

# NGHIÊN CỨU SỰ PHÂN HỦY QUANG HÓA PHẨM NHUỘM REMAZOL DEEP BLACK (RDB) TRÊN XÚC TÁC MIL-101(Cr)

Võ Thị Thanh Châu<sup>(1)</sup>, Đinh Quang Khiếu<sup>(1)</sup>, Hoàng Văn Đức<sup>(1)</sup>,  
Trần Ngọc Lưu<sup>(2)</sup>, Lưu Ngọc Lượng<sup>(2)</sup>, Trần Trọng Hiếu<sup>(2)</sup>,  
Đào Thị Bích Phượng<sup>(2)</sup>, Đặng Hữu Phú<sup>(2)</sup>

(1) Đại học Huế, (2) Trường Đại học Công Nghiệp TP.HCM

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu MIL-101(Cr) được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Sản phẩm được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), quang điện tử tia X (XPS), phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis-DR). MIL-101(Cr) được ứng dụng trong phản ứng phân hủy quang hóa phẩm nhuộm Remazol Deep Black RGB (RDB) trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy MIL-101(Cr) có khả năng xúc tác quang trong cả vùng ánh sáng UV và khả kiến. Nghiên cứu động học của phản ứng phân hủy quang hóa RDB trên MIL-101(Cr) với sự kích thích của ánh sáng UV đã thực hiện. Bậc phản ứng và hằng số tốc độ ban đầu của phản ứng thu được lần lượt là 0,604 và 1,156 [(mg.L<sup>-1</sup>)<sup>0,396</sup>.phút<sup>-1</sup>]. MIL-101(Cr) được cấu tạo từ các cụm Cr<sub>3</sub>O<sub>16</sub> đóng vai trò như những chấm lượng tử được bao quanh bởi 6 phối tử terephthalat hoạt động như những anten hấp thụ ánh sáng tạo nên trường phối tử gây ra sự hấp thụ và dịch chuyển điện tử. Vì vậy, trong kết quả UV-Vis-DR thu được có 3 pic hấp thụ tương ứng với 3 sự dịch chuyển điện tử  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  trên giản đồ Tanabe-Sugano d<sup>3</sup>.

**Từ khóa:** MIL-101(Cr), xúc tác quang hóa, phẩm nhuộm Remazol Deep black RGB

## 1. GIỚI THIỆU

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) có độ xốp khổng lồ, lên đến 90% là khoáng trống [1], với diện tích bề mặt và thể tích mao quản rất lớn (2000 - 6000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; 1-2 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>). Do đó, MOFs đã thu hút được sự phát triển nghiên cứu mạnh mẽ trong suốt một thập kỉ qua. Sau những công bố đầu tiên vào cuối những năm chín mươi [2, 3], đã có hàng nghìn các nghiên cứu về các vật liệu MOFs khác nhau được công bố [4, 5]. Nhờ những ưu điểm vượt trội về cấu trúc xốp cũng như tính chất bề mặt, MOFs trở thành ứng cử viên cho nhiều ứng dụng quan trọng

trong lĩnh vực hấp phụ và xúc tác như lưu trữ khí [4, 6-11], phân tách khí [12, 13], xúc tác [14, 15], dẫn thuốc [16, 17], cảm biến khí [18], làm xúc tác quang [19], vật liệu từ tính [20, 21]. Tuy nhiên, xúc tác quang hóa là một tiềm năng ứng dụng mới của loại vật liệu này. Gần đây, một số vật liệu MOFs như MOF-5 [1, 22, 23], MIL-125 [24], MIL-53(M) (M = Fe, Al, Cr) [25] đã được ứng dụng trong phản ứng xúc tác quang để phân hủy các phẩm nhuộm khác nhau. Trong nghiên cứu này, MIL-101(Cr) được sử dụng cho phản ứng xúc tác quang hóa phân hủy phẩm nhuộm RDB trong dung dịch nước.

## 2. THỰC NGHIỆM

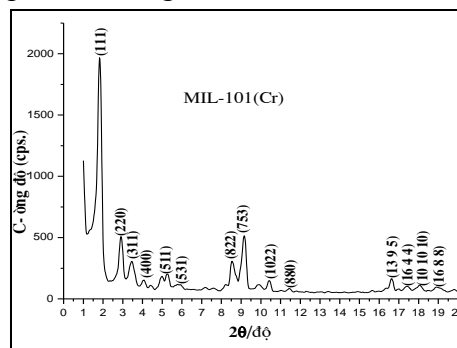
MIL-101(Cr) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [26, 27]. Hỗn hợp gồm acid 1,4-benzene dicarboxylic ( $H_2BDC$ ), chromium (III) nitrate nonahydrate ( $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) vào  $H_2O$ , vừa khuấy vừa cho từ từ từng giọt axit HF vào, sau khoảng 15 phút, chuyển toàn bộ hỗn hợp vào bình Teflon, đậy kín, cho vào tủ sấy ở  $200^\circ C$  trong 8 giờ. Mẫu thu được ở dạng bột màu xanh có lẫn những hạt tinh thể màu trắng của axit  $H_2BDC$  dư, đem tinh chế bằng cách chiết soxhlet liên tục với etanol trong khoảng 12 giờ để thu được sản phẩm cuối cùng.

Giản đồ XRD được ghi trên máy D8-Advance (Bruker, Đức) với tia phát xạ  $CuK\alpha$  có bước sóng  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ . Phổ UV-Vis-DR được đo trên máy JASCO-V670 với bước sóng từ 200 nm đến 800 nm. Phổ XPS được đo trên máy Shimadzu Kratos AXISULTRA DLD spectrometer, sử dụng nguồn phát tia X với bia Al, ống phát làm việc ở 15 kV - 10 mA. Các dải năng lượng liên kết (binding energies) được hiệu chỉnh bằng cách chuẩn nội với pic C1s (ở 284.6 eV). Đầu tiên, quét sơ bộ toàn bộ mẫu từ 0-1200 eV, sau đó quét với độ phân giải cao cho pic Cr2p từ 557 eV - 607 eV. Pic được phân giải trên phần mềm Casa XPS.

Một hỗn hợp dung dịch phẩm nhuộm RDB và xúc tác MIL-101(Cr) được cho vào cốc 250 mL, khuấy từ nhẹ trên máy Thermo Scientific Cimarec (Malaysia). Thí nghiệm được tiến hành trong điều kiện chiếu sáng UV ( $\lambda = 300 \text{ nm}$ ) hoặc ánh sáng mặt trời. Sau mỗi khoảng thời gian nhất định, dung dịch được hút ra bằng xiranh và ly tâm để loại bỏ xúc tác, nồng độ của dung dịch phẩm nhuộm cuối cùng được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy Lamda 25 Spectrophotometer (Perkin-Elmer, Singapore) ở  $\lambda_{max}$  của phẩm nhuộm RDB (600 nm).

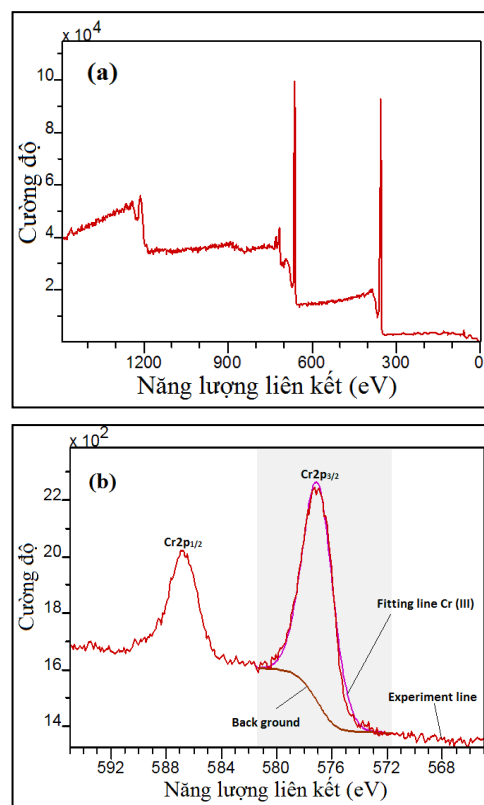
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của MIL-101(Cr) tổng hợp được trong nghiên cứu này. Kết quả cho thấy mẫu XRD hoàn toàn phù hợp với công bố [26] và có đầy đủ các pic đặc trưng của vật liệu MIL-101(Cr).



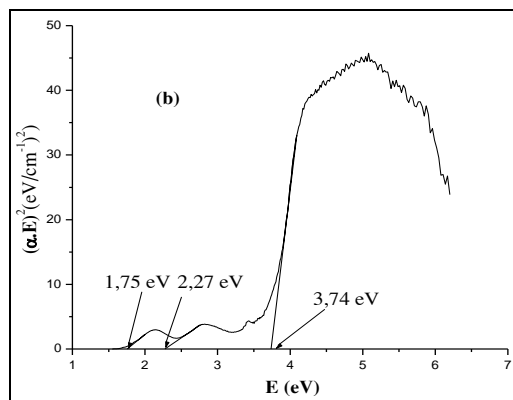
Hình 1. Giản đồ XRD và chỉ số Miller của MIL-101

Để xác định trạng thái oxi hóa của crom trong MIL-101(Cr) chúng tôi tiến hành phân tích phổ XPS được trình bày trên Hình 2.



Hình 2. Phổ XPS của MIL-101(Cr)(a) và năng lượng liên kết của Cr2p (b)

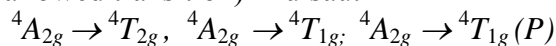
Từ Hình 2a chúng ta quan sát được một pic ở mức năng lượng ~300 (eV) là của C1s và một sự tách obitan spin của Cr2p tương ứng với hai mức năng lượng 587eV đối với Cr2p<sub>1/2</sub> và 576eV đối với Cr2p<sub>3/2</sub> (Hình 2b) chứng tỏ rằng crom chỉ có trạng thái oxi hóa (+3) trong vật liệu MIL-101(Cr). Hình 3 thể hiện kết quả UV-Vis-DR của MIL-101(Cr).



**Hình 3.** Phổ UV-Vis-DR (a) và năng lượng của các bước chuyển điện tử của MIL-101(Cr) (b)

Sự chuyển dịch điện tử được quan sát rất rõ đối với MIL-101(Cr) như trình bày ở Hình 3a. Đồ thị  $(\alpha E)^2$  theo  $E$  hình 3b) cho thấy MIL-101(Cr) có ba vùng năng lượng bị kích thích: Ở vùng tử ngoại 3,74 eV (332 nm), vùng khả kiến 2,27 eV (547 nm) và 1,75 eV (709 nm).

Theo kết quả XPS, crom trong MIL-101(Cr) là Cr<sup>3+</sup>, do vậy chúng tôi cho rằng sự chuyển dịch điện tử ở đây liên quan đến sự chuyển dịch điện tử trong obitan 3d<sup>3</sup> của Cr<sup>3+</sup> dưới tác dụng của trường phối tử terephthalat. Để phân tích sự chuyển điện tử này, chúng tôi sử dụng giản đồ Tanabe-Sugano d<sup>3</sup>. Theo giản đồ Tanabe-Sugano d<sup>3</sup>, các sự dịch chuyển được phép spin (spin allowed transition) như sau:



Từ đồ thị  $(\alpha E)^2$  theo  $E$  (hình 3b), ba vùng năng lượng bị kích thích tương ứng với số sóng:  $\nu_1 = 14104,37$  (cm<sup>-1</sup>),  $\nu_2 =$

18281,54 (cm<sup>-1</sup>) và  $\nu_3 = 30120,48$  (cm<sup>-1</sup>). Từ đó ta có tỷ số  $\nu_2/\nu_1 = 18282,54/14104,37 = 1,3$ , dựa vào giản đồ Tanabe-Sugano hệ d<sup>3</sup>, tỉ số này tương ứng với  $\Delta_o/B = 36$ .

Với  $\Delta_o/B = 36$  chúng ta có thể tìm được các giá trị  $E/B$  đối với các sự dịch chuyển spin cho phép như sau:  $\nu_1/B = 36$ ;  $\nu_2/B = 46$ ;  $\nu_3/B = 76$ .

Vì  $\nu_1 = 14104,37$  cm<sup>-1</sup> nên giá trị  $B$  có thể tính toán từ bước chuyển spin cho phép đầu tiên  $B = 391,8$  cm<sup>-1</sup>. Vì thế  $\Delta_o$  có thể tính được từ tỷ số  $\Delta_o/B = 36$ .

$$\Delta_o = B \cdot 36 = 391,8 \cdot 36 = 14104,37 \text{ cm}^{-1}.$$

Có thể thấy rằng hệ số Racah  $B$  trong MIL-101(Cr) là 391,8 cm<sup>-1</sup> trong khi đó  $B$  trong Cr<sup>3+</sup> tự do là 1030 cm<sup>-1</sup>. Như vậy, có sự giảm khoảng 62% tham số Racah của MIL-101(Cr) so với Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho thấy sự ảnh hưởng mạnh của trường phối tử terephthalat.

Như vậy, trong cấu trúc MIL-101(Cr), các phối tử terephthalat đóng vai trò như những anten nhận năng lượng kích thích, chúng tạo thành trường phối tử gây ra sự hấp thụ và dịch chuyển điện tử theo ba mức như sau:

${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  ứng với bước sóng 709 nm năng lượng chuyển dịch 1,75 eV.

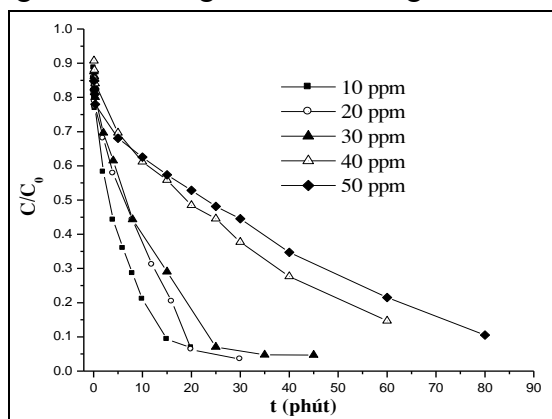
${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  ứng với bước sóng 547 nm năng lượng chuyển dịch 2,27 eV.

${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  ứng với bước sóng 332 nm năng lượng chuyển dịch 3,74 eV.

Hình 4 mô tả ba bước chuyển điện tử được phép spin trong giản đồ Tanabe-Sugano hệ d<sup>3</sup> tương ứng với ba vùng năng lượng bị kích thích của MIL-101(Cr). Vật liệu MIL-101(Cr) được dự đoán là có thể sử dụng làm xúc tác quang ở các bước sóng của vùng UV cũng như vùng khả kiến.



đến khi đạt bão hòa, thời gian  $t$  được tính từ khi chiếu UV [25, 31]; (ii) chất xúc tác được đưa vào dung dịch phẩm nhuộm, cùng với thời điểm chiếu UV và thời gian bắt đầu được tính từ lúc đưa xúc tác và chiếu UV [32, 33]. Theo cách thứ nhất thì vấn đề hấp phụ được loại trừ, nhưng cách tính nồng độ đầu không giải quyết được. Hơn thế nữa, lúc này có hai vấn đề xảy ra, quá trình hấp phụ thì được quyết định bởi qui luật cân bằng nhiệt động học  $K$ , trong khi đó phản ứng quang hóa lại được quyết định bởi qui luật động học, mà qui luật cân bằng nhiệt động học thì không liên quan đến vấn đề động học [34]. Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi chọn cách thức nghiên cứu động học theo hướng thứ hai.



**Hình 6.** Ảnh hưởng của nồng độ đầu RDB đến phản ứng quang xúc tác ( $V = 150$  mL, nồng độ đầu: 10 - 50  $\text{mg.L}^{-1}$ , khối lượng xúc tác MIL-101(Cr): 0,05 gam, nhiệt độ phòng, chiếu UV)

Phương trình động học biểu kiến của phản ứng được xác định như sau:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k.C^n \quad (1)$$

Phương pháp nồng độ đầu cũng được một số tác giả sử dụng một cách có hiệu quả trong nghiên cứu xác định hằng số tốc độ ban đầu và bậc phản ứng quang xúc tác [33, 35, 36]. Tốc độ đầu của phản ứng được biểu diễn bằng phương trình:

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_0 - C_t}{t} = k_i.C_0^n \quad (2)$$

Trong đó,  $r_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{phút}^{-1}$ ) là tốc độ đầu của phản ứng,  $C_0$ ,  $C_t$  là nồng độ phẩm nhuộm tại thời điểm ban đầu và thời điểm  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $k_i$  [ $(\text{mg.L}^{-1})^{1-n}.\text{phút}^{-1}$ ] là hằng số tốc độ ban đầu của phản ứng, lấy logarit phương trình (3.15) ta được:

$$\ln r_0 = \ln k_i + n \ln C_0 \quad (3)$$

Đối với một dãy các nồng độ đầu, từ độ dốc và đoạn cắt trục tung của đồ thị tuyến tính  $\ln r_0$  theo  $\ln C_0$ , ta sẽ tính được  $n$  và  $k_i$ .

Kết quả cho thấy bậc phản ứng của phương pháp này có độ lặp lại cao nhưng nếu lấy thời gian khác nhau sẽ cho kết quả hằng số tốc độ khác nhau.

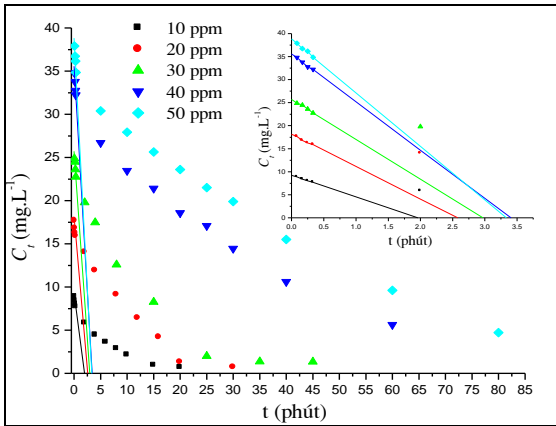
Vấn đề then chốt ở đây là cần xác định chính xác tốc độ đầu tại nồng độ  $C_0$ , khi thời gian tiến đến zero. Chúng tôi đề nghị cách xác định  $r_0$  như sau:

Lấy tích phân phương trình tốc độ đầu tổng quát  $r_0 = -\frac{dC}{dt}$  ta được:

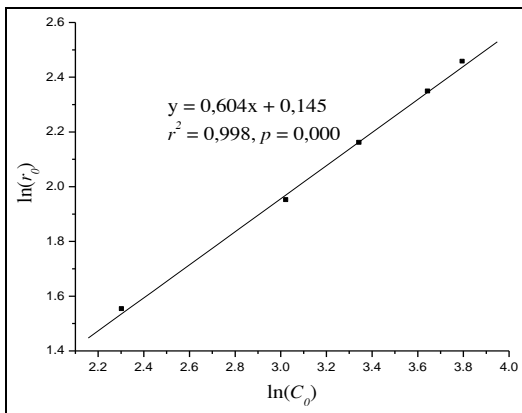
$$C_t = -r_0.t + C_0 \quad (4)$$

Từ phương trình (4) ta thấy, độ dốc của đường thẳng tiếp tuyến tại  $C_0$  của đường cong  $C_t = f(t)$  chính là tốc độ đầu. Kết quả xác định tốc độ đầu  $r_0$  trình bày ở hình 7.

Sau khi tìm được các giá trị  $r_0$  tương ứng với các nồng độ đầu  $C_0$ , hồi qui tuyến tính  $\ln r_0$  theo  $\ln C_0$  thu được kết quả thể hiện trên Hình 8. Chúng ta có thể thấy đường thẳng tuyến tính này có hệ số xác định  $r^2$  cao và sự phân tích hồi qui tương quan được chấp nhận về mặt thống kê với giá trị  $p = 0,000$ . Bậc của phản ứng quang xúc tác phân hủy phẩm nhuộm RDB trên MIL-101(Cr) là 0,604 và hằng số tốc độ phản ứng là 1,156 [ $(\text{mg.L}^{-1})^{0,396}.\text{phút}^{-1}$ ]



**Hình 7.** Đồ thị  $C(t)$  theo  $t$  và các tiếp tuyến tại  $C_0$ . ( $V = 150 \text{ mL}$ , nồng độ đầu:  $10 - 50 \text{ mg.L}^{-1}$ , khối lượng xúc tác MIL-101(Cr):  $0,05 \text{ gam}$ , nhiệt độ phòng, chiếu UV)



**Hình 8.** Đồ thị  $\ln(r_0)$  theo  $\ln(C_0)$

Để nghiên cứu động học phản ứng quang hóa, mô hình Langmuir-Heishe-lwood (L-H) [37] được sử dụng rộng rãi trong nhiều nghiên cứu trước đây [30, 32, 38]. Theo mô hình này, tốc độ phản ứng sẽ tỉ lệ với phần trăm bề mặt chất phản ứng bao phủ lên chất xúc tác,  $\theta$ , theo phương trình:

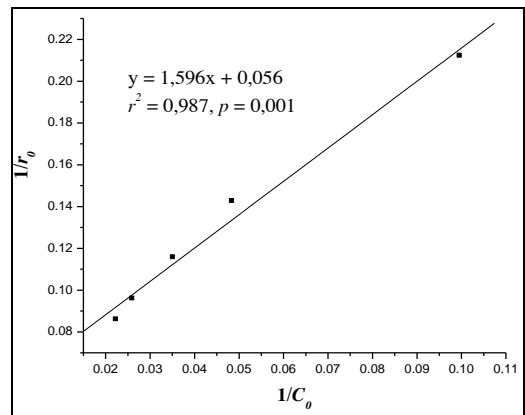
$$r_0 = k_T \theta = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_T \cdot K_{LH} \cdot C_0}{1 + K_{LH} \cdot C_0} \quad (5)$$

Trong đó,  $k_T$  ( $\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{phút}^{-1}$ ) là hằng số tốc độ phản ứng,  $K_{LH}$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) là hằng số hấp phụ cân bằng Langmuir-Hinshelwood,  $\theta$  là phần trăm bề mặt chất phản ứng bao phủ lên chất xúc tác,  $r_0$  ( $\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{phút}^{-1}$ ) là tốc độ phản ứng quang xúc tác,  $C_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

là nồng độ đầu của hợp chất hữu cơ. Phương trình (5) có thể được viết dưới dạng tuyến tính như sau:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1 + K_{LH} \cdot C_0}{k_T \cdot K_{LH} \cdot C_0} = \frac{1}{k_T \cdot K_{LH} \cdot C_0} + \frac{1}{k_T} \quad (6)$$

Từ đồ thị  $1/r_0$  theo  $1/C_0$  chúng ta có thể tính được  $k_T$  và  $K_{LH}$ . Kết quả hồi qui tuyến tính theo phương trình (6) ở các nồng độ ban đầu  $C_0$  khác nhau được trình bày trên hình 8. Kết quả phân tích hồi qui tuyến tính này được chấp nhận về mặt thống kê với mức kiểm định  $\alpha = 0,01$  (giá trị  $p = 0,000$ ). Giá trị  $k_T$  và  $K_{LH}$  lần lượt là  $17,857 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{phút}^{-1}$  và  $0,035 \text{ L.mg}^{-1}$ .

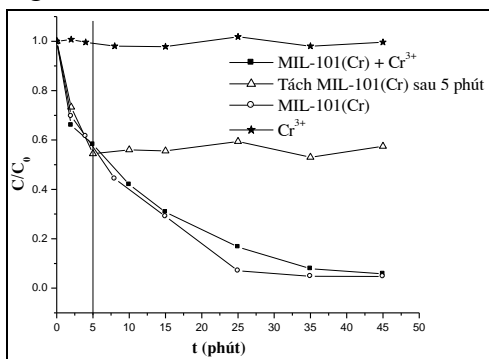


**Hình 8.** Đồ thị  $1/r_0$  theo  $1/C_0$

Khả năng hấp phụ của MIL-101(Cr) đối với phẩm nhuộm RBD xảy ra rất nhanh trong giai đoạn đầu tiên nên chúng tôi cho rằng các quá trình quang hóa xảy ra trên bề mặt MIL-101(Cr) sau khi quá trình hấp phụ xảy ra.

Thí nghiệm chứng tỏ xúc tác dị thể (rõ ri ion  $\text{Cr}^{3+}$ ) thu được kết quả thể hiện trên hình 9. Các thí nghiệm được tiến hành trong điều kiện như nhau và đều chiếu UV nhưng thay đổi xúc tác. Phản ứng phân hủy quang hóa phẩm nhuộm RDB trên xúc tác MIL-101(Cr) được thêm vào  $0,05 \text{ g}$  muối  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Kết quả cho thấy việc thêm vào  $\text{Cr}^{3+}$  đồng thể hầu như không ảnh hưởng đến sự phân hủy phẩm nhuộm so với trường

hợp chỉ dùng MIL-101(Cr). Trong khi đó, đối với thí nghiệm xúc tác MIL-101(Cr) nhưng chất xúc tác được lọc bỏ sau 5 phút phản ứng, kết quả cho thấy mặc dù vẫn duy trì chiếu UV nhưng sự mất màu của phẩm nhuộm hầu như không đáng kể. Ngoài ra, đối với thí nghiệm chỉ cho muối Cr<sup>3+</sup> thì không có sự phân hủy phẩm nhuộm xảy ra. Các thí nghiệm trên khẳng định rằng xúc tác MIL-101(Cr) thực hiện trong hệ xúc tác quang hóa là xúc tác dị thể.

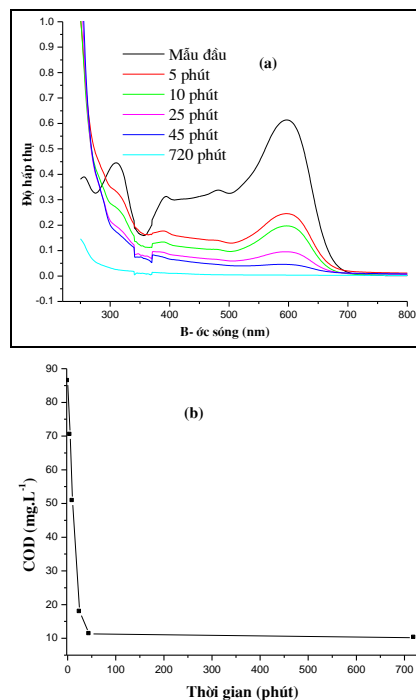


**Hình 9.** Thí nghiệm chứng minh MIL-101(Cr) là xúc tác dị thể. (V = 150 mL, nồng độ đầu: 30 mg.L<sup>-1</sup>, khối lượng xúc tác MIL-101(Cr): 0,05 gam, nhiệt độ phòng, chiếu UV)

Như đã chứng minh, quá trình kích thích hấp thụ của MIL-101(Cr) liên quan đến dịch chuyển điện tử trong orbital 3d<sup>3</sup> có thể tạo ra các điện tử tự do (e<sup>-</sup>) và lỗ trống (h<sup>+</sup>). Cơ chế của phản ứng phân hủy quang xúc tác phẩm nhuộm RDB trên MIL-101(Cr) có thể được thảo luận dựa vào lý thuyết chất bán dẫn [25]. Khi xúc tác quang hóa MIL-101(Cr) được kích thích bởi bức xạ UV hay năng lượng ánh sáng trắng thì có thể tạo ra cặp điện tử (e<sup>-</sup>) và lỗ trống quang sinh (h<sup>+</sup>) với khả năng oxy hóa mạnh có thể oxy hóa trực tiếp các phân tử phẩm nhuộm RDB hoặc phản ứng với H<sub>2</sub>O hoặc OH<sup>-</sup> để sinh ra các gốc tự do (<sup>•</sup>OH). Các gốc tự do (<sup>•</sup>OH) này sẽ oxy hóa mạnh các phân tử phẩm nhuộm hấp phụ trên bề mặt xúc tác. Trong khi đó, các electron quang

sinh (e<sup>-</sup>) sẽ kết hợp với các phân tử O<sub>2</sub> để tạo ra các gốc superoxit (<sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>) và đây cũng là tác nhân oxy hóa mạnh làm phân hủy các phân tử phẩm nhuộm RDB.

Để đánh giá quá trình phân hủy quang hóa làm mất màu dung dịch phẩm nhuộm RDB trên MIL-101(Cr), chúng tôi đã tiến hành đo COD và phổ UV-Vis của dung dịch RDB trước và sau khi phản ứng. Kết quả UV-Vis (hình 10) cho thấy sau phản ứng, hai pic hấp thụ đặc trưng của phân tử phẩm nhuộm ở khoảng 300 nm đặc trưng cho sự chuyển dịch điện tử của vòng benzen và 600 nm đặc trưng cho sự dịch chuyển điện tử của nhóm mang màu trong phân tử phẩm nhuộm đã bị mất hoàn toàn sau 45 phút. Kết quả này cũng tương đồng với sự giảm COD từ 86,4 mg.L<sup>-1</sup> của mẫu phẩm nhuộm ban đầu đến 10 mg.L<sup>-1</sup> đối với mẫu sau phản ứng 45 phút. Kết quả trên cho thấy RDB bị khoáng hóa hoàn toàn tạo thành CO<sub>2</sub>.



**Hình 10.** Kết quả phổ UV-Vis (a) và COD (b) của dung dịch phẩm nhuộm RDB ở các thời điểm khác nhau với xúc tác MIL-101(Cr) trong

điều kiện chiếu UV. (Nồng độ phẩm nhuộm ban đầu: 30 ppm,  $V = 150$  mL, khối lượng xúc tác MIL-101(Cr) 0,05 g, nhiệt độ phòng)

#### 4. KẾT LUẬN

Các cụm trime  $Cr_3O_{16}$  trong MIL-101(Cr) đóng vai trò như những chấm lượng tử được bao quanh bởi 6 phối tử terephthalat. Các phối tử này hoạt động như những anten hấp thụ ánh sáng có bước sóng lớn hơn 220 nm, chúng tạo thành trường phối tử gây ra sự hấp thụ và dịch chuyển điện tử. Nhờ vậy, vật liệu MIL-101(Cr) có

khả năng làm xúc tác quang hóa phân hủy phẩm nhuộm trong vùng khả kiến cũng như vùng tử ngoại. Động học phân hủy phẩm nhuộm trên xúc tác MIL-101(Cr) được nghiên cứu bằng phương pháp nồng độ đầu. Bậc của phản ứng quang xúc tác phân hủy phẩm nhuộm RDB trên MIL-101(Cr) là 0,604 và hằng số tốc độ phản ứng là 1,156  $[(mg.L^{-1})^{0,396}.phút^{-1}]$ . Quá trình xúc tác quang hóa xảy ra sâu và khoáng hóa hoàn toàn chất hữu cơ tạo thành  $CO_2$  và  $H_2O$ .

### RESEARCH PHOTOCHEMICAL DECOMPOSITION OF THE DYE REMAZOL DEEP BLACK (RDB) ON CATALYSIS MIL-101 (Cr)

Vo Thi Thanh Chau<sup>(1)</sup>, Dinh Quang Khieu<sup>(1)</sup>, Hoang Van Duc<sup>(1)</sup>,  
Tran Ngoc Luu<sup>(2)</sup>, Luu Ngoc Luong<sup>(2)</sup>, Tran Trong Hieu<sup>(2)</sup>,  
Dao Thi Bich Phuong<sup>(2)</sup>, Dang Huu Phu<sup>(2)</sup>

(1) Hue University, (2) Industry University Of Ho Chi Minh Cty

#### ABSTRACT

*In this research, material MIL-101 (Cr) is collected successfully by hydrothermal method. Products is characterized by X-ray diffraction method (XRD), X-ray photoelectron (XPS), ultraviolet visible diffuse reflectance spectrum (UV-Vis-DR). MIL-101 (Cr) is applied in photochemical decomposition of the dye Remazol Deep black RGB (RDB) in aqueous solution. The result shows MIL-101 (Cr) is capable of photo catalysis in in both the UV and visible light. Kinetics Study of photochemical decomposition reactions RDB on MIL-101 (Cr) with the stimulation of UV light is performed. Reaction level and initial speed constants of obtained responses respectively are 0,604 and 1,156  $[(mg.L^{-1})^{0,396}.minute^{-1}]$ . MIL-101 (Cr) is structured from  $Cr_3O_{16}$  playing role as quantum dots surrounded by 6 ligandsterephthalat acting as light-absorbing antennas generating ligand field leading to absorption and electron transfer. For this reason, in results of UV-Vis-DR, it is collected 3 pic absorption respectively to 3 electronic shifts  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  on diagram Tanabe-Sugano  $d^3$ .*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Silva C.G., Corma A., Garcia H. (2010), "Metal-organic frameworks as semiconductors", *J. Mater. Chem.*, **20**(16), pp. 3141-3156.
- [2] Yaghi O.M., Davis C.E., Li G., Li H. (1997), "Selective guest binding by tailored channels in a 3-D porous Zinc(II)-benzenetricarboxylate network", *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(12), pp. 2861-2868.
- [3] Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M. (1999), "Porous crystals for carbon dioxide storage", *Nature*, **402**, pp. 276-279.
- [4] Chowdhury P., Bikina C., Gumma S. (2009), "Gas adsorption properties of the chromium-based metal organic framework MIL-101", *Phys. Chem. C*, **113**, pp. 6616-6621.
- [5] Ramos-Fernandez E.V., Garcia-Domingos M., Juan-Alcañiz J., Gascon J., Kapteijn F. (2011), "MOFs meet monoliths: Hierarchical structuring metal organic framework catalysts", *Appl. Catal., A*, **391**, pp. 261-267.



- [6] Llewellyn P.L., Bourrelly S., Serre C., Vimont A., Daturi M., Hamon L., Weireld G.D., Chang J.S., Hong D.Y., Hwang Y.K., Jhung S.H., Férey G. (2008), "High uptakes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101", *Langmuir*, **24**, pp. 7245–7250.
- [7] Zhang Z., Huang S., Xian S., Xi H., Li Z. (2011), "Adsorption equilibrium and kinetics of CO<sub>2</sub> on chromium terephthalate MIL-101", *Energy Fuels*, **25**, pp. 835-842.
- [8] Li Y., Yang R.T. (2008), "Hydrogen storage in metal-organic and covalent-organic frameworks by spillover", *AIChE J.*, **54**(1), pp. 269-279.
- [9] Yang J., Zhao Q., Li J., Dong J. (2010), "Synthesis of metal-organic framework MIL-101 in TMAOH-Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>BDC-H<sub>2</sub>O and its hydrogen-storage behavior", *Microporous and Mesoporous Mater.*, **130**, pp. 174–179
- [10] Hamon L., Serre C., Devic T., Loiseau T., Millange F., Férey G., Weireld G.D. (2009), "Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) metal organic frameworks at room temperature", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, pp. 8775–8777.
- [11] Yang K., Sun Q., Xue F., Lin D. (2011), "Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape", *J. Hazard. Mater.*, **195** pp. 124–131.
- [12] Kitaura R., Seki K., Akiyama G., Kitagawa S. (2003), "Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for supercritical gases", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**(4), pp. 367–473.
- [13] Ma S., Sun D., Wang X.-S., Zhou H.-C. (2007), "A mesh-adjustable molecular sieve for general use in gas separation", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**(14), pp. 2333–2543.
- [14] Hwang Y.K., Hong D.-Y., Chang J.-S., Seo H., Yoon M., Kimb J., Jhung S.H., Serre C., Férey G. (2009), "Selective sulfoxidation of aryl sulfides by coordinatively unsaturated metal centers in chromium carboxylate MIL-101", *Appl. Catal., A*, **358**, pp. 249–253.
- [15] Hong D.-Y., Hwang Y.K., Serre C., Férey G., Chang J.-S. (2009), "Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis", *Adv. Funct. Mater.*, **19**, pp. 1537–1552.
- [16] Horcajada P., Serre C., Vallet-Regí M., Sebban M., Taulelle F., Férey G. (2006), "Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**( 36), pp. 5895–6061.
- [17] Horcajada P., Serre C., Maurin G., Ramsahye N.A., Balas F., Vallet-Regí M., Sebban M., Taulelle F., Férey G. (2008), "Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery", *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(21), pp. 6774–6780.
- [18] Chen B., Yang Y., Zapata F., Lin G., Qian G., Lobkovsky E.B. (2007), "Luminescent open metal sites within a metal-organic framework for sensing small molecules", *Adv. Mater.*, **19**(13), pp. 1655–1778.
- [19] Harbuzaru B. V., Corma A., Rey F., Atienzar P., Jordá J. L., García H., Ananias D., Carlos L. D., J. R. (2008), "Metal-organic nanoporous structures with anisotropic photoluminescence and magnetic properties and their use as sensors", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**(6), pp. 987–1151.
- [20] MasPOCH D., Ruiz-Molina D., Veciana J. (2004), "Magnetic nanoporous coordination polymers", *Mater. Chem.*, **14**, pp. 2713-2723.
- [21] Humphrey S.M., Angliss T.J.P., Aransay M., Cave D., Gerrard L.A., Weldon G.F., Wood P.T. (2007), "Bimetallic metal-organic frameworks containing the equation image (M = Cu, Pd, Pt; x =

- 4, 5) building block – synthesis, structure, and magnetic properties", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **633**(13-14), pp. 2121–2480.
- [22] Gascon J., Hernández-Alonso M.D., Almeida A.R., Klink G.P.M.v., Kapteijn F., Mul G. (2008), "Isorecticular MOFs as efficient photocatalysts with tunable band gap: An operando FTIR study of the photoinduced oxidation of propylene", *ChemSusChem*, **1**(12), pp. 981–983.
- [23] Xamena F.X.L.i., Corma A., Garcia H. (2006), "Applications for metal organic frameworks (MOFs) as quantum dot semiconductors", *J. Phys. Chem. C*, **111**(1), pp. 80-85.
- [24] Xu Q., Wang Y., Jin G., Jin D., Li K., Mao A., Hu X. (2014), "Photooxidation assisted sensitive detection of trace  $Mn^{2+}$  in tea by  $NH_2$ -MIL-125 (Ti) modified carbon paste electrode", *Sens. Actuators, B*, **201**, pp. 274-280.
- [25] Du J.-J., Yuan Y.-P., Sun J.-X., Peng F.-M., Jiang X., Qiu L.-G., Xie A.-J., Shen Y.-H., Zhu J.-F. (2011), "New photocatalysts based on MIL-53 metal–organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye", *J. Hazard. Mater.*, **190**(1–3), pp. 945-951.
- [26] Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surblé S., Margiolaki I. (2005), "A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area", *Science*, **309**, pp. 2040–2042
- [27] Chowdhury P., Mekala S., Dreisbach F., Gumma S. (2012), "Adsorption of CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity", *Microporous Mesoporous Mater.*, **152**, pp. 246-252.
- [28] Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V. (2003), "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **77**(1), pp. 65-82.
- [29] Saquib M., Muneer M. (2003), "TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions", *Dyes Pigm.*, **56**(1), pp. 37-49.
- [30] Konstantinou I.K., Albanis T.A. (2004), "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review", *Appl. Catal., B*, **49**(1), pp. 1-14.
- [31] Nguyễn Văn Dũng, Phạm Thị Thúy Loan, Đào Văn Lượng, Cao Thái Hà (2006), "Nghiên cứu điều chế vật liệu xúc tác quang hóa 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 phân hủy axit orange 10", *Tạp chí phát triển khoa học và công nghệ*, **9**(1), pp. 25-31.
- [32] Akpan U.G., Hameed B.H. (2011), "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Ca–Ce–W–TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst", *Chem. Eng. J.*, **173**(2), pp. 369-375.
- [33] Sauer T., Neto G.C., José H.J., Moreira R.F.P.M. (2002), "Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor", *J. Photochem. Photobiol., A*, **149**(1–3), pp. 147-154.
- [34] Atkins P., Paula J.d. (2010), *Physical Chemistry*, Oxford University Press, New York.
- [35] Galindo C., Jacques P., Kalt A. (2001), "Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO<sub>2</sub>: kinetic and mechanistic investigations", *Chemosphere*, **45**(6-7), pp. 997-1005.
- [36] Khezrianjoo S., Revanasiddappa H. (2012), "Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of metanil Yellow aqueous solutions by ZnO catalyst", *Chem. Sci.*, **85**, pp. 1-7.
- [37] Kumar K.V., Porkodi K., Rocha F. (2008), "Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study", *Catal. Commun.*, **9**(1), pp. 82-84.
- [38] Võ Triều Khải (2014), "Tổng hợp nano kẽm oxit có kiểm soát hình thái và một số ứng dụng", *Luận án tiến sĩ Hóa học*, Đại học Khoa học, Đại học Huế.