

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CÔNG SUẤT SIÊU ÂM ĐẾN ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM MIL-100

NGUYỄN THỊ PHƯỢNG⁽¹⁾, NGUYỄN THỊ HOÀI PHƯƠNG⁽¹⁾, LÊ THANH BẮC⁽¹⁾

1. MỞ ĐẦU

Phương pháp siêu âm là một phương pháp tổng hợp hóa học, trong đó các phản ứng hóa học được cung cấp năng lượng từ sóng siêu âm. Sự tạo thành và phá vỡ của các bong bóng khí trong quá trình siêu âm sinh ra áp suất và nhiệt độ rất lớn trong một thời gian ngắn giúp quá trình phản ứng xảy ra nhanh hơn [1]. Do có hiệu suất phản ứng tốt, thời gian phản ứng nhanh nên phương pháp siêu âm đang được sử dụng nhiều trong tổng hợp vật liệu. Tổng hợp vật liệu nano oxide sắt từ (Fe_3O_4) được cải tiến về quy trình tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với sóng siêu âm kết quả cho thấy hạt nano sắt từ đồng nhất và đồng đều về kích thước khoảng 10nm, có tính thuận từ tốt [2], nghiên cứu tổng hợp vật liệu TiO_2/CNTs bằng phương pháp thủy phân kết hợp siêu âm với thời gian siêu âm 2 giờ, vật liệu TiO_2/CNTs thu được có khả năng xúc tác quang hóa tốt, hiệu suất quang xúc tác phân hủy xanh metylen của vật liệu đạt 92,2% [3]. Sử dụng phương pháp siêu âm trong 7 giờ để tổng hợp vật liệu MIL-53(Fe) với các tinh thể hình lục giác đồng nhất và mịn, kích thước nhỏ của tinh thể được coi là đồng đều và nhanh chóng ứng dụng cho việc mang truyền thuốc tốt [4]. Vật liệu MIL-88(Fe) được tổng hợp bằng phương pháp siêu âm trong 15 phút với công suất 400W [5].

Công suất là yếu tố tác động đến quá trình hình thành vật liệu khi sử dụng phương pháp siêu âm. Reihaneh Sorourian và các cộng sự đã khảo sát sự ảnh hưởng của công suất siêu âm đến quá trình chiết xuất polysaccharid từ hạt đậu tằm đắng với kết quả thu được tối đa ($31,23 \pm 0,11\%$) ở công suất siêu âm 100 W cho thấy sự ảnh hưởng trực tiếp của công suất đến hiệu suất và chất lượng của quá trình chiết tách [6]. Qiang Yan và các cộng sự đã đánh giá công suất siêu âm ảnh hưởng đến kích thước hạt keo nước trong việc chế tạo màng Zirconia Membrane, lựa chọn công suất 48,02 W/cm² với thời gian siêu âm là 5 phút để nhận được hạt đồng đều về kích thước [7].

Vật liệu khung cơ kim (MOF) được tạo thành từ các cầu nối hữu cơ và tâm kim loại có cấu trúc tinh thể, được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực bao gồm phân tách khí, lưu trữ khí, xúc tác, tích trữ năng lượng, chất dẫn truyền thuốc... [8-10]. Vật liệu MIL-100 (Fe) là một vật liệu khung cơ - kim trên cơ sở ion Fe^{3+} với axit cacboxylic đã được nghiên cứu rộng rãi và được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như dung môi nhiệt, vi sóng, thủy nhiệt và siêu âm. Meta A. Simon và cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu MIL-100 (Fe) không chứa axit flohydric bằng phương pháp thủy nhiệt vật liệu có hình bát diện với các đặc tính ưu việt và diện tích bề mặt lớn ($1456,10 \text{ m}^2/\text{g}$) [11]. Rui Wang và các cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu MIL-100 (Fe) bằng phương pháp thủy nhiệt tạo ra vật liệu mang thuốc [12]. Witri Lestari và các cộng sự nghiên cứu MIL-100 (Fe) được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng kết hợp siêu âm có khả năng hấp phụ CO_2 [13].

Việc nghiên cứu ảnh hưởng của công suất siêu âm đến đặc trưng tính chất của vật liệu MIL-100 là cần thiết và có ý nghĩa để tìm ra được thông số công suất tối ưu cho quá trình tổng hợp vật liệu trên cơ sở cân bằng các yếu tố kinh tế, điện năng tiêu hao và hiệu suất cũng như chất lượng của vật liệu. Trong bài nghiên cứu này, nhóm sẽ nghiên cứu ảnh hưởng của công suất thiết bị siêu âm đến sự thay đổi tính chất trong quá trình tổng hợp của vật liệu khung cơ kim MIL-100 (Fe).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

- Hoá chất được cung cấp bởi hãng Sigma-Aldrich: Muối sắt (III) nitrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, axit 1,3,5 - benzentricacboxylic (1,3,5 BTC), cồn $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, nước cất.
- Thiết bị: Thiết bị siêu âm Noise isolating chamber - CK-JY99-IIDN - Trung Quốc, tủ sấy Ketong, máy ly tâm Hettich Rotanta và dụng cụ phòng thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp vật liệu

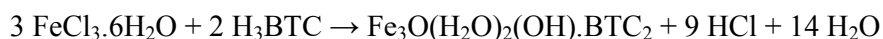
Quá trình hình thành vật liệu kết cấu khung cơ kim trên cơ sở sắt là quá trình phản ứng tạo liên kết giữa ion sắt (III) với các phối tử hữu cơ, sau đó là quá trình phát triển tinh thể (polime hóa) tạo nên cấu trúc dạng khung của vật liệu. Vật liệu kết cấu khung cơ kim trên cơ sở sắt được tổng hợp chính dựa trên phương pháp siêu âm. Vật liệu được tổng hợp theo quy trình sau:

- Cân từng chất theo tỷ lệ khối lượng: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 1,3,5\text{-BTC} : \text{H}_2\text{O} = 5,4 \text{ g} : 2,8 \text{ g} : 200 \text{ ml}$. Cho $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và nước cất vào cốc thủy tinh, khuấy tan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sau đó bổ sung 1, 3, 5-BTC vào cốc thủy tinh trên.
- Phương pháp siêu âm: Tiến hành siêu âm đồng hoá trong 10 phút với các công suất 360W, 720W, 1080W, 1440W, 1800W, tần số 20,5 kHz.
- Sau khi siêu âm xong, hỗn hợp dung dịch sau phản ứng được lọc tách kết tủa bằng máy ly tâm.
- Sau khi lọc xong, rửa bằng cồn và nước cất, rửa bằng cồn 2 lần sau đó rửa lại bằng nước cất để loại bỏ axit dư và muối dư, sau đó đem vật liệu sấy khô ở 150°C trong thời gian 4-6 h.

2.3. Đánh giá hiệu suất tổng hợp

Đánh giá hiệu suất tổng hợp vật liệu ở mỗi công suất khác nhau, thời gian và nhiệt độ được giữ ở điều kiện nhất định.

Phương trình phản ứng của vật liệu FeBTC như sau:



- Hiệu suất phản ứng được tính theo công thức:

$$H(\%) = 100 \cdot \frac{m_{tt}}{m_{lt}} \quad (1)$$

Trong đó: m_{tt} và m_{lt} lần lượt là khối lượng sản phẩm thu được thực tế và khối lượng sản phẩm tính theo lý thuyết (g).

- Điện năng tiêu thụ được tính theo công thức:

$$A \text{ (Wh)} = P.t \quad (2)$$

Trong đó: P là công suất thiết bị (W) và t là thời gian (h).

2.4. Đánh giá đặc trưng tính chất của vật liệu

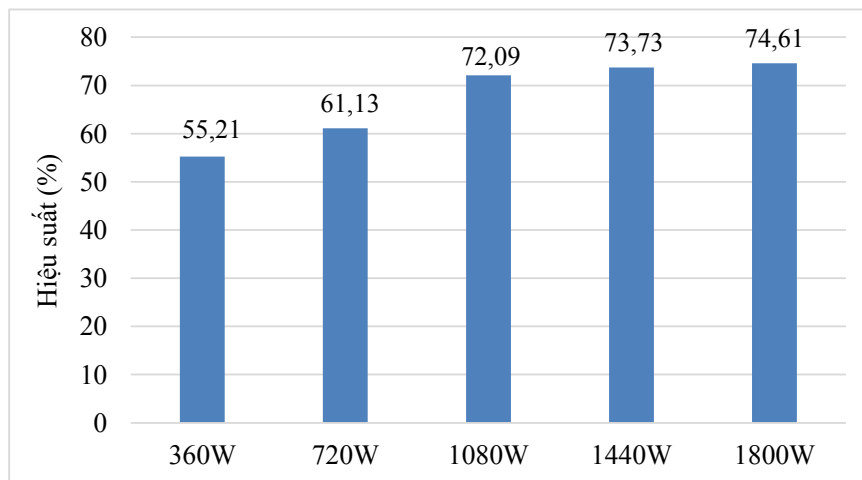
Các mẫu vật liệu sau khi tổng hợp được so sánh đánh giá hình thái học của bằng các phương pháp sau:

- Chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Zeiss EVO 18 tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- Phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert Pro tại Đại học Bách khoa Hà Nội.
- Phân tích phổ hấp phụ hồng ngoại gần (FT-IR) tại Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.
- Đo diện tích bề mặt BET trên thiết bị Quantachrome tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá hiệu suất tổng hợp vật liệu

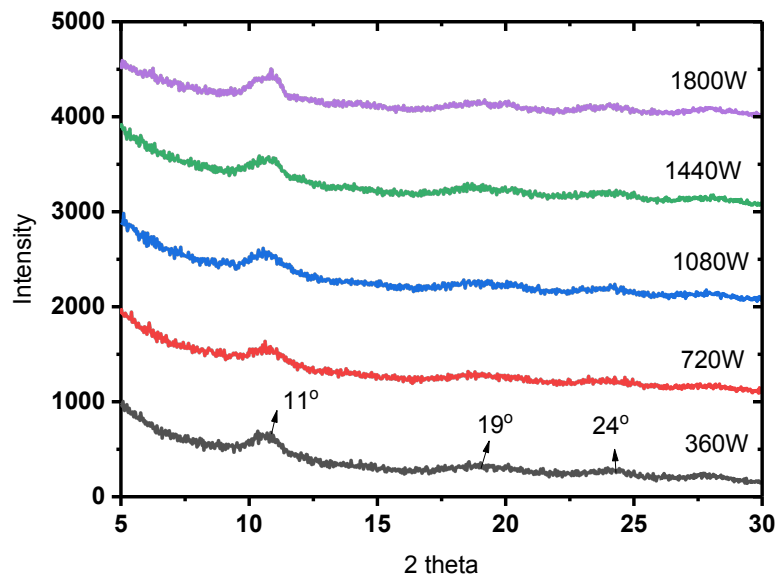
Quy trình được đánh giá thông qua thời gian thực hiện phản ứng và so sánh hiệu suất sản phẩm hình thành. Các mẫu vật liệu được tiến hành tổng hợp ở các công suất khác nhau với thời gian phản ứng xác định. Mẫu vật liệu sau khi được tổng hợp ở các hiệu suất khác nhau đem đi cân và tính hiệu suất phản ứng, kết quả thu được tổng hợp ở Hình 1.



Hình 1. Hiệu suất tổng hợp vật liệu ở các công suất khác nhau

Kết quả kiểm tra hiệu suất phản ứng cho thấy, công suất phản ứng ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng. Khi công suất siêu âm tăng từ 360W đến 1400W thì hiệu suất phản ứng tăng dần lên từ 55,21% đến 73,73% và đạt cực 74,61% ở công suất cao nhất là 1800W. Sự chênh lệch hiệu suất không nhiều ở các công suất cao nhưng tiêu tốn năng lượng điện năng nhiều hơn, vì vậy nên có thể chọn công suất phản ứng trong khoảng từ 1080W đến 1440W để đảm bảo hiệu suất mà vẫn tiết kiệm được năng lượng.

3.2. Nhiễu xạ tia X (XRD)

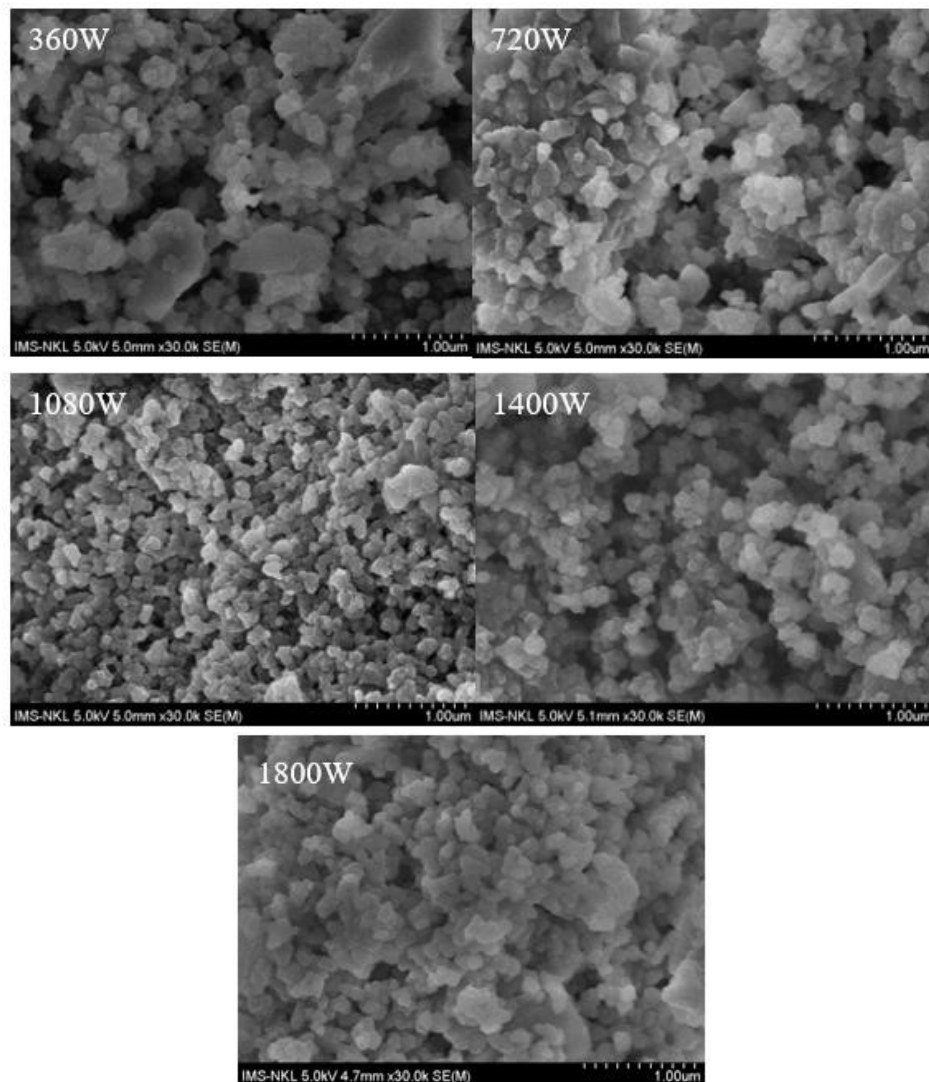


Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu FeBTC ở các công suất tổng hợp khác nhau

Trên phổ nhiễu xạ tia X (Hình 2), cho thấy các mẫu vật liệu sau tổng hợp có các peak nhiễu xạ chính tại các vị trí 11° , 19° , 24° , đây cũng là các vị trí peak đặc trưng của liệu MIL-100 (Fe) [12, 13], nhưng chiều cao các peak không cao bằng chiều cao của mẫu chuẩn do tinh thể chưa đủ lớn. Với phương pháp siêu âm, do thời gian phản ứng xảy ra nhanh, các hạt tinh thể phát triển chưa hoàn chỉnh, kích thước hạt bé dẫn đến sự thể hiện trên phổ nhiễu xạ tia X sẽ gần giống với dạng vô định hình. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả thu được từ ảnh SEM (Hình 3). Kết quả cũng cho thấy được dù phản ứng ở các công suất khác nhau nhưng dạng vật liệu thu được cuối cùng vẫn cho cấu trúc tinh thể giống nhau, tuy nhiên sẽ ảnh hưởng đến tốc độ hình thành cũng như hiệu suất tổng hợp.

3.3. Hình thái học vật liệu (SEM)

Vật liệu thu được sau khi sấy, được đem đi nghiên cứu có màu vàng nâu, dạng bột mịn. Kết quả chụp kính hiển vi điện tử quét SEM (Hình 3).

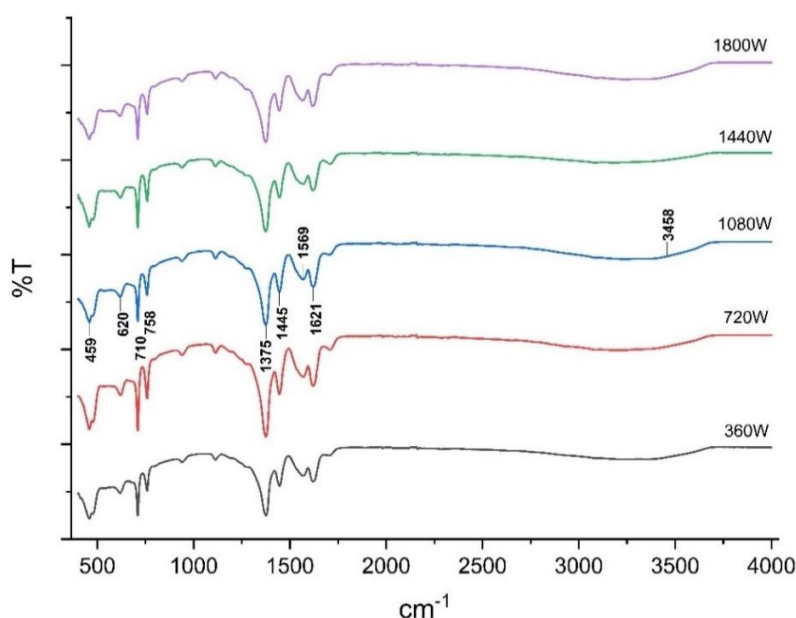


Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu ở độ phóng đại 30000 lần

Kết quả quan sát ảnh SEM cho thấy, các mẫu vật liệu thu được có dạng tinh thể hình khối tương tự nhau có kích thước từ 200 đến 300 nm. Các hạt vật liệu có xu hướng kết tụ lại thành những hạt có kích thước lớn hơn. Ở các mẫu công suất 360W, 720W có nhiều bởi các hạt dạng tấm không rõ hình dạng, không đồng nhất, có lẫn tạp chất. Ở các mẫu công suất cao hơn từ 1080W đến 1800W các hạt vật liệu đã có sự rõ ràng hơn, ít các tạp chất hơn, điều này có thể do quá trình phản ứng xảy ra triệt để hơn. Các mẫu được cung cấp năng lượng lớn hơn, giúp cho các hạt vật liệu có điều kiện để phát triển tinh thể nhanh hơn nhưng cũng có nguy cơ bị phá vỡ cấu trúc nếu công suất quá lớn. Đối với các mẫu siêu âm ở công suất bé hơn yêu cầu phải có thời gian phản ứng dài hơn, khi đó quá trình phản ứng mới triệt để hơn, ít tạp chất hơn trong sản phẩm.

3.4. Đặc trưng liên kết của vật liệu

Để nghiên cứu cấu tạo, các liên kết trong vật liệu FeBTC sử dụng phương pháp phổ hồng ngoại IR. Phổ IR của các mẫu nghiên cứu được chúng tôi giới thiệu trong Hình 4. Có thể thấy, các vật liệu sau khi tổng hợp ở các công suất khác nhau có phổ IR gần giống nhau chứng tỏ ở các công suất khác nhau, sản phẩm thu được có cấu trúc liên kết giống nhau. Trong phân tử FeBTC các dao động -OH liên kết hidro nội phân tử ($2500-3200\text{ cm}^{-1}$), nhóm -COOH với nhân thơm ($1680-1700\text{ cm}^{-1}$) và dao động của nhóm -OH ($1410-1260\text{ cm}^{-1}$) đã bị mất đi, thay vào đó là các dao động của ion cacboxylat ($1569-1621\text{ cm}^{-1}$) dao động của liên kết giữa ion kim loại với -O (459 cm^{-1}). Sự xuất hiện dao động của ion kim loại với -O điều đó chứng tỏ trong phân tử FeBTC có liên kết giữa ion Fe với nhóm cacboxyl.



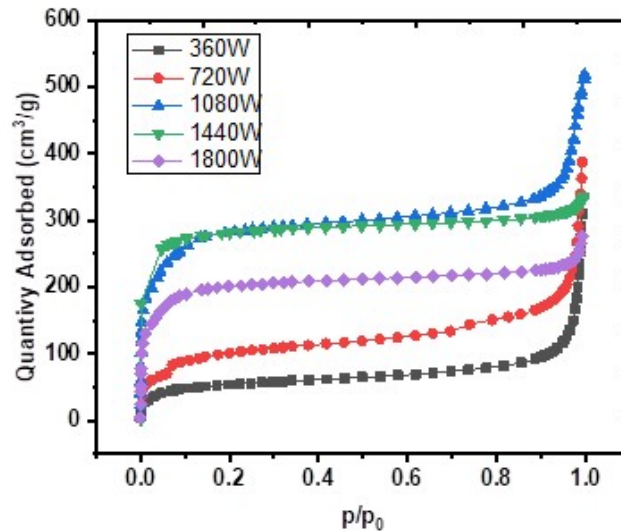
Hình 4. Phổ IR của vật liệu ở các công suất khác nhau

3.5. Diện tích bề mặt (BET)

Tính chất xốp của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ khí N_2 . Đường đẳng nhiệt hấp phụ của các mẫu vật liệu đều là dạng II (theo phân loại IUPAC) chứng tỏ vật liệu có dạng mao quản trung bình (Hình 5).

Kết quả cho thấy, ở mỗi công suất khác nhau thể tích lỗ xốp, diện tích bề mặt sẽ thay đổi. Công suất ở 360W diện tích bề mặt thấp nhất ($192,17\text{ m}^2/\text{g}$ theo BET), tăng công suất thiết bị lên 720W diện tích bề mặt theo BET cũng tăng theo, tiếp tục tăng công suất lên đến 1080W và ở 1440W kết quả thu được theo BET đạt giá trị cao $1080\text{ m}^2/\text{g}$ và $1033\text{ m}^2/\text{g}$, khi tăng công suất đến giá trị 1800W kết quả theo BET thu được lại hơi giảm đi, đạt $756,46\text{ m}^2/\text{g}$. Có thể thấy, khi năng lượng cung cấp ít thì quá trình hình thành tinh thể diễn ra chậm hơn nên tồn tại những tinh thể chưa

hoàn thiện làm ảnh hưởng đến diện tích riêng của bề mặt vật liệu, nhưng khi năng lượng cung cấp quá lớn cũng là yếu tố làm cho các liên kết bị đứt gãy dẫn đến diện tích riêng bề mặt vật liệu giảm.



Hình 5. Đường hấp phụ đẳng nhiệt N_2 của các mẫu vật liệu tổng hợp từ các công suất khác nhau

Như vậy, qua quá trình khảo sát có thể lựa chọn công suất tổng hợp tối ưu cho vật liệu FeBTC, vừa cho diện tích bề mặt cao vừa đảm bảo yếu tố tiết kiệm năng lượng là ở công suất 1080W.

Bảng 1. Diện tích bề mặt theo BET của vật liệu ở các công suất tổng hợp khác nhau

Công suất tổng hợp	360W	720W	1080W	1440W	1800W
Diện tích bề mặt theo BET (m^2/g)	192,17	368,07	1080,11	1033,78	756,46
Thể tích lỗ xốp (cm^3/g)	0,47	0,59	0,51	0,78	0,45
Kích thước lỗ xốp (nm)	9,85	6,48	1,89	3,01	2,41

4. KẾT LUẬN

Vật liệu khung cơ kim MIL-100 (Fe) đã được tổng hợp thành công từ muối sắt (III) và axit 1,3,5 benzentricarboxylic bằng phương siêu âm. Ở các điều kiện công suất tổng hợp khác nhau thì thu được vật liệu không khác nhau nhiều về cấu trúc, hình dạng, kích thước hạt. Tuy nhiên, dựa trên yếu tố về mặt hiệu suất phản ứng và tính chất xốp của vật liệu có thể lựa chọn công suất phù hợp để tổng hợp vật liệu là ở 1080W. Với điều kiện tổng hợp ở 1080W, để vật liệu thu được có dạng tinh thể kích thước từ 200 nm đến 300 nm, và diện tích bề mặt khá cao đạt tới hơn $1000 m^2/g$.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài “Nghiên cứu chế tạo hệ vật liệu lai ghép trên cơ sở Fe(III) mang chloroquine ứng dụng trong điều trị sốt rét cho bộ đội tác chiến trong điều kiện rừng núi” cấp cơ sở Viện Hóa học - Vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dang F., Enomoto N., Hojo J., Enpuku K., *Sonochemical coating of magnetite nanoparticles with silica*, Ultrason. Sonochem., 2010, **17**(1):193-99
2. Tôn Nữ Cẩm Sương, Mai Xuân Tịnh, Bùi Quang Thành, *Nghiên cứu cải tiến phương pháp đồng kết tủa trong tổng hợp vật liệu nano sắt từ oxide trên cơ sở hỗ trợ của sóng siêu âm*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học - ĐH Huế, 2017, **7**(1):45-52.
3. Nguyễn Đức Vũ Quyên, Đặng Xuân Tín, Hồ Văn Minh Hải, *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu TIO₂/CNTs bằng phương pháp thủy phân kết hợp siêu âm*, Tạp chí Khoa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế ISSN 1859-1612, 2018, **4**(48):58-67
4. Nguyen Thi Hoai Phuong, *Synthesis of MIL-53(Fe) for drug delivery purpose*, Tạp chí Hóa học, August 2018, **56**(4e):230-234.
5. Nguyen Thi Hoai Phuong, Ninh Duc Ha, *Synthesis of MIL-88(Fe) by “green” method for drug delivery purpose*, Tạp chí Xúc tác và hấp phụ Việt Nam, 2018, **7**(4):8-12.
6. Reihaneh Sorourian, Amir Eghbal Khajehrahimi, *Structural characterization and cytotoxic, ACE-inhibitory and antioxidant activities of polysaccharide from Bitter vetch (Vicia ervilia) seeds*, Journal of Food Measurement and Characterization, 2022, **16**:4075-4091
7. Qiang Yan, Minghui Qiu, *Ultrasound assisted synthesis of size-controlled aqueous colloids for the fabrication of nanoporous zirconia membrane*, Frontiers in Chemistry, May 2019, Volume 7 Article 337.
8. Jesse L. C. Rowsell, Omar M. Yaghi, *Metal-organic frameworks: a new class of porous materials*, Microporous and Mesoporous Materials, 2004, **73**:3-14.
9. Shilun Qiu, Guangshan Zhu, *Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties*, Coordination Chemistry Reviews, 2009, **253**:2891-2911.
10. Yang Zhao, Zhongxin Song, Xia Li, Qian Sun, Niancai Cheng, Stephen Lawes, Xueliang Sun, *Metal organic frameworks for energy storage and conversion*, Energy Storage Materials, 2016, **2**:35-62.
11. Meta A. Simon, Erlina Anggraeni, Felycia Edi Soetaredjo, *Hydrothermal synthesize of HF-free MIL-100(Fe) for isoniazid-drug delivery*, Scientific Reports, 2019 **9**:16907

12. Rui Wang, Haijuan Xu, *In-situ growth of iron oxides with MIL-100(Fe) enhances its adsorption for selenite*, Surfaces and Interfaces, November 2022, **34**:102325
13. Witri Lestari, Lila Yunita, *Fabrication of composite materials MIL-100(Fe)/Indonesian activated natural zeolite as enhanced CO₂ capture material*, Chemical Papers, 2021, **75**:3253-3263.

SUMMARY

STUDYING THE EFFECT OF ULTRASONIC POWER ON THE PROPERTIES OF MIL-100 METAL FRAME MATERIALS

The metal-organic framework MIL-100 (Fe) was successfully synthesized using the ultrasonic method under different ultrasonic power. The as-synthesized materials were characterized by XRD, SEM, FT-IR and BET. The results showed that these materials have dimensions of a size range of 200-300 nm with similar morphology and structure. Among all the ultrasonic power studied, the material synthesized at ultrasonic power of 1080 W has the largest surface area of 1080.11 m²/g and reaction efficiency of 72.09%.

Keywords: MIL-100(Fe), ảnh hưởng công suất, siêu âm.

Nhận bài ngày 10 tháng 10 năm 2022

Phản biện xong ngày 09 tháng 11 năm 2022

Hoàn thiện ngày 22 tháng 11 năm 2022

⁽¹⁾ *Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự*

Liên hệ: Nguyễn Thị Phượng

Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

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

Điện thoại: 0989.009.506; Email: nguyenphuongmta95@gmail.com