



DOI:10.22144/ctu.jvn.2019.031

VẬT LIỆU ZIF-67: TỔNG HỢP TRONG DUNG MÔI ETHANOL VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ METHYL DA CAM

Đặng Huỳnh Giao*, Phạm Thị Mè, Lê Thị Anh Thư, Đoàn Văn Hồng Thiện và Phạm Quốc Yên
 Khoa Công nghệ, 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: 14/08/2018

Ngày nhận bài sửa: 03/10/2018

Ngày duyệt đăng: 25/04/2019

Title:

ZIF-67: Synthesis in ethanol and study adsorption capacity on methyl orange

Từ khóa:

Ethanol, hấp phụ, methyl da cam, tổng hợp, ZIF-67

Keywords:

Adsorption, ethanol, methyl orange, synthesis, ZIF-67

ABSTRACT

Cobalt zeolitic imidazolate framework (ZIF-67) has been successfully prepared with the yield that is significantly obtained in ethanol which is non-toxic and environmentally friendly. The texture structure, morphologies and physicochemical properties of ZIF-67 were analyzed by X-ray powder diffraction (PXRD), scanning electron microscope (SEM), fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermal gravimetric analysis (TGA). ZIF-67 was tested adsorption capability on methyl orange in water. The effects of time, pH, temperature, MO concentration and mass of adsorbents on the adsorption behavior were surveyed. The results showed that the ZIF-67 adsorption capacity on MO was higher than 160 mg.g⁻¹ when pH is at 5.5, temperature is 35°C, adsorbent dose is 5 mg, initial MO concentration is 50 ppm and absorption time is 90 minutes. The material is able to reuse three times without losing adsorption capacity.

TÓM TẮT

Vật liệu khung hữu cơ tâm cobalt (ZIF-67) đã được tổng hợp thành công với hiệu suất cao trong dung môi ethanol là loại dung môi không độc và thân thiện với môi trường. Cấu trúc, hình thái và đặc tính hóa lý của vật liệu được phân tích nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại (FT-IR) và nhiệt trọng lượng (TGA). ZIF-67 được sử dụng hấp phụ methyl da cam (MO) trong môi trường nước. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ như thời gian, pH, nhiệt độ, nồng độ MO, và khối lượng chất hấp phụ đã được khảo sát. Kết quả phân tích dữ liệu cho thấy khả năng hấp phụ MO của vật liệu hơn 160 mg.g⁻¹ trong điều kiện thí nghiệm pH 5.5, nhiệt độ 35°C, khối lượng ZIF-67 sử dụng là 5 mg, nồng độ MO bằng 50 ppm, thời gian hấp phụ là 90 phút. Vật liệu này còn có khả năng tái sử dụng 3 lần mà không mất đi hoạt tính hấp phụ.

Trích dẫn: Đặng Huỳnh Giao, Phạm Thị Mè, Lê Thị Anh Thư, Đoàn Văn Hồng Thiện và Phạm Quốc Yên, 2019. Vật liệu ZIF-67: Tổng hợp trong dung môi ethanol và nghiên cứu khả năng hấp phụ methyl da cam. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 55(2A): 1-8.

1 GIỚI THIỆU

Vật liệu Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) là một nhóm của vật liệu tinh thể có cấu trúc xốp khung hữu cơ-kim loại (MOFs), trong đó các tinh

thể ZIFs được hình thành từ các ion kim loại Zn²⁺, Co²⁺ và cầu nối là các phân tử imidazolate (Yao et al., 2014). ZIFs thể hiện những đặc tính ưu việt của cả hai loại vật liệu là zeolite và cơ kim như có độ xốp cao, khả năng biến đổi cấu trúc linh hoạt cho

nên vật liệu này đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước (Lê Thành Dũng và *ctv.*, 2015). Bên cạnh đó, phương pháp tổng hợp ZIFs lại khá đơn giản. Cụ thể, ZIFs có thể được tổng hợp bằng hai cách là sử dụng dung môi và không sử dụng dung môi. Đối với phương pháp sử dụng dung môi thì nhiệt dung môi (solvothermal synthesis) là phương pháp đầu tiên được sử dụng để tổng hợp ZIFs với các dung môi hữu cơ như *N,N*-dimethylformamide (DMF) (Ordoñez *et al.*, 2010), *N,N*-diethylformamide (DEF) (Peralta *et al.*, 2012), *N*-methylpyrrolidine (Yaghi *et al.*, 2006), methanol (Lin *et al.*, 2015) hoặc sử dụng hỗn hợp các dung môi (Li *et al.*, 2016). Phương pháp thủy nhiệt (hydrothermal) cũng là phương pháp nhiệt dung môi nhưng có ưu điểm là sử dụng nước thay cho DMF, DEF nên xét đến khía cạnh môi trường thì phương pháp này luôn mang đến nhiều hứng thú cho các nhà nghiên cứu. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là sử dụng lượng thừa ligand, điều này không có hiệu quả về mặt kinh tế. Một phương pháp tổng hợp khác là Ionothermal, đây là phương pháp xanh trong tổng hợp ZIFs với việc sử dụng chất lỏng ion nhưng đây là một phương pháp khá tốn kém (Martins *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2012). Cho nên, việc nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZIFs sử dụng dung môi thân thiện với môi trường, phương pháp đơn giản, hiệu suất cao vẫn đang được các nhà khoa học trên thế giới đặc biệt quan tâm.

Hiện nay, các nghiên cứu về vật liệu ZIFs tập trung cải tiến các qui trình tổng hợp các loại ZIFs nhằm nâng cao hiệu suất, đáp ứng xu thế hóa học xanh, giảm điều kiện khắc nghiệt của phản ứng tổng hợp và thay thế các dung môi độc hại bằng các dung môi thân thiện với môi trường hơn (Lê Thành Dũng và *ctv.*, 2015). Một trong các nghiên cứu đó là phương pháp thêm một tác nhân base vào trong dung dịch nhằm đẩy nhanh tốc độ tổng hợp, giảm thiểu tác động môi trường (Yao *et al.*, 2015). Phương pháp này được bắt nguồn từ quá trình tổng hợp đơn tinh thể ZIF-7 và ZIF-8 thông qua phương pháp khuếch tán pha lỏng bằng cách sử dụng dung dịch ammonia (Huang *et al.*, 2006). Beldon *et al.* (2010) đã chứng minh rằng ion NH_4^+ đặc biệt có lợi trong việc hình thành tinh thể ZIFs ở điều kiện nhiệt độ thường. ZIF-67 cũng được tổng hợp trong hỗn hợp dung môi base NH_3 và triethylamine (TEA) với hiệu suất khá tốt (Li *et al.*, 2016).

Vật liệu khung hữu cơ-kim loại đã được mở rộng nghiên cứu để loại bỏ các hợp chất hữu cơ độc hại như các loại thuốc nhuộm thuộc họ azo, benzene hay các bisphenol-A (Zhou *et al.*, 2013; Bhattacharjee *et al.*, 2014; Jung *et al.*, 2015). Một trong số các phương pháp đó là phương pháp hấp phụ, phương pháp này có nhiều lợi thế như thao tác thực hiện khá

đơn giản, có thể vận hành ở nhiệt độ và áp suất thấp, không cần sử dụng các loại xúc tác hay các thuốc thử đặc tiền. ZIF-67 cũng được xem là một trong những vật liệu đầy hứa hẹn vì tính ổn định khá cao. Nó đã được nghiên cứu trong hấp phụ methyl da cam và rhodamine B (Li *et al.*, 2016), hấp phụ Cr (VI) (Ai *et al.*, 2015). Trong nghiên cứu này, vật liệu ZIF-67 đã được khảo sát tổng hợp trong dung môi ethanol và khả năng hấp phụ methyl da cam. Theo tìm hiểu, nghiên cứu này chưa từng được công bố trước đây.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Vật liệu và thiết bị

Ethanol của Sigma – Aldrich (độ tinh khiết $\geq 99.8\%$), 2-methylimidazole của Sigma – Aldrich (HMim $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$) (độ tinh khiết 99%). Cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) của Sigma – Aldrich ($\geq 98.5\%$), methyl da cam ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) của Trung Quốc.

Nhiều xạ tia X (XRD) của ZIF-67 được đo bằng máy D8 Advance - Bruker, sử dụng bức xạ CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ tại 40 KV, 40 mA, 0.03° , 2θ) tại Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của vật liệu sử dụng máy NETZCH vận hành với chương trình nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong không khí. Mẫu được đo tại phòng Thí nghiệm vật liệu của Khoa Công Nghệ, Trường Đại học Cần Thơ. Kính hiển vi điện tử quét SEM được sử dụng để xác định hình ảnh bề mặt, kích thước của tinh thể ZIF-67, ảnh SEM được chụp tại phòng thí nghiệm chuyên sâu, Trường Đại học Cần Thơ. Phổ hồng ngoại (FT-IR) được đo bằng máy Nicolet 6700 tại Phòng Sắc ký - Quang phổ, khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, 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 $7 \text{ kg}/\text{cm}^2$, bề dày 0.8–1.0 mm. Khoảng bước sóng đo là $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, đo ở nhiệt độ phòng. Máy đo quang phổ UV-Vis dùng để xác định khả năng hấp phụ của ZIF-67 tại phòng Sắc ký – Quang phổ, Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ.

2.2 Tổng hợp ZIF-67

ZIF-67 được tổng hợp bằng cách hòa tan 0,291g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) và 0,328g HMim (4 mmol) riêng biệt mỗi chất trong trong 25 mL EtOH. Sau đó, dung dịch muối cobalt được nhỏ từ từ vào dung dịch HMim và khuấy hỗn hợp trong 10 phút ở điều kiện nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Tinh thể ZIF-67 màu tím được hình thành và lắng xuống, thu lấy phần chất rắn bằng phương pháp li tâm, chất rắn sau đó được rửa với EtOH 3 lần/ngày và rửa liên tục trong 4 ngày để loại bỏ các tạp chất. ZIF-67 được sấy ở 60°C trong 24 h. Khảo sát tỉ lệ mol tác chất

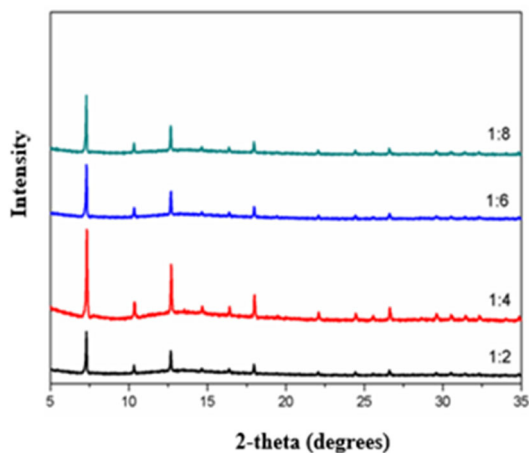
phản ứng $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: HMim lần lượt ở các tỉ lệ 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 để đánh giá sự ảnh hưởng của tỉ lệ tác chất lên hiệu suất phản ứng tổng hợp.

2.3 Khảo sát hoạt tính hấp phụ methyl đa cam (MO)

Lấy 10 mL chất được hấp phụ có nồng độ 50 ppm cho vào lọ 15 mL, ZIF-67 với khối lượng 3 mg và khuấy đều. Sau đó, mẫu được đo UV-Vis để xác định hiệu quả hấp phụ theo thời gian. Kết quả được so sánh với đường chuẩn để tính toán hiệu quả hấp phụ. Các thông số cần khảo sát là thời gian, pH, nhiệt độ, nồng độ MO, khối lượng chất hấp phụ.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

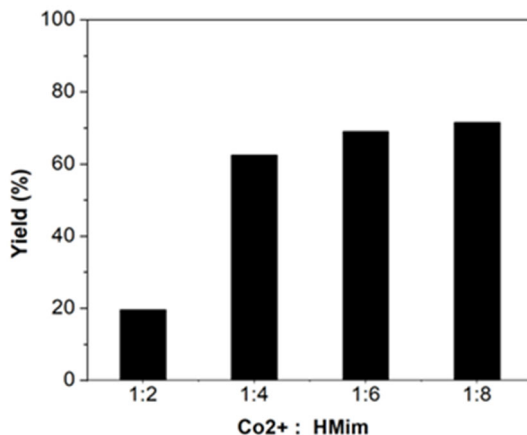
Tinh thể ZIF-67 đã được tổng hợp thành công trong dung môi EtOH ở điều kiện thí nghiệm nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển, giản đồ nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) của ZIF-67 ở các tỉ lệ tác chất khác nhau thể hiện trên Hình 1. Ở các tỉ lệ mol Co^{2+} : HMim là 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 ở Hình 1 đều có các góc nhiễu xạ đặc trưng ở các góc $2\theta = 7.4^\circ, 10.4^\circ, 12.7^\circ, 14.8^\circ, 16.5^\circ, 18.0^\circ, 22.1^\circ, 24.5^\circ, 25.5^\circ, 26.7^\circ, 29.5^\circ, 30.6^\circ, 31.6^\circ, 32.5^\circ$ tương ứng với các mặt (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (134), (044) phù hợp với nghiên cứu trước đó (Gou *et al.*, 2016). Điều này cho thấy vật liệu tổng hợp trong dung môi ethanol ở các tỉ lệ mol khác nhau có thể tạo ra cấu trúc của tinh thể ZIF-67.



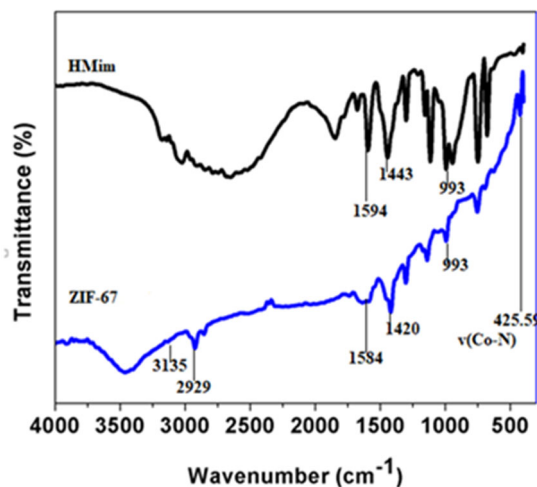
Hình 1: PXRD của vật liệu ZIF-67 khảo sát ở các tỉ lệ tác chất khác nhau

Khi tăng tỉ lệ mol Co^{2+} : HMim từ 1:2 lên 1:4 thì hiệu suất tổng hợp ZIF-67 tăng đáng kể. Ở Hình 2, tỉ lệ mol 1:4 hiệu suất lớn hơn 60% cao gần gấp 3 lần so với tỉ lệ mol 1:2 khoảng 20%. Tuy nhiên, khi tăng lượng ligand lên các tỉ lệ 1:6 và 1:8 thì hiệu suất thay đổi không đáng kể khoảng 70%. Điều này cho thấy lượng ligand đã ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất hình thành tinh thể ZIF-67 và có thể giải thích là do HMim đóng vai trò là đơn vị liên kết trong cấu

trúc nối các phân tử Co^{2+} nên thường phải sử dụng lượng nhiều hơn. Với sự chênh lệch hiệu suất không đáng kể giữa các tỉ lệ 1:4, 1:6, 1:8 do đó chấp nhận tỉ lệ 1:4 là tỉ lệ tối ưu trong phương pháp tổng hợp ZIF-67 sử dụng dung môi ethanol ở điều kiện nhiệt độ phòng.



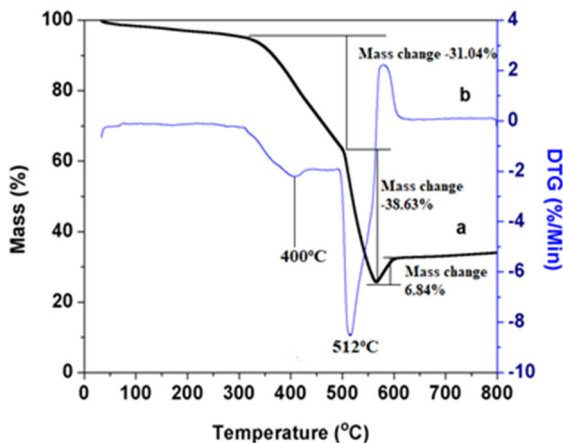
Hình 2: Hiệu suất tổng hợp ZIF-67 ở các tỉ lệ tác chất khác nhau



Hình 3: FT-IR của vật liệu ZIF-67 và HMim

Cấu trúc vật liệu ZIF-67 tiếp tục được phân tích bằng phổ hồng ngoại (FT-IR) thể hiện trên Hình 3. Kết quả cho thấy phổ FT-IR của ZIF-67 tổng hợp trong dung môi ethanol có những điểm giống và một số peak có sự giảm độ dịch chuyển nhỏ so với phổ của HMim. Cụ thể, trên phổ FT-IR của ZIF-67 xuất hiện các peak trong khoảng 600-1500 cm^{-1} là những dao động đàn liên kết của vòng imidazole. Tại peak 1594 cm^{-1} trên phổ HMim đó là sự dao động co đàn liên kết $\text{C}=\text{N}$, trong khi trên phổ ZIF-67 độ dịch chuyển của liên kết $\text{C}=\text{N}$ là 1584 cm^{-1} , chứng tỏ đã có sự hình thành liên kết $\text{Co}-\text{N}$, làm độ dịch chuyển của liên kết $\text{C}=\text{N}$ giảm đi 10 cm^{-1} . Những peak ở 2929 và 3135 cm^{-1} là dấu hiệu proton của liên kết $\text{C}-\text{H}$ trong vòng aromatic và chuỗi aliphatic của cấu

nổi trong vật liệu ZIF-67 (Lin *et al.*, 2015). Phổ FT-IR của ZIF-67 cũng thể hiện rõ sự co dẫn liên kết Co-N tại peak 425.59, tại vị trí này không thấy xuất hiện trên phổ của Hmim, điều này phù hợp với nghiên cứu của Li *et al.* (2015). Từ kết quả trên có thể kết luận rằng vật liệu ZIF-67 được tổng hợp trong dung môi ethanol vẫn đảm bảo được sự hình thành liên kết Co-N và đó cũng là liên kết chính yếu tạo thành tinh thể ZIF-67.

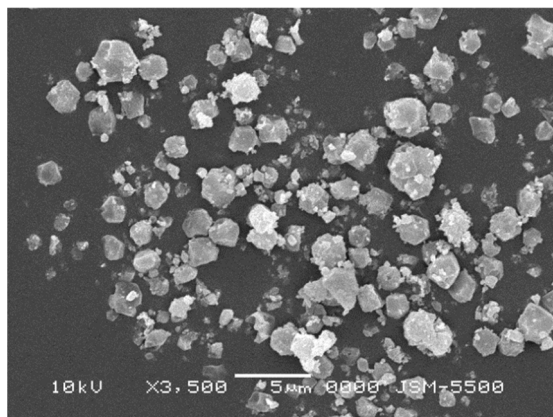


Hình 4: Phân tích nhiệt trọng lượng TGA của vật liệu ZIF-67

Đối với một vật liệu rắn, yếu tố bền nhiệt là một trong các yếu tố quan trọng, ZIF-67 được tiến hành phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Hình 4 cho thấy từ 50°C cho đến 350°C có sự thay đổi trọng lượng khoảng 5%, có thể do sự bay hơi của một số phân tử tạp chất có kích thước nhỏ và dung môi ethanol còn sót lại. Vượt qua nhiệt độ 350°C bắt đầu có sự giảm khối lượng rõ rệt, nguyên nhân là do sự phân hủy dần cầu nối hữu cơ (Lin *et al.*, 2015), và cho đến nhiệt độ 500°C hầu như cấu trúc của ZIF-67 đã bị phá vỡ hoàn toàn. Kết quả trên có cho thấy ZIF-67 được tổng hợp trong dung môi ethanol vẫn đảm bảo được đặc tính bền nhiệt đến khoảng gần 350°C như những nghiên cứu trước. Mặc dù độ bền nhiệt của ZIF-67 kém hơn ZIF-8 (khoảng 500°C) (Pan *et al.*, 2011), nhưng nó vẫn vượt trội hơn nhiều so với các loại vật liệu khác trong nhóm vật liệu MOFs (Ferey *et al.*, 2008).

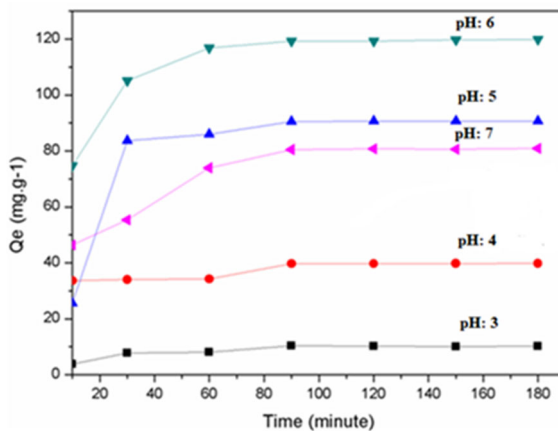
Ảnh SEM của ZIF-67 được trình bày ở Hình 5. Kết quả cho thấy vật liệu tổng hợp được có cấu trúc khối nhiều mặt gần giống với cấu trúc khối 12 mặt. Theo Lin *et al.* (2015), ZIF-67 có cấu trúc khối 12 mặt hình thoi với cạnh thẳng và bề mặt bóng khi những tinh thể được phát triển tốt, không lẫn dung môi hay cầu nối hữu cơ thừa nếu tỉ lệ mol Co^{2+} :HMim lớn hơn 1:2. Nếu tỉ lệ thấp hơn 1:4 hay 1:8 thì thu được cấu trúc khối lập phương. Ở đây, vật liệu ZIF-67 được tổng hợp trong dung môi ethanol với tỉ lệ mol Co^{2+} :HMim = 1:4, vật liệu thu được có

cấu trúc khối 12 mặt. Điều này phù hợp với các nghiên cứu trước đây.



Hình 5: Ảnh SEM của vật liệu ZIF-67

Vật liệu ZIF-67 được tổng hợp trong dung môi EtOH, với tỉ lệ Co^{2+} :HMim tối ưu là 1:4, được tiến hành khảo sát hoạt tính hấp phụ methyl da cam (MO), với những điều kiện khảo sát: thời gian, pH, nhiệt độ, nồng độ MO và khối lượng ZIF-67.



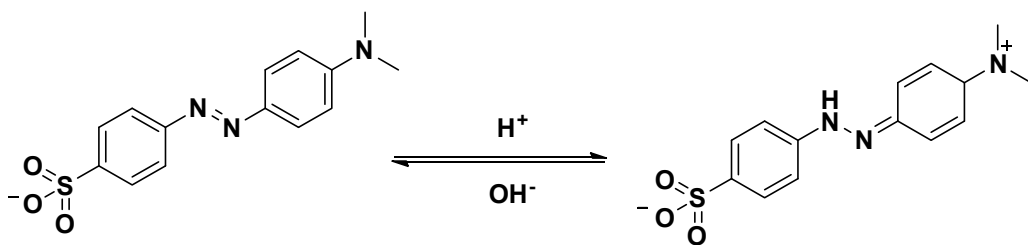
Hình 6: Khả năng hấp phụ MO của ZIF-67 theo thời gian ở các giá trị pH ($m_{ZIF-67} = 3$ mg, $C_{MO} = 50$ ppm, và tại 30°C)

Khả năng hấp phụ MO của ZIF-67 tăng dần từ 10 phút đến 90 phút nhưng sau đó giá trị Q_e không thay đổi hoặc thay đổi không đáng kể. Điều này cho thấy 90 phút là thời điểm mà vật liệu đạt trạng thái cân bằng hấp phụ đối với chất hữu cơ MO ở tất cả các mức pH đã khảo sát, xu hướng quá trình được thể hiện ở Hình 6. Từ kết quả trên, chọn 90 phút là thời gian tối ưu cho quá trình hấp phụ.

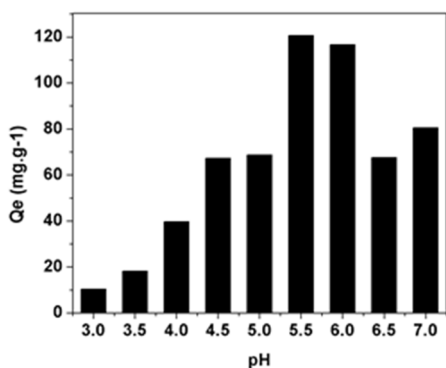
pH là một trong những yếu tố ảnh hưởng rất quan trọng đến quá trình hấp phụ MO. Khảo sát lại pH thay đổi từ 3,0 đến 7,0 mỗi lần thay đổi 0,5. Các yếu tố còn lại giữ cố định là khối lượng chất hấp phụ 3 mg, nhiệt độ 30°C, nồng độ MO 50 ppm, thời gian khuấy là 90 phút. Kết quả thu được trình bày ở Hình 8. ZIF-67 hấp phụ thấp ở môi trường axit pH 3,0-

4,0, $Q_e < 40 \text{ mg.g}^{-1}$, giá trị này tăng dần và đạt cực đại ở pH 5,5 với $Q_e = 120 \text{ mg.g}^{-1}$, sau đó có xu hướng giảm hiệu quả khi tiếp tục tăng pH. Điều này được giải thích như sau: Thông thường, vật liệu cấu trúc Zeolite truyền thống sẽ loại bỏ chất hữu cơ bền bằng cơ chế rây phân tử, nhưng trong trường hợp ZIF-67 do đường kính mao quản bé, thêm vào đó MO lại có cấu trúc lớn nên nó không thể đi vào mao quản được. ZIF-67 hấp phụ MO thông qua lực hút tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu và MO (Pan *et al.*, 2016). Do đó, khả năng hấp phụ của vật liệu bị chi phối rất nhiều bởi pH. Nghiên cứu của Lin *et al.* (2015) đã chỉ ra rằng bề mặt ZIF-67 mang điện tích dương của ion Co^{2+}

và trong môi trường pH càng thấp thì điện tích dương càng mạnh. Trong khi đó, cấu trúc MO cũng bị ảnh hưởng bởi pH, khi pH quá thấp sẽ hình thành ion dương tại nguyên tử N trên phân tử MO (như trên Hình 7) làm gia tăng lực đẩy tĩnh điện với ion Co^{2+} gây bất lợi cho quá trình hấp phụ. Sự hấp phụ chỉ xảy ra tốt nhất, khi điện tích dương của vật liệu ZIF-67 mạnh nhất và điện tích dương trên phân tử MO yếu nhất. Tuy nhiên, hai quá trình này lại bị ảnh hưởng bởi pH ngược chiều nhau nên khó có thể không chế quá trình này một cách tuyệt đối. Từ kết quả thực nghiệm trình bày ở Hình 8, khoảng pH 5,5 là môi trường hấp phụ tốt nhất cho vật liệu này.



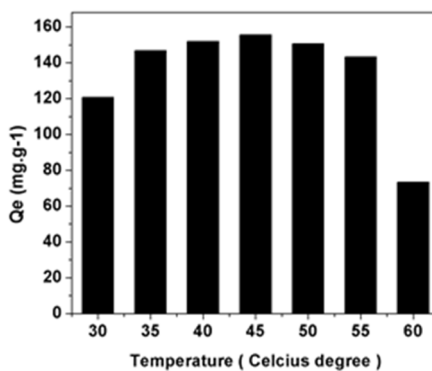
Hình 7: Cấu trúc của methyl da cam



Hình 8: Ảnh hưởng pH đến sự hấp phụ MO (mZIF-67 = 3 mg, CMO = 50 ppm, tại 30°C, và thời gian khuấy là 90 phút)

Để khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hấp phụ, giữ cố định pH dung dịch bằng 5,5, khối lượng chất hấp phụ bằng 3 mg, nồng độ MO là 50 ppm, thời gian khuấy là 90 phút nhiệt độ khảo sát 30-60°C kết quả ở Hình 9. Khi tăng nhiệt độ từ 30-45°C thì hiệu quả hấp phụ tăng và đạt giá trị Q_e cao nhất bằng 150 mg.g^{-1} tại 45°C. Theo nguyên lý 2 nhiệt động lực học, một phân tử khi nhận nhiệt nó có xu hướng chuyển động nhanh hơn, do đó trong trường hợp này, khi tăng nhiệt độ sẽ tăng vận tốc khuếch tán MO đến bề mặt vật liệu, tăng và đập hữu hiệu kết quả là làm tăng hiệu quả hấp phụ. Tuy nhiên, bản chất của sự hấp phụ MO của ZIF-67 là tương tác tĩnh điện, đây là một liên kết yếu, nếu tăng nhiệt độ quá cao, năng lượng cung cấp lớn, lực va

đập mạnh sẽ phá vỡ các liên kết này và làm giảm hiệu quả hấp phụ (Pan *et al.*, 2016). Mặc dù Q_e đạt cao nhất ở 45°C nhưng không lớn hơn nhiều so với 35°C (khoảng 3%), nên về mặt năng lượng, 35°C được xem như nhiệt độ tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo.

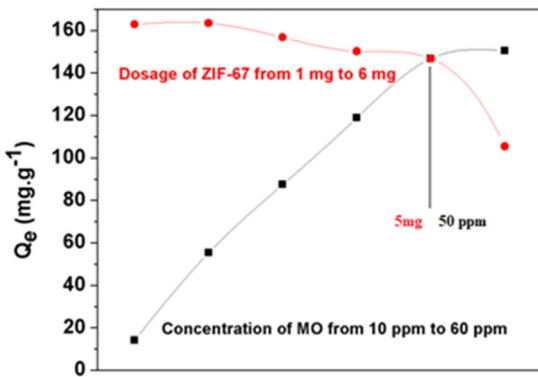


Hình 9: Ảnh hưởng của nhiệt độ mZIF-67 = 3 mg, CMO = 50 ppm, pH 5.5 và thời gian khuấy 90 phút

Nồng độ MO và khối lượng ZIF-67 cần sử dụng là hai đại lượng có liên quan trực tiếp với nhau. Nồng độ MO được khảo sát trong nghiên cứu này thay đổi từ 10 ppm đến 60 ppm tương tự khối lượng vật liệu được khảo sát từ 1 mg đến 6 mg, pH và nhiệt độ được cố định ở 5,5 và 35°C, thời gian khuấy là 90 phút. Kết quả như trên Hình 10 khi tăng nồng độ MO từ 10 ppm đến 60 ppm thì giá trị Q_e có xu hướng tăng lên. Khi $C_{MO} = 10 \text{ ppm}$ khả năng hấp phụ đạt

dưới 20 mg.g⁻¹ tăng dần đến 150 mg.g⁻¹ tại nồng độ 50 ppm sau đó vẫn giữ ổn định khi tăng nồng độ MO lên 60 ppm; nguyên nhân là khi nồng độ MO thấp sự khuếch tán MO đến bề mặt vật liệu sẽ trở nên khó khăn hơn, các tâm hoạt động của ZIF-67 chưa được sử dụng triệt để nên hiệu quả hấp phụ thấp, khi tăng lượng MO lên thì sự khuếch tán MO tăng lên, xác suất để MO tương tác với bề mặt vật liệu cũng cao hơn do đó hiệu quả hấp phụ tăng, tuy nhiên đối với một lượng ZIF-67 xác định, thì tương ứng với nó là một lượng MO xác định vì sẽ xảy ra hiện tượng cân bằng do đó khi tăng thêm MO cũng không làm tăng hiệu quả hấp phụ.

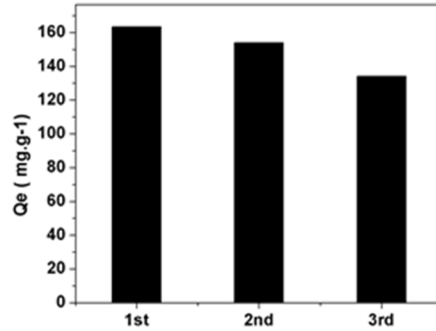
Ở khía cạnh ảnh hưởng khối lượng chất hấp phụ, kết quả đúng như dự đoán, khi tăng khối lượng vật liệu từ 1 mg đến 6 mg thì hiệu quả hấp phụ Q_e giảm. $Q_e = 163 \text{ mg.g}^{-1}$ tại 1 mg giảm xuống còn $Q_e = 100 \text{ mg.g}^{-1}$ tương ứng 6 mg ZIF-67. Hiệu quả hấp phụ lớn nhất bằng 164 mg.g^{-1} tại khối lượng 2 mg, Tuy nhiên như trình bày ở trên, khối lượng chất hấp phụ và chất bị hấp phụ có mối tương quan với nhau. Đối với những dung dịch MO có nồng độ khác nhau thì phải cân dùng một lượng ZIF-67 khác nhau. Như trên hình 10, giao điểm giữa đường biểu diễn ảnh hưởng khối lượng và nồng độ chính là điểm tối ưu. Vì vậy, khối lượng ZIF-67 là 5 mg và nồng độ MO sử dụng là 50 ppm được xem là tối ưu trong nghiên cứu này. Ngoài ra, lượng chất hấp phụ trong nghiên cứu này thấp hơn nhưng lại cho hiệu quả hấp phụ cao hơn so với các nghiên cứu trước (Li *et al.*, 2016).



Hình 10: Ảnh hưởng của nồng độ MO (a) và lượng ZIF-67 sử dụng (b)

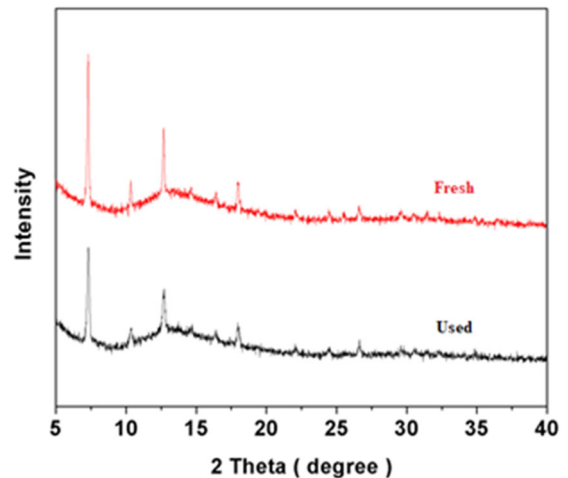
Khả năng tái sử dụng là một yếu tố rất quan trọng về tính kinh tế, Hình 11 cho kết quả của vật liệu ZIF-67 sau ba lần sử dụng; ZIF-67 mất khoảng 5% hiệu quả hấp phụ MO với 163 mg.g^{-1} xuống 154 mg.g^{-1} sau 2 lần sử dụng và giảm xuống còn $Q_e = 134 \text{ mg.g}^{-1}$ khi sử dụng lần thứ 3, hiệu quả còn lại khoảng 82,2% so với lần thứ nhất. Nguyên nhân có thể là do trong quá trình xử lý MO, ZIF-67 không bị ảnh hưởng về mặt hóa học (từ kết quả XRD và FT-IR) tuy nhiên do tác dụng của khuấy, đã làm thay đổi

tính chất cơ học của vật liệu, tạo thành những cấu trúc nhỏ hơn, che đi các tâm hoạt động khác của vật liệu làm giảm hiệu quả hấp phụ. Tuy nhiên, sau 3 lần hấp phụ, ZIF-67 vẫn duy trì được hiệu quả hấp phụ tương đối cao $Q_e = 134 \text{ mg.g}^{-1}$ đã vượt trội hơn một số vật liệu xốp truyền thống như than hoạt tính hay zeolite.



Hình 11: Hiệu quả hấp phụ của vật liệu ZIF-67 qua 3 lần sử dụng $m_{\text{ZIF-67}} = 5 \text{ mg}$, $C_{\text{MO}} = 50 \text{ ppm}$, $t^\circ = 35^\circ\text{C}$, pH 5.5 và thời gian khuấy 90 phút

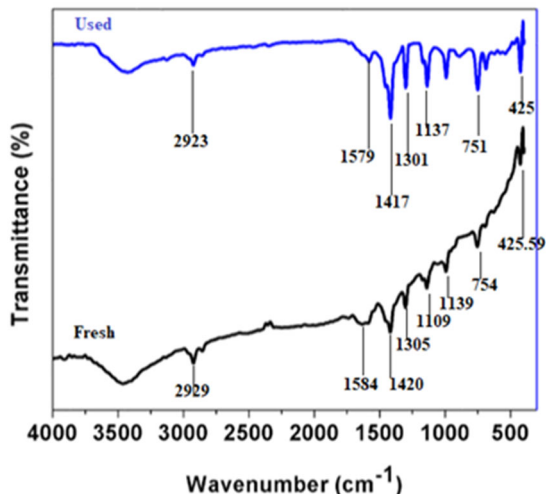
Để đánh giá đúng khả năng thu hồi và tái sử dụng của ZIF-67 bên cạnh khảo sát hiệu quả hấp phụ thì cấu trúc của ZIF-67 sau khi sử dụng cũng phải kiểm tra lại cấu trúc bằng PXRD Hình 12 và FT-IR Hình 13.



Hình 12: PXRD của vật liệu ZIF-67 sau ba lần sử dụng (used) và vật liệu ban đầu (fresh)

Hình 12 cho thấy cấu trúc tinh thể của ZIF-67 (used) vẫn giữ vững với các góc nhiễu xạ đặc trưng ở $2\theta = 7.4^\circ, 10.4^\circ, 12.7^\circ, 14.8^\circ, 16.5^\circ, 18.0^\circ, 22.1^\circ, 24.5^\circ, 25.5^\circ, 26.7^\circ, 29.5^\circ, 30.6^\circ, 31.6^\circ, 32.5^\circ$ giống như XRD ban đầu (fresh). Liên kết giữa HMim và muối Co^{2+} trong ZIF-67 còn giữ nguyên với những đỉnh trong khoảng $600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ là của vòng

imidazole. Ở đỉnh 1584 cm^{-1} là của liên kết C=N trong HMim, đỉnh ở 2929 cm^{-1} là của liên kết C-H trong vòng aromatic trong Hmim Hình 13. Đặc biệt là dao động dẫn nổi đặc trưng $\nu(\text{Co-N})$ tại đỉnh 425 vẫn còn thấy rõ. Điều này chứng tỏ vật liệu ZIF-67 tổng hợp trong EtOH của nghiên cứu này hoàn toàn có khả năng thu hồi và tái sử dụng.



Hình 13: FT-IR của vật liệu ZIF-67 sau ba sử dụng (used) và ZIF-67 ban đầu (fresh)

4 KẾT LUẬN

Vật liệu ZIF-67 đã được tổng hợp thành công trong dung môi ethanol ở điều kiện nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển với hiệu suất tổng hợp trên 60% được tính toán theo muối cobalt. Vật liệu ZIF-67 tổng hợp được có cấu trúc tinh thể khối 12 mặt hình thoi với diện tích bề mặt cao, ổn định nhiệt đến khoảng 350°C (vì sau 350°C mới bắt đầu có sự phân hủy vật liệu đáng kể) và có khả năng hấp phụ MO. Các thông số tối ưu để vật liệu hấp phụ MO trong nghiên cứu này là pH 5.5, nhiệt độ 35°C, nồng độ MO 50 ppm, khối lượng chất hấp phụ 5 mg và thời gian khuấy là 90 phút. Khả năng hấp phụ chất hữu cơ bền cao hơn một số nghiên cứu cùng đối tượng với lượng chất hấp phụ sử dụng ít (5 mg). Kết quả của nghiên cứu vượt trội hơn các nghiên cứu khác vì tổng hợp ZIF-67 thành công trong điều kiện tiến hành phản ứng êm dịu, sử dụng dung môi thân thiện môi trường đáp ứng được xu thế hóa học xanh, và có tiềm năng trong xử lý các chất thải dệt nhuộm độc hại có hiệu quả cao, góp phần bảo vệ môi trường, cũng như góp phần trong việc phát triển công nghiệp theo hướng bền vững.

LỜI CẢM ƠN

Đề tài này được tài trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ thông qua mã số TSV2018-27 và 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

- Beldon, P.J., Fábrián, L., Stein, R.S., Thirumurugan, A., Cheetham, A.K. and Friščić, T., 2010. Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry. *Angewandte Chemie International Edition*. 49(50): 9640-9643.
- 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.
- Ferey, G., 2008. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*. 37: 191-214.
- Guo, X., Xing, T., Lou, Y., and Chen, J., 2016. Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution. *Journal of Solid State Chemistry*. 235(1): 107-112.
- Huang, X.C., Lin, Y.Y., Zhang, J.P., and Chen, X.M., 2006. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc (II) imidazolates with unusual zeolitic topologies. *Angewandte Chemie International Edition*. 45(10): 1557-1559.
- Jung, B.K., Jun, J.W., Hasan, Z., and Jung, S.H., 2015. Adsorptive removal of p-arsanilic acid from water using mesoporous zeolitic imidazolate framework-8. *Chemical Engineering Journal*. 276: 9-15
- Lê Thành Dũng, Đặng Huỳnh Giao, Trương Vũ Thanh và Phan Thanh Sơn Nam. 2015. Vật liệu khung hữu cơ-kim loại: Tình hình nghiên cứu ở Việt Nam. *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ*. T4(4B): 1-17.
- 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.
- 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.
- Li, X., Gao, X., Ai, L., Jiang, J., 2015. Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr (VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 274: 238-246.
- Martins, G.A., Byrne, P.J., Allan, P., et al., 2010. The use of ionic liquids in the synthesis of zinc imidazolate frameworks. *Dalton Transactions*. 39(7): 1758-1762.
- 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.

- 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.
- Pan, Y., Li, Z., Zhang, Z., et al., 2016. Adsorptive removal of phenol from aqueous solution with zeolitic imidazolate framework-67. *Journal of Environmental Management*. 169: 167-173.
- Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., and Lai, Z., 2011. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chemical Communication*. 47: 2071–2073
- Yang, L., and Lu, H., 2012. Microwave-assisted ionothermal synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework-8. *Chinese Journal of Chemistry*. 30(5): 1040-1044.
- Yao, J., and Wang, H., 2014. Zeolitic imidazolate framework composite membranes and thin films: synthesis and applications. *Chemical Society Review*. 43(13): 4470-4493.
- Yao, J., He, M., Wang, H., 2015. Strategies for controlling crystal structure and reducing usage of organic ligand and solvents in the synthesis of zeolitic imidazolate frameworks. *Crystengcomm*. 17(27): 4970-4976.
- 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.
- Zhou, Y., Wu, J., Qiao, J., Zhang, A., et al., 2013. The removal of bisphenol A from aqueous solutions by MIL-53(Al) and mesostructured MIL-53(Al). *Journal of Colloid and Interface Science*. 405: 157-163.