

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 ASENI TRONG
MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

HÀ NỘI – 2023

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 ASENI TRONG
MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

Chuyên ngành đào tạo : Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số : 9.44.01.19

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

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

HÀ NỘI – 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS. Nguyễn Đình Tuyển và PGS.TS. Vũ Minh Tân. Các số liệu và kết quả nghiên cứu nêu trong luận án là trung thực, được các đồng tác giả cho phép sử dụng và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Hà Nội, ngày tháng năm 2023

Tác giả luận án

Nguyễn Đức Hải

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin chân thành cảm ơn PGS.TS. Nguyễn Đình Tuyển và PGS.TS. Vũ Minh Tân đã tận tình dạy bảo, gợi mở những ý tưởng khoa học và hướng dẫn tôi trong suốt thời gian nghiên cứu luận án bằng tất cả tâm huyết và sự quan tâm hết mực của các thầy.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo cùng các cán bộ trong Viện Hóa học và đặc biệt là tập thể cán bộ, nhân viên phòng Vật liệu tiên tiến - Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã quan tâm giúp đỡ tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu thực hiện luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban Giám đốc cùng các cán bộ phòng Đào tạo Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ tôi trong quá trình học tập và hoàn thành luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban giám hiệu Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Ban lãnh đạo cùng toàn thể các đồng nghiệp ở Khoa Công nghệ Hóa đã tạo mọi điều kiện, hỗ trợ, giúp đỡ tốt nhất cho tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Cuối cùng tôi xin bày tỏ lời cảm ơn sâu sắc nhất đến gia đình, người thân và bạn bè đã luôn bên cạnh động viên, giúp đỡ tôi hoàn thành luận án này.

Tác giả luận án

Nguyễn Đức Hải

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC HÌNH VẼ	vii
DANH MỤC BẢNG BIỂU	xi
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT, KÝ HIỆU	xii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	4
1.1. Ô nhiễm asen trong nước và các phương pháp xử lý.....	4
1.1.1. Tình trạng ô nhiễm asen trong nước	4
1.1.2. Các dạng tồn tại của asen và ảnh hưởng của asen đến sức khỏe con người.....	5
1.1.3. Các phương pháp xử lý asen trong môi trường nước	7
1.1.4. Các phương pháp xác định hàm lượng asen trong môi trường nước....	13
1.2. Tình hình sử dụng vật liệu MOFs trong xử lý asen	14
1.3. Vật liệu khung cơ kim UiO-66.....	18
1.3.1. Giới thiệu về vật liệu UiO-66.....	18
1.3.2. Các phương pháp tổng hợp vật liệu UiO-66	19
1.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu UiO-66.....	25
1.3.4. Ứng dụng của vật liệu UiO-66	35
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	44
2.1. Hóa chất và thiết bị	44
2.1.1. Hóa chất.....	44
2.1.2. Thiết bị	44
2.2. Quy trình thực nghiệm tổng hợp vật liệu	45
2.2.1. Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66 (không khuyết tật)	45
2.2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66-Acetic	45
2.2.3. Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66 -HCl.....	47

2.2.4. Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66-CTABr	48
2.2.5. Quy trình tổng hợp vật liệu Fe-UiO-66-CTABr	49
2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu tổng hợp được	50
2.3.1. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD).....	50
2.3.2. Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR.....	50
2.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	50
2.3.4. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)	51
2.3.5. Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng.....	51
2.3.6. Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS)	51
2.3.7. Phương pháp phân tích nhiệt (TGA).....	52
2.3.8. Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến (UV-Vis)	52
2.4. Nghiên cứu hiệu quả hấp phụ As(V) của vật liệu tổng hợp được	52
2.4.1. Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(V) của vật liệu tổng hợp được.....	52
2.4.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ As(V)	53
2.4.3. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu	53
2.4.4. Nghiên cứu khả năng tái sử dụng của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05....	54
2.5. Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ	54
2.5.1. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.....	54
2.5.2. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich	55
2.5.3. Mô hình đẳng nhiệt Redlich-Peterson.....	55
2.5.4. Mô hình đẳng nhiệt Jovanovic	56
2.5.5. Mô hình đẳng nhiệt Khan.....	56
2.5.6. Động học hấp phụ As(V) của chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05..	56
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	58
3.1. Kết quả đặc trưng vật liệu của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr	58
3.1.1. Kết quả XRD của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05	58

3.1.2. Phổ FTIR của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05	59
3.1.3. Ảnh SEM và TEM của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05	60
3.1.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N ₂ của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05.....	63
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.....	65
3.1.6. Giảm đồ TG - DTA của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05.....	67
3.1.7. Phổ XPS của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05.....	69
3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ CTABr đến cấu trúc của UiO-66 (UiO-66-CTABr)....	73
3.2.1. Kết quả XRD của các mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau ...	73
3.2.2. Phổ FTIR của các mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau...	74
3.2.3. Ảnh TEM của các mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau.....	75
3.2.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N ₂ của các mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau	76
3.3. Kết quả đặc trưng của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05	78
3.3.1. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05	78
3.3.2. Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05	79
3.3.3. Ảnh SEM và TEM của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05	80
3.3.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N ₂ của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	81
3.3.5. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	83
3.3.6. Giảm đồ TG - DTA của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	84
3.3.7. Phổ XPS của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 ...	86

3.4. Đánh giá khả năng hấp phụ As(V) sử dụng vật liệu tổng hợp được.....	88
3.4.1. Đánh giá khả năng hấp phụ As(V) của các mẫu UiO-66,UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr	88
3.4.2. Đánh giá khả năng hấp phụ As(V) của các mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau.....	90
3.4.3. Đánh giá khả năng hấp phụ As(V) của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 ..	91
3.4.4. Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ As(V) của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	92
3.4.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	94
3.4.6. Đánh giá khả năng tái sử dụng của chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	101
3.5. Động học và đề xuất cơ chế hấp phụ As(V) trên chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	103
3.5.1. Động học hấp phụ As(V) của chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05	103
3.5.2. Đề xuất cơ chế hấp phụ As(V) của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	105
KẾT LUẬN	108
ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN	110
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	111
TÀI LIỆU THAM KHẢO	112
PHỤ LỤC	128

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Biểu đồ thể hiện các dạng tồn tại của As phụ thuộc vào pH ở 25 °C và 101,3 kPa [25]	5
Hình 1.2. (a) Hình minh họa cấu trúc tinh thể của UiO-66(Zr); (b) các hốc tứ diện UiO-66 có độ xốp cao, và (c) các hốc bát diện [47]	18
Hình 1.3. Các phương pháp tổng hợp MOFs [52]	19
Hình 1.4. Vật liệu khung cơ kim UiO-66 (Hf và Zr) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với sự hỗ trợ của vi sóng [56]	21
Hình 1.5. Ảnh SEM của UiO-66 trong điều kiện (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 6 h chiếu xạ siêu âm và điều kiện đun hồi lưu (e) [58]	22
Hình 1.6. (a) Kết quả XRD và (b) ảnh SEM của các mẫu UiO-66 tổng hợp bằng phương pháp điện hóa ở điện áp khác nhau [60]	23
Hình 1.7. (a) Kết quả XRD và (b) ảnh SEM của các mẫu UiO-66 được tổng hợp ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau với điện áp 6V [60]	24
Hình 1.8. Một số dung môi thường được sử dụng để tổng hợp MOFs [62] ..	25
Hình 1.9. Biểu đồ XRD của các mẫu UiO-66 và UiO-66-NH ₂ tổng hợp trong các dung môi khác nhau [61]	26
Hình 1.10. Ảnh SEM của các mẫu (a) UiO-66-1, (b) UiO-66-2, (c) UiO-66-4, (d) UiO-66-6; Hình ảnh TEM của các mẫu (e) UiO-66-1, (f) UiO-66-2, (g) UiO-66-4, (h) UiO-66-6 ở các pH 1, 2, 3, 4 và 6, tương ứng [64]	27
Hình 1.11. Đường đẳng nhiệt hấp phụ -giải hấp N ₂ của (a) UiO-66-1, (b) UiO-66-2, (c) UiO-66-4 và (d) UiO-66-6; phân bố kích thước mao quản của (e) UiO-66-1, (f) UiO-66-2, (g) UiO-66-4 và (h) UiO-66-6 tại các pH 1, 2, 3, 4 và 6, tương ứng [64]	28
Hình 1.12. Ảnh hưởng của chất điều biến HCl tới cấu trúc pha tinh thể của vật liệu UiO-66(Zr) [67]	31
Hình 1.13. Ảnh SEM của các mẫu UiO-66(Zr) được tổng hợp ở các nồng độ HCl khác nhau trong điều kiện chiếu xạ vi sóng dòng liên tục 120 °C và 10 phút [67]	31
Hình 1.14. Các mẫu XRD của UiO-66 thu được ở các điều kiện nhiệt độ phản ứng khác nhau [67]	33
Hình 1.15. Mẫu XRD của UiO-66-NH ₂ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau (120–180 °C) cho ZrOCl ₂ (A) và Zr alkoxide (B) làm tiền chất	

zirconium [72].....	34
Hình 1.16. Ảnh hưởng của thời gian lưu đến cấu trúc pha tinh thể của vật liệu UiO-66(Zr) [67].....	35
Hình 1.17. Các ứng dụng khác nhau của vật liệu UiO-66 [73]	36
Hình 1.18. Dung lượng hấp phụ CO ₂ của vật liệu UiO-66(Zr) và Ti-UiO-66(Zr) [75].....	37
Hình 1.19. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO ₂ ở 20 °C (A) và 0 °C (B).	37
Hình 1.20. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ N ₂ của UiO-66, MIL-101, và MIL-101@UiO-66; (b) Sự phân bố kích thước lỗ được tính bằng DFT; (c) Các đường đẳng nhiệt hấp phụ H ₂ ở 100 kPa, 77 K; (d) Phân tích nhiệt trọng lượng [78].....	39
Hình 1.21. Ảnh SEM của (a) Zr-MOF1, (b) Zr-MOF2, (c) Zr-MOF3 và (d) Zr-MOF4 Zr-MOFs thu được ở các nhiệt độ khác nhau [80].....	40
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu UiO-66 không khuyết tật.....	45
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu UiO-66-Acetic	46
Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp vật liệu UiO-66-HCl.....	47
Hình 2.4. Sơ đồ tổng hợp vật liệu UiO-66-CTABr (CTABr/Zr ⁴⁺)	48
Hình 2.5. Sơ đồ tổng hợp vật liệu Fe-UiO-66-CTABr	49
Hình 3.1. Biểu đồ XRD các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05.....	58
Hình 3.2. Phổ FTIR các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05.....	59
Hình 3.3. SEM của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05.....	60
Hình 3.4. Ảnh TEM các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05.....	61
Hình 3.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05.....	63
Hình 3.6. Phổ EDX của các mẫu UiO-66 (A), UiO-66-Acetic (B), UiO-66-HCl (C) và UiO-66-CTABr-0,05 (D).....	65
Hình 3.7. Biểu đồ TG và DTA mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05.....	67

Hình 3.8. Phổ XPS các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05	70
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).	71
Hình 3.10. Biểu đồ XRD mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau. 73	
Hình 3.11. Phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau.....	74
Hình 3.12. Ảnh TEM các mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau.....	75
Hình 3.13. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ của mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau	76
Hình 3.14. Biểu đồ XRD của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	79
Hình 3.15. Phổ FTIR của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	79
Hình 3.16. Ảnh SEM và TEM của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	80
Hình 3.17. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ và (B) đường phân bố mao quản mẫu UiO-66, UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05	81
Hình 3.18. Phổ EDX của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 (A) và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (B)	83
Hình 3.19. (A) Đường cong TG và (B) DTA của các mẫu UiO-66, UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	84
Hình 3.20. Phổ XPS của UiO-66 (A), UiO-66-CTABr-0,05 (B) và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (C); Phổ C1s XPS độ phân giải cao của UiO-66 (D), UiO-66-CTABr-0,05 (E) và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (F).....	86
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).....	87

Hình 3.22. Khả năng loại bỏ As(V) của mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr	89
Hình 3.23. Ảnh hưởng của tỷ lệ CTABr/Zr ⁴⁺ đến hiệu suất loại bỏ As(V) trong môi trường nước	90
Hình 3.24. Ảnh hưởng của hàm lượng Fe ³⁺ trong UiO-66-CTABr-0,05 đến tỷ lệ loại bỏ As(V)	91
Hình 3.25. Đồ thị xác định pH _{i.e.p} của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	92
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.....	93
Hình 3.27. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	95
Hình 3.28. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của As(V) trên.....	96
Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	96
Hình 3.29. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	97
Hình 3.30. Phổ EDX (A), hình ảnh phân lớp nguyên tố EDX (B), hình ảnh ảnh xạ nguyên tố EDX của C (C), O (D), Zr (E), Fe (F) và As (G) của Fe-UiO-66-CTABr-0,05 sau khi hấp phụ As(V)	100
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	101
Hình 3.32. Phổ XRD của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 trước (A) và sau (B) khi hấp phụ As(V).....	102
Hình 3.33. Ảnh SEM của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 trước (A) và sau 4 chu kỳ hấp phụ (B).....	103
Hình 3.34. (A) Động học giả bậc một, (B) giả bậc hai trên mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	104
Hình 3.35. Phổ FT-IR của Fe-UiO-66-CTABr-0,05 trước (A) và sau (B) khi hấp phụ As(V)	105
Hình 3.36. Cơ chế hấp phụ As của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 [9]	106
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]	107

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Tóm tắt ưu nhược điểm của các công nghệ loại bỏ As trong nước [26]	12
Bảng 1.2. Diện tích bề mặt, thể tích và đường kính mao quản của vật liệu UiO-66 được tổng hợp ở các giá trị pH khác nhau [64]	29
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.....	62
Bảng 3.2. Các thông số hóa lý các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05	64
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.....	66
Bảng 3.4. Sự giảm khối lượng (%) của các mẫu UiO-66 ở các giai đoạn nhiệt độ khác nhau.....	68
Bảng 3.5. Các thông số hóa lý của mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau.....	77
Bảng 3.6. Các thông số hóa lý mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	82
Bảng 3.7. Thành phần % khối lượng nguyên tố các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	84
Bảng 3.8. Sự giảm khối lượng (%) các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 ở các giai đoạn nhiệt độ khác nhau.....	85
Bảng 3.9. Các giá trị C_e , q_e , và C_e/q_e theo các nồng độ As(V) khác nhau của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	95
Bảng 3.10. Các giá trị, $\log q_e$ và $\log C_e$ theo các nồng độ As(V) khác nhau của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	96
Bảng 3.11. Các thông số của các mô hình hấp phụ trên vật liệu, Fe-UiO-66-CTABr-0,05.....	98
Bảng 3.12. Dung lượng hấp phụ As(V) của một số vật liệu MOFs đã công bố trước đây.....	99
Bảng 3.13. Thành phần nguyên tố của Fe-UiO-66-CTABr-0,05 trước và sau khi hấp phụ As(V).....	101
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	104

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT, KÝ HIỆU

Ký hiệu viết tắt	Nội dung viết tắt tiếng anh	Nội dung viết tắt tiếng việt
BET	Brunauer Emmett Teller	-
BJH	Barrett-Joyner-Halenda	-
CTABr	Cetyltrimethylammonium bromide	-
MOFs	Metal-organic framework	Vật liệu khung cơ kim
DMF	N, N-Dimethylformamide	-
DMSO	Dimetyl sunfoxit	-
DFT	Density functional theory	-
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy	Tán sắc năng lượng tia X
E _g	Band-gap energy	Năng lượng vùng cấm
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Phổ hồng ngoại
GO	Graphene oxide	Graphen oxit
H ₃ BTC	Axit trimesic	-
H ₂ BDC	Axit terephthalic	-
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	-
SBU	Secondary building units	Đơn vị xây dựng thứ cấp
SEM	Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét
TG-DTA	Thermogravimetry Differential Thermal Analysis	Phân tích nhiệt
TEM	transmission electron microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
UV-Vis DRS	Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy	Phổ UV-Vis rắn
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Quang phổ điện tử tia X

XRD	X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
UiO-66	Universitetet i Oslo	
UiO-66-Acetic		UiO-66 sử dụng chất điều biến axit acetic
UiO-66-HCl		UiO-66 sử dụng chất điều biến HCl
UiO-66-CTABr		UiO-66 sử dụng chất điều biến CTABr

MỞ ĐẦU

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 arsen (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 arsen 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 arsen 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 arsen >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 được hình thành bởi 12 phối tử cầu nối axit terephthalate liên kết với các cụm bát diện $Zr_6O_4(OH)_4$ được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực hấp phụ, pin điện, xúc tác, dẫn truyền thuốc, điện hóa, ... nhờ các tính chất như diện tích bề mặt cao, bền nhiệt, ổn định, độc tính thấp, thân thiện với môi trường [17]. Tuy nhiên, vật liệu UiO-66 có cấu trúc vi mao quản với đường kính mao quản nhỏ (1-2 nm), do đó hạn chế sự tiếp xúc giữa các chất phản ứng. Gần đây, vật liệu UiO-66 có đường kính mao quản trung bình và nhiều các khuyết tật cho phép các phân tử có kích thước lớn, công kênh dễ dàng tiếp xúc và khuếch tán các tâm hoạt động của vật liệu, do đó làm tăng hiệu quả hấp phụ và xúc tác [18]. Matthew và cộng sự [19] đã sử dụng axit fomic để làm chất điều biến thúc đẩy hình thành các khuyết tật và cấu trúc mao quản trung bình. Xiaodong và cộng sự [20] đã tổng hợp vật liệu UiO-66 cấu trúc mao quản trung bình với sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt CTABr để định hướng các vị trí khuyết tật. Vật liệu UiO-66-CTABr có cấu trúc mao quản trung bình và nhiều khuyết tật hấp phụ tới 275 mg/g toluene, cao hơn nhiều so với mẫu UiO-66 (151 mg/g) và hiệu quả hấp phụ toluene sau 3 chu kỳ cao thay đổi không đáng kể. Wenlong và cộng sự [21] sử dụng hiệu ứng nhiệt của quá trình xử lý plasma để tạo ra các khuyết tật trong cấu trúc của UiO-66. Năng suất sản phẩm đã tăng khoảng 43% khi UiO-66 có khuyết tật so với UiO-66 không có khuyết tật và ổn định cao sau 4 chu kỳ phản ứng. Những kết quả này cho thấy vật liệu UiO-66 (Zr) nhiều khuyết tật có thể là hệ vật liệu đầy hứa hẹn cho quá trình hấp phụ chất ô nhiễm trong môi trường nước và không khí. Tuy nhiên, 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.

Mục tiêu 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).

Nội dung 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.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Ô nhiễm asen trong nước và các phương pháp xử lý

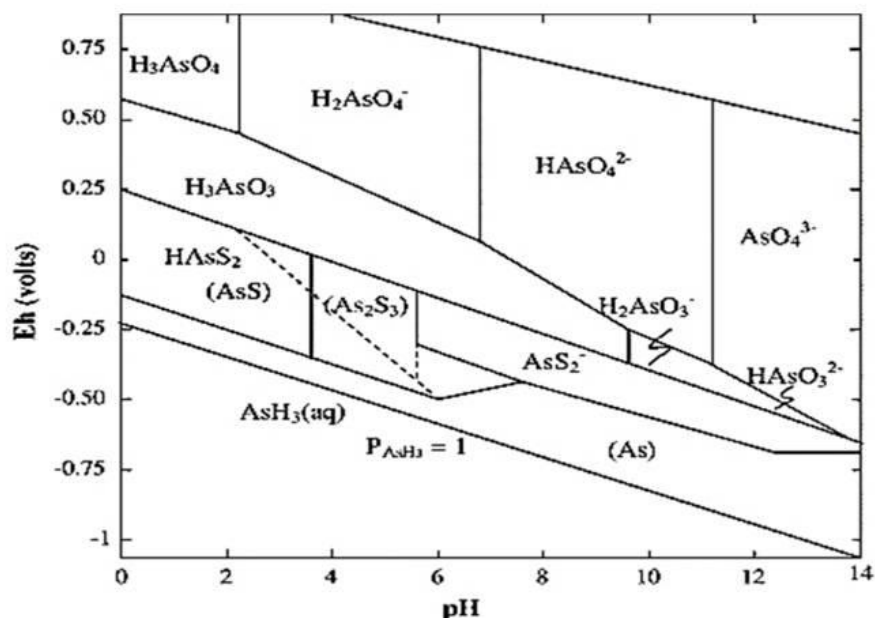
1.1.1. Tình trạng ô nhiễm asen trong nước

Do cấu tạo tự nhiên của địa chất, asen (As) có trong một số khoáng vật như gallery, orpiment, arsenopyrite, sunfit, Do đó, khi nước chảy qua tiếp xúc với các quặng chứa As, As sẽ bị hòa tan và di chuyển vào nguồn nước làm cho nguồn nước bị nhiễm As. Hơn nữa, các chất thải trong công nghiệp chứa các hóa chất có thể làm tăng độ tan của As trong các loại quặng. Ngoài ra, một lượng lớn nguồn nước chứa As được phát thải ra từ các hoạt động trong các lĩnh vực nông nghiệp và công nghiệp. Các chất thải trong công nghiệp chứa các hóa chất có thể làm tăng độ tan của As trong các loại quặng. Từ những năm đầu thế kỷ XX đến nay, nguồn nước bị nhiễm As trở thành vấn nạn của các quốc gia trên toàn thế giới, khi các thảm họa nhiễm độc As được phát hiện ở Ấn Độ, Nhật Bản, Hungari, Canada, Hà Lan, Acentina, Mehico, Đài Loan, Chi Lê, Trung Quốc và Bangladesh (Mỹ) [8]. Ở Việt Nam, nhiều nơi thuộc châu thổ sông Hồng đã phát hiện nguồn nước bị ô nhiễm As với nồng độ cao (cao hơn giới hạn an toàn cho sức khỏe con người) [22]. Tetsuro Agusa và cộng sự [22] báo cáo tìm thấy hàm lượng As trong nước khoáng lên đến 0,1 đến 330 $\mu\text{g/l}$, và có tới 40% mẫu nước vượt quá tiêu chuẩn cho phép về nước uống của WHO là 10 $\mu\text{g/l}$ ở khu vực Thanh Trì và Gia Lâm-Hà Nội. Nguyễn Văn Anh và cộng sự [23] báo cáo nguồn nước ba làng Hoà Hậu, Bồ Đề, Vĩnh Trù, tỉnh Hà Nam hàm lượng As trong nước trung bình là 325, 211 và 348 $\mu\text{g/l}$ vượt quá tiêu chuẩn cho phép (10 $\mu\text{g/l}$). Phạm Hùng Việt và cộng sự [24] báo cáo nguồn nước ngầm tầng chứa nước Pleistocen gần Hà Nội, Việt Nam có thể bị nhiễm As do hoạt động khai thác nước ngầm. Cụ thể, As có thể xâm nhập ngang hơn 120 mét từ tầng chứa nước Holocene vào tầng chứa nước Pleistocen chưa bị ô nhiễm. Nhóm tác giả đã phát hiện ra rằng asen hấp phụ trên cát chứa nước và sự hấp phụ chậm lại 16-20 lần về

mức độ ô nhiễm so với chuyển động ngang của nước ngầm được tái tạo trong cùng thời gian.

1.1.2. Các dạng tồn tại của asen và ảnh hưởng của asen đến sức khỏe con người

Trong tự nhiên, As tồn tại dưới dạng vô cơ chiếm tỷ lệ cao, As hầu hết tồn tại ở các dạng sunfua, oxit hoặc muối của canxi, đồng, natri, sắt, ..., là những chất độc hại và là mối quan tâm lớn về môi trường và sức khỏe của tất cả các quốc gia. As có bốn mức oxi hóa khác nhau như mức oxi hoá -3, 0, +3 và +5. As tồn tại trong môi trường nước gồm các dạng như là asin (AsH_3), axit dimethylasenic, axit methylasenic, asenat (AsO_4^{3-}), asenit (AsO_3^{3-}), axit asenic (HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- và H_3AsO_4) và axit asenơ (HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- , H_3AsO_3) [8]. Trong đó, H_3AsO_3 , HAsO_4^- và HAsO_4^{2-} chủ yếu tồn tại trong môi trường oxi hóa khử yếu, môi trường trung tính và môi trường kiềm, tương ứng. Asenit độc, linh động, tan tốt trong nước, và rất khó xử lý hơn so với asenat.



Hình 1.1. Biểu đồ thể hiện các dạng tồn tại của As phụ thuộc vào pH ở 25 °C và 101,3 kPa [25]

Các dạng tồn tại của As phụ thuộc vào trạng thái oxy hóa và pH của môi trường. Các hợp chất asen vô cơ độc hơn asen hữu cơ và As(III) độc hơn As(V). Đặc biệt, các dạng oxyanion của kim loại, các hợp chất As(III) và As(V) gây ảnh hưởng trực tiếp và nghiêm trọng đến sức khỏe con người cũng như môi trường [26].

Các giá trị của pH làm ảnh hưởng đến dạng tồn tại của asen (Hình 1.1), As(III) tồn tại dưới dạng H_3AsO_3 , là một oxyanion trung tính tích điện trong khoảng pH dưới 9,2 ($pK_a = 9,2$). Mặt khác, As(V) vẫn ở dạng oxyanion âm trong điều kiện sinh lý ($pH \sim 7,4$). Tính linh động và độc tính của As(III) cao hơn As(V) vì ion trung tính làm giảm hiệu quả hấp phụ của nó trong bề mặt khoáng chất [27]. Con người tiếp xúc với asen thông qua ăn, uống, đường hô hấp hoặc qua da. Vì As có trong nguồn nước bị ô nhiễm, đất, các sản phẩm nông nghiệp và thực phẩm. Phơi nhiễm với asen hữu cơ thường xảy ra thông qua việc tiêu thụ động vật và thực vật biển bị ô nhiễm. Sức khỏe của con người có thể bị ảnh hưởng nghiêm trọng. Cơ chế của độc tính do asen gây ra rất phức tạp, vì nó có thể thay đổi trạng thái oxy hóa và khả năng hòa tan, ngoài ra còn có nhiều yếu tố bên trong và bên ngoài khác bao gồm lượng tiếp xúc, độ dài và tần suất, loài sinh học, tuổi, giới tính, độ nhạy cảm của cá nhân, di truyền, và các yếu tố dinh dưỡng. As được xem là chất độc vì nó ảnh hưởng đến nhóm sulfhydryl của tế bào và gây ra sự cố của quá trình nguyên phân, enzym tế bào, hô hấp tế bào và tích tụ axit pyruvic trong máu. Ngoài ra còn có sự can thiệp vào hoạt động bình thường của enzym trong cơ thể và sự trao đổi chất của tế bào do hấp phụ phải asen. Ví dụ, As(III) có thể được vận chuyển vào tế bào thông qua protein, glycerol, nước và As(V) xảy ra thông qua chất vận chuyển phát phát. Người ta đã đề xuất rằng sau khi xâm nhập As vào tế bào người, As(V) nhanh chóng chuyển sang As(III). Sau đó, As(III) trải qua quá trình chuyển hóa asen nhiều bước trong tế bào thông qua arsenite methyltransferase (AS3MT) sử dụng S-adenosylmethionine (SAM) làm chất cho methyl, dẫn đến việc hình thành các hợp chất As methyl hóa; bao gồm

axit đơn phân tử (MMA III), axit đimetylamin DMA III, axit monometylaronic (MMA V) và axit đimetylamin DMA V [28]. Quá trình methyl hóa sinh học của asen vô cơ có thể chuyển hóa được methyl hóa hóa trị ba, là một quá trình kích hoạt asen như một chất độc và chất gây ung thư. Một số chất chuyển hóa không được bài tiết và tồn tại bên trong tế bào như một sản phẩm trung gian, được coi là có độc tính cao so với các chất asen khác, có khả năng gây ung thư do asen gây ra. Một thực tế đã được chứng minh rõ ràng rằng As gây ra độc tính dịch tễ học và phơi nhiễm mãn tính với As có thể dẫn đến chứng nhiễm asen, bao gồm tổn thương da, bệnh bàn chân đen và bệnh mạch máu ngoại vi. As như là một chất gây ung thư mạnh, dẫn đến ung thư da, bàng quang, gan và phổi, đồng thời nó cũng gây ra độc tính tế bào và nhiễm độc gen. Tiếp xúc với asen từ nước uống cũng có khả năng ảnh hưởng đến chức năng sinh sản và các biến chứng thai kỳ. As(III) rất độc vì nó cản trở quá trình hoạt động của các enzym làm keo tụ các protein và chúng tham gia sẽ phản ứng với các nhóm hoạt động -SH. Còn As(V) có tính chất hóa học tương tự ion PO_4^{3-} nên hạn chế quá trình tạo ra các chất sản sinh ra năng lượng và có thể sẽ thay thế nhóm PO_4^{3-} gây ức chế enzym trong cơ thể con người.

1.1.3. Các phương pháp xử lý asen trong môi trường nước

Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đã đưa ra mức khuyến cáo đối với As trong nước uống là 10 $\mu\text{g}/\text{L}$. Theo ước tính, khoảng 94 triệu đến 220 triệu người có nguy cơ uống nước có nồng độ asen $>10 \mu\text{g}/\text{L}$ (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, oxi hóa - kết tủa, thẩm thấu ngược, trao đổi ion, màng lọc, sinh học, hấp phụ và điện hóa [7].

1.1.3.1. Phương pháp oxi hóa-kết tủa

Ở Việt Nam, các nhóm nghiên cứu đã ứng dụng phương pháp oxi hóa

kết hợp kết tủa để loại bỏ As ra khỏi nguồn nước. Tác giả Phan Đỗ Hùng và cộng sự [5] đã nghiên cứu sử dụng phương pháp oxi hoá - kết tủa và H_2O_2 được sử dụng làm chất oxy hóa để loại bỏ As trong nước xuống dưới tiêu chuẩn của Bộ Y tế và hiệu suất loại bỏ As(V) đạt 97%. Tác giả Cao Thế Hà và cộng sự [5] đã sử dụng vật liệu $FeOOH$ kết hợp các chất oxy hóa H_2O_2 , Cl_2 và $KMnO_4$ để xử lý As trong nước ở nồng độ cao xuống hàm lượng As(V) đạt quy chuẩn của Bộ Y Tế. Phạm Văn Lâm và cộng sự đã tổng hợp và ứng dụng vật liệu oxit Mn-Fe kết hợp với cacbon hoạt tính (AC) trên nền montmorillonite để hấp phụ và oxy hóa As. Vật liệu oxit Mn-Fe/AC/montmorillonite hấp phụ As(III) và As(V) với hiệu suất cao. Vật liệu này có thể hấp phụ các ion kim loại Cr, Pb, Cu, Fe và dung lượng hấp phụ As(III) lên tới 100-120 g/Kg As(III) [18]. Trên thế giới, Van Halem và cộng sự [29] đã sử dụng phương pháp oxi hoá kết hợp đồng kết tủa để xử lý As trong nước. Jain C.K. và Singh R.D [30] cũng áp dụng phương pháp này để xử lý As(V) trong nước, với Cl_2 , $KMnO_4$ và O_3 được sử dụng làm các tác nhân oxy hoá kết hợp với phèn nhôm để quá trình kết tủa diễn ra thuận lợi hơn và hiệu quả loại bỏ trên 90% As(V) ra khỏi môi trường nước. Quá trình kết tủa với $FeCl_3$ cũng có thể loại bỏ tới 95% As(V). Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là tạo ra một lượng bùn kết tủa lớn.

1.1.3.2. Phương pháp trao đổi ion

Về cơ sở của phương pháp trao đổi ion là dựa trên sự tiếp xúc giữa chất rắn và chất lỏng trên bề mặt chất rắn ở trong dung dịch nước. Các chất trao đổi ion được chia làm các loại như sau:

Dạng vô cơ tự nhiên: khoáng sét, zeolit, ...

Dạng vô cơ tổng hợp: silicagel, các oxit và hidroxit khó tan của các kim loại: Zn, Al, Cr, ...

Các ion gốc hữu cơ tự nhiên như: axit humic của đất.

Các ion hữu cơ tổng hợp như: khung polime hữu cơ được gắn các nhóm chức có khả năng trao đổi với cation, anion như: RSO_3H , ROH , RCOOH , RPO_3H , ...

Trên thực tế, 60% thể tích thiết bị chứa để chứa nhựa trao đổi ion và còn lại 40% thể tích là dung dịch, do đó phương pháp này phù hợp cho quy mô sản xuất nhỏ [31].

1.1.3.3. Phương pháp hấp phụ

Loại bỏ asen bằng cách sử dụng kỹ thuật hấp phụ (đặc biệt là sử dụng các hạt nano có hoạt tính cao) đã là một lĩnh vực nghiên cứu tích cực trong thập kỷ qua. Nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu nhiều loại hạt nano như sắt không hóa trị, oxit sắt, oxit nhôm, oxit titan và oxit kim loại hỗn hợp [32]. Tuy nhiên, các chất hấp phụ nano này bị hạn chế trong ứng dụng để loại bỏ các ion asen từ nước bị ô nhiễm thực sự do khả năng thu hồi và tái chế thấp hơn. Vật liệu nano từ tính và vật liệu tổng hợp polyme đã được nghiên cứu để khắc phục những nhược điểm đó, và chúng thể hiện hiệu quả hấp phụ asen tốt, dễ dàng tách khỏi nước sau bước hấp phụ.

1.1.3.4. Phương pháp keo tụ hóa học

Phương pháp keo tụ là một trong các phương pháp đã được sử dụng rộng rãi để loại bỏ asen. Quá trình keo tụ sẽ làm các hạt keo bị mất ổn định bằng cách trung hòa các lực ngược chiều khiến chúng tách rời nhau. Do đó, các hạt As kết hợp với nhau để tạo thành các hạt lớn hơn và điều này đạt được bằng cách trộn nhanh dung dịch làm lan truyền hoàn toàn chất keo tụ. Khi đó, trong quá trình keo tụ, các polyme khác nhau được sử dụng để làm cầu nối giữa các bông keo, liên kết các cục lớn hoặc kết tụ của chất keo. Trong số các loại chất keo tụ khác nhau, muối sắt như FeCl_x và $\text{Fe}(\text{SO}_4)_x$ là các chất keo tụ để loại bỏ asen khỏi nước. Nhược điểm chính của quá trình keo tụ/tạo bông là lượng lớn bùn được tạo ra có nồng độ asen đáng kể [33]. Keo tụ hóa học - kết tủa xử lý hóa lý có thể xử lý được một lượng lớn nước lớn nhưng độ tinh

khiết không cao.

Những năm gần đây, một số nghiên cứu đã xem xét kết hợp giữa chất keo tụ và chất oxy hóa để loại bỏ As trong nước. Chất oxy hóa được sử dụng rộng rãi nhất là KMnO_4 và chất keo tụ được sử dụng rộng rãi nhất là sắt clorua. Ưu điểm chính là có thể thực hiện ở quy mô lớn với chi phí tương đối thấp, nhưng hiệu quả phân tách vẫn thấp ở mức 90–92%. Các phương pháp keo tụ - kết tủa được phân loại dựa trên việc sử dụng các chất oxy hóa. Hiệu quả và chi phí xử lý cũng thay đổi tùy theo việc sử dụng các chất oxy hóa nào [33].

1.1.3.5. Phương pháp keo tụ điện hóa

Quá trình loại bỏ As(III) và As(V) khỏi các dung dịch axit và bazơ bằng quá trình khử điện hóa bằng cách sử dụng cực âm cacbon thủy tinh dạng lưới và vật liệu như IrO_2/Ti làm cực dương hệ phản ứng điện hóa. Nồng độ As(V) giảm từ 100 mg/L xuống còn dưới 20 ppb trong dung dịch axit. Quá trình khử As(V) trong môi trường kiềm kém hiệu quả hơn trong môi trường axit [24].

1.1.3.6. Xử lý sinh học

Phương pháp sinh học xử lý As là một phương pháp thân thiện với môi trường đã phát triển như một kỹ thuật thay thế hiệu quả với chi phí thấp hơn so với các phương pháp khác. Xử lý sinh học liên quan đến việc xử lý các kim loại nặng bao gồm arsen trong không khí, đất và nước với sự hỗ trợ của tảo, nấm, vi sinh và thực vật [32]. Quá trình xử lý sinh học về cơ bản bao gồm hai phương pháp: hấp phụ sinh học (cố định thụ động kim loại bằng sinh khối, dựa trên các tương tác hóa lý và tích tụ sinh học liên quan đến các cơ chế nội bào như liên kết kim loại) và metyl hóa (phản ứng oxy hóa-khử và kết tủa nội bào) [33]. Xử lý sinh học thông qua thực vật được gọi là “phytoremediation” bao gồm phytoextraction, phytofiltration, phytostabilization, và phytovolatilization [32]. Tuy nhiên, thực vật phổ biến nhất để xử lý arsen từ nguồn nước bị

ô nhiễm là *Pteris vittata*. *Pteris vittata* là loài thực vật được sử dụng phổ biến nhất để loại bỏ asen bên cạnh đó, các đại thực vật thủy sinh bao gồm *Lemna minor*, *Eichhornia crassipes* và *Lessonia nigrescens* [32]. Hơn nữa, vi khuẩn có khả năng oxy hóa As (III), chẳng hạn như *Thermos aquus* và *Thermos nhiệt rắn* cũng đã được nghiên cứu để loại bỏ asen trong môi trường nhiệt [33]. Tuy nhiên, việc phát triển các chất hấp thụ sinh học thông dụng và kinh tế để loại bỏ As vẫn còn nhiều thách thức [32].

1.1.3.7. Kỹ thuật tách asen bằng công nghệ màng

Màng được ứng dụng để tách bỏ nhiều chất gây ô nhiễm có trong nước, bao gồm các ion kim loại khác nhau, muối và các tác nhân gây bệnh. Các loại màng áp suất thấp như màng vi lọc, màng siêu lọc và màng áp lực cao như màng lọc nano và màng thẩm thấu ngược thường được sử dụng trong công nghệ màng. Việc loại bỏ As bằng cách lọc qua màng không phụ thuộc vào pH và các chất tan khác nhưng bị ảnh hưởng rất nhiều bởi các chất keo. Màng thường sử dụng một lần do bị ô nhiễm bởi các tạp chất có trong nước và không thể được rửa ngược lại. Nếu nước có hàm lượng huyền phù và chất rắn cao thì cần phải tiền xử lý trước khi loại bỏ As bằng kỹ thuật màng để tránh hiện tượng tắc nghẽn [32]. So sánh với các phương pháp được sử dụng trước đây, loại bỏ As bằng màng có tỷ lệ loại bỏ As cao hơn và hiệu quả hơn. Công nghệ màng là một công nghệ sạch, quá trình phân tách chỉ được thực hiện trên cơ sở kích thước phân tử, không cần sử dụng phụ gia và có khả năng nâng cao chất lượng sản phẩm và hạ giá thành sản phẩm chung. Hiện nay, nó được coi là ưu việt hơn các phương pháp tách khác vì dễ vận hành và không tạo cặn [26].

Bảng 1.1. Tóm tắt ưu nhược điểm của các công nghệ loại bỏ As trong nước [26]

Công nghệ	Ưu điểm	Nhược điểm	Hiệu quả loại bỏ As(V) (%)
Quá trình oxy hóa học	Chi phí vận hành thấp và hoạt động trên một phạm vi pH rộng.	Quá trình rất chậm. Nước sinh hoạt có mùi hôi, có màu ngoài clo, pemanganat và hình thành cặn.	> 95
Keo tụ hóa học	Hoạt động trong phạm vi pH rộng.	Yêu cầu oxy hóa asenit. Sản xuất bùn nhiễm asen cao. Yêu cầu lọc bổ sung.	> 90
Hấp phụ	Chi phí chế tạo vật liệu thấp và dễ vận hành. Được sử dụng phổ biến.	Vật liệu diện tích bề mặt cao và gây ô nhiễm thứ cấp. Chất hữu cơ, các muối trong nước làm giảm hiệu quả của quá trình.	80-95
Quá trình trao đổi ion	pH không ảnh hưởng đến quá trình trao đổi ion. Chỉ hiệu quả để loại bỏ arsenit.	Công suất thấp và sinh ra nhiều bùn.	95
Keo tụ điện hóa	Yêu cầu diện tích nhỏ. Công nghệ bền vững.	Chi phí đầu tư cao. Tiêu thụ nhiều năng lượng.	> 99
Công nghệ màng	Dễ dàng hoạt động. Hiệu quả loại bỏ As cao và không tạo ra bùn.	Chi phí đầu tư cao, trở lực lớn nên cần năng lượng cao.	> 99
Sinh học	Chi phí xử lý thấp.	Thời gian xử lý dài và vi sinh vật khó thích ứng với nước nhiễm As.	< 80

1.1.4. Các phương pháp xác định hàm lượng arsen trong môi trường nước

1.1.4.1. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)

Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) dựa trên nguyên tắc các nguyên tử hấp thụ các bức xạ năng lượng. Mẫu cần phân tích được đưa vào lò phản ứng, ở nhiệt độ cao muối As(III) hoặc As(V) bị phân ly thành As nguyên tử. As và các hợp chất chứa As có nhiệt độ sôi thấp và nhiệt độ nóng chảy cao nên cần chọn ngọn lửa đèn khí Ar-H₂ với nhiệt độ nguyên tử hóa cao (3700 °C), độ nhạy cao (0,5 µg/mL) và giới hạn phát hiện 0,2 µg/mL và giới hạn phát hiện khoảng 1-50 µg/mL.

Ưu điểm: Phương pháp AAS có độ nhạy, độ chọn lọc cao, sai số nhỏ và giới hạn phát hiện nồng độ As(V) thấp.

Nhược điểm: Phương pháp này cần hệ thống AAS đắt tiền, vận hành phức tạp và sử dụng nguồn năng lượng cao.

1.1.4.2. Phương pháp xanh molybden xác định As(V) trên thiết bị UV-Vis

Phương pháp xanh molybden dựa trên cơ sở so sánh màu khi sử dụng phức hợp màu xanh molybden để xác định nồng độ As(V) trong nước. Giới hạn phát hiện của phương pháp này là 20 µg/L As(V). Đây là phương pháp xác định As(V) đơn giản, nhanh và nhạy, đặc biệt đối với nước chứa hàm lượng phốt phat và chất hữu cơ thấp. Trong nghiên cứu của Lenoble và cộng sự đã xác định nồng độ As(V) trước và sau phản ứng được phân tích bằng phương pháp xanh molybden. Cụ thể, dung dịch thuốc thử được chuẩn bị bằng cách thêm dung dịch K(SbO)C₄H₄O₆ (1,4 g/L), (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (40 g/L), axit ascorbic (17,6 g/L) và dung dịch H₂SO₄ [34].

1.1.4.3. Phương pháp thủy ngân bromua

Phương pháp này dựa trên cơ sở mẫu As(V) được axit hóa sẽ kết hợp với H₂ được sinh ra trong quá trình Zn tác dụng với axit HCl, sẽ bay hơi và kết hợp với chì acetat. Tiếp theo, nó tiếp tục phản ứng với HgBr₂ và làm giấy tẩm HgBr₂ chuyển sang màu nâu. Chiều cao của vạch giấy này tỉ lệ thuận với

hàm lượng As(V). Phương pháp này gây sai số lớn, đặc biệt mẫu nước hàm lượng As(V) thấp.

1.1.4.4. Phương pháp phân tích phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS)

ICP-MS là một kỹ thuật được ứng dụng trong xác định dấu vết các mẫu chất rắn, chất khí hoặc chất lỏng có nồng độ thấp. ICP-MS dựa trên nguyên tắc ghi đo phổ theo khối lượng (m/z) và kỹ thuật phân tích các nguyên tố vô cơ.

Ưu điểm: Phương pháp ICP-MS có độ nhạy, độ chọn lọc cao, sai số nhỏ và giới hạn phát hiện nồng độ As(V) thấp.

Nhược điểm: Phương pháp này đắt tiền, vận hành phức tạp và sử dụng nguồn năng lượng cao.

1.2. Tình hình sử dụng vật liệu MOFs trong xử lý arsen

Vật liệu MOFs được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như hấp phụ As trong môi trường nước. Jianqiang và cộng sự [14] đã tổng hợp vật liệu Co-Fe-MOF-74 có dung lượng hấp phụ cực đại As(III) và As(V) lần lượt là 266,52 và 292,29 mg/g. Meipeng và cộng sự [35] sử dụng vật liệu ZIF-8 hấp phụ cực đại của As(III) và As(V) ở nhiệt độ 25 °C và pH = 7 là 49,49 và 60,03 mg/g, tương ứng. Eliana và cộng sự [36] báo cáo vật liệu MIL-100(Fe) có dung lượng hấp phụ 162 mg/g As(V). Da và cộng sự [37] sử dụng vật liệu $[\text{Co}_3(\text{tib})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_3$ (BUC-17) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có dung lượng hấp phụ As(V) 129,2 mg/g. Boqian và cộng sự [15] báo cáo rằng vật liệu $\delta\text{-MnO}_2@ \text{Fe/Co-MOF-74}$ có dung lượng hấp phụ 300,5 mg/g As(III). Yue và cộng sự [16] tổng hợp vật liệu Fe/Mg-MIL-88B có dung lượng hấp phụ As(V) đạt 303,6 mg/g. Chenghong và cộng sự [9] báo cáo rằng vật liệu UiO-66 với các khuyết tật có thể hấp phụ tới 303 mg/g As(V). 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]. Ngoài ra, UiO-66(Zr) được chức năng hóa nhóm amin

(NH₂-UiO-66) cũng loại bỏ As(V) ra khỏi nguồn nước hiệu quả cao. Thật vậy, Zu-Wei Chang và cộng sự [38] tổng hợp và ứng dụng vật liệu UiO-66-NH₂ hấp phụ các ion asenat từ nước ở pH trung tính. Các thử nghiệm hấp phụ As(V) ở pH = 7 và 25 °C cho thấy UiO-66-NH₂ có dung lượng hấp phụ asenat là 76,9 mg/g. Ngoài ra, việc biến tính UiO-66-NH₂ bằng axit clohydric nồng độ 1 M (HCl) có thể hấp phụ tới 161,3 mg/g As(V) ở 25 °C trong 6 giờ. Cơ chế hấp phụ As cao có thể có là tương tác tĩnh điện và sự hình thành liên kết hydro giữa các nguyên tử hydro của các cụm Zr-UiO-66 và các nguyên tử oxy của các ion hydro asenat. Lingchao Kong và cộng sự [39] đã thiết kế một chất hấp phụ xốp với sự kết hợp của các sợi nano hỗn hợp MOFs/polyme/graphene oxit để loại bỏ asenat hiệu quả khỏi nước. Chất hấp phụ MOFs/polyme/graphene oxit với các sợi nano cho phép sự tiếp xúc của các vị trí hoạt động của MOF-808 để loại bỏ arsenate hiệu quả. Dung lượng hấp phụ tối đa của MOFs/polyme/graphene oxit thu được từ mô hình Langmuir là trên 180 mg/g. Pandi Kalimuthu và cộng sự [40] đã tổng hợp và đánh giá so sánh các khung hữu cơ kim loại dựa trên Fe-BDC, Zr-BDC và La-BDC có nguồn gốc từ chai nhựa PET tái chế để loại bỏ asenat. Các loại MOFs bao gồm Fe-BDC, Zr-BDC và La-BDC thu được cho thấy độ kết tinh cao với các diện tích bề mặt cụ thể là 128, 290 và 61,8 m²/g, tương ứng. Khả năng hấp phụ Asen cực đại của các chất hấp phụ Fe-BDC, Zr-BDC và La-BDC được báo cáo lần lượt là 70,02, 85,72 và 114,28 mg/g ở pH = 7. Các vật liệu MOFs cho thấy khả năng hấp phụ asenat giảm dưới 10% sau bốn chu kỳ tái sinh và không gây ra bất kỳ độc tính cấp tính đáng kể nào ($p > 0,05$) (tỷ lệ tử vong < 2,5%). Trong một ứng dụng thực tế, Fe-BDC, Zr-BDC và La-BDC có thể xử lý lần lượt 176, 255 và 398 mL nước bị ô nhiễm asenat từ nồng độ 500 xuống 10 µg/L. Sự hấp phụ As hiệu quả cao của vật liệu Fe-BDC, Zr-BDC và La-BDC có thể được giải thích bằng các tương tác tĩnh điện, sự tạo phức bề mặt và cơ chế trao đổi phối tử. Sittipranee Ploychompoo và cộng sự [41] đã chế tạo vật liệu Zn-MOF-74/polyacrylamide phủ bằng

graphene oxit khử (Zn-MOF-74/ rGO/PAM) để loại bỏ As(III). Các hạt nano Zn-MOF-74 được tổng hợp ở nhiệt độ phòng bằng phương pháp đồng kết tủa ở nhiệt độ phòng và những hạt này được cố định trên bề mặt rGO ghép polyacrylamide (PAM) bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do (Zn-MOF-74/rGO/PAM). Dữ liệu thực nghiệm phù hợp với mô hình động học giả bậc hai và đường đẳng nhiệt Langmuir. Vật liệu Zn-MOF-74/rGO/PAM có khả năng hấp phụ As(V) cao, với cực đại (q_{max}) là 282,4 mg/g ở pH = 10, nhiệt độ 25 °C. Hiệu quả loại bỏ As nhanh chóng, loại bỏ hơn 99,8% As(III) nồng độ 0,2 mg/L khỏi dung dịch nước và nước có thể uống được trong 15 phút. Hơn nữa, chất hấp phụ có độ ổn định cao trong phạm vi pH = 4-10 và có thể được tái sử dụng ít nhất bốn lần. Lingchao Kong và cộng sự [42] đã tổng hợp vật liệu khung hữu cơ đa kim Zr/La để tăng cường loại bỏ asenat và photphat trong nước. Vật liệu Zr-La-BTC được phát triển với khả năng hấp phụ oxyanion nguy hiểm vượt trội, với khoảng 102 mg/g đối với asenat và 159 mg/g đối với photphat. Tỷ lệ mol Zr/La trong mẫu Zr-La-BTC đóng một vai trò quan trọng trong cấu trúc và hiệu quả hấp phụ. Đáng chú ý, khả năng hấp phụ thu được từ thực nghiệm phù hợp với năng lượng hấp phụ của chúng được tính bằng lý thuyết hàm mật độ (DFT). Chất hấp phụ có độ chọn lọc hấp phụ và khả năng tái sử dụng của chất xúc tác Zr-La-BTC đã được chứng minh bằng các thí nghiệm hấp phụ cạnh tranh với các anion và bốn chu kỳ hấp phụ-giải hấp phụ. Bahman Abdollahi và cộng sự [43] đã tổng hợp vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2$ với khung hữu cơ kim loại MIL-53(Fe) và ứng dụng để loại bỏ arsenat hiệu quả khỏi nước mặt và nước ngầm. Vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2/MIL-53(Fe)$ có thể loại bỏ asenat với dung lượng hấp phụ cực đại là 70,1 mg/g. Các thử nghiệm hấp phụ cho thấy khả năng hấp phụ và các đặc tính từ tính được bảo toàn sau bốn chu kỳ. Roxana Paz và cộng sự [44] đã tổng hợp vật liệu Zr-MOF để hấp phụ As(V) hiệu quả trong khoảng pH từ 4-9 với dung lượng hấp phụ cực đại là 278 mg/g. Dung lượng hấp phụ As(V) cao của vật liệu Zr-MOFs do sự hình thành liên kết của As(V) với các tâm Zr thông qua

cơ chế trao đổi phối tử As-O-Zr. Ngoài ra, cơ chế hấp phụ As(V) có thể xảy ra là do sự tương tác của As(V) với sự phân ly của các phối tử Zr-O (trình liên kết). Các cơ chế này đã được chứng minh thêm bằng các tính toán lý thuyết, trong đó Zr-(μ_3 -O) cầu nối (năng lượng liên kết $\sim 4,38$ eV) liên kết As(V) mạnh hơn liên kết Zr-O-C (năng lượng liên kết $\sim 4,11$ eV). Chất xúc tác có độ ổn định cao, bền với hiệu suất loại bỏ As(V) duy trì $\sim 90\%$ sau năm chu kỳ tái sinh.

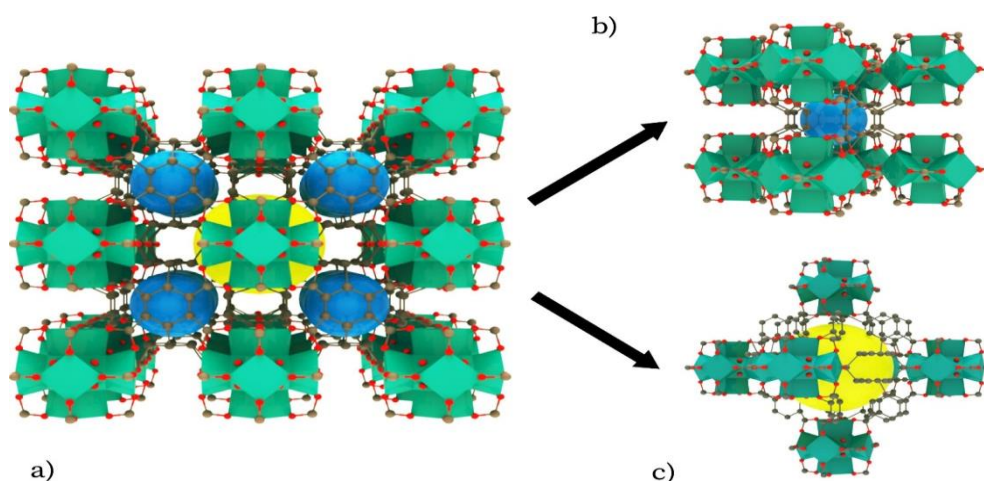
Wei Mao và cộng sự [45] đã báo cáo vật liệu Mn/SA-C giá thành rẻ để loại bỏ hiệu quả các oxo anion độc hại trong nước thải. Trong đây, một natri alginate liên kết chéo mangan (Mn/SA-C) đã được cacbon hóa được chế tạo để loại bỏ As(III), asenat As(V) và Cr(VI) trong nước. Chất hấp phụ Mn/SA-C thể hiện sự hấp phụ nhanh As(III) và As(V) với hiệu suất loại bỏ $> 98\%$ trong vòng 10 phút. Dung lượng hấp phụ As(III), As(V) và Cr(VI) với giá trị cực đại lần lượt là 189,29, 193,29 và 104,50 mg/g dựa trên mô hình Langmuir. Hiệu quả loại bỏ As(III), As(V) và Cr(VI) có thể được tăng cường đáng kể hơn nữa bằng cách kết hợp một quá trình quang xúc tác. Ví dụ, thời gian loại bỏ $> 98\%$ Cr(VI) (10 mg/L) được rút ngắn đáng kể từ 360 phút (hấp phụ) xuống còn 45 phút (hấp phụ - quang xúc tác), và hiệu quả loại bỏ As(III) tăng lên gần 10% trong vòng 5 phút đầu tiên. Quá trình hấp phụ loại bỏ asen chủ yếu được cho là tạo phức bề mặt với MnO và kết tủa bởi MnS₂ và hấp phụ oxy hóa do chu kỳ hóa trị Mn. Chất xúc tác Mn/SA-CS đầy hứa hẹn để loại bỏ As(III), As(V) và Cr(VI) nhanh chóng và hiệu quả trong nước bị ô nhiễm thông qua sự tương tác hiệp đồng hấp phụ - quang xúc tác.

Thi Hai Nguyen và cộng sự [46] đã loại bỏ các ion asenit khỏi nước thông qua quá trình hấp phụ kết hợp oxy hóa sử dụng hydroxit kép phân lớp Mn/Mg/Fe làm chất xúc tác và chất hấp phụ. Nghiên cứu này của nhóm tác giả đã phát triển một vật liệu hydroxit kép phân lớp (Mn/Mg/Fe-LDH) bằng phương pháp đồng kết tủa. Vật liệu Mn/Mg/Fe-LDH oxy hóa các ion As(III)

thành As(V). As(III) và As(V) bị oxy hóa sau đó được hấp phụ vào vật liệu Mn/Mg/Fe-LDH. Dung lượng hấp cực đại theo Langmuir của chất hấp phụ Mn/Mg/ Fe-LDH đạt 56,1 mg/g As(III) và 32,2 mg/g As(V) ở pH = 7,0 và 25 °C. Chenghong và cộng sự [9] báo cáo rằng vật liệu UiO-66 với các khuyết tật có thể hấp phụ tới 303 mg/g As(V). Như vậy, trong các vật liệu MOFs đã đề cập, vật liệu UiO-66 cho thấy khả năng hấp phụ As cao nhất so với các chất hấp phụ thương mại và tổng hợp khác [9]. Hơn nữa, vật liệu UiO-66 bền nhiệt, bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ trên 450 °C và hoạt động ổn định trong môi trường axit và kiềm. Do đó, luận án này tập trung nghiên cứu tổng hợp vật liệu UiO-66 và khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp.

1.3. Vật liệu khung cơ kim UiO-66

1.3.1. Giới thiệu về vật liệu UiO-66



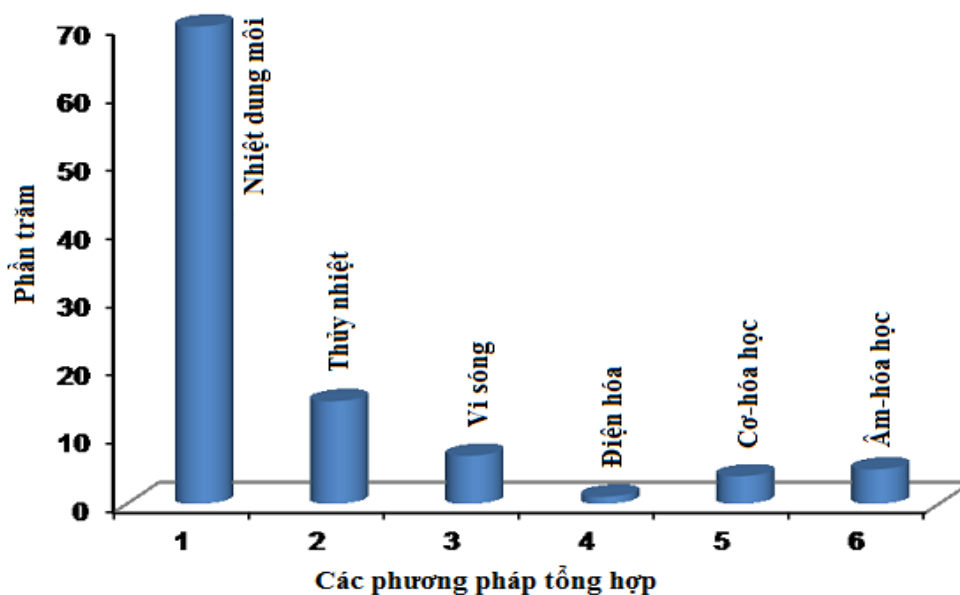
Hình 1.2. (a) Hình minh họa cấu trúc tinh thể của UiO-66(Zr); (b) các hốc tứ diện UiO-66 có độ xếp cao, và (c) các hốc bát diện [47]

Các hình cầu màu xanh và màu vàng lần lượt đại diện cho các vùng trống bên trong lồng tứ diện và bát diện.

UiO-66 (Zr), nguyên mẫu của họ UiO (viết tắt của Đại học Oslo), lần đầu tiên được sản xuất từ các cụm zirconium ($Zr_6O_4(OH)_4$) làm đơn vị xây dựng thứ cấp (SBU) và 1 phân tử axit 4-benzenedicarboxylic (BDC) làm chất liên kết [48].

Trong Hình 1.2 cho thấy UiO-66 có cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện (FCC) [47]. Theo đó, sáu ion Zr liên kết với 8 nguyên tử oxy trong cấu trúc tạo cụm kim loại $Zr_6O_4(OH)_4$. Mỗi cụm hoặc trung tâm kim loại $Zr_6O_4(OH)_4$ được liên kết với 12 trung tâm kim loại lân cận gần nhất thông qua 12 trình liên kết BDC [49]. Trong Hình 1.2, UiO-66 được cấu tạo nên từ bốn lồng bát diện (1,1 nm) và tám lồng tứ diện (0,8 nm), đảm bảo khả năng tiếp cận các lỗ này thông qua các cửa sổ tam giác (0,6 nm) [50]. Hơn nữa, các liên kết bền vững giữa các phối tử hữu cơ và tâm kim loại, bắt nguồn từ sự liên kết ion kim loại và linker hữu cơ tạo ra sự phân cực liên kết và mật độ điện tích cao, độ ổn định hóa học, nhiệt và cơ học cao của UiO-66 [51].

1.3.2. Các phương pháp tổng hợp vật liệu UiO-66



Hình 1.3. Các phương pháp tổng hợp MOFs [52]

Chandan Dey và cộng sự [52] đã thống kê chỉ ra phần trăm các phương pháp tổng hợp MOFs (Hình 1.3). Trong Hình 1.3 vật liệu MOFs thường được tiến hành tổng hợp theo phương pháp nhiệt dung môi. Phương pháp nhiệt dung môi có hạn chế như kích thước hạt lớn do thời gian phản ứng dài và tổng hợp ở quy mô công nghiệp gặp khó khăn do đòi hỏi áp suất cao. Ngoài phương pháp nhiệt dung môi, các phương pháp khác như điện hóa, nghiền cơ hóa học,

thủy nhiệt kết hợp siêu âm hoặc vi sóng và phương pháp thủy nhiệt đang được quan tâm nghiên cứu.

1.3.2.1. Phương pháp nhiệt dung môi

MOFs thường được tổng hợp bằng các dung môi như acetonitrile, dimethyl sulfoxide (DMSO), DMF, dialkyl formamide, dimethylformamide (DMF) và methanol. Các tinh thể MOFs được hình thành nhờ sự kết hợp giữa nhiệt độ thích hợp (150 - 300 °C) với độ phân cực của dung môi và thời gian tạo mầm, phát triển tinh thể. Phương pháp nhiệt dung môi đòi hỏi các muối kim loại và ligand hữu cơ phải hòa tan trong dung môi [53].

Ưu điểm: Vật liệu MOFs có các tinh thể ổn định cao, cấu trúc hoàn thiện và ổn định.

Nhược điểm: Do sử dụng các dung môi dễ bay hơi, có mùi khó chịu, dẫn đến gây ô nhiễm môi trường. Phản ứng ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao và thời gian kết tinh dài nên khó áp dụng thực tế và tiêu tốn năng lượng lớn.

1.3.2.2. Phương pháp thủy nhiệt

MOFs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở điều kiện áp suất cao và nhiệt độ cao [54]. Khác với phương pháp nhiệt dung môi, ligand hữu cơ được hòa tan trong môi trường axit hoặc bazơ tan. Sau đó hệ phản ứng được thực hiện ở điều kiện áp suất cao và nhiệt độ cao trong thời gian 24 -72 h.

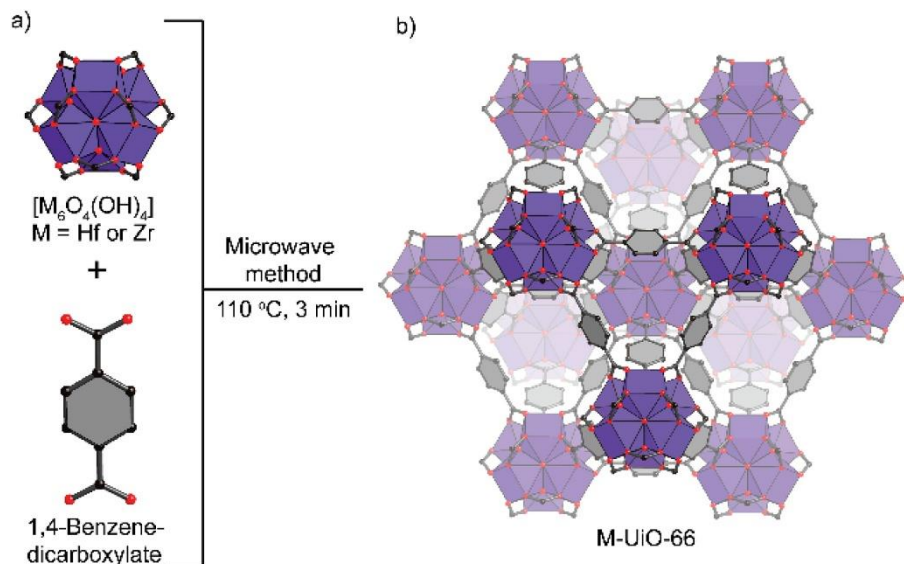
Ưu điểm: Phương pháp này phát thải các dung môi ít độc hại hơn phương pháp truyền thống (nhiệt dung môi) và có thể điều chỉnh kích thước hạt, hình thái học thông qua pH và nhiệt độ, thời gian kết tinh.

Nhược điểm: Sản phẩm có độ tinh thể thấp, độ tinh khiết thấp và phản ứng ở điều kiện khắc nghiệt (áp suất và nhiệt độ cao).

Gần đây, phương pháp thủy nhiệt được nghiên cứu để kết hợp với các thiết bị khác như vi sóng, siêu âm, điện hóa nhằm giảm thời gian phản ứng, cải thiện hình thái học, cấu trúc và tăng độ kết tinh của MOFs.

1.3.2.3. Phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng

Phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng được sử dụng nhằm tăng tần số va chạm giữa các chất tham gia phản ứng với nhau nhờ sự hỗ trợ quay sinh nhiệt từ phát xạ của sóng viba. Phương pháp này có thể giảm thời gian phản ứng, do tốc độ phản ứng tăng. Các thông số như thời gian chiếu xạ vi sóng và công suất của vi sóng ảnh hưởng đến quá trình hình thành các tinh thể MOFs và kích thước của vật liệu MOFs [55]. Các thực nghiệm được thực hiện bằng vi sóng do đó dẫn đến thời gian phản ứng ngắn và năng suất cao. Y.Thi Dang và cộng sự [56] đã tổng hợp UiO-66 (Zr) có sự hỗ trợ của vi sóng có thể tạo ra các tinh thể UiO-66 kích thước nhỏ 30 nm chỉ sau 3 phút phản ứng (Hình 1.4). Vật liệu Hf-UiO-66 và Zr-UiO-66 cho thấy khả năng hấp phụ curcumine hiệu quả với dung lượng hấp phụ cực đại 463,02 và 466,39 mg/g

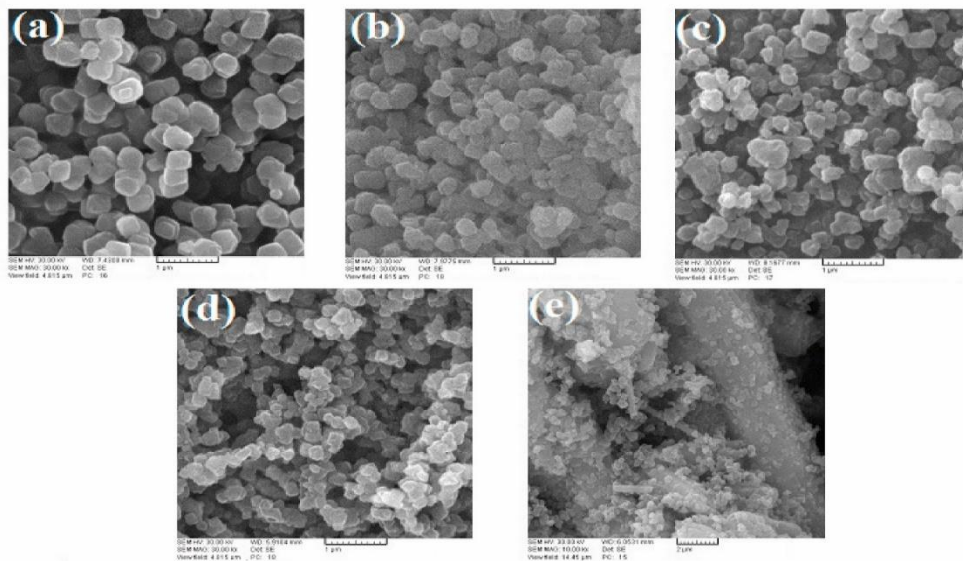


Hình 1.4. Vật liệu khung cơ kim UiO-66 (Hf và Zr) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với sự hỗ trợ của vi sóng [56]

1.3.2.4. Phương pháp thủy nhiệt kết hợp siêu âm

MOFs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có sự hỗ trợ của siêu âm có tốc độ phản ứng cao do siêu âm tạo ra các điểm nóng cục bộ có nhiệt độ khoảng 4000 K và áp suất 1000 atm. Phương pháp này được xem là phương pháp thân thiện với môi trường hiệu quả cao, có thể áp dụng ở quy mô công nghiệp để tổng hợp MOFs [57].

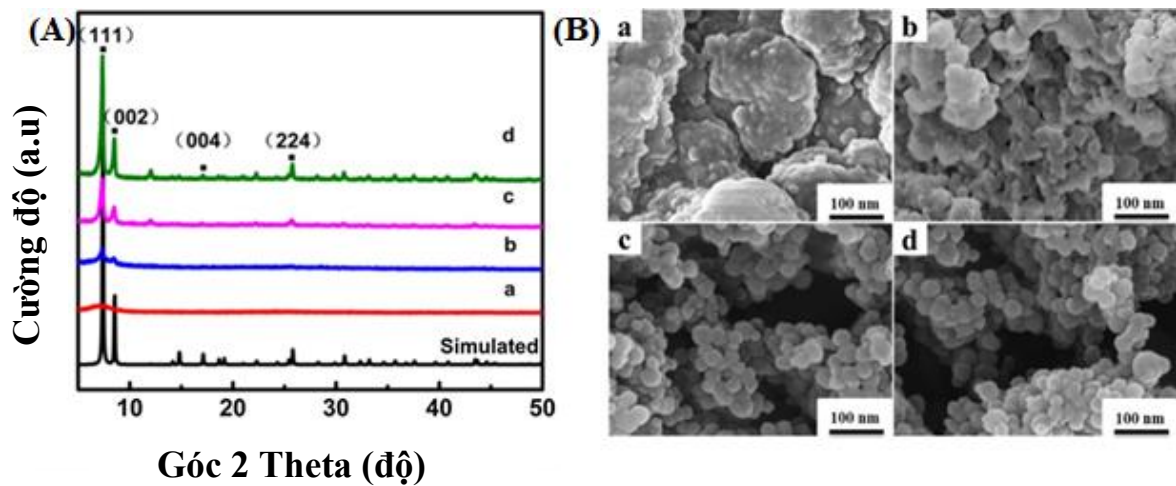
Meghdad Karimi và cộng sự [58] đã nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt siêu âm tới kích thước hạt UiO-66. Hình 1.5 cho thấy ảnh SEM của các mẫu vật liệu UiO-66 được tổng hợp ở điều kiện các thời gian chiếu xạ siêu âm khác nhau (1, 2, 4 và 6 h). Như trong Hình 1.5, các hạt nano Ce-UiO-66 thu được từ quá trình chiếu xạ siêu âm 1h có kích thước đều đặn hơn so với các hạt được tổng hợp ở các thời gian chiếu xạ siêu âm khác. Thời gian chiếu xạ siêu âm tăng dần dẫn đến các hạt tinh thể lớn hơn và bị co cụm nhiều hơn. Các hạt xúc tác bị co cụm và diện tích bề mặt thấp hơn trong điều kiện gia nhiệt và đun hồi lưu, do đó hiệu suất xúc tác kém hơn. Nhóm tác giả công bố rằng kích thước và hình thái của cấu trúc nano UiO-66 phụ thuộc rất nhiều vào thời gian siêu âm, và 1 h là đủ để đạt được hình thái tốt nhất.



Hình 1.5. Ảnh SEM của UiO-66 trong điều kiện (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 6 h chiếu xạ siêu âm và điều kiện đun hồi lưu (e) [58]

1.3.2.5. Phương pháp thủy nhiệt-điện hóa học

MOFs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp điện hóa dựa trên cơ sở các ligand hữu cơ trong dung môi kết hợp với cation kim loại được tạo ra trong quá trình oxi hóa anot. Ưu điểm của phương pháp này là có thể kiểm soát pha, độ dày điện cực, hình thái của MOFs bằng cách thay đổi điện áp trong quá trình tổng hợp. Ngoài ra, MOFs tổng hợp bằng phương pháp này đa số được tổng hợp ở nhiệt độ phòng [59].

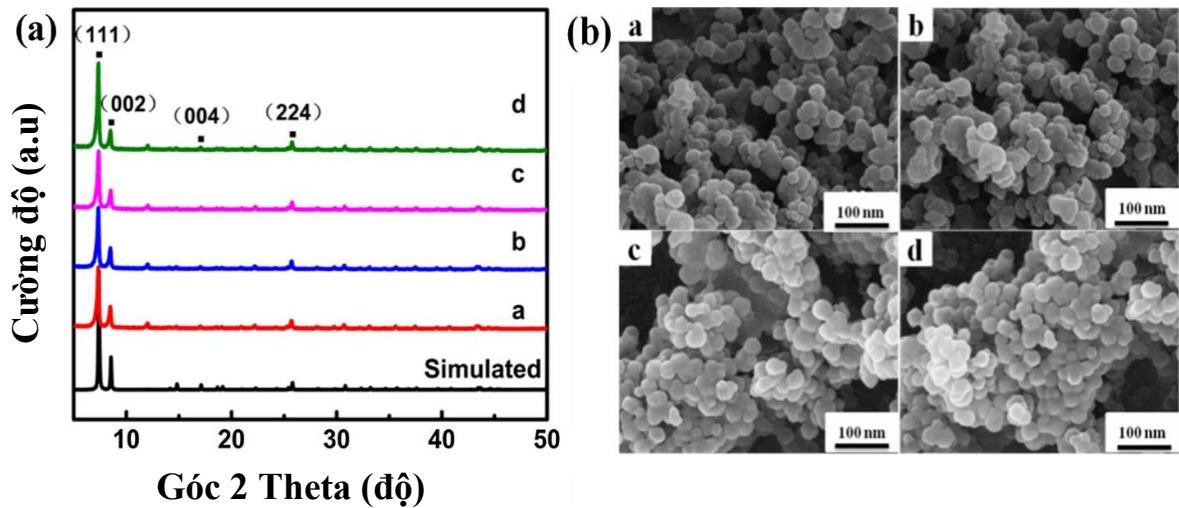


Hình 1.6. (a) Kết quả XRD và (b) ảnh SEM của các mẫu UiO-66 tổng hợp bằng phương pháp điện hóa ở điện áp khác nhau [60]

Trong đó a, b, c, d tương ứng với các điện áp là 2, 4, 6 và 8 V.

Ting Zhang và cộng sự [60] đã nghiên cứu ảnh hưởng của điện áp, thời gian và nhiệt độ phản ứng đến quá trình tổng hợp nhanh UiO-66 bằng phương pháp điện hóa ở nhiệt độ phòng. Vật liệu UiO-66 được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa có kích thước hạt nhỏ với đường kính 60 nm (Hình 1.6). Khi điện áp phản ứng tăng dần, vị trí đỉnh của vật liệu tổng hợp trùng khớp tốt hơn với vị trí đỉnh của mẫu UiO-66 mô phỏng. Khi điện áp là 2 V, vật liệu UiO-66 tổng hợp không hiển thị đỉnh đặc trưng trùng với tiêu chuẩn và ảnh SEM hình thái không cố định. Khi điện áp phản ứng trở nên lớn hơn hoặc bằng 6 V, vị trí đỉnh của vật liệu tổng hợp hoàn toàn giống với vị trí của vật liệu tổng hợp UiO-66 mô phỏng và mức độ kết tinh trở nên cao. Ảnh SEM

cho dạng tinh thể ngày càng tốt hơn và đồng đều hơn, có dạng hình cầu. Đường kính hạt phát triển đồng đều hơn với trung bình khoảng 60 nm. So với phương pháp tổng hợp thủy nhiệt truyền thống, một trong những ưu điểm nổi nhất của phương pháp điện hóa là thời gian tổng hợp ngắn hơn [60].



Hình 1.7. (a) Kết quả XRD và (b) ảnh SEM của các mẫu UiO-66 được tổng hợp ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau với điện áp 6V [60]

a, b, c, d tương ứng với nhiệt độ phòng, 30, 40 và 50 °C.

Trong Hình 1.7, điện áp phản ứng tổng hợp vật liệu được kiểm soát là 6 V và thời gian phản ứng là 5 giờ. Có thể thấy rõ rằng vật liệu UiO-66 có thể được tổng hợp khi phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ thường, và hình thái của sản phẩm không thay đổi đáng kể khi nhiệt độ phản ứng tăng lên. UiO-66 được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau cũng là đối tượng của thử nghiệm SEM và kết quả được thể hiện trong Hình 1.7b. Khi nhiệt độ tăng lên, hình thái của UiO-66 không thay đổi đáng kể, và các tinh thể có hình thái tốt có thể được tổng hợp ở nhiệt độ phòng. Hiệu suất của UiO-66 được tổng hợp bằng phương pháp catốt điện hóa ở 5 giờ là 73,27%, cao hơn hiệu suất của quá trình tổng hợp thủy nhiệt là 58%. Tóm lại, nhờ những ưu điểm của nó như thời gian phản ứng ngắn, điều kiện phản ứng nhẹ và sản lượng cao, quá trình tổng hợp catốt điện hóa được kỳ vọng sẽ đạt được sản xuất quy mô lớn [60].

1.3.2.6. Phương pháp nghiền cơ hóa học

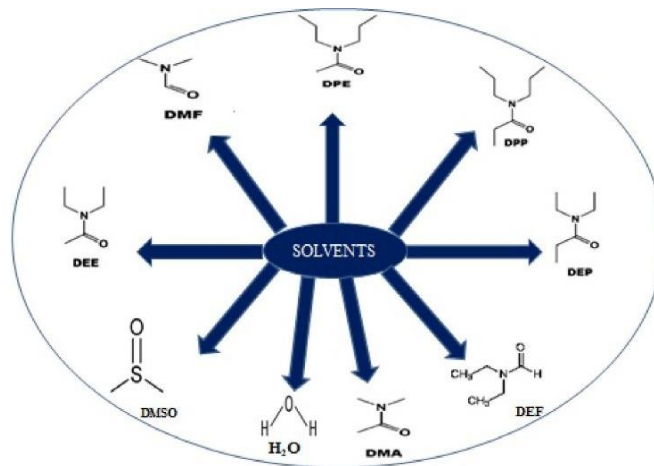
Gần đây, vật liệu MOFs được tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ hóa học bằng cách trộn hỗn hợp các chất nguyên liệu bột với các viên bi nghiền để xảy ra quá trình va chạm giữa các chất tham gia phản ứng với nhau. Trong quá trình tổng hợp MOFs bằng phương pháp nghiền cơ hóa học thì quá trình va chạm của các tiền chất như ligand và muối kim loại được xem là quan trọng nhất. Phương pháp này xảy ra ở trạng thái rắn, và phản ứng ở nhiệt độ môi trường.

Krunoslav Užarević và cộng sự [61] đã chứng minh rằng phương pháp nghiền cơ học hóa cho phép đơn giản hóa các quy trình sản xuất MOFs dựa trên zirconium. Khung UiO-66 và UiO-66-NH₂ được tổng hợp bằng quy trình nghiền đơn giản, nhanh chóng và có thể thực hiện được ở nhiệt độ phòng.

1.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu UiO-66

Vật liệu UiO-66(Zr) có cấu trúc và hình dạng khác nhau do được tạo thành bởi các đơn vị thứ cấp (SBU) khác nhau. Hơn nữa, các điều kiện tổng hợp như phương pháp tổng hợp, thời gian kết tinh, phối tử, nhiệt độ, pH và dung môi, ... cũng làm ảnh hưởng tới tính chất và cấu trúc tinh thể của UiO-66(Zr).

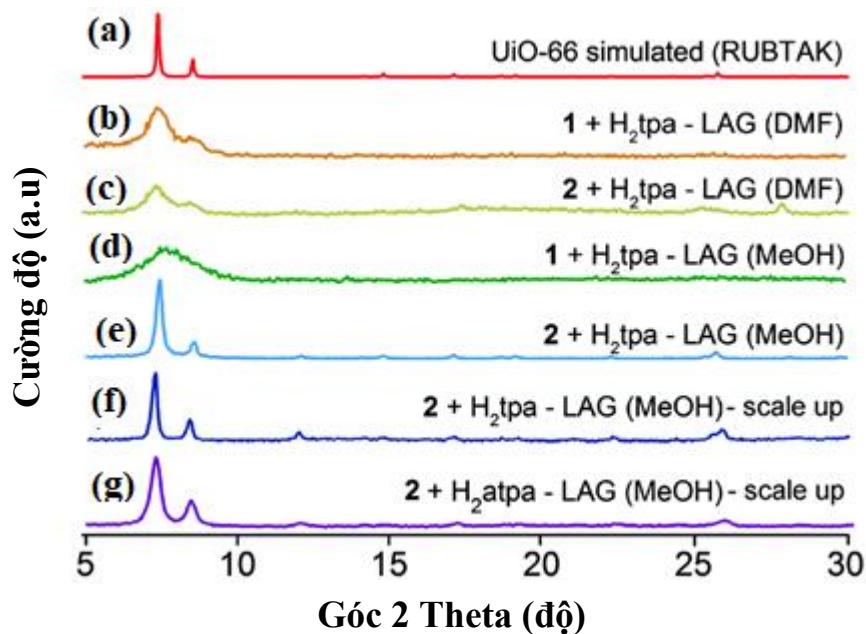
1.3.3.1. Ảnh hưởng của dung môi đến quá trình tổng hợp vật liệu UiO-66



Hình 1.8. Một số dung môi thường được sử dụng để tổng hợp MOFs [62]

Dung môi có ảnh hưởng gián tiếp hoặc trực tiếp đến quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể MOFs. Dung môi quyết định đến độ tan của ligand hữu cơ, muối và môi trường phản ứng. Các dung môi đóng vai trò hình thành cấu trúc và phát triển tinh thể mà không phản ứng với MOFs trong quá trình hình thành (Hình 1.8).

Gan Ye và cộng sự [63] đã tổng hợp MOFs đa kim loại giàu khuyết tật UiO-66 (Hf-Zr) mà không cần sử dụng dung môi ở nhiệt độ môi trường. Nhóm tác giả đã chứng minh một cách tiếp cận xanh để tổng hợp vật liệu UiO-66 (Hf-Zr) với sự phân tán cao của các vị trí khuyết tật Hf/Zr-OH trong điều kiện không có dung môi.



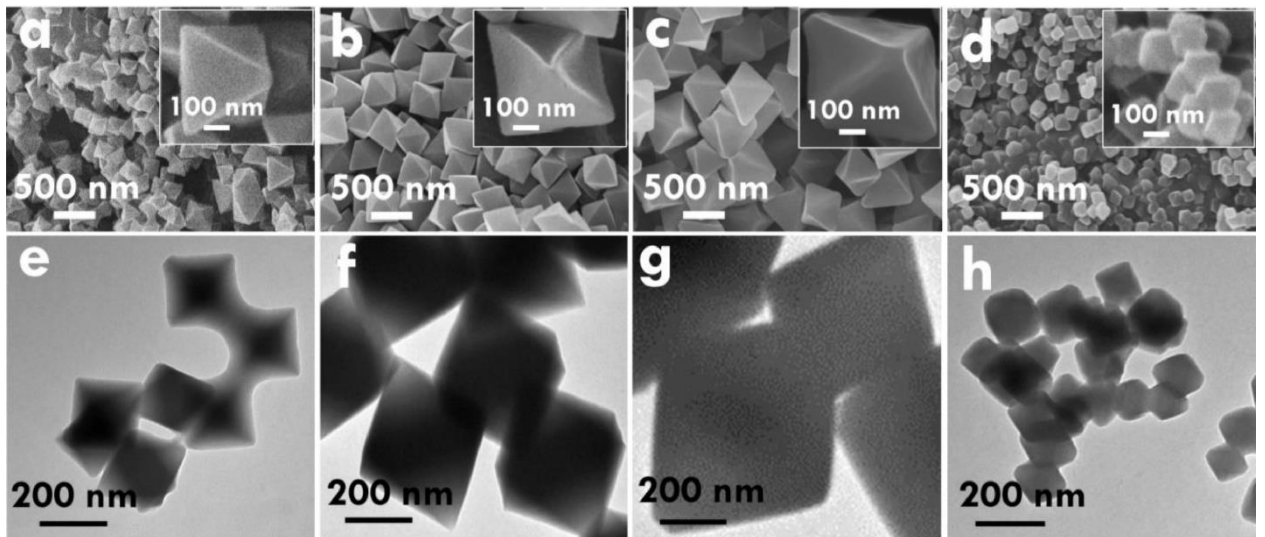
Hình 1.9. Giảm đồ XRD của các mẫu UiO-66 và UiO-66-NH₂ tổng hợp trong các dung môi khác nhau [61]

Krunoslav Užarević và cộng sự [61] đã phân tích XRD cho thấy sự ảnh hưởng của dung môi đến quá trình hình thành vật liệu UiO-66. Việc chuyển dung môi tổng hợp từ DMF sang metanol (MeOH) dẫn đến cải thiện ít về độ kết tinh của sản phẩm (Hình 1.9d). Tuy nhiên, LAG và H₂tpa với MeOH ($\eta = 0,66 \mu\text{L mg}^{-1}$) đã tạo ra sản phẩm UiO-66 thể hiện các pic phản xạ sắc nét, rõ ràng, với các vị trí phù hợp với cấu trúc UiO-66 (Hình 1.9e). Quá trình rửa chỉ được thực hiện với MeOH đã loại bỏ hoàn toàn HCl và DMF khỏi quá

trình tổng hợp MOFs. Sử dụng máy nghiền Spex 8000, quá trình tổng hợp UiO-66 bởi MeOH LAG đã được thực hiện với khối lượng sản phẩm 3 g trong 75 phút (Hình 1.9f). Như vậy, dung môi ảnh hưởng gián tiếp hoặc trực tiếp đến sự phát triển tinh thể và cấu trúc vật liệu MOFs, do dung môi quyết định đến sự hình thành pH và môi trường phản ứng.

1.3.3.2. Ảnh hưởng của pH đến quá trình tổng hợp vật liệu UiO-66

Quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể của vật liệu MOFs bị ảnh hưởng bởi yếu tố môi trường phản ứng. Trong đó, pH của môi trường phản ứng quyết định đến độ tan, dạng tồn tại của các chất tham gia phản ứng. Do đó, pH ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hình thành và phát triển tinh thể MOFs (ví dụ: hình dạng, kích thước hạt).

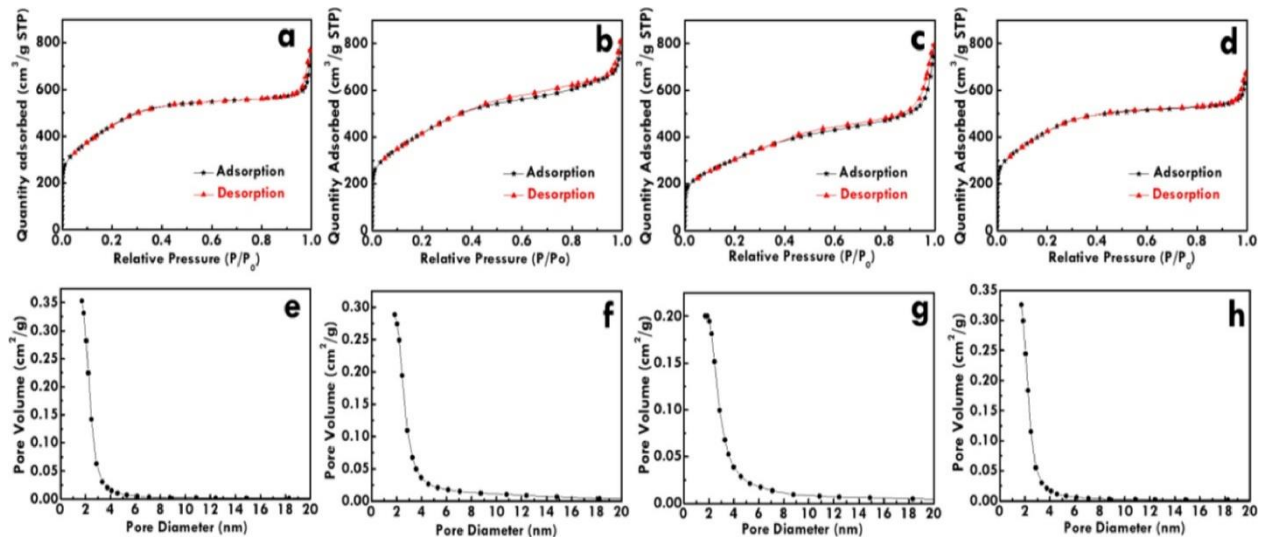


Hình 1.10. Ảnh SEM của các mẫu (a) UiO-66-1, (b) UiO-66-2, (c) UiO-66-4, (d) UiO-66-6; Hình ảnh TEM của các mẫu (e) UiO-66-1, (f) UiO-66-2, (g) UiO-66-4, (h) UiO-66-6 ở các pH 1, 2, 3, 4 và 6, tương ứng [64]

Yu-Shun Sung và cộng sự [64] đã nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình hình thành vật liệu UiO-66 và UiO-66 cacbon hóa để làm vật liệu hoạt động cho siêu tụ điện ở trạng thái rắn. Vật liệu UiO-66 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và sử dụng axit axetic để làm chất điều biến và điều chỉnh pH (giá trị pH 6, 4, 2, 1). Các mẫu UiO-66 được tổng hợp ở các

giá trị pH 1, 2, 4 và 6 được ký hiệu mẫu UiO-66-1, UiO-66-2, UiO-66-4 và UiO-66-6, tương ứng.

Ảnh SEM (Hình 1.10) cho thấy tất cả các mẫu UiO-66-1, UiO-66-2, UiO-66-4 và UiO-66-6 đều thể hiện cấu trúc hình bát diện với kích thước 500, 550, 530 nm và 100 nm, tương ứng. Sự thay đổi hình thái của vật liệu chủ yếu là do giá trị pH (do lượng axit axetic trong dung dịch tiền chất). Với việc sử dụng ít axit axetic, UiO-66-6 cho thấy kích thước nhỏ nhất với kích thước hạt khoảng 100 nm. Hình thái học kích thước nano của mẫu UiO-66-6 được cho là do lượng axit axetic thấp nên không có khả năng kiểm soát tốt sự hình thành phát triển tinh thể. Với việc sử dụng nhiều axit axetic hơn, UiO-66-4 và UiO-66-2 cho thấy kích thước lớn hơn nhiều và sự phát triển độc lập của tinh thể do có đủ tác nhân kiểm soát là axit axetic. Hơn nữa, UiO-66-1 được tổng hợp bằng cách sử dụng nhiều axit axetic nhất làm giảm kích thước tinh thể. Ở giai đoạn này, axit axetic không chỉ hoạt động như tác nhân kiểm soát để thúc đẩy sự phát triển độc lập của tinh thể mà còn là tác nhân đóng vai trò hạn chế sự phát triển để hình thành kích thước nhỏ hơn của vật liệu UiO-66 [64].



Hình 1.11. Đường đẳng nhiệt hấp phụ -giải hấp N₂ của (a) UiO-66-1, (b) UiO-66-2, (c) UiO-66-4 và (d) UiO-66-6; phân bố kích thước mao quản của (e) UiO-66-1, (f) UiO-66-2, (g) UiO-66-4 và (h) UiO-66-6 tại các pH 1, 2, 3, 4 và 6, tương ứng [64]

Diện tích bề mặt, thể tích và đường kính mao quản ảnh hưởng trực tiếp đến hoạt tính của vật liệu. Hình 1.11 (a- d) cho thấy các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của các mẫu UiO-66-1, UiO-66-2, UiO-66-4 và UiO-66-6 thuộc loại I, phân loại theo IUPAC. Sự phân bố kích thước mao quản của các mẫu UiO-66-1, UiO-66-2, UiO-66-4 và UiO-66-6 hiển thị trong Hình 1.11 (e-h). Để so sánh rõ ràng hơn, Bảng 1.2 cho thấy diện tích bề mặt, thể tích và đường kính mao quản của vật liệu UiO-66 được tổng hợp ở các giá trị pH khác nhau. Vật liệu UiO-66-6 có diện tích bề mặt lớn nhất do kích thước hạt nhỏ nhất. Mẫu vật liệu UiO-66-1 cũng cho thấy diện tích bề mặt tương tự như đối với UiO-66-6, do hình thái khác biệt và kích thước tương đương mẫu UiO-66-6.

Bảng 1.2. Diện tích bề mặt, thể tích và đường kính mao quản của vật liệu UiO-66 được tổng hợp ở các giá trị pH khác nhau [64]

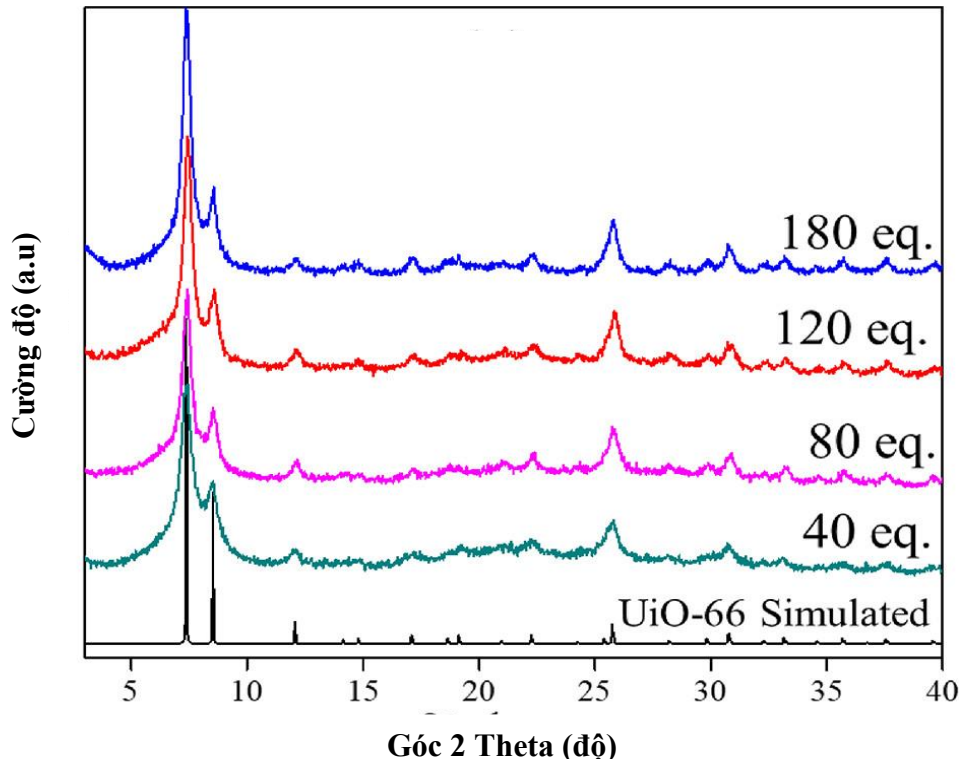
pH	Ký hiệu mẫu	Diện tích bề mặt (m²/g)	Thể tích mao quản (cm³/g)	Đường kính trung bình (nm)
6	UiO-66-6	1508	0,72	3,45
4	UiO-66-4	1083	1,08	5,20
2	UiO-66-2	1404	1,03	3,87
1	UiO-66-1	1500	0,88	3,73

Kích thước lớn nhất của UiO-66-4 dẫn tới diện tích bề mặt nhỏ nhất là 1083,92 m²/g. Thể tích lỗ lớn nhất 1,08 cm³/g và đường kính lỗ 5,20 nm thu được đối với UiO-66-4. Đường kính mao quản lớn của mẫu UiO-66-4 thuận lợi cho quá trình khuếch tán các chất tham gia phản ứng tới mao quản vật liệu [65].

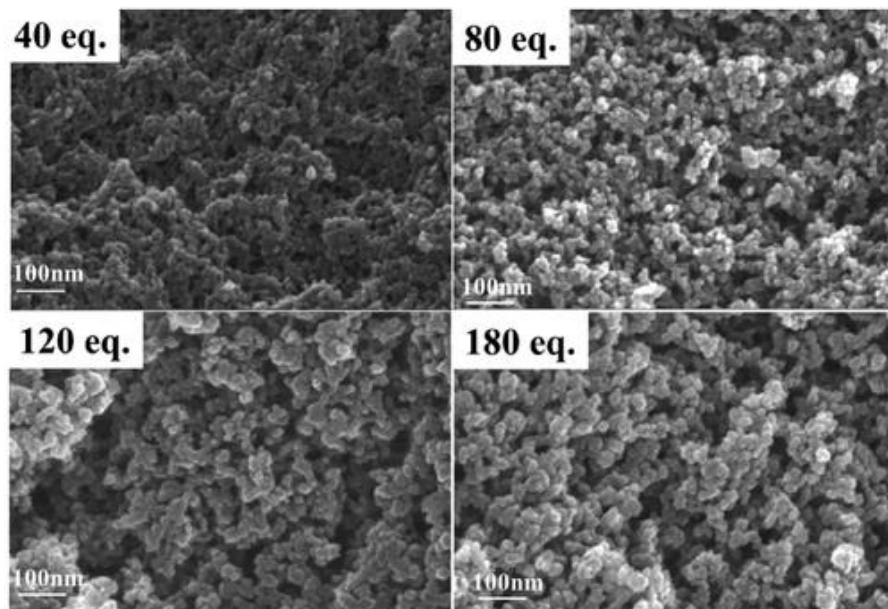
1.3.3.3. Ảnh hưởng của các chất điều biến (modulators) đến tổng hợp vật liệu UiO-66

Gần đây, để tổng hợp vật liệu UiO-66 nhiều khuyết tật để nâng cao hoạt tính của UiO-66, các nhà nghiên cứu đã sử dụng các chất điều biến. Thuật ngữ chất điều biến được ra đời vào năm 2009 bởi nhóm Kitagawa khi sử dụng chất điều biến để kiểm soát kích thước và hình dạng của vật liệu HKUST-1. Trong tổng hợp UiO-66, chất điều biến như axit acetic có vai trò như bộ điều biến để kết thúc cấu trúc UiO-66, tạo ra cấu trúc vật liệu thiếu liên kết. Ngoài ra, bộ điều biến cũng có thể được kết hợp vào bên trong các tinh thể làm thay thế một phần trình tự liên kết với chất điều biến [66]. Các chất điều biến được sử dụng có thể là chất hoạt động bề mặt, các axit cacboxylic hữu cơ, các bazơ hữu cơ hoặc chất vô cơ, ...

Trong Hình 1.12 kết quả XRD của các mẫu UiO-66 (Zr) thu được ở các nồng độ HCl khác nhau khi tổng hợp bởi phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ của vi sóng và dòng liên tục với thời gian lưu 10 phút ở 120 °C. Cường độ của các đỉnh XRD tăng lên khi nồng độ HCl tăng lên, cho thấy rằng nồng độ chất điều chế (HCl) cao hơn sẽ tăng tốc độ kết tinh của UiO-66(Zr). Ngoài ra, khi sử dụng một lượng điều biến nhỏ, các đỉnh XRD rộng hơn, cho thấy rằng các hạt UiO-66(Zr) thu được có kích thước tinh thể nhỏ hơn [67]. Kết quả này được giải thích bởi chất điều biến (HCl) ảnh hưởng đến quá trình tạo mầm và độ kết tinh của sản phẩm cuối cùng [68].



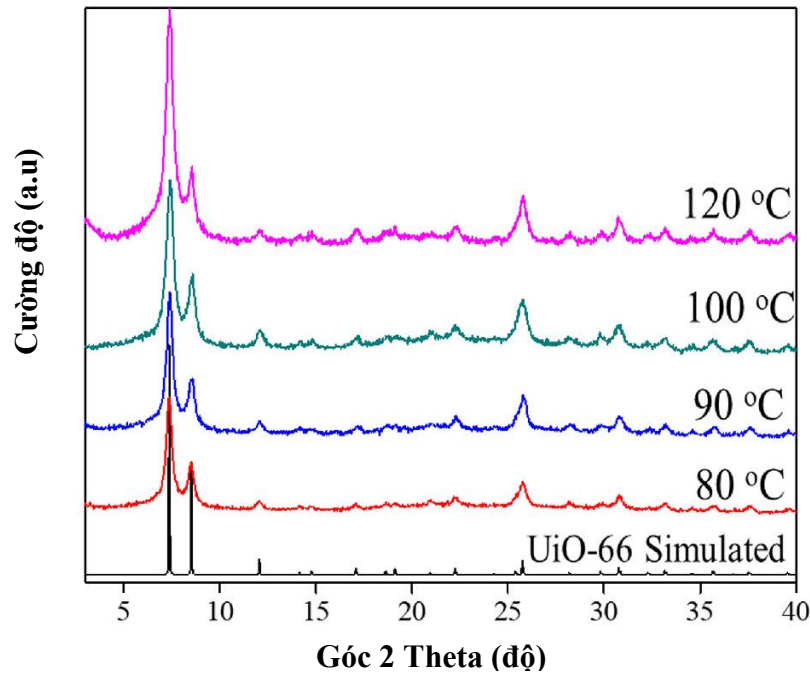
Hình 1.12. Ảnh hưởng của chất điều biến HCl tới cấu trúc pha tinh thể của vật liệu UiO-66(Zr) [67]



Hình 1.13. Ảnh SEM của các mẫu UiO-66(Zr) được tổng hợp ở các nồng độ HCl khác nhau trong điều kiện chiếu xạ vi sóng dòng liên tục 120 °C và 10 phút [67]

Trong Hình 1.13, ảnh SEM của các mẫu UiO-66(Zr) được tổng hợp ở các nồng độ HCl khác nhau có các hạt hình cầu, kích thước hạt 20–50 nm. Sử dụng HCl tạo ra các hạt UiO-66 (Zr) có độ kết tụ cao, kích thước hạt tăng lên từ 20 nm đến 40 nm với tỉ lệ mol HCl/Zr⁴⁺ tăng từ 40 đến 180. Những kết quả này cho thấy rằng nồng độ chất điều biến cao, nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng dài tạo điều kiện thuận lợi cho sự phát triển mầm và tinh thể của các hạt MOF. Tương tự thí nghiệm trên, các tác giả sử dụng axit axetic được sử dụng làm chất điều biến, ảnh SEM của UiO-66 có hình thái bát diện với kích thước hạt khoảng 100 nm [69]. Kết quả này do sự cạnh tranh giữa các chất liên kết và các phân tử axit acetic trong phản ứng trao đổi phối tử, dẫn đến số lượng hạt nhân bị giảm đi nhiều, dẫn đến sự phát triển của các tinh thể lớn [68]. Việc sử dụng axit monocarboxylic (axit axetic hoặc axit benzoic) làm chất điều chế có thể tạo ra UiO-66 (Zr) ở dạng tập hợp các tinh thể rất nhỏ mọc xen kẽ nhau hoặc các tinh thể nano riêng lẻ có hình bát diện tùy thuộc vào nồng độ [70]. Ngoài ra, chất điều biến HCl cũng ảnh hưởng đến các thông số hóa lý của vật liệu như diện tích bề mặt, thể tích mao quản. Cụ thể, diện tích bề mặt BET tăng từ 707 m²/g lên 1320 m²/g và thể tích mao quản tăng từ 0,93 lên 1,50 cm³/g khi tỷ lệ mol HCl/Zr⁴⁺ được tăng từ 40 lên 120. Như vậy, cấu trúc lỗ rỗng của UiO-66 (Zr) có thể được kiểm soát tốt bằng cách thay đổi nồng độ của chất điều biến (lượng axit), có thể do thiếu các trình liên kết hoặc thiếu các khuyết tật cụm của khung UiO-66. Tuy nhiên, sự gia tăng tỷ lệ mol HCl/Zr⁴⁺ đến 180 dẫn đến giảm diện tích bề mặt và tăng thể tích lỗ (972 m²/g; 1,74 cm³/g), có thể do cấu trúc mao quản trung bình được hình thành nhiều hơn do thiếu các khuyết tật liên kết được tạo ra dưới nồng độ axit cao. Mặc dù sự hình thành UiO-66(Zr) trong điều kiện vi sóng dòng liên tục đòi hỏi thời gian phản ứng ngắn, cấu trúc lỗ rỗng của UiO-66 cũng bị ảnh hưởng bởi thời gian lưu.

1.3.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tổng hợp vật liệu UiO-66

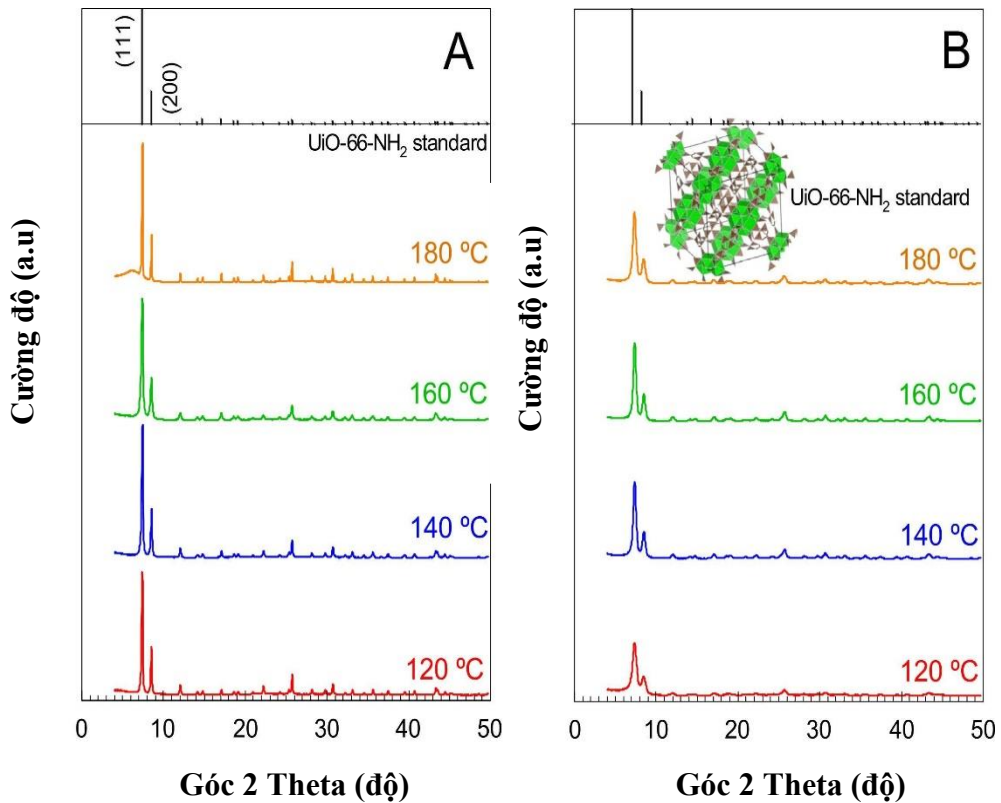


Hình 1.14. Các mẫu XRD của UiO-66 thu được ở các điều kiện nhiệt độ phản ứng khác nhau [67]

Hình 1.14 cho thấy các mẫu XRD của các mẫu UiO-66 (Zr) dưới dạng một hàm của nhiệt độ phản ứng. Cường độ của các đỉnh XRD tăng lên khi nhiệt độ phản ứng tăng từ 80 đến 120 °C. Điều này là do nhiệt độ cao làm tăng tốc độ kết tinh của UiO-66 (Zr) [69]. Các phát hiện trên chỉ ra rằng vật liệu UiO-66 (Zr) có thể được hình thành ở 80 °C trong 10 phút trong điều kiện gia nhiệt bằng vi sóng. Ngoài ra, vật liệu UiO-66(Zr) có thể được tổng hợp ở nhiệt độ 60 °C hoặc ở nhiệt độ phòng với thời gian phản ứng rất dài (>12 h) bằng phản ứng thủy nhiệt hoặc nhiệt dung môi [71]. Các nghiên cứu hiện tại đã chứng minh rằng UiO-66(Zr) có thể được tổng hợp với thời gian phản ứng rất ngắn ở nhiệt độ vừa phải bằng phương pháp thủy nhiệt có sự hỗ trợ của vi sóng. Điều này có thể thực hiện được vì sự truyền nhiệt bên trong ống do làm nóng bằng lò vi sóng được cải thiện đáng kể so với việc truyền nhiệt thông

thường, dẫn đến việc hình thành khung UiO-66 (Zr) trong thời gian phản ứng rất ngắn [69].

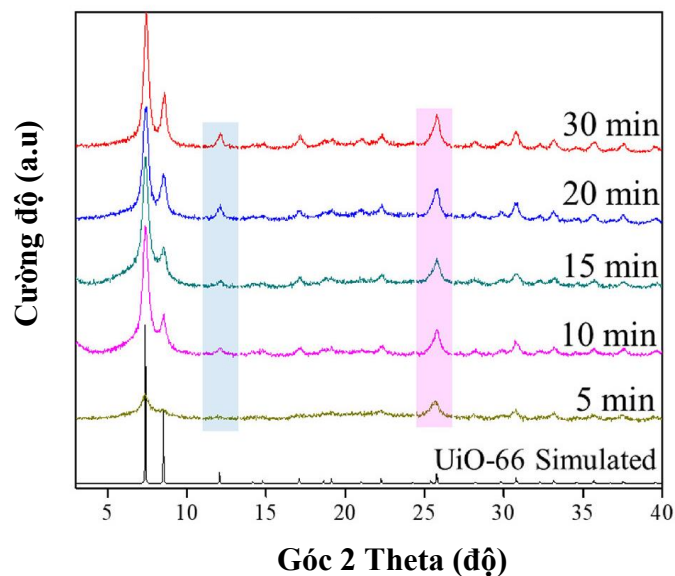
Rafael R.Solís và cộng sự [72] đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp vật liệu UiO-66-NH₂ bằng phương pháp thủy nhiệt có sự hỗ trợ của vi sóng để kiểm soát quá trình tạo mầm và phát triển các tinh thể. Phương pháp này làm giảm đáng kể thời gian tổng hợp so với các phương pháp nhiệt dung môi truyền thống. Các biến số khác nhau có thể ảnh hưởng đến độ kết tinh của vật liệu như nhiệt độ, thời gian lưu và bản chất của tiền chất kim loại (Zr oxychloride hoặc Zr butoxide).



Hình 1.15. Mẫu XRD của UiO-66-NH₂ được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau (120–180 °C) cho ZrOCl₂ (A) và Zr alkoxide (B) làm tiền chất zirconium [72]

1.3.3.5. Ảnh hưởng của thời gian kết tinh đến quá trình tổng hợp vật liệu UiO-66

Hình 1.16 cho thấy các mẫu XRD của các mẫu UiO-66 (Zr) bị ảnh hưởng bởi thời gian lưu trong tổng hợp bởi phương pháp thủy nhiệt vi sóng. Khi thời gian lưu là 5 phút, mẫu XRD cho thấy cường độ pic rất thấp, cho thấy sự kết tinh không hoàn toàn. Tuy nhiên, khi thời gian lưu được tăng lên hơn 10 phút, các mẫu XRD cho thấy cấu trúc pha được xác định rõ của UiO-66 với đỉnh ở $2\theta \sim 12,08^\circ$ tương ứng với mặt (220), cho thấy độ kết tinh cao hơn của UiO-66 với thời gian phản ứng lâu hơn [69]. Ngoài ra, diện tích bề mặt BET của vật liệu UiO-66(Zr) tăng từ 973 lên 1320 m^2/g khi tăng thời gian phản ứng từ 5 lên 10 phút. Tuy nhiên, đối với các mẫu có thời gian phản ứng trên 15 phút, diện tích bề mặt BET giảm và thể tích mao quản tăng lên [69].

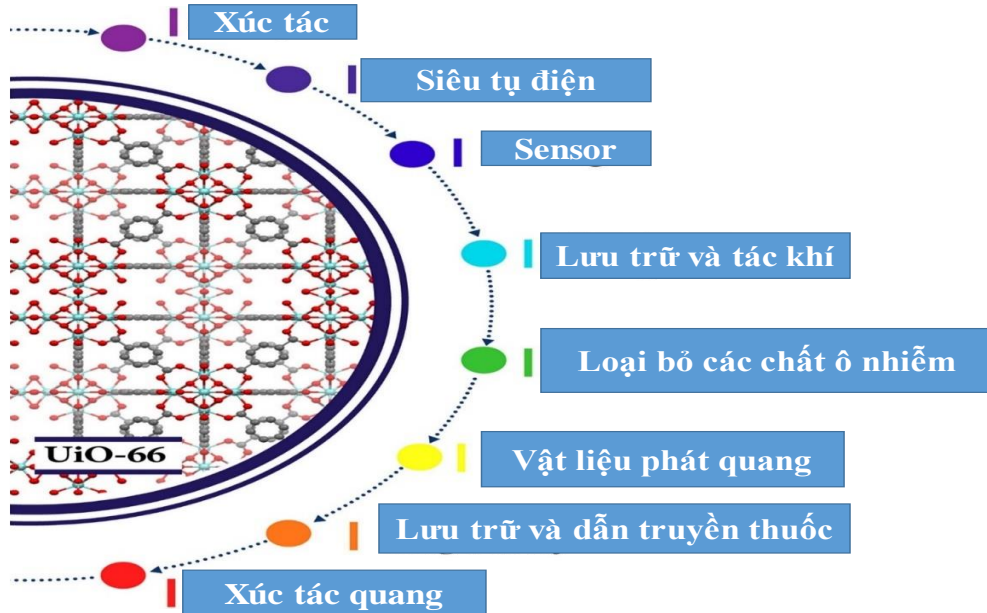


Hình 1.16. Ảnh hưởng của thời gian lưu đến cấu trúc pha tinh thể của vật liệu UiO-66(Zr) [67]

1.3.4. Ứng dụng của vật liệu UiO-66

Vật liệu UiO-66 được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau, bao gồm xúc tác, màng, xúc tác quang, hấp phụ và phân tách trong pha lỏng

và khí, hấp phụ và phân phối thuốc, cảm biến, phát quang, siêu tụ điện và loại bỏ chất ô nhiễm [73]. Các ứng dụng của vật liệu UiO-66 được trình bày trong Hình 1.17

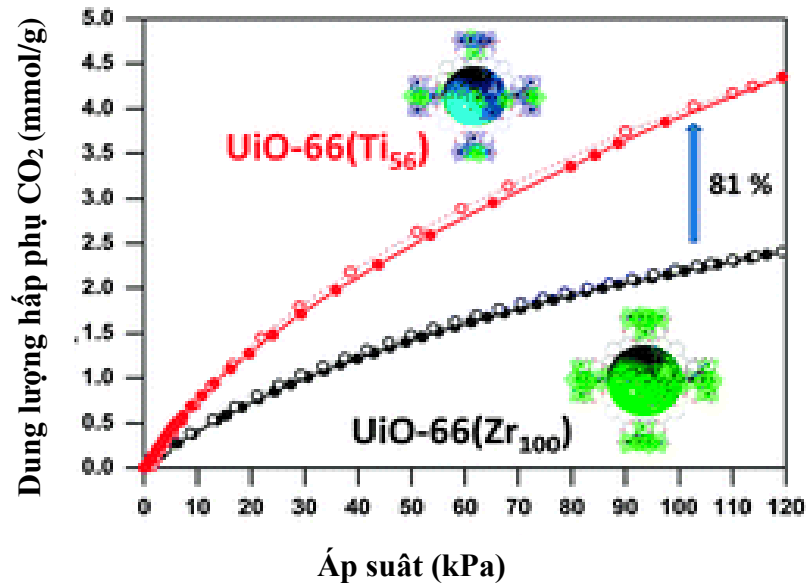


Hình 1.17. Các ứng dụng khác nhau của vật liệu UiO-66 [73]

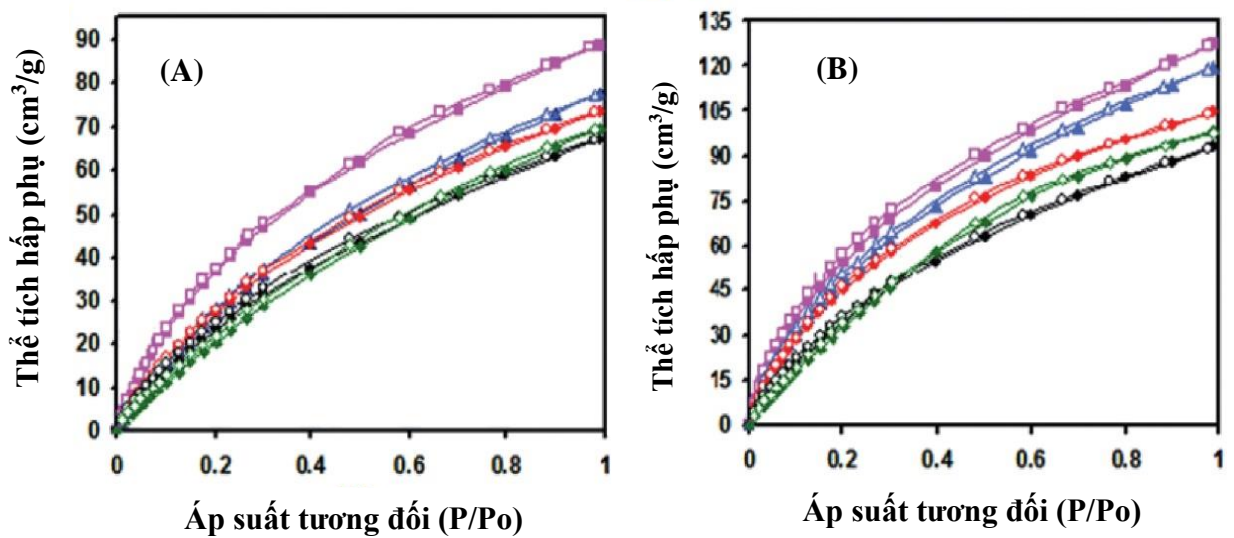
1.3.4.1. UiO-66 ứng dụng để hấp phụ và tách chất

UiO-66 có độ ổn định cao, độ xốp siêu cao, diện tích bề mặt lớn nên được ứng dụng trong các lĩnh vực như lưu trữ, hấp phụ và phân tách khí. Do có diện tích bề mặt cao, độ xốp, độ ổn định cấu trúc nên vật liệu UiO-66 đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu rất lớn trong lĩnh vực hấp phụ [74]. Thật vậy, Lau và cộng sự [75] đã tổng hợp và sửa cấu trúc của vật liệu UiO-66(Zr) bằng cách thay thế một phần Zr bằng Ti trong UiO-66(Zr) tạo ra MOFs đa kim Zr-Ti để hấp phụ khí CO₂. Kết quả cho thấy sau khi Ti vào UiO-66(Zr), đường kính mao quản giảm do chiều dài liên kết Zr-O lớn hơn Ti-O dẫn đến giảm đường kính mao quản của các hốc bát diện trong khi các hốc tứ diện vẫn giữ nguyên, do đó làm tăng diện tích bề mặt và thể tích mao quản. Sự thu hẹp đường kính mao quản của vật liệu giúp tiến gần hơn đến đường kính lý tưởng để hấp phụ CO₂ mà còn tăng cường nhiệt đẳng tích của hấp phụ, cho phép truyền năng lượng hiệu quả hơn giữa các bề mặt hấp phụ, do đó tăng cường hiệu suất hấp phụ (Hình 1.18). Kết quả, dưới 0 °C dung

lượng hấp phụ của Ti-UiO-66 là 4 mmol/g khi tỷ lệ thay thế Ti là 56%, cao hơn 81% so với UiO-66 không thay thế Ti.



Hình 1.18. Dung lượng hấp phụ CO_2 của vật liệu UiO-66(Zr) và Ti-UiO-66(Zr) [75]



Hình 1.19. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 ở 20 °C (A) và 0 °C (B).

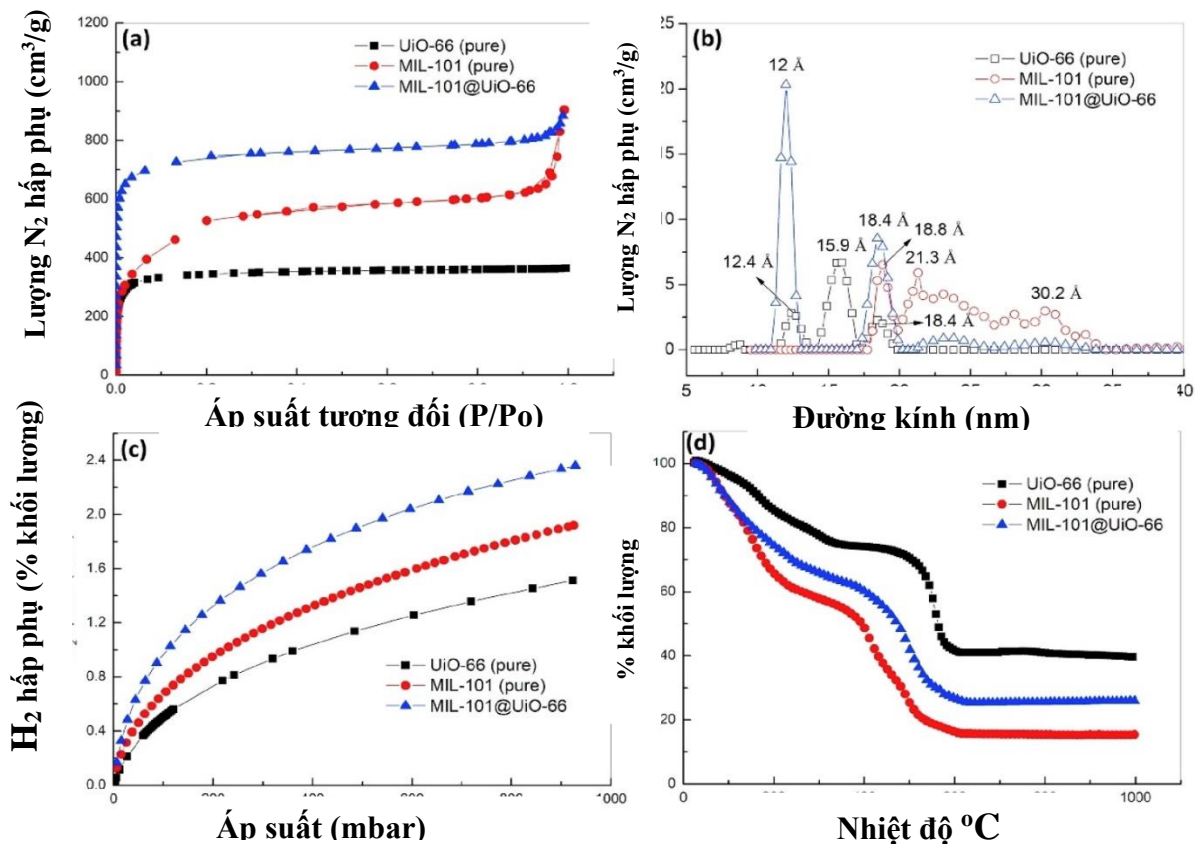
Mẫu UiO-66- $(\text{CH}_3)_2$ màu hồng; UiO-66- NH_2 màu xanh lam; UiO-66- NO_2 màu đỏ; UiO-66 màu xanh lá cây; UiO-66-Br màu đen [76]

Ngoài ra, UiO-66 còn được chức năng hóa bởi các nhóm chức nhằm tăng cường các tính chất hóa lý của vật liệu. Thật vậy, Huang và cộng sự [76] đã báo cáo vật liệu UiO-66- $(\text{CH}_3)_2$, UiO-66- NH_2 , UiO-66- NO_2 và UiO-66-Br

hấp phụ CO₂ ở nhiệt độ 0 và 20 °C, áp suất 0,1 MPa. Các kết quả thực nghiệm cho thấy vật liệu UiO-66 chức năng hóa với các nhóm -(CH₃)₂, -NH₂ và -NO₂ có thể nâng cao hiệu suất hấp phụ của CO₂ ở các mức độ khác nhau (Hình 1.20), trong đó UiO-66-(CH₃)₂ có khả năng hấp phụ CO₂ cao nhất, vượt trội hơn UiO-66 tới 33% (Hình 1.19). Gần đây, việc tách CO₂ từ hỗn hợp khí (đặc biệt là CO₂/NH₄ và CO₂/N₂) bằng vật liệu gốc UiO-66 đã được nghiên cứu rộng rãi. Smith và cộng sự [77] đã chế tạo màng dựa trên UiO-66 thế một phần Ti để hấp phụ chọn lọc CO₂/N₂. Đầu tiên, họ sử dụng Ti để thay thế một số Zr trong UiO-66 và thu được Ti_xUiO-66 (x = 1, 5, 10, 15) phù hợp với khoảng thời gian thay thế khác nhau, sau đó được kết hợp với polyme vi mao quản (PIM-1) để tạo ra MMM. Các MMM có tính thấm chọn lọc, cho phép CO₂ đi qua nhanh chóng trong khi giữ lại N₂. Sự thay thế Ti thấp khoảng 5% khối lượng có thể thúc đẩy tính thấm CO₂ cao hơn ba lần mà không ảnh hưởng đến độ chọn lọc.

Hidro (H₂) là một loại khí năng lượng, việc lưu trữ hiệu quả và vận chuyển an toàn H₂ là những vấn đề cần phải giải quyết cho các ứng dụng thực tế của nó. Trong số các chất hấp phụ H₂, MOFs có tính chất lắp ráp linh hoạt cao và đồng nhất khi so sánh với cacbon hoạt tính và zeolit; do đó, chúng được các nhà nghiên cứu quan tâm rộng rãi. Ren và cộng sự [78] tổng hợp MIL-101(Cr)@UiO-66(Zr) ứng dụng để lưu trữ khí H₂. Kết quả XRD của mẫu MIL-101(Cr)@UiO-66(Zr) sở hữu các đỉnh đặc trưng của MIL-101 (2θ = 2,8°, 3,3°) và UiO-66 (2θ = 7,4°, 8,5°), chứng tỏ sự tồn tại của hai MOFs trong cấu trúc lõi-vỏ. Đường kính mao quản của các mẫu của MIL-101 và UiO-66 lần lượt nằm trong khoảng 2–4 nm và 1–2 nm, theo hiệp đồng sau khi kết hợp, cấu trúc vỏ lõi MIL-101@UiO-66 có đường kính mao quản là 1,2 và 1,8 nm. Diện tích bề mặt BET của vật liệu MIL-101@UiO-66 đạt 2772 m²/g, lớn hơn diện tích của MIL-101 (1716 m²/g) và UiO-66 (1186 m²/g). Thể tích mao quản tăng từ 0,23 cm³/g (MIL-101) và 0,49 cm³/g (UiO-66) lên 1,04 cm³/g (MIL-101@ UiO-66). Độ ổn định nhiệt của MIL-101@UiO-66 nằm giữa độ bền của MIL-101 và UiO-66. Trong cùng điều kiện, dung lượng lưu trữ H₂ cao hơn lần lượt là 26% và 60% so với

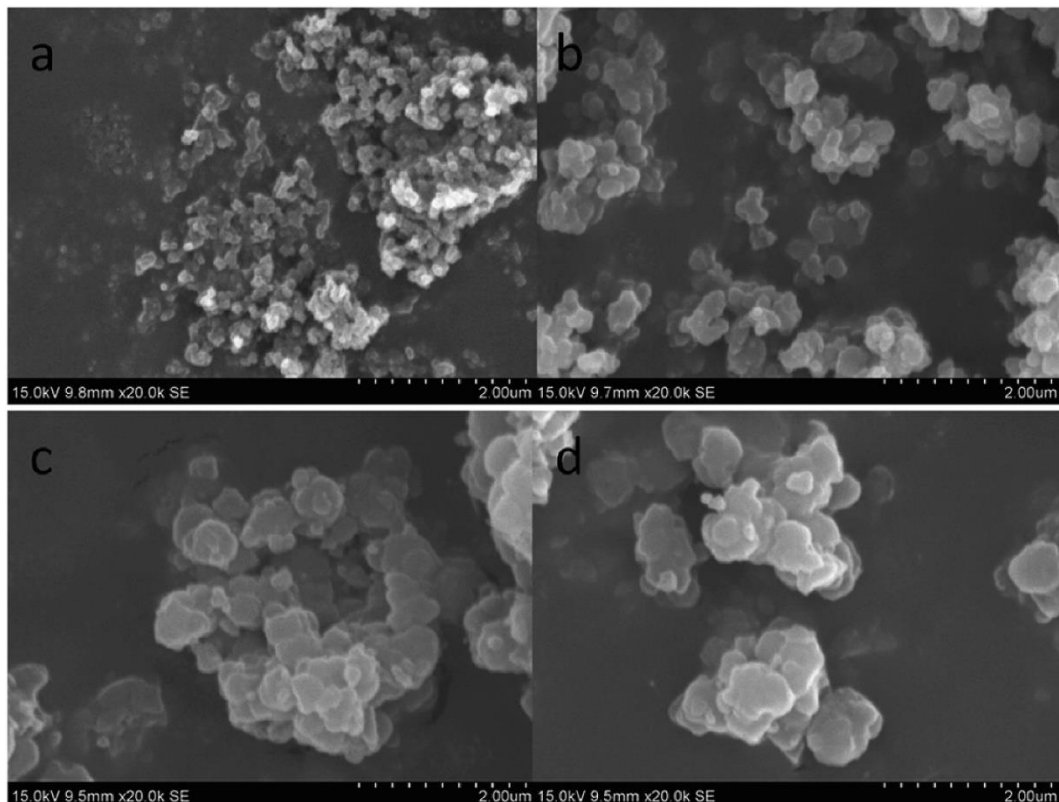
MIL-101 và UiO-66. UiO-66 cũng được ứng dụng để loại bỏ các chất ô nhiễm như As, thuốc nhuộm, kim loại nặng, thuốc kháng sinh, thuốc trừ sâu,... Thật vậy, Seo và cộng sự [79] đã sử dụng UiO-66 làm chất hấp phụ để loại bỏ MCPP trong nước ô nhiễm. Vật liệu UiO-66 sau 1 giờ hấp phụ, tỷ lệ loại bỏ MCPP (nồng độ ban đầu: 0,02 %) là 85%, đạt 100% sau 6 giờ. Trong cùng một điều kiện, cacbon hoạt tính (AC) hấp phụ MCPP chậm hơn, mất 12 giờ để đạt đến độ bão hòa hấp phụ với khả năng hấp phụ chỉ bằng ~50% so với UiO-66. Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ, độ hấp phụ cực đại trên UiO-66 và AC lần lượt là 370 mg/g và 303 mg/g N₂



Hình 1.20. (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ của UiO-66, MIL-101, và MIL-101@UiO-66; (b) Sự phân bố kích thước lỗ được tính bằng DFT; (c) Các đường đẳng nhiệt hấp phụ H₂ ở 100 kPa, 77 K; (d) Phân tích nhiệt trọng lượng [78]

1.3.4.2. UiO-66 ứng dụng làm siêu tụ điện

Tan và cộng sự [80] đã báo cáo ảnh hưởng của đường kính hạt UiO-66 lên điện dung riêng. Bằng cách thay đổi nhiệt độ phản ứng, họ thu được bốn nhóm mẫu có hình thái khác nhau (50 °C: Zr-MOF₁; 70 °C: Zr-MOF₂; 90 °C: Zr-MOF₃; và 110 °C: Zr-MOF₄), với kích thước hạt tương ứng là ~100, 200, 450 và 500 nm (Hình 1.6 a-d). Kết quả thí nghiệm cho thấy Zr-MOF₁ với đường kính hạt ~100 nm có điện dung riêng là 1144 F/g, trong khi Zr-MOF₄ với đường kính hạt 500 nm chỉ có điện dung 207 F/g. Lý do nằm ở chỗ Zr-MOF₁ điện cực có kích thước nhỏ hơn có diện tích bề mặt riêng cao hơn để chứa nhiều điện tích hơn. Các thí nghiệm lặp lại trên Zr-MOF₁ cho thấy điện dung riêng của nó vẫn cao tới 654 F/g sau 2000 chu kỳ.



Hình 1.21. Ảnh SEM của (a) Zr-MOF1, (b) Zr-MOF2, (c) Zr-MOF3 và (d) Zr-MOF4 Zr-MOFs thu được ở các nhiệt độ khác nhau [80]

1.3.4.3. Chất xúc tác quang

Một số lượng lớn các nghiên cứu cho thấy MOFs có hoạt tính quang xúc tác rõ ràng dưới tia cực tím (UV), ánh sáng nhìn thấy (Vis) hoặc kích thích UV-Vis. Dựa trên các vị trí kim loại và các phối tử hữu cơ đa chức năng, MOFs có thể hấp thụ và biến đổi năng lượng phát sáng và thực hiện các phản ứng khử và oxy hóa. Vì UiO-66 có chức năng amin ($\text{NH}_2\text{-UiO-66}$) là MOFs phản ứng với hấp thụ ánh sáng nhìn thấy, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ và các vật liệu tổng hợp của nó thường được sử dụng trong xúc tác quang khử CO_2 , Cr (VI), quá trình tiến hóa hydro từ nước, sự phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ, ...[50].

Xue-Dong Du và cộng sự [81] sử dụng chất xúc tác UiO-66- NH_2 (Zr/Hf) làm chất xúc tác quang khử mạnh Cr (VI) thành Cr(III) dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời. Màng UiO-66- NH_2 (Zr) có thể duy trì hiệu suất khử Cr (VI) hơn 94% sau 20 chu kỳ vì tính ổn định hóa học. Để nhanh chóng tách các electron và lỗ trống, Zhou và cộng sự [82] đã kết hợp chất quang xúc tác plasma thành Ag/AgCl và $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ để tạo ra vật liệu Ag/AgCl@ $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$. Ở điều kiện chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy, sau 14 phút rhodamine B (RhB) đã phân hủy đến 98%. Trong cùng một điều kiện, Ag/AgCl, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$, và hỗn hợp của chúng chỉ phân hủy được 48, 28 và 40% RhB, tương ứng.

1.3.4.4. Cảm biến

MOFs dựa trên Zr đã thể hiện tiềm năng to lớn và hiệu suất cao trong việc phát hiện khí. Zhenyu Zhai và cộng sự [83] sử dụng màng sợi nano UiO-66- NH_2 để phát hiện SO_2 nồng độ cao. Do độ xốp cao, tính linh hoạt cao và các vị trí hoạt động hấp phụ phân tán hoàn toàn, cảm biến điện dung đạt được được cấu tạo bởi màng sợi nano UiO-66- NH_2 và ống nano cacbon cho thấy độ nhạy vượt trội và ổn định lâu dài với SO_2 khí trong khoảng từ 125 ppm đến 1 ppm. Hầu như không có thay đổi rõ ràng nào về giá trị phản hồi trong khoảng thời gian thử nghiệm kéo dài một tháng. Ngoài ra, cảm biến được chế tạo có thể phát hiện

SO₂ ở mức thấp nhất là 1 mg/L với phản ứng tuyến tính cao ($R^2 = 0,996$). Hơn nữa, hiệu suất cảm biến vẫn có thể được duy trì ở mức cao 73,33% sau khi rửa trong 24 giờ. Đáng chú ý, cảm biến màng sợi nano UiO-66-NH₂ cung cấp khả năng chọn lọc vượt trội đối với SO₂ so với các khí độc hại môi trường khác. Ina Strauss và cộng sự [84] tổng hợp và ứng dụng vật liệu UiO-66 và UiO-66-NH₂ để phát hiện CO₂ trong không khí. Nhóm nghiên cứu báo cáo rằng cả UiO-66 và UiO-66-NH₂ đều cho thấy phản ứng tốt đối với nồng độ CO₂ thấp, nhưng UiO-66-NH₂ nhạy hơn nhiều so với UiO-66. Vật liệu UiO-66-NH₂ dường như phù hợp với các thiết bị cảm biến trong phạm vi nồng độ CO₂ từ 1 đến 100%.

Kết luận chương 1

Từ tổng quan tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước về loại bỏ As trong nước nhận thấy As là một trong những chất gây ô nhiễm nguồn nước nhất do nó có độc tính cao, gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người và động vật ngay cả ở nồng độ rất thấp. Các phương pháp 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. Trong các phương pháp trên, phương pháp hấp phụ mang lại hiệu quả cao, tiết kiệm chi phí. Trong đó, vật liệu UiO-66 cho thấy khả năng hấp phụ asen cao nhất so với các chất hấp phụ thương mại và tổng hợp khác. Vật liệu UiO-66 bền nhiệt, bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ trên 450 °C và hoạt động ổn định trong môi trường axit và kiềm. Hơn nữa, các nghiên cứu chưa tập trung nghiên cứu ứng dụng vật liệu UiO-66 thiếu liên kết để hấp phụ As. Do đó, trong luận án này nghiên cứu tổng hợp vật liệu UiO-66 và khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng.

Trong luận án này, tập trung đi sâu nghiên cứu tìm ra điều kiện thích hợp để tổng hợp các vật liệu UiO-66 có các khuyết tật khi sử dụng chất điều biến HCl, axit acetic và chất hoạt động bề mặt CTABr. Vật liệu UiO-66 sử dụng chất điều biến CTABr được biến tính với Fe³⁺ để hình thành các tâm hoạt động mới. Trên cơ sở các vật liệu tổng hợp được sẽ đánh giá, đặc trưng cấu

trúc như XRD, FTIR, SEM, TEM, BET, EDX, TG-DTA và XPS. Đánh giá hiệu quả hấp phụ thông qua quá trình hấp phụ As(V) trong nước và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như nồng độ As(V) và pH. Vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được lựa chọn để xây dựng các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ, động học hấp phụ, cơ chế hấp phụ và đánh giá khả năng tái sử dụng hấp phụ As(V) sau 4 chu kỳ hấp phụ.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.1.1. Hóa chất

Các hóa chất zirconyl chloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 99 %, Sigma-Aldrich), axit terephthalic (H_2BDC , 98 %, Sigma-Aldrich), cetyltrimethylammonium bromide (CTABr, 98 %, Merck), N,N-dimethylformamide (DMF, 99,5 %, Trung Quốc), axit benzoic (99,5 %, Merck), axit clohydric (36,5 %, Trung Quốc), axit acetic (99,5 %, Trung Quốc) và $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (99 %, Trung Quốc) được sử dụng để tổng hợp vật liệu UiO-66 và UiO-66 biến tính. Axit arsenic (1000 mg/L, Merck) được sử dụng để nghiên cứu khả năng loại bỏ As(V) của các mẫu vật liệu tổng hợp được. Natri hidroxit (NaOH, 96 %, Trung Quốc) và axit clohydric (36,5 %, Trung Quốc) được sử dụng để pha NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M, sử dụng để thay đổi các giá trị pH của dung dịch As(V). Các hóa chất $K(SbO)C_4H_4O_6$ (98 %, Trung Quốc), $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (99 %, Trung Quốc), axit ascorbic (99,7 %, Trung Quốc) và H_2SO_4 (96 %, Trung Quốc) được sử dụng để pha dung dịch thuốc thử $K(SbO)C_4H_4O_6$ (1,4 g/L), $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (40 g/L), axit ascorbic (17,6 g/L) và H_2SO_4 .

2.1.2. Thiết bị

Máy ly tâm Hermle, thể tích 6 x 50 mL, tốc độ tối đa 12000 vòng/phút để tách sản phẩm lỏng rắn.

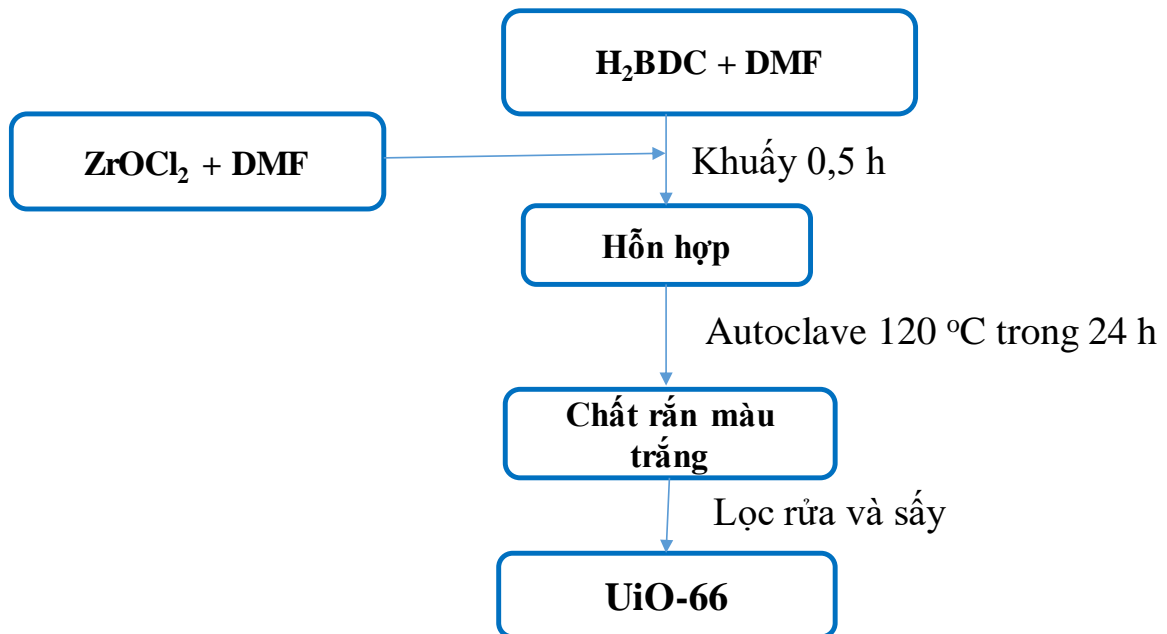
Autoclave có thể tích 300 mL, bên ngoài sử dụng lớp thép không gỉ để bọc và bên trong bình teflon được tiện từ nhựa polytetrafloetylen.

Cân phân tích TE214S (Đức), tủ sấy UNB500 (Đức), máy khuấy từ Velp tốc độ tối đa 1500 vòng/phút (Ý), bơm hút chân không DOA-P504-BN (Mỹ), thiết bị siêu âm S300H (Đức), máy đo pH Hana HI 2211-02 (Rumani).

2.2. Quy trình thực nghiệm tổng hợp vật liệu

2.2.1. Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66 (không khuyết tật)

Vật liệu UiO-66 không chứa khuyết tật được tổng hợp bởi phương pháp nhiệt dung môi theo nghiên cứu của Rahmawati và cộng sự [85]. Cụ thể, cho 6,44 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vào 100 mL DMF (dung dịch A) và 3,32 g H_2BDC vào 150 mL DMF (dung dịch B), sau đó khuấy đều trong 0,5 h. Sau đó, dung dịch A được nhỏ từ từ vào dung dịch B và khuấy đều trong 0,5 h để tạo thành dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, cho hỗn hợp trên vào autoclave, thực hiện phản ứng trong 24 h, ở 120 °C, áp suất cao [85]. Sau thời gian phản ứng, hỗn hợp được để nguội tới nhiệt độ phòng và lọc rửa để thu được chất rắn màu trắng. Lọc và rửa nhiều lần với DMF và etanol để loại bỏ các chất chưa phản ứng, sấy khô trong tủ sấy ở 120 °C trong 24 h thu được mẫu vật liệu UiO-66. Sơ đồ của quá trình tổng hợp vật liệu UiO-66 được mô tả trong Hình 2.1.



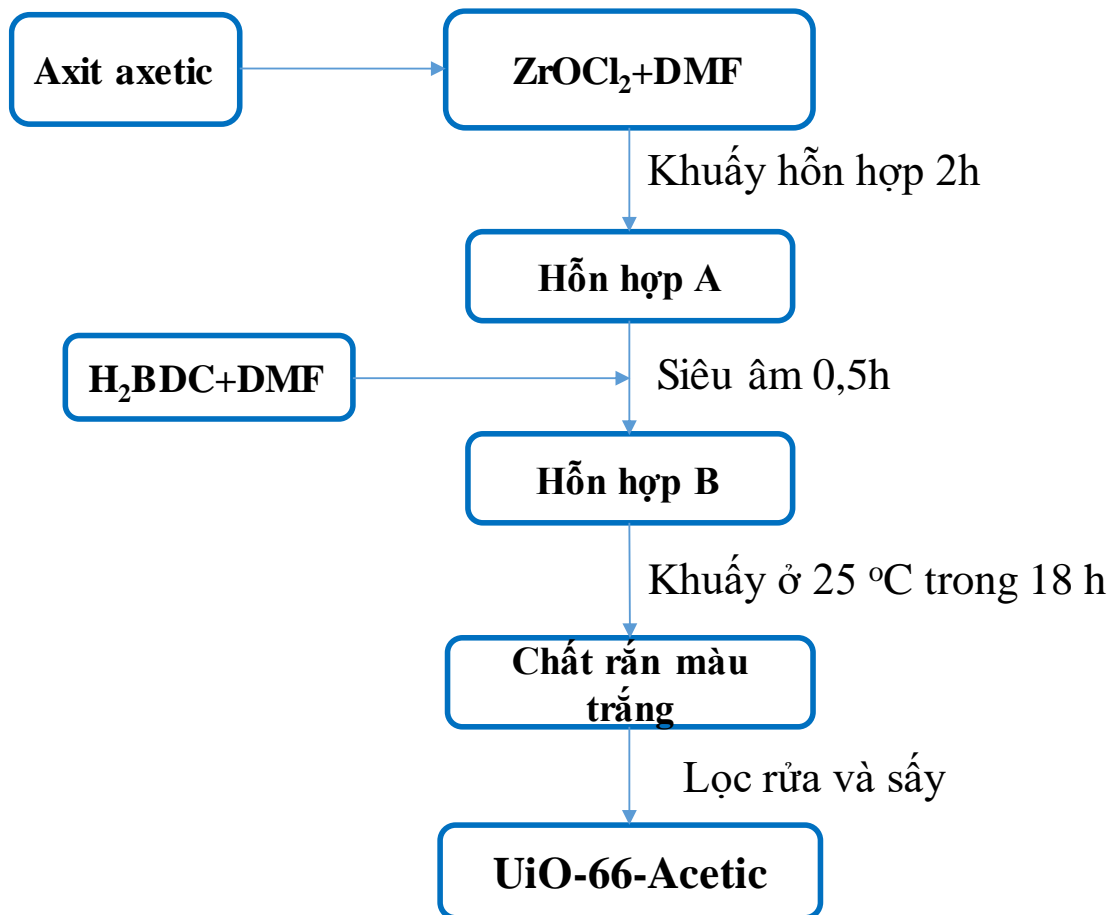
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu UiO-66 không khuyết tật.

2.2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66-Acetic

Hòa tan 2 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 500 mL DMF và cho thêm 400 mL axit axetic (dung dịch A). Tiếp theo, để tạo hỗn hợp đồng nhất,

dung dịch trên được siêu âm trong 0,5 h và gia nhiệt ở 120 °C trong 2 h. Đồng thời 3,32 g H₂BDC được thêm từ từ vào trong 200 mL dung dịch DMF để tạo được dung dịch trong suốt (dung dịch B). Tiếp theo, cho từ từ dung dịch B vào dung dịch A và khuấy hỗn hợp này ở nhiệt độ phòng (25 °C) trong 18 h, áp suất môi trường. Hỗn hợp huyền phù màu trắng sau phản ứng đem rửa nhiều lần với ethanol, DMF để loại bỏ hoàn toàn ligand H₂BDC chưa phản ứng. Cuối cùng, chất rắn màu trắng được sấy khô trong 24 h ở 120 °C (mẫu được ký hiệu UiO-66-Acetic).

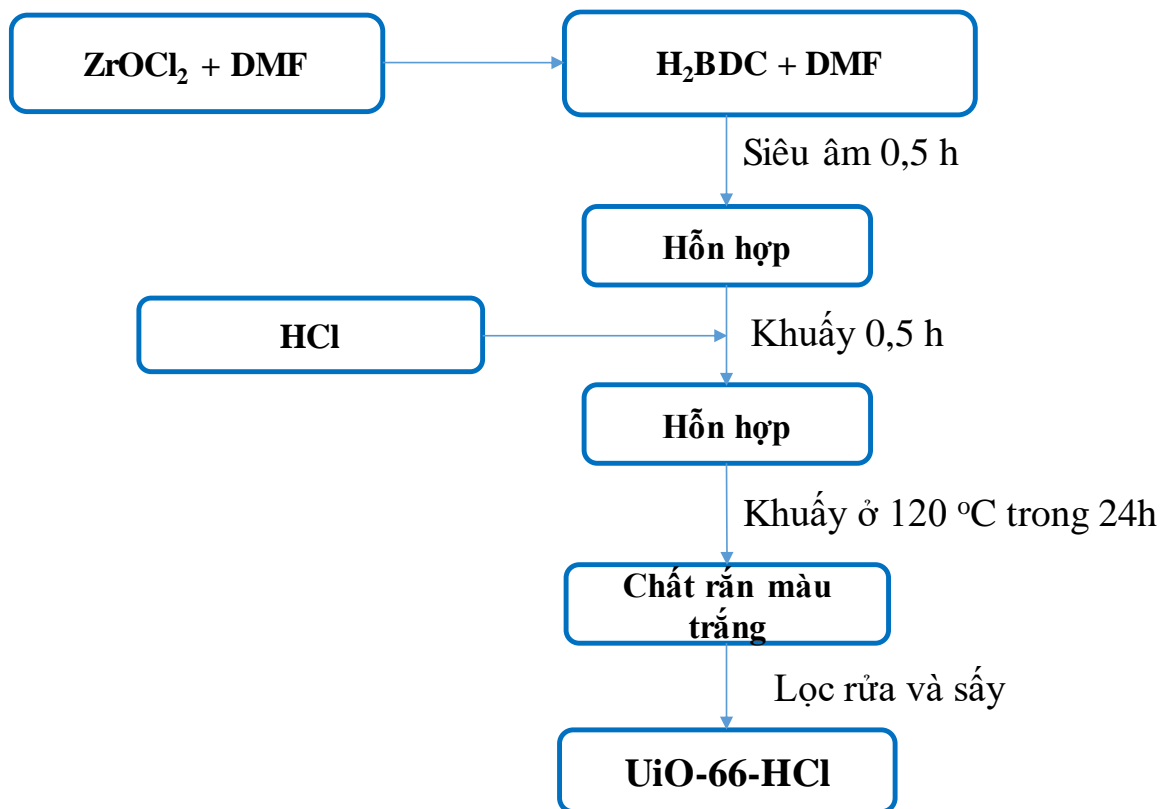
Sơ đồ tổng hợp vật liệu UiO-66-Acetic được tiến hành theo sơ đồ như Hình 2.2.



Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu UiO-66-Acetic

2.2.3. Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66 -HCl

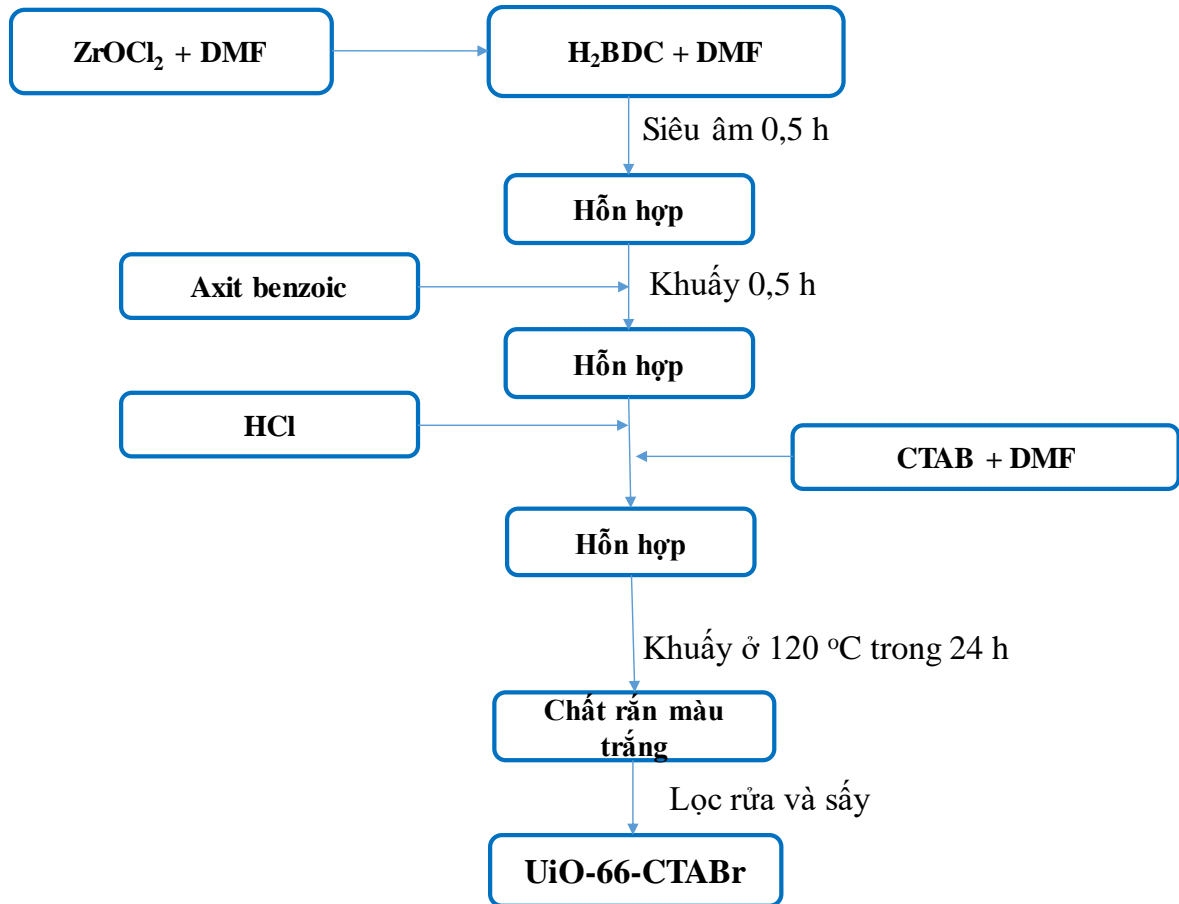
Trên cơ sở quy trình tổng hợp UiO-66 không khuyết tật của Rahmawati và cộng sự [85], nghiên cứu sử dụng thêm chất điều biến HCl để tạo các khuyết tật (thiếu liên kết) trong cấu trúc UiO-66. Cụ thể: 3,32 g H₂BDC được thêm vào 150 mL DMF (dung dịch A) và 6,44 g ZrOCl₂.8H₂O được cho vào 100 mL DMF (dung dịch B). Tiếp theo, cho từ từ dung dịch B vào dung dịch A và siêu âm hỗn hợp này trong 0,5 h. Sau đó, thêm từ từ 3,2 mL dung dịch HCl 36,5% vào hỗn hợp này và khuấy đều trong 0,5 h. Tiếp theo, hỗn hợp này được gia nhiệt ở 120 °C trong 24 h, áp suất môi trường để hình thành cấu trúc vật liệu UiO-66. Hỗn hợp huyền phù màu trắng sau phản ứng được rửa với ethanol, DMF nhiều lần để loại bỏ hoàn toàn ligand H₂BDC chưa phản ứng. Cuối cùng, chất rắn màu trắng được sấy khô trong 24 h ở 120 °C (ký hiệu mẫu UiO-66-HCl) [86]. Sơ đồ tổng hợp vật liệu UiO-66-HCl được tiến hành theo sơ đồ như Hình 2.3.



Hình 2.3. Sơ đồ tổng hợp vật liệu UiO-66-HCl

2.2.4. Quy trình tổng hợp vật liệu UiO-66-CTABr

Vật liệu UiO-66-CTABr được tiến hành tổng hợp theo sơ đồ như Hình 2.4.



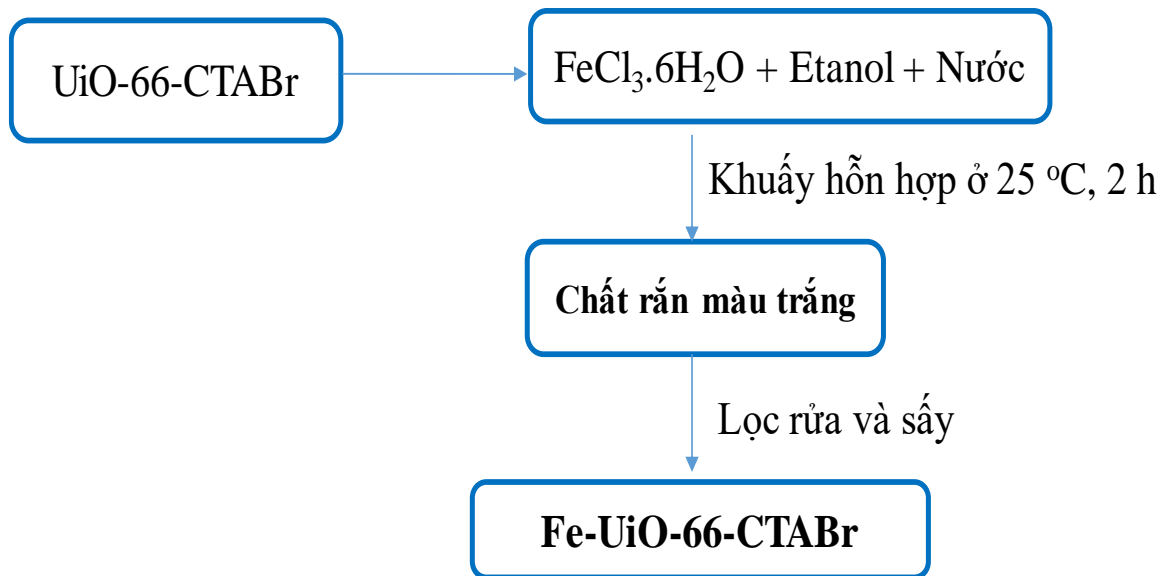
Hình 2.4. Sơ đồ tổng hợp vật liệu UiO-66-CTABr (CTABr/ Zr^{4+})

3,32 g H_2BDC được thêm vào 150 mL DMF (dung dịch A) và 6,44 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ được cho vào 100 mL DMF (dung dịch B). Tiếp theo, cho từ từ dung dịch B vào dung dịch A và siêu âm hỗn hợp này trong 0,5 h. Thêm 4,88 g axit benzoic vào hỗn hợp trên và khuấy đều trong 0,5 h, tốc độ khuấy 600 vòng/phút. Sau đó, thêm từ từ 3,2 mL dung dịch HCl 36,5% vào hỗn hợp này và khuấy đều trong 0,5 h. Hòa tan 0,365g CTABr vào 95 ml DMF bằng cách siêu âm 15 phút, rồi khuấy 2 h. Tiếp theo, hỗn hợp này được gia nhiệt ở 120 °C trong 24 h, áp suất môi trường để hình thành cấu trúc vật liệu UiO-66 [86]. Hỗn hợp huyền phù màu trắng sau phản ứng được rửa với ethanol, DMF để loại bỏ hoàn toàn ligand H_2BDC chưa phản ứng. Sau cùng, chất rắn màu

trắng được sấy khô trong 24 h ở 120 °C (ký hiệu mẫu UiO-66-CTABr). Tỷ lệ mol CTABr/ Zr^{4+} được thay đổi bằng cách điều chỉnh khối lượng CTABr cho vào hỗn hợp phản ứng. Tỷ lệ mol CTABr/ Zr^{4+} là 0,025, 0,05 và 0,075 tương ứng với các mẫu UiO-66-CTABr-0,025, UiO-66-CTABr-0,05 và UiO-66-CTABr-0,075.

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

Sơ đồ tổng hợp vật liệu Fe-UiO-66-CTABr được tiến hành theo sơ đồ Hình 2.5.



Hình 2.5. Sơ đồ tổng hợp vật liệu Fe-UiO-66-CTABr

Thêm 0,05 g $FeCl_3.6H_2O$ vào 40 mL dung dịch etanol và nước (36 mL etanol và 4 mL nước cất). Sau đó, cho từ từ 0,5 g mẫu UiO-66-CTABr vào hỗn hợp dung dịch trên và gia nhiệt hệ phản ứng lên 65 °C, trong 2 h [86]. Tiếp theo, để nguội hỗn hợp đến nhiệt độ phòng, rửa 3 lần với nước để loại bỏ các chất chưa tham gia phản ứng. Cuối cùng, sản phẩm sấy khô ở 80 °C trong 24 h, thu được sản phẩm Fe-UiO-66-CTABr. Hàm lượng Fe^{3+} trong mẫu UiO-66-CTABr được khảo sát bằng cách thay đổi nồng độ tiền chất $FeCl_3.6H_2O$ ban đầu. Hàm lượng Fe^{3+} trong mẫu UiO-66-CTABr là 1, 2, 3, và 4% được thực hiện bằng cách điều chỉnh khối lượng $FeCl_3.6H_2O$ cho vào 0,5 g mẫu UiO-66-CTABr, tương ứng.

2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu tổng hợp được

2.3.1. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định cấu trúc pha, thành phần pha, nhóm không gian, kích thước ô mạng cơ sở và độ tinh khiết của vật liệu. Ngoài ra, dựa vào phương pháp XRD có thể xác định được kích thước các hạt tinh thể thông qua phương trình Scherres [87]. Nhược điểm của phương pháp XRD là khó phát hiện được các pha tinh thể hàm lượng thấp và cấu trúc pha vô định hình.

Thực nghiệm: Giản đồ XRD được ghi trên máy D8-Advance, Bruker với tia phát xạ $\text{CuK}\alpha$ công suất 40 KV dòng 40 mA và bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Mẫu được sấy khô ở 393K qua đêm. Mẫu sau đó được nghiền mịn và đưa lên đĩa quét. Các mẫu UiO-66 được quét góc 2θ từ $0,1$ đến 50° , tốc độ quét $0,02^\circ$ bước thời gian là 1,8 s, nhiệt độ 25°C . Phương pháp XRD được đo tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (VNU), Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.3.2. Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR

Phổ hồng ngoại FTIR được sử dụng để xác định các liên kết hóa học trong mẫu vật liệu UiO-66 và UiO-66 biến tính [88]. Trong luận án này, các mẫu UiO-66 và UiO-66 biến tính được ép viên với KBr và được phân tích trên thiết bị FTIR 6700 – Thermo Nicolet – ThermoElectro tại Viện Kỹ Thuật Nhiệt đới. Trong nghiên cứu này, phổ hồng ngoại thu được trên máy quang phổ kế có độ phân giải 4 cm^{-1} và 3 lần quét lặp lại dải sóng từ $(400 - 4000 \text{ cm}^{-1})$. Mẫu được ép với KBr theo tỷ lệ 1:100 sử dụng máy ép thủy lực (5000 psi) để tạo thành viên.

2.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) được ứng dụng để xác định hình thái, hình dáng, kích thước hạt và sự phân bố kích thước hạt [89]. Các mẫu UiO-66 và UiO-66 biến tính được đo trên thiết bị HITACHI S-4800 với độ phóng đại 80000-100000, điện áp ở 10 kV tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương. Ảnh TEM được ghi trên máy - JEM1010 hoạt động ở 30 Kv tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

2.3.4. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

Nguyên tắc: Phương pháp tán sắc năng lượng tia X dựa trên cơ sở sử dụng nguồn tia X kích thích vào mẫu UiO-66 và UiO-66 biến tính. Sau khi kích thích nguồn năng lượng tia X, cường độ năng lượng tia X phát ra từ mẫu được đo bằng phổ kế tán xạ năng lượng và cường độ của các năng lượng này đặc trưng định tính và định lượng của các nguyên tố trong mẫu. Nhược điểm của phương pháp EDX là khó phát hiện được các nguyên tố bị bao bọc trên trong bởi các nguyên tố khác. Trong luận án này, các UiO-66 và UiO-66 biến tính được phân tích trên hệ thống EDX kết hợp với máy SEM (JEOL 6490JED 2300-Nhật Bản) tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.5. Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng (m^2/g), tổng thể tích mao quản (cm^3/g), đường kính mao quản trung bình (nm) và sự phân bố đường kính mao quản của vật liệu. Ngoài ra, dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 có thể xác định được dạng cấu trúc mao quản, loại vật liệu (mao quản trung bình, vi mao quản và mao quản lớn). Trong luận án này, các mẫu UiO-66 và UiO-66 biến tính được phân tích bởi phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 trên máy TristaPlus-II của Mỹ, ở 77 K tại Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Trước khi phân tích, mẫu được xử lý trong dòng N_2 tại nhiệt độ 150 °C trong 12 h để làm sạch mao quản của vật liệu. Diện tích bề mặt được xác định theo phương pháp BET, đường kính mao quản được xác định theo phương pháp BJH, vi mao quản được xác định theo t_{plot} .

2.3.6. Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS)

Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS) được sử dụng để xác định trạng thái hóa trị bề mặt, các liên kết hóa học và năng lượng liên kết của các liên kết hóa học của vật liệu. Ngoài ra, phương pháp XPS có thể xác định định tính và định lượng các nguyên tố trong mẫu vật liệu UiO-66 và UiO-66 biến tính [90]. Trong luận án này, các mẫu UiO-66 và UiO-66 biến tính được

đo phổ XPS trên thiết bị THERMO VG SCIENTIFIC (UK), MultiLab2000 tại đại học Busan - Hàn Quốc.

2.3.7. Phương pháp phân tích nhiệt (TGA)

Phương pháp phân tích nhiệt TGA được sử dụng để khảo sát sự thay đổi trọng lượng của mẫu UiO-66 và UiO-66 biến tính khi chương trình nhiệt độ thay đổi từ nhiệt độ phòng đến 800 °C. Phương pháp này cho biết độ ổn định nhiệt của mẫu, các giai đoạn mất khối lượng, hay quá trình tỏa nhiệt hay thu nhiệt. Ngoài ra, có thể so sánh sự mất khối lượng của các mẫu với nhau để xác định cấu trúc, tính chất, quá trình chuyển pha của vật liệu. Trong luận án này các phép đo TGA được thực hiện trên thiết bị DTG-60H với khoảng nhiệt độ phòng đến 800 °C, tốc độ gia nhiệt 10 độ/phút tại Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.

2.3.8. Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến (UV-Vis)

Trong luận án này, các phép đo phổ UV-Vis được thực hiện trên thiết bị lambda 35 trong vùng từ 200-900 nm tại Phòng Hóa lý bề mặt – Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4. Nghiên cứu hiệu quả hấp phụ As(V) của vật liệu tổng hợp được

2.4.1. Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(V) của vật liệu tổng hợp được

Cho m g mỗi vật liệu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl, UiO-66-CTABr và Fe-UiO-66-CTABr vào 100 mL dung dịch As(V) nồng độ 10 mg/L (As(V) được pha từ axit asenic nồng độ 1000 mg/L của hãng Merck), pH =3. Dung dịch được khuấy đều và sau các khoảng thời gian 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 phút lấy ra 2 mL dung dịch phản ứng. Dung dịch sau khi loại bỏ chất rắn bằng ly tâm được thêm vào dung dịch thuốc thử. Nồng độ As(V) trước và sau phản ứng được phân tích bằng phương pháp xanh molybden [91]. Giới hạn phát hiện của phương pháp xanh molybden là 20 µg/L As(V) [34]. Cụ thể, dung dịch thuốc thử được chuẩn bị bằng cách thêm 0,5 mL dung dịch $K(SbO)C_4H_4O_6$ (1,4 g/L), 1,5 mL dung dịch

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40 g/L), 2,5 mL axit ascorbic (17,6 g/L) và 5 mL dung dịch H_2SO_4 1M [34], [91]. Mẫu sau khi pha với thuốc thử được phân tích bằng quang phổ tử ngoại (UV-Vis) ở bước sóng 849 nm trên thiết bị Lambda 35 (Viện Hóa học-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam). Tỷ lệ loại bỏ As(V) (H%) được tính theo nồng độ As(V) ban đầu: C_o (mg/L) và thời điểm t C_e (mg/L) trong dung dịch phản ứng.

$$H = ((C_o - C_e) / C_o) \times 100 \quad (2.1)$$

2.4.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ As(V)

Mẫu vật liệu Fe-UiO-66-CTABr được sử dụng để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ As(V) như pH (1-11), nồng độ As(V) ban đầu (10, 20, 50, 100, 200, 300 và 400 mg/L). Trong phản ứng khảo sát ảnh hưởng của pH, phản ứng hấp phụ As(V) được thực hiện theo quy trình trên và sử dụng dung dịch NaOH 0,1 mol/L và HCl 0,1 mol/L để điều chỉnh pH của hệ phản ứng hấp phụ As(V).

Dung lượng hấp phụ As(V) của các vật liệu được xác định theo công thức:

$$q_e = (C_o - C_e) \cdot V / m \quad (2.2)$$

Trong đó:

q_e là dung lượng hấp phụ arsen của vật liệu (mg/g);

C_o và C_e là nồng độ As(V) ban đầu và tại thời điểm t (mg/L);

V là thể tích dung dịch (L);

m là khối lượng chất hấp phụ sử dụng (g).

2.4.3. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu

Điểm đẳng điện của vật liệu là điểm mà tại đó điện thế zeta bằng không. Điểm đẳng điện được xác định bằng cách thay đổi pH đến các giá trị phù hợp và đo các giá trị $\text{pH}_{i.e.p}$ tại pH đó. Trong luận án này, vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được chúng tôi xác định điểm đẳng điện trong môi trường NaCl 0,1 mol/L ở 25 °C.

Cách tiến hành xác định điểm đẳng điện như sau:

Bước 1: Chuẩn bị các bình nón chứa 100 mL dung dịch NaCl 0,1 mol/L.

Bước 2: Sử dụng dung dịch axit HCl 0,1 mol/L hoặc KOH 0,1 mol/L để điều chỉnh pH của dung dịch để thu được các giá trị pH từ 1, 3, 5, 7, 9, 11.

Bước 3: Cho 15 mg vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 vào các bình đậy kín, khuấy hỗn hợp trong 3 giờ. Sau đó, để lắng hỗn hợp này và lọc để đo giá trị pH_f.

Lập đồ thị mối quan hệ giữa $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}$ và pH, tại giá trị cắt trục hoành (Ox) tại điểm $\Delta\text{pH} = 0$, hoành độ (Ox) chính là giá trị pH_{i.e.p} tại điểm điện tích không của vật liệu.

2.4.4. Nghiên cứu khả năng tái sử dụng của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Khả năng tái sử dụng là một yếu tố quan trọng để đánh giá hiệu quả của vật liệu hấp phụ. Để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu, mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 sau khi hấp phụ được giải hấp phụ bằng cách phân tán vào 100 mL dung dịch NaOH 0,5 mol/L và khuấy với tốc độ 200 vòng/phút trong 6 h và lặp lại 3 lần để giải hấp hoàn toàn As(V). Cuối cùng, mẫu được ngâm trong nước trong 24 h và sấy khô trong chân không qua đêm để tái sử dụng.

2.5. Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ

2.5.1. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

$$\text{Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.3)$$

$$q_e \text{ và } R_L \text{ được tính theo công thức sau: } q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad \text{và} \quad R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (2.4)$$

Trong đó: q_e : Dung lượng hấp phụ As(V) tại thời điểm cân bằng (mg/g);

C_e : Nồng độ cân bằng As(V) của chất bị hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05 còn lại trong dung dịch (mg/L);

q_{max} : Dung lượng hấp phụ As(V) cực đại (mg/g);

C_o : Nồng độ As(V) ban đầu (mg/L);

b : Hằng số năng lượng hấp phụ As(V) theo mô hình Langmuir (mg^{-1});

V : Là thể tích dung dịch As(V) trong mỗi thí nghiệm ($V = 0,1 L$);

W : Khối lượng mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 ($V = 0,1 L, W = 0,015 g$);

R_L : Là hệ số tách không thứ nguyên ($R_L = 0$: Không thuận nghịch; $R_L = 1$: Tuyến tính; $0 < R_L < 1$: Phù hợp mô hình đẳng nhiệt và $R_L > 1$: Không phù hợp mô hình đẳng nhiệt);

2.5.2. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

Trong đó:

q_e : Dung lượng hấp phụ As(V) tại thời điểm cân bằng (mg/g);

C_e : Nồng độ cân bằng As(V) còn lại trong dung dịch (mg/L);

K_f : Hằng số đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich;

n : Hằng số đẳng nhiệt Freundlich;

2.5.3. Mô hình đẳng nhiệt Redlich-Peterson

Mô hình đẳng nhiệt Redlich-Peterson là một mô hình đường đẳng nhiệt kết hợp giữa mô hình Freundlich và Langmuir với ba tham số chưa biết là β , K_{RP} và α_{RP} . Redlich-Peterson có dạng tuyến tính của phương trình như sau:

$$\ln\left(K_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \beta \ln C_e + \ln n \alpha_{RP} \quad (2.6)$$

Trong đó; K_{RP} (L/g) là hằng số của đường đẳng nhiệt Redlich-Peterson và β là số mũ nằm trong khoảng 0 và 1.

q_e : Dung lượng hấp phụ As(V) tại thời điểm cân bằng (mg/g);

C_e : Nồng độ cân bằng As(V) còn lại trong dung dịch (mg/L);

2.5.4. Mô hình đẳng nhiệt Jovanovic

Mô hình đẳng nhiệt Jovanovic được xây dựng dựa trên các giả định của mô hình Langmuir, ngoài ra còn có khả năng xảy ra một số va chạm cơ học giữa chất hấp phụ và chất hấp phụ [92]. Dạng tuyến tính của đường đẳng nhiệt Jovanovic được biểu diễn như sau:

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_j C_e \quad (2.7)$$

Trong đó, q_e : Dung lượng hấp phụ As(V) tại thời điểm cân bằng (mg/g);

q_{max} : Là dung lượng hấp phụ As(V) cực đại của vật liệu;

K_j : Là hằng số Jovanovic;

2.5.5. Mô hình đẳng nhiệt Khan

Mô hình đẳng nhiệt Khan là một mô hình tổng quát cho sự hấp phụ của chất hấp thụ phụ từ các dung dịch pha loãng thuần túy [92]. Mô hình đường đẳng nhiệt Khan được thể hiện như sau:

$$Q_e = \frac{Q_{max} b_k C_e}{(1 + b_k C_e) a_k} \quad (2.8)$$

Trong đó: a_k là số mũ của mô hình đẳng nhiệt Khan;

b_k là hằng số mô hình đẳng nhiệt Khan;

Q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại của đường đẳng nhiệt Khan (mg/g);

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

Để tìm hiểu động học hấp phụ As(V), các mô hình giả bậc nhất (phương trình 2.9) và giả bậc hai (phương trình 2.10) được sử dụng để rút ra các thông số động học của quá trình hấp phụ [46].

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_t t)] \quad (2.9)$$

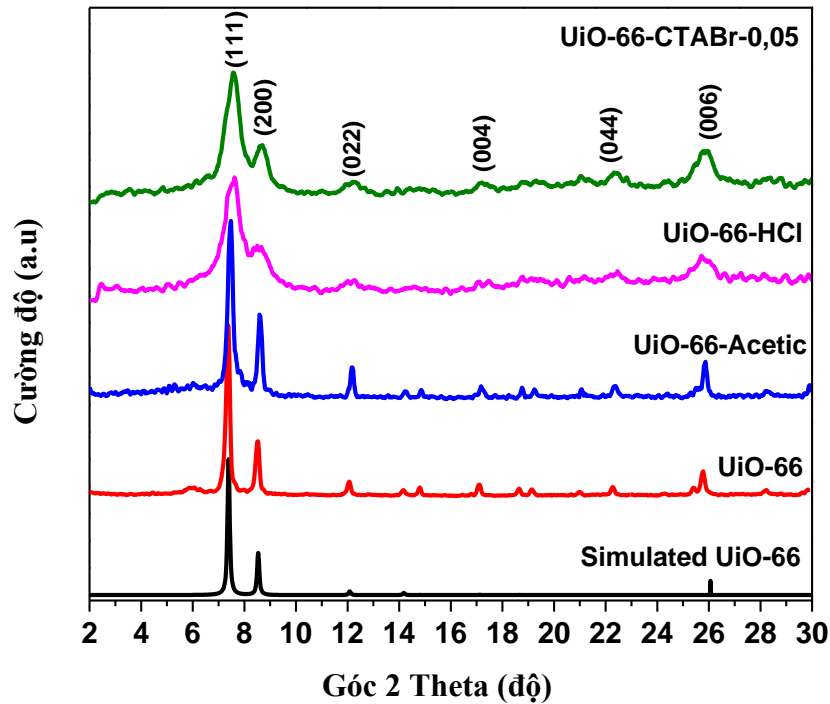
$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.10)$$

Trong đó q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ cân bằng được tìm thấy bằng thực nghiệm, q_t (mg/g) là đại lượng hấp phụ tại thời điểm t , và k_1 (min^{-1}) và k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) là các hằng số tốc độ giả bậc một và giả bậc hai, tương ứng.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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



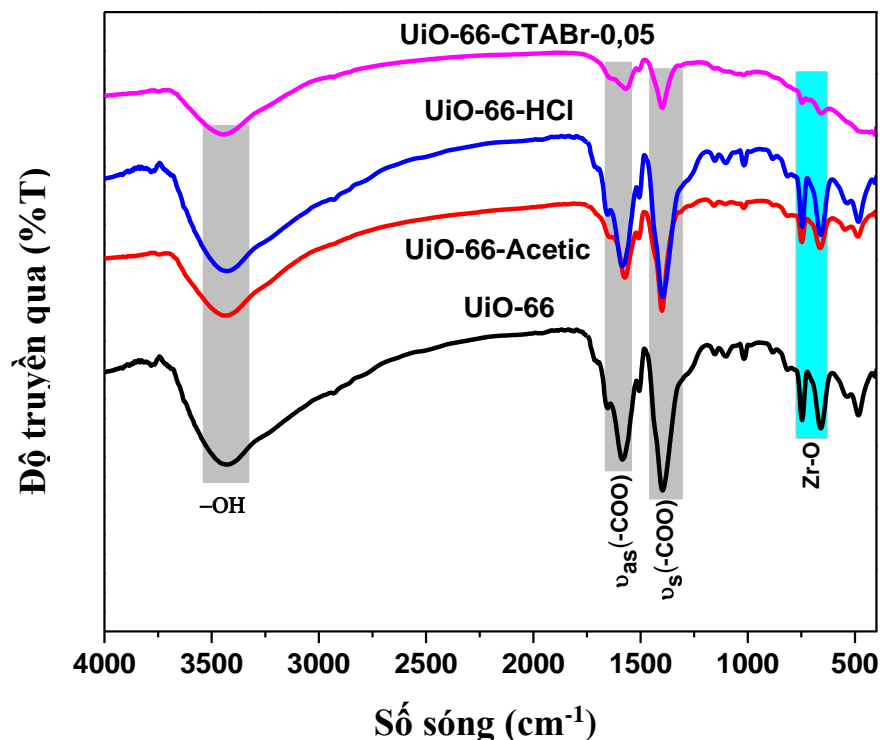
Hình 3.1. Giản đồ XRD các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Giản 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, giản 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]. Giản 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

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl, UiO-66-CTABr-0,05 được thể hiện ở Hình 3.2.

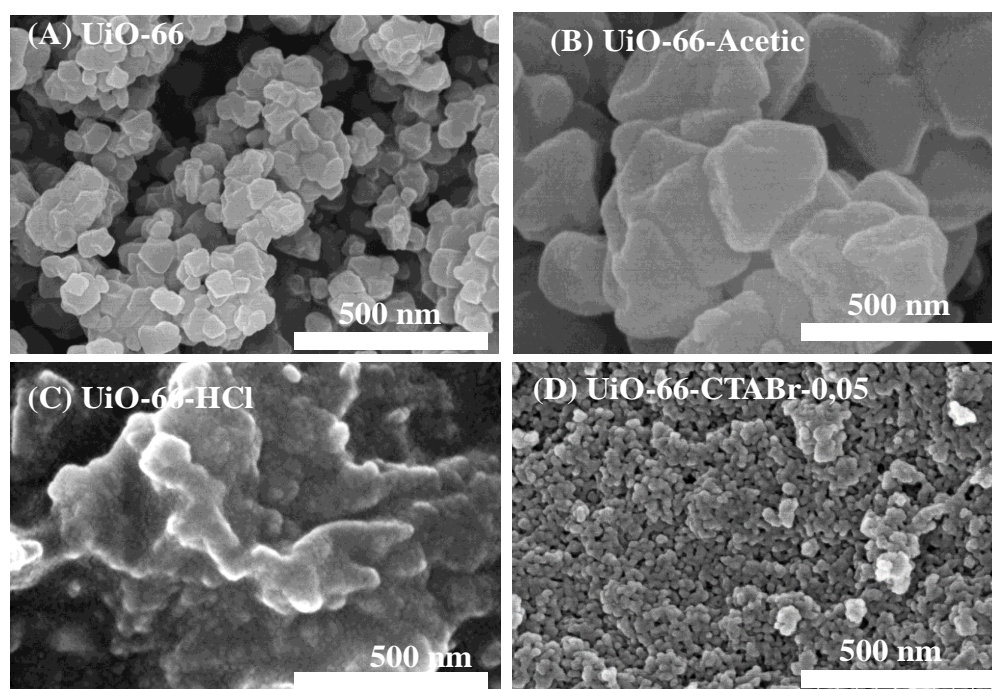


Hình 3.2. Phổ FTIR các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

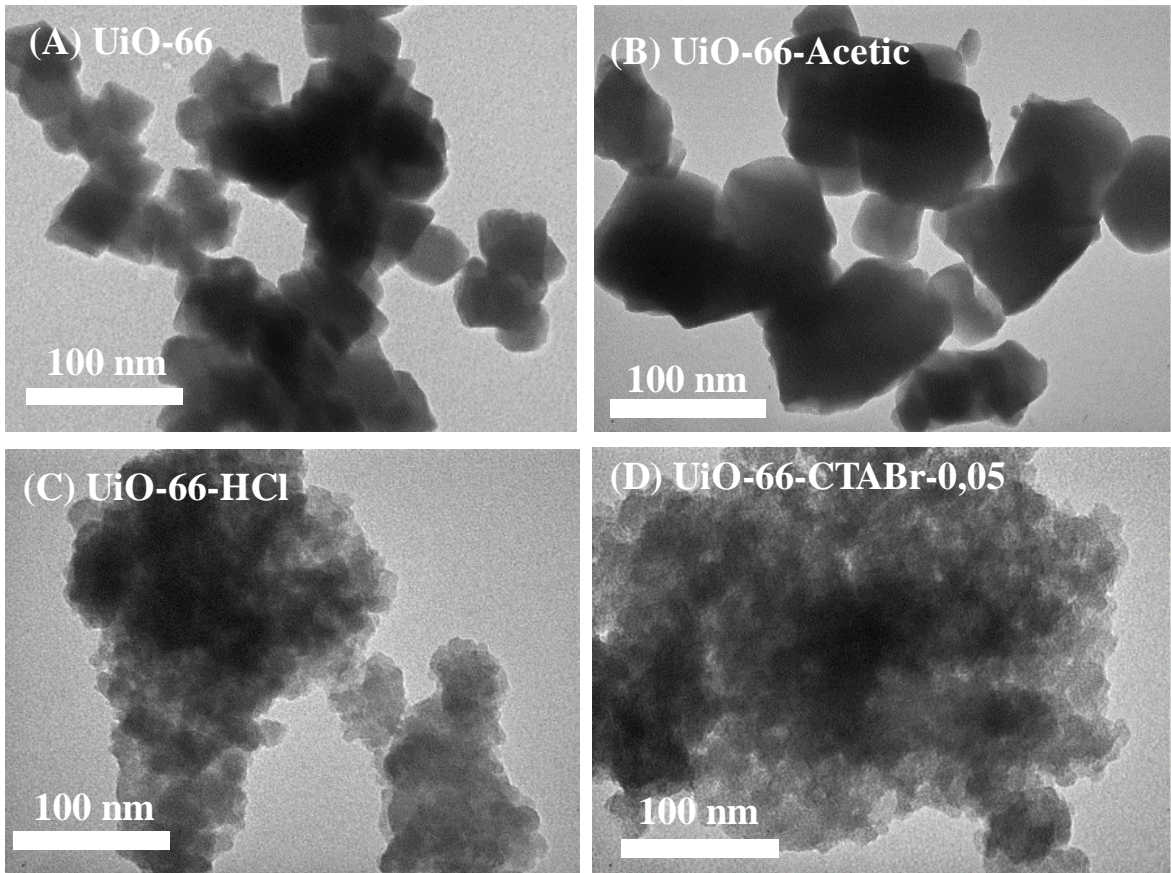
Phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 được trình bày trong Hình 3.2. Phổ FTIR Hình 3.2, các dao động ở 3200 đến 3600 cm^{-1} của các nhóm $-\text{OH}$ do các phân tử nước bị hấp phụ bên trong mao quản [97]. Các dao động ở 1583 và 1388 cm^{-1} được gán cho dao động kéo dài không đối xứng và đối xứng kéo dài của nhóm $-\text{COO}$, tương ứng [93]. Các đỉnh ở 746 và 661 cm^{-1} gán cho dao động kéo giãn của nhóm $\text{Zr}-\text{O}$ [93], [98]. Ngoài ra, không quan sát thấy các dao động ở số sóng 1640 và 1670 cm^{-1} của dung môi DMF, do DMF đã được loại bỏ hoàn toàn sau khi rửa mẫu.

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

Để xác định sự phân bố, kích thước hạt, hình thái tinh thể của các mẫu nghiên cứu sử dụng hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Ảnh SEM và TEM của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic và UiO-66-CTABr-0,05 được trình bày trong Hình 3.3 và Hình 3.4.



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

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]. Việc bổ sung axit acetic trong quá trình tổng hợp UiO-66 sẽ tạo ra sự phối hợp cạnh tranh giữa axit acetic và axit dicarboxylic, do đó các cụm Zr có khả năng kết hợp với linker H_2BDC thấp hơn [99]. Kết quả, sự hình thành các hạt nhân UiO-66 bị ảnh hưởng, ít hạt nhân và các tinh thể phát triển lớn hơn theo thời gian, dẫn đến kích thước ngày càng tăng và các khối bát diện của UiO-66 được xác định rõ ràng [70]. Ngoài ra, hiệu suất

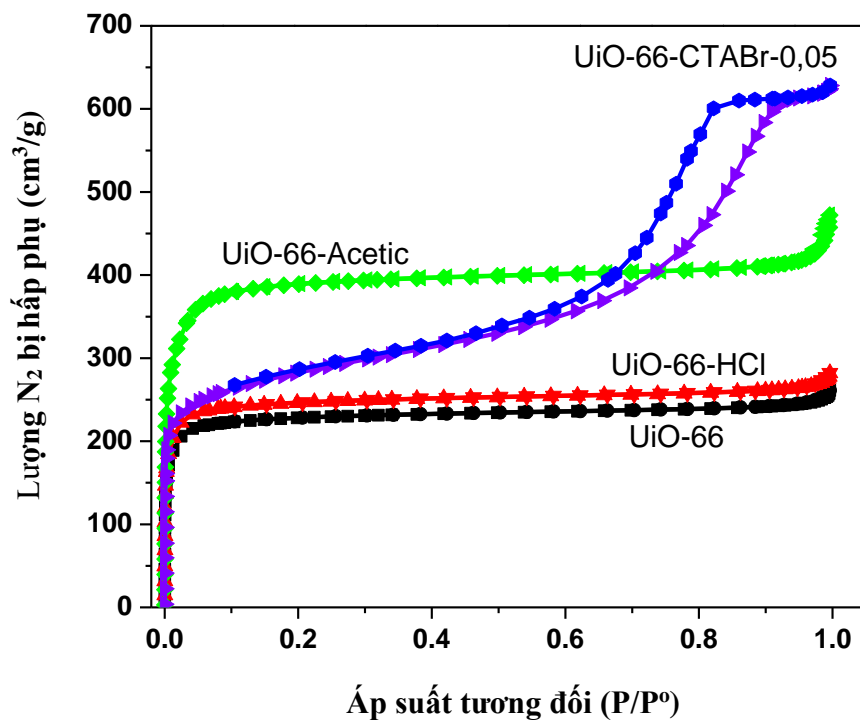
phản ứng của mẫu UiO-66-Acetic cũng tăng từ 71,6% (UiO-66) lên 86,9% (UiO-66-Acetic) khi sử dụng axit acetic làm chất điều biến, do độ kết tinh cao và cấu trúc đều đặn hơn của UiO-66. Ảnh SEM mẫu UiO-66-HCl cho thấy các tinh thể có xu hướng co cụm thành các hạt có kích thước lớn khoảng 0,3-0,5 μm (Hình 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]. 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].

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

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

Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N₂ và đường phân bố kích thước lỗ của mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 được trình bày ở Hình 3.5. Như được trình bày trong Hình 3.5, đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ 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 các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 thuộc loại IV, phân loại theo IUPAC [103]. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ ở tỉ lệ áp suất $P/P_0 \sim 0,6 - 0,85$ hiển thị một vòng trễ lớn thường được quan sát đối với vật liệu mao quản trung bình. Như vậy, đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N₂ của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 có sự thay đổi rõ rệt so với mẫu UiO-66 do sự hình thành cấu trúc mao quản trung bình [104].



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

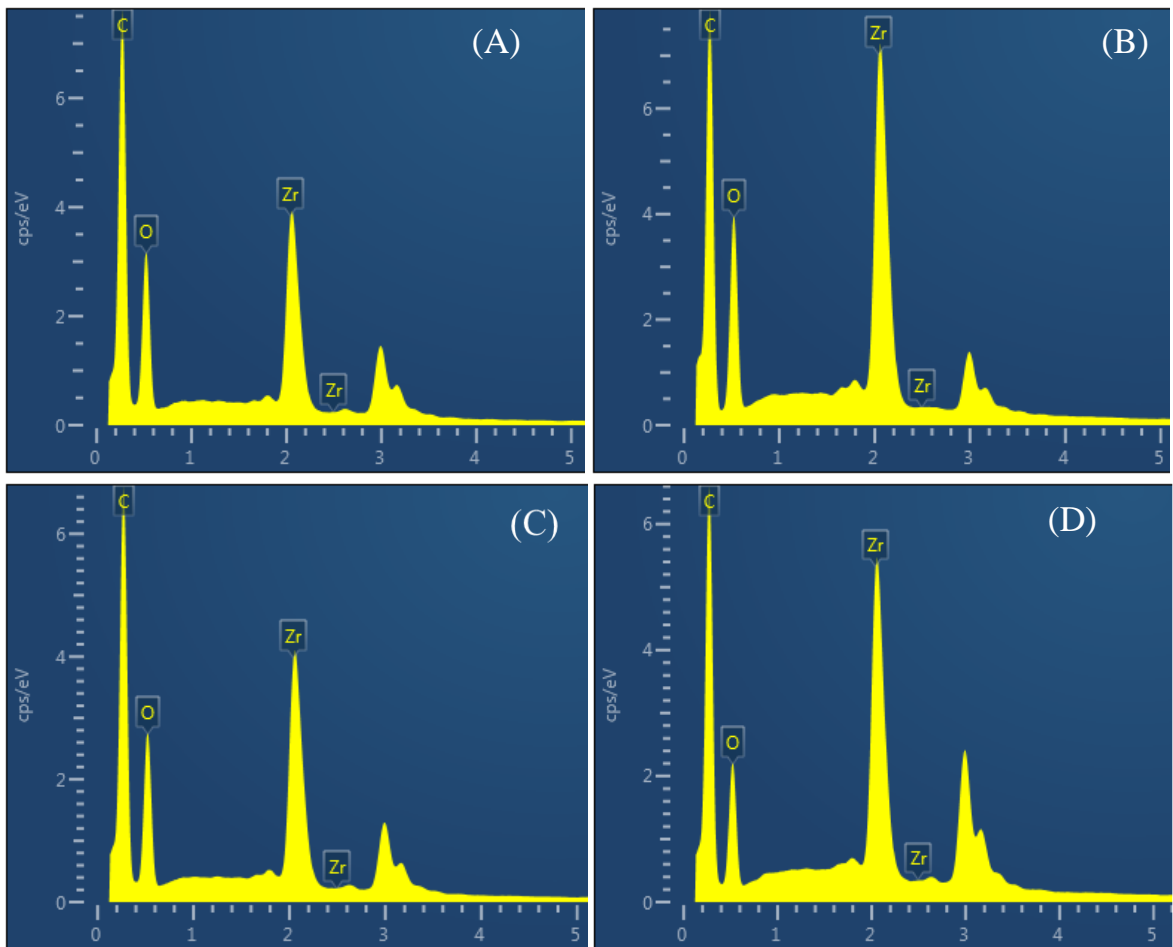
Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore}) và đường phân bố mao quản của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-CTABr-0,05 được thể hiện ở Bảng 3.2. Trong Bảng 3.2, vật liệu UiO-66 có diện tích bề mặt 939 m^2/g , thể tích mao quản 0,477 cm^3/g và đường kính trung bình mao quản (2,03 nm). Mẫu UiO-66-Acetic có diện tích bề mặt lớn nhất (1436 m^2/g), thể tích mao quản (0,707 cm^3/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 m^2/g , thể tích mao quản 0,424 cm^3/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 cm^2/g), thể tích mao quản lớn nhất (0,962 cm^3/g) và đường kính mao quản cao nhất (5,95 nm). Sự hiện diện của CTABr trong quá trình tổng hợp đã ảnh hưởng đến quá trình tự lắp ráp các SBU trong MOFs, dẫn đến đường kính mao quản tăng, kéo theo thể tích mao quản tăng đáng kể. Thật vậy, thể tích và đường kính mao quản tăng đáng kể có lợi cho quá trình hấp phụ As(V), do các vị trí hoạt động của kim loại Zr dễ dàng tiếp xúc với As(V).

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

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

Phương pháp tán sắc năng lượng tia X được sử dụng để xác định hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic và UiO-66-CTABr-0,05. Kết quả phổ EDX của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic và UiO-66-CTABr-0,05 được thể hiện trong Hình 3.6.



Hình 3.6. Phổ EDX của các mẫu UiO-66 (A), UiO-66-Acetic (B), UiO-66-HCl (C) và UiO-66-CTABr-0,05 (D)

Phổ EDX Hình 3.6 và Bảng 3.3 nhận thấy thành phần chính của mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 gồm C, O và Zr. Cụ thể, sự xuất hiện của các nguyên tố C, O, Zr và Ag ở năng lượng 0,25 eV, 0,38 eV, 2,05 eV và 2,98 eV, tương ứng. Sự xuất hiện của Ag (2,98 eV) được giải thích bởi sự phát ra của thiết bị phân tích. Ngoài ra, không quan

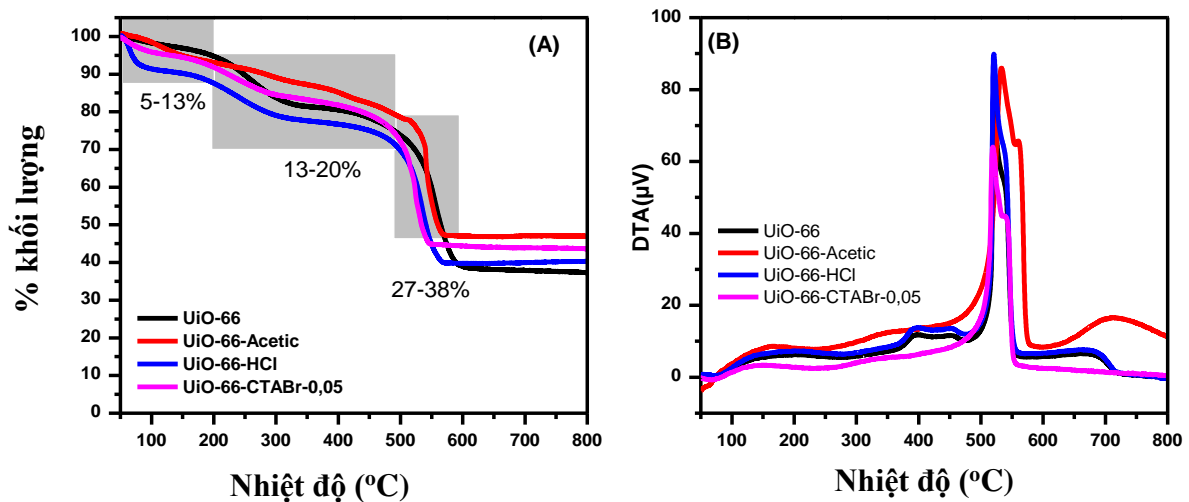
sát thấy đỉnh pic lạ nào của các nguyên tố khác, điều này cho thấy mẫu vật liệu được tổng hợp khá tinh khiết. Trong Bảng 3.3, có thể quan sát thấy tỉ lệ % khối lượng thành phần C và O trong mẫu UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 giảm so với mẫu UiO-66. Ngược lại, hàm lượng của Zr trong các 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. Như vậy, hàm lượng Zr trong các mẫu UiO-66-HCl, UiO-66-Acetic và UiO-66-CTABr-0,05 tăng đáng kể. 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 $Zr_6O_4(OH)_4$. Tuy nhiên, sự suy giảm tỷ lệ nguyên tố C và C/Zr cho thấy một cụm bát diện $Zr_6O_4(OH)_4$ có thể liên kết với 10 hoặc 8 phối tử cầu nối axit terephthalate (giản đồ XRD không thấy sự xuất hiện của pha ZrO_2) [21]. Như vậy, các chất điều biến như HCl, axit acetic, CTABr đã tạo ra sự cạnh tranh các vị trí liên kết trên các nút mạng với axit terephthalate và làm thiếu liên kết tại các vị trí này [105]. Điều này dẫn đến, các cụm bát diện $Zr_6O_4(OH)_4$ liên kết với 10 hoặc 8 phối tử cầu nối axit terephthalate thay vì 12 phối tử axit terephthalate như trong mẫu UiO-66 không khuyết tật.

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 đồ TG - DTA của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Phân tích nhiệt trọng lượng (TG) và DTA từ nhiệt độ phòng đến 800 °C trong không khí của vật liệu UiO-66, UiO-66-Acetic và UiO-66-CTABr-0,05 được thể hiện ở Hình 3.7. 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.



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

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%,

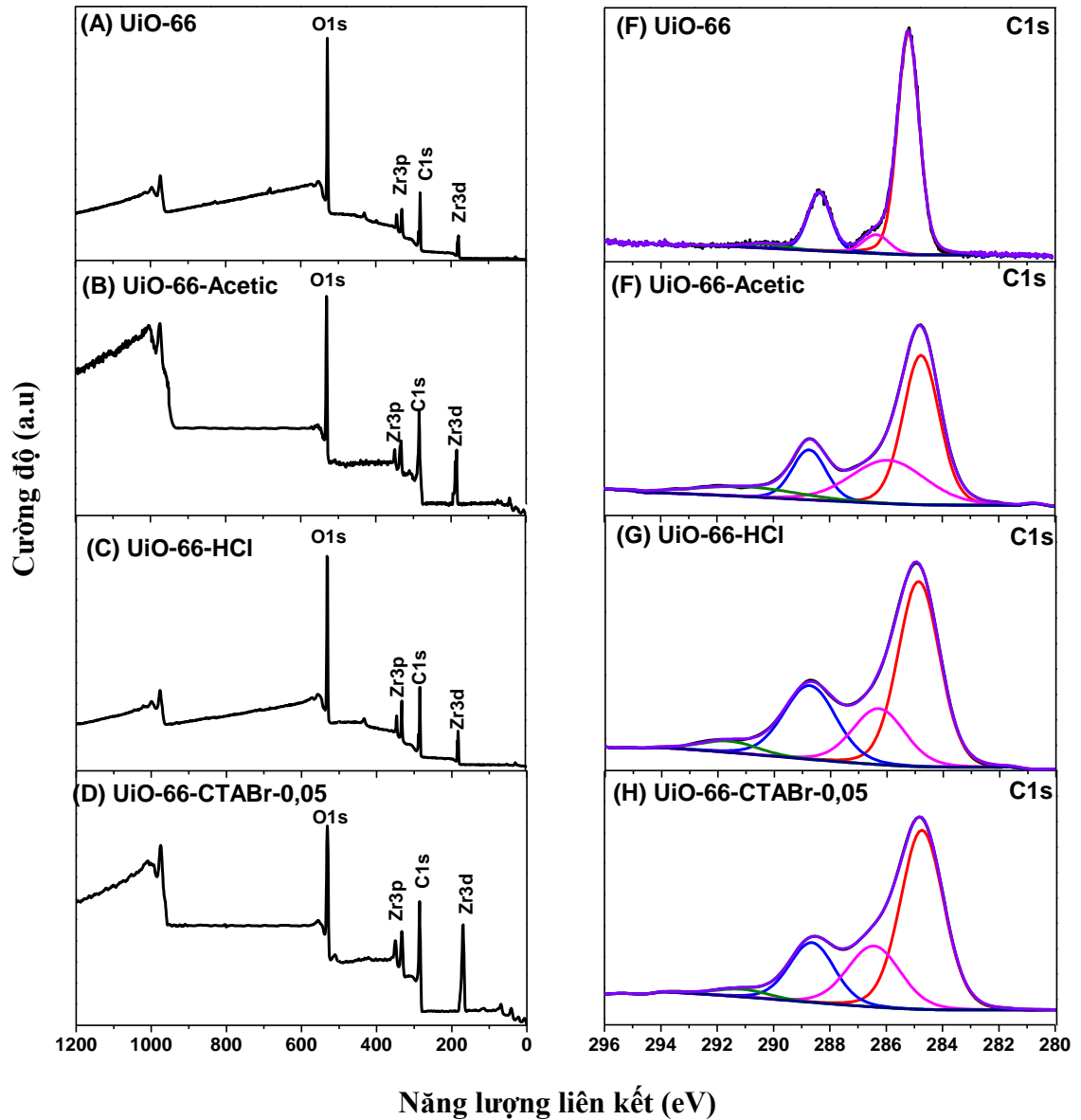
46,94%, 40,31% và 43,62%. Phần chất rắn của các mẫu UiO-66-HCl, UiO-66-Acetic và UiO-66-CTABr-0,05 cao hơn so với mẫu UiO-66, do các cụm bát diện $Zr_6O_4(OH)_4$ liên kết với 10 hoặc 8 phối tử cấu nối axit terephthalate so với 12 phối tử cấu nối axit terephthalate như trong mẫu UiO-66 [21]. Như vậy, 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.

Bảng 3.4. Sự giảm khối lượng (%) của các mẫu UiO-66 ở các giai đoạn nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt độ	UiO-66	UiO-66-Acetic	UiO-66-HCl	UiO-66-CTABr
T < 200 °C	5,2	8,2	9,5	12,8
200 < T < 490 °C	19,8	12,7	17,5	16,3
490 < T < 600 °C	37,7	32,16	32,69	27,28
T= 800 °C	0	0	0	0

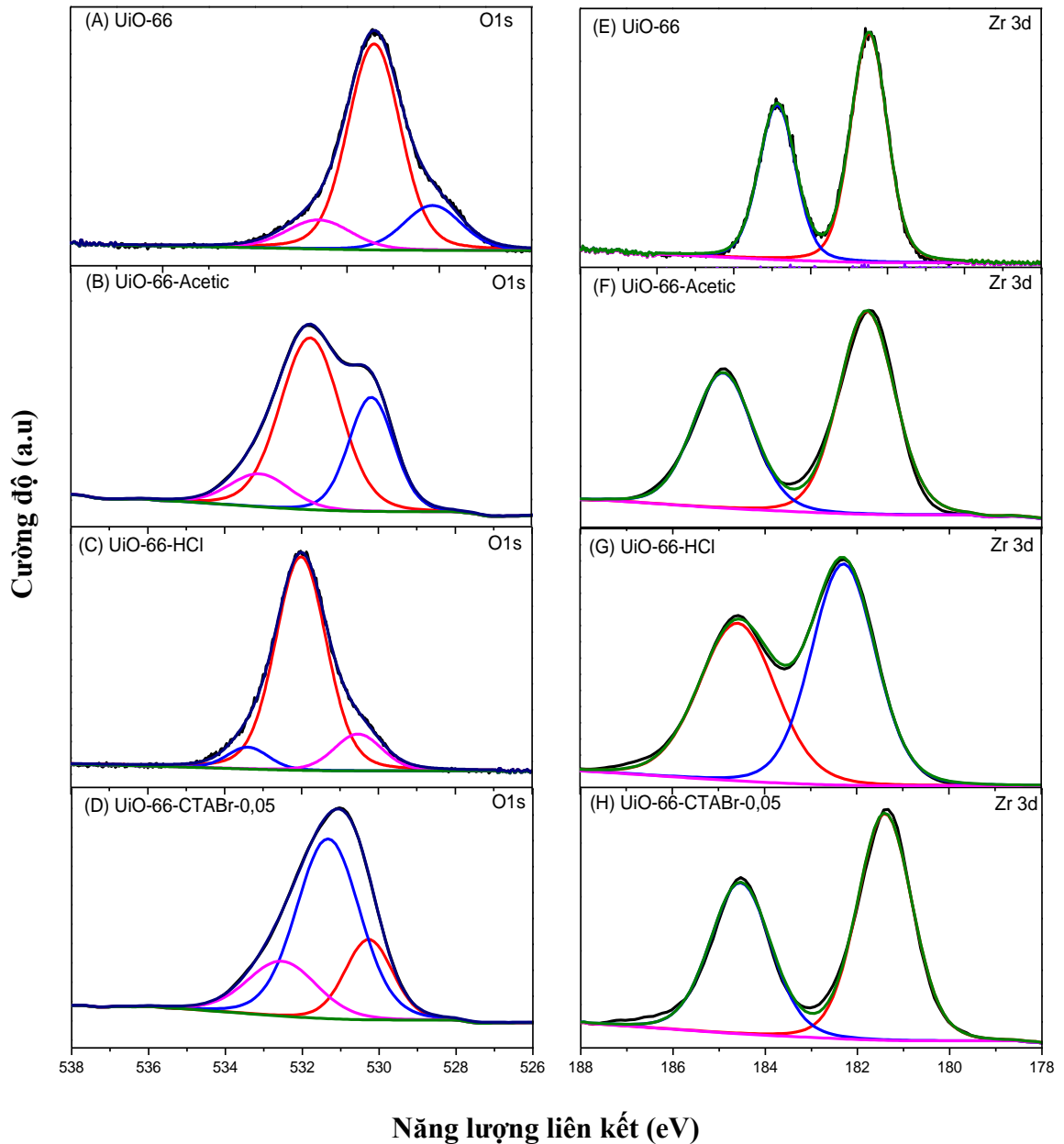
3.1.7. Phổ XPS của các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Thông tin về hóa trị bề mặt của mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05 được phân tích bởi phổ XPS trong Hình 3.8 và Hình 3.9. Hình 3.8A-B cho thấy phổ quét toàn bộ XPS của UiO-66 và UiO-66-Acetic xuất hiện các pic của C 1s (285,6 eV), O 1s (532,6 eV), và Zr 3d (184,6 eV). Tương tự, phổ XPS quét toàn bộ của mẫu UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.8D) xuất hiện các pic của C 1s (285,5 eV), O 1s (531,8 eV), Zr (183,7 eV) [107]. Trong Hình 3.8E, phổ C 1s của vật liệu UiO-66 được tách thành bốn đỉnh cực đại ở các năng lượng liên kết 282,52 eV; 284,07 eV; 286,53 eV và 290,02 eV có thể được gán cho các liên kết C=C/C-C, C-O, C=O và O-C=O, tương ứng [2],[107].



Hình 3.8. Phổ XPS các mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr-0,05

Quang phổ C1s của mẫu UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.8H) quan sát thấy bốn cực đại ở các năng lượng liên kết C=C/C-C (281,74 eV), C-O (283,78 eV), C=O (286,73 eV), O-C=O (288,70 eV) [2], [108].



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).

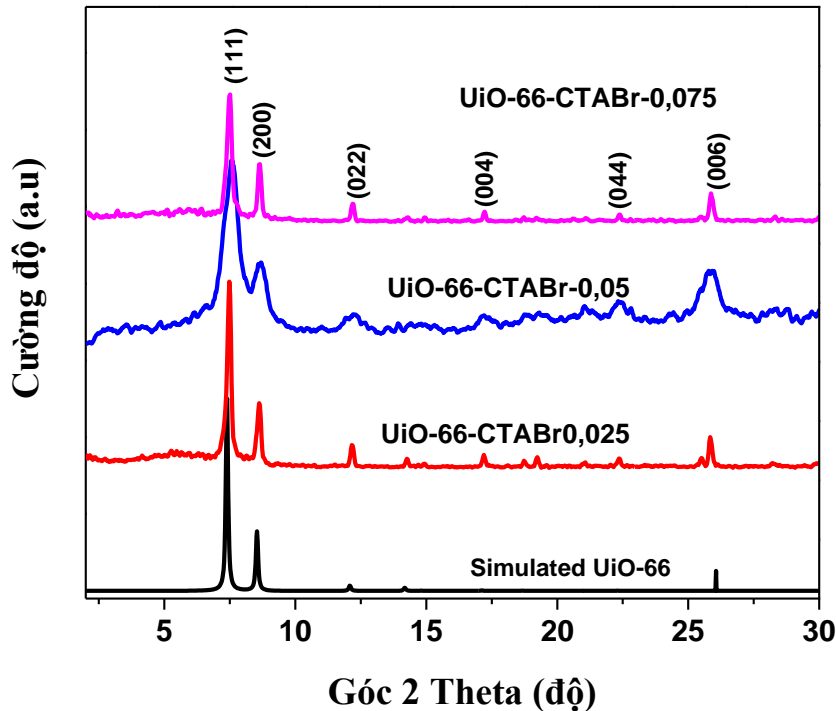
Phổ O 1s của mẫu UiO-66 (Hình 3.9A) cho thấy ba cực đại ở 530,54 eV; 531,99 eV và 533,42 eV có thể được gán cho oxy trong mạng tinh thể liên kết với kim loại (Zr–O), các loại oxy được hấp thụ hóa học và oxy trong nhóm O–C=O [109]. Phổ O 1s của mẫu UiO-66-Acetic (Hình 3.9B) cho

thấy ba cực đại ở 530,27 eV, 531,33 eV và 533,56 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]. Tương tự phổ O 1s độ phân giải cao của mẫu UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.9D) cho thấy ba cực đại ở 529,96 eV; 531,66 eV và 532,84 eV có thể được gán cho oxy trong mạng tinh thể liên kết với kim loại (Zr–O), 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]. Phổ độ phân giải cao của Zr 3d của vật liệu UiO-66-Acetic (Hình 3.9F) cho thấy các tín hiệu ở 181,40 và 184,54 eV liên quan đến Zr 3d_{5/2} và 3d_{3/2}, tương ứng [107]. Phổ Zr 3d của mẫu UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.8H) 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. 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. Ảnh hưởng của tỷ lệ CTABr đến cấu trúc của UiO-66 (UiO-66-CTABr)

3.2.1. Kết quả XRD của các mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau



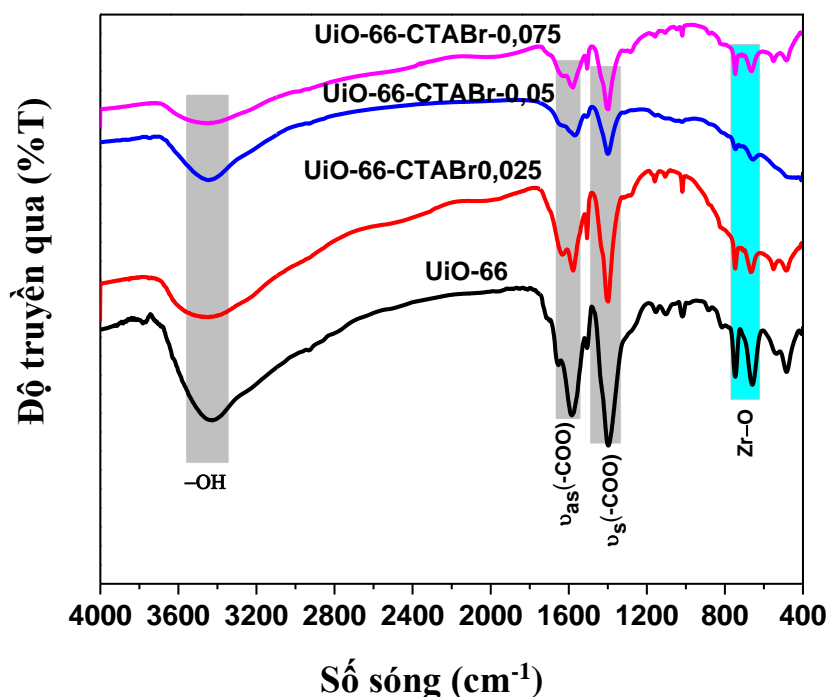
Hình 3.10. Giảm đồ XRD mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau

Ảnh hưởng của tỷ lệ chất điều biến CTABr ($\text{CTABr}/\text{Zr}^{4+}$) đến cấu trúc vật liệu UiO-66 được trình bày ở Hình 3.10. Trong Hình 3.10, các mẫu XRD của UiO-66-CTABr-0.025, UiO-66-CTABr-0.05 và UiO-66-0.075 có các pic ở $2\theta \sim 7,2^\circ, 8,3^\circ, 12^\circ, 17^\circ, 22^\circ$ và 26° , đặc trưng cho các mặt phẳng phản xạ (111), (200), (022), (004), (044) và (006) của UiO-66. Các đỉnh nhiễu xạ tia X của các mẫu UiO-66-CTABr phù hợp tốt với mẫu mô phỏng CCDC No. 733458 [93], chứng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu UiO-66. Cần lưu ý, khi tăng nồng độ CTABr cường độ đỉnh pic chính đã giảm nhẹ, cho thấy rằng CTABr ảnh hưởng một phần đến sự kết tinh của các mẫu UiO-66-CTABr. Ngoài ra, các đỉnh pic chính này được mở rộng, điều này cho thấy khi tăng

nồng độ CTABr làm chất điều biến thì UiO-66 có độ kết tinh thấp và kích thước hạt nhỏ [95].

3.2.2. Phổ FTIR của các mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau

Để xác định các liên kết hóa học, phổ FTIR của các vật liệu chuẩn bị được thể hiện trong Hình 3.11.

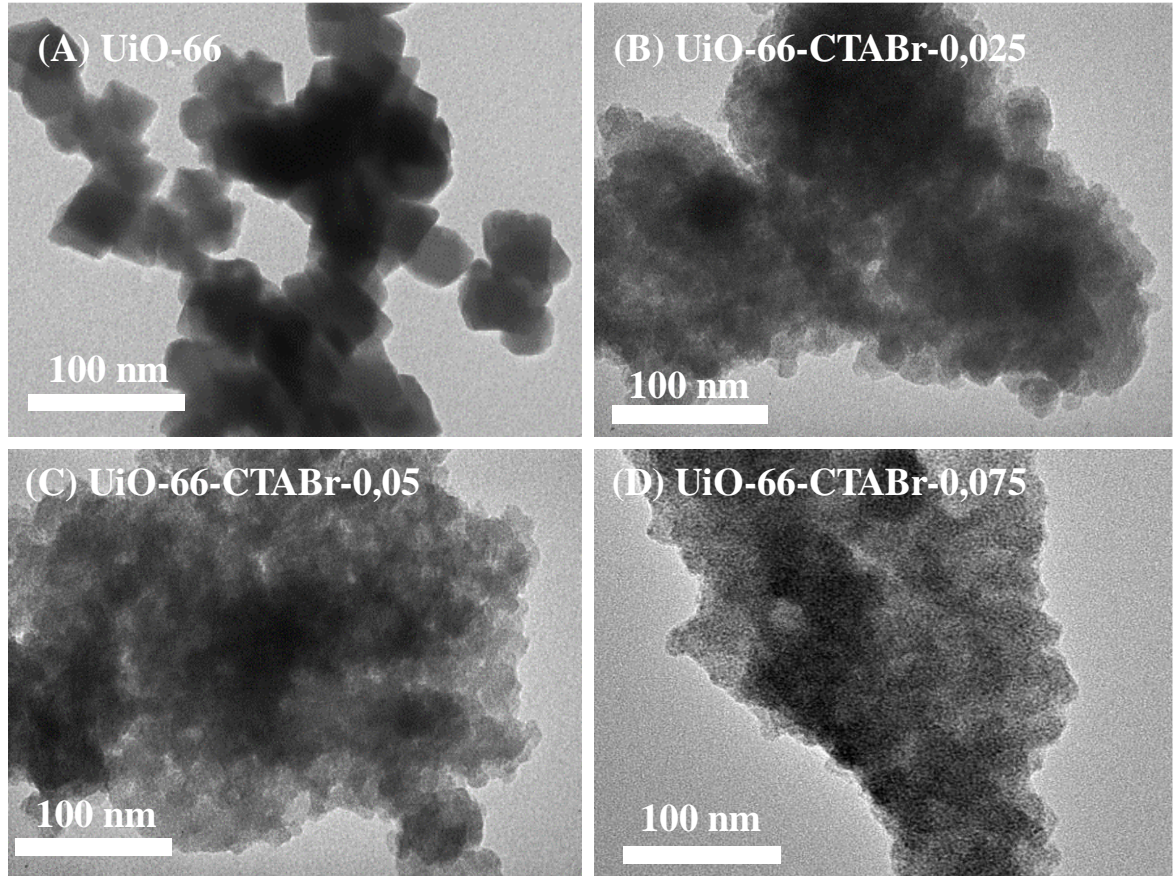


Hình 3.11. Phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau

Phổ hồng ngoại FTIR các mẫu UiO-66, UiO-66-CTABr-0.025, UiO-66-CTABr-0.05 và UiO-66-0.075 được trình bày ở Hình 3.11. Phổ FTIR Hình 3.11, 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 rung động 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]. Ngoài ra, các dao động ở số sóng 1640 và 1670 cm^{-1} không xuất hiện chứng tỏ DMF đã bị loại bỏ hoàn toàn trong quá trình rửa mẫu. Bằng cách so sánh bốn mẫu, có thể thấy rằng cường độ của các pic ở 1669 cm^{-1} và 1579 cm^{-1} liên quan đến nhóm chức -COOH suy yếu dần khi tỷ lệ

mol CTAB/ Zr^{4+} tăng từ 0,025 đến 0,05, do sự hình thành cấu trúc nhiều khuyết tật [110]. Các dao động của chất hoạt động bề mặt CTABr không quan sát thấy trong phổ FTIR, điều này cho thấy quá trình rửa mẫu đã loại bỏ phần lớn CTABr [110].

3.2.3. Ảnh TEM của các mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau



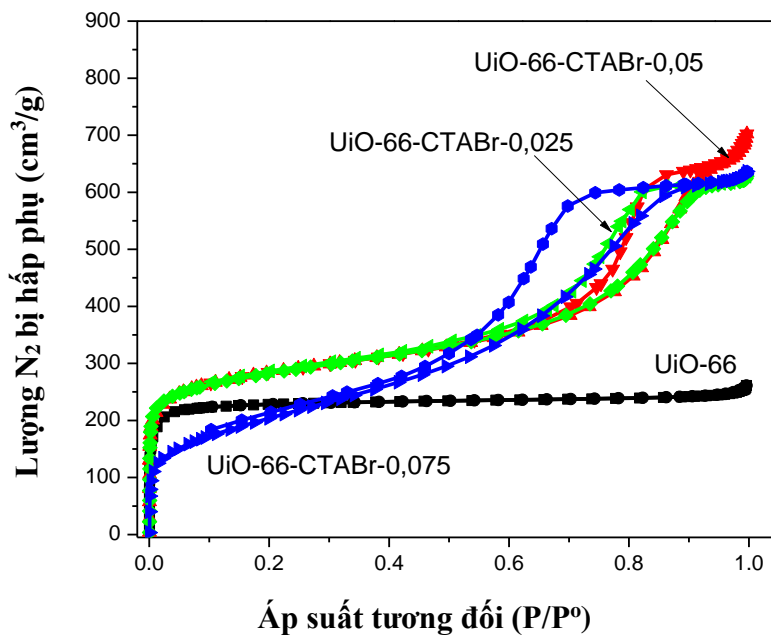
Hình 3.12. Ảnh TEM các mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau

Để xác định sự phân bố, kích thước hạt, hình thái tinh thể của các mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr nghiên cứu sử dụng hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Ảnh TEM của các mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr được trình bày trong Hình 3.12. Ảnh TEM của mẫu UiO-66 có dạng hình thái bất định, đều đặn và các tinh thể có xu hướng co cụm thành các hạt có kích thước lớn khoảng 50-80 nm (Hình 3.12A). Ảnh TEM của mẫu UiO-66-CTABr có các hạt có kích thước nhỏ hơn mẫu UiO-66 (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 tạo điều kiện cho các tinh thể hình thành, với bề mặt sắc nét hơn [101]. Ở đây, chất hoạt động bề mặt hoạt động bằng cách sắp xếp tiền chất MOFs có thể thông qua các tương tác yếu thúc đẩy sự phát triển tinh thể để hình thành tinh thể lớn [101]. Khi tăng tỷ lệ CTABr/ Zr^{4+} từ 0,025 lên 0,075 kích thước hạt gần như không thay đổi, điều này chỉ ra rằng CTABr không ảnh hưởng đến quá trình tự lắp ráp các khối xây dựng khung của UiO-66.

3.2.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của các mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau

Sự hấp phụ trong vật liệu xốp có liên quan chặt chẽ đến các đặc điểm cấu trúc mao quản, chẳng hạn như diện tích bề mặt riêng, đường kính mao quản và tổng thể tích mao quản. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr được thể hiện trong Hình 3.13.



Hình 3.13. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau

Trong Hình 3.13, mẫu UiO-66 không sử dụng chất điều biến CTABr hiển thị một đường đẳng nhiệt loại I theo IUPAC với dung lượng hấp phụ N_2 cao ở áp suất tương đối thấp ($P/P_0 < 0,01$), đặc trưng của vật liệu vi mao quản. Ngược lại, đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của các mẫu UiO-66-CTABr thuộc loại IV, phân loại theo IUPAC [103]. Các đường đẳng

hiệu suất hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở tỉ lệ áp suất P/P_0 0,6 đến 0,85 hiển thị một vòng trễ lớn thường được quan sát đối với vật liệu mao quản trung bình. Như vậy, đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của các mẫu UiO-66-CTABr có sự thay đổi rõ rệt so với mẫu UiO-66 do sự hình thành các khuyết tật [104].

Bảng 3.5. Các thông số hóa lý của mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau

Mẫu	Diện tích bề mặt S_{BET} (m^2/g)	Tổng thể tích mao quản (cm^3/g)	Độ rộng trung bình của mao quản (nm)
UiO-66	939	0,477	2,03
UiO-66-CTABr-0,025	1033	0,853	4,88
UiO-66-CTABr-0,05	1040	0,962	5,95
UiO-66-CTABr-0,075	722	0,672	6,06

Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore}) và đường phân bố mao quản của các mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr được thể hiện ở Bảng 3.5. Trong Bảng 3.5, vật liệu UiO-66 có diện tích bề mặt $939 m^2/g$, thể tích mao quản $0,477 cm^3/g$ và đường kính trung bình mao quản (2,03 nm). Trong khi đó, mẫu UiO-66-CTABr-0,025 có diện tích bề mặt ($1033 m^2/g$), thể tích mao quản lớn nhất ($0,853 cm^3/g$) và đường kính mao quản (4,88 nm). Mẫu UiO-66-CTABr-0,05 có diện tích bề mặt ($1040 m^2/g$), thể tích mao quản lớn nhất ($0,962 cm^3/g$) và đường kính mao quản cao nhất (5,95 nm). Sự hiện diện của CTABr trong quá trình tổng hợp đã ảnh hưởng đến quá trình tự lắp ráp các SBU trong MOFs, dẫn đến đường kính tăng và kéo theo thể tích mao quản tăng đáng kể. Hơn nữa, CTABr đã cải thiện sự hình thành các khuyết tật và tạo ra nhiều hơn các vị trí hấp phụ [100]. Như vậy, sự hình thành các khuyết tật đã làm tăng nhẹ diện tích bề mặt, thể tích và đường kính mao quản của vật liệu UiO-66-CTABr

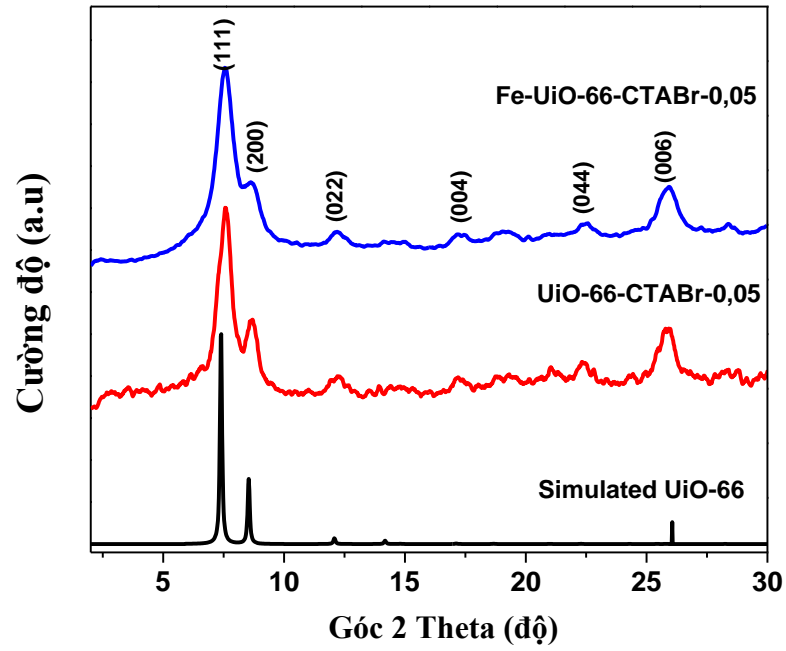
[104]. Tuy nhiên, khi tăng tỷ lệ mol CTABr/Zr⁴⁺ từ 0,05 lên đến 0,075 diện tích bề mặt giảm đáng kể, điều này cho thấy sự gia tăng của nồng độ CTABr, có thể ảnh hưởng đến quá trình tự lắp ráp của các hạt kim loại và phối tử hữu cơ, dẫn đến giảm diện tích bề mặt [20]. Như vậy, mẫu UiO-66-CTABr-0,05 có diện tích bề mặt cao nhất (1040 m²/g), thể tích mao quản lớn (0,962 cm³/g), đường kính mao quản lớn (5,95 nm) và kích thước hạt 20-30 nm. Do đó, nghiên cứu sử dụng mẫu UiO-66-CTABr-0,05 cho các nghiên cứu biến tính với Fe³⁺.

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

Mẫu 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⁺

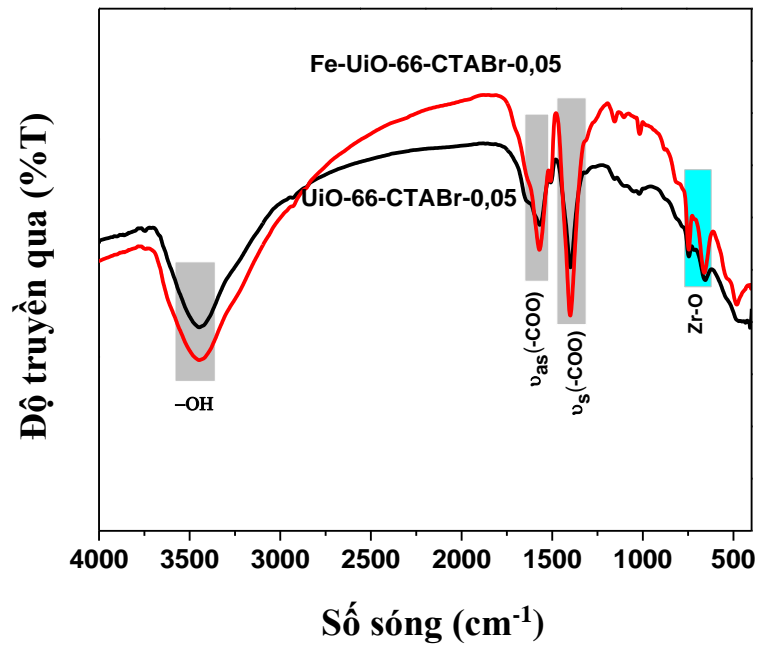
3.3.1. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Giản đồ XRD dạng bột của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được thể hiện trong Hình 3.14. 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]. Giản đồ XRD của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05, sau khi đưa Fe³⁺ vào cấu trúc UiO-66, không thấy sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của pha α -Fe₂O₃ trong mẫu XRD, do Fe³⁺ 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 Fe³⁺ (0,64 Å) nhỏ hơn bán kính Zr⁴⁺ (0,82 Å) dẫn đến sự thay đổi độ dài liên kết Fe-O (2,15 Å) và Zr-O (2,35 Å) [112]. Giản đồ XRD cho thấy pic ở mặt phẳng phản xạ (111) tương đối rộng hoặc chùng chập do kích thước tinh thể nhỏ và cấu trúc vật liệu nhiều khuyết tật [113].



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

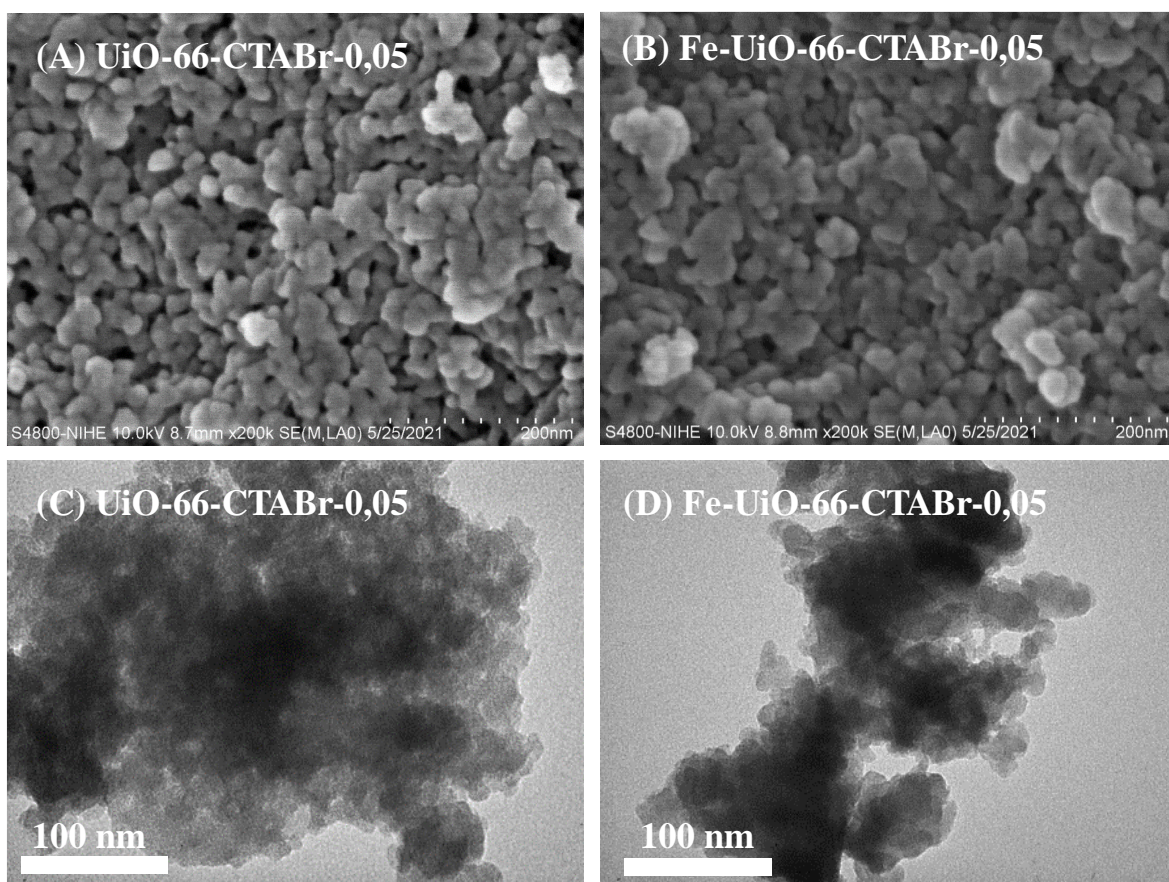
3.3.2. Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05



Hình 3.15. Phổ FTIR của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Phổ FTIR của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được trình bày ở Hình 3.15. Phổ FTIR Hình 3.15, không quan sát thấy các dao động ở số sóng 1640 và 1670 cm^{-1} chứng tỏ DMF đã bị loại bỏ hoàn toàn trong quá trình rửa mẫu. Các đỉnh ở 746 và 661 cm^{-1} gán cho dao động kéo giãn của nhóm Zr–O [93], [98]. Các dao động ở 1583, 1388 cm^{-1} được gán cho dao động kéo dài không đối xứng và đối xứng rung động kéo dài của nhóm –COO, tương ứng [93]. 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]. Kết quả chỉ ra rằng sự kết hợp Fe^{3+} không ảnh hưởng đến cấu trúc khung của vật liệu UiO-66, kết quả này phù hợp với kết quả XRD.

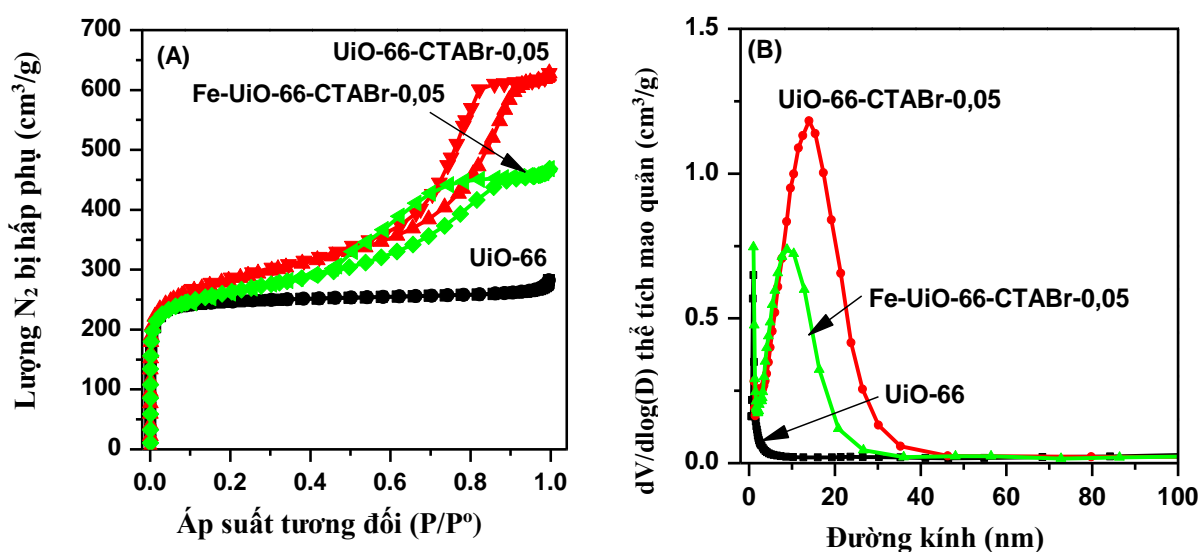
3.3.3. Ảnh SEM và TEM của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05



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

Hình TEM và SEM của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được trình bày trong Hình 3.16. 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 thấy 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. Do đó, nghiên cứu tiến hành các phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) và phổ XPS để xác định sự có mặt của các nguyên tố này trong mẫu.

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



Hình 3.17. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 và (B) đường phân bố mao quản mẫu UiO-66, UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 và đường phân bố kích thước lỗ của mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được trình bày ở Hình 3.17. Như được trình bày trong Hình 3.17A, đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của tất cả các mẫu thuộc loại IV, phân loại theo IUPAC [103]. Các

đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở tỉ lệ áp suất $P/P_0 \sim 0,5$ đến $0,85$ hiển thị một vòng trễ lớn thường được quan sát đối với vật liệu mao quản trung bình. Cần lưu ý là vật liệu UiO-66 với đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 thuộc loại I theo IUPAC, do chủ yếu tồn tại các mao quản đường kính vi mao quản [102]. Như vậy, đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 các mẫu UiO-66-CTABr-0,05, Fe-UiO-66-CTABr-0,05 có sự thay đổi rõ rệt so với mẫu UiO-66 do sự hình thành các khuyết tật [104]. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore}) và đường phân bố mao quản của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được thể hiện ở Bảng 3.6. Trong Bảng 3.6, 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 ($5,95 \text{ nm}$). 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 ($2,15 \text{ \AA}$) nhỏ hơn so với Zr-O ($2,35 \text{ \AA}$) dẫn đến cấu trúc khung bị co lại [112]. Như vậy, thể tích mao quản, đường kính mao quản cao có lợi cho quá trình hấp phụ As(V), do các vị trí hoạt động của kim loại Zr và Fe dễ dàng tiếp xúc với As(V).

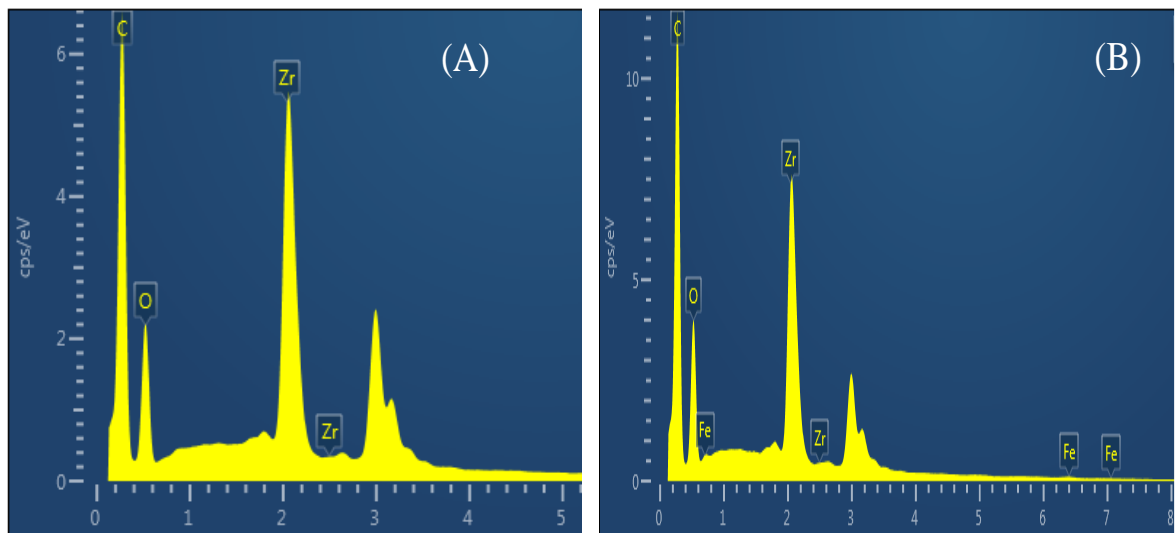
Bảng 3.6. Các thông số hóa lý mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Mẫu	Diện tích bề mặt S_{BET} (m^2/g)	Tổng thể tích mao quản (cm^3/g)	Độ rộng trung bình của mao quản (nm)
UiO-66-CTABr-0,05	1040	0,962	5,95
Fe-UiO-66-CTABr-0,05	980	0,717	5,35

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

Phương pháp tán sắc năng lượng tia X được sử dụng để xác định hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05. Kết quả phổ EDX của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được thể hiện trong Hình 3.18.

Giản đồ Hình 3.18 và Bảng 3.7 nhận thấy thành phần chính của mẫu UiO-66-CTABr-0,05 gồm C, O và Zr. Cụ thể, sự xuất hiện của C, O, Zr và Ag ở năng lượng 0,25 eV, 0,38 eV, 2,05 eV và 2,98 eV, tương ứng. Trong khi đó, mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 xuất hiện các pic ở năng lượng 0,25 eV (C), 0,38 eV (O), 2,05 eV (Zr), 6,4 eV (Fe) và 2,98 eV (Ag). Sự xuất hiện của Ag (2,98 eV) được giải thích bởi sự phát ra của thiết bị phân tích. Ngoài ra, không quan sát thấy đỉnh pic lạ nào của các nguyên tố khác, điều này cho thấy mẫu vật liệu được tổng hợp khá tinh khiết.



Hình 3.18. Phổ EDX của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 (A) và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (B)

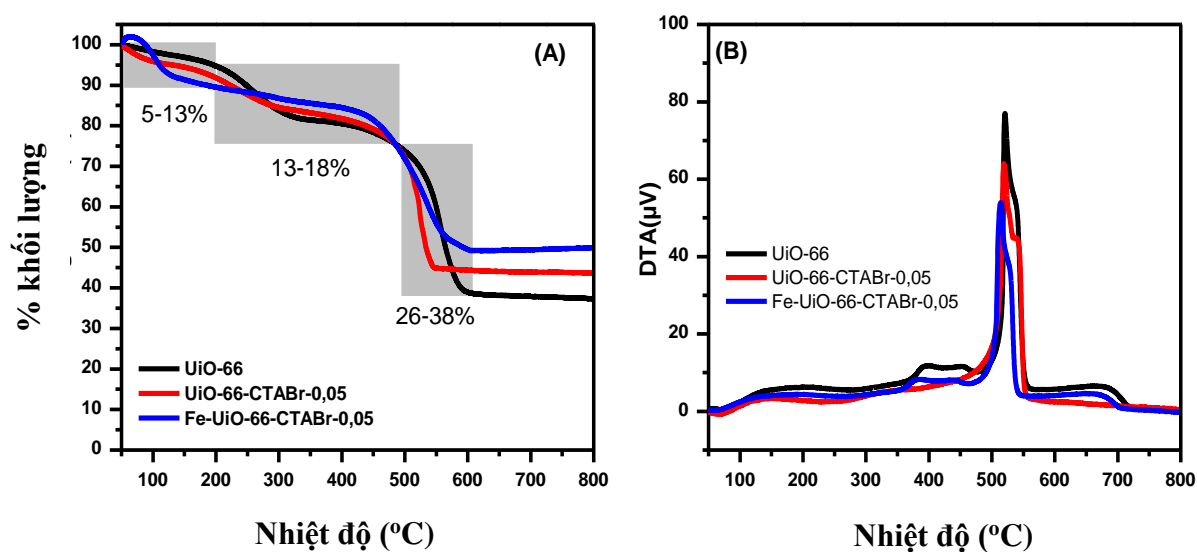
Bảng 3.7. Thành phần % khối lượng nguyên tố các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Mẫu	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%).

3.3.6. Giảm đồ TG - DTA của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Phân tích nhiệt trọng lượng (TG) và DTA từ nhiệt độ phòng đến 800 °C trong không khí của vật liệu UiO-66, UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được thể hiện ở Hình 3.19.



Hình 3.19. (A) Đường cong TG và (B) DTA của các mẫu UiO-66, UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Trong Hình 3.19A và Bảng 3.8, các mẫu UiO-66, UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 có 4 giai đoạn mất mát khối lượng. Cụ thể, ở giai đoạn đầu sự sụt giảm trọng lượng khoảng 5-10% ở nhiệt độ dưới 200 °C có thể là do sự loại bỏ nước bị hấp phụ vật lý trong các mao quản của các mẫu UiO-66. Sự mất 15% trọng lượng tiếp theo khoảng 200–490 °C bắt nguồn từ quá trình loại bỏ nước bị hấp phụ hóa học và quá trình khử hydroxyl của các cụm oxo zirconium trong mẫu vật liệu [106].

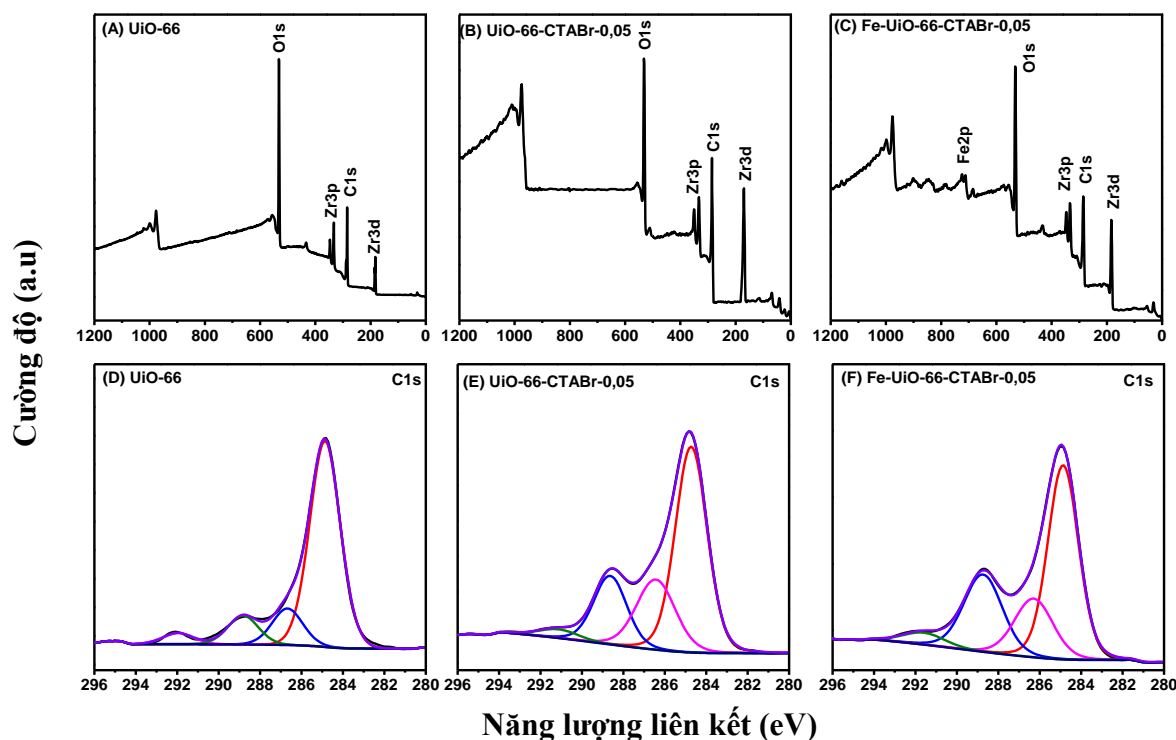
Bảng 3.8. Sự giảm khối lượng (%) các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 ở các giai đoạn nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt độ	UiO-66	UiO-66-CTABr-0,05	Fe- UiO-66-CTABr-0,05
T < 200 °C	5,2	12,8	10,0
200 < T < 490 °C	19,8	16,3	14,8
490 < T < 600 °C	37,7	27,28	26,81
T= 800 °C	0	0	0

Giai đoạn giảm trọng lượng thứ ba bắt đầu ở 490 °C là do 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 ZrO₂ và Fe₂O₃ [21]. Phần chất rắn của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 cao hơn so với mẫu UiO-66 và UiO-66-CTABr-0,05, do một phần Fe³⁺ được gắn vào các cụm Zr-oxo trong cấu trúc UiO-66 dẫn đến quá trình đốt cháy tạo ra phần chất rắn Fe₂O₃ [21]. Hình 3.19B, kết quả phân tích DTA nhận thấy xuất hiện một pic ở 510-530 °C trong tất cả các mẫu UiO-66, UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 do UiO-66 phân hủy và cấu trúc bị sụp đổ. Các kết quả TGA và DTA có thể thấy rằng các mẫu vật liệu vẫn ổn định nhiệt đến 490 °C nhưng bắt đầu mất phối tử BDC ở nhiệt độ cao hơn và bị phân hủy.

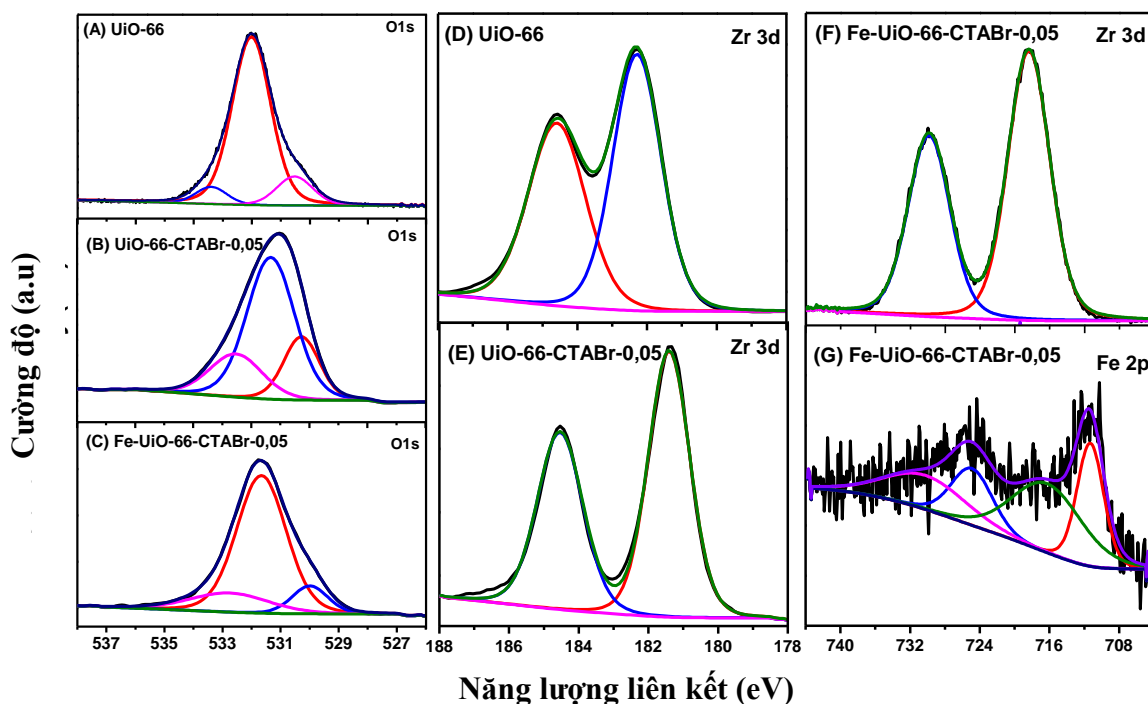
3.3.7. Phổ XPS của các mẫu UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Thông tin về hóa trị bề mặt của mẫu UiO-66, UiO-66-CTABr-0,05 và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được phân tích bởi phổ XPS trong Hình 3.20 và Hình 3.21.



Hình 3.20. Phổ XPS của UiO-66 (A), UiO-66-CTABr-0,05 (B) và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (C); Phổ C 1s XPS độ phân giải cao của UiO-66 (D), UiO-66-CTABr-0,05 (E) và Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (F).

Hình 3.20A-B phổ quét toàn bộ XPS của UiO-66 và UiO-66-CTABr-0,05 xuất hiện các pic của C 1s (285,6 eV), O 1s (532,6 eV), và Zr (184,6 eV). Tương tự, phổ XPS quét toàn bộ của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.20C) xuất hiện các pic của C 1s (285,5 eV), O 1s (531,8 eV) và Zr (183,7 eV) [107]. Trong Hình 3.20D, phổ C 1s của vật liệu UiO-66 xuất hiện bốn đỉnh cực đại ở các năng lượng liên kết 282,52 eV; 284,07 eV; 286,53 eV và 290,02 eV có thể được gán cho các liên kết C=C/C-C, C-O, C=O và O-C=O, tương ứng [2], [107]. Quang phổ XPS độ phân giải cao C 1s của mẫu UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.20E) quan sát thấy bốn cực đại ở các năng lượng liên kết C=C/C-C (281,74 eV), C-O (283,78 eV), C=O (286,73 eV), O-C=O (288,70 eV) [2], [108].



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)

Phổ O 1s của mẫu UiO-66 (Hình 3.21A) 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 O 1s của mẫu UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.21B) cho thấy ba cực đại ở 530,27 eV; 531,33 eV và 533,56 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]. Tương tự 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 eV, 531,66 eV 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 phân giải cao của Zr 3d của mẫu UiO-66 (Hình 3.21D) 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]. Phổ phân giải cao của Zr 3d của vật liệu UiO-66-CTABr-0,05

(Hình 3.21E) cho thấy các tín hiệu ở 181,40 và 184,54 eV liên quan đến Zr $3d_{5/2}$ và $3d_{3/2}$, tương ứng [107]. Như vậy, giản đồ XPS độ phân giải cao của O 1s và Zr 3d trong mẫu 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]. 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 Fe^{3+} 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 Fe^{3+} , 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 Fe^{3+} đã được gắn lên các cụm Zr-oxo thông qua liên kết Fe-O-Zr trong Fe-UiO-66-CTABr-0,05 [112].

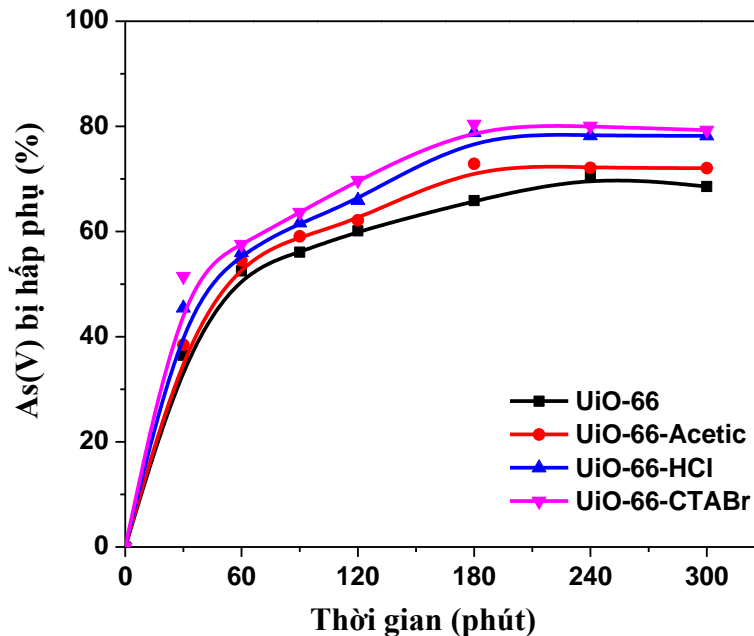
3.4. Đánh giá khả năng hấp phụ As(V) sử dụng vật liệu tổng hợp được

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

Các mẫu vật liệu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr được sử dụng để hấp phụ As(V) ở điều kiện thí nghiệm: 100 mL As(V) nồng độ $C_0 = 10$ mg/L, pH = 3, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 15$ mg, thời gian hấp phụ 300 phút.

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].

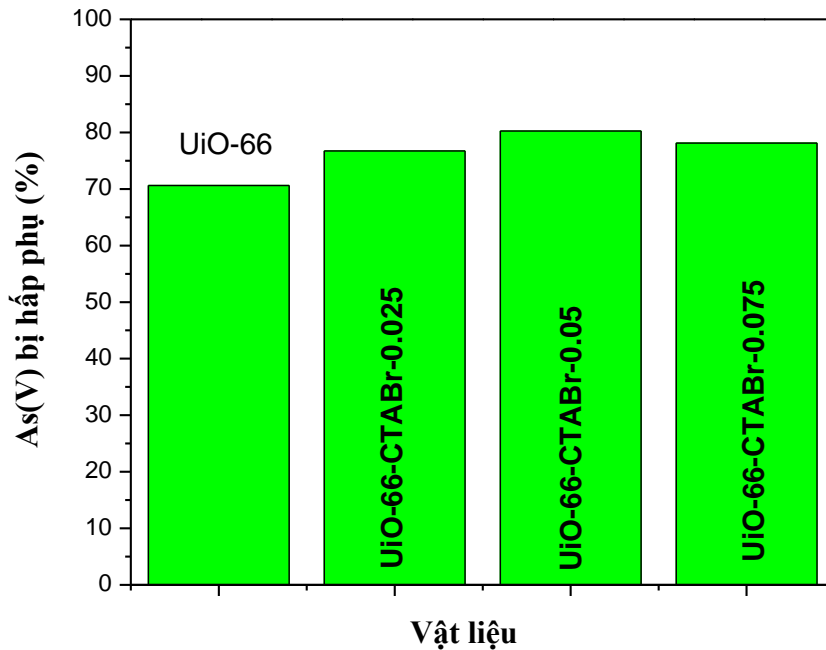


Hình 3.22. Khả năng loại bỏ As(V) của mẫu UiO-66, UiO-66-Acetic, UiO-66-HCl và UiO-66-CTABr

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.

3.4.2. Đánh giá khả năng hấp phụ As(V) của các mẫu UiO-66-CTABr với tỷ lệ CTABr khác nhau

Các mẫu UiO-66-CTABr-0,025, UiO-66-CTABr-0,05 và UiO-66-CTABr-0,075 được sử dụng để hấp phụ As(V) ở điều kiện thí nghiệm: 100 mL As(V) nồng độ $C_o = 10$ mg/L, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 15$ mg, thời gian hấp phụ 180 phút.

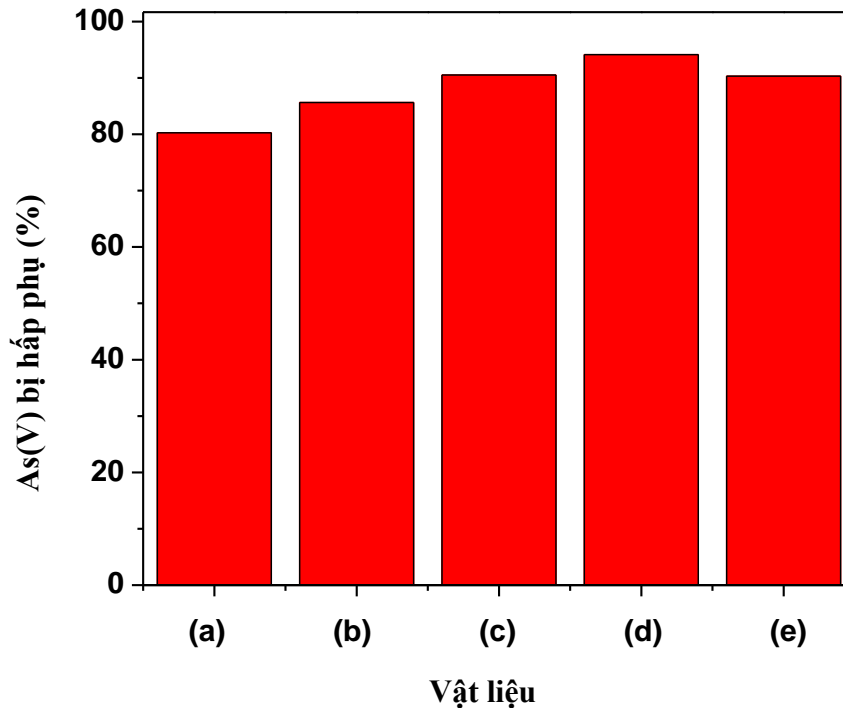


Hình 3.23. Ảnh hưởng của tỷ lệ CTABr/ Zr^{4+} đến hiệu suất loại bỏ As(V) trong môi trường nước

Hình 3.23 cho thấy các mẫu UiO-66, UiO-66-CTABr-0,025, UiO-66-CTABr-0,05 và UiO-66-CTABr-0,075 có khả năng hấp phụ As(V) cao, đạt lần lượt 70,63, 76,73, 80,26 và 78,13% sau 180 phút hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ As(V) cao của các mẫu UiO-66-CTABr do sự hình thành các liên kết As-O-Zr giữa UiO-66 và As(V) [18]. Mẫu UiO-66-CTABr-0,05 có khả năng loại bỏ As(V) cao nhất (80,26%), điều này do vật liệu UiO-66-CTABr-0,05 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. Mẫu UiO-66-CTABr-0,075 có đường kính mao quản lớn nhất (6,06 nm), tuy nhiên do sự gia tăng của nồng độ CTABr đã

ảnh hưởng đến quá trình tự lắp ráp của các hạt kim loại và phối tử hữu cơ, dẫn đến giảm diện tích bề mặt riêng dẫn đến tỷ lệ loại bỏ As(V) giảm đáng kể (Bảng 3.5) [20].

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



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.

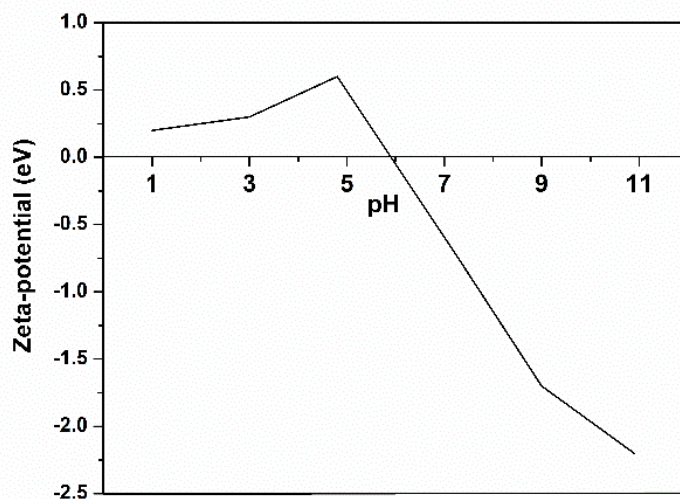
Các mẫu vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được sử dụng để hấp phụ As(V) ở điều kiện thí nghiệm: 100 mL As(V) nồng độ $C_0 = 10$ mg/L, khối lượng vật liệu hấp phụ $m = 15$ mg, thời gian hấp phụ 180 phút.

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

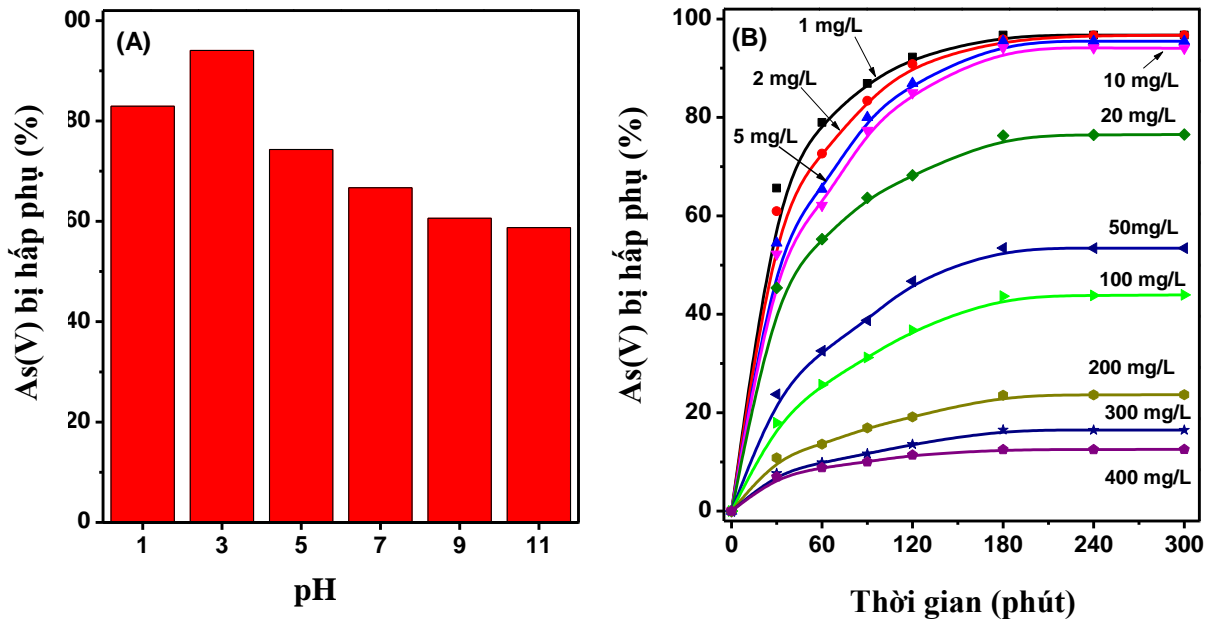
ra hiệu ứng hiệp đồng, làm tăng hiệu quả hấp phụ As(V) của vật liệu. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng Fe³⁺ từ 3 lên 4% khối lượng, hiệu quả loại bỏ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr giảm đáng kể. Cụ thể, tỷ lệ loại bỏ As(V) giảm từ 94,14% xuống còn 90,32%, điều này có thể do hàm lượng Fe³⁺ trong mẫu UiO-66 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.

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

Ảnh hưởng của pH và nồng độ As(V) ban đầu đến tỷ lệ loại bỏ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được khảo sát. Giá trị pH ảnh hưởng đến điện tích bề mặt của vật liệu như trong Hình 3.25. Trong Hình 3.25, điểm đẳng điện (isoelectric point IEP) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 là 5,9, do đó ở các giá trị pH < 5,9, mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 tích điện dương, ngược lại ở pH > 5,9 mẫu tích điện âm. Trong Hình 1.1, các giá trị pH < 2, 2 < pH < 7, 7 < pH < 11 As(V) tồn tại dưới dạng H₃AsO₄ (không mang điện tích), H₂AsO₄⁻ (tích điện âm) và HAsO₄²⁻ (tích điện tích âm), tương ứng [25].



Hình 3.25. Đồ thị xác định pH_{i,e,p} của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05



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 $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, 15 mg vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05, thời gian hấp phụ 180 phút.

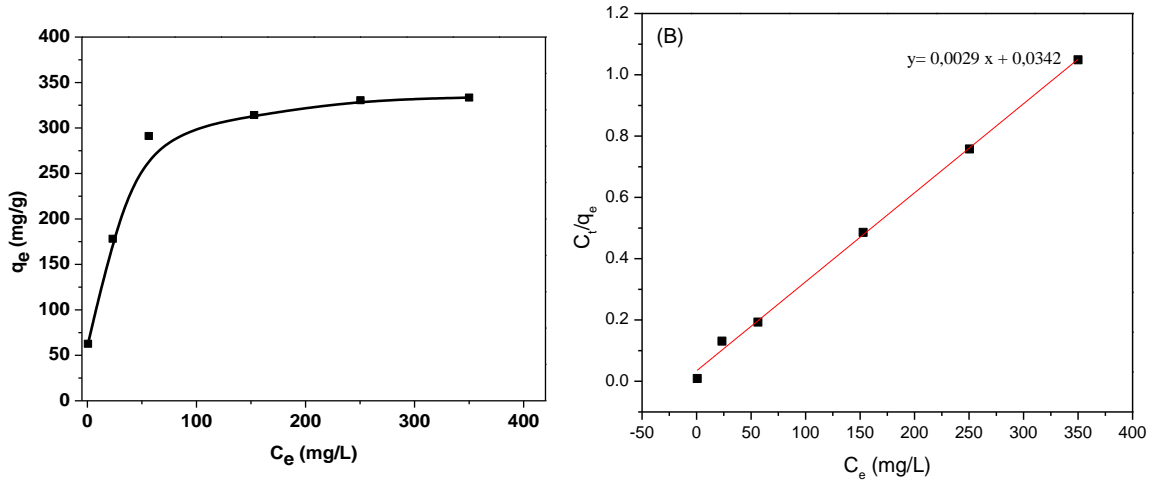
Trong hình 3.26A, các giá trị pH ảnh hưởng trực tiếp đến tỷ lệ loại bỏ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05. Tỷ lệ loại bỏ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 tăng từ 54,5% lên 94,06% khi các giá trị pH giảm từ 11 xuống 3 (Hình 3.26A). Cụ thể, ở pH trong khoảng 1–5,9 gây ra sự tương tác tĩnh điện giữa As(V) 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 hấp phụ 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]. 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.

Ảnh hưởng của nồng độ As(V) ban đầu đến tỷ lệ loại bỏ As(V) của chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05 đã được nghiên cứu (Hình 3.26B). Khi tăng nồng độ ban đầu của As(V), tỷ lệ loại bỏ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 giảm. Theo quy chuẩn Việt Nam (QCVN), hàm lượng As cho phép trong nước uống và nước ngầm tương ứng là 10 $\mu\text{g/L}$ (QCVN 6-1:2010/BYT) và 50 $\mu\text{g/L}$ (QCVN 09:2008/BTNMT). Hiện nay, hàm lượng As trong nước ngầm khoảng 1 – 2 $\mu\text{g/L}$; hàm lượng As cao lên tới 3 000 $\mu\text{g/L}$ (3 mg/L) được tìm thấy ở các vùng có cặn khoáng sulfur và vùng đá núi lửa. Trong nghiên cứu này, sử dụng vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 để loại As(V) nồng độ ban đầu 1 mg/L có thể hấp phụ 97% As(V), nồng độ As sau phản ứng là 30 $\mu\text{g/L}$, đạt tiêu chuẩn Việt Nam (nhỏ hơn 50 $\mu\text{g/L}$ QCVN 09:2008/BTNMT).

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

3.4.5.1. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Đường đẳng nhiệt hấp phụ arsen của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được thực hiện ở các nồng độ dung dịch As(V) từ 10 – 400 mg/L (Hình 3.27A). Trong Hình 3.27A, dung lượng hấp phụ As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 tăng lên khi nồng độ As(V) tăng đến khi chất hấp phụ đạt trạng thái cân bằng ở 333 mg/g. Đường thẳng xác định hệ số phương trình Langmuir của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được xác định bằng đường thẳng ở Hình 3.27B. Phương trình đường thẳng xác định hệ số phương trình Langmuir của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 với giá trị hồi quy bình phương $R^2 = 0,998$ và phương trình $y = 0,0029x + 0,0342$. Dung lượng hấp phụ As(V) của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 khoảng 337 mg/g ở pH = 3, nhiệt độ 25 °C.



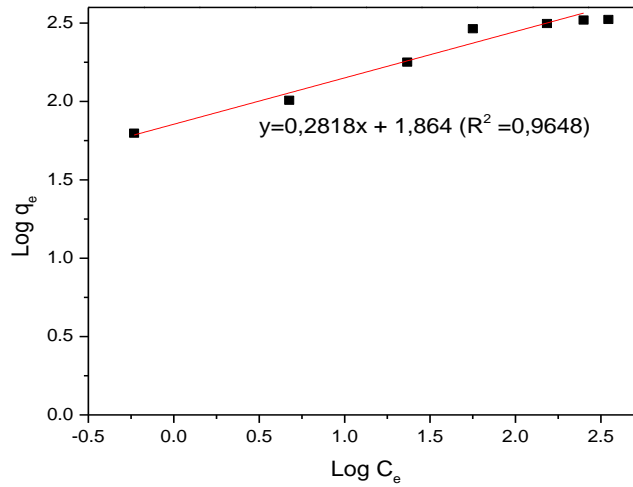
Hình 3.27. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir As(V) của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Các giá trị C_e , q_e , và C_e/q_e của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 khi thay đổi nồng độ của As(V) được trình bày ở Bảng 3.9.

Bảng 3.9. Các giá trị C_e , q_e , và C_e/q_e theo các nồng độ As(V) khác nhau của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

STT	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e
1	10	0,586	62,760	0,009
2	20	4,739	101,738	0,047
3	50	23,270	178,200	0,131
4	100	56,3160	291,227	0,193
5	200	152,865	314,233	0,486
6	300	250,420	330,533	0,758
7	400	349,978	333,48	1,049

3.4.5.2. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich



Hình 3.28. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của As(V) trên Fe-UiO-66-CTABr-0,05

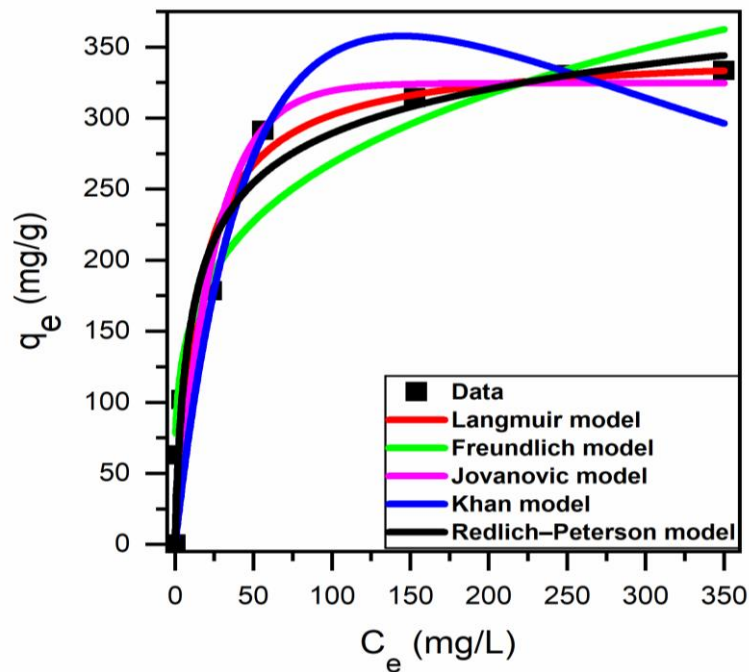
Bảng 3.10. Các giá trị, $\log q_e$ và $\log C_e$ theo các nồng độ As(V) khác nhau của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

STT	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\text{Log}C_e$	$\text{Log}q_e$
1	10	0,586	62,76	-0,2321	1,7977
2	20	4,739	101,738	0,6757	2,0075
3	50	23,27	178,2	1,3668	2,2509
4	100	56,316	291,227	1,7506	2,4642
5	200	152,865	314,233	2,1843	2,4973
6	300	250,420	330,533	2,3987	2,5192
7	400	349,978	333,48	2,544	2,523

Cân bằng hấp phụ của As(V) trên vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 được mô phỏng theo mô hình Freundlich ở dạng tuyến tính. Hình 3.28 biểu diễn phương trình Freundlich với K_F và n là các hằng số Freundlich. Phương trình Freundlich của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 hấp phụ As(V) có phương trình $y = 0,2818x + 1,864$ ($R^2 = 0,9648$).

3.4.5.3. Một số phương trình hấp phụ đẳng nhiệt khác

Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ như mô hình Freundlich, Langmuir, Jovanovic, Khan và Redlich – Peterson được áp dụng để mô tả dữ liệu thực nghiệm của cân bằng hấp phụ (Hình 3.29). Trong Hình 3.29, khả năng hấp phụ As(V) trên mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 tăng lên khi nồng độ As(V) tăng đến mức cân bằng ở 333 mg/g. Giá trị hồi quy bình phương của năm mô hình hấp phụ As(V) được trình bày trong Bảng 3.11.



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)

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.

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

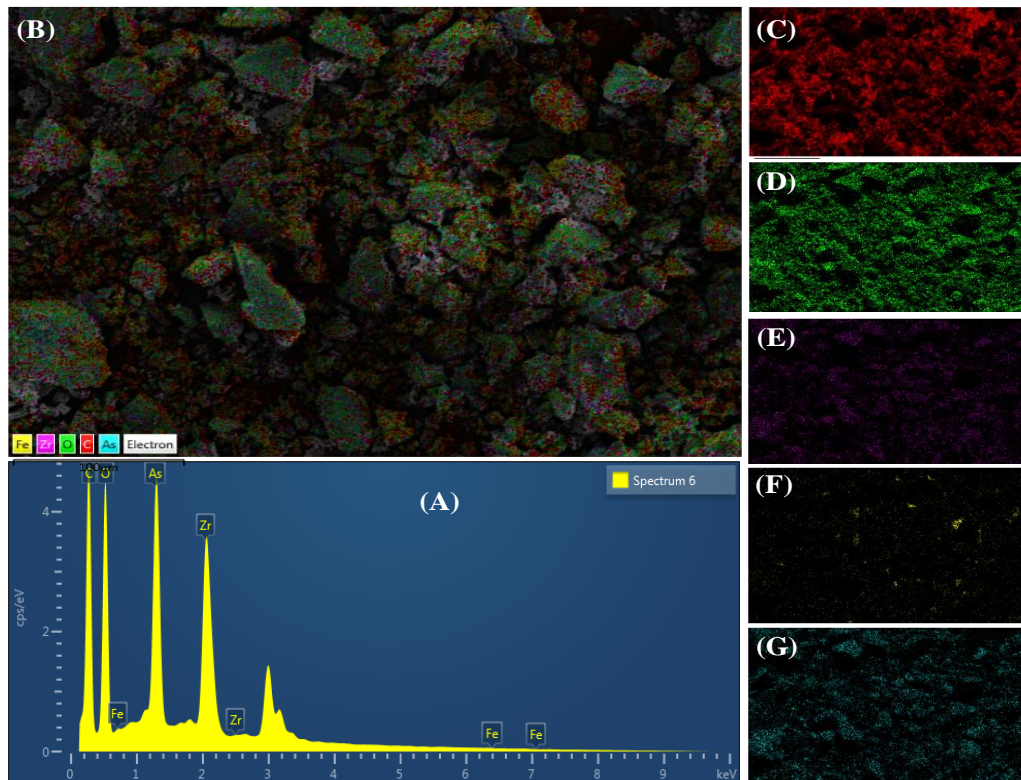
Phương trình	Q_{\max} (mg/g)	Các thông số của các mô hình hấp phụ	R^2
Phương trình Langmuir	337	$R_L = 0,067$ L/g	0,998
Phương trình Freundlich	-	$K_F = 0,240$ (mg/g)/(mg/L) ⁿ	0,9648
Phương trình Jovanovic	324	0,041	0,948
Phương trình Khan	430	0,007 L/mg	0,889
Phương trình Redlich–Peterson	-	0,41 L/g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

Bảng 3.12. Dung lượng hấp phụ As(V) của một số vật liệu MOFs đã công bố trước đây

Mẫu	Điều kiện	Q_{\max} (mg/g)	Tài liệu
Co-Fe-MOF-74	[As(V)] = 1-250 mg/L, t = 12 h, pH = 7, T = 25 °C,	292,29	[14]
ZIF-8	[As(V)] = 5-100 mg/L, t = 48 h, pH = 7, T = 25 °C.	60,03	[35]
MIL-100 (Fe)	[As(V)] = 0.1-80 mg/L, t = 48 h, pH = 7, T = 25 °C.	162	[36]
[Co ₃ (tib) ₂ (H ₂ O) ₁₂](SO ₄) ₃ (BUC-17)	[As(V)] = 5-100 mg/L, t = 48 h, pH = 10, T = 25 °C.	129,2	[37]
δ -MnO ₂ @Fe/Co-MOF-74	[As(V)] = 5-160 mg/L, t = 24 h, pH = 10, T = 25 °C.	300,5	[15]
Fe/Mg-MIL-88B	[As(V)] = 5-160 mg/L, t = 24 h, pH = 7, T = 25 °C.	303,6	[16]
UiO-66	[As(V)] = 5-280 mg/L, t = 5 h, pH = 2, T = 25 °C.	303	[9]
Fe-UiO-66-CTABr-0,05	[As (V)] = 10-400 mg/L, t = 5 h, pH = 3, T = 25 °C.	337	Nghiên cứu này

Bảng 3.12 trình bày khả năng hấp phụ As(V) của một số MOFs đã được công bố trước đây. Trong Bảng 3.12, 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 arsen.

Để xác định dung lượng hấp phụ As(V) phương pháp EDX-mapping đã được thực hiện trên mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (Hình 3.30). Trong Hình 3.30, cho thấy sự phân bố đồng đều của As trong hình ảnh EDX-mapping. Trong Bảng 3.13, cho thấy Zr và As chiếm 23,06 và 22,28 % khối lượng. Công thức hóa học của UiO-66 là $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2C_6H_4CO_2)_6$, do đó 1 g UiO-66 tương đương với 0,6 mmol ($1/1662 = 0,60$ mmol). Một UiO-66 (UiO-66: $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$) có thể liên kết với 7 phân tử As(V), được giải thích trong Hình 3.36 chứa sáu nguyên tử Zr có thể hấp phụ được 7 phân tử As(V) [9]. Như vậy, một gam UiO-66 có thể hấp phụ được 4,2 mmol As(V) ($0,60 \times 7 = 4,20$ mmol As(V)), tương đương với ($4,20 \times 75 = 315$ mg). Giá trị này phù hợp với kết quả phân tích đẳng nhiệt xác định khả năng hấp phụ asen là 337 mg/g.



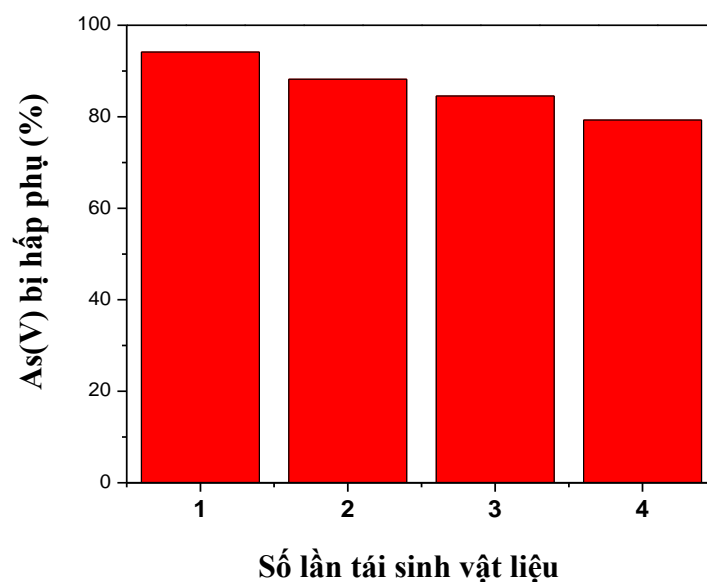
Hình 3.30. Phổ EDX (A), hình ảnh phân lớp nguyên tố EDX (B), hình ảnh ảnh xạ nguyên tố EDX của C (C), O (D), Zr (E), Fe (F) và As (G) của Fe-UiO-66-CTABr-0,05 sau khi hấp phụ As(V)

Bảng 3.13. Thành phần nguyên tố của Fe-UiO-66-CTABr-0,05 trước và sau khi hấp phụ As(V)

Nguyên tố trong mẫu	Fe-UiO-66-CTABr-0,05 (% khối lượng)	Fe-UiO-66-CTABr-0,05 sau hấp phụ As(V) (% khối lượng)
C	44,33	27,08
O	18,72	26,45
Zr	34,00	23,06
Fe	2,95	1,13
As	-	22,28
Tổng	100	100

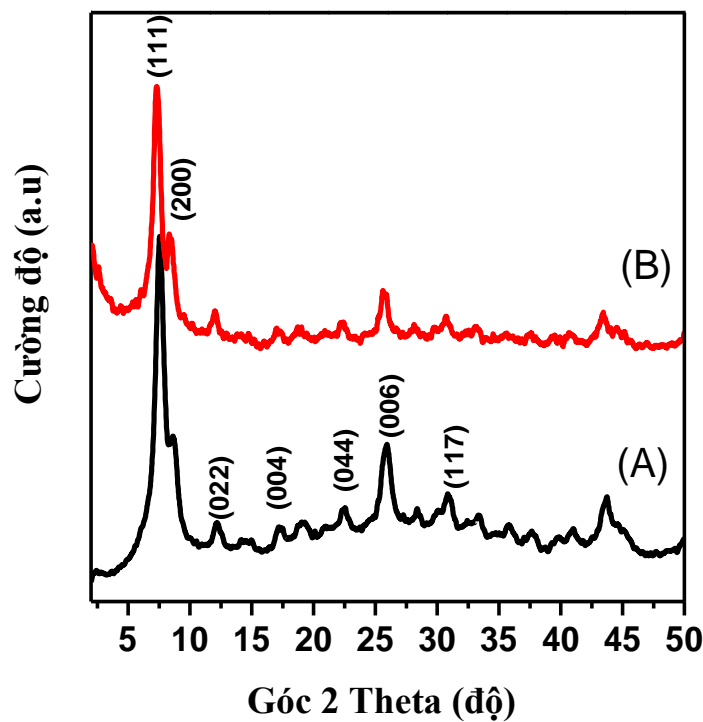
3.4.6. Đánh giá khả năng tái sử dụng của chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05

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.

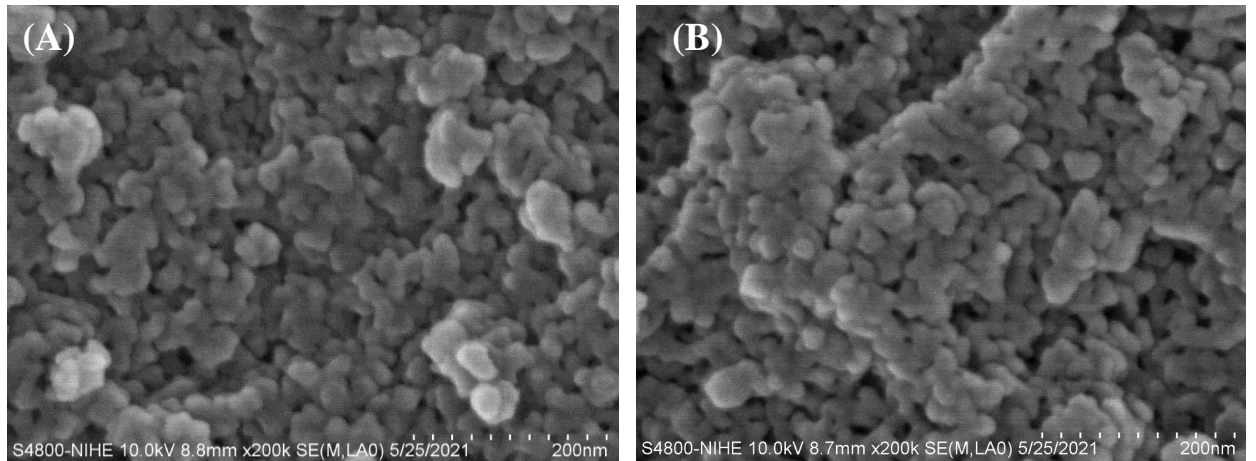


Hình 3.31. Tỷ lệ loại bỏ As(V) của chất hấp phụ Fe-UiO-66-CTABr-0,05 sau 4 lần tái sinh vật liệu

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 3.32, không thấy sự thay đổi nào trong các mẫu XRD trước và sau khi hấp phụ As, kết quả này cho thấy tính ổn định tốt của khung UiO-66 trong quá trình thử nghiệm hấp phụ As. 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.



Hình 3.32. Phổ XRD của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 trước (A) và sau (B) khi hấp phụ As(V)



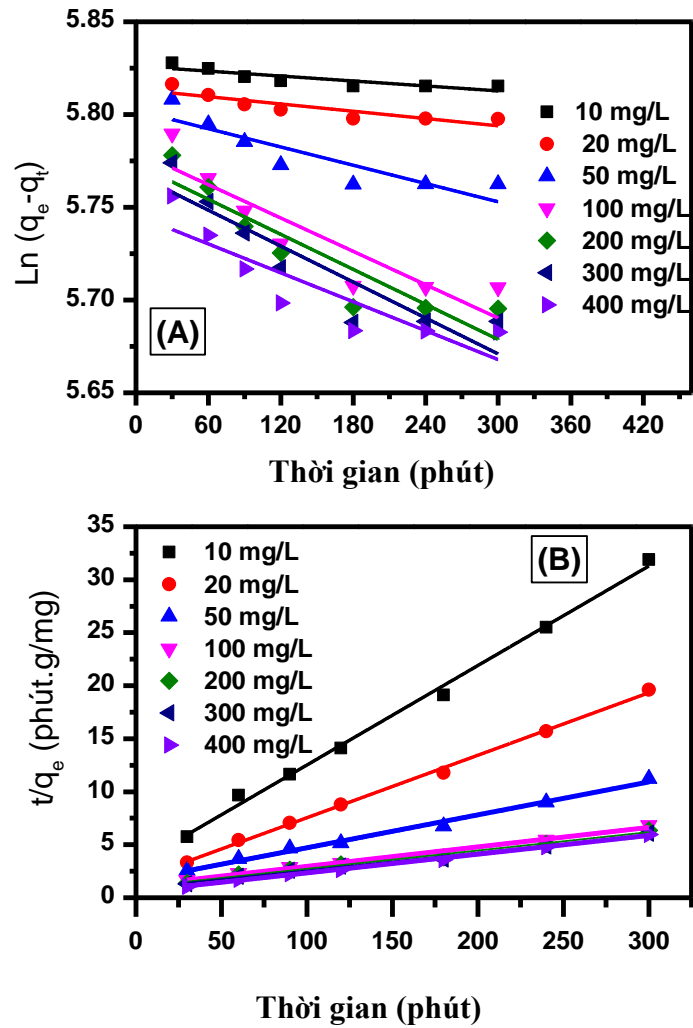
Hình 3.33. Ảnh SEM của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 trước (A) và sau 4 chu kỳ hấp phụ (B)

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

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

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 (Hình 3.34). Trong Hình 3.34 phản ứng giữa Fe-UiO-66-CTABr-0,05 và chất hấp phụ As(V) tăng lên đáng kể trong khoảng thời gian tiếp xúc đầu tiên là 180 phút, và sau đó nó diễn ra với tốc độ tương đối chậm hơn trước khi đạt được trạng thái cân bằng ở khoảng 300 phút.

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 cho thấy hấp phụ hóa học rất mạnh và As bị hấp phụ nhiều trên bề mặt của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05.



Hình 3.34. (A) Động học giả bậc một, (B) giả bậc hai trên mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

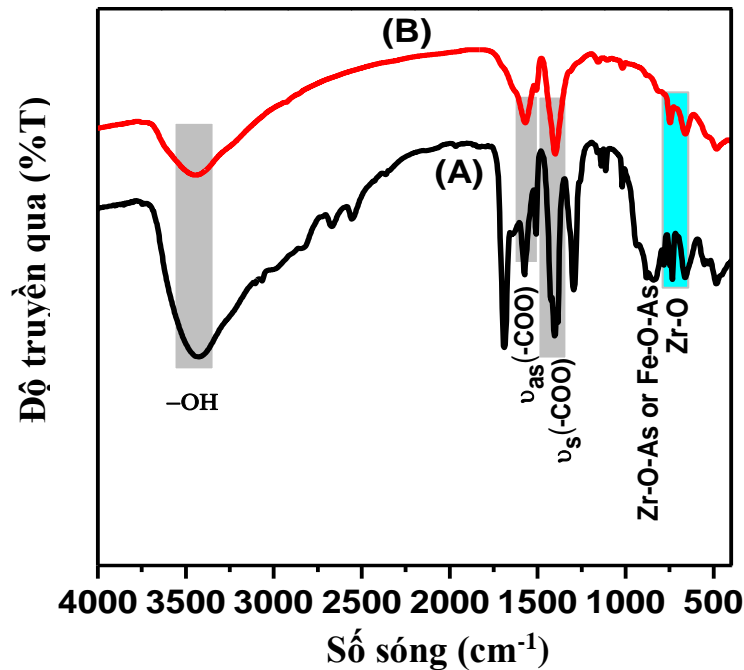
$C_0 = 10\text{-}400\text{ mg/L}$, $V = 100\text{ mL}$, $m_{\text{chất hấp phụ}} = 15\text{ mg}$ và $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

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

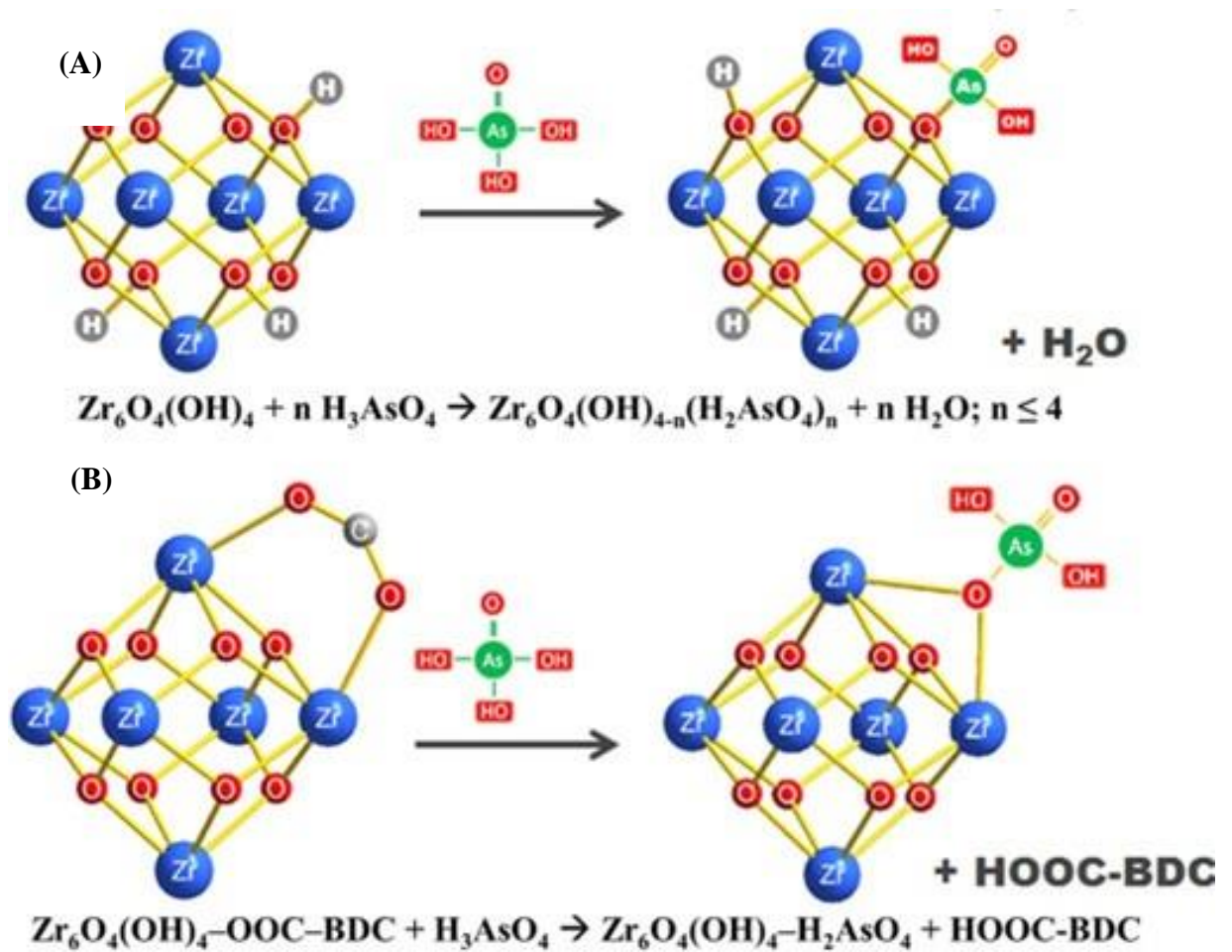
3.5.2. Đề xuất cơ chế hấp phụ As(V) của vật liệu Fe-UiO-66-CTABr-0,05



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

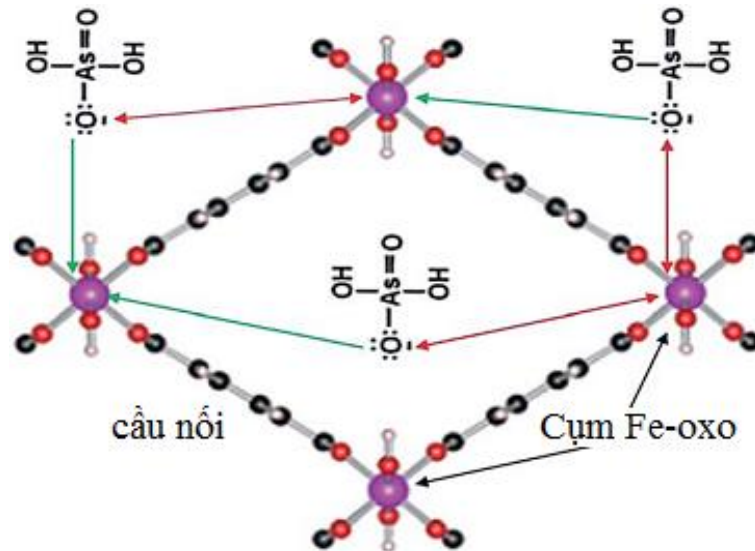
Trong Hình 3.35, phổ FTIR của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05 trước và sau hấp phụ As(V) có sự thay đổi đáng kể. Cụ thể, dao động ở số sóng 820 cm^{-1} và 865 cm^{-1} được gán cho các dao động của nhóm Fe-O-As, Zr-O-As [117], [118] và As-O, tương ứng [9], [119]. Ngoài ra, xuất hiện dao động có cường độ lớn 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 asen với khung mạng Fe-UiO-66-CTABr-0,05 thông qua sự hình thành liên kết phối trí Zr-O-As.



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].



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]

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].

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.

ĐIỂM 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 Tuyên, 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.J. Whelan, C. Linstead, F. Worrall, S.J. Ormerod, I. Durance, A.C. Johnson, D. Johnson, M. Owen, E. Wiik, N.J.K. Howden, T.P. Burt, A. Boxall, C.D. Brown, D.M. Oliver, D. Tickner, Is water quality in British rivers “better than at any time since the end of the Industrial Revolution”?, *Science of the Total Environment*. 843 (2022) 157014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157014>.
- [2] M.B. Nguyen, G.H. Le, T. Duy, Q.K. Nguyen, T. Trang, T. Pham, T. Lee, T.A. Vu, Bimetallic Ag-Zn-BTC / GO composite as highly efficient photocatalyst in the photocatalytic degradation of reactive yellow 145 dye in water, *Journal of Hazardous Materials*. 420 (2021) 126560. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126560>.
- [3] M.B. Nguyen, G.H. Le, T.T.T. Pham, G.T.T. Pham, T.T.T. Quan, T.D. Nguyen, T.A. Vu, Novel Nano-Fe₂O₃-Co₃O₄ Modified Dolomite and Its Use as Highly Efficient Catalyst in the Ozonation of Ammonium Solution, *Journal of Nanomaterials*. 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/4593054>.
- [4] K. Jomova, Z. Jenisova, M. Feszterova, S. Baros, J. Liska, D. Hudecova, C.J. Rhodes, M. Valko, Arsenic: Toxicity, oxidative stress and human disease, *Journal of Applied Toxicology*. 31 (2011) 95–107. <https://doi.org/10.1002/jat.1649>.
- [5] C.H. Liu, Y.H. Chuang, T.Y. Chen, Y. Tian, H. Li, M.K. Wang, W. Zhang, Mechanism of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies, *Environmental Science and Technology*. 49 (2015) 7726–7734. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00381>.
- [6] Y. Zheng, Global solutions to a silent poison, *Science*. 368 (2020) 818–819. <https://doi.org/10.1126/science.abb9746>.
- [7] N.R. Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. Van Der Voort, G. Du Laing, Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives, *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 13 (2015) 1–24. <https://doi.org/10.3390/ijerph13010062>.
- [8] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using

- adsorbents-A critical review, *Journal of Hazardous Materials*. 142 (2007) 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>.
- [9] C. Wang, X. Liu, J.P. Chen, K. Li, Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66, *Scientific Reports*. 5 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep16613>.
- [10] H. Zhu, D. Liu, The synthetic strategies of metal-organic framework membranes, films and 2D MOFs and their applications in devices, *Journal of Materials Chemistry A*. 7 (2019) 21004–21035. <https://doi.org/10.1039/c9ta05383b>.
- [11] M.B. Nguyen, V.T. Hong Nhung, V.T. Thu, D.T. Ngoc Nga, T.N. Pham Truong, H.T. Giang, P.T. Hai Yen, P.H. Phong, T.A. Vu, V.T. Thu Ha, An electrochemical sensor based on copper-based metal-organic framework-reduced graphene oxide composites for determination of 2,4-dichlorophenol in water, *RSC Advances*. 10 (2020) 42212–42220. <https://doi.org/10.1039/d0ra06700h>.
- [12] N.T. Dung, N. Van Hiep, M.B. Nguyen, V.D. Thao, N.N. Huy, Photocatalytic removal of Rhodamine B in water using g-C₃N₄/MIL-53(Fe) material under LED visible light with persulfate activation, *Korean Journal of Chemical Engineering*. 38 (2021) 2034–2046. <https://doi.org/10.1007/s11814-021-0846-9>.
- [13] M. Kim, J.F. Cahill, H. Fei, K.A. Prather, S.M. Cohen, Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal-Organic Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*. 134 (2012) 18082–18088. <https://doi.org/10.1021/ja3079219>.
- [14] J. Sun, X. Zhang, A. Zhang, C. Liao, Preparation of Fe–Co based MOF-74 and its effective adsorption of arsenic from aqueous solution, *Journal of Environmental Sciences (China)*. 80 (2019) 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.12.013>.
- [15] B. Yang, X. Zhou, Y. Chen, Y. Fang, H. Luo, Preparation of a spindle δ -MnO₂@Fe/Co-MOF-74 for effective adsorption of arsenic from water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 629

- (2021) 127378. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127378>.
- [16] Y. Gu, D. Xie, Y. Wang, W. Qin, H. Zhang, G. Wang, Y. Zhang, H. Zhao, Facile fabrication of composition-tunable Fe/Mg bimetal-organic frameworks for exceptional arsenate removal, *Chemical Engineering Journal*. 357 (2019) 579–588. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.174>.
- [17] Z.-J. Zhang, P.-W. Li, L.-P. Liu, L.-H. Ru, H.-X. Tang, W.-S. Feng, Amine-functionalized UiO-66 as a fluorescent sensor for highly selective detecting volatile organic compound biomarker of lung cancer, *Journal of Solid State Chemistry*. 305 (2021) 122623. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122623>.
- [18] N. Assaad, G. Sabeih, M. Hmadeh, Defect Control in Zr-Based Metal-Organic Framework Nanoparticles for Arsenic Removal from Water, *ACS Applied Nano Materials*. 3 (2020) 8997–9008. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c01696>.
- [19] M.J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P.A. Chater, A.K. Kleppe, M.G. Tucker, H. Wilhelm, N.P. Funnell, F.X. Coudert, A.L. Goodwin, Correlated defect nanoregions in a metal-organic framework, *Nature Communications*. 5 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms5176>.
- [20] X. Zhang, Y. Yang, L. Song, J. Chen, Y. Yang, Y. Wang, Enhanced adsorption performance of gaseous toluene on defective UiO-66 metal organic framework: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*. 365 (2019) 597–605. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.049>.
- [21] W. Xiang, J. Ren, S. Chen, C. Shen, Y. Chen, M. Zhang, C. jun Liu, The metal–organic framework UiO-66 with missing-linker defects: A highly active catalyst for carbon dioxide cycloaddition, *Applied Energy*. 277 (2020) 115560. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115560>.
- [22] T. Agusa, T. Kunito, J. Fujihara, R. Kubota, T.B. Minh, P.T. Kim Trang, H. Iwata, A. Subramanian, P.H. Viet, S. Tanabe, Contamination by arsenic and other trace elements in tube-well water and its risk assessment to humans in Hanoi, Vietnam, *Environmental Pollution*. 139 (2006) 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.033>.

- [23] V.A. Nguyen, S. Bang, P.H. Viet, K.W. Kim, Contamination of groundwater and risk assessment for arsenic exposure in Ha Nam province, Vietnam, *Environment International*. 35 (2009) 466–472. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.014>.
- [24] A. Van Geen, B.C. Bostick, P. Thi Kim Trang, V.M. Lan, N.N. Mai, P.D. Manh, P.H. Viet, K. Radloff, Z. Aziz, J.L. Mey, M.O. Stahl, C.F. Harvey, P. Oates, B. Weinman, C. Stengel, F. Frei, R. Kipfer, M. Berg, Retardation of arsenic transport through a Pleistocene aquifer, *Nature*. 501 (2013) 204–207. <https://doi.org/10.1038/nature12444>.
- [25] S. Wang, C.N. Mulligan, Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution, *Science of the Total Environment*. 366 (2006) 701–721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.005>.
- [26] T.A. Siddique, N.K. Dutta, N.R. Choudhury, Nanofiltration for arsenic removal: Challenges, recent developments, and perspectives, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–37. <https://doi.org/10.3390/nano10071323>.
- [27] W. Wong, H.Y. Wong, A.B.M. Badruzzaman, H.H. Goh, M. Zaman, Recent advances in exploitation of nanomaterial for arsenic removal from water: A review, *Nanotechnology*. 28 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/4/042001>.
- [28] I. Khairul, Q.Q. Wang, Y.H. Jiang, C. Wang, H. Naranmandura, Metabolism, toxicity and anticancer activities of arsenic compounds, *Oncotarget*. 8 (2017) 23905–23926. <https://doi.org/10.18632/oncotarget.14733>.
- [29] D. van Halem, S. Olivero, W.W.J.M. de Vet, J.Q.J.C. Verberk, G.L. Amy, J.C. van Dijk, Subsurface iron and arsenic removal for shallow tube well drinking water supply in rural Bangladesh, *Water Research*. 44 (2010) 5761–5769. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.049>.
- [30] J.S. Yamani, A.W. Lounsbury, J.B. Zimmerman, Adsorption of selenite and selenate by nanocrystalline aluminum oxide, neat and impregnated in chitosan beads, *Water Research*. 50 (2014) 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.054>.
- [31] G.P. Miller, D.I. Norman, P.L. Frisch, A comment on arsenic species

- separation using ion exchange, *Water Research*. 34 (2000) 1397–1400. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00257-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00257-2).
- [32] A. Maiti, S. Mishra, M. Chaudhary, *Nanoscale Materials for Arsenic Removal From Water*, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00032-X>.
- [33] A. Bhardwaj, R. Rajput, K. Misra, Chapter 9 - Status of Arsenic Remediation in India, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814790-0.00009-0>.
- [34] K. Franck, H. Yeo, N. Zhang, Effective As (V) removal from groundwater using aluminium modified kapok bres : column xed bed approach ., (n.d.).
- [35] M. Jian, B. Liu, G. Zhang, R. Liu, X. Zhang, Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 465 (2015) 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.023>.
- [36] E. Berardozi, J.S. Tuninetti, F.S.G. Einschlag, O. Azzaroni, M. Ceolín, M. Rafti, Comparison of Arsenate Adsorption from Neutral pH Aqueous Solutions Using Two Different Iron-Trimesate Porous Solids: Kinetics, Equilibrium Isotherms, and Synchrotron X-Ray Absorption Experiments, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 31 (2021) 1185–1194. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01774-5>.
- [37] D. Pang, P. Wang, H. Fu, C. Zhao, C.C. Wang, Highly efficient removal of As(V) using metal–organic framework BUC-17, *SN Applied Sciences*. 2 (2020). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-1981-3>.
- [38] Z.W. Chang, Y.J. Lee, D.J. Lee, Adsorption of hydrogen arsenate and dihydrogen arsenate ions from neutral water by UiO-66-NH₂, *Journal of Environmental Management*. 247 (2019) 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.068>.
- [39] L. Kong, Y. Wang, C.B. Andrews, C. Zheng, One-step construction of hierarchical porous channels on electrospun MOF/polymer/graphene oxide composite nanofibers for effective arsenate removal from water, *Chemical Engineering Journal*. 435 (2022) 134830.

- <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134830>.
- [40] P. Kalimuthu, Y. Kim, M.P. Subbaiah, D. Kim, B.H. Jeon, J. Jung, Comparative evaluation of Fe-, Zr-, and La-based metal-organic frameworks derived from recycled PET plastic bottles for arsenate removal, *Chemosphere*. 294 (2022) 133672. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133672>.
- [41] S. Ploychompoo, Q. Liang, X. Zhou, C. Wei, H. Luo, Fabrication of Zn-MOF-74/polyacrylamide coated with reduced graphene oxide (Zn-MOF-74/rGO/PAM) for As(III) removal, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 125 (2021) 114377. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114377>.
- [42] L. Kong, J. Zhang, Y. Wang, Q. Yan, J. Xu, X. Quan, C.B. Andrews, Z. Zhang, C. Zheng, Bowknot-like Zr/La bimetallic organic frameworks for enhanced arsenate and phosphate removal: Combined experimental and DFT studies, *Journal of Colloid and Interface Science*. 614 (2022) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.033>.
- [43] B. Abdollahi, D. Salari, M. Zarei, Synthesis and characterization of magnetic Fe₃O₄@SiO₂-MIL-53(Fe) metal-organic framework and its application for efficient removal of arsenate from surface and groundwater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 10 (2022) 107144. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107144>.
- [44] R. Paz, H. Viltres, N. Kumar Gupta, K. Rajput, D.R. Roy, A. Romero-Galarza, M.C. Biesinger, C. Leyva, Zirconium-organic framework as a novel adsorbent for arsenate remediation from aqueous solutions, *Journal of Molecular Liquids*. (2022) 118957. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118957>.
- [45] W. Mao, L. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, N. Wen, Y. Guan, Adsorption and photocatalysis removal of arsenite, arsenate, and hexavalent chromium in water by the carbonized composite of manganese-crosslinked sodium alginate, *Chemosphere*. 292 (2022) 133391. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133391>.

- [46] T.H. Nguyen, H.N. Tran, T.V. Nguyen, S. Vigneswaran, V.T. Trinh, T.D. Nguyen, T.H. Ha Nguyen, T.N. Mai, H.P. Chao, Single-step removal of arsenite ions from water through oxidation-coupled adsorption using Mn/Mg/Fe layered double hydroxide as catalyst and adsorbent, *Chemosphere*. 295 (2022) 133370. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133370>.
- [47] V. Guillermin, C. Serre, C.L. Zhong, G. Maurin, Combination of Experimental and Modeling Tools, 66 (2014).
- [48] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *Journal of the American Chemical Society*. 130 (2008) 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.
- [49] H. Wu, Y.S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption, *Journal of the American Chemical Society*. 135 (2013) 10525–10532. <https://doi.org/10.1021/ja404514r>.
- [50] D. Zou, D. Liu, Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66, *Materials Today Chemistry*. 12 (2019) 139–165. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.12.004>.
- [51] J. Marreiros, C. Caratelli, J. Hajek, A. Krajnc, G. Fleury, B. Bueken, D.E. De Vos, G. Mali, M.B.J. Roeflaers, V. Van Speybroeck, R. Ameloot, Active Role of Methanol in Post-Synthetic Linker Exchange in the Metal-Organic Framework UiO-66, *Chemistry of Materials*. 31 (2019) 1359–1369. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04734>.
- [52] C. Dey, T. Kundu, B.P. Biswal, A. Mallick, R. Banerjee, Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 70 (2014) 3–10. <https://doi.org/10.1107/S2052520613029557>.
- [53] G.L. Wen, B. Liu, D.F. Liu, F.W. Wang, L. Li, L. Zhu, D.M. Song, C.X. Huang, Y.Y. Wang, Four congenetic zinc(II) MOFs from delicate solvent-

- regulated strategy: Structural diversities and fluorescent properties, *Inorganica Chimica Acta*. 502 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119296>.
- [54] Y. Liang, W.G. Yuan, S.F. Zhang, Z. He, J. Xue, X. Zhang, L.H. Jing, D. Bin Qin, Hydrothermal synthesis and structural characterization of metal-organic frameworks based on new tetradentate ligands, *Dalton Transactions*. 45 (2016) 1382–1390. <https://doi.org/10.1039/c5dt03658e>.
- [55] H.T. Vu, M.B. Nguyen, T.M. Vu, G.H. Le, T.T.T. Pham, T.D. Nguyen, T.A. Vu, Synthesis and Application of Novel Nano Fe-BTC/GO Composites as Highly Efficient Photocatalysts in the Dye Degradation, *Topics in Catalysis*. 63 (2020) 1046–1055. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01289-w>.
- [56] Y. Thi Dang, H.T. Hoang, H.C. Dong, K.B.T. Bui, L.H.T. Nguyen, T.B. Phan, Y. Kawazoe, T.L.H. Doan, Microwave-assisted synthesis of nano Hf- and Zr-based metal-organic frameworks for enhancement of curcumin adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*. 298 (2020) 110064. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110064>.
- [57] Z.Q. Li, L.G. Qiu, T. Xu, Y. Wu, W. Wang, Z.Y. Wu, X. Jiang, Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method, *Materials Letters*. 63 (2009) 78–80. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.010>.
- [58] M. Karimi, H. Mohebbali, S. Sadeghi, V. Safarifard, A. Mahjoub, A. Heydari, Additive-free aerobic C-H oxidation through a defect-engineered Ce-MOF catalytic system, *Microporous and Mesoporous Materials*. 322 (2021) 111054. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111054>.
- [59] F. Zhang, T. Zhang, X. Zou, X. Liang, G. Zhu, F. Qu, Electrochemical synthesis of metal organic framework films with proton conductive property, *Solid State Ionics*. 301 (2017) 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.022>.
- [60] T. Zhang, J.Z. Wei, X.J. Sun, X.J. Zhao, H. liang Tang, H. Yan, F.M. Zhang, Rapid synthesis of UiO-66 by means of electrochemical cathode method with

- electrochemical detection of 2,4,6-TCP, *Inorganic Chemistry Communications*. 111 (2020) 107671. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107671>.
- [61] K. Užarević, T.C. Wang, S.Y. Moon, A.M. Fidelli, J.T. Hupp, O.K. Farha, T. Friščić, Mechanochemical and solvent-free assembly of zirconium-based metal-organic frameworks, *Chemical Communications*. 52 (2016) 2133–2136. <https://doi.org/10.1039/c5cc08972g>.
- [62] R. Seetharaj, P. V. Vandana, P. Arya, S. Mathew, Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture, *Arabian Journal of Chemistry*. 12 (2019) 295–315. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.01.003>.
- [63] G. Ye, H. Wang, X. Zeng, L. Wang, J. Wang, Defect-rich bimetallic UiO-66(Hf-Zr): Solvent-free rapid synthesis and robust ambient-temperature oxidative desulfurization performance, *Applied Catalysis B: Environmental*. 299 (2021) 120659. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120659>.
- [64] Y.S. Sung, L.Y. Lin, H.Y. Lin, Study of pH value effect on synthesizing UIO-66 and carbonized UIO-66 as active material for solid-state supercapacitors, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 116 (2020) 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.11.018>.
- [65] W.L. Hong, L.Y. Lin, Design of nickel cobalt oxide and nickel cobalt oxide@nickel molybdenum oxide battery-type materials for flexible solid-state battery supercapacitor hybrids, *Journal of Power Sources*. 435 (2019) 226797. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226797>.
- [66] F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van De Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock, D.E. De Vos, Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: The unique case of UiO-66(Zr), *Journal of the American Chemical Society*. 135 (2013) 11465–11468. <https://doi.org/10.1021/ja405078u>.
- [67] T.K. Vo, V.N. Le, K.S. Yoo, M. Song, D. Kim, J. Kim, Facile Synthesis of UiO-66(Zr) Using a Microwave-Assisted Continuous Tubular Reactor and Its

- Application for Toluene Adsorption, *Crystal Growth and Design*. 19 (2019) 4949–4956. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00170>.
- [68] R. Vakili, S. Xu, N. Al-Janabi, P. Gorgojo, S.M. Holmes, X. Fan, Microwave-assisted synthesis of zirconium-based metal organic frameworks (MOFs): Optimization and gas adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*. 260 (2018) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.028>.
- [69] H. Motegi, K. Yano, N. Setoyama, Y. Matsuoka, T. Ohmura, A. Usuki, A facile synthesis of UiO-66 systems and their hydrothermal stability, *Journal of Porous Materials*. 24 (2017) 1327–1333. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0374-5>.
- [70] J. Qiu, Y. Feng, X. Zhang, M. Jia, J. Yao, Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*. 499 (2017) 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.101>.
- [71] M.R. DeStefano, T. Islamoglu, S.J. Garibay, J.T. Hupp, O.K. Farha, Room-Temperature Synthesis of UiO-66 and Thermal Modulation of Densities of Defect Sites, *Chemistry of Materials*. 29 (2017) 1357–1361. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05115>.
- [72] R.R. Solís, M. Peñas-Garzón, C. Belver, J.J. Rodriguez, J. Bedia, Highly stable UiO-66-NH₂ by the microwave-assisted synthesis for solar photocatalytic water treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 10 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107122>.
- [73] R.M. Rego, M.D. Kurkuri, M. Kigga, A comprehensive review on water remediation using UiO-66 MOFs and their derivatives, *Chemosphere*. 302 (2022) 134845. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134845>.
- [74] Y. Cao, H. Zhang, F. Song, T. Huang, J. Ji, Q. Zhong, W. Chu, Q. Xu, UiO-66-NH₂/GO composite: Synthesis, characterization and CO₂ adsorption performance, *Materials*. 11 (2018) 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma11040589>.
- [75] C. Hon Lau, R. Babarao, M.R. Hill, A route to drastic increase of CO₂ uptake

- in Zr metal organic framework UiO-66, *Chemical Communications*. 49 (2013) 3634–3636. <https://doi.org/10.1039/c3cc40470f>.
- [76] Y. Huang, W. Qin, Z. Li, Y. Li, Enhanced stability and CO₂ affinity of a UiO-66 type metal-organic framework decorated with dimethyl groups, *Dalton Transactions*. 41 (2012) 9283–9285. <https://doi.org/10.1039/c2dt30950e>.
- [77] S.J.D. Smith, B.P. Ladewig, A.J. Hill, C.H. Lau, M.R. Hill, Post-synthetic Ti Exchanged UiO-66 Metal-Organic Frameworks that Deliver Exceptional Gas Permeability in Mixed Matrix Membranes, *Scientific Reports*. 5 (2015) 15–18. <https://doi.org/10.1038/srep07823>.
- [78] J. Ren, N.M. Musyoka, H.W. Langmi, B.C. North, M. Mathe, X. Kang, Fabrication of core-shell MIL-101(Cr)@UiO-66(Zr) nanocrystals for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*. 39 (2014) 14912–14917. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.056>.
- [79] Y.S. Seo, N.A. Khan, S.H. Jhung, Adsorptive removal of methylchlorophenoxypropionic acid from water with a metal-organic framework, *Chemical Engineering Journal*. 270 (2015) 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.007>.
- [80] Y. Tan, W. Zhang, Y. Gao, J. Wu, B. Tang, Facile synthesis and supercapacitive properties of Zr-metal organic frameworks (UiO-66), *RSC Advances*. 5 (2015) 17601–17605. <https://doi.org/10.1039/c4ra11896k>.
- [81] X.D. Du, X.H. Yi, P. Wang, W. Zheng, J. Deng, C.C. Wang, Robust photocatalytic reduction of Cr(VI) on UiO-66-NH₂(Zr/Hf) metal-organic framework membrane under sunlight irradiation, *Chemical Engineering Journal*. 356 (2019) 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.084>.
- [82] W. Zhao, T. Ding, Y. Wang, M. Wu, W. Jin, Y. Tian, X. Li, Decorating Ag/AgCl on UiO-66-NH₂: Synergy between Ag plasmons and heterostructure for the realization of efficient visible light photocatalysis, *Chinese Journal of Catalysis*. 40 (2019) 1187–1197. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63377-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63377-2).
- [83] Z. Zhai, X. Zhang, J. Wang, H. Li, Y. Sun, X. Hao, Y. Qin, B. Niu, C. Li,

- Washable and flexible gas sensor based on UiO-66-NH₂ nanofibers membrane for highly detecting SO₂, *Chemical Engineering Journal*. 428 (2022) 131720. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131720>.
- [84] I. Strauss, K. Chakarova, A. Mundstock, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, N. Guschanski, J. Caro, UiO-66 and UiO-66-NH₂ based sensors: Dielectric and FTIR investigations on the effect of CO₂ adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*. 302 (2020) 110227. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110227>.
- [85] I.D. Rahmawati, R. Ediati, D. Prasetyoko, Synthesis of UiO-66 Using Solvothermal Method at High Temperature, *IPTEK Journal of Proceedings Series*. 0 (2014) 42–46. <https://doi.org/10.12962/j23546026.y2014i1.417>.
- [86] N.D. Hai, M.B. Nguyen, V.M. Tan, N.T. Huu, L.B. Phuong, P.T.M. Huong, T.D. Nguyen, Formation of structural defects within Fe-UiO-66 for effective adsorption of arsenic from water, *International Journal of Environmental Science and Technology*. (2022). <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04712-9>.
- [87] E.S. Ameh, A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 105 (2019) 3289–3302. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04508-1>.
- [88] A. Rohman, M.A.B. Ghazali, A. Windarsih, Irnawati, S. Riyanto, F.M. Yusof, S. Mustafa, Comprehensive Review on Application of FTIR Spectroscopy Coupled with Chemometrics for, *Molecules*. 25 (2020) 1–28.
- [89] M. Ali Memon, H. Ting, T. Ramayah, F. Chuah, J.-H. Cheah, (1), I-Xiii, *Journal of Applied Structural Equation Modeling*: 1. 1(1) (2017) i–xiii.
- [90] M.P. Seah, The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review, *Surface and Interface Analysis*. 2 (1980) 222–239. <https://doi.org/10.1002/sia.740020607>.
- [91] V. Lenoble, V. Deluchat, B. Serpaud, J.C. Bollinger, Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method, *Talanta*. 61 (2003) 267–276. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00274-1](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00274-1).
- [92] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of

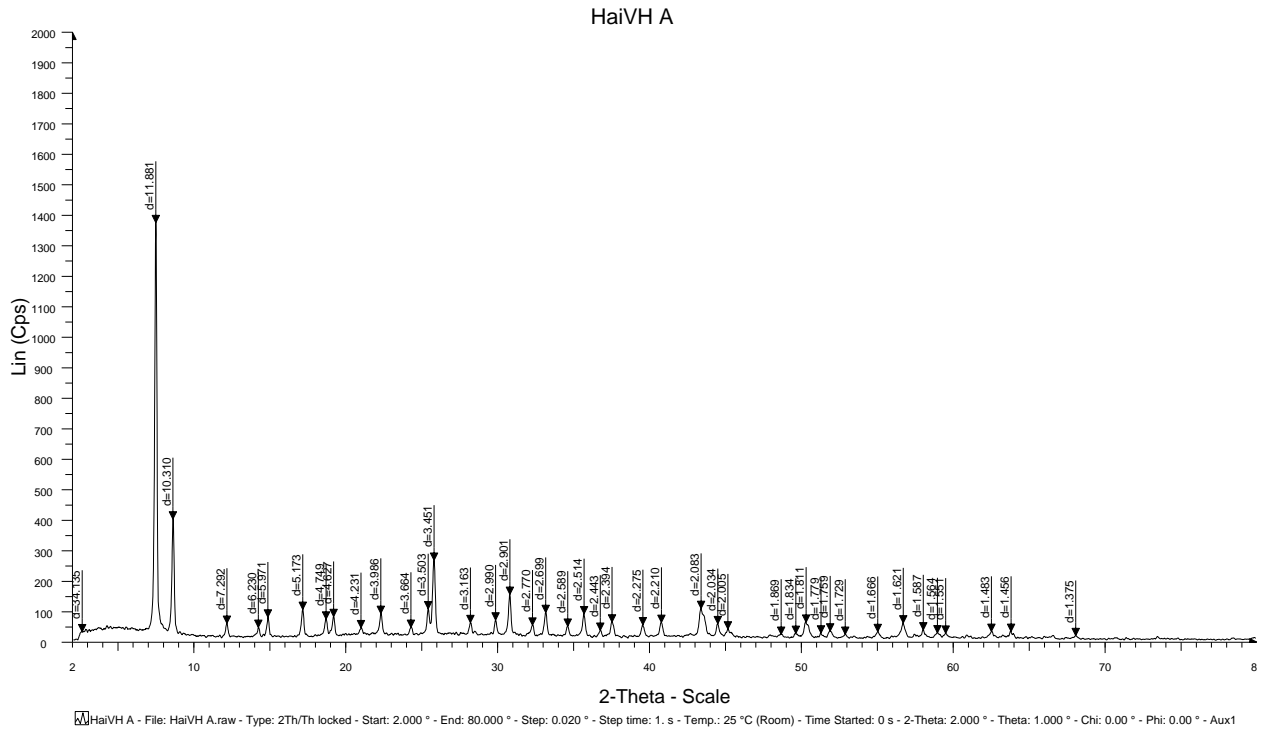
- Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*. 2017 (2017).
<https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [93] L. Song, T. Zhao, D. Yang, X. Wang, X. Hao, Y. Liu, S. Zhang, Z.Z. Yu, Photothermal graphene/UiO-66-NH₂ fabrics for ultrafast catalytic degradation of chemical warfare agent simulants, *Journal of Hazardous Materials*. 393 (2020) 122332. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122332>.
- [94] Z.S. Moghaddam, M. Kaykhaii, M. Khajeh, A.R. Oveisi, Synthesis of UiO-66-OH zirconium metal-organic framework and its application for selective extraction and trace determination of thorium in water samples by spectrophotometry, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 194 (2018) 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.010>.
- [95] M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Colón, P.W. Siu, K.A. Scheidt, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, O.K. Farha, A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, *Chemical Communications*. 49 (2013) 9449–9451. <https://doi.org/10.1039/c3cc46105j>.
- [96] A. Ali-Ahmad, T. Hamieh, T. Roques-Carmes, M. Hmadeh, J. Toufaily, Effect of Modulation and Functionalization of UiO-66 Type MOFs on Their Surface Thermodynamic Properties and Lewis Acid–Base Behavior, *Catalysts*. 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/catal13010205>.
- [97] N.T. Dung, N. Van Hiep, M.B. Nguyen, V.D. Thao, N.N. Huy, Photocatalytic removal of Rhodamine B in water using g-C₃N₄/MIL-53(Fe) material under LED visible light with persulfate activation, *Korean Journal of Chemical Engineering*. 38 (2021) 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11814-021-0846-9>.
- [98] C. Shen, Z. Mao, H. Xu, L. Zhang, Y. Zhong, B. Wang, X. Feng, C. an Tao, X. Sui, Catalytic MOF-loaded cellulose sponge for rapid degradation of chemical warfare agents simulant, *Carbohydrate Polymers*. 213 (2019) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.044>.
- [99] G. Lu, C. Cui, W. Zhang, Y. Liu, F. Huo, Synthesis and self-assembly of monodispersed metal-organic framework microcrystals, *Chemistry - An Asian Journal*. 8 (2013) 69–72. <https://doi.org/10.1002/asia.201200754>.

- [100] X. Shi, X. Zhang, F. Bi, Z. Zheng, L. Sheng, J. Xu, Z. Wang, Y. Yang, Effective toluene adsorption over defective UiO-66-NH₂: An experimental and computational exploration, *Journal of Molecular Liquids*. 316 (2020) 113812. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113812>.
- [101] N.R. Habib, R. Sainz, A.M. Taddesse, I. Diaz, The effect of non-ionic surfactants on the sustainable synthesis of selected MOFs, *Catalysis Today*. 390–391 (2022) 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.09.028>.
- [102] L. Hao, X. Li, M.J. Hurlock, X. Tu, Q. Zhang, Hierarchically porous UiO-66: Facile synthesis, characterization and application, *Chemical Communications*. 54 (2018) 11817–11820. <https://doi.org/10.1039/c8cc05895d>.
- [103] M.D. Donohue, G.L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Advances in Colloid and Interface Science*. 76–77 (1998) 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X).
- [104] Y. Feng, Q. Chen, M. Jiang, J. Yao, Tailoring the Properties of UiO-66 through Defect Engineering: A Review, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 58 (2019) 17646–17659. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03188>.
- [105] R. Wei, C.A. Gaggioli, G. Li, T. Islamoglu, Z. Zhang, P. Yu, O.K. Farha, C.J. Cramer, L. Gagliardi, D. Yang, B.C. Gates, Tuning the Properties of Zr₆O₈ Nodes in the Metal Organic Framework UiO-66 by Selection of Node-Bound Ligands and Linkers, *Chemistry of Materials*. 31 (2019) 1655–1663. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05037>.
- [106] Q. Yang, H.Y. Zhang, L. Wang, Y. Zhang, J. Zhao, Ru/UiO-66 Catalyst for the Reduction of Nitroarenes and Tandem Reaction of Alcohol Oxidation/Knoevenagel Condensation, *ACS Omega*. 3 (2018) 4199–4212. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00157>.
- [107] A.S. Eltaweil, E.M. Abd El-Monaem, G.M. El-Subruiti, M.M. Abd El-Latif, A.M. Omer, Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/carboxylated-GO composite for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions, *RSC Advances*. 10 (2020) 19008–19019. <https://doi.org/10.1039/d0ra02424d>.
- [108] C. Hu, W. Tsai, W. Wei, K.A. Lin, M. Liu, Hydroxylation and sodium

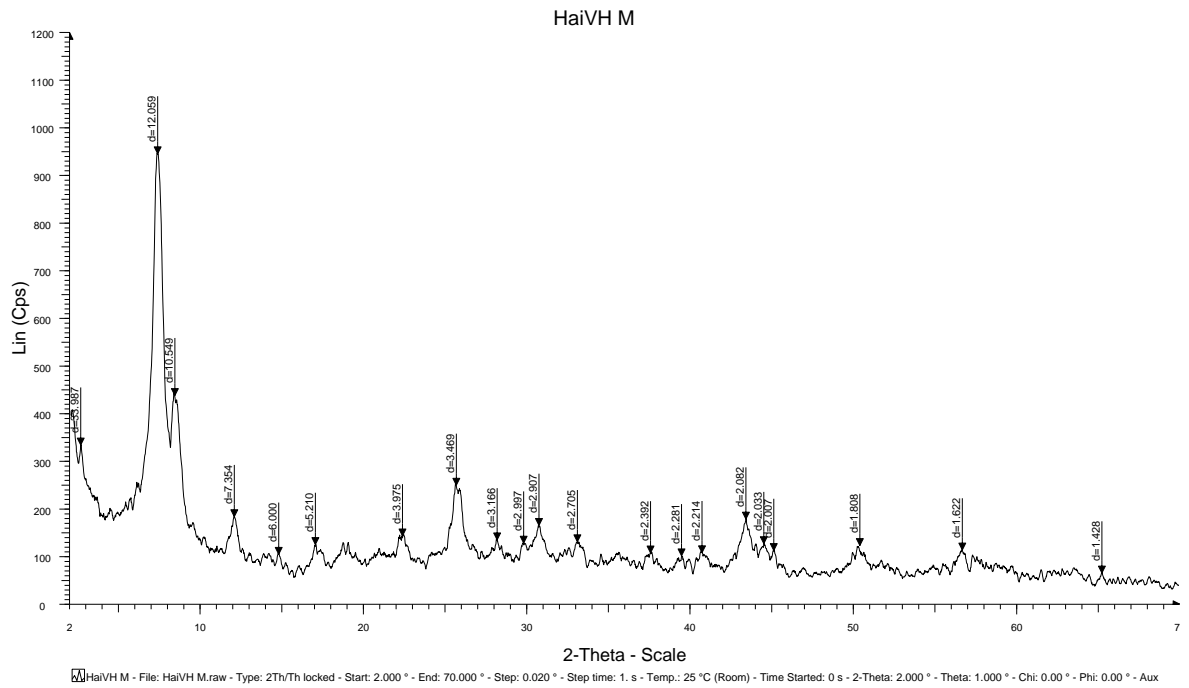
- intercalation on g-C₃N₄ for photocatalytic removal of gaseous formaldehyde, *Carbon*. 175 (2021) 467–477. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.112>.
- [109] Y. Wang, L. Li, P. Dai, L. Yan, L. Cao, X. Gu, X. Zhao, Missing-node directed synthesis of hierarchical pores on a zirconium metal-organic framework with tunable porosity and enhanced surface acidity: Via a microdroplet flow reaction, *Journal of Materials Chemistry A*. 5 (2017) 22372–22379. <https://doi.org/10.1039/c7ta06060b>.
- [110] X. Zhang, Y. Yang, L. Song, J. Chen, Y. Yang, Y. Wang, Enhanced adsorption performance of gaseous toluene on defective UiO-66 metal organic framework: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*. 365 (2019) 597–605. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.049>.
- [111] R. Zhang, B. Du, Q. Li, Z. Cao, G. Feng, X. Wang, α -Fe₂O₃ nanoclusters confined into UiO-66 for efficient visible-light photodegradation performance, *Applied Surface Science*. 466 (2019) 956–963. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.048>.
- [112] C. Xu, Y. Pan, G. Wan, H. Liu, L. Wang, H. Zhou, S.H. Yu, H.L. Jiang, Turning on Visible-Light Photocatalytic C-H Oxidation over Metal-Organic Frameworks by Introducing Metal-to-Cluster Charge Transfer, *Journal of the American Chemical Society*. 141 (2019) 19110–19117. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b09954>.
- [113] V.A. Online, A.R. Oveisi, S. Daliran, *RSC Advances*, (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA19013D>.
- [114] R. Zhang, B. Du, Q. Li, Z. Cao, G. Feng, X. Wang, α -Fe₂O₃ nanoclusters confined into UiO-66 for efficient visible-light photodegradation performance, *Applied Surface Science*. 466 (2019) 956–963. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.048>.
- [115] T. Liu, Z. Zhang, Z. Wang, Z.L. Wang, R. Bush, Highly efficient and rapid removal of arsenic(III) from aqueous solutions by nanoscale zero-valent iron supported on a zirconium 1,4-dicarboxybenzene metal-organic framework

- (UiO-66 MOF), RSC Advances. 9 (2019) 39475–39487. <https://doi.org/10.1039/c9ra08595e>.
- [116] D. Bužek, J. Demel, K. Lang, Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66: Stability in an Aqueous Environment and Its Relevance for Organophosphate Degradation, Inorganic Chemistry. 57 (2018) 14290–14297. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02360>.
- [117] S. Hou, Y.N. Wu, L. Feng, W. Chen, Y. Wang, C. Morlay, F. Li, Green synthesis and evaluation of an iron-based metal-organic framework MIL-88B for efficient decontamination of arsenate from water, Dalton Transactions. 47 (2018) 2222–2231. <https://doi.org/10.1039/c7dt03775a>.
- [118] Z. Li, X. Liu, W. Jin, Q. Hu, Y. Zhao, Adsorption behavior of arsenicals on MIL-101(Fe): The role of arsenic chemical structures, Journal of Colloid and Interface Science. 554 (2019) 692–704. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.046>.
- [119] N. Mahanta, J.P. Chen, A novel route to the engineering of zirconium immobilized nano-scale carbon for arsenate removal from water, Journal of Materials Chemistry A. 1 (2013) 8636–8644. <https://doi.org/10.1039/c3ta10858a>.
- [120] T.A. Vu, G.H. Le, C.D. Dao, L.Q. Dang, K.T. Nguyen, Q.K. Nguyen, P.T. Dang, H.T.K. Tran, Q.T. Duong, T. V. Nguyen, G.D. Lee, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption using novel MIL-53(Fe) as a highly efficient adsorbent, RSC Advances. 5 (2015) 5261–5268. <https://doi.org/10.1039/c4ra12326c>.

PHỤ LỤC

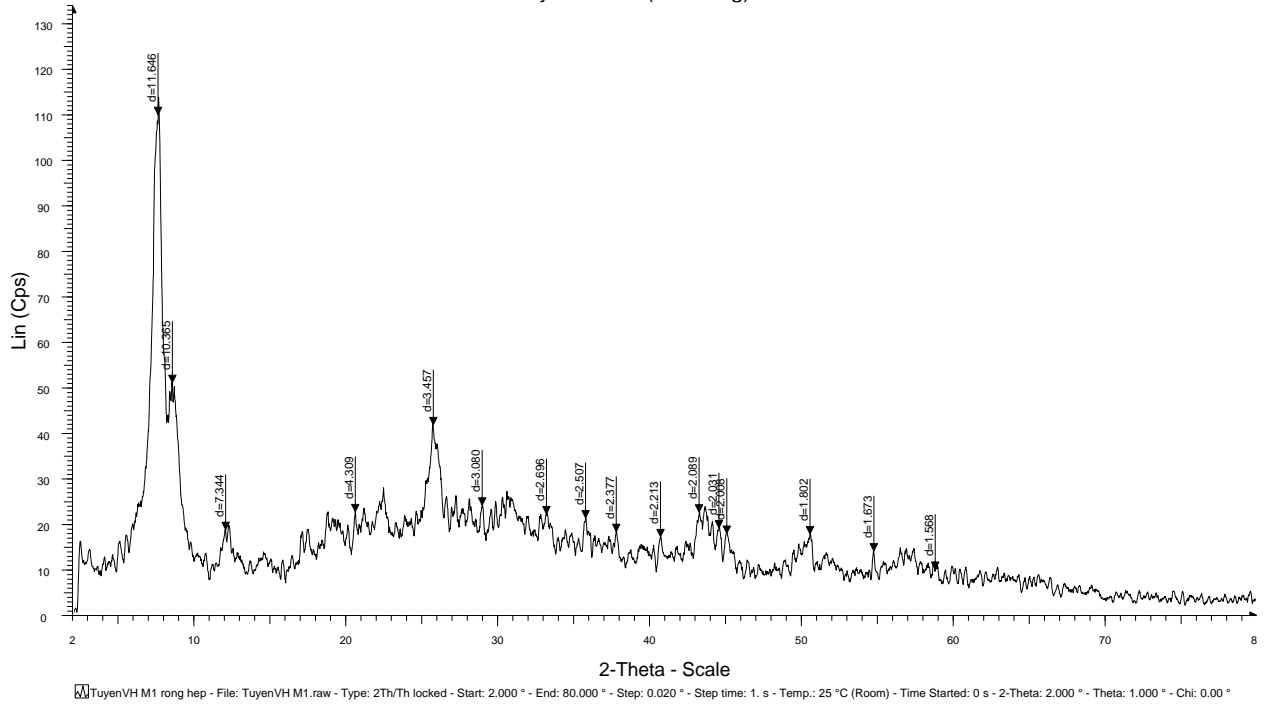


Hình 1S. Giải đồ XRD của mẫu UiO-66-Acetic



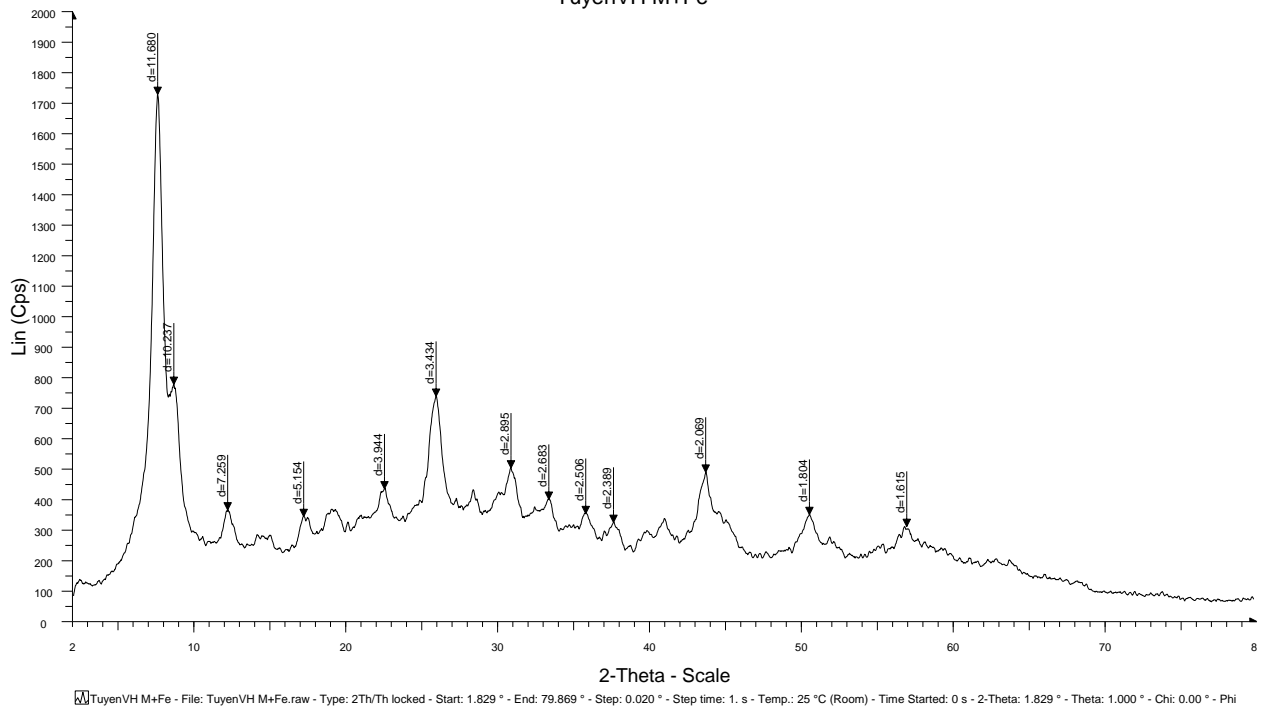
Hình 2S. Giải đồ XRD của mẫu UiO-66-CTABr-0,05

TuyenVH M1 (Goc rong)



Hình 3S. Giải đồ XRD của mẫu UiO-66-HCl

TuyenVH M+Fe



Hình 4S. Giải đồ XRD của mẫu Fe-UiO-66-CTABr-0,05

Sample: A
 Operator: Nguyễn Bá Mạnh
 Submitter: HHBM
 File: C:\MicroActive for TriStar II Plus\data\A.SMP

Started: 7/13/2020 5:14:50 PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 7/14/2020 11:09:39 PM	Analysis Bath Temp.: 77.350 K
Report Time: 7/15/2020 8:21:44 AM	Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.1022 g	Warm Free Space: 8.3133 cm ³ Measured
Cold Free Space: 24.7921 cm ³	Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Automatic Degas: No	

Comments: Degas 150 C trong 12h

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.298949197$: 1,202.7315 m²/g

BET Surface Area: 1,436.5312 m²/g

t-Plot Micropore Area: 683.8656 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
 between 1.0000 nm and 300.0000 nm diameter: 1611.046 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
 between 1.1966 nm and 300.0000 nm diameter: 62.5115 m²/g

Pore Volume

**Single point adsorption total pore volume of pores
 less than 380.0462 nm diameter at $p/p^* = 0.995000000$: 0.707417 cm³/g**

Single point desorption total pore volume of pores
 less than 380.0462 nm diameter at $p/p^* = 0.995000000$: 0.728104 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
 between 1.0000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.668438 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
 between 1.1966 nm and 300.0000 nm diameter: 0.158487 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 1.96979 nm

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 2.02739 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 1.6596 nm

BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 10.1413 nm

Hình 5S. Kết quả phân tích BET của mẫu UiO-66-Acetic

Summary Report**Surface Area**

Single point surface area at $P/P_0 = 0.298949197$: 759.9346 m²/g

BET Surface Area: 974.3486 m²/g

t-Plot Micropore Area: 892.9404 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 0.5000 nm and 300.0000 nm width: 874.676 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.1966 nm and 300.0000 nm width: 83.7125 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 237.0957 nm width at $P/P_0 = 0.992000000$: 0.424353 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
less than 237.0957 nm width at $P/P_0 = 0.992000000$: 0.430599 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 0.5000 nm and 300.0000 nm width: 0.243013 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.1966 nm and 300.0000 nm width: 0.095966 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 1.74210 nm

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 1.76774 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 1.1113 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 4.5855 nm

Hình 6S. Kết quả phân tích BET của UiO-66-HCl

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^\circ = 0.298949197$: 906.0688 m²/g

BET Surface Area: 1,040.9517 m²/g

t-Plot Micropore Area: 636.6276 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.0134 nm and 300.0000 nm diameter: 520.903 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.1966 nm and 300.0000 nm diameter: 382.1885 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 237.0957 nm diameter at $p/p^\circ = 0.992000000$: 0.961512 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
less than 237.0957 nm diameter at $p/p^\circ = 0.992000000$: 0.966714 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.0134 nm and 300.0000 nm diameter: 0.774225 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.1966 nm and 300.0000 nm diameter: 0.724790 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 3.69474 nm

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 3.71473 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 5.9453 nm

BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 7.5857 nm

Hình 7S. Kết quả phân tích BET của UiO-66-CTABr

Summary Report**Surface Area**

Single point surface area at $P/P_0 = 0.298949197$: 838.1104 m²/g

BET Surface Area: 980.6945 m²/g

t-Plot Micropore Area: 649.0327 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.0134 nm and 300.0000 nm width: 674.281 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.1966 nm and 300.0000 nm width: 384.7497 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 237.0957 nm width at $P/P_0 = 0.992000000$: 0.717241 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
less than 237.0957 nm width at $P/P_0 = 0.992000000$: 0.720367 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.0134 nm and 300.0000 nm width: 0.580483 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.1966 nm and 300.0000 nm width: 0.514882 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 2.92544 nm

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 2.93819 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 5.4436 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 6.3529 nm

Hình 8S. Kết quả phân tích BET của Fe-UiO-66-CTABr-0,05