

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO LÊN ĐẶC TÍNH VÀ CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM CuBTC

Phùng Thị Thu^{1*}, Kiều Xuân Hậu², Ngô Thị Hồng Lê¹, Trần Thu Hương¹, Hoàng Thị Khuyên¹,
Lâm Thị Kiều Giang¹, Đỗ Thị Anh Thu¹, Trần Thị Kim Chi¹, Nguyễn Thanh Hương¹

¹Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Xuân Hòa, Vĩnh Phúc

Đến Tòa soạn 28-4-2015; Chấp nhận đăng 20-12-2015

Abstract

A three-dimensional (3-D) metal–organic framework (MOF) with 3-D channels, named CuBTC (or called also MOF-199 or HKUST-1 $\{Cu_3(C_9H_3O_6)_2(H_2O)_3 \cdot xH_2O\}$), BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate was synthesized by wet chemical method. All of prepared samples were characterized by X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy and BET surface area. The results indicate that CuBTC which was prepared at 110 °C having an octahedral structure and good morphology. The effect of different temperature on their properties was also investigated. Concurrently, these materials CuBTC allow the adsorption of CO using the constant volume method in the condition of my laboratory.

Keywords. Metal organic framework, CuBTC, hydrothermal, wet chemical and benzene-1,3,5-tricarboxylate.

1. GIỚI THIỆU

Trong nhiều năm gần đây, vật liệu xốp khung cơ kim (viết tắt là MOF, MOF = Metal Organic Framework) đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới do các ứng dụng tiềm năng của chúng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như dự trữ khí, hấp phụ khí, tách khí, cảm biến, dự trữ và phân phối thuốc,... So với các vật liệu xốp truyền thống khác như các bon hoạt tính và zeolit, vật liệu xốp khung cơ kim được xây dựng từ các ion kim loại (hoặc các đám kim loại) và các phối tử hữu cơ đa chức năng để hình thành cấu trúc khung [1]. Với cách kết hợp như trên, vật liệu này có nhiều đặc tính ưu việt mà các vật liệu xốp truyền thống không có như cấu trúc đa dạng, diện tích bề mặt riêng cao, thể tích lỗ trống lớn, độ bền nhiệt cao (trên 400 °C với MOF-5),...

Do tính đa dạng của vật liệu khung cơ kim, trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi tập trung nghiên cứu vật liệu khung cơ kim với kí hiệu là CuBTC. CuBTC được xây dựng từ các ion Cu^{2+} ở trung tâm và các phối tử BTC (BTC = benzen-1,3,5-tricarboxylat) đóng vai trò là các cầu hữu cơ [1, 2]. Cụ thể, vật liệu này có cấu trúc tinh thể lập phương nằm ở vị trí trung tâm, được hình thành từ những đơn vị đồng tetra cacboxyl đối xứng, trong đó, mỗi ion đồng kết hợp với bốn nguyên tử oxi của cầu nối BTC và một phân tử nước. Cấu trúc đặc biệt của

CuBTC là sự phân phối kích thước lỗ trống theo hai hình thái khác nhau và sự hình thành liên kết ở những vị trí kim loại chưa bão hòa. Cấu trúc lỗ trống thứ nhất gồm các lỗ trống có dạng hình vuông có kích thước khoảng 0,9 nm được hình thành từ 12 nhóm con $Cu_2(COO)_4$, hình thành nên một cuboctahedron. Lỗ trống thứ hai gồm các hốc có dạng tứ diện có đường kính khoảng 0,5 nm được xây dựng từ bốn vòng benzen. Bốn vòng này hình thành bề mặt bên trong, tâm của những vòng này hình thành một tứ diện. Những hốc này dễ dàng hình thành những lỗ trống lớn hơn thông qua các cửa sổ hình tam giác có đường kính 0,35 nm [1, 3, 4].

Như các vật liệu MOF khác, CuBTC cũng có đầy đủ các tính chất nổi bật của vật liệu khung cơ kim. Ngoài ra, so với nhiều loại MOF khác, vật liệu này có ưu điểm hơn đó là thời gian tồn tại lâu (tức là thời gian khung bị phân hủy lâu hơn do bản chất của vật liệu khung là rỗng bên trong dẫn đến dễ dàng hấp phụ nước trong môi trường) trong điều kiện khí hậu ẩm như ở Việt Nam. Đã có rất nhiều các phương pháp chế tạo khác nhau được nghiên cứu để tổng hợp nên loại vật liệu này như thủy nhiệt, phương pháp sử dụng vi sóng, rung siêu âm, điện hóa,... Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp hóa ướt để nghiên cứu tính chất của vật liệu khung cơ kim, đồng thời nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp tới tính chất của chúng.

Một trong những ứng dụng của vật liệu này là khả năng lưu giữ khí. CO được biết đến là một chất khí không màu, không mùi, dễ bắt cháy và có độc tính cao nên rất nguy hiểm, do vậy, việc lưu giữ CO là một điều cần thiết. Trong điều kiện phòng thí nghiệm của chúng tôi, nhóm nghiên cứu đã bước đầu thử nghiệm sử dụng CuBTC trong việc lưu giữ khí CO.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Tất cả các hóa chất sử dụng trong bài báo này do hãng Merck và Sigma-Aldrich sản xuất gồm: axit trimesic (H_3BTC) ($C_9H_6O_6$), 95 %; muối $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 99,5 %; N,N-dimetyl formanmit (DMF), 99 %; etanol, 99,99 %.

2.2. Chế tạo mẫu

CuBTC được chế tạo bằng phương pháp hoá ướt với quy trình như sau:

- Chế tạo mẫu CuBTC ở nhiệt độ phòng: trước tiên, hòa tan 2,62 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ($C_M = 0,14$ M) trong nước khử ion ta được dung dịch 1. Cho 1,26 g axit H_3BTC ($C_M = 0,15$ M) trong 25 ml còn và 15 ml DMF thu được dung dịch 2. Sau đó, nhỏ từ từ dung dịch 1 vào dung dịch 2, đồng thời khuấy đều hỗn hợp dung dịch trong 18 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được đem li tâm, rửa nhiều lần bằng nước khử ion và cón. Cuối cùng thu được bột CuBTC có màu xanh nước biển. Kí hiệu mẫu là M1.

- Chế tạo mẫu CuBTC ở nhiệt độ cao.

Tương tự như chế tạo mẫu CuBTC-M1 ở trên. Hòa tan 2,62 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ($C_M = 0,14$ M) trong nước khử ion ta được dung dịch 1. Hòa tan 1,26 g axit H_3BTC ($C_M = 0,15$ M) trong 25 ml còn và 15 ml DMF thu được dung dịch 2. Nhỏ từ từ dung dịch 1 vào dung dịch 2, đồng thời khuấy đều hỗn hợp dung dịch trong 20 phút, ở nhiệt độ phòng thu được hỗn hợp dung dịch 3. Sau đó hỗn hợp dung dịch 3 được đưa vào bình teflon dung tích 100 ml được đựng trong bình thép và thủy nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau lần lượt là: 70, 110, 150 °C trong 10 giờ với tốc độ gia nhiệt là 5 độ/phút từ nhiệt độ phòng bằng hệ thiết bị tự động gia nhiệt theo chu trình thời gian Venticell. Kết thúc thí nghiệm, làm nguội mẫu về nhiệt độ phòng rồi đem li tâm, lọc rửa nhiều lần bằng nước khử ion và cón. Sản phẩm thu được ở dạng bột có màu xanh nước biển. Kí hiệu mẫu lần lượt là M2, M3 và M4 tương ứng với các nhiệt độ chế tạo khác nhau 70, 110 và 150 °C.

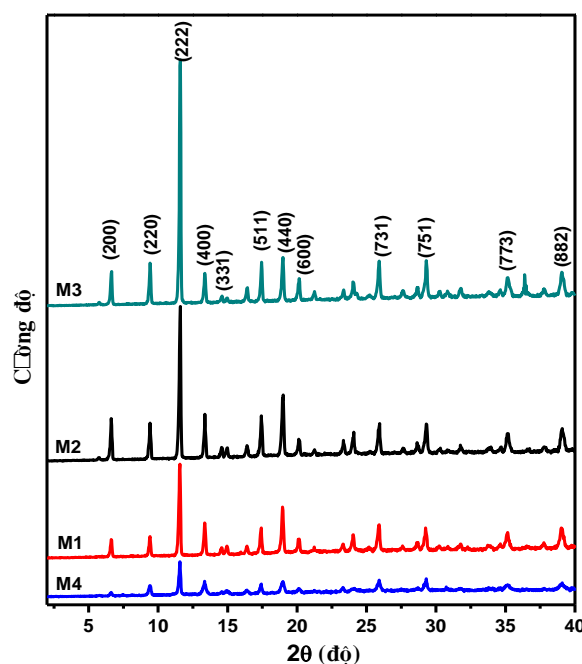
Các sản phẩm CuBTC thu được được sấy khô ở 70°C và bảo quản trong bình hút chân không.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Đặc điểm, tính chất của vật liệu được nghiên cứu thông qua các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) với góc $2\theta = 2-40^\circ$, sử dụng máy nhiễu xạ kế tia X D5000 (với bức xạ Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5406$ Å) (Viện Khoa học vật liệu), phổ hồng ngoại FTIR (NEXUS 670) (Viện Kỹ thuật nhiệt đới). Hình thái học của các mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao FESEM Hitachi – S4800 (Viện Khoa học vật liệu). Diện tích bề mặt riêng (BET) của vật liệu được thực hiện trên máy đo diện tích bề mặt riêng Autosorb, Version 3.0, hãng Quantachrome, USA của Viện Khoa học vật liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của bốn mẫu CuBTC ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy cả bốn mẫu đều quan sát được các đỉnh nhiễu xạ sắc, nhọn với cường độ lớn ở các vị trí giống nhau.

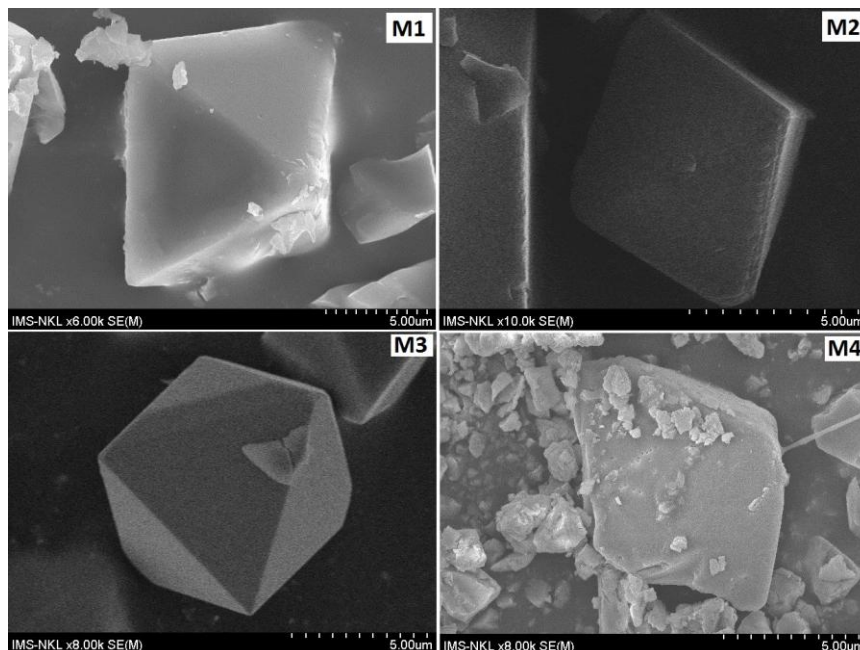


Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ XRD của bốn mẫu CuBTC: M1, M2, M3, M4 ở các nhiệt độ khác nhau

Đặc biệt là các đỉnh ở vị trí $2\theta = 6,7, 9,5, 11,65, 13,5, 19,3$ và 26° , tương ứng với các chỉ số Miller lần lượt là: (200), (220), (222), (400), (440) và (731), đặc trưng cho vật liệu khung cơ kim CuBTC (phù hợp với các tài liệu đã được công bố trước đó) [1, 5, 7]. Điều đó có thể khẳng định rằng cả bốn mẫu này đều có cấu trúc tinh thể. Bên cạnh đó, từ 35 đến 40° ta quan sát ở cả hai mẫu đều thấy đỉnh nhiễu xạ của CuO, chiếm một lượng rất nhỏ

trong mẫu, điển hình ở $2\theta = 35,5^\circ$ với cường độ rất nhỏ. Lượng CuO này được hình thành trong quá

trình phản ứng có thể do lượng $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ vẫn còn dư sau khi nó kết hợp với H_3BTC tạo ra.

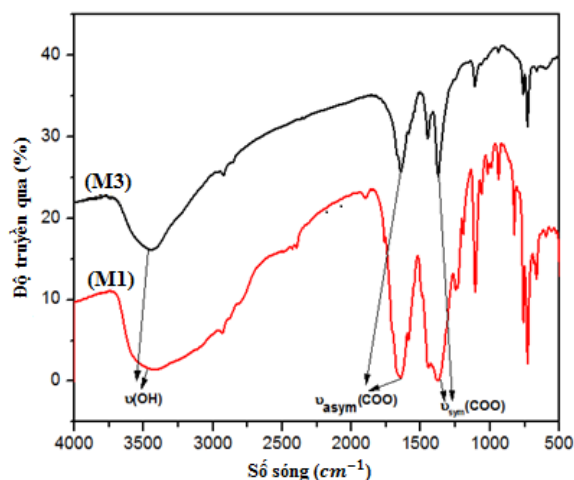


Hình 2: Hình thái học của bốn mẫu CuBTC

Đáng chú ý, trong giản đồ nhiễu xạ tia X của bốn mẫu này ta cũng thấy rõ cường độ đỉnh nhiễu xạ của mẫu M3 (ở 110°C) mạnh hơn so với các mẫu còn lại, điển hình là đỉnh nhiễu xạ (222). Ngược lại đối với mẫu M4 (ở 150°C) cường độ đỉnh nhiễu xạ cao và là thấp nhất. Như vậy có thể khẳng định rằng độ kết tinh của mẫu M3 là tốt nhất và của mẫu M4 là thấp nhất trong bốn mẫu. Để chứng minh cho điều này chúng tôi tiến hành quan sát hình thái học của bốn mẫu này (hình 2). Ảnh FESEM cho thấy cả bốn mẫu đều thu được các tinh thể có cấu trúc bát diện (có kích thước từ 8 đến $20\ \mu\text{m}$). Khi tăng từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ 110°C tương ứng với các mẫu M1, M2, M3 ta thấy: nhiệt độ tăng các tinh thể CuBTC được hình thành tốt hơn và hoàn hảo hơn với các bờ cạnh rõ nét so với các tinh thể bát diện được hình thành với mẫu chế tạo ở nhiệt độ thấp hơn. Điển hình, mẫu M3 cho tinh thể tốt nhất. Tuy nhiên khi tăng nhiệt độ đến 150°C (mẫu M4), ảnh FESEM cho thấy cấu trúc hình thái học của mẫu bị méo và xuất hiện nhiều mảnh vụn so với các mẫu khác. Các kết quả về hình thái học cho thấy sự phù hợp với kết quả được thể hiện trên giản đồ nhiễu xạ tia X.

Dựa trên các kết quả đạt được, bước đầu có thể khẳng định nhiệt độ chủ yếu làm thay đổi hình thái học của vật liệu và không làm thay đổi đến các tính chất khác về cấu trúc. Để chứng minh rõ ràng hơn cho điều này, chúng tôi tiến hành phân tích phổ hồng ngoại của hai mẫu M1 (Ở nhiệt độ phòng) và mẫu M3 (Ở 110°C) (được trình bày trên hình 3). Nhìn

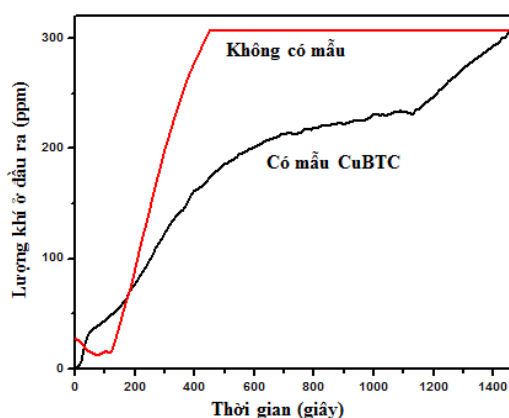
trên hình 3 ta thấy dạng phổ dao động của hai mẫu này tương đối giống nhau, do đó có thể chia phổ hồng ngoại thành hai vùng: vùng thứ nhất chứa các đỉnh dưới $1300\ \text{cm}^{-1}$ liên quan đến dao động của các phối tử BTC và vùng thứ hai chứa các đỉnh nằm trong khoảng $1700\div 1300\ \text{cm}^{-1}$ liên quan đến dao động của của phối tử cacboxylat và cho thấy liên kết của BTC với Cu, điển hình là các đỉnh ở 1645 , $1532\ \text{cm}^{-1}$ và 1453 , $1374\ \text{cm}^{-1}$ tương ứng với các dao động kéo bất đối xứng và đối xứng của nhóm cacboxylat trong BTC [5-7]. Sự xuất hiện một đỉnh rộng ở số sóng $3437\div 3373\ \text{cm}^{-1}$ ở cả hai mẫu tương ứng với các dao động của nhóm OH^- . Kết quả này phù hợp với các kết quả đã được công bố trước đó [5-7].



Hình 3: Phổ hồng ngoại của hai mẫu M1 và M3

Bên cạnh đó trong quá trình chế tạo, hiệu suất của phản ứng của mẫu được ủ ở nhiệt độ cao (110°C) cao hơn hẳn so với mẫu chế tạo ở nhiệt độ thường lần lượt là 69 % và 28 % (khối lượng mẫu M3 thu được là 2,742 gam, còn M1 là 1,125 gam). Như đã trình bày ở trên, đặc trưng của vật liệu khung cơ kim là diện tích bề mặt riêng lớn. Trong bài báo này, chúng tôi cũng chỉ khảo sát diện tích bề mặt riêng của hai mẫu M1 và M3 tương đương nhau lần lượt là: 590 m²/g và trên 600 m²/g (đại lượng này chưa thật sự là cao so với nhiều công bố khác về vật liệu này).

Dựa vào các kết quả ở trên, nhóm chúng tôi đã sử dụng mẫu M3 để nghiên cứu khả năng hấp phụ khí CO. Trong bài báo này, nhóm chúng tôi thực hiện nghiên cứu dựa trên nguyên lý dòng không đổi trong thiết bị sensor cảm biến (LANDCOM, Anh). Đó là, lượng khí đầu ra bằng với lượng khí giữ ở đầu vào. Trong phép đo này, lượng khí CO giữ ở đầu vào là 300 ppm (tương ứng với 0,15 ml khí CO), sau đó cho dòng khí CO đi vào trong hệ thống đo hấp phụ khí. Trong trường hợp không có CuBTC, sau 440 giây lượng khí CO thu ở đầu ra là 300 ppm. Nhưng khi cho CuBTC, sau 24 phút (tương ứng với 1440 giây) lượng khí CO ở đầu ra mới đạt 300 ppm (chỉ ra trên hình 5). Qua đó, có thể thấy lượng khí CO khi đi qua CuBTC đã bị hấp thụ vào trong khung. Từ phép đo, lượng khí CO được hấp thụ vào trong khung xấp xỉ 4,82 ml trên 1 gam CuBTC. Như vậy, với hệ thiết bị này chúng tôi có thể sử dụng cho nghiên cứu hấp phụ khí trên các loại vật liệu khung cơ kim khác nhau.



Hình 4: Đường cong biểu diễn lượng khí CO ở đầu ra khi không có và có CuBTC

4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu khung cơ kim CuBTC bằng

Liên hệ: **Phùng Thị Thu**

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội. E-mail: thupt@ims.vast.ac.vn.

phương pháp hoá ướt và đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ: từ nhiệt độ phòng đến 150°C nên tính chất của vật liệu. Qua đó, nhóm chúng tôi đã thiết lập quy trình thích hợp cho chế tạo vật liệu CuBTC (thủy nhiệt ở nhiệt độ 110 °C) và bước đầu thử nghiệm thành công việc lưu giữ CO. Các kết quả đạt được là tiền đề để nhóm xây phát triển quy trình chế tạo vật liệu MOF và ứng dụng trong hấp phụ khí làm sạch môi trường.

Lời cảm ơn. Công trình được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài cơ sở cấp Viện Khoa học vật liệu năm 2015. Các tác giả chân thành cảm ơn Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về vật liệu và linh kiện điện tử đã giúp đỡ thực hiện các thí nghiệm và đo đạc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Zong-Qun Li, Ling-Guang Qiu, Tao Xu, Yun Wu, Wei Wang, Zhen-Yu Wu, Xia Jiang. *Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework Cu₃(BTC)₂ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method*, Materials Letters, **63**, 78-80 (2009).
2. Phùng Thị Thu, Ngô Thị Hồng Lê, Đinh Mạnh Tiến, Hoàng Thị Khuyên, Lâm Thị Kiều Giang, Trần Ngọc Linh, Trịnh Thị Mai Linh, Nguyễn Thanh Bình. *Nghiên cứu chế tạo và tính chất của vật liệu quang xúc tác trên cơ sở của vật liệu khung cơ kim CuBTC - TiO₂*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **52(3C)**, 607-615 (2014).
3. Camille Petit, Jacob Burrell, Teresa J. Bando. *The synthesis and characterization of copper-based metal-organic framework/graphite oxide composite*, Carbon, **49**, 563-572 (2011).
4. Dongmei Jiang, Tamas Mallat, Frank Krumeich, Alfons Baiker. *Copper-based metal-organic framework for the facile ring-opening of epoxide*, Journal of Catalysis, **257**, 390-395 (2008).
5. Stefan Marx, Wolfgang Kleist, Alfons Baiker. *Synthesis, structural properties, and catalytic behavior of Cu-BTC and mixed-linker Cu-BTC-PyDC in the oxidation of benzene derivatives*, Journal of Catalysis, **281**, 76-87 (2011).
6. Camille Petit, Jacob Burrell, Teresa J. Bando. *The synthesis and characterization of copper-based metal-organic framework/graphite oxide composite*, Carbon, **49**, 563-572 (2011).
7. Fei Ke, Ling-Guang Qiu, Yu-Peng Yuan, Fu-Min Peng, Xia Jiang, An-Jian Xie, Yu-Hua Shen, Jun-Fa Zhu. *Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of Hg²⁺ from water*, Journal of Hazardous Materials, **196**, 36-43 (2011).