

TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU Fe-ZIF-11

HỒ THỊ THANH THUYẾT, HÀ THỊ NHƯ Ý
HOÀNG VĂN ĐỨC, NGUYỄN THỊ ANH THU*
Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế
*Email: nguyenthianhthu@dhsphue.edu.vn

Tóm tắt: Trong bài báo này, vật liệu Fe-ZIF-11 được tổng hợp từ zinc acetate, iron(III) chloride và benzimidazole ở nhiệt độ phòng. Vật liệu tổng hợp được đặc trưng cấu trúc và tính chất bằng các phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FTIR) và hiển vi điện tử quét (SEM). Vật liệu tổng hợp cũng được thăm dò khả năng hấp phụ. Kết quả cho thấy vật liệu Fe-ZIF-11 tổng hợp là những tinh thể đa diện đồng đều, kích thước tinh thể cỡ µm. Ion iron đã được phân tán vào cấu trúc của vật liệu. Vật liệu Fe-ZIF-11 cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ rhodamine B so với ZIF-11. Dung lượng hấp phụ RhB của Fe-ZIF-11 tăng hơn 2,2 lần so với ZIF-11.

Từ khoá: Fe-ZIF-11, hấp phụ, rhodamine B.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu khung hữu cơ kim loại có cấu trúc tương tự zeolite (ZIFs) là loại vật liệu có độ xốp cao, khả năng chức năng hoá linh hoạt cũng như tính ổn định nhiệt và hóa học đặc biệt nên đã thể hiện tiềm năng ứng dụng phong phú trong nhiều lĩnh vực khác nhau như hấp phụ, tách chất, xúc tác và điện hoá [1-3]... Trong số các loại vật liệu ZIFs đã được công bố, ZIF-11 đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học nhờ có độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao. Đến nay, đã có nhiều công trình liên quan đến ZIF-11 được công bố [4-6]. Tuy nhiên, đa số các công bố đều liên quan trực tiếp đến tổng hợp và ứng dụng của ZIF-11, chưa có nhiều công bố về biến tính vật liệu ZIF-11.

Quan tâm đến vật liệu ZIF-11, bằng cách sử dụng các nguồn muối zinc khác nhau, chúng tôi cũng đã tổng hợp thành công vật liệu ZIF-11 ở nhiệt độ phòng [7]. Tiếp theo hướng nghiên cứu đó, bài báo này trình bày kết quả tổng hợp và đặc trưng vật liệu Fe-ZIF-11. Bên cạnh đó, khả năng hấp phụ của vật liệu tổng hợp cũng được đánh giá sơ bộ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Merck), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Shanghai, Trung Quốc), benzimidazole (Shanghai, Trung Quốc, AR, > 98%, ethanol (Xilong, Trung Quốc), dung dịch NH_3 25% (Xilong, Trung Quốc), toluene ((Xilong, Trung Quốc), rhodamine B (Merck).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu Fe-ZIF-11 được tổng hợp dựa trên quy trình tổng hợp ZIF-11 mà nhóm nghiên cứu chúng tôi đã công bố [7] và có sự điều chỉnh, cụ thể như sau: hòa tan 0,6 gam

benzimidazole trong 43 mL ethanol, tiếp theo cho 26,5 mL toluene và 0,35 mL dung dịch NH_3 (25 %) vào dung dịch benzimidazole, khuấy hỗn hợp trong 5 phút. Sau đó thêm 0,385 gam $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 0,203 gam $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào dung dịch vừa thu được, tiếp tục khuấy trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Kết tủa được ly tâm, rửa bằng ethanol, sấy khô qua đêm ở 80 °C, thu được vật liệu Fe-ZIF-11.

Vật liệu ZIF-11 cũng được tổng hợp theo quy trình trên để so sánh nhưng không sử dụng $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2.3. Đặc trưng vật liệu tổng hợp và thử hoạt tính hấp phụ

Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp: Phổ XRD được ghi trên máy nhiễu xạ Ronghen VNU-D8 Advance (Bruker, Germany), sử dụng nguồn bức xạ $\text{CuK}\alpha$ với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ thay đổi từ 2 – 40°; phổ FTIR trong phạm vi 400 – 4000 cm^{-1} được ghi trên máy IR-Prestige-21(Shimadzu) sử dụng kỹ thuật ép viên KBr; ảnh SEM ở các độ phóng đại khác nhau được đo bằng thiết bị SEM JED 2300 và phổ EDX được đo trên máy SEM JED 2300.

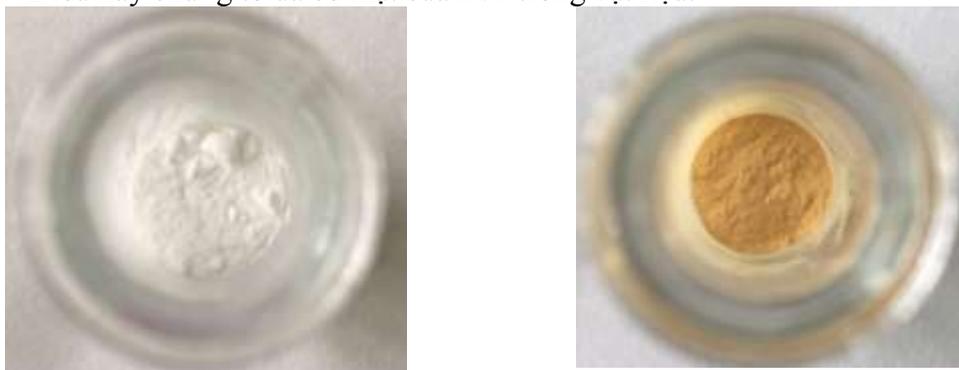
Khả năng hấp phụ của các vật liệu tổng hợp được đánh giá qua sự hấp phụ rhodamine B (RhB) từ dung dịch nước. Quy trình như sau: Cho vào cốc 100 mL dung dịch RhB 10 mg/L, ổn định ở nhiệt độ phòng (25 °C), thêm vào đó 20 mg ZIF-11 hoặc Fe-ZIF-11 và tiến hành khuấy hỗn hợp trong bóng tối bằng máy khuấy từ. Sau 60 phút, lấy mẫu, ly tâm, tách chất hấp phụ và xác định nồng độ dung dịch bằng phương pháp UV-Vis trên máy Jenway (UK) ở bước sóng 554 nm. Dung lượng hấp phụ (DLHP) q (mg/g) được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (1)$$

trong đó, C_0 và C là nồng độ của dung dịch RhB ban đầu và ở thời điểm cuối (mg/L), V là thể tích của dung dịch (mL) và m là khối lượng chất hấp phụ (mg).

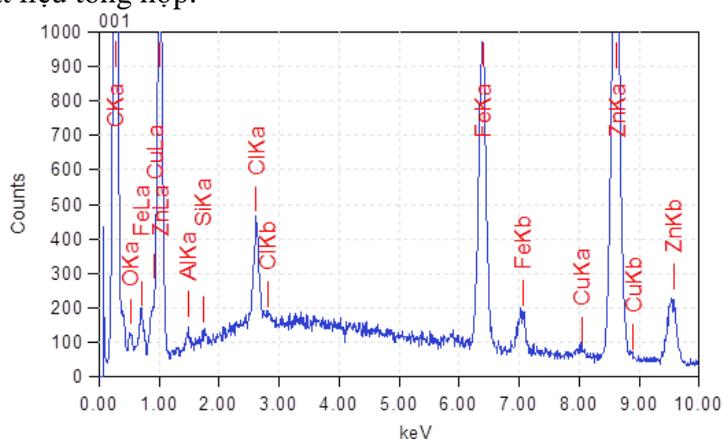
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là ảnh của mẫu ZIF-11 và Fe-ZIF-11 tổng hợp được. Các mẫu vật liệu tổng hợp đều là chất rắn, dạng bột mịn, xốp, có màu trắng đối với ZIF-11 và màu vàng đối với Fe-ZIF-11. Điều này chứng tỏ đã có mặt của iron trong vật liệu.



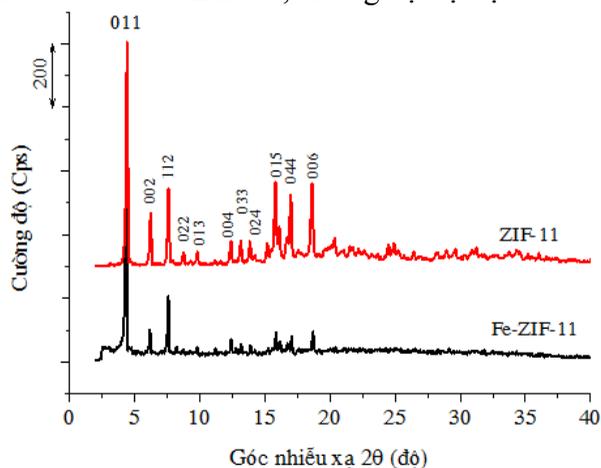
Hình 1. Hình ảnh của mẫu ZIF-11 và Fe-ZIF-11 tổng hợp

Để phân tích thành phần hoá học của vật liệu Fe-ZIF-11 tổng hợp, phổ phân tán năng lượng tia X (EDX) đã được sử dụng và kết quả trình bày trên hình 2. Từ giản đồ EDX ở hình 2 cho thấy, vật liệu Fe-ZIF-11 tổng hợp xuất hiện các peak đặc trưng xác nhận sự có mặt của các nguyên tố chính là C, Zn, Fe, O. Bên cạnh đó, giản đồ cũng cho thấy sự có mặt của lượng vết các nguyên tố Si, Al, Cu (có thể là do tạp chất). Như vậy, iron đã được phân tán vào vật liệu tổng hợp.



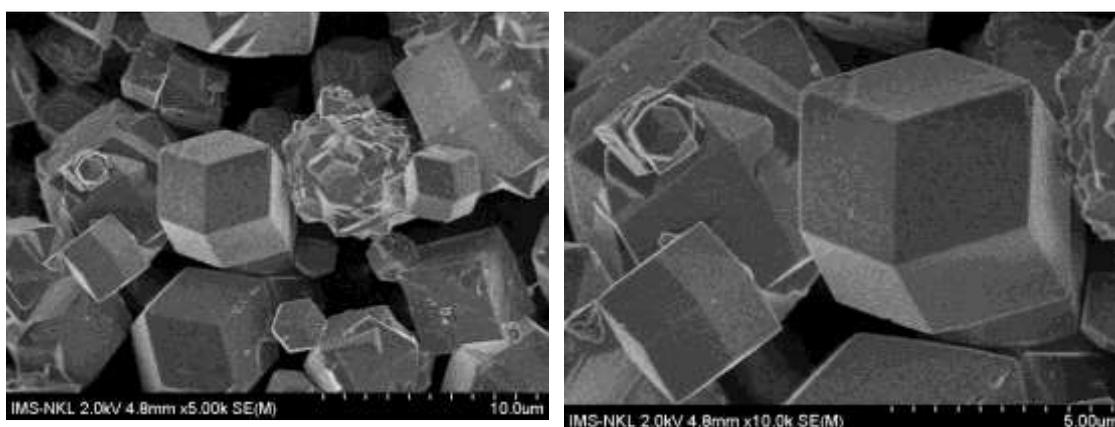
Hình 2. Giản đồ EDX của các mẫu Fe-ZIF-11

Thành phần pha của vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X (XRD). Hình 3 trình bày kết quả XRD của các mẫu ZIF-11 và Fe-ZIF-11. Có thể thấy giản đồ XRD của mẫu ZIF-11 tổng hợp xuất hiện các peak nhiễu xạ đặc trưng cho loại vật liệu này ở góc nhiễu xạ 2θ bằng 4,41; 6,23; 7,59; 8,75; 9,81; 12,39; 13,13; 13,85; 15,17; 15,79 và 18,62, tương ứng với các mặt nhiễu xạ (011), (002), (112), (022), (013), (004), (033), (024), (015), (044) và (006) [8]. Các peak đều có cường độ cao, sắc nét chứng tỏ vật liệu ZIF-11 tổng hợp có độ tinh thể cao. Giản đồ XRD của mẫu Fe-ZIF-11 cũng xuất hiện các peak đặc trưng giống như của mẫu ZIF-11. Tuy nhiên, cường độ các peak đặc trưng của mẫu Fe-ZIF-11 giảm nhẹ so với mẫu ZIF-11. Điều này cho thấy rằng về cơ bản vật liệu Fe-ZIF-11 vẫn duy trì cấu trúc của ZIF-11, nhưng độ trật tự cấu trúc có thể giảm nhẹ.

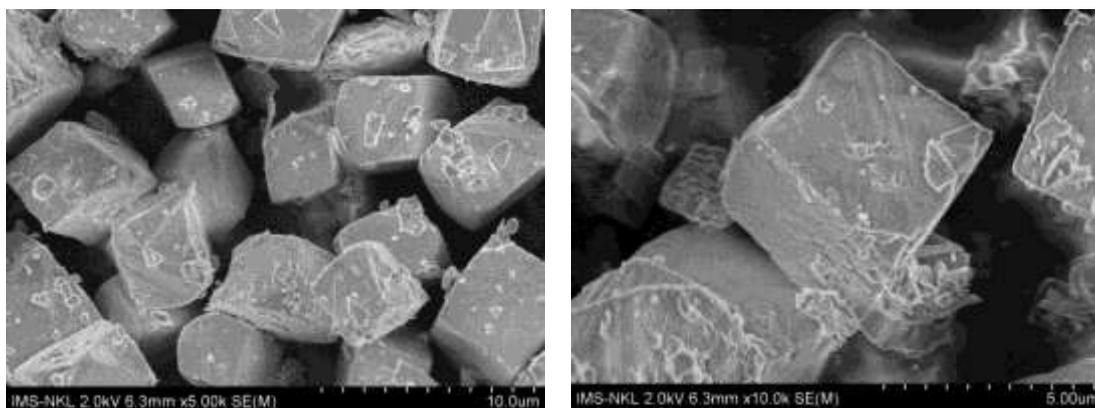


Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu ZIF-11 tổng hợp

Hình thái của vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng hiển vi điện tử quét (SEM) và kết quả được trình bày ở hình 4. Quan sát ảnh SEM của mẫu ZIF-11, có thể nhận thấy mẫu này xuất hiện các khối cấu trúc đa diện 12 mặt hình thoi đặc trưng của ZIF-11 rất rõ ràng và sắc nét [5]. Mẫu Fe-ZIF-11 cũng xuất hiện các khối đa diện nhưng không còn duy trì cấu trúc 12 mặt hình thoi mà bị biến dạng. Điều này có thể do sự có mặt của ion iron đã làm thay đổi cấu trúc vật liệu tổng hợp. Bên cạnh đó, mẫu Fe-ZIF-11 cũng xuất hiện các tinh thể bám lên bề mặt của các khối đa diện. Đây có thể là các hạt tinh thể vật liệu Fe-ZIF-11 ($\text{Fe}(\text{BIm})_3$) không hình thành được cấu trúc khối 12 mặt, cũng có thể có một số tinh thể iron oxide tạo thành do lượng iron không vào mạng, lượng iron oxide này mịn, dưới ngưỡng phát hiện của XRD trong điều kiện đo.



ZIF-11



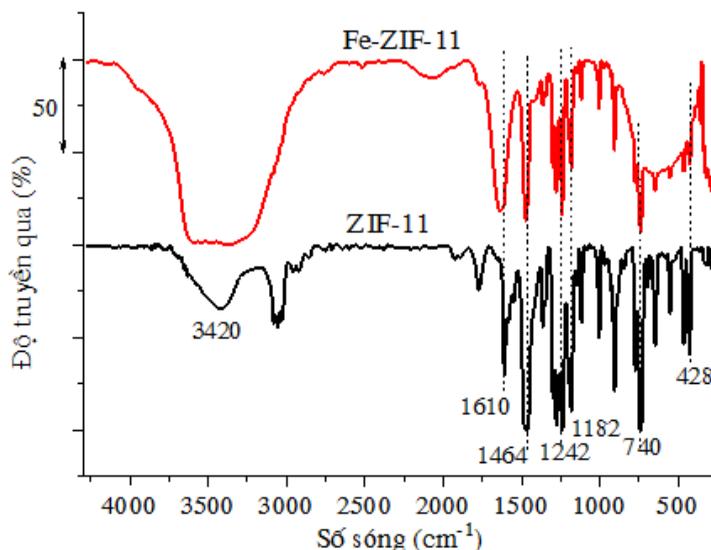
Fe-ZIF-11

Hình 4. Ảnh SEM của ZIF-11 và Fe-ZIF-11 tổng hợp

Phổ hồng ngoại (FTIR) được sử dụng để xác định các nhóm chức bề mặt và sự hình thành liên kết giữa các ion Zn^{2+} (hoặc Fe^{3+}) với các phối tử BIm. Hình 5 trình bày phổ FTIR của các mẫu ZIF-11 và Fe-ZIF-11.

Có thể thấy các mẫu vật liệu tổng hợp đều xuất hiện peak đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết Zn-N ở số sóng 428 cm^{-1} [5, 6]. Bên cạnh đó, còn có các peak trong vùng từ

600 đến 1600 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị và dao động biến dạng của các liên kết trong vòng BIm [5]. Ngoài ra, các mẫu còn xuất hiện 1 peak tù ở số sóng 3420 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết O – H của nước hấp phụ vật lý [5]. Peak này có cường độ rất lớn đối với mẫu Fe-ZIF-11. Điều này có thể là do sự tồn tại của iron oxide trên bề mặt tinh thể (như trình bày ở trên) đã tạo điều kiện cho sự hấp phụ nước mạnh hơn. Có thể tóm tắt một số dao động và đặc trưng liên kết tương ứng của vật liệu ở bảng 1.

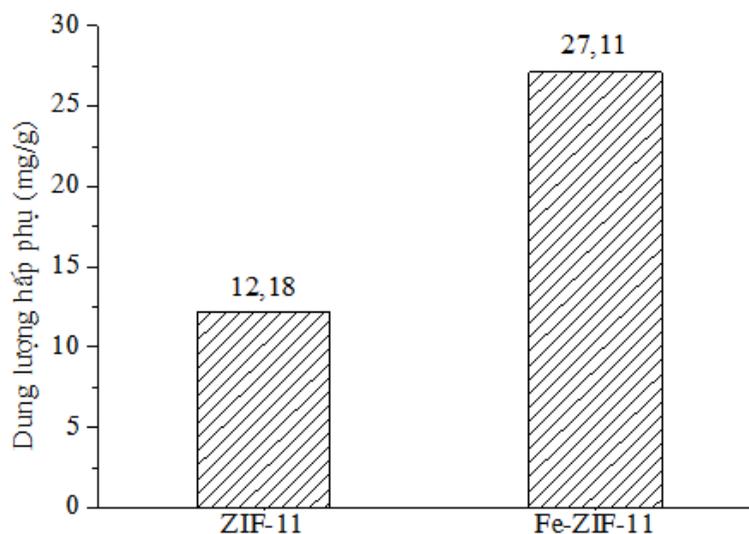


Hình 5. Phổ FTIR của các mẫu ZIF-11 tổng hợp

Bảng 1. Một số dao động và đặc trưng liên kết của vật liệu ZIF-11 và Fe-ZIF-11

Số sóng (cm^{-1})	Đặc trưng	TLTK
428	Liên kết Zn – N (hoặc Fe – N)	[5, 6]
740, 1182	Liên kết C – H trong vòng benzene của BIm	[5]
1242	liên kết C – N	[6]
1464	liên kết C = C trong nhân thơm của BIm	[5]
1610 cm^{-1}	liên kết C – C trong nhân thơm của BIm	[5]
3076-3028	liên kết = C – H của nhân thơm	[5]
3420	liên kết O – H của nước hấp phụ vật lý. ^[9]	[5]

Khả năng hấp phụ của vật liệu tổng hợp được khảo sát qua sự hấp phụ phẩm nhuộm RhB từ dung dịch nước. Kết quả trình bày ở hình 6 cho thấy mẫu ZIF-11 tổng hợp có DLHP RhB không cao, đạt $12,18\text{ mg/g}$ sau 60 phút. Kết quả này là phù hợp vì ZIF-11 là vật liệu vi mao quản nên khả năng hấp phụ các chất hữu cơ có kích thước lớn thường không cao. Tuy nhiên, vật liệu Fe-ZIF-11 có DLHP RhB cao hơn nhiều so với ZIF-11, đạt $27,11\text{ mg/g}$ (tăng hơn 2,2 lần). Điều này cho thấy sự có mặt của iron trong cấu trúc vật liệu đã cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ phẩm nhuộm RhB của vật liệu.



Hình 6. DLHP RhB của vật liệu ZIF-11 và Fe-ZIF-11 tổng hợp

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công các vật liệu ZIF-11 và Fe-ZIF-11 bằng phương pháp đơn giản đi từ muối zinc acetate, iron acetate và phối tử hữu cơ benzimidazole bằng hệ dung môi toluene-ethanol ở nhiệt độ phòng. Vật liệu ZIF-11 tổng hợp là những khối đa diện 12 mặt hình thoi đồng đều, trong khi vật liệu Fe-ZIF-11 là các khối đa diện hình thoi biến dạng. Các vật liệu tổng hợp đều có kích thước cỡ μm . Vật liệu Fe-ZIF-11 cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ rhodamine B so với ZIF-11.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. R. Pimentel, A. Parulkar, E-K. Zhou, N. A. Brunelli, R. P. Lively (2014). Zeolitic imidazolate frameworks: Next-Generation materials for energy-efficient gas separations, *ChemSusChem*, 7, 1–40.
- [2] J. C. Cardoso, S. Stulp, J. F. de Brito, J. B. S. Flor, R. C. G. Frem, M. V. B. Zanoni (2018). MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO_2 nanotubes increase the surface adsorption of CO_2 and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media, *Appl Catal. B: Environmental*, 225, 563–573.
- [3] E. Sohoulı, M. S. Karimi, E. M. Khosrowshahi, M. Rahimi-Nasrabadi, F. Ahmadi (2020). Fabrication of an electrochemical mesalazine sensor based on ZIF-67, *Measurement*, 165, 108140.
- [4] 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] G. Khandelwal, N. P. M. J. Raj, and S.-J. Kim, Zeolitic imidazole framework: Metal–organic framework subfamily members for triboelectric nanogenerator, *Adv. Funct. Mater.* 2020, 1910162.

- [6] J. M. Lucero, T. J. Self, and M. A. Carreon (2000). Synthesis of ZIF-11 crystals by microwave heating, *New J. Chem.*, 44, 3562-3565.
- [7] Nguyễn Thị Lũy, Đặng Công Vũ, Nguyễn Thị Anh Thư, Trương Kiều Liên, Hoàng Văn Đức (2021). Tổng hợp vật liệu ZIF-11- Ảnh hưởng của nguồn muối kẽm đến cấu trúc vật liệu, *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam*, 10(1)/2021, 80-84.
- [8] F. Hao, Y. Yao, Y. Li, C. Tian, X. Zhang and J. Chen (2015). Synthesis of high-concentration B and N co-doped porous carbon polyhedra and their supercapacitive properties, *RSC Adv.*, 5, 77527.

Title: SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF Fe-ZIF-11

Abstract: In this paper, Fe-ZIF-11 was synthesized from zinc nitrate, iron acetate, and benzimidazole at room temperature. The resulting material was characterized using X-ray energy dispersion spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM). The material was also tested for its adsorption activity. The results showed that Fe-ZIF-11 had a pretty uniform polyhedron crystalline. Crystal size was in micrometer. Iron ions are dispersed into the structure of the material. The rhodamine B adsorption capacity of Fe-ZIF-11 is improved significantly in compared to that of ZIF-11. The RhB adsorption capacity of Fe-ZIF-11 increased more than 2.2 times in compared to that of ZIF-11.

Keywords: Fe-ZIF-11, adsorption, rhodamine B.