

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



LÊ VĂN DŨNG

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG XÚC TÁC TRÊN
CƠ SỞ NANO TITAN DIOXIDE VÀ KHUNG CƠ KIM -ZIRCONI
(Zr-MOFs) ỨNG DỤNG XỬ LÝ CHẤT ĐỘC THẦN KINH
CƠ PHỐT PHO**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

2025

Hà Nội - 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

LÊ VĂN DŨNG

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ
NANO TITAN DIOXIDE VÀ KHUNG CƠ KIM -ZIRCONI (Zr-MOFs)
ỨNG DỤNG XỬ LÝ CHẤT ĐỘC THẦN KINH CƠ PHỐT PHO**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số: 9 44 01 19

Xác nhận của Học viện

Người hướng dẫn 1

Người hướng dẫn 2

Khoa học và Công nghệ

PGS.TS Đặng Tuyết Phương

TS. Nguyễn Duy Trinh

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: “*Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng xúc tác trên cơ sở nano titan dioxide và khung cơ kim -zirconium (Zr-MOFs) ứng dụng xử lý chất độc thần kinh cơ phot pho*” là công trình nghiên cứu của chính tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng 02 năm 2025

Tác giả luận án

Lê Văn Dũng

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS Đặng Tuyết Phương và TS. Nguyễn Duy Trinh, những thầy cô đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cũng như luôn động viên và ủng hộ em có thể hoàn thành tốt nhất luận án của mình.

Tôi xin cảm ơn Phòng Hóa học bề mặt/Viện Hóa học/Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Hóa học Môi trường quân sự/Binh chủng Hóa học/Bộ Quốc phòng đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất, trang thiết bị nghiên cứu và giúp đỡ tôi hết sức nhiệt tình trong suốt quá trình thực nghiệm.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ tôi hoàn thành mọi thủ tục cần thiết trong quá trình làm nghiên cứu.

Tôi xin chân thành cảm ơn các nhà khoa học đã giúp đỡ, đóng góp nhiều ý kiến quý báu liên quan đến luận án cũng như đánh giá chất lượng luận án để bản luận án được hoàn thiện hơn.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất đến những người thân yêu trong gia đình, đồng nghiệp và bạn bè đã luôn quan tâm, động viên khích lệ, ủng hộ và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Hà Nội, ngày tháng 02 năm 2025

Tác giả luận án

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	vi
DANH MỤC BẢNG.....	ix
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	x
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	5
1.1. Chất độc thần kinh và chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ phot pho	5
1.1.1. Chất độc thần kinh cơ phot pho	5
1.1.2. Chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ phot pho.....	6
1.2. Phương pháp xử lý chất độc thần kinh cơ phot pho	8
1.2.1. Phương pháp hấp phụ.....	8
1.2.2. Phương pháp sinh học	8
1.2.3. Phương pháp oxi hóa nâng cao (AOPs).....	9
1.2.4. Xúc tác quang hóa.....	10
1.3. Vật liệu nano titan oxit xử lý chất độc thần kinh cơ phot pho.....	13
1.3.1. Giới thiệu vật liệu nano titan oxit (TiO ₂)	13
1.3.2. Ứng dụng nano TiO ₂ xử lý chất độc thần kinh cơ phot pho.....	14
1.4. Vật liệu khung cơ kim ứng dụng xử lý chất độc thần kinh cơ phot pho	16
1.4.1. Cấu trúc vật liệu MOFs	16
1.4.2. Phân loại vật liệu MOFs.....	17
1.4.3. Phương pháp tổng hợp MOFs	17
1.4.4. Vật liệu khung cơ kim trên cơ sở Zirconium (Zr-MOFs)	18
1.5. Tình hình nghiên cứu trong nước	30
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	33
2.1. Hóa chất	33
2.2. Thiết bị và dụng cụ	35
2.3. Phương pháp tổng hợp vật liệu.....	36

2.3.1. Nano titan oxit (TiO ₂)	36
2.3.2. Zr-MOFs tổng hợp từ chất liên kết tự chế tạo (Zr-MOFs-TH)	37
2.3.3. Zr-MOFs tổng hợp từ chất liên kết thương mại (Zr-MOFs-TM)	40
2.4. Các phương pháp đặc trưng cấu trúc và hình thái tinh thể vật liệu	42
2.4.1. Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD)	42
2.4.2. Hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)	43
2.4.3. Hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	43
2.4.4. Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ (Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms)	44
2.4.5. Phổ quang điện tử tia X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	44
2.4.6. Phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến (UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)	45
2.4.7. Phát quang (Photoluminescence, PL)	45
2.4.8. Phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS) ..	46
2.4.9. Phân tích nhiệt trọng lượng và nhiệt vi sai (Thermogravimetric Analysis, TGA and Differential Thermal Analysis, DTA)	46
2.4.10. Phương pháp giải hấp phụ NH ₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH ₃) và phân tích FTIR sự hấp phụ acetonitril-d ₃ (CD ₃ CN)	46
2.5. LC-MS xác định sản phẩm hình thành trong quá trình phân hủy DMNP	47
2.6. Xác định hoạt tính xúc tác của vật liệu	47
2.6.1. Titan oxit nano (TiO ₂)	49
2.6.2. Zr-MOFs-TH	50
2.6.3. Zr-MOFs-TM	50
2.7. Xác định vai trò của gốc tự do đối với khả năng phân hủy DMNP	51
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	52
3.1. Vật liệu nano titan oxit (TiO ₂)	52
3.1.1. Đặc trưng vật liệu	52
3.1.2. Hoạt tính xúc tác của vật liệu nano TiO ₂	58
3.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy DMNP trên xúc tác nano TiO ₂ -100	59

3.1.4. Xác định độ bền tái sử dụng của vật liệu nano TiO ₂ -100	62
3.2. Vật liệu Zr–MOFs-TH.....	63
3.2.1. Đặc trưng vật liệu g-C ₃ N ₄ , UiO-66C và UiO-66C/g-C ₃ N ₄	63
3.2.2. Hoạt tính xúc tác của g-C ₃ N ₄ , UiO-66C, UiO-66C/g-C ₃ N ₄	75
3.2.3. Yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy DMNP trên xúc tác UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30%.....	77
3.2.4. Xác định độ bền tái sử dụng của xúc tác UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30%	82
3.2.5. Đề xuất cơ chế phản ứng phân hủy DMNP trên xúc tác UiO-66C/g-C ₃ N ₄	82
3.3. Vật liệu Zr–MOFs-TM	85
3.3.1. Đặc trưng vật liệu.....	85
3.3.2. Hoạt tính xúc tác Zr–MOFs-TM.....	91
3.4. Vật liệu Ti–MOF-808(Zr).....	93
3.4.1. Đặc trưng vật liệu Ti–MOF-808(Zr).....	93
3.4.2. Hoạt tính xúc tác của vật liệu Ti–MOF-808(Zr).....	111
3.4.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy DMNP trên xúc tác 4%Ti-MOF-808(Zr)	115
3.4.4. Khả năng tái sử dụng của vật liệu 4%Ti–MOF-808(Zr) trong quá trình phân hủy DMNP	121
3.4.5. Đề xuất cơ chế phản ứng phân hủy DMNP trên xúc tác Ti–MOF808(Zr).....	122
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	126
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....	128
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO	Error! Bookmark not defined.

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AchE	Acetylcholinesterase	Acetylcholinesterase
ACh	Acetylcholine	Acetylcholine
AOPs	Advanced Oxidation Processes	Quá trình oxy hóa nâng cao
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Brunauer-Emmett-Teller
BAET	2-(Butylamino)ethanethiol	
BDC	Terephthalic acid	
BDC-NH ₂	2-Amino benzene dicarboxylic acid	
BPDC	4,4'-Biphenyl dicarboxylic acid	
BTC	Trimesic acid	
CB	Conduction Band	Vùng dẫn
CWAs	Chemical Warfare Agents	Tác nhân chiến tranh hóa học
CTAB	Cetyltrimethylammonium Bromide	
DCP	Diethyl chlorophosphate	
DMAP	Dimethylaminopyridin	
DEPA	Diethyl phosphoramidate	
DEEP	Diethyl ethylphosphonate	
DMCP	Dimethyl chlorophosphate	
DIFP	Diisopropyl fluorophosphate	
DIMP	Diisopropyl methylphosphonate	
DMMP	Dimethyl methylphosphonate	
DMNP	Dimethyl p-nitrophenylphosphate	
DMF	N, N'- Dimethylformamide	
DFT	Density Functional Theory	Lý thuyết phiếm hàm mật độ
DIFP	Diisopropyl fluorophosphate	
DTA	Differential Thermal Analysis	Phân tích nhiệt vi sai
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
FTIR	Fourier-Transform Infrared	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
GA	O-Ethyl <i>N,N</i> - Dimethylphosphoramidocyanidate	Chất độc Tabun
GB	Propan-2-yl methylphosphonofluoridate	Chất độc Sarin
GD	3,3-Dimethylbutan-2-yl methylphosphonofluoridate	Chất độc Soman
HP-LC	High Performance Liquid Chromatography	Sắc ký lỏng hiệu năng cao
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Liên hiệp Quốc tế về Hóa học cơ bản và Hóa học ứng dụng
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	Ủy ban hợp tác về các tiêu chuẩn nhiều xạ theo phương pháp bột
LC-MS	Liquid Chromatography-Mass Spectrometry	Sắc ký lỏng khối phổ
MOFs	Metal-Organic Frameworks	(Vật liệu) khung hữu cơ - kim loại (khung cơ kim)
NEM	N-Ethylmorpholine	
NPs	Nano Particles	Các hạt nano
NDC	2,6-Naphthalenedicarboxylic acid	
OP	Organophosphates	Hợp chất photpho hữu cơ (hợp chất cơ photpho)
OPNAs	Organophosphorus Nerve Agents	Chất độc thần kinh cơ photpho
PMP	Pinacolyl Methylphosphonate	Chất mô phỏng chất độc thần kinh
POX	Paraoxon	
PNPDPP	P-Nitrophenyl diphenyl phosphate	
PL	Photoluminescence	Phổ quang phát quang
SEM	Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét
SBU	Secondary Building Units	Đơn vị cấu trúc thứ cấp
TBAPy	1,3,6,8-Tetrakis(p-benzoic acid)pyrene	

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
TEM	Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
TEP	Triethyl phosphate	
TMP	Trimethyl phosphate	
TGA	Thermogravimetric Analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
TPD-NH ₃	Temperature Programmed Desorption of Ammonia	Giải hấp phụ NH ₃ theo chương trình nhiệt độ
TTIP	Titan(IV) isopropoxide	
UV-Vis DRS	Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy	Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến
VB	Valence Band	Vùng hóa trị
VX	S-2-(dipropan-2-ylamino)ethyl O-ethylmethylphosphonothioate	Chất độc thần kinh nhóm VX
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiều xạ tia X
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
Zr-MOFs- TH	Vật liệu Zr-MOFs tổng hợp từ chất liên kết tự điều chế (UiO-66C và UiO-66C/g-C ₃ N ₄)	
Zr-MOFs- TM	Vật liệu Zr-MOFs tổng hợp từ chất liên kết thương mại (UiO-66, UiO-66-NH ₂ , UiO-67, Zr-NDC, NU-1000, MOF-808(Zr), và Ti-MOF-808(Zr).)	
t _{1/2}	Thời gian bán hủy (t _{1/2}) là thời gian cần thiết để một lượng (chất) giảm xuống còn một nửa giá trị ban đầu.	

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Ưu và nhược điểm của các phương pháp xử lý chất độc thần kinh cơ phốt pho.....	12
Bảng 2.1. Hóa chất sử dụng trong luận án.....	33
Bảng 2.2. Thiết bị sử dụng.....	35
Bảng 2.3. Khối lượng tiền chất, tỷ lệ mol(%) Ti/Zr trong tổng hợp Ti–MOF-808(Zr)	42
Bảng 3.1. Đặc trưng bề mặt của TiO ₂	55
Bảng 3.2. Năng lượng vùng cấm của vật liệu nano TiO ₂	57
Bảng 3.3. Đặc tính bề mặt của UiO-66C và UiO-66C/g-C ₃ N ₄	68
Bảng 3.4. Năng lượng vùng cấm của UiO-66C và UiO-66C/g-C ₃ N ₄ (10, 20, 30, 40%)	72
Bảng 3.5. Phần trăm (%) khối lượng các nguyên tố trong UiO-66C và UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30%	74
Bảng 3.6. Đặc tính bề mặt của Zr-MOFs.....	89
Bảng 3.7. Thành phần phần trăm (%) các nguyên tố trong Zr–MOFs	90
Bảng 3.8. Tính acid của vật liệu Zr–MOFs-TM	91
Bảng 3.8. Các thông số mạng cơ bản và kích thước tinh thể trung bình của MOF-808 (Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr)	95
Bảng 3.9. Đặc tính bề mặt của MOF-808(Zr) và Ti–MOF-808(Zr).....	99
Bảng 3.10. Năng lượng liên kết (eV) của các liên kết trong mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr).....	101
Bảng 3.11. Thành phần % khối lượng các nguyên tố của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)	102
Bảng 3.12. Thành phần nguyên tố (mol%) của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti–MOF-808(Zr)	102
Bảng 3.13. Tính acid của MOF-808(Zr) và Ti–MOF-808(Zr).....	106
Bảng 3.14. Tâm acid Brønsted và Lewis của mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti–MOF-808(Zr)	108
Bảng 3.15. Khả năng phân hủy DMNP trên các vật liệu xúc tác khác nhau....	125

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cấu trúc một số chất độc thần kinh cơ photpho có độc tính cao [22] .	5
Hình 1.2. Một số chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ photpho [26]	7
Hình 1.3. Cơ chế chung của quá trình quang xúc tác [8].....	11
Hình 1.4. Quá trình phân hủy sarin trên ống nano TiO ₂ [51, 52]	15
Hình 1.5. Sơ đồ hình thành MOFs [54]	16
Hình 1.6. Thống kê phương pháp tổng hợp MOFs [60]	18
Hình 1.7. Tóm tắt về Zr–MOFs và các thành phần của chúng [63]	18
Hình 1.8. (A) SBU của hầu hết Zr–MOFs, (B) Khuyết tật Schottky gây ra do thiếu phối tử, (C) Các khả năng kết nối khác nhau của SBU trong Zr–MOFs [65]	19
Hình 1.9. Sơ đồ phản ứng thủy phân chất độc thần kinh cơ photpho GD (A) và VX (B) bằng Zr–MOFs [26]	20
Hình 1.10. (A) Cấu trúc UiO-66 với nút ion kim loại (màu xanh) và chất liên kết (màu xám), (B) Nút và chất liên kết tạo nên cấu trúc lồng bát diện 12 Å, và (C) lồng tứ diện 7,5 Å, (D) Các nguyên tử với màu tương ứng [73]	22
Hình 1.11. Từ trái sang phải: so sánh kích thước của các liên kết, cấu trúc, lồng tứ diện và bát diện đối với UiO-66 (a) và UiO-67 (b) [86]	24
Hình 1.12. Cấu trúc tinh thể của Zr-NDC (Zr đa diện, màu xanh; H, trắng; C, xám; O, đỏ) [87]	25
Hình 1.13. Cấu trúc NU-1000: (a) nút hexa–Zr, (b) chất liên kết tetratopic, và (c) mao quản lục giác 3 nm [93].....	26
Hình 1.14. a) Cấu trúc nút của MOF-808, b) Cấu trúc tinh thể của MOF-808 (xám = C, đỏ = O, xanh = Zr) [70, 73].....	28
Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp TiO ₂	36
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp H ₂ BDC từ vỏ chai nước PET	37
Hình 2.3. Sắc ký đồ sắc khí lỏng hiệu năng cao (HPLC) của sản phẩm H ₂ BDC	38
Hình 2.4. Sơ đồ điều chế g-C ₃ N ₄	38
Hình 2.5. Sơ đồ tổng hợp UiO-66C	39
Hình 2.6. Sơ đồ tổng hợp UiO-66C/g-C ₃ N ₄	40
Hình 2.7. Sơ đồ tổng hợp UiO-66 hoặc UiO-66–NH ₂ hoặc UiO-67 hoặc Zr–NDC hoặc NU-1000 hoặc MOF-808(Zr)	41
Hình 2.8. Sơ đồ tổng hợp Ti–MOF-808(Zr)	42
Hình 2.9. Phân hủy xúc tác DMNP [131].....	48

Hình 2.10. Sơ đồ mô tả hệ thiết bị quang (A) phân hủy DMNP trên xúc tác TiO_2 , Zr-MOFs-TM và hệ thiết bị (B) phân hủy DMNP trên xúc tác Ti-MOF-808(Zr),	49
Hình 3.1. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu vật liệu nano TiO_2	52
Hình 3.2. Ảnh SEM (a) TiO_2 -200; (b) TiO_2 -150; (c) TiO_2 -100 và (d) TiO_2 -75.	53
Hình 3.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của nano TiO_2	54
Hình 3.4. Phân bố mao quản (tính theo BJH) của nano TiO_2	55
Hình 3.5. Phổ UV-Vis DRS của nano TiO_2	56
Hình 3.6. Biểu đồ tính toán E_g của các mẫu TiO_2	57
Hình 3.7. Phổ phát quang của TiO_2	58
Hình 3.8. Độ chuyển hóa DMNP trên xúc tác nano TiO_2	59
Hình 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm NEM đến khả năng phân hủy DMNP bằng xúc tác TiO_2 -100.....	60
Hình 3.10. Độ chuyển hóa của DMNP bằng xúc tác TiO_2 -100 khi có/không chiếu xạ bức xạ ánh sáng	61
Hình 3.11. Độ chuyển hóa DMNP trên TiO_2 -100 ở các chu kỳ khác nhau.....	62
Hình 3.12. Giảm nhiễu xạ XRD của mẫu vật liệu g- C_3N_4 , UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4	63
Hình 3.13. Phổ FT-IR của UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4	64
Hình 3.14. Ảnh SEM của g- C_3N_4 , UiO-66C và UiO-66C/ g- C_3N_4	65
Hình 3.15. Ảnh TEM của UiO-66C (A), UiO-66C/g- C_3N_4 -10% (B), UiO-66C/g- C_3N_4 -20% (C), UiO-66C/g- C_3N_4 -30 % (D), UiO-66C/g- C_3N_4 -40% (E) và g- C_3N_4 (F)	66
Hình 3.16. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4 (10, 20, 30, 40%).....	66
Hình 3.17. Sự phân bố mao quản (tính theo BJH) của UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4 (10, 20, 30, 40%)	67
Hình 3.18. Phổ XPS của UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4 -30%.....	69
Hình 3.19. Phổ phản xạ khuếch tán UV-vis của g- C_3N_4 , UiO-66C và các mẫu vật liệu UiO-66C/g- C_3N_4 (10, 20, 30, 40%)	71
Hình 3.20. Biểu đồ tính toán E_g của UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4 (10, 20, 30, 40%)	71
Hình 3.21. Biểu đồ Mott-Schottky của g- C_3N_4 , UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4 -30%.....	73

Hình 3.22. Phổ phát quang (PL) của g-C ₃ N ₄ , UiO-66C và UiO-66C/g-C ₃ N ₄ (10, 20, 30, 40%)	73
Hình 3.23. Phổ EDS của UiO-66C (A) và UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30% (B)	74
Hình 3.24. EDS-mapping lớp nguyên tử (A), EDS-mapping của nguyên tố C (B), O (C), Zr (D) và N (E) của mẫu UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30%	75
Hình 3.25. Sự chuyển hóa DMNP trên g-C ₃ N ₄ , UiO-66C và UiO-66C/g-C ₃ N ₄ (10, 20, 30, 40%)	76
Hình 3.26. Ảnh hưởng của lượng xúc tác UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30% đến khả năng chuyển hóa DMNP	77
Hình 3.27. Thời gian bán hủy DMNP với hàm lượng chất xúc tác UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30% khác nhau.....	78
Hình 3.28. Sự phụ thuộc vào chiều bức xạ ánh sáng của hiệu suất chuyển hóa DMNP trên vật liệu UiO-66C và UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30%	79
Hình 3.29. Phổ UV-Vis phân hủy DMNP bằng UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30%	80
Hình 3.30. Phổ LC-MS của DMNP (A) UiO-66C trong nước pH = 7, trong tối, (B) UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30% trong nước pH = 7 và chiều bức xạ ánh sáng khả kiến	80
Hình 3.31. (A) Độ chuyển hóa DMNP trên UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30% ở các chu kỳ khác nhau; (B) Giảm đồ XRD của UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30% trước và sau phản ứng	82
Hình 3.32. Thí nghiệm bẫy điện tử	83
Hình 3.33. Cơ chế phân tách và chuyển electron/lỗ trống của UiO-66C/g-C ₃ N ₄ trước khi tiếp xúc (A) và sau khi tiếp xúc (B)	83
Hình 3.34. Giảm đồ XRD của UiO-66, UiO-66-NH ₂ , UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000	86
Hình 3.35. Ảnh TEM của UiO-66, UiO-66-NH ₂ , UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000	86
Hình 3.36. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ của UiO-66, UiO-66-NH ₂ , UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000	87
Hình 3.37. Sự phân phân bố mao quản (tính theo DFT) của UiO-66, UiO-66-NH ₂ , UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000	88
Hình 3.38. EDS của UiO-66 (A), UiO-66-NH ₂ (B), UiO-67 (C), MOF-808 (D), Zr-NDC (E) và NU-1000 (F)	89
Hình 3.39. Giảm đồ NH ₃ -TPD của Zr-MOFs-TM.....	90

Hình 3.40. Hiệu suất chuyển hóa lý DMNP của các chất xúc tác UiO-66, UiO-66-NH ₂ , UiO-67, Zr-ND, NU-1000, và MOF-808(Zr)	92
Hình 3.41. Thời gian bán hủy DMNP trên các chất xúc tác UiO-66, UiO-66-NH ₂ , UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC, và NU-1000	92
Hình 3.42. Giảm đồ XRD của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr)	94
Hình 3.43. Phổ FTIR của mẫu MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr)	95
Hình 3.44. Ảnh SEM của mẫu MOF-808 (Zr) và Ti-MOF-808 (Zr)	96
Hình 3.45. Ảnh TEM của mẫu MOF-808 (Zr) và Ti-MOF-808 (Zr)	96
Hình 3.46. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂	97
Hình 3.47. Sơ đồ phân bố mao quản (theo DFT) của MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr)	98
Hình 3.48. Phổ XPS của MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr)	99
Hình 3.49. Phổ XPS của MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr)	100
Hình 3.50. Phổ EDS của MOF-808(Zr) (A), 2% Ti-MOF-808(Zr) (B), 4% Ti-MOF-808(Zr) (C) và 8% Ti-MOF-808(Zr) (D)	101
Hình 3.51. (A) Phổ EDS, (B) EDS lớp nguyên tố, ảnh điện tử EDS-mapping của nguyên tố C (C), O (D), Zr (E) và Ti (F) của mẫu 4% Ti-MOF-808(Zr)	103
Hình 3.52. Đường cong TGA của mẫu MOF-808(Zr) và 4% Ti-MOF-808(Zr)	104
Hình 3.53. Đường cong DTA của mẫu MOF-808(Zr) và 4% Ti-MOF-808(Zr)	104
Hình 3.54. Giảm đồ NH ₃ -TPD của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti-MOF-808(Zr)	105
Hình 3.55. Phổ FTIR-CD ₃ CN của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti-MOF-808(Zr)	107
Hình 3.56. Biến đổi tâm acid Brønsted (A), tâm acid Lewis (B) và tổng số tâm acid Lewis và Brønsted (C) [mmol FTIR- CD ₃ CN/g] và tỷ lệ acid Lewis/ Brønsted (D) theo hàm lượng Ti có trong các mẫu Ti-MOF-808(Zr)	108
Hình 3.57. Mối quan hệ giữa tổng số tâm acid (mmol CD ₃ CN/g) và thời gian bán hủy của DMNP trên MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr)	109
Hình 3.58. Mối quan hệ giữa tỷ lệ acid Lewis/Brønsted và thời gian bán hủy DMNP trên vật liệu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr)	110
Hình 3.59. Mối quan hệ tổng số tâm acid (mmolNH ₃ /g) và thời gian bán hủy DMNP trên MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr)	111

Hình 3.60. Hiệu suất chuyển hóa DMNP theo thời gian phản ứng trên các mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)	112
Hình 3.61. Thời gian bán hủy DMNP trên các mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)	113
Hình 3.62. Động học phản ứng bậc nhất của phân hủy DMNP trên MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)	114
Hình 3.63. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy DMNP trên các xúc tác MOF-808 và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)	114
Hình 3.64. Độ chuyển hóa của DMNP với các lượng khác nhau của 4%Ti–MOF-808(Zr)	115
Hình 3.65. Mối quan hệ giữa thời gian bán hủy của DMNP với các hàm lượng khác nhau của chất xúc tác 4%Ti–MOF-808(Zr)	116
Hình 3.66. Độ chuyển hóa của DMNP trên 4%Ti–MOF-808(Zr) với giá trị nồng độ dung dịch đệm NEM khác nhau.....	117
Hình 3.67. Thời gian bán hủy của DMNP trên xúc tác 4%Ti–MOF-808(Zr) với giá trị nồng độ dung dịch đệm NEM khác nhau	118
Hình 3.68. Phổ UV-vis của DMNP trong dung dịch đệm NEM 0,15 M tại các thời điểm phản ứng khác nhau	118
Hình 3.69. Sự thay đổi màu sắc của DMNP trong dung dịch đệm NEM 0,15 M tại các thời điểm phản ứng khác nhau.....	119
Hình 3.70. Độ chuyển hóa của DMNP trên 4%Ti–MOF-808(Zr) với giá trị pH khác nhau.....	119
Hình 3.71. Thời gian bán hủy của DMNP trên 4%Ti–MOF-808(Zr) với giá trị pH khác nhau.....	120
Hình 3.72. Khả năng tái sử dụng của vật liệu 4%Ti–MOF-808(Zr) để phân hủy DMNP (6,2 g/L) sau thời gian phản ứng 1,34 phút	121
Hình 3.73. Giản đồ XRD của 4%Ti–MOF-808(Zr) trước và sau 6 chu kỳ phản ứng.....	122
Hình 3.74. Ảnh TEM của 4%Ti–MOF-808(Zr) trước (A) và sau 6 chu kỳ phản ứng (B)	122
Hình 3.75. Phổ LC-MS sản phẩm phân hủy DMNP bằng xúc tác 4%Ti–MOF-808(Zr) với thời gian phản ứng khác nhau (A) 0 s, (B) 10 s và (C) 80 s.....	123
Hình 3.76. Phản ứng phân hủy DMNP bằng Ti–MOF-808(Zr)	123
Hình 3.77. Cơ chế thủy phân DMNP trên xúc tác Ti–MOF-808(Zr).....	124

MỞ ĐẦU

Các hợp chất photpho hữu cơ (hợp chất cơ photpho, Organophosphates, OPs) là dẫn xuất của phospho (V) và phospho (III) được sử dụng để tổng hợp rất nhiều chất hữu cơ có giá trị thương mại như thuốc trừ sâu, thuốc diệt côn trùng, thuốc diệt cỏ, thuốc diệt nấm, chất chống cháy, chất hoạt động bề mặt và dược phẩm. Bên cạnh đó, các hợp chất cơ photpho cũng được sử dụng để sản xuất chất độc thần kinh cơ photpho (Organophosphorus Nerve Agents, OPNAs) là một trong những tác nhân chiến tranh hóa học (Chemical Warfare Agents, CWAs) có độc tính cao [1].

Trong lịch sử, chiến tranh hóa học đã từng xảy ra, hậu quả của nó rất nặng nề. Mặc dù đã có những công ước về cấm sử dụng vũ khí hóa học vào những năm 1907 tại Petecbua (Nga), năm 1927 tại Gionevo (Thụy Sĩ), gần đây nhất là ngày 13-1-1993 tại Paris (Pháp), nhưng nguy cơ sử dụng vũ khí hóa học chưa được loại trừ và chúng vẫn tồn tại phát triển cả về chủng loại lẫn số lượng, nguy cơ chiến tranh hóa học vẫn thường xuyên đe dọa và hiện hữu. Bên cạnh đó, hiện nay, các quốc gia cũng như các lực lượng vũ trang khác đang bí mật chế tạo, cất trữ một lượng lớn vũ khí hóa học nằm ngoài tầm kiểm soát của Liên Hợp Quốc. Do đó, nguy cơ sử dụng OPNAs trong các cuộc chiến tranh, xung đột giữa các lực lượng hoặc khủng bố có thể xảy ra là rất lớn. Vì vậy, mọi nghiên cứu để phòng chống loại vũ khí giết người hàng loạt này đều mang ý nghĩa nhân đạo, có tính khoa học và tính thực tiễn cao [2]. Thấy rõ nguy cơ sử dụng và hậu quả của OPNAs, những nước có nền kinh tế phát triển đã và đang tiến hành nghiên cứu xác định các phương pháp, nhất là các vật liệu có khả năng vô hiệu hóa hiệu quả các chất độc này, với mục tiêu chính là bảo vệ tính mạng con người.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu xử lý OPNAs được công bố, theo đó một số phương pháp cơ bản gồm: phương pháp hấp phụ sử dụng các loại vật liệu có khả năng hấp phụ như than hoạt tính, graphene, than sinh học, bentonite, zeolite, chitosan và chất hấp phụ hạt nano [3, 4], phương pháp sinh học sử dụng các chủng vi sinh vật thích hợp để phân hủy chất độc [5, 6], phương pháp oxy hóa nâng cao được thực hiện bằng cách tạo ra các loại gốc oxy hóa có khả năng phân hủy chất độc thành không độc [7, 8], phân hủy quang xúc tác sử dụng vật liệu xúc tác có hoạt tính quang như vật liệu nano oxit kim loại, vật liệu khung cơ kim (Metal-Organic Frameworks, MOFs) để xử lý [9, 10].

Trong những năm gần đây, các nhà khoa học đã dành lượng thời gian và công sức đáng kể vào việc phát triển các vật liệu xúc tác có khả năng phân hủy OPNAs một cách nhanh chóng và hiệu quả. Một số nghiên cứu cho thấy các vật liệu nano oxit kim loại hoặc các composit có chứa các vật liệu nano oxit kim loại (Metal Oxide

Nanomaterials, MONs) với diện tích bề mặt riêng lớn, có khả năng xử lý hiệu quả các tác nhân CWAs [11-13]. Trong đó, TiO_2 là một trong những oxit linh hoạt và đa chức năng nhất, được đề xuất là vật liệu hứa hẹn có khả năng hấp phụ nhanh và xử lý hiệu quả tác nhân CWAs [14, 15].

Gần đây, vật liệu MOFs nổi lên là xúc tác tiềm năng để phân hủy nhanh tác nhân CWAs do chúng có những ưu điểm như cấu trúc hệ mao quản phong phú, diện tích bề mặt riêng cao và chứa phối tử đa chức năng. Trong đó, vật liệu khung cơ kim trên cơ sở tâm kim loại Zirconium (Zr-MOFs) và biến tính của chúng có tính ổn định và hoạt tính vượt trội đã nhận được nhiều quan tâm cho ứng dụng này [16, 17]. Zr-MOFs với sự có mặt lượng lớn tâm Lewis acid, đóng vai trò quan trọng trong việc đẩy nhanh quá trình phân hủy tác nhân OPNAs và chất mô phỏng OPNAs [18]. Ngoài ra, Zr-MOFs có độ ổn định nhiệt và ổn định hóa học cao so với các MOFs thông thường. Nhờ những ưu điểm này, Zr-MOFs có tiềm năng lớn trong xúc tác, hấp phụ và chuyển hóa năng lượng. Trong các loại Zr-MOFs, MOF-808(Zr) là một trong những vật liệu đạt được sự nổi bật đáng kể, các nút mạng được hình thành bởi ion Zr có thể kết hợp với các ion kim loại khác nhau. Tác dụng hiệp đồng của hai ion kim loại trên cùng một nút mạng sẽ nâng cao hoạt tính của nó. Do đó, MOF-808(Zr) biến tính với các ion kim loại khác trở thành vật liệu đặc biệt cho xử lý môi trường nói chung và OPNAs nói riêng [19-21].

Hiện nay, ở Việt Nam, xử lý OPNAs chủ yếu dựa trên những vật liệu truyền thống như sử dụng than hoạt tính, zeolit để hấp phụ, các dung dịch tiêu độc có tính chất kiềm, clo hóa, oxy hóa để phân hủy chúng thành chất không độc hoặc ít độc hơn. Tuy nhiên, những vật liệu này có tính ăn mòn cao, gây hại cho da, mắt khi tiếp xúc, hoạt tính giảm trong bảo quản và thời gian xử lý còn dài. Vật liệu trên cơ sở nano oxit kim loại và MOFs gần đây mới được đề xuất nghiên cứu, tuy nhiên vẫn đang ở bước nghiên cứu thăm dò khả năng xử lý. Còn thiếu những nghiên cứu cơ bản, nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng, cơ chế phản ứng cũng như đánh giá về các sản phẩm sau xử lý. Thực tế cũng cho thấy rằng, xử lý OPNAs bằng các vật liệu như nano TiO_2 và vật liệu Zr-MOFs, Ti-Zr-MOFs ở trong nước mới ở điểm khởi đầu cả về lý thuyết và ứng dụng thực tế, chưa có nghiên cứu một cách hệ thống về vấn đề này.

Vì vậy đề tài " Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng xúc tác trên cơ sở nano titan dioxide và khung cơ kim -zirconium (Zr-MOFs) ứng dụng xử lý chất độc thần kinh cơ photpho" đã được đặt ra có ý nghĩa về mặt lý luận và thực tiễn cao.

❖ **Mục tiêu của luận án**

Tổng hợp được vật liệu xúc tác trên cơ sở oxit titan, vật liệu Zr–MOFs và một số dạng biến tính của chúng, ứng dụng làm xúc tác trong xử lý chất ô nhiễm chất độc thần kinh cơ photpho (Dimethyl p-nitrophenyl phosphate, DMNP) trong lĩnh vực quân sự, từ đó mở ra tiềm năng ứng dụng trong thực tế xử lý các hợp chất cơ photpho trong công nghiệp và dân sinh.

❖ **Nội dung nghiên cứu của luận án**

(1) Nghiên cứu tổng hợp nano TiO₂, Zr–MOFs từ chất liên kết tự tổng hợp (Zr–MOFs-TH) gồm UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄, Zr–MOFs từ chất liên kết thương mại (Zr–MOFs-TM) gồm UiO-66, UiO-66–NH₂, UiO-67, Zr–NDC, NU-1000, MOF-808(Zr) và Ti–MOF-808(Zr) định hướng xử lý DMNP.

(2) Đặc trưng cấu trúc và hình thái tinh thể vật liệu tổng hợp được bằng các phương pháp hóa lý hiện đại.

(3) Xác định hoạt tính xúc tác của vật liệu đã tổng hợp bằng khả năng phân hủy DMNP.

(4) Đánh giá độ bền của vật liệu xúc tác trong quá trình phân hủy DMNP.

(5) Đề xuất cơ chế phản ứng phân hủy DMNP trên xúc tác đã tổng hợp.

❖ **Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn của luận án:**

(1) Về mặt khoa học: Đã tổng hợp thành công vật liệu lưỡng kim Ti–MOF-808(Zr) và vật liệu lai UiO-66C/g-C₃N₄ ứng dụng để xử lý chất độc thần kinh cơ photpho có hiệu suất cao so với các Zr–MOFs đã được công bố tính đến thời điểm hiện tại. Kết quả nghiên cứu này là cơ sở khoa học để tổng hợp vật liệu tiên tiến, thân thiện môi trường nhằm xử lý hiệu quả chất độc thần kinh cơ photpho trong lĩnh vực quân sự và các hợp chất cơ photpho phát sinh trong công nghiệp và dân sinh.

(2) Về mặt thực tiễn: Tạo ra vật liệu xúc tác mới có thể đưa vào trang bị quân đội làm chất tiêu độc chất độc thần kinh cơ photpho và có thể mở rộng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường.

❖ **Những đóng góp mới của luận án:**

(1) Tổng hợp thành công xúc tác quang UiO-66C/g-C₃N₄-30% sử dụng chất liên kết H₂BDC được chế tạo từ nhựa polyethylene terephthalate (PET) phế thải. Đưa thành công UiO-66C lên g-C₃N₄ đã làm tăng hiệu suất chuyển hóa DMNP từ ~50% đối với UiO-66C lên đến 98,9% trên UiO-66C/g-C₃N₄-30% trong môi trường nước, dưới điều kiện chiếu bức xạ ánh sáng khả kiến.

(2) Xúc tác khung cơ kim lưỡng kim 4%Ti–MOF-808(Zr) được tổng hợp thành công bằng cách pha tạp Ti lên khung cơ kim MOF-808(Zr). Xúc tác này có khả năng xử lý nhanh (thời gian bán hủy DMNP là 0,25 phút), hiệu quả cao (phân hủy 100% DMNP trong 1,34 phút) hơn so với các vật liệu khung cơ kim đã được công bố.

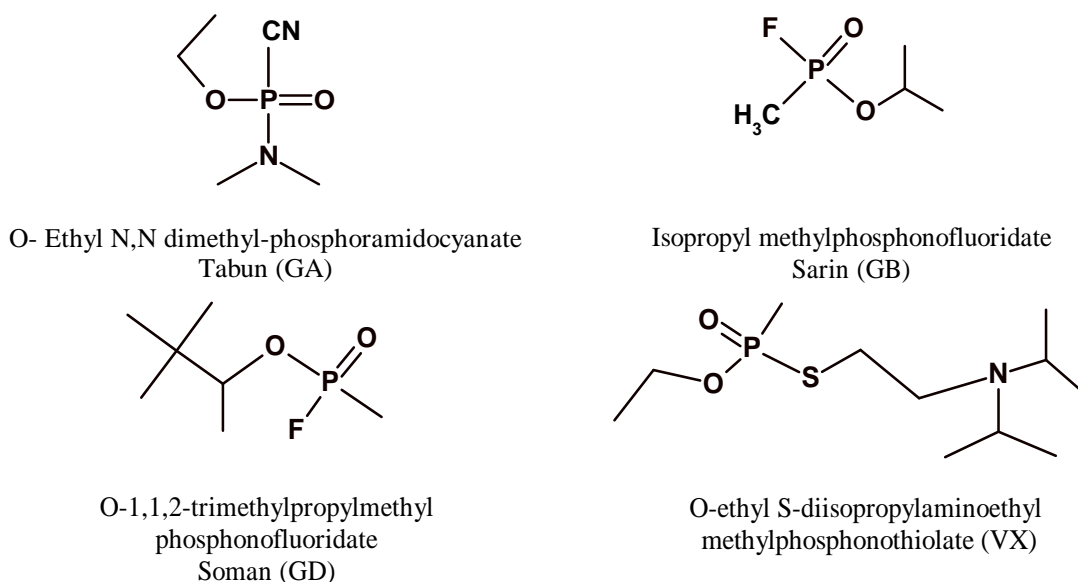
(3) Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác được khảo sát một cách hệ thống, từ đó tìm được điều kiện phù hợp để phân hủy DMNP nhanh và hiệu quả trên hai loại xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30% và 4%Ti–MOF-808(Zr). Bên cạnh đó, bước đầu đề xuất cơ chế phân hủy DMNP trên xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30% và 4%Ti–MOF-808(Zr). Cơ chế quang xúc tác của UiO-66C/g-C₃N₄-30% ngụ ý rằng $\cdot\text{O}^{2-}$, h^+ và $\cdot\text{OH}$ có thể là các loại tâm hoạt động chính. Trong khi đó, các tâm acid Lewis trong xúc tác 4%Ti–MOF-808(Zr) có thể đóng vai trò quyết định trong việc phân hủy DMNP. Đây là bước quan trọng, làm cơ sở khoa học để tổng hợp vật liệu chế tạo chất tiêu độc chất độc thần kinh cơ phốt pho một cách hiệu quả trong lĩnh vực quân sự và mở rộng ứng dụng xử lý hợp chất cơ phốt pho trong công nghiệp và dân sinh.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Chất độc thần kinh và chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ photpho

1.1.1. Chất độc thần kinh cơ photpho

Vào năm 1930, trong quá trình nghiên cứu phát triển thuốc trừ sâu cơ photpho mới, nhà hóa học Gerhard Schrader (Đức) đã tìm ra tabun (GA) là chất độc thần kinh cơ photpho đầu tiên được biết đến. Sau đó, một loạt chất độc thần kinh cơ photpho (Organophosphorus Nerve Agents, OPNAs) nhóm G gồm sarin (GB) và soman (GD) được phát triển. Cho đến năm 1960, nhiều loại OPNAs được phát triển để sử dụng cho mục đích quân sự. Tác nhân V là phiên bản ổn định hơn của tác nhân "G". VX là hợp chất cơ photpho (Organophosphates, OPs) chứa lưu huỳnh, độc hơn (khoảng 10 lần), ổn định hơn, ít bay hơi và ít tan trong nước hơn GB, hoạt động bằng con đường tiếp xúc với da và tồn tại trong môi trường đến vài tuần sau khi phân tán. OPNAs có độc tính cao và có thể gây tử vong trong thời gian ngắn (vài phút đến vài giờ) sau khi tiếp xúc, tùy thuộc vào nồng độ, do đó có thể xem đây là tác nhân chiến tranh học nguy hiểm nhất đã được biết đến. Một số OPNAs có độc tính cao được biểu diễn bằng cấu trúc hóa học trong Hình 1.1 [22].



Hình 1.1. Cấu trúc một số chất độc thần kinh cơ photpho có độc tính cao [22]

Khi chất độc thần kinh cơ photpho (OPNAs) xâm nhập vào cơ thể, chúng sẽ ức chế enzyme acetylcholinesterase (AChE), trong khi đó AChE có tác dụng xúc tác cho quá trình phân hủy acetylcholine (ACh) để duy trì truyền tín hiệu cho các cơ co bóp, vì vậy, nếu ACh không được phân hủy sẽ dẫn đến cơ không co bóp một cách

đúng cách. Ngay khi OPNAs xâm nhập vào cơ thể, các triệu chứng xuất hiện gồm sự co thắt đồng tử, chảy nước mũi, tăng tiết mồ hôi, tiểu tiện, đại tiện, bài tiết phế quản, co thắt phế quản, giảm nhịp tim và huyết áp, co giật cơ và chuột rút, rối loạn nhịp tim, run, giật, tê liệt cơ và ức chế hệ hô hấp; cuối cùng, tử vong do liệt hô hấp. Nếu nồng độ chất độc cao thì tử vong ngay lập tức [22].

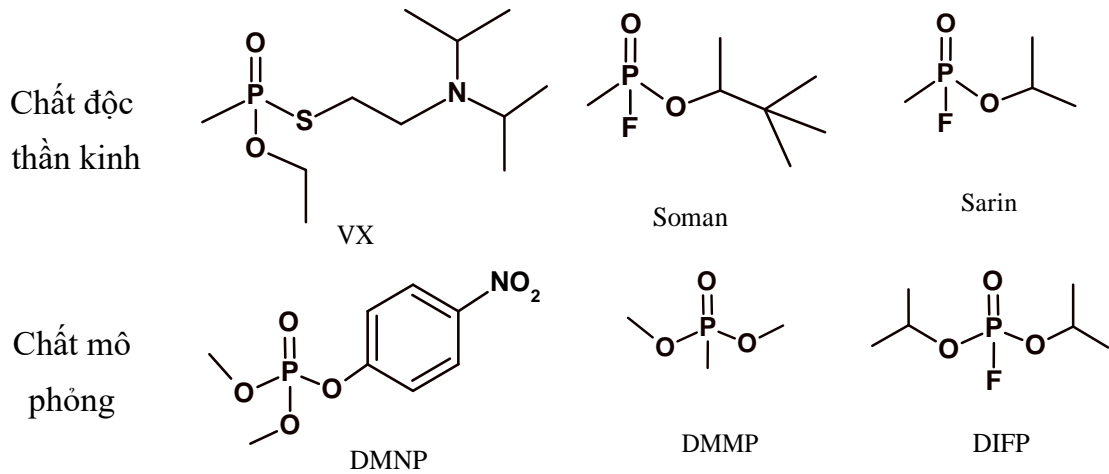
Trong trạng thái tinh khiết, tất cả các OPNAs đều là chất lỏng không màu. GB hòa tan vô hạn trong nước, GD ít tan trong nước còn GA và VX là chất tan trung bình. Phản ứng của OPNAs diễn ra thông qua sự phân cắt liên kết P–X. Vì vậy, đối với chất độc thần kinh cơ photpho nhóm G (GA, GB, GD) khi có tác nhân OH^- sẽ bị thủy phân tạo ra acid photphonic không độc, tuy nhiên, sản phẩm thủy phân của VX dẫn đến sản phẩm chất cực kỳ độc hại khác [22]. VX có thể bị phá hủy do phản ứng với các nucleophin mạnh. Phản ứng của VX với dung dịch NaOH đậm đặc dẫn đến hai phản ứng hòa tan cạnh tranh: phân cắt liên kết P–O hoặc P–S. Mặc dù sự phân cắt P–S là con đường chủ đạo, sản phẩm của sự phân cắt liên kết P–O là thioester phosphonic độc hại EA-2192 ($\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{PS}$) và cả hai phản ứng đều diễn ra chậm. Ngược lại, phản ứng với anion hydroperoxide (hydroperoxidolysis) dẫn đến sự phân cắt chọn lọc liên kết P–S và phản ứng tổng thể nhanh hơn [23].

1.1.2. Chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ photpho

Do OPNAs có độc tính rất cao, không an toàn khi tiếp xúc. Do đó, khi nghiên cứu các nhà khoa học đã sử dụng hợp chất có cấu trúc và tính chất tương tự (gần tương tự) nhưng có độc tính thấp hơn rất nhiều lần để thay thế các chất độc thật nhằm đảm bảo an toàn, các chất như vậy được gọi là chất mô phỏng.

Để xác định tốc độ quá trình xúc tác của vật liệu Zr–MOFs, Ploskonka và cộng sự [24], sử dụng tám chất mô phỏng nhóm G gồm dimethyl methylphosphate (DMMP), trimethyl phosphate (TMP), dimethyl chlorophosphate (DMCP), diethyl etylphosphate (DEEP), triethyl phosphate (TEP), dimethyl p-nitrophenylphosphate (DMNP), diisopropyl fluorophosphate (DIFP), và diisopropyl methylphosphonate (DIMP). Nghiên cứu cho thấy, chỉ có DMCP, DIFP và DMNP tương tự như tác nhân G khi thủy phân xúc tác bằng MOF(UiO-66) nghiên cứu. Trong khi đó, khi xem xét đặc tính hấp phụ của GB và GD, Agrawal và cộng sự [25], đã thử nghiệm với 4 chất mô phỏng gồm DMMP, DIFP, DMNP và DCP (diethyl chlorophosphate) với xúc tác MOF(UiO-66). Nghiên cứu chỉ ra rằng, khi đánh giá về tính chất hấp phụ thì DCP

hoặc DMMP là chất mô phỏng tốt nhất cho GB, trong khi đó DMNP là chất mô phỏng tốt nhất cho GD. Bên cạnh đó, Oliver và cộng sự [26], đã chọn 3 hợp chất khác nhau để mô phỏng cho chất độc VX, soman và sarin như Hình 1.2.



Hình 1.2. Một số chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ photpho [26]

Các chất mô phỏng DMMP, pinacolyl methylphosphonate (PMP), diethylphosphoramidate (DEPA), 2-(butylamino) ethanethiol (BAET) được Alexandre và cộng sự [27], lựa chọn làm chất mô phỏng cho GB, GD, GA, và VX. Về cấu trúc, DMMP sở hữu các liên kết P–C và P–O–C phù hợp với GB, GD, trong khi đó PMP có cấu trúc giống hệt với GD ngoại trừ nguyên tử flo của GD được thay thế bởi nhóm OH. Trong khi GB và GD sở hữu liên kết P–F thủy phân trong nước tương đối nhanh. DEPA chứa liên kết P–N tương tự trong GA. BAET sở hữu các liên kết C–S và C–N và bất chước góc lớn của VX gắn với nguyên tử photpho.

Như đã trình bày ở trên, VX là chất độc mạnh, bền hơn so với các OPNAs khác. Do đó, tác nhân VX thường được ưu tiên làm đối tượng trong các nghiên cứu xử lý. Mặt khác, những nghiên cứu xử lý OPNAs VX bằng vật liệu MOFs đã được công bố thì DMNP hoặc BAET thường được dùng làm chất mô phỏng. Xét về cấu trúc ở nguyên tử P thì DMNP bắt chước như trong cấu trúc VX (Hình 1.2). Vì vậy, nhiều nghiên cứu sử dụng dimethyl p-nitrophenylphosphate (DMNP) cho nghiên cứu xử lý chất độc thần kinh cơ photpho [18, 28, 29]. Do đó, trong luận án này, DMNP được lựa chọn làm chất mô phỏng OPNAs sử dụng làm đối tượng nghiên cứu.

1.2. Phương pháp xử lý chất độc thần kinh cơ phốt pho

1.2.1. Phương pháp hấp phụ

Đã có nhiều nghiên cứu tập trung vào ứng dụng các chất hấp phụ khác nhau trong xử lý các chất ô nhiễm cơ phốt pho. Các nghiên cứu trong nhiều thập kỷ qua cho thấy phương pháp này có ưu điểm nổi bật là thiết kế hệ thống, sử dụng đơn giản và linh hoạt, vận hành dễ dàng và không bị ảnh hưởng nhiều bởi các tác nhân gây ô nhiễm, độc hại. Tuy nhiên, nhược điểm chính của phương pháp này việc tái sử dụng chất hấp phụ. Các chất hấp phụ được sử dụng rộng rãi và phổ biến trong xử lý tác nhân ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước như than hoạt tính, than sinh học, graphene, bentonite, zeolite, chitosan và các hạt nano [3].

Trong thời gian gần đây, vật liệu nano được ứng dụng nhiều trong để xử lý các hợp chất cơ phốt pho do chúng có diện tích bề mặt riêng lớn, hiệu quả xử lý cao hơn so với vật liệu khối thông thường. Một số vật liệu dạng hạt nano (nano particles, NPs) trên cơ sở cacbon như ống nano carbon (carbon nanotubes, CNTs) [30], graphene [31], và graphene oxit [32], nano oxit kim loại được quan tâm sử dụng cho mục đích này. Chẳng hạn, nhóm nghiên cứu của Trenque [33] đã chỉ ra rằng, các hạt nano CeO_2 có khả năng xử lý paraoxon (POX). Đáng chú ý, vật liệu nano CeO_2 không chỉ là chất hấp phụ mà còn có tính chất xúc tác, giúp tăng hiệu quả xử lý một cách đáng kể. Sau 5 giờ phản ứng ở nhiệt độ $32\text{ }^\circ\text{C}$, POX gần như bị chuyển hóa hoàn toàn (97%) thành chất ít độc hơn.

Mặc dù phương pháp này có hiệu quả cao, thiết kế ứng dụng đơn giản, vận hành dễ dàng, không phát sinh các chất ô nhiễm trung gian, tuy nhiên hạn chế của nó là chất thải thứ cấp tạo ra sau khi xử lý, để tái sử dụng vật liệu này gặp khó khăn về mặt kinh tế, môi trường cũng như làm phát sinh chất thải rắn nguy hại là chất hấp phụ bão hòa chứa các hoạt chất cơ phốt pho sau xử lý [34].

1.2.2. Phương pháp sinh học

Nguyên tắc của phương pháp này là tạo ra môi trường phù hợp về các điều kiện như nhiệt độ, độ ẩm, pH để các chủng vi sinh sử dụng hoạt chất cơ phốt pho làm nguồn dinh dưỡng cho sự sinh trưởng và phát triển của chúng. Do vậy, các tác nhân độc hại này sẽ được chuyển hóa thành ít độc hoặc không độc.

Trong kỹ thuật sinh học, một số enzyme có khả năng chuyển hóa OPs. Enzyme phân hủy OPs đầu tiên được quan sát bởi Mazur [5], quá trình thủy phân diisopropyl

fluorophosphate (DFP) thành acid hydrofluoric và acid diisopropylphosphoric bởi các enzyme có trong mô của người và thỏ. Từ cơ sở này, các nhà nghiên cứu tìm ra lượng lớn chủng vi sinh vật nhân chuẩn như : *Flavobacteria*, *Pseudomonas*, *Bacillus* và *Anthrobacter* có khả năng phân hủy hợp chất OPs. Ngoài ra, hoạt tính phân hủy OPs được tìm thấy ở nấm *Phanaerochaete chrysosporium* và *Trichoderma viride* cũng như ở tảo và vi khuẩn lam [6].

Các enzyme phân hủy OPs là lý tưởng cho xúc tác sinh học vì chúng có chi phí thấp, ổn định trong khoảng nhiệt độ và pH rộng, và thường có tính đặc hiệu cơ chất rộng. Enzyme organophosphohydrolase (OPH) từ *Pseudomonas dismuta* MG. OPH tự nhiên là một metalloenzyme, cần kẽm để hoạt động xúc tác và có tính đặc hiệu cơ chất rộng. OPH có khả năng chuyển hóa các tác nhân OPNAs gồm GB, GD và VX. Trong khi đó, enzyme DFPase (diisopropyl fluorophosphatase) phân lập từ mực và OP anhydrolase (OPAA) có khả năng xúc tác thủy phân DFP, GD, GB và GA một cách hiệu quả [6].

Phương pháp sinh học có những ưu điểm nhất định như chi phí xử lý thấp, thân thiện với môi trường, tuy nhiên nhược điểm của nó là hiệu suất thấp, thời gian xử lý lâu, phải nghiên cứu lựa chọn được các chủng vi sinh vật phù hợp để xử lý [35].

1.2.3. Phương pháp oxi hóa nâng cao (AOPs)

Phương pháp này dựa trên sự phân hủy oxi hóa bằng các gốc tự do được tạo ra ngay trong xử lý. Đây là quá trình không chọn lọc, các loại gốc oxi hóa (H^{\bullet} , $\bullet O_2^-$, $\bullet O_3^-$, và $\bullet OH$) có khả năng chuyển đổi và khoáng hóa các chất ô nhiễm thành CO_2 , H_2O và chất vô cơ không độc hại [7]. AOPs bao gồm các quá trình oxi hóa điện hóa và quá trình Fenton. Quy trình hóa học kết hợp điện hóa được báo cáo là có hiệu quả tốt để xử lý hợp chất cơ photpho trong nước. Phương pháp điện và quang điện Fenton được xem là quá trình oxi hóa điện hóa tiên tiến [36].

Trong AOPs, sự kết hợp của các chất oxi hóa, tia cực tím và chất xúc tác để tạo ra các gốc $\bullet OH$ cho quá trình oxi hóa chất ô nhiễm hữu cơ và khoáng hóa thành CO_2 , H_2O và muối khoáng. Kết hợp phản ứng Fenton, UV/ H_2O_2 và quang - Fenton xử lý fenitrothion, diazinon và profenofos được nghiên cứu bởi M.I. Badawya & et al [8]. Nghiên cứu thấy rằng, khả năng phân hủy tăng mạnh mẽ bởi sự hỗ trợ quang. Phương pháp quang Fenton có nhu cầu năng lượng, đầu tư thấp, hiệu quả cao và sản phẩm không độc hại. Gốc $\bullet OH$ hình thành khi ion sắt và hydro peroxide (H_2O_2) phản

ứng với nhau trong nước, và nó có thể phá hủy các tác nhân độc hại [37]. Quá trình Fenton thường được vận hành ở dung dịch có pH thấp (< 3). Thế oxy hóa của $\cdot\text{OH}$ tăng và khả năng oxi hóa được tăng cường khi giảm pH. Nhược điểm chính của quy trình này là chi phí H_2O_2 cao và lượng bùn sắt lớn được tạo ra trong bước trung hòa dung dịch xử lý trước khi thải bỏ [37].

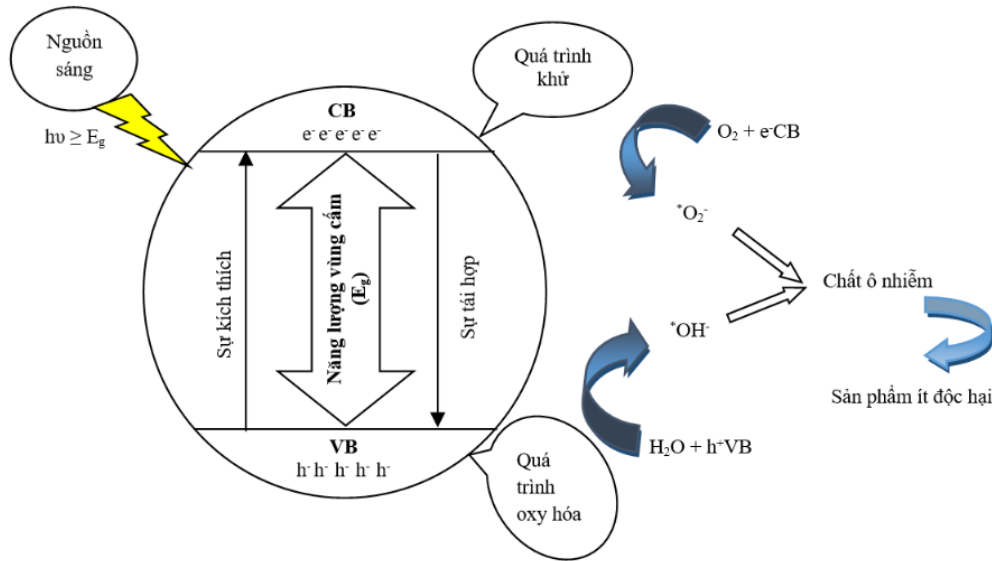
Bên cạnh đó, quá trình Fenton nâng cao (quang, điện hóa, Sono-Fenton) [37] cũng được sử dụng để xử lý OPs. Sự kết hợp giữa H_2O_2 và bức xạ UV với ion oxalat Fe^{2+} hoặc Fe^{3+} tạo ra nhiều $\cdot\text{OH}$ hơn so với Fenton thông thường, qua đó nâng cao hiệu quả phân hủy. Một chu trình oxi hóa khử $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cảm ứng quang có thể giảm lượng xúc tác sử dụng và cặn sắt tạo ra. Tuy nhiên, quang-Fenton có nhược điểm, như sử dụng bức xạ ánh sáng khả kiến thấp, yêu cầu năng lượng UV, mức sử dụng năng lượng và chi phí cao. Đối với các quá trình điện hóa-Fenton, quá trình tạo ra H_2O_2 diễn ra chậm vì khả năng hòa tan của oxy trong nước thấp và hiệu quả trong điều kiện pH thấp (< 3). Ngoài ra, các yếu tố như bản chất điện cực, pH, nồng độ chất xúc tác, điện giải, mức oxy hòa tan, mật độ dòng và nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến hiệu quả của nó. Trong khi đó, Sono-Fenton, siêu âm thúc đẩy khuếch tán các chất phản ứng trong dung dịch, do đó, có thể tăng cường tốc độ oxy hóa và hiệu suất xử lý. Tuy nhiên, chi phí cho Sono-Fenton khá cao, tổn năng lượng nên hạn chế ứng dụng thực tế [37].

Như vậy, mặc dù có những ưu điểm như không gây ô nhiễm giữa các pha khác nhau, hiệu quả tương đối cao. Phương pháp này có những hạn chế như chi phí vận hành cao (hóa chất hoặc/và năng lượng đầu vào), hình thành hợp chất trung gian độc hại, lượng bùn sắt lớn.

1.2.4. Xúc tác quang hóa

Cơ chế xúc tác quang phân hủy tác nhân độc hại được trình bày tổng quát như Hình 1.3. Xúc tác quang hóa hay xúc tác kết hợp với ánh sáng mặt trời tự nhiên (hoặc bức xạ nhân tạo) để xử lý các tác nhân độc hại đã và đang được sử dụng một cách phổ biến trong nhiều lĩnh vực. Khi chiếu xạ ánh sáng có năng lượng ($h\nu$) lớn hơn năng lượng vùng cấm (E_g) của chất xúc tác, cặp electron và lỗ trống (e^-/h^+) được hình thành. h^+ ở vùng hóa trị (Valence band, VB) và e^- trong vùng dẫn (Conduction band, CB) phản ứng với nước và oxy ở môi trường bao quanh chất xúc tác tạo thành các tác

nhân oxi hóa $\cdot\text{OH}$ và $\cdot\text{O}_2^-$, có khả năng chuyển hóa chất độc hại thành ít độc hơn hoặc không độc.



Hình 1.3. Cơ chế chung của quá trình quang xúc tác [8]

Quá trình này bị ảnh hưởng bởi các yếu tố, thứ nhất, hiệu ứng tái tổ hợp của cặp e^-/h^+ , do vậy, sự tái hợp này phải chậm (nhỏ) để không làm giảm khả năng sinh gốc $\cdot\text{OH}$ tham gia vào các phản ứng phân hủy. Thứ hai, là hàm lượng chất xúc tác, vì tốc độ phản ứng phụ thuộc vào yếu tố này, và do đó, trong nghiên cứu cần xác định được lượng xúc tác tối ưu để đem lại hiệu suất tốt nhất [38, 39]. Yếu tố nữa đó là bản chất của tác nhân cần xử lý như nồng độ đầu vào, pH của dung dịch. Ngoài ra, nhiệt độ, thời gian phản ứng, khoảng cách cũng như cường độ của nguồn chiếu sáng, kích thước hạt xúc tác, nồng độ oxy, các chất kết hợp với gốc $\cdot\text{OH}$ mới hình thành. Những yếu tố này ảnh hưởng đến hiệu quả phân hủy OPs trong môi trường nước.

Sử dụng xúc tác là phương pháp được quan tâm sử dụng nhiều do hiệu quả xử lý cao, thời gian xử lý nhanh và thân thiện với môi trường. Bên cạnh các hệ xúc tác truyền thống được ứng dụng xử lý OPNAs như than hoạt tính tầm xúc tác, các oxit kim loại, graphene, hiện nay, vật liệu nano oxit kim loại, MOFs và MOFs biến tính có xu hướng được sử dụng nhiều bởi khả năng xử lý nhanh và hiệu quả hơn so với xúc tác thế hệ cũ.

Trong số những vật liệu sử dụng cho quang xúc tác, vật liệu nano oxit kim loại, MOFs, và Zr-MOFs được quan tâm nghiên cứu ứng dụng do chúng đáp ứng được các yêu cầu như năng lượng vùng cấm nằm trong phạm vi vùng tử ngoại hoặc khả kiến, cấu trúc, hình thái học ổn định, khả năng tái sử dụng, và diện tích bề mặt

riêng cao [8]. Đặc biệt, chúng có khả năng chuyển hóa tác nhân độc hại một cách nhanh chóng, hiệu quả, không gây nhiễm thứ cấp, thân thiện với môi trường, không chọn lọc [34, 35]. Bên cạnh đó, những vật liệu này có tiềm năng lớn trong xử lý các tác nhân OPNAs [11-13, 16, 17]. Chính vì vậy, ứng dụng chúng trong phân hủy quang xúc tác OPs nói chung và OPNAs nói riêng thu hút sự quan tâm ngày càng nhiều của các nhà khoa học trên thế giới.

Từ tổng quan trên, chúng ta thấy rằng để xử lý chất độc cơ photpho, các phương pháp cơ bản được sử dụng là hấp phụ, sinh học, phương pháp hóa học gồm các quá trình oxy hóa và quang xúc tác. Những ưu và nhược điểm của các phương pháp này được tóm tắt tại Bảng 1.1:

Bảng 1.1. Ưu và nhược điểm của các phương pháp xử lý chất độc thần kinh cơ photpho

TT	Phương pháp	Ưu điểm	Nhược điểm	TLTK
1	Hấp phụ.	Giá thành rẻ, dễ vận hành, thiết kế đơn giản, linh hoạt.	Xử lý không triệt để, chất thải thứ cấp được tạo ra và việc tái sử dụng xúc tác gặp khó khăn.	[3, 34]
2	Phương pháp sinh học.	Giá thành thấp, thân thiện với môi trường.	Thời gian xử lý dài, hiệu quả xử lý thấp, phải nghiên cứu lựa chọn được các chủng vi sinh phù hợp.	[35]
3	Phương pháp oxy hóa nâng cao.	Có khả năng phân hủy hoàn toàn các hợp chất cơ photpho bền, khó phân hủy trong nước.	Chi phí vận hành cao, tạo ra các chất trung gian độc hại, lượng bùn sứt cao được tạo ra trong bước trung hòa dung dịch xử lý trước khi thải bỏ.	[36, 37]
4	Sử dụng vật liệu xúc tác nano oxit kim loại, Zr-MOFs.	Hiệu quả xử lý cao, thời gian xử lý nhanh và thân thiện với môi trường, tiêu thụ năng lượng thấp, không chọn lọc.	Chi phí tổng hợp vật liệu giá thành cao.	[8, 11-13, 16, 17, 34, 35]

Từ những tóm tắt tại Bảng 1.1, chúng ta thấy rằng phương pháp sử dụng vật liệu xúc tác nano oxit kim loại, Zr-MOFs cho hiệu quả xử lý cao, thời gian xử lý nhanh và thân thiện với môi trường. Do vậy, luận án đi sâu nghiên cứu các loại vật liệu này để lựa chọn được loại vật liệu phù hợp cho xử lý chất độc thần kinh cơ photpho.

1.3. Vật liệu nano titan oxit xử lý chất độc thần kinh cơ photpho

1.3.1. Giới thiệu vật liệu nano titan oxit (TiO_2)

Trong phản ứng quang xúc tác xảy ra đồng thời quá trình oxi hóa và quá trình khử. Thuộc tính cơ bản và quan trọng nhất mà một chất xúc tác quang phải có là năng lượng vùng cấm của bản thân nó, và nằm trong phạm vi ánh sáng UV hoặc ánh sáng khả kiến. Bên cạnh đó, chúng phải có các thuộc tính khác như sự ổn định cấu trúc, hình thái học, khả năng tái sử dụng, và diện tích bề mặt riêng cao. Các oxit kim loại như oxit của crom, kẽm, vanadi, xeri và titan được sử dụng làm chất xúc tác quang do chúng đều có tất cả các đặc tính này [8]. Trong đó, TiO_2 là một trong những oxit linh hoạt, đa chức năng nhất, được xem là đầy hứa hẹn cho phép hấp phụ nhanh và xử lý hiệu quả tác nhân CWAs [14].

Vật liệu TiO_2 có năng lượng vùng cấm (E_g) tương đối lớn, trong khi vùng VB được electron lấp đầy thì vùng CB trống hoàn toàn. Ở pha anatase nó có E_g khoảng 3,2 eV (tương đương ánh sáng có $\lambda = 388$ nm), rutile có E_g cỡ 3,0 eV ($\lambda = 413$ nm), và pha brookit là 3,2 eV [40]. Phản ứng quang xúc tác của TiO_2 bao gồm một số quá trình cơ bản, chẳng hạn như sự hình thành các chất mang điện, tách, giãn, bắt, chuyển, tái kết hợp và vận chuyển [41]. Khi vật liệu TiO_2 được chiếu xạ bằng bức xạ có năng lượng lớn hơn E_g , các electron (e^-) trong VB bị kích thích và chuyển tới CB dẫn đến tạo ra lỗ trống (h^+). Cặp e^-/h^+ đóng vai trò là tác nhân oxi hóa - khử tạo ra các gốc $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ phân hủy chất hữu cơ độc hại trong nước.

Các thông số kích thước hạt, cấu trúc và pha tinh thể, độ xốp và diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của TiO_2 ảnh hưởng đến khả năng xúc tác quang của nó. Tinh thể nano TiO_2 có một số lợi thế hơn so với dạng khối thông thường (bulk) của chúng vì tỷ lệ S_{BET}/V lớn, tăng lượng chất mang được gắn trên bề mặt, cải thiện khả năng vận chuyển điện tích và thời gian tồn tại nhờ tính dị hướng của chúng và khả năng phân tách hiệu quả cặp e^-/h^+ [41]. Hình dạng như hạt, ống, thanh, sợi và các hình thái khác nhau cho hoạt tính quang khác nhau, bởi vì kích thước, cấu trúc là một trong những yếu tố quan trọng nhất quyết định đến hoạt tính xúc tác quang. TiO_2 được ứng dụng phân hủy quang xúc tác các tác nhân hữu cơ ô nhiễm và các hợp chất xenobiotic ở

pha nước và khí, cũng như để khử màu thuốc nhuộm, khử hoạt tính của vi sinh vật, sản xuất hydro và quang hóa CO₂ [43].

Mặc dù nano TiO₂ có tiềm năng lớn trong xử lý môi trường, tuy nhiên, trong thực tế ứng dụng nó có các hạn chế như cặp e⁻/h⁺ tái hợp nhanh, pha anatase có khả năng hấp phụ và độ ổn định nhiệt thấp. TiO₂ có vùng cấm rộng 3,0 ÷ 3,2 eV, nghĩa là chất xúc tác quang này chủ yếu hấp thụ các photon tử ngoại, do đó, gây trở ngại khi sử dụng trong điều kiện ánh sáng thông thường [41]. Để giải quyết những tồn tại nêu trên, các nhà khoa học đã pha tạp TiO₂ với Sc, Y, La, Zr, Hf, V, Nb và Ta [44].

Nano TiO₂ có thể được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, nhiệt dung môi, tổng hợp có hỗ trợ vi sóng, trộn và kết tủa đơn giản [41, 45]. Với các phương pháp điều chế khác nhau cho kích thước hạt và hình dạng khác nhau. Ngoài ra, thời gian tổng hợp phụ thuộc vào phương pháp và thiết bị sử dụng [45].

1.3.2. Ứng dụng nano TiO₂ xử lý chất độc thần kinh cơ phot pho

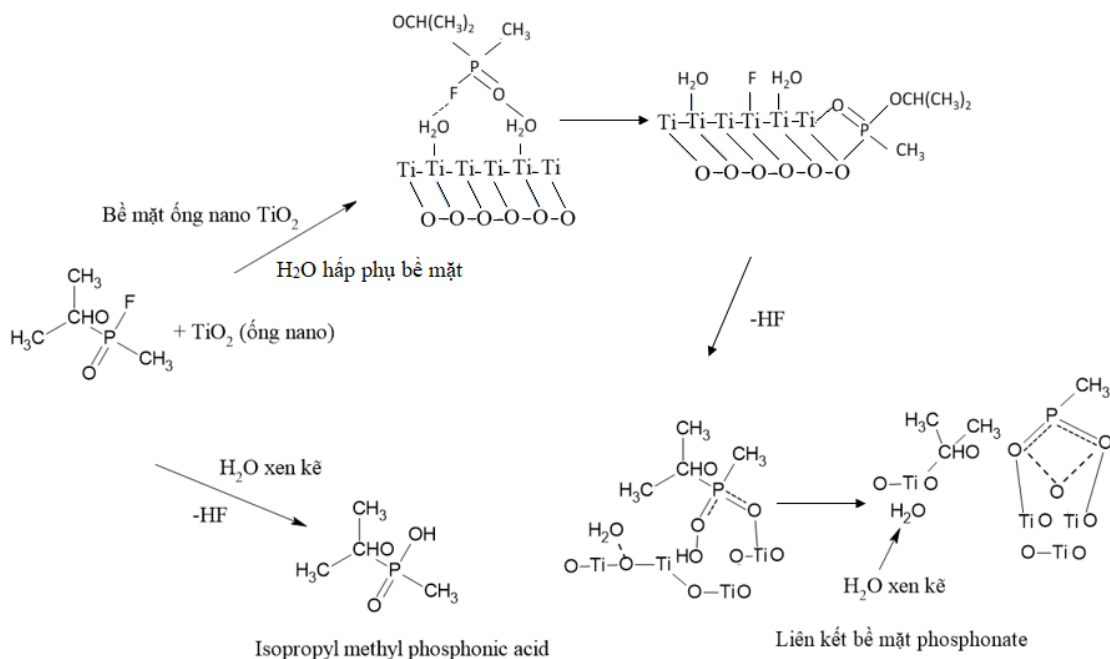
Sử dụng TiO₂ do có chi phí thấp và hoạt tính xúc tác quang cao, do vậy, nano oxit này là chất xúc tác tiềm năng cho việc trung hòa và phân hủy các tác nhân OPNAs. Trong các pha của TiO₂, pha anatase có hoạt tính xúc tác quang cao nhất. Việc xử lý các tác nhân OPNAs bằng vật liệu gốc oxit kim loại là một quá trình gồm nhiều bước. Thông thường quá trình đó gồm trung hòa tác nhân OPNAs bằng cách hấp phụ thông qua oxy phosphoryl của nó (liên kết P = O) đến tâm acid Lewis trên bề mặt, phân hủy thông qua sự tấn công nucleophile nguyên tử phot pho và liên kết của sản phẩm phản ứng với oxit kim loại [46].

TiO₂ được chứng minh là có khả năng phân hủy quang xúc tác một cách hiệu quả chất độc thần kinh cơ phot pho, do đó đã có nhiều nghiên cứu xử lý các tác nhân này ở cả pha khí và pha lỏng [47]. TiO₂ được Harada và cộng sự [48], sử dụng phân hủy quang xúc tác DDVP (dimethyl-2,2- dichlorovinyl phosphat) và DEP (dimethyl-2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate). Nghiên cứu cho thấy TiO₂ phân hủy tốt khi kết hợp với Pt (hệ Pt/TiO₂) hoặc H₂O₂. Trong khi E. Evgenidou & et al [49], dùng TiO₂ để phân hủy quang DMNP, kết quả cho thấy, trong điều kiện hàm lượng 100 mg/L, nồng độ DMNP 10 mg/L thì hiệu suất đạt 100% sau 45 phút phản ứng.

Steng & et al [15], tổng hợp anatase TiO₂ và xem xét khả năng phân hủy GD, VX. Tỷ lệ chuyển hóa lớn nhất đối với GD là 96,6% và VX là 98,3%. Trong khi Wagner và cộng sự [50] cũng sử dụng TiO₂ pha anatase và dạng ống nano để xử lý VX cho có thời gian bán hủy cực kỳ ngắn, với điều kiện có đủ nước hấp phụ bề mặt. R. Tsyshevsky và cộng sự [14], cũng đã xem xét khía cạnh pha của vật liệu, nhóm nghiên cứu đã xem xét khả năng hấp phụ và phân hủy chất độc GB trên các hạt

nano TiO_2 khô pha anatase và pha rutile. Kết quả là cả hai dạng pha này đều dễ dàng hấp thụ phân tử khí GB do lực hút tĩnh điện mạnh giữa oxy phosphoryl và các nguyên tử titan bề mặt. Sự phân hủy GB có thể thông qua việc loại bỏ propen. Rào cản năng lượng cao cho thấy GB khó phân hủy trên bề mặt TiO_2 khô và quá trình phân hủy có thể được kích hoạt bởi các khuyết tật hoặc chất gây ô nhiễm trong điều kiện sử dụng thực tế.

G. K. Prasad và cộng sự [51], nghiên cứu sự phân hủy thủy phân sarin trên ống nano TiO_2 . Kết quả nghiên cứu cho thấy sản phẩm phân hủy thủy phân sarin chủ yếu là acid isopropyl methyl photphonic. Quá trình phân hủy sarin trên ống nano TiO_2 được đề xuất như Hình 1.4. Theo đó, các phân tử sarin phản ứng với các phân tử nước hấp phụ vật lý hoặc các phân tử nước xen kẽ tạo thành acid isopropyl methyl photphonic không độc hại theo cách này hoặc cách khác, chúng phản ứng với các nhóm hydroxyl bề mặt (Ti-OH) và các tâm acid Lewis (Ti^{+4}) hình thành phosphonate liên kết bề mặt. Sự xuất hiện của các phản ứng thủy phân trên bề mặt ống nano TiO_2 và sự hình thành các loại alkoxy liên kết bề mặt hoặc các phosphonate liên kết bề mặt tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân hủy sarin. Quá trình thủy phân làm phân tách nguyên tử F khỏi phân tử sarin, làm thay đổi cấu trúc, và qua đó khiến chất độc này trở thành ít độc hoặc không độc. Nói chung, các ống nano có diện tích bề mặt lớn và tạo điều kiện cho việc hấp phụ và cô lập tác nhân độc hại nhanh hơn, và sau đó, nước xen kẽ, nhóm hydroxyl bề mặt và tâm axit Lewis phản ứng thủy phân với tác nhân, do đó làm cho chất độc trở thành không độc [51, 52].

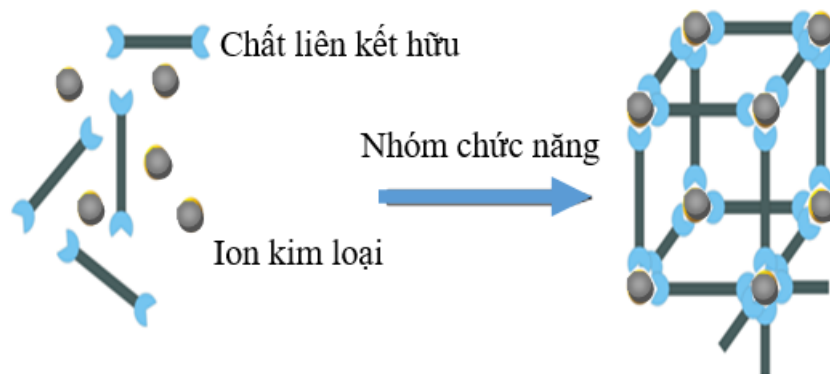


Hình 1.4. Quá trình phân hủy sarin trên ống nano TiO_2 [51, 52]

1.4. Vật liệu khung cơ kim ứng dụng xử lý chất độc thần kinh cơ photpho

1.4.1. Cấu trúc vật liệu MOFs

Khung cơ kim, hay còn gọi là khung kim loại - hữu cơ (metal-organic frameworks - MOFs) tạo thành từ ion kim loại hoặc cụm các ion kim loại và chất liên kết hữu cơ [53]. Các nhóm chức chứa nguyên tử còn cặp điện tử chưa tham gia liên kết như O, N, S và P trong MOFs, có khả năng tạo ra các liên kết phối trí với các ion kim loại chuyển tiếp tạo thành đơn vị cấu trúc thứ cấp (secondary building unit, SBU). Chất liên kết hữu cơ kết nối các SBUs với nhau tạo thành cấu trúc ba chiều có sự sắp xếp một cách trật tự trong không gian với những tính chất xốp đặc biệt của MOFs (Hình 1.5) [54].



Hình 1.5. Sơ đồ hình thành MOFs [54]

Trong quá trình tổng hợp MOFs, các thông số như thời gian, dung môi, và chất liên kết có thể thay đổi để thu được sản phẩm theo mong muốn [55]. Cấu trúc của MOFs có thể được xác định thông qua cấu trúc của SBUs, hình dáng và kích thước của chất liên kết hữu cơ. MOFs mới thu được bằng cách thay đổi ion (cụm ion) kim loại và chất liên kết. Chất liên kết cơ đa phần là các nhóm carboxylate, phosphate, pyrazolate, tetrazolate, catezolate, sulfonate hoặc pyridine và imidazole là các dẫn xuất của N [54, 55]. Hệ vòng thơm có độ bền cao hơn chuỗi alkyl mạch thẳng, do vậy, chúng thường được ưu tiên lựa chọn làm chất liên kết. Các đa diện kim loại - phối tử (thường là kim loại-oxy) được tạo thành khi chất liên kết và các ion kim loại liên kết phối trí với nhau. SBUs được hình thành do các đa diện này liên kết lẫn nhau. Nhìn chung, liên kết oxy-phối tử của các nhóm carboxylate tạo thành khung cấu trúc MOFs ổn định và bền hơn so với các phối tử chứa N [56].

Cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao, có thể thay đổi kích thước, hình dạng mao quản, khung cấu trúc linh động và có thể điều chỉnh cấu trúc sau tổng hợp là những tính chất nổi bật của MOFs. Do đó, chúng có thể ứng dụng cho lưu trữ và tách khí, xúc tác, vật liệu quang, cảm biến hóa học, y sinh, vật liệu điện, vật liệu từ, điều khiển xúc tác, pin, năng lượng và các lĩnh vực khác [57].

1.4.2. Phân loại vật liệu MOFs

Để tạo ra vật liệu nano MOFs có chức năng đa dạng có thể kết hợp với oxit kim loại, chấm lượng tử (quantum dots), vật liệu carbon, phân tử, polyoxometalate, polyme và enzyme. Tùy thuộc vào thành phần, cấu trúc, MOFs có thể phân loại như sau [58]:

(1) MOFs đẳng hướng: MOFs đẳng hướng được tổng hợp bởi SUB $[Zn_4O]^{6+}$ và một loạt cacboxylate thơm. Chúng là những vật liệu vi mao quản tinh thể bất diện;

(2) Khung zeolit imidazolate (Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIF): sử dụng nhiều nguyên tố khác nhau có các electron hóa trị và dẫn xuất imidazole để tổng hợp. Chúng là những vật liệu có hình thái cấu trúc zeolite. ZIF bao gồm ZIF-7, 8, ZIF-67, 71, 90 và ZIF-L;

(3) Mạng liên kết xốp (Porous Coordination Networks, PCNs): là các vật liệu lập thể bất diện và chúng có hình thái cấu trúc liên kết lỗ-lồng-lỗ với cấu trúc 3D. Một số PCN điển hình như PCN-333, PCN-224, PCN-222, và PCN-57;

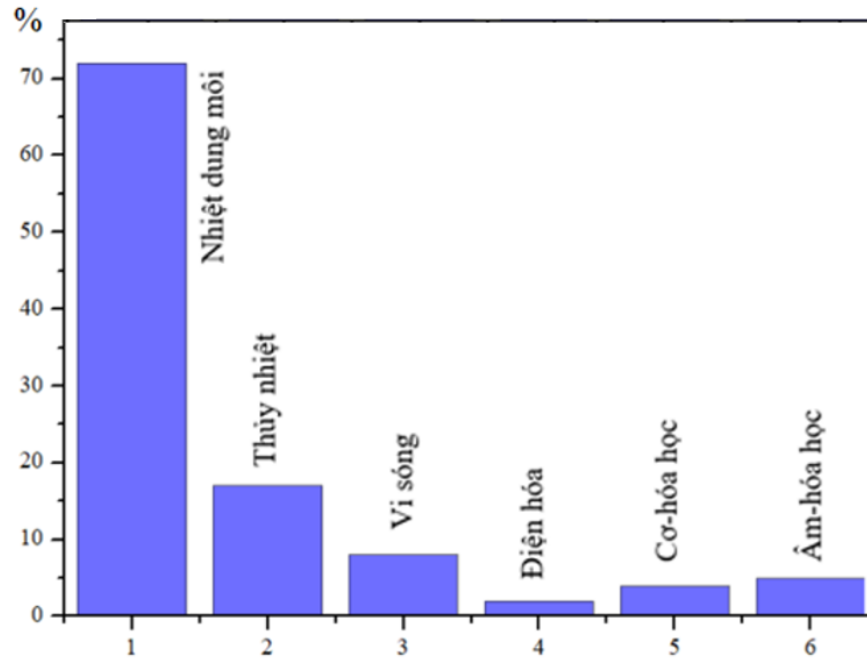
(4) MOFs của Viện vật liệu Lavoisier (Materials Institute Lavoisier, MIL): sử dụng nhiều nguyên tố có electron hóa trị và hợp chất hữu cơ chứa hai nhóm chức cacboxylic để tổng hợp. Sự sắp xếp kích thước mao quản của MIL có thể được chuyển đổi tự do dưới sự kích thích từ bên ngoài. Các MIL như MIL-53, 88, 100, 101 và MIL-125;

(5) Polyme liên kết xốp (Porous Coordination Polymers, PCP): được tổng hợp bởi axit cacboxylic, pyridin và dẫn xuất của nó là đơn vị cấu trúc thứ nhất (primary building unit, PBU) và các ion kim loại chuyển tiếp là các SBU;

(6) MOFs của Đại học Oslo (University of Oslo, UiO): dựa trên axit dicarboxylic là PBU và $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4$ là SBU lần đầu tiên được tổng hợp bởi Lillerud và đồng nghiệp [59]. Dựa trên cách phân loại nói trên, nhiều MOFs, chẳng hạn như Đại học Tây Bắc (NU), Đại học Khoa học và Công nghệ Pohang (POST-n), Đại học Công nghệ Dresden (họ DUT-n), Đại học Nottingham (NOTT-n), Đại học Khoa học và Công nghệ Hồng Kông (HKUST-n), và Đại học Christian-Albrechts (họ CAU-n), đã nổi lên những năm gần đây.

1.4.3. Phương pháp tổng hợp MOFs

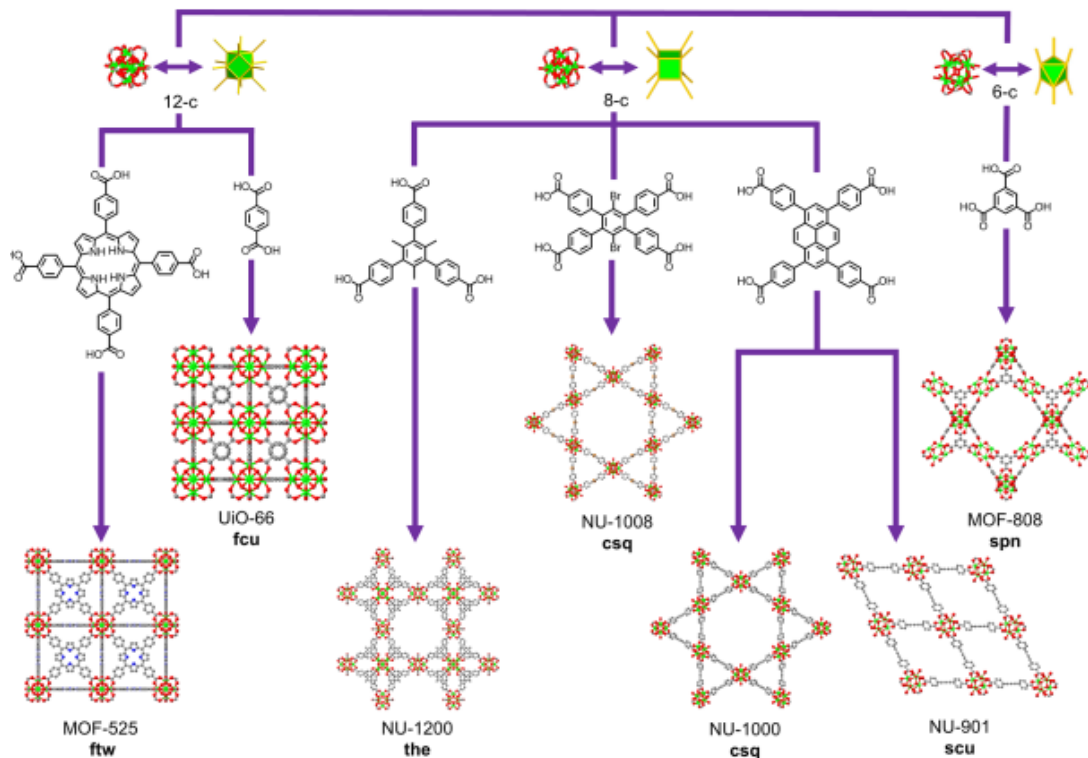
Từ Hình 1.6 thấy rằng, nhiệt dung môi là phương pháp phổ biến nhất được sử dụng để tổng hợp MOFs [60]. Phương pháp nhiệt dung môi sử dụng một số dung môi điển hình như ethanol, methanol, dimethylformamide (DMF) hoặc acetonitril với nhiệt độ tổng hợp khác nhau [62]. Hạn chế của phương pháp này là thời gian tổng hợp dài, tinh thể có kích thước lớn và khó tổng hợp ở quy mô lớn. Hiện nay, để giảm thiểu ảnh hưởng của dung môi đến môi trường, dung môi hữu cơ được thay thế bằng nước trong quá trình tổng hợp [62].



Hình 1.6. Thống kê phương pháp tổng hợp MOFs [60]

1.4.4. Vật liệu khung cơ kim trên cơ sở Zirconium (Zr-MOFs)

Một số vật liệu Zr-MOFs và thành phần của chúng được trình bày tại Hình 1.7 dưới đây [63]:

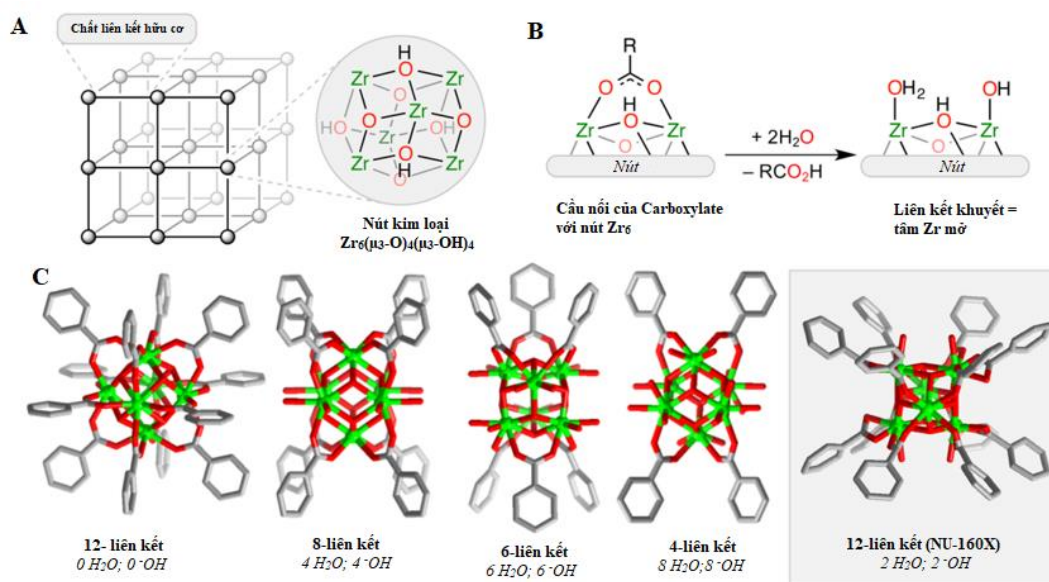


Hình 1.7. Tóm tắt về Zr-MOFs và các thành phần của chúng [63]

Vật liệu Zr-MOFs (tâm kim loại zirconium) có tiềm năng ứng dụng cho lưu trữ khí, tách khí, xúc tác và y sinh bởi ưu điểm về diện tích bề mặt riêng cao, mao quản lớn và độ tinh thể hóa cao. Cụm ion kim loại trong Zr-MOFs có khả năng phối

trí đa dạng từ 4 đến 12 liên kết tùy thuộc chất liên kết và cách thức tổng hợp. Tính acid của MOFs có vai trò rất quan trọng, ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác và khả năng hấp phụ của nó. Zr-MOFs sở hữu hai loại tâm hoạt động là Lewis acid (cụm ion kim loại) và Brønsted acid (nhóm acid carboxylic, ammonium chloride, và sulfuric acid) giúp tăng cường khả năng ứng dụng và hoạt tính của loại vật liệu này [64].

SUB phổ biến nhất trong Zr-MOFs như Hình 1.8 A bao gồm sáu ion Zr(IV) được bắc cầu bởi phối tử hydroxyl và oxy. Bằng cách thay đổi số lượng phối tử hydroxyl bắc cầu và các phân tử nước cuối cùng, khả năng liên kết của SBU có thể được tinh chỉnh từ 4 đến 12, cho sự đa dạng về cấu trúc của Zr-MOFs. Hình 1.8 B cho thấy sự hình thành của một khuyết tật Schottky trong Zr-MOFs do thay thế phối tử, tạo ra tâm Lewis acid Zr(IV), và có thể thúc đẩy quá trình thủy phân xúc tác các chất độc thần kinh cơ photpho. Giảm khả năng kết nối của SBU, như trong Hình 1.8 C, cũng làm cho Zr(IV) dễ tiếp cận hơn với chất độc thần kinh cơ photpho. Cuối cùng, việc tăng thể tích mao quản có thể làm giảm các rào cản khuếch tán của các phân tử tác nhân thần kinh lớn, mở đường cho việc tiếp cận các tâm hoạt động Zr(IV) nằm ở trung tâm của các hạt Zr-MOFs và thúc đẩy phản ứng thủy phân hiệu quả hơn [65].



Hình 1.8. (A) SBU của hầu hết Zr-MOFs, (B) Khuyết tật Schottky gây ra do thiếu phối tử, (C) Các khả năng kết nối khác nhau của SBU trong Zr-MOFs [65]

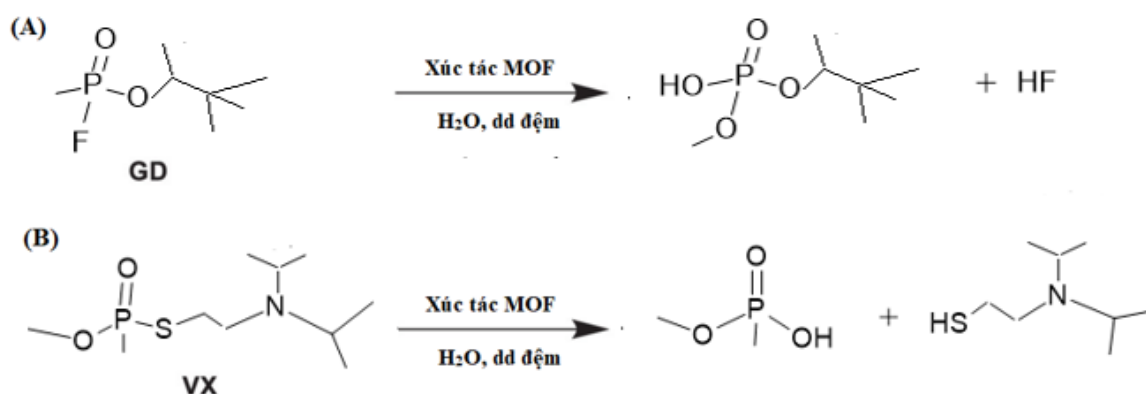
Diện tích bề mặt riêng cao, kích thước mao quản có thể điều chỉnh và các nhóm chức năng đa dạng là những ưu điểm của Zr-MOFs. Chúng có khả năng đàn hồi vượt trội, duy trì ổn định trong dung dịch có phạm vi pH rộng (1-12), đồng thời chứa nhiều tâm Lewis acid mạnh [66, 67]. Sự tương tác phối trí mạnh giữa phối tử với cụm

$Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4$ hoặc tương tác mạnh của cụm Zr–O làm cho vật liệu này có tính ổn định nhiệt và ổn định hóa học cao [68]. Nhờ những ưu điểm vượt trội này, Zr–MOFs được ứng dụng làm chất xúc tác, hấp phụ và chuyển hóa năng lượng. Về cơ bản vật liệu Zr–MOFs thông thường được phân loại theo số liên kết gồm 12 liên kết, 8 liên kết và 6 liên kết bởi các muối kim loại Zriconi với các chất liên kết khác nhau cho Zr–MOFs khác nhau (Hình 1.7) [63].

Theo Hình 1.7, 1.8, khi thay đổi chất liên kết thu được các Zr–MOFs với cấu trúc hình học khác nhau, chẳng hạn, đối với loại nút (cụm) 12 liên kết khi sử dụng chất liên kết khác nhau thu được UiO-66, MOF-525, UiO-66 (AN), UiO-66-1,4 Naph, UiO-67, 68, Zr–NDC, Zr–BTDC; loại nút (cụm) 8 liên kết thu được NU-1000, 1008, 901, Zr–AP-1, 3, PCN-222, 225 và loại nút (cụm) 6 liên kết ta cũng thu được MOF-808, PCN-224, 777. Ngoài ra, Zr–MOFs cũng có loại 4 liên kết như Zr–AP-2 [69]. Ngoài ra, có thể phân loại theo cấu trúc, với 5 dạng cụm Zr, gồm Zr_6O_8 , Zr_8O_6 , ZrO_6 , ZrO_7 , và ZrO_8 làm lõi của SUB. Khi sử dụng các chất liên kết hữu cơ/thiết kế mới, các loại cấu trúc của Zr–MOFs sẽ liên tục tăng lên và nhiều Zr–MOFs mới với các đặc tính và chức năng độc đáo sẽ xuất hiện [69].

Zr–MOFs gần đây được chứng minh là một trong những xúc tác phân hủy nhanh chóng chất độc thần kinh và chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ photpho thông qua quá trình thủy phân hoặc oxy hóa, với sự trợ giúp của các tâm acid Lewis [70, 71].

Vật liệu Zr–MOFs gồm các cụm acid Lewis Zr_6 và các chất liên kết hữu cơ carboxylate phân bố theo chu kỳ là chất xúc tác có khả năng phân hủy nhanh và hiệu suất cao các OPNAs và chất mô phỏng (Hình 1.9 A, B) [26, 71].



Hình 1.9. Sơ đồ phản ứng thủy phân chất độc thần kinh cơ photpho GD (A) và VX (B) bằng Zr–MOFs [26]

Trong thủy phân các chất độc thần kinh cơ photpho (OPNAs) và chất mô phỏng của chúng được thủy phân bằng xúc tác Zr–MOFs thông qua hai cơ chế chính thường được đề xuất. Các cơ chế này chủ yếu được phân biệt bởi sự tham gia của H₂O tự do và phương thức liên kết OPNAs trên SBU. Ban đầu liên kết giữa OPNAs (chất mô phỏng) với tâm acid Lewis kim loại mở; tiếp đến có sự tấn công nucleophile ở nguyên tử photpho bằng phân tử nước bên ngoài hoặc bởi nhóm phối tử (OH hoặc OH₂); sau đó là sự loại bỏ nhóm rời đi khỏi chất độc bằng cách cắt liên kết P–X (liên kết P–F trong GB và GD, P–S trong VX); và cuối cùng là loại bỏ sản phẩm thủy phân khỏi tâm hoạt động [26].

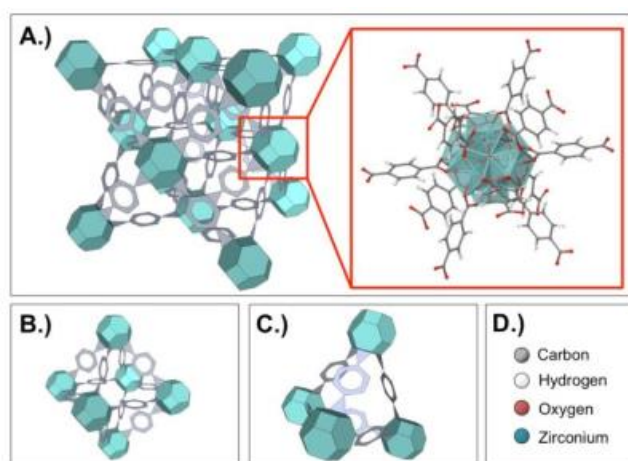
Như vậy, về cơ bản OPNAs và chất mô phỏng của chúng phân hủy bằng xúc tác Zr–MOFs thông qua quá trình thủy phân (nhờ các tâm acid Lewis) và quá trình oxy hóa (nhờ các tác nhân oxy hóa thông qua quá trình quang xúc tác). Xúc tác Zr–MOFs có số lượng tâm acid Lewis hoặc hoạt tính xúc tác quang càng lớn thì hiệu quả xử lý càng cao. Do vậy, các nghiên cứu dựa trên cơ sở này để định hướng tổng hợp hoặc biến tính Zr–MOFs để nâng cao hiệu suất xử lý của chúng.

Từ những tổng quan trên thấy rằng, vật liệu Zr–MOFs rất phong phú về cấu trúc, đa dạng về chủng loại và đi kèm với tính chất và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau của chúng. Trong đó, chúng cũng được ứng dụng để xử lý OPNAs cũng như chất mô phỏng của chúng nhờ có nhiều tâm acid Lewis trong cấu trúc của chúng. Trong phạm vi nghiên cứu này, luận án chủ yếu đề cập đến một số Zr–MOFs loại 12, 8 và 6 liên kết gồm UiO-66, 67, Zr-NDC, NU-1000, MOF-808(Zr) và một số biến tính của chúng.

1.4.4.1. Vật liệu Zr–MOFs có 12 liên kết

Trong mục này trình bày một số Zr–MOFs có cụm ion liên kết với 12 phối tử hữu cơ gồm UiO-66, UiO-66–NH₂, UiO-66/g–C₃N₄, UiO-67 và Zr–NDC.

Vào năm 2008, Cavka và cộng sự [72] sử dụng nút kim loại là ion Zr để tạo ra Zr–MOFs có SBU là cụm oxit Zr₆O₈. Ion Zr trong cụm oxit này có hóa trị 4 làm cho liên kết cation kim loại - anion oxy - phối tử hữu cơ trở nên bền hơn. Do đó, Zr₆–MOFs có độ bền nhiệt, cơ học, ổn định hóa học, và được đặt tên là UiO-66 [59]. UiO-66 được tổng hợp khá dễ dàng ở quy mô phòng thí nghiệm [73]. Cấu trúc của UiO-66 được trình bày tại Hình 1.10.



Hình 1.10. (A) Cấu trúc UiO-66 với nút ion kim loại (màu xanh) và chất liên kết (màu xám), (B) Nút và chất liên kết tạo nên cấu trúc lồng bát diện 12 Å, và (C) lồng tứ diện 7,5 Å, (D) Các nguyên tử với màu tương ứng [73]

Khung 3D của UiO-66 được hình thành từ các cụm oxit zirconi ($Zr_6O_4(OH)_4$) liên kết với sáu benzen-1,4-dicarboxylate (H_2BDC) (Hình 1.10). Do mới có 6 liên kết tại cụm oxo - zirconi tham gia kết nối, do đó, tại các cụm này còn các vị trí khuyết thiếu chưa liên kết. Các vị trí này có xu hướng hình thành liên kết với nước và hydroxid. UiO-66 diện tích bề mặt riêng lớn ($1200\text{ m}^2/\text{g}$) và ổn định trong nhiều môi trường khác nhau [74], do có nhiều tâm xúc tác, tâm hấp phụ trên bề mặt nên nó được sử dụng cho nhiều ứng dụng khác nhau.

Để nâng cao hiệu quả sử dụng, vật liệu UiO-66 được biến tính với các loại vật liệu khác nhau. Chẳng hạn, UiO-66 được gắn lên g- C_3N_4 có thể giải quyết việc thu ánh sáng yếu hiệu quả và làm giảm sự tái hợp của cặp e^-/h^+ , do đó tăng hiệu suất quang [75]. UiO-66/g- C_3N_4 được dùng trong sản xuất H_2 và khử CO_2 [76], xử lý nước thải [77], phân hủy quang xúc tác [75]. MOFs được chức năng hóa bằng các nhóm amin ($-NH_2$) có tính bazơ có thể nâng cao hoạt tính của chúng. UiO-66 được chức năng hóa bằng amin (UiO-66- NH_2), là một trong những MOF đầy hấp dẫn, được ứng dụng rộng rãi nhờ khả năng điều chỉnh tốt, độ bền nước và hoạt tính quang cao [78]. Cố định nhóm amin trong MOF cung cấp nhiều khả năng liên hợp hơn, từ đó mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng của MOF [79]. Nhóm của Silva [80], sử dụng UiO-66- NH_2 và UiO-66 để tạo ra H_2 , trong khi đó Long & et al [81], dùng UiO-66- NH_2 cho quá trình phân hủy quang xúc tác chất hữu cơ hiệu khí. Sun và cộng sự [79], điều chế thành công Zr-MOFs biến tính bằng cách sử dụng chất liên kết amin liên hợp mở rộng và khám phá nó như một chất quang xúc tác cho khử CO_2 . Trong khi đó, M.

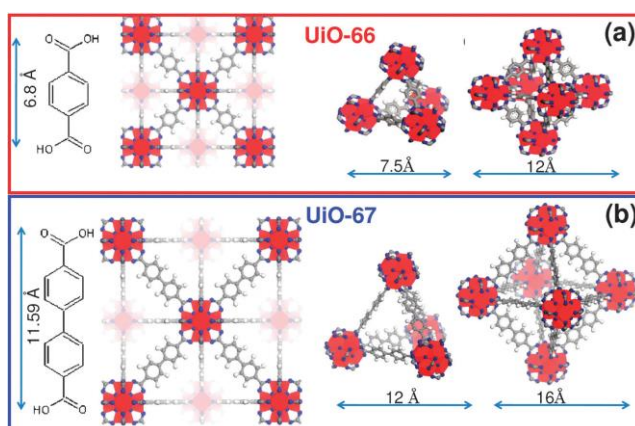
Qin và cộng sự [82] đưa Ti, Hf vào UiO-66(Zr), kết quả cho thấy rằng Hf/Ti-UiO-66(Zr) thể hiện hiệu suất hấp phụ tốt hơn nhiều so với UiO-66(Zr) không pha tạp. Riêng Hf-UiO-66(Zr) có khả năng hấp phụ cao nhất ($346,0 \text{ mg.g}^{-1}$). Việc đưa Hf hoặc Ti vào đã thay đổi môi trường phối hợp hóa học, dẫn đến cấu trúc MOFs bị khuyết tật, qua đó làm tăng các tâm hoạt động hấp phụ, diện tích bề mặt riêng và mở rộng các mao quản.

UiO-66 được nhóm của Katz [83] sử dụng cho thủy phân xúc tác DMNP và p-nitrophenyl diphenyl phosphate (PNPDPP), thấy rằng, với các điều kiện và nồng độ như nhau, thời gian bán hủy DMNP khi sử dụng UiO-66 ngắn hơn 40 lần so với CrMIL-101 được báo cáo trước đó với sự có mặt của dimethylaminopyridin (DMAP) [83]. Việc sử dụng UiO-66 phân hủy DMNP cũng được D. Bůzek và cộng sự thực hiện [38], nghiên cứu cho thấy rằng pH ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất chuyển hóa. Mặt khác, cấu trúc UiO-66 bền khi $\text{pH} \leq 8,5$, tuy nhiên nó bị phá hủy hoàn toàn ở $\text{pH}=9,5$. Diện tích bề mặt riêng của UiO-66 giảm nhẹ từ $1391 \text{ m}^2/\text{g}$ xuống $1283 \text{ m}^2/\text{g}$ ở $\text{pH} = 8,5$ và ở pH lớn hơn tạo ra sự giảm đột ngột xuống khoảng $9 \text{ m}^2/\text{g}$.

R. Chen & et al [84], sử dụng $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66-NH}_2$ để thủy phân DMNP, vật liệu này thể hiện hoạt tính xúc tác cao hơn 36 lần so với UiO-66-NH_2 , điều này có thể được giải thích là do bề mặt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66-NH}_2$ có nhiều khuyết tật làm tăng hoạt tính của nó. Thời gian bán hủy 9,4 phút, hiệu suất chuyển hóa sau 100 phút có thể đạt tới 90%. Khi tăng lượng MOF lên khoảng 6,5 %mol, hiệu quả xúc tác được cải thiện rõ rệt. Thời gian bán hủy có thể đạt 4,8 phút và hiệu suất phân hủy cuối cùng có thể là 100%. Song & et al [10], đã quan sát thấy rằng phân hủy xúc tác quang DMNP trên $\text{UiO-66-NH}_2/\text{graphene}$ diễn ra rất nhanh. Tuy nhiên, các yếu tố như pH và nồng độ dung dịch đệm NEM có tác động mạnh đến hiệu quả chuyển hóa. Ở nồng độ NEM bằng 0 M (trong nước), sau 60 phút phản ứng, hiệu suất xử lý chỉ đạt 49,1%. Trong khi đó, nhóm của Wang [28] đã phủ các hạt UiO-66-NH_2 lên nền các sợi polyme vi xoắn (PIM-1) và các sợi nano polyacrylonitrile (PAN) nhằm tăng độ bền cơ học mà vẫn giữ được khả năng phân hủy đối với các chất mô phỏng chất độc chiến tranh [28]. L-Maya và cộng sự báo cáo composit sợi $@[\text{UiO-66} @ \text{LiOtBu}]$ được chế tạo bằng phương pháp electrospun thể hiện tốt khả năng thủy phân DMNP [85]. Bên cạnh đó, môi trường phân hủy cũng được xem xét, nhóm của Koning [17], đã so sánh phân hủy paraoxon, GA, VX, và GD bằng UiO-66-NH_2 , NU-1000, MOF-808 và PCN-777 trong dung dịch NEM ($\text{pH}=10$) và trong nước, cho thấy rằng, tất cả MOFs

đều phân hủy rất tốt các tác nhân này trong môi trường ba zơ. Sự có mặt của amin hoặc một phần của UiO-66-NH₂ hoặc trong chính tác nhân (VX, GA), có ý nghĩa chi phối tốc độ phân hủy trong nước.

Nhóm nghiên cứu của Son [63], đã xem xét sự phân hủy GB với 10 loại Zr-MOFs gồm: NU-1000, NU-1000-Dehyd, NU-1000 phủ acid benzoic (NU-1000-BA), NU-901, MOF-808, NU-1008, MOF-525, NU-1200, UiO-66 và UiO-66 khuyết tật. Kết quả cho thấy, NU-1000 có khả năng hấp phụ và phản ứng chọn lọc, trong khi UiO-66 phản ứng mạnh hơn và MOF-808 phù hợp cho việc xử lý đối với lượng lớn CWAs.

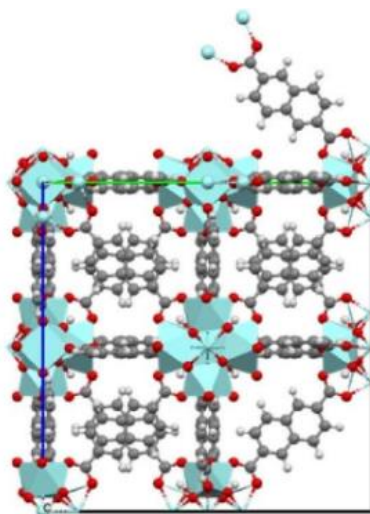


Hình 1.11. Từ trái sang phải: so sánh kích thước của các liên kết, cấu trúc, lồng tứ diện và bát diện đối với UiO-66 (a) và UiO-67 (b) [86]

Để mở rộng kích thước mao quản của vật liệu, các nhà khoa học đã tổng hợp UiO-67 với chất liên kết dài hơn. UiO-67 có cấu trúc 3D, xốp và đẳng hướng so với UiO-66, là sự mở rộng đẳng hướng của UiO-66, sự khác biệt duy nhất là chất liên kết. UiO-66 thu được bằng cách sử dụng 1,4-benzenedicarboxylate (BDC) làm chất liên kết, trong khi UiO-67 sử dụng 4,4'-oxydiphenyl dicarboxylate (BPDC) dài hơn làm chất liên kết [86] (Hình 1.11). Việc sử dụng chất liên kết BPDC thay vì BDC dẫn đến việc mở rộng cấu trúc liên kết đối xứng UiO-66. Cầu nối vô cơ trong cấu trúc vẫn là cụm 12 liên kết $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ mang lại sự ổn định nhiệt cho cả UiO-66 và UiO-67. Do chất liên kết dài hơn nên cả hai lồng vi xốp tứ diện và bát diện đều có kích thước rộng hơn trong trường hợp UiO-67 (Hình 1.11), lần lượt chuyển từ 7,5 sang 12 Å và từ 12 đến 16 Å. Việc mở rộng kích thước có thể làm tăng khả năng hấp phụ và hiệu quả xử lý của vật liệu.

Zr-NDC gồm các cụm kim loại $Zr_6O_4(OH)_4$ liên kết với nhau thông qua 12 liên kết NDC (Naphthalenedicarboxylic acid, NDC) để tạo thành cấu trúc tuần hoàn

3D với các lồng bát diện (14 Å) được bao quanh bởi tám lồng tứ diện (11 Å) (Hình 1.12) [87].



Hình 1.12. Cấu trúc tinh thể của Zr-NDC (Zr đa diện, màu xanh; H, trắng; C, xám; O, đỏ) [87]

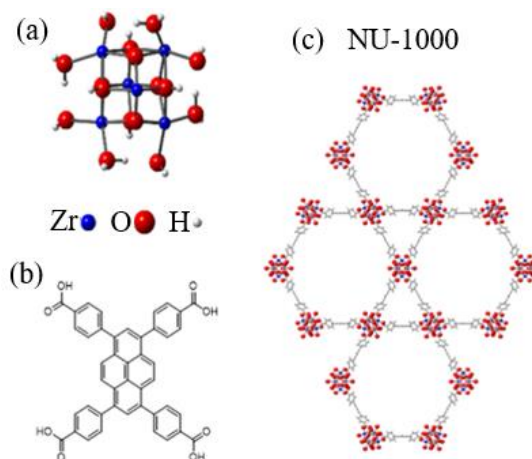
Để tổng hợp Zr-NDC, L. Valenzuela & et al [87] sử dụng phương pháp nhiệt dung môi từ tiền chất $ZrCl_4$ và chất liên kết acid naphthalene-2,6-dicarboxylic (NDC). Trong khi đó, Linh và cộng sự [88] cũng sử dụng phương pháp này và có sự hỗ trợ vi sóng để tổng hợp được Zr-NDC với kích thước hạt 100 nm. Hoạt tính hấp phụ cao của Zr-NDC có thể là do các vị trí khuyết tật trong khung của vật liệu.

Các vật liệu Zr-MOFs như UiO-67, UiO-67-NH₂ và UiO-67-N(Me)₂ được S.Y Moon và cộng sự [89], chứng minh là xúc tác chọn lọc và hoạt tính cao để phân hủy VX. Trong dung dịch đệm NEM (pH = 10), quan sát được sự thủy phân chọn lọc liên kết P-S trong VX. Điều quan trọng là liên kết P-S (chứ không phải liên kết P-O) được thủy phân có chọn lọc tạo ra các sản phẩm ưu tiên, có độc tính thấp EMPA (ethyl methylphosphonic acid) và DESH [2-(diisopropylamino)ethanethiol]. Thời gian bán hủy của VX bằng 1,8 phút khi thủy phân bằng UiO-67-N(Me)₂. Quá trình thủy phân cũng diễn ra khi không có chất đệm và cũng phá hủy sản phẩm độc hại EA-2192 (C₉H₂₂NO₂PS). Trong khi đó, ảnh hưởng của nhóm chức và kích thước mao quản đến khả năng phân hủy chất độc GD và DMNP trên xúc tác UiO-66, UiO-67 và UiO-66-NH₂ đã được G.W Peterson xem xét [90]. Kết quả cho thấy hai thông số này là những yếu tố quan trọng phân hủy DMNP. GD bị phân hủy nhanh hơn hoặc bằng DMNP với thời gian bán hủy dưới 1 phút. Patrique Nunes và cộng sự [91], đã thủy phân natri para-nitrophenylphosphat (chất mô phỏng chất độc GD) bằng UiO-67 và

hiệu quả xử lý đạt 90%. Nghiên cứu của MW. Terban & et al [92] thấy rằng UiO-67 hấp phụ và phân hủy nhanh chóng DMMP. Khi tăng nhiệt độ lên khoảng 40 °C thì loại bỏ DMMP được nhiều hơn.

1.4.4.2. Vật liệu Zr-MOFs có 8 liên kết

Cấu trúc vật liệu NU-1000 được thể hiện tại Hình 1.13 dưới đây [93]:



Hình 1.13. Cấu trúc NU-1000: (a) nút hexa-Zr, (b) chất liên kết tetratopic, và (c) mao quản lục giác 3 nm [93]

NU-1000 là Zr-MOFs có 8 liên kết điển hình, có các nút hexa-Zr ($[\text{Zr}_6\text{O}_{16}\text{H}_{16}]^{8+}$) được kết nối thông qua chất liên kết bốn vị trí (1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic-acid)pyrene, H_4TBAPy) (Hình 1.13). Cấu trúc cuối cùng chứa các mao quản lục giác 3 nm với các nhóm hydroxyl hướng vào trong. Các cụm Zr_6 với các liên kết TBAPy^{4-} tạo ra NU-1000 xốp, ổn định nhiệt [93]. Các cụm Zr_6 có cấu trúc bát diện và mỗi mặt tam giác của cụm được bao phủ bởi nhóm μ_3 -oxo hoặc nhóm μ_3 -hydroxyl [72]. Do cấu trúc rất cứng, tính đối xứng và liên kết mạnh mẽ giữa các liên kết và nút, NU-1000 có độ ổn định nhiệt cũng như hóa học vượt trội so với phần lớn các MOFs khác [94]. Đặc điểm không bão hòa của cụm Zr_6 , trong đó chỉ có tám trong số mười hai cạnh bát diện được ghép nối với các liên kết, là một lợi thế của NU-1000 [93].

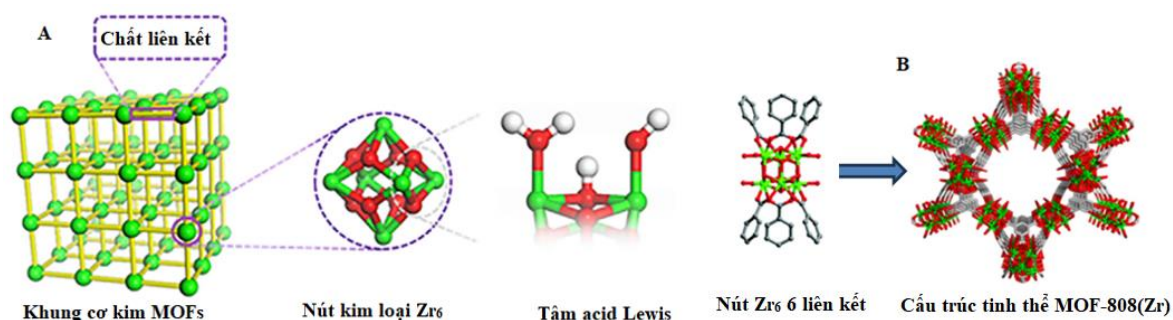
Các vấn đề chuyển khối thường gặp trong các ứng dụng xúc tác và cho phép dòng chất nền và thuốc thử di chuyển nhanh chóng trong toàn bộ khung dị thể có thể được giải quyết do các mao quản trung bình đặc biệt rộng lớn kéo dài trong khắp cấu trúc của NU-1000. Do đó, NU-1000 là chất nền lý tưởng để cải tiến, mở rộng ứng dụng trong lĩnh vực hấp phụ, xúc tác và làm sạch vật liệu độc hại do các vị trí trống trên cụm Zr_6 [95, 96].

NU-1000 được sử dụng thủy phân DMNP từ năm 2021 [97]. Sự tương tác của NU-1000 trong quá trình thủy phân DMNP và chất độc thần kinh cơ photpho ethyl methylphosphonofluoridate (EMPF) giống như thủy phân chất độc thần kinh cơ photpho dòng G, GB. Wang và đồng nghiệp đã tiết lộ tác động của hàm lượng nước trong Zr-MOFs đến tốc độ thủy phân. Khi phân hủy DMNP ở pha rắn bằng NU-1000, UiO-66 và UiO-66-NH₂ chậm hơn so với pha lỏng (dung dịch) [98]. Grissom và cộng sự đề cập đến sự khuếch tán, hấp phụ và phản ứng của CWAs bằng NU-1000 kết hợp với polyoxometalate, để kiểm tra ảnh hưởng của các loại khí phổ biến xung quanh (ví dụ: CO₂, SO₂, NO₂) đối với hiệu quả phân hủy CWAs của NU-1000 và polyoxometalate [99]. Các tâm kim loại mở rộng, như là tâm Lewis acid, trong NU-1000 đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy CWAs được chỉ ra bởi Mondloch và cộng sự [96] cũng như Gallinto và cộng sự [100]. Trong khi đó, Chen và Snurr đã xem xét thủy phân xúc tác DMNP ở pha khí bằng NU-1000 đơn kim và lưỡng kim [101]. Họ chỉ ra rằng để tạo thuận lợi cho phản ứng, các dạng kim loại-oxy-kim loại hoạt động như là acid và bazơ trong thủy phân. Ngoài ra, nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng, việc cải thiện đáng kể hoạt tính NU-1000 sau biến tính đem lại hiệu suất phân hủy xúc tác tốt hơn tác nhân OPNAs [102]. De Koning và nhóm của ông đã cho thấy tiềm năng của DTNB@NU-1000 trong việc phân hủy VX trong các chất đệm trung tính [103].

1.4.4.3. Vật liệu Zr-MOFs có 6 liên kết

MOF-808(Zr) là loại Zr-MOFs có 6 liên kết được quan tâm nhiều. MOF-808(Zr) dựa trên cụm Zr₆O₄(OH)₄(-CO₂)₆, trong MOF-808(Zr), các cụm ion được liên kết bằng acid benzenetricarboxylic (BTC) [104]. Mỗi cụm Zr₆O₄(OH)₄(-CO₂)₆ trong MOF-808(Zr) được liên kết với 6 phối tử BTC, tuy nhiên về mặt lý thuyết cụm Zr₆O₄(OH)₄(-CO₂)₆ sẽ bão hòa với 12 phối tử cacboxylic, do đó còn lại 6 vị trí trên cụm Zr₆O₄(OH)₄(-CO₂)₆ có thể phối hợp các phối tử khác. Các phối tử này có thể là dung môi, chất kiểm soát hoặc các loại khác có trong môi trường tổng hợp [73]. MOF-808 có cấu trúc liên kết spn (dạng cấu trúc liên kết dựa trên khối dị thể được chia sẻ ở các góc khác nhau) bao gồm các lồng tứ diện có kích thước mao quản bên trong là 4,8 Å. Trong những lồng này, các liên kết BTC nằm ở các mặt của tứ diện. Các lồng chia sẻ các cụm oxo nằm ở các đỉnh, tạo ra một lồng adamantane có kích thước mao

quần bên trong là 18,4 Å [105]. Cấu trúc của nút và tinh thể MOF-808(Zr) thể hiện trong Hình 1.14 a và b [70, 73].



Hình 1.14. a) Cấu trúc nút của MOF-808, b) Cấu trúc tinh thể của MOF-808 (xám = C, đỏ = O, xanh = Zr) [70, 73]

MOF-808(Zr) đầu tiên được tổng hợp bởi Furukawa và cộng sự [106] từ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ và H_3BTC hòa tan trong hỗn hợp DMF và acid formic (50:50% thể tích) ở 100 °C trong 7 ngày. Nhóm Jiang biến tính MOF-808(Zr) để thu được vật liệu có Brønsted acid mạnh làm trung tâm hoạt động [107]. Phương pháp nhiệt dung môi cũng được sử dụng bởi J. Xua và cộng sự [108], Ardila-Suárez và cộng sự [109] hay S. Dai & et al [110]. Ngoài ra, trong quá trình tổng hợp MOF-808(Zr) có thể sử dụng hỗ trợ của vi sóng để gia tăng tốc độ gia nhiệt, giảm thời gian tổng hợp, đôi khi chỉ mất vài giây. Điều này giúp nâng cao hiệu quả sử dụng năng lượng, dẫn đến giảm đáng kể mức tiêu thụ năng lượng. Phương pháp nhiệt dung môi sử dụng chiếu xạ vi sóng là một phương pháp hóa học xanh, thời gian tạo mầm tinh thể ngắn, nhiệt độ phản ứng thấp, do quá trình gia nhiệt bằng hiệu ứng điện trường chuyển năng lượng điện từ sóng vi ba thành năng lượng nhiệt. Bên cạnh đó, việc sử dụng vi sóng giúp có thể kiểm soát quá trình tổng hợp dễ dàng khi tắt nguồn. Cuối cùng phương pháp này thân thiện với môi trường, giúp giảm đáng kể lượng phát sinh ô nhiễm [111].

MOF-808(Zr) được tổng hợp bởi González và cộng sự [112], vật liệu này có hiệu suất tốt đối với việc hấp phụ các ion phát phát hoặc phân hủy DMNP trong nước. Trong hỗn hợp có chứa cả hai chất ô nhiễm, MOF-808(Zr) cũng có thể phân hủy đồng thời DMNP và hấp phụ các ion phát phát. Ngoài ra, vật liệu duy trì hiệu suất tốt trong ít nhất ba chu kỳ phân hủy - hấp phụ - giải hấp. Trong khi đó, K. Ma và cộng sự [29], đã phát triển hỗn hợp gồm hydrogel dựa trên amin và các Zr-MOFs điển hình phân hủy tốt chất độc thần kinh cơ phát pho.

MOF-808(Zr) được chứng minh thủy phân gần như tức thời OPNAs GD và VX ($t_{1/2} < 1$ phút) và chất mô phỏng (DMNP, $t_{1/2} < 30$ giây) trong dung dịch kiềm. Điều đáng chú ý là hầu hết các nghiên cứu phân hủy OPNAs/chất mô phỏng bằng xúc tác Zr-MOFs trong dung dịch đệm N-ethylmorpholine (NEM). NEM đóng vai trò là ba yếu tố thiết yếu để điều chỉnh độ pH và tái tạo các tâm hoạt động Zr của MOF trong quá trình xúc tác [71]. Tuy vậy, do trong MOF-808(Zr) chỉ có zirconium là tâm acid Lewis có khả năng thủy phân hiệu quả nhiều OPNAs và chất mô phỏng; tuy nhiên, trong môi trường nước, MOF-808(Zr) thể hiện hoạt tính xúc tác kém trong quá trình thủy phân DIFP, với thời gian bán hủy dài 46,2 phút. Để tăng hiệu quả thủy phân, E. Geravand và cộng sự [113], đã thay thế một số ion Zr(IV) trên SBU bằng ion Ce(IV), vật liệu lưỡng kim Ce-MOF-808(Zr) có thể được tổng hợp với các tỷ lệ Ce:Zr khác nhau. Do tác dụng hiệp đồng, Ce-MOF-808(Zr) có thể thủy phân DIFP nhanh hơn với thời gian bán hủy là 6 phút. Tốc độ xúc tác phân tách liên kết P-F tăng lên khi tỷ lệ mol Ce/Zr tăng lên. Ngoài ra, khi pha tạp thêm Mg(OMe)₂ vào Ce – MOF-808(Zr) làm gia tăng hoạt tính xúc tác, thời gian bán hủy 2 phút và phân hủy hoàn toàn DIFP trong 55 phút. Điều này chứng minh tiềm năng tác dụng hiệp đồng trong việc hỗ trợ thủy phân OPNAs bằng MOF đa kim loại.

Trong những năm gần đây, MOF-808(Zr) đã đạt được sự nổi bật đáng kể, có nhiều thành phần đa kim loại gồm các ion Zr và La, Hf, Zn, Cu, Fe kết hợp với nhau mở ra nhiều ứng dụng như hấp phụ, xúc tác, và cảm biến [19, 20]. Tác dụng hiệp đồng của hai ion kim loại chiếm cùng một nút mạng làm gia tăng hiệu suất của những quá trình này. Chẳng hạn, Cu-MOF-808(Zr) làm điện cực cảm biến NO₂ ở nồng độ 10 ppm và nồng độ 50 ppm NO₂ trong 2 giờ, điện cực này duy trì hoạt động ổn định, trong khi đó điện cực MOF-808(Zr) không còn hoạt động [19]. Sun và cộng sự [114], nhận thấy rằng Fe-MOF-808(Zr) hấp phụ Sb(V) với hiệu suất 524 mg.g⁻¹, vượt qua MOF-808(Zr) chưa biến tính (284 mg.g⁻¹). Su và cộng sự [21], báo cáo rằng vật liệu La-MOF-808(Zr) có khả năng hấp phụ cao đối với phosphate và As(V) lần lượt đạt 287,71 và 217,54 mg.g⁻¹. Do đó, vật liệu lưỡng kim MOF-808(Zr) có những ưu điểm vượt trội như diện tích bề mặt riêng lớn, độ ổn định hóa học và độ xốp cao, khiến chúng là những vật liệu đặc biệt cho xử lý môi trường [20, 115].

Khía cạnh kích thước mao quản của các Zr-MOFs cũng ảnh hưởng đến khả năng phân hủy các tác nhân thần kinh cũng như chất mô phỏng của chúng. Thực

vậy, Farha, Hupp và cộng sự đã chứng minh rằng quá trình thủy phân DMNP bằng xúc tác UiO-66 trong dung dịch đệm N-ethylmorpholine, nhưng thời gian bán hủy lớn ($35 \div 50$) phút. Khả năng hấp phụ và kết quả hoạt tính thủy phân DMNP chủ yếu bị hạn chế ở các tâm ở bên ngoài của các hạt UiO-66 (có lẽ ở các tâm khuyết thiếu liên kết). Điều này là do với kích thước của DMNP khoảng $1,1 \times 0,45$ nm, quá lớn để tiếp cận phần bên trong của UiO-66, có mao quản khoảng 0,6 nm. Để khắc phục vấn đề này, các nhà nghiên cứu đã tìm cách mở rộng độ rộng mao quản, và NU-1000 được báo cáo là phù hợp. Độ rộng mao quản của NU-1000 ($1,0 \div 3,0$ nm) tạo điều kiện thuận lợi cho DMNP khuếch tán vào không gian bên trong MOF, nơi tập trung phần lớn các tâm hoạt động. Hơn nữa, bốn phối tử nước không bền thay thế ở mỗi nút Zr_6 có thể bị thay thế dễ dàng bởi DMNP. Cả hai khía cạnh này làm giảm thời gian bán hủy trong quá trình thủy phân DMNP xuống 15 phút. Các kết quả nêu trên đối với UiO-66 12 liên kết cũng như NU-1000 8 liên kết chỉ ra rằng các Zr-MOFs dựa trên nút Zr_6 có khả năng liên kết thấp có thể cho hiệu quả hơn để thủy phân nhanh chất độc thần kinh cơ photpho và chất mô phỏng. Điều này chủ yếu gây được gây ra bởi sự sẵn có lượng lớn hơn nhiều các chất phản ứng có thể tiếp cận được phối tử nước không bền. MOF-808(Zr) với kích thước mao quản từ 0,48 đến 1,8 nm, DMNP gần như bị thủy phân ngay lập tức ($t_{1/2} = 0,5$ phút). Như vậy, việc thu giữ và thủy phân các tác nhân OPNAs bằng Zr-MOFs là rất hiệu quả. Hiệu quả này được cho là liên quan đến các cụm Zr_6 chứa các tâm acid Lewis Zr(IV) cho quá trình thủy phân xúc tác các liên kết P-F, P-O trong tác nhân OPNAs [116].

1.5. Tình hình nghiên cứu trong nước

Hiện nay, trong nước để tiêu độc chất độc thần kinh cơ photpho chúng ta chủ yếu sử dụng các vật liệu tiêu độc truyền thống được hỗ trợ từ các nước xã hội chủ nghĩa (XHCH) trước đây gồm: Các chất tiêu độc có tính oxy hóa, clo hóa thường được sử dụng để tiêu độc chất độc lâu tan (VX). Các chất tiêu độc có nguồn gốc vô cơ như: Canxihypoclorit; natrihypoclorit; hydroperoxit, kalipermanganat...vv. Các chất tiêu độc oxy hóa - clo hóa có nguồn gốc hữu cơ: là các hợp chất hữu cơ có chứa nguyên tử nitơ liên kết trực tiếp với các nguyên tử clo. Các hợp chất này là: MonoCloramin (DT-1); Dicloramin (DT-2); Hecxacloramin (DT-6); bột DANC. Các chất tiêu độc này có khả năng tiêu độc hầu hết các loại chất độc thần kinh cơ photpho (OPNAs), nhưng không có khả năng tiêu độc cho sarin. Các chất tiêu độc có tính kiềm: dùng để tiêu độc các loại OPNAs họ sarin. Các chất tiêu độc dạng này được dùng phổ biến trong các ngành công nghiệp dân sinh như: NaOH; monoetanolamin, Na_2S ; Các chất tiêu độc tổng hợp là chất hoặc hỗn chất có khả năng tiêu độc hiệu quả cho hầu hết các chất độc. Các chất tiêu độc tổng hợp trên cơ sở các hợp chất hữu cơ

có khả năng tiêu độc theo cơ chế thể nucleophile: oxy hóa, hoặc clo hóa. Bên cạnh đó, các chất tiêu độc dạng rắn: là các chất có khả năng hấp phụ chất độc dạng khí, hơi hoặc thấm hút chất độc dạng giọt lỏng, và phân hủy chất độc bởi các tác nhân hóa học được tẩm trong chất hấp phụ hoặc hoạt tính có sẵn trong chất hấp phụ. Các chất hấp phụ như: than hoạt tính; than hoạt tính tẩm xúc tác; bentonit; silicagen hoạt tính... các chất tẩm là: tổ hợp các oxit kim loại; dẫn xuất của amine; etylen glycol hoặc các phenat...vv, trong thực tế bentonite mang tính kiềm nên tự bản thân nó cũng đã có khả năng thủy phân chất độc (sarin) hấp phụ lên nền. Mặc dù chất tiêu độc truyền thống có những hiệu quả nhất định trong xử lý các tác nhân OPNAs, tuy nhiên, những chất tiêu độc này có tính ăn mòn cao, gây tổn thương da, mắt khi tiếp xúc, hoạt tính giảm trong quá trình bảo quản, thời gian xử lý còn cao, phân hủy không hoàn toàn và ảnh hưởng môi trường sau khi sử dụng [117]. Trong lĩnh vực quân sự, hiện nay, các nhà nghiên cứu trong nước đã nghiên cứu chế tạo theo mẫu các chất tiêu độc nhập khẩu như BX24 (Italia) dựa trên clo hoạt động và GDS2000 (Đức) dựa trên tác nhân ancolat. Chất tiêu độc BX24 trên cơ sở clo hoạt động với thời gian tiêu độc từ 15 đến 30 phút. Trong khi đó GDS2000 thành phần chính là các các ancolat của kim loại kiềm và các ancolamine, có khả năng tiêu độc đối với chất độc soman (GD) là >99,0% và OPNAs họ Vx (Vx) là 99,0%) trong khoảng thời khoảng 10 phút. Mặc dù những chất tiêu độc này có hiệu quả cao trong phân hủy các tác nhân OPNAs, tuy nhiên hạn chế của chúng là ăn mòn kim loại, gây dị ứng da và ảnh hưởng đến môi trường khi sử dụng [117]. Như vậy, trong nước hiện nay, để tiêu độc OPNAs sử dụng các chất tiêu độc truyền thống (được hỗ trợ từ các nước từ khối XHCN cũ). Bên cạnh đó, các nhà nghiên cứu trong nước đã nghiên cứu chế tạo theo mẫu các chất tiêu độc thế hệ mới được nhập khẩu gần đây. Tuy nhiên, các chất tiêu độc này vẫn còn những hạn chế như đã được nêu ở trên.

Về khía cạnh nghiên cứu vật liệu MOFs và Zr-MOFs đã có một số công trình nghiên cứu như của nhóm Huỳnh Thị Minh Thành [118] về MOFs biến tính Fe-MIL-101 có diện tích bề mặt 2440 m²/g. Nghiên cứu một số Zr-MOFs như Zr-UiO-66 không khuyết tật và có khuyết tật mạng lưới, Zr-UiO-66@Ti và Zr-UiO-66-NH₂ của nhóm nghiên cứu Nguyễn Đức Hải [119], vật liệu thu được có diện tích bề mặt riêng lần lượt là 597,38 m²/g, 781,17 m²/g, 766,98m²/g và 606,25 m²/g. Tác giả Phùng Thị Thu và cộng sự [120] đã tổng hợp và nghiên cứu độ bền, tính chất của UiO-66 trong nước định hướng ứng dụng cho hấp phụ khí, kết quả cho thấy vật liệu này có độ bền nhiệt cao 809 K (536 °C) và bền trong môi trường nước. Hay Lê Viết Hải & et al [121] tổng hợp Zr-AzBDC và cho thấy vật liệu này có hoạt tính xúc tác tốt đối với khử CO₂.

Như vậy, hiện tại về cơ bản trong nước vẫn đang sử dụng các chất tiêu độc truyền thống để tiêu độc chất độc OPNAs mặc dù bước đầu đã có những nghiên cứu chế tạo theo mẫu một số chất tiêu độc nhập khẩu. Tuy nhiên, những hạn chế của chúng như đã nêu vẫn là thách thức cần được giải quyết. Đã có một số nghiên cứu về các loại vật liệu MOFs và Zr-MOFs, tuy vậy, chưa có công trình nào nghiên cứu xử lý chất độc thần kinh cơ photpho. Bên cạnh đó, chúng ta cũng chưa nhập khẩu những loại vật liệu này cho mục đích xử lý chất độc thần kinh cơ photpho, điều này có thể là vật liệu này chưa được sản xuất phổ biến và thương mại hóa. Mặt khác, các vật liệu xử lý chất độc thần kinh cơ photpho là yếu tố bí mật quân sự, do vậy, việc tiếp cận công nghệ chế tạo và nhập khẩu gặp nhiều khó khăn.

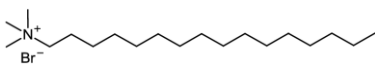
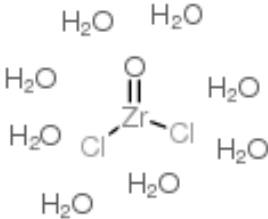
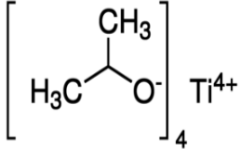
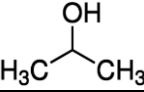
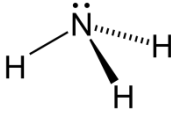
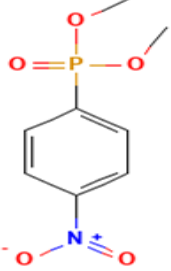
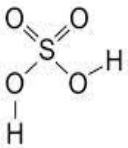
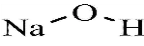
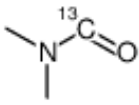
Từ các thông tin và dữ liệu trình bày ở tổng quan cho thấy: Các loại chất độc thần kinh cơ photpho có độc tính rất cao, có thể gây chết người ngay lập tức. Vì vậy, các nghiên cứu tập trung tìm ra vật liệu phân hủy nhanh chóng các loại tác nhân này đã được thực hiện. Trong đó, vật liệu Zr-MOFs mà nổi bật là MOF-808(Zr), UiO-66(Zr) và biến tính của nó phân hủy chất độc thần kinh cơ photpho tốt hơn các vật liệu khác. Điều đáng chú ý là, việc đưa các ion kim loại vào các Zr-MOFs thực sự đem lại sự thay đổi đáng kể về hoạt tính của chúng. Vì vậy, nghiên cứu tổng hợp vật liệu Zr-MOFs và các biến tính của chúng định hướng xử lý OPNAs có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao. Tuy nhiên, những nghiên cứu này cũng mới được quan tâm trong thời gian gần đây và ứng dụng để xử lý các tác nhân OPNAs vẫn còn mức độ hạn chế. Hơn nữa, ở Việt Nam, xử lý các chất độc thần kinh cơ photpho bằng loại vật liệu này chưa được quan tâm nghiên cứu. Bên cạnh đó, vật liệu trên cơ sở Zr-MOFs có chi phí tổng hợp cao. Do đó để giải quyết các vấn đề còn tồn tại nêu trên, luận án tập trung nghiên cứu tổng hợp và xác định hoạt tính của một số xúc tác trên cơ sở nano TiO₂, Zr-MOFs từ chất liên kết tự tổng hợp (Zr-MOFs-TH), Zr-MOFs từ chất liên kết thương mại (Zr-MOFs-TM) và Ti-MOF-808(Zr), trong đó các hệ vật liệu Zr-MOFs bằng phương pháp nhiệt dung môi kết hợp vi sóng, rút ngắn phản ứng tổng hợp từ 12 - 72 giờ xuống còn 30 phút. Như vậy, về mặt năng lượng sử dụng cho quá trình tổng hợp đã được cải thiện, dẫn đến giảm chi phí tổng hợp. Các vật liệu xúc tác tổng hợp trong luận án được sử dụng để khảo sát, đánh giá một cách hệ thống khả năng phân hủy chất độc thần kinh cơ photpho. Bên cạnh đó, luận án làm rõ các yếu tố ảnh hưởng, khả năng xử lý tác nhân chất độc này trên các xúc tác tổng hợp được. Từ đó có thể bổ sung cơ sở khoa học trong việc định hướng lựa chọn vật liệu xử lý các tác nhân chất độc thần kinh cơ photpho trong lĩnh vực quân sự, từ đó mở ra tiềm năng ứng dụng xử lý các hợp chất cơ photpho phát sinh trong công nghiệp và dân sinh.

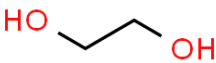
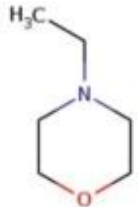
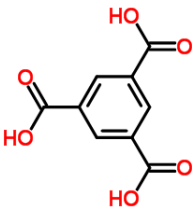
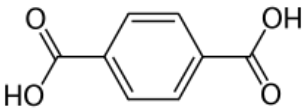
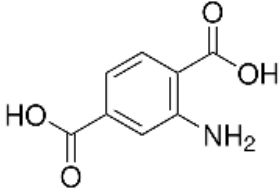
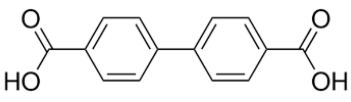
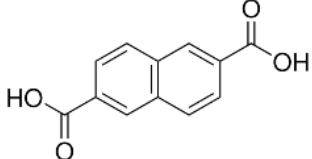
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

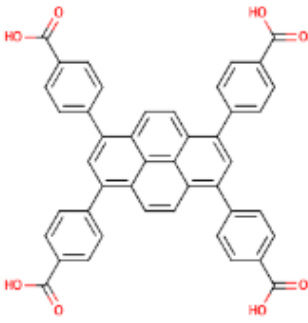
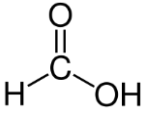
2.1. Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong tổng hợp vật liệu, phân tích và nghiên cứu hoạt tính xúc tác của vật liệu tổng hợp được trình bày trong Bảng 2.1 dưới đây:

Bảng 2.1. Hóa chất sử dụng trong luận án

Tên hóa chất	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	Độ tinh khiết	Nguồn gốc
Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)	$C_{19}H_{42}BrN$		98%	Merck
Zirconyl chloride octahydrate	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$		98%	Sigma Aldrich
Titanium (IV) isopropoxide (TTIP)	$C_{12}H_{28}O_4Ti$		97%	Sigma Aldrich
Isopropyl alcohol	C_3H_8O		98%	Trung Quốc
Ammonia	NH_3		30% trong nước	Trung Quốc
Dimethyl 4-nitrophenyl phosphate (DMNP)	$C_8H_{10}NO_6P$		99,99%	Sigma Aldrich
Sulfuric acid	H_2SO_4		98%	Sigma Aldrich
Sodium hydroxide	$NaOH$		98%	Sigma Aldrich
N, N'-dimethylformamide (DMF)	C_3H_7NO		98%	Sigma Aldrich

Tên hóa chất	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	Độ tinh khiết	Nguồn gốc
Ethylene glycol (EG)	$C_2H_6O_2$		99%	Sigma Aldrich
N-ethylmorpholine	$C_6H_{13}NO$		99%	Sigma Aldrich
Trimesic acid (H ₃ BTC)	$C_9H_6O_6$		95%	Sigma Aldrich
Terephthalic acid (H ₂ BDC)	$C_8H_6O_4$		95%	Sigma Aldrich
2-Amino benzene dicarboxylic acid H ₂ BDC-NH ₂	$C_8H_7NO_4$		99%	Sigma Aldrich
4,4'-Biphenyl dicarboxylic acid (BPDC)	$C_{14}H_{10}O_4$		97%	Sigma Aldrich
2,6-Naphthalenedicarboxylic acid (NDC)	$C_{12}H_8O_4$		99%	Merk

Tên hóa chất	Công thức phân tử	Công thức cấu tạo	Độ tinh khiết	Nguồn gốc
1,3,6,8-Tetrakis(p-benzoic acid)pyrene (TBAPy)	$C_{44}H_{26}O_8$		98%	Trung Quốc
Formic acid	CH_2O_2		98%	Sigma Aldrich
Acetonitril-d3	C_2D_3N	CD_3CN	99%	Sigma Aldrich

Nguồn nhựa thải từ vỏ chai nước bằng polyetylen terephthalate (PET) được sử dụng để điều chế axit terephthalic (H_2BDC).

2.2. Thiết bị và dụng cụ

Thiết bị chính sử dụng trong luận án được liệt kê tại Bảng 2.2 như sau:

Bảng 2.2. Thiết bị sử dụng

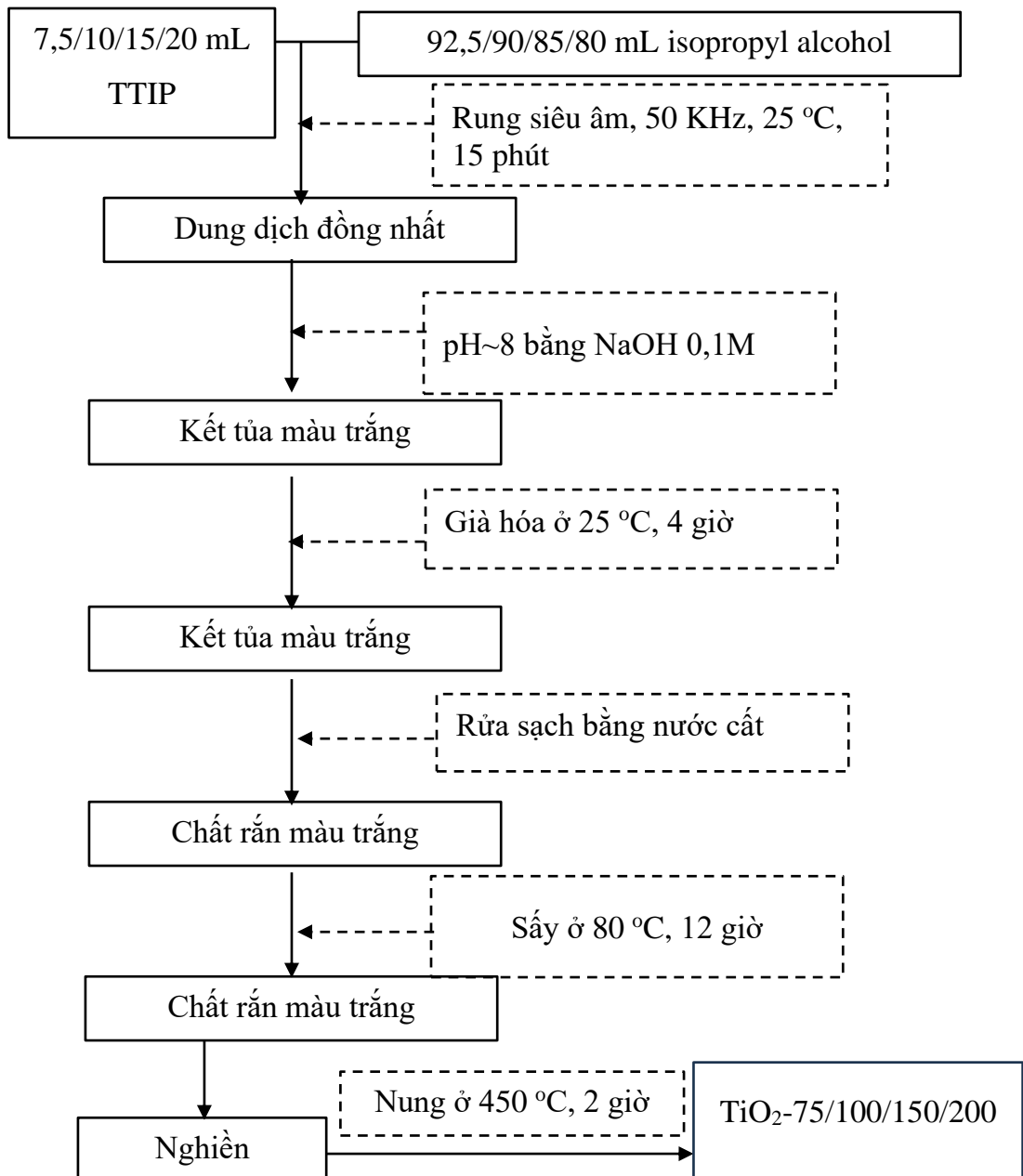
TT	Tên thiết bị
1	Hệ thống sắc lý lỏng hiệu năng cao (HPLC) Agilent 1260 (Mỹ)
2	Máy siêu âm 200 W (Anh)
3	Máy nghiền hành tinh Planetary Fritsch Pulverisette 7 Micro Mill (Đức)
4	Máy li tâm Hermle Z-207A (Đức)
5	Lò nung 7,2 lít, SXII-5-12 (Kenton/Trung Quốc)
6	Máy khuấy từ gia nhiệt ARE (Velp -Italy)
7	Tủ sấy 300 °C, Model 101-3 (Việt Nam)
8	Cân phân tích điện tử (Đức)
9	Lọ thủy tinh trong suốt VIAL loại 2 mL, 5 mL, 10 mL (Trung Quốc)
10	Cốc đong 50, 100 mL (Việt Nam)
11	Đũa thủy tinh (Trung Quốc)
12	Micropipet tự động 1 kênh AHN dải 0,5-5 mL (Đức)
13	Cối sứ 100 mL (Trung Quốc)

2.3. Phương pháp tổng hợp vật liệu

Trong mục này, luận án trình bày phương pháp tổng hợp nano TiO_2 , các Zr-MOFs tổng hợp từ chất liên kết tự tổng hợp (ký hiệu Zr-MOFs-TH) gồm UiO-66C, UiO-66C/g- C_3N_4 và từ chất liên kết thương mại (ký hiệu Zr-MOFs-TM) gồm UiO-66, UiO-66- NH_2 , UiO-67, Zr-NDC, NU-1000, MOF-808(Zr), và Ti-MOF-808(Zr).

2.3.1. Nano titan oxit (TiO_2)

Vật liệu nano TiO_2 trong luận án được tổng hợp theo sơ đồ Hình 2.1 dưới đây:



Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp TiO_2

Nano titan oxit kim loại được tổng hợp theo sơ đồ Hình 2.1 theo quy trình được báo cáo trước đó [122], cụ thể cho 7,5/10/15/20 mL TTIP vào 92,5/90/85/80 mL isopropyl alcohol và rung siêu âm ở tần số 50 KHz, 25 °C trong thời gian 15 phút.

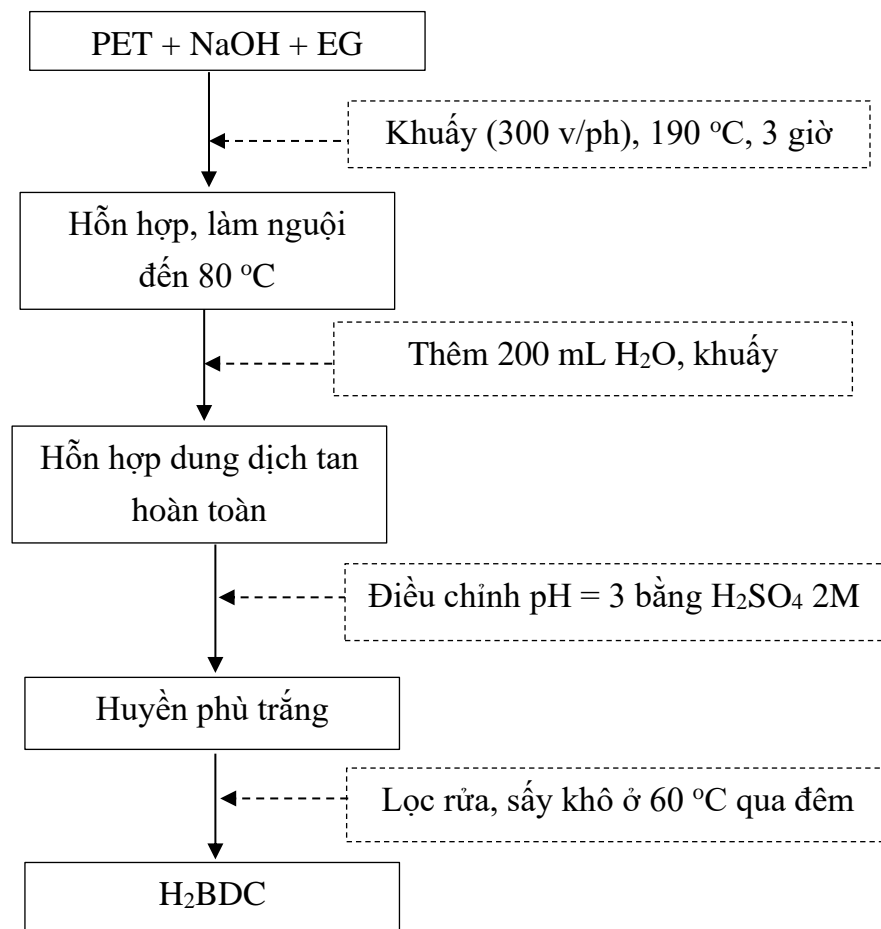
Tiếp đến, sử dụng dung dịch NaOH 0,1 M để điều chỉnh pH của hỗn hợp dung dịch trên đến pH~8, khi đó huyền phù trắng xuất hiện. Sau đó, sol được già hóa trong thời gian 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Rửa bằng nước cất và ly tâm 6000 v/ph kết tủa trong 10 phút thu được chất rắn màu trắng. Chất rắn này được sấy khô ở 80 °C trong 12 giờ, sau đó nghiền, nung 2 giờ ở 450 °C. Vật liệu thu được ký hiệu TiO₂-75, 100, 150, 200. Các mẫu vật liệu này được sử dụng để phân tích đặc trưng và hoạt tính xúc tác.

2.3.2. Zr-MOFs tổng hợp từ chất liên kết tự chế tạo (Zr-MOFs-TH)

Trong mục này, luận án trình bày phương pháp tổng hợp Zr-MOFs-TH. Cụ thể chất liên kết H₂BDC tự điều chế được dùng để tổng hợp UiO-66C và UiO-66C/gC₃N₄.

2.3.2.1. Tổng hợp H₂BDC từ vỏ chai nước polyethylene terephthalate (PET)

Chất liên kết H₂BDC tổng hợp từ vỏ chai nước polyethylene terephthalate (PET) được thực hiện theo các bước tại sơ đồ Hình 2.2 dưới đây:



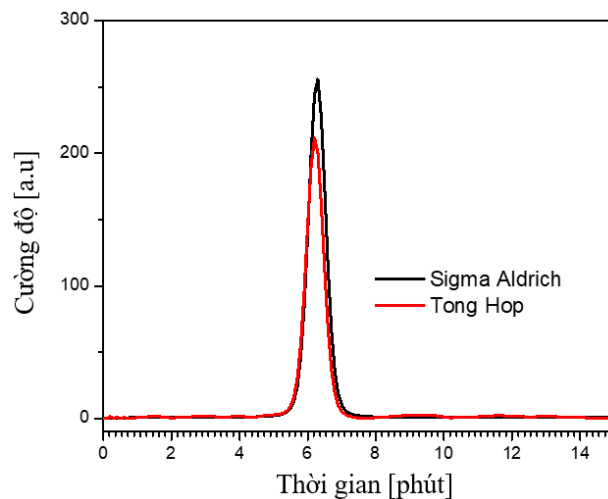
Hình 2.2. Sơ đồ tổng hợp H₂BDC từ vỏ chai nước PET

H₂BDC tổng hợp từ vỏ chai nước PET theo thứ tự trong Hình 2.2. Cụ thể, vỏ chai nước PET tái chế đã được làm sạch, sấy khô và cắt thành miếng 4 × 4 mm. Tiếp theo, hỗn hợp gồm 24 g các mảnh PET, 44 g NaOH, và 110 mL EG được cho vào bình ba cổ 500 mL kết nối với một bình ngưng. Khuấy mạnh hỗn hợp 300 v/ph, đun nóng 190 °C, 3 giờ. Tiếp đến làm nguội hỗn hợp đến 80 °C, thêm 200 mL nước cất

và khuấy đến tan hoàn toàn. Sử dụng H_2SO_4 2M điều chỉnh pH~3 thu được huyền phù màu trắng. Cuối cùng, sản phẩm được lọc và rửa bằng nước cất (4 lần) và sấy ở 60°C qua đêm.

Phổ sắc khí lỏng hiệu năng cao (HPLC) của sản phẩm tổng hợp (Hình 2.3). Để phân tích HPLC, hệ thống Agilent 1260 HPLC với Agilent Poroshell 120, EC-C18, 3.2×100 mm, cột $5,0 \mu\text{m}$ đã được sử dụng, detection UV 270 nm. Pha động MeOH và đệm acid formic (0,5%), tốc độ dòng là 1 mL/phút, thể tích tiêm là $10 \mu\text{L}$ và tổng thời gian chạy là 15 phút.

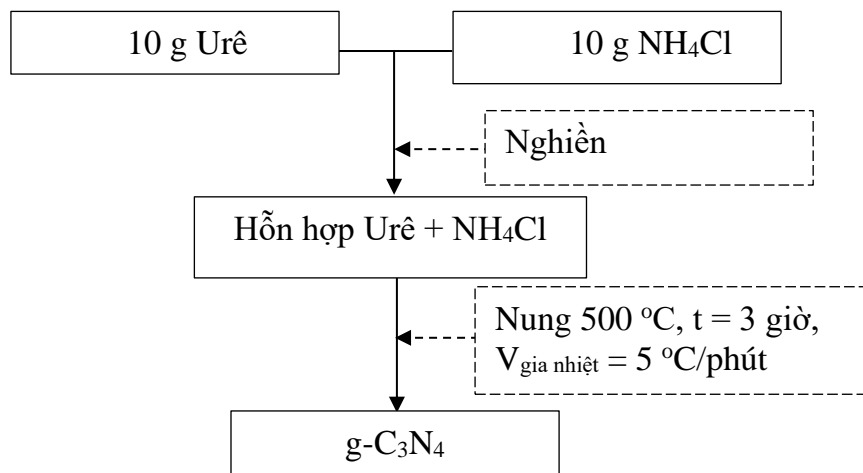
Tại Hình 2.3 cho thấy, vật liệu H_2BDC được tổng hợp có sự hiển thị đỉnh lớn tại thời gian lưu ở mức khoảng 6,25 phút tương tự như H_2BDC mẫu (hãng Sigma Aldrich). Điều này cho thấy đã tổng hợp thành công H_2BDC và sản phẩm tổng hợp có thành phần chính H_2BDC là khoảng 99% sau quá trình tinh chế. H_2BDC này được sử dụng làm chất liên kết để tổng hợp UiO-66C và UiO-66C/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$.



Hình 2.3. Sắc ký đồ sắc khí lỏng hiệu năng cao (HPLC) của sản phẩm H_2BDC

2.3.2.2. Điều chế $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ trong luận án được điều chế theo sơ đồ Hình 2.4 dưới đây:



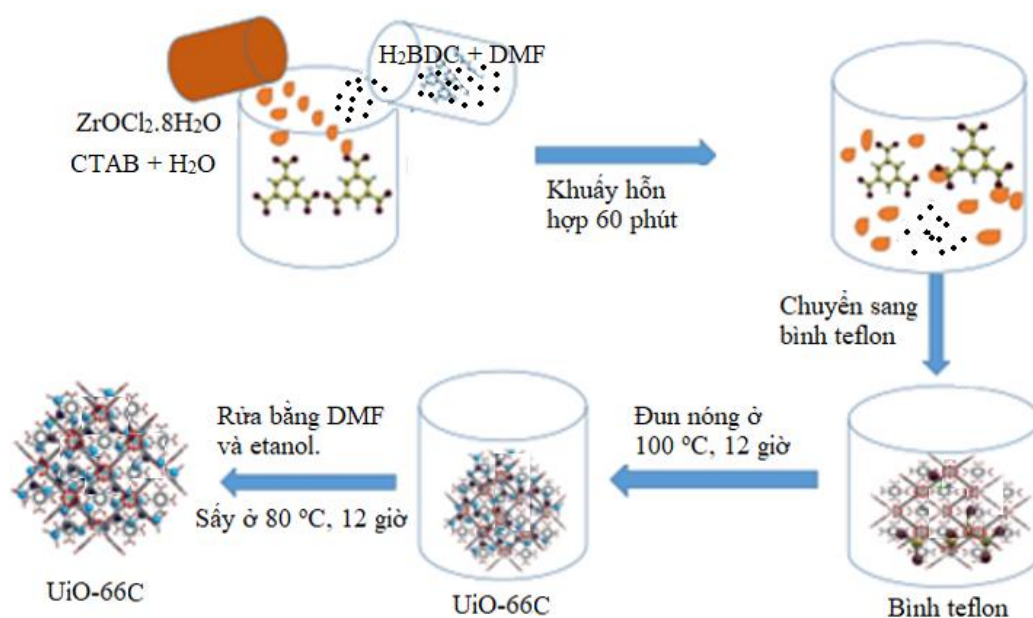
Hình 2.4. Sơ đồ điều chế $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Chế tạo $g\text{-C}_3\text{N}_4$ theo sơ đồ Hình 2.4, cụ thể trộn hỗn hợp gồm 10 g urê vào 10

g NH_4Cl và đem nghiền trong cối mã nã. Hỗn hợp sau khi nghiền cho vào chén sứ có phủ tấm melamine và nung ở $550\text{ }^\circ\text{C}$ thời gian 3 giờ, bước nhảy nhiệt $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$, g- C_3N_4 thu được ở dạng bột màu vàng [123].

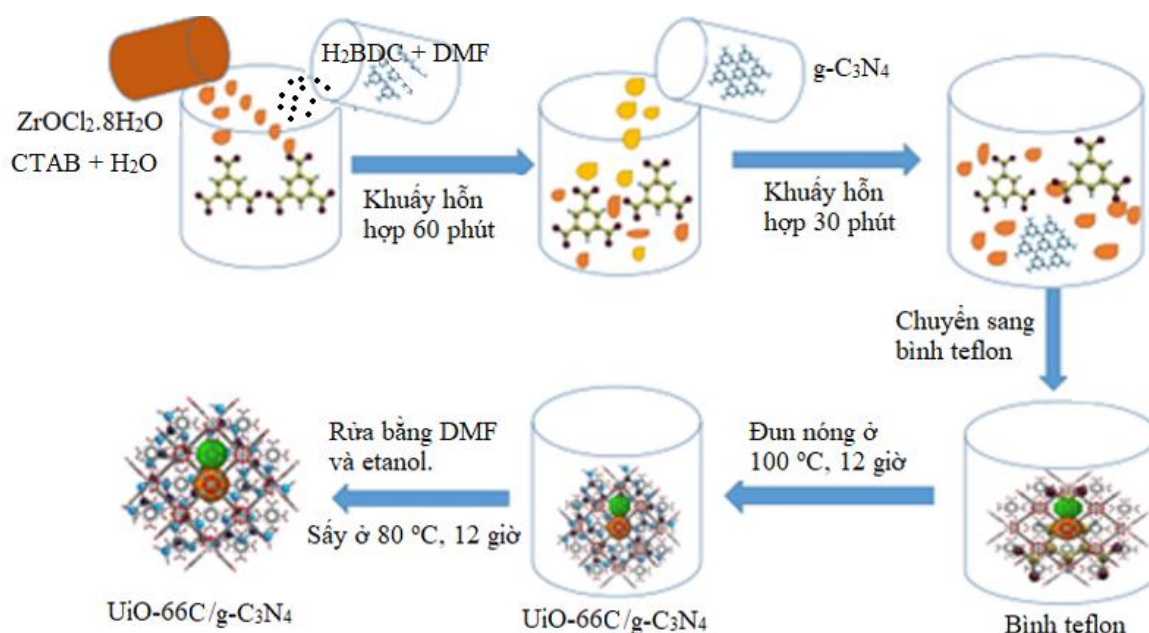
2.3.2.3. Tổng hợp UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4

Vật liệu UiO-66C được tổng hợp theo sơ đồ Hình 2.5: Hòa tan 1,710 g H_2BDC (10 mmol) (được điều chế tại mục 2.3.2.1) trong 60 mL DMF, tiếp đến cho 2,520 g (7,8 mmol) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ và 0,356 g (0,98 mmol) CTAB đã được hòa tan trong 40 mL nước cất. Hỗn hợp thu được khuấy trong 60 phút, sau đó chuyển sang bình teflon và đun nóng ở $100\text{ }^\circ\text{C}$ trong 12 giờ. Sản phẩm được lọc, rửa bằng DMF (3 lần) và ethanol (3 lần) để loại hết phần chất không tham gia phản ứng, sau đó, sấy ở $80\text{ }^\circ\text{C}$ trong 12 giờ thu được UiO-66C.



Hình 2.5. Sơ đồ tổng hợp UiO-66C

Vật liệu UiO-66/g- C_3N_4 được tổng hợp theo sơ đồ Hình 2.6: Hòa tan 1,710 g H_2BDC (10 mmol) (được điều chế tại mục 2.3.2.1) trong 60 mL DMF. Tiếp theo cho 2,520 g (7,8 mmol) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ và 0,356 g (0,98 mmol) CTAB đã được hòa tan trong 40 mL nước cất. Hỗn hợp thu được khuấy mạnh trong 60 phút. Cho 0,8 g (4 mmol) g- C_3N_4 (điều chế tại mục 2.3.2.2) đã được hòa tan trong 20 mL nước cất. Hỗn hợp thu được tiếp tục khuấy trong 30 phút, sau đó cho vào bình Teflon và đun nóng ở $100\text{ }^\circ\text{C}$, 12 giờ. Sản phẩm được lọc, rửa bằng DMF (3 lần) và ethanol (3 lần) để loại bỏ phần không phản ứng, tiếp đến, sấy khô ở nhiệt độ $80\text{ }^\circ\text{C}$ trong 12 giờ, thu được UiO-66C/g- C_3N_4 .



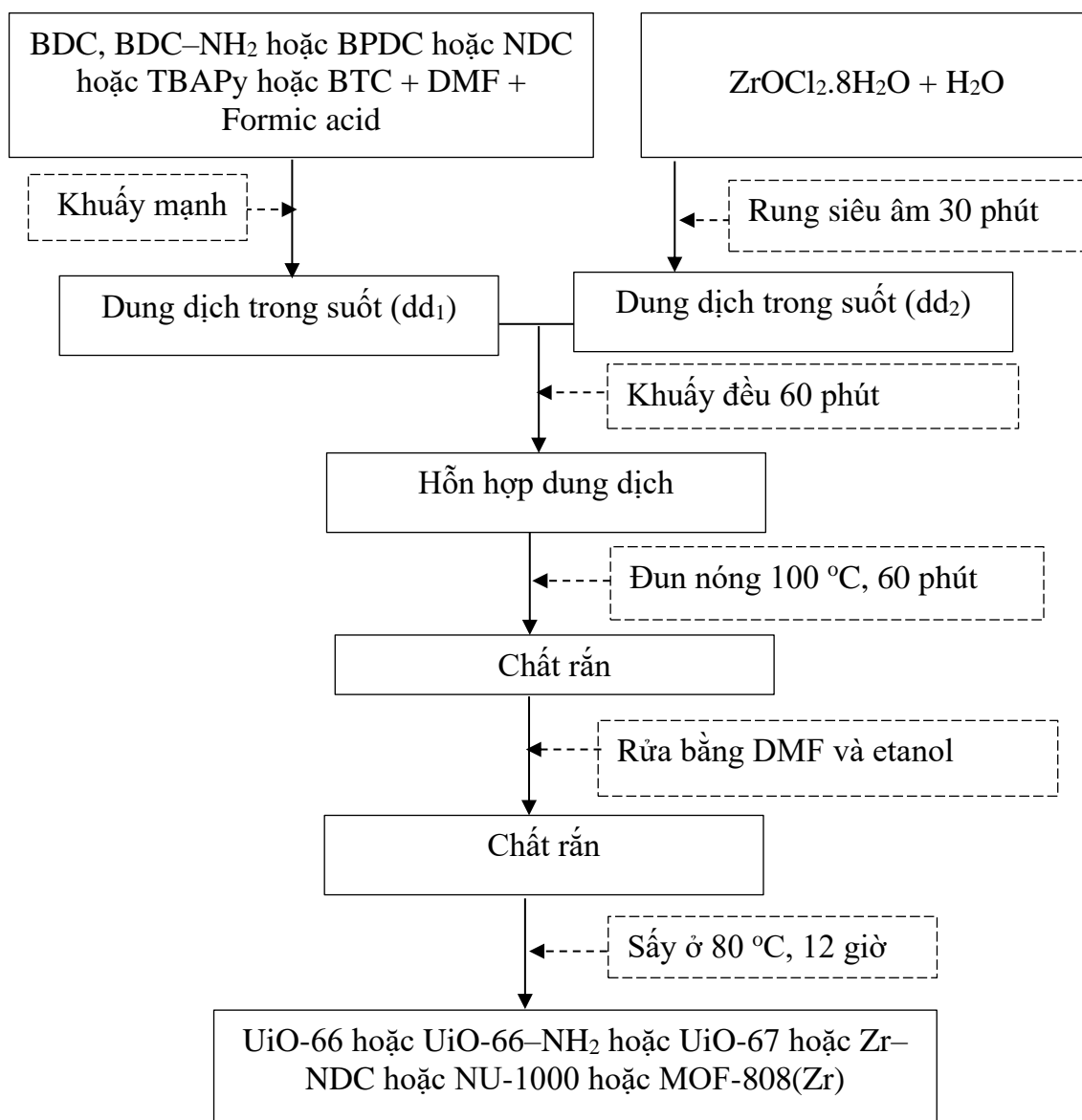
Hình 2.6. Sơ đồ tổng hợp UiO-66C/g-C₃N₄

Trong nghiên cứu, luận án tổng hợp UiO-66C/g-C₃N₄-10%, UiO-66C/g-C₃N₄-20%, UiO-66C/g-C₃N₄-30% và UiO-66C/g-C₃N₄-40%, theo tỷ lệ phần trăm khối lượng của g-C₃N₄ trong UiO-66C/g-C₃N₄ lần lượt là 10%, 20%, 30% và 40%.

2.3.3. Zr-MOFs tổng hợp từ chất liên kết thương mại (Zr-MOFs-TM)

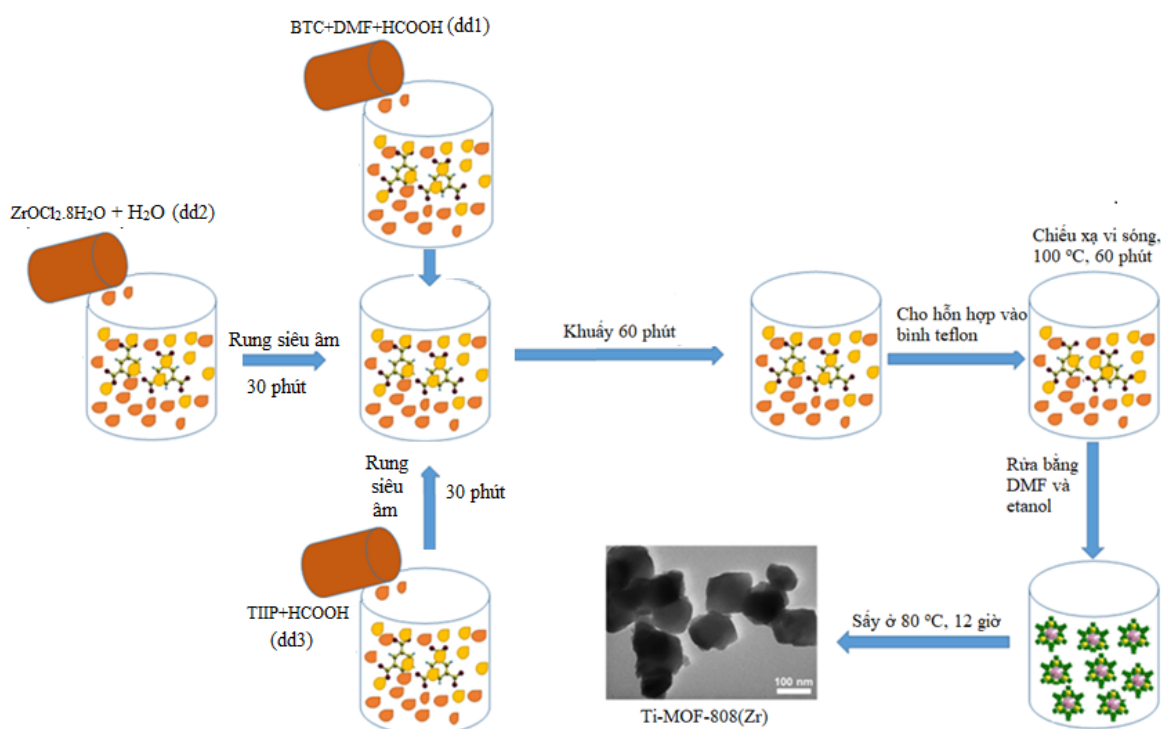
Trong mục này trình bày phương pháp tổng hợp các Zr-MOFs-TM gồm UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, Zr-NDC, NU-1000, MOF-808(Zr), và Ti-MOF-808(Zr). Các vật liệu Zr-MOFs-TM được tổng hợp theo sơ đồ tại Hình 2.7.

- Vật liệu UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, Zr-NDC, NU-1000, MOF-808(Zr) được tổng hợp theo quy trình được báo cáo trước đó [72, 96] (Hình 2.7). Cụ thể, cho 8 mmol một trong các chất liên kết BDC, BDC-NH₂, BPDC, NDC, TBAPy, hoặc BTC vào 60 mL DMF, tương ứng. Sau đó, 30 mL formic acid được thêm vào và khuấy mạnh để được dung dịch trong suốt (dung dịch 1, dd₁). Tiếp theo, thêm 40 mL nước cất vào 2,578 g (8 mmol) ZrOCl₂.8H₂O (hoặc 10,312 g (24 mmol) ZrOCl₂.8H₂O đối với tổng hợp NU-1000 hoặc MOF-808(Zr), hay 7,418 g ZrOCl₂.8H₂O (23,04 mmol) đối với tổng hợp Ti-MOF-808(Zr)) và rung siêu âm trong 30 phút (dung dịch 2, dd₂). Thêm đồng thời từng giọt dd₂ vào dd₁ và khuấy trong 60 phút. Cuối cùng, cho hỗn hợp vào chai Teflon và đun nóng ở 100 °C trong thời gian 60 phút. Để dung dịch nguội đến nhiệt môi trường, lọc và rửa bằng DMF (3 lần) và etanol (3 lần). Sấy khô sản phẩm ở 80 °C qua đêm. Vật liệu thu được UiO-66 (màu trắng) UiO-66-NH₂ (màu vàng), UiO-67 (màu trắng), Zr-NDC (màu trắng), NU-1000 (màu vàng), hoặc MOF-808(Zr) (màu trắng).



Hình 2.7. Sơ đồ tổng hợp UiO-66 hoặc UiO-66-NH₂ hoặc UiO-67 hoặc Zr-NDC hoặc NU-1000 hoặc MOF-808(Zr)

- Tổng hợp Ti-MOF-808(Zr): Hình 2.8. trình bày sơ đồ tổng hợp Ti-MOF-808(Zr). Cho 0,262 g TTIP (0,93 mmol) vào 20 mL acid formic và siêu âm 30 phút (dung dịch 3, dd₃). Tiếp theo, thêm từng giọt dung dịch dd₂ và dd₃ đồng thời vào dd₁ và khuấy trong 60 phút. Sau đó, chuyển hỗn hợp vào bình Teflon và chiếu xạ vi sóng ở 100 °C trong 60 phút. Sản phẩm được làm nguội đến nhiệt độ phòng và sau đó rửa bằng DMF (3 lần) và etanol (3 lần). Sản phẩm rắn thu được sau đó được sấy ở 80 °C trong 12 giờ, thu được vật liệu 4% Ti-MOF-808(Zr).



Hình 2.8. Sơ đồ tổng hợp Ti–MOF-808(Zr)

Các mẫu (2%, 8%)Ti–MOF-808(Zr) được tổng hợp tương tự, chỉ khác tỷ lệ mol Ti/Zr(%) được điều chỉnh như Bảng 2.3.

Bảng 1. Khối lượng tiền chất, tỷ lệ mol(%) Ti/Zr trong tổng hợp Ti–MOF-808(Zr)

H ₃ BTC (g)	ZrOCl ₂ .8H ₂ O (g)	TTIP (g)	Tỷ lệ mol Ti/Zr (%)	Ký hiệu mẫu
1,68	7,573	0,134	2	2% Ti–MOF-808(Zr)
1,68	7,418	0,262	4	4% Ti–MOF-808(Zr)
1,68	7,109	0,505	8	8% Ti–MOF-808(Zr)

2.4. Các phương pháp đặc trưng cấu trúc và hình thái tinh thể vật liệu

2.4.1. Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD)

Phương pháp XRD được sử dụng để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu (thông số mạng, kích thước tinh thể, kiểu mạng) và phân tích định tính, định lượng thành phần pha có trong mẫu vật liệu tổng hợp. Kích thước của hạt được tính theo phương trình Debye-Scherrer [124]:

$$d = K\lambda/[\beta_{1/2} \cos\theta] \quad (2.1)$$

Trong đó độ dài bước sóng của bức xạ Cu K α , $\lambda=1,5406$, $\beta_{1/2}$ là độ bán rộng vạch nhiễu xạ, θ là góc Bragg, K là hệ số hình dạng, khi dùng anot đồng K $\approx 0,9$.

Vật liệu tổng hợp trong luận án được đo trên thiết bị Bruker D8 Advance dùng bức xạ của Cu Ka, $k=1,5406 \text{ \AA}$, phạm vi góc $2\theta \sim 5 - 50^\circ$ tại Trường Đại học KHTN - ĐHQGHN.

2.4.2. Hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

FT-IR được sử dụng để nghiên sự có mặt của các nhóm chức và các liên kết có thể có trong các mẫu xúc tác. FT-IR được thực hiện thông qua giao thoa ánh sáng, cho phép quét tất cả các tần số có trong bức xạ hồng ngoại. Bằng cách áp dụng phép biến đổi Fourier, giao thoa được chuyển thành quang phổ với các đỉnh tương ứng với các liên kết hóa học hoặc dao động của các nhóm chức hay phân tử cụ thể. Từ kết quả FT-IR có thể xác định được các nhóm chức hoặc các liên kết với các dao động đặc trưng của chúng.

Các mẫu vật liệu tổng hợp trong luận án được đo trên thiết bị quang phổ hồng ngoại FT-IR 4700/JASCO, với độ phân giải 1 cm^{-1} , trong phạm vi bước sóng $400 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$, tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.3. Hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Các hình thái tinh thể của các mẫu xúc tác tổng hợp trong luận án này được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM). Phương pháp này hoạt động dựa trên việc sử dụng một đầu dò là chùm điện tử hẹp quét trên bề mặt vật liệu. Các hình ảnh bề mặt thu được dựa trên việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ các chùm điện tử sau khi tương tác với vật liệu. Độ phóng đại của SEM từ 10 đến 100.000 lần để quan sát hình thái và cấu trúc bề mặt của vật liệu [125].

Trong nghiên cứu này, ảnh SEM được chụp trên kính hiển vi điện tử quét TOPCON ABT-150 Scanning Electron Microscope tại Viện vệ sinh dịch tễ trung ương, Hà Nội.

Tương tự như SEM, kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission electron microscopy, TEM) được sử dụng xem xét đặc tính hình thái bề mặt vật liệu. Nguyên lý hoạt động khác với SEM ở chỗ sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu vật rắn mỏng. Các thấu kính từ được sử dụng để thu được các ảnh có độ phóng đại lớn. Các hình ảnh của bề mặt vật liệu thu được thông qua các máy chụp kỹ thuật số huỳnh quang hoặc film quang học. Trong luận án này, ảnh TEM được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM 1010, Nhật Bản), với độ phóng đại 80 000 lần, tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

2.4.4. *Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ (Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms)*

Để tính toán đường phân bố kích thước mao quản theo DFT của MOF-808(Zr) và Ti-MOF-8089Zr), luận án đã sử dụng phần mềm do hãng Micromeritics cung cấp. Cụ thể, đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N₂ được thực hiện ở áp suất tương đối rất thấp ($P/P_0 \sim 10^{-7}$) đến áp suất bão hòa và khoảng thời gian cân bằng hấp phụ tại áp suất này được thực hiện ở 600 giây để đảm bảo đạt được cân bằng hoàn toàn (thông thường khoảng 120 giây). Sau đó, các đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ thực nghiệm được lắp vào các mô hình lý thuyết thường dựa trên lý thuyết hàm mật độ (DFT), để thu được đường cong phân bố kích thước mao quản DFT. Các mô hình DFT được tạo ra dựa trên một số giả định nhất định, chẳng hạn như hình dạng mao quản (tức là hình trụ, hình cầu, khe) hoặc tính không đồng nhất của bề mặt (tức là oxit kim loại, cacbon, lai). Trong luận này, do MOF-808(Zr) có mao quản giống như các kênh trật tự, do đó sẽ phù hợp với mô hình mao quản hình trụ, do đó nghiên cứu sử dụng Geometry: cylinder và model: NLDFT for Cylindrical Oxide để mô phỏng đường phân bố mao quản của vật liệu MOF-808(Zr) và Ti-MOF-8089Zr).

Các thông số bề mặt như diện tích bề mặt riêng, thể tích, phân bố mao quản, và tính chất xốp của vật liệu tổng hợp trong luận án được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ ở nhiệt độ 77 °K, trên Thiết bị đo Tristar 3030 (Micromeritics-USA) ở Viện Hóa học-Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

2.4.5. *Phổ quang điện tử tia X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)*

XPS được sử dụng để xác định những thông tin về thành phần cơ bản, trạng thái hóa học, trạng thái điện tử của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu, bằng cách ghi lại năng lượng liên kết của điện tử phóng ra từ bề mặt mẫu sau khi bị chiếu bởi tia X. Phương pháp này dựa trên hiệu ứng quang điện tử được tạo ra khi chiếu một chùm bức xạ có bước sóng ngắn vào bề mặt vật liệu. Khi được hấp thụ năng lượng từ các bức xạ điện từ tương tác với vật liệu, các electron ở lớp ngoài cùng hoặc electron hóa trị thoát ra (gọi là quang electron) với động năng E_k . Năng lượng liên kết E_b của quang electron phụ thuộc vào động năng của chúng theo biểu thức Ernest Rutherford:

$$E_k = h\nu - (E_b + \varphi) \quad (2.2)$$

Trong đó, φ là công thoát electron (phụ thuộc vào thiết bị), ν là tần số photon, h là hằng số Planck. Năng lượng liên kết E_b là đại lượng đặc trưng cho nguyên tử nên từ giá trị này người ta có thể phát hiện các nguyên tố ở trên bề mặt vật liệu và xác định được trạng thái liên kết của các nguyên tử (mức độ oxy hóa, độ chuyển dịch

electron). Phổ XPS thường được biểu diễn trong một đồ thị mà trục tung ghi cường độ dòng photoelectron, trục hoành ghi các giá trị năng lượng liên kết của các electron ứng với các phân lớp trong vỏ electron của nguyên tử [126].

Trong luận án này, các mẫu được đo XPS trên Thiết bị thiết bị Thermo VG Multilab 2000 tại Anh.

2.4.6. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)

Tính chất quang và năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu được xác định bằng phổ UV-Vis DRS, dựa trên nguyên tắc khi chiếu ánh sáng có cường độ ban đầu (I_0) đi vật liệu hấp phụ có chiều dày (l), với hệ số hấp thụ α , theo định luật Lambert-Beer ta có cường độ (I) của tia sáng phía sau lớp vật liệu:

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (2.3)$$

Hệ số hấp thụ α được tính theo phương trình sau:

$$\alpha = 1/l \times \ln T \quad (2.4)$$

Với l là chiều dày của mẫu và T là độ truyền qua được tính từ phổ UV-Vis DRS. Dựa vào phương trình Tauc tính được năng lượng vùng cấm E_g như sau:

$$\alpha \times h \times \nu = A \times (h \times \nu - E_g)^{1/2} \quad (2.5)$$

Với h - hằng số Planck, A là hằng số, E_g là năng lượng vùng cấm và ν là tần số kích thích. Vẽ đồ thị $(\alpha \times h \times \nu)^{1/2}$ theo $h \times \nu$, đường thẳng tuyến tính đi qua điểm uốn của đường cong này cắt trục hoành, giá trị hoành độ ở điểm cắt chính bằng năng lượng vùng cấm của vật liệu.

Các phép đo UV-Vis DRS được thực hiện trên máy UV-2600 (Shimadzu, Nhật Bản), trong khoảng bước sóng 200-800 nm, tại Viện Vật lý - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.7. Phát quang (Photoluminescence, PL)

Phổ PL sử dụng để xác định sự tái hợp của các cặp e^-/h^+ . Khi vật liệu được kích thích bằng photon (bức xạ điện tử) và sau đó chuyển về trạng thái ban đầu sẽ tái phát ra photon. Photon (ánh sáng) phát ra từ vật liệu sẽ được detector thu lại và được xử lý thông qua hệ máy tính cho dữ liệu phổ phát quang của vật liệu. Cường độ phát xạ càng lớn thì cường độ photon phát ra từ vật liệu càng lớn, nghĩa là tốc độ tái hợp của e^-/h^+ trong vật liệu càng nhanh.

Phép đo PL trong nghiên cứu này được thực hiện trên máy quang Cary Eclipse (Varian), với bước sóng kích thích 320 nm, và dữ liệu được ghi lại trong khoảng 350-600 nm, tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

2.4.8. Phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS)

Thành phần các nguyên tố, tỉ lệ % khối lượng của các nguyên tố có trong các mẫu vật liệu được xác định bằng EDS. Khi chùm điện tử có năng lượng lớn được chiếu vào vật liệu, nó sẽ đâm xuyên sâu vào nguyên tử vật liệu và tương tác với các lớp điện tử bên trong của nguyên tử tạo ra các tia X có bước sóng đặc trưng tỉ lệ với số Z của nguyên tử. Việc ghi nhận này sẽ cho thông tin về nguyên tố và tỉ lệ % khối lượng của chúng [127].

Trong luận án này, EDS được đo với thế gia tốc 15 keV, và độ phân giải từ 10 - 100 μm trên kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800, tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.9. Phân tích nhiệt trọng lượng và nhiệt vi sai (Thermogravimetric Analysis, TGA and Differential Thermal Analysis, DTA)

Các phép phân tích nhiệt vi sai (DTA) và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được sử dụng để xác định độ bền nhiệt của vật liệu. Khi thực hiện phép phân tích này, các phản ứng thu nhiệt hay tỏa nhiệt của mẫu được khảo sát khi có sự tăng hoặc giảm nhiệt của mẫu so với mẫu chuẩn. Trong trường hợp không có sự thay đổi nhiệt độ nào, đường đặc trưng DTA sẽ là một đường nằm ngang [128]. Với phép phân tích TGA, khi có sự biến thiên nhiệt độ, sẽ làm thay đổi khối lượng của mẫu và được ghi lại trên đường đặc trưng TGA theo thời gian.

Các mẫu vật liệu trong luận án được phân tích trên máy phân tích nhiệt LINSEIS STA PT1600 tại Khoa Công nghệ Hóa học- Đại học Công nghiệp Hà Nội. Phân tích này được tiến hành ở nhiệt độ phạm vi nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 800 $^{\circ}\text{C}$ trong môi trường không khí và tốc độ gia nhiệt 10 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$.

2.4.10. Phương pháp giải hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD- NH_3) và phân tích FTIR sự hấp phụ acetonitril-d₃(CD_3CN)

- TPD- NH_3 sử dụng để xem xét lực acid và độ acid trên chất xúc tác. NH_3 được sử dụng như chất dò, được hấp phụ bão hòa trên các tâm acid của bề mặt xúc tác. Các mẫu xúc tác sau khi hấp phụ cân bằng khí NH_3 dưới điều kiện xác định sẽ được gia nhiệt theo chương trình nhiệt độ. Khi năng lượng nhiệt cung cấp lớn hơn năng lượng hấp phụ, các phân tử NH_3 sẽ giải hấp phụ khỏi bề mặt chất hấp phụ và được khí mang đưa qua đầu dò nhằm định lượng NH_3 thoát ra.

Hoạt hóa MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr) ở 150 $^{\circ}\text{C}$, 10 giờ để loại bỏ nước trong vật liệu. Sau đó, 100 mg mẫu MOF-808 và Ti-MOF-808(Zr) được nạp vào thiết bị phản ứng hình chữ U. Tiếp đến, vật liệu được đem đi hấp phụ bằng NH_3 ở 100 $^{\circ}\text{C}$

trong 30 phút để đạt độ bão hòa NH_3 và dòng khí He được đưa qua hệ thống phản ứng hình chữ U để loại bỏ NH_3 trên bề mặt vật liệu. Cuối cùng, NH_3 được giải hấp từ 100 đến 400 °C, với bước nhiệt 10 °C/phút và lượng NH_3 được giải hấp được ghi lại [129]. Lực của tâm acid được đánh giá dựa vào nhiệt độ T_{max} . Tại đó lượng NH_3 giải hấp là cực đại, các tâm acid mạnh sẽ có T_{max} lớn và ngược lại. Tổng diện tích đỉnh NH_3 cho biết lượng khí bị hấp phụ và từ đó có thể tính được nồng độ H^+ (số tâm acid trên một đơn vị khối lượng chất xúc tác). Tuy nhiên, phương pháp TPD- NH_3 không phân biệt được tâm acid Bronsted và tâm Lewis của vật liệu.

- Phân tích CD_3CN để xác định số lượng tâm acid Brønsted và Lewis trên bề mặt xúc tác [130]. Hoạt hóa MOF-808(Zr) hoặc Ti-MOF-808(Zr) ở 150 °C, 5 giờ, trộn kỹ và sau đó nghiền với 90 mg KBr (tỷ lệ khối lượng 1:9) để tạo thành viên. Sau đó, làm bão hòa vật liệu bằng CD_3CN . Lượng dư bị hấp phụ vật lý sau đó được loại bỏ bằng cách làm khô chân không trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Viên mẫu đã chuẩn bị được đo quang phổ hồng ngoại trên thiết bị quang phổ hồng ngoại FT-IR 4700/JASCO với độ phân giải 1 cm^{-1} , trong phạm vi bước sóng 2100 ÷ 2400 cm^{-1} .

Trong luận án này, phương pháp giải hấp phụ NH_3 được thực hiện trên thiết bị Autochem 2020 (Micromeritics-USA), phân tích sự hấp phụ $\text{CD}_3\text{-CN}$ trên máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT/IR Nicolet Nexus 670 tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

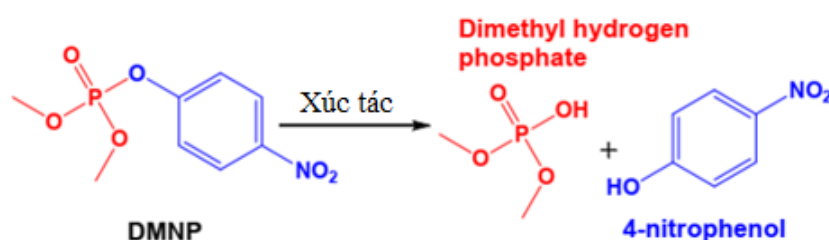
2.5. LC-MS xác định sản phẩm hình thành trong quá trình phân hủy DMNP

Sản phẩm thủy phân và phân hủy xúc tác DMNP được xác định bằng sắc ký lỏng khối phổ LC-MS. Mẫu sau khi tách bằng sắc ký lỏng, được đưa từng phần qua đầu dò khối phổ, các thành phần mẫu được ion hóa bằng nguồn ion tạo ra các ion có điện tích và số khối khác nhau. Các ion bị ion hóa tại nguồn ion để tạo ra các ion có điện tích và số khối khác nhau. Các ion được máy phân tích khối lượng tách ra theo các tỷ lệ khối lượng trên điện tích khác nhau (m/z), và khối phổ thu được theo tỷ lệ khối lượng trên điện tích (m/z). Xử lý phân tích phổ khối để thu được kết quả định lượng và định tính mẫu.

Trong luận án này, kết quả LC-MS được phân tích hệ thống Thermo-fisher (XEVO TQ-XS LC-MS). Pha động là nước với tốc độ dòng 0,1 $\text{mL}\cdot\text{phút}^{-1}$ tại Viện kiểm nghiệm thuốc trung ương.

2.6. Xác định hoạt tính xúc tác của vật liệu

Trong mục này, trình bày phương pháp xác định hoạt tính xúc tác của vật liệu bằng cách tính hiệu suất chuyển hóa DMNP. Phản ứng phân hủy xúc tác DMNP như Hình 2.9 [131].



Hình 2.9. Phân hủy xúc tác DMNP [131]

Hình 2.9 cho thấy, sản phẩm phân hủy chính của DMNP là 4-nitrophenol và tỷ lệ số mol DMNP và 4-nitrophenol là 1:1. Do vậy, khi DMNP chuyển hóa được 1 mol thì số mol 4-nitrophenol thu được là 1 mol. Vì vậy, để xác định % chuyển hóa DMNP, có thể xác định % 4-nitrophenol tạo ra. Do đó, luận án xác định độ chuyển hóa DMNP bằng cách theo dõi sự có mặt của 4-nitrophenol (sản phẩm phân hủy). Sau từng khoảng thời gian phản ứng, sản phẩm được lấy ra và được pha loãng bằng NEM, với các nồng độ sản phẩm tạo ra khác nhau khi được pha với dung dịch NEM sẽ cho màu có độ đậm, nhạt khác nhau và được đo bằng quang phổ UV-vis Lambda 35 ở đỉnh hấp thụ 403 nm [10]. Từ đó có thể xác định được % khối lượng DMNP được chuyển hóa. Thời gian bán hủy chính là thời gian chuyển hóa được 50% lượng DMNP.

Độ chuyển hóa DMNP được tính toán theo nồng độ DMNP ban đầu, C_0 (mg.L^{-1}) và thời điểm t C_t (mg.L^{-1}) trong dung dịch phản ứng tại thời điểm phản ứng t (phút).

$$\chi = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100 \quad (2.6)$$

χ là phần trăm độ chuyển hóa của DMNP.

C_t được xác định thông qua nồng độ 4-nitrophenol như sau:

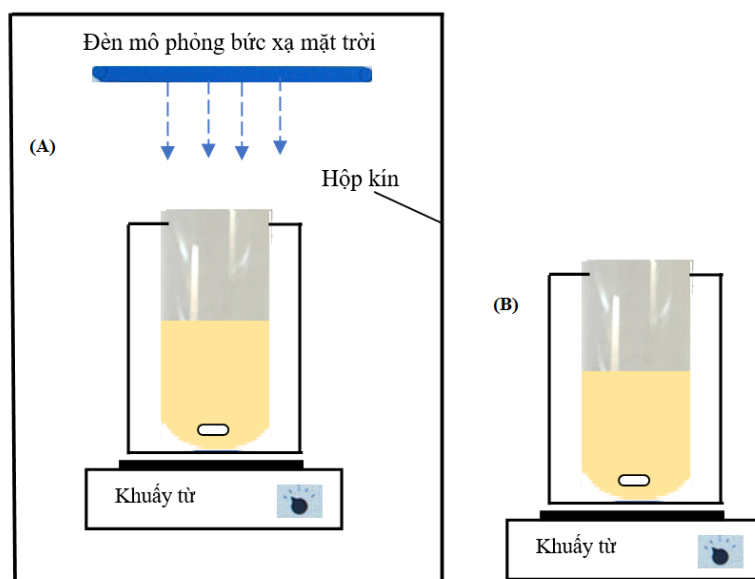
$$C_t = C_{Nt} (M_{DMNP} / M_N) \quad (2.7)$$

Trong đó, C_{Nt} là nồng độ 4-nitrophenol tại thời điểm t , M_{DMNP} và M_N lần lượt là khối lượng phân tử gam của DMNP và 4-nitrophenol.

Phương pháp UV-vis sẽ xác định được nồng độ của 4-nitrophenol tại từng thời điểm t , từ đó xác định được C_t (phương trình 2.7) và xác định độ chuyển hóa DMNP (phương trình 2.6).

Trong các thí nghiệm xác định hoạt tính, 6,2 mg (0,025 mmol) DMNP cho vào 1 mL dung dịch chất xúc tác. Như vậy, nồng độ của DMNP được xác định là 6,2 mg/mL.

Hoạt tính xúc tác của vật liệu được thực hiện theo sơ đồ Hình 2.10 dưới đây:



Hình 2.10. Sơ đồ mô tả hệ thiết bị quang (A) phân hủy DMNP trên xúc tác TiO_2 , Zr-MOFs-TM và hệ thiết bị (B) phân hủy DMNP trên xúc tác Ti-MOF-808(Zr), Zr-MOFs-TH

Xác định hiệu suất chuyển hóa DMNP trên xúc tác TiO_2 và Zr-MOFs-TM, sử dụng hệ thiết bị quang (Hình 2.9 A). Hệ gồm máy khuấy từ được sử dụng khuấy hệ phản ứng (1.300 v/ph); các lọ thủy tinh loại 2 mL được đặt trong hộp kín và chiếu xạ ánh sáng bằng đèn huỳnh quang (04 đèn) mô phỏng ánh sáng mặt trời (simulated sun-light) công suất 30 W, cường độ của bức xạ ánh sáng tới khoảng 2880 Lux, được chiếu xạ suốt quá trình phản ứng diễn ra phản ứng. Hệ thiết bị sử dụng xác định hiệu suất chuyển hóa DMNP khi sử dụng xúc tác Ti-MOF-808(Zr), Zr-MOFs-TH (Hình 2.9 B), đối với hệ này không sử dụng hệ thống chiếu sáng, các phản ứng được thực hiện ở điều kiện môi trường phòng thí nghiệm.

2.6.1. Titan oxit nano (TiO_2)

Phân hủy DMNP bằng TiO_2 được thực hiện như sau [96, 132]: cho 30 mg TiO_2 (75 hoặc 100 hoặc 150 hoặc 200) vào 1 mL nước (pH = 7, nhiệt độ 25 °C) và khuấy 1300 v/ph bằng máy khuấy từ trong 15 phút. Thêm 6,2 mg DMNP vào và chiếu xạ bằng bức xạ ánh sáng với công suất 30 W bằng đèn huỳnh quang, cường độ của bức xạ ánh sáng tới khoảng 2880 Lux, được chiếu xạ trong suốt quá trình phản ứng diễn ra. Khoảng cách từ nguồn sáng đến bề mặt dung dịch khoảng 15 cm. Tiếp đến lấy 20 μL hỗn hợp phản ứng ra, pha loãng bằng 10 mL NEM 0,15 M để xác định nồng độ 4-nitrophenol. Từ kết quả này, lựa chọn vật liệu có hoạt tính tốt nhất để xác định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chuyển hóa DMNP và độ bền tái sử dụng. Trong

nghiên cứu này, mẫu TiO₂-100 có hoạt tính tốt nhất (khả năng chuyển hóa DMNP đạt 96,14% sau 120 phút phản ứng), do vậy mẫu này được lựa chọn xác định ảnh hưởng của nồng độ NEM và độ bền tái sử dụng.

Các giá trị khảo sát NEM 0 M, 0,15 M, 0,3 M, 0,45 M và 0,6 M thu được bằng cách thêm 0 μ L, 17 μ L, 34 μ L, 50 μ L và 68 μ L NEM (99%) vào 30 mg chất xúc tác TiO₂-100 và 1 mL nước (pH =7, nhiệt độ 25 °C). Thứ tự thực hiện tương tự như phần xác định hoạt tính của các mẫu TiO₂.

Độ bền tái sử dụng của vật liệu được xác định bằng cách sau mỗi lần xác định hoạt tính, TiO₂-100 được làm sạch bằng NEM 1M và etanol, sau đó sấy ở 80 °C, 12 giờ để sử dụng cho chu kỳ phản ứng tiếp theo.

2.6.2. Zr-MOFs-TH

Hoạt tính xúc tác của UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) được đánh giá bằng quá trình phân hủy DMNP [133, 134]. Cụ thể, 2,5 mg từng loại mẫu trên và 1mL nước (pH = 7) được thêm vào bình phản ứng 2 mL và khuấy 1300 v/ph bằng máy khuấy từ trong 15 phút. Thêm 6,2 mg DMNP vào hỗn hợp trên, khuấy và chiếu xạ bằng bức xạ ánh sáng với công suất 30 W bằng đèn huỳnh quang, cường độ ánh sáng tới vào khoảng 2880 Lux, được chiếu xạ trong suốt quá trình phản ứng diễn ra. Khoảng cách từ nguồn sáng đến bề mặt của dung dịch phản ứng khoảng 15 cm. Sau đó lấy 20 μ L hỗn hợp phản ứng pha loãng với 10 mL NEM 0,15 M để xác định nồng độ 4-nitrophenol. Từ kết quả này, vật liệu UiO-66C/g-C₃N₄-30% có hoạt tính tốt nhất (khả năng chuyển hóa DMNP đạt 98,55 % sau 60 phút phản ứng), do vậy mẫu này được sử dụng để xác định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chuyển hóa DMNP và độ bền tái sử dụng.

- Đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác: Các mẫu 0,84 mg, 1,68 mg, 2,5 mg, 3,36 mg, 4,2 mg và 5,04 mg UiO-66C/g-C₃N₄-30% được khảo sát khả năng chuyển hóa 6,2 mg có trong 1 mL dung dịch.

- Xác định độ bền tái sử dụng của xúc tác: Sử dụng hàm lượng xúc tác có hiệu quả chuyển hóa tốt nhất để xác định độ bền tái sử dụng. UiO-66C/gC₃N₄-30% sau phân hủy DMNP được rửa nhiều lần bằng dung dịch NEM, etanol và sấy ở 80 °C, 12 giờ cho chu kỳ tiếp theo.

2.6.3. Zr-MOFs-TM

Hoạt tính Zr-MOFs-TM gồm UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, Zr-NDC, NU-1000, MOF-808(Zr) và (2%, 4% và 8%)Ti-MOF-808(Zr) được xác định qua phân hủy DMNP [83, 133, 135]. Cụ thể, cho 2,04 mg vào 1 mL nước và khuấy 1300 v/ph

bằng máy khuấy từ trong 15 phút. Thêm 6,2 mg và 4 μ L NEM (99%) và tiếp tục khuấy. Sau 10 giây phản ứng, lấy ra 20 μ L hỗn hợp phản ứng và pha loãng với 10 mL NEM 0,15 M để xác định nồng độ 4-nitrophenol. Từ kết quả này, mẫu 4%Ti-MOF-808(Zr) có hoạt tính tốt nhất (khả năng chuyển hóa DMNP đạt 100% sau 1,34 phút phản ứng), do đó, mẫu vật liệu này được sử dụng để xác định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chuyển hóa DMNP và độ bền tái sử dụng.

- Ảnh hưởng hàm lượng xúc tác: 0,68 mg, 1,36 mg, 2,04 mg, 2,72 mg, 3,40 mg, và 4,08 mg chất xúc tác 4%Ti-MOF-808(Zr) được khảo sát để đánh giá ảnh hưởng. Các bước thí nghiệm và điều kiện phản ứng tương tự như phần trên khi khảo sát với MOF-808(Zr), chỉ khác ở lượng xúc tác khác nhau.

- Ảnh hưởng nồng độ NEM: Sử dụng hàm lượng có hoạt tính tốt nhất của mẫu vật liệu 4%Ti-MOF-808(Zr) để khảo sát ảnh hưởng nồng độ NEM. Các giá trị nồng độ 0,00, 0,15, 0,30, 0,45, 0,60 và 0,80 M được khảo sát. Các bước thí nghiệm và điều kiện phản ứng tương tự như phần trên khi khảo sát với MOF-808(Zr), chỉ khác ở nồng độ NEM khác nhau.

- Ảnh hưởng của pH: Khảo sát phân hủy DMNP bằng 4%Ti-MOF-808(Zr) trong dung dịch NEM với sự thay đổi pH từ 3 đến 10. Các bước thí nghiệm và điều kiện phản ứng tương tự như phần trên khi khảo sát với MOF-808(Zr), chỉ khác ở nồng độ NEM khác nhau.

- Sử dụng hàm lượng xúc tác có hoạt tính tốt nhất để đánh giá độ bền tái sử dụng. Sau khi phân hủy DMNP vật liệu xúc tác được thu hồi và rửa nhiều lần bằng NEM 0,15 M, ethanol. Tiếp đến, vật liệu được sấy ở 80 °C, 12 giờ và sử dụng cho chu kỳ tiếp theo [129]. Phổ XRD và TEM được sử dụng phân tích mẫu xúc tác sau chu kỳ xử lý để xem xét sự thay đổi cấu trúc vật liệu.

2.7. Xác định vai trò của gốc tự do đối với khả năng phân hủy DMNP

Vai trò của các gốc tự do trong phản ứng phân hủy DMNP bằng UiO-66C/gC₃N₄-30% được xác định bằng thí nghiệm bẫy điện tử. Thử nghiệm “bẫy điện tử” được thực hiện tương tự như mục 2.6.2 Zr-MOFs-TH. Tuy nhiên, để xác định vai trò của các gốc phản ứng, trước khi phản ứng, một lượng chất bắt gốc độc thêm vào, và thực hiện phản ứng tương tự như mục 2.6.2. Cụ thể, các chất bẫy gồm amoni oxalat monohydrat (AO), tert-butanol (TBA), kali dicromat (K₂Cr₂O₇) và 1,4-benzoquinone (BQ), với nồng độ 1 mM, được sử dụng để bắt h⁺, •OH, e⁻, và •O₂⁻, tương ứng [136]. Các chất bắt điện tử tương ứng sẽ ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa DMNP, từ kết quả này sẽ đánh giá được vai trò của từng gốc tự do trong quá trình phân hủy.

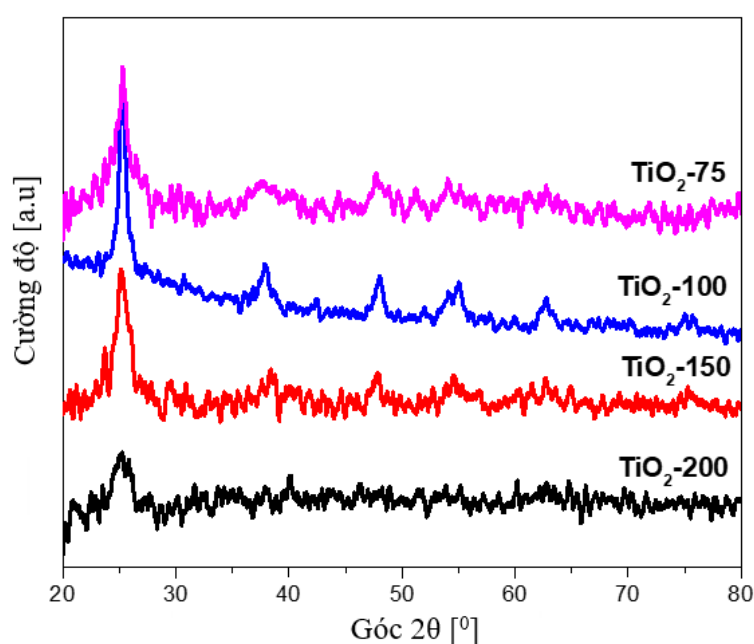
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Vật liệu nano titan oxit (TiO_2)

3.1.1. Đặc trưng vật liệu

3.1.1.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

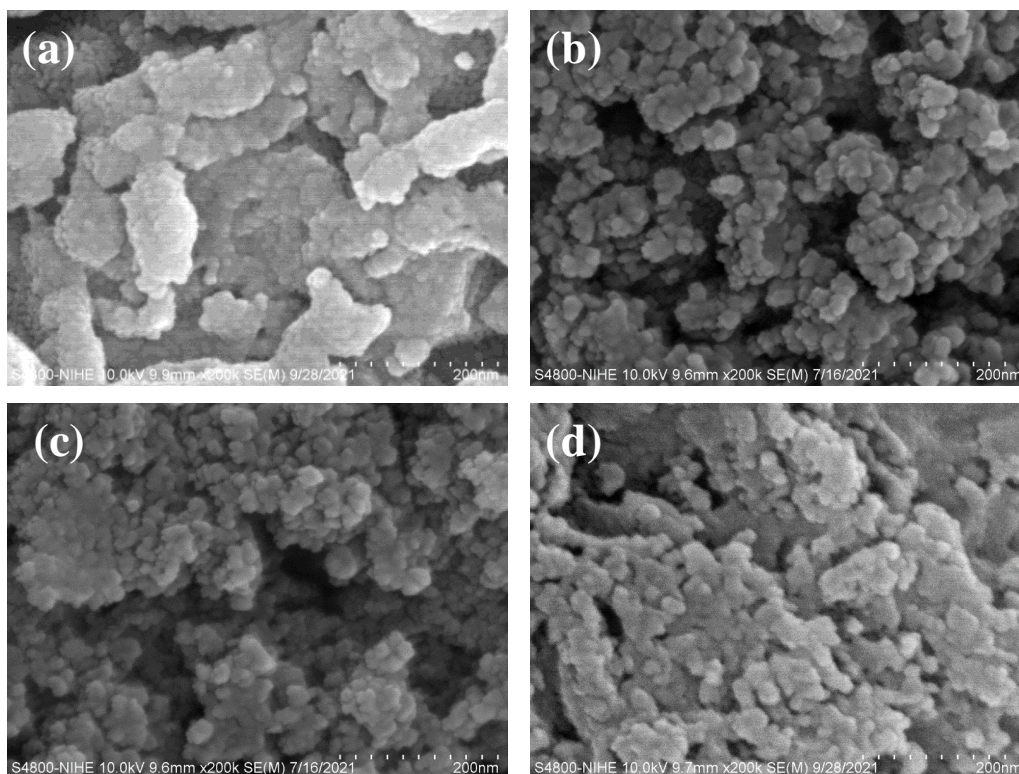
Giảm đồ XRD của các mẫu TiO_2 (75, 100, 150, 200) được trình bày tại Hình 3.1. Kết quả cho thấy, cực đại nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng phản xạ xuất hiện lần lượt ở góc $2\theta \sim 25,3^\circ(101)$; $37,94^\circ(004)$; $48,10^\circ(200)$; $53,89^\circ(105)$; $55,15^\circ(211)$ và $62,69^\circ(118)$ đặc trưng của pha anatase của TiO_2 [137], đều xuất hiện trên tất cả các mẫu. Trong đó, các mẫu TiO_2 (100, 150) thể hiện các đỉnh rõ ràng hơn mẫu TiO_2 (75, 200). Từ giảm đồ cũng thấy rằng, nồng độ của các chất sử dụng tổng hợp vật liệu ảnh hưởng đến cường độ các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc TiO_2 . Trong các mẫu thu được, mẫu vật liệu TiO_2 -100 có cấu trúc pha ổn định, độ kết tinh tốt với cường độ các đỉnh cao với đặc điểm có các đỉnh đặc trưng nhọn, cân đối và rõ nét nhất. Ngược lại, các đỉnh đặc trưng tù, không cân đối xuất hiện đối với mẫu TiO_2 -200, điều này có thể là do có nhiều khuyết tật trong cấu trúc và độ kết tinh thấp [138]. Sử dụng phương trình Debye-Scherrer (2.1) xác định được kích thước trung bình của tinh thể vật liệu TiO_2 dao động từ 5,4 đến 7,8 nm [124]. Dựa trên định luật Bragg và chỉ số Miller [124], tính toán được các thông số mạng của TiO_2 -100 lần lượt là $a = b = 3,785 \text{ \AA}$, $c = 9,514 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, kết quả này phù hợp với báo cáo của nhóm nghiên cứu Jeremy K. Burdett [139].



Hình 3.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu vật liệu nano TiO_2

3.1.1.2. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)

Hình thái tinh thể của các mẫu vật liệu nano TiO_2 được xem xét bằng việc sử dụng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) tại Hình 3.2 dưới đây:



Hình 3.2. Ảnh SEM (a) TiO_2 -200; (b) TiO_2 -150; (c) TiO_2 -100 và (d) TiO_2 -75

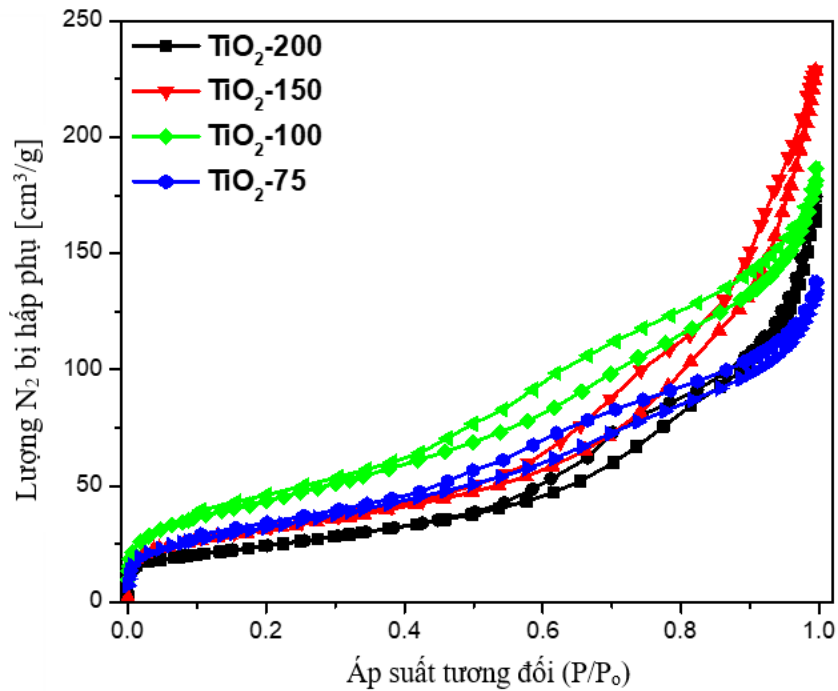
Kết quả phân tích SEM của vật liệu TiO_2 (Hình 3.2) cho thấy, các hạt nano này có dạng hình cầu, kích thước từ dao động từ 20 đến 30 nm và tương đối đồng đều. Tuy nhiên, các hạt trong TiO_2 -200 lại có xu hướng co cụm với nhau và tạo thành cụm hạt lớn hơn 100 nm. Điều này chứng tỏ, khi tăng nồng độ tiền chất Ti thì thu được vật liệu có kích thước hạt cũng tăng lên. Hiện tượng các hạt tinh thể có kích thước tăng có thể là do các hạt nhỏ hơn kết dính với nhau để hình thành các tinh thể lớn hơn. Điều này có thể được giải thích là khi nồng độ dung dịch tăng lên thì số hạt nhân hiệu dụng tham gia phản ứng hình thành tinh thể tăng lên và tốc độ va chạm giữa các hạt nhân cũng tăng lên theo thời gian, và do đó hình thành các hạt với kích thước lớn hơn [140]. Do đó, các mẫu vật liệu TiO_2 -200, TiO_2 -150 có kích thước hạt khoảng 100 nm, không đồng đều và co cụm vào với nhau. **Các vật liệu TiO_2 -100 và TiO_2 -75 thu được có dạng hình cầu và kích thước tương đối đồng đều. Hơn nữa, các mẫu này kích thước hạt rất nhỏ, do vậy, làm tăng diện tích bề mặt riêng của chúng.**

Vật liệu TiO_2 -200 có nhiều khuyết tật và độ kết tinh thấp trong cấu trúc so với các vật liệu TiO_2 khác có thể do khi nồng độ tiền chất Ti quá cao dẫn đến các tiền

chất Ti không thể tham phản ứng để tạo thành oxit titan trong quá trình kết tinh hoặc thời gian kết tinh ngắn, dẫn đến khả năng kết tinh chưa hoàn toàn. Do đó, các nguyên tử Ti được gắn lên trên bề mặt của tinh thể TiO_2 , dẫn đến hình thành các khuyết tật, kết quả này cũng làm gia tăng kích thước hạt của vật liệu. Kết quả này tương đồng với báo cáo của Chelbi và cộng sự [141].

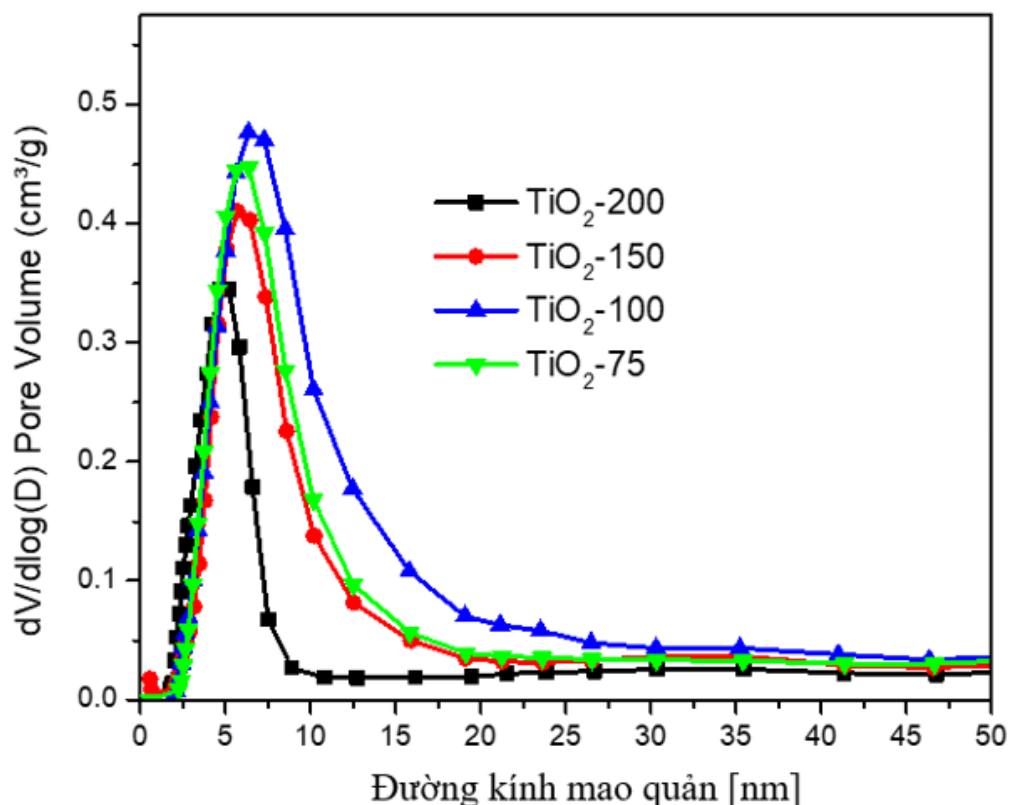
3.1.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của vật liệu nano TiO_2 được thể hiện tại Hình 3.3 cho thấy, đây là dạng đường trễ loại IV theo IUPAC [142]. Trên các đường này, tại áp suất tương đối $P/P_0 \sim 0,4 \div 1$ xuất hiện đường cong trễ thường quan sát được trong vật liệu mao quản trung bình (mesoporous). Điều này cho thấy, N_2 ngưng tụ trong mao quản vật liệu ở áp suất tương đối cao.



Hình 3.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của nano TiO_2

Phân bố mao quản của các mẫu vật liệu nano TiO_2 được trình bày tại Hình 3.4. Kết quả cho thấy các mẫu vật liệu này có kích thước mao quản trung bình dao động từ 5,53 nm (mẫu TiO_2 -200) đến 7,12 nm (mẫu TiO_2 -100). Sự khác nhau của kích thước mao quản của các mẫu vật liệu TiO_2 có thể do sự hiện diện của các loại khuyết tật và các chỗ trống oxy khác nhau, dẫn đến ảnh hưởng đến kích thước mao quản. Bên cạnh đó, kích thước mao quản của TiO_2 phụ thuộc vào hàm lượng nước trong quá trình thủy phân TTIP, hàm lượng nước càng cao kích thước mao quản của TiO_2 càng lớn. Tuy nhiên, hàm lượng nước quá lớn có thể gây vỡ mao quản trong quá trình nung TiO_2 .



Hình 3.4. Phân bố mao quản (tính theo BJH) của nano TiO₂

Xem xét các thông số tính chất bề mặt nano TiO₂ (Bảng 3.1), thấy rằng, diện tích bề mặt riêng tăng từ 85 lên 139 m²/g khi giảm nồng độ TTIP từ 200 mL/L xuống 100 mL/L. Tuy nhiên, nếu tiếp tục giảm xuống 75 mL/L thì diện tích bề mặt riêng lại giảm từ 139 xuống còn 117 m²/g. Như vậy, nồng độ TIPP ở 100 mL/L ứng với mẫu TiO₂-100, cho diện tích bề mặt riêng lớn hơn ở các nồng độ khác. Hơn nữa, mẫu TiO₂-100 có kích thước mao quản trung bình 7,12 nm (Hình 3.4, Bảng 3.1) lớn hơn các mẫu TiO₂ còn lại, điều này có lợi cho khuếch tán các tác nhân (chẳng hạn DMNP) đến mao quản trong quá trình phân hủy.

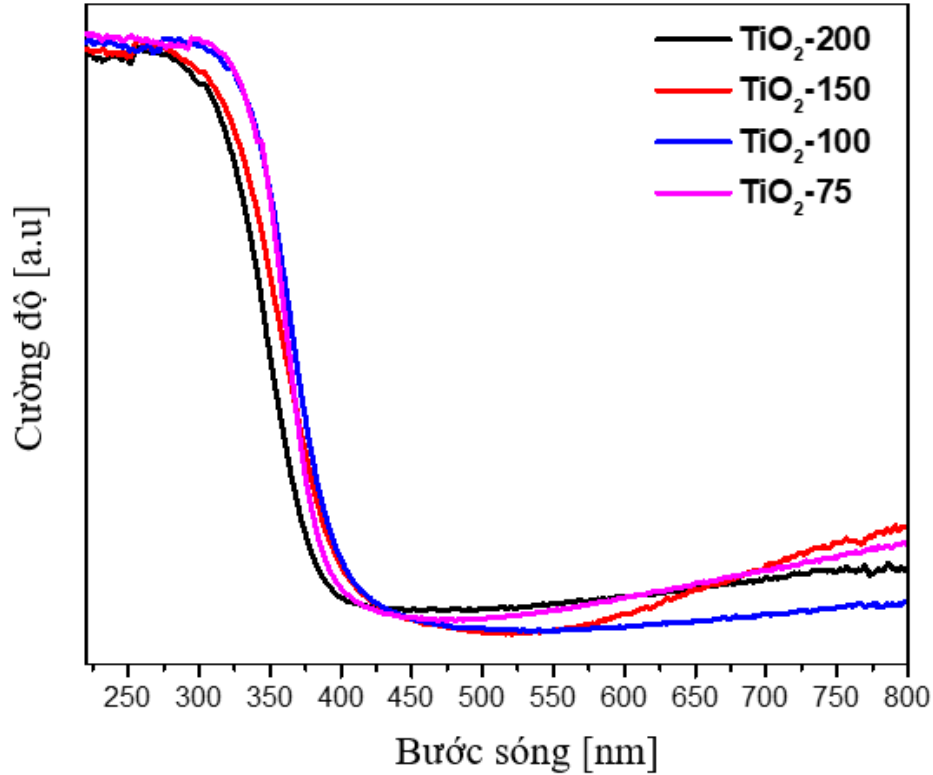
Bảng 3.1. Đặc trưng bề mặt của TiO₂

TT	Mẫu	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)	D _{pore} (nm)
1	TiO ₂ -200	85	0,244	5,53
2	TiO ₂ -150	110	0,246	5,81
3	TiO ₂ -100	139	0,247	7,12
4	TiO ₂ -75	117	0,202	6,92

*S_{BET}(m²/g) diện tích bề mặt, V_{pore}(cm³/g) thể tích mao quản, D_{pore}(nm) kích thước mao quản trung bình tính theo mô hình BJH.

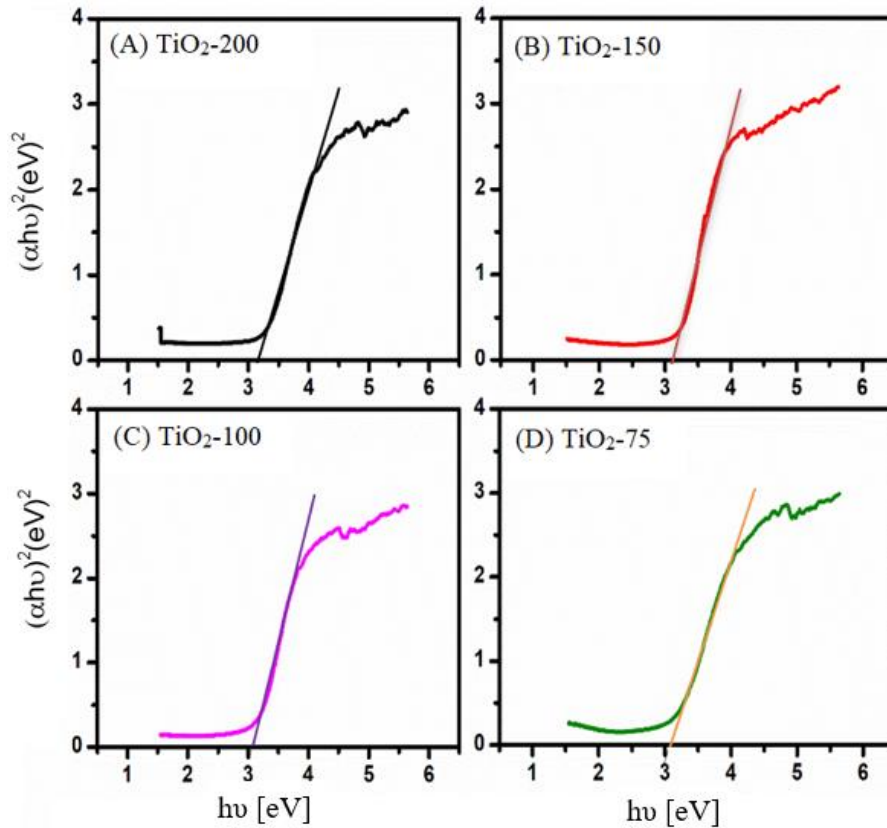
3.1.1.4. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis DRS)

Để xác định khả năng hấp thụ bức xạ tử ngoại và năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu nano TiO_2 , luận án sử dụng phổ UV-Vis DRS (Hình 3.5).



Hình 3.5. Phổ UV-Vis DRS của nano TiO_2

Kết quả phân tích phổ UV-Vis DRS (Hình 3.5) cho thấy rằng, các mẫu TiO_2 có khả năng hấp thụ vùng cực tím mạnh ở bước sóng từ 400 đến 450 nm. Từ dữ liệu này, có thể xác định được năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu theo phương trình Tauc ($\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}$) được trình bày tại Hình 3.6. Quan sát Hình 3.6 cho thấy, E_g của TiO_2 -200, TiO_2 -150, TiO_2 -100 và TiO_2 -75 lần lượt là 3,20, 3,15, 3,05 và 3,06 eV (Bảng 3.2). Như vậy, khi nồng độ tiền chất Ti giảm thì giá trị E_g của vật liệu TiO_2 cũng giảm theo, điều này có thể giải thích là do giá trị E_g phụ thuộc vào hệ số hấp thụ, tức là phụ thuộc vào cấu trúc của vật liệu (kích thước hạt). Như vậy, có thể thấy rằng giữa giá trị E_g và kích thước hạt của vật liệu TiO_2 có tỷ lệ thuận với nhau, nghĩa là, khi kích thước hạt của các mẫu vật liệu này giảm thì E_g cũng giảm theo. Kết quả phân tích cũng cho thấy rằng, E_g của TiO_2 -75, TiO_2 -100, TiO_2 -150 gần với mức hấp thụ năng lượng vùng bức xạ khả kiến, đây là lợi thế khi sử dụng các chất này làm xúc tác quang.



Hình 3.6. Biểu đồ tính toán E_g của các mẫu TiO_2

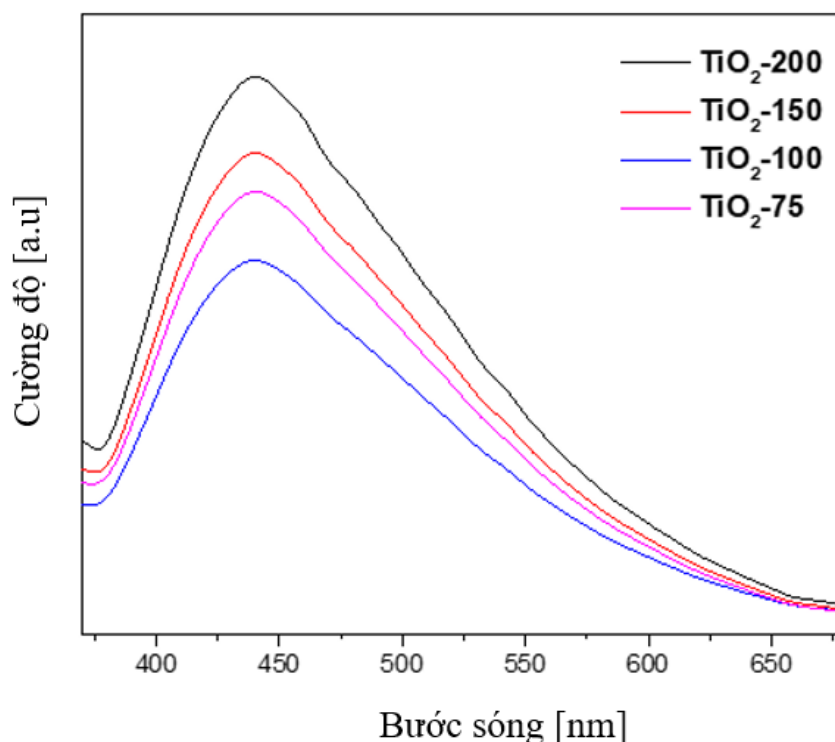
Bảng 3.2. Năng lượng vùng cấm của vật liệu nano TiO_2

TT	Mẫu	E_g (eV)
1	TiO_2 -200	3,20
2	TiO_2 -150	3,15
3	TiO_2 -100	3,05
4	TiO_2 -75	3,06

3.1.1.5. Phổ phát quang (PL)

Trong nghiên cứu này, quang phổ phát quang (PL) được sử dụng để nghiên cứu sự tái hợp của cặp electron/lỗ trống (e^-/h^+) trong các mẫu TiO_2 (Hình 3.7). Kết quả phân tích cho thấy, các mẫu TiO_2 được tổng hợp với nồng độ tiền chất Ti khi được kích thích ở bước sóng $\lambda = 280$ nm cho cường độ phát quang khác nhau [143]. Cụ thể, mẫu TiO_2 -200 xuất hiện dải phát xạ cường độ mạnh ở khoảng 445 nm được quy cho sự tái hợp e^-/h^+ và chuyển tiếp electron $n-\pi^*$. Cường độ của đỉnh này giảm dần theo thứ tự sau: TiO_2 -200 > TiO_2 -150 > TiO_2 -75 > TiO_2 -100, đồng nghĩa với tốc độ tái hợp cặp e^-/h^+ cũng giảm theo thứ tự này. Như vậy, có thể thấy tốc độ tái tổ hợp này tỉ lệ nghịch với diện tích bề mặt riêng và kích thước hạt tinh thể (Bảng 3.1). Điều

này có thể được giải thích rằng khi vật liệu có diện tích bề mặt riêng lớn hơn sẽ cung cấp nhiều không gian hơn cho các hạt e^- , h^+ khuếch tán, qua đó giảm tốc độ va chạm, và dẫn đến giảm khả năng tái tổ hợp.



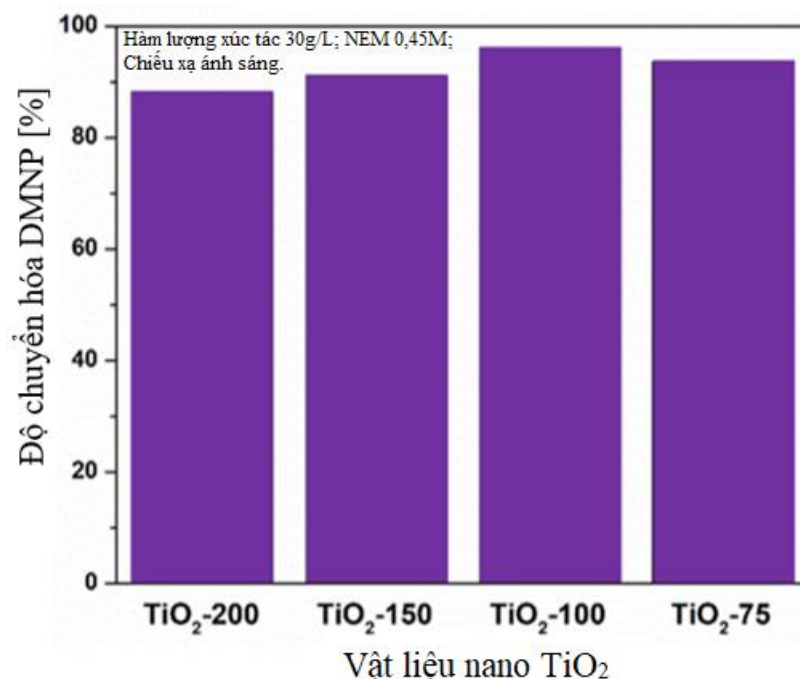
Hình 3.7. Phổ phát quang của TiO_2

Từ kết quả phân tích đặc trưng vật liệu, có thể khẳng định rằng luận án đã tổng hợp thành công nano TiO_2 . Vật liệu này có hình cầu, kích thước hạt tinh thể khá đồng đều và dao động từ 20 đến 30 nm. Trong đó, mẫu TiO_2 -100 có diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản, kích thước mao quản lớn nhất lần lượt là $139 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,247 \text{ cm}^3/\text{g}$, và 7,12 nm, điều này có lợi cho khuếch tán, tiếp xúc của chất tham gia phản ứng với nhau. Bên cạnh đó cũng thấy rằng, mẫu TiO_2 -100 có sự tái tổ hợp cặp e^-/h^+ chậm nhất, và năng lượng vùng cấm nhỏ nhất (3,05 eV) điều này có lợi cho phân hủy quang xúc tác.

3.1.2. Hoạt tính xúc tác của vật liệu nano TiO_2

Để xem xét hoạt tính xúc tác của nano TiO_2 , luận án đánh giá khả năng phân hủy DMNP (với nồng độ 6,2 g/L) trên các vật liệu này (hàm lượng xúc tác 30 g/L) trong dung dịch đệm N-Ethylmorpholine (NEM) 0,45 M [96, 132], và được chiếu xạ bức xạ ánh sáng với công suất 30 W bằng đèn huỳnh quang, cường độ của bức xạ ánh

sáng tới vào khoảng 2880 Lux trong suốt quá trình phản ứng diễn ra (kết quả tại Hình 3.8).



Hình 3.8. Độ chuyển hóa DMNP trên xúc tác nano TiO₂

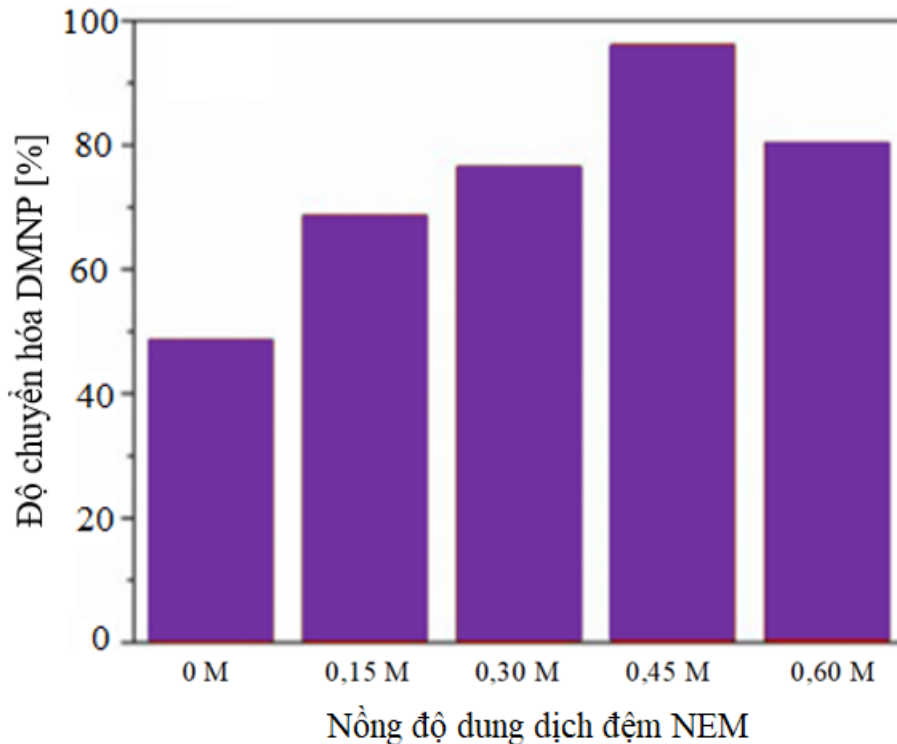
Kết quả cho thấy vật liệu nano TiO₂ có khả năng chuyển hóa DMNP tương đối cao, đạt trên 88% sau 120 phút phản ứng (Hình 3.8). Cụ thể, độ chuyển hóa trên xúc tác TiO₂-(200, 150, 100 và 75) đạt lần lượt là 88,22, 91,23, 96,14 và 93,63%. Trong đó, xúc tác TiO₂-100 đạt hiệu quả cao nhất (96,14%), điều này có thể được giải thích là do vật liệu này có các thông số bề mặt (diện tích bề mặt riêng, kích thước mao quản) lớn nhất (Bảng 3.1), do đó thuận lợi cho quá trình khuếch tán DMNP lên chất xúc tác. Mặt khác, mẫu vật liệu này có năng lượng vùng cấm thấp nhất (3,05 eV, Bảng 3.2), do đó, tăng khả năng hoạt tính phân hủy xúc tác quang của nó. Do TiO₂-100 có hoạt tính xúc tác cao nhất, vì vậy, luận án lựa chọn mẫu này để xác định các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả chuyển hóa DMNP và độ bền tái sử dụng của nó.

3.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy DMNP trên xúc tác nano TiO₂-100

3.1.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm NEM

Xác định ảnh hưởng của nồng độ NEM: Hiệu quả chuyển hóa DMNP trên xúc tác TiO₂-100 phụ thuộc vào nồng độ NEM được thể hiện tại Hình 3.9. Các điều kiện phản ứng được thực hiện tương tự như đánh giá hoạt tính xúc tác tại mục 3.1.2. Kết

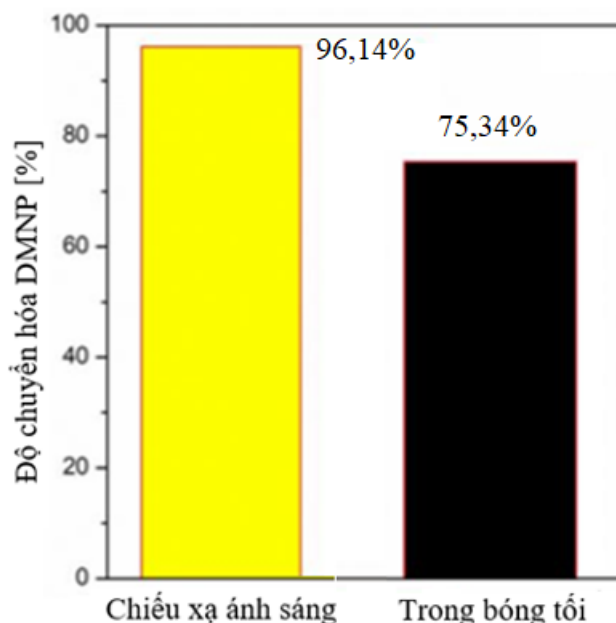
qua cho thấy, khi tăng nồng độ NEM từ 0 M đến 0,45 M thì độ chuyển hóa tăng từ 48,65 lên 96,14% sau 120 phút phản ứng. Cụ thể, với nồng độ dung dịch đệm NEM 0, 0,15, 0,30, 0,45 và 0,6 M tương ứng với độ chuyển hóa DMNP lần lượt là 48,65, 68,55, 76,50, 96,14 và 80,05%. Điều này có thể được giải thích là khi tăng nồng độ dung dịch đệm sẽ tăng khả năng trung hòa các sản phẩm phân hủy DMNP (thủy phân và quang xúc tác) có tính acid [10], qua đó thúc đẩy phản ứng chuyển hóa. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nồng độ NEM lên 0,6 M thì độ chuyển hóa DMNP lại giảm đáng kể. Điều này có thể là do khi nồng độ NEM tăng lên, nghĩa là mật độ phân tử NEM tăng, khi mật độ phân tử NEM tăng cao quá sẽ gây cản trở đến quá trình khuếch tán, tiếp xúc của chất tham gia phản ứng với nhau và qua đó ảnh hưởng đến hiệu quả phản ứng phân hủy, do vậy, hiệu suất chuyển hóa DMNP có xu hướng giảm xuống.



Hình 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm NEM đến khả năng phân hủy DMNP bằng xúc tác TiO_2 -100

3.1.3.2. Ảnh hưởng của chiếu xạ bức xạ ánh sáng

Ảnh hưởng của chiếu xạ và không chiếu xạ bức xạ ánh sáng đến khả năng chuyển hóa DMNP bằng mẫu vật liệu TiO_2 -100 cũng được xem xét. Các điều kiện thực hiện phản ứng tương tự như mục đánh giá hoạt tính xúc tác (mục 3.1.2). Kết quả nghiên cứu được trình bày tại Hình 3.10 dưới đây.



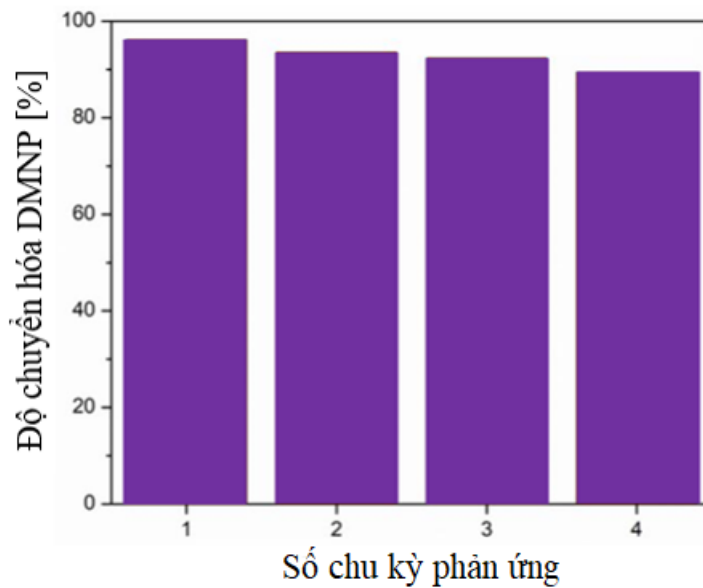
Hình 3.10. Độ chuyển hóa của DMNP bằng xúc tác TiO_2 -100 khi có/không chiếu xạ bức xạ ánh sáng

Kết quả nghiên cứu tại Hình 3.10 cho thấy, khi không chiếu bức xạ ánh sáng (trong bóng tối), độ chuyển hóa chỉ đạt 75,34% so với 96,14% khi chiếu xạ bức xạ ánh sáng sau 120 phút phản ứng. Điều này có thể giải thích rằng, khi không chiếu xạ bức xạ ánh sáng, TiO_2 -100 chỉ có quá trình hấp phụ và thủy phân xảy ra để phân hủy DMNP, do đó, cho hiệu suất không cao. Thực vậy, khi không chiếu bức xạ ánh sáng, DMNP sẽ được hấp phụ lên bề mặt xúc tác thông qua liên kết $\text{Ti}-\text{O}=\text{P}$ trên tâm Ti khuyết tật có chứa acid Lewis (Ti^{+4}). Sau sự hình thành liên kết $\text{Ti}-\text{O}=\text{P}$, nguyên tử oxy nhường electron cho acid Lewis và nguyên tử phospho trở nên thiếu electron và dễ bị tấn công nucleophin, dẫn đến liên kết $\text{RO}=\text{P}$ bị suy yếu [16, 144]. Sự tấn công nucleophin vào P^{5+} dẫn đến sự hình thành $\text{P}-\text{OH}$ trung gian [145] và DMNP bị thủy phân giải phóng 4-nitrophenol và dimethyl phosphate [131]. Như vậy, các phân tử DMNP phản ứng với các phân tử nước hấp phụ vật lý hoặc các phân tử nước xen kẽ, bằng cách này hay cách khác, chúng phản ứng với các nhóm hydroxyl bề mặt ($\text{Ti}-\text{OH}$) và các tâm acid Lewis (Ti^{+4}) hình thành phosphonate liên kết bề mặt [51]. Quá trình thủy phân trên bề mặt nano TiO_2 và sự hình thành các loại alkoxy liên kết bề mặt hoặc các phosphonate liên kết bề mặt tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân hủy DMNP. Từ đó thấy rằng, trong điều kiện không chiếu xạ bức xạ ánh sáng, DMNP được hấp phụ lên bề mặt nano TiO_2 và chỉ có quá trình thủy phân để chuyển hóa nó thành tác nhân không hoặc ít độc hại hơn. Ngược lại, khi thực phản ứng trong điều

kiện chiếu xạ bức xạ ánh sáng, vật liệu này phân hủy DMNP thông qua các quá trình diễn ra đồng thời gồm hấp phụ, quang xúc tác và thủy phân, vì vậy, hiệu suất phân hủy tăng đáng kể (96,14%). Như vậy, khi thực hiện phản ứng phân hủy DMNP trong điều kiện chiếu xạ ánh sáng, hiệu suất chuyển hóa DMNP trên xúc tác TiO_2 -100 được tăng lên, điều này là do quá trình phân hủy xúc tác quang diễn ra.

3.1.4. Xác định độ bền tái sử dụng của vật liệu nano TiO_2 -100

Độ bền tái sử dụng được xác định bằng cách lặp lại phản ứng phân hủy DMNP trong 4 chu kỳ tái sử dụng xúc tác TiO_2 -100 (Hình 3.11). Các điều kiện phản ứng được thực hiện như mục xác định hoạt tính. Kết quả cho thấy, hiệu quả chuyển hóa DMNP thay đổi không đáng kể sau 4 chu kỳ phản ứng, vẫn đạt trên 90%. Cụ thể, sau 4 chu kỳ độ chuyển hóa DMNP lần lượt là 97,20, 94,50, 92,50 và 90,50%. Điều này cho thấy hoạt tính của vật liệu này khá cao và tương đối ổn định sau 4 chu kỳ sử dụng.



Hình 3.11. Độ chuyển hóa DMNP trên TiO_2 -100 ở các chu kỳ khác nhau

Từ kết quả nghiên cứu thấy rằng, vật liệu nano TiO_2 -100 được tổng hợp trong luận án có khả năng phân hủy xúc tác quang DMNP (6,2 g/L), hàm lượng xúc tác 30 g/L trong dung dịch đệm NEM 0,45 M với tỷ lệ tương đối cao (khoảng 96,14%). Và độ bền tái sử dụng cũng tương đối ổn định, sau 4 chu kỳ tái sử dụng vẫn đạt độ chuyển hóa DMNP trên 90%. Tuy nhiên, vật liệu này có thời gian phân hủy và hàm lượng xúc tác tương đối cao, lần lượt là 120 phút và 30 g/L. Do vậy, cần tiếp tục nghiên cứu các vật liệu phân hủy nhanh hơn và hàm lượng xúc tác ít hơn. Trong các mục tiếp theo luận án trình bày kết quả nghiên cứu vật liệu Zr-MOFs-TH và Zr-MOFs-TM.

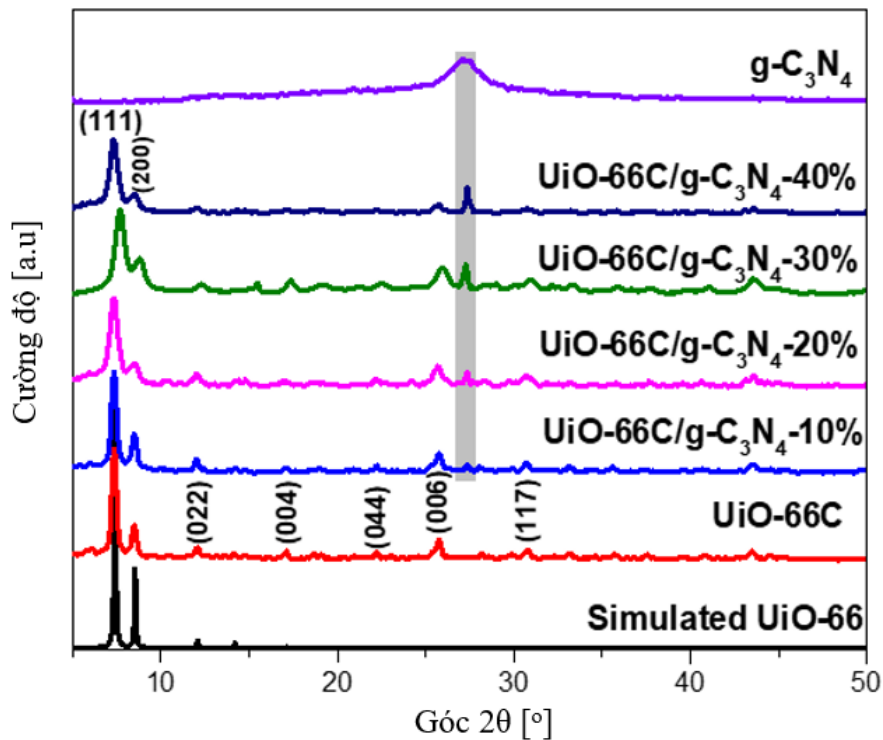
3.2. Vật liệu Zr–MOFs-TH

Trong mục này trình bày đặc trưng cấu, hình thái tinh thể, hoạt tính xúc tác, độ bền tái sử dụng và đề xuất cơ chế phân hủy DMNP của Zr–MOFs-TH gồm UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄.

3.2.1. Đặc trưng vật liệu g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄

3.2.1.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄ được trình bày tại Hình 3.12.



Hình 3.12. Giảm đồ XRD của mẫu vật liệu g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄

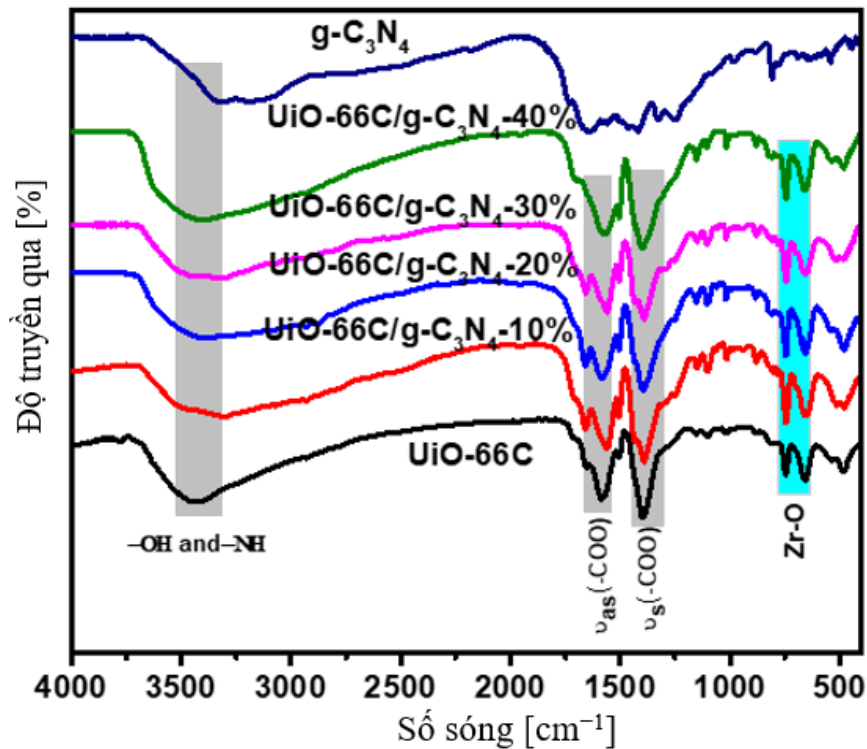
Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của g-C₃N₄ (Hình 3.12) có đỉnh nhiễu xạ tại 27,3° là do khối tri-striazine của g-C₃N₄ (JCPDS 87-1526) [146]. Đỉnh 27,3° đặc trưng cho hệ vòng tương ứng các mặt mạng với chỉ số Miller (002) ứng với sự sắp xếp đều đặn của các đơn vị tri-s-triazine [147]. Điều này chứng tỏ luận án đã tổng hợp thành công g-C₃N₄. Vật liệu g-C₃N₄ này được sử dụng để tổng hợp UiO-66C/g-C₃N₄.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) được xác định bằng XRD. Giảm đồ XRD của UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) (Hình 3.12) thể hiện tám đỉnh nhiễu xạ chính ở góc 2θ là 7,2°, 8,3°, 12°, 17°, 22°, 26°, 31° và 44° tương ứng với sự phản xạ của các mặt phẳng (111), (200), (022), (004), (044), (006), (117) và (339) của UiO-66C (Zr) (CCDC số 733458) [148, 149].

Ngoài ra, đỉnh đặc trưng của pha $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được phát hiện ở $27,3^\circ$ (JCPDS số 87-1526) (Hình 3.12) [150] chứng tỏ rằng vật liệu $\text{UiO-66C/g-C}_3\text{N}_4$ (10, 20, 30, 40%) được tổng hợp thành công. Hơn nữa, chúng tôi quan sát thấy rằng cường độ đỉnh ở $27,3^\circ$ tăng lên khi hàm lượng $g\text{-C}_3\text{N}_4$ trong vật liệu tăng từ 10 lên 40% khối lượng. Những kết quả này chỉ ra rằng, cấu trúc tinh thể UiO-66C thay đổi không đáng kể khi bổ sung $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

3.2.1.2. Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Phổ FT-IR của các mẫu $\text{UiO-66C/g-C}_3\text{N}_4$ (10, 20, 30, 40%) so với UiO-66C và $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Hình 3.13) được sử dụng để xem xét sự có mặt của các nhóm chức và liên kết có trong các mẫu xúc tác sau khi gắn UiO-66C lên $g\text{-C}_3\text{N}_4$.



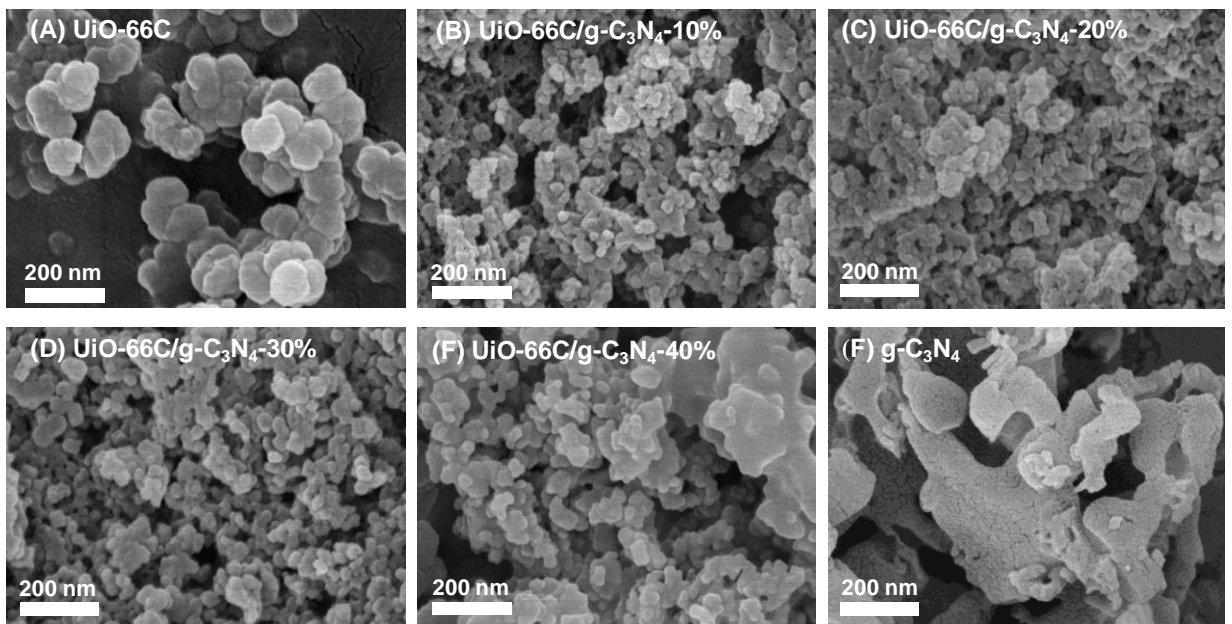
Hình 3.13. Phổ FT-IR của UiO-66C và $\text{UiO-66C/g-C}_3\text{N}_4$

Trong Hình 3.13, dao động ở 3200 đến 3600 cm^{-1} được gán cho liên kết O–H của cả phân tử nước tự do và phân tử nước hấp phụ vật lý bên trong các mao quản của UiO-66C hoặc N–H của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [151]. Dải dao động ở 1583, 1437 và 1388 cm^{-1} được gán cho dao động liên kết không đối xứng và các biến thể kéo dài đối xứng của các nhóm cacboxyl [152]. Các dải ở 746 cm^{-1} và 661 cm^{-1} được cho là do dao động kéo dài Zr–O [102]. Trong phổ FT-IR của $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Hình 3.13), các dải ở 1254, 1320 và 1456 cm^{-1} được cho là có liên quan đến dao động mạch thơm $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [153], trong khi các dải ở 1574 và 1638 cm^{-1} được quy cho liên kết C=N [154]. Tuy nhiên, sự

vắng mặt của những biến đổi này trong phổ FT-IR của UiO-66C/g-C₃N₄ (10, 20, 30, 40%) (Hình 3.13) có thể là do sự chồng chập của các dải trong mẫu UiO-66C. Như vậy, khi hàm lượng g-C₃N₄ thay đổi trong khoảng từ 10 đến 40% khối lượng không gây ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc ban đầu của UiO-66C, kết quả này phù hợp với phân tích XRD nêu trên.

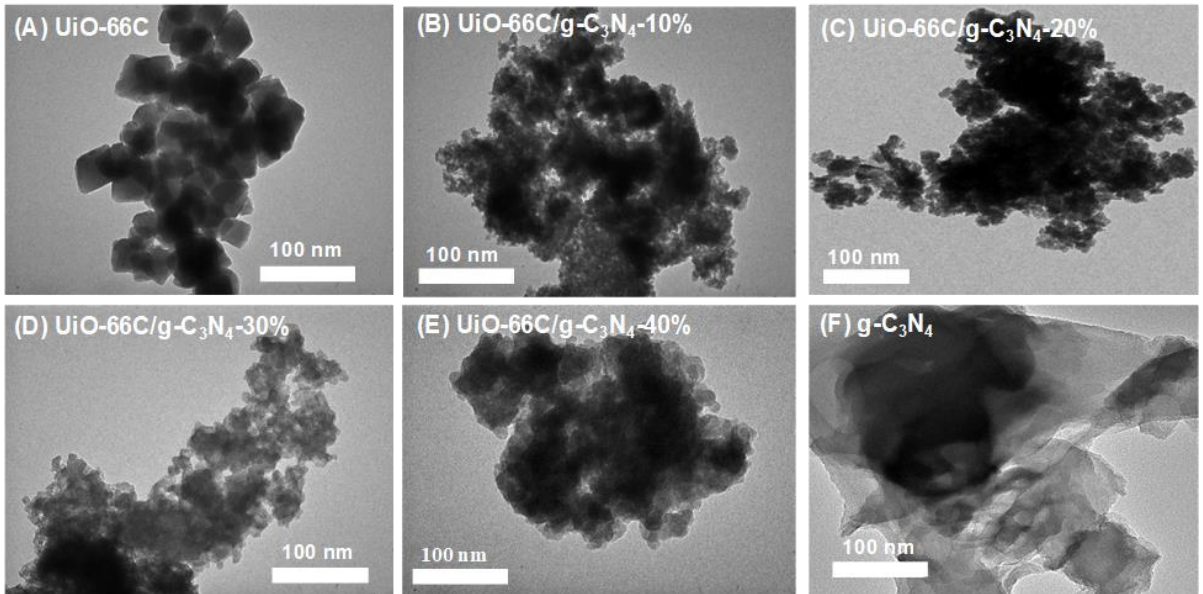
3.2.1.3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Ảnh hiển vi điện tử quét (Hình 3.14) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (Hình 3.15) của các mẫu g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/ g-C₃N₄ được sử dụng để xem xét hình thái cấu trúc và kích thước của những vật liệu này.



Hình 3.14. Ảnh SEM của g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/ g-C₃N₄

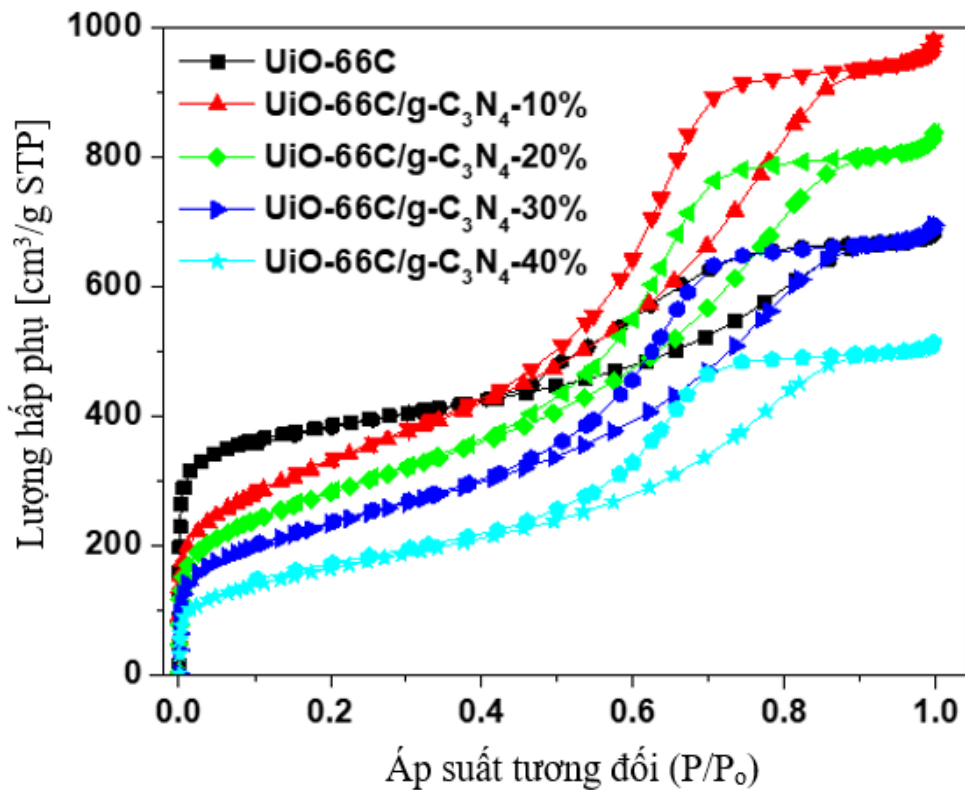
Ảnh SEM và TEM xác nhận các hạt nano UiO-66 trong vật liệu UiO-66C/g-C₃N₄-10%, UiO-66C/g-C₃N₄-20% và UiO-66C/g-C₃N₄-30% có kích thước hạt 20 ÷ 40 nm, rất đồng đều. Tuy nhiên, gia tăng hàm lượng g-C₃N₄ lên 40% trong vật liệu UiO-66C/g-C₃N₄-40% kéo theo sự gia tăng kích thước hạt UiO-66, các hạt có kích thước không đồng đều, các hạt lớn 80 ÷ 120 nm (Hình 3.14). Kết quả phân tích SEM và TEM của UiO-66C cho thấy các hạt nano có đường kính 80 ÷ 120 nm, trong khi các tấm g-C₃N₄ có chiều dài không đồng đều được quan sát thấy trong ảnh SEM và TEM của g-C₃N₄ (Hình 3.14 và 3.15). Đối với các mẫu UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) như hiển thị trong ảnh TEM (Hình 3.15), ở đó có các vùng tối trên ảnh vi mô của các tinh thể UiO-66C được gắn lên các tấm g-C₃N₄ và các đường viền sáng hơn tương ứng với các tấm g-C₃N₄. Tương tự, ảnh SEM của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄-40% cho thấy rằng có sự tập trung của các hạt nano UiO-66C thành các hạt lớn 100 ÷ 150 nm (Hình 3.14).



Hình 3.15. Ảnh TEM của UiO-66C (A), UiO-66C/g-C₃N₄-10% (B), UiO-66C/g-C₃N₄-20% (C), UiO-66C/g-C₃N₄-30% (D), UiO-66C/g-C₃N₄-40% (E) và g-C₃N₄ (F)

3.2.1.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ

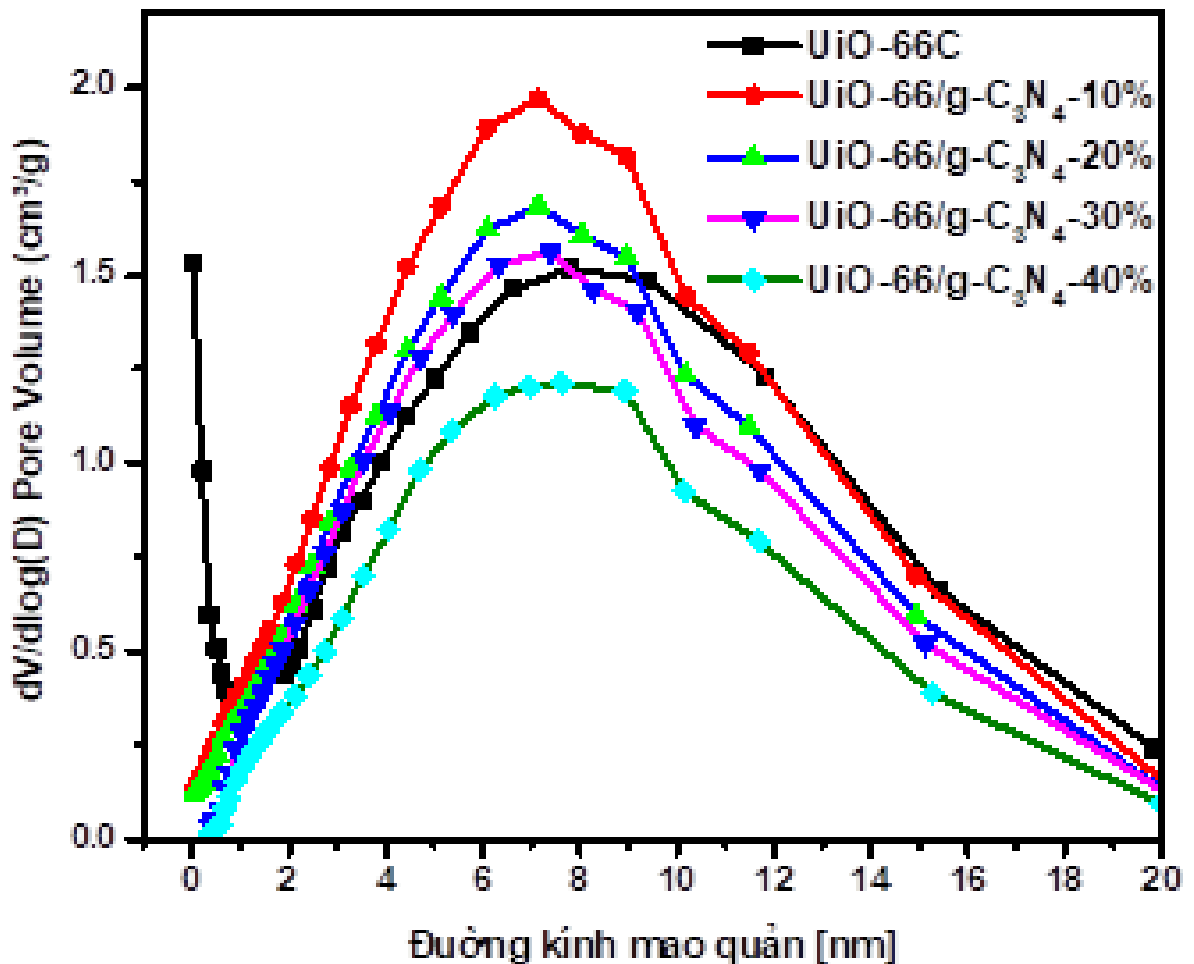
Các mẫu vật liệu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) được phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ bằng N₂ ở 77 °K. Kết quả được trình bày tại Hình 3.16.



Hình 3.16. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ của UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%)

Đặc tính độ xốp của mẫu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) thu được bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ (Hình 3.16). Mẫu UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) thể hiện đường đẳng nhiệt loại IV với độ trễ khi giải hấp trong khoảng áp suất tương đối P/P₀ là 0,45 ÷ 1, thể hiện các vật liệu mao quản trung bình điển hình [66]. Tuy nhiên, UiO-66C thể hiện đường đẳng nhiệt loại I với sự hiện diện kích thước vi mao quản (< 2 nm) [155].

Phân bố kích thước mao quản của mẫu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) được trình bày tại Hình 3.17. Kết quả cho thấy rằng, các mẫu vật liệu này có kích thước tập trung ở khoảng 3 ÷ 7 nm. Tuy nhiên, đối với UiO-66C có kích thước dưới 1 nm.



Hình 3.17. Sự phân phân bố mao quản (tính theo BJH) của UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) .

Các tính chất bề mặt của vật liệu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) tại được trình bày tại Bảng 3.3 dưới đây:

Bảng 3.3. Đặc tính bề mặt của UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄

TT	Mẫu	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)	D _{pore} (nm)
1	UiO-66C	1440	1,05	3,44
2	UiO-66C/g- C ₃ N ₄ -10%	1162	1,49	4,08
3	UiO-66C/g- C ₃ N ₄ -20%	994	1,28	4,99
4	UiO-66C/g- C ₃ N ₄ -30%	827	1,06	5,32
5	UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -40%	583	0,79	5,56

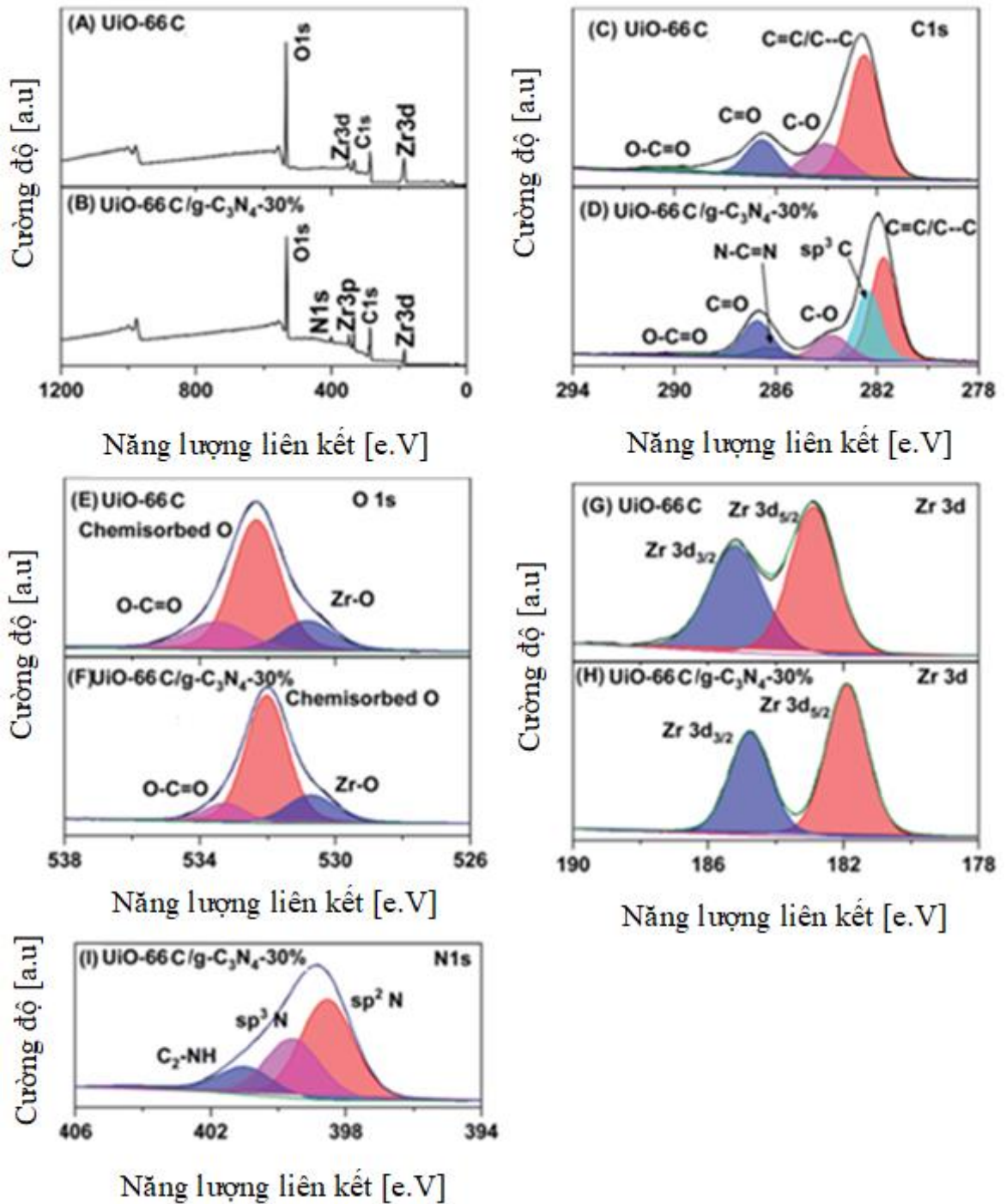
*S_{BET}(m²/g) diện tích bề mặt, V_{pore}(cm³/g) thể tích mao quản, D_{pore}(nm) kích thước mao quản trung bình tính theo mô hình BJH.

Sự khác biệt giá kích thước mao quản tập trung (Hình 3.17) và giá trị kích thước mao quản trung bình của vật liệu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) (Bảng 3.3.) có thể giải thích như sau: Giá trị kích thước mao quản trung bình được tính trên cơ sở tất cả kích thước mao quản của vật liệu bao gồm vi mao quản, mao quản trung bình và mao quản lớn được cộng lại với nhau, sau đó lấy giá trị trung bình (kết quả này do phần mềm tính toán trên cơ sở đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂). Chẳng hạn, kích thước mao quản trung bình của vật liệu UiO-66C có kích thước mao quản tập trung ở khoảng 7 nm, tuy nhiên nó xuất hiện nhiều mao quản bé < 1 nm, dẫn đến kích thước mao quản trung bình thấp nhất (3,44 nm).

Kết quả cho thấy, UiO-66C có diện tích bề mặt riêng cao nhất là 1440 m²/g, thể tích mao quản 1,05 cm³/g và kích thước mao quản trung bình theo mô hình BJH nhỏ nhất 3,44 nm (Bảng 3.3). Mẫu UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) có diện tích bề mặt riêng dao động từ 583 đến 1162 m²/g, thể tích mao quản từ 0,79 đến 1,49 cm³/g và kích thước mao quản trung bình là 4,08 ÷ 5,56 nm (Bảng 3.3). Do đó, việc gắn UiO-66C lên các tấm g-C₃N₄ (UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%)) làm giảm đáng kể diện tích bề mặt riêng so với UiO-66C chưa biến tính, điều này phù hợp với công bố của X. Zhang & et al [75]. Tuy nhiên, thể tích mao quản tăng từ 1,05 lên 1,49 cm³/g và kích thước mao quản trung bình tăng từ 3,44 đến 4,08 nm (Bảng 3.3). Điều này tạo thuận lợi cho sự hấp phụ và phân hủy của DMNP bởi vì các tâm kim loại Zr₆ được mở rộng cho phản ứng phân hủy [16]. Hơn nữa, việc bổ sung g-C₃N₄ có thể giúp tạo ra nhiều khuyết tật hơn, giúp cải thiện hiệu suất phân hủy của xúc tác [156].

3.2.1.5. Quang phổ quang điện tử tia X (XPS)

Phổ XPS được sử dụng để phân tích trạng thái hóa học và thành phần bề mặt của UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30% (Hình 3.18).



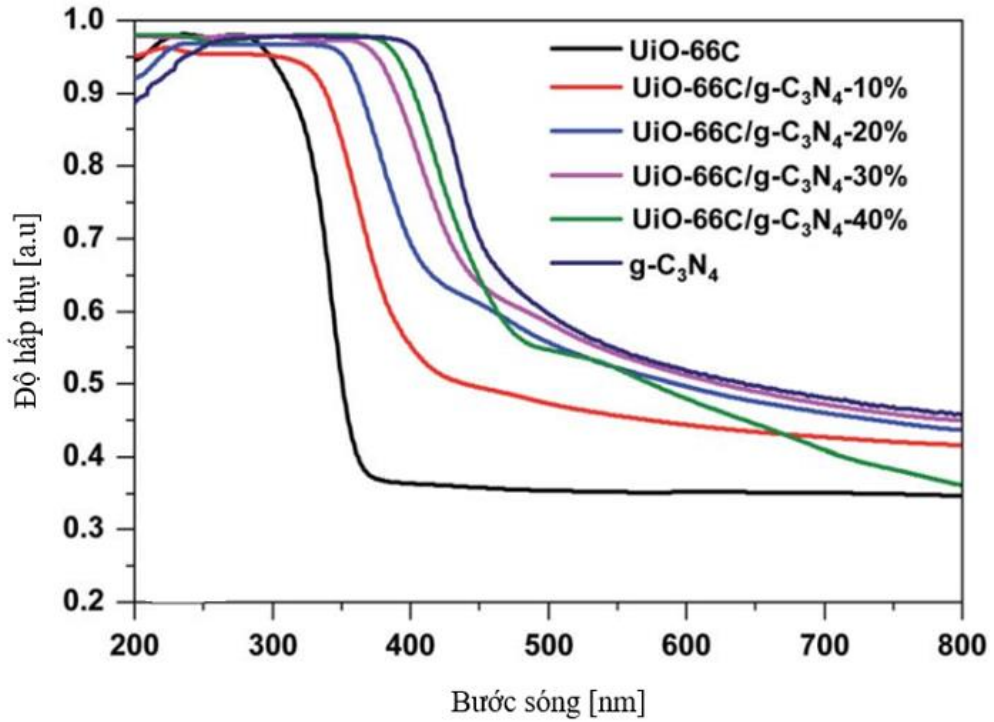
Hình 3.18. Phổ XPS của UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30%

Kết quả phân tích XPS tại Hình 3.18 A cho thấy các đỉnh C 1s (285,6 eV), O 1s (532,6 eV) và Zr (184,6 eV) của UiO-66C. Tương tự, tại Hình 3.18 B xuất hiện các đỉnh C 1s (285,5 eV), O 1s (531,8 eV), Zr (183,7 eV), và N 1s (401,7 eV) của UiO-66C/g-C₃N₄-30% [137]. XPS phân giải cao C 1s của mẫu UiO-66C xuất hiện bốn đỉnh có năng lượng liên kết ở mức 282,52, 284,07, 286,53 và 290,02 eV, được gán cho các nhóm C=C/C-C, C-O, C=O và O-C=O tương ứng (Hình 3.18 C) [75,

157]. Trong khi đó, XPS phân giải cao C 1s của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄-30% (Hình 3.18 D) hiển thị sáu đỉnh và năng lượng liên kết của chúng tại C=C/C-C (281,74 eV), C-O (283,78 eV), C=O (286,73 eV), O-C=O (288,70 eV), liên kết cacbon sp² (N-C=N, 286,23 eV) và nhóm cacbon graphite (sp³ C, 282,34 eV) [75]. XPS phân giải cao O 1s của UiO-66C (Hình 3.18 E) cho thấy ba đỉnh ở 530,81, 532,35 và 533,53 eV được gán vào O trong tinh thể liên kết kim loại mạng tinh thể (Zr-O), O bị hấp phụ hóa học và O trong nhóm O-C=O [136]. Phổ O 1s của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄-30% (Hình 3.18 F) cho thấy ba đỉnh ở 530,69, 531,99 và 533,25 eV là gán với O trong mạng tinh thể liên kết kim loại (Zr-O), các loại O hấp phụ hóa học và O trong nhóm O-C=O [136]. Phổ phân giải cao Zr 3d của mẫu UiO-66C (Hình 3.18 G) xuất hiện tín hiệu ở 182,88 và 185,19 eV liên quan đến Zr 3d_{5/2} và Zr 3d_{3/2} tương ứng. Phổ độ phân giải cao Zr 3d của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄-30% (Hình 3.18 H) hiển thị tín hiệu ở mức 181,92 và 184,75 eV liên quan đến Zr 3d_{5/2} và Zr 3d_{3/2} tương ứng [158]. Phổ N 1s của mẫu g-C₃N₄ (Hình 3.18 I) cho thấy ba đỉnh được gán vào năng lượng liên kết sp² N (C-N=C, 399,25 eV), nguyên tử N bậc ba (sp³ N, 400,42 eV) và nhóm chức amin (C₂-NH, 402,25 eV) [159]. Phổ phân giải cao XPS O 1s và Zr 3d của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄-30% được chuyển sang vùng năng lượng liên kết thấp hơn mẫu UiO-66C; điều này là do sự thay đổi electron từ g-C₃N₄ đến UiO-66C [159].

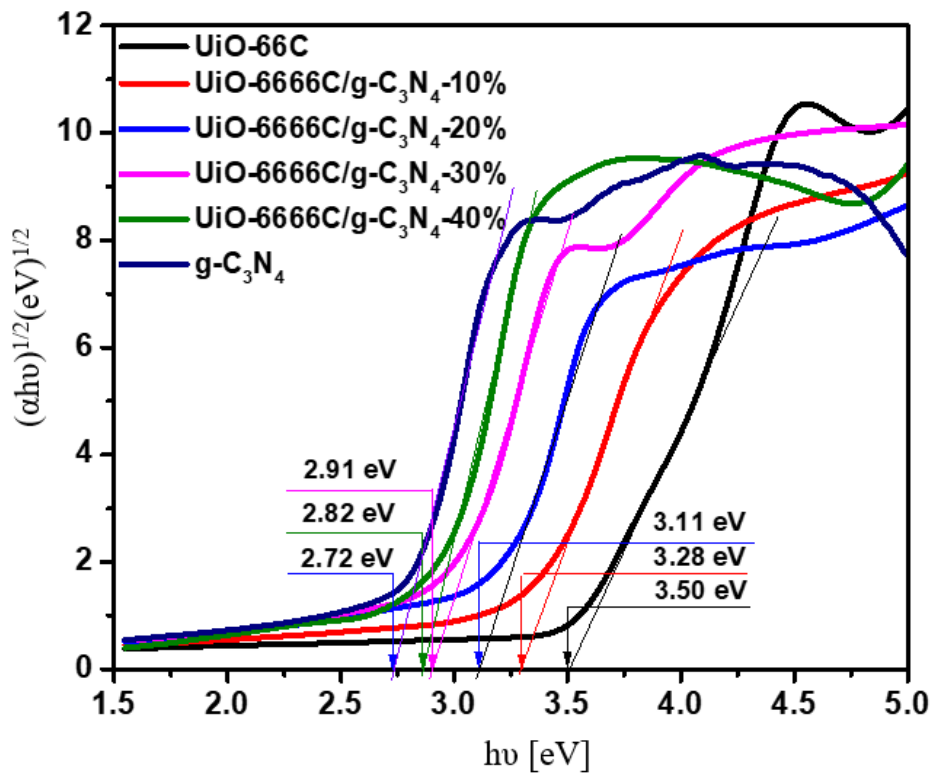
3.2.1.6. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis DRS)

Tính chất quang học của g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40 %) được xác định bằng UV-vis DRS (Hình 3.19). Đường dốc hấp thụ bức xạ tử ngoại cực đại của UiO-66C xuất hiện ở phạm vi tia cực tím (380 nm), trong khi cạnh hấp thụ của các mẫu UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40 %) và g-C₃N₄ xuất hiện ở vùng khả kiến (450 ÷ 550 nm). Kết quả này cho thấy, quá trình thủy nhiệt tại chỗ trong tổng hợp mẫu UiO-66C trên g-C₃N₄ tăng khả năng hấp thụ bức xạ vùng khả kiến của UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40 %).



Hình 3.19. Phổ phản xạ khuếch tán UV-vis của g-C₃N₄, UiO-66C và các mẫu vật liệu UiO-66C/g-C₃N₄ (10, 20, 30, 40%)

Năng lượng vùng cấm (E_g) của các mẫu g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40 %) được ước tính bằng cách sử dụng biểu đồ Tauc (Hình 3.20).



Hình 3.20. Biểu đồ tính toán E_g của UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%)

Theo biểu đồ Hình 3.20 cho thấy, giá trị E_g của mẫu g-C₃N₄ và UiO-66C lần lượt là 2,72 và 3,50 eV và của các mẫu UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40 %) là dao động từ 2,82 đến 3,28 eV. Kết quả cho thấy E_g của UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40 %) nằm trong vùng E_g của UiO-66C và g-C₃N₄, cho thấy sự lai tạo thành công của UiO-66C và g-C₃N₄, tạo thành dị thể giữa hai vật liệu này.

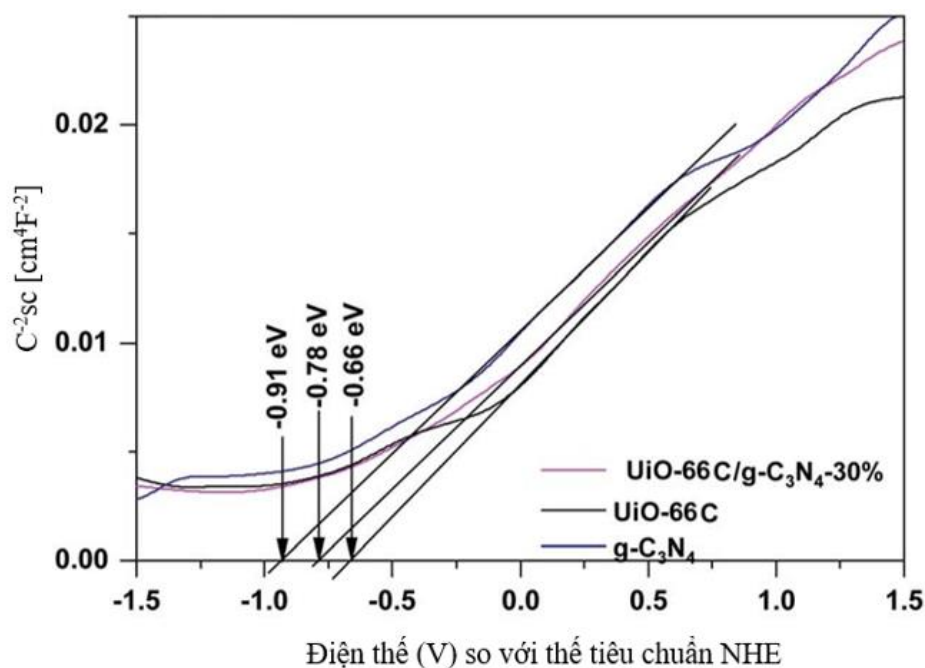
Năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu này được trình bày tại Bảng 3.4. Kết quả cho thấy, E_g của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄ thấp hơn so với UiO-66C khi chưa biến tính. Hơn nữa, E_g của UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40 %) giảm khi hàm lượng g-C₃N₄ tăng lên. Điều này cho thấy, khi gắn UiO-66C lên g-C₃N₄ cho vật liệu có tính chất quang tốt hơn (do làm E_g giảm). Kết quả nghiên cứu này cũng phù hợp với công bố của X. Zhang và cộng sự [75].

Bảng 3.4. Năng lượng vùng cấm của UiO-66C và
UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%)

TT	Mẫu	E_g (eV)
1	UiO-66C	3,50
2	UiO-66C/g- C ₃ N ₄ -10%	3,28
3	UiO-66C/g- C ₃ N ₄ -20%	3,11
4	UiO-66C/g- C ₃ N ₄ -30%	2,91
5	UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -40%	2,82

Các thế vùng dẫn (E_{CB}) của g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g- C₃N₄-30% được xác định bằng biểu đồ Mott– Schottky (Hình 3.21). Các giá trị E_{CB} của g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30% lần lượt là 0,91, 0,66 và 0,78 eV. Vị trí vùng hóa trị (E_{VB}) có thể được ước tính dựa vào mối quan hệ giữa E_g và E_{CB} (phương trình 3.1). Giá trị E_{VB} của g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30% được ước tính lần lượt là 1,81, 2,84 và 2,13 eV.

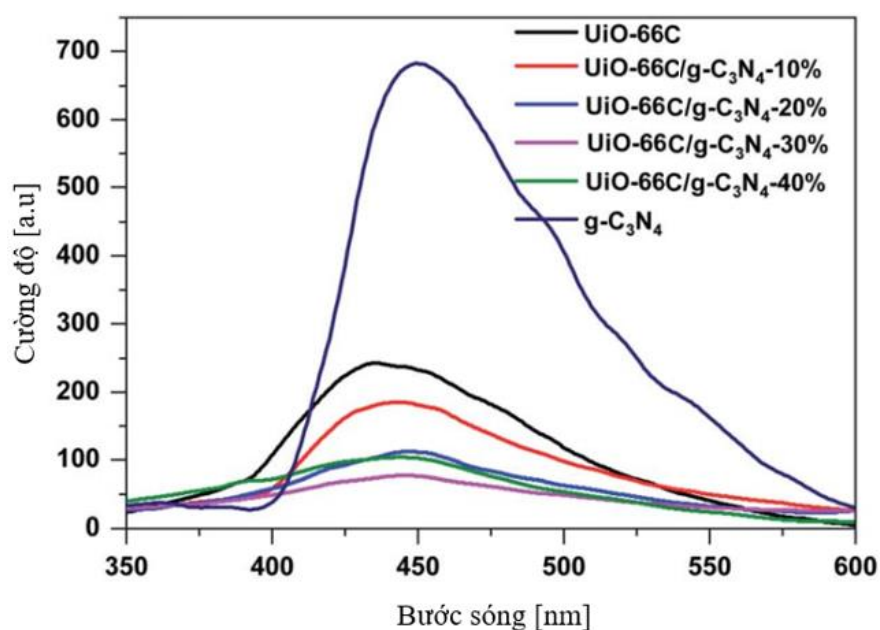
$$E_{VB} = E_g + E_{CB} \quad (3.1)$$



Hình 3.21. Biểu đồ Mott–Schottky của g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30%

3.2.1.7. Phổ phát quang (PL)

Phổ phát quang (PL) được sử dụng để xem xét sự tái tổ hợp của cặp e^-/h^+ trong các mẫu vật liệu UiO-66C, g-C₃N₄ và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40 %) (Hình 3.22).



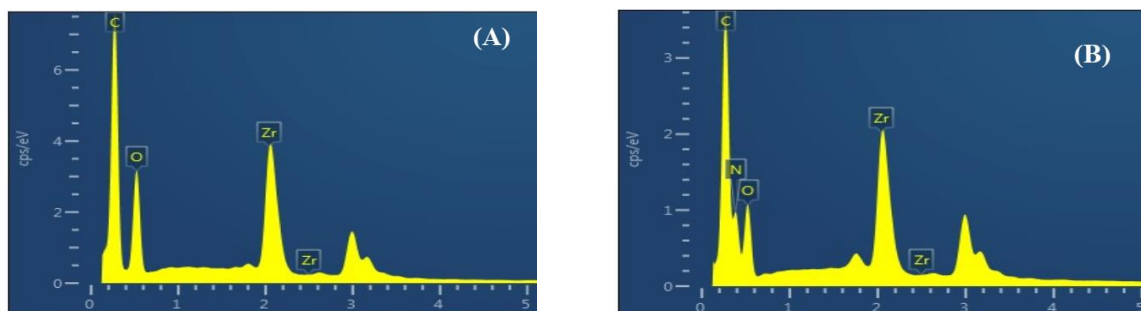
Hình 3.22. Phổ phát quang (PL) của g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%)

Theo kết quả tại Hình 3.22 thấy rằng, mẫu g-C₃N₄ có đỉnh phát xạ mạnh ở bước sóng $\lambda = 442$ nm vì sự tái hợp cặp e^-/h^+ và sự chuyển tiếp electron $n-\pi^*$ [160]. Trong khi đó, mẫu UiO-66C có đỉnh phát xạ ở 440 nm do sự tái hợp của cặp e^-/h^+

[161]. Cường độ phát xạ ở bước sóng 440 nm giảm đáng kể sau khi gắn UiO-66C lên g-C₃N₄; sự tái hợp của cặp e⁻/h⁺ trong vật liệu giảm do sự bắt electron của g-C₃N₄ bởi UiO-66C. Cường độ phổ phát quang của các mẫu vật liệu này giảm theo thứ tự sau: g-C₃N₄ > UiO-66C > UiO-66C/g-C₃N₄-10% > UiO-66C/g-C₃N₄-20% > UiO-66C/g-C₃N₄-40% > UiO-66C/g-C₃N₄-30%. Kết quả này cho thấy, khi gắn UiO-66C lên g-C₃N₄ tạo thành các xúc tác dị thể làm giảm khả năng tái tổ hợp của cặp e⁻/h⁺, qua đó cải thiện hoạt tính xúc tác quang của chúng [75].

3.2.1.8. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS)

Thành phần hóa học các nguyên tố trong mẫu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30% được phân tích bằng EDS (Hình 3.23). EDS (Hình 3.24) cho thấy sự có mặt của C, O, và Zr trong UiO-66C (Hình 3.23 A) và sự xuất hiện N trong vật liệu UiO-66C/g-C₃N₄-30% (Hình 3.23 B), và không có sự xuất hiện của nguyên tố lạ. Điều này chứng tỏ vật liệu tổng hợp được tinh khiết. Thành phần % khối lượng của các nguyên tố được trình bày tại Bảng 3.5.



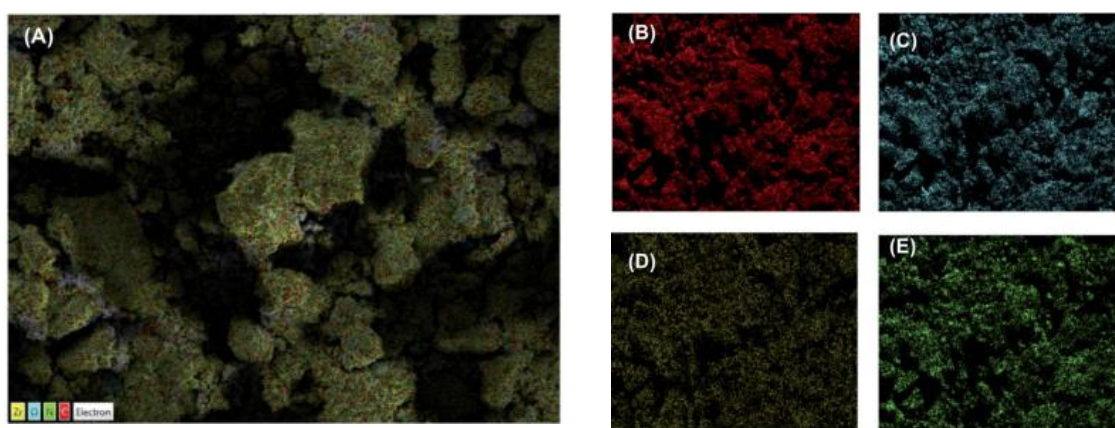
Hình 3.23. Phổ EDS của UiO-66C (A) và UiO-66C/g-C₃N₄-30% (B)

Bảng 3.5. Phần trăm (%) khối lượng các nguyên tố trong UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30%

TT	Nguyên tố	UiO-66C (%)	UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30% (%)
1	C	47,60	43,18
2	O	24,38	18,13
3	Zr	28,02	21,47
4	N	-	17,22
	Tổng	100	100

Xem xét sự phân tán của các nguyên tố trong vật liệu bằng phân tích ảnh điện tử EDS - mapping (Hình 3.24). Ảnh EDS-mapping cho thấy các nguyên tố phân tán đồng đều trên bản đồ phân bố nguyên tố (Hình 3.24 B, C, D, E). Điều này thể hiện sự

phân tán đồng đều của các nguyên tố trong vật liệu. Hơn nữa, tỷ lệ khối lượng của C, O và Zr giảm ở UiO-66C/g-C₃N₄-30%, trong khi hàm lượng N tăng 17,22% (Bảng 3.7). Hàm lượng N chiếm 17,22% khối lượng trong mẫu UiO-66C/g-C₃N₄-30%, từ đây có thể tính tỷ lệ C trong g-C₃N₄ trong mẫu này tương ứng $17,22\% \times 3 \times 12 / 4 \times 14 = 11,07\%$, do vậy hàm lượng của g-C₃N₄ trong mẫu vật liệu UiO-66C/g-C₃N₄-30% là $17,22\% + 11,07\% = 28,29\%$. Như vậy, tỷ lệ khối lượng của g-C₃N₄ trong UiO-66C/g-C₃N₄-30% được xác định bởi EDS gần với giá trị thực nghiệm là 30%. Điều này cho thấy luận án đã thành công trong việc đưa UiO-66C lên g-C₃N₄.



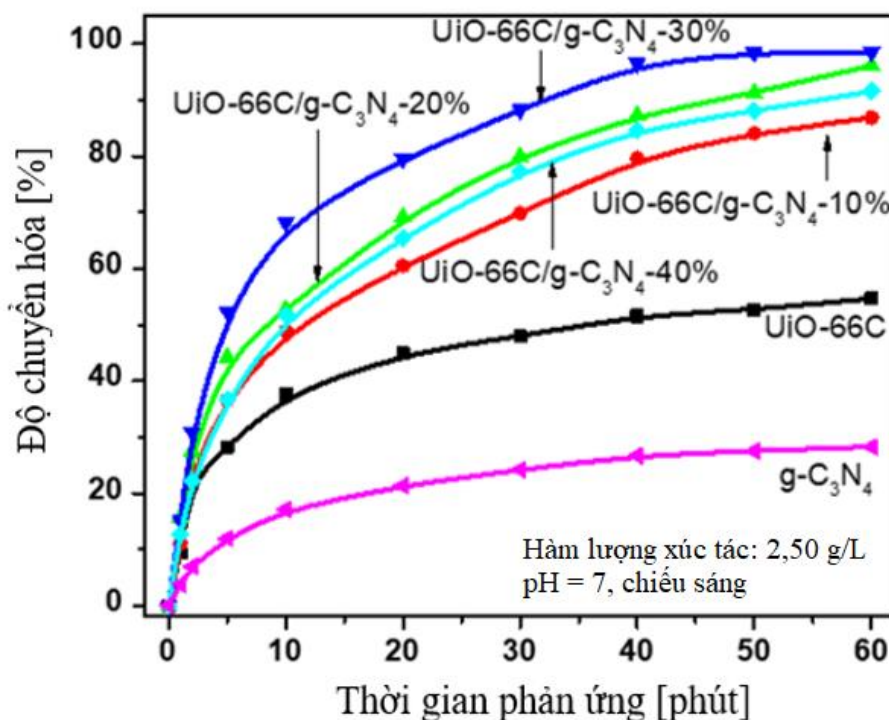
Hình 3.24. EDS-mapping lớp nguyên tố (A), EDS-mapping của nguyên tố C (B), O (C), Zr (D) và N (E) của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄-30%

Từ các kết quả phân tích đặc trưng đã trình bày, cho thấy vật liệu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄ đã được tổng hợp thành công, các vật liệu này có kích thước hạt từ 80 đến 120 nm, diện tích bề mặt riêng và thể tích mao quan lớn nhất là 1440 m²/g và 1,49 cm³/g. Vật liệu UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) có khả năng hấp thụ vùng bức xạ ánh sáng khả kiến tốt hơn và năng lượng vùng cấm (E_g) nhỏ hơn so với UiO-66C khi chưa lai tạp. Nghiên cứu cũng cho thấy, sự tái hợp của cặp e⁻/h trong các mẫu vật liệu này giảm khi tăng hàm lượng g-C₃N₄, điều này là do sự bắt electron của g-C₃N₄ bởi UiO-66C. Kết quả này chứng tỏ rằng, khi lai tạp UiO-66 và g-C₃N₄ cải thiện các tính chất quang của vật liệu.

3.2.2. Hoạt tính xúc tác của g-C₃N₄, UiO-66C, UiO-66C/g-C₃N₄

Hoạt tính quang xúc tác của g-C₃N₄, UiO-66C, và UiO-66C/g-C₃N₄ (10, 20, 30, 40%) được đánh giá bằng sự phân hủy DMNP (6,2 g/L) trong điều kiện chiếu xạ ánh sáng khả kiến, môi trường nước pH = 7, lượng xúc tác 2,5 g/L (Hình 3.25). Kết quả cho thấy, hiệu suất chuyển hóa DMNP đạt 28,2%, 54,65% đối với g-C₃N₄ và UiO-66C sau 60 phút chiếu sáng. Thời gian bán hủy DMNP trên UiO-66C khoảng

38 phút. Đáng chú ý, hiệu suất chuyển hóa DMNP của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) tăng lên đáng kể so với mẫu g-C₃N₄ hoặc UiO-66C.



Hình 3.25. Sự chuyển hóa DMNP trên g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%)

Hiệu suất loại bỏ DMNP của các mẫu UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) tăng từ 86,84% lên 98,55% với hàm lượng g-C₃N₄ tăng từ 10 lên 30% khối lượng. Hiệu suất tăng một cách đáng kể đối với UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) so với UiO-66C khi chưa lai tạp được cho là khả năng hấp thụ bức xạ ánh sáng khả kiến của chúng tăng, điều này được xác nhận bởi kết quả UV-vis DRS và PL (Hình 3.19 và 3.22). Hơn nữa, kích thước mao quản của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) cũng được cải thiện, giúp sự tiếp xúc pha của chất phản ứng thuận lợi hơn thay vì tiếp xúc giữa chất xúc tác và liên kết este phosphate trong hợp chất cơ phốt pho, chỉ diễn ra ở bề mặt bên ngoài của xúc tác [83, 116]. Ngoài ra, trong các mẫu vật liệu UiO-66/g-C₃N₄ chứa cụm bát diện oxo-Zr₆ là các tâm acid Lewis, chúng cắt liên kết este phosphate để tạo ra dimethyl phosphate và 4-nitrophenol [131]. Tuy nhiên, khi hàm lượng g-C₃N₄ tăng lên 40% (mẫu UiO-66C/g-C₃N₄-40%) thì hiệu suất giảm từ 98,55% xuống 91,56%, điều này có thể là do diện tích bề mặt riêng mẫu 40% (583 m²/g) giảm so với mẫu 30% (827 m²/g) và thể tích mao quản của mẫu 40% (0,79 cm³/g) nhỏ hơn so với mẫu 30% (1,06 cm³/g) (Bảng 3.3), làm giảm khả năng khuếch tán DMNP vào bên trong xúc tác, qua đó làm giảm hiệu quả xúc tác phân hủy [116]. Thêm vào đó,

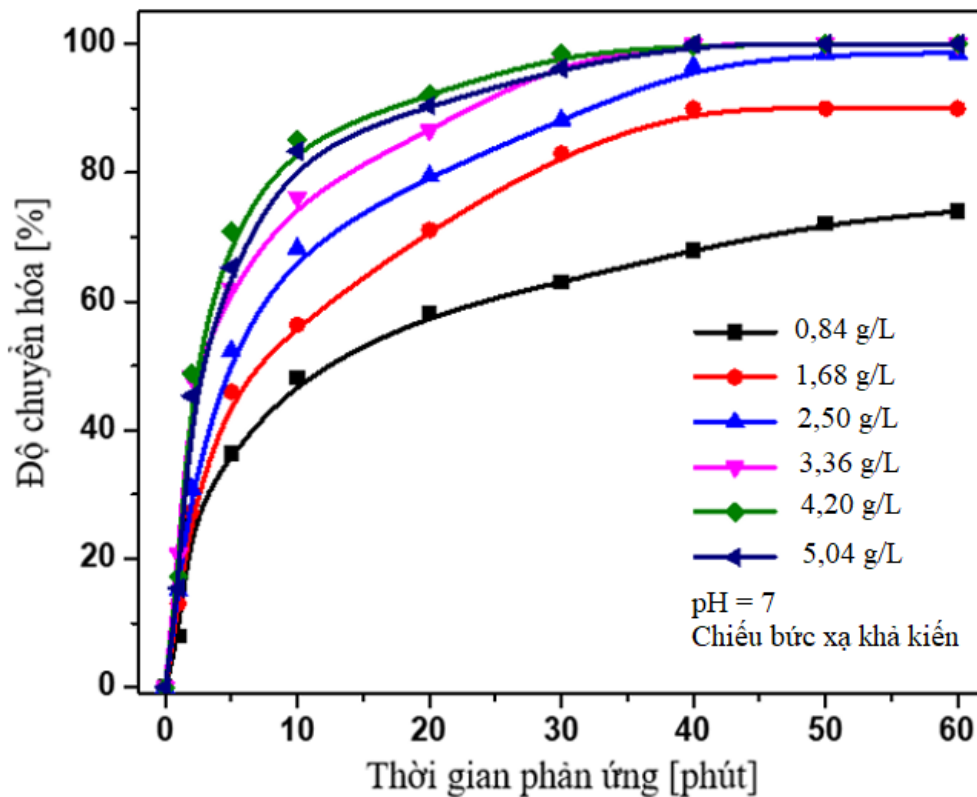
cường độ phát quang của mẫu 40% lớn hơn mẫu 30% (phổ PL Hình 3.22), nghĩa là tốc độ tái tổ hợp cặp e^-/h^+ của mẫu 40% lớn hơn mẫu 30%, do đó hoạt tính xúc tác quang của mẫu 40% kém hơn mẫu 30%.

Như vậy, trong các mẫu $g-C_3N_4$, UiO-66C và UiO-66C/ $g-C_3N_4$ (10, 20, 30, 40%) thì mẫu các mẫu biến tính UiO-66C/ $g-C_3N_4$ (10, 20, 30, 40%) có hoạt tính tốt hơn và trong đó, UiO-66C/ $g-C_3N_4$ -30% đạt hiệu suất phân hủy DMNP tốt nhất, đạt 98,55%. Từ kết quả này, mẫu xúc tác UiO-66C/ $g-C_3N_4$ -30% được lựa chọn để xác định các yếu tố ảnh hưởng, độ bền tái sử dụng trong điều kiện thử nghiệm như trong xác định hoạt tính xúc tác.

3.2.3. Yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy DMNP trên xúc tác UiO-66C/ C_3N_4 -30%

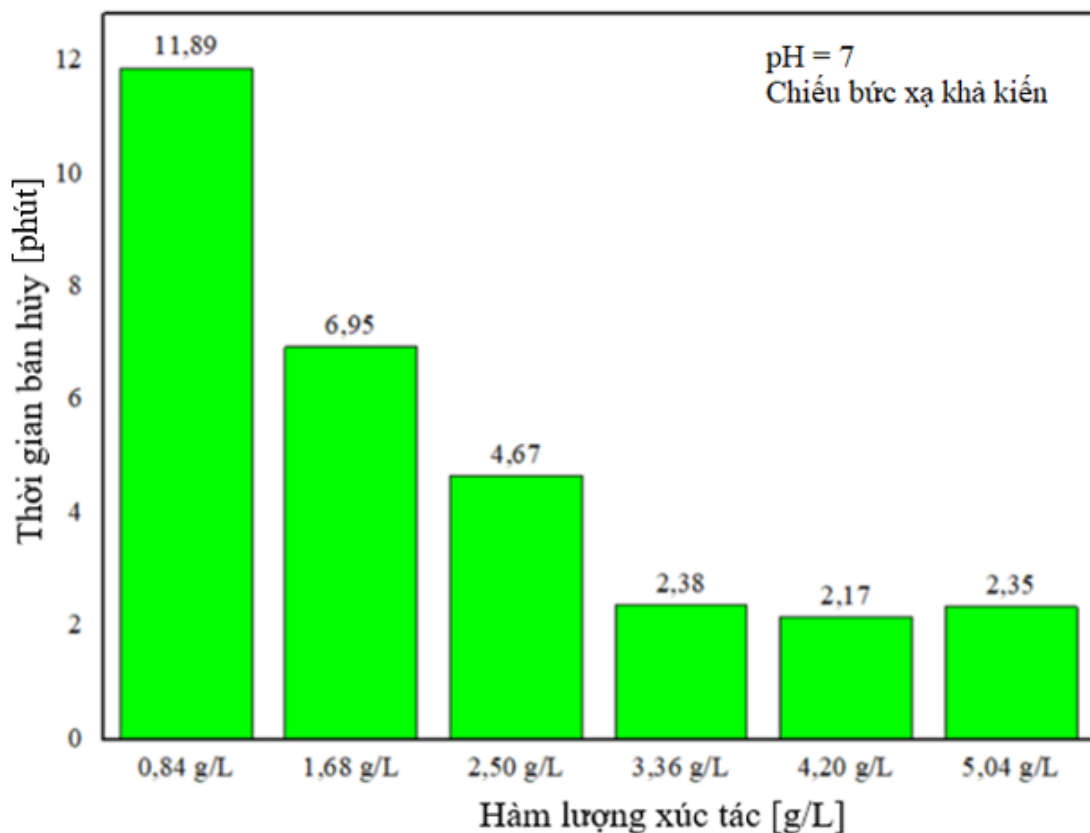
3.2.3.1. Ảnh hưởng của lượng xúc tác

Ảnh hưởng của lượng xúc tác UiO-66C/ $g-C_3N_4$ -30% đến khả năng chuyển hóa DMNP được thể hiện tại Hình 3.26. Để xác định ảnh hưởng của yếu tố này, luận án khảo sát các mẫu 0,84 mg, 1,68 mg, 2,50 mg, 3,36 mg, 4,20 mg và 5,04 mg UiO-66C/ $g-C_3N_4$ -30% được pha với 1 mL dung dịch DMNP (nồng độ 6,2 g/L).



Hình 3.26. Ảnh hưởng của lượng xúc tác UiO-66C/ $g-C_3N_4$ -30% đến khả năng chuyển hóa DMNP

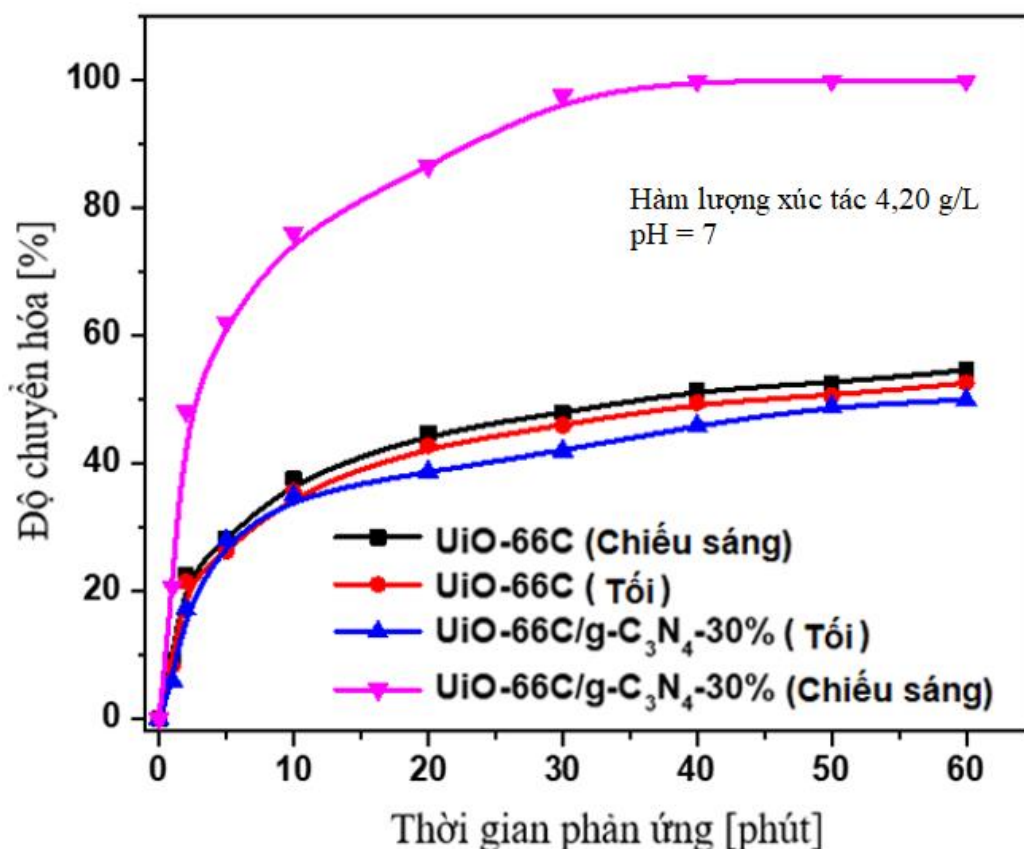
Kết quả cho thấy độ chuyển hóa DMNP tăng đáng kể (khoảng 14,8%) từ 84,1% với mẫu 0,84 g/L lên 98,9% với mẫu 4,20 g/L sau 60 phút chiếu sáng (Hình 3.26). Hiệu suất tăng lên có thể là do sự phân tán xúc tác một cách đồng đều trong dung dịch phản ứng, điều này làm tăng sự tiếp xúc giữa DMNP và các tâm xúc tác hoạt động [136]. Khi tăng hàm lượng xúc tác lên 5,04 g/L, độ chuyển hóa DMNP có xu hướng giảm nhẹ. Như vậy, với hàm lượng xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30% là 0,84, 1,68, 2,50, 3,36, 4,20 và 5,04 g/L, thời gian bán hủy DMNP trên các mẫu xúc tác này lần lượt là 11,89, 6,95, 4,67, 2,38, 2,17 và 2,35 phút (Hình 3.27). Từ Hình 3.27 thấy rằng chất xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30% với hàm lượng xúc tác 4,20 mg/mL cho thời gian bán hủy DMNP nhỏ nhất (nghĩa là hiệu suất chuyển hóa DMNP) tốt nhất.



Hình 3.27. Thời gian bán hủy DMNP với hàm lượng chất xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30% khác nhau

3.2.3.2. Ảnh hưởng của bức xạ ánh sáng

Sự phụ thuộc vào chiếu bức xạ ánh sáng đến hiệu suất chuyển hóa DMNP trên vật liệu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30% được trình bày tại Hình 3.28. Phản ứng được thực hiện ở điều kiện: hàm lượng xúc tác 4,20 g/L, môi trường nước (pH = 7) và chiếu/không chiếu xạ bức xạ ánh sáng khả kiến.

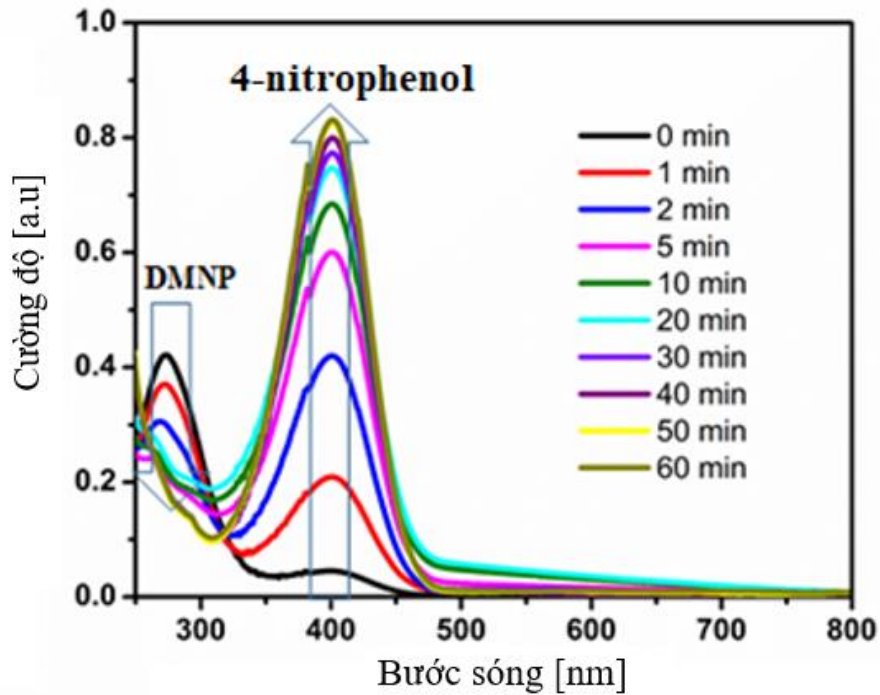


Hình 3.28. Sự phụ thuộc vào chiếu bức xạ ánh sáng của hiệu suất chuyển hóa DMNP trên vật liệu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30%

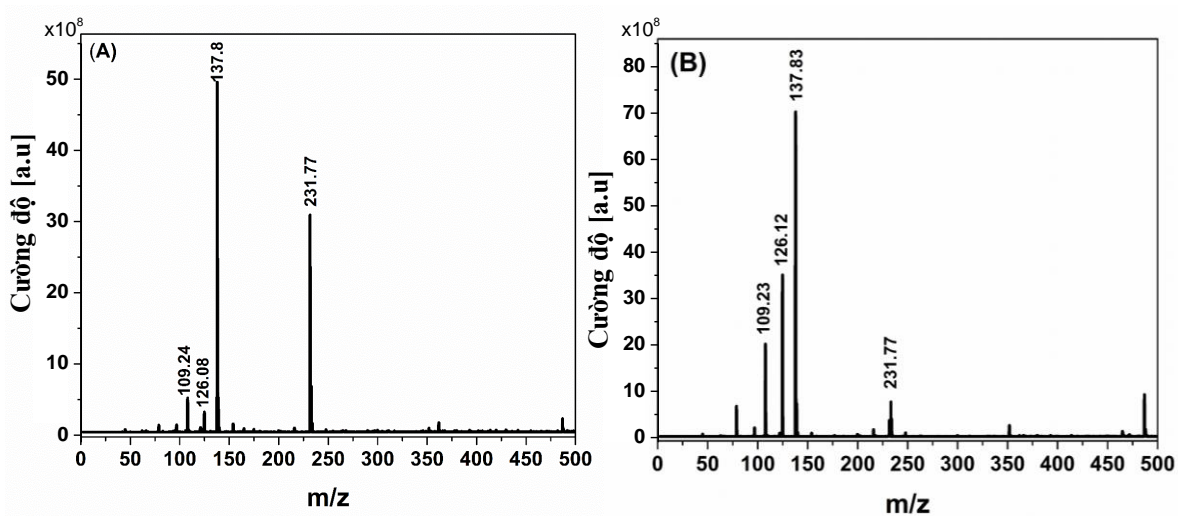
Đường cong động học của quá trình hấp phụ và phân hủy DMNP trên các vật liệu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30% (Hình 3.28), cho thấy trong bóng tối, các mẫu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30% đạt hiệu suất khoảng hơn 50% và UiO-66C cao hơn UiO-66C/g-C₃N₄ không đáng kể; điều này là do số lượng các cụm bát diện oxo-Zr₆ của UiO-66C/g-C₃N₄-30% thấp hơn của UiO-66C (Bảng 3.5). Sau 60 phút chiếu sáng, tỷ lệ phân hủy DMNP trên UiO-66C/g-C₃N₄-30% tăng đáng kể lên 98,90%, thể hiện hiệu ứng hấp thụ bức xạ ánh sáng cộng hưởng giữa UiO-66C và g-C₃N₄. Trong khi đó, hiệu suất chuyển hóa DMNP của UiO-66C cao hơn không đáng kể (khoảng 6%) khi chiếu bức xạ ánh sáng. Điều này là do UiO-66C hấp thụ bức xạ ánh sáng khả kiến kém [162].

Như vậy, trong các mẫu vật liệu UiO-66C/g-C₃N₄ được tổng hợp, chất xúc tác dị thể UiO-66C/g-C₃N₄-30% cho hiệu suất chuyển hóa DMNP tốt nhất. Trong điều kiện tối ưu là hàm lượng xúc tác 4,20 g/L, chiếu bức xạ ánh khả kiến thì thời gian bán hủy và hiệu suất cao nhất đạt lần lượt 2,17 phút và 98,90%.

Sản phẩm chuyển hóa DMNP trên xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30% với hàm lượng 4,20 g/L, trong môi trường nước (pH = 7), chiếu bức xạ bức xạ ánh sáng khả kiến được xác định bằng phổ UV-Vis của DMNP (Hình 3.29) và LC-MS (Hình 3.30A không chiếu bức xạ ánh sáng và Hình 3.30 B chiếu bức xạ ánh sáng). Kết quả tại Hình 3.29 nhận thấy rằng cường độ bước sóng ở 280 nm giảm do DMNP bị phân hủy và cường độ bước sóng tại 403 nm tăng do hình thành sản phẩm phản ứng thủy phân 4-nitrophenol.

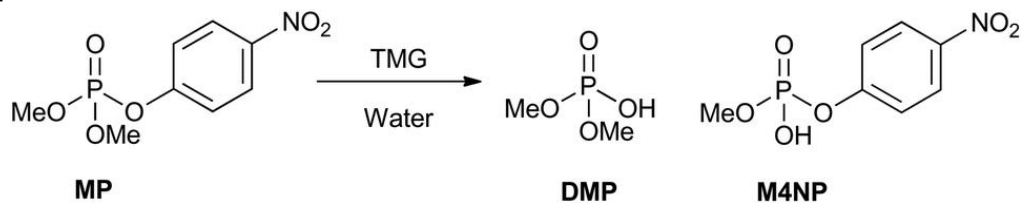


Hình 3.29. Phổ UV-Vis phân hủy DMNP bằng UiO-66C/g-C₃N₄-30%



Hình 3.30. Phổ LC-MS của DMNP (A) UiO-66C trong nước pH = 7, trong tối, (B) UiO-66C/g-C₃N₄-30% trong nước pH = 7 và chiếu bức xạ ánh sáng khả kiến

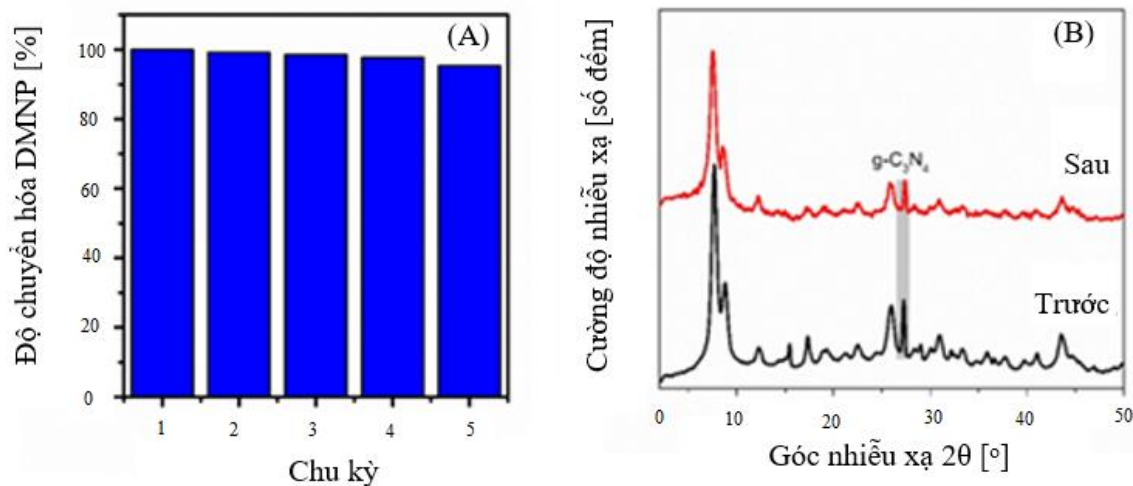
Phổ LC-MS của mẫu UiO-66C (Hình 3.30 A) cho thấy sản phẩm thủy phân DMNP trong nước (pH =7) trong điều kiện không chiếu bức xạ ánh sáng khả kiến gồm dimethyl phosphate (m/z = 126,08), methyl phosphate (m/z = 109,24), 4-nitrophenol (m/z =137,80), và methyl 4-nitrophenyl phosphate (m/z = 231,77). Đáng chú ý là methyl 4-nitrophenyl phosphate độc hơn DMNP [163]. Ngoài các pic đặc trưng cho các sản phẩm thủy phân DMNP, trên Hình 3.30B có các pic ở m/z 107,9 được quy cho methyl phosphate, pic 76 có thể là sản phẩm hydrocarbon mạch ngắn là sản phẩm của quá trình phân hủy 4-nitrophenol. Đỉnh pic 485 có thể là nó đã tồn tại trong trong hệ thống thiết bị phân tích, vì phân tử DMNP có phân tử m/z là 247,14 không thể phản ứng để hình thành sản phẩm m/z 485 lớn hơn rất nhiều. Quá trình phân hủy DMNP của chất xúc tác quang UiO-66C và UiO-66/g-C₃N₄ trong bóng tối là quá trình thủy phân liên kết P–O, điều này được thực hiện là do các chất xúc tác này chứa các tâm acid Lewis và Brosted. Phổ LC-MS của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄-30% (Hình 3.30 B) trong điều kiện chiếu bức xạ ánh sáng khả kiến cho thấy sản phẩm của phân hủy quang xúc tác và thủy phân chủ yếu là dimethyl phosphate (m/z = 126,12), methyl phosphate (m/z = 109,23) và 4-nitrophenol (m/z = 137,83). Điều này chứng tỏ xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30% phân hủy DMNP bởi sự kết hợp giữa thủy phân và phân hủy quang xúc tác tạo ra các sản phẩm ít độc hơn so với thủy phân thông thường (không chiếu bức xạ ánh sáng) trong môi trường nước. Điều này có thể giải thích như sau: UiO-66C trong điều kiện ở pH =7, trong môi trường nước thực hiện quá trình thủy phân liên kết P–O (các vị trí –P–O–C–, hoặc P–O–Me theo ký hiệu ở sơ đồ) theo báo cáo của Craig Wilson và cộng sự [163]. Do đó, các sản phẩm như dimethyl phosphate (DMP) và methyl 4-nitrophenyl phosphate (M4NP) được hình thành, sản phẩm M4NP phosphate độc hơn DMNP. Như vậy, quá trình thủy phân DMNP trong môi trường nước, pH =7 trên chất xúc tác UiO-66C thành dimethyl phosphate và 4-nitrophenol diễn ra chậm (thủy phân vị trí P–O của liên kết –P–O–C–), đồng thời quá trình thủy phân P–O của liên kết P–O–Me cũng diễn ra để hình thành sản phẩm methyl 4-nitrophenyl phosphate (M4NP). Sơ đồ các sản phẩm phân hủy có thể có đối với quá trình phân hủy methyl paraoxon (MP) (Các sản phẩm phân hủy bao gồm: dimethyl phosphate (DMP) và methyl 4-nitrophenyl phosphate (M4NP)) như sau [163].



Đối với chất xúc tác quang UiO-66C/g-C₃N₄ 30%, ngoài quá trình thủy phân liên kết P–O, thì các gốc như $\cdot\text{OH}$, và $\cdot\text{O}_2^-$ phản ứng với DMNP để tạo thành các chất ít độc. Ngoài ra, các gốc này cũng có thể tiếp tục phân hủy sản phẩm M4NP thành các sản phẩm ít độc hại hơn. Như vậy, cơ chế của UiO-66C/g-C₃N₄ 30% tạo thành các chất ít độc đối với DMNP bao gồm quá trình thủy phân và phản ứng phân hủy quang xúc tác.

3.2.4. Xác định độ bền tái sử dụng của xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30%

Độ chuyển hóa DMNP trên xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30% theo các chu kỳ và giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu này trước và sau khi sử dụng được trình bày tại Hình 3.31 A và Hình 3.31 B dưới đây:

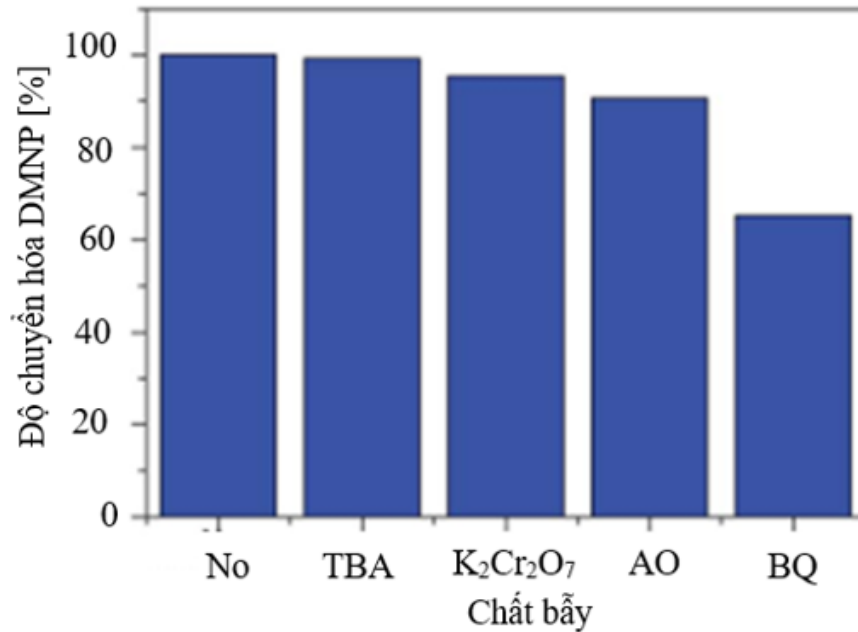


Hình 3.31. (A) Độ chuyển hóa DMNP trên UiO-66C/g-C₃N₄-30% ở các chu kỳ khác nhau; (B) Giản đồ XRD của UiO-66C/g-C₃N₄-30% trước và sau phản ứng

Độ bền tái sử dụng của mẫu xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30% được xác định bằng việc lặp lại quá trình phân hủy DMNP (6,2 g/L) với lượng xúc tác 4,20 g/L, trong môi trường nước (pH = 7), chiếu bức xạ ánh sáng khả kiến trong 60 phút. Kết quả là sau 5 chu kỳ phản ứng phân hủy (Hình 3.31 A), hiệu suất chuyển hóa DMNP giảm không đáng kể (vẫn ở mức trên 98%). Điều này chứng tỏ, hoạt tính quang xúc tác của UiO-66C/g-C₃N₄-30% có độ bền tái sử dụng tốt. Điều này cũng được xác nhận thêm bởi kết quả XRD của mẫu trước và sau phản ứng (Hình 3.31 B). **Trên giản đồ XRD**, cho thấy các đỉnh đặc trưng của các mẫu trước và sau phản ứng không có sự khác biệt đáng chú ý nào, cho thấy vật liệu vẫn giữ được sự ổn định sau 5 chu kỳ sử dụng.

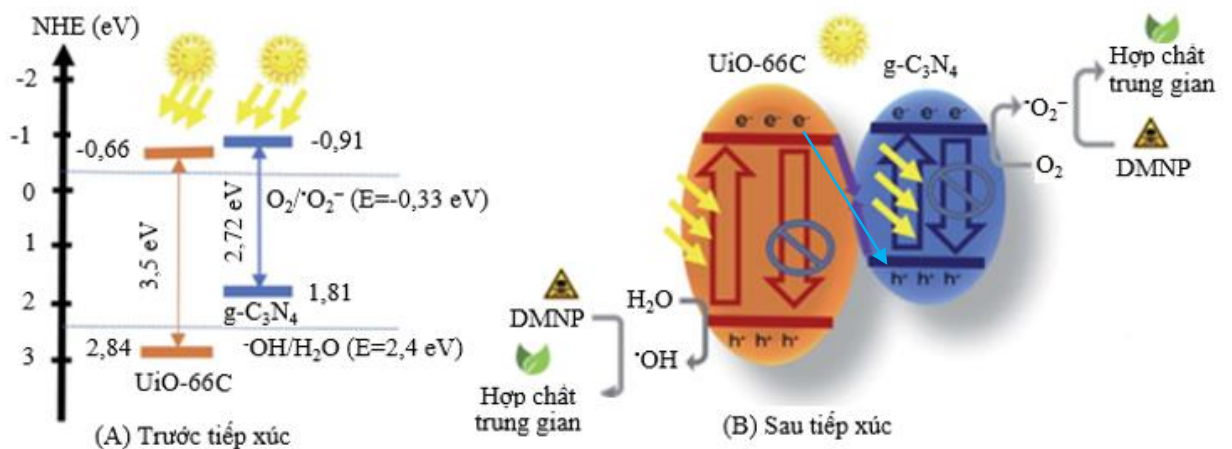
3.2.5. Đề xuất cơ chế phản ứng phân hủy DMNP trên xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄

Đầu tiên xác định vai trò của các gốc tự do trong phản ứng phân hủy DMNP trên xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄. Để thực hiện việc này, các thí nghiệm bẫy gốc hoạt động đã được thực hiện. Các chất bẫy điện tử gồm ammonium oxalate monohydrate (AO), tert-butanol (TBA), K₂Cr₂O₇, và 1,4-benzoquinone (BQ), được sử dụng để thu giữ h⁺, •OH, e⁻ và •O₂⁻ tương ứng [136] (Hình 3.32). Tại Hình 3.32, tốc độ phân hủy của DMNP bị ảnh hưởng mạnh bởi AO và BQ, chứng tỏ rằng các gốc h⁺ và •O₂⁻ có tác động mạnh đến sự phân hủy DMNP. Trong khi đó TBA và K₂Cr₂O₇ chỉ giảm nhẹ tỷ lệ loại bỏ DMNP. Vì vậy, gốc •O₂⁻ đóng vai trò thiết yếu trong sự phân hủy của DMNP.



Hình 3.32. Thí nghiệm bẫy điện tử

Mặt khác, dựa trên phổ UV-vis DRS (Hình 3.19) và biểu đồ Mott–Schottky (Hình 3.21) ở trên, cấu trúc vùng năng lượng của g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄ được phân tích (Hình 3.33 A). Cụ thể, giá trị E_{CB} của g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30% được ước tính là 0,91, 0,66 và 0,78 eV, tương ứng, có thể tạo ra gốc $\cdot O_2^-$ vì vị trí CB của các mẫu âm hơn so với vị trí thế oxi hóa khử $O_2/\cdot O_2^-$ (0,33 eV). Các gốc $\cdot OH$ có thể được tạo ra trên bề mặt UiO-66C do vị trí VB của UiO-66C (+2,84 eV) dương hơn điện thế chuẩn của $\cdot OH/H_2O$ (+2,40 eV). Đối với mẫu g-C₃N₄, gốc $\cdot OH$ không thể được tạo ra trên bề mặt của g-C₃N₄ vì vị trí VB của g-C₃N₄ (+1,81 eV) nhỏ hơn thế năng tiêu chuẩn của $\cdot OH/H_2O$.

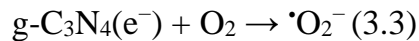


Hình 3.33. Cơ chế phân tách và chuyển electron/lỗ trống của UiO-66C/g-C₃N₄ trước khi tiếp xúc (A) và sau khi tiếp xúc (B)

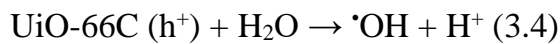
Dựa trên các nghiên cứu trước đây [164, 165] và phân tích cơ sở dữ liệu thực nghiệm, luận án đề xuất cơ chế quang xúc tác của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄, như được minh họa trong Hình 3.33 B. Hoạt động xúc tác quang của chất xúc tác dị thể UiO-66C/g-C₃N₄ được hình thành nhờ sự tích hợp bức xạ ánh sáng giữa UiO-66C và g-C₃N₄ với các vị trí CB và VB thích hợp. Dưới bức xạ ánh sáng khả kiến, hình thành dị thể giữa UiO-66C và g-C₃N₄. Đầu tiên, khi xúc tác g-C₃N₄ và UiO-66C được tiếp xúc với nguồn bức xạ ánh sáng khả kiến có năng lượng lớn hơn E_g của vật liệu, e⁻ trong vùng VB bị kích thích chuyển sang vùng CB, do đó tạo ra e⁻ trong CB và h⁺ trong VB, đóng vai trò là tác nhân chất khử và chất oxy hóa, tương ứng, (phương trình 3.2).



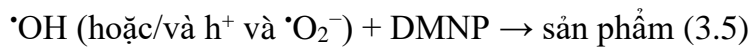
Sau đó, e⁻ trong CB của UiO-66C kết hợp lại với h⁺ trong VB của g-C₃N₄. e⁻ trong CB của g-C₃N₄ phản ứng với O₂ được hấp phụ trên bề mặt g-C₃N₄ để tạo ra gốc [•]O₂⁻ (phương trình 3.3).



Ngoài ra, h⁺ ở vùng VB của UiO-66C phản ứng với H₂O để tạo thành gốc [•]OH (phương trình 3.4).



Cuối cùng, các gốc như [•]O₂⁻, h⁺ và [•]OH oxy hóa DMNP để tạo ra các sản phẩm ít độc hơn (phương trình 3.5).



Như vậy, nguyên tắc xúc tác quang của UiO-66C/g-C₃N₄-30% cũng như các vật liệu xúc tác quang khác, tức là sẽ tạo ra cặp e⁻/h⁺ đóng vai trò là các tác nhân chất khử và chất oxy hóa. Trong cơ chế xúc tác quang của vật liệu xúc tác dị thể UiO-66C/g-C₃N₄-30%, việc gắn UiO-66C lên g-C₃N₄ đã hạn chế sự tái tổ hợp cặp e⁻/h⁺ trong UiO-66C (một phần e⁻ trong CB của UiO-66C kết hợp lại với h⁺ trong VB của g-C₃N₄), qua đó góp phần tăng cường hoạt tính của vật liệu.

Tóm lại, vật liệu UiO-66C/g-C₃N₄-30% đã được luận án tổng hợp thành công từ chất liên kết tự tổng hợp. Với điều kiện khối lượng xúc tác 4,20 g/L, môi trường nước (pH=7), chiếu bức xạ ánh sáng khả kiến trong 60 phút thì UiO-66C/g-C₃N₄-

30% phân hủy DMNP (6,2 g/L) với thời gian bán hủy và hiệu suất chuyển hóa lần lượt 2,17 phút và 98,9%. Việc tự tổng hợp chất liên kết H₂BDC từ nhựa PET phế thải mở ra tiềm năng khai thác các nguồn chất thải này vào khoa học và thực tiễn. Mặt khác, chất xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30% có hoạt tính tốt trong môi trường nước (pH = 7), chiếu bức xạ ánh sáng khả kiến, điều này giúp đưa vào sử dụng thực tế dễ hơn. Tuy nhiên, hạn chế là trong điều kiện không chiếu bức xạ ánh sáng, hiệu suất chuyển hóa thấp (đạt khoảng 50%), sản phẩm phân hủy có metyl 4-nitrophenyl phosphate độc hơn DMNP [163]. Do vậy, xem xét xúc tác có thể sử dụng trong các điều kiện khác nhau là cần thiết. Trong mục tiếp theo, luận án khảo sát Zr-MOFs-TM nhằm tìm loại vật liệu có thể khắc phục một phần những hạn chế nêu trên.

3.3. Vật liệu Zr-MOFs-TM

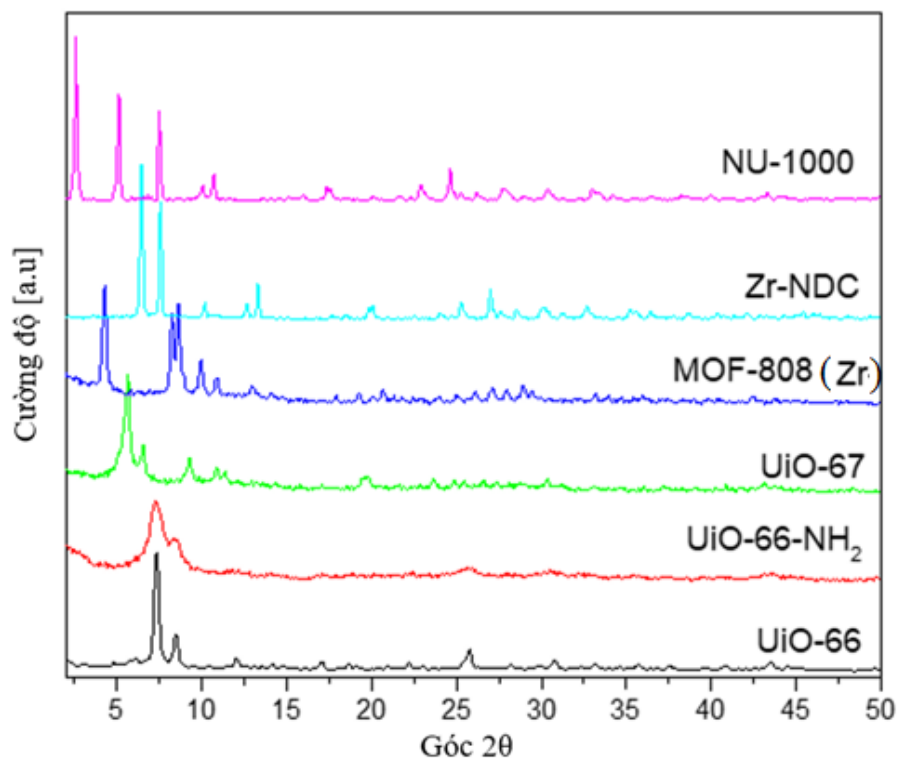
Trong mục này trình bày đặc trưng cấu trúc, hình thái tinh thể và hoạt tính xúc tác của Zr-MOFs-TM gồm UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, Zr-NDC, NU-1000, và MOF-808(Zr).

3.3.1. Đặc trưng vật liệu

3.3.1.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Cấu trúc vật liệu của UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000 được nghiên cứu bằng giảm đồ XRD (Hình 3.34). Theo đó, UiO-66 và UiO-66-NH₂ có các đỉnh ở $2\theta \sim 7,2^\circ, 8,3^\circ, 22^\circ, 26^\circ, 31^\circ$, và 44° tương ứng với mặt phẳng phản xạ (111), (200), (044), (006), (117) và (339) của UiO-66 (CCDC No. 733458) [10, 72, 152].

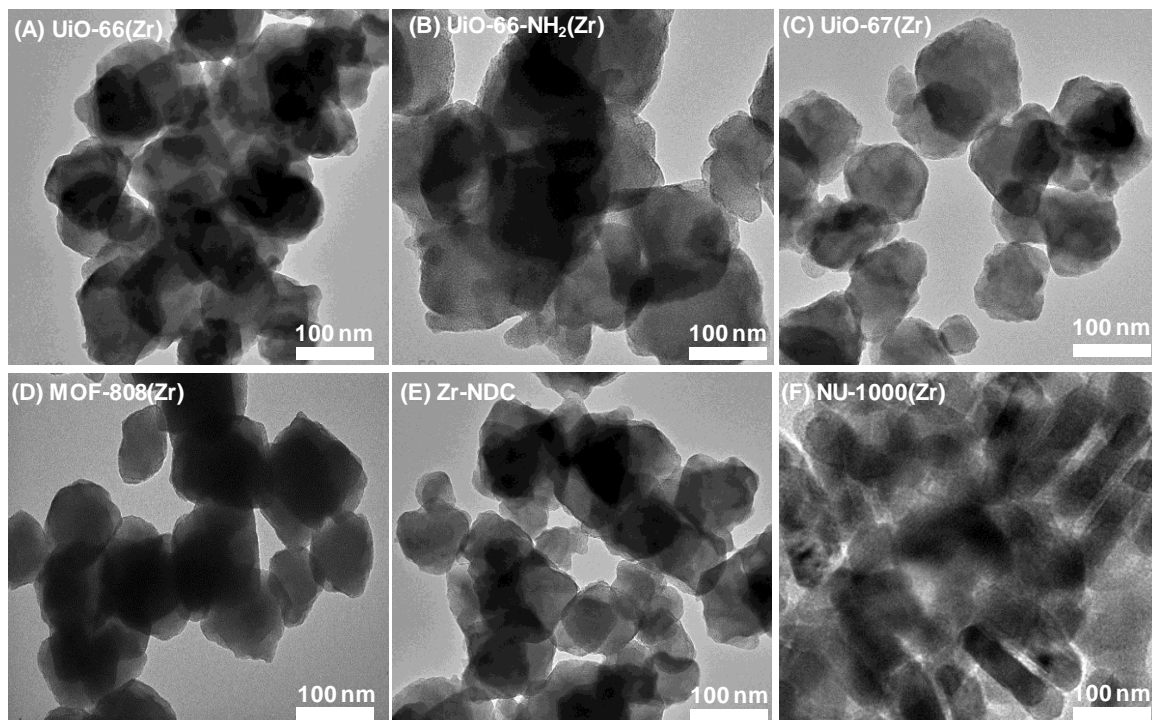
Các đỉnh ở $2\theta \sim 5,6, 6,8$, và $17,1^\circ$ tương ứng với mặt phẳng phản xạ (222), (400), và (422) đặc trưng của pha tinh thể UiO-67 [166]. Mẫu MOF-808(Zr) có các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta \sim 4,35^\circ, 8,33^\circ$ và $8,70^\circ$ được gán cho các mặt phẳng phản xạ (111), (311) và (222) (CCDC No. 1002672) [109]. Vật liệu Zr-NDC có các đỉnh nhiễu xạ ở $2\theta \sim 6,51^\circ, 7,42^\circ, 10,55^\circ, 12,25^\circ$ và $12,81^\circ$ tương ứng với (111), (200), (220), (311) và (400) [87, 167]. Mẫu NU-1000 có đỉnh ở $2\theta \sim 2,64^\circ, 5,13^\circ$ và $7,52^\circ$ tương ứng với mặt phẳng (010), (020) và (021) (CAS: 1446138-63-1) [96, 168].



Hình 3.34. Giải đồ XRD của UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000

3.3.1.2. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Ảnh hiển vi điện tử truyền qua của các mẫu UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000 được trình bày tại Hình 3.35 dưới đây.

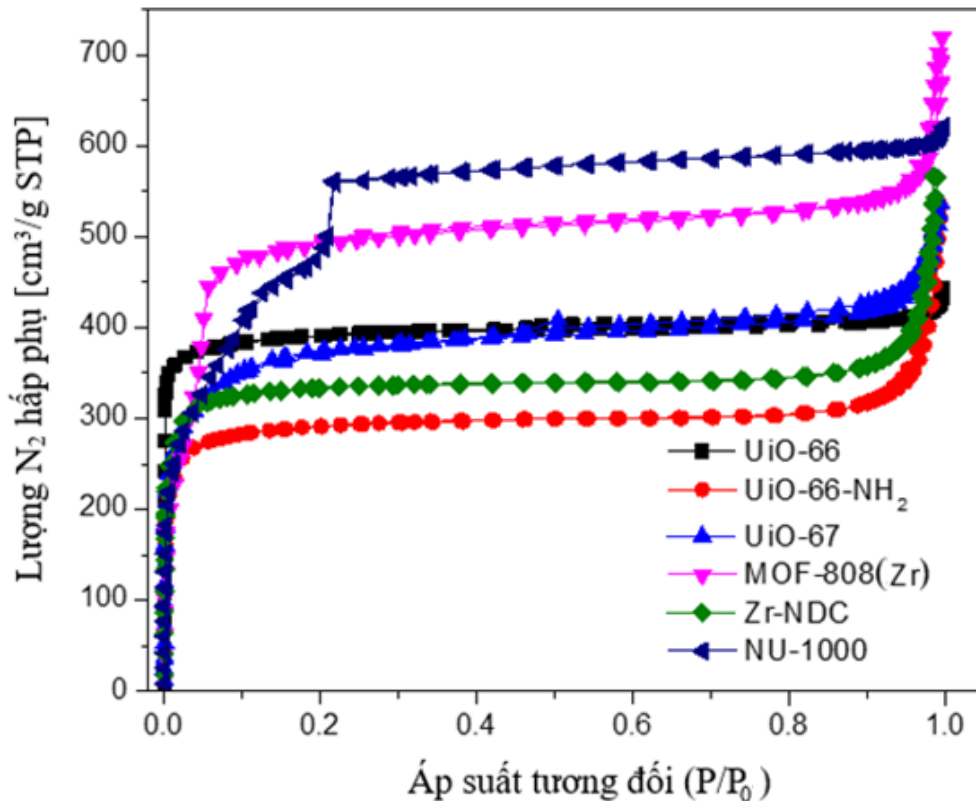


Hình 3.35. Ảnh TEM của UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000

Ảnh TEM của mẫu UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000 cho thấy hình dạng của các hạt vật liệu này không đồng đều và kích thước dao động từ 80 đến 120 nm (Hình 3.35). Quan sát ảnh TEM thấy rằng, các chất liên kết H₂BDC, H₂PBDC, H₃BTC kết hợp với cụm Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄ tạo ra hình thái học tương tự nhau. Đối với mẫu NU-1000, cấu trúc của TBAPy kết hợp với cụm Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄ tạo thành cấu trúc vi tinh thể hình que khá đồng đều.

3.3.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ

Phương pháp nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước mao quản của vật liệu (Hình 3.36). Các mẫu Zr-MOFs đều hấp phụ lượng khá lớn N₂ trong phạm vi áp suất tương đối thấp ($P/P_0 < 0,1$), cho thấy sự hiện diện vi mao quản [67]. Ở phạm vi áp suất tương đối P/P_0 cao ($\sim 0,9 \div 1,0$) cho thấy sự xuất hiện của mao quản trung bình, do các đường đẳng nhiệt có vòng trễ [67].

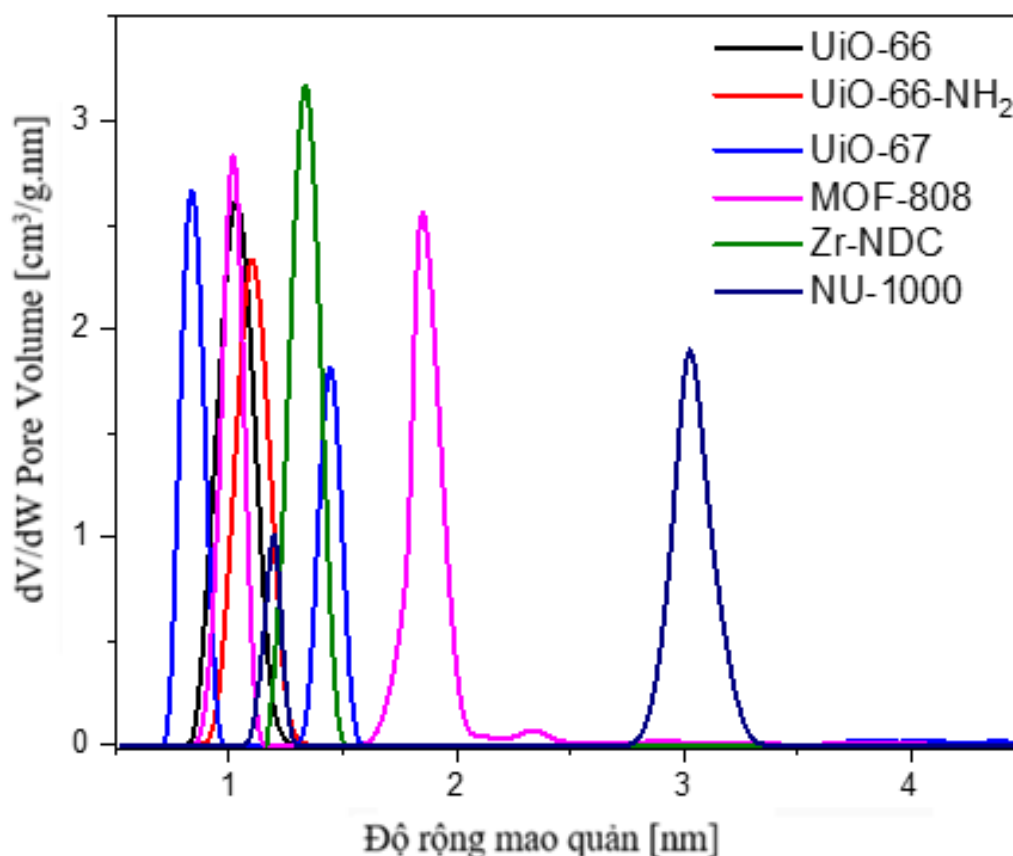


Hình 3.36. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ của UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000

Các đặc tính bề mặt của Zr-MOFs được trình bày trong Bảng 3.6 cho thấy, diện tích bề mặt riêng của các Zr-MOFs dao động từ 1019 đến 1756 m²/g và thể tích

mao quản đạt 0,657 đến 1,159 cm^3/g . Trong đó, MOF-808(Zr) có diện tích bề mặt riêng (1756 m^2/g) và thể tích mao quản (1,159 cm^3/g) lớn hơn các loại Zr-MOFs khác được tổng hợp trong luận án này. Kết quả này phù hợp với công bố của Furukawa & et al [106] hay Xua & et al [108], theo đó vật liệu MOF-808(Zr) là loại Zr-MOFs có diện tích bề mặt riêng lớn.

Hình 3.37 trình bày sự phân bố kích thước mao quản UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000 được suy ra từ mô hình Lý thuyết hàm mật độ (Density Function Theory, DFT). Sự phân bố kích thước mao quản của mẫu MOF-808(Zr) cho thấy hai loại lồng, bao gồm các lồng adamantane lớn (1,85 nm) và các cửa sổ lục giác (1,02 nm) [110]. Tương tự, vật liệu UiO-66, UiO-66-NH₂, Zr-NDC có lồng bát diện 1,02, 1,12 nm và 1,15 nm, tương ứng. Vật liệu UiO-67 có hai lồng bát diện và tứ diện tương ứng 1,45 và 0,83 nm, vật liệu NU-100 có hai lồng có kích thước 1,2 và 3,08 nm.



Hình 3.37. Sự phân phân bố mao quản (tính theo DFT) của UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000

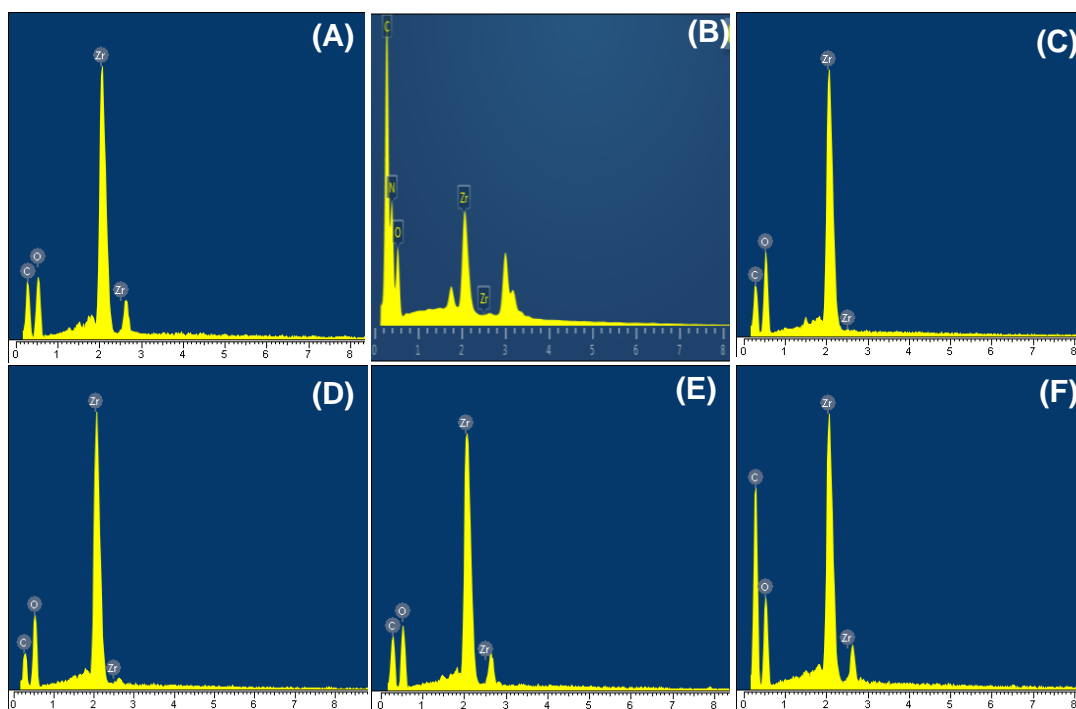
Bảng 3.6. Đặc tính bề mặt của Zr-MOFs

Vật liệu	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	D_{pore} (nm)	
			Cửa sổ lục giác (nm)	Lồng Adamantane (nm)
UiO-66	1434	0,657	-	1,02
UiO-66-NH ₂	1019	0,755	-	1,12
UiO-67	1342	0,807	0,83	1,45
MOF-808(Zr)	1756	1,159	1,02	1,85
Zr-NDC	1332	0,786	-	1,15
NU-1000	1685	0,980	1,20	3,08

* $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$ diện tích bề mặt, $V_{\text{pore}}(\text{cm}^3/\text{g})$ thể tích mao quan quản, $D_{\text{pore}}(\text{nm})$ kích thước mao quản trung bình tính theo mô hình DFT.

3.3.1.4. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS)

Phổ EDS của UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC và NU-1000 (Hình 3.38), cho thấy Zr-MOFs có thành phần chính gồm các nguyên tố C, O, Zr. Đối với mẫu UiO-66-NH₂, hàm lượng N chiếm 4,87%, sự xuất hiện của N là do nó được tổng hợp từ chất liên kết chứa nhóm chức -NH₂ (H₂BDC-NH₂).



Hình 3.38. EDS của UiO-66 (A), UiO-66-NH₂ (B), UiO-67 (C), MOF-808 (D), Zr-NDC (E) và NU-1000 (F)

Bảng 3.7 cho thấy % khối lượng của các nguyên tử C, O và Zr có sự thay đổi rõ rệt, phụ thuộc chủ yếu vào chất liên kết hữu cơ. Cụ thể, hàm lượng C thay đổi từ 28,16 đến 50,75%, O thay đổi từ 25,39 đến 35,65%, và nguyên tố Zr thay đổi từ 22,70 đến 36,19%. Kết quả này do một cụm $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4$ liên kết với 12 nhóm $-COO^-$ của các chất liên kết H_2BDC , H_2PBDC , H_2NDC và $H_2BDC-NH_2$ (6 phân tử chất liên kết H_2BDC , H_2PBDC , H_2NDC và $H_2BDC-NH_2$); trong khi đó một cụm $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4$ liên kết với 6 hoặc 8 nhóm $-COO^-$ của các chất liên kết H_3BTC , H_3TBAPy (2 phân tử liên kết H_3BTC , H_3TBAPy). Như vậy, vật liệu MOF-808(Zr) có số lượng tâm Zr cao nhất (% wt chiếm khoảng 36,19%, Bảng 3.7) trong số Zr-MOFs tổng hợp.

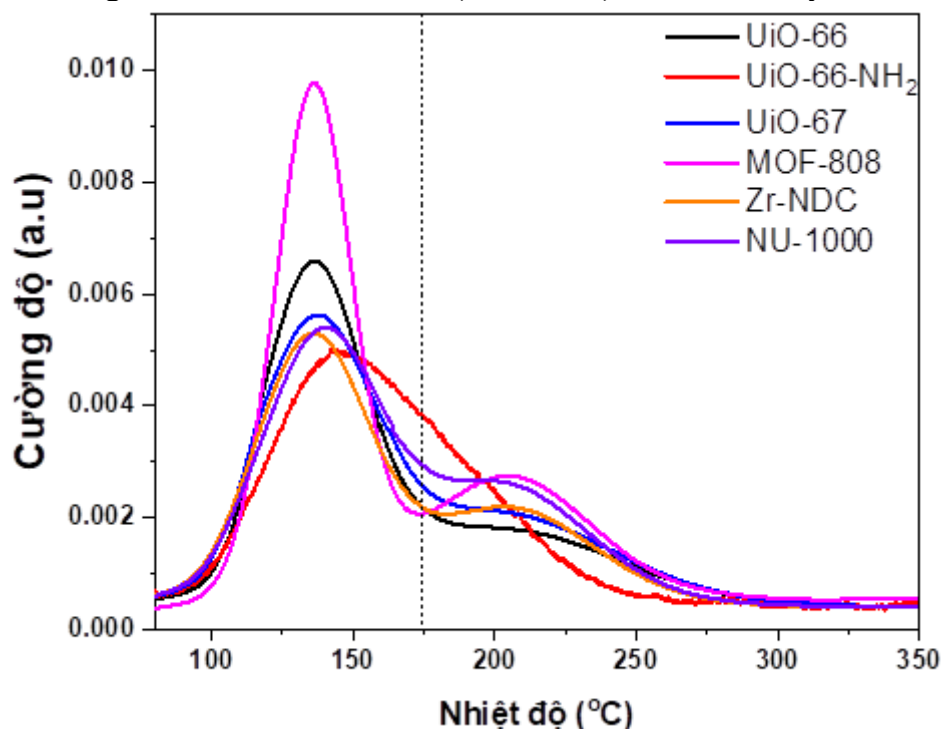
Bảng 3.7. Thành phần phần trăm (%) các nguyên tố trong Zr-MOFs

Vật liệu	C	O	Zr	N	Tổng
UiO-66	37,71	33,25	29,04	-	100
UiO-66-NH ₂	36,92	30,84	27,37	4,87	100
UiO-67	50,75	25,39	23,86	-	100
MOF-808(Zr)	28,16	35,65	36,19	-	100
Zr-NDC	45,94	28,99	25,07	-	100
NU-1000	51,81	25,49	22,70	-	100

Các kết quả phân tích đặc trưng cho thấy rằng, UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC được tổng hợp thành công. Trong đó, MOF-808(Zr) có diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản lớn nhất lần lượt là 1756 m²/g và 1,159 cm³/g, và có số lượng tâm Zr cao nhất (% wt chiếm 36,19 %, Bảng 3.7) trong các Zr-MOFs này.

3.3.1.5. Tính chất acid của xúc tác Zr-MOFs-TM

Tính chất acid của vật liệu Zr-MOFs-TM được xác định bằng quá trình giải hấp theo chương trình nhiệt độ amoniac (NH₃-TPD) được trình bày ở Hình 3.39.



Hình 3.39. Giải độ NH₃-TPD của Zr-MOFs-TM

Giản đồ Hình 3.39 cho thấy các đỉnh nằm trong khoảng 100-160 °C và 180-260 °C của vật liệu Zr-MOFs-TM được gán cho tính chất acid yếu và trung bình của các nhóm μ_3 -OH, $-\text{OH}_2$ và $-\text{OH}$. Vật liệu MOF-808 có cường độ ở 136 °C mạnh nhất, cho thấy sự tồn tại nhiều các tâm acid yếu. Vật liệu NU-1000 có cường độ đỉnh của vùng acid trung bình cao nhất. Hình 3.39 cho thấy số lượng tâm acid yếu và acid trung bình rất khác nhau khi kết hợp cụm oxo $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$ với các chất liên kết hữu cơ khác nhau. Bảng 3.8, tổng lượng NH_3 được giải hấp thấp nhất trong các vật liệu Zr-MOFs-TM là vật liệu Zr-NDC (0,453 mmol/g). Ngược lại, vật liệu MOF-808 cho thấy tổng lượng NH_3 được giải hấp cao hơn đáng kể, đạt 0,644 mmol/g.

Bảng 3.8. Tính acid của vật liệu Zr-MOFs-TM

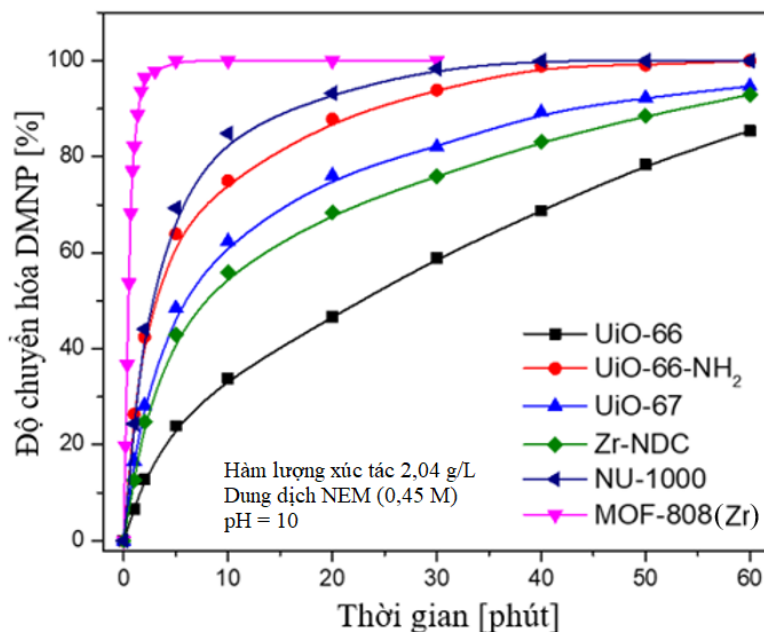
Mẫu	UiO-66	UiO-67-NH ₂	UiO-67	MOF-808(Zr)	Zr-NDC	NU-1000
TPD-NH ₃ (mmol/g)						
Acid yếu	0,339	0,309	0,314	0,421	0,306	0,315
Acid trung bình	0,154	0,185	0,174	0,223	0,147	0,231
Tổng	0,493	0,494	0,488	0,644	0,453	0,546

Độ rộng mao quản và độ acid đều là hai yếu tố rất quan trọng quyết định đến hiệu quả xử lý DMNP trên chất xúc tác Zr-MOFs-TM, do mao quản phải đủ lớn để DMNP có thể khuếch tán vào trong các mao quản của vật liệu, tiếp theo các tâm acid mới bắt đầu phản ứng với DMNP, để hình thành các sản phẩm.

Hình 3.38 và Bảng 3.6, Bảng 3.8 cho thấy vật liệu MOF-808(Zr) có hiệu quả cao hơn NU-1000, mà kích thước mao quản NU-1000 lại lớn hơn, nhưng độ acid thấp hơn, kết quả này cho thấy khi mao quản đủ lớn, thì độ acid quyết định đến hiệu quả xử lý DMNP.

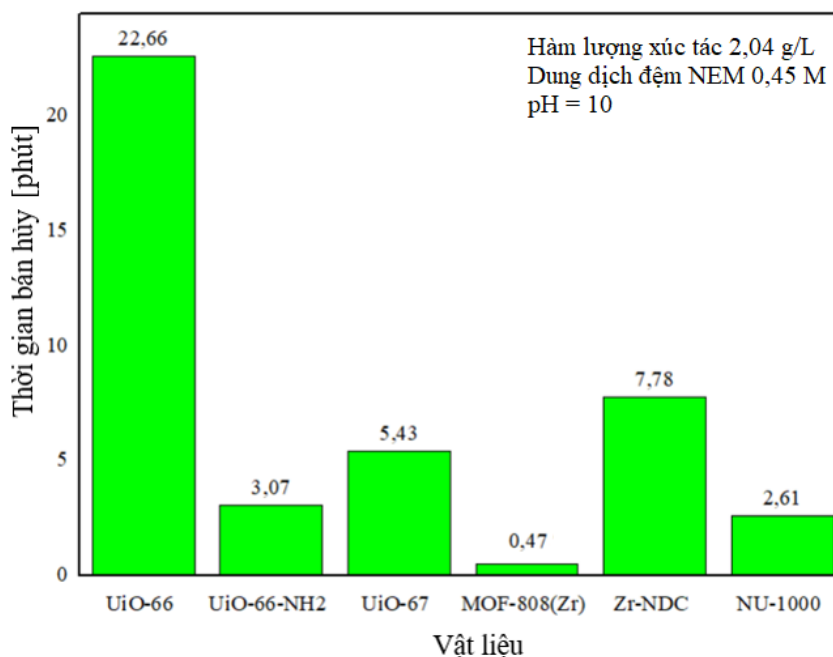
3.3.2. Hoạt tính xúc tác Zr-MOFs-TM

Hoạt tính xúc tác được xác định bằng phương pháp sử dụng 2,04 mg chất xúc tác phân hủy DMNP (6,2 g/L) trong môi trường dung dịch đệm NEM (0,45 M, pH = 10), kết quả được biểu thị tại Hình 3.40. Từ kết quả cho thấy ảnh hưởng của chất liên kết hữu cơ trong các mẫu Zr-MOFs đối với quá trình phân hủy của DMNP. Từ Hình 3.39 thấy rằng, khả năng chuyển hóa DMNP trên các chất xúc tác Zr-MOFs diễn ra với tốc độ rất nhanh. Điều này được giải thích bởi vật liệu Zr-MOFs chứa các cụm Zr_6 nhiều tâm acid Lewis [66] và các liên kết H thuận lợi giữa μ_3 -OH trên các nút Zr_6 với các phân tử nước góp phần tăng tốc độ của quá trình thủy phân xúc tác [169].



Hình 3.40. Hiệu suất chuyển hóa lý DMNP của các chất xúc tác UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, Zr-ND, NU-1000, và MOF-808(Zr)

Hơn nữa, tốc độ phân hủy chất mô phỏng DMNP được tăng cường do sự cải thiện kích thước hạt nano, diện tích bề mặt riêng cao và có độ rỗng mao quản lớn (đối với mẫu MOF-808(Zr) và NU-1000) giúp quá trình khuếch tán DMNP lên xúc tác nhanh hơn. Cụ thể, thời gian bán hủy của DMNP trên các vật liệu này giảm dần theo thứ tự UiO-66 > Zr-NDC > UiO-67 > UiO-66-NH₂ > NU-1000 > MOF-808(Zr) tương ứng 22,66 > 5,43 > 7,78 > 3,07 > 2,61 > 0,47 phút (Hình 3.41).



Hình 3.41. Thời gian bán hủy DMNP trên các chất xúc tác UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC, và NU-1000

Vật liệu UiO-66 với cụm $Zr_6(OH)_6(H_2O)_6$ kết nối với 12 liên kết dibenzencarboxylic acid có thể thủy phân DMNP với thời gian bán phân hủy là 22,66 phút trong dung dịch NEM, kết quả này phù hợp với công bố của Katz M. J & et al [83] và Larsson A & et al [170]. Thời gian bán hủy DMNP trên UiO-66 lớn hơn các vật liệu còn lại có thể là do kích thước DMNP (khoảng $1,1 \times 0,45$ nm) lớn nên gây khó khăn trong việc tiếp cận phần bên trong của UiO-66 (0,97 nm, Bảng 3.6) [116]. Vật liệu Zr-NDC, UiO-67, NU-1000 và MOF-808(Zr) có thể phân hủy DMNP với thời gian bán phân hủy 7,78, 5,43, 2,61 và 0,47 phút, tương ứng. Thời gian bán phân hủy của các chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ photpho giảm (tốc độ phân hủy tăng) được cho là do sự mở rộng độ rộng mao quản, giúp tăng khả năng tiếp cận bên trong Zr-MOFs với tác nhân DMNP và nồng độ các tâm acid Lewis tăng [66, 89]. Đối với mẫu UiO-66-NH₂, các nhóm amin chức năng hóa bề mặt đã làm gia tăng tốc độ thủy phân DMNP, do sự thay đổi môi trường phản ứng. Các nhóm amin hoạt động như các bazơ Lewis trung hòa các sản phẩm có tính acid của quá trình thủy phân [39]. Tuy nhiên, các chất liên kết hữu cơ chứa các nhóm amin có giá thành cao, dẫn đến khó tổng hợp MOF-NH₂ với số lượng lớn.

Kết quả xác định hoạt tính cho thấy, vật liệu MOF-808(Zr) cho thời gian bán phân hủy DMNP nhanh nhất 0,47 phút và phân hủy hoàn toàn tác nhân này trong 3,00 phút. Vì vậy, MOF-808(Zr) được lựa chọn để biến tính với ion kim loại tạo ra vật liệu MOFs lưỡng kim, qua đó, tạo ra loại vật liệu có những ưu điểm như có nhiều tâm hoạt động, độ ổn định hóa học và độ xốp cao, nhằm tăng hoạt tính xúc tác [20]. Trong luận án này, ion Ti^{4+} được lựa chọn đưa vào khung MOF-808(Zr) do Ti cùng nhóm kim loại chuyển tiếp với Zr (nhóm IVB), bán kính ion của Ti^{4+} và Zr^{4+} khá tương đồng nhau lần lượt là 0,68 Å, 0,82 Å, vì vậy chúng có thể thay thế lẫn nhau hoặc liên hiệp với nhau trên khung mạng. Bên cạnh đó, M. Qin và cộng sự [82], đã đưa thành công Hf^{4+} và Ti^{4+} vào khung vật liệu Zr-MOFs là UiO-66(Zr), qua đó, tăng khả năng hấp phụ và hoạt tính của vật liệu này. Do đó, MOF-808(Zr) biến tính bằng ion Ti^{4+} (ký hiệu là Ti-MOF-808(Zr)) được tổng hợp từ chất liên kết thương mại sẽ được thảo luận trong mục tiếp theo của luận án.

3.4. Vật liệu Ti-MOF-808(Zr)

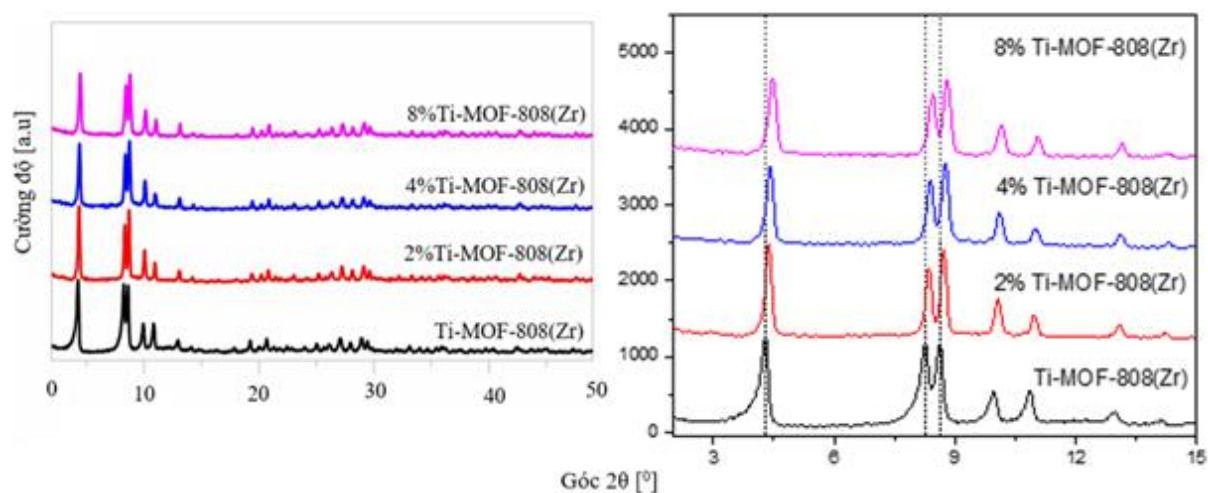
3.4.1. Đặc trưng vật liệu Ti-MOF-808(Zr)

Để so sánh giữa Ti-MOF-808(Zr) và MOF-808(Zr) chưa biến tính, trong mục

này luận án trình bày kết quả phân tích của cả hai loại vật liệu này.

3.4.1.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Giảm đồ XRD dạng bột của các mẫu (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr) và MOF-808(Zr) không biến tính được trình bày tại Hình 3.42.



Hình 3.42. Giảm đồ XRD của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr)

Từ giảm đồ XRD Hình 3.42, thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ của MOF-808 (Zr) ở 2θ là $4,35^\circ$, $8,33^\circ$, $8,7^\circ$, $9,99^\circ$ và $10,88^\circ$ được gán cho các mặt phẳng phản xạ (111), (311), (222), (400) và (331) (CCDC số 1002672) [109]. Trong các mẫu MOF-808(Zr) lưỡng kim, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của MOF-808 (Zr) chưa biến tính được duy trì sau khi bổ sung Ti^{4+} . Kết quả này cho thấy, cấu trúc MOF-808 (Zr) không bị phá vỡ trong quá trình biến tính. Hơn nữa, các đỉnh nhiễu xạ 2θ tại $4,35^\circ$, $8,33^\circ$ và $8,7^\circ$ cho thấy sự dịch chuyển nhẹ về phía các góc 2θ lớn hơn. Sự dịch chuyển này là do bán kính ion của Ti^{4+} (0,68 Å) nhỏ hơn so với Zr^{4+} (0,82 Å), dẫn đến sự co lại của mạng tinh thể trong cấu trúc MOF-808 (Zr) [82].

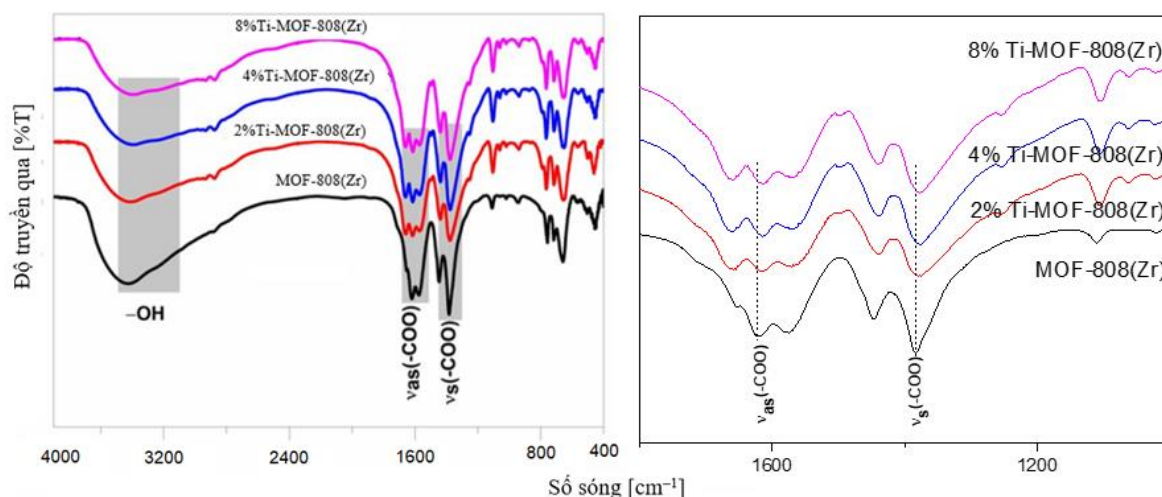
Phương trình Debye-Scherrer (2.1) được áp dụng để tính kích thước tinh thể trung bình của các mẫu MOF, kết quả là chúng nằm trong khoảng từ 30,2 đến 33,8 nm (Bảng 3.8). Các tham số mạng của mẫu MOF-808 (Zr) cũng được tính toán bằng chỉ số Miller và định luật Bragg, các mẫu MOF-808(Zr) này có cấu trúc lập phương với các tham số mạng $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ và $a = b = c = 35,56$ Å (Bảng 3.8). Những kết quả này phù hợp với kết quả được báo cáo bởi W. Zhang [171] và B. Yang [172]. Sự thay đổi nhỏ trong các thông số mạng quan sát được trong mẫu lưỡng kim (2, 4, 8%)Ti–MOF-808 (Zr) là do sự tích hợp của Ti^{4+} (0,68 Å) với bán kính ion nhỏ hơn so với Zr^{4+} (0,82 Å).

Bảng 3.8. Các thông số mạng cơ bản và kích thước tinh thể trung bình của MOF-808 (Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr)

Mẫu	a = b = c (Å)	Kích thước hạt (nm)
MOF-808(Zr)	35,56	30,20
2% Ti-MOF-808(Zr)	34,91	33,80
4% Ti-MOF-808(Zr)	34,60	33,30
8% Ti-MOF-808(Zr)	34,29	33,20

3.4.1.2. Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

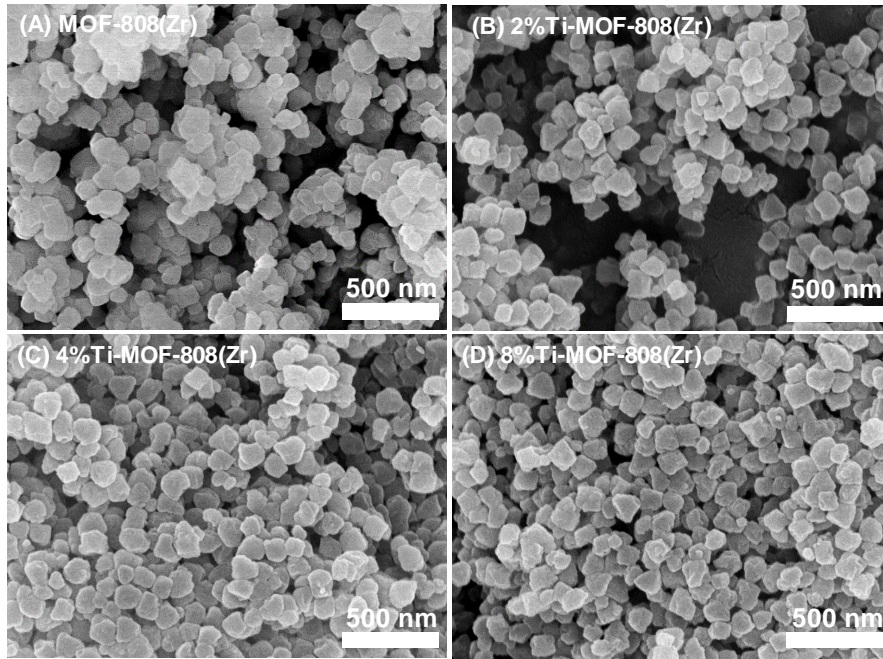
Kết quả phân tích quang phổ FT-IR của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr) (Hình 3.43), thấy rằng, cả hai mẫu vật liệu này có những đặc điểm riêng biệt. Đáng chú ý, nó hiển thị dao động kéo dài của nhóm -OH trong khoảng $3700 \div 3200 \text{ cm}^{-1}$ [173]. Hơn nữa, dao động kéo dài không đối xứng (1617 và 1572 cm^{-1}), trong khi dao động kéo dài đối xứng (1443 và 1385 cm^{-1}) của nhóm carboxyl được quan sát thấy [174]. Các dao động trong phạm vi $750 \div 655 \text{ cm}^{-1}$ được gán cho các dao động Zr-O trong khung MOF-808(Zr) [173]. Trong khi đó, các mẫu (2%, 4% và 8%) Ti-MOF-808(Zr), các dao động đặc trưng của Zr-O dao động trong phạm vi 666 đến 662 cm^{-1} cho thấy sự dịch chuyển nhẹ giữa các mẫu, điều này có thể là do sự hiện diện của Ti với các hàm lượng khác nhau trong khung Zr-MOFs [82].



Hình 3.43. Phổ FTIR của mẫu MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr)

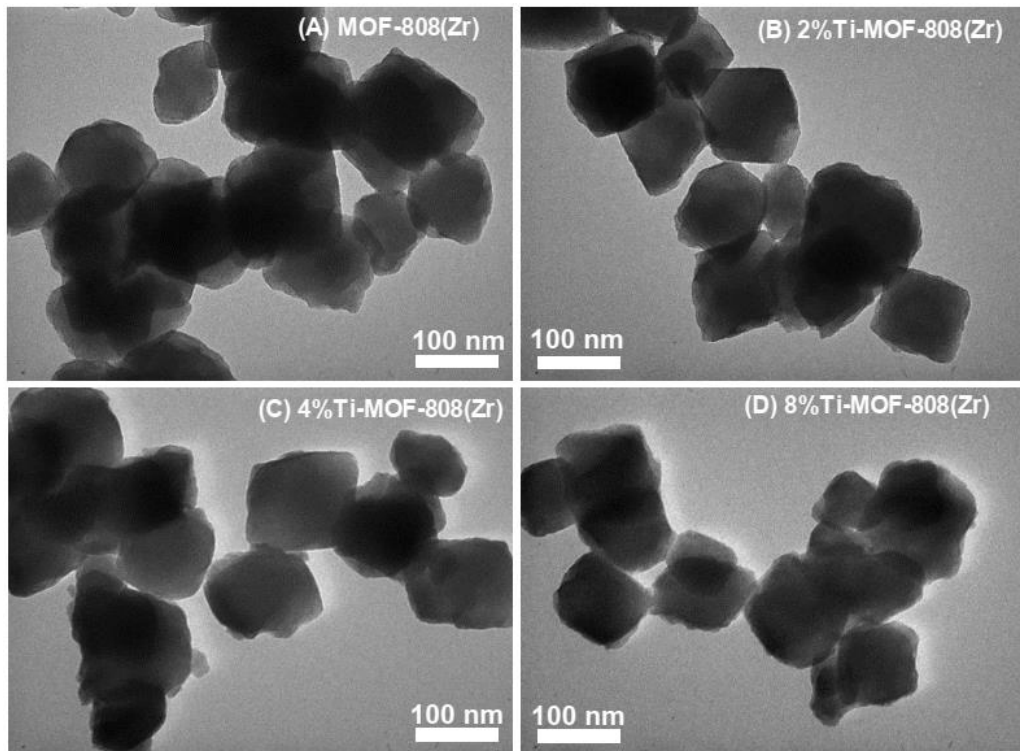
3.4.1.3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu MOF-808 và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr) được trình bày tại Hình 3.44 và 3.45 dưới đây.



Hình 3.44. Ảnh SEM của mẫu MOF-808 (Zr) và Ti-MOF-808 (Zr)

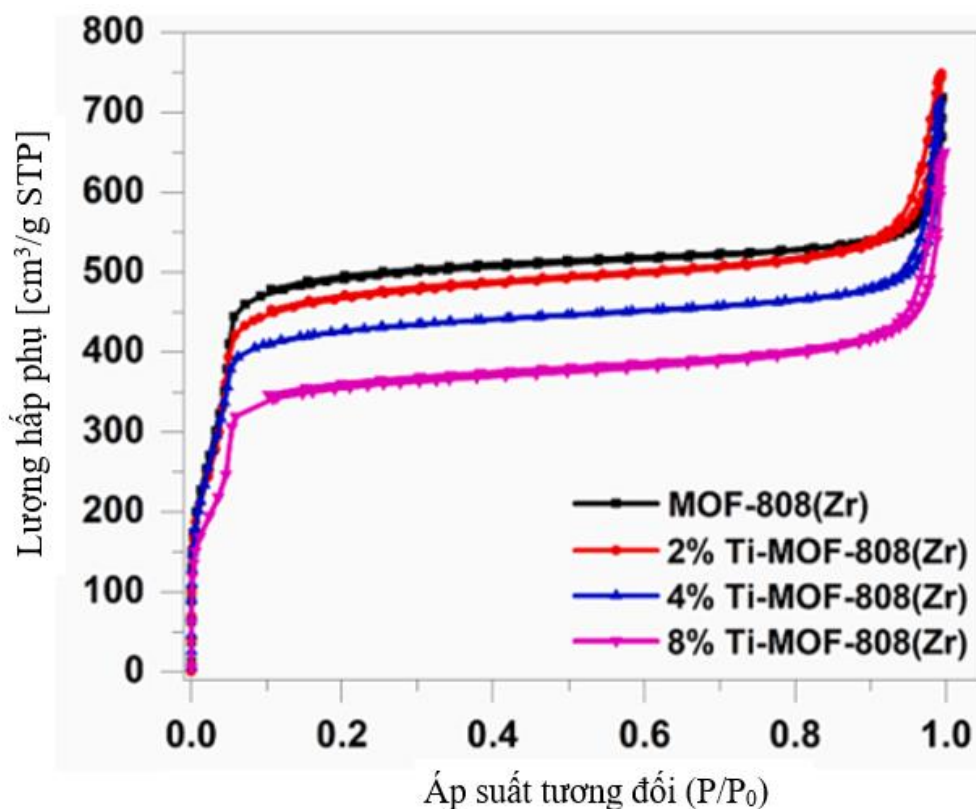
Ảnh SEM và TEM của mẫu MOF-808(Zr) (Hình 3.44 A và 3.45 A) thể hiện cấu trúc tinh thể hình lục giác với các cạnh sắc nét, có kích thước hạt trung bình khoảng 100 nm. Ảnh SEM và TEM của mẫu (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr) (Hình 3.44, 3.45- B, C, D) cho sự thay đổi về hình thái khi so sánh với mẫu MOF-808(Zr) là không đáng kể.



Hình 3.45. Ảnh TEM của mẫu MOF-808 (Zr) và Ti-MOF-808 (Zr)

3.4.1.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ

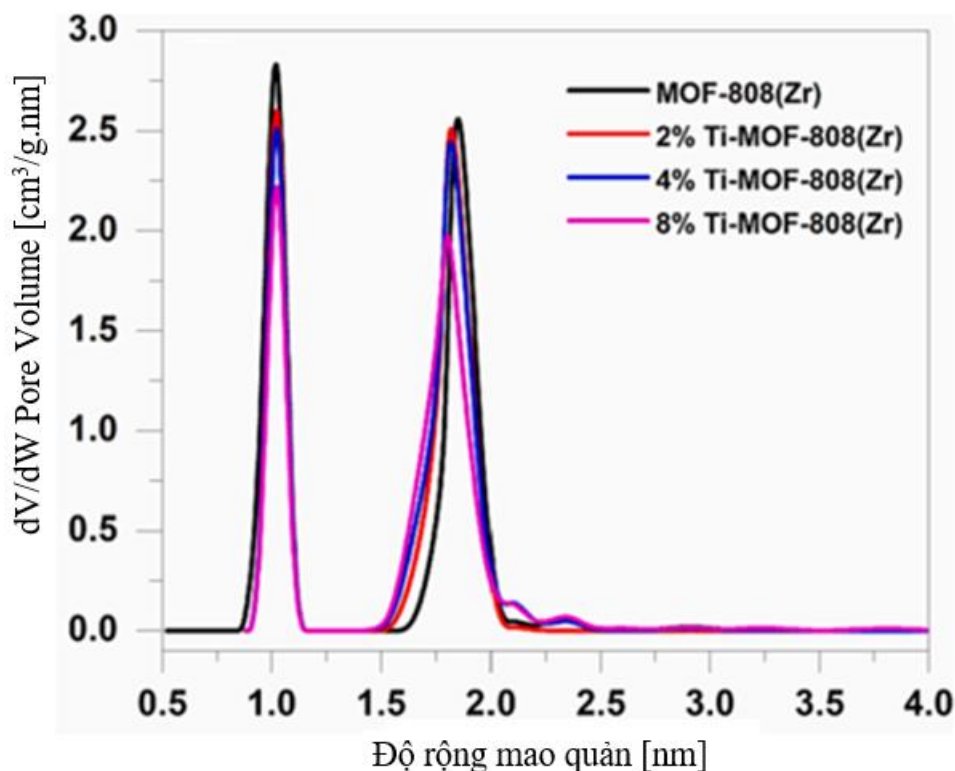
Phân tích đường đặc nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở nhiệt độ 77 K của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti-MOF-808(Zr) để xác định diện tích bề mặt riêng của những vật liệu này (Hình 3.46).



Hình 3.46. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2

Kết quả tại Hình 3.46 cho thấy, trong phạm vi áp suất tương đối thấp ($P/P_0 < 0,1$) tất cả các mẫu MOF đều hấp phụ N_2 nhanh, điều này thể hiện sự hiện diện của các cấu trúc vi mao quản [67]. Trong khi đó, ở phạm vi $P/P_0 \sim 0,9 \div 1,0$, sự xuất hiện của các cấu trúc mao quản trung bình trở nên rõ ràng hơn, do sự xuất hiện của các vòng trễ đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ [67]. Các thông số đặc tính bề mặt của vật liệu MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr) được trình bày tại Bảng 3.9, cho thấy, diện tích bề mặt riêng của MOF-808(Zr) là $1756 \text{ m}^2/\text{g}$ và thể tích mao quản là $1,159 \text{ cm}^3/\text{g}$. Trong khi đó, các vật liệu (2%, 4%, và 8%)Ti-MOF-808(Zr) dao động trong khoảng $1741 \div 1406 \text{ m}^2/\text{g}$ và $1,082 \div 0,913 \text{ cm}^3/\text{g}$. Điều đáng chú ý là diện tích bề mặt riêng và thể tích mao quản của MOF-808(Zr) chứa Ti giảm nhẹ, điều này có thể là do bán kính ion của Ti^{4+} ($0,68 \text{ \AA}$) nhỏ hơn so với Zr^{4+} ($0,81 \text{ \AA}$) [175].

Hình 3.47 trình bày sự phân bố kích thước mao quản MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr). Trong Hình 3.47, từ dữ liệu thu được cung cấp cho chúng ta cái nhìn sâu sắc về sự phân bố kích thước mao quản của các mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr), được suy ra từ mô hình Lý thuyết hàm mật độ (Density Functional Theory, DFT).



Hình 3.47. Sơ đồ phân bố mao quản (theo DFT) của MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr)

Sự phân bố kích thước mao quản của mẫu MOF-808(Zr) cho thấy hai loại lồng, bao gồm các lồng adamantane lớn (1,85 nm) và các cửa sổ lục giác (1,02 nm) [110]. Việc hình thành các lồng adamantane là do MOF-808(Zr) có cấu trúc liên kết spn (dạng cấu trúc liên kết dựa trên khối dị thể được chia sẻ ở các góc khác nhau) bao gồm các lồng tứ diện có kích thước mao quản bên trong là 0,48 nm. Trong những lồng này, các liên kết BTC nằm ở các mặt của tứ diện. Các lồng chia sẻ các cụm oxo nằm ở các đỉnh, tạo ra một lồng adamantane có kích thước mao quản bên trong là 1,85 nm [105]. Khi lượng Ti^{4+} tăng lên, đường kính các cửa sổ lục giác không thay đổi, trong khi đường kính của các lồng adamantane lớn dao động trong khoảng 1,80 ÷ 1,85 nm (Bảng 3.9). Sự thay đổi kích thước lồng này là do những thay đổi quan sát được trong các tham số mạng tinh thể, có thể quan sát được trong kết quả XRD (Hình 3.42) [175].

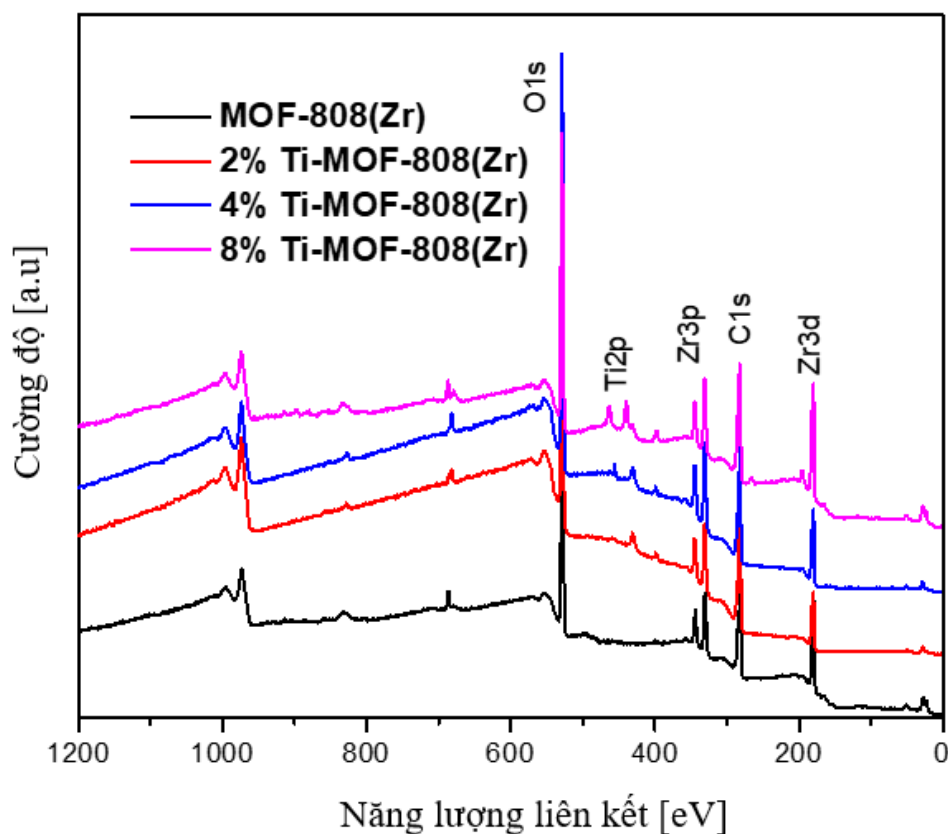
Bảng 3.9. Đặc tính bề mặt của MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr)

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	D_{pore} (nm)	
			Cửa sổ lục giác (nm)	Lồng Adamantane (nm)
MOF-808 (Zr)	1756	1,159	1,02	1,85
2%Ti-MOF-808(Zr)	1741	1,082	1,02	1,83
4%Ti-MOF-808(Zr)	1647	1,023	1,02	1,82
8%Ti-MOF-808(Zr)	1406	0,913	1,02	1,80

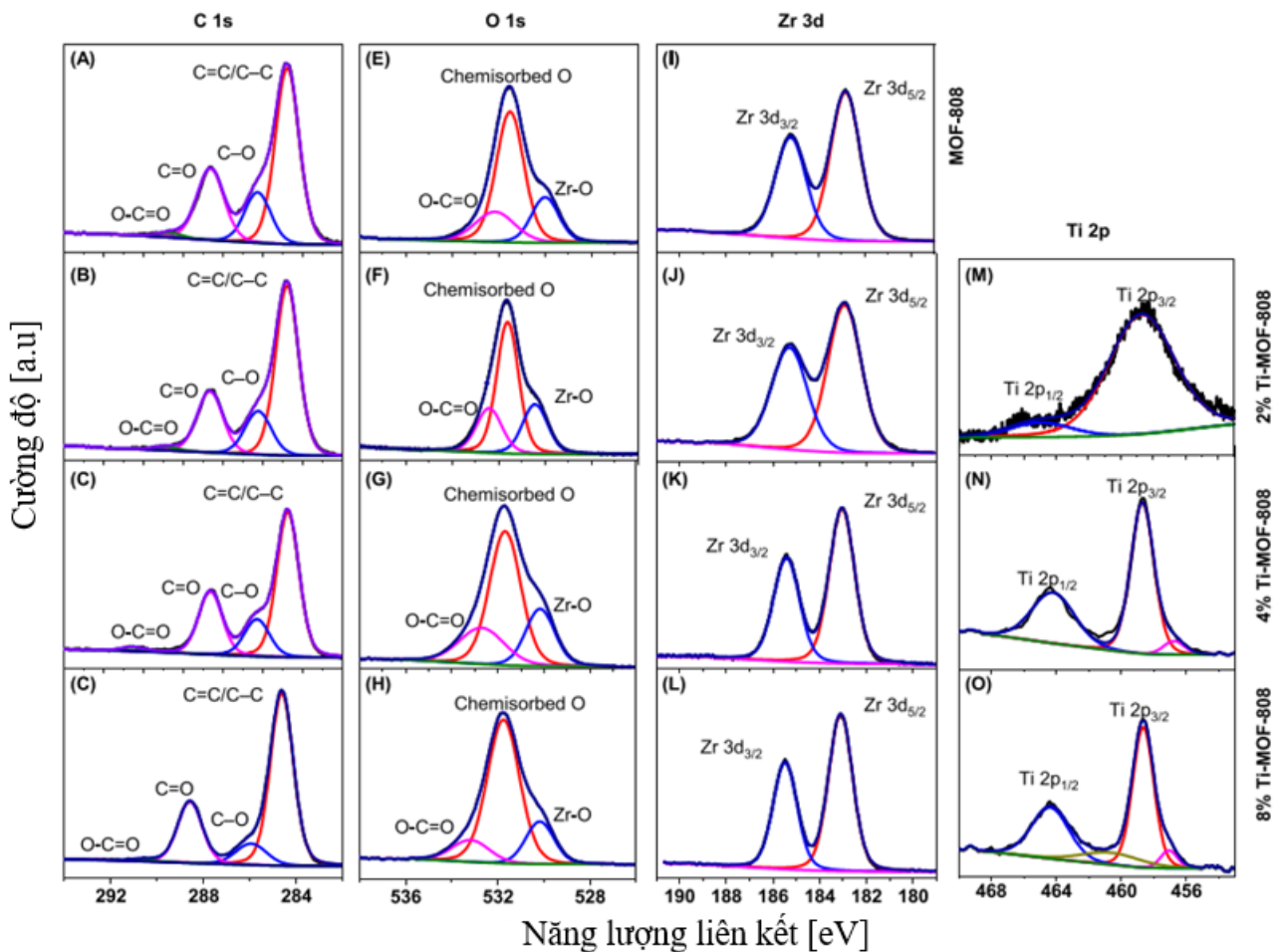
* $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$ diện tích bề mặt, $V_{\text{pore}}(\text{cm}^3/\text{g})$ thể tích mao quan quản, $D_{\text{pore}}(\text{nm})$ kích thước mao quản trung bình tính theo mô hình DFT.

3.4.1.5. Quang phổ quang điện tử tia X (XPS)

Quang phổ điện tử tia X (XPS) là một kỹ thuật có độ nhạy cao để xác định những thay đổi hóa học trong các nguyên tố. Trong Hình 3.48, phổ XPS của mẫu MOF-808(Zr) hiển thị các đỉnh ở 284, 532 và 183 eV được gán cho các nguyên tử C 1s, O 1s và Zr 3d, tương ứng. Các mẫu (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr) xuất hiện đỉnh mới ở 458 eV đối với Ti 2p và cường độ của đỉnh này tăng khi hàm lượng ion Ti^{4+} tăng (Hình 3.48).

**Hình 3.48.** Phổ XPS của MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr)

Phổ XPS C 1s có độ phân giải cao của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti-MOF-808(Zr) cho thấy bốn đỉnh năng lượng liên kết ở 284,76 eV (C–C/C=C), 286,44 eV (C–O), 288,86 eV (C=O) và 290,96 eV (O=C–O) (xem Hình 3.49 A-D) [176]. Năng lượng liên kết O 1s trong những mẫu này có thể được chia thành ba cực đại ở 530,9, 530,1 và 529,3 eV, được gán cho dải C–O=C, vị trí còn trống oxy và liên kết mạng oxy, tương ứng (xem Hình 3.49 E-H) [177]. Phổ XPS Zr3d phân giải cao của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr) (Hình 3.49 I-L) được chia thành hai cực đại ở 182,85 và 185,21 eV tương ứng với Zr 3d_{5/2} và Zr 3d_{3/2} của Zr⁴⁺ [178]. Thêm vào đó, phổ XPS phân giải cao Ti 2p của mẫu Ti-MOF-808(Zr) thể hiện hai đỉnh tại năng lượng liên kết là 464,26 và 458,68, lần lượt được gán cho Ti 2p_{1/2} và Ti 2p_{3/2} [179]. Đáng chú ý, năng lượng liên kết của Zr 3d chuyển sang giá trị cao hơn khi hàm lượng Ti trong mẫu tăng lên. Hiện tượng này là do Ti có độ âm điện (1,54) cao hơn Zr (1,33), dẫn đến mật độ electron xung quanh pha Zr bị kéo về phía pha Ti. Kết quả này chỉ ra rằng, các electron trong vật liệu (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr) chuyển từ pha Zr sang pha Ti.



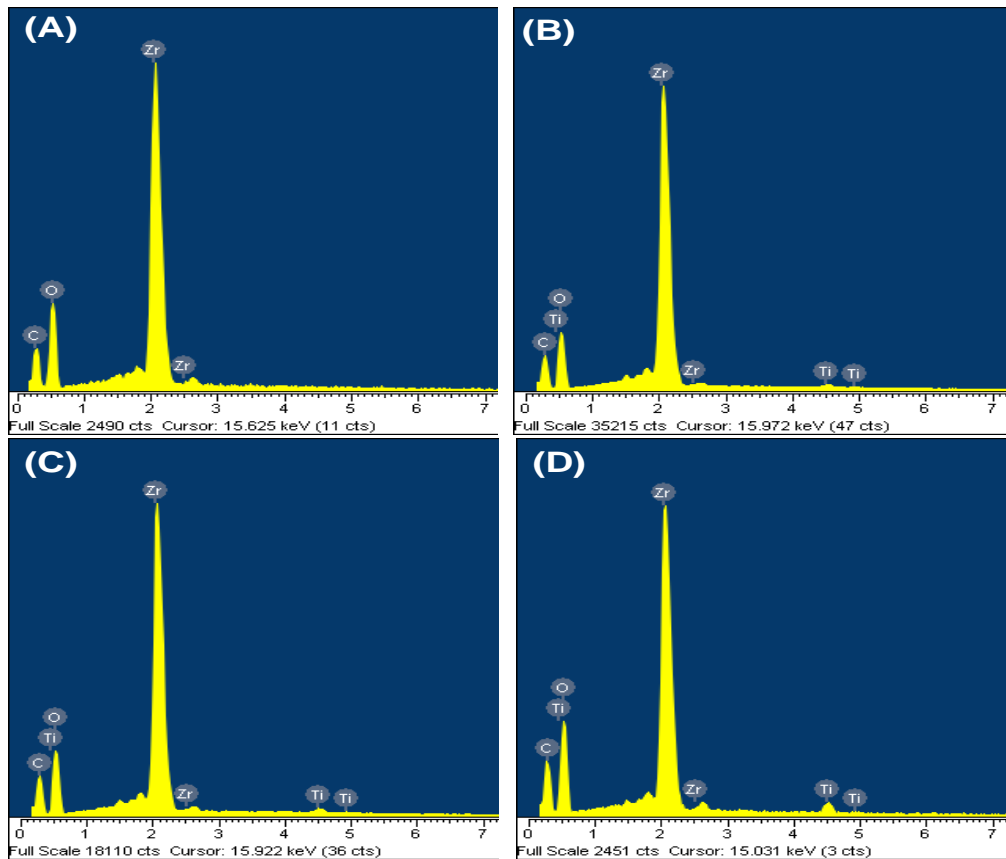
Hình 3.49. Phổ XPS của MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr)

Bảng 3.10. Năng lượng liên kết (eV) của các liên kết trong mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)

Nguyên tử	Liên kết	MOF-808(Zr)	2%Ti–MOF-808(Zr)	4%Ti–MOF-808(Zr)	8%Ti–MOF-808(Zr)
C 1s	C–C/C=C	284,89	284,78	284,75	284,63
	C–O	286,29	286,25	286,32	286,26
	C=O	288,67	288,69	288,65	288,59
	O=C–O	290,79	290,99	291,13	290,89
O 1s	Zr–O hoặc Ti–O	529,99	530,43	530,19	530,19
	Vị trí còn trống oxy	531,51	531,59	531,69	531,75
	Mạng oxy	532,16	532,43	532,74	533,19
Zr3d	Zr 3d _{5/2}	182,85	182,93	183,03	183,11
	Zr 3d _{3/2}	185,20	185,30	185,42	185,48
Ti 2p	Ti2p _{1/2}	-	465,00	464,41	464,33
	Ti2p _{3/2}	-	458,70	458,67	458,58

3.4.1.6. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) và EDS-mapping

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) được sử dụng để xác định thành phần % các nguyên tố có trong các mẫu vật liệu được trình bày tại Hình 3.50.



Hình 3.50. Phổ EDS của MOF-808(Zr) (A), 2%Ti–MOF-808(Zr) (B), 4%Ti–MOF-808(Zr) (C) và 8%Ti–MOF-808(Zr) (D)

Phân tích kết quả phổ EDS để xác định thành phần % của các nguyên tố có

mặt trong vật liệu (Hình 3.50), từ đây, ta có thành phần % khối lượng của các nguyên tố trong vật liệu MOF-808(Zr) là C (28,16%), O (35,65%) và Zr (36,19%) (Bảng 3.11). Đối với mẫu (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr), tỷ lệ phần trăm khối lượng của nguyên tố C và O không thay đổi đáng kể. Tuy nhiên, phần trăm khối lượng của Ti tăng từ 0,35 lên 1,46%, trong khi nguyên tố Zr giảm từ 36,19 xuống 34,10%.

Bảng 3.11. Thành phần % khối lượng các nguyên tố của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)

Mẫu	C	O	Zr	Ti	Tổng
MOF-808(Zr)	28,16	35,65	36,19	-	100
2%Ti–MOF-808(Zr)	28,20	35,67	35,78	0,35	100
4%Ti–MOF-808(Zr)	28,37	35,84	35,00	0,79	100
8%Ti–MOF-808(Zr)	28,30	36,13	34,10	1,46	100

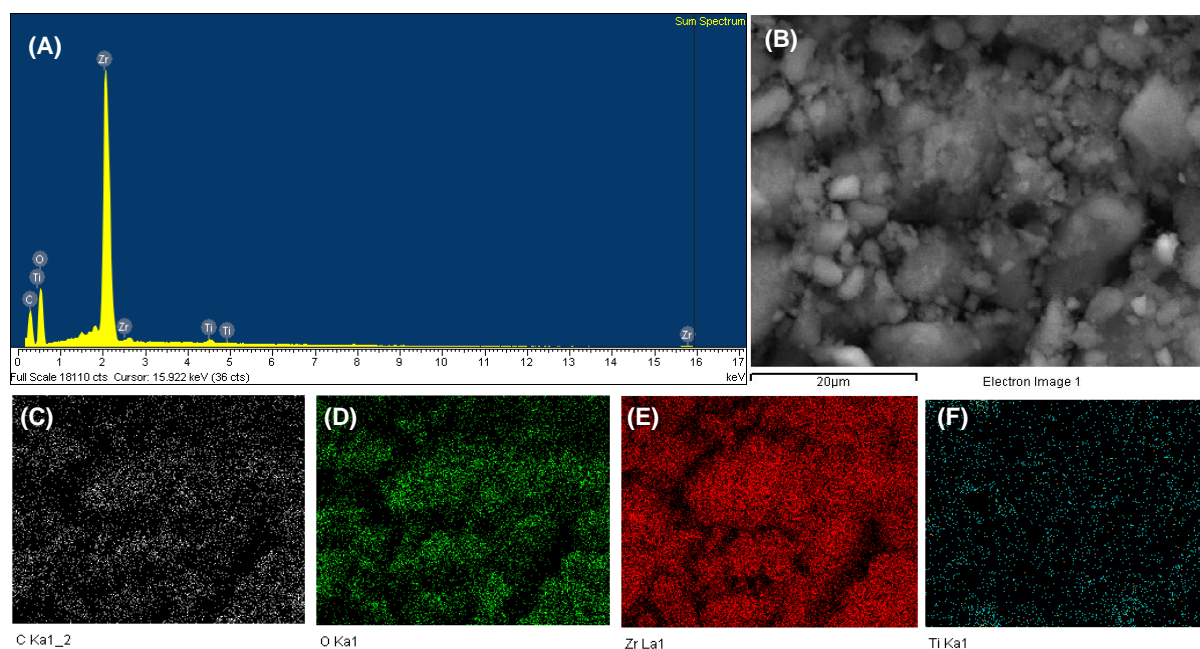
Từ kết quả thành phần % của các nguyên tố tại Bảng 3.11, tính toán được tỷ lệ mol của Ti/Zr trong các mẫu 2%Ti–MOF-808(Zr), 4%Ti–MOF-808(Zr) và 8%Ti–MOF-808(Zr) trong Bảng 3.12, lần lượt là 1,90, 4,29 và 8,17, tương ứng. Kết quả này cho thấy hàm lượng Ti tính toán bằng phương pháp EDS khá gần với tỷ lệ TTIP được đưa vào khi tổng hợp vật liệu. Điều này chứng tỏ đã thành công trong việc đưa Ti vào MOF-808(Zr).

Bảng 3.12. Thành phần nguyên tố (mol%) của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti–MOF-808(Zr)

Mẫu	C	O	Zr	Ti	Tổng	Tỷ lệ mol Ti/Zr (%)	
						Theo tính toán	Theo tổng hợp
MOF-808(Zr)	47,19	44,81	8,00	-	100	0	0
2%Ti–MOF-808(Zr)	47,19	44,77	7,90	0,15	100	1,90	2
4%Ti–MOF-808(Zr)	47,23	44,75	7,68	0,33	100	4,29	4
8%Ti–MOF-808(Zr)	46,96	44,97	7,46	0,61	100	8,17	8

Sự phân tán của các nguyên tố trong vật liệu 4%Ti–MOF-808(Zr) được phân tích bằng ảnh điện tử EDS - mapping (Hình 3.51). Thành phần các nguyên tố trong vật liệu cho thấy sự có mặt của C, Ti, O và Zr (Hình 3.51 A) và có cấu trúc xốp cũng như sự kết tụ của các hạt có kích thước vài micromet (Hình 3.51 B). Các nguyên tố phân tán đồng đều trên bản đồ phân bố nguyên tố (Hình 3.51 C, D, E, F), chứng tỏ

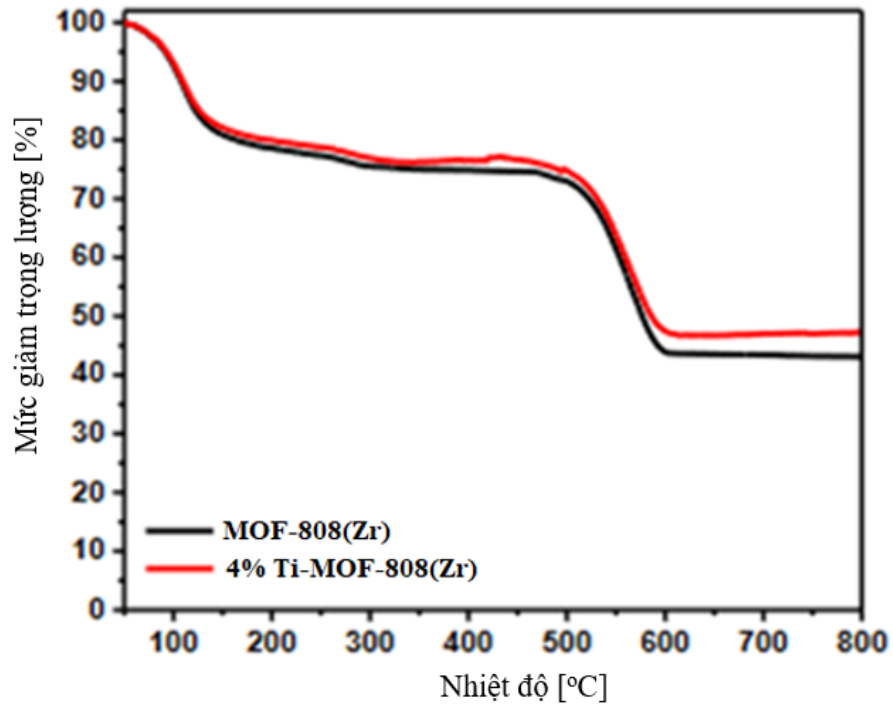
rằng vật liệu tổng hợp được là tinh khiết và có sự phân tán đồng đều cao của các nguyên tố.



Hình 3.51. (A) Phổ EDS, (B) EDS lớp nguyên tố, ảnh điện tử EDS-mapping của nguyên tố C (C), O (D), Zr (E) và Ti (F) của mẫu 4%Ti–MOF-808(Zr)

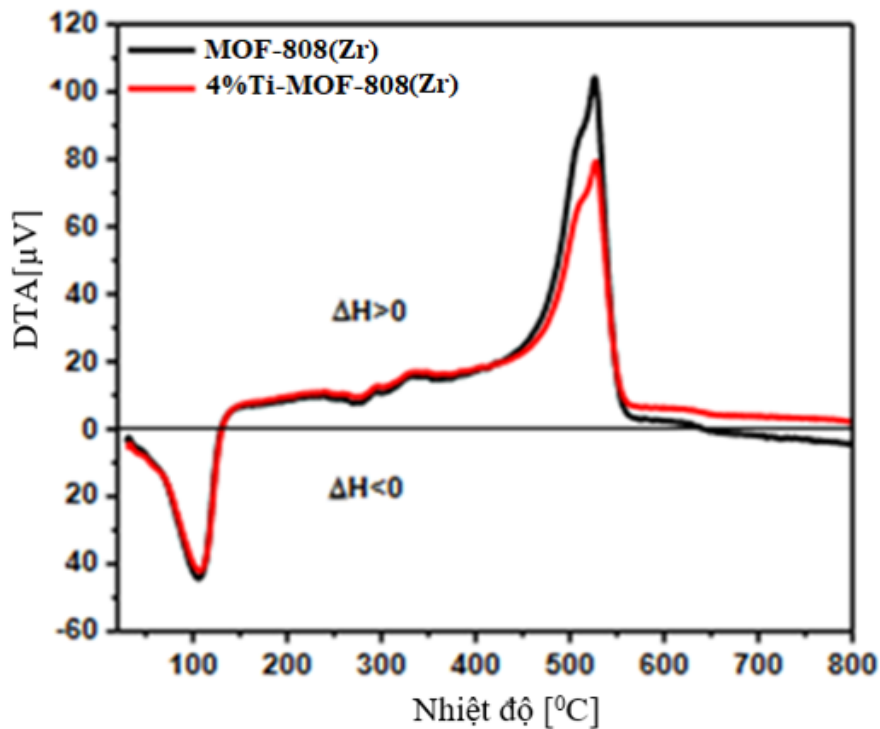
3.4.1.7. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và nhiệt vi sai (DTA)

Để đánh giá độ bền nhiệt của vật liệu, phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và nhiệt vi sai (DTA) trên các mẫu MOF-808 (Zr) và 4%Ti–MOF-808(Zr). Kết quả TGA của các mẫu này (Hình 3.52), cho thấy, MOF-808(Zr) và 4%Ti–MOF-808(Zr) thể hiện bốn giai đoạn giảm khối lượng riêng biệt. Cụ thể, ở giai đoạn đầu tiên, khối lượng giảm khoảng 18% ở nhiệt độ dưới 200 °C, điều này được cho là do việc loại bỏ nước hấp phụ trong các khoang rỗng của vật liệu. Tiếp theo, 6% khối lượng giảm diễn ra ở nhiệt độ 200 ÷ 500 °C là do sự loại bỏ hóa học của nước bị hấp phụ và quá trình khử hydroxyl hóa của các cụm oxo zirconium trong vật liệu [24]. Giai đoạn giảm khối lượng thứ 3 bắt đầu ở 500 °C tương ứng với quá trình phân hủy MOF-808(Zr) và 4%Ti–MOF-808(Zr) thông qua quá trình đốt cháy các liên kết hữu cơ trong khung [180]. Ở giai đoạn thứ tư, trong khoảng 560 ÷ 800 °C, quan sát thấy không có sự đổi đáng kể về % khối lượng trong tất cả các mẫu và cặn rắn thu được trong giai đoạn này được quy cho pha ZrO₂ [24]. Ở nhiệt độ 800 °C, % khối lượng còn lại của mẫu MOF-808(Zr) và 4%Ti–MOF-808(Zr) lần lượt là 43,12% và 47,24%.



Hình 3.52. Đường cong TGA của mẫu MOF-808(Zr) và 4%Ti–MOF-808(Zr)

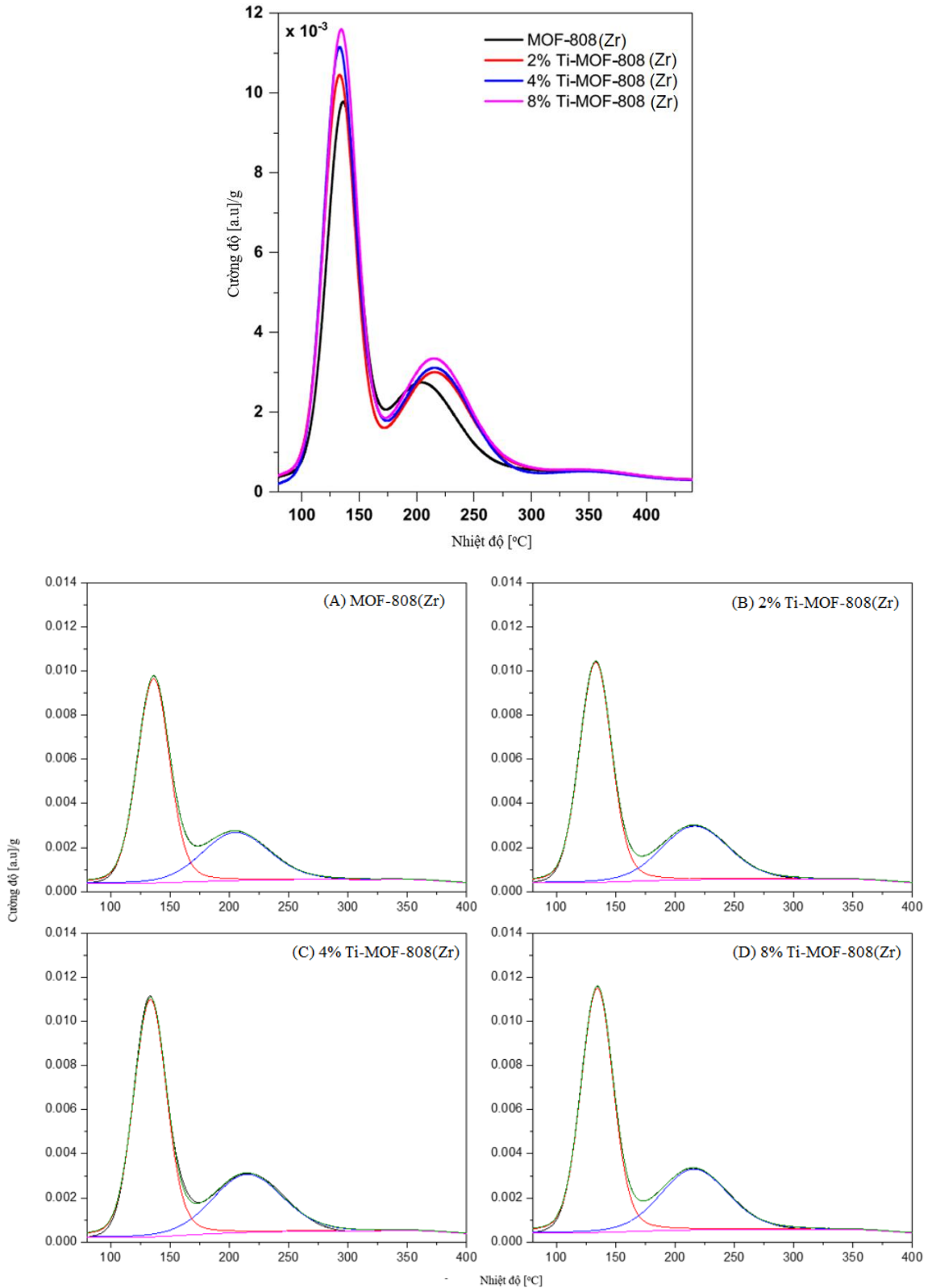
Kết quả phân tích nhiệt vi sai (DTA) (Hình 3.53), đỉnh ở 100 °C được quan sát, có liên quan đến quá trình mất nước (quá trình thu nhiệt, $\Delta H > 0$); ngược lại, quá trình tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$) ở 520 °C được cho là do sự phân hủy các liên kết hữu cơ trong khung MOF-808(Zr). Từ kết quả phân TGA, DTA thấy rằng vật liệu MOF-808(Zr) và 4%Ti–MOF-808(Zr) có độ ổn định nhiệt trên 500 °C.



Hình 3.53. Đường cong DTA của mẫu MOF-808(Zr) và 4%Ti–MOF-808(Zr)

3.4.1.8. Tính chất acid

Tính chất acid của các mẫu (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr) và MOF-808(Zr) được xác định bằng phương pháp giải hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ (NH₃-TPD) được trình bày tại Hình 3.54.



Hình 3.54. Giải đồ NH₃-TPD của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti–MOF-808(Zr)

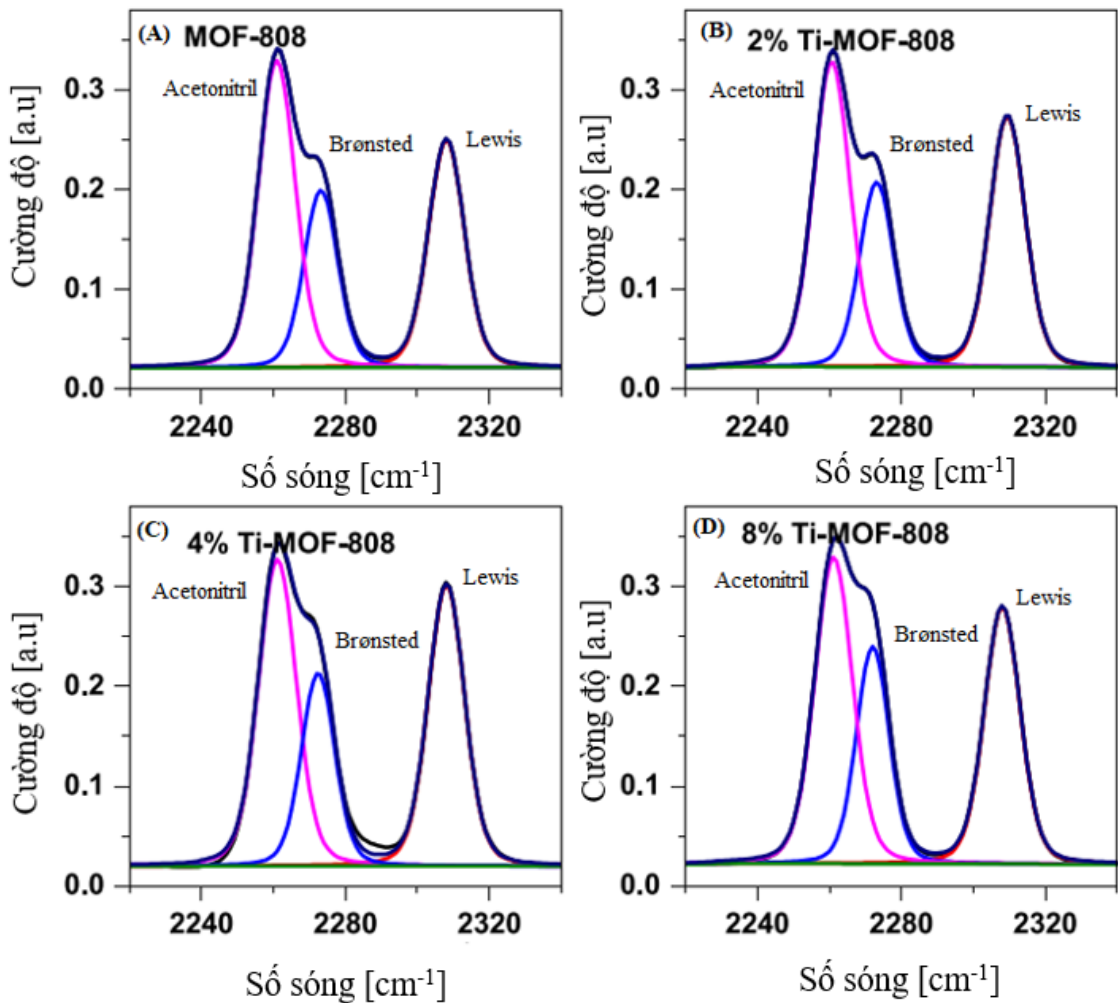
Tại Hình 3.54 thấy rằng, tất cả các mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr) có đỉnh nằm trong khoảng $100 \div 160$ °C và $180 \div 260$ °C. Những đỉnh này được gán cho tính acid yếu và trung bình của các nhóm μ_3 -OH, $-\text{OH}_2$ và $-\text{OH}$ [181]. Điều thú vị là, cường độ của các đỉnh này tăng tuyến tính với hàm lượng Ti tăng, cho thấy rằng số lượng tâm acid yếu và trung bình tăng lên khi đưa Ti vào MOF808(Zr) (Bảng 3.13).

Bảng 3.13. Tính acid của MOF-808(Zr) và Ti–MOF-808(Zr)

Mẫu	MOF-808(Zr)	2%Ti–MOF-808(Zr)	4%Ti–MOF-808(Zr)	8%Ti–MOF-808(Zr)
TPD-NH ₃ (mmol/g)				
Acid yếu	0,421	0,456	0,500	0,506
Acid trung bình	0,223	0,251	0,266	0,281
Tổng	0,644	0,707	0,766	0,787

Trong Bảng 3.13, mẫu MOF-808(Zr) cho thấy tổng lượng NH₃ được giải hấp thấp nhất là 0,644 mmol/g, trong khi mẫu (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr) có tổng lượng NH₃ được giải hấp cao hơn đáng kể. Nồng độ NH₃ hấp phụ của các mẫu 2%Ti–MOF-808(Zr), 4%Ti–MOF-808(Zr) và 8%Ti–MOF-808(Zr) lần lượt là 0,707, 0,766 và 0,787 mmol/g. Những kết quả này chỉ ra rằng sự kết hợp giữa Zr và Ti đã cải thiện số lượng tâm acid trên bề mặt chất xúc tác, điều này cũng được quan sát bởi A.M. R-Almansa [182] và Z. Xi [183].

Số lượng tâm acid Brønsted và Lewis trên bề mặt xúc tác của các mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr) được xác định bằng phương pháp phân tích FTIR sự hấp phụ acetonitril-d₃ (FTIR-CD₃CN) (Hình 3.55). Trong Hình 3.55, ba dải dao động nổi bật ở 2308, 2272 và 2261 cm⁻¹, tương ứng với sự hấp phụ vật lý của CD₃CN trên các tâm acid Lewis, Brønsted và axetonitril [130].



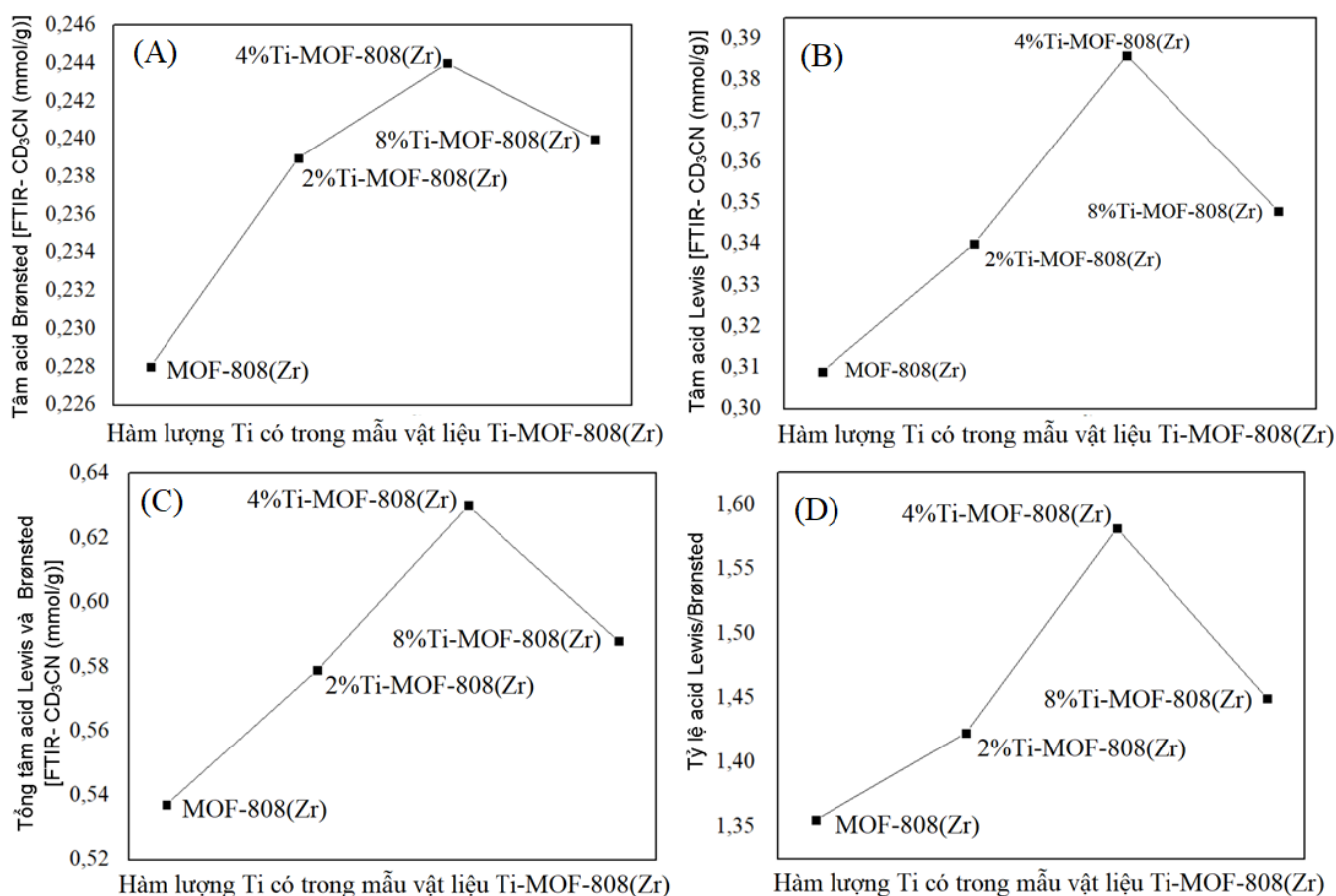
Hình 3.55. Phổ FTIR-CD₃CN của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti-MOF-808(Zr)

Với tất cả các mẫu này, khả năng hấp phụ vật lý của CD₃CN vẫn tương đối ổn định, dao động từ 0,431 đến 0,440 mmol/g (Bảng 3.14). Ngược lại, cường độ hấp phụ CD₃CN ở bước sóng 2308 và 2272 cm⁻¹ tương ứng với tâm acid Lewis và Brønsted của các mẫu Ti-MOF-808(Zr) tăng đáng kể khi tăng hàm lượng Ti từ 0 lên 4 % mol. Sự gia tăng này cho thấy sự gia tăng lượng các tâm acid Lewis và Brønsted trong mẫu (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr). Sự gia tăng số lượng tâm acid Lewis và Brønsted đạt được bằng cách kết hợp các nhóm -OH vào các nút kim loại trong quá trình tổng hợp thủy nhiệt và đưa Ti⁴⁺ vào khung MOF-808 [130]. Tuy nhiên, mẫu 8%Ti-MOF-808(Zr) cho thấy hàm lượng acid Lewis giảm do lượng Ti được tích hợp vào khung MOF-808(Zr) quá nhiều, có thể gây ra sự tập trung và co cụm của các hạt Ti⁴⁺ trên khung, dẫn đến diện tích bề mặt giảm đáng kể (xem Bảng 3.9).

Bảng 3.14. Tâm acid Brønsted và Lewis của mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti–MOF-808(Zr)

Mẫu	MOF-808(Zr)	2%Ti–MOF-808(Zr)	4%Ti–MOF-808(Zr)	8%Ti–MOF-808(Zr)
FTIR- CD ₃ CN (mmol/g)				
Hấp phụ vật lý	0,431	0,425	0,440	0,439
Acid Brønsted	0,228	0,239	0,244	0,240
Acid Lewis	0,309	0,340	0,386	0,348
Tổng tâm acid Lewis và Brønsted	0,537	0,579	0,630	0,588
Tỷ lệ acid Lewis/ Brønsted	1,355	1,423	1,582	1,450

Từ Bảng 3.14, thiết lập sự biến đổi tâm acid Brønsted và acid Lewis và tổng số tâm acid Lewis và Brønsted và tỷ lệ acid Lewis/ Brønsted (D) theo hàm lượng Ti có trong các mẫu Ti–MOF-808(Zr) như Hình 3.56 dưới đây.

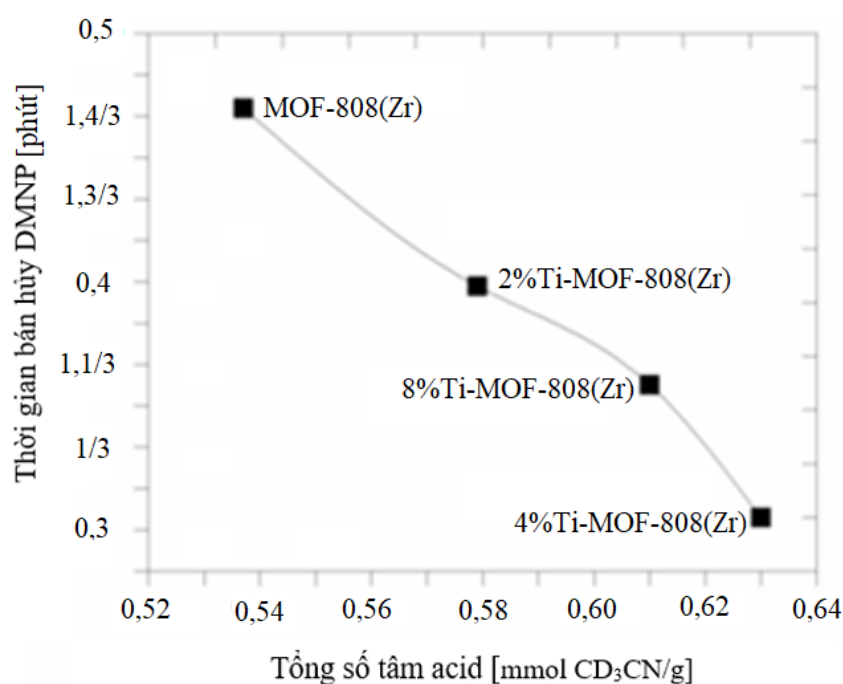


Hình 3.56. Biến đổi tâm acid Brønsted (A), tâm acid Lewis (B) và tổng số tâm acid Lewis và Brønsted (C) [mmol FTIR- CD₃CN/g] và tỷ lệ acid Lewis/ Brønsted (D) theo hàm lượng Ti có trong các mẫu Ti–MOF-808(Zr)

Từ Hình 3.56 thấy rằng, lượng tâm acid Lewis, Brønsted cũng như tỷ lệ Lewis/Brønsted tăng dần khi tăng hàm lượng Ti trong mẫu Ti–MOF-808(Zr). Đáng chú ý, các thông số này đạt giá trị lớn nhất tại mẫu 4%Ti–MOF-808(Zr).

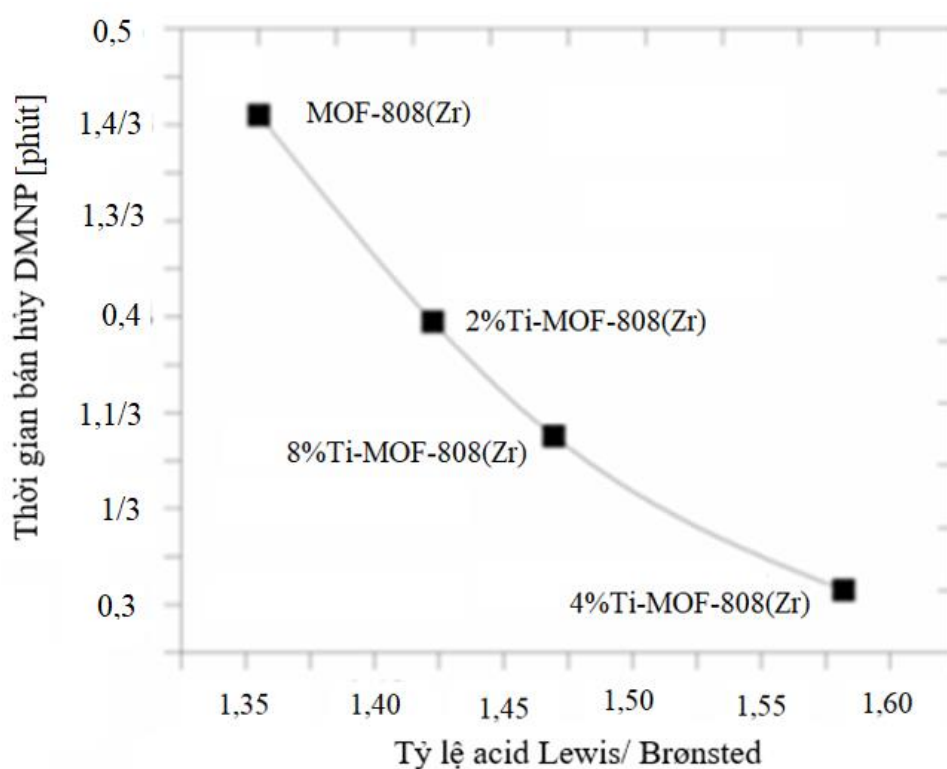
Như vậy, từ các kết quả phân tích đặc trưng đã được trình bày ở mục trên, có thể kết luận rằng, luận án đã tổng hợp thành công MOF-808(Zr) và Ti–MOF-808(Zr). Vật liệu tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng cao nhất ($1756 \text{ m}^2/\text{g}$), kích thước hạt khoảng 100 nm, hình dạng khối và có độ ổn định nhiệt trên $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Tính acid và số lượng tâm acid Lewis và Brønsted phụ thuộc vào lượng Ti đưa vào mẫu vật liệu. Số lượng tâm acid yếu và trung bình tăng tuyến tính với hàm lượng Ti, trong khi đó số lượng tâm acid Lewis và Brønsted tăng khi tăng Ti đến một lượng nhất định (4% mol, mẫu 4% Ti–MOF-808(Zr)) và số lượng tâm acid này giảm nếu tiếp tục tăng hàm lượng Ti trong mẫu vật liệu.

Để làm rõ ảnh hưởng của tâm acid Lewis và Brønsted đến khả năng phân hủy DMNP, mối quan hệ giữa tổng số tâm acid ($\text{mmol CD}_3\text{CN/g}$) và thời gian bán hủy DMNP trên MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr) được xác định (Hình 3.57). Theo Hình 3.57 ta quan sát thấy rõ sự ảnh hưởng của tổng các tâm acid đến thời gian bán hủy DMNP, cụ thể, khi tổng các tâm acid tăng từ 0,537 lên 0,630 mmol/g , thời gian bán hủy giảm từ 0,47 phút (MOF-808(Zr)) xuống 0,305 phút (4%Ti–MOF-808(Zr)). Như vậy, khi tổng số tâm acid tăng lên thì thời gian bán hủy DMNP giảm, nghĩa là tốc độ phân hủy tăng lên, trong đó mẫu 4%Ti–MOF-808(Zr) có thời gian bán hủy thấp nhất (0,305 phút).



Hình 3.57. Mối quan hệ giữa tổng số tâm acid ($\text{mmol CD}_3\text{CN/g}$) và thời gian bán hủy của DMNP trên MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)

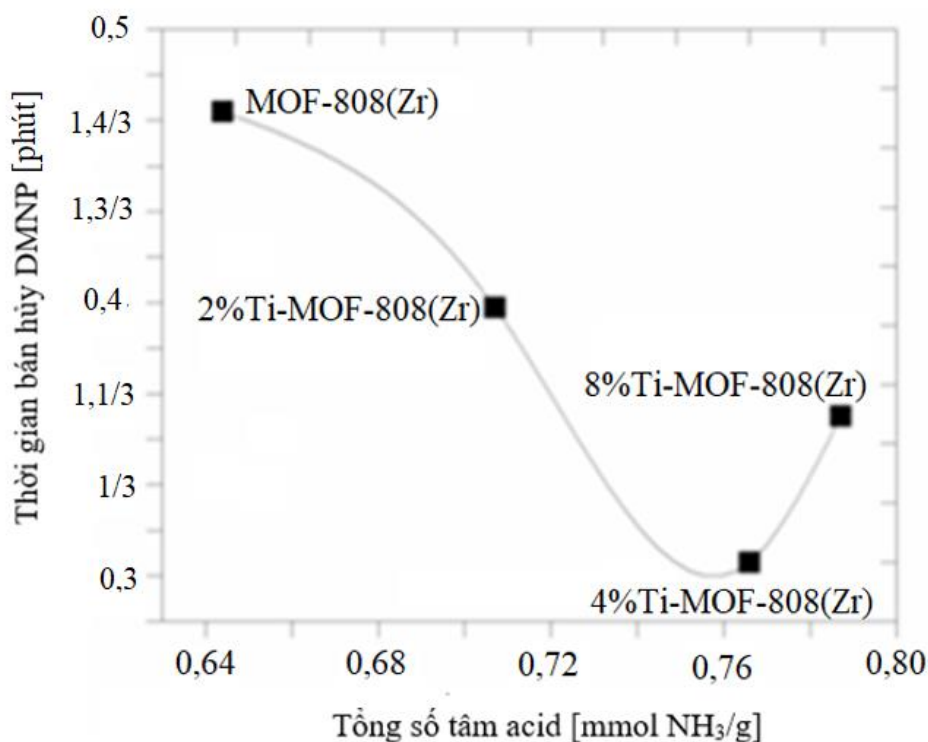
Để xem xét ảnh hưởng của acid Lewis và Brønsted đến khả năng phân hủy DMNP của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti–MOF-808(Zr), tỷ lệ acid Lewis/Brønsted trong các vật liệu này được nghiên cứu (Hình 3.58). Kết quả cho thấy, khi tỷ lệ acid Lewis/Brønsted tăng từ 1,35 lên 1,58, dẫn đến giảm thời gian bán hủy của DMNP từ 0,47 xuống 0,305 phút (tốc độ phản ứng tăng). Sự gia tăng tỷ lệ acid Lewis/Brønsted, hay nói cách khác là sự gia tăng các tâm acid Lewis (Bảng 3.14), dẫn đến sự hình thành liên kết giữa nhóm oxy phosphoryl của DMNP và acid Lewis trong (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr). Trong trường hợp này, acid Lewis sẽ nhận thêm electron từ nguyên tử oxy hoạt động, trong khi nguyên tử photpho dễ bị các nucleophin tấn công do thiếu điện tử và DMNP bị thủy phân để giải phóng 4-nitrophenol [184]. Kết quả này cho thấy, tâm acid Lewis có trong xúc tác đóng vai trò quyết định trong việc phân hủy DMNP.



Hình 3.58. Mối quan hệ giữa tỷ lệ acid Lewis/Brønsted và thời gian bán hủy DMNP trên vật liệu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)

Mối quan hệ giữa tổng số tâm acid (mmolNH_3/g) và thời gian bán hủy DMNP cũng được nghiên cứu xem xét (Hình 3.59). Kết quả chỉ ra rằng, khi tổng tâm acid tăng từ 0,664 lên 0,766 mmolNH_3/g đối với các mẫu MOF-808(Zr) và 4%Ti–MOF-808(Zr), thời gian bán hủy DMNP giảm từ 0,47 xuống 0,305 phút. Ngược lại, khi

tổng tâm acid tăng từ 0,766 lên 0,787 mmol NH₃/g đối với 4%Ti–MOF-808(Zr) và 8%Ti–MOF-808(Zr), thời gian bán hủy DMNP tăng từ 0,305 lên 0,36 phút (đồng nghĩa với tốc độ phản ứng giảm). Kết quả này có thể được giải thích là do sự gia tăng các tâm acid Brønsted trên mẫu 8%Ti–MOF-808(Zr), trong khi tâm acid Lewis quyết định tốc độ phản ứng thì giảm đáng kể (Bảng 3.14). Do đó, tốc độ phân hủy DMNP bị ảnh hưởng mạnh mẽ bởi tổng số các tâm acid và tỷ lệ thuận với tổng số các tâm acid Lewis và Brønsted.



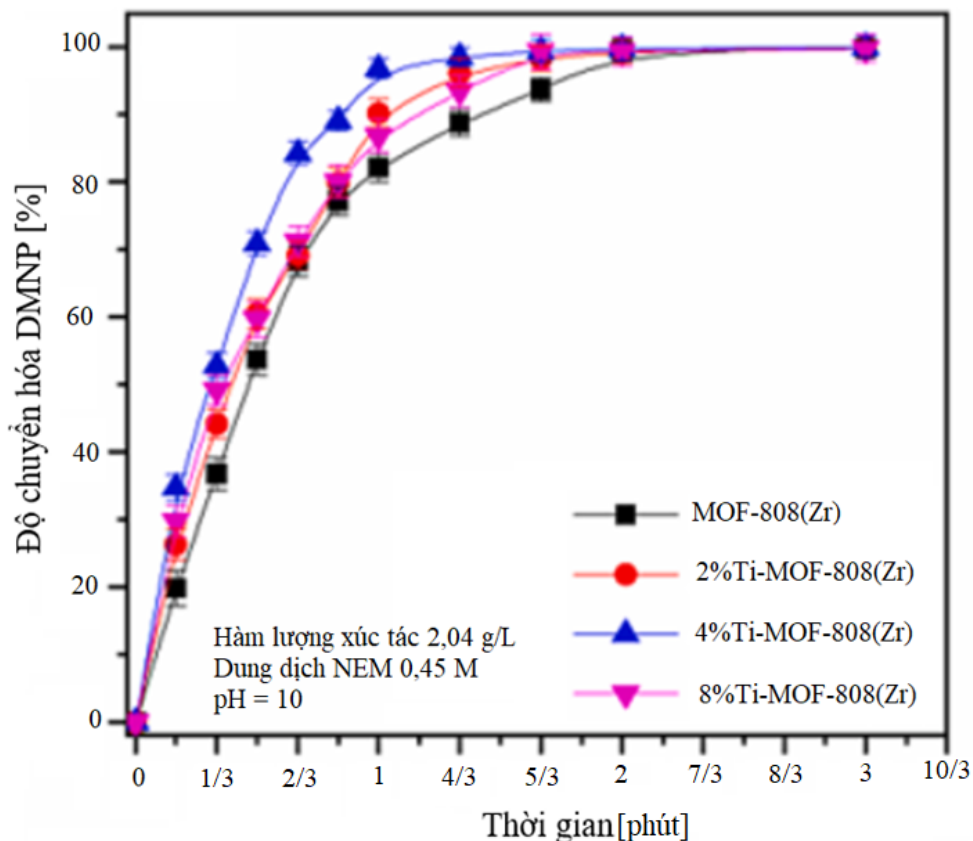
Hình 3.59. Mối quan hệ tổng số tâm acid (mmolNH₃/g) và thời gian bán hủy DMNP trên MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)

Như vậy, hiệu suất phân hủy DMNP của Ti–MOF-808(Zr) bị ảnh hưởng mạnh bởi số lượng tâm acid Lewis và tỷ lệ tâm acid trung bình có trong vật liệu.

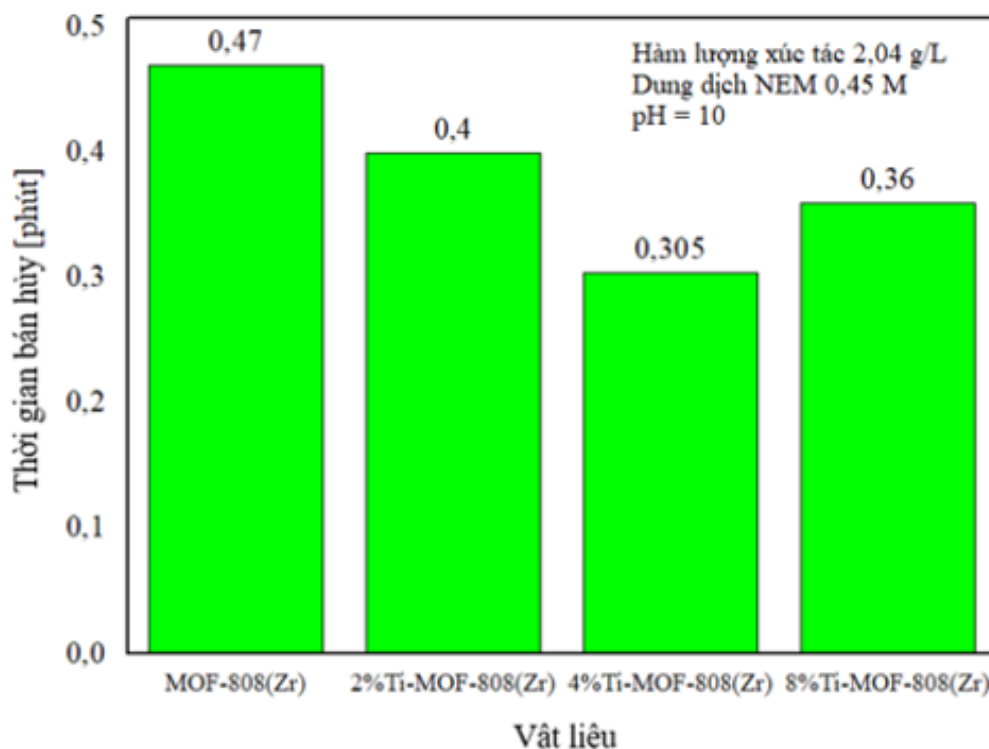
3.4.2. Hoạt tính xúc tác của vật liệu Ti–MOF-808(Zr)

Hoạt tính xúc tác của (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr) được xác định bằng cách khảo sát khả năng chuyển hóa DMNP theo thời gian của chúng. Điều kiện và thứ tự thử nghiệm được trình bày trong chương 2. Kết quả độ chuyển hóa DMNP trên (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr) và so sánh với vật liệu MOF-808(Zr) (Hình 3.59), cho thấy, tốc độ phân hủy DMNP trên MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr) xảy ra rất nhanh. Sự phân hủy nhanh chóng này có thể là do đặc tính vốn có của vật liệu MOF-808(Zr). Những đặc tính này bao gồm sự hiện diện của nhiều cụm acid Lewis Zr₆

[185] và liên kết hydroxyl ($\mu_3\text{-OH}$) trên các nút Zr_6 , góp phần đẩy nhanh quá trình xúc tác thủy phân [186]. Đáng chú ý, các mẫu Ti-MOF-808(Zr) thể hiện tốc độ phân hủy DMNP nhanh hơn đáng kể so với MOF-808(Zr) , do mật độ tâm acid Lewis cao hơn của chúng (Hình 3.56). Cụ thể, thời gian bán hủy phân hủy trên các mẫu MOF-808(Zr) , 2% Ti-MOF-808(Zr) , 4% Ti-MOF-808(Zr) và 8% Ti-MOF-808(Zr) lần lượt là 0,47, 0,40, 0,305 và 0,36 phút (Hình 3.61). Có thể thấy rằng khi hàm lượng Ti tăng từ 0 lên 4% thì thời gian bán hủy phân hủy DMNP giảm từ 0,47 xuống 0,305 phút, đồng nghĩa với tốc độ phân hủy tăng lên. Tốc độ phân hủy này tăng có thể là do hàm lượng Ti trong MOF-808(Zr) tăng lên, dẫn đến gia tăng số lượng các tâm acid Lewis và Brønsted trong vật liệu và do đó tốc độ phân hủy DMNP tăng lên mặc dù diện tích bề mặt riêng, thể tích và độ rộng mao quản có sự giảm nhẹ (Bảng 3.9). Nhìn chung, tất cả các mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti-MOF-808(Zr) đều thể hiện hiệu quả vượt trội trong việc chuyển hóa DMNP thành 4-nitrophenol và dimethyl phosphate trong vòng khoảng 1,67 phút phản ứng.

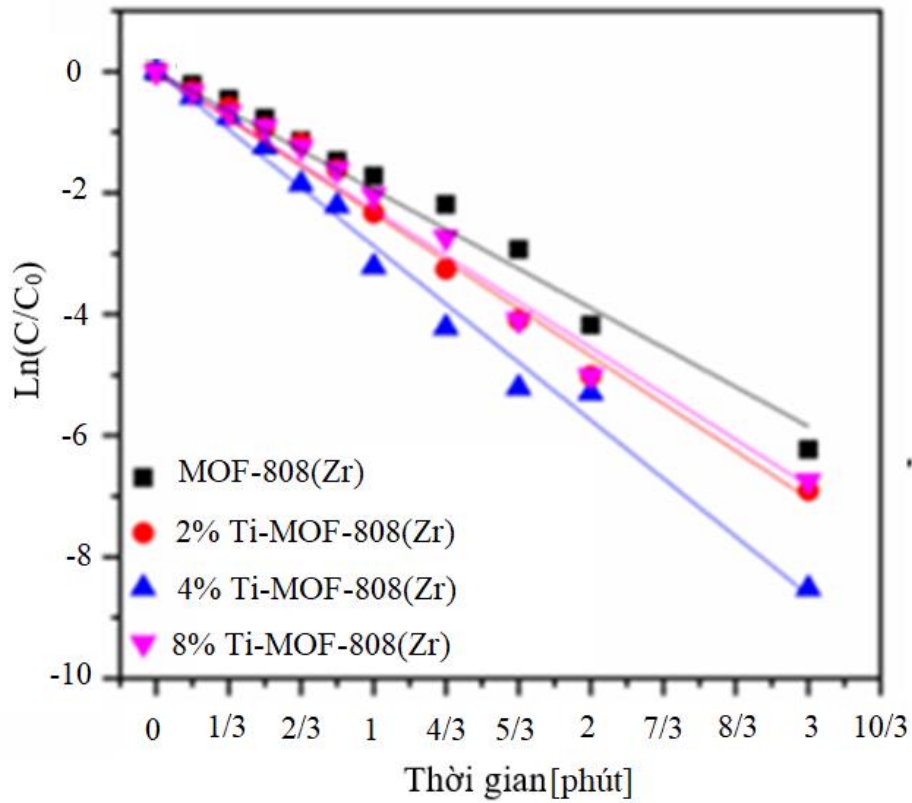


Hình 3.60. Hiệu suất chuyển hóa DMNP theo thời gian phản ứng trên các mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%) Ti-MOF-808(Zr)

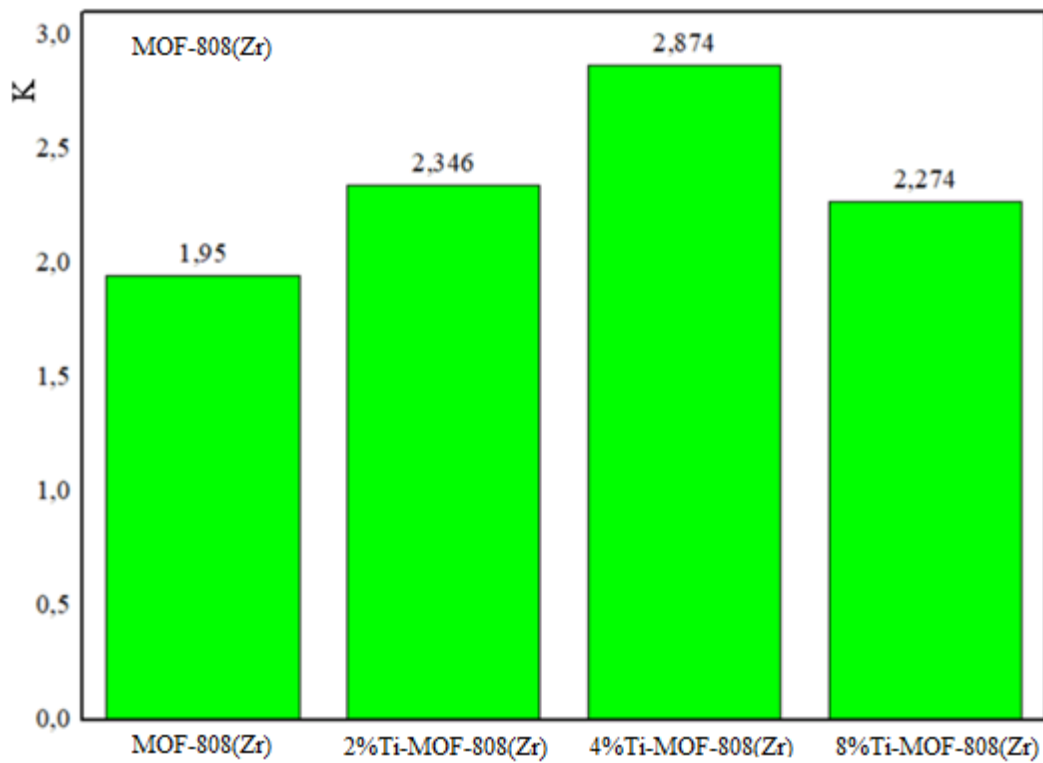


Hình 3.61. Thời gian bán hủy DMNP trên các mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)

Động học quá trình phản ứng phân hủy DMNP trên MOF-808(Zr), 2%Ti–MOF-808(Zr), 4%Ti–MOF-808(Zr) và 8%Ti–MOF-808(Zr) được trình bày tại Hình 3.62. Như thể hiện trong Hình 3.62, các mẫu (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr) đều có khả năng phân hủy nhanh hơn MOF-808(Zr), hay nói cách khác khi pha tạp Ti vào khung MOF-808(Zr) làm tăng tốc độ phân hủy DMNP của chúng. Đường cong động học quá trình phân hủy DMNP được tính toán theo quá trình giả bậc nhất ($\ln(C/C_0) = kt + A$) và các giá trị k được hiển thị (Hình 3.63). Hiệu suất phân hủy đối với các mẫu vật liệu theo thứ tự 4%Ti–MOF-808(Zr) ($2,874 \text{ min}^{-1}$) > 2%Ti–MOF-808(Zr) ($2,346 \text{ min}^{-1}$) > 8%Ti–MOF-808(Zr) ($2,274 \text{ min}^{-1}$) > MOF-808(Zr) ($1,950 \text{ min}^{-1}$). Kết quả tính toán hằng số tốc độ phản ứng chỉ ra rằng khi đưa Ti^{4+} vào đã làm tăng hiệu quả phân hủy DMNP một cách đáng kể. Hằng số tốc độ này tăng khi hàm lượng Ti có trong mẫu vật liệu tăng từ 0 đến 4%mol, kết quả này phù hợp với sự tăng tốc độ phản ứng phân hủy được nêu ở phần trên. Từ kết quả nghiên cứu thấy rằng, hàm lượng của Ti trong mẫu (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr) có ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của vật liệu. Và hàm lượng Ti cho vật liệu có hoạt tính tốt nhất là 4%mol hay chính là mẫu 4%Ti–MOF-808(Zr).



Hình 3.62. Động học phản ứng bậc nhất của phân hủy DMNP trên MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr)

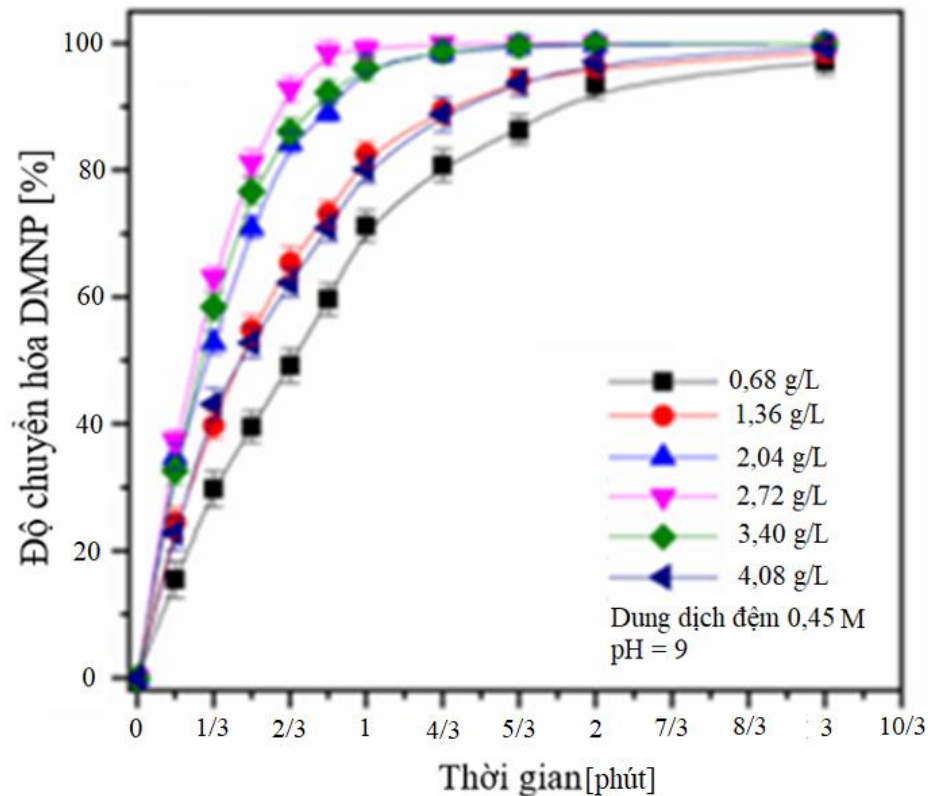


Hình 3.63. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy DMNP trên các xúc tác MOF-808 và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr)

3.4.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy DMNP trên xúc tác 4%Ti-MOF-808(Zr)

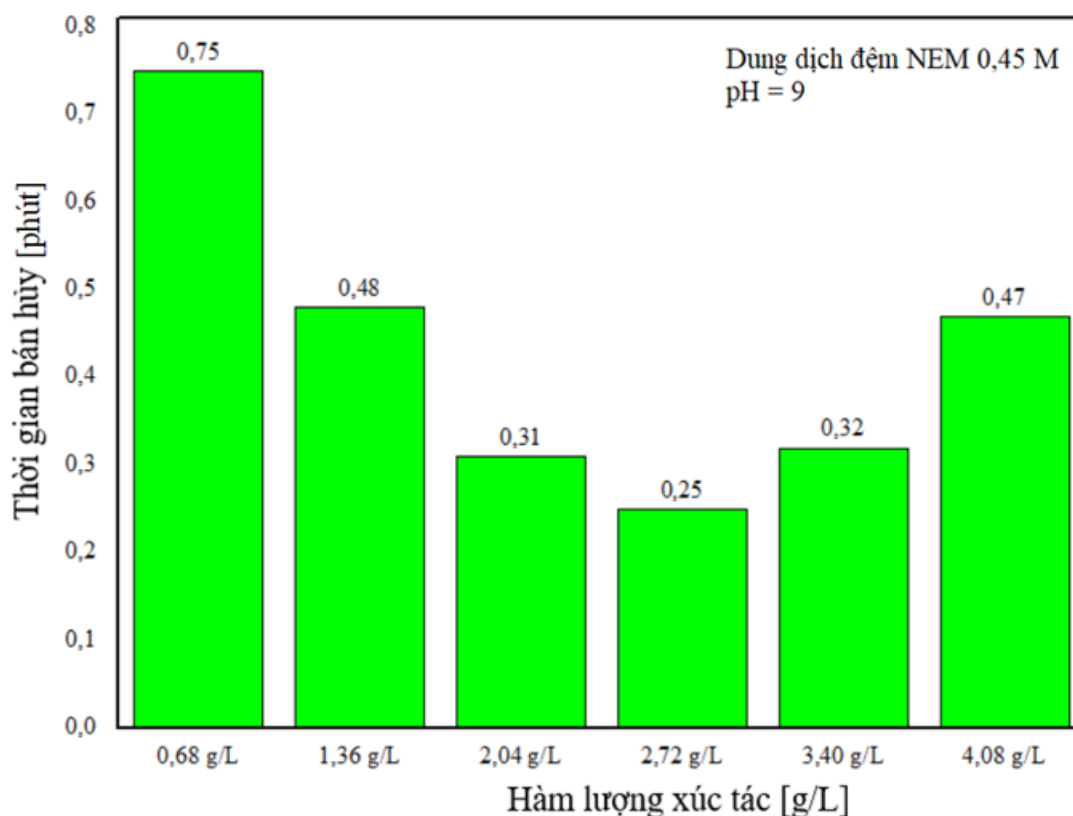
3.4.3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác 4%Ti-MOF-808(Zr), luận án đã khảo sát các hàm lượng xúc tác khác nhau gồm: 0,68, 1,36, 2,04, 2,72 g/L. Kết quả khảo sát được trình bày trong Hình 3.64.



Hình 3.64. Độ chuyển hóa của DMNP với các lượng khác nhau của 4%Ti-MOF-808(Zr)

Kết quả khảo sát cho thấy, tốc độ chuyển hóa DMNP tăng đáng kể khi lượng chất xúc tác tăng từ 0,68, 1,36, 2,04, 2,72 g/L. Sự gia tăng này dẫn đến giảm đáng kể thời gian bán hủy giảm từ 0,75 phút xuống 0,25 phút. Cụ thể, với hàm lượng xúc tác 0,68, 1,36, 2,04, 2,72, 3,40, và 4,08 g/L thời gian bán hủy lần lượt là 0,75, 0,48, 0,31, 0,25, 0,32 và 0,47 phút (Hình 3.65). Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng xúc tác trên 2,72, 3,40 g/L, hiệu suất chuyển hóa DMNP giảm nhẹ. Hiệu suất giảm rõ rệt khi lượng xúc tác tăng lên 4,08 g/L. Sự giảm sút này có thể là do lượng nạp xúc tác quá mức dẫn đến tương tác giữa các lớp bên trong và làm giảm quá trình tạo photon của chất xúc tác. Do đó, kết quả này dẫn đến giảm hiệu quả phân hủy DMNP [136]. Như vậy, hàm lượng xúc tác có ảnh hưởng rõ rệt đến hoạt tính xúc tác phân hủy DMNP của 4%Ti-MOF-808(Zr).



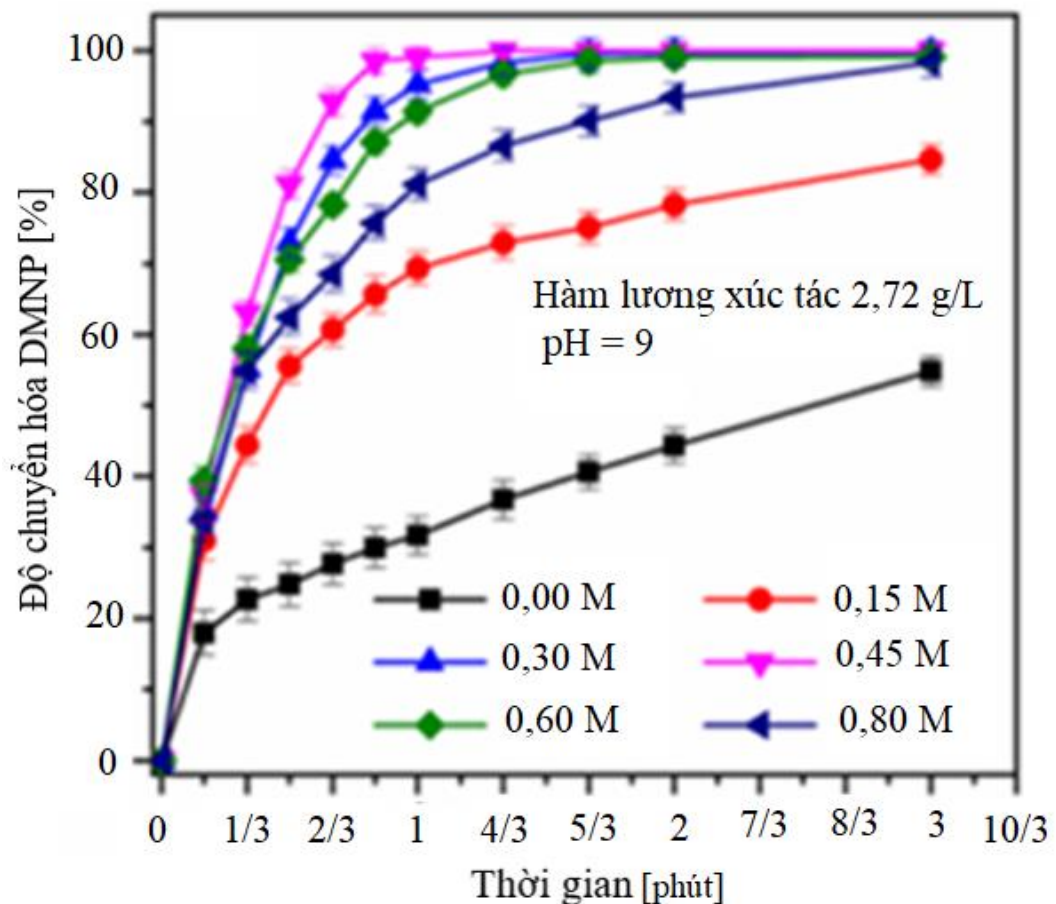
Hình 3.65. Mối quan hệ giữa thời gian bán hủy của DMNP với các hàm lượng khác nhau của chất xúc tác 4% Ti–MOF-808(Zr)

Từ Hình 3.65 thấy rằng, thời gian bán hủy DMNP tăng dần khi tăng hàm lượng chất xúc tác 4%Ti–MOF-808(Zr) từ 0,68 g/L đến 2,72 g/L. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng chất xúc tác trên 2,72 g/L thì thời gian bán hủy lại tăng lên (hiệu suất chuyển hóa DMNP giảm). Như vậy, hàm lượng xúc tác tối ưu để phân hủy DMNP bằng xúc tác 4% Ti–MOF-808(Zr) tốt nhất là 2,72 g/L.

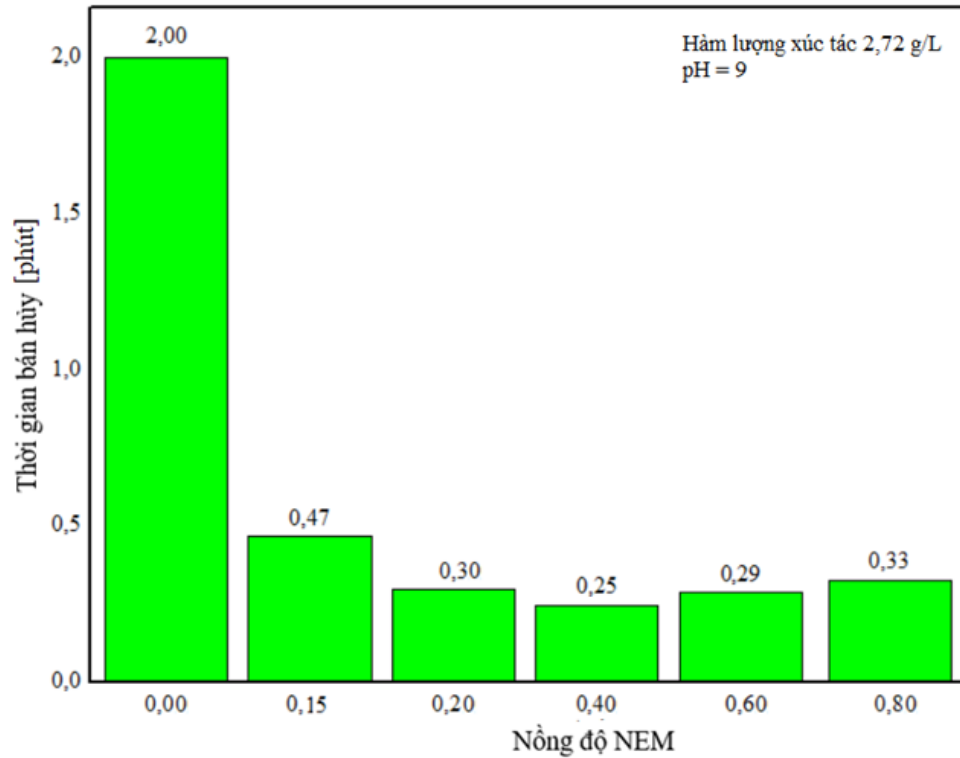
3.4.3.2. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm NEM

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ NEM đến quá trình phân hủy DMNP của 4%Ti–MOF-808(Zr) (Hình 3.66), cho thấy, khi nồng độ NEM tăng từ 0 lên 0,45 M thì hiệu suất phân hủy DMNP tăng vọt từ 44,33 lên 100% sau 120 giây. Sự cải tiến này tương ứng với việc giảm đáng kể thời gian bán hủy từ 152 giây xuống 14,95 giây. Cụ thể, thời gian bán hủy của DMNP với nồng độ của NEM 0,00, 0,15, 0,30, 0,45, 0,60 và 0,80 M lần lượt là 2,00, 0,47, 0,30, 0,25, 0,29 và 0,33 phút (Hình 3.67). Sự hiện diện của NEM giúp trung hòa các sản phẩm có tính acid như 4-

nitrophenol và cung cấp các nhóm hydroxyl cho phản ứng thủy phân [10], cũng như tái tạo các tâm hoạt động Zr (tâm acid Lewis) của MOF trong quá trình xúc tác [71]. Tuy nhiên, khi nồng độ NEM tăng lên 0,6 M thì tốc độ chuyển hóa DMNP giảm nhẹ và thời gian bán hủy tăng từ 0,25 lên 0,29 phút và 0,33 phút tại NEM 0,8 M. Điều này có thể là do khi nồng độ NEM tăng lên, nghĩa là mật độ phân tử NEM tăng, khi mật độ phân tử NEM tăng cao quá sẽ gây cản trở đến quá trình khuếch tán, tiếp xúc của chất tham gia phản ứng với nhau và qua đó ảnh hưởng đến hiệu quả phản ứng phân hủy, do vậy, hiệu suất chuyển hóa DMNP có xu hướng giảm xuống. Như vậy, dung dịch đệm NEM có thể hoạt động như một bazơ để trung hòa các sản phẩm có tính acid và tạo thuận lợi cho quá trình thủy phân [10]. Từ kết quả phân tích cho thấy, nồng độ của dung dịch đệm NEM có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất phân hủy DMNP và nồng độ dung dịch NEM được xác định hiệu quả nhất ở 0,45 M.

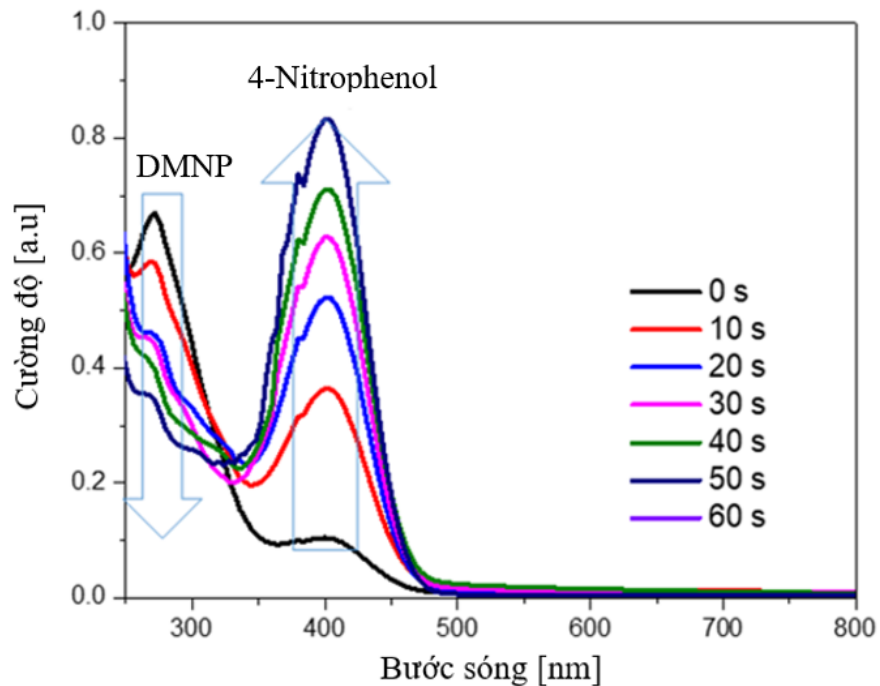


Hình 3.66. Độ chuyển hóa của DMNP trên 4%Ti–MOF-808(Zr) với giá trị nồng độ dung dịch đệm NEM khác nhau



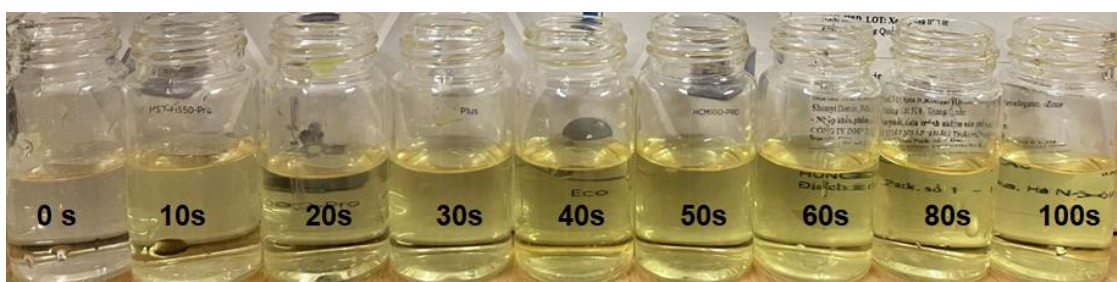
Hình 3.67. Thời gian bán hủy của DMNP trên xúc tác 4%Ti-MOF-808(Zr) với giá trị nồng độ dung dịch đệm NEM khác nhau

Từ Hình 3.67 thấy rằng khi tăng nồng độ dung dịch đệm NEM thì thời gian bán hủy giảm và thời gian bán hủy ngắn nhất (0,25 phút) tại nồng độ dung dịch NEM là 0,45 M.



Hình 3.68. Phổ UV-vis của DMNP trong dung dịch đệm NEM 0,15 M tại các thời điểm phản ứng khác nhau

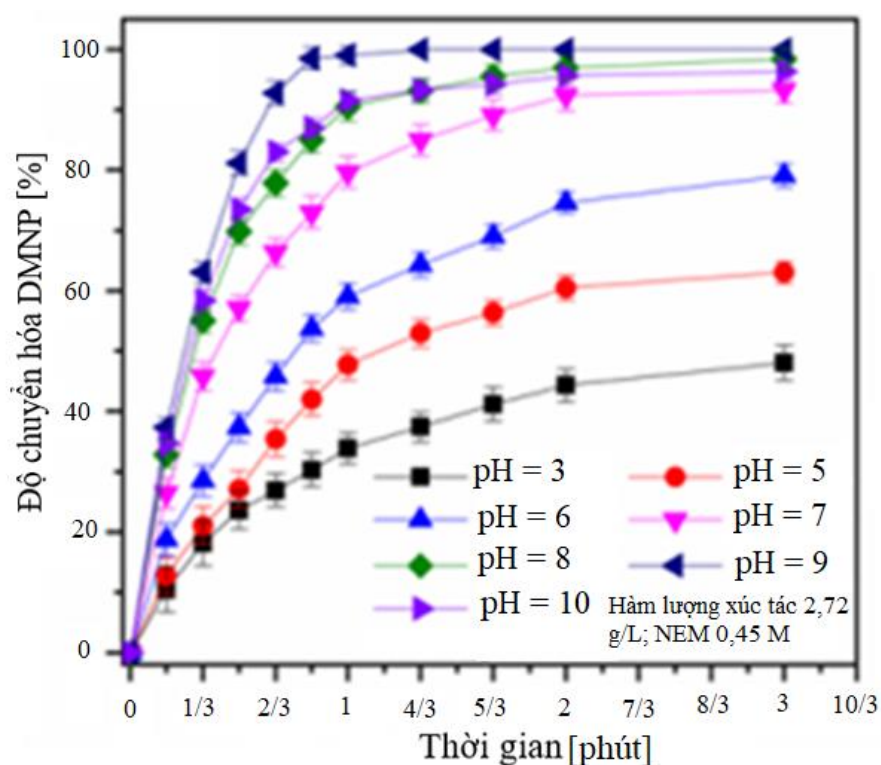
Phổ UV-vis của DMNP (Hình 3.68) trong dung dịch đệm NEM 0,15 M cho thấy cường độ tăng ở 403 nm do sự hình thành sản phẩm 4-nitrophenol và giảm cường độ ở 280 nm do sự phân hủy của DMNP. Bằng cách quan sát trực quan ta cũng thấy sự thay đổi màu sắc của dung dịch DMNP trong dung dịch đệm NEM khi thời gian tiếp xúc với bức xạ ánh sáng tăng (Hình 3.69). Sự thay đổi màu sắc này liên quan đến sự phân hủy DMNP tạo thành 4-nitrophenol theo thời gian phản ứng. Màu sắc chuyển đổi từ không màu (ở thời điểm ban đầu, 0 s) và màu vàng đậm dần khi thời gian phản ứng tăng lên, chứng tỏ sản phẩm phân hủy 4-nitrophenol tăng lên.



Hình 3.69. Sự thay đổi màu sắc của DMNP trong dung dịch đệm NEM 0,15 M tại các thời điểm phản ứng khác nhau

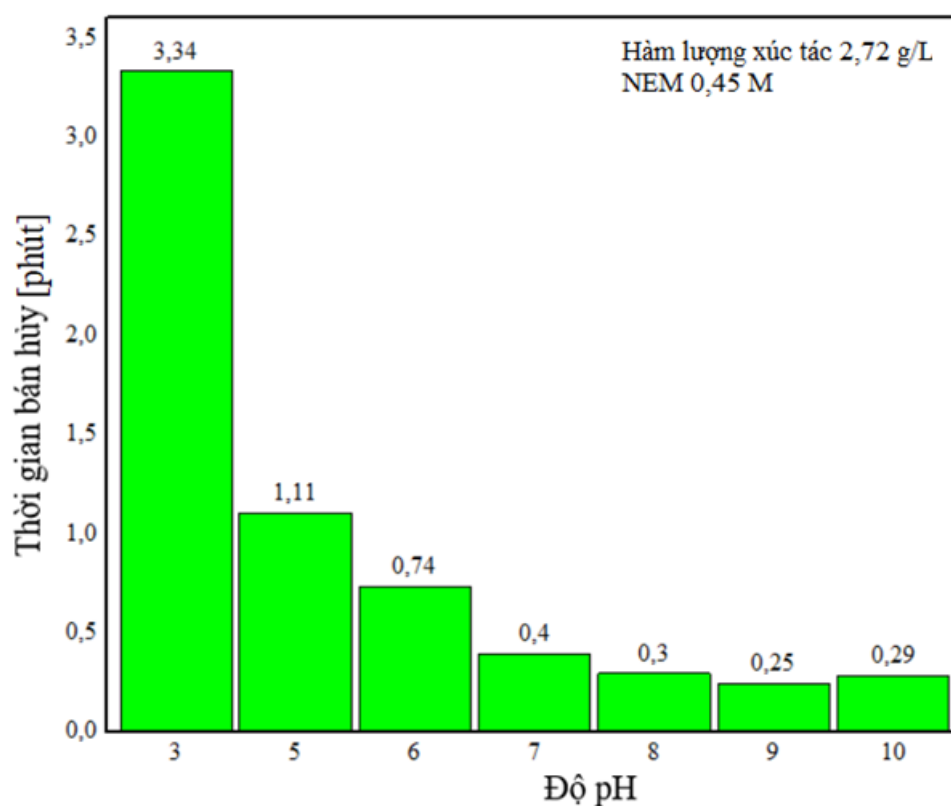
3.4.3.3. Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến khả năng chuyển hóa DMNP được khảo sát với giá trị lần lượt là 3, 5, 6, 7, 8, 9 và 10. Kết quả được trình bày tại Hình 3.70.



Hình 3.70. Độ chuyển hóa của DMNP trên 4%Ti-MOF-808(Zr) với giá trị pH khác nhau

Giá trị pH ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả loại bỏ DMNP vì quá trình phân hủy DMNP bao gồm cả quá trình quang xúc tác và quá trình thủy phân với sự tấn công nucleophin photpho hữu cơ bởi các ion hydroxit trong môi trường nước. Như được miêu tả trong Hình 3.70, khi giá trị pH tăng từ 3 đến 9, tốc độ phân hủy DMNP được cải thiện đáng kể, tăng từ 42,70 lên 100% sau 1,67 phút. Sự cải thiện này liên quan đến sự giảm đáng kể thời gian bán hủy của quá trình phân hủy, giảm từ 3,34 xuống 0,25 phút. Cụ thể, với giá trị pH của dung dịch phản ứng 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10 có thời gian bán hủy của DMNP lần lượt là 3,34, 1,11, 0,74, 0,40, 0,30, 0,25 và 0,29 phút (Hình 3.71). Tuy nhiên, trong điều kiện pH cao hơn ($\text{pH} = 10$), tốc độ phân hủy DMNP giảm đáng kể mặc dù nồng độ ion hydroxit trong dung dịch cao hơn. Kết quả này là do sự dịch chuyển của các phân tử nước từ các vị trí khuyết tật trên nút Zr_6 trong Ti-MOF-808(Zr). Ở độ pH đủ cao, các phân tử nước được thay thế bằng các phối tử hydroxo ít hoạt động hơn, do đó làm chậm tốc độ thủy phân [187]. Vì vậy, giá trị pH ảnh hưởng đáng kể đến khả năng phản ứng của xúc tác 4%Ti-MOF-808(Zr).

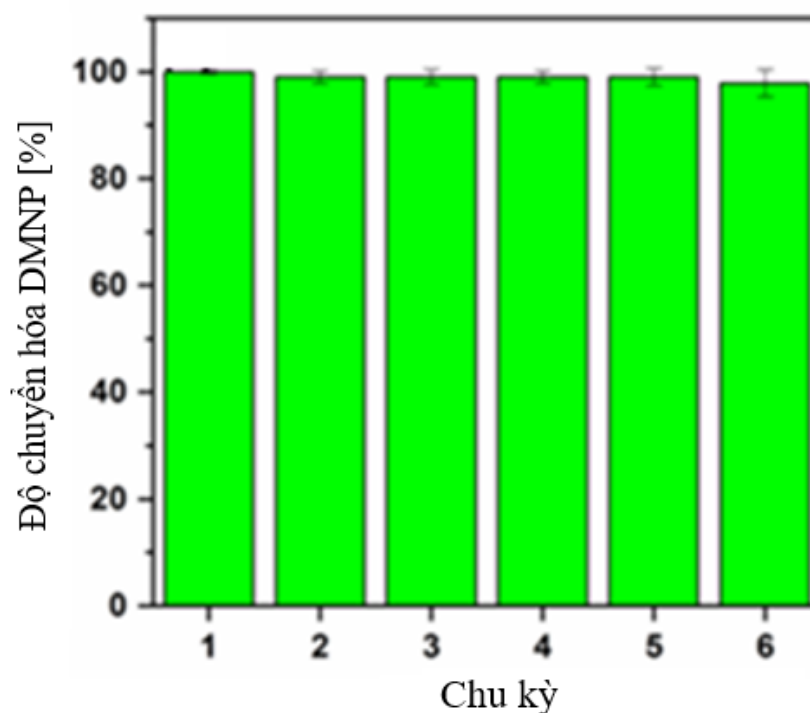


Hình 3.71. Thời gian bán hủy của DMNP trên 4%Ti-MOF-808(Zr) với giá trị pH khác nhau

Như vậy, với dung dịch có độ pH = 9, xúc tác 4%Ti–MOF-808(Zr) cho kết quả phân hủy DMNP tốt nhất, với thời gian bán hủy là 0,25 phút.

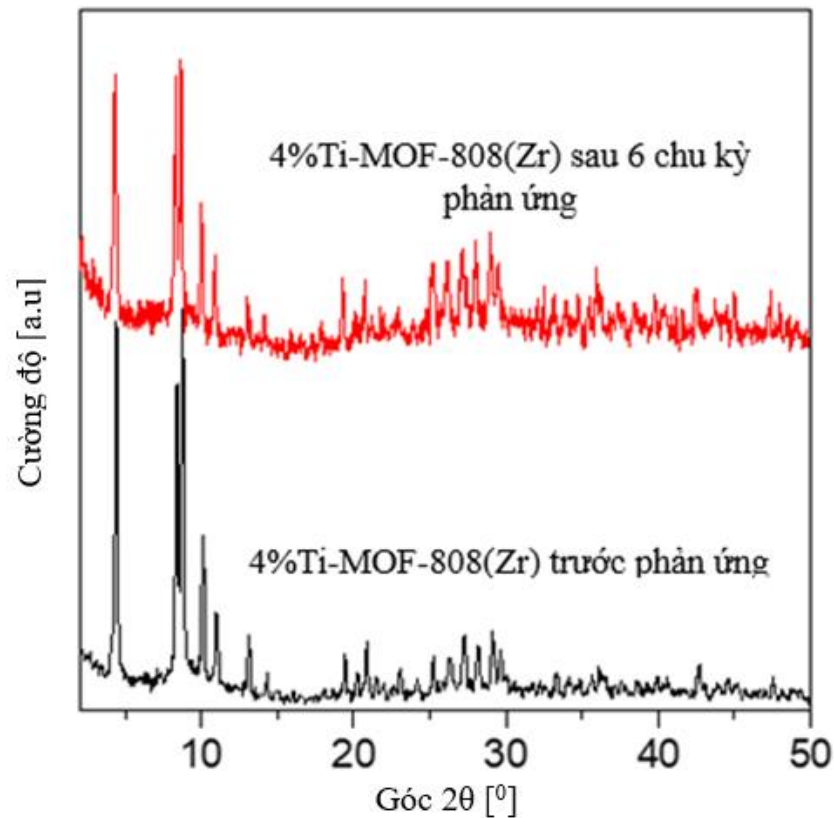
3.4.4. Khả năng tái sử dụng của vật liệu 4%Ti–MOF-808(Zr) trong quá trình phân hủy DMNP

Để đánh giá khả năng tái sử dụng của 4%Ti–MOF-808(Zr), sau thời gian thí nghiệm xử lý DMNP lần thứ nhất, vật liệu được thu hồi bằng phương pháp ly tâm, rửa bằng NEM 0,15 M và sấy 12 giờ ở 80 °C để sử dụng cho lần thí nghiệm tiếp theo. Thí nghiệm lần thứ hai, ba, bốn, năm, sáu được thực hiện tương tự như lần đầu với các điều kiện khác không đổi (DMNP 6,20 g/L, hàm lượng xúc tác 2,72 g/L, pH = 9, NEM 0,45 M). Nồng độ chất ô nhiễm sau phản ứng được xác định để tính hiệu quả xử lý của vật liệu đã sử dụng. Hình 3.72 cho thấy độ bền nổi bật của chất xúc tác, với tỷ lệ chuyển hóa DMNP vượt quá 98% thậm chí sau 6 chu kỳ phản ứng.

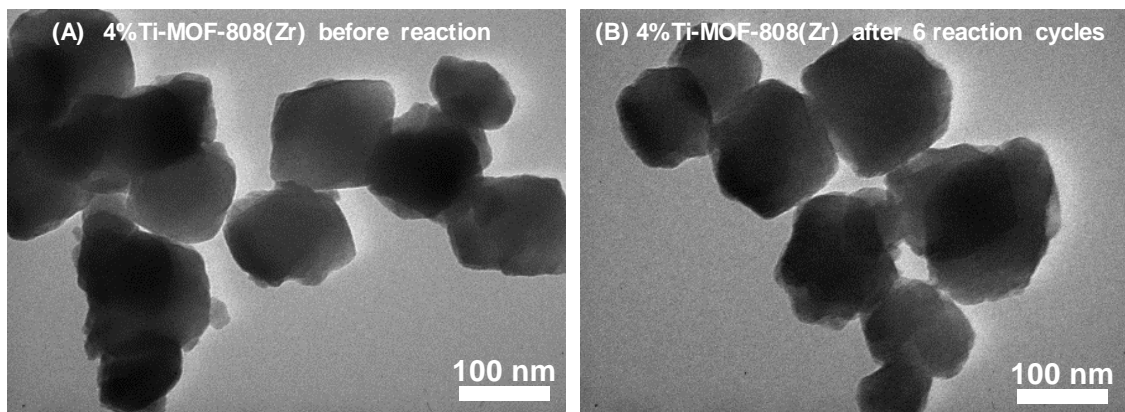


Hình 3.72. Khả năng tái sử dụng của vật liệu 4%Ti–MOF-808(Zr) để phân hủy DMNP (6,2 g/L) sau thời gian phản ứng 1,34 phút

Độ bền vượt trội này được xác định thêm bởi giản đồ XRD và ảnh TEM của xúc tác sau phản ứng. Đáng chú ý là cả giản đồ XRD (Hình 3.73) cũng như ảnh TEM (Hình 3.74) của vật liệu 4%Ti–MOF-808(Zr) sau phản ứng không cho thấy bất kỳ thay đổi đáng kể nào, làm nổi bật tính toàn vẹn cấu trúc bền vững của nó. Từ đánh giá trên, thấy rằng vật liệu 4%Ti–MOF-808(Zr) có độ bền tái sử dụng tương đối tốt, mở ra tiềm năng ứng dụng thực tế của nó.



Hình 3.73. Giảm đồ XRD của 4%Ti–MOF-808(Zr) trước và sau 6 chu kỳ phản ứng

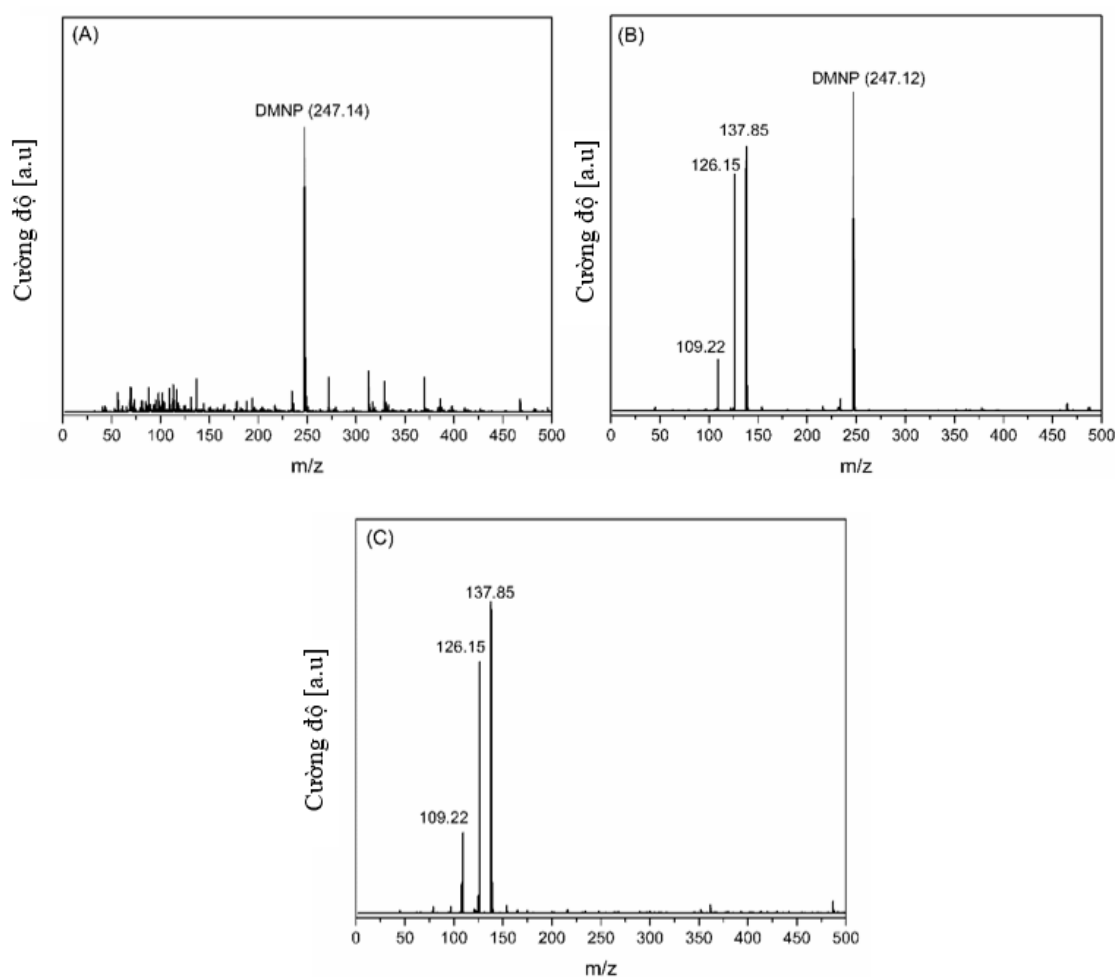


Hình 3.74. Ảnh TEM của 4%Ti–MOF-808(Zr) trước (A) và sau 6 chu kỳ phản ứng (B)

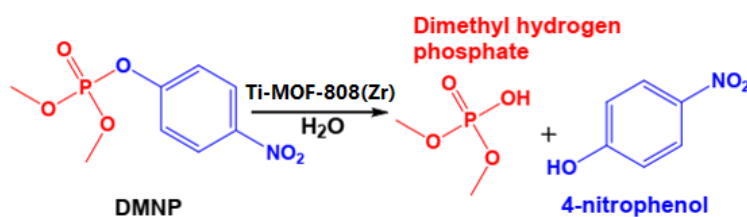
3.4.5. Đề xuất cơ chế phản ứng phân hủy DMNP trên xúc tác Ti–MOF808(Zr)

Để có cơ sở đề xuất cơ chế phản ứng phân hủy DMNP, luận án xác định các sản phẩm phân hủy DMNP bằng xúc tác 4% Ti–MOF-808(Zr), phổ sắc khí lỏng khối phổ (LC-MS) được sử dụng. Kết quả tại Hình 3.75 cho thấy rằng, sau 1,34 phút DMNP bị phân hủy hoàn toàn thành các sản phẩm ít độc hơn. Các sản phẩm phân hủy bao gồm dimethyl phosphate ($m/z = 126,15$), methyl phosphate ($m/z = 109,23$) và 4-nitrophenol ($m/z = 137,83$). Việc hình thành các sản phẩm này là do vật liệu này

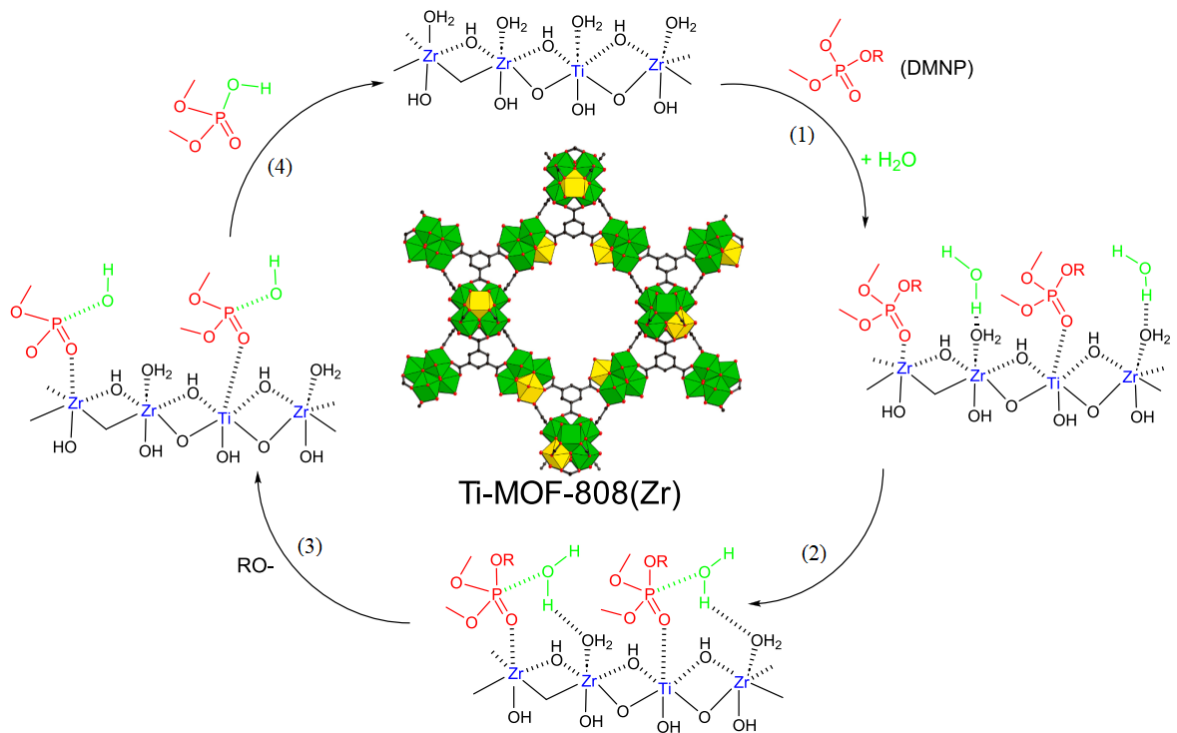
chứa các tâm acid Lewis cắt liên kết este phosphate của hợp chất cơ photpho. Mặt khác, sự cải thiện kích thước mao quản của vật liệu xúc tác này giúp sự tiếp xúc pha của chất phản ứng thuận lợi hơn thay vì tiếp xúc giữa chất xúc tác và liên kết este phosphate trong hợp chất cơ photpho, chỉ xảy ra trên bề mặt ngoài của chất xúc tác [83], do đó nâng cao hiệu suất chuyển hóa DMNP. Từ kết quả phân tích sản phẩm hình thành trong quá trình phân hủy DMNP, bước đầu có thể đề xuất phản ứng (Hình 3.76) và cơ chế phân hủy DMNP bằng Ti-MOF-808(Zr) (Hình 3.77).



Hình 3.75. Phổ LC-MS sản phẩm phân hủy DMNP bằng xúc tác 4% Ti-MOF-808(Zr) với thời gian phản ứng khác nhau (A) 0 s, (B) 10 s và (C) 80 s



Hình 3.76. Phản ứng phân hủy DMNP bằng Ti-MOF-808(Zr)



Hình 3.77. Cơ chế thủy phân DMNP trên xúc tác Ti–MOF-808(Zr)

Đầu tiên, các chất độc thần kinh hoặc chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ photpho (DMNP) được Ti–MOF-808(Zr) hấp phụ thông qua liên kết Zr–O=P trên tâm Zr khuyết tật có chứa acid Lewis. Sau sự hình thành liên kết Zr–O=P, nguyên tử oxy nhường electron cho acid Lewis và nguyên tử photpho trở nên thiếu electron và dễ bị tấn công bởi nucleophin, dẫn đến liên kết RO=P bị suy yếu [16, 144]. Tiếp theo, một phân tử nước liên kết với Zr–OH₂ lân cận và tấn công nucleophin P⁵⁺, dẫn đến sự hình thành P–OH trung gian [145]. Sau khi bổ sung nước cho SBU, chất mô phỏng DMNP bị thủy phân và giải phóng H–X (4-nitrophenol). Cuối cùng, liên kết hóa học P–OAr (ArO = 4-nitrophenol) bị tách ra và các sản phẩm phân hủy liên tục được giải phóng khỏi tâm hoạt động để tái tạo phản ứng xúc tác [184]. Cần lưu ý rằng, cả tâm acid Brønsted và Lewis đều hấp phụ DMNP thông qua việc hình thành liên kết oxy phosphoryl. Tuy nhiên, tâm acid Brønsted chỉ hấp phụ các phân tử DMNP, trong khi tâm acid Lewis hấp phụ và thủy phân DMNP thành sản phẩm ít độc hơn thông qua phản ứng với các nhóm bề mặt [16]. Trong quá trình phản ứng, dung dịch đệm NEM có thể đóng vai trò là bazơ để trung hòa các sản phẩm có tính acid tạo ra nhằm đẩy nhanh tốc độ phản ứng và loại bỏ các proton nước tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình thủy phân [10]. Vì vậy, tâm acid Lewis quyết định đến hiệu quả phân hủy DMNP.

Từ những kết quả công bố trước đây và các số liệu thu được của luận án, đưa ra so sánh hiệu suất chuyển hóa DMNP tại Bảng 3.15. Từ số liệu trình bày trong Bảng 3.15 thấy rằng, hiệu suất chuyển hóa bằng xúc tác 4%Ti–MOF-808(Zr) cao hơn đáng kể so với các vật liệu đã công bố trước đó, nhấn mạnh hiệu quả đặc biệt của vật liệu này như một chất xúc tác để loại bỏ DMNP nhanh chóng. Như vậy, 4%Ti–MOF-808(Zr) có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu xử lý chất độc thần kinh cơ photpho một cách nhanh chóng và hiệu quả. Trong khi đó, phân hủy xúc tác quang DMNP trên vật liệu UiO-66C/g-C₃N₄-30% được thực hiện trong môi trường nước (pH = 7) và chiếu xạ bức xạ ánh sáng khả kiến cho kết quả khá tốt ($t_{1/2} = 2,17$ phút), điều này có thể mở rộng phạm vi ứng dụng của Zr–MOFs nói chung và UiO-66C/g-C₃N₄ nói riêng trong điều kiện thực tế.

Bảng 3.15. Khả năng phân hủy DMNP trên các vật liệu xúc tác khác nhau

Vật liệu	Môi trường phản ứng	Thời gian bán hủy $t_{1/2}$ (phút)	TLTK
UiO-66	NEM (0,45 M, pH = 10)	40	[83]
PP/ZnO/UiO-66–NH ₂	NEM (0,45 M, pH = 10)	4,80	[39]
Zr–MOFilter UiO-66–NH ₂	NEM (0,45 M, pH = 10)	2,40	[104]
UiO-66–NH ₂	NEM (0,45 M, pH = 10)	2,80	[188]
Graphene/UiO-66–NH ₂	NEM (0,45 M, pH = 10)	1,60	[10]
UiO-67	NEM (0,45 M, pH = 10)	4,50	[189]
NU-1000	NEM (0,45 M, pH = 10)	3,60	[89]
UiO-66C/g-C ₃ N ₄ -30%	Nước, pH=7	2,17	Luận án
4%Ti–MOF-808(Zr)	NEM (0,45 M, pH = 9)	0,25	Luận án

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

1. Luận án đã tổng hợp được vật liệu nano TiO_2 và 9 loại Zr-MOFs với 3 dạng liên kết khác nhau gồm: loại 12 liên kết (UiO-66C, UiO-66C/g- C_3N_4 , UiO-66, UiO-66- NH_2 , UiO-67, Zr-NDC), loại 8 liên kết (NU-1000), và loại 6 liên kết (MOF-808(Zr) và Ti-MOF808(Zr)). Trong đó, UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4 được tổng hợp sử dụng chất liên kết H_2BDC được điều chế từ nhựa tái chế PET (polyethylene terephthalate). Trong số các vật liệu tổng hợp được, MOF-808(Zr), Ti-MOF-808(Zr) có diện tích bề mặt riêng lần lượt là $1756 \text{ m}^2/\text{g}$ và $1741 \text{ m}^2/\text{g}$ lớn hơn so với TiO_2 ($139 \text{ m}^2/\text{g}$) và các Zr-MOFs riêng rẽ ($583 \div 1685 \text{ m}^2/\text{g}$) và ổn định nhiệt trên $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Kích thước hạt của MOF-808(Zr), Ti-MOF-808(Zr) ($\sim 100 \text{ nm}$) và UiO-66C, UiO-66C/g- C_3N_4 ($80 \div 120 \text{ nm}$) nhỏ hơn so với các vật liệu tổng hợp được.

2. Hoạt tính xúc tác của nano TiO_2 -100 được xác định ở điều kiện với hàm lượng xúc tác 30 g/L , trong dung dịch đệm NEM $0,45 \text{ M}$, cho thấy vật liệu này có khả năng phân hủy xúc tác quang đạt $96,14 \%$ sau 120 phút phản ứng. Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, hiệu suất chuyển hóa DMNP tăng lên khi chiếu xạ bức xạ ánh sáng, tăng từ $75,34\%$ (không chiếu xạ bức xạ ánh sáng) lên $96,14\%$ (khi chiếu xạ bức xạ ánh sáng). Điều này chứng tỏ rằng, việc kết hợp quá trình thủy phân và quang xúc tác làm tăng hiệu suất chuyển hóa DMNP trên vật liệu nano TiO_2 -100.

3. Xác định hoạt tính xúc tác của vật liệu UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4 ở điều kiện tối ưu với hàm lượng xúc tác $4,20 \text{ g/L}$, môi trường nước ($\text{pH} = 7$), cho thấy hiệu suất phân hủy xúc tác quang DMNP lớn nhất đạt $98,9\%$ (60 phút) trên UiO-66C/g- C_3N_4 -30% lớn hơn so với trên UiO-66C (50%) với thời gian bán hủy là $2,17$ phút. Kết quả này cho thấy khi đưa UiO-66C lên g- C_3N_4 làm tăng khả năng hấp thụ bức xạ ánh sáng khả kiến và hạn chế sự tái tổ hợp cặp electron/lỗ trống của vật liệu lai, qua đó tăng hiệu suất phân hủy DMNP.

4. So sánh hoạt tính phân hủy quang xúc tác DMNP của MOF-808(Zr) và 4%Ti-MOF-808(Zr) trong điều kiện môi trường thích hợp là dung dịch đệm N-ethylmorpholine $0,45 \text{ M}$, $\text{pH} = 9$ và hàm lượng xúc tác là $2,72 \text{ g/L}$ cho thấy, thời gian bán hủy DMNP giảm từ $0,47$ phút trên MOF-808(Zr) xuống $0,25$ phút trên 4%Ti-MOF-808(Zr) và thời gian phân hủy hoàn toàn (100%) DMNP giảm từ $3,00$ phút đối với MOF-808(Zr) xuống còn $1,34$ phút đối với 4%Ti-MOF-808(Zr). Hoạt tính xúc

tác của Ti-MOF-808(Zr) tăng lên là do lượng tâm acid Lewis đóng vai trò quyết định đến hiệu suất phân hủy DMNP tăng lên khi có sự hiện diện của ion T^{4+} trong vật liệu Ti-MOF-808(Zr).

5. Nghiên cứu độ bền tái sử dụng cho thấy vật liệu 4%Ti-MOF-808(Zr) duy trì hiệu suất phân hủy DMNP đạt trên 98% sau 6 chu kỳ phản ứng. Trong khi đó UiO-66C/g-C₃N₄-30% cũng giữ được hiệu suất trên 98% sau 5 chu kỳ sử dụng.

6. Bước đầu đề xuất cơ chế phân hủy DMNP trên các xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30% và 4%Ti-MOF-808(Zr). Cơ chế quang xúc tác của UiO-66C/g-C₃N₄-30% ngụ ý rằng $\cdot O^{2-}$, h^+ và $\cdot OH$ có thể là các loại tâm hoạt động chính. Trong khi đó, các tâm acid Lewis trong xúc tác 4%Ti-MOF-808(Zr) có thể đóng vai trò quyết định trong việc phân hủy DMNP.

Như vậy, trong các xúc tác tổng hợp, Ti-MOF-808(Zr) thể hiện khả năng xử lý nhanh nhất chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ phot pho (DMNP), trong khi đó nano TiO₂ thể hiện thời gian xử lý lâu nhất. Xúc tác UiO-66C/g-C₃N₄-30 thể hiện khả năng xử lý tốt trong môi trường nước môi trường nước (pH = 7) và chiếu xạ bức xạ ánh sáng khả kiến. Những xúc tác này có thể ứng dụng trong chế tạo chất tiêu độc chất độc thần kinh cơ phot pho (loại G, Vx) trong lĩnh vực quân sự. Ngoài ra, những xúc tác này có thể ứng dụng để xử lý chất thải các hợp chất cơ phot phát thải trong hoạt động công nghiệp, nông nghiệp, và dân sinh.

KIẾN NGHỊ

Nghiên cứu này bước đầu đánh giá khả năng phân hủy chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ phot pho DMNP bằng nano TiO₂, UiO-66C/g-C₃N₄-30% và 4%Ti-MOF-808(Zr), kết quả cho thấy vật liệu UiO-66C/g-C₃N₄-30% và 4%Ti-MOF-808(Zr) có khả năng xử lý nhanh và hiệu quả và có khả năng tái sử dụng tốt. Để có những đánh giá toàn diện về khả năng xử lý chất độc thần kinh cơ phot pho cần có thêm nghiên cứu trên các chất mô phỏng khác của loại chất độc này. Bên cạnh đó, cũng cần nghiên cứu thêm một số hợp chất cơ phot pho khác để có thể đánh giá, hoàn thiện và mở rộng đối tượng xử lý của các vật liệu này.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Dung Van Le**, Trinh Duy Nguyen, Phuong T. Dang, Pham Thi Hai Yen and Manh B. Nguyen, “Enhancing the Degradation Efficiency of Dimethyl Nitrophenyl Phosphate, a Chemical Warfare Agent Simulant, through Acid Sites in Bimetallic Metal–Organic Framework Ti-MOF-808(Zr): Synergistic Roles of Lewis and Brønsted Acids”, *Applied Surface Science*, **2024**, 655, 159588. (IF 6,707, Q1).

2. Bùi Trung Thành, Đặng Thanh Bình, **Lê Văn Dũng**, Nguyễn Xuân Toàn, Lại Văn Cường, Nguyễn Bá Mạnh, “Tổng hợp vật liệu nano TiO₂ ứng dụng để phân hủy chất mô phỏng chất độc thần kinh DMNP”, *Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và*