

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN ĐỨC HẢI

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ
KIM LOẠI UiO-66 BIẾN TÍNH VÀ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ
ASEN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Chuyên ngành: Hóa Lý thuyết và Hóa Lý

Mã số: 9.44.01.19

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

Hà Nội – 2023

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Nguyễn Đình Tuyển
2. PGS.TS. Vũ Minh Tân

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ..', ngày ... tháng ... năm 20...

Có thể tìm hiểu Luận án tại thư viện:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Nguồn nước sạch trên thế giới ngày càng suy giảm rõ rệt do các hoạt động công nghiệp hóa của con người [1]. Hiện nay, các tác nhân như asen (As), thuốc nhuộm, thuốc kháng sinh, amoni, kim loại nặng,... gây ô nhiễm nguồn nước nghiêm trọng [2], [3]. Trong đó, As được xem là một trong những chất gây ô nhiễm nguồn nước nhất do nó có độc tính rất cao, gây ảnh hưởng đến động vật và sức khỏe con người ngay cả ở nồng độ rất thấp [4]. Những người tiếp xúc lâu dài với nguồn nước ô nhiễm asen các bệnh ung thư nội tạng bao gồm gan, phổi và thận [5]. Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đã đưa ra mức khuyến cáo đối với asen trong nước uống là 10 $\mu\text{g/L}$. Theo ước tính, khoảng 94 triệu đến 220 triệu người có nguy cơ uống nước có nồng độ asen $>10 \mu\text{g/L}$ (với 94% trong số họ cư trú ở châu Á) [6]. Do đó, các phương pháp xử lý As được các nhà nghiên cứu quan tâm và phát triển để tiết kiệm chi phí. Hiện nay, các phương pháp để loại bỏ As ra khỏi nguồn nước như keo tụ hóa học, thẩm thấu ngược, trao đổi ion, màng lọc và phương pháp hấp phụ [7]. Trong các phương pháp trên, phương pháp hấp phụ mang lại hiệu quả cao, tiết kiệm chi phí [8]. Một số các vật liệu được ứng dụng để hấp phụ As bao gồm như than hoạt tính (AC), khoáng sét, Fe_xO_y , nhựa trao đổi ion [9]. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ, tính chọn lọc, tốc độ hấp phụ của các loại vật liệu này thấp, do đó kém hiệu quả kinh tế và triển khai ứng dụng thực tế. Gần đây, vật liệu khung cơ kim (MOFs) được sử dụng để hấp phụ các chất ô nhiễm trong nước được nghiên cứu phổ biến do có diện tích bề mặt cao, độ ổn định cơ học và kích thước mao quản có thể thay đổi thích hợp [10]. Vật liệu MOFs được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như hấp phụ, xúc tác, điện hóa, lưu trữ năng lượng, quang xúc tác, pin điện [11], [12], [13]. Thật vậy, nhờ tính ổn định về mặt hóa học mà MOFs được ứng dụng để loại bỏ các nguyên tố độc hại ra khỏi nước. Vật liệu khung cơ kim chứa hai kim loại Co và Fe (Co-Fe-MOF-74) có thể hấp phụ As(III) và As(V) lần lượt là 266,52 và 292,29 mg/g [14]. Vật liệu $\delta\text{-MnO}_2\text{@Fe/Co-MOF-74}$, Fe/Mg-MIL-88B hấp phụ As(III) với dung lượng cực đại đạt 300,5 và 303,6 mg/g, tương ứng [15], [16]. Vật liệu UiO-66 với các khuyết tật, thiếu liên kết được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt

dung môi có thể hấp phụ tới 303 mg/g As(V) trong nước. Như vậy, trong các vật liệu MOFs đã đề cập, vật liệu UiO-66 cho thấy khả năng hấp thụ arsen cao nhất so với các chất hấp phụ thương mại và tổng hợp khác [9].

Vật liệu UiO-66 (Zr) có các khuyết tật thường được tổng hợp ở nhiệt độ phản ứng cao (150-200 °C), áp suất cao, thời gian tạo mầm, kết tinh dài (24-96h), tiêu thụ nhiều năng lượng và kích thước hạt lớn (1-10 μm). Do đó, để hội nhập với xu thế phát triển mới trên thế giới về MOFs, chúng tôi đã lựa chọn đề tài “*Nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại UiO-66 biến tính và khả năng hấp phụ arsen trong môi trường nước*”. Trong luận án này, tôi tổng hợp vật liệu UiO-66 chứa Zr bằng phương pháp nhiệt dung môi và sử dụng chất điều biến khác nhau (axit HCl, axit acetic và CTABr) để tạo ra vật liệu UiO-66 nhiều khuyết tật. Sau đó, vật liệu UiO-66 được biến tính với Fe^{3+} để tạo ra thêm các tâm hoạt động và các khuyết tật. Vật liệu UiO-66 được ứng dụng trong nghiên cứu loại bỏ As(V) ra khỏi môi trường nước. Các yếu tố ảnh hưởng của pH, nồng độ As(V) ban đầu, động học hấp phụ và cơ chế hấp phụ As(V) đã được nghiên cứu.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Nghiên cứu, tổng hợp vật liệu UiO-66, UiO-66 nhiều khuyết tật và ứng dụng để loại bỏ As(V) trong nước. Đánh giá dung lượng hấp phụ As(V) và nghiên cứu động học, cơ chế hấp phụ As(V).

3. Nội dung nghiên cứu của luận án

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu UiO-66 nhiều khuyết tật sử dụng các chất điều biến khác nhau (axit HCl, axit acetic, CTABr).

Nghiên cứu đặc trưng các tính chất hóa lý, hình thái học và cấu trúc của các mẫu vật liệu tổng hợp được bằng các phương pháp XRD, FT-IR, SEM, TEM, EDX, BET, XPS, TG-DTA.

Đánh giá dung lượng hấp phụ, tỉ lệ loại bỏ As(V) và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ As(V) như pH và nồng độ As(V).

Nghiên cứu động học và đề xuất cơ chế hấp phụ As(V) của vật liệu UiO-66.

4. Bố cục của luận án

Luận án bao gồm 109 trang, 63 hình vẽ, 16 bảng biểu và 120 tài liệu tham khảo. Bố cục luận án bao gồm các phần như sau: mở đầu, 3

chương nội dung và kết luận. Những đóng góp mới của luận án được công bố trên 05 bài báo có uy tín trên các tạp chí khoa học trong nước và quốc tế.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương 1 được trình bày trong 40 trang, trong đó giới thiệu chung về các vật liệu MOFs, các phương pháp tổng hợp MOFs, ứng dụng của vật liệu MOFs. Trong các ứng dụng của vật liệu MOFs, ứng dụng làm chất hấp phụ là khá mới mẻ chưa được nghiên cứu nhiều ở Việt Nam. Từ tổng quan tình hình nghiên cứu về vật liệu MOFs ở trong và ngoài nước, ta có thể nhận thấy vật liệu MOFs cấu trúc nano là thế hệ vật liệu MOFs mới ưu việt hơn hẳn vật liệu MOFs thông thường bởi các tính năng đặc biệt như kích thước hạt nhỏ (nm), kích thước mao quản lớn (nm), có diện tích bề mặt lớn, thể tích xốp lớn làm tăng quá trình truyền nhiệt, truyền khối, tăng tốc độ khuếch tán các chất tham gia phản ứng tới các tâm hoạt động với độ phân tán cao. Quá trình kết tinh thủy nhiệt vi sóng tạo các hạt có kích thước nhỏ, đóng vai trò là chất xúc tác có khả năng oxy hóa khử. Các nghiên cứu nhằm làm giảm thời gian tạo mầm và phát triển mầm MOFs cũng là một giải pháp để tổng hợp vật liệu MOFs kích thước hạt nano.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

Chương 2 được trình bày trong 14 trang bao gồm:

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.2. Quy trình thực nghiệm tổng hợp vật liệu

- Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66
- Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66-Acetic.
- Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66-HCl
- Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66-CTABr
- Quy trình tổng hợp vật liệu Fe-UiO-66-CTABr

2.3. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng của vật liệu

Đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp vật lý hiện đại, sử dụng các thiết bị ở Việt Nam và Anh: XRD, XPS, EDX, SEM, TEM, BET, FT-IR, TGA, UV-Vis.

2.4. Phương pháp đánh giá khả năng hấp phụ As(V) của các mẫu vật liệu tổng hợp được.

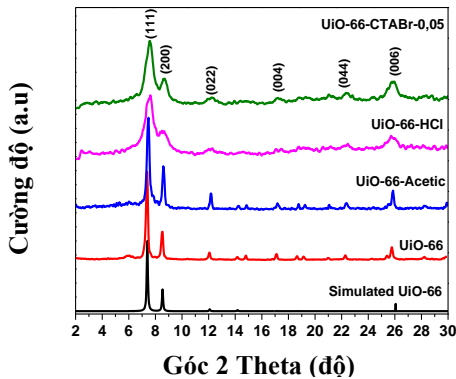
- Đánh giá hoạt tính của các vật liệu UiO-66, UiO-66-HCl, UiO-66-Acetic, UiO-66-CTABr, Fe-UiO-66-CTABr. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH, nồng độ As(V), khả năng tái sử dụng của vật liệu, động học và cơ chế hấp phụ As(V) của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chương 3 được trình bày trong 52 trang bao gồm:

3.1. Kết quả đặc trưng vật liệu của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr

3.1.1. Kết quả XRD của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05



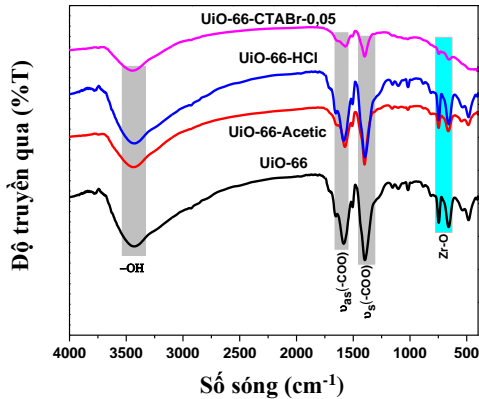
Hình 3.1. Giảm đồ XRD các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Giảm đồ XRD dạng bột các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 được thể hiện trong Hình 3.1. Trong Hình 3.1, giảm đồ XRD của mẫu UiO-66 có các pic ở $2\theta \sim 7,2^\circ$; $8,3^\circ$; $12,0^\circ$; $17,0^\circ$; 22° và 26° đặc trưng cho các mặt phẳng phản xạ (111), (200), (022), (004), (044) và (006) của pha UiO-66 [93], [94]. Giảm đồ XRD của các mẫu UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 giống với mẫu chuẩn (CCDC No. 733458), điều này cho thấy đã tổng hợp thành công mẫu UiO-66. Như vậy, chất điều biến như HCl, axit acetic, chất hoạt động bề mặt CTABr không làm ảnh hưởng đến cấu trúc pha của UiO-66. Mẫu UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 cho thấy các đỉnh pic XRD tương đối rộng và yếu hơn mẫu UiO-66, điều này cho thấy UiO-66 sử dụng chất điều biến

HCl và CTABr có độ kết tinh thấp và kích thước hạt nhỏ [95]. Ngoài ra, sự có mặt của axit HCl cũng làm chậm quá trình thủy phân $ZrOCl_4 \cdot 8H_2O$ và chống lại sự khử proton của các axit cacboxylic hòa tan [66]. Trong khi đó, cường độ đỉnh pic XRD của mẫu UiO-66-Acetic tăng lên so với mẫu UiO-66, điều này cho thấy độ kết tinh của mẫu UiO-66-Acetic tăng đáng kể, do tốc độ tạo mầm và kết tinh thể nhanh [96]. Ngoài ra, axit acetic dễ tạo phức với các cụm oxo Zr trong quá trình tổng hợp MOFs [70].

3.1.2. Phổ FTIR của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Phổ FTIR Hình 3.2, các dao động ở 3200 đến 3600 cm^{-1} của các nhóm $-OH$ do các phân tử nước bị hấp phụ bên trong mao quản [97]. Các dao động ở 1583 và 1388 cm^{-1} được gán cho dao động kéo dài không đối xứng và đối xứng kéo dài của nhóm $-COO$, tương ứng [93]. Các đỉnh ở 746 và 661 cm^{-1} gán cho dao động kéo giãn của nhóm $Zr-O$ [93], [98].

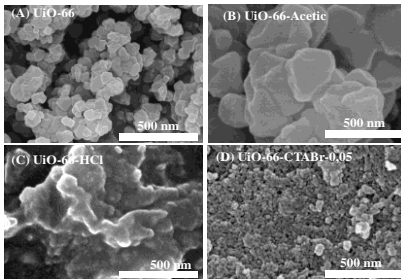


Hình 3.2. Phổ FTIR các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

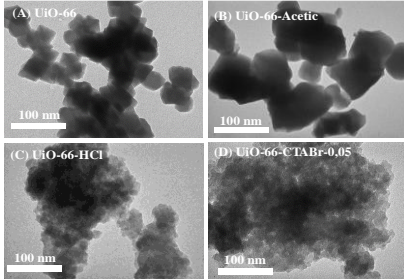
3.1.3. Ảnh SEM và TEM của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Ảnh SEM của mẫu UiO-66 có dạng hình thái bát diện, đều đặn và các tinh thể có xu hướng tạo thành các cụm hạt có kích thước lớn khoảng 50-80 nm (Hình 3.3A và Hình 3.4A). Ảnh SEM của mẫu UiO-66-Acetic cho thấy các tinh thể có kích thước hạt khoảng 100-200 nm,

kích thước hạt không đồng nhất. Như vậy, kích thước hạt mẫu UiO-66-Acetic tăng đáng kể khi sử dụng chất điều biến, do axit acetic dễ tạo phức với các cụm oxo Zr trong quá trình tổng hợp MOFs [70]. Hiệu suất phản ứng của mẫu UiO-66-Acetic cũng tăng từ 71,6% (UiO-66) lên 86,9% (UiO-66-Acetic) khi sử dụng axit acetic làm chất điều biến, do độ kết tinh cao và cấu trúc đều đặn hơn của UiO-66. Ảnh SEM mẫu UiO-66-HCl cho thấy các tinh thể có xu hướng co cụm thành các hạt có kích thước lớn khoảng 0,3-0,5 μm (Hình 3.3C). Tuy nhiên, các tinh thể UiO-66-HCl cho thấy các tinh thể mọc xen kẽ mà không có hình thái xác định rõ, kích thước lớn khoảng 0,3-0,5 μm là kết quả của các tinh thể nano nhỏ 20-30 nm co cụm lại với nhau (Ảnh TEM Hình 3.4C). Như vậy, các tinh thể UiO-66 sử dụng chất điều biến HCl có cấu trúc không đều, có thể là do axit mạnh có tác dụng đối với sự phát triển của tinh thể [70].



Hình 3.3. SEM của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05



Hình 3.4. Ảnh TEM các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

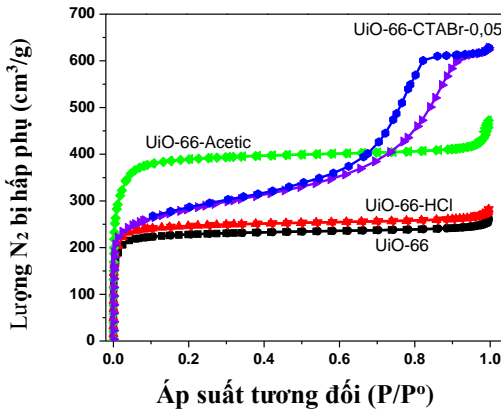
Bảng 3.1. Hiệu suất phản ứng và kích thước hạt của mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

STT	Vật liệu	Chất điều biến	Hiệu suất (%)	Kích thước hạt (nm)
1	UiO-66	-	71,6	50-80
2	UiO-66-Acetic	Acetic	86,9	100-200
3	UiO-66-HCl	HCl	75,6	20-30
4	UiO-66-CTABr-0,05	CTABr	74,3	20-30

Ảnh SEM và TEM của mẫu UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.3D và Hình 3.4D) có các hạt có kích thước nhỏ (20-30 nm), khá đồng đều do chất hoạt động bề mặt CTABr đã nâng cao tính đồng nhất [100].

Kết quả này cho thấy sự hiện diện của chất hoạt động bề mặt đã kiểm soát tốt kích thước các tinh thể, với bề mặt sắc nét [101]. Như vậy, chất điều biến axit acetic có thể được kết hợp vào bên trong các tinh thể để làm thay thế một phần trình tự liên kết vật liệu UiO-66. Trong khi đó, HCl có vai trò thúc đẩy quá trình kết thúc cấu trúc UiO-66, tạo ra cấu trúc vật liệu thiếu liên kết [66].

3.1.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05



Hình 3.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Bảng 3.2. Các thông số hóa lý các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Mẫu	Diện tích bề mặt S_{BET} (m ² /g)	Tổng thể tích mao quản, V_{pore} (cm ³ /g)	Độ rộng trung bình của mao quản (nm)
UiO-66	939	0,477	2,03
UiO-66-Acetic	1436	0,707	1,66
UiO-66-HCl	974	0,424	1,11
UiO-66-CTABr-0,05	1040	0,962	5,95

Trong Hình 3.5, đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ của mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic và UiO-66-HCl thuộc loại I theo IUPAC, do chủ yếu tồn tại các mao quản đường kính vi mao quản [102]. Trong khi đó, đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ của các mẫu UiO-66-

CTABr-0,05 thuộc loại IV, phân loại theo IUPAC [103]. Trong Bảng 3.2, vật liệu UiO-66 có diện tích bề mặt 939 m²/g, thể tích mao quản 0,477 cm³/g và đường kính trung bình mao quản (2,03 nm). Mẫu UiO-66-Acetic có diện tích bề mặt lớn nhất (1436 m²/g), thể tích mao quản (0,707 cm³/g) và đường kính mao quản trung bình (1,66 nm). Như vậy, mẫu UiO-66 sử dụng chất điều biến axit acetic có diện tích bề mặt lớn nhất do khả năng kết tinh của UiO-66 được nâng cao [70]. Mẫu UiO-66-HCl có diện tích bề mặt 974 m²/g, thể tích mao quản 0,424 cm³/g và đường kính trung bình mao quản nhỏ nhất (1,11 nm). Trong khi đó, mẫu UiO-66-CTABr-0,05 có diện tích bề mặt (1040 cm²/g), thể tích mao quản lớn nhất (0,962 cm³/g) và đường kính mao quản cao nhất (5,95 nm).

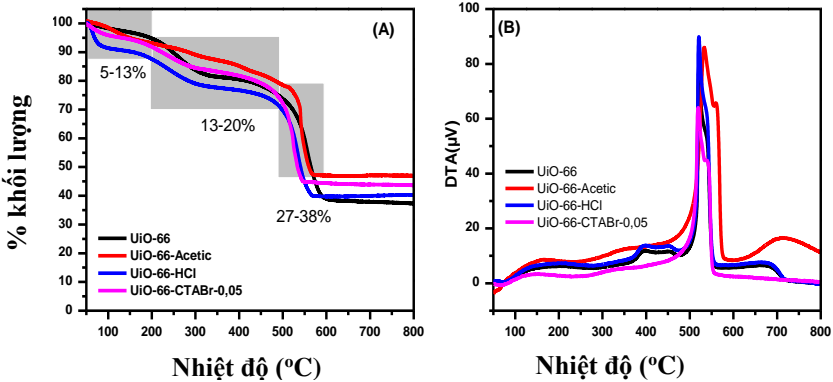
3.1.5. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Trong Bảng 3.3, có thể quan sát thấy tỉ lệ % khối lượng thành phần C và O trong mẫu UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 giảm so với mẫu UiO-66. Ngược lại, hàm lượng của Zr trong các mẫu UiO-66-HCl, UiO-66-Acetic và UiO-66-CTABr-0,05 là 30,74, 36,52 và 36,93% khối lượng, tương ứng. Tỷ lệ % khối lượng C/Zr trong UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 giảm đáng kể so với mẫu UiO-66, do sự hình thành cấu trúc nhiều khuyết tật thiếu liên kết [21]. UiO-66 không có khuyết tật (cấu trúc hoàn chỉnh) được hình thành bởi 12 phối tử cầu nối axit terephthalate với cụm bát diện Zr₆O₄(OH)₄. Tuy nhiên, sự suy giảm tỷ lệ nguyên tố C và C/Zr cho thấy một cụm bát diện Zr₆O₄(OH)₄ có thể liên kết với 10 hoặc 8 phối tử cầu nối axit terephthalate (giản đồ XRD không thấy sự xuất hiện của pha ZrO₂) [21].

Bảng 3.3. Thành phần % khối lượng nguyên tố các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Mẫu	C	O	Zr	Tổng	C/Zr
UiO-66	47,60	24,38	28,02	100	1,69
UiO-66-Acetic	41,06	22,42	36,52	100	1,12
UiO-66-HCl	46,49	22,77	30,74	100	1,51
UiO-66-CTABr-0,05	45,52	17,55	36,93	100	1,23

3.1.6. Giảm độ TG-DTA của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05



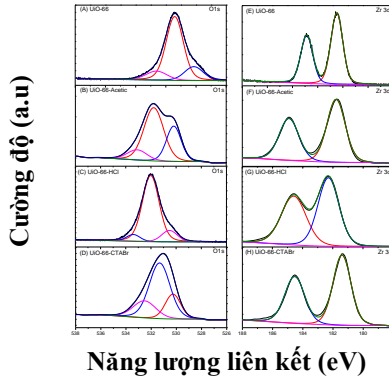
Hình 3.7. Giảm độ TG và DTA mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Trong Hình 3.7A và Bảng 3.4, các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic và UiO-66-CTABr-0,05 có 4 giai đoạn suy giảm khối lượng. Cụ thể, ở giai đoạn đầu sự sụt giảm trọng lượng khoảng 5-13% ở nhiệt độ dưới 200 °C có thể là do sự loại bỏ nước bị hấp phụ vật lý trong mao quản của các vật liệu UiO-66. Sự giảm 20-26% trọng lượng tiếp theo trong khoảng 200 - 490 °C bắt nguồn từ sự loại bỏ nước bị hấp phụ hóa học và quá trình khử hydroxyl của các cụm oxo zirconium trong mẫu vật liệu [106]. Giai đoạn giảm trọng lượng thứ ba bắt đầu ở 490 °C là sự phân hủy của UiO-66 do quá trình đốt cháy các phân tử liên kết hữu cơ trong khung [106]. Giai đoạn thứ tư, khoảng 600-800 °C, không quan sát thấy sự thay đổi % khối lượng trong tất cả các mẫu, phần chất rắn thu được trong giai đoạn này được quy cho pha ZrO_2 [21]. Ở khoảng nhiệt độ 800 °C, các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 khối lượng còn lại của các mẫu tương ứng 37,30%, 46,94%, 40,31% và 43,62%. Như vậy, khối lượng mẫu bị phân hủy bởi nhiệt của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 lần lượt là 62,70%, 53,06%, 59,69% và 56,38%. Điều này cho thấy các mẫu UiO-66-Acetic và UiO-66-CTABr-0,05 có các phối tử BDC ít hơn, có nghĩa là nhiều khuyết tật liên kết hơn, kết quả này phù hợp với kết quả EDX và XRD [20]. Hình 3.7B, kết quả phân tích DTA nhận thấy

xuất hiện một pic ở 520-540 °C trong tất cả các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 do UiO-66 bị phân hủy và cấu trúc bị sụp đổ. Trong đó, mẫu UiO-66-Acetic có nhiệt độ phân hủy cao nhất (khoảng 540 °C), điều này được giải thích bởi vật liệu UiO-66-Acetic có kích thước hạt lớn nhất (100-200 nm). Trong khi đó mẫu UiO-66-CTABr-0,05 có nhiệt độ phân hủy thấp nhất, kết quả này được lý giải bởi vật liệu UiO-66-CTABr-0,05 có kích thước hạt nhỏ (20-30 nm). Các kết quả TG và DTA có thể thấy rằng các mẫu vật liệu vẫn bền vững đến 490 °C nhưng bắt đầu mất phối tử BDC ở nhiệt độ cao hơn và bị phân hủy.

3.1.7. Phổ XPS của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Phổ O 1s của mẫu UiO-66 (Hình 3.9A) cho thấy ba cực đại ở 530,54 eV; 531,99 eV và 533,42 eV có thể được gán cho oxy trong mạng tinh thể liên kết với kim loại (Zr-O), các loại oxy được hấp thụ hóa học và oxy trong nhóm O=C=O [109]. Phổ độ phân giải cao của Zr 3d của mẫu UiO-66 (Hình 3.9E) cho thấy các tín hiệu ở 182,30 và 184,59 eV liên quan đến Zr 3d_{5/2} và Zr 3d_{3/2}, tương ứng [107].



Hình 3.9. Phổ XPS O 1s độ phân giải cao của UiO-66 (A), UiO-66-Acetic (B), UiO-66-HCl (C) và UiO-66-CTABr-0,05 (D); Phổ XPS Zr 3d độ phân giải cao của UiO-66 (E), UiO-66-Acetic (F), UiO-66-HCl (G) và UiO-66-CTABr-0,05 (H).

Như vậy, phổ XPS phân giải cao của O 1s và Zr 3d trong mẫu UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 có sự dịch

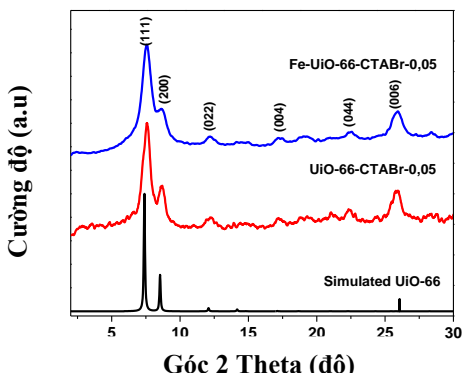
chuyển sang vùng năng lượng liên kết thấp hơn so với mẫu UiO-66, do thiếu một phần các liên kết và sự hình thành các khuyết tật trong cấu trúc khung [21].

Như vậy, vật liệu UiO-66-CTABr-0,05 kích thước hạt 20-30 nm, đường kính mao quản (5,95 nm), diện tích bề mặt cao được xác nhận từ các kết quả SEM, TEM và BET. Kết quả XRD, EDX và TG-DTA và XPS cho thấy vật liệu UiO-66-CTABr-0,05 có cấu trúc chưa hoàn thiện, có nhiều khuyết tật, thuận lợi cho quá trình hấp phụ As(V) hiệu quả. Tóm lại, chất điều biến đã làm (i) thay đổi số lượng hạt nhân và do đó ảnh hưởng đến kích thước tinh thể; và (ii) thay đổi thời gian kết tinh ảnh hưởng đến sản lượng. Trên cơ sở đó, nghiên cứu sử dụng mẫu UiO-66-CTABr-0,05 cho các nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ CTABr/Zr⁴⁺ và biến tính với Fe³⁺.

3.2. Kết quả đặc trưng của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Mẫu vật liệu UiO-66-CTABr-0,05 có kích thước hạt 20-30 nm, diện tích bề mặt 1040 m²/g, thể tích mao quản 0,962 cm³/g và đường kính mao quản 5,95 nm được sử dụng để biến tính với Fe³⁺

3.2.1. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05



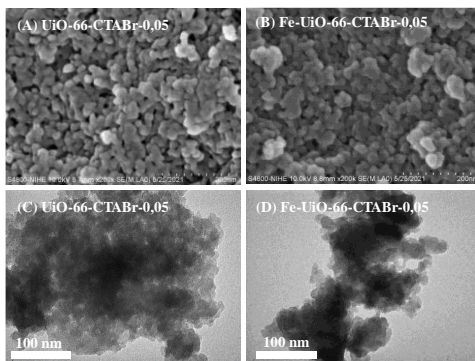
Hình 3.14. Giải đồ XRD của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Trong Hình 3.14, mẫu XRD của UiO-66-CTABr-0,05 có các pic ở $2\theta \sim 7,2^\circ, 8,3^\circ, 12^\circ, 17^\circ, 22^\circ, 26^\circ$ đặc trưng cho các mặt phẳng phản xạ (111), (200), (022), (004), (044) và (006) của pha UiO-66 giống mẫu mô phỏng CCDC No. 733458 [93], [94]. Giải đồ XRD của mẫu

Fe-UiO-66-CTABr-0,05, sau khi đưa Fe^{3+} vào cấu trúc UiO-66, không thấy sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trong mẫu XRD, do Fe^{3+} được gắn lên các cụm Zr-oxo trong cấu trúc UiO-66-CTABr-0,05 [111]. Các pic đặc trưng của UiO-66 ở $2\theta \sim 7,3^\circ$, $8,4^\circ$, $12,05^\circ$, $17,1^\circ$, $22,1^\circ$ và 26° có sự dịch chuyển sang góc 2θ lớn hơn so với mẫu UiO-66-CTABr-0,05, do bán kính ion Fe^{3+} (0,64 Å) nhỏ hơn bán kính Zr^{4+} (0,82 Å) dẫn đến sự thay đổi độ dài liên kết Fe-O (2,15 Å) và Zr-O (2,35 Å) [112].

3.2.2. Ảnh SEM và TEM của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Trong Hình 3.16, vật liệu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 có kích thước hạt 20-30 nm, các hạt có kích thước đồng nhất, phân bố đồng đều. Như vậy, quá trình thay thế một phần Zr^{4+} bởi Fe^{3+} trên mẫu UiO-66 không ảnh hưởng đến hình thái học, kích thước hạt của vật liệu UiO-66-CTABr-0,05. Ngoài ra, quan sát ảnh SEM và TEM của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 không quan sát hình thái học của pha Fe_2O_3 trong mẫu. Kết quả cũng cho thấy Fe^{3+} được gắn lên các cụm Zr-oxo trong cấu trúc UiO-66-CTABr-0,05 khá đồng đều.

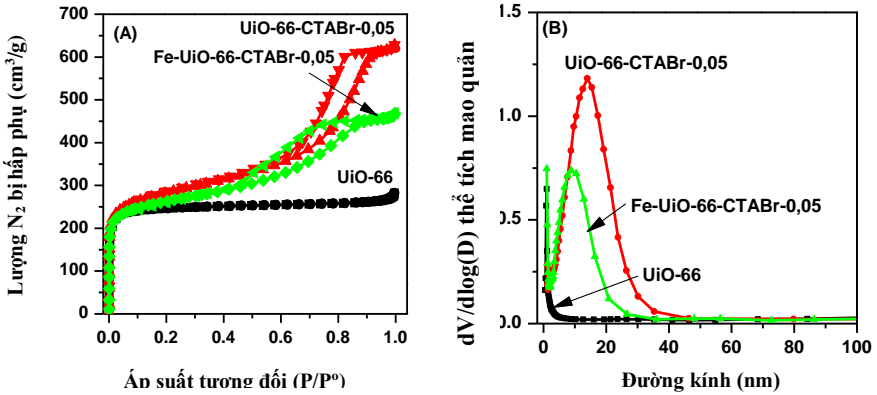


Hình 3.16. Ảnh SEM và TEM của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

3.2.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Trong Hình 3.17A, đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của tất cả các mẫu thuộc loại IV, phân loại theo IUPAC [103]. Vật liệu UiO-66-CTABr-0,05 có diện tích bề mặt lớn $1040 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích mao quản $0,962 \text{ cm}^3/\text{g}$ và đường kính trung bình mao quản lớn nhất (5,95 nm).

Đối với mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05, các thông số diện tích bề mặt, thể tích mao quản và đường kính mao quản giảm so với mẫu UiO-66-CTABr-0,05, do độ dài liên kết Fe-O (2,15 Å) nhỏ hơn so với Zr-O (2,35 Å) dẫn đến cấu trúc khung bị co lại [112].



Hình 3.17. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ và (B) đường phân bố mao quản của các mẫu UiO-66, UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

3.2.4. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Bảng 3.7. Thành phần % khối lượng nguyên tố các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

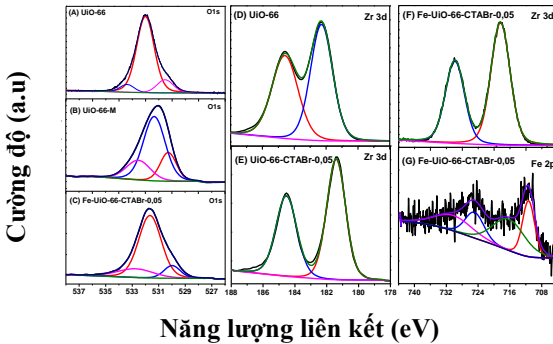
Vật liệu	C	O	Zr	Fe	Tổng
UiO-66-CTABr-0,05	45,52	17,55	36,93	-	100
Fe-UiO-66-CTABr-0,05	44,33	18,72	34,00	2,95	100

Trong Bảng 3.7, có thể quan sát thấy tỉ lệ % khối lượng thành phần C và O trong mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 giảm so với mẫu UiO-66-CTABr-0,05. Trong mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 hàm lượng Fe chiếm 2,95% khối lượng, kết quả này cho thấy hàm lượng Fe trong mẫu tính toán bằng phương pháp EDX khá gần với hàm lượng Fe đưa vào theo lý thuyết (3%).

3.2.5. Phổ XPS của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Phổ O 1s độ phân giải cao của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.21C) cho thấy ba cực đại ở 529,96, 531,66 và 532,84 eV có thể được

gán cho oxy trong mạng tinh thể liên kết với kim loại (Zr-O và Fe-O), oxy được hấp thụ hóa học và oxy trong nhóm O=C=O, tương ứng [109]. Phổ Zr 3d của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.21F) được chia thành hai cực đại ở 181,6 và 184,48 eV liên quan đến Zr 3d_{5/2} và 3d_{3/2}, tương ứng. Trong mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05, đỉnh của Zr 3d_{5/2} chuyển sang năng lượng liên kết cao hơn từ 181,40 đến 181,60 eV do khả năng hút electron của Fe³⁺ mạnh hơn proton, sự chuyển dịch này cho thấy sự hình thành liên kết Zr-O-Fe [112]. Phổ Fe 2p của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.21G) được phân chia thành bốn cực đại, các năng lượng liên kết ở 711,31 và 724,90 eV được gán cho sự tồn tại của Fe³⁺, các năng lượng liên kết ở 716,27 và 730,27 eV được gán cho satellites [114]. Các kết quả XRD, FTIR và XPS đã chứng minh rõ ràng rằng Fe³⁺ đã được gắn lên các cụm Zr-oxo thông qua liên kết Fe-O-Zr trong Fe-UiO-66-CTABr-0,05 [112]



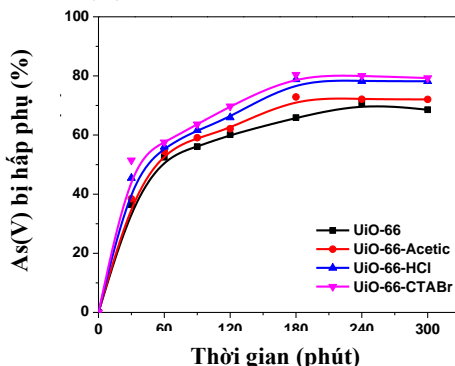
Hình 3.21. Phổ O 1s XPS độ phân giải cao của UiO-66 (A), UiO-66-CTABr-0,05 (B) và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (C); Phổ Zr 3d XPS độ phân giải cao của UiO-66 (D), UiO-66-CTABr-0,05 (E) và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (F); Phổ Fe 2p XPS có độ phân giải cao của Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (G)

3.3. Đánh giá khả năng hấp phụ As(V) sử dụng vật liệu tổng hợp được

3.3.1. Đánh giá khả năng hấp phụ As(V) của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr

Hình 3.22 cho thấy các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl, UiO-66-CTABr có khả năng hấp phụ asen cao, lần lượt 70,63,

78,59, 72,57 và 80,26% sau 180 phút hấp phụ. Trong khoảng 180 đến 300 phút, hiệu suất hấp phụ As(V) của các mẫu UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr thay đổi không đáng kể (giảm nhẹ). Trong khi đó, mẫu UiO-66 không có khuyết tật có xu hướng tăng nhẹ từ 70,63 lên 71,43% khi tăng thời gian hấp phụ từ 180 lên 240 phút và có xu hướng giảm nhẹ khi tăng thời gian hấp phụ lên 300 phút. Kết quả này cho thấy tốc độ hấp phụ As(V) của các mẫu UiO-66 có khuyết tật nhanh hơn so với mẫu UiO-66 không có khuyết tật. Các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr có hiệu suất hấp phụ As(V) cao do hình thành các liên kết Zr-O-As giữa UiO-66 và As(V) [18].

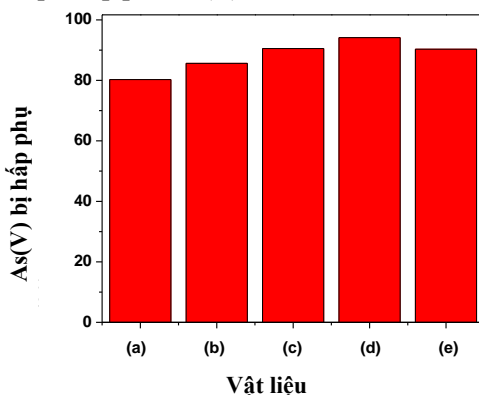


Hình 3.22. Khả năng loại bỏ As(V) của mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Theo Wang và cộng sự, một cụm $Zr_6O_4(OH)_4$ ở trạng thái cân bằng có thể hấp phụ tới phân tử 7 As(V) do hình thành các liên kết Zr-O-As, do đó các mẫu UiO-66 và UiO-66 khuyết tật hấp phụ được lượng As(V) cao [9]. Dung lượng hấp phụ As(V) của mẫu UiO-66-Acetic cao hơn UiO-66, do mẫu UiO-66-Acetic có đường kính mao quản, thể tích mao quản và diện tích bề mặt riêng lớn hơn mẫu UiO-66 (Bảng 3.2), dẫn đến quá trình khuếch tán tiếp xúc giữa vật liệu và As(V) xảy ra thuận lợi hơn. Ngoài ra, các mẫu vật liệu UiO-66 khuyết tật có tỷ lệ tâm hoạt động nhiều hơn so với vật liệu UiO-66 không khuyết tật (Bảng 3.3). Mẫu UiO-66-CTABr có khả năng loại bỏ As(V) cao nhất (80,26%), điều này do vật liệu UiO-66-CTABr có đường kính mao quản lớn (5,95 nm), do đó thuận lợi cho quá trình khuếch tán As(V) tới bề mặt chất hấp phụ.

3.3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ As(V) của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Hàm lượng Fe^{3+} trong chất hấp phụ UiO-66 ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình loại bỏ As(V). Như trong Hình 3.24, khi tăng hàm lượng Fe^{3+} từ 0 lên 3% tỷ lệ loại bỏ As(V) của các mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 tăng đáng kể, tăng từ 80,26 lên 94,14%, có thể được giải thích bởi anion asenate (H_2AsO_4^-) có thể đóng góp các cặp electron để tương tác với cation Fe^{3+} (axit Lewis) theo tương tác axit - bazơ. Hơn nữa, sự có mặt của ion Fe^{3+} trên nút mạng của UiO-66 có thể tạo ra hiệu ứng hiệp đồng, làm tăng hiệu quả hấp phụ As(V) của vật liệu.



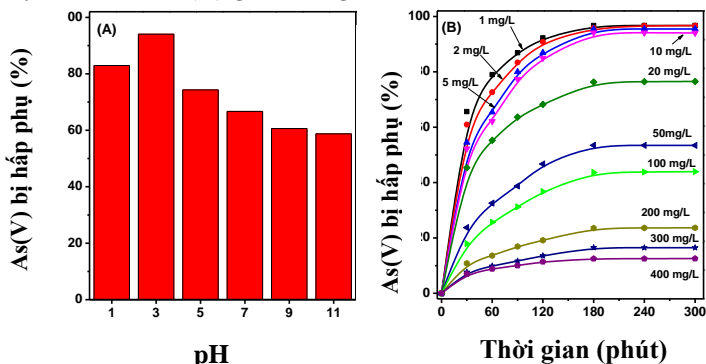
Hình 3.24. Ảnh hưởng của hàm lượng Fe^{3+} trong UiO-66-CTABr-0,05 đến tỷ lệ loại bỏ As(V)

- (a) UiO-66-CTABr-0,05, (b) 1% Fe-UiO-66-CTABr-0,05, (c) 2% Fe-UiO-66-CTABr-0,05, (d) 3% Fe-UiO-66-CTABr-0,05 và (e) 4% Fe-UiO-66-CTABr-0,05.

Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng Fe^{3+} từ 3 lên 4% khối lượng, hiệu quả loại bỏ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr giảm đáng kể. Cụ thể, tỷ lệ loại bỏ As(V) giảm từ 94,14% xuống còn 90,32%, điều này có thể do hàm lượng Fe^{3+} trong mẫu UiO-66 làm che chắn và co cụm làm giảm các tâm hoạt động của vật liệu, do đó tỷ lệ loại bỏ As(V) giảm đáng kể. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ As(V) của các mẫu vật liệu là 180 phút, do đó chúng tôi sử dụng vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 để khảo sát các ảnh hưởng của pH tới tỷ lệ loại bỏ As(V) trong thời gian 180 phút.

3.3.3. Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ As(V) của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Trong hình 3.26A, các giá trị pH ảnh hưởng trực tiếp đến tỷ lệ loại bỏ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05. Tỷ lệ loại bỏ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 tăng từ 54,5% lên 94,06% khi các giá trị pH giảm từ 11 xuống 3 (Hình 3.26A). Cụ thể, ở pH trong khoảng 1–5,9 gây ra sự tương tác tĩnh điện giữa As(V) tích điện âm và bề mặt chất hấp phụ tích điện dương, do đó hiệu quả loại bỏ As(V) tăng. Ngược lại, pH trong khoảng 5,9 – 11, bề mặt chất xúc tác chuyển sang điện tích âm, cản trở sự tương tác và tiếp xúc giữa các chất tham gia phản ứng, do đó tỷ lệ loại bỏ As(V) giảm đáng kể [115].

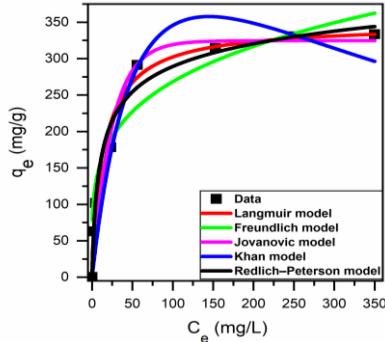


Hình 3.26. (A) Ảnh hưởng của giá trị pH và (B) nồng độ As(V) khác nhau đến khả năng hấp phụ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Điều kiện thí nghiệm: 100 mL As(V) nồng độ $C_o = 10$ mg/L, 15 mg vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05, thời gian hấp phụ 180 phút.

Ở giá trị pH = 1, bề mặt chất hấp phụ mang điện tích dương, tuy nhiên ở môi trường pH thấp (tính axit cao), mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 kém bền nên cấu trúc mẫu bị ảnh hưởng, do đó một phần cấu trúc mẫu bị phá vỡ, làm giảm diện tích bề mặt vật liệu [116]. Ngoài ra, ở giá trị pH = 1, As(V) tồn tại ở trạng thái không mang điện tích làm giảm sự tương tác của chất hấp phụ và As(V), dẫn đến tỉ lệ hấp phụ As(V) giảm.

3.3.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05



Hình 3.29. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (điều kiện hấp phụ: khối lượng chất hấp phụ 0,15 g/L, $C_o = 10-400$ mg/L, 5 h, và 25 °C)

Bảng 3.11. Các thông số của các mô hình hấp phụ trên vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

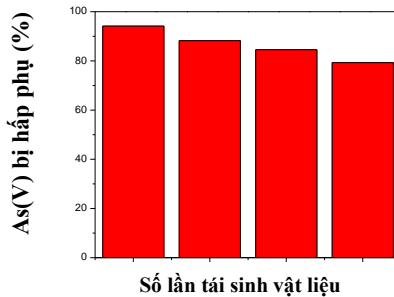
Phương trình	Q_{max} (mg/g)	Các thông số của các mô hình hấp phụ	R^2
Phương trình Langmuir	337	$R_L = 0,067$ L/g	0,998
Phương trình Freundlich	-	$K_F = 0,240$ (mg/g)/(mg/L) ⁿ	0,9648
Phương trình Jovanovic	324	0,041	0,948
Phương trình Khan	430	0,007 L/mg	0,889
Phương trình Redlich–Peterson	-	0,41 L/g	0,957

Trong Hình 3.29, khả năng hấp phụ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 tăng lên khi nồng độ As(V) tăng đến mức cân bằng ở 333 ppm. Giá trị hồi quy bình phương của năm mô hình hấp phụ As(V) được trình bày trong Bảng 3.11. Trong Bảng 3.11, đường đẳng nhiệt hấp phụ của mô hình Langmuir phù hợp tốt với dữ liệu thực nghiệm về cân bằng hấp phụ được so sánh với các phương trình Freundlich, Jovanovic, Redlich–Peterson và Khan. Khả năng hấp phụ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 vào khoảng 337 mg/g ở pH = 3 và nhiệt độ 25 °C theo

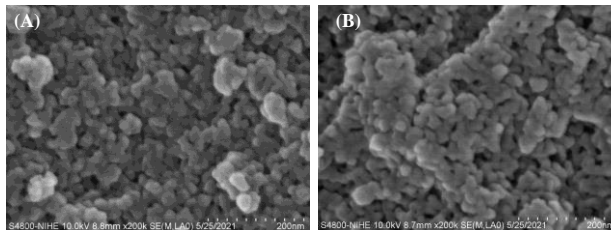
mô hình Langmuir. Giá trị Q_{max} của thông số theo mô hình Langmuir phù hợp hơn với số liệu thực nghiệm nên thông số Q_{max} được sử dụng để thảo luận và so sánh. Xingyu và cộng sự [9] tổng hợp mẫu UiO-66 bởi phương pháp nhiệt dung môi và khả năng hấp phụ As(V) đạt 303 mg/g. Gu và cộng sự [16] sản xuất vật liệu Fe/Mg-MIL-88B với khả năng hấp phụ As(V) là 303,6 mg/g. Trong nghiên cứu này, khả năng hấp phụ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 là 337 mg/g, cao hơn so với một số MOFs đã công bố trước đây. Do đó, có thể kết luận rằng Fe-UiO-66-CTABr-0,05 là một vật liệu đầy hứa hẹn để xử lý nước nhiễm asen.

3.3.5. Đánh giá khả năng tái sử dụng của chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Tỷ lệ loại bỏ As(V) của chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05 sau 4 lần tái sinh vật liệu được trình bày ở Hình 3.31. Hình 3.31 cho thấy vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 hấp phụ As(V) sau 4 chu kỳ phản ứng cao, đạt trên 80%. Kết quả này cho thấy chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05 có độ bền cao, ổn định trong môi trường hấp phụ.



Hình 3.31. Tỷ lệ loại bỏ As(V) của chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05 sau 4 lần tái sinh vật liệu



Hình 3.33. Ảnh SEM của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 trước (A) và

sau 4 chu kỳ phản ứng (B)

Các phương pháp XRD và ảnh SEM được thực hiện để xác định độ ổn định của vật liệu hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05. Trong Hình 3.33, ảnh SEM của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 sau 4 lần tái sinh vật liệu, hình dạng và kích thước hạt của vật liệu thay đổi không đáng kể. Từ kết quả đánh giá khả năng loại bỏ As(V) và các phương pháp đặc trưng như XRD, SEM cho thấy vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 hoạt động ổn định và bền sau 4 chu kỳ hấp phụ.

3.4. Động học và đề xuất cơ chế hấp phụ As(V) trên chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05

3.4.1. Động học hấp phụ As(V) của chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05

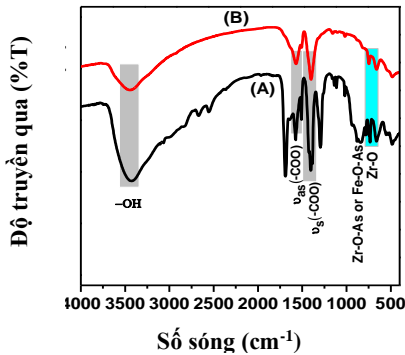
Bảng 3.14. Hệ số tương quan (R^2) của phương trình động học đối với sự hấp phụ As(V) của Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Phương trình động học	Mô hình giả bậc nhất (R^2)	Mô hình giả bậc hai (R^2)
Nồng độ As(V)		
10 mg/L	0,983	0,989
20 mg/L	0,982	0,995
50 mg/L	0,989	0,990
100 mg/L	0,982	0,991
200 mg/L	0,980	0,985
300 mg/L	0,980	0,985
400 mg/L	0,984	0,993

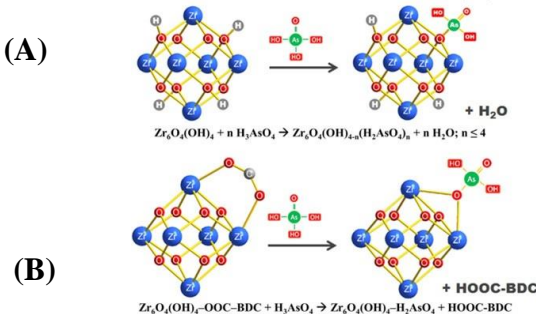
Để nghiên cứu động học hấp phụ As(V) của các mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05, chúng tôi giả định động học hấp phụ As(V) theo các mô hình giả bậc nhất và giả bậc hai. Thông tin liên quan đến dạng phi tuyến tính của mô hình giả bậc nhất và giả bậc hai được đưa ra trong Bảng 3.14. Trên cơ sở thống kê (R^2), mô hình giả bậc hai mô tả dữ liệu thực nghiệm của sự hấp phụ phụ thuộc vào thời gian tốt hơn so với mô hình giả bậc một. Các kết quả thu được chỉ ra rằng động học của sự hấp phụ tuân theo mô hình giả bậc hai. Điều này ngụ ý rằng hấp phụ hóa học rất mạnh và As bị hấp phụ nhiều trên bề mặt của vật liệu Fe- UiO-66-CTABr-0,05.

3.4.2. Đề xuất cơ chế hấp phụ As(V) của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Trong Hình 3.35, phổ FTIR của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 trước và sau hấp phụ As(V) có sự thay đổi đáng kể. Cụ thể, dao động ở số sóng 820 cm^{-1} và 865 cm^{-1} được gán cho các dao động của nhóm Fe–O–As, Zr–O–As [117], [118] và As–O, tương ứng [9], [119]. Ngoài ra, xuất hiện dao động có cường độ lớn ở 1688 cm^{-1} được gán cho dao động không đối xứng của nhóm As–OH [119]. Sự hình thành của các phối trí Zr–O–As được thực hiện thông qua lực hút tĩnh điện giữa As–OH tích điện tích âm và Zr–OH tích điện tích dương [115]. Các kết quả này đã chứng tỏ sự hình thành các phức chất giữa arsen với khung mạng Fe-UiO-66-CTABr-0,05 thông qua sự hình thành liên kết phối trí Zr–O–As.



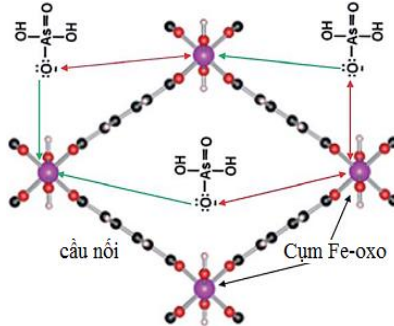
Hình 3.35. Phổ FT-IR của Fe-UiO-66-CTABr-0,05 trước (A) và sau (B) khi hấp phụ As(V)



Hình 3.36. Cơ chế hấp phụ As của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 [9]

Như được trình bày trong hình 3.36A, các loại asenate (H_3AsO_4) hoạt động như liên kết axit với các nhóm hydroxyl trong các cụm chứa Zr, sau đó các ion H^+ và nhóm hydroxyl được giải phóng tạo thành nước để duy trì sự cân bằng điện tích. Ngoài ra, các vị trí hấp phụ khác có thể tồn tại trong khung UiO-66 bằng cách trao đổi một số phối tử BDC với asenate như được trình bày trong Hình 3.36B.

Như vậy, tỷ lệ mol giữa Zr:As trong chất hấp phụ UiO-66 là khoảng 6:7 (6 Zr là 1 cụm Zr_6 có thể liên kết với 7 As) [9]. Sự trao đổi hydroxyl và phối tử BDC dẫn đến sự hình thành các phức chất giữa asen trong khung UiO-66. Các quá trình phối hợp nói trên không làm phân hủy cấu trúc tinh thể chính của chất hấp phụ UiO-66. Hơn nữa, ở $\text{pH} < 5,9$ vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 tích điện tích dương và As(V) tồn tại trong hợp chất H_2AsO_4^- (điện tích âm); hợp chất H_2AsO_4^- sẽ phối tử anion và đóng góp một cặp electron tương tác mạnh với cation trung tâm Fe^{3+} (axit Lewis) trong vật liệu theo tương tác axit-bazơ (Hình 3.37). Hơn nữa, còn có tương tác tĩnh điện giữa anion H_2AsO_4^- và cation trung tâm Fe^{3+} trong khung mạng [120].



Hình 3.37. Sơ đồ cơ chế hấp phụ As(V) trên vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 theo tương tác tĩnh điện và axit-bazơ Lewis [120]

KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu của luận án, chúng tôi rút ra những kết luận như sau:

1) Đã tổng hợp thành công các vật liệu UiO-66 bằng phương pháp nhiệt dung môi khi sử dụng các chất điều biến tạo cấu trúc khuyết tật khác nhau (HCl, axit acetic và CTABr). Vật liệu UiO-66 nhiều khuyết tật có diện tích bề mặt cao (UiO-66-Acetic: 1436 m²/g), kích thước hạt nhỏ (20-30 nm) và đường kính mao quản lớn (5,95 nm). Hàm lượng Zr trong các vật liệu UiO-66-HCl, UiO-66-Acetic và UiO-66-CTABr so với vật liệu UiO-66 không khuyết tật tăng lên từ 28,02 lên 36,93% và tỷ lệ C/Zr giảm từ 1,69 xuống 1,12 (kết quả EDX). Tương tự, hàm lượng ZrO₂ thu được bởi phương pháp TG - DTA trong các mẫu UiO-66 nhiều khuyết tật (46,94%) cao hơn so với mẫu UiO-66 không khuyết tật (37,30%). Vật liệu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr bền vững ở nhiệt độ 490 °C và có khả năng loại bỏ As(V) đạt lần lượt 70,63, 78,59, 72,57 và 80,26% sau 180 phút hấp phụ As(V) ở nồng độ 10 mg/L.

2) Đã biến tính vật liệu UiO-66 cấu trúc mao quản trung bình với Fe³⁺ trong cấu trúc khung UiO-66 (Fe-UiO-66-CTABr-0,05). Vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 có diện tích bề mặt cao (980 m²/g), kích thước hạt 20-30 nm và bền vững ở nhiệt độ 490 °C. Vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 có thể loại bỏ 94,14% As(V) ở nồng độ 10 mg/L và dung lượng hấp phụ cực đại đạt 337 mg/g ở pH tối ưu (pH =3). Dung lượng hấp phụ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 cao (337 mg/g) do sự hình thành khuyết tật thiếu liên kết trong cấu trúc UiO-66 đã làm tăng sự tương tác tĩnh điện và sự hình thành các liên kết Zr-O-As(V) và Fe-O-As(V) trong quá trình hấp phụ.

3) Giá trị pH và nồng độ As(V) ban đầu ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ As(V). Cụ thể, pH ảnh hưởng đến quá trình tích điện tích của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (pH < 5,9 vật liệu tích điện tích dương; ngược lại pH > 5,9 vật liệu tích điện tích âm). Dữ liệu nghiên cứu động học hấp phụ cho thấy rằng đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) phù hợp với mô hình Langmuir và tuân theo phương trình động học giả bậc hai.

ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1) Đã tổng hợp thành công các vật liệu UiO-66 nhiều khuyết tật

bằng cách sử dụng các chất điều biến cấu trúc HCl, axit acetic và CTABr bằng phương pháp nhiệt dung môi và đã xác định được tỉ lệ CTABr/Zr⁴⁺ tối ưu là 0,05. Đã biến tính thành công vật liệu UiO-66-CTABr-0,05 bằng Fe³⁺ trong cấu trúc khung UiO-66 (Fe-UiO-66-CTABr-0,05). Vật liệu sau biến tính có diện tích bề mặt cao (980 m²/g), kích thước hạt nằm trong khoảng 20-30 nm và bền vững ở nhiệt độ 490 °C.

2) Đã bước đầu thử nghiệm khả năng hấp phụ As(V) trong dung dịch nước của các mẫu vật liệu tổng hợp được. Kết quả cho thấy vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 có thể loại bỏ 94,14% As(V) ở nồng độ 10 mg/L và dung lượng hấp phụ cực đại đạt 337 mg/g ở pH tối ưu (pH =3). Sự hấp phụ trên vật liệu này tuân theo phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc 2 và mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Nguyen Duc Hai**, Manh B. Nguyen, Vu Minh Tan, Nguyen The Huu, Le Ba Phuong, Pham Thi Mai Huong, Tuyen Dinh Nguyen, *Formation of structural defects within Fe-UiO-66 for effective adsorption of arsenic from water*, International Journal of Environmental Science and Technology, 2022 (Q1, IF 3.519).
2. Nguyễn Đình Tuyền, Bùi Văn Vượng, Nguyễn Thượng Tài, Phạm Thái Hưng, Nguyễn Đình Chung, Trần Quang Hưng, Trịnh Văn Tuyền, Phan Đỗ Hùng, Đỗ Thị Linh, **Nguyễn Đức Hải**, Đinh Thị Ngọc, *Tổng hợp và biến tính vật liệu khung hữu cơ - kim loại cấu trúc đa mao quản meso-Ti@Zr-UiO-66 để hấp phụ asen trong nước*, Tạp chí Hóa học, 2016, 6e2 54, 23-27.
3. **Nguyễn Đức Hải**, Bùi Văn Vượng, Phạm Thái Hưng, Nguyễn Đình Chung, Trần Văn Hà, Vũ Minh Tân, Nguyễn Đình Tuyền, *Nghiên cứu tổng hợp một số vật liệu khung hữu cơ - kim loại (MOF) để xử lý asen trong nước*, Tạp chí KHCN trường ĐHCN Hà Nội, 2017, số 38, 90-93.
4. **Nguyễn Đức Hải**, Vũ Minh Tân, Đặng Hữu Cảnh, Nguyễn Đình Tuyền, *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại chứa zirconium với khuyết tật mạng tinh thể*, Tạp chí KHCN trường ĐHCN Hà Nội, 2018, số 45, 86-89.
5. **Nguyễn Đức Hải**, Vũ Minh Tân, Nguyễn Thế Hữu, Nguyễn Đình Tuyền, *Synthesis of UiO-66 materials applied to arsenic adsorption in water*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam, 2022, tập 11, số 1, 22-28.