

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ Ni-MOF С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Динь Ван Так, Ву Тхи Зуен

Динь Ван Так (ORCID 0009-0003-8504-583X)*, Ву Тхи Зуен (ORCID 0000-0003-0040-0445)

Химический факультет, Университет Дананга - педагогический университет, 459 Ул. Тон Дык Тханг, Лиен Чиу, Дананг, Вьетнам, 550000

E-mail: dvtac@ued.udn.vn*, vtduyen@ued.udn.vn

Среди металл-органических каркасных материалов (MOFs), Ni-MOF считается одним из перспективных материалов из-за его высокой пористости и структуры, содержащей активные ионы переходных металлов. Путем изменения органических лигандов и условий синтеза материалы Ni-MOF с различными структурами и свойствами были получены и имеют возможности применения в различных областях. В этой работе металл-органический каркасный материал Ni-MOF синтезирован сольвотермическим методом с использованием органического лиганда 2-метилимидазола. Физико-химические характеристики материала определяли с помощью рентгеноструктурного анализа, ИК спектров, EDX спектров и SEM изображений. Методами физико-химического анализа доказано, что полученный материал Ni-MOF имеет полую пористую структуру и сравнительно низкую кристалличность. Морфология поверхности, элементный состав и кристалличность зависят от природы соли никеля и мольного соотношения никеля / 2-метилимидазола. Синтезированный материал применен для адсорбции метиленового синего (MB) и родамина Б (RhB) в водной среде. Результаты исследования показывают, что синтезированный материал Ni-MOF обладает хорошей адсорбционной способностью MB и RhB. Исследовано влияние условий синтеза, включая мольное соотношение соли никеля и 2-метилимидазола, температура синтеза и время прокаливания, на адсорбционную способность материалов Ni-MOF. По результатам исследований, материал Ni-MOF, синтезированный сольвотермическим методом с использованием нитрата никеля и 2-метилимидазольного лиганда с мольным соотношением 1:8, прокаленный при 180 °C в течение 8 ч, обладает наилучшей способностью к адсорбции пигментов. Адсорбционная емкость Ni-MOF по отношению к MB и RhB достигла 105,45 мг/г и 51,48 мг/г соответственно.

Ключевые слова: металл-органическая каркасная структура, Ni-MOF, 2-метилимидазол, адсорбция, органические пигменты

SYNTHESIS OF METAL-ORGANIC FRAMEWORK Ni-MOF USING 2-METHYLIMIDAZOLE AND APPLICATION FOR ADSORPTION OF ORGANIC PIGMENTS

Dinh Van Tac, Vu Thi Duyen

Dinh Van Tac (ORCID 0009-0003-8504-583X)*, Vu Thi Duyen (ORCID 0000-0003-0040-0445)

Faculty of Chemistry, The University of Danang – University of Science and Education, 459 Ton Duc Thang, Lien Chieu, Da Nang city, Vietnam, 550000

Email: dvtac@ued.udn.vn*, vtduyen@ued.udn.vn

Among the metal-organic framework materials, Ni-MOF is considered one of the promising materials due to its high porosity and structure containing active transition metal ions. In particular, by changing the organic ligands and synthesis conditions, organic framework nickel materials with different structures and properties have been synthesized and evaluated for applicability in many fields. In this study, the metal-organic framework Ni-MOF was synthesized by solvothermal approach using the organic ligand 2-methylimidazole. The obtained material was character-

ized using infrared (IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), EDX spectroscopy and SEM images. The results of analyzing the physico-chemical properties of materials showed that the obtained material has a porous structure with a relatively low crystallinity. The surface morphology, elemental composition and crystallinity depend on the nature of the nickel salt and the molar ratio of nickel/2-methylimidazole ligand. The synthesized material was used as an adsorbent for the removal of MB and RhB from aqueous solution. The results showed that the synthesized Ni-MOF material has good adsorption capacity of organic pigments. The influence of synthesis conditions, including the molar ratio of nickel salt and 2-methylimidazole, synthesis temperature and synthesis time, on the adsorption capacity of Ni-MOF materials was studied. It was shown that Ni-MOF material synthesized by solvothermal method using nickel nitrate and 2-methylimidazole ligand with a molar ratio of 1:8, calcined at 180 °C after 8 hours, has the best adsorption ability for the removal of pigment from aqueous solution. The adsorption capacity of Ni-MOF for MB and RhB removal reached 105.45 mg/g and 51.48 mg/g, respectively.

Keywords: metal-organic framework material, Ni-MOF, 2-methylimidazole, adsorption, organic pigments

Для цитирования:

Динь Ван Так, Ву Тхи Зуен Синтез металл-органической каркасной структуры Ni-MOF с использованием 2-метилимидазола и применение для адсорбции органических пигментов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 12. С. 33–38. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7062.

For citation:

Dinh Van Tac, Vu Thi Duyen Synthesis of metal-organic framework Ni-MOF using 2-methylimidazole and application for adsorption of organic pigments. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 12. P. 33–38. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7062.

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические органические красители широко применяют в текстильной, легкой и пищевой промышленности. В результате работы этих предприятий образуется большое количество сточных вод, загрязненных как красителями, так и другими органическими веществами [1]. Если сточные воды не будут проходить очистку, то их попадание в окружающую среду может вызвать негативные последствия как для экосистемы, так и для самого человека. Адсорбция представляет собой один из наиболее эффективных методов глубокой очистки от растворенных органических веществ сточных вод предприятий различных отраслей промышленности [2].

В последние годы металл-органические каркасные материалы (MOFs) привлекли особое внимание исследователей во всем мире. Благодаря своей кристаллической структуре, большой удельной площади поверхности, высокой пористости и способности изменять структуру материалы MOFs перспективны для применения в различных областях, таких как хранение газа, магнитные датчики, дисперсия лекарственных средств, люминесценция, катализ [3-7].

Среди металл-органических каркасных материалов Ni-MOF считается одним из перспективных материалов из-за его высокой пористости и структуры, содержащей активные ионы переходного металла. Однако в настоящее время исследования в основном сосредоточены на модификации Ni-MOF для применения в качестве суперконденсаторов, электрохимических сенсоров, фотокатализаторов и электролитических катализаторов [8-12]. Для расширения области применения материала необходимо изучение других свойств Ni-MOF, таких, как адсорбционная способность.

Цель настоящей работы – синтез металл-органической каркасной структуры Ni-MOF с использованием 2-метилимидазола и применение для адсорбции органических пигментов в воде.

МЕТОДКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Добавляли 2 ммоль $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 8-16 ммоль 2-метилимидазола в стакан, содержащий 25 мл метанола. Смесь перемешивали магнитной мешалкой до тех пор, пока она не становилась однородной. Полученный светло-зеленый раствор помещали в автоклав с тефлоновым покрытием. Затем автоклав помещали в печь с $T=100-200\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 4-12 ч. Осадок (Ni-MOF) фильтровали, промывали несколько раз метанолом, сушили при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Для исследования структуры, морфологии и химического состава образцов были использованы методы рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) и инфракрасной спектроскопии (IR).

Адсорбция метиленового синего (MB) и родамина Б (RhB): последовательно добавляли в коническую колбу по 50 мл раствора MB 20 мг/л или RhB 10 мг/л и 8 мг Ni-MOF. Смесь перемешивали магнитной мешалкой в течение 60 мин со скоростью 200 об/мин, затем отфильтровали с помощью нейлонового фильтра. Измеряли полученную концентрацию MB и RhB в растворе с помощью фотометрического метода (UV-Vis).

Эффективность адсорбции H (%) и адсорбционную емкость q (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\% \text{ и } q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m},$$

где c_0 , c – начальная и равновесная концентрация MB и RhB (мг/л); V – объем раствора (мл); m – масса адсорбента (мг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Синтез Ni-MOF

Экспериментальные данные исследований физико-химических характеристик материала, синтезированного при 180 °С в течение 8 ч, представлены на рис. 1.

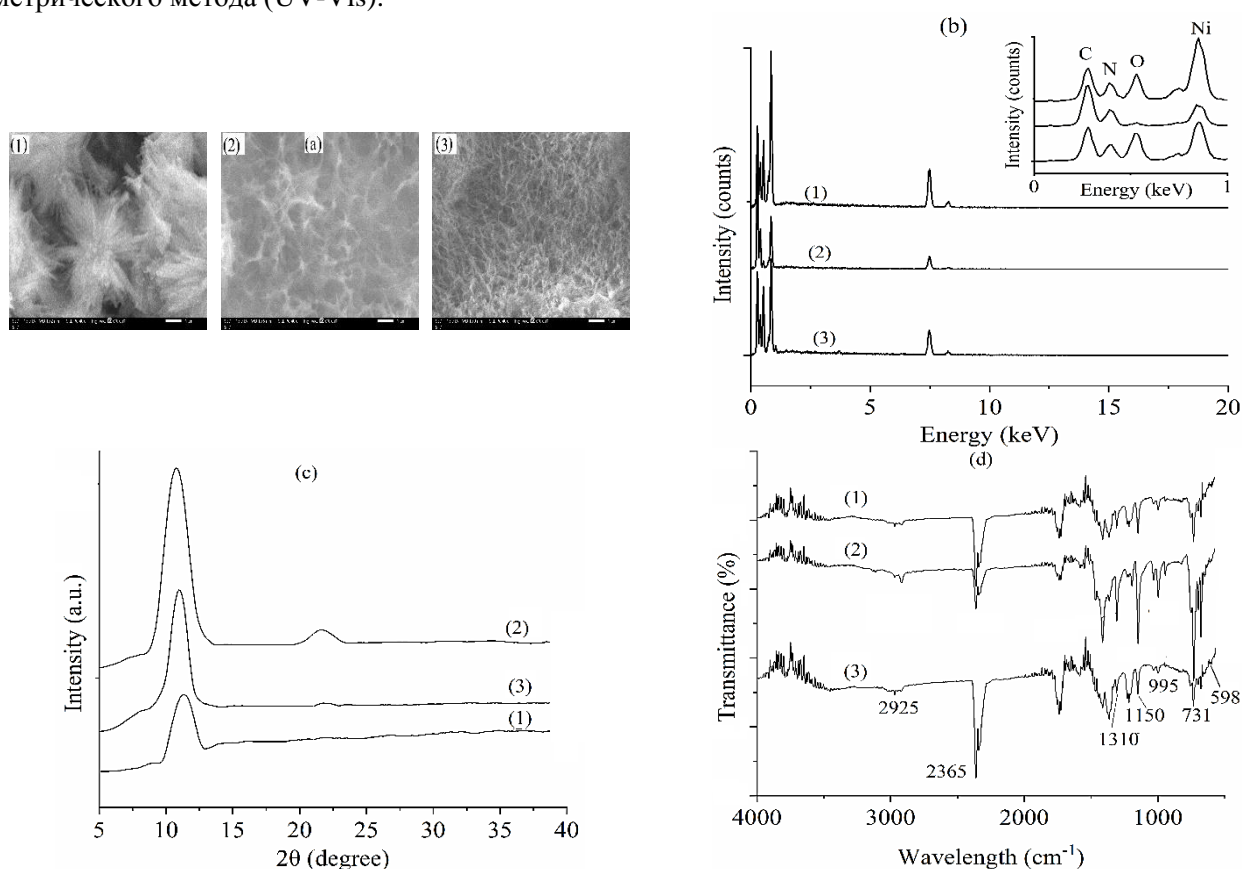


Рис. 1. SEM изображения (а), EDX-спектры (b), дифрактограмма (с) и ИК спектры (d) материалов: 1 – Ni-MOF(нитрат – 1:4); 2 – Ni-MOF(нитрат – 1:8); 3 – Ni-MOF(сульфат – 1:8)

Fig. 1. SEM images (a), EDX (b), XRD (c) and IR spectrum (d) of the samples: 1 – Ni-MOF(nitrate – 1:4); 2 – Ni-MOF(nitrate – 1:8); 3 – Ni-MOF(sulfate – 1:8)

Результаты экспериментов показывают, что морфология поверхности материала во многом зависит от природы соли никеля и мольного соотношения соли никеля/2-метилимидазола (рис. 1а). Образец Ni-MOF(нитрат – 1:4), синтезированный из соли нитрата никеля и 2-метилимидазола в мольном соотношении 1:4, имеет форму снежинки

с размером около 2-3 мкм, аналогичную публикации [8]. При увеличении количества молей 2-метилимидазола в 2 раза образец полученного материала (Ni-MOF(нитрат – 1:8)) имеет пористую структуру, напоминающую паутину. При замене соли нитрата никеля на соль сульфата никеля (Ni-MOF(сульфат – 1:8)) пористость материала снижается.

Данные EDX анализа показывают, что во

всех трех образцах Ni-MOF присутствуют элементы Ni, C, O и N (рис. 1b).

Из рис. 1с видно, что для материала Ni-MOF (нитрат – 1:8), на дифрактограмме появляются 2 широких пика в положениях $11,08^\circ$ и $22,12^\circ$, которые характерны для Ni-MOF, что соответствует результатам, опубликованным в литературе [10]. При замене соли нитрата никеля на соль сульфата или при уменьшении количества молей 2-метилимидазола в 2 раза сигнал пиков достаточно слабый, как интенсивность, так и ширина пика резко снижаются. Это может быть связано с низкой степенью кристалличности материала Ni-MOF в порошкообразном виде.

ИК спектры образцов Ni-MOF представлены на рис. 1d. В общем ИК спектры образцов существенно не отличаются. Небольшая полоса поглощения около 2925 см^{-1} принадлежит валентному колебанию C-H метильной группы 2-метилимидазола. Двойной пик поглощения, присутствующий на частоте 2365 см^{-1} , характеризует асимметричное валентное колебание C = O молекул CO_2 , поглощенных из воздуха [13]. Пики поглощения, присутствующие на частотах $\sim 1417\text{ см}^{-1}$, 1310 см^{-1} ; 995 см^{-1} ; и 731 см^{-1} , характеризуют валентные колебания C-N, C-O, C-N и C-H кольца 2-метилимидазола соответственно [14-16]. Полоса поглощения, расположенная при 598 см^{-1} , представляет собой валентное колебание связи Ni-O [10].

Таким образом, данные сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии подтверждают, что успешно синтезирован металл-органический каркасный материал Ni-MOF сольвотермическим методом с использованием 2-метилимидазола.

2. Адсорбция органических пигментов

Эффективность адсорбции пигментов материалом Ni-MOF, синтезированным из нитрата никеля и 2-метилимидазола с мольными соотношениями от 1:4 до 1:8, представлена на рис. 2.

Результаты экспериментов показывают, что металл-органический каркасный материал никель 2-метилимидазол обладает хорошей адсорбционной способностью для органических пигментов, таких как MB и RhB. При изменении мольного соотношения соли нитрата никеля и 2-метилимидазола от 1:4 до 1:8 адсорбционная способность материала Ni-MOF быстро возрастает, затем незначительно увеличивается. Это можно объяснить на основе результатов анализа физико-химических характеристик материала. При увеличении количества молей

2-метилимидазола пористость материала увеличивается, поэтому адсорбционная способность повышается. В следующих исследованиях в качестве объекта выбран материал Ni-MOF(1:8).

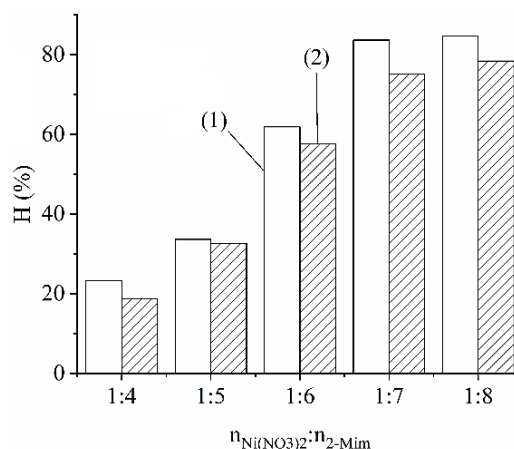


Рис. 2. Зависимость эффективности адсорбции MB (1) и RhB (2) материалом Ni-MOF от мольного соотношения нитрата никеля/2-метилимидазола

Fig. 2. Effect of molar ratio of nickel nitrate/2-methylimidazole on the MB (1) and RhB (2) adsorption efficiency of the Ni-MOF

Температура синтеза также сильно влияет на адсорбционную способность органических пигментов материала Ni-MOF. Из рис. 3 видно, что материал, синтезированный при $100\text{ }^\circ\text{C}$, практически не обладает адсорбционной способностью. При повышении температуры синтеза материала со $100\text{ }^\circ\text{C}$ до $180\text{ }^\circ\text{C}$ эффективность адсорбции пигментов возрастает быстро, а затем медленно. В следующих исследованиях в качестве объекта исследования выбран материал Ni-MOF(1:8), синтезированный при $180\text{ }^\circ\text{C}$.

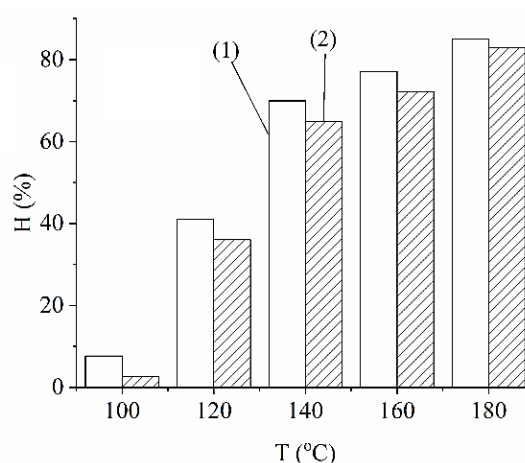


Рис. 3. Зависимость эффективности адсорбции MB (1) и RhB (2) материалом Ni-MOF от температуры синтеза

Fig. 3. Effect of synthesis temperature on the MB (1) and RhB (2) adsorption efficiency of the Ni-MOF

При увеличении времени синтеза материала Ni-MOF при 180 °С с 4 ч до 12 ч эффективность адсорбции пигментов быстро возрастает, а затем резко снижает. Материал, синтезированный при 180 °С в течение 8 ч, обладает лучшей адсорбционной способностью (рис. 4).

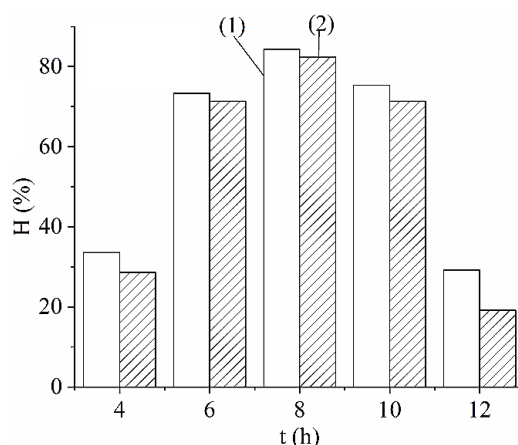


Рис. 4. Зависимость эффективности адсорбции MB (1) и RhB (2) материалом Ni-MOF от времени синтеза
Fig. 4. Effect of synthesis time on the MB (1) and RhB (2) adsorption efficiency of the Ni-MOF

Адсорбционная емкость Ni-MOF(нитрат – 1:8), прокаленного при 180 °С в течение 8 ч, для MB и RhB достигла 105,45 мг/г и 51,48 мг/г. По сравнению с другими металл-органическими каркасными материалами, Ni-MOF обладает средней адсорбционной способностью [17-23].

ВЫВОДЫ

Успешно синтезирован металл-органический каркасный материал Ni-MOF сольвотермическим методом в метаноле с использованием 2-метилимидазола. Методами физико-химического анализа доказано, что полученный материал имеет полую пористую структуру и сравнительно низкую кристалличность. Морфология поверхности, элементный состав и кристалличность зависят от природы соли никеля и мольного соотношения никеля/2-метилимидазола.

Синтезированный материал Ni-MOF обладает хорошей адсорбционной способностью органических пигментов в воде. Наилучшей адсорбционной способностью обладает материал Ni-MOF, синтезированный из соли нитрата никеля и 2-метилимидазола в мольном соотношении 1:8, прокаленный при 180 °С в течение 8 ч. По сравнению с другими металл-органическими каркасными материалами, Ni-MOF обладает средней адсорбционной способностью.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Манукян А.С., Сейоум М.Б., Рыбкин В.В. Разложение органических красителей в их водных растворах под действием электрических разрядов атмосферного давления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 4-12. Manukyan A.S., Seyoum M.B., Rybkin V.V. Decomposition of organic dyes in their aqueous solutions under action of electric discharges of atmospheric pressure. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 3. P. 4-12. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6339.
2. Меньшова И.И., Заболотная Е., Челноков В.В., Гарабджия А.В. Адсорбция органических веществ с применением цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 131-138. Menshova I.I., Zabolotnaya E., Chelnokov V.V., Garabadzhiu A.V. Adsorption of organic substances using zeolites. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 131-138. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6427.
3. Jia T., Gu Y., Li F. Progress and potential of metal-organic frameworks (MOFs) for gas storage and separation: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. N 5. P. 108300. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108300.
4. García-Valdivia A.A., Pérez-Yáñez S., García J.A., Fernández B., Cepeda J., Rodríguez-Diéguez A. Magnetic and photoluminescent sensors based on metal-organic frameworks built up from 2-aminoisonicotinate. *Sci. Rep.* 2020. V. 10. N 8843. P. 1-17. DOI: 10.1038/s41598-020-65687-6.
5. Pathak D.P., Kumar Y., Yadav S. Sustainable materials for sensing and remediation of noxious pollutants. Chap. 4. Effectiveness of metal-organic framework as sensors: Comprehensive review. Elsevier. 2022. 346 p. DOI: 10.1016/B978-0-323-99425-5.00002-5.
6. He S., Wu L., Li X., Sun H., Xiong T., Liu J., Huang C., Xu H., Sun H., Chen W., Gref R., Zhang J. Metal-organic frameworks for advanced drug delivery. *Acta Pharm. Sinica B.* 2021. V. 11. N 8. P. 2362-2395. DOI: 10.1016/j.apsb.2021.03.019.
7. Zhao J., Kan Y., Chen Z., Li H., Zhang W. MOFs-modified electrochemical sensors and the application in the detection of opioids. *Biosensors.* 2023. V. 13. N 2. P. 284. DOI: 10.3390/bios13020284.
8. Zeraati M., Alizadeh V., Kazemzadeh P., Safinejad M., Kazemian H., Sargazi G. A new nickel metal organic framework (Ni-MOF) porous nanostructure as a potential novel electrochemical sensor for detecting glucose. *J. Porous Mater.*. 2022. N 29. P. 257–267. DOI: 10.1007/s10934-021-01164-3.
9. Wan Z., Yang D., Chen J., Tian J., Isimjan T.T., Yang X. Oxygen-evolution catalysts based on iron-mediated nickel metal-organic frameworks. *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. N 10. P. 6334–6342. DOI: 10.1021/acsnm.9b01330.
10. Kale A.M., Manikandan R., Justin Raj C., Dennyson Savariraj A., Voz C., Kim B.C. Protonated nickel 2-methylimidazole framework as an advanced electrode material for high-performance hybrid supercapacitor. *Mater. Today Energy.* 2021. N 21. P. 100736. DOI: 10.1016/j.mtener.2021.100736.

11. **Duyen V.T., Binh N.T.M., Duong D.V., Nguyen V.T., Tac D.V.** A study on effect of electrolyte composition on the hydrogen evolution reaction on Ni-MOF/NF electrode in alkaline media. *University of Danang – J. Sci. Technol.* 2023. V. 21. N 11.1. P. 63-67.
12. **Devarayapalli K.C., Prabhakar Vattikuti S.V., Sreekanth TVM, Yoo K.S., Nagajyothi P.C., Shim J.** Facile synthesis of Ni-MOF using microwave irradiation method and application in the photocatalytic degradation. *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. N 11. P. 1150h3. DOI: 10.1088/2053-1591/ab5261.
13. **Wang S., Cui J., Zhang S., Xie X., Xia W.** Enhancement thermal stability and CO₂ adsorption property of ZIF-8 by pre-modification with polyaniline. *Mater. Res. Express.* 2020. N 7. P. 025304. DOI: 10.1088/2053-1591/ab6db3.
14. **Raju P., Ramalingam T., Nooruddin T., Natarajan S.** In vitro assessment of antimicrobial, antibiofilm and larvicidal activities of bioactive nickel metal organic framework. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2020. N 56. P. 101560. DOI: 10.1016/j.jddst.2020.101560.
15. **Zhang Y., Jia Y., Li M., Hou L.** Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature. *Sci. Rep.* 2018. V. 8. N 9597. P. 1-8. DOI: 10.1038/s41598-018-28015-7.
16. **Rahim A.H.A., Yusuf S.N.F., Majid S.R., Osman Z.** One-step co-precipitated β -Ni(OH)₂ at different ratios of Ni²⁺-methylimidazole and its energy storage behaviour. *J. Appl. Electrochem.* 2022. N 52. P. 159-172. DOI: 10.1007/s10800-021-01627-0.
17. **Qiu J., Feng Y., Zhang X., Jia M., Yao J.** Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms. *J. Colloid Interface Sci.* 2017. N 499. P. 151–158. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.03.101.
18. **Li Y., Gao C., Jiao J., Cui J., Li Z., Song Q.** Selective Adsorption of Metal–Organic Framework toward Methylene Blue: Behavior and Mechanism. *ACS Omega.* 2021. N 6. P. 33961–33968. DOI: 10.1021/acsomega.1c05299.
19. **Rio M.D., Escarabajal J.C.G., Palomino G.T., Cabello C.P.** Zinc/Iron mixed-metal MOF-74 derived magnetic carbon nanorods for the enhanced removal of organic pollutants from water. *Chem. Eng. J.* 2022. V. 428. P. 131147. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131147.
20. **Haque E., Jun J.W., Jhung A.H.** Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 185. N 1. P. 507-511. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.03517.
21. **Guo H, Lin F., Chen J., Li F., Weng W.** Metal–organic framework MIL-125 (Ti) for efficient adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution. *Appl. Organometal. Chem.* 2015. V. 29. P. 12–19. DOI: 10.1002/aoc.3237.
22. **Yang Q., Wang Y., Wang J, Liu F., Hu N., Pei H., Yang W., Li Z., Suo Y., Wang J.** High effective adsorption/removal of illegal food dyes from contaminated aqueous solution by Zr-MOFs (UiO-67). *Food Chem.* 2018. V. 254. P. 241–248. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.02.011.
23. **Ren Q., Nie M., Yang L., Wei F., Ding B., Chen H., Liu Z., Liang Z.** Synthesis of MOFs for RhB Adsorption from Wastewater. *Inorganics.* 2022. V. 10. N 3. N 27. P. 1-10. DOI: 10.3390/inorganics10030027.

Поступила в редакцию 02.02.2024

Принята к опубликованию 13.06.2024

Received 02.02.2024

Accepted 13.06.2024