

TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ KIM LOẠI UiO-66

Lê Thị Thanh Nhi¹, Nguyễn Mai Thi¹, Nguyễn Thị Thanh Hải¹,
Đinh Thị Thu Thanh², Lê Thị Hòa^{1*}

¹Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Khoa Cơ khí và Công nghệ, trường Đại học Nông Lâm, Đại học Huế

*Email: lethiho@husc.edu.vn

Ngày nhận bài: 9/4/2021; ngày hoàn thành phản biện: 19/4/2021; ngày duyệt đăng: 02/11/2021

TÓM TẮT

Vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66 được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi ở 120 °C trong 36 giờ. Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử truyền qua, hiển vi điện tử quét, phân tích nhiệt trọng lượng, đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N₂, năng lượng tán xạ tia X. Kết quả thực nghiệm cho thấy vật liệu tổng hợp là UiO-66 ở dạng các tinh thể hình cầu có diện tích bề mặt riêng và độ bền nhiệt là khá cao.

Từ khóa: vật liệu khung hữu cơ kim loại, MOF, UiO-66.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (Metal Organic Frameworks, ký hiệu là MOFs) được tìm ra bởi nhóm nghiên cứu của giáo sư Omar. M. Yaghi ở trường đại học UCLA vào đầu những năm 1990. Vật liệu MOF có độ xốp khổng lồ (khoảng trống chiếm đến 90%) với diện tích bề mặt và thể tích mao quản rất lớn (từ 1000 m²/g đến 8000 m²/g) [1]. Chính nhờ điều này mà vật liệu MOFs đã được nghiên cứu rộng rãi để ứng dụng lưu trữ hay tách khí, xúc tác, dẫn truyền thuốc [2] ... Tuy nhiên, có một nhược điểm lớn nhất của vật liệu MOFs đặc biệt là đơn vị xây dựng thứ cấp (Second Building Units, SBUs) Zn-carboxylates không bền hóa học trong khí ẩm và dễ bị proton hóa [3]. Do hạn chế này, việc biến tính vật liệu MOFs ngày càng thu hút sự quan tâm nghiên cứu [4].

Vào năm 2008, Lillerud và nhóm nghiên cứu đã sử dụng nút kim loại là Zirconium để tạo ra phân lớp Zirconium MOFs với đơn vị xây dựng thứ cấp là cụm oxit Zr₆O₈. Zirconium trong cụm oxit này có hóa trị 4 làm cho liên kết cation kim loại – anion oxy – phối tử hữu cơ trở nên vững chắc hơn. Do đó, vật liệu Zr₆-MOFs có độ bền

nhật, cơ học và hóa học ổn định và được đặt tên là vật liệu UiO-66 (UiO là viết tắt của University of Oslo) [5,6].

Trong nước cũng đã có các công trình công bố về tổng hợp vật liệu UiO-66 [7, 8, 9] nhưng kết quả công bố cho thấy diện tích bề mặt riêng còn thấp [8, 9]. Trong bài báo này, trình bày tổng hợp vật liệu UiO-66 có diện tích bề mặt riêng lớn hơn nhiều so với công bố trong nước.

2. THỰC NGHIỆM

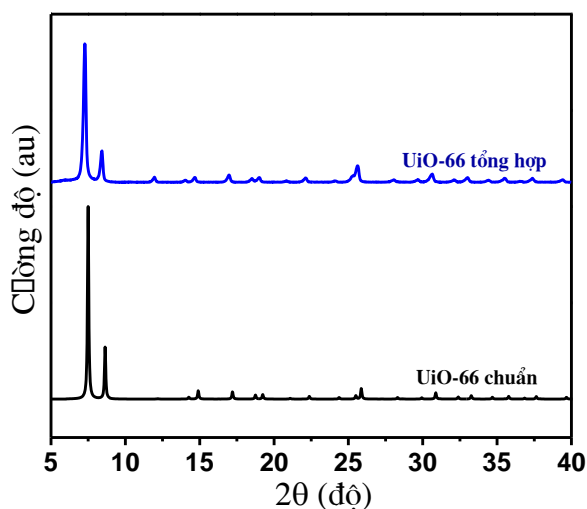
Các hóa chất được sử dụng $ZrCl_4$ (Merck), N,N dimethylformamide (DMF), 1,4-benzenedicarboxylic, methanol, chlorhydric acid (Guangzhou, Trung Quốc).

Bài báo này tổng hợp vật liệu UiO-66 theo tài liệu tham khảo [9] và có thay đổi như sau: Hòa tan 0,38 g 1,4-benzenedicarboxylic trong 30 mL DMF được dung dịch 1, hòa tan 0,53 g $ZrCl_4$ trong 30 mL DMF và 1 mL HCl đậm đặc và đặt vào siêu âm được dung dịch 2, cho dung dịch 1 và dung dịch 2 vào bình Teflon đặt trong autoclave và thủy nhiệt trong 36 giờ ở điều kiện $120^\circ C$. Sau khi thủy nhiệt lấy bình Teflon ra để nguội ở nhiệt độ phòng, tiến hành lọc rửa bằng dung môi DMF (rửa 3 lần). Ngâm sản phẩm trong dung môi methanol trong 3 ngày (cứ 24 giờ thay dung môi 1 lần). Tiến hành sấy trong 24 giờ ở nhiệt độ $60^\circ C$ ta thu được vật liệu UiO-66.

Thành phần pha tinh thể được nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X (Bruker, Advance D8) dùng tia bức xạ Cu K α với $\lambda = 1,546 \text{ \AA}$ và tốc độ 0,01 độ/phút. Hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng hiển vi điện tử quét SEM (JSM-5300 LV) và hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEOL JEM-2100). Xác định diện tích bề mặt riêng bằng đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitơ thực hiện trên máy Micromeritics ASAP 2020. Phân tích nhiệt trọng lượng TGA bằng phân tích nhiệt trọng lượng vi sai TG-DTA (DTG-60H Shimadzu) ở áp suất khí quyển và tốc độ nâng nhiệt $10^\circ C/phút$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

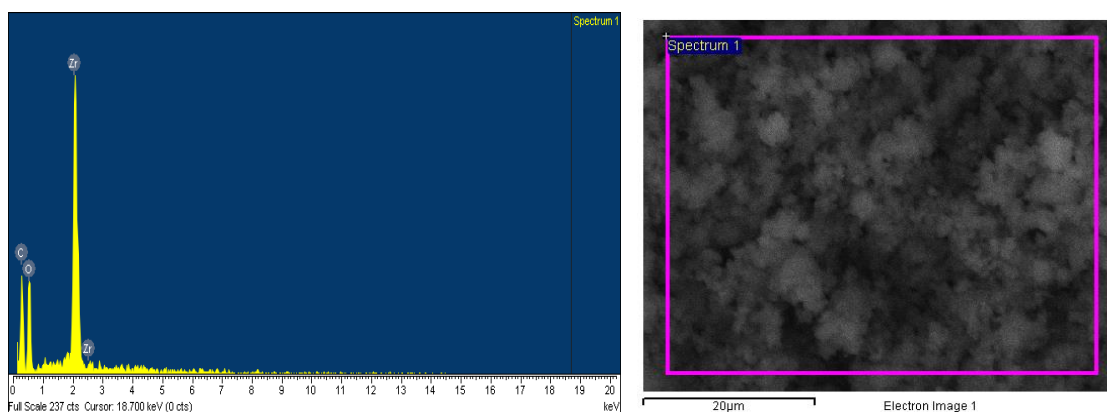
Vật liệu UiO-66 tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp XRD được trình bày như Hình 3.1:



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của UiO-66 chuẩn và tổng hợp.

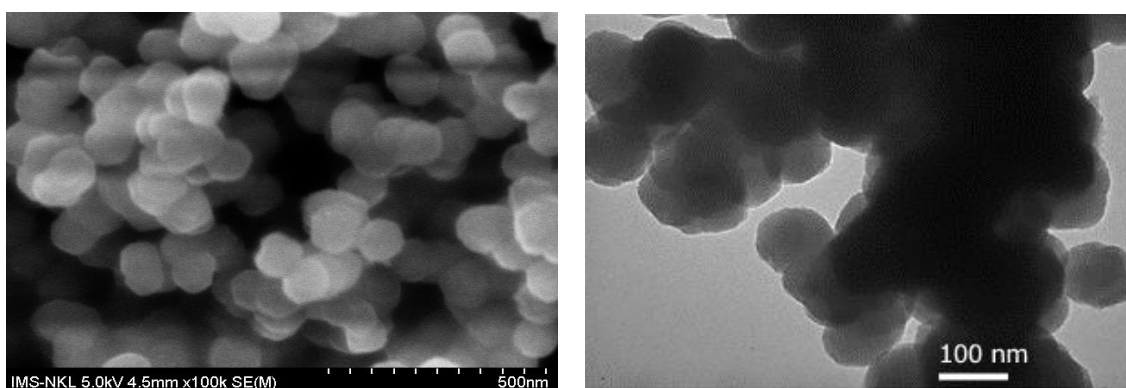
Từ hình này cho thấy tất cả các peak nhiễu xạ của UiO-66 tổng hợp đều phù hợp với mẫu chuẩn và các công bố trước đây [2, 10] với góc $2\theta = 7,27; 8,42; 17,10$ và $25,88^\circ$. Trong đó peak nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu ở góc $7,27^\circ$ và $8,42^\circ$ có cường độ cao, sắc nhọn đặc trưng cho vật liệu UiO-66.

Từ Hình 3.2 cho thấy vật liệu UiO-66 tổng hợp là tinh khiết chỉ gồm 3 peak của nguyên tố C, O và Zr với phần trăm nguyên tố C là 60,96%, O là 35,91% và Zr 3,12%.



Hình 3.2. Phổ tán xạ năng lượng tia X của UiO-66.

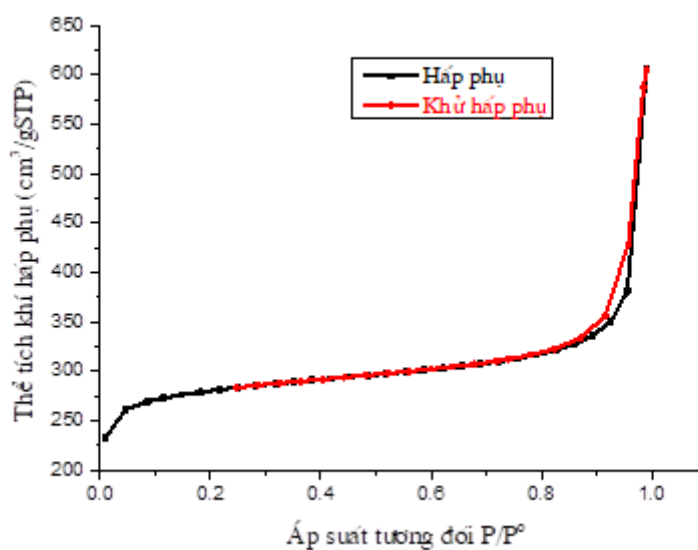
Để rõ hơn về hình dạng của vật liệu này đã tiến hành quan sát hình thái học thông qua ảnh hiển vi điện tử quét SEM và ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM.



Hình 3.3. Ảnh SEM và TEM của UiO-66 tổng hợp.

Hình 3.3 cho thấy, UiO-66 tổng hợp có dạng là các tinh thể hình cầu tương đối đồng đều với kích thước khoảng 90 - 100 nm.

Diện tích bề mặt riêng của UiO-66 được xác định bằng đo đẳng nhiệt hấp phụ và khử (BET) hấp phụ khí N₂ ở 77 K đạt 912,2 m²/g ở nhiệt độ kích hoạt là 373 K (kết quả chỉ ra trên Hình 3.4 và Bảng 1). Kết quả này là khá cao so với các công bố ở trong nước [8, 9] và thấp hơn không nhiều so với công bố quốc tế [12].



Hình 3.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N₂ của UiO-66 tổng hợp.

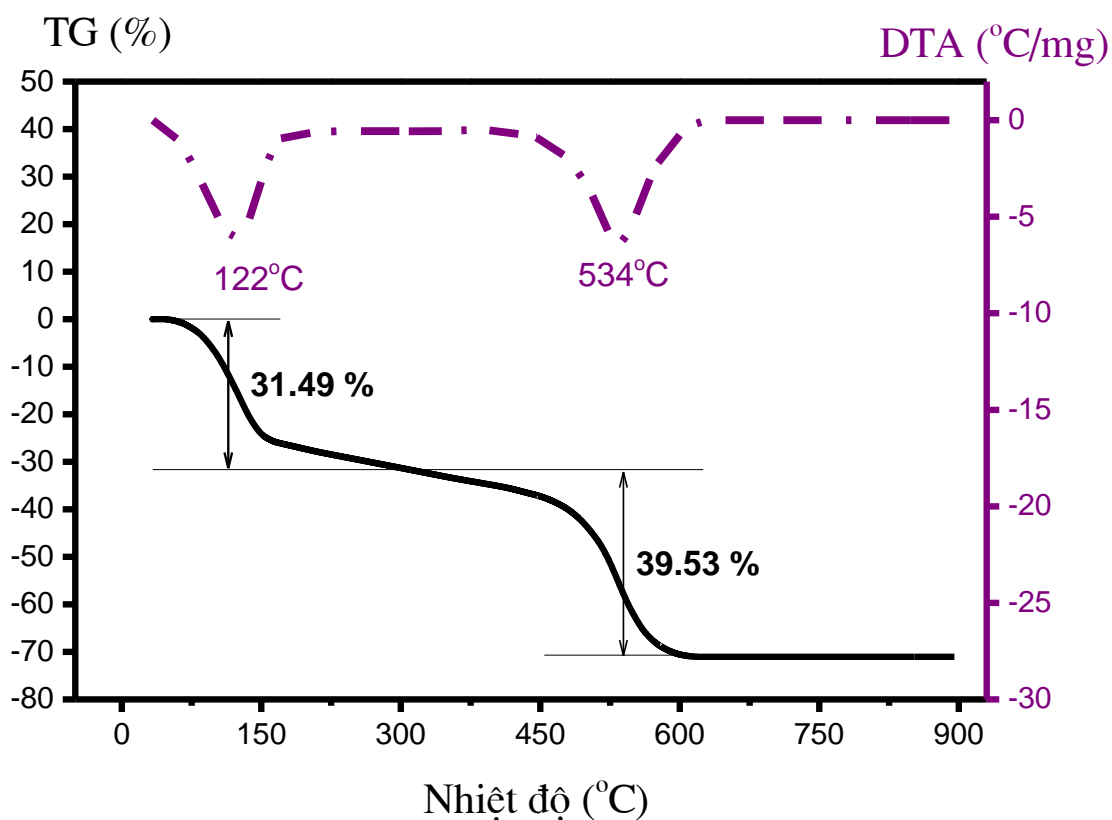
Bảng 3.1. So sánh diện tích bề mặt riêng của mẫu tổng hợp với các nghiên cứu khác

Nguồn	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	
	S _{BET}	S _{Langmuir}
Trong nghiên cứu này	919,2	1178
[8]	597	-
[9]	706	-
[12]	1069	-

Độ bền nhiệt của vật liệu UiO-66 được nghiên cứu thông qua phép đo phân tích nhiệt trọng lượng. Từ Hình 3.5 cho thấy có hai giai đoạn tương ứng với hai khoảng nhiệt độ ở đó có sự giảm trọng lượng của UiO-66:

- Trong khoảng 70 °C đến 300 °C thì có sự giảm 31,49% trọng lượng tương ứng với sự bay hơi của dung môi DMF, CH₃OH, H₂O nằm trên bề mặt và quá trình giải phóng DMF trong lỗ xốp của UiO-66.

- Ở nhiệt độ từ 325 °C đến 600 °C có sự mất trọng lượng ở bước thứ hai 39,53% là sự phá hủy khung MOF do sự mất các phối tử H₂BDC và các khuyết tật liên kết (-OH / OH₂) phối trí với cation Zr⁴⁺. Khi nhiệt độ lớn hơn 610 °C, trọng lượng ổn định không đổi tương ứng với ZrO₂ [11]. Kết quả này là cao hơn công bố của Abid và cộng sự [12] là vật liệu UiO-66 trong báo cáo bị phân hủy có trọng lượng không đổi ở 480 °C và công bố trong nước của Phùng Thị Thu [9] về vật liệu UiO-66 báo cáo thì có bị phân hủy có trọng lượng không đổi ở 536 °C.



Hình 3.5. Phân tích nhiệt trọng lượng của UiO-66 tổng hợp.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này cho thấy vật liệu tổng hợp khung hữu cơ kim loại thu được là vật liệu UiO-66. Vật liệu tổng hợp được này là các tinh thể hình cầu tương đối đồng đều với kích thước từ 90 đến 100 nm. Đặc biệt là diện tích bề mặt riêng của vật liệu 912,2 m²/g cũng như độ bền nhiệt là khá cao so với các công bố ở trong nước.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin cảm ơn sự tài trợ kinh phí của Đại học Huế thông qua đề tài cấp Đại học Huế có mã số DHH 2020-01-170 và xin cảm ơn sự tạo điều kiện của các phòng thí nghiệm của Khoa Hóa, trường Đại học Khoa học đã tạo điều kiện để thực hiện các thực nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Katharine Sanderson (2007), Space invaders, *Nature*, 448, pp.746 – 748.
- [2]. S. J. Garibay, S. M. Cohen (2010), Isoreticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 Topology, *J. Chem. Commun*, 46, pp.7700–7702.
- [3]. S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi and J. R. Long (2007), Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn₄O(1,4-benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5), *J. Am. Chem. Soc.*, 129, pp.14176–14177.
- [4]. C. Volkringer, S. M. Cohen (2010), Generating reactive MILs: isocyanate- and isothiocyanate-bearing MILs through postsynthetic modification, *J. Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, pp. 4644–4648.
- [5]. A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li; Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, O. K. Farha (2016), Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal– organic frameworks, *J. Nat. Rev. Mater.*, 1, pp.15018.
- [6]. J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud (2008), A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am.Chem. Soc.*, 130 (42), pp. 13850-13851.
- [7]. Nguyễn Đình Tuyến, Bùi Văn Vượng, Nguyễn Thượng Tài, Phạm Thái Hưng, Nguyễn Đình Chung, Trần Quang Hưng, Trịnh Văn Tuyên, Phan Đỗ Hùng, Đỗ Thị Linh, Nguyễn Đức Hải, Đinh Thị Ngọc (2016), Tổng hợp và biến tính vật liệu khung hữu cơ - kim loại cấu trúc đa mao quản meso-Ti@Zr-UiO-66 để hấp phụ arsen trong nước, *Tạp chí Hóa học*, 6 (e2), tr. 23-27.
- [8]. Nguyễn Đức Hải, Vũ Minh Tân, Đặng Hữu Cảnh, Nguyễn Đình Tuyến (2018), Nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại chứa zirconium với khuyết tật mạng tinh thể, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 45, tr. 86-89.
- [9]. Phùng Thị Thu, Phạm Thị Liên, Ngô Thị Hồng Lê, Nguyễn Thanh Hương, Nguyễn Thanh Bình (2016), Nghiên cứu độ bền và tính chất của vật liệu khung cơ kim Zr-MOF

- trong nước định hướng cho ứng dụng hấp phụ khí, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 54 (1A), pp. 128-135.
- [10]. S. Chavan, J. G. Vitillo, M. J. Uddin, F. Bonino, C. Lamberti, E. Groppo, K-P Lillerud, S. Bordiga, "Functionalization of UiO-66 Metal-Organic Framework and Highly Cross-Linked Polystyrene with Cr(CO)₃: In Situ Formation, Stability and Photoreactivity", *J. Chem. Mater.*, 2010, 22, pp. 4602–4611.
- [11]. Ika Diah Rahmawati, Ratna Ediati, and Didik Prasetyoko (2011), Synthesis of UiO-66 using solvothermal method at high temperature, *IPTEK, The J. Technol. Sci.* **22** (4) 42-46.
- [12]. Abid H. R, Pham G. H, Ang H. M, Tade M.O and Wang S (2012), Adsorption of CH₄ and CO₂ on Zr-metal organic frameworks, *J. Colloid Interf. Sci.* **366**, 120–124.

SYNTHESIS OF METAL ORGANIC FRAMEWORK MATERIALS UiO-66

Le Thi Thanh Nhi¹, Nguyen Mai Thi¹, Nguyen Thi Thanh Hai¹,
Dinh Thi Thu Thanh², Le Thi Hoa^{*}

¹Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

²University of Agriculture and Forestry, Hue University

*Email: lethihoah@husc.edu.vn

ABSTRACT

In the paper, metal organic framework materials were synthesized from the reaction of zirconium tetrachloride and 1,4-benzenedicarboxylic by hydrothermal method at 120 °C for 36 hours. The structural properties of obtained materials were systematically characterized using powder X-ray diffraction (PXRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), N₂ adsorption-desorption isotherms (BET), and thermogravimetric analysis method (TGA). The results showed that obtained materials were UiO-66 having sphere-like morphology and specific surface area as well as good thermal stability.

Keywords: metal organic framework materials, MOF, UiO-66.



Lê Thị Thanh Nhi sinh ngày 06/5/1987 tại Thừa Thiên Huế. Bà tốt nghiệp cử nhân ngành Hóa học năm 2009 và thạc sĩ chuyên ngành Hóa học Phân tích tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế vào năm 2011. Hiện nay bà công tác tại Viện Nghiên cứu Phát triển và Công nghệ cao, trường Đại học Duy Tân Đà Nẵng, và đang là nghiên cứu sinh của Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Phát triển phương pháp tổng hợp và ứng dụng vật liệu nano để xử lý và định lượng các chất độc hại.



Nguyễn Mai Thi Sinh ngày 27/10/1999 tại Thừa Thiên Huế. Cô là sinh viên trường Đại học Khoa học, Đại học Huế khóa 2017-2021.



Nguyễn Thị Thanh Hải sinh ngày 17/04/1982 tại Thừa Thiên Huế. Bà tốt nghiệp kỹ sư chuyên ngành Công nghệ thực phẩm và sinh học tại trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng năm 2005; thạc sĩ chuyên ngành hóa lý thuyết và hóa lý tại trường Đại học Khoa Học, Đại học Huế năm 2011; bảo vệ luận án tiến sĩ năm 2021 ngành hóa lý thuyết và hóa lý tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay bà công tác tại Trường Đại học Khoa học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: vật liệu nano, hóa dược.



Đinh Thị Thu Thanh sinh ngày 13/3/1970 tại Quảng Bình. Bà tốt nghiệp cử nhân ngành Hóa học năm 1992 và Thạc sĩ chuyên ngành Hóa vô cơ tại trường Đại học Sư phạm, ĐH Huế vào năm 1999. Hiện nay bà công tác tại Trường Đại học Nông Lâm, ĐH Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lý thuyết.



Lê Thị Hòa sinh ngày 04/8/1975 tại Thừa Thiên Huế. Bà tốt nghiệp cử nhân ngành Hóa học năm 1997 và thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại Trường Đại học Sư phạm, ĐH Huế vào năm 2002; nhận học vị tiến sĩ năm 2014 tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay bà công tác tại Trường Đại học Khoa học, ĐHH Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lý thuyết, Vật liệu nano.