



Tổng hợp vật liệu ZIF-11- ảnh hưởng của nguồn muối kẽm đến cấu trúc vật liệu Synthesis of ZIF-11- effect of source of zinc salts on the structure

Nguyễn Thị Luỹ¹, Đặng Công Vũ¹, Nguyễn Thị Anh Thư¹, Tưởng Kiều Liên¹, Hoàng Văn Đức^{1*}

¹Khoa Hoá học, Trường ĐHSP, ĐH Huế

*Email: hvanduc@dhsphue.edu.vn

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 25/8/2020

Accepted: 16/11/2020

Keywords:

ZIF-11, synthesis, structure, adsorption, iodine.

ABSTRACT

In this paper, ZIF-11 material was synthesized from benzimidazole and different zinc salt sources at room temperature. The obtained samples were characterized using XRD, SEM, FTIR and TGA measurements. The results showed that the synthesized materials had nano-size, and uniformity with the sharp dodecahedrons structure of ZIF-11. Zinc sources had an influence on the size and nature of the ZIF-11 crystal. The average crystalline size of the nanoparticles calculated by Scherrer equation were 85.5 nm for sample of zinc nitrate, 91.9 nm for sample of zinc chloride and 111.5 nm for sample of zinc acetate. The obtained samples had high thermal stability (> 460 °C). The adsorption capacity of the synthesized materials for iodine from aqueous solution was very high (236 mg/g).

Giới thiệu chung

Vật liệu zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) là một phân lớp đặc biệt của họ vật liệu MOFs, được tạo thành từ các cầu nối hữu cơ imidazole và ion kim loại. Tương tự như zeolite aluminosilicate truyền thống, ZIFs có cấu trúc đa dạng, trong đó các ion M^{2+} đóng vai trò của silic trong khi các anion imidazolate tạo thành các cầu nối tương tự vai trò của oxy trong cấu trúc zeolite với góc M-Im-M khoảng 145° [1]. Với tính xốp cao, khả năng chức năng hoá phong phú cũng như tính ổn định nhiệt và hóa học đặc biệt, vật liệu ZIFs thể hiện tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau [1, 2]. Cho đến nay đã có hàng trăm loại ZIFs khác nhau được công bố [1], trong số đó, ZIF-11 có độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao trong nước cũng như trong dung môi hữu cơ, là một trong hai loại ZIFs hứa hẹn nhất (ZIF-8 và ZIF-11) theo Yaghi và cộng sự [3, 4]. Vì thế,

ZIF-11 đang được quan tâm nghiên cứu ngày càng nhiều, nhất là trong các lĩnh vực tách chất, hấp phụ và xúc tác [5, 6]. ZIF-11 có cấu trúc kiểu RHO được tạo thành từ các ion kẽm và phối tử benzimidazole. Như các vật liệu ZIFs khác, ZIF-11 được tổng hợp chủ yếu bằng phương pháp nhiệt dung môi [7] và phương pháp dung môi ở nhiệt độ phòng [8]. Những nghiên cứu về vật liệu ZIFs trong thời gian qua cho thấy rằng điều kiện tổng hợp như nhiệt độ, tỷ lệ ion kim loại/phối tử, lượng dung môi,... đều có ảnh hưởng đến sự hình thành pha, hình thái, kích thước,... của vật liệu tổng hợp [7]. Tuy vậy, các nghiên cứu về điều kiện tổng hợp ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của vật liệu ZIF-11 vẫn chưa được công bố nhiều.

Nhằm góp phần đánh giá ảnh hưởng của nguồn muối kẽm đến cấu trúc và tính chất của vật liệu ZIF-11, trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả đặc trưng vật

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.013>

liệu ZIF-11 tổng hợp từ 3 nguồn muối khác nhau là zinc acetate, zinc chloride và zinc nitrate. Ngoài ra, khả năng hấp phụ của 3 loại vật liệu cũng được đánh giá bước đầu.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hoá chất

Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Xilong, Trung Quốc, AR > 99%), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Xilong, Trung Quốc, AR, >99%) và $ZnCl_2$ (Xilong, Trung Quốc, AR, > 98%), Benzimidazole (Shanghai, Trung Quốc, AR, 98%), ethanol (Xilong, Trung Quốc, >99,7%) và toluene (Xilong, Trung Quốc).

Tổng hợp vật liệu

Vật liệu ZIF-11 được tổng hợp theo quy trình của M. Hel và cộng sự [4] có sự điều chỉnh, cụ thể như sau: hòa tan 0,6 gam benzimidazole trong 43 mL ethanol, tiếp theo cho 26,5 mL toluen và 0,35 mL dung dịch NH_3 (25 %) vào dung dịch benzimidazole, khuấy hỗn hợp trong 5 phút. Sau đó thêm 0,55 gam $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ vào dung dịch thu được trên rồi tiếp tục khuấy trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Kết tủa được ly tâm, rửa bằng ethanol, sấy khô trong 24 giờ ở 50 °C. Ký hiệu mẫu là ZIF-11-Ac.

Thực hiện tương tự đối với $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,75 g) và $ZnCl_2$ (0,34 g). Ký hiệu các mẫu thu được lần lượt là ZIF-11-Ni và ZIF-11-Cl.

Đặc trưng vật liệu tổng hợp và thử khả năng hấp phụ

Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp: Phổ XRD được ghi trên máy nhiễu xạ Rơnghen VNU-D8 Advance (Bruker, Germany), sử dụng nguồn bức xạ $CuK\alpha$ với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ thay đổi từ 2° đến 50°. Phổ FTIR được ghi trên máy IR-Prestige-21(Shimadzu) sử dụng kỹ thuật ép viên KBr. Ảnh SEM được đo bằng thiết bị SEM JED 2300. Phân tích nhiệt TGA được thực hiện trên máy Setaram Labsys TG (Pháp) trong môi trường khí trơ (Ar).

Khả năng hấp phụ của các vật liệu ZIF-11 tổng hợp được đánh giá qua sự hấp phụ iodine từ dung dịch nước. Quy trình như sau: Cho vào cốc (loại 100 mL) 50 mL dung dịch iodine 100 mg/L, ổn định ở nhiệt độ phòng (25 °C), thêm vào đó 20 mg vật liệu ZIF-11, tiến hành khuấy trong 60 phút, lấy mẫu, ly tâm loại chất hấp phụ và chuẩn độ mẫu bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$

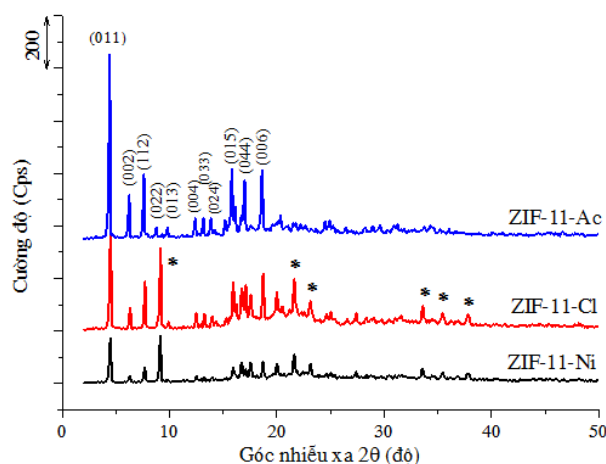
0,01 N (pha từ ống chuẩn) để xác định nồng độ iodine. Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức.

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

trong đó, C_o và C là nồng độ ban đầu và nồng độ sau khi hấp phụ của iodine (mg/L), V là thể tích của dung dịch (mL) và m là khối lượng chất hấp phụ (mg). Chất hấp phụ nghiên cứu là ZIF-11-Ac, ZIF-11-Cl và ZIF-11-Ni.

Kết quả và thảo luận

Các mẫu tổng hợp được đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X và kết quả trình bày ở Hình 1.

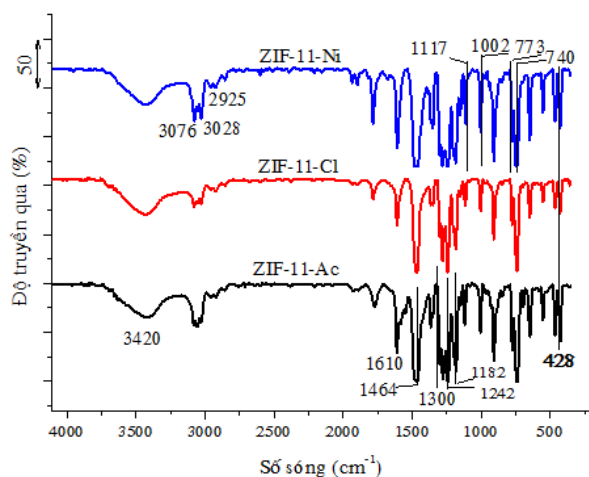


Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu ZIF-11 được tổng hợp từ các muối khác nhau

Từ Hình 1, có thể thấy giản đồ XRD của mẫu tổng hợp với nguồn muối $Zn(Ac)_2$ (ZIF-11-Ac) xuất hiện các peak nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu ZIF-11 ở các góc và mặt nhiễu xạ tương ứng là 4,41° (011); 6,23° (002); 7,59° (112); 8,75° (022); 9,81° (013); 12,39° (004); 13,13° (033); 13,85° (024); 15,17° (015); 15,79° (044) và 18,62° (006) [9] Giản đồ XRD của mẫu này hầu như không thấy xuất hiện peak lạ, chứng tỏ vật liệu tổng hợp có độ tinh khiết cao. Các peak nhiễu xạ đặc trưng có cường độ lớn, đỉnh peak sắc nét thể hiện rằng cấu trúc vật liệu ZIF-11 tổng hợp có bản chất tinh thể cao. Về cơ bản, giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp từ các nguồn muối $ZnCl_2$ (ZIF-11-Cl) và $Zn(NO_3)_2$ (ZIF-11-Ni) cũng xuất hiện các peak đặc trưng cho vật liệu ZIF-11, tuy nhiên, bên cạnh các peak đặc trưng giản đồ của các mẫu này còn xuất hiện một số peak của pha khác (*) (chưa xác định được). Do đó, các mẫu ZIF-11-Cl và ZIF-11-Ni có độ tinh khiết không cao bằng mẫu ZIF-11-Ac. Hơn nữa, cường độ peak nhiễu xạ của các mẫu ZIF-11-Cl và ZIF-11-Ni cũng giảm nên các mẫu này có độ tinh thể không cao. Kích thước tinh thể của các mẫu tổng hợp tính theo phương trình Scherrer [10] dựa vào peak

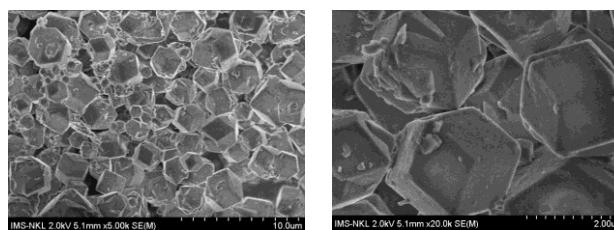
nhiều xạ ứng với mặt (011) lần lượt là 85,5 nm (mẫu ZIF-11-Ni), 91,9 nm (mẫu ZIF-11-Cl) và 111,5 nm (mẫu ZIF-11-Ac). Như vậy, các mẫu tổng hợp đều có kích thước nano và nguồn muối kẽm ảnh hưởng đến cấu trúc vật liệu.

Phổ hồng ngoại (FTIR) (Hình 2) đã được sử dụng để xác định các nhóm chức bề mặt và xem xét sự hình thành cấu trúc của ZIF-11.

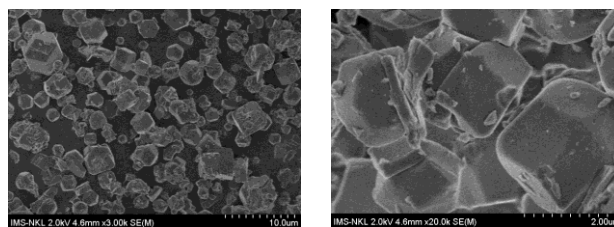


Hình 2: Phổ FTIR của các mẫu ZIF-11-Ac, ZIF-11-Cl và ZIF-11-Ni tổng hợp

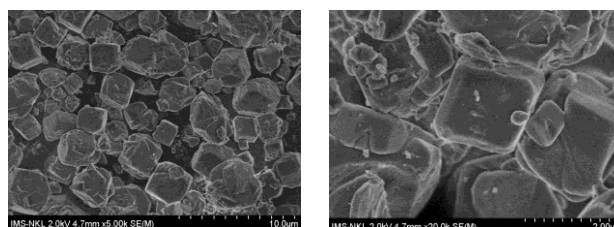
Như thể hiện trong Hình 2, phổ FTIR của các mẫu ZIF-11 tổng hợp từ các nguồn muối kẽm khác nhau đều xuất hiện peak ở số sóng 428 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết Zn–N [11, 12]. Phổ FTIR của các mẫu ZIF-11 cũng xuất hiện các peak trong vùng từ 600 đến 1600 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị và dao động uốn cong của các liên kết trong vòng benzimidazole [12, 13]. Chẳng hạn, các peak ở số sóng 740 cm^{-1} và 1182 cm^{-1} liên quan đến liên kết C – H trong vòng benzene của benzimidazole [6, 12], các peak ở số sóng 773 cm^{-1} , 1002 cm^{-1} và 1300 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn cong của vòng imidazole [6, 13], peak ở số sóng 1117 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn cong của liên kết N – H trong vòng imidazole [6], peak ở số sóng 1242 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C – N [11], peak ở số sóng 1464 cm^{-1} liên quan đến liên kết C = C [12] và peak ở số sóng 1610 cm^{-1} liên quan đến liên kết C – C [13] trong nhân thơm của benzimidazole, peak yếu ở số sóng 2925 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết C – H trong vòng imidazole [13], các peak yếu ở 3028 cm^{-1} và 3076 cm^{-1} liên quan đến liên kết = C – H của nhân thơm [12]. Ngoài ra, các mẫu còn xuất hiện 1 peak từ ở số sóng 3420 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết O – H của nước hấp phụ vật lý [12]. Các phân tích về phổ hồng ngoại cho thấy đã có sự hình thành các liên kết đặc trưng của vật liệu ZIF-11.



(a)



(b)

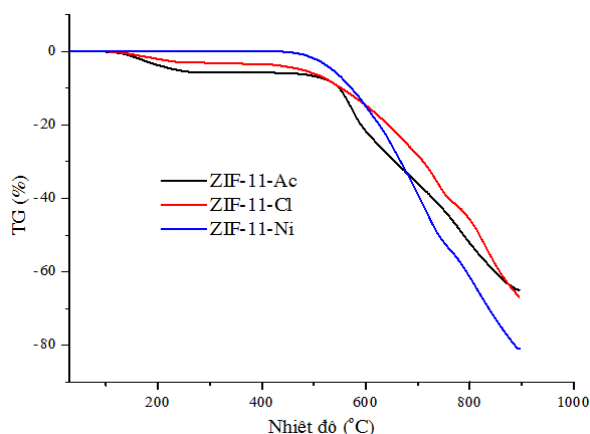


(c)

Hình 3: Ảnh SEM của: a) ZIF-11-Ac b) ZIF-11-Ni; c) ZIF-11-Cl

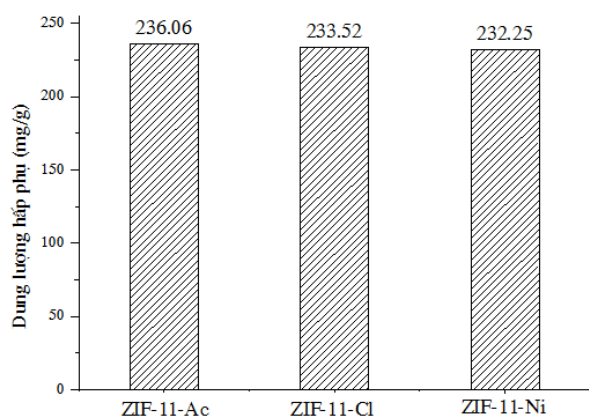
Ảnh SEM của các mẫu trình bày ở Hình 3 cho thấy vật liệu tổng hợp từ muối $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (ZIF-11-Ac) có kích thước đồng đều với các khối cấu trúc đa diện (12 mặt) đặc trưng của ZIF-11 rất rõ ràng và sắc nét [6, 12]. Vật liệu tổng hợp từ muối $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ cũng xuất hiện các khối cấu trúc đa diện đặc trưng của ZIF-11, tuy nhiên các khối này không được sắc nét như mẫu ZIF-11-Ac. Tương tự, mẫu ZIF-11-Cl (từ muối ZnCl_2) cũng xuất hiện các khối đa diện của ZIF-11 nhưng chưa được hoàn thiện như 2 mẫu trước. Như vậy, rõ ràng các nguồn muối sử dụng tổng hợp vật liệu ZIF-11 trong nghiên cứu này ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của vật liệu, phù hợp với kết quả trình bày XRD ở trên.

Phân tích nhiệt (TGA) được sử dụng để đánh giá độ bền nhiệt của các vật liệu tổng hợp. Hình 4 trình bày kết quả phân tích nhiệt của các mẫu ZIF-11-Ac, ZIF-11-Ni và ZIF-11-Cl. Giản đồ phân tích nhiệt của các mẫu ZIF-11-Ac và ZIF-11-Cl có dạng tương tự nhau. Hai mẫu này đều có 2 khoảng giảm khối lượng. Ở khoảng nhiệt độ thấp (<260 $^{\circ}\text{C}$) khối lượng giảm không đáng kể (3–5%), được cho là liên quan đến sự bay hơi của H_2O hấp phụ vật lý hoặc cũng có thể của một số phân tử benzimidazole chưa phản ứng hết.



Hình 4: Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của các mẫu ZIF-11 tổng hợp

Ở khoảng nhiệt độ cao hơn (>460 °C đối với mẫu ZIF-11-Cl và >500 °C đối với mẫu ZIF-11-Ac), các mẫu này đều có sự giảm khối lượng lớn, liên quan đến sự phân huỷ các cầu nối benzimidazole trong vật liệu. Mẫu ZIF-11-Ni chỉ có một bước giảm khối lượng ở khoảng nhiệt độ cao (trên 460 °C), được cho là do sự phân huỷ các phối tử benzimidazole trong tinh thể vật liệu. Như vậy các mẫu ZIF-11 tổng hợp có độ bền nhiệt cao (đến 460 °C) và các mẫu có sự khác nhau về độ bền nhiệt nhưng không đáng kể, có thể liên quan đến bản chất và kích thước của các tinh thể như đã trình bày ở kết quả XRD. Mẫu ZIF-11-Ac có độ tinh khiết cao hơn và kích thước tinh thể lớn hơn nên có độ bền nhiệt cao hơn.



Hình 5: Dung lượng hấp phụ iodine của các mẫu ZIF-11 tổng hợp

Các mẫu ZIF-11 tổng hợp được đánh giá khả năng hấp phụ qua quá trình hấp phụ iodine trong dung dịch nước. Kết quả trình bày ở Hình 5 cho thấy các mẫu ZIF-11 tổng hợp có dung lượng hấp phụ iodine khá cao, đạt 236,06 mg/g đối với vật liệu ZIF-11-Ac, 233,52 mg/g đối với vật liệu ZIF-11-Cl và 232,25 mg/g đối với

vật liệu ZIF-11-Ni. Như vậy, các vật liệu ZIF-11 tổng hợp đều thể hiện khả năng hấp phụ tốt đối với iodine từ dung dịch nước và hầu như không có sự khác nhau đáng kể về khả năng hấp phụ của 3 mẫu vật liệu tổng hợp từ 3 nguồn muối khác nhau. Theo C. Falaise và cộng sự [14], vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs, ZIFs) có độ xốp lớn và kích thước mao quản tương tự kích thước phân tử iodine nên chúng là chất hấp phụ iodine tiềm năng. Kết quả bước đầu này mở ra triển vọng cho hướng nghiên cứu ứng dụng của vật liệu ZIF-11.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu ZIF-11 từ các nguồn muối kẽm khác nhau bằng hệ dung môi ethanol-toluen ở nhiệt độ phòng. Vật liệu tổng hợp có kích thước nano, đồng đều và có độ bền nhiệt cao. Nguồn kẽm có ảnh hưởng đến kích thước tinh thể và bản chất của vật liệu. Vật liệu tổng hợp thể hiện khả năng hấp phụ tốt đối với iodine.

Tài liệu tham khảo

1. Pimentel B. D., Parulkar A., Zhou E-K., Brunelli N. A., and Lively R. P. (2014), *ChemSusChem*, 7 (2014), 1–40.
2. G. Zhong, D. Liu, and J. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018), 1887.
3. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo*, H. K. Chae, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 103 (2006), 10186-10191,
4. M. He, J. Y. Q. Liu, Z. Zhong, and H. Wang, *Dalton Trans.*, 42 (2013), 16608-16613.
5. Ting-Ting Han, Li-Ning Wang, J. H. Potgieter, *Journal of Solid State Chemistry* 282 (2020), 121108.
6. J. Sanchez-Lainez, B. Zornoza, C. Tellez and J. Coronas, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016), 14334-14341.
7. B. Reif, C. Paula, F. Fabisch, M. Hartmann, M. Kaspereit, W. Schwieger, *Micropor. Mesopor. Mater.* 275 (2019), 102-110.
8. B. R. Pimentel, M. L. Jue, E. K. Zhou, R. J. Verploegh, J. Leisen, D. S. Sholl, R. P. Lively, *The Journal of Physical Chemistry C.*, 123 (2019), 12862-12870.
9. F. Hao, Y. Yao, Y. Li, C. Tian, X. Zhang and J. Chen, *RSC Adv.*, 5 (2015), 77527.
10. E. Sohoulí, M. S. Karimi, E. M. Khosrowshahi, M. Rahimi-Nasrabadi, F. Ahmadi, *Measurement*, 165 (2020), 108140.
11. J. M. Lucero, T. J. Self, and M. A. Carreon, *New J. Chem.*, 44 (2020), 3562-3565.

12. G. Khandelwal, N. P. M. J. Raj, and Sang-Jae Kim, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020), <https://doi.org/10.1002/adfm.201910162>
13. J. Cheng, D. Ma, S. Li, W. Qu and D. Wang, *Polymers* 12 (2020), 347.
14. C. Falaise, C. Volkringer, J. Facqueur, T. Bousquet, L. Gasnotb and T. Loiseau, *Chem. Commun.* 49 (2013), 10320.