

Tổng hợp vật liệu nano TiO₂ ứng dụng để phân hủy chất ô nhiễm chất độc thần kinh DMNP

Bùi Trung Thành¹, Đặng Thanh Bình², Lê Văn Dũng¹,
Nguyễn Xuân Toàn¹, Lại Văn Cường¹, Nguyễn Bá Mạnh^{3*}

¹Viện Hóa học Môi trường quân sự/Bộ Tư lệnh Hóa học, Phú Vinh, An Khánh, Hoài Đức, Hà Nội;

²Trung tâm phát triển Công nghệ cao- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;

³Viện Hóa học- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

*Email: nguyennbamanhmdc@gmail.com

Nhận bài: 19/7/2022; Hoàn thiện: 03/10/2022; Chấp nhận đăng: 12/12/2022; Xuất bản: 28/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.84.2022.42-49>

TÓM TẮT

Vật liệu nano TiO₂ được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol gel. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu nano TiO₂ sau tổng hợp được xác định bằng phương pháp X-ray, SEM, hấp phụ-giải hấp N₂ (BET) và UV-Vis DRS. Vật liệu nano TiO₂ có kích thước hạt nano 20–30 nm, diện tích bề mặt riêng 139 m².g⁻¹ và năng lượng vùng cấm 3,06-3,2 eV. Các mẫu TiO₂ được sử dụng để phân hủy chất ô nhiễm tác nhân chiến tranh hóa học dimethyl 4-nitrophenyl phosphate (DMNP). Kết quả nghiên cứu ứng dụng nano TiO₂ làm xúc tác quang cho quá trình phân hủy DMNP thu được hiệu suất chuyển hóa là 96,14% sau 120 phút phản ứng và xúc tác duy trì hiệu quả chuyển hóa DMNP > 90% sau 04 chu kỳ phản ứng. Chất xúc tác quang TiO₂ thực hiện đồng thời ba quá trình như hấp phụ, thủy phân và xúc tác quang, do đó, hiệu quả xử lý DMNP được nâng cao đáng kể.

Từ khóa: Nano TiO₂; DMNP; Tác nhân chiến tranh hóa học; Quang xúc tác.

1. MỞ ĐẦU

Tác nhân chiến tranh hóa học (CWAs) được sử dụng trong các cuộc xung đột vũ trang, gây ra sát thương cao, tốc độ sát thương nhanh, khó phát hiện, độc hại và gây nguy hiểm cho con người [1]. Hiện nay, các phương pháp xử lý CWAs như oxi hóa, trung hòa, clo hóa, sinh học, hấp phụ, xúc tác, UV-Fenton và quang xúc tác được phát triển nhằm xử lý nhanh CWAs thành sản phẩm ít độc hại hoặc không độc hại [2]. Trong các phương pháp nêu trên, phương pháp quang xúc tác được xem là một giải pháp hóa học xanh, thân thiện với môi trường, hiệu quả cao, chi phí thấp và công nghệ xử lý vận hành dễ dàng [3]. Quá trình quang xúc tác có thể xử lý các chất hữu cơ, CWAs thành các sản phẩm ít độc hại trong điều kiện môi trường [4]. Tuy nhiên, nhược điểm của quá trình quang xúc tác là các chất bán dẫn tách điện tích không hiệu quả, năng lượng vùng cấm cao, sự tái hợp lỗ trống và điện tử nhanh dẫn đến hoạt tính xúc tác giảm [3]. Vật liệu có diện tích bề mặt cao để làm tăng hệ số khuếch tán điện tử, tăng các vị trí bẫy điện tử và mật độ bẫy, dẫn đến sự giảm tốc độ tái tổ hợp giữa lỗ trống và điện tử đang được quan tâm nghiên cứu [5]. Gần đây, vật liệu nano TiO₂ được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác quang, phát quang, hấp phụ, lưu trữ khí, dẫn truyền thuốc, điện hóa, tách khí, pin mặt trời và chống cháy [6]. Trong lĩnh vực an ninh quốc phòng, nano TiO₂ đã được sử dụng làm chất tiêu độc, chất kháng khuẩn và kháng virus, cảm biến khí và sinh học [7]. Các ứng dụng của nano TiO₂ được mở rộng nhờ các tính chất hóa lý được cải thiện như kích thước hạt nano, diện tích bề mặt cao (100-200 m²/g), giúp tăng dung lượng hấp phụ và tăng tốc độ khuếch tán các chất tham gia phản ứng, do đó làm tăng hoạt tính xúc tác [8]. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi tổng hợp vật liệu nano TiO₂ có cấu trúc nano, diện tích bề mặt cao bằng phương pháp sol gel và nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ sol trong quá trình kết tinh. Sau đó, vật liệu nano TiO₂ được sử dụng làm chất xúc tác quang để phân hủy chất ô nhiễm tác nhân chiến tranh hóa học Dimethyl methyl phosphonate (DMNP).

2. THỰC NGHIỆM

Hóa chất: Cetyltrimethylammonium bromide (CTABr, 98%, Merck), Titanium(IV) isopropoxide (TTIP, 97%, Merck), Dimethyl methyl phosphonate (DMNP, 98%, Sigma-Aldrich), isopropyl alcohol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, 98%, Trung Quốc).

2.1. Tổng hợp vật liệu nano TiO_2

Thêm 10 mL TTIP vào 90 mL isopropyl alcohol và đánh siêu âm 15 phút ở tần số 50 KHz, 25 °C để tạo dung dịch đồng nhất. Sau đó, điều chỉnh hỗn hợp trên bằng dung dịch NaOH 0.1M đến pH~8, xuất hiện huyền phù màu trắng và làm già hóa sol ở nhiệt độ phòng trong 4h. Kết tủa màu trắng thu được rửa bằng nước cất, ly tâm tốc độ 6000 vòng/phút, thời gian 10 phút để thu được chất rắn màu trắng. Sau đó, chất rắn được sấy khô ở nhiệt độ 80 °C, 12 h, nghiền thành bột và nung ở nhiệt độ 450 °C trong 2 h để thu được vật liệu nano TiO_2 (ký hiệu TiO_2 -100). Nồng độ TTIP trong dung môi isopropyl alcohol ban đầu ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp nano TiO_2 cũng được khảo sát. Nồng độ TTIP được thay đổi với các tỷ lệ khác nhau với nồng độ 75 mL/L, 100 mL/L, 150 mL/L và 200 mL/L được ký hiệu TiO_2 -75, TiO_2 -100, TiO_2 -150 và TiO_2 -200, tương ứng.

2.2. Phương pháp nghiên cứu vật liệu

Các mẫu vật liệu nano TiO_2 được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X ở góc 2θ ~20-80° (D8 ADVANCE, Bruker, Đức) sử dụng Cu K α 1 bức xạ đồng (λ = 0,154 nm), tốc độ quét 3°.min⁻¹. Diện tích bề mặt của các mẫu vật liệu được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ N₂ ở nhiệt độ 77 K. Hình thái của vật liệu được chụp bằng S-4800 (SEM, Hitachi, Nhật Bản). Phổ UV-vis DRS được ghi lại ở bước sóng 220-800 nm trên máy quang phổ UV-2600 (Shimadzu).

2.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác

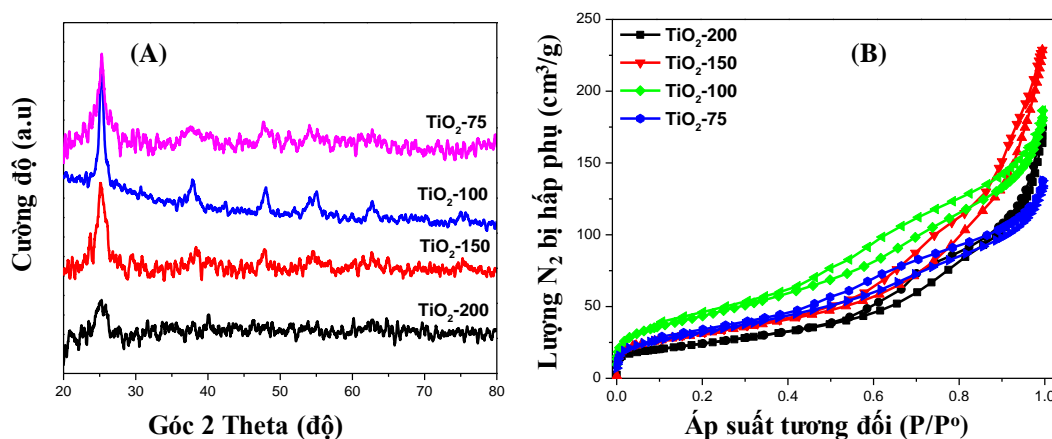
Sự phân hủy quang và thủy phân của DMNP trên chất xúc tác TiO_2 đã được thực hiện theo một báo cáo trước đây [9]. Đầu tiên, 30 mg mẫu vật liệu nano TiO_2 được cho vào 1 mL nước (pH = 7, 25 °C) và khuấy mạnh ở tốc độ 1300 vòng/phút. Sau đó, 4 μL DMNP được thêm vào hỗn hợp huyền phù trên và chiếu xạ bằng ánh sáng mặt trời công suất 30 W trong suốt quá trình phản ứng. Cường độ của ánh sáng tới vào khoảng 2880 Lux, bước sóng 365 nm. Khoảng cách giữa bề mặt của dung dịch phản ứng và nguồn sáng được cố định vào khoảng 15 cm. Sau 120 phút, 20 μL hỗn hợp trong hệ phản ứng được lấy ra và pha loãng với 10 mL dung dịch N-ethyl morphin 0,15 M để xác định nồng độ p-nitrophenoxide. Nồng độ của p-nitrophenoxide sau phản ứng được xác định trên máy quang phổ UV-vis Lambda 35 ở đỉnh hấp thụ 403 nm [10]. Nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine 0 M, 0,15 M, 0,3 M, 0,45 M và 0,6 M được khảo sát bằng cách thêm vào 0 μL, 17 μL, 34 μL, 50 μL và 68 μL N-ethyl morpholine (99%) vào hỗn hợp 1 mL nước (pH = 7, 25 °C), 30 mg chất xúc tác TiO_2 -100. Để đánh giá khả năng tái sử dụng, chất xúc tác TiO_2 -100 được rửa nhiều lần bằng dung dịch đệm N-ethyl morphin (1M) và ngâm trong etanol, sấy khô ở 80 °C trong 12 h để sử dụng cho chu kỳ phản ứng tiếp theo. Hiệu quả xử lý DMNP được xác định bằng cách phân tích nồng độ 4-nitrophenol (DMNP phân hủy thành 4-nitrophenol) và đo bước sóng hấp thụ 403 nm trên thiết bị Lambda 35 UV-vis.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả đặc trưng vật liệu nano TiO_2

Giản đồ XRD (hình 1A) của vật liệu nano TiO_2 xuất hiện các cực đại nhiễu xạ ở góc 2θ ~25,3°; 37,94°; 48,10°; 53,89°; 55,15° và 62,69° tương ứng với các mặt phẳng phản xạ (101), (004), (200), (105), (211) và (118) đặc trưng của pha anatase của TiO_2 [11]. Cường độ các peak đặc trưng cho cấu trúc của TiO_2 phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của các chất tham gia phản ứng. Cụ thể, mẫu TiO_2 -150, TiO_2 -100 và TiO_2 -75 có cấu trúc pha ổn định, độ kết tinh tốt với cường độ của các peak cao và cân đối. Trong khi đó, mẫu vật liệu TiO_2 -200 có các peak đặc trưng tù, thiếu cân đối, điều này được cho là cấu

trúc vật liệu có nhiều khuyết tật và độ kết tinh kém [12]. Ảnh SEM của vật liệu nano TiO_2 có kích thước hạt 20-30 nm, dạng hình cầu và kích thước khá đồng đều (hình 2). Tuy nhiên, các hạt nano TiO_2 trong mẫu TiO_2 -200 có xu hướng co cụm lại với nhau thành các cụm hạt có kích thước hạt khoảng 100 nm. Như vậy, khi nồng độ tiền chất titan tăng lên vật liệu có nhiều khuyết tật, kích thước hạt tăng lên. Sự gia tăng kích thước tinh thể do sự dính liền của các hạt nhỏ hơn để tạo thành các hạt lớn hơn. Điều này là do khi nồng độ của dung dịch tăng thì số hạt nhân hiệu dụng tham gia phản ứng tăng lên và tốc độ va chạm theo thời gian cũng tăng lên [13].



Hình 1. (A) Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

và (B) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của các mẫu vật liệu nano TiO_2 .

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 (hình 1B) của vật liệu TiO_2 có dạng đường trễ loại IV, phân loại của IUPAC [14]. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 ở áp suất riêng phần $P/P^\circ \sim 0,4$ đến 1 xuất hiện một vòng trễ thường được thấy trong các vật liệu mao quản trung bình (mesoporous). Kết quả này là do sự ngưng tụ trong mao quản N_2 ở áp suất riêng phần cao.

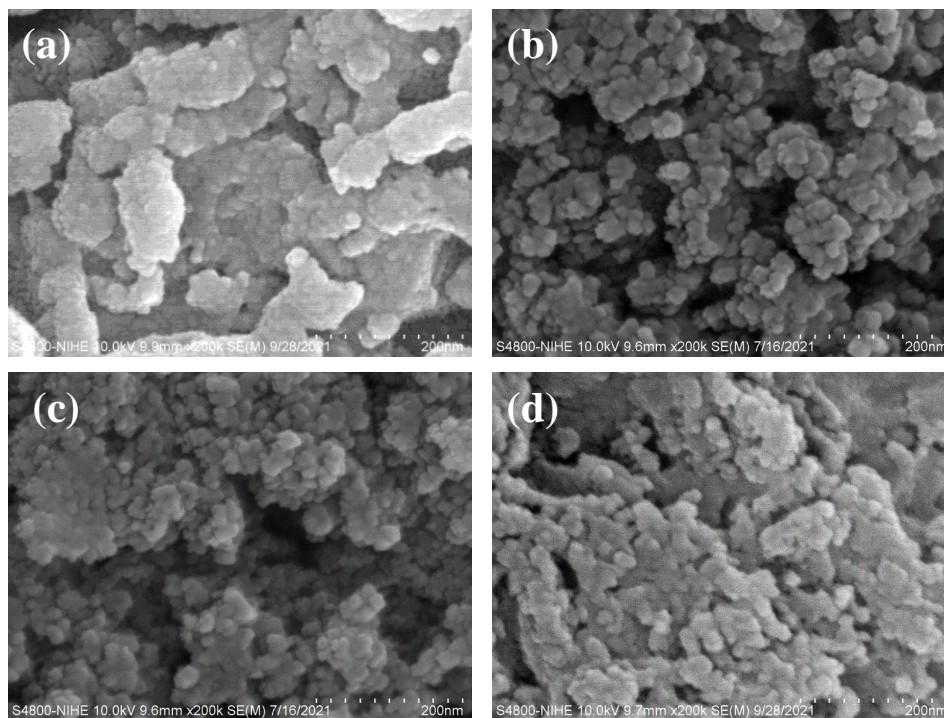
Bảng 1. Các thông số hóa lý của vật liệu nano TiO_2 .

Mẫu	Diện tích bề mặt (m^2/g)	Tổng thể tích mao quản (cm^3/g)	Đường kính mao quản (nm)	Năng lượng vùng cấm (eV)
TiO_2 -200	85	0,244	5,53	3,20
TiO_2 -150	110	0,246	5,81	3,15
TiO_2 -100	139	0,247	7,12	3,05
TiO_2 -75	117	0,202	6,92	3,06

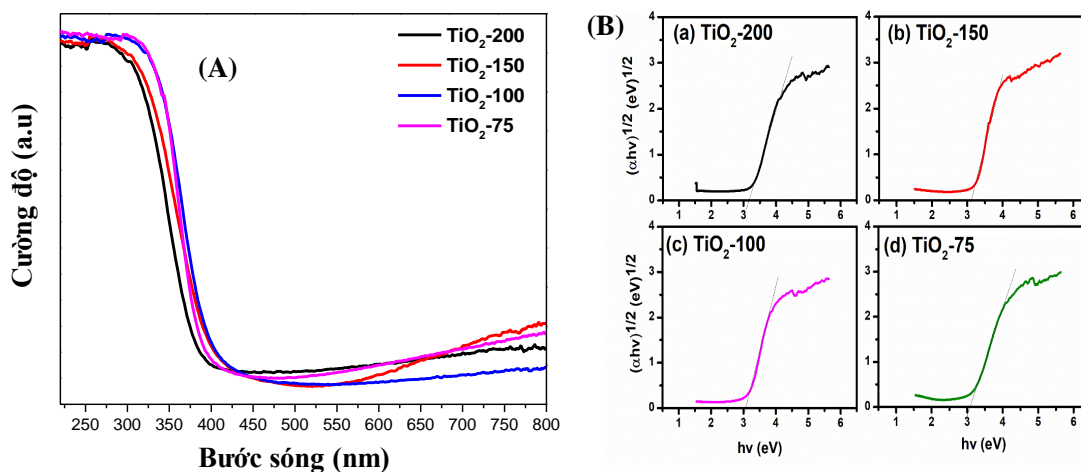
Bảng 1 cho thấy, diện tích bề mặt riêng của vật liệu TiO_2 tăng từ 85 đến 139 m^2/g khi nồng độ TTIP giảm từ 200 mL/L xuống 100 mL/L trong quá trình tổng hợp vật liệu. Tuy nhiên, khi giảm nồng độ TTIP giảm từ 100 mL/L xuống 75 mL/L diện tích bề mặt riêng của vật liệu TiO_2 giảm từ 138 m^2/g xuống 117 m^2/g . Kết quả cho thấy nồng độ TTIP trong quá trình tổng hợp vật liệu 100 mL/L tạo ra vật liệu nano TiO_2 có diện tích bề mặt cao. Như vậy, vật liệu TiO_2 -100 có đường kính mao quản lớn hơn vật liệu TiO_2 nên thuận lợi hơn trong quá trình khuếch tán DMNP đến các mao quản trong quá trình thủy phân.

Phương pháp UV-Vis DRS được sử dụng để xác định khả năng hấp thụ ánh sáng và năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu nano TiO_2 . Trong Hình 3A, các mẫu TiO_2 thể hiện sự hấp thụ tia cực tím mạnh với bước sóng của cạnh hấp thụ khoảng 400-450 nm. Năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu nano TiO_2 có thể được xác định bằng cách sử dụng phương pháp Kubelka – Munk [4]. Trong Hình 3B trình bày năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu nano TiO_2 -200,

TiO₂-150, TiO₂-100 và TiO₂-75 lần lượt 3,20; 3,15; 3,05 và 3,06 eV. Năng lượng 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 TiO₂.



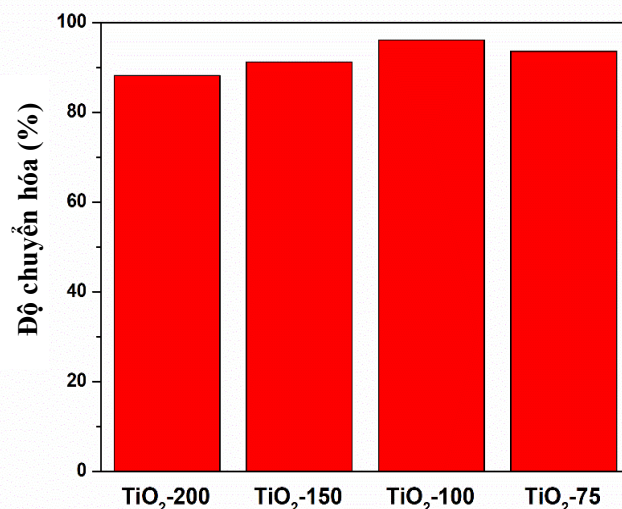
Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu nano TiO₂:
(a) TiO₂-200; (b) TiO₂-150; (c)TiO₂-100 và (d) TiO₂-75.



Hình 3. (A) Giản đồ UV-Vis DRS và (B) biểu đồ tính năng lượng vùng cấm của vật liệu nano TiO₂.

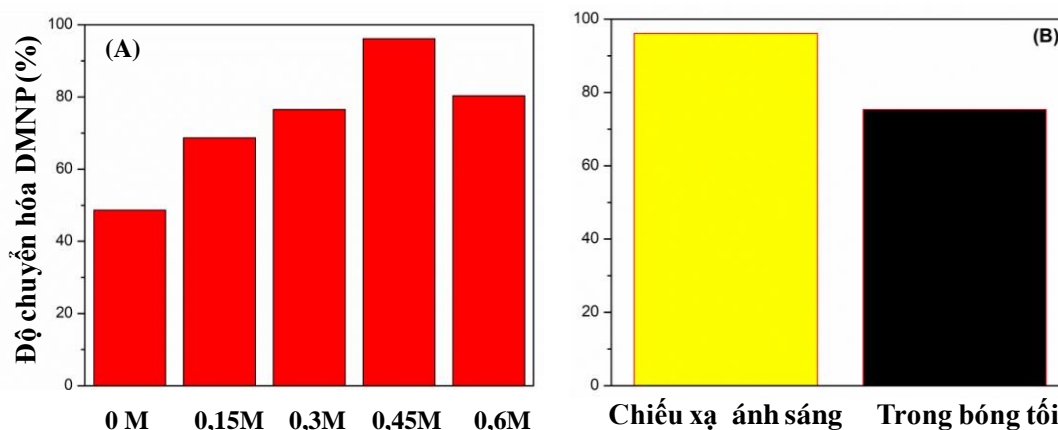
3.2. Đánh giá hoạt tính của vật liệu nano TiO₂

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu nano TiO₂ được đánh giá thông qua quá trình phân hủy DMNP. Kết quả đánh giá khả năng phân hủy DMNP của chất xúc tác nano TiO₂ được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Độ chuyển hóa DMNP của vật liệu nano TiO_2 .

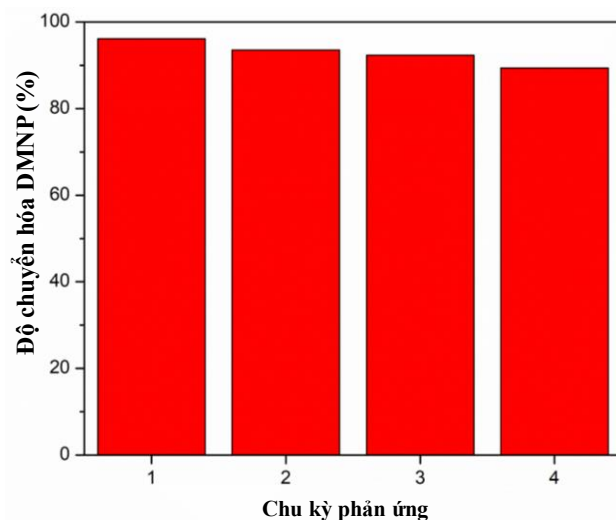
Trong hình 4 cho thấy, vật liệu nano TiO_2 có hiệu quả xử lý DMNP cao, đạt trên 88% sau 120 phút phản ứng. Cụ thể, hiệu quả xử lý DMNP của các mẫu TiO_2 -200, TiO_2 -150, TiO_2 -100 và TiO_2 -75 đạt 88,22; 91,23; 96,14 và 93,63%, tương ứng. Mẫu vật liệu TiO_2 -100 có hiệu quả xử lý DMNP cao nhất (96,14%), điều này được giải thích bởi vật liệu TiO_2 -100 có diện tích bề mặt và kích thước mao quản lớn nhất, do đó thuận lợi cho quá trình khuếch tán giữa các chất tham gia phản ứng. Hơn nữa, vật liệu nano TiO_2 -100 có năng lượng vùng cấm thấp nhất (bảng 1), do đó thuận lợi cho quá trình hấp thụ ánh sáng nhìn thấy.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đậm N-ethyl morpholine (A) và năng lượng ánh sáng (B) của chất xúc tác TiO_2 -100.

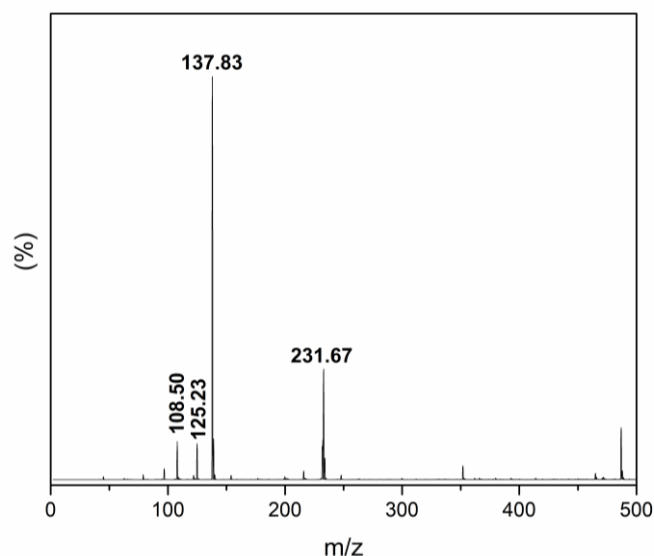
Nồng độ dung dịch đậm N-ethyl morpholine ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả xử lý DMNP và kết quả được trình bày trong hình 5A. Trong hình 5A, độ chuyển hóa DMNP tăng từ 48,65-96,14% sau 2 h phản ứng khi nồng độ dung dịch đậm tăng từ 0M đến 0,45M. Kết quả này do các sản phẩm của quá trình phân hủy DMNP (thủy phân và quang xúc tác) có tính axit bị trung hòa bởi dung dịch đậm N-ethyl morpholine [10]. Tuy nhiên, độ chuyển hóa DMNP giảm đáng kể khi tăng nồng độ dung dịch đậm N-ethyl morpholine lên 0,6 M. Ảnh hưởng của quá trình chiếu sáng đến hiệu quả xử lý DMNP đối với chất xúc tác TiO_2 -100 cũng được nghiên cứu (hình 5B). Trong bóng tối, mẫu TiO_2 -100 thực hiện quá trình hấp phụ và thủy phân để loại bỏ DMNP, do đó, độ chuyển hóa đạt 75,34% sau 2h phản ứng. Ngược lại, trong điều kiện chiếu sáng, các quá trình

hấp phụ, quang xúc tác và thủy phân DMNP diễn ra đồng thời, do đó, hiệu suất phản ứng tăng đáng kể (96,14%). Như vậy, hiệu quả xử lý DMNP của chất xúc tác TiO_2 đã được tăng cường nhờ quá trình hấp thụ ánh sáng tăng. Chất xúc tác TiO_2 (96,14%) xử lý chất mô phỏng tác nhân hóa học có hiệu quả phân hủy nhanh hơn một số hệ phản ứng như $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{GO}$ (98%, trong 120 phút) [15], $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ (90%, trong 120 phút phản ứng) [16].



Hình 6. Độ bền của chất xúc tác TiO_2 -100 sau 4 chu kỳ phản ứng.

Độ ổn định của mẫu TiO_2 -100 được xác nhận bằng cách lặp lại phản ứng loại bỏ DMNP trong 4 lần tái sinh xúc tác (hình 6). Hiệu suất loại bỏ DMNP không thay đổi đáng kể sau 4 chu kỳ phản ứng, cho thấy hoạt tính quang xúc tác của mẫu TiO_2 -100 là rất ổn định.



Hình 7. Phổ LC-MS của DMNP trên chất xúc tác quang TiO_2 -100.

Phổ LC-MS của mẫu TiO_2 -100 (hình 7) cho thấy các sản phẩm của quá trình xúc tác quang và thủy phân DMNP bao gồm dimethyl phosphate (m/z : 125,23), methyl photphat (m/z : 108,50), 4-nitrophenol (m/z : 137,83) và methyl 4-nitrophenyl photphat (m/z : 231,77). Kết quả này cho thấy rằng, sự phân hủy DMNPs bằng sự kết hợp của thủy phân và xúc tác quang tạo ra các sản phẩm ít độc hại hơn so với thủy phân thông thường trong môi trường nước [17].

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu nano TiO₂ bằng phương pháp sol-gel với nồng độ TTIP khác nhau. Vật liệu nano TiO₂ được tổng hợp trong điều kiện điều kiện tối ưu như sau: nồng độ Titanium(IV) isopropoxide trong isopropyl alcohol là 100 mL/L, pH =8 và thời gian già hóa sol ở nhiệt độ phòng trong 4 h. Vật liệu TiO₂ có diện tích bề mặt cao (139 m²/g) và kích thước hạt khoảng 10-20 nm. Vật liệu nano TiO₂ có hiệu quả loại bỏ DMNP cao, đạt 96,14% sau 120 phút phản ứng chiếu xạ ánh sáng. Nồng độ dung dịch đệm N-ethyl morpholine và năng lượng ánh sáng có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng phân hủy DMNP của vật liệu TiO₂. N-ethyl morpholine hoạt động như chất trung hòa các sản phẩm có tính axit tạo ra trong quá trình phân hủy DMNP để tăng tốc phản ứng. Trong khi đó, ánh sáng giúp kích thích sự hình thành các điện tử và các gốc tham gia phản ứng như h⁺, ·OH, ·O₂⁻. Như vậy, vật liệu nano TiO₂ có khả năng xử lý tác nhân gây độc thần kinh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C. Shen, Z. Mao, H. Xu, L. Zhang, Y. Zhong, B. Wang, X. Feng, C. an Tao, X. Sui, "Catalytic MOF-loaded cellulose sponge for rapid degradation of chemical warfare agents simulant", Carbohydrate Polymers. 213, 184–191, (2019).
- [2]. J. Zhao, D.T. Lee, R.W. Yaga, M.G. Hall, H.F. Barton, I.R. Woodward, C.J. Oldham, H.J. Walls, G.W. Peterson, G.N. Parsons, "Ultra-Fast Degradation of Chemical Warfare Agents Using MOF–Nanofiber Kebabs", Angewandte Chemie - International Edition. 55,13224–13228, (2016).
- [3]. X.N. Pham, M.B. Nguyen, H.S. Ngo, H. V. Doan, "Highly efficient photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene with sunlight irradiation using green catalyst of Ag@AgBr/Al-SBA-15 derived from natural halloysite", Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 90, 358–370, (2020).
- [4]. M.B. Nguyen, G.H. Le, T. Duy, Q.K. Nguyen, T. Trang, T. Pham, T. Lee, T.A. Vu, "Bimetallic Ag-Zn-BTC/GO composite as highly efficient photocatalyst in the photocatalytic degradation of reactive yellow 145 dye in water", Journal of Hazardous Materials. 420, 126560, (2021).
- [5]. S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. "Yanagida, Influence of TiO₂ nanoparticle size on electron diffusion and recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cells", Journal of Physical Chemistry B. 107, 8607–8611, (2003).
- [6]. W. Wong, H.Y. Wong, A.B.M. Badruzzaman, H.H. Goh, M. Zaman, "Recent advances in exploitation of nanomaterial for arsenic removal from water: A review", Nanotechnology. 28 (2017).
- [7]. T.H. Nguyen, A.T. Vu, V.H. Dang, J.C.S. Wu, M.T. Le, "Photocatalytic Degradation of Phenol and Methyl Orange with Titania-Based Photocatalysts Synthesized by Various Methods in Comparison with ZnO–Graphene Oxide Composite", Topics in Catalysis. 63, 1215–1226, (2020).
- [8]. M.M. Ali, M.J. Haque, M.H. Kabir, M.A. Kaiyum, M.S. Rahman, "Nano synthesis of ZnO–TiO₂ composites by sol-gel method and evaluation of their antibacterial, optical and photocatalytic activities", Results in Materials. 11, 100199, (2021).
- [9]. J.E. Mondloch, M.J. Katz, W.C. Isley, P. Ghosh, P. Liao, W. Bury, G.W. Wagner, M.G. Hall, J.B. Decoste, G.W. Peterson, R.Q. Snurr, C.J. Cramer, J.T. Hupp, O.K. Farha, "Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks", Nature Materials. 14, 512–516, (2015).
- [10]. L. Song, T. Zhao, D. Yang, X. Wang, X. Hao, Y. Liu, S. Zhang, Z.Z. Yu, "Photothermal graphene/UiO-66-NH₂ fabrics for ultrafast catalytic degradation of chemical warfare agent simulants", Journal of Hazardous Materials. 393, 122332, (2020).
- [11]. S. Pareek, J.K. Quamara, "Dielectric and optical properties of graphitic carbon nitride–titanium dioxide nanocomposite with enhanced charge separation", Journal of Materials Science. 53, 604–612, (2018).
- [12]. Y. Wu, T. Liu, J. Yuan, C. Liu, P. Wu, J. Lu, X. Wang, "The preparation and study of multilayer structured SiO₂–TiO₂ film: the effects of photonic crystals on enhanced photocatalytic properties", Journal of Materials Science. 55, 11095–11105, (2020).
- [13]. D.K. Muthee, B.F. Dejene, "The effect of tetra isopropyl orthotitanate (TIP) concentration on structural, and luminescence properties of titanium dioxide nanoparticles prepared by sol-gel

- method*", Materials Science in Semiconductor Processing. 106, 104783, (2020).
- [14]. M.D. Donohue, G.L. Aranovich, "Classification of Gibbs adsorption isotherms", Advances in Colloid and Interface Science. 76–77, 137–152, (1998).
- [15]. H. Environments, "Zr (OH)₄/GO Nanocomposite for the Degradation of Nerve Agent Soman (GD)" in High-Humidity Environments, Materials (Basel). 13, 2954, (2020).
- [16]. P. Nasiripur, M. Zangiabadi, M.H. Baghersad, "Visible light photocatalytic degradation of methyl parathion as chemical warfare agents simulants via GO-Fe₃O₄/Bi₂MoO₆ nanocomposite", Journal of Molecular Structure. 1243, 130875, (2021).
- [17]. D. Van Le, M.B. Nguyen, P.T. Dang, T. Lee, T.D. 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 simulants, methyl paraoxon", RSC Advances. 12, 22367–22376, (2022).

ABSTRACT

Synthesis of TiO₂ nanomaterials applied for the degradation of nerve agent simulants DMNP

TiO₂ nanomaterials were successfully synthesized by sol gel method. The structural properties of the synthesized TiO₂ nanomaterials were determined by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption–desorption and UV-Vis DRS methods. TiO₂ nanoparticle size of 20–30 nm, specific surface area of 139 m².g⁻¹ and band gap energy of 3.06-3.2 eV. The TiO₂ nanomaterials were used to degrade the chemical warfare agent dimethyl 4-nitrophenyl phosphate (DMNP). Research results on application of TiO₂ nanomaterials as a photocatalyst for DMNP decomposition, obtained a conversion efficiency of 96.14% after 120 minutes of reaction and the catalyst maintains the DMNP conversion efficiency > 90% after 4 reaction cycles. The TiO₂ photocatalyst performs three processes such as adsorption, hydrolysis and photocatalysis simultaneously, so the DMNP treatment efficiency is significantly improved.

Keywords: Nano TiO₂; DMNP; Chemical warfare agent simulants; Photocatalytic.