

# Nghiên cứu tổng hợp vật liệu MIL-100(Fe) và khả năng xúc tác cho phản ứng phân hủy xanh methylene

- Trần Vĩnh Thiện
- Huỳnh Hữu Điền

Trường Đại học Phú Yên

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2016, nhận đăng ngày 28 tháng 11 năm 2017)

## TÓM TẮT

Bài báo trình bày việc nghiên cứu tổng hợp vật liệu MIL-100(Fe) bằng phương pháp thủy nhiệt và việc sử dụng nó trong xúc tác cho phản ứng phân hủy xanh methylene (MB). Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp như nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại (FT-IR), đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nito (BET) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả cho thấy MIL-

100(Fe) tổng hợp được có độ tinh thể hóa và bề mặt riêng cao. Hoạt tính xúc tác của vật liệu được đánh giá bằng việc khảo sát độ chuyển hóa của MB trong phản ứng oxi hóa bằng  $H_2O_2$ . Kết quả cho thấy MIL-100(Fe) có hoạt tính xúc tác cao cho phản ứng oxi hóa MB. và ở pH = 10, MB bị chuyển hóa gần như hoàn toàn sau 3 giờ tiếp xúc.

**Từ khóa:** MIL-100(Fe), oxi hóa, xanh methylene

## MỞ ĐẦU

Vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs: Metal Organic Frameworks) là nhóm vật liệu lai mới được tạo nên từ kim loại hoặc oxide kim loại và được kết nối bằng các phối tử là các acid hữu cơ đa chức thành khung mạng. Trong số các MOFs, MIL-100 (MIL: Material Institute Lavoisier) là một trong những loại vật liệu mới và có nhiều ưu điểm. MIL-100 có diện tích bề mặt lớn ( $S_{BET}$  khoảng  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Vật liệu MIL-100(Fe) đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực trong những năm gần đây như: hấp phụ, lưu trữ khí, làm xúc tác trong nhiều phản ứng hóa học, ứng dụng trong y sinh, dẫn truyền thuốc, ứng dụng cho thận nhân tạo. Đã có nhiều nghiên cứu để tổng hợp vật liệu MIL-100(Fe) bằng các phương pháp khác nhau như dung môi nhiệt, vi sóng, thủy nhiệt, tổng hợp ở áp suất cao và áp

suất thường, có hoặc không sử dụng HF, tùy thuộc vào lĩnh vực ứng dụng của vật liệu [1, 2, 3]. Cho đến nay chưa thấy có công bố về nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng vật liệu MIL-100(Fe) làm xúc tác ở Việt Nam. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ – kim loại MIL-100(Fe) bằng phương pháp thủy nhiệt và khảo sát khả năng xúc tác trong phản ứng phân hủy xanh methylene (MB).

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu và hóa chất

Hóa chất sử dụng cho nghiên cứu này bao gồm:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (tinh khiết phân tích, PA, Trung quốc, TQ), trimesic acid (1,3,5- benzene tricarboxylic: 1,3,5-BTC) (Merck),  $H_2O_2$  30 % (PA, TQ),  $HNO_3$  65–68 % (PA, TQ), HF 50 % flohydric acid (PA, TQ), NaOH (PA, TQ), HCl

(PA, TQ), Methylene blue ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ) (Merck)

### Tổng hợp MIL-100(Fe)

Tổng hợp MIL-100(Fe) bằng phương pháp thủy nhiệt với thành phần hỗn hợp phản ứng 1,0 FeSO<sub>4</sub>: 0,67 1,3,5-BTC: 3,0 HF: 1,2 HNO<sub>3</sub>: 280 H<sub>2</sub>O được thực hiện như sau: Hòa tan trimesic acid vào nước ở 80 °C (1); FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O vào nước (2). Cho (2) vào (1) khuấy khoảng 30 phút, thêm HNO<sub>3</sub>, sau đó vừa lắc vừa cho từ từ từng giọt HF vào. Chuyển toàn bộ hỗn hợp vào bình teflon rồi đun ở 150 °C trong 24 giờ. Sản phẩm MIL-100(Fe) mới tổng hợp được tinh chế bằng cách lần lượt cho vào nước và ethanol ở 70 °C trong 3 giờ (theo tỉ lệ 1 g MIL-100(Fe) trong 350 mL nước). Lọc lấy chất rắn và sấy trong tủ sấy chân không ở 50 °C qua đêm. Hoạt hóa MIL-100(Fe) bằng cách sấy chân không ở 150 °C trong 12 giờ.

Cấu trúc tinh thể, thành phần pha, hình thái, thành phần các nhóm chức, tính chất bề mặt của vật liệu tổng hợp được được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, SEM, FT-IR, BET và EDX.

Điểm đẳng điện của vật liệu được xác định bằng cách cho 0,5 g vật liệu vào các bình tam giác chứa dung dịch NaCl 0,1 M có pH<sub>i</sub> từ 2 - 12

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

Xác nhận hoạt tính xúc tác của vật liệu MIL-100(Fe) bằng các khảo sát nồng độ MB trong 3 trường hợp: hỗn hợp phản ứng chỉ có 0,1 g vật liệu MIL-100(Fe) và 100 mL dung dịch xanh methylene 200 mg/L (1), 100 mL dung dịch xanh methylene 200 mg/L + 1 mL dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (2), 0,1 g vật liệu MIL-100(Fe) + 100 mL dung dịch xanh methylene 200 mg/L + 1 mL dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (3)

Ảnh hưởng của pH đến hoạt tính xúc tác MIL-100(Fe) được khảo sát ở các giá trị pH: 2, 4,

(điều chỉnh pH bằng các dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M). Khuấy bằng máy khuấy từ trong 48 giờ, đo pH của dung dịch được giá trị pH<sub>f</sub>. Giao điểm của đường cong phụ thuộc của ΔpH = pH<sub>f</sub> - pH<sub>i</sub> vào pH<sub>i</sub> với trục hoành cho giá trị điểm đẳng điện (pH<sub>PZC</sub>) của vật liệu.

### Khảo sát khả năng xúc tác của MIL-100(Fe) trong phản ứng phân hủy xanh methylene

Xác định hàm lượng xanh methylene bằng phương pháp trắc quang trên máy Spectrophotometer UV 2502 (Labomed - Mỹ).

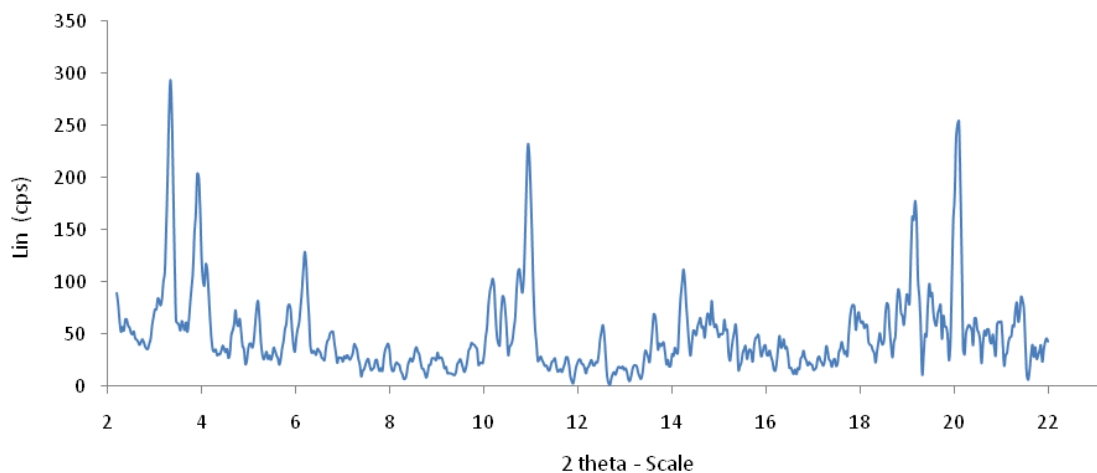
Phản ứng phân hủy xanh methylene được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng cách: Cho một lượng vật liệu xúc tác vào bình nón, thêm chính xác một thể tích dung dịch xanh methylene 200 mg/L và một thể tích xác định dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, đặt bình nón vào máy khuấy trong khoảng thời gian xác định. Sau 10 phút, 30 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 180 phút thì lấy ra 1-5 mL dung dịch mẫu, li tâm để loại bỏ chất xúc tác và xác định nồng độ của MB còn lại trong dung dịch bằng phương pháp trắc quang. Độ chuyển hóa MB trong phản ứng phân hủy được tính theo công thức sau, trong đó: C<sub>0</sub>, C<sub>t</sub>: nồng độ MB của dung dịch ban đầu và tại thời điểm t.

6, 8, 10. Hiệu chỉnh pH dung dịch bằng dung dịch HCl 0,1 M hay NaOH 0,1 M.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

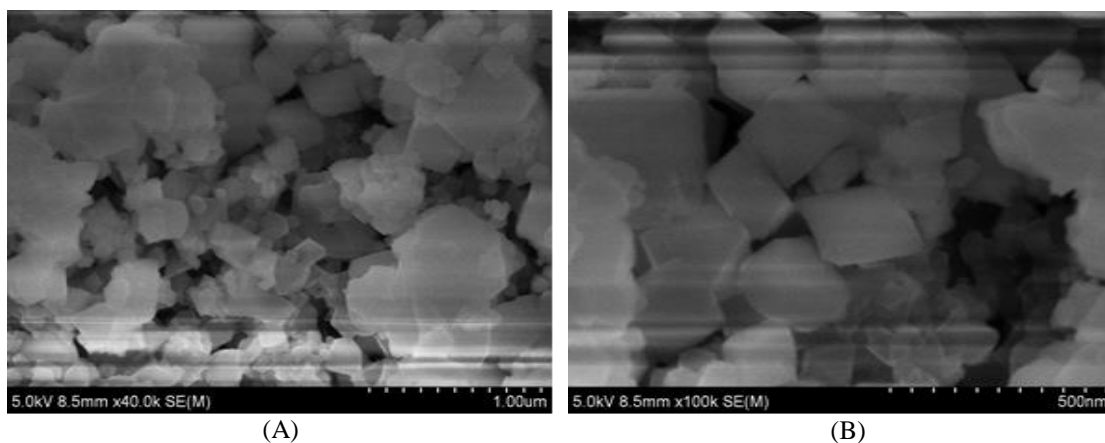
### Đặc trưng cấu trúc vật liệu

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của mẫu MIL-100(Fe) tổng hợp được. Kết quả cho thấy vật liệu MIL-100(Fe) tổng hợp được có các peak đặc trưng cho cấu trúc MIL-100(Fe) ở các giá trị 2θ khoảng từ 2°-5°, 5°-8°, và 10°-12° như các công bố gần đây [4, 5, 6].



**Hình 1.** Giản đồ XRD của MIL-100(Fe) tổng hợp được

Ảnh SEM tại Hình 2 cho thấy vật liệu tổng hợp được có cấu trúc bất diện đặc trưng của MIL-100(Fe) [7], các hạt phân bố không đồng đều và có kích thước khoảng 0,2 đến 0,3  $\mu\text{m}$ .

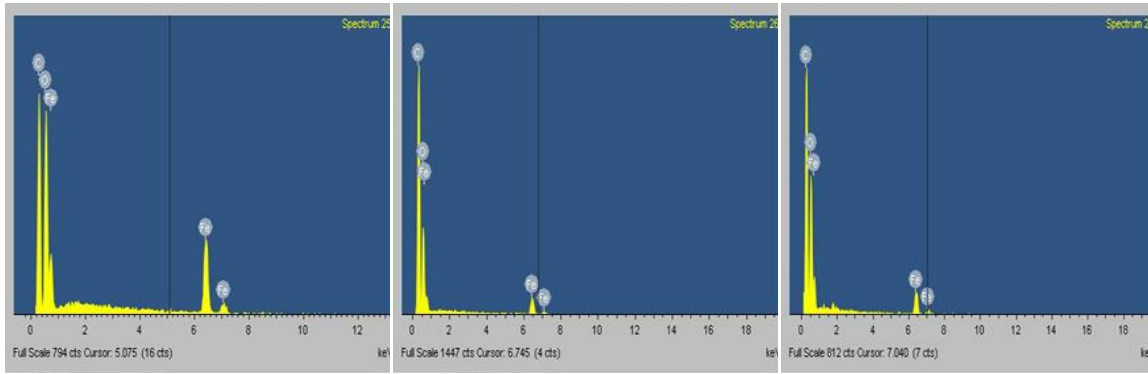


(A) (B)

**Hình 2.** Ảnh SEM của mẫu MIL-100(Fe) tổng hợp được

**Bảng 1.** Thành phần hóa học của mẫu MIL-100(Fe) tổng hợp được

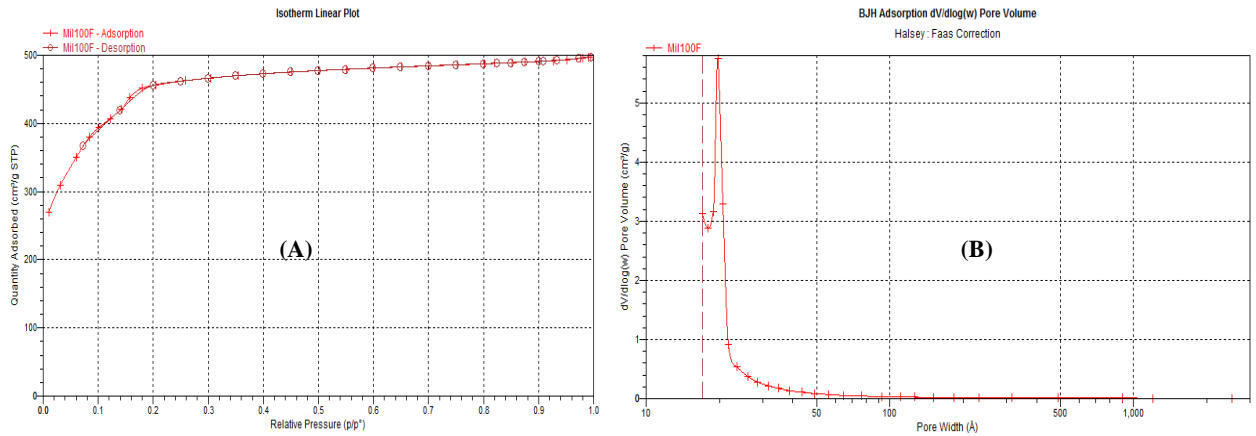
| Nguyên tố | % khối lượng |       |       | Trung bình |
|-----------|--------------|-------|-------|------------|
|           |              |       |       |            |
| C         | 38,26        | 54,91 | 48,88 | 47,35      |
| O         | 35,78        | 35,03 | 39,58 | 36,80      |
| Fe        | 25,97        | 10,05 | 11,55 | 15,86      |



**Hình 3.** Phổ EDX của mẫu MIL-100(Fe) tổng hợp được ghi tại các vị trí khác nhau

Thành phần hoá học của mẫu MIL-100(Fe) tổng hợp được phân tích bằng phương pháp phổ năng lượng tán xạ tia X (EDX). Kết quả ở Hình 3 và Bảng 1 cho thấy mẫu vật liệu MIL-100(Fe)

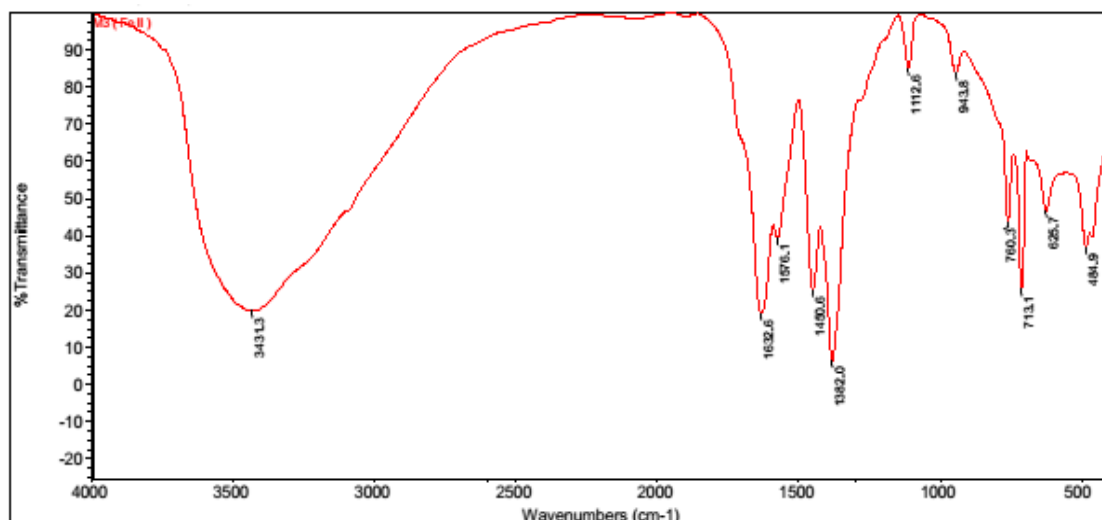
tổng hợp được chứa chủ yếu các nguyên tố chính: C, O, Fe và không có sự hiện diện nguyên tố lạ khác.



**Hình 4.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ/khử hấp phụ N<sub>2</sub> ở 77 K (A), Đường phân bố kích thước lỗ xốp của mẫu MIL-100(Fe) tổng hợp (B)

Hình 4 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> (BET) của mẫu MIL-100(Fe) tổng hợp được. Có thể thấy đường đẳng nhiệt thuộc kiểu I theo phân loại của IUPAC. Kết hợp với kết quả tính toán thể tích xốp trung bình: 0,769952 cm<sup>3</sup>/g, đường kính mao quản:  $d \approx 2$  nm,

có thể nói vật liệu thuộc loại vi mao quản. Kết quả tính toán từ các số liệu thu được cũng cho thấy mẫu vật liệu MIL-100(Fe) có diện tích bề mặt riêng theo BET là:  $1450 \pm 54$  (m<sup>2</sup>/g), khá tương đồng với các kết quả khác đã công bố [8, 5, 9].

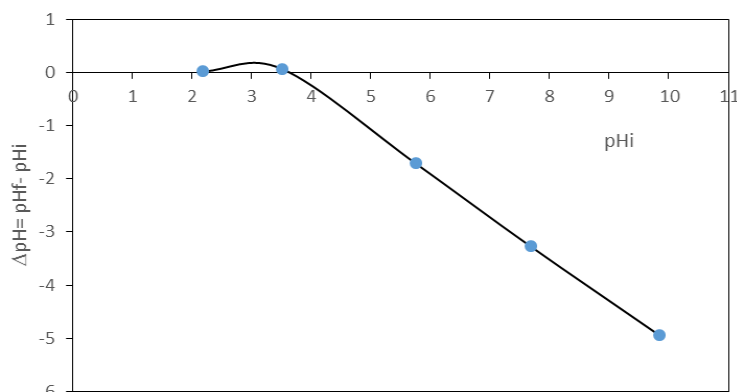


**Hình 5.** Phổ FT-IR của mẫu MIL-100(Fe) đã tổng hợp được

Phổ FT-IR của mẫu MIL-100(Fe) đã tổng hợp được đưa ra ở Hình 5. Việc quy kết các tín hiệu đặc trưng dựa trên các tài liệu tham khảo [4, 5, 10, 11]. Có thể thấy phổ của MIL-100(Fe) đã tổng hợp có dải hấp thụ ở số sóng khoảng  $3431\text{ cm}^{-1}$  (mạnh) xác nhận sự tồn tại của nhóm O-H của các phân tử nước trong cấu trúc. Các dải hấp thụ ở các số sóng  $1632$ ,  $1576$ ,  $1450$ ,  $1382\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động bất đối xứng và đối xứng của nhóm carboxyl. Các dải hấp thụ từ  $760$ – $1112\text{ cm}^{-1}$  (mạnh) tương ứng với dao động của nhóm C-H trong vòng benzene. Các dải hấp thụ từ  $712$ –

$812\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho 3 nhóm thế 1,3,5 của vòng benzene. Dải hấp thụ ở số sóng  $484\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết Fe-O. Dải hấp thụ yếu ở số sóng khoảng  $1725\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động liên kết C=O của H<sub>3</sub>BTC, cho thấy quá trình tinh chế đã loại bỏ khá tốt H<sub>3</sub>BTC trong vật liệu tổng hợp được.

Như vậy, các kết quả phân tích phổ hồng ngoại đã cho thấy cấu trúc của MIL-100(Fe) được hình thành bởi liên kết giữa ion Fe và các phối tử hữu cơ 1,3,5-H<sub>3</sub>BTC.



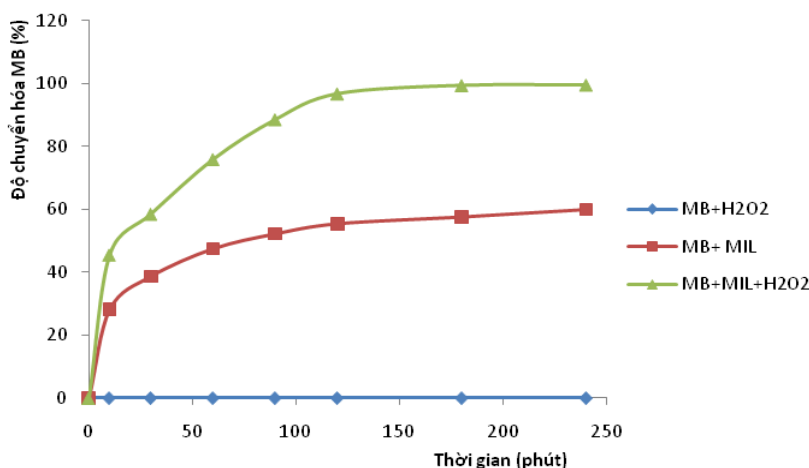
**Hình 6.** Kết quả xác định điểm đẳng điện của vật liệu MIL-100(Fe)

Hình 6 trình bày sự tương quan  $\Delta pH$  theo  $pH_i$ . Từ đồ thị, điểm đẳng điện của vật liệu có thể được xác định là giao điểm của đường cong và trục hoành là  $pH_{PZC} \approx 3,6$ .

**Kết quả về khả năng xúc tác**

**Bảng 2.** Độ chuyển hóa MB theo thời gian trong phản ứng phân hủy ở 3 trường hợp khác nhau

| Thời gian (phút) | Độ chuyển hóa MB (%)             |         |                                      |
|------------------|----------------------------------|---------|--------------------------------------|
|                  | MB+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | MB+ MIL | MB+MIL+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| 0                | 0                                | 0       | 0                                    |
| 10               | 0                                | 28,16   | 45,542                               |
| 30               | 0                                | 38,665  | 58,5085                              |
| 60               | 0                                | 47,45   | 75,868                               |
| 90               | 0                                | 52,165  | 88,5235                              |
| 120              | 0                                | 55,38   | 96,7065                              |
| 180              | 0                                | 57,545  | 99,376                               |
| 240              | 0                                | 59,905  | 99,494                               |



**Hình 7.** Độ chuyển hóa MB theo thời gian trong phản ứng phân hủy ở 3 trường hợp khác nhau

Để xác nhận khả năng xúc tác của vật liệu MIL-100(Fe) tổng hợp được chúng tôi tiến hành các thí nghiệm với 3 trường hợp: chỉ có H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và MB; chỉ có MB và MIL-100(Fe); có cả H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MB và MIL-100(Fe). Kết quả xác định nồng độ MB theo thời gian cho thấy trong trường hợp chỉ có H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thì nồng độ MB không thay đổi. Trường hợp có MIL-100(Fe) mà không có H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thì nồng độ MB giảm từ 200–80,19 mg/L và không đổi sau 4 giờ là do sự hấp phụ của MIL-100 (Fe), làm giảm nồng độ xanh methylene và đạt cân bằng hấp phụ sau 4giờ, vật liệu MIL-100(Fe) thì

bị chuyển từ màu vàng nhạt sang màu xanh. Khi có MIL-100(Fe)+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thì nồng độ xanh methylene giảm mạnh, rõ rệt từ 200–1 mg/L sau 4 giờ, chất rắn thu được có màu vàng như ban đầu. Từ số liệu về quan hệ giữa độ chuyển hóa MB và thời gian được trình bày ở Bảng 2 cùng với Hình 7 cho thấy MIL-100(Fe) tổng hợp được có thể hiện vai trò là chất xúc tác trong phản ứng phân hủy MB với sự có mặt của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ảnh hưởng của pH đến khả năng xúc tác của vật liệu MIL-100(Fe) được khảo sát bằng việc

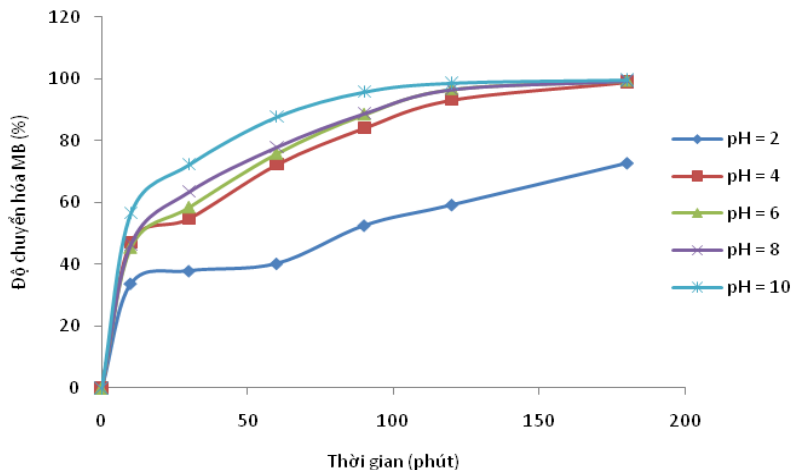
xác định Độ chuyển hóa MB theo thời gian trong phản ứng phân hủy bằng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> khi có mặt MIL-100(Fe) tại các giá trị pH từ 2–10. Kết quả được trình bày tại Bảng 3 và Hình 8.

**Bảng 3.** Độ chuyển hóa MB ở các pH khác nhau

| Thời gian (phút) | Độ chuyển hóa MB (%) |          |         |         |         |
|------------------|----------------------|----------|---------|---------|---------|
|                  | pH = 2               | pH = 4   | pH = 6  | pH = 8  | pH = 10 |
| 0                | 0                    | 0        | 0       | 0       | 0       |
| 10               | 33,755               | 47,0425  | 45,542  | 46,614  | 56,6865 |
| 30               | 37,827               | 54,865   | 58,5085 | 63,545  | 72,332  |
| 60               | 40,1845              | 72,332   | 75,868  | 78,011  | 87,7625 |
| 90               | 52,5075              | 84,1835  | 88,5235 | 88,8985 | 95,8635 |
| 120              | 59,1515              | 93,2775  | 96,7065 | 96,671  | 98,7355 |
| 180              | 72,653               | 99,04805 | 99,376  | 99,3995 | 99,7315 |

Bảng 3 và Hình 8 cho thấy trong khoảng pH 2–10, khả năng xúc tác phân hủy xanh methylene của MIL-100(Fe) tăng khi pH tăng. Ở pH =10, xanh methylene chuyển hóa đến 95,86 % sau 90 phút và gần như hoàn toàn sau 3 giờ. Ngược lại, ở pH=2, nồng độ xanh methylene giảm 52,5 % sau 90 phút và 72,6 % sau 3 giờ. Tại các giá trị pH=4, 6, 8 khả năng xúc tác phân hủy xanh methylene của MIL-100(Fe) là gần như nhau, nồng độ xanh methylene giảm giảm từ 84–89 %

sau 90 phút và >99 % sau 3 giờ. Độ chuyển hóa MB tăng khi pH tăng được giải thích dựa vào khả năng hấp phụ MB vào vật liệu MIL-100(Fe). Sự hấp phụ MB vào vật liệu MIL-100(Fe) đã được xác nhận là có bản chất tĩnh điện do lực hút giữa bề mặt vật liệu mang điện tích âm và các cation MB [12]. Ở pH > pHPZC ≈ 3,6, bề mặt vật liệu tích điện âm và khi tăng pH môi trường mật độ điện tích âm sẽ càng tăng vì vậy khả năng hấp phụ MB vào vật liệu MIL-100(Fe) tăng.



**Hình 8.** Độ chuyển hóa MB ở các pH khác nhau

## KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công MIL-100(Fe) bằng phương pháp thủy nhiệt từ muối Fe(II) FeSO<sub>4</sub> với 1,3,5- benzene tricarboxylic acid (H<sub>3</sub>BTC) có sự hiện diện của HNO<sub>3</sub>, HF trong bình teflon ở 150°C trong 24 giờ. MIL-100(Fe) đã tổng hợp được có diện tích bề mặt theo BET là: 1450 ± 54 (m<sup>2</sup>/g) với thể tích lỗ xốp: 0,769952 cm<sup>3</sup>/g, và đường kính mao quản: d ≈ 2 nm.

Vật liệu MIL-100(Fe) tổng hợp được có khả năng xúc tác mạnh cho phản ứng phân hủy xanh methylene bởi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Trong khoảng pH 2–10, khả năng xúc tác phân hủy xanh methylene của MIL-100(Fe) tăng khi pH tăng và ở pH = 10, xanh methylene bị chuyển hóa gần như hoàn toàn sau 3 giờ tiếp xúc.

# A study on the synthesis of MIL-100(Fe) and its application in the catalytic degradation of methylene blue

- Tran Vinh Thien
- Huynh Huu Dien

University Phu Yen

## ABSTRACT

*In the present paper, a study on the synthesis of MIL-100(Fe) by hydrothermal process and its application in the catalytic degradation of methylene blue (MB) was demonstrated. The obtained samples were characterized by X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), Brunauer, Emmett and Teller (BET) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).*

**Keywords:** MIL-100(Fe), oxidation, methylene blue

*The results showed that the synthesized MIL-100(Fe) exhibited high crystallinity and surface area. Its catalytic activity was evaluated by measuring the rate of conversion of MB after oxidation reaction by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The results indicated that the MIL-100(Fe) showed high catalytic activity for the oxidation reaction of MB and at pH = 10, MB was degraded almost completely after after 3 hours of presence of the catalyst.*

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. L.T. Dũng, N.T. Tùng, P.T.S. Nam, Vật liệu khung cơ kim (MOFs): các ứng dụng từ hấp phụ khí đến xúc tác, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 50, 6, 751–766 (2012).
- [2]. C.X. Yang, C. Liu, Y.M. Cao, X.P. Yan, Metal–organic framework MIL-100(Fe) for artificial kidney application, *RSC Adv.* 4, 40824–40827 (2014).
- [3]. E. Bellido, M. Guillevic, T. Hidalgo, M.J.S. Ortega, C. Serre, P. Horcajada, Understanding the colloidal stability of the mesoporous MIL-100(Fe) nanoparticles in Physiological Media, *American Chemical Society*, 30, 5911–5920 (2014).
- [4]. F.Tan, M. Liu, K. Li, Y. Wang, J. Wang, X. Guo, G. Zhang, C. Song, Facile synthesis of



- size-controlled MIL-100(Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue, *Chemical Engineering Journal*, 281, 360–367 (2015).
- [5]. G. Song, Z. Wang, L. Wang, G. Li, M. Huang, F. Yin, Preparation of MOF(Fe) and its catalytic activity for oxygen reduction reaction in an alkaline electrolyte, *Chinese Journal of Catalysis* 35, 185–195 (2014).
- [6]. W. Qin, M.E. Silvestre, Y.L. Li, M. Franzreb, High performance liquid chromatography of substituted aromatics with the metal-organic framework MIL-100(Fe): Mechanism analysis and model-based prediction, *Journal of Chromatography A*, 1432, 84–91 (2016).
- [7]. P. Horcajada, S. Surble', C. Serre, D.Y. Hong, Y.K. Seo, J.S. Chang, J.M. Grene`che, I. Margiolaki, G. Fe`rey, Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron (III) carboxylate with large pores, *Chem. Commun.*, 27, 2820–2822 (2007).
- [8]. F. Zhang, J. Shi, Y. Jin, Y.H. Fu, Y. Zhong, W. Zhu, Facile synthesis of MIL-100(Fe) under HF-free conditions and its application in the acetalization of aldehydes with diols, *Chemical Engineering Journal*, 259, 183–190 (2015).
- [9]. J. Shi, S. Hei, H. Liu, Y. Fu, F. Zhang, Y. Zhong, W. Zhu, Synthesis of MIL-100(Fe) at low temperature and atmospheric pressure, *Journal of Chemistry*, 2013 1-4 (2013).
- [10]. Đ.T.Q. Lan, Nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng của một số vật liệu khung kim loại – hữu cơ, Luận án tiến sĩ hóa học, Trường Đại học Sư phạm Huế (2015).
- [11]. V.T.T. Châu, Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát tính chất hấp phụ, hoạt tính xúc tác quang của vật liệu MIL-101(Cr), Luận án tiến sĩ hóa học, Trường Đại học Sư phạm Huế (2015).
- [12]. S.H. Huo, X.P. Yan, Metal–organic framework MIL-100(Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, 22, 7449–7455 (2012).