

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH VẬT LIỆU ZIF-8 BẰNG SẮT VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG DƯỚI ÁNH SÁNG MẶT TRỜI

Mai Thị Thanh^{1,2*}, Đinh Quang Khiếu², Phạm Thị Anh Thư³, Hồ Văn Thành⁴

¹Khoa Lý - Hóa - Sinh, Trường Đại học Quảng Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế

³Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Huế

⁴Trường Cao đẳng Sư phạm Huế

*Email: maithanh75qnam@gmail.com

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu biến tính vật liệu ZIF-8 bằng Fe^{2+} với tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ là 9/1 và khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu thu được. Vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, BET, AAS, XPS, DR-UV-Vis và TGA. Kết quả cho thấy, ion Fe^{2+} có thể thay thế đồng hình với Zn^{2+} trong vật liệu ZIF-8 tạo ra vật liệu Fe-ZIF-8. Vật liệu ZIF-8 và Fe-ZIF-8 được làm chất xúc tác quang cho phản ứng phân hủy phẩm nhuộm remazol black B (RDB) dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả cho thấy khi thêm Fe^{2+} vào ZIF-8 làm tăng hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu.

Từ khóa: Phân hủy quang hóa, Fe-ZIF-8, remazol black B, ZIF-8.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, nhóm vật liệu khung zeolitic imidazolate kim loại (ZIFs, zeolitic imidazolate frameworks) thu hút chú ý của nhiều nhà khoa học do sự đa dạng về bộ khung, khả năng linh hoạt trong việc biến tính [1, 2, 3, 4]. Trong họ ZIFs, vật liệu ZIF-8 được nghiên cứu rộng rãi nhất, do có ưu điểm về tính ổn định nhiệt và độ bền hoá học [1, 2, 3]. ZIF-8 được tạo thành từ ion Zn^{2+} liên kết với 2-methylimidazole (MeIM), theo công thức $\text{Zn}(\text{MeIM})_2$. Các hướng nghiên cứu về vật liệu ZIFs tập trung ở các vấn đề tổng hợp, biến tính, tìm kiếm ứng dụng mới của chúng, trong đó hướng sử dụng ZIFs làm chất mang gắn các tâm xúc tác là các tiểu phân kim loại, oxit kim loại, hợp chất hữu cơ,... đang được quan tâm nhiều [5]. Zou và cộng sự đã tổng hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZIF-8}$ dùng để xác định hợp chất asen [6], Jiang và cộng sự [7] đã công bố sự kết hợp Fe_3O_4 với tinh thể nano ZIF-8 làm tăng khả năng hấp phụ hydroquinone của ZIF-8.

Gần đây hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZIF-8 và ZIF-8 biến tính cũng được nhiều nhà khoa học quan tâm như xúc tác cho phản ứng phân hủy methylene xanh dưới tia UV [7],

đặc biệt ZnO@ZIF-8 có hoạt tính xúc tác rất cao cho phản ứng phân hủy methylene xanh dưới tia UV [8]. Do đó, phát triển nghiên cứu năng lượng vùng cấm của chất xúc tác quang trong vùng khả kiến là thú vị và quan trọng hơn là sử dụng chúng làm chất xúc tác quang dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời. Cho đến nay, ứng dụng xúc tác quang hóa dưới sáng mặt trời của ZIF-8 biến tính bằng sắt chưa được tác giả nào công bố.

Phẩm nhuộm RDB là một loại phẩm nhuộm diazo tan trong nước và được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp dệt may. RDB là loại phẩm nhuộm ổn định và khó bị phân hủy sinh học. Do đó, biện pháp loại bỏ phẩm nhuộm RDB ra khỏi dung dịch nước là cần thiết.

Trong bài báo này, chúng tôi cải thiện hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu ZIF-8 bằng cách thêm Fe^{2+} vào cấu trúc, tạo vật liệu ZIF-8 biến tính (Fe-ZIF-8). Khảo sát hoạt tính xúc tác quang hóa của ZIF-8 và Fe-ZIF-8 cho phản ứng phân hủy phẩm nhuộm RDB dưới ánh sáng mặt trời.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sau được dùng trong nghiên cứu này: kẽm nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Korea, $\geq 99\%$); sắt (II) sulphate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Merck, $> 99\%$); methanol (CH_3OH , Merck); 2 - methylimidazole ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, Aldrich, 99%); Remadazol black B(RDB) ($\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$, Việt Nam).

2.2. Tổng hợp ZIF-8

Tổng hợp ZIF-8 theo tài liệu [2, 4, 9, 10]: Cho dung dịch gồm 2,8 mmol kẽm nitrate hexahydrate hòa trong 1,4 mol methanol vào dung dịch gồm 64,4 mmol 2 - methylimidazole hòa tan trong 1,4 mol methanol, khuấy mạnh hỗn hợp trong 24 giờ, sau đó li tâm trên máy Hettich EBA 8S với tốc độ 3000 vòng/phút trong 10 phút, thu phần rắn, rửa 3 lần với methanol. Sản phẩm thu được sấy qua đêm ở nhiệt độ 120°C .

2.3. Tổng hợp Fe-ZIF-8

Quy trình tổng hợp vật liệu Fe-ZIF-8 cũng được tiến hành tương tự như tổng hợp ZIF-8 nhưng thay thế một phần kẽm nitrate hexahydrate bằng sắt (II) sulphate heptahydrate với tỉ lệ mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (hoặc Zn^{2+} : Fe^{2+}) là 9:1, kí hiệu là Fe-ZIF-8.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu tổng hợp được nhận dạng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8-Avance-Bruker với tia phát xạ $\text{CuK}\alpha$ công suất 40 kV, góc quét từ 1° đến 60° . Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2 (BET) trên máy Micromeritics ASAP 2020, các mẫu hoạt hóa ở 150°C trong 4 giờ dưới áp suất chân không trước khi đo. Thành phần nguyên tố và trạng thái oxi hóa được đặc trưng bằng các phương pháp: quang phổ tia X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), đo trên máy Shimadzu Kratos AXISULTRA DLD spectrometer, các giải năng lượng liên kết được hiệu chỉnh bằng

cách chuẩn nội với pic C1s (ở 284,6 eV), quét với độ phân giải cao cho các pic Fe2p(II), Fe2p(III) từ 700 eV - 716 eV và Zn(2p) từ 1015 eV - 1050 eV, pic được phân giải trên phần mềm Casa XPS; quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), đo trên máy PinAAcle 900F để xác định Zn^{2+} tại bước sóng 213,9 nm, đồng thời kết hợp với phương pháp so màu trên máy quang phổ UV-VIS THERMO Evolution 600, tại bước sóng 510 nm để xác định Fe^{2+} , Fe^{3+} . Năng lượng vùng cấm được xác định bằng phổ khả kiến, từ ngoại trên máy quang phổ DR-UV-vis quét từ 200nm ÷ 800nm.

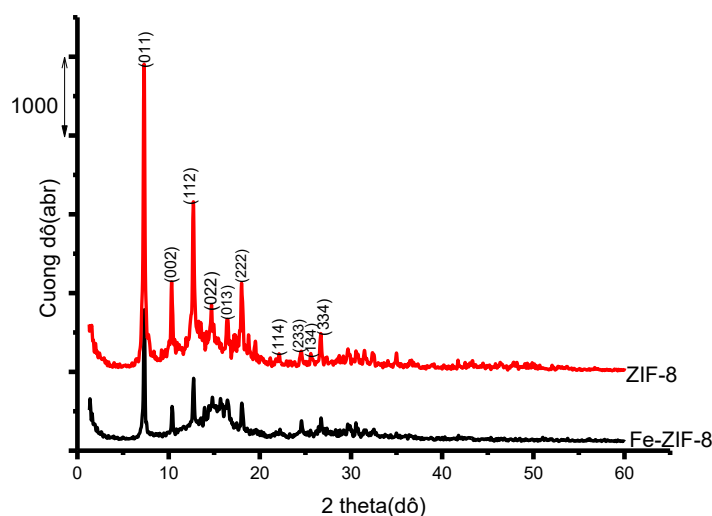
2.4. Hấp phụ và xúc tác quang hóa phân hủy phẩm nhuộm

Thí nghiệm nghiên cứu hấp phụ phẩm nhuộm RDB tiến hành trong bóng tối ở 30°C: cho 0,075 gam vật liệu ZIF-8 hoặc Fe-ZIF-8 vào bình dung tích 500 ml chứa 300 ml dung dịch RDB trong nước với nồng độ 30 - 40 mg.L⁻¹, khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ để vật liệu phân bố đều trong hỗn hợp. Ở từng khoảng thời gian xác định, dung dịch được lấy ra, li tâm để loại bỏ chất hấp phụ, nồng độ dung dịch phẩm nhuộm được xác định bằng phương pháp UV-Vis Perkin–Elmer Spectrophotometer ở λ_{max} của phẩm nhuộm (600 nm).

Thí nghiệm nghiên cứu xúc tác quang phản ứng phân hủy phẩm nhuộm RDB: chuẩn bị 8 bình dung tích 500 ml chứa 0,075 gam vật liệu ZIF-8 hoặc Fe-ZIF-8 trong 300 ml dung dịch RDB nồng độ 10, 20, 30 và 40 mg.L⁻¹. Hỗn hợp phản ứng được khuấy bằng máy khuấy từ và chiếu ánh sáng mặt trời trong 300 phút ở nhiệt độ 30-33°C, chỉ số cực tím 12, độ rọi 100000 (lux) và độ chói 165.107 cd/m². Ở từng khoảng thời gian xác định, dung dịch được lấy ra, li tâm để loại bỏ chất xúc tác, nồng độ dung dịch phẩm nhuộm được xác định bằng phương pháp UV-Vis Perkin–Elmer Spectrophotometer ở λ_{max} của phẩm nhuộm (600 nm). Để khảo sát hoạt tính xúc tác của Fe-ZIF-8 dưới ánh sáng tử ngoại, thí nghiệm tương tự cũng được thực dưới nguồn sáng UV(1 KW)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày kết quả XRD của các mẫu ZIF-8 và Fe-ZIF-8. Kết quả cho thấy các pic nhiễu xạ tia X của mẫu Fe-ZIF-8 trùng với của mẫu ZIF-8 và đều phù hợp với nhiều công trình công bố trước đây về ZIF-8 [1, 10], chứng tỏ tinh thể ZIF-8 được hình thành khi thay thế một phần Zn^{2+} bằng Fe^{2+} .



Hình 1: Giảm đồ XRD của mẫu ZIF-8 và Fe - ZIF-8

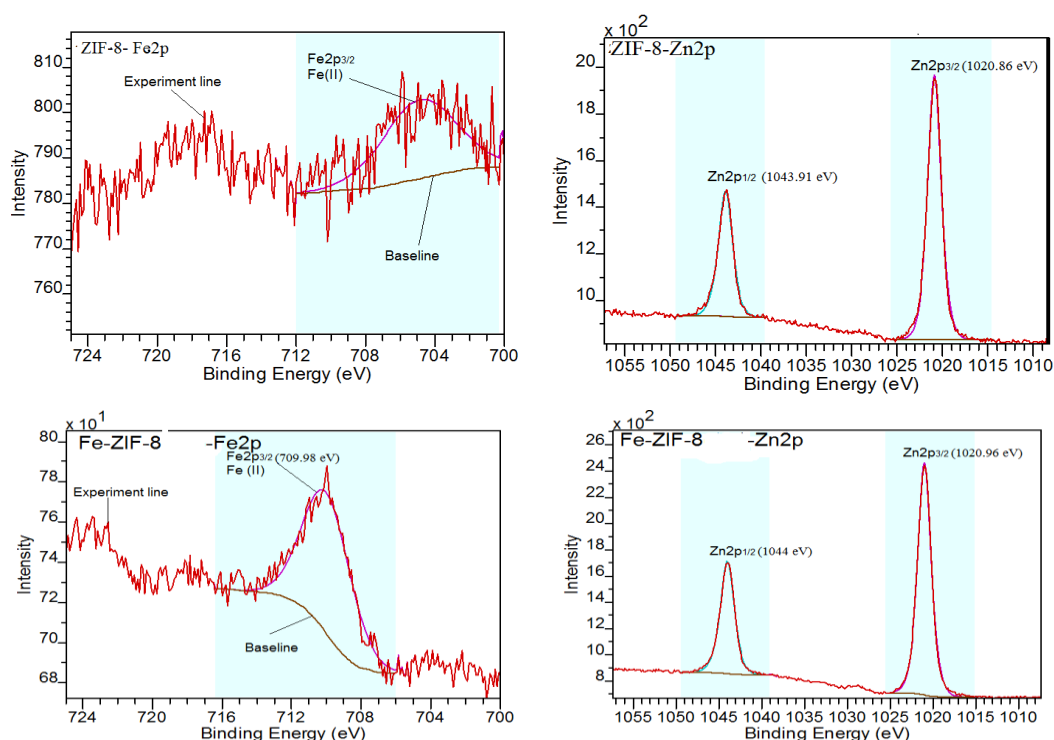
Từ vị trí nhiễu xạ trên giản đồ XRD và chỉ số Miller trong hệ cubic của ZIF-8, sử dụng phương trình: $\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$ với $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ để tính giá trị tham số tế bào a trong hệ cubic của các mẫu ZIF-8 tổng hợp được, kết quả được trình bày ở Bảng 1. Giá trị tham số tế bào a của các mẫu Fe-ZIF-8 không thay đổi nhiều so với mẫu ZIF-8. Điều đó chứng tỏ một lượng Fe^{2+} đã thay thế đồng hình với Zn^{2+} , do bán kính nguyên tử của Fe^{2+} (0,74 Å) và của Zn^{2+} (0,75 Å) tương đương nhau nên giá trị a không thay đổi nhiều đối với mẫu Fe-ZIF-8.

Bảng 1. Giá trị tham số tế bào a của mẫu ZIF-8 và Fe- ZIF-8

Mẫu	ZIF-8	Fe-ZIF-8
a (Å)	16,800	16,977

Hình 2 trình bày phổ XPS phân giải cao của ion sắt từ 724 eV đến 700 eV và từ 1,055 eV đến 1,010 eV đối với ion kẽm của mẫu ZIF-8 và mẫu Fe-ZIF-8. Kết quả cho thấy trong mẫu ZIF-8, thành phần kim loại chính là kẽm, trong khi đó mẫu Fe-ZIF-8 ngoài kẽm còn có sắt tồn tại ở dạng Fe^{2+} với năng lượng liên kết 709,98 eV của $\text{Fe}2p^{3/2}$ [11]. Như vậy, sắt trong mẫu Fe-ZIF-8 chủ yếu là Fe^{2+} và dự đoán là có thể thay thế đồng hình với Zn^{2+} hoặc ở dạng muối hoặc oxit vô định hình (dưới mức độ phát hiện của phương pháp XRD).

Thành phần của kẽm và sắt được phân tích bằng phương pháp AAS kết hợp với phương pháp so màu, kết quả thể hiện trên bảng 2. Theo bảng 2 kết quả phân tích AAS cho thấy trong mẫu Fe-ZIF-8 chỉ tồn tại Fe^{2+} và tỉ lệ mol $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ lớn hơn kết quả phân tích XPS. Sự khác biệt này là do phương pháp XPS chỉ phân tích thành phần trên bề mặt vật liệu trong khi đó phương pháp AAS phân tích thành phần trong toàn bộ vật liệu.



Hình 2. Giải đồ XPS của ZIF-8 và Fe- ZIF-8

Bảng 2. Thành phần hóa học của ZIF-8 và Fe-ZIF-8 phân tích bằng AAS và XPS

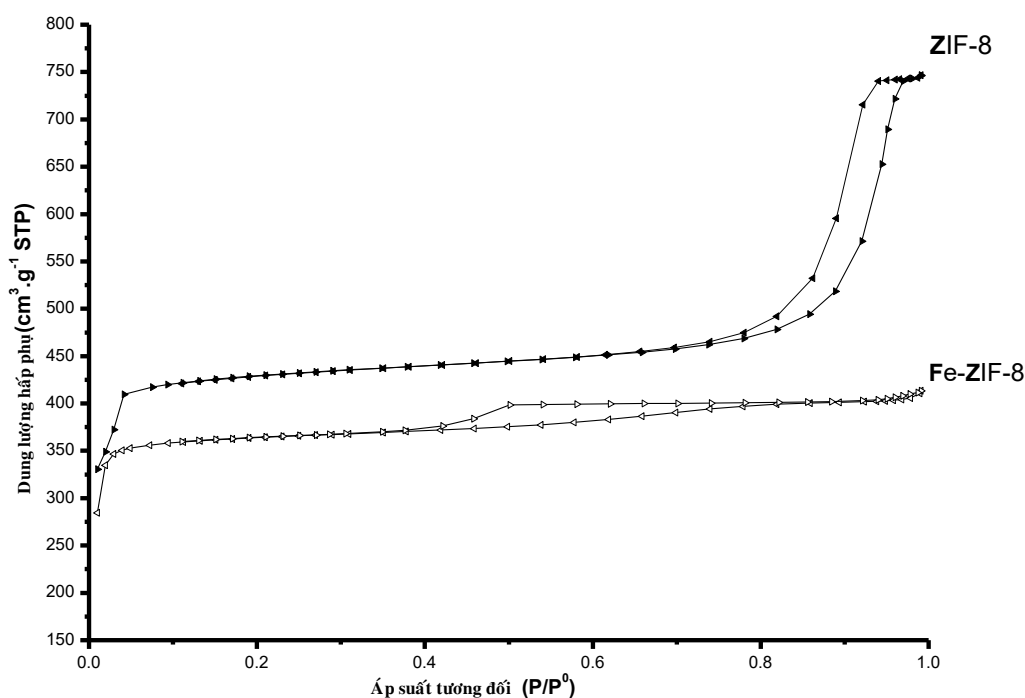
Mẫu	AAS			XPS		
	Zn (mol/g)	Fe (mol/g)	Tỉ lệ mol (Fe/Zn)	Tỉ lệ mol (Fe/Zn)	Fe(II) (%)	Fe(III) (%)
ZIF-8	0,043	-	0	-	-	-
Fe-ZIF-8	0,038	0,005	0,134	0,111	100	0,000

(-) không thể xác định

Hình 3 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của các mẫu ZIF-8 và Fe-ZIF-8. Kết quả cho thấy các đường cong đẳng nhiệt thuộc kiểu I theo phân loại của IUPAC. Dung lượng hấp phụ N_2 giảm đối với mẫu Fe-ZIF-8.

Bảng 3 trình bày diện tích bề mặt (S_{BET} , $S_{Langmuir}$), đường kính (D_{pore}) và thể tích mao quản (V_{pore}) của các mẫu ZIF-8 tổng hợp được. Kết quả cho thấy diện tích bề mặt BET của ZIF-8 là $1380 \text{ m}^2/\text{g}$ tương đương với những công bố trước đây [9, 12]. Sự pha ion sắt vào ZIF-8 làm giảm diện tích bề mặt giảm xuống còn $1243 \text{ m}^2/\text{g}$.

Nghiên cứu biến tính vật liệu ZIF-8 bằng sắt và khảo sát hoạt tính xúc tác quang dưới ánh sáng mặt trời

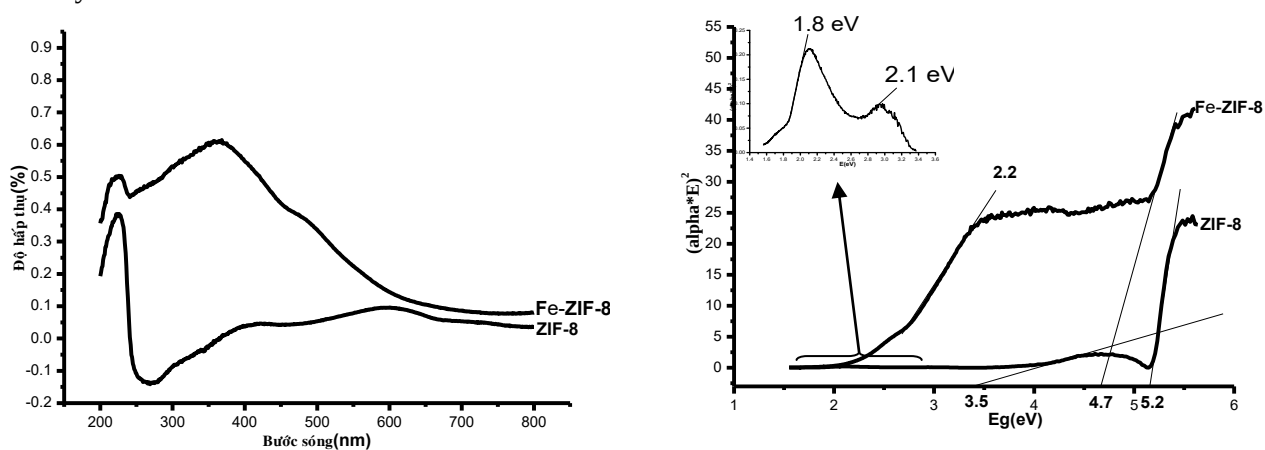


Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của mẫu ZIF-8 và Fe- ZIF-8.

Bảng 3. Tính chất xốp của mẫu ZIF-8 và Fe- ZIF-8

Mẫu	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{Langmuir}(m^2/g)$	$D_{pore}(nm)$	$V_{pore}(cm^3/g)$
ZIF-8	1383	1909	3,34	1,16
Fe-ZIF-8	1243	1599	2,06	0,64

Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến UV-Vis - DR của ZIF-8, Fe-ZIF-8 được trình bày trên hình 4.



Hình 4. Phổ UV-Vis - DR và giản đồ Tauc của ZIF-8, Fe-ZIF-8

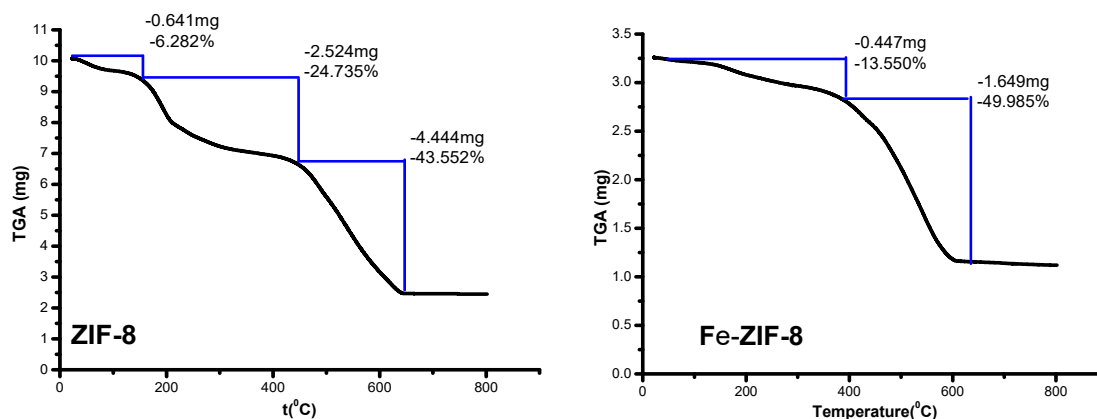
Năng lượng vùng cấm được xác định dựa vào phương trình Tauc, điểm giao nhau giữa trục x với tiếp tuyến của đường dốc đồ thị ($E = E_g$), kết quả thể hiện trên bảng 4. Đối với ZIF-8,

pic hấp thụ cao nhất ở khoảng 210 nm ứng với sự hấp thụ điện tử $\pi \rightarrow \pi^*$ trong vòng imidazole, giá trị năng lượng vùng cấm của ZIF-8 là 5.2 eV (những công bố trước là 4.9 eV [13] và 5.16 eV [14]), Sự hấp thụ yếu của ZIF-8 cũng xuất hiện ở vùng khả kiến tại 390 nm và 750 nm ứng với năng lượng E_g là 2,1 eV và 1,8 eV. Phổ UV-vis của Fe-ZIF-8 xuất hiện 2 pic tương ứng với E_g là 4,7 eV và 2,2 eV tại 265 nm và 567 nm. Điều đáng chú ý, phổ UV-vis của Fe-ZIF-8 xuất hiện ở bước sóng dài hơn nên làm giảm năng lượng vùng cấm. Với kết quả này, hứa hẹn khả năng xúc tác quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy của Fe-ZIF-8.

Bảng 4. Năng lượng vùng cấm của ZIF-8 và Fe-ZIF-8

Mẫu	E_{g1} (eV)	E_{g2} (eV)	E_{g3} (eV)	E_{g4} (eV)
ZIF-8	5,2	3,5	2,1	1,8
Fe-ZIF-8	4,7	2,2	/	/

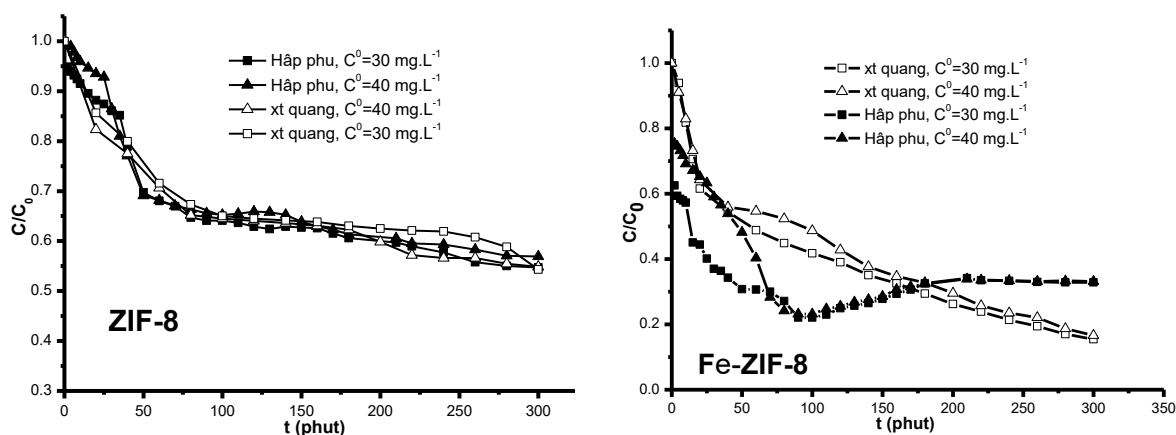
Độ bền nhiệt của vật liệu xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả thể hiện trên hình 5. Quá trình mất nước vật lý xảy ra trong giai đoạn từ nhiệt độ phòng đến 150°C tương ứng với sự mất khối lượng khoảng 6,3%. Từ 150°C đến 400°C, đây là quá trình loại nước tinh thể của ZIF-8, tức các phân tử nước liên kết trực tiếp trong phân tử ZIF-8 tương ứng với sự mất khối lượng 24,7%. ZIF-8 phân hủy hoàn toàn trong khoảng nhiệt độ từ 450°C đến 650°C tương ứng với sự mất khối lượng khoảng 43,6%. Tương tự, với Fe-ZIF-8 từ nhiệt độ phòng đến 400°C xảy ra quá trình mất nước tương ứng với khối lượng giảm 13,55% và phân hủy hoàn toàn trong khoảng nhiệt độ từ 400°C đến 650°C tương ứng với sự mất khối lượng 49,985%. Như vậy, ZIF-8 và Fe-ZIF-8 bền nhiệt đến khoảng 400°C.



Hình 5. Giản đồ phân tích nhiệt TGA của mẫu ZIF-8 và Fe-ZIF-8

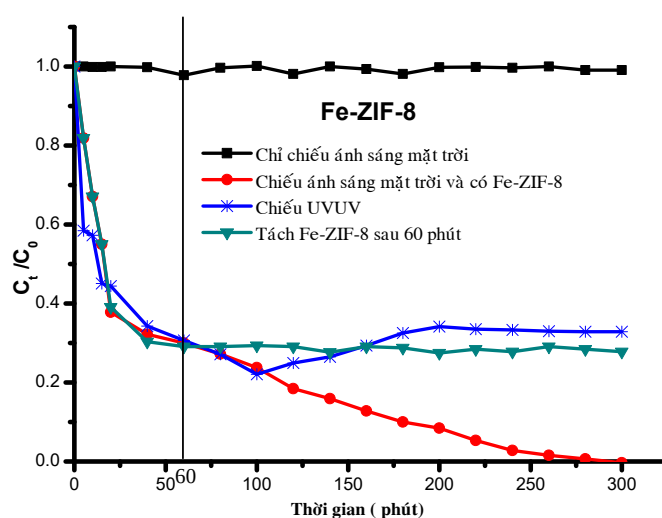
Hoạt tính xúc tác quang hóa của ZIF-8 và Fe-ZIF-8 được khảo sát khả năng phân hủy phẩm nhuộm RDB khi cùng được chiếu ánh sáng mặt trời. Để xác nhận hoạt tính xúc tác quang của vật liệu, thực hiện hấp phụ và xúc tác quang phân hủy RDB trong cùng điều kiện. Hình 6 thể hiện so sánh động học hấp phụ và phản ứng xúc tác quang phẩm nhuộm. Đối với ZIF-8, RDB bị hấp phụ nhanh ở 25 phút đầu và đạt đến cân bằng ở 210 phút. Sự thay đổi nồng độ RDB trong hấp phụ và xúc tác quang là như nhau và giảm khoảng 45% so với nồng độ dung dịch ban

đầu. Vậy dưới ánh sáng mặt trời chỉ xảy ra quá trình hấp phụ RDB và ZIF-8 không có hoạt tính xúc tác quang hóa. Hình 6 cho thấy, ở cùng nồng độ sự hấp phụ phẩm nhuộm trong bóng tối có thể tương đương hoặc có thể giảm hơn một ít so với khi chiếu sáng. Điều này có thể do cơ chế quá trình hấp phụ thuận nghịch hoặc khuếch tán ngược [15,16]. Hình 6 cũng cho thấy, đối với Fe-ZIF-8, tỷ lệ C_t/C_0 của phản ứng xúc tác quang giảm liên tục và giảm khoảng 90% ở 300 phút trong khi đó nồng độ cân bằng của quá trình hấp phụ đạt khoảng 40 - 50%. Kết quả cho thấy Fe-ZIF-8 có hoạt tính xúc tác quang hóa dưới ánh sáng mặt trời.



Hình 6. So sánh động học hấp phụ RDB và xúc tác quang cho phản ứng phân hủy RDB.

Hình 7 trình bày động học mất màu phẩm nhuộm RDB trong các điều kiện khác nhau. Kết quả cho thấy, khi không có xúc tác dưới tác dụng ánh sáng mặt trời phẩm nhuộm không bị mất màu chứng tỏ phẩm nhuộm này bền với ánh sáng mặt trời trong điều kiện nghiên cứu. Trong điều kiện chiếu UV và có Fe-ZIF-8 xúc tác quá trình mất màu diễn ra tương đương như quá trình hấp phụ, điều này chứng tỏ ánh sáng UV trong nghiên cứu này không có khả năng kích thích phản ứng xúc tác quang hóa. Kết quả thực nghiệm cũng cho thấy sau lọc bỏ chất xúc tác sau 60 phút phản ứng, sự phân hủy phẩm nhuộm dừng lại mặc dù vẫn chiếu sáng ngoài trời. Điều này chứng tỏ đây là xúc tác dị thể. Kết quả thí nghiệm trên đã khẳng định rằng Fe-ZIF-8 là chất xúc tác quang cho phản ứng phân hủy RDB trong vùng khả kiến.



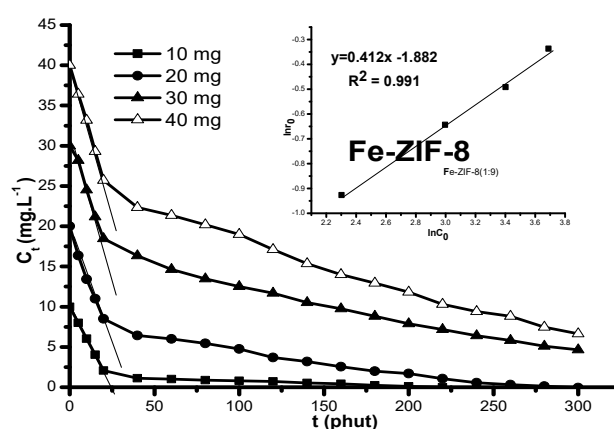
Hình 7. Thí nghiệm quá trình mất màu phẩm nhuộm RDB trong các điều kiện khác nhau.

Tốc độ phản ứng phân hủy quang hóa phụ thuộc vào nồng độ đầu của phẩm nhuộm [17, 18]. Sự ảnh hưởng của nồng độ đầu đến tốc độ phản ứng phân hủy quang hóa của RDB được thể hiện trên hình 8.

Tốc độ đầu của phản ứng được tính theo phương trình:
$$r_0 = -\frac{dC}{dt}$$

Lấy tích phân phương trình tốc độ đầu, ta được: $C_t = -r_0 \cdot t + C_0$

Độ dốc của đường thẳng tiếp tuyến tại C_0 của đường cong $C_t = f(t)$ chính là tốc độ đầu. Giá trị tốc độ đầu ứng với mỗi nồng độ đầu của dung dịch RDB được thể hiện trong bảng 5.



Hình 8. Phản ứng xúc tác quang phân hủy phẩm nhuộm RDB với nồng độ đầu khác nhau

Bảng 5. Tốc độ đầu của phản ứng ở nồng độ khác nhau

Mẫu	Nồng độ (mg.L ⁻¹)	r_0	R^2
Fe-ZIF-8	10	0,396	1
	20	0,567	0,992
	30	0,601	0,991
	40	0,714	0,999

Trong bài báo này, sử dụng phương pháp nồng độ đầu để tính hằng số tốc độ k và bậc n của phản ứng xúc tác quang [19, 20] theo phương trình:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k.C^n$$

Lấy logarit phương trình, ta được:

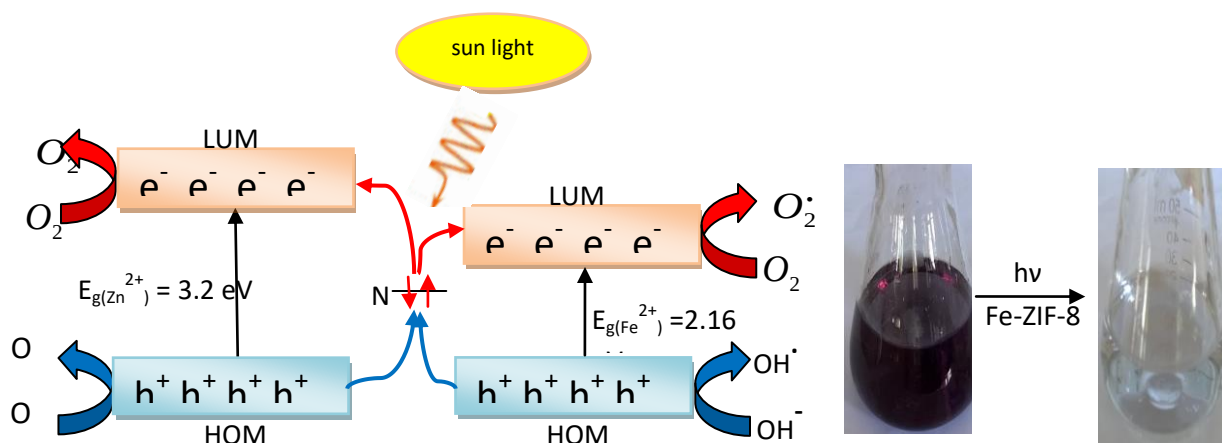
$$\ln r_0 = \ln k_i + n \ln C_0$$

Đồ thị hồi qui tuyến tính của $\ln r_0$ đối với $\ln C_0$ là một đường thẳng với độ dốc là n và điểm cắt trục tung cho $\ln k_i$ (thể hiện trên hình 8). Giá trị của n và k tính toán được thể hiện trên bảng 6. Đồ thị hồi qui tuyến tính cho sự tương thích tốt với hệ số chính xác rất cao ($R^2 = 0.99$). Trong một số trường hợp, bậc phản ứng xúc tác quang là đơn vị [21, 22]. Trong bài báo này, giá trị của n là 0,412 có thể do sự tham gia của cả quá trình hấp phụ và phản ứng xúc tác quang.

Bảng 6. Bậc phản ứng và hằng số tốc độ

Mẫu	Bậc phản ứng (n)	k_i	R^2
Fe-ZIF-8	0,412	0,152	0,991

Nguyên tắc cơ chế xúc tác quang của bán dẫn, đặc biệt ZnO được gây ra bởi photon tạo ra cặp điện tử (e^-) và lỗ trống quang sinh (h^+) trong vùng dẫn (CB) và vùng hóa trị (VB) [17, 21]. Năng lượng vùng cấm không quá lớn cũng như năng lượng liên kết không quá nhỏ để điện tử có thể được kích thích trong vùng UV-Vis và có thời gian tồn tại đủ để tham gia phản ứng quang hóa. Cả hai yêu cầu có thể được đáp ứng bởi ZnO khi chiếu UV. Tuy nhiên, ánh sáng khả kiến có năng lượng thấp không thể kích thích và tạo thành electron kích thích và lỗ trống quang sinh trong ZnO. Trong khi năng lượng vùng cấm của Fe_2O_3 hay FeO thì quá nhỏ, cặp điện tử và lỗ trống quang sinh dễ dàng tái hợp cặp. Sự kết hợp Zn và imidazole trong cấu trúc ZIF-8 tạo ra mức điện tử mới trong vùng cấm của ZnO, tạo ra năng lượng vùng hóa trị mới. Hơn nữa, pha tạp Fe vào ZIF-8 cũng tạo thêm mức năng lượng trong vùng cấm của ZnO, hình thành một vùng hóa trị khác. Như vậy vùng hóa trị được xem như những bẫy trao đổi điện tử hay lỗ trống (bẫy điện tử). Bẫy điện tử này có thể làm giảm quá trình tái hợp cặp electron - lỗ trống quang sinh trong ZIF-8 pha Fe [23], quá trình này có thể nâng cao hoạt tính xúc tác quang. Trong Fe-ZIF-8, vùng hóa trị được điều chỉnh chủ yếu bởi obitan trống của Zn hay Fe. Nitơ trong Fe-ZIF-8 của imidazole tạo ra mức năng lượng vùng cấm (HOMO) (highest occupied molecular orbital) tạo ra khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Lý do này giải thích vì sao Fe-ZIF-8 có khả năng xúc tác quang trong vùng khả kiến. Thảo luận này được minh họa trong sơ đồ dưới đây.



Hình 9. Cơ chế đề nghị quá trình phân hủy quang hóa RDB trên xúc tác Fe-ZIF-8 dưới ánh sáng mặt trời

4. KẾT LUẬN

Tóm lại, đã thay thế đồng hình sắt trong vật liệu ZIF-8 bằng ion Fe^{2+} . Pha Fe vào ZIF-8 tạo ra năng lượng vùng cấm trong vùng ánh sáng khả kiến. Vật liệu Fe-ZIF-8 có thể hoạt động như chất xúc tác quang trong vùng khả kiến đối với phản ứng phân hủy phẩm nhuộm RDB. Điều này được kết luận rằng vùng hóa trị được tạo ra bởi orbital trống của Zn hay Fe. Nguyên tử nitơ trong Fe-ZIF-8 trong imidazole làm cho năng lượng vùng dẫn và hấp thụ được ánh sáng vùng khả kiến. Trạng thái này quyết định hoạt tính xúc tác quang của Fe-ZIF-8 khi chiếu ánh sáng mặt trời.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K.S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O.M. Yaghi (2006), Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *PNAS*, 103, 10186-10191.
- [2]. Uyen P. N. Tran, Ky K. A. Le, and Nam T. S. Phan (2011), Expanding applications of Metal - Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF -8 as an efficient Heterogeneous catalyst for the Knoevenagel reaction, *ACS Catalysis* .1, pp. 120-126.
- [3]. Y. Ban, Y. Li, X. Liu, Y. Peng - Weishen Yang (2013), Solvothermal synthesis of mixed-ligand metal-organic framework ZIF-78 with controllable size and morphology, *Microporous and Mesoporous Materials*.173, 29-36.
- [4]. X. Zhou, H. P. Zhang, G. Y. Wang, Z.G. Yao, Y. R. Tang, S. S. Zheng (2013), Zeolitic imidazolate framework as efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 43-47.

- [5]. T. Zhang, X. Zhang, X. Yan, L. Kong, G. Zhang, H. Liu, J. Qiu, and K. L. Yeung (2013), Synthesis of Fe_3O_4 @ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor, *Chemical Engineering Journal*.228, 398-404.
- [6]. Z. Zou, S. Wang, J. J. FujianXu, Z. Long, X. Hou (2016), Ultrasensitive determination of inorganic arsenic by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry using Fe_3O_4 @ZIF-8 nanoparticles for preconcentration, *Microchemical Journal*.124, 578–583.
- [7]. X. Jiang, H-Y. Chen, L.-L. Liu, L.-G. Qiu , X. Jiang (2015), Fe_3O_4 embedded ZIF-8 nanocrystals with ultra-high adsorption capacity towards hydroquinone, *Journal of Alloys and Compounds*.646, 1075-1082.
- [8]. B.Yu, F. Wang, W. Dong, J. Hou, P. Lu, J. Gong (2015), Self-template synthesis of core-shell ZnO @ZIF-8 nanospheres and the photocatalysis under UV irradiation, *Materials Letters*. 156, 50–53.
- [9]. M Zhu, S. R. Venna, J. B.Jasinski and M. A.Carreon (2011), Room - Temperature Synthesis of ZIF-8: The Coexistence of ZnO Nanoneedles, *Chemistry of Materials*.23 (16), 3590 - 3592.
- [10]. S. Eslava, L. Zhang, S. Esconjauregui, J. Yang, K. Vanstreels, M. R. Baklanov, and E. Saiz (2012), Metal - Organic Framework ZIF-8 Films As Low-k Dielectrics in Microelectronic, *Chemistry of Materials*.25, 27-33.
- [11]. Thermo scientific XPS(2013-2016), XPS reference table of elements, <http://www.thermofisher.com>
- [12]. Y. Du, R.Z. Chen, J.F. Yao, H.T. Wang (2013), Facile fabrication of porous ZnO by thermal treatment of zeolitic imidazolate framework-8 and its photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*. 551, 125–130.
- [13]. F. Wang, Z. S. Liu, H. Yang, Y. X. Tan and J. Zhang (2011), Hybrid Zeolitic Imidazolate Frameworks with Catalytically Active TO_4 Building Blocks, *Angew. Chem. Int. Ed*. 50, 450–453.
- [14]. H-P. Jing, Ch-Ch. Wang,Y-W. Zhang, P. Wang and R. Li (2014), Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8, *RSC Adv*.4, 544-554.
- [15]. N.K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas (2003), Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, *Water Res*. 37, 3023-3033.
- [16]. M. Al-Ghoutia, M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad, S. Allen (2005), Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study, *Journal of Colloid and Interface Science*. **287**, 6–13.
- [17]. M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi (2006), Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst, *Journal of Hazardous Materials*. B133, 226–232.

- [18]. I. K Konstantinou, T. A Albanis (2004), TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*.49, 1-14.
- [19]. C.Galindo, P. Jacques, and A. Kalt (2001), Photooxidation of the phenylazonaphthol AO₂O on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*. 45(6-7), 997-1005.
- [20]. M. Saquib, M. Muneer (2003), TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye(gentian violet) in aqueous suspensions, *Dyes and Pigments*. 56, 37-49.
- [21]. Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, X. Wang, T. Ding (2011), Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance, *Applied Catalysis B: Environmental*.105, 335–345.
- [22]. U.G. Akpana,b, B.H. Hameeda (2011), Photocatalytic degradation of 2,4 -dichlorophenoxyacetic acid by Ca–Ce–W–TiO₂ composite photocatalyst, *Chemical Engineering Journal*. 173, 369–375.
- [23]. K.R. Jakkidi, S. Basavaraju, D.K. Valluri (2009), Sm³⁺-doped Bi₂O₃ photocatalyst prepared by hydrothermal synthesis, *Chem. Catal. Chem*. 14, 92–496.

SYNTHESIS OF IRON MODIFIED ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8 (Fe-ZIF-8) AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY BY SUN LIGHT

Mai Thi Thanh^{1,2*}, Đinh Quang Khiếu², Phạm Thị Anh Thu³, Hồ Văn Thành⁴

¹Faculty of Physics – Chemistry - Biology, Quang nam University

²Department of Chemistry, Hue University College of Sciences

³Hue University College of Pedagogy

⁴Hue Junior College of Pedagogy

*Email: maithanh75qnam@gmail.com

ABSTRACT

This paper presents the study on in situ incorporation of iron oxide into ZIF-8 with molar ratio $Zn^{2+}/Fe^{2+} = 9/1$ (Fe-ZIF-8) and sun light driven photocatalytic activity of obtained materials. The materials were characteristic of power X-ray diffraction (PXRD), BET, AAS, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), diffusive reflectance UV-Vis (DR-UV-Vis) and TGA. The results show that Fe (II) as iron source could be directly introduced into ZIF-8 to form Fe-ZIF-8. ZIF-8 and Fe-ZIF-8 was selected as photocatalyst to decompose remazol black B (RDB), a model of dye contaminant, under sun light illumination. ZIF-8 seems not to catalyze for degradation of RDB while Fe-ZIF-8 exhibited sun light-driven photocatalytic degradation of RDB. The kinetics of photocatalytic reaction were also addressed. This study suggests iron modified zeolite-imidazole framework Fe-ZIF-8 to be promising catalyst for the heterogeneous photo-catalytic dye degradation technique in visible region.

Keywords: Fe-ZIF-8, photocatalytic degradation, remazol black B, ZIF-8.