

Tổng hợp vật liệu nano lưỡng kim PdCu từ Cu₂O làm xúc tác cho phản ứng khử o-nitroaniline

Nguyễn Minh Tiến^{1*}, Đoàn Văn Thuần²

¹Viện Khoa học Môi trường, Đại học Nguyễn Tất Thành

²Viện Kỹ thuật Công nghệ cao, Đại học Nguyễn Tất Thành

*tienm@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Nghiên cứu này ứng dụng phương pháp thay thế điện hóa galvanic để tạo ra cấu trúc lập phương rỗng. Từ nguyên liệu Cu₂O, nhóm tác giả đã tổng hợp được lưỡng kim PdCu có cấu trúc lập phương rỗng. Với cấu trúc này, quá trình khử o-nitroaniline thành o-phenylenediamine (ít độc và thân thiện môi trường hơn o-nitroaniline) xảy ra trong khoảng 8 phút. Sự khử o-nitroaniline của các hạt nano PdCu và Pd được đánh giá bằng cách thêm NaBH₄ vào ở các nồng độ khác nhau. Hằng số tốc độ phản ứng đạt đến giá trị bão hòa của các hạt nano PdCu lưỡng kim được kéo dài, trong khi hằng số của hạt nano Pd đạt đến giá trị bão hòa nhanh hơn. Sản phẩm thu được có thể dùng để xử lý nước thải trong công nghiệp nhuộm, dược phẩm,... Ứng dụng thử nghiệm trong xử lý nước thải nhuộm chứa o-nitroaniline cho kết quả tốt hơn khi sử dụng cấu trúc đơn kim loại và giảm được chi phí do lượng kim loại quý dùng trong tổng hợp ít hơn.

Nhận 09.08.2021

Được duyệt 16.09.2021

Công bố 10.11.2021

Từ khóa

o-nitroaniline, lưỡng kim Pd-Cu, o-phenylenediamine, xúc tác hydro.

© 2021 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Đặt vấn đề

Đối với các nước đang phát triển, vấn đề ô nhiễm nguồn nước do chất thải hóa học càng nghiêm trọng. Họ nitroaniline (NA) được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp để sản xuất chất nhuộm, dược phẩm, chất dẻo [1]. Các hợp chất này có tính ổn định cao, dễ hòa tan trong nước và không phân hủy sinh học [2, 3]. Chúng có độc tính cao, có thể gây ung thư, gây đột biến gen; vì vậy chúng có hại cho đời sống thủy sinh và con người [4]. Do đó, cần phải xử lý chất gây ô nhiễm này nhằm nâng cao chất lượng cuộc sống. Các phương pháp đã được phát triển nhằm xử lý hợp chất hữu cơ gốc nitroaniline này như: quang xúc tác, hấp phụ chất độc hại, phân hủy điện hóa [5]. Tuy nhiên, các phương pháp này tốn kém và hiệu suất không cao. Chúng tôi đã sử dụng xúc tác hydro hóa khử o-nitroaniline thành o-phenylenediamine, đối với quá trình hydro hóa có xúc tác thì các kim loại quý cho

hiệu suất cao [6]. Tuy nhiên, các kim loại quý có giá thành đắt. Chúng tôi đề xuất sử dụng kim loại chuyển tiếp nhằm giảm chi phí và nguồn vật liệu dồi dào. Nghiên cứu này đã tổng hợp cấu trúc nano lưỡng kim PdCu rỗng nhằm xử lý o-nitroaniline, sử dụng Cu₂O với cấu trúc lập phương để chế tạo PdCu rỗng.

2 Phương pháp nghiên cứu

2.1 Hóa chất

Đồng clorua khan (CuCl₂, Sigma – Aldrich, Mĩ), natri dodecyl sulfate (CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na, Sigma – Aldrich), cetrimonium bromide (CTAB, Sigma – Aldrich), palladium(II) chloride (PdCl₂, Sigma – Aldrich), amoniac (NH₄OH, Trung Quốc), axit clohydric (HCl, Trung Quốc), natrihydroxit (NaOH, Trung Quốc), hydroxylamine hydrochloride (NH₂OH•HCl, Fisher Chemical), o-Nitroaniline

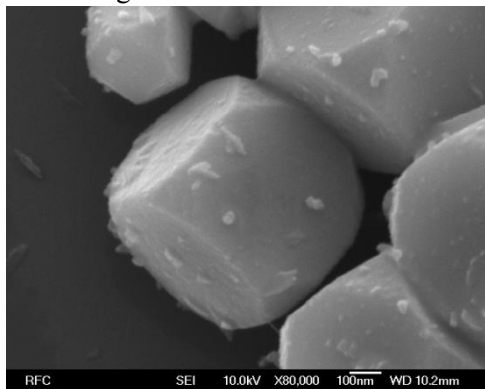


($C_6H_6N_2O_2$, Fisher Chemical), sodium borohydride ($NaBH_4$, Fisher Chemical).

2.2 Phương pháp tổng hợp vật liệu

Tổng hợp tinh thể Cu_2O mẫu: Một lượng 0,3 mL dung dịch clorua đồng khan (II) 0,1 M ($CuCl_2$) và 0,6 mL natri hydroxit 1,0 M ($NaOH$) đã được thêm vào lọ chứa 28,65 mL nước khử ion (DI) để tổng hợp tinh thể nano Cu_2O cấu trúc lập phương. Dung dịch $Cu(OH)_2$ được khuấy cho đến khi đồng nhất. Sau đó, 0,261 g natri dodecyl sulfate ($CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$) đã được thêm vào dung dịch và được khuấy mạnh trong 30 phút. Cuối cùng, 1,35 mL hydroxylamine hydrochloride ($NH_2OH \cdot HCl$) 0,2 M đã được thêm vào dung dịch tạo ra tinh thể Cu_2O cấu trúc lập phương. Tổng thể tích cuối cùng của dung dịch là 30 mL. Dung dịch được ủ trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng, giúp ổn định dung dịch và thu được kết tủa bằng cách li tâm ở 5 000 rpm trong 5 phút và sau đó phân tán trong 10 mL nước DI.

Tổng hợp vật liệu nano lưỡng kim từ tinh thể Cu_2O mẫu: Trong quy trình này, các tinh thể Cu_2O được phân tán lại trong 10 mL H_2O chứa 0,01 M CTAB. Sau 10 phút khuấy liên tục, hỗn hợp được gia nhiệt đến 60 °C, dung dịch H_2PdCl_4 (20 mM; 1,5 mL) được tổng hợp từ 89 mg $PdCl_2$ và 25 mL HCl 0,04 M được thêm vào dung dịch khuấy. Dung dịch chuyển sang màu đen lúc đầu một vài phút, chứng tỏ sự hình thành cấu trúc nano lõi $PdCu/Cu_2O$. Những hạt $PdCu/Cu_2O$ sau đó được ngâm trong dung dịch amoniac trong 10 giờ để loại bỏ lõi Cu_2O bên trong. Kết tủa được tách ra bằng cách li tâm ở 4 000 rpm trong 2 phút, rửa bằng nước cất và ethanol nhiều lần. Sản phẩm thu được sau đó phân tán trong 2 mL ethanol.



Hình 1 Ảnh SEM của Cu_2O với cấu trúc lập phương

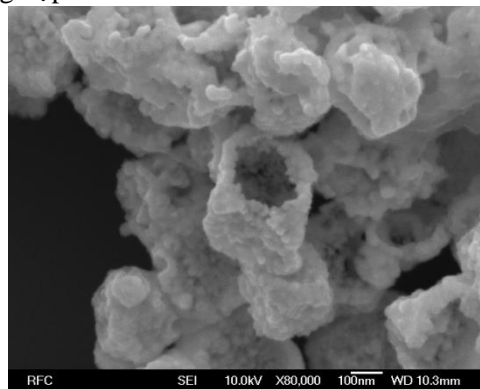
2.3 Phương pháp đánh giá cấu trúc vật liệu

Phương pháp đánh giá cấu trúc vật liệu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng các phương pháp hiện đại để đánh giá cấu trúc vật liệu như là SEM, TEM, UV-vis :

Nghiên cứu kích thước và phân bố hạt cũng như phân bố và hình dạng cấu trúc bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

Dùng phương pháp UV-Vis để xác định khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng bước sóng ngắn (UV) và vùng bước sóng dài (vùng ánh sáng khả kiến) của vật liệu đã tổng hợp.



Hình 2 Ảnh SEM của $PdCu$ với cấu trúc rỗng

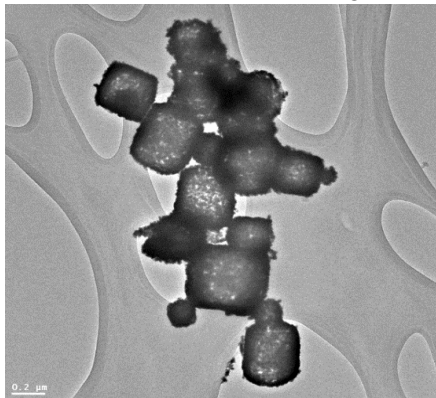
2.4 Phương pháp đánh giá hoạt tính xúc tác

Hiệu suất xúc tác của vật liệu nano lưỡng kim $PdCu$ rỗng được kiểm tra bằng cách sử dụng chúng để khử o-nitroaniline ($C_6H_6N_2O_2$), được biết đến như một vật liệu hữu cơ có hại phổ biến trong nước thải công nghiệp. Natri borohydride ($NaBH_4$) dùng làm nguồn hydro. Để đánh giá hoạt động xúc tác của mẫu, 6,7 mM vật liệu nano lưỡng kim $PdCu$ rỗng trong 1 mL H_2O được trộn với 1 mL $NaBH_4$ 0,22M và được siêu âm trong 1 phút. Sau đó, 10 mL $7,5 \cdot 10^{-4}$ M o-nitroaniline ngay lập tức thêm vào hỗn hợp trong khi dung dịch đang được khuấy để bắt đầu phản ứng, thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Các mẫu được lấy theo thời gian và được xác định nồng độ hấp thụ bằng UV-Vis (Evolution 60S UV-Visible Spectrophotometer) với bước sóng (190 - 1 100) nm. Chiều rộng bước sóng cách nhau 1 nm.

3 Kết quả và thảo luận

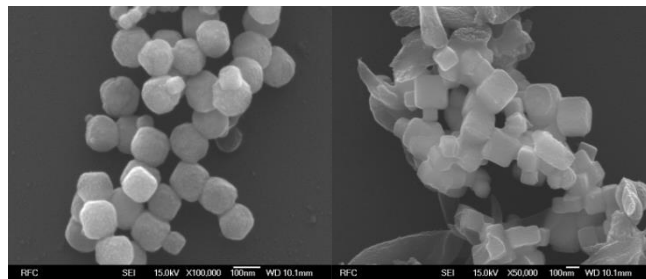
Hình 1 là kết quả ảnh SEM của Cu_2O cho thấy cấu trúc kim loại ở dạng lập phương. Có thể thấy, các hạt có kích thước và cấu trúc đồng đều. Kích thước của cấu trúc này khoảng 400 nm. Lưỡng kim $PdCu$ được tổng hợp vẫn giữ được hình thái ban đầu của Cu_2O do phản ứng thay thế galvanic; phản ứng này giúp cho

cấu trúc lõi bị ăn mòn được mô tả ở Hình 2. Vùng sáng – vùng tối thể hiện trong kết quả TEM ở Hình 3, chứng tỏ sự hình thành lưỡng kim PdCu với cấu trúc rỗng. Cấu trúc rỗng này được hình thành có thể là do hiệu ứng Kirkendall. Theo hiệu ứng giải thích cấu trúc rỗng do sự chênh lệch về tốc độ khuếch tán của Cu và Pd. Tức là, tốc độ khuếch tán của các ion Cu từ bên trong ra bề mặt nhanh hơn tốc độ khuếch tán của các ion Pd từ bề mặt vào cấu trúc bên trong [7], [8].



Hình 3 Ảnh TEM của PdCu với cấu trúc rỗng

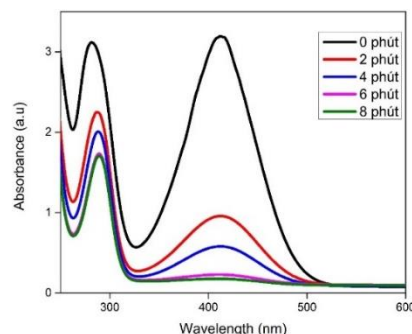
Khảo sát sự hình thành lưỡng kim PdCu với các nồng độ CTAB khác nhau đã được tiến hành. Chúng tôi đã sử dụng CTAB ở các nồng độ 0,01 M và 0,013 M trong 10 mL nước. Hình 4 thể hiện sự chênh lệch nồng độ ảnh hưởng rất lớn đến cấu trúc tinh thể của PdCu. CTAB giúp giảm sức căng bề mặt của PdCu. Sức căng bề mặt giảm khiến cho các ion kim loại không kết tụ tại bề mặt. Tuy nhiên, theo thời gian nếu các kim loại lắng xuống sẽ gây kết tụ [9, 10]. Do lượng kim loại kết tủa quá nhiều tại bề mặt lưỡng kim PdCu dẫn đến sự hình thành các micelle ở nồng độ 0,013 M CTAB. Sự hình thành các micelle này làm giảm đáng kể hoạt tính xúc tác và khả năng tái sử dụng. Vật liệu được tổng hợp hiệu quả hơn ở nồng độ 0,01 M, khi liều như không có sự xuất hiện các micelle.



Hình 4. Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt CTAB đến cấu trúc tinh thể lưỡng kim PdCu: a. CTAB ở nồng độ 0,01 M; b. CTAB ở nồng độ 0,013 M.

Sơ đồ hình thành nano lưỡng kim PdCu mô phỏng sự phân bố các nguyên tố kim loại trong cấu trúc rỗng. Khi Pd^{2+} tiếp cận bề mặt Cu_2O thì phản ứng galvanic lập tức xảy ra. Sau đó kim loại Pd sẽ phát triển xung quanh Cu_2O . Cấu trúc xốp sẽ hình thành do các ion Pd^{2+} đi vào trong và Cu^+ đi ra ngoài. Quá trình này làm cho lõi Cu_2O bị tiêu hao liên tục. Khi PdCu được hình thành thì sự tiêu hao lõi Cu_2O càng nhiều do Pd liên tục kết tủa tại bề mặt (do phản ứng galvanic). Phản ứng oxi hóa khử của Pd^{2+} sẽ không làm ảnh hưởng đến các nguyên tử Cu. Nếu quá trình tiêu hao Cu_2O và kết tủa của Pd diễn ra đến khi lượng Cu_2O biến mất; sản phẩm thu được là Pd cấu trúc rỗng [11]. Nếu quá trình này bị buộc dừng lại khi lượng Pd^{2+} không dồi dào; sản phẩm thu được là cấu trúc lõi - vỏ ($\text{PdCu}/\text{Cu}_2\text{O}$) [11]. Sản phẩm PdCu/ Cu_2O sẽ được ngâm trong dung dịch amoniac để loại bỏ lõi Cu_2O . Sau khi loại bỏ lõi, sản phẩm thu được là PdCu với cấu trúc rỗng. Có thể thấy rằng sự phân bố của Pd và Cu đều được phân bố trên toàn bộ cấu trúc lập phương rỗng.

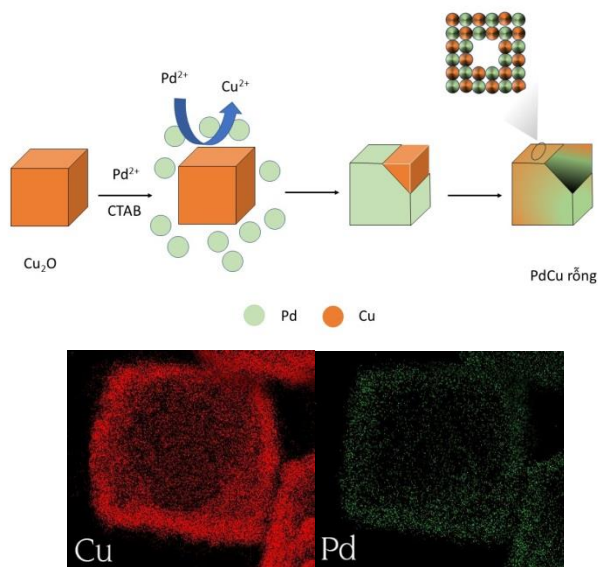
O-nitroaniline được đưa vào cấu trúc lưỡng kim PdCu rỗng để khảo sát sự hấp thụ của lưỡng kim này. Hình 5 cho thấy sự hấp thụ o-nitroaniline ở thời gian phản ứng xúc tác khác nhau của lưỡng kim PdCu rỗng. Phổ UV-Vis thể hiện các đỉnh hấp thụ đặc trưng của o-nitroaniline ở (283 và 410) nm [12].



Hình 5 Phổ UV-Vis hấp thụ o-nitroaniline

Trong nghiên cứu này, quá trình khử o-nitroaniline làm cho đỉnh dịch chuyển từ 283 nm đến 290 nm và vùng hấp thụ 410 nm giảm dần theo thời gian chứng tỏ sự hình thành o-phenylenediamine. Quá trình hình thành o-phenylenediamine thông qua xúc tác kim loại với sự có mặt của NaBH_4 . Farooqi và cộng sự đã tiến hành khảo sát xúc tác khử o-nitroaniline trong môi trường nước sử dụng polyme chức hóa hạt nano bạc với kết quả tương tự [13]. Với cấu trúc lập phương

của lưỡng kim PdCu rỗng, o-nitroline bị khử hoàn toàn ở thời gian 8 phút.

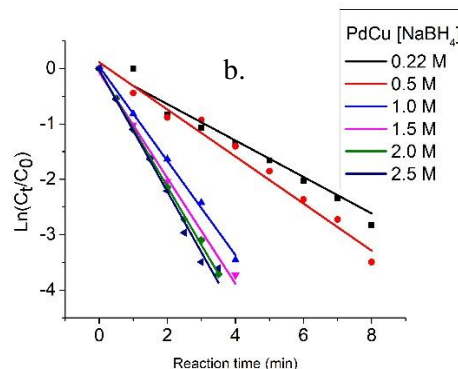
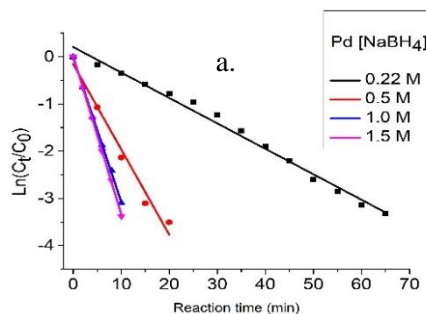


Hình 6 Sơ đồ hình thành nano lưỡng kim PdCu cấu trúc lập phương rỗng và sự phân bố nguyên tử trong cấu trúc và ảnh EDX thể hiện sự phân bố của Pd và Cu.

Chúng tôi đã so sánh giữa hạt nano Pd và lưỡng kim PdCu rỗng về thời gian khử o-nitroaniline ở các nồng độ NaBH₄ khác nhau. Hình 7 thể hiện mối tương quan tuyến tính giữa ln(C_t/C₀) với thời gian ở các nồng độ NaBH₄ của hạt nano Pd và PdCu. Hằng số tốc độ phản ứng k (k = 0,0051 s⁻¹) đạt giá trị bão hòa nhanh chóng ở 1 M NaBH₄ của hạt nano Pd. Đối với lưỡng kim PdCu, giá trị tăng mạnh (k = 0,015 s⁻¹) khi tăng nồng độ và đạt giá trị bão hòa ở 2 M NaBH₄. Sự kéo dài tốc độ phản ứng này là do nồng độ NaBH₄ tăng lên làm cho lượng H₂ phân li tại Pd cũng tăng. Tốc độ khử o-nitroaniline càng nhanh khi sự phân li diễn ra càng nhiều. Tuy nhiên, phản ứng sẽ bão hòa khi sự hấp thụ các nguyên tử hydro trên bề mặt hoạt động của PdCu đạt tới hạn.

Tài liệu tham khảo

1. K. Şenlik, O. Gezici, I. Guven, and A. I. Pekacar, “Adsorption of nitroaniline positional isomers on humic acid-incorporated monolithic cryogel discs: Application of ligand-exchange concept,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2836–2844, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.05.041.
2. M. Nasrollahzadeh and Z. Issaabadi, “Reduction of Cr(VI) and 4-nitrophenol in aqueous media using N-heterocyclic palladium complex immobilized on the nano Fe₃O₄@SiO₂ as a magnetically recyclable catalyst,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 211, no. Vi, pp. 809–815, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.10.045.
3. M. Liu, R. Wang, B. Liu, F. Guo, and L. Tian, “Carbon quantum dots @ Pd-SnS₂ nanocomposite: The role of CQDs @ Pd nanoclusters in enhancing photocatalytic reduction of aromatic nitro compounds,” *J. Colloid*



Hình 7 Đồ thị ln(C_t/C₀) so với thời gian cho quá trình khử o-nitroaniline ở các nồng độ NaBH₄ khác nhau a. Hạt nano Pd; b. PdCu cấu trúc lập phương rỗng.

4 Kết luận

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu lưỡng kim PdCu cấu trúc lập phương rỗng. Lưỡng kim PdCu được đánh giá thông qua xúc tác khử o-nitroaniline. Kết quả chỉ ra rằng, vật liệu có cấu trúc đồng đều và hiệu suất xúc tác cao. Vật liệu PdCu với cấu trúc lập phương rỗng hoàn toàn phù hợp cho ứng dụng làm chất xúc tác khử họ nitroaniline.

Lời cảm ơn Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Nguyễn Tất Thành, mã đề tài 2021.01.16/HĐ-KHCN.

Interface Sci., vol. 555, pp. 423–430, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.08.002.

4. T. Baran and A. Menteş, “Production of palladium nanocatalyst supported on modified gum arabic and investigation of its potential against treatment of environmental contaminants,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 161, pp. 1559–1567, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.321.

5. L. Jia *et al.*, “AuPd bimetallic nanocrystals embedded in magnetic halloysite nanotubes: Facile synthesis and catalytic reduction of nitroaromatic compounds,” *Nanomaterials*, vol. 7, no. 10, 2017, doi: 10.3390/nano7100333.

6. H. Tian *et al.*, “Enhanced Hydrogenation Performance over Hollow Structured Co-CoOx@N-C Capsules,” *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 22, 2019, doi: 10.1002/advs.201900807.

7. Y. Son *et al.*, “Hollow Silicon Nanostructures via the Kirkendall Effect,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 6914–6918, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02842.

8. K. N. Tu and U. Gösele, “Hollow nanostructures based on the Kirkendall effect: Design and stability considerations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 9, pp. 1–3, 2005, doi: 10.1063/1.1873044.

9. M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Phenomena Surfactants and Phenomena*. 2012.

10. L. Coppola, R. Gianferri, I. Nicotera, and C. Oliviero, “approach,” 2004.

11. F. Hong *et al.*, “Cg2001893.Pdf,” pp. 3694–3697, 2011.

12. P. Division and B. Atomic, “Anp_2013052113350692,” vol. 2013, no. May, pp. 78–86, 2013.

13. Z. H. Farooqi, K. Naseem, R. Begum, and A. Ijaz, “Catalytic Reduction of 2-Nitroaniline in Aqueous Medium Using Silver Nanoparticles Functionalized Polymer Microgels,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 25, no. 6, pp. 1554–1568, 2015, doi: 10.1007/s10904-015-0275-5.

Synthesis of PdCu bimetallic nanomaterials from Cu₂O as catalyst for o-nitroaniline reduction reaction

Tien Nguyen Minh¹, Thuan Doan Van^{2*}

¹Institute of Environmental Sciences, Nguyen Tat Thanh University

²NTT Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University

tiennm@nnt.edu.vn

Abstract This research takes advantage of the galvanic electrochemical replacement method to create a hollow cubic structure. We used Cu₂O to synthesize the hollow cubic structure PdCu bimetal. With this structure, the reduction of o-nitroaniline to o-phenylenediamine takes about 8 min. O-phenylenediamine is less toxic and more eco-friendly than o-nitroaniline. The o-nitroaniline reduction of PdCu and Pd nanoparticles was evaluated by adding NaBH₄ at different concentrations. The reaction rate constant reaching the saturation value of the bimetallic PdCu nanoparticles was stretched, while the Pd nanoparticle reached the saturation value rapidly. The obtained products can be applied to wastewater treatment in the dyeing and pharmaceutical industries. The application in the treatment of dye wastewater containing o-nitroaniline will give better results than using the single metal structure; and will optimize costs because the amount of precious metals used in the synthesis process is also less.

Keywords o-Nitroaniline, bimetallic Pd-Cu, o-phenylenediamine, hydrogen catalyst