

DOI:10.22144/ctu.jvn.2023.064

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU Zn-ZIF CÓ ĐỘ KẾT TINH CAO TRONG DUNG MÔI NƯỚC Ở NHIỆT ĐỘ PHÒNG ĐỊNH HƯỚNG XÚC TÁC PHÂN HỦY CHẤT THẢI Ô NHIỄM 4-NITROPHENOL

Diệp Lê Hà Thơ, Nguyễn Bùi Thị Quế Trân, Huỳnh Thái, Nguyễn Phú Quý và Nguyễn Thị Tuyết Nhung\*

Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ

\*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Thị Tuyết Nhung (email: tuyetnhung@ctu.edu.vn)

### Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 13/10/2022

Ngày nhận bài sửa: 04/11/2022

Ngày duyệt đăng: 09/12/2022

### Title:

Synthesis of highly crystalline Zn-ZIF in water at room temperature and its use as catalyst for reduction reaction of environmental pollutant 4-nitrophenol

### Từ khóa:

Độ bền nhiệt, độ kết tinh, 4-nitrophenol, vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite

### Keywords:

Crystallinity, 4-nitrophenol, thermal stability, zeolitic imidazolate framework

### ABSTRACT

In this study, a zeolitic imidazolate framework based on  $ZnN_4$  cluster was synthesized in water at room temperature. The reaction was studied by combination of  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  with linker 2-methylimidazole (2-HmIm) in various conditions of 2-HmIm concentration and mole ratios of 2-HmIm/Zn. The structure of the resulting material was characterized by powder X-ray diffraction (PXRD). The morphology of the compound was observed by scanning electronic microscopy (SEM) and the elemental composition was determined by energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS). Thermal gravimetric analysis (TGA) was used to illustrate the thermal stability of the material. It was demonstrated that the obtaining Zn-ZIF was successfully synthesized by green method with high crystallinity and high thermal stability. The product was further subjected to catalyze the reduction reaction of environmental pollutant 4-nitrophenol with reducing agent  $NaBH_4$ . The preliminary study showed that the pristine Zn-ZIF did not exhibit catalytic activity due to fully saturated  $ZnN_4$  sites. This result paves the research direction to the way of modifying the pristine material resulting in unsaturated metal sites distributed on the carbon framework.

### TÓM TẮT

Vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite dựa trên cluster tứ diện  $ZnN_4$  được tổng hợp trong dung môi nước, ở nhiệt độ phòng. Phản ứng được khảo sát với nguồn muối kẽm  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  kết hợp với linker 2-methylimidazole (2-HmIm) ở những điều kiện khác nhau về nồng độ của 2-HmIm và tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn. Cấu trúc của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (PXRD). Hình thái của mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thành phần nguyên tố được phân tích bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS). Độ bền nhiệt của vật liệu được xác định qua phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Kết quả cho thấy vật liệu Zn-ZIF được tổng hợp thành công theo quy trình hóa học xanh với độ kết tinh cao và độ bền nhiệt lớn. Sản phẩm được tiếp tục sử dụng làm xúc tác phản ứng khử 4-nitrophenol với chất khử  $NaBH_4$ . Nghiên cứu sơ bộ cho thấy Zn-ZIF chưa biến tính không thể hiện hoạt tính xúc tác do các vị trí  $ZnN_4$  đã hoàn toàn bão hòa. Kết quả nghiên cứu này mở ra định hướng biến tính vật liệu tạo các tâm kim loại chưa bão hòa được bố trí phân tán trên khung sườn carbon.

## 1. GIỚI THIỆU

Vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite (ZIF) là vật liệu rắn kết tinh được tạo thành do sự liên kết giữa các nguyên tử kim loại qua cầu nối là các linker imidazolate (Huang et al., 2006; Phan et al., 2009). Hầu hết các vật liệu tạo thành có “topology” giống với cấu trúc của vật liệu zeolite. Vật liệu ZIF thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu do cấu trúc kết tinh cao, diện tích bề mặt lớn, độ bền nhiệt và độ bền hóa học cao (Chen et al., 2014). Chính vì những tính chất nổi bật này, vật liệu ZIF được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực lưu trữ khí, phân tách khí (Li et al., 2012), cảm biến (Hu et al., 2014; Kreno et al., 2012), xúc tác (Liu et al., 2014; Zhang & Lin, 2014) và xử lý nước (Hasan & Jung, 2015; Wang et al., 2014).

Trong số các vật liệu ZIF khác nhau, ZIF-8 được tạo thành bởi các ion  $Zn^{2+}$  liên kết với 2-mlm, là một trong những vật liệu ZIF được nghiên cứu nhiều nhất. Vật liệu ZIF-8 tạo thành có “topology” **SOD** với đường kính lỗ xốp 11,6 Å và có độ bền nhiệt cao (550 °C trong  $N_2$ ), diện tích bề mặt lớn (khoảng 1700  $m^2 g^{-1}$  theo BET) (Park et al., 2006; Zhang & Hu, 2011). Ngoài ra, vật liệu ZIF-8 được chứng minh có thể giữ nguyên cấu trúc sau 7 ngày ngâm trong nước, dung dịch kiềm và các dung môi hữu cơ khác như methanol, benzene ở nhiệt độ thường và ngay cả đun nóng ở 100 °C (Park et al., 2006).

Cho đến nay, có rất nhiều phương pháp tổng hợp ZIF-8 được công bố bao gồm nhiệt dung môi, vi sóng, siêu âm, điện hóa ở các điều kiện khác nhau về nhiệt độ và trong các dung môi khác nhau. Năm 2006 nhóm Giáo sư Yaghi tổng hợp thành công vật liệu ZIF-8 bằng phương pháp nhiệt dung môi trong *N,N*-dimethylformamide (DMF) ở 140 °C (Park et al., 2006). Những tính chất nổi trội về độ bền nhiệt và độ bền hóa học ZIF-8 đã thu hút hàng loạt các nghiên cứu tiếp theo nhằm tìm ra điều kiện tối ưu để điều chỉnh kích thước, hình thái và diện tích bề mặt của vật liệu. Những nghiên cứu này dựa trên việc điều chỉnh môi trường phản ứng bằng cách thêm vào các hợp chất amine nhằm tăng cường khả năng tách proton của linker imidazole tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành liên kết với các ion kim loại. Những hợp chất amine thường được sử dụng như triethylamine (Gross et al., 2012), *n*-butylamine (Cravillon et al., 2011) và poly amine (Tian et al., 2007). Tuy nhiên, phương pháp tổng hợp nhiệt dung môi thường sử dụng các dung môi hữu cơ đắt tiền và độc hại và phản ứng thực hiện cần đun nóng. Phương pháp hóa học xanh ngày càng được đẩy

manh thúc đẩy các nghiên cứu tổng hợp ZIF mà không cần sử dụng dung môi hữu cơ. Năm 2011, Pan và cộng sự lần đầu tiên công bố tổng hợp thành công vật liệu ZIF-8 trong nước ở nhiệt độ phòng mà không cần sử dụng thêm hóa chất điều chỉnh môi trường cũng như các hợp chất định hướng cấu trúc (Pan et al., 2011). Kết quả nghiên cứu này cho thấy cần một lượng dư rất lớn 2-HmIm cho sự hình thành vật liệu ZIF-8. Jian et al. (2015) công bố quy trình khảo sát chi tiết về quy trình tổng hợp ZIF-8 trong dung môi nước ở nhiệt độ phòng. Tác giả chỉ rõ các yếu tố như nguồn muối Zn, tỉ lệ 2-HmIm/Zn có ảnh hưởng rất lớn đến độ kết tinh và độ tinh khiết của vật liệu ZIF-8 tạo thành. Ở đây một lần nữa tác giả cần sử dụng lượng dư 2-HmIm với tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn từ 35-70 để thu được ZIF-8 có độ kết tinh cao và không lẫn tạp chất. Tuy nhiên, việc dùng một lượng dư hóa chất lớn hơn rất nhiều so với lượng cần thiết cho phản ứng thì không phù hợp với một trong các nguyên tắc của hóa học xanh.

Trong nghiên cứu này, điều kiện tổng hợp vật liệu Zn-ZIF từ muối kẽm và linker 2-HmIm trong dung môi nước ở nhiệt độ phòng và không sử dụng thêm hóa chất khác được khảo sát. Mục tiêu của nghiên cứu là tìm ra điều kiện về tỉ lệ 2-HmIm/Zn vừa đủ nhưng vẫn thu được vật liệu Zn-ZIF có độ kết tinh cao và tinh khiết. Ngoài ra, vật liệu Zn-ZIF tạo thành chưa biến tính sau đó được khảo sát hoạt tính xúc tác cho phản ứng khử chất thải ô nhiễm 4-nitrophenol (4-NP) thành 4-aminophenol (4-AP), một tiền chất cần thiết trong tổng hợp hữu cơ và dược phẩm, với tác nhân khử  $NaBH_4$ . Kết quả nghiên cứu là nền tảng để thực hiện các nghiên cứu biến tính tiếp theo.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Thiết bị và hóa chất

Các mẫu nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) được đo trên máy Bruker D8 Advance sử dụng  $CuK_{\alpha}$  đã được lọc Ni ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) và hoạt động ở 40 kV/30 mA. Giản đồ PXRD được ghi nhận ở góc  $2\theta = 3-50^\circ$  với tốc độ quét  $0.01^\circ s^{-1}$ .

Hình thái và thành phần nguyên tố của các mẫu được phân tích bằng thiết bị FESEM (S-4800, Hitachi, Nhật Bản) được trang bị phân tích phổ tán xạ năng lượng tia (EDS, Nhật Bản) ở điện áp 15 kV.

Các đường cong phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được ghi nhận trên thiết bị phân tích nhiệt TA Q500 trong dòng khí nitrogen. Mẫu được gia nhiệt ở tốc độ  $10^\circ C \text{ phút}^{-1}$  từ 25 đến 750 °C.

Độ hấp thụ của các dung dịch thu được trên máy quang phổ UV – Vis A V730 Jasco.

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , methanol có xuất xứ Trung Quốc; 2-methylimidazole (2-HmIm), nước DI, 4-nitrophenol (4-NP) được mua từ hãng Merck; sodium borohydride ( $NaBH_4$ ) được mua từ công ty Fisher.

## 2.2. Quy trình tổng hợp Zn-ZIF

### Quy trình khảo sát:

Hỗn hợp gồm 144 mg  $Zn(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$  (0,50 mmol) và 82 mg 2-HmIm (1,0 mmol) được hòa tan trong 10 ml nước DI. Hỗn hợp phản ứng sau đó được đánh siêu âm trong 30 giây và để ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, thu được bột kết tinh màu trắng. Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ 2-HmIm, nồng độ 2-HmIm thay đổi từ 0,1 M đến 0,5 M với mỗi lần tăng 0,05 M. Sau đó, nồng độ 2-HmIm được cố định để khảo sát tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn. Theo đó, tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn được khảo sát ở các tỉ lệ 1:1 đến 5:1. Sau khi cân tính toán lại thì tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn khảo sát được ghi nhận là 1:1; 1,5:1; 2:1; 2,6:1; 3:1; 3,3:1; 4:1; 4,4:1 và 5:1.

### Quy trình tối ưu:

Một hỗn hợp gồm 287 mg  $Zn(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$  (1,0 mmol) và 360 mg 2-HmIm (4,4 mmol) được hòa tan trong 10 ml nước DI. Hỗn hợp phản ứng sau đó được đánh siêu âm trong 30 giây và để ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, thu được bột kết tinh màu trắng. Các tinh thể sau đó được lọc và rửa sạch bằng nước và methanol ( $3 \times 5$  mL, mỗi lần rửa). Chất rắn được làm khô trong 12 giờ ở 80 °C trong tủ sấy chân không và sau đó được giữ trong lọ thủy tinh để sử dụng cho các phân tích tiếp theo. Hiệu suất của phản ứng là 84% dựa trên khối lượng muối  $Zn(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ .

## 2.3. Quy trình kiểm tra hoạt tính xúc tác phản ứng khử 4-NP

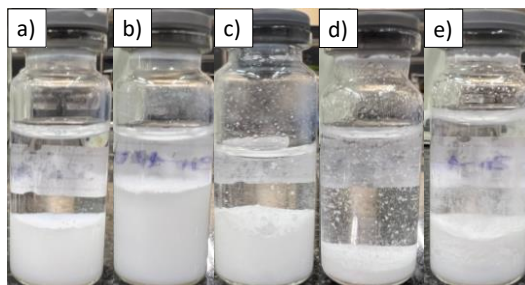
Phản ứng khử 4-NP được thực hiện trong một cuvette thạch anh. Trong thí nghiệm không có xúc tác, 4 mL của dung dịch chất ô nhiễm 4-NP 2 ppm và 4 mg  $NaBH_4$  được cho vào cuvette thạch anh. Phản ứng khử 4-NP được theo dõi bằng quang phổ hấp thụ UV-Vis trong vùng từ 200 đến 800 nm ở mỗi khoảng thời gian phản ứng 2 phút trong 10 phút. Trong thí nghiệm có chất xúc tác, đầu tiên 1 mg Zn-ZIF được cho vào 4 mL dung dịch 4-NP 2 ppm và đánh siêu âm trong 2 phút. Sau đó 4 mg  $NaBH_4$  được thêm vào và phản ứng được theo dõi bằng phổ

UV-Vis đúng theo quy trình được dùng cho thí nghiệm không có chất xúc tác.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Phân tích cấu trúc vật liệu Zn-ZIF

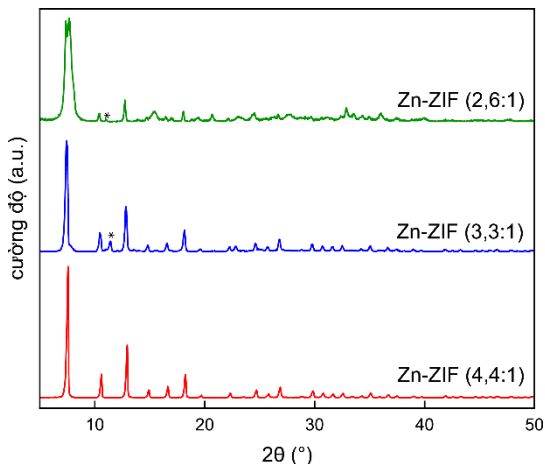
Mục tiêu của nghiên cứu là sử dụng tối thiểu tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn cho quá trình hình thành vật liệu kết tinh từ muối  $Zn(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$  và 2-HmIm. Dựa vào công thức phân tử mong đợi của vật liệu tạo thành  $Zn(2-mIm)_2$ , tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn 2:1 được chọn để bắt đầu cho quá trình khảo sát. Nồng độ của 2-HmIm được thay đổi từ 0,1 đến 0,5 M với khoảng cách 0,05 M. Phản ứng được thực hiện trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Hình ảnh lọ phản ứng ở các nồng độ 2-HmIm 0,1 M, 0,3 M, 0,4 M, 0,45 M và 0,5 M được chọn làm hình ảnh đại diện minh họa cho kết quả khảo sát và được trình bày ở Hình 1. Ở các nồng độ 0,1-0,3 M, hầu hết sản phẩm là kết tủa lơ lửng trong dung dịch. Khi tăng nồng độ lên 0,4 M thì bắt đầu thấy có sự hình thành sản phẩm kết tinh lắng xuống đáy nhưng vẫn còn lẫn nhiều kết tủa. Khi tiếp tục tăng nồng độ lên 0,45 M thì có sự cải thiện đáng kể về quá trình kết tinh của vật liệu, các tinh thể lắng nhiều xuống đáy và dung dịch trong suốt. Tiếp tục tăng nồng độ lên 0,5 M thì lại xuất hiện kết tủa lẫn trong tinh thể tạo thành. Từ đây nồng độ 2-HmIm 0,45 M được chọn cố định cho các khảo sát tiếp theo.



**Hình 1. Hình ảnh lọ phản ứng giữa muối  $Zn(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$  và 2-HmIm ở các nồng độ 2-HmIm khác nhau: a) 0,1 M, b) 0,3 M, c) 0,4 M, d) 0,45 M và e) 0,5 M.**

Để khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn đến sự kết tinh của vật liệu, tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn được thay đổi từ 1:1 đến 5:1 ở nồng độ 2-HmIm cố định 0,45 M. Sau khi cân mẫu và tính toán lại, giá trị nồng độ 2-HmIm được ghi nhận là 0,44 M với các tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn được khảo sát cụ thể là 1:1; 1,5:1; 2:1; 2,6:1; 3:1; 3,3:1; 4:1; 4,4:1 và 5:1. Thực nghiệm quan sát cho thấy lọ phản ứng với tỉ lệ mol 4,4:1 cho tinh thể kết tinh mịn, sáng dưới đáy ống nghiệm, phần dung dịch thì trong suốt. Các lọ còn lại thì có lẫn kết tủa lơ lửng, dung dịch đục. Lọ phản ứng với tỉ lệ mol 2,6:1 và 3,3:1 được chọn cùng với

lộ 4,4:1 để tiến hành thu mẫu và được đối sánh qua phân tích độ kết tinh bằng phương pháp XRD. Tinh thể ZIF ở các lộ được tách ra khỏi dung dịch phản ứng và rửa nhiều lần với nước để loại các chất phản ứng còn dư. Sau đó mẫu được rửa với methanol và làm khô ở 80 °C trong môi trường khí nitrogen. Độ kết tinh của tinh thể Zn-ZIF với tỉ lệ mol 2-HmIm 4,4:1; 3,3:1 và 2,6:1 được kiểm tra qua phân tích PXRD và được trình bày ở Hình 2. Ở tỉ lệ mol 2-HmIm là 4,4:1, giản đồ PXRD của vật liệu Zn-ZIF có peak sắc nhọn, đường nền phẳng chứng tỏ vật liệu tạo thành có độ kết tinh cao. Mẫu đối sánh với tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn là 3,3:1 cho peak kém sắc nét hơn chứng tỏ độ kết tinh kém hơn. Với tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn là 2,6:1, đường nền giản đồ PXRD cao, các peak nhiễu xạ không rõ nét chứng tỏ vật liệu có độ kết tinh thấp. Ngoài ra, hai mẫu 2-HmIm/Zn là 3,3:1 và 2,6:1 đều có sự xuất hiện peak lạ được đánh dấu (\*) ở vị trí 2 theta 11,3° của pha tạp chất không xác định.

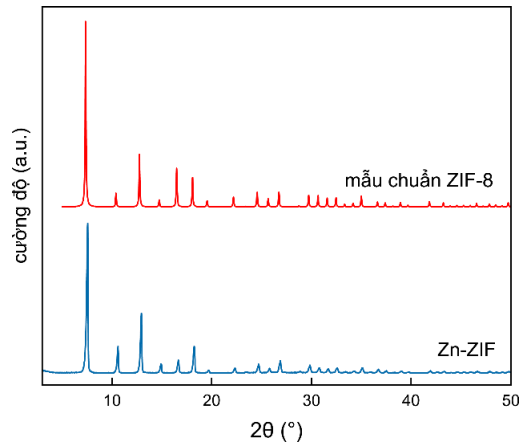


**Hình 2. Giản đồ PXRD của Zn-ZIF ở các tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn 4,4:1, 3,3:1 và 2,6:1**

Giản đồ PXRD của Zn-ZIF với tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn 4,4:1 được so sánh với giản đồ PXRD chuẩn của vật liệu ZIF được tạo thành từ 2-HmIm và Zn (ZIF-8) và được trình bày ở Hình 3. Hình 3 cho thấy các peak trên giản đồ của mẫu thực nghiệm và của ZIF-8 hoàn toàn phù hợp nhau và không có xuất hiện peak lạ, chứng tỏ vật liệu tạo thành là tinh khiết và có "topology" SOD của ZIF-8. Từ đây thông số mạng cơ sở của Zn-ZIF được xác định,  $a = b = c = 17,4512 \text{ \AA}$  và  $V_{\text{ô mạng}} = 5314,64 \text{ \AA}^3$ .

Vì vậy, tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn 4,4:1 được chọn để tổng hợp vật liệu Zn-ZIF cho các phân tích tiếp theo. So sánh với những công bố trước đó của Pan et al. (2011) và Jian et al. (2015) cho thấy tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn từ 35 đến 70 là cần thiết để thu được vật

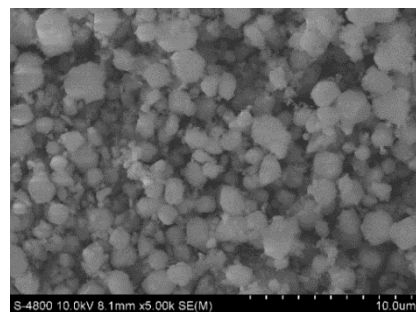
liệu ZIF-8 có độ kết tinh cao và tinh khiết. Kết quả hạ thấp tỉ lệ mol 2-HmIm/Zn xuống 4,4:1 từ nghiên cứu này đáp ứng thêm được một trong các yêu cầu của hóa học xanh là tiết kiệm hóa chất.



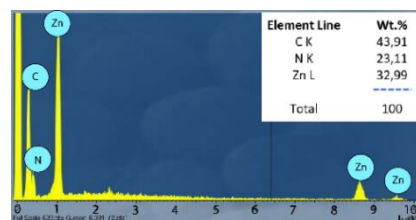
**Hình 3. Giản đồ PXRD của Zn-ZIF được so sánh với giản đồ của mẫu chuẩn ZIF-8**

### 3.2. Hình thái và thành phần nguyên tố của vật liệu Zn-ZIF

Hình 4 là hình ảnh của vật liệu Zn-ZIF được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM). Qua đó cho thấy Zn-ZIF thu được có kích thước tinh thể nhỏ khoảng 1µm với dạng hình khối không rõ nét. Thành phần nguyên tố trong vật liệu Zn-ZIF được xác định bằng phân tích EDS và kết quả được trình bày ở Hình 5. Kết quả phân tích cho thấy Zn-ZIF gồm các nguyên tố C (43,91%), N (23,11 %) và Zn (32,99%) đúng như mong đợi.



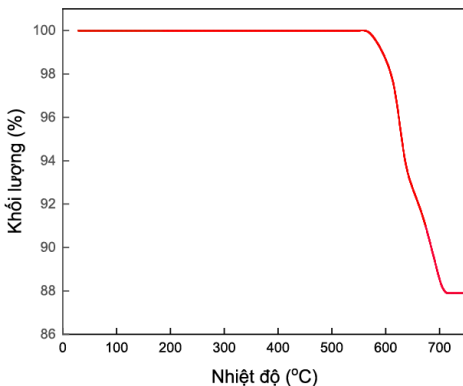
**Hình 4. Hình ảnh SEM của vật liệu Zn-ZIF**



**Hình 5. Phổ EDS của Zn-ZIF sau hoạt hóa**

### 3.3. Độ bền nhiệt của vật liệu Zn-ZIF

Vật liệu Zn-ZIF sau khi hoạt hóa được xác định độ bền nhiệt qua phân tích TGA từ 30 đến 750°C trong dòng khí nitrogen với tốc độ gia nhiệt 10°C min<sup>-1</sup>. Hình 6 cho thấy không có sự giảm khối lượng ở nhiệt độ dưới 550°C, chứng tỏ các phân tử dung môi đã được loại hoàn toàn khỏi vật liệu. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với phân tích EDS, ở đó không có sự hiện diện của nguyên tố oxygen từ các phân tử dung môi, nước hay methanol. Ngoài ra, kết quả này cũng cho biết độ bền nhiệt của vật liệu lên đến 550°C. Sự giảm mạnh khối lượng trong khoảng nhiệt độ từ 550 đến 700°C do sự phân hủy khung sườn của vật liệu Zn-ZIF.

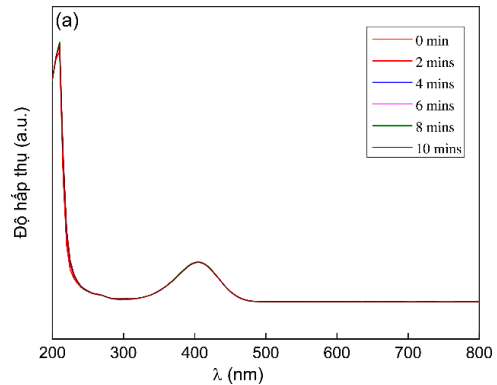


Hình 6. Giải đồ TGA của vật liệu Zn-ZIF đã hoạt hóa

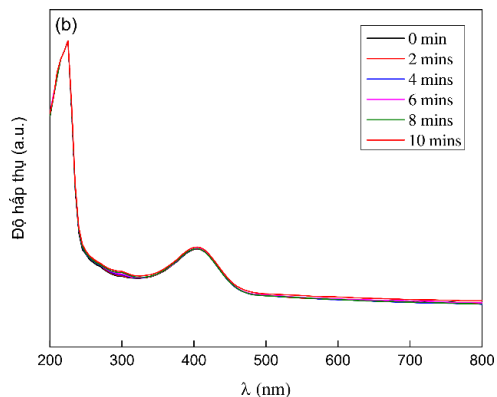
### 3.4. Xúc tác phản ứng khử 4-NP bằng vật liệu Zn-ZIF chưa biến tính

Để thăm dò hoạt tính xúc tác của Zn-ZIF vừa tổng hợp, phản ứng khử chất thải ô nhiễm 4-NP bằng tác nhân khử NaBH<sub>4</sub> được nghiên cứu. Hình 7 trình bày kết quả thí nghiệm đo phổ hấp thụ UV-Vis theo thời gian của phản ứng khử 4-NP. Đầu tiên phổ UV-Vis của 4-NP được đo riêng rẽ cho thấy 4-NP có độ hấp thụ mạnh ở 400 nm. Tiếp đến độ hấp thụ của dung dịch phản ứng khử 4-NP với sự hiện diện của chất khử NaBH<sub>4</sub> được tiến hành đo phổ UV-Vis theo thời gian 0-10 phút, với mỗi lần đo cách nhau 2 phút. Kết quả cho thấy NaBH<sub>4</sub> không khử được 4-NP vì cường độ peak của 4-NP không đổi và đồng thời không xuất hiện peak mới của sự hình thành 4-AP ở λ = 300 nm (Hình 7). Kết quả này là một thuận lợi để kiểm tra hoạt tính xúc tác của vật liệu Zn-ZIF. Sau đó vật liệu Zn-ZIF được cho vào để khảo sát hoạt tính xúc tác phản ứng khử 4-NP với tác nhân khử NaBH<sub>4</sub>. Quy trình được thực hiện tương tự, mẫu dung dịch phản ứng sau mỗi 2 phút được phân tích phổ UV-Vis trong tổng thời gian 10 phút và kết quả được trình bày ở Hình 8. Kết quả

cho thấy vật liệu Zn-ZIF chưa qua biến tính không thể hiện hoạt tính xúc tác. Điều này được giải thích là do tất cả tâm kim loại Zn trong cấu trúc Zn-ZIF đã bão hòa với phối trí tứ diện của cluster ZnN<sub>4</sub> (Liu et al. 2017).



Hình 7. Phổ UV-Vis theo thời gian của phản ứng khử 4-NP không có sự hiện diện của Zn-ZIF



Hình 8. Phổ UV-Vis theo thời gian của phản ứng khử 4-NP có sự hiện diện của Zn-ZIF

## 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu Zn-ZIF theo quy trình hóa học xanh trong dung môi nước, ở nhiệt độ phòng. Vật liệu tạo thành có độ kết tinh cao và độ bền nhiệt lớn. Vật liệu Zn-ZIF chưa qua biến tính không thể hiện hoạt tính xúc tác do tâm kim loại Zn đã bão hòa với phối trí tứ diện trong cluster ZnN<sub>4</sub>. Kết quả từ đề tài có ý nghĩa quan trọng làm cơ sở để thực hiện các nghiên cứu biến tính trên cấu trúc Zn-ZIF để tận dụng ưu điểm về cấu trúc khung sườn kết tinh vững chắc đồng thời nâng cao hoạt tính xúc tác của vật liệu.

## LỜI CẢM ƠN

Đề tài này được tài trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ, Mã số: TSV2022-120.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Chen, B., Zhuxian Y., Yanqiu Z., & Yongde X. (2014). Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(40), 16811-31. <https://doi.org/10.1039/C4TA02984D>.
- Cravillon, J., Roman N., Sergej S., Armin F., Klaus H., & Michael W. (2011). Controlling zeolitic imidazolate framework nano-and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering. *Chemistry of Materials*, 23(8), 2130-41. <https://doi.org/10.1021/cm103571y>.
- Gross, A. F., Elena S., & John J. V. (2012). Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidazolate frameworks. *Dalton transactions*, 41(18), 5458-60. <https://doi.org/10.1039/C2DT30174A>.
- Hasan, Z., & Sung H. J. (2015). Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of hazardous materials*, 283, 329-39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>.
- Hu, Z., Benjamin J. D., & Jing L. (2014). Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5815-40. <https://doi.org/10.1039/C4CS00010B>.
- Huang, X.-C., Yan-Yong L., Jie-Peng Z., & Xiao-Ming C. 2006. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc (II) imidazolates with unusual zeolitic topologies. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 1557-59. <https://doi.org/10.1002/ange.200503778>.
- Jian, M., Bao L., Ruiping L., Jiuhui Q., Huanting W., & Xiwang Z. (2015). Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 with high morphology level at room temperature. *Rsc Advances*, 5(60), 48433-41. <https://doi.org/10.1039/C5RA04033G>.
- Kreno, L. E., Kirsty L., Omar K. F., Mark A., Richard P V. D., & Joseph T. H. (2012). Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chemical reviews*, 112(2), 1105-25. <https://doi.org/10.1021/cr200324t>.
- Li, J-R., Julian S., and Hong-Cai Z. (2012). Metal-organic frameworks for separations. *Chemical reviews*, 112(2), 869-932. <https://doi.org/10.1021/cr200190s>.
- Liu, J., Yajuan W., Peizhou L., Yanli Z., & Ruqiang Z. (2017). Selective H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> separation by metal-organic frameworks based on chemical-physical adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(24), 13249-55. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04465>.
- Liu, J., Lianfen C., Hao C., Jianyong Z., Li Z., & Cheng-Yong S. (2014). Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6011-61. <https://doi.org/10.1039/C4CS00094C>.
- Pan, Y., Yunyang L., Gaofeng Z., Lan Z., & Zhiping L. (2011). Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chemical Communications*, 47(7), 2071-73. <https://doi.org/10.1039/C0CC05002D>.
- Park, K. S., Zheng N., Adrien P. C., Jae Y. C., Rudan H., Fernando J U-R., Hee K. C., Michael O., & Omar M. Y. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186-91. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- Phan, A., Christian J. D., Fernando J. U-R., Carolyn B. K., Michael O., & Omar M. Y. (2009). Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 43(1), 58-67. <https://doi.org/10.1021/ar900116g>.
- Tian, Y-Q., Yu-Ming Z., Zhen-Xia C., Guang-Ning Z., Lin-Hong W., & Dong-Yuan Z. (2007). Design and generation of extended zeolitic metal-organic frameworks (ZMOFs): synthesis and crystal structures of zinc (II) imidazolate polymers with zeolitic topologies. *Chemistry-A European Journal*, 13(15), 4146-54. <https://doi.org/10.1002/chem.200700181>.
- Wang, C-C., Jian-Rong L., Xiu-Liang L., Yan-Qiu Z., & Guangsheng G. (2014). Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks. *Energy & Environmental Science*, 7(9), 2831-67. <https://doi.org/10.1039/C4EE01299B>.
- Zhang, L., & Yun H. H. (2011). Strong effects of higher-valent cations on the structure of the zeolitic Zn (2-methylimidazole) 2 framework (ZIF-8). *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16), 7967-71. <https://doi.org/10.1021/jp200699n>.
- Zhang, T., & Wenbin L. (2014). Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5982-93. <https://doi.org/10.1039/C4CS00103F>.