# ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN ĐẾN CẤU TRÚC VẬT LIỆU ZIF-11 TỔNG HỢP Ở NHIỆT ĐỘ PHÒNG

*NGUYỄN VĂN THIÊN TRIẾT, NGUYỄN THỊ CẨM DIỆU*
*VÕ THỊ BÍCH NGỌC, NGUYỄN HOÀI PHONG, PHẠM THỊ NGỌC DIỆP*
*NGUYỄN THỊ HỒNG HẠNH, NGUYỄN THỊ ANH THƯ*[*]
*Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế*
[*]*Email:nguyenthianhthu@dhsphue.edu.vn*

**Tóm tắt:** Trong bài báo này, vật liệu ZIF-11 được tổng hợp từ benzimidazole và zinc acetate ở nhiệt độ phòng. Ảnh hưởng của thời gian tổng hợp đến cấu trúc ZIF-11 đã được đánh giá. Các mẫu vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các kỹ thuật XRD, SEM, FTIR và TGA. Kết quả cho thấy vật liệu ZIF-11 được hình thành sau 3 giờ và có cấu trúc ổn định sau 4 giờ tổng hợp. Vật liệu tổng hợp có cấu trúc đồng nhất với các khối đa diện 12 mặt sắc nét và độ bền nhiệt cao (> 500 °C). Kích thước của vật liệu tăng theo thời gian tổng hợp. Khả năng hấp phụ iodine của vật liệu phụ thuộc vào thời gian tổng hợp. Mẫu được tổng hợp trong 4 giờ cho thấy khả năng hấp phụ iodine tốt nhất.

**Từ khóa:** ZIF-11, thời gian tổng hợp, hấp phụ, iodine.

## 1. MỞ ĐẦU

Vật liệu ZIF-11 là một trong những loại vật liệu khung mạng hữu cơ kim loại nhận được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trong thời gian gần đây. Mặc dù là một loại vật liệu lai giữa vô cơ và hữu cơ, nhưng nhờ có cấu trúc tương tự zeolite nên các vật liệu ZIFs nói chung và ZIF-11 nói riêng vẫn có độ bền nhiệt và hoá học cao. Vì thế, chúng là những ứng viên tiềm năng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, đặc biệt là lĩnh vực xúc tác và hấp phụ [1-3]. ZIF-11 có cấu trúc kiểu RHO được tạo thành từ các ion zinc và phối tử benzimidazole. Như các vật liệu ZIFs khác, ZIF-11 lúc đầu cũng được tổng hợp chủ yếu bằng phương pháp nhiệt dung môi với dung môi chính là N,N-Dimethylformamide (DMF) hoặc N,N-Diethylformamide (DEF) [1, 4]. Phương pháp này có hai trở ngại chính, đó là: (1) quá trình thực hiện ở nhiệt độ cao, (2) khó loại DMF, DEF ra khỏi mao quản của vật liệu vì DMF, DEF có kích thước phân tử lớn. Tuy nhiên, hiện nay, với việc tổng hợp thành công ZIF-11 bằng phương pháp dung môi ở nhiệt độ phòng hay phương pháp có sự hỗ trợ của vi sóng, [5, 6]… đã tạo điều kiện thuận lợi hơn cho việc nghiên cứu ZIF-11. Vì thế, ngày càng có nhiều nhà khoa học tập trung nghiên cứu về ZIF-11 [2, 4–6].

Quan tâm đến quá trình tổng hợp vật liệu ZIF-11, bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian tổng hợp đến cấu trúc của vật liệu ZIF-11 bằng hệ 2 dụng môi toluene và ethanol ở nhiệt độ phòng. Ngoài ra, khả năng hấp phụ của các vật liệu ZIF-11 tổng hợp cũng bước đầu được xem xét.

Tạp chí Khoa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế
ISSN 1859-1612, Số 3(63)/2022: tr.57-64
Ngày nhận bài: 13/10/2021; Hoàn thành phản biện: 22/11/2021; Ngày nhận đăng: 23/11/2021

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp vật liệu

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

*Quy trình:*Vật liệu ZIF-11 được tổng hợp theo quy trình của M. He và cộng sự [5] có sự điều chỉnh, cụ thể như sau: hòa tan 0,6 gam benzimidazole (BIm) 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 0,55 gam $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ vào dung dịch vừa thu được, tiếp tục khuấy trong 1, 3, 4 và 5 giờ ở nhiệt độ phòng. Kết tủa được ly tâm, rửa bằng ethanol, sấy khô qua đêm ở 70 °C thu được ZIF-11. Kí hiệu mẫu tương ứng là M1h, M3h, M4h và M5h.

### 2.2. Đặc trưng vật liệu và đánh giá hoạt tính

Vật liệu ZIF-11 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 Å, góc quét $2\theta$ 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; phân tích nhiệt TGA được thực hiện trên máy Setaram Labsys TG (Pháp) trong không khí.

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 100 mL dung dịch iodine 96 mg/L, ổn định ở nhiệt độ phòng (30 °C), thêm vào đó 40 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 $Na_2S_2O_3$ 0,01 N (pha từ ống chuẩn) để xác định nồng độ iodine. Dung lượng hấp phụ (DLHP) $q$ (mg/g) được tính theo công thức:

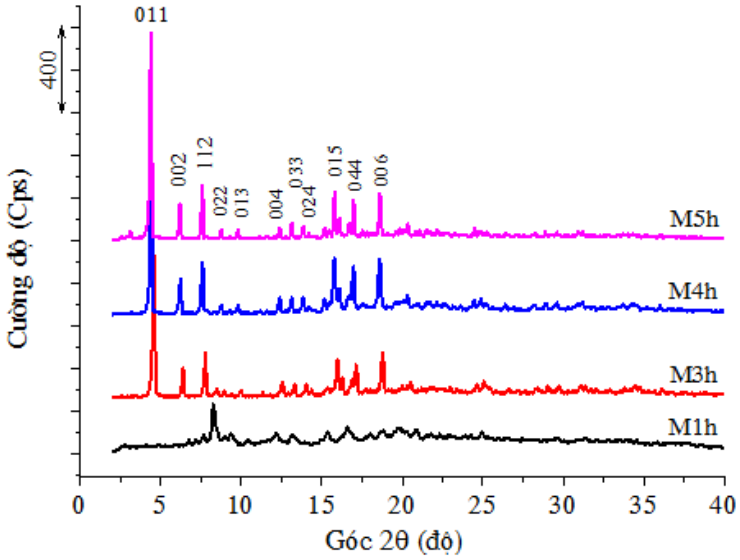
$$q = \frac{(C_o - C).V}{m} \qquad (1)$$

trong đó, $C_o$ 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).

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định thành phần pha của các mẫu vật liệu tổng hợp. Hình 1 trình bày giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp ở các thời gian khác nhau. Có thể thấy rằng, giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp trong thời gian từ 3 giờ đến 5 giờ đều xuất hiện các peak nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu ZIF-11 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. Hầu như không

thấy xuất hiện các peak lạ trên giản đồ XRD của các mẫu này. Trong khi đó, mẫu tổng hợp trong thời gian 1 giờ chỉ xuất hiện một vài peak đặc trưng cho vật liệu ZIF-11 với cường độ bé, không sắc nét. Từ đó, có thể nhận thấy rằng, vật liệu ZIF-11 hình thành hoàn chỉnh và có độ tinh thể cao sau 3 đến 5 giờ tổng hợp.



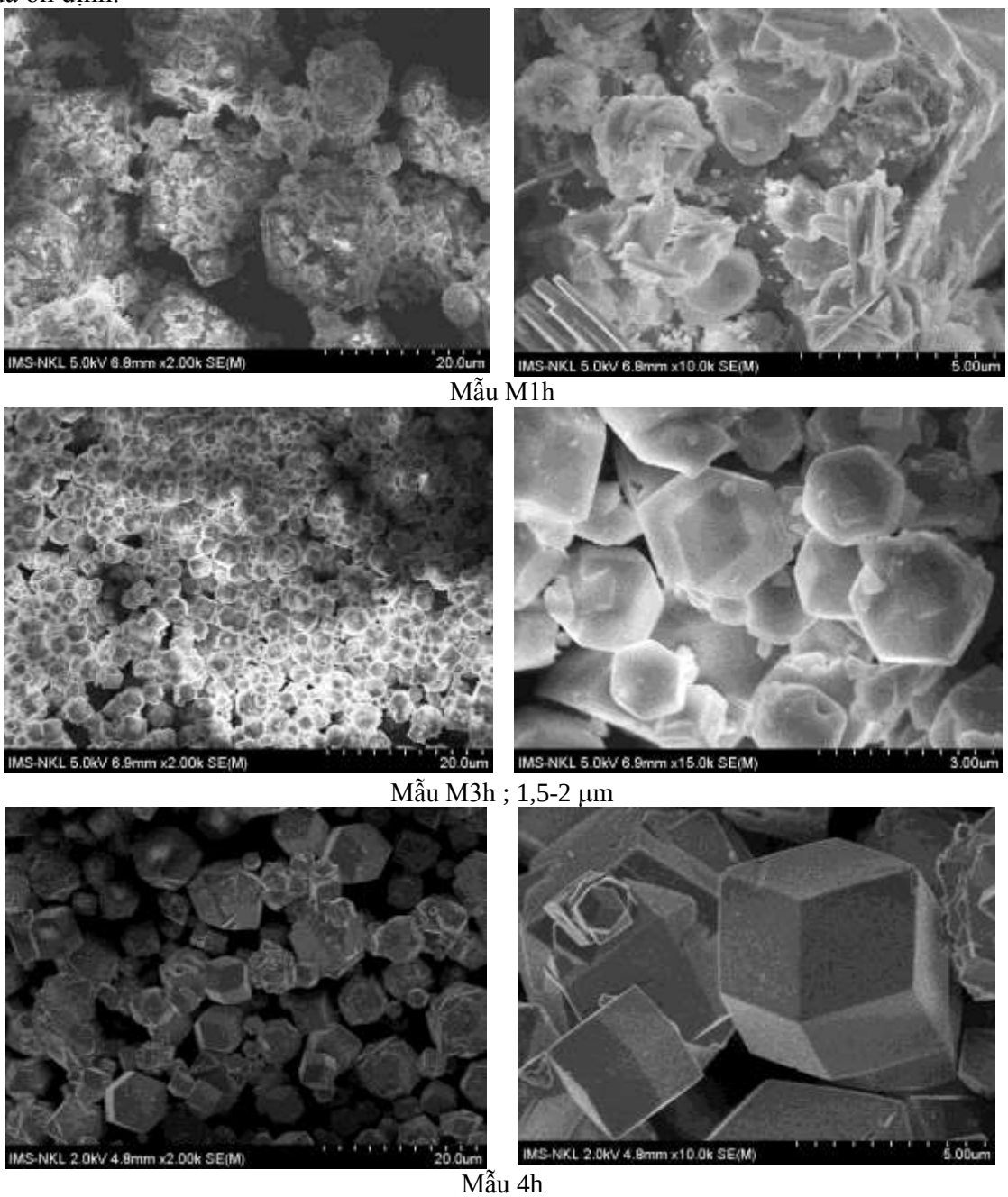

Hình 1. *Giản đồ XRD của vật liệu ZIF-11 tổng hợp ở các thời gian khác nhau*

Bảng 1. *Một vài thông số cấu trúc của các vật liệu ZIF-11 tổng hợp ở các thời gian khác nhau*

| Mặt nhiễu xạ | Góc nhiễu xạ 2θ (độ) | | | Khoảng cách *d* (nm) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | M3h | M4h | M5h | M3h | M4h | M5h |
| (011) | 4,58 | 4,40 | 4,38 | 19,347 | 20,101 | 20,201 |
| (002) | 6,38 | 6,23 | 6,18 | 13,875 | 14,221 | 14,304 |
| (112) | 7,76 | 7,59 | 7,58 | 11,400 | 11,631 | 11,665 |
| (022) | 8,92 | 8,75 | 8,74 | 9,917 | 10,105 | 10,109 |
| (013) | 9,98 | 9,81 | 9,78 | 8,872 | 9,026 | 9,040 |
| (004) | 12,54 | 12,39 | 12,38 | 7,048 | 7,155 | 7,156 |
| (033) | 13,32 | 13,13 | 13,14 | 6,653 | 6,735 | 6,742 |
| (024) | 14,04 | 13,85 | 13,84 | 6,305 | 6,387 | 6,396 |
| (015) | 15,98 | 15,79 | 15,80 | 5,542 | 5,612 | 5,603 |
| (044) | 17,14 | 16,98 | 16,96 | 5,171 | 5,223 | 5,216 |
| (006) | 18,78 | 18,62 | 18,60 | 4,725 | 4,766 | 4,761 |

Để đánh giá cụ thể hơn ảnh hưởng của thời gian tổng hợp đến cấu trúc của vật liệu ZIF-11, các thông số cấu trúc đã được xem xét. Bảng 1 trình bày góc nhiễu xạ, khoảng cách *d* (tính từ phương trình Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$) và mặt nhiễu xạ tương ứng với các peak đặc trưng của các mẫu ZIF-11 tổng hợp ở các thời gian từ 3 giờ đến 5 giờ. Số liệu ở bảng 1

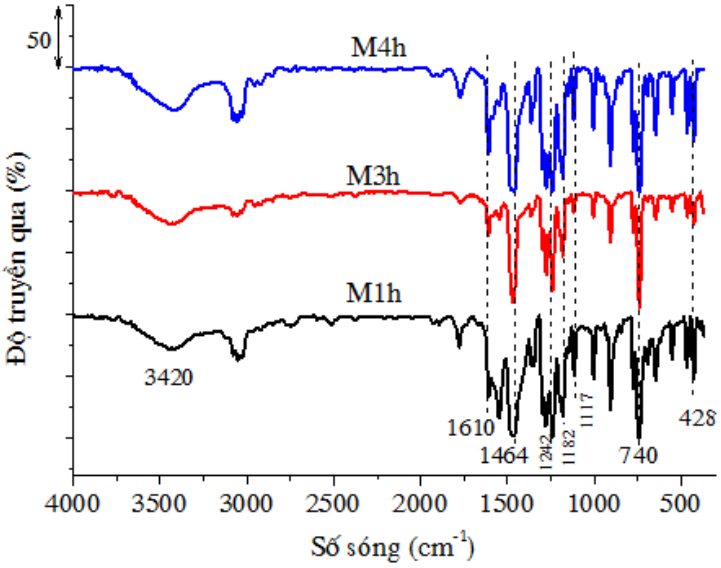
chỉ ra rằng, khi tăng thời gian tổng hợp từ 3 giờ đến 4 giờ, các peak đặc trưng dịch về phía góc nhiễu xạ nhỏ hơn, tương ứng với khoảng cách *d* tăng lên. Điều này có thể dẫn đến sự gia tăng kích thước mao quản của vật liệu. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng thời gian tổng hợp từ 4 giờ lên 5 giờ, góc nhiễu xạ hầu như giảm không đáng kể và khoảng cách *d* cũng hầu như không tăng đáng kể. Như vậy, sau 4 giờ tổng hợp cấu trúc vật liệu gần như đã ổn định.




Hình 2. *Ảnh SEM của các mẫu ZIF-11 tổng hợp ở các thời gian khác nhau*

Các mẫu ZIF-11 tổng hợp ở các thời gian khác nhau cũng được đặc trưng bằng hiển vi điện tử quét (SEM) và kết quả được trình bày trên hình 2. Các ảnh SEM với độ phóng đại khác nhau ở hình 2 cho thấy rằng, mẫu tổng hợp trong thời gian 1 giờ xuất hiện các tinh thể và các tinh thể này kết thành các khối có hình dạng như các khối cầu. Trong khi các mẫu vật liệu tổng hợp trong 3 và 4 giờ đều hình thành các khối có 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 G. Khandelwal và cộng sự [3]. Kích thước các khối đa diện tăng khi tăng thời gian tổng hợp từ 3 giờ lên 4 giờ. Như vậy, kết quả phân tích ảnh SEM cũng cho thấy rằng vật liệu ZIF-11 hình thành hoàn chỉnh sau ít nhất sau 3 giờ tổng hợp, phù hợp với kết quả XRD ở trên.

Các nhóm chức bề mặt và sự hình thành liên kết giữa các ion $Zn^{2+}$ với các phối tử BIm được khảo sát bằng phổ hồng ngoại (FTIR). Hình 3 là phổ FTIR của các mẫu tổng hợp trong 1 giờ, 3 giờ và 4 giờ.




Hình 3. *Phổ FTIR của các mẫu ZIF-11 tổng hợp trong các thời gian khác nhau*

Bảng 2. *Một số dao động và đặc trưng liên kết của vật liệu ZIF-11 tổng hợp*

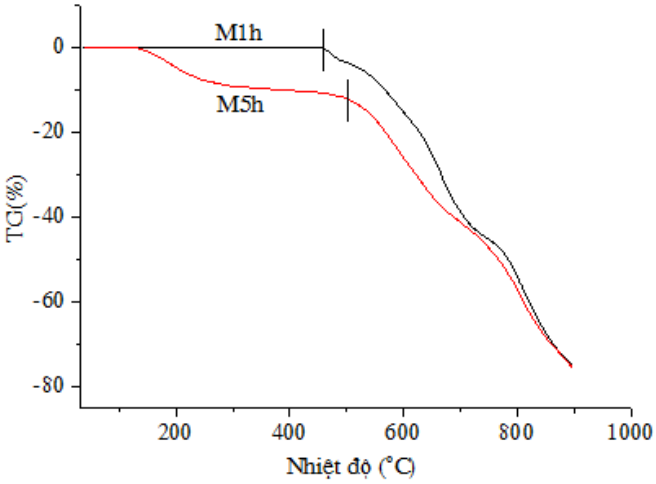
| **Số sóng ($cm^{-1}$)** | **Đặc trưng** | **TLTK** |
|---|---|---|
| 428 | Liên kết Zn – N | [3, 6] |
| 740, 1182 | Liên kết C – H trong vòng benzene của BIm | [3] |
| 1117 | liên kết N – H trong vòng imidazole | [6] |
| 1242 | liên kết C – N | [6] |
| 1464 | liên kết C = C trong nhân thơm của BIm | [3, 8] |
| 1610 | liên kết C – C trong nhân thơm của BIm | [3,8] |
| 3420 | liên kết O – H của nước hấp phụ vật lý.[9] | [3] |

Các mẫu ZIF-11 tổng hợp đều xuất hiện peak đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết Zn–N ở số sóng 428 $cm^{-1}$ [3, 6], 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 [3, 8]. 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 [3]. Một số dao động và đặc trưng liên kết trong vật liệu được chỉ ra ở bảng 2.

Những phân tích về phổ hồng ngoại cho thấy hầu như không có sự khác biệt về các liên kết trong các mẫu ZIF-11 tổng hợp ở các thời gian khác nhau. Các mẫu đều có sự tồn tại phức giữa ion kim loại và phối tử cũng như các liên kết đặc trưng cho phối tử.

Độ bền nhiệt của các mẫu vật liệu tổng hợp được đánh giá bằng phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Hình 4 trình bày kết quả phân tích nhiệt (TGA) của vật liệu ZIF-11 tổng hợp trong thời gian 1 giờ và 5 giờ.

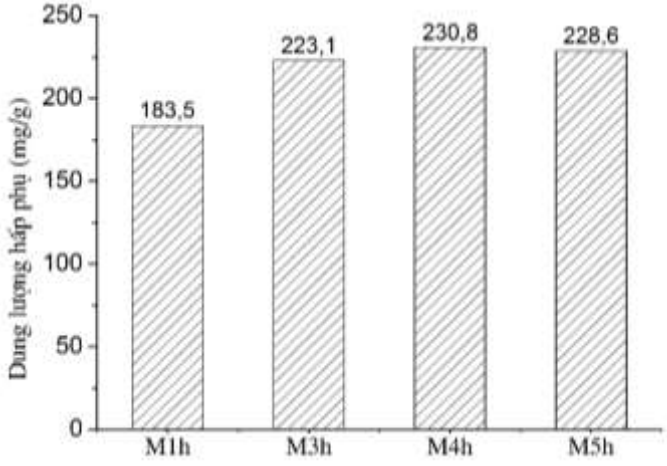



Hình 4. *Giản đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu ZIF-11 tổng hợp ở 1 giờ và 5 giờ*

Đối với mẫu tổng hợp trong thời gian 1 giờ (M1h), giản đồ TGA hầu như chỉ có một giai đoạn giảm khối lượng chính từ khoảng 470 °C, tương ứng với sự phân huỷ hoặc cháy của các cầu nối BIm trong vật liệu [6]. Trong khi đó, giản đồ TGA của mẫu tổng hợp trong thời gian 5 giờ (M5h) có 2 giai đoạn giảm khối lượng. Giai đoạn 1, ở khoảng nhiệt độ thấp (< 300 °C), khối lượng giảm khoảng 10%, 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 BIm chưa phản ứng hết bám sâu bên trong các mao quản. Giai đoạn 2, ở khoảng nhiệt độ cao (> 500 °C), mẫu có sự giảm khối lượng lớn, liên quan đến sự phân huỷ và cháy của cầu nối BIm trong vật liệu. Như vậy, các mẫu ZIF-11 tổng hợp đều có độ bền nhiệt cao, nhất là mẫu M5h độ bền nhiệt khoảng 510 °C. Hình dạng giản đồ TGA và độ bền nhiệt khác nhau giữa 2 mẫu có lẽ liên quan đến cấu trúc của chúng. Mẫu M5h có cấu trúc hoàn chỉnh và ổn định hơn so với mẫu M1h (kết quả XRD).

Theo C. Falaise và cộng sự [9], 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. Vì thế, ở đây iodine được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ của các mẫu ZIF-11 tổng hợp. Hình 5 trình bày DLHP iodine của các mẫu ZIF-11 tổng hợp trong các thời gian khác nhau. Các mẫu đều thể hiện DLHP iodine khá cao đạt 183,5

mg/g đối mẫu M1h, 223,1 mg/g đối với mẫu M3h, 230,8 mg/g đối với mẫu M4h và 228,6 mg/g đối với mẫu M5h. Kết quả này cho thấy, khi tăng thời gian tổng hợp từ 1 giờ lên 3 giờ DLHP iodine tăng khá nhanh (tăng 39,6 mg/g), nhưng nếu tiếp tục tăng thời gian tổng hợp từ 3 giờ lên 4 giờ DLHP chỉ tăng nhẹ (tăng 7,7 mg/g), còn khi thời gian tổng hợp tăng từ 4 giờ lên 5 giờ, DLHP không tăng mà có sự giảm nhẹ (giảm 2,2 mg/g). Điều này có lẽ liên quan đến sự thay đổi cấu trúc của các mẫu vật liệu tổng hợp như đã trình bày ở trên. Mẫu M1h chưa có sự hình thành hoàn chỉnh cấu trúc ZIF-11, trong khi mẫu M3h cấu trúc ZIF-11 đã hình thành hoàn chỉnh.Vì thế khả năng hấp phụ iodine của mẫu M3h cao hơn nhiều so với mẫu M1h. Khi tăng thời gian tổng hợp từ 3 giờ lên 4 giờ kích thước mao quản của vật liệu tăng nên DLHP tăng, còn khi tăng thời gian tổng hợp từ 4 giờ lên 5 giờ, kích thước mao quản gần như không đổi trong khi kích thước các khối tinh thể vật liệu tăng, có lẽ vì thế mà DLHP giảm nhẹ.




Hình 5. *Dung lượng hấp phụ iodine của các mẫu M1h, M3h, M4h và M5h*

## 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được vật liệu ZIF-11 trong hệ dung môi ethanol-toluene ở nhiệt độ phòng. Thời gian tổng hợp ảnh hưởng đến cấu trúc của vật liệu. Vật liệu ZIF-11 thu được có cấu trúc hoàn chỉnh và kích thước đồng đều sau 3 giờ tổng hợp, có độ bền nhiệt cao và có cấu trúc ổn định sau 4 giờ tổng hợp. Vật liệu tổng hợp thể hiện khả năng hấp phụ tốt đối với iodine và DLHP cao nhất ứng với mẫu tổng hợp trong thời gian 4 giờ.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] B. D. Pimentel, A. Parulkar, E-K. Zhou, N. A. Brunelli, and R. P. Lively (2014). Zeolitic imidazolate frameworks: next-generation materials for energy-efficient gas separations, *ChemSusChem*, *7*, 1–40.

[2] B. Reif, J. Somboonvong, M. Hartmann, M. Kaspereit and W. Schwieger (2021). Synthesis of ZIF-11 membranes: The influence of preparation technique and support type, *Membranes*, 11, 523.

[3] G. Khandelwal, N. P. M. J. Raj, and S.-J. Kim (2020). Zeolitic imidazole framework: Metal–organic framework subfamily members for triboelectric nanogenerator, *Adv. Funct. Mater*. 1910162.
[4] B. Reif, C. Paula, F. Fabisch, M. Hartmann, M. Kaspereit, W. Schwieger (2019). Synthesis of ZIF-11 – Influence of the synthesis parameters on the phase purity, *Micropor. Mesopor. Mater*., 275, 102-110.
[5] M. He, J. Y. Q. Liu, Z. Zhong, and H. Wang (2013). Toluene-assisted synthesis of RHO-type zeolitic imidazolate frameworks: Synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12, *Dalton Trans*, 42, 16608-16613.
[6] J. M. Lucero, T. J. Self, and M. A. Carreon (2020). Synthesis of ZIF-11 crystals by microwave heating, *New J. Chem*., 44, 3562-3565.
[7] 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.
[8] J. Cheng, D. Ma, S. Li, W. Qu and D. Wang (2020). Preparation of zeolitic imidazolate frameworks and their application as flame retardant and smoke suppression agent for rigid polyurethane foams, *Polymers*, 12, 347.
[9] C. Falaise, C. Volkringer, J. Facqueur, T. Bousquet, L. Gasnotb and T. Loiseaua (2013). Capture of iodine in highly stable metal–organic frameworks: a systematic study, *Chem. Commun.*, 49, 10320.

**Title:** EFFECT OF TIME ON THE STRUCTURE OF ZIF-11 MATERIAL SYNTHESIZED AT ROOM TEMPERATURE

**Abstract:** In this paper, ZIF-11 material was synthesized from benzimidazole and zinc acetate at room temperature. Effect of synthesis time on the ZIF-11 structure was investigated. The obtained samples were characterized using XRD, SEM, FTIR, and TGA measurements. The results showed that the ZIF-11 material was completely formed after 3 hours and had a stable structure after 4 hours of synthesis. The synthesized material had a uniform structure with a sharp dodecahedron shape and high thermal stability (> 500 °C). The size of the material increased with synthesis time. The ability of materials to absorb iodine depended on the time of their synthesis. The sample synthesized in 4 hours showed the best adsorption capacity.

**Keywords:** ZIF-11, synthesis time, adsorption, iodine.