

## NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (MOF-199) BẰNG PHƯƠNG PHÁP THUYẾT NHIỆT

Nguyễn Duy Anh\*, Nguyễn Thị Hoài Phương, Lê Đức Dương, Đoàn Thị Ngải

*Viện Hoá học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự*

Đến Tòa soạn 28-5-2014; Chấp nhận đăng 4-12-2014

### Abstract

$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  MOF material was successfully synthesized by using hydrothermal method at temperature of 100 °C in autoclave.  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  was analysed its components and microscope structure form by using x-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscope (SEM), thermal analysis (TGA), BET. This material has octahedral crystal structure, size from 2 to 10  $\mu\text{m}$ , thermal stability at 300 °C and 1460  $\text{m}^2/\text{g}$  surface area.

**Keywords.** MOF materials,  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , hydrothermal.

### 1. MỞ ĐẦU

Vật liệu xốp hiện nay được nghiên cứu, ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như lưu trữ khí/ hơi, hấp phụ tách khí/hơi, xúc tác chọn lọc, vật liệu cảm biến [1-3]. Hiện nay, các nhà khoa học đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu gọi là vật liệu khung cơ kim (MOF). Vật liệu MOF có cấu trúc không gian một, hai, ba chiều dựa trên các mối liên kết của các ion kim loại (Cu, Zn, Cr, Al...) và các phối tử hữu cơ đa càng (thường là các axit cacboxylic thơm đa chức hoặc các hợp chất thơm chứa nitơ) bằng các liên kết phối trí. Do cấu trúc xốp, đa dạng, diện tích bề mặt cao có thể tạo cấu trúc như mong muốn nên vật liệu MOF có khả năng ứng dụng rộng rãi [3, 5, 6].

Vật liệu MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  là một trong những vật liệu quan trọng, có độ xốp cao và được ứng dụng trong xúc tác khử  $p$ -nitro phenol, tổng hợp quinolin, phản ứng đóng vòng của phenyl axetylen với axit benzylic, oxi hoá rượu benzylic...[5-7].

Vật liệu MOF được tổng hợp theo các phương pháp như: nhiệt phân, thủy nhiệt, điện hoá, sóng hoá, phương pháp hoá-cơ học... Chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  bằng phương pháp thủy nhiệt. Bài báo nêu một số kết quả nghiên cứu quá trình tổng hợp vật liệu MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hoá chất và dụng cụ thí nghiệm

Các nguồn hoá chất, thiết bị sử dụng là: axit 1,3,5 - benzentricacboxylic ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ) ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ ) 99

%; đồng nitrat  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99 %; N,N-dimetyl formamid (DMF),  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , 99,5 % của Trung Quốc; etanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99,7 % của Việt Nam, autoclave.

#### 2.2. Quy trình tổng hợp

##### 2.2.1. Chuẩn bị dung dịch

- Dung dịch 1: Hoà tan  $\text{H}_3\text{BTC}$  0,4 M trong dung môi DMF và  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  theo tỷ lệ 1:1 về thể tích.

- Dung dịch 2: Dung dịch  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,8 M trong nước cất.

##### 2.2.2. Cách tiến hành

- Cho dung dịch 1 vào autoclave gia nhiệt đến 100°C. Tiếp tục thêm dung dịch 2 vào bình phản ứng.

- Để phản ứng diễn ra trong 24 giờ.

- Sản phẩm thu được sau phản ứng được lọc rửa 2 lần bằng etanol, 2 lần bằng nước cất.

- Sau khi lọc rửa, đem sấy ở 120 °C trong thời gian 5 giờ. Bảo quản vật liệu thu được trong môi trường chân không.

#### 2.3. Các phương pháp nghiên cứu

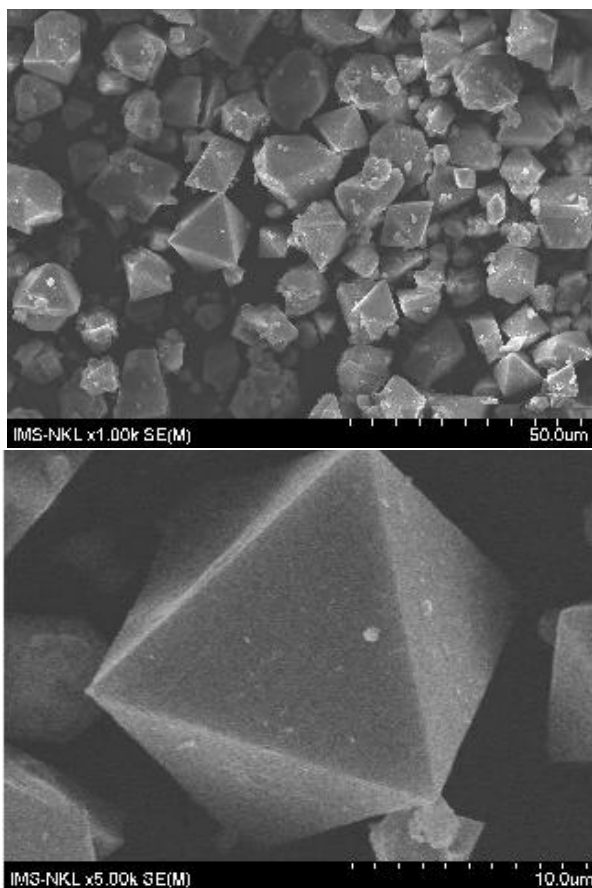
Thành phần pha và các nhóm chức được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert Pro và phổ hồng ngoại (IR) trên thiết

bị Impact 410. Xác định kích thước, hình dạng của vật liệu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét SEM trên thiết bị Hitachi-S-4600. Xác định độ xốp (diện tích bề mặt riêng) bằng phương pháp đo BET trên thiết bị Nova 2200E.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Hình thái học của vật liệu MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

Hình dạng, kích thước tinh thể được xác định bằng thiết bị hiển vi điện tử quét SEM cho kết quả trên hình 1.



Hình 1: Hình ảnh SEM mẫu vật liệu MOF-199

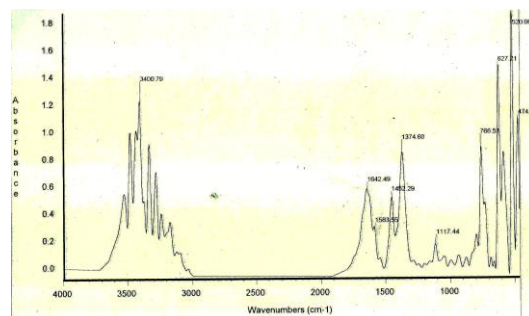
Vật liệu thu được có dạng hình bát diện đều, kích thước đồng đều nhau, trung bình nằm trong khoảng 2÷10 μm. Trên hình cho thấy, giữa các tinh thể hình thành các lỗ trống dẫn đến vật liệu có lỗ xốp cao, diện tích bề mặt lớn.

#### 3.2. Xác định cấu trúc của vật liệu MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

##### 3.2.1. Kết quả phân tích hồng ngoại

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại (IR) của mẫu

vật liệu chế tạo được đưa ra như trên hình 2 và bảng 1.



Hình 2: Phổ IR của vật liệu MOF-199

Bảng 1: Đặc trưng dao động phổ IR MOF-199

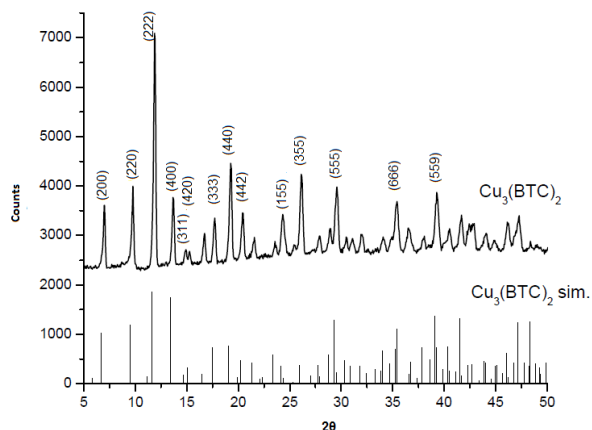
Dao động MOF-199, $\text{cm}^{-1}$	Dao động $\text{H}_3\text{BTC}$	Dao động chuẩn, $\text{cm}^{-1}$	Nhóm đặc trưng
3400,79	3085	3600-3200	-OH(-COOH)
1642,49	1704,56	1700-1680	Liên hợp -C=O
1452,59	1450,03	1450	-C=C (benzen)
1374,60	1271,58	1410-1260	-O-H
766,51	742,05	810-750	3 nhóm -CH thế 1,2,3 nhân thơm
520,066	-	< 550	Liên kết giữa ion kim loại -O
474,52	-	< 550	Liên kết giữa ion kim loại -O

Trên phổ IR cho ta thấy  $\nu_{\text{C=O}}$  giảm đi, sự giảm mật độ electron ở liên kết C=O trong nhóm COOH, chứng tỏ cấu trúc phân tử được liên kết với nhau thông qua liên kết Cu-O. Sau khi tổng hợp vật liệu vẫn giữ được cấu trúc axit benzencarboxylat. Các vân hấp thụ hồng ngoại thu được phù hợp với cấu tạo của MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .

##### 3.2.2. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) được mô tả trên hình 3. Các pic thu được so sánh và thấy trùng khớp với phổ nhiễu xạ mô phỏng do Chui et al. [4] công bố.

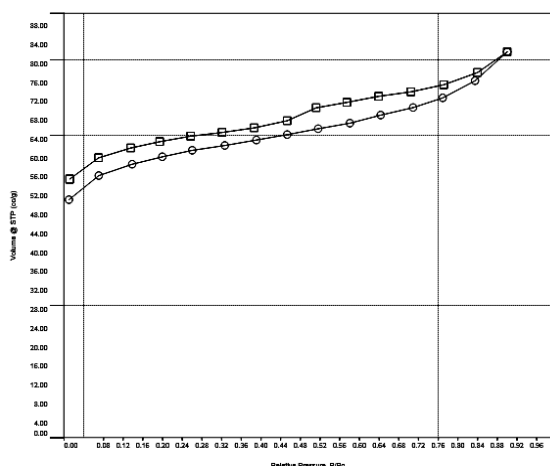
Trên giản đồ XRD cho thấy các pic thu được rất nhọn với thông số mạng  $a = 26,3435 \text{ \AA}$ , chứng tỏ vật liệu có cấu trúc tinh thể cao, cấu trúc bát diện đều.



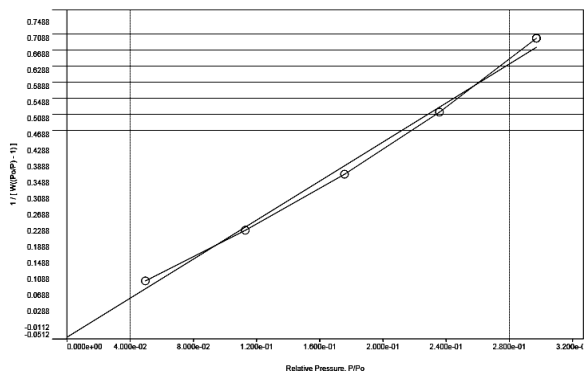
Hình 3: Giản đồ XRD vật liệu MOF-199

### 3.3. Diện tích bề mặt vật liệu

Độ xốp của vật liệu được xác định bằng phương pháp đo diện tích bề mặt (BET), kết quả được chỉ ra ở hình 4.



(a)



(b)

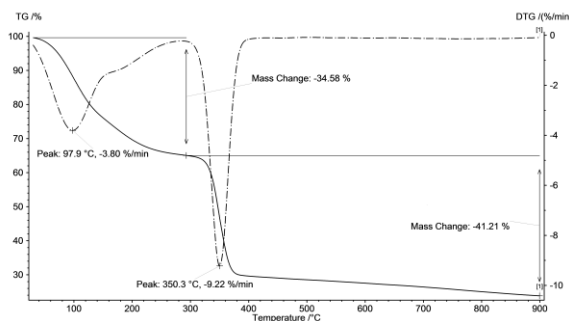
Hình 4: Kết quả đo BET vật liệu MOF-199

- a. Đồ thị đường hấp phụ đẳng nhiệt BET của N<sub>2</sub> trên vật liệu MOF
- b. Đồ thị biểu diễn theo tọa độ BET của vật liệu MOF

Kết quả trên cho thấy vật liệu thu được có diện tích bề mặt riêng lớn lên đến 1460,247 m<sup>2</sup>/g. Từ đồ thị đường hấp phụ đẳng nhiệt BET của N<sub>2</sub> trên vật liệu, khi p/p<sub>0</sub> = 0,005 thì lượng N<sub>2</sub> hấp phụ của vật liệu đạt 50 cm<sup>3</sup>/g, khi tăng p/p<sub>0</sub> lên 0,9 thì độ hấp phụ N<sub>2</sub> đạt 82 cm<sup>3</sup>/g. Thể tích lỗ xốp của vật liệu đạt được 0,6 cm<sup>3</sup>/g. Điều này, chứng tỏ vật liệu MOF Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> có độ xốp cao và diện tích bề mặt riêng lớn.

### 3.4. Độ bền nhiệt của vật liệu

Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có độ bền nhiệt được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt-trọng lượng (TGA), kết quả chỉ ra trên hình 5.



Hình 5: Giản đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu MOF-199

Dựa trên giản đồ TGA cho thấy, xuất hiện 2 điểm mất khối lượng tại 97,9 °C và 350 °C. Từ 90 °C đến 180 °C xảy ra quá trình mất khối lượng, đó là quá trình mất nước bề mặt ở nhiệt độ 97,9 °C. Trong khoảng 180-310 °C, giảm 6 % khối lượng tương ứng với sự mất phân tử H<sub>2</sub>O trong cấu trúc vật liệu. Số phối trí của Cu giảm từ 5 xuống 4 phù hợp với kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả R. Senthil Kumar [7]. Điều này cũng thể hiện ở sự thay đổi màu sắc của vật liệu trong quá trình phân tích nhiệt. Từ 300 °C cấu trúc MOF bị phá hủy, khối lượng chất còn lại chiếm 24,21 % khối lượng, tương ứng với sự phân huỷ thành các oxit đồng.

### 4. KẾT LUẬN

Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt khi cho muối đồng tác dụng axit 1,3,5-benzentricarboxylic trong môi trường N,N-dimetylformamide trong thời gian 24 giờ. Vật liệu thu được có cấu trúc bát diện đều, độ xốp cao, diện tích bề mặt riêng lớn (~ 1500 m<sup>2</sup>/g), bền nhiệt đến 300 °C hứa hẹn khả năng ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực hấp thụ, xúc tác....

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ryan J. Kuppler, Daren J. Timmons, Qian-Rong Fang, Jian-Rong Li, Trevor A. Makal, Mark D. Young, Daqiang Yuan, Dan Zhao, Wenjuan Zhuang, Hong-Cai Zhou. *Potential applications of metal-organic frameworks*, Coordination Chemistry Reviews, **253**, 3042-3066 (2009).
2. Kang Huang, Sainan Liu, Qianqian Li, Wanqin Jin. *Preparation of novel metal-carboxylate system MOF membrane for gas separation*, Separation and Purification Technology, **119**, 94-101 (2013).
3. Jun Kim, Sun-Hee Kim, Seung-Tae Yang, Wha-Seung Ahn. *Bench-scale preparation of  $Cu_3(BTC)_2$  by ethanol reflux: Synthesis optimization and adsorption/ catalytic applications*, Microporous and Mesoporous Materials, **161**, 48-55 (2012).
4. Chui et al. *A chemically functionalizable nanoporous material  $Cu_3(TMA)_2(H_2O)_n$* , Science, **283**, 1148-1150 (1999).
5. K. Schlichte, T. Kratzke, S. and Kaskel. *Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound  $Cu_3(BTC)_2$* , Microporous and Mesoporous Materials, **73**, 81-88 (2004).
6. M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl and O. Tangermann. *Adsorptive separation of isobutene and isobutane on  $Cu_3(BTC)_2$* , Langmuir, **24**, 8634-8642 (2008).
7. R. Senthil Kumar, M. Anbu Kulandinathan. *Efficient electrosynthesis of highly active  $Cu_3(BTC)_2$  – MOF and its catalytic application to chemical reduction*, Microporous and Mesoporous Materials, **168**, 57-64 (2013).

Liên hệ: **Nguyễn Duy Anh**

Viện Hoá học - Vật liệu

Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

Số 17, Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: nguyenduy.anh0@gmail.com.