

Ảnh hưởng của dung môi lên sự hình thành cấu trúc của vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite

Nguyễn Thị Tuyết Nhung*, Nguyễn Ngọc Khánh Anh, Nguyễn Thị Diễm Hương

Trường Đại học Cần Thơ

Ngày nhận bài 25/6/2019; ngày chuyển phản biện 28/6/2019; ngày nhận phản biện 29/7/2019; ngày chấp nhận đăng 31/7/2019

Tóm tắt:

Hai vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite (ZIF) được tổng hợp từ cùng hỗn hợp hai linker imidazole nhưng có cấu trúc hoàn toàn khác nhau do tác dụng của hệ dung môi sử dụng trong quá trình tổng hợp. $\text{Zn}(5\text{-nbIm})_{0,33}(2\text{-mIm})_{1,67}$ (ZIF-HL1) và $\text{Zn}(5\text{-nbIm})_{1,14}(2\text{-mIm})_{0,86}$ (ZIF-HL2), trong đó 5-nbIm = 5-benzimidazolate và 2-mIm = 2-methylimidazolate, được tạo thành từ phản ứng nhiệt dung môi của kẽm nitrate với hỗn hợp hai linker 5-nbIm và 2-mIm trong dung môi *N,N*-dimethylformamide (DMF) đối với ZIF-HL1 và DMF/acetonitrile (ACN)/nước (4:3:1, v/v) đối với ZIF-HL2. Cấu trúc của hai vật liệu ZIF được xác định bằng phân tích nhiễu xạ tia X và độ xốp của chúng cũng được phân tích. Kết quả cho thấy, cả hai vật liệu đều có độ kết tinh tốt, độ bền nhiệt và độ xốp cao.

Từ khóa: đường hấp phụ đẳng nhiệt, imidazole, nhiễu xạ tia X, vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite.

Chỉ số phân loại: 2.5

Mở đầu

Vật liệu khung cơ kim (MOFs) được tạo thành từ những cluster kim loại và các linker hữu cơ đa chức (thường là các hợp chất cacboxylic) nối với nhau qua những liên kết mạnh, từ đó hình thành nên một loại vật liệu cấu trúc lỗ xốp mới với hàng ngàn cấu trúc không gian khác nhau [1]. Điểm nổi bật của loại vật liệu này là cấu trúc vật liệu có thể được thiết kế theo mong muốn qua việc thiết kế cấu trúc các linker hữu cơ, cluster kim loại và/hoặc sử dụng các hệ dung môi khác nhau [2]. Gần đây, một nhóm họ vật liệu con của MOF được phát triển với tên gọi là vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite (ZIFs) [3, 4]. Vật liệu này được hình thành do sự liên kết các cluster kim loại (M) tứ diện như Zn, Co... bởi các nguyên tử N trên vòng imidazole ($\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3$; = Im) hình thành nên khung sườn trung hòa. Vật liệu ZIF có độ bền nhiệt, độ bền hóa học cao và độ xốp lớn. Qua phân tích cấu trúc cho thấy rất nhiều vật liệu ZIF tạo thành có cấu hình không gian của vật liệu zeolite. Một trong những nguyên nhân là do góc liên kết M-Im-M trong ZIF gần bằng với góc liên kết Si-O-Si (145°) trong zeolite [5]. Nhưng do chiều dài liên kết M-Im-M trong ZIF lớn hơn nên vật liệu ZIF có cấu trúc lỗ xốp cao hơn zeolite [6, 7]. Ngoài ra, do đặc điểm thành phần cấu tạo, cấu trúc vật liệu zeolite không thể thiết kế theo mong muốn. Trái lại, cấu trúc vật liệu ZIF có thể điều chỉnh theo mong muốn qua sử dụng các loại linker imidazole khác nhau, hỗn hợp gồm hai loại linker imidazole [8, 9] và sử dụng các tiền chất phức [10]. Các phương pháp này đã chứng minh được tính hiệu quả trong việc tạo ra cấu trúc ZIF mới. Tuy nhiên cần tiêu tốn thời gian và hóa chất để tạo ra các dẫn xuất imidazole. Từ đó, chúng tôi chú ý đến một phương pháp đơn giản hơn, dựa trên các hệ dung môi khác nhau. Tính chất cốt lõi của phương pháp này là tạo ra sự tương tác mới

giữa các linker imidazole và dung môi, dẫn đến sự hình thành cấu trúc ZIF mới [11]. Phương pháp sử dụng hệ dung môi khác nhau để tạo nên các vật liệu ZIF với cấu trúc khác nhau được chúng tôi sử dụng trong nghiên cứu này. Cấu trúc của vật liệu tạo thành, độ bền nhiệt và độ xốp của vật liệu cũng được trình bày.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Thiết bị và hóa chất

Thiết bị được sử dụng trong nghiên cứu gồm cân phân tích Mettler Toledo, tủ sấy UM-400, bể rung siêu âm Power Sonic 410, kính hiển vi điện tử NHV-CAM, thiết bị nhiễu xạ tia X D8-Advance (Bruker), thiết bị hoạt hóa Masterprep, thiết bị đo phổ hồng ngoại Vertex 70, mẫu được ép viên với KBr, số sóng được đo trong vùng $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ở nhiệt độ phòng, thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng TGA Q500, thiết bị đo diện tích bề mặt NOVA 3200e. Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, methanol, *N,N*-dimethylformamide (DMF) và acetonitrile (ACN) có xuất xứ Trung Quốc; 2-methylimidazole (2-mIm) được mua từ Hãng Merck và 5-nitrobenzimidazole (5-nbIm) được mua từ Hãng Sigma-Aldrich.

Quy trình tổng hợp

Quy trình tổng hợp ZIF-HL1: hỗn hợp của $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,024 g, 0,080 mmol) với hai linker 2-mIm (0,011 g, 0,14 mmol) và 5-nbIm (0,015 g, 0,090 mmol) được hòa tan trong 4 ml dung môi DMF. Dung dịch phản ứng được cho vào lọ 8 ml chịu nhiệt, được đậy nắp kín và cho vào tủ sấy ở 130°C . Sau 2 ngày, các tinh thể hình lập phương trong suốt được tách khỏi dung dịch phản ứng, đem rửa nhiều lần với DMF ($5 \times 3\text{ ml}$) trong 1 ngày trước khi phân

*Tác giả liên hệ: Email: tuyetnhung@ctu.edu.vn

The effect of solvent system on the resulting structures of zeolitic imidazolate frameworks

Thi Tuyen Nhung Nguyen*, Ngoc Khanh Anh Nguyen,
Thi Diem Huong Nguyen

Can Tho University

Received 25 June 2019; accepted 31 July 2019

Abstract:

Two zeolitic imidazolate frameworks (ZIF) were synthesised from the same mixture of two imidazolate linkers resulting in two different topologies thanks to the use of different solvent systems. $\text{Zn}(5\text{-nbIm})_{0.33}(\text{2-mIm})_{1.67}$ (ZIF-HL1) and $\text{Zn}(5\text{-nbIm})_{1.14}(\text{2-mIm})_{0.86}$ (ZIF-HL2), where 5-nbIm = 5-benzimidazolate and 2-mIm = 2-methylimidazolate, were prepared by the reaction of zinc nitrate hexahydrate with the mixture of 5-nbIm and 2-mIm in *N,N*-dimethylformamide (DMF) for ZIF-HL1 and DMF/acetonitrile (ACN)/water (4:3:1, v/v) for ZIF-HL2. Their structures were determined by single-crystal X-ray diffraction, and their thermal behaviour and permanent porosity were also analysed. Accordingly, both structures exhibited high crystallization, thermal stability, and high porosity.

Keywords: linker imidazole, sorption isotherm, X-ray diffraction, zeolitic imidazole frameworks.

Classification number: 2.5

tích nhiễu xạ tia X. Trước khi đem phân tích, mẫu được tiến hành hoạt hóa để đuổi hết các dung môi nằm bên trong lỗ xốp. Theo đó, ZIF-HL1 vừa mới tổng hợp được rửa 5 lần với DMF trong 1 ngày (3 ml mỗi lần rửa), trao đổi 9 lần với MeOH trong 3 ngày (5 ml mỗi lần thay dung môi mới) và sau đó hoạt hóa ở 80°C trong chân không (1 mTorr) trong 24h. Hiệu suất của phản ứng 46% dựa trên muối kẽm nitrate.

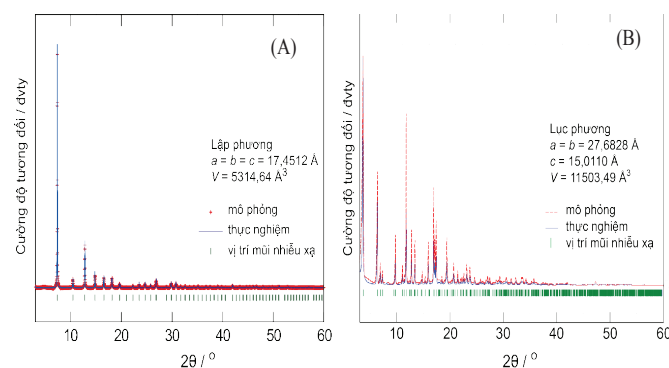
Quy trình tổng hợp ZIF-HL2: hỗn hợp của $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,068 g, 0,229 mmol) với hai linker 2-mIm (0,019 g, 0,229 mmol) và 5-nbIm (0,056 g, 0,343 mmol) được hòa tan trong 2 ml dung môi DMF, 1,5 ml dung môi ACN, 0,5 ml nước cất. Dung dịch phản ứng được cho vào lọ 8 ml chịu nhiệt, thêm vào lọ 20 μl triethylamine, sau đó đậy nắp kín và cho vào tủ sấy ở 120°C. Sau 2 ngày, các tinh thể hình lăng trụ trong suốt được tách khỏi dung dịch phản ứng, đem rửa nhiều lần với DMF (5×3 ml) trong 1 ngày trước khi phân tích nhiễu xạ tia X. Trước khi đem phân tích, mẫu

được tiến hành hoạt hóa để đuổi hết các dung môi nằm bên trong lỗ xốp. Theo đó, ZIF-HL2 vừa mới tổng hợp được rửa 5 lần với DMF trong 1 ngày (3 ml mỗi lần rửa), trao đổi 9 lần với MeOH trong 3 ngày (5 ml mỗi lần thay dung môi mới) và sau đó hoạt hóa ở 80°C trong chân không (1 mTorr) trong 24h. Hiệu suất của phản ứng 48% dựa trên muối kẽm nitrate.

Kết quả và thảo luận

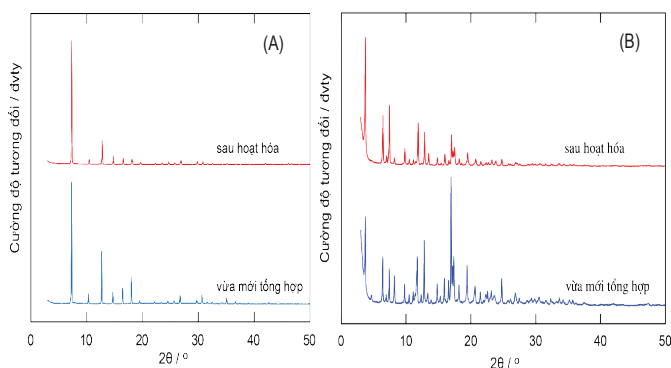
Phân tích cấu trúc của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2

ZIF-HL1 và ZIF-HL2 thu được từ phản ứng giữa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với hai linker 2-mIm và 5-nbIm bằng phương pháp nhiệt dung môi. Cụ thể, ZIF-HL1 được tổng hợp bằng cách hòa tan hỗn hợp gồm 2-mImH, 5-nbImH và $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong dung môi DMF ở 130°C trong 2 ngày. Khi thay đổi dung môi DMF thành hệ dung môi DMF/ACN/ H_2O (4:3:1, v/v) dẫn đến sự hình thành vật liệu ZIF mới, ZIF-HL2. Tinh thể ZIF-HL1 và -HL2 thu được được tách ra khỏi dung dịch phản ứng và rửa nhiều lần với DMF (5×3 ml) để loại bỏ các tác chất phản ứng còn dư. Độ kết tinh của tinh thể được kiểm tra qua phân tích nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD). Giảm độ PXRD của ZIF-HL2 được so sánh với ZIF-HL1 (hình 1) [12]. Kết quả cho thấy cả hai vật liệu có các mũi nhiễu xạ với cường độ cao và sắc nét, chứng tỏ tinh thể ZIF-HL1 và -HL2 thu được có độ kết tinh cao. Giảm độ PXRD của ZIF-HL2 được “index” dựa trên hệ lục phương với nhóm đối xứng $P6_3/mmc$ (số 194) (hình 1B) cho thấy sự phù hợp rất tốt giữa giảm độ mô phỏng và thực nghiệm. Từ đây, các thông số ô mạng cơ sở của ZIF-HL2 cũng được xác định, $a = b = 27,6828 \text{ \AA}$, $c = 15,0110 \text{ \AA}$ và $V_{\text{ô mạng}} = 11503,49 \text{ \AA}^3$. Kết quả kiểm tra từ thư viện Cambridge cho thấy ZIF-HL2 có topology quan trọng GME. Từ đây có kết luận ZIF-HL1 và -HL2 tuy được tổng hợp từ cùng một loại muối kẽm và hỗn hợp hai linker imidazole nhưng là hai vật liệu có cấu trúc hoàn toàn khác nhau. Ngoài ra, còn có một điểm đáng chú ý trong thành phần cấu tạo của GME-ZIF-HL2 là không chứa linker bắt buộc 2-nIm như đã công bố cho các GME-ZIF trước đó. Hiện nay, có khoảng bảy vật liệu ZIF mang topology GME và tất cả các vật liệu này đều được tạo thành từ hỗn hợp hai linker, trong đó có một linker bắt buộc phải có là 2-nIm. ZIF-HL2, $\text{Zn}(\text{2-mIm})(5\text{-nbIm})$ là GME-ZIF đầu tiên trong thành phần cấu tạo không chứa 2-nIm.



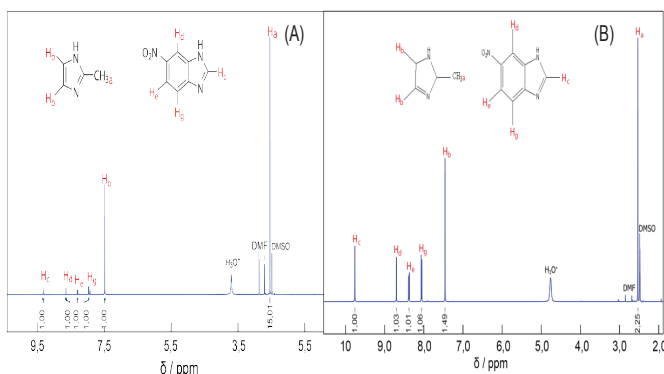
Hình 1. Giảm độ PXRD thực nghiệm và mô phỏng của ZIF-HL1 (A) và -HL2 (B).

Trước khi tiến hành các phân tích tiếp theo, vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 cần được hoạt hóa để loại hết các dung môi nằm bên trong lỗ xốp của vật liệu. Theo đó, vật liệu ZIF được tách ra khỏi dung môi tổng hợp và ngâm trong dung môi MeOH có nhiệt độ sôi thấp hơn. Quá trình trao đổi dung môi này được thực hiện trong 3 ngày. Mỗi ngày dung môi được thay mới 3 lần. Sau 3 ngày, vật liệu được tiến hành hút chân không dưới hệ thống masterprep ở nhiệt độ 80°C. Sau 24h vật liệu hoạt hóa được lấy ra và kiểm tra cấu trúc bằng phân tích PXRD. Như được nhìn thấy ở hình 2, sự phù hợp giữa giản đồ PXRD sau khi hoạt hóa với giản đồ PXRD vừa mới tổng hợp chứng tỏ vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 sau khi hoạt hóa vẫn giữ nguyên cấu trúc.



Hình 2. Giản đồ PXRD của ZIF-HL1 (A) và -HL2 (B) sau khi hoạt hóa được so sánh với giản đồ PXRD vừa tổng hợp.

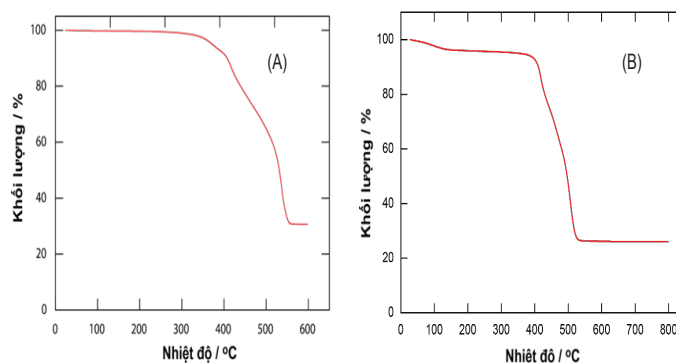
Để chứng minh sự hiện diện của hai linker 2-mIm và 5-nbIm trong cấu trúc, vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 được phân tích $^1\text{H-NMR}$. Tinh thể vật liệu ZIF sau đó được hòa tan trong hỗn hợp dung môi DMSO- d_6 và DCl 20% trong nước. DCl được sử dụng để đảm bảo cho sự hòa tan hoàn toàn của tinh thể ZIF-HL1 và -HL2. Hình 3 cho thấy có sự hiện diện của đồng thời hai linker 2-mIm và 5-nbIm trong cả hai cấu trúc vật liệu ZIF. Tích phân của các proton trong hai linker cũng được xác định. Qua đó tỷ lệ mol của hai linker 5-nbIm và 2-mIm trong cấu trúc vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 được xác định lần lượt là 1:5 và 4:3. Từ đây, công thức hóa học của vật liệu được xác định là $\text{Zn}(\text{5-nbIm})_{0,33}(\text{2-mIm})_{1,67}$ cho ZIF-HL1 và $\text{Zn}(\text{5-nbIm})_{1,14}(\text{2-mIm})_{0,86}$ cho ZIF-HL2.



Hình 3. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của ZIF-HL1 (A) và -HL2 (B).

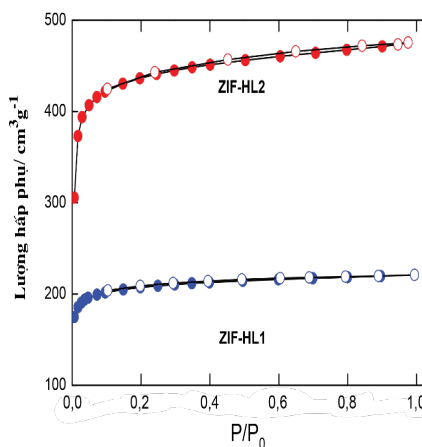
Độ bền nhiệt, độ xốp và độ bền hóa học của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2

Độ bền nhiệt của vật liệu ZIF được đánh giá qua phân tích nhiệt trọng lượng của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 sau hoạt hóa cho kết quả độ bền nhiệt của ZIF-HL1 và -HL2 lần lượt là 350 và 400°C (hình 4). Từ hình 4 cho thấy, đường nằm ngang chứng tỏ không có sự giảm đáng kể khối lượng vật liệu ở nhiệt độ đến 350°C đối với ZIF-HL1 và gần 400°C đối với ZIF-HL2. Qua đó chỉ ra rằng độ bền nhiệt của ZIF-HL1 và -HL2 lần lượt là 350 và 400°C.



Hình 4. Giản đồ TGA của vật liệu ZIF-HL1 (A) và -HL2 (B) đã hoạt hóa.

Tiếp đến, diện tích bề mặt của vật liệu sau khi hoạt hóa được xác định qua đường hấp phụ đẳng nhiệt N_2 ở 77K (hình 5). Kết quả thu được cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ nitrogen của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 thuộc đường hấp phụ đẳng nhiệt dạng I theo phân loại của IUPAC, chứng tỏ cả hai vật liệu ZIF thu được là vật liệu xốp có kích thước lỗ xốp cỡ micro. Diện tích bề mặt của vật liệu theo mô hình BET (Brunauer-Emmett-Teller) cũng được xác định cho ZIF-HL1 và -HL2 lần lượt bằng 820 và 1750 m^2g^{-1} . Diện tích bề mặt lớn của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 đáp ứng được yêu cầu ứng dụng của vật liệu ZIF trong phân tách khí và các ứng dụng khác.



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của vật liệu ZIF-HL1 và -HL2 ở 77K.

Kết luận

Với phương pháp sử dụng hệ dung môi có độ phân cực khác nhau, hai vật liệu ZIF mới (ZIF-HL1 và -HL2) được tạo thành có cùng thành phần cấu tạo nhưng cấu trúc hoàn toàn khác nhau. Cả hai vật liệu đều có độ bền nhiệt cao và độ xốp lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2013), “The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks”, *Science*, **319**(5865), pp.939-943.
- [2] H. Furukawa, J. Kim, N.W. Ockwig, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2008), “Control of Vertex Geometry, Structure Dimensionality, Functionality, and Pore Metrics in the Reticular Synthesis of Crystalline Metal-Organic Frameworks and Polyhedra”, *Journal of the American Chemical Society*, **130**(35), pp.11650-11661.
- [3] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2010), “Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks”, *Accounts of Chemical Research*, **43**(1), pp.58-67.
- [4] M. Eddaoudi, D.F. Sava, J.F. Eubank, K. Adil, and V. Guillerme (2015), “Zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs): design, synthesis, and properties”, *Chemical Society Reviews*, **44**(1), pp.228-249.
- [5] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2006), “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **103**(27), pp.10186-10191.
- [6] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2008), “High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture”, *Science*, **319**(5865), pp.939-943.
- [7] B. Wang, A.P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2008), “Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs”, *Nature*, **453**, pp.207-211.
- [8] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2009), “Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties”, *Journal of the American Chemical Society*, **131**(11), pp.3875-3877.
- [9] N.T.T. Nguyen, H. Furukawa, F. Gándara, H.T. Nguyen, K.E. Cordova, and O.M. Yaghi (2014), “Selective Capture of Carbon Dioxide under Humid Conditions by Hydrophobic Chabazite-Type Zeolitic Imidazolate Frameworks”, *Angewandte Chemie International Edition*, **53**(40), pp.10645-10648.
- [10] N.T.T. Nguyen, T.N.H. Lo, J. Kim, H.T.D. Nguyen, T.B. Le, K.E. Cordova, and H. Furukawa (2016), “Mixed-Metal Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Selective Capture of Wet Carbon Dioxide over Methane”, *Inorganic Chemistry*, **55**(12), pp.6201-6207.
- [11] H. Hayashi, A.P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, and O.M. Yaghi (2007), “Zeolite A imidazolate frameworks”, *Nature Materials*, **6**, pp.501-506.
- [12] Liêu Anh Hào, Nguyễn Thị Tuyết Nhung, Nguyễn Thị Diễm Hương, Nguyễn Ngọc Khánh Anh, Nguyễn Duy Khánh (2017), “Tổng hợp vật liệu khung cơ kim cấu trúc zeolite dựa trên hỗn hợp hai dẫn xuất imidazole và khả năng tương tác của vật liệu với CO₂”, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, **50**(A), tr.6-11.