

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Nguyễn Thị Thùy Vân

QUANG OXY HÓA *p*-XYLENE TRONG PHA KHÍ  
TRÊN CÁC XÚC TÁC QUANG MÀNG MỎNG  
CÓ NĂNG LƯỢNG VÙNG CẨM THẤP

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9440113

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA VÔ CƠ

TP. Hồ Chí Minh – Năm 2023

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: GS. TSKH. Lưu Cẩm Lộc

Phản biện 1: ...

Phản biện 2: ...

Phản biện 3: ....

L luận án sẽ 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 ... giờ .., ngày ... tháng ...  
năm 2023

# MỞ ĐẦU

## 1. Tính cấp thiết của luận án

Hiện nay, cùng với sự phát triển không ngừng của xã hội, môi trường sống đang bị đe dọa nghiêm trọng bởi sự ô nhiễm từ các quá trình sản xuất công nghiệp, đặc biệt ô nhiễm các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs). Việc nghiên cứu phương pháp để xử lý VOCs hiệu quả cao là vấn đề cấp thiết. Gần đây, nghiên cứu điều chế và ứng dụng các chất bán dẫn mới như perovskite ( $ABO_3$ ) và vật liệu khung cơ kim (MOFs) làm chất xúc tác quang được quan tâm. Perovskite với ưu điểm năng lượng vùng cấm thấp và cấu trúc linh hoạt, dễ biến tính, còn MOFs là vật liệu mới với những ưu điểm nổi bật (cấu trúc đa dạng, diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp lớn và năng lượng vùng cấm thấp) phù hợp làm xúc tác quang. Hiện nay, trong lĩnh vực xúc tác quang perovskite  $LaMO_3$  (với M là các kim loại chuyển tiếp) và MOFs được nghiên cứu điều chế và khảo sát hoạt tính chủ yếu trong pha lỏng và trong pha khí còn hạn chế. Đặc biệt, các xúc tác quang perovskite và MOF dạng màng mỏng và nghiên cứu động học của phản ứng còn hiếm công trình nghiên cứu.

Vì vậy, nghiên cứu một cách hệ thống về điều chế, tính chất của vật liệu cũng như hoạt tính của perovskite và MOFs trong phản ứng quang phân hủy VOCs (đại diện *p*-xylene) dạng màng mỏng là vấn đề cần thiết nhằm nâng cao hiệu quả xử lý, thu hồi và tái sử dụng xúc tác. Kết hợp UV với ánh sáng khả kiến để nâng cao hiệu quả phản ứng là cách tiếp cận có tính khoa học cao, vừa nâng cao hiệu quả xử lý chất ô nhiễm, vừa tạo cơ sở khoa học cho việc sử dụng ánh sáng mặt trời. Nghiên cứu động học phản ứng một mặt cung cấp các thông tin quan trọng cho định hướng cải thiện và nâng cao hoạt tính của xúc tác, mặt khác là cầu nối giữa nghiên cứu cơ bản về xúc tác với việc thiết kế bình phản ứng và triển khai vào thực tế. Tập hợp các nghiên cứu trên tạo điều kiện thuận lợi cho triển khai thực tế công nghệ xử lý khí ô nhiễm VOCs.

## 2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Nghiên cứu tổng hợp các vật liệu perovskite nhạy với ánh sáng khả kiến  $\text{LaMO}_3$  và các vật liệu khung cơ kim bền nhiệt và nước, có hoạt tính cao nhằm ứng dụng làm xúc tác quang dạng màng mỏng dưới ánh sáng UV-khả kiến cho xử lý khí ô nhiễm với hiệu quả cao.

- Nghiên cứu và đề xuất mô hình động học của quá trình quang xúc tác phân hủy *p*-xylene trong pha khí trên các xúc tác điển hình.

## 3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

- Nghiên cứu tổng hợp perovskite  $\text{LaMO}_3$  (M: Mn, Fe, Co) bằng phương pháp sol-gel. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố: Nhiệt độ nung, thời gian nung và tỉ lệ tiền chất đến tính chất vật liệu. Chế tạo các xúc tác quang màng mỏng lanthanate perovskite ( $\text{LaMO}_3$ ) nhạy ánh sáng khả kiến.

- Nghiên cứu chế tạo các xúc tác quang màng mỏng từ vật liệu khung cơ kim bền nhiệt, bền nước và có hoạt tính cao ( $\text{UiO66}$ ,  $\text{UiO66-NH}_2$  và Zn-MOF-74) bằng phương pháp nhiệt dung môi và kỹ thuật nhúng phủ.

- Phân tích các tính chất hoá lý của các xúc tác bằng các phương pháp phân tích hiện đại (XRD, FT-IR, SEM, TEM, UV-Vis, XPS...).

- Khảo sát hoạt tính của các chất xúc tác trong quá trình quang oxy hóa *p*-xylene trong pha khí dưới hỗn hợp ánh sáng UV và ánh sáng khả kiến.

- Nghiên cứu động học quang oxy hóa sâu *p*-xylene trong pha khí trên các hệ xúc tác điển hình dưới hỗn hợp UV và ánh sáng khả kiến.

# CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Hàng năm trên thế giới khoảng  $115.10^{10}$  kg VOCs phát thải từ các nguồn tự nhiên và nguồn nhân tạo. VOCs ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người ngay cả ở nồng độ tương đối thấp. Hiện nay, nhiều phương pháp xử lý VOCs được nghiên cứu và áp dụng. Trong đó, quang oxy hóa xúc tác sử dụng hỗn hợp ánh sáng UV và khả kiến đang được quan tâm vì có hiệu quả cao và

kinh tế. Từ đó, các xúc tác quang hoạt hóa bởi ánh sáng mặt trời mới, đa dạng trong đó có perovskite và MOFs không ngừng được nghiên cứu và phát hiện. Hoạt tính xúc tác perovskite dễ dàng thay đổi khi thay thế các nguyên tố kim loại khác nhau trong cấu trúc. Đặc tính xúc tác quang của MOFs có liên quan với sự hấp phụ photon của các linker hữu cơ, truyền năng lượng đến các vị trí kim loại dưới ánh sáng tử ngoại hoặc khả kiến. Một điểm đáng chú ý là so với các xúc tác quang truyền thống, MOFs có hoạt tính quang tốt hơn và tính ưu việt hơn vì dễ dàng thay đổi năng lượng vùng cấm khi đưa thêm các chất như kim loại chuyển tiếp, các nhóm chức hữu cơ như halogen, amine, alkyl.

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu đã công bố cho thấy vật liệu perovskite và MOFs là ứng viên lý tưởng để trở thành chất quang xúc tác tiềm năng. Tuy nhiên, cho đến nay phần lớn các nghiên cứu đều tập trung vào ứng dụng chúng làm chất hấp phụ khí hoặc xử lý chất ô nhiễm trong nước. Nghiên cứu ứng dụng xúc tác dạng màng mỏng trên cơ sở các vật liệu này trong xử lý khí thải còn hạn chế. Vì vậy, luận án tập trung nghiên cứu điều chế xúc tác quang dạng màng mỏng chưa được công bố từ các vật liệu perovskite tiềm năng ( $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ) và các vật liệu MOFs ( $\text{UiO66}$ ,  $\text{UiO66-NH}_2$ ,  $\text{Zn-MOF-74}$ ), nghiên cứu ứng dụng chúng trong phản ứng quang oxy hóa VOCs (điển hình là *p*-xylene) ở pha khí.

## CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp xúc tác perovskite $\text{LaMO}_3$ (M=Fe, Co, Mn) bằng phương pháp sol-gel

Các muối  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (hoặc  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  hoặc  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) và  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  được hòa tan trong 125 mL nước cất. Tạo sol ở pH bằng 7 trong 2 h, già hóa sol trong không khí 24 h để tạo gel.

### 2.2. Tổng hợp $\text{UiO66}$ , $\text{UiO66-NH}_2$ và $\text{Zn-MOF-74}$ bằng phương pháp nhiệt dung môi

Đối với UiO66 (UiO66-NH<sub>2</sub>): Hòa tan ZrCl<sub>4</sub> và 1,4-benzendicarboxylic acid (hoặc 0,252 g 2-aminoterephthalic) trong hỗn hợp H<sub>2</sub>O và dimethylformamide (DMF), gia nhiệt hỗn hợp đến 120°C trong 36 giờ.

Đối với Zn-MOF-74: Hòa tan 2,5-Dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylic acid H<sub>4</sub>DOBDC và Zinc nitrate hexahydrate Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O trong dung môi hỗn hợp H<sub>2</sub>O và DMF. Hỗn hợp được gia nhiệt ở 100 °C trong 22 giờ. Sau khi để nguội đến nhiệt độ phòng, thu được tinh thể MOFs. Rửa tinh thể lần lượt bằng DMF và CH<sub>3</sub>OH 3 lần liên tục mỗi lần 24 giờ.

### **2.3. Tạo xúc tác màng mỏng**

Tạo xúc tác màng mỏng trên ống thủy tinh pyrex (Ø = 19 mm, L = 270 mm) đã được xử lý với HF 1M bằng kỹ thuật nhúng phủ gel perovskite hoặc dung dịch huyền phù UiO66, UiO66-NH<sub>2</sub> và hỗn hợp Zn-MOF-74+TiO<sub>2</sub> P25. Khối lượng màng xúc tác là 15 mg xúc tác/ống. Sau khi để khô trong không khí từ 20 đến 24 giờ, màng xúc tác trên ống thủy tinh được hoạt hóa trong không khí ở 500 °C trong 3 giờ đối với LaFeO<sub>3</sub> và LaMnO<sub>3</sub>; 600 °C trong 2 giờ đối với LaCoO<sub>3</sub>. Các mẫu xúc tác MOF được hoạt hóa trong chân không ở 200 °C trong 7 giờ đối với UiO-66 và UiO-66-NH<sub>2</sub>; 250 °C trong 6 giờ đối với Zn-MOF-74.

### **2.4. Nghiên cứu tính chất lý – hóa của xúc tác**

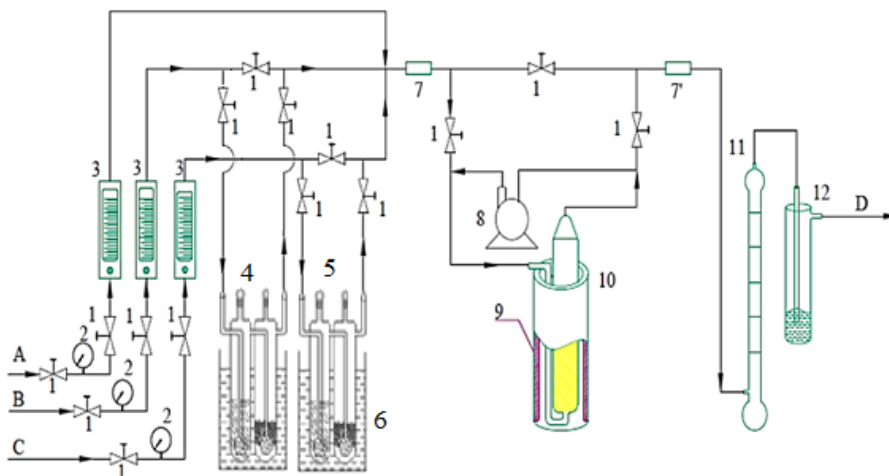
Các tính chất lý hóa của xúc tác được khảo sát bao gồm: thành phần pha (XRD), hình ảnh bề mặt xúc tác (SEM, TEM), diện tích bề mặt riêng, đường kính và thể tích lỗ xốp (BET), vùng bước sóng hấp thụ và năng lượng vùng cấm (UV-Vis), trạng thái oxy hóa của các nguyên tố trong vật liệu (XPS), các nhóm chức trên bề mặt xúc tác (FT-IR), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và độ dày màng mỏng (phương pháp Stylus).

### **2.5. Khảo sát hoạt tính quang của xúc tác**

Hoạt tính quang của các xúc tác được khảo sát trên sơ đồ dòng vi lượng dưới hai chế độ chiếu sáng: 1) chế độ I (ánh sáng hỗn hợp UV-vis) gồm 1 đèn UV (λ = 365 nm, công suất 8 W, cường độ ánh sáng 650 Lux) và 81 đèn LED

( $\lambda = 470$  nm, công suất 0,24 W/bóng, cường độ ánh sáng tổng 65 Lux), 2) chế độ II (ánh sáng khả kiến) gồm 176 đèn LED ( $\lambda = 470$  nm, công suất 0,24 W/bóng, cường độ ánh sáng tổng 130 Lux. Lượng xúc tác sử dụng 15 mg, diện tích bề mặt xúc tác được chiếu sáng  $130 \text{ cm}^2$ . Lưu lượng dòng khí tổng 3 L/h. Nồng độ *p*-xylene trong hỗn hợp khí nguyên liệu là 19 mg/L, nồng độ oxy và nồng độ hơi nước thay đổi trong khoảng khảo sát. Điều kiện xử lý xúc tác phù hợp cũng như điều kiện phản ứng tốt nhất được lựa chọn thông qua độ chuyển hóa *p*-xylene theo thời gian phản ứng (X) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene sau 60 phút phản ứng ( $H_{60}$ ).

### 2.5.1. Sơ đồ thí nghiệm



1 - Van chỉnh áp; 2 - Áp kế; 3 - Lưu lượng kế; 4 - Bình đựng nước; 5 - Bình đựng *p*-xylene; 6 - Bể điều nhiệt; 7,7' - Vị trí lấy mẫu khí; 8 - Bơm tuần hoàn; 9 - Đèn UV-LED; 10 - Bình phản ứng màng mỏng; 11 - Thiết bị đo tốc độ dòng; 12 - Bình nước hấp thụ khí thải; A - Dòng không khí; B - Dòng  $\text{N}_2$ ; C - Dòng  $\text{CO}_2$ ; D - Dòng khí thải

### 2.5.2. Phân tích hỗn hợp phản ứng

Hỗn hợp phản ứng được phân tích trên máy sắc ký khí (GC) Agilent 6890 Plus (đầu dò FID, cột mao quản DB-624) và sắc khí khối phổ GC-MS 6890N/MSD5973 (đầu dò TCD và cột mao quản HP-PlotQ).

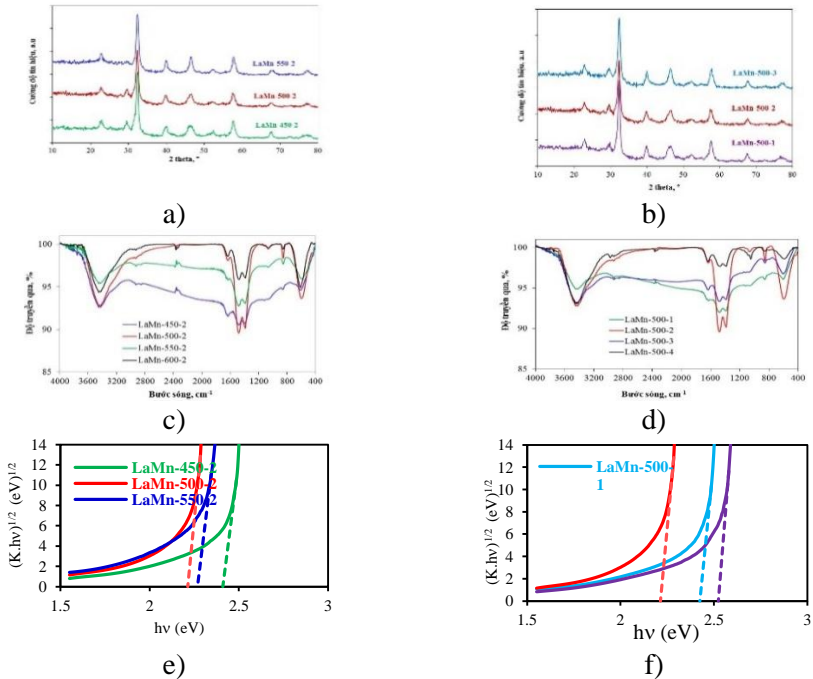
## 2.6. Động học của phản ứng oxy hóa p-xylene

Động học phản ứng oxy hóa p-xylene trên màng mỏng được nghiên cứu theo phương pháp dòng tuần hoàn không gradient, sử dụng ánh sáng hỗn hợp (chế độ ánh sáng I). Khảo sát sự ảnh hưởng của các yếu tố gồm áp suất riêng phần ban đầu p-xylene, hơi nước, oxy, CO<sub>2</sub> và cường độ ánh sáng đến tốc độ phản ứng.

## CHƯƠNG 3. TÍNH CHẤT LÝ HÓA VÀ HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC MÀNG MỎNG TRONG PHẢN ỨNG QUANG OXY HÓA p-XYLENE

### 3.1. Tính chất và hoạt tính của xúc tác màng mỏng perovskite LaMnO<sub>3</sub>

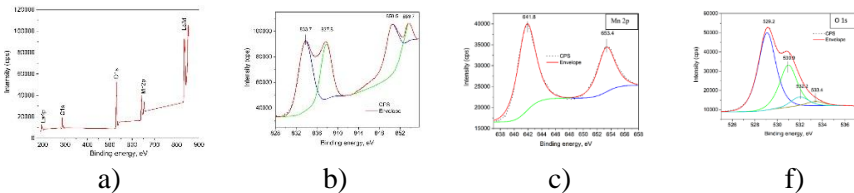
Kết quả nghiên cứu cho thấy khi tỉ lệ La:Mn = 1:1 tính chất lý hóa cũng như hiệu suất chuyển hóa xylene trong 60 phút (H<sub>60</sub>) đạt tốt nhất. Do đó, trong nghiên cứu các perovskite được điều chế với tỉ lệ La:Mn = 1:1.





**Hình 3.1.** Phổ XRD (a, b), phổ FT-IR (c, d), và đồ thị Tauc (e, f) của xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  ở các điều kiện nung khác nhau

Ảnh hưởng của điều kiện nung lên tính chất của  $\text{LaMnO}_3$  được nghiên cứu. Giải đồ XRD (hình 3.1a, b) cho thấy tinh thể  $\text{LaMnO}_3$  đều tạo thành ở điều kiện xử lý khác nhau. Khi tăng nhiệt độ hoặc thời gian nung kích thước tinh thể  $\text{LaMnO}_3$  lúc đầu tăng nhưng sau đó giảm. Phổ FT-IR (hình 3.1c, d) của các xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  ở điều kiện xử lý khác nhau đều xuất hiện các dao động của nhóm O-H tại  $3422\text{ cm}^{-1}$ , C-O tại  $865\text{ cm}^{-1}$ , đỉnh tại  $605\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động Mn-O hoặc dao động Mn-O-Mn. Đồ thị Tauc cho thấy các mẫu  $\text{LaMnO}_3$  đều có khả năng hấp phụ photon trong vùng khả kiến ( $\lambda = 490\text{--}561\text{ nm}$ ).

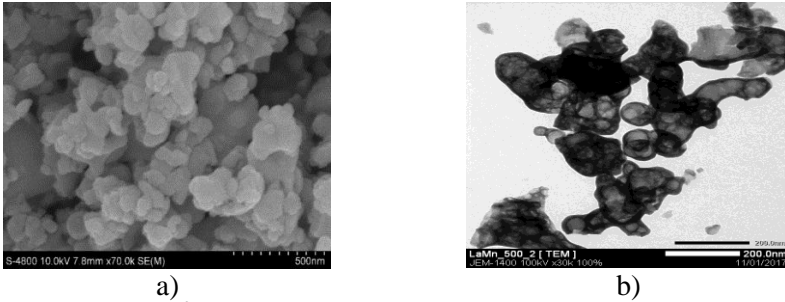


**Hình 3.2.** Phổ XPS của xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  (a) phổ kết hợp, (b) La 3d, (c) Mn 2p, (d) O 1s của  $\text{LaMnO}_3$  nung ở  $500\text{ }^\circ\text{C}$  trong 2h

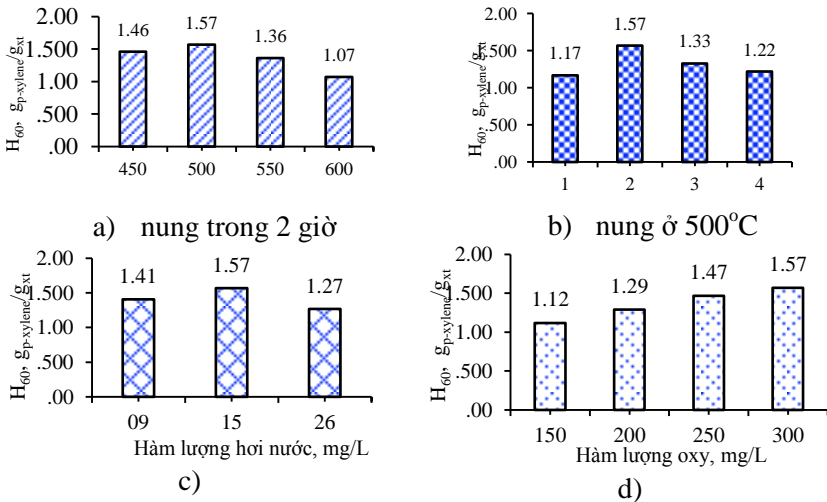
Phổ XPS của  $\text{LaMnO}_3$  cho thấy sự hiện diện của năng lượng liên kết của La (3d), Fe (2p), O (1s) và C (1s). Đỉnh carbon có thể là do carbon còn sót lại trên bề mặt của các mẫu trong quá trình nung mẫu ở nhiệt độ nung  $500\text{ }^\circ\text{C}$  chưa cháy hết. Phổ XPS (hình 3.2b, c) của La (3d) và Mn (2p) cho thấy trong các mẫu  $\text{LaMnO}_3$  các nguyên tố La và Mn đều ở trạng thái hóa trị +3. Các ion O trong vật liệu  $\text{LaMnO}_3$ , gồm  $\text{O}_L$ : Lattice oxygen ở  $529,2\text{ eV}$  của La-O và Mn-O trong mạng tinh thể  $\text{LaMnO}_3$  và oxy trong nhóm -OH ( $\text{O}_H$ : hydroxyl oxygen) ở  $530,9\text{ eV}$ .

Mẫu  $\text{LaMnO}_3$  nung ở  $500\text{ }^\circ\text{C}$  trong 2 giờ ( $\text{LaMn-500-2}$ ) có kích thước tinh thể nhỏ nhất (12 nm), năng lượng vùng cấm nhỏ nhất ( $E_g = 2,21\text{ eV}$ ), bước

sóng hấp thu trong vùng khả kiến dài nhất ( $\lambda = 561 \text{ nm}$ ) và bền nhiệt lên tới trên  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ảnh SEM và TEM (hình 3.3) cũng cho thấy các hạt LaMn-500-2 có kích thước nhỏ nhất ( $12,0 \text{ nm}$ ) phân bố khá đều, ít bị kết khối, do đó có diện tích bề mặt riêng ( $24,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) và thể tích lỗ xốp ( $0,075 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) cao nhất trong các mẫu  $\text{LaMnO}_3$ . Kích thước lỗ xốp của  $\text{LaMnO}_3$  trên  $14 \text{ \AA}$ , cao hơn nhiều kích thước phân tử của xylene ( $5,8 \text{ \AA}$ ) và độ dày trung bình của màng  $3,8 \text{ }\mu\text{m}$ , nằm trong khoảng tối ưu của xúc tác quang dạng màng mỏng ( $2\text{--}8 \text{ }\mu\text{m}$ ) loại trừ ảnh hưởng của khuếch tán chậm đến lượng p-xylene tiếp cận đến lớp trong cùng của màng xúc tác.



Hình 3.3. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của xúc tác LaMn-500-2

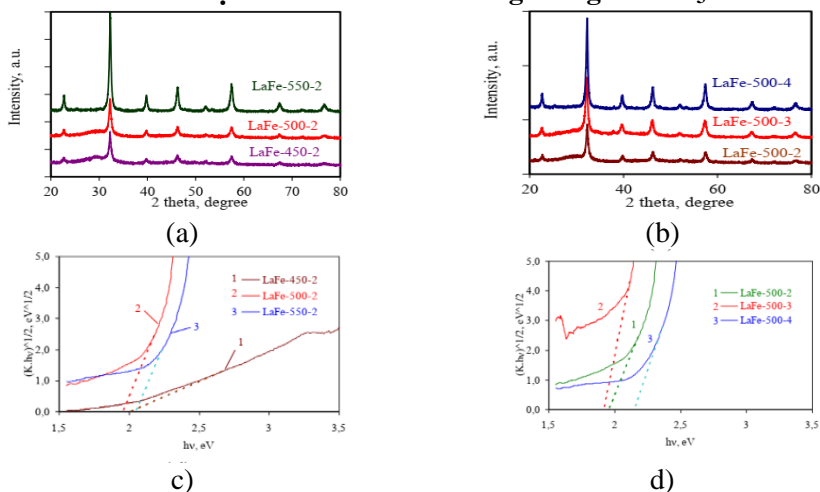


Hình 3.4. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung (a), thời gian nung (b), nồng độ nung (c) và hàm lượng oxy (d) đến hiệu suất  $H_{60}$  của xúc tác LaMn-500-2

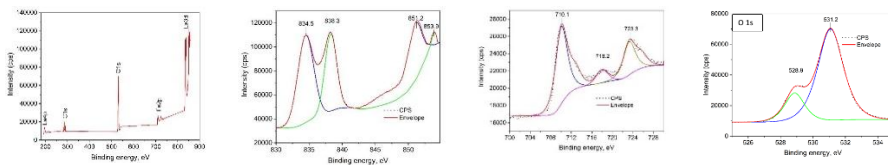
độ hơi nước (c) và oxy (d) đến hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene  $H_{60}$  trên xúc tác  $\text{LaMnO}_3$

Kết quả thực nghiệm chỉ ra *p*-xylene không bị phân hủy dưới ánh sáng UV+LED trong điều kiện quang phân và *p*-xylene hấp phụ bão hòa trên màng xúc tác sau 30 phút với lượng hấp phụ không đáng kể. Hình 3.4 a,b cho thấy hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene trong 60 phút ( $H_{60}$ ) đạt cao nhất khi xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  được nung ở 500 °C trong 2 giờ. Sự phụ thuộc hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene vào nồng độ hơi nước có giá trị  $H_{60}$  cực đại khi hàm lượng hơi nước 15,18 mg/L (hình 3.4c). Hiệu suất phân hủy của *p*-xylene tăng khi tăng hàm lượng oxy. Hiệu suất phân hủy *p*-xylene sau 60 phút cao nhất là 1,57 g/g<sub>xt</sub> ở hàm lượng oxy 300 mg/L bằng hàm lượng của oxy trong không khí.

### 3.2. Tính chất và hoạt tính của xúc tác màng mỏng $\text{LaFeO}_3$



Hình 3.5. Phổ XRD (a, b), đồ thị Tauc (c, d) của các xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  nung ở điều kiện khác nhau



a) Phổ kết hợp

b) La 3d

c) Fe 2p

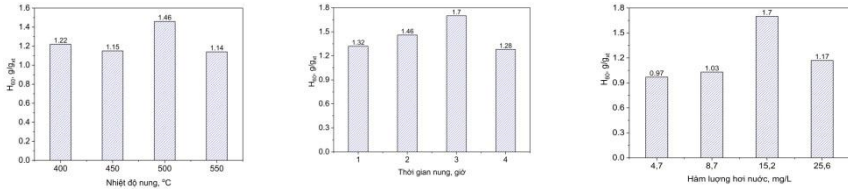
d) O 1s

Hình 3.6. Phổ XPS của xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  (a) phổ kết hợp, (b) La 3d, (c) Fe 2p, (d) O 1s của  $\text{LaFeO}_3$  nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 3h

Trên giản đồ XRD của các mẫu  $\text{LaFeO}_3$  xử lý ở các điều kiện khác nhau cho thấy các mẫu đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng của  $\text{LaFeO}_3$  so với phổ chuẩn. Mẫu nung tại  $500^\circ\text{C}$  trong 3h có kích thước tinh thể nhỏ nhất (9,3 nm). Đồ thị Tauc cho thấy các mẫu xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  đều có năng lượng vùng cấm thấp (1.96 – 2.15 eV).

Mẫu  $\text{LaFeO}_3$  nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 3 giờ (LaFe-500-3) có năng lượng vùng cấm nhỏ nhất ( $E_g = 1,92$  eV), hấp thu ánh sáng khả kiến với bước sóng dài nhất ( $\lambda = 646$  nm), diện tích bề mặt riêng ( $32,7$  m<sup>2</sup>/g) và thể tích lỗ xốp ( $0,127$  cm<sup>3</sup>/g) cao nhất. Phổ XPS (hình 3.6) của La (3d) và Fe (2p) cho thấy rằng nguyên tử La và Fe đều ở trạng thái hóa trị chính thức +3. Đối với các ion O trong vật liệu perovskite  $\text{LaFeO}_3$  quan sát thấy vị trí đỉnh của oxy trong mạng tinh thể ( $O_L$ : Lattice oxygen) ở 528,8 eV được cho là của La–O và Fe–O trong mạng tinh thể  $\text{LaFeO}_3$ , và oxy trong nhóm -OH ( $O_H$ : hydroxyl oxygen) ở 531,2 eV. Độ dày trung bình của màng xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  bằng 4,76  $\mu\text{m}$ .

Hình 3.7a và b chỉ ra tất cả các mẫu xúc tác nung ở điều kiện khác nhau đều có hoạt tính cao. Trong đó, mẫu nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 3 giờ (LaFe-500-3), là mẫu có tính chất lý hóa tốt nhất và có hiệu suất phân hủy *p*-xylen cao nhất. Hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen đạt cao nhất 1,70 g<sub>X</sub>/g<sub>Xt</sub> ở hàm lượng hơi nước 15,2 mg/L (Hình 3.7c).



a) nung 2 giờ

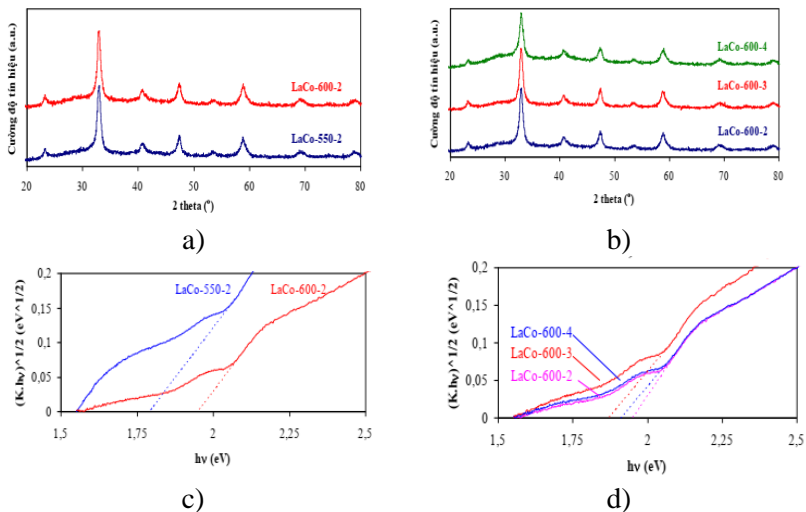
b) nung ở 500 °C

c) LaFe-500-3

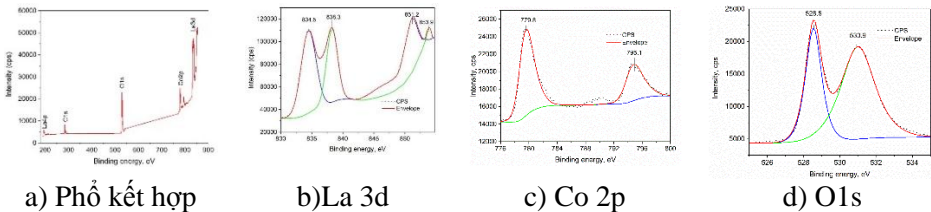
Hình 3.7. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung (a); thời gian nung (b) và hàm lượng hơi nước đến hiệu suất chuyển hóa p-xylene H<sub>60</sub> trên màng mỏng LaFeO<sub>3</sub>.

### 3.3. Tính chất và hoạt tính của xúc tác màng mỏng LaCoO<sub>3</sub>

Hình 3.8 cho thấy các mẫu vật liệu đều có độ kết tinh cao với các đỉnh đặc trưng của LaCoO<sub>3</sub> với cường độ nhiễu xạ mạnh và rõ nét. Kích thước trung bình tinh thể LaCoO<sub>3</sub> dao động trong khoảng 7,09–7,59 nm. LaCoO<sub>3</sub> có năng lượng vùng cấm thấp (1,79–1,95 eV) hấp thu ánh sáng bước sóng trong khoảng 636–693 nm.



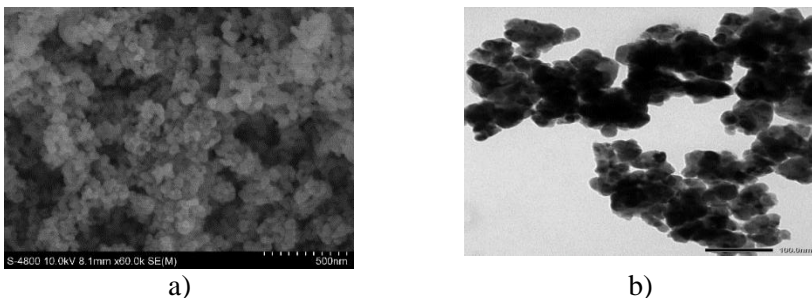
Hình 3.8. Phổ XRD (a, b), đồ thị Tauc (c, d) của các xúc tác LaCoO<sub>3</sub> được nung ở điều kiện khác nhau.



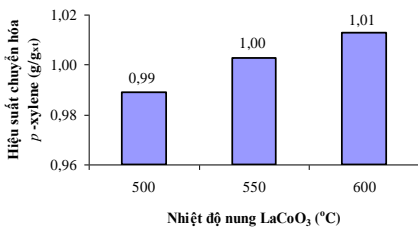
a) Phổ kết hợp      b) La 3d      c) Co 2p      d) O 1s  
 Hình 3.9. Phổ XPS của xúc tác LaCoO<sub>3</sub> (a) phổ kết hợp, (b) La 3d, (c) Co 2p, (d) O 1s mẫu nung ở 600 °C trong 3h

Phổ XPS (hình 3.9) cho thấy giá trị năng lượng liên kết của La (3d), Co (2p), O (1s) và C (1s) và các ion La và Co đều có trong mẫu ở dạng ion M<sup>3+</sup>.

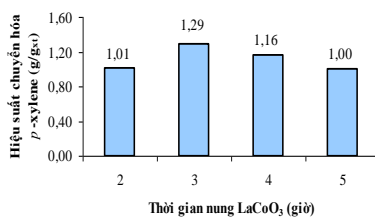
SEM và ảnh TEM của xúc tác LaCoO<sub>3</sub> cũng cho thấy các hạt xúc tác có dạng hình cầu và kích thước dao động trong khoảng 10–40 nm, diện tích bề mặt riêng dao động trong khoảng 17,6–19,9 m<sup>2</sup>/g. Mẫu nung ở 600 °C trong 3 giờ có kích thước tinh thể (7,59 nm) và năng lượng vùng cấm (1,79 eV) nhỏ nhất.



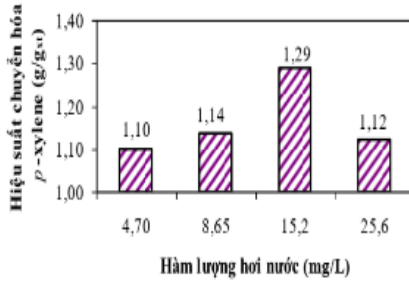
a)      b)  
 Hình 3.10. Ảnh SEM (a) và TEM (b) của xúc tác LaCo-600-3



a)



b)



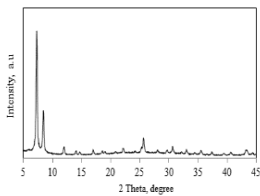
c)

*Hình 3.11.* Ảnh hưởng của nhiệt độ nung (a); thời gian nung (b) và hàm lượng hơi nước c) đến hiệu suất chuyển hóa p-xylene H<sub>60</sub> trên màng mỏng LaCoO<sub>3</sub>.

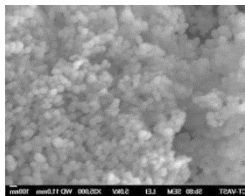
Kết quả trên hình 3.11a,b cho thấy xúc tác LaCoO<sub>3</sub> nung ở 600 °C trong thời gian 3 giờ có hiệu suất chuyển hóa p-xylene cao hơn so với xúc tác xử lý ở các điều kiện khác. Hình 3.11c cho thấy, hàm lượng hơi nước phù hợp cho phản ứng quang trên xúc tác LaCo là 15,2 mg/L cho hiệu suất H<sub>60</sub> = 1,29 g/g<sub>xt</sub>.

### 3.4. Tổng hợp, tính chất lý hóa và hoạt tính của UiO66-NH<sub>2</sub> và UiO66

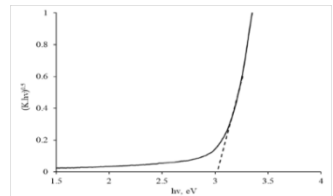
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng, lượng dung môi DMF cho thấy tinh thể UiO-66 và UiO66-NH<sub>2</sub> có độ kết tinh tốt với các đỉnh đặc trưng phù hợp phổ chuẩn thu được khi thời gian phản ứng 36 giờ và lượng dung môi 15 ml.



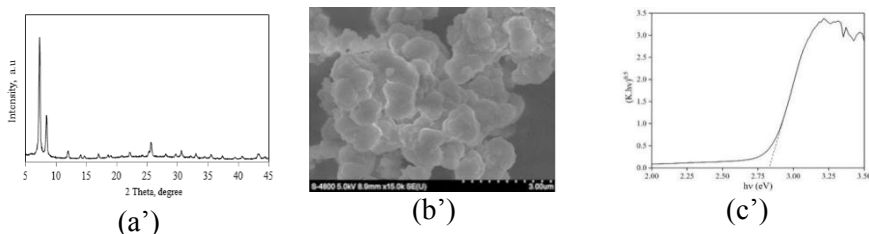
(a)



(b)



(c)

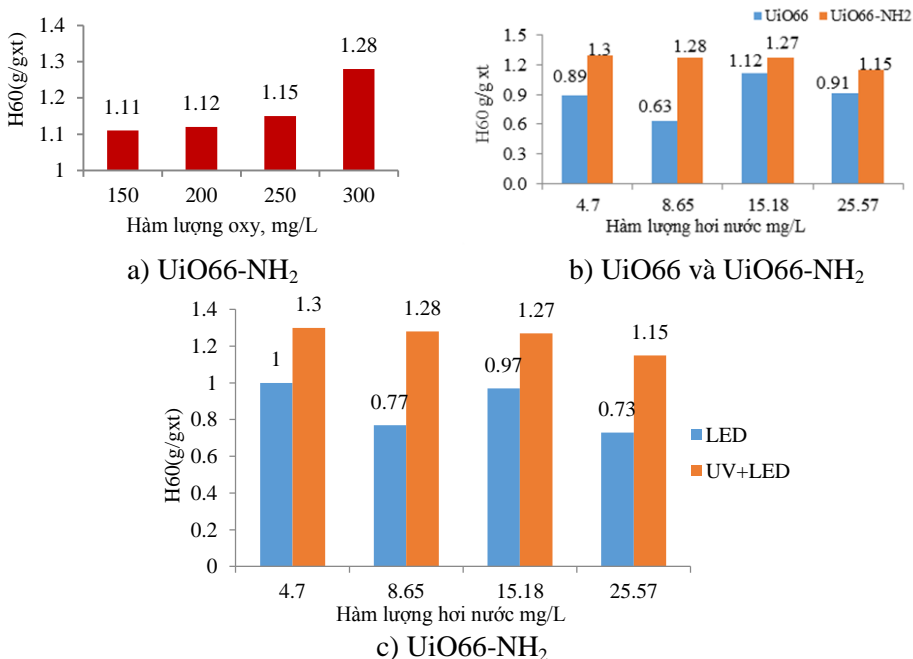


Hình 3.12. Giảm đồ XRD, ảnh SEM và đồ thị Tauc của UiO66 (a,b,c) và UiO66-NH<sub>2</sub> (a',b',c')

Giảm đồ XRD (Hình 3.12a, a') chứng minh điều chế thành công tinh thể UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub> với kích thước trung bình tinh thể 29,4 nm. Tinh thể UiO66 có dạng hạt cầu, kích thước 50–100 nm. UiO-66 có năng lượng vùng cấm 3,01 eV và hấp thụ photon có bước sóng là 412 nm. Diện tích bề mặt riêng của UiO66 là 788,5 m<sup>2</sup>/g. Mẫu UiO66-NH<sub>2</sub> có hình thái tương tự UiO66 như tinh thể dạng hình cầu, nhưng kích thước lớn hơn (~ 200 nm), diện tích bề mặt riêng (600,8 m<sup>2</sup>/g và thể tích lỗ xốp 0,302 cm<sup>3</sup>/g) nhỏ hơn. Tuy nhiên, năng lượng vùng cấm của UiO66-NH<sub>2</sub> là 2,83 eV, nhỏ hơn UiO66 và mở rộng vùng hấp thụ photon với bước sóng dài hơn (438 nm). Giảm đồ phân tích TGA cho thấy UiO66 bền nhiệt đến 423 °C còn UiO66-NH<sub>2</sub> bền đến 400 °C. Với độ bền nhiệt cao như vậy cấu trúc của hai vật liệu MOF không bị phá hủy ở nhiệt độ hoạt hóa 200 °C. Bề dày trung bình của màng là 4,2 μm, nằm trong khoảng tối ưu.

Hình 3.13a cho thấy hiệu suất phân hủy p-xylene H<sub>60</sub> đạt cao nhất ở hàm lượng oxy 300 mg/L. Hiệu suất chuyển hóa H<sub>60</sub> đạt cao nhất là 1,12 g/g<sub>XI</sub> trên xúc tác UiO66 ở hàm lượng hơi nước là 15,18 mg/L và 1,30 g/g<sub>XI</sub> trên UiO66-NH<sub>2</sub> ở hàm lượng hơi nước là 4,7 mg/L (Hình 3.11b). Hình 3.11c cho thấy sử dụng ánh sáng kết hợp UV+LED làm tăng rõ rệt hiệu suất phân hủy p-xylene so với ánh sáng khả kiến (H<sub>60</sub> = 1,30 g/g<sub>XI</sub> so với 0,97 g/g<sub>XI</sub>).



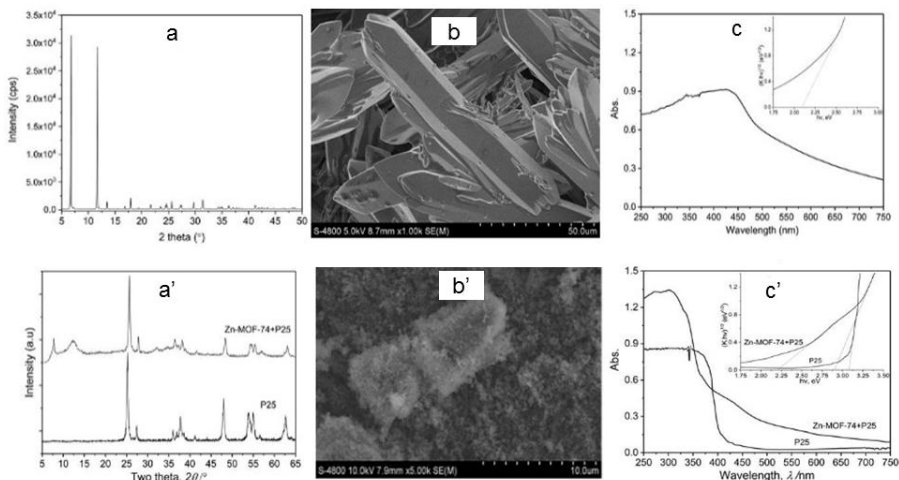


Hình 3.13. Ảnh hưởng của oxy (a) và hơi nước (b) và chế độ ánh sáng (c) đến hiệu suất chuyển hóa p-xylene ( $H_{60}$ ) trên UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub>.

### 3.5. Xúc tác quang trên cơ sở Zn-MOF-74+ TiO<sub>2</sub>

Kết quả khảo sát xác định tinh thể Zn-MOF-174 với độ kết tinh tốt với các đỉnh đặc trưng phù hợp phổ chuẩn của Zn-MOF-174 (Hình 3.14a) được tạo thành khi thời gian phản ứng trong 22 giờ, lượng dung môi 20 mL và hoạt hóa trong chân không ở 250 °C trong 6 giờ. Kích thước tinh thể trung bình là 87,5 nm. Phổ FT-IR chứng minh vật liệu tổng hợp là Zn-MOF-74 và các phân tử DMF tự do đã được loại bỏ hoàn toàn sau khi hoạt hóa. Tổng hợp ở điều kiện này Zn-MOF-174 có diện tích bề mặt riêng đạt 826 m<sup>2</sup>/g, thể tích lỗ xốp là 0,344 cm<sup>3</sup>/g, đường kính lỗ xốp là 1,42 nm. Phổ UV-Vis (Hình 3.14c) cho thấy Zn-MOF-74 hấp thụ ánh sáng khả kiến với bước sóng ánh sáng khoảng 594 nm, tương ứng với năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) 2,09 eV. Tinh thể Zn-MOF-74

có dạng hình que dài, sắc cạnh, kích thước microme (2,5-10)  $\mu\text{m}$  x (30- 80)  $\mu\text{m}$  (Hình 3.14b), gây khó khăn cho việc tạo film mỏng trên ống thủy tinh. Để khắc phục, thêm  $\text{TiO}_2$  P25 kích thước hạt 30 nm vào dung dịch Zn-MOF-74 làm một chất kết dính.

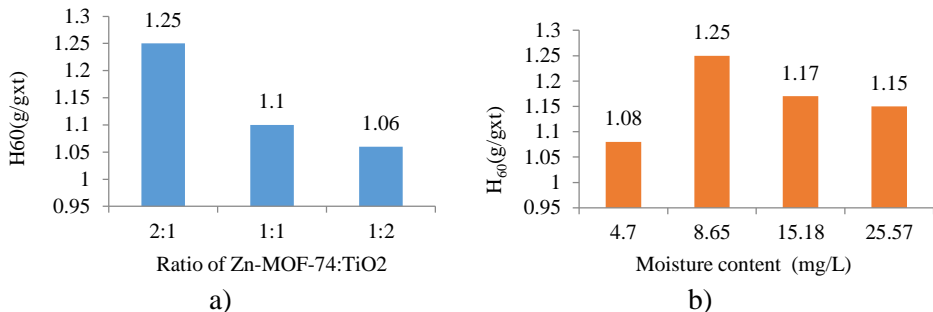


Hình 3.14. Giải đồ XRD, ảnh SEM và đồ thị Tauc của Zn-MOF-74 (a, b, c) và Zn-MOF-74+ $\text{TiO}_2$  (a', b', c')

Phổ XRD (Hình 3.14a') cho thấy trong mẫu hỗn hợp Zn-MOF-74+ $\text{TiO}_2$  hình thành các tinh thể Zn-MOF-74 và  $\text{TiO}_2$ . So với mẫu Zn-MOF-74 thuần, trong mẫu hỗn hợp kích thước tinh thể của Zn-MOF-74 và P25 đều giảm tương ứng từ 87,5 nm xuống 75,0 nm và từ 35,0 nm xuống 23,6 nm. Trong vật liệu hỗn hợp các hạt tinh thể hình thanh dài của Zn-MOF-74 được bao quanh bởi các hạt P25 có kích thước nhỏ (20–25 nm). Vật liệu hỗn hợp Zn-MOF-74+ $\text{TiO}_2$  hấp thụ photon ở 428 nm tương ứng với năng lượng vùng cấm 2,90 eV (Hình 3.12c'), thấp hơn P25 (3,08 eV), nhưng cao hơn mẫu Zn-MOF-74 (2,09 eV). Màng mỏng của vật liệu composite Zn-MOF-74 + P25 được chế tạo thành công với chiều dày màng nhỏ khoảng 2,6  $\mu\text{m}$ .

Hiệu suất chuyển hóa của mẫu Zn-MOF-74+ $\text{TiO}_2$  với tỉ lệ khối lượng 2:1 đạt 1,25 (g/g<sub>xt</sub>), cao hơn nhiều so với các tỉ lệ còn lại (Hình 3.15a). Trên xúc

tác Zn-MOF-74+TiO<sub>2</sub> hàm lượng hơi nước phù hợp nhất là 8,65 mg/L và việc sử dụng ánh sáng UV+LED đã cải thiện được hiệu suất chuyển hóa p-xylene so với khi sử dụng ánh sáng LED (1,25 so với 1,07 g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub>).



Hình 3.15. Hiệu suất chuyển hóa p-xylene  $H_{60}$  trên xúc tác Zn-MOF-74+TiO<sub>2</sub> với tỷ lệ Zn-MOF-74/TiO<sub>2</sub> khác nhau (a) và hàm lượng hơi nước khác nhau (b)

### 3.6. So sánh tính chất và hoạt tính của các xúc tác tốt nhất

Kết quả bảng 3.1 cho thấy đã điều chế thành công các xúc tác quang dạng màng mỏng trên cơ sở perovskite và MOF với độ kết tinh cao. Phần lớn các xúc tác điều chế có năng lượng vùng cấm thấp, nằm trong khoảng tối ưu (2,2 – 3 eV) và hấp thụ ánh sáng khả kiến ( $\lambda \geq 412$  nm), bề dày màng (2,6 – 5,1  $\mu$ m) trong khoảng tối ưu cho xúc tác quang dạng màng mỏng. Các xúc tác có hiệu suất xử lý p-xylene cao. Đặc điểm của xúc tác perovskite là có năng lượng vùng cấm thấp, còn xúc tác MOF có diện tích bề mặt riêng cao. Ở điều kiện phản ứng phù hợp nhất hoạt độ của các xúc tác được xếp theo thứ tự: LaFeO<sub>3</sub> > LaMnO<sub>3</sub> > UiO66-NH<sub>2</sub> > LaCoO<sub>3</sub> > Zn-MOF-74 +P25 > UiO66 > P25. Ba xúc tác LaFeO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, UiO66-NH<sub>2</sub> có hoạt tính quang oxy hóa p-xylene cao nhất với độ chuyển hóa đầu 88-100% và hiệu suất xử lý  $H_{60}$  đạt 1,3 – 1,7 g/g<sub>xt</sub>. Các xúc tác tiêu biểu này có hoạt tính quang phân hủy p-xylene cao hơn xúc tác thương mại TiO<sub>2</sub> Degusa P25.

**Bảng 3.1.** Kích thước tinh thể trung bình ( $d_{\text{cryst}}$ ), kích thước hạt trung bình ( $d_{\text{par}}$ ), diện tích bề mặt riêng ( $S_{\text{BET}}$ ), thể tích lỗ xốp ( $V_{\text{por}}$ ), kích thước lỗ xốp ( $d_{\text{por}}$ ),

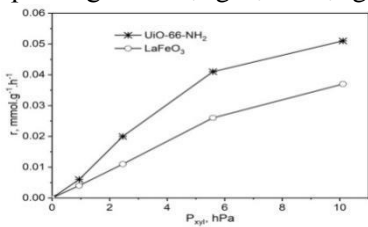
năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ), bước sóng ánh sáng hấp thu ( $\lambda$ ), độ dày màng ( $\delta$ ), độ chuyển hóa đầu ( $X_0$ ) và hiệu suất chuyển hóa trong 60 phút ( $H_{60}$ ) của các mẫu xúc tác tốt nhất ở chế độ ánh sáng hỗn hợp UV-Vis (I).

Mẫu vật liệu	$d_{crys}$ , nm	$d_{par}$ , nm	$S_{BET}$ , $m^2/g$	$V_{por}$ , $cm^3/g$	$d_{por}$ , Å	$E_g$ , eV	$\lambda$ , nm	$\delta$ , $\mu m$	$X_0$ , %	$H_{60}$ , $g_{xyl}/g_{xt}$
LaFeO <sub>3</sub>	9,3	8-15	32,7	0,127	5,2	1,92	646	4,7	100	1,70
LaMnO <sub>3</sub>	12,1	15–35	24,8	0,075	2,8	2,2	561	5,1	87,5	1,57
LaCoO <sub>3</sub>	7,6	10–40	17,6	0,065	8,4	1,87	663		72,9	1,29
UiO66	29,4	50–100	788,5			3,01	412		57,3	1,12
UiO66-NH <sub>2</sub>	35,0	100–200	600,8	0,302	1,9	2,83	438	4,2	95	1,30
Zn-MOF-74	87,5	2500-10000	826	0,344	1,4	2,09	594			
Zn-MOF-74 +P25	75,0		90,3	0,277		2,90	428	2,6	64,0	1,25
P25	35	30	42,5	0,04	2,5	3,08	403	2,75	29,0	-

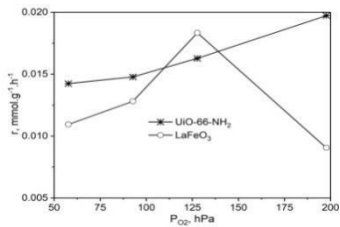
### 3.7. Động học của phản ứng quang oxy hóa p-xylene trên LaFeO<sub>3</sub> và UiO66-NH<sub>2</sub> dạng màng mỏng

Từ kết quả nghiên cứu ở phần trên cho thấy perovskite LaFeO<sub>3</sub> và UiO66-NH<sub>2</sub> mao quản trung bình với năng lượng vùng cấm thấp (1,92 và 2,83 eV) là các xúc tác quang hoạt tính cao và việc sử dụng ánh sáng hỗn hợp UV-Vis cải thiện đáng kể hoạt tính của xúc tác. Do đó động học phản ứng quang oxy hóa p-xylene được nghiên cứu trên hai mẫu tốt nhất của hai nhóm xúc tác LaFeO<sub>3</sub> và UiO66-NH<sub>2</sub> dưới ánh sáng hỗn hợp (chế độ chiếu sáng I). Kết quả cho thấy với lớp xúc tác mỏng (4,2-4,7  $\mu m$ ) và đường kính lỗ xốp lớn (1,9 và 5,2 nm) đã loại trừ ảnh hưởng của khuếch tán nội. Phản ứng được tiến hành ở điều kiện được thực nghiệm chứng minh đã loại trừ ảnh hưởng của khuếch tán ngoại. Do đó phản ứng diễn ra trong vùng động học. Qui luật ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến tốc độ phản ứng được tóm tắt trong hình 3.16.

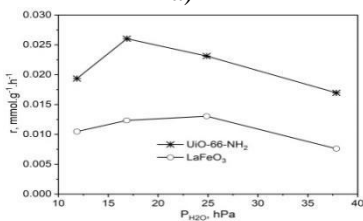
Dạng đường cong lồi của đồ thị phụ thuộc tốc độ chuyển hóa *p*-xylene (*r*) vào áp suất riêng phần của *p*-xylene ( $P_{xyI}$ ) (Hình 3.16a) cho thấy đại lượng  $P_{xyI}$  có mặt ở cả tử số và mẫu số của phương trình động học. Trên xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> (hình 3.16b) phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ oxy có dạng đường cong lõm, trong khi trên xúc tác LaFeO<sub>3</sub> lại có dạng đường qua điểm cực trị, nghĩa là trên cả hai xúc tác số hạng nồng độ oxy tham gia cả ở tử số và mẫu số của phương trình động học, trong đó trên xúc tác LaFeO<sub>3</sub> bậc ở mẫu số phải cao hơn trong tử số. Sự phụ thuộc cực trị của *r* vào  $P_{H_2O}$  (Hình 3.16c) cho thấy áp suất hơi nước có mặt ở cả tử số và mẫu số của phương trình động học, với số mũ ở mẫu số phải cao hơn giá trị trong tử số. Dạng đồ thị gần như tuyến tính của nghịch đảo tốc độ phản ứng ( $1/r$ ) vào hàm lượng CO<sub>2</sub> (Hình 3.16d) chứng tỏ áp suất riêng phần CO<sub>2</sub> tham gia trong mẫu số của phương trình động học với số mũ bằng 1. Hình 3.16e cho thấy thông lượng photon có mặt trên tử số của phương trình động học ở dạng  $\Phi^b$ .



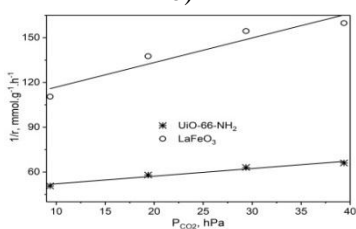
a)



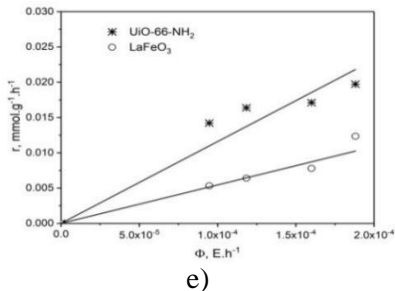
b)



c)



d)



Hình 3.16. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào áp suất riêng phần p-xylene (a), oxy (b) và nghịch đảo tốc độ phản ứng vào áp suất riêng phần hơi nước (c), CO<sub>2</sub> và thông lượng ánh sáng (e).

Do đó, phương trình động học quang oxy hóa p-xylene trên hai xúc tác UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> có dạng tổng quát sau:

$$r = \frac{kP_{xyl}^{n_1}(k_1P_{O_2}^{n_2} + k_1'P_{H_2O}^{n_3})\phi^\beta}{(1 + k_2P_{xyl}^{m_1} + k_3P_{O_2}^{m_2} + k_4P_{H_2O}^{m_3} + k_5P_{CO_2}^{m_4} + k_6P_{xyl}^{m_1}P_{H_2O}^{m_3})^{2\alpha}}$$

Trong đó r là tốc độ phản ứng; k là hằng số tốc độ biểu kiến; k<sub>i</sub> là các hằng số động học; P<sub>i</sub> - áp suất riêng phần của các chất tương ứng; Φ là thông lượng photon; n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub>, m<sub>4</sub> và β tương ứng là bậc của các chất phản ứng và thông lượng photon; 2α là độ che phủ bề mặt.

Tính toán cho thấy, số liệu tính toán phù hợp nhất với số liệu thực nghiệm khi động học phản ứng được mô tả bằng phương trình sau:

$$r = \frac{kP_{xyl}(k_1P_{O_2} + k_1'P_{H_2O}^{0.5})\phi^\beta}{(1 + k_2P_{xyl} + k_3P_{O_2} + k_4P_{H_2O}^{0.5} + k_5P_{CO_2})^2}$$

Động học quang oxy hóa p-xylene trên màng mỏng P25 dưới ánh sáng UV trong điều kiện tương tự cũng được mô tả bằng phương trình (3.1). Giá trị các hằng số động học được trình bày trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Giá trị các hằng số động học

Hằng số cân bằng	Đơn vị	Xúc tác		
		P25*	UiO-66-NH <sub>2</sub> **	LaFeO <sub>3</sub> **
k	g <sup>-1</sup> .h <sup>β-1</sup> .E <sup>-β</sup>	1.197×10 <sup>-2</sup> ***	1.637	4.4490
k <sub>1</sub>	hPa <sup>-1</sup>	0.639×10 <sup>-3</sup>	3.51x10 <sup>-2</sup>	3.4421
k <sub>1</sub> '	hPa <sup>-0.5</sup>	1.677×10 <sup>-2</sup>	1.745	3.4500

Hằng số cân bằng	Đơn vị	Xúc tác		
		P25*	UiO-66-NH <sub>2</sub> **	LaFeO <sub>3</sub> **
k <sub>2</sub>	hPa <sup>-1</sup>	5.078×10 <sup>-8</sup>	1.00×10 <sup>-3</sup>	0
k <sub>3</sub>	hPa <sup>-1</sup>	0	1.563×10 <sup>-5</sup>	3.95×10 <sup>-2</sup>
k <sub>4</sub>	hPa <sup>-0.5</sup>	1.00.10 <sup>-2</sup>	3.922×10 <sup>-2</sup>	3.026×10 <sup>-1</sup>
k <sub>5</sub>	hPa <sup>-1</sup>	0	4.888×10 <sup>-3</sup>	8.23×10 <sup>-2</sup>
k <sub>6</sub>	hPa <sup>-1.5</sup>	0	0	0
α		1	1	1
β		0.537	0.888	1.03
Variance	%	20.5	15.5	22.7

\*) 3 đèn UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ , 8 W/đèn; 650 Lux/đèn); \*\*) UV-Vis hỗn hợp (chế độ I)

\*\*\*)  $\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{luxe}^{-\beta}$ .

Kết nghiên cứu cho thấy phương trình (3.1) theo cơ chế Langmuir–Hinshelwood là phương trình chung cho quang oxy hóa p-xylene trên các xúc tác màng mỏng MOF UiO66-NH<sub>2</sub> và perovskite LaFeO<sub>3</sub> dưới ánh sáng UV-vis cũng như trên màng TiO<sub>2</sub> P25 dưới ánh sáng UV. Theo đó phản ứng giữa phân tử p-xylene hấp phụ với radical hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ) tạo thành từ hấp phụ hơi nước trên lỗ trống quang sinh và radical oxy hấp thu electron quang sinh ( $\bullet\text{O}_2$ ) là giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng. Đặc điểm tính chất lý – hóa của các xúc tác thể hiện qua sự khác biệt các hằng số động học. Nhờ vào dịch chuyển sang hấp phụ ánh sáng khả kiến nên các xúc tác quang UiO66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> có hiệu quả sử dụng ánh sáng cho quá trình chính cao hơn ( $\beta \sim 1$ ), giảm tái kết hợp e-h<sup>+</sup> quang sinh, dẫn đến hằng số tốc độ phản ứng (k) cao hơn so với xúc tác TiO<sub>2</sub> P25.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### Kết luận

Trong luận án hai nhóm xúc tác quang mới với năng lượng vùng cấm thấp, hoạt hóa dưới ánh sáng khả kiến là perovskite và MOF dạng màng mỏng đã

được điều chế thành công và sử dụng trong xử lý khí ô nhiễm VOC (đại diện là *p*-xylene).

(1) Đã xác định điều kiện phù hợp để tổng hợp được perovskite: Tỷ lệ tiền chất nitrate lantan: nitrate M = 1:1; nhiệt độ nung  $\text{LaMnO}_3$  và  $\text{LaFeO}_3$  là  $500^\circ\text{C}$  và  $\text{LaCoO}_3$  là  $600^\circ\text{C}$ ; thời gian nung thích hợp cho  $\text{LaMnO}_3$  là 2 giờ và 3 giờ cho hai perovskite còn lại. Các perovskite có độ tinh thể hóa và tinh khiết cao, năng lượng vùng cấm thấp (1,87–2,21 eV), hấp thụ và hoạt hóa bởi ánh sáng khả kiến ( $\lambda = 561\text{--}663\text{ nm}$ ) và diện tích bề mặt riêng cao.  $\text{LaCoO}_3$  có kích thước tinh thể nhỏ nhất ( $\sim 8\text{ nm}$ ) và năng lượng vùng cấm thấp nhất (1,87 eV), hấp thụ ánh sáng dài nhất ( $\lambda = 663\text{ nm}$ ), nhưng có diện tích bề mặt riêng thấp nhất ( $17,6\text{ m}^2/\text{g}$ ). Trong nhóm perovskite  $\text{LaFeO}_3$  có diện tích bề mặt riêng lớn nhất ( $32,7\text{ m}^2/\text{g}$ ), kích thước tinh thể ( $\sim 10\text{ nm}$ ) và năng lượng vùng cấm (1,92 eV) với bước sóng hấp thụ ( $\lambda = 646\text{ nm}$ ) đứng thứ hai.  $\text{LaMnO}_3$  có kích thước tinh thể lớn nhất (12 nm), năng lượng vùng cấm cao nhất (2,21 eV), nhưng vẫn nằm trong khoảng tối ưu và bước sóng hấp thụ ngắn nhất 561 nm và diện tích bề mặt riêng tương đối cao ( $26\text{ m}^2/\text{g}$ ).

(2) Đã điều chế thành công các xúc tác quang  $\text{UiO66}$ ,  $\text{UiO66-NH}_2$  và  $\text{Zn-MOF-74}$  bằng phương pháp nhiệt dung môi. Ở điều kiện tổng hợp phù hợp, các MOF có độ tinh thể hóa cao, năng lượng vùng cấm thấp, tương ứng 3,01 eV, 2,83 eV và 2,9 eV và hấp thụ ánh sáng khả kiến ( $\lambda = 412\text{--}594\text{ nm}$ ) phù hợp là xúc tác quang khả kiến. Ưu điểm vượt trội của nhóm xúc tác MOF là có diện tích bề mặt lớn,  $1045\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $873\text{ m}^2/\text{g}$  và  $826\text{ m}^2/\text{g}$  tương ứng cho  $\text{UiO66}$ ,  $\text{UiO66-NH}_2$  và  $\text{Zn-MOF-74}$ .

(3) Đã chế tạo thành công xúc tác màng mỏng trên ống thủy tinh pyrex từ perovskite  $\text{LaMO}_3$ ,  $\text{UiO66}$ ,  $\text{UiO66-NH}_2$  và hỗn hợp  $\text{Zn-MOF-74} + \text{TiO}_2$  P25 bằng phương pháp nhúng phủ với bề dày 2,6–5,1  $\mu\text{m}$  nằm trong khoảng giá trị tối ưu (2–8  $\mu\text{m}$ ), tạo thuận lợi cho hấp thụ ánh sáng và khuếch tán tác chất, dẫn tới hoạt tính quang xúc tác cao, mặc dù lượng xúc tác sử dụng rất nhỏ (15 mg).



(4) Đã xác định được điều kiện phản ứng thích hợp (nồng độ hơi nước và oxy và ánh sáng hỗn hợp UV-Vis) để có hiệu quả xử lý cao. Ở chế độ chiếu sáng hỗn hợp UV-Vis hoạt tính quang của các xúc tác perovskite và MOF tổng hợp cao hơn nhiều so với xúc tác thương mại TiO<sub>2</sub> P25 và xếp theo thứ tự sau: LaFeO<sub>3</sub> > LaMnO<sub>3</sub> > UiO66-NH<sub>2</sub> > LaCoO<sub>3</sub> > Zn-MOF-74 +P25 > UiO66 >> TiO<sub>2</sub> P25.

(5) Đã đề xuất phương trình động học quang oxy hóa p-xylene trên các xúc tác màng mỏng LaFeO<sub>3</sub> và UiO-66-NH<sub>2</sub> dựa trên việc nghiên cứu toàn diện các yếu tố ảnh hưởng. Phương trình động học chung cho quang oxy hóa p-xylene trên màng mỏng xúc tác UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> dưới ánh sáng hỗn hợp UV-Vis cũng như trên xúc tác màng TiO<sub>2</sub> P25 dưới ánh sáng UV có dạng sau và tuân theo mô hình Langmuir–Hinshelwood.

$$r = \frac{kP_{xyl}(k_1P_{O_2} + k_1'P_{H_2O}^{0.5})\phi^\beta}{(1 + k_2P_{xyl} + k_3P_{O_2} + k_4P_{H_2O}^{0.5} + k_5P_{CO_2})^2}$$

Nhờ mở rộng hấp thu ánh sáng sang vùng khả kiến nên các xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> có hiệu suất sử dụng ánh sáng cho phản ứng chính cao hơn, dẫn đến hằng số tốc độ phản ứng cao hơn TiO<sub>2</sub> P25.

Các chất bán dẫn perovskite và MOF với năng lượng vùng cấm thấp, có hoạt tính cao dưới ánh sáng khả kiến. Nghiên cứu mở ra khả năng ứng dụng perovskite và MOF như là xúc tác quang đầy hứa hẹn có khả năng hoạt hóa dưới ánh sáng mặt trời, có tiềm năng cao trong xử lý khí thải.

### **Kiến nghị**

- (1) Nghiên cứu phát triển và đa dạng hóa các xúc tác quang trên cơ sở perovskite và MOF.
- (2) Biến tính perovskite và MOF nhằm tạo ra xúc tác quang mới với hiệu quả xử lý được cải thiện.
- (3) Mở rộng ứng dụng các perovskite và MOF cho xử lý các khí ô nhiễm khác như benzene, methane... và các hợp chất hữu cơ trong pha lỏng nhằm

tạo công nghệ quang xúc tác xử lý môi trường ô nhiễm sử dụng ánh sáng mặt trời.

## NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

Luận án đã tổng hợp thành công các xúc tác  $\text{LaMO}_3$  (M: Mn, Fe, Co) bằng phương pháp sol-gel và MOFs (UiO66- $\text{NH}_2$ , Zn-MOF-74) bằng phương pháp nhiệt dung môi hấp thu ánh sáng khả kiến. Luận án cho thấy kết hợp UV với ánh sáng khả kiến là biện pháp hữu hiệu vừa nâng cao hiệu quả xử lý chất ô nhiễm, vừa tạo cơ sở khoa học cho việc sử dụng ánh sáng mặt trời. Các xúc tác  $\text{LaMO}_3$  và MOFs điều chế có hoạt tính quang phân hủy p-xylene trong khí ô nhiễm cao hơn  $\text{TiO}_2$  P25 thương mại, là những xúc tác mới đầy tiềm năng để phát triển và ứng dụng trong xử lý khí thải sử dụng ánh sáng mặt trời ở điều kiện tự nhiên. Mặt khác xúc tác được điều chế và sử dụng dạng màng mỏng tạo thuận lợi cho thu hồi và tái sử dụng, hạn chế ô nhiễm thứ cấp, tạo thuận lợi cho mở rộng khả năng ứng dụng thực tế.

Động học quang phân hủy p-xylene trong pha khí trên xúc tác perovskite và MOF sử dụng ánh sáng kết hợp UV-Vis là vấn đề mới. Các kết quả nghiên cứu động học và cơ chế phản ứng cung cấp hiểu biết sâu sắc về bản chất của quá trình và nhờ đó có những định hướng chính xác trong cải thiện và nâng cao hoạt tính của xúc tác đồng thời là cầu nối giữa nghiên cứu cơ bản trong phòng thí nghiệm với việc thiết kế bình phản ứng và triển khai vào thực tế. Giải quyết song song các vấn đề trên sẽ đóng góp đưa ra công nghệ quang xúc tác vào xử lý chất hữu cơ dễ bay hơi ở điều kiện tự nhiên, sử dụng ánh sáng mặt trời và tiết kiệm năng lượng.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

### **Tạp chí trong nước**

1. Luu Cam Loc, Nguyen Thi Thuy Van, Nguyen Thi Cam Luyen, Bui Thi My Nuong, Nguyen Tri, Nguyen Phung Anh, Hoang Tien Cuong (2017), “Photooxidation of *p*-xylene on thin film  $\text{LaFeO}_3$  perovskite”, *Vietnam Journal of Chemistry*, 55, 3e, 92–97.
2. Loc L. C., Van N. T. T., Huynh N. H., Tri N., Kieu P. T. P., Cuong H. T., Anh H. C. (2017),  $\text{UiO66-NH}_2$  as a new photocatalyst for the degradation of *p*-xylene in gaseous phase, *Journal of Science and Technology*, 55, 1B,40-48.
3. Nguyễn Thị Thùy Vân, Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Trí, Hoàng Tiên Cường, Nguyễn Thị Cẩm Luyện, Trần Thanh Lực, Hoàng Khánh Vũ, Hà Cẩm Anh, Quang xúc tác phân hủy *p*-xylene ở pha khí trên màng mỏng  $\text{LaCoO}_3$ , tạp chí hóa học, 55, 5e34, 176-180, 2017

### **Tạp chí quốc tế**

1. Cam Loc Luu, Thi Thuy Van Nguyen, Tri Nguyen, Phung Anh Nguyen, Tien Cuong Hoang and Cam Anh Ha, Thin film nano-photocatalysts with low band gap energy for gas phase degradation of *p*-xylene:  $\text{TiO}_2$  doped Cr,  $\text{UiO66-NH}_2$  and  $\text{LaBO}_3$  (B = Fe, Mn, and Co), *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2018) 015003 (8pp), <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa9db1>
2. Van Nguyen Thi Thuy, Loc Luu Cam, Tri Nguyen, Anh Nguyen Phung, Anh Ha Cam, Tinh Nguyen Thanh, Duong Nguyen Lam Thuy, Cuong Hoang Tien, Kinetics of photocatalytic degradation of gaseous *p*-xylene on  $\text{UiO-66-NH}_2$  and  $\text{LaFeO}_3$  thin films under combined illumination of ultraviolet and visible lights, *Int. J. Chem. Kinet.* 2019;1–17., DOI: 0.1002/kin.21328
3. Van Thi Thuy Nguyen, Cam Loc Luu, Tri Nguyen, Anh Phung Nguyen, Cuong Tien Hoang and Anh Cam Ha, Multifunctional Zn-MOF-74 as the gas adsorbent and photocatalyst, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2020) 035008 (11pp).

### **Hội nghị**

1. Luu Cam Loc, Nguyen Thi Thuy Van, Bui Thi My Nuong, Tran Thanh Luc, Bui Thanh Hau, Nguyen Tri, Ha Cam Anh, Hoang Tien Cuong, *Photocatalytic activity of  $\text{LaMnO}_3$  thin film in degradation of *p*-xylene in gaseous phase under UV – LED irradiation*, Proceedings of the 6<sup>th</sup> Asian symposium on advanced Materials, *Ha Noi, Viet Nam*, 2017, 715–7