) đầu tiên anion BH₄⁻ và 4-NP⁻ được hấp phụ trên bề mặt tâm xúc tác kim loại, (2) sau đó phản ứng chuyển electron từ BH₄⁻ sang 4-NP⁻ được diễn ra trên bề mặt xúc tác tại các tâm kim loại [12, 21].

3.6. Khả năng tái sử dụng chất xúc tác C@Cu-MOF

Nhằm đánh giá khả năng tái sử dụng của chất xúc tác C@Cu-MOF, chất xúc tác sau khi sử dụng được thu hồi bằng cách ly tâm và rửa nhiều lần bằng nước DI. Tiếp đến, khảo sát hoạt tính của C@Cu-MOF sau thu hồi bằng cách tái sử dụng xúc tác cho 3 lần phản ứng liên tiếp. Kết quả được trình bày ở hình 8.



Hình 8. Hiệu suất khử dung dịch 4-NP sau ba lần tái sử dụng C@Cu-MOF.

Qua khảo sát cho thấy, hoạt tính xúc tác của C@Cu-MOF giảm không đáng kể, giảm khoảng 1,23% cho hai lần đầu và 2,81% cho lần tái sử dụng thứ 3. Sự giảm nhẹ hoạt tính xúc tác sau ba lần phản ứng khử liên tiếp được giải thích có thể là do sự hao hụt lượng xúc tác sau các lần rửa, hoặc một ít các tâm kim loại bị khóa sau các lần thực hiện phản ứng [21].

4. Kết luận

Cu-MOF được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi và C@CuMOF được tạo thành qua quá trình carbon hóa Cu-MOF ở 600°C trong dòng khí argon. Kết quả phân tích XRD thể hiện rõ có sự chuyển từ các peak của khung sườn kết tinh Cu-MOF sang các peak của nano kim loại đồng. C@Cu-MOF thể hiện hoạt tính xúc tác cao cho phản ứng khử 4-NP với tác nhân khử NaBH₄. Hoạt tính xúc tác C@Cu-MOF sau ba lần tái sử dụng liên tiếp giảm không đáng kể chứng tỏ độ bền của xúc tác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.A. Ahsan, E. Deemer, O.F. Delgado, et al. (2019a), "Fe nanoparticles encapsulated in MOF-derived carbon for the reduction of 4-Nitrophenol and methyl orange in water", *Catalysis Communications*, **130**, pp.105753-105758, DOI: 10.1016/j.catcom.2019.105753.
- [2] I. Asif, N. Baig, M. Sher, et al. (2021), "Mof derived novel zero-valent iron@ graphitic carbon-based nanoreactors for selective reduction of hazardous 4-nitrophenol", *Cleaner Engineering and Technology*, **2**, pp.100081-100089, DOI: 10.1016/j.clet.2021.100081.
- [3] Z. Hasan, D.W. Cho, C.M. Chon, et al. (2016), "Reduction of P-Nitrophenol by magnetic Co-carbon composites derived from metal organic frameworks", *Chemical Engineering Journal*, **298**, pp.183-190, DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.029.
- [4] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, et al. (2014), "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, **209**, pp.172-184, DOI: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [5] G. Crini (2006), "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review", *Bioresour. Technology*, **97(9)**, pp.1061-1085, DOI: 10.1016/j.biortech.2005.05.001.
- [6] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, et al. (2010), "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review", *Journal of Hazardous Materials*, **177(1-3)**, pp.70-80, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
- [7] A. Bafana, S.S. Devi, T. Chakrabarti (2011), "Azo dyes: Past, present and the future", *Environmental Reviews*, **19(NA)**, pp.350-371, DOI: 10.1139/a11-018.
- [8] A. Akbari, Z. Sabouri, H.A. Hosseini, et al. (2020), "Effect of nickel oxide nanoparticles as a photocatalyst in dyes degradation and evaluation of effective parameters in their removal from aqueous environments", *Inorganic Chemistry Communications*, **115**, pp.107867-107877, DOI: 10.1016/j.inoche.2020.107867.
- [9] T. Xia, Y. Lin, W. Li, et al. (2021), "Photocatalytic degradation of organic pollutants by MOFs based materials: A review", *Chinese Chemical Letters*, **32(10)**, pp.2975-2984, DOI: 10.1016/j.ccl.2021.02.058.
- [10] X.Q. Wu, J. Zhao, Y.P. Wu, et al. (2018), "Ultrafine Pt nanoparticles and amorphous nickel supported on 3d mesoporous carbon derived from Cu-metal-organic framework for efficient methanol oxidation and nitrophenol reduction", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10(15)**, pp.12740-12749, DOI: 10.1021/acsami.8b01970.
- [11] Z. Dong, X. Le, Y. Liu, et al. (2014), "Metal organic framework derived magnetic porous carbon composite supported gold and palladium nanoparticles as highly efficient and recyclable catalysts for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol", *Journal of Materials Chemistry A*, **2(44)**, pp.18775-18785, DOI: 10.1039/C4TA04010D.
- [12] A.A. Kassem, H.N. Abdelhamid, D.M. Fouad, et al. (2021), "Catalytic reduction of 4-nitrophenol using copper terephthalate frameworks and Cu@ C composite", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9(1)**, DOI: 10.1016/j.jece.2020.104401.
- [13] B. Guan, X. Wang, Y. Xiao, et al. (2013), "A versatile cooperative template-directed coating method to construct uniform microporous carbon shells for multifunctional core-shell nanocomposites", *Nanoscale*, **5(6)**, pp.2469-2475, DOI: 10.1039/C3NR34041D.
- [14] U. Schubert (2011), "Cluster-based inorganic-organic hybrid materials", *Chemical Society Reviews*, **40(2)**, pp.575-582, DOI: 10.1039/C0CS00009D.
- [15] W. Zhuang, D. Yuan, D. Liu, et al. (2012), "Robust metal-organic framework with an octatopic ligand for gas adsorption and separation: Combined characterization by experiments and molecular simulation", *Chemistry of Materials*, **24(1)**, pp.18-25, DOI: 10.1021/cm2008889.
- [16] P. Puthiaraj, A. Ramu, K. Pitchumani (2014), "Copper-based metal-organic frameworks as reusable heterogeneous catalysts for the one-pot syntheses of imidazo [1, 2-a] pyridines", *Asian Journal of Organic Chemistry*, **3(7)**, pp.784-791, DOI: 10.1002/ajoc.201402019.
- [17] R.S. Kumar, M. Raja, M.A. Kulandainathan, et al. (2014), "Metal organic framework-laden composite polymer electrolytes for efficient and durable all-solid-state-lithium batteries", *RSC Advances*, **4(50)**, pp.26171-26175, DOI: 10.1039/C4RA03147D.
- [18] C. Sapsanis, H. Omran, V. Chernikova, et al. (2015), "Insights on capacitive interdigitated electrodes coated with MOF thin films: Humidity and VOCs sensing as a case study", *Sensors*, **15(8)**, pp.18153-18166, DOI: 10.3390/s150818153.
- [19] R.C. Huxford, J.D. Rocca, W. Lin (2010), "Metal-organic frameworks as potential drug carriers", *Current Opinion in Chemical Biology*, **14(2)**, pp.262-268, DOI: 10.1016/j.cbpa.2009.12.012.
- [20] X. Zhang, N. Wang, L. Geng, et al. (2018), "Facile synthesis of ultrafine cobalt oxides embedded into N-doped carbon with superior activity in hydrogenation of 4-nitrophenol", *Journal of Colloid and Interface Science*, **512**, pp.844-852, DOI: 10.1016/j.jcis.2017.11.005.
- [21] M.A. Ahsan, V. Jabbari, A.A.E. Gendy, et al. (2019b), "Ultrafast catalytic reduction of environmental pollutants in water via MOF-derived magnetic Ni and Cu nanoparticles encapsulated in porous carbon", *Applied Surface Science*, **497**, DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.143608.
- [22] Y.A. Patil, G.S. Shankarling (2020), "Deep eutectic solvent-mediated, energy-efficient synthesis of copper terephthalate metal-organic framework and its application in degradation of an azo dye", *Chemical Engineering Journal Advances*, **3**, DOI: 10.1016/j.cej.2020.100032.
- [23] Y. Song, D. Cho, S. Venkateswarlu, et al. (2017), "Systematic study on preparation of copper nanoparticle embedded porous carbon by carbonization of metal-organic framework for enzymatic glucose sensor", *RSC Advances*, **7(17)**, pp.10592-10600, DOI: 10.1039/C7RA00115K.
- [24] J. Zeng, Q. Zhang, J. Chen, et al. (2010), "A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles", *Nano Letters*, **10(1)**, pp.30-35, DOI: 10.1021/nl903062e.