

TỔNG HỢP COMPOSITE $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ DỰA TRÊN VẬT LIỆU ZIF-11

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Nguyễn Thị Anh Thư, Trần Diễm Quỳnh, Hoàng Văn Đức *

Khoa Hoá học, Trường ĐHSP, ĐH Huế

*Email: hvanduc@hueuni.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ COMPOSITE BASED ON ZIF-11 MATERIAL

The $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ composites were synthesized via pyrolysis of ZIF-11 material modified with Fe^{3+} ions. The effect of the Fe:Zn molar ratio on the phase composition of the composites was also investigated. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) were employed to characterize the structure and properties of the synthesized materials. The results indicated that $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ composites were formed after calcination of the modified material at 600 °C. As the Fe:Zn molar ratio increased, the ZnFe_2O_4 spinel phase became more pronounced. The adsorption and photocatalytic properties of the synthesized $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ composites were also evaluated. The experimental results showed that the composites exhibited significantly higher methylene blue (MB) adsorption capacity than the original ZIF-11 material. The adsorption capacity increased with the Fe:Zn molar ratio, reaching 11.72 mg/g, 15.27 mg/g, and 17.99 mg/g for Fe:Zn ratios of 2:8, 3:7, and 4:6, respectively. Furthermore, the $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ composites demonstrated photocatalytic activity in the degradation of MB under visible light. A 10 mg/L MB solution was adsorbed and degraded by 45% after 120 minutes of illumination using a catalyst dose of 0.2 g/L.

Keywords: ZIF-11, CuZIF-11, adsorption, photocatalyst, methylene blue (MB)

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Như đã biết, vật liệu ZIFs (zeolitic imidazolate frameworks), một loại vật liệu vi mao quản có hệ thống mao quản đa dạng, thể tích mao quản lớn và đặc biệt là bề mặt riêng cao đã cho thấy được triển vọng ứng dụng phong phú trong rất nhiều lĩnh vực (điện hoá, xúc tác, hấp phụ, ...) [1, 2, 3]. Bên cạnh đó, một số nghiên cứu còn chỉ ra rằng ZIFs có thể được biến tính dễ dàng bằng các ion kim loại hoạt động và được sử dụng là chất ban đầu để tổng hợp nên các oxide kim loại hoặc các composite, làm tăng khả năng ứng dụng cho vật liệu ZIFs, đặc biệt là trong lĩnh vực quang xúc tác phân huỷ phẩm màu gây ô nhiễm. Những composite tổng hợp

từ tiền chất ZIFs biến tính thường có diện tích bề mặt cao, độ xốp lớn, Hơn nữa, chính sự tiếp xúc dị thể của các oxide có năng lượng vùng cấm khác nhau đã cải thiện được khả năng phân huỷ chất màu hữu cơ của composite dưới tác dụng của ánh sáng. Zaman và cộng sự [4] đã tổng hợp thành công composite $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ bằng cách sử dụng tiền chất ZIF-8 được biến tính bằng ion Fe^{2+} . Composite $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ tổng hợp thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao trong phản ứng phân huỷ methylene blue (MB) và methyl orange (MO). Đặc biệt, hiệu suất phân huỷ MB đạt gần 100% khi sử dụng 50 mg vật liệu $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ trong 100 mL dung dịch MB 1 mg/L và hệ được chiếu sáng

bằng ánh sáng tử ngoại trong 90 phút. Sử dụng ZIF-11 làm tiền chất, Chandra R. và Nath M. [5] đã tổng hợp thành công composite AgNPs@ZIF-11. Vật liệu này cải thiện hoạt tính hấp phụ/xúc tác đối với MB dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại-khả kiến. Hiệu suất phân huỷ MB đạt 100% với 10 mg xúc tác trong 20 mL dung dịch MB 1,6 mg/L. Trong số các loại vật liệu ZIFs, vật liệu ZIF-11 được tổng hợp từ các ion Zn^{2+} và benzimidazole là một loại vật liệu có đường kính mao quản khá lớn trong họ vật liệu ZIFs, hơn nữa, độ bền nhiệt và thủy nhiệt của ZIF-11 cũng khá cao [6]. Đây là những đặc điểm giúp cho việc biến tính ZIF-11 được dễ dàng. Đến nay, nhiều công trình nghiên cứu biến tính vật liệu ZIF-11 đã được công bố [7, 8]. Chandra R. and Anantharaman G. [7] đã tổng hợp thành công vật liệu composite MI@ZIF-11 bằng cách sử dụng mực thải như là nguồn cung cấp carbon kết hợp với ZIF-11. Vật liệu này đã cải thiện đáng kể khả năng phân huỷ MB dưới tác dụng của ánh sáng. Hiệu suất phân huỷ MB đạt 100% với 10 mg vật liệu trong 20 mL dung dịch MB 2 mg/L. Hao và cộng sự [8] cũng đã sử dụng acid phenylboronic làm nguồn boron và ZIF-11 làm tiền chất để tổng hợp được vật liệu carbon xốp pha tạp boron và nitrogen (BN-PCP). Vật liệu thể hiện tính chất điện hoá tốt với điện dung riêng cao, đạt 262 F/g ở 20 mV/s trong dung dịch H_2SO_4 1,0 M và có độ ổn định sạc-xả tuyệt vời (không bị suy giảm sau 40.000 vòng ở 20 A/g). Mặc dù vậy, theo tìm hiểu của chúng tôi đến nay, hầu như chưa có công bố về việc tổng hợp composite oxide kim loại/spinel trên cơ sở vật liệu ZIF-11.

Quan tâm đến hướng nghiên cứu biến tính vật liệu ZIF-11, bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ dựa trên cơ sở ZIF-11 biến tính bằng ion Fe^{3+} và sơ bộ đánh giá

hoạt tính hấp phụ, xúc tác của vật liệu tổng hợp được.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), benzimidazole (99%, Trung Quốc (TQ)), ethanol (99,5%, TQ), dung dịch NH_3 (25%, TQ), toluene (99,9%, TQ) và methylene blue (TQ) là các hoá chất được sử dụng trong nghiên cứu này.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ được tổng hợp với hai bước:

Đầu tiên, ZIF-11 doping bằng ion Fe^{3+} được tổng hợp theo qui trình tương tự như doping ion Cu^{2+} vào ZIF-11 mà nhóm chúng tôi đã công bố trước đây [9]: 0,6 gam benzimidazole (bIm) được hoà tan trong 43 mL ethanol, tiếp theo 26,5 mL toluene và 0,35 mL dung dịch NH_3 (25%) được thêm vào dung dịch benzimidazole, dung dịch được tiếp tục khuấy trong 5 phút (tốc độ khuấy 600 vòng/phút). Sau đó, hỗn hợp gồm $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với tỉ lệ mol lần lượt là 2:8, 3:7 và 4:6 được thêm vào dung dịch benzimidazole. Hệ được khuấy tiếp trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó, ly tâm, tách lấy kết tủa, rửa kết tủa bằng ethanol và sấy khô ở 80 °C. Chất rắn thu được là vật liệu ZIF-11 doping bởi Fe^{3+} (FeZIF-11). Kí hiệu mẫu là Mx, với x = 20, 30 và 40 là hàm lượng % mol của Fe tính cho hai kim loại Fe, Zn.

Tiếp theo vật liệu FeZIF-11 với các hàm lượng sắt khác nhau được nung trong điều kiện yếm khí ở nhiệt độ 600 °C thu được composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$. Kí hiệu mẫu tương ứng là Mx-600.

2.3. Đặc trưng vật liệu tổng hợp và đánh giá hoạt tính

Các phương pháp sau được sử dụng để đặc trưng vật liệu tổng hợp: Phổ EDX được đo trên máy SEM JED-2300; phổ XRD được đo trên máy nhiễu xạ tia X D8 Advance (Germany) với nguồn bức xạ $\text{CuK}\alpha$, bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ từ $2 - 80^\circ$; ảnh SEM được chụp bằng thiết bị SEM JED 2300, phổ FTIR được đo trên máy IR-Prestige-21 (Shimadzu), sử dụng kỹ thuật ép viên KBr, phạm vi đo: $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, phổ UV-Vis-DRS được ghi trên máy Aligent Cary 5000 và đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp phụ nitrogen được đo trên thiết bị Micromeritics ASAP 2020.

Phẩm nhuộm MB được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ và xúc tác của vật liệu tổng hợp. Cụ thể như sau: Lấy 200 mL dung dịch MB 10 mg/L vào cốc (nhiệt độ ổn định ở 25°C), thêm vào cốc 40 mg composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ tổng hợp và tiến hành khuấy hệ trong bóng tối (khi nghiên cứu hấp phụ), tiến hành khuấy kết hợp với chiếu sáng bằng đèn xenon (250 W) (khi nghiên cứu xúc tác) bằng máy khuấy từ (tốc độ khuấy 500 vòng/phút). Sau các khoảng thời gian xác định, trích mẫu, loại chất hấp phụ (hoặc xúc tác) và xác định nồng độ MB bằng phương pháp UV-Vis, sử dụng thiết bị UV-Vis Jenway (UK) ở bước sóng 664 nm. Dung lượng hấp phụ (DLHP) $q \text{ (mg/g)}$ tính theo công thức (1) và hiệu suất phân huỷ $h(\%)$ được tính theo công thức (2):

$$q = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

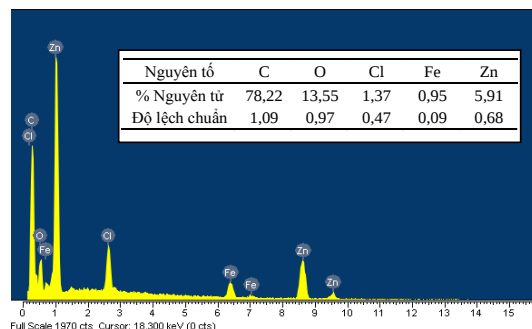
$$h = \frac{(C_o - C_t) \cdot 100}{C_o} \quad (2)$$

với V là thể tích của dung dịch MB (mL), m là khối lượng chất hấp phụ (mg), C_o và C_t là nồng độ của dung dịch MB ban đầu và ở thời điểm t (mg/L).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu tổng hợp

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được sử dụng để phân tích thành phần hoá học của vật liệu tổng hợp. Hình 1 trình bày phổ EDX, thành phần và hàm lượng các nguyên tố hoá học của mẫu vật liệu tổng hợp với tỉ lệ mol $\text{Fe}:\text{Zn} = 3:7$ nung ở 600°C (Mẫu M30-600). Các peak xuất hiện trên phổ EDX ở Hình 1 chứng tỏ sự tồn tại của các nguyên tố hoá học chính trong vật liệu tổng hợp là C, O, Zn và Fe. Ngoài ra, kết quả EDX cũng cho thấy sự xuất hiện của nguyên tố Cl trong vật liệu (có thể là do quá trình rửa chưa loại bỏ hết). Như vậy, sắt đã phân tán vào vật liệu tổng hợp, đồng thời quá trình nung yếm khí đã hạn chế quá trình cháy của carbon nên thành phần carbon còn lại khá cao. Độ lệch chuẩn theo thành phần của các nguyên tố khá thấp cho thấy sự phân tán đồng đều của các nguyên tố trong mẫu nghiên cứu.



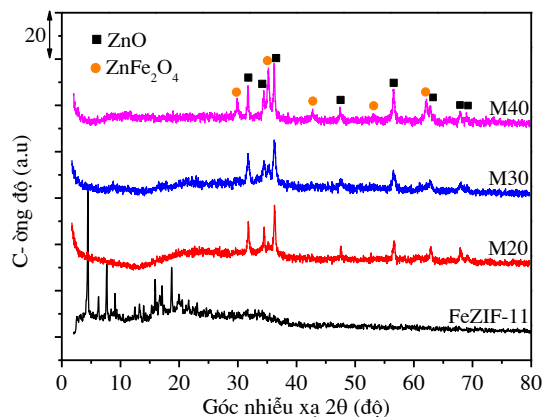
Hình 1. Giản đồ EDX và thành phần hoá học của mẫu M30-600

Phương pháp XRD được dùng để phân tích thành phần pha của các mẫu vật liệu tổng hợp. Hình 2 trình bày kết quả XRD của mẫu FeZIF-11 (M30) và các mẫu Mx-600 ($x = 20, 30$ và 40). Phổ XRD của mẫu FeZIF-11 thể hiện các peak đặc trưng trong phạm vi góc nhiễu xạ 2θ từ 5 đến 25° tương tự như của vật liệu ZIF-11 [10]. Các peak đặc trưng đều sắc nét với cường độ lớn cho thấy vật liệu biến tính FeZIF-11 vẫn duy trì được cấu trúc của ZIF-11 với độ tinh thể cao.

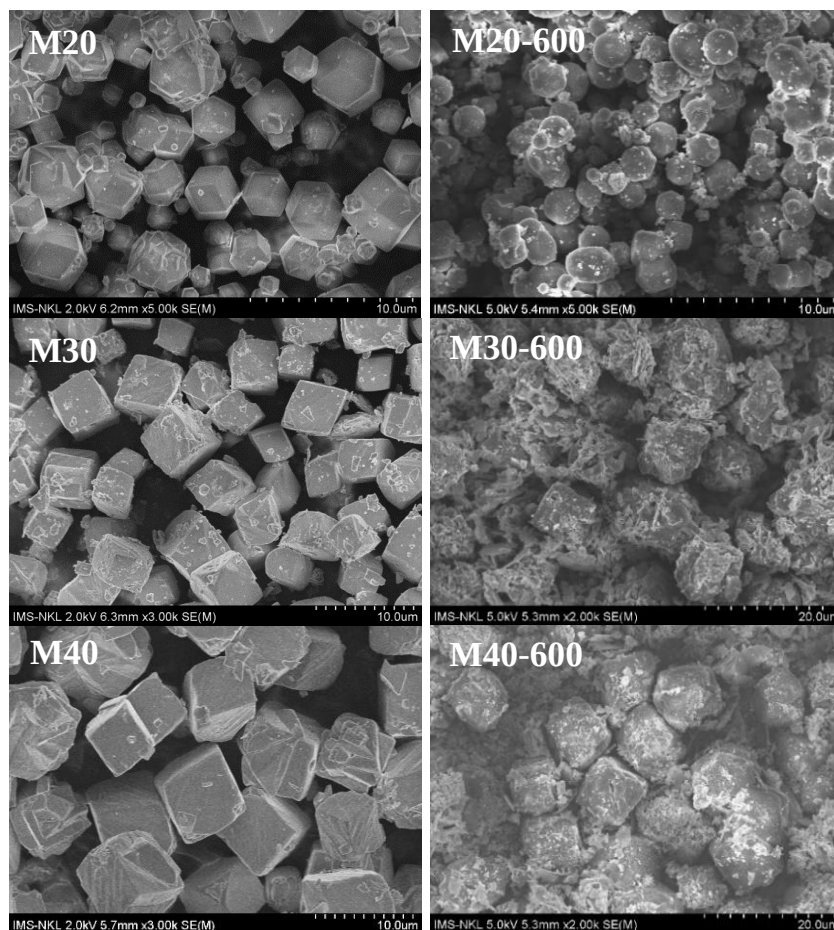
Phổ XRD của các mẫu Mx-600 không thể hiện các peak đặc trưng trong vùng $2\theta = 5 - 25^\circ$, mà thể hiện các peak ở góc nhiễu xạ lớn hơn, liên quan đến pha ZnO hoặc spinel ZnFe_2O_4 . Cụ thể: các peak đặc trưng cho oxide ZnO xuất hiện ở các góc nhiễu xạ $2\theta = 31,7^\circ; 34,4^\circ; 36,2^\circ; 47,5^\circ; 56,6^\circ; 62,8^\circ; 67,9^\circ$ và $69,0^\circ$ [11], các peak đặc trưng cho spinel ZnFe_2O_4 tương ứng với các góc nhiễu xạ $2\theta = 29,9^\circ; 35,2^\circ; 42,7^\circ; 52,7^\circ$ và $62,2^\circ$ [12]. Khi tăng hàm lượng Fe theo tỉ lệ mol Fe:Zn từ 2:8 đến 4:6, tương ứng với các mẫu M20-600 – M40-600, sự xuất hiện các peak đặc trưng của pha spinel càng rõ ràng hơn.

Như vậy, sau khi nung yếm khí, ion Zn^{2+} trong FeZIF-11 đã chuyển thành ZnO và

một phần ở dưới dạng spinel ZnFe_2O_4 , còn ion Fe^{3+} chuyển vào spinel ZnFe_2O_4 . Kết hợp với kết quả EDX ở trên, có thể cho rằng mẫu thu được là composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$.



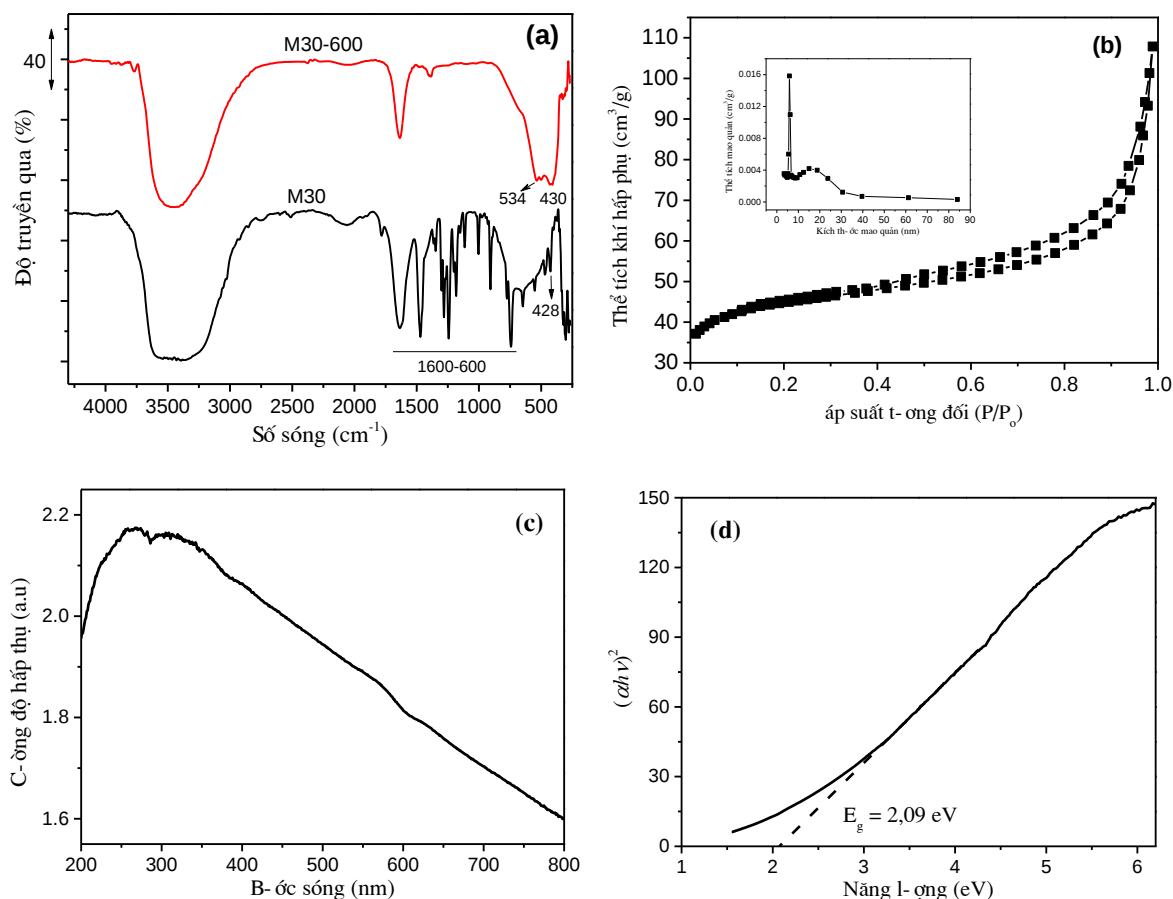
Hình 2. Phổ XRD của các mẫu M30 và Mx-600 ($x = 20, 30$ và 40)



Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu FeZIF-11 và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ với các tỉ lệ mol Fe:Zn khác nhau.

Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu FeZIF-11 (Mx) và $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ (Mx-600) với các tỉ lệ mol Fe:Zn khác nhau. Quan sát ảnh SEM của mẫu FeZIF-11 với tỉ lệ mol Fe:Zn = 2:8 (mẫu M20) nhận thấy rằng, mẫu này chứa các khối đa diện với cấu trúc 12 mặt hình thoi tương tự như của vật liệu ZIF-11 [5]. Điều này chứng tỏ rằng với hàm lượng Fe thấp, hình thái của vật liệu biến tính chưa thay đổi đáng kể. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng Fe, vật liệu biến tính FeZIF-11 không còn duy trì các khối đa diện 12 mặt mà chuyển sang khối lập phương và kích thước các khối này tăng theo hàm lượng Fe (mẫu M30, M40). Như vậy, hàm lượng sắt ảnh hưởng đến

hình thái của vật liệu thu được. Quá trình nung ở 600 °C đã ảnh hưởng đến cấu trúc của các vật liệu biến tính, vật liệu composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ thu được không còn duy trì hình khối rõ ràng của vật liệu biến tính ban đầu. Đối với mẫu M20-600, các khối cấu trúc đa diện chuyển dần sang hình cầu, các cạnh hình thoi dần biến mất (mẫu M20-600). Đối với các mẫu M30-600 và M40-600, các khối lập phương cũng bị sụp một phần, vật liệu thu được thể hiện độ xốp rất cao. Điều này có thể do quá trình thoát khí khi các cầu nối hữu cơ phân hủy/cháy trong giai đoạn nung đã ảnh hưởng đến lớp cấu trúc ở bề mặt vật liệu.



Hình 4. Phổ FTIR của các mẫu FeZIF-11 (M30) và composite (M30-600) (a); Đồng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 và phân bố lỗ xốp (b); Phổ UV-Vis-DRS (c) và năng lượng vùng cấm (d) của mẫu M30-600.

Sử dụng phổ FTIR để xác định các liên kết hoá học có mặt trong vật liệu cũng như đánh giá sự hình thành cấu trúc của vật liệu tổng hợp. Kết quả phổ hồng ngoại được trình bày ở Hình 4a. Như được chỉ ra ở Hình 4a, phổ hồng ngoại của vật liệu FeZIF-11 (M30) có các peak đặc trưng tương tự vật liệu ZIF-11. Peak tại 428 cm^{-1} liên quan đến dao động của liên kết Me-N (Me = Zn và Fe). Các peak ghi nhận được trong phạm vi $600\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ liên quan đến các liên kết trong vòng bIm (C-H, C-C, C=C). Bên cạnh đó, phổ hồng ngoại của mẫu này còn xuất hiện một peak từ với đỉnh peak ở số sóng 3431 cm^{-1} được cho là liên quan đến dao động của liên kết O-H của nước hấp phụ vật lý [7]. Trên phổ FTIR của vật liệu composite (mẫu M30-600) hầu như không thấy sự có mặt của các peak trong phạm vi $600\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các dao động trong vòng bIm mà xuất hiện 1 vùng peak rộng, cường độ lớn với 1 đỉnh peak ở số sóng 549 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết Fe-O trong ZnFe_2O_4 và 1 đỉnh peak ở 430 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết Zn-O [12]. Phổ này cũng xuất hiện 1 peak từ liên quan đến liên kết O-H của nước hấp phụ ở 3441 cm^{-1} và 1 peak đặc trưng cho các liên kết liên quan đến carbon hoặc O-H ở 1633 cm^{-1} [12, 13]. Kết quả này cũng cho thấy sự hình thành composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ phù hợp với XRD ở trên.

Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitrogen của mẫu M30-600 được trình bày ở Hình 4b. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ của mẫu vật liệu tổng hợp thuộc loại IV (theo phân loại IUPAC) [14] với vòng trễ xuất hiện trong phạm vi áp suất tương đối rộng từ 0,3 đến 1. Diện tích bề mặt riêng xác định được là $148,97\text{ m}^2/\text{g}$. Kết quả ở Hình 4b cũng cho thấy kích thước lỗ xốp của vật liệu tổng hợp phân bố từ 3,6 nm đến 84 nm với

kích thước lỗ xốp trung bình tính được là 17,86 nm. Như vậy, vật liệu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ tổng hợp có diện tích bề mặt khá cao, kích thước mao quản cũng cải thiện hơn so với ZIF-11 [6].

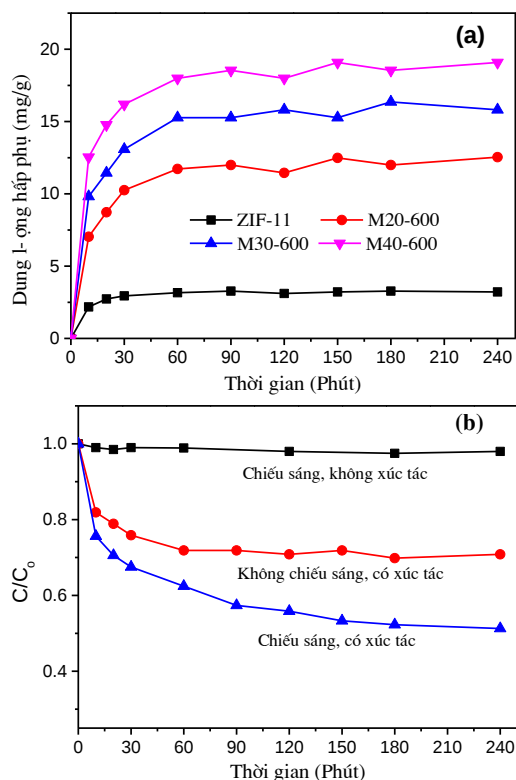
Composite tổng hợp được xác định tính chất quang học thông qua phổ UV-Vis-DRS. Hình 4c trình bày phổ UV-Vis-DRS của mẫu M30-600. Kết quả ở Hình 4c cho thấy rằng vật liệu composite tổng hợp có khả năng hấp thụ ánh sáng trong một phạm vi rộng từ tử ngoại đến khả kiến. Dựa vào đồ thị Tauc (Hình 4d) tính được năng lượng vùng cấm của vật liệu khoảng 2,09 eV. Vùng cấm này tương đối hẹp nên electron ở vùng hoá trị dễ dàng bị kích hoạt bởi ánh sáng có năng lượng thấp (nhìn thấy) để chuyển lên vùng dẫn, vì thế, vật liệu thể hiện tiềm năng xúc tác quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

3.2. Đánh giá hoạt tính hấp phụ và xúc tác

Những nghiên cứu trước đây cho thấy, vật liệu spinel ZnFe_2O_4 có một phạm vi ứng dụng rất phong phú. Nó có thể được ứng dụng trong lĩnh vực hấp phụ, xúc tác hoặc điện hoá, ...[12, 13, 15]. Trong nghiên cứu này, phẩm nhuộm MB được sử dụng để đánh giá sơ bộ khả năng hấp phụ và xúc tác của vật liệu composite tổng hợp. Hình 5a trình bày DLHP MB của mẫu ZIF-11 và các mẫu Mx-600 theo thời gian (với cùng điều kiện thí nghiệm là dung dịch MB 10 mg/L, nồng độ chất hấp phụ là 0,2 g/L, nhiệt độ là $25\text{ }^\circ\text{C}$, DLHP tính theo công thức (1)). Có thể thấy DLHP MB của vật liệu ZIF-11 rất thấp (so với DLHP của các mẫu composite), khoảng 3 mg/g. Kết quả này cũng khá hợp lý do ZIF-11 là vật liệu có mao quản nhỏ nên sẽ gặp khó khăn khi hấp phụ các phân tử có kích thước lớn như MB. Khả năng hấp phụ MB của composite tổng hợp được cải thiện so với ZIF-11 với DLHP cao hơn nhiều (gấp 3,9 đến 6 lần) và hàm lượng

Fe ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. DLHP MB tăng khi hàm lượng Fe tăng, cụ thể DLHP đạt 11,72 mg/g, 15,27 mg và 17,99 mg tương ứng với các mẫu M20-600, M30-600 và M40-600 sau 60 phút.

Hình 5b trình bày kết quả phân huỷ MB đối với các hệ phản ứng khác nhau: (i) Chiếu sáng bằng đèn xenon (250 W) có kính lọc tia UV vào 200 mL dung dịch MB 10 mg/L không có chất xúc tác; (ii) Thêm 40 mg chất xúc tác vào 200 mL dung dịch MB 10 mg/L nhưng không chiếu sáng và (iii) Thêm 40 mg chất xúc tác vào 200 mL dung dịch MB 10 mg/L đồng thời chiếu sáng dung dịch bằng đèn xenon (250 W) và có kính lọc tia UV.



Hình 5. DLHP MB của mẫu ZIF-11 và các mẫu Mx-600 theo thời gian (a); Kết quả phân huỷ MB trong các điều kiện thí nghiệm khác nhau

Kết quả ở Hình 5b chỉ ra rằng, MB không bị phân huỷ khi chiếu sáng mà không thêm chất xúc tác. Khi có mặt chất xúc tác, nồng độ MB giảm theo thời gian và

không thay đổi đáng kể sau khoảng 60 phút khuấy trong bóng tối. Lượng MB giảm ở đây là do quá trình hấp phụ (hiệu suất đạt khoảng 28,15%). Khi chiếu sáng hệ có mặt chất xúc tác, nồng độ MB giảm theo thời gian, hiệu suất mất màu đạt khoảng 45% sau 120 phút. Như vậy, khi chiếu sáng và có mặt chất xúc tác đã xảy ra đồng thời cả quá trình hấp phụ và phân huỷ MB, tức là hoạt tính xúc tác quang của composite tổng hợp đã được thể hiện dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến. Trong quá trình nhiệt phân FeZIF-11, ZnO và spinel ZnFe_2O_4 được hình thành và phân tán trên nền carbon. Điều này dẫn đến sự đan xen năng lượng giữa vùng hoá trị và vùng dẫn của các chất bán dẫn, làm giảm năng lượng vùng cấm và làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng có bước sóng dài (ánh sáng khả kiến) của composite tổng hợp. Từ đó, tạo điều kiện để cặp electron và lỗ trống quang sinh tạo thành thuận lợi hơn. Vì thế, composite tổng hợp thể hiện được hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả bước đầu này cho thấy composite tổng hợp là chất xúc tác triển vọng trong lĩnh vực phân huỷ phẩm màu dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến.

4. KẾT LUẬN

Với quá trình hoá học đơn giản gồm hai bước là phân tán ion Fe^{3+} vào ZIF-11 để tạo vật liệu FeZIF-11, sau đó nung yếm khí vật liệu FeZIF-11, chúng tôi đã tổng hợp thành công composite ba thành phần $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$. Vật liệu tổng hợp về cơ bản vẫn duy trì cấu trúc tương tự ZIF-11 với độ xốp lớn, diện tích bề mặt riêng khá cao ($148,97 \text{ m}^2/\text{g}$), kích thước mao quản được cải thiện so với ZIF-11, đạt 17,76 nm. Vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến với năng lượng vùng cấm thấp, đạt khoảng 2,09 eV. Khả năng hấp phụ MB của composite tổng hợp được cải thiện đáng kể so với ZIF-11, gấp từ 3,9 đến 6 lần và khả

năng hấp phụ tăng khi tăng tỉ lệ Fe trong vật liệu. Đặc biệt, composite đã thể hiện hoạt tính xúc tác quang đối với quá trình phân hủy MB khi được chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến. Kết quả bước đầu này cho thấy triển vọng ứng dụng đầy hứa hẹn đối với composite $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{C}$ trong lĩnh vực xúc tác quang phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Huế trong nhiệm vụ mã số DHH2024-03-191.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Pouramini Z., Mousavi S. M., Babapoor A., Hashemi S. A., Lai C. W., Mazaheri Y., and Chiang W. H., (2023). Effect of metal atom in zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8 & 67) for removal of dyes and antibiotics from wastewater: A review. *Catalysts*, **13**, 155.
- [2]. Oh K.-R., Lee H., Jeong H.-W., Yun G.-N., Awad A., Nimbalkar A., Lee M., and Hwang Y. K., (2023). Synthesis of 2D zeolitic imidazolate frameworks based on Co(II) and Pd(II): Effect of Pd(II) addition on the CO_2 cycloaddition with epichlorohydrin. *Journal of CO_2 Utilization*. **78**, 102633.
- [3]. Shahsavari M., Jahani P. M., Sheikshoae I., Tajik S., Afshar A. A., Askari M. B., Salarizadeh P., Bartolomeo A. D., and Beitollahi H. (2022), Green synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks: A review of their characterization and industrial and medical applications, *Materials*, **15**, 447.
- [4]. Zaman F.u., Xie B., Zhang J., Gong T., Cui K., Hou L., Xu J., Zhai Z., Yuan C., MOFs derived hetero- $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoflowers with enhanced photocatalytic performance towards efficient degradation of organic dyes, *Nanomaterials*, **11**, 3239.
- [5]. Chandra R. and Nath M., (2020). Facile synthesis of metal–organic framework (ZIF-11) and Ag NPs encapsulated-ZIF-11 composite as an effective heterogeneous catalyst for photodegradation of methylene blue, *Appl Organomet Chem.*, e5951.
- [6]. Park K. S., Ni Z., Côté A. P., Choi J. Y., Huang R., Uribe-Romo F. J., Chae H. K., O’Keeffe M., and Yaghi O. M. (2006), Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **103**, 10186-10191,
- [7]. Chandra R. and Anantharaman G., (2022). Treating waste by waste: Remediation of methylene blue using core-shell MI@ZIF-11 nanocomposites from waste toner powder. *Process Safety and Environmental Protection*, **168**, 189–204.
- [8]. Fei Hao F., Yao Y., Li Y., Tian C., Zhang X. and Chen J., (2015). Synthesis of high concentration B and N co-doped porous carbon polyhedra and their supercapacitive properties, *RSC Adv.*, **5**, 77527.
- [9]. Nguyễn Thị Anh Thư, Đỗ Thị Ngọc Cẩm, Hoàng Văn Đức (2024), Nghiên cứu biến tính vật liệu lai hữu cơ vô cơ ZIF-11 bằng ion Cu^{2+} và đánh giá hoạt tính hấp phụ, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **30(2A)**, 108-115.
- [10]. Lucero J. M., Self T. J. và Carreon M. A., (2020). Synthesis of ZIF-11 crystals by microwave heating, *New J. Chem.*, **44**, 3562-3565.
- [11]. Durmus Z., Kurt B. Z., and Durmus A. (2019), Synthesis and characterization of graphene oxide/Zinc oxide (GO/ZnO) nanocomposite and its utilization for photocatalytic degradation of basic fuchsin dye, *ChemistrySelect*, **4**, 271 – 278.
- [12]. Algarni T.S., Al- Mohaimeed A.M., Al-Odayni A.- B., and Abduh N.A.Y. (2022), Activated

- carbon/ZnFe₂O₄ nanocomposite adsorbent for efficient removal of crystal violet cationic dye from aqueous solutions. *Nanomaterials*, **12**, 3224.
- [13]. Yari E. and Kheshtzar M. (2025), Simple and green preparation of mesoporous ZnFe₂O₄ using CMC surfactant and its application in pyrimidopyrimidine synthesis, *J. Synth. Chem.*, **4**, 70-83.
- [14]. Nguyễn Hữu Phú (1998). Giáo trình hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản, NXB KH & KT Hà Nội.
- [15]. Varsha Raj G., Priyadarshini H.N., Prashantha K., Nagaraju G., Udayabhanu, Ramakrishnappa T. (2024), Green synthesis of Ag-ZnFe₂O₄@graphene nanocomposite for photocatalytic and electrochemical applications, *Optical Materials*, **147**, 114704.