

Tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-AzBDC và khảo sát hoạt tính xúc tác điện hoá cho phản ứng khử CO_2 trong dung dịch nước

Lê Viết Hải^{1*}, Nguyễn Thị Trúc Quyên¹, Cổ Thanh Thiện¹, Trần Văn Mẫn^{1,2}

¹Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Phòng thí nghiệm Hoá lý ứng dụng (APC-Lab), Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 2/4/2018; ngày chuyển phản biện 6/4/2018; ngày nhận phản biện 4/5/2018; ngày chấp nhận đăng 10/5/2018

Tóm tắt:

Vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-AzBDC được tổng hợp từ muối kim loại Zr(IV) và cầu nối hữu cơ là acid azobenzene-4,4'-dicarboxylic (AzBDC) bằng phương pháp nhiệt - dung môi. Cấu trúc và tính chất quang của vật liệu Zr-AzBDC được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và UV-Vis. Độ xốp của Zr-AzBDC được khảo sát và phân tích bằng phương pháp đo hấp phụ khí N_2 ở 77K. Hoạt tính xúc tác điện hoá của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn trong dung dịch K_2CO_3 0,5M (pH 11,5). Kết quả nhận được cho thấy vật liệu Zr-AzBDC có hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng khử CO_2 .

Từ khóa: khử CO_2 , vật liệu khung hữu cơ kim loại, vật liệu xốp, xúc tác điện hoá.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Carbon dioxide (CO_2) là thủ phạm chính gây biến đổi khí hậu với tổng lượng phát thải toàn cầu năm 2014 là 36,2 tỷ tấn [1]. Ngày nay, cùng với các nỗ lực cắt giảm phát thải khí CO_2 thông qua thỏa thuận và cam kết của các chính phủ (cắt giảm 50% vào năm 2050 và 100% vào năm 2100 theo Hội nghị COP22, Paris - Pháp năm 2015) [2], việc phát triển các vật liệu có khả năng bắt giữ, cố định và/hoặc chuyển hoá khí CO_2 thành nguyên - nhiên liệu có ích là giải pháp hàng đầu thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới [3]. Có nhiều giải pháp đã được đề xuất bao gồm bắt giữ/lưu trữ CO_2 trong các vật liệu xốp, lưu giữ dưới lòng đất, cố định lên các hợp chất hữu cơ hoặc chuyển hoá thành các dạng nhiên liệu. Trong đó, chuyển hoá CO_2 thành nhiên liệu vừa giúp cắt giảm phát thải, vừa tạo ra sản phẩm có giá trị kinh tế được quan tâm hơn cả. Hiện nay, việc chuyển hoá khí CO_2 có thể thực hiện bằng phương pháp khử hoá học, quang xúc tác và xúc tác điện hoá [4-6]. Trong đó, xúc tác điện hoá có nhiều ưu thế vượt trội như dễ kiểm soát và dễ áp dụng ở quy mô công nghiệp, ít phát thải và có thể tận dụng năng lượng tái tạo từ mặt trời, gió nhằm giảm thiểu phát thải CO_2 [4]. Tuy nhiên, việc áp dụng phương pháp khử điện hoá vẫn còn nhiều thách thức liên quan đến hoạt tính khử của vật liệu và độ chọn lọc sản phẩm tạo thành. Theo đó, phản ứng khử CO_2 đòi hỏi thế khử lớn và cơ chế khử

phức tạp [4, 6].

Sản phẩm phản ứng khử điện hoá CO_2 có thể diễn ra ở các quá trình khác nhau tạo ra các sản phẩm khác nhau, chủ yếu gồm CO , $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_2O , CH_3OH , CH_4 , CH_2CH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ tùy thuộc vật liệu, môi trường, thế áp đặt và số điện tử trao đổi. Có nhiều vật liệu đã được nghiên cứu khảo sát hoạt tính xúc tác điện hoá cho phản ứng khử CO_2 , gồm kim loại chuyển tiếp và oxit kim loại chuyển tiếp, kim loại quý, kim loại kiềm và kiềm thổ, polymer dẫn... [4, 6].

Gần đây, MOFs (Metal-organic frameworks) - vật liệu xốp trên cơ sở tâm kim loại (cluster) và cầu nối hữu cơ (linker) với độ xốp cao, linh hoạt trong thiết kế và tổng hợp đã được phát triển cho nhiều ứng dụng khác nhau như hấp phụ, lưu trữ và phân tách khí và xúc tác. Nhiều nghiên cứu cho thấy, một số vật liệu MOFs cấu trúc từ các muối kim loại Zr, Cr có độ bền môi trường cao và có hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng khử CO_2 trong môi trường nước [7-10].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp/phân tích cấu trúc vật liệu MOF từ muối kim loại Zr và cầu nối hữu cơ là azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid (AzBDC) và khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu đối với phản ứng khử CO_2 trong dung dịch điện ly K_2CO_3 .

*Tác giả liên hệ: Email: lvhai@hcmus.edu.vn

Synthesis of Zr-AzBDC metal-organic framework and its electrocatalytic activity for CO₂ reduction in water solution

Viet Hai Le^{1*}, Thi Truc Quyen Nguyen¹,
Thanh Thien Co¹, Van Man Tran^{1,2}

¹VNUHCM-University of Science
²Applied Physical Chemistry Laboratory, VNUHCM-University of Science

Received 2 April 2018; accepted 10 May 2018

Abstract:

Zr-AzBDC was synthesized from Zr(IV) salt and azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid (AzBDC) linker by solvent-thermal method. The structure and optical properties of Zr-AzBDC were studied by Powder X-Ray Diffraction (PXRD) and UV-Vis spectroscopy methods. The porosity of Zr-AzBDC was evaluated by N₂ adsorption isotherm measurement/analysis at 77K. Its electro-catalytic properties was examined by typical electrochemical methods in 0.5 M K₂CO₃ (pH 11.5) aqueous solution. The results showed that the Zr-AzBDC have a great potential to be applied in electrocatalytic CO₂ reduction.

Keywords: CO₂ reduction, electrocatalytic, metal-organic frameworks, porous materials.

Classification number: 2.5

Hoá chất và phương pháp

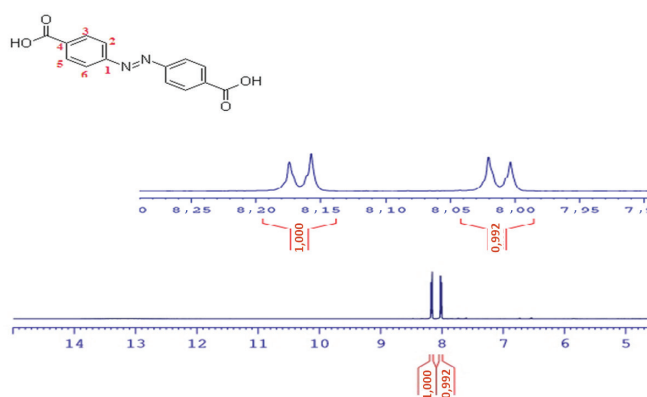
Hoá chất

4-nitrobenzoic acid, glucose monohydrate được cung cấp bởi Công ty Merck Chemical, zirconium(IV) oxychloride octahydrate (ZrOCl₂·8H₂O), potassium carbonate, sodium hydroxide, N,N-dimethylformamide (DMF), sodium sulfate, acetic acid, hydrochloric acid và dichloromethane (DCM) được cung cấp bởi Công ty Sigma Aldrich.

Phương pháp tổng hợp

Tổng hợp linker AzBDC: linker AzBDC được tổng hợp theo quy trình như sau [11]: hoà tan 10,0 g 4-nitrobenzoic acid vào 200 ml nước cất sử dụng bình cầu ba cổ có gắn hệ thống hoàn lưu và gia nhiệt khuấy từ làm bình phản ứng.

Gia nhiệt bình phản ứng lên 80°C và thêm dung dịch 33,5 g NaOH hoà tan trong 20 ml nước cất đã chuẩn bị trước đó vào hỗn hợp trên. Tiếp theo, cho từ từ dung dịch 61,5 g D-glucose hoà tan trong 120 ml nước nóng đã chuẩn bị trước đó vào bình phản ứng trong điều kiện khuấy trộn ở nhiệt độ trên (80°C) và duy trì phản ứng trong 3 giờ. Kết thúc phản ứng, để hỗn hợp phản ứng nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng và acid hoá bằng HCl đậm đặc đến pH 1, làm lạnh bằng nước đá và lọc lấy kết tủa rắn, làm sạch sản phẩm bằng cách rửa nhiều lần với nước, sấy khô chân không ở 60°C thu được sản phẩm màu vàng, hiệu suất 75%. Kết quả phân tích ¹H-NMR và so sánh với kết quả công bố cho thấy đã tổng hợp thành công linker AzBDC (hình 1).



Hình 1. Phổ ¹H NMR của linker AzBDC δH (DMSO-d₆, 500 MHz), 8,00 (d, 4H), 8,15 (d, 4H).

Tổng hợp vật liệu Zr-AzBDC: vật liệu Zr-AzBDC được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi theo quy trình sau [11]: hoà tan 129 mg muối ZrOCl₂·8H₂O và 108 mg linker AzBDC vào 4 ml hỗn hợp DMF/acetic acid (v/v = 4,0/1,2), cho hỗn hợp trên vào bình phản ứng bằng thủy tinh 10 ml có nắp đậy và gia nhiệt ở 120°C trong 36 giờ trong điều kiện tĩnh. Kết thúc phản ứng, để hỗn hợp phản ứng nguội về nhiệt độ phòng, tiến hành rửa/ngâm sản phẩm với dung môi DMF (ba ngày, ba lần mỗi ngày với 10 ml dung môi) và trao đổi với dung môi DCM (ba ngày, ba lần mỗi ngày với 10 ml dung môi). Sản phẩm rắn thu được sau khi trao đổi dung môi được để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng và hoạt hoá ở 120°C, áp suất thấp trong 12 giờ thu được vật liệu Zr-AzBDC. Sản phẩm được phân tích cấu trúc, độ xốp và tính chất quang trước khi kiểm tra hoạt tính xúc tác bằng phương pháp điện hoá.

Phân tích cấu trúc và hoạt tính xúc tác điện hoá

Phân tích cấu trúc: vật liệu Zr-AzBDC được phân tích cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) sử dụng thiết bị Bruker D8 advance nguồn phát xạ Cu Kα (λ = 1,54178 Å), đặc tính hấp thụ quang được phân tích trên thiết bị JASCO V-670 UV-Vis spectrophotometer, độ xốp được phân tích bằng thiết bị Autosorb iQ

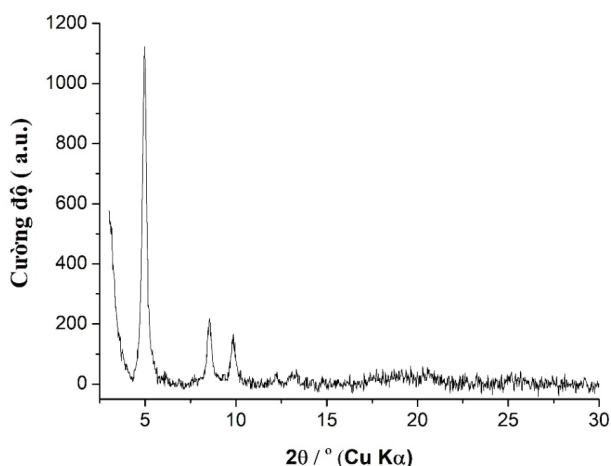
(Quantachrome) sử dụng khí N_2 có độ tinh khiết 99,999%.

Hoạt tính xúc tác điện hoá: hoạt tính xúc tác của vật liệu đối với phản ứng khử CO_2 được phân tích bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic voltammetry - CV) sử dụng thiết bị AUTOLAB kết nối phần mềm NOVA (Eco Chemie, Netherlands). Tế bào điện hoá là hệ ba điện cực gồm điện cực làm việc làm từ thủy tinh dẫn điện FTO (dày 2,2 mm điện trở 7 ohm/sq, Solaronix), điện cực so sánh Ag/AgCl, điện cực đối là lưới Pt. Vật liệu Zr-AzBDC được phủ lên đế thủy tinh dẫn FTO theo quy trình như sau: phân tán 5,0 mg Zr-AzBDC vào 2 ml isopropanol trong bể siêu âm (15 phút), lấy 10 μ l huyền phù trên nhô lên mặt dẫn của tấm FTO (1 cm $\times$ 5 cm) với diện tích màng phủ là 1,0 cm^2 , sấy mẫu ở 120°C trong 1 giờ để loại bỏ dung môi trước khi đi điện hoá. Dung dịch điện ly là K_2CO_3 0,5M (pH 11,5), phép đo được thực hiện trong điều kiện bão hoà khí N_2 (99,999%) hoặc CO_2 (99,999%).

Kết quả và bàn luận

Phân tích cấu trúc của vật liệu Zr-AzBDC

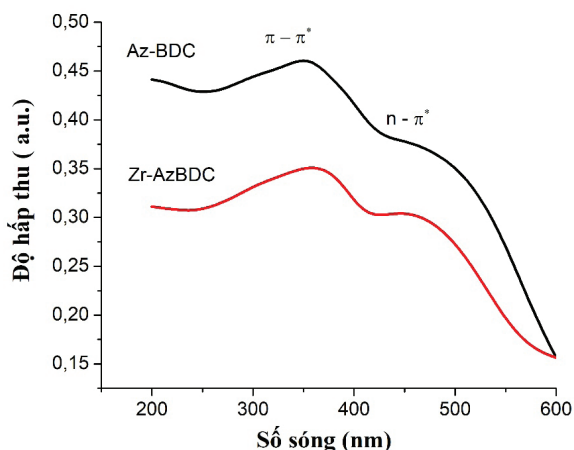
Kết quả phân tích PXRD của vật liệu Zr-AzBDC được trình bày ở hình 2. Vật liệu tổng hợp được có màu vàng nhạt đặc trưng cho màu sắc của linker AzBDC, giản đồ PXRD xuất hiện mũi ở vùng 2θ dưới 10 với cường độ mạnh đặc trưng cho vật liệu MOFs. Kết quả phân tích PXRD nhận được cũng cho thấy các mũi chính ở góc 2θ 5,1°; 8,5° và 9,8° đặc trưng cho vật liệu Zr-AzBDC (hình 2) [11].



Hình 2. Giản đồ PXRD của vật liệu Zr-AzBDC.

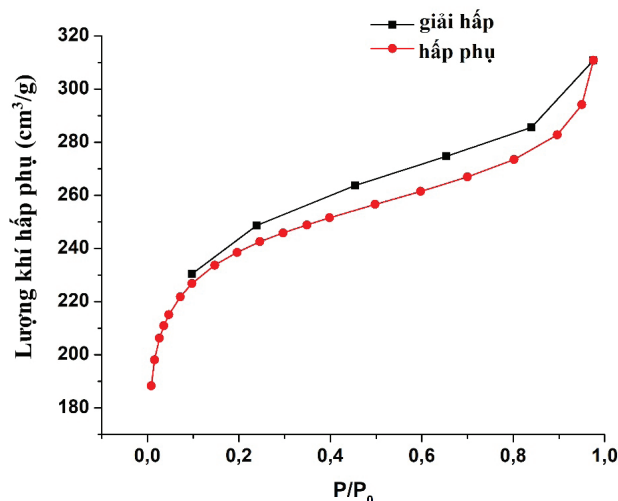
Ngoài ra, để chứng minh sự hiện diện của linker AzBDC trong vật liệu Zr-AzBDC, chúng tôi phân tích đặc tính hấp thụ quang của vật liệu Zr-AzBDC so sánh với linker AzBDC. Kết quả được trình bày trên hình 3. Có thể thấy, đặc trưng hấp thụ của vật liệu Zr-AzBDC giống của linker AzBDC với mũi hấp thụ ở 350 nm và 450 nm đặc trưng cho

các mức chuyển $\pi-\pi^*$ và $n-\pi^*$ của linker AzBDC [12]. Điều này cho phép khẳng định có sự hiện diện của linker AzBDC trong thành phần của vật liệu Zr-AzBDC (hình 3). Ngoài ra, với đặc trưng hấp thụ trong vùng ánh sáng khả kiến, vật liệu Zr-AzBDC rất có triển vọng cho các ứng dụng làm vật liệu quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến [13].



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu Zr-AzBDC so sánh với linker AzBDC.

Độ xốp là tham số đặc trưng quan trọng của vật liệu xốp và là ưu điểm của vật liệu MOFs trong các định hướng ứng dụng làm chất xúc tác dị thể. Theo đó, bề mặt riêng lớn của vật liệu MOFs mang lại hiệu quả xúc tác cao hơn những vật liệu thông thường (không có độ xốp, hoặc độ xốp thấp).



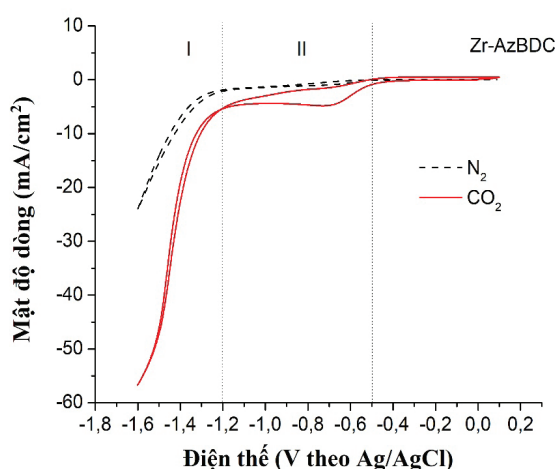
Hình 4. Đường hấp phụ - giải hấp khí N_2 của vật liệu Zr-AzBDC đo ở 77K.

Ngoài ra, thành phần linker và tâm kim loại có ảnh hưởng quan trọng đối với hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc của vật liệu. Đối với vật liệu Zr-AzBDC, tâm kim loại Zr có cấu trúc $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ khá bền trong môi trường nước,

linker mang nhóm azo có ái lực tốt với các phân tử CO_2 , hứa hẹn khả năng xúc tác tốt cho phản ứng khử CO_2 . Kết quả phân tích độ xốp của vật liệu Zr-AzBDC được trình bày trên hình 4. Kết quả phân tích theo mô hình hấp phụ BET cho kết quả độ xốp $909 \text{ m}^2/\text{g}$.

Hoạt tính xúc tác điện hoá cho phản ứng khử CO_2

Hoạt tính xúc tác điện hoá của vật liệu Zr-AzBDC được khảo sát trên cơ sở so sánh đường cong CV của vật liệu trong môi trường điện ly K_2CO_3 0,5M bão hoà khí trơ N_2 và bão hoà khí CO_2 (hình 5). Trong môi trường bão hoà khí N_2 , đường CV đặc trưng bởi hai vùng thế, vùng I với thế âm hơn -1,2 V đặc trưng cho phản ứng khử H^+ thành H_2 và vùng II có mật độ dòng gần như bằng 0 đặc trưng cho quá trình tích điện lớp kép. Trong môi trường bão hoà khí CO_2 , đặc trưng CV trong vùng I có xu hướng không thay đổi ngoại trừ mật độ dòng khử tăng mạnh hơn (tăng gần 2,5 lần ở thế -1,6 V), có thể nhận thấy trong vùng II xuất hiện mũi khử rộng trong vùng thế -0,5 V đến -1,2 V (dòng khử cực đại đạt $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) đặc trưng cho phản ứng khử của CO_2 (hình 5). So sánh với môi trường bão hoà N_2 cho thấy quá thế khử CO_2 là -0,5 V so với điện cực so sánh Ag/AgCl (hay -0,3 V so với điện cực hydrogen tiêu chuẩn - SHE) cho phép dự đoán sản phẩm là HCOOH (phản ứng $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCOOH}$ có thể khử -0,25 V/SHE theo tính toán lý thuyết từ các tham số nhiệt động học [14]).



Hình 5. Đường CV của vật liệu Zr-AzBDC phủ trên đế FTO trong môi trường K_2CO_3 0,5M (pH 11,5) bão hoà khí N_2 và CO_2 , tốc độ quét thế $100 \text{ mV}/\text{s}$.

Kết luận

Vật liệu MOF Zr-AzBDC tổng hợp từ muối kim loại Zr và linker azobenzene AzBDC có hoạt tính xúc tác tốt cho phản ứng khử CO_2 trong môi trường kiềm (pH 11,5) với quá thế khử -0,3 V/SHE tương ứng vùng thế khử của CO_2 thành HCOOH. Kết quả nhận được cho thấy vật liệu Zr-AzBDC

có triển vọng ứng dụng làm vật liệu xúc tác điện hoá cho phản ứng khử CO_2 .

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ Đề tài mã số B2014-50-01; hỗ trợ phân tích kết quả từ Trung tâm Nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano và phân tử (INOMAR) và Phòng thí nghiệm Hoá lý ứng dụng (Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh). Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] <https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.CO2E.KT>.
- [2] <http://cop22.ma/en/#whatscop/post/164>.
- [3] D.P. Schrag (2007), "Preparing to Capture Carbon", *Science*, **315**, pp.812-813.
- [4] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, and J. Zhang (2014), "A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels", *Chem. Soc. Rev.*, **43**, pp.631-675.
- [5] K. Li, B. Peng, and T. Peng (2016), "Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO_2 Conversion to Solar Fuels", *ACS Catal.*, **6**, pp.7485-7527.
- [6] J. Kou, C. Lu, J. Wang, Y. Chen, Z. Xu, and R.S. Varma (2017), "Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations", *Chem. Rev.*, **117**, pp.1445-1514.
- [7] N. Kornienko, Y. Zhao, C.S. Kley, C. Zhu, D. Kim, S. Lin, C.J. Chang, O.M. Yaghi and P. Yang (2015), "Metal-Organic Frameworks for Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, pp.14129-14135.
- [8] K.M. Choi, D. Kim, B. Rungtaweeworant, C.A. Trickett, J.T. Deniz Barmanbek, A.S. Alshammari, P. Yang, and O.M. Yaghi (2017), "Plasmon-Enhanced Photocatalytic CO_2 Conversion within Metal-Organic Frameworks under Visible Light", *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, pp.356-362.
- [9] J.L. Wang, C. Wang and W. Lin (2012), "Metal-Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis", *ACS Catal.*, **2**, pp.2630-2640.
- [10] L. Zeng, X. Guo, C. He and C. Duan (2016), "Metal-Organic Frameworks: Versatile Materials for Heterogeneous Photocatalysis", *ACS Catal.*, **6**, pp.7935-7947.
- [11] L.T.M. Hoang, L.H. Ngo, H.L. Nguyen, H.T.H. Nguyen, C.K. Nguyen, B.T. Nguyen, Q.T. Ton, H.K.D. Nguyen, K.E. Cordova, and T. Truong (2015), "An azobenzene-containing metal-organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for direct amidation of benzoic acids: synthesis of bioactive compounds", *Chem. Commun.*, **51**, pp.17132-17135.
- [12] Z. Wang, L. Heinke, J. Jelic, M. Cakici, M. Dommaschk, R.J. Maurer, H. Oberhofer, S. Grosjean, R. Herges, S. Bräse, K. Reuter, and C. Wöll (2015), "Photoswitching in nanoporous, crystalline solids: an experimental and theoretical study for azobenzene linkers incorporated in MOFs", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, pp.14582-14587.
- [13] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, and Z. Li (2012), "An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO_2 Reduction", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, pp.3364-3367.
- [14] A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan (1985), *Standard potentials in aqueous solutions*, CRC press.