



Original Article

Kinetics and Mechanism of the Degradation of Organic Compounds in Aqueous Solution Using α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA Catalytic Membrane

Nguyen Nang Tu, Quach Manh Dung, Trinh Xuan Dai*

VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam

Received 12th April 2025

Revised 11th January 2026; Accepted 14th April 2026

Abstract: In this research, the α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA photocatalytic membrane was successfully fabricated by immobilizing α -MnO₂/UiO-66-NO₂ catalyst onto the outer most surface of a thin film composite polyamide (TFC-PA) membrane via the interfacial polymerization process. The resulting membrane was characterized using techniques such as UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and nitrogen adsorption-desorption (BET). The photocatalytic activity was evaluated by the decomposition of methylene blue (MB) under the visible light irradiation, with a maximum removal efficiency reaching 95%. Kinetics studies revealed that the degradation process followed a pseudo-first-order model. Mechanism investigation exhibited that the superoxide radical $\bullet\text{O}_2^-$ played a dominant role in the photocatalytic process.

Keywords: Photocatalyst membrane, Metal organic framework (MOF), Kinetics, Mechanism.

* Corresponding author.

E-mail address: trinhxuandai@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5888>

Động học và cơ chế phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm trong nước trên màng xúc tác α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA

Nguyễn Năng Tú, Quách Mạnh Dũng, Trịnh Xuân Đại*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 12 tháng 4 năm 2025

Chỉnh sửa ngày 11 tháng 01 năm 2026; Chấp nhận đăng ngày 14 tháng 4 năm 2026

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, màng quang xúc tác α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp cô định chất xúc tác α -MnO₂/UiO-66-NO₂ trên bề mặt màng composite lớp mỏng (TFC-PA) thông qua kỹ thuật trùng hợp bề mặt phân cách pha. Vật liệu màng thu được đã được đặc trưng bằng các kỹ thuật như phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (UV-Vis DRS) và hấp phụ - giải hấp N₂ (BET). Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá dựa trên khả năng phân hủy xanh methylen (MB) trong dung dịch dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý xanh methylen đạt tới 95%. Nghiên cứu mô hình động học của phản ứng cho thấy quá trình phân hủy MB trên bề mặt màng xúc tác tuân theo mô hình động học giả bậc nhất. Khảo sát cơ chế phân hủy cũng chỉ ra rằng $\bullet\text{O}_2^-$ là tác nhân oxy hóa chủ đạo trong quá trình quang xúc tác.

Từ khóa: Màng quang xúc tác, khung hữu cơ kim loại (MOF), động học phân hủy, cơ chế.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, việc ứng dụng vật liệu xúc tác quang trong xử lý môi trường, đặc biệt là xử lý nước thải ngày càng nhận được sự quan tâm. Các vật liệu xúc tác quang khi hấp thụ ánh sáng ở bước sóng phù hợp tạo ra các cặp điện tử - lỗ trống. Các điện tử có thể khử O₂ để tạo thành superoxide ($\bullet\text{O}_2^-$), trong khi các lỗ trống có thể oxi hóa nước tạo ra các gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) [1]. Nhờ tính oxi hóa mạnh, các gốc tự do này có khả năng phân hủy hiệu quả các hợp chất hữu cơ khó phân hủy tạo thành nước, cacbon dioxide và các sản phẩm vô cơ đơn giản [2]. Bên cạnh các chất bán dẫn phổ biến như: TiO₂, ZnO, CuO, Fe₂O₃, WO₃,... [3-5] thì α -MnO₂ cũng thu hút nhiều sự chú ý nhờ năng lượng vùng cấm hẹp (~1,53 eV) [6, 7] cho phép hấp thụ ánh sáng khả kiến, một nguồn năng lượng dồi dào và thân thiện với môi trường. Ngoài ra, α -MnO₂ còn sở hữu nhiều đặc điểm thuận lợi khác như cấu trúc xốp, diện tích

bề mặt lớn, thân thiện với môi trường, tổng hợp đơn giản, chi phí thấp cho thấy tiềm năng ứng dụng cao trong xử lý môi trường [8-10].

Tuy nhiên, hạn chế lớn nhất của vật liệu xúc tác quang là sự tái tổ hợp nhanh giữa các cặp e^-/h^+ , làm giảm hiệu quả phản ứng. Việc kết hợp hai hoặc nhiều chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm phù hợp để hình thành hệ dị thể (heterojunction) được cho là hướng tiếp cận hiệu quả để khắc phục hạn chế này [11, 12]. Trong các chất mang tiềm năng, UiO-66-NO₂ - một loại vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF) - là một ứng viên sáng giá nhờ năng lượng vùng cấm phù hợp và diện tích bề mặt lớn [4, 13]. Thêm vào đó, UiO-66-NO₂ có cấu trúc bền vững, ổn định trong nước và nhiều dung môi, lại có bản chất lai vô cơ - hữu cơ, cho phép kết hợp dễ dàng với lớp màng polyamide để tạo nên màng xúc tác. Màng TFC-PA có nhiều ưu điểm như độ bền hóa học tốt, hoạt động hiệu quả trong dải pH rộng (2-11) [14]. Việc đưa xúc tác lên màng không chỉ nâng cao hiệu quả xử lý mà còn khắc phục được nhược điểm lớn của xúc tác dạng bột - khó thu hồi và tái sử dụng sau xử lý.

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: trinxuandai@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5888>

Việc khảo sát mô hình động học và cơ chế phản ứng là một trong những bước then chốt giúp hiểu rõ bản chất hoạt động của vật liệu xúc tác quang. Không chỉ giúp làm sáng tỏ quá trình phản ứng xảy ra trên bề mặt xúc tác, các thông tin động học còn đóng vai trò quan trọng trong việc so sánh hiệu suất giữa các vật liệu, tối ưu hóa điều kiện phản ứng, và định hướng cho thiết kế hệ xử lý trong thực tế. Trong các nghiên cứu gần đây về màng xúc tác dị thể kết hợp giữa oxit kim loại (CuO , Fe_2O_3) và vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66- NO_2 trên nền màng TFC-PA, kết quả thực nghiệm đều cho thấy, quá trình phân hủy chất hữu cơ tuân theo mô hình động học giả bậc nhất [4, 15, 16]. Bên cạnh đó, các thí nghiệm bắt gốc cũng được sử dụng để xác định tác nhân oxy hóa chủ đạo trong quá trình quang xúc tác. Các nghiên cứu đều cho thấy rằng, gốc superoxide ($\bullet\text{O}_2^-$) là tác nhân chính, do hiệu suất xử lý chất hữu cơ giảm rõ rệt khi sử dụng p-Benzoquinone (chất bắt gốc $\bullet\text{O}_2^-$) trong phản ứng xúc tác quang hóa.

Về cơ chế xúc tác, cả ba hệ đều hình thành dị thể loại II giữa oxit kim loại và UiO-66- NO_2 cho phép dòng electron dịch chuyển từ chất bán dẫn có vùng dẫn thấp (CuO , Fe_2O_3) sang UiO-66- NO_2 , đồng thời lỗ trống di chuyển theo chiều ngược lại. Cơ chế này làm giảm sự tổ hợp của cặp e^-/h^+ , từ đó tăng hiệu suất sinh gốc oxy hóa mạnh như $\bullet\text{O}_2^-$ và $\bullet\text{OH}$ đóng vai trò chính trong phân hủy chất hữu cơ [4, 15, 16].

Trong nghiên cứu này, màng quang xúc tác $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ đã được tổng hợp bằng cách cố định vật liệu xúc tác $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ trên màng polyamit lớp mỏng (TFC-PA). Hiệu quả quang xúc tác của màng mang vật liệu sẽ được đánh giá thông qua khả năng phân hủy xanh metylen (MB) dưới ánh sáng khả kiến, đồng thời khảo sát mô hình động học và cơ chế phản ứng nhằm làm sáng tỏ tiềm năng ứng dụng thực tiễn của hệ vật liệu này.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Zirconium (IV) chloride ($\text{ZrCl}_4 > 99\%$)

được mua từ Sigma-Aldric, 2-Nitrotetraphthalic acid ($\text{H}_2\text{BDC-NO}_2 > 98\%$) được nhập từ Acros Organics, Potassium permanganate (KMnO_4), Hydrochloric acid (HCl , 37%), Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%), N,N-Dimethylformamide ($\text{DMF} > 99\%$) đặt từ Wako Chemical Industries Ltd, Polysulfone (PSf), m-Phenylenediamine (MPD, $> 99\%$), Triethylamine (TEA), 1,3,5-Benzenetricarbonyl trichloride (TMC, $> 98\%$) lấy từ Shanghai Maklin Biochemical Co.,Ltd, Methylene Blue (MB $> 98\%$) được mua từ TCI Chemicals Ltd, Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), p-Benzoquinone (p-BQ), Isopropyl alcohol (IPA), và Dimethyl sulfoxide (DMSO) được nhập từ Xilong Scientific Co.,Ltd. Không có hóa chất nào cần tinh chế trước khi sử dụng, tất cả đều được sử dụng trực tiếp.

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp UiO-66- NO_2

Việc tổng hợp (MOFs) UiO-66- NO_2 tuân theo quy trình chuẩn hóa trong tài liệu đã công bố, sử dụng phương pháp nhiệt dung môi [4]. Đầu tiên, ta dùng 60 mL DMF để hòa tan 0,22 g $\text{H}_2\text{BDC-NO}_2$ và 0,3 g ZrCl_4 . Phản ứng được tiến hành trong bình Teflon lắp vào autoclave với điều kiện nhiệt độ ở 120°C trong 18 giờ. Kết thúc thời gian phản ứng, thu được tinh thể UiO-66- NO_2 dạng bột màu trắng sau quá trình ly tâm, làm sạch với ethanol và sấy khô.

2.2.2. Tổng hợp $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$

Phương pháp thủy nhiệt được sử dụng để tổng hợp vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$. Muốn có hàm lượng 1% $\alpha\text{-MnO}_2$ trên vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ ta thực hiện theo các bước sau: Chuẩn bị 20 mL nước cất chứa 0,5 g UiO-66- NO_2 , bổ sung 0,58 mL KMnO_4 0,1 M cùng với 0,69 mL HCl 0,25 M, hỗn hợp này được xử lý siêu âm trong 10 phút nhằm đảm bảo phân tán hoàn toàn. Tiếp theo, chuyển tất cả vào bình Teflon khóa kín với autoclave gia nhiệt ở 120°C trong 18 giờ. Kết thúc quá trình, ly tâm và làm sạch chất rắn tạo thành bằng nước cất đến pH không đổi, sau đó sấy khô ở nhiệt độ 100°C trong thời gian 24 giờ, thu được $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ dạng bột có màu nâu xám.

2.2.3. Tổng hợp màng Polysulfone (PSf)

Quy trình tổng hợp màng nền polysulfone được thực hiện theo phương pháp trùng hợp đảo pha đồng tụ chìm. Dung dịch tạo màng được chuẩn bị bằng cách hòa tan hoàn toàn các hạt nhựa polysulfone (PSf) trong dung môi DMF ở nhiệt độ 60 °C. Tiếp theo, đổ dung dịch tạo màng lên tấm kính phẳng và cán màng với độ dày 150 μm sau đó nhúng vào nước cất. Rửa sạch màng mới cán được bằng nước cất nhiều lần và lưu trữ trong nước cất ở nhiệt độ phòng.

2.2.4. Tổng hợp màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$

Phương pháp trùng hợp bề mặt phân cách pha được sử dụng để tổng hợp màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$. Sau khi màng PSf được cố định trong khuôn, dung dịch A (pha nước) chứa 2% (w/v) MPD và 2% (w/v) triethylamine (TEA) được đổ lên bề mặt màng PSf rồi ngâm trong 4 phút. Sau khi loại bỏ chất lỏng trên màng, sử dụng dòng khí N_2 để loại bỏ phần dung dịch dư còn đọng lại trên bề mặt màng. Sau đó, bề mặt màng được ngâm trong dung dịch B (pha hữu cơ) sử dụng dung môi n-hexan chứa 0,15% (w/v) TMC và 0,1% (w/v) $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ trong thời gian 45 giây. Kết thúc phản ứng, dung dịch B trên màng được loại bỏ trước khi sấy màng ở 65 °C trong 5 phút. Màng được bảo quản trong nước cất trước khi được sử dụng.

Phản ứng giữa nhóm $-\text{COCl}$ của Trimesoyl chloride (TMC) và nhóm $-\text{NH}_2$ trong m-Phenylenediamine (MPD) trên bề mặt màng PSf tạo nên lớp polyamide (PA) mỏng với liên kết amide ($-\text{CONH}-$) và giải phóng HCl. Là một chất nhận proton, sự có mặt của Triethylamine (TEA) giúp trung hòa lượng HCl tạo thành trong phản ứng, từ đó ngăn cản sự proton hóa amine và góp phần làm tăng tốc độ phản ứng.

2.3. Xác định đặc trưng vật liệu

Các đặc trưng của vật liệu được xác định thông qua thiết bị UH4150 Spectrophotometer (Hitachi) đo phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) với dải bước sóng từ 200-800 nm; Thiết bị Quantachrome ở 77K đo đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 . Trước khi tiến hành đo, các mẫu được sấy khô ở 10 °C trong vòng 3 giờ.

2.4. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Thí nghiệm được tiến hành bằng cách đặt một màng xúc tác $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ có diện tích 7 cm^2 vào trong cốc thủy tinh chứa 20 mL dung dịch MB 10 mg/L. Tiến hành khuấy dung dịch trong 90 phút ở tốc độ 200 rpm trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, dung dịch được chiếu ánh sáng khả kiến từ đèn LED PR160L-427 nm của hãng Kessil để quá trình xúc tác quang xảy ra. Nồng độ MB còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp đo độ hấp thụ quang bước sóng 665 nm trên thiết bị quang phổ tử ngoại khả kiến (Model: F7G32AA) của Agilent Technology.

Hiệu quả xử lý MB được tính theo phương trình:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100\% \quad (1)$$

Trong đó, C_0 và C_t lần lượt là nồng độ MB tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mg/L).

2.5. Xác định tác nhân phân hủy chính

Trong nghiên cứu này, sử dụng các tác nhân là EDTA, DMSO, p-BQ và IPA lần lượt bẫy h^+ , e^- , $\cdot\text{O}_2^-$ và $\cdot\text{OH}$ để xác định vai trò của các gốc hoạt tính trong phản ứng xúc tác quang phân hủy xanh methylen của $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$.

Quy trình thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của các tác nhân bẫy gốc tự do hoàn toàn tương tự với quy trình khảo sát khả năng xúc tác của vật liệu, chỉ thêm sự có mặt của các tác nhân bắt gốc tự do. Cụ thể, trong mỗi thí nghiệm, 1 mL dung dịch các tác nhân có nồng độ 0,1 mmol được thêm vào vào dung dịch MB trước khi khảo sát.

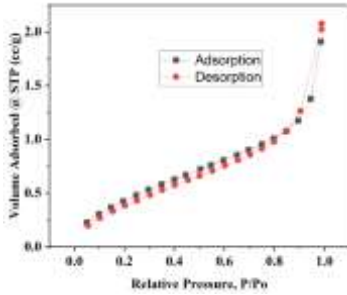
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

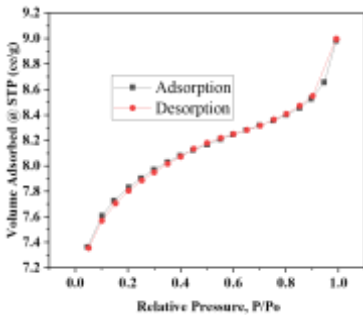
3.1.1. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ và vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2$ được trình bày trong Hình 1 và Hình 2. Từ 2 đồ thị, có thể thấy hình dạng đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 của màng xúc tác và vật liệu thuộc dạng I

theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho vật liệu vi mao quản. Diện tích bề mặt riêng của màng xúc tác được xác định là 365,4 m²/g so với 760,3 m²/g của vật liệu. Điều này được cho là do lớp polyamit tạo ra đã che phủ một phần bề mặt của vật liệu α -MnO₂/UiO-66-NO₂, dẫn đến giảm diện tích bề mặt riêng của vật liệu.



Hình 1. Đồ thị hấp phụ - giải hấp N₂ của màng α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA.



Hình 2. Đồ thị hấp phụ - giải hấp N₂ của α -MnO₂/UiO-66-NO₂

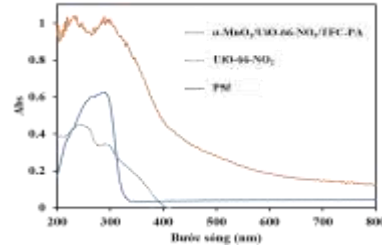
3.1.2. Phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại kiến UV-Vis DRS

Phổ UV-Vis DRS của màng α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA, UiO-66-NO₂ và PSf được thể hiện ở (Hình 3). Có thể thấy UiO-66-NO₂ và màng α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng ánh sáng khả kiến ($\lambda > 400$ nm) còn màng PSf chỉ hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại. Giá trị năng lượng vùng cấm được xác định theo phương trình Tauc:

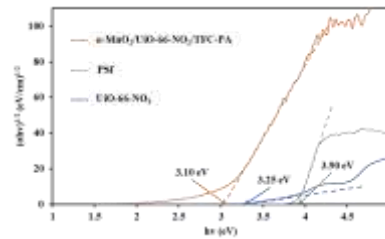
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

Trong đó, α là hệ số hấp thụ, h là hằng số Planck, ν là tần số ánh sáng, A là hằng số hấp thụ và E_g là năng lượng vùng cấm. Giá trị E_g

được xác định bằng cách vẽ đồ thị $(\alpha.h\nu)^{1/2}$ theo $h\nu$. Đồ thị đường cong Tauc của các màng được thể hiện ở (Hình 4). Từ (Hình 4), ta thu được các giá trị E_g là 3,10; 3,25 và 3,90 eV tương ứng là giá trị năng lượng vùng cấm của màng α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA, UiO-66-NO₂ và PSf. Việc kết hợp α -MnO₂ giúp giảm E_g , nâng cao khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến.



Hình 3. Phổ UV-Vis DRS của màng α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA, UiO-66-NO₂ và PSf.

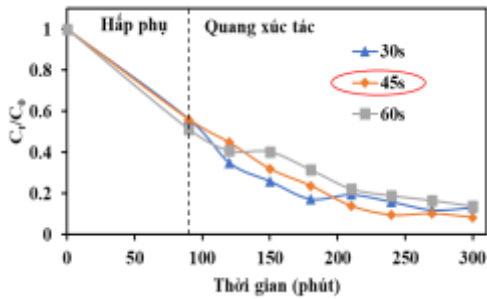


Hình 4. Đồ thị đường cong Tauc của màng α -MnO₂/UiO-66-NO₂/TFC-PA, UiO-66-NO₂ và PSf.

3.2. Hiệu quả quang xúc tác của màng

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp

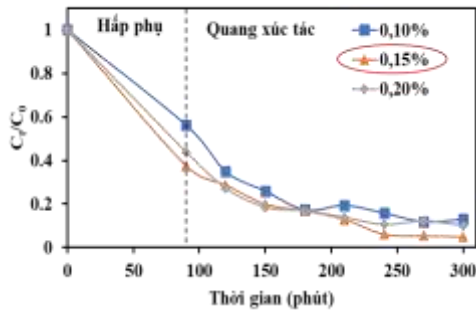
Theo lý thuyết, khi thời gian trùng hợp màng tăng, lượng MPD khuếch tán từ pha nước vào pha hữu cơ tăng, do vậy độ dày màng cũng tăng theo. Việc tăng độ dày của màng sẽ kéo theo hai khả năng. Một mặt, độ dày màng tăng, lượng xúc tác quang được giữ lại trên bề mặt màng tăng, từ đó tăng hiệu quả xử lý của màng. Tuy nhiên, mặt khác, khi màng polyamide quá dày cũng sẽ làm cản trở khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu xúc tác quang, dẫn đến giảm hiệu quả xử lý của màng. Kết quả khảo sát cho thấy (Hình 5), hiệu suất xử lý MB tăng dần khi thời gian trùng hợp tăng từ 30 giây đến 45 giây tương ứng với hiệu suất 88% và 92%, sau đó khi tăng thời gian trùng hợp lên 60 giây hiệu suất xử lý giảm còn 86%.



Hình 5. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của thời gian trùng hợp đến hiệu suất xử lý MB.

3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ Trimesoyl chloride (TMC)

Có thể thấy, khi tăng nồng độ TMC sẽ làm tăng độ dày của lớp màng polyamide giúp giữ lại được nhiều vật liệu hơn từ đó làm tăng hiệu quả xử lý. Tuy nhiên nếu nồng độ TMC cao có thể làm lớp màng quá dày hoặc không đồng đều, ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ ánh sáng và hiệu suất xử lý. Khảo sát thực nghiệm cho thấy (Hình 6) hiệu suất xử lý MB tăng từ 88% đến 95% sau đó giảm còn 90% tương ứng với màng trùng hợp ở các nồng độ TMC lần lượt là 0,10%; 0,15%; 0,20%.



Hình 6. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của nồng độ TMC đến hiệu suất xử lý MB.

3.3. Cơ chế quang xúc tác của vật liệu

3.3.1. Động học quá trình quang xúc tác của vật liệu

Động học của phản ứng xúc tác quang phân hủy MB của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ được khảo sát và đánh giá dựa trên mô hình động học giả bậc nhất và giả bậc hai.

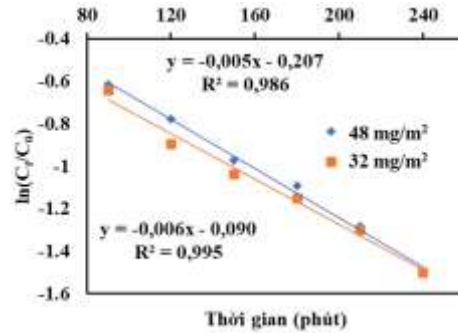
Phương trình của mô hình động học giả bậc nhất:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1 t \quad (3)$$

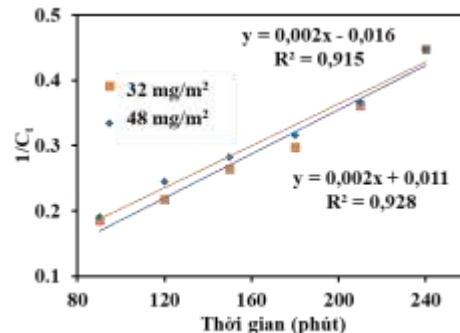
Phương trình của mô hình động học giả bậc hai:

$$\frac{1}{C_t} = k_2 t + \frac{1}{C_0} \quad (4)$$

Trong đó, C_0 và C_t lần lượt là nồng độ dung dịch MB tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mg/L); k_1 và k_2 là hằng số tốc độ phản ứng của mô hình động học giả bậc nhất và bậc hai; và t là thời gian phản ứng (phút). Từ các dữ liệu thực nghiệm được thể hiện trong Hình 7 và Hình 8, có thể thấy mô hình động học giả bậc nhất cho hệ số tương quan cao ($R^2 = 0,986-0,995$) trong khi hệ số tương quan của mô hình động học giả bậc 2 khá thấp ($R^2 = 0,915-0,928$). Từ đó kết luận được quá trình quang xúc tác phân hủy MB của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ xảy ra theo cơ chế của mô hình động học bậc nhất.



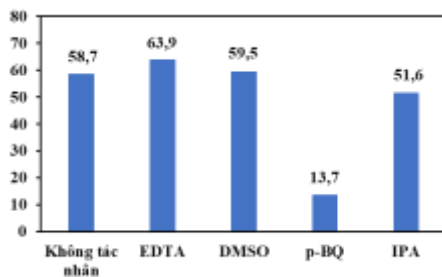
Hình 7. Đồ thị động học biểu kiến bậc một dạng tuyến tính của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ đối với MB.



Hình 8. Đồ thị động học biểu kiến bậc hai dạng tuyến tính của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ đối với MB.

3.3.2. Cơ chế phân hủy xanh methylene của màng

Để xác định vai trò của các gốc hoạt tính trong phản ứng xúc tác quang phân hủy xanh methylen của $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$, nghiên cứu đã sử dụng các tác nhân là EDTA, DMSO, p-BQ và IPA lần lượt bẫy h^+ , e^- , $\bullet\text{O}_2^-$ và $\bullet\text{OH}$. Kết quả ảnh hưởng của các tác nhân đến hiệu quả xử lý xanh methylen của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ được thể hiện trên (Hình 9). Có thể thấy sự có mặt của p-BQ làm giảm đáng kể hiệu quả xúc tác quang của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ (giảm từ 58,7% xuống 13,7%), khẳng định rằng tác nhân phân hủy chính của vật liệu xúc tác này là $\bullet\text{O}_2^-$.

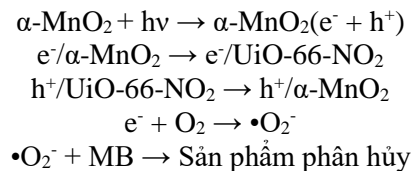


Hình 9. Kết quả khảo sát tác nhân phân hủy chính.

Trong nhiều nghiên cứu gần đây, cơ chế bắt gốc tự do đã được khảo sát để xác định tác nhân phân hủy chính trong phản ứng xúc tác. Sangram Keshari Sahu và cộng sự [17] đã khảo sát khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm Rhodamine B (RhB) của vật liệu ZnO-MoS_2 . Các thí nghiệm bẫy gốc tự do được tiến hành với các chất IPA, AgNO_3 , p-BQ và EDTA nhằm xác định vai trò của các gốc hoạt tính. Kết quả cho thấy việc bổ sung IPA và p-BQ tương ứng là chất bẫy gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) và superoxide ($\bullet\text{O}_2^-$) đã làm giảm rõ rệt hiệu suất xử lý RhB, cho thấy hai gốc tự do này đóng vai trò quan trọng trong cơ chế phân hủy. Trong một nghiên cứu khác, Roopa M.C và cộng sự [18] đã sử dụng vật liệu CuO/rGO làm chất xúc tác cho quá trình quang phân hủy thuốc nhuộm Rose Bengal (RB). Trong nghiên cứu này, các chất IPA, p-BQ và ammonium oxalate (AO) được sử dụng để bẫy lần lượt các gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$), superoxide $\bullet\text{O}_2^-$ và lỗ trống (h^+). Kết quả

cho thấy sự hiện diện của AO và p-BQ đã làm suy giảm đáng kể hiệu suất xử lý, khẳng định vai trò chủ đạo của h^+ và $\bullet\text{O}_2^-$ trong quá trình phân hủy RB. Trong nghiên cứu này, khi khảo sát quá trình quang phân hủy methylene blue (MB) của vật liệu màng xúc tác $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$, việc bổ sung p-BQ đã làm giảm mạnh hiệu suất xúc tác so với các chất bẫy khác (Hình 9). Điều này cho thấy rằng $\bullet\text{O}_2^-$ chính là gốc oxy hóa chủ yếu trong cơ chế xúc tác của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$.

Dựa trên những kết quả thực nghiệm, cơ chế xúc tác quang phân hủy MB của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ được đề xuất như sau:



4. Kết luận

Tổng hợp thành công màng quang xúc tác $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$. Các đặc trưng và điều kiện ảnh hưởng đến hiệu quả quang xúc tác của màng đã được khảo sát. Vật liệu cho hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng khả kiến với hiệu quả loại bỏ MB đạt 95% sau 300 phút xử lý với hàm lượng TMC là 0,15% (w/v) và thời gian trùng hợp là 45 giây. Nghiên cứu về cơ chế cho thấy quá trình xúc tác quang phân hủy MB của màng $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ tuân theo mô hình động học của phản ứng bậc một. Khảo sát với chất bắt gốc cho thấy $\bullet\text{O}_2^-$ là tác nhân chủ đạo trong cơ chế xúc tác của hệ vật liệu. Kết quả của nghiên cứu cho thấy tiềm năng của màng xúc tác $\alpha\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NO}_2/\text{TFC-PA}$ ứng dụng xử lý các chất hữu cơ trong thực tế.

Tài liệu tham khảo

- [1] A. N. Ejhieh, N. Moazzeni, Sunlight Photodecolorization of a Mixture of Methyl Orange and Bromocresol Green by CuS Incorporated in a Clinoptilolite Zeolite as a

- Heterogeneous Catalyst, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, No. 5, 2013, pp. 1433-1442,
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.01.006>.
- [2] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review, *Water Research*, Vol. 44, No. 10, 2010, pp. 2997-3027,
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- [3] X. Wang *et al.*, Photocatalytic Carbon Hybrids for the Elimination of Diverse Pollutants under Visible Light: Performances, Influencing Factors and Insight into the Novel Mechanism, *Separation and Purification Technology*, Vol. 295, 2022, pp. 121311,
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121311>.
- [4] T. L. Trinh, N. T. Phung, S. T. Le, D. X. Trinh, Fabrication of CuO/UiO-66-NO₂/TFC-PA Catalytic Film for the Removal of Organic Contaminant, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 199, 2023, pp. 497-506,
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.10.005>.
- [5] Z. A. Suliman, A. C. Mecha, J. I. Mwasiagi, Effect of TiO₂/Fe₂O₃ Nanopowder Synthesis Method on Visible Light Photocatalytic Degradation of Reactive Blue Dye, *Heliyon*, Vol. 10, No. 8, 2024, pp. e29648,
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29648>.
- [6] D. Gangwar, C. Rath, Structural, Optical and Magnetic Properties of α - and β -MnO₂ Nanorods, *Applied Surface Science*, Vol. 557, 2021, pp. 149693,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149693>.
- [7] L. Chen *et al.*, Highly Efficient Manganese (III) Oxide Submerged Catalytic Ceramic Membrane for Nonradical Degradation of Emerging Organic Compounds, *Separation and Purification Technology*, Vol. 295, 2022, pp. 121272,
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121272>.
- [8] P. Wu *et al.*, Interfacial Effects in Hierarchically Porous α -MnO₂/Mn₃O₄ Heterostructures Promote Photocatalytic Oxidation Activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 268, 2020, pp. 118418,
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118418>.
- [9] S. Hammani, S. Guerziz, A. Ouradi, A. Alsalmeh, P. Samyn, A. Barhoum, Enhancement of Electrical Conductivity and Morphological Features of Polysulfone/MnO₂ Nanocomposite Films with Differing α -MnO₂ Nanorods Loadings, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 316, 2024, pp. 129144,
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129144>.
- [10] C. Zhang, P. Dong, C. Wang, Y. Liu, K. Li, G. Feng, Cr³⁺-Doped α -MnO₂ Electrode with High Specific Capacitance and Ultra-Long Cycle Life, *Electrochimica Acta*, Vol. 481, 2024, pp. 143946,
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.143946>.
- [11] X. Liu *et al.*, Construction of Z-scheme CuFe₂O₄/MnO₂ Photocatalyst and Activating Peroxymonosulfate for Phenol Degradation: Synergistic Effect, Degradation Pathways, and Mechanism, *Environmental Research*, Vol. 200, 2021, pp. 111736,
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111736>.
- [12] L. Liu, T. Hu, K. Dai, J. Zhang, C. Liang, A Novel Step-Scheme BiVO₄/Ag₃VO₄ Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic Degradation Activity under Visible Light Irradiation, *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 42, No. 1, 2021, pp. 46-55,
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63560-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63560-4).
- [13] H. T. Dinh, N. T. Tran, D. X. Trinh, Investigation into the Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange by UiO-66-NO₂ Nanoparticles, *Journal Analytical Methods in Chemistry*, Vol. 2021, 2021, pp. 5512174,
<https://doi.org/10.1155/2021/5512174>.
- [14] O. S. Serbanescu, S. I. Voicu, V. K. Thakur, Polysulfone Functionalized Membranes: Properties and Challenges, *Materialstoday Chemistry*, Vol. 17, 2020, pp. 100302,
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100302>.
- [15] T. L. Thien, D. T. Hien, P. T. Ngoc, L. T. Son, T. X. Dai, Synthesis of CuO/UiO-66-NO₂ Photocatalyst Materials for the Treatment Of Organic Wastewater, *Journal of Chemical, Physical and Biological Analysis*, Vol. 29, No. 03, 2023, pp. 71-77 (in Vietnamese).
- [16] T. L. Thien, L. T. Son, T. X. Dai, Synthesis of Fe₂O₃/UiO-66-NO₂/TFC-PA Photocatalyst Membrane for Organic Pollutant Removal in Water, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, Vol. 12, No. 03, 2023, pp. 75-82 (in Vietnamese).
- [17] S. K. Sahu, A. Palai, D. Sahu, Photocatalytic Applications of Metal Oxide-Based Nanocomposites for Sustainable Environmental Remediation, *Sustainable Chemistry for the Environment*, Vol. 8, 2024, pp. 100162,
<https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100162>.
- [18] M. C. Roopa, Sharadadevi Kallimani, Harish Kumar K and Thirumala S, Influence of Withania Somnifera on CuO/rGO Composite via Solution Combustion Method for the Photodegradation of Rose Bengal Dye, *Hybrid Advances*, Vol. 8, 2025, pp. 100376,
<https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100376>.