

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



**Đặng Thanh Bình**

**PHÂN TÍCH CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA NANO  
TiO<sub>2</sub> TỔNG HỢP THEO PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL BẰNG  
CÁC PHƯƠNG PHÁP HÓA LÝ HIỆN ĐẠI**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA PHÂN TÍCH**

*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



**Đặng Thanh Bình**

**PHÂN TÍCH CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA NANO  
TiO<sub>2</sub> TỔNG HỢP THEO PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL BẰNG  
CÁC PHƯƠNG PHÁP HÓA LÝ HIỆN ĐẠI**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA PHÂN TÍCH**  
**Mã số: 8440118**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Tuân Hồng', is written over a light blue horizontal line.

**TS. Nguyễn Tuấn Hồng**

*Hà Nội - 2023*

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Hà Nội, tháng      năm 2023

Học viên thực hiện



**Đặng Thanh Bình**

## LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên, em xin cảm ơn TS. Nguyễn Tuấn Hồng - người thầy đã luôn dành nhiều thời gian và công sức hướng dẫn em trong suốt quá trình thực hiện nghiên cứu và hoàn thành luận văn. Xin cảm ơn NCS Nguyễn Bá Mạnh – người bạn, người đồng nghiệp đã giúp đỡ em rất nhiều trong thời gian em hoàn thành luận văn.

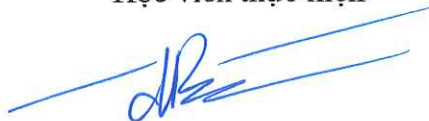
Em xin cảm ơn Trung tâm Phát triển công nghệ Vật liệu tiên tiến - Trung tâm Phát triển công nghệ cao đã hỗ trợ, tạo điều kiện để em thực hiện luận văn. Cảm ơn đề tài "*Nghiên cứu chế tạo chất tiêu độc, diệt trùng trên cơ sở tổ hợp vật liệu nano oxit kim loại*" do Viện Hóa học Môi trường Quân sự-Bộ Tư Lệnh Hóa học chủ trì đã hỗ trợ kinh phí. Em xin cảm ơn Ban lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ, các thầy cô chuyên ngành Hóa phân tích, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện cho em trong suốt quá trình thực hiện luận văn.

Cảm ơn gia đình, bạn bè và đồng nghiệp đã luôn khích lệ, động viên và giúp đỡ em trong quá trình học tập và nghiên cứu khoa học.

*Em xin trân trọng cảm ơn!*

Hà Nội, tháng năm 2023

Học viên thực hiện



**Đặng Thanh Bình**

## MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN .....	ii
MỤC LỤC .....	iii
DANH MỤC BẢNG .....	v
DANH MỤC HÌNH .....	vi
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT .....	vii
MỞ ĐẦU .....	1
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN .....	3
1.1. Tổng quan về vật liệu TiO <sub>2</sub> .....	3
1.1.1. Cấu trúc của TiO <sub>2</sub> .....	3
1.1.2. Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO <sub>2</sub> .....	5
1.1.3. Cơ chế xúc tác quang .....	5
1.1.4. Tính chất quang xúc tác của TiO <sub>2</sub> .....	7
1.1.5. Tổng hợp vật liệu nano TiO <sub>2</sub> .....	9
1.2. Ứng dụng nano TiO <sub>2</sub> trong phân hủy chất độc hóa học .....	10
1.3. Các phương pháp tiêu độc .....	11
1.3.1. Tiêu độc bằng phương pháp hóa học sử dụng các hệ vật liệu trên cơ sở nano TiO <sub>2</sub> .....	13
1.3.2. Cơ chế quá trình phân hủy DMNP của nano TiO <sub>2</sub> .....	15
CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM .....	16
2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất và thiết bị .....	16
2.2. Chế tạo vật liệu nano TiO <sub>2</sub> .....	16
2.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của nano TiO <sub>2</sub> .....	17
2.4. Các phương pháp nghiên cứu .....	18
2.4.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM .....	18
2.4.2. Phương pháp phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) .....	19
2.4.3. Phương pháp đường đẳng nhiệt hấp phụ BET .....	20
2.4.4. Phương pháp phổ tử ngoại khả kiến UV – Vis .....	22
2.4.5. Phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS) .....	22
2.4.6. Phương pháp quang điện tử tia X (XPS) .....	23
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	24
3.1. Hình thái học, cấu trúc, kích thước, diện tích bề mặt nano TiO <sub>2</sub> chế tạo bằng phương pháp sol-gel .....	24
3.1.1. Đánh giá hình thái học, kích thước vật liệu nano TiO <sub>2</sub> điều chế được .....	24

3.1.2. <i>Xác định cấu trúc tinh thể của TiO<sub>2</sub></i> .....	26
3.1.3. <i>Xác định kích thước tinh thể trung bình của vật liệu TiO<sub>2</sub></i> .....	27
<b>3.2. Độ rộng vùng cấm của nano TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>29</b>
<b>3.3. Quang phổ quang điện tử tia X (XPS) của mẫu TiO<sub>2</sub>-100</b> .....	<b>32</b>
<b>3.4. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy của nano TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>34</b>
3.4.1. <i>Hoạt tính xúc quang của nano TiO<sub>2</sub></i> .....	34
3.4.2. <i>Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xúc tác quang của nano TiO<sub>2</sub>-100</i> .....	35
<b>3.5. Độ ổn định của quá trình quang xúc tác của nano TiO<sub>2</sub>-100</b> .....	<b>37</b>
<b>KẾT LUẬN</b> .....	<b>38</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b> .....	<b>39</b>

**DANH MỤC BẢNG**

Bảng 1.1. Một số tính chất vật lí của $\text{TiO}_2$ .....	5
Bảng 1.2. Khả năng xử lý các tác nhân chiến tranh hóa học của xúc tác nano $\text{TiO}_2$ [20] .....	13
Bảng 1.3. Khả năng xử lý các tác nhân chiến tranh hóa học của Ferrihydrit [20]....	14
Bảng 3.1. Diện tích bề mặt, thể tích và đường kính mao quản của các mẫu nano $\text{TiO}_2$ .....	28
Bảng 3.2. Hiệu quả xử lý DMNP của các chất xúc tác .....	36

## DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể các dạng thù hình của $\text{TiO}_2$ .....	4
Hình 1.2. Đa diện phối trí của $\text{TiO}_2$ .....	4
Hình 1.3. Cơ chế quang xúc tác .....	6
Hình 1.4. Phổ hấp thụ của $\text{TiO}_2$ anatase tinh khiết .....	7
Hình 1.5. Cấu trúc phân tử của DMNP .....	15
Hình 2.1. Sơ đồ tóm tắt quy trình tổng hợp nano $\text{TiO}_2$ .....	17
Hình 2.2. Sơ đồ tia phản xạ và tia tới trên tinh thể .....	19
Hình 2.3. Đồ thị “V-t” .....	21
Hình 3.1: Ảnh SEM của mẫu (a) $\text{TiO}_2$ -200 tại nồng độ TTIP là 200 ml/L .....	24
Hình 3.2: Ảnh SEM của mẫu (b) $\text{TiO}_2$ -150 tại nồng độ TTIP là 150 ml/L .....	25
Hình 3.3: Ảnh SEM của mẫu vật liệu nano (c) $\text{TiO}_2$ -100 và (d) $\text{TiO}_2$ -75 lần lượt tại các nồng độ TTIP khác nhau.....	26
Hình 3.4. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu nano $\text{TiO}_2$ .....	27
Hình 3.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ $\text{N}_2$ của các mẫu nano $\text{TiO}_2$ .....	28
Hình 3.6. Giảm đồ UV-Vis .....	29
Hình 3.7. Biểu đồ năng lượng vùng cấm của vật liệu nano $\text{TiO}_2$ .....	30
Hình 3.8. (A) Phổ quang phát quang và (B) phổ trở kháng điện hóa (EIS) của vật liệu $\text{TiO}_2$ .....	31
Hình 3.9. Phổ XPS của vật liệu $\text{TiO}_2$ -100: (A) Phổ tổng, (B) Ti 2p và (C) O1s .....	33
Hình 3.10. Độ chuyển hóa DMNP sau phản ứng xúc tác bởi vật liệu nano $\text{TiO}_2$ ....	34
Hình 3.11. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine (A) và (B) của năng lượng ánh sáng của chất xúc tác $\text{TiO}_2$ -100 .....	35
Hình 3.12. Độ bền của chất xúc tác $\text{TiO}_2$ -100 sau 4 chu kỳ phản ứng .....	37



## DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Kí hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
SEM	Scanning Electron Microscope	Hiển vi điện tử quét
XRD	X-Ray Diffraction	Giản đồ nhiễu xạ tia X
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Phương pháp đo diện tích bề mặt
UV-VIS	Ultra Violet - Visible	Quang phổ hấp thụ phân tử/quang phổ tử ngoại khả kiến
CWAs	Chemical. Warfare Agents	Tác nhân chiến tranh hóa học
OP	Organophosphorus	Các hợp chất cơ photpho hữu cơ
CNTs	Carbon nanotube	Ống nano cacbon
DMF	Dimethyl formamide	dimethylfuran
GO	Graphene oxide	Graphite oxide
MB	Methylthioninium chloride	Xanh methylen
RG	Reduced graphene oxide	Graphene oxide dạng khử
TBT	Tetrabutyl titanate	Tetrabutyl titanate
TTIP	Titanium tetraisopropoxide $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Titanium tetraisopropoxide
DMNP	Dimethyl 4-nitrophenyl phosphate	Dimethyl 4-nitrophenyl phosphate
MPA	Methylphosphonic acid	Axit methyl phosphonic
$E_g$	Band gap energy	Năng lượng vùng cấm
EIS	Electrochemistry Impedance spectrum	Phương pháp tổng trở điện hóa
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phương pháp quang phổ quang điện tử tia X
VX	Methylphosphonothioate	Chất độc thần kinh dùng trong chiến tranh

## MỞ ĐẦU

Các hợp chất photpho hữu cơ (Organophosphorus: OP) và các chất độc thần kinh có chứa flo (isopropyl methanefluorophos-phonate: GB) là các vũ khí hóa học độc hại, gây nguy hiểm cho con người. Hiện nay, các phương pháp như hấp phụ, xúc tác và sinh học được ứng dụng để tiêu diệt và xử lý các tác nhân chiến tranh hóa học (CWAs) thành sản phẩm ít độc hơn hoặc không độc hại. Trong số đó, phương pháp oxy hóa sử dụng chất xúc tác oxit để xử lý các tác nhân hóa học thành các sản phẩm ít độc và hoặc không độc hại đang rất được quan tâm. Vật liệu oxit kim loại có khả năng hấp thụ mạnh các tác nhân chiến tranh hóa học (CWAs) qua các lỗ mao quản của chúng. Các vật liệu oxit có cấu trúc nano, diện tích bề mặt cao giúp tăng dung lượng hấp phụ và tăng tốc độ phân hủy các tác nhân chiến tranh.

Trong những năm gần đây, vật liệu  $\text{TiO}_2$  được sử dụng như một xúc tác quang hóa để xử lý những vấn đề ô nhiễm môi trường đặc biệt là để loại các chất độc hại có trong nước thải [1]. Vật liệu  $\text{TiO}_2$  được quan tâm bởi vì chi phí thấp, hoạt tính cao, tương đối ổn định và ít độc hại [2]. Khoảng vùng cấm rộng (3-3,2 eV) của  $\text{TiO}_2$  cho phép hấp thụ các photon ánh sáng tử ngoại (Ultra Violet: UV) tạo ra các cặp electron-lỗ trống di chuyển tới bề mặt chất xúc tác, tham gia vào quá trình oxy hóa [3]. Vì các phản ứng trên cơ sở xúc tác quang chủ yếu xảy ra trên bề mặt chất xúc tác  $\text{TiO}_2$  nên diện tích bề mặt lớn rất quan trọng trong việc tăng hiệu suất quá trình xúc tác quang.

Để chế tạo vật liệu  $\text{TiO}_2$  có nhiều phương pháp khác nhau như: sol-gel, thủy nhiệt, micelle, ... Trong đó phương pháp sol-gel đang được sử dụng rộng rãi để chế tạo nano  $\text{TiO}_2$  có cấu trúc ống nano với đường kính nhỏ, chiều dài lớn, diện tích bề mặt cao.

Trên cơ sở đó, nghiên cứu: “*Phân tích cấu trúc và tính chất của nano  $\text{TiO}_2$  tổng hợp theo phương pháp sol-gel bằng các phương pháp hóa lý hiện đại*” được lựa chọn làm đề tài luận văn.

### ❖ **Mục tiêu chính của luận văn:**

- Chế tạo vật liệu cấu trúc nano  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp sol-gel;
- Nghiên cứu cấu trúc, hình thái học bề mặt và tính chất quang của vật liệu nano  $\text{TiO}_2$ ;
- Nghiên cứu tính chất quang xúc tác nano  $\text{TiO}_2$  đã tổng hợp được trong việc phân hủy DMNP (Dimethyl 4-nitrophenyl phosphate).

❖ ***Nội dung nghiên cứu:***

- Nghiên cứu chế tạo nano TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp sol-gel
- Khảo sát đặc trưng hình thái học bề mặt, cấu trúc tinh thể của vật liệu nano TiO<sub>2</sub> chế tạo được bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM và nhiễu xạ tia X.
- Khảo sát xác định diện tích bề mặt cấu trúc mao quản của vật liệu nano TiO<sub>2</sub> chế tạo được bằng phương pháp đường đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> (BET).
- Nghiên cứu tính chất quang xúc tác của vật liệu nano TiO<sub>2</sub> chế tạo được bằng phổ hấp thụ nguyên tử UV-Vis.

## CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

### 1.1. Tổng quan về vật liệu TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> là một oxit tự nhiên được phát hiện năm 1975 và bắt đầu được sản xuất thương mại năm 1920. Khoảng 95% quặng titan được xử lý thành titan oxit, đây cũng là sản phẩm được sử dụng nhiều nhất. TiO<sub>2</sub> được ứng dụng trong lĩnh vực vũ trụ hàng không, sản xuất sơn, nhựa, dệt may, mực in, các lớp phủ chống ăn mòn, kháng khuẩn, làm sạch không khí, phụ gia thực phẩm và các chất hấp thụ tia cực tím trong sản xuất mỹ phẩm [4, 5]. Hiện nay, TiO<sub>2</sub> được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất xúc tác quang, pin và các thiết bị cảm biến [6].

#### 1.1.1. Cấu trúc của TiO<sub>2</sub>

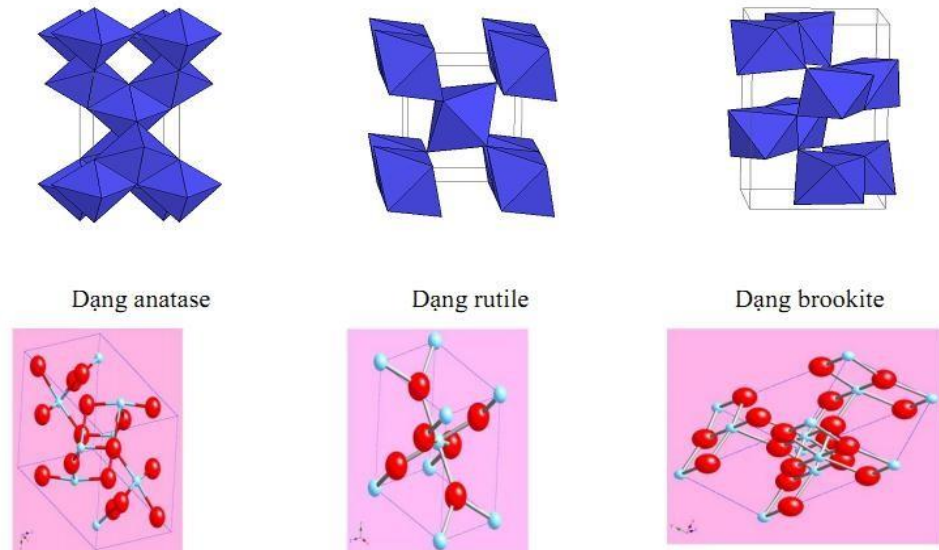
TiO<sub>2</sub> ở kích thước micromet rất bền hóa học và không tan trong các axit. Tuy nhiên khi đưa về kích thước nanomet (nm) TiO<sub>2</sub> có thể tham gia một số phản ứng với axit và kiềm mạnh. Các dạng oxit, hydroxit và các hợp chất của Ti (IV) đều có tính lưỡng tính.

TiO<sub>2</sub> tồn tại dưới dạng tinh thể, ngoài dạng vô định hình, TiO<sub>2</sub> có ba cấu trúc tinh thể chính là dạng Rutile, Anatase và Brookite. Trong đó dạng Rutile và Anatase là phổ biến hơn cả. Ở nhiệt độ từ 600 °C - 1100 °C các dạng Anatase và Brookite sẽ chuyển thành Rutile. Khả năng xúc tác quang tồn tại nhiều ở dạng Rutile và Anatase.

Các dạng tinh thể TiO<sub>2</sub> tồn tại trong tự nhiên trong các khoáng vật, nhưng dạng Rutile và Anatase ở dạng đơn tinh thể có thể được tổng hợp ở nhiệt độ thấp. Hai pha này được sử dụng trong thực tế làm chất màu, chất độn, chất xúc tác, ... Còn dạng tinh thể Brookite cũng quan trọng về mặt ứng dụng, tuy vậy Brookite bị hạn chế bởi việc điều chế Brookite sạch không lẫn Rutile và Anatase là điều khó khăn.

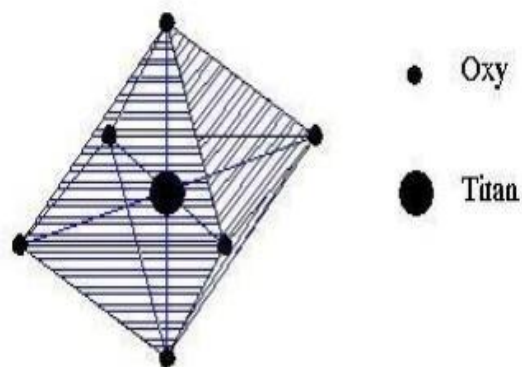
- Tinh thể Rutile thuộc hệ tứ phương, cấu tạo từ các đơn vị bát diện TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup> chung cạnh và góc. Pha Rutile có độ rộng khe vùng cấm là 3,05 eV, khối lượng riêng 4,2 g/cm<sup>3</sup>.
- Tinh thể Anatase có cấu trúc tứ phương giãn dài với các bát diện TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup> không đều đặn. Anatase có thể chuyển thành dạng Rutile ở các điều kiện nhiệt độ thích hợp. Anatase là dạng có hoạt tính mạnh nhất trong ba dạng tinh thể của TiO<sub>2</sub>, độ rộng vùng cấm là 3,25 eV, khối lượng riêng là 3,84 g/cm<sup>3</sup>.
- Tinh thể Brookite là mạng lưới cation hình thoi với cấu trúc phức tạp hơn, thường hiếm gặp và có hoạt tính xúc tác kém. Brookite có độ rộng vùng

cảm là 3,4 eV, khối lượng riêng là 4,1 g/cm<sup>3</sup>. Trong số đó Brookite rất khó hình thành, chỉ hình thành trong một khoảng hẹp nhiệt độ, thời gian, áp suất nhất định. Trạng thái tinh thể Anatase hình thành ở nhiệt độ thấp hơn Rutile, do đó khi tăng nhiệt độ đến một giới hạn nào đó thì sẽ có sự chuyển trạng thái từ Anatase sang Rutile.



Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể các dạng thù hình của TiO<sub>2</sub>

Cấu trúc tinh thể của Rutile và Anatase được mô tả bằng các chuỗi bát diện TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Hai cấu trúc tinh thể này khác nhau ở sự biến dạng của các bát diện và bởi sự sắp xếp các chuỗi bát diện. Mỗi ion TiO<sub>4</sub><sup>4+</sup> được bao quanh bởi 6 ion O<sup>2-</sup> của hình bát diện. Trong cấu trúc Rutile hình bát diện không đều, hơi bị biến dạng thoi còn trong cấu trúc Anatase hình bát diện bị biến dạng hơn do tính đối xứng kém hơn. Trong cấu trúc Rutile, mỗi hình bát diện tiếp xúc với mười hình bát diện bên cạnh (hai hình bát diện chung cạnh oxy và tám hình bát diện chung đỉnh oxy).



Hình 1.2. Đa diện phối trí của TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> có hoạt tính xúc tác cao, trợ về mặt hóa học và sinh học, bền vững và không bị ăn mòn dưới tác dụng của ánh sáng và các hóa chất. TiO<sub>2</sub> là chất màu trắng khi đun nóng có màu vàng, khi làm lạnh thì trở lại màu trắng. Tinh thể TiO<sub>2</sub> có độ cứng cao, khó nóng chảy ( $t_{nc} = 1870\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Bảng 1.1. Một số tính chất vật lí của TiO<sub>2</sub>

STT	Tính chất vật lí	Anatase	Rutile
1	Cấu trúc tinh thể	Tứ phương	Tứ phương
2	$T_{nc}$ (°C)	1800	1850
3	Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> )	3,84	4,2
4	Độ cứng (Mohs)	5,5-6,0	6,0-7,0
5	Chỉ số khúc xạ	2,54	2,75
6	Hằng số điện môi	31	114
7	Nhiệt dung riêng (Cal/mol.°C)	12,96	13,2
8	Mức năng lượng vùng cấm (eV)	3,25	3,05

### 1.1.2. Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO<sub>2</sub>

Quang xúc tác là quá trình oxi hóa được nâng cao nhờ tác nhân ánh sáng, tạo ra các tác nhân oxy hóa và khử mạnh, trong đó có quá trình oxy hóa dựa vào sự hình thành gốc \*OH do bức xạ UV lên các chất xúc tác.

Quá trình này có nhiều đặc điểm nổi bật, thể hiện ở chỗ: Sự phân hủy các chất hữu cơ có thể đạt đến mức độ oxy hóa hoàn toàn.

- Không phát sinh ra bùn bã thải.
- Chi phí đầu tư, vận hành thấp.
- Thực hiện trong điều kiện nhiệt độ và áp suất bình thường.
- Có thể sử dụng nguồn UV nhân tạo hoặc tự nhiên.
- Chất xúc tác không độc và rẻ tiền.

### 1.1.3. Cơ chế xúc tác quang

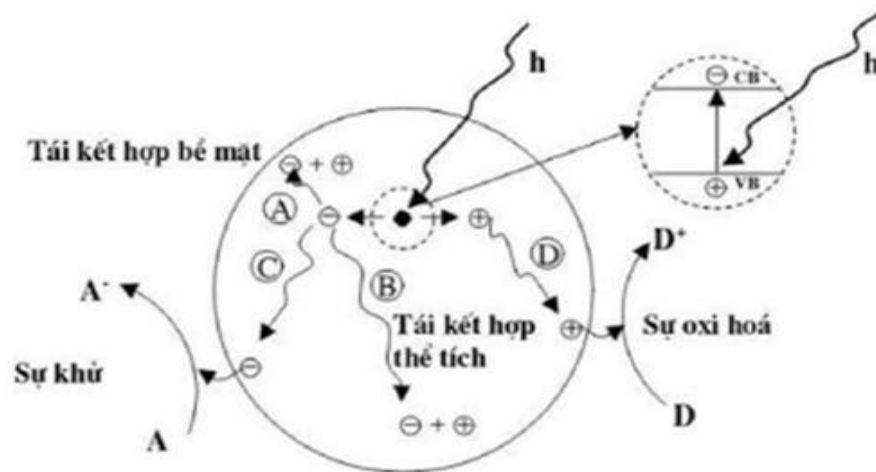
Theo lý thuyết, cấu trúc điện tử của kim loại gồm có ba vùng: Vùng hóa trị gồm những obitan phân tử liên kết được xếp đủ electron; vùng dẫn gồm những obitan phân tử phải liên kết còn trống electron; vùng cấm dùng để chia cắt hai vùng hóa trị và

vùng dẫn, đặc trưng bằng năng lượng vùng cấm  $E_g$  là độ chênh lệch giữa vùng hóa trị và vùng dẫn.

Đối với vật liệu bán dẫn, electron của các obitan ở vùng hóa trị nếu bị một kích thích nào đó có thể vượt qua vùng cấm để nhảy vào vùng dẫn, trở thành chất dẫn điện có điều kiện. Những chất bán dẫn có  $E_g < 3,5$  eV đều có thể làm chất xúc tác quang vì khi được kích thích bởi tác nhân ánh sáng, các electron ở vùng hóa trị của chất bán dẫn sẽ nhảy lên vùng dẫn với điều kiện năng lượng của photon phải lớn hơn  $E_g$ . Kết quả dẫn đến tại vùng dẫn có các electron  $e^-_{CB}$  mang điện âm (gọi là electron quang sinh) và tại vùng hóa trị có các lỗ trống mang điện tích dương  $h^+_{VB}$  gọi là lỗ trống quang sinh. Chính các electron quang sinh và lỗ trống quang sinh này là nguyên nhân dẫn đến các quá trình oxy hóa học xảy ra, bao gồm oxy hóa với lỗ trống quang sinh và khử với electron quang sinh. Khả năng khử và oxy hóa của electron quang sinh và lỗ trống quang sinh là rất cao so với nhiều tác nhân oxy hóa và khử khác.

Các phân tử của chất tham gia phản ứng hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác gồm hai loại:

- Phân tử có khả năng nhận e (Acceptor)
- Phân tử có khả năng cho e (Donor)

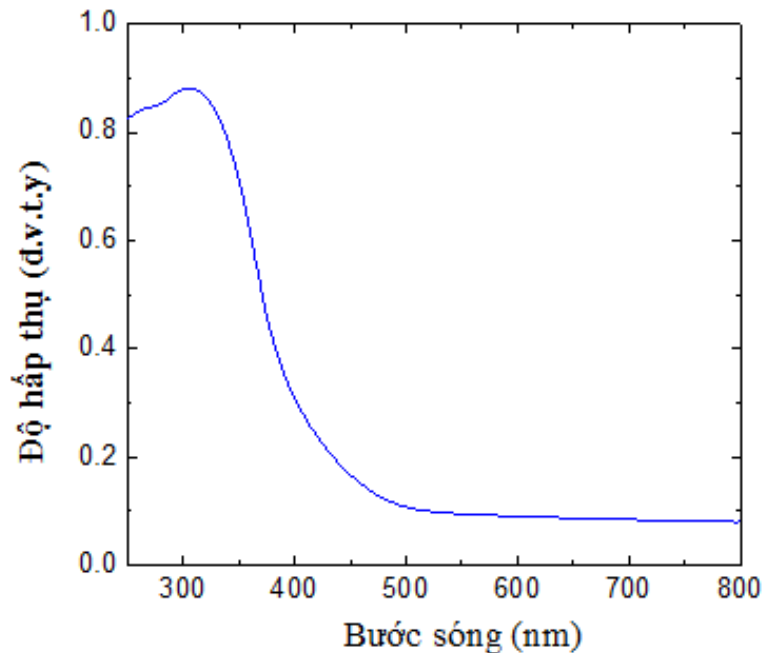


Hình 1.3. Cơ chế quang xúc tác

*Phản ứng quang xúc tác có thể mô tả tổng quát như sau:* Các electron quang sinh và lỗ trống quang sinh trên bề mặt của chất xúc tác  $TiO_2$  tác dụng trực tiếp hoặc gián tiếp với các chất hấp phụ. Nếu các chất hấp phụ trên bề mặt là chất cho electron D thì các lỗ trống quang sinh sẽ tác dụng (trực tiếp hoặc gián tiếp) để tạo ra  $D^+$ . Tương tự, nếu chất hấp phụ trên bề mặt là chất nhận electron A thì electron quang sinh sẽ tác dụng trực tiếp hoặc gián tiếp tạo ra sản phẩm khử  $A^-$ .

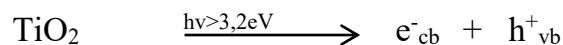
#### 1.1.4. Tính chất quang xúc tác của $TiO_2$

$TiO_2$  có vùng hóa trị đã được điền đầy electron, vùng dẫn hoàn toàn trống. Nằm giữa vùng dẫn và vùng hóa trị là vùng cấm không có mức năng lượng nào. Năng lượng vùng cấm của  $TiO_2$  pha rutile là 3,0 eV và pha anatase là 3,2 eV, do đó đều chỉ hấp thụ các bức xạ trong vùng tử ngoại. Phổ hấp thụ của  $TiO_2$  anatase được trình bày trên hình 1.4

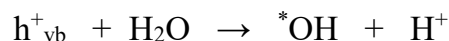


Hình 1.4. Phổ hấp thụ của  $TiO_2$  anatase tinh khiết

Dưới tác dụng của photon có năng lượng  $\approx 3,2$  eV (bước sóng khoảng 387,5 nm) chính là dải bước sóng của UV- A, , trên vùng hóa trị xuất hiện những lỗ trống mang điện tích dương ( $h^+_{VB}$ ) và trên vùng dẫn xuất hiện các electron ( $e^-_{CB}$ ).



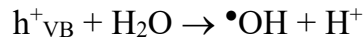
Khi các lỗ trống quang sinh mang điện tích dương ( $h^+_{vb}$ ) xuất hiện trên vùng hóa trị, chúng sẽ di chuyển ra bề mặt của vùng xúc tác. Trong môi trường nước sẽ xảy ra những phản ứng tạo gốc hydroxyl  $^*OH$  có khả năng oxy hóa cao trên bề mặt  $TiO_2$ .



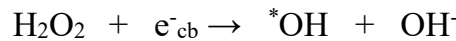
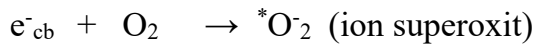
Đây là phản ứng quan trọng nhất trong chuỗi phản ứng xúc tác quang hóa. Theo lý thuyết, lỗ trống được sinh ra càng nhiều thì khả năng phân hủy hợp chất hữu cơ càng cao. Một phần các lỗ trống phản ứng với các thành phần khác để phân ly nước và phản ứng với các thành phần hữu cơ tạo thành gốc  $RX^\bullet$  (gốc sinh ra do phân tử



hữu cơ) theo phương trình:



Mặt khác, khi các electron quang sinh trên vùng bán dẫn ( $e^-_{CB}$ ) xuất hiện trên vùng dẫn cũng di chuyển ra bề mặt hạt xúc tác. Nếu có mặt oxi hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác sẽ xảy ra phản ứng khử tạo gốc ion superoxit ( $^*O_2$ ) trên bề mặt, tiếp sau sẽ xảy ra phản ứng với nước và tạo gốc hydroxyl và  $H_2O_2$ . Do đó, trong một số nghiên cứu người ta thêm thành phần  $H_2O_2$  để kích thích tăng thêm các gốc  $\bullet OH$

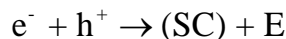


Ion  $OH^-$  lại có khả năng tác dụng với  $h^+_{vb}$  trên vùng hóa trị tạo ra thêm gốc  $^*OH$  theo phương trình:



Tất cả các thành phần sinh ra trong quá trình quang hóa trên, bao gồm các lỗ trống, gốc  $\bullet OH$ ,  $O_2^-$ ,  $H_2O_2$  và oxi, đóng vai trò quan trọng trong cơ chế phản ứng xúc tác quang. Chúng là các tiểu phân hoạt động, dễ dàng tham gia phản ứng oxi hóa các hợp chất hữu cơ và sinh ra  $CO_2$  và  $H_2O$ . Chính vì tính chất oxi hóa mạnh này,  $TiO_2$  được sử dụng làm chất diệt khuẩn, nấm, khử mùi, xử lý nước thải ô nhiễm, ...

Trong quá trình xúc tác quang, hiệu suất phản ứng có thể bị giảm bởi sự tái kết hợp của các electron và lỗ trống:



Trong đó: (SC) là tâm bán dẫn trung hòa, E là năng lượng được giải phóng ra dưới dạng bức xạ điện từ ( $h\nu' \leq h\nu$ ) hoặc nhiệt.

Hiệu suất lượng tử của quá trình quang xúc tác được tính bằng:

$$\varphi = \frac{k_c}{k_c + k_k}$$

Trong đó:  $k_c$ : tốc độ vận chuyển electron

$k_k$ : tốc độ tái kết hợp của electron và lỗ trống

Như vậy để tăng hiệu suất phản ứng quang xúc tác, có hai cách: tăng tốc độ vận chuyển điện tích hoặc giảm tốc độ tái hợp của các electron và lỗ trống. Để thực hiện phương án 2: giảm tốc độ tái hợp điện tích, “bẫy điện tích” được sử dụng để thúc đẩy sự bẫy điện tử và lỗ trống trên bề mặt, tăng thời gian sống của electron và lỗ trống trong chất bán dẫn.

Điều này dẫn tới làm tăng hiệu quả quá trình chuyển điện tích tới chất phản ứng. Bẫy điện tích có thể tạo ra bằng cách biến tính bề mặt chất bán dẫn như đưa thêm kim loại, chất biến tính vào hoặc sự tổ hợp với các chất bán dẫn khác dẫn tới sự giảm tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống và kết quả là tăng hiệu suất lượng tử của quá trình quang xúc tác [8].

*Ưu điểm của xúc tác quang hóa  $TiO_2$ :*

- Có độ trơ hóa học rất cao, bền trong môi trường, không độc, không gây ô nhiễm thứ cấp, có thể ứng dụng rộng rãi, giá thành không cao và có thể tái sử dụng nhiều lần.
- Phản ứng quang hóa trên xúc tác  $TiO_2$  xảy ra ở nhiệt độ thường.
- Có khả năng oxi hóa hoàn toàn các chất hữu cơ tạo thành  $CO_2$ ,  $H_2O$ .
- Có thể phủ lên bề mặt chất mang khác

### **1.1.5. Tổng hợp vật liệu nano $TiO_2$**

Để chế tạo vật liệu nano  $TiO_2$  có nhiều phương pháp khác nhau như: sol-gel, vi sóng, thủy nhiệt, micelle, ... Phương pháp sol-gel là khá đơn giản và đang được sử dụng rộng rãi để chế tạo  $TiO_2$  có cấu trúc ống nano với đường kính nhỏ, chiều dài lớn, diện tích bề mặt cao. So với các phương pháp khác thì phương pháp sol-gel có nhiều ưu điểm và được sử dụng trong luận văn này.

Phương pháp sol – gel là quá trình chuyển hóa sol thành gel. Quá trình sol – gel gồm hai giai đoạn: tạo hệ sol, gel hóa (glation), định hình (aging), sấy (drying), kết khối (stintering). Bằng phương pháp này có thể thu được vật liệu có trạng thái mong muốn như khối lượng, màng phủ, sợi và bột có độ lớn đồng nhất, ... Phản ứng định hình của phương pháp sol -gel là phản ứng thủy phân và trùng ngưng. Phản ứng thủy phân nói chung xảy ra khi thêm nước vào, là quá trình thế các gốc alkoxide kết hợp với Ti (IV) bằng gốc hydroxyl (OH), phản ứng trùng ngưng là quá trình các liên kết Ti–OH biến thành Ti–O–Ti và tạo thành các sản phẩm phụ là nước và rượu. Nếu số liên kết Ti–O–Ti tăng lên thì các phân tử riêng rẽ tạo thêm chất dính kết bên trong sol hay đông kết với nhau tạo thành gel có cấu trúc mạng.

Phương pháp sol-gel ngày càng được áp dụng phổ biến nhờ khả năng tổng hợp

dễ dàng, trang thiết bị đơn giản, độ đồng đều và độ tinh khiết khá tốt, chế tạo được màng mỏng và tạo được hạt có kích thước nano khá đồng đều.

*Ưu điểm của phương pháp sol-gel:*

- Sản phẩm cho ra có độ tinh khiết cao
- Độ đồng nhất tốt
- Phản ứng diễn ra ở nhiệt độ thấp
- Kích thước hạt đồng đều
- Dễ dàng xử lý, kiểm soát nồng độ thành phần
- Có thể chế tạo trong phòng thí nghiệm

## **1.2. Ứng dụng nano TiO<sub>2</sub> trong phân hủy chất độc hóa học**

Do những tính chất lý hóa của nano TiO<sub>2</sub>, vật liệu này có rất nhiều ứng dụng thực tế, đặc biệt trong việc xử lý và bảo vệ môi trường thông thường (không khí, nước, ...) cũng như môi trường chứa các chất độc hại (chất độc sinh hóa, ...).

Không khí ở các thành phố thường bị ô nhiễm nặng bởi các mùi khói thải công nghiệp, khói thuốc lá, khói xe và bụi. Các nhà khoa học đang nghiên cứu phương pháp tập hợp các hạt TiO<sub>2</sub> trên các sợi giấy mà không làm phá hủy các liên kết của sợi giấy để tổng hợp ra một loại giấy đặc biệt – giấy thông minh tự khử mùi. Sử dụng các tờ giấy này tại nơi lưu thông không khí như cửa sổ, hệ thống lọc khí trong ô tô, ... các phân tử mùi, bụi bẩn sẽ bị giữ lại và phân hủy chỉ nhờ ánh sáng thường hoặc ánh sáng từ một đèn tử ngoại.

Bằng cách kết hợp TiO<sub>2</sub> với tia UV, các hợp chất hữu cơ dễ dàng được phân hủy tạo ra CO<sub>2</sub> và nước. Hơn nữa, vi khuẩn cũng bị tiêu diệt một cách hiệu quả, làm cho nguồn nước sẽ sạch và an toàn. Tại Nhật Bản, người ta đã thử nghiệm các loại bồn tắm có thể tự làm sạch nước trong 24h nhờ một lớp TiO<sub>2</sub> tráng trên thành bồn. Với lượng nước lớn, phương pháp khả thi là bọc lớp TiO<sub>2</sub> trong nước dưới dạng huyền phù, như vậy bề mặt tiếp xúc với nước bồn sẽ lớn hơn, hiệu quả làm sạch cao hơn.

TiO<sub>2</sub> có khả năng phân hủy hiệu quả các hợp chất hữu cơ, bao gồm cả nấm, vi khuẩn, vi rút với số lượng nhỏ. Môi trường như phòng mổ bệnh viện là những nơi yêu cầu về độ vô trùng rất cao, công tác khử trùng thường được tiến hành kỹ lưỡng và mất khá nhiều thì giờ.

Một ứng dụng rất độc đáo và đầy triển vọng của TiO<sub>2</sub> là chế tạo các vật liệu tự làm sạch ứng dụng cả hai tính chất xúc tác quang hóa và siêu thấm ướt. Ý tưởng này

bắt nguồn từ việc những vật liệu cũ như gạch lát nền, cửa kính các tòa nhà cao ốc, sơn tường, ... thường bị bẩn chỉ sau một thời gian sử dụng. Các cửa kính với một lớp  $\text{TiO}_2$  siêu mỏng (chỉ dày cỡ micro) vẫn cho phép ánh sáng thường đi qua nhưng lại hấp thụ tia tử ngoại để phân hủy các vết dầu mỡ do các phương tiện giao thông thải ra. Các vết bẩn này cũng dễ dàng bị loại chỉ nhờ nước mưa, đó là do ái lực lớn của bề mặt với nước, sẽ tạo ra một lớp nước mỏng trên bề mặt và đẩy các chất bẩn đi.

Trong khuôn khổ luận văn này, ứng dụng nano  $\text{TiO}_2$  trong phân hủy chất độc hóa học được quan tâm nghiên cứu.

### 1.3. Các phương pháp tiêu độc

Tiêu độc là thực hiện các biện pháp nhằm phân hủy chất độc thành chất không độc và loại bỏ chất độc ra khỏi bề mặt các đối tượng và địa hình để ngăn chặn tác hại đối với con người. Xuất phát từ bản chất hoá học của các chất tiêu độc và khả năng tác dụng của chúng đối với các loại chất độc người ta phân chia làm các nhóm chất tiêu độc theo các phương pháp khác nhau. Hiện nay, trên thế giới có các nhóm phương pháp tiêu độc như sau:

- *Tiêu độc theo phương pháp vật lý:*

Là quá trình loại bỏ hoặc cô lập các chất độc ra khỏi bề mặt nhiễm mà không thực hiện phá hủy cấu trúc của chất độc, các chất dùng để tiêu độc theo phương pháp này cần được tiếp tục xử lý.

- *Tiêu độc theo phương pháp tự nhiên:*

Là làm mất tính độc của các đối tượng bị nhiễm độc xảy ra trong các điều kiện tự nhiên, dưới tác dụng của các yếu tố thiên nhiên gây, cơ bản do sự bay hơi và thủy phân chất độc. Thời gian tiêu độc tự nhiên phụ thuộc vào nhiều yếu tố trong đó các yếu tố có vai trò quan trọng là:

+ Tính chất các chất độc (tốc độ bay hơi và thủy phân, khả năng xuyên thấm vào chiều sâu vật liệu) và đặc biệt tính phân bố của chúng trên bề mặt bị nhiễm độc (mật độ nhiễm độc, khối lượng của giọt).

+ Tính chất của vật liệu bị nhiễm độc (độ xốp, độ ẩm).

+ Điều kiện ngoại cảnh (nhiệt độ, độ ẩm không khí, tốc độ gió, độ ổn định thẳng đứng của không khí).

- *Tiêu độc bằng nước hoặc dung môi:*

Sử dụng nước hoặc các dung môi để rửa bề mặt bị nhiễm độc là quá trình dựa

trên việc rửa sạch các chất độc khỏi các bề mặt nhiễm nhờ tác dụng tẩy rửa của nước hay các dung dịch tẩy rửa hoặc các dung môi.

Các dung dịch tẩy rửa có hiệu quả tiêu độc kém hơn các dung dịch tiêu độc, đặc biệt khi phải xử lý lượng lớn chất độc. Tuy nhiên khi dùng các chất tẩy rửa, mức độ nhiễm ban đầu của các đối tượng nhiễm độc giảm hàng chục đến hàng trăm lần, trong một số trường hợp cũng có thể tiêu độc triệt để. Các dung dịch tẩy rửa chỉ có khả năng loại các chất độc ra khỏi bề mặt, không có khả năng tiêu độc ở lớp sâu hơn.

*- Tiêu độc bằng phương pháp gia nhiệt:*

Là quá trình làm cho chất độc bay hơi khỏi bề mặt nhiễm dưới tác dụng của nhiệt. Đây là phương pháp dựa trên khả năng dễ bay hơi của chất độc vì các loại chất độc phần lớn là các hợp chất hữu cơ có tính chất dễ bay hơi. Với phương pháp này, người ta sử dụng dòng không khí nóng hoặc hơi nước nóng để thổi vào bề mặt nhiễm độc, đồng thời các chất độc sẽ bị bay hơi và giải phóng khỏi bề mặt nhờ tác dụng của hơi nóng và đi vào không khí. Phương pháp này chủ yếu được áp dụng để tiêu tẩy cho quân trang.

*- Tiêu độc bằng phương pháp hấp phụ:*

Các chất hấp thụ được dùng phổ biến để loại bỏ các loại chất độc ra khỏi bề mặt như cacbon hoạt tính, các loại polime có tính trao đổi ion và đất sét có hoạt tính hấp phụ cao. Phương pháp này chủ yếu dựa vào khả năng hấp phụ của các vật liệu hấp phụ, chất độc từ bề mặt nhiễm sẽ bị hấp phụ vào bên trong của vật liệu và giữ chất độc ở bên trong cấu trúc của nó và được xử lý ở công đoạn tiếp theo. Một số chất hấp phụ được tẩm các hóa chất hoặc chất xúc tác có khả năng phân hủy chất độc ngay bên trong nó, nên quá trình tiêu độc xảy ra ngay sau khi chất độc đi vào bề mặt chất hấp phụ mà không phải tiến hành công đoạn xử lý tiếp theo.

*- Tiêu độc bằng phương pháp hóa học:*

Đây là phương pháp phổ biến và hiệu quả nhất được sử dụng ở nhiều nước trên thế giới hiện nay. Phương pháp này chủ yếu sử dụng các tác nhân là các chất hóa học tác dụng trực tiếp với chất độc trên cơ sở các phản ứng hóa học như phản ứng oxi hóa, phản ứng thế Nucleophin ... tạo thành các chất ít độc hơn hoặc không độc. Tuy nhiên, các chất tiêu độc cũng tương tác với các bề mặt của đối tượng nhiễm và ít nhiều cũng ảnh hưởng tới con người, động vật và môi trường. Đối với các dung dịch hoặc chất tiêu độc tổng hợp hiện nay, người ta thường dùng hỗn hợp các chất, mỗi một tác nhân có vai trò khác nhau. Phương pháp hóa học được sử dụng trong luận văn để phân hủy DMNP (chất mô phỏng tác chất độc hóa học).

### 1.3.1. Tiêu độc bằng phương pháp hóa học sử dụng các hệ vật liệu trên cơ sở nano $TiO_2$

Aahs và cộng sự [19] sử dụng các ống nano titanate biến tính với oxit vonfram làm chất xúc tác quang để loại bỏ các tác nhân chiến tranh hóa học khỏi quần áo. Các loại vải tự khử trùng được chuẩn bị bằng cách sử dụng các lớp lắng đọng các ống nano  $WO_3$ /titanate trên bề mặt để loại bỏ các chất mô phỏng sulfide, organophosphate và các tác nhân chiến tranh hóa học bằng cách sử dụng ánh sáng mặt trời.

Stengl và cộng sự [20] sử dụng titan oxo-sulfat và sắt (III) sulfat để điều chế anatase  $TiO_2$  và Ferrihydrit có diện tích bề mặt riêng cao. Các mẫu vật liệu được khảo sát diện tích bề mặt riêng (phương pháp Brunauer - Emmett - Teller), độ xốp (phương pháp Barrett - Joyner - Halenda), nhiễu xạ tia X (XRD) và hình thái học bề mặt (SEM). Các mẫu anatase  $TiO_2$  và Ferrihydrit được đánh giá về khả năng phân hủy các tác nhân chiến tranh hóa học (khí mù tạt, lưu huỳnh (HD), soman và tác nhân VX) thành các sản phẩm không độc hại. Tỷ lệ chuyển đổi lớn nhất với chất độc Soman thành các sản phẩm không độc hại sau khi kết thúc phản ứng là 99% (kết quả thể hiện ở bảng 1.2 và 1.3).

Bảng 1.2. Khả năng xử lý các tác nhân chiến tranh hóa học của xúc tác nano  $TiO_2$  [20]

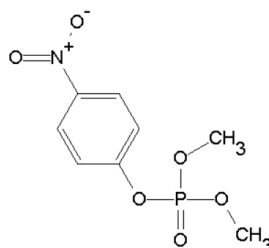
TT	Anatase $TiO_2$ với HD		Anatase $TiO_2$ với Soman		Anatase $TiO_2$ với Vx	
	Hàm lượng còn lại ( $\mu\text{g}/\text{mẫu}$ )	Tỷ lệ chuyển đổi (%)	Hàm lượng còn lại ( $\mu\text{g}/\text{mẫu}$ )	Tỷ lệ chuyển đổi (%)	Hàm lượng còn lại ( $\mu\text{g}/\text{mẫu}$ )	Tỷ lệ chuyển đổi (%)
0	1071,4	0	5553,9	0	4750,7	0
1	705,7	34,1	-	-	-	-
2	560,9	47,6	1493,9	73,1	1550,6	67,4
4	479,8	55,2	1026,5	81,5	1131,1	76,2
8	282,6	73,6	500,5	90,9	834,7	82,4
16	128,1	88,1	420,7	92,4	537,9	90,7
32	71,8	93,2	281,5	94,9	269,8	94,3
64	37,2	96,5	188,4	96,6	79,3	98,3

Bảng 1.3. Khả năng xử lý các tác nhân chiến tranh hóa học của Ferrihydrit [20]

Thời gian phản ứng (phút)	Ferrihydrit với HD		Ferrihydrit với Soman		Ferrihydrit với Vx	
	Hàm lượng còn lại ( $\mu\text{g}/\text{mẫu}$ )	Tỷ lệ chuyển đổi (%)	Hàm lượng còn lại ( $\mu\text{g}/\text{mẫu}$ )	Tỷ lệ chuyển hóa (%)	Hàm lượng còn lại ( $\mu\text{g}/\text{mẫu}$ )	Tỷ lệ chuyển hóa (%)
0	984,6	0	1151,6	0	745,9	0
1	655,1	33,5	-	-	-	-
2	587,0	40,4	282,4	75,5	284,5	61,9
4	511,2	48,1	148,3	87,1	186,1	75,0
8	374,8	61,9	118,5	89,7	109,8	85,3
16	302,1	69,3	83,5	92,8	62,0	91,7
32	230,7	76,6	60,7	94,7	42,9	94,3
64	162,5	83,5	2,2	99,8	21,7	97,1

George và cộng sự [20] tổng hợp vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha anatase và ống nano  $\text{TiO}_2$  để xử lý chất độc hóa học VX. Kết quả cho thấy (NTT) và titania tinh thể nano ( $n\text{TiO}_2$ ) thể hiện thời gian bán hủy cực kỳ ngắn đối với VX, với điều kiện có đủ nước hấp phụ bề mặt. Ảnh hưởng của nước đến hoạt động thủy phân của vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  đối với VX, GD và HD đã được đánh giá để chọn ra vật liệu triển vọng nhất. Vật liệu  $n\text{TiO}_2$ , chủ yếu được chọn vì thời gian bán hủy VX cực ngắn ở hàm lượng nước khá cao. Phần lớn, việc nhúng  $n\text{TiO}_2$  vào các lớp phủ khác nhau sẽ ảnh hưởng tiêu cực đến khả năng phản ứng của nó. Một ngoại lệ đáng chú ý được quan sát đối với trường hợp của HD và  $n\text{TiO}_2/\text{Wax}$  (chất mô phỏng sơn), trong đó thời gian bán hủy ngắn hơn một chút so với bột  $n\text{TiO}_2$ . Tuy nhiên, phủ lớp  $n\text{TiO}_2$  lên bề mặt sơn, để hở một phần thay vì phủ hoàn toàn, kết quả là khả năng phản ứng được cải thiện.

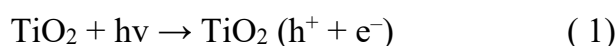
Trong luận văn này sẽ nghiên cứu, thử nghiệm khả năng tiêu độc của vật liệu nano  $\text{TiO}_2$ . Thay vì tiêu độc trên các chất độc chiến tranh, luận văn sử dụng chất DMNP (Dimethyl 4-nitrophenyl phosphate) –  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_6\text{P}$  là chất mô phỏng tác nhân chiến tranh hóa học (DMNP được sử dụng rộng rãi trong việc hỗ trợ mô phỏng tiêu độc tác nhân chiến tranh).



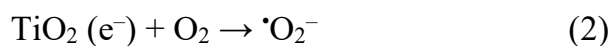
Hình 1.5. Cấu trúc phân tử của DMNP

### 1.3.2. Cơ chế quá trình phân hủy DMNP của nano $TiO_2$

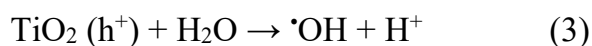
Khi có ánh sáng có năng lượng photon ( $h\nu$ ) thích hợp hoặc lớn hơn năng lượng vùng cấm, chất xúc tác  $TiO_2$ , các điện tử ( $e^-$ ) chuyển từ liên kết vùng dẫn (CB) sang liên kết vùng hóa trị (VB) để tạo ra các điện tử ( $e^-$ ) trong CB và các lỗ trống ( $h^+$ ) trong VB là chất khử và chất oxy hóa, tương ứng (1)



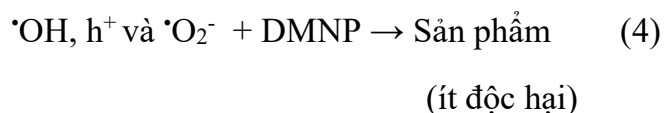
Sau đó, các  $e^-$  có thể phản ứng với  $O_2$  hấp phụ trên bề mặt của  $TiO_2$  để tạo ra gốc  $\cdot O_2^-$  (2).



Trong khi  $h^+$  ở vị trí VB của  $TiO_2$  có thể phản ứng với  $H_2O$  để tạo thành gốc  $\cdot OH$  (3).



Cuối cùng, các gốc như  $\cdot O_2^-$ ,  $h^+$  và  $\cdot OH$  oxy hóa phân tử DMNP thành các sản phẩm ít độc hại hơn





## CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất và thiết bị

Nguyên vật liệu, hóa chất sử dụng trong thí nghiệm là các hoá chất tinh khiết: Titanium(IV) isopropoxide (TTIP) 97% của Merck, cetyltrimethylammonium bromide (CTABr) 98% của Merck, iso propanol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH 98% của Trung Quốc, dimethyl methyl phosphonate (DMNP) 98% của Sigma-Aldrich, natri hydroxit (NaOH) 99% của Trung Quốc, nước cất.

Quá trình thí nghiệm sử dụng máy rung siêu âm, máy khuấy từ nhằm hỗ trợ quá trình phân tán các tiền chất trong dung môi, máy ly tâm, lò nung.

### 2.2. Chế tạo vật liệu nano TiO<sub>2</sub>

Quy trình chế tạo vật liệu TiO<sub>2</sub> được tiến hành theo 6 bước dưới đây, sơ đồ tóm tắt được thể hiện trên hình 2.1

- *Bước 1*: Lấy 100ml Iso propanol và một lượng TTIP (10-40 mL) cho vào bình nón (hỗn hợp A).

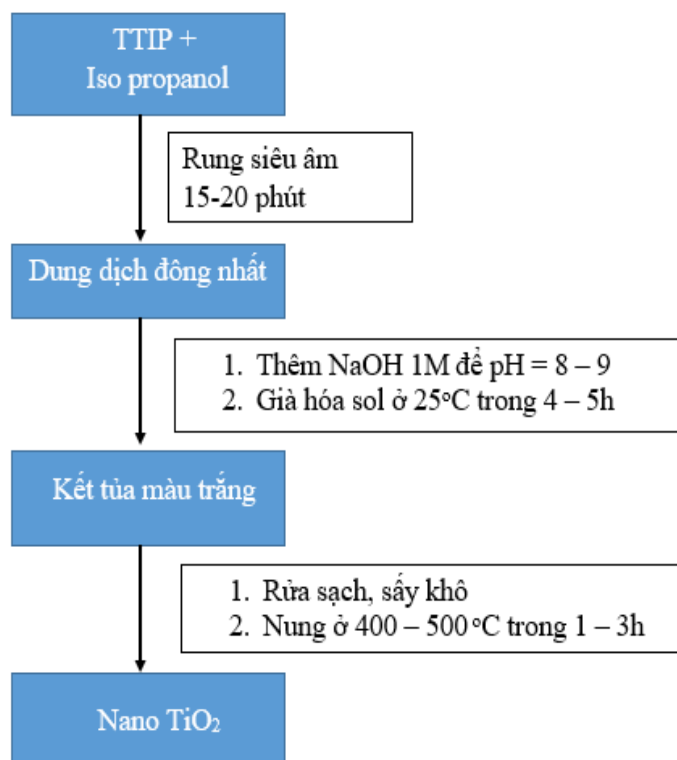
- *Bước 2*: Hỗn hợp A được rung siêu âm 15-20 phút ở tần số 50KHz, 25 °C để hỗn hợp đồng nhất.

- *Bước 3*: Giai đoạn sol-gel: Cho từ từ NaOH 0.1M vào hỗn hợp A để điều chỉnh pH của dung dịch về 8-9, sẽ thấy xuất hiện huyền phù màu trắng (hỗn hợp B).

- *Bước 4*: Giai đoạn thủy nhiệt: Giã hóa hỗn hợp B ở nhiệt độ phòng trong 4-5h thì thu được kết tủa trắng.

- *Bước 5*: Lọc bằng nước cất và ly tâm 10-30 phút với tốc độ 6000 vòng/ phút thu được kết tủa trắng. Tiếp tục mang kết tủa đi sấy ở nhiệt độ 80°C trong 10-12h

- *Bước 6*: Chất rắn sau khi sấy khô mang đi nung ở 400-500°C trong 1-3h để thu được vật liệu nano TiO<sub>2</sub>.



Hình 2.1. Sơ đồ tóm tắt quy trình tổng hợp nano TiO<sub>2</sub>

Nồng độ TTIP trong dung môi isopropyl alcohol ban đầu ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp nano TiO<sub>2</sub> cũng được khảo sát. Nồng độ TTIP được thay đổi với các tỷ lệ khác nhau với nồng độ 75 mL/L; 100 mL/L; 150 mL/L và 200 mL/L được ký hiệu TiO<sub>2</sub>-75, TiO<sub>2</sub>-100, TiO<sub>2</sub>-150 và TiO<sub>2</sub>-200, tương ứng.

### 2.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của nano TiO<sub>2</sub>

Sự phân hủy quang và thủy phân của DMNP trên chất xúc tác TiO<sub>2</sub> đã được thực hiện theo tài liệu tham khảo [21]. Quy trình tiến hành theo các bước sau:

- *Bước 1*: Cân 30 mg mẫu vật liệu nano TiO<sub>2</sub> được cho vào 1 mL nước (pH = 7, ở 25 °C) và khuấy mạnh ở tốc độ 1300 vòng/phút (dung dịch C)
- *Bước 2*: Thêm 4 μL DMNP vào dung dịch C và chiếu xạ bằng ánh sáng mặt trời công suất 30 W trong suốt quá trình phản ứng.
- *Bước 3*: Sau 120 phút, 20 μL hỗn hợp trong hệ phản ứng được lấy ra và pha loãng với 10 mL dung dịch N-ethyl morphin 0,15 M để xác định nồng độ p-nitrophenoxide.
- *Bước 4*: Đo phổ hấp thụ của các mẫu. Nồng độ của p-nitrophenoxide sau phản ứng được xác định trên máy quang phổ UV-vis ở đỉnh hấp thụ 400-450 nm [10].

Yêu cầu thiết kế thí nghiệm sao cho cường độ chiếu sáng khoảng 2880 Lux, bước sóng 365 nm. Giữa bề mặt của dung dịch phản ứng và nguồn sáng được cố định với khoảng cách 15 cm.

Khảo sát nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine bằng cách thêm vào 0  $\mu\text{L}$ , 17  $\mu\text{L}$ , 34  $\mu\text{L}$ , 50  $\mu\text{L}$  và 68  $\mu\text{L}$  N-ethyl morpholine (99%) lần lượt tương ứng với nồng độ 0 M, 0,15 M, 0,3 M, 0,45 M và 0,6 M vào hỗn hợp 1 mL nước (pH =7, 25  $^{\circ}\text{C}$ ), 30 mg chất xúc tác  $\text{TiO}_2$ -100.

Hiệu quả tái sử dụng của chất xúc tác  $\text{TiO}_2$ -100 được đánh giá bằng cách rửa nhiều lần bằng dung dịch đệm N-ethyl morphin (1M) và ngâm trong etanol 99%, sấy khô ở 80  $^{\circ}\text{C}$  trong 12h để sử dụng cho chu kỳ phản ứng tiếp theo. Khả năng xử lý DMNP được phân tích trên thiết bị UV-vis, ở bước sóng hấp thụ 400-450nm đỉnh hấp thụ của 4-nitrophenol (DMNP phân hủy thành 4-nitrophenol).

## 2.4. Các phương pháp nghiên cứu

### 2.4.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM

Phương pháp hiển vi điện tử quét có thể chụp được hình ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử hẹp quét trên bề mặt mẫu vật. Việc tạo ảnh của mẫu vật được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các tán xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu vật.

Nguyên lý hoạt động: Một chùm tia điện tử đi qua các thấu kính điện tử hội tụ tại một diện tích rất nhỏ chiếu lên bề mặt mẫu nghiên cứu làm phát ra điện tử thứ cấp. Người ta bố trí detector để thu tín hiệu điện tử thứ cấp từ mẫu phát ra khi quét chùm tia điện tử trên bề mặt mẫu và dùng tín hiệu này khuếch đại lên để điều khiển cường độ sáng của tia điện tử quét trên màn hình quan sát. Giới hạn của độ phân giải hay khoảng cách tối thiểu  $d$  có thể phân biệt được theo Rayleigh tỷ lệ với bước sóng  $\lambda$  của tia chiếu tới  $d \sim \lambda$ . Vì vậy tia điện tử có bước sóng ngắn vài chục nm tùy thuộc vào trường gia tốc sẽ cho độ phân giải của kính hiển vi điện tử cao hơn nhiều lần so với giới hạn của kính quang học. Phương pháp này cho phép hiện ảnh bề mặt mẫu chính xác tới vài chục nm.

Trong luận văn này, hình thái học bề mặt vật liệu được xác định bằng thiết bị hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm KHCNVN).

### 2.4.2. Phương pháp phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

XDR - X-Ray diffraction, hay còn được gọi là nhiễu xạ tia X. Đây là kỹ thuật phân tích mà không phá hủy mẫu. Nhiễu xạ tia X dựa trên hiệu ứng tương tác từ tán xạ bởi các vị trí khác nhau của các nguyên tử trong vật liệu. Là kỹ thuật quan trọng cho sự nghiên cứu cấu trúc, xác định pha, nhận dạng thành phần và đo kích thước trung bình của nhiều loại vật liệu. Trên cơ sở lý thuyết đối xứng tinh thể người ta đã tìm ra các biểu thức liên hệ giữa ô mạng cơ sở và chỉ số Miller.

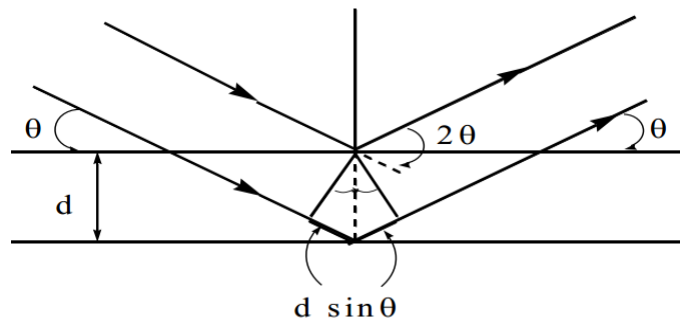
Nguyên lý hoạt động của phương pháp giản đồ nhiễu xạ tia X: Các nguyên tử, phân tử hay ion của các nguyên tố khác nhau có số electron ở nút mạng cũng khác nhau. Sự sắp xếp của các nguyên tử trong mạng tinh thể khác nhau cũng dẫn đến sự nhiễu xạ khác nhau. Do vậy, từ giản đồ nhiễu xạ tia X cũng có thể xác định được các tính chất của mạng tinh thể như: kích thước, hình dạng của ô đơn vị, sự sắp xếp của nguyên tử trong ô đơn vị và loại hệ tinh thể. Cụ thể, các thông tin sau có thể thu được từ nhiễu xạ tia X:

1. Hằng số mạng tinh thể  $d$
2. Cường độ của các tia phản xạ
3. Chỉ số Miller của các mặt phẳng phản xạ
4. Kích thước ô đơn vị và loại tinh thể ( $a, b, c, \alpha, \beta, \dots$ )

Hằng số mạng tinh thể  $d$  được xác định theo công thức khi thỏa mãn điều kiện phản xạ Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Trong đó:  $\theta$  là góc phản xạ,  $\lambda$  là bước sóng tia X,  $n$  là bậc nhiễu xạ,  $d$  là hằng số mạng.



Hình 2.2. Sơ đồ tia phản xạ và tia tới trên tinh thể

Bằng phần mềm ứng dụng có sẵn thông tin của vật liệu người ta thu được ở góc nhiễu xạ  $2\theta$  từ máy nhiễu xạ tia X được hiển thị dưới dạng giản đồ nhiễu xạ. Bằng cách so sánh vị trí và cường độ của các vạch trên giản đồ nhiễu xạ với các thẻ chuẩn của hội tinh thể học thế giới, ta có thể xác định được:

1. Pha của tinh thể
2. Thành phần tương đối của các pha
3. Tính toán các thông số của mạng tinh thể
4. Ước tính kích thước tinh thể và cách sắp xếp
5. Cấu trúc mới (pha chưa biết)

Giản đồ nhiễu xạ tia X của nano  $\text{TiO}_2$  được đo đạc tại Viện Hóa học (Viện Hàn lâm KHCNVN).

### 2.4.3. Phương pháp đường đẳng nhiệt hấp phụ BET

Phương pháp Bet (Brunauer-Emmett-Teller) hay phương pháp đo diện tích bề mặt riêng (diện tích bề mặt trên 1 đơn vị khối lượng), độ phân bố, kích thước trung bình mao quản của vật liệu,...

Nguyên lý của phương pháp dựa trên phương trình BET:

$$\frac{P}{V(P_0 + P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P.(C-1)}{P_0 \cdot V_m C}$$

Trong đó: V là thể tích chất bị hấp phụ tính cho một gam chất rắn.

$V_m$  là thể tích chất bị hấp phụ cần thiết để tạo một lớp đơn phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt của một gam chất rắn ở áp suất cân bằng P.

$P_0$  là áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ.

C là hằng số BET,  $\theta = \frac{V}{V_m}$  được gọi là phần bề mặt bị hấp phụ.

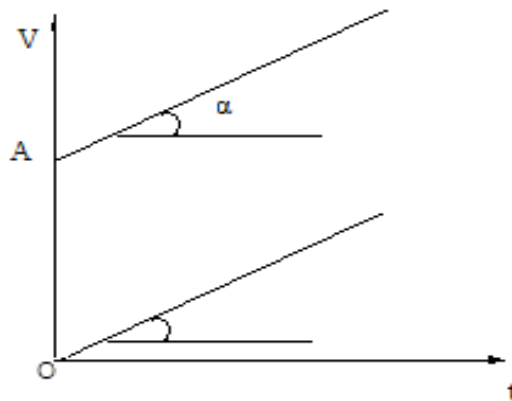
Trường hợp hay gặp nhất trong kỹ thuật đo bề mặt là hấp phụ nitơ ở 77K (nhiệt độ hóa lỏng của  $\text{N}_2$ ). Nếu  $V_m$  được biểu diễn bằng đơn vị  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ; bề mặt  $S_{\text{BET}}$  là  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  và giả thiết tiết diện ngang của một phân tử  $\text{N}_2$  là  $0,162 \text{ nm}^2$  thì  $S_{\text{BET}} = 4,35 V_m$ .

Khi nghiên cứu, các dạng vật liệu có hệ thống mao quản phân bố trong một khoảng rộng thì thể tích mao quản nhỏ và diện tích mao quản được xác định nhờ phương pháp đồ thị t-plot-do Boer.

Theo phương pháp này, các tác giả Lippens và Do Boer đã xây dựng phương trình tính toán độ dày thống kê của một lớp  $N_2$ , từ đó Lippens và Do Boer đưa ra một biểu thức liên hệ giữa độ dày lớp hấp phụ  $t$  với áp suất tương đối:

$$t = 0,345 \cdot \frac{V}{V_m} = f\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

Từ biểu thức trên, tác giả đã xây dựng được mối quan hệ giữa thể tích hấp phụ tại một áp suất tương đối đã biết và độ dày của lớp hấp phụ  $t$  tương ứng với đường chuẩn ở cùng một áp suất tương đối  $P/P^0$ , thu được đồ thị “V-t”



Hình 2.3. Đồ thị “V-t”

Trong trường hợp vật liệu không có mao quản thì sự hấp phụ xảy ra trên nhiều lớp cho đoạn thẳng V-t đi qua gốc tọa độ. Từ việc xác định giá trị  $\text{tg}\alpha$  của đoạn thẳng “V-t” có thể tính được  $V_m$  hay diện tích bề mặt riêng của vật liệu.

Trong trường hợp vật liệu vi mao quản, đoạn thẳng “V-t” không đi qua gốc tọa độ, xác định góc nghiêng của phần tuyến tính sẽ cho diện tích bề mặt ngoài và tung độ ở điểm gốc (xác định bằng phương pháp ngoại suy) là thể tích vi mao quản.

Đường kính trung bình của các mao quản nhỏ được xác định theo công thức:

$$D_{\text{micro}} = \frac{4 \cdot V_{\text{micro}}}{S_{\text{micro}}}$$

Trong đó:  $D_{\text{micro}}$ : đường kính trung bình của mao quản nhỏ.

$V_{\text{micro}}$ : thể tích khí hấp phụ bởi các mao quản nhỏ.

$S_{\text{micro}}$ : diện tích bề mặt riêng của mao quản nhỏ.

Diện tích bề mặt riêng và phân bố mao quản của vật liệu được xác định theo phương pháp BET trên thiết bị Tristar II 3020, USA tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam.

#### 2.4.4. Phương pháp phổ tử ngoại khả kiến UV – Vis

Phương pháp UV – Vis (Ultra Violet - Visible) hay phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử là phương pháp hiện đại, dùng để phân tích và xác định năng lượng vùng cấm E của vật liệu

- Nguyên lý của phương pháp UV – Vis:

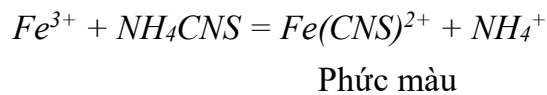
Khi chiếu một chùm sáng đi qua một dung dịch chất màu, các phân tử hấp thụ sẽ hấp thụ một phần năng lượng chùm sáng, một phần ánh sáng truyền qua dung dịch. Xác định cường độ chùm ánh sáng truyền qua, ta có thể xác định được nồng độ của dung dịch. Sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch tuân theo định luật Bouguer – Lambert – Beer:

$$A = -\lg T = \lg(I_0/I_t) = \epsilon l C \text{ với } T = I_t/I_0.$$

- Các bước để tiến hành: Chuẩn bị dung dịch mẫu

+ Nếu các chất phân tích có hấp thụ quang: Hoà tan vào trong dung môi phù hợp, tạo ra dung dịch trong và đồng thể như một số chất hữu cơ: Benzen, phenol, nitrophenol, naphthalen, anthracene; một số chất vô cơ: I<sub>2</sub>, muối K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>...

+ Những chất không có phổ hấp thụ quang: Chủ yếu là các ion kim loại hay các anion, cho các chất này tác dụng với thuốc thử R nào đó trong dung môi và ở điều kiện thích hợp để tạo ra một hợp chất phức bền có khả năng hấp thụ quang UV-VIS rất cao. Sau đó đo phổ của dung dịch phức thu được.



+ Nếu mẫu phân tích là chất khí: Cho mẫu vào trong 1 ống cuvet kín sau đó đặt vào buồng đo phổ hoặc bơm dòng khí mẫu qua cuvet trong khi đo với một tốc độ không đổi (phương pháp đo dòng chảy).

Năng lượng vùng cấm (E<sub>g</sub>) của vật liệu được xác định theo phương pháp UV-VIS trên thiết bị quang phổ UV - Vis S80 tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KH-CN Việt Nam.

#### 2.4.5. Phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS)

Phổ tổng trở điện hóa (EIS) là phương pháp được sử dụng để nghiên cứu tính chất dẫn của vật liệu.

Phương pháp EIS sử dụng một tín hiệu nhỏ (điện thế hoặc dòng điện). Tín hiệu là một sóng hình sin đơn hoặc sự chồng chất của một số sóng hình sin với các tần số khác nhau. Tín hiệu hồi đáp đo được thường lệch pha so với tín hiệu áp đặt. Từ những tín hiệu sử dụng và tín hiệu đáp ứng đo được, có thể xác định được tổng trở và sự lệch pha.

Dựa trên dữ liệu của phép đo phổ tổng trở cho phép phân tích đóng góp của sự khuếch tán, động học, lớp kép, phản ứng hoá học,...

#### ***2.4.6. Phương pháp quang điện tử tia X (XPS)***

XPS còn được gọi là ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Là kỹ thuật phân tích tính chất trên bề mặt vật liệu, phương pháp này thường được dùng để xác định thành phần cơ bản, trạng thái hóa học, trạng thái điện tử của các nguyên tố trên bề mặt của vật liệu. Bằng cách ghi lại năng lượng liên kết của các điện tử phóng ra từ một bề mặt mẫu, sau khi bề mặt được chiếu bởi một tia X. XPS đòi hỏi điều kiện chân không siêu cao (UHV).

XPS hoạt động bằng cách chiếu tia X lên các nguyên tử của bề mặt vật liệu rắn, và phân tích các electron được phóng ra, gọi là các quang electron (photoelectron)



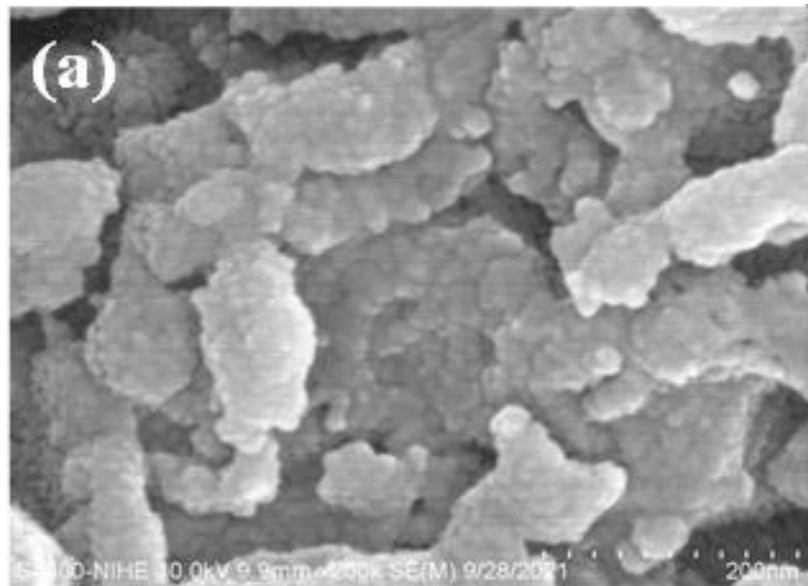
### CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Hình thái học, cấu trúc, kích thước, diện tích bề mặt nano TiO<sub>2</sub> chế tạo bằng phương pháp sol-gel

Sau khi điều chế thu được các mẫu TiO<sub>2</sub>-75, TiO<sub>2</sub>-100, TiO<sub>2</sub>-150 và TiO<sub>2</sub>-200, tương ứng nồng độ TTIP được thay đổi với các tỷ lệ khác nhau với nồng độ 75 mL/L; 100 mL/L; 150 mL/L và 200 mL/L. Tiến hành đánh giá hình thái học, cấu trúc, kích thước, diện tích bề mặt của các nano TiO<sub>2</sub> chế tạo được này kết quả thu được như sau:

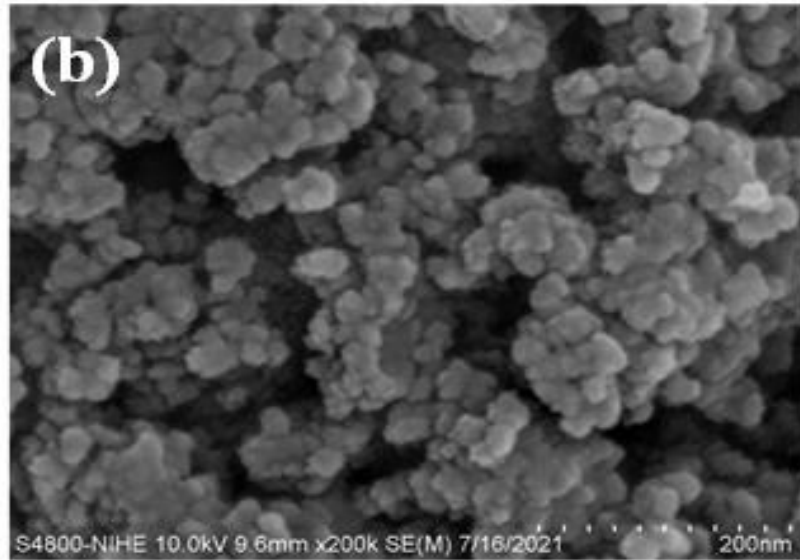
##### 3.1.1. Đánh giá hình thái học, kích thước vật liệu nano TiO<sub>2</sub> điều chế được

Đánh giá hình thái học, kích thước vật liệu nano TiO<sub>2</sub> điều chế được: sử dụng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM).



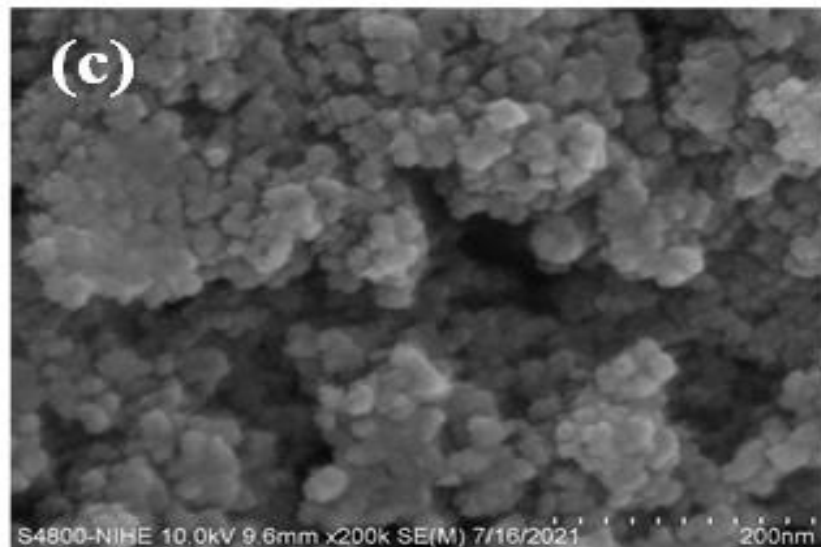
Hình 3.1: Ảnh SEM của mẫu (a) TiO<sub>2</sub>-200 tại nồng độ TTIP là 200 ml/L

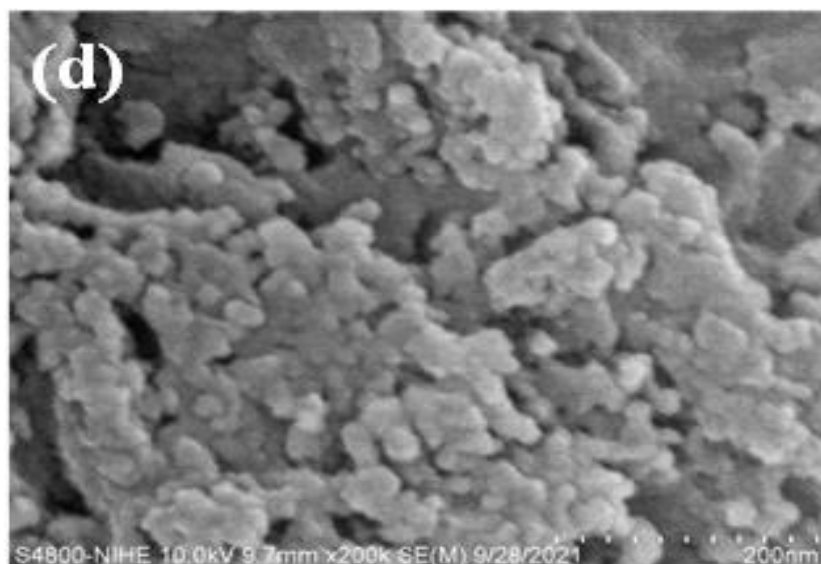
Khi nồng độ tiền chất TTIP là 200ml/L, các hạt nano TiO<sub>2</sub> có xu hướng co cụm với nhau thành các cụm hạt có kích thước lớn hơn, đạt khoảng 100 nm.



Hình 3.2: Ảnh SEM của mẫu (b) TiO<sub>2</sub>-150 tại nồng độ TTIP là 150 ml/L

Khi nồng độ tiền chất TTIP là 150ml/L, các hạt nano TiO<sub>2</sub> hình cầu đã xuất hiện rõ ràng hơn tuy nhiên vẫn còn co cụm và vẫn chưa có sự đồng đều về mặt kích thước ~ 60-70 nm.





Hình 3.3: Ảnh SEM của mẫu vật liệu nano (c) TiO<sub>2</sub>-100 và (d) TiO<sub>2</sub>-75 lần lượt tại các nồng độ TTIP khác nhau

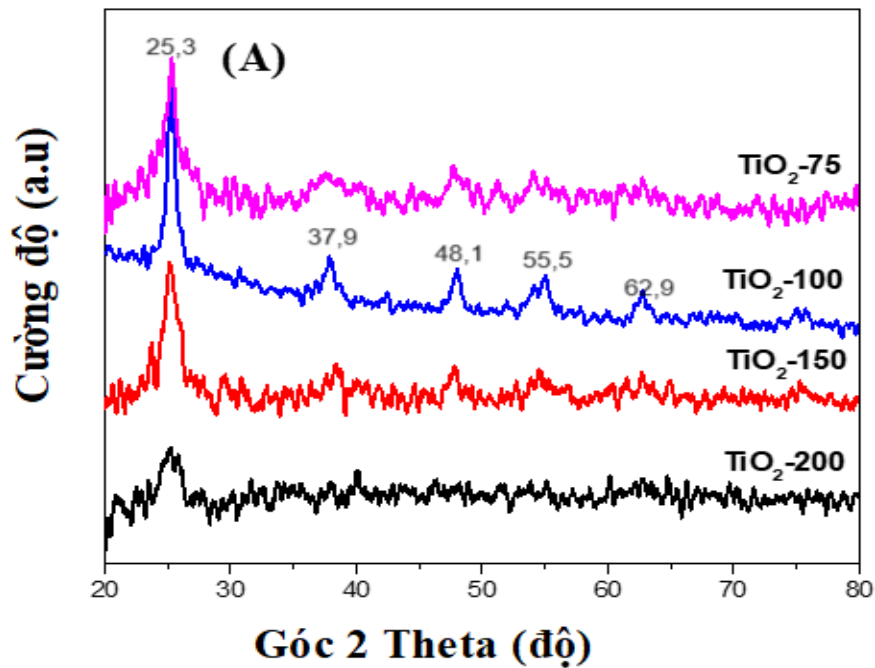
Ở nồng độ tiền chất TTIP là 100ml/L và 75ml/L có thể dễ dàng thấy các mẫu TiO<sub>2</sub>-100 và TiO<sub>2</sub>-75 có kích thước khá đồng đều (~ 10-20nm) và có dạng hình cầu, kích thước hạt rất nhỏ giúp tăng diện tích bề mặt của vật liệu TiO<sub>2</sub>.

Khi nồng độ tiền chất tăng lên thì các hạt nano TiO<sub>2</sub> có xu hướng co cụm lại với nhau thành các cụm hạt có kích thước lớn hơn, đạt khoảng 100 nm (mẫu TiO<sub>2</sub>-200) do số hạt nhân hiệu dụng và tốc độ va chạm của các chất tham gia phản ứng tăng lên theo thời gian khi nồng độ của dung dịch tăng [22]. Tức là, khi nồng độ tiền chất tăng lên các hạt nano TiO<sub>2</sub> có khả năng va chạm và kết dính vào nhau dễ dàng hơn để tạo thành các hạt lớn hơn từ các tinh thể nhỏ.

Như vậy, các mẫu TiO<sub>2</sub>-100 và TiO<sub>2</sub>-75 có kích thước khá đồng đều và có dạng hình cầu, kích thước hạt rất nhỏ giúp tăng diện tích bề mặt của vật liệu TiO<sub>2</sub>.

### 3.1.2. Xác định cấu trúc tinh thể của TiO<sub>2</sub>

Để xác định cấu trúc tinh thể của TiO<sub>2</sub>: sử dụng phương pháp giản đồ nhiễu xạ (XRD). Hình 3.4 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu nano TiO<sub>2</sub> tại các nồng độ TTIP khác nhau.



Hình 3.4. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu nano TiO<sub>2</sub>

Có thể thấy rằng, giảm đồ XRD của các mẫu nano TiO<sub>2</sub> được chế tạo với hàm lượng TTIP khác nhau xuất hiện các đỉnh của pha anatase tại các góc 2 $\theta$  là 25,3° (101); 37° (004); 48° (200); 54° (105); 55° (211) và 63° (118) [23]. Các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn phù hợp với thẻ chuẩn của vật liệu TiO<sub>2</sub> pha anatase. Hình 3.4 cho thấy nồng độ các chất tham gia phản ứng ảnh hưởng lớn đến cường độ các đỉnh đặc trưng cho pha anatase của TiO<sub>2</sub>. Cụ thể, mẫu TiO<sub>2</sub>-75; TiO<sub>2</sub>-100 và TiO<sub>2</sub>-150 có độ kết tinh tốt, cấu trúc pha ổn định, cường độ của các đỉnh lớn và cân đối. Ngược lại, mẫu có nồng độ chất tham gia cao nhất là 200 ml/L TTIP thì các đỉnh đặc trưng lại bị tù, cường độ thấp, thiếu cân đối. Từ đó cho thấy cấu trúc mẫu TiO<sub>2</sub>-200 có độ kết tinh kém và nhiều khuyết tật [24].

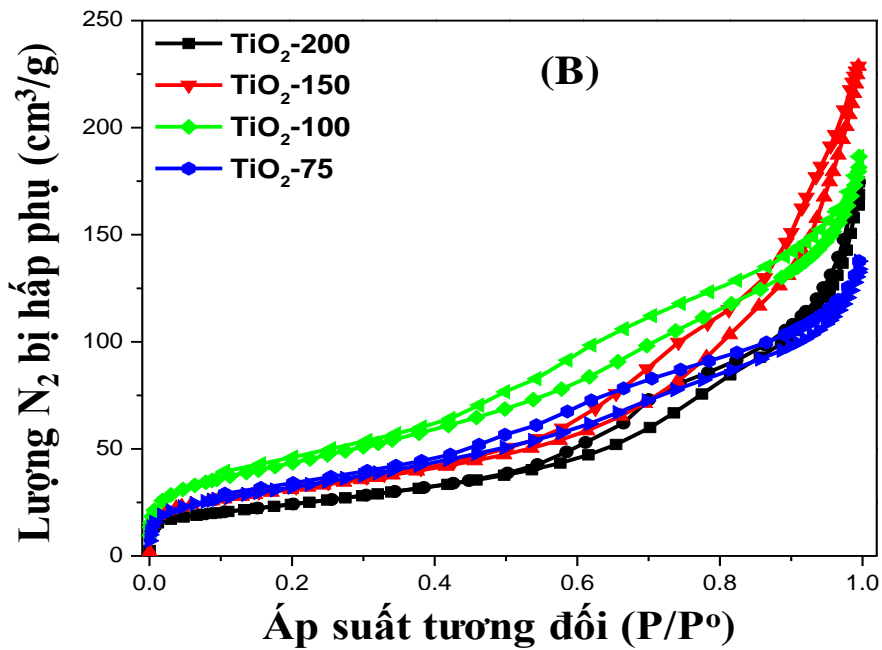
### 3.1.3. Xác định kích thước tinh thể trung bình của vật liệu TiO<sub>2</sub>

Kích thước tinh thể trung bình của vật liệu TiO<sub>2</sub>: được xác định bằng phương trình Debye-Scherrer. Kích thước trung bình của nano TiO<sub>2</sub> khoảng 5,4 đến 7,8 nm.

Định luật Bragg và chỉ số Miller được sử dụng để tính toán các thông số mạng của vật liệu TiO<sub>2</sub>-100. Trên cơ sở đó, ta có kết quả với các tham số mạng  $a = b = 3,785 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,514 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  kết quả này tương tự với công bố của Jeremy K. Burdett và cộng sự [25].

Hình 3.5 trình bày các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N<sub>2</sub> của các mẫu nano TiO<sub>2</sub>. Kết quả cho thấy các đường đẳng nhiệt thuộc dạng IV theo phân loại của IUPAC [26]. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N<sub>2</sub> xuất hiện vòng trễ ở áp suất riêng

phần  $P/P^0 \sim 0,4 - 1$  tương đối cao, do sự ngưng tụ mao quản thường được quan sát thấy trong các loại vật liệu mao quản trung bình ( $2 < D < 50$  nm).



Hình 3.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ  $N_2$  của các mẫu nano  $TiO_2$

Bảng 3.1 trình bày diện tích bề mặt, thể tích đường kính mao quản của nano  $TiO_2$  được tính toán từ đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp nhận thấy khi nồng độ TTIP giảm từ 200 xuống 100 mL/L thì diện tích bề mặt của mẫu nano  $TiO_2$  tăng từ 85 đến 139  $m^2/g$ . Tuy nhiên, diện tích bề mặt của mẫu nano  $TiO_2$  giảm từ 139 xuống 117  $m^2/g$  khi nồng độ TTIP giảm từ 100 xuống 75 mL/L.

Bảng 3.1. Diện tích bề mặt, thể tích và đường kính mao quản của các mẫu nano  $TiO_2$

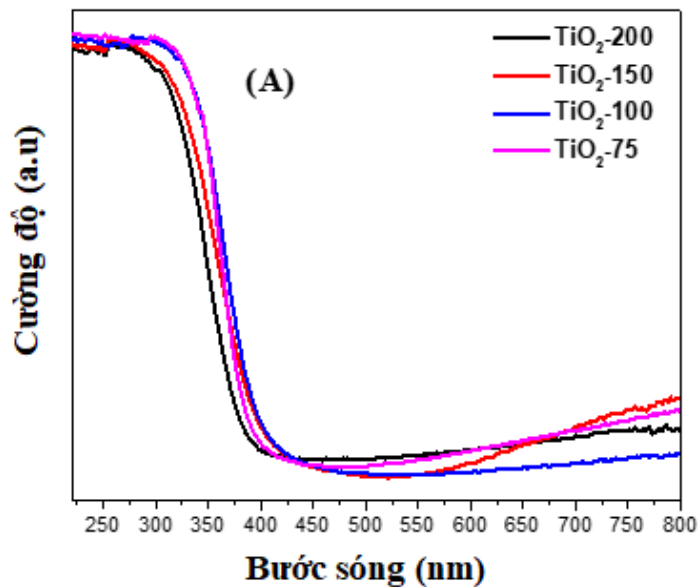
Vật liệu	Diện tích bề mặt ( $m^2/g$ )	Tổng thể tích mao quản ( $cm^3/g$ )	Đường kính mao quản (nm)
$TiO_2$ -200	85	0,244	5,53
$TiO_2$ -150	110	0,246	5,81
$TiO_2$ -100	139	0,247	7,12
$TiO_2$ -75	117	0,202	6,92

Kết quả cho thấy vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  có diện tích bề mặt cao nhất  $139 \text{ m}^2/\text{g}$  với nồng độ tiền chất TTIP là  $100 \text{ mL/L}$ . Như vậy, vật liệu  $\text{TiO}_2$ -100 có diện tích bề mặt cao nhất, đường kính mao quản lớn nhất sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán chất mô phỏng tác nhân thần kinh DMNP đến các tâm hoạt động.

Như vậy, từ kết quả XRD, SEM và BET nhận thấy mẫu  $\text{TiO}_2$ -100 có cấu trúc pha ổn định, độ tinh khiết cao, kích thước hạt nhỏ ( $10\text{-}20 \text{ nm}$ ) và đồng đều. Ngoài ra, mẫu  $\text{TiO}_2$ -100 có diện tích bề mặt, thể tích và đường kính mao quản lớn nhất có lợi cho quá trình khuếch tán, tiếp xúc của các chất tham gia phản ứng với nhau.

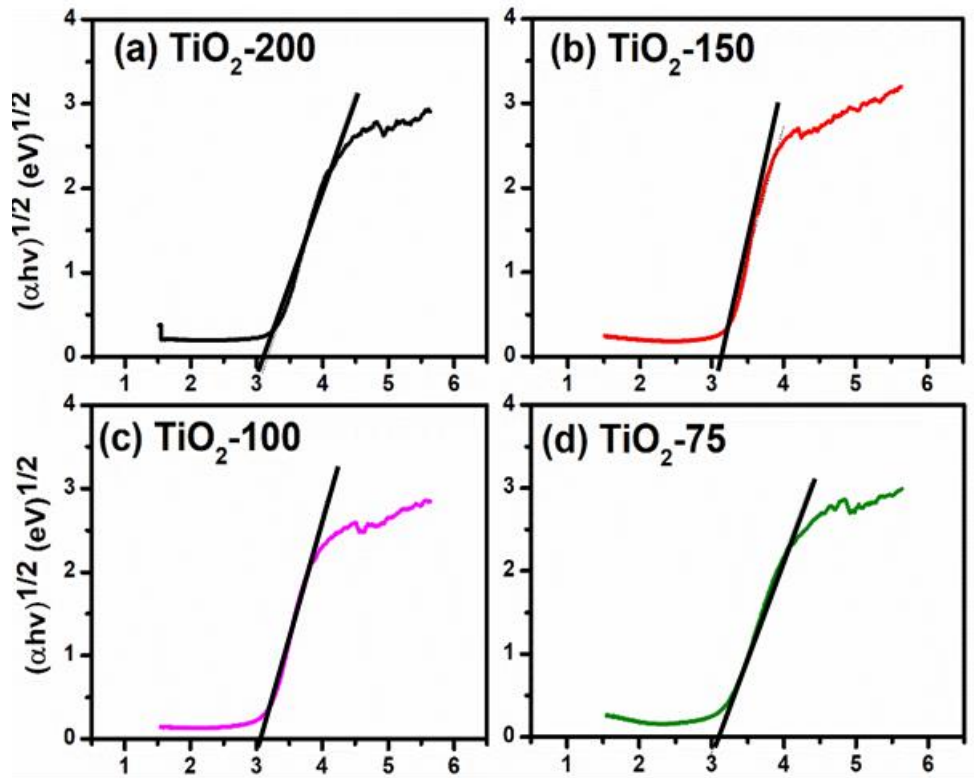
### 3.2. Độ rộng vùng cấm của nano $\text{TiO}_2$

Để xác định độ rộng vùng cấm ( $E_g$ ) của vật liệu thì phương pháp phổ phản xạ khuếch tán UV-vis DRS được sử dụng và kết quả thể hiện trên hình 3.6 và hình 3.7



Hình 3.6. Giải đồ UV-Vis

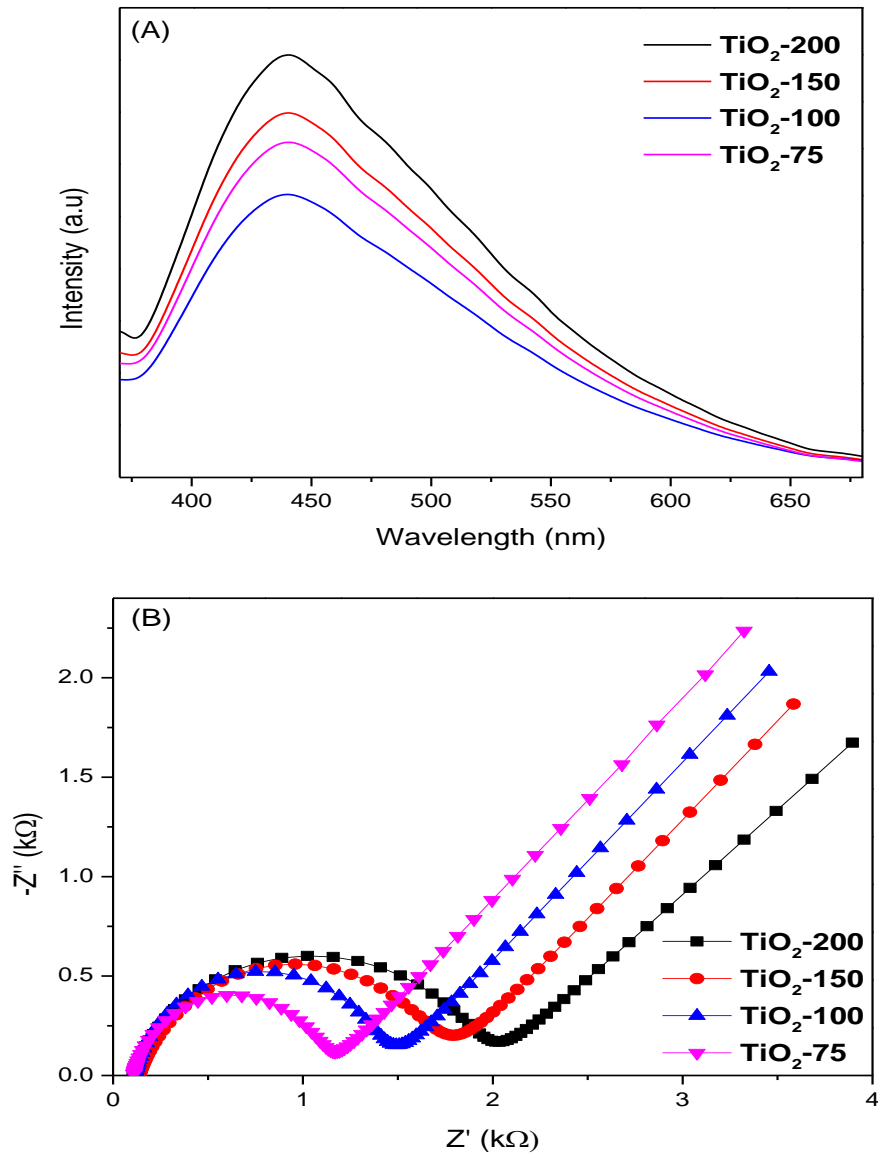
Từ phổ UV-Vis DRS cho thấy các mẫu vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  có khả năng hấp thụ mạnh tia cực tím có bước sóng khoảng  $400\text{-}450 \text{ nm}$ .



Hình 3.7. Biểu đồ năng lượng vùng cấm của vật liệu nano  $\text{TiO}_2$

Năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) của các mẫu nano  $\text{TiO}_2$  được tính bằng cách sử dụng mối tương quan giữa  $[F(R)hv]^2$  và  $hv$  của phương pháp Kubelka – Munk [27]. Năng lượng vùng cấm của vật liệu nano  $\text{TiO}_2$ -75;  $\text{TiO}_2$ -100;  $\text{TiO}_2$ -150 và  $\text{TiO}_2$ -200 lần lượt là 3,06; 3,05; 3,15 và 3,20 eV. Như vậy, năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) của  $\text{TiO}_2$  tỷ lệ thuận với nồng độ TTIP.

Kết quả này được lý giải là do sự giảm kích thước tinh thể nano  $\text{TiO}_2$ . Độ rộng vùng cấm của các mẫu  $\text{TiO}_2$ -75;  $\text{TiO}_2$ -100;  $\text{TiO}_2$ -150 hấp thụ năng lượng vùng ánh sáng nhìn thấy ( $E_g < 3.2 \text{ eV}$ ), rất phù hợp để ứng dụng làm chất xúc tác quang phân hủy tác nhân mô phỏng DMNP.



Hình 3.8. (A) Phổ quang phát quang và (B) phổ trở kháng điện hóa (EIS) của vật liệu TiO<sub>2</sub>

Sự tái hợp của các cặp electron và lỗ trống của các mẫu nano TiO<sub>2</sub> được phân tích bằng quang phổ phát quang (PL). Kết quả thể hiện trên hình 3.8 cho thấy phổ PL của các mẫu TiO<sub>2</sub> với nồng độ khác nhau có cường độ phát quang khác nhau [28]. Cụ thể, mẫu TiO<sub>2</sub>-200 xuất hiện dải phát xạ cường độ mạnh ở khoảng 445 nm được quy cho sự tái hợp electron-lỗ trống và chuyển tiếp electron  $n-\pi^*$ . Cường độ của đỉnh phổ này giảm dần theo thứ tự: TiO<sub>2</sub>-200 > TiO<sub>2</sub>-150 > TiO<sub>2</sub>-75 > TiO<sub>2</sub>-100. Có thể thấy tốc độ tái tổ hợp của các cặp electron và lỗ trống quang sinh trong mẫu TiO<sub>2</sub> tỉ lệ thuận với diện tích bề mặt và kích thước hạt. Diện tích bề mặt lớn hơn cung cấp nhiều không gian để các quá trình tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống diễn ra chậm hơn. Với vật liệu TiO<sub>2</sub>-100 có diện tích bề mặt lớn nhất, có nhiều nơi để các điện tử và lỗ trống khuếch tán, tốc độ va chạm giảm, dẫn đến giảm khả năng tái tổ hợp.

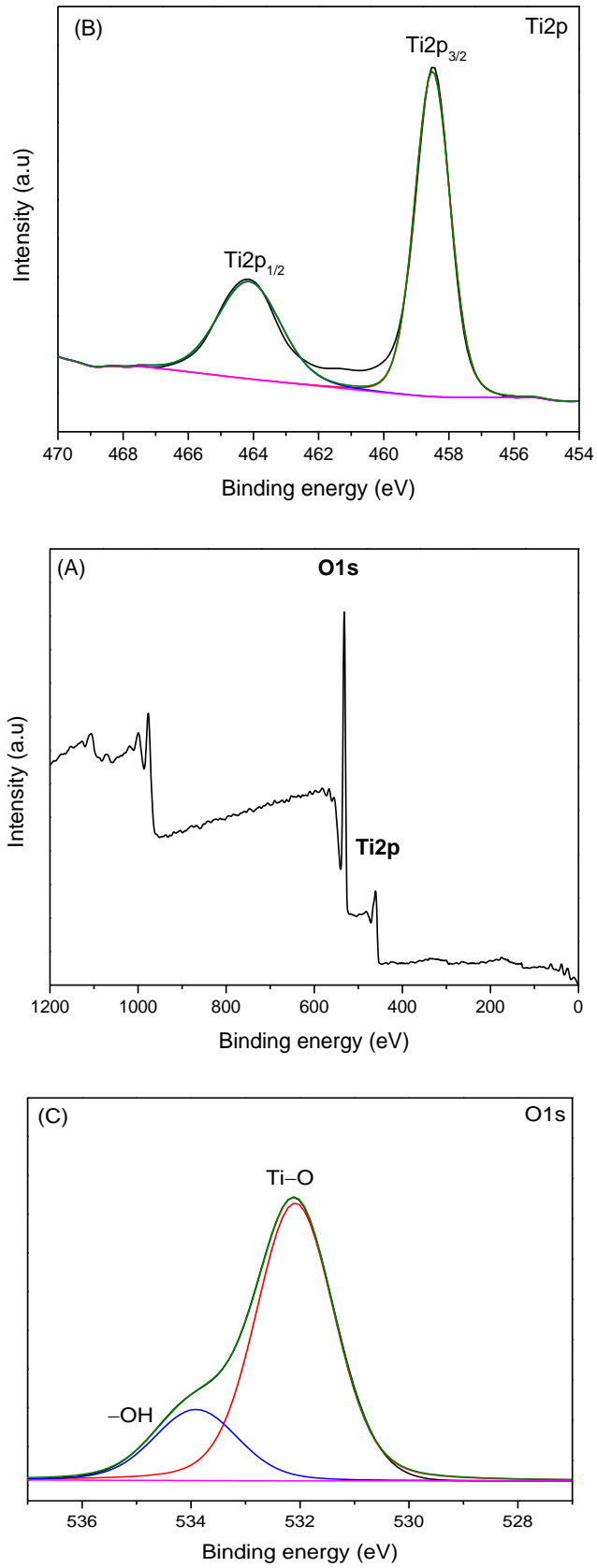


Mẫu TiO<sub>2</sub>-100 có cường độ phát quang thấp nhất, chứng tỏ khả năng tái hợp của các cặp electron và lỗ trống thấp nhất.

Phép đo quang phổ trở kháng điện hóa (EIS) là phương pháp hữu ích để đánh giá đặc tính vận chuyển điện tử của các mẫu TiO<sub>2</sub>. Kết quả mẫu TiO<sub>2</sub>-200 có bán kính hình bán nguyệt Nyquist lớn nhất cho thấy sự truyền điện tích kém nhất. Sau khi giảm tỉ lệ nồng độ TTIP giảm từ 200 mL/L xuống 75 mL/L đường kính hình bán nguyệt của các mẫu TiO<sub>2</sub> giảm đáng kể. Do đó, tốc độ truyền electron từ chất điện phân đến bề mặt điện cực có thể được tăng cường khi cải thiện kích thước hạt và diện tích bề mặt vật liệu.

### 3.3. Quang phổ quang điện tử tia X (XPS) của mẫu TiO<sub>2</sub>-100

Giản đồ XPS của mẫu TiO<sub>2</sub>-100 được sử dụng để xác định hóa trị bề mặt và thành phần nguyên tố. Trong Hình 3.9A, phổ quét toàn bộ của mẫu TiO<sub>2</sub>-100 xuất hiện các nguyên tố O 1s (528 eV) và Ti 2p (458 eV). Phổ XPS Ti 2p của mẫu TiO<sub>2</sub> được tách làm hai peaks ở 458.48 và 464.16 eV được gán cho Ti<sup>4+</sup> trong cấu trúc TiO<sub>2</sub>. Quang phổ có độ phân giải cao cho thấy rằng đỉnh O1s có thể tách thành hai đỉnh peak ở 532,09 và 533,94 eV được gán cho liên kết Ti–O và –OH hấp phụ vật lý trong mao quản TiO<sub>2</sub>. Đáng chú ý, sự có mặt của các nhóm –OH hấp phụ trên bề mặt vật liệu có lợi cho quá trình hình thành các gốc phản ứng như  $\cdot\text{OH}$  và  $\cdot\text{O}_2^-$  khi được kích thích bởi nguồn ánh sáng. Ngoài ra, các nhóm chức nhóm hydroxyl giúp giảm tốc độ tái tổ hợp điện tử, giảm sự kết tụ hạt và giúp tăng tương tác tĩnh điện giữa vật liệu và chất cần xử lý [29].

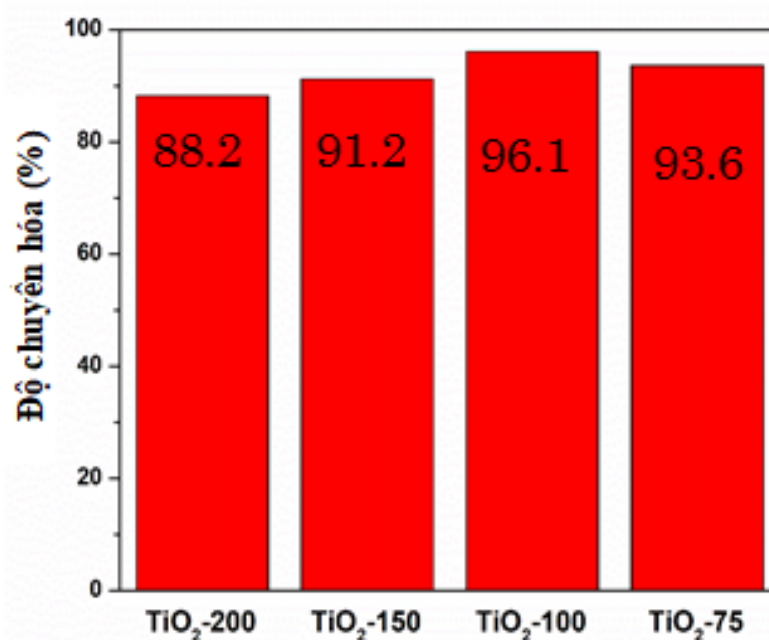


Hình 3.9. Phổ XPS của vật liệu TiO<sub>2</sub>-100: (A) Phổ tổng, (B) Ti 2p và (C) O 1s

### 3.4. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy của nano TiO<sub>2</sub>

#### 3.4.1. Hoạt tính xúc quang của nano TiO<sub>2</sub>

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu nano TiO<sub>2</sub> được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy DMNP. Hình 3.10 thể hiện kết quả đánh giá khả năng phân hủy DMNP của chất xúc tác nano TiO<sub>2</sub>.



Hình 3.10. Độ chuyển hóa DMNP sau phản ứng xúc tác bởi vật liệu nano TiO<sub>2</sub>

Dễ dàng nhận thấy trên Hình 3.10 các vật liệu TiO<sub>2</sub> có hiệu quả phân hủy DMNP cao sau 120 phút phản ứng (trên 88%). Cụ thể, hiệu suất phân hủy DMNP đạt 93,6; 96,1; 91,2 và 88,2 % tương ứng với các mẫu nano TiO<sub>2</sub>-75; TiO<sub>2</sub>-100; TiO<sub>2</sub>-150 và TiO<sub>2</sub>-200.

Mẫu TiO<sub>2</sub>-100 có thể phân hủy 96,1% DMNP thành 4-nitrophenol sau 120 phút phản ứng do có kích thước mao quản, diện tích bề mặt cao nhất tạo điều kiện thuận lợi cho các chất tham gia phản ứng khuếch tán vào nhau. Ngoài ra, mẫu TiO<sub>2</sub>-100 có năng lượng vùng cấm 3,06 eV (thấp nhất), có lợi để hấp thụ vùng ánh sáng nhìn thấy và tốc độ tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống thấp.

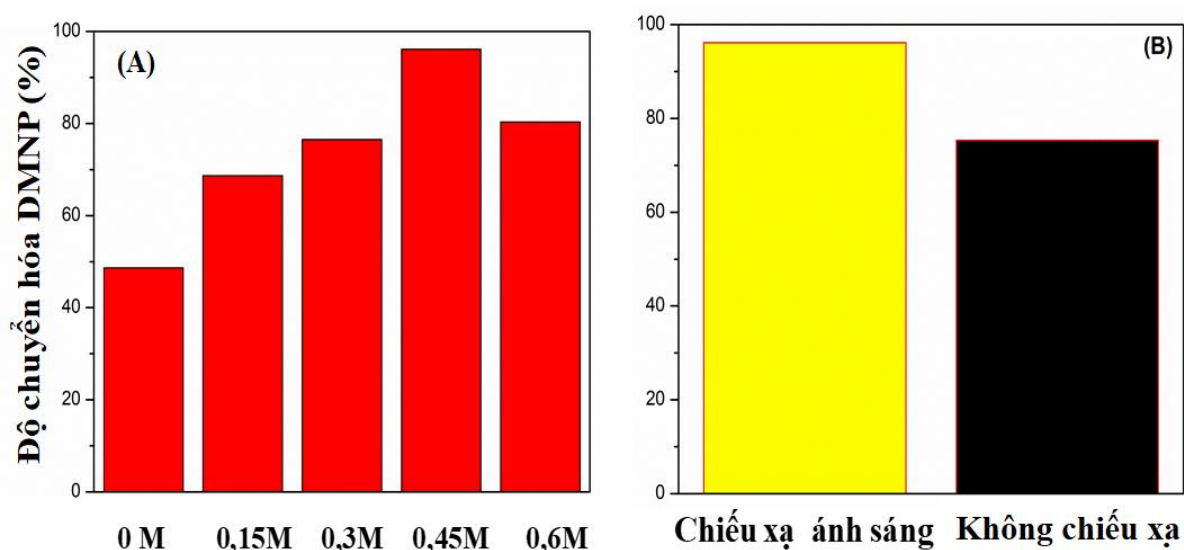
Sự có mặt của các nhóm –OH hấp phụ trên bề mặt TiO<sub>2</sub>-100 có lợi cho quá trình hình thành các gốc phản ứng như <sup>•</sup>OH và <sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup> khi được kích thích bởi ánh sáng.

Như vậy, mẫu TiO<sub>2</sub>-100 có hiệu quả phân hủy DMNP cao nhất, do đó được luận văn sử dụng để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng.

### 3.4.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xúc tác quang của nano $TiO_2-100$

Mẫu vật liệu nano  $TiO_2-100$  với hiệu suất phân hủy 96,1% DMNP thành 4-nitrophenol sau 120 phút phản ứng có hiệu quả tốt nhất được lựa chọn để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng (nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine, nồng độ DMNP và khối lượng xúc tác quang  $TiO_2-100$ ).

*Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine và chiếu xạ ánh sáng:* Nồng độ dung dịch N-ethyl morpholine được thay đổi từ 0-0,6 M nhằm khảo sát ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý DMNP và kết quả được thể hiện trên hình 3.11A.



Hình 3.11. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine (A) và (B) của năng lượng ánh sáng của chất xúc tác  $TiO_2-100$

Quan sát hình 3.11A, độ chuyển hóa DMNP tăng từ 48 – 96% sau 2 h phản ứng khi nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine tăng từ 0 đến 0,45 M. Từ kết quả này cho thấy các sản phẩm hình thành trong quá trình phân hủy DMNP (thủy phân và quang xúc tác) dễ dàng bị trung hòa bởi dung dịch đệm [30]. Ngược lại, khi nồng độ dung dịch đệm lên 0,6M độ chuyển hóa DMNP giảm đáng kể. Như vậy, mẫu  $TiO_2-100$  có độ chuyển hóa DMNP cao nhất khi sử dụng nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine là 0,45 M. Nghiên cứu tiếp tục sử dụng nồng độ DMNP là 0,45 M và chất xúc tác  $TiO_2-100$  để nghiên cứu ảnh hưởng của ánh sáng đến quá trình xử lý DMNP.

Hiệu quả xử lý DMNP bằng xúc tác  $TiO_2-100$  ảnh hưởng bởi quá trình chiếu sáng cũng được nghiên cứu. Hình 3.11B cho thấy khi không chiếu xạ, mẫu  $TiO_2-100$

thực hiện phản ứng thủy phân và hấp phụ để loại bỏ DMNP diễn ra chậm, do vậy độ chuyển hóa DMNP chỉ đạt 75% sau 2 giờ. Ngược lại, các quá trình thủy phân, quang xúc tác và hấp phụ DMNP diễn ra đồng thời trong điều kiện chiếu sáng, do đó hiệu suất xử lý DMNP tăng từ 75 lên 96%. Như vậy, việc chiếu sáng cho quá trình phân hủy DMNP bởi chất xúc tác  $\text{TiO}_2$  là việc cần thiết.

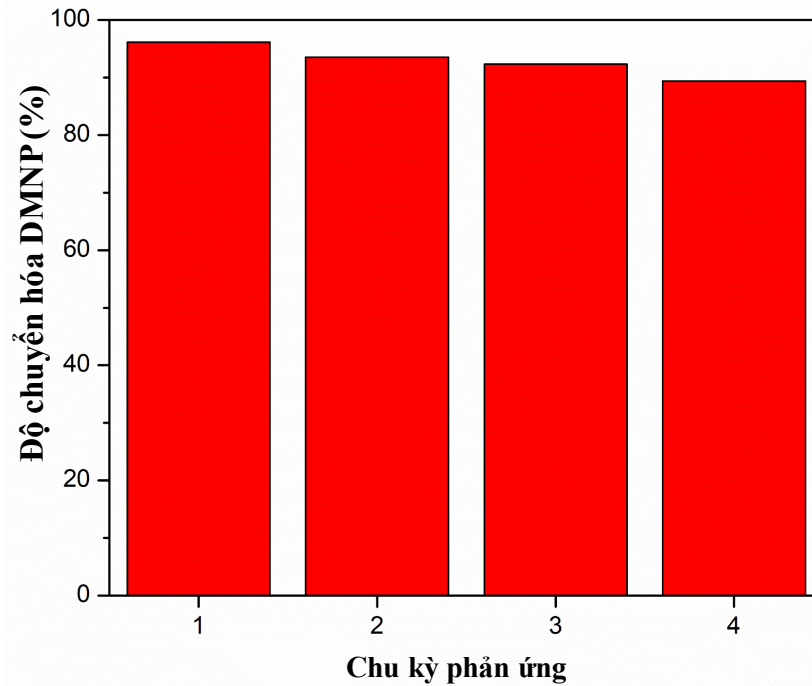
Bảng 3.2. Hiệu quả xử lý DMNP của các chất xúc tác

Vật liệu	Hiệu quả xử lý			Tài liệu tham khảo
	Đối tượng xử lý	Thời gian (phút)	Độ chuyển hóa (%)	
$\text{Zr(OH)}_4/\text{GO}$	Metyl parathion	120	98	[31]
$\text{CeO}_2$	Metyl parathion	300	97%	[32]
ZnO	Chloroethyl phenyl sulfide (CEPS)	1080	100	[33]
$\text{ZnO}/\text{CuO}(90:10)$	Metyl parathion	100	100	[34]
$\text{GO-Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	Metyl parathion	140	98	[35]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$	Metyl parathion	90	100	[36]
$\text{TiO}_2\text{-100}$	Metyl parathion (DMNP)	120	96,1	Trong luận văn

Bảng 3.2 so sánh hiệu quả xử lý DMNP sử dụng các loại xúc tác khác nhau cho thấy các mẫu vật liệu  $\text{TiO}_2$ , Ce,  $\text{Zr(OH)}_4$ , ZnO,  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  và  $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  có thời gian phân hủy các chất mô phỏng chất độc thần kinh khác nhau, dao động từ 90-300 phút. Cụ thể,  $\text{Zr(OH)}_4/\text{GO}$  (98%, trong 120 phút) [31],  $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (90%, trong 120 phút phản ứng) [35], chất xúc tác  $\text{TiO}_2$  (96,1%) xử lý chất mô phỏng tác nhân hóa học có hiệu quả phân hủy nhanh nhất.

### 3.5. Độ ổn định của quá trình quang xúc tác của nano TiO<sub>2</sub>-100

Mẫu vật liệu nano TiO<sub>2</sub>-100 được sử dụng để đánh giá hiệu quả xử lý DMNP ở các chu kỳ phản ứng khác nhau. Chất xúc tác TiO<sub>2</sub>-100 với khối lượng 30 mg và nồng độ dung dịch đệm 0,45 M. Thí nghiệm lặp đi lặp lại phản ứng loại bỏ DMNP trong 4 lần để tính toán độ ổn định của mẫu TiO<sub>2</sub>-100 (hình 3.12).



Hình 3.12. Độ bền của chất xúc tác TiO<sub>2</sub>-100 sau 4 chu kỳ phản ứng

Kết quả trên hình 3.9 cho thấy sau 4 chu kỳ phản ứng hiệu suất loại bỏ DMNP lần lượt giảm dần từ 96% xuống thấp nhất là 90%. Điều này cho thấy hoạt tính quang xúc tác của mẫu TiO<sub>2</sub>-100 tương đối ổn định.

## KẾT LUẬN

Luận văn đã tổng hợp được vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp sol-gel với nồng độ Titanium(IV) isopropoxide (TTIP) và điều kiện tối ưu để tổng hợp là nồng độ Titanium(IV) isopropoxide trong isopropyl alcohol là 100 mL/L, pH =8 và thời gian già hóa sol trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng.

Vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  thu được có diện tích bề mặt cao ( $139 \text{ m}^2/\text{g}$ ) và kích thước hạt khoảng 10-20 nm. Hiệu suất loại bỏ DMNP của mẫu nano  $\text{TiO}_2$ -100 cao đạt 96% sau 120 phút phản ứng chiếu xạ ánh sáng.

Vật liệu nano  $\text{TiO}_2$ -100 chế tạo được có độ ổn định cao. Sau 4 chu kỳ thử nghiệm, hiệu suất phân hủy DMNP giảm không đáng kể (từ 96% xuống 90%)

Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu nano  $\text{TiO}_2$ -100 chế tạo bằng phương pháp sol-gel có tiềm năng sử dụng để phân hủy chất độc hóa học. Tuy nhiên, để thực hiện hóa điều đó, việc nghiên cứu sâu về cơ chế, tăng độ bền xúc tác của nano  $\text{TiO}_2$  là cần thiết.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Shivatharsiny Rasalingam, Rui Peng, Ranjit T.Koodali, “*Renoval of Hazardous Pollutants from Waterwaters: Applications of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Mixed Oxide Materials*”, Hidawl Publishing Coporation Vol. 1, No. 2, 1-2, (2014).
2. Esfandiar Pakdel, Walid A.Daoud, “*Self-cleaning cotton fundctionalized with TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>: Focus on the role of silica*”, SciVerse Science Direct, Vol. 1, No. 2 (2013).
3. J. Herrmann, “*Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*”, Catal. Today Vol.53, No.7, 115–129, (1999).
4. Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung, “*Các quá trình oxi hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải*”, Cơ sở khoa học và ứng dụng, NXB Khoa học Kỹ thuật, (2005).
5. Rasalingam, R. Peng, R.T. Koodali, “*Removal of hazardous pollutants from wastewaters: applications of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxide materials*”, J. Nanomater. Vol. 42, No. 1, (2014).
7. V.H. Mudavakkat, V.V. Atuchin, V.N. Kruchinin, A. Kayani, C.V. Ramana, “*Structure, morphology and optical properties of nanocrystalline yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films*, *Optical Materials*, Vol. 34, No. 5, 893–900, (2012).
8. Carp, O., et al., (2004), "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Prog. Solid. State. Ch.* , 32(1–2), pp 33-177.
11. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: suythesis, properties, modifications, and application, Chem. Rev, 107, (2007), pp. 2891-2959.
12. Nguyễn Đức Nghĩa, Hóa học nano – Công nghệ nền vật liệu nguồn,
13. Tuan Q.Nguyen, Hoang Yen, Khanh T.Trinh, study on photocatalytic properties of nano-TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel and hydrothermal method, proceedings of IWNA 2007, (2007), pp. 471-475.
14. Zhijie Li, Bo Hou, Yao Xu, Dong Wu, Yuhan Sun, Wei Hu, Feng Deng, Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-



- silica composite nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, (2005), pp.1395-1405.
15. Nguyễn Ngọc Long, *Vật lý chất rắn*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội (2007).
  16. Trịnh Thị Loan, Lê Hồng Hà, Nguyễn Ngọc Long, Nguyễn Hạnh, Ngạc An Bang, *Tổng hợp các dây nano TiO<sub>2</sub> anatase bằng phương pháp thủy nhiệt hai giai đoạn*, Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VI, Hà Nội, (2007).
  17. Trương Văn Chương, Lê Quang, Tiến Dũng, Nguyễn Văn Nghĩa, Nguyễn Ngọc Khoa Trường *Phát triển công nghệ siêu âm vi sóng thủy nhiệt tại trường Đại học Khoa học Huế*, Hội nghị khoa học trường Đại học khoa học Huế lần thứ 15, (2008).
  18. Jaturong jitputti, Sarapong pavasupree, Yoshikazu suzuki, Susumu Yoshikawa, *Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method*, *Journal of Solid State Chemistry*, 180, (2007), pp. 1743-1749.
  21. J.E. Mondloch, M.J. Katz, W.C. Isley, P. Ghosh, P. Liao, W. Bury, G.W. Wagner, M.G. Hall, J.B. Decoste, G.W. Peterson, R.Q. Snurr, C.J. Cramer, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks*, *Nature Materials*. 14 (2015) 512–516.
  22. D.K. Muthee, B.F. Dejene, *The effect of tetra isopropyl orthotitanate (TIP) concentration on structural, and luminescence properties of titanium dioxide nanoparticles prepared by sol-gel method*, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 106 (2020) 104783.
  23. T.H. Nguyen, A.T. Vu, V.H. Dang, J.C.S. Wu, M.T. Le, *Photocatalytic Degradation of Phenol and Methyl Orange with Titania-Based Photocatalysts Synthesized by Various Methods in Comparison with ZnO–Graphene Oxide Composite*, *Topics in Catalysis*. 63 (2020) 1215–1226.
  24. Y. Wu, T. Liu, J. Yuan, C. Liu, P. Wu, J. Lu, X. Wang, *The preparation and study of multilayer structured SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> film: the effects of photonic crystals on enhanced photocatalytic properties*, *Journal of Materials Science*. 55 (2020) 11095–11105.

25. S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticle size on electron diffusion and recombination in dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells*, *Journal of Physical Chemistry B*. 107 (2003) 8607–8611.
26. M.D. Donohue, G.L. Aranovich, *Classification of Gibbs adsorption isotherms*, *Advances in Colloid and Interface Science*. 76–77 (1998) 137–152.
27. M.B. Nguyen, G.H. Le, T. Duy, Q.K. Nguyen, T. Trang, T. Pham, T. Lee, T.A. Vu, *Bimetallic Ag-Zn-BTC / GO composite as highly efficient photocatalyst in the photocatalytic degradation of reactive yellow 145 dye in water*, *Journal of Hazardous Materials*. 420 (2021) 126560.
28. C. Shen, Z. Mao, H. Xu, L. Zhang, Y. Zhong, B. Wang, X. Feng, C. an Tao, X. Sui, *Catalytic MOF-loaded cellulose sponge for rapid degradation of chemical warfare agents simulant*, *Carbohydrate Polymers*. 213 (2019) 184–191.
29. J. Zhao, D.T. Lee, R.W. Yaga, M.G. Hall, H.F. Barton, I.R. Woodward, C.J. Oldham, H.J. Walls, G.W. Peterson, G.N. Parsons, *Ultra-Fast Degradation of Chemical Warfare Agents Using MOF–Nanofiber Kebabs*, *Angewandte Chemie - International Edition*. 55 (2016) 13224–13228.
30. L. Song, T. Zhao, D. Yang, X. Wang, X. Hao, Y. Liu, S. Zhang, Z.Z. Yu, *Photothermal graphene/UiO-66-NH<sub>2</sub> fabrics for ultrafast catalytic degradation of chemical warfare agent simulants*, *Journal of Hazardous Materials*. 393 (2020) 122332.
31. H. Environments, *Zr(OH)<sub>4</sub>/GO Nanocomposite for the Degradation of Nerve Agent Soman ( GD ) in*, (2020).
32. P. Nasiripur, M. Zangiabadi, M.H. Baghersad, *Visible light photocatalytic degradation of methyl parathion as chemical warfare agents simulant via GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanocomposite*, *Journal of Molecular Structure*. 1243 (2021) 130875. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130875>.
33. M. Sadeghi, S. Yekta, H. Ghaedi, *Decontamination of chemical warfare sulfur mustard agent simulant by ZnO nanoparticles*, *International Nano Letters*. 6 (2016) 161–171. <https://doi.org/10.1007/s40089-016-0183-x>.
34. I. Trenque, G.C. Magnano, M.A. Bolzinger, L. Roiban, F. Chaput, I. Pitault, S.

- Briançon, T. Devers, K. Masenelli-Varlot, M. Bugnet, D. Amans, Shape-selective synthesis of nanoceria for degradation of paraoxon as a chemical warfare simulant, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 21 (2019) 5455–5465. <https://doi.org/10.1039/c9cp00179d>.
35. V. Šteng, M. Maříková, S. Bakardjieva, J. Šubrt, F. Opluštil, M. Olšanská, Reaction of sulfur mustard gas, soman and agent VX with nanosized anatase TiO<sub>2</sub> and ferrihydrite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 80 (2005) 754–758. <https://doi.org/10.1002/jctb.1218>.
36. Lestari, M. Arvinawati, R. Martien, T. Kusumaningsih, Green and facile synthesis of MOF and nano MOF containing zinc(II) and benzen 1,3,5-tri carboxylate and its study in ibuprofen slow-release, *Materials Chemistry and Physics*. 204 (2018) 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.034>.
37. D. Van Le, M.B. Nguyen, P.T. Dang, T. Lee, T.D. Nguyen, *Synthesis of a UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite using terephthalic acid obtained from waste plastic for the photocatalytic degradation of the chemical warfare agent simulant, methyl paraoxon*, *RSC Advances*. 12 (2022) 22367–22376.