



## Nghiên cứu sự hấp phụ khí CO<sub>2</sub> trên vật liệu ZIF-8 CO<sub>2</sub> adsorption study on ZIF-8

Mai Thị Thanh<sup>1,\*</sup>, Đinh Quang Khiếu<sup>2</sup>, Nguyễn Phi Hùng<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Đại học Quảng Nam, Việt Nam

<sup>2</sup> Trường Đại học khoa học- Đại học Huế, Việt Nam

<sup>3</sup> Đại học Quy Nhơn, Việt Nam

\* Email: [maithanh75qnam@gmail.com](mailto:maithanh75qnam@gmail.com)

### ARTICLE INFO

Received: 06/04/2024

Accepted: 01/09/2024

Published: 30/12/2024

#### Keywords:

Adsorption;  
 ammonium carbamate;  
 ZIF-8.

### ABSTRACT

This article presents the results for synthesis of ZIF-8 and its CO<sub>2</sub> adsorption ability. The material was characterized by XRD, TEM, BET,... ZIF-8 was a porous structure and high BET surface area. ZIF-8 showed great potential for the capture of carbon dioxide, having a capacity of 11,176 mmol/g and the data of CO<sub>2</sub> adsorption on ZIF-8 were well fitted to the Langmuir isotherm. The principle mechanism of CO<sub>2</sub> adsorption on ZIF-8, simultaneous proton transfer and nucleophilic attack of nitrogen on the CO<sub>2</sub> molecules created an ammonium carbamate; after that, the bond for zinc ion with ammonium carbamate was formed. Moreover, the interaction of ammonium with carbamate of neighboring ammonium carbamate species also increase CO<sub>2</sub> adsorption capacity.

### Giới thiệu chung

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) là một khí hiện hữu trong khí quyển trái đất, là sản phẩm của quá trình hô hấp, núi lửa, cháy rừng, đốt cháy nhiên liệu, công nghiệp hóa, giao thông,... Đáng chú ý, cuộc cách mạng công nghiệp ở các nước đang phát triển đã tiêu thụ lượng lớn nhiên liệu hóa thạch nên thải vào môi trường một lượng khí CO<sub>2</sub> đáng kể [1]. Khí CO<sub>2</sub> có vai trò thiết yếu trong sự sống như quang hợp của cây xanh, làm ấm khí quyển trái đất [2]; được ứng dụng trong rộng rãi trong sản xuất nước giải khát, bảo quản thực phẩm, băng khô, bình chữa cháy,... Gần đây, khí CO<sub>2</sub> còn được sử dụng trong các chu trình siêu tới hạn để sản xuất nhiệt và điện kết hợp [3]. Tuy nhiên, khi hàm lượng khí CO<sub>2</sub> trong khí quyển quá cao thì sẽ ảnh hưởng đến sự sống như ngộ độc khí CO<sub>2</sub>, hiệu ứng nhà kính gây biến đổi khí hậu, mưa acid,... Do đó, cần có những giải pháp lưu giữ, thu gom khí thải CO<sub>2</sub> để làm nguyên liệu đầu vào cho các ngành công nghiệp

và đồng thời giảm thiểu lượng khí thải, góp phần bảo vệ môi trường.

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) là loại vật liệu có những đặc tính thuận lợi cho sự hấp phụ khí hơn so với các vật liệu thường dùng silicate, carbon,... Đã có hơn 23 loại vật liệu MOFs được tạo ra với mục đích hấp phụ và lưu trữ CO<sub>2</sub> [4,5]. Điều đáng chú ý, một số loại zeolite imidazole frames (ZIFs) thể hiện khả năng lưu giữ đặc biệt đối với CO<sub>2</sub>. Trong họ ZIFs, vật liệu ZIF-8 được nghiên cứu rộng rãi nhất, do có ưu điểm về bộ khung uyển chuyển, tính ổn định nhiệt và độ bền hoá học [4,5],... ZIF-8 (Zn(MeIm)<sub>2</sub>) được tạo thành từ zinc ion (Zn<sup>2+</sup>) liên kết với 2-methylimidazole (MeIm), được biết đến như một chất lưu trữ, hấp phụ và tách khí như H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, các ankan mạch dài [5,6]; ứng dụng trong điều trị khối u bằng nhiều phương pháp khác nhau [7,8]... Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu về quá trình hấp phụ khí CO<sub>2</sub> của vật liệu ZIF-8.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Các hóa chất được dùng trong nghiên cứu: Zinc nitrate hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Hàn Quốc,  $\geq 99\%$ ); methanol ( $CH_3OH$ , Trung Quốc,  $99\%$ ); 2-methylimidazole ( $C_4H_6N_2$ , Aldrich- Mỹ,  $99\%$ ).

### Thực nghiệm

Tổng hợp ZIF-8 theo tài liệu [4,5,6], Hòa tan hoàn toàn 2,8 mmol Zinc nitrate hexahydrate trong 57ml methanol, sau đó cho từ từ vào dung dịch gồm 64,4 mmol 2-methylimidazole hòa tan trong 57ml methanol; khuấy đều hỗn hợp trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó li tâm trên máy Hettich EBA 8S với tốc độ 3000 vòng/phút trong 10 phút, thu được kết tủa màu trắng; rửa kết tủa bằng 20 ml methanol và li tâm tách lấy kết tủa, lặp lại 3 lần; sấy kết tủa ở  $120^\circ C$  trong 24 giờ.

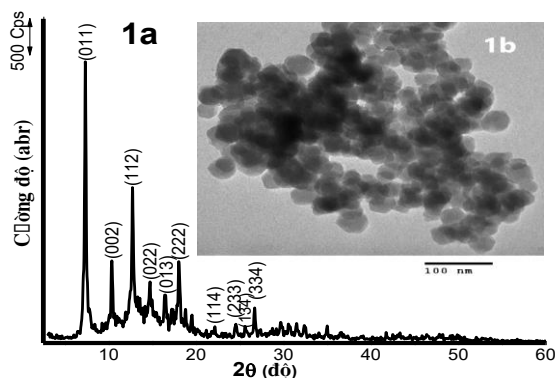
Vật liệu ZIF-8 tổng hợp được xác định bằng các phương pháp hóa lý như: XRD, TEM, BET.

### Hấp phụ khí $CO_2$

Quá trình đo hấp phụ các khí  $CO_2$  được thực hiện tự động đo trên máy High Pressure Volumetric Analyzer - Micromeritics HPVA-100 ở  $298 K$ , áp suất thay đổi từ 1 đến 30 bar và mẫu ZIF-8 được hoạt hóa trong chân không ở  $423 K$  trong 12 h trước khi hấp phụ.

### Kết quả và thảo luận

Cấu trúc của vật liệu ZIF-8 được xác định bằng kỹ thuật phân tích XRD trên máy D8 Advance, Bruker (Germany) với góc  $2\theta = 1^\circ - 60^\circ$ , kết quả được thể hiện trên Hình 1a. Các peak nhiễu xạ tia X của mẫu ZIF-8 phù hợp với nhiều công trình công bố trước đây [4,5,6]. Cường độ peak nhiễu xạ mạnh của các mặt (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (134) và (334) tại giá trị  $2\theta$  tương ứng là 7,3; 10,3; 12,7; 14,9; 16,3; 22,1; 24,9; 25,5 và  $26,5^\circ$  trong giản đồ XRD. Điều này chứng tỏ rằng vật liệu ZIF-8 tổng hợp được có độ kết tinh cao.

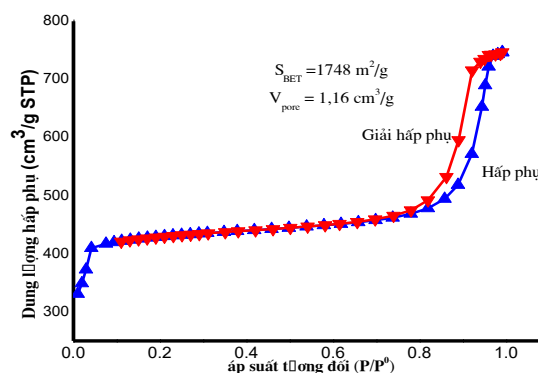


Hình 1: 1a - Giản đồ XRD và 1b - ảnh TEM (1b) của mẫu ZIF-8.

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.086>

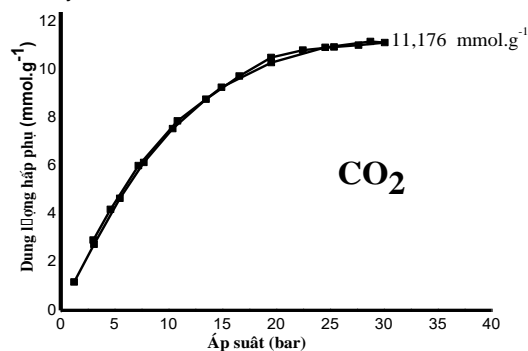
Hình thái và kích thước hạt của vật liệu ZIF-8 được quan sát bằng kính hiển vi electron truyền qua trên máy JEOL JEM - 2100F electron microscope (Japan), kết quả được trình bày trên Hình 1b. Hình thái của mẫu ZIF-8 quan sát được ở dạng hình cầu kích thước khoảng 33 nm - 45 nm.

Diện tích bề mặt vật liệu ZIF-8 được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ ở  $77 K$  được đo trên máy Micromeritics ASAP 2020, mẫu được hoạt hóa ở  $150^\circ C$  trong chân không 3h trước khi đo. Kết quả được trình bày trên Hình 2, đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ  $N_2$  thuộc kiểu I theo phân loại của IUPAC, chứng tỏ ZIF - 8 tổng hợp được là vật liệu vi mao quản có diện tích bề mặt  $1478 (m^2/g)$  và thể tích mao quản  $1,16 (cm^3/g)$ . Vậy, vật liệu ZIF-8 tổng hợp được có độ xốp cao.



Hình 2: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ  $N_2$  của ZIF-8

Để đánh giá khả năng hấp phụ  $CO_2$  của vật liệu ZIF-8 tổng hợp được, quá trình hấp phụ được thực hiện ở  $28^\circ C$  và áp suất tăng từ 1bar đến 30bar. Dung lượng hấp phụ  $CO_2$  của mẫu ZIF-8 được thể hiện trên Hình 3. Kết quả cho thấy, dung lượng hấp phụ  $CO_2$  trên ZIF-8 tăng khi tăng áp suất, đạt  $11,176 \text{ mmol/g}$  ở 30 bar và quá trình hấp phụ vẫn chưa đạt bão hòa cho đến 30 bar, có thể do thể tích mao quản của các mẫu ZIF-8 lớn. Vật liệu ZIF-8 tổng hợp được có khả năng hấp phụ  $CO_2$  rất tốt và cao hơn nhiều so với một số công bố trước đây [4,9,10].



Hình 3: Đẳng nhiệt hấp phụ  $CO_2$  của ZIF-8

Dữ liệu hấp phụ đẳng nhiệt khí CO<sub>2</sub> trên ZIF-8 được mô tả theo hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Phương trình Langmuir mô tả hấp phụ đơn lớp lên trên bề mặt, dung lượng hấp phụ được tính theo phương trình (1):

$$q_e = \frac{K_L q_{mom} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

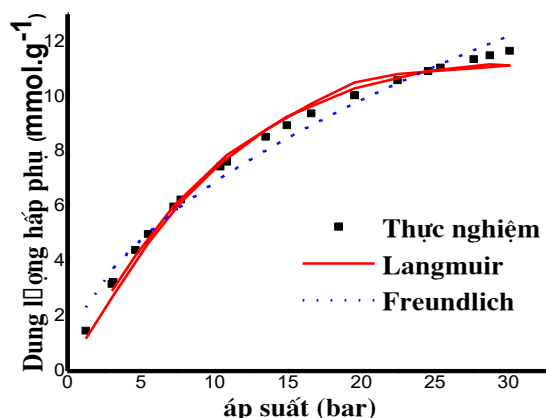
trong đó,  $q_{mom}$  là dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp (mg.g<sup>-1</sup>),  $K_L$  là hằng số hấp phụ Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>),  $C_e$  là nồng độ chất hấp phụ trong dung dịch cân bằng (mg.L<sup>-1</sup>).

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich dựa trên giả thiết rằng bề mặt chất hấp phụ không đồng nhất với các tâm hấp phụ về số lượng và năng lượng hấp phụ. Phương trình Freundlich (2) như sau:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

trong đó,  $K_F$  là hằng số Freundlich, thước đo dung lượng hấp phụ,  $n$  là một tham số thực nghiệm liên quan đến bản chất và lực của quá trình hấp phụ.

Hình 4 và Bảng 1 thể hiện đường cong mô hình và các tham số của hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đối với sự hấp phụ CO<sub>2</sub> của ZIF-8. Kết quả cho thấy dữ liệu thực nghiệm của quá trình hấp phụ các khí CO<sub>2</sub> trên ZIF-8 phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir hơn mô hình Freundlich. Điều này được thể hiện qua hệ số tương quan của phương trình hồi quy theo mô hình Langmuir rất cao ( $R^2 = 0,991$ ).



Hình 4: Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt CO<sub>2</sub> của ZIF-8

Sở dĩ ZIFs có khả năng lưu giữ được một lượng lớn CO<sub>2</sub> là do các tâm base trên bề mặt vật liệu, tương tác giữa vòng benzen trên bề mặt mao quản với các phân tử CO<sub>2</sub> và tương tác lưỡng cực/tứ cực mạnh của CO<sub>2</sub> với các nguyên tử N trong vật liệu [11,12,13]. Hơn nữa, liên kết phối trí giữa cặp electron của nguyên tử oxy trong CO<sub>2</sub> với các ion kim loại trên bề mặt vật liệu cũng làm

tăng khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của vật liệu [11, 14]. Theo Qian và cộng sự [12], quá trình hấp phụ CO<sub>2</sub> trên vật liệu MOFs xảy ra 2 giai đoạn: Xảy ra đồng thời sự chuyển giao proton cho nitrogen liên hợp và sự tấn công nucleophilin vào các phân tử CO<sub>2</sub> của nitrogen liên kết với kim loại chuyển tiếp trong vật liệu để tạo ra một loại amoni carbamate; Sự hình thành liên kết giữa nhóm amoni carbamate và kim loại chuyển tiếp trong vật liệu, đồng thời giữa amoni (+) và carbonate (-) của hai amoni carbamate lân cận cũng tồn tại lực tương tác.

Bảng 1: Tham số của hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đối với sự hấp phụ CO<sub>2</sub> của ZIF-8.

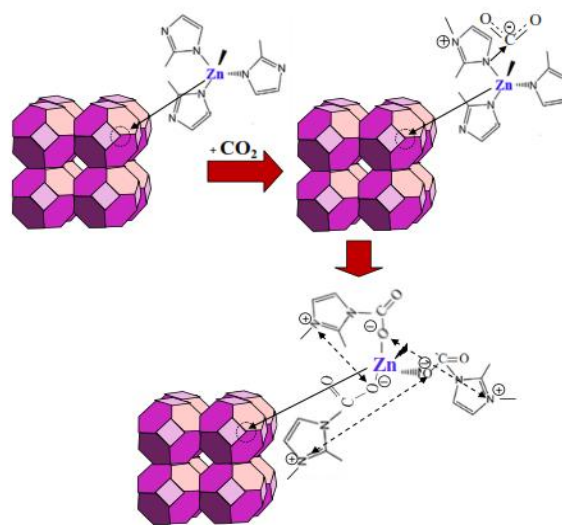
Langmuir			Freundlich		
$K_L$	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
0,08	16,62	0,991	2,08	1,92	0,956

Từ những thảo luận trên, cơ chế hấp phụ CO<sub>2</sub> trên ZIF-8 có thể được mô tả trên Hình 5.

Quá trình hấp phụ CO<sub>2</sub> trên vật liệu ZIF-8 xảy ra 2 giai đoạn:

Giai đoạn 1: Nguyên tử nitrogen trong ZIF-8 vừa tấn công nucleophilin vào phân tử CO<sub>2</sub> vừa chuyển proton cho nitrogen liên hợp để tạo ra một loại amoni carbamate

Giai đoạn 2: Hình thành liên kết giữa nguyên tử oxygen của amoni carbamate và Zn<sup>2+</sup> trong vật liệu ZIF-8. Đồng thời, lực tương tác amoni (+) - carbonate (-) của hai amoni carbamate lân cận Zn<sup>2+</sup> cũng được hình thành.



Hình 5: Cơ chế hấp phụ CO<sub>2</sub> trên ZIF-8

## Kết luận

Vật liệu ZIF-8 tổng hợp từ 2 – methylimidazole và Zinc nitrate hexahydrate có độ kết tinh cao, có dạng hình cầu với kích thước 33 – 45 nm, diện tích bề mặt đạt 1478 m<sup>2</sup>/g và bền nhiệt đến khoảng 400°C. ZIF-8 tổng hợp được có khả năng hấp phụ khí CO<sub>2</sub> cao, lên đến 11,2 mmol.g<sup>-1</sup> và phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir với hệ số tương quan của phương trình hồi qui rất cao (0,991). Sự hấp phụ khí CO<sub>2</sub> trên ZIF-8 xảy ra hai giai đoạn.

## Tài liệu tham khảo

1. F. A. Rahman, M.A. Aziz, R. Saidur, W. A. W. A. Bakar, M.R Hainin, R. Putrajaya, N. A. Hassan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 71 (2017) 112–126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.011>
2. Z. Zhanga, Shu-Y. Panb, H. Lic, J. Caid, A. G. Olabie, E. J. Anthonyg, V. Manovic, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 125 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109799>
3. E.I. Koytsoumpa, C. Bergins, E. Kakaras, *The Journal of Supercritical Fluids* 132 (2018) 3–16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.029>
4. J. Zhu, L. Jiang, C. Dai, N. Yang, Z. Lei, *Chinese journal of Chemical Engineering* 23 (2015) 1275–1282. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.01.015>
5. M. Zhu, S.R. Venna, J.B. Jasinski and M. A. Carreon, *Chemistry of Materials* 23 (2011) 3590–3592. <https://doi.org/10.1021/cm201701f>
6. J.J. Beh, J.K. Lim, E. P. Ng, B.S. Ooi, *Materials Chemistry and Physics* 216 (2018) 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.022>
7. B. Ding, H. Chen, J. Tan, Q. Meng, P. Zheng, P. Ma, J. Lin, *Angewandte Chemie International Edition* (2023). <https://doi.org/10.1002/ange.202215307>
8. S. Sun, Y. He, J. Xu, S. Leng, Y. Liu, H. Wan, L. Yan, Y. Xu. *Journal of Controlled Release* 367 (2024) 470–485. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2024.01.057>
9. D. Danaci, R. Singh, P. Xiao, P.A. Webley, *Chemical Engineering journal* 280 (2015) 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.090>
10. Z. Zhang, S. Xian, H. Xi, H. Wang, Z. Li, *Chemical Engineering Science*. 66 (2011) 4878–4888. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.06.051>
11. P. Chowdhury, S. Mekala, F. Dreisbach, S. Gumma, *Microporous Mesoporous Mater* 152 (2012) 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.022>
12. Q. Qian, P. A. Asinger, M. J. Lee, G. Han, K. M. Rodriguez, S. Lin, F. M. Benedetti, A. X. Wu, W. S. Chi, and Z. P. Smith, *Chem. Rev.* 120(16) (2020) 8161–8266. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00119>
13. Thien S. Nguyen, Nesibe A. Dogan, Haeseong Lim, Cafer T. Yavuz, *Acc. Chem. Res.* 56(19) (2023) 2642–2652. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00367>
14. D. Pereira, R. Fonseca, I. Marin-Montesinos, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 64 (2023) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2023.101690>