

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ KIM LOẠI CHỨA ZIRCONIUM VỚI KHUYẾT TẬT MẠNG TINH THỂ

SYNTHESIS OF METAL ORGANIC FRAMEWORKS MATERIALS CONTAINING ZIRCONIUM WITH DEFLECTIONS IN FRAMEWORKS

Nguyễn Đức Hải¹, Vũ Minh Tân¹,
Đặng Hữu Cảnh², Nguyễn Đình Tuyển^{2,*}

TÓM TẮT

Vật liệu khung hữu cơ kim loại chứa Zirconium gồm UiO-66-Zr, UiO-66@Ti và UiO-66-NH₂ được biến tính bằng axit benzoic (modulators) và axit HCl làm gây đứt khuyết thiếu một số các cầu nối hữu cơ (missing linkers) cũng như thay thế đồng hình các ion Zr bởi ion Titan tạo các khuyết tật trong mạng tinh thể đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt dưới áp suất thường. Các đặc trưng vật liệu nhận được từ một số kỹ thuật phân tích hiện đại như: Đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N₂ (BET), phổ hồng ngoại (IR), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phân tích nhiệt (TGA) đã xác nhận sự tồn tại của các khuyết tật (defects) trong mạng lưới tinh thể UiO-66 và các dẫn xuất Zr-UiO-66@Ti và UiO-66-NH₂ làm thay đổi cấu trúc vật liệu mà chính những khuyết tật này có vai trò quan trọng làm tăng dung lượng hấp phụ, độ chọn lọc và hoạt tính xúc tác của vật liệu. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N₂ (BET) cho thấy vật liệu Zr-UiO-66, Zr-UiO-66 (defect), Zr-UiO-66@Ti và UiO-66-NH₂ đều có bề mặt riêng cao lần lượt là 597,38m²/g, 781,17m²/g, 766,98m²/g và 606,25m²/g.

Từ khóa: Khuyết tật, UiO-66, UiO-66@Ti, UiO-66-NH₂.

ABSTRACT

Defected Metal organic frameworks materials containing zirconium Zr (UiO-66, UiO-66@Ti and UiO-66-NH₂) have been successfully hydrothermal synthesized by using benzoic acid as modulators also by incorporated Titanium ions in to frame-works at atmospheric pressure. The products were characterized by modern analysis techniques such as: BET, IR, EDX, TGA and XRD. Obtained results showed out deflections were created in materials frameworks which would play an important role for enhance absorption capacity and catalytic activities of these modified materials. From N₂ adsorption (BET) shows that Zr-UiO-66, Zr-UiO-66 defect, Zr-UiO-66@Ti and UiO-66-NH₂ with high surface area 597.38m²/g, 781.17m²/g, 766.98m²/g và 606.25m²/g.

Keywords: Defections, modulators, UiO-66, UiO-66@Ti, UiO-66-NH₂.

¹Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam

*Email: tuyennvdvast@gmail.com

Ngày nhận bài: 11/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 04/04/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu khung hữu cơ - kim loại (MOFs) có cấu trúc mạng không gian đa chiều được tạo nên từ các nút kim loại

hoặc oxit kim loại và được kết nối bằng các phối tử hữu cơ đa chức thành khung mạng, tạo ra những khoảng trống lớn bên trong, được thông ra ngoài bằng những cửa sổ có kích thước nano đều đặn [5]. Vật liệu MOFs với diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc tinh thể [2-9]. Tuy nhiên, hầu hết các tinh thể vật liệu MOFs thể hiện một số hạn chế vì các lỗ mao quản nhỏ (micropore) cản trở sự di chuyển của các phân tử lớn trong các kênh mao quản, do đó hạn chế các ứng dụng thực tế của vật liệu trong xúc tác dị thể, hấp thụ, phân tách khí cũng như chế tạo cảm biến. Trên thực tế đường kính mao quản MOFs có thể giãn rộng bằng cách chọn các linker hữu cơ dài hơn. Tuy nhiên các vật liệu MOFs mao quản lớn thường kém bền thủy nhiệt và có giá thành cao [1]. Vấn đề rất quan trọng trong tổng hợp MOFs là làm tăng độ rộng mao quản thuận lợi hơn mà vẫn giữ được độ bền của vật liệu. Theo hướng đó gần đây các nghiên cứu tổng hợp MOFs biến tính bằng cách tạo các khuyết tật khung mạng vật liệu. Các khuyết tật tạo thành không những làm tăng độ rộng mao quản mà còn tạo ra các tâm hoạt tính đặc biệt của vật liệu. Một số phương pháp tạo các khuyết tật mạng lưới MOFs như sử dụng trực tiếp các phân tử modul hóa các liên kết phối trí trong mạng như các axit acetic, trifluobenzoic, oxalic, benzoic [3]... hoặc sử dụng các chất hoạt động bề mặt CTABr, P123 tạo cấu trúc meso cho vật liệu UiO-66 để hấp phụ asen V trong nước như công bố của chúng tôi gần đây [1].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ - kim loại chứa Zr (UiO-66, UiO-66@Ti và UiO-66-NH₂) được tạo các khuyết tật mạng lưới tinh thể bằng axit benzoic như là chất modulator và thay thế từng phần ion kim loại Zr bởi ion Ti hoặc đưa thêm nhóm nhạy quang -NH₂ nhằm tăng dung lượng và tốc độ hấp phụ cũng như hoạt tính quang xúc tác của vật liệu định hướng làm vật liệu quang xúc tác xử lý các dạng asen và kim loại nặng trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Trong nghiên cứu này sử dụng các hóa chất: ZrCl₄ (Acros, 98%), H₂BDC (Sigma Aldrich, 99,5%), DMF (Trung Quốc, 99,5%), tetra butyl orthotitanate - TiOB (Merck, 98%),

HCl (Trung Quốc, 36,5%), etanol (kỹ thuật), toluene (Trung Quốc, 99,5%), C_6H_5COOH (Anh), $H_2BDC-NH_2$ (Mỹ, 99%).

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp Zr-UiO-66 không khuyết tật

Cho từ từ 4,66g $ZrCl_4$, 3,32g H_2BDC vào 250ml DMF, khuấy đều trong 30 phút. Cho thêm 3,2ml HCl, khuấy đều trong 30 phút. Cho dung dịch trên vào bình cầu, thực hiện phản ứng ở $120^\circ C$ trong 24 giờ. Sau phản ứng để nguội tới nhiệt độ phòng, lọc hút chân không thu lấy sản phẩm rắn màu trắng. Lọc rửa nhiều lần với DMF và etanol để làm sạch sản phẩm, sấy khô trong tủ sấy ở $120^\circ C$ trong 24 giờ. Ký hiệu L1-0.

2.2.2. Tổng hợp Zr-UiO-66 có khuyết tật mạng lưới

Cho từ từ 4,66g $ZrCl_4$, 3,32g H_2BDC vào 250ml DMF, khuấy đều trong 30 phút. Cho thêm 3,2ml HCl, khuấy đều trong 30 phút. Cho vào dung dịch 4,48g Axit benzoic khuấy đều trong 10 phút. Cho dung dịch trên vào bình cầu, thực hiện phản ứng ở $120^\circ C$ trong 24 giờ. Sau phản ứng để nguội tới nhiệt độ phòng, lọc hút chân không thu lấy sản phẩm rắn màu trắng. Lọc rửa nhiều lần với DMF và etanol để làm sạch sản phẩm, sấy khô trong tủ sấy ở $120^\circ C$ trong 24 giờ. Ký hiệu L1.

2.2.3. Tổng hợp Zr-UiO-66@Ti

Cho 3g Zr-UiO-66 (L1) vào 300ml toluen, siêu âm trong 1 giờ. Cho hỗn hợp vào bình cầu 2 cổ nhám, lắp sinh hàn hồi lưu và bọc cát ổn nhiệt, khuấy đều ở 500 vòng/phút. Sau đó đưa 3,255ml TiOB trong 15ml toluen lắc đều, rồi cho từ từ hỗn hợp vào trong bình cầu, khuấy đều trong 1 giờ. Gia nhiệt và thực hiện phản ứng ở $100^\circ C$ trong 24h. Sau thời gian phản ứng để nguội đến nhiệt độ phòng, lọc hút chân không lấy sản phẩm rắn và rửa nhiều lần bằng toluen, sấy khô trong tủ sấy ở $120^\circ C$ trong 24 giờ. Ký hiệu L3.

2.2.4. Tổng hợp Zr-UiO-66-NH₂

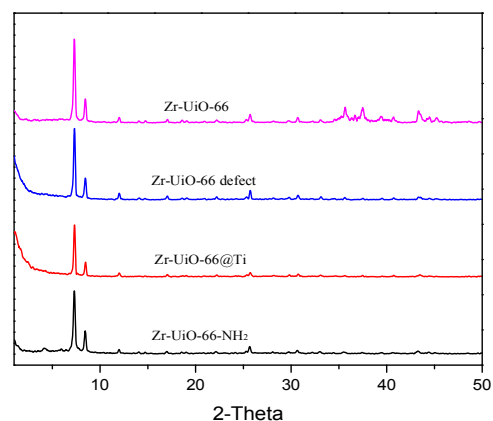
Cho 1,43g $ZrCl_4$, 1,098g $H_2BDC-NH_2$ vào 120ml DMF, khuấy đều trong 15 phút, tốc độ khuấy 500 vòng/phút. Cho hỗn hợp vào bình Teflon, thêm 30ml dung dịch DMF, khuấy đều, gia nhiệt hỗn hợp ở $80^\circ C$ trong 8 giờ. Sau 8 giờ, gia nhiệt hỗn hợp ở $120^\circ C$ trong 24 giờ. Sau 24 giờ phản ứng, để nguội tới nhiệt độ phòng, lọc hút chân không tách lấy phần sản phẩm kết tinh. Sấy khô sản phẩm trong tủ sấy ở $120^\circ C$ trong 24 giờ. Ký hiệu là L0.

2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

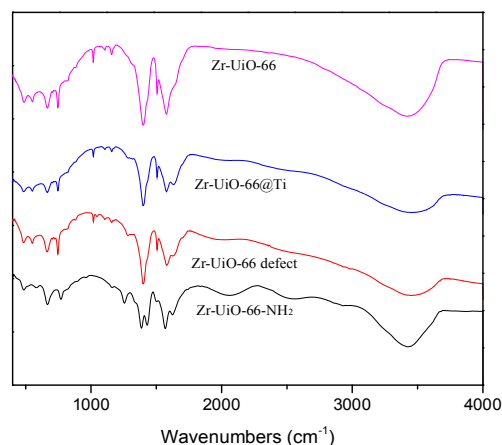
Vật liệu được đặc trưng thông qua phổ hồng ngoại (IR) đo trên máy Impact-410 (Đức) tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ được đo trên máy Shimadzu XRD-6100 với tia phát xạ $CuK\alpha$ có bước sóng $\lambda = 1.5417\text{Å}$ tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được đo trên máy Jeol-JMS 6490 tại Viện Khoa học Vật liệu. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 (BET) đo tại Bộ môn Hóa Lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Phương pháp phân tích nhiệt (TGA) được đo tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích XRD ở hình 1 cho thấy rõ các peak của UiO-66 tại các góc $2\theta = 7,34^\circ; 8,48^\circ$ hoàn toàn phù hợp với các công trình công bố [5]. Mặt khác phổ XRD của mẫu L3 xuất hiện vùng nhiễu xạ tại góc nhỏ $<1^\circ$ thể hiện cấu trúc mao quản trung bình của vật liệu. Như vậy có thể nhận xét rằng khi đưa Ti kích thước nhỏ thay thế một phần Zr kích thước gấp đôi trong mạng lưới sẽ hình thành các không gian trống - pha meso cùng với pha tinh thể micro UiO-66. Các pic đặc trưng của H_2BDC tại góc $17,4^\circ, 25,4^\circ, 28,1^\circ$ gần như không xuất hiện chứng tỏ vật liệu đã được rửa sạch H_2BDC còn dư. Quan sát phổ XRD của mẫu L0 ở hình 1 cho thấy rất rõ các nhóm pic đặc trưng của vật liệu. Đó là các pic nhiễu xạ ở góc $2\theta \sim 7,5^\circ, 8,5^\circ, 12^\circ, 25,8^\circ$. Nhận thấy các pic có nhiễu xạ sắc nhọn và rõ ràng với cường độ cao ở vùng $2\theta \sim 7,5^\circ, 8,5^\circ$ đây là vùng đặc trưng cho vật liệu Zr-UiO-66- NH_2 . Cường độ pic của mẫu L1-0 cao và nhọn hơn so với các vật liệu còn lại, chứng tỏ sự tham gia của axit benzoic trong quá trình tổng hợp đã tạo ra các khuyết tật làm thay đổi cấu trúc tinh thể của UiO-66.



Hình 1. Phổ XRD của các vật liệu UiO-66



Hình 2. Phổ IR của các mẫu UiO-66

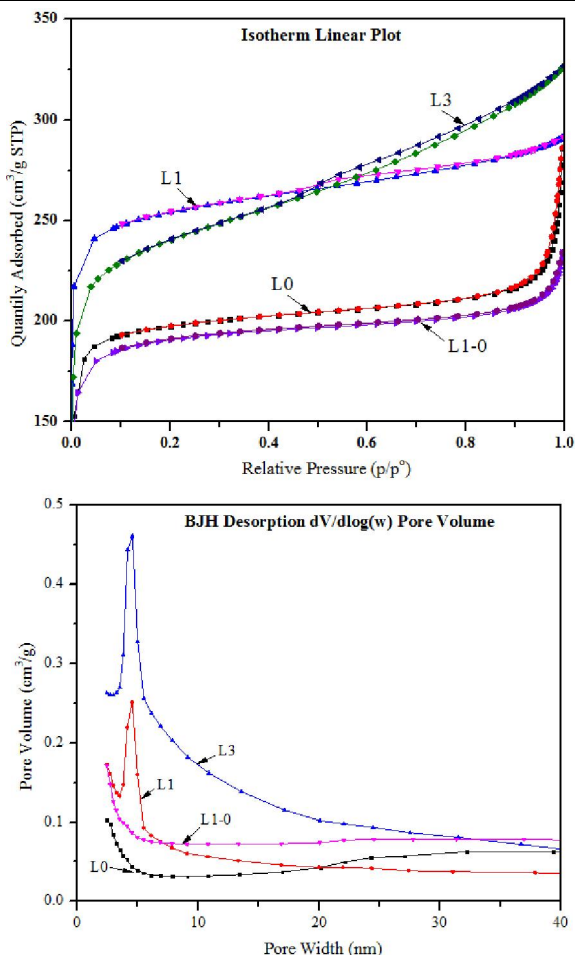
Trên phổ IR (hình 2) các pic 1500 và 1400cm^{-1} đặc trưng cho liên kết $C=O$ và $C-O$ của nhóm cacboxylat của linker BDC. Pic có giá trị 1500cm^{-1} đặc trưng cho liên kết $C=C$ trong vòng thơm của linker BDC. Các pic có giá trị tại $800-400\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết $Zr-O$ và $Ti-O$. Pic hấp thụ ở

tần số 3423cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm NH_2 , so với phổ hồng ngoại của mẫu Zr-UiO-66 ở đây đã có sự xuất hiện tần số đặc trưng của nhóm NH_2 .

Các thông số về đặc trưng về đường cong hấp phụ/nhả hấp phụ nito và đường cong phân bố mao quản của các mẫu trên hình 3, bảng 1 cho thấy đối với mẫu L3 tồn tại vòng trễ dạng IV ở từ khoảng giá trị $p/p^0 = 0,5$ đặc trưng cho cấu trúc mao quản trung bình của vật liệu, trong khi đó mẫu L1-0 và L0 xuất hiện vòng trễ dạng I đặc trưng cho cấu trúc vi mao quản. Diện tích bề mặt riêng của mẫu Zr-UiO-66 nhỏ hơn so với các mẫu còn lại, chứng tỏ các khuyết tật tạo thành đã làm tăng diện tích bề mặt riêng của các vật liệu. Các vật liệu L1, L3 và L0 có cấu trúc xốp hơn so với vật liệu L1-0 do vai trò của chất tạo khuyết tật đã làm tăng diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ của các vật liệu.

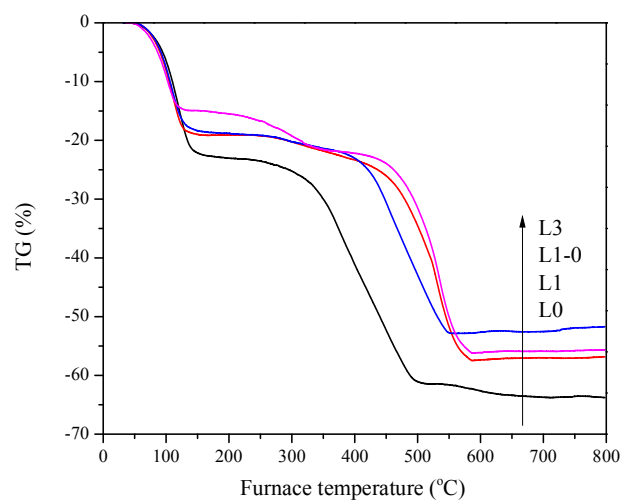
Bảng 1. Bảng thông số đặc trưng cấu trúc (BET) của các mẫu vật liệu

Mẫu	Zr ⁴⁺ /H ₂ BDC/HCl/C ₆ H ₅ COOH /TiOB/H ₂ BDC-NH ₂	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _p (nm)
Zr-UiO-66 (L1-0)	1:1:2:0:0	597,38	0,08	8,6
Zr-UiO-66 defect (L1)	1:1:2:2:0	781,17	0,09	4,9
Zr-UiO-66@Ti (L3)	1:1:2:2:1,25:0	766,98	0,21	5,4
Zr-UiO-66-NH ₂ (L0)	1:0:0:0:1,5	606,25	0,16	14,3



Hình 3. Phổ BET của các mẫu UiO-66

Từ giản đồ TGA (hình 4) của các vật liệu ta thấy các vật liệu đều có độ bền nhiệt rất cao ở khoảng trên 500°C . Các khuyết tật có trong khung mạng của các mẫu L0, L1 và L3 tuy đã làm tăng cấu trúc xốp của vật liệu, nhưng đồng thời còn làm giảm độ bền nhiệt của các vật liệu do cấu trúc khung mạng vững chắc ban đầu khi chưa tạo khuyết tật đã bị phá vỡ. Kết quả phổ TGA chỉ ra rằng ở khoảng nhiệt độ trên 80°C các vật liệu bắt đầu sự phân hủy của các phân tử nước, tiếp đó ở trên 250°C bắt đầu sự phá hủy của liên kết Zr-O, Ti-O và các khung hữu cơ, dẫn đến sự giảm mạnh về khối lượng. Nhiệt độ đạt ngưỡng 500°C , các vật liệu bắt đầu bị phá hủy hoàn toàn. Ảnh hưởng của các khuyết tật bề mặt đến độ bền nhiệt của các vật liệu được thể hiện qua độ bền của mẫu không tạo khuyết tật L1-0 ở nhiệt độ khoảng 600°C , trong khi các mẫu có chứa khuyết tật có độ bền nhiệt kém hơn, đặc biệt mẫu L0 chỉ khoảng 500°C .



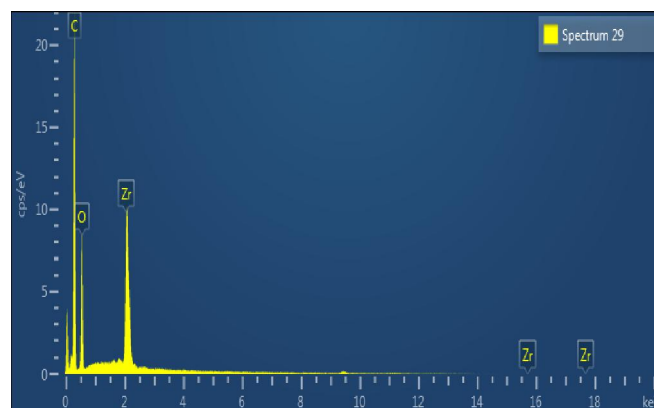
Hình 4. Phổ TGA của các mẫu UiO-66

Bảng 2. Kết quả phân tích EDX mẫu Zr-UiO-66

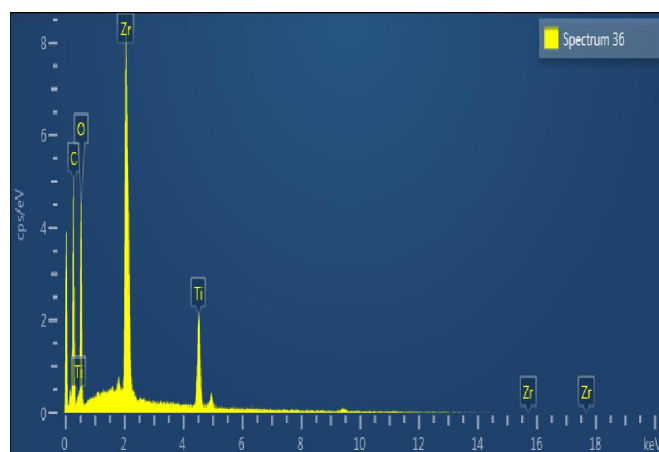
Nguyên tố	C	O	Zr
Khối lượng (%)	60,00	29,43	10,56

Bảng 3. Kết quả phân tích EDX mẫu Zr-UiO-66@Ti

Thành phần	C	O	Zr	Ti
Khối lượng (%)	39,93	32,32	19,54	8,21



Hình 5. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của Zr-UiO-66



Hình 6. Phổ tán xạ năng lượng X (EDX) của Zr-UiO-66@Ti

Từ kết quả phân tích mẫu EDX (bảng 1, 2 và hình 5, 6) nhận thấy ở mẫu L8 (Zr-UiO-66@Ti) xuất hiện Ti trong thành phần còn ở mẫu L6 (Zr-UiO-66) thì không. Vậy chúng tôi đã đưa được thành công Ti vào trong mẫu tổng hợp và sự thay thế các cluster chứa Zr bởi ion Titanium trong khung mạng đã tạo các khuyết tật và làm tăng độ xốp của vật liệu MOFs.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu khung hữu cơ kim loại chứa Zr (Zr-UiO-66, Zr-UiO-66, Zr-UiO-66@Ti và Zr-UiO-66-NH₂) được biến tính tạo khuyết tật khung mạng tinh thể (defects) bằng axit benzoic (modulators) và gắn ion Titanium bằng phương pháp thủy nhiệt ở áp suất thường. Vật liệu thu được có diện tích bề mặt riêng cao 597,38m²/g, 781,17m²/g, 766,98m²/g và 606,25m²/g. Các đặc trưng mẫu vật liệu thể hiện sự tồn tại của các khuyết tật trong mạng tinh thể làm biến đổi cấu trúc vật liệu, tăng độ xốp và đường kính mao quản trung bình. Các khuyết tật đóng vai trò các tâm hoạt tính cao trong hấp phụ và quang xúc tác. Các kết quả nghiên cứu hấp phụ và quang xúc tác của vật liệu ứng dụng để xử lý các dạng asen và kim loại nặng gây ô nhiễm môi trường nước sẽ được trình bày ở các công bố tiếp theo của chúng tôi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Đình Tuyển, Bùi Văn Vượng, Nguyễn Thượng Tài, Phạm Thái Hùng, Nguyễn Đình Chung, Trần Quang Hưng, Trịnh Văn Tuyên, Phan Đỗ Hùng, Đỗ Thị Linh, Nguyễn Đức Hải, Đinh Thị Ngọc, 2016. *Tổng hợp và biến tính vật liệu khung hữu cơ - kim loại cấu trúc đa mao quản meso-Ti@Zr-UiO-66 để hấp phụ asen trong nước*. Tạp chí Hóa học, 6e2 54, Tr. 23-27.
- [2]. Keke Wang, Caifeng Li, Yuxin Liang, Tongtong Han, Hongliang Huang, Qingyuan Yang, Dahuan Liu, Chongli Zhong, 2016. *Rational Construction of Defects in a Metal-Organic Framework for Highly Efficient Adsorption and Separation of Dyes*. Chemical Engineering Journal, Volume 289, pages 486-493.
- [3]. Bing Li, Xiangyang Zhu, Kaili Hu, Yongsheng Li, Jianfang Feng, Jianlin Shi, Jinlou Gu, 2016. *Defect creation in metal-organic frameworks for rapid and controllable decontamination of roxarsone from aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials, 302, 57-64.

[4]. Bai-Cheng Luo, Quan Tang, Li-Yong Yuan, Zhi-Fang Chai, Wei-Qun Shi, 2016. *U(VI) capture from aqueous solution by highly porous and stable MOFs: UiO-66 and its amine derivative*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Volume 307, Issue 1, pp 269-276.

[5]. C. Wang, X. Liu, J. Paul Chen & K. Li, 2015. *Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66*. Scientific Reports, 5:16613.

[6]. H. Wu, Q. Gong, D. H. Olson and J. Li, 2012. *Commensurate Adsorption of Hydrocarbons and Alcohols in Microporous Metal Organic Frameworks*. Chem. Rev. 112 836-868.

[7]. Kai Liu, Yanxin Gao, Jing Liu, Yifan Wen, Yingcan Zhao, Kunyang Zhang, and Gang Yu, 2016. *Photoreactivity of Metal-Organic Frameworks in Aqueous Solutions: Metal Dependence of Reactive Oxygen Species Production Environ. Sci. Technol.* 50 (7) 3634-3640.

[8]. Choong, Thomas S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Gregory Koay, F. L., and Azni, I., 2007. *Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview*. Desalination 217(1), 139-166.

[9]. Vermoortele F., Vandichel M., Van de Voorde B., Ameloot R., Waroquier M., Van Speybroeck V., De Vos D. E., 2012. *Electronic Effects of Linker Substitution on Lewis Acid Catalysis with Metal-Organic Frameworks*. Angewandte Chemie International Edition, 51 (20), pp.4887-4890.