

DOI:10.22144/ctu.jvn.2019.059

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH XÚC TÁC PHÂN HỦY RHODAMINE B CỦA VẬT LIỆU ZIF-67 DƯỚI SỰ HIỆN DIỆN CỦA PEROXYMONOSULFATE

Đặng Huỳnh Giao^{1*}, Võ Thanh Phúc¹, Tạ Kiều Anh¹, Phạm Văn Toàn² và Phạm Quốc Yên¹

¹Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

²Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Đặng Huỳnh Giao (email: dhgiao@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 12/04/2019

Ngày nhận bài sửa: 18/05/2019

Ngày duyệt đăng: 27/06/2019

Title:

Synthesis and investigation into the catalytic activity of ZIF-67 for rhodamine B degradation in presence of peroxymonosulfate

Từ khóa:

Phân hủy, rhodamine B, tổng hợp, xúc tác, ZIF-67

Keywords:

Catalyst, degradation, rhodamine B, synthesis, ZIF-67

ABSTRACT

Cobalt based-zeolitic imidazolate framework (ZIF-67) is one group of metal organic frameworks (MOFs) and has been well-known as a material, which has the most outstanding physicochemical properties, has been applied to various fields. In this study, ZIF-67 was synthesized and analyzed by X-ray powder diffraction (PXRD), scanning electron microscope (SEM), fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermal gravimetric analysis (TGA). The catalyst activity of ZIF-67 was investigated into rhodamine B (RhB) degradation in presence of peroxymonosulfate (PMS). ZIF-67 was a potent catalyst with high activity which had RhB removal efficiency reach of 100% when pH 3, temperature 35°C, RhB concentration 50 ppm, ratio of ZIF-67 to PMS 1:8. The efficiency on RhB degradation still maintained over 99% and its structure was remained unchanged after a triple use.

TÓM TẮT

Vật liệu khung hữu cơ cấu trúc zeolite tâm cobalt (ZIF-67) là một nhóm của vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) và được biết đến như một trong những loại vật liệu có những tính chất hóa lý ưu việt và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Trong nghiên cứu này, ZIF-67 được tổng hợp và phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại (FT-IR) và nhiệt trọng lượng (TGA). Hoạt tính xúc tác của ZIF-67 cũng được nghiên cứu thông qua sự phân hủy rhodamine B (RhB) với sự hiện diện của PMS (peroxymonosulfate). ZIF-67 cho hoạt tính xúc tác tốt với hiệu suất phân hủy RhB đạt 100% với điều kiện tối ưu tại pH 3, nhiệt độ 35°C, nồng độ RhB 50 ppm và tỉ lệ ZIF-67:PMS 1:8. Hiệu suất phân hủy duy trì trên 99% qua ba lần sử dụng mà cấu trúc gần như không thay đổi.

Trích dẫn: Đặng Huỳnh Giao, Võ Thanh Phúc, Tạ Kiều Anh, Phạm Văn Toàn và Phạm Quốc Yên, 2019. Tổng hợp và nghiên cứu hoạt tính xúc tác phân hủy rhodamine B của vật liệu ZIF-67 dưới sự hiện diện của peroxymonosulfate. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 55(3A): 1-8.

1 GIỚI THIỆU

Vật liệu MOFs (metal-organic frameworks) là nhóm vật liệu tinh thể cấu trúc xốp, được tạo thành từ các ion kim loại chuyển tiếp, đóng vai trò là các “nút mạng” và các phối tử hữu cơ đóng vai trò là

“cầu nối” kết nối các nút mạng với nhau theo một trật tự nhất định tạo thành mạng tinh thể xốp vững chắc (Rowsell *et al.*, 2004; Borrows *et al.*, 2008 và Furukawa *et al.*, 2010). Các ion kim loại thường được sử dụng như cobalt và kẽm trong nhóm vật liệu cấu trúc ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks)

(Park *et al.*, 2006); crom, nhôm trong vật liệu cấu trúc MIL (Materials of Institute Lavoisier) (Du *et al.*, 2011), và một số kim loại khác như sắt (Huo *et al.*, 2012), đồng (Lin *et al.*, 2014), titan (Hendon *et al.*, 2013), zirconium (Sun *et al.*, 2013). Các cầu nối hữu cơ sử dụng tùy thuộc vào cấu trúc vật liệu mong muốn. Đối với vật liệu nhóm ZIFs, thì cầu nối hữu cơ chỉ giới hạn trong nhóm imidazole và dẫn xuất như bao gồm 1-methylimidazole (mIm), 1-ethylimidazole (eIm), 2-nitroimidazole (nIm) (Park *et al.*, 2006). Đối với các nhóm khác trong MOFs, các cầu nối có thể linh động thay đổi như 4,4'-Biphenyl dicarboxylic (BPDC); 2,6-Naphthalene dicarboxylic (NDC), 1,3,5-Benzenetribenzoic acid (BTC); 1,4-Benzene dicarboxylic acid (BDC), 4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tribenzoic acid (BTB); 4,4',4''-[benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)] tribenzoic acid (BTE) (Yaghi *et al.*, 2003). Hiện nay, các hướng nghiên cứu về MOFs có hai hướng đó là: i) tìm ra loại MOFs mới, với những tính chất hóa lý ưu việt hơn; ii) phát triển vật liệu cũ bằng cách thay đổi điều kiện tổng hợp để thu được hiệu suất cao hơn, cách thực hiện đơn giản hơn hoặc ứng dụng mới hơn so với trước đó (Dung *et al.*, 2015). Về phương pháp tổng hợp, đa số các loại MOFs được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi. Đối với phương pháp này, muối của kim loại và cầu nối hữu cơ được hòa tan vào nhau và tiến hành thủy nhiệt theo điều kiện xác định. Các dung môi thường được lựa chọn có nhiệt độ sôi cao như *N,N*-dimethylformamide (DMF) (Ordoñez *et al.*, 2010), *N,N*-diethylformamide (DEF) (Peralta *et al.*, 2012), *N*-methylpyrrolidine (Yaghi *et al.*, 2006) hoặc sử dụng hỗn hợp các dung môi (Li *et al.*, 2016). Tuy nhiên, chúng là những dung môi độc hại, thực hiện ở nhiệt độ cao và trong thời gian dài. Chính vì thế, việc sử dụng một dung môi mới, thân thiện với sức khỏe và môi trường hơn, giảm nhiệt độ và rút ngắn thời gian phản ứng luôn là vấn đề thu hút các nhà nghiên cứu.

Kể từ khi vật liệu MOFs được tìm ra vào năm 1990 tới nay, MOFs đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trên nhiều lĩnh vực như xúc tác (Corma *et al.*, 2010), hấp phụ (Getman *et al.*, 2011), lưu trữ khí (Li *et al.*, 2011), cảm biến (Kreno *et al.*, 2011), dẫn truyền thuốc (Huxford *et al.*, 2010). Trong đó, một số loại MOFs được ứng dụng trong lĩnh vực môi trường để loại bỏ sự hiện diện của các chất hữu cơ độc hại trong nước thải. Đối với lĩnh vực này, MOFs có thể đóng vai trò là chất hấp phụ, hoặc cũng có thể đóng vai trò xúc tác và quang xúc tác để phân hủy hợp chất hữu cơ (Bhattacharjee *et al.*, 2014). Điển hình như Alvaro *et al.* (2007) đã nghiên cứu phân hủy phenol bằng ánh sáng vùng nhìn thấy với xúc tác là MOF tâm kẽm (MOF-5) cho hiệu quả rất cao. Bên cạnh đó, MOFs còn có khả

năng kích hoạt các hợp chất có tính oxi hóa mạnh như H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈, KBrO₃, tạo ra các gốc tự do và oxi hóa các hợp chất hữu cơ thành CO₂ và H₂O (Du *et al.*, 2011). Trong nghiên cứu này, vật liệu ZIF-67 (được tổng hợp trong dung môi methanol ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển) được thử nghiệm hoạt tính xúc tác phân hủy rhodamine B (RhB) trong nước với sự hiện diện của peroxymonosulfate (PMS). Sự xúc tác của ion Co²⁺ trên bề mặt vật liệu sẽ kích hoạt PMS phân giải ra SO₄^{•-} với thế điện cực chuẩn 2,5-3,1V (Neta *et al.*, 1988), với tính oxi hóa cực mạnh SO₄^{•-} dễ dàng phân hủy được RhB hoặc các hợp chất hữu cơ bền. Huang *et al.* (2009) đã chứng minh được khả năng của Co²⁺ xúc tác phân giải thuốc nhuộm đen dưới sự hiện diện của PMS, mặc nồng độ Co²⁺ sử dụng rất thấp đến một phần tỉ (ppb). So sánh với việc sử dụng loại muối kim loại như xúc tác đồng thể, thì ZIF-67 có ưu thế hơn là có khả năng thu hồi và tái sử dụng.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Vật liệu và thiết bị

Methanol của Sigma – Aldrich (độ tinh khiết ≥ 99.8 %), 2-methylimidazole xuất xứ Sigma – Aldrich (2-HMim, C₆H₄N₂) (độ tinh khiết 99%). Cobalt nitrate hexahydrate (Co(NO₃)₂.6H₂O) xuất xứ Sigma – Aldrich (≥ 98.5%). Kali peroxymonosulfate (KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄) xuất xứ Sigma – Aldrich. Rhodamine B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃), xuất xứ Xilong, Trung Quốc.

Nhiều xạ tia X (XRD) của ZIF-67 được đo bằng máy D8 Advance - Brucker, sử dụng bức xạ CuK_α (λ = 1.5406 Å tại 40 KV, 40 mA, 0.03°, 2θ). Phổ hồng ngoại (FT-IR) được đo bằng máy Nicolet 6700, dùng để xác định các nhóm chức trong vật liệu. Trước khi đo, mẫu được ép thành viên với KBr tinh khiết theo tỉ lệ khối lượng mẫu: KBr = 1: 200, áp lực ép là 7kg /cm², bề dày 0.8–1.0 mm. Khoảng bước sóng đo là 400–4000 cm⁻¹, đo ở nhiệt độ phòng. Máy đo quang phổ Jenway's 6800 UV/Vis Spectrophotometer dùng để xác định khả năng hấp phụ của ZIF-67. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của vật liệu sử dụng máy NETZCH vận hành với chương trình nhiệt 10°C/phút trong không khí dùng để xác định độ bền nhiệt của vật liệu. Bề mặt vật liệu được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM, JSM-5500, 10kV).

2.2 Tổng hợp ZIF-67

ZIF-67 được tổng hợp bằng cách hòa tan 0,291 g Co(NO₃)₂.6H₂O (1 mmol) và 0,328 g 2-HMim (4 mmol) riêng biệt mỗi chất vào trong becher có chứa sẵn 25 mL MeOH. Sau đó dung dịch muối cobalt trong MeOH được nhỏ từ từ vào dung dịch 2-HMim đồng thời khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 10 phút. Hỗn hợp được để yên trong

24 h để ổn định sự hình thành tinh thể, tinh thể ZIF-67 màu tím lắng xuống đáy becher. Thu lấy phần chất rắn màu tím bằng phương pháp li tâm và rửa mẫu (3x10 mL MeOH). Mẫu tiếp tục được sấy ở 60°C trong 24 h để thu được sản phẩm cuối cùng (Li *et al.*, 2016).

2.3 Khảo sát hoạt tính phân hủy rhodamine B (RhB) có sự hiện diện của PMS

ZIF-67 được phân tán trong dung dịch RhB có nồng độ xác định, hỗn hợp được khuấy trong 1 h để đảm bảo sự cân bằng hấp phụ trên bề mặt vật liệu, sau đó một lượng PMS xác định sẽ được thêm vào hỗn hợp. Định lượng hàm lượng RhB còn lại bằng phương pháp UV-Vis. Các yếu tố cần khảo sát là tỉ lệ sử dụng của ZIF-67: PMS, pH, thời gian và nhiệt độ phản ứng.

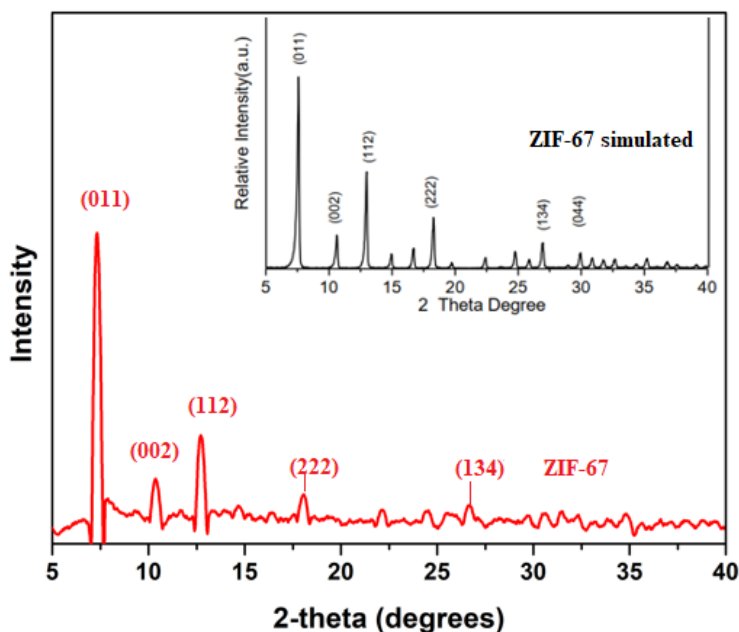
Các thí nghiệm tái sử dụng xúc tác được thực hiện tương tự khảo sát hoạt tính. Phần chất rắn sau lần sử dụng thứ nhất được tiến hành li tâm, rửa sạch

(3x10 mL MeOH) và hoạt hóa lại ở 60°C trong 24 h. Vật liệu sau khi hoạt hóa một phần được tiến hành thử lại hoạt tính một phần được phân tích lại đặc trưng cấu trúc bằng PXRD và FT-IR.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Phân tích cấu trúc ZIF-67

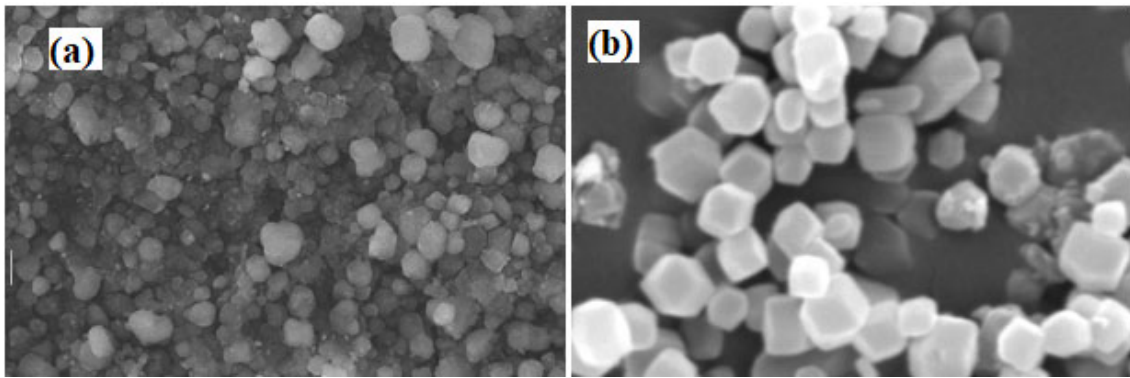
Tinh thể ZIF-67 đã được tổng hợp thành công trong dung môi MeOH ở điều kiện thí nghiệm nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển, nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) của ZIF-67 thể hiện trên Hình 1. Kết quả cho thấy mẫu ZIF-67 có các góc nhiễu xạ đặc trưng ở các góc $2\theta = 7.4^\circ, 10.4^\circ, 12.7^\circ, 14.8^\circ, 25.5^\circ$ tương ứng với các mặt (011), (002), (112), (222), (134), phù hợp với nghiên cứu cấu trúc trước đó (Gou *et al.*, 2013). Điều này cho thấy vật liệu tổng hợp trong dung môi MeOH ở nhiệt độ phòng và không có sự hỗ trợ áp suất vẫn tạo thành tinh thể ZIF-67 với cấu trúc khá tốt.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X (PXRD) của vật liệu ZIF-67

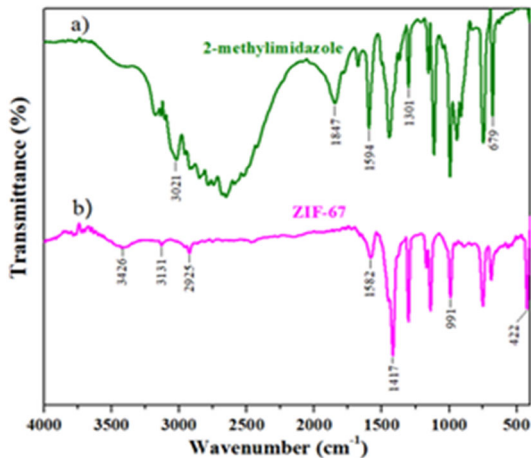
Để kiểm tra bề mặt của tinh thể ZIF-67, kính hiển vi điện tử quét (SEM) đã được sử dụng. Hình 2 thể hiện ảnh chụp vật liệu ZIF-67 dưới SEM. Kết

quả cho thấy ZIF-67 tổng hợp được có kích thước tương đối đồng đều, kích thước phân bố từ 0,3-0,5 μm , có cấu trúc khối đa diện, bề mặt trơn nhẵn. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Lin *et al.*, 2015.



Hình 2: Ảnh SEM của ZIF-67 ở các tỉ lệ phóng đại khác nhau (a. x500, b. x30000)

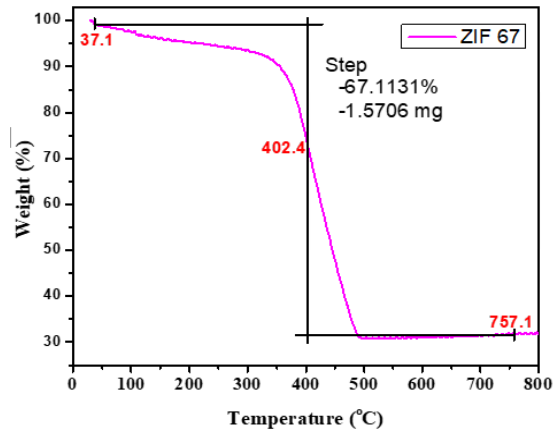
Để xác định sự hiện diện của các nhóm chức đặc trưng có trong vật liệu, phổ hồng ngoại (FT-IR) đã được sử dụng đồng thời kết hợp với phổ FT-IR của phối tử 2-HMim để so sánh, được trình bày ở Hình 3. Kết quả cho thấy, một cách tổng quát, phổ của ZIF-67 có những điểm khác so với 2-HMim, tuy nhiên tại vùng 600-1500 cm^{-1} , hình dạng phổ của cả hai có những nét tương đồng, đó là kết quả của sự dao động của vòng imidazole. Cụ thể, tại vị trí 1582 cm^{-1} trên phổ của ZIF-67 chính là sự dao động của nhóm C=N, ở những vị trí 2925 cm^{-1} và 3126 cm^{-1} là dao động của liên kết C-H trong vòng thơm. Đặc biệt là tại vị trí 422 cm^{-1} đó là vị trí dao động của liên kết Co-N (liên kết chính yếu tạo thành mạng tinh thể), điều này chứng tỏ ZIF-67 hoàn toàn đạt được cấu trúc tinh thể như mong muốn (Lin *et al.*, 2015).



Hình 3: FT-IR của ZIF-67 và 2-Hmim

Đối với một loại vật liệu rắn, độ bền nhiệt là một trong những tiêu chí quan trọng cần được nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, ZIF-67 cũng được kiểm tra độ bền nhiệt bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TGA (Hình 4). Kết quả cho thấy ZIF-67 có sự giảm trọng lượng khi tăng nhiệt độ. Cụ thể, quá trình này khoảng nhiệt độ 50 – 300°C trọng

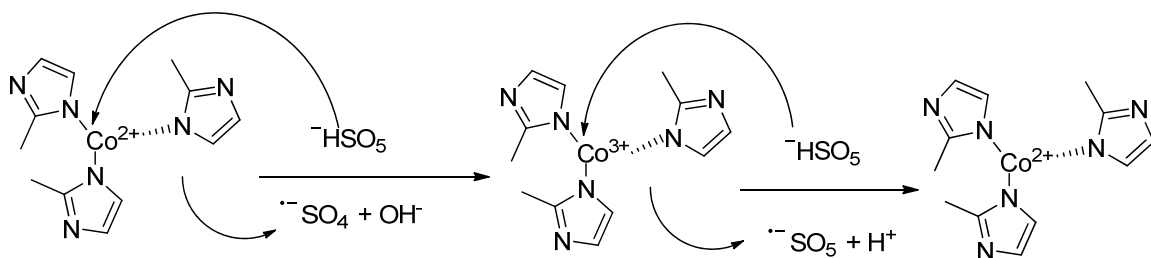
lượng vật liệu giảm nhẹ khoảng 8% trọng lượng. Đó sự bay hơi của các phân tử tạp chất có kích thước nhỏ, dung môi MeOH còn sót lại, các phân tử khí cũng như một lượng nhỏ 2-HMim (Yaghi *et al.*, 2006). Vượt qua khoảng nhiệt độ này khối lượng vật liệu giảm rõ rệt, khoảng 60% khi nhiệt độ tăng từ 350°C đến 500°C hầu như cấu trúc của ZIF-67 đã bị phá vỡ hoàn toàn. Qua kết quả phân tích cho thấy ZIF-67 chỉ bền nhiệt đến 350°C, tuy nhiên đã vượt trội hơn rất nhiều so với nhiều loại vật liệu khác trong nhóm MOFs, chỉ kém ZIF-8 (bền nhiệt đến 500°C) (Pan *et al.*, 2011).



Hình 4: TGA của vật liệu ZIF-67

3.2 Hoạt tính phân hủy RhB có sự hiện diện của PMS

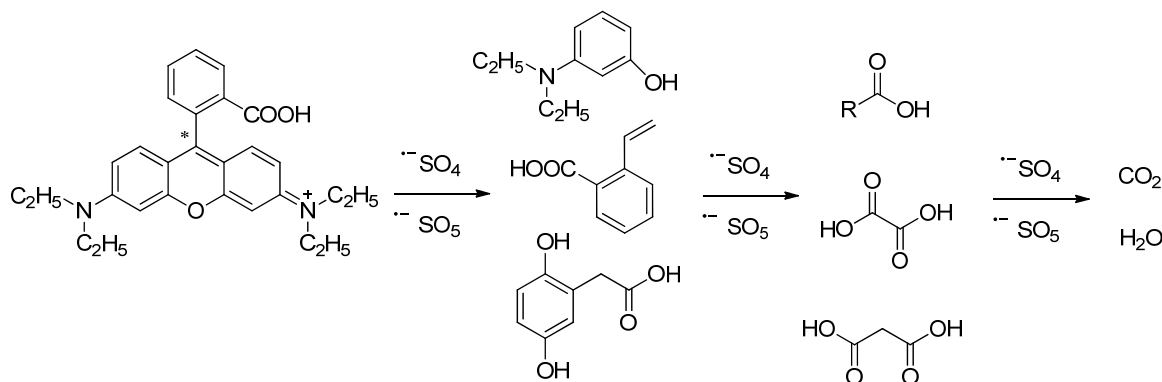
Cơ chế phản ứng phân hủy RhB bằng PMS có ZIF-67 làm xúc tác, theo cơ chế gốc tự do thông qua hai giai đoạn: Giai đoạn 1 là sự hoạt hóa PMS bởi ZIF-67 để tạo ra các gốc tự do hoạt động được đề nghị bởi Lin *et al.* (2015). Theo đó, gốc peroxymonosulfate sẽ phân li ra gốc HSO_5^- , gốc này sẽ tương tác với ion Co^{2+} trên bề mặt ZIF-67 để sinh ra gốc tự do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và Co^{3+} , xúc tác được hoàn nguyên bằng cách ion HSO_5^- tác dụng trở lại Co^{3+} để tái trở lại Co^{2+} đồng thời sinh thêm gốc tự do $\text{SO}_5^{\bullet-}$ (Hình 5).



Hình 5: Cơ chế hoạt hóa PMS bởi ZIF-67

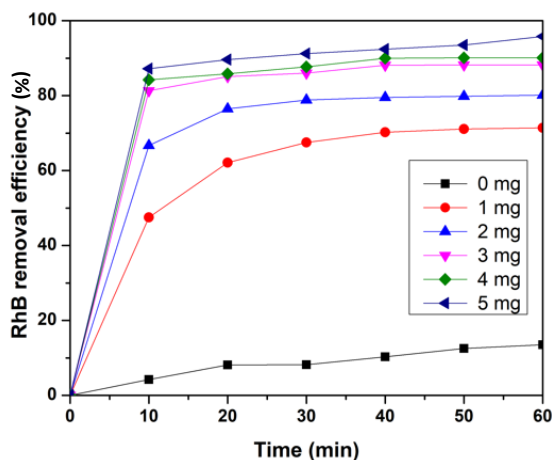
Ở giai đoạn 2, các gốc tự do sinh ra ở giai đoạn 1 sẽ tấn công và làm suy yếu cấu trúc RhB ở vị trí carbon trung tâm (C*). Tiếp theo là sự phân cắt liên kết N-ethyl và sau đó là quá trình mở vòng. Các sản phẩm oxy hóa tạo ra ban đầu có thể là 3-

(diethylamino)phenol, 2-(2,5-dihydroxyphenyl) acetic acid và 2-vinylbenzoic acid. Quá trình oxy hóa tiếp tục tạo thành các hợp chất nhỏ hơn và cuối cùng CO₂ và nước hoặc các phân tử hợp chất vô cơ (Diao *et al.*, 2017). Cơ chế phân hủy RhB được Diao *et al.*, 2017 đề xuất trình bày ở Hình 6.



Hình 6: Sự phân hủy RhB bởi các gốc sulfate tự do

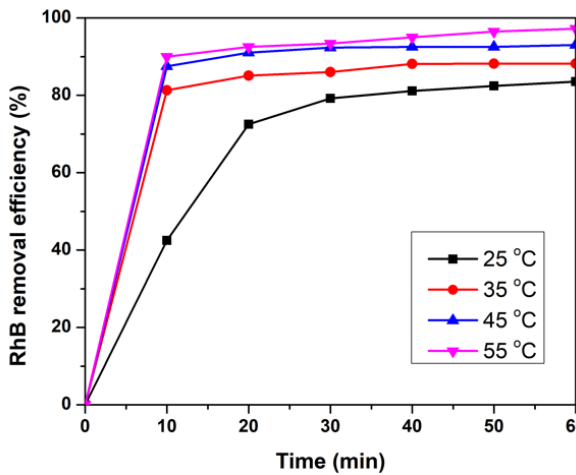
Sự ảnh hưởng của thời gian và khối lượng ZIF-67 cần sử dụng trong phản ứng phân hủy RhB được khảo sát để xác định điều kiện tối ưu. Khối lượng ZIF-67 được thay đổi khoảng 1-5 mg, thời gian từ 10-60 phút. Các yếu tố khác được giữ cố định: 50 mL RhB 50 ppm; khối lượng PMS 15 mg, pH ~3 và nhiệt độ 35°C. Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của khối lượng ZIF-67 đến hiệu quả phân hủy RhB cho thấy, khi tăng khối lượng ZIF-67 thì tốc độ phân hủy RhB tăng nhanh theo thời gian. Cụ thể, khi khối lượng ZIF-67 tăng từ 1-5 mg thì hiệu suất phân hủy RhB trong 10 phút đầu lần lượt là 47,5%, 66,7%, 81,3%, 84,2% và 87,2%. So sánh với thí nghiệm đối chứng, không sử dụng ZIF-67 chỉ có PMS thì hiệu suất chỉ đạt 4,2% trong 10 phút. Điều này chứng tỏ ZIF-67 hoàn toàn có khả năng xúc tác PMS phân hủy RhB và hiệu suất phản ứng sẽ tăng cùng chiều với lượng ZIF-67. Bên cạnh đó, khoảng thời gian phù hợp trong điều kiện thí nghiệm này là 40 phút vì hầu như phản ứng đạt cân bằng ở phút 40 ở tất cả mẫu thí nghiệm (Hình 7).



Hình 7: Ảnh hưởng khối lượng ZIF-67 và thời gian phản ứng (C_{RhB}, 50 ppm, m_{PMS}, 15 mg, pH ~3 và t= 35°C)

Để xem xét sự ảnh hưởng của nhiệt độ theo thời gian phản ứng đến hiệu quả phân hủy RhB, các thí nghiệm khảo sát đã được thực hiện. Nhiệt độ được thay đổi từ 25°C đến 55°C với điều kiện thí nghiệm: 50 mL RhB 50 ppm; khối lượng PMS 15 mg, pH ~3

và khối lượng ZIF-67 3 mg (tỉ lệ khối lượng ZIF-67:PMS là 1:5).

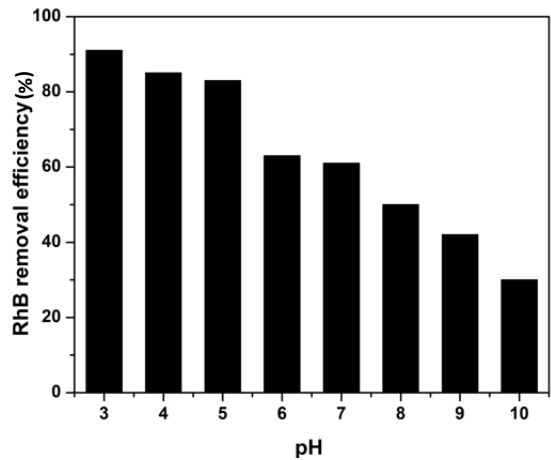


Hình 8: Ảnh hưởng nhiệt độ đến hiệu quả phân hủy (C_{RhB} , 50 ppm, m_{PMS} , 15 mg, pH ~3 và m_{ZIF-67} 3 mg)

Kết quả trình bày ở Hình 8 cho thấy, đúng như dự đoán, tốc độ phản ứng tăng khi nhiệt độ tăng, từ 25°C đến 35°C, tốc độ phân hủy tăng gần gấp hai lần từ 42,5% đến 82,3% trong 10 phút đầu. Nhưng khi tiếp tục tăng thì hiệu suất tăng lên không nhiều. Bên cạnh đó, nhiệt độ cũng góp phần thúc đẩy nhanh quá trình cân bằng. Nhiệt độ tăng năng lượng cung cấp cho các gốc tự do càng lớn, chuyển động càng nhanh, tương tác hữu hiệu càng lớn. Nhưng xét về hiệu suất tổng cộng, thì việc tăng nhiệt độ lên 45°C và 55°C, là không cần thiết vì hiệu suất không cao hơn nhiều so với 35°C.

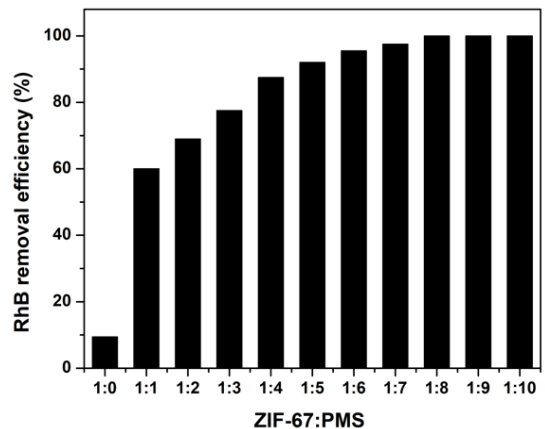
pH cũng là một yếu tố quan trọng của quá trình phân hủy RhB. Bởi vì pH ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính của PMS cũng như ZIF-67 (Rastogi *et al.*, 2009). pH được thay đổi từ 3 đến 10, các điều kiện khác được giữ cố định: 50 mL RhB 50 ppm; khối lượng PMS 15 mg, nhiệt độ 35°C và khối lượng ZIF-67 3 mg (tỉ lệ khối lượng ZIF-67/PMS là 1:5). Kết quả trên Hình 9 cho thấy một xu hướng rõ ràng, sự phân hủy RhB dưới tác dụng của PMS/ZIF-67 thực hiện tốt dưới pH thấp, hiệu quả giảm dần khi tăng pH và đạt hiệu quả tốt nhất tại pH 3. Khuynh hướng trên thể hiện phản ứng phân hủy RhB không thông qua giai đoạn hấp phụ RhB lên bề mặt ZIF-67 ở pH thấp. Bởi vì ở pH thấp cả bề mặt ZIF-67 và RhB đều tích điện dương, điều này cản trở rất lớn đến sự hấp phụ RhB lên bề mặt ZIF-67. Tuy nhiên, ở pH thấp PMS bền hơn so với môi trường kiềm (Gou *et al.*, 2013), gốc tự do sulfate tấn công trực tiếp và khoáng hóa RhB mà không cần sự hỗ trợ của giai đoạn hấp phụ. Điều này xảy ra ngược lại so với ở pH cao, lúc này hiệu quả xử lý RhB chủ yếu là sự hấp phụ RhB

trên bề mặt ZIF-67. Bởi vì lúc này bề mặt ZIF-67 và RhB tích điện ngược dấu và PMS mất dần hoạt tính trong môi trường kiềm (Rastogi *et al.*, 2009). Do đó pH 3 là điều kiện tốt nhất được chọn trong nghiên cứu này.



Hình 9: Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả phân hủy RhB (C_{RhB} , 50 ppm, m_{PMS} , 15 mg, $t = 35^\circ\text{C}$ và m_{ZIF-67} 3 mg)

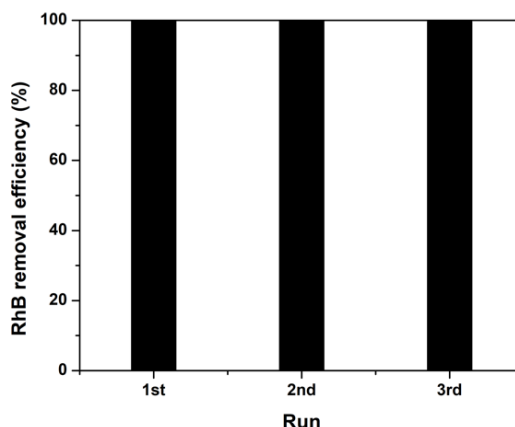
Sự ảnh hưởng của tỉ lệ ZIF-67 so với PMS cũng được khảo sát trong nghiên cứu này, điều kiện nhiệt độ, thời gian, pH sử dụng các giá trị tối ưu đã khảo sát trước (Hình 10). Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy tăng khi tỉ lệ PMS:ZIF-67 tăng và đạt tốt nhất ở tỉ lệ 1:8 với 100% RhB phân hủy sau 40 phút. So sánh với nghiên cứu của Lin *et al.* (2015) tỉ lệ ZIF-67:PMS-67 1:3 tương ứng với tốc độ phản ứng nhanh nhất với $r = 0,793 \text{ phút}^{-1}$ ở 20 °C. Do đó, có thể thấy, khi tỉ lệ ZIF-67:PMS thấp hơn có thể phản ứng xảy ra nhanh hơn, tuy nhiên để đạt sự phân hủy hoàn toàn thì phải cần lượng PMS nhiều hơn vì xúc tác ZIF-67 được xem như yếu tố giới hạn.



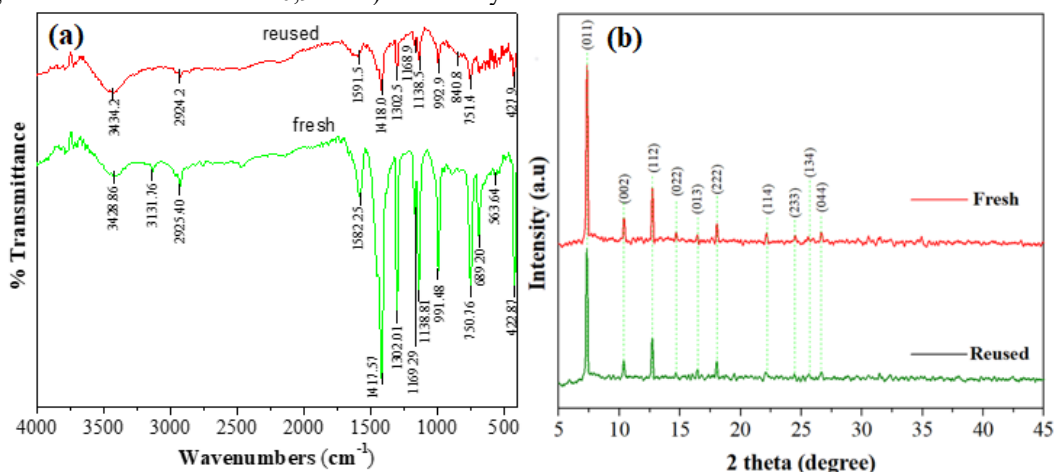
Hình 10: Ảnh hưởng của tỉ lệ ZIF-67 và PMS đến hiệu quả phân hủy RhB (khối lượng ZIF-67 3 mg, pH ~3, $t = 35^\circ\text{C}$, [RhB] 50 ppm)

Khả năng thu hồi và tái sử dụng là một yếu tố rất quan trọng đối với xúc tác rắn. Do đó, các thí nghiệm kiểm tra khả năng này của ZIF-67 đã được thực hiện. Điều kiện thực hiện thí nghiệm là các điều kiện tốt nhất đã được khảo sát: 50 mL RhB 50 ppm, tỉ lệ ZIF-67:PMS là 1:8, pH ~3, nhiệt độ 35°C, thời gian 40 phút. Kết quả từ Hình 11 cho thấy ZIF-67 hoàn toàn có khả năng thu hồi và tái sử dụng sau 3 lần thí nghiệm với hiệu suất duy trì trên 99%. Bên cạnh đó, cấu trúc vật liệu cũng được kiểm tra lại bằng PXRD và FT-IR (Hình 12). Vật liệu ZIF-67 sau ba lần sử dụng vẫn đảm bảo được cấu trúc tương đối tốt, với các peak đặc trưng vẫn còn thấy rõ ở các vị trí $2\theta = 7.4^\circ, 10.4^\circ, 12.7^\circ, 14.8^\circ, 25.5^\circ$ tương ứng với các mặt (011), (002), (112), (222), (134) trên giản đồ PXRD. Liên kết chính của cấu trúc tinh thể Co-N tại vị trí 422,8 cm^{-1} trên phổ FT-IR ban đầu (fresh), sau ba lần sử dụng liên kết này được ghi nhận tại vị trí 421,9 cm^{-1} (reused) (thay đổi không đáng kể so với ban đầu chỉ 0,9 cm^{-1}). Điều này

chứng tỏ cấu trúc vật liệu vẫn được duy trì khá ổn định sau ba lần sử dụng.



Hình 11: Hiệu quả phân hủy RhB qua các lần thu hồi ZIF-67 ([RhB] = 50 ppm, $t = 35^\circ\text{C}$, pH ~3, ZIF-67:PMS=1:8)



Hình 12: FT-IR (a) và PXRD (b) của vật liệu ZIF-67 sau ba lần sử dụng

4 KẾT LUẬN

ZIF-67 đã được sử dụng làm xúc tác dị thể dùng để phân hủy RhB dưới sự hiện diện của PMS, với điều kiện tổng hợp vật liệu ZIF-67 tại nhiệt độ phòng và áp suất thường. Các kết quả khảo sát cho thấy, hiệu quả phân hủy RhB tăng khi tăng các yếu tố như khối lượng vật liệu ZIF-67, tỉ lệ ZIF-67:PMS, nhiệt độ và giảm pH. Hiệu quả phân hủy đạt 100% tại pH 3, nhiệt độ 35°C, nồng độ RhB 50 ppm và tỉ lệ ZIF-67:PMS 1:8 và duy trì khá tốt trên 99% sau ba lần sử dụng mà cấu trúc không bị thay đổi nhiều. Do đó, ZIF-67 là loại vật liệu đầy triển vọng ứng dụng trong xử lý các chất thải dệt nhuộm trong tương lai.

LỜI CẢM ƠN

Đề tài này được tài trợ bởi dự án Nâng cấp Trường Đại học Cần Thơ VN14-P6 bằng nguồn vốn vay ODA từ chính phủ Nhật Bản.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Alvaro, M., Carbonell, E., Ferrer, B., Llabrés i Xamena, F. X., and Garcia, H., 2007. Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF). *Chemistry-A European Journal*. 13(18): 5106-5112.

Bhattacharjee, S., Chen, C., and Ahn, W.S., 2014. Chromium terephthalate metal-organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis. *Royal Society of Chemistry Advances*. 4(94): 52500-52525.

Borrows, A. D., Christopher, R. F., Mary, F. M., *et al.*, 2008. Subtle structural variation in copper metal-organic frameworks: syntheses, structures, magnetic properties and catalytic behaviour. *Dalton Transactions*. (47): 6788-6795.

Corma, A., Garcia, H., and Llabrés i Xamena, F.X., 2010. Engineering metal organic frameworks for

- heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*. 110(8): 4606-4655.
- Diao, Z.H., Liu, J.J., Hu, Y.Z., Kong, L.J., Jiang, D., and Xu, X.R., 2017. Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/H₂O₂ and pyrite/persulfate: Reactivity, stability, products and mechanism. *Separation and Purification Technology*. 184: 374-383.
- Du, J.J., Yuan, Y.P., Sun, J.X., *et al.*, 2011. New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye. *Journal of Hazardous Materials*. 190(1-3): 945-951.
- Furukawa, H., Ko, N., Go, Y.B., *et al.*, 2010. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*. 329(5990): 424-428.
- Getman, R.B., Bae, Y.S., Wilmer, C.E., and Snurr, R.Q., 2011. Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*. 112(2): 703-723.
- Gou, W., Su, S., Yi, C., and Ma, Z., 2013. Degradation of antibiotics amoxicillin by Co₃O₄-catalyzed peroxymonosulfate system. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 32(2): 193-197.
- Huang, Y.H., Huang, Y.F., Huang, C., Chen, C.Y., 2009. Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co²⁺/PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co²⁺-catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 170(2-3): 1110-1118.
- Hendon, C. H., Tiana, D., Fontecave, M., *et al.*, 2013. Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization. *Journal of the American chemical society*. 135(30): 10942-10945.
- Huo, S., H and Yan, X. P., 2012. Metal-organic framework MIL-100(Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*. 22(15): 7449-7455.
- Huxford, R.C., Della Rocca, J., and Lin, W., 2010. Metal-organic frameworks as potential drug carriers. *Current Opinion in Chemical Biology*. 14(2): 262-268.
- Kreno, L.E., Leong, K., Farha, O.K., Allendorf, M., Van Deyne, R.P., and Hupp, J.T., 2011. Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chemical Reviews*. 112(2): 1105-1125.
- Dung, L.T., Giao, H.D., Thanh, T.V., and Nam, P.T.S., 2015. Metal-Organic Frameworks: Recent Developments in Viet Nam. *Viet Nam Journal of Catalysis and Adsorption*. 4(4B): 1-17.
- Li, J.R., Sculley, J., and Zhou, H.C., 2011. Metal-organic frameworks for separations. *Chemical Reviews*. 112(2): 869-932.
- Li, Y., Zhou, K., He, M., and Yao, J., 2016. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*. 234: 287-292.
- Lin, K.Y.A., Yang, H., Petit, C., and Hsu, F.K., 2014. Removing oil droplets from water using a copper-based metal organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*. 249: 293-301.
- Lin, K.Y.A. and Chang, H.A., 2015. Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water. *Chemosphere*. 139: 624-631.
- Neta, P., Huie, R. E., and Ross, A. B., 1998. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 17(3): 1027-1284.
- Ordoñez, M. J. C., Balkus Jr, K. J., Ferraris, J. P., and Musselman, I. H., 2010. Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes. *Journal of Membrane Science*. 361(1): 28-37.
- Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., and Lai, Z., 2011. Rapid synthesis of zeolite imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. 47(7): 2071-2073.
- Park, K.S, Ni, Z., Côté, A.P., Choi, J.Y., *et al.*, 2006. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 103(27):10186-10191.
- Peralta, D., Chaplais, G., Angélique, S.M., Bathélet, K., and Pirngruber, G.D., 2012. Synthesis and adsorption properties of ZIF-76 isomorphs. *Microporous and Mesoporous Materials*. 153: 1-7.
- Rastogi, A., Al-Abed, S.R., and Dionisio, D.D., 2009. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 85(3-4): 171-179.
- Rowell, J.L.C., Andrew, R.M., Kyo, S.P and Yaghi, O.M., 2004. Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American chemical society*. 126(18): 5666-5667.
- Sun, D., Fu, Y., Liu, W., *et al.*, 2013. Studies on photocatalytic CO₂ reduction over NH₂-UiO-66(Zr) and its derivatives: towards a better understanding of photocatalysis on metal-organic frameworks. *Chemistry*. 19(42): 14279-14285.
- Yaghi, O.M., Keeffe, O.M., Chae, H. K., *et al.*, 2003. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science*. 423(5620): 705-714.
- Yaghi, O.M., Park, K.S., Ni, Z., *et al.*, 2006. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of The United State America*. 103(27): 10186-10191.