

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU ZIF-8 BẰNG PHƯƠNG PHÁP DUNG MÔI NHIỆT

Mai Thị Thanh¹

Lê Thị Nhật Trâm²

Tóm tắt: Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZIF-8 trong dung môi methanol ở nhiệt độ phòng. Vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, BET, TGA, SEM, DR-UV-Vis. Vật liệu ZIF-8 tổng hợp được có diện tích bề mặt 1383 m²/g, độ bền nhiệt lên đến 400°C. Đặc biệt, ZIF-8 có 4 vùng năng lượng bị kích thích: 5,2 eV; 3,5 eV; 2,1 eV và 1,8 eV.

Từ khóa: 2-methylimidazole, methanol, ZIF-8, DR-UV-Vis.

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, nhóm vật liệu khung zeolite imidazolate kim loại (ZIFs, zeolite imidazolate frameworks) thu hút chú ý của nhiều nhà khoa học do sự đa dạng về bộ khung, sự uyển chuyển trong việc biến tính [1, 5, 6, 7]. Trong họ ZIFs, vật liệu ZIF-8 được nghiên cứu rộng rãi nhất, do có ưu điểm về độ ổn định nhiệt và hoá học [1, 4, 5, 6]. ZIF-8 được tạo thành từ ion Zn²⁺ liên kết với 2-methylimidazole (MeIM), theo công thức Zn(MeIM)₂. Các hướng nghiên cứu về vật liệu ZIFs tập trung ở các vấn đề tổng hợp, biến tính, tìm kiếm ứng dụng mới của chúng, trong đó hướng tổng hợp bằng phương pháp dung môi đang được quan tâm nhiều. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu về tổng hợp ZIF-8 trong dung môi methanol.

2. Nội dung

2.1. Thực nghiệm

Nitrat kẽm ngậm nước (Zn(NO₃).6H₂O, Korea) được sử dụng làm nguồn kim loại, 2-methylimidazole (C₄H₆N₂, Sigma-Aldrich) dùng làm chất phối trí hữu cơ, methanol (CH₃OH, China, ≥ 99%) dùng làm dung môi.

Tổng hợp ZIF-8 theo các tài liệu [2, 3, 5, 7]: Cho dung dịch gồm 2,8 mmol nitrat kẽm ngậm nước (Zn(NO₃).6H₂O) hòa trong 1,4 mol methanol vào dung dịch gồm 64,4 mmol 2-methylimidazole (C₄H₆N₂) hòa tan trong 1,4 mol methanol, khuấy mạnh hỗn hợp trong 24 giờ, sau đó li tâm trên máy Hettich EBA 8S với tốc độ 300 rpm trong 10 phút, thu phần rắn rửa 3 lần với methanol. Sản phẩm thu được sấy qua đêm ở nhiệt độ 120°C.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu tổng hợp được nhận dạng bằng phương pháp giản đồ XRD trên máy D8-Avance-Bruker với tia phát xạ CuKα công suất 40KV, góc quét

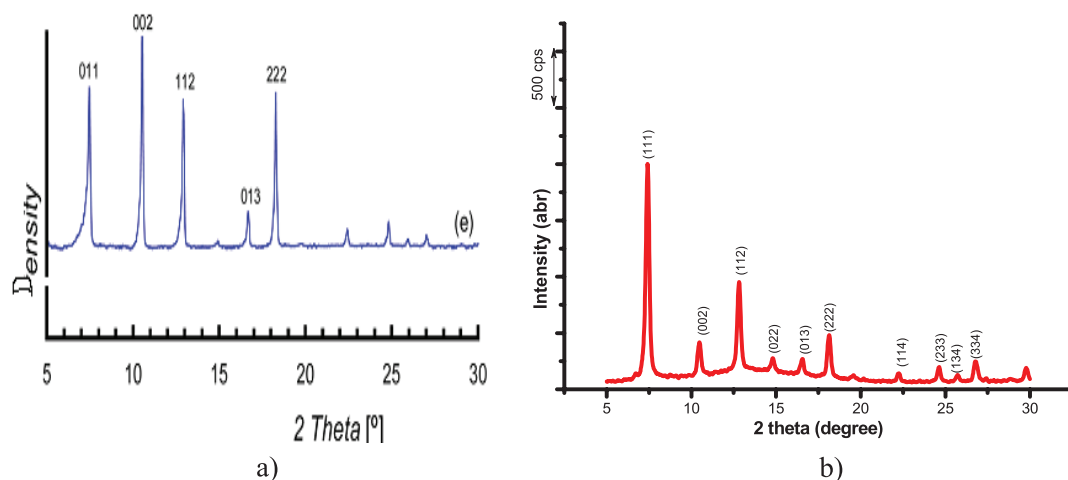
¹ ThS, Khoa Lý - Hóa - Sinh, trường Đại học Quảng Nam.

² SV, lớp CĐSP Hóa K13, Khoa Lý-Hóa-Sinh, trường Đại học Quảng Nam.

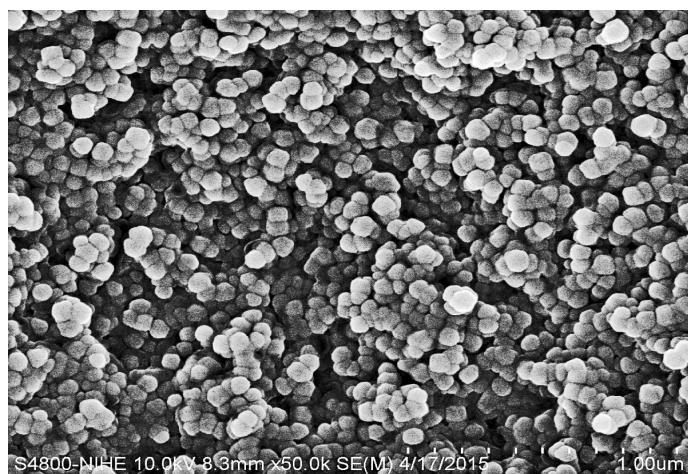
từ 1° đến 30° . Hình thái của vật liệu ZIF-8 được xác định bằng phương pháp SEM trên máy SEM JMS-5300LV (Nhật) ở 10 kV. Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2 (BET) trên máy Micromeritics ASAP 2020, các mẫu hoạt hóa ở 150°C trong 4 giờ dưới áp suất chân không trước khi đo. Độ bền nhiệt được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt TGA trên máy Labsys TG SETARAM của Pháp với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ từ 20°C đến 1000°C trong không khí. Năng lượng vùng cấm được xác định bằng phổ khả kiến, tử ngoại trên máy quang phổ DR-UV-VIS quét từ 200nm - 800nm .

2.2. Kết quả và thảo luận

Hình 1 trình bày kết quả XRD của các mẫu ZIF-8 tham khảo và ZIF-8 được tổng hợp trong dung môi methanol. Kết quả cho thấy các pic nhiễu xạ tia X của mẫu ZIF-8 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 tổng hợp trong dung môi methanol.

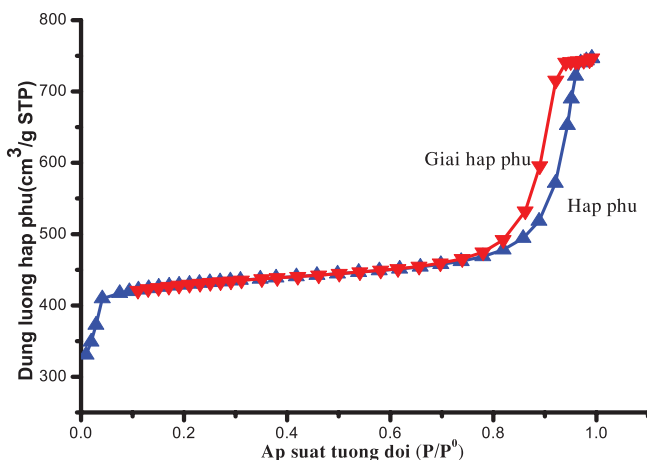


Hình 1. Giản đồ XRD a) của ZIF-8 tham khảo [2] và b) của ZIF-8 tổng hợp.



Hình 2. Trình bày ảnh SEM của ZIF-8. Hình thái của ZIF-8 bao gồm các hạt cầu phân tán đều đặn kích thước khoảng 60-100 nm. Các hạt cầu phân tán, bề mặt đều ít bị kết tụ, bề mặt tinh thể quan sát rõ ràng dự đoán vật liệu có diện tích bề mặt cao và độ kết tinh cao.

Hình 2. Ảnh SEM của ZIF-8



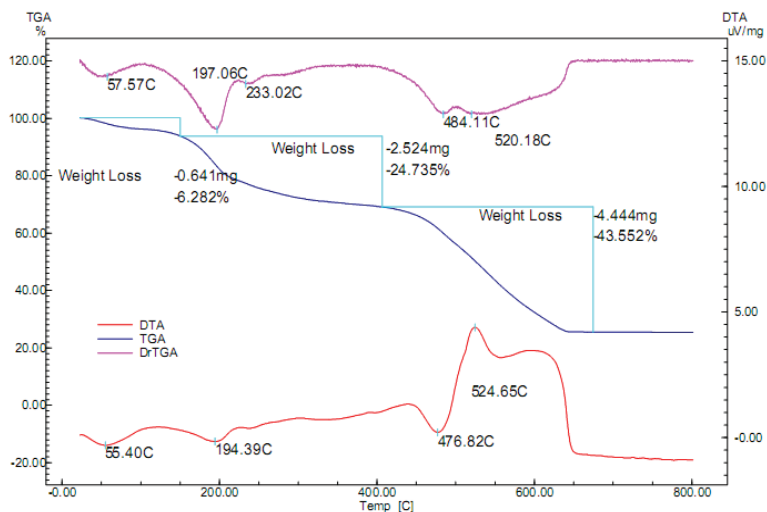
Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N₂ của mẫu ZIF-8

Hình 3 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N₂ của mẫu ZIF-8 tổng hợp được. Kết quả cho thấy đường cong đẳng nhiệt thuộc kiểu I theo phân loại của IUPAC. Dung lượng hấp phụ N₂ của ZIF-8 khá cao.

Bảng 1. Tính chất xốp của mẫu ZIF-8

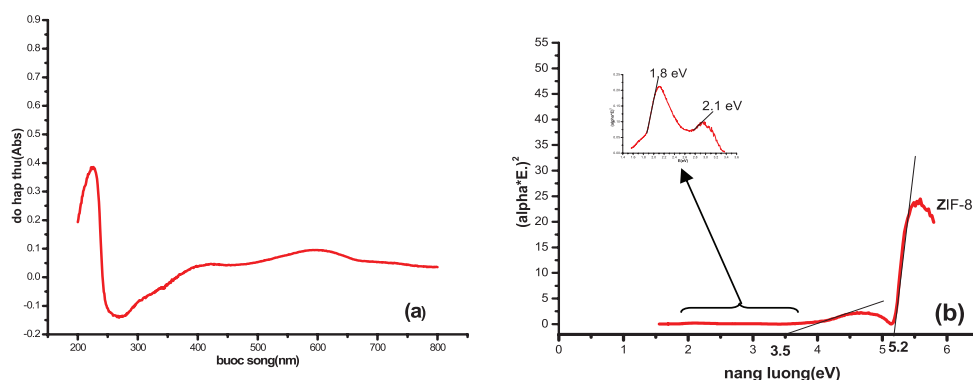
Mẫu	S _{BET} (m ² /g)	S _{Langmuir} (m ² /g)	D _{pore} (nm)	V _{pore} (cm ³ /g)
ZIF-8	1383	1909	3,34	1,16

Bảng 1 trình bày diện tích bề mặt (S_{BET}, S_{Langmuir}), đường kính (D_{pore}) và thể tích mao quản (V_{pore}) của 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 Zn²⁺ cao hơn so với những công bố trước đây [1, 3].



Hình 4. Giải đồ phân tích nhiệt TGA của ZIF-8

Độ bền nhiệt của ZIF-8 được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt TGA, kết quả được trình bày ở hình 4. Quá trình mất nước vật lý xảy ra trong giai đoạn từ nhiệt độ phòng đến 150°C tương ứng quá trình thu nhiệt với sự mất khối lượng khoảng 6,3 %. Từ 200°C đến 400°C, đây là quá trình loại nước tinh thể của ZIF-8, tức các phân tử nước liên kết trực tiếp trong phân tử ZIF-8 tương ứng với pic thu nhiệt từ và sự mất khối lượng 24,7 %. ZIF-8 phân huỷ hoàn toàn trong khoảng nhiệt độ từ 450°C đến 650°C tương ứng với pic tỏa nhiệt từ với sự mất khối lượng khoảng 43,6%. Như vậy, ZIF-8 bền nhiệt đến khoảng 400°C.



Hình 5. Phổ UV-Vis - DR(a) và năng lượng của các bước chuyển điện tử của ZIF-8(b)

Hình 5 trình bày giản đồ DR-UV-Vis của các mẫu ZIF-8. Giản đồ DR-UV-Vis của mẫu ZIF-8 cho thấy ngoài cực đại hấp phụ ở vùng tử ngoại còn xuất hiện hai vân từ ở vùng khả kiến.

Bảng 2. Năng lượng vùng cấm (E_g) của ZIF-8

Mẫu	E_{g_1} (eV)	E_{g_2} (eV)	E_{g_3} (eV)	E_{g_4} (eV)
ZIF-8	5,2	3,5	2,1	1,8

Năng lượng vùng cấm được xác định dựa vào phương trình Tauc, điểm giao nhau giữa trục x với tiếp tuyến của đường dốc đồ thị ($E = E_g$), kết quả thể hiện trên bảng 2. Kết quả cho thấy, pic hấp thụ cao nhất ở khoảng 210 nm ứng với sự hấp thụ điện tử $\pi \rightarrow \pi^*$ trong vòng imidazole, giá trị năng lượng vùng cấm của ZIF-8 là 5.2 eV, pic hấp thụ ở khoảng 350 nm có thể do sự hấp thụ điện tử của Zn ứng với giá trị năng lượng vùng cấm là 3,5 eV. Sự hấp thụ yếu của ZIF-8 cũng xuất hiện ở vùng khả kiến tại 390 nm và 750 nm ứng với năng lượng E_g là 2,1 eV và 1,8 eV. Trên cơ sở này, chúng ta có thể dùng vật liệu ZIF-8 làm chất xúc tác quang cho các phản ứng hóa học.

3. Kết luận

Vật liệu ZIF-8 đã được tổng hợp trong dung môi methanol. Sản phẩm thu được có cấu trúc ZIF-8 với diện tích bề mặt lớn, độ bền nhiệt cao và có bốn vùng năng lượng bị kích thích nằm trong vùng tử ngoại và vùng khả kiến. Vật liệu ZIF-8 hứa hẹn khả năng làm chất xúc tác quang cho các phản ứng hóa học.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P. Cote, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J.Urbe-Romo, Hee K.Chae, Michael O’Keeffe and Omar M.Yaghi(2006), *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*, *PNAS*, 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(2011), *Chemistry of Materials*, 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(2012), *Chemistry of Materials*, pp. 27 - 33.
- [4] Tong Zhang, Xiongfeng Zhang, Xinjuan Yan, Linying Kong, Guangcai Zhang, Haiou Liu, Jieshan Qiu and King Lun Yeung(2013), “Synthesis of Fe₃O₄@ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor”, *Chemical Engineering journal*, pp. 398-404.
- [5] Uyen P.N.Tran. Ky K.A.Le and Nam T.S.Phan(2011), “Expanding Applications of Metal - Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF -8 as an Efficient Heterogeneous catalyst for the Knoevenagel Reaction”, *ACS Catalysis*, pp.120 - 126.
- [6] Yujie Ban, Yanshuo Li, Xinlei Liu, Yuan Peng , Weishen Yang(2013), *Microporous and Mesoporous Materials* 173, pp. 29–36.
- [7] Xi Zhou, Hong Ping Zhang, Gong Ying Wang, Zhi Gang Yao, Ying Ran Tang, Shan Shan Zheng(2013), “ Zeolitic imidazolate framework as efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, pp.4.47.

Title: SYNTHESIS OF ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK -8 (ZIF-8) BY THE SOLVENT THERMAL METHOD

MAI THI THANH
Quang Nam University

Abstract: This article presents the results of synthesis ZIF-8 in methanol solvent at room temperature. The material is characterized by the method of XRD, BET, SEM, DR-UV-Vis. The properties of ZIF-8 are synthesized with the high surface area of 1380 m²/g, thermal stability about 400°C. Specially, ZIF-8 material has four band gap energies ($E_g = 5.2 \text{ eV}; 3.5 \text{ eV}; 2.1 \text{ eV}$ and 1.8 eV).

Key words: 2-methylimidazole, methanol, ZIF-8, DR-UV-Vis.