

TỔNG HỢP VẬT LIỆU Ni/UIO-66 THEO PHƯƠNG PHÁP TRỰC TIẾP VÀ GIÁN TIẾP

Lê Thị Hòa^{1*}, Lê Thị Thanh Nhi¹, Nguyễn Huyền Trang^{1,2}, Đoàn Thị Lê Quyên^{1,3}, Hồ Văn Minh Hải¹,
Đinh Thị Thu Thanh⁴

¹ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

² Trường THPT Lê Hoàn, Thị trấn Chư Ty, Đúc Cơ, Gia Lai, Việt Nam

³ Trường THCS Nguyễn Du, 8 Hùng Vương, Pleiku, Gia Lai, Việt Nam

⁴ Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Huế, 102 Phùng Hưng, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Lê Thị Hòa <lethihoa@hueuni.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 09-05-2022; Ngày chấp nhận đăng: 20-06-2022)

Tóm tắt. UiO-66 là họ vật liệu khung hữu cơ kim loại tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi có diện tích bề mặt riêng lớn ($1071 \text{ m}^2\text{-g}^{-1}$). Vật liệu UiO-66 này được biến tính bằng NiCl_2 theo phương pháp trực tiếp (Nix(tt)/UiO-66) và gián tiếp (Nix(gt)/UiO-66). Kết quả đặc trưng hai vật liệu biến tính này bằng nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét và phổ hồng ngoại khác nhau không đáng kể. Tuy nhiên, phân tích nhiệt trọng lượng và đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ N_2 cho thấy có sự khác nhau giữa các phương pháp tổng hợp.

Từ khóa: UiO-66, Ni/UIO-66, vật liệu khung hữu cơ kim loại, biến tính

Synthesis of Ni/UIO-66 with direct and indirect methods

Le Thi Hoa^{1*}, Le Thi Thanh Nhi¹, Nguyen Huyen Trang^{1,2}, Doan Thi Le Quyen^{1,3}, Ho Van Minh Hai¹,
Dinh Thi Thu Thanh⁴

¹ University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

² Le Hoan High School, Chu Ty Town, Duc Co District, Gia Lai, Vietnam

³ Nguyen Du Junior High School, 8 Hung Vuong St., Pleiku City, Gia Lai, Vietnam

⁴ University of Agriculture and Forestry, 102 Phung Hung St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Le Thi Hoa <lethihoa@hueuni.edu.vn>

(Received: 09 May 2022; Accepted: 20 June 2022)

Abstract. An archetypal metal-organic framework, UiO-6,6, synthesized with the solvo-thermal method, has a large specific surface area of $1071 \text{ m}^2\text{-g}^{-1}$. This material was modified with NiCl_2 in the direct (Nix(tt)/UiO-66) and indirect (Nix(gt)/UiO-66) methods. The two modified materials were characterized by using powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and infrared spectroscopy. Their crystalline and chemical structure is not much different. However, the thermal and porous properties differ from each other.

Keywords: UiO-66, Ni/UIO-66, metal-organic framework, modified

1 Mở đầu

Vào đầu những năm 1990, Yaghi và cs. [1] đã tìm ra vật liệu khung hữu cơ kim loại (Metal Organic Framework, ký hiệu là MOF). Vật liệu khung hữu cơ kim loại với nút Zr tạo ra phân lớp MOF zirconium, bao gồm những cụm $Zr_6O_4(OH)_4$ liên kết với các polycarboxylate tạo ra mạng lưới tinh thể xốp, đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu trong lĩnh vực xúc tác, cảm biến khí và hấp phụ [2, 3]. Khi sử dụng polycarboxylate là terephthalate, Lillerud và cs. [4] đã tổng hợp ra vật liệu mới, đặt tên là UiO-66.

Vật liệu UiO-66 có diện tích bề mặt riêng lớn, bền trong nhiều dung môi và áp suất cao [5]. Do đó, vật liệu này đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu. Garibay và cs. đã tổng hợp và chức năng hóa UiO-66 bằng nhóm $-NH_2$, $-Br$, $-NO_2$ và naphthalene [2]. Destefanol và cs. lần đầu tiên tổng hợp thành công vật liệu UiO-66 và các dẫn xuất UiO-X (X là $-NH_2$, $-NO_2$, $-OH$ và $-SH$) ở nhiệt độ phòng [6]. Trong một nghiên cứu khác, Chavan đã chức năng hóa UiO-66 bằng $Cr(CO)_3$, tạo ra vật liệu UiO-66/ $Cr(CO)_3$ [7]. Điều này đã mở ra các ứng dụng mới trong lĩnh vực xúc tác dị thể, hóa hữu cơ kim loại và lưu trữ khí.

Trong nước, có công bố của nhóm nghiên cứu ở Viện khoa học vật liệu về tổng hợp UiO-66 [8]; Nguyễn Đức Hải và cs. đã tổng hợp và biến tính UiO-66 bằng Ti^{4+} và $-NH_2$ nhằm tăng dung lượng và tốc độ hấp phụ cũng như hoạt tính quang xúc tác của vật liệu biến tính [9]. Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát quá trình biến tính UiO-66 bằng $NiCl_2$ theo phương pháp trực tiếp và gián tiếp.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất được sử dụng gồm $ZrCl_4$ (Merck), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, N,N-dimethylformamide

(DMF), 1,4-benzenedicarboxylic acid, CH_3OH và HCl, (Guangzhou, Trung Quốc).

Thành phần pha tinh thể được nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X (Bruker, Advance D8) với tia bức xạ $Cu K\alpha$, $\lambda = 1,546 \text{ \AA}$, và tốc độ quét 0,01 độ/min. Hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) (JSM-5300 LV). Xác định diện tích bề mặt riêng bằng đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ nitrogen trên máy Micromeritics ASAP 2020. Xác định thành phần hóa học bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) trên máy Shimadzu EDX-7000. Xác định các nhóm chức hữu cơ và vô cơ bằng phổ hồng ngoại (IR) trên máy Shimadzu IR Prestige-2 trong khoảng số sóng $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Phân tích nhiệt bằng phân tích nhiệt trọng lượng vi sai (TG-DTA) trên máy DTG-60H Shimadzu ở áp suất khí quyển với tốc độ nâng nhiệt $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2 Tổng hợp vật liệu

Vật liệu UiO-66

Vật liệu UiO-66 được tổng hợp theo Lê Thị Hoa và cs. [10] và Lê Thị Thanh Nhi và cs. [11]. Hòa tan 0,38 g 1,4-benzenedicarboxylic acid, 0,53 g $ZrCl_4$ và 1 mL HCl 36% vào 60 mL N,N-dimethylformamide (DMF). Sau đó, đưa hỗn hợp vào bình Teflon, đặt trong autoclave và thủy nhiệt trong 36 h ở $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Sau khi thủy nhiệt, lấy bình Teflon ra để nguội đến nhiệt độ phòng và lọc rửa sản phẩm bằng DMF (ba lần). Ngâm sản phẩm trong methanol trong ba ngày (cứ 24 h thay dung môi một lần). Tiến hành sấy trong 24 h ở $60 \text{ }^\circ\text{C}$ và thu được vật liệu UiO-66.

Biến tính UiO-66 bằng $NiCl_2$

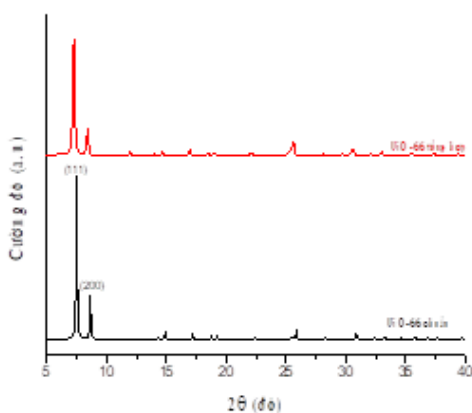
Phương pháp trực tiếp: phân tán 0,38 g 1,4-benzenedicarboxylic acid, 0,53 g $ZrCl_4$, x g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ và 1 mL HCl 36% vào 60 mL (DMF). Tiếp theo, đưa hỗn hợp vào bình Teflon, đặt trong autoclave và thủy nhiệt trong 36 h ở $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Sau khi thủy nhiệt, lấy bình Teflon ra để nguội đến nhiệt

độ phòng; lọc rửa sản phẩm bằng DMF và ngâm trong methanol trong ba ngày (sau 24 h thay dung môi một lần). Cuối cùng, sấy khô ở 60 °C trong 24 h và thu được vật liệu biến tính $Ni_x(tt)/UiO-66$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$, tương ứng với 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 và 2,2 mmol).

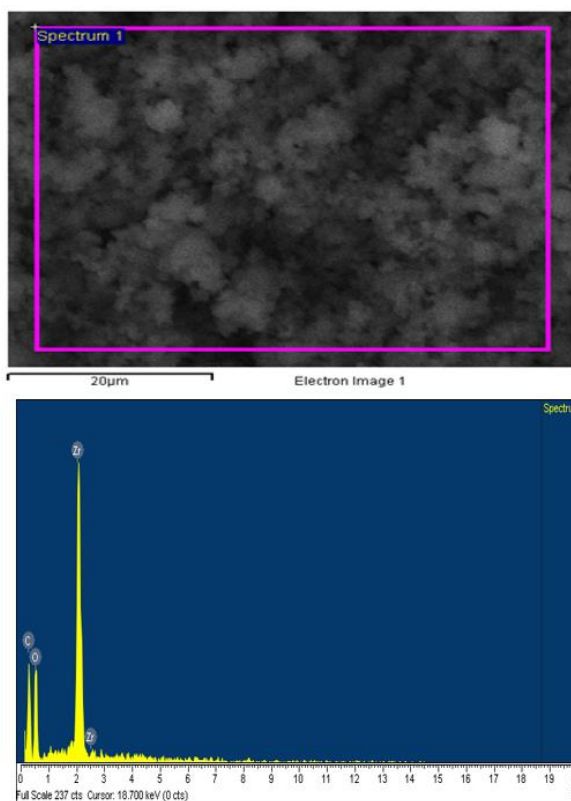
Phương pháp gián tiếp: phân tán 0,1 g UiO-66 đã tổng hợp trong 10 mL DMF và siêu âm hỗn hợp trong 1 min; tiếp đến, thêm từ từ x mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Hỗn hợp được khuấy từ gia nhiệt trong 24 h ở 90 °C và thu được chất rắn màu xanh nhạt. Rửa sản phẩm bằng DMF và methanol. Sau đó, sấy khô chất rắn ở 60 °C trong 24 h và ký hiệu là $Ni_y(gt)/UiO-66$ ($y = 1, 2, 3, 4$ tương ứng với 0,3, 0,5, 0,7 và 1 mmol).

3 Kết quả và thảo luận

Vật liệu UiO-66 đã tổng hợp được đặc trưng bằng XRD (Hình 1). Mẫu vật liệu có tất cả các peak nhiễu xạ đặc trưng của UiO-66 chuẩn và tương đồng với công bố [7] với góc nhiễu xạ 7,27, 8,42, 12,07, 17,10 và 25,88°. Trong đó, peak đặc trưng của vật liệu ở 7,27° có cường độ mạnh và sắc nhọn, cho thấy UiO-66 có độ kết tinh cao. Phổ tán sắc năng lượng tia X cho thấy UiO-66 đã tổng hợp là tinh khiết, chỉ gồm ba peak của C, O và Zr.



Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu UiO-66 chuẩn và UiO-66 tổng hợp



Hình 2. Phổ EDX của vật liệu UiO-66 tổng hợp [11]

Diện tích bề mặt riêng của UiO-66 tăng lên đáng kể so với công bố trước đây của nhóm tác giả [10, 11], khá cao so với công bố trong nước và tương đồng với các công bố của thế giới.

Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng của UiO-66 tổng hợp và của các công bố, S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)

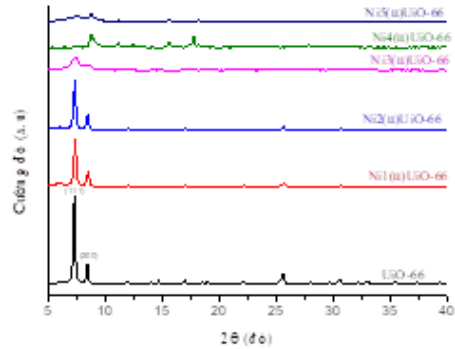
Diện tích bề mặt riêng	Nguồn
1071,5	Nghiên cứu này
597	[9]
706	[8]
919,2	[11]
1069	[12]

Trong phương pháp trực tiếp, khi lượng NiCl_2 tăng từ Ni1(tt)/UiO-66 đến Ni2(tt)/UiO-66 thì cường độ peak đặc trưng cho mặt (111) tăng, nhưng khi tăng lượng NiCl_2 ở mẫu Ni3(tt)/UiO-66 thì có sự giảm mạnh cường độ peak của mặt (111) (Hình 3). Điều này chứng tỏ lượng NiCl_2 đưa vào đã cản trở sự hình thành khung vật liệu UiO-66. Ở mẫu Ni4(tt)/UiO-66 , không xuất hiện peak đặc trưng của mặt (111) của vật liệu UiO-66. Đối với mẫu Ni5(tt)/UiO-66 thì NiCl_2 lớn đã phá vỡ cấu trúc tinh thể đặc trưng của UiO-66. Do đó, chúng tôi chọn mẫu Ni2(tt)/UiO-66 với cường độ peak mặt (111) lớn nhất (được gọi là mẫu Ni/UiO-66 trực tiếp, ký hiệu là TT) để xác định các đặc trưng trong các nghiên cứu tiếp theo.

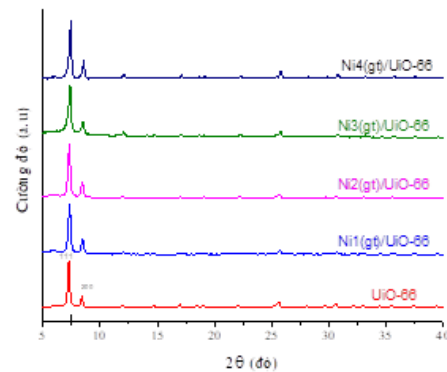
Trong biến tính gián tiếp, khi tăng lượng NiCl_2 từ mẫu Ni1(gt)/UiO-66 đến mẫu Ni4(gt)/UiO-66 thì hai peak đặc trưng của mặt (111) và (200) của vật liệu UiO-66 vẫn tồn tại (Hình 4). Lúc này, NiCl_2 đưa vào không phá vỡ cấu trúc của vật liệu khung UiO-66. Chúng tôi chọn mẫu Ni2(gt)/UiO-66 với cường độ mặt (111) lớn nhất (ký hiệu là GT) để khảo sát các đặc trưng tiếp theo.

Phổ hồng ngoại của mẫu UiO-66, TT và GT trên Hình 5 cho thấy các peak khá tương đồng: các peak tại $1657\text{--}1504\text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động hóa trị đối xứng của nhóm -COO- với Zr. Peak tại $1398\text{--}1402\text{ cm}^{-1}$ được cho là của liên kết C–O trong nhóm C–OH của acid carboxylic. Các peak tại $746\text{--}663\text{ cm}^{-1}$, tương ứng với dao động hóa trị của các cụm

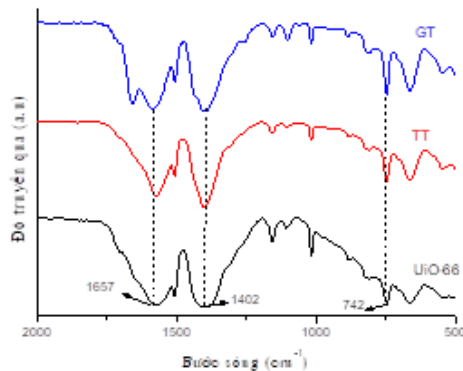
Zr–O và O–H, là của các khuyết tật mà ở các vị trí này, nguyên tử Ni liên kết phối trí với nhóm OH/OH₂ trong UiO-66. Tóm lại, cả hai phương pháp biến tính đều không làm thay đổi cấu trúc của UiO-66.



Hình 3. Giản đồ XRD của UiO-66 và các mẫu biến tính trực tiếp



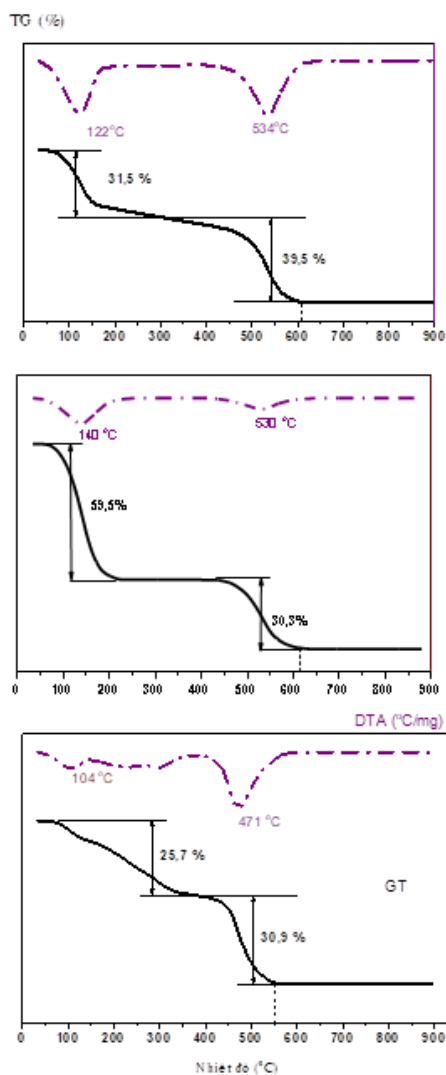
Hình 4. Giản đồ XRD của UiO-66 và các mẫu biến tính gián tiếp



Hình 5. Phổ hồng ngoại của UiO-66, TT và GT

Độ bền nhiệt của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng. Hình 6 cho thấy hai hiệu ứng thu nhiệt:

– Giai đoạn giảm khối lượng thứ nhất từ 70 đến 400 °C là do sự bay hơi của DMF, CH₃OH và H₂O trên bề mặt và quá trình giải phóng DMF trong lỗ xốp của UiO-66. Vật liệu TT có sự giảm khối lượng lớn hơn 231% so với vật liệu GT. Như vậy, vật liệu biến tính trực tiếp thuận lợi cho sự bay hơi của các dung môi hơn so với vật liệu biến tính gián tiếp.

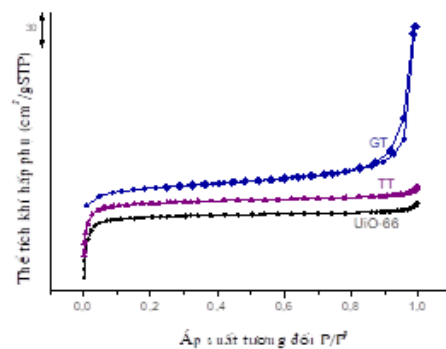


Hình 6. Phân tích nhiệt trọng lượng của UiO-66 [10], TT và GT [11]

– Giai đoạn giảm khối lượng thứ hai xảy ra từ 325 đến 600 °C, tương ứng với 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⁺. UiO-66 có sự giảm khối lượng lớn hơn khác biệt (30%) so với hai mẫu biến tính (sự giảm khối lượng là xấp xỉ nhau). Khi nhiệt độ cao hơn 610 °C, quá trình giảm khối lượng dừng lại, tương ứng với sự hình thành thành ZrO₂ [11]: 550 °C đối với vật liệu GT và 610 °C đối với UiO-66 và vật liệu TT.

Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu tổng hợp (m²·g⁻¹)

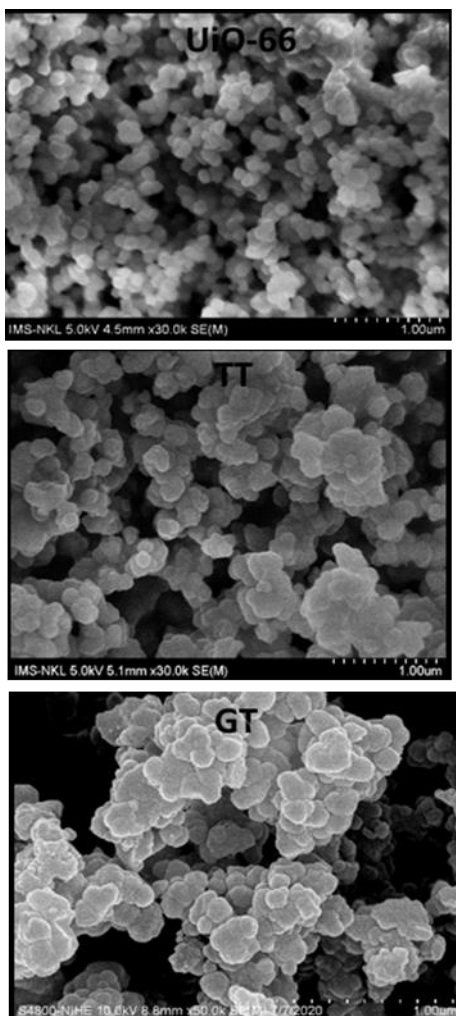
Mẫu	UiO-66	TT	GT
Diện tích bề mặt riêng BET	1071,5	1086,1	855,1



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ nitrogen của vật liệu UiO-66, TT và GT

Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ nitrogen của vật liệu biến tính trực tiếp không khác so với của UiO-66. Diện tích bề mặt riêng BET cũng không khác nhau nhiều. Điều này là do Ni²⁺ tạo liên kết phối trí với nhóm OH/OH₂ ở các vị trí khuyết tật. Tuy nhiên, đối với vật liệu biến tính gián tiếp thì có sự khác biệt ở áp suất tương đối từ 0,85 trở lên. Sự hình thành đường trễ có thể là do sự tạo thành mao quản hình khe giữa các hạt khi đưa Ni²⁺ vào UiO-66. Mặt khác, phương pháp gián tiếp cũng làm che phủ các mao quản và vi mao quản trong vật liệu UiO-66 dẫn đến diện tích bề mặt riêng BET giảm đến 20,8%.

Hình 8 cho thấy UiO-66, TT và GT không có sự thay đổi nhiều về hình thái và kích thước hạt. Tuy nhiên, các vật liệu biến tính TT và GT có sự kết tụ nhiều hạt hơn so với UiO-66 ban đầu.



Hình 8. Ảnh SEM của UiO-66, TT và GT

4 Kết luận

Vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66, tổng hợp bằng phương pháp dung môi nhiệt, có diện tích bề mặt riêng 1071 m²·g⁻¹, lớn hơn so với các công bố trong nước và tương đồng với các công bố quốc tế. Quá trình biến tính trực tiếp và gián tiếp UiO-66 bằng NiCl₂ không làm thay đổi cấu trúc vật lý và hóa học của vật liệu. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng tăng lên 1086 m²·g⁻¹ khi biến tính trực tiếp và giảm còn 855,1 m²·g⁻¹ khi biến tính gián tiếp.

Thông tin tài trợ

Nghiên cứu này được Đại học Huế tài trợ trong đề tài mã số DHH 2020-01-170.

Tài liệu tham khảo

1. Sanderson K. Space invaders. *Nature*. 2007;448: 746-748.
2. Garibay SJ, Cohen SM. Isostructural synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 Topology. *J Chem Commun*. 2010;46:7700-7702.
3. Volkringer C, Cohen SM. Generating reactive MILs: isocyanate- and isothiocyanate-bearing MILs through postsynthetic modification. *J Angew Chem*. 2010;49:4644-4648.
4. Howarth AJ, Liu Y, Li P, Li Z, Wang TC, Hupp JT, et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks. *J Nat Rev Mater*. 2016;1:15018.
5. Cavka JH, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Am.Chem. Soc*. 2008;130(42):13850-13851.
6. DeStefano MR, Islamoglu T, Garibay SJ, Hupp JT, Farha OK. Room temperature synthesis of UiO-66 and the thermal modulation of densities of defect sites. *J Chem Mater*. 2017;29(3):1357-1361.
7. Chavan S, Vitillo JG, Uddin MJ, Bonino F, Lamberti C, Groppo E, et al. 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; 22:4602-4611.
8. Thu PT, Liên PT, Lê NTH, Hoàng NT, Bình NT. 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*. 2016;54(1A):128-135.
9. Hải ND, Tân VM, Cảnh ĐH, Tuyển ND. 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*. 2018;45:86-89.
10. Hoa LT, Nhi LTT, Sơn LVT, Linh NLM, Hai HVM, Khieu DQ. Single-Atom Ni Heterogeneous Catalysts Supported UiO-66 Structure: Synthesis

- and Catalytic Activities. *Journal of Nanomaterials*. 2021;2021:6648704
11. Nhi LTT, Thi NM, Hải NTT, Thanh ĐTT, Hòa LT. Tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66. *Tạp chí Khoa học và công nghệ trường Đại học Khoa học*. 2021;19(2):1-8.
12. Abid HR, Pham GH, Ang HM, Tade MO, Wang S. Adsorption of CH₄ and CO₂ on Zr-metal organic frameworks. *J Colloid Interf Sci*. 2012;366:120-124.