MỞ ĐẦU

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (Metal-Organic Frameworks, thường được gọi tắt là MOFs) là loại vật liệu lai có cấu trúc tinh thể và đa số có độ xốp lớn; vật liệu này được cấu tạo bằng sự kết hợp giữa các cầu nối hữu cơ với các cluster kim loại. Các cầu nối hữu cơ (linker) là các hợp chất mang ít nhất 2 nhóm chức cùng hoặc khác loại, nhiều nhất là các nhóm carboxylic, imidazole, triazole, hydroxyl,…; trong khi các hợp phần kim loại có thể một hay tổ hợp nhiều nguyên tử kim loại cùng hay khác loại hình thành với vô số kiểu cấu tạo khác nhau. Do đó, việc thiết kế và nghiên cứu các cấu trúc MOFs mới vẫn luôn là một trong những vấn đề được quan tâm, nhằm hướng tới các ứng dụng đa dạng của nó như lưu trữ, phân tách khí, hấp phụ hơi các hợp chất hữu cơ, xúc tác, phát quang, cảm biến, dẫn truyền proton/electron, lưu trữ và phân phối thuốc.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi miêu tả phương pháp tổng hợp các vật liệu MOFs mới từ hai linker mới 4,4'-[1,4-phenylenebis(carbonylimino)]bis(2-hydroxybenzoic acid) (H_4TDA) và 4,4'-[oxalylbis(imino)]bis(2-hydroxybenzoic acid) (H_4ODA). Cả hai linker này đều có cấu tạo đối xứng, độ bền nhiệt và hóa học cao, độ tan phù hợp trong một số dung môi hữu cơ thuận lợi cho việc hình thành vật liệu MOFs. Bên cạnh đó, việc thiết kế hai linker mang 2 cặp nhóm chức salicylic (cặp -COOH và -OH ở vị trí otho với nhau) phù hợp cho việc hình thành vật liệu cùng kiểu hình học topo với MOF-74 khi kết hợp với một số kim loại hóa trị II như Mg, Ni, Co; khi kết hợp với kim loại Zr, chỉ nhóm -COOH đóng vai trò hình thành cấu trúc khung, trong khi nhóm -OH đóng vai trò làm tăng độ phân cực cho linker; ngoài ra, cặp nhóm chức amide trong khung sườn của linker đóng vai trò như các tâm base Lewis có khả năng hấp phụ cũng như tạo phức với các ion kim loại phù hợp.

Sau khi thu được các vật liệu, chúng tôi tiến hành phân tích cấu trúc, cũng như các đặc trưng hóa lý của vật liệu phù hợp với các ứng dụng như chất hấp phụ cho thiết bị chuyển hóa nhiệt, cảm biến khí và lưu trữ khí methane.

ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

- Tổng hợp thành công hai linker hữu cơ mới H_4TDA và H_4ODA bằng phương pháp điều chế đơn giản, hiệu suất cao.
- Tổng hợp thành công mười vật liệu khung hữu cơ kim loại mới, bao gồm hai nhóm vật liệu: nhóm 1 gồm sáu vật liệu được tổng hợp từ hai linker H_4TDA và H_4ODA lần lượt với 3 kim loại Mg, Co, Ni tạo thành 2 chuỗi vật liệu có cùng kiểu cấu trúc topo với vật liệu MOF-74 (đặt tên lần lượt M-VNU-74-I và M-VNU-74-II, M: Mg, Co, Ni), trong đó, vật liệu Mg-VNU-74-II với diện tích bề mặt trên 3000 m^2/g là một trong những vật liệu có độ xốp cao nhất thuộc họ MOF-74; nhóm 2 gồm vật liệu MOF-700 được tổng hợp từ linker H_4ODA và kim loại Zr, ba dẫn xuất MOF-701, MOF-702, MOF-703 được tổng hợp bằng cách tẩm kim loại Cu vào bên trong cấu trúc của vật liệu MOF-700 với các loại muối khác nhau lần lượt là $Cu(NO_3)_2$, $Cu(OAc)_2$, $CuCl_2$.
- Cấu trúc của tất cả vật liệu được xác định bằng phương pháp Rietveld refinnement thông qua sự phù hợp giữa cấu trúc mô hình hóa với dữ liệu PXRD thực nghiệm. Đối với các vật liệu là dẫn xuất của MOF-700, các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại (phổ Raman, EPR, EDXS, EPX, EA) được kết hợp sử dụng nhằm chứng minh sự thành công của phương pháp tẩm kim loại cũng như cấu trúc vật liệu thu được.
- Các vật liệu Mg-VNU-74-II và Co-VNU-74-II thể hiện khả năng hấp phụ methanol vượt trội với lượng hấp phụ theo thể tích (407 và 435 $cm^3\ cm^{-3}$) cao nhất trong các vật liệu rắn đã từng công bố. Trong thí nghiệm mô phỏng chu trình hấp phụ/giải hấp của hệ chuyển hóa nhiệt, vật liệu Mg-VNU-74-II đạt lượng hấp phụ

methanol cao 0.62 g g^{-1} cho mỗi chu trình và không đổi sau 42 chu trình liên tiếp, thời gian giải hấp của mỗi chu trình đặc biệt ngắn (25 phút, so với 120-200 phút đối với các hệ MOF/nước). Đặc biệt, nhiệt độ của quá trình giải hấp là 80 °C (< 100 °C) phù hợp yêu cầu của các thiết bị vận hành bằng năng lượng mặt trời.

- Lần đầu tiên điện cực cảm biến khí được chế tạo từ vật liệu MOF không cần lõi bán dẫn oxide kim loại. Trong đó cảm biến từ Mg-VNU-74-II cho tín hiệu chọn lọc tốt đối với khí NO_2 so với O_2, H_2, H_2S và benzene với nồng độ 50 ppm, ở 200 °C.

- Các vật liệu MOF-701, MOF-702, MOF-703 có khả năng hấp phụ methane cao, với dung tích làm việc lần lượt 211, 200, and 191 cm^3(STP) cm^{-3}, ở 298 K và 5.8-80 bar thuộc tốp các vật liệu lưu trữ methane tốt nhất từng công bố; đồng thời cao hơn vật liệu gốc MOF-700 (137 cm^3(STP) cm^{-3}), chứng tỏ sự thành công của phương pháp tẩm kim loại trong việc cải tiến khả năng lưu trữ khí của vật liệu.

BỐ CỤC CỦA LUẬN ÁN

Luận án gồm tổng cộng 100 trang, trong đó tổng quan 28 trang, thực nghiệm và phương pháp 20 trang, kết quả và biện luận 50 trang, kết luận 2 trang, tài liệu tham khảo 17 trang.

NỘI DUNG TÓM TẮT LUẬN ÁN

1. Tổng quan

1.1 Giới thiệu vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs)

1.2 Một số ứng dụng của vật liệu MOFs

1.2.1 Vật liệu MOFs ứng dụng trong thiết bị chuyển hóa nhiệt ADHPs

1.2.2 Vật liệu MOFs ứng dụng chế tạo cảm biến khí

1.2.3 Vật liệu MOFs ứng dụng cho việc lưu trữ khí methane

1.1 Giới thiệu về vật liệu MOFs

2. Thực nghiệm

2.1 Hóa chất và các phương pháp phân tích sử dụng trong luận án

2.2 Tổng hợp các linker hữu cơ mang nhóm chức amide H_4TDA và H_4ODA

2.3 Tổng hợp chuỗi vật liệu M-VNU-74-I và M-VNU-74-II

2.4 Tổng hợp vật liệu MOF-700 và các dẫn xuất tẩm kim loại của nó MOF-701, MOF-702, MOF-703

2.5 Phân tích cấu trúc các vật liệu MOFs

2.6 Phân tích khả năng hấp phụ khí của vật liệu, độ xốp, khả năng hấp phụ hơi methanol, tính cảm biến khí, khả năng hấp phụ methane ở áp suất cao.

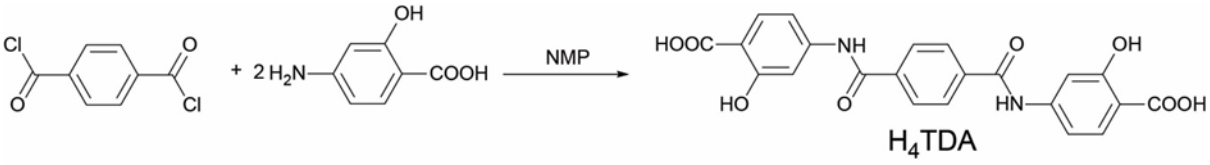
3. Kết quả và biện luận

3.1 Mục tiêu

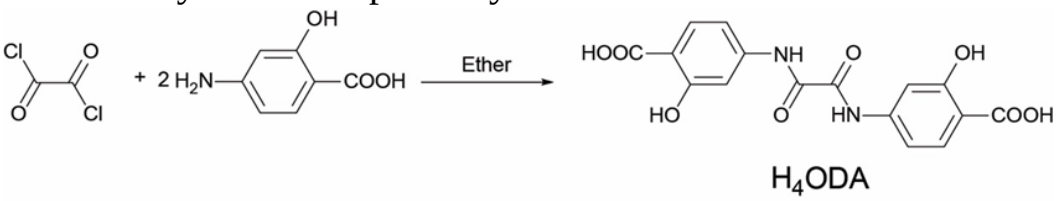
3.2 Đặc điểm cấu trúc các vật liệu MOF được tổng hợp từ hai amide linker mới

3.2.2 Đặc điểm cấu trúc các linkers

Hai linker 4,4'-[1,4-phenylenebis(carbonylimino)]bis(2-hydroxybenzoic acid) (H_4TDA) và 4,4'-[oxalylbis(imino)]bis(2-hydroxybenzoic acid) (H_4ODA); 2) được tổng hợp với hiệu suất cao với 92% và 71% lần lượt cho H_4TDA và H_4ODA (Theo sơ đồ 3.1, 3.2). Cấu tạo của mỗi hợp chất được xác định bởi các phương pháp NMR, HRMS (ESI) và FT-IR (Bảng 3.1, 3.2).



Sơ đồ 3.1. Tổng hợp linker H_4TDA bằng phản ứng *N*-acyl hóa acid 4-aminosalicylic bởi terephthaloyl chloride



Sơ đồ 3.2. Tổng hợp linker H_4ODA bằng phản ứng *N*-acyl hóa acid 4-aminosalicylic bởi oxalyl chloride

Bảng 3.1 Phân tích đặc điểm cấu trúc linker H_4TDA

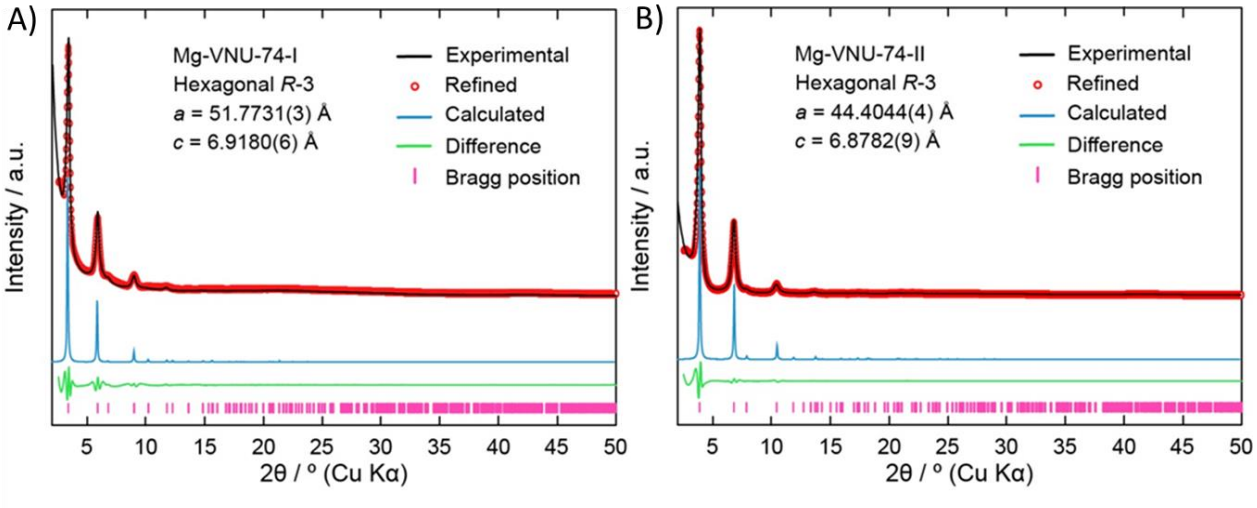
Phổ	Kết quả
^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6, 25 °C)	δ = 11.36 (s, 2H), 10.61 (s, 2H), 8.08 (s, 4H), 7.77 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 2 Hz, 2H), 7.34 ppm (dd, J = 8.5, 2 Hz, 2H).
^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-d_6, 25 °C)	δ = 171.5, 165.2, 161.9, 145.3, 137.3, 130.9, 127.9, 111.2, 108.2, 107.1 ppm.
HR-ESI-MS ([M-H]$^-$)	Calculated for $C_{16}H_{12}O_8N_2$: m/z = 436.0823. Found m/z = 435.0828.
FT-IR (KBr, 4000-400 cm^{-1})	3429 (br), 3100 (br), 1667 (s), 1637 (s), 1617 (s), 1593 (s), 1529 (s), 1455 (s), 1384 (m), 1308 (s), 1273 (m), 1241 (s), 1179 (w), 1165 (m), 1130 (w), 1112 (w), 1019 (w), 983 (w), 882 (w), 865 (w), 780 (w), 759 (w), 720 (w), 677 (w)

Bảng 3.2 Phân tích đặc điểm cấu trúc linker H_4ODA

Spectrum	Result
^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6, 25 °C)	δ = 11.36 (s, 2H), 11.06 (s, 2H), 7.76 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.57 (d, J = 2 Hz, 2H), and 7.42 ppm (dd, J = 8.5, 2 Hz, 2H)
^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-d_6, 25 °C)	δ = 171.5, 161.7, 158.8, 143.8, 130.9, 111.5, 109.0, 107.6 ppm
HR-ESI-MS ([M-H]$^-$)	Calculated for $C_{16}H_{12}O_8N_2$: m/z = 360.0515. Found m/z = 359.0510.
FT-IR (KBr, 4000-400 cm^{-1})	3432 (br), 3103 (br), 1699 (s), 1648 (s), 1620 (s), 1586 (s), 1517 (s), 1452 (s), 1386 (w), 1301 (m), 1246 (s), 1204 (m), 1172 (m), 1098 (w), 981 (w), 875 (w), 784 (w), 733 (w), and 693 (w)

3.2.2 Đặc điểm cấu trúc các vật liệu thuộc chuỗi M-VNU-74

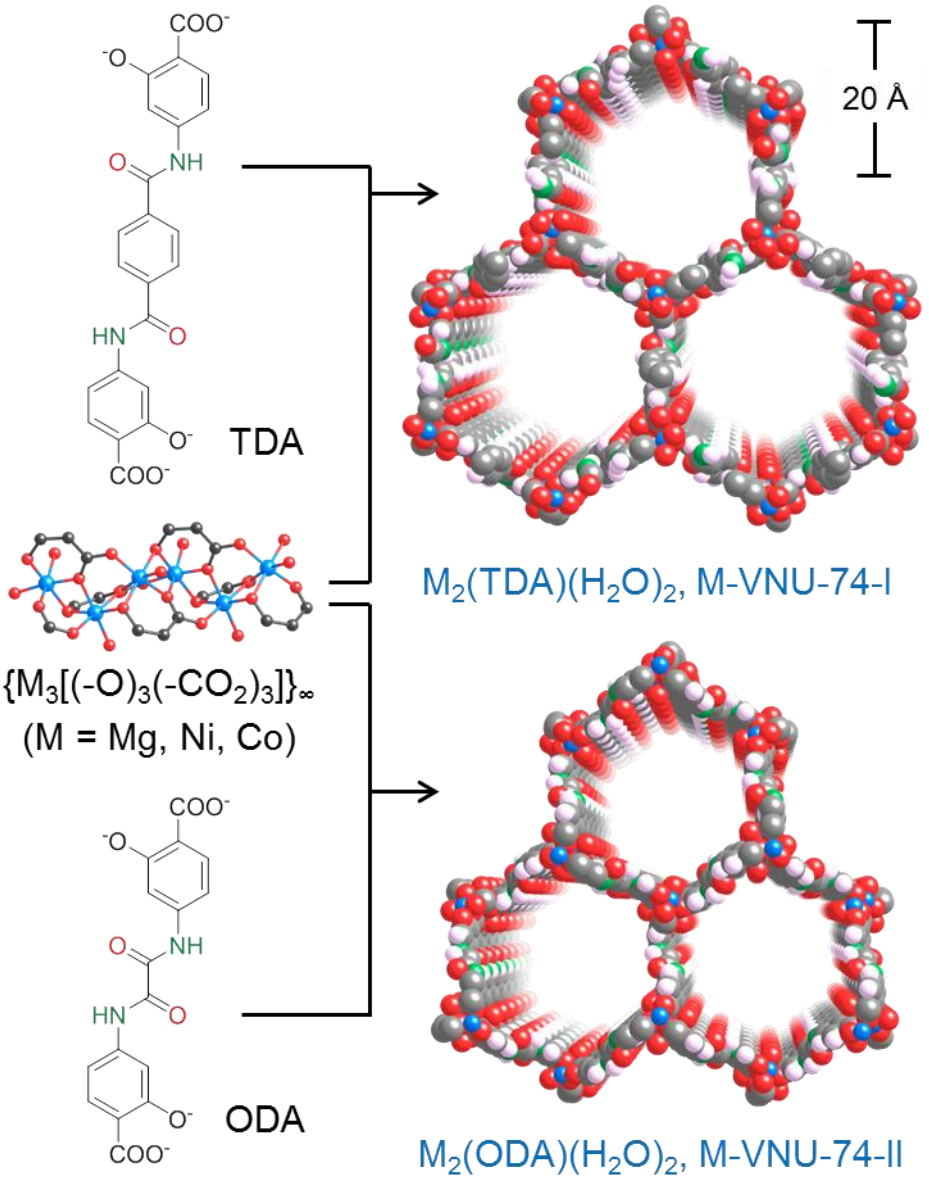
Hai chuỗi vật liệu M-VNU-74-I và -II (M: Mg, Ni, Co) được tổng hợp từ lần lượt hai linker H_4TDA, H_4ODA kết hợp với kim loại Mg, Ni, Co có dạng tinh thể hình kim. Cấu trúc vật liệu được xác định thông qua phương pháp Rietveld refinement từ cấu trúc mô phỏng và dữ liệu PXRD thực nghiệm (Hình 3.4).



Hình 3.4 Phân tích giản đồ PXRD của Mg-VNU-74-I (A), và Mg-VNU-74-II (B)

Theo đó, cả sáu vật liệu này đều có cấu trúc tương tự với MOF-74 về dạng hình học topo, thuộc kiểu mạng **etb**; dạng ống lục giác với đường kính lần lượt là

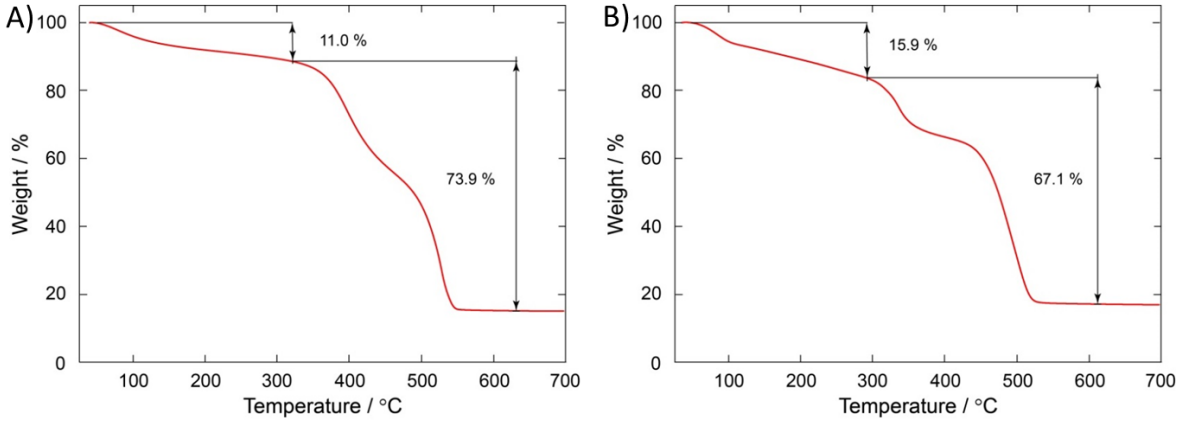
26.4/22.5, 27.3/23.6, và 27.4/23.2 Å đối với Mg-VNU-74-I/-II, Ni-VNU-74-I/-II, và Co-VNU-74-I/-II (Hình 3.5).



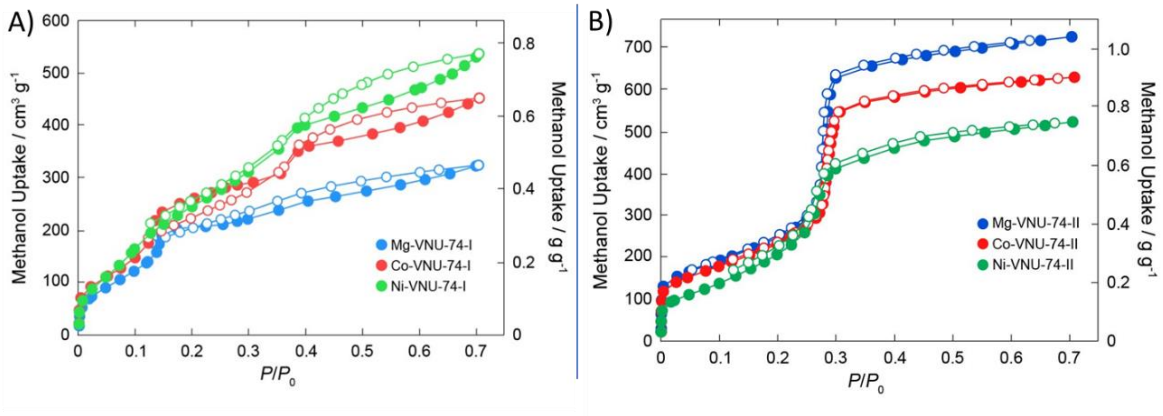
Hình 3.5 Cấu trúc tinh thể vật liệu M-VNU-74-I và -II với cluster kim loại dạng chuỗi $M_3[(-O)_3(-CO_2)_3]_\infty$ (where M = Mg, Ni, or Co) kết hợp với các linker TDA^{4-} và ODA^{4-} tương ứng, với nguyên tử kim loại (xanh lam), C (xám), O (đỏ), N (xanh lục), H (hồng)

Độ bền nhiệt của các vật liệu tương đối cao, trên 300 °C (Hình 3.6). Cả 6 vật liệu đều có độ xốp lớn (> 1800 $m^2\ g^{-1}$) trong đó, vật liệu Mg-VNU-74-II có diện

tích bề mặt lên đến 3030 m^2 g^{-1}, là một trong những vật liệu có độ xốp cao nhất trong họ MOF-74. Khả năng hấp phụ khí methane và CO_2 cũng được thăm dò đối với hai vật liệu Mg-VNU-74-II và Co-VNU-74-II. Trong khi các vật liệu M-VNU-74-I có độ hấp phụ methanol thấp, cũng như độ bền kém trong môi trường hơi methanol, thì các vật liệu M-VNU-74-II thể hiện khả năng hấp phụ methanol rất cao (Hình 3.10). Trong đó hai vật liệu Mg-VNU-74-II và Co-VNU-74-II có độ hấp phụ methanol hiệu dụng cao nhất trong các vật liệu rắn từng công bố cả về thể tích lẫn khối lượng (Bảng 3.2). Do đó, các vật liệu này rất có tiềm năng sử dụng như chất rắn hấp phụ cho thiết bị chuyển hóa nhiệt theo cơ chế hấp phụ sử dụng dung môi methanol.



Hình 3.6 Đường phân tích nhiệt của Mg-VNU-74-I (A) và -II (B)



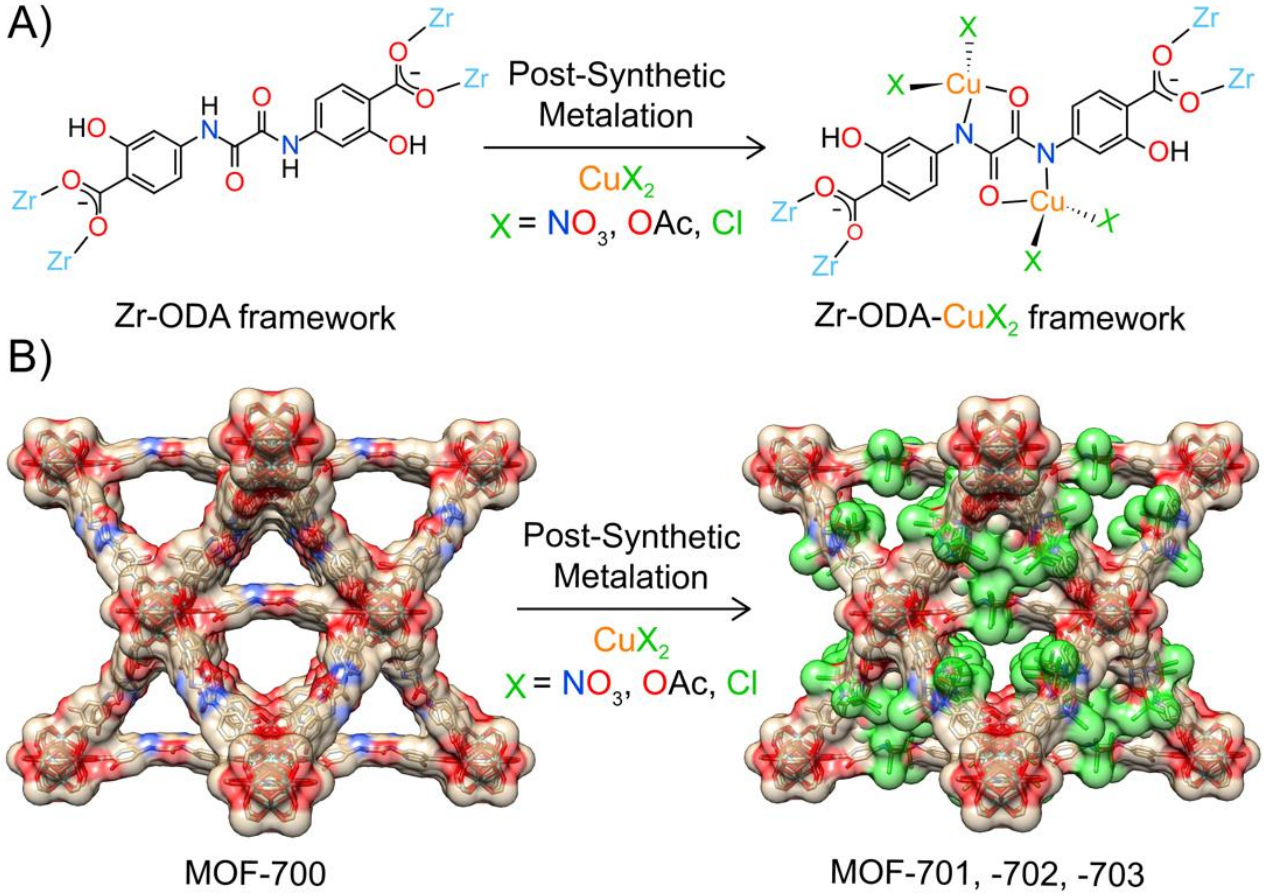
Hình 3.9 Đường đẳng nhiệt hấp phụ hơi methanol ở 25 °C của M-VNU74-I (A) và M-VNU-74-II (B)

Bảng 3.4 Đặc điểm cấu trúc, độ xốp và khả năng hấp phụ methanol của một số MOFs

Material	**A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)[a]**	**Crystal Density ($g\ cm^{-3}$)[b]**	**Pore Diameter (Å)[c]**	**Pore Volume ($cm^3\ g^{-1}$)[d]**	**Maximum Capacity (q_{max}; $g\ g^{-1}$)[e]**	**Maximum Capacity (q_{max}; $cm^3\ cm^{-3}$)[e]**	**Deliverable Amount ($cm^3\ cm^{-3}$)[f]**
Mg-VNU-74-I	2410	0.48	26.4	1.42	0.46	155	48
Ni-VNU-74-I	1820	0.59	27.3	0.84	0.77	316	87
Co-VNU-74-I	2110	0.57	27.6	1.10	0.65	257	82
Mg-VNU-74-II	3030	0.56	22.5	1.68	1.04	407	243
Ni-VNU-74-II	2180	0.70	23.6	1.08	0.75	367	196
Co-VNU-74-II	2480	0.69	23.2	1.27	0.90	435	256
MIL-101(Cr)	4230	0.48	29, 34	1.40	1.15	386	151
MIL-100(Cr)	1900	0.71	25, 29	0.85	0.67	333	159
UiO-67	2500	0.71	12, 23	0.93	0.34	169	208
ZIF-8	1580	0.92	11.6	0.48	0.37	238	187

[a]Tính theo phuong pháp BET**.** [b]Tính từ cấu trúc tinh thể. [c]Đường kính chéo. [d]Tính từ đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 ở 77 K. [e]Xác định tại áp suất hơi bão hòa MeOH ở 298 K. [f]Tính bằng hiệu độ hấp phụ methanol ở áp suất tương đối của quá trình hấp phụ (P/P_0 = 0.3) và quá trình giải hấp (P/P_0 = 0.1).

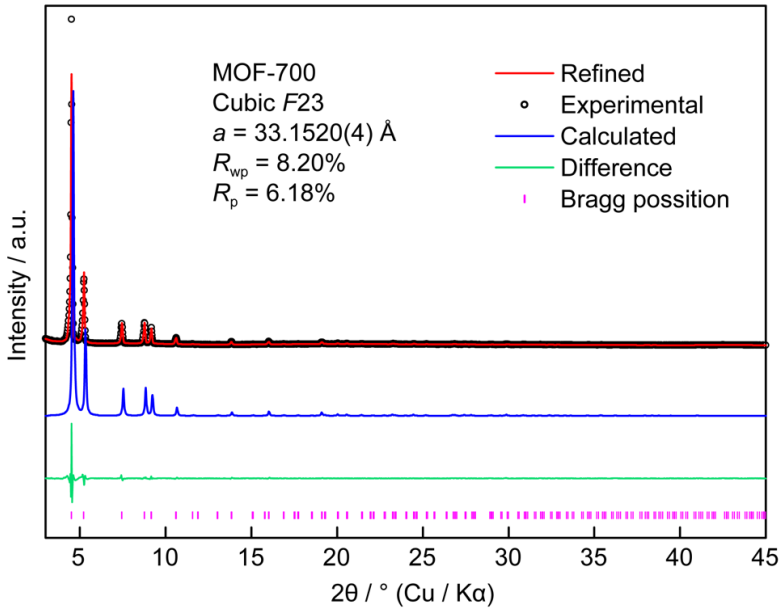
3.2.3 Đặc điểm cấu trúc vật liệu MOF-700 và các dẫn xuất tấm kim loại của nó



Hình 3.10 (A) Sơ đồ tổng hợp các dẫn xuất MOF-700 bằng phương pháp tạo phức giữa linker ODA trong cấu trúc MOF-700 với ion kim loại Cu. (B) Sự tạo phức với các muối Cu(II) khác nhau (CuX_2; X = NO_3, OAc, hoặc Cl) tạo ra 3 vật liệu khác nhau tương ứng: MOF-701, -702, và -703; nguyên tử Zr (xanh lam), C (xám), O (đỏ), N (xanh lục đậm), Cu (cam), X (xanh lục)

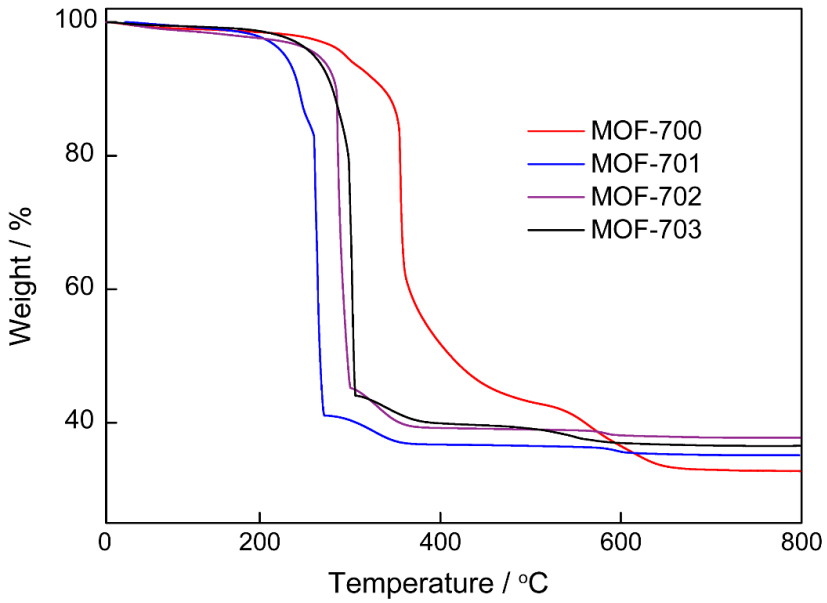
Vật liệu MOF-700 được tạo thành từ việc kết hợp linker H_4ODA với kim loại Zr (Hình 3.10). Cấu trúc vật liệu cũng được xác định bằng phương pháp Rietveld refinement giữa cấu trúc mô phỏng và dữ liệu PXRD thực nghiệm (Hình 3.12). Vật liệu có cấu trúc lập phương với kiểu mạng **fcu** theo hình học topo. Các vật liệu MOF-701, MOF-702, MOF-703 có cấu trúc tương tự, với các ion Cu^{2+} tạo phức với các nhóm amide của các linker bên trong cấu trúc. Sự tạo phức của ion đồng

bên trong cấu trúc vật liệu được xác định thông qua phổ Raman, EPR, XPS, EMXS và EA.



Hình 3.12 Phân tích giảng đồ PXRD của vật liệu MOF-700

Cả 4 vật liệu đều có độ bền nhiệt cao (trên 250 °C) (Hình 3.15); độ xốp lớn (diện tích bề mặt theo BET > 2000 m^2 g^{-1}). Khả năng hấp phụ khí methane của các vật liệu ở áp suất thấp cho thấy việc tạo phức với kim loại bên trong lỗ xốp làm giảm một phần lượng hấp phụ, tuy nhiên đồng thời làm tăng năng lượng hấp phụ bề mặt của vật liệu đối với khí methane (Bảng 3.6). Mặt khác kích thước lỗ xốp quá lớn không phải là một đặc tính có lợi cho việc lưu trữ khí methane ở áp suất cao. Do đó, các dẫn xuất của MOF-700 đều có triển vọng dùng trong ứng dụng lưu trữ khí methane.



Hình 3.15 Đường phân tích nhiệt các vật liệu họ MOF-700

Bảng 3.6 Độ xốp, kích thước lỗ xốp và khả năng hấp phụ khí methane ở áp suất thấp của vật liệu MOF-700 và các dẫn xuất

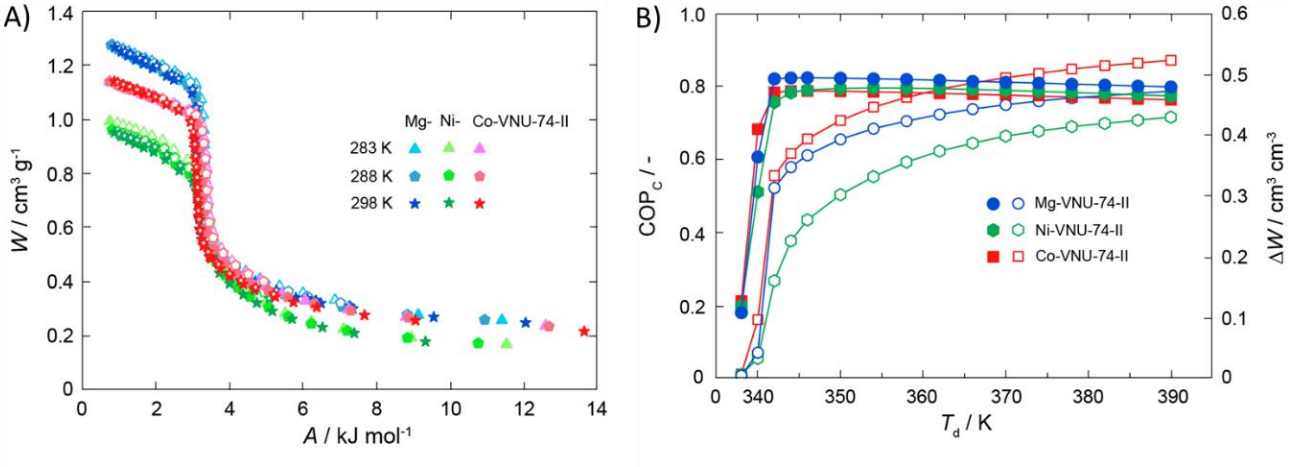
	Surface area (m^2 g^{-1})						
MOF	BET	Langmuir	D^a (Å)	$V_p{}^b$ (cm^3 g^{-1})	$d_{pycno}{}^c$ (g cm^{-3})	CH_4 uptake^d (cm^3 g^{-1})	Q_{st} (kJ mol^{-1})
MOF-700	2900	3150	23.0	1.13	0.59	10.3	13.4
MOF-701	2350	2700	16.5	0.97	0.94	7.2	14.7
MOF-702	1950	2300	17.0	0.82	1.09	7.1	18.6
MOF-703	2300	2800	18.0	0.92	0.88	8.1	14.2

4. Một số ứng dụng của các vật liệu MOF được tổng hợp từ hai linker amide

4.1 Nghiên cứu khả năng hấp phụ methanol của chuỗi vật liệu M-VNU-74 ứng dụng cho hệ chuyển hóa nhiệt cơ chế hấp phụ

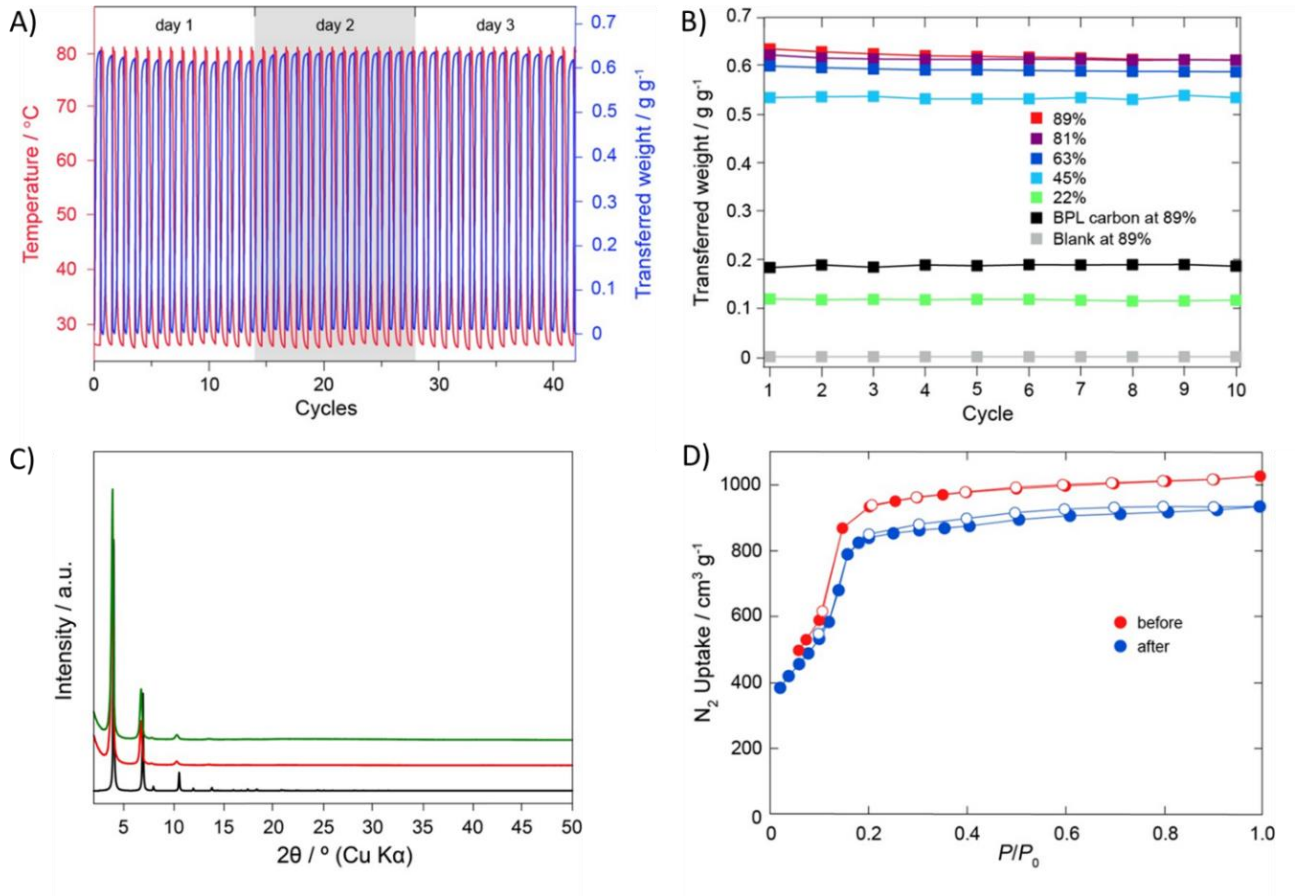
Đánh giá nhiệt động cho các cặp rắn-lỏng làm việc M-VNU-74/methanol, thông qua thế hấp phụ Polanyi, đường cong đặc thù của từng vật liệu được xây dựng ở các nhiệt độ khác nhau. Qua đó, thể tích làm việc (ΔW) và hệ số hiệu dụng (COP_C) của hệ chuyển hóa được tính toán ứng với qui trình của hệ làm mát (Hình 4.2). Với giá trị ΔW 0.41, 0.33, 0.45 cm^3 cm^{-3} lần lượt cho Mg-, Ni-, Co-VNU-74-

II, khả năng hấp phụ methanol của các MOF này có thể so sánh với các vật liệu thương mại như carbon hoạt tính (G32-H), trong khi đó hệ số hiệu dụng (COP_C) của Mg-, Ni-, Co-VNU-74-II/methanol lần lượt đạt 0.82, 0.80 và 0.79 cao hơn nhiều so với G32-H/methanol (0.6) và AGSOA/nước (0.7) ở cùng nhiệt độ giải hấp T_d = 80 °C.



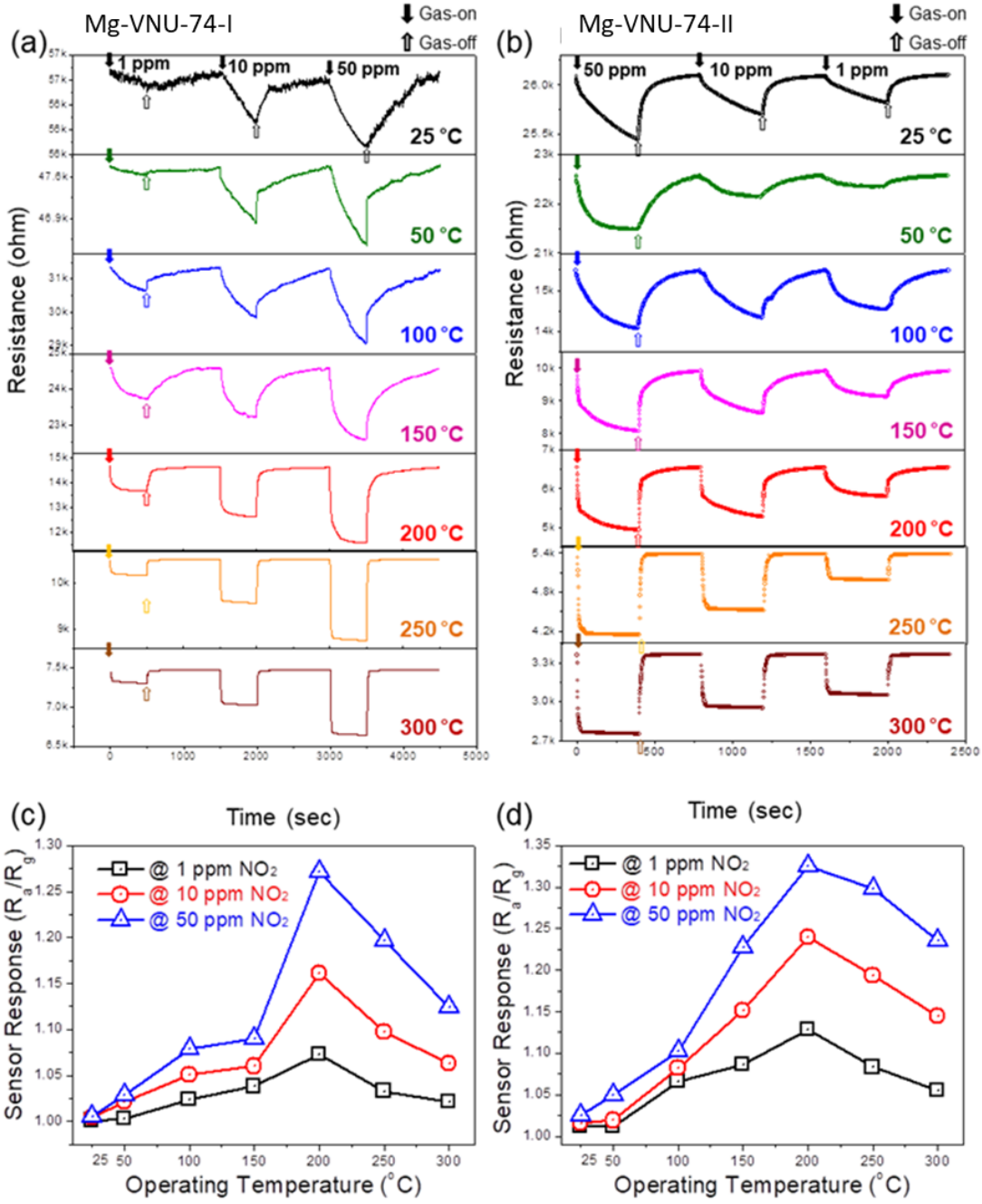
Hình 4.2 (A) Đường cong đặc thù của chuỗi M-VNU-74-II ở các nhiệt độ khác nhau. (B) The COP_C (ký hiệu hở) và thể tích làm việc (ΔW, ký hiệu kín) của M-VNU-74-II cho ứng dụng làm mát (T_{ev} = 283 K, T_{con} = 303 K)

Vật liệu có các thông số hấp phụ methanol cao, Mg-VNU-74-II được lựa chọn để khảo sát khả năng luân chuyển methanol cho mỗi chu trình hấp phụ/giải hấp (Hình 4.4A). Kết quả, mỗi gam vật liệu có khả năng luân chuyển 0.62 g methanol/chu trình, liên tục không đổi trong 42 chu trình. Nhiệt độ giải hấp thấp hơn 100 °C (80 °C), thời gian hoạt hóa thấp (25 phút); độ xốp và độ tinh thể hóa của vật liệu gần như được bảo toàn sau toàn bộ các chu trình (Hình 4.4C, D). Điều này chứng tỏ vật liệu Mg-VNU-74-II rất tiềm năng trong việc ứng dụng cho thiết bị chuyển hóa nhiệt vận hành bằng năng lượng mặt trời.



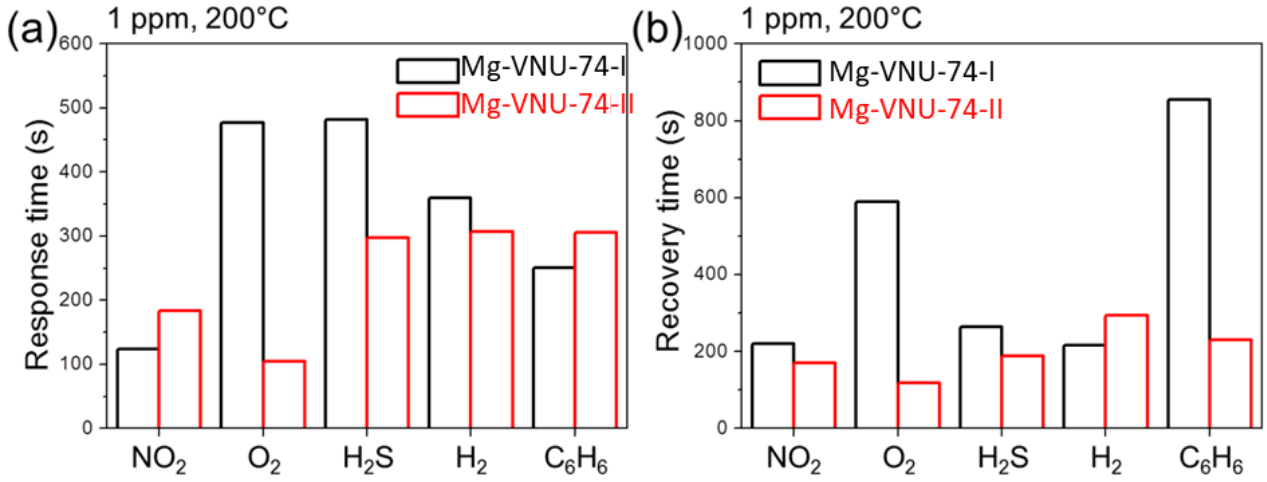
Hình 4.4 Khối lượng methanol luân chuyển bởi Mg-VNU-74-II theo thời gian và nhiệt độ(A). Khối lượng methanol luân chuyển của Mg-VNU-74-II ở các hàm lượng hơi methanol khác nhau, của BPL carbon và thí nghiệm trắng ở 89% hơi methanol được dùng đề so sánh (B) trong 10 chu trình đầu. Giản đồ nhiễu xạ tia X (C), đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2, ở 77 K (D), được đo trước và sau 42 chu trình để kiểm tra độ bền của vật liệu

4.2 Tính cảm biến khí của vật liệu Mg-VNU-74-I và Mg-VNU-74-II triển vọng cho ứng dụng chế tạo cảm biến chọn lọc khí NO_2



Hình 4.7 Đường động học trở kháng của (a) Mg-VNU-74-I và (b) Mg-VNU-74-II cảm biến khí với nồng độ 1, 10, and 50 ppm của khí NO_2, O_2, H_2S, H_2, và C_6H_6 ở 200 °C. Độ đáp ứng (sensor response) đối với các khí khác nhau ở 300 °C của (c) Mg-VNU-74-I và (d) Mg-VNU-74-II

Khả năng cảm biến khí của cả hai vật liệu cho phản ứng cao nhất ở 200 °C, đồng thời cả hai đều thể hiện khả năng cảm biến chọn lọc cao đối với khi NO_2 bên cạnh các khí oxi hóa-khử khác như O_2, H_2, H_2S, benzene (Hình 4.8). Trong đó, vật liệu Mg-VNU-74-II thể hiện khả năng cảm biến tốt hơn với độ đáp ứng (sensor response) cao hơn và thời gian phục hồi (recovery time) ngắn hơn so với Mg-VNU-74-I (Hình 4.10).



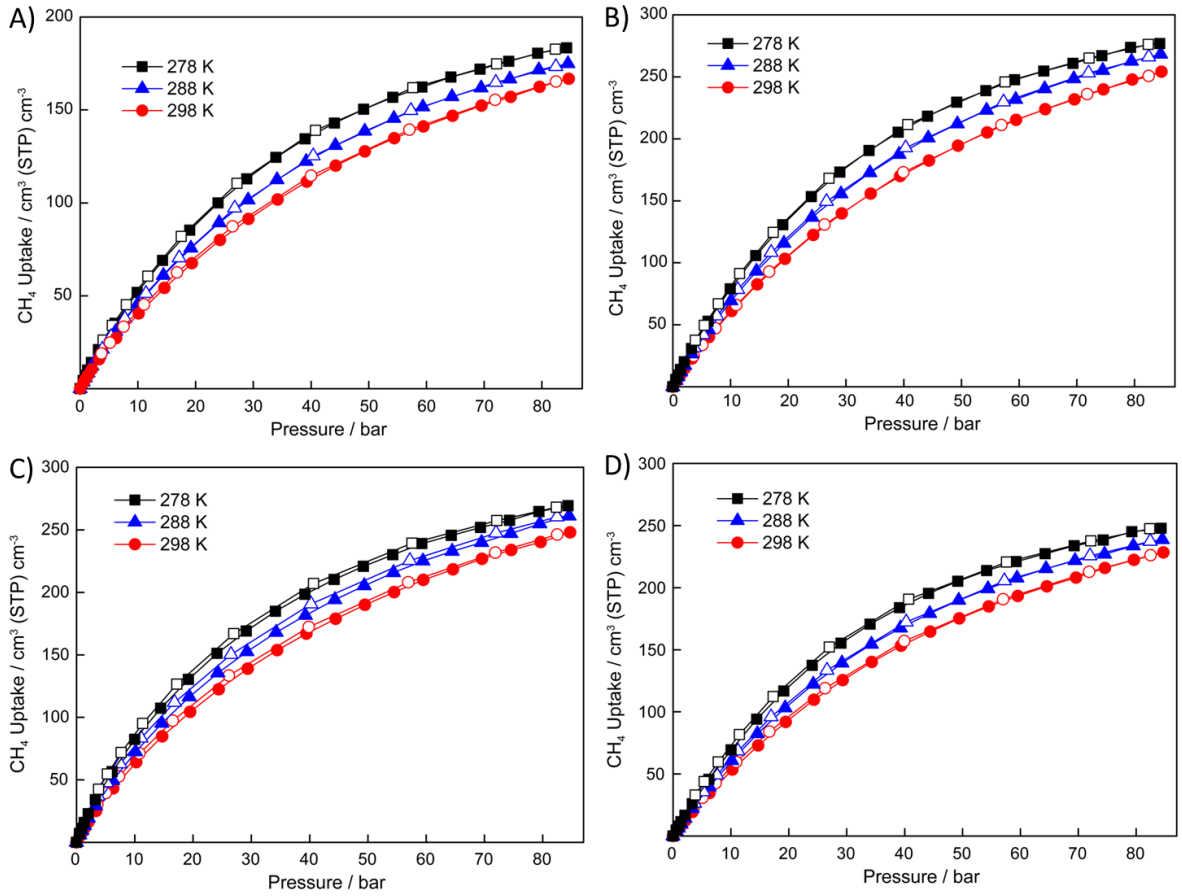
Hình 4.10 Thời gian đáp ứng (a), và phục hồi (b) của vật liệu Mg-VNU-74-I và Mg-VNU-74-II

Cơ chế cảm biến của cả hai vật liệu đều theo kiểu bán dẫn loại p, điều này được lý giải thông qua đường động học trở kháng của cảm biến đối với từng loại khí khác nhau. Trong đó, đối với khí có tính oxi hóa (NO_2, O_2), electron trên bề mặt điện cực của cảm biến sẽ bị lấy đi, làm tăng mật độ lỗ trống dẫn tới điện trở của điện cực giảm. Ngược lại, khi tiếp xúc với khí khử (H_2, H_2S, benzene), electron sẽ được điền thêm vào làm giảm mật độ lỗ trống của bề mặt điện cực dẫn tới điện trở tăng (Hình 4.8 a, b).

4.3 Khả năng lưu trữ khí methane cao của các vật liệu dẫn xuất của MOF-700

Các vật liệu MOF-701, MOF-702, MOF-703 có khả năng hấp phụ methane cao, với dung tích làm việc lần lượt 211, 200, and 191 cm^3(STP) cm^{-3}, ở 298 K và

5.8-80 bar, cao hơn vật liệu gốc MOF-700 (137 cm^3(STP) cm^{-3}, chứng tỏ sự thành công của phương pháp tẩm kim loại trong việc cải tiến khả năng lưu trữ khí của vật liệu (Hình 4.12). Đây đồng thời cũng là một trong những vật liệu lưu trữ khí methane tốt nhất từng công bố (Bảng 4.1).



Hình 4.12 Đường đẳng nhiệt hấp phụ tổng CH4 của các vật liệu MOF-700 (A), -701 (B), -702 (C), -703 (D) đo tương ứng ở 278, 288 và 298 K

Bảng 4.1 So sánh khả năng lưu trữ khí methane giữa các MOFs ở 298K và 35-80 bar

MOF	Total Uptake at 35 bar [cm^3(STP) cm^{-3}]	Total Uptake at 80 bar [cm^3(STP) cm^{-3}]	Working Capacity at 35 bar [cm^3(STP) cm^{-3}]	Working Capacity at 80 bar [cm^3(STP) cm^{-3}]
MOF-700	103	163	77[a]	137[a]
MOF-701	158	248	120[a]	211[a]
MOF-702	155	241	115[a]	200[a]
MOF-703	142	223	110[a]	191[a]
LIFM-82	196	271	143	218
LIFM-83	192	265	140	213
MOF-905	145	228	120	203
HKUST-1	225	271	153	200
Co(bdp)	161	203[b]	155	197[b]
UTSA-76a	211	257[b]	151	197[b]
UTSA-110a	175	240[b]	125	190[b]
MOF-177	122	205	102	188
ST-2	112	200	99	187

[a]Tính ở 5.8-35 và 5.8-80 bar. [b]Số liệu được đo ở 298 K và 65 bar.

KẾT LUẬN

1) Tổng hợp thành công hai linker hữu cơ mới H_4TDA và H_4ODA bằng phương pháp điều chế đơn giản, hiệu suất cao.

2) Tổng hợp thành công mười vật liệu khung hữu cơ kim loại mới, bao gồm hai nhóm vật liệu: nhóm 1 gồm sáu vật liệu có cùng kiểu cấu trúc topo với vật liệu MOF-74 (đặt tên lần lượt M-VNU-74-I và M-VNU-74-II, M: Mg, Co, Ni), trong đó, vật liệu Mg-VNU-74-II với diện tích bề mặt trên 3000 m^2/g là một trong những vật liệu có độ xốp cao nhất thuộc họ MOF-74; nhóm 2 gồm bốn vật liệu MOF-700, MOF-701, MOF-702, MOF-703. Cấu trúc của tất cả vật liệu được xác định bằng phương pháp Rietveld refinnement thông qua sự phù hợp giữa cấu trúc mô hình hóa với dữ liệu PXRD thực nghiệm.

3) Vật liệu Mg-VNU-74-II đạt lượng hấp phụ methanol 0.62 g g^{-1} cho mỗi chu trình (duy trì sau 42 chu trình, thời gian giải hấp 25 phút/chu trình), nhiệt độ của quá trình giải hấp là 80 °C (< 100 °C) phù hợp yêu cầu kỹ thuật của việc chế tạo thiết bị vận hành bằng năng lượng mặt trời.

4) Lần đầu tiên điện cực cảm biến khí được chế tạo từ vật liệu MOF không cần lõi bán dẫn oxide kim loại. Trong đó cảm biến từ Mg-VNU-74-II cho tín hiệu chọn lọc tốt đối với khí NO_2 so với O_2, H_2, H_2S và benzene với nồng độ 50 ppm, ở 200 °C.

5) Các vật liệu MOF-701, MOF-702, MOF-703 có khả năng hấp phụ methane cao, với dung tích làm việc lần lượt 211, 200, and 191 cm^3(STP) cm^{-3}, ở 298 K and 5.8-80 bar là những vật liệu lưu trữ khí methane tốt nhất từng công bố.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

1. **Binh T. Nguyen**, Ha L. Nguyen, Tranh C. Nguyen, Kyle E. Cordova, and Hiroyasu Furukawa. High Methanol Uptake Capacity in Two New Series of Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Adsorption-Driven Heat Pump Applications, *Chemistry of Materials*, **2016**, 28, 6243-6249. (IF = 10.159)

2. J.- H. Lee*, **T.- B. Nguyen***, D.- K. Nguyen, J.- H. Kim, J.- Y. Kim, B. T. Phan, and S. S. Kim. Gas Sensing Properties of Mg-Incorporated Metal-Organic Frameworks, *Sensors*, **2019**, 19, 3323, (*co-first authors) (IF = 3.031)

3. L. T. M. Hoang, L. H. Ngo, H. L. Nguyen, C. K. Nguyen, **B. T. Nguyen**, Q. T. Ton, H. K. D. Nguyen, K. E. Cordova, T. Truong. Azobenzene-Containing Metal-Organic Framework as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Direct Amidation of Benzoic Acids: Synthesis of Bioactive Compounds, *Chemical Communications*, **2015**, 51, 17132-17135. (IF = 6.164)

4. Nguyen Duy Khoi, **Nguyen Thanh Binh** and Phan Thi Hoang Oanh Synthesis and Exploration of Catalytic Activity of Fe-MIL-101 Material in Friedel-Crafts Benzoylation Reaction. *Journal of Science* - Ho Chi Minh City University of Education, **2017**, 14, 55-65. (ISSN: 1859-3100)

5. **Binh T. Nguyen,** Integrated Amide Functionalities within an IRMOF-74 Series for CO_2 Capture. Conference: *Chemicals and Advanced Materials for the Environment –CMAE* **2015**, 4^{th} Celebration for French-Vietnamese scientific relationships, Hanoi Capital. (Oral).