

## PHÂN HỦY QUANG XÚC TÁC MỘT SỐ PHẨM NHUỘM TRONG DUNG DỊCH NƯỚC SỬ DỤNG CHẤT XÚC TÁC (Zn/Co)- ZEOLITE IMIDAZOLE FRAMEWORKS

Nguyễn Hải Phong<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Thanh Tú<sup>1</sup>, Trần Văn Thanh<sup>1</sup>, Đặng Thị Ngọc Hoa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

<sup>2</sup>Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế

\*Email: nghaiphong62@gmail.com

Ngày nhận bài: 01/7/2019; ngày hoàn thành phần biện: 3/7/2019; ngày duyệt đăng: 02/10/2019

### TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả tổng hợp vật liệu (Zn/Co)-zeolite imidazole frameworks ((Zn/Co)ZIFs) bằng phương pháp dung nhiệt kết hợp với vi sóng và ứng dụng làm chất xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến. Các vật liệu tổng hợp được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), đẳng nhiệt hấp phụ nitrogen. Kết quả cho thấy vật liệu (Zn/Co)ZIFs có độ kết tinh cao với diện tích bề mặt lớn (1637,3 m<sup>2</sup>/g). (Zn/Co)ZIFs thể hiện hoạt tính phân hủy quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng khả kiến đối với thuốc nhuộm xanh methylene (MB) trong dung dịch nước. Ngoài ra, vật liệu (Zn/Co) ZIFs cũng có khả năng quang xúc tác phân hủy nhiều phẩm màu hữu cơ (methyl organe, congo red).

**Từ khóa:** quang xúc tác, xúc tác dị thể, xanh methylene, ZIF-8, ZIF-67, (Zn/Co)ZIFs.

### 1. MỞ ĐẦU

Vật liệu khung Zeolite Imidazole Frameworks (ZIFs) là một trong những loại vật liệu thuộc nhóm khung hữu cơ kim loại (MOFs), được tạo thành từ các cation hóa trị hai phối trí tứ diện ( $M^{2+} = \text{Zn}$  hay  $\text{Co}$ ) với các phối tử imidazolate [23; 25]. ZIF-8 [ $\text{Zn}(\text{2-methylimidazole})_2$ ] và ZIF-67 [ $\text{Co}(\text{2-methylimidazole})_2$ ] đã thu hút nhiều nhà nghiên cứu do sự bền nhiệt, bền hóa học và kiểm soát được hình thái [12; 17]. ZIF-8 và ZIF-67 được nghiên cứu ứng dụng nhiều trong lĩnh vực như hấp phụ, tách khí và xúc tác. Tuy vậy, ứng dụng của ZIFs trong xúc tác quang xúc tác chưa được nghiên cứu nhiều. Nhìn chung, ZIFs có năng lượng vùng cấm lớn nên chỉ hấp phụ tia cực tím (ZIF-67 và ZIF-8 có năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) tương ứng là 4,3 eV và 5,3 eV) [2]. Do đó, việc làm giảm  $E_g$  để cải thiện hoạt tính chất quang xúc tác của ZIFs trong vùng ánh

sáng khả kiến được nhiều nhà khoa học quang tâm. Yang và cộng sự [23] đã nghiên cứu đưa thêm Cu vào ZIF-67 đã thúc đẩy hoạt tính xúc tác của Cu/ZIF-67 cho việc phân hủy methyl cam trong vùng ánh sáng khả kiến. Lin và cộng sự [7] cũng cho thấy ZIF-67 như là một chất xúc tác dị thể có thể hoạt hóa peroxymonosulfate để phân hủy Rhodamine B (RDB) trong nước. Thanh và cộng sự [16] cho thấy rằng ZIF-8 được biến tính bởi oxit sắt thể hiện quang xúc tác tuyệt vời cho việc phân hủy RDB trong vùng ánh sáng khả kiến. Zhou và cộng sự [25] lần đầu tiên đã công bố tổng hợp (Zn/Co) ZIFs, kết quả cho thấy đặc tính hóa học của ZIFs đa kim loại được cải thiện nhiều hơn so với những ZIFs đơn như ZIF-8 và ZIF-67. Tuy nhiên các hoạt tính quang xúc tác của nhóm vật liệu này ít được công bố.

Phẩm màu được sử dụng nhiều trong nhiều ngành công nghiệp như da, giấy, nhựa, đặc biệt nhiều trong ngành công nghiệp dệt nhuộm. Sự hiện diện của phẩm nhuộm trong nước thải là một mối quan tâm lớn do những ảnh hưởng bất lợi của chúng đến đời sống sinh vật. Việc đưa thuốc nhuộm vào môi trường là một vấn đề quan tâm cho cả độc tính và mỹ quan. Màu sắc là chất gây ô nhiễm đầu tiên được nhìn thấy trong nước thải. Sự có mặt thậm chí một lượng rất nhỏ thuốc nhuộm trong nước, ít hơn 1 mg/L đối với một số thuốc nhuộm cũng rất dễ nhìn thấy [13]. Vì vậy tìm kiếm những kỹ thuật thân thiện và hiệu quả để loại bỏ thuốc nhuộm từ nước thải đã trở thành vấn đề quan trọng và cấp bách, có ý nghĩa hết sức quan trọng trong công tác bảo vệ môi trường nói chung cũng như mục tiêu của các nhà khoa học nói riêng. Nhiều phương pháp hóa lý thông thường đã được phát triển để xử lý nước thải có màu như oxi hóa sinh hóa [5], hấp phụ [3; 9; 11] trao đổi ion [8; 21], xúc tác quang hóa [1; 13; 14], đông tụ hóa học [4; 18], đông tụ điện hóa [22], tuyển nổi [26], oxi hóa nâng cao [19]. Trong các phương pháp trên, thì quang xúc tác được xem xét là một trong những kỹ thuật hứa hẹn vì hiệu quả xử lý cao, chi phí thấp và thực hiện đơn giản.

Trong bài báo này, (Zn/Co)ZIFs được tổng hợp bằng phương pháp dung nhiệt hỗ trợ vi sóng, hoạt tính phân hủy quang xúc tác của (Zn/Co)ZIFs đối với xanh methylene cũng được nghiên cứu.

## **2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM**

### **2.1. Hóa chất**

Cobalt nitrate ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Deajung, Hàn Quốc); 2-methylimidazole ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ , Sigma, Mỹ) (Hmim); methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , Guang Zhou, Trung Quốc); ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Guang Zhou, Trung Quốc); kẽm nitrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Deajung, Hàn Quốc); methyl organe ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ), methylene blue ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ , ký hiệu MB), congo red ( $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6(\text{SO}_3)_2\text{Na}_2$  (Nashik, Ấn Độ). Tất cả các hóa chất đều là tinh khiết phân tích.

## 2.2. Thiết bị

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi bởi một nhiễu xạ kế D8 Advance Bruker, Đức với một nguồn bức xạ Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Hình thái của ZIF-67 được quan sát bởi hiển vi điện tử quét (SEM) (SEM JMS-5300LV, Nhật). Nghiên cứu tính xốp bằng cách đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ với thiết bị Micromeritics 2020 Volumetric Adsorption Analyzer System, Mỹ. Phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) đo trên thiết bị Lambda 25 Spectrophotometer – Perkin Elmer, Nhật tại bước sóng của cực đại của MB ( $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ ).

## 2.3. Tổng hợp ZIF-67, ZIF-8 và (Zn/Co)ZIFs

Các mẫu ZIF-67, ZIF-8, (Zn/Co)ZIFs được tổng hợp theo tài liệu tham khảo [6; 20; 24; 25]. Cân một lượng chính xác 2,328 g Co(NO $_3$ ) $_2$ ·6H $_2$ O hòa tan trong 100 mL CH $_3$ OH và 2,624 g 2-metylimidazol hòa tan trong 100 mL CH $_3$ OH. Cho hỗn hợp vào bình tam giác 250 mL, khuấy đều bằng máy khuấy từ trong 30 phút, tiếp tục đưa mẫu vào trong thiết bị vi sóng, mẫu được chiếu vi sóng 40 phút. Sau đó mẫu được li tâm trong thời gian 10 phút (5000 vòng/phút). Chất rắn thu được rửa ba lần liên tục với dung môi ethanol. Sản phẩm thu được trong khoảng 24 h ở nhiệt độ 120 °C. Mẫu rắn thu được kí hiệu ZIF-67. Làm tương tự nhưng thay muối cobalt bằng muối kẽm thu được mẫu ZIF-8. Mẫu (Zn/Co)ZIFs được tổng hợp tương tự như qui trình tổng hợp ZIF-67 hay ZIF-8. Trong đó 0,4752 g Zn(NO $_3$ ) $_2$ ·6H $_2$ O và 1,8624 g Co(NO $_3$ ) $_2$ ·6H $_2$ O hòa tan trong 100 mL CH $_3$ OH và 2,624 g 2-metylimidazol hòa tan trong 100 mL CH $_3$ OH.

## 2.4. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB trên (Zn/Co)ZIFs

Cho 0,080g vật liệu (Zn/Co)ZIFs vào cốc thủy tinh dung tích 1000 mL, chứa 500 mL dung dịch MB ( nồng độ ban đầu C $_0 = 50 \text{ mg/L}$ ). Cốc thủy tinh được đậy kín với lá nhôm, đặt trong bóng tối để ngăn phản ứng với ánh sáng và hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ trong 120 phút để đảm bảo vật liệu hấp phụ đạt đến bão hòa hoàn toàn. Sau đó 5mL mẫu được hút ra đem ly tâm để loại chất hấp phụ (Zn/Co)ZIFs. Nồng độ MB còn lại trong dung dịch được xác định bằng quang phổ hấp phụ UV-Vis tại bước sóng  $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ .

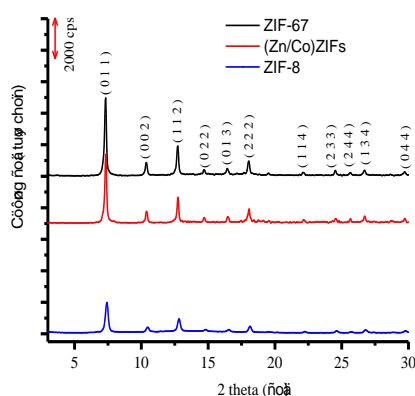
Sau khi quá trình hấp phụ/giải hấp đạt đến trạng thái cân bằng, đèn được bật sáng để chiếu sáng hỗn hợp. Tiếp theo 3 mL mẫu được rút ra định kỳ tại các khoảng thời gian xác định, sau đó ly tâm để loại chất rắn (Zn/Co)ZIFs. Nồng độ màu còn lại trong dung dịch được xác định như đã được nêu ở trên.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

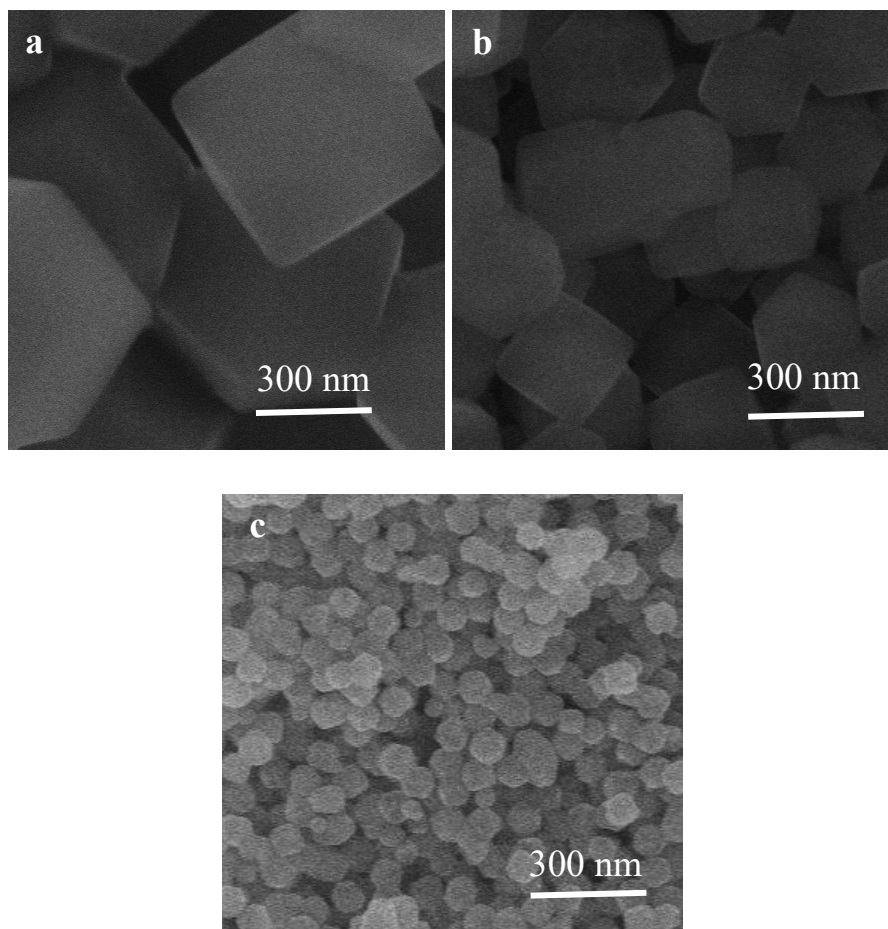
#### 3.1. Đặc trưng của vật liệu (Zn/Co)ZIF

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của các mẫu ZIF-67, (Zn/Co)ZIFs và ZIF-8. Vì ZIF-8 và ZIF-67 kết tinh trong cùng một nhóm không gian  $I\bar{4}3m$  [10] nên các nhiễu xạ được quan sát cùng một vị trí. Các peak nhiễu xạ được quan sát tại mặt nhiễu xạ (011), (022), (112), (013), (222), (114), (233), (134), (044), (244) và (235) tương ứng với vật liệu ZIF-8 và ZIF-67 [6; 10; 24; 25]. (Co/Zn)ZIFs thu được các nhiễu xạ cùng vị trí với ZIF-8 và ZIF-67. Ngoài ra không tìm thấy các peak nhiễu xạ nào khác xuất hiện, điều này cho thấy các mẫu thu được có độ tinh khiết cao. Vì bán kính ion của Co(II) và Zn(II) trong phối trí tứ diện là gần bằng nhau (0,74 Å và 0,72 Å). Nên ZIF-8 và ZIF-67 kết tinh trong cùng hệ tinh thể với cấu trúc sodalite, nên ion Zn(II) có thể thay thế đồng hình ion Co(II).

Hình thái của ZIF-67, ZIF-8 và (Zn/Co)ZIF được thể hiện trên hình 2. ZIF-67 cho các hạt có hình dạng đa diện 12 mặt, sắc nét với đường kính dao động khoảng 800-1000 nm. Mẫu (Zn/Co)ZIFs vẫn giữ được hình thái đa diện của ZIF-67. Tuy nhiên, mẫu (Zn/Co)ZIFs có hình thái cấu trúc tạo thành từ các hạt có kích thước nhỏ hơn (200-300 nm). Điều này cho thấy việc thêm Zn đã kìm hãm sự phát triển của các hạt tinh thể.

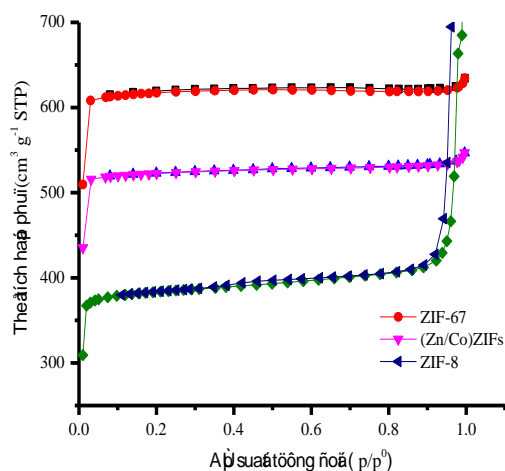


Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu ZIF-67, (Zn/Co) và ZIF-8



**Hình 2.** Ảnh SEM của ZIF-67 (a); (2Zn/8Co)ZIF (b) và ZIF-8 (c).

Diện tích bề mặt và tính chất xốp của vật liệu đã được nghiên cứu bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ tại 77 K (hình 3). Kết quả cho thấy đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ thuộc loại I theo phân loại của IUPAC và do đó, tất cả các mẫu tổng hợp được có cấu trúc vi xốp. Tuy nhiên đẳng nhiệt của mẫu ZIF-8 cho thấy đường trễ từ tại áp suất tương đối cao, do đó cho thấy có sự hình thành một hệ thống mao quản trung bình giữa các hạt. Vì vậy việc biến tính bằng kẽm, làm diện tích bề mặt của các mẫu ZIFs thu được có xu hướng giảm dần theo thứ tự sau: ZIF-67 ( $1935 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > (Zn/Co)ZIF ( $1637 \text{ m}^2/\text{g}$ ) > ZIF-8 ( $1279 \text{ m}^2/\text{g}$ ).



Hình 3. Đẳng nhiệt hấp phụ / giải hấp phụ nitơ của ZIF-67, (Co/Zn)ZIFs và ZIF-8

Năng lượng vùng cấm của ZIF-67, ZIF-8 và (Zn/Co)ZIFs được nghiên cứu bằng cách đo phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis-DR) tại nhiệt độ phòng (Hình 4a). Các dải hấp thụ đặc trưng của Co(II) được thấy ở khoảng 390 nm và 700 nm, điều này cho thấy có sự hiện diện của Co(II) trong (Zn/Co)ZIF được tổng hợp. Năng lượng vùng cấm được tính theo phương trình Tauc [15].

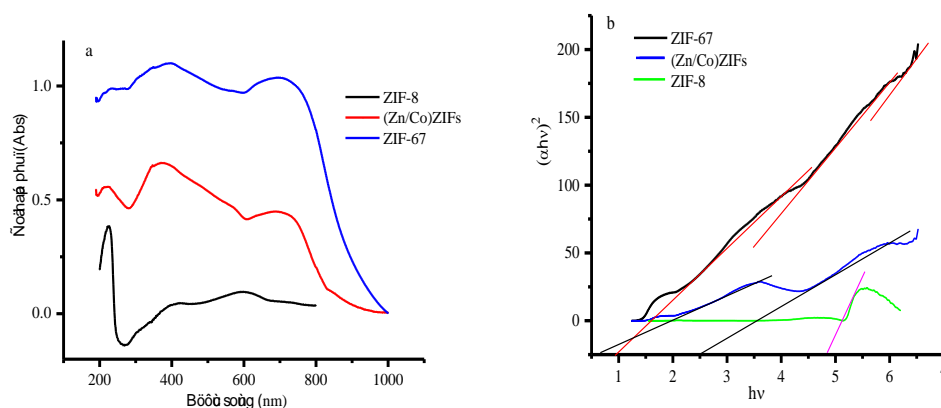
$$\alpha hv = A(E - E_g)^{1/n} \quad (1)$$

trong đó  $\alpha$  là hệ số hấp thụ,  $E_g$  là năng lượng vùng cấm,  $E$  là năng lượng photon ( $E = hv$ );  $n = 1/2$ .

Bình phương hai vế phương trình (1) ta được phương trình sau:

$$(\alpha hv)^2 = A^2(E - E_g) \quad (2)$$

Năng lượng vùng cấm của các mẫu được tính toán thông qua phép ngoại suy của đường thẳng tiếp tuyến với đường dốc đồ thị đến trục x ( $E = E_g$ ) (Hình 4b). Sự hấp thụ yếu của ZIF-67 được thấy trong vùng gần tử ngoại ở khoảng 390 nm, năng lượng vùng cấm  $E_g = 3,0$  eV và tại vùng khả kiến 700 nm với  $E_g = 1,6$  eV, kết quả này cho thấy có thể là do sự chuyển điện tử trong phân lớp 3d của Co(II). Peak hấp thụ ở khoảng 230 nm biểu thị liên kết giữa Co-imidazole, và năng lượng dịch chuyển vùng - vùng của ZIF-67 được thấy tại 3,77 eV (những nghiên cứu trước đây 4,3 eV [2]). Giá trị  $E_g$  của ZIF-8 được xác định là 5,2 eV, nhỏ hơn một ít so với nghiên cứu trước đây 5,3 eV [2]. Do đó (Zn/Co)ZIFs cho thấy sự dịch chuyển dải hấp phụ đáng kể về hướng bước sóng ngắn hơn trong vùng khả kiến. Sự đan xen các vùng năng lượng (vùng - vùng, trong vùng) có thể mong đợi ngăn chặn sự tái hợp cặp electron và lỗ trống quang sinh ( $e^-/h^+$ ). Những kết quả này dự kiến rằng có thể thực hiện được hoạt tính xúc tác quang hóa trong ánh sáng khả kiến.



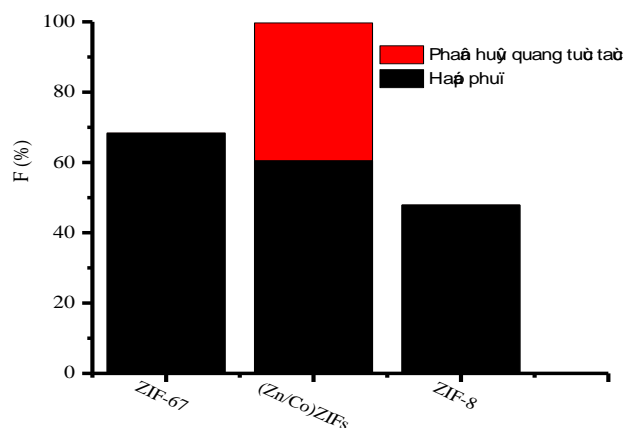
Hình 4. a) Phổ UV-Vis DR và (b) giản đồ Tauc của ZIF-67, (Zn/Co)ZIFs và ZIF-8.

### 3.2. Phân hủy màu thuốc nhuộm MB trên vật liệu xúc tác (Zn/Co)ZIFs dưới ánh sáng khả kiến

Tiến hành nghiên cứu hoạt tính xúc tác quang hóa được kích thích dưới ánh sáng khả kiến trên các vật liệu xúc tác. Việc khử màu MB trên các vật liệu ZIFs diễn ra hai quá trình, là hấp phụ và xúc tác quang hóa. Để tách quá trình hoạt tính xúc tác và quá trình hấp phụ, quá trình hấp phụ được thực hiện trong bóng tối trong thời gian 120 phút để đảm bảo đạt đến bão hòa và ngay sau đó đèn được bật sáng để thực hiện phản ứng xúc tác quang hóa. Khả năng làm mất màu được đánh giá bằng hiệu suất mất màu  $F$ ,  $F = 100 \times (C_0 - C_t) / C_0$  trong đó  $C_0$  và  $C_t$  là nồng độ của MB trong dung dịch ở thời điểm ban đầu và thời điểm  $t$ . Kết quả của các quá trình được thấy trên hình 5. Nhìn chung các mẫu ZIF hấp phụ màu MB cao trong dung dịch nước. Tuy nhiên hiệu suất hấp phụ của các vật liệu có xu hướng giảm khi bổ sung thêm kẽm vào (68,2 % đối với ZIF-67, 60,5 % đối với (Zn/Co)ZIFs và 47,8 % đối với ZIF-8. Khi chiếu sáng, màu của dung dịch dường như không đổi khi sử dụng ZIF-67 và ZIF-8 làm xúc tác. Trong khi màu của dung dịch mất đi rất nhanh và sau 300 phút chiếu sáng, hiệu suất mất màu đạt 100 %. Kết quả trên hình 5 cho thấy cả hai vật liệu ZIF-67 và ZIF-8 không thể hiện hoạt tính quang xúc tác trong vùng khả kiến, tuy nhiên phối hợp cả hai vật liệu này thì có thể tạo ra một chất xúc tác quang trong vùng khả kiến.

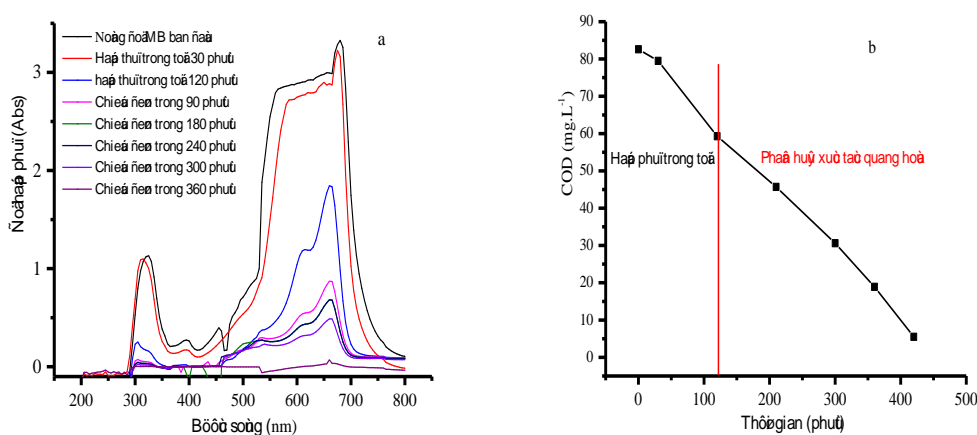
Phổ hấp phụ UV-Vis của dung dịch MB được hiển thị trên hình 6a. Peak hấp phụ tại bước sóng 325 nm và 664 nm được cho là do vòng benzen và nhóm mang màu trong liên kết. Cường độ hấp phụ giảm khi tăng thời gian chiếu sáng và màu của MB trong dung dịch gần như hết hoàn toàn sau khoảng thời gian 420 phút (300 phút chiếu đèn). Điều này cho thấy nhóm mang màu bị phân hủy hoàn toàn dưới điều kiện chiếu đèn trên vật liệu xúc tác (Zn/Co) (hình 6a). Thử nghiệm COD cũng được thực hiện để giải thích phân hủy xúc tác quang hóa (Hình 6b). Kết quả cho thấy, giá trị COD giảm

đáng kể từ nồng độ dung dịch ban đầu là 82,6 mg/L xuống còn 4,5 mg/L, điều này cho thấy xúc tác quang hóa phân hủy gần hoàn toàn màu MB thành CO<sub>2</sub>.



Hình 5. Khử màu MB dưới điều kiện ánh sáng khả kiến trên các xúc tác khác nhau

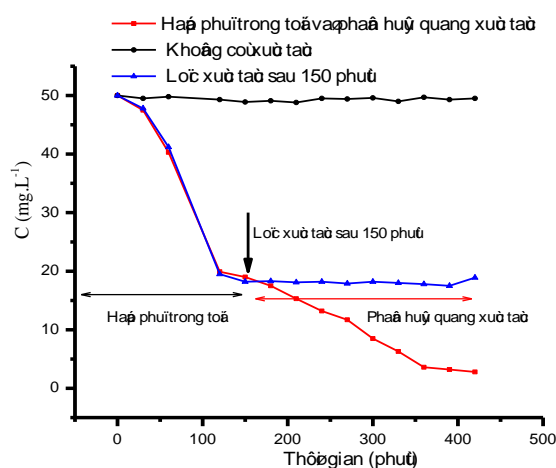
(ĐKTN: C<sub>0</sub> = 50 mg/L; V = 500 mL; khối lượng chất xúc tác là 0,08 g)



Hình 6. a) Phổ hấp thụ phụ thuộc vào thời gian; b) COD của dung dịch MB (ĐKTN: C<sub>0</sub> = 50 mg/L; V = 500 mL; khối lượng chất xúc tác là 0,08 g; thời gian hấp phụ trong bóng tối 120 phút).

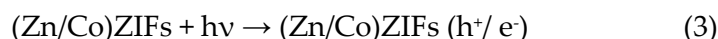
Thí nghiệm lọc cũng được tiến hành, trong đó chất xúc tác được lọc sau 150 phút phản ứng, sự khử màu thuốc nhuộm gần như dừng lại mặc dù đèn vẫn chiếu liên tục đến 320 phút (hình 7). Sự khử màu của dung dịch MB không xảy ra trong điều kiện chỉ chiếu đèn, không có xúc tác, điều này cho thấy MB bền dưới ánh sáng khả kiến và ít bị ảnh hưởng quang phân. Các kết quả trên cho thấy (Zn/Co)ZIFs là chất xúc tác dị thể trong phân hủy xúc tác quang hóa của MB.



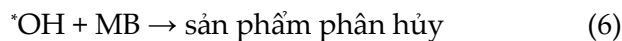
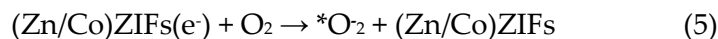


**Hình 7.** Thí nghiệm lọc ( ĐKTN:  $V_{\text{dd}} = 500$  mL; khối lượng chất xúc tác là 0,08 g; hấp phụ trong bóng tối 120; phân hủy quang hóa trong 320 phút)

Cả hai ZIF-8 và ZIF-67 đều có  $E_g$  lớn, vì thế ánh sáng khả kiến không thể kích thích. Nên kết hợp cả hai để hình thành (Zn/Co)ZIFs để có thể hình thành băng tần trung gian ở mức Co 3d được điền một phần giữa băng dẫn (CB) và băng hóa trị (VB) của ZIF-67 và ZIF-8, vì vậy ánh sáng khả kiến có thể kích thích điện tử từ băng hóa trị để trạng thái năng lượng thêm vào mức Co 3d để điện tử có thể kích thích lên băng dẫn, dẫn đến hình thành electron ( $e^-$ ) trên băng dẫn và lỗ trống quang sinh ( $h^+$ ) ở băng hóa trị (VB). Cặp  $e^-/h^+$  sinh ra có thể oxy hóa  $H_2O$  hay khử  $O_2$  trong dung dịch để hình thành các gốc tự do, những gốc tự do này oxy hóa những chất ô nhiễm hữu cơ để tạo thành những sản phẩm trung gian,  $CO_2$  và  $H_2O$  [1; 16]. Các phản ứng xúc tác quang hóa có thể được diễn tả như sau:



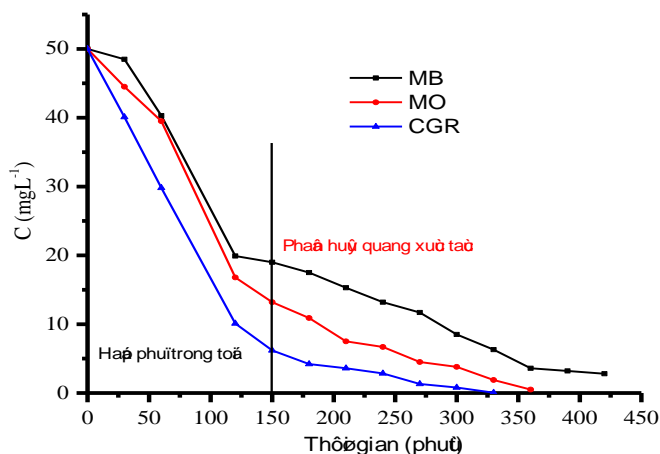
Các điện tử  $e^-$  (VB) và các lỗ trống quang sinh  $h^+$  (CB) tác dụng với  $H_2O$  và  $O_2$  tạo ra các gốc tự do  $^*OH$  và  $^*O_2$



### 3.3. Nghiên cứu khả năng xúc tác quang phân hủy một số phẩm màu khác

Hình 8 trình bày động học hấp phụ và quang xúc tác phân hủy của một số phẩm màu xanh methylen (MB), methylene cam (MO) và đỏ công gô (CGR). Kết quả cho thấy (Zn/Co)ZIFs có khả năng hấp phụ cao đối với tất cả các loại phẩm màu, quá trình hấp phụ đạt cân bằng sau 120 phút. Sau khi chiếu sáng khả năng mất màu giảm

rất nhanh, sau 320 phút gần như mất màu hoàn toàn. Kết quả này cho thấy vật liệu (Zn/Co)ZIFs là một xúc tác quang hóa tiềm năng trong việc phân hủy chất màu hữu cơ.



Hình 8. Động học hấp phụ và phân hủy quang xúc tác của MB, MO và CGR trên vật liệu (Zn/Co)ZIFs

(ĐKTN:  $V_{dd} = 500$  mL; khối lượng chất xúc tác là 0,08 g; hấp phụ trong bóng tối 120; phân hủy quang hóa xúc tác trong 320 phút)

#### 4. KẾT LUẬN

Vật liệu (Zn/Co)ZIF được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với vi sóng. Vật liệu có hình thái đồng nhất, độ kết tinh cao với diện tích bề mặt cao lên đến  $1637,3$  m<sup>2</sup>/g.

(Zn/Co)ZIF có khả năng phân hủy xúc tác quang tốt trong vùng ánh sáng khả kiến đối với phẩm màu MB trong dung dịch nước. Sự phân hủy MB trên vật liệu xúc tác xảy ra hoàn toàn tạo thành CO<sub>2</sub>. (Zn/Co)ZIFs cũng có khả năng xúc tác quang hóa phân hủy một số phẩm màu như Congo red, Methyl orange trong vùng ánh sáng khả kiến.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được sự hỗ trợ của đề tài cấp Bộ “B2017-DHH-38 - Nghiên cứu phát triển điện cực màng graphene oxit dạng khử (rGO) biến tính ứng dụng trong phân tích một số hợp chất hữu cơ trong các mẫu dược phẩm, sinh học bằng phương pháp điện hóa”.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1]. Akpan U.G., Hameed B.H. (2009), Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review, *Journal of hazardous materials*, 170 (2-3), pp. 520-529.
- [2]. Butler K.T., Hendon C.H., Walsh A. (2017), Designing porous electronic thin-film devices: band offsets and heteroepitaxy, *Faraday discussions*, 201, pp. 207-219.
- [3]. Chatterjee S., Lee D.S., Lee M.W., Woo S.H. (2009), Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant, *Bioresource technology*, 100 (17), pp. 3862-3868.
- [4]. El-Gohary F., Tawfik A. (2009), Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process, *Desalination*, 249 (3), pp. 1159-1164.
- [5]. Ghoreishi S., Haghghi R. (2003), Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent, *Chemical engineering journal*, 95 (1-3), pp. 163-169.
- [6]. Li Y., Zhou K., He M., Yao J. (2016), Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, pp. 287-292.
- [7]. Lin K.-Y.A., Chang H.-A. (2015), Zeolitic Imidazole Framework-67 (ZIF-67) as a heterogeneous catalyst to activate peroxydisulfate for degradation of Rhodamine B in water, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, pp. 40-45.
- [8]. Liu C.-H., Wu J.-S., Chiu H.-C., Suen S.-Y., Chu K.H. (2007), Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbents, *Water Research*, 41 (7), pp. 1491-1500.
- [9]. Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G. (2007), Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon, *Dyes and pigments*, 74 (1), pp. 34-40.
- [10]. Low Z.-X., Yao J., Liu Q., He M., Wang Z., Suresh A.K., Bellare J., Wang H. (2014), Crystal transformation in zeolitic-imidazolate framework, *Crystal Growth & Design*, 14 (12), pp. 6589-6598.
- [11]. Mall I.D., Srivastava V.C., Agarwal N.K., Mishra I.M. (2005), Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, 61 (4), pp. 492-501.
- [12]. Phan A., Doonan C.J., Uribe-Romo F.J., Knobler C.B., O'keeffe M., Yaghi O.M. (2009), Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks.
- [13]. Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. (2010), Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, *Journal of hazardous materials*, 177 (1-3), pp. 70-80.
- [14]. Rajeshwar K., Osugi M., Chanmanee W., Chenthamarakshan C., Zaroni M.V.B., Kajitvichyanukul P., Krishnan-Ayer R. (2008), Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media, *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*, 9 (4), pp. 171-192.

- [15]. Tauc J. (1968), Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Materials Research Bulletin*, 3 (1), pp. 37-46.
- [16]. Thanh M.T., Thien T.V., Du P.D., Hung N.P., Khieu D.Q. (2018), Iron doped zeolitic imidazolate framework (Fe-ZIF-8): synthesis and photocatalytic degradation of RDB dye in Fe-ZIF-8, *Journal of Porous Materials*, 25 (3), pp. 857-869.
- [17]. Tian Y.Q., Zhao Y.M., Chen Z.X., Zhang G.N., Weng L.H., Zhao D.Y. (2007), Design and generation of extended zeolitic metal-organic frameworks (ZMOFs): synthesis and crystal structures of zinc (II) imidazolate polymers with zeolitic topologies, *Chemistry-A European Journal*, 13 (15), pp. 4146-4154.
- [18]. Verma A.K., Dash R.R., Bhunia P. (2012), A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of environmental management*, 93 (1), pp. 154-168.
- [19]. Wang J.L., Xu L.J. (2012), Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application, *Critical reviews in environmental science and technology*, 42 (3), pp. 251-325.
- [20]. Wang M., Jiang X., Liu J., Guo H., Liu C. (2015), Highly sensitive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor based on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow sphere prepared via a template-free method, *Electrochimica Acta*, 182, pp. 613-620.
- [21]. Wu J.-S., Liu C.-H., Chu K.H., Suen S.-Y. (2008), Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes, *Journal of membrane science*, 309 (1-2), pp. 239-245.
- [22]. Yang C.-L., McGarrah J. (2005), Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization, *Journal of hazardous materials*, 127 (1-3), pp. 40-47.
- [23]. Yang H., He X.-W., Wang F., Kang Y., Zhang J. (2012), Doping copper into ZIF-67 for enhancing gas uptake capacity and visible-light-driven photocatalytic degradation of organic dye, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (41), pp. 21849-21851.
- [24]. Zhang H., Zhong J., Zhou G., Wu J., Yang Z., Shi X. (2016), Microwave-Assisted solvent-free synthesis of zeolitic imidazolate framework-67, *Journal of Nanomaterials*, 2016.
- [25]. Zhou K., Mousavi B., Luo Z., Phatanasri S., Chaemchuen S., Verpoort F. (2017), Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (3), pp. 952-957.
- [26]. Zodi S., Merzouk B., Potier O., Lapique F., Leclerc J.-P. (2013), Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor, *Separation and Purification Technology*, 108, pp. 215-222.

## PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DYES IN AQUEOUS SOLUTION USING (Zn/Co)-ZEOLITE IMIDAZOLE FRAMEWORKS CATALYST

Nguyen Hai Phong<sup>1\*</sup>, Nguyen Thi Thanh Tu<sup>1</sup>, Tran Van Thanh<sup>1</sup>, Dang Thi Ngoc Hoa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

<sup>2</sup>University of Medicine and Pharmacy, Hue University

\*Email: nghaiphong62@gmail.com

### ABSTRACT

In the present paper, the synthesis of zinc/cobalt based zeolite imidazole frameworks ((Zn/Co)ZIFs) using microwave assisted solve thermal method and its photocatalytic activity was demonstrated. The obtained materials were characterized by means of X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption/desorption isotherms. The catalytic activity of (Zn/Co)ZIFs was tested by photocatalytic degradation of methylene blue dye in visible light region. It was found that the obtained (Zn/Co)ZIFs possessed the high crystallinity with high specific surface areas (1637.3 m<sup>2</sup>/g). (Zn/Co)ZIFs manifested an excellent photocatalytic degradation of methylene blue from aqueous solution in visible light region. Further, the resulting (Zn/Co)ZIFs could photo-catalyze the degradation reactions of several dyes such as methyl orange and congo red.

**Keywords:** Blue methylene (MB), photocatalysis, heterogeneous catalysis, ZIF-8, ZIF-67, (Zn/Co)ZIFs.



**Nguyễn Hải Phong** sinh ngày 23/05/1962 tại Hà Nội. Ông tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại trường Đại học Tổng hợp Huế năm 1984; tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa học Phân tích năm 2003 tại trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế; tốt nghiệp tiến sĩ chuyên ngành Hóa học Phân tích tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Năm 2017-2018, ông được Hội đồng Giáo sư Nhà nước công nhận đạt chuẩn chức danh Phó Giáo sư. Hiện nay, ông đang là giảng viên tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Phát triển phương pháp von-ampe hòa tan phân tích các kim loại độc và hợp chất hữu cơ trong các đối tượng sinh hóa và môi trường; Phân tích và đánh giá hàm lượng các kim loại độc trong trầm tích sông và đàm phá; Quan trắc và đánh giá chất lượng nước.



**Nguyễn Thị Thanh Tú** sinh ngày 25/05/1978 tại Quảng Nam. Bà tốt nghiệp cử nhân khoa học chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế; tốt nghiệp Thạc sĩ chuyên ngành Hóa Hữu cơ tại Trường Đại học Đà Nẵng. Hiện nay bà công tác tại Trung tâm Công nghệ Môi trường, trực thuộc Hội bảo vệ Môi trường Việt Nam.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Tổng hợp vật liệu mới; Phát triển phương pháp von-ampe hòa tan phân tích các hợp chất hữu cơ trong các đối tượng sinh hóa và môi trường; Quan trắc và đánh giá chất lượng nước; Phân tích môi trường



**Trần Văn Thanh** sinh ngày 20/06/1986 tại Quảng Ngãi. Ông tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Sư Phạm Qui Nhơn. Hiện nay, ông công tác tại Trường Trung học Phổ thông Trần Quang Diệu, tỉnh Quảng Ngãi.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Tổng hợp vật liệu mới; Quan trắc và đánh giá chất lượng nước; Phân tích môi trường



**Đặng Thị Ngọc Hoa** sinh ngày 03/08/1986 tại Quảng Bình. Bà tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế; tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa hữu cơ tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay, bà công tác tại Trường Đại học Y dược, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Tổng hợp vật liệu mới; Phát triển phương pháp von-ampe hòa tan phân tích các hợp chất hữu cơ trong các đối tượng sinh hóa và môi trường;