

Nghiên cứu tổng hợp Ni-Doped MIL-53(Fe) và khả năng hấp phụ Rhodamine B trong môi trường nước

Bạch Long Giang, Nguyễn Hữu Vinh, Nguyễn Duy Trình*

Viện Kỹ thuật công nghệ cao NTT, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

Ngày nhận bài 21/8/2017; ngày chuyển phản biện 23/8/2017; ngày nhận phản biện 20/9/2017; ngày chấp nhận đăng 2/10/2017

Tóm tắt:

MIL-53(Fe) (Material of Institute Lavoisier) và Ni biến tính MIL-53(Fe) được tổng hợp thành công bằng phương pháp dung nhiệt ở 150°C trong 3 ngày. Cấu trúc vật liệu được đánh giá bằng các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 (BET). Kết quả phân tích XRD cho thấy tinh thể MIL-53(Fe) được hình thành ở cả hai mẫu biến tính và không biến tính. Kết quả phân tích SEM chỉ ra rằng, tinh thể mẫu MIL-53(Fe) biến tính và không biến tính với Ni có cấu trúc không đồng nhất với sự có mặt cả các tinh thể hình lục lăng có kích thước lớn và các tinh thể hình bát diện kích thước nhỏ, tuy nhiên mẫu MIL-53(Fe) biến tính có thêm các khe nứt trên bề mặt. Mẫu Ni biến tính MIL-53(Fe) có diện tích bề mặt rộng là 274 m²/g, thể tích lỗ xốp là 271.10⁻³ cm³/g và đường kính mao quản trung bình là 13 nm. Mẫu biến tính có khả năng hấp phụ Rhodamine B (RhB) lớn hơn so với mẫu không biến tính do diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn hơn.

Từ khóa: Khả năng hấp phụ, MIL-53(Fe), Ni biến tính MIL-53(Fe), Rhodamine B.

Chỉ số phân loại: 1.4

Mở đầu

Vật liệu tinh thể vi mao quản khung hữu cơ kim loại (MOFs) được hình thành do quá trình tự sắp xếp và liên kết giữa các cầu nối hữu cơ (linkers) với các ion kim loại hoặc các cụm tiểu phân kim loại (metal clusters) [1-3]. Trong vật liệu MOFs, các nút kim loại (Cr, Cu, Zn, Al, Ti, V, Fe) và các cầu nối hữu cơ (H₂BDC) tạo thành một hệ thống khung mạng không gian ba chiều, liên kết với hầu như toàn bộ các nguyên tử trên bề mặt bên trong, do đó đã tạo nên diện tích bề mặt và thể tích mao quản rất lớn. Trong khoảng 10 năm trở lại đây, MOFs được xem như là một lớp vật liệu rắn mao quản thế hệ mới bởi vì có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong các quá trình hấp phụ chọn lọc, phân tách các hỗn hợp khí (CO/CO₂), tàng trữ khí CO₂ để giảm thiểu tác động hiệu ứng nhà kính, tàng trữ H₂ trong chế tạo nhiên liệu sạch và pin nhiên liệu, làm vật liệu nhả chậm và dẫn truyền thuốc trong chế tạo được phẩm và điều trị y học, đặc biệt là làm chất xúc tác chọn lọc theo kích thước và cấu hình lập thể trong các phản ứng hữu cơ [4-6].

Một trong những vật liệu MOFs đã được các nhà khoa học ở Versailles (Pháp) tìm ra và được đặt tên là MIL-53(Fe). MIL-53(Fe) được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu Fe³⁺ là muối FeCl₃.6H₂O kết hợp với axit terephthalic trong môi trường dung môi là N,N-dimethylformamide (DMF) với tỷ lệ 1:1:280 và được kết tinh ở 150°C trong 15 giờ [7]. Sau khi kết tinh dung nhiệt thu được tinh thể màu nâu vàng có công thức Fe³(OH).[O₂C-C₆H₄-CO₂].nH₂O. Đặc tính đặc biệt của MIL-53(Fe) là khi tiếp xúc với không khí ẩm, các lỗ mao quản hấp phụ ngay lập tức các phân tử nước, do đó

cấu trúc của chúng bị thu nhỏ lại xung quanh các phân tử nước và kích thước phân tử của nó giảm đáng kể (gần 39%). Ngược lại, khi đun nóng để loại hết các phân tử nước, cấu trúc của chúng có thể khôi phục lại như ban đầu. Ta có thể hình dung đặc tính “hít thở” của vật liệu này là do chúng có thể co giãn để cố định và giải phóng các phân tử nước giống như sự hít thở không khí của lá phổi [8, 9]. Đây cũng là trở ngại lớn khi sử dụng MIL-53(Fe) làm vật liệu hấp phụ vì bề mặt riêng của MIL-53 nhỏ hơn rất nhiều so với các vật liệu họ MOFs khác.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp MIL-53(Fe) và Ni biến tính MIL-53(Fe) bằng phương pháp thủy nhiệt và nghiên cứu khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu này. Các mẫu tổng hợp được đánh giá bằng các phương pháp XRD, SEM và BET.

Thực nghiệm

MIL-53(Fe) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, theo công bố của Férey và cs [7]. Cụ thể, một hỗn hợp của FeCl₃.6H₂O, axit terephthalic (TPA) và DMF với tỷ lệ mol là 1:1:280 được cho vào trong ống teflon kín đặt trong autoclave bằng thép không gỉ, quá trình thủy nhiệt được tiến hành ở 150°C trong 3 ngày. Sau đó, hỗn hợp sau thủy nhiệt được làm nguội đến nhiệt độ phòng và được rửa nhiều lần với nước cất lần lượt thu được chất rắn có màu vàng. Bước tiếp theo, chất rắn được đun hồi lưu trong cồn tuyệt đối ở 80°C trong 24 giờ, sau đó lọc ngay hỗn hợp và rửa nhiều lần với nước cất để loại bỏ hết các chất không phản ứng ra khỏi hệ thống mao quản của vật liệu. Cuối cùng chất rắn được

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenduytrinh86@gmail.com

Synthesis of Ni-Doped MIL-53(Fe) and its adsorption capacity of Rhodamine B in aqueous solution

Long Giang Bach, Huu Vinh Nguyen, Duy Trinh Nguyen*
NTT Institute of High Technology, Nguyen Tat Thanh University

Received 21 August 2017; accepted 2 October 2017

Abstract:

MIL-53(Fe) and Ni-doped MIL-53(Fe) were successfully prepared using the solvothermal method at 150°C for 3 days. The as-synthesized samples were characterized by XRD, SEM, and BET. From XRD results, the fully crystallized MIL-53(Fe) materials were obtained in both undoped and doped samples. From SEM images, MIL-53(Fe) and Ni-doped MIL-53(Fe) were not so homogeneous with the coexistence of large hexagonal shaped crystals and small octahedral particles; however, the Ni-doped MIL-53(Fe) sample also exhibited long cracks on the surface of crystals. The surface area, pore volume, and pore width of the Ni-doped MIL-53(Fe) sample are 274 m²/g, 271.10⁻³ cm³/g, and 13 nm, respectively. Ni-doped MIL-53(Fe) exhibited a very high adsorption capacity of rhodamine B in aqueous solution in comparison with the bare MIL-53(Fe) sample due to larger surface area and higher pore volume.

Keywords: Adsorption capacity, MIL-53(Fe), Ni-doped MIL-53(Fe), Rhodamine B.

Classification number: 1.4

sấy khô ở 100°C trong 24 giờ. Ni-Doped MIL-53(Fe) được tổng hợp theo quy trình tương tự với quy trình tổng hợp MIL-53(Fe), hỗn hợp ban đầu có thêm Ni(NO₃)₂·6H₂O với tỷ lệ mol Ni/Fe là 0,3.

Cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X thực hiện trên máy D8 Advance Bruker, ống phát tia Röntgen với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ thay đổi từ 1 đến 40°. Phương pháp SEM đo trên máy JSM 7401F. Phương pháp BET được thực hiện trên thiết bị TriStar 3000 V6.07 A.

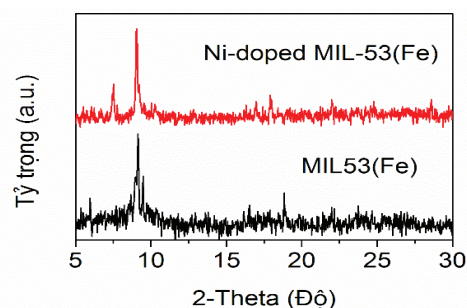
Khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu đã tổng hợp được đánh giá thông qua quá trình hấp phụ RhB. RhB được lựa chọn cho quá trình hấp phụ vì nó là một chất màu, ít bị ảnh hưởng bởi môi trường và bền trong điều kiện thường ở một thời gian dài (pH = 7). Quá trình thực nghiệm được tiến hành như sau: 30 mg vật liệu và 100 ml RhB nồng độ 20 mg/l được cho vào bình cầu đáy tròn đặt trong bể điều

hiệt giữ ở 30°C, hỗn hợp được khuấy trộn bằng khuấy từ với tốc độ là 400 vòng/phút, pH của hỗn hợp là 7. Cứ 20 phút 5 ml dung dịch được lấy ra, ly tâm lấy phần dung dịch sau đó được đưa đi xác định nồng độ RhB bằng máy quang phổ UV-Vis Lambda 35 ở bước sóng $\lambda = 554 \text{ nm}$. Ngoài ra, quá trình thí nghiệm được thực hiện trong bóng tối, cách ly không cho tiếp xúc với ánh sáng.

Kết quả và thảo luận

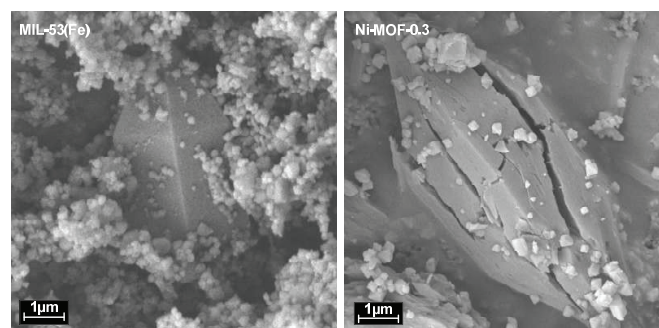
Kết quả đặc trưng cấu trúc vật liệu

Quan sát phổ XRD của mẫu MIL-53(Fe) và mẫu Ni biến tính MIL-53(Fe) được trình bày ở hình 1 cho thấy, cả hai mẫu đều xuất hiện các nhóm pic đặc trưng của vật liệu MIL-53(Fe) và trùng khớp với phổ XRD của MIL-53(Fe) được công bố trước đây [7, 10-12]. Kết quả này còn chỉ ra rằng, không có sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho các oxit của Fe và Ni ở cả hai mẫu.



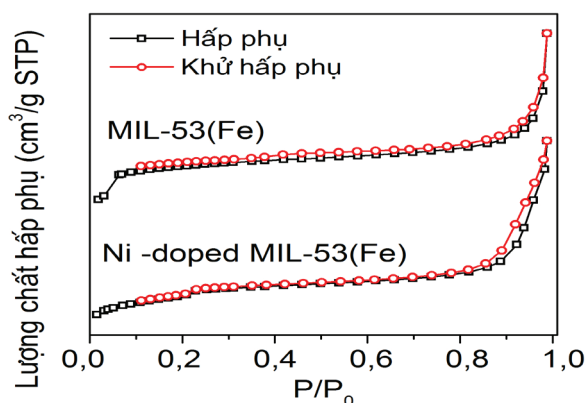
Hình 1. Phổ XRD của MIL-53(Fe) và Ni biến tính MIL-53(Fe).

Hình thái tinh thể của mẫu MIL-53(Fe) và mẫu Ni biến tính MIL-53(Fe) được thể hiện trên hình 2. Tinh thể MIL-53(Fe) không đồng nhất với sự có mặt cả các tinh thể hình lục lăng có kích thước lớn và các tinh thể hình bát diện kích thước nhỏ. Tương tự, với mẫu MIL-53(Fe) biến tính có sự xuất hiện của các tinh thể bát diện kích thước nano và tinh thể hình lục lăng nhưng tinh thể này có thêm các khe nứt trên bề mặt.



Hình 2. Ảnh SEM của MIL-53(Fe) và Ni biến tính MIL-53(Fe).

Cấu trúc mao quản của vật liệu cũng được khẳng định qua BET. Đường BET của các mẫu đã tổng hợp được trình bày trên hình 3. Quan sát hình 3 chúng tôi thấy, trong khoảng P/P_0 lớn ($> 0,4$), đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của MIL-53(Fe) có xuất hiện vòng trễ dạng IV (theo phân loại của IUPAC) đặc trưng cho loại vật liệu mao quản trung bình [7, 13]. Cũng qua phân tích BET cho thấy, trong khoảng P/P_0 nhỏ ($0,0-0,3$) lượng N_2 bị hấp phụ không lớn, chứng tỏ vật liệu MIL-53(Fe) có bề mặt riêng không lớn. Các vật liệu MOFs đã công bố thường có diện tích bề mặt rất cao. Nhưng theo kết quả trên thì MIL-53(Fe) lại có bề mặt riêng rất thấp. Giải thích cho vấn đề này, các nhà nghiên cứu cho rằng, bởi vì loại vật liệu này có hiệu ứng dẫn nở không gian, trong điều kiện của phương pháp đặc trưng hóa lý BET làm cho không gian mao quản của vật liệu này bị thu nhỏ lại [8, 9, 14]. Hơn nữa, việc sử dụng khí N_2 trong phương pháp đặc trưng hóa lý BET cũng là một trở ngại lớn cho việc các phân tử khí này đi qua hệ thống mao quản rất nhỏ của vật liệu. Một lý do nữa cũng có thể giải thích cho vấn đề này là trong quá trình tổng hợp, các chất hoạt động bề mặt, H_2 -DBC còn dư chưa được loại hết ở công đoạn lọc rửa đã che lấp mao quản của vật liệu. Diện tích bề mặt riêng của MIL-53(Fe) theo BET là $158 \text{ m}^2/\text{g}$, trong khi đó của mẫu Ni-doped MIL-53(Fe) là $274 \text{ m}^2/\text{g}$ (bảng 1). Kết quả này chỉ ra rằng, việc biến tính MIL-53 bằng Ni làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu, nguyên nhân có thể do Ni đi vào cấu trúc của MIL-53(Fe) đóng vai trò giống như thanh chống đỡ ngăn chặn hiện tượng giãn nở không gian (một trong những tính chất đặc trưng của loại vật liệu này). Cũng theo bảng 1, tuy đường kính trung bình của các lỗ xốp giữa hai vật liệu biến tính và không biến tính có sự khác biệt không đáng kể nhưng thể tích mao quản của mẫu biến tính lớn hơn gấp 5 lần mẫu không biến tính. Điều này cho thấy, mẫu biến tính có khả năng hấp phụ lớn hơn nhiều so với mẫu không biến tính.



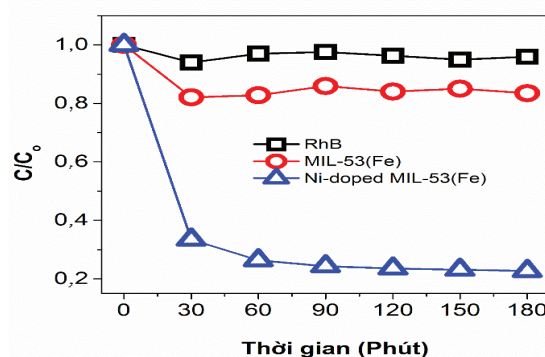
Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của mẫu MIL-53(Fe) biến tính và không biến tính.

Bảng 1. Tính chất vật lý của mẫu MIL-53(Fe) biến tính và không biến tính.

Tên mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Thể tích lỗ xốp ($10^{-3} \times \text{cm}^3/\text{g}$)	Đường kính lỗ xốp trung bình (nm)
MIL-53(Fe)	158	59	11
Ni-doped MIL-53(Fe)	247	271	13

Kết quả đánh giá khả năng hấp phụ

Hình 4 trình bày kết quả đánh giá khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu hấp phụ. Khi không có chất hấp phụ được sử dụng, độ giảm RhB không thay đổi, chứng tỏ RhB bền trong điều kiện tiến hành thí nghiệm hấp phụ, tuy nhiên, có sự chênh lệch nhỏ giữa các giá trị đo, có thể là do sai số của máy đo. Khi sử dụng mẫu MIL-53(Fe) làm chất hấp phụ ta thấy, nồng độ chất màu giảm khoảng 20% sau 30 phút tiến hành hấp phụ và giá trị này dao động nhẹ trong suốt 150 phút khuấy trộn tiếp theo. Đối với mẫu MIL-53(Fe) biến tính thì nồng độ giảm nhanh, lên tới hơn 70% chỉ sau 30 phút trong điều kiện khuấy trộn ở bóng tối. Cuối cùng, sau 180 phút khuấy trộn liên tục, nồng độ màu bị giảm lên tới 80%. Kết quả này chỉ ra rằng, mẫu MIL-53(Fe) biến tính có khả năng hấp phụ cao hơn rất nhiều (gấp 4 lần) mẫu không biến tính. Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với phân tích ở trên, với diện tích bề mặt riêng lớn hơn và thể tích lỗ xốp lớn hơn do đó mà mẫu MIL-53(Fe) biến tính cho khả năng hấp phụ cao hơn.



Hình 4. Độ giảm độ màu của RhB theo thời gian sử dụng các vật liệu hấp phụ MIL-53(Fe) biến tính và không biến tính.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công Ni biến tính MIL-53(Fe) và đặc trưng cấu trúc mẫu vật liệu tổng hợp được bằng các phương pháp XRD, SEM và BET. Kết quả chỉ ra rằng, tinh thể mẫu MIL-53(Fe) biến tính và không biến tính với Ni có cấu trúc

không đồng nhất với sự có mặt cả các tinh thể hình lục lăng có kích thước lớn và các tinh thể hình bát diện kích thước nhỏ, tuy nhiên mẫu MIL-53(Fe) biến tính có thêm các khe nứt trên bề mặt. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt riêng của MIL-53(Fe) theo BET là 158 m²/g, trong khi đó của mẫu Ni-doped MIL-53(Fe) là 274 m²/g, do đó mẫu biến tính có khả năng hấp phụ RhB lớn hơn so với mẫu không biến tính.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Alhamami, H. Doan, C.H. Cheng (2014), "A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (MOFs) for gas adsorption", *Materials*, **7**, pp.3198-3250. doi:10.3390/ma7043198.
- [2] H.C. Joe Zhou, S. Kitagawa (2014), "Metal Organic Frameworks (MOFs)", *Chem. Soc. Rev.*, **43**, pp.5415-5418. doi:10.1039/C4CS90059F.
- [3] H.C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi (2012), "Introduction to metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, **112**, pp.673-674. doi:10.1021/cr300014x.
- [4] C. Janiak, J.K. Vieth (2010), "New Journal of Chemistry An international journal of the chemical sciences MOFs, MILs and more: Concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)", *New J. Chem.*, **3411**, pp.1144-1156. doi:10.1039/c0nj00275e.
- [5] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng (2014), "Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications", *Chem. Soc. Rev.*, pp.5594-5617. doi:10.1039/c4cs00078a.
- [6] F.X. Llabre, A. Corma, H. Garcia, D. Valencia, C. De Vera (2017), "Applications for Metal - Organic Frameworks as Quantum Dot Semiconductors", *J. Phys. Chem. C*, **111**, pp.80-85.
- [7] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guegan (2003), "Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂) (M = Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53", *Chem.*

Commun., **24**, pp.2976-2977. doi:10.1039/B308903G.

[8] F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R.G. Bell, C. Mellot-draznieks (2008), "Molecular Dynamics Simulations of Breathing MOFs: Structural Transformations of MIL-53(Cr) upon Thermal Activation and CO₂", *Angewandte Chemie.*, **47**, pp.8487-8491. doi:10.1002/anie.200803067.

[9] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey (2002), "Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or Cr III (OH)-{O₂-C-C₆H₄-C₆H₄-O₂}-{HO₂-C-C₆H₄-CO₂-H} x ·H₂O y", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, pp.13519-13526. doi:10.1021/ja0276974.

[10] J.J. Du, Y.P. Yuan, J.X. Sun, F.M. Peng, X. Jiang, L.G. Qiu, A.J. Xie, Y.H. Shen, J.F. Zhu (2011), "New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye", *J. Hazard. Mater.*, **190**, pp.945-951. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.029.

[11] J.J. Du, Y.P. Yuan, J.X. Sun, F.M. Peng, X. Jiang, L.G. Qiu, A.J. Xie, Y.H. Shen, J.F. Zhu (2011), "New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye", *J. Hazard. Mater.*, **190**, pp.945-951. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.029.

[12] N.D. Trinh, S.S. Hong (2015), "Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue Over MIL-53(Fe) Prepared Using Microwave-Assisted Process Under Visible Light Irradiation", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, pp.5450-5454. doi:10.1166/jnn.2015.10378.

[13] Y. Zhang, et al. (2014), "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of MIL-53(Fe)-graphene hybrid materials", *RSC Adv.*, **4**, pp.7594-7600. doi:10.1039/c3ra46706f.

[14] C. Zhang, L. Ai, J. Jiang (2015), "Graphene hybridized photoactive iron terephthalate with enhanced photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B under visible light", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54(1)**, pp.153-163. doi:10.1021/ie504111y.