

ỨNG DỤNG VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM TRONG XỬ LÝ CHẤT Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG

Nguyễn Quốc Thiết*, Ca Quốc Vương, Nguyễn Châu Thanh Nhân, Nguyễn Bùi Quang Huy, Nguyễn Huyền Minh Thủy

Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
1 Mạc Đĩnh Chi, phường Bến Nghé, Quận 1, Tp. HCM

Email: ngqthiet@yahoo.com

Tóm tắt. Bài báo này tóm tắt những công trình nghiên cứu ứng dụng vật liệu khung cơ kim trong lĩnh vực xúc tác, đặc biệt là xúc tác xử lý môi trường. Các kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu khung cơ kim trên cơ sở tâm Cu có khả năng chuyển hóa hoàn toàn CO ở 260 °C, tuy nhiên do nhiệt lượng sinh ra trong phản ứng oxy hóa CO quá lớn khiến cho các vật liệu bị phân hủy. Xúc tác trên cơ sở tâm Zn thể hiện khả năng hấp phụ CO₂ và chỉ giải hấp ở nhiệt độ cao. Trong khi đó, UiO-66 (tâm kim loại Zr) đạt được độ chuyển hóa CO đến 51% ở nhiệt độ 320 °C. Khung cơ kim MIL-101(Cr) thể hiện khả năng chuyển hóa CO cao ở nhiệt 280 °C với độ chuyển hóa đạt 53%. MIL-53(Fe) có khả năng hấp phụ CO₂ ở nhiệt độ cao, chỉ giải hấp ở nhiệt độ > 275 °C. Các xúc tác trên cơ sở tâm Fe đều có khả năng phân hủy thuốc nhuộm trong khi xúc tác tâm Cr hầu như không có hoạt tính. Độ chuyển hóa thuốc nhuộm trên cơ sở các khung cơ kim theo thứ tự như sau: MIL-88B(Fe) > MIL-101(Fe) > MIL-53(Fe) > MIL-100(Fe) > MIL-101(Cr) ~ MIL-53(Cr) ~ MIL-100(Cr) ~ 1%.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

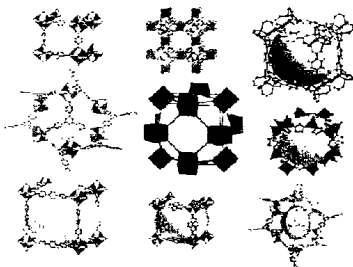
Trong vài thập niên gần đây, vật liệu khung cơ kim (MOFs) đã được khám phá như một loại vật liệu mới tương tự zeolit, dự kiến có thể được thiết kế và tổng hợp theo mong muốn với kích thước lỗ xốp rộng và hình dạng cấu trúc đa dạng¹. Vì vậy, vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) đã nhận được sự quan tâm đáng kể trong những năm gần đây, đây là vật liệu rắn xốp tuyệt vời được thiết kế hợp lý, có diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp vượt trội hơn nhiều zeolit, than hoạt tính,...

Việc tổng hợp vật liệu xốp có tính năng mới tuyệt vời như khung hữu cơ kim loại (MOFs), còn được gọi là polyme phối trí xốp (PCPs), mạng lưới phối trí xốp (PCNs), hoặc các tên khác, đã được phát triển rất nhanh trong lĩnh vực nghiên cứu hóa học và vật liệu.

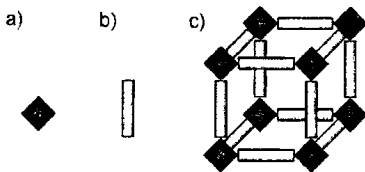
Các polyme phối trí (CPs) này là những vật liệu rắn được hình thành bởi sự phối trí của các ion kim loại với các phân tử hữu cơ thành một mạng lưới mở rộng (hoặc cụm). Định nghĩa này bao gồm các vật liệu có chứa tâm kim loại và các phân tử hữu cơ². Vật liệu khung cơ kim (MOF) là một loại vật liệu kết tinh có độ xốp cao, cấu thành từ các ion hoặc cluster kim loại đóng vai trò như tâm phối trí được liên kết với nhau bởi cầu nối hữu cơ đa chức.

Trước đây nhiều nhà khoa học đã tập trung vào tổng hợp và nghiên cứu đặc tính cấu trúc của MOF, vì vậy một số lượng MOF đã ra đời và không ngừng gia tăng. Với các đặc trưng độc đáo, vật liệu khung cơ kim đã mở ra nhiều ứng dụng tiềm năng như xúc tác, trao đổi ion, lưu trữ khí, tách hỗn hợp khí hoặc chất lỏng, cảm biến, chất mang thuốc.v.v.. Vật liệu khung cơ kim là loại vật liệu kết tinh có thể được biến tính để phù hợp với ứng dụng cụ thể thông qua việc thay đổi các kim loại, các phối tử, và liên kết

tạo thành MOF. Chúng có thể được tổng hợp với chi phí thấp, tương đối dễ dàng, độ tinh khiết cao, và thu được tinh thể khá cao. Số lượng của các MOF tiềm năng hầu như vô hạn, như những thay đổi trong các phối tử (ligand), SBU, hoặc các mối liên kết sẽ làm ra những MOF những đặc tính riêng biệt.



Hình 1. Một số loại vật liệu MOFs



Hình 2. Sơ đồ tiêu biểu khung cơ kim a) tâm kim loại (oxit); b) cầu nối hữu cơ cơ kim loại³.

Bên cạnh đặc tính bề mặt riêng lớn và thể tích lỗ xốp cao, các vật liệu khung cơ kim còn thể hiện đặc tính bán dẫn dưới tác động của ánh sáng, điều này đã khiến cho vật liệu khung cơ kim trở nên một ứng viên quang xúc tác đầy tiềm năng. Từ năm 2007, lần đầu tiên Garcia và cộng sự đã công bố MOF-5 có hoạt tính quang xúc tác trong phân hủy phenol. Trái với các xúc tác quang hóa truyền thống, MOF-5 đã thể hiện sự chọn lọc hình dạng trái ngược, các phân tử phenol khuếch tán dễ dàng vào bên trong lỗ xốp của MOF-5 thì bị phân hủy chậm hơn so với những phân tử không thể đi vào bên trong MOF-5⁴. Natarajan và cộng sự đã sử dụng các vật liệu khung cơ kim khác nhau trên cơ sở các tâm kim loại Co, Ni và Zn để quang xúc tác phân hủy các phẩm nhuộm hữu cơ. Kết quả cho thấy các vật liệu khung cơ kim này có hoạt tính quang xúc tác phân hủy đối với bốn loại phẩm nhuộm được sử dụng thông dụng hiện nay trong công nghiệp dệt (orange G, rhodamine B, Remazol Brilliant Blue R, and methylene blue)⁵. Gascon và cộng sự đã sử dụng các vật liệu khung cơ kim isoreticular MOFs (IRMOF-1, IRMOF-2, IRMOF-7, IRMOF-8, and IRMOF-9) để thực hiện phản ứng quang hóa oxi hóa propene trong pha khí. Cá biệt, IRMOF-8 đã thể hiện hoạt tính cao hơn ZnO, một xúc tác quang hóa thông dụng⁶. Những nghiên cứu này đã minh chứng vật liệu khung cơ kim là một loại xúc tác quang hóa mới trong ứng dụng làm sạch môi trường.

Trong thời gian vừa qua, nhóm nghiên cứu chúng tôi đã thành công trong lĩnh vực tổng hợp và ứng dụng vật liệu khung cơ kim làm xúc tác, đặc biệt là xúc tác trong xử lý khí và xúc tác quang hóa

II. TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA MỘT SỐ VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM

Tùy theo yêu cầu cụ thể trong các ứng dụng khác nhau mà các vật liệu khung cơ kim được lựa chọn. Trong xử lý khí thải, bên cạnh yêu cầu vật liệu phải có bề mặt lớn thì độ bền nhiệt của vật liệu cũng được đặc biệt quan tâm. Trong khi đó, các ứng dụng trong xử lý nước thải đòi hỏi vật liệu khung cơ kim phải bền trong môi trường nước.

Bảng 1. Đặc trưng của một số vật liệu khung cơ kim

Tâm kim loại	MOF	Nhiệt độ phân hủy (°C)	Tính bền trong nước	Bề mặt riêng (m ² /g)	Năng lượng vùng cấm (eV)
Cu	MOF-199	332		1507	
	Cu-1,3-BDC			126	
	Cu-1,4-BDC			98	
Zn	MOF-5		Không bền		
	Zn-1,3,5-BTC		Không bền		
Zr	UiO-66	350		1041	
Ti	MIL-125		Không bền		
Cr	MIL-100(Cr)	300	Bền	2000	
	MIL-53(Cr)			1066	
	MIL-101(Cr)	320	Bền	2907	
Fe	MIL-53(Fe)	400	Bền	Không xác định được	1,91
	MIL-88B(Fe)	350	Bền	Không xác định được	2,07
	MIL-101(Fe)	320	Bền	1674	1,65
	MIL-100(Fe)	300	Bền	1770	2,07

Chú thích: 1,3-BDC là axit 1,3-benzendicacboxylic; 1,4-BDC là axit 1,4-benzendicacboxylic; 1,3,5-BTC là axit 1,3,5-benzentricacboxylic

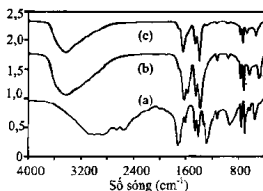
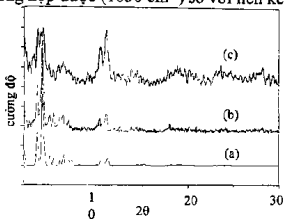
Với các yêu cầu như vậy, nhóm nghiên cứu đã tổng hợp và khảo sát nhiều vật liệu khung cơ kim khác nhau. Dưới đây là một số đặc tính của các vật liệu khung cơ kim đã được khảo sát. Nhiệt độ phân hủy được xác định dựa trên giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng, nhiệt độ mà tại đó các liên kết giữa ligand và kim loại bị cắt đứt được xem là nhiệt độ phân hủy của vật liệu khung cơ kim. Tính bền trong nước của vật liệu khung cơ kim được xác định dựa trên các giản đồ XRD của vật liệu trước và sau khi ngâm qua đêm trong môi trường nước. Vật liệu được xem là bền trong môi trường nước nếu có các giản đồ XRD tương hợp với nhau. Ngược lại, nếu giản đồ XRD của vật liệu sau khi ngâm trong môi trường nước khác với giản đồ XRD của vật liệu ban đầu thì được xem là không bền. Bề mặt riêng được xác định dựa trên khả năng hấp phụ

vật lý đẳng nhiệt N_2 ở 77 K, diện tích bề mặt riêng được tính toán theo mô hình Brunauer–Emmett–Teller (BET).

Dấu hiệu nhận dạng của vật liệu khung cơ kim trong công trình này dựa trên sự hình thành tinh thể đặc trưng của vật liệu. Các tinh thể của vật liệu được xác nhận bằng sự trùng khớp của giản đồ XRD của vật liệu và giản đồ tính toán dựa trên cấu trúc tinh thể đã công bố của vật liệu. Ngoài ra, các đặc trưng khác của vật liệu như sự hình thành liên kết C...O...M, trong đó M là tâm kim loại. Liên kết này thể hiện trên phổ FTIR. Tính chất nhiệt của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA). Tính chất quang của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp phổ tán xạ - phản xạ UV-Vis (DRS). Một số kết quả tiêu biểu trong khảo sát đặc trưng của vật liệu khung cơ kim được trình bày dưới đây.

a Vật liệu MIL-100(Fe) và MIL-100(Cr)

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy, các vật liệu tổng hợp được có cấu trúc của vật liệu MIL-100: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu MIL-100(Fe) (b) và MIL-100(Cr) (c) xuất hiện các pic đặc trưng và hoàn toàn tương hợp với giản đồ XRD của vật liệu MIL-100 mô phỏng (a) (Hình 3). Đồng thời kết quả phân tích phổ hồng ngoại cũng cho thấy sự khác biệt giữa liên kết C=O trong vật liệu MIL-100(Cr/Fe) tổng hợp được (1650 cm^{-1}) so với liên kết C=O trong H_3BTC (1720 cm^{-1}) (Hình 4).



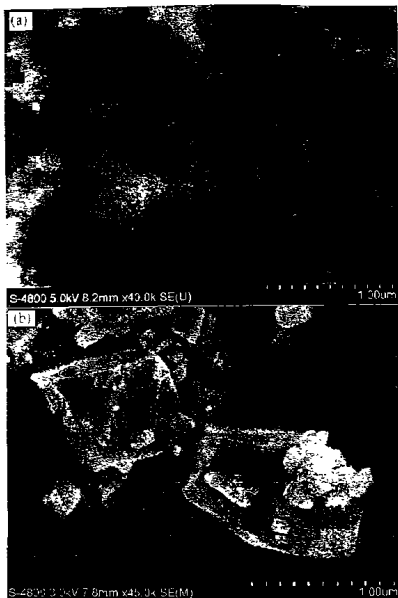
Hình 3. Phổ XRD của vật liệu MIL-100 (a)-MIL-100 mô phỏng; (b)-MIL-100(Fe) và (c)-MIL-100(Cr)

Hình 4. Phổ hồng ngoại FT-IR (a)- H_3BTC ; (b)-MIL-100(Fe); (c)-MIL-100(Cr)

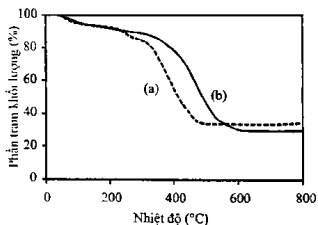
Các vật liệu MIL-100 tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng khá lớn, vật liệu MIL-100(Cr) đạt $2000\text{ m}^2/\text{g}$ (BET) và $2400\text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir), còn vật liệu MIL-100(Fe) đạt $1770\text{ m}^2/\text{g}$ (BET) và $2240\text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir). Bên cạnh đó, kết quả SEM cho thấy các tinh thể MIL-100(Cr) tương đối đồng đều, kích thước tinh thể dao động trong khoảng từ 0,1-1 μm (Hình 5).

Bên cạnh đó, giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) cho thấy vật liệu MIL-100(Fe) (a) và MIL-100(Cr) (b) tổng hợp được có độ bền nhiệt tương đối cao, lên đến $300\text{ }^\circ\text{C}$ (Hình 5). Điều này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đó.

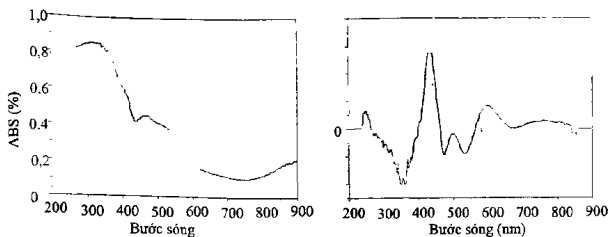
Vật liệu MIL-100(Fe) tổng hợp có bước sóng hấp thụ mạnh nằm trong vùng 200 – 600 nm. Các pic đặc trưng cho dịch chuyển điện tích ligand – kim loại (ligand-to-metal charge transfer – LMCT) của $O(II) \rightarrow Fe(III)$ xuất hiện ở các vị trí 240; 298; 445 và 600 nm. Mũi kết thúc quá trình hấp thụ của vật liệu MIL-100(Fe) nằm tại 600 nm. Dựa trên quan hệ $E_g = 1240/\lambda$, năng lượng vùng cấm của MIL-100(Fe) là 2,07 eV.



Hình 5. Ảnh SEM của vật liệu MIL-100(Cr) (a) và MIL-100(Fe) (b).



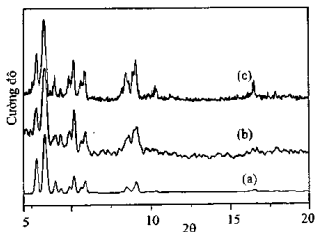
Hình 5. Giản đồ TGA của vật liệu MIL-100(Fe) (a) và MIL-100(Cr) (b).



Hình 6. Phổ phản xạ tán xạ UV-VIS và giãn đồ vi phân cấp hai của vật liệu MIL-100(Fe)

b Vật liệu MIL-101(Fe) và MIL-101(Cr)

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (Hình 7), cho thấy vật liệu MIL-101(Fe) và MIL-101(Cr) tổng hợp được có cấu trúc tinh thể cao với các peak sắc nhọn. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu MIL-101(Fe) (b) và MIL-101(Cr) (c) xuất hiện các pic đặc trưng và hoàn toàn tương hợp với giản đồ XRD mô phỏng được tinh toán từ dữ liệu cấu trúc tinh thể trong các công bố trước đây về vật liệu MIL-101(a). Khảo sát khả năng hấp phụ N_2 đẳng nhiệt ở 77 K cho thấy các vật liệu MIL-101 tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng khá lớn, vật liệu MIL-101(Fe) đạt $1674 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET), còn vật liệu MIL-101(Cr) đạt $2907 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET). Bên cạnh đó, kết quả phân tích SEM cho thấy rằng, vật liệu MIL-101(Cr) có hình dạng bát diện rõ ràng, kích thước tinh thể dao động trong khoảng từ $0,5 \mu\text{m}$ đến đến $1 \mu\text{m}$ (Hình 8). Kết quả này cũng rất phù hợp với những công trình đã công bố trước đây.



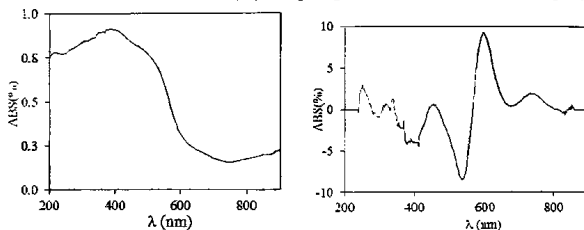
Hình 7. Phổ XRD của vật liệu MIL-101

(a) MIL-101 mô phỏng ; (b) MIL-101(Fe) tổng hợp ; (c) MIL-101(Cr) tổng hợp

Phân tích phân tích phản xạ khuếch tán UV-Vis cho thấy, vật liệu MIL-101(Fe) tổng hợp có bước sóng hấp thu mạnh nằm trong vùng $200 - 750 \text{ nm}$. Các pic đặc trưng cho dịch chuyển điện tích ligand – kim loại (ligand-to-metal charge transfer – LMCT) của $O(II) \rightarrow Fe(III)$ xuất hiện ở các vị trí 240; 298; 600 và 750 nm. Mũi kết thúc quá trình hấp thu của vật liệu MIL-101(Fe) nằm tại 750 nm (Hình 9). Dựa trên quan hệ $E_g = 1240 \lambda$, từ đó xác định năng lượng vùng cấm của MIL-101(Fe) là 1,65 eV.



Hình 8. Ảnh SEM của MIL-101(Cr) ở độ phóng đại $\times 10.000$ (trái) và $\times 40.000$ (phải)



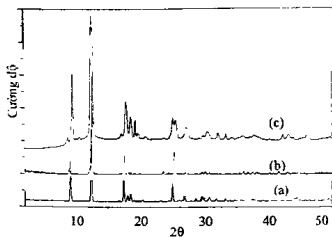
Hình 9. Phổ phân xạ khuếch tán UV-Vis và Phổ vi phân bậc hai của MIL-101(Fe)

c. Vật liệu MIL-53(Fe) và MIL-53(Cr)

Kết quả phân tích XRD cho thấy (hình 10), các vật liệu MIL-53(Fe) và vật liệu MIL-53(Cr) tổng hợp được có cấu trúc tinh thể tương ứng với vật liệu MIL-53. Giản đồ nhiễu xạ tia X của MIL-53(Fe) (b) và MIL-53(Cr) (c) xuất hiện các pic đặc trưng và tương hợp với giản đồ XRD của vật liệu MIL-53 mô phỏng (a).

Do đặc tính “thờ” của vật liệu MIL-53(Fe), loại vật liệu được cho rằng sau quá trình dehydrate hóa đã tạo cấu trúc đồng dẫn đến việc không thể đo được diện tích bề mặt. Vì vậy, không thực hiện phân tích xác định được diện tích bề mặt riêng với MIL-53(Fe). Trong khi đó, vật liệu MIL-53(Cr) tổng hợp được có diện tích bề mặt đạt 1066 m² g. Ảnh SEM của tinh thể MIL-53(Fe) cho thấy, vật liệu MIL-53(Fe) là những tinh thể đa diện có kích thước tinh thể dao động trong khoảng 5μm đến 20μm (Hình 11).

Tương tự như MIL-101(Fe), kết quả phân tích phân xạ khuếch tán UV-Vis cho thấy vật liệu MIL-53(Fe) tổng hợp thu được có bước sóng hấp thụ mạnh nằm trong vùng 200 – 650 nm. Các pic đặc trưng cho dịch chuyển điện tích ligand – kim loại (ligand-to-metal charge transfer – LMCT) của O(II) → Fe(III) cũng xuất hiện ở các vị trí 240; 298; 480 và 650 nm. Mũi kết thúc quá trình hấp thụ của vật liệu MIL-53(Fe) nằm tại 650 nm (Hình 12). Dựa trên quan hệ $E_g = 1240/\lambda$, năng lượng vùng cấm của MIL-53(Fe) là 1,91 eV.

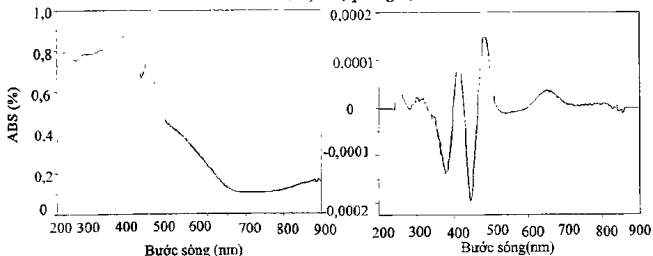


Hình 12. Phổ XRD của vật liệu MIL-53

(a) MIL-53 mô phỏng ; (b) MIL-53(Fe) tổng hợp ; (c) MIL-53(Cr) tổng hợp



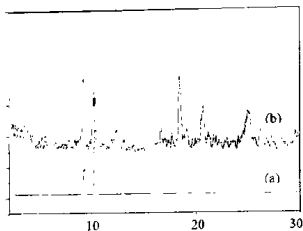
Hình 13. Ảnh SEM của MIL-53(Fe) ở độ phóng đại $\times 2000$ và $\times 10.000$



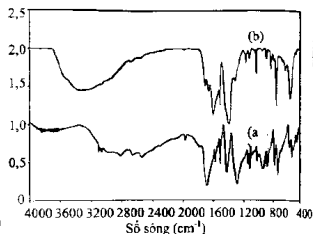
Hình 14. Phổ phân xạ khuếch tán UV-VIS và Phổ vi phân bậc hai của MIL-53(Fe)

d. Vật liệu MIL-88B(Fe)

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy, vật liệu MIL-88B(Fe) tổng hợp được có cấu trúc của vật liệu MIL-88B(Fe) (Hình 15): Giảm đồ nhiễu xạ tia X của MIL-88B(Fe) tổng hợp được (b) xuất hiện các pic đặc trưng và tương hợp với giảm đồ XRD của vật liệu MIL-88B(Fe) (a) của các công trình trước đó.



Hình 15. Giản đồ nhiễu xạ tia X của MIL-88B(Fe) mô phỏng (a) và MIL-888B(Fe) tổng hợp (b).



Hình 16. Phổ FT-IR của H₂BDC và MIL-88B(Fe)

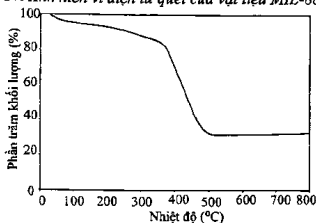
Kết quả phân tích FT-IR (Hình 16) của vật liệu MIL-88B(Fe) tổng hợp được cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Trong-On Do⁷ và Mohammad Yazdanbakhsh⁸. Phổ FT-IR của vật liệu cho thấy có sự hiện diện của nhóm carboxylate, H₂O và Fe₃O. Sự hình thành nhóm Fe₃O được xem là dấu hiệu đặc trưng cho vật liệu MIL-88B(Fe), dao động của Fe₃O được thể hiện tại vị trí 621,5 cm⁻¹, vị trí dao động này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Trong-On Do. Ngoài ra, sự hình thành liên kết carboxylate cũng thể hiện tại các vị trí 1596 cm⁻¹ và 1392 cm⁻¹ (tương ứng với dao động biến dạng bất đối xứng $\nu_{\text{asym}}(\text{OCO})$ và dao động biến dạng đối xứng $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$ của nhóm -COO⁻, kết quả này cũng phù hợp với Won Cho⁹. Mùi phổ với cường độ yếu tại vị trí 1694 cm⁻¹ có thể là dao động của nhóm C=O trong carboxylic của axit tự do (1760-1690 cm⁻¹), mùi phổ ở vị trí 1651 cm⁻¹ có thể là dao động của nhóm C=O trong amide (dung môi DMF) phối trí trong vật liệu. Còn vị trí mùi phổ ở 1505 cm⁻¹ có thể là dao động nhóm O-H của nước cấu trúc.

Ngoài ra, kết quả SEM cho thấy vật liệu MIL-88B(Fe) có các tinh thể tương đối đồng nhất, có kích thước phân bố trong khoảng từ 100 μm đến 150 μm (Hình 17). Hình thái tinh thể này cũng phù hợp với các kết quả công bố của nhóm tác giả Mingyan Ma¹⁰

Dữ liệu phân tích nhiệt của vật liệu thu được (Hình 18) cho thấy có sự suy giảm khối lượng ở nhiệt độ dưới 150 °C. Sự suy giảm khối lượng này tương ứng với sự bay hơi của các dung môi được dùng trong tổng hợp và xử lý vật liệu. Khối lượng suy giảm trong khoảng từ 150 đến 400 °C tương ứng với quá trình thăng hoa của 1,4-H₂BDC chưa phản ứng. Nhiệt độ mất khối lượng này hoàn toàn tương ứng với nhiệt độ thăng hoa của 1,4-H₂BDC. Vật liệu thu được bị phân hủy hoàn toàn ở nhiệt độ 435 °C, kết quả này cũng tương tự với các nghiên cứu của nhóm tác giả Patricia Horcajada và cộng sự. Trên 500 °C vật liệu đã bị chuyển hóa hoàn toàn thành oxit sắt và không bị thay đổi khối lượng đến 800 °C.



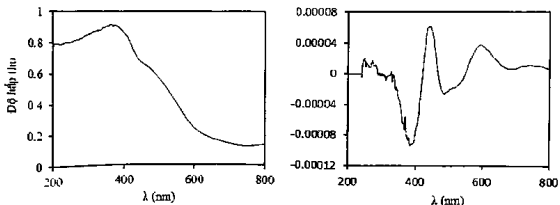
Hình 17. Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu MIL-88B(Fe)



Hình 18. Giản đồ TGA của MIL-88B(Fe)

Diện tích bề mặt riêng của MIL-88B(Fe) tổng hợp được là 22,4 m²/gam phù hợp với kết quả của Patricia Horcajada¹¹. Tương tự như aMIL-53(Fe), do đặc điểm “thở” của vật liệu nên khi đo diện tích bề mặt dưới khí ở 150 °C trong 5 giờ, cấu trúc tinh thể mất nước hấp phụ và dung môi nên “đóng” lại làm cho diện tích bề mặt khá nhỏ.

Tương tự như MIL-101(Fe), kết quả phân tích phân xạ khuếch tán UV-VIS cho thấy vật liệu MIL-88B(Fe) tổng hợp thu được có bước sóng hấp thụ mạnh nằm trong vùng 200 – 600 nm. Các pic đặc trưng cho dịch chuyển điện tích ligand – kim loại (ligand-to-metal charge transfer – LMCT) của O(II) → Fe(III) cũng xuất hiện ở các vị trí 456 và 600 nm. Mũi kết thúc quá trình hấp thụ của vật liệu MIL-53(Fe) nằm tại 600 nm (Hình 19). Dựa trên quan hệ $E_g = 1240/\lambda$, năng lượng vùng cấm của MIL-88B(Fe) là 2,07 eV.



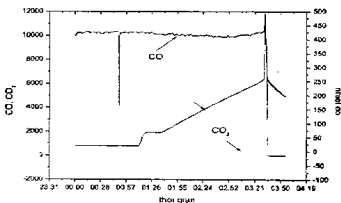
Hình 19. Phổ phân xạ khuếch tán UV-VIS và Phổ vi phân bậc hai của MIL-88B(Fe)

III. VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM TRONG ỨNG DỤNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI

Vật liệu khung cơ kim có cấu trúc lỗ xốp cao, tâm kim loại mở được kỳ vọng có khả năng oxy hóa CO ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, nhiệt lượng sinh trong các phản ứng oxy hóa CO có thể dẫn đến việc phân hủy khung cơ kim. Hoạt tính chuyển hóa CO của các vật liệu khung cơ kim được khảo sát bằng phương pháp phản ứng bề mặt theo chương trình nhiệt độ* (TPSR). Cụ thể là, các khảo sát hoạt tính xúc tác oxy hóa CO được thực hiện với nhiệt độ được tăng tuyến tính theo thời gian. Các vật liệu khung cơ kim, sau khi được sấy trong điều kiện chân không ở nhiệt độ thích hợp được khảo sát hoạt tính chuyển hóa CO. Trước khi thực hiện phản ứng oxy hóa CO vật liệu khung cơ kim được đuổi khí ở 150 °C trong dòng nitơ. Sau đó được để nguội đến nhiệt độ phòng trong dòng N₂ rồi khảo sát hoạt tính xử lý khí CO, với lưu lượng dòng khí là 250 mL/phút, từ nhiệt độ phòng cho đến khi có hiện tượng vật liệu có hiện tượng bị phân hủy (nhiệt độ phản ứng bị tăng đột biến). Các khảo sát chuyển hóa CO được thực hiện trên các nhóm vật liệu khung cơ kim như sau:

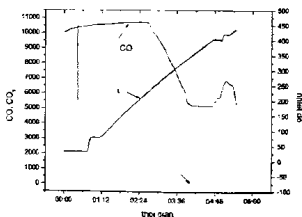
Nhóm khung cơ kim có tâm kim loại Cu

Nhìn chung, kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác trong chuyển hóa CO của nhóm vật liệu này cho thấy độ chuyển hóa của các mẫu xúc tác tương đối thấp. Trong cả 3 mẫu xúc tác MOF-199, Cu-1,3-BDC, Cu-1,4-BDC độ chuyển hóa CO chỉ đạt tối đa 10% ở 200 °C (hình 20). Các minh họa trên giản đồ TPSR cho thấy ở 250 °C CO được chuyển hóa hoàn toàn, nhưng cùng thời điểm này nhiệt độ phản ứng tăng cao đột ngột. Điều này cho thấy đã có một nhiệt lượng lớn được thoát ra từ phản ứng. Nhiệt độ tăng cao đã khiến cho khung cơ kim hoàn toàn bị phân hủy.



Hình 20. Giản đồ TPSR của xúc tác MOF-199

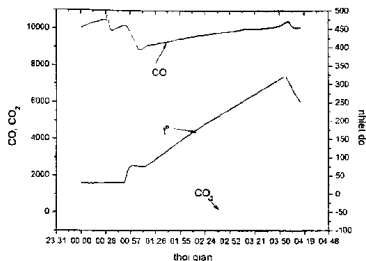
Nhóm khung cơ kim có tâm kim loại Zn



Hình 21. Giản đồ TPSR của xúc tác MOF-5

Hình 21 cho thấy mẫu xúc tác đạt được độ chuyển hóa cao nhất ở 350 °C. Tuy nhiên, lượng CO₂ sinh ra không tương ứng với lượng CO tiêu thụ, có vẻ như một phần CO₂ được sinh ra đã bị giữ lại ở hình thức nào đó. Ở 400 °C, nồng độ CO và CO₂ đều tăng lên đột ngột, điều đó có nghĩa là mẫu có dấu hiệu cháy. Tương tự với vật liệu Zn-1,3,5-BTC, nhiệt độ khoảng 360 °C thì lượng CO₂ tạo ra trong khi đó lượng CO không giảm, có nghĩa là lượng CO₂ sinh ra cũng đã bị giữ lại trong vật liệu và nhiệt độ cháy của Zn-1,3,5-BTC khoảng 390 °C.

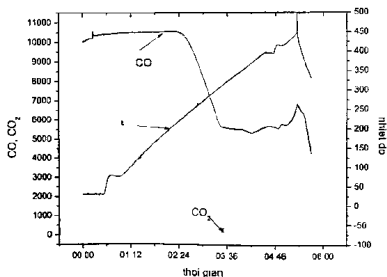
Nhóm khung cơ kim có tâm kim loại Fe



Hình 22. Đồ thị TPSR của xúc tác MIL-53(Fe)

Với kết quả khảo sát TPSR chúng ta không chỉ dễ dàng theo dõi khả năng chuyển hóa của xúc tác theo nhiệt độ mà còn có thể nhận thấy khả năng hấp phụ và giải hấp của nguyên liệu cũng như sản phẩm theo nhiệt độ. Hình 22 cho thấy lượng CO bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu, sự hấp phụ này giảm theo nhiệt độ và cuối cùng bị giải hấp dưới dạng CO₂. Ở nhiệt độ 320 °C lượng CO₂ tạo thành đạt được tối đa là 28%.

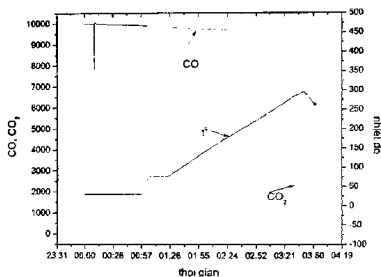
Nhóm khung cơ kim có tâm kim loại Zr



Hình 23. Đồ thị TPSR của xúc tác UiO-66

Vật liệu khung cơ kim UiO-66 được biết đến như là một khung cơ kim có độ bền nhiệt cao. Vật liệu này được kỳ vọng có khả năng chuyển hóa và bền trong xử lý CO. Kết quả khảo sát cho ta thấy được độ chuyển hóa của các mẫu xúc tác UiO-66 tương đối cao, ngay ở nhiệt độ 220 °C thì xúc tác UiO-66 đã thể hiện có hoạt tính. Mặc dù lượng CO giảm mạnh nhưng lượng CO₂ sinh không tương ứng. Tương tự như các vật liệu trên, CO có thể đã được chuyển hóa thành CO₂ và được giữ lại trên bề mặt vật liệu cho đến khi bị giải hấp ở nhiệt độ thích hợp. Ở nhiệt độ khoảng 320 °C lượng CO giảm rất nhiều đến khi đường CO cân bằng không tăng nữa, trong khi lượng CO₂ tăng lên, tại nhiệt độ đó mẫu xúc tác bắt đầu cháy, nhiệt độ tăng đột ngột, khi đó nồng độ CO, CO₂ cũng tăng lên.

Nhóm khung cơ kim có tâm kim loại Cr



Hình 24. Biểu đồ TPSR của xúc tác MIL-101(Cr)

Qua biểu đồ TPSR (hình 24) ta thấy được độ chuyển hóa của các mẫu xúc tác MIL-101 tương đối cao hơn các vật liệu khảo sát trên, ta thấy rằng khi ở nhiệt độ khoảng 207 °C thì CO bắt đầu chuyển hóa, ở nhiệt độ 280 °C lượng CO₂ sinh ra tương ứng với lượng CO tiêu thụ, chứng tỏ là mẫu chuyển hóa rất tốt, tiếp tục nung cho tới nhiệt độ gần 300 °C mẫu cháy.

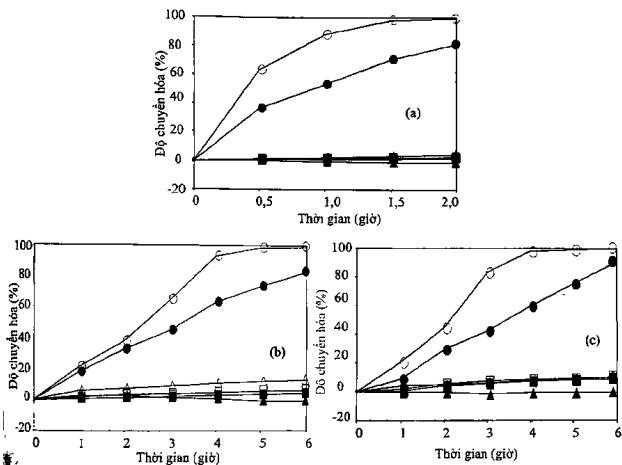
IV. VẬT LIỆU KHUNG CƠ KIM TRONG ỨNG DỤNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI

Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu khung cơ kim được khảo sát dưới bức xạ ánh sáng kiến. Bức xạ được tạo ra từ đèn hơi thủy ngân cao áp đi qua lớp dung dịch UV cut-off có khả năng hấp thụ các bức xạ có bước sóng nhỏ hơn 400 nm. Độ rọi từ nguồn sáng tại vị trí bề mặt chất lỏng được khảo sát bằng thiết bị máy đo quang Solar Light PMA2100 với các đầu dò PMA2130 (Photopic detector), PMA2122 (UV Germicidal), PMA2110 (UV-A detector), PMA2101 (Erythema detector). Kết quả khảo sát cho thấy không có bức xạ dưới 400 nm, độ rọi của ánh sáng khả kiến tại các vị trí ngang với bề mặt chất lỏng đạt giá trị trung bình 20.000 lx. Hoạt tính chuyển hóa thuốc nhuộm của các vật liệu khung cơ kim được khảo sát trên methylene blue, orange G, Congo Red. Vật liệu MIL-100(Fe) được dùng như xúc tác chuẩn để khảo sát khả năng chuyển hóa các thuốc nhuộm trong các điều kiện khác nhau. Điều kiện phản ứng

mà tại đó độ chuyển hóa tốt nhất được dùng làm điều kiện chuẩn để khảo sát cho các vật liệu khung cơ kim khác.

Hoạt tính xúc tác trong phân hủy thuốc nhuộm

Hoạt tính xúc tác của MIL-100(Fe) trong phân hủy methylene blue được khảo sát trong các điều kiện khác nhau về nồng độ H_2O_2 , hàm lượng xúc tác, nồng độ thuốc nhuộm. Ở điều kiện mà nồng độ H_2O_2 , hàm lượng xúc tác, nồng độ thuốc nhuộm thích hợp cho hoạt tính xúc tác đạt hiệu quả cao nhất được dùng làm điều kiện khảo sát cho các vật liệu khác.

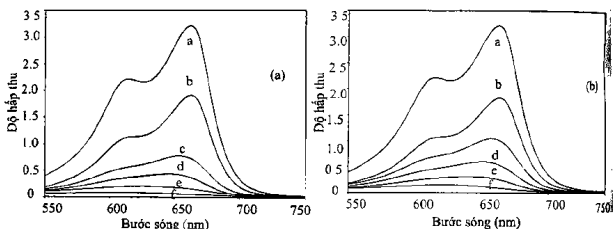


Hình 25. Độ chuyển hóa thuốc nhuộm theo thời gian của các hỗn hợp:

-□- thuốc nhuộm + H_2O_2 , -△- thuốc nhuộm + xúc tác, -○- thuốc nhuộm + H_2O_2 + xúc tác chiếu đèn, -●- thuốc nhuộm + H_2O_2 , -▲- thuốc nhuộm + xúc tác, -●- thuốc nhuộm + H_2O_2 + xúc tác che tối hoàn toàn; (a)-MB, (b)-CR và (c)-OG.

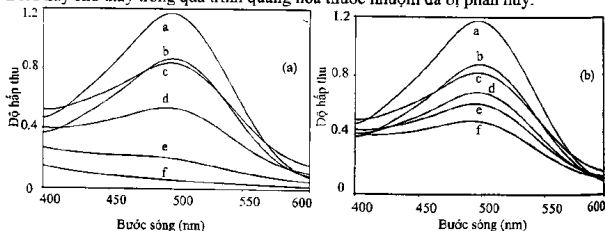
Kết quả khảo sát cho thấy, sau 2 giờ, độ chuyển hóa MB của các hỗn hợp có xúc tác nhưng không có H_2O_2 hoặc có H_2O_2 nhưng không có xúc tác là không đáng kể. Đối với hỗn hợp có xúc tác nhưng không có H_2O_2 độ chuyển hóa MB khi có bức xạ của ánh sáng khả kiến là 3%, che tối hoàn toàn là 0%; còn khi có H_2O_2 nhưng không có xúc tác độ chuyển hóa khi có bức xạ của ánh sáng khả kiến và che tối hoàn toàn đạt khoảng 2%. Nhưng khi có mặt đồng thời xúc tác và H_2O_2 độ chuyển hóa MB tăng đáng kể, có bức xạ của ánh sáng khả kiến là 98% còn che tối hoàn toàn là 87% (Hình 25a). Đối với CR (Hình 25b) và OG (Hình 25c), quá trình phân hủy khi có xúc tác hoặc không xúc tác; có hoặc không có H_2O_2 ; có bức xạ của ánh sáng khả kiến hoặc che tối hoàn toàn đều xảy ra tương tự như quá trình phân hủy MB.

Điều này được cho là do khi đó xúc tác và H_2O_2 tương tác với nhau hình thành gốc tự do hydroxyl ($\cdot OH$)¹² có tính oxy hóa mạnh, giúp quá trình phân hủy thuốc nhuộm xảy ra nhanh hơn. Bên cạnh đó, vật liệu MIL-100(Fe) có tính chất như chất bán dẫn nên có khả năng hình thành electron quang sinh (e^-) và lỗ trống quang sinh (h^+) khi được chiếu sáng. Các lỗ trống quang sinh có khả năng oxy hóa mạnh, tuy nhiên nó tương đối kém bền, có xu hướng tái hợp lại với các electron quang sinh¹³. Ngoài ra, do có điện tích bề mặt khá lớn nên trong điều kiện che tối hoàn toàn, xúc tác hấp phụ thuốc nhuộm lên bề mặt. Tuy nhiên quá trình hấp phụ thuốc nhuộm trên vật liệu MIL-100(Fe) xảy ra tương đối nhanh, sau 1 giờ quá trình hấp phụ này đạt cân bằng. Vì vậy, khi không có H_2O_2 độ chuyển hóa thuốc nhuộm của xúc tác là tương đối thấp. Mặt khác H_2O_2 ngoài việc có tính oxy hóa, nó còn có khả năng hình thành gốc hydroxyl khi được chiếu sáng¹⁴. Tuy nhiên cả 2 tính chất này của H_2O_2 đều rất yếu, vì vậy độ chuyển hóa thuốc nhuộm khi có H_2O_2 nhưng không có xúc tác cũng tương đối thấp.

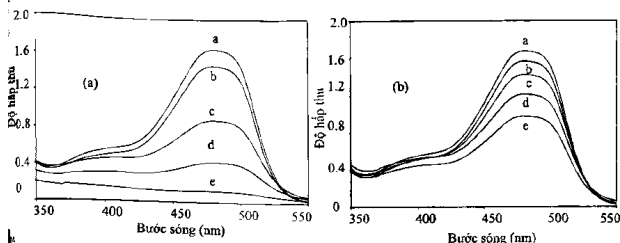


Hình 26. Phổ UV-Vis biểu diễn quá trình mất màu của MB theo thời gian của hỗn hợp xúc tác và H_2O_2 khi chiếu đèn (a) che tối hoàn toàn (b): -a-ban đầu, -b-hấp phụ 1 giờ, -c-, -d-, -e-, -f- sau 30, 60, 90, 120 phút.

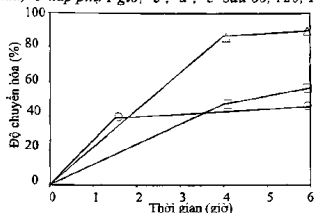
Dựa vào phổ UV-Vis biểu diễn quá trình mất màu của MB, CR, OG theo thời gian đối với hỗn hợp có xúc tác và H_2O_2 trong điều kiện chiếu đèn và che tối hoàn toàn, cường độ pic gây màu của thuốc nhuộm giảm dần theo thời gian (Hình 26; 27 và 28). Điều này cho thấy trong quá trình quang hóa thuốc nhuộm đã bị phân hủy.



Hình 27. Phổ UV-Vis biểu diễn quá trình mất màu của CR theo thời gian của hỗn hợp xúc tác và H_2O_2 khi chiếu đèn (a) che tối hoàn toàn (b): -a-ban đầu, -b-hấp phụ 1 giờ, -c-, -d-, -e-, -f- sau 60, 120, 180, 240 phút.



Hình 28. Phổ UV-Vis biểu diễn quá trình mất màu của OG theo thời gian của hỗn hợp xúc tác và H_2O_2 khi chiếu đèn (a) che tối hoàn toàn (b): -a-ban đầu, -b-hấp phụ 1 giờ, -c-, -d-, -e- sau 60, 120, 180 phút.

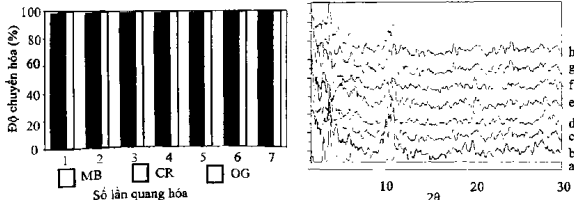


Hình 29. Độ chuyển hóa -o-MB; -□-CR và -Δ-OG theo thời gian tính theo phương pháp hàm lượng cacbon tổng (TOC)

Độ chuyển hóa MB, CR và OG tính theo phương pháp mật độ quang lần lượt là 98% (1,5 giờ), 95% (4 giờ), 98% (4 giờ); theo phương pháp tổng cacbon hữu cơ (TOC) lần lượt là 39%; 47% và 87% (Hình 29).

Như vậy, khi có mặt đồng thời H_2O_2 và xúc tác độ chuyển hóa thuốc nhuộm tăng nhiều và quá trình phân hủy xảy ra nhanh hơn, thuốc nhuộm đã bị oxy hóa dần thành CO_2 và H_2O .

Độ bền của xúc tác:

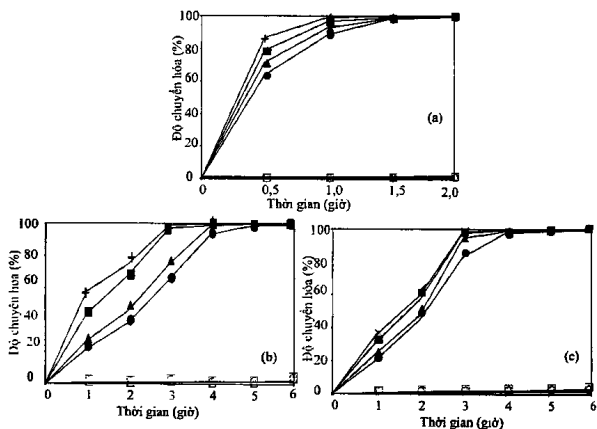


Hình 30. Độ chuyển hóa sau 7 lần tái sử dụng và giảm độ nhiễu xạ tia X của vật liệu MIL-100(Fe) mô phỏng (a) và của các mẫu sau các lần tái sử dụng. b, c, d, e, f, g, h lần lượt là 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 lần tái sử dụng.

Sau 7 lần tái sử dụng, độ chuyển hóa MB, CR và OG của vật liệu MIL-100(Fe) thay đổi không đáng kể (trên 90%) (Hình 28). Điều này có thể giải thích rằng trong quá trình quang hóa, cấu trúc của vật liệu MIL-100(Fe) ít bị thay đổi nên hoạt tính quang hóa của vật liệu cũng ít bị thay đổi. Kết quả giản đồ XRD của vật liệu MIL-100(Fe) sau 7 lần quang hóa liên tiếp các pic đặc trưng của vật liệu MIL-100(Fe) ít bị thay đổi (Hình 30). Như vậy, vật liệu MIL-100(Fe) có thể tái sử dụng làm xúc tác nhiều lần.

So sánh hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu khung cơ kim khác nhau

Nhìn chung các vật liệu khung cơ kim có tâm kim loại là Fe đều có hoạt tính chuyển hóa thuốc nhuộm cao. Trong khi đó các khung cơ kim với tâm Cr thể hiện hoạt tính xúc tác rất thấp. Điều này đã được một số tác giả cho rằng thực chất các vật liệu khung cơ kim có hoạt tính phân hủy thuốc nhuộm như là một loại xúc tác Fenton-like. Ảnh hưởng của bức xạ ánh sáng khả kiến khiến cho xúc tác trên các khung cơ kim như là xúc tác quang Fenton. Ngoài ra, cấu trúc khung cơ kim có ảnh hưởng lớn đến hoạt tính xúc tác. Ở thời điểm sau khi bắt đầu phản ứng 1 giờ khi phân hủy các thuốc nhuộm thì hoạt tính xúc tác của các vật liệu khung cơ kim theo thứ tự như sau: MIL-88B(Fe) > MIL-101(Fe) > MIL-53(Fe) > MIL-100(Fe) > MIL-101(Cr) ~ MIL-53(Cr) ~ MIL-100(Cr) ~ 1%.



Hình 31. Độ chuyển hóa thuốc nhuộm của một số vật liệu MOFs: -●- MIL-100(Fe); -▲- MIL-53(Fe); -■- MIL-101(Fe); -○- MIL-100(Cr); -△- MIL-53(Cr); -□- MIL-101(Cr) (a)-MB; (b)-CR và (c)-OG.

KẾT LUẬN

Tóm lại, một xúc tác trên cơ sở khung cơ kim có hoạt tính trong xử lý chất thải ô nhiễm từ nguồn khí hoặc nguồn nước. Các khung cơ kim trên cơ sở tâm Cu có khả năng chuyển hóa CO cao nhưng kém bền ở nhiệt độ chuyển hóa. Xúc tác trên cơ sở tâm Zn thể hiện khả năng hấp phụ CO₂ và chi giải hấp ở nhiệt độ cao. Trong khi đó, UiO-66 (tâm kim loại Zr) đạt được độ chuyển hóa CO đến 51% ở nhiệt độ 320 °C. Khung cơ kim MIL-101(Cr) thể hiện khả năng chuyển hóa CO cao ở nhiệt độ 280 °C với độ chuyển hóa đạt 53%. MIL-53(Fe) có khả năng hấp phụ CO₂ ở nhiệt độ cao, chi giải hấp ở nhiệt độ > 275 °C. Các xúc tác trên cơ sở tâm Fe đều có khả năng phân hủy thuốc nhuộm trong khi xúc tác tâm Cr hầu như không có hoạt tính. Độ chuyển hóa thuốc nhuộm trên cơ sở các khung cơ kim theo thứ tự như sau: MIL-88B(Fe) > MIL-101(Fe) > MIL-53(Fe) > MIL-100(Fe) > MIL-101(Cr) ~ MIL-53(Cr) ~ MIL-100(Cr) ~ 1%.

Tài liệu tham khảo

- Huang, X.-C.; Lin, Y.-Y.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M., *Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal–Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies*. *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (10), 1557-1559 (2006).
- Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X., *Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis*. *Chemical Reviews*, 110 (8), 4606-4655 (2010).
- Prosenjak, C., *Experimental and theoretical adsorption studies in tuneable organic-inorganic materials*, 7 (2009).
- Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A.; Garcia, H., *Applications for Metal–Organic Frameworks (MOFs) as Quantum Dot Semiconductors*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (1), 80-85 (2006).
- Mahata, P.; Madras, G.; Natarajan, S., *Novel Photocatalysts for the Decomposition of Organic Dyes Based on Metal–Organic Framework Compounds*. *J. Phys. Chem. B*, 110 (28), 13759-13768 (2006).
- Gascon, J.; Hernández-Alonso, M. D.; Almeida, A. R.; van Klink, G. P. M.; Kapteijn, F.; Mul, G., *Isorecticular MOFs as Efficient Photocatalysts with Tunable Band Gap: An Operando FTIR Study of the Photoinduced Oxidation of Propylene*. *ChemSusChem*, 1 (12), 981-983 (2008).
- Vuong Gia-Thanh, P. M.-H., Do Trong-On, *Synthesis and engineering porosity of a mixed metal Fe₂Ni MIL-88B metal–organic framework*. *Dalton Trans.* 42 (2), 550-557 (2012).
- Mohammad Yazdanbakhsh, H. T., Maryam Taherzadeh, Roland Boese, *Synthesis, X-ray crystal structure and spectroscopic characterization of heterotrinnuclear oxo-centered complex [Fe₂NiO(CH₃CH₂COO)₆(H₂O)₃]*. *Journal of Molecular Structure*, 982 (1), 176-180 (2010).
- Won Cho, S. P., Moonhyun Oh, *Coordination polymer nanorods of Fe-MIL-88B and their utilization for selective preparation of hematite and magnetite nanorods*. *Chem. Commun*, 47 (14), 4138-4140 (2011).
- Mingyan Ma; Noei. H.; Mienert, B.; Niesel, J.; Bill, E.; Muhler, M.; Fischer, R. A.; Wang, Y.; Schatzschneider, U.; Metzler-Nolte, N., *Iron Metal–Organic Frameworks*

- MIL-88B and NH₂-MIL-88B for the Loading and Delivery of the Gasotransmitter Carbon Monoxide*. Chemistry-A European Journal, 19 (21), 6785-6790 (2013).
11. Patricia Horcajada, F. S., Stefan Wuttke, Thomas Devic, Daniela Heurtaux, ; Maurin, G. Vimont, A.; Daturi, M.; David, O.; Magnier, E., *How linker's modification controls swelling properties of highly flexible Iron (III) dicarboxylates MIL-88*. Journal of the American Chemical Society 133 (44), 17839-17847 (2011).
 12. Ai, L.; Zhang, C.; Li, L.; Jiang, J., *Iron terephthalate metal-organic framework: Revealing the effective activation of hydrogen peroxide for the degradation of organic dye under visible light irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 148-149, 191-200 (2014).
 13. Du, J. J.; Yuan, Y. P.; Sun, J. X.; Peng, F. M.; Jiang, X.; Qiu, L. G.; Xie, A. J.; Shen, Y. H.; Zhu, J. F., *New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye*. Journal of hazardous materials, 190 (1-3), 945-51 (2011).
 14. Munter, R., *Advanced oxidation processes—current status and prospects*. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem, 50 (2), 59-80 (2011).