



Nghiên cứu tổng hợp và đánh giá đặc trưng cấu trúc của vật liệu khung kim loại hữu cơ Co-BTC

Synthesis and structural characterization of Co-BTC metal-organic framework

Nguyễn Văn Bằng^{1*}, Quách Mạnh Hùng², Nguyễn Xuân Khải², Trần Quang Hải², Trương Viết Hoài³, Nguyễn Thị Hoài Phương⁴

¹ Viện Hóa học-Vật liệu, Viện KH-CN quân sự, số 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

² Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, số 298 Cầu Diễn, Minh Khai, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

³ Khoa Cơ khí, Học viện Kỹ thuật Quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

⁴ Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga, số 63 Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

* Email: vbnguyenhh@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 31/03/2024

Accepted: 31/07/2024

Published: 30/12/2024

Keywords:

Metal-organic framework;
 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid;
 microwave method;
 hydrothermal method; Co-BTC

ABSTRACT

Metal-organic framework materials based on cobalt(II) ions and 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid were synthesized by microwave and hydrothermal methods. The time to synthesize materials by hydrothermal method is much longer than by that of the microwave method. Synthesized materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area. The results showed that the morphology of the Co-BTC is a rod-shaped crystal with length between 5-10 μm . The specific surface area of the material synthesized by microwave and hydrothermal methods is 99.085 m^2/g and 45.348 m^2/g , respectively.

Giới thiệu chung

Kể từ thời điểm được phát hiện cho đến nay, vật liệu khung kim loại hữu cơ (MOF) đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu rất lớn trong các lĩnh vực khác nhau [1]. Vật liệu MOF là những hợp chất chứa tâm kim loại kết hợp với các phân tử hữu cơ để tạo thành cấu trúc xốp một, hai hoặc ba chiều. Các vật liệu này có ứng dụng đa dạng như lưu trữ khí [2, 3], cố định enzyme [4, 5], tinh chế và tách phân tử [6, 7], xúc tác [8, 9], cảm biến điện hóa [10, 11], phóng điện có kiểm soát [12], làm khuôn mẫu cho cấu trúc nano [13]...

Việc tổng hợp MOF đã thu hút được sự chú ý lớn trong nhiều thập kỷ qua vì chúng có nhiều cấu trúc đa dạng và thú vị, rất được quan tâm cho nhiều ứng dụng

trong một số lĩnh vực liên quan đến vật liệu xốp. Chúng có những đặc tính vật lý nổi trội và thể hiện là vật liệu đa chức năng [14]. MOF dựa trên kim loại chuyển tiếp là MOF được tổng hợp và ứng dụng phổ biến nhất, chủ yếu là do kim loại chuyển tiếp có hóa trị thay đổi và thể hiện đặc tính xúc tác tốt [15]. Coban và các hợp kim của nó là một trong những đối tượng đáng quan tâm để tổng hợp MOF, trong đó có Co-BTC được nghiên cứu khá nhiều. Co-BTC là hợp chất bao gồm ion Co^{2+} được phối hợp với các phối tử hữu cơ 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid (H_3BTC) để tạo thành vật liệu khung cơ kim. Cụ thể mỗi ion Co liên kết với sáu nguyên tử oxy để tạo thành bát diện CoO_6 . Mỗi bát diện CoO_6 được liên kết với sáu bát diện lân cận thông qua các phối tử BTC, tạo thành một lớp hai chiều. Các lớp hai chiều được kết nối thêm bằng các

ion form để tạo thành cấu trúc khung 3D [16]. Diện tích bề mặt của vật liệu trên cơ sở Co khá đa dạng về giá trị và hình dáng đồ thị hấp phụ đẳng nhiệt N₂ khi kỹ thuật và điều kiện tổng hợp khác nhau [17-19]. Như chúng ta đã biết, một trong những ứng dụng quan trọng của MOF là trong lĩnh vực tách khí, có thể được thực hiện thông qua tương tác vật lý hoặc hóa học giữa MOF và khí [20, 21]. Vật liệu Co-BTC còn có khả năng sử dụng làm cảm biến sinh học [22], lưu trữ năng lượng [23, 24]... Những vật liệu này thường được điều chế bằng phương pháp nhiệt dung môi [25, 16]. Phương pháp này có một số nhược điểm như nhiệt độ tổng hợp cao và thời gian phản ứng dài [25, 16]. Để khắc phục các nhược điểm trên, phương pháp hỗ trợ vi sóng đã được sử dụng để tổng hợp vật liệu MOF từ kim loại chuyển tiếp [19, 26]. Đây là phương pháp có thời gian tổng hợp nhanh hơn, chi phí thấp hơn rất nhiều lần so với phương pháp thủy nhiệt hay nhiệt dung môi. Tùy thuộc vào phương pháp tổng hợp được sử dụng và các sửa đổi trong phương pháp tổng hợp mà Co-BTC có nhiều dạng hình thái khác nhau. Chúng có thể có dạng hình que [17,19, 24], hình khối chữ nhật [22, 25], bề mặt nhám dạng vảy hình zigzag [23]... Trong bài báo này nhóm nghiên cứu sử dụng hai phương pháp tổng hợp Co-BTC là phương pháp thủy nhiệt và phương pháp hỗ trợ vi sóng.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất, thiết bị

- Các hóa chất sử dụng bao gồm: Co(NO₃)₂.6H₂O 99% (Xilong, Trung Quốc), 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid 98 % ((H₃BTC) Macklin, Trung Quốc), Ethanol 99,7 % (Xilong, Trung Quốc), N,N-dimethylformamide 99,5 % (Xilong, Trung Quốc), nước cất.

- Thiết bị, dụng cụ: bình thủy nhiệt, chai thủy tinh Duran, lò ủ nhiệt, máy khuấy từ, lò vi sóng, bể siêu âm đồng hóa, máy ly tâm tốc độ cao, cân phân tích, bộ dụng cụ thủy tinh.

Quy trình chế tạo Co-MOF

- Tổng hợp Co-BTC bằng phương pháp thủy nhiệt theo các bước sau: Hòa tan 0,02 mol Co(NO₃)₂.6H₂O vào 150 ml hỗn hợp nước cất, N,N-dimethylformamide và ethanol (tỉ lệ 1: 1: 1 theo thể tích). Tiếp theo bổ sung vào hỗn hợp 0,01 mol 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, sau đó đem siêu âm trong 30 phút. Dung dịch sau khi đồng nhất được chuyển vào bình thủy nhiệt có lõi làm bằng teflon, tiến hành ủ ở 150 °C trong 24 giờ. Sau 24 giờ kết tủa rắn thu được được lọc rửa nhiều lần bằng

ethanol. Cuối cùng sản phẩm Co-BTC thu được sau khi sấy khô ở nhiệt độ 80 °C trong 5 giờ.

- Tổng hợp Co-BTC bằng phương pháp hỗ trợ vi sóng các bước ban đầu tiến hành tương tự như phương pháp thủy nhiệt. Dung dịch sau khi siêu âm đồng nhất được cho vào chai thủy tinh Duran, đóng chặt và đưa vào lò vi sóng Electrolux EMM2022MW, duy trì ở mức công suất 200 W trong tổng thời gian 60 phút (chiếu xạ vi sóng 5 phút thì nghỉ 1 phút). Vật liệu rắn thu được lọc rửa nhiều lần bằng ethanol. Cuối cùng sản phẩm kết tủa Co-BTC được sấy ở nhiệt độ 80 °C trong 5 giờ.

Quá trình tổng hợp Co-BTC có thể xảy ra theo phương trình phản ứng sau:



Phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu

- Thành phần pha được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) tại Viện Hóa học (Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam).

- Xác định nhóm chức và sự hình thành vật liệu thông qua phổ hồng ngoại FT-IR tại Viện Hóa học-Vật liệu (Viện KH&CN quân sự).

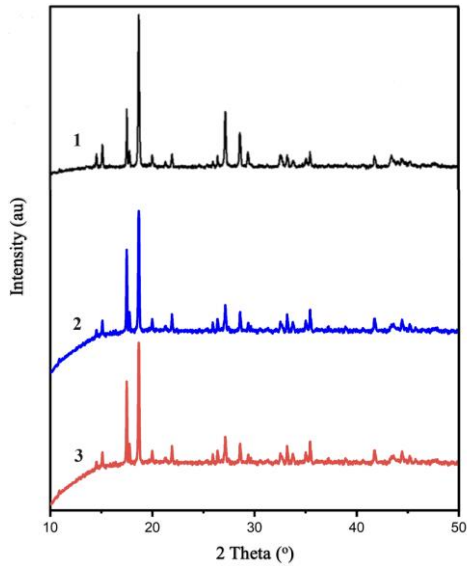
- Hình thái học được xác định theo phương pháp hiển vi điện tử quét SEM tại Viện khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam).

- Thông số bề mặt vật liệu xác định bằng phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt N₂ (BET) tại Viện Hóa học-Vật liệu (Viện KH&CN quân sự).

Kết quả và thảo luận

Độ tinh khiết pha và cấu trúc tinh thể của vật liệu Co-BTC được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), giản đồ XRD được thể hiện ở hình 1.

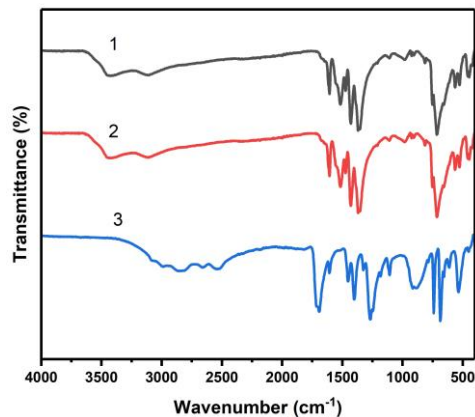
Giản đồ XRD (hình 1) vật liệu Co-BTC được tổng hợp bằng cả hai phương pháp hoàn toàn phù hợp với thẻ chuẩn CCDC 921721, cho thấy vật liệu Co-BTC đã được tổng hợp thành công [19]. Ngoài ra không quan sát thấy các peak khác trên giản đồ XRD của Co-BTC, các vị trí peak trùng với mẫu đối xứng [19] nên vật liệu tổng hợp được có độ tinh khiết cao. Các peak hẹp nhọn, chứng tỏ vật liệu thu được có độ tinh thể tốt. Phổ XRD của vật liệu được tổng hợp bằng cả hai phương pháp đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ rõ nét ở góc 2θ ~ 17,48°, 18,67°, 27,13° và 35,45° tương ứng với các mặt phẳng mạng (220), (111), (002) và (440) của Co-BTC. Tinh thể của hợp chất này có cấu trúc thuộc nhóm không gian đơn tà (P2₁/c).



Hình 1: Giải đồ XRD của vật liệu Co-BTC

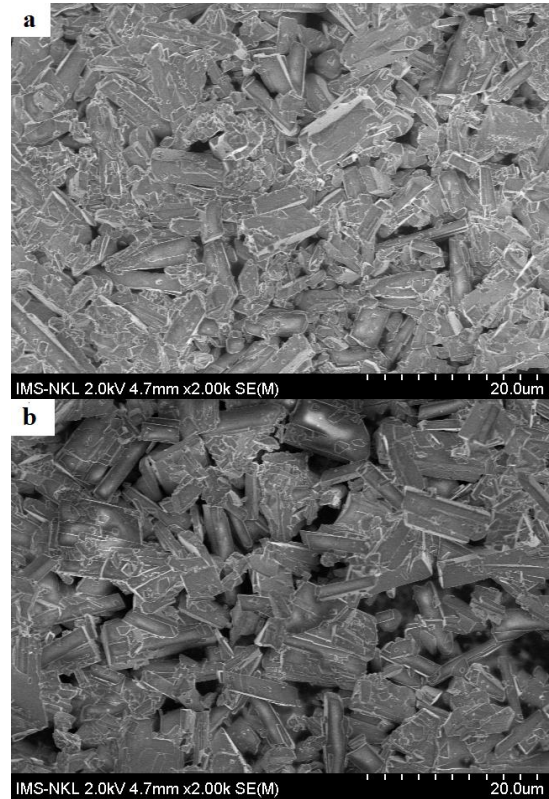
- 1- Co-BTC của mẫu tham khảo [22]
- 2- Co-BTC tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt
- 3- Co-BTC tổng hợp bằng phương pháp vi sóng

Hình 2 mô tả phổ FT-IR của Co-BTC trong khoảng 4000-400 cm^{-1} . Dải hấp thụ rộng trong khoảng 3424-3108 cm^{-1} cho thấy sự có mặt của nước trong vật liệu Co-BTC. Việc thiếu dải hấp thụ 1730-1690 cm^{-1} trong phổ FT-IR của Co-BTC cho thấy phối tử BTC đã bị khử proton để tạo thành cacboxylate. Các dao động xuất hiện ở vùng 1605-1515 cm^{-1} và 1429-1354 cm^{-1} tương ứng với sự có mặt của phối tử cacboxylate, biểu thị sự phối trí của H_3BTC với ion coban. Sự có mặt của dao động Co-O ở 526 cm^{-1} , cho thấy sự hình thành liên kết kim loại-oxo giữa nhóm cacboxylic của 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid và Co (II). Đây là minh chứng cho việc tổng hợp vật liệu khung kim loại - hữu cơ thành công. Kết quả này trùng với kết quả thu được từ kết quả phân tích nhiễu xạ tia X ở trên.



Hình 2: Phổ hồng ngoại FT-IR của Co-BTC

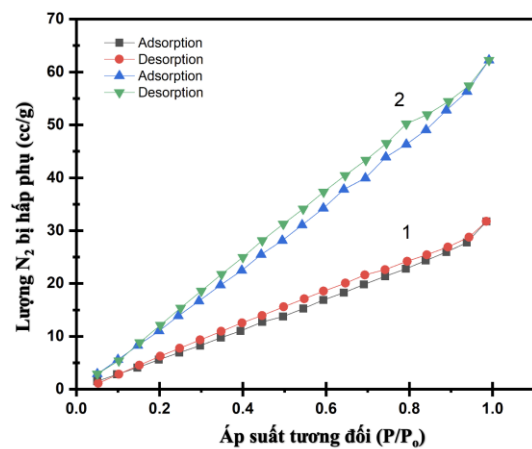
- 1- Co-BTC tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt
- 2- Co-BTC tổng hợp bằng phương pháp vi sóng
- 3- H_3BTC



Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu Co-BTC

- a- Co-BTC tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt
- b- Co-BTC tổng hợp bằng phương pháp vi sóng

Hình thái học của vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét qua (SEM). Hình ảnh SEM của vật liệu khung cơ kim Co-BTC được thể hiện trong hình 3. Từ ảnh SEM cho thấy vật liệu Co-BTC tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và phương pháp vi sóng đều có dạng tinh thể hình que. Kích thước các tinh thể tương đối đồng đều ở cả 2 phương pháp, chiều dài dao động trong khoảng từ 5 - 10 μm , bề rộng 2-3 μm .

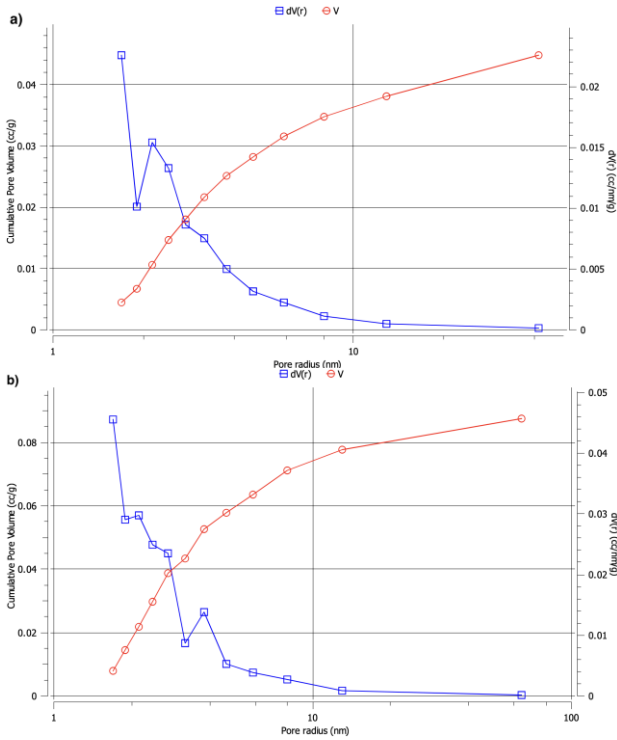


Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu Co-BTC

- 1- Co-BTC tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt
- 2- Co-BTC tổng hợp bằng phương pháp vi sóng

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.081>

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ và đường phân bố lỗ xốp của vật liệu Co-BTC được trình bày lần lượt trên hình 4 và hình 5. Các thông số thu được của phép đo đối với vật liệu thu được bằng phương pháp thủy nhiệt và phương pháp vi sóng được trình bày trong bảng 1.



Hình 5: Đường phân bố mao quản (BJH) của vật liệu Co-BTC

- a- Co-BTC tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt
- b- Co-BTC tổng hợp bằng phương pháp vi sóng

Bảng 1: Các thông số chính thu được của phép đo đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ đối với vật liệu Co-BTC

	Phương pháp thủy nhiệt	Phương pháp vi sóng
Diện tích bề mặt riêng (BET), m ² /g	45.348	99.085
Thể tích lỗ xốp, cm ³ /g	0.0448	0.0875

Có thể quan sát thấy rằng, dạng đường cong hấp phụ-giải hấp phụ của vật liệu Co-BTC được tổng hợp theo hai phương pháp đều thuộc dạng IV theo phân loại của IUPAC và có vòng trễ loại H3 là vật liệu mao quản trung bình có lỗ mao quản hình khe, đây là mao quản thứ cấp tạo thành giữa các hạt. Từ bảng 1 cho thấy vậy vật liệu Co-BTC được chế tạo bằng phương pháp vi sóng cho ra vật liệu có diện tích bề mặt riêng 99.085 m²/g cao hơn nhiều so với vật liệu được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt 45.348 m²/g. Do

khác nhau về phân bố mao quản, mẫu vi sóng có mao quản trung bình nhiều và lớn hơn nên phần diện tích bề mặt cũng lớn hơn. Diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu tổng hợp trong nghiên cứu này có giá trị ở mức trung bình, thấp hơn các báo cáo trước đó: 601.7 m²/g [24]; từ 118 m²/g đến 428 m²/g [27], cụ thể là khi hàm lượng Melm thấp thì chủ yếu là Co-BTC có diện tích thấp, khi Melm cao (ZIF-67 tăng) thì diện tích mới tăng lên do có cấu trúc ZIF-67 [27]. Mặt khác BET vật liệu nhóm nghiên cứu chế tạo lại cao hơn một số báo cáo khác từ 24 m²/g đến 57 m²/g [19], 18.5 m²/g [23]. Theo như kết quả phân bố mao quản (hình 5) cho thấy phân bố mao quản vùng vi mao quản là chính, mà kích thước mao quản nhỏ thì N₂ khó khuếch tán vào mao quản nên đo diện tích thường nhỏ. Diện tích tăng chủ yếu do phần mao quản trung bình giữa các hạt. Các mẫu Co-BTC có diện tích bề mặt lớn thường có bề mặt gồ ghề, kích thước không đều [22, 24], kích thước hạt nhỏ [17]. Như vậy việc diện tích bề mặt riêng của vật liệu nhóm nghiên cứu chế tạo có sự khác biệt so với các công bố khác có thể do sự khác nhau trong quy trình tổng hợp vật liệu về điều kiện về nhiệt độ, thời gian, nồng độ cũng như độ pH của dung dịch... Vật liệu Co-BTC được nhóm nghiên cứu tổng hợp bằng phương pháp vi sóng với thời gian rất ngắn (60 phút) so với phương pháp thủy nhiệt thông thường (24 giờ), giảm thiểu tiêu hao năng lượng trong quy trình chế tạo, phù hợp với yêu cầu hóa học xanh.

Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu khung kim loại hữu cơ Co-BTC bằng phương pháp thủy nhiệt và phương pháp vi sóng. Cả hai phương pháp đều thu được vật liệu có độ tinh khiết tương đối cao, không có tạp chất. Diện tích bề mặt riêng (BET) của vật liệu thu được có giá trị trung bình 45,348 m²/g với phương pháp thủy nhiệt và 99,085 m²/g với phương pháp vi sóng. Như vậy vật liệu Co-BTC nhóm nghiên cứu tổng hợp được bằng phương pháp vi sóng có diện tích bề mặt riêng lớn hơn nhiều so với phương pháp thủy nhiệt. Không chỉ thế, với các thiết bị đơn giản, thời gian tổng hợp vật liệu bằng phương pháp vi sóng cũng nhanh hơn rất nhiều so với phương pháp thủy nhiệt, do đó sẽ gây hao tổn ít năng lượng hơn, đáp ứng yêu cầu hóa học xanh.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài khoa học và công nghệ cấp Bộ Công Thương năm 2024.

Tài liệu tham khảo

- Hiroyasu Furukawa, Kyle E. Cordova, Michael O'Keeffe, Omar M. Yaghi, *Science* 341 (2013) 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- Adhikari A. K., Lin K. S., Tu M. T., *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 63 (2016) 463–472. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.02.033
- L.J. Murray, M. Dincă, J.R. Long, *Chem. Soc. Rev.* 38 (March 25) (2009) 1294–1314. <https://doi.org/10.1039/B802256A>
- A. Corma, H.I. Garcia, F.X. Llabrés i Xamena, *Chemical reviews* 110 (April 1) (2010) 4606–4655. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>
- J.Y. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.B.T. Nguyen, J.T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1450–1459. <https://doi.org/10.1039/B807080F>
- Rodenas T., Luz I., Prieto G., Seoane de la Cuesta B., Miro H., Corma A., Kapteijn F., F. X Llabres i Xamena, *Gascon J., Nat. Mater.* 14 (2015) 48–55. <https://doi.org/10.1038/nmat4113>
- Ma J., Guo X., Ying Y., Liu D., Zhong C., *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 890–910. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.127>
- Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Khan N. A., Hasan Z., Prosvirin I. P., Tsybulya S. V., Jhung S. H., *Appl Catal A-Gen* 529 (2017) 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.006>
- Loera-Serna S., Ortiz E., *Advanced Catalytic Materials – Photocatalysis and Other Current Trends* (2016), 95–122. <https://doi.org/10.5772/61865>
- Ji L., Cheng Q., Wu K., Yang X., *Sensor Actuat B-Chem* 231 (2016) 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.012>
- Yi F.-Y., Zhang R., Wang H., Chen L.-F., Han L., Jiang H.-L., Xu Q., *Small Methods* 1 (2017) 1–24. <https://doi.org/10.1002/smt.201700187>
- P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angewandte chemie* 118 (2006) 6120–6124. <https://doi.org/10.1002/ange.200601878>
- Safarifar V, Morsali A, *Ultrason Sonochem* 40 (2018) 921–928. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.014>
- P. Moeck, *IEEE 13th Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), IEEE* (2018) 1–6. <https://doi.org/10.1109/NMDC.2018.8605858>
- Kowalewski E., Zienkiewicz-Machnik M., Lisovytskiy D., *AIMS Mater. Sci.* 4 (2017) 1276–1288. <https://doi.org/10.3934/mat.2017.6.1276>
- Wu Y., Song X., Li S., Zhang J., Yang X., Shen P., Gao L., Wei R., Zhang J., Xiao G., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 58 (2018) 296–303. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.040>
- Zhang M., Hu D., Xu Z., Liu B., Boubeche M., Chen Z., Wang Y., Luo H., Yan, K., *Journal of Materials Science & Technology* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.028>
- Narciso, J., Ramos-Fernandez, E. V., Delgado-Marín, J. J., Affolter, C. W., Olsbye, U., & Redekop, E. A., *Microporous and Mesoporous Materials* 324 (2021) 111310. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111310>
- Laís Weber Aguiar, Cleiser Thiago Pereira da Silva, Hugo Henrique Carline de Lima, Murilo Pereira Moises, Andrelson Wellington Rinaldi, *AIMS Materials Science* 5(3) (2018) 467–478. <https://doi.org/10.3934/mat.2018.3.467>
- R.B. Lin, S. Xiang, W. Zhou, B. Chen, *Chem.* 6 (2020) 337–363. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.012>
- Z. Kang, L. Fan, D. Sun, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 10073–10091. <https://doi.org/10.1039/c7ta01142c>
- Abrori S. A., Trisno, M. L. A., Aritonang R. A., Anshori I., Nugraha, Suyatman, Yulianto B. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* (2021) 1045. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1045/1/012006>
- Ge D., Peng J., Qu G., Geng H., Deng Y., Wu J., Cao X., Zheng J., Gu H., *New J. Chem.* 40 (2016) 9238–9244. <https://doi.org/10.1039/c6nj02568d>
- Punde N. S., Rawool C. R., Rajpurohit A. S., Karna S. P., Srivastava A. K., *ChemistrySelect* 3 (2018) 11368–11380. <https://doi.org/10.1002/slct.201802721>
- H. Tan, C. Liu, Y. Yan, J. Wu, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 30 (2015) 71–75. <https://doi.org/10.1007/s11595-015-1103-z>
- Sunil Dutt, Ashwani Kumar, Shivendra Singh, *Clean Technol.* 5(1) (2023) 140–166. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol5010009>
- Wu Y., Song X., Xu S., Zhang J., Zhu Y., Gao L., Xiao G., *Catalysis Letters* 149 (2019) 2575–2585. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02874-9>