



## Ảnh hưởng của dung môi đến cấu trúc của vật liệu lai vô cơ – hữu cơ ZIF-11

### Effect of solvents on the structure of inorganic – organic hybrid material ZIF-11

Nguyễn Thị Anh Thu<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Ái Nhung<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Luỹ<sup>1</sup>, Nguyễn Lê Mỹ Linh<sup>1</sup>, Hoàng Văn Đức<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hoá học, Trường ĐHSP – Đại học Huế, 34 Lê Lợi-TP Huế,

<sup>2</sup>Khoa Hoá học, Trường ĐHKH – Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ-TP Huế

\*Email: [hvanduc@hueuni.edu.vn](mailto:hvanduc@hueuni.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 15/5/2021

Accepted: 15/6/2021

Published: 15/10/2021

#### Keywords:

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

#### ABSTRACT

In this paper, ZIF-11 materials were synthesized from benzimidazole (BIm) and zinc acetate in different solvent systems at room temperature. The obtained samples were characterized using XRD, SEM, FTIR and TGA measurements and tested for toluene and iodine adsorption ability. The results show that the synthesized materials had nano-size, and uniformity with the sharp rhombic dodecahedrons structure of ZIF-11. The studied solvent systems almost did not affect the crystal size of the materials, but had a small influence on their thermal stability and the toluene adsorption ability. The samples synthesized in methanol-toluene and ethanol-toluene solvent systems had higher thermal stability than those synthesized in ethanol-xylene and ethanol-benzene solvent systems. The obtained materials had high adsorption ability for toluene. Adsorption capacity reached 303.5 mg/g, 306.1 mg/g, 295.6 mg/g and 279.7 mg/g for the materials synthesized in methanol-toluene, ethanol-toluene, ethanol-xylene and ethanol-benzene solvent systems, respectively. The samples also had high adsorption ability for the iodine from aqueous solution and the studied solvent systems almost did not affect iodine adsorption ability of the materials.

#### Giới thiệu chung

Vật liệu zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) là một họ vật liệu lai giữa vô cơ và hữu cơ, trong đó, các tâm kim loại liên kết với các phối tử imidazole tạo thành các tinh thể xếp với cấu trúc ba chiều mở rộng tương tự cấu trúc mạng zeolite. Điều này dẫn đến khả năng ổn định nhiệt và hoá học cao của vật liệu. Vì thế, ZIFs và vật liệu biến tính từ ZIFs được xem là các vật liệu có tiềm năng lớn và đã được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau [1-3]. Đến nay, đã có hàng chục loại ZIFs được công bố [1], trong đó, ZIF-11 là một

trong những loại ZIFs có tiềm năng ứng dụng lớn theo Yaghi và cộng sự nhờ có độ bền nhiệt và thuỷ nhiệt cao trong nước cũng như trong dung môi hữu cơ [2-4]. ZIF-11 có cấu trúc kiểu RHO được tạo thành từ các ion  $Zn^{2+}$  và phối tử benzimidazole (BIm). Cũng như các loại ZIFs khác, ZIF-11 lúc đầu được tổng hợp chủ yếu bằng phương pháp nhiệt dung môi [5]. Việc tổng hợp ở nhiệt độ cao là một trong những trở ngại lớn trong nghiên cứu ZIF-11. Tuy nhiên, hiện nay, ZIF-11 có thể được tổng hợp thuận lợi hơn bằng phương pháp dung môi ở nhiệt độ phòng [4] hoặc bằng phương pháp có sự hỗ trợ của vi sóng [6],... Vì thế, ZIF-11 ngày càng

nhận được sự quan tâm nhiều hơn của các nhà khoa học.

Để đánh giá ảnh hưởng của các hệ dung môi khác nhau đến cấu trúc và tính chất của vật liệu ZIF-11. Bài báo này trình bày kết quả đặc trưng vật liệu ZIF-11 tổng hợp từ 6 hệ dung môi khác nhau. Bên cạnh đó, khả năng hấp phụ của các vật liệu tổng hợp cũng được đầu tiên được xem xét.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Tổng hợp vật liệu

Vật liệu ZIF-11 được tổng hợp theo quy trình của M. He và cộng sự [4] có sự điều chỉnh, cụ thể như sau: hòa tan 0,60 gam (BIm) trong 43 mL dung môi 1, tiếp theo cho 26,50 mL dung môi 2 và 0,35 mL dung dịch NH<sub>3</sub> (25 %) vào dung dịch BIm, khuấy hỗn hợp trong 5 phút. Sau đó thêm 0,55 gam Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O vào dung dịch thu được ở trên rồi tiếp tục khuấy dung dịch thu được trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Kết tủa được ly tâm, rửa bằng dung môi 1, sấy khô trong 24 giờ ở 80 °C thu được vật liệu ZIF-11.

Trong nghiên cứu này, sáu hệ dung môi đã được khảo sát, trong đó, dung môi 1 lần lượt là methanol và ethanol, dung môi 2 lần lượt là toluene, xylene và benzene. Các mẫu ZIF-11 tổng hợp được ký hiệu theo hệ dung môi sử dụng: Me-To (methanol-toluene), Et-To (ethanol-toluene), Me-Xy (methanol-xylene), Et-Xy (ethanol-xylene), Me-Be (methanol-benzene) và Et-Be (ethanol-benzene).

### Đặc trưng vật liệu và hoạt tính 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<sub>α</sub> với bước sóng  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , góc quét  $2\theta$  thay đổi từ 2° đến 60°. 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).

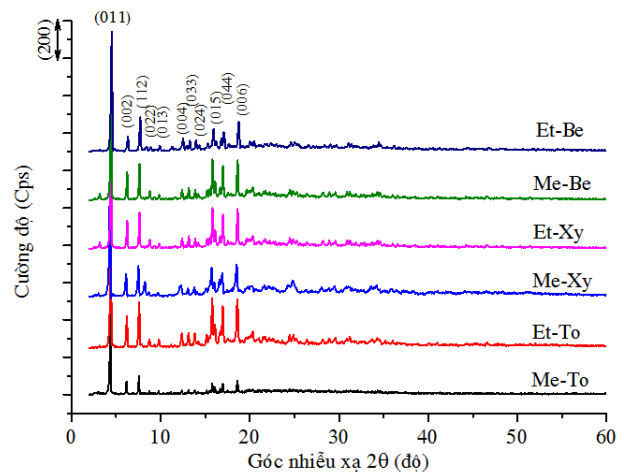
Khả năng hấp phụ của vật liệu tổng hợp được đánh giá qua sự hấp phụ toluene và iodine.

Thí nghiệm hấp phụ toluene được tiến hành ở nhiệt độ phòng (20 °C): Cho 100 mg ZIF-11 vào đĩa petri, sau đó cho vào bình kín dung tích 500 mL có chứa 25 mL toluene, đĩa petri được lấy ra theo thời gian để xác định khối lượng toluene hấp phụ cho đến khi đạt cân bằng.

Thí nghiệm hấp phụ iodine được tiến hành 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 chất hấp phụ, tiến hành khuấy trong 60 phút, lấy mẫu, ly tâm loại chất hấp phụ và chuẩn độ mẫu bằng dung dịch Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01 N (pha từ ống chuẩn) để xác định nồng độ iodine. Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:  $q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}$  (1), trong đó, C<sub>0</sub> và C là nồng độ ban đầu và nồng độ sau khi hấp phụ của dung dịch iodine (mg/L), V là thể tích của dung dịch (mL) và m là khối lượng chất hấp phụ (mg).

## Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau được trình bày ở hình 1.



Hình 1: Giản đồ XRD của vật liệu ZIF-11 được tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau

Có thể thấy giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp đều xuất hiện các peak nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu ZIF-11 ở các góc nhiễu xạ  $2\theta = 4,38^\circ; 6,19^\circ; 7,58^\circ; 8,74^\circ; 9,78^\circ; 12,38^\circ; 13,14^\circ; 13,84^\circ; 15,18^\circ; 15,78^\circ$  và  $18,60^\circ$ , tương ứng với các mặt nhiễu xạ (011), (002), (112), (022), (013), (004), (033), (024), (015), (044) và (006) [7]. Các peak nhiễu xạ đặc trưng đều sắc nét và có cường độ lớn thể hiện cấu trúc vật liệu ZIF-11 tổng hợp có bản chất tinh thể cao. Hầu như không thấy xuất hiện các peak lạ trên giản đồ XRD của các mẫu, chứng tỏ vật liệu tổng hợp có độ tinh khiết cao.

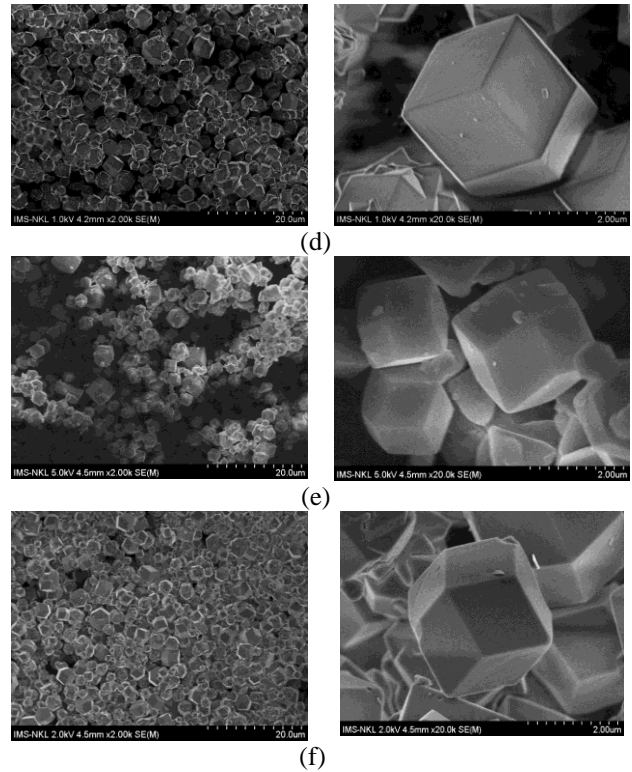
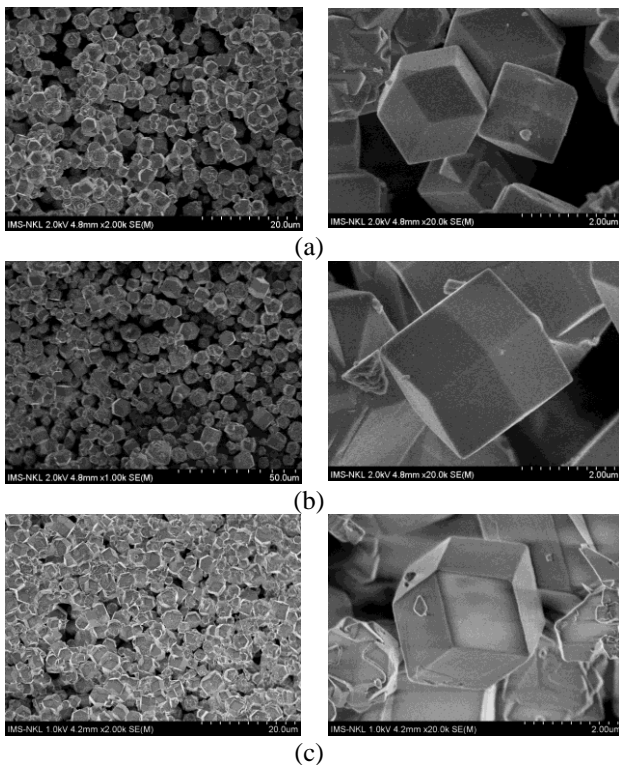
Phương trình Scherrer [3] được sử dụng để tính kích thước hạt vật liệu dựa vào peak nhiễu xạ chính ứng với mặt (011) và kết quả được trình bày ở bảng 1. Từ kết quả này có thể thấy, kích thước hạt của vật liệu ZIF-11 tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau hầu như không khác nhau nhiều, nằm trong khoảng từ 104,2 – 111,6 nm. Như vậy, các mẫu ZIF-11 tổng hợp đều có kích thước

nano và các hệ dung môi khảo sát gần như không ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc vật liệu tổng hợp.

Bảng 1: Kích thước hạt tinh thể của các vật liệu ZIF-11 tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau

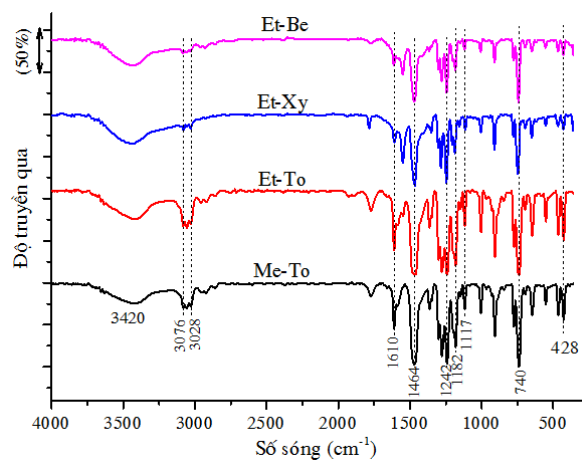
Mẫu	Kích thước hạt (nm)
Me-To	111,5
Et-To	111,5
Me-Xy	107,3
Et-Xy	111,6
Me-Be	111,1
Et-Be	104,2

Hình 2 trình bày ảnh SEM với các độ phóng đại khác nhau của các mẫu vật liệu tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau. Các mẫu vật liệu đều hình thành các khối cấu trúc đa diện 12 mặt hình thoi đặc trưng của ZIF-11 rất rõ ràng và sắc nét, tương tự với kết quả của J. Sanchez-Lainez và cộng sự khi tổng hợp ZIF-11 trong hệ dung môi methanol-toluene [8]. Kích thước hạt vật liệu của các mẫu tổng hợp rất đồng đều. Kết quả này một lần nữa cho thấy rằng các hệ dung môi sử dụng để tổng hợp vật liệu ZIF-11 trong nghiên cứu này hầu như không ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của vật liệu, phù hợp với kết quả XRD đã trình bày ở trên.



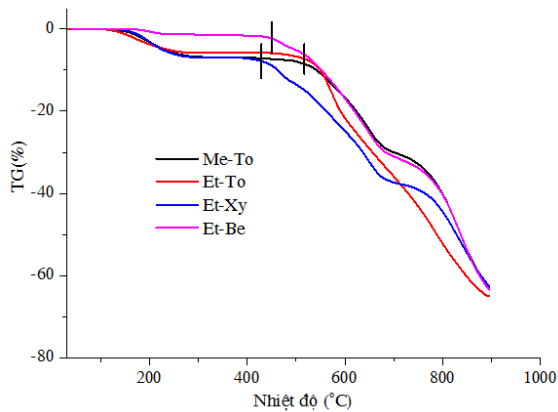
Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu ZIF-11 tổng hợp với các hệ dung môi khác nhau: (a) Methanol-Toluene, (b) Ethanol-Toluene, (c) Methanol-Xylene, (d) Ethanol-Xylene, (e) Methanol-Benzene và (f) Ethanol-Benzene

Để xác định các nhóm chức bề mặt và xem xét sự hình thành cấu trúc của vật liệu ZIF-11 tổng hợp, phổ hồng ngoại (FTIR) đã được sử dụng. (Ở đây tập trung khảo sát phổ FTIR cho các mẫu trong hệ dung môi có ethanol và chỉ đặc trưng một mẫu có methanol để so sánh vì methanol là dung môi thuận lợi và thường được sử dụng hơn trong tổng hợp vật liệu ZIFs nói chung và ZIF-11 nói riêng [4,6,8].



Hình 3: Phổ FTIR của các mẫu ZIF-11 trong các hệ dung môi khác nhau

Hình 3 là phổ FTIR của các mẫu Me-To, Et-To, Et-Xy và Et-Be. Có thể thấy, phổ FTIR của các mẫu ZIF-11 tổng hợp với các hệ dung môi khác nhau đều xuất hiện peak đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết Zn-N ở số sóng  $428\text{ cm}^{-1}$  [6,9]. Phổ FTIR của các mẫu ZIF-11 cũng xuất hiện các peak trong vùng từ  $600$  đến  $1600\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hoá trị và dao động uốn cong của các liên kết trong vòng Blm [9,10]. Các peak ở số sóng  $740\text{ cm}^{-1}$  và  $1182\text{ cm}^{-1}$  liên quan đến liên kết C – H trong vòng benzene của Blm [8,9], peak ở số sóng  $1117\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động uốn cong của liên kết N – H trong vòng imidazole [8], peak ở số sóng  $1242\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết C – N [6], peak liên quan đến liên kết C = C xuất hiện ở số sóng  $1464\text{ cm}^{-1}$  và peak liên quan đến liên kết C – C trong nhân thơm của Blm xuất hiện ở số sóng  $1610\text{ cm}^{-1}$  [9,10], các peak yếu ở  $3028\text{ cm}^{-1}$  và  $3076\text{ cm}^{-1}$  liên quan đến liên kết = C – H của nhân thơm [9]. Ngoài ra, các mẫu còn xuất hiện 1 peak từ ở số sóng  $3420\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết O – H của nước hấp phụ vật lý [9]. Những phân tích về phổ hồng ngoại cũng chỉ ra rằng đã tổng hợp thành công vật liệu ZIF-11 với các hệ dung môi khác nhau. Tuy nhiên, từ phổ FTIR cũng dễ nhận thấy cường độ các peak đặc trưng, nhất là đối với liên kết Zn-N giảm từ các mẫu tổng hợp trong hệ dung môi có toluene sang hệ dung môi có xylene và benzene. Như vậy, có thể dung môi toluene thuận lợi hơn dung môi xylene và benzene trong việc hình thành phức giữa  $\text{Zn}^{2+}$  và phối tử Blm và cũng có thể đây là nguyên nhân làm giảm độ bền nhiệt của vật liệu như được thể hiện ở kết quả TGA.



Hình 4: Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu ZIF-11 tổng hợp với các hệ dung môi khác nhau

Hình 4 trình bày kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) của vật liệu ZIF-11 tổng hợp trong các hệ dung môi methanol-toluene, ethanol-toluene, ethanol-xylene và ethanol-benzene. Giảm đồ TGA của các mẫu ZIF-11 tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau có dạng tương tự nhau. Có thể cho rằng giảm đồ TGA của

mỗi mẫu vật liệu tổng hợp đều có 2 khoảng giảm khối lượng. Ở khoảng nhiệt độ thấp ( $< 270\text{ °C}$ ) khối lượng mẫu giảm không đáng kể ( $< 7\%$ ), được cho là liên quan đến sự bay hơi của  $\text{H}_2\text{O}$  hấp phụ vật lý hoặc cũng có thể của một số phân tử Blm chưa phản ứng hết bám ở bên ngoài. Ở khoảng nhiệt độ cao hơn ( $> 400\text{ °C}$ ), các mẫu đều có sự giảm khối lượng lớn, liên quan đến sự phân huỷ các cầu nối Blm trong vật liệu [6]. Khối lượng giảm trong giai đoạn này của các mẫu khảo sát khá tương đồng, cụ thể, mẫu Me-To giảm  $62,84\%$ , mẫu Et-To giảm  $64,98\%$ , mẫu Et-Xy giảm  $62,72\%$  và mẫu Et-Be giảm  $63,41\%$ . Như vậy, thành phần các mẫu vật liệu ZIF-11 tổng hợp trong các hệ dung môi khảo sát hầu như không khác nhau nhiều.

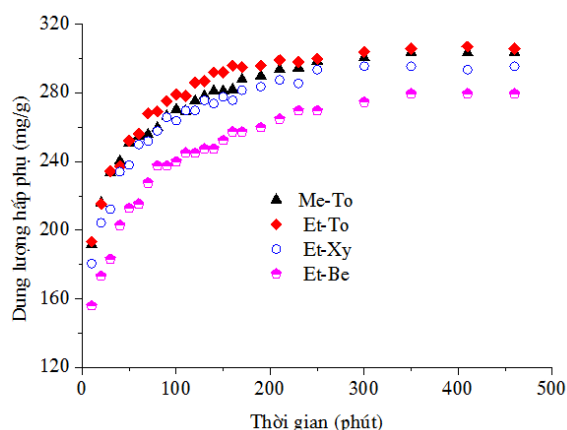
Tuy nhiên, quan sát nhiệt độ phân huỷ ở giai đoạn 2 của các mẫu tổng hợp có thể nhận thấy độ bền nhiệt của các mẫu này có khác nhau. Các mẫu Me-To và Et-To bền nhiệt trên  $500\text{ °C}$ , trong khi mẫu Et-Xy bền nhiệt ở khoảng  $430\text{ °C}$ , còn mẫu Et-Be ở khoảng  $445\text{ °C}$ . Như vậy, các hệ dung môi hầu như không ảnh hưởng đến cấu trúc và thành phần của vật liệu tổng hợp, nhưng có ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của vật liệu, mặc dù không lớn. Mẫu tổng hợp trong các hệ dung môi methanol-toluene và ethanol-toluene có độ bền nhiệt cao hơn trong các hệ dung môi ethanol-xylene và ethanol-benzene.

Theo M. He. Và cộng sự [4], vật liệu ZIF-11 có khả năng hấp phụ tốt toluene nhờ tính linh động của các nhóm phenyl của Blm trong mạng cấu trúc. Vì thế, trong nghiên cứu này toluene được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau. Dung lượng hấp phụ (DLHP) toluene của các mẫu Me-To, Et-To, Et-Xy và Et-Be theo thời gian được trình bày ở hình 5.

Kết quả ở hình 5 cho thấy rằng, quá trình hấp phụ xảy ra nhanh trong khoảng 100 phút đầu (DLHP đạt khoảng 90% DLHP lúc cân bằng) và quá trình hấp phụ đạt cân bằng sau khoảng 300-350 phút. Các mẫu vật liệu ZIF-11 tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau đều thể hiện khả năng hấp phụ toluene cao. DLHP lần lượt đạt  $303,5\text{ mg/g}$ ;  $306,1\text{ mg/g}$ ;  $295,6\text{ mg/g}$  và  $279,7\text{ mg/g}$  đối với các mẫu Me-To, Et-To, Et-Xy và Et-Be. Như vậy, có sự khác biệt nhỏ về DLHP toluene của các mẫu ZIF-11 tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau.

Các mẫu tổng hợp trong hệ dung môi có toluene thể hiện khả năng hấp phụ toluene tốt hơn một chút so với hệ có xylene và hệ có benzene. Điều này cho thấy hệ dung môi có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ toluene của vật liệu tổng hợp mặc dù không lớn.





Hình 5: Dung lượng hấp phụ toluene của vật liệu ZIF-11 tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau

Kết quả đánh giá khả năng hấp phụ iodine của các vật liệu ZIF-11 tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau cho thấy các mẫu ZIF-11 tổng hợp có DLHP iodine khá cao, đạt 237,4 mg/g, 236,1 mg/g, 232,3 mg/g và 234,6 mg/g lần lượt đối với các mẫu Me-To, Et-To, Et-Xy và Et-Be. Như vậy, các mẫu 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 iodine của các mẫu vật liệu tổng hợp trong các hệ dung môi khác nhau. Điều này có thể là do sự tương thích về kích thước phân tử của iodine và kích thước mao quản của vật liệu ZIF-11 như nhận định của C. Falaise và cộng sự [11]. Theo C. Falaise và cộng sự [11], các vật liệu lai hữu cơ vô cơ (MOFs, ZIFs) có độ xốp cao với các hốc lớn nối kết với các cửa sổ nhỏ có kích thước tương đương với kích thước phân tử iodine nên chúng là những vật liệu hấp phụ iodine tiềm năng.

## Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu ZIF-11 trong các hệ dung môi khác nhau ở nhiệt độ phòng, đặc biệt là trong các hệ dung môi methanol-xylene, ethanol-xylene, methanol-benzene và ethanol-benzene. Vật liệu tổng hợp có kích thước nano, đồng đều, có độ bền nhiệt cao và thể hiện khả năng hấp phụ tốt toluene và iodine từ dung dịch nước. Kết quả bước

đầu này mở ra triển vọng cho hướng nghiên cứu ứng dụng của vật liệu ZIF-11.

## Tài liệu tham khảo

1. B. D. Pimentel, A. Parulkar, E-K. Zhou, N. A. Brunelli, and R. P. Lively, *ChemSusChem* 7 (2014) 1–40. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402647>.
2. 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. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
3. E. Sohoul, M. S. Karimi, E. M. Khosrowshahi, M. Rahimi-Nasrabadi, F. Ahmadi, *Measurement*, 165 (2020), 108140. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108140>
4. M. He, J. Y. Q. Liu, Z. Zhong, and H. Wang, *Dalton Trans*, 42 (2013), 16608-16613. <https://doi.org/10.1039/C3DT52103F>
5. B. Reif, C. Paula, F. Fabisch, M. Hartmann, M. Kaspereit, W. Schwieger, *Micropor. Mesopor. Mater.* 275 (2019) 102-110. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.019>
6. J. M. Lucero, T. J. Self, and M. A. Carreon, *New J. Chem.* 44 (2020) 3562-3565. <https://doi.org/10.1039/C9NJ04589A>
7. F. Hao, Y. Yao, Y. Li, C. Tian, X. Zhang and J. Chen, *RSC Adv.* 5 (2015) 77527. <https://doi.org/10.1039/C5RA15249F>
8. J. Sanchez-Lainez, B. Zornoza, C. Tellez and J. Coronas, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 14334-14341. <https://doi.org/10.1039/C6TA06438H>
9. G. Khandelwal, N. P. M. J. Raj, and Sang-Jae Kim, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1-8 pages <https://doi.org/10.1002/adfm.201910162>
10. J. Cheng, D. Ma, S. Li, W. Qu and D. Wang, *Polymers* 12 (2020) 347. <https://doi.org/10.3390/polym12020347>.
11. C. Falaise, C. Volkringer, J. Facqueur, T. Bousquet, L. Gasnotb and T. Loiseau, *Chem. Commun.* 49 (2013) 10320. <https://doi.org/10.1039/C3CC43728K>