

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT  
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**



**CÔNG TRÌNH NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CẤP TRƯỜNG**

**TỔNG HỢP NANO BẠC TRÊN CHẤT MANG  
CARBON BLACK VÀ ỨNG DỤNG XÚC TÁC  
CHO PHẢN ỨNG KHỬ 4-NITROPHENOL**

**MÃ SỐ: T2019-32TĐ**



**Tp. Hồ Chí Minh, tháng 03/2020**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT  
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT  
ĐỀ TÀI KH&CN CẤP TRƯỜNG TRỌNG ĐIỂM**

**TỔNG HỢP NANO BẠC TRÊN CHẤT MANG  
CARBON BLACK VÀ ỨNG DỤNG XÚC TÁC  
CHO PHẢN ỨNG KHỬ 4-NITROPHENOL**

**Mã số: T2019-32TD**

**Chủ nhiệm đề tài: TS. Nguyễn Vinh Tiến**

**TP. HCM, 3/2020**

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT  
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH  
KHOA CÔNG NGHỆ HÓA HỌC VÀ THỰC PHẨM**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT  
ĐỀ TÀI KH&CN CẤP TRƯỜNG TRỌNG ĐIỂM**

**TỔNG HỢP NANO BẠC TRÊN CHẤT  
MANG CARBON BLACK VÀ ỨNG  
DỤNG XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG KHỬ  
4-NITROPHENOL**

**Mã số: T2019-32TD**

Chủ nhiệm đề tài: TS. Nguyễn Vinh Tiến

Thành viên đề tài: Th.S Nguyễn Cảnh Minh Thắng

**TP. HCM, 3/2020**

## DANH SÁCH THÀNH VIÊN THAM GIA ĐỀ TÀI

TT	Họ và tên	Học vị	Đơn vị công tác
1	Nguyễn Vinh Tiến	Tiến sĩ	Khoa Công nghệ Hóa học và Thực phẩm, trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật thành phố Hồ Chí Minh
2	Nguyễn Cảnh Minh Thắng	Thạc sĩ	Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP HCM

## TÓM TẮT

Khảo sát và tổng hợp xanh nano bạc trên chất mang carbon black (Ag/C) trong nhiều môi trường khác nhau, ứng dụng làm xúc tác khử 4-nitrophenol. Sản phẩm được nghiên cứu hoạt tính xúc tác bằng phương pháp khử hóa học và khử điện hóa, cũng như độ bền của xúc tác khi dùng cho phản ứng khử 4-nitrophenol bằng phương pháp khử hóa học bởi  $\text{NaBH}_4$ .

Xúc tác Ag/C được tổng hợp xanh chỉ với glycerol, trisodiumcitrate và nước. Kết quả được xác định bằng nhiễu xạ tia X (XRD) và phân tích TEM. Kết quả hoạt tính xúc tác và độ bền của xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol bằng  $\text{NaBH}_4$  tốt nhất khi xúc tác được tổng hợp trong môi trường base. Kết quả hoạt tính xúc tác cho phản ứng khử điện hóa 4-nitrophenol tốt nhất khi xúc tác được tổng hợp trong môi trường acid.

## MỤC LỤC

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT .....	i
DANH MỤC HÌNH ẢNH.....	ii
DANH MỤC BẢNG BIỂU .....	iv
MỞ ĐẦU .....	1
1. TỔNG QUAN.....	1
1.1. Nano bạc.....	1
1.2. Phương pháp tổng hợp nano bạc .....	3
1.2.1. Hai phương pháp tổng quát để tổng hợp nano.....	3
1.2.2. Tổng hợp nano bạc từ dưới lên (bottom-up).....	4
1.3. Nano bạc trên chất mang Carbon Vulcan .....	5
1.4. Phương pháp tổng hợp nano Ag/ Carbon.....	6
1.5. Ứng dụng nano bạc trên chất mang Carbon Vulcan .....	6
1.6. Cơ sở lý thuyết nghiên cứu động học xúc tác phản ứng khử 4-nitrophenol .....	7
2. THỰC NGHIỆM .....	11
2.1. Hóa chất và thiết bị.....	11
2.1.1. Hóa chất .....	11
2.1.2. Thiết bị.....	11
2.2. Các phương pháp tổng hợp nano bạc .....	12
2.2.1. Khảo sát nồng độ phần trăm khối lượng glycerol và thời gian phản ứng .....	12
2.2.2. Khảo sát nhiệt độ phản ứng .....	14
2.2.3. Khảo sát hàm lượng TSC.....	14
2.3. Xử lý Carbon.....	14
2.4. Quy trình tổng hợp nano bạc trên chất mang Carbon .....	15
2.5. Các phương pháp nghiên cứu.....	16

2.5.1. Nghiên cứu động học phản ứng xúc tác khử 4-nitrophenol bằng $\text{NaBH}_4$ .....	16
2.5.2. Nghiên cứu động học phản ứng xúc tác khử 4-nitrophenol bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV).....	17
2.5.3. Nghiên cứu độ bền xúc tác trong phản ứng khử 4-nitrophenol bằng $\text{NaBH}_4$ .	17
2.6. Các phương pháp phân tích.....	18
2.6.1. Phương pháp đo UV/VIS.....	18
2.6.2. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn CV .....	20
2.6.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) .....	20
2.6.4. Phương pháp chụp ảnh với kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	20
3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN .....	20
3.1. Kết quả tổng hợp nano bạc.....	20
3.1.1. Khảo sát nồng độ phần trăm khối lượng của glycerol và thời gian phản ứng.	20
3.1.2. Khảo sát nhiệt độ phản ứng .....	23
3.1.3. Khảo sát hàm lượng TSC.....	24
3.2. Kết quả tổng hợp nano Ag/C xử lý .....	25
3.2.1. Kết quả XRD .....	25
3.2.2. Kết quả TEM .....	26
3.2.3. Kết quả đo hoạt tính xúc tác bằng phương pháp UV/VIS .....	27
3.2.4. Kết quả đo hoạt tính xúc tác bằng phương pháp CV .....	29
3.2.5. Kết quả đo độ bền xúc tác.....	32
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	35
PHỤ LỤC .....	37

## DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

4-NP	4-nitrophenol
TEM	Kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscopy)
TSC	Trisodium citrate
CV	Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Voltammetry Cyclic)
GCE	Điện cực glassy carbon (glassy carbon electrode)
XRD	Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction)
UV/VIS	Phổ hấp thụ UV/VIS (Ultraviolet/visible spectroscopy)
Abs	Độ hấp thụ (Absorption)



# DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1: Ảnh TEM của nano bạc.....	1
Hình 1.2: Phổ UV/VIS (a) và sự phân biệt màu của các hạt nano bạc với kích thước khác nhau (b) .....	1
Hình 1.3: Phản ứng khử 4-nitrophenol với xúc tác nano bạc.....	2
Hình 1.4: Phản ứng khử 4-nitrostyrene với xúc tác nano bạc .....	2
Hình 1.5: Phương pháp top-down và bottom-up.....	3
Hình 1.6: Ảnh TEM của Ag/C với (a) 10, (b) 20, (c) 40, (d) 60 phần trăm khối lượng Ag/C <sup>(8)</sup> .....	6
Hình 1.8: Hình minh họa hoạt hóa H <sub>2</sub> <sup>(9)</sup> .....	9
Hình 1.7: Cơ chế đề xuất khử 4-nitrophenol .....	9
Hình 1.9: (a) Phổ UV/VIS của 4-NP trước và sau khi thêm NaBH <sub>4</sub> , (b) Phổ UV/VIS của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH <sub>4</sub> theo thời gian sau khi có xúc tác .....	10
Hình 2.1: Quy trình tổng hợp nano bạc trên chất mang carbon .....	15
Hình 2.2: Quy trình nghiên cứu động học bằng phương pháp UV/VIS.....	16
Hình 2.3: Phổ hấp thụ UV/VIS của nano bạc.....	18
Hình 2.4: Phổ hấp thụ UV/VIS của 4-nitrophenol trong môi trường base.....	19
Hình 2.5: Phổ hấp thụ UV/VIS theo thời gian ở bước sóng 400nm.....	19
Hình 3.1: Khảo sát hàm lượng glycerol với bước nhảy 15% .....	22
Hình 3.2: Kết quả khảo sát %glycerol trong tổng hợp nano bạc với bước nhảy 5% đo bằng UV/VIS .....	23
Hình 3.3: Kết quả khảo sát nhiệt độ tổng hợp phản ứng trong tổng hợp nano bạc được đo bằng UV/VIS .....	24
Hình 3.4: Giảm đồ XRD (màu đen) và các peak chuẩn của bạc (màu đỏ).....	26
Hình 3.5: Ảnh TEM của Ag/C của mẫu pH 9 bên trái và đồ thị thống kê kích thước hạt bạc bên phải .....	27
Hình 3.6: Kết quả đo độ hấp thụ Abs theo thời gian ở bước sóng 400nm của các mẫu xúc tác pH 5, pH 7, pH 9 và pH 11. ....	28

Hình 3.7: Đồ thị dòng – thế của CV với mẫu xúc tác pH 5 với hai trường hợp có mặt 4-NP và không có mặt 4-NP.....	30
Hình 3.8: Đồ thị dòng – thế của CV với điện cực GCE với hai trường hợp có mặt 4-NP và không có mặt 4-NP .....	31
Hình 3.9: Giảm đồ CV của các mẫu khảo sát và GCE khi khảo sát điện cực đơn khử 4-NP .....	32
Hình 3.10: Đồ thị số lần lặp lại phản ứng khử 4-NP bằng NaBH <sub>4</sub> theo thời gian.....	34

## DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 3.1: Kết quả khảo sát theo thời gian của mẫu 15% glycerol.....	21
Bảng 3.2: Kết quả độ hấp thu cực đại của các mẫu khi khảo sát với bước nhảy 15% glycerol.....	21
Bảng 3.3: Kết quả độ hấp thu cực đại của các mẫu khi khảo sát với bước nhảy 15% glycerol.....	23
Bảng 3.4: Kết quả độ hấp thu cực đại của các mẫu khi khảo sát theo nhiệt độ .....	24
Bảng 3.5: Kết quả độ hấp thu cực đại của các mẫu khi khảo sát theo tỷ lệ TSC : Ag..	25
Bảng 3.6: Kết quả phân tích TEM.....	27
Bảng 3.7: Kết quả sau tính toán các giá trị hằng số tốc độ k khi khảo sát động học phản ứng xúc tác khử 4-NP bằng NaBH <sub>4</sub> (được biểu diễn trong phụ lục 3).....	29
Bảng 3.8: Bảng kết quả cường độ dòng cathode của các mẫu xúc tác và điện cực GCE .....	32
Bảng 3.9: Bảng tính toán các giá trị A .....	33

*Tp. HCM, ngày 15 tháng 3 năm 2020*

## THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

### 1. Thông tin chung:

- a. Tên đề tài: Tổng hợp Nano Bạc trên chất mang carbon black và ứng dụng xúc tác cho phản ứng khử 4 - Nitrophenol
- b. Mã số: T2019-32TD
- c. Chủ nhiệm: TS. Nguyễn Vinh Tiến
- d. Cơ quan chủ trì: ĐH Sư phạm Kỹ thuật TP HCM
- e. Thời gian thực hiện: 12 tháng

### 2. Mục tiêu:

- + Xây dựng quy trình tổng hợp hạt nano Ag với điều kiện hợp lý về tỉ lệ tác chất, tỉ lệ dung môi, thời gian, nhiệt độ phản ứng
- + Xây dựng phương pháp cố định các hạt nano Ag lên carbon black, tạo thành hệ Ag/C
- + Khảo sát động học phản ứng khử 4-nitrophenol bằng  $\text{NaBH}_4$  khi có mặt xúc tác Ag/C và sự thay đổi hoạt tính xúc tác theo số lần thực hiện phản ứng.
- + Khảo sát sơ bộ động học phản ứng khử điện hóa 4-nitrophenol khi có mặt xúc tác Ag/C

### 3. Tính mới và sáng tạo: cố định hạt nano bạc lên chất mang carbon black để xúc tác cho phản ứng vốn không phải điện hóa

Carbons black are usually used as support for electrocatalysts in fuel cells, but in this research it is, for the first time, used for a non-electrochemical reaction.

### 4. Kết quả nghiên cứu:

- + Đã xây dựng được quy trình tổng hợp hạt nano Ag trong dung dịch glycerol-nước với chất khử/bảo vệ trisodium citrate và tìm được điều kiện điều chế phù hợp.
- + Đã cố định các hạt nano Ag lên carbon black, tạo thành hệ Ag/C và đánh giá các tính chất vật liệu bằng phổ FTIR, XRD, SEM.
- + Đã khảo sát động học phản ứng khử 4-nitrophenol bằng  $\text{NaBH}_4$  khi có mặt xúc tác Ag/C và tìm được pH điều chế để tốc độ phản ứng đạt cao nhất, cũng như đã đánh giá được sự thay đổi hoạt tính xúc tác theo số lần thực hiện phản ứng dựa trên thời gian bán phản ứng.

### 5. Thông tin chi tiết sản phẩm:

a. Sản phẩm khoa học:

b. + Báo cáo khoa học (ghi rõ số lượng, giá trị khoa học):

+ Bài báo khoa học (ghi rõ đầy đủ tên tác giả, tên bài báo, tên tạp chí, số xuất bản, năm xuất bản):

1 bài báo khoa học trên tạp chí trong danh mục ESCI:

Vinh Tien Nguyen, Quoc Khanh Tran, Canh Minh Thang Nguyen, *Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles and Deposition on Carbon Vulcan for 4-Nitrophenol Reduction Catalysis*, Oriental journal of chemistry, 36, 2020.

- 6. Hiệu quả, phương thức chuyển giao kết quả nghiên cứu và khả năng áp dụng:** Kết quả nghiên cứu có thể sử dụng để nghiên cứu tiếp và phát triển thành quy trình sản xuất vật liệu Ag/C dùng trong xúc tác hoặc diệt khuẩn.

**Trưởng Đơn vị**

(ký, họ và tên)

**Chủ nhiệm đề tài**

(ký, họ và tên)

## **INFORMATION ON RESEARCH RESULTS**

### **1. General information:**

Project title: Synthesis of silver nanoparticles on carbon black support for catalytic applications in 4-nitrophenol reduction

Code number: T2019-32TĐ

Coordinator: Nguyen Vinh Tien

Implementing institution: Ho Chi Minh City University of Technology and Education

Duration: from 24/05/2019 to 31/05/2020

### **2. Objective(s):**

+ Establish a synthetic procedure for silver nanoparticles with optimized conditions in reagents ratio, solvents ratio, reaction time and temperature.

+ Establish a procedure for activating carbon black and immobilizing silver nanoparticles to form a Ag/C material

+ Investigate the kinetics of reduction reaction of 4-nitrophenol by NaBH<sub>4</sub> in the presence of Ag/C material as the catalyst; evaluate the change of catalytic activity with the number of reaction cycles.

+ Preliminarily investigate the electrochemical reduction of 4-nitrophenol in the presence of Ag/C material as the catalyst.

### **3. Creativeness and innovativeness:**

Carbons black are usually used as support for electrocatalysts in fuel cells, but in this research it is, for the first time, used for a non-electrochemical reaction.

### **4. Research results:**

- Scientific output: Silver nanoparticles were synthesized and immobilized on carbon black. The obtained material was used as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol by sodium borohydride. The kinetics of this reaction, as well as that of the electrochemical reduction of 4-nitrophenol using the synthesized Ag/C material as an electrochemical catalyst were investigated.

- Applied output: Synthetic procedures for polyol synthesis of silver nanoparticles, and Ag/carbon black were established.

## **5. Products:**

### **Scientific Products:**

- One scientific paper in an ESCI-indexed journal: Vinh Tien Nguyen, Quoc Khanh Tran, Canh Minh Thang Nguyen, *Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles and Deposition on Carbon Vulcan for 4-Nitrophenol Reduction Catalysis*, Oriental journal of chemistry, 36, **2020**.
- One scientific report

## **6. Effects, transfer alternatives of research results and applicability:**

The results of this research can be further developed into production procedures for Ag/C materials used for catalytic or biocidal applications.

*Dean/ Faculty Deputy*

*HCMC, May 15<sup>th</sup>, 2020*

*Research coordinator*

## MỞ ĐẦU

Các nghiên cứu về các hạt nano bạc đã dẫn tới nhiều tiến bộ trong nhiều lĩnh vực như quang tử học, vi điện tử, quang khắc, chất dẫn truyền thuốc và xúc tác. Đặc biệt ứng dụng của nó trong xúc tác là rất quan trọng vì nó có tính chọn lọc cao trong các phản ứng hóa học. Ví dụ như các hạt nano bạc thường được nghiên cứu sử dụng như một chất xúc tác cho phản ứng khử các hợp chất của nitrophenol, các hợp chất của nitroaniline và các chất nhuộm màu hữu cơ như methylene blue và fluorescein. Trong số đó 4-nitrophenol (4-NP) đã được cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ coi là chất gây ô nhiễm ưu tiên vì độ hòa tan trong nước cao và độ bền vững của nó trong môi trường nước. Nó tồn tại trong nước, trên đất và tích tụ trong đất gần như vô thời hạn. Vì vậy, phản ứng khử 4-nitrophenol bởi  $\text{NaBH}_4$  dưới xúc tác của các hạt nano bạc được nghiên cứu bởi nhiều nhà nghiên cứu. Nhưng các hạt nano bạc dễ bị tụ và mất hoạt tính xúc tác khi sử dụng quy mô lớn. Nhiều phương pháp đã được đề xuất để giải quyết vấn đề. Các hạt nano bạc được bảo vệ bởi các chất hoạt động bề mặt như polymer để chống lại sự keo tụ. Bên cạnh đó, các hạt nano bạc được gắn vào cấu trúc lỗ xốp của Silica, hay chúng được gắn vào bề mặt của Polyacrylonitrile hoặc trên các tấm graphene oxide.

Một trong những chất mang thường sử dụng trong lĩnh vực điện hóa, nhưng chưa được quan tâm và nghiên cứu nhiều trong việc gắn nano bạc để dùng trong xúc tác hóa học là carbon black. Carbon black là vật liệu sẵn có trên thị trường, bền và trơ hóa học. Một điểm đặc biệt của carbon black so với phần lớn các chất mang thường dùng khác là tính dẫn điện cao, nhờ đó rất thường được sử dụng trong xúc tác điện hóa.

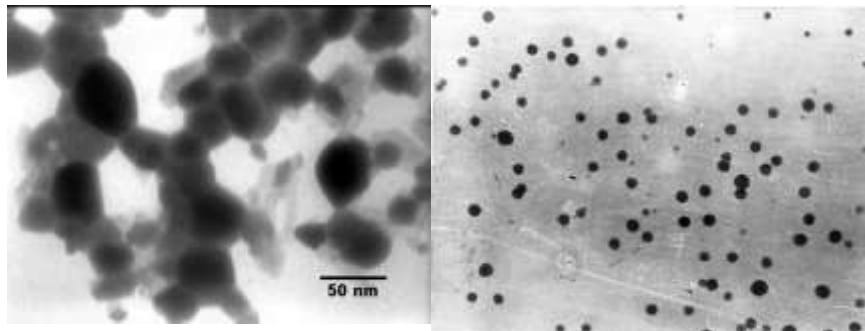
Trong nghiên cứu này, chúng tôi dùng carbon black làm chất mang để gắn nano bạc và thử khả năng xúc tác cho phản ứng khử hóa học và điện hóa đối với 4-nitrophenol. Nano bạc được điều chế bằng phương pháp polyol, là một phương pháp thân thiện với môi trường do không sử dụng hóa chất có hại, với điều kiện phản ứng khá nhẹ nhàng, nhờ đó có nhiều khả năng ứng dụng ở quy mô lớn.



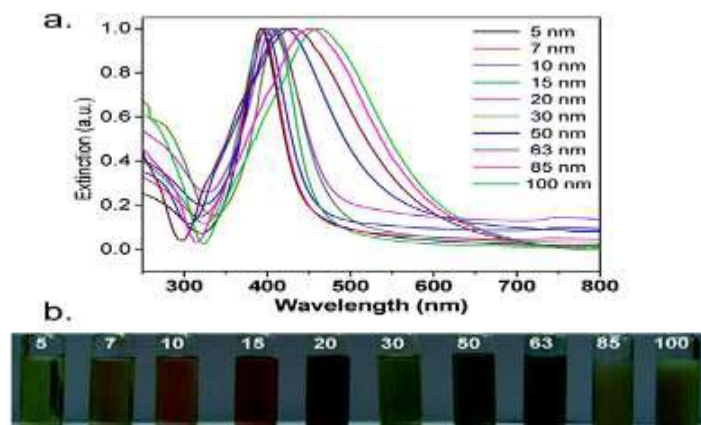
# 1. TỔNG QUAN

## 1.1. Nano bạc

Bạc (Ag) từ xưa đã được biết đến như một loại kim loại có thể giữ thức ăn lâu hỏng nhờ hoạt tính kháng khuẩn của nó. Kim loại này có thể giải phóng ion  $Ag^+$  làm mất hoạt tính vi sinh vật bằng cách phá hủy màng tế bào và khả năng nhân đôi ADN của vi sinh vật<sup>(2)</sup>. Nano bạc là các hạt bạc ở kích thước nano mét. Ngoài khả năng kháng khuẩn nhờ giải phóng ion  $Ag^+$ , thì các hạt bạc khi ở kích thước nano từ 1-10nm thì tự chúng có thể gây ảnh hưởng trực tiếp lên màng tế bào của vi khuẩn bằng cách làm thay đổi áp suất thẩm thấu lên màng tế bào của vi khuẩn và kết quả là làm chết tế bào<sup>(3)</sup>.



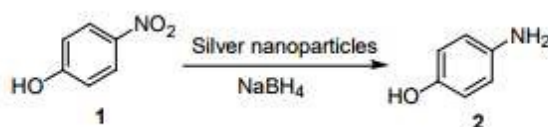
Hình 1.1: Ảnh TEM của nano bạc<sup>(3)</sup>



Hình 1.2: Phổ UV/VIS (a) và sự phân biệt màu của các hạt nano bạc với kích thước khác nhau (b)<sup>(3)</sup>

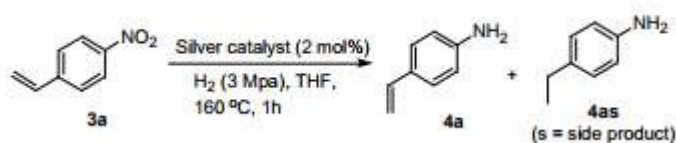
Không chỉ ứng dụng hiệu quả trong lĩnh vực khử khuẩn, bạc ở kích thước nano còn được biết tới là một chất xúc tác tuyệt vời cho nhiều phản ứng hóa học. Đặc biệt là

các phản ứng tổng hợp hữu cơ và đã phát triển nhanh chóng trong nhiều năm qua, nhờ những tính chất độc đáo của nó như tính chọn lọc, độ bền của xúc tác và khả năng tái sử dụng của nó trong các phản ứng hóa học. Vì vậy, các hạt nano bạc đã được khai thác khả năng rộng rãi trong nhiều phản ứng, như các phản ứng khử các hợp chất vòng nitro, các hợp chất carbonyl và khử amin hóa. Đặc biệt là khả năng ứng dụng của nó trong công nghiệp, bởi những nền công nghiệp sản xuất dược phẩm đã tạo ra chất gây ô nhiễm môi trường nước nổi tiếng là 4-nitrophenol, là chất gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Do đó, có rất nhiều báo cáo về việc sử dụng nano bạc làm xúc tác để khử 4-nitrophenol trong nước và nhiều nghiên cứu về động học liên quan. Từ góc độ tổng hợp hữu cơ, phản ứng này khá đơn giản và đại diện cho nhiều phản ứng tổng hợp hữu cơ tương đồng.



Hình 1.3: Phản ứng khử 4-nitrophenol với xúc tác nano bạc

Ngoài khả năng xúc tác xử lý chất gây ô nhiễm môi trường là 4-nitrophenol, thì còn có nhiều nghiên cứu hữu ích trong tổng hợp hữu cơ, đặc biệt là tổng hợp các hợp chất amin vòng từ các hợp chất vòng nitro. Ngoài ra, còn có nhiều nghiên cứu về sự phụ thuộc vào kích thước của hạt nano bạc với chất mang hạt nano bạc tới các phản ứng tổng hợp hữu cơ. Ví dụ như phản ứng khử 4-nitrostyrene như hình 1. 4.



Hình 1.4: Phản ứng khử 4-nitrostyrene với xúc tác nano bạc

Ngoài ra, các hạt nano bạc còn xúc tác cho nhiều phản ứng khác nhau<sup>(4)</sup>.

## 1.2. Phương pháp tổng hợp nano bạc

### 1.2.1. Hai phương pháp tổng quát để tổng hợp nano

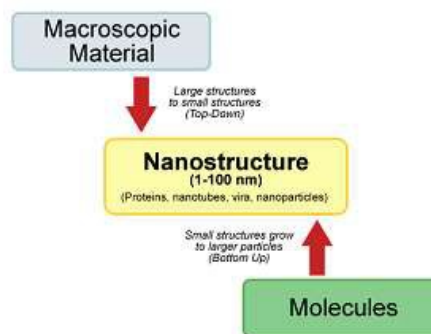
- Phương pháp từ trên xuống (top-down)

Nguyên tắc của phương pháp này là từ kim loại với kích thước lớn, sau đó biến đổi nó thành các hạt có kích thước nano bằng những kỹ thuật chế tạo như: cắt, mài, nghiền, ..... Phương pháp này có thể chế tạo được các hạt nano với kích thước từ 10 – 100 nm.

Tuy nhiên, phương pháp top-down không thực sự hiệu quả. Một trong những vấn đề đó là sự đồng đều của cấu trúc bề mặt hạt. Vấn đề này ảnh hưởng đến các tính chất vật lý và hóa học của các hạt cấu trúc nano do tỷ lệ giữa diện tích bề mặt lớn so với thể tích. Mặc dù có vấn đề như vậy, nhưng phương pháp này có thể được chọn khi chế tạo một lượng lớn các hạt nano. Một trong những ứng dụng của nó là trong ngành công nghiệp chế tạo mạch điện tử, khi các cấu trúc kích thước nano được cắt bằng kỹ thuật laser.

- Phương pháp từ dưới lên (bottom-up)

Nguyên tắc của phương pháp này đó là xây dựng từ các nguyên tử, các phân tử hoặc từ những chuỗi phân tử. Một trong những phương pháp tổng hợp bottom-up điển hình là tổng hợp các hạt nano từ hệ keo.



Hình 1.5: Phương pháp top-down và bottom-up

Ưu điểm của phương pháp này đó là có khả năng tốt hơn để giữ được cấu trúc nano ít khiếm khuyết, đồng đều hơn về mặt hóa học. Bởi vì phương pháp tổng hợp này giúp làm giảm năng lượng Gibbs, vì vậy sản phẩm có cấu trúc nano bền về mặt nhiệt học học<sup>(5)</sup>.

### 1.2.2. Tổng hợp nano bạc từ dưới lên (bottom-up)

#### – Phương pháp khử hóa học

Phương pháp này sử dụng các tác nhân hóa học để khử ion  $\text{Ag}^+$  thành nguyên tử kim loại Ag, dưới sự có mặt của các chất bảo vệ bằng bảo vệ bề mặt hoặc tĩnh điện, để chống sự kết tụ thành đám của các hạt kim loại bạc, để duy trì các hạt bạc ở kích thước nano. Nguyên lý cơ bản của phương pháp được thể hiện qua phương trình sau:



Trong phương pháp này, các ion  $\text{Ag}^+$  dưới tác dụng của chất khử X sẽ khử ion  $\text{Ag}^+$  thành nguyên tử kim loại Ag, sau đó các nguyên tử kim loại này hấp phụ ion  $\text{Ag}^+$  và phản ứng khử ion  $\text{Ag}^+$  bởi chất khử X, làm tăng kích thước của các hạt kim loại bạc, dưới sự có mặt của các chất bảo vệ sẽ tạo thành các hạt bạc có kích thước nano.

Các tác nhân khử thường dùng như: Sodium Borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ), Ethylen Glycol, Sodium citrate, Acid ascorbic,.... Các chất bảo vệ bề mặt như: TSC, PVP (Polyvinylpyrrolidone), CTAB (Cetrimonium bromua), SDS (Sodium dodecyl sulfate),....

#### – Phương pháp vật lý

Là phương pháp khử ion  $\text{Ag}^+$  dưới tác dụng của tác nhân vật lý. Dưới tác dụng của các tác nhân thường dùng như nhiệt, sóng điện từ (tia UV, sóng vi ba, tia laser, gamma,...), sóng siêu âm, ion  $\text{Ag}^+$  bị biến đổi thành bạc nguyên tử<sup>(6)</sup>.

Dưới tác dụng của các tác nhân vật lý, có nhiều quá trình biến đổi của dung môi hay của các chất phân tán hoặc hòa tan bên trong dung môi, để sinh ra các gốc hóa học có tác dụng khử ion  $\text{Ag}^+$  thành bạc nguyên tử tạo thành nano.

– Phương pháp sinh học

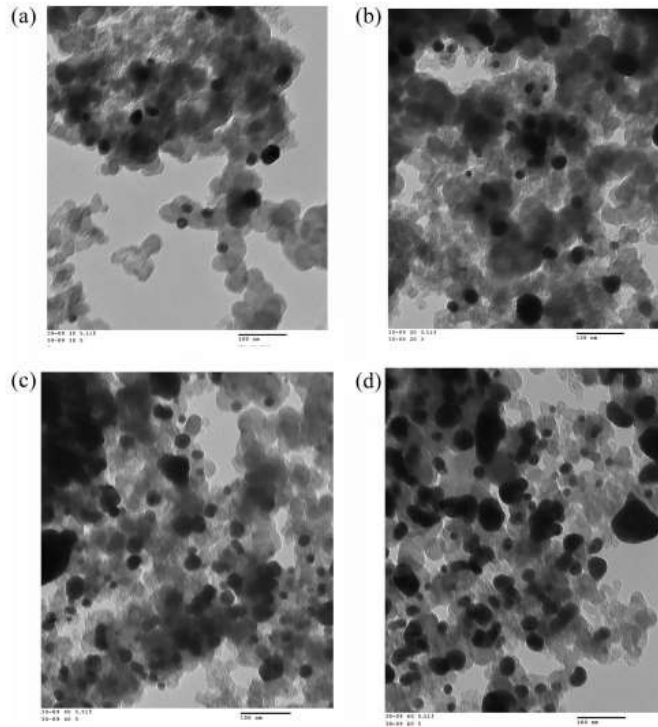
Là phương pháp khử ion  $\text{Ag}^+$  thành nguyên tử nhờ các vi sinh vật như nấm, vi khuẩn như: nấm *Verticillium*, vi khuẩn *Pseudomonas stutzeri*, vi khuẩn *Lactobacillus*, ....

### 1.3. Nano bạc trên chất mang

Trong quá trình sử dụng nano Ag là xúc tác cho các phản ứng hữu cơ, cụ thể là làm khử 4-nitrophenol thành 4-aminophenol, người ta nhận thấy các hạt bạc với kích thước càng nhỏ thì khả năng xúc tác càng cao, bởi vì sự chuyển điện tử từ bề mặt các hạt bạc đến các chất phản ứng thuận lợi hơn. Tuy nhiên, việc sử dụng các hạt xúc tác bạc càng nhỏ thì khả năng keo tụ càng cao. Do đó làm giảm thiểu diện tích bề mặt xúc tác. Một trong những giải pháp khả thi để chống lại nhược điểm này là “ gắn “ các hạt nano bạc lên một chất mang để tăng độ bền xúc tác và khả năng tái sử dụng của chất xúc tác<sup>(7)</sup>.

Những chất mang như Silica có cấu trúc lỗ xốp (mesoporous silica, eg MCM-41 và SBA-15),  $\gamma$ -alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) xốp,  $\text{TiO}_2$ , zeolites, carbon nanotubes, graphene oxide, polyamino cyclodextrin và polymers đã được sử dụng. Ngoài ra, các hạt nano bạc còn được hình thành trên các chất mang có cấu trúc sinh học như chitosan, calcium alginate, methyl cellulose cũng đã được chú ý trong các ứng dụng xúc tác<sup>(7)</sup>.

Trong nhiều chất mang được chú ý, thì việc sử dụng carbon làm chất mang cũng có nhiều nghiên cứu. Carbon có một số lợi thế hơn các oxide về chi phí, sự ổn định trong môi trường acid và base, diện tích bề mặt và các cấu trúc bề mặt cho nhiều ứng dụng xúc tác cụ thể khác nhau (ưa nước, kỵ nước).



Hình 1.6: Ảnh TEM của Ag/C với (a) 10, (b) 20, (c) 40, (d) 60 phần trăm khối lượng Ag/C<sup>(8)</sup>.

#### 1.4. Phương pháp gắn nano bạc lên chất mang

Các hạt nano bạc được hình thành trực tiếp trên nền carbon black đã được hoạt hóa bề mặt bằng acid. Carbon đóng vai trò hấp phụ các ion  $Ag^+$  và làm mầm phát triển các hạt nano Ag, tạo thành nano Ag/ Carbon.

#### 1.5. Ứng dụng nano bạc trên chất mang carbon black

Nano bạc trên chất mang carbon black có nhiều ứng dụng bao gồm các ứng dụng của nano bạc như diệt khuẩn, xúc tác. Các hạt nano bạc đang nổi lên như là một trong những sản phẩm phát triển nhanh nhất trong nền công nghiệp nano. Ngoài ra, nano bạc trên chất mang carbon giúp tăng tính ứng dụng xúc tác của nano bạc cho thực tế nhờ khả năng ngăn cản sự keo tụ của các hạt nano bạc. Đặc biệt là khả năng xúc tác cho các phản ứng oxy hóa khử.

Một trong những ứng dụng đó là xúc tác làm khử 4-nitrophenol thành 4-aminophenol. Đây là một phương pháp làm khử chất thải hữu cơ (4-NP) trực tiếp

trong môi trường nước, tránh sử dụng các dung môi hữu cơ cho các phản ứng hữu cơ. Hơn nữa, các sản phẩm amin thơm (4-aminophenol) được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp nhuộm, dược phẩm và nông nghiệp. Tuy nhiên, trong quá trình sử dụng nano Ag làm xúc tác, có sự kết hợp giữa chúng làm tăng kích thước của các hạt bạc, làm giảm diện tích bề mặt của chất xúc tác. Vì vậy, việc sử dụng carbon black với diện tích bề mặt lớn để làm chất mang cho các hạt nano bạc rất phù hợp và có nhiều tiềm năng<sup>(7)</sup>.

### **1.6. Cơ sở lý thuyết nghiên cứu động học xúc tác phản ứng khử 4-nitrophenol**

Dù phản ứng khử 4-nitrophenol bằng borohydride đã được sử dụng nhiều để nghiên cứu hoạt tính xúc tác của các nano kim loại nhưng cơ chế của phản ứng vẫn chưa đầy đủ. Có thể có vài cơ chế phản ứng khử 4-nitrophenol bằng  $\text{NaBH}_4$  với sự có mặt của chất xúc tác kim loại đã được đề xuất bởi nhiều nghiên cứu khác nhau với những cơ chế khác nhau. Các phản ứng thường được quan sát sự thay đổi độ hấp thụ ánh sáng, thời gian bắt đầu phản ứng.

Một cơ chế phản ứng đã được đề nghị bởi mô hình Langmuir-Hinshelwood, khi ion  $\text{BH}_4^-$  di chuyển đến bề mặt tạo hydrogen liên kết với bề mặt của AgNPs và đồng thời 4-NP được hấp phụ lên bề mặt của AgNPs dẫn đến sự khử 4-NP bởi hydrogen trên bề mặt AgNPs. Cơ chế xúc tác cũng được cho là có sự chuyển electron từ chất cho electron là ion  $\text{BH}_4^-$  tới chất nhận là hợp chất nitro thông qua AgNPs như một chất trung gian vận chuyển electron.

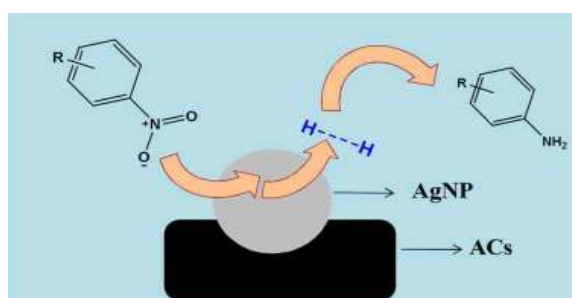
Choi và các cộng sự đã báo cáo sự vận chuyển điện tích đóng vai trò quan trọng trong sự hoạt động của sodium borohydride trên bề mặt của nano kim loại. Các hạt nano tích điện âm đã ngăn cản sự tiến gần của anion borohydride, dẫn tới có nhiều báo cáo về thời gian “chờ” phản ứng. Tuy nhiên, họ cũng thấy rằng borohydride đã pha sẵn cho thấy không có khoảng thời gian “chờ” để bắt đầu phản ứng khi khử 4-NP trong sự có mặt của nano kim loại. Ngoài ra, họ đã quan sát trong suốt quá trình phản ứng xúc tác khử 4-nitrophenol khi sử dụng ion  $\text{Ag}^+$  làm xúc tác và borohydride làm chất khử, thời gian để phản ứng bắt đầu xảy ra ngắn hơn và tốc độ phản ứng tăng theo thời gian hòa tan của borohydride. Tuy nhiên, khi họ sử dụng borohydride, thời gian “chờ”

phản ứng biến mất trong thực nghiệm của họ. Choi và cộng sự đã đưa ra giả thuyết là chất trung gian  $B(OH)_4^-$  và  $(BH_3OH)^-$  đã hình thành tự sự thủy phân của borohydride là chìa khóa tạo thành phản ứng với bạc trong xúc tác.

Trong thí nghiệm, họ thấy rằng khi  $NaBH_4$  rắn được thêm vào dung dịch chứa 4-NP và AgNPs/C, lập tức một lượng lớn khí hydrogen được giải phóng trên bề mặt của AgNPs/C. Nó bắt nguồn từ sự phân hủy  $NaBH_4$ , nó cho thấy phản ứng phân hủy gây ra bởi xúc tác AgNPs. Hydrogen được tạo ra được sử dụng hiệu quả cho phản ứng hydro hóa nitrophenol ngay sau khi sodium borohydride phản ứng với nước, kết quả phản ứng khử 4-NP hoàn thành xong trong 8 – 12 phút. Hydrogen sinh ra được sử dụng ngay tức thì làm chuyển dịch cân bằng sang phải. Với pH thấp, phản ứng thủy phân của borohydride xảy ra nhanh hơn. Giá trị pH ban đầu khoảng 5 khi 4-nitrophenol tồn tại dưới dạng phân tử với pKa là 7.15 và sự hấp phụ của 4-NP được cho là sự tương tác bởi liên kết hydrogen giữa nhóm hydroxyl trong phân tử 4-NP và nhóm hydroxyl, carboxyl trên chất hấp phụ. Ngoài ra, còn có sự tương tác giữa vòng benzen trong 4-NP với mặt phẳng graphene trong cấu trúc của Carbon.

Tuy nhiên, một phần nhỏ các chất hấp phụ trên bề mặt xảy ra phản ứng theo cơ chế khác. Mặt khác, những phân tử  $H_2$  được sinh ra từ ảnh hưởng của AgNPs/C với  $NaBH_4$  ở bề mặt của AgNPs và MO phản liên kết của nó nhận cặp electron từ electron phân lớp d của nguyên tử Ag. Vì vậy, bậc liên kết trong phân tử  $H_2$  bị giảm, làm tăng tính hoạt động của  $H_2$ . Trong khi đó, nhóm nitro tương tác với nano Ag và nhường electron từ oxygen cho orbital trống của Ag. Sự khử tiếp tục xảy ra khi vòng nitro và  $H_2$  đã hoạt hóa được hấp phụ hóa học trên bề mặt của AgNPs/C. Trong trường hợp này, các hạt nano AgNPs đóng vai trò là chất vận chuyển electron như hình 1.7 và hình 1.8<sup>(7)</sup>.





Hình 1.8: Cơ chế đề xuất khử 4-nitrophenol



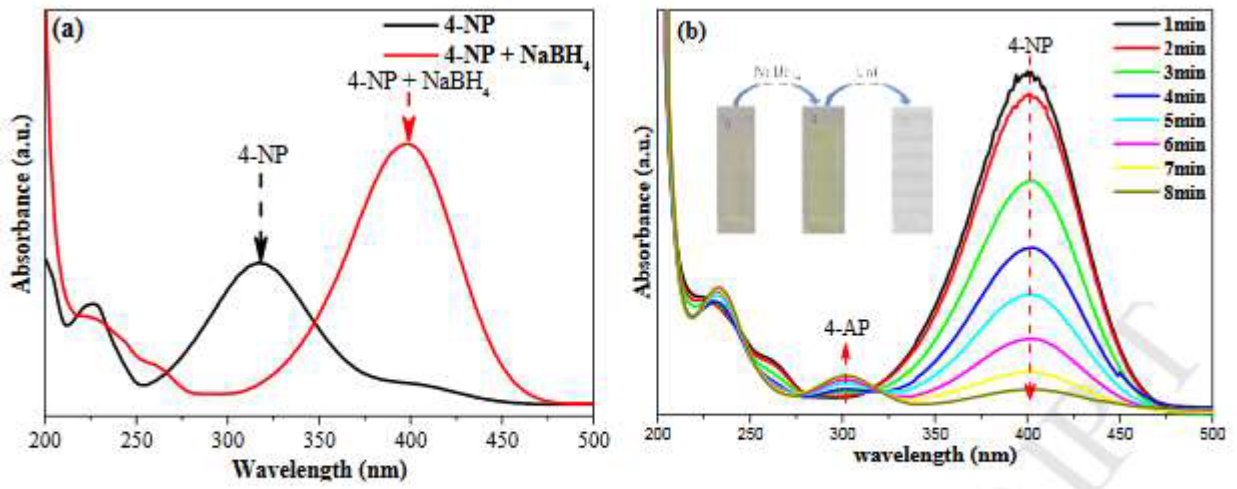
Hình 1.7: Hình minh họa hoạt hóa H<sub>2</sub><sup>(9)</sup>.

Trong thực nghiệm xác định động học của phản ứng, nồng độ của NaBH<sub>4</sub> được sử dụng gấp khoảng 100 lần nồng độ 4-NP để phương trình động học phản ứng trở thành phương trình giả bậc 1. Ngoài ra, lượng dư NaBH<sub>4</sub> còn ngăn cản quá trình oxi hóa 4-aminophenol từ oxygen, chống gây nhiễu khi đo UV/VIS.

Dựa theo định luật Beer-Lambert, cường độ hấp thụ của 4-NP tỷ lệ thuận với nồng độ của 4-NP. Vì vậy, tỷ lệ  $I(C_t)/I(C_0)$  (Với  $I(C_t)$ ,  $I(C_0)$  lần lượt là cường độ hấp thụ của 4-NP ở thời điểm  $t$  và thời điểm ban đầu) phải bằng tỷ lệ nồng độ  $C_t/C_0$  (Với  $C_t$ ,  $C_0$  lần lượt là nồng độ của 4-NP ở thời điểm  $t$  và thời điểm ban đầu). Do đó, động học của phản ứng có thể được khảo sát trực tiếp thông qua cường độ hấp thụ của 4-NP. Phương trình động học có thể được biểu diễn như phương trình sau:<sup>(10)</sup>

$$\frac{dC_t}{dt} = kC_t \Rightarrow \ln \frac{C_t}{C_0} = \ln \frac{A_t}{A_0} = -kt$$

$$\Leftrightarrow \ln(A_t) = -kt + \ln(A_0) \quad (1)$$



Hình 1.9: (a) Phổ UV/VIS của 4-NP trước và sau khi thêm NaBH<sub>4</sub>, (b) Phổ UV/VIS của phản ứng khử 4-NP bằng NaBH<sub>4</sub> theo thời gian sau khi có xúc tác<sup>(7)</sup>

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

#### 2.1.1. Hóa chất

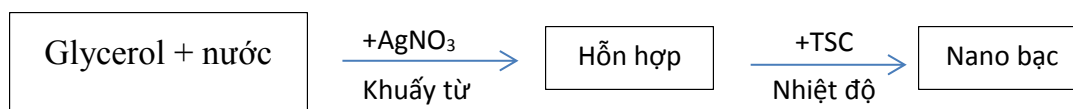
Bảng 2.1: Danh sách hóa chất sử dụng

Tên hóa chất	Công thức	Hãng sản xuất	Thành phần
Bạc nitrate	$\text{AgNO}_3$	China	99%
Carbon Vulcan XC72R	C	Cabot	99%
Glycerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	China	99.0%
Trisodium citrate dihydrate	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Prolabo	99%
Acid Nitric	$\text{HNO}_3$	China	65%
4-nitrophenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	China	99.0%
Sodium Borohydrate	$\text{NaBH}_4$	Merck	99.0%
Natri hydroxide	$\text{NaOH}$	Merck	99%

#### 2.1.2. Thiết bị

- Máy khuấy từ WiseStir MSH-20D
- Cân 5 số Precisa XR125SM
- Pipet BIOHIT-Proline
- Máy đo pH Consort C830 Máy ly tâm EBA 21
- Bồn rửa siêu âm 20kHz
- Máy đo UV/VIS
- Máy đo điện hóa (Autolab-PGSTAT302N)

## 2.2. Phương pháp tổng hợp nano bạc



Cân 3.00g glycerol cho vào hũ bi, sau đó cân thêm 5.96g H<sub>2</sub>O cho vào hũ bi. Dùng máy khuấy từ khuấy đều dung dịch, sau đó thêm 200  $\mu$ L AgNO<sub>3</sub> (1000 ppm Ag) vào hũ bi. Sau đó thêm 840  $\mu$ L TSC (1900 ppm) vào hũ bi. Đun trên bếp khuấy từ đến nhiệt độ 95 °C và giữ trong 30 phút.

### 2.2.1. Khảo sát nồng độ phần trăm khối lượng glycerol và thời gian phản ứng

Khảo sát phần trăm khối lượng của glycerol trong phản ứng điều chế nano bạc lần lượt với 15%, 30%, 45% khối lượng glycerol trong tổng khối lượng. Nồng độ AgNO<sub>3</sub> tính theo nồng độ Ag là 20ppm. Nồng độ trisodium citrate được sử dụng là 200ppm. Phản ứng được thực hiện ở 85°C. Hỗn hợp trong quá trình phản ứng được khuấy bằng máy khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút, với thời gian thực hiện phản ứng lần lượt là 30 phút, 60 phút, 90 phút và 120 phút.

Bảng 2.2. Khảo sát phần trăm glycerol và thời gian phản ứng

ST T	Tên mẫu	% Glycerol	Nồng độ AgNO <sub>3</sub> (ppm Ag)	Nồng độ TSC (ppm)	Thời gian (phút)
1	15% Gly-30min	15	20	200	30
2	15% Gly-60min	15	20	200	60
3	15% Gly-90min	15	20	200	90
4	15% Gly-120min	15	20	200	120
5	30% Gly-30min	30	20	200	30
6	30% Gly-60min	30	20	200	60
7	30% Gly-90min	30	20	200	90
8	30% Gly-120min	30	20	200	120
9	45% Gly-30min	45	20	200	30
10	45% Gly-60min	45	20	200	60
11	45% Gly-90min	45	20	200	90
12	45% Gly-120min	45	20	200	120

Khảo sát phản ứng trên với phần trăm khối lượng glycerol là 25%, 30%, 35%, 40% với thời gian phản ứng là 30 phút. Các điều kiện khác vẫn không đổi.

Bảng 2.3: Khảo sát hàm lượng glycerol với bước nhảy thấp trong tổng hợp nano bạc

ST T	Tên mẫu	%glycerol	Nồng độ AgNO <sub>3</sub> (ppm Ag)	Nồng độ TSC (ppm)	Thời gian (phút)
1	25% Gly-30	25	20	200	30
2	30% Gly-30	30	20	200	30
3	35% Gly-30	35	20	200	30
4	40% Gly-30	40	20	200	30

Sau phản ứng, sản phẩm được đo UV/VIS.

#### 2.2.2. Khảo sát nhiệt độ phản ứng

Khảo sát phản ứng trên với điều kiện nhiệt độ 75<sup>0</sup>C, 85<sup>0</sup>C, 95<sup>0</sup>C và 105<sup>0</sup>C trong thời gian 30 phút, với 30% khối lượng glycerol, nồng độ bạc AgNO<sub>3</sub> là 20ppm tính theo Ag, nồng độ TSC là 200ppm. Sau phản ứng, sản phẩm được đo UV/VIS.

Bảng 2.4: Khảo sát nhiệt độ phản ứng

ST T	Tên mẫu	Nhiệt độ (°C)	%glycerol	Nồng độ AgNO <sub>3</sub> (ppm Ag)	Nồng độ TSC (ppm)	Thời gian (phút)
1	75De	75	30	20	200	30
2	85De	85	30	20	200	30
3	95De	95	30	20	200	30
4	105De	105	30	20	200	30

#### 2.2.3. Khảo sát hàm lượng TSC

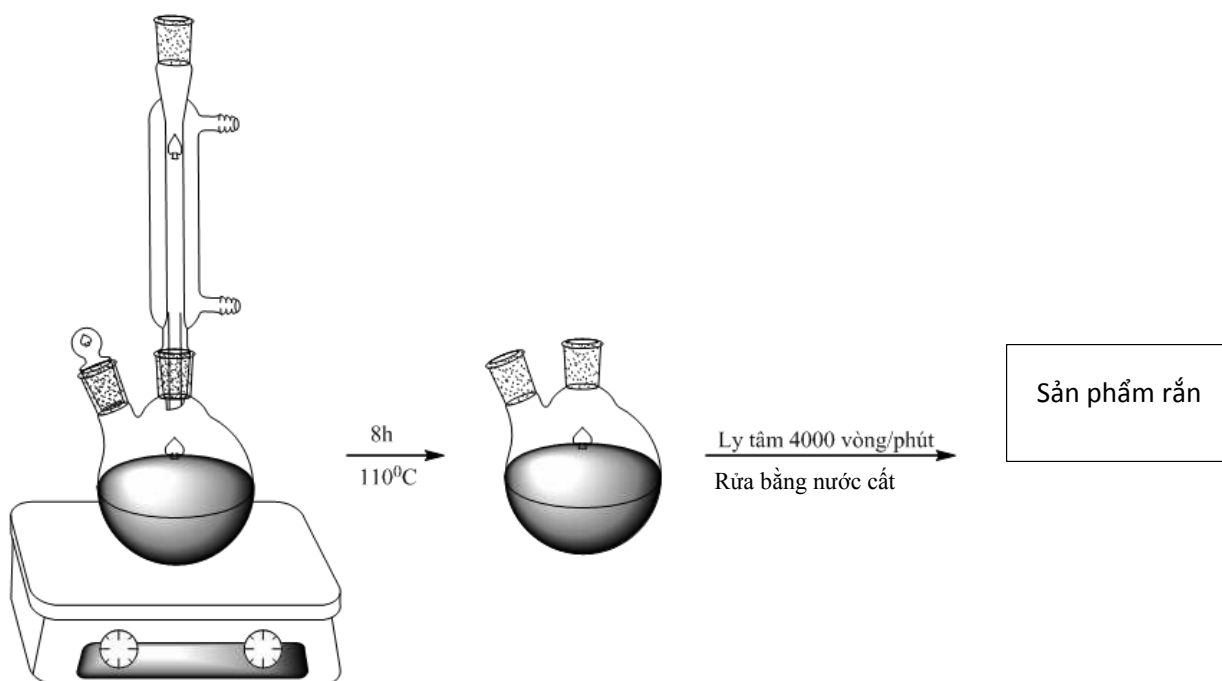
Khảo sát phản ứng với sự thay đổi nồng độ TSC so với nồng độ AgNO<sub>3</sub> ở 95<sup>0</sup>C với thời gian 30 phút. Với 30% khối lượng glycerol. Nồng độ AgNO<sub>3</sub> 20 (ppm Ag). Nồng độ TSC được khảo sát với từng giá trị 0 ppm, 40 ppm, 80 ppm, 120 ppm, 160 ppm, 200 ppm. Sau phản ứng, sản phẩm được mang đi đo UV/VIS.

Bảng 2.5: Khảo sát hàm lượng TSC

ST T	Tên mẫu	%glycerol	Nồng độ AgNO <sub>3</sub> (ppm Ag)	Nồng độ TSC (ppm)	Thời gian (phút)
1	0TSC-1Ag	30	20	0	30
2	2TSC-1Ag	30	20	40	30
3	4TSC-1Ag	30	20	80	30
4	6TSC-1Ag	30	20	120	30
5	8TSC-1Ag	30	20	160	30
6	10TSC-1Ag	30	20	200	30

### 2.3. Xử lý Carbon

Đun hoàn lưu hỗn hợp 250ml HNO<sub>3</sub> 7% với 0.25g Carbon Vulcan trong bình cầu 500ml, ở 110<sup>0</sup>C trong 8h. Sản phẩm sau phản ứng được ly tâm ở tốc độ 4000 vòng/phút, sau đó rửa sạch với nước cất 3 lần và sấy ở 110<sup>0</sup>C trong 2h.



Hình 2.1: Quy trình tổng hợp nano bạc trên chất mang carbon

### 2.4. Quy trình tổng hợp nano bạc trên chất mang Carbon

Cân 0.1g Carbon đã xử lý cho vào becher 100ml, thêm 18g glycerol vào becher rồi đánh siêu âm, thêm tiếp 12g nước cất vào becher và đánh siêu âm bằng bồn rửa siêu âm. Sau đó cho hỗn hợp vào bình cầu 250ml. Sau đó dùng 20g nước cất, chia làm nhiều lần cho vào phần carbon không phân tán trong becher, đánh siêu âm

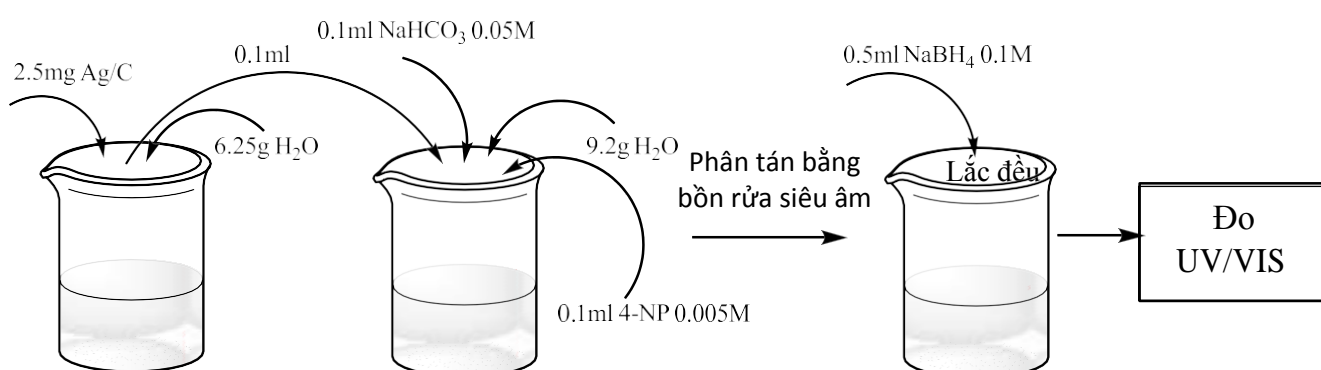
rồi cho vào bình cầu. Thêm 2.5g dung dịch  $\text{AgNO}_3$  (10.000ppm Ag) vào bình cầu. Dùng cá từ để khuấy đều hỗn hợp. Thêm 7.5g dung dịch TSC (20.000ppm) vào hỗn hợp trên và khuấy từ. Sau đó dùng pH kế, NaOH (1.46 mol/L) và  $\text{HNO}_3$  7% để điều chỉnh pH. Đun hoàn lưu hỗn hợp trong bình cầu ở  $105^\circ\text{C}$  trong 2h. Sau phản ứng được ly tâm ở 6000 vòng/ phút trong 30 phút. Sau đó rửa bằng nước cất trong bồn rửa siêu âm rồi tiếp tục ly tâm trong khoảng 1 giờ. Quá trình rửa được lặp lại 2 lần. Tiếp theo, sản phẩm được rửa bằng ethanol, rồi sấy khô ở  $60^\circ\text{C}$  trong 2h.

Bảng 2.6: Khảo sát tổng hợp Ag/C trong các môi trường pH khác nhau

STT	Tên mẫu	pH	%w Glycerol	Nồng độ $\text{AgNO}_3$ (ppm Ag)	Nồng độ Carbon (ppm)	Nồng độ TSC (ppm)
1	pH 5	5	30	417	1667	2500
2	pH 7	6.75	30	417	1667	2500
3	pH 9	9	30	417	1667	2500
4	pH 11	11	30	417	1667	2500

## 2.5. Các phương pháp đo tính chất xúc tác

### 2.5.1. Nghiên cứu động học phản ứng xúc tác khử 4-nitrophenol bằng $\text{NaBH}_4$ .



Hình 2.2: Quy trình nghiên cứu động học bằng phương pháp UV/VIS

Cân 2.5mg Ag/Carbon cho vào hủ bi, sau đó thêm 6.25g nước cất vào hủ bi. Phân tán chất rắn bằng bồn rửa siêu âm. Rút 0.1ml hỗn hợp trên cho vào hủ bi. Thêm

9.2g nước cất. Rút 0.1ml  $\text{NaHCO}_3$  (0.05 mol/l) cho vào hỗn hợp trên. Thêm tiếp 0.1ml 4-nitrophenol (0.005 mol/l). Hỗn hợp được phân tán bằng bồn rửa siêu âm. Sau đó cho thêm 0.5ml  $\text{NaBH}_4$  (0.1 mol/l) vào hỗn hợp trên và lắc đều. Hỗn hợp sau đó được đo độ hấp thụ UV/VIS ở bước sóng 400nm theo thời gian. Làm lặp lại thí nghiệm trên từ 3 – 5 lần ở 27°C cho các mẫu pH 5, pH 7, pH 9 và pH 11.

#### *2.5.2. Nghiên cứu động học phản ứng xúc tác khử 4-nitrophenol bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV).*

Cân 1mg Ag/Carbon cho vào hủ bi có nắp vặn, sau đó thêm 1ml ethanol 96%. Phân tán chất rắn bằng bồn rửa siêu âm trong khoảng 5 phút. Thêm 25 $\mu\text{L}$  nafion vào hỗn hợp rồi phân tán bằng bồn rửa siêu âm. Rút 2 $\mu\text{L}$  nhỏ lên GCE (glassy carbon electrode) đã được mài bóng và làm sạch, rồi để khô tự nhiên, làm lặp lại 3 lần nhỏ hỗn hợp lên GCE.

Tiến hành lắp hệ đo điện hóa với hệ 3 điện cực với 10g dung dịch  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.1M. Hoạt hóa bề mặt điện cực trong khoảng thế từ (-0.20) V – (-1.00) V so với điện cực clorua bạc (Ag/AgCl/KCl 3M), bằng cách quét thế vòng tuần hoàn CV với khoảng 20 vòng. Sau đó cho thêm vào hệ 0.8ml dung dịch 4-nitrophenol (6250ppm), khuấy đều hệ rồi để dung dịch ổn định khoảng 1 phút. Tiến hành đo CV với 20 vòng quét trong khoảng thế quét từ (-0.20) V – (-1.00) V.

Lặp lại thí nghiệm trên 2 lần cho mỗi mẫu pH 5, pH 7, pH 9 và pH 11. Mỗi lần lặp lại đều phân tán lại hệ bằng bồn rửa siêu âm và làm sạch lại bề mặt điện cực. Rồi tiếp tục rút 2 $\mu\text{L}$  hỗn hợp nhỏ lên GCE và làm tương tự như trên.

#### *2.5.3. Nghiên cứu độ bền xúc tác trong phản ứng khử 4-nitrophenol bằng $\text{NaBH}_4$ .*

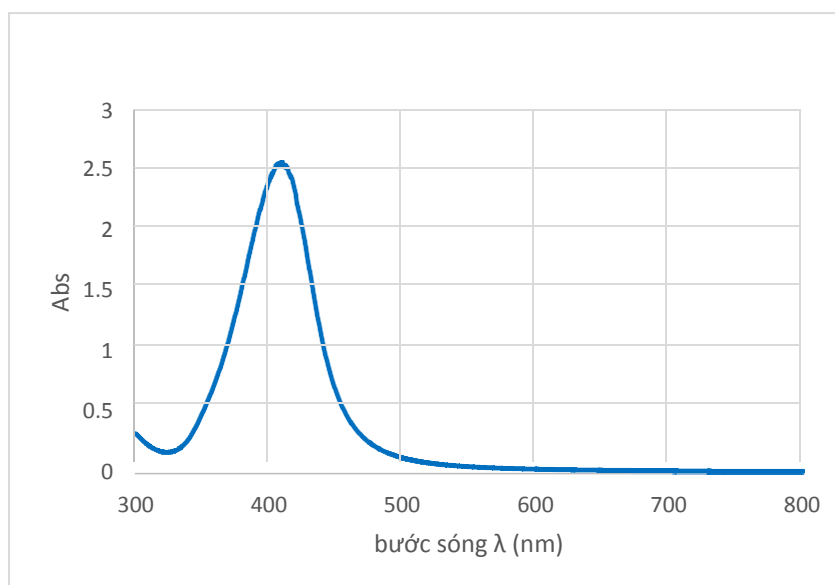
Cân 1mg Ag/Carbon cho vào 10g nước cất trong hủ bi, tiến hành phân tán chất rắn bằng bồn rửa siêu âm, sau đó khuấy từ. Cân 0.07g 4-nitrophenol cho vào hỗn hợp trên, sau đó thêm 0.1ml  $\text{NaHCO}_3$  0.5 mol/L vào hỗn hợp. Đợi đến khi 4-nitrophenol tan hoàn toàn. Sau đó thêm từ từ 0.1g  $\text{NaBH}_4$  vào hỗn hợp, đến khi  $\text{NaBH}_4$  tan hoàn toàn thì rút 10 $\mu\text{L}$  dung dịch đi pha loãng 1000 lần rồi đo UV/VIS. Sau khoảng 1h thì tiến hành đo lại UV/VIS lần nữa, nếu dung dịch mất màu vàng thì tiến hành đo UV/VIS và ghi lại thời gian.

## **2.6. Các phương pháp phân tích**



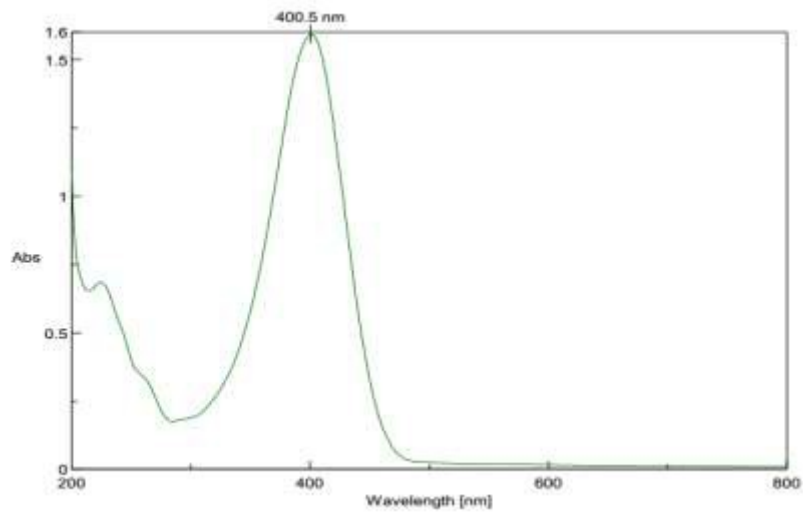
### 2.6.1. Phương pháp đo UV/VIS

Với các phương pháp khác nhau có những phép đo khác nhau, khoảng đo khác nhau. Cụ thể, với các phương pháp tổng hợp nano bạc trong các điều kiện khác nhau, khoảng đo UV/VIS được đo từ 300 – 800nm, với tốc độ quét là 400nm/ phút, bước nhảy của bước sóng là 0.5nm.



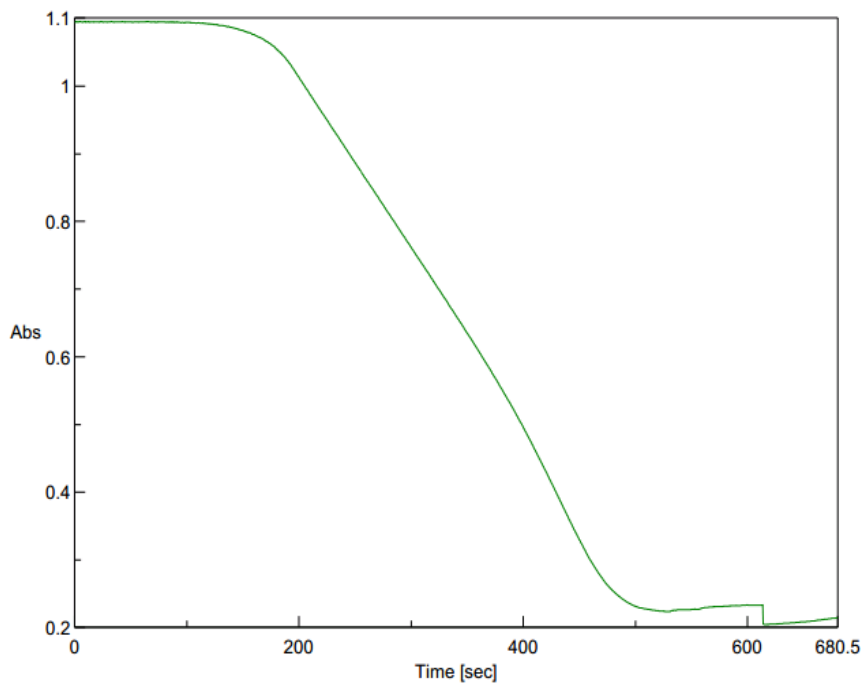
Hình 2.3: Phổ hấp thụ UV/VIS của nano bạc

Với phương pháp đo động học của phản ứng, chính là đo sự thay đổi nồng độ của tác chất theo thời gian phản ứng thông qua sự thay đổi độ hấp thụ ở bước sóng hấp thụ đặc trưng của của tác chất, cụ thể là với phản ứng khử 4-nitrophenol bằng  $\text{NaBH}_4$  với sự có mặt của xúc tác Ag/Carbon, trong môi trường base, 4-nitrophenol chủ yếu tồn tại dưới dạng ion 4-nitrophenolate có bước sóng hấp thụ cực đại đặc trưng ở khoảng 400nm.



Hình 2.4: Phổ hấp thụ UV/VIS của 4-nitrophenol trong môi trường base

Sau đó tiến hành đo độ hấp thụ Abs theo thời gian  $t$  (s), ở bước sóng 400nm, với bước nhảy thời gian là 0.5s.



Hình 2.5: Phổ hấp thụ UV/VIS theo thời gian ở bước sóng 400nm

### 2.6.2. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn CV

Phương pháp này được thực hiện trên máy Autolab-PGSTAT302N, với hệ 3 điện cực gồm: điện cực đối Platin (CE), điện cực làm việc GCE (glassy carbon electrode) và điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3M. Tốc độ quét 50mV/s, hệ điện hóa được khảo sát trong trạng thái không khuấy trộn.

### 2.6.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X được thực hiện tại trung tâm INOMAR – ĐHQG TP. HCM. Mẫu rắn đã được ly tâm, rửa sạch và sấy khô để thực hiện phép đo nhiễu xạ tia X. Phép đo được thực hiện với góc quét  $2\theta$  từ  $10^\circ$  –  $80^\circ$

### 2.6.4. Phương pháp chụp ảnh với kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Phương pháp chụp ảnh với kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được thực hiện bởi phòng thí nghiệm siêu cấu trúc – Viện vệ sinh dịch tễ trung ương.

## 3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

### 3.1. Kết quả tổng hợp nano bạc

3.1.1. *Khảo sát nồng độ phần trăm khối lượng của glycerol và thời gian phản ứng.* Thời gian phản ứng được khảo sát với thời gian 30 phút, 60 phút, 90 phút và 120 phút với các mẫu 15%, 30% và 45% glycerol. Dung dịch sản phẩm chuyển từ trong suốt, không màu sang trong suốt và có màu vàng. Sản phẩm được đo UV/VIS cho thấy có sự hấp thụ đạt cực đại ở bước sóng khoảng 400nm. Có thể có sự chuyển hóa ion  $Ag^+$  thành các hạt bạc có kích thước nano do hiệu ứng plasmon bề mặt. Từ kết quả cho thấy, ở khoảng thời gian 30 phút, quá trình phản ứng vẫn chưa xảy ra hoàn toàn, nên có thể dùng để làm thời gian chuẩn để khảo sát các điều kiện và môi trường tổng hợp khác nhau. Với thí nghiệm tổng hợp trong 15% glycerol, cường độ hấp thụ ở thời điểm 90 phút và 120 phút không có nhiều sự chênh lệch và cường độ hấp thụ thì lớn hơn nhiều lần (gấp khoảng 5 lần) so với thời điểm 30 phút, được thể hiện qua bảng 3.1.

Bảng 3.1: Kết quả khảo sát theo thời gian của mẫu 15% glycerol

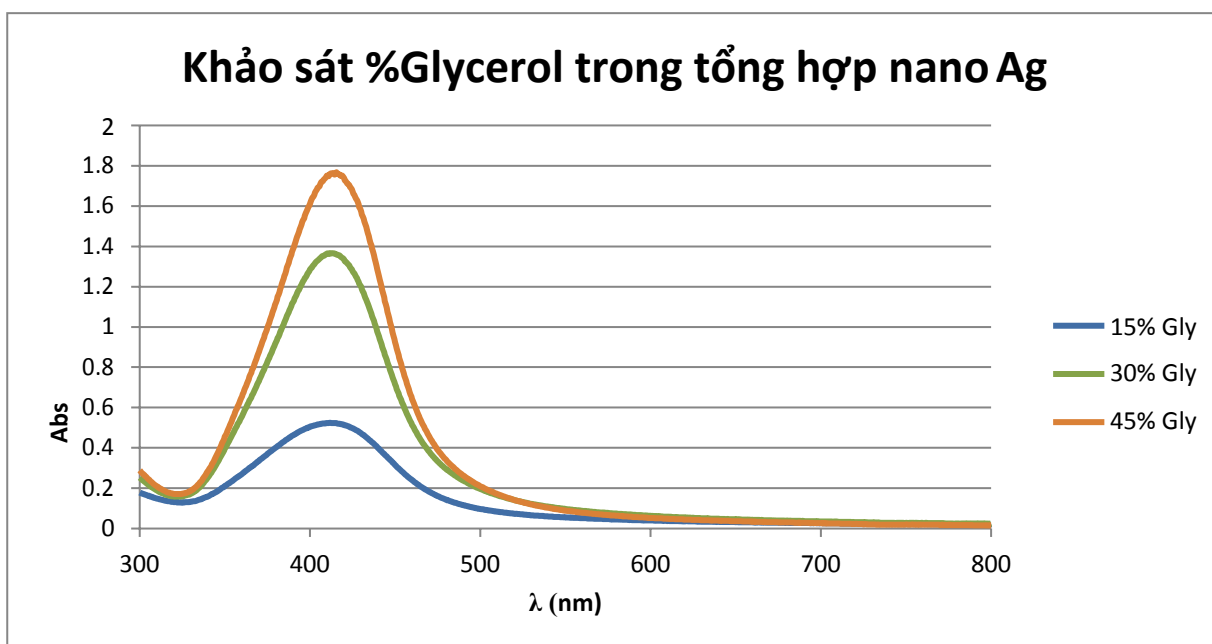
Thời gian (phút)	$\lambda$ (nm)	Abs
30	412	0.52
60	413.5	1.34
90	416	2.41
120	415	2.54

Ở thời điểm 60 phút, bảng 3.1 cho thấy độ hấp thu gấp khoảng 2 lần so với thời điểm 30 phút, và gần bằng khoảng 0.5 lần ở thời điểm 90 phút và 120 phút. Vì vậy, thời điểm 60 phút không thuận lợi cho việc khảo sát các phản ứng có động học lớn so với động học ở điều kiện đang khảo sát. Vì vậy, việc khảo sát ở thời điểm 30 phút là tốt nhất so với các khoảng thời gian khảo sát.

Quá trình nghiên cứu được khảo sát ban đầu với bước nhảy 15%, 30% và 45% glycerol thu được kết quả như bảng 3.2 và hình 3.1.

Bảng 3.2: Kết quả độ hấp thu cực đại của các mẫu khi khảo sát với bước nhảy 15% glycerol

Mẫu	$\lambda$ (nm)	Abs
15% Glycerol	412	0.52
30% Glycerol	412.5	1.37
45% Glycerol	415.5	1.77



Hình 3.1: Khảo sát hàm lượng Glycerol với bước nhảy 15%

Từ kết quả độ hấp thụ cho thấy, khi tăng hàm lượng Glycerol, cường độ hấp thụ tăng dần, tuy nhiên độ hấp thụ tăng mạnh từ mẫu 15%Gly (Abs = 0.52) sang mẫu 30%Gly (Abs = 1.37), sự chênh lệch về độ hấp thụ giữa mẫu 45%Gly (Abs = 1.77) và 30%Gly (Abs = 1.37) không quá lớn. Ngoài ra, khi tăng hàm lượng glycerol thì độ nhớt của hệ càng tăng (do tỷ trọng của Glyceol lớn do số lượng liên kết hydrogen liên phân tử lớn), có thể làm ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp nano Ag trên chất mang Carbon. Có thể gây ra sự tạo thành không đồng đều về kích thước của các hạt bạc trên chất mang carbon. Do đó, với hàm lượng khoảng 30% glycerol là điều kiện có thể chấp nhận được để thực hiện các quá trình khảo sát và tổng hợp nano bạc trên chất mang carbon.

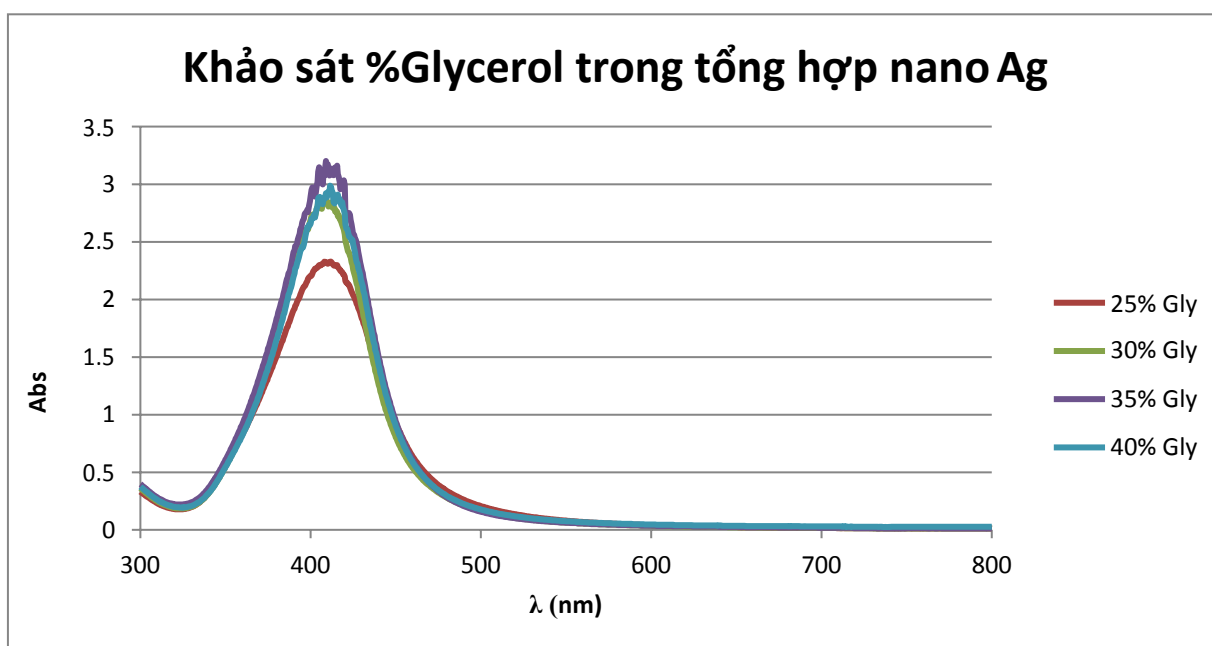
Qua đó, tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của glycerol với bước nhảy gần hơn và lân cận 30% glycerol. Ta thu được kết quả của các khảo sát với 25%, 30%, 35% và 40% glycerol.

Kết quả đo UV/VIS của các mẫu 30%, 35% và 40% tốt hơn so với 25%, cường độ hấp thụ không có sự khác biệt nhiều giữa 3 mẫu này thông qua bảng 3.3. Nên 30%

glycerol được chọn làm điều kiện cho các phản ứng khảo sát khác và cho quá trình tổng hợp nano bạc trên chất mang Carbon.

Bảng 3.3: Kết quả độ hấp thu cực đại của các mẫu khi khảo sát với bước nhảy 15% glycerol

Mẫu	$\lambda$ (nm)	Abs
25%Glycerol	411.5	2.33
30%Glycerol	408.5	2.88
35%Glycerol	409	3.20
40%Glycerol	411.5	2.99



Hình 3.2: Kết quả khảo sát %Glycerol trong tổng hợp nano bạc với bước nhảy 5% đo bằng UV/VIS

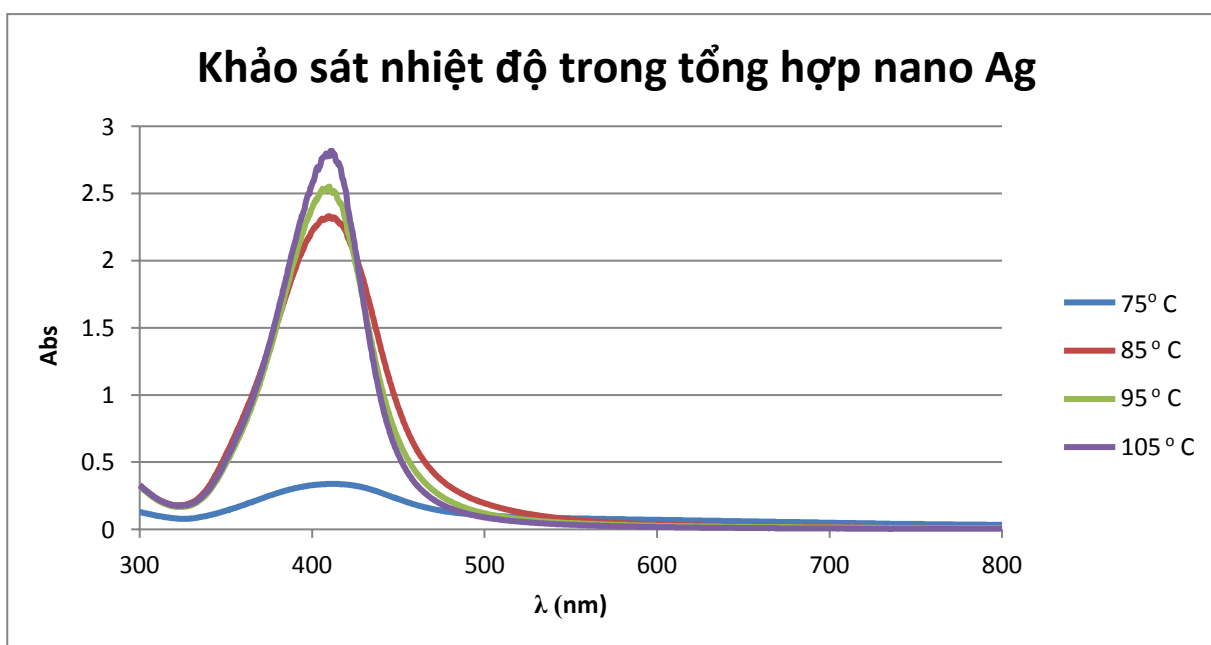
### 3.1.2. Khảo sát nhiệt độ phản ứng

Quá trình tổng hợp nano bạc được khảo sát theo nhiệt độ phản ứng, với các giá trị 75°C, 85°C, 95°C và 105°C. Kết quả thu được từ UV/VIS cho thấy, khi nhiệt độ tăng thì phản ứng trong thời gian 30 phút có cường độ hấp thu ở bước sóng đặc trưng tăng. Các giá trị độ hấp thu của các mẫu được khảo sát ở 85°C, 95°C và 105°C không

có sự chênh lệch nhiều về độ hấp thu, nhưng cao hơn nhiều so với mẫu được thực hiện ở 75°C. Do đó, 95°C được chọn làm điều kiện cho quá trình khảo sát tổng hợp nano bạc. Với điều kiện ở 105°C được lựa chọn để thực hiện quá trình tổng hợp nano bạc trên chất mang carbon.

Bảng 3.4: Kết quả độ hấp thu cực đại của các mẫu khi khảo sát theo nhiệt độ

Nhiệt độ (°C)	$\lambda$ (nm)	Abs
75	414	0.34
85	410	2.33
95	410	2.55
105	411.5	2.82



Hình 3.3: Kết quả khảo sát nhiệt độ tổng hợp phản ứng trong tổng hợp nano bạc được đo bằng UV/VIS

### 3.1.3. Khảo sát hàm lượng TSC

Tiến hành khảo sát quá trình tổng hợp nano bạc với 30%Glycerol, nhiệt độ 95°C và thời gian 30 phút với sự thay đổi tỷ lệ giữa nồng độ TSC so với nồng độ bạc. Sau khi phản ứng mang đi đo UV/VIS, kết quả thu được như hình 3.4. Từ kết quả cho thấy, khi nồng độ TSC bằng 0, thì không hề có bất kỳ peak hấp thu nào, vậy nên phản ứng không xảy ra ở điều kiện thí nghiệm. Khi không có TSC, việc không xuất hiện bất

kỳ peak hấp thu nào trong khoảng từ 300 – 800nm chứng tỏ độ hấp thu ở bước sóng đặc trưng khoảng 400nm không phải của glycerol và ion  $Ag^+$ .

Dựa vào bảng 3.5. Khi có sự xuất hiện của TSC, với nồng độ gấp đôi nồng độ Ag, thì phản ứng tổng hợp nano bạc xảy ra, nhưng độ hấp thu thấp hơn nhiều lần (khoảng 5 lần) so với các mẫu có hàm lượng TSC cao hơn. Các mẫu 6TSC, 8TSC và 10TSC có giá trị gần như nhau về độ hấp thu và cao hơn mẫu 4TSC, nhưng không nhiều. Khi nồng độ TSC tăng ở các mẫu 6TSC, 8TSC và 10TSC, nhưng độ hấp thu không có sự thay đổi, chứng tỏ độ hấp thu ở bước sóng đặc trưng khoảng 400nm không liên quan đến nồng độ của TSC mà là của nano bạc.

Bảng 3.5: Kết quả độ hấp thu cực đại của các mẫu khi khảo sát theo tỷ lệ TSC : Ag

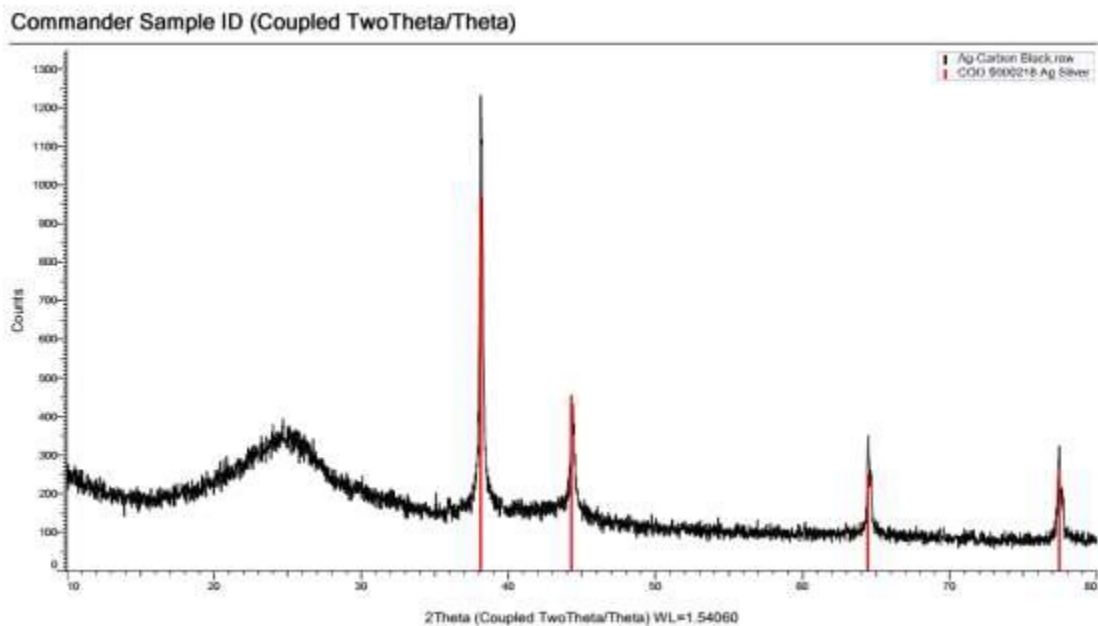
Mẫu	$\lambda$ (nm)	Abs
0TSC		0.01
2TSC	412	0.52
4TSC	413	2.64
6TSC	413.5	3.10
8TSC	410.5	3.20
10TSC	411.5	3.01

### 3.2. Kết quả tổng hợp nano Ag/C xử lý

#### 3.2.1. Kết quả XRD

Sản phẩm mẫu rắn của mẫu Ag/carbon trong môi trường pH 5, được phân tích bằng XRD, thu được giản đồ XRD như hình 3.8, dựa vào thư viện phổ chuẩn của bạc kim loại. Giản đồ chứng minh sự có mặt của bạc kim loại bên trong mẫu rắn.





Hình 3.4: Giản đồ XRD (màu đen) và các peak chuẩn của bạc (màu đỏ)

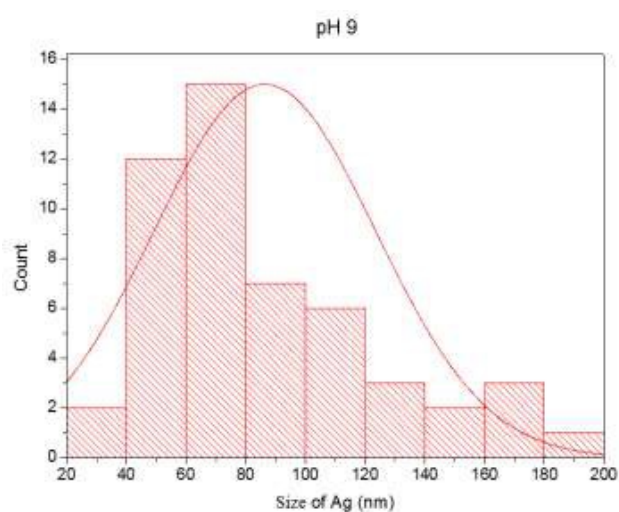
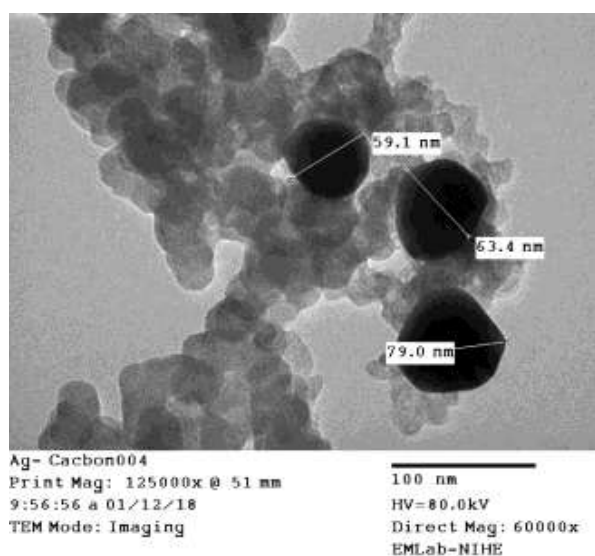
### 3.2.2. Kết quả TEM

Kết quả phân tích TEM của các mẫu Ag/C được tổng hợp trong các môi trường pH khác nhau cho thấy, những hình ảnh nhạt màu của carbon, những hình ảnh có màu đen đậm là của những tinh thể bạc, do số proton của Ag ( $Z = 47$ ) lớn hơn số proton của C ( $Z = 6$ ) dưới chế độ ảnh trường sáng. Thông qua phần mềm Microsoft Visio để đo kích thước hạt và phần mềm Origin để thống kê các kích thước của nano bạc.

Từ kết quả phân tích TEM được biểu diễn trong bảng 3.6 cho thấy, nhìn chung thì các hạt bạc được tổng hợp với kích thước rất lớn, tuy nhiên, kích thước vẫn dưới 100nm. Với mẫu Ag/Carbon được tổng hợp trong môi trường pH 5 và pH 6.75 có kích thước trung bình bằng nhau và nhỏ hơn so với mẫu được tổng hợp trong môi trường pH 9 và pH 11. Với mẫu pH 9 và pH 11, kích thước hạt trung bình cũng không chênh lệch nhiều. Với mẫu pH 9, kích thước hạt phân bố trong khoảng từ 40nm – 80nm chiếm ưu thế. Với mẫu pH 11, kích thước hạt phân bố trong khoảng từ 60nm – 100nm chiếm ưu thế (xem thêm ở phụ lục 4).

Bảng 3.6: Kết quả phân tích TEM

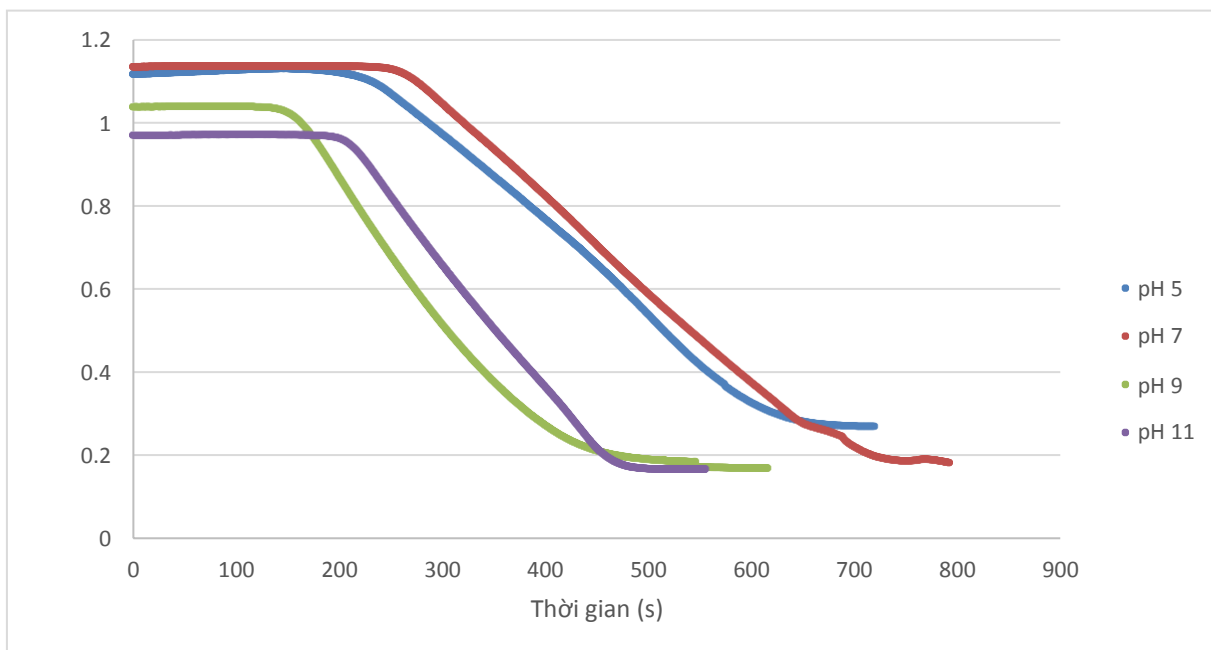
STT	Tên mẫu	Môi trường pH trong tổng hợp	Kích thước trung bình của hạt bạc (nm)	Số lượng hạt bạc thống kê
1	pH 5	5	50	9
2	pH 7	6.75	50	18
3	pH 9	9	90	51
4	pH 11	11	80	50



Hình 3.5: Ảnh TEM của Ag/C của mẫu pH 9 bên trái và đồ thị thống kê kích thước hạt bạc bên phải

### 3.2.3. Kết quả đo hoạt tính xúc tác bằng phương pháp UV/VIS

Kết quả đo độ hấp thụ UV/VIS ở bước sóng 400nm theo thời gian của ion 4- nitrophenolate với các mẫu xúc tác được tổng hợp trong các môi trường pH khác nhau được biểu diễn ở hình 3.6.



Hình 3.6: Kết quả đo độ hấp thu Abs theo thời gian ở bước sóng 400nm của các mẫu xúc tác pH 5, pH 7, pH 9 và pH 11.

Từ kết quả như hình 3.7 cho thấy, thời gian kể từ lúc độ hấp thu Abs bắt đầu giảm cho tới khi không còn thay đổi nhiều theo thời gian của mẫu xúc tác được tổng hợp trong môi trường pH 9 và pH 11 tương đương nhau (khoảng 200s), thời gian có phần ngắn hơn đối với hai mẫu xúc tác được tổng hợp trong môi trường pH 5 và pH 6.75. Với mẫu pH 5 và pH 7 thì tương đương nhau (khoảng 300s).

Kết quả khảo sát đồng học của mỗi mẫu xúc tác được thực hiện từ 3 – 5 lần, tiến hành dựng đồ thị  $\ln(\text{Abs})$  theo thời gian trong khoảng từ 60% Abs đến 40% Abs, vì ở giai đoạn đầu sau khi quá trình hấp phụ tác chất của xúc tác xảy ra, hoạt tính xúc tác vẫn chưa ổn định, việc khảo sát từ khoảng 60% Abs để đảm bảo những tâm hoạt động bị ngộ độc sau vài lượt xúc tác không làm ảnh hưởng đến kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác chung của cả quá trình. Nếu tiến hành khảo sát tới thời gian cuối của phản ứng, thì có sự ảnh hưởng nhiều bởi quá trình khuếch tán, vì lúc này, nồng độ chất sản phẩm tương đối cao, làm cho quá trình giải hấp phụ sản phẩm có tốc độ chậm, ảnh hưởng đến kết quả khảo sát. Giá trị hằng số tốc độ k được xác định thông qua phương trình (1).

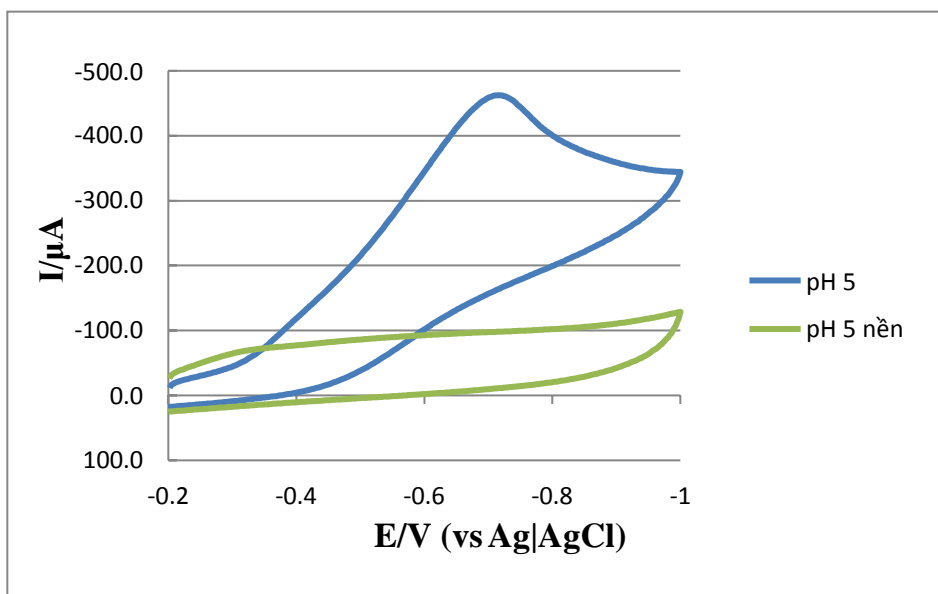
Từ các kết quả tính toán hằng số tốc độ phản ứng được biểu diễn ở phụ lục 3, bảng 3.7 cho thấy, hằng số tốc độ  $k$  của mẫu pH 9 ( $k = 5.52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) và pH 11 ( $k = 5.77 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) là tốt nhất và tương đương nhau. Ở mẫu pH 9 và pH 11 có hằng số tốc độ  $k$  lớn hơn so với mẫu pH 5 ( $k = 4.57 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Xúc tác có hoạt tính thấp nhất là mẫu pH 7 ( $k = 3.62 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

Bảng 3.7: Kết quả sau tính toán các giá trị hằng số tốc độ  $k$  khi khảo sát động học phản ứng xúc tác khử 4-NP bằng  $\text{NaBH}_4$  (được biểu diễn trong phụ lục 3)

Tên mẫu	Giá trị hằng số tốc độ $k$ ( $\times 10^{-3}$ ) ( $\text{s}^{-1}$ )
pH 5	4.57
pH 7	3.62
pH 9	5.52
pH 11	5.77

#### 3.2.4. Kết quả đo hoạt tính xúc tác bằng phương pháp CV

Quét thế vòng tuần hoàn (CV) là kỹ thuật điện hóa rất phổ biến để xác định nhiều thông tin định lượng về phản ứng điện hóa. Một trong những thế mạnh của phương pháp CV là cung cấp thông tin về động học của phản ứng chuyển điện tích dị pha và động học của phản ứng hóa học hoặc quá trình hấp phụ. Với phương pháp CV, ta tiến hành quét thế về phía âm khi khảo sát hoạt tính xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol tại cathode. Trong môi trường  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.1M (pH  $\sim$  5), mẫu xúc tác được dán lên điện cực glassy carbon, tiến hành quét hoạt hóa bề mặt (hay quét nền) bằng CV, sau đó cho 4-nitrophenol vào và tiến hành quét CV. Kết quả với mẫu pH 5 thu được như hình 3.7:

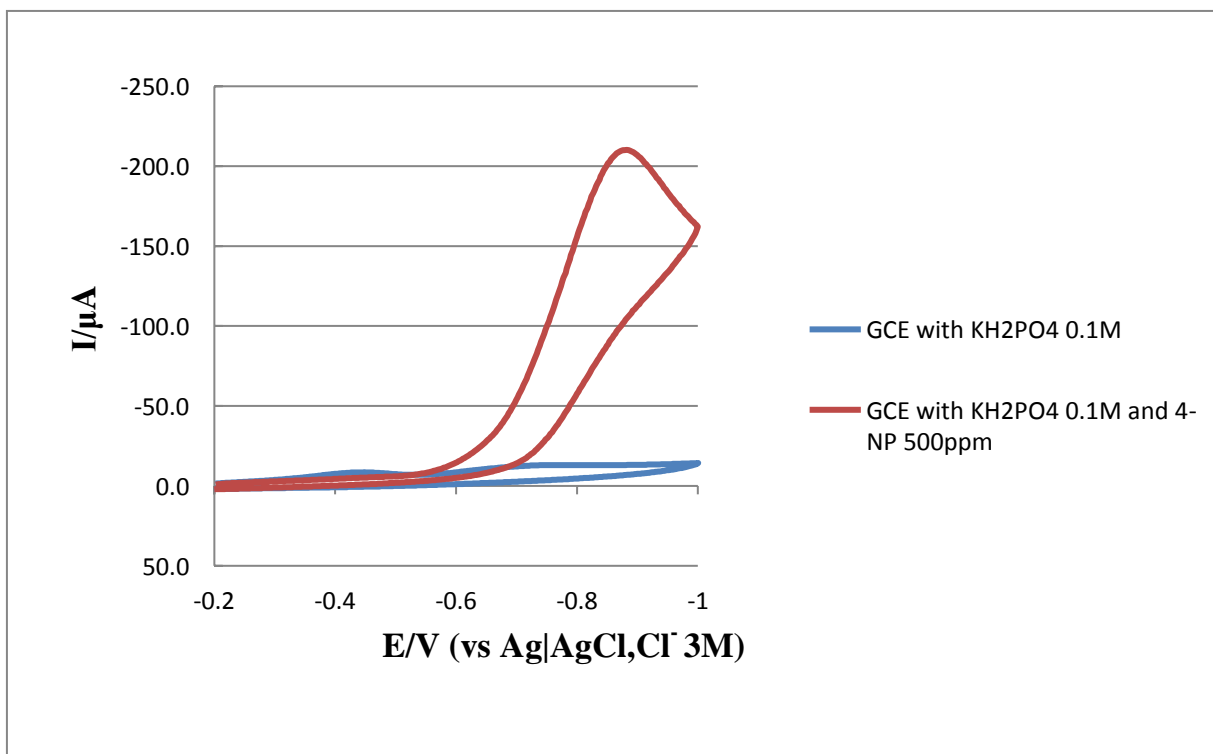


Hình 3.7: Đồ thị dòng – thế của CV với mẫu xúc tác pH 5 với hai trường hợp có mặt 4-NP và không có mặt 4-NP.

Ở đường quét nền trong môi trường đệm acid  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , độ lớn cường độ dòng không có peak như với đường CV của mẫu pH 5 khi có mặt 4-nitrophenol. Chứng tỏ, dòng cathode có peak tại  $E = (-0.7) \text{ V}$  (so với  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ) là của việc chuyển electron từ bề mặt mẫu xúc tác trên điện cực cathode đến chất bị khử là 4-nitrophenol. Bởi vì khi chưa có sự xuất hiện của 4-nitrophenol, dòng tại cathode hầu như rất thấp và không có peak đặc trưng, việc này có thể sinh ra do quá trình khử  $\text{H}_2\text{O}$  thành  $\text{H}_2$ , nhưng dòng cathode rất thấp so với khi có mặt 4-nitrophenol. Kết quả cũng tương tự với các mẫu xúc tác khác. Ở hình 3.8, với điện cực GCE, khi không có sự có mặt của 4-nitrophenol, đồ thị dòng – thế cũng không có sự xuất hiện của peak đặc trưng, nhưng khi 4-nitrophenol được thêm vào thì có sự xuất hiện dòng cathode dạng peak đặc trưng tại  $E = (-0.9) \text{ V}$  (so với  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ).

Cường độ dòng cathode của đồ thị dòng – thế đặc trưng cho động học phản ứng khử 4-nitrophenol hay nó đặc trưng cho hoạt tính xúc tác của các mẫu xúc tác đang khảo sát. Từ hình 3.9, chúng tôi thấy rằng cường độ dòng cathode của mẫu pH 5 là tốt nhất ở điều kiện khảo sát. Hình CV cho thấy, khi quét thế âm dần (từ  $-0.2\text{V}$  đến  $-1.0\text{V}$ ), dòng cathode xuất hiện khi điện tử từ điện cực đủ năng lượng để khử 4-

nitrophenol. Dòng cathode tăng nhanh khi quét thế về phía âm dần sau đó giảm dần, khi quét thế về phía dương (từ -1.0V đến -0.2V) thì không thấy peak ở dòng cathode xuất hiện nữa, nguyên nhân do chất oxi hóa là 4-nitrophenol tại vùng gần bề mặt điện cực triệt tiêu dần do quá trình quét thế về phía âm (từ -0.2V đến -1.0V) đã khử 4-nitrophenol.



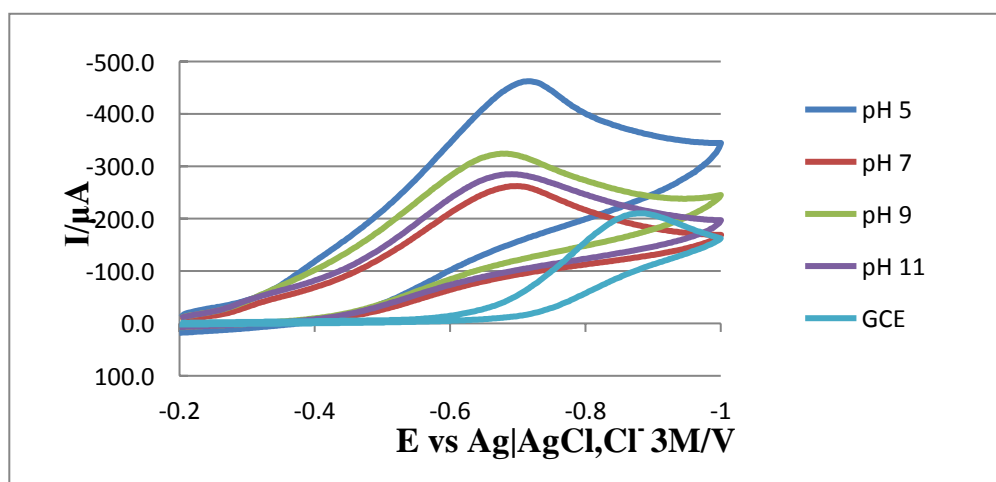
Hình 3.8: Đồ thị dòng – thế của CV với điện cực GCE với hai trường hợp có mặt 4-NP và không có mặt 4-NP

Giá trị dòng cathode được xác định từ chiều cao peak thông qua phần mềm NOVA 1.10, bằng cách lấy chiều cao từ đỉnh dòng cathode đến đường nền, đường nền được xác định bằng cách lấy tuyến tính đường cong vùng thế trước khi phản ứng khử 4-nitrophenol xảy ra. Chiều cao peak của các mẫu phản ánh hoạt tính xúc tác của các mẫu xúc tác được khảo sát. Qua bảng 3.8, chúng tôi xác định được rằng mẫu xúc tác pH 5 có giá trị tốt nhất trong điều kiện khảo sát, độ lớn của động học xúc tác của mẫu pH 5 gấp khoảng 1.5 lần so với các mẫu xúc tác khác. Với các mẫu xúc tác khác, cụ thể là mẫu pH 7, pH 9 và pH 11 có giá trị tương đương nhau. Ngoài ra, động học xúc tác của các mẫu xúc tác pH 5 gấp khoảng 2.5 lần so với điện cực GCE, các mẫu xúc tác còn lại có giá trị động học gần gấp đôi so với điện cực GCE. Hơn nữa, thế điện hóa

của điện cực GCE để xảy ra quá trình khử 4-nitrophenol là -0.9V âm hơn so với GCE được dán các mẫu xúc tác nano Ag/C.

Bảng 3.8: Bảng kết quả cường độ dòng cathode của các mẫu xúc tác và điện cực GCE

Tên mẫu	Cường độ dòng cathode ( $\mu\text{A}$ )
GCE	-86.8
pH 5	-225.5
pH 7	-152.6
pH 9	-168.6
pH 11	-152.9



Hình 3.9: Giảm đồ CV của các mẫu khảo sát và GCE khi khảo sát điện cực đơn khử 4-NP

### 3.2.5. Kết quả đo độ bền xúc tác

Độ bền xúc tác được nghiên cứu bằng cách cho phản ứng khử 4-nitrophenol được lập lại ngay sau khi phản ứng xúc tác hoàn thành một cách nhiều lần.

Để so sánh độ bền của 2 mẫu xúc tác, ta tiến hành tính toán từ các giá trị hằng số tốc độ  $k$  ( $\text{s}^{-1}$ ) như sau:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} = A$$

Với  $k_1$ ,  $k_2$  lần lượt là hằng số tốc độ phản ứng khử 4-nitrophenol khi có mặt mẫu xúc tác 1 và mẫu xúc tác 2.

$t_1$ ,  $t_2$  lần lượt là thời gian hoàn thành phản ứng khử 4-nitrophenol khi có mặt mẫu xúc tác 1 và mẫu xúc tác 2.

A là kết quả dự đoán ban đầu từ các giá trị kết quả hằng số tốc độ phản ứng. Khi khảo sát độ bền, ta tiến hành đo thời gian kết thúc phản ứng, rồi lặp lại phản ứng và ghi nhận thời gian khi kết thúc phản ứng. Nếu A tăng sau mỗi lần phản ứng, tức hằng số tốc độ  $k_1$  giảm nhiều hơn  $k_2$  hay độ bền xúc tác của mẫu 1 kém hơn độ bền xúc tác của mẫu 2, ngược lại A giảm sau mỗi lần phản ứng thì hằng số tốc độ  $k_1$  giảm ít hơn  $k_2$  hay độ bền của mẫu xúc tác 1 tốt hơn độ bền xúc tác 2.

Từ lập luận trên và tiến hành tính toán, ta thu được bảng sau:

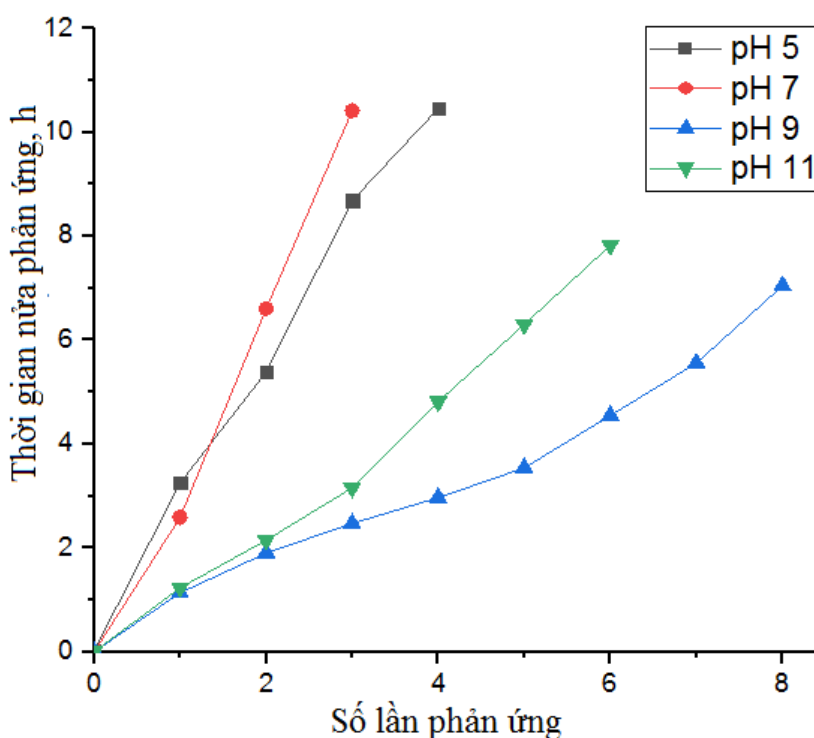
Bảng 3.9. Bảng tính toán các giá trị A

Tỷ lệ hằng số tốc độ	Giá trị	Tỷ lệ thời gian sau phản ứng lần 1	Tỷ lệ thời gian sau phản ứng lần 2	Tỷ lệ thời gian sau phản ứng lần 3
pH11/pH9	1,045	0,92	0,88	0,79
pH11/pH7	1,593	2,08	3,07	3,30
pH11/pH5	1,262	2,60	2,51	2,76

Từ kết quả ở bảng 3.9 ta thấy rằng, sau phản ứng khử 4-nitrophenol lần 1, tỷ lệ  $k_{pH 11} / k_{pH 9}$  giảm từ 1.045 xuống còn 0.92, nên  $k_{pH 11}$  giảm nhiều hơn  $k_{pH 9}$ , vì vậy xúc tác mẫu pH 11 có độ bền kém hơn xúc tác mẫu pH 9, sau phản ứng lần 2, lần 3 thì tỷ lệ  $k_{pH 11} / k_{pH 9}$  càng giảm xuống còn 0.884 và 0.787, càng chứng tỏ mẫu pH 11 có độ bền kém hơn mẫu pH 9 khi sử dụng làm xúc tác. Tỷ lệ  $k_{pH 11} / k_{pH 7}$  tăng từ 1.593 lên 2.08 sau phản ứng khử 4-nitrophenol lần 1, rồi tăng tiếp lên 3.068 sau phản ứng khử 4-nitrophenol lần 2, rồi tăng tiếp lên 3.302 sau phản ứng khử 4-nitrophenol lần 3, từ đó cho thấy, tỷ lệ  $k_{pH 11} / k_{pH 7}$  tăng sau nhiều lần lặp lại phản ứng khử 4-nitrophenol, chứng tỏ  $k_{pH 11}$  giảm ít hơn  $k_{pH 7}$  sau nhiều lần lặp lại phản ứng, vì vậy độ bền của mẫu pH 11 tốt hơn mẫu pH 7. Đối với mẫu pH 5 cũng tương tự. Từ đó, ta thu được kết quả rằng, mẫu pH 9 có độ bền tốt nhất khi ứng dụng cho xúc tác, kế đó là mẫu pH 11, còn



mẫu xúc tác pH 5 và pH 7 là kém nhất.



Hình 3.10. Ảnh hưởng của số lần tái sử dụng xúc tác Ag/C đến thời gian bán hủy của phản ứng

#### 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Trong nghiên cứu này, hạt nano Ag đã được gắn lên bề mặt Carbon black hoạt hóa để làm xúc tác cho phản ứng khử 4-nitrophenol. Tối ưu hóa từng yếu tố một đã tìm ra điều kiện phù hợp để điều chế nano Ag với hàm lượng cao: nồng độ glycerol 35% (w/w), nhiệt độ 105 oC, thời gian phản ứng 120 phút, tỉ lệ citrate/Ag<sup>+</sup> (w/w) = 6. Nano Ag sinh ra được hấp phụ lên bề mặt carbon black đã hoạt hóa bằng acid nitric. Các phương pháp phổ XRD và TEM đã xác nhận sự có mặt và kích thước của hạt nano Ag trên bề mặt carbon black. Vật liệu Ag/C có thể hiện hoạt tính xúc tác khử 4-nitrophenol trong điều kiện chất khử NaBH<sub>4</sub> lẫn trong điều kiện khử điện hóa. Xúc tác Ag/C điều chế trong môi trường kiềm thể hiện hoạt tính xúc tác và khả năng tái sử dụng cao hơn.

Kiến nghị về hướng nghiên cứu tiếp theo:

- Đánh giá sự khác biệt về cấu trúc của xúc tác Ag/C trong điều kiện điều chế pH khác nhau, cũng như nguyên nhân, nhằm tìm hướng cải thiện hoạt tính và khả năng tái sử dụng xúc tác.
- Nghiên cứu sâu hơn ứng dụng khả năng khử điện hóa 4-nitrophenol với xúc tác Ag/C thu được.

- Thử nghiệm hoạt tính xúc tác của vật liệu Ag/C trên một phổ phản ứng rộng hơn, cũng như đánh giá các tính chất khác như khả năng diệt vi sinh vật.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

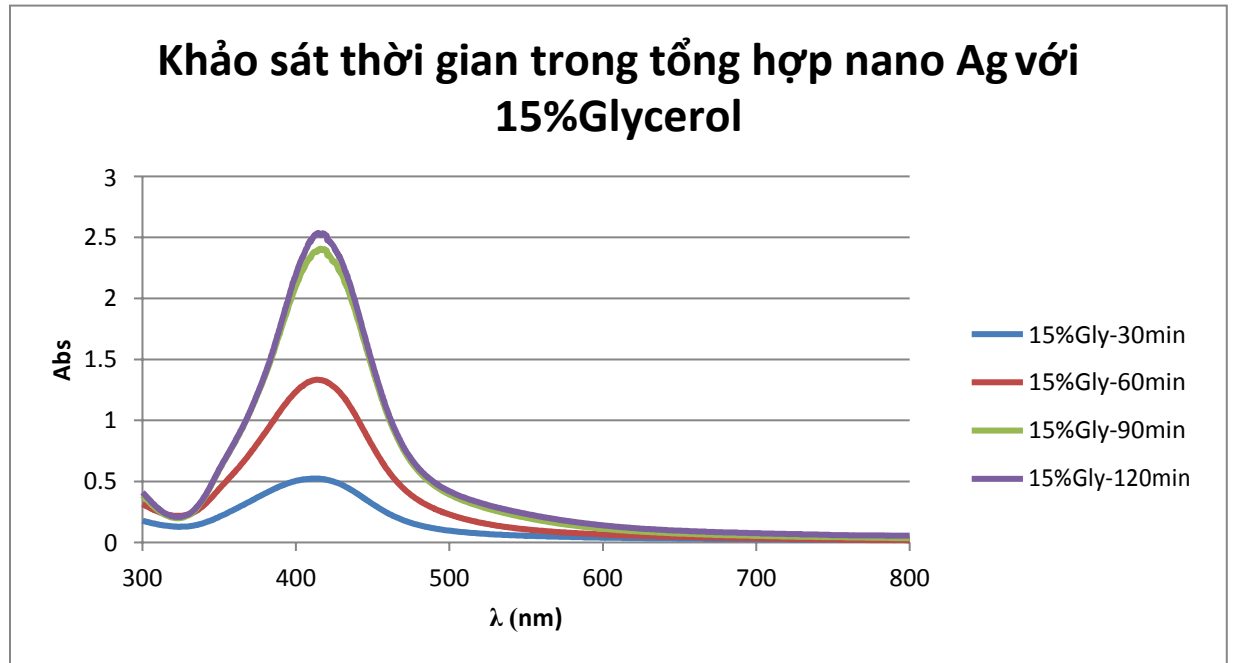
1. Man Wang, Di Tian, Panpan Tian, Liangjie Yuan, *Synthesis of micron-SiO<sub>2</sub>@nano-Ag particles and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction*, Applied Surface Science, 283, p 389-395 (2013).
2. Woo Kyung Jung , Hye Cheong Koo, Ki Woo Kim<sup>3</sup>, Sook Shin<sup>1</sup>, So Hyun Kim<sup>1</sup> and Yong Ho Park, Appl. Environ. Microbiol. April 2008 vol. 74 no. 7 2171-2178.
3. Morones JR<sup>1</sup>, Elechiguerra JL, Camacho A, Holt K, Kouri JB, Ramírez JT, Yacaman MJ. Nanotechnology, 2005 Oct, 16(10), 2346-53.
4. Xiao-Yun Dong , Zi-Wei Gao , Ke-Fang Yang , Wei-Qiang Zhang , Li-Wen Xu, *Nanosilver As A New Generation of Silver Catalysts in Organic Transformations for Efficient Synthesis of Fine Chemicals*, Catalysis Science and Technology, 5, p 2554-2574 (2015).
5. Det Teknisk- Naturvidenskabelige Fakultet, *Projet N344 Silver Nanoparticles*, Institute for Physics and Nanotechnology – Aalborg University (2006).
6. P. Chen, L. Song, Y. Liu, Y. Fang, *Synthesis of silver nanoparticles by  $\gamma$ -ray irradiation in acetic water solution containing chitosan*, Radiation Physics and Chemistry, 76(7) , p 1165-1168, (2007).
7. Padmaja Sudhakar , Harnish Soni, *Catalytic reduction of Nitrophenols using silver nanoparticles-supported activated carbon derived from agro-waste*, J. Environmental Chemical Engineering, 6(1), p 28 – 36 (2017).
8. Junsong Guo, Andrew Hsu, Deryn Chu, and Rongrong Chen, *Improving Oxygen Reduction Reaction Activities on Carbon-Supported Ag Nanoparticles in Alkaline Solutions*, The Journal of Physical Chemistry C, 114, p 4324-4330 (2010).
9. Yong Zuo, Ji-Ming Song, He-Lin Niu, Chang-Jie Mao, Sheng-Yi Zhang and Yu-Hua Shen, *Synthesis of TiO<sub>2</sub>-loaded Co<sub>0.85</sub>Se thinfilms with heterostructure and their enhanced catalytic activity for p-nitrophenol*

*reduction and hydrazine hydrate decomposition*, IOPscience Nanotechnology, 27, 145701 (2016).

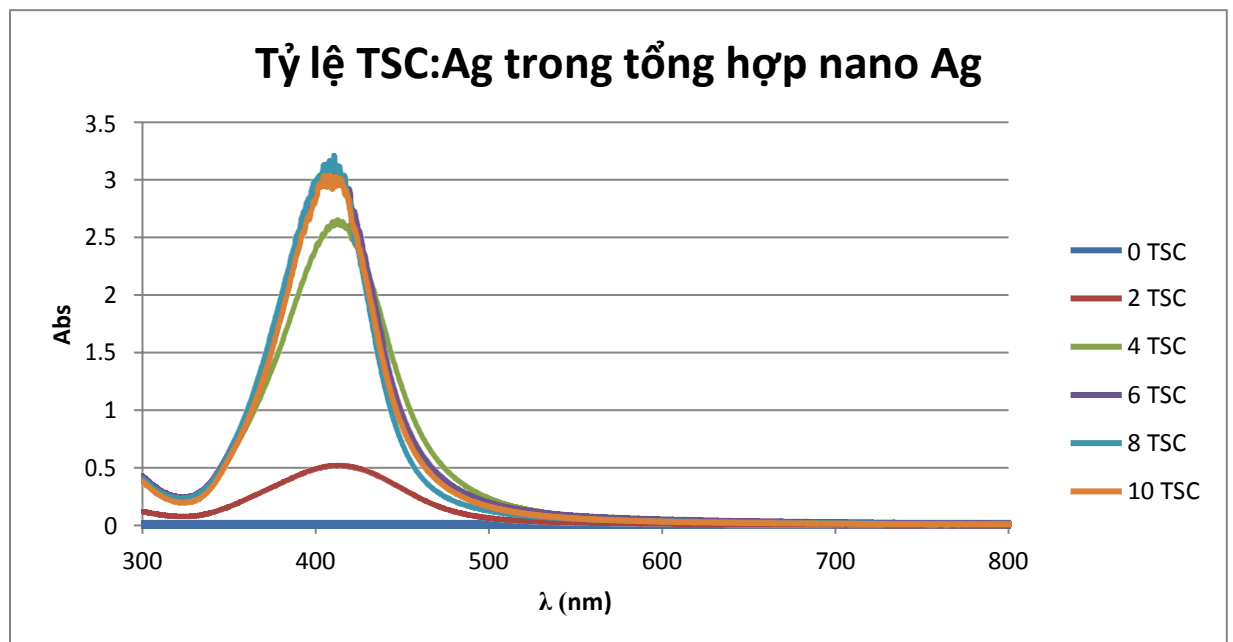
10. Fu Yang, Bangbang Wang, Hang Su, Shijian Zhou, Yan Kong, *Facilely self-reduced generation of Ag nanowires in the confined reductive siliceous nanopores and its catalytic reduction property*, Journal of Alloys and Compounds, 719, p 30-41 (2017).

## PHỤ LỤC

### Phụ lục 1: Kết quả đo UV/VIS khi khảo sát điều kiện tổng hợp phản ứng.



Hình 1: Kết quả đo UV/VIS của mẫu 15%Glycerol khảo sát theo thời gian phản ứng

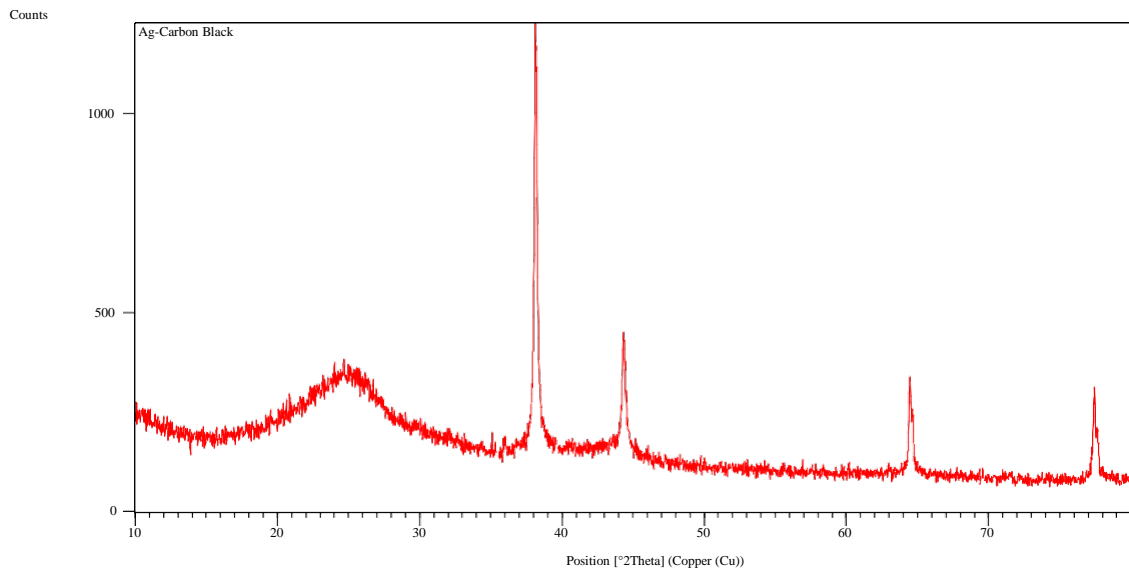


Hình 2: Kết quả khảo sát tỷ lệ TSC với Ag được đo bằng UV/VIS

## Phụ lục 2: Kết quả XRD

Dataset Name	Ag-Carbon Black
File name	G:\Ag-Carbon Black.raw
Comment	Scan Mode: Continuous scan mode Scan Type: Locked Coupled Goniometer Stage: Phi Goniometer Control: Diffractometer Controller only Sample Changer: Unknown Sample Changer Measurement Flag: Already measured Sync. Axis: Unknown Sync Axis Beam Optics: Unknown Beam Optics Flag Monochromator: Unknown Monochromator Analyzer: Unknown Analyzer
Measurement Date / Time	1/11/2018 8:04:15 AM
Raw Data Origin (.RAW)	BRUKER-binary V4
Scan Axis	Gonio
Start Position [ $^{\circ}$ 2Th.]	10.0000
End Position [ $^{\circ}$ 2Th.]	79.9960
Step Size [ $^{\circ}$ 2Th.]	0.0190
Scan Step Time [s]	82.9471
Offset [ $^{\circ}$ 2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [ $^{\circ}$ ]	9999.0000
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	0.1000
Measurement Temperature [ $^{\circ}$ C]	25.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [ $\text{\AA}$ ]	1.54060
K-Alpha2 [ $\text{\AA}$ ]	1.54443
K-Beta [ $\text{\AA}$ ]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000

Generator Settings	40 mA, 40 kV
Diffractometer Type	Theta/Theta
Diffractometer Number	0
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No



Insert Measurement:

- File name = Ag-Carbon Black.raw
- Modification time = "1/22/2018 3:13:36 PM"
- Modification editor =
- "Admin" Interpolate Step Size:
  - Step Size = "Derived"
  - Modification time = "11/1/2006"
  - Modification editor = "PANalytical"

**Phụ lục 3: Kết quả tính toán hằng số k trong khảo sát bằng phương pháp UV/VIS**

Bảng 4: Các giá trị hằng số k tính được ở các lần thí nghiệm khác nhau của mẫu xúc tác pH 5

ST T	Kết quả k ( $10^{-3}s^{-1}$ )	Giá trị k trung bình ( $10^{-3}s^{-1}$ )
1	5.26	4.57
2	4.49	
3	4.53	
4	3.99	

Bảng 3: Các giá trị hằng số k tính được ở các lần thí nghiệm khác nhau của mẫu xúc tác pH 7

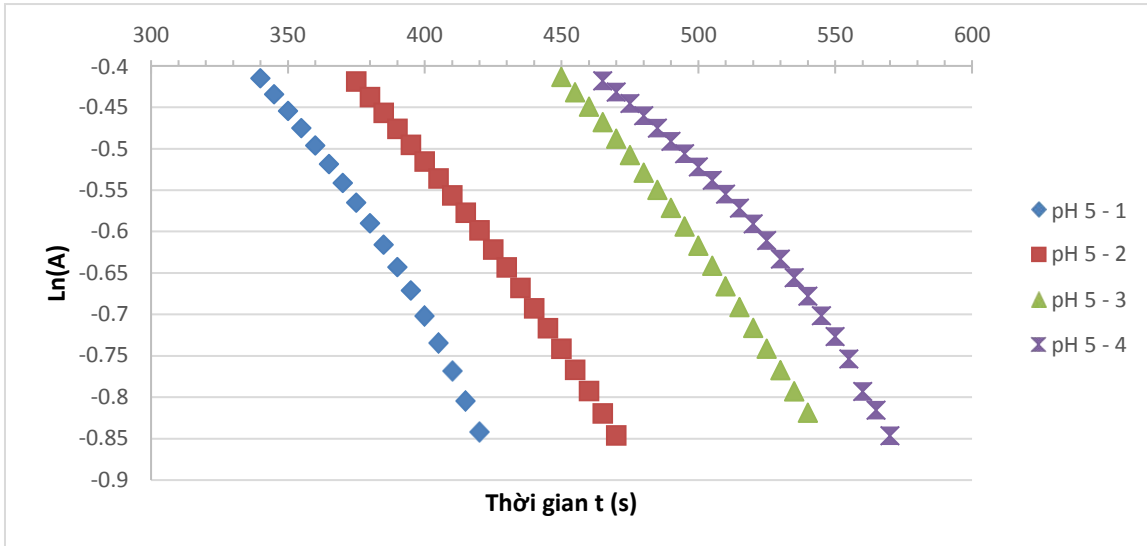
ST T	Kết quả k ( $10^{-3}s^{-1}$ )	Giá trị k trung bình ( $10^{-3}s^{-1}$ )
1	4.52	3.62
2	4.1	
3	3.93	
4	2.61	
5	2.93	

Bảng 2: Các giá trị hằng số k tính được ở các lần thí nghiệm khác nhau của mẫu xúc tác pH 9

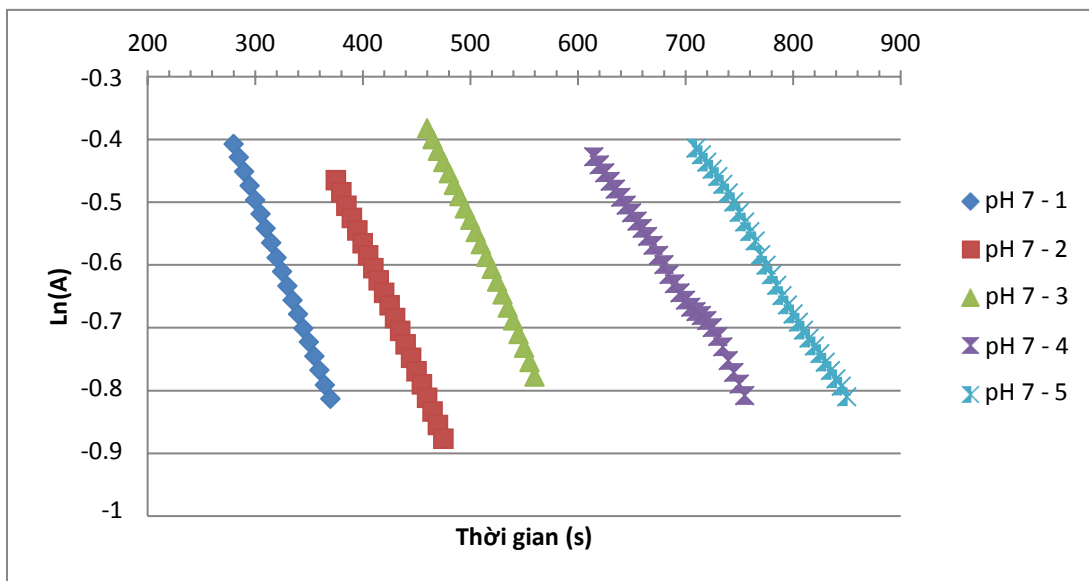
ST T	Kết quả k ( $10^{-3}s^{-1}$ )	Giá trị k trung bình ( $10^{-3}s^{-1}$ )
1	6.09	5.52
2	5.92	
3	5.15	
4	4.93	

Bảng 1: Các giá trị hằng số k tính được ở các lần thí nghiệm khác nhau của mẫu xúc tác pH 11

ST T	Kết quả k ( $10^{-3}s^{-1}$ )	Giá trị k trung bình ( $10^{-3}s^{-1}$ )
1	4.46	5.77
2	6.79	
3	6.05	

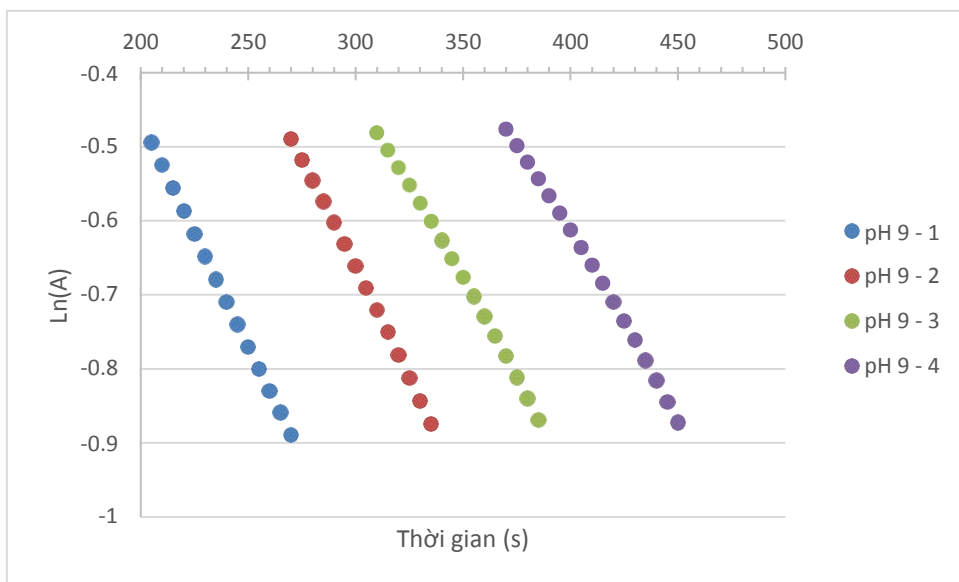


Hình 1: Đồ thị  $\ln(A)$  theo  $t$  của mẫu pH 5 trong xúc tác phản ứng khử 4-NP bằng  $\text{NaBH}_4$

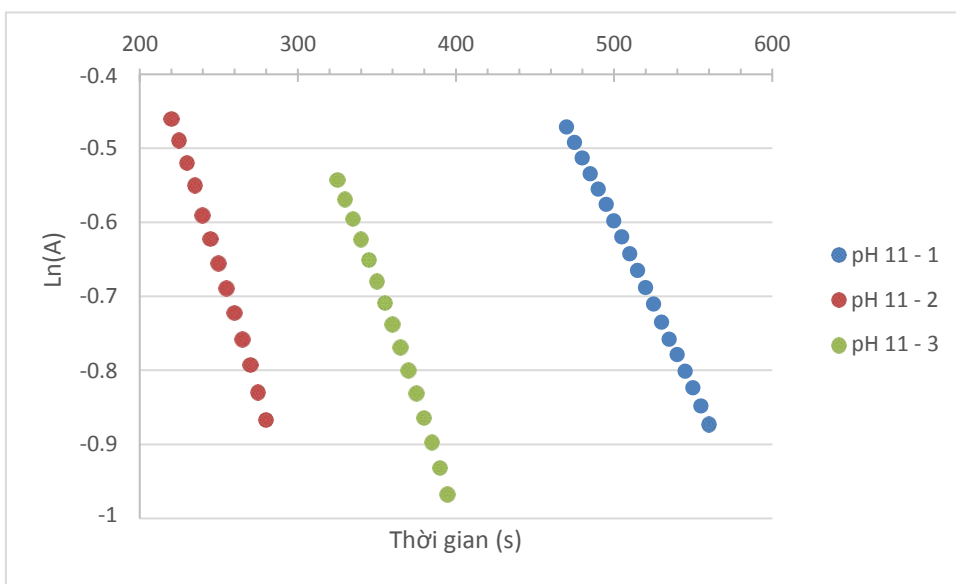


Hình 2: Đồ thị  $\ln(A)$  theo  $t$  của mẫu pH 7 trong xúc tác phản ứng khử 4-NP bằng  $\text{NaBH}_4$



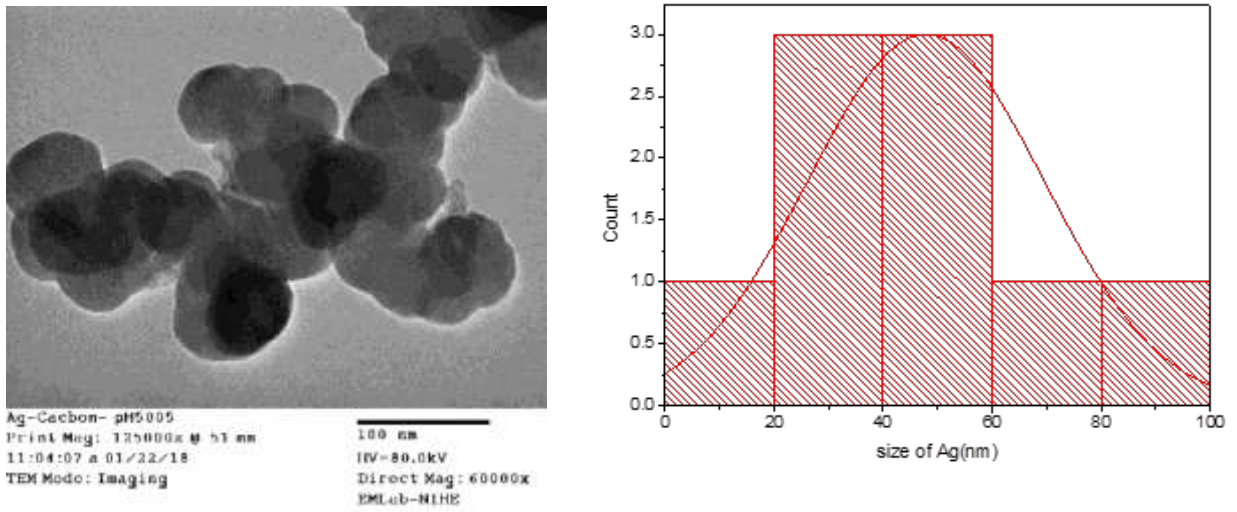


Hình 3: Đồ thị  $\ln(A)$  theo  $t$  của mẫu pH 9 trong xúc tác phản ứng khử 4-NP bằng  $\text{NaBH}_4$

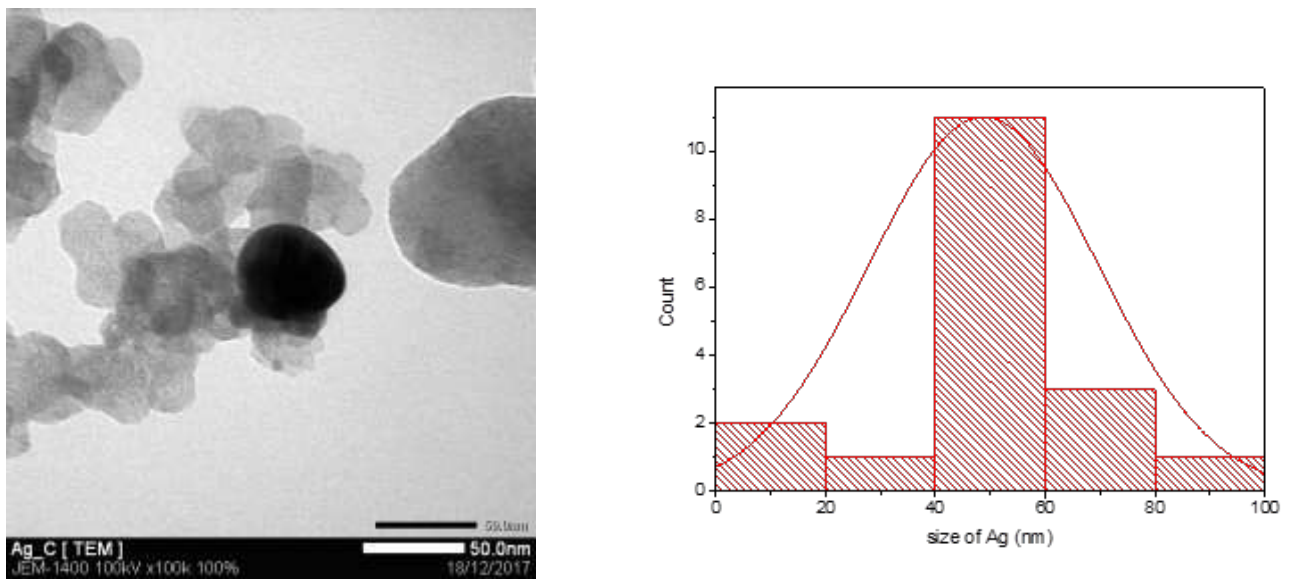


Hình 4: Đồ thị  $\ln(A)$  theo  $t$  của mẫu pH 11 trong xúc tác phản ứng khử 4-NP bằng  $\text{NaBH}_4$

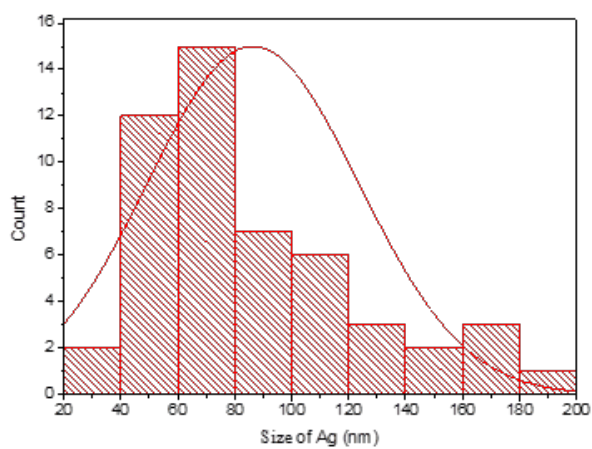
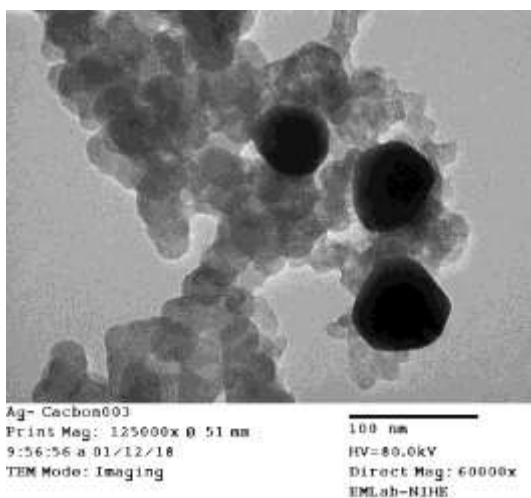
**Phụ lục 4:** Kết quả TEM của các hạt nano bạc trên chất mang Carbon Black



Hình 5: Ảnh TEM bên trái và đồ thị thống kê kích thước hạt bạc của mẫu pH 5



Hình 6: Ảnh TEM bên trái và đồ thị thống kê kích thước hạt bạc của mẫu pH 7



Hình 9: Ảnh TEM bên trái và đồ thị thống kê kích thước hạt bạc của mẫu pH 9

