

TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU Cu-ZIF-7

NGUYỄN HỒ NGỌC THU, NGÔ THỊ LÝ
NGUYỄN THỊ ANH THU, HOÀNG VĂN ĐỨC*

Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

*Email: hoangvanduc@dhsphue.edu.vn

Tóm tắt: Trong bài báo này, vật liệu Cu-ZIF-7 được tổng hợp nhanh từ zinc nitrate, copper nitrate và benzimidazole ở nhiệt độ phòng. Vật liệu tổng hợp được đặc trưng cấu trúc và tính chất bằng các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) và đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen. Vật liệu tổng hợp cũng được đánh giá khả năng hấp phụ và quang xúc tác. Kết quả cho thấy vật liệu Cu-ZIF-7 là những tinh thể đa diện đồng đều với hình dạng và bề mặt được xác định rõ ràng, kích thước tinh thể cỡ μm . Ion Cu(II) phân tán vào cấu trúc với tỷ lệ số mol Cu:Zn = 1:4,56, tương đương với tỷ lệ số mol theo tính toán là Cu:Zn = 1:4. Mặc dù khả năng hấp phụ phẩm nhuộm rhodamine B không cao, nhưng vật liệu Cu-ZIF-7 thể hiện được hoạt tính quang xúc tác phân huỷ rhodamine B dưới tác dụng của ánh sáng nhìn thấy.

Từ khoá: Cu-ZIF-7, hấp phụ, quang xúc tác, rhodamine B

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, vật liệu khung kim loại-hữu cơ (MOFs) nói chung và vật liệu khung kim loại-hữu cơ có cấu trúc tương tự zeolite (ZIFs) nói riêng đã hấp dẫn các nhà khoa học trên khắp thế giới. Các loại vật liệu này được tạo thành từ các ion kim loại và các phối tử hữu cơ imidazolate, có khung mạng đặc biệt, có diện tích bề mặt, độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao. Bên cạnh đó, do cấu trúc mạng linh động nên các vật liệu này cũng dễ dàng được chức năng hoá và điều khiển kích thước mao quản [1-3]. Đến nay, nhiều loại vật liệu ZIFs khác nhau đã được nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng. Trong số đó, ZIF-7, một trong những vật liệu ZIFs được công bố sớm nhất, cũng nhận được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. ZIF-7, được tạo thành từ các ion Zn(II) và phối tử hữu cơ benzimidazolate, có cấu trúc kiểu SOD tương tự zeolite nên có độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao, hứa hẹn cho việc biến tính dễ dàng. Nhiều công trình liên quan đến ZIF-7 đã được công bố, chẳng hạn, X. Wu và cộng sự [4] đã nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng ZIF-7 trong việc tách CO_2 ra khỏi CH_4 . H. Chang và cộng sự [5] nghiên cứu sự hấp phụ chọn lọc H_2 trong sự có mặt của CO_2 sau khi biến tính màng ZIF-7 bằng nhóm $-\text{NH}_2$. A. Ebramhimi và đồng nghiệp [3] nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của ZIF-7 sau khi pha tạp bằng kim loại (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) bằng phương pháp tẩm,... Tuy vậy, việc nghiên cứu biến tính ZIF-7 bằng ion kim loại hoạt động Cu(II) vẫn chưa được công bố nhiều ở trên thế giới cũng như trong nước.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp, đặc trưng Cu-ZIF-7 và bước đầu đánh giá hoạt tính hấp phụ, quang xúc tác của vật liệu này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Guangdong, Trung Quốc), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck, Đức), benzimidazole (Shanghai, Trung Quốc), ethanol (Xilong, Trung Quốc), dung dịch NH_3 25% (Xilong, Trung Quốc) và rhodamine B (Merck, Đức).

2.2. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu Cu-ZIF-7 được tổng hợp theo quy trình của M. He và cộng sự [6], có sự điều chỉnh: Hòa tan 0,5256 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 0,1200 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong 13 mL ethanol thu được dung dịch (1), hòa tan 0,7200 g benzimidazole trong 38 mL ethanol thu được dung dịch (2). Cho dung dịch (1) vào dung dịch (2), thêm vào đó 3,84 mL dung dịch ammonia (25%), khuấy hệ trong 10 phút ở nhiệt độ phòng. Kết tủa được rửa bằng ethanol, sau đó sấy khô ở 80 °C.

Để so sánh vật liệu ZIF-7 cũng được tổng hợp theo quy trình trên mà không sử dụng $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

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

Vật liệu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 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°; ảnh SEM ở các độ phóng đại khác nhau được đo bằng thiết bị SEM JED 2300; phổ EDX được đo trên máy SEM JED 2300 và đẳng nhiệt hấp phụ–khử hấp phụ nitrogen được đo trên thiết bị Micromeritics ASAP 2020.

Khả năng hấp phụ của các vật liệu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 tổng hợp được đánh giá qua sự hấp phụ rhodamine B (RhB) từ dung dịch nước. Cho vào cốc 150 mL dung dịch RhB 10 mg/L, ổn định ở nhiệt độ phòng (25 °C), thêm vào đó 30 mg vật liệu tổng hợp và tiến hành khuấy hỗn hợp trong bóng tối. Sau các khoảng thời gian 10, 20, 30, 60 và 90 phút, lấy mẫu ly tâm và xác định nồng độ RhB bằng phương pháp phổ UV-Vis. Dung lượng hấp phụ (DLHP) được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

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

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá qua khả năng phân hủy RhB. Cho vào cốc 100 mL dung dịch RhB 10 mg/L, ổn định ở nhiệt độ phòng (25 °C), thêm vào đó 20 mg vật liệu tổng hợp và tiến hành khuấy dung dịch trong bóng tối trong 60 phút để quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Sau đó dung dịch được chiếu sáng bằng đèn halogen (250 W, có kính lọc tia UV) trong 60 phút. Nồng độ của RhB trước và sau khi chiếu

sáng được xác định bằng phương pháp phổ UV-Vis. Hiệu suất phân huỷ RhB được tính theo công thức sau:

$$H = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

trong đó, C_i (mg/L) và C_f (mg/L) là nồng độ RhB trước và sau khi chiếu sáng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là ảnh của mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 tổng hợp từ muối zinc nitrate, copper nitrate và benzimidazole. Các mẫu vật liệu tổng hợp đều là chất rắn, dạng bột mịn, xốp, có màu trắng đối với mẫu ZIF-7 và màu hồng đất của mẫu Cu-ZIF-7 chứng tỏ đồng đã phân tán vào cấu trúc của vật liệu như chỉ ra ở kết quả EDX.



Hình 1. Hình ảnh của mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 tổng hợp

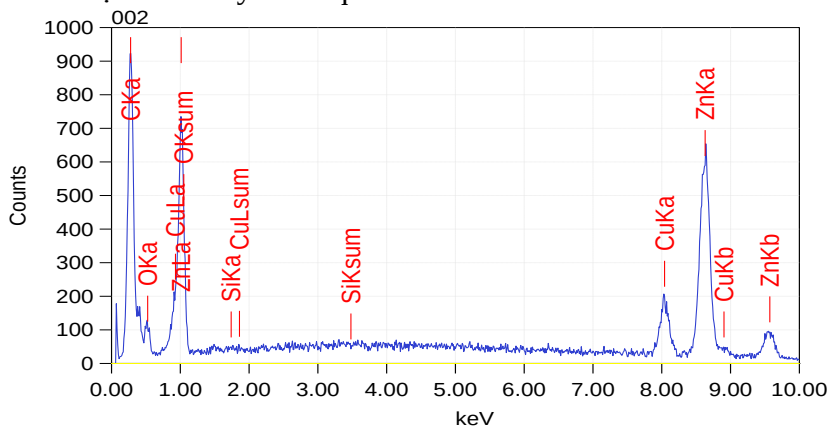
Thành phần nguyên tố của mẫu Cu-ZIF-7 tổng hợp được phân tích bằng phương pháp phổ EDX và kết quả được chỉ ra ở Bảng 1 và Hình 2. Kết quả ở Bảng 1 và Hình 2 cho thấy, vật liệu Cu-ZIF-7 tổng hợp chứa các nguyên tố chính là C, Zn, Cu, O và lượng rất nhỏ Si (có thể là do tạp chất). Tỷ lệ mol Cu:Zn = 1: 4,56, thấp hơn một chút so với tỷ lệ tính toán là 1:4, như vậy, ion Cu(II) đã phân tán rất tốt vào cấu trúc vật liệu.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố của các mẫu Cu-ZIF-7

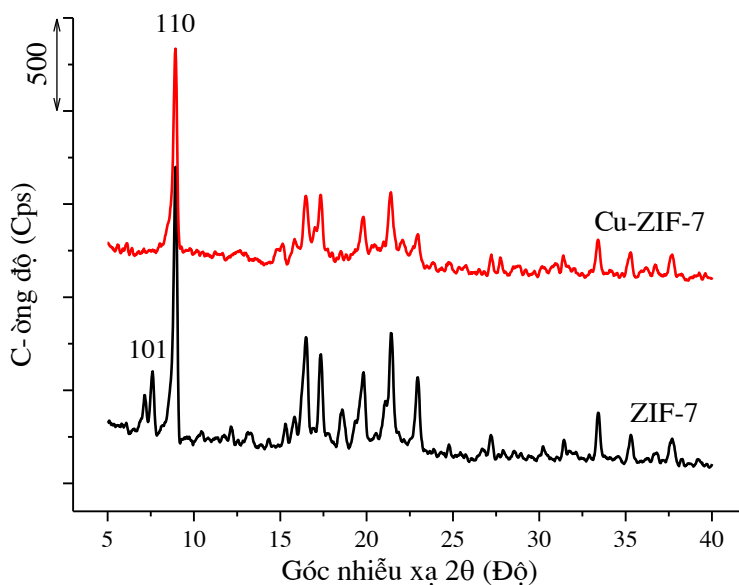
Nguyên tố	C	O	Cu	Zn	Si	Tổng
Thành phần (% nguyên tử)	77,46	4,57	3,22	14,69	0,05	100

Cấu trúc của các mẫu tổng hợp được đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X và kết quả được trình bày ở Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu ZIF-7 chứa đầy đủ các peak đặc trưng của loại vật liệu này [3,4,6], các peak đều rõ ràng, có cường độ cao và sắc nét, nhất là peak chính ở góc $2\theta = 8,93^\circ$ ứng với mặt nhiễu xạ (110), chứng tỏ vật liệu ZIF-7 đã được tổng hợp thành công và có độ tinh thể cao. Mẫu Cu-ZIF-7 cũng xuất hiện gần như đầy đủ các peak đặc trưng của vật liệu ZIF-7, chỉ có peak ứng với mặt (101) ở góc $2\theta = 7,61^\circ$ là không xuất hiện. Như vậy, về cơ bản vật liệu Cu-ZIF-7 vẫn duy trì được cấu

trúc của ZIF-7. Sự có mặt của ion Cu(II) trong cấu trúc mạng chỉ làm thay đổi hình thái của vật liệu như được trình bày ở kết quả SEM.



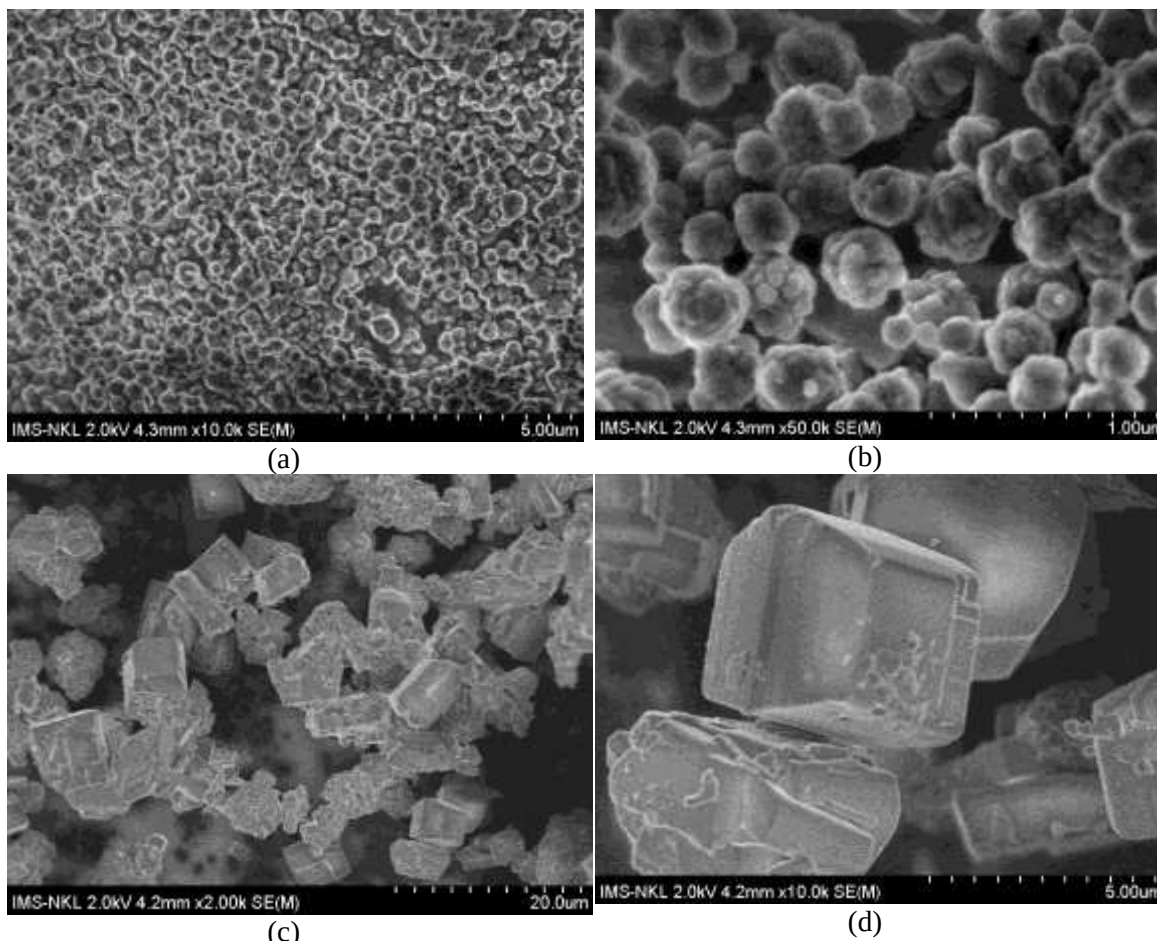
Hình 2. Giải đồ EDX của các mẫu Cu-ZIF-7



Hình 3. Giải đồ XRD của các mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 tổng hợp

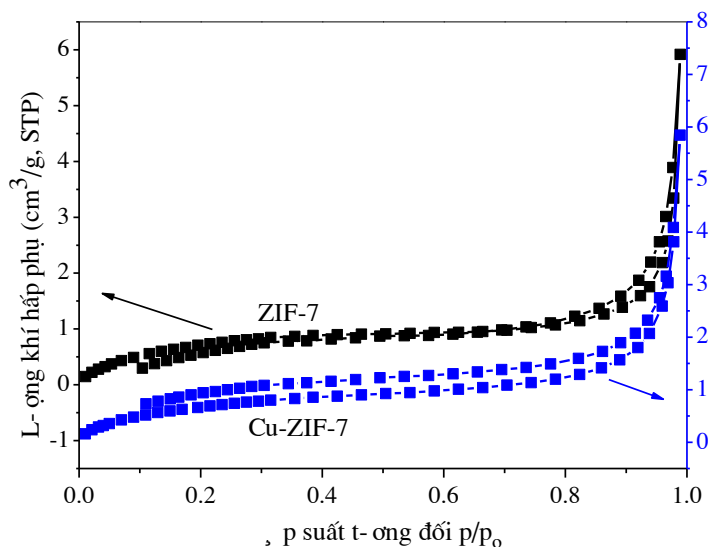
Hình 4 trình bày ảnh SEM của mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 tổng hợp đo ở các độ phân giải khác nhau. Quan sát ảnh SEM của mẫu ZIF-7 (Hình 4a,b) có thể thấy mẫu này xuất hiện các hạt tinh thể hình cầu khá đồng đều với kích thước khoảng 0,15-0,30 μm được hình thành từ các hạt nhỏ hơn, tuy nhiên, bề các mặt tinh thể không được rõ ràng, sắc nét. Kết quả này tương tự với công bố của M. He và cộng sự [6]. Theo M. He, điều này có thể là do tốc độ deproton hóa nhanh chóng của các phối tử hữu cơ trong dung dịch ammonium hydroxide trong hệ nước/ethanol, dẫn đến sự phát triển nhanh của tinh thể. Mẫu Cu-ZIF-7 (Hình 4c,d) xuất hiện các tinh thể đa diện (20-12 mặt) đồng đều hơn với

bề mặt được xác định rõ ràng, sắc nét. Như vậy, sự có mặt của ion copper đã làm thay đổi hình thái tinh thể của vật liệu tổng hợp.



Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu ZIF-7 (a,b) và Cu-ZIF-7 (c,d) tổng hợp

Tính chất bề mặt của vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ nitrogen và kết quả được trình bày ở Hình 5. Các thông số thu được từ kết quả đo đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ như diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), đường kính mao quản và thể tích mao quản của các mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 được trình bày trong Bảng 2. Có thể thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ nitrogen của các mẫu đều thuộc loại II theo phân loại IUPAC. Các mẫu đều xuất hiện các vòng trễ ở áp suất tương đối cao. Các vòng trễ này có lẽ liên quan đến khoảng không tồn tại giữa các hạt vật liệu. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 tính toán từ số liệu đẳng nhiệt lần lượt là $2,96 \text{ m}^2/\text{g}$ và $2,72 \text{ m}^2/\text{g}$. Diện tích bề mặt của ZIF-7 trong nghiên cứu này cũng tương tự như của tác giả M. He ($2,6 \text{ m}^2/\text{g}$) [6] và M. Ebrahimi ($2,83 \text{ m}^2/\text{g}$) [7]. Theo các tác giả này, vật liệu ZIF-7 có mao quản hẹp nên N_2 không thể đi vào trong các mao quản mà chỉ có thể hấp phụ lên bề mặt ngoài nên diện tích tính được tương đối thấp.



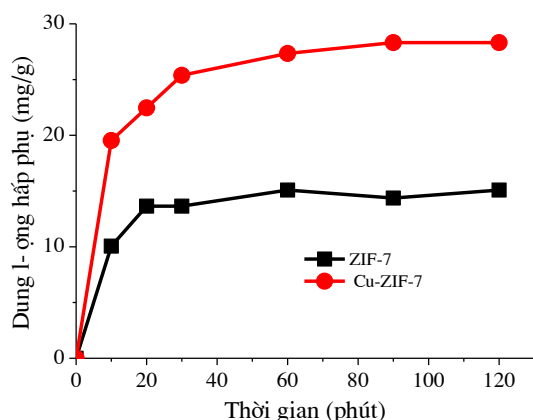
Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ N_2 của các mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7

Bảng 2. Thông số cấu trúc của mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7

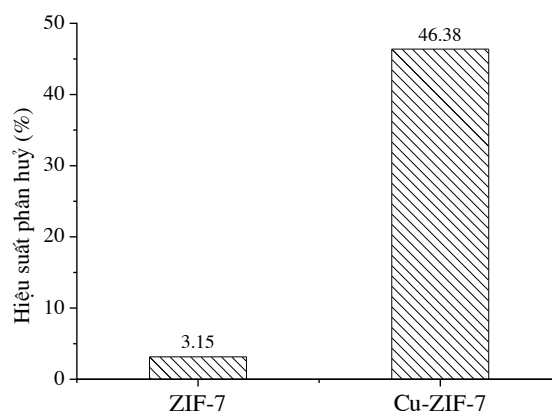
Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	Thể tích mao quản (cm^3/g)	Đường kính mao quản (nm)
ZIF-7	2,96	0,0086	10,34
Cu-ZIF-7	2,72	0,0087	11,05

Hình 6 trình bày DLHP RhB của các mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 theo thời gian. Có thể thấy khả năng hấp phụ RhB của vật liệu ZIF-7 là không cao đạt khoảng 15 mg/g. Như đã đề cập ở trên vật liệu ZIF-7 có kích thước mao quản nhỏ trong khi các phân tử RhB có kích thước lớn nên không thể đi vào bên trong các mao quản vật liệu, do đó quá trình hấp phụ chỉ xảy ra ở mặt ngoài, vì vậy mà DLHP không cao. Mặc dù, có diện tích bề mặt riêng giảm nhẹ so với mẫu ZIF-7 nhưng DLHP RhB của mẫu Cu-ZIF-7 lớn gần gấp 2 lần so với mẫu ZIF-7 (đạt khoảng 28 mg/g). Kết quả này có thể là do sự có mặt của các ion copper đã tạo thêm các tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu làm gia tăng khả năng hấp phụ. Kết quả ở Hình 6 cũng cho thấy quá trình hấp phụ RhB gần như đạt cân bằng sau 60 phút.

Việc phân tán ion đồng vào cấu trúc của vật liệu ZIF-7 không chỉ cải thiện hoạt tính hấp phụ mà còn mang lại hoạt tính quang xúc tác cho vật liệu Cu-ZIF-7 dưới ánh sáng nhìn thấy. Hình 7 trình bày hiệu suất phân hủy RhB của các mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 dưới tác dụng của ánh sáng nhìn thấy. Kết quả cho thấy mẫu ZIF-7 hầu như không thể hiện hoạt tính quang xúc tác khi hiệu suất phân hủy RhB chỉ đạt khoảng 3%, trong khi mẫu Cu-ZIF-7 cho hiệu suất phân hủy RhB đến gần 50%. Như vậy, với sự có mặt của ion Cu(II) trong mạng lưới, vật liệu Cu-ZIF-7 đã thể hiện hoạt tính quang xúc tác phân hủy RhB dưới tác dụng của ánh sáng nhìn thấy. Kết quả này mở ra triển vọng cho việc nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của vật liệu Cu-ZIF-7 trong vùng ánh sáng nhìn thấy.



Hình 6. DLHP RhB của các mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 theo thời gian



Hình 7. Hiệu suất phân hủy RhB của các mẫu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 sau 60 phút phản ứng

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp nhanh các vật liệu ZIF-7 và Cu-ZIF-7 bằng phương pháp đơn giản đi từ muối zinc acetate, copper acetate và phối tử hữu cơ benzimidazole trong ethanol với sự có mặt của dung dịch ammonia ở nhiệt độ phòng. Vật liệu tổng hợp là những tinh thể hình cầu (ZIF-7) hoặc là đa diện (Cu-ZIF-7) khá đồng đều với kích thước cỡ μm . Vật liệu Cu-ZIF-7 cải thiện hoạt tính hấp phụ rhodamine B so với vật liệu ZIF-7, đặc biệt vật liệu Cu-ZIF-7 có khả năng phân hủy rhodamine B dưới tác dụng của ánh sáng nhìn thấy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N. Cheng, L. Ren, X. Xu, Y. Du, and S. X. Dou (2018). Recent development of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) derived porous carbon based materials as electrocatalysts, *Adv. Energy Mater.*, 1801257.
- [2] H. Chang, Y. Wang, L. Xiang, D. Liu, C. Wang, Y. Pan (2018). Improved H_2/CO_2 separation performance on mixed-linker ZIF-7 polycrystalline membranes, *Chem. Eng. Sci.*, 192, 85–93.
- [3] A. Ebrahimi, M. Mansournia (2018), Zeolitic imidazolate framework-7: Novel ammonia atmosphere-assisted synthesis, thermal and chemical durability, phase reversibility and potential as highly efficient nanophotocatalyst, *Chem. Phys.*, 511, 33–45.
- [4] X. Wu, M. N. Shahrak, B. Yuan, S. Deng (2014). Synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework ZIF-7 for CO_2 and CH_4 separation, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 190, 189–196.
- [5] H. Chang, Y. Wang, L. Xiang, D. Liu, C. Wang, Y. Pan (2018). Improved H_2/CO_2 separation performance on mixed-linker ZIF-7 polycrystalline membranes, *Chem. Eng. Sci.*, 192, 85–93.
- [6] M. He, J. Yao, L. Li, K. Wang, F. Chen, H. Wang (2013), “Synthesis of zeolitic imidazolate framework-7 in a water/ethanol mixture and its ethanol-induced reversible phase transition, *ChemPlusChem*, 78, 1222-1225.
- [7] M. Ebrahimi M. Mansournia (2017), “Rapid room temperature synthesis of zeolitic imidazolate framework-7 (ZIF-7) microcrystals, *Materials Letters*, 189, 243-247.

Title: SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF Cu-ZIF-7

Abstract: In this paper, Cu-ZIF-7 was synthesized from zinc nitrate, copper nitrate and benzimidazole at room temperature. The resulting material was characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersion spectroscopy (EDX) and nitrogen adsorption-desorption isotherm measurements. The material was also tested for its adsorption and photocatalytic activities. The results showed that Cu-ZIF-7 had quite uniform polyhedron crystalline with well-defined shape and surface, crystal size in micrometer. Copper ions dispersed into the structure of the material with the molar ratio of Cu: Zn = 1: 4.56, equivalent to the calculated one (1: 4). Although the adsorption capacity of rhodamine B dye of Cu-ZIF-7 is not high, this material exhibits photocatalytic activity of rhodamine B degradation under visible light.

Keywords: Cu-ZIF-7, adsorption, photocatalytic activity, rhodamine B.