

Nghiên cứu hấp phụ indole của vật liệu nano khung hữu cơ-kim loại tâm Zr và Hf cho ứng dụng cảm biến ion fluoride

Hà Ngọc Thanh^{1,2,3}, Đức Thị Uyên^{2,3,4}, Phan Kim Ngọc^{1,2}, Đoàn Lê Hoàng Tân^{2,3}, Nguyễn Hồ Thùy Linh^{2,3,5,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Khoa Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Trung Tâm Nghiên cứu Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử (INOMAR, Đại học Quốc gia Tp. HCM, Việt Nam

⁴Khoa Y, Đại học Quốc gia Tp. HCM, Việt Nam

⁵Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

Liên hệ

Nguyễn Hồ Thùy Linh, Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

Trung Tâm Nghiên cứu Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử (INOMAR, Đại học Quốc gia Tp. HCM, Việt Nam

Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: nhtlinh@inomar.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 14-2-2022
- Ngày chấp nhận: 16-5-2022
- Ngày đăng: 30-6-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i2.1167



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Vật liệu Zr- và Hf-MOF đang thu được nhiều sự quan tâm nghiên cứu, đặc biệt trong lĩnh vực làm sạch nước như loại bỏ các hợp chất hữu cơ độc hại trong phân bón, thuốc trừ sâu, và các ion kim loại. Ngoài ra, MOF còn là ứng viên trong nghiên cứu cảm biến sinh học bởi yếu tố ít độc, có tính chất đa dạng, diện tích bề mặt cao, tâm kim loại hoạt động và độ bền tốt. Vật liệu Zr-BDC và Hf-BDC được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi và phân tích bằng một số phương pháp như nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), nhiệt trọng lượng vi sai (TGA), và hấp phụ khí nitrogen 77 K. Kết quả phân tích cấu trúc và tính chất cho thấy hai vật liệu có độ tinh thể hóa cao, độ bền nhiệt trên 500 °C và diện tích bề mặt theo phương trình B.E.T là 950 và 1450 m² g⁻¹. Hai vật liệu MOF này cho thấy khả năng hấp phụ hợp chất indole với lượng tải trên 150 m² g⁻¹ và hiệu suất tải trên 80%. Khả năng bắt giữ ion fluoride của hai vật liệu sau khi tải indole được chứng minh dựa trên cơ chế bật và tắt huỳnh quang của hợp chất tín hiệu indole. Hệ vật liệu MOF mang indole cho thấy hiệu quả bắt giữ ion fluoride ở nồng độ 1000 ppm sau 120 phút. Nghiên cứu cho thấy tiềm năng của vật liệu xốp mang hợp chất tín hiệu indole trong chế tạo cảm biến bắt giữ ion fluoride trong nước và trong môi trường sinh học.

Từ khóa: MOF, phát hiện ion fluoride, hấp phụ indole, vật liệu huỳnh quang

GIỚI THIỆU

Fluorine thường tồn tại dạng ion vô cơ trong nước và có ý nghĩa to lớn với sức khỏe của xương và răng.¹ Hấp thụ quá nhiều fluorine có thể gây ra hiện tượng nhiễm fluorine nha khoa, sỏi thận, rối loạn trao đổi chất và khối u.² Fluorine trong nước uống có thể được phát hiện bởi sự thay đổi tín hiệu quang học hoặc so màu thông qua hai cơ chế chính: (i) Hidro của nhóm O-H, N-H hoặc C-H đã được proton hóa hoặc liên kết với fluorine (fluorine hữu cơ) dẫn đến sự thay đổi phổ nguyên tử (ii) Fluorine là một base Lewis liên kết với acid Lewis như silic, boron và cho độ nhạy và chọn lọc cao.^{3,4} Với cơ chế thứ nhất, một số hợp chất hữu cơ được sử dụng như tín hiệu để phát hiện fluoride như curcumin, dẫn xuất indole, dẫn xuất coumarine, aminobenzodifuranone, fluorescein 5(6)-isothiocyanate.⁵⁻⁸ Trong số đó, indole (IND) có cấu trúc vòng chứa nguyên tử nitrogen và là khung sườn của nhiều thuốc quan trọng ít gây độc tính tế bào. Vật liệu xốp như silica xốp (mesoporous silica), vật liệu khung hữu cơ-kim loại (Metal-Organic Framework-MOF) gắn các phân tử tín hiệu có thể được ứng dụng trong cảm biến phát hiện ion fluoride thông qua hiện tượng bật và tắt huỳnh quang.⁹⁻¹² Vật liệu MOF bao gồm hai thành phần chính là cụm kim loại và cầu nối hữu cơ đang thu hút được rất nhiều

sự quan tâm nghiên cứu trong khoảng 20 năm gần đây.^{13,14} Một số đặc tính nổi bật như lỗ xốp lớn, độ bền nhiệt và độ bền hóa học cao do cấu trúc được thiết kế ban đầu hoặc được biến tính sau khi tổng hợp mà vật liệu MOF có thể được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ và tách lọc khí, xúc tác, cảm biến, vận chuyển thuốc, điện hóa và xử lý môi trường.¹⁵⁻¹⁹ Với tỉ trọng thấp, diện tích bề mặt riêng lớn và sự thông thoáng của cấu trúc, MOF cho phép các phân tử khách ở hai trạng thái lỏng hoặc khí có thể ra vào trong hệ thống lỗ xốp ở những điều kiện cụ thể mà không gây ảnh hưởng hay phá vỡ khung sườn của vật liệu và đó là cơ sở để vật liệu này thực hiện quá trình hấp phụ.²⁰ So với những chất mang truyền thống như zeolite, than hoạt tính, nhôm phosphate thường có diện tích bề mặt thấp, cấu trúc không linh hoạt thì MOF là ứng viên trong nghiên cứu cảm biến sinh học do yếu tố ít độc, có tính chất đa dạng, diện tích bề mặt cao, tâm hoạt động và độ bền tốt.²¹⁻²³ Vật liệu MOF tâm kim loại zirconium và hafnium (Zr-MOF và Hf-MOF) với ưu điểm về độ bền trong môi trường nước,²⁴ có khả năng hấp phụ hợp chất IND ở các nồng độ khác nhau²⁵ và độ độc tính tế bào thấp²⁶ là cơ sở cho nghiên cứu khả năng cảm biến ion fluoride trong môi trường nước. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện hấp phụ indole trên hai

Trích dẫn bài báo này: Thanh H N, Uyên D T, Ngọc P K, Tân D L H, Linh N H T. **Nghiên cứu hấp phụ indole của vật liệu nano khung hữu cơ-kim loại tâm Zr và Hf cho ứng dụng cảm biến ion fluoride.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(2):2149-2157.

vật liệu là Zr-BDC và Hf-BDC bởi kim loại Zr và Hf với cấu nối hữu cơ 1,4-benzenedicarboxylate (BDC) và khảo sát khả năng phát hiện ion fluoride của hệ MOF mang indole (IND/Zr-BDC) và IND/Hf-BDC hướng đến chế tạo vật liệu cảm biến ion fluoride.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Muối zirconium chloride ($ZrCl_4$, 99%) và hafnium chloride ($HfCl_4$, 98%), được mua từ Sigma-Aldrich. Cấu nối hữu cơ terephthalic acid (H_2BDC , 99%), potassium fluoride (KF, 99%), indole (IND, 99%), 4-bipyridine (4-BP, 99%) được mua từ Acros. Dung môi *N,N*-dimethylformamide (DMF, 99%), acetic acid (AcOH, 99%), dichloromethane (DCM, 99%), ethyl acetate (EtOAc, 99%) được mua từ Fisher.

Thiết bị

Thiết bị phân tích cấu trúc và tính chất vật liệu được sử dụng như nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) Bruker D8 Advance, quang phổ hồng ngoại (FT-IR) Bruker Vertex 70, phân tích nhiệt trọng lượng vi sai (TGA) TA Q500 Thermal Analysis, phân tích hấp phụ đẳng nhiệt nitrogen (N_2 adsorption) Quantachrome Autosorb-iQ2. Phân tích lượng chất hấp phụ bằng thiết bị sắc ký ghép đầu dò ion hóa ngọn lửa (GC-FID), Agilent. Kính hiển vi huỳnh quang Olympus BX-53. Bồn siêu âm (Elma S10).

Quy trình tổng hợp vật liệu

Vật liệu Zr-BDC và Hf-BDC được tổng hợp theo quy trình đã được công bố.²⁷ Cân 95,1 mg muối $ZrCl_4$ hoặc 130,7 mg muối $HfCl_4$ (0,4081 mmol) vào vial A chứa 2 mL dung môi DMF và chiếu xạ siêu âm trong 20 phút để hòa tan muối kim loại. Cân 67,8 mg H_2BDC (0,4081 mmol) vào vial B chứa 1,314 mL dung môi DMF và chiếu xạ siêu âm trong 20 phút để hòa tan hoàn toàn H_2BDC . Tiếp đó, cho hỗn hợp dung dịch B vào A và tiếp tục chiếu xạ siêu âm trong 30 phút thu được hỗn hợp dung dịch C. Tiếp tục cho thêm 0,686 mL acetic acid vào hỗn hợp C và chiếu xạ siêu âm thêm 10 phút rồi đậy kín vial C và gia nhiệt tại 120 °C trong 24 giờ. Sau khi phản ứng kết thúc và để nguội, mẫu được ly tâm ở 8000 vòng trên phút trong 3 phút và thu lấy phần chất rắn màu trắng. Thực hiện rửa với dung môi DMF trong 2 ngày (5 mL/lần, 3 lần/ngày) và trao đổi với dung môi DCM trong 2 ngày (5 mL/lần, 3 lần/ngày)

Quy trình hấp phụ

Quy trình hấp phụ IND trên vật liệu Zr-BDC và Hf-BDC được thực hiện trong điều kiện khuấy từ ở nhiệt

độ phòng. Cân 100 mg vật liệu MOF vào lọ chứa 5 mL IND có nồng độ 2 mg mL⁻¹. Sau 2 giờ, ly tâm hỗn hợp để thu lấy phần dịch chiết và phần chất rắn. Phần dịch chiết: Lấy 0,5 mL dung dịch cho vào lọ có nắp, sau đó thêm vào 0,5 mL dung dịch 4-BP và lắc đều. Đo GC-FID để xác định tỉ lệ số mol giữa IND và 4-BP. Tính toán dựa trên đồ thị đường chuẩn để xác định nồng độ IND trong dịch chiết. Từ đó gián tiếp xác định nồng độ đã hấp phụ và tính toán khối lượng đã hấp phụ vào vật liệu. Lượng IND hấp phụ sau khi cân bằng (q_e) được tính dựa trên sự khác biệt về nồng độ IND trước và sau quá trình hấp phụ, theo phương trình (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (1)$$

Trong đó: C_0 và C_e (mg mL⁻¹) lần lượt là nồng độ IND ban đầu và nồng độ IND cân bằng,

V (mL) là thể tích của dung dịch IND,

W (mg) là khối lượng ban đầu của MOF.

Phần chất rắn: Thực hiện rửa nhanh với ethanol (3 mL/lần, 3 lần). Để khô tự nhiên và lưu mẫu.

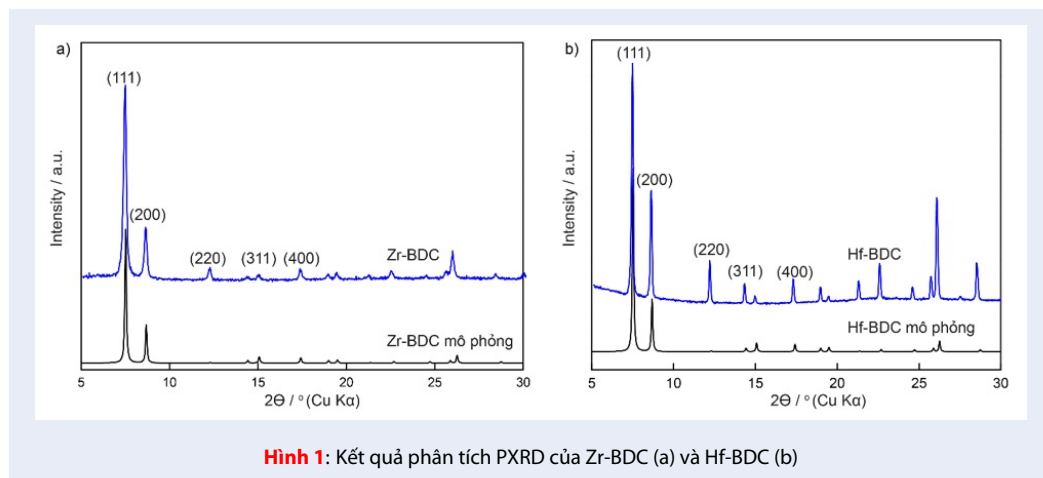
Qui trình bắt giữ ion fluoride

Dung dịch KF 1000 ppm được pha từ muối potassium fluoride và nước khử ion ở nhiệt độ phòng. 10 mg vật liệu IND/Zr-BDC và IND/Hf-BDC được cho vào 2 mL dung dịch KF theo nồng độ khảo sát từ 0-1000 ppm và thời gian từ 30-120 phút. Sau đó, ly tâm hỗn hợp để thu lấy phần chất rắn và tiến hành chụp ảnh bởi kính hiển vi huỳnh quang.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Phân tích cấu trúc vật liệu

Vật liệu sau quá trình tổng hợp được phân tích cấu trúc, tính chất và hình thái bằng một số phương pháp như PXRD, FT-IR, TGA, hấp phụ đẳng nhiệt nitrogen ở 77K và SEM. Kết quả phân tích XRD dạng bột mẫu vật liệu Zr-BDC và Hf-BDC bằng thiết bị Bruker D8 advance được thực hiện ở thông số góc quét 2 θ từ 3-30° được thể hiện trong Hình 1. Giản đồ PXRD của vật liệu Zr và Hf-BDC cho thấy có một số tín hiệu nhiễu xạ cường độ cao tại vị trí 7,42°, 8,53°, 12,16°, 14,28° và 17,10° đại diện cho các mặt mạng (111), (200), (220), (331) và (400) đặc trưng cho loại vật liệu có cấu trúc tinh thể với ô mạng cơ sở lớn. So sánh với giản đồ nhiễu xạ từ cấu trúc đơn tinh thể của vật liệu UiO-66 cho thấy sự trùng khớp tại các vị trí tín hiệu nhiễu xạ, điều này cho thấy cấu trúc vật liệu tổng hợp tương tự như vật liệu Zr-BDC và Hf-BDC có cấu trúc lập phương, nhóm đối xứng không gian Fd-3m, thông số mạng a=20,7465 Å các góc $\alpha=\beta=\gamma=90,00^\circ$.²⁸



Hình 1: Kết quả phân tích PXRD của Zr-BDC (a) và Hf-BDC (b)

Kết quả phân tích TGA mẫu vật liệu Zr-BDC và Hf-BDC (Hình 2) được thực hiện với tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút trong môi trường không khí, từ nhiệt độ phòng đến 800 °C. Đường cong thay đổi khối lượng trong Hình 2 cho thấy rằng độ bền nhiệt của Zr-BDC và Hf-BDC là khoảng 500 °C và sự mất khối lượng theo nhiệt độ phù hợp với vật liệu xốp khung hữu cơ kim loại Zr và Hf-MOF.²⁸ Khối lượng bị mất lần lượt của Zr-BDC và Hf-BDC trong khoảng nhiệt độ dưới 400 °C là 13% và 11%, nguyên nhân là do sự bay hơi và phân hủy của nước, và các dung môi hữu cơ liên kết với kim loại. Trong khoảng nhiệt độ từ 500 °C đến 600 °C, xảy ra sự giảm khối lượng đáng kể là 44% và 27% tương ứng với 2 mẫu vật liệu Zr-BDC và Hf-BDC do sự sụp đổ cấu trúc khung hữu cơ xốp. Vật liệu sau khi gia nhiệt trên 600 °C còn lại thành phần chủ yếu là oxide kim loại ZrO₂ và HfO₂. Từ giản đồ TGA có thể chứng minh quá trình rút chân không đã loại được phần lớn phân tử khách trong khung xốp vật liệu.

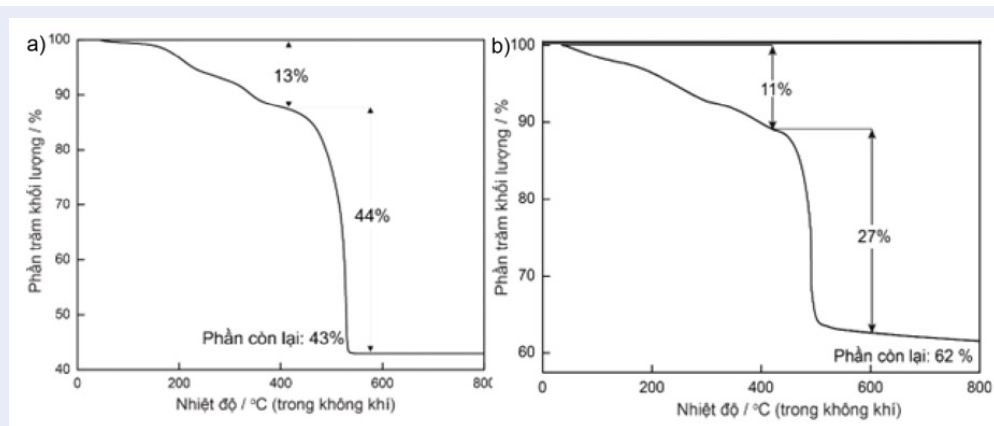
Diện tích bề mặt được xác định bằng phương pháp đo hấp phụ nitrogen áp suất thấp ở 77 K bởi thiết bị iQ2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp của hai vật liệu Zr-BDC và Hf-BDC thể hiện đồ thị đặc trưng của đường hấp phụ đẳng nhiệt loại I (Hình 3a). Diện tích bề mặt được tính toán theo Brunauer-Emmett-Teller (BET) của Zr-BDC và Hf-BDC lần lượt là 1450 m² g⁻¹ và 950 m² g⁻¹ với đường kính lỗ xốp khoảng 11 Å (Hình 3b). Diện tích bề mặt của Hf-BDC thấp hơn Zr-BDC được giải thích do khối lượng nguyên tử của Hf nặng hơn Zr nên vật liệu Hf-MOF thường có khối lượng nguyên tử lớn hơn dẫn đến tính toán diện tích bề mặt (m² g⁻¹) nhỏ hơn, kết quả này phù hợp với vật liệu UiO-66 (Zr và Hf) đã công bố.^{27,29,30}

Xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ IND

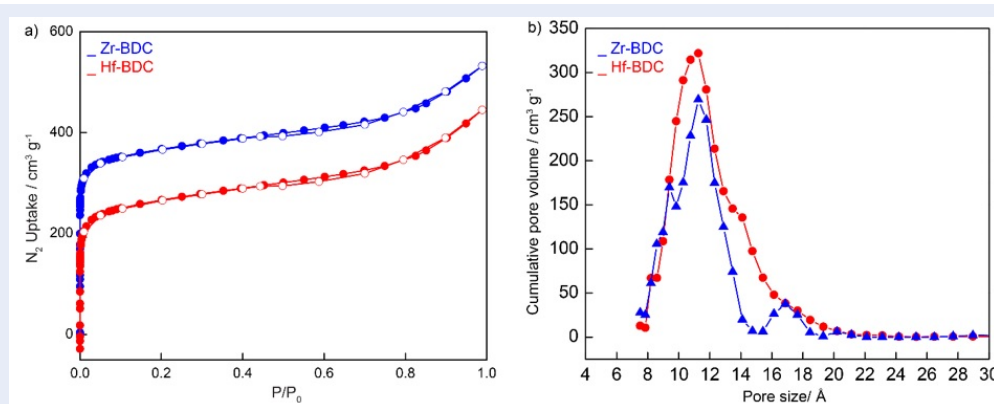
Đường chuẩn để xác định nồng độ IND được xây dựng dựa trên phương trình đường thẳng giữa tỉ lệ diện tích peak IND/4-BP theo tỉ lệ số mol IND/4-BP với nồng độ IND trong khoảng 1,06x10⁻³ đến 8,53x10⁻³ mmol. IND và 4-BP được xác định dựa vào thời gian lưu và tỉ lệ diện tích peak IND/4-BP lấy từ phổ GC-FID (Hình 4). Kết quả phân tích cho thấy mối tương quan giữa tỷ lệ số mol IND/4-BP và tỉ lệ diện tích peak của 2 chất được thể hiện qua phương trình đường thẳng $y = ax + b$ với hệ số góc a và hằng số b là 5,691 và 0,0088. Phương trình đường chuẩn có hệ số tương quan cao R² là 0,993 và hệ số b nhỏ nên có thể được sử dụng để xác định nồng độ IND hấp phụ.

Xác định lượng IND hấp phụ

Quá trình hấp phụ IND được thực hiện tại nồng độ IND là 2 mg mL⁻¹, ở nhiệt độ phòng và khuấy từ trong 120 phút. Lượng IND hấp phụ được xác định thông qua phương trình đường chuẩn và tính toán theo phương trình số 1 là 162,8 và 172,4 mg g⁻¹ tương ứng cho vật liệu Zr-BDC và Hf-BDC. Từ kết quả này có thể xác định được hiệu suất tải IND của 2 vật liệu tại nồng độ 2 mg mL⁻¹ là trên 80% và Hf-BDC có khả năng hấp phụ IND cao hơn Zr-BDC. Kết quả này có thể được lý giải bởi tương tác hấp phụ cho nhận hydro của vật liệu MOF và hợp chất IND như trong các nghiên cứu trước đã đề xuất.³¹ Nhóm μ₃-OH của Hf-BDC dễ cho hydro hơn của Zr-BDC bởi tương tác mạnh của Hf-O hơn Zr-O nên dẫn đến lượng tải IND trên Hf-BDC cao hơn trên Zr-BDC.³² MOF sau quá trình hấp phụ IND được phân tích PXRD để xem xét độ bền của cấu trúc vật liệu khung. Kết quả trên Hình 5 cho thấy các tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng không bị mất đi và cũng không có sự xuất hiện thêm các tín



Hình 2: Kết quả phân tích TGA của Zr-BDC (a) và Hf-BDC (b)



Hình 3: Giảm đồ hấp phụ khí nitrogen 77K (a) và phân bố lỗ xốp (b) của Zr-BDC và Hf-BDC. Các vòng tròn đặc và rỗng tượng trưng cho các điểm hấp phụ và giải hấp

hiệu mới trong giảm đồ của hai vật liệu IND/Zr-BDC và IND/Hf-BDC. Kết quả này chứng tỏ vật liệu MOF này bền trong môi trường hấp phụ IND và tiềm năng cho quá trình tải các chất khung IND cho cảm biến. Hình dạng của vật liệu Zr và Hf-BDC trước và sau khi hấp phụ IND có thể được quan sát ở kính hiển vi điện tử quét ở ánh sáng trắng trong Hình 6. Ảnh 6a-d cho thấy vật liệu là những tinh thể trong suốt, kích thước khoảng 2 micromet. Ngoài ra, hình chụp kính hiển vi huỳnh quang của vật liệu Zr-BDC và Hf-BDC trước và sau khi hấp phụ IND (Hình 6e-h) cho thấy sự phát quang của vật liệu sau tải bởi sự hiện diện IND trong 2 vật liệu IND/Zr-BDC và IND/Hf-BDC.

Khả năng phát hiện ion F⁻ của hệ vật liệu IND/Zr-BDC và IND/Hf-BDC

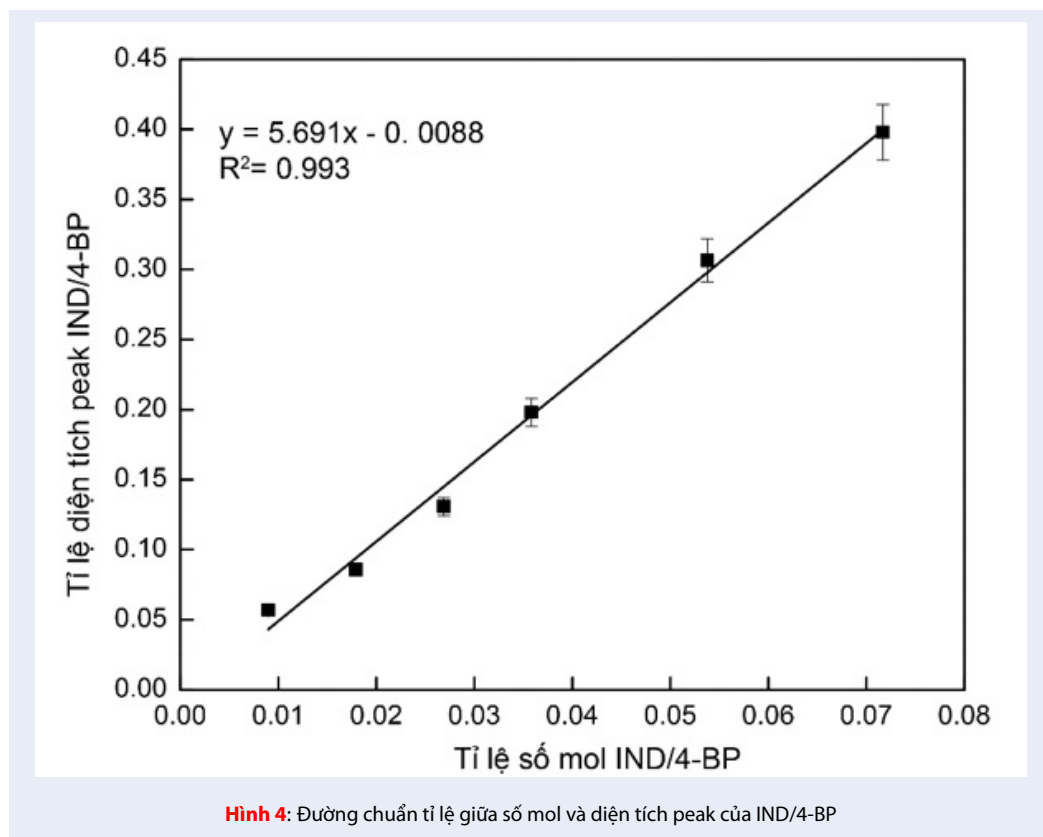
Vật liệu IND/Zr-BDC và IND/Hf-BDC được nghiên cứu khả năng phát hiện ion dựa trên khả năng phát huỳnh quang và dập tắt huỳnh quang của hợp chất

IND khi có sự hiện diện của ion fluoride. Tại nồng độ khác nhau của KF trong khoảng từ 250-1000 ppm, sự bắt giữ ion F⁻ của hệ vật liệu IND/Zr-BDC và IND/Hf-BDC sau 120 phút được thể hiện trong Hình 7. Kết quả quan sát kính hiển vi huỳnh quang cho thấy cường độ phát quang của vật liệu mang IND giảm khi nồng độ KF tăng lên và hoàn toàn biến mất ở dung dịch KF 1000 ppm.

Khảo sát theo thời gian bắt giữ trong khoảng từ 30-120 phút được trình bày trong Hình 8. Tại nồng độ KF là 1000 ppm, có thể quan sát thấy cường độ phát quang giảm dần khi tăng thời gian ngâm vật liệu trong dung dịch và bị dập tắt hoàn toàn sau 120 phút.

KẾT LUẬN

Vật liệu MOF từ tâm kim loại Zr và Hf được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi có diện tích bề mặt xấp xỉ 1450 và 950 m²g⁻¹, kích thước lỗ xốp khoảng 11Å và đã loại phần lớn phân tử khách trong lỗ xốp.



Kết quả hấp phụ IND trên hai vật liệu Zr-BDC và Hf-BDC cho thấy khả năng hấp phụ là 162,8 mg g⁻¹ và 172,4 mg g⁻¹ với hiệu suất tải trên 80%. Thêm vào đó, vật liệu sau tải IND cho thấy khả năng bắt giữ ion fluoride ở nồng độ 1000 ppm và thời gian để dập tắt hoàn toàn tín hiệu huỳnh quang của IND/MOF là 120 phút.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Tp. HCM, mã số đề tài VNU-C2021-50-01.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

MOF: Metal-organic framework

IND: Indole

PXRD: Powder X-Ray diffraction (Nhiều xạ tia X dạng bột)

TGA: Thermogravimetric analysis (Phân tích nhiệt trọng lượng vi sai)

B.E.T: Brunauer-Emmett-Teller

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

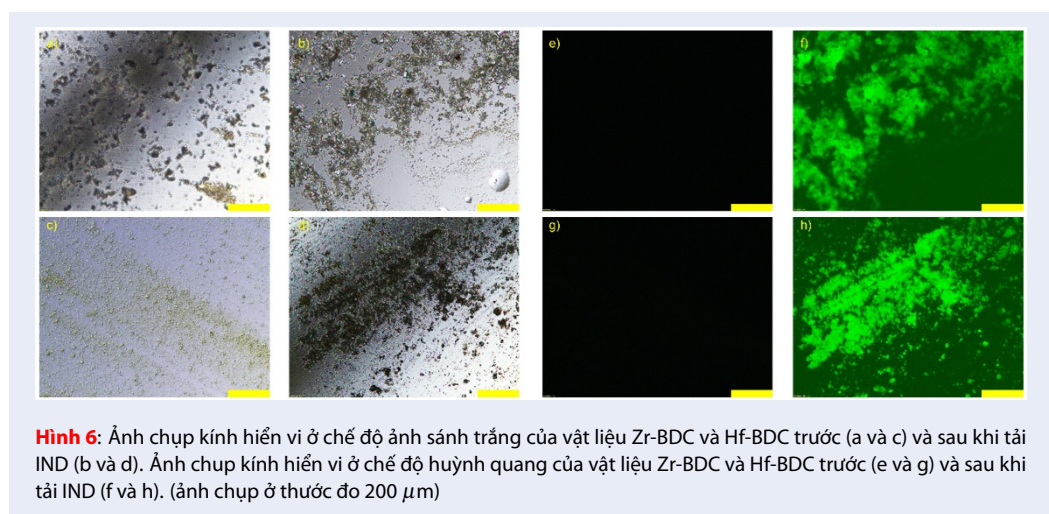
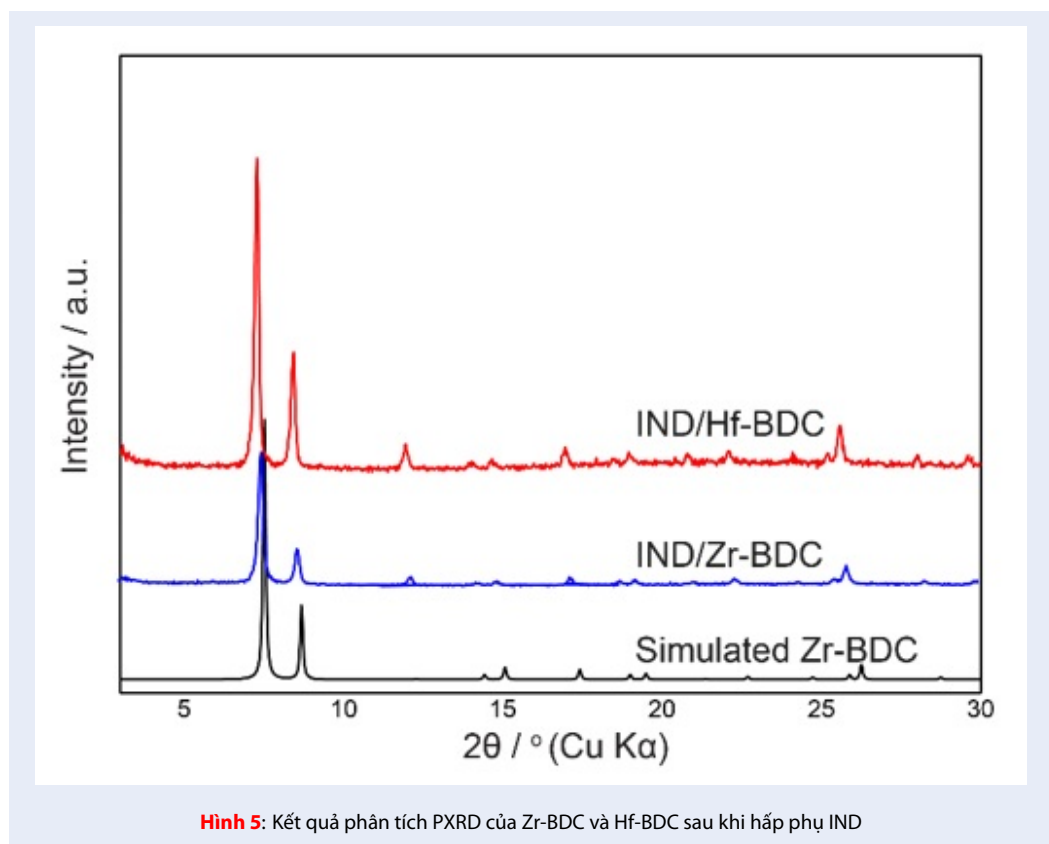
Các tác giả khẳng định không có xung đột lợi ích đối với các nghiên cứu, tác giả và xuất bản bài báo

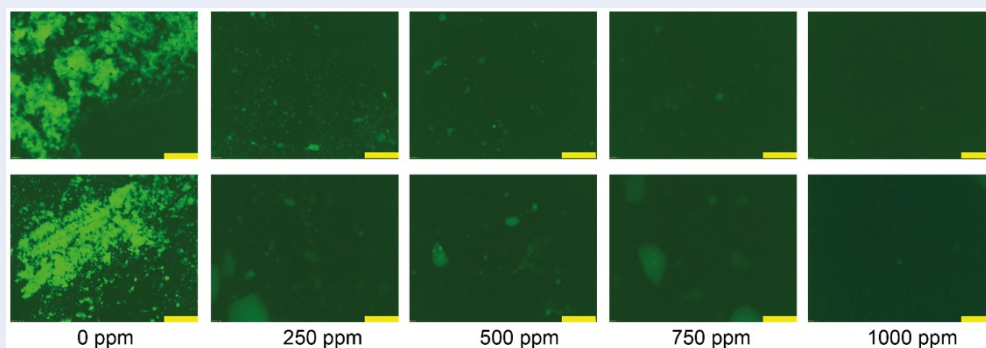
ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nghiên cứu này được thiết kế bởi tác giả Nguyễn Hồ Thùy Linh. Hà Ngọc Thanh và Đức Thị Uyên tiến hành khảo sát thực nghiệm, thu thập số liệu và xử lý kết quả. Tác giả Nguyễn Hồ Thùy Linh, Hà Ngọc Thanh, Phạm Kim Ngọc và Đoàn Lê Hoàng Tân tham gia viết bản thảo.

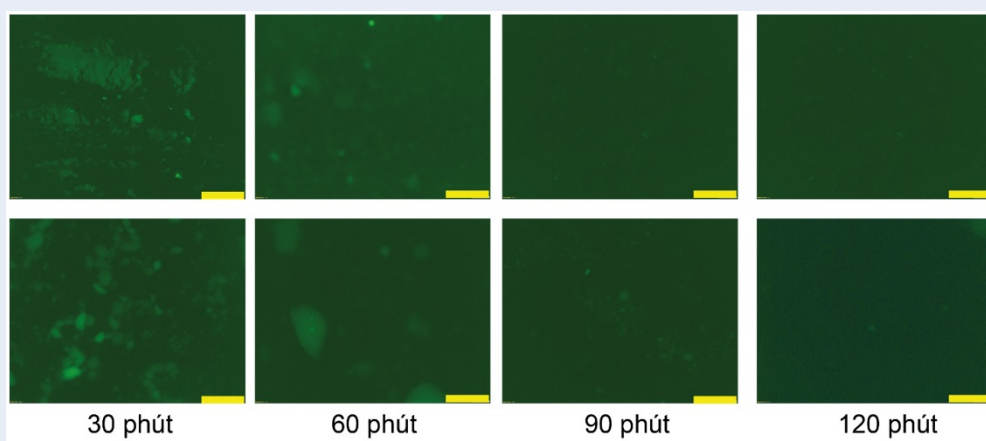
TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Harrison PTC. Fluoride in water: A UK perspective. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2005;126(11):1448-56; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.09.009>.
- Miao Y, Yang W, Lv J. Fluorescence detection of fluorine ions in biological fluids based on aggregation-induced emission. *RSC Advances*. 2020;10(47):28205-12; Available from: <https://doi.org/10.1039/D0RA03791E>.
- Liu B, Tian H. A ratiometric fluorescent chemosensor for fluoride ions based on a proton transfer signaling mechanism. *Journal of Materials Chemistry*. 2005;15(27-28):2681-6; Available from: <https://doi.org/10.1039/B501234A>.
- Chen P, Bai W, Bao Y. Fluorescent chemodosimeters for fluoride ions via silicon-fluorine chemistry: 20 years of progress. *Journal of Materials Chemistry C*. 2019;7(38):11731-46; Available from: <https://doi.org/10.1039/C9TC04567H>.
- Chavali R, Gunda NSK, Naicker S, Mitra SK. Rapid detection of fluoride in potable water using a novel fluorogenic compound 7-O-tert-butylidiphenylsilyl-4-methylcoumarin. *Analytical Chemistry Research*. 2015;6:26-31; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ancr.2015.10.003>.
- Wang Q, Xie Y, Ding Y, Li X, Zhu W. Colorimetric fluoride sensors based on deprotonation of pyrrole-hemiquinone





Hình 7: Ảnh chụp kính hiển vi ở chế độ huỳnh quang vật liệu IND/Zr-BDC và IND/Hf-BDC sau khi ngâm trong dung dịch KF ở nồng độ từ 0-1000 ppm (ảnh chụp ở thước đo 200 μ m)



Hình 8: Ảnh chụp kính hiển vi ở chế độ huỳnh quang vật liệu IND/Zr-BDC và IND/Hf-BDC sau khi ngâm trong dung dịch KF ở nồng độ từ 1000 ppm trong khoảng thời gian từ 30-120 phút (ảnh chụp ở thước đo 200 μ m)

- compounds. *Chemical Communications*. 2010;46(21):3669-71; Available from: <https://doi.org/10.1039/C001509A>.
7. Khorasani MY, Langari H, Sany SBT, Rezayi M, Sahebkar A. The role of curcumin and its derivatives in sensory applications. *Materials science & engineering C, Materials for biological applications*. 2019;103:109792; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109792>.
 8. Sharma C, Suhalka P, Sukhwal P, Jaiswal N, Bhatnagar M. Curcumin attenuates neurotoxicity induced by fluoride: An in vivo evidence. *Pharmacogn Mag*. 2014;10(37):61-5; Available from: <https://doi.org/10.4103/0973-1296.126663>.
 9. Hinterholzinger FM, Rühle B, Wuttke S, Karaghiosoff K, Bein T. Highly sensitive and selective fluoride detection in water through fluorophore release from a metal-organic framework. *Scientific Reports*. 2013;3(1):2562; Available from: <https://doi.org/10.1038/srep02562>.
 10. Li Z, Zhan D, Saeed A, Zhao N, Wang J, Xu W, et al. Fluoride sensing performance of fluorescent NH₂-MIL-53(Al): 2D nanosheets vs. 3D bulk. *Dalton Transactions*. 2021;50(24):8540-8; Available from: <https://doi.org/10.1039/D1DT00666E>.
 11. Alhaddad M, El-Sheikh SM. Selective and Fast Detection of Fluoride-Contaminated Water Based on a Novel Salen-Co-MOF Chemosensor. *ACS Omega*. 2021;6(23):15182-91; Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01424>.
 12. Nguyen DT, Nguyen LDT, Pham QT, Le TM, Le BQG, Mai NXD, et al. Zeolitic imidazolate frameworks as an efficient platform for potential curcumin-based on/off fluorescent chemosensor. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021;327:111445; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111445>.
 13. Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*. 2013;341(6149):1230444; Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
 14. Kuppler RJ, Timmons DJ, Fang Q-R, Li J-R, Makal TA, Young MD, et al. Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*. 2009;253(23):3042-66; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.05.019>.
 15. Czaja AU, Trukhan N, Muller U. Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009;38(5):1284-93; Available from: <https://doi.org/10.1039/B804680H>.
 16. Mon M, Bruno R, Ferrando-Soria J, Armentano D, Pardo E. Metal-organic framework technologies for water remediation: towards a sustainable ecosystem. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(12):4912-47; Available from: <https://doi.org/10.1039/C8TA00264A>.
 17. Lee J, Farha OK, Roberts J, Scheidt KA, Nguyen ST, Hupp JT. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chemical Soc-*

- ciety Reviews. 2009;38(5):1450-9; Available from: <https://doi.org/10.1039/B807080F>.
18. Horcajada P, Chalati T, Serre C, Gillet B, Sebrie C, Baati T, et al. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nat Mater*. 2010;9(2):172-8; Available from: <https://doi.org/10.1038/nmat2608>.
 19. Drout RJ, Robison L, Chen Z, Islamoglu T, Farha OK. Zirconium Metal-Organic Frameworks for Organic Pollutant Adsorption. *Trends in Chemistry*. 2019;1(3):304-17; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.03.010>.
 20. Suh MP, Park HJ, Prasad TK, Lim D-W. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*. 2012;112(2):782-835; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.005>.
 21. Liu C, Wang P, Liu X, Yi X, Zhou Z, Liu D. Multifunctional β -Cyclodextrin MOF-Derived Porous Carbon as Efficient Herbicides Adsorbent and Potassium Fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019;7(17):14479-89; Available from: <https://doi.org/10.1021/acsschemeng.9b01911>.
 22. Zhu L, Shen D, Luo KH. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;389:122102; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122102>.
 23. Xiang W, Zhang Y, Chen Y, Liu C-j, Tu X. Synthesis, characterization and application of defective metal-organic frameworks: current status and perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020;8(41):21526-46; Available from: <https://doi.org/10.1039/D0TA08009H>.
 24. 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. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130(42):13850-1; Available from: <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.
 25. Ahmed I, Jhung SH. Effective adsorptive removal of indole from model fuel using a metal-organic framework functionalized with amino groups. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;283:544-50; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.002>.
 26. Sun CY, Qin C, Wang XL, Su ZM. Metal-organic frameworks as potential drug delivery systems. Expert opinion on drug delivery. 2013;10(1):89-101; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.002>.
 27. Dang Y, Hoang H, Dong H, Bui K-B, Nguyen L, Phan T, et al. Microwave-assisted Synthesis of Nano Hf- and Zr-based Metal-Organic Frameworks for Enhancement of Curcumin Adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020;298:110064; Available from: <https://doi.org/10.1517/17425247.2013.741583>.
 28. Vermoortele F, Bueken B, Le Bars G, Van de Voorde B, Vandichel M, Houthoofd K, et al. Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal-Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr). *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(31):11465-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110064>.
 29. Beyzavi H, Klet RC, Tussupbayev S, Borycz J, Vermeulen NA, Cramer CJ, et al. Hafnium-Based Metal-Organic Framework as an Efficient and Multifunctional Catalyst for Facile CO₂ Fixation and Regioselective and Enantioselective Epoxide Activation. *Journal of the American Chemical Society*. 2014;136(45):15861-4; Available from: <https://doi.org/10.1021/ja508626n>.
 30. deKrafft KE, Boyle WS, Burk LM, Zhou OZ, Lin W. Zr- and Hf-based nanoscale metal-organic frameworks as contrast agents for computed tomography. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(35):18139-44; Available from: <https://doi.org/10.1039/C2JM32299D>.
 31. Liu B, Yang F, Zou Y, Peng Y. Adsorption of Phenol and p-Nitrophenol from Aqueous Solutions on Metal-Organic Frameworks: Effect of Hydrogen Bonding. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2014;59(5):1476-82; Available from: <https://doi.org/10.1021/je4010239>.
 32. Nguyen LHT, Nguyen TTT, Tran PH, Kawazoe Y, Le HM, Doan TLH. Zr and Hf-metal-organic frameworks: Efficient and recyclable heterogeneous catalysts for the synthesis of 2-arylbenzoxazole via ring open pathway acylation reaction. *Journal of Catalysis*. 2019;374:110-7; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.023>.

Study on indole adsorption of Zr- and Hf-based metal-organic frameworks for fluoride ion detection

Ha Ngoc Thanh^{1,2,3}, Duc Thi Uyen^{2,3,4}, Pham Kim Ngoc^{1,2}, Doan Le Hoang Tan^{2,3}, Nguyen Ho Thuy Linh^{2,3,5,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Zr- and Hf-based metal-organic frameworks (MOFs) have recently garnered much attention especially for water purification such as removal of toxic organic compounds in fertilizers, pesticides, and metal ions. Moreover, these MOFs are candidates for biosensor materials due to their low toxicity, diverse properties, high surface area, active sites, and stability. In this research, Zr- and Hf-BDC materials were prepared by a solvothermal method and characterized by advanced techniques, including X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and nitrogen adsorption. The structural and property analysis results showed that Zr-BDC and Hf-BDC have high crystallinity, thermal stability over 500°C, and surface area according to the B.E.T equation from 950 to 1450 m² g⁻¹. These MOFs exhibited indole adsorption with capacities of over 150 mg g⁻¹ and loading efficiency above 80%. The ability of the Zr-BDC and Hf-BDC to capture fluoride ions after indole encapsulation was demonstrated based on the fluorescence on and off mechanism of the indole signal compound. The indole carrier system showed an effective capture of fluoride ions at a concentration of 1000 ppm after 120 min. This study demonstrated the potential of porous materials carrying indole signaling compounds in the fabrication of sensors that capture fluoride ions in water and in biological environments.

Key words: metal-organic frameworks, ion fluoride detection, indole adsorption, fluorescence material

¹Faculty of Material science, University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Viet Nam

³Center for Innovative Materials and Architectures, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, Viet Nam

⁴School of Medicine, Ho Chi Minh City, Viet Nam

⁵Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam

Correspondence

Nguyen Ho Thuy Linh, Vietnam National University Ho Chi Minh City, Viet Nam

Center for Innovative Materials and Architectures, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, Viet Nam

Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam

Email: nhtlinh@inomar.edu.vn

History

- Received: 14-2-2022
- Accepted: 16-5-2022
- Published: 30-6-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i2.1167



Cite this article : Thanh H N, Uyen D T, Ngoc P K, Tan D L H, Linh N H T. **Study on indole adsorption of Zr- and Hf-based metal-organic frameworks for fluoride ion detection.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*;2022, 6(2):2149-2157.