



Điều chế và đánh giá hoạt tính quang xúc tác phân hủy methylene blue của zeolitic imidazolate framework-8
 Preparation and photocatalytic activities for decomposition of methylene blue of zeolitic imidazolate framework-8

Phạm Đình Dũng^{1*}, Nguyễn Hữu Nghị²

¹ Trường Đại học Thủ Dầu Một

² Trường Đại học Đồng Tháp

*Email: dupd@tdmu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 14/5/2020

Accepted: 30/6/2020

Keywords:

ZIF-8,
 Photocatalyst,
 Methylene blue,
 Metal-organic framework.

ABSTRACT

In the present study, zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) is synthesized quickly in methanol solvent with the support of ultrasound, and application of photocatalyst for methylene blue (MB) decomposition reaction under UV radiation. The obtained ZIF-8 was characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and UV-Vis diffuse reflectance spectra (DR-UV-Vis). The influence pH and kinetics of photocatalytic MB decomposition and reusability of ZIF-8, were also investigated. The results indicated that ZIF-8 could work effectively in the wide pH range from 4 to 12. When the initial pH of the solution increases to 12, the adsorption capacity and MB decomposition efficiency are both high. The MB decomposition on the ZIF-8 photocatalyst followed a pseudo-first-order kinetics model. The structural strength of ZIF-8 as well as the relatively high photocatalytic efficiency after reuse three times shows that ZIF-8 has good reusability and can be applied to treatment of organic pollutants in aqueous solution.

Giới thiệu chung

ZIF-8 là loại vật liệu khung hữu cơ-kim loại, được tạo thành từ nguyên tử Zn liên kết với 2-methylimidazolate (melm^-), tạo thành công thức $\text{Zn}(\text{melm}^-)_2$. Tinh thể ZIF-8 thường được tạo ra trong môi trường dung môi N,N-dimethylformamide (DMF), có độ bền nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 450 °C và độ bền hóa học khi sôi trong benzene, methanol và nước đến một tuần [1]. Ngoài ra, ZIF-8 có diện tích bề mặt cao ($S_{\text{BET}} = 1630 \text{ m}^2/\text{g}$) và thể tích mao quản lớn ($0,636 \text{ cm}^3/\text{g}$) [1]. Các nghiên cứu về ZIF-8 trở nên hấp dẫn sau khi Cravillon và cộng

sự [2] công bố sự tổng hợp nhanh nano tinh thể ZIF-8 ở nhiệt độ phòng từ dung dịch methanol của kẽm (II) nitrate và 2-methylimidazole (Hmim). Ngày nay, ZIF-8 có thể được điều chế bằng cách sử dụng các phương pháp khác nhau, bao gồm phương pháp nhiệt dung môi [1, 3], tổng hợp trong methanol ở nhiệt độ phòng [2, 4, 5], tổng hợp trong môi trường nước tại nhiệt độ phòng [6], phương pháp hỗ trợ vi sóng [7], phương pháp vi nhũ tương đảo [8], tổng hợp siêu âm [9],... Tuy nhiên, các hướng tìm kiếm phương pháp tổng hợp đơn giản, thời gian điều chế ngắn, và tiết kiệm năng lượng vẫn đang thu hút nhiều sự chú ý của các nhà khoa học.

ZIF-8 được ứng dụng làm chất xúc tác dị thể cho nhiều phản ứng. Năm 2013, Wee và cộng sự [3] đã sử dụng zeolitic imidazolate framework-8 làm chất xúc tác cho phản ứng ester hóa giữa oleic acid và glycerol. Phản ứng tổng hợp styrene carbonate từ CO₂ và styrene oxide với ZIF-8 làm chất xúc tác cũng được Zhu và cộng sự [4] nghiên cứu. ZIF-8 cũng là chất xúc tác dị thể hiệu quả đối với phản ứng tổng hợp ethyl methyl carbonate từ dimethyl carbonate và diethyl carbonate được công bố bởi Zhou và cộng sự [10]. Ngoài khả năng làm xúc tác cho các phản ứng tổng hợp hữu cơ, ZIF-8 còn được sử dụng làm chất xúc tác quang để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ [5, 11].

Methylene blue (MB) là hợp chất hóa học dị vòng thơm, có công thức và khối lượng phân tử tương ứng là C₁₆H₁₈ClN₃S và 319,85 g/mol [11]. MB được sử dụng phổ biến như một đại diện trong các phẩm nhuộm hữu cơ thường có mặt trong nước thải dệt nhuộm. Sự có mặt MB trong môi trường nước làm cản trở sự thâm nhập của ánh sáng, do đó làm giảm khả năng quang hợp, và phá hủy thẩm mỹ tự nhiên của bề mặt nước. MB cũng được sử dụng phổ biến trong các loại thuốc thú y và thuốc dành cho con người trong một số qui trình chuẩn đoán và trị liệu [12]. Các quy trình xử lý nước thông thường không thể phân hủy được MB, do nó có cấu trúc vòng thơm phức tạp, bản chất ưa nước, và có độ bền cao dưới tác động của ánh sáng, nhiệt độ, hóa chất... Nhiều qui trình xử lý khác nhau đã được áp dụng để xử lý phẩm nhuộm có chứa trong nước thải của các ngành công nghiệp, như sự phân hủy sinh học, oxy hóa hóa học, lọc, hấp phụ, quang xúc tác,... Trong đó, phương pháp oxy hóa quang xúc tác được cho là một trong những cách thức hiệu quả nhất để phân hủy MB [12].

Trong bài báo này, ZIF-8 được tổng hợp nhanh trong dung môi methanol với sự hỗ trợ của sóng siêu âm. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu thu được cũng được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy MB dưới bức xạ tia UV.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Điều chế ZIF-8

Quy trình tổng hợp ZIF-8 được điều chỉnh từ quy trình được mô tả trong tài liệu [4]. Trong một quy trình điển hình, 8 mmol Zn(NO₃)₂·6H₂O (Fisher) được hoà tan vào 1,4 mol methanol (Fisher) thu được dung dịch 1; và 64,4 mmol melm (Acros) được hoà tan vào 1,4 mol methanol thu được dung dịch 2. Sau đó, dung dịch 2 được thêm vào dung dịch 1 để tạo thành hỗn hợp, tiến hành siêu âm hỗn hợp thu được trong 0,5 giờ (sử dụng

máy siêu âm SONICS Vibra-cell). Cuối cùng, chất bột ZIF-8 màu trắng thu được bằng cách ly tâm ở 3000 vòng/phút, rửa 3 lần với methanol và sấy khô qua đêm ở 100 °C.

Pha tinh thể của vật liệu được quan sát bằng phương pháp XRD trên máy 8D Advance (Bruker, Germany) dùng tia bức xạ Cu K α ở vùng quét góc 2 θ từ 5–50°. Đặc trưng của các nhóm chức được ghi bằng phổ FT-IR trên máy Jasco FT/IR-4600 (Japan). Phổ DR-UV-Vis được ghi trên nền BaSO₄ của máy UV2600 Shimadzu (Japan).

Xác định điểm đẳng điện

Điểm đẳng điện của vật liệu ZIF-8 được xác định theo qui trình được mô tả trong tài liệu [11]. Cho vào một loạt các bình tam giác (dung tích 100 mL) 50 mL dung dịch NaCl 0,01 M. Giá trị pH ban đầu của dung dịch (pH_i) được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 2 đến 12 bằng HCl 0,1 M hay NaOH 0,1 M. Cho vào mỗi bình tam giác trên 0,05 g vật liệu tổng hợp, đậy kín và lắc bằng máy lắc trong 48 giờ. Sau đó, để lắng, lọc sạch huyền phù bằng giấy lọc, đo lại các giá trị pH gọi là pH_f. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ sự khác nhau giữa các giá trị pH ban đầu và sau cùng (Δ pH = pH_f - pH_i) theo pH_i là đường cong cắt trục hoành tại Δ pH = 0 cho ta giá trị pH đẳng điện (kí hiệu pH_{PZC}). Tiến trình này được thực hiện tương tự đối với dung dịch KCl 0,01 M.

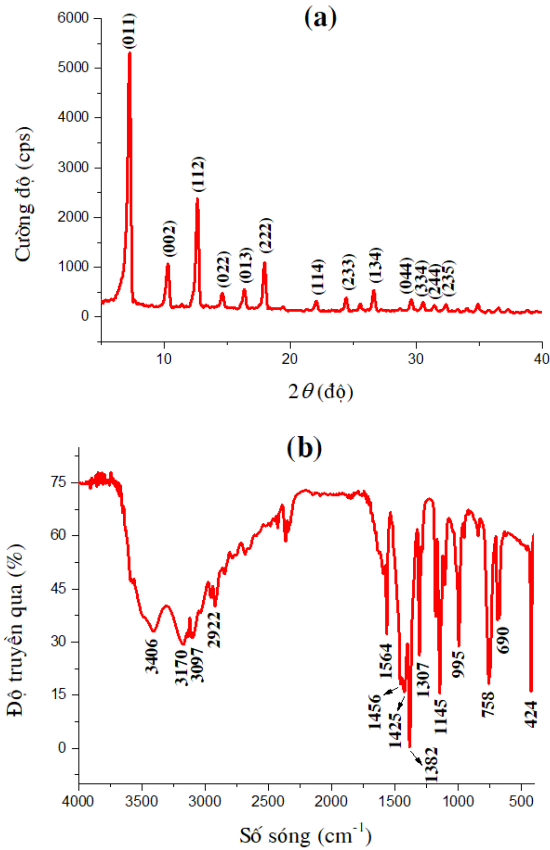
Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác của ZIF-8 được đánh giá thông qua phản ứng quang phân hủy phẩm nhuộm MB dưới bức xạ của đèn UV-C (Philips TUV 16W T5 4P-SE, Poland): 0,05 g chất xúc tác được cho vào 100 mL dung dịch MB nồng độ 5 mg/L trong bình cầu hai cổ dung tích 500 mL có gắn sinh hàn hồi lưu. Trước khi chiếu xạ, dung dịch huyền phù được khuấy bằng máy khuấy từ trong bóng tối 60 phút để đạt được cân bằng hấp phụ-khử hấp phụ. Trong suốt thời gian chiếu xạ, sự khuấy từ vẫn được giữ nguyên để tạo được dung dịch huyền phù đồng nhất. Sau mỗi khoảng thời gian xác định, 5 mL dung dịch được lấy ra, li tâm, loại bỏ chất xúc tác, nồng độ MB còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp UV-Vis trên máy Jasco V-770 tại $\lambda_{max} = 664$ nm.

Kết quả và thảo luận

Hình 1 trình bày giản đồ XRD và phổ FT-IR của mẫu ZIF-8 tổng hợp. Quan sát giản đồ XRD (hình 1.a) ta thấy xuất hiện pic đặc trưng cho cấu trúc ZIF-8 tương

tự với nhiều công bố trước đây [1, 4, 5, 10]. Trong đó, pic nhiễu xạ (011) tại $2\theta = 7,2^\circ$ có cường độ cao chỉ ra sự tồn tại các cấu trúc ZIF-8 với độ tinh thể cao. Điều này cho thấy môi trường siêu âm có hiệu quả rất tốt đến sự hình thành cấu trúc tinh thể của vật liệu.

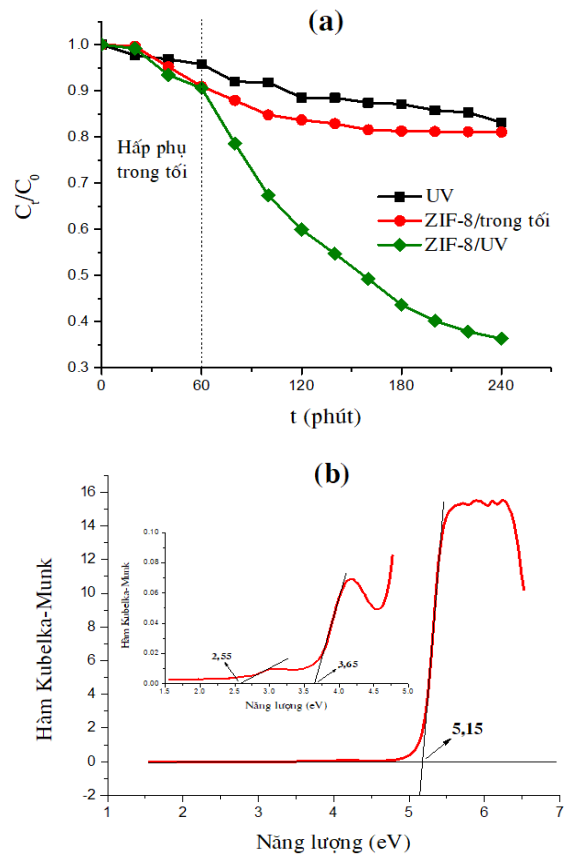


Hình 1: Giải đồ XRD (a) và phổ FT-IR (b) của ZIF-8

Phổ FT-IR của mẫu ZIF-8 được trình bày ở hình 1.b, các dải hấp thụ của các mẫu này cũng phù hợp với các kết quả của các báo cáo trước đây về vật liệu ZIF-8 [5, 10, 11]. Dải hấp thụ tại 3170, 3097 và 2922 cm^{-1} tương ứng với các dao động hoá trị bất đối xứng của C–H no và trong vòng thơm. Dải hấp thụ tại 1564 cm^{-1} được qui cho dao động hoá trị của liên kết C=N. Các dải hấp thụ tại 1307–1456 cm^{-1} là tương thích với dao động hoá trị của vòng imidazole, trong khi dải hấp thụ tại 1145 cm^{-1} là do dao động hoá trị của C–N trong vòng thơm. Tương tự, dải hấp thụ tại 995 cm^{-1} và 758 cm^{-1} có thể được qui cho dao động biến dạng của C–N và C–H. Ngoài ra, dải hấp thụ tại 690 cm^{-1} là dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của vòng imidazole. Dải hấp thụ nhọn tại 424 cm^{-1} được tạo ra do dao động hoá trị của Zn–N chỉ ra rằng các nguyên tử kẽm đã liên kết với các nguyên tử nitơ trong các cầu nối 2-methylimidazolate. Dải hấp thụ tù có đỉnh tại 3406

cm^{-1} có lẽ là dao động của liên kết O–H của các phân tử nước hấp phụ.

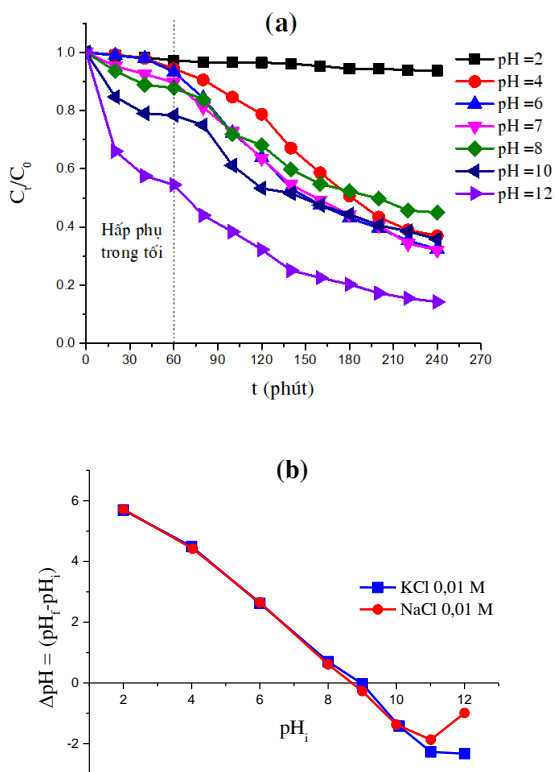
Hình 2.a trình bày sự hấp phụ và phân huỷ MB dưới các điều kiện khác nhau và trong sự hiện diện của ZIF-8. Kết quả cho thấy MB khá bền với bức xạ tia UV, chỉ phân huỷ 17% sau thời gian chiếu xạ 240 phút. Khi có sự hiện diện của ZIF-8 (không chiếu tia UV), MB chỉ bị hấp phụ 10% sau 60 phút và đạt được 19% sau thời gian tiếp xúc 240 phút trong bóng tối. Nhưng khi tiến hành chiếu bức xạ UV trong sự hiện diện của ZIF-8 thì MB bị phân huỷ khá nhanh, hiệu suất phân huỷ đạt 64% sau thời gian chiếu xạ 180 phút. Kết quả này chứng tỏ ZIF-8 có hoạt tính quang xúc tác.



Hình 2: a) Sự phân huỷ MB dưới các điều kiện khác nhau; b) Phổ DR-UV-Vis chuyển đổi sang hàm Kubelka-Munk của ZIF-8

Mẫu ZIF-8 cũng được phân tích bằng phổ DR-UV-Vis, kết quả cho thấy ZIF-8 có cạnh hấp thụ chủ yếu ở 230 nm tương ứng với giá trị E_g xác định được trên đồ thị Kubelka-Munk là 5,15 eV (hình 2.b), giá trị này cũng tương đồng với các công bố trước đây về giá trị E_g của ZIF-8 [6]. Ngoài ra, mẫu ZIF-8 cũng có các dải hấp thụ yếu ở 303 và 415 nm tương ứng với E_g là 3,65 và 2,55 eV (chèn trong hình 2.b). Đây có lẽ là nguyên nhân làm cho ZIF-8 có hoạt tính quang xúc tác cao.

pH của dung dịch là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến phản ứng quang xúc tác phân hủy, nó quyết định tính chất điện của bề mặt chất xúc tác quang và kích thước của các dạng tập hợp được hình thành. Do đó, để xác định ảnh hưởng của pH ban đầu đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất phân hủy MB của vật liệu ZIF-8, pH ban đầu của dung dịch MB được điều chỉnh từ 2 đến 12 bằng HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M, kết quả được trình bày ở hình 3.a. Ta thấy ZIF-8 có thể hoạt động hiệu quả trong khoảng pH rộng từ 4 đến 12, nhưng hầu như không quan sát thấy sự hấp phụ hay phân hủy MB xảy ra ở pH bằng 2. Khi pH ban đầu của dung dịch tăng đến 12 thì dung lượng hấp phụ và hiệu suất phân hủy MB đều cao. Nguyên nhân của vấn đề này có lẽ là do tương tác tĩnh điện giữa cation phẩm nhuộm (MB⁺) và bề mặt tích điện âm của chất xúc tác ZIF-8 (giá trị pH_{PZC} trung bình của ZIF-8 là 8,9 được xác định trên đồ thị sự phụ thuộc ΔpH vào pH_i của vật liệu ZIF-8 được biểu diễn trên hình 3.b).



Hình 3: a) Quang phân hủy MB trên ZIF-8 ở các pH dung dịch ban đầu khác nhau; b) Đồ thị xác định điểm đẳng điện của vật liệu ZIF-8

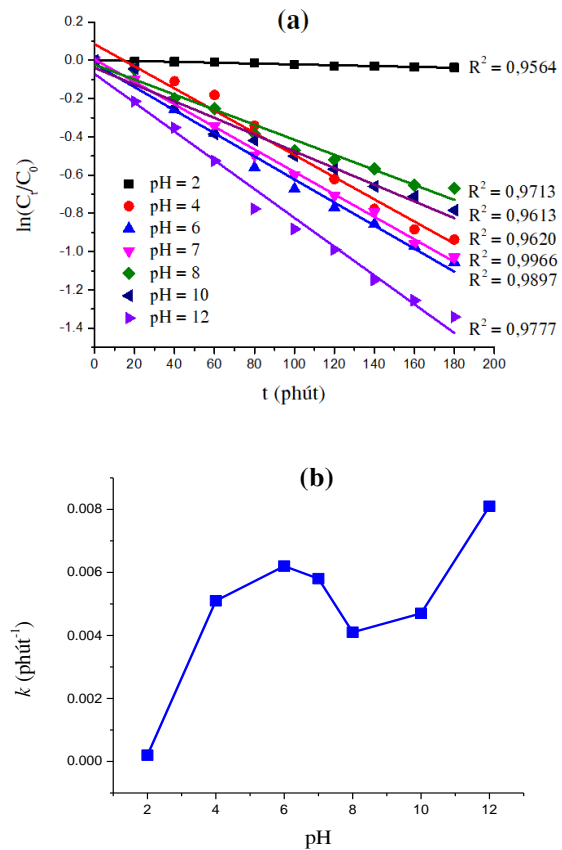
Trong khoảng pH ban đầu của dung dịch từ 4 đến 10, mặc dù dung lượng hấp phụ tăng dần sau 60 phút tiếp xúc, nhưng hiệu suất quang phân hủy lại thay đổi khác nhau sau 180 phút chiếu bức xạ tia UV. Hiệu suất phân

hủy MB tăng từ 64% đến 68% khi pH tăng từ 4 đến 6, và gần như không thay đổi khi pH bằng 7, sau đó lại giảm xuống 55% tại pH bằng 8, và tăng lên 65% tại pH bằng 10. Sự thay đổi này có thể được giải thích là do phản ứng quang xúc tác sinh ra H⁺ làm thay đổi pH của môi trường nên hiệu suất phân hủy MB cũng thay đổi theo.

Phương trình động học bậc nhất của mô hình Langmuir-Hinshelwood [5, 11] được mô tả như sau:

$$\ln(C_t/C_0) = -k.t$$

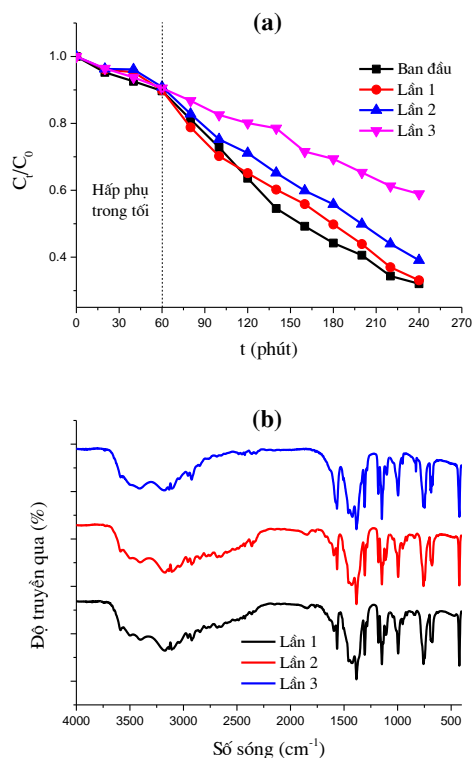
Trong đó, C₀ là nồng độ ban đầu và C_t là nồng độ còn lại trong dung dịch ở thời điểm phản ứng t của chất phản ứng, t là thời gian phản ứng và k là hằng số tốc độ của phản ứng.



Hình 4 : Đồ thị mô tả phương trình động học bậc 1 (a) và hằng số tốc độ tương ứng (b) của sự quang phân hủy MB trên ZIF-8 ở các pH dung dịch ban đầu khác nhau

Kết quả phân tích các dữ liệu phản ứng quang phân hủy MB trên xúc tác ZIF-8 trong giai đoạn kể từ khi chiếu bức xạ tia UV theo phương trình động học bậc nhất được mô tả ở hình 4.a. Ta thấy, các điểm thực nghiệm gần như thẳng hàng với hệ số tương quan cao (R² = 0,9564–0,9966) chứng tỏ sự phân hủy quang MB trên ZIF-8 tuân theo mô hình động học bậc 1.

Các giá trị hằng số tốc độ k của phản ứng tại các pH dung dịch ban đầu khác nhau được biểu diễn trên hình 4.b. Ta thấy, giá trị hằng số k tăng mạnh khi pH dung dịch tăng từ 2 đến 6, sau đó giảm nhẹ đến pH bằng 8, và lại tiếp tục tăng mạnh đến pH bằng 12. Kết quả này cũng gần tương đồng với công bố của Jing và cộng sự [11], cho thấy rằng hoạt động quang xúc tác của ZIF-8 thích hợp trong môi trường kiềm mạnh, và điều này hoàn toàn khác biệt với các chất xúc tác quang truyền thống khác.



Hình 5: Hiệu suất quang phân hủy MB (a) và phổ FT-IR (b) của các mẫu ZIF-8 tái sử dụng

Sau mỗi thí nghiệm, chất xúc tác ZIF-8 được thu hồi bằng cách lọc, rửa với nước và sấy khô để tái sử dụng. Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác sau 3 lần tái sử dụng được trình bày ở hình 5.a. Có thể thấy rằng hiệu suất quang phân hủy MB trên xúc tác ZIF-8 tái sử dụng có giảm nhẹ sau 3 lần tái sử dụng, hiệu suất phân hủy MB giảm từ 68% (trên mẫu xúc tác ban đầu) đến còn 42% (trên mẫu xúc tác được tái sử dụng lần thứ 3). Điều này chứng tỏ hoạt tính quang xúc tác của ZIF-8 vẫn còn hữu hiệu sau 3 lần tái sử dụng.

Các mẫu ZIF-8 tái sử dụng cũng được phân tích bằng phổ FT-IR (hình 5.b). Ta thấy các dao động đặc trưng của ZIF-8 gần như không thay đổi, điều đó cho thấy cấu trúc của ZIF-8 vẫn bền vững trong điều kiện nghiên cứu này.

Kết luận

Vật liệu ZIF-8 được tổng hợp thành công trong dung môi methanol ở nhiệt độ phòng dưới điều kiện siêu âm trong 30 phút. Vật liệu thu được có độ tinh thể cao và có hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB dưới bức xạ UV trong khoảng pH rộng (từ 4 đến 12). Tại pH cao, hiệu suất hấp phụ MB của ZIF-8 tăng mạnh, vấn đề này cũng góp phần hiệu quả cho sự phân hủy MB của chất xúc tác. Phản ứng quang phân hủy MB trên xúc tác ZIF-8 tuân theo mô hình động học bậc nhất. ZIF-8 cũng có khả năng tái sử dụng cao đối với phản ứng phân hủy quang MB dưới điều kiện bức xạ tia UV.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Thủ Dầu Một trong đề tài theo quyết định số 260/QĐ-ĐHTDM ngày 18/02/2020.

Tài liệu tham khảo

1. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. D. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 103 (2006) 10186-10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
2. J. Cravillon, S. Munzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, Chem. Mater. 21 (2009) 1410-1412. <https://doi.org/10.1021/cm900166h>
3. L. H. Wee, T. Lescouet, J. Ethiraj, F. Bonino, R. Vidruk, E. Garrier, D. Packet, S. Bordiga, D. Farrusseng, M. Herskowitz, Chem. Cat. Chem. 5 (2013) 3562-3566. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300581>
4. M. Zhu, D. Srinivas, S. Bhogeswararao, P. Ratnasamy, M. A. Carreon, Catal. Commun. 32 (2013) 36-40. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.12.003>
5. X. Yang, Z. Wen, Z. Wu and X. Luo, Inorg. Chem. Front. 5 (2018) 687-693. <https://doi.org/10.1039/C7QI00752C>
6. B. Shen, B. Wang, L. Zhu and L. Jiang, Nanomaterials 10 (2020) 1636. <https://doi.org/10.3390/nano10091636>
7. F. Hillman, J. M. Zimmerman, S. M. Paek, M. R. A. Hamid, W. T. Lim and H. K. Jeong, J. Mater. Chem. A 5 (2017) 6090-6099. <https://doi.org/10.1039/C6TA11170J>
8. W. Sun, X. Zhai, L. Zhao, Chemical Engineering Journal 289 (2016) 59-64. <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.076>

9. Q. Wang, Y. Sun, S. Li, P. Zhang and Q. Yao, RSC Adv. 10 (2020) 37600-37620. <https://doi.org/10.1039/D0RA07950B>
10. X. Zhou, H. P. Zhang, G. Y. Wang, Z. G. Yao, Y. R. Tang, S. S. Zheng, J. Mol. Catal. A-Chem. 366 (2013) 43-47. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.09.006>
11. H-P. Jing, C-C. Wang, Y-W. Zhang, P. Wang and R. Li, RSC Adv. 4 (2014) 54454-54462. <https://doi.org/10.1039/C4RA08820D>
12. C. Hou, B. Hu and J. Zhu, Catalysts 8 (2018) 575. <https://doi.org/10.3390/catal8120575>