CATEGORY Page

1- Metal-Organic Framework $Cu_2(OBA)_2(BPY)$ as efficient catalyst for C–O bond formation via oxidative cross-coupling reaction of benzaldehyde and 1,4-dioxane 2
- *Huynh Quoc Thai, Nguyen Thi Ngoc Tran, Ha Thanh My Phuong, Dang Huynh Giao, Doan Hoai Son, Phan Thanh Son Nam*

2- Well-defined rod coil diblock copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl methacrylate) via metal-free atom transfer radical polymerization 10
- *Nguyen Huu Tam, Tran Minh Hoan, Truong Thu Thuy, Nguyen Tran Ha*

3- Study the effects of reaction parameter on degradation of janus green B by using nano zinc oxide loaded on activated carbon 16
- *Pham Quang Minh, Nguyen Thi Van, Vu Anh Tuan*

4- Improved photocatalytic activity of ZnO by modification with CuO 23
- *Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Tran Thi Thanh Cam, Pham Thi Trinh, Nguyen Thi Lan, Nguyen Van Nghia, Tran Thi Thu Phuong, Vo Vien*

5- Study on preparation of TiO_2 Sol using $TiCl_4$ as a Precursor for catalytic applications 30
- *Pham Minh Tu, Do Manh Hung, Au Thi Hang, Nguyen Bich Ngoc, Vu Thi Thu Ha*

6- Synthesis of TiO_2-V_2O_5 composites for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation 36
- *Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Anh Thoang, Le Si*

7- Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe_3O_4–ZnO composite 43
- *Tran Thi Phuong Hong, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo Vien*

8- Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatytic activity under visible light 49
- *Huynh Thi Minh Thanh, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu*

9- Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution 54
- *Tran Ngoc Tuyen, Nguyen Duc Vu Quyen, Ha Thi Thu Hoai, Nguyen Thanh Tan, Huynh Thi Minh Thanh*

10- Study on the preparation of activated carbon from coffee husk toward the adsorption of dye in aqueous solution 61
- *Ta Huu Son, Le Van Khu, Luong Thi Thu Thuy*

11- Study on building Sylop graph of H_2S after activated carbon layer 67
- *Bui Van Tai, Hoang Trung Hieu*

12- Research on column adsorption of Pb^{2+} by hydroxyapatite granules 71
- *Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Vo Thi Hanh, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Thom, Cao Thi Hong, Le Thi Sau, Dinh Thi Mai Thanh*

13- Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H-δ-MnO_2 80
- *Dang Thi To Nu, Nguyen Thi My Duyen, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Phi Hung*

14- Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrolein 86
- *Pham Thi Mai Phuong, Vu Quoc Quan, Le Minh Thang*

15- Immobilization of glucose oxidase onto core-shell structure materials Fe_3O_4NP@SiO_2 and testing it's catalytic activity 92
- *Hoang Ngoc Anh Nhan, Nguyen Ba Trung*

16- Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabrication 98
- *Le Quang Dien, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Thanh Long, Nguyen Thi Nhi, Nguyen Minh Chau, Nguyen Hoang Chung*

17- Synthesis of alkanolamide nonionic surfactant using used cooking oil 105
- *Tran Thi Thanh Ngoc, Nguyen Thanh Nhat, Bui Tan Nghia*

18- Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of heavy gasoline 111
- *Nguyen Huu Duong, Vu Hong Thai*

19- Synthesis of adsorbed materials from Bentonite Co Dinh – Thanh Hoa, Application for removal of ammonium in water treatment 116
- *Truong Quoc Anh, Mai Van Tien, Bui Thi Thu*

20- Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol 122
- *Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Don*

21- Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production 128
- *Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy*

Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU NANO- ZIF-67 TRONG MÔI TRƯỜNG ETANOL
Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol

Lê Văn Dương*, Đinh Quang Toàn, Phạm Thu Hương, Lê Ngọc Dương, Nguyễn Thị Xuân, Ninh Thị Phương, Tạ Ngọc Đôn

Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội.
Email: Duong.levan@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/7/2018
Accepted: 28/7/2018

Keywords:
ZIF-67, nano-ZIF-67, Cobalt, 2-methylimidazole, Metal Organic Frameworks (MOFs), ethanol.

ABSTRACT

In this study, nano crystal ZIF-67 was successfully synthesized at room-temperature using ethanol as solvent. Several factors affecting the synthesis including solvent type, solvent content were investigated. The synthesized nano crystal ZIF-67 was characterized by different techniques such as XRD, FT-IR, SEM, TEM, BET (N_2 adsorption - desorption) and TGA/DTA. The Co^{2+}/Hmim/Ethanol molar ratio of 1:8:276 was determined as the most suitable one for the synthesis of nano-ZIF-67 with large BET surface area of 1437,5 m^2/g, small crystal size of 50nm, mesopore size (d_{meso}) of 30nm and high thermal stablity up to 500°C.

Giới thiệu chung

Vật liệu ZIF-67 được tổng hợp từ muối Co^{2+} và nguồn hữu cơ là 2-metylimidazole trong các dung môi như metanol, nước, DMF,...

Nhờ các ưu điểm trong cấu trúc và tính chất mà khả năng ứng dụng của ZIF-67 cũng rất đa dạng: hấp thu khí, lưu trữ khí, hấp phụ, xúc tác, cảm biến,... Yu li và các cộng sự [1] đã tổng hợp ZIF-67 trong sự có mặt hoặc không có TEA và ứng dụng để hấp phụ có hiệu quả các chất màu trung tính (rhodamine B), anion (metyl da cam) và cation (xanh metylen). Chang và cộng sự [2] cũng công bố dung lượng hấp phụ cực cao đến 2430 mg/g ở 20°C và gần 3000 mg/g ở 40°C của ZIF-67 với Malachite Green - một trong những thuốc nhuộm phổ biến nhất trong công nghiệp dệt.

Gần đây, một số báo cáo đã mô tả các nghiên cứu xúc tác quang hóa dựa trên ZIF-67. Nghiên cứu của L. Yang và cộng sự [3] cho rằng các cấu trúc nano-ZIF-67 dope bởi Cu có đặc tính xúc tác quang hóa dùng ánh sáng nhìn thấy để xử lý chất màu methyl da cam. Lin và cộng sự [4] sử dụng ZIF-67 là một chất xúc tác dị thể để kích hoạt peroxymonosulfat để loại Rhodamine B. Lee và các cộng sự [5] đã sử dụng ZIF-67 để xử lý Cr (VI) dưới các tia bức xạ UV, VIS và NIR và tỉ lệ giảm tương ứng lần lượt là 71,22; 69,52 và 40,79%.

Như vậy, vật liệu ZIF-67 có khả năng tận dụng được năng lượng ánh sáng quang phổ (UV-VIS-NIR) đầy đủ. Các kết quả [3-7] cho thấy ZIF-67 là một chất xúc tác hấp thu ánh sáng quang phổ đầy đủ và hiệu quả về chi phí để giảm ô nhiễm trong công nghệ xử lý nước và nước thải.

Wang và cộng sự [8] đã sử dụng nano-ZIF-67 như một chất hiệp đồng xúc tác cùng với [Ru(bpy)3] là chất nhạy quang trong phản ứng quang xúc tác dùng ánh sáng vùng nhìn thấy-hồng ngoại gần để khử CO_2 trong điều kiện mềm đạt hiệu quả cao hơn các loại MOFs khác.

Nghiên cứu của Yang và cộng sự [9] cho rằng cả tâm axit và bazơ giúp ZIF-67 làm chất xúc tác hiệu quả

trong việc tổng hợp ethyl methyl carbonate (EMC) - một đồng dung môi trong pin Li-ion thương mại. Kết quả cho thấy xúc tác có hiệu suất tới 83,39% và hoạt tính giảm rất ít sau 4 chu kỳ phản ứng, có tiềm năng thay thế các xúc tác đồng thể $Ti(OBu)_4$, Bu_2SnO, and $BuSnCl_3$ đang sử dụng hiện nay.

Liu và các cộng sự [10] đã sử dụng phương pháp lai hấp phụ - hấp thụ trên hệ huyền phù ZIF-67/nước-etylen glycol để thu hồi đến 68% C_2H_4 từ hỗn hợp C_2H_4/C_2H_6 chỉ sau 1 chu trình.

Ngoài ra, ZIF-67 đã được sử dụng làm chất hấp phụ để hấp thụ oxy trong pha khí và nước [11], làm cảm biến hóa học để phát hiện formaldehyde [12], CO_2 [13] và dạng màng hỗn hợp ZIF-67 [14] để hấp thu có hiệu quả CO_2, có tính chọn lọc hình dáng cao nên được dùng để phân tách khí propylen/propan [15] hoặc phối hợp trên chất nền polyme hỗn hợp (MMMs) để tăng cường khả năng phân tách, có hiệu quả trong làm tiền chất và template để điều chế các xúc tác phản ứng ORR và OER trong lĩnh vực công nghệ lưu trữ và chuyển đổi năng lượng thay thế cho các kim loại quý hiếm, đắt tiền [16-18].

Hiện nay, hướng nghiên cứu về vật liệu khung hữu cơ - kim loại ở Việt Nam đã được quan tâm nhiều hơn. Vật liệu ZIF-67 cũng đã được tổng hợp trong dung môi H_2O có mặt Trietylamin để ứng dụng trong phản ứng ngưng tụ đóng vòng của các amin thơm [19, 20]. Tuy nhiên, có rất ít công bố tổng hợp thành công vật liệu nano-ZIF-67 có kích thước tinh thể < 100 nm, đặc biệt trong dung môi etanol.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Các hóa chất $Co(NO_3)_2.6H_2O$, n-Butanol, etanol, metanol loại tinh khiết Trung Quốc; 2-metylimidazol (99%) của Merk (Đức). Nước cất một lần được chưng cất tại phòng thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp ZIF-67

Tiến hành hòa tan 1,47g (5 mmol) $Co(NO_3)_2.6H_2O$ trong 20-80ml dung môi (dung dịch A) và 3,31g (40 mmol) 2-metylimidazol (Hmim) trong 20-80ml dung môi (dung dịch B). Sau đó rót từ từ dung dịch A vào dung dịch B, khuấy trong 30 phút. Hỗn hợp phản ứng kết tinh không khuấy trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Dung dịch sau kết tinh được ly tâm 3 lần, mỗi lần rửa bằng 30 ml dung môi etanol. Chất rắn sau ly tâm được sấy chân không ở 120^0C trong 4 giờ. Một số yếu tố được khảo sát trong quá trình tổng hợp: nguồn dung môi, hàm lượng dung môi. Hiệu suất sản phẩm tính theo muối Co^{2+}, % khối lượng.

2.3. Các phương pháp đặc trưng

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8-Brucker (Đức), sử dụng ống phát tia X bằng Cu với bước sóng CuK_α = 1,54056Å, điện áp 40KV, cường độ dòng điện 40mA, nhiệt độ 25°C, góc quét 2θ = 5 ÷ 45° với tốc độ quét 0,02°/s. Ảnh SEM được chụp trên máy Field Emission Scaning Electron Microscope S-4800. Ảnh TEM được chụp trên máy JEOL JEM -1010 (Nhật) ở hiệu điện thế 80KV. Phổ IR được ghi trên máy hồng ngoại JMPACT FTIR 410 (Đức) theo kỹ thuật ép viên với KBr (tỷ lệ 1mg mẫu/200mg KBr), nhiệt độ 25°C. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp được xác định trên máy Micromeritics Gemini VII 2390 (Mỹ).

Kết quả và thảo luận

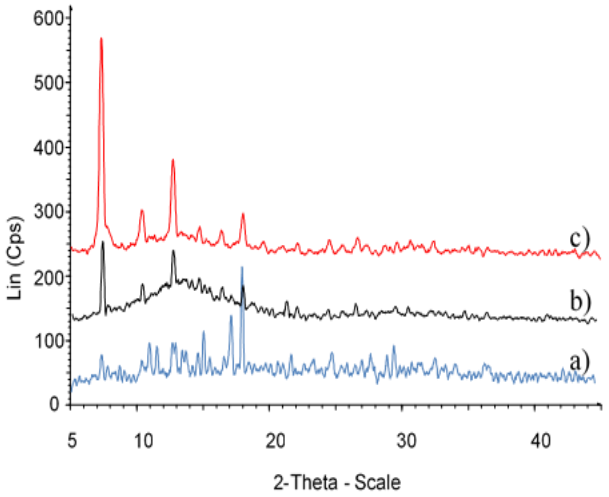
3.1. Ảnh hưởng của nguồn dung môi

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nguồn dung môi được trình bày trên bảng 3.1 và hình 3.1.

Bảng 1: Kết quả của các mẫu tổng hợp trong các dung môi khác nhau

TT	Ký hiệu	Dung môi	Độ hấp phụ toluene, (%kl)	Hiệu suất tổng hợp, %kl
1	Z67-H2O	H_2O	7,5	88,1
2	Z67-Me	MeOH	16,6	66,6
3	Z67-Et	EtOH	55,2	43,4
4	Z67-Bt	n-BtOH	-	0

Qua bảng 3.1 cho thấy mẫu Z67-H2O tổng hợp trong môi trường H_2O có hiệu suất thu cao nhất, lọc rửa dễ dàng bằng lọc hút chân không nhưng dung lượng hấp phụ toluen lại rất thấp. Còn mẫu Z67-Bt tổng hợp trong dung môi n-BtOH lại không thu được sản phẩm rắn. Khi tổng hợp vẫn thấy có phản ứng xảy ra làm đổi màu dung dịch sang màu tím đậm nhưng có thể do chỉ tạo thành mầm hoặc tinh thể nhỏ nên khi lọc rửa, ly tâm không thu được tinh thể. Hai mẫu Z67-Et và Z67-Me tổng hợp trong dung môi tương ứng là EtOH và MeOH cần phải ly tâm mới thu được sản phẩm. Trong đó, mẫu Z67-Et có hiệu suất tổng hợp thấp hơn (43,4% khối lượng) nhưng lại có dung lượng hấp phụ toluen cao hơn nhiều 55,2% so với 16,6% khối lượng của mẫu Z67-Me, chứng tỏ độ xốp lớn hơn nhiều. Kết quả này phù hợp với phương pháp XRD trên hình 3.1.



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp trong dung môi khác nhau: H_2O (a) , MeOH (b), EtOH (c).

Giản đồ XRD (hình 3.1) cho thấy các mẫu đã có sự xuất hiện của pic đặc trưng của ZIF-67 ở vị trí 2θ = 7,3; 10,4; 12,8°,... Tuy nhiên, mẫu Z67-H2O có cường độ thấp, nhiều pic nhiễu của pha lạ. Sự xuất hiện các pic lạ trong mẫu Z67-H2O không phải của $Co(OH)_2$, CoO hay Co nên có thể là phức hydrate của Co cùng với một số pha chưa biết. Mẫu Z67-Et có cường độ pic đặc trưng cao nhất, đường nền phẳng nhất chứng tỏ độ tinh thể cao nhất.

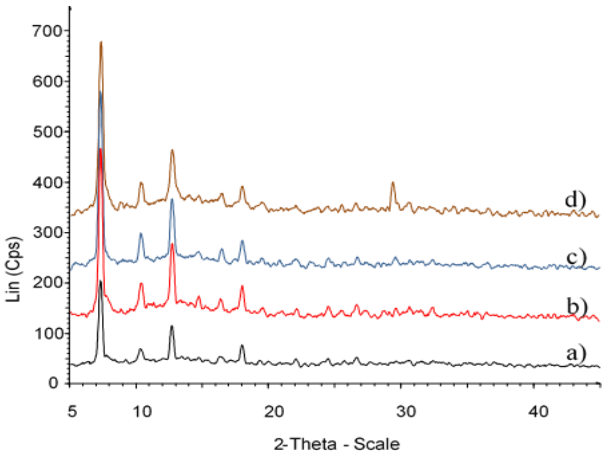
Về lý thuyết, dung môi có vai trò hòa tan muối coban, Hmim và tách H^+ khỏi Hmim tạo ra Mim^-. Ion Co^{2+} kết hợp với các ion Mim^- tạo polyme, rồi tạo tinh thể ZIF-67. Theo báo cáo [22], dung môi có thể gây ra hiệu ứng nhiệt động học và động học trong quá trình hình thành MOFs và có thể đóng vai trò: (i) ligand; (ii) môi trường phản ứng; (iii) vừa là ligand, vừa là môi trường phản ứng; (iv) tác nhân định hướng cấu trúc (Structure directing agent – SDA). Các hiệu ứng này có thể thay đổi bằng việc bổ sung vào hỗn hợp phản ứng các hợp chất thơm khác nhau. Báo cáo của Park và cộng sự [23] cũng cho rằng, cấu trúc không chỉ được hình thành bởi việc sử dụng linker phù hợp, mà còn bởi sự hỗ trợ của SDA như một dung môi kiểu amide. Tian và cộng sự [24] cũng đã khẳng định, một số dung môi hữu cơ có thể đóng vai trò như là SDA hoặc như một tác nhân tạo cấu trúc sơ cấp trong quá trình tổng hợp các loại vật liệu imidazolate có cấu trúc tương tự zeolite. Do đó, có thể cho rằng, ở đây dung môi cũng tham gia vào quá trình tổng hợp ZIF-67 như một SDA.

Trong điều kiện thực nghiệm, pha ZIF-67 có thể được hình thành trong các dung môi khác nhau về độ phân cực (H_2O>metanol>etanol>n-butanol) và chiều dài đuôi kỵ nước (n-butanol>etanol>metanol>H_2O) dẫn đến sự khác nhau về độ tinh thể và hiệu suất sản phẩm. Mẫu Z67-Et sử dụng dung môi etanol cho kết quả tốt nhất trong điều kiện thực nghiệm.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng dung môi

Bảng 2: Kết quả của các mẫu tổng hợp với lượng dung môi khác nhau.

TT	Ký hiệu	Hàm lượng dung môi, ml	Độ hấp phụ toluene , %kl	Hiệu suất tổng hợp, %kl
1	Z67-Et40	40ml	45,3	38,7
2	Z67-Et80	80ml	55,2	43,4
3	Z67-Et160	160ml	49,1	42,8
4	Z67-Et240	240ml	48,4	42,6



Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu thay đổi hàm lượng dung môi: (a) 40 ml, (b) 80 ml, (c) 160 ml, (d) 240ml

Không chỉ bản chất dung môi mà lượng dung môi thay đổi dẫn đến nồng độ các chất tham gia phản ứng thay đổi cũng ảnh hưởng tới sự hình thành tinh thể trong quá trình kết tinh hình thành tinh thể.

Vì vậy, trong phần nghiên cứu này, ảnh hưởng của hàm lượng dung môi được khảo sát thay đổi theo hàm lượng dung môi là 40, 80, 160, 240 (ml) tương ứng tỷ lệ mol EtOH/Co là 138, 276, 552, 828. Trên hình 3.2 và bảng 3.2 là kết quả phân tích của các mẫu được tổng hợp với những hàm lượng dung môi khác nhau .

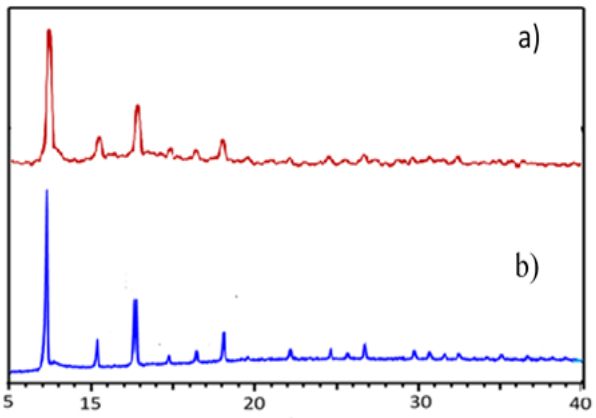
Giản đồ XRD (hình 3.2) cho thấy các mẫu Z67-Et80, Z67-Et160 và Z67-Et240 tổng hợp ở hàm lượng dung môi 80-240ml EtOH có cường độ pic đặc trưng tương đương nhau, đều cao hơn mẫu Z67-Et40 (40ml EtOH),

không có pha lạ. Đồng thời kết quả trên bảng 3.2 cũng cho thấy hiệu suất tổng hợp của các mẫu Z67-Et80, Z67-Et160 và Z67-Et160 cũng cao hơn mẫu Z67-Et40, dung lượng hấp phụ đạt cực đại ở mẫu Z67-Et80 sử dụng 80ml EtOH. Có thể giải thích điều này là: mẫu có lượng dung môi 80-240 ml đủ giúp nồng độ các chất đạt giá trị thích hợp để phản ứng tạo tinh thể ZIF-67. Tuy nhiên, trong khoảng nồng độ thích hợp thì khi dùng ít dung môi, nồng độ các chất sẽ cao hơn, có thể tạo ra nhiều mầm dẫn đến hạt nhỏ hơn, xốp hơn nên dung lượng hấp phụ cao hơn. Quá trình hình thành tinh thể là quá trình "hòa tan - kết tinh lại" nên khi lượng dung môi nhiều thì ngoài tạo điều kiện cho phản ứng xảy ra thì nó cũng hòa tan các hợp phần nhiều hơn nên giảm hiệu suất thu. Khi thu được chất lượng tương đương mà dùng lượng ít dung môi sẽ đỡ tốn dung môi và thể tích thiết bị không cần quá lớn.

Như vậy, mẫu Z67-Et80 có tỉ lệ mol Co^{2+}/mim/EtOH = 1:8:276 là thích hợp hơn.

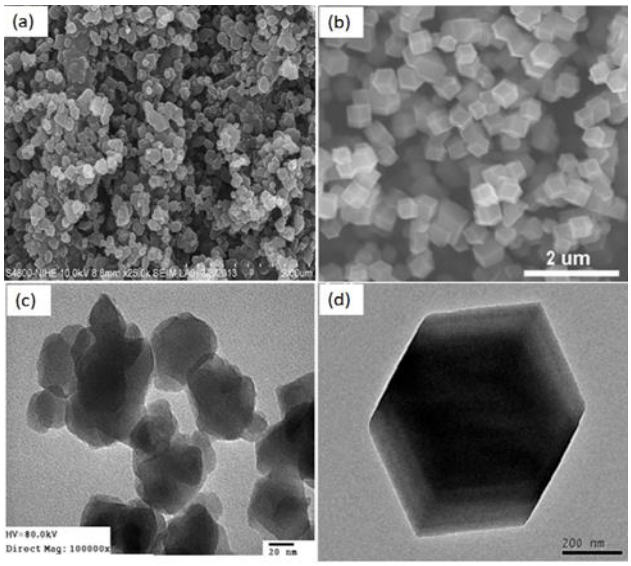
3.3. Đặc trưng của vật liệu ZIF-67 tổng hợp được

Chọn mẫu ZIF-67 được tổng hợp trong 80ml tương ứng với tỉ lệ mol Co^{2+}/Hmim/EtOH 1:8:276, dung môi EtOH với điều kiện không khuấy, trong 24h ở nhiệt độ phòng, lọc li tâm và sấy chân không tại 120^0C trong 4 giờ là mẫu thích hợp trong điều kiện thực nghiệm. Mẫu ZIF-67 tổng hợp được đặc trưng đầy đủ cấu trúc và tính chất bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, IR, BET, SEM, TEM,... và được so sánh với mẫu ZIF-67 trong tài liệu tham khảo [8].



Hình 3.3: Giản đồ XRD của mẫu ZIF-67 tổng hợp (a) và mẫu ZIF-67* [8] (b)

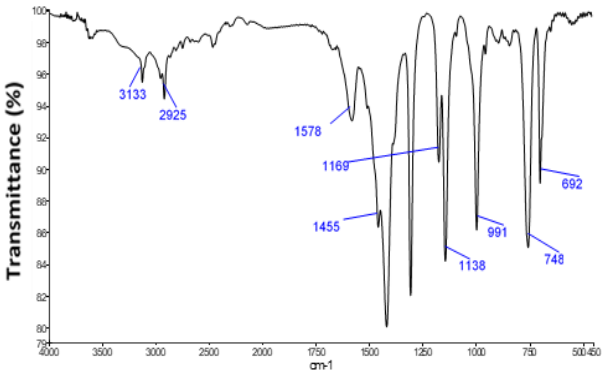
Giản đồ XRD của mẫu ZIF-67 tổng hợp và mẫu ZIF-67* [8] được trình bày trên hình 3.3. Có thể thấy giản đồ XRD của hai mẫu có các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn tương tự, không lẫn pha lạ, không chứa pha vô định hình. Như vậy là cấu trúc của chúng hoàn toàn giống nhau và chỉ chứa pha tinh thể ZIF-67. Tuy nhiên, có thể nhận thấy cường độ pic đặc trưng của mẫu tổng hợp được thấp hơn nhưng độ rộng chân pic lại lớn hơn nhiều, chứng tỏ kích thước hạt của mẫu tổng hợp nhỏ hơn nhiều mẫu so sánh. Điều này cũng được chứng minh qua ảnh SEM, TEM của các mẫu (hình 3.4).



Hình 3.4: Ảnh SEM, TEM của mẫu ZIF-67 (a), (c) và ZIF-67*[8] (b), (d)

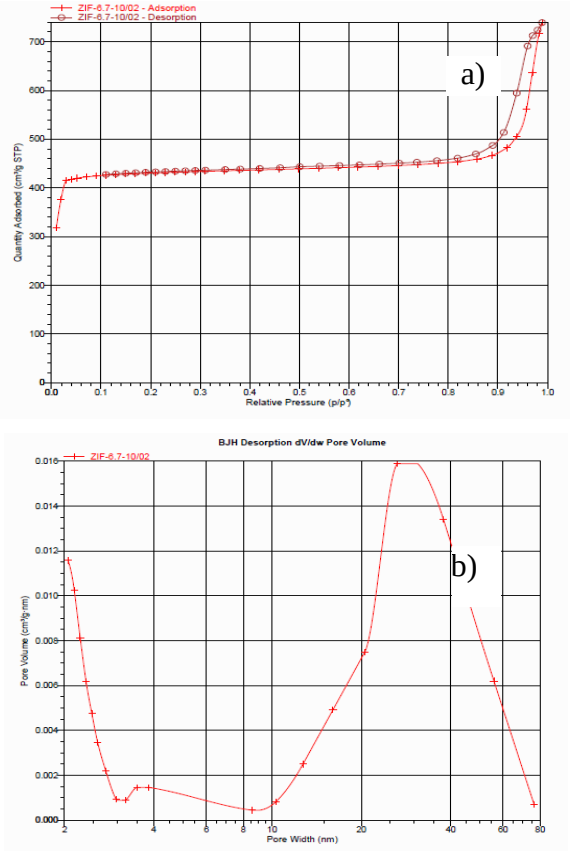
Có thể khẳng định sự khác biệt rất lớn về kích thước tinh thể giữa mẫu ZIF-67 tổng hợp được và ZIF-67*[8]. Cả hai mẫu đều có các tinh thể khá đồng đều, trong đó mẫu ZIF-67*[8] có kích thước cỡ 500-600nm lớn hơn nhiều mẫu ZIF-67 tổng hợp được (theo SEM là 100-200nm, theo TEM là 40-50nm). Hình thái tinh thể của chúng đều là các khối hình thoi 12 mặt. Đây là một kiểu rất phổ biến đối với ZIF-67, tuy nhiên, khi tinh thể có kích thước nano thì hình dạng sẽ không sắc nét bằng tinh thể lớn.

Vì ZIF-67 bao gồm ion coban là "nút" và 2-metylimidazol là "cầu nối", các dải trong phổ IR chủ yếu được gán cho phối tử 2-metylimidazol. Phổ FTIR của mẫu ZIF-67 cho thấy các dải trong khoảng 600–1500cm^{-1} có thể được quy cho các dao động kéo giãn và uốn của vòng imidazole, trong khi dải phổ ở 1578cm^{-1} tương ứng với biến dạng kéo dài của liên kết C=N trong 2-metylimidazol. Ngoài ra, các dải ở 2925 và 3133cm^{-1} có nguồn gốc từ biến dạng kéo dài của C-H trong vòng thơm và chuỗi béo trong 2-metylimidazol. Các đám phổ đã xác nhận có sự chuyển hóa imidazole thành imidazolate tương tự như đã được báo cáo trong [4, 5, 8, 10, 19, 21].



Hình 3.5: Phổ FTIR của mẫu ZIF-67 tổng hợp

Trên hình 3.6a, đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của mẫu ZIF-67 tổng hợp được và ZIF-67* [8] cho thấy rõ có sự giống và khác nhau. Sự giống nhau là cả hai mẫu đều hấp phụ N_2 dạng I với lượng rất cao ngay tại giá trị p/p_o rất thấp chứng tỏ bề mặt riêng của chúng rất lớn, chứa chủ yếu là vi mao quản. Diện tích bề mặt riêng theo BET (S_{BET}) của mẫu ZIF-67 tổng hợp lớn hơn mẫu ZIF-67* tương ứng là 1437 m^2/g và 1325 m^2/g [8].

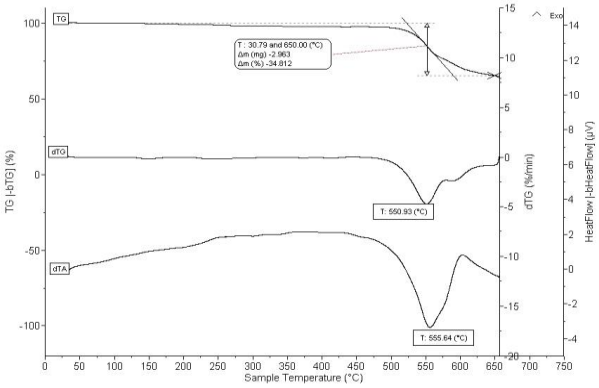


Hình 3.6: Giản đồ hấp phụ và nhả hấp phụ N_2 (a) và phân bố lỗ xốp (b) của mẫu ZIF-67

Tuy nhiên, khi áp suất tương đối P/Po từ 0,5 đến 1 atm thì giản đồ hấp phụ của mẫu ZIF-67 tổng hợp xuất hiện vòng trễ còn mẫu ZIF67* [8] thì không có chứng tỏ ZIF-67 tổng hợp có chứa mao quản trung bình. Mao quản trung bình của mẫu ZIF-67 tổng hợp hình thành từ khoảng trống giữa các hạt tinh thể có kích thước cỡ nanomet.

Qua hình 3.6b ta thấy mao quản trung bình của ZIF-67 tập trung ở khoảng 30 nm còn vật liệu ZIF-67* [8] chỉ có vi mao quản, không có mao quản trung bình. Kết quả này đúng với nhận định có mao quản trung bình thông qua giản đồ hấp phụ ở phần trên.

Trên giản đồ phân tích nhiệt DTA/TGA của mẫu ZIF-67 trong môi trường N_2 (hình 3.7) cho thấy khi tăng nhiệt đến 500^{0}C thì tổng lượng mất khối lượng khoảng 5% ứng với quá trình nhả các chất bị hấp phụ (dung môi, ẩm,...) và xuất hiện pic tỏa nhiệt đạt cực trị tại 550^{0}C - ứng với quá trình phân hủy mạnh ZIF-67. Như vậy, có thể khẳng định mẫu nano-ZIF-67 tổng hợp được bền đến trên 500^{o}C, cho phép vật liệu làm xúc tác cho các phản ứng dưới 500^{o}C.



Hình 3.7: Giản đồ phân tích nhiệt của ZIF-67

Kết luận

Đã tổng hợp được vật liệu nano-ZIF-67 trong điều kiện thích hợp sử dụng dung môi EtOH, với tỉ lệ mol Co^{2+}/Mim/EtOH là 1:8:276. Vật liệu tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng (BET) cao đến 1437m^2/g, kích thước hạt khoảng 50 nm, chứa mao quản trung bình tập trung tại 30 nm, bền nhiệt đến 500^{o}C.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Trường ĐH Bách khoa Hà Nội đã tài trợ kinh phí thực hiện qua đề tài T2017-PC-018.

Tài liệu tham khảo

1. Yu Li, Kang Zhou, Ming He, Jianfeng Yao, Microporous and Mesoporous Materials 234, (2016) 287-292.
2. Kun-Yi Andrew Lin, Hsuan-Ang Chang, Chemosphere, 139 (2015) 624-631.
3. Hui Yang, Xin-Wei He, Fei Wang, Yao Kang and Jian Zhang, J. Mater. Chem., 22(41) (2012) 21849- 21851.
4. Kun-Yi Andrew Lin, Hsuan-Ang Chang, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 53 (2015) 40–45.
5. Hanbit Park, D. Amaranatha Reddy, Yujin Kim, Rory Ma, Jiha Choi, Tae Kyu Kim, Kyoung-Seok Lee, Solid State Sciences 62 (2016) 82-89.
6. Von Fei Cheong, Rosli Wong Suzanna, Ka Ping Lim, Weng Fung Ng, Pak Yan Moh, Transactions on Science and Technology Vol. 4, No. 3 (2017) 202 – 208.
7. Peidong Hu, Mingce Long, Applied Catalysis B: Environmental 181 (2017) 103–117.
8. Jiani Qin, Sibo Wang, Xinchen Wang, Applied Catalysis B: Environmental 209 (2017) 476–482.
9. Lili Yang, Lin Yu, Ming Sun, Cheng Gao, Catalysis Communications, 54 (2014) 86-90. doi: 10.1016/j.catcom.2014.05.021
10. Yong Pan , Chongzhi Jia , Bei Liu, Zhe Zhang, Xiongshi Tong, Hai Li, Zhi Li, Ronald Ssebadduka, Changyu Sun, Lanying Yang, Guangjin Chen, Fluid Phase Equilibria 414 (2017) 14-22.
11. Guido Saracco, Svetoslava Vankova, Cristina Pagliano, Barbara Bonelli, Edoardo Garrone, Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014) 6139-6145.
12. Er-Xia Chen, Hui Yang, Jian Zhang, Inorg. Chem, 53 (2014) 5411−5413.
13. Marilyn Esclance DMello, Nalini G. Sundaram, and Suresh, Babu Kalidindi, Chemistry - A European Journal, 24(37) (2018) 9220-9223.
14. Chunjuan Zhang, Yuanlong Xiao, Dahuan Liu, Qingyuan Yang, Chongli Zhong, Chem. Commun., 49 (2013) 600-602.
15. Panagiotis Krokidas, Marcelo Castier, Salvador Moncho, Dusan N Sredojevic, Edward N. Brothers, Hyuk Taek Kwon, Hae-Kwon Jeong, Jong Suk Lee, and Ioannis George Economou, J. Phys. Chem. C, 120 (15) (2016) 8116–8124
16. Binling Chen, The thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Engineering, The University of Exeter (2016).
17. Ganesan Anandhababu, Yiyin Huang, Dickson D. Babu, Maoxiang Wu, and Yaobing Wang, Adv. Funct. Mater., (2018) 1706120. https://doi.org/10.1002/adfm.201706120
18. Jin Young Hong, Yongju Jung, Dae-Won Park, Seok Kim, Electrochimica Acta, 259 (2018) 1021-1029.
19. Thanh Truong, Tam M. Hoang, Chung K. Nguyen, Quynh T. N. Huynh, Nam T. S. Phan, RSC Adv., 5 (2015), 24769.
20. Viet D. Nguyen, Chung K. Nguyen, Kien N. Tran, Thach N. Tu, Tung T. Nguyen, Ha V. Dang, Thanh Truong, Nam T.S. Phan, Applied Catalysis A: General, 555, (2018) 20-26.
21. Muhammad Ammar, Sai Jiang, Shengfu Ji, Journal of Solid State Chemistry, 233 (2016) 303–310.
22. Cheng-Peng Li and Miao Du, *Chem. Commun.*, 47 (2011), 5958–5972.
23. K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Proc. Nalt. Acad. Sci. U.S.A.* 103(27) (2006) 10186–10191.
24. Y.Q. Tian, Y.M. Zhao, Z.X. Chen, G.N. Zhang, L.H. Weng, D.Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 4146–4154.