



Nghiên cứu khả năng hấp phụ khí NO<sub>x</sub> và hơi axeton của vật liệu MIL-100(Fe) tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt

Study on the adsorption capacity of NO<sub>x</sub> gas and acetone vapor of MIL-100(Fe) synthesized by hydrothermal method

Lê Thanh Bắc<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Hoài Phương<sup>1</sup>, Lê Đức Dương<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Viện Hóa học - Vật liệu/Viện KH - CN quân sự.*

*\*Email: lethanhbac888@gmail.com*

#### ARTICLE INFO

Received: 15/9/2021

Accepted: 20/11/2021

Published: 20/12/2021

#### Keywords:

MIL-100(Fe), NO<sub>x</sub>, axeton, hấp phụ, phương pháp thủy nhiệt

#### ABSTRACT

This study describes the results of synthesizing MIL-100(Fe) materials by hydrothermal method. The results show that the material has an octahedral structure, with a large BET surface area (1820 m<sup>2</sup>/g). The synthesized materials were capable of adsorption more than 53 % of NO<sub>x</sub> gas and over 84 % of acetone vapor by mass. The crystalline structure and octahedral shape of material were not changed after adsorption. The investigation of re-adsorption show that the material retains its adsorption capacity after many uses.

#### Giới thiệu chung

Ô nhiễm không khí là vấn đề toàn cầu chứ không còn là vấn đề của mỗi quốc gia đặc biệt là ở các nước đang phát triển. Ô nhiễm môi trường khí quyển tạo nên sự ngột ngạt và hiện tượng "sương mù", gây nhiều bệnh về đường hô hấp cho con người. Nó còn tạo ra các cơn mưa axit (do SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>...) làm ảnh hưởng đến hệ sinh thái [1]. Nguồn phát sinh khí ô nhiễm có thể từ ô nhiễm do đốt nhiên liệu, ô nhiễm do sản xuất công nghiệp, sản xuất hóa chất...[2]. Đã có rất nhiều phương pháp để xử lý khí ô nhiễm được nghiên cứu, trong đó phương pháp ứng dụng vật liệu hấp phụ là một phương pháp truyền thống vẫn đang được sử dụng rộng rãi.

Vật liệu khung kim loại hữu cơ (MOFs) kể từ khi Yaghi và các cộng sự nghiên cứu thành công từ năm 1995 [3] đến nay đã nhận được đông đảo sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học. Do có các đặc điểm tính chất nổi trội như diện tích bề mặt lớn, thể tích lỗ xốp

cao [4-6] làm cho vật liệu MOFs có khả năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như xúc tác [7, 8], mang tải thuốc [9, 10], lưu trữ khí [11, 12]... MIL-100(Fe) là một loại vật liệu khung cơ kim trên cơ sở Fe(III) với phối tử hữu cơ 1,3,5 benzenetricarboxylic axit.. có diện tích bề mặt cao [13, 14] là một vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng như tích trữ, hấp phụ khí, xử lý khí...[15]

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả khảo sát khả năng hấp phụ hai loại khí ô nhiễm đặc trưng là khí NO<sub>x</sub> và hơi axeton bằng vật liệu MIL-100(Fe) tổng hợp được bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu sau khi hấp phụ được nghiên cứu cấu trúc và dung lượng hấp phụ lại để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu.

#### T thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

##### Hóa chất, thiết bị

Các hóa chất sử dụng bao gồm: FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 1,3,5 benzenetricarboxylic (Mackalin), Cu, HNO<sub>3</sub> (Xilong),

ethanol, axeton. Thiết bị, dụng cụ: Tủ sấy, Máy lọc hút chân không, cân phân tích, bộ dụng cụ thủy tinh.

**Quy trình chế tạo vật liệu MIL-100(Fe)**

Cho hỗn hợp các chất theo tỉ lệ  $FeCl_3 \cdot 6H_2O : H_3BTC : H_2O = 4,05g : 2,1g : 90ml$  vào trong autoclave. Khuấy đều hỗn hợp trong 10 phút và đưa autoclave vào tủ gia nhiệt ở  $150^\circ C$  trong thời gian 10 giờ.

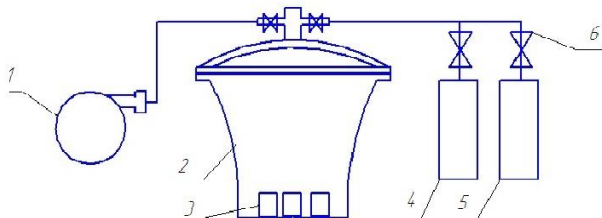
Sau phản ứng, sản phẩm được lọc và rửa 2 lần trong ethanol và nước ở  $50^\circ C$ . Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô ở  $100^\circ C$  trong 8 giờ.

**Phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu**

- Thành phần pha được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert Pro tại viện Hóa học - Vật liệu (Viện KH&CN Quân sự).
- Các dao động trong liên kết phân tử được đánh giá bằng phương pháp FT-IR trên thiết bị Bruker Tensor II tại viện Hóa học - Vật liệu (Viện KH&CN Quân sự).
- Hình thái học được xác định theo phương pháp hiển vi điện tử quét SEM tại Viện Khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam).
- Diện tích bề mặt vật liệu được đánh giá bằng thiết bị Quantachrome NovaWin (tại Học viện Kỹ thuật quân sự)
- Độ bền nhiệt của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiệt trọng lượng TGA tại viện Hóa học - Vật liệu (Viện KH&CN Quân sự).

**Phương pháp đánh giá khả năng hấp phụ khí NO<sub>x</sub> và hơi axeton của vật liệu**

- Khả năng hấp phụ khí và hơi của vật liệu được đánh giá bằng cân phân tích dựa trên sự thay đổi khối lượng của vật liệu.
- Sơ đồ hệ thống thử nghiệm khả năng hấp phụ của vật liệu được thể hiện qua hình 1



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thử nghiệm hấp phụ khí và hơi. (1-bơm hút chân không; 2-bình chân không; 3-mẫu thử; 4-bình tạo khí NO<sub>x</sub>; 5-bình hơi dung môi; 6-van khóa)

- Khí NO<sub>x</sub> được tạo ra từ phản ứng giữa Cu và HNO<sub>3</sub> được dẫn qua bình bẫy nước chứa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc (đặt trong nước đá) để loại bỏ hơi nước.

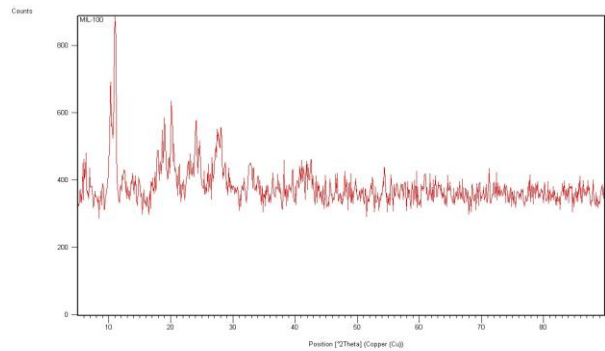
- Hơi axeton bão hòa được tạo từ axeton dạng lỏng.

- Mẫu được kiểm tra khối lượng sau hấp phụ khi đạt trạng thái bão hòa về khối lượng (khi khối lượng không tăng thêm).

**Kết quả và thảo luận**

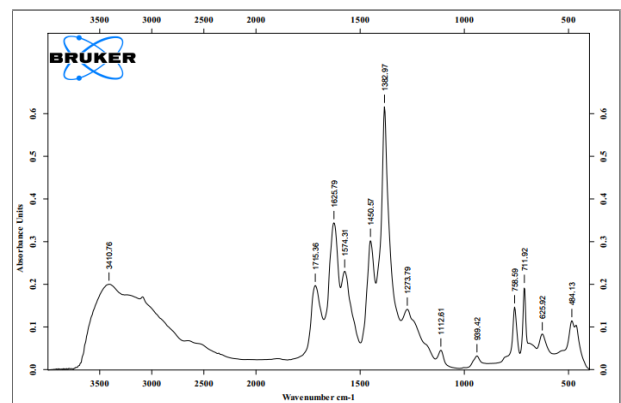
**Đặc điểm tính chất của vật liệu MIL-100(Fe)**

Cấu trúc của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và phương pháp phổ hồng ngoại IR, kết quả thể hiện ở Hình 2 và Hình 3.



Hình 2: Giải đồ XRD của MIL-100(Fe).

Theo Hình 1, trên giải đồ XRD của các peak chính của vật liệu MIL-100(Fe) ở  $6^\circ; 10,5^\circ; 11,5^\circ$  và  $20^\circ$  phân bố chủ yếu trong khoảng từ  $5^\circ$  đến  $30^\circ$  với chiều cao peak lớn là đặc trưng của vật liệu dạng hạt tinh thể có cấu trúc xếp.



Hình 3: Phổ IR của vật liệu MIL-100(Fe)

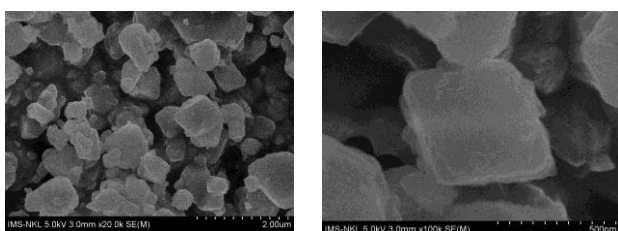
Dựa vào phổ IR ta có thể thấy trong phân tử MIL-100(Fe) các dao động –OH liên kết hidro nội phân tử, nhóm –COOH với nhân thơm và dao động của nhóm –OH của H<sub>3</sub>BTC đã bị mất đi, thay vào đó là các dao

động của ion cacboxylat (1574-1625) dao động của liên kết giữa ion kim loại với -O (484) và dao động của phân tử H<sub>2</sub>O điều đó chứng tỏ trong phân tử MIL-100(Fe) có liên kết giữa ion Fe với nhóm cacboxyl.

Bảng 1: Các dao động đặc trưng của vật liệu

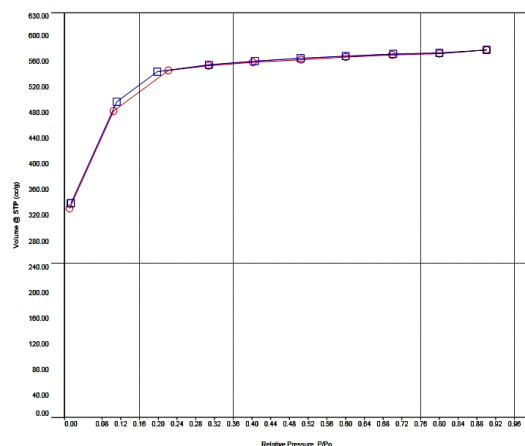
Dao động Fe-BTC, cm <sup>-1</sup>	Dao động chuẩn, cm <sup>-1</sup>	Nhóm đặc trưng
3410	3450-3500	H <sub>2</sub> O ẩm
1574 – 1625	1610-1550	ion cacboxylat
1382 – 1450	1420-1300	-CO <sub>2</sub> dao động hóa trị đối xứng
484	550	Liên kết giữa ion kim loại -O

Hình thái học của vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét qua (SEM) được thể hiện ở Hình 4.



Hình 4: Ảnh SEM của vật liệu MIL-100(Fe).

Kết quả cho thấy dạng hạt của vật liệu có dạng tinh thể bát diện, có kích thước hạng từ 200-800nm. So sánh với các phương pháp tổng hợp khác, vật liệu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt thường cho kích thước hạt lớn hơn do thời gian tổng hợp dài, tuy nhiên hình thái hạt của vật liệu lại rõ ràng hơn.



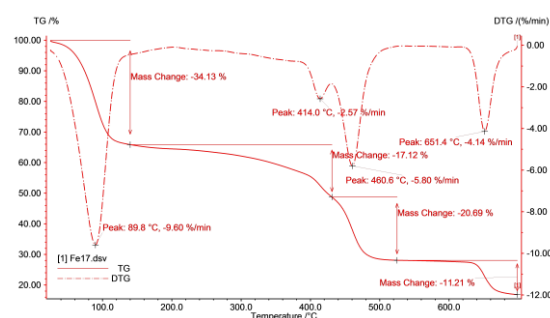
Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu MIL-100(Fe)

Tính chất xốp của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp đo diện tích bề mặt dựa trên đường đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> của vật liệu (hình 5).

Bảng 2: Tính chất xốp của vật liệu MIL-100(Fe)

Diện tích bề mặt theo BET (m <sup>2</sup> /g)	Diện tích bề mặt theo Langmuir (m <sup>2</sup> /g)	Thể tích lỗ xốp (cm <sup>3</sup> /g)
1820	2781	0,85

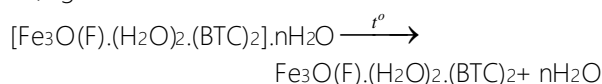
Với diện tích bề mặt riêng rất lớn, đồng thời có thể tích lỗ xốp cao là cơ sở để đưa vật liệu MIL-100(Fe) vào trong các ứng dụng như hấp phụ khí, xử lý khí, lưu trữ khí, làm vật liệu xúc tác, làm chất mang...



Hình 6: Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu MIL-100(Fe)

Dựa trên giảm đồ TGA cho thấy, xuất hiện 2 điểm mất khối lượng tại 89,9°C và 414°C.

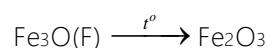
Ở nhiệt độ 89,9°C là quá trình bay hơi nước ngưng trong phân tử, tương ứng với độ giảm khối lượng.



Từ 414°C bắt đầu xuất hiện quá trình phân hủy vật liệu. Các thành phần axit hữu cơ, nước trong phân tử bị phân hủy tương ứng với độ giảm khối lượng là 37,8%:



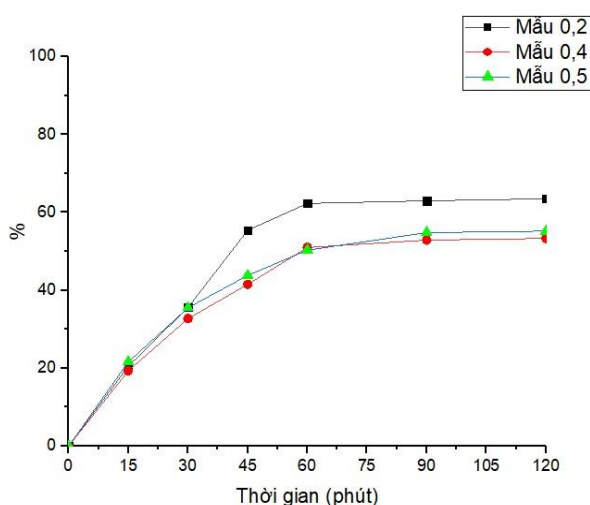
Và ở giai đoạn cuối là quá trình phân hủy thành Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tương ứng với độ giảm 11%.



Kết quả phân tích nhiệt cho thấy vật liệu MIL-100(Fe) có độ bền nhiệt tốt, có thể không bị phân hủy khi nung ở nhiệt độ dưới 400°C (trong khí trơ), và có thể giải phóng khí, hơi ẩm khi giải hấp ở nhiệt độ 89°C.

**Khả năng hấp phụ NO<sub>x</sub> và axeton của vật liệu MIL-100(Fe)**

Kết quả khảo sát cho thấy vật liệu MIL-100(Fe) có khả năng hấp phụ đạt tới 53 đến 63% sau thời gian 120 phút (hình 7). Khả năng hấp phụ được dung lượng lớn NO<sub>x</sub> là do vật liệu MIL-100(Fe) có diện tích bề mặt riêng rất lớn nên khả năng hấp phụ vật lí các phân tử NO<sub>x</sub> lên bề mặt rất cao. Bên cạnh đó, các ion Fe<sup>3+</sup> có ái lực với nguyên tử nitơ, sau quá trình hoạt hóa sẽ tạo ra hai vị trí chưa bão hòa trên mỗi phân tử MIL-100(Fe) chính vì vậy các ion Fe<sup>3+</sup> còn có tác dụng như tác nhân giữ NO<sub>x</sub> lại bên trong cấu trúc của vật liệu. Chính vì vậy, vật liệu MIL-100(Fe) có khả năng hấp phụ tốt NO<sub>x</sub> ngay cả khi trong điều kiện có hơi ẩm.



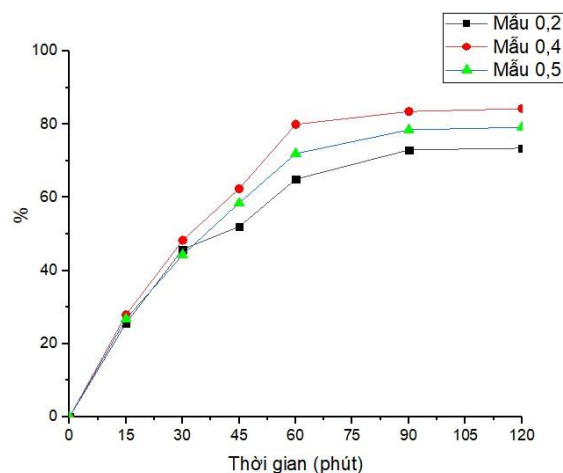
Hình 7: Khảo sát khả năng hấp phụ khí NO<sub>x</sub> của vật liệu MIL-100(Fe) theo thời gian

Bảng 3: Dung lượng hấp phụ cực đại khí NO<sub>x</sub> của vật liệu MIL-100(Fe)

Khối lượng mẫu MIL-100(Fe) (g)	0,2	0,4	0,5
Khối lượng hấp phụ (g)	0,127	0,213	0,276
% hấp phụ	63,5	53,25	55,2

Đối với phân tử có kích thước lớn như hơi dung môi, khả năng hấp phụ phụ thuộc vào diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp của vật liệu. Nhờ có diện tích bề mặt cao đồng thời thể tích lỗ xốp lớn nên vật liệu MIL-100(Fe) có thể hấp phụ tới hơn 84% axeton (bảng 4).

Khả năng hấp phụ với dung lượng lớn các hơi dung môi như axeton, khí NO<sub>x</sub> cho thấy khả năng ứng dụng cao của vật liệu trong xử lý các khí trên thực tiễn.



Hình 8: Khảo sát khả năng hấp phụ hơi axeton của vật liệu MIL-100(Fe) theo thời gian

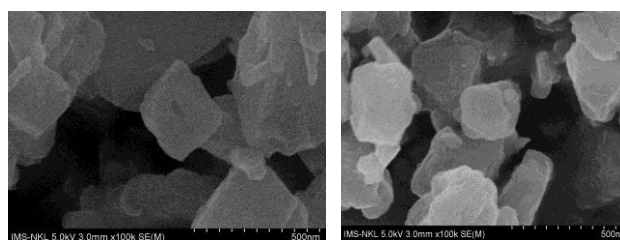
Bảng 4: Dung lượng hấp phụ cực đại hơi axeton của vật liệu MIL-100(Fe)

Khối lượng mẫu MIL-100(Fe) (g)	0,2	0,4	0,5
Khối lượng hấp phụ (g)	0,147	0,337	0,396
% hấp phụ	73,5	84,25	79,2

**Khả năng tái sử dụng của vật liệu MIL-100(Fe)**

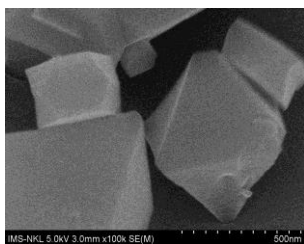
Để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu MIL-100(Fe), các mẫu vật liệu MIL-100(Fe) sau khi hấp phụ axetone và khí NO<sub>x</sub> được phân tích lại hình dạng, cấu trúc sau khi giải hấp ở nhiệt độ 150°C trong 8h (khí khối lượng không đổi đạt khối lượng mẫu ban đầu) và tiến hành thử nghiệm hấp phụ lại các hơi dung môi và khí trên.

Hình dạng hạt của vật liệu sau hấp phụ cũng minh chứng cho lí luận trên. Dạng hạt của vật liệu sau hấp phụ tuy không rõ nét do có thành phần khí và hơi hấp phụ trên bề mặt nhưng vẫn giữ nguyên dạng bát diện như trước khi hấp phụ (hình 9)



Hấp phụ NO<sub>x</sub>

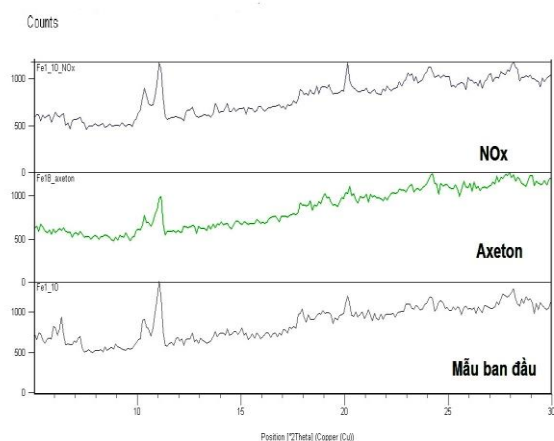
Hấp phụ axeton



Mẫu ban đầu

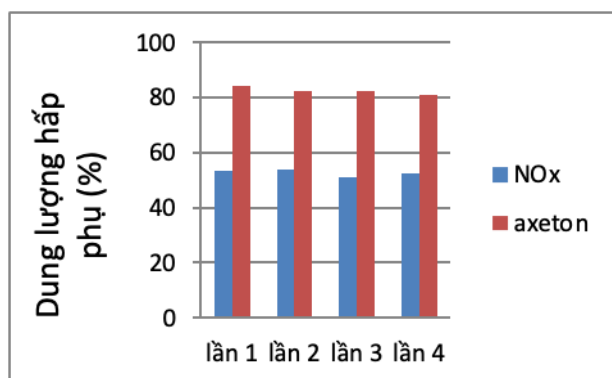
Hình 9: Ảnh SEM vật liệu MIL-100(Fe) sau hấp phụ NO<sub>x</sub> và hơi axeton

Kết quả phân tích XRD cho thấy mẫu vật liệu MIL-100(Fe) vẫn giữ được các peak chính với độ cao peak thay đổi không nhiều khi hấp phụ khí NO<sub>x</sub> và hơi axeton, điều đó chứng tỏ vật liệu MIL-100(Fe) không bị biến đổi sau khi hấp phụ các khí và hơi trên (hình 10).



Hình 10: Phổ nhiễu xạ tia X vật liệu MIL-100(Fe) sau hấp phụ NO<sub>x</sub> và hơi axeton

Vật liệu MIL-100(Fe) tiếp tục được tái hấp phụ sau khi đã được giải hấp.



Hình 11: Khả năng tái hấp phụ khí NO<sub>x</sub> và hơi axeton của vật liệu MIL-100(Fe)

So sánh kết quả hấp phụ của vật liệu MIL-100(Fe) sau khi tái sinh và vật liệu ban đầu thấy rằng khả năng hấp phụ của vật liệu không bị giảm nhiều sau khi tái sinh,

điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu cấu trúc vật liệu sau hấp phụ. Sau khi hấp phụ cấu trúc của vật liệu hoàn toàn không bị biến đổi, chính vì vậy tính chất xốp của vật liệu vẫn được giữ nguyên, nên sau khi tái sinh vật liệu vật cho khả năng hấp phụ khí và hơi rất cao. Điều này là cơ sở để ứng dụng vật liệu vào trong xử lý khí.

## Kết luận

Đã chế tạo thành công vật liệu MIL-100(Fe) bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 150°C trong 10 giờ. Vật liệu thu được có cấu trúc bát diện với diện tích bề mặt lên tới 1820m<sup>2</sup>/g với peak đặc trưng trong phổ XRD ở 6°; 10,5°; 11,5° và 20°. Vật liệu MIL-100(Fe) có khả năng hấp phụ lên tới 53% NO<sub>x</sub> và 84% acetone. Kết quả nghiên cứu cấu trúc vật liệu sau hấp phụ và khả năng tái hấp phụ cho thấy vật liệu không bị biến đổi cấu trúc cũng như khả năng hấp phụ sau mỗi lần sử dụng. Kết quả trên cho thấy tiềm năng của vật liệu ứng dụng trong lĩnh vực hấp phụ và lưu trữ khí.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi nhiệm vụ khoa học công nghệ cấp Bộ Công thương “Nghiên cứu chế tạo hệ thống xử lý khí thải phát sinh trong quá trình nấu luyện nhôm ứng dụng vật liệu hấp phụ cấu trúc khung cơ kim/ gốm xốp” mã số 032.2021.ĐT.BO/HĐKH-CN.

## Tài liệu tham khảo

1. J. T. Kiehl and Kevin E. Trenberth. American Meteorological Society, 1997.
2. N. C. Trần, Ô nhiễm không khí và xử lý khí thải, 2002, Tập 1.
3. Omar M Yaghi, Guangming Li, and Hailian Li. Nature materials, 1995. 378(6558): p. 703-706.
4. Hiroyasu Furukawa, Kyle E Cordova, Michael O’Keeffe, and Omar M Yaghi. Science 6149 341 (2013)
5. Ronny Grünker, Volodymyr Bon, Philipp Müller, Ulrich Stoeck, Simon Krause, Uwe Mueller, Irena Senkowska, and Stefan Kaskel. Chemical Communications 26 50 (2014) 3450-3452.
6. Hong-Cai Zhou, Jeffrey R Long, and Omar M Yaghi. Chemical reviews 2 112 (2012) 673-674.
7. David Farrusseng, Sonia Aguado, and Catherine Pinel. Angewandte Chemie International Edition 41 48 (2009) 7502-7513.

8. Mosaed S Alhumaimess,. J Journal of Saudi Chemical Society, 2020.
9. Patricia Horcajada, Tamim Chalati, Christian Serre, Brigitte Gillet, Catherine Sebrie, Tarek Baati, Jarrod F Eubank, Daniela Heurtaux, Pascal Clayette, and Christine Kreuz, Nature materials 2 9 (2010) 172-178.
10. Yujia Sun, Liwei Zheng, Yu Yang, Xu Qian, Ting Fu, Xiaowei Li, Zunyi Yang, He Yan, Cheng Cui, and Weihong Tan, Nano-Micro Letters 112 (2020) 1-29.
11. Mohamed H Alkordi, Youssef Belmabkhout, Amy Cairns, and Mohamed Eddaoudi,. J IUCrJ 4 (2017) 131.
12. Hao Li, Libo Li, Rui-Biao Lin, Wei Zhou, Zhangjing Zhang, Shengchang Xiang, and Banglin Chen,. EnergyChem 11 (2019) 100006.
13. Kiros Guesh, Clarice AD Caiuby, Álvaro Mayoral, Manuel Díaz-García, Isabel Díaz, Manuel Sanchez-Sanchez, and Design, Crystal Growth 4 17 (2017) 1806-1813.
14. Ravi Nivetha, Kannan Gothandapani, Vimala Raghavan, George Jacob, Raja Sellappan, Preetam Bhardwaj, Sudhagar Pitchaimuthu, Arunachala Nadar Mada Kannan, Soon Kwan Jeong, and Andrews Nirmala Grace, ACS omega 30 5 (2020) 18941-18949.
15. Guihao Zhong, Dingxin Liu, Jianyong Zhang, and Design,). Crystal Growth 12 18 (2018) 7730-7744.