

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU ZIF-8 (Zn, Fe)

Mai Thị Thanh⁽¹⁾, Nguyễn Phi Hùng⁽²⁾,
Hoàng Văn Đức⁽³⁾, Đinh Quang Khiếu⁽³⁾,

(1) Trường Đại học Quảng Nam, (2) Trường Đại học Quy Nhơn,

(3) Trường Đại học Huế

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu biến tính ZIF-8 bằng Fe^{2+} theo các tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ lần lượt là 9/1; 8/2 và 7/3. Vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, BET, AAS, XPS, DR-UV-Vis. Kết quả cho thấy ở tỉ lệ Fe^{2+} thấp một phần Fe^{2+} đã thay thế đồng hình với Zn^{2+} trong mạng ZIF-8. Khi tỉ lệ Fe^{2+} tăng lên thì một phần Fe^{2+} thay thế trong mạng và một phần phân bố trong mao quản. Ở tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+} \geq 7/3$ vẫn còn cấu trúc zeolite nhưng khi tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+} < 7/3$ thì cấu trúc zeolite bị phá vỡ. Năng lượng vùng cấm giảm từ 3,2 eV của ZnO đến 2,2 eV khi biến tính vật liệu ZIF-8 bằng Fe^{2+} .

Từ khóa: vật liệu, biến tính, ZIF-8

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, nhóm vật liệu khung zeolite imidazolate kim loại (ZIFs) (zeolite imidazolate frameworks), nổi lên thu hút nhiều sự quan tâm của nhiều nhà khoa học do sự đa dạng về bộ khung, sự uyển chuyển về việc biến tính [1, 5, 6, 7]. Trong số các loại vật liệu ZIFs, thì ZIF-8 được nghiên cứu rộng rãi nhất, ZIF-8 được tạo thành từ nguyên tử Zn liên kết với 2-methylimidazolate (MeIM), tạo thành công thức $\text{Zn}(\text{MeIM})_2$, ZIF-8 ổn định nhiệt và hoá học [1, 5, 6]. Các hướng nghiên cứu về quy luật tổng hợp, biến tính, tìm kiếm ứng dụng mới của vật liệu ZIFs đã và đang được nghiên cứu ngày càng nhiều trong nước cũng như trên thế giới. Vật liệu ZIFs làm chất mang gắn các tâm xúc tác là các tiểu phân kim loại và oxit kim loại có kích thước nano mét trong mạng lưới tinh thể, hoặc là làm chất mang gắn các tiểu phân hữu cơ.... Gần đây sử

dụng ZIF-8 làm chất mang oxit Fe_2O_3 đang được các nhà khoa học quan tâm [4]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp ZIF-8 từ Zn^{2+} và 2-methylimidazole, sau đó biến tính bằng Fe^{2+} .

2. THỰC NGHIỆM

Kẽm nitrate hexahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Korea) và sắt sulphate heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Merck) được sử dụng làm nguồn kim loại. 2-methylimidazole ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, Sigma-Aldrich) dùng làm phối trí hữu cơ.

Tổng hợp ZIF-8 theo tài liệu [2, 3, 5, 7]: Cho 2.8 mmol kẽm nitrate hexahidrat hòa trong 1.4 mol methanol vào 64.4 mmol 2-methylimidazole hòa tan trong 1.4 mol methanol, dùng máy khuấy mạnh hỗn hợp trong 24 giờ, sau đó li tâm dung dịch sản phẩm bằng máy li tâm Hettich EBA 8S với tốc độ 3000 rpm trong 10 phút, rửa lại kết tủa 3 lần với methanol. Sản phẩm thu được sấy qua đêm ở nhiệt độ 120°C .

Tổng hợp biến tính vật liệu ZIF-8 cũng tiến hành và sử dụng hóa chất tương tự như tổng hợp ZIF-8 nhưng lần lượt thay thế một phần kẽm nitrate hexahidrat bằng sắt sulphate heptahidrat với tỉ lệ mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tương ứng là 9:1; 8:2; 7:3 và 6:4.

Để xác định cấu trúc của các sản phẩm thu được, chúng tôi sử dụng các phương pháp phân tích như giản đồ XRD được ghi trên máy D8-Avance-Bruker với tia phát xạ $\text{CuK}\alpha$ công suất 40KV, góc quét từ 1° đến 30° ; xác định diện tích bề mặt bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ $\text{N}_2(\text{BET})$ trên máy Micromeritics ASAP 2020, các mẫu hoạt hóa ở 150°C trong 4 giờ dưới áp suất chân không trước khi đo.

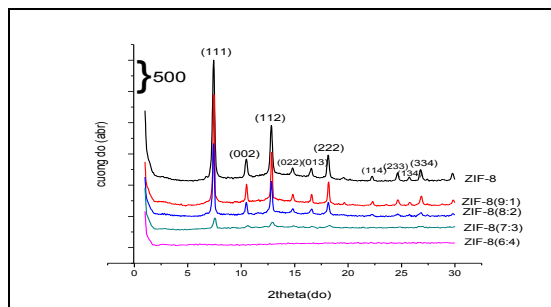
Để xác định thành phần nguyên tố cũng như trạng thái oxi hóa trong mẫu, chúng tôi sử dụng các phương pháp: Quang phổ tia X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) được đo trên máy Shimadzu Kratos AXISULTRA DLD spectrometer các giải năng lượng liên kết được hiệu chỉnh bằng cách chuẩn nội với pic C1s (ở 284,6eV), quét với độ phân giải cao cho các pic Fe2p (II), Fe2p (III) từ 700 eV - 716 eV và Zn(2p) từ 1015 eV - 1050 eV, pic được phân giải trên phần mềm Casa XPS; Quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) được đo trên máy PinAAcle 900F để xác định Zn^{2+} tại bước sóng 213,9 nm, đồng thời kết hợp với phương pháp so màu trên máy quang phổ UV-VIS THERMO Evolution 600, tại bước sóng 510 nm để xác định Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Năng lượng vùng cấm được xác định bằng phổ khả kiến, từ ngoại trên máy quang phổ DR-UV-VIS quét từ 200nm- 800nm.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 trình bày kết quả XRD của các mẫu ZIF-8 được tổng hợp bằng Zn^{2+} , hỗn hợp Zn^{2+} và Fe^{2+} với tỉ lệ mol khác nhau. Kết quả cho thấy các pic nhiễu xạ tia X của

các mẫu có tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ bằng 9/1; 8/2 và 7/3 trùng với các pic của ZIF-8 tổng hợp bằng Zn^{2+} và đều phù hợp với nhiều công trình công bố trước đây về ZIF-8[1-3], chứng tỏ tinh thể ZIF-8 được hình thành khi thay thế Zn^{2+} bằng Fe^{2+} với tỉ lệ như trên.



Hình 1: Giản đồ XRD của mẫu ZIF-8 và ZIF-8 biến tính bằng sắt với tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ khác nhau

Đáng chú ý là hỗn hợp tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ bằng 6/4 không xuất hiện pic, chứng tỏ không hình thành tinh thể ZIF-8 ở tỉ lệ này. Ngoài ra chúng ta có thể nhận thấy rằng cường độ pic của các mẫu giảm dần khi tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ giảm hay cường độ pic tăng khi hàm lượng Zn^{2+} lớn. Nguyên nhân có thể là do Fe^{2+} không tham gia vào tế bào mạng trong hệ cubic của ZIF-8. Như vậy, giới hạn để tổng hợp ZIF-8 từ hỗn hợp Zn^{2+} và Fe^{2+} với tỉ lệ mol $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ tối thiểu là 7/3. Từ vị trí nhiễu xạ trên giản đồ 1 và chỉ số Miller trong hệ cubic của ZIF-8, sử dụng phương trình:

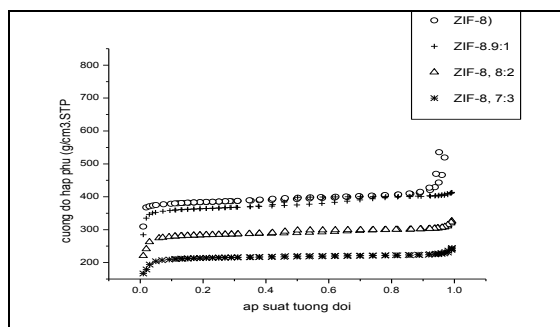
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad \text{với} \quad d = \frac{a}{2 \sin \theta}$$

để tính giá trị tham số tế bào a trong hệ cubic của các mẫu ZIF-8 tổng hợp được.

Bảng 1: Giá trị tham số tế bào a của mẫu ZIF-8 và ZIF-8 biến tính bằng sắt với tỉ lệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ khác nhau

Mẫu	$a(\text{\AA})$	$r_{\text{Fe}^{2+}}(\text{pm})$	$r_{\text{Zn}^{2+}}(\text{pm})$
ZIF-8(Zn:Fe= 10:0)	14,466	140	135
ZIF-8(Zn:Fe= 9:1)	16,921	140	135
ZIF-8(Zn:Fe= 8:2)	16,932	140	135
ZIF-8(Zn:Fe= 7:3)	16,8	140	135

Bảng 1 trình bày tham số tế bào a của các mẫu ZIF-8 tổng hợp được. Giá trị tham số tế bào a của các mẫu ZIF-8 tổng hợp từ hỗn hợp Zn^{2+} và Fe^{2+} lớn hơn nhiều so với mẫu tổng hợp từ Zn^{2+} và giá trị a gần như không đổi khi tỉ lệ Zn^{2+}/Fe^{2+} khác nhau. Chúng tôi một lượng Fe^{2+} đã thay thế đồng hình với Zn^{2+} , do bán kính nguyên tử của Fe lớn hơn của Zn nên giá trị a tăng lên đối với các mẫu ZIF-8 từ hỗn hợp Zn^{2+} và Fe^{2+} . Tuy nhiên, khi hàm lượng Fe^{2+} tăng lên thì giá trị a gần như không đổi chứng tỏ lượng Fe^{2+} thay thế đồng hình với Zn^{2+} đã bão hòa.



Hình 2: Đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của mẫu ZIF-8 và ZIF-8 biến tính bằng Fe^{2+} với tỉ lệ Zn^{2+}/Fe^{2+} khác nhau

Hình 2 trình bày đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của các mẫu ZIF-8 tổng hợp được với các tỉ lệ Zn^{2+}/Fe^{2+} khác nhau. Kết quả cho thấy các dạng đường cong

đẳng nhiệt theo kiểu I của IUPAC đã phân loại. Dung lượng hấp phụ N_2 giảm dần khi hàm lượng Fe^{2+} tăng lên.

Bảng 2: Tính chất xốp của mẫu ZIF-8 và ZIF-8 biến tính bằng sắt với tỉ lệ Zn^{2+}/Fe^{2+} khác nhau

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	$S_{Langmuir}$ (m^2/g)	D_{pore} ($\text{\AA}$)	V_{pore} (cm^3/g)
ZIF-8(Zn:Fe= 10:0)	1279	1684	3,91	1,25
ZIF-8(Zn:Fe= 9:1)	1243	1599	2,06	0,64
ZIF-8(Zn:Fe= 8:2)	952	1251	2,12	0,5
ZIF-8(Zn:Fe= 7:3)	720	945	2,09	0,38

Bảng 2 trình bày diện tích bề mặt, đường kính và thể tích mao quản của các mẫu ZIF-8 tổng hợp được. Kết quả cho thấy diện tích bề mặt và kích thước mao quản của ZIF-8 được tổng hợp từ Zn^{2+} cao hơn so với những công bố trước đây[1, 3]. Tuy nhiên diện tích bề mặt và kích thước mao quản giảm khi biến tính ZIF-8 bằng Fe^{2+} . Đặc biệt là thể tích mao quản giảm dần khi hàm lượng Fe^{2+} trong hỗn hợp tăng lên. Do ion sắt liên kết với các ligand trên bề mặt mao quản tạo ra lớp ion sắt phủ lên bề mặt mao quản làm giảm đường kính, diện tích mao quản cũng như diện tích bề mặt của vật liệu ZIF-8. Để xác định sự phân bố oxit sắt trong mao quản, chúng tôi tính hệ số chuẩn hóa theo phương trình:

$$N = \frac{S_{ZIF-8(Zn-Fe)}}{(1-x) \cdot S_{ZIF-8(Zn)}}$$

Bảng 3: Hệ số chuẩn hóa N của các mẫu ZIF-8 và ZIF-8 biến tính bằng sắt với tỉ lệ Zn^{2+}/Fe^{2+} khác nhau

ZIF-8(Zn:Fe= 10:0)	ZIF-8(Zn:Fe= 9:1)	ZIF-8(Zn:Fe= 8:2)	ZIF-8(Zn:Fe= 7:3)
1	1,095	0,0961	0.880

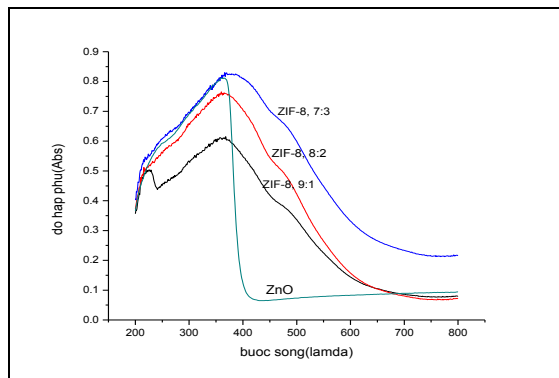
Hình 3 trình bày kết quả đo XPS với năng lượng liên kết từ 724 eV đến 700 eV đối với ion sắt và từ 1055 eV đến 1010 eV đối với ion kẽm của các mẫu ZIF-8 và các mẫu ZIF-8 biến tính bằng Fe^{2+} . Kết quả cho thấy mẫu ZIF-8 hầu như chỉ có kẽm còn hàm lượng Fe^{2+} rất nhỏ có thể xem không đáng kể. Khi tăng dần hàm

lượng Fe^{2+} cường độ của pic Fe tăng dần và phân tích phổ cho thấy sắt trong vật liệu tồn tại hai dạng oxit FeO và Fe_2O_3 . Mẫu ZIF tỉ lệ 9:1 chủ yếu là Fe^{2+} và dự đoán là thay thế đồng hình toàn bộ với Zn^{2+} . Khi tăng lượng Fe lên thì một phần Fe^{2+} chuyển thành Fe^{3+} và tạo thành vật liệu có từ tính (hút nam châm).

Bảng 4: Thành phần và trạng thái oxy hóa của các nguyên tố trong các mẫu ZIF-8 và ZIF-8 biến tính bằng sắt với tỉ lệ Zn^{2+}/Fe^{2+} khác nhau

Tên mẫu	AAS			XPS		
	Fe(g/kg)			Fe(%)		
	FeO	Fe ₂ O ₃	FeO/Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	FeO/Fe ₂ O ₃
ZIF-8	<0.05	<0.05	/	/	/	0
ZIF-8(Zn:Fe= 9:1)	1.76	26.9	0.065	100	/	0
ZIF-8(Zn:Fe= 8:2)	1.59	63.4	0.025	17.94	82.06	0.219
ZIF-8(Zn:Fe= 7:3)	2.47	120	0.021	43.67	56.33	0.775

Bảng 4 trình bày thành phần và trạng thái oxy hóa của các nguyên tố kim loại có trong các mẫu ZIF-8 tổng hợp được. Theo kết quả phân tích XPS cho thấy tỉ lệ FeO/Fe₂O₃ lần lượt trong các mẫu ZIF-8 biến tính 9:1; 8:2 và 7:3 giảm xuống. Kết quả này khác với phân tích AAS, tỉ lệ này tăng lên. Điều này do phương pháp XPS phân tích trên bề mặt, kết quả chỉ phản ứng trên bề mặt và lượng Fe²⁺ tập trung trên bề mặt nhiều.



Hình 4: Giảm đồ DR-UV-Vis của ZnO và ZIF-8 biến tính bằng sắt với tỉ lệ Zn^{2+}/Fe^{2+} khác nhau

Hình 4 trình bày giảm đồ DR-UV-Vis của ZnO và ZIF-8 biến tính bằng sắt, giảm đồ cho thấy giảm đồ DR-UV-Vis của các mẫu ZIF-8 biến tính bằng sắt có độ dốc thấp hơn so với ZnO. Xác định năng lượng vùng cấm theo phương trình Tauc.

MATERIALS INTEGRATION RESEARCH ZIF-8(Zn, Fe)

Mai Thi Thanh⁽¹⁾, Nguyễn Phi Hung⁽²⁾,

Hoang Van Đức⁽³⁾, Đinh Quang Khiếu⁽³⁾,

(1) Quang Nam University, (2) Quy Nhon University, (3) Hue University

ABSTRACT

In this article, it shows denaturation results ZIF-8 by Fe²⁺ following rates of mol Zn^{2+}/Fe^{2+} respectively as 9/1; 8/2 and 7/3. Materials are characterized by the method XRD,

Bảng 5: Năng lượng vùng cấm(Eg) của của ZnO và ZIF-8 biến tính bằng sắt với tỉ lệ Zn^{2+}/Fe^{2+} khác nhau

Mẫu	Eg(eV)
ZnO	3.191906
ZIF-8(9:1)	2.187749
ZIF-8(8:2)	2.233277
ZIF-8(7:3)	2.050249

Bảng 5 trình bày giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu ZIF tổng hợp được, giá trị năng lượng vùng cấm của các mẫu ZIF-8 tổng hợp từ hỗn hợp Zn²⁺ và Fe²⁺ nhỏ hơn so với mẫu ZIF-8 tổng hợp từ Zn²⁺. Có thể do trong các mẫu ZIF-8 tổng hợp từ hỗn hợp Zn²⁺ và Fe²⁺, các ion Fe³⁺ và Fe²⁺ tồn tại dưới dạng Fe₃O₄. Trên cơ sở này, chúng ta có thể dùng vật liệu ZIF-8 tổng hợp từ hỗn hợp Zn²⁺ và Fe²⁺ làm chất xúc tác cho nhiều phản ứng quang hóa.

4. Kết luận.

Trong bài báo này, chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp ZIF-8 và biến tính ZIF-8 bằng Fe²⁺, vật liệu ZIF-8 thu được có diện tích bề mặt cao, khi biến tính bằng Fe²⁺ thì diện tích bề mặt giảm, kích thước tế bào mạng tăng lên và năng lượng vùng cấm giảm dần. Như vậy vật liệu này có thể làm chất xúc tác quang hóa ở vùng ánh sáng khả kiến.

BET, AAS, XPS, DR-UV-Vis. Result shows that rate of Fe^{2+} is low a part of Fe^{2+} replacing isomorphic to Zn^{2+} in network ZIF-8. When Fe^{2+} rate increases, a part of Fe^{2+} replaces in network and a part is distributed in capillary. In rate of $Zn^{2+}/Fe^{2+} \geq 7/3$ there is structure zeolite but when rate of $Zn^{2+}/Fe^{2+} \leq 7/3$, structure zeolite is broken. Energy of entrenched habits reduces from 3,2 eV of ZnO to 2,2 eV when materials tailoring ZIF-8 by Fe^{2+} .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P. Cote, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J. Uribe-Romo, Hee K. Chae, Michael O'Keeffe and Omar M. Yaghi, *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*, PNAS, 2006, pp. 10186 - 10191.
- [2] Minqi Zhu, Surendar R. Venna, Jacek B. Jasinski and Moises A. Carreon, *Room - Temperature Synthesis of ZIF-8: The Coexistence of ZnO Nanoneedles*, Chemistry of Materials 2011, pp. 3590 - 3592.
- [3] Salvador Eslava, Liping Zhang, Santiago Esconjauregui, Junwei Yang, Kris Vanstreels, Mikhail R. Baklanov and Eduardo Saiz, *Metal - Organic Framework ZIF-8 Films As Low-k Dielectrics in Microelectronic*, Chemistry of Materials 2012, pp. 27 - 33.
- [4] Tong Zhang, Xiongfeng Zhang, Xinyuan Yan, Linying Kong, Guangcai Zhang, Haiou Liu, Jieshan Qiu and King Lun Yeung, *Synthesis of $Fe_3O_4@ZIF-8$ magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor*, Chemical Engineering journal, 2013, pp. 398-404.
- [5] Uyen P.N. Tran, Ky K.A. Le and Nam T.S. Phan, *Expanding Applications of Metal - Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF -8 as an Efficient Heterogeneous catalyst for the Knoevenagel Reaction*, ACS Catalysis 2011, pp. 120 - 126.
- [6] Yujie Ban, Yanshuo Li, Xinlei Liu, Yuan Peng, Weishen Yang, *Microporous and Mesoporous Materials* 173 (2013), pp. 29–36.
- [7] Xi Zhou, Hong Ping Zhang, Gong Ying Wang, Zhi Gang Yao, Ying Ran Tang, Shan Shan Zheng, *Zeolitic imidazolate framework as efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, pp. 43-47.