

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ ĐỊA CHẤT  
BỘ MÔN ĐỊA SINH THÁI VÀ CÔNG NGHỆ MÔI TRƯỜNG**

**BÁO CÁO  
SEMINA HỌC THUẬT**

**GIỚI THIỆU MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA  
PHƯƠNG PHÁP QUANG XÚC TÁC TRONG XỬ  
LÝ MÔI TRƯỜNG**

**Người thực hiện: Phạm Khánh Huy**

**Hà Nội, tháng 4 năm 2022**

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ ĐỊA CHẤT  
BỘ MÔN ĐỊA SINH THÁI VÀ CÔNG NGHỆ MÔI TRƯỜNG**

**BÁO CÁO  
SEMINA HỌC THUẬT**

**GIỚI THIỆU MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA  
PHƯƠNG PHÁP QUANG XÚC TÁC TRONG XỬ  
LÝ MÔI TRƯỜNG**

**Người thực hiện: Phạm Khánh Huy**

**Hà Nội, tháng 4 năm 2022**

## **Nội Dung**

I. Giới thiệu phương pháp quang xúc tác .....	2
II. Cơ chế xúc tác quang xử lý chất ô nhiễm.....	3
II. 1 Một số khái niệm.....	3
II.2. Cơ chế.....	5
III. Giới thiệu một số ứng dụng trong môi trường .....	10
III.1 Một số chất xúc tác quang dạng oxit .....	11
III.1.1 Titanium dioxide -TiO <sub>2</sub> .....	11
III.1.2 Oxit kẽm - ZnO .....	14
III.1.3 Một số oxit khác.....	17
III.2 Giới thiệu kết quả nghiên cứu ứng dụng vật liệu perovskite NdFeO <sub>3</sub> làm chất xúc tác quang xử lý chất nhuộm màu MB .....	18
III.2.1. Ứng dụng của vật liệu perovskite đất hiếm .....	18
III.2.2. Cơ chế xúc tác quang xử lý nước thải của vật liệu Perovskite .....	21
III.2.3 Tính chất quang xúc tác của vật liệu .....	24
III.2.4. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác vật liệu perovskite trong phân hủy MB .....	25
Kết luận .....	31
Tài liệu tham khảo.....	32

## I. Giới thiệu phương pháp quang xúc tác

Ô nhiễm môi trường là một trong những thách thức lớn do tốc độ phát triển đô thị hóa và công nghiệp hóa diễn ra nhanh chóng. Việc cung cấp một môi trường trong sạch cho con người là rất quan trọng đối với khả năng tồn tại. Các chất xúc tác quang cấu trúc nano với đặc tính hóa lý hấp dẫn đã mang lại cơ hội giải quyết vấn đề bền vững môi trường. Trong những năm gần đây, người ta đã chứng kiến những tiến bộ đáng kể trong việc tổng hợp và ứng dụng chất xúc tác quang trong việc xử lý môi trường. Những chất xúc tác quang mới này đã cho phép các ứng dụng rộng rãi trong lọc không khí, xử lý nước thải, v.v. trong khoa học xúc tác, khoa học nano và vật liệu cho phép tạo ra những tiến bộ đáng kể trong các chiến lược mới đối với việc chuẩn bị có kiểm soát, cơ chế phản ứng xúc tác quang và mối quan hệ cấu trúc-hoạt động của chất xúc tác quang.

Sự phát triển nhanh chóng của xúc tác quang đối với môi trường, trong nghiên cứu này tôi muốn giới thiệu và nâng cao hiểu biết về các vấn đề chính trong ứng dụng môi trường của chất xúc tác quang cấu trúc nano. Với các khía cạnh sau như là thiết kế và tổng hợp các chất xúc tác quang với hình thái mới và các vị trí xúc tác hoạt động; các chất xúc tác quang tổng hợp xanh; các chất xúc tác quang để chuyển đổi CO<sub>2</sub> thành mặt trời; các chất xúc tác quang để xử lý nước thải và lọc không khí; và cơ chế phản ứng xúc tác quang như được áp dụng trong các bài toán môi trường.

Như ta đã biết quang xúc tác Photocatalyst là một nhánh trong ngành vật lý - hóa học có liên quan với các hiệu ứng hóa học của ánh sáng. Với phản ứng hóa học do hấp thụ tia cực tím (có bước sóng từ 100 đến 400 nm), hấp thụ ánh sáng khả kiến (400 - 750 nm) hoặc bức xạ hồng ngoại (750 - 2500 nm). Trong phản ứng này các chất xúc tác như là TiO<sub>2</sub>, các vật liệu bán dẫn, perovskite... không thay đổi hoặc mất đi, nó chỉ đóng vai trò là xúc tác.

## **II. Cơ chế xúc tác quang xử lý chất ô nhiễm**

Nhu cầu về nước sạch ngày càng gia tăng nhưng nguồn nước sạch thì đang dần hết do sự phát triển vượt bậc của công nghiệp hóa, sự gia tăng dân số chóng mặt và hạn hán kéo dài đã trở thành những vấn đề quan trọng trên toàn thế giới. Các chiến lược và giải pháp thực tế khác nhau đã được áp dụng để tìm ra nguồn nước cho nhân loại. Trong đó, việc tái chế nước thải được coi là chìa khóa để giải quyết vấn đề thiếu nước. Tuy nhiên, sự hiện diện của các hợp chất hữu cơ độc hại, như thuốc nhuộm hữu cơ, phenol và thuốc trừ sâu, trong nước thải là điều còn lo ngại[1][2].

Việc loại bỏ hoặc phân hủy các chất màu hữu cơ đã là một vấn đề đang rất được quan tâm. Các kỹ thuật truyền thống như hấp phụ trên than hoạt tính, siêu lọc, đông tụ bằng các tác nhân hóa học và trao đổi ion trên các chất hấp phụ, đã được sử dụng rộng rãi để loại bỏ các thuốc nhuộm[3][4]. Tuy nhiên, các phương pháp này lại tạo ra nguồn ô nhiễm thứ cấp, chúng ta cần xử lý thêm chất thải rắn và tái sinh chất hấp phụ nên giá thành cho quá trình này rất cao. Hơn nữa, Forgacs. và cộng sự đã lưu ý rằng các công nghệ xử lý nước thải truyền thống là không hiệu quả để xử lý nước thải nhuộm vì chất ô nhiễm loại này rất bền [5]. Quá trình xúc tác quang oxy hóa dị thể sử dụng chất xúc tác bán dẫn như TiO<sub>2</sub> và ánh sáng UV hoặc ánh sáng khả kiến là hi vọng phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ tạo ra các chất có khả năng phân hủy sinh học hoặc ít độc hơn. Sử dụng quá trình quang xúc tác để loại bỏ thuốc nhuộm từ nước thải đã được các nhà khoa học rất nỗ lực nghiên cứu [6][7][8].

### **II. 1 Một số khái niệm**

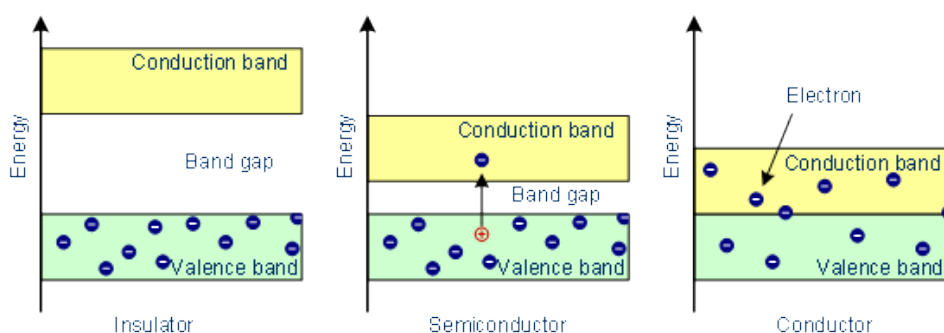
Khái niệm phản ứng xúc tác quang dùng để nói đến những phản ứng xảy ra dưới tác dụng đồng thời của chất xúc tác và ánh sáng, hay nói cách khác, ánh sáng chính là nhân tố kích hoạt chất xúc tác, giúp cho phản ứng xảy ra. Khi có sự kích thích của ánh sáng, trong chất bán dẫn sẽ tạo ra cặp electron – lỗ trống quang sinh và có sự trao đổi electron giữa các chất bị hấp phụ, thông qua cầu

nổi là chất bán dẫn. Xúc tác quang là một trong những quá trình oxi hóa – khử nhờ tác nhân ánh sáng.

### ***Vùng hóa trị – vùng dẫn, năng lượng vùng cấm***

Theo lí thuyết vùng, cấu trúc của vật chất gồm có một vùng gồm những orbital phân tử được xếp đủ electron, gọi là vùng hóa trị và một vùng gồm những orbital phân tử còn trống electron, gọi là vùng dẫn. Hai vùng này được chia cách nhau bởi một khoảng cách năng lượng gọi là vùng cấm, năng lượng vùng cấm  $E_{bg}$  (band gap energy) chính là độ chênh lệch năng lượng giữa hai vùng hóa trị và vùng dẫn.

Sự khác nhau giữa vật liệu dẫn, không dẫn và bán dẫn chính là sự khác nhau về giá trị năng lượng vùng cấm  $E_{bg}$ . Vật liệu bán dẫn là vật liệu có tính chất trung gian giữa vật liệu dẫn và vật liệu không dẫn. Khi được kích thích đủ lớn bởi năng lượng (lớn hơn năng lượng vùng cấm  $E_{bg}$ ), các electron trong vùng hóa trị của vật liệu bán dẫn có thể vượt qua vùng cấm nhảy lên vùng dẫn, trở thành chất dẫn có điều kiện. Nói chung chất dẫn điện không có vùng cấm, vùng dẫn và vùng hóa trị chồng lên nhau, những chất có  $E_{bg}$  lớn hơn 3,5 eV là chất không dẫn, những chất có  $E_{bg}$  nhỏ hơn 3,5 eV là chất bán dẫn. Những chất bán dẫn đều có thể làm chất xúc tác quang.



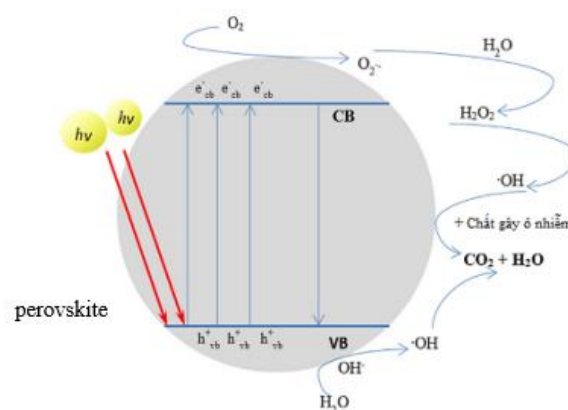
**Hình 1.** Sơ đồ năng lượng của chất cách điện, chất bán dẫn và chất dẫn điện [8]

### ***Cặp electron – lỗ trống quang sinh***

Khi được kích thích bởi các photon có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm  $E_g$ , các electron vùng hóa trị của chất bán dẫn sẽ nhảy lên vùng dẫn.

Kết quả là trên vùng dẫn sẽ có các electron mang điện tích âm, được gọi là electron quang sinh (photogenerated electron e<sup>-</sup> CB) và trên vùng hóa trị sẽ có các lỗ trống mang điện tích dương, được gọi là lỗ trống quang sinh (photogenerated hole h<sup>+</sup> VB) [9].

## II.2. Cơ chế

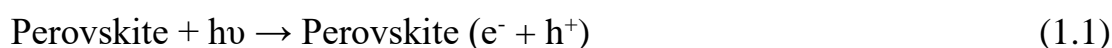


**Hình 2.** Cơ chế xúc tác quang của perovskite

Quá trình oxi hóa quang xúc tác được khơi mào khi chất xúc tác hấp thụ một photon với năng lượng thích hợp (lớn hơn hoặc bằng E<sub>bg</sub> của chất xúc tác bán dẫn) kích thích một e<sup>-</sup> ở VB nhảy lên CB, để lại VB các lỗ trống (h<sup>+</sup>) mang điện tích dương [10]. Trong phản ứng này h<sup>+</sup> và e<sup>-</sup> đều là các tác nhân oxi hóa và khử rất mạnh, chúng phân tách và di chuyển tới bề mặt hoặc tiếp điểm của vật liệu quang xúc tác. Ở đó e<sup>-</sup> bị bẫy bởi các phân tử oxi hòa tan trong môi trường để tạo O<sub>2</sub><sup>·-</sup>, trong khi đó lỗ trống mang điện tích dương oxi hóa các chất ô nhiễm hoặc nước tạo thành radical OH<sup>·</sup>. Trong đó O<sub>2</sub><sup>·-</sup> đóng vai trò là chất khử mạnh và OH<sup>·</sup> đóng vai trò là chất oxi hóa.

Theo nhóm nghiên cứu Chong và cộng sự [10] quá trình này có thể diễn ra theo các bước như sau:

Khơi mào phản ứng:



Điện tử quang sinh  $e^-$  chuyển về chất nhận điện tử (electron acceptor):

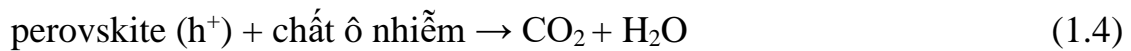


Lỗ trống quang sinh  $h^+$  chuyển về chất nhường điện tử (electron donator):



Các sản phẩm được tạo ra trong các phản ứng trên sẽ tham gia phản ứng với chất hữu cơ để tạo thành các sản phẩm trung gian và cuối cùng. Như vậy, sự kích thích quang của xúc tác sẽ khơi mào toàn bộ quá trình quang xúc tác. Trên bề mặt của perovskite, có ba phản ứng oxy hóa quan sát được bằng thực nghiệm [11,12]:

Lỗ trống có thể oxy hóa trực tiếp một số chất ô nhiễm hấp phụ lên trên bề mặt perovskite do sự truyền điện tử:



Hoặc oxy hóa nước:



Hoặc oxy hóa  $\text{OH}^-$  hấp phụ trên bề mặt:



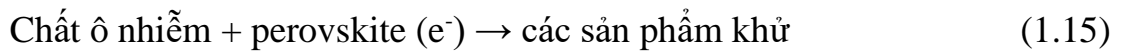
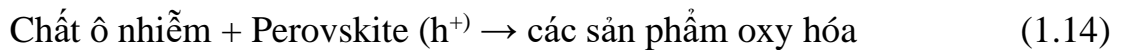
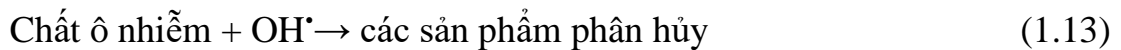
Mặt khác, khi các electron quang sinh  $e^-$  xuất hiện trên vùng dẫn, chúng cũng di chuyển ra bề mặt hạt xúc tác, nếu có mặt oxy hấp phụ trên bề mặt xúc tác sẽ xảy ra các phản ứng khử tạo thành các ion peroxyt  $\text{O}_2^\bullet$  và tiếp sau phản ứng với nước và tạo gốc  $\text{OH}^\bullet$  như sau:





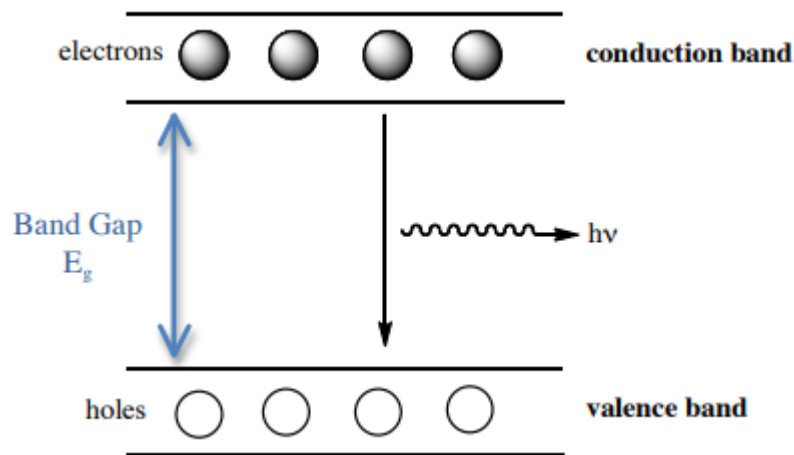


Và  $\text{OH}^-$  cũng có thể phản ứng với lỗ trống trong VB để tạo thành  $\text{OH}^\bullet$  theo phản ứng 1.6. Do có thế oxy hóa cao, một khi được tạo thành, các gốc tự do  $\text{OH}^\bullet$  phản ứng với hầu hết các hợp chất hữu cơ hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác và có thể oxy hóa chúng đến sản phẩm cuối cùng là nước và cacbonic. Như vậy, ta có thể tóm tắt quá trình quang hóa xúc tác đối với các chất ô nhiễm như sau:



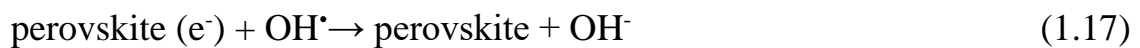
Tuy nhiên, trong thực tế không phải tất cả các cặp  $e^-/h^+$  đều tham gia vào các quá trình phản ứng ở trên. Các cặp  $e^-/h^+$  trong chất bán dẫn có xu hướng tái kết hợp với nhau kèm theo giải phóng nhiệt hoặc ánh sáng vì điện tử trong vùng dẫn ở trạng thái kích thích không bền.





**Hình 3.** Electron từ CB quay lại VB giải phóng năng lượng [13]

Ngoài ra, trong hệ còn có thể diễn ra quá trình khử của các gốc tự do OH<sup>•</sup> bởi điện tử vùng dẫn:



Hai phản ứng 1.16 và 1.17 là nguyên nhân mà nhiều vật liệu có năng lượng vùng cấm nhỏ nhưng hoạt tính xúc tác quang vẫn kém.

Để khắc phục được điều đó và nhằm làm tăng hoạt tính quang xúc tác của chất bán dẫn là đưa thêm các chất oxy hóa (chất nhận điện tử) vào dung dịch phản ứng. Khi đó, các chất oxy hóa được bổ sung (như H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và O<sub>2</sub>) sẽ nhận được điện tử trong vùng dẫn của perovskite (e<sup>-</sup>) hoặc phản ứng với O<sub>2</sub><sup>•-</sup> và cuối cùng tạo thành OH<sup>•</sup>.

Chất oxy hóa bổ sung là H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sẽ làm gia tăng đáng kể tốc độ quá trình quang xúc tác vì khi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nhận một điện tử trong vùng dẫn nó sẽ phân ly theo phương trình 1.9. Như vậy, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> không những ngăn cản quá trình tái kết hợp của các cặp e<sup>-</sup> / h<sup>+</sup>, kéo dài thời gian sống của các lỗ trống mà còn góp phần tạo thành gốc OH<sup>•</sup>.

Tương tự, với O<sub>2</sub> có thể nhận điện tử của vùng dẫn để trở thành gốc tự do peroxyt theo phản ứng 1.7. Khi đó, O<sub>2</sub> và O<sub>2</sub><sup>•-</sup> đều có thể tạo thành gốc OH<sup>•</sup> bổ sung theo các phản ứng 1.7 đến 1.12. Xác suất để xảy ra phản ứng tái kết hợp

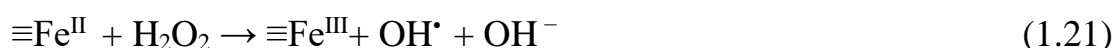
giữa các cặp e-/h<sup>+</sup> phụ thuộc rất nhiều vào hoạt tính quang xúc tác của chất bán dẫn là perovskite. Tuy nhiên, hoạt tính quang xúc tác của perovskite lại do các thành phần pha, tính chất bề mặt, kích thước hạt... của perovskite.

Mặt khác, điều đặc biệt ở đây là các perovskite trên cơ sở sắt đã được báo cáo như một chất xúc tác cho quá trình “Fenton biến thể” (Fenton - like) dị thể. Chất xúc tác dị thể Fenton biến thể đang được nghiên cứu cho công nghệ oxi hóa tiên tiến để xử lý nước thải công nghiệp [14]–[16]. Như chúng ta đã biết, quá trình Fenton dị thể truyền thống được kích hoạt bằng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và cặp Fe(II)/Fe(III) để tạo ra các gốc OH<sup>•</sup> có tính oxi hóa rất mạnh. Trong những báo cáo về chất xúc tác Fenton biến thể, Sun cùng cộng sự [17] đã chế tạo thành công vật liệu nano BiFeO<sub>3</sub> kết hợp với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cho hiệu suất loại bỏ phenol đến 74% trong 20 mg/L phenol chỉ trong 4 giờ với sự có mặt của 50 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Luo cùng cộng sự [18] đã chứng minh rằng các hạt nano BiFeO<sub>3</sub> có thể sử dụng như một chất xúc tác dị thể Fenton biến thể để phân hủy RhB. Còn trong nghiên cứu của Lingling cùng cộng sự [19] EuFeO<sub>3</sub> đã có thể xử lý 40 mL RhB 5 mg/L với 0,05 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đạt hiệu quả 71% sau 3 giờ dưới ánh sáng nhìn thấy.

Vì vật liệu ReFeO<sub>3</sub> vừa có cấu trúc perovskite vừa có nguyên tố sắt trong thành phần, vật liệu ReFeO<sub>3</sub> rất có thể sẽ trở thành một loại chất xúc tác dị thể Fenton biến thể mới để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ. Tuy nhiên, chưa có nhiều nghiên cứu về vấn đề này. Dựa trên những nghiên cứu trước đó, vật liệu ReFeO<sub>3</sub> được chế tạo trong đề án này được hi vọng vừa có thể là chất xúc tác quang vừa có thể là chất xúc tác dị thể Fenton biến thể. Kết hợp hiệu quả của hai phản ứng quang xúc tác và phản ứng Fenton có thể nâng cao hiệu quả xử lý chất ô nhiễm.

Xét phản ứng Fenton của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> với cấu tử sắt, tạo thành phức của ≡Fe<sup>III</sup> và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kí hiệu là ≡Fe<sup>III</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (phương trình 1.18), trong đó ≡Fe<sup>III</sup> đại diện cho các vị trí Fe(III) trên bề mặt chất xúc tác. ≡Fe<sup>III</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> có thể bị chuyển thành ≡Fe<sup>II</sup> và HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (phương trình 1.19) gốc HO<sub>2</sub><sup>•</sup> vừa sinh ra sẽ phản ứng với ≡Fe<sup>III</sup> tạo

thành  $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$  (phương trình 1.20). Sau đó tất cả  $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$  tạo thành có thể phản ứng với  $\text{H}_2\text{O}_2$  để tạo thành các gốc OH (phương trình 1.21)



### III. Giới thiệu một số ứng dụng trong môi trường

Ưu điểm của phương pháp xúc tác quang là không có yêu cầu thêm đối với bất kỳ phương pháp xử lý thứ cấp nào vì các chất ô nhiễm hữu cơ được chuyển đổi thành carbon dioxide, nước, các ion vô cơ, v.v. Nhưng với các phương pháp xử lý khác như hấp phụ bằng than hoạt tính và tách khí chỉ đơn thuần là cô đặc các hóa chất có trong chất ô nhiễm và chuyển chúng vào chất hấp phụ hoặc không khí. Chúng không chuyển chúng thành chất thải không độc hại như trong trường hợp xúc tác quang. So với các công nghệ oxy hóa khác, không cần đến các phương pháp oxy hóa đất liền vì oxy môi trường xung quanh và nước được sử dụng. Một số chất xúc tác quang có thể được sử dụng hiệu quả trong việc xử lý ô nhiễm môi trường đó là  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , v.v. Xúc tác quang là một quá trình quan trọng của quá trình oxy hóa nâng cao. Chúng được sử dụng rộng rãi để loại bỏ các thành phần hữu cơ khó xử lý từ nước thải công nghiệp và thành phố. Hệ thống quang xúc tác đồng nhất đã được nghiên cứu kỹ lưỡng và nó đã được báo cáo là một phương pháp đầy hứa hẹn để xử lý nước thải, nhưng các ion vẫn còn trong dung dịch vào cuối quá trình trong các phản ứng quang xúc tác đồng nhất. Do đó, việc loại bỏ bùn ở cuối quá trình xử lý nước thải trở nên cần thiết và làm tăng chi phí, vì cần một lượng lớn hóa chất và nhân lực cho mục đích này. Nhược điểm này của hệ xúc tác

đồng thể có thể được khắc phục bằng xúc tác quang dị thể sử dụng chất xúc tác quang thích hợp.

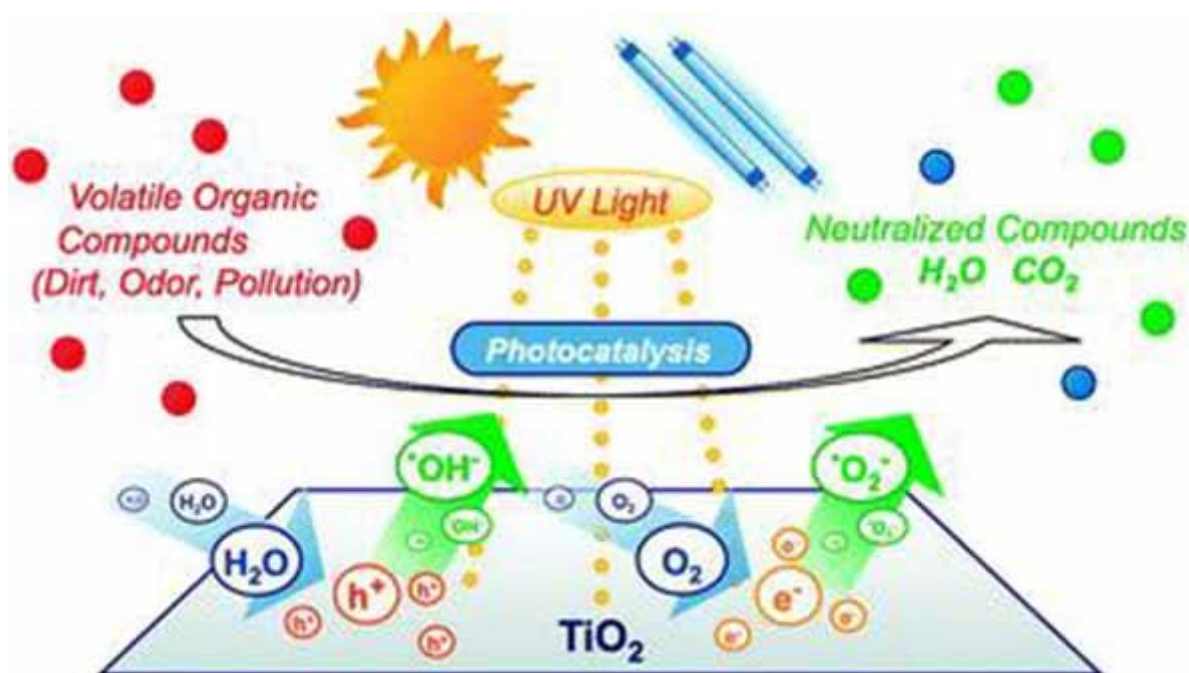
### **III.1 Một số chất xúc tác quang dạng oxit**

#### ***III.1.1 Titanium dioxide -TiO<sub>2</sub>***

Đây là một chất xúc tác quang với nhiều ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau nó có ưu điểm đó là tính ổn định hóa học cao khi tiếp xúc với các điều kiện, không độc hại, giá thành tương đối thấp, an toàn với môi trường và các đặc tính oxy hóa cao.

TiO<sub>2</sub> tồn tại ở ba dạng biến đổi tinh thể khác nhau đó là anatase, brookite và rutil. Trong số các dạng này, anatase thể hiện hoạt tính quang xúc tác tổng thể cao nhất với khả năng oxy hóa cao khi có ánh sáng làm cho nó có khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ và vô cơ ngay cả ở nồng độ rất thấp. Hiệu ứng quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> có thể được sử dụng để tự làm sạch bề mặt, phân hủy các chất ô nhiễm trong khí quyển (trong nước và không khí), tự khử trùng, v.v.

TiO<sub>2</sub> ở dạng cơ bản và dạng n không có ý pha tạp, do các khoảng trống oxy trong mạng tinh thể TiO<sub>2</sub> với tính chất của nó tương tự như ZnO. Dưới tác động có bước sóng thích hợp thúc đẩy một điện tử từ vùng điện tử VB của nó sang vùng dẫn CB. Điều này giúp cho electron trong vùng dẫn CB bây giờ đã sẵn sàng để chuyển giao, trong khi lỗ trống trong VB mở để hiến tặng. Cả hai khả năng đều xảy ra ở đây: chất phản ứng nhận electron từ TiO<sub>2</sub> sẽ bị khử, trong khi chất phản ứng nhường electron cho chất bán dẫn để chiếm lỗ trống sẽ bị oxy hóa.



**Hình 4:** Sơ đồ mô tả quá trình quang xúc tác đối với TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> có trị năng lượng vùng cấm 3,2 eV, đây là một bất lợi cho việc sử dụng nó trong xúc tác quang, tuy nhiên để tăng hiệu quả các nghiên cứu đã tiến hành doping các tạp chất khác. Đây là việc đưa một số tạp chất vào vật liệu với mục đích thay đổi các đặc tính vật lý hoặc đặc tính điện của nó. Chất pha tạp có thể làm tăng mức độ của cạnh VB hoặc giảm mức độ CB, và tùy thuộc vào bản chất của chất pha tạp, cho dù nó là kim loại hay phi kim; do đó làm giảm độ rộng vùng cấm. Nó cải thiện hoặc giảm thiểu sự tái kết hợp electron-lỗ trống, để giảm thiểu bất kỳ tổn thất nào trong năng suất lượng tử.

#### **\* Ứng dụng để xử lý axit 4-hydroxy benzoic và benzamit (BZ)**

Bột nano titan oxit được điều chế bởi bằng phương pháp Sol-Gel do Bessekhoud và cộng sự (2003) đã được sử dụng để xử dụng hai chất ô nhiễm, axit 4-hydroxy benzoic và benzamit (BZ). Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy của chúng phụ thuộc rất nhiều vào loại chất ô nhiễm.

#### **\* Ứng dụng để xử lý chất nhuộm màu MG**

Trong nghiên cứu của Chen và cộng sự (2007) chất nhuộm màu xanh lục malachit - MG được nghiên cứu xử lý ở các điều kiện pH và lượng TiO<sub>2</sub> khác nhau. Kết quả cho thấy 99,9% lượng MG bị phân hủy trong vòng 4 giờ trong điều kiện 0,5 g / L TiO<sub>2</sub> trong dung dịch có nồng độ 50 mg / L thuốc nhuộm. Quá trình phân hủy diễn ra theo từng bước để bẻ gãy các mạch và tạo ra các loại thuốc nhuộm có mạch đơn giản hơn là MG mono-, di-, tri- và tetra-N-de-methylated trong quá trình phân hủy.

### **\* Ứng dụng để xử lý thuốc trừ sâu**

Acetamiprid, một loại thuốc trừ sâu neonicotinoid gốc pyridin được sử dụng rộng rãi đã được đánh giá bởi Guzsvány và cộng sự (2009) trong môi trường huyền phù dưới ảnh hưởng của tia UV của O<sub>2</sub>. Trong quá trình phân hủy đã hình thành một số hợp chất như là acetaldehyde, axit fomic và axit axetic và các chất trung gian chứa pyridin. Và độ pH thay của môi trường thay đổi từ 5 đến 2 trong quá trình quang xúc tác.

### **\* Ứng dụng làm vật liệu cảm biến khí**

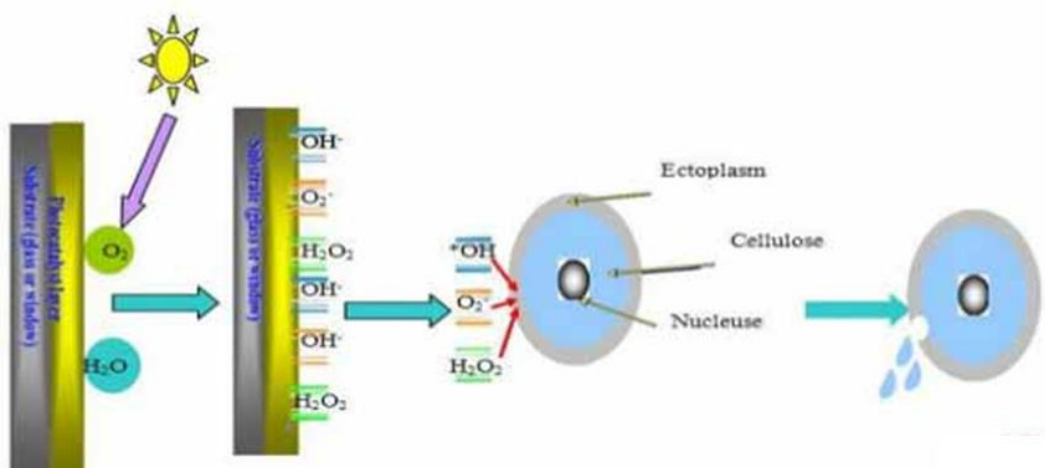
Vật liệu cảm biến khí đối với axeton và etanol được nghiên cứu phát triển từ màng mỏng TiO<sub>2</sub> pha tạp NiOx của Wisitsoraat và cộng sự (2009).

### **\* Ứng dụng sản xuất khí hydro**

TiO<sub>2</sub> là một giải pháp tốt không chỉ để làm sạch không khí, nước bị ô nhiễm mà còn được ứng dụng để sản xuất hydro. Trong nghiên cứu của Zhu và cộng sự (2015) cho thấy TiO<sub>2</sub> đen có cấu trúc lõi-vỏ vô định hình tinh thể và dễ dàng bị khử bởi CaH<sub>2</sub> ở 400 °C, thu được hơn 80% sự hấp thụ ánh sáng mặt trời, trong khi TiO<sub>2</sub> trắng chỉ thu được 7%. Nó có khả năng khử độc trong nước nhanh hơn 2,4 lần và sản xuất H<sub>2</sub> cao hơn 1,7 lần so với TiO<sub>2</sub> cơ bản. Đây là phương pháp đầy hứa hẹn và hiệu quả về chi phí để cải thiện hiệu suất và khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy của TiO<sub>2</sub>.

Tóm lại qua các kết quả nghiên cứu cho thấy ứng dụng quang xúc tác của  $\text{TiO}_2$  có rất nhiều ứng dụng trong môi trường do nó có tính năng quang xúc tác rất mạnh, có khả năng oxy hóa và phân hủy mạnh các chất bẩn trên bề mặt và trong không khí. Khi bề mặt vật liệu được phun phủ lớp nano  $\text{TiO}_2$ , bề mặt này gặp ánh sáng dưới 400nm sẽ xảy ra hiện tượng quang xúc tác. Khi bề mặt tiếp xúc với nước, nó sẽ nước tách ra thành 2 thành phần: các gốc hydroxyl  $[\text{OH}]$  và anion superoxit  $[\text{O}_2^-]$ . Và 2 gốc tự do này, nó cho phép quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC) trong không khí và các chất hữu cơ độc hại (virus, mầm bệnh, nấm mốc) thành carbon dioxide và nước.

Trong quá trình phản ứng nano  $\text{TiO}_2$  không bị mất đi mà chỉ là một chất tạo điều kiện cho phản ứng hóa học xảy ra.



**Hình 5:** Sơ đồ mô tả quá trình diệt khuẩn

### III.1.2 Oxit kẽm - $\text{ZnO}$

Kẽm oxit -  $\text{ZnO}$  được biết đến là chất bán dẫn có khoảng cách năng lượng vùng cấm rộng và thuộc nhóm chất bán dẫn loại II đến VI. Nó có một số đặc tính đặc biệt như độ trong suốt tốt, tính linh động của điện tử cao, độ rộng vùng cấm rộng. Dạng tinh thể tồn tại của kẽm oxit ở hai dạng chính: dạng lục giác và dạng lập phương, trong đó cấu trúc lục giác là phổ biến nhất.

**\* Ứng dụng để xử lý chất nhuộm màu tinh thể tím CV**



Thuốc nhuộm tím tinh thể -CV đã được Rao và cộng sự (1997) nghiên cứu xử lý phân hủy bằng phương pháp quang xúc tác bằng vật liệu oxit kẽm lơ lửng trong dung dịch. Phản ứng quang xúc tác được theo dõi quang phổ bằng cách quan sát độ hấp thụ ở các khoảng thời gian khác nhau. Ảnh hưởng của các thông số vận hành khác nhau đã được quan sát bao gồm nồng độ thuốc nhuộm CV, pH, lượng và bản chất của chất bán dẫn, và cường độ ánh sáng. Quan sát tương tự như nồng độ của thuốc nhuộm CV, pH, lượng, và bản chất của chất bán dẫn và cường độ ánh sáng.

### **\* Ứng dụng để xử lý chất nhuộm màu rhodamine B (RhB)**

Vật liệu ZnO được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt trong nghiên cứu của Byrappa và cộng sự năm 2006 từ muối kẽm clorua. Đã được sử dụng nghiên cứu làm vật liệu quang xúc tác dưới tác dụng ánh sáng mặt trời trên thuốc nhuộm rhodamine B (RhB). Sự phân hủy của thuốc nhuộm rhodamine B tuân theo qui luật động học bậc nhất. Bên cạnh đó tác giả cũng đã thử trên loại nước thải dệt nhuộm thực tế có chứa thành phần RhB. Kết quả phân tích sự suy giảm giá trị COD trong nước qua xử lý cho thấy có sự phá hủy các phân tử hữu cơ cùng với việc loại bỏ màu sắc của nước thải.

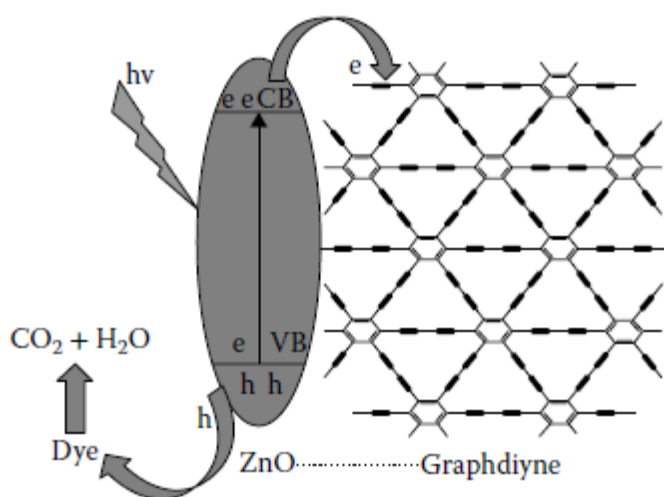
Một số các kết quả nghiên cứu cấu trúc của vật liệu ZnO tổng hợp được của một số tác giả như bởi Mohajerani năm 2009 cho thấy ở các hình thái của vật liệu có các dạng khác nhau như hạt, thanh, lục giác, giống hoa và vi cầu bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Kết quả cho thấy dưới sự chiếu xạ trực tiếp của ánh sáng mặt trời, vật liệu có cấu trúc lục giác kiểu Wurtzite có kích thước tinh thể trong khoảng 67–100 nm, quá trình khử màu AR 27 tuân theo động học bậc nhất. Còn với nghiên cứu của Pung và cộng sự tổng hợp thành công thông qua phương pháp sol-gel năm 2012, vật liệu ZnO dạng que thì có hiệu quả nhất trong việc phân hủy dung thuốc nhuộm RhB dưới sự chiếu sáng của tia UV.

### **\* Ứng dụng để xử lý chất nhuộm đỏ metyl (MR)**

Trong nghiên cứu của Welderfael và cộng sự 2013, vật liệu nano oxit kẽm được pha tạp Ag- N (NP) được tổng hợp thông qua quá trình ngâm tẩm các hạt nano ZnO. Vật liệu sau khi được tổng hợp được ứng dụng phân huỷ thuốc nhuộm đỏ metyl (MR) trong điều kiện chiếu xạ mặt trời cũng như tia cực tím. Kết quả cho thấy hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với oxit kẽm nguyên chất.

### **\* Vật liệu nano graphdiyene-ZnO**

Thangavel et al. (2015) sử dụng phương pháp thủy nhiệt. Tính chất quang xúc tác của mẫu chuẩn bị được đánh giá dựa trên sự phân huỷ của hai thuốc nhuộm azo (MB và RhB). Các nanohybrid graphdiyene-ZnO cho thấy các đặc tính quang xúc tác vượt trội so với các NP ZnO trần. Tốc độ phân huỷ với các thanh nano graphdiyene-ZnO cao hơn gần hai lần so với các NP ZnO (Hình 3.1). Kết quả nghiên cứu thấy rằng sự pha tạp N đã làm tăng đáng kể khả năng hấp thụ ánh sáng của ZnO trong vùng khả kiến và thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với các NP ZnO thương mại và tinh khiết. ZnO pha tạp N có kích thước nano có độ ổn định cao và có thể tái sử dụng.



**Hình 6.** vật liệu xúc tác Graphdiyene-ZnO nanohybrid

### ***III.1.3 Một số oxit khác***

Vật liệu nano Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp kết tủa amoniac với trung gian trung gian polyol và phương pháp nhũ tương của Peng và cộng sự (2004) được thử nghiệm làm vật liệu quang xúc tác xử lý các hợp chất hữu cơ như benzen, toluen và xylen. Kết quả cho thấy hoạt tính quang xúc tác của các hạt vật liệu Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp nhũ tương cao hơn. Tốc độ phân hủy của ba chất ô nhiễm giảm theo trình tự sau

Xylene > Toluene > Benzene

Nghiên cứu của Gondal và cộng sự (2009) nghiên cứu khả năng của chất xúc tác bán dẫn Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dưới tác dụng chiếu xạ bằng tia laser UV với sự phân hủy phenol. Kết quả cho thấy quá trình loại bỏ phenol đạt hơn 90% với quá trình chiếu sáng dài 1 giờ.

Oxit nano CeO<sub>2</sub> được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa và nung ở 600 °C trong nghiên cứu của Pouretedal và Kadkhodaie (2010) đã được ứng dụng nghiên cứu sự phân hủy của thuốc nhuộm MB dưới tác dụng chiếu xạ của tia cực tím và ánh sáng mặt trời. Kết quả đạt được tối đa được thực hiện với điều kiện 1,0 g/L CeO<sub>2</sub> trong môi trường pH 11 trong vòng 125 phút.

Vật liệu nano thiếc oxit SnO<sub>2</sub> được tổng hợp bằng cách thủy phân bằng vi sóng, kết tủa hóa học và phản ứng ở trạng thái rắn của Yuan và Xu (2010) được sử dụng nghiên cứu quang xúc tác phân hủy MO. làm chất ô nhiễm hữu cơ kiểu mẫu. Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác quang, chất xúc tác quang pha tạp với các ion kim loại khác nhau, và độ pH cũng được quan sát thấy. SnO<sub>2</sub> kết tinh tốt ở bước sóng 30–40 nm thu được bằng phương pháp thủy phân thiêu kết ở nhiệt độ không đổi ở 800 °C. Sự khử màu 97% của MO đạt được trong 120 phút, điều này cho thấy hoạt tính quang xúc tác của SnO<sub>2</sub> được điều chế bằng phương pháp này cao hơn so với hoạt tính của các phương pháp khác.

Cũng trong nghiên cứu khác của Chu và cộng sự (2011), bằng phương pháp nhiệt phân có hoạt tính bề mặt trong môi trường hỗn hợp nước-etanol đã tổng hợp được các tinh thể nano SnO<sub>2</sub>. Vật liệu được nghiên cứu phân hủy hợp chất hữu cơ Acetaldehyde - CH<sub>3</sub>CHO. Kết quả cho chất xúc tác quang SnO<sub>2</sub> với kích thước 4 nm, với diện tích bề mặt 130 m<sup>2</sup>/g có đặc tính oxy hóa quang xúc tác tốt nhất.

## **III.2 Giới thiệu kết quả nghiên cứu ứng dụng vật liệu perovskite NdFeO<sub>3</sub> làm chất xúc tác quang xử lý chất nhuộm màu MB**

### ***III.2.1. Ứng dụng của vật liệu perovskite đất hiếm***

Một số ưu điểm của vật liệu Perovskites đang thu hút sự quan tâm của giới khoa học và ứng dụng công nghệ được biết đến đó là giá thành rẻ, khả năng thích ứng và ổn định nhiệt, đặc điểm về khối lượng, đặc tính bề mặt. Vật liệu này đã và đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi về các đặc tính xúc tác, điện, từ, quang học và các đặc tính xúc tác đa chức năng. Là một trong những ứng cử viên đầy hứa hẹn cho việc nghiên cứu tách nước bằng xúc tác quang và cho các ứng dụng xúc tác môi trường. Với những tiến bộ khoa học trong kỹ thuật tổng hợp ngày càng nhiều loại vật liệu loại perovskite được nghiên cứu chế tạo thay thế cho các vật liệu xúc tác khác như cho quá trình oxy hóa, xúc tác ba chiều, phân hủy...

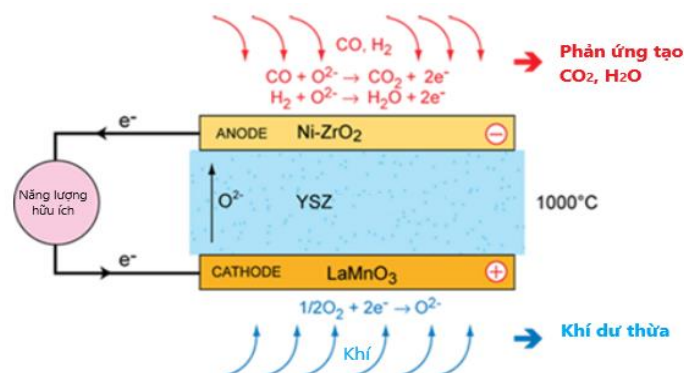
### ***Ứng dụng chế tạo vật liệu thiết bị cảm biến***

Trong lĩnh vực chế tạo thiết bị cảm biến vật perovskite đất hiếm với nguyên tố lantan hiện nay là một trong số các vật liệu được nghiên cứu nhiều nhất, dưới đây là một số minh chứng nghiên cứu của vật liệu này. Trong nghiên cứu môi trường, chúng được dùng để chế tạo thiết bị cảm biến khí phục vụ việc phát hiện một số loại khí dựa trên cảm biến độ dẫn điện, cảm biến điện hóa, cảm biến đo phổ hấp thụ hồng ngoại... Trong nghiên cứu của tác giả Wankassama Haron, vật liệu nano perovskite LaFeO<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và nung ở nhiệt độ 900 °C dùng làm sensor cảm biến

khí etanol. Vật liệu LaFeO<sub>3</sub> cũng đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với sự có mặt của axit citric và etylen glycol và ứng dụng thử nghiệm đối với loại khí này trong nghiên cứu của tác giả Đỗ Thị Anh Thư [20]. Vật liệu này cũng đã được tác giả Nguyễn Ngọc Toàn tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel citrate để phát hiện khí CO, CH<sub>4</sub> và NO<sub>2</sub> ở các nồng độ và các điều kiện nhiệt độ khác nhau trong không khí [21]

### ***Ứng dụng làm vật liệu điện cực trong pin nhiên liệu oxit rắn SOFCs***

Perovskite đất hiếm có thể được ứng dụng trong chế tạo điện cực pin nhiên liệu oxit rắn SOFCs thay thế cho các kim loại thông thường không thể đáp ứng với điều kiện làm việc ở nhiệt độ cao từ 600 đến 1000 °C được tạo ra bởi phản ứng điện hóa trong quá trình hoạt động. Vật liệu perovskite LaMnO<sub>3</sub>, PrMnO<sub>3</sub> được tổng hợp để chế tạo điện cực catot dựa trên khả năng chuyển hóa năng lượng hóa học thành năng lượng điện [22]. Ứng dụng tốt nhất của loại pin nhiên liệu rắn SOFCs này là việc sử dụng cả nhiệt và điện sinh ra bởi quá trình hoạt động. Mô tả cấu tạo hoạt động của loại pin này được thể hiện trên hình 1.12.



**Hình 7.** Cấu tạo hoạt động của pin nhiên liệu rắn SOFCs

### ***Ứng dụng trong tấm pin năng lượng mặt trời***

Năng lượng mặt trời là một trong những nguồn năng lượng sạch hàng đầu trên thế giới và đang phát triển rất nhanh trong thời gian qua. Các tấm pin năng lượng mặt trời trước kia được làm từ vật liệu silicon tinh thể mỏng được sản

xuất với quy trình phức tạp thường ở nhiệt độ cao hơn 1000 °C và phải sử dụng một lượng lớn dung môi độc hại. Vật liệu perovskite LaMnO<sub>3</sub> được tổng hợp, sử dụng và đánh giá cho thấy có hiệu suất chuyển hóa năng lượng mặt trời cao hơn với nhiều vật liệu trước đây. Màng mỏng vật liệu YMnO<sub>3</sub> đa tinh thể được tổng hợp trên chất nền oxit thiếc indi ở 500 °C bằng phương pháp phóng xạ từ trường trong nghiên cứu của O.Polat cho thấy đây là một vật liệu tiềm năng cho việc chế tạo pin mặt trời. Tấm pin mặt trời perovskite dễ sản xuất với chi phí rẻ hơn và hiệu suất chuyển hóa năng lượng tương đương hoặc cao hơn >20% so với pin silicon. Sử dụng vật liệu perovskite làm pin năng lượng mặt trời giúp nâng cao hiệu suất phát điện, hạ giá thành của sản phẩm.

### ***Ứng dụng vật liệu perovskite trong xử lý môi trường***

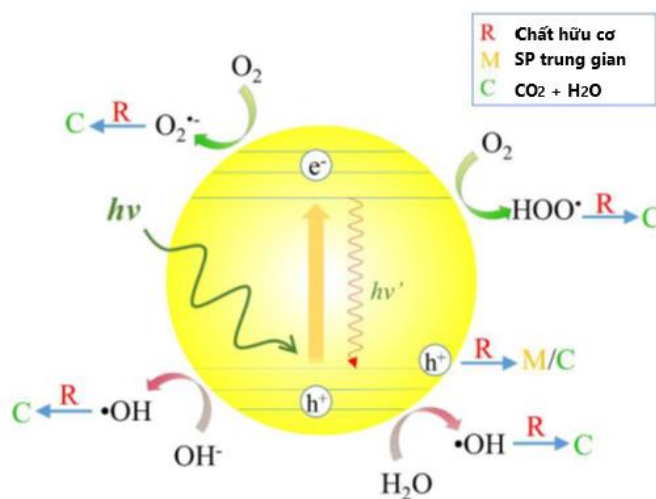
Theo các con số của công ty Alkane Resources thống kê trên thế giới, kim loại đất hiếm làm chất xúc tác chiếm tới 18% tổng lượng đất hiếm đang được khai thác và sử dụng. Tuy nhiên việc nghiên cứu ứng dụng trong xử lý môi trường còn đang nhiều vấn đề đang được nghiên cứu, và được nhắc đến nhiều nhất vẫn là vật liệu nano LaFeO<sub>3</sub>, vật liệu này cũng được tổng hợp bằng phương pháp sol – gel và sau đó được thử nghiệm như là chất xúc tác quang để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ với thuốc nhuộm Rhodamine B hay metylen xanh trong khoảng ánh sáng khả kiến có bước sóng lớn hơn 400 nm. Tương tự như vậy, trong nghiên cứu của tác giả Peisong Tang, vật liệu perovskite YFeO<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với kích thước hạt trung bình 60 – 70 nm để phân hủy Rhodamine B. Vật liệu perovskite NdFeO<sub>3</sub> tổng hợp bằng phương pháp nhũ tương được sử dụng là chất xúc tác để phân hủy chất màu metylen xanh của tác giả Ying-juan Hao. Bên cạnh đó, vật liệu này được sử dụng như là vật liệu hấp thụ để xử lý kim loại nặng như arsen trong nghiên cứu của tác giả Lưu Minh Đại [23].

Ngoài các nghiên cứu ứng dụng xử lý chất hữu cơ trong môi trường nước, vật liệu perovskite YFeO<sub>3</sub> với kích thước nano có sự kết hợp với TiO<sub>2</sub> tạo

thành hệ xúc tác TiO<sub>2</sub>/YFeO<sub>3</sub> được sử dụng để chuyển hóa và xử lý khí benzen [24]. Trong nghiên cứu khác của tác giả Jun Li, vật liệu nano perovskite YFeO<sub>3</sub>YFe<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>3-z</sub> cũng đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel sử dụng làm chất xúc tác chuyển hóa CO thành CO<sub>2</sub> [25]. Tương tự như vậy, vật liệu LaFeO<sub>3</sub> trong nghiên cứu của tác giả Lưu Minh Đại được sử dụng để oxy hóa CO thành CO<sub>2</sub> [26].

### III.2.2. Cơ chế xúc tác quang xử lý nước thải của vật liệu Perovskite

Cơ chế quá trình phản ứng quang xúc tác phân hủy hợp chất hữu cơ, của vật liệu perovskit được thể hiện trên Hình 1.14.



**Hình 8.** Cơ chế phân hủy hợp chất hữu cơ của vật liệu perovskite

Quá trình quang hóa diễn ra trên vật liệu diễn ra theo các bước như sau

Khởi mào phản ứng:



Điện tử quang sinh  $e^-$  chuyển về chất nhận điện tử

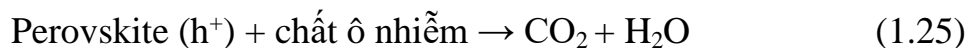


Lỗ trống quang sinh  $h^+$  nhận điện tử từ chất nhường điện tử



Các quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ và các quá trình oxi hóa có thể diễn ra trên bề mặt vật liệu như sau:

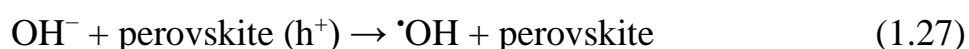
Oxy hóa trực tiếp chất ô nhiễm hấp phụ lên trên bề mặt perovskite:



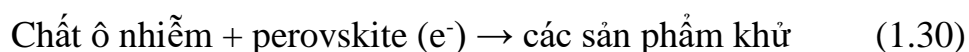
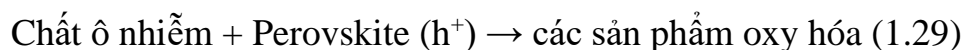
Oxi hóa nước



Oxi hóa OH<sup>-</sup> hấp phụ trên bề mặt:



Tóm lại quá trình quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ như sau

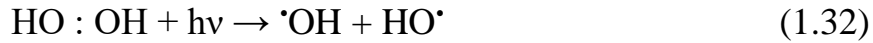


Bên cạnh đó trong vật liệu REFeO<sub>3</sub> vừa có cấu trúc perovskite vừa có nguyên tố sắt trong thành phần, do vậy nó cũng sẽ là một loại chất xúc tác dị thể Fenton biến thể mới để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ. Trong quá trình quang xúc tác, cơ chế phân hủy chất màu được dựa trên phản ứng Fenton hoặc giả Fenton. Quá trình Fenton (hay phản ứng Fenton) là phản ứng giữa ion Fe<sup>2+</sup> với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sinh ra các gốc tự do  $\cdot\text{OH}$ , còn Fe<sup>2+</sup> bị ion hóa thành Fe<sup>3+</sup>.

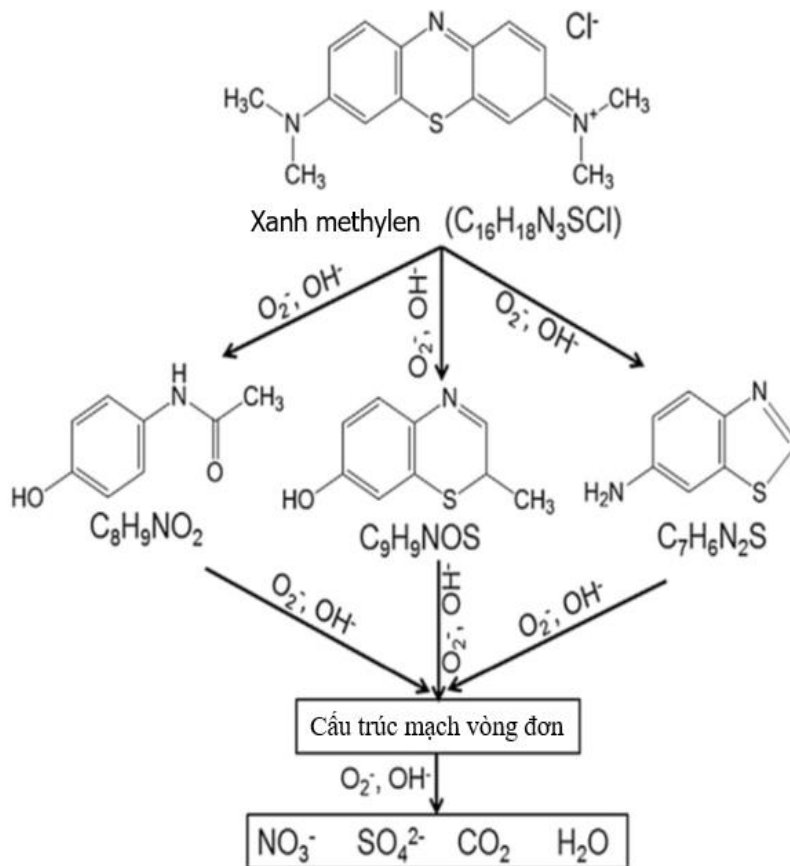


Gốc  $\cdot\text{OH}$  sẽ oxy hóa các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học, phân hủy chúng thành các chất vô cơ hoặc các chất có phân tử lượng thấp hơn, có khả năng phân hủy sinh học. Đặc tính của gốc tự do là trung hòa về điện trong khi các ion đều mang điện tích dương hay âm. Gốc tự do được tạo thành từ sự tách ra hai phần bằng nhau của liên kết hai electron, ví dụ: khi quang phân H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sẽ thu được 2 gốc  $\cdot\text{OH}$ :





Mỗi gốc  $\cdot\text{OH}$  đều không mang điện và có thể kết hợp trở lại thành  $\text{HOOH}$  cũng không mang điện. Gốc tự do không tồn tại sẵn như các tác nhân oxy hóa thông thường và chỉ được sản sinh tại chỗ và tức thời ngay trong quá trình phản ứng, có thời gian rất ngắn khoảng vài phần nghìn giây nhưng lại liên tục được tạo ra trong quá trình phản ứng. Một khi gốc tự do được hình thành sẽ xảy ra hàng loạt các phản ứng kế tiếp theo kiểu chuỗi với những gốc hoạt động mới. Chính vì thế, gốc hydroxyl khi được hình thành sẽ tạo ra một chuỗi phản ứng trong dung dịch và tạo ra nhiều sản phẩm trung gian khác nhau, khó đoán được tất cả những sản phẩm oxy hóa trung gian có thể tạo ra trong quá trình vì gốc hydroxyl phản ứng không chọn lựa [27-30]. Theo một số kết quả nghiên cứu gốc  $\cdot\text{OH}$  có thể tác động tới các phân tử MB tạo thành các sản phẩm, theo các bậc phân hủy được mô tả trên Hình 1.15.

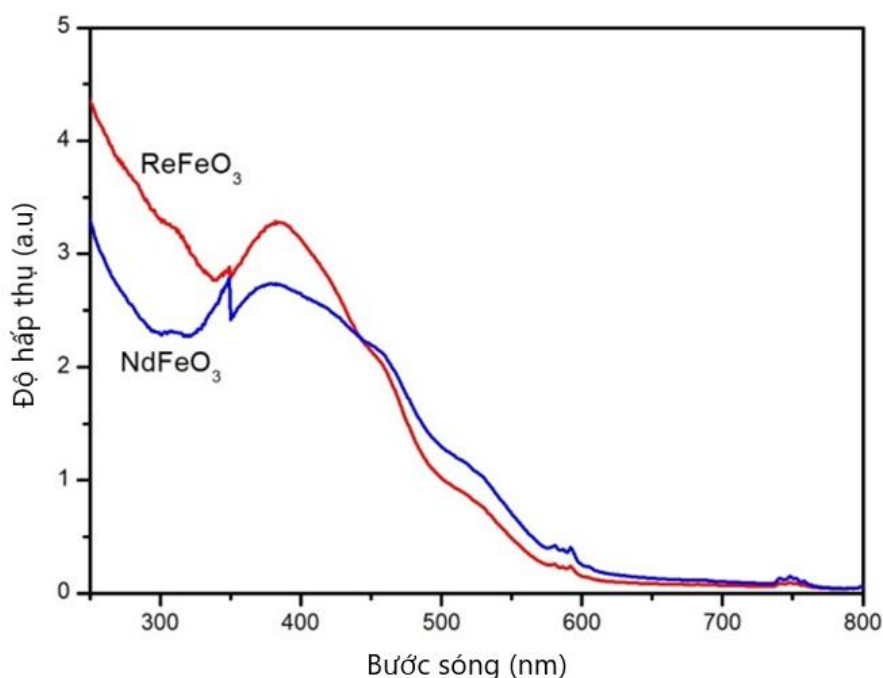


**Hình 9.** Cơ chế phân hủy của xanh methylen thu được từ phân tích GC- MS

### III.2.3 Tính chất quang xúc tác của vật liệu

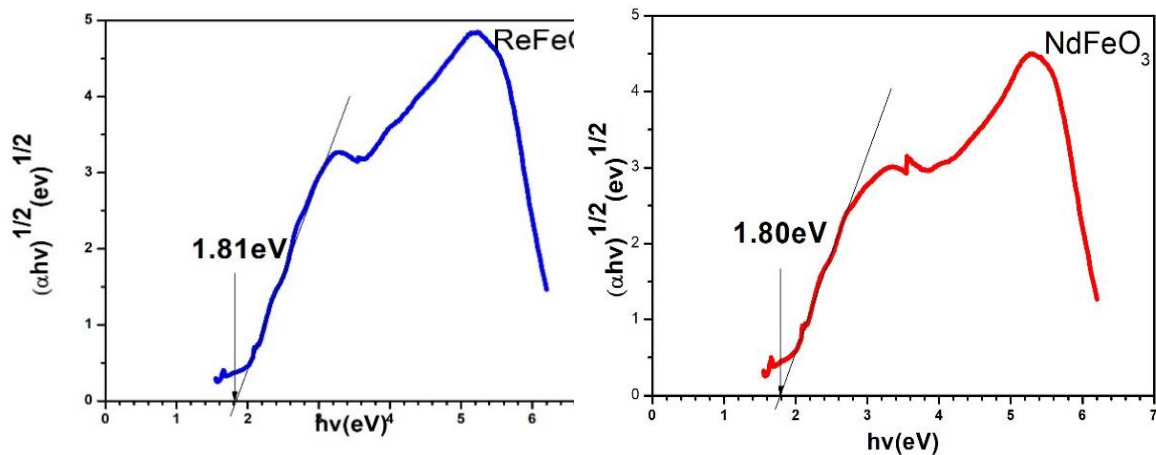
Một trong những thông số quan trọng để đánh giá khả năng vật liệu có thể ứng dụng làm vật liệu quang xúc tác hay không, vật liệu được tiến hành đo phổ phản xạ khuếch tán trên vật liệu rắn UV Vis - DRS và từ đó xác định giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu.

Kết quả đo được thể hiện trên hình 10 có thể nhận thấy cả hai vật liệu đều có khả năng hấp thụ photon trong vùng cận tử ngoại trong phạm vi bước sóng từ  $200 \div 400$  nm, trong vùng ánh sáng khả kiến từ  $400 \div 700$  nm và tốt hơn là trong vùng ánh sáng khả kiến có bước sóng lớn hơn 400nm. Tuy nhiên vật liệu  $\text{ReFeO}_3$  tổng hợp từ muối hỗn hợp đất hiếm thu hồi cho thấy có khả năng hấp thụ photon tốt hơn so với vật liệu  $\text{NdFeO}_3$  tổng hợp từ muối neodim tinh khiết. Điều này có thể là do các kim loại đất hiếm khác như là Pr và Tb phần nào đã đóng góp vai trò của mình vào quá trình hấp thụ photon ánh sáng.



**Hình 10.** Phổ UV Vis- DRS của vật liệu  $\text{ReFeO}_3$  và  $\text{NdFeO}_3$

Dựa trên kết quả phổ phản xạ - khuếch tán UV Vis - DRS độ rộng vùng cấm của vật liệu được xác định dựa trên phương trình Tauc's được thể hiện trên hình 11.



Hình 11. Đường cong Tauc xác định độ rộng vùng cấm vật liệu  $\text{ReFeO}_3$  và  $\text{NdFeO}_3$

### III.2.4. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác vật liệu perovskite trong phân hủy MB

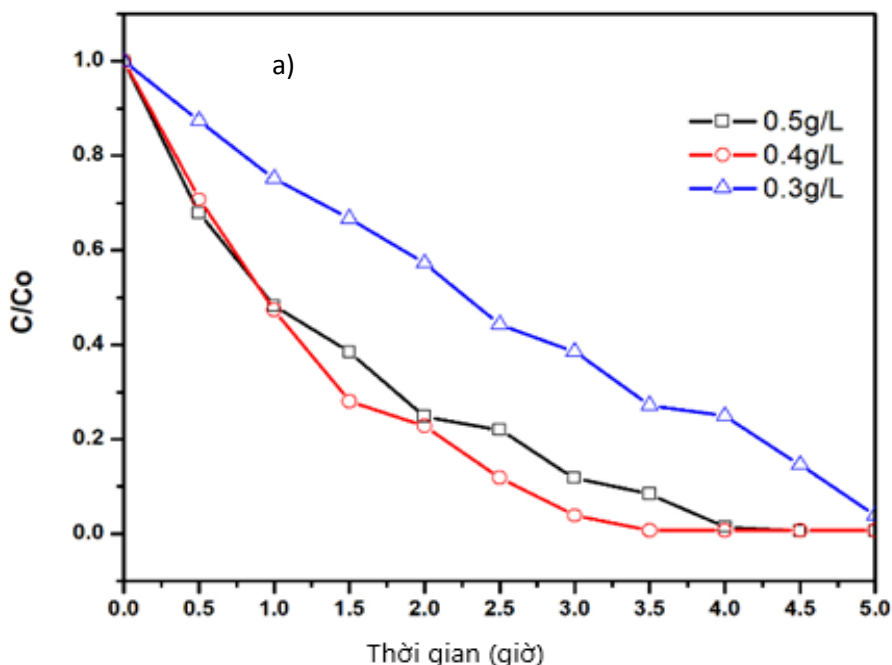
#### *Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình quang xúc tác*

Để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng, như đã được đề cập trong phần thực nghiệm ở chương 2, một lượng vật liệu chất xúc tác  $\text{REFeO}_3$  được đưa vào trong cốc đựng dung dịch MB, sau đó được bọc kín tránh ánh sáng và đem rung siêu âm trong khoảng thời gian 1,5 giờ để đảm bảo quá trình hấp phụ MB trên vật liệu xảy ra hoàn toàn hay nồng độ dung dịch đạt độ cân bằng rồi mới đem tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng. Quá trình này còn được là quá trình khuấy tối.

#### *Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác*

Trong quá trình quang xúc tác dị thể, hàm lượng chất xúc tác được biết đến là một trong những tác nhân quan trọng ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy của các hợp chất cũng như tính kinh tế của quá trình. Trong khảo sát này, các lượng chất xúc tác  $\text{ReFeO}_3$  là 0,03; 0,04 và 0,05 gam được đưa vào trong 100 mL dung dịch MB 5 mg/L sau khi đạt độ cân bằng sẽ được đưa vào hệ thí nghiệm quang xúc tác và thêm vào dung dịch 2 mL tác nhân oxi hóa  $\text{H}_2\text{O}_2$  nồng độ 30%. Cứ sau khoảng thời 30 phút chiếu sáng sẽ tiến hành lấy 2 mL dung dịch sau khi tách lọc chất xúc tác được đem đo độ hấp thụ quang.

Kết quả xác định nồng độ dung dịch MB tại thời điểm lấy mẫu được biểu diễn trên hình 12 cho thấy, trong cùng một khoảng thời gian, khả năng phân hủy MB của vật liệu REFeO<sub>3</sub> với các mức tỉ lệ rắn lỏng khác nhau.



**Hình 12.** Sự phân hủy MB theo thời gian với các liều lượng chất xúc tác khác nhau

(Điều kiện: VMB= 100 mL; nồng độ MB là 5mg/l, nhiệt độ môi trường 35 °C; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL)

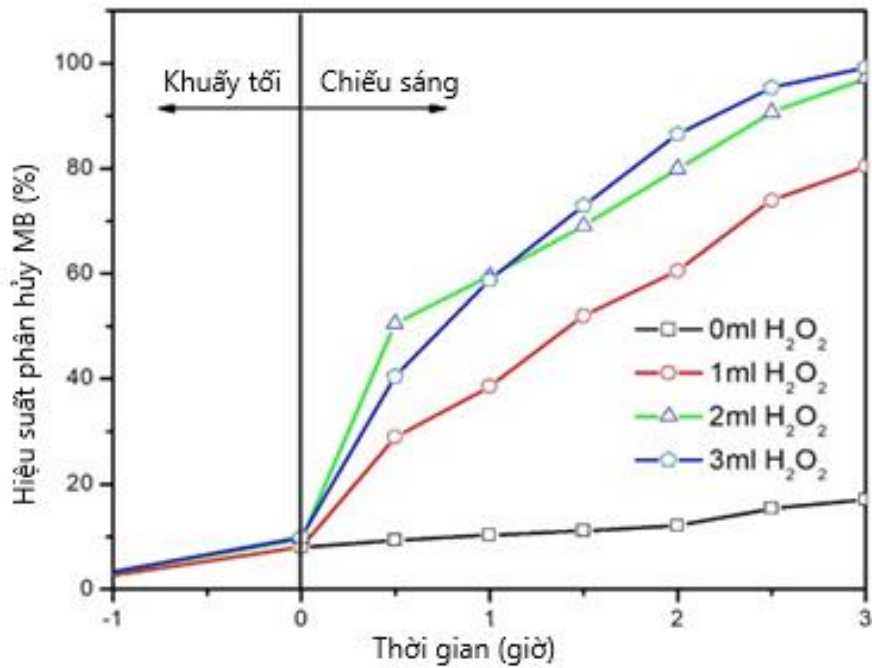
Từ kết quả thực nghiệm có thể đưa ra một số nhận định sau: (1) khi khối lượng chất xúc tác tăng từ 0,3 g/L lên 0,4 g/L, khả năng và tốc độ phân hủy MB tăng lên; (2) khi tăng lên 0,5 g/L khả năng và tốc độ phân hủy lại kém đi. Kết quả cho thấy chỉ sau 3,5 giờ chiếu sáng, ở mẫu thí nghiệm với 0,4 g/L vật liệu, dung dịch MB đã được phân hủy gần như hoàn toàn, còn đối với các thực nghiệm là 0,3 và 0,5 g/L nồng độ MB trong dung dịch vẫn còn lần lượt là 22,79% và 5,84% so với nồng độ ban đầu.

Cơ chế của quá trình quang xúc tác này có thể giải thích là khi cường độ ánh sáng không đổi theo thời gian, lượng photon đi vào dung dịch là không đổi. Khi đi vào dung dịch tiếp xúc với vật liệu, bề mặt của vật liệu đóng vai trò hấp

thụ ánh sáng, tạo ra các trạng thái kích thích tạo sản phẩm cung cấp cho quá trình phân hủy MB dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến. Khi lượng chất xúc tác tăng lên, diện tích bề mặt vật liệu tăng lên, lượng photon được hấp thụ tăng lên, dẫn đến tốc độ quang xúc tác phân hủy MB tăng. Tuy nhiên, đến một giá trị giới hạn nào đó và trong trường hợp này tại mức là 0,5 g/L, lượng vật liệu trong dung dịch quá lớn đã cản trở sự xâm nhập của ánh sáng vào sâu trong dung dịch, làm giảm lượng photon ánh sáng được hấp thụ trên bề mặt vật liệu chất xúc tác. Điều này làm giảm thể tích vùng phản ứng và làm giảm hiệu suất phân hủy MB trong dung dịch. Với kết quả thực nghiệm này, khối lượng chất xúc tác là 0,4 g/L đã được chọn làm điều kiện tối ưu cho các thí nghiệm khảo sát tiếp theo.

### ***Ảnh hưởng của tác nhân oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>***

Áp dụng quy trình thực nghiệm như đã mô tả ở chương 2 với điều kiện khối lượng chất xúc tác tối ưu đã được lựa chọn, để đánh giá sự ảnh hưởng của việc có mặt hay không có mặt tác nhân oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tới quá trình phản ứng. Sau khi đạt điều kiện cân bằng hấp phụ với khảo sát không có và có sự bổ sung các liều lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vào dung dịch MB lần lượt 1, 2 và 3 mL trước khi bắt đầu chiếu sáng. Trong các thí nghiệm quang xúc tác, tác nhân oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> luôn được sử dụng và chúng được xem như là tác nhân khơi mào được bổ sung để kích thích, gia tăng tốc độ của quá trình quang xúc tác vào thời điểm ban đầu. Hiệu suất phân hủy MB dựa trên nồng độ MB còn lại trong dung dịch tại thời điểm lấy mẫu được biểu diễn trên hình 13.



**Hình 13.** Hiệu suất phân hủy MB dưới ảnh hưởng của liều lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

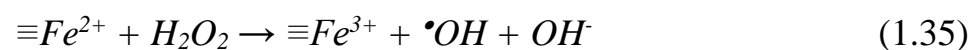
(Điều kiện: VMB= 100 mL; nồng độ MB là 5mg/l, nhiệt độ môi trường 35 °C; mReFeO3 = 0.4 g/L)

Quá trình quang xúc tác phân hủy MB có thể được giả thiết được phân hủy theo 3 cơ chế như sau:

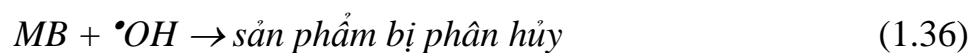
(1) Cơ chế quang xúc tác: vật liệu xúc tác hấp thụ ánh sáng khả kiến và trải qua quá trình tách điện tích để tạo gốc  $\cdot\text{OH}$  tự do



(2) Cơ chế giả Fenton: nguyên tử sắt ( $\equiv\text{Fe}^{2+}$ ) phản ứng với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> để tạo ra gốc  $\cdot\text{OH}$  [29,30,31].



(3) Quá trình phân hủy: gốc  $\cdot\text{OH}$  tự do tác dụng với MB thực hiện quá trình phân hủy

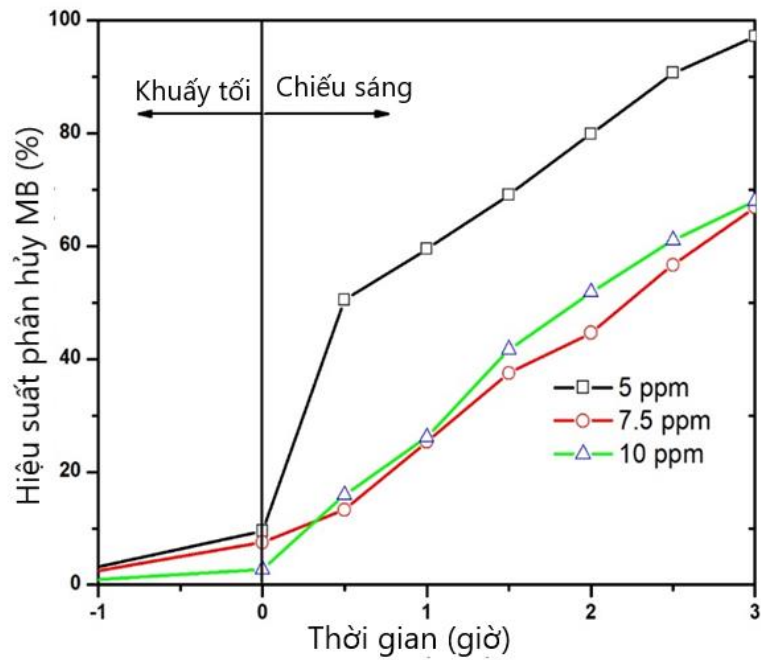


Kết quả hình 13 cho thấy khi không có mặt tác nhân xúc tác quá trình phân hủy diễn ra rất chậm, nồng độ MB trong dung dịch gần như không thay đổi. Điều này cho thấy quá trình quang xúc tác đã xảy ra nhưng tốc độ không cao. Khi được bổ sung chất oxy hóa  $\text{H}_2\text{O}_2$  với liều lượng 1 mL chỉ sau 3 giờ chiếu sáng hiệu suất phân hủy đã đạt tới 80%, so với khi không có mặt chất oxy hóa chỉ đạt 17%. Khi tăng liều lượng  $\text{H}_2\text{O}_2$  lên 2 mL, chỉ sau 3 giờ hiệu suất phân hủy MB đã đạt tới 99%. Tuy nhiên, khi tăng liều lượng  $\text{H}_2\text{O}_2$  lên 3 mL thì sau 3 giờ chiếu sáng hiệu suất chỉ đạt 98%, thấp hơn so với liều lượng 2 mL. Điều này cho thấy việc bổ sung quá nhiều chất oxy hóa chưa hẳn đem lại hiệu quả cao đối với quá trình phân hủy, việc tăng quá nhiều chất oxy hóa sẽ gây cản trở quá trình phản ứng hoặc sự tái kết hợp các gốc  $\text{OH}\cdot$  tự do trong dung dịch theo các phản ứng 3.18 ÷ 3.20.



### ***Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch MB***

Với các điều kiện về khối lượng chất xúc tác và lượng tác nhân oxy hóa  $\text{H}_2\text{O}_2$  tối ưu ở trên, trong nghiên cứu cũng đã thực hiện khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của dung dịch MB đến khả năng hoạt tính của vật liệu. Thí nghiệm được làm với các giá trị nồng độ 5; 7,5 và 10 ppm, kết quả đánh giá hiệu suất phân hủy được biểu diễn trên hình 14 cho thấy khi nồng độ dung dịch tăng lên thì hiệu suất phân hủy giảm đi.



**Hình 14.** Hiệu suất phân hủy dung dịch MB có nồng độ khác nhau theo thời gian

(Điều kiện:  $V_{MB} = 100 \text{ mL}$ ;  $H_2O_2 \text{ } 30\% = 2 \text{ mL}$ ; nhiệt độ môi trường  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_{ReFeO_3} = 0.4 \text{ g/L}$ )

Từ kết quả có thể đưa ra nhận định như sau: khi nồng độ dung dịch tăng đồng nghĩa độ màu của dung dịch tăng lên sẽ cản trở sự thâm nhập ánh sáng, giảm lượng photon ánh sáng được hấp thụ trên bề mặt vật liệu. Điều này dẫn đến giảm hiệu quả phản ứng quang xúc tác của vật liệu, dẫn đến hiệu suất phản ứng phân hủy giảm đi. Kết quả cũng cho thấy, vật liệu có thể áp dụng để phân hủy với dung dịch có nồng độ lớn, nhưng tốc độ và hiệu suất phân hủy chậm. Ứng dụng của vật liệu có thể phù hợp và triệt để hơn là đối với các dung dịch có nồng độ thấp.



## **Kết luận**

Ô nhiễm môi trường là một trong những thách thức lớn do tốc độ phát triển đô thị hóa và công nghiệp hóa diễn ra nhanh chóng. Việc cung cấp một môi trường trong sạch cho con người là rất quan trọng đối với khả năng tồn tại. Các chất xúc tác quang cấu trúc nano với đặc tính hóa lý hấp dẫn đã mang lại cơ hội giải quyết vấn đề bền vững môi trường. Trong những năm gần đây, người ta đã chứng kiến những tiến bộ đáng kể trong việc tổng hợp và ứng dụng chất xúc tác quang trong việc xử lý môi trường. Những chất xúc tác quang mới này đã cho phép các ứng dụng rộng rãi trong lọc không khí, xử lý nước thải, v.v. trong khoa học xúc tác, khoa học nano và vật liệu cho phép tạo ra những tiến bộ đáng kể trong các chiến lược mới đối với việc chuẩn bị có kiểm soát, cơ chế phản ứng xúc tác quang và mối quan hệ cấu trúc-hoạt động của chất xúc tác quang.

Sự phát triển nhanh chóng của xúc tác quang đối với môi trường, trong nghiên cứu này tôi muốn giới thiệu và nâng cao hiểu biết về các vấn đề chính trong ứng dụng môi trường của chất xúc tác quang cấu trúc nano. Với các khía cạnh sau như là thiết kế và tổng hợp các chất xúc tác quang với hình thái mới và các vị trí xúc tác hoạt động; các chất xúc tác quang tổng hợp xanh; các chất xúc tác quang để chuyển đổi CO<sub>2</sub> thành mặt trời; các chất xúc tác quang để xử lý nước thải và lọc không khí; và cơ chế phản ứng xúc tác quang như được áp dụng trong các bài toán môi trường.

## Tài liệu tham khảo

1. F. Fu, W. Han, B. Tang, M. Hu, and Z. Cheng, “Insights into environmental remediation of heavy metal and organic pollutants: Simultaneous removal of hexavalent chromium and dye from wastewater by zero-valent iron with ligand-enhanced reactivity,” *Chem. Eng. J.*, vol. 232, pp. 534–540, 2013.
2. R. T. P. Pinto, L. Lintomen, L. F. L. Luz, and M. R. Wolf-Maciel, “Strategies for recovering phenol from wastewater: thermodynamic evaluation and environmental concerns”, *Fluid Phase Equilib.*, vol. 228–229, pp. 447–457, 2005
3. Konstantinou and T. Albanis, “TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, pp. 1–14, 2004.
4. S. Dawood and T. K. Sen, “Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents”, vol. 1, 2014.
5. F. Han, V. S. R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, and R. Naidu, “Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 359, no. 1, pp. 25–40, 2009.
6. P. Priyanka and V. Srivastava, “Photocatalytic oxidation of dye bearing wastewater by iron doped zinc oxide”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, pp. 17790–17799, 2013.
7. X. Z. Li and F. B. Li, “Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 11, pp. 2381–2387, Jun. 2001.
8. W. A. Anderson, *Semiconductors*. University of Waterloo, 1991.
9. M. Boroski, A. C. Rodrigues, J. C. Garcia, L. C. Sampaio, J. Nozaki, and N. Hioka, “Combined electrocoagulation and TiO<sub>2</sub> photoassisted treatment

applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 1, p. 448—454, Feb. 2009.

10. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review”, *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010.

11. L. M. Đại, N. T. Anh, Phạm. S (2012). Nghiên cứu thu hồi tổng oxit đất hiếm từ bã thải tuyển quặng đồng sinh quyền bằng phương pháp thủy luyện vi sóng. *Tạp chí hóa học*, 50.2012, pp. 682-685.

12. Nguyễn Thành Anh (2014). Thu hồi đất hiếm từ bã thải tuyển quặng đồng Sin Quyền ứng dụng làm phân bón cho cây chè và một số loại rau tại Đà Lạt, Lâm Đồng. *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Hà Nội.

13. G. Tejuca (1989) Properties of perovskite-type oxides: Studies in catalysis. *Journal of The Less-Common Metals*, 146.1989, pp. 261-270.

14. P. V. Tường (2007) Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm, NXB Đại học quốc gia Hà Nội.

15. N. F. Atta, A. Galal, and E. H. El-Ads (2016). Perovskite Nanomaterials - Synthesis, Characterization, and Applications. *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, pp.107 -151.

16. N.X. Phuc, N. M. Ha, D.H. Manh, L.T. Hung, L.T.C. Tuong, L.V. Hong, Y.D Yao (2006) Perovskite nanoparticles: Preparation by reactive milling and magnetic characteristics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304.2006, pp.133-137.

17. H. Ghayour, M. Abdellahi, M. Bahmanpour (2016) Optimization of the high energy ball-milling: Modeling and parametric study. *Powder Technol*, 291.2015, pp.7-13.

18. Đ. M. Hùng (2007) Nghiên cứu một số vật liệu nano perovskite chế tạo bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao. *Luận văn thạc sĩ*

19. B. G. Rao, D. Mukherjee, and B. M. Reddy, Nanostructures for novel therapy novel approaches for preparation of nanoparticles. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL, Volume 1, Chapter 1, 2017, pp. 1-36.
20. Đ. T. A. Thu, H. T. Giang, Đ. H. Mạnh, N. N.Toàn (2010) Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu nhạy khí LaFeO<sub>3</sub> bằng phương pháp sol-gel tạo phức ứng dụng trong cảm biến nhạy hơi cồn. Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ số 26, tr 36-43.
21. N. N. Toan, S. Saukko, V. Lantto (2003) Gas sensing with semiconducting perovskite oxide LaFeO<sub>3</sub>. Physica B: Condensed Matter, 327.2003, pp.279-282.
22. T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, Y. Takita (1994) Doped Perovskite Oxide, PrMnO<sub>3</sub>, as a New Cathode for Solid-Oxide Fuel Cells that Decreases the Operating Temperature. Journal of the American Ceramic Society, 77.1994, pp.1682-1684
23. L. M. Dai, D. N. Nhiem, N. V. Duc, P. N. Chuc, V. T. Ninh, D. T. Dung (2016) A new perovskite-type NdFeO<sub>3</sub> adsorbent:synthesis, characterization, and As(V) Adsorption. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 7.2016, pp 1-12.
24. W. C. Wang, S. Li, Y. Y. Wen, M.C Gong, L. Zhang, Y. L. Yao, Y. Q. Chen (2008) Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/YFeO<sub>3</sub> and its photocatalytic oxidation of gaseous benzene. Acta Physico - Chimica Sinica, 24.2010, pp.1761-1766.
25. J. Li, U. G. Singh, T. D. Schladt, J. K. Stalick, S. L. Scott, R. Seshadri (2008) Hexagonal YFe<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>: Nonperovskite host compounds for Pd<sup>2+</sup> and their catalytic activity for CO oxidation. Chemistry of Materials, 20.2008, pp.6567-6576.

26. L. M. Đại, Đ. N. Nhiệm, Đ. K. Trung (2012) Tổng hợp perovskit LaFeO<sub>3</sub> cấu trúc nano bằng phương pháp đốt cháy gel và ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa CO. Tạp chí hóa học, 50.2012, pp.140-143.
27. J. E. Lee, N. T. Khoa, S. W. Kim, E. J. Kim, S. H. Hahn (2015) Fabrication of Au/GO/ZnO composite nanostructures with excellent photocatalytic performance. Materials Chemistry and Physics, 164.2015, pp.29-35.
28. J. Kong, T. Yang, Z. Rui, and H. Ji (2019) Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives. Catalysis Today, 327.2019, pp. 47-63.
29. P. Kanhere, Z. Chen (2014) A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. Molecules, 19.2014, pp. 19995-20022
30. D. Melgoza, A. Hernández-Ramírez, J. M. Peralta-Hernández (2009) Comparative efficiencies of the decolourisation of Methylene Blue using Fenton's and photo-Fenton's reactions. Photochemical & Photobiological Sciences, 8.2009, pp.596-599.
31. J. Lee, N. T. Khoa, S. Kim, E. Kim, S. Hahn (2015) Fabrication of Au/GO/ZnO composite nanostructures with excellent photocatalytic performance. Materials Chemistry and Physics, 164.2015, pp.29-35.