

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ
CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN THỊ HẠNH

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MỘT SỐ VẬT LIỆU CẤU TRÚC NANO
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG HẤP PHỤ KHÍ ĐỘC
VÀ LÀM PHỤ GIA CHỐNG CHÁY CHO NHỰA HDPE

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

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 THỊ HẠNH

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MỘT SỐ VẬT LIỆU CẤU TRÚC NANO
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG HẤP PHỤ KHÍ ĐỘC
VÀ LÀM PHỤ GIA CHỐNG CHÁY CHO NHỰA HDPE

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Chuyên ngành: Hóa Vô cơ

Mã số: 9.44.01.13

Người hướng dẫn khoa học: 1. GS.TS. Nguyễn Văn Tuyển
2. TS. Hoàng Mai Hà

Hà Nội, 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi và hai thầy hướng dẫn cùng các cộng sự. Các kết quả nghiên cứu không trùng lặp và chưa từng công bố trong tài liệu khác.

Hà Nội, ngày tháng năm 2023

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Hạnh

LỜI CẢM ƠN

Với tâm lòng chân thành và biết ơn sâu sắc, đầu tiên tôi xin được trân trọng cảm ơn hai người thầy là GS. TS. Nguyễn Văn Tuyên và TS. Hoàng Mai Hà, những người hướng dẫn giàu kinh nghiệm đã định hướng khoa học và tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất cho tôi trong quá trình làm luận án tại Viện Hóa học và Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tôi xin chân thành cảm ơn các thầy, cô giáo tại Khoa Hóa học - Học viện Khoa học và Công nghệ đã truyền đạt cho tôi kiến thức nền tảng trong suốt thời gian học tập.

Tôi cũng xin được cảm ơn Ban lãnh đạo Viện Hóa học đã tạo điều kiện cho tôi học tập. Tôi xin bày tỏ sự cảm kích của mình đối với các đồng nghiệp trong Viện Hóa học, đặc biệt là các anh em Phòng Vật liệu tiên tiến, nơi tôi trực tiếp thực hiện đề tài NCS, những người đã chia sẻ, hỗ trợ công việc cũng như đồng viên tôi trong suốt thời gian nghiên cứu và học tập.

Tôi xin gửi lời cảm ơn tới những người bạn đã dành cho tôi nhiều tình cảm yêu quý, sự khích lệ và những góp ý chân thành trong thời gian làm NCS. Cuối cùng, tôi xin được bày tỏ tình yêu thương sâu lắng nhất tới những người thân trong gia đình, nguồn năng lượng chính để tôi có thể hoàn thành được luận án này.

Dù đã hết sức cố gắng, nội dung của Luận án không tránh khỏi những thiếu sót. Kính mong nhận được những ý kiến đóng góp quý báu từ phía hội đồng, các thầy cô và anh chị em đồng nghiệp để luận án của NCS được hoàn thiện hơn!

Xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày tháng năm 2023
Tác giả luận án

Nguyễn Thị Hạnh

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	I
LỜI CẢM ƠN	II
MỤC LỤC.....	III
DANH MỤC CHỮ CÁI VIẾT TẮT.....	VII
DANH MỤC HÌNH.....	IX
DANH MỤC BẢNG.....	XIII
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1 . TỔNG QUAN.....	4
1.1 Hóa học sự cháy	4
1.1.1 Điều kiện duy trì sự cháy và nguyên tắc phòng cháy chữa cháy	4
1.1.2 Khói và khí độc trong đám cháy	5
1.1.3 Bột chữa cháy và triển vọng xử lý khói và khí độc trong đám cháy.....	6
1.2 Vật liệu cấu trúc nano dùng trong xử lý khói và khí độc	8
1.2.1 Vật liệu nano Fe_3O_4	11
1.2.2 Vật liệu nano ZnO	12
1.2.3 Vật liệu nano $CaCO_3$	14
1.2.4 Vật liệu nano $MgCO_3$	14
1.3 Vật liệu chống cháy và cơ chế chống cháy	15
1.3.1 Phân loại vật liệu chống cháy.....	15
1.3.2 Vật liệu chống cháy cấu trúc nano	18
1.3.3 Vật liệu chống cháy nano kẽm borate	19
1.4 Các phương pháp tổng hợp vật liệu vô cơ cấu trúc nano	25
1.4.1 Phương pháp kết tủa	26
1.4.2 Phương pháp sol-gel.....	27

1.4.3	<i>Phương pháp vi sóng</i>	27
1.4.4	<i>Phương pháp phân hủy nhiệt</i>	28
1.4.5	<i>Phương pháp thủy nhiệt/ dung môi nhiệt</i>	28
1.4.6	<i>Phương pháp sử dụng môi trường nhũ tương và vi nhũ tương</i>	29
1.5	Tình hình nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano dùng trong hấp phụ khí độc và phòng cháy chữa cháy tại Việt Nam	29
1.5.1	<i>Tình hình nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano hấp phụ khí độc tại Việt Nam</i>	30
1.5.2	<i>Tình hình nghiên cứu vật liệu chống cháy cấu trúc nano tại Việt Nam</i>	31
	Tiểu kết Chương 1	32
	CHƯƠNG 2 . THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ..	34
2.1	Hóa chất, dụng cụ và thiết bị	34
2.1.1	<i>Hóa chất</i>	34
2.1.2	<i>Dụng cụ và thiết bị</i>	35
2.2	Tổng hợp các vật liệu nano vô cơ dùng hấp phụ khí độc trong đám cháy	35
2.2.1	<i>Tổng hợp vật liệu nFe_3O_4</i>	35
2.2.2	<i>Tổng hợp vật liệu $nZnO$</i>	36
2.2.3	<i>Tổng hợp vật liệu $nCaCO_3$</i>	38
2.2.4	<i>Tổng hợp vật liệu $nMgCO_3$</i>	39
2.2.4.1	Tổng hợp $nMgCO_3$ theo phương pháp kết tủa	39
2.2.4.2	Tổng hợp $nMgCO_3$ theo phương pháp thủy nhiệt.....	40
2.3	Tổng hợp vật liệu nano kẽm borate dùng làm chất độn chống cháy	42
2.3.1	<i>Tổng hợp vật liệu nZB</i>	42
2.3.2	<i>Chế tạo composite HDPE chống cháy</i>	43
2.4	Nghiên cứu đặc trưng và đánh giá vật liệu	44

2.4.1	<i>Các phương pháp đặc trưng vật liệu</i>	44
2.4.2	<i>Thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu nano</i>	46
2.4.3	<i>Thí nghiệm đánh giá khả năng chống cháy và cơ tính của composite HDPE</i>	47
CHƯƠNG 3 . KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN		50
3.1	Tổng hợp và đặc trưng vật liệu cấu trúc nano dùng trong hấp phụ khí độc	50
3.1.1	<i>Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu nFe_3O_4</i>	50
3.1.2	<i>Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu $nZnO$</i>	53
3.1.3	<i>Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu $nCaCO_3$</i>	56
3.1.4	<i>Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu $nMgCO_3$</i>	61
	<i>Tiểu kết</i>	70
3.2	Hiệu quả hấp phụ khí độc của các vật liệu nano	72
3.2.1	<i>Hiệu quả hấp phụ khí độc của nFe_3O_4</i>	72
3.2.1.1	Hấp phụ khí NO_2 trên nFe_3O_4	72
3.2.1.2	Hấp phụ khí SO_2 trên nFe_3O_4	74
3.2.2	<i>Hiệu quả hấp phụ khí độc của các vật liệu $nZnO$ và $nZnO-SLS$</i>	75
3.2.2.1	Hấp phụ khí NO_2 trên $nZnO$ và $nZnO-SLS$	75
3.2.2.2	Hấp phụ khí SO_2 trên $nZnO$ và $nZnO-SLS$	77
3.2.2.3	Hấp phụ khí HCN trên $nZnO$ và $nZnO-SLS$	78
3.2.3	<i>Hiệu quả hấp phụ khí độc của vật liệu $nCaCO_3$</i>	80
3.2.4	<i>Hiệu quả hấp phụ khí độc của $nMgCO_3$</i>	84
	<i>So sánh khả năng hấp phụ khí độc của các vật liệu</i>	90
	<i>Tiểu kết</i>	93
3.3	Tổng hợp vật liệu kẽm borate kích thước nano	93
3.3.1	<i>Ảnh hưởng của pH đến vật liệu nZB</i>	93

3.3.2	<i>Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vật liệu nZB</i>	97
3.3.3	<i>Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến vật liệu nZB</i>	100
	<i>Tiểu kết</i>	105
3.4	Khả năng chống cháy và cơ tính của composite HDPE phối trộn với các tổ hợp chống cháy chứa nZB	105
3.4.1	<i>Hiệu quả chống cháy của composite HDPE</i>	105
3.4.2	<i>Cơ tính của composite HDPE</i>	108
	<i>Tiểu kết</i>	110
	KẾT LUẬN	112
	NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	113
	DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN ...	114
	TÀI LIỆU THAM KHẢO	115
	PHỤ LỤC	131

DANH MỤC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AC	Activated carbon	Than hoạt tính
AFM	Atomic Force Microscopy	Kính hiển vi lực nguyên tử
APP	Ammonium polyphosphate	Amoni polyphotphat
ATH	Alumina trihydroxide	Nhôm hydroxit
BET	Brunauer- Emmett- Teller	Phương pháp đo diện tích bề mặt BET
CCC		Chất chống cháy
CNTs	Carbone nanotube	Ống nano cacbon
CP	Commercial particles	Các hạt thương phẩm
CTAB	Cetyl trimethylammonium bromide	Cetyl trimetylamoni bromua
CVD	Chemical vapor deposition	Lắng đọng hơi hóa học
DTA	Differential thermal analysis	Phân tích nhiệt vi sai
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic	Etylenediamintetraaxetic
EG	Expandable graphite	Graphit giãn nở
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét phát xạ trường
FT-IR	Fourier transform Infrared Spectroscopy	Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
FTO	Fluorine doped tin oxide	Thiếc oxit pha tạp flo
GO	Graphene oxide	Graphen oxit
HDPE	High density polyethylene	PE tỉ trọng cao
HRR	Heat release rate	Tốc độ giải phóng nhiệt
LDH	Layered double hydroxide	Hydroxit lớp kép
LDPE	Low density polyethylene	PE tỉ trọng thấp
LOI	Limiting Oxygen Index	Chỉ số oxy tới hạn
MDH	Magnesium hydroxide	Magie hydroxit
MMT	Montmorillonite	Montmorillonit
MP	Microparticles	Các hạt kích thước micro

NC	Nanocomposite	Nanocomposite
NM	Nanomaterial	Vật liệu nano
NP	Nanoparticles	Hạt nano
PE	Polyethylene	Polyetylen
PEG	Polyethylene glycol	Polyetylen glycol
PER	Pentaerythritol	Pentaerythritol
PET	Polyethylene terephthalate	Polyetylen terephatalat
PP	Polypropylene	Polypropylen
PVA	Polyvinyl alcohol	Polyvinyl alcohol
PVC	Polyvinyl chloride	Polyvinyl clorua
RP	Red phosphorous	Photpho đỏ
SLS	Sodium lauryl sulfate	Natri lauryl sulfat
TEM	Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
TGA	Thermogravimetric Analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
TPR	Temperature programmed Reduction	Khử hóa theo chương trình nhiệt độ
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Phương pháp phổ quang điện tử tia X
XRD	X-ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
ZB	Zinc borate	Kẽm borate

DANH MỤC HÌNH

<i>Hình 1.1.</i> Sơ đồ tam giác cô điển (trái) và sơ đồ tứ diện (phải) về sự cháy.....	4
<i>Hình 1.2.</i> Xử lý khí SO ₂ bằng phương pháp hấp thụ	9
<i>Hình 1.3.</i> Mô hình pilot xử lý đồng thời NH ₃ và H ₂ S trong khí thải hầm ủ phân lợn bằng vật liệu hỗn hợp oxit TiO ₂ và ZnO	13
<i>Hình 1.4.</i> Phân loại chất chống cháy theo thành phần hóa học	16
<i>Hình 1.5.</i> Sự cháy của polyme (trái) và cơ chế chống cháy (phải)	17
<i>Hình 1.6.</i> Công thức cấu tạo và mô phỏng bốn đơn vị lặp lại trong chuỗi polytriborate, Zn[B ₃ O ₄ (OH) ₃]	20
<i>Hình 1.7.</i> Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng của các mẫu kẽm borate (trái) và giảm đồ phân tích nhiệt vi sai của Firebrake®ZB (phải)	21
<i>Hình 1.8.</i> Khái quát các kỹ thuật tổng hợp vật liệu nano.....	25
<i>Hình 1.9.</i> Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt SDS đến cấu trúc tinh thể ZnO trong phương pháp kết tủa	27
<i>Hình 2.1.</i> Sơ đồ khối quy trình tổng hợp nFe ₃ O ₄	36
<i>Hình 2.2.</i> Sơ đồ quy trình tổng hợp nZnO bằng phương pháp kết tủa	37
<i>Hình 2.3.</i> Sơ đồ khối các bước tổng hợp nCaCO ₃	38
<i>Hình 2.4.</i> Sơ đồ quá trình tổng hợp nMgCO ₃ theo phương pháp thủy nhiệt	41
<i>Hình 2.5.</i> Sơ đồ quá trình tổng hợp nZB bằng phương pháp kết tủa.....	42
<i>Hình 2.6.</i> Sơ đồ thí nghiệm hấp phụ khí độc NO ₂ , SO ₂ và HCN.....	46
<i>Hình 2.7.</i> Mô phỏng thí nghiệm xác định LOI và UL-94V	47
<i>Hình 3.1.</i> (a) Giảm đồ XRD, (b) Trắc đồ CO-TPR của nFe ₃ O ₄	50
<i>Hình 3.2.</i> Phổ hồng ngoại (trái) và đường cong từ trễ (phải) của nFe ₃ O ₄	51
<i>Hình 3.3.</i> Đặc trưng của vật liệu nFe ₃ O ₄ : (a) Ảnh SEM, (b) Phân bố cỡ hạt, (c) Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N ₂ và phân bố lỗ xốp, (d) Phân tích nhiệt trọng lượng	52
<i>Hình 3.4.</i> Ảnh TEM của nFe ₃ O ₄	52

<i>Hình 3.5.</i> (a) Giảm đồ XRD và (b) TGA/DTA của các mẫu nZnO, nZnO-SLS	54
<i>Hình 3.6.</i> Ảnh SEM của mẫu (a) nZnO và (b) nZnO-SLS	55
<i>Hình 3.7.</i> Đẳng nhiệt hấp phụ khí N ₂ xác định diện tích bề mặt và phân bố lỗ xốp của mẫu nZnO (a) và nZnO-SLS (b)	56
<i>Hình 3.8.</i> Giảm đồ XRD của các mẫu CaCO ₃ với một số chất hoạt động bề mặt	57
<i>Hình 3.9.</i> Phổ hồng ngoại của các mẫu nCaCO ₃ với các chất hoạt động bề mặt	58
<i>Hình 3.10.</i> Giảm đồ phân tích nhiệt của mẫu nCaCO ₃	58
<i>Hình 3.11.</i> Ảnh SEM của các mẫu CaCO ₃ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau.....	59
<i>Hình 3.12.</i> Ảnh SEM của các mẫu CaCO ₃ sử dụng chất hoạt động bề mặt SLS với các tỉ lệ mol Ca : SLS (a) 1:0,2 và (b) 1:0,4	60
<i>Hình 3.13.</i> Giảm đồ XRD các mẫu MgCO ₃ tổng hợp theo phương pháp kết tủa.....	63
<i>Hình 3.14.</i> Giảm đồ XRD các mẫu MgCO ₃ tổng hợp từ tiền chất Mg(CH ₃ COO) ₂ theo phương pháp thủy nhiệt.....	65
<i>Hình 3.15.</i> Giảm đồ XRD các mẫu MgCO ₃ tổng hợp từ tiền chất MgCl ₂ theo phương pháp thủy nhiệt.....	66
<i>Hình 3.16.</i> Phổ hồng ngoại FT-IR của MgCO ₃ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau: (a) không chất hoạt động bề mặt, (b) Tween 80, (c) PEG.....	67
<i>Hình 3.17.</i> Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N ₂ của mẫu MgCO ₃ -Tw80 ...	67
<i>Hình 3.18.</i> Ảnh SEM của MgCO ₃ khi không có chất hoạt động bề mặt (a,b) và có chất hoạt động bề mặt Tween 80 (c,d) ở các độ phóng đại khác nhau	69
<i>Hình 3.19.</i> Giảm đồ phân tích nhiệt của nMgCO ₃ -Tw80	69
<i>Hình 3.20.</i> Hấp phụ NO ₂ trên Fe ₃ O ₄ : (a) Phổ FT-IR; (b) Lượng khí NO ₂ bị hấp phụ và giảm đồ XRD; (c) Giảm đồ EDX; (d) Ảnh FE-SEM của mẫu Fe ₃ O ₄ sau hấp phụ.	72
<i>Hình 3.21.</i> Hấp phụ SO ₂ trên nFe ₃ O ₄ : (a) Giảm đồ FT-IR, (b) Lượng SO ₂ bị hấp phụ theo thời gian và giảm đồ XRD, (c) Giảm đồ EDX, (d) Ảnh FE-SEM của Fe ₃ O ₄ sau 60 phút hấp phụ.....	74

<i>Hình 3.22.</i> Hấp phụ khí NO ₂ trên ZnO và ZnO-SLS: (a) Giảm đồ XRD của các mẫu sau hấp phụ, (b) Phổ FT-IR của các mẫu trước và sau hấp phụ, (c) Lượng NO ₂ bị hấp phụ theo thời gian, (d) Giảm đồ EDX của mẫu ZnO-SLS sau hấp phụ NO ₂	76
<i>Hình 3.23.</i> Hấp phụ khí SO ₂ trên ZnO và ZnO-SLS: (a) Giảm đồ XRD các mẫu sau hấp phụ, (b) Phổ FT-IR các mẫu sau hấp phụ, (c) Lượng SO ₂ bị hấp phụ theo thời gian, (d) Số liệu EDX mẫu ZnO-SLS sau hấp phụ SO ₂	78
<i>Hình 3.24.</i> Hấp phụ khí HCN trên ZnO và ZnO-SLS: (a) Giảm đồ XRD các mẫu sau hấp phụ, (b) Phổ FT-IR các mẫu sau hấp phụ, (c) Lượng HCN bị hấp phụ theo thời gian, (d) Số liệu EDX mẫu ZnO-SLS sau hấp phụ HCN.....	79
<i>Hình 3.25.</i> Phổ hồng ngoại của mẫu CaCO ₃ -SLS sau khi hấp phụ khí NO ₂ theo các thời gian khác nhau	80
<i>Hình 3.26.</i> Biến thiên dung lượng hấp phụ khí SO ₂ , NO ₂ trên nCaCO ₃ -SLS theo thời gian	81
<i>Hình 3.27.</i> Phổ hồng ngoại của mẫu nCaCO ₃ -SLS sau khi hấp phụ khí SO ₂ trong các khoảng thời gian khác nhau	82
<i>Hình 3.28.</i> Phổ EDX của mẫu CaCO ₃ sau 3 giờ hấp phụ khí NO ₂	83
<i>Hình 3.29.</i> Phổ EDX của mẫu nano CaCO ₃ sau 3 giờ hấp phụ khí SO ₂	83
<i>Hình 3.30.</i> Phổ FT-IR của mẫu nano MgCO ₃ sau 8 giờ hấp phụ các khí SO ₂ và NO ₂	84
<i>Hình 3.31.</i> Phổ hồng ngoại của mẫu nano MgCO ₃ sau khi hấp phụ và chuyển hóa khí NO ₂ theo thời gian.....	85
<i>Hình 3.32.</i> Phổ hồng ngoại của mẫu nano MgCO ₃ sau khi hấp phụ và chuyển hóa khí SO ₂ theo thời gian	86
<i>Hình 3.33.</i> Biến thiên dung lượng hấp phụ khí NO ₂ và SO ₂ trên nMgCO ₃ theo thời gian.....	86
<i>Hình 3.34.</i> Giảm đồ XRD của mẫu nMgCO ₃ sau khi hấp phụ, chuyển hóa NO ₂ và SO ₂ trong các khoảng thời gian khác nhau.....	87
<i>Hình 3.35.</i> Phổ EDX của mẫu MgCO ₃ sau 180 phút hấp phụ NO ₂	88

<i>Hình 3.36.</i> Phổ EDX của mẫu $MgCO_3$ sau 180 phút hấp phụ SO_2	89
<i>Hình 3.37.</i> Giảm đồ TPR-CO của mẫu nano $MgCO_3$	89
<i>Hình 3.38.</i> Giảm đồ XRD của vật liệu nZB tại các pH khác nhau	94
<i>Hình 3.39.</i> Ảnh SEM của nZB kết tủa tại các pH khác nhau	96
<i>Hình 3.40.</i> Giảm đồ XRD của các mẫu nZB tại các nhiệt độ khác nhau.....	97
<i>Hình 3.41.</i> Giảm đồ phân tích nhiệt các mẫu nZB tổng hợp tại 80 °C và 100 °C.....	98
<i>Hình 3.42.</i> Ảnh SEM của các mẫu nZB tổng hợp tại các nhiệt độ khác nhau.....	99
<i>Hình 3.43.</i> Giảm đồ XRD của các mẫu nZB tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau.....	101
<i>Hình 3.44.</i> Phổ hồng ngoại FT-IR của các mẫu nZB với chất hoạt động bề mặt khác nhau: (a) ZB, (b) ZB-OA, (c) ZB-MD, (d) ZB-PEG, (e) ZB-SLS, (f) ZB-Tw80 3%	102
<i>Hình 3.45.</i> Ảnh SEM của các mẫu nZB tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt: (a) ZB, (b) ZB-OA, (c) ZB-PEG, (d) ZB-MD, (e) ZB-SLS, (f) ZB-Tw80 1%, (g, h) ZB-Tw80 3% ở hai độ phóng đại khác nhau	104
<i>Hình 3.46.</i> Ảnh hưởng của tỉ lệ nZB đến khả năng chống cháy của composite nZB/RP/6EG/78HDPE.....	107
<i>Hình 3.47.</i> Hiệu quả cải thiện cơ tính của nZB trên nanocomposite nZB/RP/6EG/78HDPE.....	109

DANH MỤC BẢNG

<i>Bảng 1.1.</i> Độc chất từ đám cháy, nguồn gốc và ảnh hưởng đến con người [3].....	6
<i>Bảng 2.1.</i> Hóa chất thí nghiệm.....	34
<i>Bảng 2.2.</i> Điều kiện tổng hợp các mẫu $n\text{CaCO}_3$ khác nhau	39
<i>Bảng 2.3.</i> Ký hiệu mẫu thu được khi tổng hợp $n\text{MgCO}_3$ bằng phương pháp kết tủa	40
<i>Bảng 2.4.</i> Ký hiệu mẫu thu được khi tổng hợp $n\text{MgCO}_3$ theo phương pháp thủy nhiệt	41
<i>Bảng 2.5.</i> Tỷ lệ thành phần khối lượng của polyme và phụ gia chống cháy trong các mẫu composite HDPE	44
<i>Bảng 2.6.</i> Các tiêu chí đánh giá khả năng chống cháy theo UL94-V	48
<i>Bảng 3.1.</i> Điều kiện tiến hành phản ứng và kết quả XRD của các mẫu sản phẩm tổng hợp theo phương pháp kết tủa.....	62
<i>Bảng 3.2.</i> Ảnh hưởng của tỷ lệ mol $\text{HCO}_3^- : \text{Mg}^{2+}$ đến thành phần cấu trúc của MgCO_3 tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt	64
<i>Bảng 3.3.</i> Kết quả phân tích cấu trúc xốp của các vật liệu MgCO_3	68
<i>Bảng 3.4.</i> Điều kiện tổng hợp và đặc trưng các sản phẩm thu được.....	71
<i>Bảng 3.5.</i> So sánh hiệu quả loại bỏ khí độc của các vật liệu nano tổng hợp được với một số vật liệu cấu trúc xốp khác.....	90
<i>Bảng 3.6.</i> Vị trí các đỉnh hấp thụ FT-IR đặc trưng cho các liên kết trong nZB	103
<i>Bảng 3.7.</i> Kết quả chống cháy của các tổ hợp chống cháy trên HDPE	106
<i>Bảng 3.8.</i> Ảnh hưởng của hàm lượng nZB đến tính chất cơ lý của composite HDPE	109

MỞ ĐẦU

Cháy nổ là một vấn đề gây thiệt hại nghiêm trọng về người và của không chỉ ở Việt Nam mà khắp nơi trên thế giới, không loại trừ các nước phát triển. Theo thống kê của Hiệp hội phòng cháy chữa cháy quốc gia Hoa Kỳ, trong giai đoạn 2015-2019, trung bình có khoảng 346.800 vụ cháy nhà làm thiệt mạng trên 2.600 người và bị thương trên 11.000 người mỗi năm [1]. Tại Việt Nam, theo Báo cáo sơ kết 5 năm thực hiện Nghị định 83/2017/NĐ-CP quy định công tác cứu nạn, cứu hộ của lực lượng phòng cháy chữa cháy, trong 5 năm từ (2017-2021), toàn quốc xảy ra 17.055 vụ cháy lớn, làm chết 433 người, bị thương 790 người, tài sản thiệt hại ước tính 7.043 tỷ đồng [2]. Tình hình cháy nổ diễn biến phức tạp với tần suất ngày càng cao, tập trung nhiều tại các khu dân cư, chung cư cao tầng, khu công nghiệp, chợ, cơ sở sản xuất, đặc biệt là cơ sở kinh doanh karaoke. Nhiều vụ cháy đặc biệt nghiêm trọng và thương tâm chính là lời nhắc nhở về công tác phòng ngừa, ứng phó với các sự cố cháy nổ để đảm bảo an toàn tính mạng và tài sản của người dân.

Theo thống kê, phần lớn thương vong trong đám cháy là do ngạt khói và khí độc [3]. Vì vậy, nhu cầu về các loại vật liệu có khả năng giảm khói và khí độc sinh ra trong đám cháy là hết sức cấp thiết. Trong các tình huống chữa cháy khẩn cấp, yêu cầu đặt ra với vật liệu là vừa đạt hiệu quả loại bỏ chất độc, vừa dễ thao tác, dễ tiếp cận khu vực cháy. Các loại bình chữa cháy thông dụng đã chứng minh khả năng tiếp cận vùng cháy và chữa cháy hiệu quả, tuy nhiên chưa có khả năng loại bỏ khí độc. Do đó, nếu có thể bổ sung thành phần đảm nhiệm chức năng giảm khói và khí độc vào các bình chữa cháy phổ thông sẽ mang lại ý nghĩa hết sức to lớn trong công tác phòng cháy và chữa cháy, giúp giảm thiểu thương vong cho người và vật nuôi. Một số oxit kim loại và muối vô cơ kích thước nanomet đã được biết đến với khả năng hấp phụ tốt các chất độc trong môi trường. Đây cũng là những vật liệu không đòi hỏi điều kiện bảo quản quá ngặt nghèo. Việc kết hợp được vật liệu hấp phụ khí độc với các chất chữa cháy hiện hữu sẽ vừa có ý nghĩa khoa học vừa có giá trị thực tiễn.

Để hạn chế cháy nổ và hậu quả của cháy nổ, nhiều loại vật liệu có khả năng chống cháy đã được nghiên cứu sử dụng, ví dụ như các hợp chất chống cháy cơ halogel, các hợp chất chống cháy cơ photpho, các hợp chất chống cháy chứa nitơ, và các nanocomposite [4]. Việc sử dụng các chất chống cháy để hạn chế hỏa hoạn là rất

cần thiết, tuy nhiên cần lưu ý đến nguy cơ ảnh hưởng của chất chống cháy tới sức khỏe người dùng. Trước đây, phụ gia chống cháy chứa halogen được sử dụng nhiều do hiệu quả cao nhưng có khả năng gây độc nên đã bị hạn chế ở nhiều quốc gia phát triển [5]. Trong những thập niên gần đây, công nghệ nano đã có nhiều ứng dụng làm thay đổi đáng kể ngành phòng cháy chữa cháy. Với sự phát triển của công nghệ nano, người ta đã có thể tạo ra các vật liệu mới thân thiện môi trường, có tính năng chậm cháy mà vẫn giữ nguyên được các đặc tính ưu việt của vật liệu ban đầu như độ bền, nhẹ, mỏng. Chất độn nano trong lớp phủ chống cháy vừa giúp vật liệu có điểm bắt cháy cao hơn vừa hỗ trợ vật liệu chống lại các tác động của môi trường bên ngoài như bức xạ mặt trời, độ ẩm và cả vi khuẩn, từ đó giúp vật liệu vững chắc hơn trong các điều kiện môi trường khắc nghiệt. Ứng dụng công nghệ nano vào các vật liệu sẵn có như gỗ, khoáng sét, gạch, vữa, vải cotton, bột, giấy, hộp carton sẽ thu được các vật liệu xây dựng, vật liệu phủ, vật liệu gia dụng có khả năng chống cháy tốt hơn và tạo ra các công trình xây dựng an toàn hơn [5], [6].

Vật liệu chống cháy cấu trúc nano được cho là có tác dụng tương hỗ khi được kết hợp cùng nhau. Nghĩa là, khi hai chất chậm cháy cùng được thêm vào, tính năng chậm cháy của tổ hợp vật liệu sẽ tốt hơn tổng khả năng chậm cháy của hai chất đơn lẻ [7]. Một vấn đề trở ngại thường gặp trong thực tế là sự phân tán của các hạt nano trong vật liệu polyme. Trong quá trình cháy, trên bề mặt nanocomposite sẽ hình thành các bong bóng đóng vai trò rào cản vật lý làm chậm quá trình cháy. Tuy nhiên, nếu bong bóng phát nổ sẽ làm bắn các hạt nano ra ngoài và vật liệu không còn được bao phủ hoàn toàn bởi các hạt nano chống cháy nữa. Khi đó khả năng cản trở sự truyền nhiệt và chuyển khối trong quá trình cháy sẽ suy giảm. Để giảm thiểu được rủi ro này, các hạt nano cần được phân tán đều khắp toàn bộ khối vật liệu [8], [9]. Do đó, cần tạo ra các hạt nano các đặc điểm phù hợp về kích thước, tính chất bề mặt có thể dễ dàng phân tán trong hệ polyme để giải quyết vấn đề này.

Xuất phát từ thực tiễn nêu trên, đồng thời để bắt kịp xu hướng của khoa học công nghệ thế giới về nghiên cứu chế tạo vật liệu phòng cháy và chữa cháy thân thiện môi trường, góp phần giảm thiểu thiệt hại đáng tiếc về người và của do cháy nổ, chúng tôi lựa chọn đề tài luận án "***Nghiên cứu chế tạo một số vật liệu cấu trúc nano***

định hướng ứng dụng hấp phụ khí độc và làm phụ gia chống cháy cho nhựa HDPE” với mục tiêu và các nội dung cụ thể như sau.

➤ ***Mục tiêu nghiên cứu***

- Nghiên cứu tổng hợp một số oxit và muối vô cơ kích thước nano gồm Fe_3O_4 , ZnO , CaCO_3 , MgCO_3 có khả năng dùng để loại bỏ khí độc trong đám cháy.
- Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano kẽm borate có khả năng ứng dụng làm phụ gia chậm cháy cho vật liệu polyme.

➤ ***Nội dung nghiên cứu***

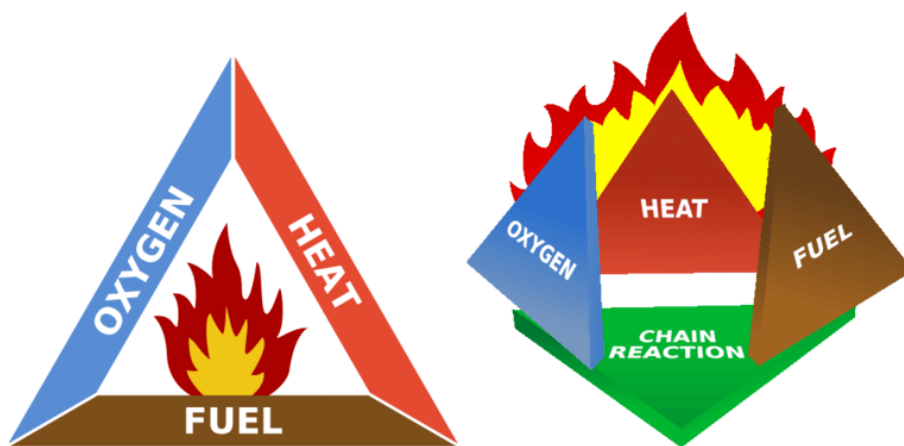
- Nghiên cứu các quy trình tổng hợp vật liệu nano Fe_3O_4 , ZnO , CaCO_3 , MgCO_3 bằng các phương pháp phù hợp. Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến đặc trưng vật liệu thông qua các phương pháp hóa lý tiên tiến như SEM, TEM, XRD, FT-IR, TGA-DTA
- Nghiên cứu đánh giá khả năng hấp phụ của các vật liệu nano thu được đối với một số khí độc thường gặp trong đám cháy như khí NO_2 , SO_2 , HCN, và CO.
- Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano kẽm borate nhằm sử dụng làm phụ gia chống cháy. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến đặc trưng sản phẩm gồm pH, nhiệt độ phản ứng và chất hoạt động bề mặt.
- Nghiên cứu đánh giá khả năng phối hợp chống cháy của sản phẩm nano kẽm borate với các chất chống cháy khác trên composite HDPE.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1 Hóa học sự cháy

1.1.1 Điều kiện duy trì sự cháy và nguyên tắc phòng cháy chữa cháy

Theo định nghĩa của Richard L. Tuve [10], cháy là một quá trình oxy hóa tự duy trì nhanh chóng kèm theo sự phát triển của nhiệt và ánh sáng với các cường độ khác nhau. Khoa học phòng cháy chữa cháy từ hơn 100 năm trước đã công nhận quá trình cháy gồm ba yếu tố cơ bản là nhiên liệu, oxy và nhiệt, trong đó, nhiên liệu cháy có thể là chất rắn, chất lỏng hoặc chất khí. Tuy nhiên, thông qua các nghiên cứu về phòng cháy và chữa cháy gần đây, người ta thêm yếu tố cần thiết thứ tư là phản ứng hóa học dây chuyền trong quá trình đốt cháy nhiên liệu, kèm theo sự tạo thành vô hạn các gốc tự do HO^* , H^* , R^* . Vì vậy, gần đây, sơ đồ cháy dạng tam giác cổ điển được chuyển thành sơ đồ hình tháp tứ diện với yếu tố mới là phản ứng dây chuyền như trong Hình 1.1. Đôi khi, chất oxy hóa trong đám cháy không phải là oxy trong không khí mà có thể là các chất oxy hóa giàu oxy như muối nitrat, clorat và peroxit.



Hình 1.1. Sơ đồ tam giác cổ điển (trái) và sơ đồ tứ diện (phải) về sự cháy [11]

Ý nghĩa của sơ đồ tứ diện này là, nếu có mặt đồng thời cả bốn yếu tố cơ bản ở tỉ lượng nhất định thì sẽ dẫn đến sự cháy. Đây cũng chính là nguyên lý của thực hành phòng cháy và chữa cháy, khi loại bỏ một trong các yếu tố cơ bản này, sự cháy sẽ không được duy trì.

Loại bỏ nhiệt: Để loại bỏ nhiệt của đám cháy, người ta phải dùng chất chữa cháy có khả năng hấp thụ nhiệt hoặc hoạt động như một bộ trao đổi nhiệt. Do có nhiệt dung lớn, nước thường được dùng cho mục đích này.

Loại bỏ nhiên liệu: Phương pháp này chỉ có thể áp dụng được với một số đám cháy nhiên liệu lỏng hoặc khí khi người ta có thể chủ động khóa van ống dẫn nhiên liệu. Trong phần lớn các vụ hỏa hoạn, biện pháp này gần như không khả thi.

Loại bỏ oxy: Trong hầu hết các trường hợp, nồng độ oxy trong khí quyển (21%) là đủ để duy trì sự đốt cháy. Việc loại bỏ oxy hoặc không khí trong các đám cháy lớn có thể được thực hiện bằng cách ngăn cách oxy khỏi nhiên liệu bởi một loại khí trơ như CO₂, nitơ hoặc hơi nước.

Ngắt mạch phản ứng dây chuyền: Các chất chữa cháy khô và halogen được cho là có khả năng làm gián đoạn hoặc liên kết với các gốc tự do hình thành trong quá trình đốt nhiên liệu, từ đó ngăn cản chúng tiếp tục phản ứng dây chuyền.

1.1.2 Khói và khí độc trong đám cháy

Số liệu thống kê cho thấy, thương vong trong các đám cháy lớn chủ yếu do khói và khí độc vì nó sẽ làm giảm tầm nhìn, gây ngạt và gây độc chứ không hẳn do bị bỏng [12]. Đa số các trường hợp tử vong do hỏa hoạn xảy ra tại nhà dân, nơi ít được quản lý hơn các tòa nhà lớn hoặc phương tiện giao thông công cộng [13]. Các đám cháy trong nhà nhanh chóng chuyển từ đủ oxy sang thiếu oxy, đồ vật không bị đốt cháy hoàn toàn và do đó tạo ra khối lượng khói thải lớn hơn. Nồng độ CO và HCN tăng theo cấp số từ 10 - 50 khi thiếu oxy. Các khí ngạt này gây độc cấp tính nguy hiểm hơn nhiều so với việc thiếu oxy và khiến các tình trạng mất kiểm soát tiến triển nhanh chóng [3].

Ngoài khí CO và HCN gây độc cấp tính, trong khói đám cháy còn chứa những chất gây độc mãn tính, gây ung thư. So với các vật liệu tự nhiên (gỗ, bông, len, da, v.v.) thì polyme tổng hợp (có nguồn gốc từ dầu mỏ) cháy nhanh hơn mà chúng đang được sử dụng ngày càng rộng rãi; chúng cũng tạo ra nhiều khói và khí thải độc hại hơn, đặc biệt là khi được kết hợp với chất chống cháy halogen. Những phát hiện gần đây rằng lính cứu hỏa có tỷ lệ tử vong do ung thư cao gấp đôi so với dân thường cho thấy mối nguy hại rất cao của các chất gây ung thư là những chất độc phát sinh trong đám cháy khi phải phơi nhiễm lâu dài. Cho tới nay, tuy chưa có yêu cầu định lượng chất gây ung thư đối với các đồ dùng khi bị đốt cháy nhưng rất nhiều quốc gia

phát triển đã có các quy định hạn chế phụ gia chậm cháy có nguồn gốc halogen [9, 10].

Bảng 1.1. Độc chất từ đám cháy, nguồn gốc và ảnh hưởng đến con người [3]

Độc chất từ đám cháy	Nguồn gốc	Tác hại	Ngưỡng chịu đựng (30 phút)
Axit HX (HCl, HBr, HF)	Poly(vinyl clorua), chất chậm cháy chứa halogen	Kích ứng đường hô hấp	100 - 1000 ppm
NO ₂	Đám cháy lớn, nhiệt độ cao, khói xe	Kích ứng đường hô hấp và màng cơ	170 ppm
Cacbon monoxit, CO	Đốt cháy không hoàn toàn chất hữu cơ	Ngạt chức năng, bất tỉnh do thiếu oxy tế bào, tổn thương các cơ quan, tử vong	5700 ppm
Hydro xyanua, HCN	Polyurethane, polyamide, acrylic, len dạ	Ngạt tế bào, thiếu oxy mô tế bào, tổn thương các cơ quan, tử vong	165 ppm
Thiếu oxy	Cháy/nhiệt phân	Ngạt, viêm thanh quản	10 - 12%

1.1.3 Bột chữa cháy và triển vọng xử lý khói và khí độc trong đám cháy

Chất chữa cháy dạng bột khô đã được sử dụng từ đầu những năm 1900. Đến những năm 1960, các nghiên cứu về bột khô chữa cháy phát triển mạnh mẽ. Về lý thuyết, bột có kích thước hạt càng nhỏ thì hiệu quả chữa cháy càng cao. Bột chữa cháy thường có kích thước trong khoảng 10 - 75 micron. Người ta thấy rằng, kích thước hạt 20 - 25 micron là tốt nhất, tuy nhiên cỡ hạt càng nhỏ thì hạt càng có xu hướng vón cục và không phù hợp với các bình chữa cháy cầm tay. Mối quan hệ giữa cỡ hạt với hiệu quả chữa cháy chỉ ra rằng diện tích bề mặt của bột chữa cháy có vai trò quan trọng trong việc dập tắt đám cháy [15].

Khi phun vào đám cháy, bột chữa cháy truyền thống sẽ xảy ra phản ứng phân hủy thu nhiệt và tạo thành các “khí ngạt” như CO₂, hơi nước, NH₃... Hiệu ứng thu nhiệt sẽ làm giảm nhiệt độ vùng cháy đôi chút. Các “khí ngạt” hoạt động như một “tấm chắn” ngăn cách giữa bề mặt nhiên liệu cháy và bức xạ nhiệt từ ngọn lửa phía

trên nhiên liệu. Tuy nhiên, tác động làm mát và làm rào chắn của bột chữa cháy để dập lửa được coi là không đáng kể. Cơ chế hoạt động chủ yếu của bột khô chữa cháy với đám cháy loại B (đám cháy của các chất lỏng hoặc chất rắn hóa lỏng được) được cho là nhờ tác động cắt mạch phản ứng dây chuyền. Các sản phẩm từ quá trình phân hủy nhiệt của bột chữa cháy kết hợp với các gốc tự do, từ đó chấm dứt sự hình thành gốc tự do mới và cắt đứt chuỗi phản ứng [16].

Thành phần của bột chữa cháy khô lúc bấy giờ chủ yếu là các hợp chất vô cơ như natri bicacbonat, kali bicacbonat dùng cho đám cháy loại B và C (đám cháy của chất khí), không thích hợp cho đám cháy loại A (đám cháy của vật liệu rắn, thường là chất hữu cơ, trong đó sự cháy thường diễn ra cùng với sự tạo than hồng) do không hiệu quả trên than hồng cũng như trên các đám cháy lớn. Để khắc phục điểm yếu của NaHCO_3 và KHCO_3 , người ta sử dụng monoamoni photphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) cho các đám cháy loại B, C và cả loại A. Khi tiếp xúc với bề mặt vật cháy, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ tạo ra một lớp cặn nóng chảy là axit metaphotphoric. Lớp cặn này bao phủ trên than hồng và ngăn vật cháy tiếp xúc với oxy [15].

Để mở rộng khả năng ứng dụng của bột chữa cháy $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, người ta thêm vào đó một lượng nhỏ axit béo hữu cơ hoặc muối của nó ở dạng bột rắn. Sự phân hủy của các hợp chất béo tạo thành khí CO_2 , khí CO_2 kết hợp với bột khô tạo thành các khối bột bao phủ bề mặt cháy, ngăn vật liệu cháy trở lại. Ưu điểm nổi bật của sản phẩm chữa cháy dạng bột khô sử dụng các axit béo là phù hợp cho tất cả các loại đám cháy, bao gồm cả đám cháy kim loại (đám cháy loại D) và có thể ổn định trong không khí có độ ẩm tương đối tới 90%.

Trong thực tế, cả hai loại bột chữa cháy vô cơ và hữu cơ đều đã và đang được sử dụng hiệu quả để hạn chế sự lan rộng của đám cháy. Tuy nhiên, khả năng loại bỏ khói và khí độc của các bột chữa cháy truyền thống còn rất hạn chế, chưa giải quyết được các mối nguy hiểm do các hợp chất độc hại trong đám cháy gây ra.

Theo Patent US7661483B2, các hạt nano có diện tích bề mặt riêng lớn đã được đề xuất sử dụng để hấp phụ, làm sạch khói và các khí độc hại sinh ra trong các đám cháy. Trong sáng chế này, các hạt nano thích hợp cho mục đích giảm khói gồm: các oxit kim loại, các hydroxit kim loại, các muối cacbonat, bicacbonat, các hợp chất photpho vô cơ, các hợp chất của boron, antimon, molybden, titan, zirconi, kẽm,

sulfamat, sulfat, brom, clo và các hỗn hợp của chúng. Các hydroxit, cacbonat, và bicarbonat của natri, nhôm, magie và canxi cũng đặc biệt phù hợp. Phát minh này chỉ ra rằng, khi phun một lượng bột nano vào đám cháy để hấp thụ khói, độ mờ khói trong khu vực thí nghiệm giảm 15% và thời gian giảm khói rút ngắn 20% so với không sử dụng bột nano. Các hạt nano phù hợp là các hạt có kích thước tinh thể nhỏ hơn 25 nm với diện tích bề mặt riêng ít nhất là trên 15 m²/g [17]. Việc nghiên cứu chế tạo các vật liệu có khả năng hấp phụ khói và khí độc, có thể sử dụng cùng với các loại bột chữa cháy có triển vọng đáp ứng được yêu cầu thực tế về giảm thiểu khói và khí độc trong các đám cháy.

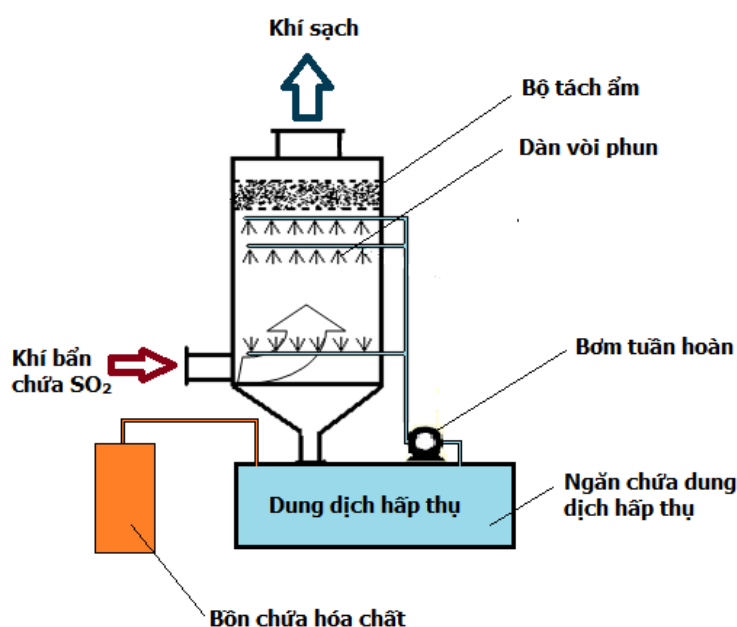
1.2 Vật liệu cấu trúc nano dùng trong xử lý khói và khí độc

Ngày nay, ô nhiễm không khí do phát thải khí độc (như NO₂, SO₂, HCN...) từ các hoạt động dân sinh và các ngành công nghiệp gây ra những hiểm họa to lớn đối với sức khỏe con người và thậm chí có thể có tác động huỷ hoại hệ sinh thái. Ngoài các nguồn thải do hoạt động của con người như giao thông vận tải, đốt nhiên liệu, hỏa hoạn, khí độc có thể sinh ra do hoạt động tự nhiên như cháy rừng, núi lửa. Khí NO₂ và SO₂ thuộc nhóm khí gây ô nhiễm được đưa vào quy chuẩn để đánh giá chất lượng không khí xung quanh. Ở nồng độ nhất định, các khí này có tác động tiêu cực đến môi trường sống. Các khí này khi đi vào khí quyển có thể hình thành mưa axit, gây hại cho con người và động thực vật, làm ăn mòn các công trình xây dựng [18]. Do đó, việc xử lý loại bỏ các khí độc này khỏi môi trường rất được quan tâm.

Những thập niên gần đây, các nhà khoa học đã không ngừng nghiên cứu và phát triển nhiều phương pháp để giảm nồng độ các khí độc này gồm phương pháp rây phân tử, phân tách màng, xúc tác [19]–[21]. Các vật liệu hấp phụ, xúc tác được cải tiến mạnh mẽ và được coi là một trong những phương pháp hiệu quả nhất do quy trình thực hiện và tái sinh vật liệu hấp phụ đơn giản, chi phí thấp. Có thể kể ra một số vật liệu hấp phụ khí độc đã được sử dụng hiệu quả như than hoạt tính, các oxit và hydroxit kim loại, silicat magie - sepiolite, và các vật liệu khung cơ kim [22], [23]. Nhờ có sự phát triển mạnh mẽ của khoa học và công nghệ nano, các vật liệu nano nói chung và vật liệu nano vô cơ nói riêng đã được nghiên cứu, chế tạo và ứng dụng ngày càng rộng rãi. Các vật liệu vô cơ với kích thước nanomet đã được nghiên cứu chuyên

sâu để làm vật liệu xử lý chất ô nhiễm, đặc biệt là kim loại nặng trong nước và nước thải [24]–[26].

Khí SO_2 trong khí thải công nghiệp có thể được xử lý bằng các phương pháp ướt, khô hoặc bán khô. Trong phương pháp ướt, khí SO_2 có tính axit thường được hấp thụ vào các dung dịch/huyền phù chứa các tác nhân kiềm như sữa vôi - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dolomit - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, đá vôi - CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 ; hoặc hấp thụ oxi hóa bởi axit H_2SO_4 khi có mặt xúc tác. Huyền phù MgO và ZnO cũng có thể được sử dụng để xử lý khí SO_2 , ưu điểm của phương pháp MgO và ZnO là có thể xử lý khí nóng mà không cần làm nguội sơ bộ [27], [28].



Hình 1.2. Xử lý khí SO_2 bằng phương pháp hấp thụ

Nhược điểm của phương pháp ướt xử lý khí SO_2 là làm giảm nhiệt độ khí thải, tăng độ ẩm, dễ gây han gỉ thiết bị, hệ thống thiết bị cồng kềnh. Để khắc phục điểm yếu trên đồng thời có thể hoàn nguyên vật liệu hấp phụ, người ta đã kết hợp giữa quá trình khô và ướt. Trong phương pháp khô và bán khô, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và CaCO_3 là những chất hấp thụ được sử dụng khá thường xuyên. Sản phẩm phụ sau xử lý là canxi sulfit - CaSO_3 và thạch cao - CaSO_4 (nếu có tác nhân oxi hóa). Than hoạt tính là một trong những chất hấp phụ rất hiệu quả để loại bỏ khí SO_2 nói riêng và khí thải ống khói nói chung. Người ta có thể trộn vôi và dolomit vào than nghiền để xử lý khí SO_2 . Than hoạt tính tuy có khả năng hấp phụ loại bỏ khí độc rất cao nhưng không phù hợp để làm thành phần bột chữa cháy vì bản chất than hoạt tính là có thể cháy. Ngoài ra,

nhôm oxit kiềm hóa hoặc mangan oxit cũng có thể dùng làm chất hấp phụ khí SO_2 trong khí thải. Phương pháp hấp thụ hóa học cũng thường được dùng để xử lý các khí độc khác như HCl , H_2S , HF , Cl_2 , NO_x , axeton [18].

Khí HCN có thể được xử lý bằng một số kỹ thuật khác nhau như thủy phân xúc tác, oxi hóa, hấp phụ, oxi hóa xúc tác [29]–[32]. Hiện nay, các phương pháp loại bỏ trực tiếp khí HCN được đánh giá cao, ví dụ như hấp phụ trên Cu-BBOP-SBA-15 hay than BPL. Một nhược điểm của hấp phụ trên than hoạt tính là không bền nhiệt trong khi đó các vật liệu zeolit có tính bền nhiệt rất cao. Các chất hấp phụ zeolit ZSM-5 và Y có gắn các kim loại (Cu, Co, Zn) để loại bỏ khí HCN đã được nghiên cứu bởi nhóm của Ping Ning. Kết quả cho thấy khi đưa Cu lên các zeolit, dung lượng hấp phụ HCN tăng lên đáng kể đạt $2,2 \text{ mol}_{\text{HCN}}/\text{mol}_{\text{Cu}}$. Các dữ liệu đo đạc XPS, N1s XPS và FT-IR chỉ ra rằng các ion CN^- được tạo thành khi có mặt $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ và khí oxi, và ion CN^- có thể được hấp phụ trên zeolit Cu/ZSM-5 dễ dàng hơn so với khí HCN [33].

Trong các ứng dụng năng lượng và môi trường trong tương lai, các công nghệ dựa trên sự hấp phụ sẽ đóng một vai trò quan trọng, ví dụ như lọc không khí và nước, khử lưu huỳnh trong nhiên liệu và loại bỏ cacbon monoxit khỏi khí hydro cho các ứng dụng pin nhiên liệu [34]. Một số thử nghiệm về hấp phụ khí SO_2 đã được thực hiện trong phòng thí nghiệm trên các nano oxit như ZnO, TiO_2 [35], [36]. Các chất hấp phụ có sẵn hiện nay như nhôm hoạt tính, zeolit, than hoạt tính và silica gel có thể không thỏa mãn được đầy đủ các quy định nghiêm ngặt về môi trường của các cơ quan quản lý. Điều này đòi hỏi phải chế tạo được các chất hấp phụ mới và tốt hơn để đáp ứng các thách thức. Được đánh giá là vật liệu thân thiện môi trường, rẻ tiền và dễ kiếm, các oxit kim loại như MgO, ZnO, CaO, oxit sắt và các muối vô cơ như CaCO_3 , dolomit đã được dùng làm chất hấp phụ/ hấp thụ để xử lý khí thải ống khói [18]. Việc tạo ra các oxit và muối vô cơ này với cấu trúc nano được kỳ vọng sẽ nâng cao hiệu quả hấp phụ, đáp ứng các yêu cầu nêu trên.

Các nano oxit kim loại thể hiện khả năng hấp phụ tốt các chất độc ở nhiệt độ phòng cũng như nhiệt độ cao. Hiện nay người ta cũng đã chứng minh rõ ràng rằng các oxit kích thước nano có tính chất hóa học bề mặt độc đáo. Nói chung, các tinh thể nano (NP) oxit kim loại thể hiện các phản ứng hóa học bề mặt cao hơn so với các oxit

vi tinh thể (MP) và tinh thể oxit thương phẩm (CP). Ví dụ, NP-MgO hấp phụ khoảng 6 phân tử SO_2/nm^2 , trong khi CP-MgO chỉ hấp phụ khoảng 0,7 phân tử SO_2/nm^2 [37].

Có ý kiến cho rằng sự tăng khả năng phản ứng của các oxit kim loại cấu trúc nano là do diện tích bề mặt tăng lên. Tuy nhiên, các kết quả nghiên cứu tỉ mỉ đã chứng minh rằng diện tích bề mặt không phải là yếu tố duy nhất. Diện tích bề mặt cao hiển nhiên là có lợi, nhưng các tinh thể nano về bản chất cho thấy khả năng phản ứng hóa học lớn hơn so với các tinh thể micromet và tinh thể bình thường. Các yếu tố khiến oxit kích thước nano có hoạt tính hóa học cao hơn được cho là:

(1) hình thái khác thường của các tinh thể và tập hợp: trái ngược với tinh thể bình thường, tinh thể nano oxit sở hữu các mặt tinh thể chỉ số cao thường hoạt động hơn mặt (100) thông thường, đặc biệt là do các ion phối trí thấp hơn trên các mặt có chỉ số cao;

(2) tỉ lệ ion nằm trên cạnh so với ion trên bề mặt cao;

(3) sự mất trật tự và khuyết tật của mạng tinh thể: các nghiên cứu hình thái học bằng các phép đo hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) kết luận rằng các tinh thể nano có nhiều khuyết tật hơn so với các tinh thể micromet. Các khuyết tật có thể là lỗ trống (ví dụ kiểu Scottky, thiếu các ion M^{2+} hoặc O^{2-}) hoặc các cấu hình bất thường của các góc, mặt phẳng tinh thể hoặc các cạnh;

(4) kích thước hạt nhỏ hơn: sự khuếch tán của các phân tử chất phản ứng trở nên dễ dàng với các oxit ở kích thước nano và chỉ cần khuếch tán qua các lớp trên cùng của các kết tụ nano là đủ để đi đến lõi của các hạt. Về bản chất hóa học, bề mặt các nano oxit cũng khác với các oxit thông thường.

1.2.1 Vật liệu nano Fe_3O_4

Oxit Fe_3O_4 thu hút được rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu và đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác, y sinh, ảnh cộng hưởng từ, và xử lý nước, nước thải. Trong xử lý nước và nước thải, nano Fe_3O_4 được dùng để loại bỏ ion của các kim loại nặng (As, Pb, Cr, Cd...), dư lượng thuốc trừ sâu, hấp phụ các hợp chất phân tử tan trong nước có độc tính cao như microcystin, xử lý nước thải nhiễm dầu. Vật liệu nano Fe_3O_4 thường được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa từ hỗn

hợp muối Fe^{2+} và Fe^{3+} với tác nhân kiềm. Ưu điểm của việc xử lý môi trường bằng oxit sắt từ là có thể thu hồi vật liệu đã qua sử dụng bằng từ trường ngoài [38]. Việc sử dụng nano Fe_3O_4 để hấp phụ chất khí chưa được công bố nhiều, tuy nhiên một số nghiên cứu về hấp phụ CO, CO_2 trên Fe_3O_4 đã được thực hiện [39], [40].

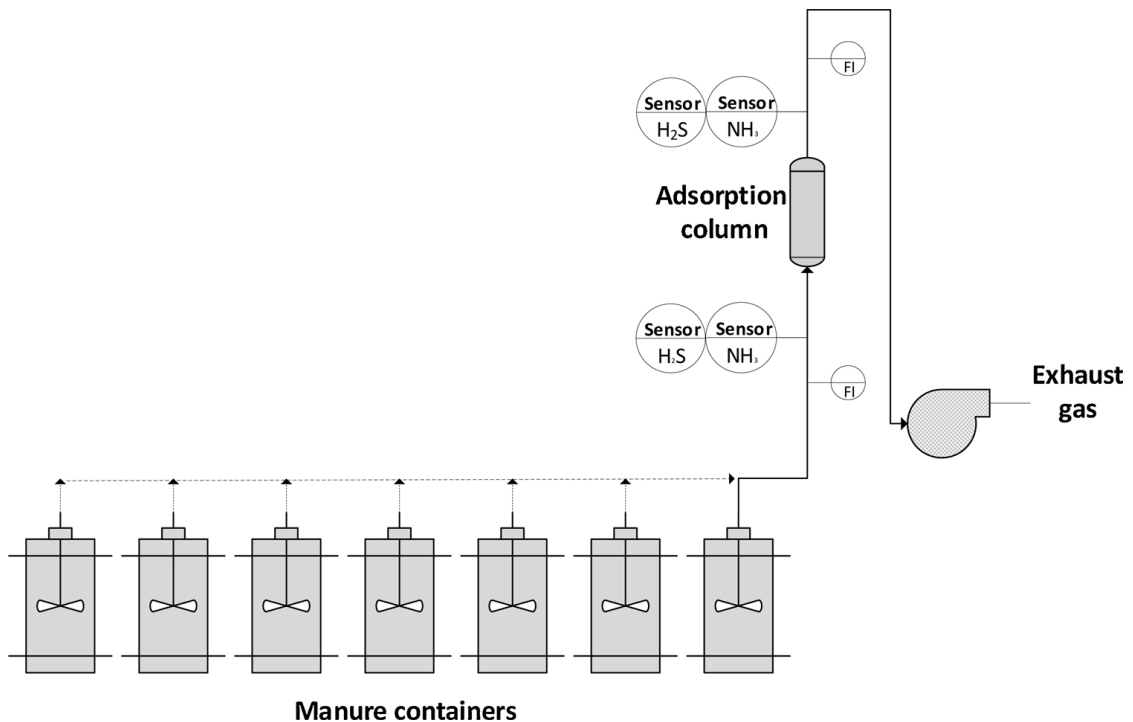
1.2.2 Vật liệu nano ZnO

Vật liệu nZnO và các composite của nó có rất nhiều ứng dụng quan trọng trong công nghiệp và trong đời sống như chất dẫn nhiệt trong cao su, chất kháng khuẩn và chống tia UV cho một số loại vải chống nước. Được coi là loại vật liệu an toàn, ZnO được dùng để sản xuất nhiều loại thuốc khác nhau, gồm thuốc dạng uống điều trị động kinh, tiêu chảy, thuốc dạng kem, mỡ bôi ngoài da chữa viêm, ngứa, kem chống nắng. Vật liệu ZnO là một chất bán dẫn quan trọng trong công nghệ điện và điện tử. Nhờ có tính chọn lọc yếu đối với các khí cụ thể, ZnO được dùng trong các sensor khí để phát hiện CO và CO_2 và một số khí khác như H_2 , SF_6 , C_4H_{10} , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Cho đến nay, hầu như chưa có các công bố về sử dụng vật liệu nZnO để loại bỏ khí độc sinh ra trong đám cháy. Tuy nhiên, ứng dụng của vật liệu hấp phụ trên cơ sở nZnO để loại bỏ khí độc từ một số nguồn thải khác nhau đã được tiến hành bởi một số nhóm nghiên cứu, chủ yếu là nhằm xử lý khí H_2S . Ví dụ như, nhóm của Ali Morad Rashidi đã nghiên cứu ảnh hưởng của hình thái vật liệu nZnO đến sự hấp phụ khí H_2S trong dòng khí chứa He và CH_4 . Các vật liệu nZnO hình cầu và hình que được điều chế trong các điều kiện khác nhau. Các thí nghiệm hấp phụ thiết kế theo mô hình Placket-Burman cho thấy dung lượng hấp phụ có độ lệch lớn, nằm trong khoảng 0,03 - 0,24 $\text{g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{ZnO}}$. Dạng tinh thể hình que có ảnh hưởng rõ rệt đến cả bốn thông số hấp phụ H_2S . Sự thay đổi nhiệt độ hấp phụ trong khoảng từ 150 - 250 °C không có tác động đáng kể đến quá trình hấp phụ H_2S [41].

Trong một nghiên cứu khác, vật liệu nanocomposite ZnO- Al_2O_3 gồm các tấm ZnO có độ dày 40 - 80 nm nằm trên các hạt Al_2O_3 được điều chế bằng phương pháp kết tủa dị thể từ các hạt mầm tinh thể bayerit. Composite ZnO- Al_2O_3 thể hiện dung lượng hấp phụ 0,052 g/g, cao hơn dung lượng của ZnO nguyên sơ 0,028 g/g. Trong một công bố của Medhi Nemati, hỗn hợp oxit TiO_2 và ZnO đã được dùng để hấp phụ đồng thời hỗn hợp khí NH_3 và H_2S theo hai mô hình thí nghiệm và pilot [42]. Thí nghiệm pilot được tiến hành với hỗn hợp khí thải ra từ hầm chứa phân lợn (Hình 1.3).

Sự hấp phụ NH_3 xảy ra theo cả hai cơ chế vật lý và hóa học, trong đó hấp phụ hóa học chiếm ưu thế ở nhiệt độ cao. Phản ứng tạo sunfua giữa ZnO và H_2S cũng thuận lợi hơn ở nhiệt độ cao. Dung lượng hấp phụ khí H_2S cao nhất ghi nhận được là 53,31 mg/g với nồng độ đầu vào là 550 ppmv, nhiệt độ 140 °C. Dung lượng hấp phụ NH_3 ở nhiệt độ 22 °C dao động trong khoảng 6,92 - 11,95 mg/g và ở nhiệt độ 280 °C dao động trong khoảng 1,35 - 3,57 mg/g. Hệ pilot lọc khí tuần hoàn với chất hấp phụ là hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ giúp loại bỏ 67 - 100% khí H_2S và 50-100% khí NH_3 trong chuồng nuôi.



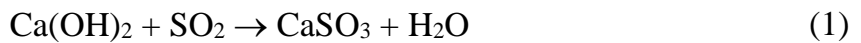
Hình 1.3. Mô hình pilot xử lý đồng thời NH_3 và H_2S trong khí thải hầm ủ phân lợn bằng vật liệu hỗn hợp oxit TiO_2 và ZnO [42]

Vật liệu nZnO cũng thu hút được sự quan tâm của rất nhiều nhóm nghiên cứu khoa học tại Việt Nam và đã đạt được một số kết quả đáng khích lệ cả về mặt ứng dụng công nghiệp và công bố quốc tế. Nhóm nghiên cứu của TS. Hoàng Vũ Chung (Viện Khoa học Vật liệu) đã tổng hợp được các cấu trúc thanh nano ZnO tự mọc trên đế dẫn điện thiếc oxit pha tạp flo (FTO) không cần lớp mầm bằng kỹ thuật Galvanic. Nhóm cũng đã nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu nano AuNPs/ZnO [43]. Nhóm tác giả Vũ Thị Thu Hà, Đỗ Mạnh Hùng (Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam) đã tổng hợp thành công các vật liệu ZnO nano có độ tinh thể

cao, có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn có khả năng ứng dụng trong quá trình loại hydrogen sulfit trong khí tự nhiên.

1.2.3 *Vật liệu nano CaCO₃*

CaCO₃ được sử dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như làm vật liệu xây dựng, chất độn trong sơn, phụ gia làm tăng độ cứng, độ bền của nhựa nhiệt rắn. Khi kết hợp với một số phụ gia khác, CaCO₃ có vai trò chống cháy cho một số loại nhựa polyolefin. CaCO₃ còn là chất tạo cầu nối và chất làm kín bánh lọc trong dung dịch khoan [44]. CaCO₃ cũng được sử dụng rộng rãi trong y tế như chất bổ sung canxi, chất liên kết photphat để điều trị tăng photphat trong máu, chất độn trợ cho thuốc viên nén và các dược phẩm khác [45]. Giống như các muối cacbonat của kim loại kiềm thổ khác, CaCO₃ có thể được sử dụng như một thành phần của bột chữa cháy khô [46]. Các phản ứng phong hóa của các khí SO₂ và NO_x với các khoáng CaCO₃ đã được quan sát. Sự hấp thụ khí SO₂, NO₂ và một số khí axit khác trên calcite đã được nghiên cứu [47]. CaCO₃ cùng với các muối và hydroxit của kim loại kiềm, kiềm thổ được dùng để hấp thụ khí SO₂ trong khí thải công nghiệp. Phản ứng loại bỏ khí SO₂ xảy ra theo các phương trình (1) và (2), tạo thành canxi sulfit hoặc thạch cao khi có oxy.



1.2.4 *Vật liệu nano MgCO₃*

Magie là một loại vật liệu quan trọng, nó được sử dụng làm chất độn tăng cường cho các sản phẩm cao su, chất độn cách nhiệt, ứng dụng trong dược phẩm hoặc làm nguyên liệu để sản xuất các hợp chất chứa magie khác. MgCO₃ cũng được nghiên cứu rộng rãi trong ngành địa chất [48]. Vật liệu MgCO₃ mao quản trung bình (MMC-mesoporous magnesium carbonate) đã được đánh giá là vật liệu hấp phụ có khả năng tách khí CO₂ từ khí thải ống khói. Mức độ hấp phụ khí CO₂ đạt 1,5 mmol/g và vật liệu MgCO₃ có sự hấp phụ chọn lọc cao với CO₂ so với hấp phụ N₂ (xấp xỉ 60 lần) [49]. Vật liệu MMC biến tính bề mặt với 3-(aminopropyl)triethoxysilane đã được nghiên cứu tổng hợp và thử nghiệm khả năng loại bỏ nhóm mang màu azo trong nước thải dệt nhuộm. Sự hấp phụ của thuốc nhuộm azo trên MMC được thúc đẩy bởi

các tương tác tĩnh điện. Các kết quả thu được cho thấy MMC là một vật liệu hấp phụ tiềm năng để xử lý các thuốc nhuộm BR5, AM và AR183 với dung lượng lần lượt là ~360, ~143 và ~170 mg/g [50]. Thuộc nhóm vật liệu lạnh tính đồng thời có diện tích bề mặt cao, MMC đã được nghiên cứu khả năng dùng làm chất mang thuốc trong các hệ dẫn truyền thuốc để cải thiện khả năng hòa tan của các hoạt chất kém tan. Kết quả cho thấy MMC có thể được sử dụng để tăng nồng độ bão hòa thuốc, kiểm soát sự giải phóng thuốc nhằm tăng sinh khả dụng của thuốc [51].

Có thể nói rằng, các oxit và một số muối vô cơ kích thước nano đã được nghiên cứu, ứng dụng nhiều để xử lý chất độc môi trường từ đất, nước đến không khí. Tuy nhiên, cho đến nay, chưa có nhiều công bố về việc sử dụng các vật liệu nano kể trên để loại bỏ khí độc trong đám cháy. Các vật liệu và phương pháp xử lý khí độc trong khí thải công nghiệp kể trên có thể được cải tiến để áp dụng xử lý khí độc phát sinh trong các đám cháy.

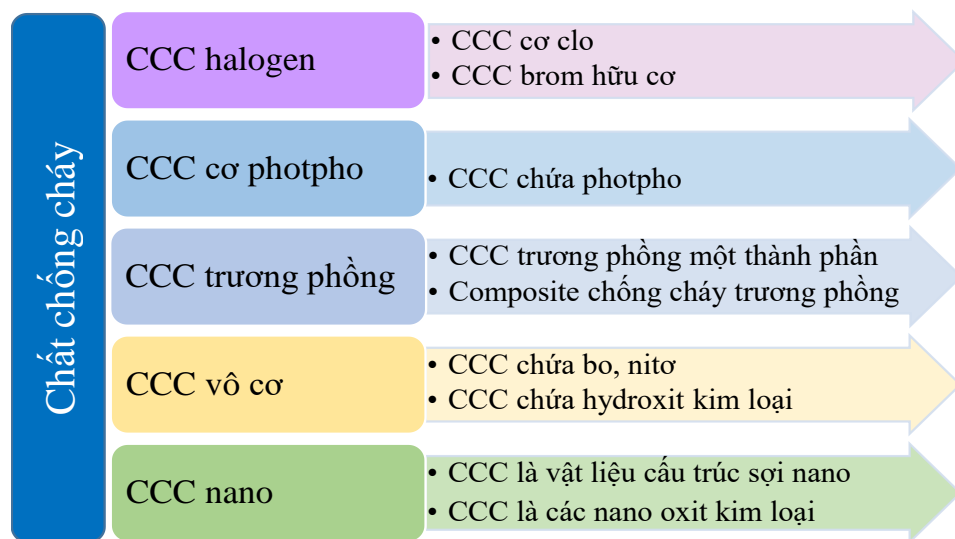
1.3 Vật liệu chống cháy và cơ chế chống cháy

1.3.1 Phân loại vật liệu chống cháy

Với phương châm “phòng cháy hơn chữa cháy”, để hạn chế cháy nổ, song song với việc áp dụng chặt chẽ các quy trình phòng cháy chữa cháy bắt buộc, nhiều loại vật liệu có khả năng chống cháy đã được nghiên cứu chế tạo, sử dụng. Theo thành phần hóa học, các chất chống cháy thường được phân loại thành các nhóm chất chống cháy halogen (clo, brom), chất chống cháy vô cơ, chất chống cháy hữu cơ, chất chống cháy trương phồng và chất độn nano chống cháy (Hình 1.4). Nhóm chất chống cháy vô cơ chủ yếu gồm hydroxit và cacbonat kim loại như hợp chất của nhôm, bo, antimon, photpho đỏ, hợp chất của nitơ, hợp chất của thiếc và kẽm. Các chất chống cháy vô cơ dạng hydrat hoặc hydroxit, ví dụ như $Mg(OH)_2$ có đặc trưng là giảm khối lượng trong quá trình cháy và thường được dùng để xử lý các polyme nhiệt dẻo. Trong 30 năm gần đây, có trên 21.000 bài báo khoa học công bố về composite chống cháy, trong đó khoảng 5.100 bài công bố về chất chống cháy vô cơ và trên 4.400 bài công bố về vật liệu chống cháy nano [52].

Trước khi sử dụng chất độn nano chống cháy, người ta đã sử dụng chất độn kích thước micro cho các hệ polyme. Mặc dù hiệu quả cải thiện độ bền nhiệt của vật

liệu micro khá rõ ràng nhưng nhược điểm là phải sử dụng số lượng lớn để đạt hiệu quả chống cháy cao. Ngoài ra, khi trộn polyme với lượng lớn chất độn micro, vật liệu tạo thành sẽ có tỉ trọng lớn hơn polyme tinh khiết và các tính chất cơ học sẽ thay đổi đáng kể. Khi thay thế chất độn micro bằng chất độn nano, tỉ lệ diện tích bề mặt/thể tích tăng lên rõ rệt, nhờ đó tương tác giữa polyme và chất độn được cải thiện và khối lượng chất độn cần sử dụng sẽ giảm đi. Chất độn nano là sự lựa chọn ưu việt hơn hẳn micro do khối lượng cần dùng ít, từ đó đảm bảo duy trì được các tính chất ban đầu của polyme. Sự phân tán của các hạt nano trong mạng polyme ảnh hưởng rất lớn tới diện tích bề mặt của chất độn nano tiếp xúc với polyme, do đó ảnh hưởng tới mức độ tương tác giữa hạt nano với polyme. Các nanocomposite cũng thể hiện các ưu điểm so với microcomposite về độ bền nhiệt, tính chất quang, tính chất từ, độ bền hóa học, giảm độ thấm nước, thấm khí và thấm hydrocacbon. Đặc biệt là, chất độn nano giúp tăng hiệu quả chống cháy bằng cách thúc đẩy sự hình thành cacbon, giảm tốc độ giải phóng nhiệt, kéo dài thời gian bắt cháy và giảm thiểu sự phát sinh các khí dễ cháy trong quá trình cháy [53], [54].

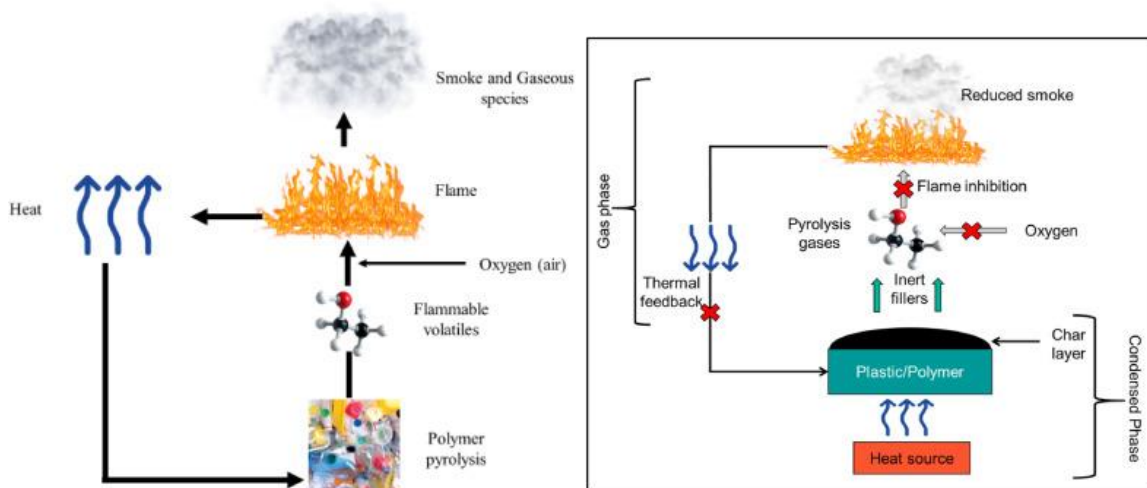


Hình 1.4. Phân loại chất chống cháy theo thành phần hóa học

Vật liệu chống cháy cũng có thể được phân loại theo cơ chế chống cháy. Nhìn chung cơ chế chống cháy được chia thành hai nhóm là chống cháy pha khí và chống cháy pha ngưng tụ như trong Hình 1.5. Trong pha khí, chất chống cháy ngăn cản quá trình oxy hóa của các hydrocacbon là sản phẩm của giai đoạn nhiệt phân, làm giảm sự tỏa nhiệt từ đó làm giảm ngọn lửa. Các chất độn chống cháy có khả năng giải phóng các khí trơ làm loãng hỗn hợp dễ cháy, từ đó trì hoãn sự bắt cháy hoặc chất

chống cháy đóng vai trò chất xúc tác, ức chế chuỗi phản ứng cháy. Ngoài ra, chất chống cháy có thể hoạt động trong pha khí theo cơ chế hấp thụ nhiệt từ vật liệu cháy và làm giảm nhiệt độ của vật cháy xuống dưới nhiệt độ phân hủy [54], [55]. Cuối cùng, các hợp chất chống cháy nitơ, photpho tạo thành lớp phủ cách ly, làm loãng khí dễ cháy, tăng thời gian bắt cháy và giảm tốc độ giải phóng nhiệt của polyme.

Trong pha ngưng tụ, polyme cháy bị mất nước và bị phá vỡ khi tiếp xúc với nhiệt. Sự mất nước của chất chống cháy trộn trong vật liệu polyme cùng với quá trình tạo liên kết ngang dẫn đến sự hình thành lớp muội than trên bề mặt vật liệu cháy. Lớp muội than đóng vai trò như một tấm chắn/tấm khiên làm giảm tốc độ cháy của polyme [56], [57]. Chất chống cháy trương phồng, ví dụ như hỗn hợp của borax và axit boric tại nhiệt độ phân hủy tạo thành một lớp bọt bảo vệ vật liệu cháy, ngăn cản phản ứng của oxy và nhiệt. Chúng nâng cao hiệu quả chữa cháy bằng cách ngăn sự vận chuyển của các khí dễ cháy và polyme nóng chảy đến vị trí ngọn lửa, đồng thời che chắn polyme khỏi nguồn nhiệt. Người ta có thể kết hợp các chất chống cháy hoạt động theo các cơ chế khác nhau vào một polyme composite để tận dụng hiệu ứng hiệp đồng. Ví dụ như, tác dụng hiệp đồng của các chất chống cháy chứa nitơ và photpho hoặc các amoni photphat giúp tăng cường hiệu quả chống cháy của các thành phần riêng lẻ [58]. Tuy nhiên, sự kết hợp các chất chống cháy đôi khi cũng bộc lộ nhược điểm là có sự kết tụ và phân tán kém trong mạng polyme [59].



Hình 1.5. Sự cháy của polyme (trái) và cơ chế chống cháy (phải) [60]

Các vật liệu chống cháy chứa halogen đã từng được sử dụng rất rộng rãi do giá thành rẻ, dễ chế tạo và ít tác động đến cơ tính của khung polyme. Tuy nhiên, chất

chống cháy cơ halogen gây ra nhiều tác hại do tạo ra khói độc và các sản phẩm ăn mòn trong quá trình cháy. Gần đây, vì sự an toàn của môi trường và sức khỏe người sử dụng, người ta chú ý hơn đến các vật liệu chống cháy không chứa halogen. Sự phân loại chất chống cháy theo thành phần hóa học hay theo cơ chế chống cháy chỉ mang tính chất tương đối. Thực tế, một chất chống cháy với thành phần hóa học nhất định, ví dụ kẽm borate, có thể hoạt động đồng thời theo các cơ chế khác nhau, tham gia vào các phản ứng ở cả pha khí và pha ngưng tụ. Mỗi loại chất chống cháy lại có những ưu nhược điểm riêng. Khi các chất chống cháy khác nhau được phối trộn ở tỉ lệ phù hợp sẽ phát huy được các ưu điểm và hạn chế nhược điểm của mỗi thành phần chống cháy.

1.3.2 Vật liệu chống cháy cấu trúc nano

Với sự phát triển của công nghệ nano, các nhà khoa học có thể tạo ra các vật liệu có tính năng chậm cháy mà vẫn giữ nguyên được các đặc tính ban đầu như độ bền, nhẹ, mỏng. Ứng dụng công nghệ nano vào các vật liệu sẵn có như gỗ, khoáng sét, gạch, vữa, vải cotton, bột, giấy, hộp carton sẽ thu được các vật liệu xây dựng, vật liệu phủ, vật liệu gia dụng có khả năng chống cháy tốt hơn và tạo ra các công trình xây dựng an toàn hơn [5], [61], [62]. Những năm gần đây, công nghệ nano đã có nhiều ứng dụng làm thay đổi đáng kể ngành phòng cháy chữa cháy. Lớp phủ chống cháy cần đạt các yêu cầu chống cháy trong môi trường thực. Tuy nhiên, khi các lớp phủ này tiếp xúc với môi trường cụ thể nào đó như bức xạ mặt trời, độ ẩm và nhiệt có thể làm thay đổi cấu trúc hóa học của lớp phủ, do đó sẽ làm suy giảm khả năng chống cháy. Thành phần nano chống cháy trong lớp phủ sẽ kiểm soát được vấn đề này, làm cho vật liệu có điểm bắt cháy cao hơn và giúp vật liệu vững chắc hơn trong khi bản thân vật liệu không thể tự chống chọi với các điều kiện môi trường kể trên [4].

Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu và ứng dụng về vật liệu chống cháy nói chung và vật liệu chống cháy cấu trúc nano nói riêng. Các vật liệu nano vô cơ và tổ hợp nano như ống nano cacbon (CNTs), graphen oxit (GO) và các dẫn xuất của chúng, các hydroxit lớp kép (LDHs), montmorillonit (MMT) và ống nano haloluar (HNT) cũng đã được báo cáo là vật liệu có khả năng chống cháy thân thiện với môi trường [63]–[65]. Các NMs này cũng có khả năng tạo lớp than bao phủ trên bề mặt vật liệu cháy và sự ổn định nhiệt của chúng, do đó chúng đã được sử dụng để thay

thể một phần vật liệu chống cháy thông thường. Ưu điểm của việc sử dụng các vật liệu nano này là đạt được kết quả chống cháy tốt dù sử dụng với hàm lượng thấp vì chúng có kích thước hạt nhỏ và phân tán tốt trong chất nền elastome và polyme. Các hạt nano có diện tích bề mặt riêng lớn do kích thước nhỏ, dẫn đến diện tích giao diện giữa elastome/polyme và các hạt nano lớn [66].

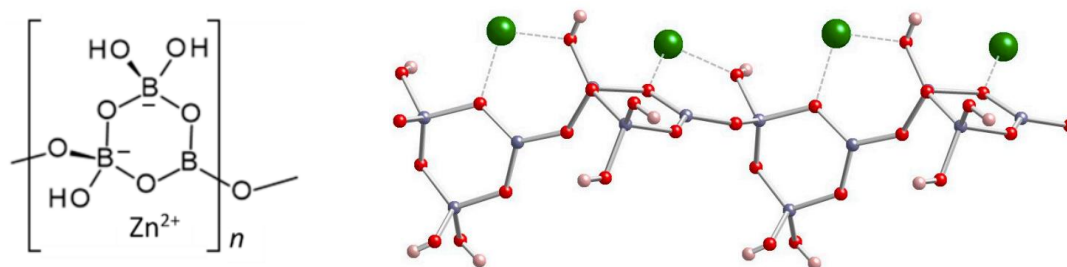
Trong quá trình đốt cháy, các nanocomposite elastome và polyme tạo thành các lớp bảo vệ vô cơ - hữu cơ trên bề mặt của composite cháy và lớp này bảo vệ vật liệu dễ cháy nằm dưới. Lớp bảo vệ này cũng hoạt động như một “lá chắn” đối với quá trình truyền nhiệt của ngọn lửa vào vật liệu, làm giảm nhiệt độ của nanocomposite so với elastome hoặc polymer nguyên chất. Ở chiều ngược lại, “lá chắn” này hạn chế sự chuyển khối từ vật liệu sang nguồn nhiệt, do đó vật liệu dễ cháy được bảo vệ. Do vật liệu nano có diện tích bề mặt riêng lớn, chúng có thể hấp phụ các chất khí sinh ra trong quá trình cháy, giảm lượng khí độc phát tán vào môi trường [67]. Các hydrat vô cơ thường được sử dụng làm chất độn trong vật liệu composite chống cháy vì chúng tạo hơi nước trong điều kiện cháy. Các hạt nano vô cơ đã được công nhận là những phụ gia thích hợp trong việc cải thiện cấu trúc polyme vì dễ chế tạo và chi phí thấp. Kết hợp vật liệu nano với các chất độn hydroxit kim loại giúp làm giảm lượng hydroxit kim loại mà không làm giảm khả năng chống cháy của vật liệu. Những năm gần đây, các phụ gia chống cháy trên cơ sở hợp chất của bo, borate ngày càng chiếm ưu thế. Borate có chức năng chậm cháy, ức chế khói, ức chế ngọn lửa, và là tác nhân chống độc trong các polyme chứa và không chứa halogen [68].

1.3.3 Vật liệu chống cháy nano kẽm borate

Với vai trò chất chống cháy, kẽm borate thường được dùng làm phụ gia hoặc chất tạo than trong các vật liệu polyme, cao su và lớp phủ ngoài. Trong quá trình cháy, kẽm borate không sinh ra các chất độc hoặc chất ăn mòn. Một số loại kẽm borate có nhiệt độ phân hủy cao, ví dụ như $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (FB415) mất nước ở nhiệt độ 415 °C mang đến những thuận lợi đáng kể khi kết hợp với các polyme cần chế tạo ở nhiệt độ cao [69], [70]. Tuy nhiên, tương tự các chất chống cháy vô cơ khác, kẽm borate cũng có một số nhược điểm, đó là phải sử dụng một lượng lớn và khó phân tán đồng nhất trong mạng polyme nếu cỡ hạt không đủ mịn. Những vấn đề này

vừa gây ảnh hưởng tiêu cực đến cơ tính của polyme vừa giảm khả năng chống cháy của vật liệu.

Trong số các sản phẩm kẽm borate đã được thương mại hoá, Firebrake®ZB là một trong những sản phẩm quan trọng nhất được biết đến từ những năm 1960. Ban đầu các nhà sản xuất công nghiệp cho rằng Firebrake®ZB có công thức là $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. Năm 1967, Lehmann và cộng sự đã mô tả quá trình tổng hợp và cung cấp dữ liệu nhiễu xạ tia X dạng bột của một chất có thành phần là $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [71]. Mãi tới năm 2003, một nghiên cứu tinh thể học bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể cho biết Firebrake®ZB thực ra có công thức phân tử là $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và công thức cấu tạo là $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ [72].

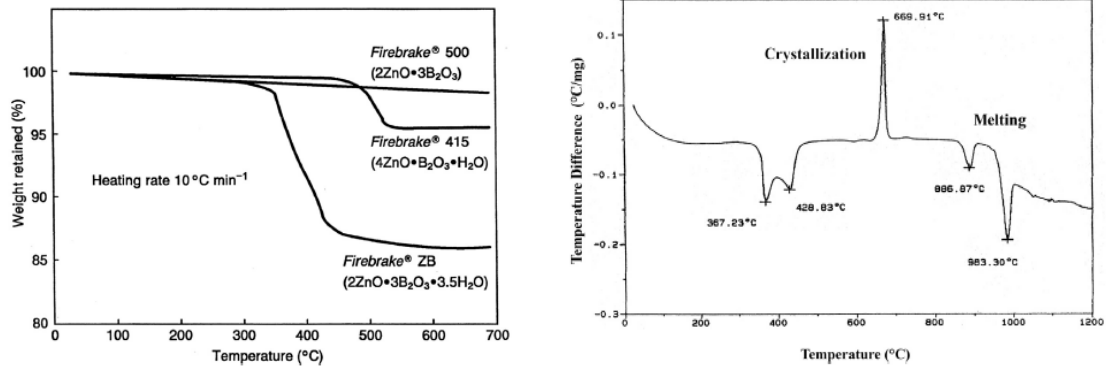


(màu xám - B, màu đỏ - O, màu xanh lá - Zn, màu hồng - H)

Hình 1.6. Công thức cấu tạo và mô phỏng bốn đơn vị lặp lại trong chuỗi polytriborate, $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ [72]

Hợp chất $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ thực tế không hề chứa phân tử nước tự do hoặc hydrat hóa cũng như không hề có oxit ZnO và B_2O_3 tự do [73]. Tinh thể $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ kết tinh trong hệ tinh thể đơn tà với nhóm đối xứng không gian $\text{P}2_1/\text{c}$. Cấu trúc không gian của nó dựa trên chuỗi liên kết các vòng cơ sở $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ như Hình 1.6 - trái. Các cation Zn^{2+} tứ diện liên kết phối trí qua nguyên tử oxy của nhóm B-O-B và B-OH của ba vòng polyborate khác nhau. Một phần cấu trúc chuỗi polyborate được trình bày trong Hình 1.6 - phải. Tuy có chút sai sót nhỏ ở hệ số 3.5 đối với H_2O , công thức $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ đã ăn sâu vào các tài liệu thương mại và vẫn còn được tiếp tục sử dụng cho đến nay [72], [74].

Firebrake®ZB có các đặc trưng nhiệt như Hình 1.7 tương ứng với các hiện tượng mất nước, kết tinh, nóng chảy. Các sản phẩm kẽm borate này được dùng làm chất chậm cháy cho cả hai loại polyme có halogen và không có halogen như PVC, polyamid, polyolefin, epoxy, phenolic và các polyme nhiệt dẻo khác [68].



Hình 1.7. Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng của các mẫu kẽm borate (trái) và giảm đồ phân tích nhiệt vi sai của Firebrake®ZB (phải) [68]

Trong các hệ polyme chứa halogen, kẽm borate có khả năng tương hỗ với hầu hết các nguồn halogen. Chúng đặc biệt hiệu quả đối với các halogen béo. Kẽm borate có thể phản ứng với hydro halogenua để tạo thành kẽm clorua, kẽm hydroxyclorea, oxit boric, và nước. Các loại kẽm tồn tại trong pha ngưng tụ có thể làm thay đổi quá trình phân huỷ hoá học thông qua phản ứng loại bỏ hydro halogenua và thúc đẩy liên kết ngang giữa các mạch polyme, từ đó giúp tăng sự tạo thành lớp phủ dạng than và giảm sự hình thành khói cũng như sự cháy có ngọn lửa. Firebrake®ZB cũng thể hiện tác dụng tương hỗ với oxit antimon trong chất chống cháy. Nó có thể thay thế một phần hoặc thay thế hoàn toàn oxit antimon. Khi đó, hiệu quả chống cháy của kẽm borate phụ thuộc vào loại polyme cũng như nguồn halogen được sử dụng. Ngược với oxit antimon, kẽm borate thể hiện vai trò chống cháy chủ yếu trong pha ngưng tụ và có chức năng là chất ngăn khói. Thành phần B_2O_3 trong kẽm borate quyết định hiệu quả ức chế ngọn lửa. Thành phần ZnO thúc đẩy sự hình thành lớp than, tiếp đó thành phần B_2O_3 giúp ổn định lớp than, ngăn cản sự tạo giọt [68].

Trong các hệ polyme không chứa halogen, kẽm borate có thể mang đến các lợi ích như làm giảm tốc độ giải phóng nhiệt (HRR) và giảm sự hình thành khói, đặc biệt là trong các hệ polyme chứa hydroxit kim loại. Tác dụng chính của Firebrake®ZB là thúc đẩy sự hình thành một lớp than cứng chắc giống vật liệu gốm. Lớp chặn này ngăn cản sự cháy nhỏ giọt, trì hoãn quá trình nhiệt phân oxy hoá, và bảo vệ phần polyme bên dưới. Việc sử dụng các chất đồng phụ gia như silicon/silica, melamine polyphosphat, photphat este, photpho đỏ, amoni polyphosphat, nano clay có thể làm tăng hiệu quả chống cháy của các hệ kẽm borate/hydroxit kim loại. Khi sử dụng đồng thời với hydroxit kim loại, tỉ lệ kẽm borate : nhôm hydroxit hoặc kẽm borate : magie

hydroxit thường được khuyến cáo trong khoảng từ 1:10 đến 2:10. Với các hệ polyme không chứa hydroxit kim loại, kẽm borate cũng thể hiện tác dụng tương hỗ với các hợp chất chống cháy nhóm photpho, nitơ như melamine cyanurate, và silicone/silica. Khi được sử dụng riêng lẻ không có mặt các chất chống cháy khác, kẽm borate vẫn thể hiện chức năng chống cháy tốt trong một số hệ polyme như polyethersulfone. Một số hệ polyme chống cháy dễ bị cháy âm i; trong khi đó kẽm borate được coi là chất ức chế sự cháy âm i. Cơ chế chống cháy được đề xuất là do kẽm borate có thể loại bỏ các electron tự do từ các tâm hoạt động do đó tâm đã bắt hoạt sẽ không thể tham gia phản ứng được nữa. Ngoài ra, các phân tử borate có thể che phủ các tâm hoạt động này, do đó về mặt hình học các phân tử oxy khó tiếp xúc bề mặt vật cháy [68].

Gần đây, một số nhóm nghiên cứu đã báo cáo các kết quả về tổng hợp nano kẽm borate với các hình dạng khác nhau, bề mặt hạt nano được xử lý hoặc được bọc theo những cách khác nhau. Trong số đó có thể kể đến nghiên cứu của Wu và cộng sự về chế tạo kẽm borate kích thước nano ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) bằng phản ứng giữa natri borate với kẽm clorua khi có mặt chất hoạt động bề mặt. Các tác giả đã thử nghiệm kẽm borate nano thu được trong hệ polyme polyolefin/APP/PER. Các chỉ số UL94 và HRR cho thấy nano kẽm borate cải thiện rõ rệt khả năng chống cháy của vật liệu. Hiệu quả chống cháy được giải thích là do kẽm borate giúp cho hệ LDPE/APP/PER tạo thành lớp than bền với hydrocacbon thơm có cấu trúc giống than chì. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu cũng phát hiện ra sự có mặt của boron photphat trong lớp than. Cả than chì và boron photphat đều được cho là có thể giúp ích cho sự tạo thành lớp than ổn định [75].

Muối borate cấu trúc nano cũng có thể được tổng hợp bằng các phương pháp bốc bay nhiệt, phương pháp sol-gel kết hợp nung, phương pháp lắng đọng hơi hóa học. Tuy nhiên các phương pháp này đòi hỏi nhiệt độ cao, không phù hợp để tạo ra các hạt kẽm borate ngậm nước vì các vật liệu này bị mất nước ở nhiệt độ cao (ví dụ: nhiệt độ mất nước của $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ là khoảng $415\text{ }^\circ\text{C}$). Vì vậy, cần phải nghiên cứu, phát triển các phương pháp khác khả thi hơn để tạo ra kẽm borate ngậm nước cấu trúc nano. Nhóm nghiên cứu của Y. Zheng đã tổng hợp sợi nano kẽm borate ($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) đi từ borax và kẽm nitrat, photphat este được dùng làm chất biến tính bề mặt bằng phương pháp kết tủa một giai đoạn trong dung môi nước. Các sợi

nano kẽm borate thu được có cấu trúc tinh thể một nghiêng với đường kính từ 50 - 100 nm, chiều dài khoảng 1 μm , và tỉ lệ đường kính/chiều dài dao động trong khoảng 10 - 20 lần. Các tác giả thấy rằng kẽm borate làm tăng đáng kể độ bền nhiệt của polyetylen [76].

Trong nghiên cứu của Xixi Shi và các cộng sự, vật liệu $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ cấu trúc nano và/hoặc micro được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Các sản phẩm kẽm borate với các hình dạng khác nhau được tạo ra bằng cách điều chỉnh các thông số phản ứng như nhiệt độ, thời gian và lượng chất hoạt động bề mặt PEG300. Chất hoạt động bề mặt PEG có tác động quyết định đến hình dạng cuối cùng của sản phẩm. Các sợi nano thu được có chiều rộng từ 150 - 800 nm, dày khoảng 70 nm và dài vài micromet. Các hạt nano $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ cấu trúc dạng phiến 2D và 3D cũng được tổng hợp bằng phương pháp tương tự. Các hạt dạng phiến có đường kính khoảng vài trăm nm và dày xấp xỉ 30 nm. Cấu trúc hình cầu kích thước micromet và các cấu trúc thứ cấp khác với các hình dạng và kích thước khác nhau được tạo thành từ các hạt hình que. Chất hoạt động bề mặt, nhiệt độ và thời gian phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến kích thước hạt của sản phẩm cuối cùng [77].

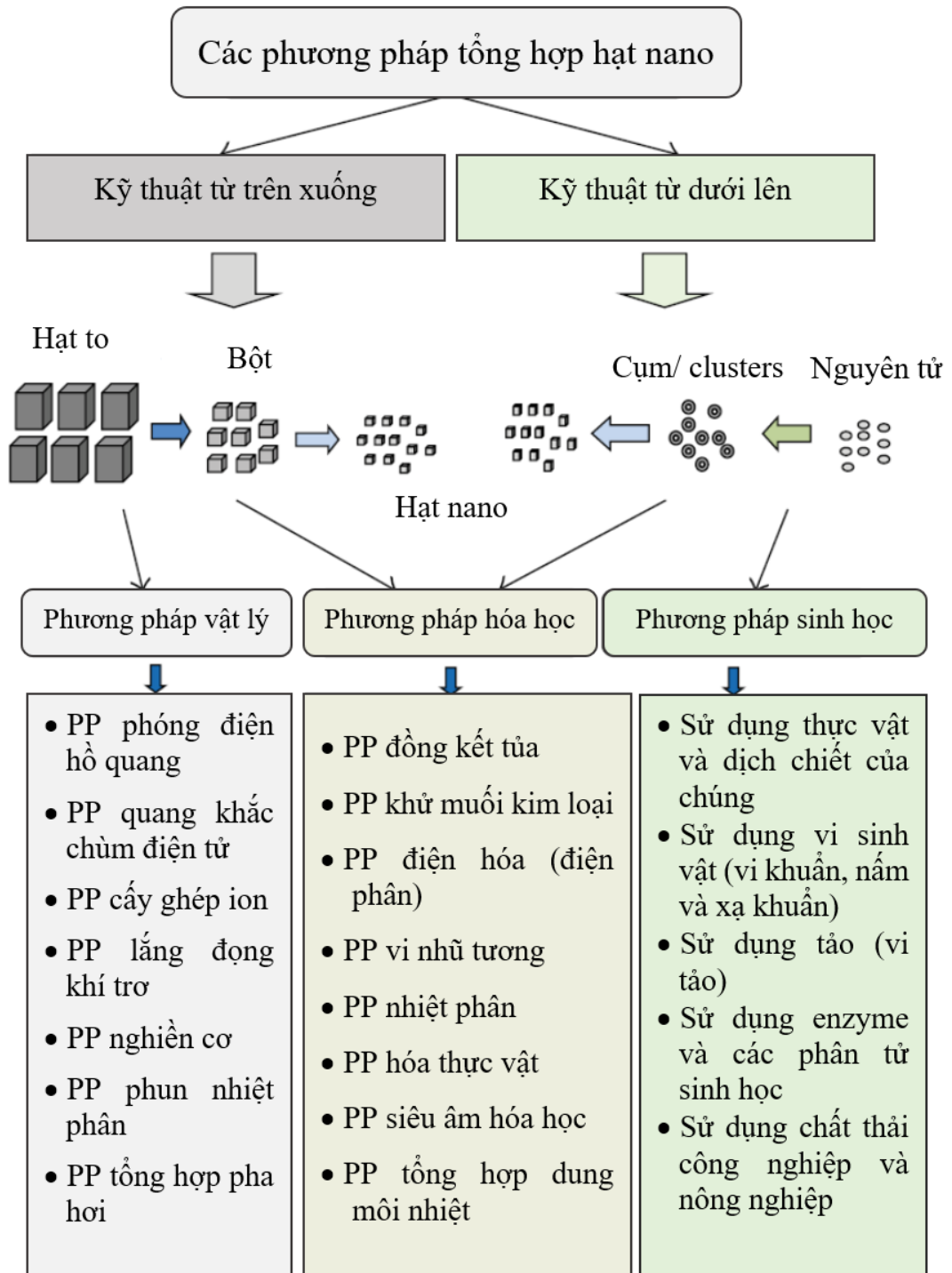
Nhóm nghiên cứu của Y. Tian đã tổng hợp được vật liệu kẽm borate kỵ nước hình đĩa kích thước nano $\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ với đường kính trung bình 100 - 500 nm, độ dày 30 ± 5 nm. Phản ứng được thực hiện bằng phương pháp kết tủa một giai đoạn đi từ các chất đầu là $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ với tác nhân biến tính bề mặt là axit oleic [78]. Vật liệu ZB hình tổ chim $\text{ZnO}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0,3 - 0,4$, $z = 1,0 - 1,4$) cấu trúc pha vô định hình được tổng hợp theo phương pháp kết tủa phối trí đồng nhất. Trước tiên, ion kẽm được cho phản ứng với amoniac tạo thành một dung dịch phức cùng tồn tại với tác nhân tạo kết tủa là axit boric. Sau đó, phức phân ly thành các ion kim loại thông qua việc pha loãng dung dịch phức với nước cất và đun nóng dung dịch phức để loại bỏ amoniac. Khi nồng độ kẽm tăng đến ngưỡng nhất định sẽ tạo thành kết tủa kẽm borate trong dung dịch. Do các ion kim loại và tác nhân tạo kết tủa được phân tán đồng nhất trong dung dịch, nên phản ứng kết tủa giữa ion kim loại và tác nhân kết tủa có thể đạt đến cấp độ phân tử, đảm bảo cho sự tạo thành các kết tủa nano đồng nhất. Kết quả đo SEM cho thấy mẫu được cấu tạo bởi các sợi

nano đường kính khoảng 15 nm, dài vài trăm nm. Các sợi nano mắc với nhau tạo thành cấu trúc dạng đuôi gai hoặc mạng liên kết kích thước nanomet [79].

Nhóm tác giả S. A. Savrik tổng hợp kẽm borate bằng phương pháp nhũ tương đảo và/ hoặc kết tủa. Các phương pháp này cho phép tạo ra các sản phẩm có hình dạng khác nhau. Các hạt được chuyển thành kích thước nano bằng kỹ thuật sấy khô ethanol siêu tới hạn, một cách làm giảm năng lượng bề mặt của hạt [80]. Nhóm của Y. Koca đã tổng hợp kẽm borate bằng phương pháp nhũ tương lỏng và nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố nhiệt độ, thời gian và việc thêm axit photphoric vào môi trường phản ứng. Kết quả của nhóm cho thấy rằng sản phẩm kẽm borate thu được ngâm ba phần tử nước và có nhiều hình dạng khác nhau. Sản phẩm không tránh được sự kết tụ do các hạt nano có năng lượng bề mặt cao.

Bột nano kẽm borate có công thức $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cũng có thể được tổng hợp bằng phương pháp hóa ướt đi từ các dạng kẽm borate khác như $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,0-3,5\text{H}_2\text{O}$. Sau khi hòa tan tiền chất $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$ trong dung dịch amoniac, tiến hành làm bay hơi nhanh amoniac và thu được $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sản phẩm giúp tăng khả năng chống cháy mà ít tác động đến cơ tính của composite ZB-PVC [81]. Nhóm tác giả B. Baltaci đã tổng hợp kẽm borate đi từ kẽm oxit và axit boric để làm chất chống cháy cho nhựa PET. Trong nghiên cứu này, các tác giả dùng poly(styrene-co-maleic anhydride) (PSMA) với cumene đầu cuối để biến tính bề mặt các hạt nano kẽm borate. PSMA được thử nghiệm ở hai tỉ lệ là 0,1% và 1%. Kết quả cho thấy, so với việc tổng hợp kẽm borate không có chất hoạt động bề mặt thì PSMA có tác dụng ức chế sự phát triển của tinh thể kẽm borate ở chừng mực nào đó, nhưng không có khả năng ngăn cản sự kết tụ của các hạt nano. Các hạt kẽm borate thu được có dạng hình đĩa không đồng nhất và độ dày xấp xỉ 1 μm . Ngoài ra, một số chất biến tính khác như propylene glycol, kerosene, và axit oleic cũng đã được dùng để tạo ra kẽm borate kỵ nước. Các dung môi khác nhau như isopropyl alcohol, etanol, metanol được sử dụng để tạo ra các pha phản ứng đồng nhất. Nhìn chung, các chất hoạt động bề mặt và các dung môi có ảnh hưởng đồng thời đến tính kỵ nước và cấu trúc nano của sản phẩm cuối. Đánh giá hiệu quả chống cháy của sản phẩm trên PET cho thấy chỉ số LOI tăng từ 22,5% lên 26%, cường độ chịu nén tăng từ 9,6 kJ/m^2 lên 11,4 kJ/m^2 [82], [83].

1.4 Các phương pháp tổng hợp vật liệu vô cơ cấu trúc nano



Hình 1.8. Khái quát các kỹ thuật tổng hợp vật liệu nano [84]

Các kỹ thuật tổng hợp vật liệu nano rất phong phú, đa dạng có thể được phân loại theo sự biến đổi kích thước từ nguyên liệu đầu đến sản phẩm cuối thành hai nhóm từ trên xuống (top down) và từ dưới lên (bottom up); hoặc phân loại theo pha môi trường tiến hành phản ứng (pha dung dịch, pha khí, pha rắn). Trong các phương pháp

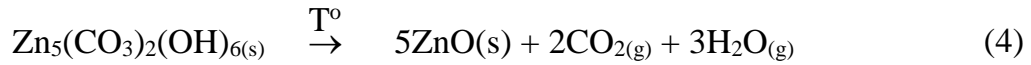
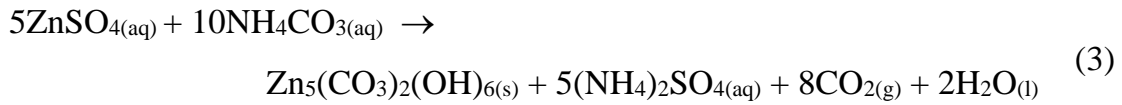
từ trên xuống, các nguyên liệu đầu có kích thước lớn được xử lý bằng các kỹ thuật như nghiền cơ hóa, cắt laser, phun xạ, nổ điện để tạo thành sản phẩm có kích thước nhỏ hơn. Phương pháp từ dưới lên tức là phương pháp sử dụng nguyên liệu đầu vào ở cấp độ nguyên tử, phân tử, thông qua kiểm soát các thông số tiến hành phản ứng để điều khiển sự tạo mầm và phát triển tinh thể đến kích thước nanomet mong muốn. Các ví dụ điển hình của phương pháp từ dưới lên là kết tủa, sol-gel, lắng đọng phân tử [85]. Ngoài các phương pháp hóa học, vật lý và hóa lý, gần đây, vật liệu nano còn được nghiên cứu tổng hợp bằng các phương pháp sinh học. Sự phân loại theo nhóm từ trên xuống và từ dưới lên được khái quát và sơ lược hóa trong Hình 1.8.

1.4.1 Phương pháp kết tủa

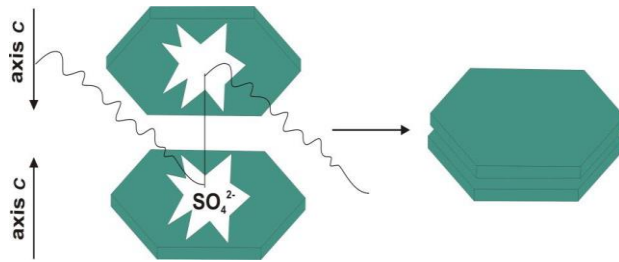
Kết tủa là một trong những phương pháp sớm nhất và đơn giản nhất để tổng hợp các chất vô cơ, bao gồm cả các cấu trúc nano oxit kim loại. Ưu điểm chính của phương pháp này là khả năng nâng quy mô dễ dàng để sản xuất thương mại các hạt nano oxit kim loại [86]. Sự kết tủa thường xảy ra khi thêm chất tạo kết tủa (anion) hoặc phối tử vào dung dịch muối chứa cation kim loại [87]. Nhiều loại phối tử khác nhau đã được sử dụng, chẳng hạn như urê, natri hydroxit, kali hydroxit, và dung dịch amoniac để tạo ra các ion OH⁻ đóng vai trò ion kết tủa. Kết tủa bao gồm một số bước chính, đó là tạo mầm, phát triển, tạo sản phẩm thô và kết tụ. Mỗi bước đều cần được kiểm soát để thu được các cấu trúc nano như mong muốn [88], [89].

Để có được cấu trúc nano oxit kim loại dạng keo đơn phân tán, một kỹ thuật khác đã được nghiên cứu tạm dịch là kết tủa cấp liệu kép có kiểm soát (controlled double-jet precipitation - CDJP). Trong kỹ thuật này, dung dịch chất phản ứng (dung dịch muối kim loại) và chất kết tủa được đưa đồng thời vào bình phản ứng CDJP bằng bơm nhu động. Tại đó, nhiệt độ, tốc độ dòng chảy và thời gian phản ứng được duy trì ổn định [90]. Trong kỹ thuật CDJP, thời gian già hóa là yếu tố chính quyết định hình dạng của các cấu trúc nano. Điều này đã được giải thích bởi Lee và cộng sự rằng các hạt nano có kích thước nhỏ hơn 10 nm hình thành tức thì ngay khi trộn các chất phản ứng trong thiết bị phản ứng CDJP [91].

Một ví dụ của phương pháp kết tủa chế tạo vật liệu nano là tổng hợp nano oxit kẽm từ kẽm sulfat và amoni cacbonat như trong phản ứng (3) và (4).



Các thông số có ảnh hưởng đến quá trình kết tủa và kích thước sản phẩm nano ZnO gồm pH, nhiệt độ, thời gian phản ứng, nồng độ chất phản ứng, tốc độ cấp liệu, chất hoạt động bề mặt [92], [93].



Hình 1.9. Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt SDS đến cấu trúc tinh thể ZnO trong phương pháp kết tủa [93]

1.4.2 Phương pháp sol-gel

Kỹ thuật sol-gel là một kỹ thuật chung, đơn giản và hiệu quả để tổng hợp các cấu trúc nano nói chung và nano oxit kim loại nói riêng. Những ưu điểm chính của kỹ thuật này bao gồm năng suất sản phẩm cao, nhiệt độ phản ứng thấp hơn và chi phí sản xuất ít hơn [94], [95]. Norlida K. đã tổng hợp nMgO theo phương pháp sol-gel từ muối magie axetat với các tác nhân tạo phức là axit oxalic và axit tartaric [96]. Tổng hợp nZnO bằng phương pháp sol-gel cũng thu hút được rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Benhebal và cộng sự đã tổng hợp bột nZnO bằng phương pháp sol-gel từ kẽm axetat, axit oxalic trong dung môi etanol. Sản phẩm nZnO thu được là các hạt hình cầu có cấu trúc wurtzite lục phương, diện tích bề mặt riêng 10 m²/g [97].

1.4.3 Phương pháp vi sóng

Quá trình tổng hợp vật liệu nano có sự hỗ trợ của vi sóng đã được phát triển trong ba thập kỷ qua. Với những tiến bộ công nghệ trong thiết kế máy phát vi sóng, việc tổng hợp vật liệu nano ngày càng trở nên hấp dẫn hơn. Sự gia nhiệt nhanh chóng trong hệ thống phản ứng có thể đạt được bằng cách sử dụng bức xạ vi sóng, điều này giúp tăng tốc độ và giảm thời gian phản ứng. Do đó, bức xạ vi sóng đã được sử dụng

để giảm thời gian phản ứng bằng cách tăng cường động học phản ứng. Gần đây, lò vi sóng hay lò phản ứng được trang bị tốt với tính năng đo nhiệt độ và áp suất tại chỗ với cảm biến IR. Bức xạ vi sóng có thể được hấp thụ bởi các dung môi có hằng số điện môi cao và tạo ra sự gia nhiệt đồng đều trong hỗn hợp phản ứng thông qua tương tác lưỡng cực - lưỡng cực với điện trường xoay chiều được tạo ra bởi vi sóng. Đặc tính này giúp cho năng lượng vi sóng hiệu quả hơn trong việc gia nhiệt có chọn lọc. Rất nhiều oxit kim loại khác nhau đã được tổng hợp bằng kỹ thuật vi sóng như ZnO, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, CuO, Cu₂O, MnO₂, TiO₂ [98]-[100].

1.4.4 Phương pháp phân hủy nhiệt

Một quá trình hóa học trong đó tiền chất kim loại bị phân hủy khi được đun nóng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phân hủy của nó trong dung môi có nhiệt độ sôi cao được gọi là sự phân hủy nhiệt. Thông thường, việc sử dụng dung môi nước và dễ bay hơi để điều chế oxit kim loại sẽ gây ra hiện tượng đa phân tán, kết tụ và kết tinh kém. Trong khi đó, các hạt nano oxit kim loại thu được bằng phương pháp phân hủy nhiệt không cần giai đoạn xử lý nhiệt sau tổng hợp và các hạt nano này có tính đơn tinh thể cao, có kích thước và hình dạng đơn phân tán. Hầu hết các hạt nano oxit được tổng hợp bằng phương pháp này đều sử dụng tiền chất cơ kim hòa tan trong dung môi hữu cơ và chất ổn định bề mặt ở nhiệt độ cao trong môi trường trơ [101], [102].

1.4.5 Phương pháp thủy nhiệt/ dung môi nhiệt

Tổng hợp hóa học bằng phương pháp thủy nhiệt đã nổi lên như một kỹ thuật rất hấp dẫn vì tính đơn giản và khả năng tạo ra các cấu trúc nano oxit kim loại với các kết cấu khác nhau, chẳng hạn như hạt nano, thanh nano, nano hình nhím, hoa nano, các quả cầu rỗng tự lắp ráp, dây nano, hình nón nano, và nhiều hình dạng độc đáo khác [99]. Nói chung, phương pháp thủy nhiệt có thể được định nghĩa là một phản ứng dị thể khi có mặt dung môi chứa nước trong môi trường kín ở một nhiệt độ và áp suất cao hơn môi trường ngoài [103]. Khi thay thế dung môi nước bằng một dung môi khác thì gọi là phương pháp dung môi nhiệt [104]. Ưu điểm chính của quá trình dung môi nhiệt là nhiệt độ vận hành thấp hơn, tinh thể đồng nhất, giảm sự kết tụ giữa các hạt, tính đồng nhất của pha, thành phần hóa học đồng nhất và độ tinh khiết cao của sản phẩm. Nhóm nghiên cứu của Zhang đã tổng hợp các cấu trúc nano ZnO hình

bông hoa bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 120 °C với chất hoạt động bề mặt CTAB. Các bông hoa nano đó được tạo thành từ các thanh nano hình lưới kiếm [105].

Trong quá trình dung môi nhiệt, các thông số phản ứng như nhiệt độ, áp suất, thời gian thí nghiệm, loại dung môi, pH, mức dung dịch trong bình phản ứng, tiền chất kim loại ban đầu và chất hoạt động bề mặt đều có ảnh hưởng lớn đến các tính chất lý hóa của sản phẩm [106]. Ví dụ, Ding và cộng sự đã điều chế vật liệu nano $Mg(OH)_2$ có dạng hình que, hình phiến, hình ống và hình kim bằng cách sử dụng các tiền chất magie khác nhau gồm bột MgO , $MgSO_4$ và $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, với nhiều loại dung môi, như dung dịch etylenglycol, dung dịch amoniac và dung dịch natri hydroxit loãng. Người ta thấy rằng kỹ thuật thủy nhiệt đơn giản hơn, hạn chế được việc sử dụng các tiền chất cơ kim đắt tiền và nguy hiểm so với kỹ thuật sol-gel [107].

1.4.6 Phương pháp sử dụng môi trường nhũ tương và vi nhũ tương

Theo định nghĩa cổ điển, nhũ tương là một hệ trong đó một pha lỏng không liên tục được phân tán trong một pha lỏng thứ hai liên tục và không trộn lẫn. Nhũ tương thường được phân chia thành hai nhóm tùy thuộc bản chất của pha ngoài. Hai nhóm này thường được gọi là nhũ tương “dầu trong nước” và “nước trong dầu”. Khái niệm “dầu” và “nước” khá chung chung. Hầu như các chất lỏng phân cực cao, ưa nước được xếp vào nhóm “nước”; còn các chất lỏng kỵ nước, không phân cực được xếp vào nhóm “dầu”. Hệ vi nhũ tương khác biệt đáng kể so với hệ nhũ tương. Hệ vi nhũ tương là các chất lỏng đẳng hướng, trong suốt, ổn định gồm một lớp nước, lớp dầu và chất hoạt động bề mặt. Kích thước các giọt trong hệ vi nhũ tương nhỏ hơn rất nhiều so với hệ nhũ tương và thường nằm trong khoảng 0,0015 - 0,15 μm . Các giọt vi nhũ tương hoạt động như một bình phản ứng siêu nhỏ, tại đó diễn ra phản ứng hóa học mong muốn [102], [108].

1.5 Tình hình nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano dùng trong hấp phụ khí độc và phòng cháy chữa cháy tại Việt Nam

Các nghiên cứu tổng quan từ Mục 1.1 đến 1.4 hầu hết được trích dẫn từ các công bố của các nhà khoa học nước ngoài. Trong những năm gần đây, các nhà khoa học trong nước cũng đã tiến hành nhiều công trình nghiên cứu chế tạo vật liệu nano dùng trong hấp phụ khí độc và/hoặc làm chất độn chống cháy. Các thành tựu nghiên

cứu đã được công bố trên các tập san khoa học uy tín trong nước và quốc tế. Có thể kê ra một số các kết quả điển hình như sau.

1.5.1 Tình hình nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano hấp phụ khí độc tại Việt Nam

Kỹ thuật hấp phụ có rất nhiều ứng dụng quan trọng trong các quá trình công nghiệp và công nghệ xử lý môi trường. Tại Việt Nam, lĩnh vực vật liệu hấp phụ từ lâu đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Tập thể phòng Hóa học bề mặt, Viện Hóa học đã nghiên cứu sử dụng nguồn silic từ vỏ trấu để tổng hợp các vật liệu mao quản trung bình kỵ nước tương tự MCM-41, Si-MCM-41, Si-SBA-15 để hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ. Các vật liệu tương tự Si-MCM-41, Si-SBA-15 với diện tích bề mặt lần lượt là 815 và 740 m²/g có hiệu suất hấp phụ m-xylene đạt 60% và 50%. Các kết quả đó cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) trong không khí [109]–[111].

Năm 2016, nhóm tác giả Nguyễn Thị Hương thuộc Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự đã công bố các kết quả “Nghiên cứu, đánh giá khả năng hấp phụ của than hoạt tính Trà Bắc đối với hơi benzen trong không khí”. Các tác giả đã nghiên cứu than hoạt tính đến kích thước 0,5 - 1 mm, sau đó xử lý kiềm và axit để hấp phụ benzen. Kết quả khảo sát cho thấy quá trình hấp phụ benzen trên than hoạt tính Trà Bắc là hấp phụ vật lý. Với nồng độ benzen từ 20 - 40 ppmv, tốc độ dòng khí 0,3 lít/phút, nhiệt độ thí nghiệm là 40 °C, thì thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 30 phút, dung lượng hấp phụ đạt 0,8690 mg/g. Vật liệu phù hợp cho ứng dụng trong các quá trình hấp phụ thụ động tại các kho, xưởng sản xuất vũ khí thiết bị kỹ thuật quân sự [112].

Cũng sử dụng than hoạt tính Trà Bắc, nhóm tác giả Lê Văn Khu tại ĐH Sư phạm Hà Nội đã nghiên cứu hấp phụ các hợp chất benzen - toluen - xylen (BTX). Bằng phương pháp chuẩn độ Boehm, nhóm nghiên cứu đã xác định được số lượng nhóm chức axit tổng là 0,160 mmol/g, số lượng nhóm chức bazơ tổng là 0,480 mmol/g và kết luận than hoạt tính Trà Bắc hấp phụ tốt đối với nhóm chất BTX [113].

Gần đây, nhóm nghiên cứu của GS.TS. Nguyễn Văn Tuyên và các cộng sự tại Viện Hóa học đã chế tạo thành công hai loại bột chữa cháy vô cơ và hữu cơ. Trong cả hai loại bột chữa cháy đó, thành phần bột nano ZnO, ZnO-SLS và CuCl/diatomite đã được đưa vào với tỉ lệ khối lượng là 0,1% để tạo hiệu quả hấp phụ khí độc [114].

Nhóm nghiên cứu của TS. Trần Quang Vinh đã chế tạo được mặt nạ chống cháy tích hợp hộp lọc khí độc. Trong đó, bộ lọc khí độc cấu tạo gồm hai lớp chất hấp phụ là than hoạt tính và Al/SBA-15. Vật liệu Al/SBA-15 được chế tạo từ các nguyên liệu chính là thủy tinh lỏng và AlCl_3 . Bộ lọc được đánh giá là có khả năng loại bỏ tốt các khí độc SO_x , NO_x , CO, C_6H_6 , HCN và H_2S [115].

1.5.2 Tình hình nghiên cứu vật liệu chống cháy cấu trúc nano tại Việt Nam

Những năm gần đây, vấn đề nghiên cứu và chế tạo vật liệu chống cháy cấu trúc nano tại Việt Nam rất được chú trọng và đạt được nhiều thành tựu. Từ năm 2013, nhóm nghiên cứu của GS.TS. Thái Hoàng (Viện Kỹ thuật Nhiệt đới) đã nghiên cứu sử dụng chất độn chống cháy là tro bay biến tính hữu cơ hoặc tro bay biến tính bằng hợp chất silan để chế tạo polyvinylchlorua (PVC) chống cháy. Kết quả cho thấy cả tro bay sạch và tro bay biến tính đều có hiệu quả cải thiện khả năng chống cháy của tổ hợp PVC/dioctyl phthalate (DOP) khi hàm lượng không quá 15% khối lượng, trong đó tro bay sạch biến tính làm giảm độ nhớt chảy tương đối, tăng độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt của tổ hợp PVC/DOP so với tro bay sạch chưa biến tính. Các polyme thu được đạt cấp độ chống cháy cao nhất theo tiêu chuẩn UL-94 VB [116], [117].

Nhóm nghiên cứu tại Viện Hóa học đã nghiên cứu kết hợp các phụ gia chống cháy nhôm hydroxit (ATH)/melamin polyphosphat (MPP) và kẽm stearat (Znst) để chế tạo polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) có khả năng chống cháy. Các tác giả nhận thấy rằng các chỉ số cơ lý của polyme tăng nhẹ khi hàm lượng MPP tăng, ngoài ra, sự kết hợp của ATH và MPP giúp tăng độ bền nhiệt của LDPE. Khi sử dụng phụ gia trợ phân tán Znst, sự phân tán của tổ hợp ATH/MPP trong LDPE tăng lên rõ rệt giúp tăng hiệu quả chống cháy, độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ ổn định cho polyme [118].

Cũng tại Viện Hóa học, những năm gần đây, nhóm nghiên cứu của TS. Hoàng Mai Hà đã nghiên cứu chế tạo nhiều loại nanocomposite chống cháy sử dụng các phụ gia chống cháy khác nhau như $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nanoclay, clay hữu cơ/melamin cyanurat, nhôm hydroxit (ATH) trên các polyme PU, PE, PP. Đặc biệt là trong nghiên cứu chế tạo composite LDPE phối trộn với tổ hợp chất chống cháy ATH/RP/EG, tác dụng tương hỗ giữa các thành phần chống cháy đã được ghi nhận. Khi trộn 15 phần khối lượng hỗn hợp ATH/RP/EG tỉ lệ 1/1/1 vào LDPE, chỉ số LOI tăng từ 17,1% lên

25,4%, mẫu đạt mức V-0 theo chuẩn UL94-V, các thông số độ bền va đập và độ giãn dài khi đứt đều được cải thiện rõ rệt [119].

Nhóm tác giả Hoàng Thị Đông Quý và các cộng sự (ĐHQG tp. HCM) đã nghiên cứu khả năng chống cháy của vật liệu composite nhựa gỗ, polyester bất bão hòa với phụ gia chống cháy chứa photpho. Với hàm lượng triphenylphosphat (TPP) 2,5% w/w thêm vào composite PVC-BG đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của composite, đạt chuẩn UL94 V-0 và giá trị LOI 25%. Mới đây, nhóm nghiên cứu này tiếp tục công bố các kết quả về ảnh hưởng phối hợp của các hạt nano kẽm oxit hoặc magie oxit với nhôm hydroxit lên các tính chất hóa lý và hiệu quả chống cháy của bột PU cứng. Các nano oxit này cùng với ATH tác động đáng kể đến hình thái, cấu trúc, độ bền nhiệt và cơ tính của nanocomposite. Sự kết hợp của MgO hoặc ZnO và ATH làm tăng mật độ của bột PU, do đó tăng khả năng chống cháy của chúng. Thời gian cháy sáng của PU là 71 giây, trong khi đó thời gian cháy sáng của các nanocomposite là khoảng 59 - 62 giây. Với hàm lượng ATH trên PU là 125 php, thời gian cháy sau đốt giảm xuống 9 – 10 giây. Khi kết hợp nano ZnO hoặc MgO tỉ lệ 5 php và nano ATH tỉ lệ 125 php vào bột PU, chỉ số LOI tăng 24% [120].

Tiểu kết Chương 1

Từ các nghiên cứu tổng quan về vật liệu cấu trúc nano có khả năng dùng trong loại bỏ khí độc và vật liệu nano dùng làm chất độn chống cháy, luận án định hướng nghiên cứu chế tạo hai nhóm vật liệu vô cơ kích thước nano.

Nhóm thứ nhất gồm các oxit Fe_3O_4 , ZnO và các muối CaCO_3 , MgCO_3 kích thước nanomet hướng đến mục tiêu giảm thiểu khí độc phát sinh trong đám cháy, hỗ trợ công tác cứu hộ cứu nạn khi xảy ra hỏa hoạn.

Nhóm vật liệu thứ hai là nano kẽm borate, hướng đến ứng dụng làm chất độn chống cháy cho nhựa polyethylen tỉ trọng cao (HDPE). HDPE là một trong các loại nhựa nhiệt dẻo được sản xuất và tiêu thụ nhiều nhất trên thế giới do giá thành rẻ, khả năng ứng dụng đa lĩnh vực. Tại Việt Nam, vật liệu HDPE biến tính đã được nghiên cứu nhằm hướng đến các ứng dụng cụ thể như màng HDPE xúc tiến oxy hóa trong điều kiện tự nhiên và gia tốc thời tiết [121], composite HDPE/bột gỗ [122], nanocomposite HDPE/ống nano cacbon đa tường có khả năng chống va đập [123].

Trong luận án này, HDPE sẽ được nghiên cứu phối trộn với các tổ hợp chất chống cháy chứa nano kẽm borate để tăng khả năng chống cháy của polyme.

Nhằm hướng đến mục tiêu ứng dụng thực tiễn, luận án tập trung vào các nhóm phương pháp tổng hợp vật liệu nano có khả năng nâng quy mô như phương pháp kết tủa, và phương pháp thủy nhiệt.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

2.1.1 Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong luận án được liệt kê ở *Bảng 2.1*.

Bảng 2.1. Hóa chất thí nghiệm

Tên hóa chất, nguyên liệu	Chỉ tiêu kỹ thuật	Xuất xứ
Ammoniac, NH_4OH	28 - 30%	Sigma -Aldrich
Axit boric, H_3BO_3	$\geq 99,5\%$	Sigma -Aldrich
Axit oleic, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	$\geq 99\%$	Xilong
Canxi clorua, CaCl_2	$\geq 97\%$	Sigma -Aldrich
Cetyl trimetyl amoni bromua, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	$\geq 98\%$	Xilong
Ethylenediaminetetraacetic, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	$\geq 99,0\%$	Sigma -Aldrich
Graphit giãn nở nhiệt	Hàng thương phẩm	Trung Quốc
Kẽm nitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98\%$	Sigma -Aldrich
Kẽm sulfat, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	Sigma -Aldrich
Khí nitơ, N_2	$\geq 99,99\%$	Sigma - Aldrich
Khí nitơ dioxit, NO_2	$\geq 99,5\%$	Sigma - Aldrich
Khí lưu huỳnh dioxit, SO_2	$\geq 99,9\%$	Sigma - Aldrich
Khí cacbon monoxit, CO	$\geq 99,0\%$	Sigma - Aldrich
Khí hydro xianua, HCN	$\geq 99,0\%$	Sigma - Aldrich
Magie clorua, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	Sigma - Aldrich
Magie axetat $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	Sigma - Aldrich
Natri bicacbonat, NaHCO_3	$\geq 99,7\%$	Sigma -Aldrich
Natri cacbonat, Na_2CO_3	$\geq 99,5\%$	Sigma -Aldrich
Natri hydroxit, NaOH	$\geq 98\%$	Sigma -Aldrich
Photpho đỏ, P	$\geq 97\%$	Sigma -Aldrich
Polyetylen glycol 400, $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$	$\geq 99\%$	Xilong

Tên hóa chất, nguyên liệu	Chỉ tiêu kỹ thuật	Xuất xứ
Polyvinyl alcohol, (C ₂ H ₄ O) _n	≥ 99%	Xilong
Sắt (II) clorua, FeCl ₂ .4H ₂ O	≥ 98%	Merck
Sắt (III) clorua, FeCl ₃ .6H ₂ O	≥ 98%	Merck
Sodium lauryl sulfat, C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	≥ 96%	Xilong
Tween 80, C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	≥ 99%	Xilong

2.1.2 Dụng cụ và thiết bị

Một số thiết bị chủ yếu được sử dụng trong quá trình tổng hợp vật liệu gồm:

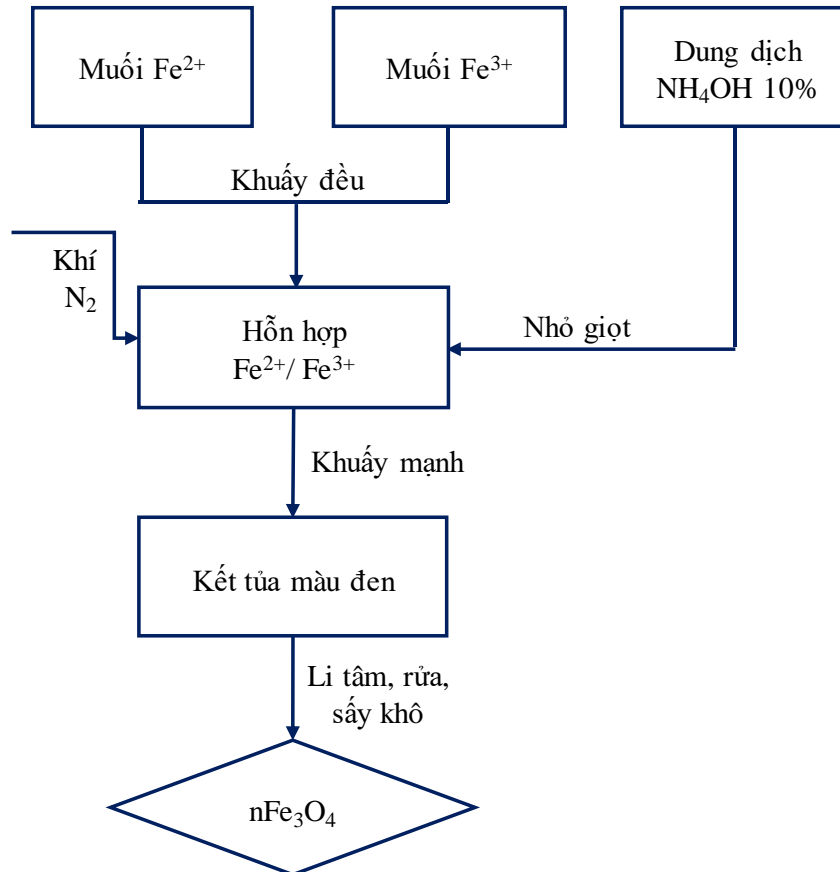
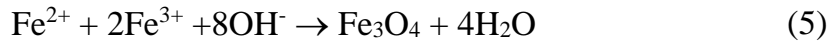
- Máy khuấy từ gia nhiệt IKA RCT basic, tốc độ khuấy 50 - 1500 vòng/phút, nhiệt độ tối đa 310 °C, dung tích khuấy tối đa 20 lít.
- Máy khuấy cơ IKA RW20 digital: dung tích khuấy tối đa 20 lít, tốc độ khuấy 60 - 2000 vòng/phút, dung tích khuấy tối đa 20 lít.
- Autoclave dung tích 500 ml, lõi bằng teflon, vỏ làm từ thép không gỉ.
- Máy ly tâm Thermo Scientific: tốc độ tối đa 11.000 vòng/phút, thể tích tối đa 6 x 50 ml.
- Lò nung Muffle M110 Heraeus (Thermo Scientific): nhiệt độ tối đa 1.100 °C.
- Máy nghiền bi hành tinh FRITSCH (Đức): công suất động cơ 750 - 1.500 W.

2.2 Tổng hợp các vật liệu nano vô cơ dùng hấp phụ khí độc trong đám cháy

2.2.1 Tổng hợp vật liệu nFe₃O₄

Vật liệu nano oxit sắt từ được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa trong môi trường kiềm. Các bước tiến hành được thể hiện trong sơ đồ Hình 2.1, cụ thể như sau. Hòa tan 4,97 g muối FeCl₂.4H₂O (0,025 mol) và 13,52 g muối FeCl₃.6H₂O (0,05 mol) trong 100 ml nước cất đã sục khí nitơ để được hỗn hợp muối Fe²⁺ và Fe³⁺ có tỉ lệ mol Fe²⁺/Fe³⁺ là 1/2. Thêm vài giọt axit HCl đặc để quá trình hòa tan các muối sắt xảy ra nhanh hơn và hạn chế hiện tượng thủy phân thành sắt hydroxit. Duy trì sục khí nitơ liên tục vào hỗn hợp muối sắt để tránh phản ứng oxy hóa với oxy trong không khí. Thêm từ từ dung dịch NH₄OH 10% vào dung dịch hỗn hợp muối sắt, đồng thời khuấy trộn bằng máy khuấy cơ IKA RW20, tốc độ khuấy 500 vòng/phút. Kết tủa màu

đen hình thành tại vị trí giọt dung dịch NH_4OH tiếp xúc với hỗn hợp muối sắt và nhanh chóng được phân tán đều trong bình phản ứng tạo thành hệ huyền phù màu đen. Hỗn hợp phản ứng được theo dõi pH liên tục và quá trình nhỏ giọt dung dịch NH_4OH 10% được dừng lại khi đạt pH ~ 10 . Phương trình ion rút gọn (5) mô tả phản ứng tạo thành kết tủa $n\text{Fe}_3\text{O}_4$.



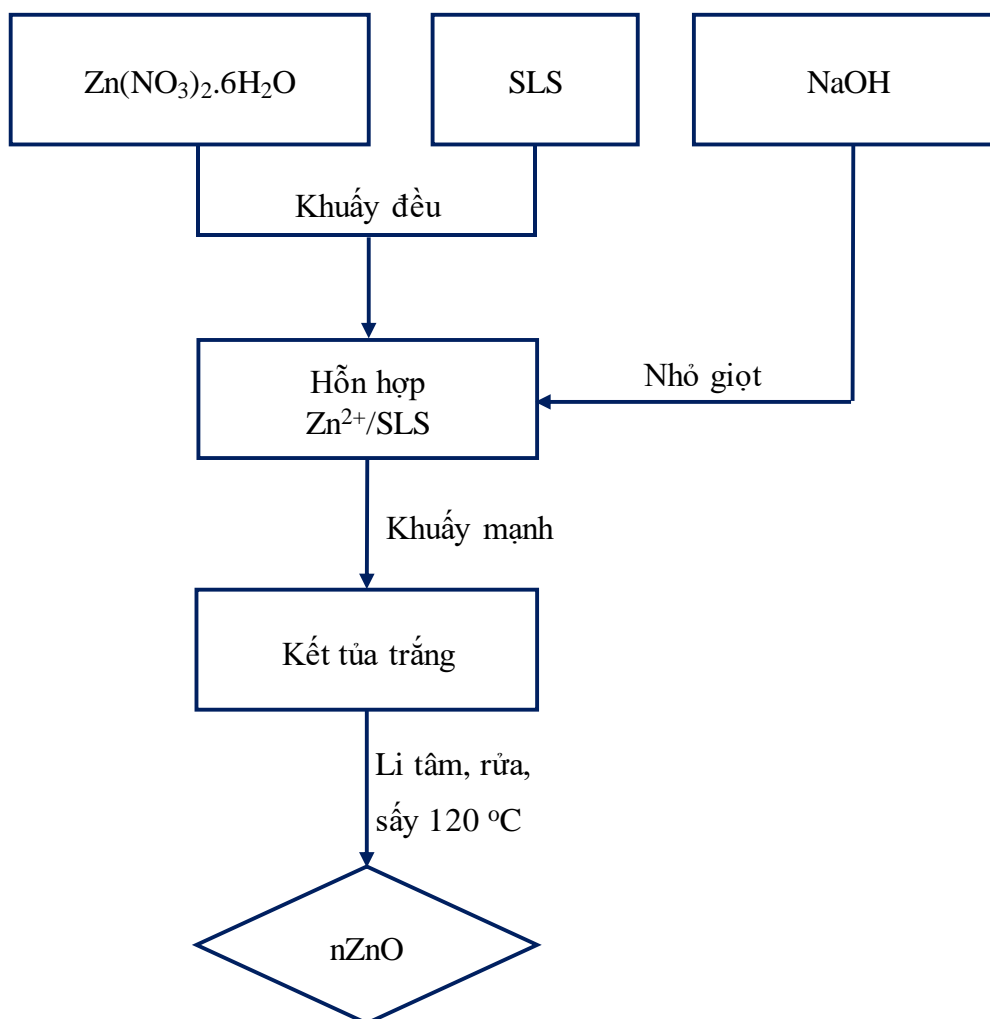
Hình 2.1. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp $n\text{Fe}_3\text{O}_4$

Sau khi kết thúc nhỏ giọt NH_4OH , tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 2 giờ để phản ứng tạo $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ xảy ra hoàn toàn. Li tâm huyền phù ở tốc độ 6.000 vòng/phút trong thời gian 5 phút để thu lấy kết tủa. Lặp lại các bước rửa kết tủa với nước cất và li tâm nhiều lần đến khi nước rửa có pH trung tính. Sấy kết tủa đã rửa sạch trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ $60\text{ }^\circ\text{C}$, trong khoảng 24 giờ.

2.2.2 Tổng hợp vật liệu $n\text{ZnO}$

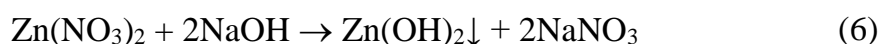
Toàn bộ quá trình kết tủa điều chế $n\text{ZnO}$ được thực hiện ở nhiệt độ phòng như sơ đồ Hình 2.2. Nhỏ giọt 50 ml dung dịch NaOH 0,6 M vào bình phản ứng 250 ml

chứa 50 ml $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,3 M. Hỗn hợp được khuấy liên tục ở tốc độ 500 vòng/phút trong suốt thời gian tiến hành phản ứng trên máy khuấy cơ IKA RW20.

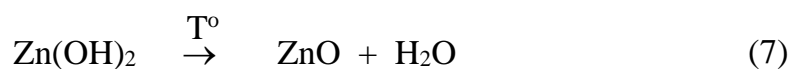


Hình 2.2. Sơ đồ quy trình tổng hợp nZnO bằng phương pháp kết tủa

Kết tủa $\text{Zn}(\text{OH})_2$ màu trắng xuất hiện khi NaOH phản ứng với muối $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ như trong phản ứng (6):



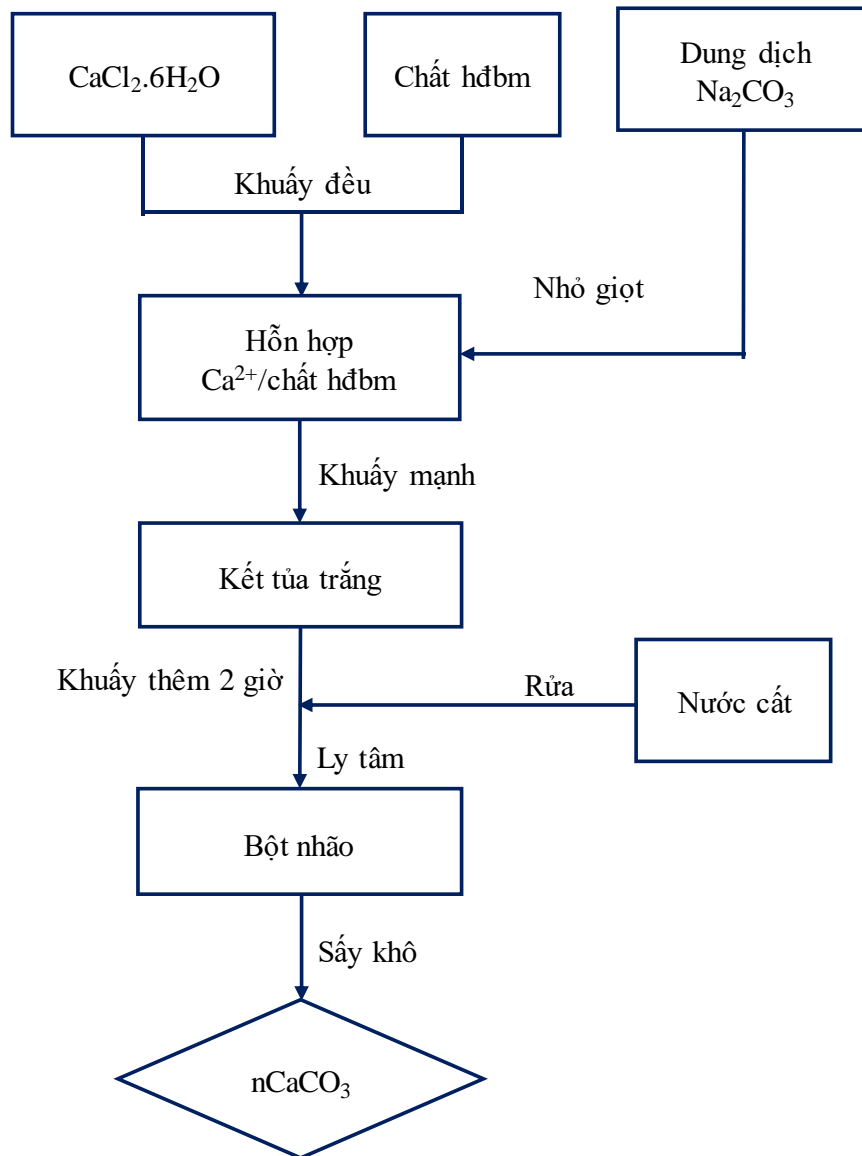
Sau khi kết thúc nhỏ giọt NaOH, tiếp tục giữ tốc độ khuấy ổn định thêm 2 giờ. Sau đó hệ huyền phù được ly tâm để thu lấy chất rắn, loại bỏ phần nước bên trên. Lặp lại nhiều lần chu kỳ rửa - ly tâm để làm sạch kết tủa đến khi nước rửa có pH trung tính và hết ion NO_3^- . Sau khi rửa sạch, kết tủa được sấy qua đêm ở 120 °C để thu được nZnO như trong phương trình phản ứng (7).



Quá trình điều chế nano ZnO-SLS được thực hiện tương tự như quá trình điều chế nano ZnO. Trong đó, SLS được hoà tan trong dung dịch $Zn(NO_3)_2$ với tỉ lệ mol SLS : Zn là 1 : 50 trước khi tiến hành nhỏ giọt dung dịch NaOH.

2.2.3 Tổng hợp vật liệu $nCaCO_3$

Quá trình tổng hợp vật liệu $nCaCO_3$ được tiến hành như sơ đồ Hình 2.3



Hình 2.3. Sơ đồ khối các bước tổng hợp $nCaCO_3$

Chi tiết quá trình như sau:

Chuẩn bị dung dịch $CaCl_2$: cân 2,2 g $CaCl_2$ (0,02 mol) hòa tan trong 100 ml nước cất, thu được dung dịch $CaCl_2$ 0,2 M. Thêm từ từ 0,002 mol chất hoạt động bề mặt vào dung dịch $CaCl_2$ và khuấy đều trên máy khuấy từ trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất.

Chuẩn bị dung dịch Na_2CO_3 : cân 2,12 g (0,02 mol) Na_2CO_3 hòa tan trong 100 ml nước cất, thu được dung dịch Na_2CO_3 0,2 M.

Tiếp theo, nhỏ từ từ dung dịch Na_2CO_3 0,2 M vào dung dịch CaCl_2 0,2 M, đồng thời khuấy hỗn hợp phản ứng với tốc độ 500 vòng/phút để thu được kết tủa màu trắng. Sau khi đã nhỏ giọt hết dung dịch Na_2CO_3 , tiếp tục khuấy hệ huyền phù thêm 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, ly tâm ở tốc độ 6.000 vòng/phút trong thời gian 5 phút để thu lấy kết tủa. Rửa kết tủa bằng nước cất và ly tâm bỏ nước rửa tới khi dịch rửa có pH trung tính. Cuối cùng, sấy khô sản phẩm qua đêm ở nhiệt độ 105 °C, bảo quản trong lọ kín.

Các chất hoạt động bề mặt được sử dụng trong quá trình tổng hợp $n\text{CaCO}_3$ gồm CTAB, EDTA, PEG, PVA và SLS. Chi tiết về các tỉ lệ mol CaCl_2 : chất hoạt động bề mặt ứng với các mẫu $n\text{CaCO}_3$ ký hiệu từ C1 đến C8 được cho trong Bảng 2.2. Tỉ lệ mol CaCl_2 : Na_2CO_3 được giữ cố định là 1 : 1 trong tất cả các thí nghiệm.

Bảng 2.2. Điều kiện tổng hợp các mẫu $n\text{CaCO}_3$ khác nhau

Mẫu	Tỉ lệ mol CaCl_2 : Na_2CO_3	Chất hđbm	Tỉ lệ mol CaCl_2 : Chất hđbm
C1	1 : 1	-	-
C2	1 : 1	CTAB	1 : 0,1
C3	1 : 1	EDTA	1 : 0,1
C4	1 : 1	PEG	1 : 0,1
C5	1 : 1	PVA	1 : 0,1
C6	1 : 1	SLS	1 : 0,1
C7	1 : 1	SLS	1 : 0,2
C8	1 : 1	SLS	1 : 0,4

2.2.4 Tổng hợp vật liệu $n\text{MgCO}_3$

Magie cacbonat được tổng hợp từ các tiền chất magie clorua hoặc magie axetat với natri bicacbonat, NaHCO_3 theo phương pháp kết tủa hoặc thủy nhiệt.

2.2.4.1 Tổng hợp $n\text{MgCO}_3$ theo phương pháp kết tủa

+ Bước 1: Chuẩn bị 50 ml dung dịch Mg^{2+} 0,2 M từ 2,03 g muối $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hoặc 2,14 g muối $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 60 ml dung dịch NaHCO_3 0,2 M để có tỉ lệ mol HCO_3^- : Mg^{2+} là 1,2 : 1.

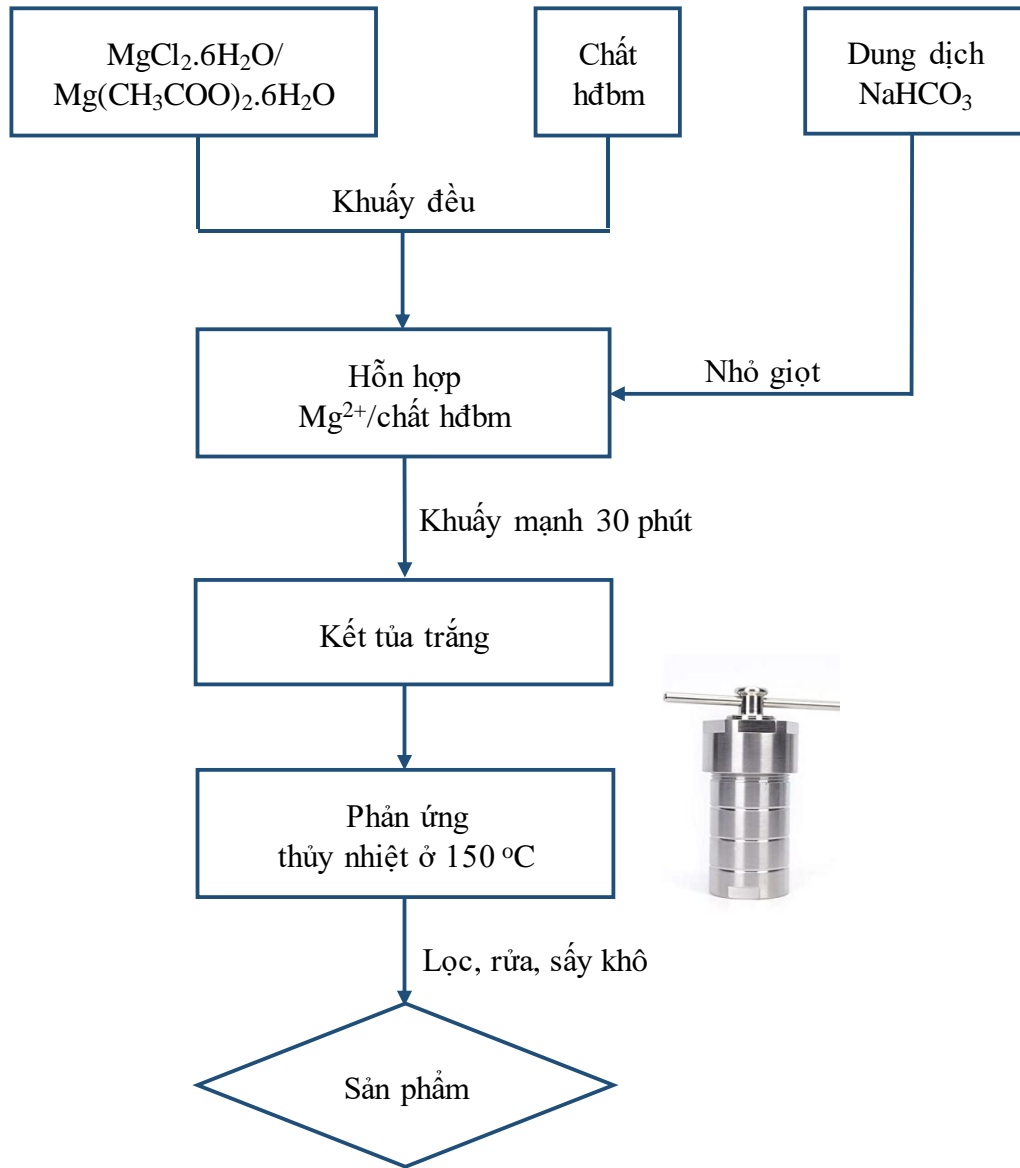
- + Bước 2: Tại các nhiệt độ xác định, nhỏ giọt từ từ dung dịch NaHCO_3 0,2 M vào dung dịch Mg^{2+} 0,2 M, đồng thời khuấy với tốc độ 500 vòng/phút cho tới khi kết thúc nhỏ giọt dung dịch NaHCO_3 . Kết tủa màu trắng xuất hiện trong quá trình phản ứng. Sau khi kết thúc nhỏ giọt NaHCO_3 , giảm tốc độ khuấy xuống 300 vòng/phút và duy trì gia nhiệt ở nhiệt độ nghiên cứu thêm 24 giờ để tinh thể phát triển ổn định.
- + Bước 3: Ly tâm và rửa kết tủa nhiều lần với nước cất.
- + Bước 4: Sấy sản phẩm thu được qua đêm ở 105°C , bảo quản trong lọ kín đặt trong bình hút ẩm.

Bảng 2.3. Ký hiệu mẫu thu được khi tổng hợp $n\text{MgCO}_3$ bằng phương pháp kết tủa

Mẫu	Tiền chất Mg^{2+}	Nhiệt độ phản ứng ($^\circ\text{C}$)	Mẫu	Tiền chất Mg^{2+}	Nhiệt độ phản ứng ($^\circ\text{C}$)
M1	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	M4	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30
M2	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60	M5	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60
M3	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	M6	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100

2.2.4.2 Tổng hợp $n\text{MgCO}_3$ theo phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt được tiến hành trong một bình autoclave bằng thép không gỉ, lớp lót bên trong là teflon có dung tích 500 ml. Quá trình thí nghiệm được tiến hành như trong sơ đồ Hình 2.4. Nồng độ các chất phản ứng được chuẩn bị tương tự trong phương pháp kết tủa. Tỷ lệ mol $\text{HCO}_3^- : \text{Mg}^{2+}$ dao động từ 1 : 1 đến 1,2 : 1. Các bước tiến hành có thể mô tả ngắn gọn như sau. Sau khi kết thúc nhỏ giọt dung dịch NaHCO_3 vào dung dịch muối Mg^{2+} tại nhiệt độ phòng, hỗn hợp phản ứng được khuấy thêm 30 phút ở tốc độ 300 vòng/phút rồi chuyển sang bình thủy nhiệt, đậy kín, gia nhiệt và duy trì nhiệt độ ở 150°C trong những khoảng thời gian xác định từ 18 đến 24 giờ. Sau khi để nguội hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ phòng, lọc hỗn hợp thu lấy chất rắn màu trắng, rửa sản phẩm nhiều lần với nước cất, và sấy qua đêm ở 105°C . Với các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt, một lượng xác định chất hoạt động bề mặt được thêm vào dung dịch Mg^{2+} với tỷ lệ mol $\text{Mg}^{2+} : \text{chất hoạt động bề mặt}$ là 20 : 1. Khuấy hỗn hợp Mg^{2+} và chất hoạt động bề mặt trên máy khuấy từ với tốc độ khuấy 300 vòng/phút cho đến khi được dung dịch đồng nhất rồi tiến hành nhỏ giọt dung dịch NaHCO_3 0,2 M.



Hình 2.4. Sơ đồ quá trình tổng hợp $n\text{MgCO}_3$ theo phương pháp thủy nhiệt

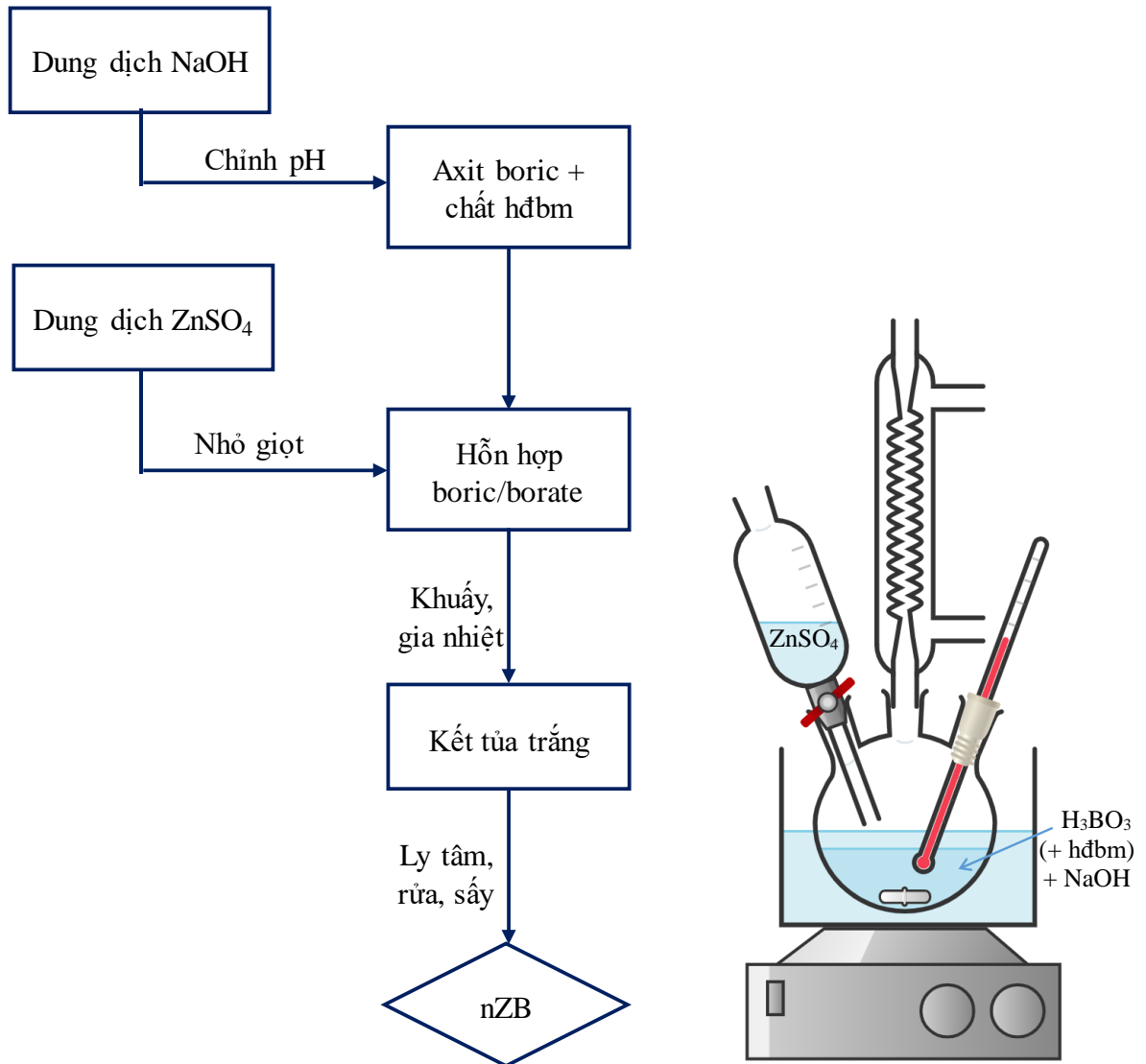
Bảng 2.4. Ký hiệu mẫu thu được khi tổng hợp $n\text{MgCO}_3$ theo phương pháp thủy nhiệt

Mẫu	Tỉ lệ mol chất phản ứng	Thời gian phản ứng (giờ)
M7	$\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1 : 1$	24
M8	$\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1,1 : 1$	18
M9	$\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1,2 : 1$	18
M10	$\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1,1 : 1$	24
M11	$\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1,2 : 1$	24
M12	$\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2 = 1 : 1$	24
M13	$\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2 = 1,1 : 1$	24
M14	$\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2 = 1,2 : 1$	18
M15	$\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2 = 1,2 : 1$	24

2.3 Tổng hợp vật liệu nano kẽm borate dùng làm chất độn chống cháy

2.3.1 Tổng hợp vật liệu nZB

Sơ đồ quá trình tổng hợp vật liệu nZB bằng phương pháp kết tủa được thể hiện trên Hình 2.5.



Hình 2.5. Sơ đồ quá trình tổng hợp nZB bằng phương pháp kết tủa

Phương pháp điều chế có thể được mô tả tóm tắt như sau:

Hòa tan riêng rẽ muối $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, axit H_3BO_3 và NaOH trong nước cất để tạo thành các dung dịch gốc tương ứng có nồng độ là ZnSO_4 2,0 M, H_3BO_3 1,0 M và NaOH 1,0 M. Cho 60 ml dung dịch axit H_3BO_3 1,0 M (và chất hoạt động bề mặt trong các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt) vào bình cầu 3 cổ dung tích 250 ml. Thêm từ từ từng giọt NaOH 1,0 M để điều chỉnh pH dung dịch H_3BO_3 đến các giá trị cần khảo sát. Đặt bình phản ứng trong bể dầu ổn nhiệt trên máy

khuấy từ gia nhiệt và điều chỉnh chế độ gia nhiệt sao cho hỗn hợp phản ứng đạt nhiệt độ mong muốn. Nhỏ giọt từ từ 5,0 ml dung dịch $ZnSO_4$ 2,0 M vào bình phản ứng, khuấy hỗn hợp phản ứng với tốc độ 500 vòng/phút. Sau khi kết thúc nhỏ giọt $ZnSO_4$, tiếp tục duy trì gia nhiệt và khuấy hệ huyền phù thu được thêm 3 giờ. Sau đó, ly tâm và rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ các chất phản ứng dư và sản phẩm phụ. Sản phẩm được sấy qua đêm ở nhiệt độ 105 °C và bảo quản trong bình hút ẩm.

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sản phẩm nZB

- Ảnh hưởng của pH: Phản ứng tổng hợp nZB được khảo sát tại các giá trị pH 6, 7, 8 và 9 tại nhiệt độ 80 °C.
- Ảnh hưởng của nhiệt độ: Các thí nghiệm được tiến hành ở pH 7 tại các nhiệt độ 70 °C, 80 °C, 90 °C và 100 °C.
- Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt: Các chất hoạt động bề mặt được sử dụng gồm PEG, maltodextrin, axit oleic, SLS và Tween 80. Các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt được thực hiện tại nhiệt độ 80 °C và pH 7.

2.3.2 Chế tạo composite HDPE chống cháy

Trong luận án này, HDPE được phối trộn với các tổ hợp chất chống cháy chứa nZB. Các mẫu composite HDPE chống cháy được chế tạo bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy. Các tổ hợp phụ gia chống cháy chứa nZB để phối trộn với HDPE là các hệ ba cấu tử gồm nZB/amoni polyphosphat (APP)/pentaerylthritole (PER) hoặc nZB/photpho đỏ (Red phosphorus - RP)/graphit giãn nở nhiệt (Expandable graphite - EG) hoặc nZB/melamin cyanurat (MC)/EG. Ngoài ra, các composite HDPE phối trộn với tổ hợp chất chống cháy hai phối tử APP/PER hoặc RP/EG hoặc MC/EG cũng được chế tạo trong điều kiện tương tự để so sánh đối chứng. Hạt nhựa HDPE nguyên liệu và các phụ gia chống cháy được sấy khô ở nhiệt độ 80 °C trong khoảng 12 giờ trước khi dùng để chế tạo composite. Tỷ lệ thành phần khối lượng HDPE trong tất cả các mẫu composite được cố định là 78%, tổng khối lượng các phụ gia là 22%. Với các composite có chứa EG, tỷ lệ EG được cố định là 6%, tổng khối lượng hai phụ gia còn lại trong tổ hợp là 16%. Tỷ lệ thành phần chi tiết của các mẫu composite được trình bày trong Bảng 2.5.

Bảng 2.5. Tỷ lệ thành phần khối lượng của polyme và phụ gia chống cháy trong các mẫu composite HDPE

Mẫu	HDPE (wt%)	nZB (wt%)	APP (wt%)	PER (wt%)	MC (wt%)	RP (wt%)	EG (wt%)
HDPE	100	-	-	-	-	-	-
HDPE1	78	-	16	6	-	-	-
HDPE2	78	6	12	4	-	-	-
HDPE5	78	-	-	-	16	-	6
HDPE6	78	6	-	-	10	-	6
HDPE3	78	-	-	-	-	16	6
HDPE7	78	2	-	-	-	14	6
HDPE8	78	4	-	-	-	12	6
HDPE4	78	6	-	-	-	10	6
HDPE9	78	10	-	-	-	6	6

Hỗn hợp nhựa HDPE và các phụ gia với tỉ lệ khối lượng khác nhau được nạp vào buồng trộn của hệ thiết bị đun trộn Haake (Hoa Kỳ). Quá trình trộn nóng chảy được thực hiện trong thời gian 8 phút ở nhiệt độ 175 °C với tốc độ quay 50 vòng/phút. Dưới tác dụng của rotor quay và nhiệt đốt nóng, các nguyên liệu được trộn đều và chuyển thành dòng chảy nhớt. Kết thúc quá trình trộn nóng chảy, hỗn hợp nhựa được chuyển sang khuôn ép của máy ép thủy lực Toyoseiky (Nhật Bản), ép nóng ở nhiệt độ 200 °C trong 4 phút với lực ép khoảng 10 - 12 Mpa để tạo thành các tấm composite có độ dày 3 mm. Sau đó, để mẫu nguội tự nhiên tới nhiệt độ phòng và để mẫu ổn định ít nhất 24 giờ trước khi tiến hành các phép đo đánh giá đặc tính vật liệu gồm khả năng chống cháy (chỉ số UL94-V và LOI) và cơ tính (độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập).

2.4 Nghiên cứu đặc trưng và đánh giá vật liệu

2.4.1 Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Trong luận án này, diện tích bề mặt riêng và kích thước mao quản của các vật liệu nano oxit Fe₃O₄, ZnO và nano CaCO₃, MgCO₃ được xác định bằng phương pháp

đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ BET tại nhiệt độ 77 K trên thiết bị TriStar II Plus 2.03, Micromeritics Instrument Corp, USA tại Viện Hóa học.

Hình dạng và kích thước hạt của các vật liệu nano được phân tích trên thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường, FE-SEM, S-4800, Hitachi, tại Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Điều kiện đo là điện thế tăng tốc 5kV, độ phóng đại từ 5.000 đến 150.000 lần tùy thuộc mẫu đo.

Pha tinh thể của các vật liệu nano được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ bột tia X (XRD) trên máy D8 ADVANCE- Bruker tại Viện Hóa học. Điều kiện đo gồm bức xạ $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$, góc quét 2θ từ $10 - 70^\circ$, tốc độ quét $0,03^\circ/0,7 \text{ s}$.

Thành phần các nguyên tố hóa học của các mẫu vật liệu nano sau khi hấp phụ khí độc được phân tích bằng phương pháp EDX trên thiết bị hiển vi điện tử quét bức xạ trường (S4800 FESEM, Hitachi) kết nối với thiết bị quang phổ tán xạ năng lượng tia X (EMAX80, Horiba) tại Viện Khoa học Vật liệu.

Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier, FT-IR, được dùng để xác định các nhóm chức có mặt trong các vật liệu nano Fe_3O_4 , ZnO và nano CaCO_3 , MgCO_3 và sự xuất hiện các dải hấp thụ mới sau khi khí độc được hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Phương pháp FT-IR cũng được dùng để phân tích các mẫu nZB tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau. Trong luận án này, các mẫu đo được ép viên với KBr, ghi phổ FT-IR dạng truyền qua trong vùng số sóng từ 4000 đến 400 cm^{-1} trên thiết bị Spectrum Two (Perkin Elmer - Mỹ) tại Viện Hóa học.

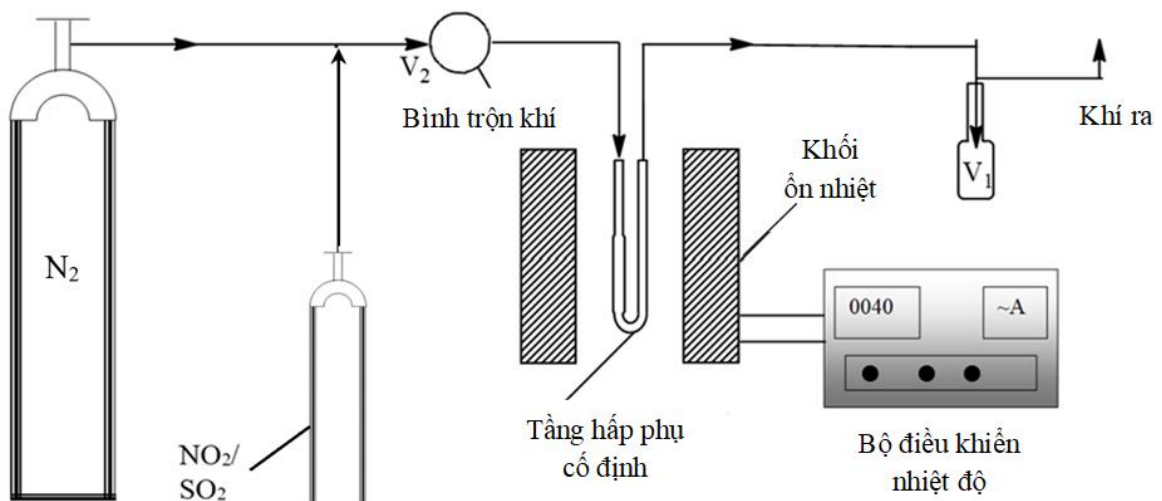
Các phép đo phân tích nhiệt TGA và DTA xác định sự biến đổi khối lượng của vật liệu theo nhiệt độ đi kèm hiệu ứng nhiệt được thực hiện trên thiết bị Labsys Evo 1600 (Setaram) tại Viện Hóa học. Các phép đo được tiến hành trong khí quyển không khí từ nhiệt độ phòng đến 700°C hoặc 900°C tùy thuộc loại mẫu cần phân tích, tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$.

Phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ (TPR) được sử dụng để nghiên cứu thành phần hóa học của mẫu nano sắt từ và đánh giá sơ bộ khả năng xử lý khí CO của vật liệu n MgCO_3 . Kỹ thuật TPR được thực hiện trong dòng khí CO/Argon 5%, tốc độ dòng $100 \text{ ml}/\text{phút}$, tốc độ gia nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Nhiệt độ khảo

sát từ nhiệt độ phòng đến 900 °C trên thiết bị AutoChem™ II 2920 (Micromeritics Instrument Corp, USA).

2.4.2 Thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu nano

Thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ của các vật liệu nano oxit $n\text{Fe}_3\text{O}_4$, $n\text{ZnO}$, $n\text{MgCO}_3$, và $n\text{CaCO}_3$ được tiến hành tại nhiệt độ phòng trên một thiết bị hấp phụ tầng cố định có thiết kế như Hình 2.6. Ống chứa vật liệu hấp phụ có đường kính trong là 5 mm, có thể tháo lắp được dễ dàng để theo dõi sự thay đổi khối lượng mẫu trong quá trình hấp phụ.



Hình 2.6. Sơ đồ thí nghiệm hấp phụ khí độc NO_2 , SO_2 và HCN

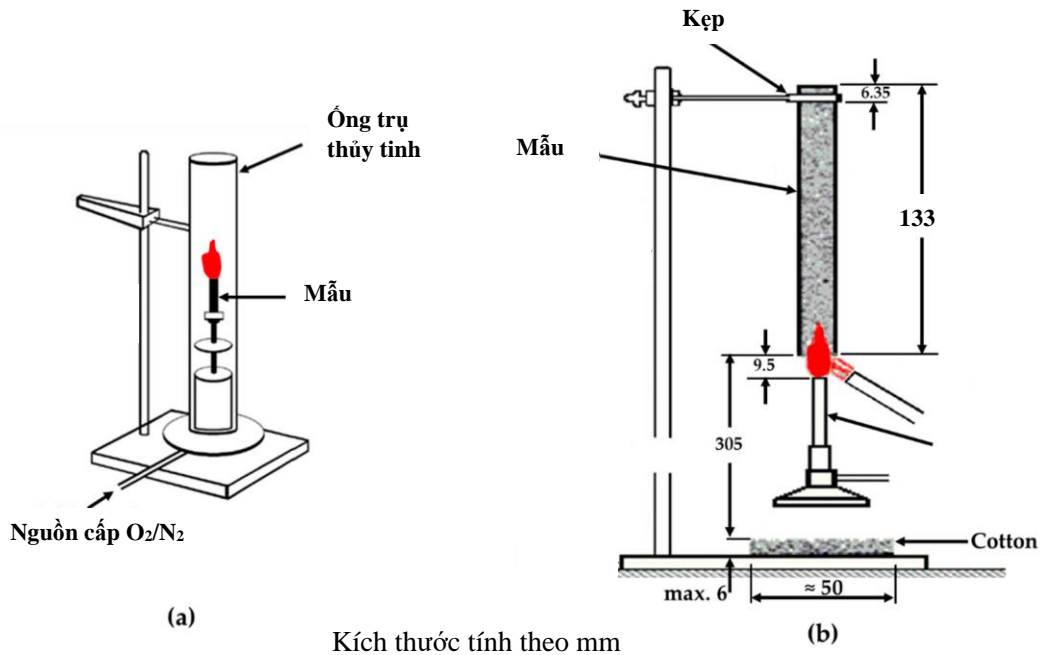
Tiến hành:

Cân 1 g mẫu chất hấp phụ đã nghiền mịn cho vào ống thủy tinh. Điều chỉnh các van khí để trộn riêng từng loại khí độc cần nghiên cứu, NO_2 hoặc SO_2 hoặc HCN , với khí N_2 tạo thành các hỗn hợp khí đầu vào có nồng độ 5000 ppmv. Nồng độ khí NO_2 và SO_2 được phân tích bằng máy đo KIMO KIGAZ 300, nồng độ khí HCN được phân tích bằng máy Toxi RAE II. Sau đó, dòng hỗn hợp khí thử nghiệm/ N_2 được dẫn qua ống nhồi vật liệu hấp phụ với tốc độ dòng 50 - 200 ml/phút tùy loại vật liệu thử nghiệm. Cân, ghi lại khối lượng vật liệu trước và sau mỗi khoảng thời gian hấp phụ nhất định trên cân điện tử LIBROR AEL-40SM có độ chính xác đến 0,01 mg. Phần khối lượng mẫu tăng lên khi tiếp xúc với dòng khí được coi là khối lượng khí hấp phụ trên vật liệu.

Trước và sau khi kết thúc thí nghiệm hấp phụ, vật liệu hấp phụ được quét phổ hồng ngoại FT-IR, đo nhiễu xạ tia X và phân tích hiển vi điện tử quét kết hợp quang phổ tán xạ tia X (SEM-EDX) để xác định sự thay đổi về nhóm chức, thành phần cấu trúc và tỉ lệ phần trăm khối lượng các nguyên tố, từ đó đánh giá hiệu quả hấp phụ khí độc của các vật liệu nano.

2.4.3 Thí nghiệm đánh giá khả năng chống cháy và cơ tính của composite HDPE

Phương pháp LOI



Hình 2.7. Mô phỏng thí nghiệm xác định LOI và UL-94V [124]

Giá trị LOI (chỉ số oxy tới hạn) là hàm lượng oxy thấp nhất đủ để duy trì sự cháy của vật liệu cháy. Phương pháp này được xác định dựa trên các tiêu chuẩn ASTM D2863-19 và ISO 4589-2:2017.

Nguyên tắc đo: Các mẫu được chuẩn bị theo kích thước 125 mm x 13 mm x 3 mm. Mẫu được đặt thẳng đứng trong ống hình trụ có cung cấp hỗn hợp khí nitơ và oxy. Tùy theo loại vật liệu người ta chọn giá trị LOI ban đầu, ngọn lửa được đốt ở phần phía trên mẫu, khi mẫu bắt đầu bén lửa, di dời nguồn lửa và bắt đầu tính thời gian. Nếu ngọn lửa tắt trong vòng 3 phút, tiếp tục tăng giá trị LOI, lặp lại quy trình đến khi đạt giá trị LOI thấp nhất mà mẫu cháy được hơn 3 phút, ghi nhận giá trị LOI này. Phép đo LOI được tiến hành trên máy đo chỉ số oxi và khả năng bắt lửa Yasuda No.214 (Nhật Bản).

Phương pháp UL94

UL94 là Tiêu chuẩn an toàn chống cháy chất liệu nhựa của phụ kiện thiết bị điện tử và gia dụng. Nó xác định khả năng bén lửa bao gồm khả năng dập tắt và khả năng phát tán đám cháy. UL94-V là tiêu chuẩn chống cháy phương dọc với cách tiến hành như mô tả trong ASTM D3801-2019. Các phép đo được thực hiện trên thiết bị GT-MC35F-2 (Gester, Trung Quốc).

Mẫu kiểm tra có kích thước 125 mm x 13 mm x 3 mm. Mẫu được đặt thẳng đứng cố định một đầu bởi giá đỡ. Đặt ngọn lửa có chiều cao trung bình 20 mm dưới đầu mẫu sao cho nghiêng một góc 45° trong 10 giây, sau đó đưa ngọn lửa ra ngoài, ghi nhận thời gian cháy lần một (t_1) của mẫu cho đến khi tắt. Ngay lập tức đặt ngọn lửa vào đầu mẫu thực hiện thao tác lần hai, tiếp tục ghi nhận thời gian cháy (t_2). Đo 5 mẫu, ghi lại thời gian cháy, thời gian duy trì tàn sáng sau khi hết ngọn lửa, khả năng cháy tối đa, và sự nhỏ giọt của vật liệu nếu có. Các chỉ số chống cháy V-0, V-1 và V-2 chỉ ra mức độ đạt được của vật liệu trong quá trình thử nghiệm với ngọn lửa theo phương thẳng đứng sau khi dừng đốt.

Bảng 2.6. Các tiêu chí đánh giá khả năng chống cháy theo UL94-V

Các tiêu chí đánh giá	V-0	V-1	V-2
Thời gian cháy của mẫu sau mỗi lần đốt, t_1 hoặc t_2	≤ 10 giây	≤ 30 giây	≤ 30 giây
Tổng thời gian cháy sau hai lần đốt ($t_1 + t_2$) của 5 mẫu	≤ 50 giây	≤ 250 giây	≤ 250 giây
Thời gian cháy và duy trì tàn sáng của mỗi mẫu sau lần đốt thứ 2 ($t_2 + t_3$)	≤ 30 giây	≤ 60 giây	≤ 60 giây
Mẫu cháy hoặc duy trì tàn sáng đến vị trí kẹp mẫu	Không	Không	Không
Tám cotton chỉ thị bắt cháy do các hạt lửa hoặc giọt nóng chảy	Không	Không	Có

Phương pháp xác định cơ tính của nanocomposite HDPE

Các phương pháp đo cơ tính của vật liệu nanocomposite HDPE được thực hiện tại Viện Hóa học. Tính chất bền kéo và độ giãn dài tương đối khi đứt của các mẫu

nanocomposite được xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-1:2019. Mẫu để đo độ bền kéo được cắt thành hình mác chèo có độ dài Gauge là 50 mm, được kéo với tốc độ kéo là 50 mm/phút trên thiết bị Gotech AI-7000 (Đài Loan) ở nhiệt độ phòng.

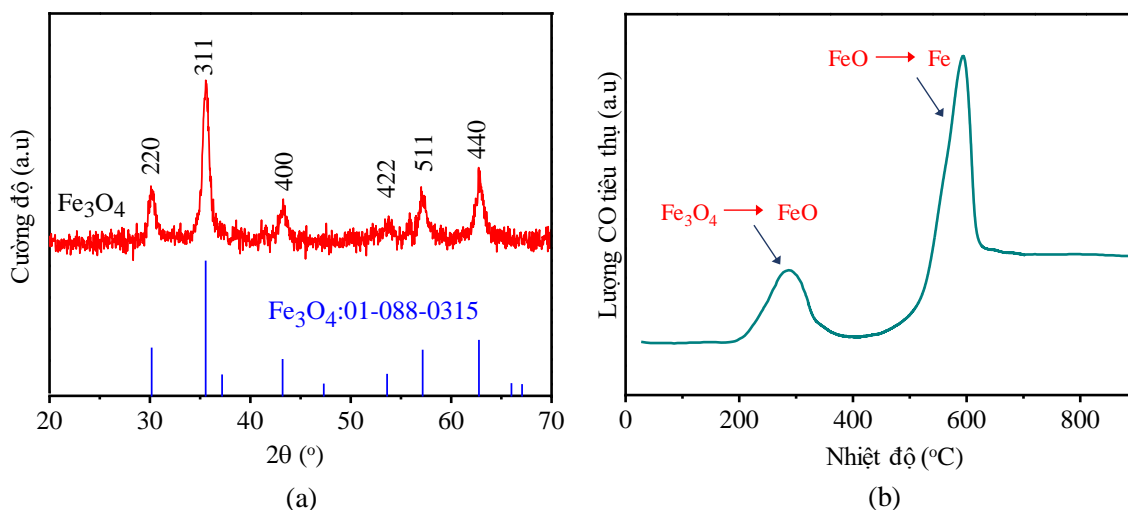
Các phép đo độ bền va đập được thực hiện theo phương pháp Izod trên một thiết bị TestResources (Hoa Kỳ) dựa theo tiêu chuẩn ASTM D4812-19e1. Các mẫu đo được cắt theo kích thước 64 mm x 13 mm x 3 mm.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Tổng hợp và đặc trưng vật liệu cấu trúc nano dùng trong hấp phụ khí độc

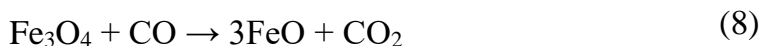
3.1.1 Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$

Vật liệu tổng hợp được theo phương pháp đồng kết tủa như mô tả trong mục 2.2 là bột mịn có màu nâu đen đặc trưng của oxit Fe_3O_4 . Hình 3.1a là giản đồ XRD của mẫu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ thu được. Vị trí các peak trên giản đồ XRD của mẫu đo hoàn toàn phù hợp với thẻ JCPDS số 01-088-0315 của oxit sắt từ Fe_3O_4 cấu trúc lập phương. Giá trị khoảng cách mặt mạng (311) tính theo phương trình Bragg là 2,5249 Å, rất gần với giá trị 2,52516 Å trong thẻ 01-088-0315. Ngoài ra, không phát hiện được pha tinh thể nào khác.

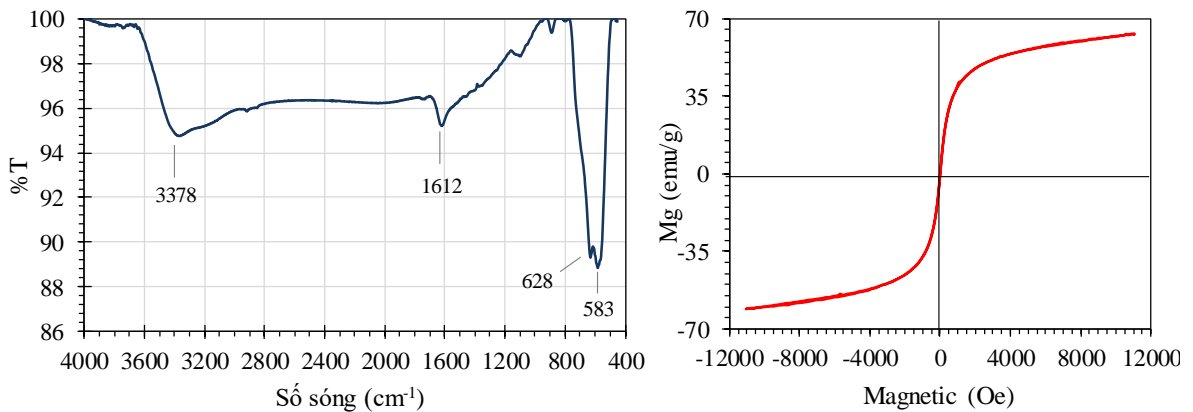


Hình 3.1. (a) Giản đồ XRD, (b) Trắc đồ CO-TPR của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$

Ngoài kết quả XRD, trắc đồ khử hóa theo chương trình nhiệt độ CO-TPR (Hình 3.1b) cũng góp phần khẳng định sản phẩm thu được là Fe_3O_4 tinh khiết. Trắc đồ CO-TPR thể hiện hai peak rõ rệt của quá trình khử, tương ứng với hai bước khử từ $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ và $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ lần lượt tại các nhiệt độ 285 °C và 595 °C. Các kết quả này phù hợp với các quan sát được công bố bởi W.K. Jozwiak và các cộng sự về hiện tượng khử của các loại oxit sắt khác nhau trong khí quyển hydro và khí quyển cacbon monoxit [125]. Hai bước khử của oxit sắt từ bởi khí CO có thể được viết như hai phương trình (8) và (9).

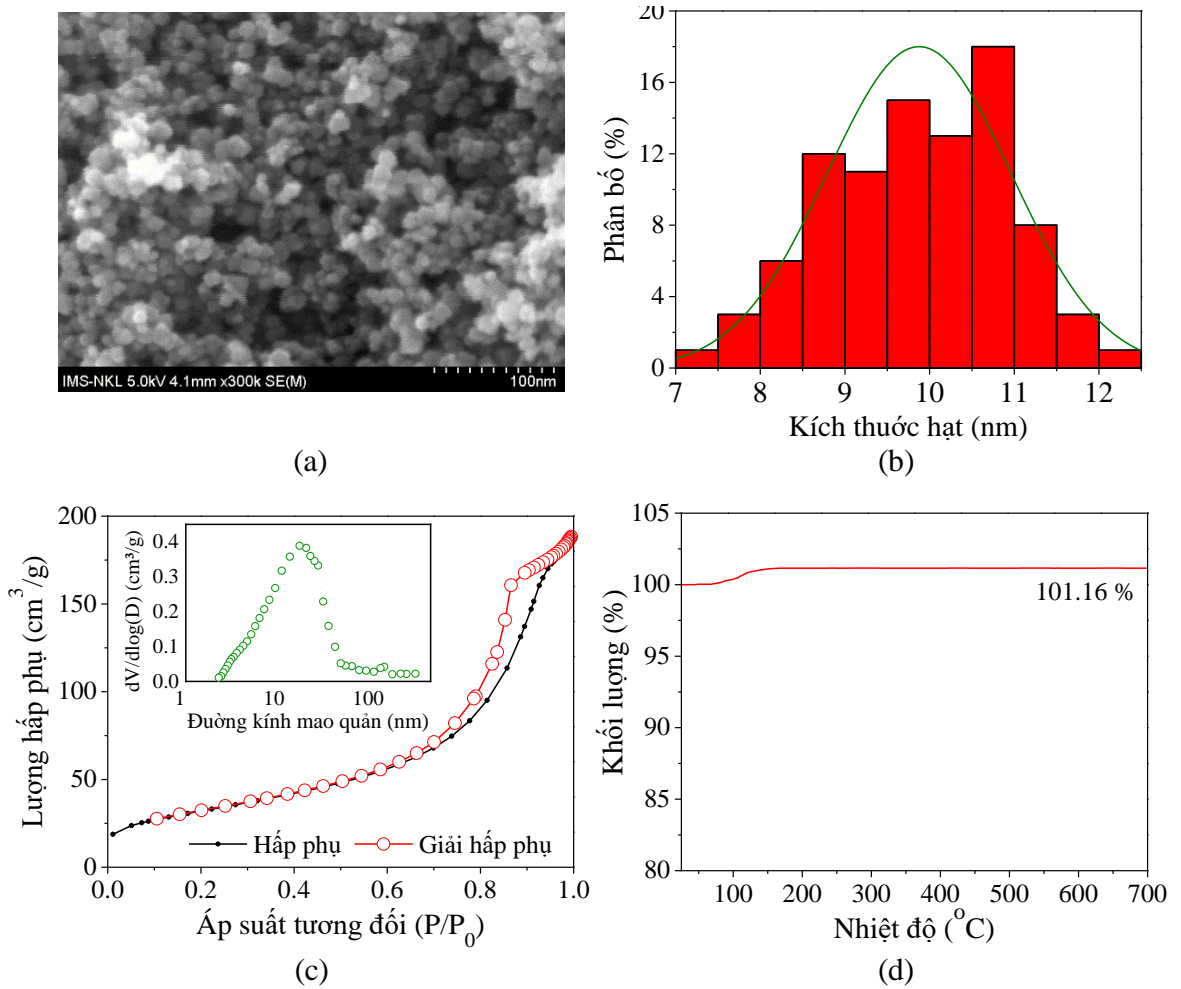


Trên phổ hồng ngoại FT-IR (Hình 3.2 - trái) của mẫu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ có một dải hấp thụ rộng trong khoảng số sóng $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ và một đỉnh hấp thụ ở khoảng 1612 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết O – H trong phân tử nước hấp phụ trên bề mặt mẫu. Dải hấp thụ có cường độ khá mạnh trong khoảng số sóng từ 480 đến 780 cm^{-1} với cực đại hấp thụ kép ở khoảng 628 và 583 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị của liên kết Fe – O trong mạng tinh thể Fe_3O_4 . Đây là peak hấp thụ đặc trưng cho nhóm tinh thể cấu trúc spinel AB_2X_4 đặc biệt là các ferrit [126], [127]. Kết quả đo đường cong từ trễ tại nhiệt độ phòng trên máy đo từ kế mẫu rung được thể hiện trên Hình 3.2 - phải. Đường cong từ hóa đi gần sát các gốc tọa độ chứng tỏ rằng vật liệu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ điều chế được có tính chất siêu thuận từ và độ trễ từ hầu như không đáng kể. Độ từ hóa bão hòa đạt xấp xỉ 60 emu/g , có thể so sánh được với độ bão hòa từ của các nanocomposite trên nền $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ dùng trong hấp phụ chất độc hoặc các ứng dụng sinh học [128]-[130].

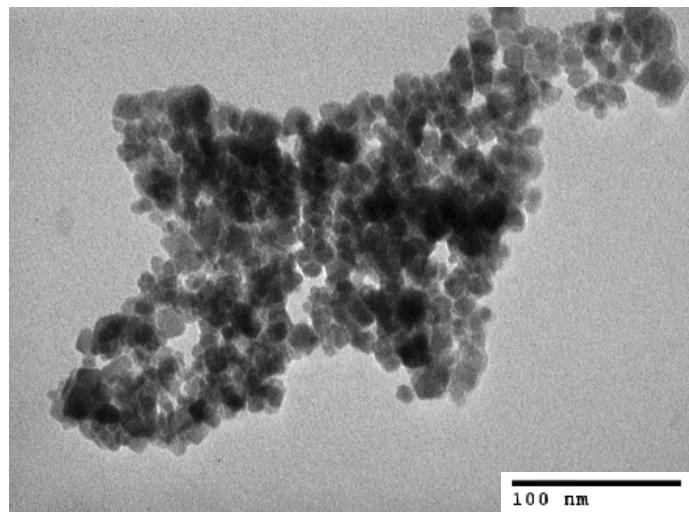


Hình 3.2. Phổ hồng ngoại (trái) và đường cong từ trễ (phải) của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$

Hình dạng và kích thước hạt của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ được khảo sát bằng phương pháp FE-SEM. Hình 3.3a cho thấy sản phẩm thu được là các hạt nano hình cầu có kích thước khá đồng đều. Đường cong phân bố cỡ hạt (Hình 3.3b) cho thấy vật liệu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ có phân bố cỡ hạt khá hẹp, tức là kích thước hạt khá đồng nhất. Đường kính hạt nằm trong khoảng $7 - 13 \text{ nm}$, giá trị trung bình xấp xỉ 10 nm . Kết quả này rất phù hợp với kết quả tính toán kích thước hạt theo phương trình Scherrer từ số liệu XRD là $9,8 \text{ nm}$. Các dữ liệu hình ảnh thu nhận được trên ảnh TEM của mẫu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Hình 3.4) một lần nữa khẳng định sự đồng đều về kích thước và hình dạng của các hạt nano sắt từ và sự kết tụ các hạt tạo thành cấu trúc xốp của vật liệu.



Hình 3.3. Đặc trưng của vật liệu nFe₃O₄: (a) Ảnh SEM, (b) Phân bố cỡ hạt, (c) Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ và phân bố lỗ xốp, (d) Phân tích nhiệt trọng lượng



Hình 3.4. Ảnh TEM của nFe₃O₄

Cả trên ảnh SEM và ảnh TEM, các hạt nFe₃O₄ không tách rời nhau mà có sự liên kết với nhau tạo thành các khoảng không gian trống xen kẽ giữa các hạt, từ đó hình thành nên cấu trúc xốp. Cấu trúc xốp có vai trò rất quan trọng đối với vật liệu

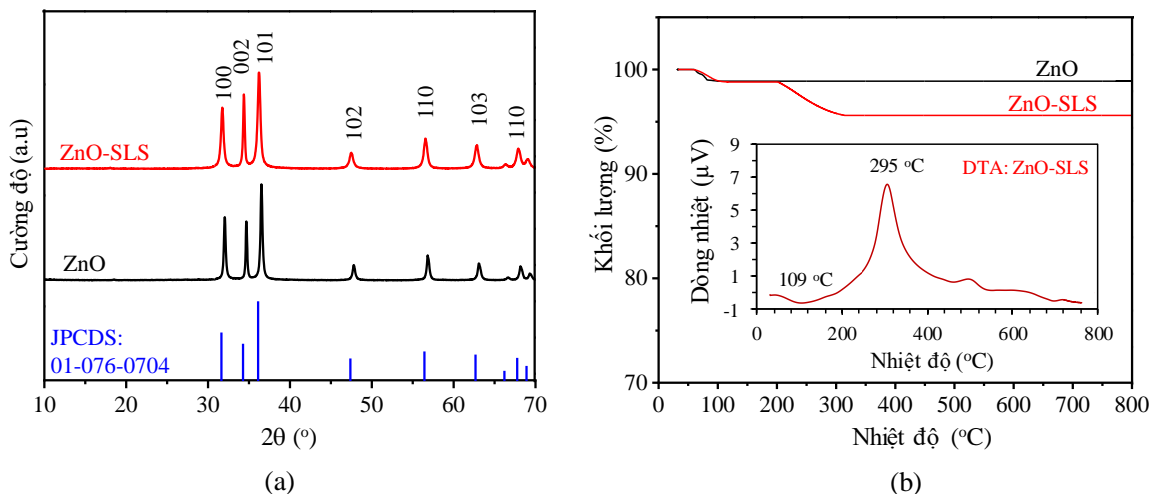
hấp phụ, giúp tăng khả năng giữ lại chất bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu, hay nói cách khác tăng dung lượng hấp phụ của vật liệu [131]. Kích thước hạt nhỏ và cấu trúc xốp này mang đến cho vật liệu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ diện tích bề mặt riêng lớn. Kết quả đặc trưng cấu trúc xốp của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ khí nitơ được trình bày trong Hình 3.3c. Đồ thị chèn trong Hình 3.3c thể hiện phân bố lỗ xốp của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ tính theo công thức Barrett–Joyner–Halenda (BJH). Theo Hình 3.3c, đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp phụ nitơ của Fe_3O_4 thể hiện vòng trễ dạng IV, đặc trưng cho sự có mặt của loại mao quản trung bình theo phân loại của IUPAC. Diện tích bề mặt BET của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ xấp xỉ $116 \text{ m}^2/\text{g}$, đường kính trung bình của mao quản là $10,6 \text{ nm}$ và thể tích mao quản tổng cộng đạt $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Từ giản đồ phân tích nhiệt TGA (Hình 3.3d) nhận thấy, vật liệu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ có một bước tăng khối lượng khoảng $1,16\%$ ở khoảng $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sau đó khối lượng mẫu hầu như không có sự thay đổi trong suốt khoảng nhiệt độ khảo sát. Sự tăng khối lượng mẫu này được gán cho phản ứng oxy hoá của oxit sắt từ Fe_3O_4 bởi oxy không khí thành oxit sắt (III), Fe_2O_3 . Khi tiếp tục tăng nhiệt độ, khối lượng mẫu không thay đổi chứng tỏ Fe_2O_3 tạo thành bền với nhiệt. Hiện tượng tăng khối lượng mẫu trên đường TGA do quá trình oxy hoá cũng được ghi nhận bởi nhóm nghiên cứu của I. Kazeminezhad và S. Mosivand [132]. Tuy nhiên, trong nghiên cứu của họ, sự tăng khối lượng mẫu đo xảy ra tại nhiệt độ cao hơn. Điều này cũng có thể được lý giải do vật liệu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ điều chế được trong luận án này có kích thước hạt nhỏ hơn và diện tích bề mặt riêng lớn hơn. Tại vùng nhiệt độ $100 \text{ }^\circ\text{C}$, biến thiên khối lượng mẫu có thể do sự đóng góp của hai quá trình. Quá trình thứ nhất là sự tăng khối lượng do Fe_3O_4 bị oxy hoá thành Fe_2O_3 như đã giải thích ở trên. Quá trình thứ hai là sự giảm khối lượng mẫu có thể xảy ra do bay hơi ẩm hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Tuy nhiên, trên đường TGA chỉ quan sát thấy hiện tượng tăng khối lượng mẫu, điều này có thể suy ra rằng phần trăm khối lượng nước bị mất nhỏ hơn phần trăm tăng khối lượng Fe_3O_4 do bị oxy hoá. Các kết quả tính toán suy ra độ ẩm trong mẫu là $2,2\%$ và hàm lượng oxit Fe_3O_4 tinh khiết đạt $97,8\%$.

3.1.2 Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu $n\text{ZnO}$

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $n\text{ZnO}$ và $n\text{ZnO-SLS}$ được thể hiện trên Hình 3.5a. Các giản đồ XRD đều có 3 peak nhiễu xạ cường độ mạnh tại các vị trí góc

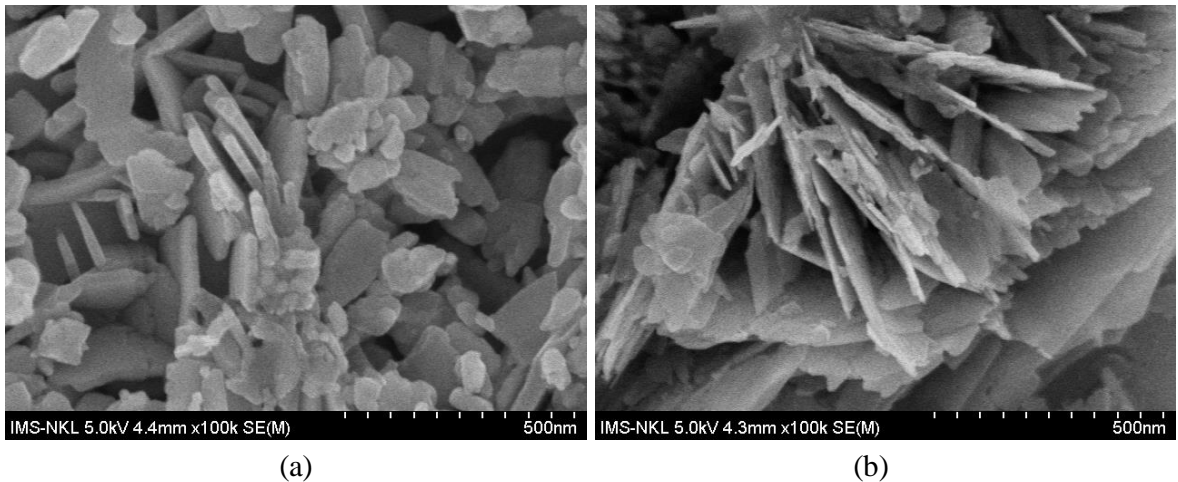
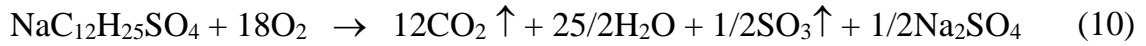
2θ bằng $31,7; 34,4; 36,2^\circ$ và các peak nhiễu xạ có cường độ trung bình tại các vị trí góc 2θ bằng $47,5; 56,5; 62,8; 66,4; 67,9; 69,0^\circ$. Bộ peak này phù hợp với cấu trúc tinh thể lục lăng của kẽm oxit đơn pha theo JCPDS 01-076-0704. Các peak nhiễu xạ tại $31,7; 34,4; 36,2; 47,5; 56,5; 62,8; 66,4; 67,9; 69,0^\circ$ lần lượt tương ứng với các mặt mạng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), và (201) của oxit ZnO. Các peak nhiễu xạ có hình dạng sắc nhọn chứng tỏ vật liệu kẽm oxit điều chế được có độ tinh thể cao. Trên giản đồ XRD của cả hai mẫu nZnO và nZnO-SLS đều không thấy xuất hiện các vạch nhiễu xạ liên quan đến tinh thể kẽm hydroxit hoặc các tạp chất kẽm khác.



Hình 3.5. (a) Giản đồ XRD và (b) TGA/DTA của các mẫu nZnO, nZnO-SLS

Giản đồ phân tích nhiệt TGA-DTA của các mẫu nZnO và nZnO-SLS tổng hợp được được trình bày trong Hình 3.5b. Trên đường phân tích nhiệt trọng lượng TGA của mẫu nZnO, chỉ có duy nhất một bước giảm khối lượng 1,11% từ nhiệt độ xấp xỉ 65°C đến 150°C . Sự giảm khối lượng này có thể gán cho sự bay hơi của hơi ẩm bị hấp phụ vật lý trên bề mặt mẫu. Từ phần trăm khối lượng bị mất có thể ngoại suy ra phần trăm khối lượng oxit kẽm trong mẫu ban đầu là 98,89%. Trong trường hợp mẫu nZnO-SLS, giản đồ TGA thể hiện hai giai đoạn mất khối lượng quan trọng. Giai đoạn một là sự mất khối lượng do bay hơi ẩm được quan sát trong cùng khoảng nhiệt độ xảy ra sự giảm khối lượng của mẫu nZnO. Giai đoạn hai mất 3,28% khối lượng xảy ra ở nhiệt độ 200 - 330 °C. Tương ứng với sự giảm khối lượng thứ hai trên đường TGA của mẫu nZnO-SLS, trên đường DTA của mẫu này xuất hiện một peak tỏa nhiệt. Vì vậy, sự giảm khối lượng ở bước hai được giả thiết là phản ứng cháy của thành phần SLS chưa được rửa hoàn toàn. Sau đó, từ nhiệt độ 330 đến 800 °C, không nhận

thấy có sự thay đổi nào về khối lượng mẫu, tức là mẫu nZnO bền nhiệt trong khoảng nhiệt độ khảo sát. Giả thiết rằng, SLS đã phân huỷ nhiệt hoàn toàn ở bước giảm khối lượng thứ hai, phần khối lượng mẫu còn lại sẽ gồm oxit ZnO và muối Na₂SO₄ là sản phẩm của phản ứng phân huỷ SLS như trong phương trình phản ứng (10). Từ đó, có thể tính được phần trăm khối lượng của SLS và oxit ZnO trong mẫu nZnO-SLS ban đầu lần lượt là 4,35% và 94,54%.

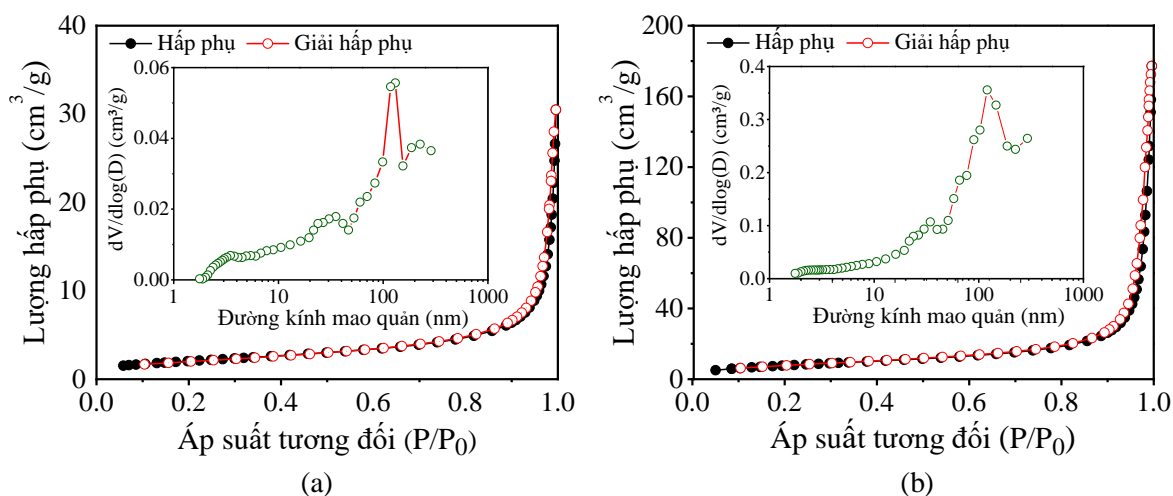


Hình 3.6. Ảnh SEM của mẫu (a) nZnO và (b) nZnO-SLS

Các ảnh SEM ở Hình 3.6 cho thấy mẫu nZnO và nZnO-SLS là các vật liệu có cấu trúc hình tấm kích thước nanomet. Các tấm nZnO kết tủa trong điều kiện không có chất hoạt động bề mặt SLS có độ dày khoảng 25 - 30 nm và độ rộng khoảng 100 - 200 nm. Trong khi đó, với sự hỗ trợ của SLS trong giai đoạn kết tủa, vật liệu nZnO-SLS tạo thành các tấm nano có kích thước mỏng hơn và rộng hơn rõ rệt (độ dày khoảng 15 - 20 nm, và độ rộng khoảng 400 - 600 nm).

Kết quả phân tích diện tích bề mặt (BET) và cấu trúc xốp (BJH) của nZnO và nZnO-SLS bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ đẳng nhiệt khí N₂ được biểu diễn trên Hình 3.7. Mẫu nZnO-SLS có diện tích bề mặt riêng (29 m²/g) tương đối lớn hơn mẫu nZnO (7,4 m²/g). Kết quả đo phân bố lỗ xốp BJH chỉ ra rằng các mẫu nZnO-SLS và nZnO có giá trị trung bình của đường kính mao quản lần lượt là 33,3 nm và 24,8 nm. Như vậy, vật liệu nZnO-SLS và nZnO có thể được xếp vào nhóm vật liệu mao quản trung bình. Với kích thước mao quản trung bình và diện tích

bề mặt riêng tương đối lớn, vật liệu nZnO-SLS và nZnO cấu trúc tấm nano được kỳ vọng là có khả năng hấp phụ tốt.



Hình 3.7. Đẳng nhiệt hấp phụ khí N_2 xác định diện tích bề mặt và phân bố lỗ xốp của mẫu nZnO (a) và nZnO-SLS (b)

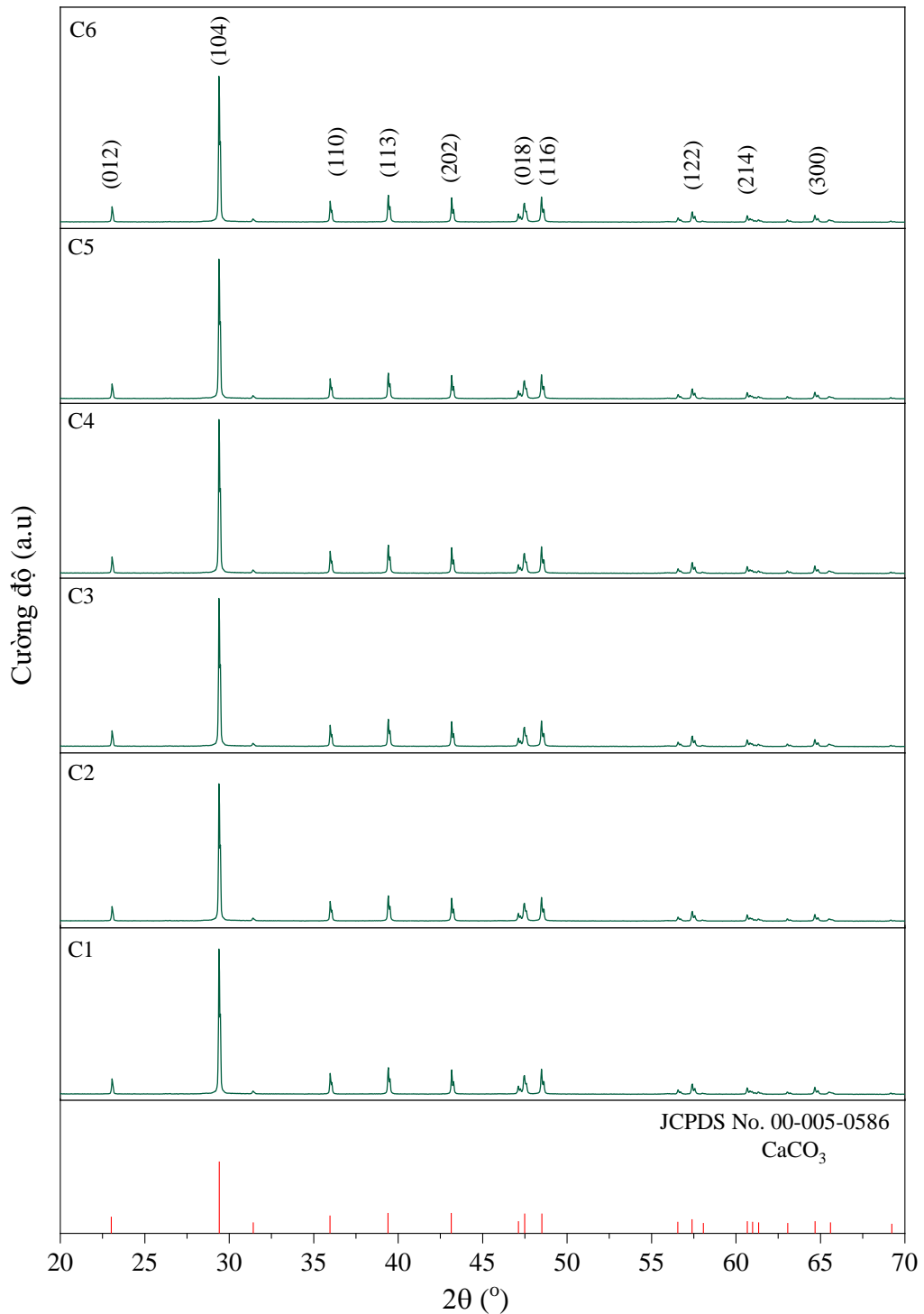
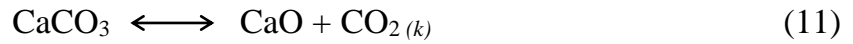
3.1.3 Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu nCaCO₃

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nCaCO₃ tổng hợp từ phản ứng của CaCl₂ và Na₂CO₃ trong dung dịch nước được trình bày trong Hình 3.8. Kết quả cho thấy các đường nhiễu xạ có các peak phù hợp với thẻ JCPDS 00-005-0586 của CaCO₃ dạng thù hình calcite và không lẫn các pha tinh thể của chất khác. Khi có sử dụng thêm các chất hoạt động bề mặt khác nhau trong quá trình tổng hợp, pha tinh thể calcite - CaCO₃ vẫn xuất hiện một cách rõ ràng, không có sự nhiễu pha.

Hình 3.9 thể hiện phổ hồng ngoại của các mẫu nCaCO₃ tổng hợp được. Các dải hấp thụ chính đặc trưng cho các dao động của ion cacbonat, CO₃²⁻ trong calcite được quan sát ở các số sóng khoảng 1424, 871 và 712 cm⁻¹. Trong số đó, peak hấp thụ ở khoảng 712 cm⁻¹ được gán cho dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của CO₂; dải hấp thụ mạnh và sắc nét ở 871 cm⁻¹ được gán cho dao động hóa trị bất đối xứng ν₃; và dải hấp thụ ở khoảng 1424 cm⁻¹ được gán cho dao động biến dạng trong mặt phẳng [133].

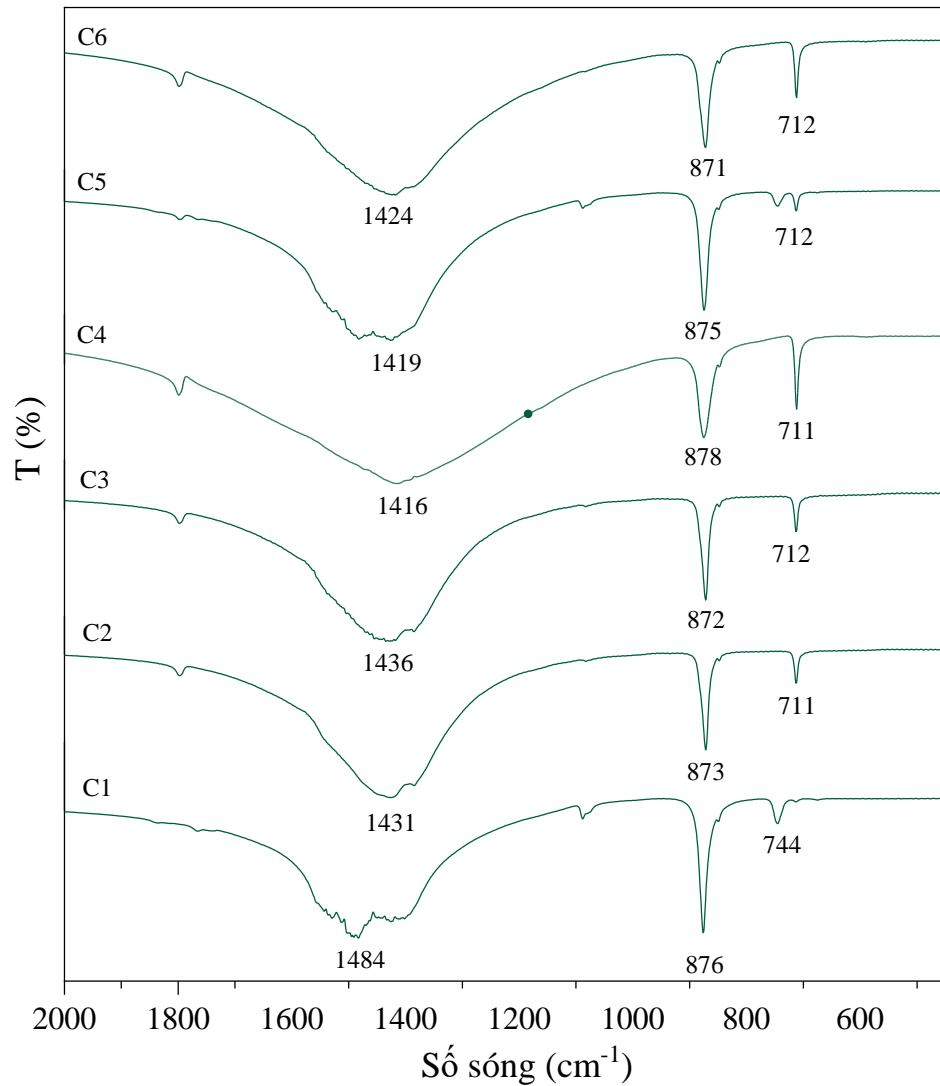
Sự phân hủy theo nhiệt độ của CaCO₃-SLS được khảo sát từ 25 °C tới 100 °C, kết quả được trình bày trong Hình 3.10. Trên giản đồ TGA có một bước giảm khối lượng rõ rệt trong vùng nhiệt độ từ 650 đến 850 °C. Mức giảm 44,67% tương đương với sự suy giảm khối lượng của khí CO₂ bị mất khi CaCO₃ phân hủy nhiệt. Phần khối

lượng còn lại là của CaO như trong phản ứng (11). Nói cách khác, kết quả phân tích nhiệt phù hợp với kết quả XRD là sản phẩm thu được là CaCO₃ đơn pha.



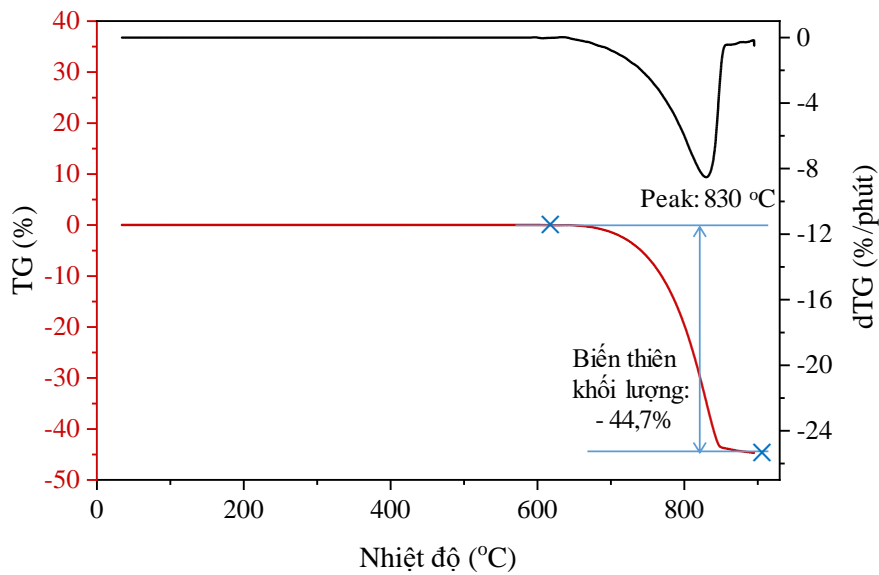
(C1) không sử dụng chất hoạt động bề mặt, (C2) CTAB, (C3) EDTA, (C4) PEG, (C5) PVA, (C6) SLS tỉ lệ mol Ca : SLS = 1:0,1

Hình 3.8. Giảm đồ XRD của các mẫu CaCO₃ với một số chất hoạt động bề mặt

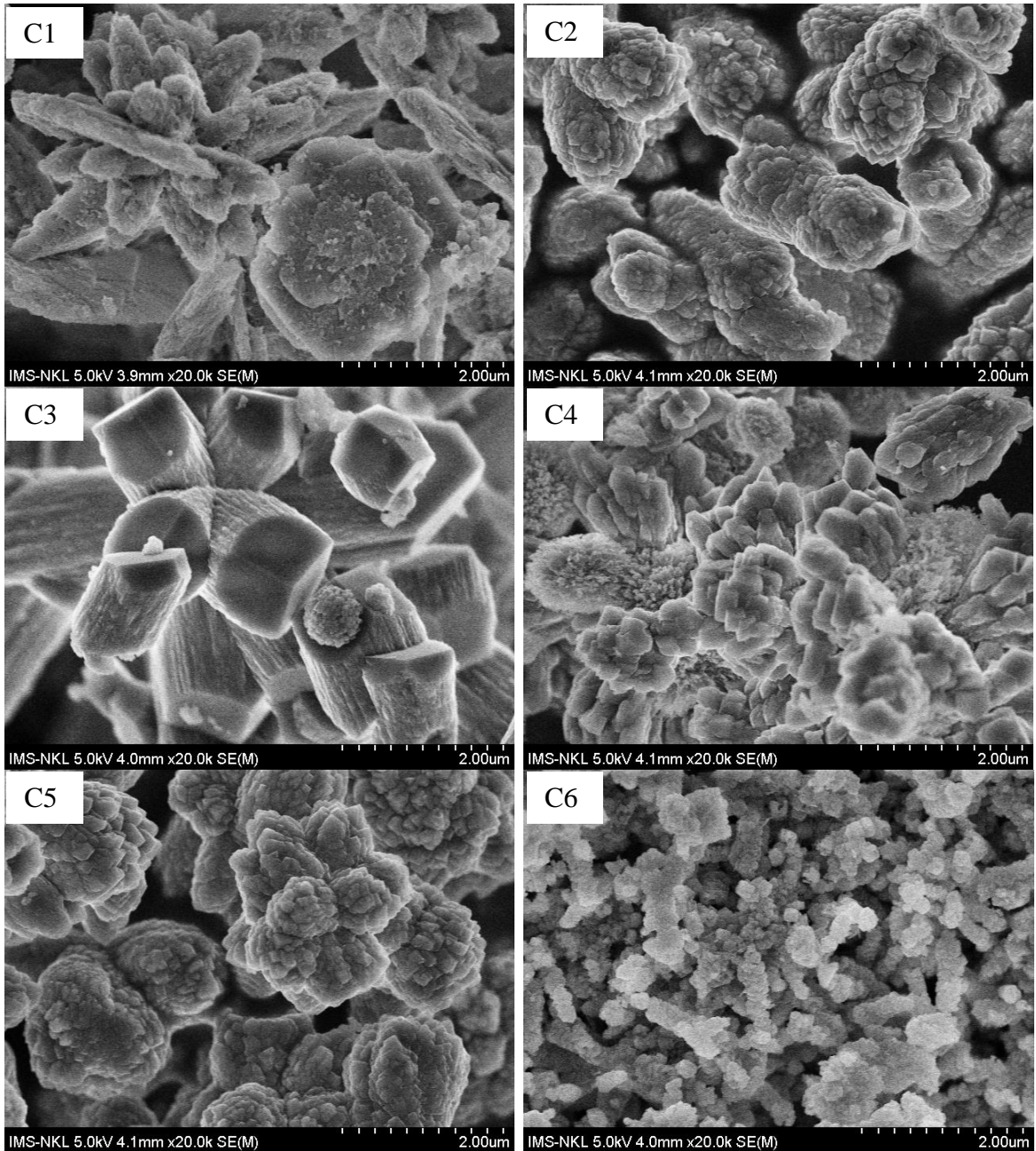


(C1) không sử dụng chất hoạt động bề mặt, (C2) CTAB, (C3) EDTA, (C4) PEG, (C5) PVA, (C6) SLS tỉ lệ mol Ca : SLS = 1:0,1

Hình 3.9. Phổ hồng ngoại của các mẫu nCaCO₃ với các chất hoạt động bề mặt



Hình 3.10. Giám độ phân tích nhiệt của mẫu nCaCO₃



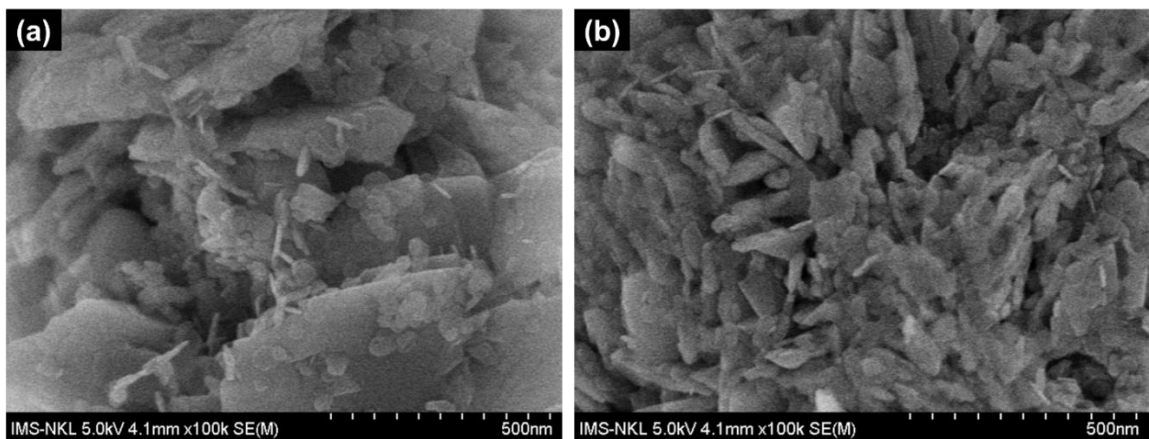
(C1) không sử dụng chất hoạt động bề mặt, (C2) CTAB, (C3) EDTA, (C4) PEG, (C5) PVA, (C6) SLS tỉ lệ mol Ca : SLS = 1:0,1

Hình 3.11. Ảnh SEM của các mẫu CaCO₃ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau

Khi sử dụng các chất hoạt động bề mặt khác nhau, kết quả SEM trong Hình 3.11 cho thấy rõ ràng hình dạng của các mẫu nCaCO₃ thu được có các hình thái khác nhau. Ảnh SEM của mẫu C1, không sử dụng chất hoạt động bề mặt, thể hiện kích thước lớn và không có hình dạng rõ ràng, bề mặt có sự kết tụ của các khối. Khi tổng hợp với chất hoạt động bề mặt CTAB, sản phẩm nCaCO₃ (mẫu C2) có hình dạng gần giống hình trụ đặc. Hình trụ đặc này là tập hợp của các hạt nhỏ kích thước khoảng

100 - 200 nm xếp chồng khít lên nhau, tạo thành một khối lớn dài 2 - 3 μm , dày khoảng 1 μm . Ảnh SEM của mẫu C3, mẫu CaCO_3 tổng hợp khi có mặt EDTA, cho thấy tinh thể hình thành có dạng hình trụ tròn vát góc hình nón ở hai đầu trụ, có kích thước micromet với chiều dài 2 μm , bán kính 1 μm .

Hình dạng của các hạt CaCO_3 tiếp tục có sự thay đổi khi sử dụng PEG làm chất hoạt động bề mặt (mẫu C4). Sản phẩm chuyển sang dạng hạt gần giống hình lập phương kích thước khoảng 100 - 200 nm. Các hạt này có hiện tượng dính chặt với nhau tạo thành khối chắc đặc. Trên ảnh SEM của mẫu C5, mẫu CaCO_3 khi sử dụng chất hoạt động bề mặt PVA trong quá trình tổng hợp, sản phẩm gồm các hạt khá to không có hình dạng và kích thước xác định, không thấy có độ xốp cũng như cấu trúc nano trong mẫu này. Mẫu C6 là mẫu CaCO_3 tổng hợp khi có mặt SLS. Trên ảnh SEM mẫu C6, có thể quan sát được các lỗ rỗng và các hạt CaCO_3 có dạng lập phương, độ dài cạnh hình lập phương khoảng 100 - 150 nm.



Hình 3.12. Ảnh SEM của các mẫu CaCO_3 sử dụng chất hoạt động bề mặt SLS với các tỉ lệ mol Ca : SLS (a) 1:0,2 và (b) 1:0,4

Như vậy, với việc sử dụng chất hoạt động bề mặt SLS, bước đầu đã thu được vật liệu CaCO_3 kích thước nanomet. SLS tiếp tục được sử dụng với các tỉ lệ mol Ca : SLS khác nhau để điều chỉnh kích thước hạt CaCO_3 . Kết quả ảnh hưởng của tỉ lệ Ca : SLS được trình bày trong Hình 3.12. Khi tỉ lệ mol Ca : SLS bằng 1 : 0,1, mẫu CaCO_3 thu được có dạng hình lập phương (Hình 3.11, C6), kích thước khoảng 100 - 150 nm. Khi tăng lượng SLS lên hai lần thì hình thái bề mặt có sự thay đổi. Các hạt lập phương ít đi, thay vào đó bắt đầu xuất hiện các tấm rộng khoảng vài chục nanomet nằm trên bề mặt các khối lớn hơn có kích thước cỡ một vài trăm nanomet

(Hình 3.12a). Khi tăng tiếp lượng SLS sử dụng lên tỉ lệ Ca : SLS bằng 1 : 0,4, kết quả trên Hình 3.12b cho thấy vật liệu CaCO_3 đã có dạng hình tấm rõ rệt hơn và tách rời nhau hơn. Các tấm có độ dày khoảng 25 - 50 nm và bề rộng trên 100 nm.

Sự ảnh hưởng của SLS đến hình dạng vật liệu có thể giải thích như sau. Do các hạt nano có năng lượng bề mặt cao hơn nên chúng có xu hướng kết tụ lại. Để ổn định các hạt nano và ngăn ngừa sự kết tụ, môi trường phản ứng phải cung cấp lực cản tại bề mặt tiếp xúc dung môi nước - nhân. Một phương pháp thông thường để ngăn chặn sự kết tụ là tích điện ở giao diện dung môi nước - nhân. Điều này có thể đạt được bằng cách bổ sung các chất hoạt động bề mặt dị cực tích điện như SLS. Các kết quả hiển vi điện tử quét cho thấy rõ ràng SLS đóng một vai trò quan trọng trong quá trình tổng hợp các tấm nano. Lúc đầu, SLS là một chất hoạt động bề mặt anion và do đó hoạt động như một tác nhân định hướng cấu trúc theo cơ chế micell gần như đảo ngược đối với sự phân bố điện tích trên bề mặt các hydroxit kim loại trong dung môi nước. Điều này cuối cùng hạn chế sự tăng trưởng kích thước tinh thể theo hướng trục c do bị bao quanh bởi các micell trong quá trình nuôi tinh thể.

Sự hình thành các hạt nano dạng tấm có thể được giải thích như sau. Khi nồng độ SLS đạt ngưỡng nhất định để tạo thành các micell, các ion kim loại M^{2+} (ở đây, M là Zn và Ca) tương tác với vị trí hoạt động ở đầu tích điện âm của SLS để tạo thành các ion lưỡng cực (zwitterions). Khi thêm tác nhân tạo kết tủa NaOH hoặc Na_2CO_3 , các ion âm $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$ sẽ khuếch tán tới các micell giàu M^{2+} để tạo thành kết tủa $\text{Zn}(\text{OH})_2$ hoặc CaCO_3 tương ứng. Tương tác tĩnh điện của các phân tử SLS giúp ổn định vị trí của các ion M^{2+} trong mỗi cấu trúc “zwitterion” để tạo thành các tinh thể có trật tự. Sự gia tăng hơn nữa nồng độ SLS có thể cản trở sự ổn định này và do đó cấu trúc có trật tự bị phá hủy. Vì vậy, việc bổ sung SLS vào hệ phản ứng với mục tiêu ban đầu là ngăn ngừa sự kết tụ của các hạt nano nhưng cũng có thể dẫn đến sự thay đổi hình dạng hạt. Ngược lại, có thể lựa chọn chất hoạt động bề mặt và điều chỉnh liều lượng phù hợp để kiểm soát được hình thái, kích thước vật liệu nano.

3.1.4 Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu $n\text{MgCO}_3$

Đặc trưng thành phần pha của các mẫu MgCO_3 tổng hợp theo phương pháp kết tủa được trình bày trong Hình 3.13. Các mẫu đi từ tiền chất MgCl_2 được ký hiệu là M1, M2, M3 còn các mẫu đi từ tiền chất $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ được ký hiệu là M4, M5,

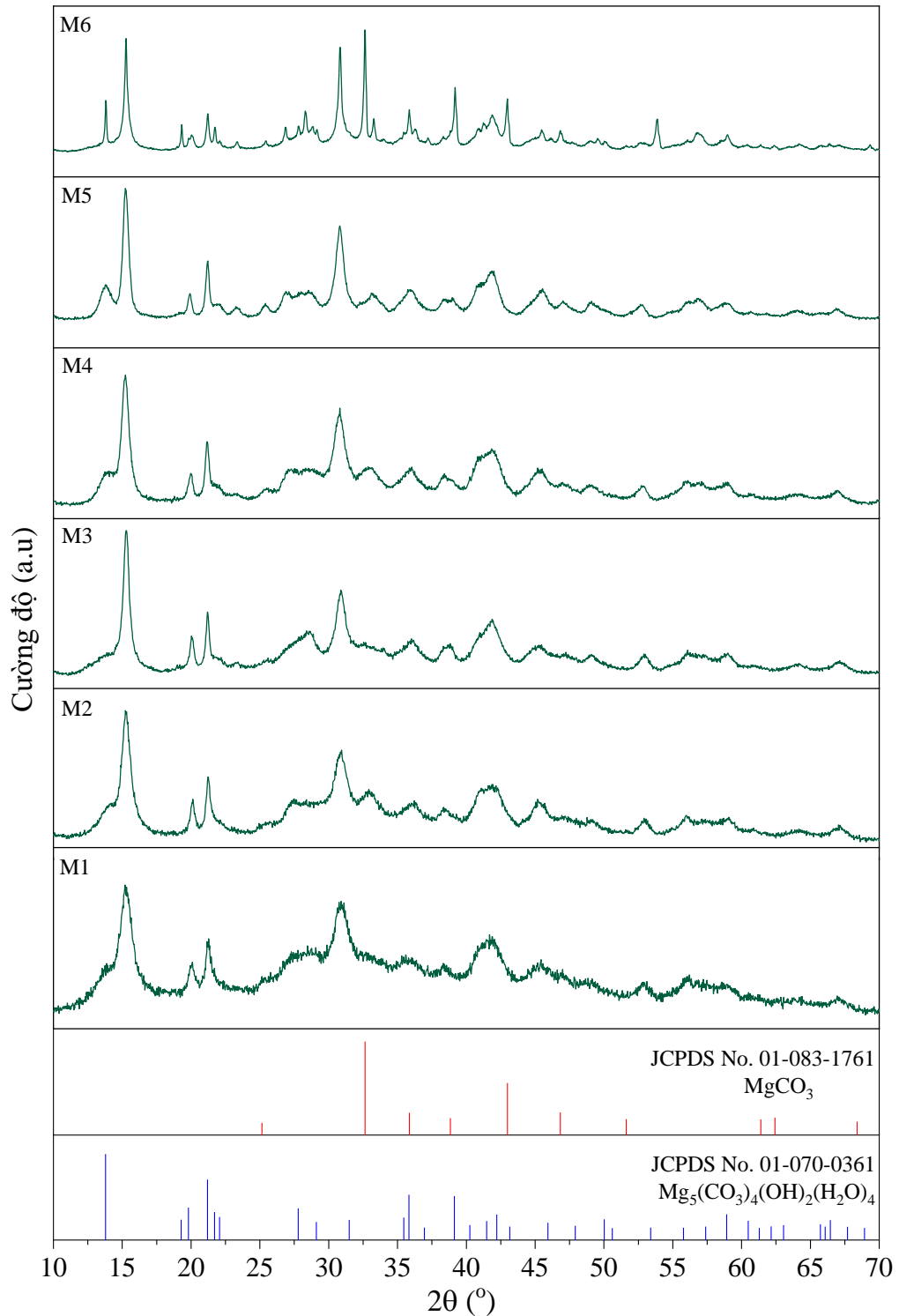
M6. Có thể thấy rằng với cả hai loại tiền chất magie clorua và magie axetat, trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 100 °C, toàn bộ các mẫu sản phẩm thu được đều có thành phần pha phù hợp với thẻ JCPDS 01-070-0361 của hydromagnesite với công thức cấu tạo $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$. Riêng mẫu kết tủa từ magie axetat tại nhiệt độ 100 °C, kết quả đo XRD cho thấy bên cạnh pha hydromagnesite như trong các điều kiện kết tủa khác thì đã có sự tạo thành pha magnesite, $MgCO_3$, phù hợp với thẻ JCPDS 01-083-1761. Tuy độ tinh thể của các mẫu có chiều hướng tốt lên theo chiều tăng của nhiệt độ phản ứng nhưng tới 100 °C vẫn chưa thể thu được $MgCO_3$ đơn pha bằng phương pháp kết tủa. Kết quả này cũng phù hợp với một số công bố trước đây rằng rất khó thu được $MgCO_3$ tinh khiết bằng phương pháp kết tủa thông thường.

Bảng 3.1. Điều kiện tiến hành phản ứng và kết quả XRD của các mẫu sản phẩm tổng hợp theo phương pháp kết tủa

Mẫu	Tiền chất Mg^{2+}	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Thành phần pha theo XRD
M1	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	30	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$
M2	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	60	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$
M3	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	100	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$
M4	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$	30	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$
M5	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$	60	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$
M6	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$	100	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$ và $MgCO_3$

Giản đồ XRD của các mẫu $MgCO_3$ tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt đi từ $Mg(CH_3COO)_2$ và $MgCl_2$ được trình bày lần lượt trong các Hình 3.14 và Hình 3.15. So sánh sơ bộ giản đồ XRD của các mẫu thủy nhiệt ở Hình 3.14 và Hình 3.15 với giản đồ XRD của các mẫu kết tủa ở Hình 3.13 cho thấy, các mẫu thu được bằng phương pháp thủy nhiệt có các vạch nhiễu xạ gọn và sắc nét hơn. Điều đó chứng tỏ, sản phẩm thu được từ phương pháp thủy nhiệt kết tinh tốt hơn các mẫu tổng hợp theo phương pháp kết tủa ở cả hai hệ tiền chất phản ứng $MgCl_2$ và $Mg(CH_3COO)_2$. Độ kết

tính của sản phẩm thủy nhiệt tốt hơn có thể được giải thích do nhiệt độ phản ứng thủy nhiệt cao hơn (150 °C) so với các nhiệt độ tiến hành phản ứng kết tủa.



Hình 3.13. Giảm đồ XRD các mẫu MgCO_3 tổng hợp theo phương pháp kết tủa

Kết quả XRD cũng chỉ ra rằng, nồng độ HCO_3^- và thời gian thủy nhiệt có vai trò quan trọng trong việc tạo thành MgCO_3 đơn pha. Cụ thể là, khi sử dụng tiền chất $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, với tỉ lệ mol $\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ là 1 : 1, sau 24 giờ phản ứng,

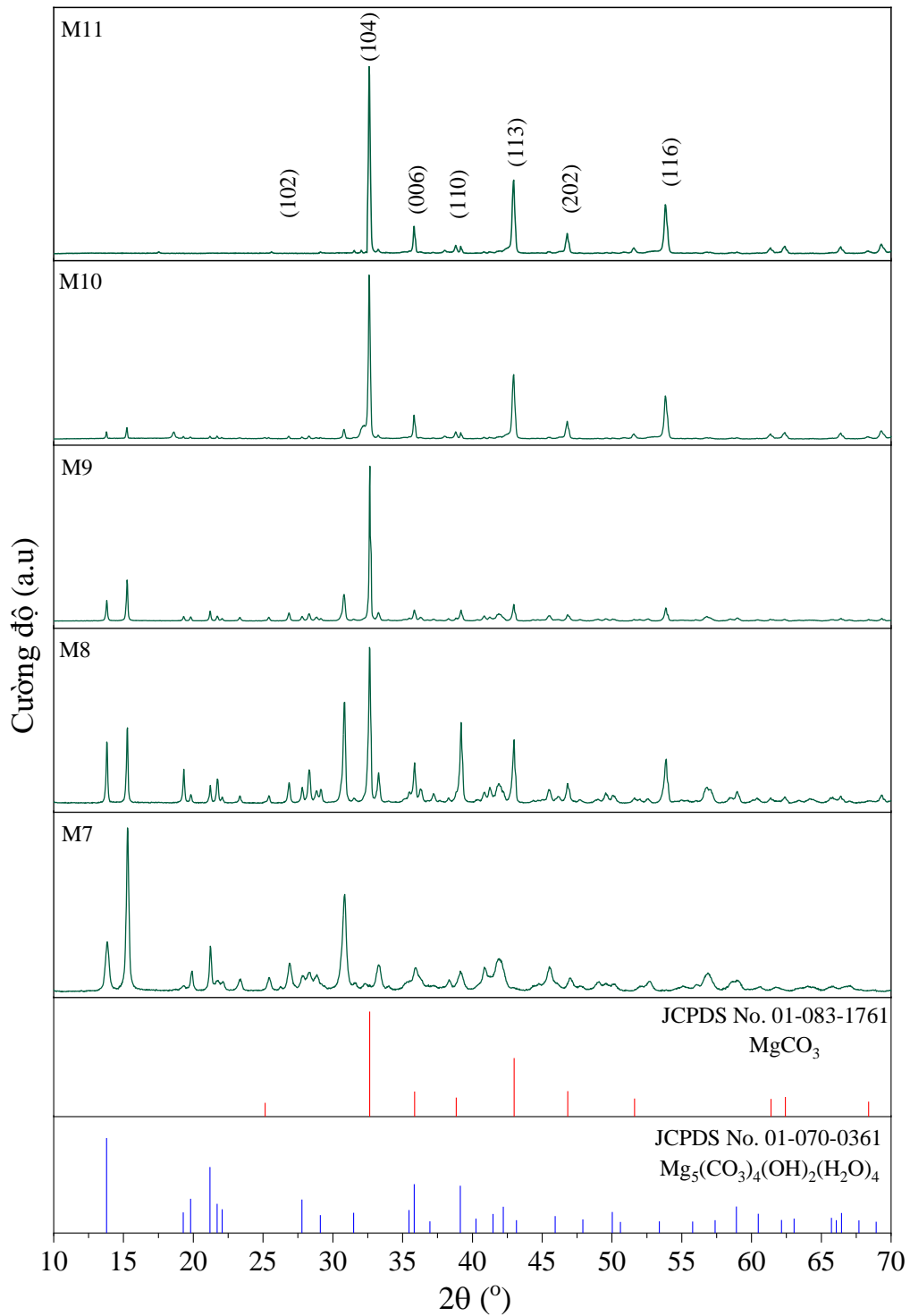
sản phẩm thu được chỉ có hydromagnesite, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Khi NaHCO_3 được dùng dư so với $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, tỉ lệ 1,1 : 1 hoặc 1,2 : 1, sau 18 giờ phản ứng, sản phẩm thu được là hỗn hợp của $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ và MgCO_3 . Với thời gian phản ứng là 24 giờ và tỉ lệ mol $\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ là 1,2 : 1, sản phẩm thu được là magnesite đơn pha. Tuy nhiên, nếu tỉ lệ này là 1,1 : 1 thì ngoài sản phẩm MgCO_3 vẫn thấy có sự tồn tại của pha $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ với cường độ thấp. Trong trường hợp sử dụng tiền chất MgCl_2 , với tỉ lệ mol $\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2$ bằng 1,2 : 1 và thời gian thủy nhiệt là 24 giờ, giản đồ XRD cho thấy sản phẩm thu được là MgCO_3 đơn pha. Nếu thời gian phản ứng là 18 giờ hoặc tỉ lệ mol $\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2$ nhỏ hơn 1,2 : 1, thì sản phẩm thu được thường có lẫn brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{HCO}_3^- : \text{Mg}^{2+}$ đến thành phần cấu trúc của MgCO_3 tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt

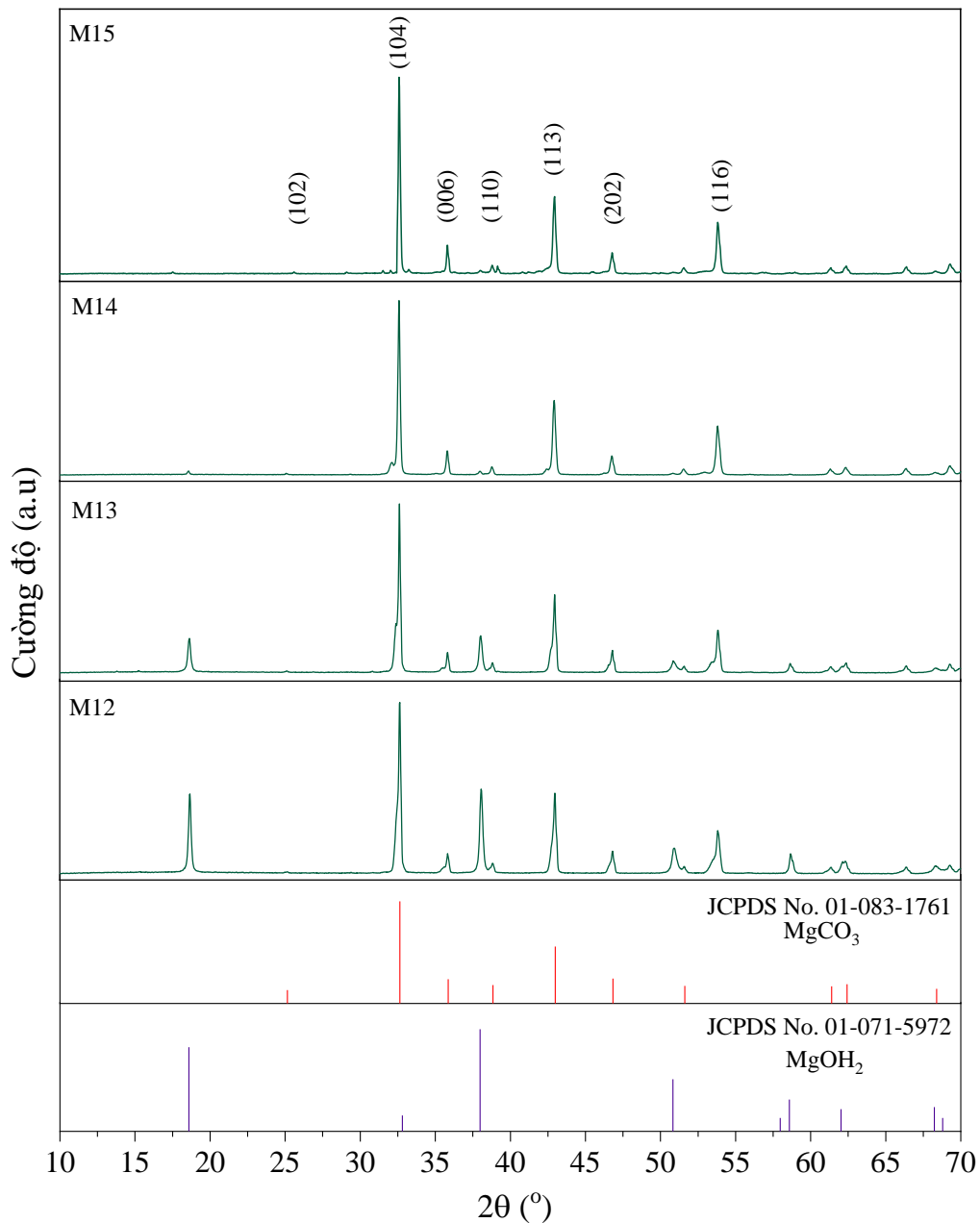
Mẫu	Tỉ lệ mol chất phản ứng	Thời gian phản ứng (giờ)	Thành phần pha theo XRD
M7	$\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1 : 1$	24	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$
M8	$\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1,1 : 1$	18	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ và MgCO_3
M9	$\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1,2 : 1$	18	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ và MgCO_3
M10	$\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1,1 : 1$	24	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ và MgCO_3
M11	$\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1,2 : 1$	24	MgCO_3
M12	$\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2 = 1 : 1$	24	MgCO_3 và $\text{Mg}(\text{OH})_2$
M13	$\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2 = 1,1 : 1$	24	MgCO_3 và $\text{Mg}(\text{OH})_2$
M14	$\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2 = 1,2 : 1$	18	MgCO_3 và $\text{Mg}(\text{OH})_2$
M15	$\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2 = 1,2 : 1$	24	MgCO_3

Như vậy, với tỉ lệ mol $\text{HCO}_3^- : \text{Mg}^{2+}$ bằng 1,2 : 1, cả hai loại tiền chất $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ và MgCl_2 đều tạo ra magnesite đơn pha sau 24 giờ thủy nhiệt. Với các tỉ lệ mol $\text{HCO}_3^- : \text{Mg}^{2+}$ nhỏ hơn 1,2 : 1, chưa thu được MgCO_3 đơn pha sau 24 giờ phản ứng, trong sản phẩm còn chứa các dạng hợp chất magie cacbonat khác. Với tỉ lệ mol $\text{HCO}_3^- : \text{Mg}^{2+}$ bằng 1,2 : 1, các sản phẩm trong giai đoạn trung gian chứa hydromagnesite nếu sử dụng tiền chất $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ và chứa brucite nếu sử dụng

tiền chất MgCl_2 . Điều này chứng tỏ rằng anion trong muối của Mg^{2+} có thể có ảnh hưởng đến các dạng sản phẩm giả bền trung gian nhưng không ảnh hưởng đến thành phần pha của sản phẩm cuối. Tỷ lệ mol chất phản ứng $\text{HCO}_3^- : \text{Mg}^{2+}$ phù hợp là 1,2 : 1 để thu được sản phẩm cuối là MgCO_3 .



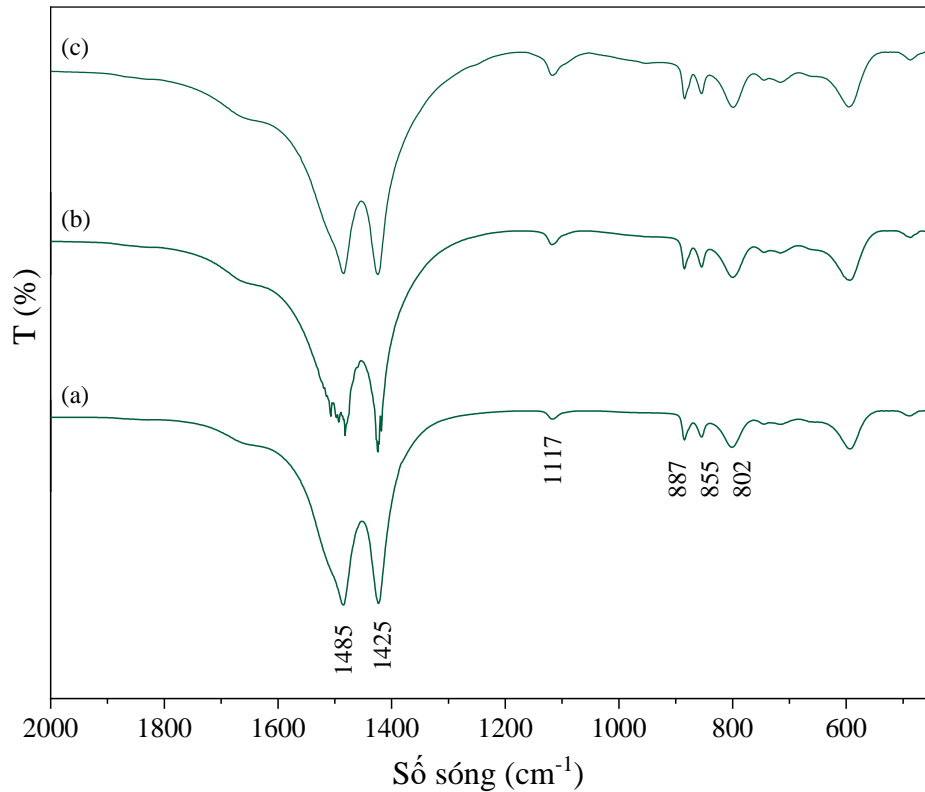
Hình 3.14. Giải đồ XRD các mẫu MgCO_3 tổng hợp từ tiền chất $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ theo phương pháp thủy nhiệt



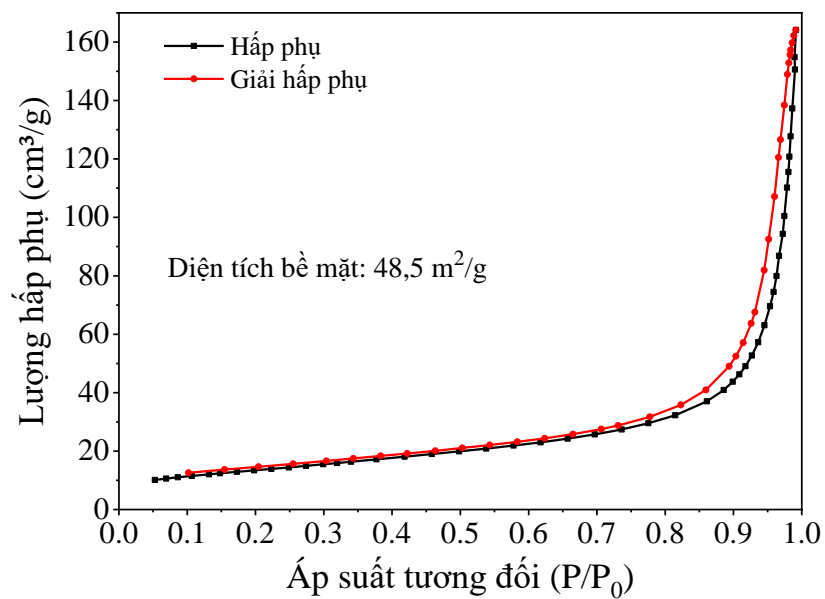
Hình 3.15. Giảm đồ XRD các mẫu MgCO_3 tổng hợp từ tiền chất MgCl_2 theo phương pháp thủy nhiệt

Nhằm mục tiêu tạo ra vật liệu MgCO_3 kích thước nanomet, phương pháp thủy nhiệt từ tiền chất MgCl_2 và NaHCO_3 đã được lựa chọn sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo. Hình 3.16 biểu diễn phổ hồng ngoại của ba mẫu MgCO_3 không có và có các chất hoạt động bề mặt Tween 80, và PEG. Hình dạng phổ hồng ngoại của cả ba mẫu rất tương đồng cho thấy các chất hoạt động bề mặt hầu như không có ảnh hưởng nào đáng kể đến các nhóm chức trong vật liệu MgCO_3 . Cụ thể, trên cả ba phổ hồng ngoại đều quan sát thấy dải hấp thụ sinh ba (triplet) ở các số sóng 802, 855 và 887 cm^{-1} đặc trưng của dao động uốn ν_2 của nhóm CO_3^{2-} . Đỉnh hấp thụ đôi (doublet) tại các số

sóng 1425 và 1485 cm^{-1} đặc trưng cho dao động nén giãn bất đối xứng ν_3 của nhóm CO_3^{2-} . Đỉnh hấp thụ cường độ yếu tại 1117 cm^{-1} được gán cho dao động nén giãn đối xứng ν_1 của nhóm CO_3^{2-} .



Hình 3.16. Phổ hồng ngoại FT-IR của MgCO_3 tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau: (a) không chất hoạt động bề mặt, (b) Tween 80, (c) PEG



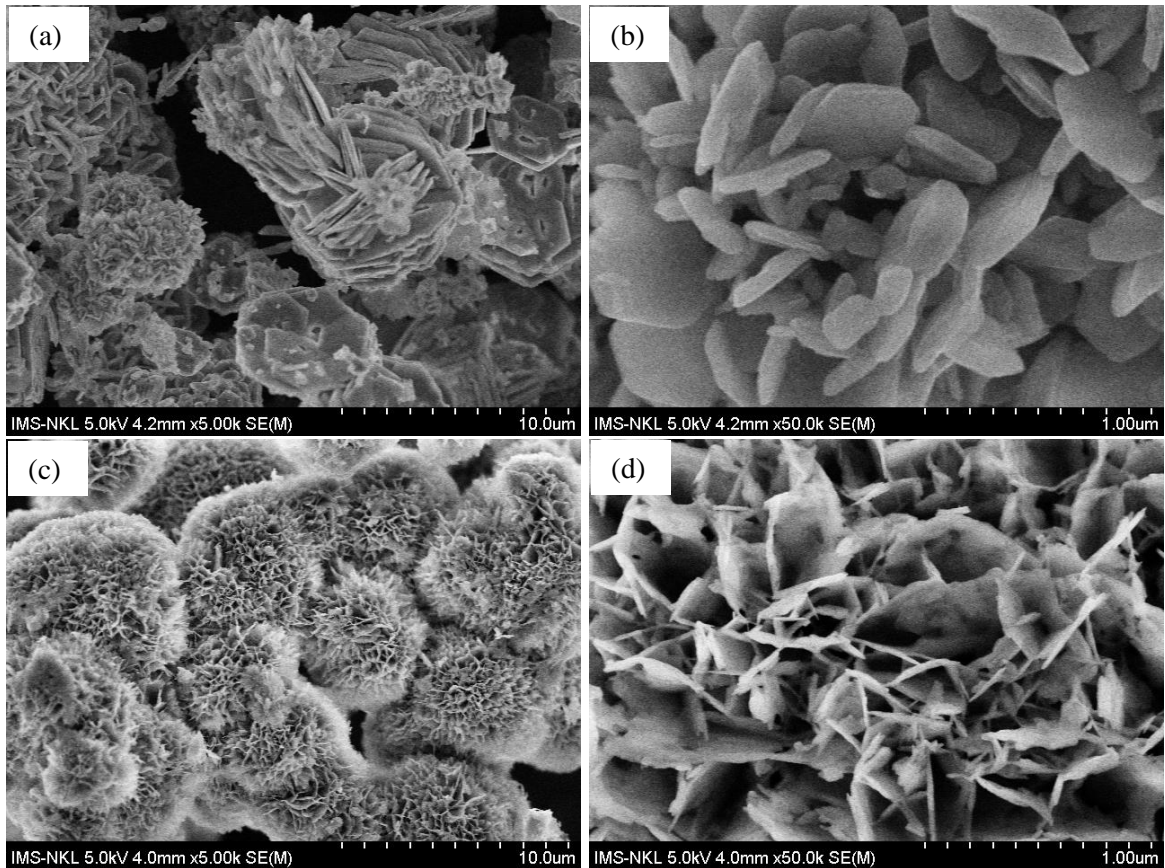
Hình 3.17. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của mẫu $\text{MgCO}_3\text{-Tw80}$

Bảng 3.3 trình bày một số kết quả phân tích cấu trúc xốp của vật liệu $MgCO_3$. Trong khi PEG không có ảnh hưởng đáng kể đến diện tích bề mặt và độ xốp tổng của $MgCO_3$ thì Tween 80 thể hiện tác động theo chiều hướng tích cực. Tuy đường kính trung bình mao quản không có sự khác biệt đáng kể giữa các mẫu, cả ba loại vật liệu có đường kính trung bình mao quản trong khoảng 21 - 23 nm, cùng thuộc nhóm có mao quản trung bình, nhưng diện tích bề mặt và tổng độ xốp của mẫu $MgCO_3$ được cải thiện đáng kể khi sử dụng chất hoạt động bề mặt Tween 80. Cụ thể, phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 cho kết quả diện tích bề mặt của mẫu $MgCO_3$ không dùng chất hoạt động bề mặt là $32 \text{ m}^2/\text{g}$, diện tích bề mặt mẫu $MgCO_3$ -Tw80 đạt $48,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (Hình 3.17). Tổng độ xốp cũng tăng từ $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ lên $0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$ khi sử dụng Tween 80.

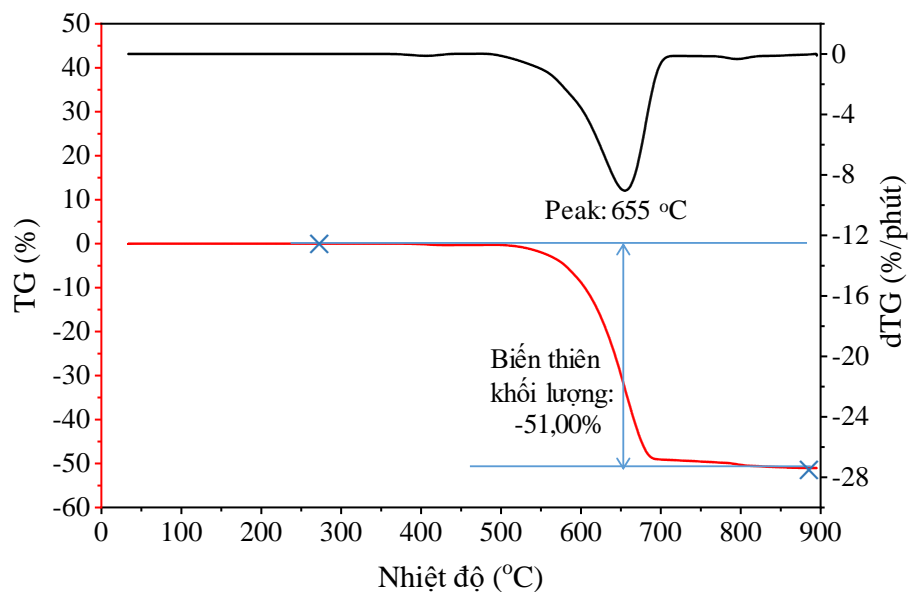
Bảng 3.3. Kết quả phân tích cấu trúc xốp của các vật liệu $MgCO_3$

Thông số	$MgCO_3$	$MgCO_3$ -Tw80	$MgCO_3$ -PEG
Diện tích bề mặt BET (m^2/g)	32	48	35
Đường kính mao quản (nm)	22	23	21
Tổng thể tích lỗ xốp (cm^3/g)	0,18	0,26	0,16

Kết quả SEM phân tích hình dạng hạt của mẫu $MgCO_3$ trên Hình 3.18 (a,b) cho thấy vật liệu gồm các hạt có hình dạng và kích thước không đồng nhất. Có những hạt có dạng tấm dày 60 - 85 nm, rộng 400 - 600 nm, ngoài ra cũng có những hạt khá dày (xấp xỉ 300 nm) gần giống hình hộp chữ nhật. Các hạt có thể xếp chồng sít lên nhau tạo thành các khối đặc có kích thước 5 - 7 μm hoặc xếp ngẫu nhiên theo các hướng khác nhau tạo thành lỗ xốp. Trong khi đó, do tác dụng của Tween80, mẫu vật liệu $MgCO_3$ -Tw80 thu được có hình dạng giống bông cẩm tú cầu có đường kính dao động trong khoảng 5 - 10 μm . Bông hoa hình cầu được tạo thành từ các tấm nano siêu mỏng, độ dày chỉ khoảng 10 - 15 nm. Các tấm nano siêu mỏng liên kết với nhau tạo thành các lỗ xốp có dạng hình chóp tam giác hoặc hình chóp tứ giác. Nhờ cách liên kết này giữa các tấm nano mà vật liệu $MgCO_3$ -Tw80 có diện tích bề mặt và tổng độ xốp vượt trội so với $MgCO_3$ như đã trình bày trong Bảng 3.3.



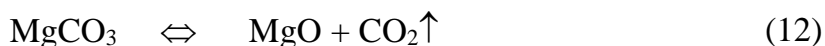
Hình 3.18. Ảnh SEM của MgCO_3 khi không có chất hoạt động bề mặt (a,b) và có chất hoạt động bề mặt Tween 80 (c,d) ở các độ phóng đại khác nhau



Hình 3.19. Giảm đồ phân tích nhiệt của $n\text{MgCO}_3\text{-Tw80}$

Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của mẫu $\text{MgCO}_3\text{-Tw80}$ được trình bày trong Hình 3.19. Đường TG cho thấy khối lượng mẫu bắt đầu giảm từ nhiệt độ khoảng trên 400 °C và kết thúc ở gần 900 °C. Sự giảm khối lượng diễn ra mạnh nhất trong khoảng

nhệt độ từ 600 - 700 °C. Tổng khối lượng giảm đi chiếm 51% khối lượng mẫu ban đầu khá phù hợp với sự mất khối lượng của thành phần CO₂ trong muối khan MgCO₃ như trong phương trình (12), phần còn lại là oxit MgO rất bền nhiệt. Khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên tới hơn 900 °C hầu như không có sự thay đổi trọng lượng nào nữa. Sở dĩ sự phân hủy MgCO₃ diễn ra trong khoảng nhiệt độ khá rộng được giải thích là do sự hấp phụ trở lại của khí CO₂ trên bề mặt MgO. Phải đến nhiệt độ cao hoặc sau thời gian nung kéo dài thì phản ứng phân hủy nhiệt mới diễn ra hoàn toàn.



Tiểu kết

Các điều kiện tổng hợp, đặc trưng hình thái, cấu trúc của các vật liệu nano định hướng dùng hấp phụ khí độc được tóm tắt trong Bảng 3.4.

Như vậy, trong nhóm vật liệu định hướng dùng để hấp phụ khí độc, Luận án đã nghiên cứu tổng hợp được bốn loại vật liệu nano gồm nFe₃O₄, nZnO, nCaCO₃ và nMgCO₃ bằng các phương pháp hóa ướt. Vật liệu nano Fe₃O₄ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa từ hỗn hợp muối Fe²⁺/Fe³⁺ tỉ lệ 1 : 1, không sử dụng chất hoạt động bề mặt. Các vật liệu nZnO, nCaCO₃ được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa còn nMgCO₃ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với sự có mặt của một số chất hoạt động bề mặt khác nhau. Các chất hoạt động bề mặt được sử dụng trong luận án này không làm thay đổi thành phần pha của sản phẩm nhưng có những tác động rõ rệt đến hình thái hạt nano, giúp tạo ra các tấm nano rộng hơn và mỏng hơn khi không sử dụng chất hoạt động bề mặt. Trong mỗi loại vật liệu kể trên, những vật liệu có kích thước hạt nhỏ hơn hoặc diện tích bề mặt lớn hơn được lựa chọn để đánh giá khả năng hấp phụ đối với một số khí độc thường xuất hiện trong đám cháy trong nội dung nghiên cứu tiếp theo.

Nhằm hướng đến mục tiêu ứng dụng thực tiễn, luận án đã nghiên cứu lựa chọn các phương pháp tổng hợp vật liệu nano đơn giản, khả thi. Trừ phản ứng thủy nhiệt tổng hợp nano MgCO₃ thực hiện tại nhiệt độ 150 °C trong autoclave, các phản ứng tổng hợp các vật liệu nano còn lại gồm Fe₃O₄, ZnO, và CaCO₃ đều được tiến hành ở nhiệt độ phòng và không đòi hỏi thiết bị phản ứng phức tạp. Các vật liệu thu được có kích thước nanomet, diện tích bề mặt khá lớn và mao quản trung bình, có thể là các chất hấp phụ tiềm năng.

Bảng 3.4. Điều kiện tổng hợp và đặc trưng các sản phẩm thu được

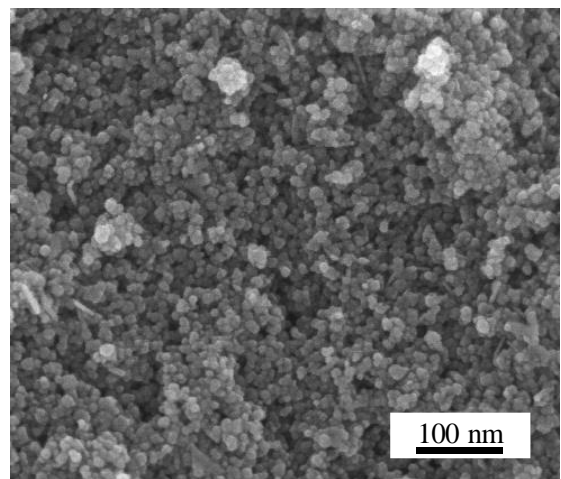
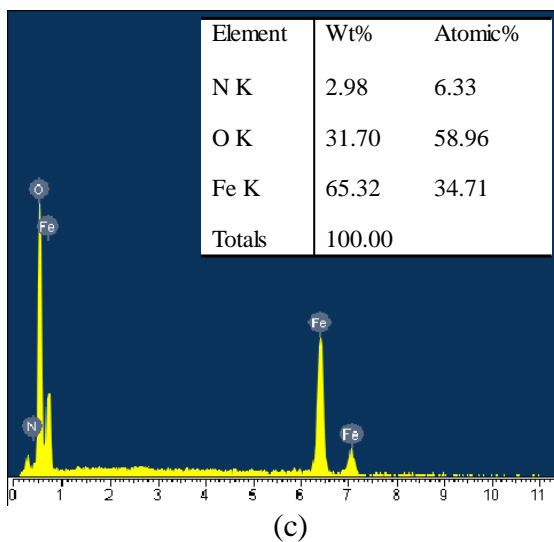
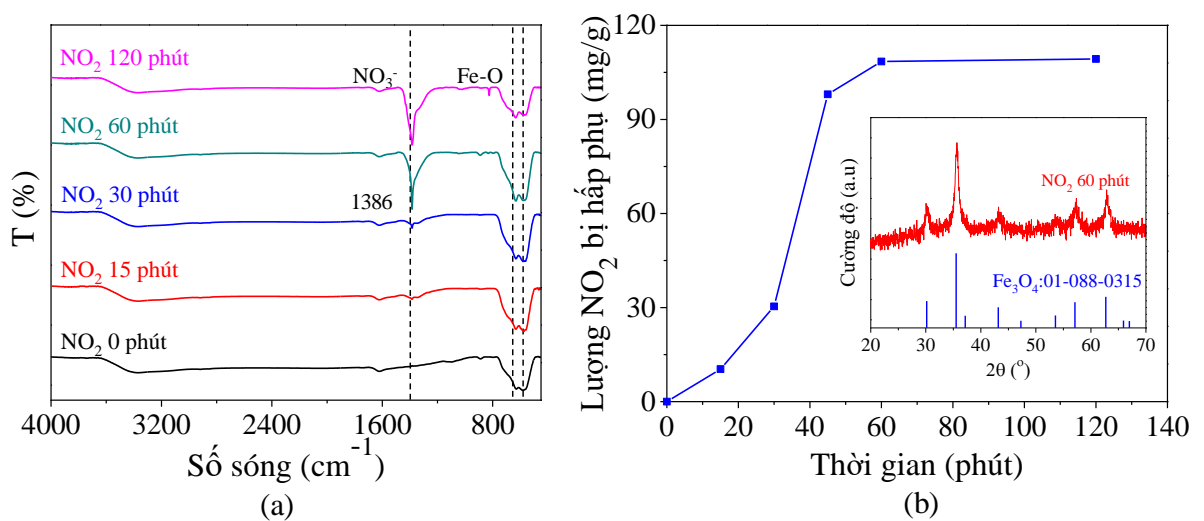
Vật liệu	Điều kiện tổng hợp			Đặc trưng				
	Phương pháp	Nhiệt độ phản ứng	Chất hỗ trợ	Thành phần pha	Hình dạng	Kích thước (nm)	Mao quản (nm)	S _{BET} (m ² /g)
nFe₃O₄	Đồng kết tủa	Nhiệt độ phòng	–	Fe ₃ O ₄	Hình cầu	Đường kính: 7 - 13	11	116
nZnO	Kết tủa	Nhiệt độ phòng	–	ZnO	Hình tấm	Dày: 25 - 30 Rộng: 100 - 200	25	7,4
	Kết tủa	Nhiệt độ phòng	SLS	ZnO	Hình tấm	Dày: 15 - 20 Rộng: 400 - 600	33	29
nCaCO₃	Kết tủa	Nhiệt độ phòng	SLS	CaCO ₃	Hình tấm	Dày: 20 - 50 Rộng: 100 - 150	21	16,3
nMgCO₃	Thủy nhiệt	150 °C	Tween 80	MgCO ₃	Hình cầu tạo thành từ các tấm nano	Tấm dày: 10 - 15 ĐK hình cầu: 5 - 10 μm	23	48

3.2 Hiệu quả hấp phụ khí độc của các vật liệu nano

3.2.1 Hiệu quả hấp phụ khí độc của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$

3.2.1.1 Hấp phụ khí NO_2 trên $n\text{Fe}_3\text{O}_4$

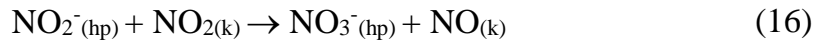
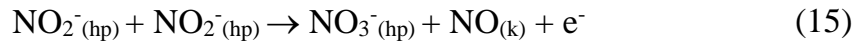
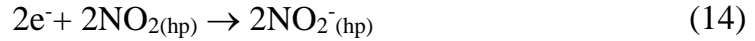
Hình 3.20 biểu diễn khả năng hấp phụ của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ khi cho tiếp xúc với khí NO_2 ở nhiệt độ phòng. Hình 3.20a cho thấy, cường độ của các peak đặc trưng trên phổ IR có sự thay đổi nhẹ với sự xuất hiện của peak hấp thụ tại 1386 cm^{-1} sau 15 phút tiếp xúc với khí NO_2 . Peak hấp thụ 1386 cm^{-1} này trên phổ hồng ngoại được gán cho dao động của nhóm nitrat, NO_3^- [134].



Hình 3.20. Hấp phụ NO_2 trên Fe_3O_4 : (a) Phổ FT-IR; (b) Lượng khí NO_2 bị hấp phụ và giản đồ XRD; (c) Giản đồ EDX; (d) Ảnh FE-SEM của mẫu Fe_3O_4 sau hấp phụ.

Sự tồn tại của nhóm NO_3^- được giải thích cho sự chuyển hoá của lượng khí NO_2 bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ thành ion NO_3^- . Cơ chế hấp phụ khí NO_2

trên bề mặt Fe_3O_4 và tạo thành NO_3^- đã được đề xuất bởi N. Eltouny và cộng sự [135] thông qua các phương trình phản ứng sau:



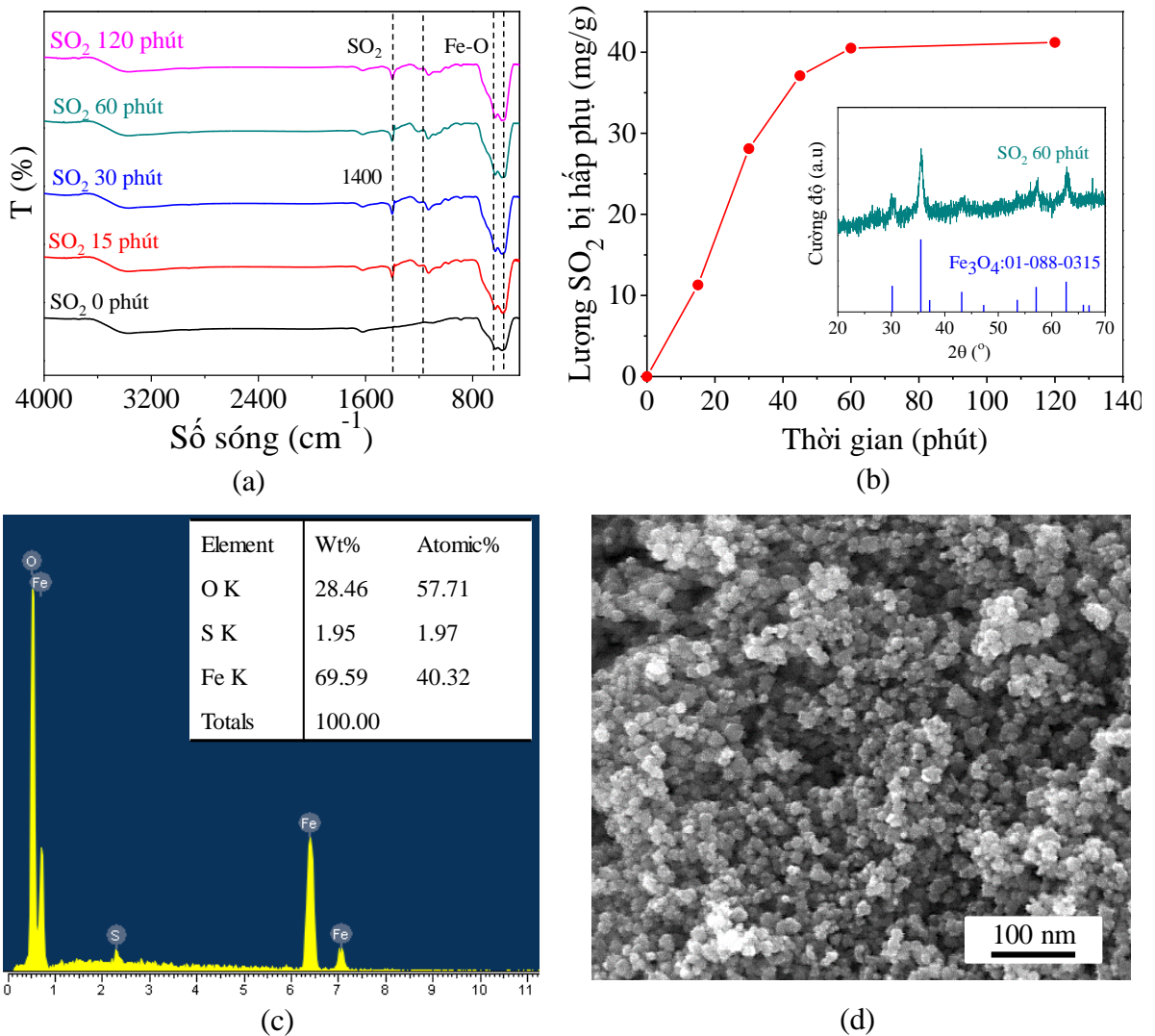
Cường độ của peak này tăng khi tăng thời gian tiếp xúc của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ với khí NO_2 . Sau 60 phút tiếp xúc, cường độ peak tại 1386 cm^{-1} tăng rõ rệt chứng tỏ đã có một lượng khá lớn ion NO_3^- được tạo thành từ khí NO_2 bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Đường đẳng nhiệt hấp phụ khí NO_2 được biểu diễn trên Hình 3.20b. Lượng NO_2 bị hấp phụ đạt giá trị bão hoà sau khoảng 60 phút tiếp xúc với khí độc NO_2 và xấp xỉ bằng $108,5 \text{ mg/gFe}_3\text{O}_4$. Dung lượng hấp phụ khá cao này là có thể là do $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ có diện tích bề mặt riêng lớn và kích thước mao quản trung bình thuận lợi cho khí NO_2 đi sâu vào trong vật liệu.

Ngoài ra, kết quả phương pháp EDX định lượng phần trăm khối lượng khí NO_2 bị hấp phụ trên $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ sau 60 phút hấp phụ được cho trên Hình 3.20c. Giản đồ EDX cho thấy ngoài tín hiệu của các nguyên tố Fe và O, tín hiệu của nguyên tố N đã được phát hiện. Dựa trên kết quả phần trăm khối lượng nguyên tố N, có thể tính được phần trăm khối lượng NO_2 trên vật liệu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ sau hấp phụ là 9,79% tương ứng với dung lượng hấp phụ của vật liệu là $108,6 \text{ mg/g } n\text{Fe}_3\text{O}_4$. Kết quả này rất tương đồng với kết quả dung lượng hấp phụ NO_2 thu được bằng phương pháp trọng lượng đã trình bày trên Hình 3.20b.

Ảnh FE-SEM trong Hình 3.20d cho thấy hình thái hạt $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ sau 60 phút tiếp xúc với khí NO_2 không có sự thay đổi so với $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ban đầu (Hình 3.1a). Ngoài ra, giản đồ XRD của mẫu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ sau hấp phụ được chèn trong Hình 3.20b cũng cho thấy sau quá trình hấp phụ khí NO_2 thành phần pha hoá học Fe_3O_4 lập phương vẫn được duy trì, không có sự xuất hiện muối sắt hay các oxit sắt khác. Điều này gợi ý rằng, cấu trúc của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ tổng hợp có tính bền vững cao và cấu trúc này có thể được duy trì qua các chu kỳ hấp phụ – giải hấp phụ NO_2 do vậy có thể được dùng làm chất hấp phụ loại bỏ khí độc NO_2 .

3.2.1.2 Hấp phụ khí SO_2 trên nFe_3O_4

Các kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của nFe_3O_4 với khí SO_2 được trình bày trên Hình 3.21. Hình 3.21a cho thấy các phổ hồng ngoại FT-IR của nFe_3O_4 sau những thời gian hấp phụ SO_2 khác nhau, từ 15 phút đến 120 phút. Các dải hấp thụ tại số sóng khoảng 1400 cm^{-1} và 1120 cm^{-1} được gán cho dao động của khí SO_2 bị hấp phụ vật lý trên bề mặt chất hấp phụ [136]. Tuy nhiên, cường độ các peak hấp thụ đặc trưng của SO_2 khá thấp nên có thể suy đoán rằng lượng SO_2 bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu nFe_3O_4 không nhiều.



Hình 3.21. Hấp phụ SO_2 trên nFe_3O_4 : (a) Giảm đồ FT-IR, (b) Lượng SO_2 bị hấp phụ theo thời gian và giảm đồ XRD, (c) Giảm đồ EDX, (d) Ảnh FE-SEM của Fe_3O_4 sau 60 phút hấp phụ

Đường đẳng nhiệt hấp phụ khí SO_2 của nFe_3O_4 xác định theo phương pháp trọng lượng được thể hiện trên Hình 3.21b. Kết quả cho thấy lượng SO_2 bị giữ trên

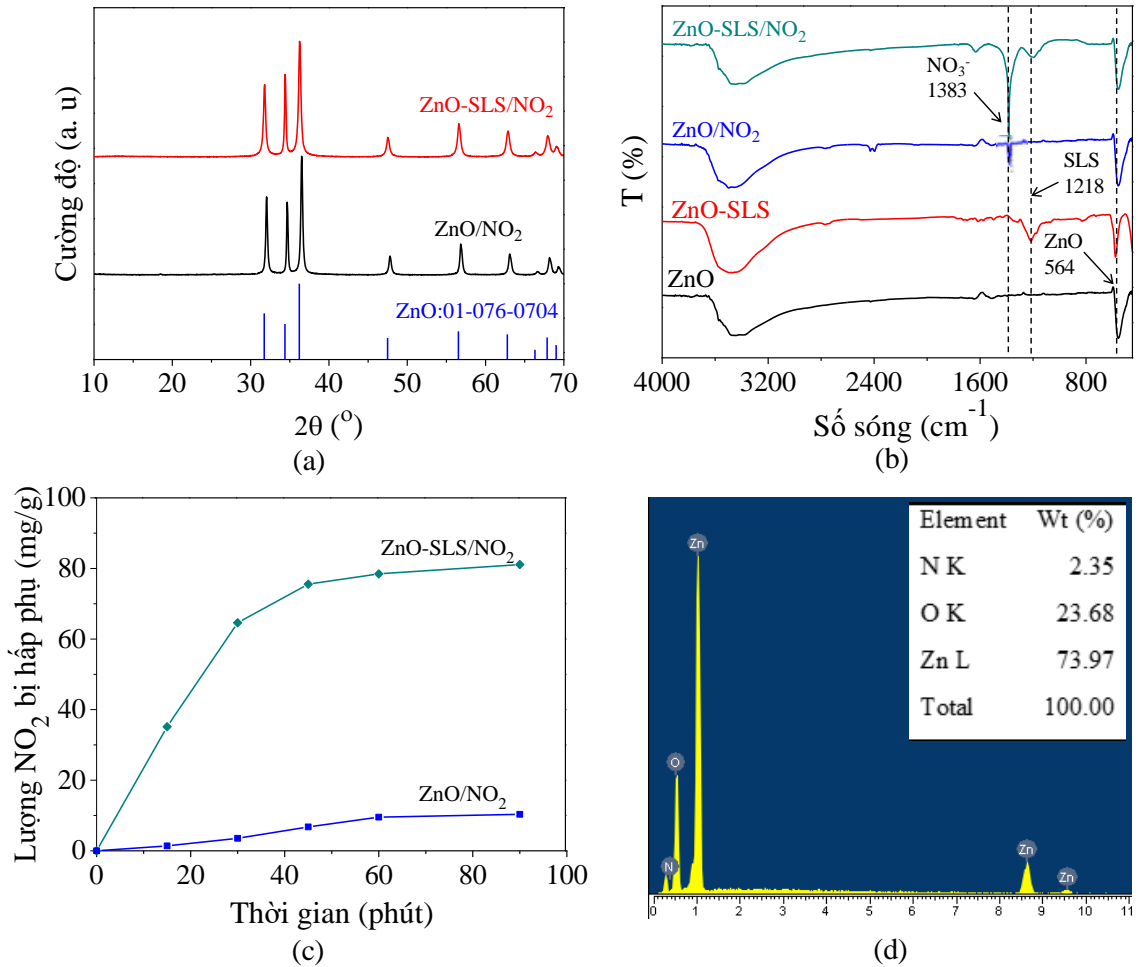
bề mặt chất hấp phụ đạt giá trị cực đại sau 60 phút tiếp xúc và bằng 40,5 mg/gFe₃O₄. Hình 3.21c là giản đồ EDX của mẫu nFe₃O₄ sau 60 phút hấp phụ khí SO₂. Tín hiệu của nguyên tố lưu huỳnh trên giản đồ EDX một lần nữa khẳng định SO₂ đã bị hấp phụ bởi nFe₃O₄. Tỷ lệ phần trăm khối lượng của lưu huỳnh là 1,95% tương ứng với tỷ lệ khối lượng của SO₂ trong mẫu nFe₃O₄ sau khi bão hoà SO₂ là 3,90%. Từ đây có thể tính được dung lượng hấp phụ SO₂ của vật liệu nFe₃O₄ đạt xấp xỉ 40,6 mg/g nFe₃O₄. Kết quả này khá phù hợp với kết quả của phương pháp trọng lượng theo dõi sự tăng khối lượng mẫu nFe₃O₄ trong quá trình hấp phụ.

Tương tự như khi hấp phụ khí NO₂, hình dạng, kích thước và cấu trúc xốp của nFe₃O₄ sau khi hấp phụ khí SO₂ (Hình 3.21d) không có sự thay đổi nào đáng kể so với mẫu ban đầu. Ngoài ra, thành phần pha hoá học của vật liệu sau hấp phụ vẫn phù hợp với cấu trúc tinh thể của Fe₃O₄ lập phương, JCPDS 01-088-0315. Nói cách khác, sự hấp phụ khí NO₂ hay SO₂ không làm thay đổi pha tinh thể và cấu trúc xốp của vật liệu nFe₃O₄. Cấu trúc xốp bền vững và trạng thái pha hoá học ổn định của nFe₃O₄ là điều kiện cần thiết để vật liệu có thể được sử dụng làm chất hấp phụ cho nhiều chu trình hấp phụ – giải hấp phụ (tái sinh vật liệu).

3.2.2 *Hiệu quả hấp phụ khí độc của các vật liệu nZnO và nZnO-SLS*

3.2.2.1 *Hấp phụ khí NO₂ trên nZnO và nZnO-SLS*

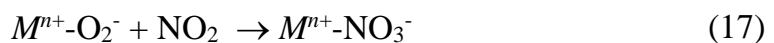
Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ khí độc NO₂ của các vật liệu ZnO và ZnO-SLS được trình bày trong Hình 3.22. Hình 3.22a cho thấy không có sự khác biệt đáng kể giữa các giản đồ XRD của cả mẫu ZnO và ZnO-SLS sau 90 phút hấp phụ NO₂ so với các mẫu tương ứng ban đầu (Hình 3.5a). Sau thời gian hấp phụ, độ tinh thể của các vật liệu vẫn không thay đổi. Tuy nhiên, có thể dễ dàng nhận ra sự khác biệt trên phổ FT-IR (Hình 3.22b) của các mẫu trước và sau hấp phụ NO₂. Peak của NO₃⁻ tại số sóng 1383 cm⁻¹ xuất hiện trên phổ FT-IR của mẫu ZnO và đặc biệt có cường độ hấp thụ mạnh trên phổ FT-IR của mẫu ZnO-SLS sau hấp phụ NO₂ mà không hề có tín hiệu trên phổ FT-IR của mẫu ban đầu. Peak 1383 cm⁻¹ được gán cho dao động hoá trị ν₃ của ion NO₃⁻ sinh ra do sự chuyển hoá của lượng đủ lớn khí NO₂ bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ, ở đây là ZnO-SLS [137].



Hình 3.22. Hấp phụ khí NO_2 trên ZnO và ZnO-SLS: (a) Giảm đồ XRD của các mẫu sau hấp phụ, (b) Phổ FT-IR của các mẫu trước và sau hấp phụ, (c) Lượng NO_2 bị hấp phụ theo thời gian, (d) Giảm đồ EDX của mẫu ZnO-SLS sau hấp phụ NO_2

Lượng khí NO_2 bị hấp phụ (Hình 3.22c) trên mẫu ZnO tăng dần theo thời gian và đạt dung lượng hấp phụ bão hòa xấp xỉ 9 mg NO_2/g . Trong khi đó, lượng khí NO_2 bị hấp phụ trên mẫu ZnO-SLS tăng rất nhanh trong khoảng 30 phút đầu, sau đó tăng chậm đến giá trị hấp phụ cực đại khoảng 81 mg NO_2/g sau 90 phút. Dung lượng hấp phụ của mẫu ZnO-SLS cao hơn hẳn so với mẫu ZnO có thể được giải thích do vật liệu ZnO-SLS có diện tích bề mặt riêng cao hơn ZnO.

Sự hấp phụ của khí NO_2 trên bề mặt các vật liệu kẽm oxit đã được giải thích là do liên kết giữa các tâm kim loại với nguyên tử oxy hoặc nitơ do ái lực electron của các phân tử NO_2 khá lớn (xấp xỉ 2,3 eV). Cơ chế hấp phụ của NO_2 tại các vị trí cation khuyết tật có thể diễn giải như phương trình (17).



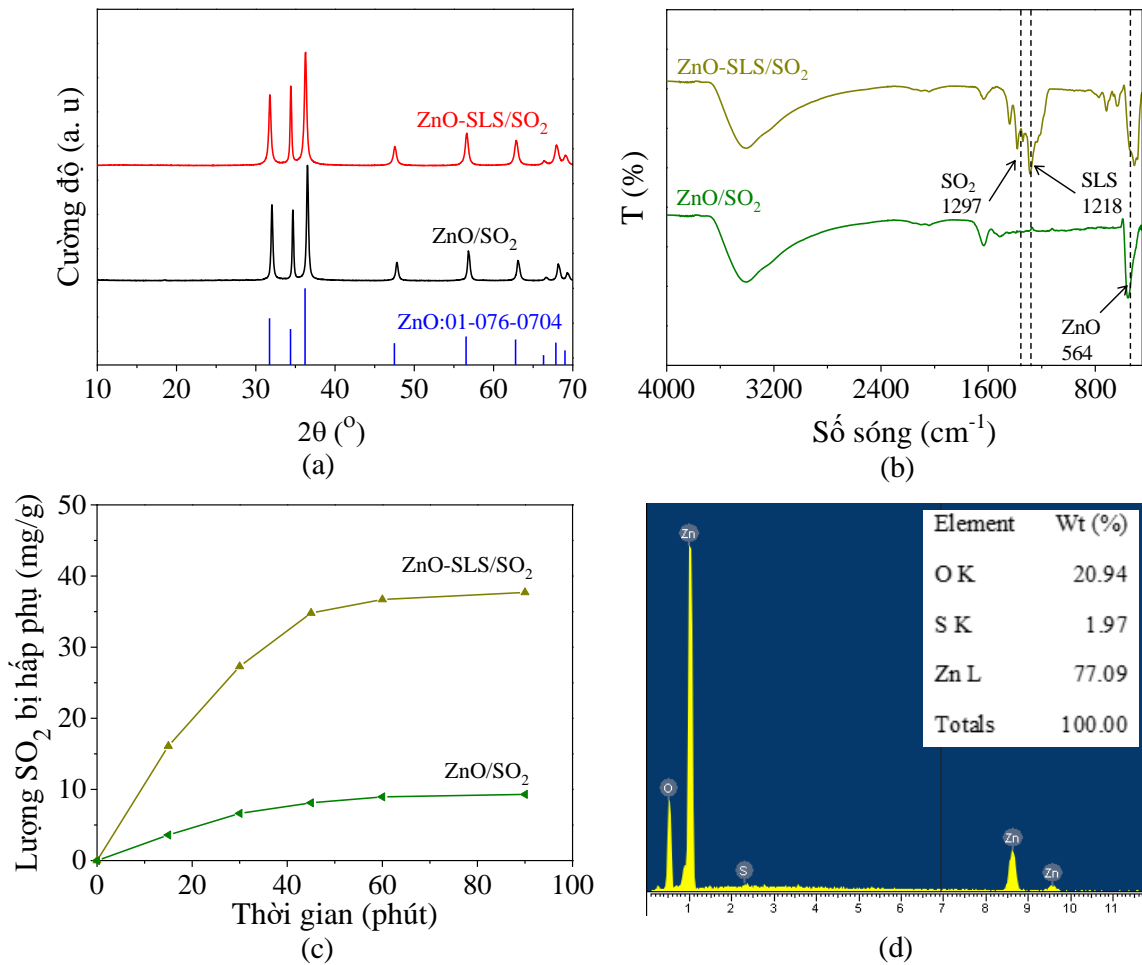
Trong khi đó, vật liệu nano có kích thước rất nhỏ do đó về nguyên tắc sẽ có nhiều vị trí khuyết tật trên bề mặt hơn so với vật liệu thông thường, điều đó giúp cho sự hấp phụ của các phân tử khí NO₂ trên bề mặt vật liệu nano xảy ra thuận lợi hơn [134], [138]. Ngoài phản ứng giữa NO₂ với vị trí khuyết tật tinh thể dẫn đến hình thành ion NO₃⁻ như phương trình (17), phản ứng tự oxi hoá khử của đinitơ tetraoxit N₂O₄ cũng được coi là góp phần làm tăng tín hiệu của NO₃⁻. Khi tăng thời gian tiếp xúc của vật liệu với khí NO₂, nồng độ NO₂ tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ đủ lớn để xảy ra phản ứng dime hoá hai phân tử NO₂ tạo thành phân tử N₂O₄. Sau đó, N₂O₄ diễn ra phản ứng tự oxi hoá khử tạo thành NO₃⁻ và NO⁺ như chuỗi phản ứng (18) [134].



Kết quả phân tích nguyên tố theo phương pháp EDX đối với mẫu ZnO-SLS sau khi hấp phụ bão hoà khí NO₂ (Hình 3.22d) cho thấy phần trăm khối lượng của nguyên tố N là 2,35%, quy đổi ra lượng khí NO₂ là 83,6 mg/g ZnO-SLS. Kết quả EDX này khá phù hợp với kết quả xác định dung lượng bão hoà của vật liệu ZnO-SLS là 81 mg NO₂/g được đồ thị hoá trong Hình 3.22c.

3.2.2.2 Hấp phụ khí SO₂ trên nZnO và nZnO-SLS

Các kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ khí SO₂ lên vật liệu ZnO và ZnO-SLS được trình bày trên Hình 3.23. Giản đồ XRD (Hình 3.23a) của cả hai mẫu ZnO và ZnO-SLS sau 90 phút hấp phụ SO₂ đều giữ nguyên thành phần cấu trúc tinh thể ZnO lục phương ban đầu. Phổ FT-IR cho thấy sự hấp phụ SO₂ khác nhau trên bề mặt hai vật liệu hấp phụ (Hình 3.23b). Peak hấp thụ xuất hiện tại số sóng 1297 cm⁻¹ trên phổ FT-IR của mẫu ZnO-SLS đặc trưng cho dao động của khí SO₂ bị hấp phụ vật lý. Từ Hình 3.23c có thể thấy rõ lượng SO₂ hấp phụ đạt giá trị bão hoà sau khoảng 60 phút và dung lượng hấp phụ SO₂ trên mẫu ZnO và ZnO-SLS đo được tương ứng là 8,3 và 38,2 mg/g. Các kết quả EDX (Hình 3.23d) xác định phần trăm khối lượng các nguyên tố trong mẫu ZnO-SLS sau hấp phụ hoàn toàn phù hợp với các kết quả phân tích sự tăng trọng lượng ở Hình 3.23c. Cụ thể, thành phần nguyên tố S là 1,97%, tương đương với 3,94% theo SO₂, hay 41,0 mg SO₂/g ZnO-SLS.



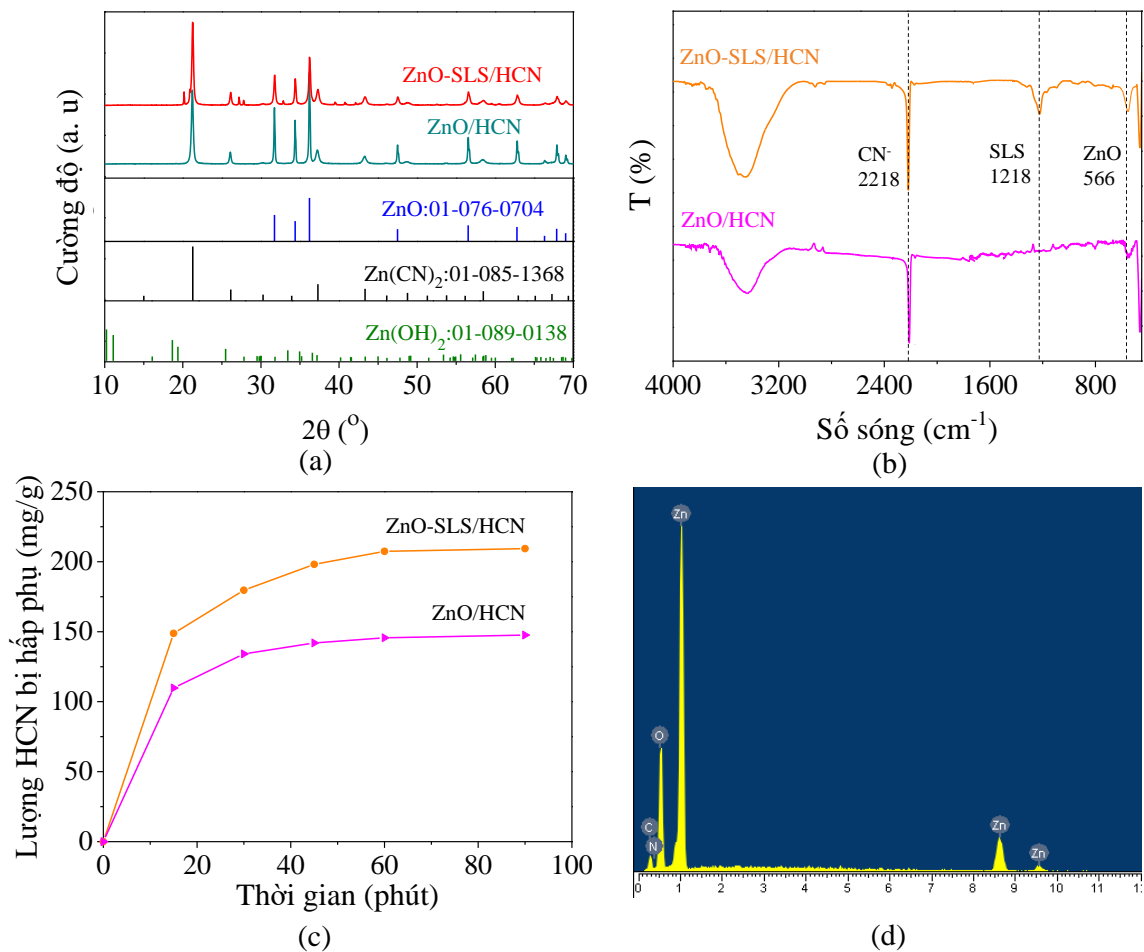
Hình 3.23. Hấp phụ khí SO_2 trên ZnO và ZnO-SLS: (a) Giảm đồ XRD các mẫu sau hấp phụ, (b) Phổ FT-IR các mẫu sau hấp phụ, (c) Lượng SO_2 bị hấp phụ theo thời gian, (d) Số liệu EDX mẫu ZnO-SLS sau hấp phụ SO_2

3.2.2.3 Hấp phụ khí HCN trên $n\text{ZnO}$ và $n\text{ZnO-SLS}$

Hình 3.24 trình bày các kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ khí HCN của vật liệu ZnO và ZnO-SLS. Trên phổ FT-IR của các mẫu ZnO và ZnO-SLS sau hấp phụ (Hình 3.24b), các đỉnh hấp thụ mạnh mới xuất hiện tại số sóng khoảng 2218 cm^{-1} được gán cho dao động hoá trị $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ của các nhóm xianua CN^- . Nhận định peak mới trên phổ hồng ngoại của vật liệu sau hấp phụ tại 2218 cm^{-1} là của CN^- cũng phù hợp với các phép đo của nhóm Spitz trong nghiên cứu về sự hấp phụ phân ly của khí HCN trên bột kẽm oxit [139].

Có một điểm khác biệt rất đáng chú ý trong hấp phụ khí HCN so với hấp phụ khí NO_2 bởi chất hấp phụ ZnO. Đó là, trong khi sự hấp phụ NO_2 không dẫn đến sự thay đổi đáng kể nào về thành phần pha tinh thể trên giảm đồ XRD (Hình 3.22a) thì sự hấp phụ khí HCN trên mẫu ZnO-SLS dẫn đến sự xuất hiện của các pha tinh thể

mới (Hình 3.24a) ngoài pha ZnO ban đầu. Các pha mới gồm kẽm xyanua $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (JCDPS: 01-085-1386) và kẽm hydroxit, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (JCPDS: 01-089-0138). Các thành phần tinh thể mới này có thể là do tương tác giữa các bazơ liên hợp CN^- và OH^- của các axit Brønsted HCN và HOH (H_2O) với các điểm axit Lewis (Zn^{2+}) nằm trên lớp ngoài cùng của vật liệu ZnO. Liên kết mạnh giữa CN^- với các điểm axit Lewis trên bề mặt ZnO trong quá trình hấp phụ hoá học HCN cũng đã được nhóm của Casarin chỉ ra bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ cục bộ (local density functional theory-LDFT) [139].

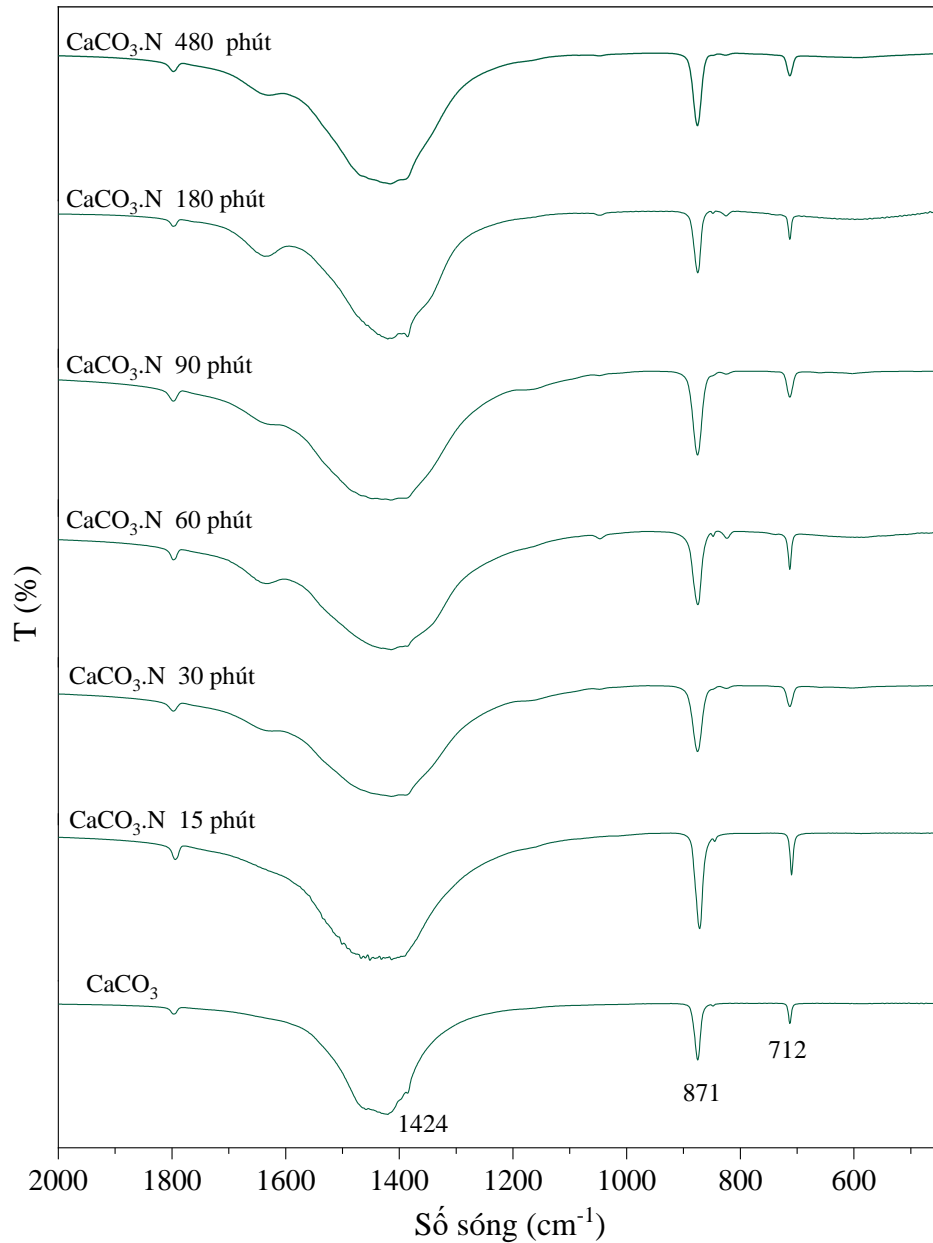


Hình 3.24. Hấp phụ khí HCN trên ZnO và ZnO-SLS: (a) Giải đồ XRD các mẫu sau hấp phụ, (b) Phổ FT-IR các mẫu sau hấp phụ, (c) Lượng HCN bị hấp phụ theo thời gian, (d) Số liệu EDX mẫu ZnO-SLS sau hấp phụ HCN

Cả hai đường cong hấp phụ (Hình 3.24c) đều thể hiện sự tăng đáng kể hàm lượng HCN bị hấp phụ trên các vật liệu ZnO trong 15 phút đầu. Sau đó, sự hấp phụ dần chậm lại và gần như bão hoà sau 60 phút. Dung lượng hấp phụ HCN tối đa trên các mẫu ZnO và ZnO-SLS lần lượt là 138 mg HCN/g và 216 mg HCN/g. Giá trị cực

đại của HCN bị hấp phụ trên mẫu ZnO-SLS rất tương đồng với kết quả phân tích EDX (Hình 3.24d). Cụ thể, phần trăm khối lượng của nguyên tố nitơ trên mẫu ZnO-SLS sau khi kết thúc thí nghiệm hấp phụ là 9,03%, quy ra phần trăm khí HCN bị hấp phụ là 17,4% tương đương với dung lượng 211 mg HCN/g ZnO-SLS.

3.2.3 Hiệu quả hấp phụ khí độc của vật liệu $n\text{CaCO}_3$

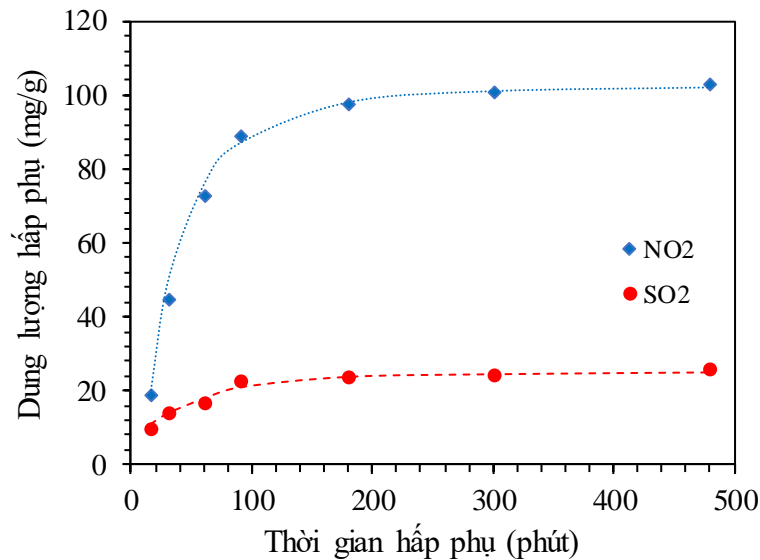


Hình 3.25. Phổ hồng ngoại của mẫu CaCO_3 -SLS sau khi hấp phụ khí NO_2 theo các thời gian khác nhau

Trong nhóm vật liệu CaCO_3 , mẫu CaCO_3 -SLS được lựa chọn để đánh giá khả năng loại bỏ khí độc. Hình 3.25 trình bày kết quả phân tích phổ hồng ngoại của mẫu $n\text{CaCO}_3$ -SLS sau khi hấp phụ khí NO_2 theo thời gian. Sau 15 phút, cường độ tại peak

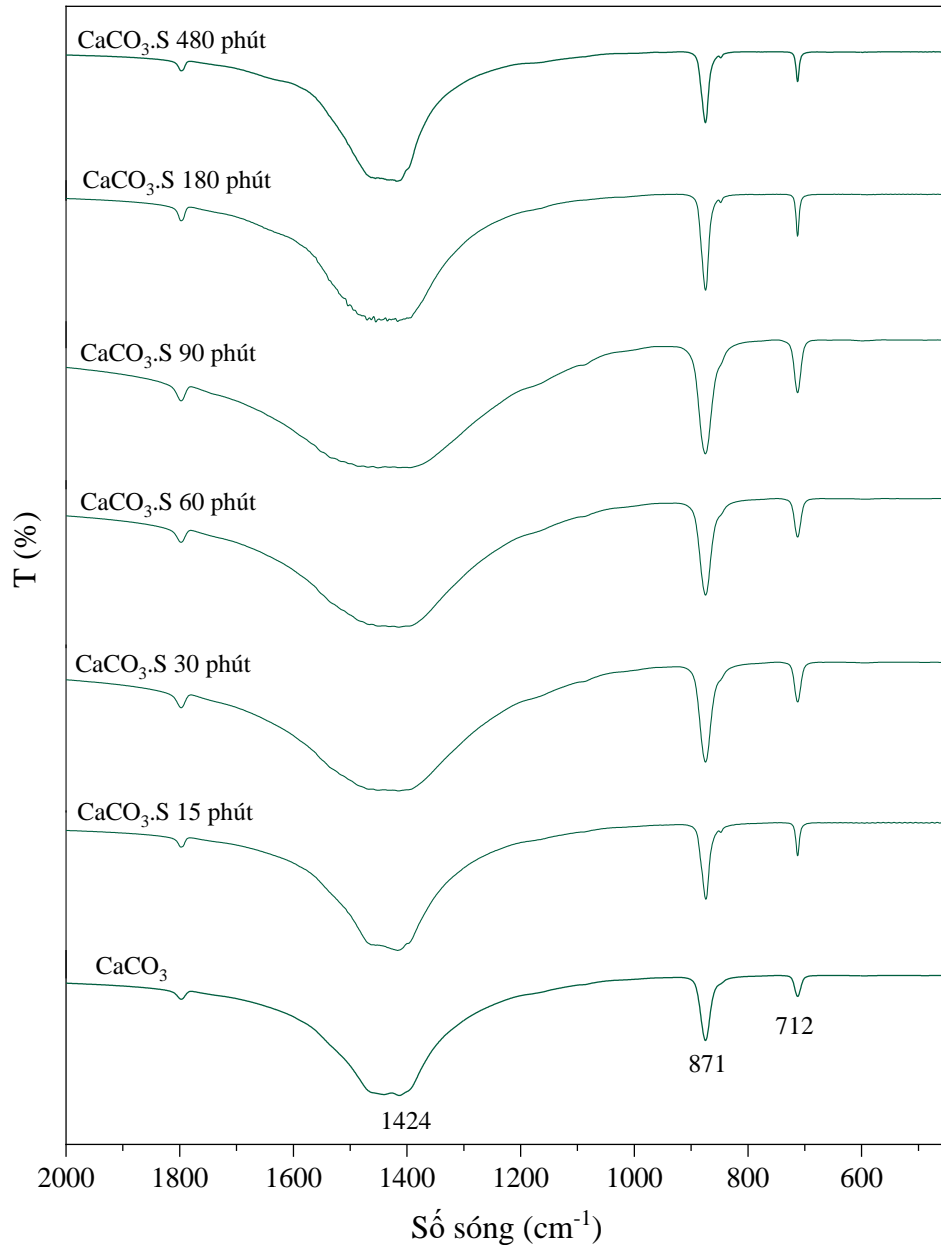
cực đại ở số sóng 1420 cm^{-1} dường như không thay đổi so với mẫu $\text{CaCO}_3\text{-SLS}$ ban đầu, từ phút thứ 30 trở đi, có sự thay đổi nhẹ cường độ peak đó theo chiều hướng tăng dần, điều này có thể giải thích là do sự chồng peak của dao động nhóm NO_3^- lên dao động của nhóm CO_3^{2-} , làm cho cường độ peak này tăng lên cùng với sự hấp phụ tăng dần của NO_2 trên bề mặt $\text{CaCO}_3\text{-SLS}$.

Biến thiên dung lượng khí NO_2 và SO_2 bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu $\text{nCaCO}_3\text{-SLS}$ được trình bày bằng đồ thị trong Hình 3.26. Có thể thấy rất rõ ràng, lượng khí NO_2 bị hấp phụ trên tăng rất nhanh trong khoảng thời gian 90 phút đầu sau đó tăng chậm đến khoảng 180 phút tiếp xúc. Từ 180 phút đến 480 phút, lượng khí hấp phụ trên vật liệu $\text{nCaCO}_3\text{-SLS}$ hầu như không tăng lên. Dung lượng hấp phụ cực đại khí NO_2 trên $\text{nCaCO}_3\text{-SLS}$ xác định được là 98 mg/g .



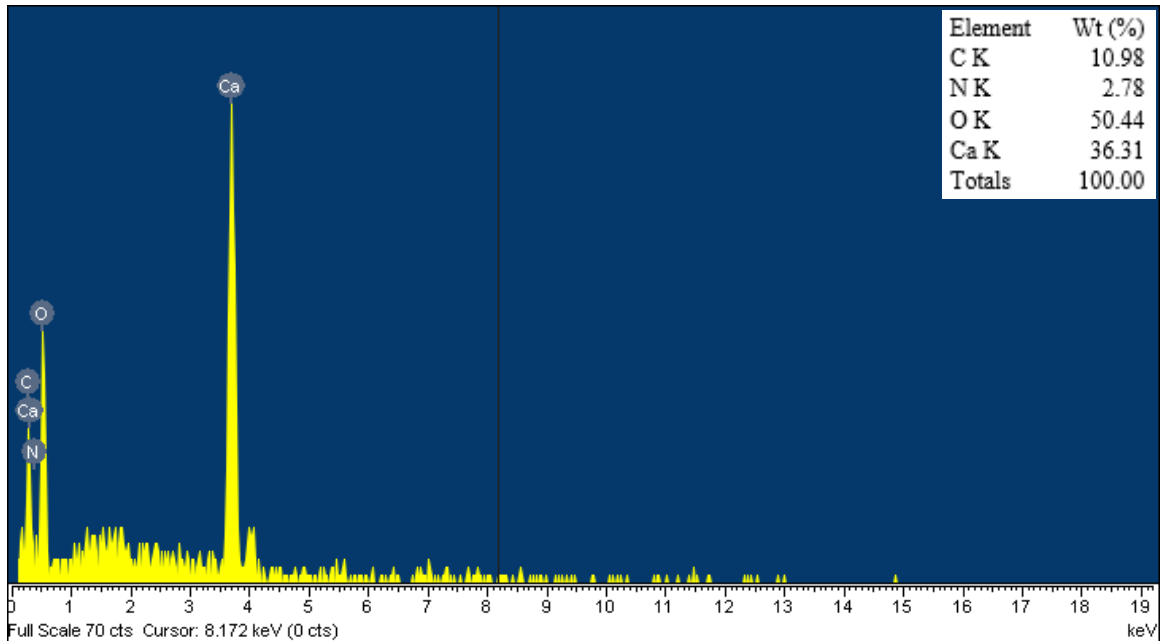
Hình 3.26. Biến thiên dung lượng hấp phụ khí SO_2 , NO_2 trên $\text{nCaCO}_3\text{-SLS}$ theo thời gian

Khả năng hấp phụ của nano $\text{CaCO}_3\text{-SLS}$ đối với khí SO_2 được nghiên cứu đánh giá tương tự như đối với khí NO_2 . Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt trong Hình 3.26 thể hiện sự tăng khối lượng của mẫu sau hấp phụ rất chậm và không đáng kể. Điều này cho thấy khả năng hấp phụ của $\text{CaCO}_3\text{-SLS}$ đối với khí SO_2 là khá thấp, chỉ đạt 24 mg/g sau 180 phút hấp phụ. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của các mẫu $\text{CaCO}_3\text{-SLS}$ sau khi hấp phụ khí SO_2 ở các thời gian khác nhau cho kết quả tương tự nhau, dường như không phát hiện được sự có mặt của nhóm SO_2 trên vật liệu sau hấp phụ (Hình 3.27).

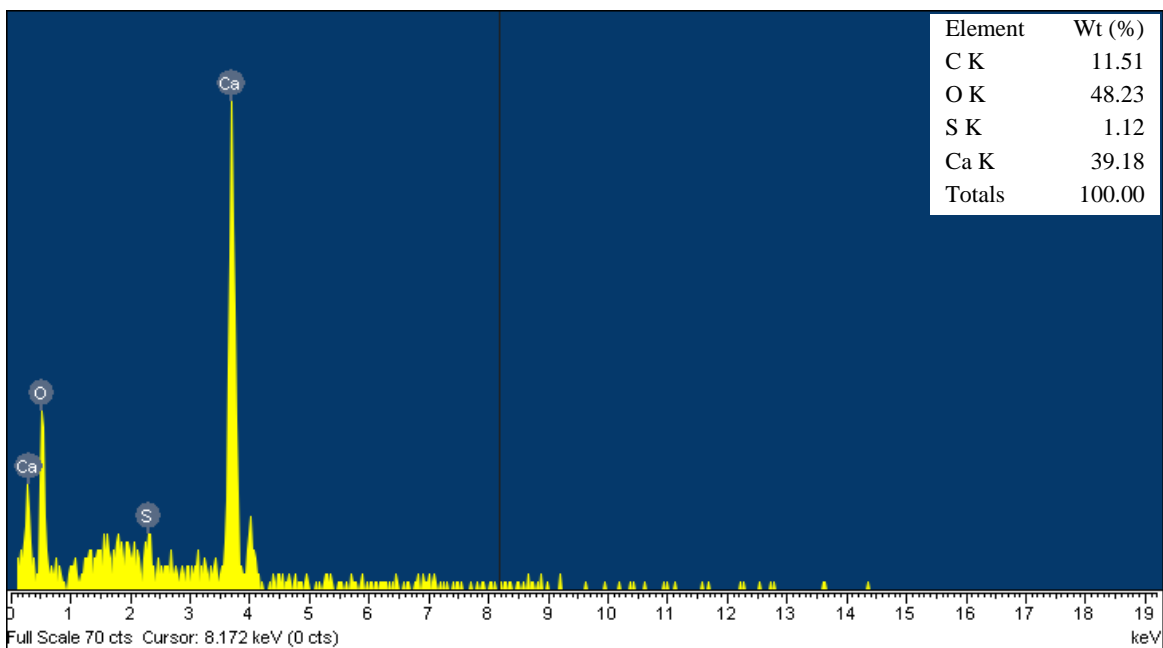


Hình 3.27. Phổ hồng ngoại của mẫu $n\text{CaCO}_3\text{-SLS}$ sau khi hấp phụ khí SO_2 trong các khoảng thời gian khác nhau

Kết quả phổ EDX của mẫu $\text{CaCO}_3\text{-SLS}$ sau 3 giờ hấp phụ NO_2 được trình bày trong Hình 3.28. Tỷ lệ khối lượng nguyên tố N là 2,78%, tương đương với tỷ lệ khí NO_2 là 9,13% hay 100,5 mg NO_2/g . Trong khi đó, kết quả đo EDX của mẫu $n\text{CaCO}_3\text{-SLS}$ sau hấp phụ khí SO_2 (Hình 3.29) cho thấy hàm lượng nguyên tố S trong mẫu chiếm 1,12% khối lượng quy ra hàm lượng SO_2 là 22,9 mg/g. Các kết quả EDX của mẫu CaCO_3 sau hấp phụ này khá phù hợp với kết quả xác định dung lượng hấp phụ bằng phương pháp trọng lượng ở trên.

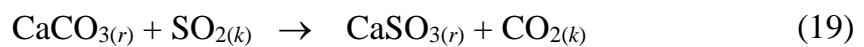


Hình 3.28. Phổ EDX của mẫu CaCO_3 sau 3 giờ hấp phụ khí NO_2



Hình 3.29. Phổ EDX của mẫu nano CaCO_3 sau 3 giờ hấp phụ khí SO_2

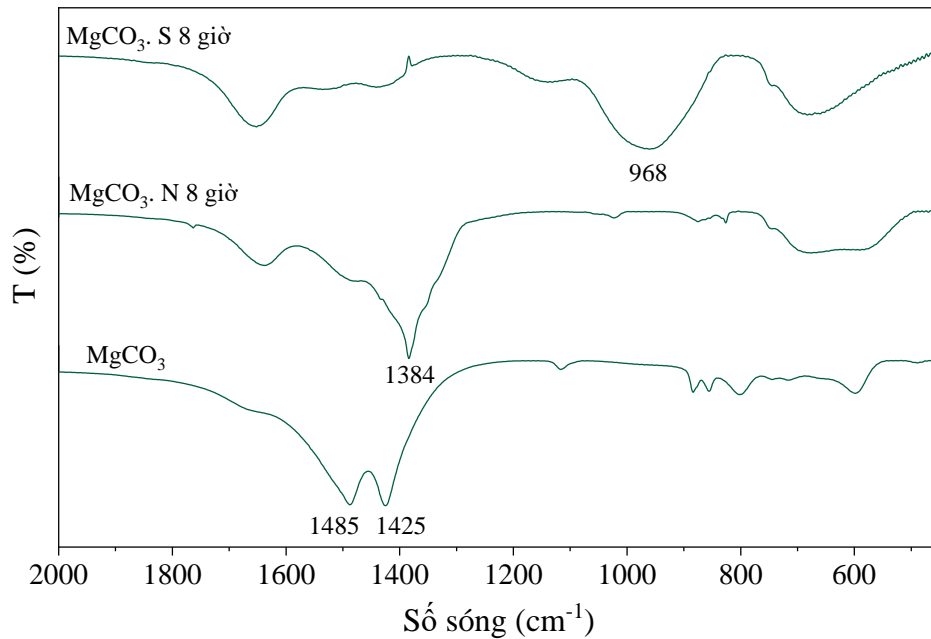
Sự hấp phụ của khí SO_2 lên vật liệu CaCO_3 -SLS được cho là phản ứng hóa học giữa CaCO_3 với khí SO_2 , tạo thành canxi sulfit - CaSO_3 và giải phóng khí CO_2 như trong phương trình (19) [47].



Trong khi đó, sự hấp phụ của NO_2 kèm theo phản ứng tự oxi hóa khử của NO_2 trên CaCO_3 dẫn đến sự hình thành muối canxi nitrat và giải phóng khí CO_2 .

3.2.4 Hiệu quả hấp phụ khí độc của $n\text{MgCO}_3$

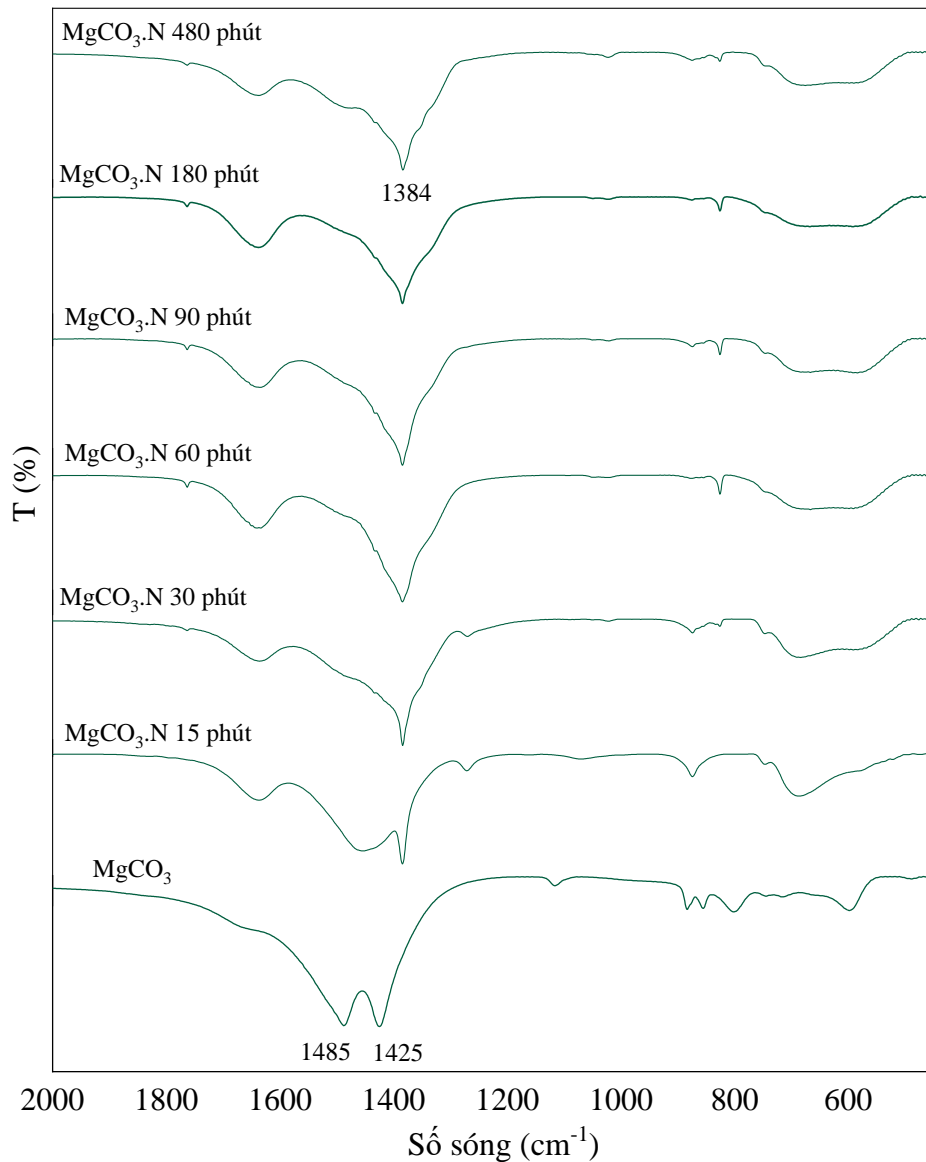
Để định tính khả năng hấp phụ của nano MgCO_3 đối với khí NO_2 và SO_2 , các mẫu vật liệu được đặt trong môi trường khí NO_2 hoặc SO_2 liên tục trong 8 giờ. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của nano MgCO_3 sau 8 giờ hấp phụ được trình bày trong Hình 3.30. Trên phổ hồng ngoại của mẫu hấp phụ và chuyển hóa khí SO_2 (mẫu $\text{MgCO}_3.\text{S}$) xuất hiện dải hấp thụ cực đại mới ở 968 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của nhóm SO_3^{2-} . Phổ hồng ngoại của mẫu hấp phụ và chuyển hóa NO_2 (mẫu $\text{MgCO}_3.\text{N}$) xuất hiện dải hấp thụ cực đại mới tại khoảng 1384 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của nhóm NO_3^{2-} . Để làm rõ quá trình chuyển hóa này theo thời gian, chúng tôi tiến hành khảo sát sự thay đổi của các nhóm chức trên bề mặt vật liệu nano MgCO_3 khi thay đổi thời gian tiếp xúc với môi trường khí NO_2 và SO_2 .



Hình 3.30. Phổ FT-IR của mẫu nano MgCO_3 sau 8 giờ hấp phụ các khí SO_2 và NO_2 .

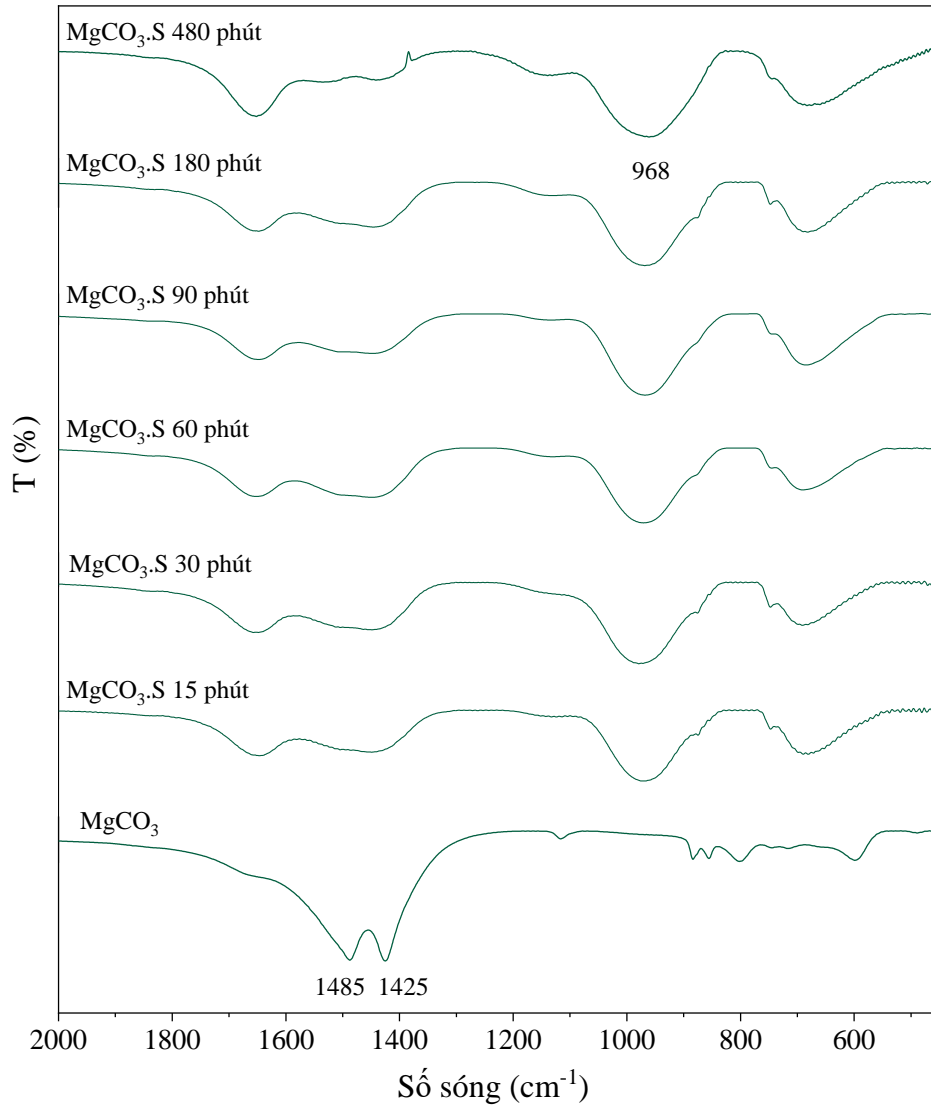
Hình 3.31 thể hiện kết quả phân tích hồng ngoại của các mẫu $n\text{MgCO}_3$ sau khi tham gia vào quá trình hấp phụ và chuyển hóa khí NO_2 sau các khoảng thời gian khác nhau 15 phút, 30 phút, 60 phút, 90 phút, 180 phút, 480 phút. Ngay khi $n\text{MgCO}_3$ tiếp xúc với khí NO_2 được 15 phút, bề mặt của vật liệu đã có sự thay đổi rõ rệt. Trên phổ FT-IR xuất hiện một vai hấp thụ tại số sóng khoảng 1454 cm^{-1} cùng với đỉnh hấp thụ hẹp có cực đại tại khoảng 1384 cm^{-1} . Khi thời gian hấp phụ khí NO_2 tăng lên 30 phút, đỉnh hấp thụ IR tại 1384 cm^{-1} có cường độ lớn hơn rõ rệt và vai hấp thụ IR tại số sóng 1454 cm^{-1} biến mất. Dải hấp thụ tại khoảng 1384 cm^{-1} là đặc trưng cho dao động của

nhóm NO_3^- . Khi tiếp tục tăng thời gian hấp phụ khí NO_2 , cường độ của đỉnh hấp thụ IR của vật liệu MgCO_3 tại 1384 cm^{-1} càng cao cho tới 8 giờ tiếp xúc.

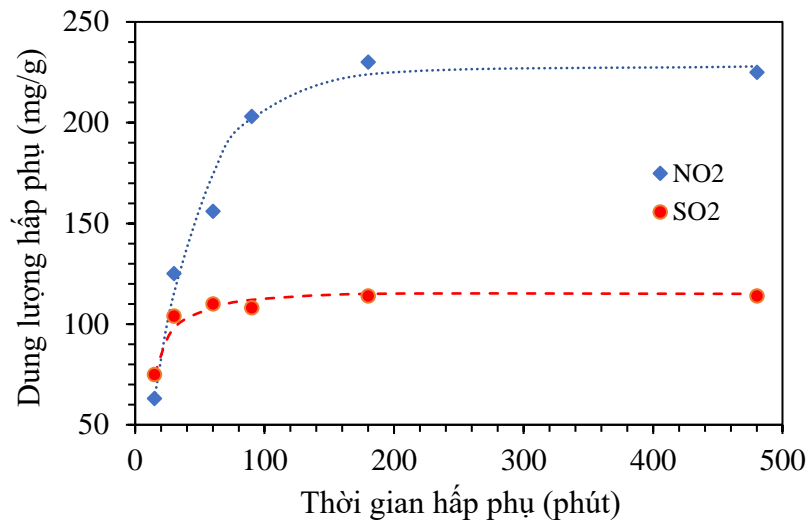


Hình 3.31. Phổ hồng ngoại của mẫu nano MgCO_3 sau khi hấp phụ và chuyển hóa khí NO_2 theo thời gian

Tương tự với thí nghiệm hấp phụ NO_2 , sự thay đổi về nhóm chức trên bề mặt vật liệu nano MgCO_3 sau khi tiếp xúc với khí SO_2 trong những khoảng thời gian khác nhau đã được phân tích bằng phương pháp FT-IR và trình bày kết quả trong Hình 3.32. Sau 15 phút đặt trong môi trường khí SO_2 , trên phổ FT-IR của $\text{MgCO}_3.S$ xuất hiện dải hấp thụ cực đại tại số sóng khoảng 968 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của nhóm SO_3^{2-} . Dải hấp thụ này được quan sát thấy trên tất cả các mẫu $\text{MgCO}_3.S$ có thời gian hấp phụ khí SO_2 từ 15 phút đến 480 phút.

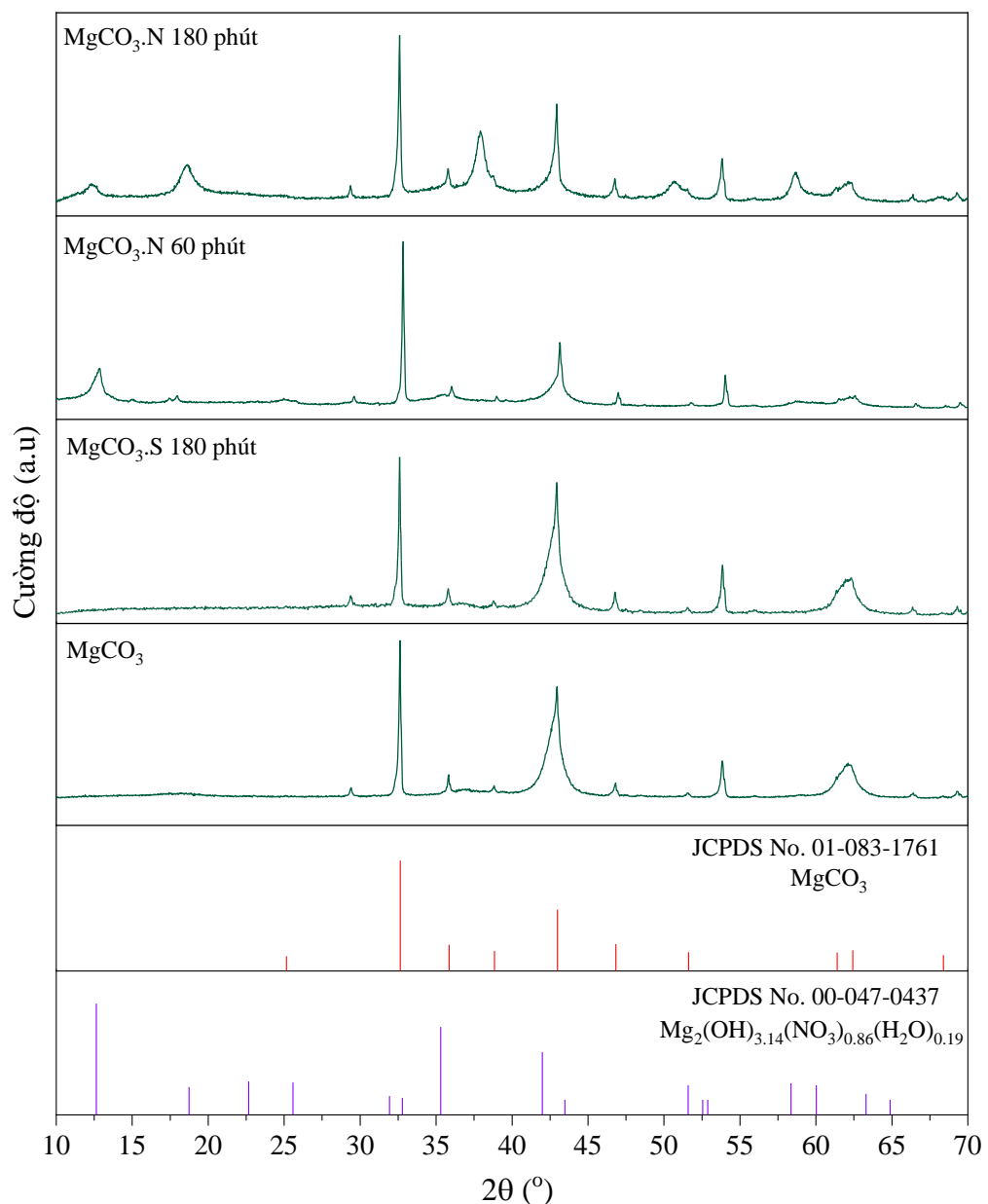


Hình 3.32. Phổ hồng ngoại của mẫu nano MgCO_3 sau khi hấp phụ và chuyển hóa khí SO_2 theo thời gian



Hình 3.33. Biến thiên dung lượng hấp phụ khí NO_2 và SO_2 trên nMgCO_3 theo thời gian

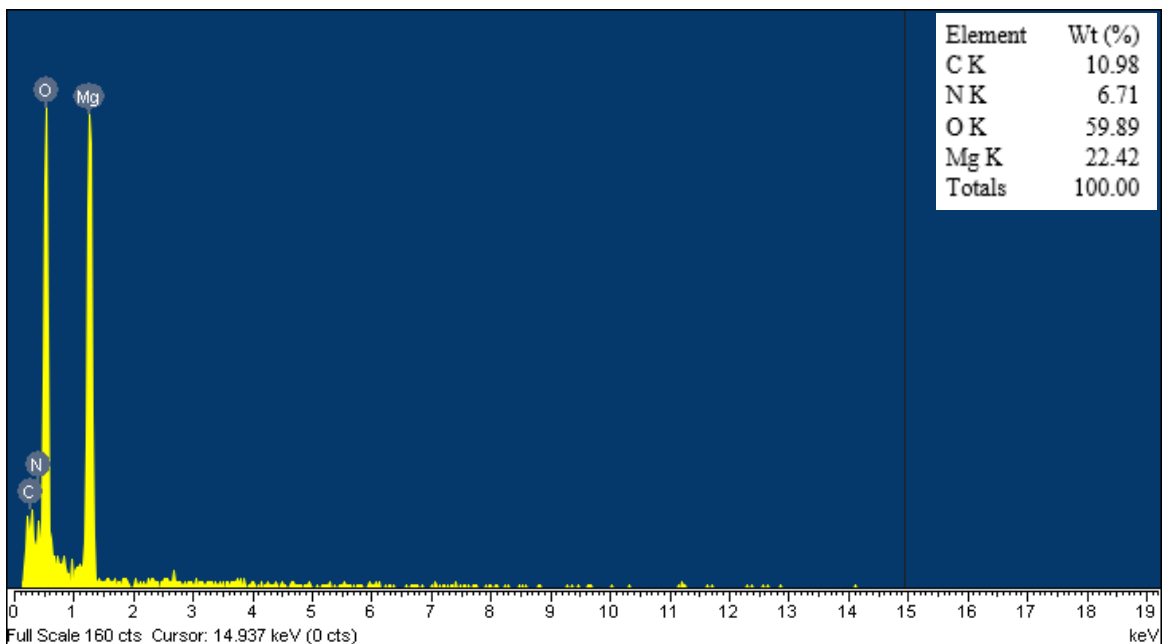
Dung lượng hấp phụ khí NO_2 và SO_2 trên vật liệu nMgCO_3 xác định theo phương pháp trọng lượng được trình bày trong Hình 3.33. Đường đẳng nhiệt hấp phụ khí SO_2 cho thấy quá trình hấp phụ gần như đạt bão hòa sau khoảng 30 phút với dung lượng hấp phụ cực đại xấp xỉ 114 mg/g. Trong 15 phút đầu, vật liệu nMgCO_3 thể hiện dung lượng hấp phụ khí SO_2 cao hơn một chút so với dung lượng hấp phụ khí NO_2 . Trong khi sự hấp phụ SO_2 đã gần như bão hòa từ khoảng 30 phút trở đi thì sự hấp phụ NO_2 vẫn tiếp tục tăng rõ rệt theo thời gian. Sau 30 phút, dung lượng hấp phụ NO_2 trên vật liệu MgCO_3 là 125 mg/g và đạt bão hòa sau khoảng 180 phút với dung lượng xấp xỉ 230 mg/g.



Hình 3.34. Giảm đồ XRD của mẫu nMgCO_3 sau khi hấp phụ, chuyển hóa NO_2 và SO_2 trong các khoảng thời gian khác nhau

Hình 3.34 trình bày kết quả XRD của các mẫu MgCO_3 trước và sau khi hấp phụ khí NO_2 , SO_2 . Có thể thấy cả hai giản đồ nhiễu xạ của mẫu $\text{MgCO}_3 \cdot \text{N}$ (hấp phụ khí NO_2) sau 60 phút và 180 phút đều xuất hiện các vạch nhiễu xạ mới. Các vạch nhiễu xạ mới tại góc 2θ bằng $12,5^\circ$; $38,2^\circ$ trên giản đồ của mẫu $\text{MgCO}_3 \cdot \text{N}$ 180 phút phù hợp với thẻ JCPDS số 00-047-0437 của $\text{Mg}_2(\text{OH})_3 \cdot 14(\text{NO}_3)_{0,86}(\text{H}_2\text{O})_{0,19}$. Điều này củng cố thêm cho kết quả đo FT-IR ở trên rằng khí NO_2 bị hấp phụ đã đi vào sâu trong mạng tinh thể và làm thay đổi một phần cấu trúc tinh thể MgCO_3 .

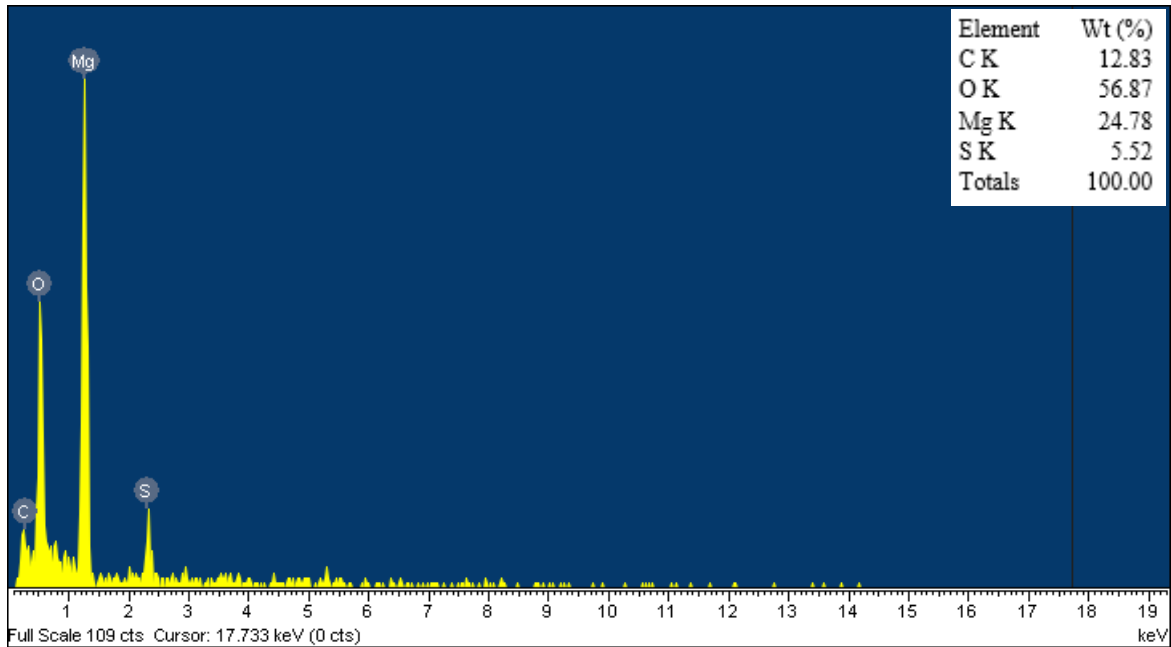
Kết quả phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X của mẫu nano MgCO_3 sau 180 phút đặt trong môi trường khí NO_2 (Hình 3.35) cho thấy sự xuất hiện của nguyên tố Nitơ ($\approx 6,7\%$) trên bề mặt vật liệu nano MgCO_3 . Kết quả này tiếp tục chứng minh một hàm lượng nhất định khí NO_2 trong môi trường đã bị hấp phụ trên bề mặt tinh thể MgCO_3 . Từ số liệu EDX này tính được lượng khí NO_2 hấp phụ trên $n\text{MgCO}_3$ sau 3 giờ là khoảng 22% khối lượng tương đương với 220 mg/g. Kết quả này khá phù hợp với dung lượng bão hòa 230 $\text{mgNO}_2/\text{g MgCO}_3$ xác định được theo phương pháp trọng lượng ở trên.



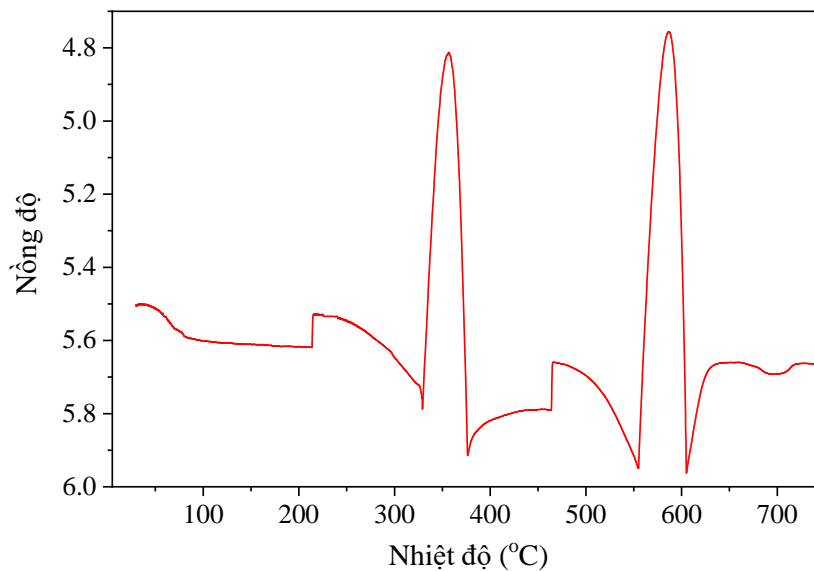
Hình 3.35. Phổ EDX của mẫu MgCO_3 sau 180 phút hấp phụ NO_2

Khác với các mẫu $\text{MgCO}_3 \cdot \text{N}$, kết quả XRD của mẫu $\text{MgCO}_3 \cdot \text{S}$ sau 180 phút hấp phụ khí SO_2 không có sự khác biệt về thành phần pha so với mẫu nano MgCO_3 ban đầu. Tuy nhiên, sự hấp phụ của MgCO_3 đối với khí SO_2 vẫn được khẳng định như kết quả đo FT-IR đã trình bày ở Hình 3.32 bên trên và kết quả EDX ở Hình 3.36

sau đây. Phổ EDX của MgCO_3 sau 180 phút cho thấy hàm lượng nguyên tố lưu huỳnh là xấp xỉ 5,5%. Từ kết quả EDX ngoại suy được lượng khí SO_2 bị hấp phụ trên $n\text{MgCO}_3$ là khoảng 110 mg/g. Kết quả này cũng rất gần với giá trị dung lượng bão hòa là 114 mg/g đo được trong phương pháp trọng lượng.



Hình 3.36. Phổ EDX của mẫu MgCO_3 sau 180 phút hấp phụ SO_2



Hình 3.37. Giảm đồ TPR-CO của mẫu nano MgCO_3

Ngoài các thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ, loại bỏ khí độc NO_2 và SO_2 theo thời gian, vật liệu $n\text{MgCO}_3$ còn được thử nghiệm sơ bộ khả năng xử lý khí CO - loại khí độc gây tử vong cao nhất trong các đám cháy. Hình 3.37 trình bày kết quả phân tích khử hóa theo chương trình nhiệt độ sử dụng khí CO. Trong giảm đồ TPR-CO

xuất hiện hai peak lớn tại nhiệt độ 357 °C và 586 °C, tương ứng với lượng khí CO tiêu thụ là 25,4 cm³/g và 33 cm³/g. Như vậy, tại vùng nhiệt độ dưới 600 °C khi đám cháy mới bùng phát hoặc trong giai đoạn cháy âm ỉ - nhiệt độ xung quanh chưa quá cao mà lượng khói sinh ra nhiều, có thể sử dụng vật liệu nano MgCO₃ để làm giảm nồng độ khí CO.

So sánh khả năng hấp phụ khí độc của các vật liệu

Điều kiện thực nghiệm và dung lượng hấp phụ các khí NO₂, SO₂ của các vật liệu nano tổng hợp được trong Luận án cùng với một số chất hấp phụ cấu trúc xốp khác được tóm tắt trong Bảng 3.5. Có thể thấy rằng khả năng hấp phụ khí độc của các vật liệu nano nFe₃O₄, nZnO, nZnO-SLS, nCaCO₃ và nMgCO₃ thu được trong luận án không thua kém, thậm chí có phần vượt trội so với các vật liệu hấp phụ xốp phủ zeolit hay than hoạt tính được công bố bởi các nhóm nghiên cứu khác [140], [141].

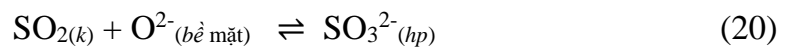
Bảng 3.5. So sánh hiệu quả loại bỏ khí độc của các vật liệu nano tổng hợp được với một số vật liệu cấu trúc xốp khác

Chất hấp phụ	Điều kiện thí nghiệm	Thời gian hấp phụ (phút)	Dung lượng hấp phụ bão hoà (mg/g)		
			NO ₂	SO ₂	HCN
Vật liệu xốp từ bùn thải [141] (S _{BET} = 21,2 m ² /g)	- Nồng độ: NO ₂ : 70 ppm trong N ₂ . SO ₂ : 100 ppm trong N ₂ - Độ ẩm: 0% - Lượng chất hấp phụ: 0,55 g	NO ₂ : 70 SO ₂ : 100	1,12	1,37	–
Vật liệu xốp phủ zeolit [141] (S _{BET} = 13,1 m ² /g)	- Tốc độ dòng khí: 17 L/min - Nhiệt độ: 25 °C	NO ₂ : 40 SO ₂ : 65	2,07	2,39	–
Than hoạt tính [140] (S _{BET} = 1077 m ² /g)	- Nồng độ: NO ₂ : 4856 ppm trong N ₂ . SO ₂ : 1170 ppm trong N ₂ - Độ ẩm: 0% - Lượng chất hấp phụ: 1,5 g - Tốc độ dòng khí: 583 ml/phút - Nhiệt độ: 30 °C	60	136	27,3	–

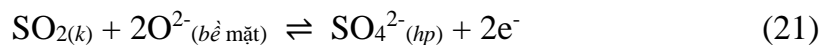
Chất hấp phụ	Điều kiện thí nghiệm	Thời gian hấp phụ (phút)	Dung lượng hấp phụ bão hoà (mg/g)		
			NO ₂	SO ₂	HCN
nFe ₃ O ₄ (S _{BET} = 116 m ² /g)	- Nồng độ NO ₂ , SO ₂ : 0,5% trong N ₂ - Độ ẩm: 0% - Lượng chất hấp phụ: 1 g - Tốc độ dòng khí: 200 ml/phút - Nhiệt độ: 25 - 30 °C	120	108	40	–
nZnO (S _{BET} = 7,4 m ² /g)	- Nồng độ NO ₂ , SO ₂ , HCN: 0,5% trong N ₂ - Độ ẩm: 0%	90	9	8.3	138
nZnO-SLS (S _{BET} = 29 m ² /g)	- Lượng chất hấp phụ: 1 g - Tốc độ dòng khí: 50 ml/phút - Nhiệt độ: 25-30 °C	90	81	38	216
nCaCO ₃ -SLS (S _{BET} = 16 m ² /g)	Nồng độ NO ₂ , SO ₂ : 0,5% trong N ₂ - Độ ẩm: 0% - Lượng chất hấp phụ: 1 g - Tốc độ dòng khí: 50 ml/phút - Nhiệt độ: 25 - 30 °C	180	98	24	–
MgCO ₃ -Tw80 (S _{BET} = 48 m ² /g)	- Nồng độ NO ₂ , SO ₂ : 0,5% trong N ₂ - Độ ẩm: 0% - Lượng chất hấp phụ: 1 g - Tốc độ dòng khí: 50 ml/phút - Nhiệt độ: 25 - 30 °C	90 180	200 230	105 114	– –

Trong các vật liệu hấp phụ kể trên, các vật liệu nFe₃O₄, nZnO và nZnO-SLS thuộc nhóm oxit kim loại chuyển tiếp, còn vật liệu nCaCO₃-SLS và nMgCO₃-Tw80 thuộc nhóm muối cacbonat của kim loại kiềm thổ. Quá trình hấp phụ các khí axit NO₂, SO₂ trên nCaCO₃-SLS và nMgCO₃-Tw80 mang bản chất hóa học dẫn tới sự hình thành các muối nitrat và muối sulfit. Sự tạo thành canxi nitrat và canxi sulfit do hấp phụ khí NO₂ và SO₂ trên canxi cacbonat cũng đã được ghi nhận trong các tài liệu [47], [142].

Trong khi đó, sự hấp phụ của các khí SO_2 , NO_2 trên các oxit kim loại chuyển tiếp gồm cả quá trình hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học [143]. Cụ thể trong trường hợp hấp phụ khí SO_2 , trước tiên là quá trình hấp phụ vật lý xảy ra khi phân tử SO_2 liên kết với tâm kim loại qua một trong các phân tử oxy của nó. Tiếp theo đó là quá trình hấp phụ hóa học để tạo thành các nhóm sulfit hoặc sulfat ($\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$). Quá trình hấp phụ vật lý diễn ra nhanh và thuận nghịch còn quá trình hấp phụ hóa học là bất thuận nghịch và lâu đạt trạng thái cân bằng hơn. Sulfit được tạo thành khi một phân tử SO_2 phản ứng với một trong các nguyên tử oxy của oxit kim loại, từ đó tạo thành một phức hợp có lớp vỏ sulfit như phản ứng (20). Phản ứng (20) không có sự trao đổi điện tử [144].



Mặt khác, sự tạo thành nhóm sulfat trên bề mặt oxit kim loại trong quá trình hấp phụ khí SO_2 có thể có những cách giải thích khác nhau. Cách giải thích thứ nhất là SO_4^{2-} được hình thành do sự tương tác của nhóm SO_3^{2-} - sản phẩm của phản ứng (20) với một tâm oxy trên bề mặt oxit. Các nguyên tử oxy trên bề mặt tương tác với các nhóm SO_3^{2-} để rút mật độ điện tử từ nguyên tử lưu huỳnh, từ đó tạo ra các nhóm “giống sulfat” mà không có hiện tượng cho nhận điện tử. Cách giải thích thứ hai là nhóm sulfat được tạo thành khi một phân tử SO_2 liên kết với hai nguyên tử oxy trên bề mặt oxit, trong đó có xảy ra sự trao đổi điện tử như phản ứng (21) [144].



Với khí thử nghiệm là NO_2 , các phân tử NO_2 bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu xảy ra phản ứng tự oxi hóa - khử, tạo thành các nhóm NO_3^- và giải phóng khí NO như đã trình bày trong chuỗi phản ứng (13) - (16).

Riêng trường hợp hấp phụ khí HCN trên các vật liệu kẽm oxit, liên kết mạnh giữa bazơ liên hợp CN^- với các điểm axit trên kẽm oxit giúp cho $n\text{ZnO}$ và $n\text{ZnO-SLS}$ có khả năng hấp phụ tốt khí HCN . Ngoài ra, khi mật độ axit Lewis trên bề mặt chất hấp phụ tăng, quá trình hấp phụ sẽ diễn ra thuận lợi hơn. Hơn nữa, khi bề mặt tinh thể oxit có nhiều khuyết tật, khả năng hấp phụ cũng tăng lên. Vai trò của khuyết tật tinh thể đối với hiệu quả hấp phụ đã được ghi nhận trên vật liệu kẽm oxit đơn

lớp [145], kẽm oxit dạng que nano [146] cũng như trên các oxit khác [147]–[149]. Sự có mặt của chất hoạt động bề mặt SLS trong phản ứng tổng hợp nZnO-SLS không những tạo ra vật liệu có diện tích bề mặt riêng lớn hơn mà còn có thể tạo ra nhiều khuyết tật tinh thể hơn. Vì vậy, trong luận án này, hiệu quả hấp phụ của vật liệu nZnO-SLS đối với các khí NO₂, SO₂ và HCN cao hơn nhiều so với vật liệu nZnO đơn thuần.

Tiểu kết

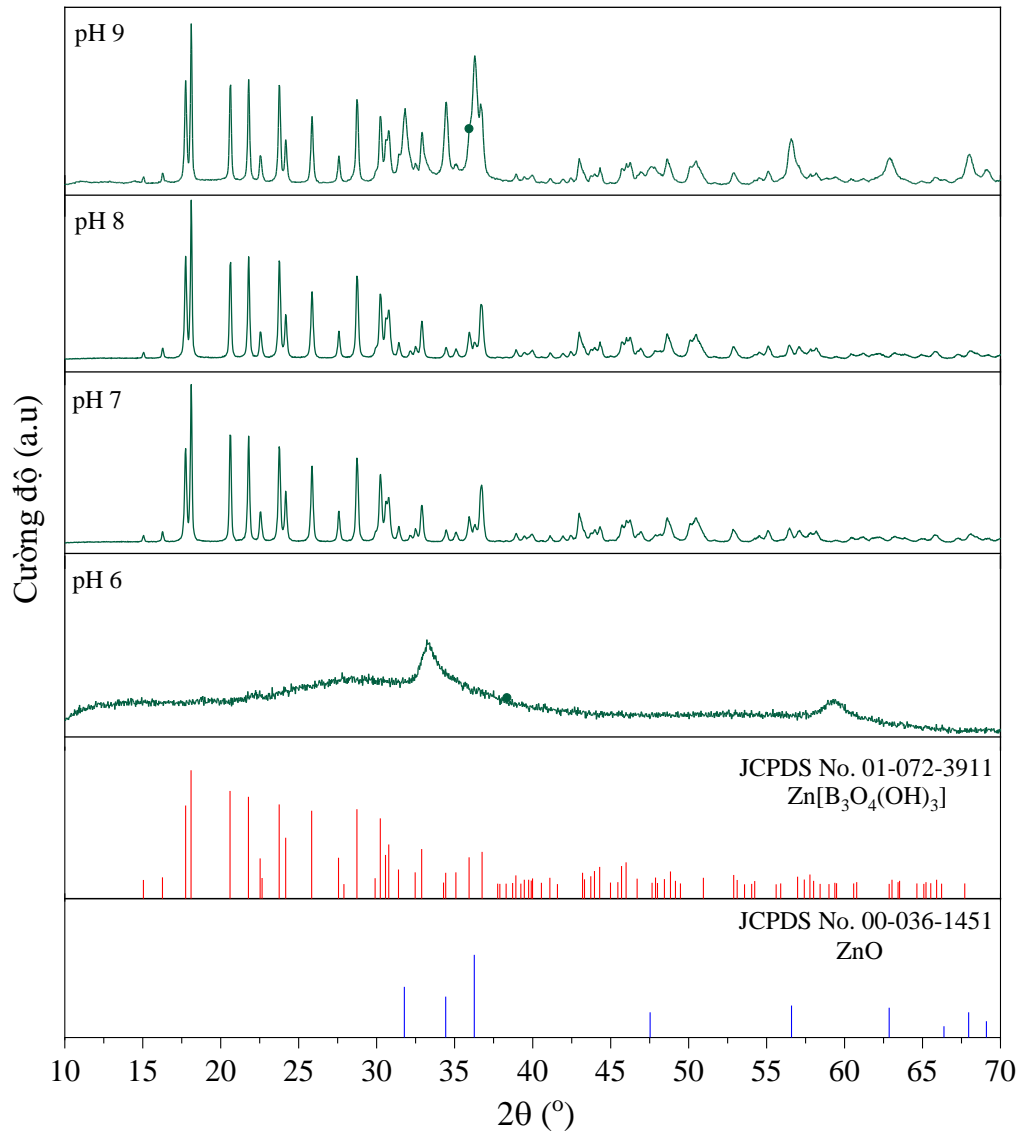
- Luận án đã tiến hành thử nghiệm khả năng hấp phụ các khí độc NO₂ và SO₂ bởi các vật liệu nano nFe₃O₄, nZnO, nMgCO₃ và nCaCO₃ theo mô hình hấp phụ tầng cố định. Riêng vật liệu nhóm vật liệu nZnO và nZnO-SLS được thử nghiệm thêm khả năng hấp phụ khí HCN, một khí độc gây thương vong trong hỏa hoạn chỉ sau khí CO. Vật liệu nMgCO₃ được thử nghiệm sơ bộ khả năng loại bỏ khí CO.
- Các vật liệu nano tổng hợp được có khả năng hấp phụ tốt đối với khí NO₂ và khí SO₂. Khả năng hấp phụ đối với khí NO₂ cao hơn đối với khí SO₂ ở cả bốn loại vật liệu. Cụ thể, dung lượng hấp phụ khí NO₂ là 108 mg/g nFe₃O₄, 81 mg/g nZnO-SLS, 98 mg/g nCaCO₃, và 230 mg/g nMgCO₃; dung lượng hấp phụ khí SO₂ là 40 mg/g nFe₃O₄, 38 mg/g nZnO-SLS, 24 mg/g nCaCO₃, và 114 mg/g nMgCO₃.
- Nhóm vật liệu nano ZnO hấp phụ tốt đối với khí HCN, đạt dung lượng 138 mg HCN/g ZnO và 216 mg HCN/g ZnO-SLS.
- Ngoài khả năng hấp phụ khí NO₂, SO₂, vật liệu nMgCO₃ cũng cho thấy tiềm năng dùng để loại bỏ khí độc CO.
- Với những kết quả ban đầu về hiệu quả hấp phụ khí độc như đã trình bày, có thể thấy rằng các vật liệu nano vô cơ nFe₃O₄, nZnO, nCaCO₃ và nMgCO₃ thu được rất có tiềm năng dùng để giảm thiểu khí độc trong đám cháy.

3.3 Tổng hợp vật liệu kẽm borate kích thước nano

3.3.1 Ảnh hưởng của pH đến vật liệu nZB

Để xác định được pH dung dịch phù hợp cho sự tạo thành kẽm borate, Zn[B₃O₄(OH)₃], các phản ứng kết tủa được thực hiện ở nhiệt độ 80 °C tại các pH khác

nhau. Trong quá trình thực nghiệm, khi giá trị pH < 5 thì chưa thấy xuất hiện kết tủa. Ở pH 6, lượng kết tủa tạo thành rất ít. Từ pH ≥ 7, lượng kết tủa thu được nhiều hơn.

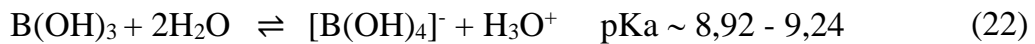


Hình 3.38. Giảm đồ XRD của vật liệu nZB tại các pH khác nhau

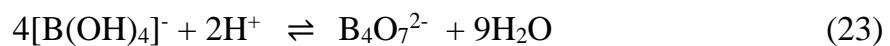
Kết quả đo XRD của các mẫu nZB tại các pH khác nhau được trình bày trong Hình 3.38. Vật liệu thu được tại pH 6 có cấu trúc vô định hình như trong giảm đồ XRD trên Hình 3.38a. Các giảm đồ XRD của các mẫu thu được ở pH 7 và pH 8 cho thấy vị trí các vạch nhiễu xạ phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 01-072-3911 của kẽm borate với công thức $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ hay $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Các vạch nhiễu xạ hẹp và có cường độ mạnh cho thấy vật liệu nZB thu được có độ tinh thể cao. Khi thực hiện phản ứng tổng hợp kẽm borate ở pH 9, ngoài thành phần pha chính là $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ như các mẫu ở pH 7 và pH 8, trên giảm đồ XRD của mẫu thành phẩm còn xuất hiện các vạch nhiễu xạ có cường độ thấp tại các vị trí góc 2θ bằng 67,84,

63,0, 56,71, 34,50 ° đặc trưng cho tinh thể ZnO (thẻ JCPDS 00-036-1451). Ngoài ra, các vạch nhiễu xạ khác của ZnO tại 31,80, 34,50, 36, 31, và 47,74 ° cũng xuất hiện trên giản đồ XRD của mẫu điều chế tại pH 9 nhưng bị chùng lún bởi các vạch nhiễu xạ cường độ mạnh của Zn[B₃O₄(OH)₃]. Cường độ các vạch nhiễu xạ của vật liệu thu được ở pH 7, pH 8, và pH 9 khác biệt không đáng kể cho thấy độ kết tinh của vật liệu nZB tại các giá trị pH này là tương đương.

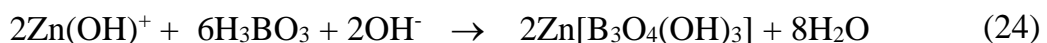
Sự thay đổi thành phần pha của kẽm borate theo pH phản ứng có thể giải thích theo cơ chế sau. Axit boric tuy có công thức phân tử là H₃BO₃ nhưng không phải là một axit Brønsted. Thực chất, axit boric có công thức cấu tạo B(OH)₃ là một axit Lewis với pKa nằm trong khoảng 8,92 đến 9,24 tùy theo nhiệt độ, cường độ ion, và nồng độ. Giá trị pKa phụ thuộc nồng độ vì ở nồng độ cao hơn 0,02 M, axit boric bị polyme hóa [150]. Tỷ lệ nồng độ B(OH)₃/[B(OH)₄]⁻ trong dung môi nước phụ thuộc vào pH. Ở pH thấp hơn 7, nó tồn tại gần như hoàn toàn ở dạng axit boric không phân ly và ở pH lớn hơn 10,5, nó tồn tại ở dạng borate như trong cân bằng (20).



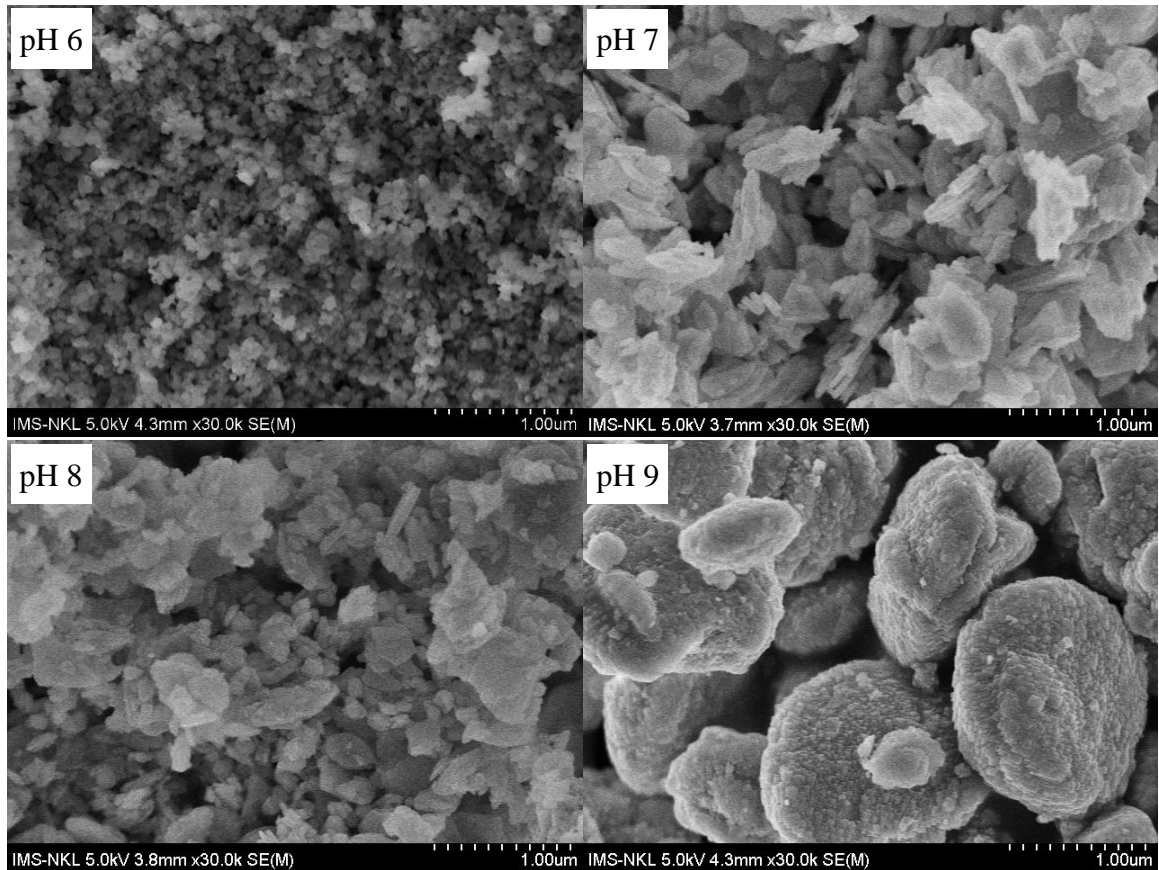
Trong khoảng pH ~ 7 - 10, ở vùng pH thấp tỷ lệ H₃BO₃/B(OH)₄⁻ sẽ cao hơn vùng pH cao. Với nồng độ lớn hơn 0,025 M (tính theo nguyên tố Bo), các ion polyborate có độ hòa tan tốt trong nước như B₃O₃(OH)⁻, B₄O₄(OH)⁻, B₅O₆(OH)₄⁻ và phổ biến nhất là B₄O₇²⁻ sẽ được tạo thành như phản ứng (21).



Khi hòa tan muối ZnSO₄ trong dung môi nước, ion Zn²⁺ sẽ bị thủy phân. Trong dung dịch tồn tại các ion phức của Zn²⁺ ở trạng thái cân bằng động tùy thuộc pH [151]. Ở pH dưới 6, dạng ion Zn²⁺ ở trạng thái hòa tan chiếm ưu thế, không thuận lợi cho phản ứng tạo kết tủa kẽm borate nên lượng kết tủa thu được rất ít. Dạng ion Zn(OH)⁺ ở pH 7 - 8 tỏ ra phù hợp hơn cả để tạo thành Zn[B₃O₄(OH)₃] đơn pha như phản ứng (22).



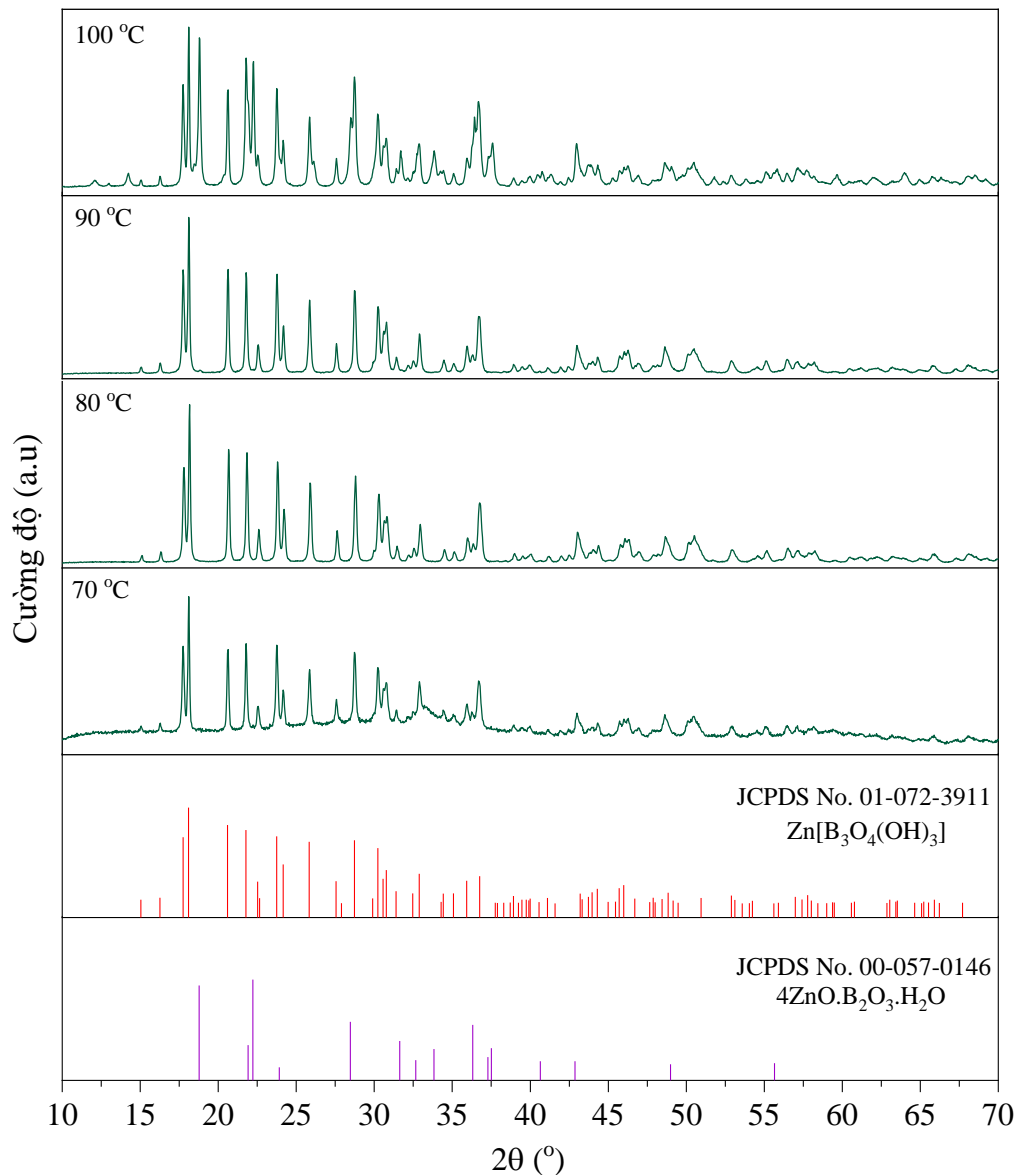
Khi tăng giá trị pH đến 9, nồng độ ion Zn(OH)⁺ cân bằng với nồng độ kết tủa kẽm hydroxit. Phản ứng (22) vẫn diễn ra để tạo thành Zn[B₃O₄(OH)₃], đồng thời trong kết tủa thu được cũng có một lượng nhất định Zn(OH)₂. Kẽm hydroxit, Zn(OH)₂ bị phân hủy nhiệt trong quá trình sấy, do đó trong sản phẩm cuối có xuất hiện pha ZnO.



Hình 3.39. Ảnh SEM của nZB kết tủa tại các pH khác nhau

Kết quả đo hiển vi điện tử quét SEM trên Hình 3.39 cho thấy sự phụ thuộc rõ rệt của hình dạng sản phẩm nZB vào pH của hỗn hợp phản ứng. Ở pH 6, sản phẩm là các hạt gần giống hình cầu kích thước khá đồng đều, đường kính trung bình khoảng 40 - 70 nm. Các hạt cầu kết tụ với nhau thành các khối bông có kích thước khoảng 200 - 400 nm tạo thành cấu trúc xốp. Ở pH 7 và 8, hình dạng hạt nZB có dạng tấm mỏng, độ dày khoảng 40 - 50 nm, độ rộng khoảng 200 - 500 nm. Tại pH 9, các tinh thể nZB xếp khít nhau tạo thành các khối chắc đặc giống hình cầu dẹt, bề mặt gồ ghề. Đường kính trục cầu dài dao động từ 400 nm đến 1,6 µm, đường kính trục cầu ngắn khoảng 300 - 400 nm. Có thể nhận thấy một đặc điểm chung là ở tất cả bốn giá trị pH khảo sát, các hạt nano đều có xu hướng kết tụ lại với nhau nhưng sự kết tụ diễn ra mạnh nhất tại pH 9 tạo thành các khối hạt kích thước lớn hơn và chặt hơn so với tại các giá trị pH 8, 7 và 6. Từ các kết quả đặc trưng mẫu bằng các phương pháp XRD và SEM, giá trị pH 7 được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

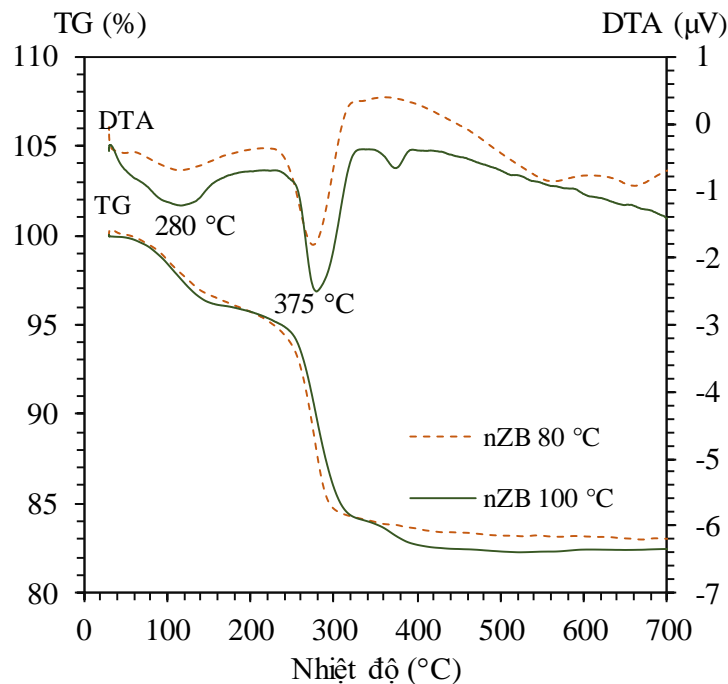
3.3.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vật liệu nZB



Hình 3.40. Giảm đồ XRD của các mẫu nZB tại các nhiệt độ khác nhau

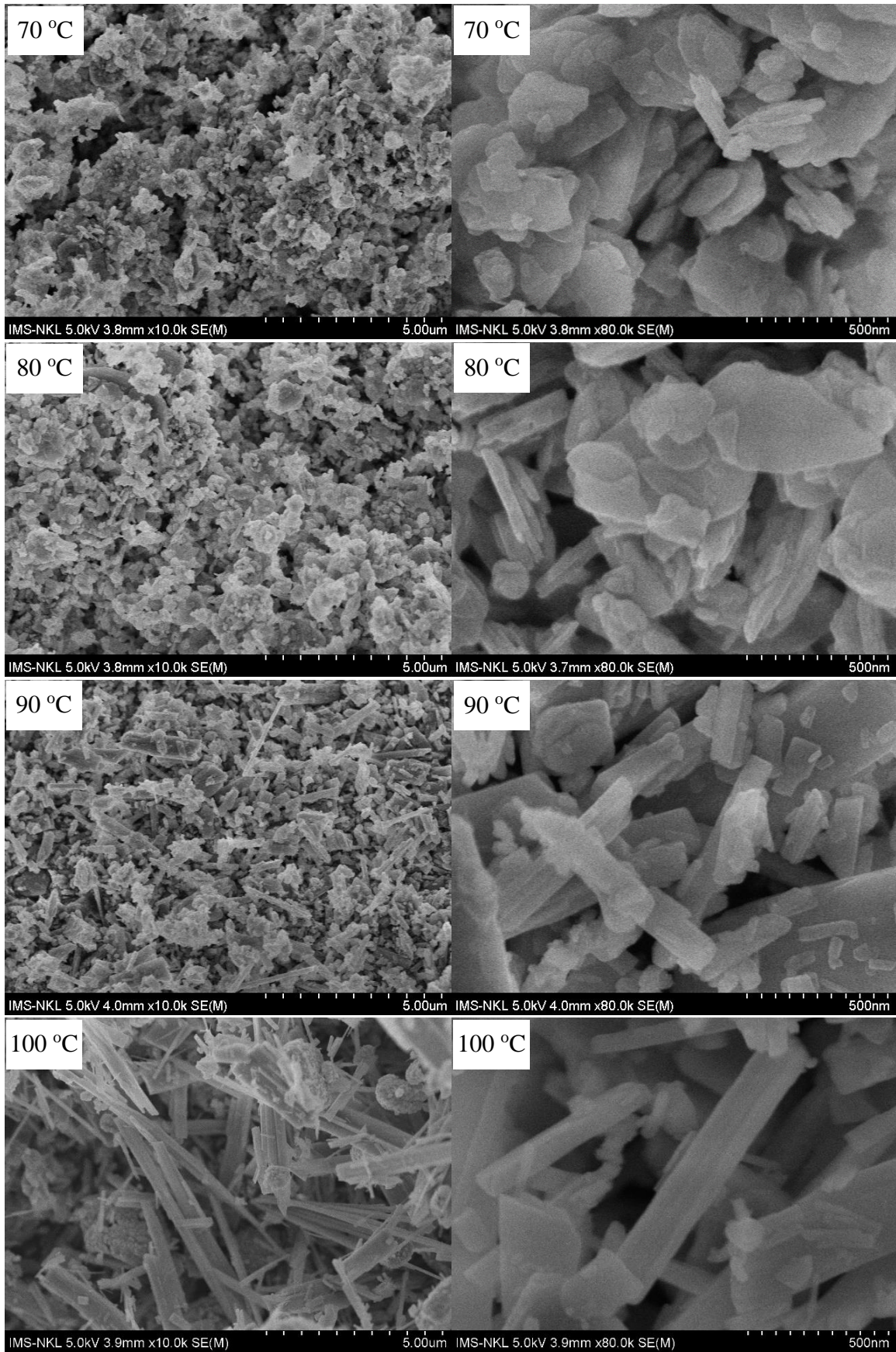
Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hình thành nZB được khảo sát trong khoảng nhiệt độ từ 70 °C đến 100 °C tại pH 7. Hình 3.40 là kết quả đo XRD của các mẫu nZB kết tủa tại các nhiệt độ khác nhau. Ở các nhiệt độ từ 70 °C đến 90 °C, các mẫu vật liệu thu được đều có thành phần pha là $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ hay $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ phù hợp với thẻ JCPDS 01-072-3911 và không phát hiện các pha cấu trúc khác của các hợp chất khác của kẽm. Mẫu nZB tổng hợp ở 70 °C có độ tinh thể kém hơn so với các mẫu tổng hợp tại 80 °C và 90 °C. Với mẫu nZB tổng hợp ở nhiệt độ 100 °C, ngoài thành phần pha chủ yếu là $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$, trên giảm đồ XRD còn xen lẫn các vạch nhiễu xạ của một dạng kẽm borate khác là $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ứng với thẻ chuẩn JCPDS 00-057-0146. Nói cách khác, mẫu nZB ở 100 °C không đơn pha.

Giản đồ TGA-DTA của các mẫu nZB tổng hợp tại nhiệt độ 80 °C và 100 °C trên Hình 3.41 cho thấy sự thay đổi khối lượng mẫu đo theo nhiệt độ gần tương tự nhau. Từ 80 °C đến 180 °C, cả hai mẫu đều giảm khoảng 4% khối lượng tương ứng với sự bay hơi ẩm. Tuy nhiên, trong khoảng từ 180 °C đến 500 °C, giản đồ TGA-DTA của hai mẫu có một chút khác biệt. Mẫu nZB tổng hợp tại 80 °C chỉ có một bước giảm 12,9% trên đường TG, tương ứng với sự giảm khối lượng đó là một peak thu nhiệt trên đường DTA tại nhiệt độ 280 °C. Sự giảm khối lượng này được gán cho sự phân hủy nhiệt của $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$.



Hình 3.41. Giản đồ phân tích nhiệt các mẫu nZB tổng hợp tại 80 °C và 100 °C

Với mẫu nZB tổng hợp tại 100 °C, tổng khối lượng giảm trong khoảng nhiệt độ 180 °C - 500 °C là 13,7% và chia thành hai bước. Một bước giảm 11,9% trong vùng 180 °C - 330 °C và một bước giảm 1,8% trong vùng 330 °C - 500 °C. Ứng với hai bước giảm khối lượng này, trên đường DTA của mẫu nZB điều chế tại 100 °C quan sát được hai peak thu nhiệt tại 280 °C và 375 °C. Kết hợp với dữ liệu từ giản đồ XRD rằng mẫu nZB tổng hợp ở 100 °C gồm hai thành phần $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ và $4\text{ZnO}. \text{B}_2\text{O}_3. \text{H}_2\text{O}$, sự giảm khối lượng ở các nhiệt độ 280 °C và 375 °C lần lượt được gán cho sự phân hủy nhiệt của $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ và $4\text{ZnO}. \text{B}_2\text{O}_3. \text{H}_2\text{O}$.



Hình 3.42. Ảnh SEM của các mẫu nZB tổng hợp tại các nhiệt độ khác nhau

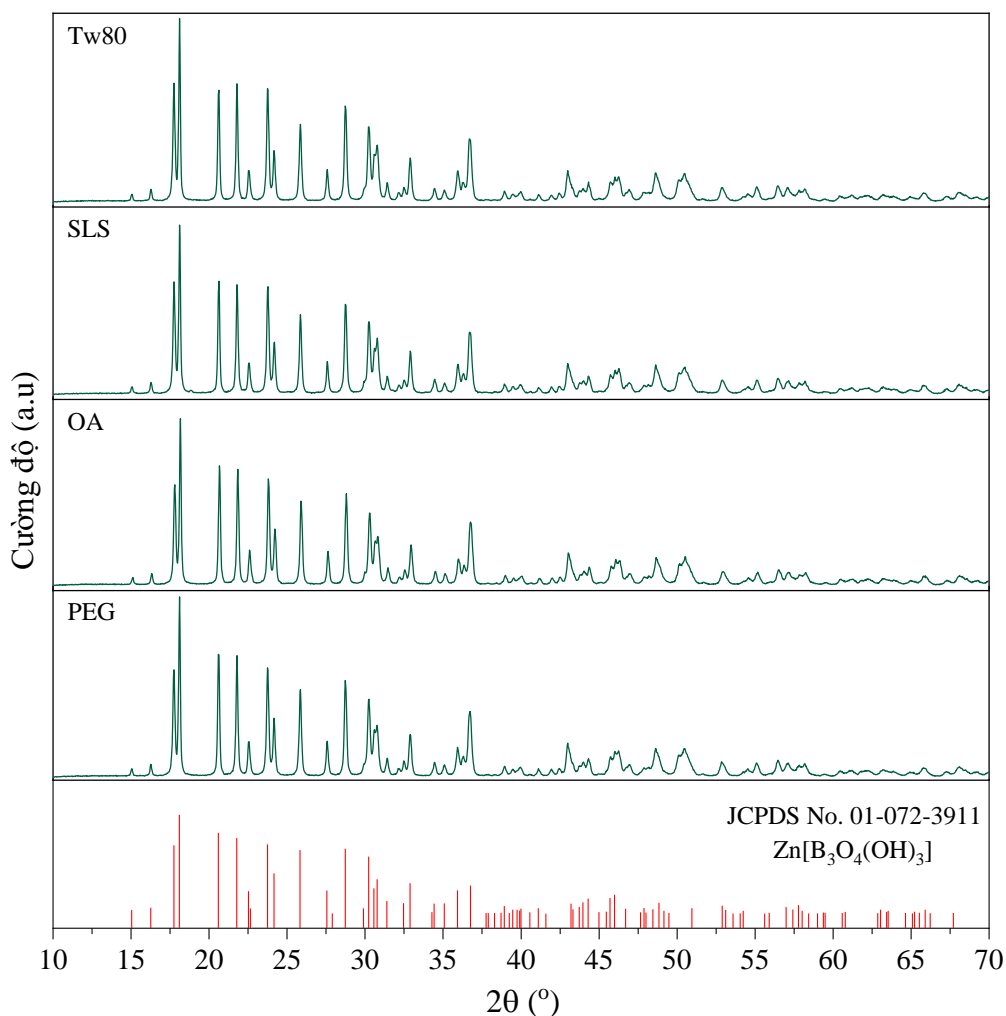
Ảnh SEM của các mẫu nZB tổng hợp tại các nhiệt độ khác nhau được trình bày trên Hình 3.42. Ở nhiệt độ trong khoảng 70 - 80 °C, vật liệu kẽm borate thu được có dạng tấm nano. Các tấm nano có bề mặt là những hình đa giác với kích thước và hình dạng không đồng nhất, độ rộng từ vài chục đến vài trăm nanomet. Tuy bề rộng không đồng nhất, độ dày tấm nano nZB lại tương đối đồng đều và có giá trị trung bình khoảng 40 - 50 nm. Khi phản ứng được thực hiện ở 90 °C, các tinh thể có xu hướng phát triển thành hình que, gần giống lăng trụ tứ giác, độ rộng khoảng 50 - 70 nm, chiều dài trung bình khoảng 300 - 500 nm và có thể đạt tới 1 - 1,2 μm , tỉ lệ dài/rộng dao động từ 6 - 20 lần. Khi tiến hành phản ứng ở 100 °C, tinh thể hình que phát triển càng rõ rệt, chiều rộng và độ dày trung bình khoảng 70 x 170 nm, chiều dài cực đại quan sát được trên ảnh SEM đạt xấp xỉ 6,8 μm , tỉ lệ dài/rộng cực đại đo được xấp xỉ 40 lần.

Như vậy, khi tăng nhiệt độ phản ứng, kích thước hạt nZB có xu hướng tăng lên. Sự phát triển tinh thể theo trục c thuận lợi hơn ở nhiệt độ cao dẫn tới tạo thành các que có chiều dài cỡ một vài micromet trong khi kích thước theo trục a và b tăng không đáng kể, vẫn trong khoảng vài chục đến dưới 200 nm. Nhiệt độ 80 °C phù hợp để tạo ra các tấm nano $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ đơn pha có độ tinh thể cao.

3.3.3 Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến vật liệu nZB

Từ các kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH và nhiệt độ đến sự hình thành $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$, các phản ứng nghiên cứu ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt được tiến hành tại pH 7, nhiệt độ 80 °C. Các chất hoạt động bề mặt gồm PEG, axit oleic, maltodextrin (MD), SLS, và Tween 80 đã được sử dụng để điều chỉnh hình dạng, cấu trúc vật liệu nano kẽm borate. Thông thường, việc biến tính vật liệu với chất hoạt động bề mặt được coi là hiện tượng xảy ra trên bề mặt vật liệu. Khi bề mặt các hạt tiểu phân thay đổi có thể sẽ dẫn đến thay đổi một số tính chất của toàn khối vật liệu như cấu trúc tinh thể và độ tinh thể. Tuy nhiên, trong Luận án này, các kết quả đo XRD của các mẫu nZB tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau (Hình 3.43) đều cho ra các giản đồ có hình dạng tương tự nhau và phù hợp với thẻ JCPDS 01-072-3911 của $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$. Độ sắc nhọn của các peak không có sự thay đổi đáng kể so với mẫu nZB không sử dụng chất hoạt động bề mặt. Do vậy, có thể khẳng định rằng

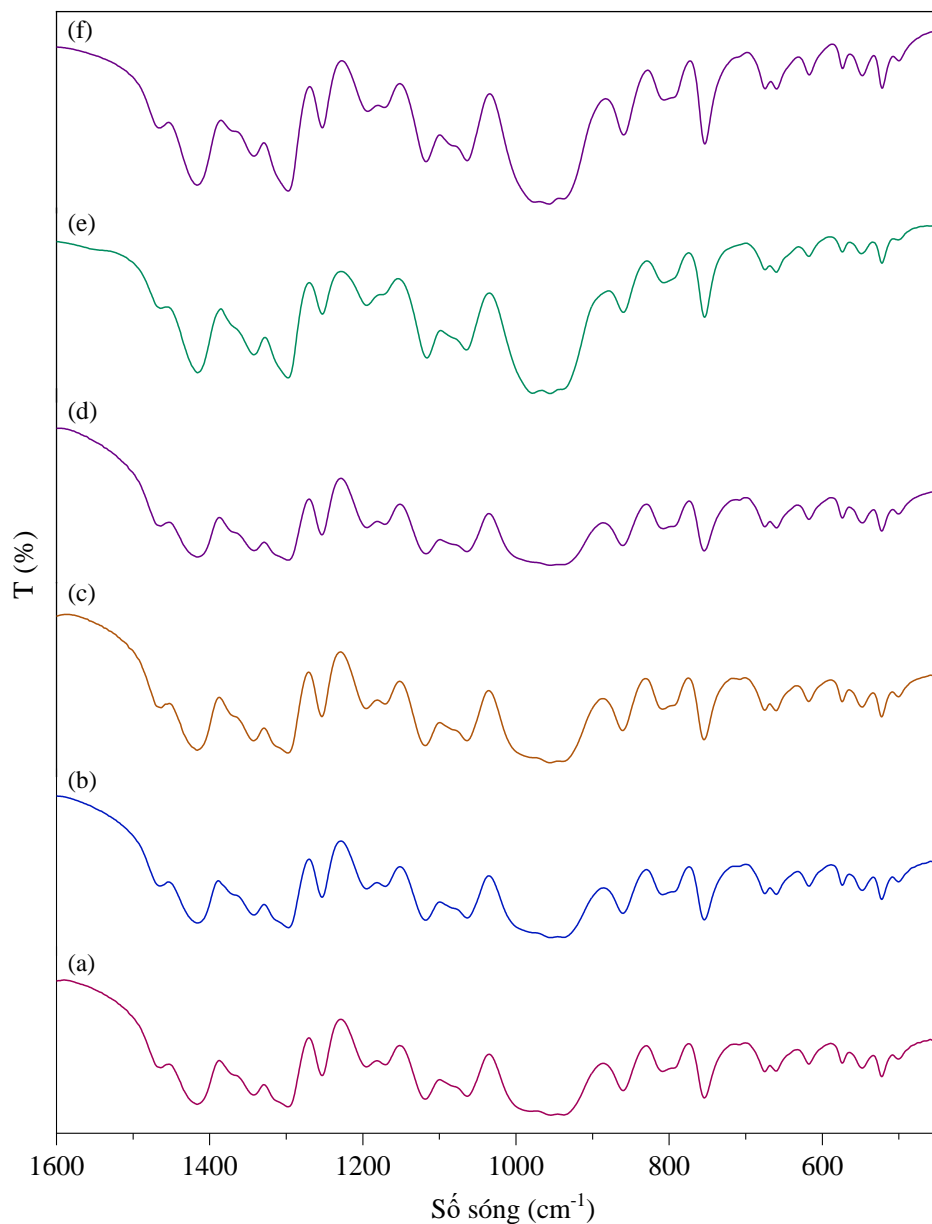
các chất hoạt động bề mặt đã sử dụng ở đây không tác động đáng kể đến cấu trúc tinh thể cũng như độ kết tinh của vật liệu nano kẽm borate.



Hình 3.43. Giải đồ XRD của các mẫu nZB tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau

Kết quả đo phổ FT-IR của các mẫu nZB tổng hợp khi có các chất hoạt động bề mặt khác nhau được trình bày trong Hình 3.44. Trên phổ FT-IR của mẫu nZB không dùng chất hoạt động bề mặt, đỉnh hấp thụ tại 660 cm^{-1} được gán cho dao động uốn $[\gamma(\text{B}_{(3)}\text{-O})]$ của liên kết phối trí ba giữa nguyên tố bo và oxy. Các đỉnh hấp thụ tại 860 cm^{-1} và 808 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị đối xứng của liên kết phối trí bốn giữa bo và oxy, $[\nu_s(\text{B}_{(4)}\text{-O})]$ trong khi đó dải hấp thụ ứng với dao động hóa trị bất đối xứng $[\nu_{as}(\text{B}_{(4)}\text{-O})]$ được quan sát thấy tại số sóng khoảng 1064 cm^{-1} . Dải hấp thụ tại 938 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị đối xứng của liên kết phối trí ba $[\nu_s(\text{B}_{(3)}\text{-O})]$ còn các dải hấp thụ tại 1416 cm^{-1} và 1253 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị bất đối xứng $[\nu_{as}(\text{B}_{(3)}\text{-O})]$. Đỉnh hấp thụ IR quan sát được tại 754 cm^{-1} được gán cho

dao động của liên kết giữa bo với nhóm OH⁻, [$\nu_p(\text{B}(\text{OH})_4^-)$]. Dải hấp thụ tại 1195 cm^{-1} tương ứng với dao động uốn trong liên kết bo - oxy - hydro, [$\delta(\text{B-O-H})$]. Ngoài ra, dải hấp thụ IR đặc trưng cho dao động uốn của nước kết tinh H-O-H được quan sát thấy tại 1637 cm^{-1} , và cho dao động hóa trị của liên kết O-H xuất hiện tại 3462 cm^{-1} (xem Phụ lục 26-30). Khi có các chất hoạt động bề mặt, các đỉnh hấp thụ FT-IR đặc trưng của kẽm borate vẫn xuất hiện trên các phổ Hình 3.44b-f, sự dịch chuyển của các đỉnh hấp thụ này hầu như không đáng kể trên các phổ khác nhau (Bảng 3.6). Điều này một lần nữa cho thấy rằng các chất hoạt động bề mặt PEG, OA, MD, SLS, và Tw80 không có tác động rõ rệt đến cấu trúc hóa học của vật liệu nZB.

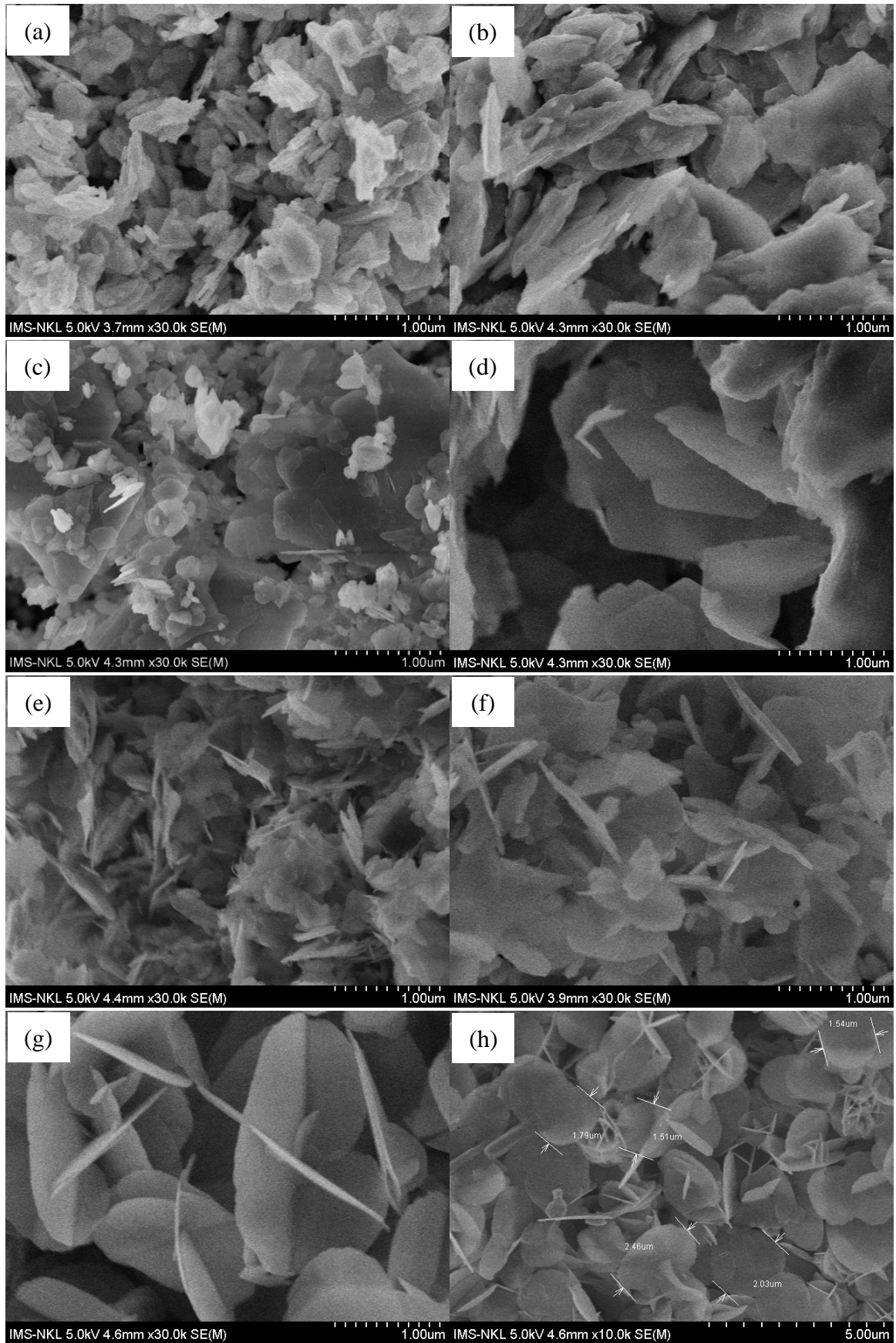


Hình 3.44. Phổ hồng ngoại FT-IR của các mẫu nZB với chất hoạt động bề mặt khác nhau: (a) ZB, (b) ZB-OA, (c) ZB-MD, (d) ZB-PEG, (e) ZB-SLS, (f) ZB-Tw80 3%

Bảng 3.6. Vị trí các đỉnh hấp thụ FT-IR đặc trưng cho các liên kết trong nZB

Dao động	Số sóng (cm ⁻¹)
$\gamma(\text{B}_{(3)}\text{-O})$	660 - 657
$\nu_s(\text{B}_{(3)}\text{-O})$	956 - 938
$\nu_{as}(\text{B}_{(3)}\text{-O})$	1416 - 1412 và 1255 - 1253
$\nu_s(\text{B}_{(4)}\text{-O})$	860 - 859 và 808 - 796
$\nu_{as}(\text{B}_{(4)}\text{-O})$	1068 - 1064
$\nu_p(\text{B}(\text{OH})_4^-)$	754 - 752
$\delta(\text{B-O-H})$	1195 - 1188
$\delta(\text{H-O-H})$	1637 - 1628
$\nu_s(\text{O-H})$	3462 - 3461

Các kết quả đo SEM đánh giá ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến hình thái hạt kẽm borate được trình bày trong Hình 3.45. Như đã trình bày trong mục 3.3.1 và mục 3.3.2 nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và pH đến đặc trưng sản phẩm nZB, tại nhiệt độ 80 °C và khi không có chất hoạt động bề mặt, vật liệu nZB thu được có dạng tấm nano với độ dày khoảng 40 - 50 nm. Khi sử dụng OA, PEG, MD, và SLS trong quá trình tổng hợp nZB, các sản phẩm thu được nhìn chung vẫn có cấu trúc dạng tấm nano nhưng độ dày, độ rộng và hình dạng tấm nano có sự thay đổi như thể hiện trên Hình 3.45a-e. Như vậy, khi có mặt một trong các chất hoạt động bề mặt OA, PEG, MD, SLS, các tấm nano có chiều hướng mỏng hơn và rộng hơn. Khi sử dụng chất hoạt động bề mặt Tween 80, ảnh SEM của vật liệu nZB trên Hình 3.45f-h cho thấy sản phẩm có cấu trúc giống bông hoa kích thước nanomet. Ở nồng độ Tween 1%, các “cánh hoa” mỏng có đường kính từ 700 nm đến 1,3 μm . Khi tăng nồng độ Tween lên 3%, các “cánh hoa” trở nên rộng hơn, đường kính trung bình tăng lên 1,5 - 2,5 μm . Hình 3.45g,h cho thấy các “cánh hoa” là các tấm mỏng nano hình tròn khá đồng nhất, bề mặt và rìa “cánh hoa” khá mịn, độ dày cánh khoảng 20 nm. Các “cánh hoa” có thể tồn tại từng cánh riêng rẽ (Hình 3.45g) hoặc cũng có thể liên kết với nhau để tạo thành cấu trúc bông hoa 3D (Hình 3.45h).



Hình 3.45. Ảnh SEM của các mẫu nZB tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt:
 (a) ZB, (b) ZB-OA, (c) ZB-PEG, (d) ZB-MD, (e) ZB-SLS, (f) ZB-Tw80 1%,
 (g, h) ZB-Tw80 3% ở hai độ phóng đại khác nhau

Tiểu kết

Như vậy, Luận án đã nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của ba yếu tố gồm pH, nhiệt độ và chất hoạt động bề mặt trong phương pháp kết tủa tổng hợp nZB đi từ muối ZnSO₄, axit boric và NaOH. Kết quả thu được như sau:

- Giá trị pH có ảnh hưởng rõ rệt đến thành phần pha và hình dạng hạt nZB. Ở pH 6 sản phẩm thu được là vô định hình. Ở pH 9 sản phẩm có độ kết tinh tốt tuy nhiên có lẫn tạp chất ZnO. Môi trường pH 7 và pH 8 thuận lợi để tạo thành nZB đơn pha Zn[B₃O₄(OH)₃].
- Nhiệt độ phản ứng có ảnh hưởng nhất định đến thành phần pha và đặc biệt làm thay đổi mạnh mẽ hình dạng hạt nZB. Nhiệt độ 70 - 80 °C thuận lợi để tạo ra nZB dạng tấm nano, nhiệt độ trên 90 °C tạo ra các hạt hình que. Tại 100 °C, sản phẩm gồm hai pha là Zn[B₃O₄(OH)₃] và 4ZnO.B₂O₃.H₂O. Từ nhiệt độ 80 °C trở lên, vật liệu nZB kết tinh tốt.
- Các chất hoạt động bề mặt đã sử dụng trong luận án này không ảnh hưởng đáng kể đến thành phần hóa học và cấu trúc tinh thể của nano kẽm borate, Zn[B₃O₄(OH)₃] nhưng có dẫn đến sự thay đổi rõ rệt về hình dạng hạt, hỗ trợ sự tạo thành các tấm nano mỏng hơn và rộng hơn.

3.4 Khả năng chống cháy và cơ tính của composite HDPE phối trộn với các tổ hợp chống cháy chứa nZB

Do có dạng tấm nano mỏng và rộng, có thể tạo hiệu ứng không gian, hạn chế sự tiếp xúc của polyme với không khí trong quá trình cháy, mẫu nZB-Tw80 được dùng để thử nghiệm khả năng phối hợp chống cháy trên nhựa HDPE. Tỷ lệ tổng khối lượng chất độn là 22%, khối lượng HDPE là 78%. Tỷ lệ thành phần chi tiết đã được trình bày trong Bảng 2.5 phần Thực nghiệm.

3.4.1 Hiệu quả chống cháy của composite HDPE

Các chỉ số UL94V, LOI và hiện tượng quan sát được trong các thí nghiệm đánh giá khả năng chống cháy của mẫu HDPE nguyên sinh và các composite HDPE được trình bày và mô tả trong Bảng 3.7. Có thể thấy rằng, với bản chất dễ cháy, khi trộn HDPE với các tổ hợp hai cấu tử APP/PER hoặc MC/EG các composite tạo thành

chưa thể hiện khả năng chống cháy. Các mẫu đều cháy tới vị trí kẹp mẫu và không có hiện tượng nhỏ giọt, giá trị LOI lần lượt là 22,5% (mẫu HDPE1) và 21,5% (mẫu HDPE5). Khi thêm nZB với tỉ lệ khối lượng 6%, chỉ số LOI tăng không đáng kể (22,8% - mẫu HDPE2 và 21,9% - mẫu HDPE4), các mẫu composite HDPE trộn với nZB/APP/PER hoặc nZB/MC/EG vẫn cháy tới kẹp và không đạt bất kỳ mức đánh giá nào trong phương pháp UL94-V.

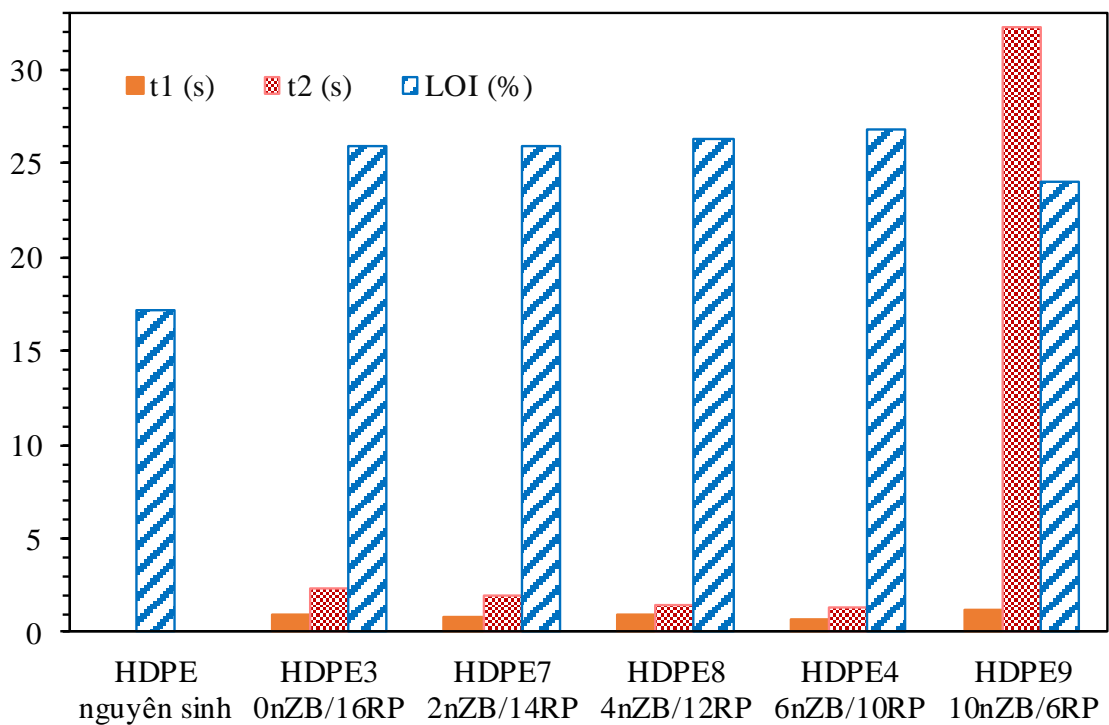
Bảng 3.7. Kết quả chống cháy của các tổ hợp chống cháy trên HDPE

Mẫu	Đánh giá theo UL94-V	Hiện tượng	Giá trị LOI (%)
HDPE	Không đạt	Mẫu cháy tới kẹp, có nhỏ giọt	17,2
HDPE1	Không đạt	Mẫu cháy tới kẹp, không nhỏ giọt, trương phồng	22,5
HDPE2	Không đạt	Mẫu cháy tới kẹp, không nhỏ giọt, trương phồng	22,8
HDPE5	Không đạt	Mẫu cháy tới kẹp, không nhỏ giọt	21,5
HDPE6	Không đạt	Mẫu cháy tới kẹp, không nhỏ giọt	21,9
HDPE3	V-0	$t_1 = 0,9$ s, $t_2 = 2,3$ s, không nhỏ giọt	25,9
HDPE7	V-0	$t_1 = 0,8$ s, $t_2 = 1,9$ s, không nhỏ giọt	26,0
HDPE8	V-0	$t_1 = 1,0$ s, $t_2 = 1,5$ s, không nhỏ giọt	26,3
HDPE4	V-0	$t_1 = 0,7$ s, $t_2 = 1,3$ s, không nhỏ giọt	26,8
HDPE9	Không đạt	$t_1 = 1,2$ s, $t_2 = 32,3$ s, không nhỏ giọt	24,1

Khi trộn với tổ hợp hai cấu tử RP/EG, chỉ số LOI của mẫu HDPE3 có tỉ lệ khối lượng RP/EG/HDPE là 16/6/78 được cải thiện đáng kể, đạt 25,9%. Kết quả đo UL94-V của mẫu HDPE3 đạt mức V-0, mẫu không bị nhỏ giọt, thời gian cháy sau đốt lần 1 (t_1) và đốt lần 2 (t_2) lần lượt là 0,9 s và 2,3 s. Khi thay thế một phần RP bằng nZB, mẫu HDPE4 với tỉ lệ khối lượng nZB/RP/EG/HDPE là 6/10/6/78 cũng đạt mức V-0, mẫu không nhỏ giọt. Thời gian cháy t_1 và t_2 giảm từ 0,9 s và 2,3 s xuống 0,7 s và 1,3 s, chỉ số LOI tăng nhẹ từ 25,9% lên 26,8%. Điều này cho thấy, nZB có sự đóng góp vào khả năng chống cháy của composite.

Từ ghi nhận ban đầu về hiệu quả chống cháy của tổ hợp nZB/RP/EG, khả năng chống cháy của các composite với tỉ lệ khối lượng nZB khác nhau được khảo sát

nhằm xác định tỉ lệ tối ưu và tìm hiểu cơ chế chống cháy của tổ hợp nZB/RP/EG trong HDPE. Để dễ theo dõi hơn ảnh hưởng của hàm lượng nZB đến hiệu quả chống cháy của tổ hợp ba cấu tử nZB/RP/EG đối với composite HDPE, các dữ liệu thực nghiệm và kết quả đo chống cháy trích từ Bảng 2.5 và Bảng 3.7 được đồ thị hóa trong Hình 3.46. Tỉ lệ khối lượng EG được giữ cố định ở hàm lượng 6% trong tất cả các mẫu composite. Khi tỉ lệ khối lượng nZB tăng từ 0 đến 6% đồng thời khối lượng RP giảm dần từ 16% xuống 10%, các composite nZB/RP/6EG/78HDPE (ứng với các mẫu HDPE3, HDPE7, HDPE8, HDPE4) đều đạt chuẩn V-0, thời gian cháy sau đốt t_1 và t_2 có xu hướng giảm dần và chỉ số LOI có xu hướng tăng dần.



Hình 3.46. Ảnh hưởng của tỉ lệ nZB đến khả năng chống cháy của composite nZB/RP/6EG/78HDPE

Điều này có thể giải thích do tác dụng tương hỗ giữa các cấu tử chống cháy trong tổ hợp nZB/RP/EG. Khi composite bị đốt, oxit photphoric sinh ra từ phản ứng oxy hóa RP có thể phản ứng với hơi nước để tạo thành lớp màng chứa một số dạng axit photphoric. Lớp màng axit photphoric đó bao phủ bề mặt vật cháy do đó làm tăng khả năng chống cháy của vật liệu [119]. Phần nước được giải phóng từ quá trình dehydrat hóa nZB tạo thuận lợi cho quá trình chuyển hóa oxit photphoric thành lớp màng axit. Ngoài ra, sự phân hủy của nZB có thể tạo thành một lớp thủy tinh trên bề mặt muội than, củng cố cấu trúc muội than của composite trở nên vững chắc hơn.

Với thành phần chống cháy EG, ở nhiệt độ khoảng 200 °C, cacbon trong EG phản ứng với axit H₂SO₄ nằm đan xen giữa các lớp cacbon và tạo thành các khí như CO₂, SO₂ đẩy các lớp cacbon tách xa nhau hơn. Kết quả là, lớp than bị trương phồng lên gấp nhiều lần so với thể tích ban đầu trên bề mặt vật cháy mang đến hiệu quả chống cháy cao cho composite, đặc biệt là các polyme nhiệt rắn [152]. Tuy nhiên, đặc tính dễ nóng chảy của nhựa nhiệt dẻo như HDPE lại khiến cho lớp muội than trương phồng từ EG kém bền nên nếu chỉ sử dụng đơn độc chất chống cháy EG cho polyme nhiệt dẻo thì hiệu quả chống cháy thường không cao. Chính vì vậy, trong luận án này, EG không được thử nghiệm độc lập mà được kết hợp với MC, RP hoặc nZB/MC, nZB/RP.

Tác dụng tương hỗ của RP và EG giúp cho composite RP/EG/HDPE (mẫu HDPE3) đạt mức chống cháy V-0. Với sự có mặt của nZB, lớp thủy tinh tạo thành trong quá trình phân hủy nZB đã giúp ổn định cấu trúc lớp than trương phồng từ EG và giảm hiện tượng nhỏ giọt của polyme, nhờ vậy khả năng chống cháy của các mẫu composite tăng lên. Trong khi tổ hợp nZB/MC/EG (mẫu HDPE6) không có tác dụng chống cháy đáng kể thì các tổ hợp nZB/RP/EG thể hiện tác dụng chống cháy khá rõ ràng chứng tỏ rằng sự tương hỗ của nZB với hai cấu tử RP/EG hiệu quả hơn của nZB với MC/EG.

Tuy nhiên khi tiếp tục tăng tỉ lệ nZB lên 10%, kéo theo đó là giảm tỉ lệ RP xuống 6% thì hiệu quả chống cháy của composite (HDPE9) giảm đáng kể. Thời gian cháy t_1 của mẫu HDPE9 tăng đôi chút trong khi đó t_2 tăng lên rõ rệt (32,3 s), mẫu không còn đạt chuẩn chống cháy theo phương pháp UL94-V và chỉ số LOI giảm xuống 24,1%. Như vậy, tỉ lệ khối lượng nZB phù hợp để composite nZB/RP/6EG/78HDPE đạt chuẩn chống cháy mức V-0 là không quá 6%.

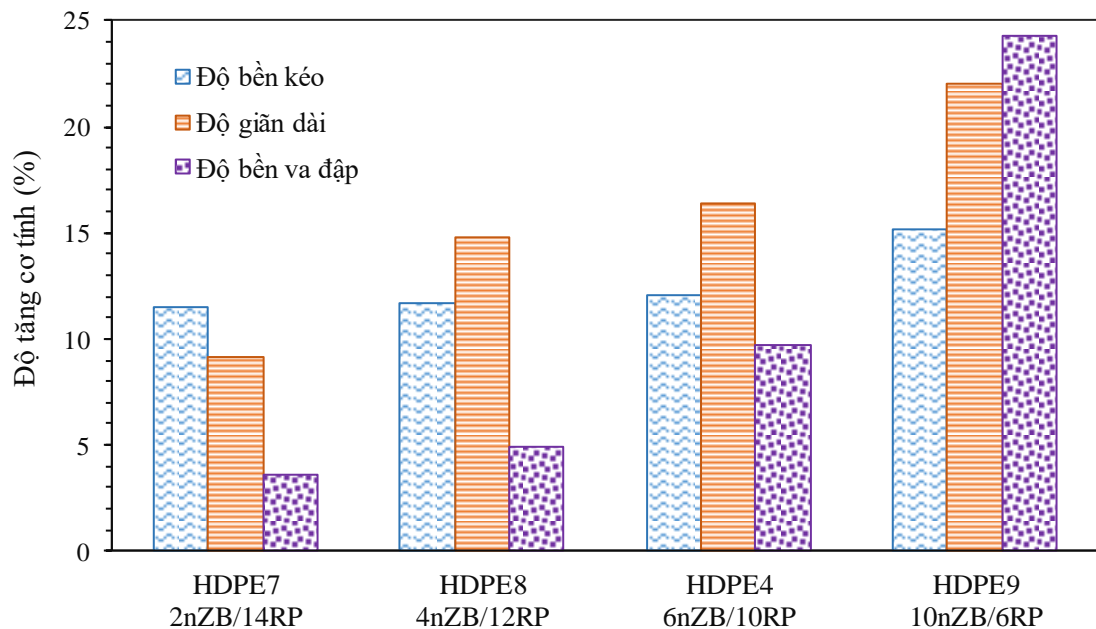
3.4.2 Cơ tính của composite HDPE

Kết quả khảo sát sự phụ thuộc các tính chất cơ lý của của composite HDPE vào tỉ lệ khối lượng nZB được trình bày trong Bảng 3.8. Nhìn chung với cả ba tổ hợp chất chống cháy nZB/RP/EG hoặc nZB/APP/PER hoặc nZB/MC/EG, các tính chất cơ lý của composite thu được có chiều hướng tăng theo chiều tăng của tỉ lệ thành phần nZB. Cụ thể là, với tỉ lệ nZB là 6%, các thông số độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập của composite nZB/APP/PER/HDPE tăng tương ứng là 4,0%,

15,7% và 6,1%. Trong composite nZB/MC/EG/HDPE, các thông số này tăng lần lượt là 8,0%, 14,1% và 32,7%.

Bảng 3.8. Ảnh hưởng của hàm lượng nZB đến tính chất cơ lý của composite HDPE

Mẫu	Tỉ lệ thành phần chống cháy	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài khi đứt (%)	Độ bền va đập (kJ/m ²)
HDPE1	nZB/APP/PER = 0/16/6	21,8	160,2	23,45
HDPE2	nZB/APP/PER = 6/12/4	22,6	185,3	24,9
HDPE5	nZB/MC/EG = 0/16/6	20,2	117,1	9,7
HDPE6	nZB/MC/EG = 6/10/6	21,8	133,6	12,8
HDPE3	nZB/RP/EG = 0/16/6	19,1	154, 8	21,8
HDPE7	nZB/RP/EG = 2/14/6	21,4	168,9	22,6
HDPE8	nZB/RP/EG = 4/12/6	21,4	177,7	22,9
HDPE4	nZB/RP/EG = 6/10/6	21,5	180,1	23,9
HDPE9	nZB/RP/EG = 10/6/6	22,1	188,9	27,1



Hình 3.47. Hiệu quả cải thiện cơ tính của nZB trên nanocomposite nZB/RP/6EG/78HDPE

Với composite nZB/RP/EG/HDPE, cơ tính của polyme được cải thiện ngay từ tỉ lệ nZB là 2%. Các thông số độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập của

composite nZB/RP/EG/HDPE chứa 2% nZB tăng tương ứng là 11,5%, 9,2% và 3,6% so với mẫu RP/EG/HDPE không có nZB (Hình 3.47). Ở tỉ lệ nZB là 10%, độ bền kéo, độ giãn dài và đặc biệt là độ bền va đập tăng rõ rệt với các mức tăng lần lượt là 15,2%, 22,1% và 24,3%.

Xu hướng tăng cơ tính của composite HDPE khi tỉ lệ nZB tăng có thể giải thích do kích thước hạt nZB rất nhỏ so với kích thước RP. Trong các thí nghiệm này, khi tăng tỉ lệ khối lượng nZB phối trộn thì đồng thời tỉ lệ chất độn RP được giảm một phần khối lượng tương ứng. Nhờ lợi thế kích thước nhỏ, các hạt nZB sẽ phân tán tốt hơn, ít gây ra khiếm khuyết cho mạng polyme hơn so với RP, do đó tính chất cơ học của nanocomposite nZB/RP/EG/HDPE được cải thiện hơn.

Với hiệu quả chống cháy và khả năng cải thiện cơ tính của các tổ hợp nZB/RP/EG trên nhựa HDPE như đã trình bày, tổ hợp 6nZB/10RP/6EG đang được ứng dụng để chế tạo nanocomposite chống cháy trên nền HDPE, một sản phẩm của đề tài phòng cháy chữa cháy trọng điểm cấp VAST, mã số TĐPCCC.03/21-23. Các nghiên cứu tiếp theo sẽ tập trung vào việc nâng quy mô tổng hợp nZB và thử nghiệm tổ hợp phụ gia chống cháy 6nZB/10RP/6EG trên nhiều loại polyme khác nhằm hướng tới mục tiêu chế tạo các sản phẩm chống cháy.

Tiểu kết

- Vật liệu nZB đã được kết hợp thành các tổ hợp nZB/APP/PER, nZB/MC/EG và nZB/RP/EG với tỉ lệ khối lượng khác nhau để thử nghiệm khả năng chống cháy cho nhựa HDPE, trong đó tổng chất độn chống cháy chiếm 22% khối lượng composite, HDPE chiếm 78% khối lượng.
- Các nanocomposite nZB/APP/PER/78HDPE và nZB/MC/EG/78HDPE có chỉ số LOI cao hơn HDPE nguyên sinh nhưng vẫn không đạt chuẩn chống cháy theo Tiêu chuẩn UL94-V.
- Các nanocomposite nZB/RP/6EG/78HDPE có khả năng chống cháy tăng dần và đều đạt chuẩn V-0, chỉ số LOI xấp xỉ 26% khi tỉ lệ nZB từ 0 đến 6%. Khả năng chống cháy của nanocomposite HDPE giảm khi tỉ lệ nZB là 10%.
- Các tính chất độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt, độ bền va đập của nanocomposite nZB/RP/6EG/78HDPE tăng lên khi tăng tỉ lệ nZB từ 0 đến 10%.

- Đánh giá tổng thể, tỉ lệ nZB từ 2-6% phù hợp để tạo ra nanocomposite nZB/RP/6EG/78HDPE vừa có khả năng chống cháy vừa tăng cường cơ tính so với HDPE nguyên sinh và nanocomposite nZB/APP/PER/78HDPE hoặc nZB/MC/6EG/78HDPE. Tỉ lệ nZB 6% giúp cải thiện tốt nhất khả năng chống cháy và cơ tính của nanocomposite nZB/RP/6EG/78HDPE.

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được các vật liệu nano Fe_3O_4 , ZnO , CaCO_3 và MgCO_3 định hướng ứng dụng hấp phụ khí độc và xác định được ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến đặc trưng sản phẩm. Oxit Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa là các hạt hình cầu có đường kính trung bình 10 nm. Các vật liệu ZnO và CaCO_3 được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa với chất hoạt động bề mặt SLS có hình dạng tấm nano. Vật liệu MgCO_3 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với chất hoạt động bề mặt Tw80 có dạng bông hoa hình cầu micromet tạo thành bởi các tấm nano có độ dày 10 - 15 nm.
2. Đã đánh giá khả năng hấp phụ của các vật liệu nano Fe_3O_4 , nZnO , CaCO_3 và MgCO_3 đối với các khí NO_2 , SO_2 và HCN. Các vật liệu thu được hấp phụ khí NO_2 tốt hơn SO_2 . Vật liệu nZnO và nZnO-SLS đều hấp phụ tốt đối với khí HCN. Kết quả đánh giá sơ bộ khả năng hấp phụ khí CO trên vật liệu nMgCO_3 bằng phương pháp TPR-CO cho thấy nMgCO_3 có thể loại bỏ khí độc CO tại vùng nhiệt độ tới 600°C . Các kết quả hấp phụ này mở ra khả năng ứng dụng các vật liệu nano thu được để loại giảm thiểu, bỏ khí độc trong đám cháy.
3. Đã tổng hợp được vật liệu kẽm borate $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ từ muối ZnSO_4 , axit H_3BO_3 và NaOH. Đã khảo sát và xác định được điều kiện thuận lợi để tổng hợp $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ đơn pha là pH 7 - 8, nhiệt độ khoảng $80 - 90^\circ\text{C}$. Các chất hoạt động bề mặt gồm OA, PEG, MD, SLS và Tw80 không làm thay đổi thành phần pha của $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ nhưng có làm thay đổi rõ rệt hình dạng hạt. Đặc biệt, với Tw80, các hạt $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ thu được có hình dạng như những cánh hoa rộng $1,5 - 2,5 \mu\text{m}$, độ dày xấp xỉ 20 nm.
4. Đã khảo sát ảnh hưởng của nano $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ trong các tổ hợp 3 cấu tử gồm nZB/APP/PER , nZB/MC/EG và nZB/RP/EG lên khả năng chống cháy và cơ tính của nhựa HDPE. Với tỉ lệ khối lượng tổng các chất chống cháy/HDPE là 22/78, tổ hợp nZB/RP/EG thể hiện hiệu quả chống cháy tốt nhất. Vật liệu nZB giúp tăng độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập của nanocomposite nZB/RP/6EG/78HDPE . Xét tổng thể, mẫu $6\text{nZB/10RP/6EG/78HDPE}$ có hiệu quả chống cháy và cơ tính tốt nhất trong các mẫu nanocomposite HDPE.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Đã tổng hợp các vật liệu nano oxit Fe_3O_4 , ZnO , muối CaCO_3 , MgCO_3 kích thước nano và nghiên cứu khả năng hấp phụ của chúng đối với các khí độc NO_2 , SO_2 , HCN và CO . Kết quả cho thấy các vật liệu nano thu được có khả năng hấp phụ tốt, có thể hướng đến ứng dụng loại bỏ khí độc trong đám cháy.
2. Đã nghiên cứu có hệ thống các yếu tố ảnh hưởng gồm pH, nhiệt độ và chất hoạt động bề mặt đến phản ứng kết tủa điều chế nano kẽm borate. Đã xác định được điều kiện thích hợp để tổng hợp $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ cấu trúc cánh hoa nano là pH 7 - 8, nhiệt độ 80 - 90 °C, chất hoạt động bề mặt Tween 80.
3. Đã phối hợp nano $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ với photpho đỏ và graphit giãn nở nhiệt để chế tạo thành công nanocomposite chống cháy nZB/RP/EG/HDPE. Hệ nZB/RP/EG thể hiện tác dụng tương hỗ chống cháy hiệu quả. Các nanocomposite thu được có chỉ số LOI trên 26% và đạt chuẩn chống cháy V-0 với tỉ lệ thành phần khối lượng là EG 6%, HDPE 78%, nZB 2 - 6%. Tỉ lệ khối lượng nZB phù hợp nhất là 6%.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Xuan Manh Pham, Duy Linh Pham, **Nguyen Thi Hanh**, Tuyet Anh Dang Thi, Le Nhat Thuy Giang, Hoang Thi Phuong, Nguyen Tuan Anh, Hac Thi Nhung, Giang Truong Le, Mai Ha Hoang, and Tuyen Van Nguyen. *An initial evaluation on the adsorption of SO₂ and NO₂ over porous Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by facile scalable method*. Hindawi Journal of Chemistry (2019).
2. **Nguyen Thi Hanh**, Dang Thi Tuyet Anh, Le Nhat Thuy Giang, Hoang Thi Phuong, Nguyen Tuan Anh, Hoang Mai Ha, Nguyen Van Tuyen. *Synthesis of CaCO₃ nanoparticles using surfactants for adsorption of SO₂ and NO_x gases*. Vietnam J. Chem 57(4E1,2) (2019) 406-410.
3. **Thi Hanh Nguyen**, Xuan Manh Pham, Thanh Nhan Nguyen, Nhung Hac Thi, Tuyet Anh Dang Thi, Quang Vinh Tran, Anh Tuan Vu, Mai Ha Hoang, Tuyen Van Nguyen. *Preparation of ZnO nanoflakes and assessment of their removal of HCN, NO₂ and SO₂ toxic gases*. International Journal of Materials Research 112, no. 1 (2021):10-16.
4. Truong Cong Doanh, Hac Thi Nhung, **Nguyen Thi Hanh**, Nguyen Thi Thu Hien, Doan Tien Dat, Vu Minh Tan, Hoang Mai Ha. *Synthesis of nanoplatelet zinc borate and its combination with expandable graphite and red phosphorus as flame retardants for polypropylen*. VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology 38(3) (2022) 86-96.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. A. and R. Maheshwari. “NFPA’s ‘Home Structure Fires’” 2021.
- [2] “Báo cáo sơ kết, 5 năm thực hiện Nghị định 83/2017/NĐ-CP” 2022.
- [3] A. A. Stec. “Fire toxicity – The elephant in the room?” *Fire Saf. J.*, vol. 91, 2017, doi: 10.1016/j.firesaf.2017.05.003.
- [4] R. Olawoyin. “Nanotechnology: The future of fire safety” *Saf. Sci.*, vol. 110, pp. 214–221, 2018, doi: 10.1016/j.ssci.2018.08.016.
- [5] P. D. Lucie Costes, Fouad Laoutid, Sylvain Brohez. “Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 117, pp. 1–25, 2017, doi: 10.1016/j.mser.2017.04.001.
- [6] G. W. Ying Dong. “Influence of nano-boron nitride on fire protection of waterborne fire-resistive coatings” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 11, pp. 265–272, 2014, doi: 10.1007/s11998-013-9542-y.
- [7] S. B. Fabienne Samyn. “Protection mechanism of a flame-retarded polyamide 6 nanocomposite” *J. Fire Sci.*, vol. 32, no. 3, pp. 241–256, 2013, doi: 10.1177/0734904113510685.
- [8] T. T. Bulbul Maira, Patchanee Chammingkwan, Minoru Terano. “New Reactor Granule Technology for Highly Filled Nanocomposites: Effective Flame Retardation of Polypropylene/Magnesium Hydroxide Nanocomposites” *Macromol. Mater. Enginering*, vol. 300, no. 7, pp. 679–683, 2015, doi: 10.1002/mame.201500012.
- [9] C. B. Benoît Lecouvet, Michel Sclavons, Serge Bourbigot. “Highly loaded nanocomposite films as fire protective coating for polymeric substrates” *J. Fire Sci.*, vol. 32, no. 2, pp. 145–164, 2014, doi: 10.1177/0734904113500207.
- [10] R. L. Tuve. *Principles of Fire Protection Chemistry*. National Fire Protection Association, 1976.
- [11] J. H. Royale S. Underhill, Howard Moyst. “DRDC - Atlantic TM 2007-051. A Discussion of Polymeric Materials for Fire-Safe Naval Applications” 2007. doi: 10.13140/RG.2.1.2749.4560.
- [12] Tokiyoshi Yamada and Yuki Akizuki. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. Visibility and Human Behavior in Fire Smoke*. New York, NY:

Springer New York, 2016.

- [13] J. Giebułtowicz, M. Rużycka, P. Wroczyński, D. A. Purser, and A. A. Stec. “Analysis of fire deaths in Poland and influence of smoke toxicity” *Forensic Sci. Int.*, vol. 277, 2017, doi: 10.1016/j.forsciint.2017.05.018.
- [14] S. Molyneux, A. A. Stec, and T. R. Hull. “The effect of gas phase flame retardants on fire effluent toxicity” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 106, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.013.
- [15] J. C. Voelkert. *Fire and fire extinguishment: A brief guide to fire chemistry and extinguishment theory for equipment service technicians*. Amerex Corporation, 2015.
- [16] A. V. Kunin, S. A. Smirnov, D. N. Lapshin, A. D. Semenov, and A. P. Il'in. “Technology development for the production of ABCE fire extinguishing dry powders” *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 86, no. 2, 2016, doi: 10.1134/S1070363216020456.
- [17] Ravichandra S. Mulukutla, Paul S. Malchesky, Ronaldo Maghirang, John S. Klabunde, Kenneth J. Klabunde, and Olga Koper. “Metal oxide nanoparticles for smoke clearing and fire suppression” US 7,661,483 B2, 2010.
- [18] Trần Ngọc Chấn. *Ô nhiễm không khí và xử lý khí thải*. vol. 3. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 1999.
- [19] H. Yang *et al.* “Progress in carbon dioxide separation and capture: A review” *J. Environ. Sci.*, vol. 20, no. 1, 2008, doi: 10.1016/S1001-0742(08)60002-9.
- [20] G. Itskos, N. Koukouzas, C. Vasilatos, I. Megremi, and A. Moutsatsou. “Comparative uptake study of toxic elements from aqueous media by the different particle-size-fractions of fly ash,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, no. 1-3, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.095.
- [21] R. W. Baker and B. T. Low. “Gas Separation Membrane Materials: A Perspective” *Macromolecules*, vol. 47, no. 20, 2014, doi: 10.1021/ma501488s.
- [22] I. Ahmed and S. H. Jung. “Composites of metal–organic frameworks: Preparation and application in adsorption” *Mater. Today*, vol. 17, no. 3, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.03.002.
- [23] J. A. Delgado, M. A. Uguina, J. L. Sotelo, B. Ruíz, and M. Rosário. “Carbon Dioxide/Methane Separation by Adsorption on Sepiolite” *J. Nat. Gas Chem.*,

- vol. 16, no. 3, 2007, doi: 10.1016/S1003-9953(07)60054-1.
- [24] R. Vinayagam *et al.* “Bioinspiration synthesis of hydroxyapatite nanoparticles using eggshells as a calcium source: Evaluation of Congo red dye adsorption potential” *J. Mater. Res. Technol.*, 2022, doi: 10.1016/J.JMRT.2022.11.093.
- [25] L. Weerasundara, Y. S. Ok, P. Kumarathilaka, A. Marchuk, and J. Bundschuh. “Assessment and optimization of As(V) adsorption on hydrogel composite integrating chitosan-polyvinyl alcohol and Fe₃O₄ nanoparticles and evaluation of their regeneration and reusable capabilities in aqueous media” *Sci. Total Environ.*, vol. 855, p. 158877, 2023, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.158877.
- [26] B. Shojaei, R. Miri, A. Bazyari, and L. T. Thompson. “Asphaltene adsorption on MgO, CaO, SiO₂, and Al₂O₃ nanoparticles synthesized via the Pechini-type Sol–Gel method.” *Fuel*, vol. 321, p. 124136, 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.124136.
- [27] M. S. Kang, J. Shin, T. U. Yu, and J. Hwang. “Simultaneous removal of gaseous NO_x and SO₂ by gas-phase oxidation with ozone and wet scrubbing with sodium hydroxide.” *Chem. Eng. J.*, vol. 381, p. 122601, 2020, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.122601.
- [28] M. Zhao, P. Xue, J. Liu, J. Liao, and J. Guo. “A review of removing SO₂ and NO_x by wet scrubbing” *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 47, p. 101451, 2021, doi: 10.1016/J.SETA.2021.101451.
- [29] Z. Yi *et al.* “High efficient removal of HCN over porous CuO/CeO₂ micro-nano spheres at lower temperature range” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 38, pp. 155–164, 2021, doi: 10.1016/J.CJCHE.2020.08.029.
- [30] C. Zheng, J. Ma, Q. Yang, T. Zhang, X. Luo, and H. Zhao. “Microscopic insight into catalytic HCN removal over the CuO surface in chemical looping combustion” *Proc. Combust. Inst.*, 2022, doi: 10.1016/J.PROCI.2022.07.169.
- [31] F. Hou, J. Jin, H. Yang, Y. Wang, and S. Li. “Understanding HCN heterogeneous adsorption on CaO(1 0 0) surface for the pyrolysis of sludge: A first-principles study and GCMC simulation” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 475, pp. 1033–1042, 2019, doi: 10.1016/J.APSUSC.2018.12.292.
- [32] S. Kumagai, T. Hosaka, T. Kameda, and T. Yoshioka. “Removal of toxic HCN

- and recovery of H₂-rich syngas via catalytic reforming of product gas from gasification of polyimide over Ni/Mg/Al catalysts” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 123, pp. 330–339, 2017, doi: 10.1016/J.JAAP.2016.11.012.
- [33] P. Ning, J. Qiu, X. Wang, W. Liu, and W. Chen. “Metal loaded zeolite adsorbents for hydrogen cyanide removal” *J. Environ. Sci.*, vol. 25, no. 4, pp. 808–814, 2013, doi: 10.1016/S1001-0742(12)60138-7.
- [34] R. T. Yang. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Wiley-Inte. NewJersey, 2003.
- [35] Chia-Ming Wu, Jonas Baltrusaitis, Edward G. Gillan, V. H. G. “Sulfur Dioxide Adsorption on ZnO Nanoparticles and Nanorods” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 20, pp. 10164–10172, 2011, doi: 10.1021/jp201986j.
- [36] Jonas Baltrusaitis, Pradeep M. Jayaweera, and V. H. G. “Sulfur Dioxide Adsorption on TiO₂ Nanoparticles: Influence of Particle Size, Coadsorbates, Sample Pretreatment, and Light on Surface Speciation and Surface Coverage” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 2, pp. 492–500, 2011, doi: 10.1021/jp108759b.
- [37] P. Jeevanandam and K. J. Klabunde. “Adsorbents” in *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*. 2006, pp. 381–410. doi: 10.1002/9780470108970.ch14
- [38] X.-M. Li, G. Xu, Y. Liu, and T. He. “Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles: Synthesis and Application in Water Treatment” *Nanosci. & Nanotechnology-Asia*, vol. 1, no. 1, 2012, doi: 10.2174/2210681211101010014.
- [39] F. Mirabella, E. Zaki, F. Ivars-Barcelo, S. Schaueremann, S. Shaikhutdinov, H.-J. F. “CO₂ Adsorption on Magnetite Fe₃O₄(111),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 48, pp. 27433–27441, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08240.
- [40] Jan Hulva, Zdeněk Jakub, Zbynek Novotny, Niclas Johansson, Jan Knudsen Joachim Schnadt, Michael Schmid, Ulrike Diebold, G. S. P. “Adsorption of CO on the Fe₃O₄(001) Surface” *J. Phys. Chem. B*, vol. 122, no. 2, pp. 721–729, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06349.
- [41] R. Habibi, A. M. Rashidi, J. T. Daryan, and A. M. ali Zadeh. “Study of the Rod-Like and spherical nano-ZnO morphology on H₂S removal from natural gas” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 2, pp. 434–439, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.007.

- [42] G. M. Valdes Labrada, S. Kumar, R. Azar, B. Predicala, and M. Nemati. “Simultaneous capture of NH_3 and H_2S using TiO_2 and ZnO nanoparticles - laboratory evaluation and application in a livestock facility” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 1, p. 103615, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2019.103615.
- [43] C. H. Le, O. T. T. Nguyen, H. S. Nguyen, L. D. Pham, and C. V. Hoang. “Controllable synthesis and visible-active photocatalytic properties of Au nanoparticles decorated urchin-like ZnO nanostructures” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 11, pp. 1506–1512, 2017, doi: 10.1016/j.cap.2017.08.015.
- [44] Y. Boyjoo, V. K. Pareek, and J. Liu. “Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 35, 2014, doi: 10.1039/C4TA02070G.
- [45] S. Biradar *et al.* “Calcium Carbonate Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Biocompatibility” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 8, 2011, doi: 10.1166/jnn.2011.4251.
- [46] S. Fudang, D. Zhiming, C. Xiaomin, Z. Linshuang, Y. Ye, and L. Linming. “Experimental Study on Fires Extinguishing Properties of Melamine Phosphate Powders” *Procedia Eng.*, vol. 84, 2014, doi: 10.1016/j.proeng.2014.10.465.
- [47] Al-Hosney and V. H. Grassian, H. A. “Water, sulfur dioxide and nitric acid adsorption on calcium carbonate: A transmission and ATR-FTIR study” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 6, 2005, doi: 10.1039/b417872f.
- [48] Zheng Xing, Qin Hao, Zhicheng Ju, Liqiang Xu, Y. Q. “Synthesis of MgCO_3 microcrystals at 160 °C starting from various magnesium sources” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 12, pp. 1401–1403, 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2010.03.042.
- [49] Maria Vall, Jonas Hultberg, Maria Strømme, O. C. “Carbon dioxide adsorption on mesoporous magnesium carbonate” *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 4671–4676, 2019, doi: 10.1016/j.egypro.2019.01.738.
- [50] Maria Vall, Maria Strømme, O. C. “Amine-Modified Mesoporous Magnesium Carbonate as an Effective Adsorbent for Azo Dyes” *ACS Omega*, vol. 4, no. 2, pp. 2973–2979, 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b03493.
- [51] M. S. Peng Zhang, Teresa Zardán Gómez de la Torre, Ken Welch, Christel Bergström. “Supersaturation of poorly soluble drugs induced by mesoporous magnesium carbonate” *Eur. J. Pharm. Sci.*, vol. 93, pp. 468–474, 2016,

- doi: 10.1016/j.ejps.2016.08.059.
- [52] Jingjing Shen, Jianwei Liang, Xinfeng Lin, Hongjian Lin, Jing Yu, S. W. “The Flame-Retardant Mechanisms and Preparation of Polymer Composites and Their Potential Application in Construction Engineering” *Polym.*, vol. 14, no. 1, p. 82, 2022, doi: 10.3390/polym14010082.
- [53] Shaolin Lu, Wei Hong, X. C. “Nanoreinforcements of Two-Dimensional Nanomaterials for Flame Retardant Polymeric Composites: An Overview” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 2019, p. 4273253, 2019, doi: 10.1155/2019/4273253.
- [54] Wentao He, Pingan Song, Bin Yu, Zhengping Fang, H. W. “Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 114, p. 100687, 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100687.
- [55] G. Vahidi, D.S. Bajwa, J. Shojaeiarani, N. Stark, A. D. “Advancements in traditional and nanosized flame retardants for polymers - a review” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 12, p. 50050, 2021, doi: 10.1002/app.50050.
- [56] Bernhard Schartel, Birgit Perret, Bettina Dittrich, Michael Ciesielski, Johannes Krämer, Patrick Müller, Volker Altstädt, Lin Zang, S. Hörold and M. D. “Flame Retardancy of Polymers: The Role of Specific Reactions in the Condensed Phase” *Polym. Green Flame Retard.*, vol. 301, no. 1, pp. 9–35, 2016, doi: 10.1016/B978-0-444-53808-6.00006-8.
- [57] S. Hörold. “Phosphorus-based and Intumescent Flame Retardants” *Polym. Green Flame Retard.*, pp. 221–254, 2014, doi: 10.1016/B978-0-444-53808-6.00006-8.
- [58] Jinxue Jiang, Jianzhang Li, Jing Hu, D. F. “Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 12, pp. 2633–2637, 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.04.064.
- [59] Bin Zhang, Yujie Jiang, J. H. “The core-double-shell microcapsules flame retardant: Synthesis and its application for polyvinyl chloride composites” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 111, pp. 391–402, 2017, doi: 10.1016/j.jpcs.2017.08.037.
- [60] R. A. Mensah *et al.* “A review of sustainable and environment-friendly flame

- retardants used in plastics” *Polym. Test.*, vol. 108, p. 107511, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.polymertesting.2022.107511.
- [61] Ying Dong, Guojian Wang, Q. S. “Influence of nano-boron nitride on anti-aging property of waterborne fire-resistive coatings” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 11, pp. 805–815, 2014, doi: 10.1007/s11998-013-9538-7.
- [62] Xin Wang, Ehsan Naderi Kalali, Jin-Tao Wan, D.-Y. “Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 69, pp. 22–46, 2017, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2017.02.001.
- [63] Guobo Huang, Yujing Li, Liang Han, Jianrong Gao, X. W. “A novel intumescent flame retardant-functionalized montmorillonite: Preparation, characterization, and flammability properties” *Appl. Clay Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 360–365, 2011, doi: 10.1016/j.clay.2010.11.016.
- [64] Debdipta Basu, Amit Das, Klaus Werner Stöckelhuber, Udo Wagenknecht, G. H. “Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 594–626, 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.011.
- [65] Peng-Cheng Ma, Naveed A. Siddiqui, Gad Marom, J.-K. K. “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1345–1367, 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
- [66] J. Purohit, Jesús E. Huacuja-Sánchez, De-Yi Wang, Franziska Emmerling, Andreas Thünemann, Gert Heinrich, and A. S. Purv. “Structure–Property Relationships of Nanocomposites Based on Polypropylene and Layered Double Hydroxides” *Macromolecules*, vol. 44, no. 11, pp. 4342–4354, 2011, doi: 10.1021/ma200323k.
- [67] Amit Das, De-Yi Wang, Andreas Leuteritz, Kalavani Subramaniam, H. Chris Greenwell, Udo Wagenknecht, G. H. “Preparation of zinc oxide free, transparent rubber nanocomposites using a layered double hydroxide filler” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 7194–7200, 2011, doi: 10.1039/C0JM03784B.
- [68] K. K. Shen. “Chapter 11 - Review of Recent Advances on the Use of Boron-based Flame Retardants” in *Polymer Green Flame Retardants*, 2014, pp. 367-338.

- [69] C. A. Giúdice and J. C. Benítez. “Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coatings” *Prog. Org. Coatings*, vol. 42, no. 1–2, pp. 82–88, 2001, doi: 10.1016/S0300-9440(01)00159-X.
- [70] X. Shi, Y. Xiao, L. Yuan, and J. Sun. “Hydrothermal synthesis and characterizations of 2D and 3D $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ nano/microstructures with different morphologies” *Powder Technol.*, vol. 189, no. 3, pp. 462–465, 2009, doi: 10.1016/J.POWTEC.2008.07.007.
- [71] K. G. Lehmann H. A., Sperschneider K. “Über wasserhaltige zinkborate,” *Z. Anorg. Chem.*, vol. 345, pp. 37–43, 1967, doi: 10.1002/zaac.19673540109.
- [72] D. M. Schubert. “Hydrated Zinc Borates and Their Industrial Use” *Molecules*, vol. 24, no. 13, p. 2419, 2019, doi: 10.3390/molecules24132419.
- [73] D. M. Schubert. “Zinc Borate Hydrolysis” *Molecules*, vol. 27, p. 5768, 2022, doi: 10.3390/molecules27185768.
- [74] Schubert D. M., Alam F., Visi M. Z., K. C. B. “Structural characterization and chemistry of the industrially important zinc borate” *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 866–871, 2003, doi: 10.1021/cm020791z.
- [75] Zhiping Wu, Yunchu Hu, W. S. “Influence of ultrafine zinc borate on the thermal degradation behavior of a(low-density polyethylene)/(intumescent flame retardant) system” *J. Vinyl Addit. Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 260–265, 2009, doi: 10.1002/vnl.20215.
- [76] Y. Zheng *et al.* “Synthesis and performance study of zinc borate nanowhiskers” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 339, no. 1–3, pp. 178–184, 2009, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2009.02.018.
- [77] Xixi Shi, Liangjie Yuan, Xuzhuo Sun, Caixian Chang, J. S. “Controllable Synthesis of $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ Nano-/Microstructures with Different Morphologies: Influence of Hydrothermal Reaction Parameters and Formation Mechanism” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 10, pp. 3558–3567, 2008, doi: 10.1021/jp7103962.
- [78] Y. Tian *et al.* “Synthesis of hydrophobic zinc borate nanodiscs for lubrication” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 20, pp. 2511–2515, 2006, doi: 10.1016/J.MATLET.2006.01.108.
- [79] Chen Ting, Deng Jian-Cheng, Wang Long-Shuo, Yang Fan, F. G. “Synthesis

- of a new netlike nano zinc borate” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 14, pp. 2057–2059, 2008, doi: 10.1016/J.MATLET.2007.11.015.
- [80] Sevdıye Atakul Savrık, Devrim Balköse, S. Ü. “Synthesis of zinc borate by inverse emulsion technique for lubrication” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 104, pp. 605–612, 2011, doi: 10.1007/s10973-010-1159-0.
- [81] A. Mergen, Y. Ipek, H. Bölek, and M. Öksüz. “Production of nano zinc borate ($4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) and its effect on PVC” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 9, pp. 2001–2005, 2012, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.10.034.
- [82] G. Çakal, B. Baltacı, G. Bayram, S. Özkar, and I. Eroglu. “Synthesis of zinc borate using water soluble additives: Kinetics and product characterization” *J. Cryst. Growth*, vol. 533, p. 125461, 2020, doi: 10.1016/J.JCRYSGRO.2019.125461.
- [83] B. Baltacı, G. Ö. Çakal, G. Bayram, I. Eroglu, and S. Özkar. “Surfactant modified zinc borate synthesis and its effect on the properties of PET” *Powder Technol.*, vol. 244, pp. 38–44, 2013, doi: 10.1016/J.POWTEC.2013.04.006.
- [84] Tonmoye Sarkar Shathi, Md. Abdur Rahman, Hasan Ahmad Karim, M. R. “Recent Progress in Synthesis and Applications of Zinc Phosphate Nanoparticles: A Review” *J. Nano Res.*, vol. 73, pp. 59–88, 2022, doi: 10.4028/p-32n2t8.
- [85] Nadeem Baig, Irshad Kammakam, W. F. “Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges” *Mater. Adv.*, vol. 2, pp. 1821–1871, 2021, doi: 10.1039/D0MA00807A.
- [86] Y. Wang, Y. Lei, J. Li, L. Gu, H. Yuan, and D. Xiao. “Synthesis of 3D-Nanonet Hollow Structured Co_3O_4 for High Capacity Supercapacitor” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 9, 2014, doi: 10.1021/am500464n.
- [87] M. B. Gawande *et al.* “Synthesis and characterization of versatile $\text{MgO}\text{--}\text{ZrO}_2$ mixed metal oxide nanoparticles and their applications” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 9, 2011, doi: 10.1039/c1cy00259g.
- [88] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O’Connor. “Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, 2004, doi: 10.1021/cr030027b.
- [89] R. Wahab, S. G. Ansari, Y. S. Kim, M. Song, and H.-S. Shin. “The role of pH

- variation on the growth of zinc oxide nanostructures” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 9, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.12.037.
- [90] P. Baglioni and R. Giorgi. “Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage,” *Soft Matter*, vol. 2, no. 4, 2006, doi: 10.1039/b516442g.
- [91] S.-H. Lee, Y.-S. Her, and E. Matijević. “Preparation and Growth Mechanism of Uniform Colloidal Copper Oxide by the Controlled Double-Jet Precipitation” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 186, no. 1, 1997, doi: 10.1006/jcis.1996.4638.
- [92] Y. Wang, C. Zhang, S. Bi, and G. Luo. “Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor” *Powder Technol.*, vol. 202, no. 1–3, pp. 130–136, 2010, doi: 10.1016/j.powtec.2010.04.027.
- [93] P. Li, Y. Wei, H. Liu, and X. Wang. “Growth of well-defined ZnO microparticles with additives from aqueous solution” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 3, pp. 855–860, 2005, doi: 10.1016/j.jssc.2004.11.020.
- [94] R. Sui and P. Charpentier. “Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol–Gel Chemistry in Supercritical Fluids” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 6, 2012, doi: 10.1021/cr2000465.
- [95] C. Aydın, M. S. Abd El-sadek, K. Zheng, I. S. Yahia, and F. Yakuphanoglu. “Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol–gel calcination technique” *Opt. Laser Technol.*, vol. 48, 2013, doi: 10.1016/j.optlastec.2012.11.004.
- [96] M. Mastuli, N. Kamarulzaman, M. Nawawi, A. Mahat, R. Rusdi, and N. Kamarudin. “Growth mechanisms of MgO nanocrystals via a sol-gel synthesis using different complexing agents” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-134.
- [97] H. Benhebal *et al.* “Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol–gel process” *Alexandria Eng. J.*, vol. 52, no. 3, pp. 517–523, 2013, doi: 10.1016/j.aej.2013.04.005.
- [98] S. Cho, S.-H. Jung, and K.-H. Lee. “Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex

- Structures” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 33, 2008, doi: 10.1021/jp803783s.
- [99] D. Malwal and G. Packirisamy. “Chapter 10 - Recent Advances in the Synthesis of Metal Oxide (MO) Nanostructures” in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. S. Mohan Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, and S. Thomas, Eds. Woodhead Publishing, 2018, pp. 255–281.
- [100] S. Guru, D. Mishra, S. S. Amritphale, and S. Joshi. “Influence of glycols in microwave assisted synthesis of ironoxide nanoparticles” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 294, no. 1, 2016, doi: 10.1007/s00396-015-3755-9.
- [101] G. Salas, R. Costo, and M. del P. Morales. “Chapter 2 - Synthesis of Inorganic Nanoparticles” in *Frontiers of Nanoscience*, vol. 4, J. M. de la Fuente and V. Grazu, Eds. Elsevier, 2012, pp. 35–79.
- [102] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, and S. Thomas. “Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites” in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, S. Mohan Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, and S. Thomas, Eds. Woodhead Publishing, 2018, pp. 121–139.
- [103] K. Byrappa and T. Adschiri, “Hydrothermal technology for nanotechnology,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, no. 2, 2007, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001.
- [104] R. I. Walton. “Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 31, no. 4, 2002, doi: 10.1039/b105762f.
- [105] H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, and D. Que. “Low Temperature Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructures by Cetyltrimethylammonium Bromide-Assisted Hydrothermal Process” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 13, 2004, doi: 10.1021/jp036826f.
- [106] A. Abbasi, H. Khojasteh, M. Hamadian, and M. Salavati-Niasari. “Synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles and investigation of the temperature, surfactant, capping agent and time effects on the size and magnetic properties” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 5, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4383-y.
- [107] Y. Ding, G. Zhang, H. Wu, B. Hai, L. Wang, and Y. Qian. “Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control over Size, Shape, and Structure via Hydrothermal Synthesis” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 2, 2001, doi: 10.1021/cm000607e.

- [108] X. Li, G. He, G. Xiao, H. Liu, and M. Wang. “Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 333, no. 2, pp. 465–473, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.02.029.
- [109] Hồ Văn Thành, Đinh Cao Thắng, Vũ Anh Tuấn. “Tổng hợp và đặc trưng vật liệu mao quản trung bình sử dụng nguồn silic từ trấu” *Tạp chí Khoa học Công nghệ*, vol. 45, no. 3A, pp. 83–87, 2007.
- [110] Hồ Văn Thành, Võ Thị Thanh Châu, Vũ Anh Tuấn, N. H. P. “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu mao quản trung bình trật tự MCM-41 từ vỏ trấu để hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ” *Tạp chí Hóa học*, vol. 45, no. 6A, pp. 71–75, 2007.
- [111] T. C. Dinh *et al.* “Novel hydrophobic mesostructured materials: synthesis and application for VOCs removal” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 165, pp. 837–840, 2007, doi: 10.1016/S0167-2991(07)80449-6.
- [112] Nguyễn Thị Hương, Võ Hoàng Phương, Nguyễn Việt Hưng, Nguyễn Đình Dương, Nguyễn Ngọc Sơn, P. T. A. “Nghiên cứu khả năng hấp phụ hơi benzen trong không khí của than hoạt tính Trà Bắc” *Tạp chí Nghiên cứu KH&CN quân sự*, vol. 45, no. 10, pp. 154–160, 2016.
- [113] Lê Văn Khu, Đặng Văn Cử, L. T. T. T. “Nghiên cứu tính chất hấp phụ BTX của than hoạt tính Trà Bắc” *Tạp chí Hóa học*, vol. 53, no. 4e2, pp. 74–80, 2015.
- [114] Nguyễn Văn Tuyển. “Báo cáo tổng hợp kết quả thực hiện hợp phần 1: Nghiên cứu chế tạo nguyên liệu và sản phẩm bột chữa cháy”. Mã số: TĐPCCC.01/18-20,” 2020.
- [115] Trần Quang Vinh, “Báo cáo tổng hợp kết quả thực hiện hợp phần 3: Nghiên cứu chế tạo một số công cụ cứu hộ phục vụ cho công tác chữa cháy”. Mã số: TĐPCCC.03/18-20,” 2020.
- [116] Thái Hoàng, Nguyễn Thúy Chinh, Nguyễn Thị Thu Trang, Đỗ Quang Thắm, T. T. T. V. “Một số tính chất cơ, hình thái cấu trúc và khả năng chống cháy của vật liệu tổ hợp polyvinylclorua/tro bay biến tính bằng hợp chất silan” *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, vol. 51, no. 5, pp. 627–634, 2013.
- [117] Thái Hoàng, Trần Thị Thanh Vân, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Vũ Giang, Nguyễn Thúy Chinh, Đ. Q. T. “Nghiên cứu ảnh hưởng của tro bay biến tính axit hữu cơ đến một số tính chất và khả năng chống cháy của polyvinylclorua có hóa dẻo” *Tạp chí Hóa học*, vol. 51, no. 6, pp. 709–713, 2013.

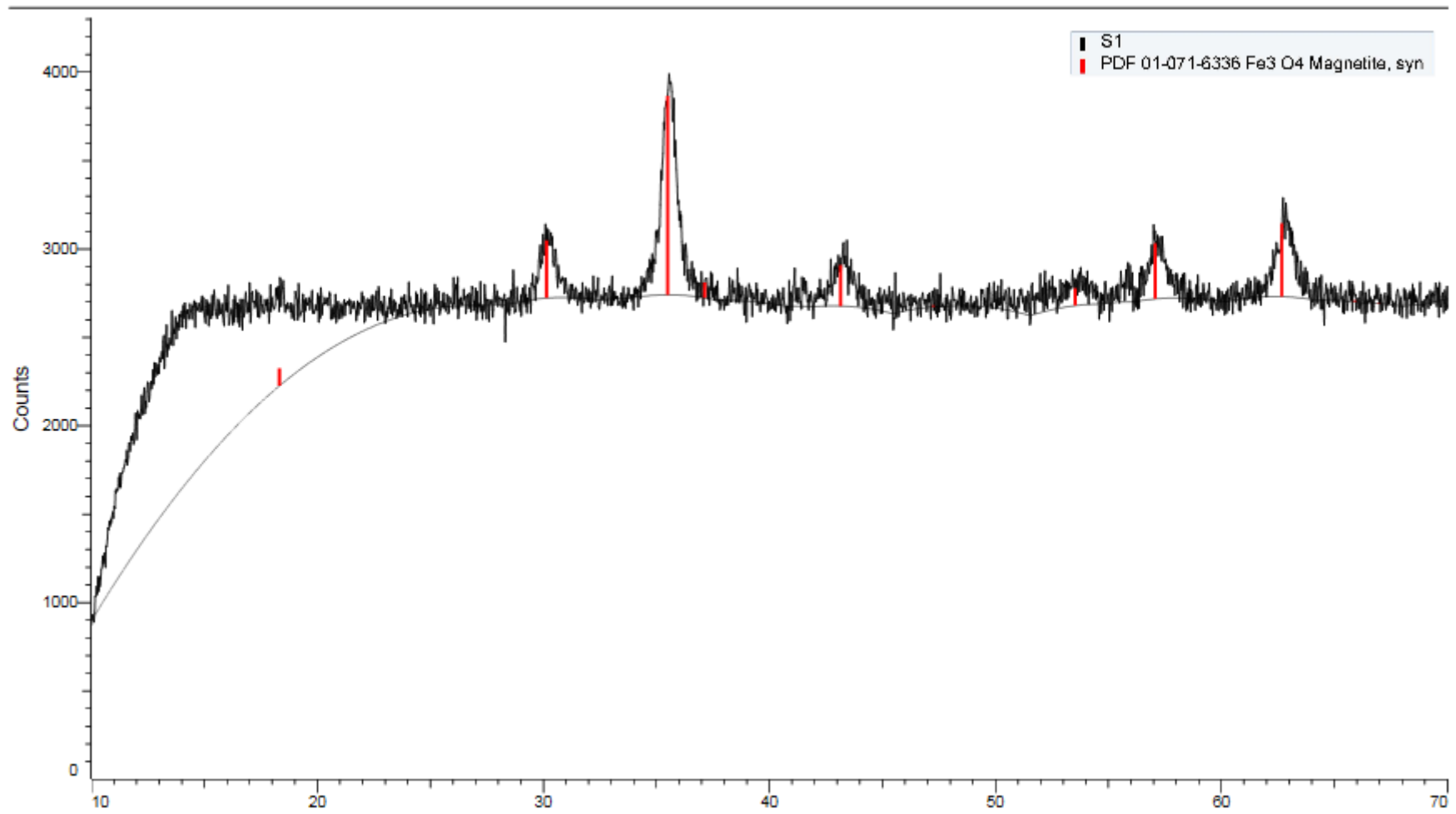
- [118] Trần Vũ Thắng, Hoàng Thị Phương, Dương Ngô Vụ, Đ. T. P. H. “Nghiên cứu ảnh hưởng của các thành phần đến tính chất của hạt nhựa compound chống cháy trên cơ sở polyetylen” *Tạp chí Khoa học Công nghệ Việt Nam*, vol. 63, no. 11ĐB, pp. 66–69, 2021, doi: 10.31276/VJST.63(11DB).66-69.
- [119] Nhung Hac Thi, Thanh Nhan Nguyen, Ho Thi Oanh, Nguyen Thi Thu Trang, Do Quang Tham, Ha Tran Nguyen, Tuyen Van Nguyen, Mai Ha Hoang, “Synergistic effects of aluminum hydroxide, red phosphorus, and expandable graphite on the flame retardancy and thermal stability of polyethylene” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 17, p. 50317, 2020, doi: 10.1002/app.50317.
- [120] D. K. Vo *et al.* “Effect of metal oxide nanoparticles and aluminum hydroxide on the physicochemical properties and flame-retardant behavior of rigid polyurethane foam” *Constr. Build. Mater.*, vol. 356, p. 129268, 2022, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.129268.
- [121] Phạm Thu Trang, Nguyễn Quang Huy, Nguyễn Thanh Tùng, Nguyễn Văn Khôi, Trịnh Đức Công, L. V. Đ. “Quá trình phân hủy của màng polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) chứa phụ gia xúc tiến oxy hóa trong điều kiện tự nhiên và gia tốc thời tiết” *Tạp chí Hóa học*, vol. 54, no. 6e1, pp. 11–16, 2016.
- [122] Nguyen Vu Giang, Tran Huu Trung, Mai Duc Huynh, V. M. T. “Study on weathering degradation of cross-linking HDPE/wood flour composites” *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, vol. 51, no. 5A, pp. 312–319, 2013.
- [123] Đỗ Thị Mai Hương, Ngô Trung Học, N. T. H. “Chế tạo và khảo sát tính chất vật liệu polyme nanocomposit trên cơ sở polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) với ống nano cacbon đa tường(MWCNT)” *Tạp chí Khoa học Công nghệ*, vol. 51, pp. 96–101, 2019.
- [124] D. P. Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta J. “New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 63, pp. 100–125, 2009, doi: 10.1016/j.mser.2008.09.002.
- [125] W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak, and W. Maniukiewicz. “Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 326, no. 1, pp. 17–27, 2007, doi: 10.1016/J.APCATA.2007.03.021.

- [126] R. D. Waldron. “Infrared spectra of ferrites” *Phys. Rev.*, vol. 99, no. 6, pp. 1727–1735, 1955, doi: 10.1103/PhysRev.99.1727.
- [127] T. T. Srinivasan, C. M. Srivastava, N. Venkataramani, M. J. P. “Infrared adsorption in spinel ferrites,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1063–1067, 1984, doi: 10.1007/BF02743958.
- [128] M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, B. Velasco, C. Marquina, J. Arbiol, S. Irusta, M. R. Ibarra, J. S. “Antibody-Functionalized Hybrid Superparamagnetic Nanoparticles,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 9, pp. 1473–1479, 2007, doi: 10.1002/adfm.200600560.
- [129] Bin Mu, Jie Tang, Long Zhang, A. W. “Facile fabrication of superparamagnetic graphene/polyaniline/Fe₃O₄ nanocomposites for fast magnetic separation and efficient removal of dye” *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 5347, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-05755-6.
- [130] Yaohui Xu, Qin Wang, Z. D. “Synthesis of Superparamagnetic Fe₃O₄ Nano-Adsorbent Using an Energy-Saving and Pollution-Reducing Strategy for the Removal of Xylenol Orange Dye in Water” *Energies*, vol. 15, no. 19, p. 7378, 2022, doi: 10.3390/en15197378.
- [131] T. Jiao, L. Balan, X. Chen, and Q. Zhang. “Functionalized Nanocomposites for Environmental Applications 2015” *J. Chem.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/793265.
- [132] I. Kazeminezhad and S. Mosivand. “Phase Transition of Electrooxidized Fe₃O₄ to γ and α -Fe₂O₃ Nanoparticles Using Sintering Treatment,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 125, no. 5, 2014, doi: 10.12693/APhysPolA.125.1210.
- [133] L. McAfee. “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry; Part B: Application in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 5th Edition (Nakamoto, Kazuo)” *J. Chem. Educ.*, vol. 77, no. 9, p. 1122, 2000, doi: 10.1021/ed077p1122.1.
- [134] C. Sedlmair, B. Gil, K. Seshan, A. Jentys, and J. A. Lercher. “An in situ IR study of the NO_x adsorption/reduction mechanism on modified Y zeolites” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 9, 2003, doi: 10.1039/b209325a.
- [135] N. Eltouny and P. A. Ariya. “Competing reactions of selected atmospheric

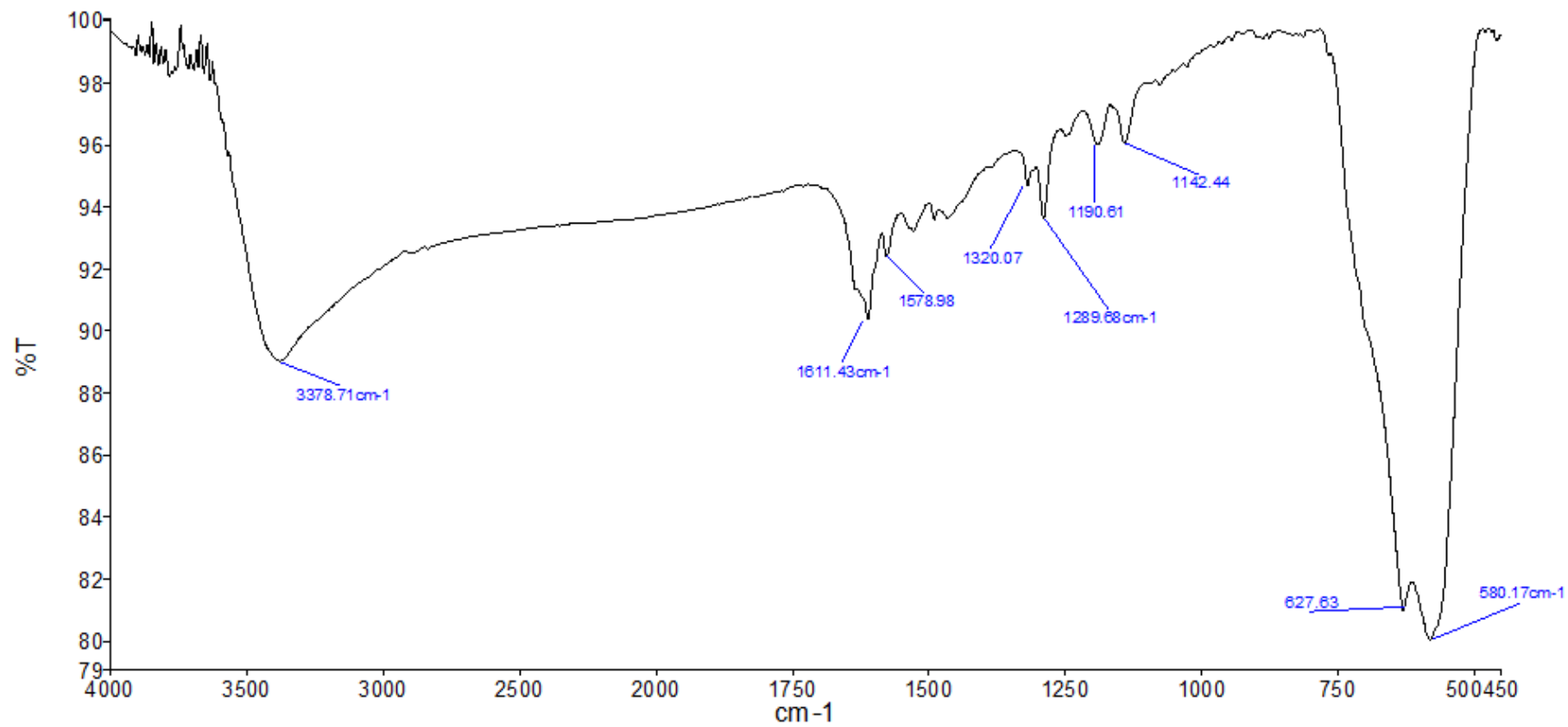
- gases on Fe₃O₄ nanoparticles surfaces” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 42, 2014, doi: 10.1039/C4CP02379J.
- [136] J. Zawadzki and M. Wiśniewski. “An infrared study of the behavior of SO₂ and NO_x over carbon and carbon-supported catalysts.” *Catal. Today*, vol. 119, no. 1–4, 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2006.08.037.
- [137] R. Kato and J. Rolfe. “Vibration Frequencies of NO₂⁻ and NO₃⁻ Ions in KBr Crystals” *J. Chem. Phys.*, vol. 47, no. 6, 1967, doi: 10.1063/1.1712216.
- [138] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek, J. Dvorak, and A. Maiti. “Chemistry of NO₂ on Oxide Surfaces: Formation of NO₃ on TiO₂ (110) and NO₂ ↔ O Vacancy Interactions” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 39, 2001, doi: 10.1021/ja011131i.
- [139] R. N. Spitz, J. E. Barton, M. A. Barteau, R. H. Staley, and A. W. Sleight. “Characterization of the surface acid-base properties of metal oxides by titration/displacement reactions” *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 17, 1986, doi: 10.1021/j100408a047.
- [140] A. Görgülü, H. Yağlı, Y. Koç, A. Koç, N. A. Öztürk, and Ö. Köse. “Experimental study of butane adsorption on coconut based activated carbon for different gas concentrations, temperatures and relative humidities” *Environ. Technol.*, pp. 1–21, 2019, doi: 10.1080/09593330.2019.1692913.
- [141] Y. S. Yoo, E. Z. Park, H. J. Ban, and H. J. Chae. “Removal of NO₂ and SO₂ using Porous Media made from Sewage Sludge” *Mater. Sci. Forum*, vol. 658, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.658.153.
- [142] H. J. Li, Tianjie Zhu, Defeng Zhao, Z. F. Zhang, and Z. M. C. “Kinetics and mechanisms of heterogeneous reaction of NO₂ on CaCO₃ surfaces under dry and wet conditions” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 2, pp. 463–474, 2010, doi: 10.5194/acp-10-463-2010.
- [143] H. G. K. and I. G. D. Lana. “IR studies of sulfur dioxide adsorption on a Claus catalyst by selective poisoning of sites” *J. Phys. Chem. ABC*, vol. 88, no. 8, pp. 1538–1543, 1984, doi: 10.1021/j150652a019.
- [144] D. M. C. and V. H. G. Jonas Baltrusaitis. “Adsorption of sulfur dioxide on hematite and goethite particle surfaces” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 41, pp. 5542–5554, 2007, doi: 10.1039/B709167B.

- [145] Haixia Chen, Yongfeng Qu, Jijun Ding, H. F. “Adsorption behavior of graphene-like ZnO monolayer with oxygen vacancy defects for NO₂: A DFT study” *Superlattices Microstruct.*, vol. 134, no. 106223, 2019, doi: ht10.1016/j.spmi.2019.106223.
- [146] Rishi Ranjan Kumar, Thangapandian Murugesan, Ting-Wei Chang, H.-N. L. “Defect controlled adsorption/desorption kinetics of ZnO nanorods for UV-activated NO₂ gas sensing at room temperature” *Mater. Lett.*, vol. 287, p. 129257, 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2020.129257.
- [147] Dominique Mombrú, Mariano Romero, Mario G. Sandoval, Ricardo Faccio, Á. W. M. “Role of surface defects on the adsorption of poly(9-vinylcarbazole) on TiO₂ using the monomer as a donor:acceptor model” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 487, pp. 1104–1110, 2019.
- [148] Xiao Wang, Tongkai Wang, Guangkuo Si, Yang Li, Shouwei Zhang, Xiaolong Deng, X. X. “Oxygen vacancy defects engineering on Ce-doped α -Fe₂O₃ gas sensor for reducing gases” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 302, p. 127165, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2019.127165.
- [149] Weibin Deng, Tiehu Li, Hao Li, Alei Dang, Xin Liu, Jiahui Zhai, H. W. “Morphology modulated defects engineering from MnO₂ supported on carbon foam toward excellent electromagnetic wave absorption,” *Carbon N. Y.*, vol. 206, pp. 192–200, 2023.
- [150] Antonio Lopalco, Angela A Lopodota, Valentino Laquintana, Nunzio Denora, V. J. S. “Boric Acid, a Lewis Acid With Unique and Unusual Properties: Formulation Implications,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 109, no. 8, pp. 2375–2386, 2020, doi: 10.1016/j.xphs.2020.04.015.
- [151] Randy A. Reichle, Keith G. McCurd, H. G. H. “Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-Complex Stability Constants from 12.5–75 °C” *Can. J. Chem.*, vol. 53, no. 24, pp. 3841–3845, 1975, doi: 10.1139/v75-556.
- [152] M. Thirumal, Dipak Khastgir, Nikhil K Singha, B. S. Manjunath, Y. P. N. “Effect of expandable graphite on the properties of intumescent flame-retardant polyurethane foam” *J Appl Polym Sci*, vol. 110, no. 5, pp. 2586–2594, 2008, doi: 10.1002/app.28763.

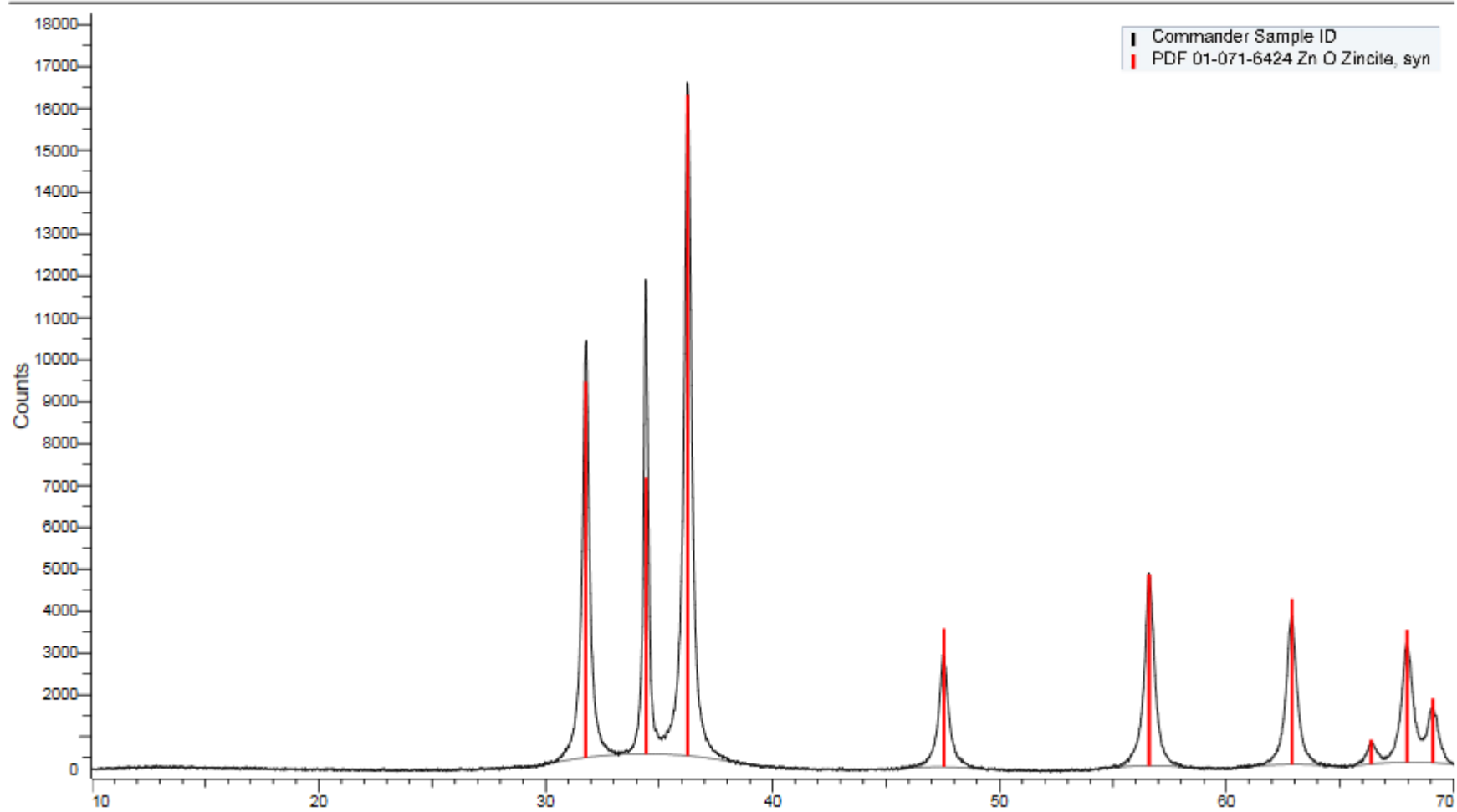
PHỤ LỤC



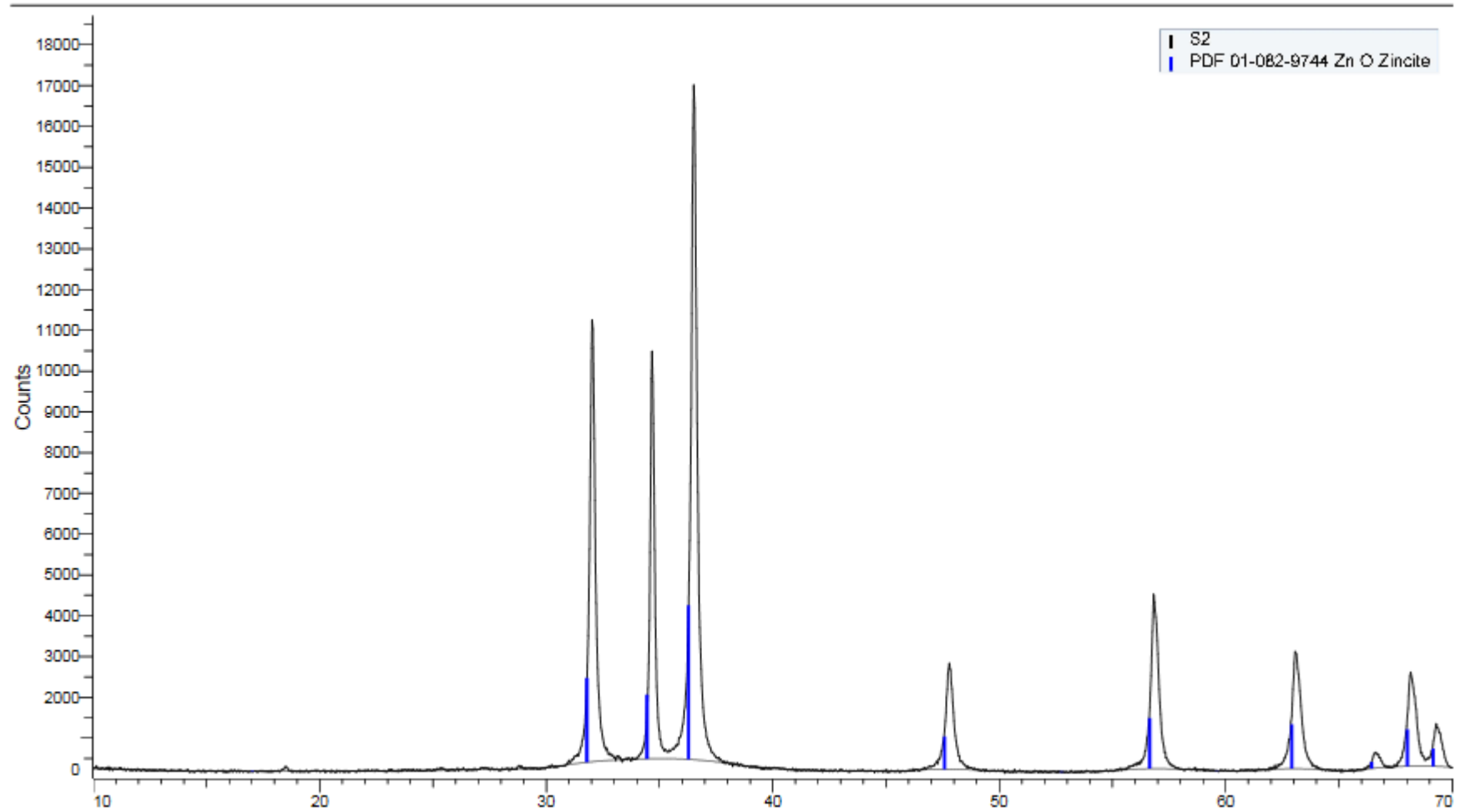
Phụ lục 1. Giải đồ XRD của vật liệu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$



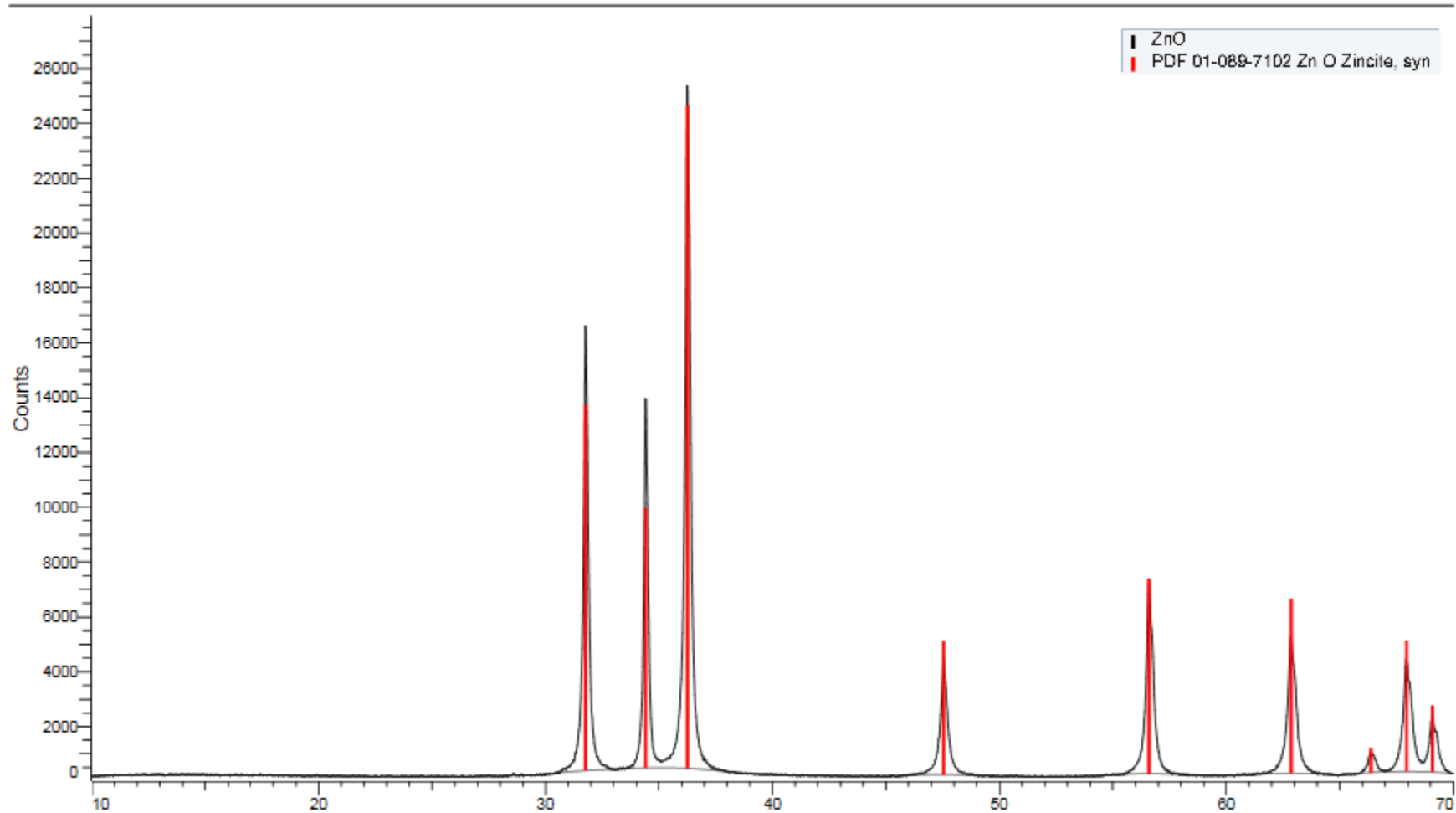
Phụ lục 2. Phổ FT-IR của vật liệu nFe₃O₄



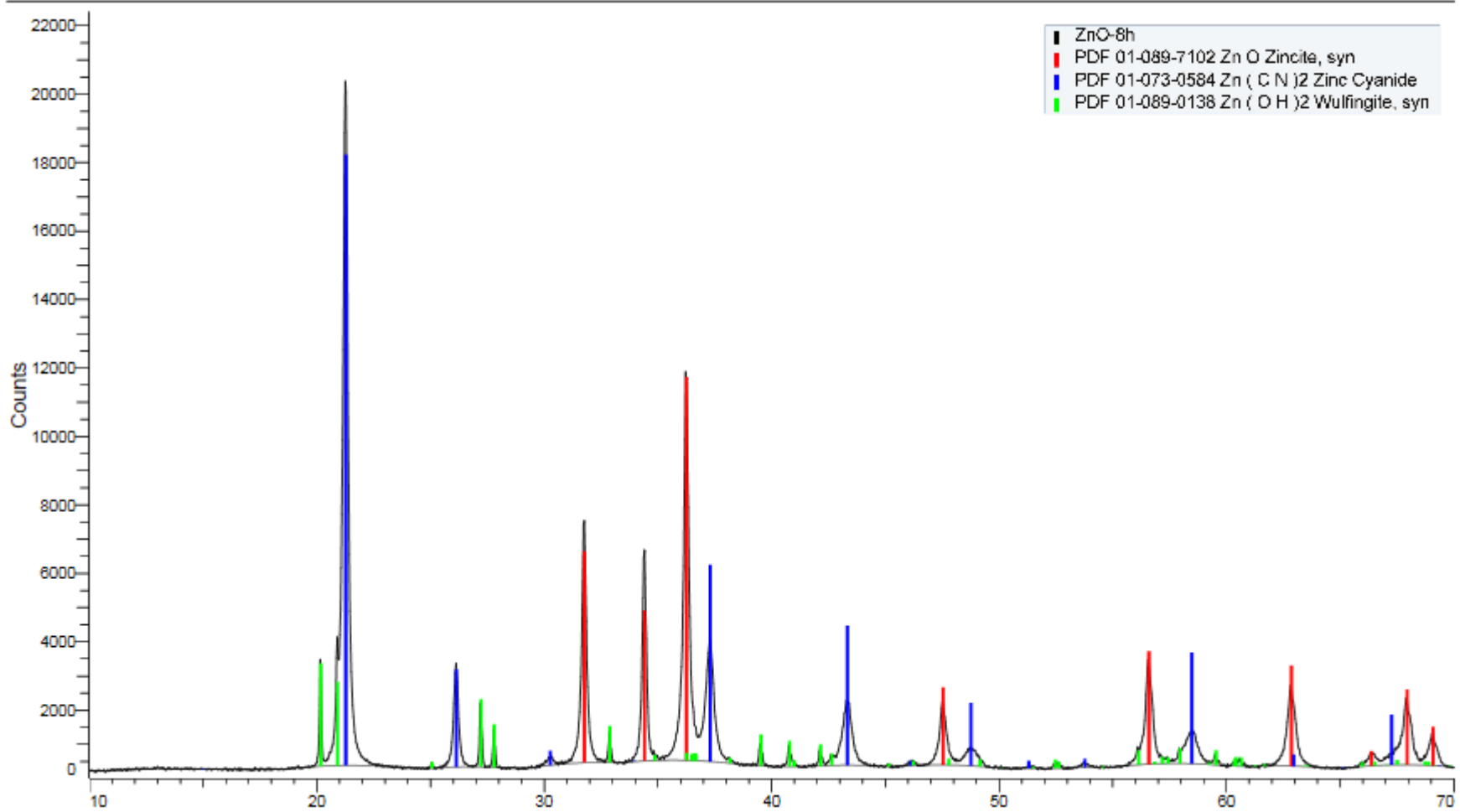
Phụ lục 3. Giảm đồ XRD mẫu nZnO



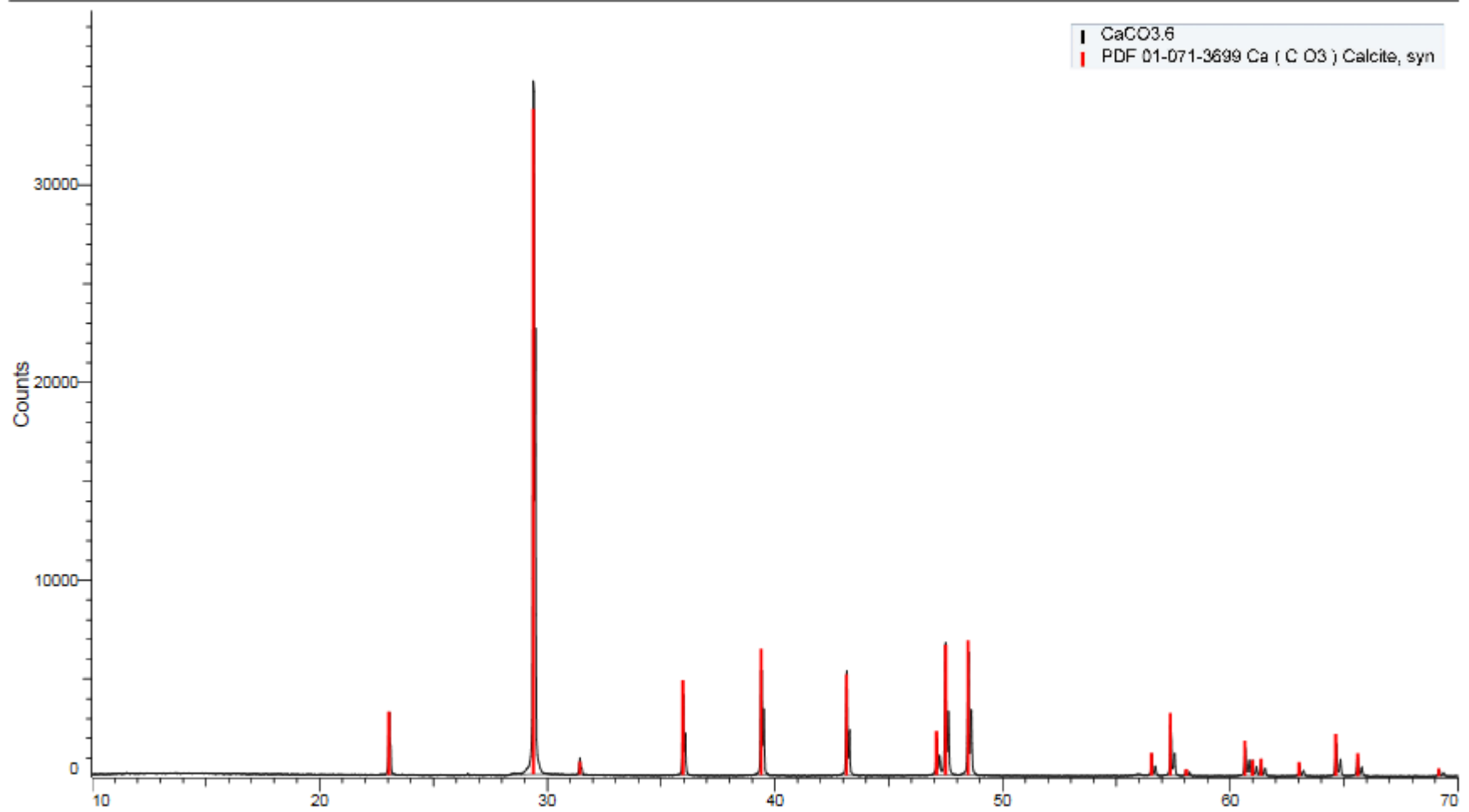
Phụ lục 4. Giải đồ XRD mẫu nZnO-SLS



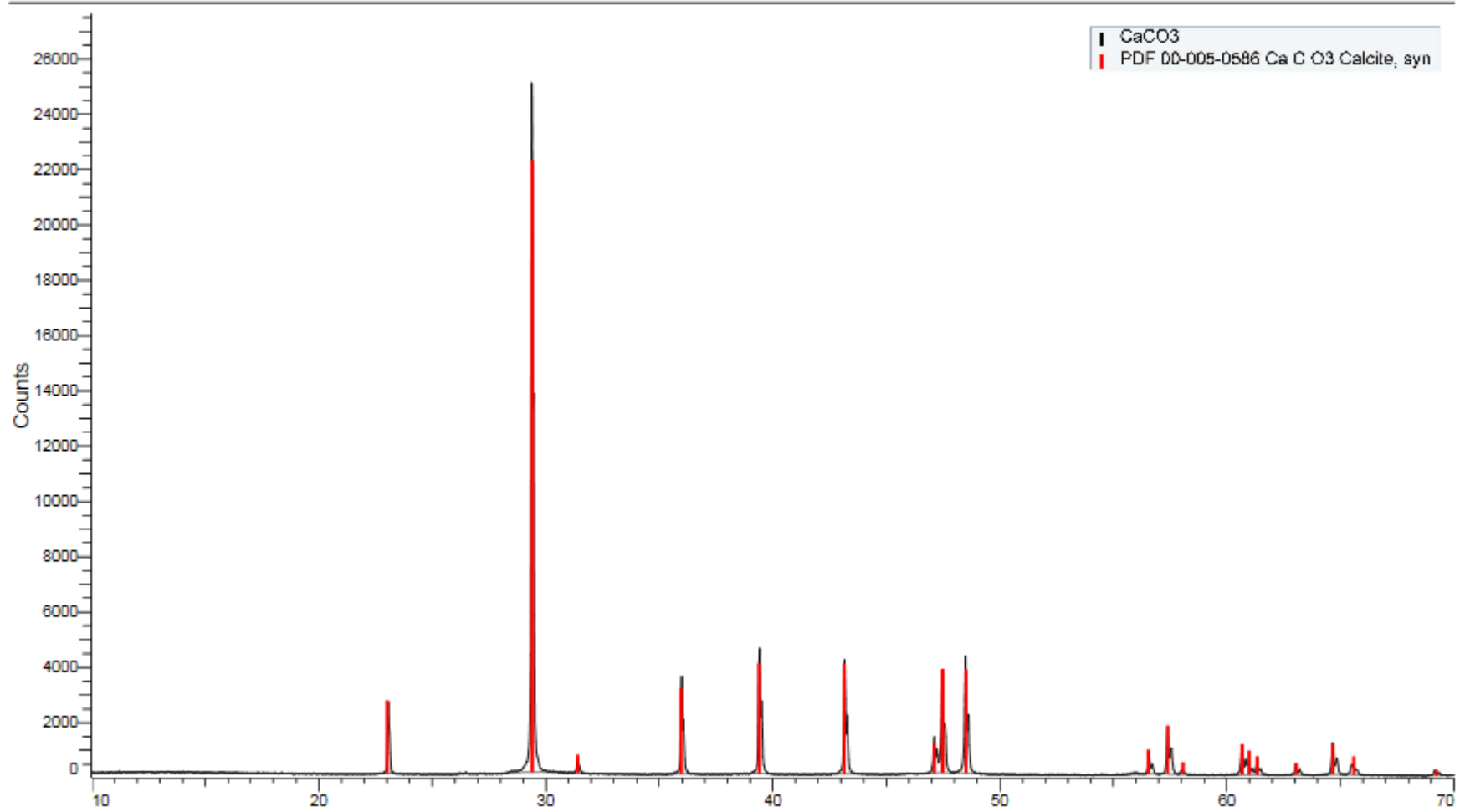
Phụ lục 5. Giải đồ XRD mẫu nZnO-SLS sau hấp phụ khí SO_2



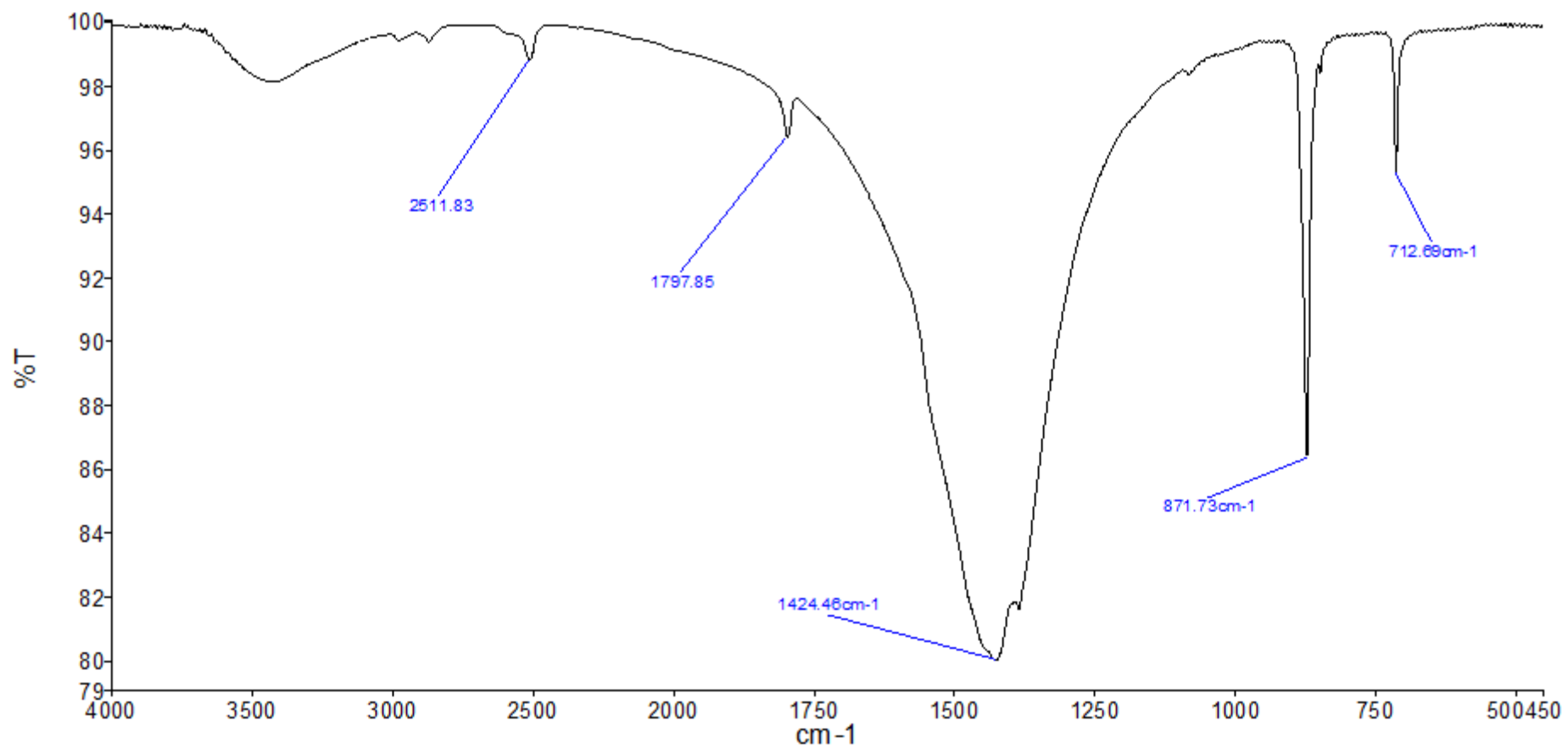
Phụ lục 6. Giản đồ XRD mẫu nZnO-SLS sau 8 giờ hấp phụ khí HCN



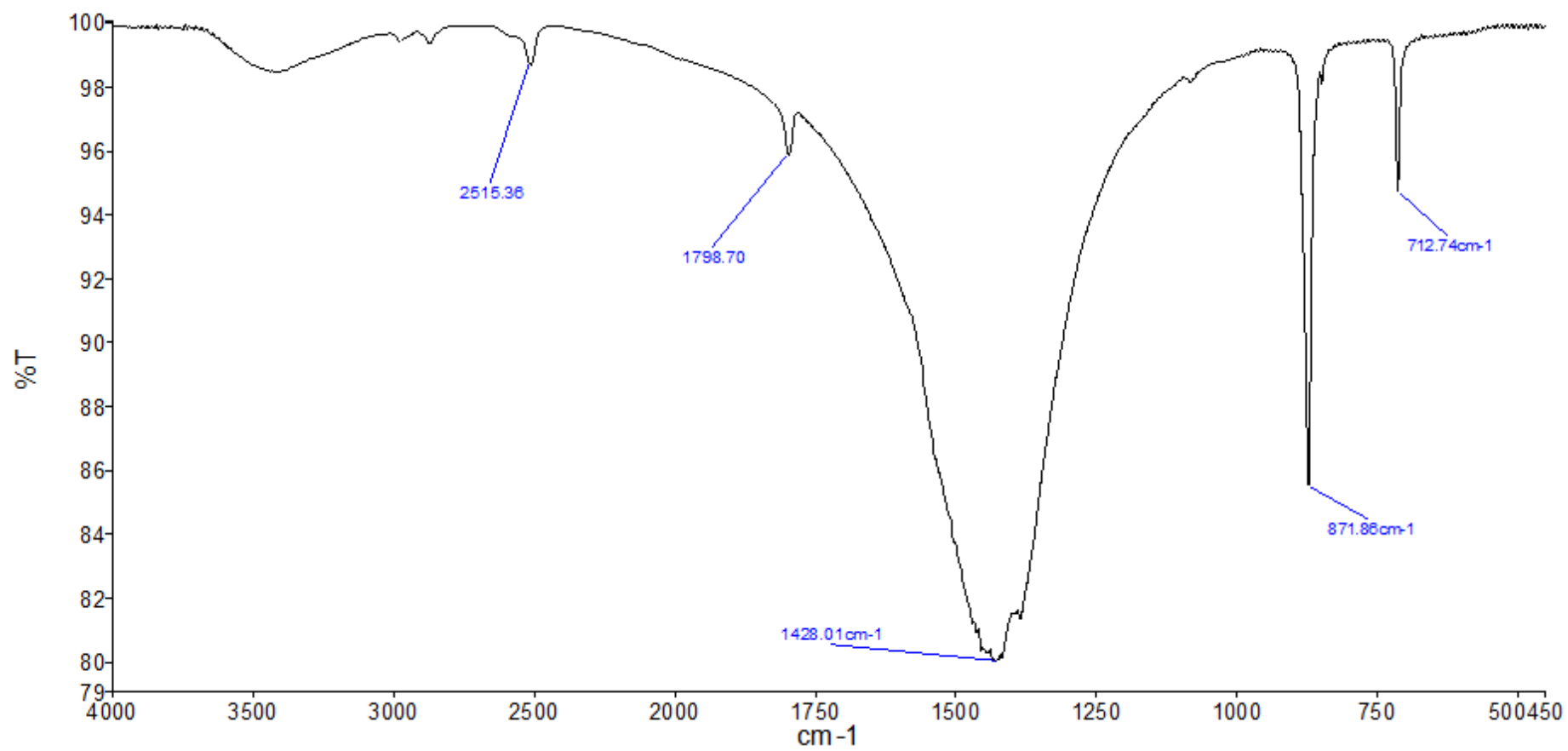
Phụ lục 7. Giải đồ XRD mẫu CaCO_3 tổng hợp với chất hoạt động bề mặt SLS



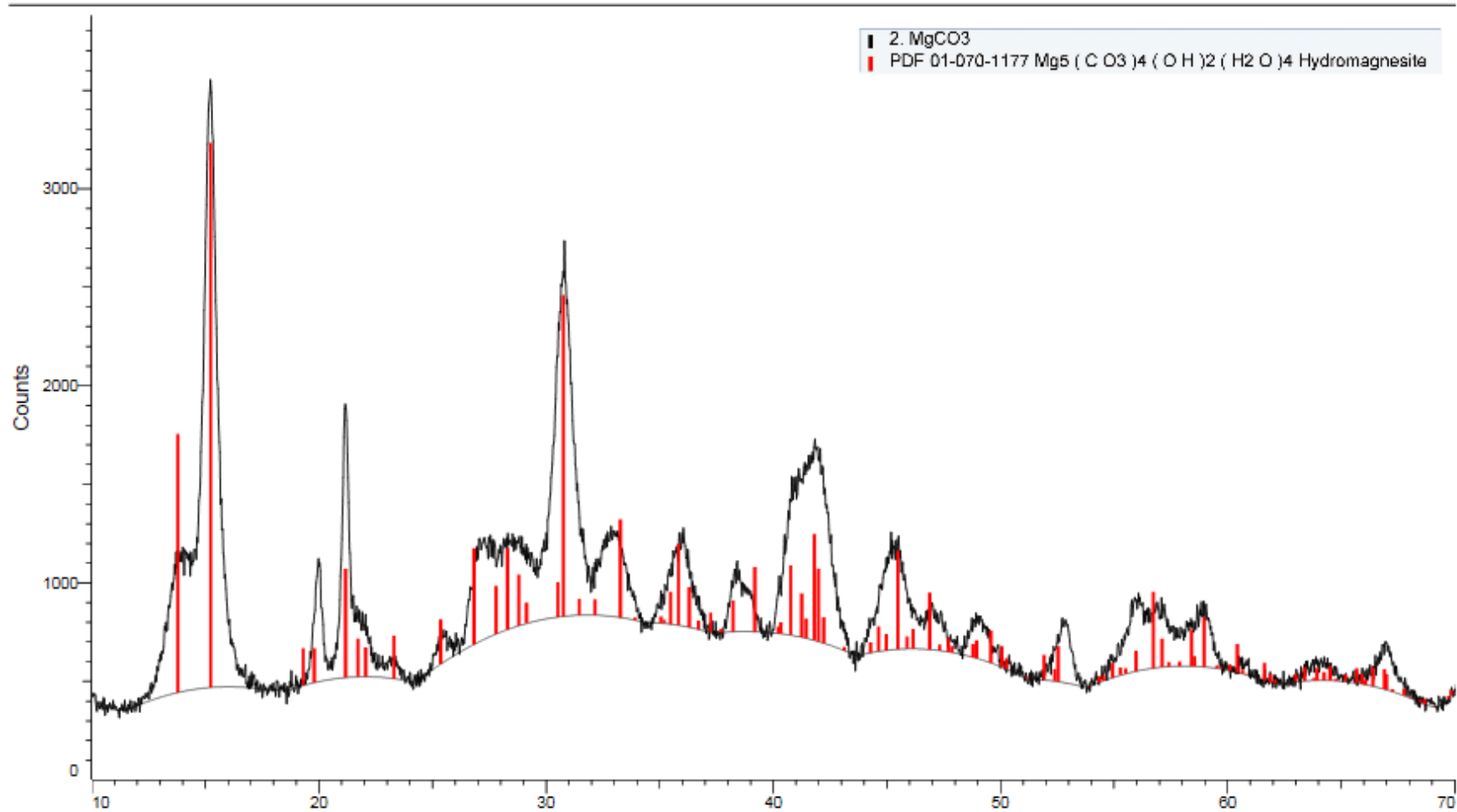
Phụ lục 8. Giảm đồ XRD mẫu CaCO_3 không có chất hoạt động bề mặt



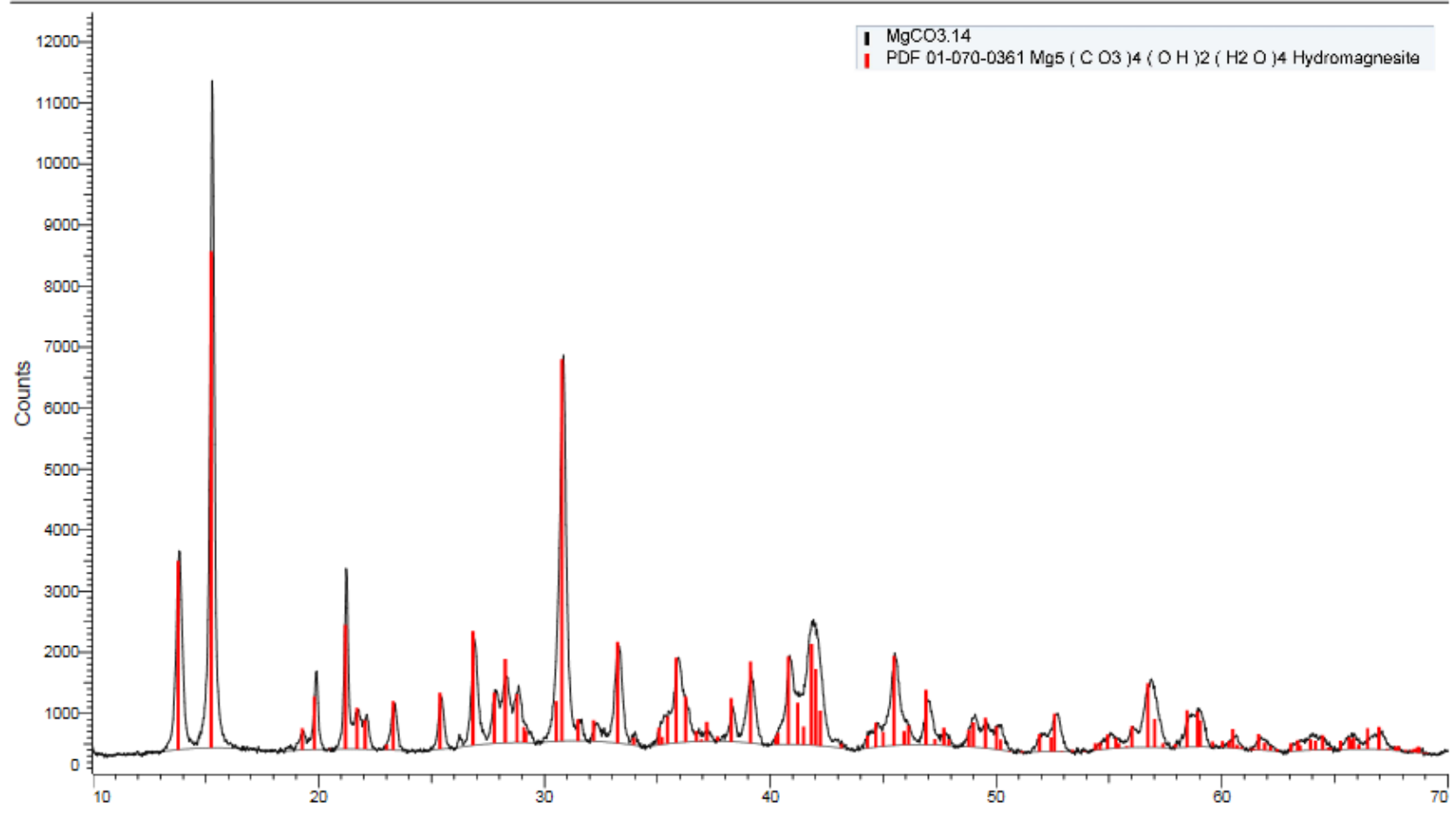
Phụ lục 9. Phổ FT-IR mẫu CaCO₃ không có chất hoạt động bề mặt



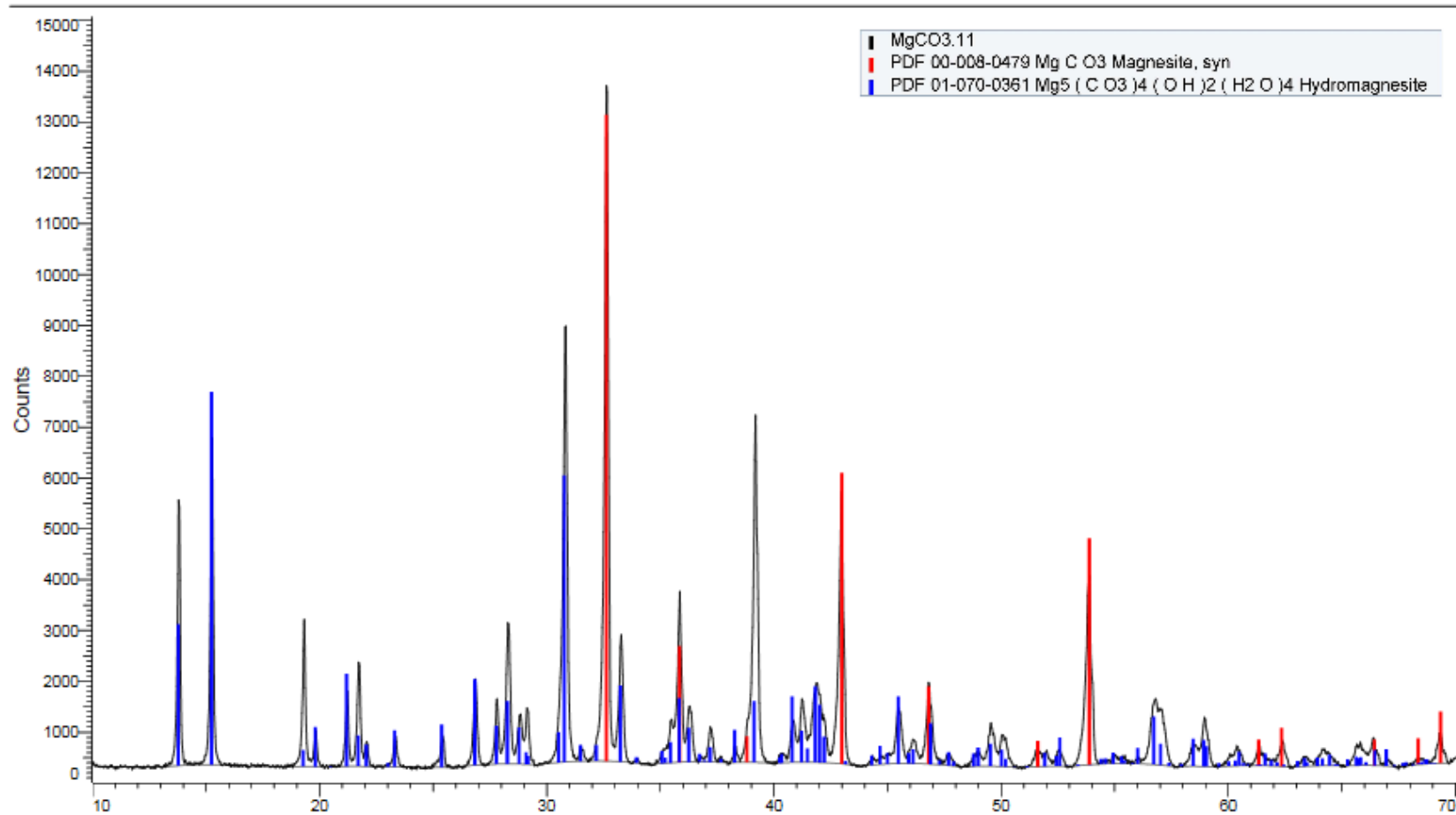
Phụ lục 10. Phổ FT-IR mẫu $n\text{CaCO}_3$ tổng hợp với chất hoạt động bề mặt SLS



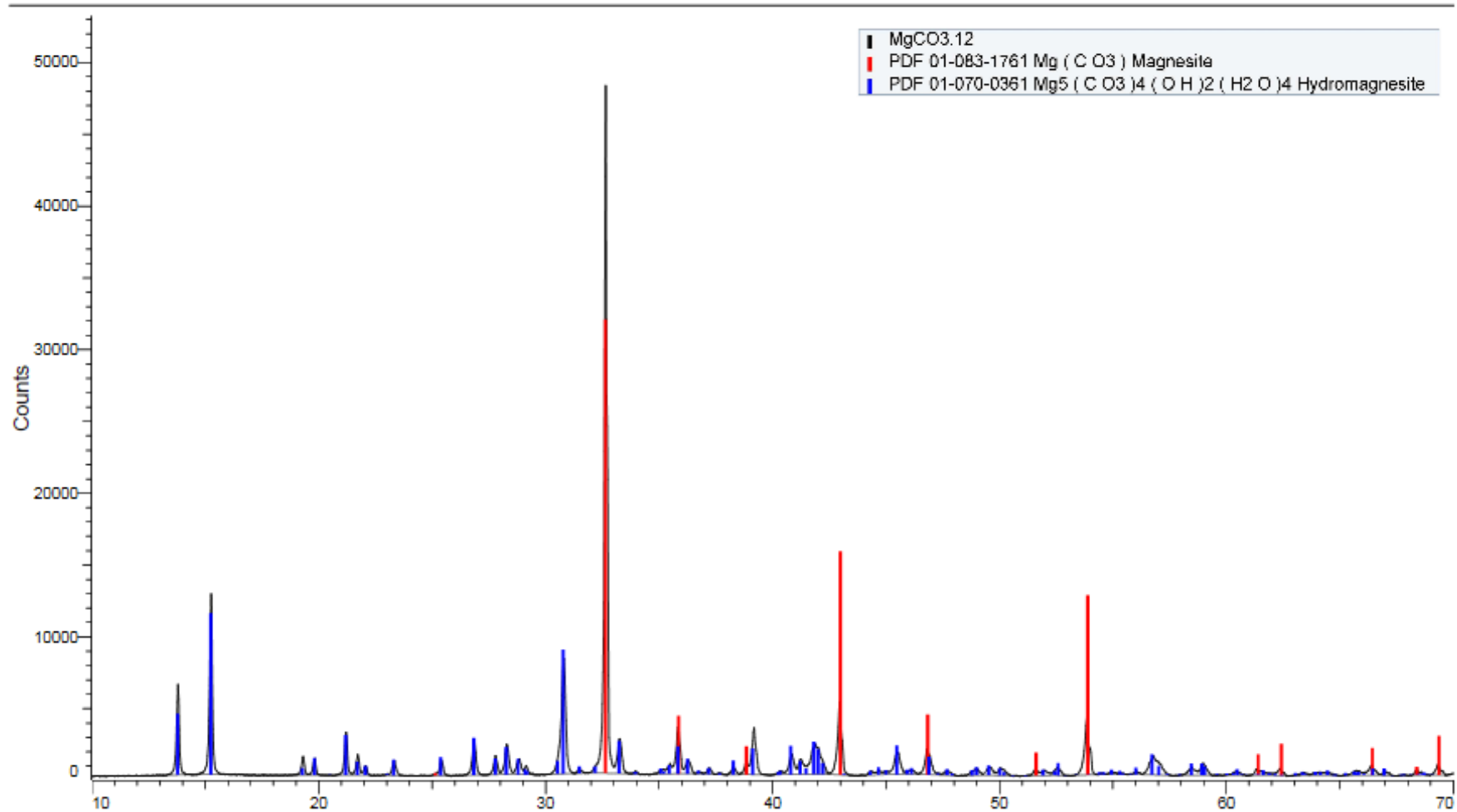
Phụ lục 11. Giảm đồ XRD mẫu MgCO_3 tổng hợp bằng phương pháp kết tủa từ MgCl_2



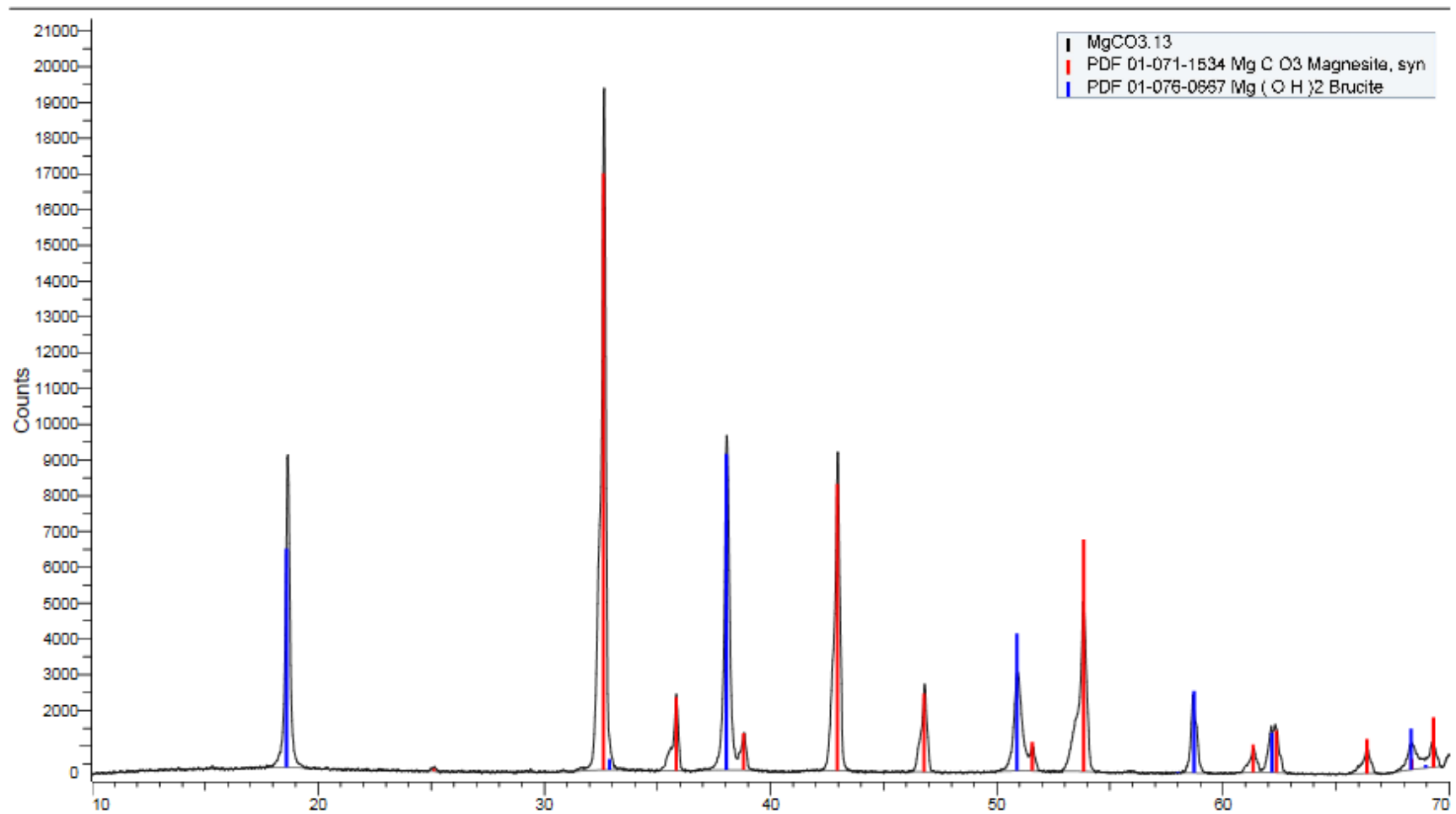
Phụ lục 12. Giảm đồ XRD mẫu MgCO_3 tổng hợp bằng phương pháp kết tủa từ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$



Phụ lục 13. Giảm đồ XRD mẫu MgCO_3 (M10) tổng hợp từ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ bằng phương pháp thủy nhiệt trong 24 giờ, tỉ lệ $\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1,1 : 1$

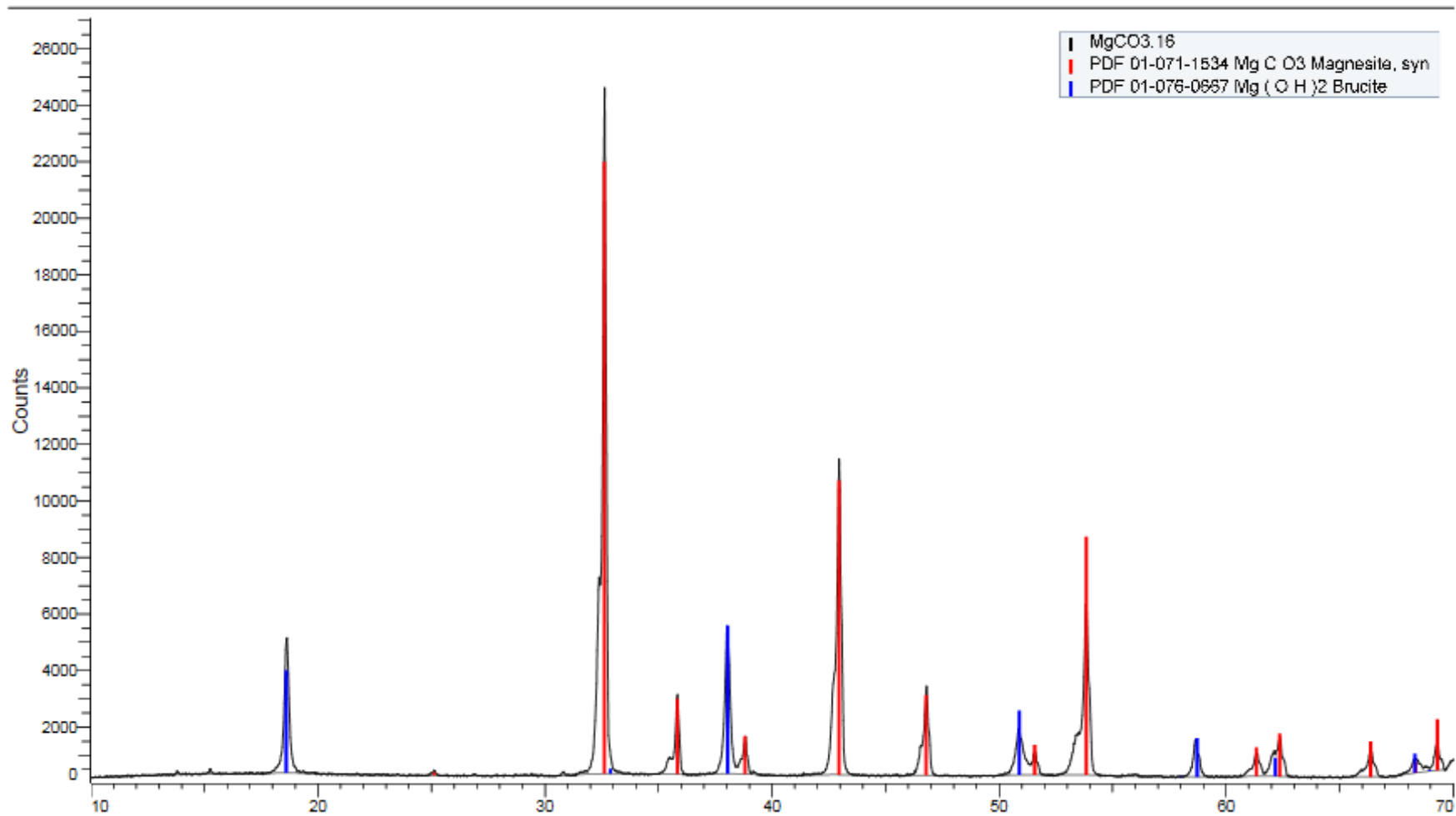


Phụ lục 14. Giảm đồ XRD mẫu MgCO_3 (M9) tổng hợp từ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ bằng phương pháp thủy nhiệt trong 18 giờ, tỉ lệ $\text{NaHCO}_3 : \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1,2 : 1$

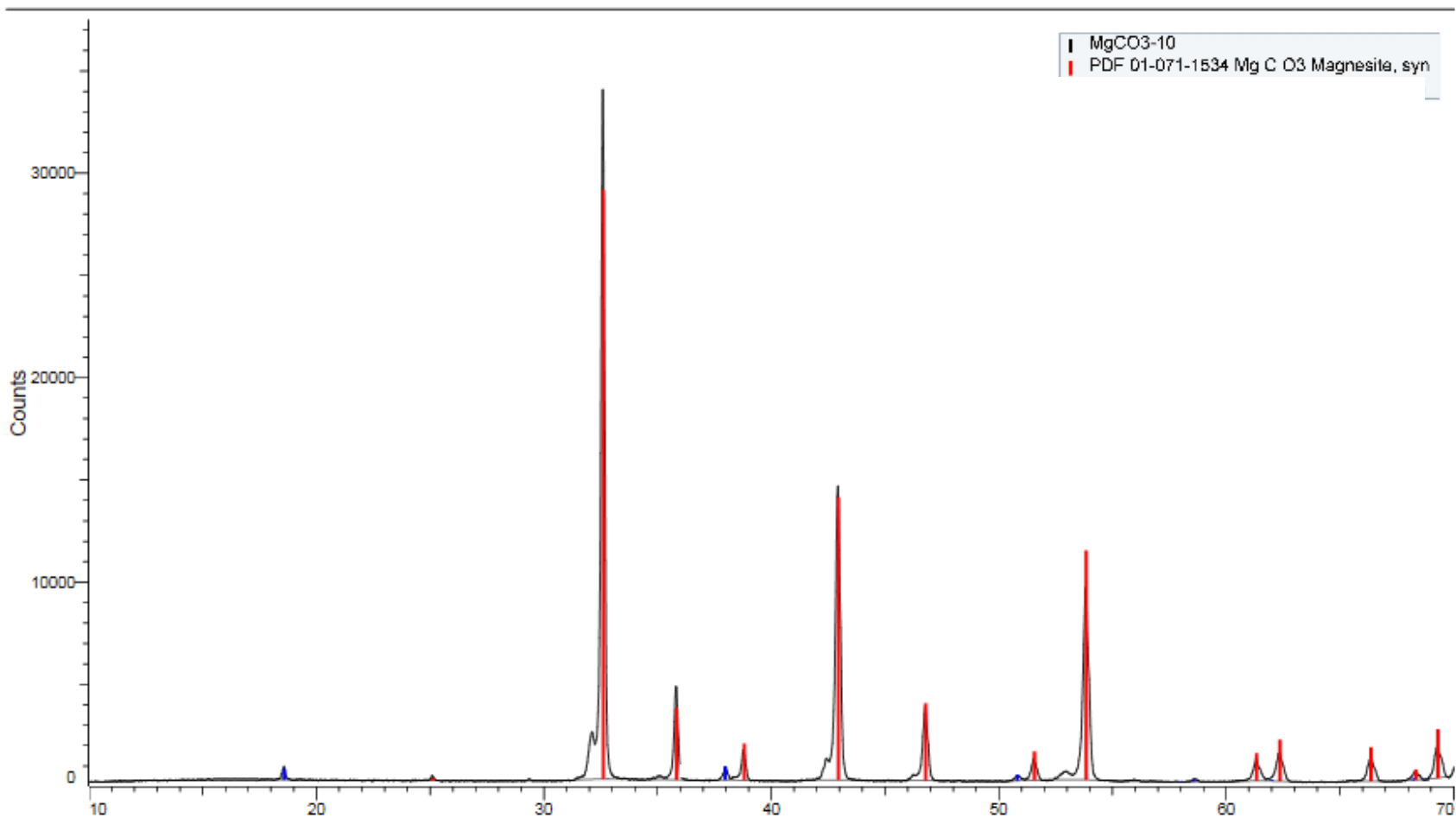


Phụ lục 15. Giảm đồ XRD mẫu MgCO_3 (M13) tổng hợp từ MgCl_2 bằng phương pháp thủy nhiệt trong 24 giờ,

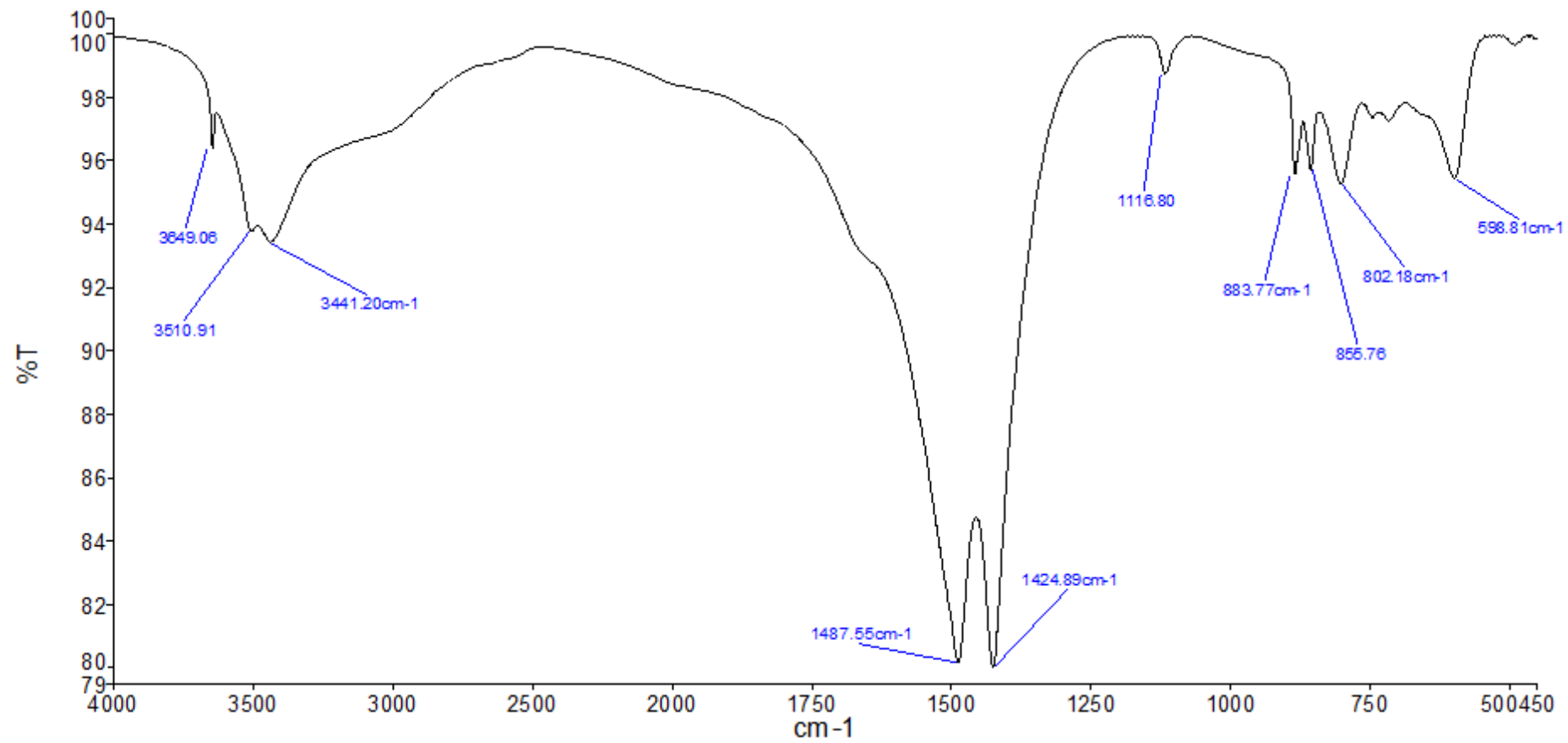
tỉ lệ $\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2 = 1,1 : 1$



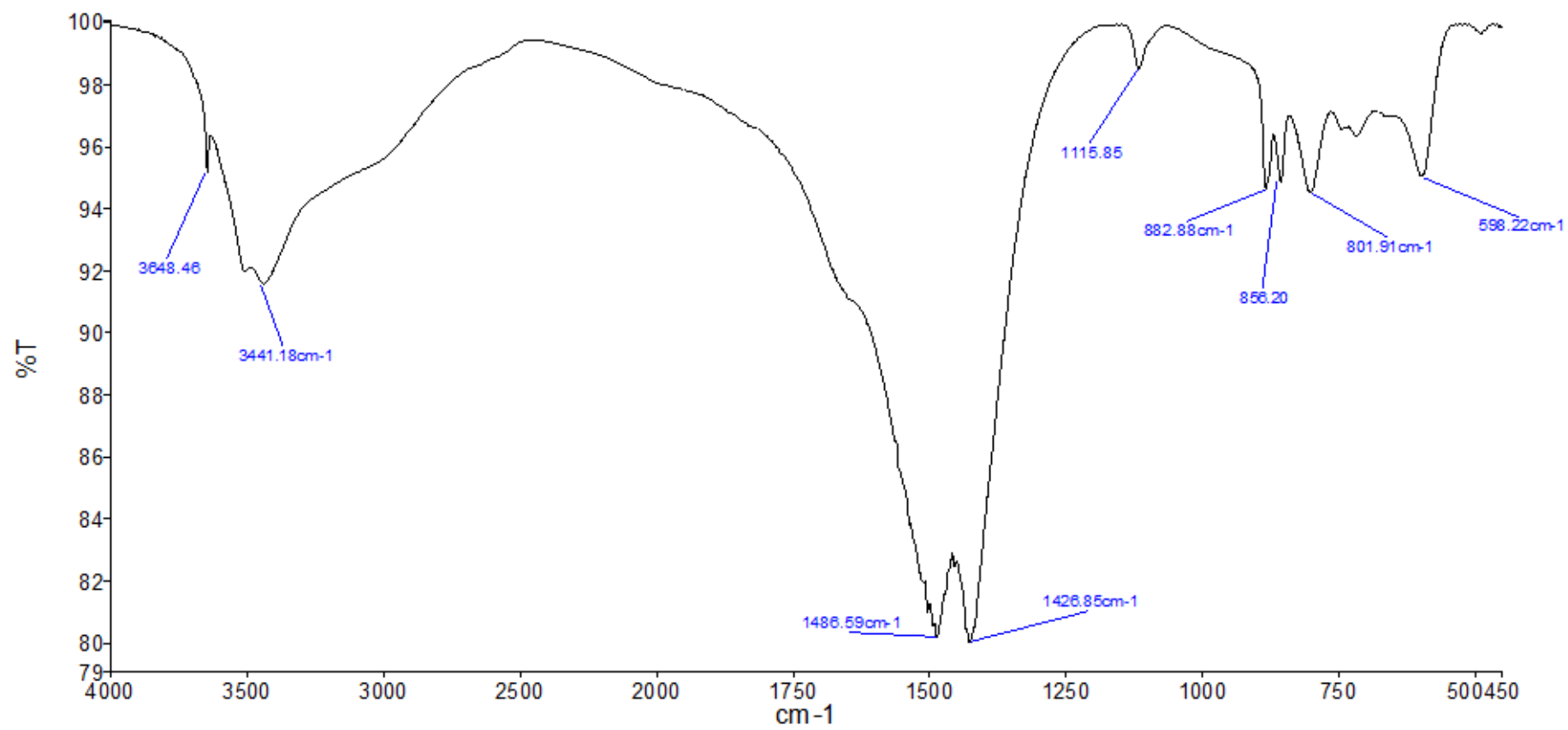
Phụ lục 16. Giảm đồ XRD mẫu MgCO₃ (M14) tổng hợp từ MgCl₂ bằng phương pháp thủy nhiệt trong 18 giờ, tỉ lệ NaHCO₃ : MgCl₂ = 1,2 : 1



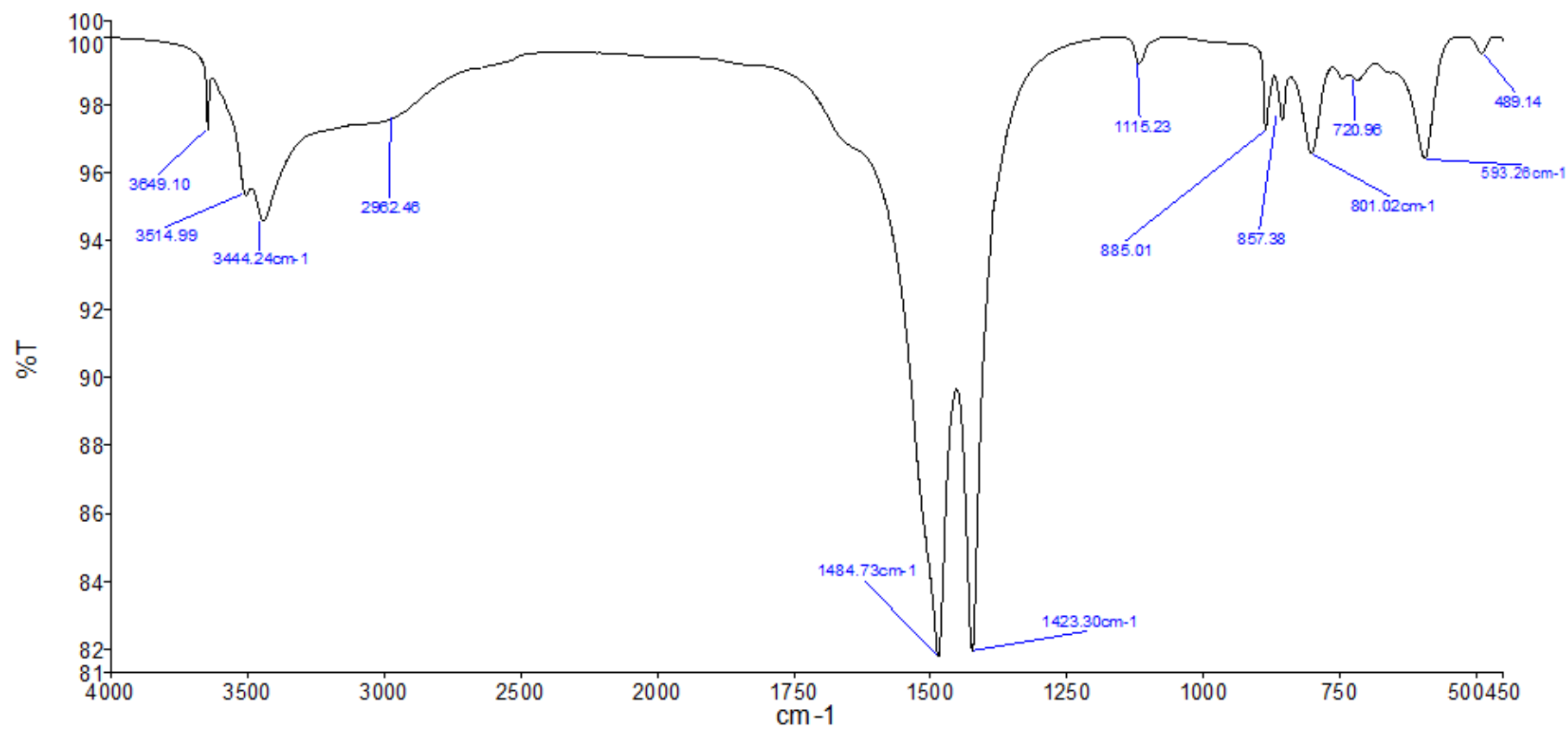
Phụ lục 17. Giảm đồ XRD mẫu MgCO_3 (M15) tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong 24 giờ từ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,
tỉ lệ $\text{NaHCO}_3 : \text{MgCl}_2 = 1,2 : 1$



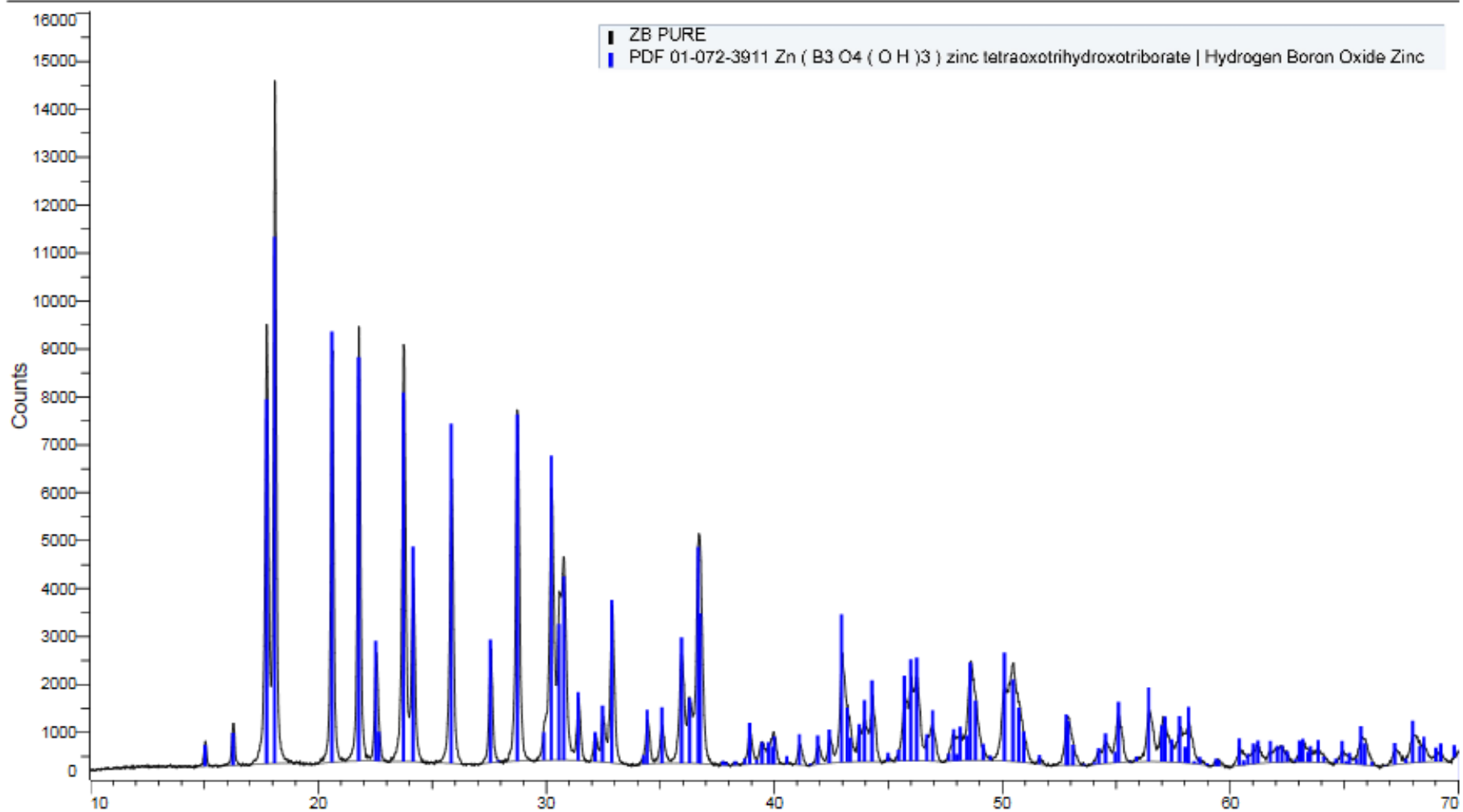
Phụ lục 18. Phổ FT-IR của mẫu nMgCO₃ không có chất hoạt động bề mặt



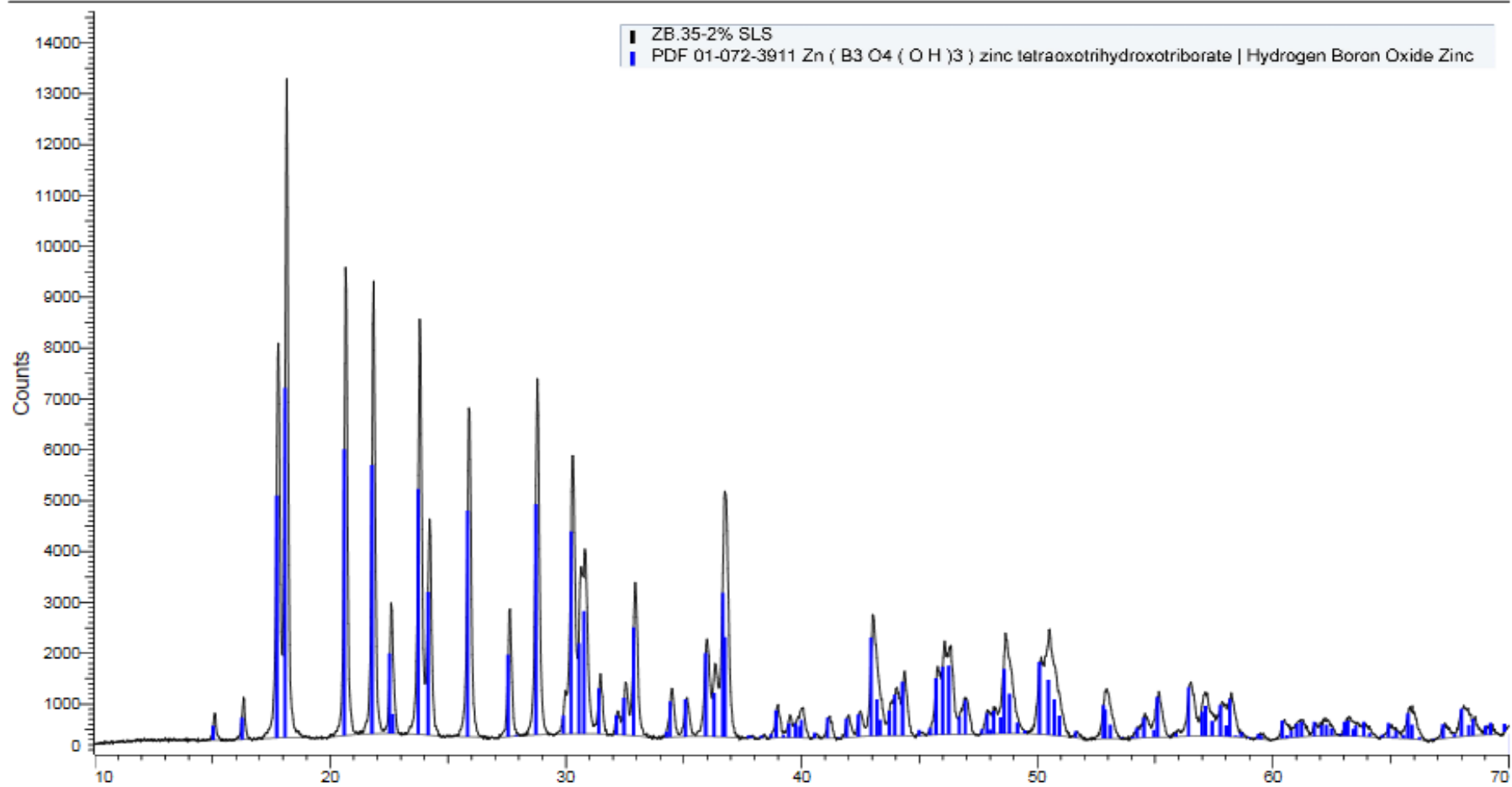
Phụ lục 19. Phổ FT-IR của mẫu nMgCO₃-Tw80



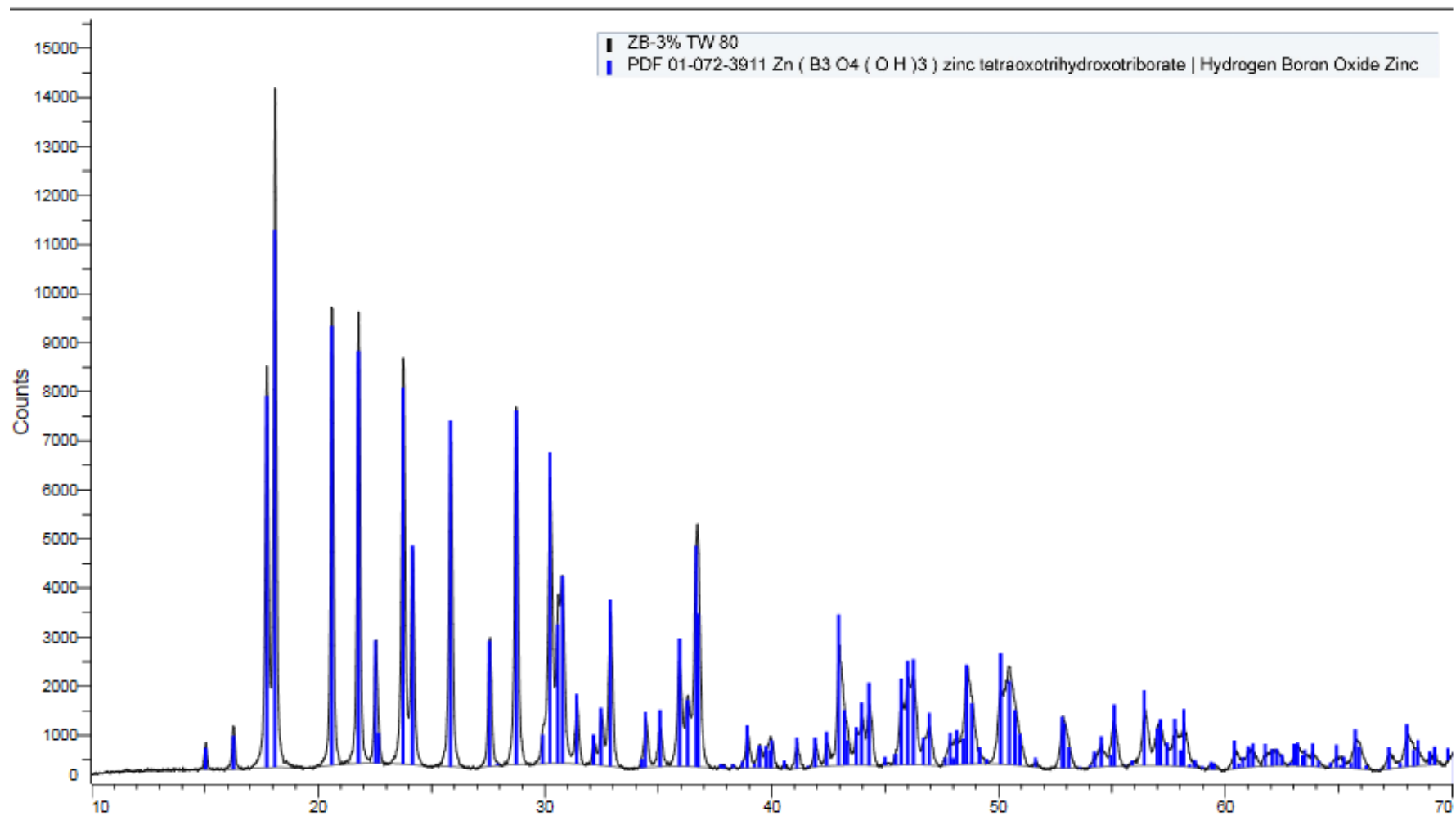
Phụ lục 20. Phổ FT-IR của mẫu nMgCO₃-PEG



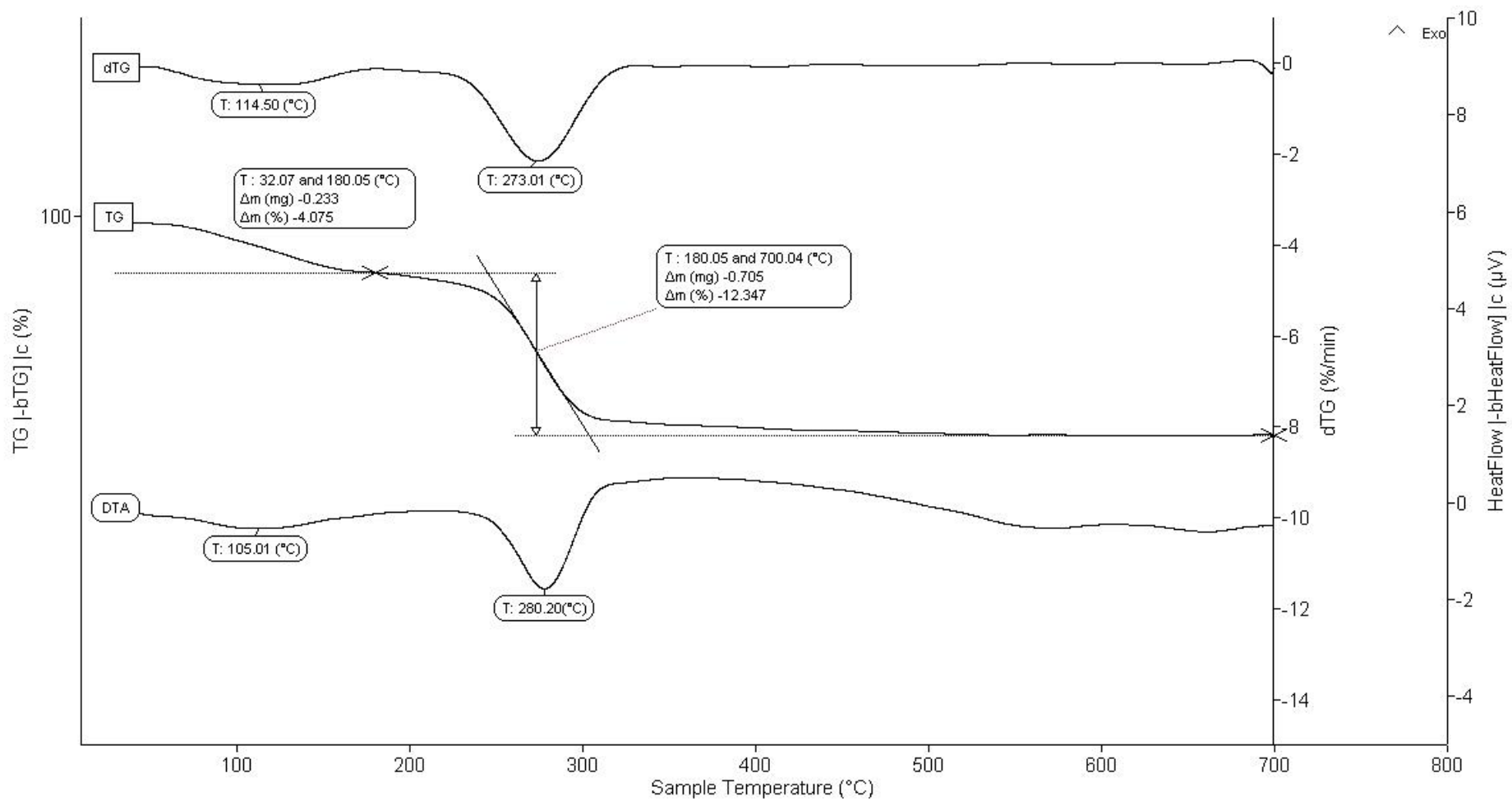
Phụ lục 21. Giản đồ XRD của nZB tổng hợp tại 80 °C không chất hoạt động bề mặt



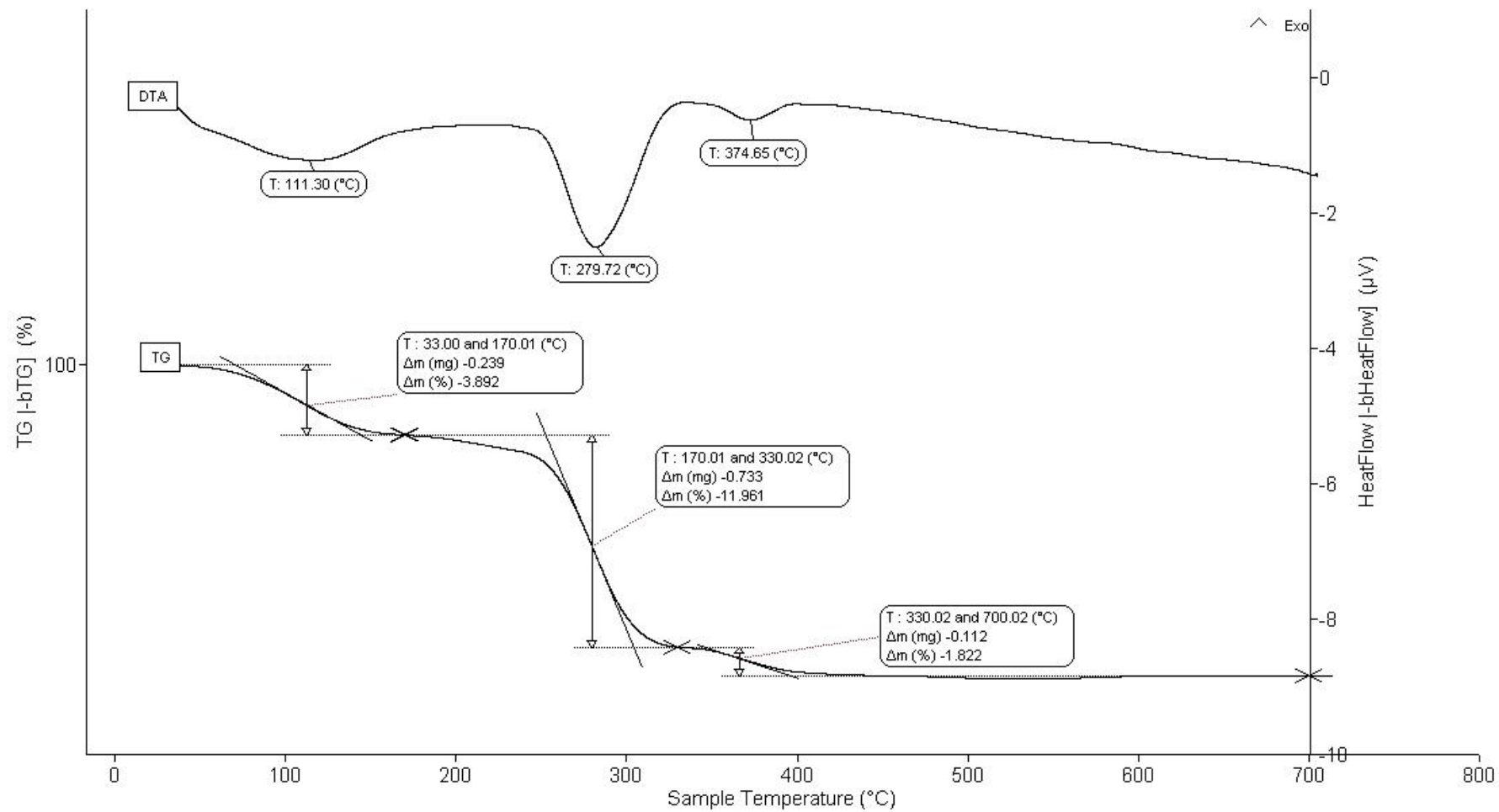
Phụ lục 22. Giải đồ XRD mẫu nZB-SLS



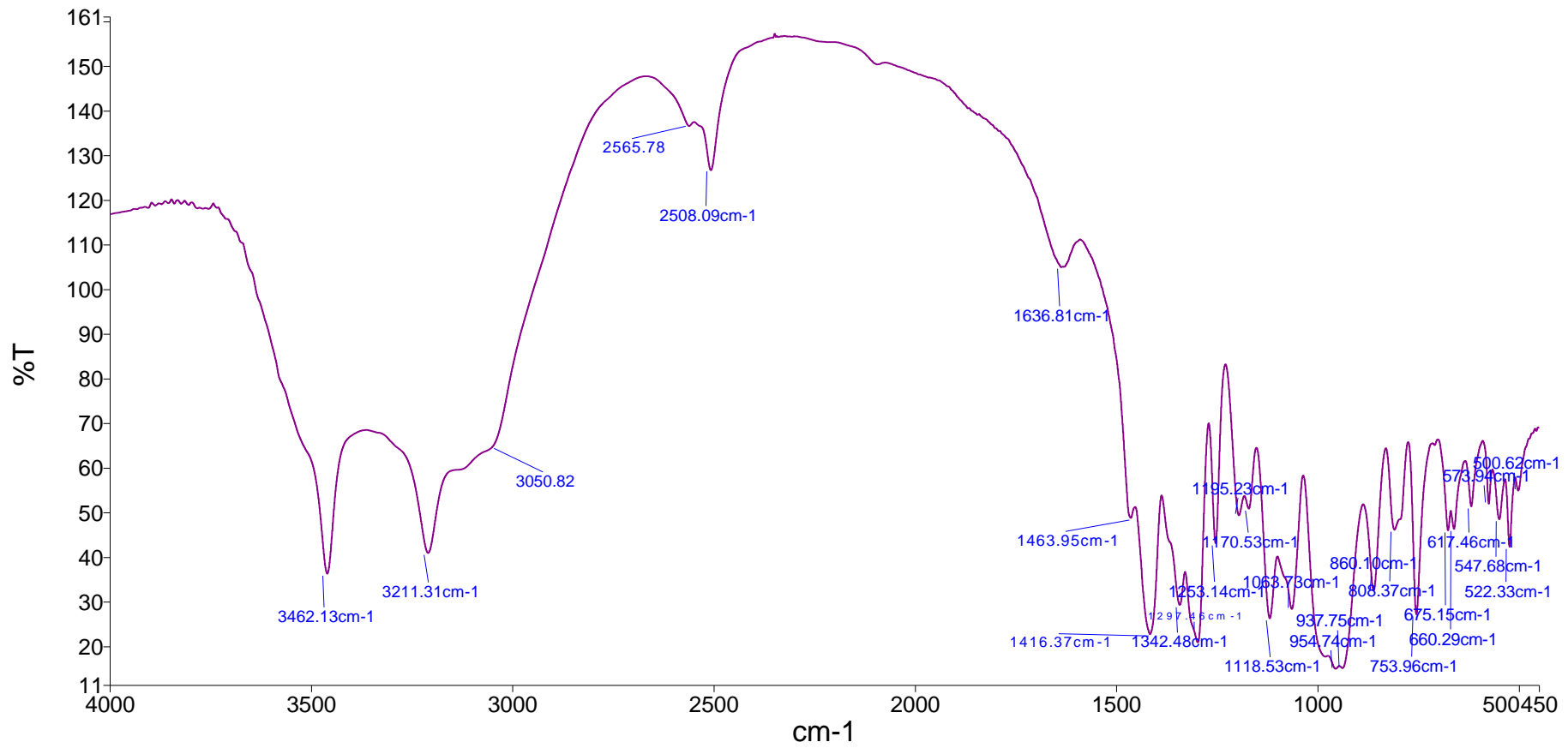
Phụ lục 23. Giải đồ XRD mẫu nZB-Tw80



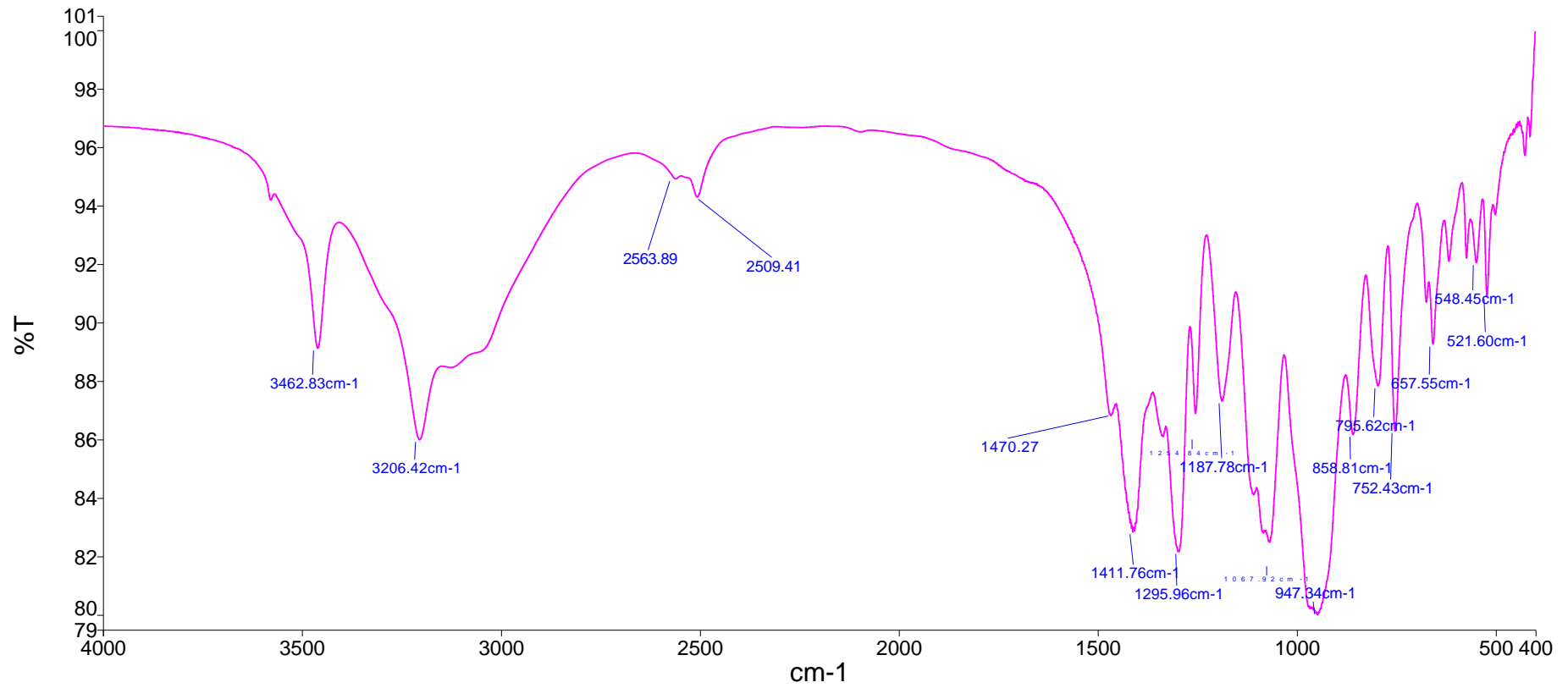
Phụ lục 24. Giải đồ TGA-DTA mẫu nZB tổng hợp ở 80 °C



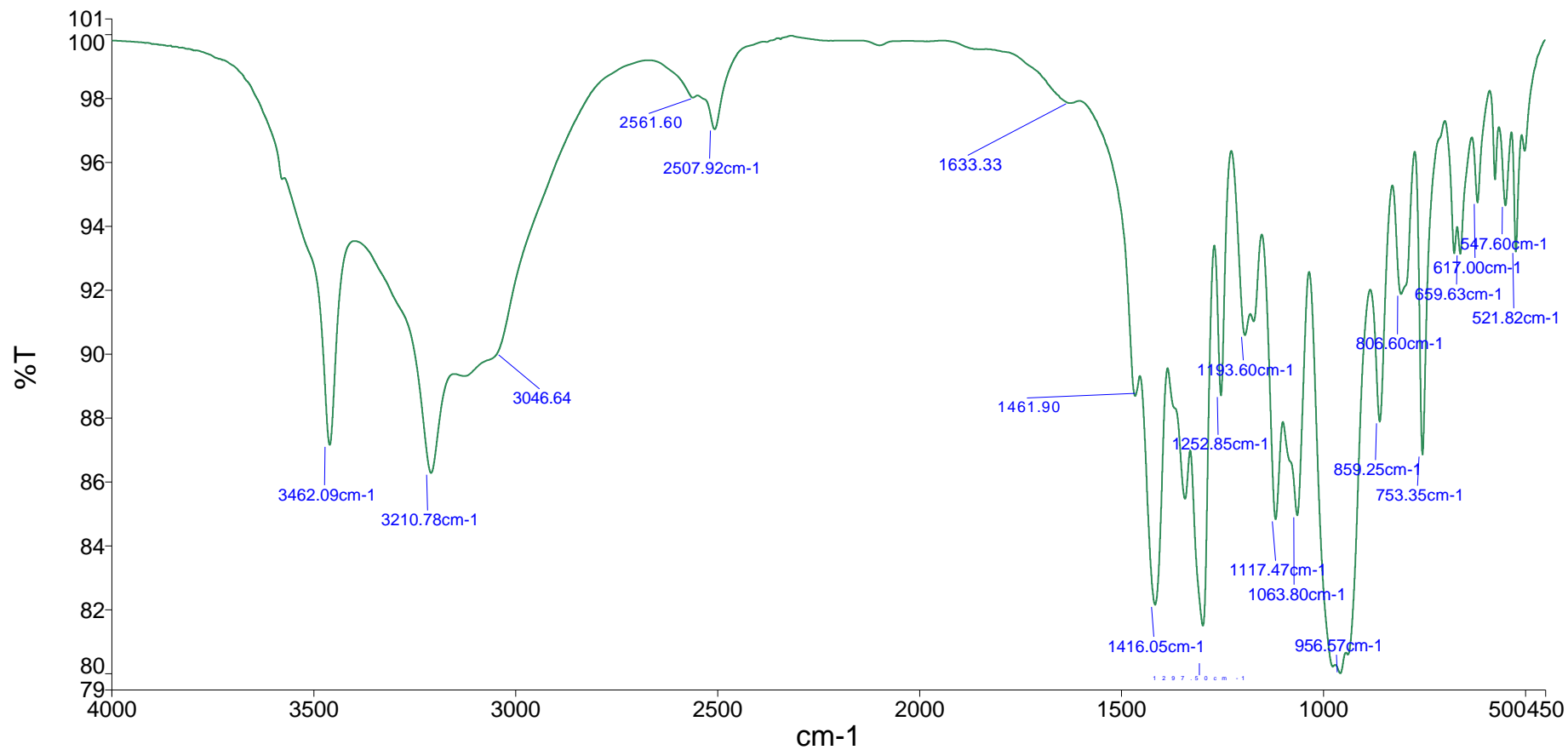
Phụ lục 25. Giải đồ TGA-DTA mẫu nZB tổng hợp ở 100 °C



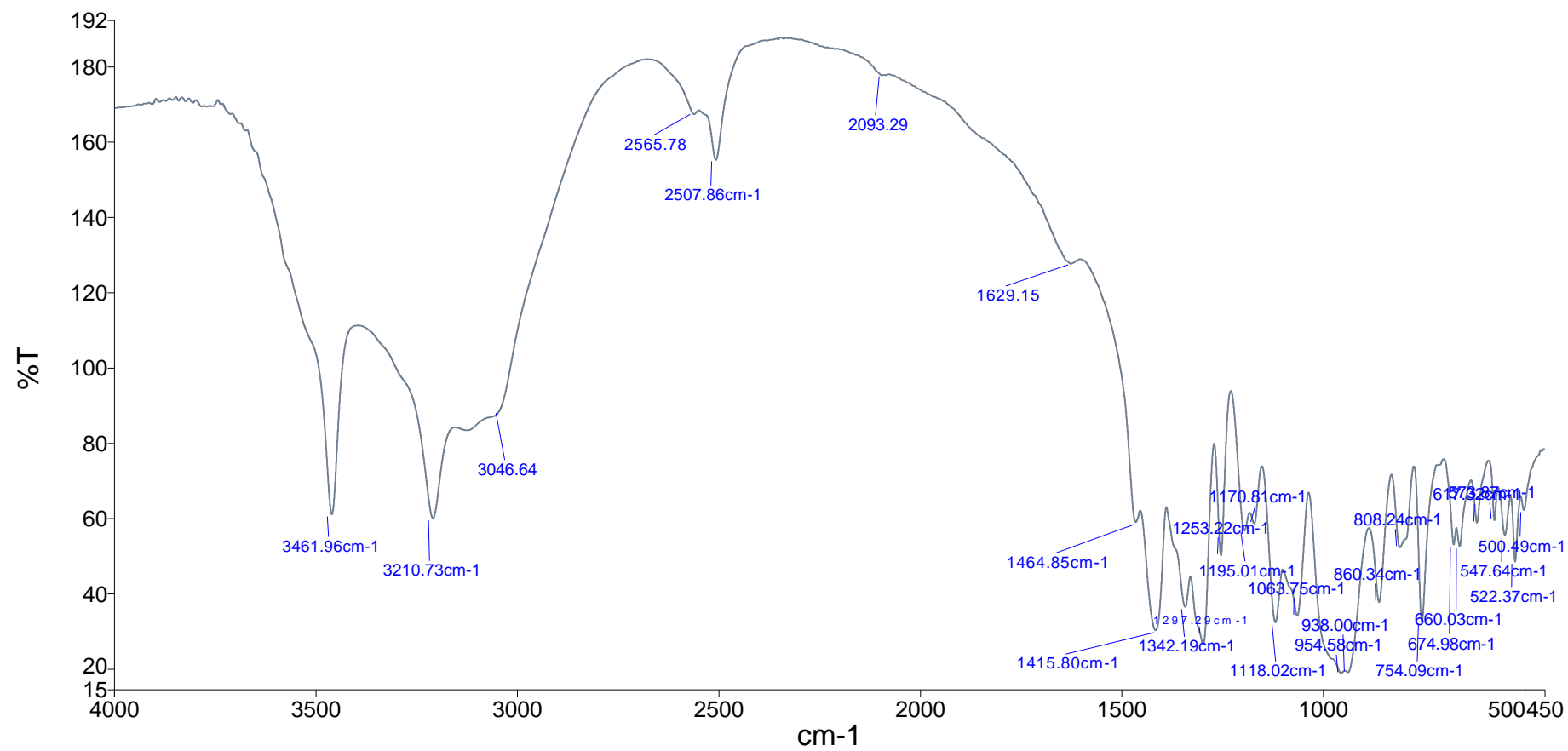
Phụ lục 26. Phổ FT-IR mẫu nZB không chất hoạt động bề mặt



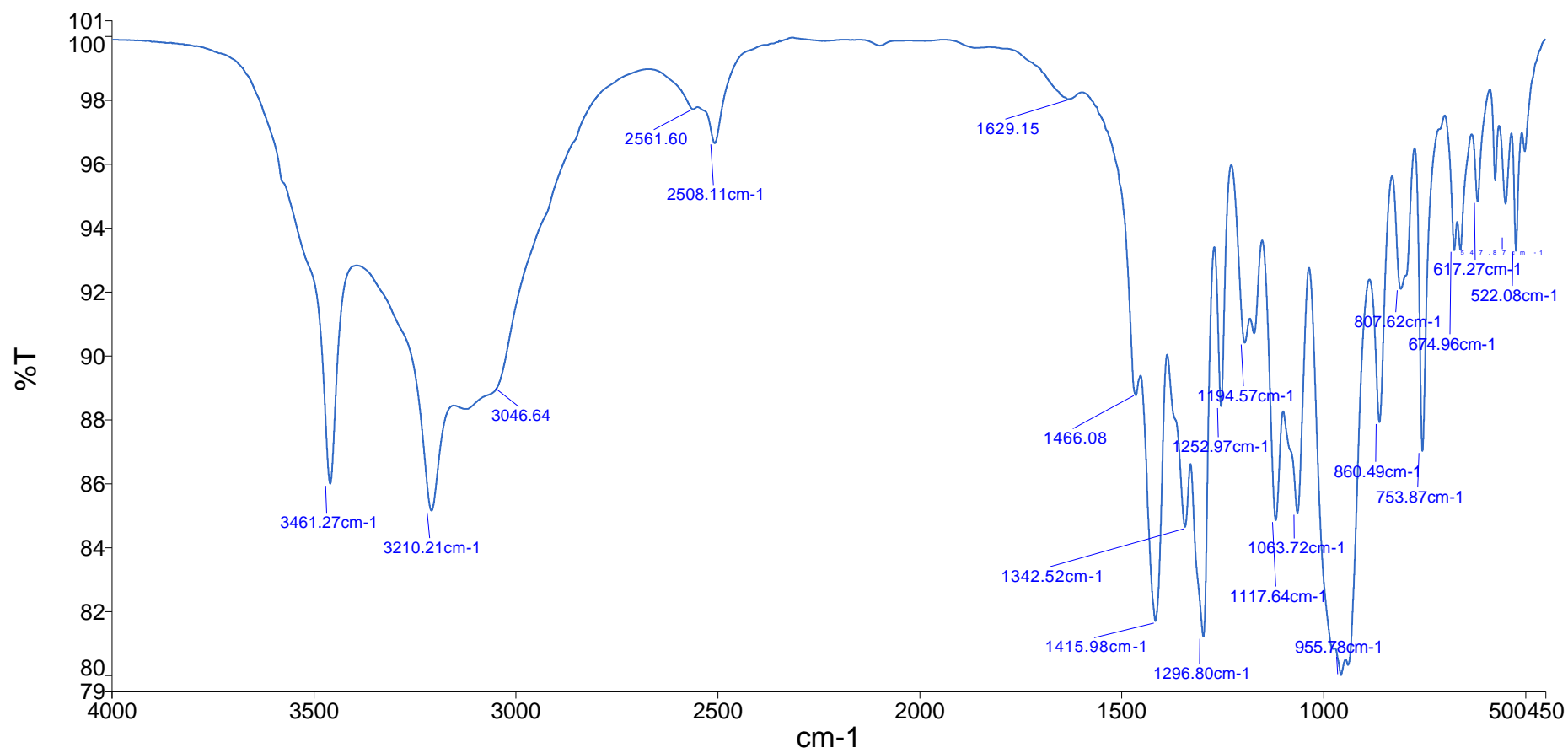
Phụ lục 27. Phổ FT-IR mẫu nZB-OA



Phụ lục 28. Phổ FT-IR mẫu nZB-PEG



Phụ lục 29. Phổ FT-IR mẫu nZB-SLS



Phụ lục 30. Phổ FT-IR mẫu nZB-Tw80