

**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**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số: 9 44 01 19

Hà Nội - 2025

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

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn khoa học 1: PGS.TS. Đặng Tuyết Phương- Viện Hóa học, Viện HLKH&CN VN
2. Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Nguyễn Duy Trinh-Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

Phản biện 1: PGS.TS. Lê Minh Cẩm

Phản biện 2: PGS.TS. Đào Quốc Tuy

Phản biện 3: PGS. TS. Đào Ngọc Nhiệm

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 09 giờ 00, ngày 22 tháng 4 năm 2025

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN 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.
2. **Dung Van Le**, Manh B. Nguyen, Phuong T. Dang, Taeyoon Lee and Trinh Duy Nguyen, “Synthesis of a UiO-66/g-C₃N₄ composite using terephthalic acid obtained from waste plastic for the photocatalytic degradation of the chemical warfare agent simulant, methyl paraoxon”. *RSC Adv*, **2022**, 12, 22367–22376.
3. **Lê Văn Dũng**, Đặng Tuyết Phương, Nguyễn Duy Trinh, Nguyễn Bá Mạnh, “Tổng hợp vật liệu nano TiO₂ và ZrO₂ để phân hủy chất mô phỏng tác nhân thần kinh”, *Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam*, **2022**, 11 (1), 104-109.
4. 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 Công nghệ quân sự (JMST)*, **12/2022**, 84, 42-49.

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

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.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu xử lý các tác nhân OPNAs được công bố, theo đó một số phương pháp cơ bản gồm: phương pháp hấp phụ; phương pháp hóa học như oxy hóa nâng cao, phân hủy quang xúc tác, quang Fenton; và phương pháp sinh học. 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 chất độc thần kinh cơ photpho một cách 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 với diện tích bề mặt riêng lớn, có khả năng xử lý tốt các tác nhân CWAs. 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. Gần đây, vật liệu khung cơ - kim (Metal-Organic Frameworks, MOFs) nổi lên như một xúc tác tiềm năng sử dụng để phân hủy nhanh các tác nhân CWAs do chúng có những ưu điểm vượt trội như cấu trúc hệ mao quản phong phú, diện tích bề mặt cao và chứa các phối tử đa chức năng. Trong đó, vật liệu khung cơ kim trên cơ sở tâm kim loại Zirconium (Zr-MOF) và dẫn xuất của chúng có tính ổn định và hoạt tính vượt trội đã nhận được nhiều sự chú ý nhất trong ứng dụng này. Trong các loại Zr-MOF, 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 mang lại những ưu điểm vượt trội như diện tích bề mặt riêng lớn, độ ổn định hóa học và độ xốp cao, khiến chúng trở thành vật liệu đặc biệt cho xử lý môi trường nói chung và các hợp chất độc cơ photpho nói riêng. Trong luận án này, xúc tác nano TiO_2 , Zr-MOFs, và một số dạng biến tính của chúng được tổng hợp và ứng dụng làm xúc tác trong xử lý chất ô nhiễm chất độc thần kinh cơ photpho (Dimethyl p-nitrophenyl phosphate, DMNP).

2. 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.

3. Nội dung nghiên cứu chính của luận án

(1) Nghiên cứu tổng hợp nano TiO_2 , Zr-MOFs từ chất liên kết tự tổng hợp (Zr-MOFs-TH) gồm UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4 , Zr-MOFs từ chất liên kết thương mại (Zr-MOFs-TM) gồm UiO-66, UiO-66- NH_2 , 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.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Phần tổng quan tập hợp và phân tích các nghiên cứu trong và ngoài nước về các vấn đề liên quan đến nội dung luận án.

- 1.1. Chất độc thần kinh và chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ photpho
- 1.2. Phương pháp xử lý chất độc thần kinh cơ photpho
- 1.3. Vật liệu nano titan oxit xử lý chất độc thần kinh cơ photpho
- 1.4. Vật liệu khung cơ kim ứng dụng xử lý chất độc thần kinh cơ photpho
- 1.5. Tình hình nghiên cứu trong nước

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

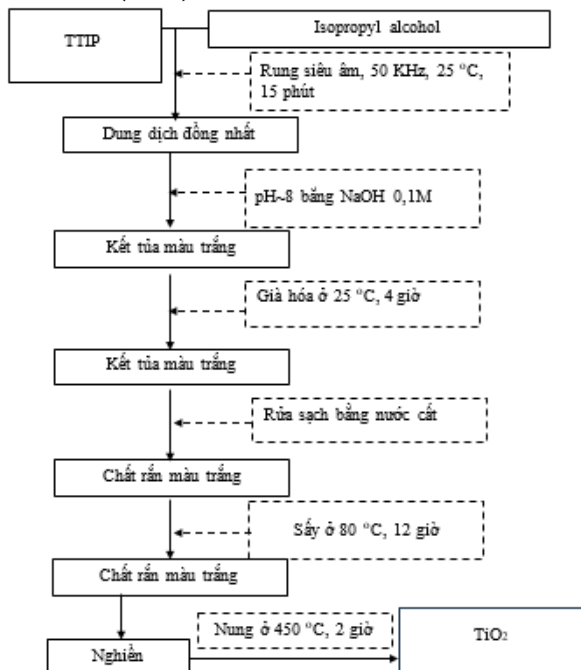
2.1. Thực nghiệm

2.2. Thiết bị và dụng cụ

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)



Hình 2.1. Sơ đồ tổng hợp TiO_2

2.3.2. Zr-MOFs-TH

2.3.2.1. Tổng hợp H_2BDC từ vỏ chai nước polyethylene terephthalate (PET)

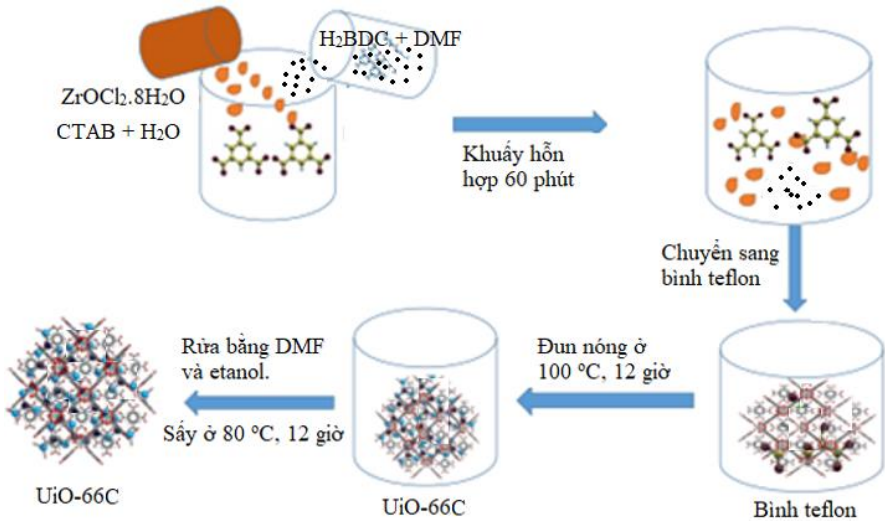
Chất liên kết H_2BDC được tổng hợp từ vỏ chai nước (nhựa PET), sử dụng chất liên kết này để tổng hợp UiO-66C và UiO-66C/ $g-C_3N_4$.

2.3.2.2. Điều chế $g-C_3N_4$

$g-C_3N_4$ được điều chế từ urê và NH_4Cl , sản phẩm được sử dụng để tổng hợp UiO-66C/ $g-C_3N_4$.

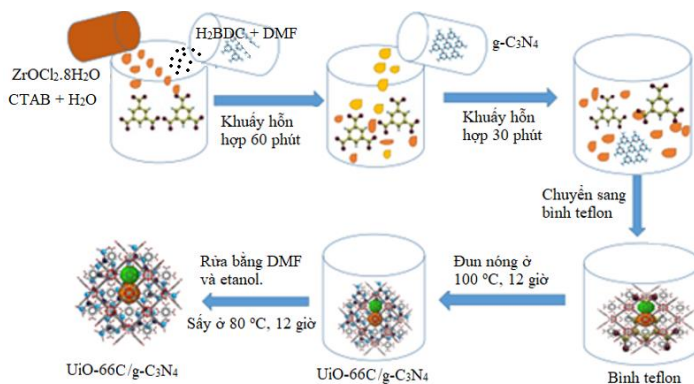
2.3.2.3. Tổng hợp UiO-66C và UiO-66C/ $g-C_3N_4$

UiO-66C được tổng hợp theo sơ đồ Hình 2.5.



Hình 2.5. Sơ đồ tổng hợp UiO-66C

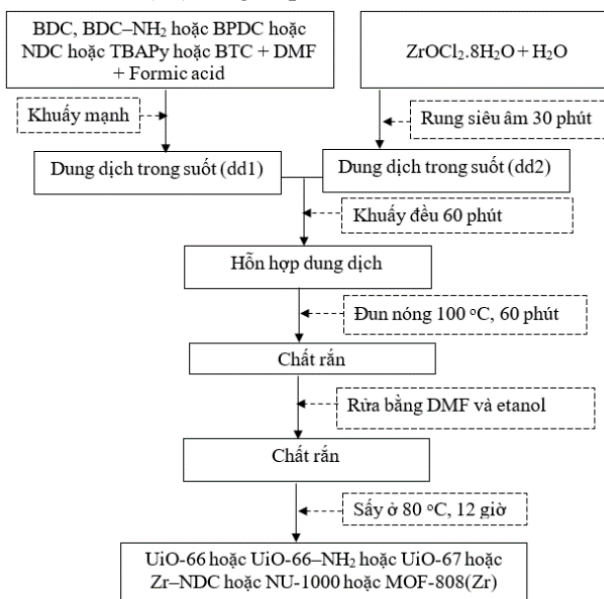
UiO-66C/ $g-C_3N_4$ được tổng hợp theo sơ đồ Hình 2.6.



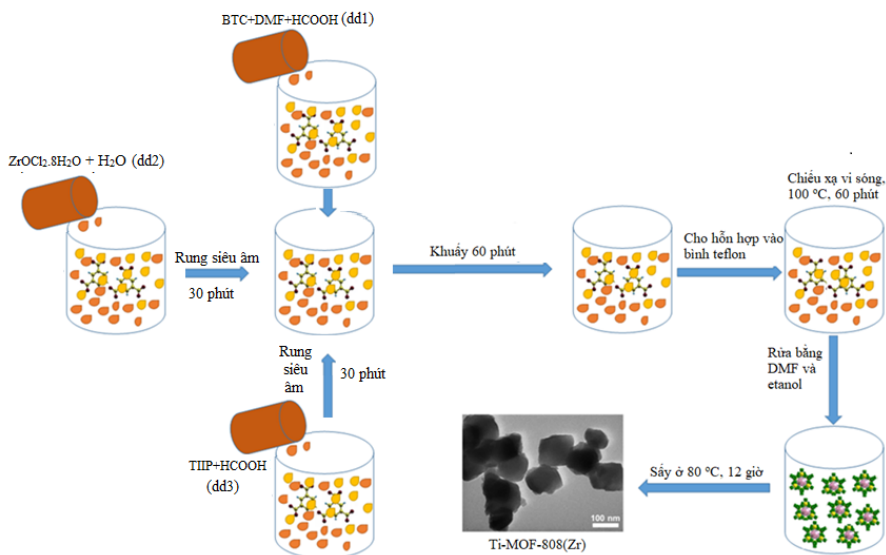
Hình 1. Sơ đồ tổng hợp UiO-66C/g-C₃N₄

2.3.3. Zr-MOFs-TM

Zr-MOFs tổng hợp từ chất liên kết thương mại gồm UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, Zr-NDC, NU-1000, MOF-808(Zr) được tổng hợp theo sơ đồ Hình 2.7. Ti-MOF-808(Zr) tổng hợp theo sơ đồ Hình 2.8.



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)



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

Bảng 2.4. Khối lượng tiền chất, tỷ lệ mol(%) Ti/Zr trong tổng hợp Ti-MOF-808(Zr)

H_3BTC (g)	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (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

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. Vật liệu tổng hợp trong luận án được đo trên thiết bị Bruker D8 Advance dùng bức xạ của Cu K α , $k=1,5406 \text{ \AA}$, 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 cứu có mặt của các nhóm chức và các liên kết có thể có trong các mẫu xúc tác. 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)

Xác định hình thái tinh thể của các mẫu vật liệu. Trong nghiên cứu này, ảnh SEM được chụp trên kính hiển vi điện tử quét TOPCON ABT-150 Scanning Electron Microscope, 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)

Các thông số bề mặt như diện tích bề mặt riêng, thể tích, phân bố mao quản, và tính chất xốp của vật liệu trong luận án được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở nhiệt độ $77\text{ }^\circ\text{K}$, 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. 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. 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. Phổ phát quang (Photoluminescence, PL)

Phổ PL sử dụng để xác định sự tái hợp của các cặp e⁻/h⁺. Phép đo PL trong nghiên cứu này được thực hiện trên máy quang phổ huỳnh 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. Trong luận án này, EDS được đo với thế gia tốc 15 keV, và độ phân giải từ 10 - 100 μ m 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 (TGA-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. 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 °C trong môi trường không khí và tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút.

2.4.10. Phương pháp giải hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃) và phân tích FTIR sự hấp phụ acetonitrile-d₃(CD₃CN)

TPD-NH₃ sử dụng để xem xét lực acid và độ acid trên chất xúc tác. Phân tích CD₃CN để xác định số lượng tâm acid Brønsted và Lewis trên bề mặt xúc tác. Trong luận án này, phương pháp giải hấp phụ NH₃ được thực hiện trên thiết bị Autochem 2020 (Micromeritics-USA), phân tích sự hấp phụ

CD₃-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. Xác định E_{CB} và E_{VB} của g-C₃N₄, UiO-66C, và UiO-66C/g- C₃N₄-30%

Trong nghiên cứu của luận án, để xác định điện thế vùng dẫn (E_{CB}) của g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g- C₃N₄-30% được thực hiện như sau:

Chuẩn bị điện cực sử dụng để đo Mott-Schottky: phân tán 1 mg vật liệu cần đo trong 1 mL ethanol, đưa lên màng FTO và để khô tự nhiên. Sau đó, tấm FTO được đưa vào dung dịch Na₂SO₄ 0,1 M và đo Mott-Schottky trong khoảng điện thế từ -1,5 đến +1.5 V (so với NHE), tần số 500 Hz, trên thiết bị Autolab tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Từ biểu đồ Mott-Schottky xác định từ phép đo điện thế, điện thế vùng dẫn (E_{CB}) của g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g- C₃N₄-30% được xác định, và điện thế vùng hóa trị (E_{VB}) xác định theo công thức (2.7).

2.6. 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. 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 mL phút⁻¹ tại Viện kiểm nghiệm thuốc trung ương.

2.7. Xác định hoạt tính xúc tác của vật liệu

2.7.1. Vật liệu titan oxit nano (TiO₂)

Cho 30 mg TiO₂ (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 sáng bằng bức xạ ánh sáng với công suất 30 W bằng đèn huỳnh quang, cường độ của ánh sáng tới khoảng 2880 Lux, ánh sáng giả mặt trời 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. 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 μL , 17 μL , 34 μL , 50 μL và 68 μL NEM (99%) vào 30 mg chất xúc tác TiO_2 -100 và 1 mL nước (pH = 7, nhiệt độ 25 $^\circ\text{C}$). Thứ tự thực hiện tương tự như phần xác định hoạt tính của các mẫu TiO_2 . Độ bền tái sử dụng của vật liệu được xác định bằng cách sau mỗi lần xác định hoạt tính, TiO_2 -100 được làm sạch bằng NEM 1M và etanol, sau đó sấy ở 80 $^\circ\text{C}$, 12 giờ để sử dụng cho chu kỳ phản ứng tiếp theo.

2.7.2. Zr-MOFs-TH

2,5 mg từng UiO-66C và UiO-66C/g- C_3N_4 (10, 20, 30, 40%) 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 và chiếu bằng bức xạ ánh sáng với công suất 30 W bằng đèn huỳnh quang, cường độ ánh sáng tới vào khoảng 2880 Lux, ánh sáng giả mặt trời 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 μL hỗn hợp phản ứng pha loãng với 10 mL NEM 0,15 M để xác định nồng độ 4-nitrophenol. 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- C_3N_4 -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/g- C_3N_4 -30% sau phân hủy DMNP được rửa nhiều lần bằng dung dịch NEM, etanol và sấy ở 80 $^\circ\text{C}$, 12 giờ cho chu kỳ tiếp theo.

2.7.3. Zr-MOFs-TM

Cho 2,04 mg của UiO-66 (hoặc UiO-66- NH_2 , UiO-67, Zr-NDC, NU-1000, MOF-808(Zr) và (2%, 4 % và 8%)Ti-MOF-808(Zr)) vào 1 mL nước và khuấy 1300 v/ph bằng máy khuấy từ trong 15 phút. Thêm 6,2 mg và 4 μL NEM (99%). Sau 10 giây phản ứng, lấy ra 20 μL hỗn hợp phản ứng và pha loãng với 10 mL NEM 0,15 M để xác định nồng độ 4-nitrophenol. Các mẫu 0,68 mg, 1,36 mg, 2,04 mg, 2,72 mg, 3,4 mg, và 4,08 mg chất xúc tác 4%Ti-MOF-808(Zr) được sử dụng khảo sát để đánh giá ảnh hưởng hàm lượng xúc

tác. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm NEM (0,00, 0,15, 0,30, 0,45, 0,60 và 0,80 M). pH của dung dịch cũng được khảo sát từ 3 đến 10. Ngoài ra, khảo sát độ bền tái sử dụng của mẫu 4%Ti-MOF-808(Zr)

2.8. 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. Thực 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 được 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 ứng. 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.

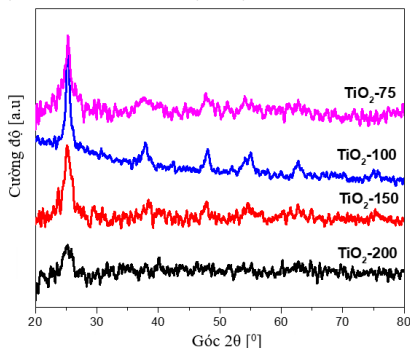
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Vật liệu nano titan oxit (TiO₂)

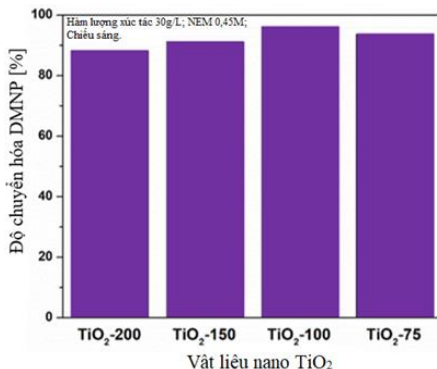
3.3.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái tinh thể

Giản đồ nhiễu xạ tia X nano TiO₂ xuất hiện các cực đại nhiễu xạ ở góc 2θ, mặt phẳng phản xạ đặc trưng của pha anatase của TiO₂. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ của vật liệu TiO₂ có dạng đường trễ loại IV, phân loại của IUPAC. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ ở áp suất riêng phần P/P₀ ~ 0,4 đến 1 xuất hiện một vòng trễ thường được thấy trong các vật liệu mao quản trung bình (mesoporous). Trong đó, mẫu TiO₂-100 có diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản, đường kính mao quản lớn nhất lần lượt là 139 m²/g, 0,247 cm³/g và 7,12 nm. Kết quả phân tích SEM cho thấy TiO₂ có kích thước hạt 20 ÷ 30 nm, dạng hình cầu và kích thước khá đồng đều. Trong khi đó, kết quả phân tích UV-Vis DRS thu được độ rộng vùng cấm quang của các mẫu vật liệu nano TiO₂-200, TiO₂-150, TiO₂-100 và TiO₂-75 lần lượt 3,20; 3,15; 3,05 và 3,06 eV. Độ rộng vùng cấm của TiO₂ giảm khi

nồng độ TTIP giảm, điều này có thể được giải thích bởi sự giảm kích thước hạt tinh thể của vật liệu TiO_2 .



Hình 3.1. Giảm đồ XRD của các mẫu vật liệu nano TiO_2



Hình 3.8. Độ chuyển hóa DMNP của nano TiO_2

3.1.2. Hoạt tính xúc tác của vật liệu nano TiO_2

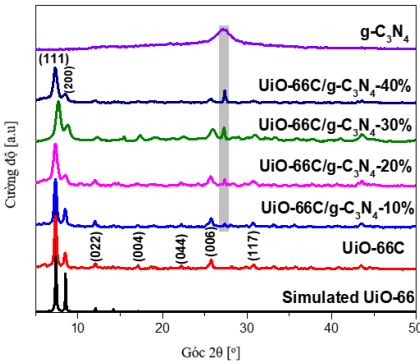
Xác định hoạt tính xúc tác (Hình 3.8), cho thấy vật liệu nano TiO_2 có khả năng chuyển hóa DMNP tương đối cao, đạt trên 88% sau 120 phút phản ứng. Cụ thể, độ chuyển hóa trên xúc tác TiO_2 -(200, 150, 100 và 75) đạt lần lượt là 88,22, 91,23, 96,14 và 93,63%. Trong đó, xúc tác TiO_2 -100 đạt hiệu quả cao 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 do đó thuận lợi cho quá trình khuếch tán DMNP lên chất xúc tác. Xác định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chuyển hóa cho thấy TiO_2 -100 cho hiệu suất chuyển hóa cao nhất (96,14%) trong điều kiện dung dịch NEM 0,45 M, chiếu sáng 120 phút. Xúc tác này có độ bền tái sử dụng đến 4 chu kỳ (độ chuyển hóa vẫn đạt trên 90%).

3.2. Vật liệu Zr-MOFs-TH

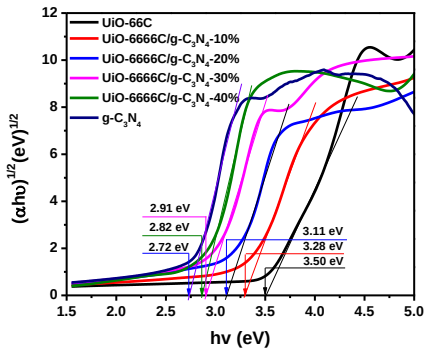
3.2.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái tinh thể vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$, UiO-66C và UiO-66C/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Kết quả phân tích giảm đồ tia X cho thấy đỉnh đặc trưng của pha $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được phát hiện, chứng tỏ rằng vật liệu UiO-66C/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ được tổng hợp thành

công. Hơn nữa, quan sát thấy rằng cường độ đỉnh ở $27,3^\circ$ tăng lên khi hàm lượng $g-C_3N_4$ 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 $g-C_3N_4$. Phổ FT-IR cũng chỉ ra rằng khi hàm lượng $g-C_3N_4$ thay đổi trong khoảng từ 10 đến 40% khối lượng không gây ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc ban đầu của UiO-66C. Ảnh SEM và TEM cho thấy, UiO-66C có đường kính $80 \div 120$ nm, trong khi các tấm $g-C_3N_4$ có chiều dài không đồng đều. Đối với các mẫu UiO-66C/ $g-C_3N_4$ (10, 20, 30, 40%) có các vùng tối trên ảnh vi mô của các tinh thể UiO-66C được gắn lên các tấm $g-C_3N_4$ và các đường viền sáng hơn tương ứng với các tấm $g-C_3N_4$.



Hình 3.12. Giảm đồ XRD của mẫu vật liệu UiO-66C và UiO-66C/ $g-C_3N_4$



Hình 3.20. Biểu đồ tính toán E_g của UiO-66C và UiO-66C/ $g-C_3N_4$

Trong khi đó, UiO-66C/ $g-C_3N_4$ -40% cho thấy rằng có sự tập trung của các hạt nano UiO-66C thành các hạt lớn $100 \div 150$ nm. Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp thấy rằng, UiO-66C có diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) cao nhất là $1440 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích mao quản (V_{pore}) $1,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ và độ rộng mao quản trung bình theo mô hình BJH (D_{pore}) nhỏ nhất $3,44 \text{ nm}$. Mẫu UiO-66C/ $g-C_3N_4$ (10, 20, 30, 40%) có S_{BET} dao động từ 583 đến $1162 \text{ m}^2/\text{g}$, V_{pore} từ $0,79$ đến $1,49 \text{ cm}^3/\text{g}$ và D_{pore} là $4,08 \div 5,56 \text{ nm}$. Do đó, việc gắn UiO-66C lên các tấm $g-C_3N_4$ (UiO-66C/ $g-C_3N_4$ (10, 20, 30, 40%)) làm giảm đáng

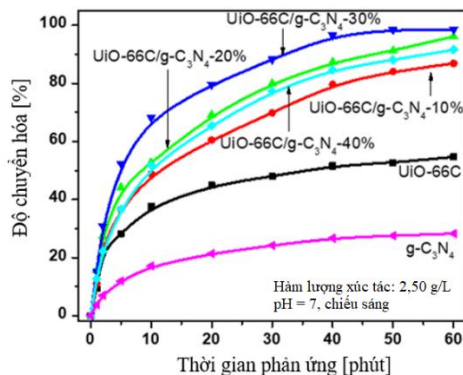
kể S_{BET} so với UiO-66C chưa biến tính. Tuy nhiên, V_{pore} tăng từ 1,05 lên 1,49 cm^3/g và D_{pore} tăng từ 3,44 đến 4,08 nm.

Kết quả phân tích XPS cũng chỉ ra rằng có sự xuất hiện của các liên kết đặc trưng Zr–O, C–N=C hay C₂–NH điều này chứng tỏ đã gắn thành công UiO-66C lên g-C₃N₄. Kết quả cũng cho thấy có sự thay đổi electron từ g-C₃N₄ đến UiO-66C. Từ UV-Vis DRS, E_g của g-C₃N₄ và UiO-66C lần lượt là 2,72 và 3,50 eV và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40 %) là 2,82 ÷ 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. 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). Bên cạnh đó, kết quả phổ phát quang PL cũng cho thấy rằng, 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. Trong đó, cường độ PL của mẫu UiO-66C/g-C₃N₄-30% là nhỏ nhất, đồng nghĩa với tốc độ tái hợp cặp e^-/h^+ trong mẫu này là nhỏ nhất. Ngoài ra, khảo sát mẫu bằng EDS và EDS-mapping cho thấy các mẫu tổng hợp tinh khiết và các nguyên tố phân bố đều trong vật liệu.

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

Khảo sát hoạt tính xúc tác (Hình 3.25) cho thấy rằng, hiệu suất chuyển hóa DMNP đạt 28,20%, 54,65% đối với g-C₃N₄ và UiO-66C sau 60 phút chiếu sáng. Thời gian bán hủy DMNP trên UiO-66C khoảng 40 phút, trong khi đó các mẫu UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%) tăng lên từ 86,84% lên 98,55%, trong đó mẫu UiO-66C/g-C₃N₄-30% đạt hiệu suất cao nhất. Hiệu suất tăng lên đối với các mẫu gắn lên g-C₃N₄ được cho là khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến của chúng tăng. Hơn nữa, kích thước mao quản của các

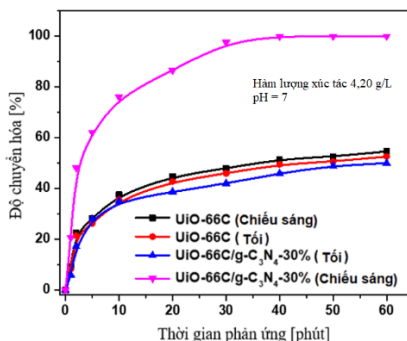
mẫu này được cải thiện, giúp sự tiếp xúc pha của chất phản ứng thuận lợi hơn thay vì tiếp xúc giữa chất xúc tác và liên kết este phosphate trong hợp chất cơ phot pho, chỉ diễn ra ở bề mặt bên ngoài của xúc tác. Ngoài ra, các mẫu UiO-66/g-C₃N₄ chứa cụm bát diện oxo- Zr₆ là các acid Lewis, chúng cắt liên kết este phosphate trong DMNP.



Hình 2. Sự chuyển hóa DMNP bằng g-C₃N₄, UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄(10, 20, 30, 40%)

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng cho thấy, hàm lượng xúc tác, chiếu sáng/không chiếu sáng có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất chuyển hóa của vật liệu. Kết quả cho thấy, chất xúc tác dị thể UiO-66C/g-C₃N₄-30% cho hiệu suất chuyển hóa DMNP tốt nhất (98,9%, $t_{1/2} = 2,17$ phút) với điều kiện tối ưu là lượng xúc tác 4,20 g/L, chiếu xạ ánh sáng khả kiến. Xúc tác này có độ bền tái sử dụng tương đối tốt, sau 5 chu kỳ phản, hiệu suất vẫn đạt trên 98%.

Đề xuất cơ chế (được trình bày chi tiết trong báo cáo tổng hợp), tuy nhiên, 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 việc 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.



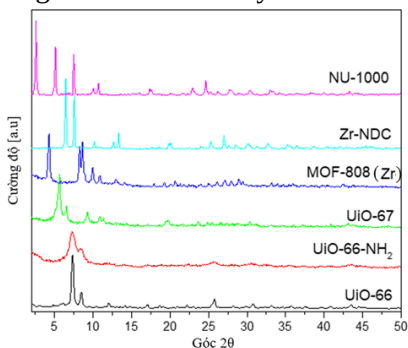
Hình 3. Sự phụ thuộc vào chiếu bức xạ ánh sáng của hiệu suất chuyển hóa DMNP bằng vật liệu UiO-66C và UiO-66C/g-C₃N₄-30%

3.3. Vật liệu Zr–MOFs-TM

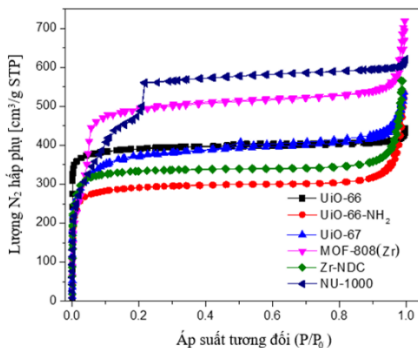
Trong mục này trình bày đặc trưng cấu trúc, hình thái tinh thể và hoạt tính xúc tác của Zr–MOFs-TM gồm UiO-66, UiO-66–NH₂, UiO-67, Zr–NDC, NU-1000, và MOF-808(Zr).

3.3.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái tinh thể

Các kết quả đặc trưng gồm nhiễu xạ tia X, ảnh TEM, đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂, phổ tán xạ tia X cho thấy, 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 % trong các Zr–MOFs này).



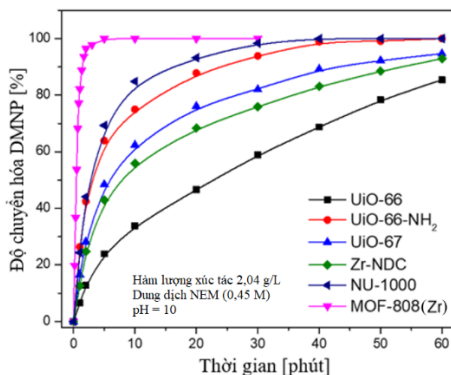
Hình 3.35. Giải đồ XRD



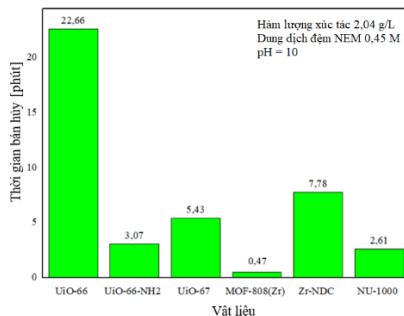
Hình 3.37. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂

3.3.2. Hoạt tính xúc tác Zr–MOFs-TM

Kết quả xác định hoạt tính (Hình 3.41) cho thấy, vật liệu MOF-808(Zr) có thời gian bán phân hủy nhanh nhất 0,47 phút và phân hủy hoàn toàn trong 3,00 phút. Vì vậy, MOF-808(Zr) được lựa chọn để biến tính với ion kim loại T⁴⁺ 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. Do đó, MOF-808(Zr) biến tính bằng ion Ti⁴⁺ (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.



Hình 3.41. Hiệu suất chuyển hóa DMNP của các chất xúc tác UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, Zr-ND, NU-1000, và MOF-808(Zr)



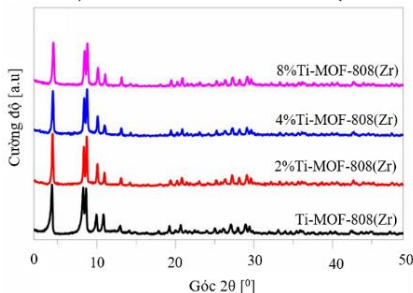
Hình 3.42. Thời gian bán hủy DMNP trên các chất xúc tác UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-67, MOF-808(Zr), Zr-NDC, và NU-1000

3.4. Vật liệu Ti-MOF-808(Zr)

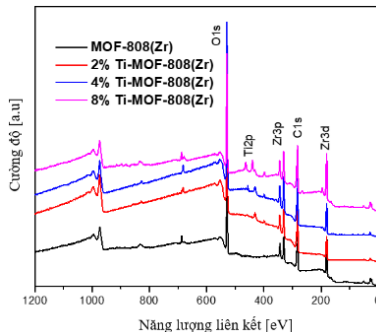
3.4.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái tinh thể vật liệu Ti-MOF-808(Zr)

Kết quả phân tích giản đồ tia X cho thấy, MOF-808 (Zr) không bị phá vỡ trong quá trình biến tính. Hơn nữa, các đỉnh nhiễu xạ có 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). Kết quả phân tích quang phổ FT-IR của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr) thấy rằng, cả hai mẫu vật liệu này có những đặc điểm riêng biệt. 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. Kết quả TEM và SEM cho thấy, các mẫu vật liệu này có kích thước hạt trung bình khoảng 100 nm, hơn nữa các mẫu (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr) thay đổi về hình thái không đáng kể so với MOF-808(Zr). Nghiên cứu cũng cho thấy rằng, diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của MOF-808(Zr) là 1756 m^2/g và thể tích mao quản là 1,159 cm^3/g . Trong khi đó, các vật liệu (2%, 4%, và 8%)Ti-MOF-808(Zr) dao động trong khoảng 1741 ÷ 1406 m^2/g và 1,082 ÷

0,913 cm³/g. Điều đáng chú ý là diện tích bề mặt và thể tích mao quản của MOF-808(Zr) chứa Ti giảm nhẹ, điều này có thể là do bán kính ion của Ti⁴⁺ (0,68 Å) nhỏ hơn so với Zr⁴⁺ (0,81 Å).



Hình 3.43. Giải đồ XRD của MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr)



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

Phổ XPS cho thấy sự hiện diện của ion Ti⁴⁺ trong các mẫu vật liệu Ti-MOF-808(Zr). 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. Ngoài ra, khảo sát mẫu bằng EDS và EDS-mapping cho thấy các mẫu tổng hợp tinh khiết và các nguyên tố phân bố đều trong vật liệu.

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng và nhiệt vi sai cho thấy, vật liệu MOF-808 và 4%Ti-MOF-808(Zr) có độ ổn định nhiệt trên 500 °C.

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). Tất cả các mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti-MOF-808(Zr) có đỉnh nằm trong khoảng 100 ÷ 160 °C và 180 ÷ 260 °C. Những đỉnh này được gán cho tính acid yếu và trung bình của các nhóm μ₃-OH, -OH₂ và -OH. 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 cao hơn. 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. 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 acetonitrile-d₃ (FTIR-CD₃CN). 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(Zr). Nghiên cứu cũng thấy rằng, 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). Trong khi đó tâm acid Lewis có trong xúc tác đóng vai trò quyết định trong việc phân hủy DMNP.

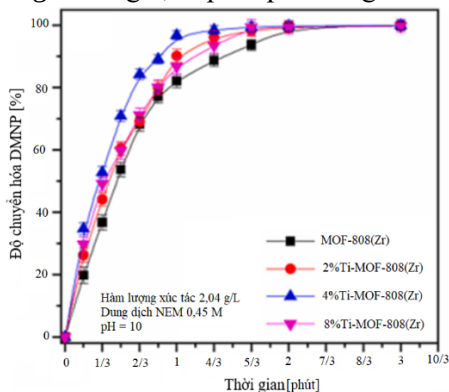
Bảng 3.14. Tính acid của MOF-808(Zr) và Ti-MOF-808(Zr).

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

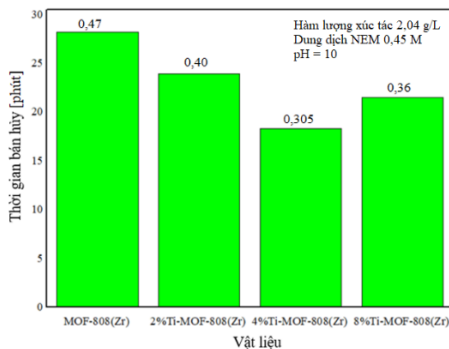
3.4.2. Hoạt tính xúc tác của vật liệu Ti-MOF-808(Zr)

Khảo sát hoạt tính xúc tác (Hình 3.61) cho thấy, tốc độ phân hủy DMNP bằng 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 và liên kết hydroxyl (μ_3 -OH) trên các nút Zr₆, góp phần đẩy nhanh quá trình xúc tác thủy phân. 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. Cụ thể, thời gian bán hủy phân hủy của 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. 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. 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 3.61. 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 3.62. Thời gian bán hủy DMNP trên các mẫu MOF-808(Zr) và (2, 4, 8%)Ti–MOF-808(Zr)

Xác định các yếu tố ảnh hưởng cho thấy, điều kiện tối ưu khi hàm lượng xúc tác (2,72 g/L), nồng độ dung dịch NEM (0,45 M), pH = 9 thì xúc tác 4% Ti–MOF-808(Zr) cho hiệu suất chuyển hóa DMNP tốt nhất với thời gian bán hủy 0,25 phút, và sau 1,34 phút thì chuyển hóa hoàn toàn. Xúc tác này cũng cho độ bền tái sử dụng tương đối tốt, sau 6 chu kỳ phản, hiệu suất vẫn đạt trên 98%.

Cơ chế phân hủy DMNP trên vật liệu 4%Ti–MOF-808(Zr) được đề xuất (chi tiết được trình bày trong báo cáo tổng hợp), tuy nhiên, cơ chế chủ yếu là

sự tấn công nucleophin vào liên kết --O=P dẫn đến liên kết RO=P và P^{5+} yếu đi, và 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 ($\text{ArO} = 4\text{-nitrophenol}$) 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 tiếp theo. 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.

Từ những kết quả công bố trước đây và các số liệu thu được của luận án, đưa ra so sánh hiệu suất chuyển đổi DMNP tại Bảng 3.16. Từ số liệu trình bày trong Bảng 3.16 thấy rằng, hiệu suất chuyển đổi bằng 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 phốt pho một cách nhanh chóng và hiệu quả. Trong khi đó, phân hủy xúc tác quang DMNP trên vật liệu UiO-66C/g- C_3N_4 được thực hiện trong môi trường nước ($\text{pH} = 7$) và 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- C_3N_4 nói riêng.

Bảng 3.16. Khả năng phân hủy DMNP bằng các vật liệu xúc tác khác nhau

Vật liệu	Môi trường phản ứng	Thời gian bán hủy $t_{1/2}$ (phút)
UiO-66	NEM (0,45 M, $\text{pH} = 10$)	40,00
PP/ZnO/UiO-66- NH_2	NEM (0,45 M, $\text{pH} = 10$)	4,80
Zr-MOF/filter UiO-66- NH_2	NEM (0,45 M, $\text{pH} = 10$)	2,40
UiO-66- NH_2	NEM (0,45 M, $\text{pH} = 10$)	2,80
Graphene/UiO-66- NH_2	NEM (0,45 M, $\text{pH} = 10$)	1,60
UiO-67	NEM (0,45 M, $\text{pH} = 10$)	4,50
NU-1000	NEM (0,45 M, $\text{pH} = 10$)	3,60
UiO-66C/g- C_3N_4 -30%	Nước, $\text{pH} = 7$	2,17
4%Ti-MOF-808(Zr)	NEM (0,45 M, $\text{pH} = 9$)	0,25

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°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 đậm 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 sáng) lên $96,14\%$ (chiếu sáng). Điều này chứng tỏ rằng, việc kết hợp quá trình thủy phân và quang xúc tác làm tăng hiệu suất chuyển hóa DMNP bằng 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 quang xúc tác 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. Bước đầu nghiên cứu cho thấy, 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 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 đậm N-ethylmorpholine 0,45 M, pH = 9 và hàm lượng xúc tác là 2,72 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). Bước đầu nghiên cứu cơ chế phân hủy DMNP trên 4%Ti-MOF-808(Zr) thấy rằng, các tâm acid Lewis trong xúc tác 4%Ti-MOF-808(Zr) có thể đóng vai trò quyết định trong việc phân hủy DMNP.

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.

KIẾN NGHỊ

Nghiên cứu này bước đầu đánh giá khả năng phân hủy chất mô phỏng chất độc thần kinh cơ photpho DMNP bằng nano TiO₂, UiO-66C/g-C₃N₄-30% và 4%Ti-MOF-808(Zr), kết quả cho thấy 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 photpho 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 photpho khác để có thể đánh giá, hoàn thiện và mở rộng đối tượng xử lý của các vật liệu này.

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 photpho một cách hiệu quả trong lĩnh vực quân sự và mở rộng ứng dụng xử lý hợp chất cơ photpho trong công nghiệp và dân sinh.