

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**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Mã số: 9 44 01 13

Hà Nội - 2023

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

Người hướng dẫn khoa học 1: GS.TS. Nguyễn Văn Tuyền

Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Hoàng Mai Hà

Phản biện 1: GS.TS. Đỗ Quang Kháng

Phản biện 2: PGS.TS. Nguyễn Thị Thanh Chi

Phản biện 3: PGS.TS. Phạm Anh Sơn

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học
viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa
học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 9 giờ 00, ngày 13 tháng 10 năm
2023

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Cháy nổ là một vấn đề gây thiệt hại nghiêm trọng về người và tài sản khắp nơi trên thế giới. Phần lớn thương vong trong đám cháy là do ngạt khói và khí độc. Do đó, việc nghiên cứu chế tạo các vật liệu có khả năng giảm thiểu khí độc, góp phần bảo vệ những người tham gia cứu hộ và người mắc kẹt trong đám cháy là hết sức cần thiết.

Để góp phần phòng chống cháy nổ, nhiều loại vật liệu có khả năng chống cháy đã được nghiên cứu sử dụng, tuy nhiên cần lưu ý đến nguy cơ ảnh hưởng của chất chống cháy tới sức khỏe người dùng. Chất chống cháy nano được đánh giá là thân thiện môi trường hơn so với halogen. Chất độn nano giúp vật liệu nền có khả năng chậm cháy mà vẫn giữ nguyên thậm chí cải thiện được các đặc tính cơ lý như độ bền, nhẹ, mỏng.

Từ cơ sở khoa học và thực tiễn nêu trên, 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”*.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Nghiên cứu tổng hợp một số oxit và muối vô cơ kích thước nano gồm Fe_3O_4 , ZnO , CaCO_3 và 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 trong các vật liệu polyme.

3. Nội dung nghiên cứu của luận án

- Nghiên cứu các quy trình tổng hợp vật liệu nano Fe_3O_4 , ZnO , CaCO_3 và MgCO_3 bằng các phương pháp phù hợp.
- Nghiên cứu đánh giá khả năng hấp phụ của các vật liệu nano thu được đối với các khí độc NO_2 , SO_2 , HCN , và CO .

- Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano kẽm borate (nZB) nhằm sử dụng làm phụ gia chống cháy.
- Nghiên cứu đánh giá khả năng phối hợp chống cháy của nZB với các chất chống cháy khác trên composite HDPE.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Hóa học sự cháy

Quá trình cháy gồm ba yếu tố cơ bản là nhiên liệu, oxy và nhiệt. Gần đây, người ta thêm yếu tố thứ tư là phản ứng hóa học dây chuyền trong quá trình đốt cháy kèm theo sự tạo thành vô hạn các gốc tự do HO^* , H^* , R^* . Từ đó rút ra nguyên lý thực hành phòng cháy chữa cháy là loại bỏ một trong các yếu tố nhiệt, nhiên liệu, oxy hoặc ngắt mạch phản ứng dây chuyền. Ngoài khói và các khí gây độc cấp tính như CO, HCN, SO_2 , NO_2 trong đám cháy còn có các chất gây ung thư.

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

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. 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 so với các oxit vi tinh thể và tinh thể oxit thương phẩm.

1.3. Vật liệu chống cháy và nano kẽm borate

Vật liệu chống cháy có thể được phân loại theo cơ chế chống cháy hoặc theo thành phần chất hóa học. 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.

Kẽm borate thường được dùng làm phụ gia chống cháy 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, thuận lợi khi kết hợp với các polyme cần chế tạo ở nhiệt độ cao. Kẽm borate có thể làm giảm tốc độ giải phóng nhiệt và giảm sự hình thành khói, đặc biệt là trong các hệ polyme chứa hydroxit kim loại. Tác dụng chính của kẽm borate là thúc đẩy sự hình thành một lớp tro than cứng chắc giống vật liệu gốm, ngăn cản sự cháy nhỏ giọt, trì hoãn quá trình nhiệt phân oxy hoá, và bảo vệ phần polyme bên dưới.

Tuy nhiên, kẽm borate cũng có nhược điểm là phải sử dụng một lượng lớn và khó phân tán đồng nhất trong mạng polyme nếu cỡ hạt không đủ mịn.

CHƯƠNG 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, thiết bị

2.2. Tổng hợp các vật liệu nano vô cơ dùng hấp phụ khí độc

$n\text{Fe}_3\text{O}_4$ được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa trong đi từ muối $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ muối $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với tỉ lệ mol $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ là $\frac{1}{2}$ trong môi trường khí N_2 . $n\text{ZnO}$ được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa từ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ và NaOH , sử dụng chất hoạt động bề mặt (hđbm) là SLS. $n\text{CaCO}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa từ Na_2CO_3 và CaCl_2 . Các chất hđbm gồm CTAB, EDTA, PEG, PVA, SLS. $n\text{MgCO}_3$ được nghiên cứu tổng hợp bằng phương pháp kết tủa và thủy nhiệt từ muối MgCl_2 hoặc $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ với NaHCO_3 , chất hđbm là Tw80.

2.3. Tổng hợp vật liệu nZB làm chất độn chống cháy

Vật liệu nZB được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa từ ZnSO_4 với hỗn hợp axit H_3BO_3 và NaOH tại các pH khác nhau trong điều kiện gia nhiệt. Khảo sát sự ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng gồm pH, nhiệt độ, chất hoạt động bề mặt đến đặc trưng sản phẩm.

Các mẫu HDPE chống cháy được chế tạo bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy tại 175 °C và được ép nóng thành tấm nhựa có độ dày 3 mm. Mẫu được để ổn định tại nhiệt độ phòng ít nhất 24 giờ trước khi đánh giá đặc tính vật liệu.

2.4. Nghiên cứu đặc trưng và đánh giá vật liệu

Vật liệu nano được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, FT-IR, SEM, TGA-DTA. Cấu trúc xốp của nhóm vật liệu hấp phụ khí độc được xác định theo phương pháp BET trong môi trường khí N₂.

Thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ của nhóm vật liệu nano oxit nFe₃O₄, nZnO, nMgCO₃, và nCaCO₃ được tiến hành tại nhiệt độ phòng trên một thiết bị hấp phụ tầng cố định. Các khí độc được thử nghiệm gồm NO₂, SO₂. Ngoài ra, nZnO được thử nghiệm hấp phụ khí HCN, và nMgCO₃ được thử sơ bộ khả năng hấp phụ khí CO. Dung lượng khí hấp phụ trên các vật liệu được xác định bằng phương pháp trọng lượng. Nồng độ khí đầu vào được phân tích bằng các máy đo khí KIMO KIGAZ 300 và Toxi RAE II. Sau hấp phụ, các vật liệu được đo FT-IR, XRD và 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 chúng.

Nanocomposite HDPE sau khi phối trộn với các tổ hợp chống cháy khác nhau được đánh giá khả năng chống cháy thông qua chỉ số LOI, UL94-V và đo cơ tính gồm độ giãn dài, độ bền kéo, độ bền va đập.

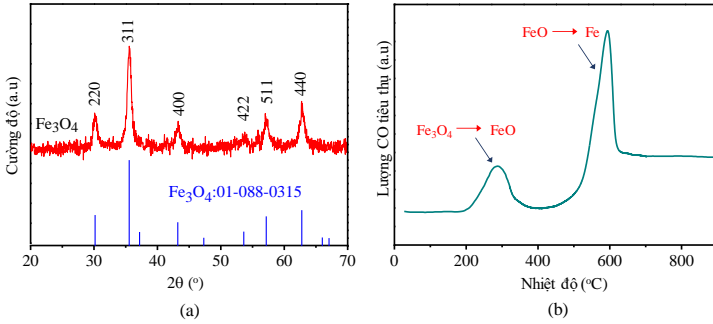
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp và đặc trưng vật liệu cấu trúc nano dùng trong hấp phụ khí độc

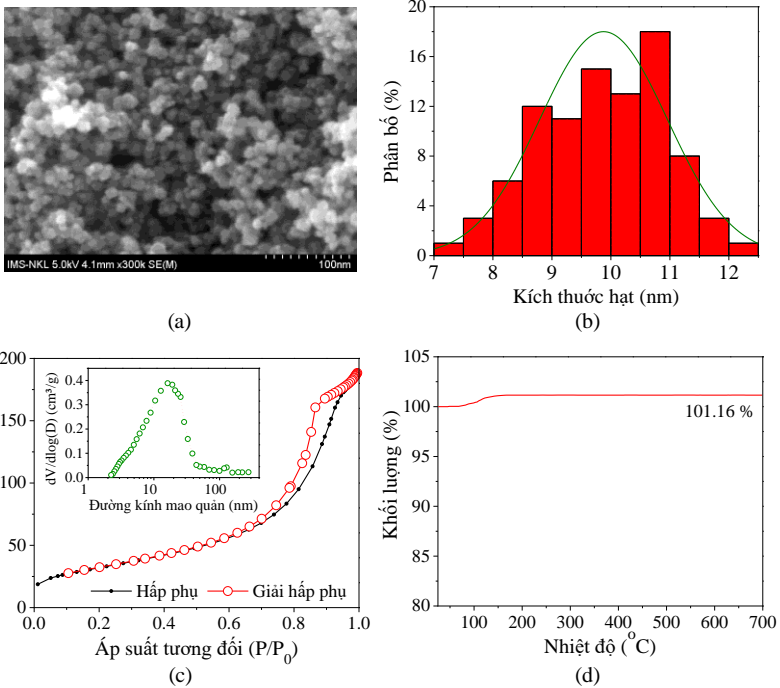
3.1.1 Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu nFe₃O₄

Kết quả đo XRD và CO-TPR (Hình 3.1) cho thấy vật liệu thu được là

Fe_3O_4 đơn pha. Phổ FT-IR tồn tại dải hấp thụ mạnh ở 583 cm^{-1} của dao động hóa trị trong liên kết Fe-O đặc trưng cho cấu trúc spinel AB_2X_4 .



Hình 3.1. (a) Giải đồ XRD, (b) Trắc đồ CO-TPR của nFe_3O_4

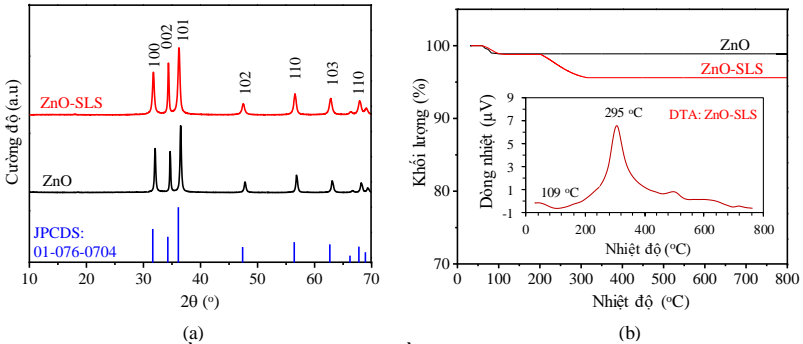


Hình 3.3. Đặc trưng của nFe_3O_4 : (a) SEM, (b) Phân bố cỡ hạt, (c) Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 và phân bố lỗ xốp, (d) Phân tích nhiệt trọng lượng

Cả trên ảnh SEM (*Hình 3.3a*) và ảnh TEM, các hạt $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ 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. Diện tích bề mặt BET (*Hình 3.3c*) 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 $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$.

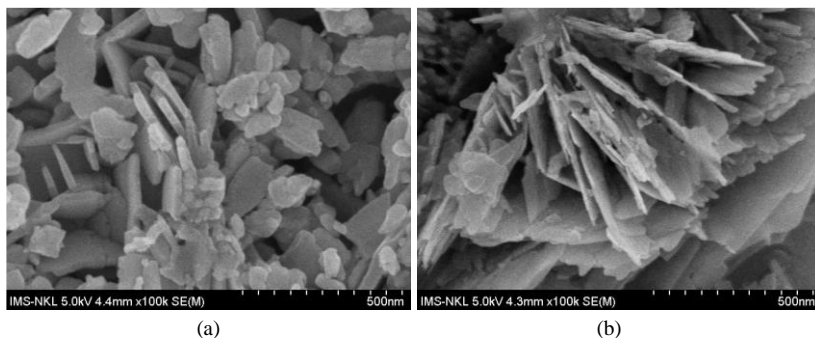
3.1.2 Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu $n\text{ZnO}$

Các giản đồ XRD (*Hình 3.5a*) của mẫu ZnO và ZnO-SLS đều có các peak, nhiều xạ phù hợp với cấu trúc tinh thể lục lăng của kẽm oxit đơn pha theo JCPDS 01-076-0704 và không xuất hiện các pha tinh thể của các hợp chất chứa kẽm khác. Các peak nhiễu xạ có hình dạng sắc nhọn chứng tỏ vật liệu kẽm oxit điều chế được có độ tinh thể cao. Từ kết quả phân tích nhiệt (*Hình 3.5b*) có thể tính được phần trăm khối lượng của oxit kẽm trong mẫu ZnO và $n\text{ZnO-SLS}$ lần lượt là $98,9\%$ và $94,5\%$.



Hình 3.5. (a) Giản đồ XRD và (b) giản đồ TGA/DTA của $n\text{ZnO}$ và $n\text{ZnO-SLS}$

Ảnh SEM (*Hình 3.6*) cho thấy mẫu $n\text{ZnO}$ và $n\text{ZnO-SLS}$ là các vật liệu có cấu trúc hình tấm kích thước nanomet. Các tấm $n\text{ZnO}$ có độ dày khoảng $25 - 30 \text{ nm}$ và độ rộng khoảng $100 - 200 \text{ nm}$. Trong khi đó, với sự hỗ trợ của SLS trong giai đoạn kết tủa, vật liệu $n\text{ZnO-SLS}$ tạo thành các tấm nano có kích thước mỏng hơn và rộng hơn rõ rệt (độ dày khoảng $15 - 20 \text{ nm}$, và độ rộng khoảng $400 - 600 \text{ nm}$).



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

3.1.3 Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu nCaCO₃

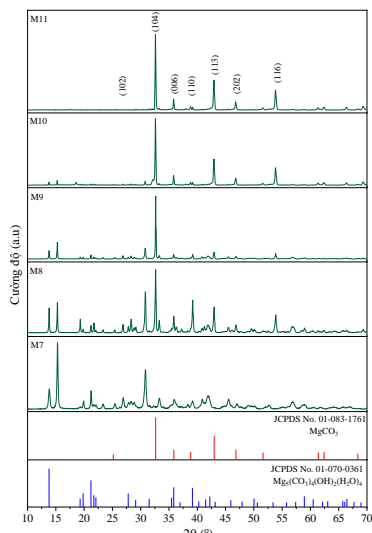
Kết quả XRD các vật liệu thu được từ phản ứng kết tủa của CaCl₂ và Na₂CO₃ phù hợp với JCPDS 01-071-3699 của CaCO₃ dạng thù hình calcite và không lẫn các pha tinh thể của chất khác. Các chất hđbm không ảnh hưởng đến pha tinh thể nhưng tác động rõ rệt đến hình thái hạt nano. Với chất hđbm là SLS, vật liệu CaCO₃-SLS thu được là các tấm nano có chiều dày 25 - 50 nm, chiều rộng trên 100 nm.

3.1.4 Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu nMgCO₃

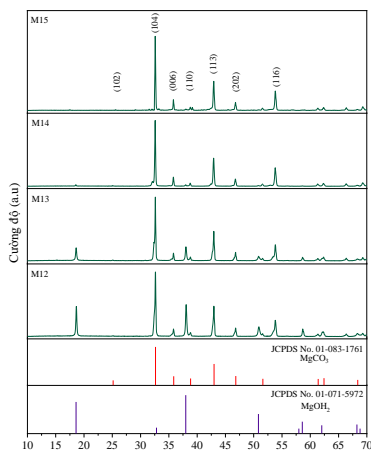
Kết quả XRD (Hình 3.14 và 3.15) chỉ ra rằng, nồng độ HCO₃⁻ và thời gian thủy nhiệt có vai trò quan trọng trong việc tạo thành MgCO₃ đơn pha. Anion trong muối của Mg²⁺ có thể có ảnh hưởng đến các dạng sản phẩm trung gian nhưng không ảnh hưởng đến thành phần pha hóa học của sản phẩm cuối. Điều kiện phù hợp để thu được sản phẩm MgCO₃ đơn pha là tỉ lệ mol chất phản ứng HCO₃⁻ : Mg²⁺ bằng 1,2 : 1, thời gian thủy nhiệt khoảng 24 giờ.

Ảnh SEM (Hình 3.18) cho thấy MgCO₃ tổng hợp khi không có chất hđbm là các hạt có hình dạng và kích thước không đồng nhất. Trong khi đó, vật liệu MgCO₃-Tw80 có cấu trúc rõ ràng, 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

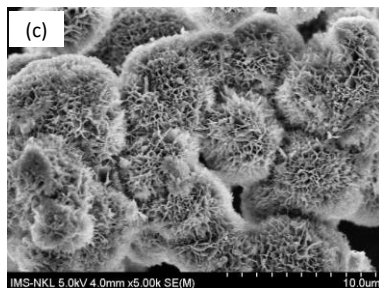
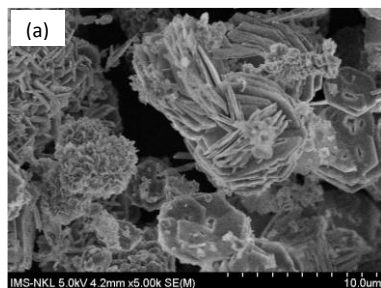
10 - 15 nm. Các tấm nano siêu mỏng liên kết với nhau tạo thành các lỗ xếp có dạng hình chóp tam giác hoặc hình chóp tứ giác.



Hình 3.14. Giản đồ XRD của các mẫu $MgCO_3$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ $Mg(CH_3COO)_2$



Hình 3.15. Giản đồ XRD của các mẫu $MgCO_3$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ $MgCl_2$



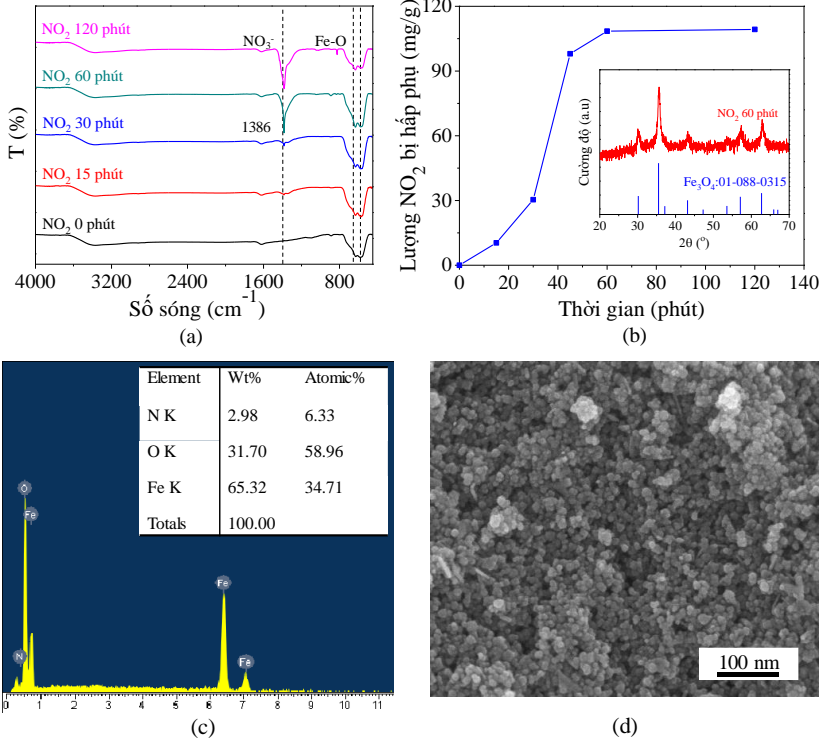
Hình 3.18. Ảnh SEM của $MgCO_3$ khi (a) không có chất hoạt động bề mặt và (c) có chất hoạt động bề mặt Tw80

Với các đặc trưng kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn, kích thước mao quản trung bình, các vật liệu nano thu được có thể là những chất hấp phụ tiềm năng. Trong luận án này, các vật liệu trên được

thử nghiệm khả năng hấp phụ đối với một số khí độc thường gặp trong đám cháy như NO_2 , SO_2 , CO , HCN .

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

3.2.1 Hiệu quả hấp phụ khí NO_2 , SO_2 của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$

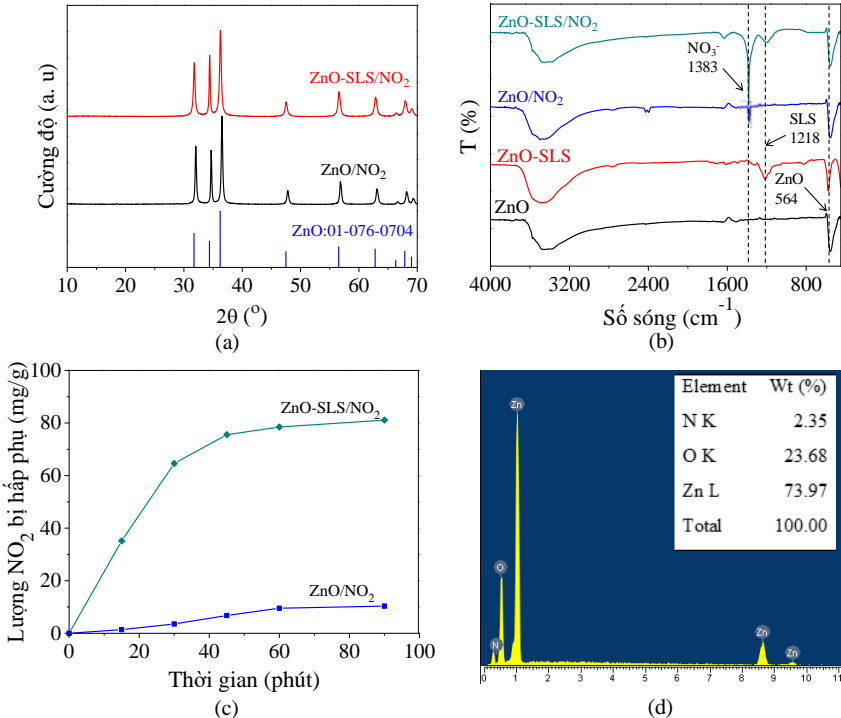


Hình 3.20. Hấp phụ NO_2 trên Fe_3O_4 : (a) Phổ FT-IR; (b) Lượng NO_2 bị hấp phụ và gián đồ XRD; (c) Giản đồ EDX; (d) Ảnh FE-SEM của Fe_3O_4 sau hấp phụ.

Hình 3.20a cho thấy phổ FT-IR có sự xuất hiện của peak hấp thụ tại 1386 cm^{-1} sau 15 phút tiếp xúc với NO_2 . Peak 1386 cm^{-1} được gán cho dao động của nhóm nitrat, NO_3^- . Sự tồn tại của nhóm NO_3^- được giải thích do sự chuyển hoá của khí NO_2 bị hấp phụ trên bề mặt $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ thành ion NO_3^- . Lượng NO_2 bị hấp phụ đạt giá trị bão hoà sau khoảng 60 phút tiếp xúc với khí NO_2 và dung lượng xấp xỉ bằng $108,5 \text{ mg/gFe}_3\text{O}_4$.

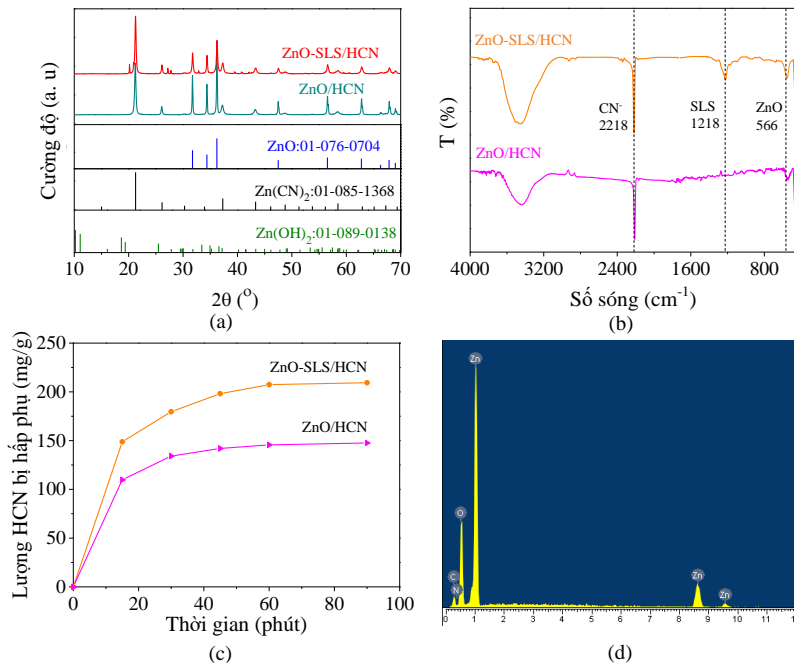
Tương tự như khi hấp phụ NO_2 , hình dạng, kích thước và cấu trúc xếp của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ sau khi hấp phụ SO_2 không có sự thay đổi nào đáng kể so với mẫu ban đầu. Ngoài ra, thành phần pha của vật liệu sau hấp phụ vẫn phù hợp với cấu trúc tinh thể của Fe_3O_4 lập phương. Nói cách khác, sự hấp phụ khí NO_2 hay SO_2 không làm thay đổi pha tinh thể và cấu trúc xếp của vật liệu $n\text{Fe}_3\text{O}_4$. Cấu trúc xếp bền vững và trạng thái pha hoá học ổn định của $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ là điều kiện cần thiết để vật liệu có thể được sử dụng cho nhiều chu trình hấp phụ – giải hấp phụ (tái sinh vật liệu).

3.2.2 Hiệu quả hấp phụ khí độc của vật liệu $n\text{ZnO}$ và $n\text{ZnO-SLS}$



Hình 3.22. Hấp phụ khí NO_2 trên $n\text{ZnO}$ và $n\text{ZnO-SLS}$: (a) Giảm đồ XRD của 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 mẫu $n\text{ZnO-SLS}$ sau hấp phụ

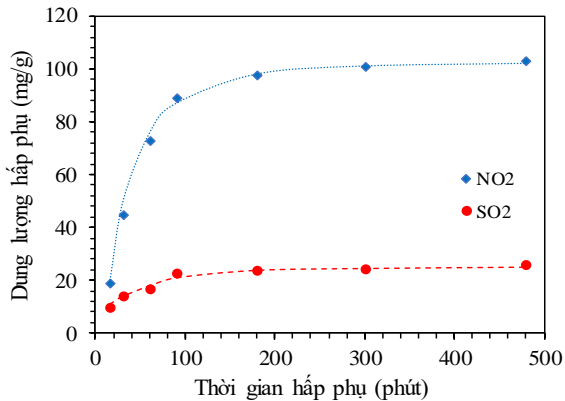
Hình 3.22a cho thấy không có sự khác biệt đáng kể giữa các giản đồ XRD của cả mẫu ZnO và ZnO-SLS sau 90 phút hấp phụ NO_2 so với các mẫu tương ứng ban đầu (Hình 3.5a). Tuy nhiên, có thể dễ dàng nhận ra sự khác biệt trên phổ FT-IR (Hình 3.22b) của các mẫu trước và sau hấp phụ NO_2 . Peak của NO_3^- tại 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 NO_2 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 ν_3 của ion NO_3^- sinh ra do sự chuyển hoá của lượng đủ lớn khí NO_2 bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ, ở đây là ZnO-SLS. Với các phương pháp nghiên cứu tương tự, kết quả xác định được dung lượng hấp phụ khí SO_2 lên ZnO và ZnO-SLS tương ứng là 8,3 và 38,2 mg/g.



Hình 3.24. Hấp phụ khí HCN trên nZnO và nZnO-SLS: (a) Giản đồ XRD của 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 nZnO-SLS sau hấp phụ HCN

Kết quả nghiên cứu sự hấp phụ khí HCN cho thấy, trên phổ FT-IR của các mẫu ZnO và ZnO-SLS sau hấp phụ (Hình 3.24b), các đỉnh hấp phụ mạnh mới xuất hiện tại số sóng khoảng 2200 cm^{-1} được gán cho dao động hoá trị $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ của các nhóm xianua CN^- . Nhận định này 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. Sự hấp phụ khí HCN trên mẫu ZnO-SLS dẫn đến sự xuất hiện của các pha tinh thể mới, gồm $\text{Zn}(\text{CN})_2$ và $\text{Zn}(\text{OH})_2$. 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) nằm trên lớp ngoài cùng của vật liệu ZnO. 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.

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



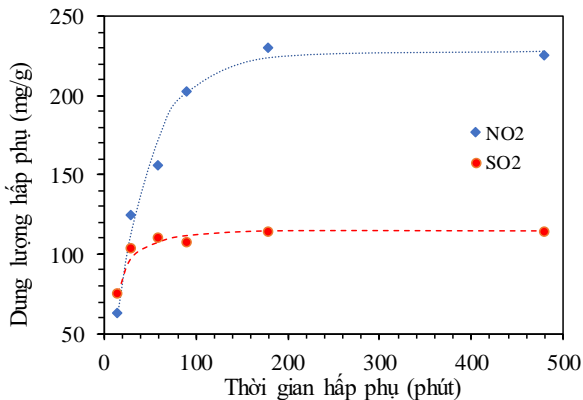
Hình 3.26. Biến thiên dung lượng hấp phụ NO_2 , SO_2 trên CaCO_3 theo thời gian

Lượng khí NO_2 và SO_2 bị hấp phụ trên $n\text{CaCO}_3$ tăng rất nhanh trong khoảng thời gian 90 phút đầu sau đó tăng chậm đến khoảng 180 phút tiếp xúc (Hình 3.26). Từ 180 phút đến 480 phút, lượng khí hấp phụ trên vật liệu $n\text{CaCO}_3\text{-SLS}$ hầu như không tăng lên. Giá trị hấp phụ cực đại khí NO_2 và SO_2 trên $n\text{CaCO}_3\text{-SLS}$ lần lượt là 98 và 24 mg/g.

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

Quá trình hấp phụ khí SO_2 gần như đạt bão hòa sau khoảng 30 phút với dung lượng hấp phụ cực đại xấp xỉ 114 mg/g (Hình 3.33). Trong 15 phút đầu, vật liệu $n\text{MgCO}_3$ thể hiện khả năng hấp phụ khí SO_2 cao hơn hấp phụ khí NO_2 . Tuy nhiên, từ khoảng 30 phút trở đi, khi sự hấp phụ SO_2 đã gần như bão hòa 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 MgCO_3 đạt 125 mg/g và tới 180 phút đạt xấp xỉ 230 mg/g.

Kết quả phân tích TPR-CO của mẫu $n\text{MgCO}_3$ cho thấy 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, vật liệu nano MgCO_3 có thể giúp giảm nồng độ khí CO sinh ra từ đám cháy tại vùng nhiệt độ dưới 600 °C.



Hình 3.33. Biến thiên dung lượng hấp phụ NO_2 , SO_2 trên MgCO_3 theo thời gian

Như vậy, các vật liệu nano tổng hợp được có khả năng hấp phụ tốt đối với khí NO_2 và khí SO_2 . Khả năng hấp phụ đối với khí NO_2 cao hơn đối với khí SO_2 ở cả bốn loại vật liệu. Nhóm vật liệu nano ZnO hấp phụ tốt đối với khí HCN. Ngoài khả năng hấp phụ khí NO_2 , SO_2 , vật liệu $n\text{MgCO}_3$ 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 $n\text{Fe}_3\text{O}_4$, $n\text{ZnO}$, $n\text{CaCO}_3$ và

$n\text{MgCO}_3$ thu được là những chất hấp phụ tiềm năng có thể dùng để giảm thiểu khí độc trong đám cháy.

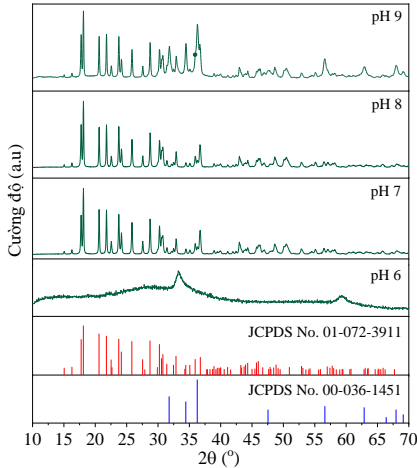
Bảng 3.5. So sánh dung lượng hấp phụ của các vật liệu tổng hợp được

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
$n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($S_{\text{BET}} = 116 \text{ m}^2/\text{g}$)	- Nồng độ NO ₂ , SO ₂ : 0,5% trong N ₂ - Tốc độ dòng khí: 200 ml/phút - Nhiệt độ: 25-30 °C	120	108	40	-
$n\text{ZnO}$ ($S_{\text{BET}} = 7,4 \text{ m}^2/\text{g}$)	- Nồng độ NO ₂ , SO ₂ , HCN: 0,5% trong N ₂ - Tốc độ dòng khí: 50 ml/phút - Nhiệt độ: 25-30 °C	90	9	8.3	138
$n\text{ZnO-SLS}$ ($S_{\text{BET}} = 29 \text{ m}^2/\text{g}$)	- Tốc độ dòng khí: 50 ml/phút - Nhiệt độ: 25-30 °C	90	81	38	216
$n\text{CaCO}_3\text{-SLS}$ ($S_{\text{BET}} = 16 \text{ m}^2/\text{g}$)	Nồng độ NO ₂ , SO ₂ : 0,5% trong N ₂ - Tốc độ dòng khí: 50 ml/phút - Nhiệt độ: 25-30 °C	180	98	24	-
$\text{MgCO}_3\text{-Tw80}$ ($S_{\text{BET}} = 48 \text{ m}^2/\text{g}$)	- Nồng độ NO ₂ , SO ₂ : 0,5% trong N ₂ - Tốc độ dòng khí: 50 ml/phút - Nhiệt độ: 25-30 °C	180	230	114	-

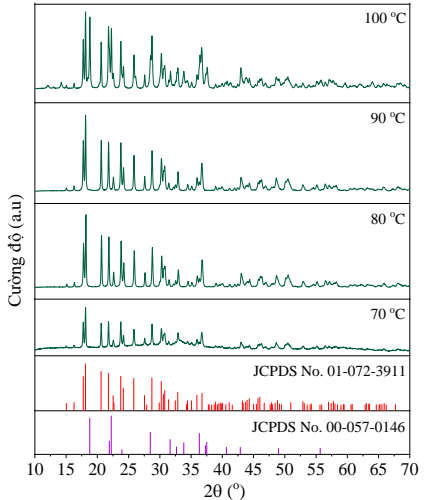
3.3 Tổng hợp vật liệu kẽm borate kích thước nano

3.3.1 Ảnh hưởng của pH đến vật liệu nZB

Khi giá trị pH < 5 thì chưa xuất hiện kết tủa. Ở pH 6, lượng kết tủa tạo thành rất ít, vật liệu thu được có cấu trúc vô định hình. Ở pH 7 và pH 8, lượng kết tủa tạo thành nhiều hơn. Các mẫu thu được ở pH 7 và pH 8 có 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 $2\text{ZnO} \cdot 0.3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Hình 3.38). Các vạch nhiễu xạ hẹp và có cường độ mạnh cho thấy vật liệu nZB thu được có độ tinh thể cao.



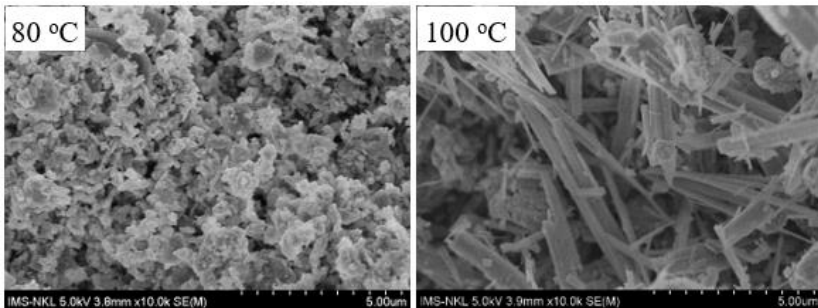
Hình 3.38. Giảm đồ XRD của nZB tại các pH khác nhau



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

3.3.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vật liệu nZB

Ở 70 °C - 90 °C, các mẫu đều có thành phần pha là $Zn[B_3O_4(OH)_3]$. Ở 100 °C, ngoài thành phần pha chủ yếu là $Zn[B_3O_4(OH)_3]$, trên giảm đồ XRD còn có các vạch nhiễu xạ của $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ (Hình 3.40). Khi tăng nhiệt độ phản ứng, kích thước hạt nZB có xu hướng tăng lên và chuyển từ dạng hình tấm nano sang hình que nano (Hình 3.42).

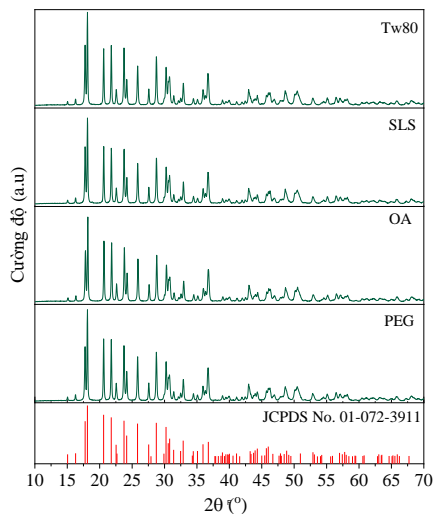


Hình 3.42: Ảnh SEM của nZB tổng hợp tại các nhiệt độ 80 °C và 100 °C

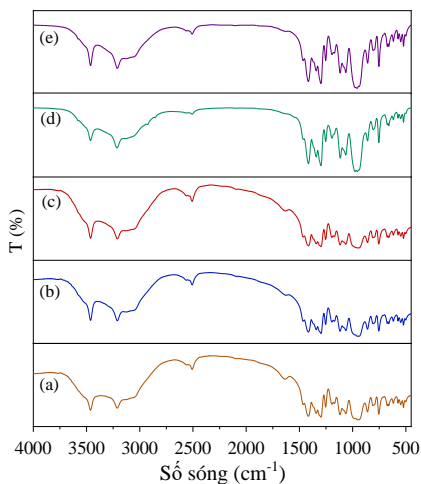
3.3.3 Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến vật liệu nZB

Các giảm đồ XRD của các mẫu nZB biến tính với các chất hoạt động

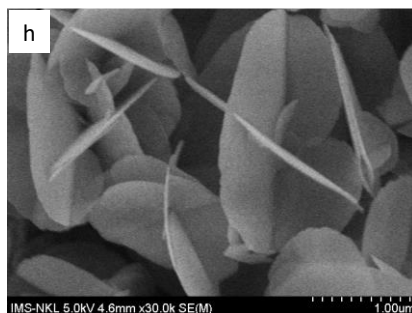
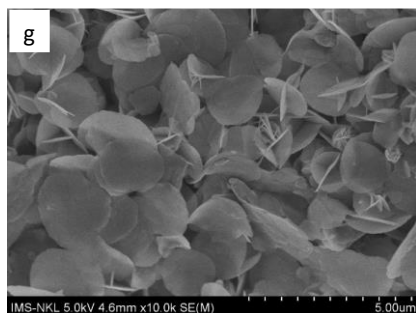
bề mặt khác nhau (Hình 3.43) đều xuất hiện các peak phù hợp với thẻ JCPDS 01-072-3911 của $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$. Độ sắc nhọn của các peak không có sự thay đổi đáng kể so với mẫu nZB không sử dụng chất hoạt động bề mặt. Điều này chứng tỏ rằng PEG, OA, SLS và Tween 80 không làm thay đổi thành phần pha cũng như độ kết tinh của vật liệu nZB.



Hình 3.43. Giảm đồ XRD của vật liệu nZB với các chất hđbm khác nhau



Hình 3.44. Phổ FT-IR của vật liệu nZB với các chất hđbm khác nhau



Hình 3.45. Ảnh SEM của mẫu nZB-Tw80 ở độ phóng đại khác nhau

Kết quả đo phổ FT-IR của mẫu nZB tổng hợp khi có các chất hoạt động bề mặt khác nhau (Hình 3.44) cũng cho thấy các đỉnh hấp thụ đặc

trung cho các dao động hóa trị, dao động uốn của các nhóm chức trong $Zn[B_3O_4(OH)_3]$. Khi sử dụng các chất hoạt động bề mặt, các sản phẩm vẫn có cấu trúc dạng tấm nano nhưng độ dày, độ rộng và hình dạng tấm có sự thay đổi như thể hiện trên ảnh SEM (*Hình 3.45*). Đặc biệt, nZB-Tw80 có cấu trúc giống bông hoa nano với các “cánh hoa” hình tròn đồng nhất, độ dày “cánh hoa” khoảng 20 nm

Như vậy, pH và nhiệt độ phản ứng có thể làm thay đổi đồng thời thành phần pha và hình dạng sản phẩm. Trong khi đó chất hoạt động bề mặt không làm thay đổi thành phần pha nhưng có tác động rõ rệt đến hình dạng hạt nZB, khiến các hạt nZB mỏng hơn và rộng hơn. Điều kiện thuận lợi để tạo ra nZB hình “cánh hoa nano” rộng một vài micromet, dày khoảng 20 nm là pH 7, nhiệt độ 80 °C với sự có mặt của Tw80. Vật liệu này được dùng để thử nghiệm khả năng phối hợp chống cháy với một số chất chống cháy khác.

3.4 Khả năng tương hỗ chống cháy và nâng cao cơ tính của nZB trong nanocomposite HDPE

Trên nền nhựa HDPE, vật liệu nZB thể hiện hiệu quả chống cháy tương hỗ với hệ RP/EG tốt hơn so với hệ APP/PER hoặc MC/EG (*Bảng 3.7*). Nanocomposite nZB/RP/6EG/78HDPE đạt hiệu quả chống cháy tốt khi tỉ lệ nZB nằm trong khoảng 2-6% và đạt hiệu quả tốt nhất với chỉ số LOI bằng 26,8% và mức chống cháy V-0 theo Tiêu chuẩn UL94-V ở tỉ lệ 6% khối lượng nZB. Bên cạnh đó, nZB còn cho thấy hiệu quả cải thiện các tính chất cơ học của hệ nanocomposite nZB/RP/6EG/78HDPE. Các giá trị độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập của nZB/RP/6EG/78HDPE tăng đáng kể so với các mẫu composite HDPE không chứa nZB. Các tính chất cơ lý này có xu hướng tăng dần khi tỉ lệ khối lượng nZB tăng từ 0 đến 10% (*Bảng 3.8*).

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

Bảng 3.8. Ảnh hưởng của hàm lượng nZB đến cơ tính 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	21,76	160,22	23,46
HDPE2	nZB/APP/PER = 6/12/4	22,64	185,31	24,88
HDPE5	nZB/MC/EG = 0/16/6	20,24	117,12	9,68
HDPE6	nZB/MC/EG = 6/10/6	21,85	133,65	12,85
HDPE3	nZB/RP/EG = 0/16/6	19,15	154,78	21,82
HDPE7	nZB/RP/EG = 2/14/6	21,35	168,95	22,61
HDPE8	nZB/RP/EG = 4/12/6	21,38	177,71	22,89
HDPE4	nZB/RP/EG = 6/10/6	21,46	180,14	23,94
HDPE9	nZB/RP/EG = 10/6/6	22,06	188,94	27,12

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được các vật liệu nano Fe_3O_4 , ZnO , CaCO_3 và MgCO_3 và xác định được ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến đặc trưng sản phẩm. Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa là các hạt hình cầu có đường kính trung bình 10 nm. ZnO và CaCO_3 được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa với chất hđbm SLS có hình dạng tấm dày khoảng 20 - 33 nm. MgCO_3 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với chất hđbm 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 Fe_3O_4 , $n\text{ZnO}$, CaCO_3 và MgCO_3 đối với các khí NO_2 , SO_2 và HCN. Các vật liệu trên hấp phụ khí NO_2 tốt hơn SO_2 ; $n\text{ZnO}$ và $n\text{ZnO-SLS}$ đều hấp phụ tốt đối với khí HCN. Đánh giá sơ bộ cho thấy $n\text{MgCO}_3$ có thể loại bỏ khí độc CO. 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 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 80 - 90 °C. Các chất hoạt động bề mặt gồm OA, PEG, MD, SLS và Tw80 dẫn đến sự thay đổi rõ rệt về hình dạng hạt. Với Tw80, các hạt nZB có hình dạng như những cánh hoa rộng 1,5 - 2,5 μm , dày xấp xỉ 20 nm.
4. Đã thử nghiệm khả năng chống cháy của các tổ hợp 3 cấu tử gồm nZB/APP/PER, nZB/MC/EG và nZB/RP/EG trên 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 nén, độ giãn dài khi đứt và độ bền va đập của nanocomposite nZB/RP/6EG/78HDPE. Xét tổng thể, mẫu 6nZB/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 nghiên cứu khả năng hấp phụ của các vật liệu nano oxit Fe_3O_4 , ZnO , muối CaCO_3 , MgCO_3 đối với các khí độc NO_2 , SO_2 , HCN và CO nhằm 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 sử dụng nano $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ để chế tạo thành công nanocomposite nZB/RP/EG/HDPE đạt 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 CÁC BÀI BÁO ĐÃ CÔNG BỐ

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 SO_2 and NO_2 over porous Fe_3O_4 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 $CaCO_3$ nanoparticles using surfactants for adsorption of SO_2 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, NO_2 and SO_2 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 polypropylene*. VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology 38(3) (2022) 86-96.