

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH VẬT LIỆU LẠI HỮU CƠ VÔ CƠ ZIF-11 BẰNG ION Cu^{2+} VÀ ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH HẤP PHỤ

Đến tòa soạn 15-05-2024

Nguyễn Thị Anh Thư, Đỗ Thị Ngọc Cẩm, Hoàng Văn Đức*

Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

*Email: hvanduc@hueuni.edu.vn

SUMMARY

STUDY ON MODIFYING INORGANIC-ORGANIC HYBRID MATERIAL ZIF-11 WITH Cu^{2+} IONS AND EVALUATING ADSORPTION ACTIVITY

In the paper, CuZIF-11 materials with different Cu:Zn molar ratios were synthesized from zinc acetate, copper acetate, and benzimidazole at room temperature. The obtained materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersion spectroscopy X-ray (EDX), Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), and nitrogen adsorption-desorption isotherm (BET). The results showed that copper ions dispersed into the structure of the materials. The morphology of the material was disordered. It did not have the dodecahedral shape of ZIF-11. The specific surface area of the materials decreases with increasing Cu^{2+} content. However, their specific surface areas remained very high. Initial research indicated that CuZIF-11 materials significantly improved the adsorption capacity of rhodamine B compared to that of ZIF-11. The adsorption capacity increased more than 4 times. The adsorption process followed pseudo-second-order kinetics.

Keywords: ZIF-11, CuZIF-11, adsorption, rhodamine B

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) là một nhánh trong họ vật liệu khung hữu cơ kim loại MOFs (Metal Organic Frameworks). Tương tự như vật liệu MOFs, vật liệu ZIFs thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học nhờ tính đa dạng, độ xốp lớn, diện tích bề mặt cao, linh hoạt trong biến tính, có sự ổn định nhiệt và hóa học cao. Chính những tính chất ưu việt này mà vật liệu MOFs và ZIFs đã được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau như: điện hóa, xúc tác, hấp phụ và tách chất, ... [1, 2]. Những nghiên cứu gần đây còn cho

thấy rằng sự kết hợp ion kim loại thứ hai vào khung mạng cấu trúc của vật liệu ZIFs đã cải thiện được tính chất xúc tác, tính chất điện và quang của vật liệu. Sự thay thế một phần bằng ion kim loại thứ hai trong các nút mạng vô cơ hoặc các đơn vị thứ cấp của khung cấu trúc sẽ cho phép các hệ lưỡng kim loại thể hiện được tác dụng hiệp trợ [3-5]. Chẳng hạn, nghiên cứu của Oh và đồng nghiệp [3] chỉ ra rằng khi thay thế một phần Co bằng Pd vào khung mạng cấu trúc ZIFs thì hoạt tính xúc tác cho phản ứng cộng CO_2 vào epoxide tạo carbonate vòng đã cải thiện đáng kể so với khi chỉ có một mình Co, hay khả năng hấp phụ cefixime

của vật liệu ZIF-8 được biến tính bằng Co cao hơn so với ZIF-8 (97% so với 92%) trong nghiên cứu của Samadi-Maybodi và Rahmati [4]. ZIF-11 được hình thành từ sự kết hợp của các ion Zn^{2+} và cầu nối hữu cơ benzimidazole. Theo Yaghi và đồng nghiệp, ZIF-11 là một trong những loại vật liệu ZIFs tiềm năng nhất [6]. Tuy nhiên, ZIF-11 thực sự nhận được sự quan tâm nghiên cứu rộng rãi kể từ lúc M. He và đồng nghiệp tổng hợp thành công vật liệu này bằng hệ hai dung môi đơn giản ở nhiệt độ phòng [6-9]. Mặc dù vậy, theo tìm hiểu của chúng tôi cho đến nay, các công trình nghiên cứu về biến tính vật liệu ZIF-11 bằng ion kim loại đang còn rất hạn chế.

Quan tâm đến hướng nghiên cứu biến tính vật liệu ZIF-11 bằng ion kim loại hoạt động để cải thiện hoạt tính hấp phụ và xúc tác của vật liệu ZIF-11, bài viết này, trình bày kết quả tổng hợp, đặc trưng tính chất vật liệu ZIF-11 biến tính bằng ion Cu^{2+} với các tỷ lệ mol Cu:Zn khác nhau và sơ bộ đánh giá khả năng hấp phụ Rhodamine B của vật liệu này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

Hoá chất: Các hóa chất được sử dụng gồm: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (>98%), benzimidazole (Shanghai, Trung Quốc), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (99%, Merck), toluene, ammonia 25% và ethanol (99,7%, Xilong, Trung Quốc).

Quy trình tổng hợp: Vật liệu ZIF-11 được tổng hợp dựa vào quy trình của He M. và đồng nghiệp [6] có sự điều chỉnh: 0,6000 g benzimidazole (BIm) được hòa tan trong 43,0 mL ethanol (99,7%), sau đó, 26,5 mL toluene và 0,35 mL ammonia (25%) được thêm vào dung dịch benzimidazole. Hỗn hợp được khuấy trong 5 phút. Tiếp theo, 0,5500 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ được thêm tiếp vào dung dịch. Hỗn hợp được khuấy tiếp

trong 4 giờ tại nhiệt độ phòng (tốc độ 600 vòng/phút). Kết tủa sau khi ly tâm được rửa bằng ethanol (99,7%) và sấy khô qua đêm ở 80 °C thu được vật liệu ZIF-11. Mẫu được kí hiệu là M0.

Vật liệu ZIF-11 biến tính bằng ion Cu^{2+} ($CuZIF-11$) được tổng hợp theo qui trình như của ZIF-11, trong đó, thay 0,5500 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ bằng hỗn hợp gồm $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ và $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ với các tỷ lệ mol Cu:Zn lần lượt là 1:9, 2:8, 3:7 và 4:6. Mẫu được kí hiệu là Mx, với x = 10, 20, 30 và 40 là hàm lượng % mol của Cu tính cho hai kim loại Cu, Zn.

2.2. Đặc trưng vật liệu và đánh giá hoạt tính

Các phương pháp sau đây được sử dụng để đặc trưng vật liệu tổng hợp: Phổ XRD được đo bằng máy nhiễu xạ Ronghen VNU-D8 Advance (Bruker, Germany), với nguồn bức xạ là CuK_{α} , bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ trong phạm vi $2 - 45^\circ$; ảnh SEM được chụp bằng thiết bị SEM JED 2300; phổ EDX được ghi bằng máy SEM JED 2300; phổ FTIR được đo bằng máy IR-Prestige-21 (Shimadzu) sử dụng kỹ thuật ép viên KBr trong phạm vi $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ và đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen được đo bằng thiết bị Micromeritics ASAP 2020.

Vật liệu tổng hợp được đánh giá hoạt tính thông qua khả năng hấp phụ rhodamine B (RhB) trong dung dịch nước. Cho 200 mL dung dịch RhB 20 mg/L vào cốc, nhiệt độ được duy trì ở 30 °C, cho thêm 40 mg ZIF-11 hoặc $CuZIF-11$ vào đó và khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút trong bóng tối. Lấy mẫu sau những khoảng thời gian xác định, tách chất hấp phụ, xác định nồng độ RhB bằng phương pháp UV-Vis ở bước sóng 554 nm. Sử dụng máy UV Jenway (UK). Dung lượng hấp phụ (DLHP) RhB được tính theo công thức (1):

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

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

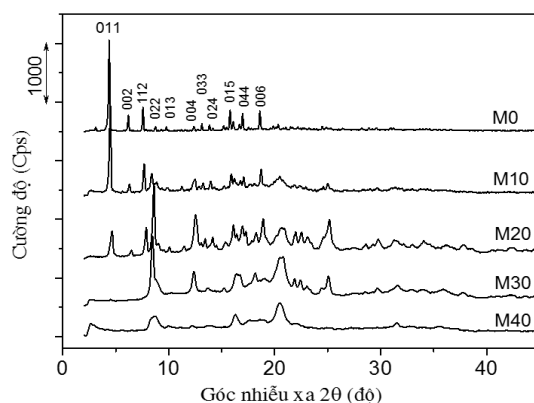
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu tổng hợp

Nhiều xạ Ronghen (XRD) đã được sử dụng để xác định cấu trúc của vật liệu tổng hợp. Kết quả trình bày ở Hình 1 chỉ ra rằng, phổ XRD của vật liệu ZIF-11 có các peak nhiễu xạ đặc trưng ở góc 2θ bằng $4,38^\circ$; $6,20^\circ$; $7,58^\circ$; $8,74^\circ$; $9,78^\circ$; $12,38^\circ$; $13,14^\circ$; $13,84^\circ$; $15,18^\circ$; $15,80^\circ$ và $18,60^\circ$, tương ứng với các mặt nhiễu xạ (011), (002), (112), (022), (013), (004), (033), (024), (015), (044) và (006) [8]. Các peak xuất hiện rõ ràng, sắc nét và có cường độ cao, chứng tỏ rằng vật liệu ZIF-11 tổng hợp có độ tinh thể cao. Về cơ bản, phổ XRD của các mẫu vật liệu CuZIF-11 cũng có các peak đặc trưng tương tự vật liệu ZIF-11. Tuy nhiên, khi hàm lượng Cu^{2+} tăng từ 10% đến 40% (mẫu M10 đến M40), số peak đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu ZIF-11 giảm, đồng thời cường độ peak cũng thay đổi, chứng tỏ trật tự cấu trúc của vật liệu bị ảnh hưởng, nhất là đối với mẫu M40 (XRD của mẫu này chỉ xuất hiện hai peak ứng với các mặt nhiễu xạ (022) và (015)). Như vậy, sự có mặt của Cu^{2+} đã ảnh hưởng đến trật tự cấu trúc của vật liệu tổng hợp. Hàm lượng Cu^{2+} ảnh hưởng đến cấu trúc của vật liệu CuZIF-11 cũng thể hiện rõ trên ảnh SEM trình bày ở Hình 2.

Ảnh SEM của vật liệu ZIF-11 tổng hợp trình bày ở Hình 2a cho thấy rằng vật liệu này gồm các khối đa diện 12 mặt hình thoi rất rõ ràng và sắc nét với kích thước hạt trong khoảng $1,2 - 1,8 \mu\text{m}$ đặc trưng của ZIF-11 [7, 9]. Khi có mặt của Cu^{2+} , các mẫu vật liệu CuZIF-11 (Hình 2b, 2c,

2d) cũng gồm các khối đa diện nhưng cấu trúc 12 mặt hình thoi hầu như không còn duy trì mà bị biến dạng, trông như những khối đa diện hình thoi đang bị phá vỡ dần tạo thành các hạt sơ cấp hình cầu. Hàm lượng Cu^{2+} càng tăng, sự biến dạng càng lớn. Khi hàm lượng Cu^{2+} đạt 40% (mẫu M40), khối đa diện không còn, thay vào đó vật liệu tồn tại dạng các hạt cầu với kích thước hạt khoảng $0,3 \mu\text{m}$ (Hình 2e). Điều này cho thấy sự xuất hiện của Cu^{2+} đã làm biến đổi hình thái cấu trúc vật liệu tổng hợp như đã thể hiện ở kết quả XRD ở trên.

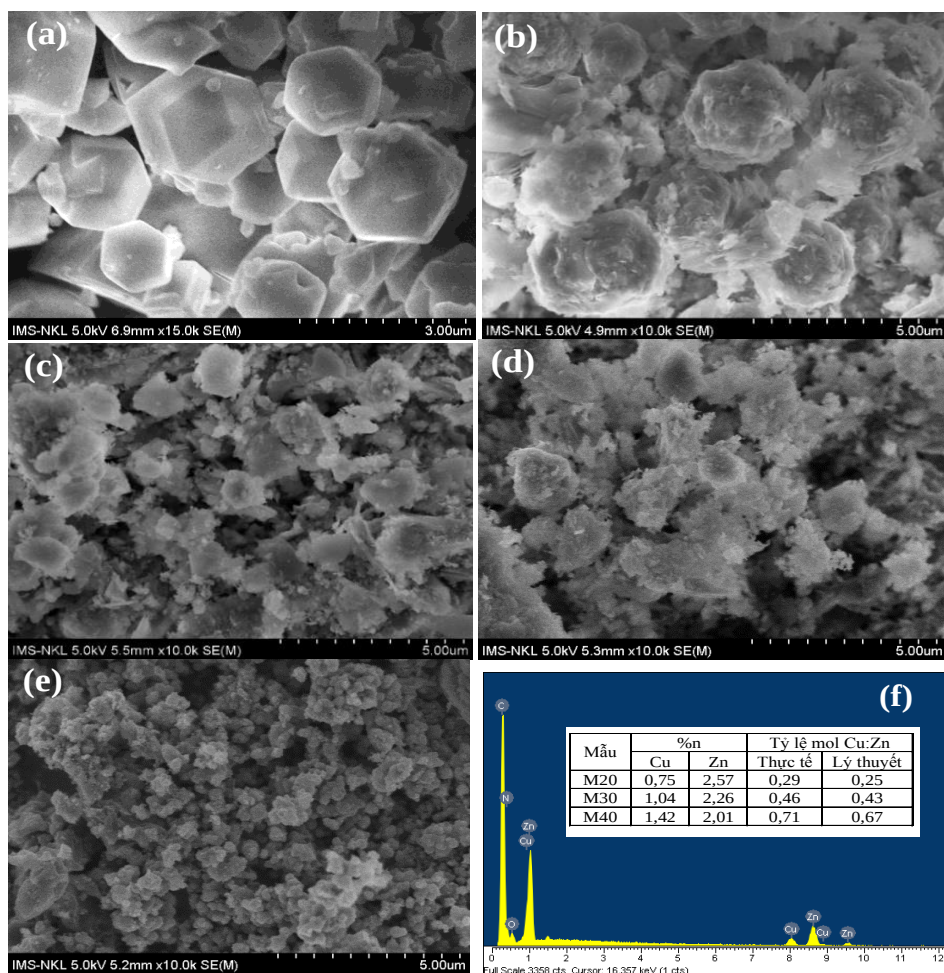


Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu ZIF-11 và CuZIF-11

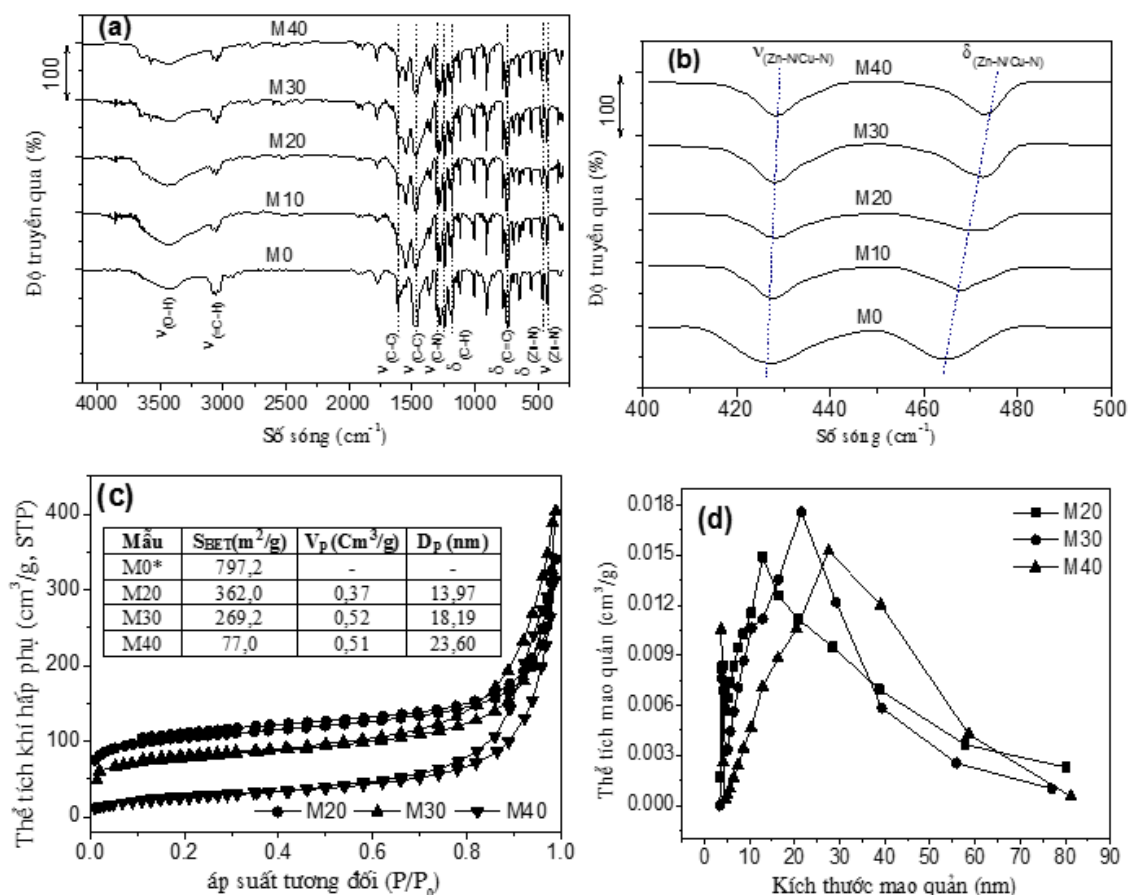
Thành phần nguyên tố của vật liệu CuZIF-11 tổng hợp được xác định qua phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Giản đồ EDX trình bày ở Hình 2f xác nhận sự xuất hiện của các nguyên tố C, N, Zn, Cu trong vật liệu tổng hợp. Đây là các nguyên tố chính. Ngoài ra, giản đồ EDX cũng cho thấy sự xuất hiện của O trong vật liệu với lượng rất nhỏ (có thể là do vật liệu hấp phụ nước hoặc có thể là của dung môi ethanol chưa loại bỏ hết). Như vậy, đồng đã được phân tán vào vật liệu tổng hợp và hàm lượng đồng phân tán vào vật liệu CuZIF-11 tăng dần khi tăng tỷ lệ mol Cu:Zn. Tuy nhiên, tỷ lệ mol Cu:Zn đo được cao hơn $0,03-0,04$ so với tính toán lý thuyết, điều này có thể là do lượng Cu^{2+} phân tán trên bề mặt vật liệu nhiều hơn Zn^{2+} khi đo bằng phương pháp EDX.

Phổ hồng ngoại (FTIR) được sử dụng để xác định các liên kết và xem xét sự hình thành cấu trúc của vật liệu tổng hợp. Như được trình bày ở Hình 3a, phổ FTIR của vật liệu ZIF-11 xuất hiện các peak đặc trưng cho dao động hoá trị (ν) và dao động biến dạng (δ) của liên kết Zn–N ở lần lượt các số sóng 426 cm^{-1} và 465 cm^{-1} [7-9], các peak xuất hiện trong phạm vi từ 600 đến 1600 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị (ν) và dao động biến dạng (δ) của các liên kết trong vòng BIm [7]. Bên cạnh đó, phổ FTIR của ZIF-11 còn có một peak đặc trưng cho liên kết O – H của nước hấp phụ vật lý ở số sóng 3420 cm^{-1} [7, 9]. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu CuZIF-11 cũng xuất hiện các peak đặc trưng như vật liệu ZIF-11, nghĩa là vật liệu CuZIF-11 cũng tồn

tại các liên kết như trong vật liệu ZIF-11. Tuy nhiên, sự có mặt của Cu^{2+} trong vật liệu đã làm dịch chuyển nhẹ số sóng đặc trưng cho các liên kết về giá trị lớn hơn, chẳng hạn, các peak đặc trưng cho liên kết Zn – N dịch chuyển từ 426 cm^{-1} đến 428 cm^{-1} và từ 465 cm^{-1} đến 472 cm^{-1} (Hình 3b) khi có mặt của Cu^{2+} . Kết quả này tương tự như sự dịch chuyển số sóng của các liên kết Zn – N và Co – N khi thay đổi tỷ lệ Zn:Co trong tổng hợp vật liệu CoZn-ZIF-8 của tác giả [10]. Điều này cho thấy liên kết Cu – N có thể đã hình thành bên cạnh liên kết Zn – N trong vật liệu CuZIF-11. Các phân tích về phổ hồng ngoại cũng đã chứng minh sự thành công trong việc tổng hợp vật liệu ZIF-11 và vật liệu CuZIF-11 phù hợp với kết quả XRD và SEM ở trên.



Hình 2. Ảnh SEM vật liệu ZIF-11 (a), vật liệu CuZIF-11 ((b)- (e)) và giản đồ EDX của mẫu M20 (f)



Hình 3. Phổ FTIR của ZIF-11 và Cu-ZIF-11 (a) Số sóng từ 400 – 4000 cm^{-1} , (b) Số sóng từ 400 – 500 cm^{-1} ; Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen (c) và đường phân bố đường kính mao quản (d) của các mẫu CuZIF-11.

Hình 3c, 3d trình bày kết quả hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen của các mẫu vật liệu CuZIF-11 (M20, M30 và M40). Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen của các mẫu vật liệu nghiên cứu đều thuộc loại IV theo phân loại IUPAC (Hình 3c). Các mẫu vật liệu đều xuất hiện các vòng trễ ở áp suất tương đối cao, nhất là khi tăng hàm lượng Cu^{2+} . Có thể khoảng không tồn tại giữa các hạt vật liệu liên quan đến các vòng trễ này. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu ZIF-11, M20, M30 và M40 tính toán từ số liệu đẳng nhiệt hấp phụ lần lượt là 797,18, 362,02, 269,17 và 77,03 m^2/g . Như vậy, sự có mặt của Cu^{2+} đã làm giảm diện tích bề mặt của vật liệu biến tính so với vật liệu ZIF-11 và diện tích bề mặt riêng giảm nhanh khi hàm lượng Cu^{2+} tăng. Điều này

có thể là do sự có mặt của Cu^{2+} đã ảnh hưởng đến trật tự cấu trúc của vật liệu, làm vỡ các mao quản cũng như bít các vi mao quản. Kết quả này cũng tương tự như của Chandra và cộng sự khi biến tính ZIF-11 bằng Ag [11], hay Fan và cộng sự khi biến tính ZIF-9 bằng Cu [12]. Tuy vậy, vật liệu biến tính CuZIF-11 vẫn có diện tích bề mặt rất cao. Bên cạnh đó, Hình 3d cho thấy đường kính mao quản của các mẫu vật liệu biến tính CuZIF-11 phân bố từ 3,7 nm đến 80 nm với hai đỉnh peak tương ứng với hai loại mao quản đặc trưng của vật liệu ZIF-11. Các đỉnh peak nhỏ lần lượt ở 4,2, 3,8 và 3,7 nm, đỉnh peak lớn lần lượt ở 12,96, 21,5 và 27,55 nm tương ứng với các mẫu M20, M30 và M40. Đường kính mao quản trung bình tương ứng với các mẫu này lần lượt là

13,97, 18,19 và 23,60 nm. Như vậy, sự có mặt của Cu^{2+} đã làm tăng đường kính mao quản của vật liệu biến tính, hàm lượng Cu càng cao, đường kính mao quản càng lớn. Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ các phân tử chất màu có kích thước phân tử lớn.

3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ

Khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu tổng hợp (Mx, x = 0-40) được đánh giá thông qua quá trình hấp phụ phẩm nhuộm RhB trong dung dịch nước. Kết quả ở Hình 4 chỉ ra rằng, DLHP RhB của vật liệu ZIF-11 tổng hợp không cao, đạt 19,45 mg/g. Kết quả này là phù hợp vì ZIF-11 có đường kính mao quản nhỏ nên khả năng hấp phụ các chất hữu cơ có kích thước phân tử lớn thường không cao [13]. Tuy nhiên, khi được biến tính bằng Cu^{2+} khả năng hấp phụ RhB đã cải thiện đáng kể, DLHP đạt 81,53 mg/g đối với mẫu M30 (tăng hơn 4 lần). DLHP tăng khi hàm lượng Cu^{2+} tăng từ 10% (mẫu M10) đến 30% (mẫu M30), sau đó giảm khi hàm lượng Cu^{2+} tăng lên 40% (mẫu M40) (Bảng 1). Khi tăng tỷ lệ Cu^{2+} , đường kính mao quản tăng nhưng diện tích bề mặt riêng giảm. Do đó, có thể thấy rằng hàm lượng Cu^{2+} tăng làm tăng tâm hấp phụ, còn đường kính mao quản tăng làm tăng khả năng thâm nhập và hấp phụ chất màu lên bề mặt bên trong của mao quản nên DLHP tăng. Tuy nhiên, khi hàm lượng Cu tăng quá cao (mẫu M40), diện tích bề mặt giảm mạnh đã làm giảm DLHP. Như vậy, vật liệu biến tính với tỷ lệ Cu:Zn = 3:7 có DLHP RhB cao nhất.

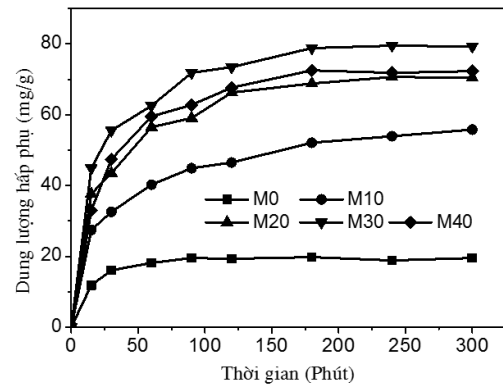
Hai mô hình động học biểu kiến bậc nhất (1) và bậc hai (2) đã được sử dụng để đánh giá động học của quá trình hấp phụ [14, 15].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

trong đó, q_e (mg/g) và q_t (mg/g) lần lượt là DLHP ở thời điểm cân bằng và ở thời điểm t ; k_1 (1/ph) và k_2 (g/mg ph) lần lượt là hằng số tốc độ hấp phụ của mô hình động học biểu kiến bậc nhất và bậc hai.

Từ kết quả sự phụ thuộc của DLHP theo thời gian trình bày ở Hình 4, hồi qui tuyến tính $\ln(q_e - q_t)$ theo t theo mô hình động học biểu kiến bậc nhất (1), và $(1/q_t)$ theo t theo mô hình động học biểu kiến bậc hai (2). Các hằng số k_1 và k_2 được xác định dựa vào giá trị đoạn cắt trục tung và độ dốc của các đường tuyến tính. Hệ số xác định R^2 được sử dụng để đánh giá mức độ tuyến tính giữa giá trị thực nghiệm và các mô hình động học. Bảng 1 trình bày kết quả các thông số động học thu được.



Hình 4. DLHP RhB của các vật liệu ZIF-11 và CuZIF-11 tổng hợp theo thời gian

Kết quả trình bày ở Bảng 1 cho thấy DLHP cân bằng tính theo phương trình động học bậc hai (q_2) và DLHP cân bằng thực nghiệm (q_{exp}) là gần bằng nhau (độ lệch trung bình DLHP bằng 0,697), trong khi các kết quả này lại khác nhau rất nhiều khi tính theo mô hình động học bậc một (độ lệch trung bình DLHP bằng 4,705). Bên cạnh đó, các hệ số xác định R^2 của mô hình động học bậc hai lớn hơn các hệ số xác định R^2 của mô hình bậc một và gần với đơn vị. Trên cơ sở đó, có thể cho rằng mô hình động học biểu kiến bậc hai mô tả tốt hơn mô hình biểu kiến bậc một đối với quá trình hấp phụ RhB lên các vật liệu tổng hợp.

Bảng 1. Thông số của các mô hình động học biểu kiến hấp phụ RhB bằng ZIF-11 và CuZIF-11

Mẫu	Động học bậc 1				Động học bậc 2			
	R^2	k_1 (ph^{-1})	q_1 (mg/g)	q_{exp} (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.ph)	q_2 (mg/g)	q_{exp} (mg/g)
M0	0,9786	0,0368	12,02	19,45	0,9983	$8,48.10^{-3}$	19,88	19,45
M10	0,9737	0,0154	35,38	53,95	0,9975	$6,28.10^{-4}$	59,88	53,95
M20	0,9824	0,0178	44,90	70,57	0,9989	$6,75.10^{-4}$	75,76	70,57
M30	0,9745	0,0181	42,72	81,53	0,9992	$7,58.10^{-4}$	84,03	81,53
M40	0,9795	0,0188	47,00	74,14	0,9992	$6,90.10^{-4}$	77,52	74,14

Ghi chú: q_{exp} : DLHP cân bằng thực nghiệm; q_1, q_2 : DLHP cân bằng tính theo phương trình động học bậc 1 và bậc 2.

Kết quả đánh giá bước đầu về khả năng hấp phụ RhB của vật liệu CuZIF-11 (DLHP đạt 81,53 mg/g ứng với nồng độ RhB = 20 mg/L) cho thấy triển vọng của vật liệu CuZIF-11 so với một số vật liệu khác nhau đã công bố trước đây. Chẳng hạn, DLHP RhB của diatomite tự nhiên đạt 34,11 mg/g theo nghiên cứu của Koyuncu và Kul [14], của cao lanh đạt 46,08 mg/g theo nghiên cứu của Khan và cộng sự [16], của than hoạt tính từ sậy Maranta đạt 88,4 mg/g theo nghiên cứu của Ilayaraja và cộng sự [15], của vỏ lựu đạt 30,47 mg/g theo nghiên cứu của Ghibate và cộng sự [17], hay của than sinh học đạt 169,5 mg/g theo nghiên cứu của Behera [18].

4. KẾT LUẬN

Vật liệu CuZIF-11 với với các tỷ lệ mol Cu:Zn khác nhau đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đơn giản đi từ muối copper acetate, muối zinc acetate và phối tử benzimidazole bằng hệ hai dung môi ethanol và toluene ở nhiệt độ phòng. ZIF-11 tổng hợp là những khối đa diện 12 mặt đồng đều, trong khi vật liệu CuZIF-11 là các khối đa diện không có hình dạng rõ ràng do sự có mặt của ion Cu^{2+} . Mặc dù sự có mặt của Cu^{2+} làm giảm diện tích bề mặt của vật liệu CuZIF-11 so với ZIF-11, nhưng diện tích bề mặt của vật liệu CuZIF-11 vẫn rất cao, hơn nữa, sự có mặt của Cu^{2+} đã làm tăng đường kính mao

quản của vật liệu CuZIF-11. Kết quả này đã cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ RhB của vật liệu CuZIF-11 so với ZIF-11, mở ra triển vọng của vật liệu CuZIF-11 trong hấp phụ RhB nói riêng và hấp phụ chất màu có kích thước phân tử lớn nói chung. Khả năng hấp phụ RhB cao nhất ứng với tỷ lệ mol Cu:Zn = 3:7 và quá trình hấp phụ tuân theo động học bậc hai.

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]. Lin C.-Y., Zhang J., and Xia Z., (2019). Coordination-dependent catalytic activity and design principles of metal-organic frameworks as efficient electrocatalysts for clean energy conversion. *J. Phys. Chem. C*, **123**, 214-221.
- [3]. Oh K.-R., Lee H., Jeong H.-W., Yun G.-N., Awad A., Nimbalkar A., Lee M., 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 CO₂ Utilization*, **78**, 102633.

[4]. Samadi-Maybodi A. và Rahmati A., (2019). Synthesis and characterization of dual metal zeolitic imidazolate frameworks and their application for removal of cefixime. *Journal of Coordination Chemistry*, **72(18)**, 3171-3182.

[5]. Chen L., Wang H.-F., Li C. và Xu Q., (2020). Bimetallic metal–organic frameworks and their derivatives. *Chem. Sci.*, **11**, 5369.

[6]. He M., Liu J. Y. Q., Zhong Z. và Wang H., (2013). Toluene-assisted synthesis of RHO-type zeolitic imidazolate frameworks: Synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12. *Dalton Trans*, **42**, 16608-16613.

[7]. Khandelwal G., Raj N. P. M. J. và Kim S.-J., (2020). Zeolitic imidazole framework: Metal–organic framework subfamily members for triboelectric nanogenerator. *Adv. Funct. Mater.*, **30(12)**, 1910162.

[8]. 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.

[9]. Chandra R. và 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.

[10]. Hillman F., Zimmerman J. M., Paek S.-M., Hamid M. R. A., Limd W. T. và Jeong H.-K., (2017). Rapid microwave-assisted synthesis of hybrid zeolitic–imidazolate frameworks with mixed metals and mixed linkers. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 6090–6099.

[11]. Chandra R., 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.

[12]. Fan K., Jin Z., Yuan H., Hu H., Bi Y., (2017). Construction of CuO-modified zeolitic imidazolate framework-9 for photocatalytic hydrogen evolution. *Chinese Journal of Catalysis*, **38**, 2056-2066.

[13]. Li Y., Zhou K., He M., Yao J., (2016). Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, **234**, 287-292.

[14]. Koyuncu M. và Kul A. R., (2014). Thermodynamics and adsorption studies of dye (rhodamine-b) onto natural diatomite. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, **50(2)**, 631-643.

[15]. Ilayaraja M., Krishnan N. P., Kannan R. S., (2013). Adsorption of rhodamine-B and congo red dye from aqueous solution using activated carbon: Kinetics, isotherms, and thermodynamics. *IOSR Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology*, **5(5)**, 79-89.

[16]. Khan T. A., Dahiya S., Ali I., (2012). Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. *Applied Clay Science*, **69**, 58-66.

[17]. Ghibate R., Senhaji O., Taouil R., (2021). Kinetic and thermodynamic approaches on Rhodamine B adsorption onto pomegranate peel. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **3**, 100078.

[18]. Behera A. K., Shadangi K. P., Sarangi P. K., (2024). Efficient removal of Rhodamine B dye using biochar as an adsorbent: Study the performance, kinetics, thermodynamics, adsorption isotherms and its reusability. *Chemosphere*, **354**, 141702.