

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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

TP. Hồ Chí Minh – Năm 2023

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**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: GS. TSKH. Lưu Cẩm Lộc

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9440113

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

TP. Hồ Chí Minh – Năm 2023

**LỜI CAM ĐOAN**

Tác giả xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của bản thân tác giả. Các kết quả nghiên cứu và các kết luận trong Luận án này là trung thực và không sao chép từ bất kỳ một nguồn nào và dưới bất kỳ hình thức nào. Việc tham khảo các nguồn tài liệu đã được thực hiện trích dẫn và ghi nguồn tài liệu tham khảo đúng quy định.

**LỜI CẢM ƠN**

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng cảm ơn sâu sắc đến GS. TSKH. Lưu Cẩm Lộc - người Thầy đã truyền đạt nhiều kiến thức quý báu và đã trực tiếp hướng dẫn cho tôi suốt thời gian qua để tôi hoàn thành luận án này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn các đồng nghiệp tại Phòng Dầu khí – Xúc tác và Phòng Quá trình – Thiết bị thuộc Viện Công nghệ Hóa học Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ để tôi hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) đã hỗ trợ kinh phí thực hiện luận án này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Công nghệ Hóa học thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo mọi điều kiện để giúp tôi hoàn thành luận án này.

*Hồ Chí Minh, tháng 08 năm 2023*

Nghiên cứu sinh

Nguyễn Thị Thùy Vân

## MỤC LỤC

MỤC LỤC.....	v
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	viii
DANH MỤC BẢNG.....	ix
DANH MỤC HÌNH.....	x
MỞ ĐẦU.....	xvi
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	1
1.1. Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi và một số phương pháp xử lý.....	1
1.1.1. Tình trạng ô nhiễm các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC).....	1
1.1.2. Một số phương pháp xử lý các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs).....	2
1.1.3. Phản ứng quang oxy hóa.....	4
1.2. Vật liệu perovskite: Đặc điểm cấu trúc và phương pháp điều chế.....	8
1.2.1. Cấu trúc tinh thể của perovskite.....	8
1.2.2. Xúc tác quang perovskite.....	10
1.2.3. Một số phương pháp điều chế perovskite.....	12
1.3. Quang oxy hóa trên xúc tác vật liệu khung cơ kim (MOFs).....	14
1.4. Động học phản ứng quang xúc tác trên vật liệu khác nhau.....	17
1.4.1. Cơ chế quang oxy hóa xúc tác trên cơ sở TiO <sub>2</sub> .....	17
1.4.2. Động học quá trình oxy hóa quang xúc tác.....	17
1.5. Mục tiêu và nội dung của luận án.....	21
1.5.1. Mục tiêu của luận án.....	21
1.5.2. Nội dung của luận án.....	21
1.6. Cách tiếp cận, phương pháp nghiên cứu.....	22
CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM.....	23
2.1. Các hóa chất sử dụng.....	23
2.2. Điều chế xúc tác.....	23
2.2.1. Điều chế xúc tác LaMO <sub>3</sub> (M = Mn, Fe, Co) bằng phương pháp sol – gel.....	23

2.2.2. Điều chế xúc tác UiO-66 và UiO-66-NH <sub>2</sub> .....	24
2.2.3. Quy trình tạo màng xúc tác lên ống thủy tinh Pyrex [116].....	25
2.3. Nghiên cứu tính chất lý – hóa của xúc tác.....	26
2.3.1. Thành phần pha và cấu trúc tinh thể (XRD) .....	26
2.3.2. Diện tích bề mặt riêng của xúc tác (BET).....	27
2.3.3. Hình ảnh bề mặt vật liệu (SEM, TEM) .....	27
2.3.4. Phổ FT-IR.....	28
2.3.5. Xác định khả năng hấp thụ photon (UV – VIS) của xúc tác.....	28
2.3.6. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) .....	28
2.3.7. Xác định độ dày của lớp màng mỏng bằng phương pháp Stylus.....	28
2.3.8. Phổ quang điện tử tia X (XPS).....	29
2.4. Khảo sát hoạt tính quang của xúc tác.....	29
2.5. Động học của phản ứng oxy hóa p-xylene.....	30
2.5.1. Sơ đồ thí nghiệm.....	30
2.5.2. Thí nghiệm xác định độ hấp phụ cân bằng và mẫu trắng đối chiếu.....	31
2.5.3. Điều kiện chuẩn xác định độ chuyển hóa.....	31
2.5.4. Ảnh hưởng áp suất riêng phần ban đầu p-xylene đến tốc độ phản ứng ...	32
2.5.6. Ảnh hưởng áp suất riêng phần của oxy đến tốc độ phản ứng .....	32
2.5.7. Ảnh hưởng áp suất riêng phần CO <sub>2</sub> đến tốc độ phản ứng.....	32
2.5.8. Ảnh hưởng của cường độ ánh sáng đến tốc độ phản ứng .....	33
2.5.9. Phân tích hỗn hợp phản ứng.....	33
2.5.10. Xử lý số liệu thực nghiệm và đánh giá sai số.....	33
CHƯƠNG 3. TÍNH CHẤT LÝ - HÓA VÀ HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC MÀNG MỎNG TRONG PHẢN ỨNG QUANG OXY HÓA <i>p</i> -XYLENE.....	37
3.1. Vật liệu perovskite LaMO <sub>3</sub> .....	37
3.1.1 Tổng hợp và khảo sát các tính chất của vật liệu LaMnO <sub>3</sub> .....	37
3.1.2. Tổng hợp và khảo sát các tính chất của vật liệu perovskite LaFeO <sub>3</sub> .....	53
3.1.3. Tổng hợp và khảo sát các tính chất của vật liệu perovskite LaCoO <sub>3</sub> .....	65
3.2. Vật liệu khung cơ kim (MOFs).....	74
3.2.1 Tổng hợp và tính chất vật liệu UiO66 và UiO66-NH <sub>2</sub> .....	74

3.2.2 Hoạt tính quang oxy hóa của UiO66 và UiO66-NH <sub>2</sub> .....	81
3.2.3. Xúc tác quang trên cơ sở Zn-MOF-74 .....	86
3.3. So sánh tính chất và hoạt tính của các xúc tác tốt nhất.....	96
CHƯƠNG 4. ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG QUANG OXY HOÁ p-XYLENE TRÊN CÁC XÚC TÁC MÀNG MỎNG LaFeO <sub>3</sub> VÀ UiO66-NH <sub>2</sub> .....	99
4.1. Ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến tốc độ phản ứng .....	99
4.2. Phương trình động học .....	111
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....	118
Kết luận .....	118
Kiến nghị .....	120
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	124
DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ.....	

**DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT**

BET	Phân tích diện tích bề mặt Brunauer – Emmett – Teller
CB	Vùng dẫn
$E_g$	Năng lượng vùng cấm
eV	Electron volt ( $1,60217662 \times 10^{-19}$ J)
FID	Flame ionization detector – đầu dò ion hóa ngọn lửa
$g_x/g_{xt}$	$g_{\text{xylene}}/g_{\text{xúc tác}}$
GC	Gas Chromatography – Sắc ký khí
FT-IR	Quang phổ hồng ngoại biến đổi theo định luật Fourier
XPS	
LED	Light emitting diode
SEM	Scanning Electron Microscope – Kính hiển vi điện tử quét
T	Nhiệt độ, °C
t	Thời gian
$C_x$	Nồng độ p-xylene
$C_n$	Nồng độ hơi nước
$C_o$	Nồng độ oxy
$C_c$	Nồng độ carbon dioxide
TEM	Transmission Electron Microscopy – Kính hiển vi điện tử truyền qua
TGA	Thermal Gravimetric Analysis – Phân tích nhiệt trọng lượng
TiO <sub>2</sub>	Titanium dioxide/ Titania
UV	Tử ngoại
VB	Vùng hóa trị
Vis	Khả kiến
VOC	Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi
XRD	X-ray diffraction – Nhiễu xạ tia X
$\lambda$	Bước sóng ánh sáng
$\nu$	Tần số ánh sáng



## DANH MỤC BẢNG

<b>Bảng 1.1.</b> Sự ảnh hưởng của chất biến tính lên tính chất lý hóa và hoạt tính của xúc tác quang TiO <sub>2</sub> .....	6
<b>Bảng 1.2.</b> Một số perovskite tổng hợp bằng phương pháp sol – gel .....	13
<b>Bảng 2.1.</b> Bảng hóa chất sử dụng .....	23
<b>Bảng 3.1.</b> So sánh hoạt tính chuyển hóa <i>p</i> -xylen của xúc tác UiO66-NH <sub>2</sub> với các chế độ chiếu sáng khác nhau: i) chế độ I: 1 đèn UV ( $\lambda = 365$ nm, 8 W, 650 Lux) và 81 đèn LED ( $\lambda = 470$ nm, 0,24 W/bóng, 65 Lux), ii) chế độ II: 176 đèn LED ( $\lambda = 470$ nm, 0,24 W/bóng, 141 Lux).....	86
<b>Bảng 3.2.</b> Tính chất lý – hóa và quang – hóa của các mẫu Zn-MOF-74 và TiO <sub>2</sub> Degusa P25.....	93
<b>Bảng 3.3.</b> Độ chuyển hóa đầu (X <sub>5</sub> ), độ chuyển hóa ổn định (X <sub>25</sub> ), sau 60 phút (X <sub>60</sub> ) của <i>p</i> -xylen (X <sub>t</sub> ) và hiệu suất chuyển hóa <i>p</i> -xylen trong 60 phút (H) trên xúc tác hỗn hợp Zn-MOF-74 + TiO <sub>2</sub> dưới ánh sáng hỗn hợp (chế độ chiếu sáng I).....	93
<b>Bảng 4.1.</b> Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa <i>p</i> -xylene trên màng mỏng xúc tác UiO66-NH <sub>2</sub> và LaFeO <sub>3</sub> vào áp suất riêng phần của <i>p</i> -xylene (P <sub>O<sub>2</sub></sub> =196 hPa; P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 17 hPa và P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 hPa, $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$ E/h) .....	101
<b>Bảng 4.2.</b> Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa <i>p</i> -xylene trên màng mỏng xúc tác UiO66-NH <sub>2</sub> vào áp suất riêng phần của oxy (X = 0,3; P <sub>xy<sub>l</sub></sub> <sup>o</sup> = 3,91 hPa, P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>o</sup> = 11 hPa, P <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>o</sup> = 0 hPa, nhiệt độ phòng, F = 1,8808.10 <sup>-4</sup> E.h <sup>-1</sup> ) .....	103
<b>Bảng 4.3.</b> Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa <i>p</i> -xylene trên màng mỏng xúc tác UiO66-NH <sub>2</sub> vào áp suất riêng phần của hơi nước (P <sub>xy<sub>l</sub></sub> <sup>o</sup> = 3,91 hPa, P <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>o</sup> = 0 hPa, P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>o</sup> = 210 hPa, nhiệt độ phòng, F = 1,8808.10 <sup>-4</sup> E.h <sup>-1</sup> ; X = 0,3).....	105
<b>Bảng 4.4.</b> Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa <i>p</i> -xylene trên màng mỏng xúc tác UiO66-NH <sub>2</sub> vào áp suất riêng phần của carbondioxide .....	108

<b>Bảng 4.5.</b> Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa <i>p</i> -xylene ( <i>r</i> ) vào cường độ ánh sáng ( <i>F</i> ) trên màng mỏng các xúc tác UiO66-NH <sub>2</sub> và LaFeO <sub>3</sub> ( <i>X</i> = 0,3, $P_{\text{xyl}}^{\circ} = 3,91$ hPa, $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 11$ hPa, $P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0$ hPa, $P_{\text{O}_2}^{\circ} = 210$ hPa, nhiệt độ phòng) .....	110
<b>Bảng 4.6.</b> Giá trị các hằng số động học trong phương trình 4.5.....	114

## DANH MỤC HÌNH

<b>Hình 1.1.</b> Quá trình quang oxy hóa xúc tác .....	4
<b>Hình 1.2.</b> Cấu trúc perovskite ABO <sub>3</sub> lập phương lý tưởng (a) và sự sắp xếp các bát diện trong cấu trúc perovskite lập phương lý tưởng (b). .....	8
<b>Hình 2.1.</b> Sơ đồ nguyên lý hệ thống nghiên cứu động học phản ứng dòng vi lượng tuần hoàn không gradient .....	30
<b>Hình 2.2.</b> Đồ thị biểu diễn lượng <i>p</i> -xylene chuyển hóa trong 60 phút.....	34
<b>Hình 3.1.</b> Giảm đồ XRD (a), phổ FTIR (b) của các xúc tác LaMnO <sub>3</sub> có tỉ lệ tiền chất khác nhau và phổ UV – VIS (c), đồ thị Tauc (d) của mẫu 1La1Mn.....	37
<b>Hình 3.2.</b> Ảnh TEM (a, b, c) và SEM (a', b', c') của perovskite LaMnO <sub>3</sub> với tỉ lệ La:Mn khác nhau.....	39
<b>Hình 3.3.</b> Hoạt tính xúc tác LaMnO <sub>3</sub> với tỉ lệ tác chất khác nhau trong phản ứng quang oxy hóa <i>p</i> -xylene .....	40
<b>Hình 3.4.</b> Tính chất lý-hóa của LaMnO <sub>3</sub> được xử lý điều kiện khác nhau. ....	42
<b>Hình 3.5.</b> Phổ XPS của mẫu LaMn-500-2: (a) phổ kết hợp, (b) La 3d, (c) Mn 2p, (d) O 1s.....	44
<b>Hình 3.6.</b> Ảnh SEM (a, b, c, d, e) và TEM (a', b', c', d', e') của các mẫu LaMn nung ở nhiệt độ và thời gian khác nhau .....	47
<b>Hình 3.7.</b> Phổ UV-Vis và đồ thị Tauc của xúc tác LaMnO <sub>3</sub> xử lý ở các nhiệt độ nung khác nhau trong 2 giờ (a, a') và ở 500 °C ở thời gian khác nhau (b, b') .....	48
<b>Hình 3.8.</b> Phổ đo độ dày màng của xúc tác LaMnO <sub>3</sub> -500-2 .....	48

- Hình 3.9.** Hiệu suất phân huỷ của p-xylene ở 60 phút với xúc tác LaMnO<sub>3</sub> dạng màng mỏng với nung ở điều kiện khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_n = 15,2 \text{ mg/L}$ ,  $C_o = 300 \text{ mg/L}$ , ánh sáng UV+LED  $\phi = 1,8808.10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$ ) .....50
- Hình 3.10.** Hiệu suất phân huỷ p-xylene với xúc tác LaMnO<sub>3</sub> dạng màng mỏng ở 60 phút với: a) hàm lượng hơi nước khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_o = 300 \text{ mg/L}$ ); b) hàm lượng oxy khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_n = 15,2 \text{ mg/L}$ , ánh sáng UV+LED  $\phi = 1,8808.10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$ ) .....52
- Hình 3.11.** Giảm đồ XRD (a), phổ FT-IR (b) và đồ thị Tauc (c) của perovskite LaFeO<sub>3</sub> điều chế với tỉ lệ tiền chất khác nhau .....54
- Hình 3.12.** Ảnh SEM (a, b, c) và TEM (a', b', c') của perovskite LaFeO<sub>3</sub> điều chế với tỉ lệ tiền chất khác nhau .....55
- Hình 3.13.** Độ chuyển hóa của p-xylene theo thời gian phản ứng (a) và hiệu suất chuyển hóa trong 60 phút trên các xúc tác LaFeO<sub>3</sub> với tỉ lệ tác chất khác nhau .....56
- Hình 3.14.** Giảm đồ XRD (a, b), phổ FT-IR (c) của các mẫu LaFe nung 2 h ở nhiệt độ nung khác nhau và nung ở 500 °C trong thời gian khác nhau. ....57
- Hình 3.15.** Phổ XPS của vật liệu LaFe-500-3: (a) Phổ kết hợp, (b) La 3d, (c) Fe 2p, (d) O 1s.....59
- Hình 3.16.** Ảnh SEM (a, b, c, d, e) và TEM (a', b', c', d', e') của các mẫu LaFeO<sub>3</sub> xử lý ở nhiệt độ và thời gian khác nhau. ....61
- Hình 3.17.** Phổ UV-Vis và đồ thị Tauc của các xúc tác LaFeO<sub>3</sub> nung ở nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ (a, a') và nung ở 500 °C trong thời gian khác nhau (b, b') ...62
- Hình 3.18.** Kết quả đo độ dày màng của xúc tác LaFe-500-3.....62
- Hình 3.19.** Hiệu suất phân huỷ của p-xylene ở 60 phút ( $H_{60}$ ) trên xúc tác LaFeO<sub>3</sub> dạng màng mỏng nung ở nhiệt độ khác nhau trong 2 h (a) và nung ở 500 °C trong thời gian khác nhau (b) ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_n = 15,2 \text{ mg/L}$ ,  $C_o = 300 \text{ mg/L}$ ).....64
- Hình 3.20.** Ảnh hưởng của hơi nước trong dòng khí vào đến hiệu suất chuyển hóa của p-xylene sau 60 phút ( $H$ , g/g<sub>xt</sub>) trên màng mỏng xúc tác LaFe-500-3 ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $m_{cat} = 15 \text{ mg}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_o = 300 \text{ mg}$ . ....65

<b>Hình 3.21.</b> Giản đồ XRD (a, b) và phổ FT-IR (c) của các mẫu $\text{LaCoO}_3$ được xử lý ở điều kiện khác nhau.....	66
<b>Hình 3.22.</b> XPS của LaCo-600-3: (a) Phổ kết hợp, (b) La 3d, (c) Co 2p, (d) O 1s. 68	
<b>Hình 3.23.</b> Ảnh SEM (a, b, c, d) và ảnh TEM (a', b', c, d') của các xúc tác $\text{LaCoO}_3$ được xử lý ở nhiệt độ và thời gian khác nhau.....	70
<b>Hình 3.24.</b> Phổ UV-Vis (a, c) và đồ thị Tauc (b, d) của xúc tác $\text{LaCoO}_3$ được xử lý ở các điều kiện khác nhau .....	70
<b>Hình 3.25.</b> Hiệu suất chuyển hóa của p-xylene trong 60 phút trên các xúc tác $\text{LaCoO}_3$ nung ở nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ (a) và nung ở $600^\circ\text{C}$ trong thời gian khác nhau (b) ( $V = 3 \text{ L/h}$ ; $m_{\text{xt}} = 15 \text{ mg}$ ; $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ; $C_n 15,2 \text{ mg/L}$ ; $C_o = 300 \text{ mg/L}$ ).....	72
<b>Hình 3.26.</b> Hiệu suất chuyển hóa của p-xylene trong 60 phút phản ứng trên xúc tác LaCo-600-3 với các hàm lượng hơi nước khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ; $m_{\text{xt}} = 15 \text{ mg}$ ; $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ; $C_n 15,2 \text{ mg/L}$ ; $C_o = 300 \text{ mg/L}$ ).....	73
<b>Hình 3.27.</b> Giản đồ XRD của UiO-66 tổng hợp: a) thời gian phản ứng khác nhau ( $V_{\text{dung môi}} = 15 \text{ mL}$ ) và b) lượng dung môi khác nhau (thời gian phản ứng: 36 giờ)..	74
<b>Hình 3.28.</b> Giản đồ XRD (a), phổ FT-IR (b), giản đồ TGA (c), ảnh SEM (d), phổ UV-Vis (e) và đồ thị Tauc (f) của UiO-66 tổng hợp. ....	76
<b>Hình 3.29.</b> Giản đồ XRD của UiO66-NH <sub>2</sub> tổng hợp với a) các lượng dung môi phản ứng khác nhau ( $t = 24 \text{ h}$ ) và b) thời gian phản ứng khác nhau ( $v = 16 \text{ mL}$ ).....	78
<b>Hình 3.30.</b> Giản đồ XRD (a), phổ FT-IR (b), giản đồ TGA (c), ảnh SEM (d), phổ UV-Vis (e), đồ thị Tauc (f), đường đẳng nhiệt hấp phụ $\text{N}_2$ (g), đường phân bố lỗ xốp (h) và độ dày màng (i) của UiO66-NH <sub>2</sub> .....	80
<b>Hình 3.31.</b> Ảnh hưởng của nồng độ oxy ( $C_{\text{xt}} = 19 \text{ mg/L}$ ; $V = 6 \text{ L/h}$ ; $C_{\text{H}_2\text{O}} = 8,65 \text{ mg/L}$ ) và hơi nước ( $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ; $V = 6 \text{ L/h}$ ; $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ ) đến quá trình phân hủy p-xylene dưới ánh sáng hỗn hợp (chế độ I) trên các xúc tác màng UiO66-NH <sub>2</sub> (a và b) và UiO66 (c).....	83
<b>Hình 3.32.</b> Hiệu suất chuyển hóa p-xylene trong 60 phút trên xúc tác UiO66-NH <sub>2</sub> dưới ánh sáng khả kiến (chế độ chiếu sáng II) ( $V = 3 \text{ L/h}$ , $C_x = 19 \text{ mg/L}$ , $C_o = 300 \text{ mg/L}$ , $m_{\text{xt}} = 15 \text{ mg}$ ).....	86

- Hình 3.33.** Giảm đồ XRD của Zn-MOF-74 được điều chế với a) thời gian phản ứng khác nhau ( $v = 50$  mL) và b) thể tích DMF khác nhau ( $t = 22$  h) và hoạt hóa ở  $250$  °C trong 6 h. ....87
- Hình 3.34.** Ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa đến diện tích bề mặt riêng của Zn-MOF-74.....87
- Hình 3.35.** Tính chất hóa lý của Zn-MOF-74: Giảm đồ XRD (a), phổ IR (b), đường đẳng nhiệt hấp phụ  $N_2$  (c), giảm đồ TGA (d), phổ UV-Vis đồ thị Tauc (e) và ảnh SEM (f).....89
- Hình 3.36.** Tính chất lý - hóa của vật liệu hỗn hợp Zn-MOF-74+P25(2:1): Giảm đồ XRD (a), phổ FT-IR (b), phổ UV-Vis và đồ thị Tauc (c), ảnh SEM (d) và độ dày màng (e) của UiO66-NH<sub>2</sub> tổng hợp .....92
- Hình 3.37.** Hiệu suất chuyển hóa 60 phút trên xúc tác composite Zn-MOF-74+P25 với tỷ lệ khác nhau ( $V = 3$  L/h,  $C_x = 19$  mg/L,  $C_o = 300$  mg/L,  $m_{xt} = 15$  mg).....94
- Hình 3.38.** Hiệu suất chuyển hóa 60 phút trên xúc tác Zn-MOF-74+P25 (2:1) ở hàm lượng hơi nước khác nhau ( $V = 3$  L/h,  $C_x = 19$  mg/L,  $C_o = 300$  mg/L,  $m_{xt} = 15$  mg) .....95
- Hình 3.39.** Độ chuyển hóa *p*-xylene trên xúc tác Zn-MOF-74+P25 (2:1) dưới hai nguồn ánh sáng khác nhau ( $V = 3$  L/h,  $C_x = 19$  mg/L,  $C_{O_2} = 300$  mg/L,  $C_{H_2O} = 8,65$  mg/L,  $m_{xt} = 15$  mg) .....96
- Hình 4.1.** Hấp phụ *p*-xylene trên xúc tác màng mỏng UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> ( $V = 3$  Lh<sup>-1</sup>,  $C_{p\text{-xylene}} = 19$  mgL<sup>-1</sup>,  $C_{O_2} = 300$  mgL<sup>-1</sup>,  $C_{H_2O} = 8.65$  mgL<sup>-1</sup>,  $m_{cat} = 15$  mg) ...100
- Hình 4.2.** Sự biến thiên của tốc độ phản ứng ( $r$ ) theo độ chuyển hóa của *p*-xylene (X) ở áp suất riêng phần ban đầu của *p*-xylene khác nhau trên màng mỏng của UiO66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_o = 210$  hPa;  $P_n = 11$  hPa; và  $P_c = 0$  hPa,  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h).....101
- Hình 4.3.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng ( $r$ ) với áp suất riêng phần của *p*-xylen ( $P_{xyl}$ ) trên màng mỏng của UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> ( $P_{O_2} = 196$  hPa;  $P_{H_2O} = 17$  hPa và  $P_{CO_2} = 10$  hPa,  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h) .....102

- Hình 4.4.** Sự biến thiên của tốc độ phản ứng ( $r$ ) theo độ chuyển hóa của  $p$ -xylene ( $X$ ) ở áp suất riêng phần ban đầu của oxy khác nhau trên màng mỏng của UiO-66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_{\text{xyI}}^{\circ} = 3,9$  hPa;  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 11$  hPa; và  $P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0$  hPa,  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h<sup>-1</sup>) .....103
- Hình 4.5.** Sự biến thiên của tốc độ phản ứng ( $r$ ) với áp suất riêng phần của oxy ( $P_{\text{O}}$ ) trên màng mỏng của UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub>. Điều kiện phản ứng:  $P_{\text{x}} = 2,7$  hPa,  $P_{\text{n}} = 16,9$  hPa;  $P_{\text{c}} = 9,4$  hPa và  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h.....104
- Hình 4.6.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa  $p$ -xylene ( $r$ ) vào độ chuyển hóa  $p$ -xylene ở áp suất riêng phần ban đầu hơi nước khác nhau trên UiO-66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_{\text{xyI}}^{\circ} = 3,9$  hPa;  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 6 - 32$  hPa;  $P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0$  hPa;  $P_{\text{O}_2}^{\circ} = 105$  hPa; nhiệt độ phòng;  $\Phi = 1,8808 \cdot 10^{-4}$  E.h<sup>-1</sup>). .....105
- Hình 4.7.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng ( $r$ ) vào áp suất riêng phần của hơi nước ( $P_{\text{n}}$ ) trên màng mỏng UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> ( $P_{\text{xyI}} = 2,7$  hPa,  $P_{\text{O}_2} = 197,7$  hPa; ở  $P_{\text{CO}_2} = 9,4$  hPa và  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h).....106
- Hình 4.8.** Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng quang oxy hóa  $p$ -xylene ( $r$ ) vào độ chuyển hóa  $p$ -xylene ở áp suất riêng phần ban đầu CO<sub>2</sub> khác nhau trên màng mỏng UiO-66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0 \div 30$  hPa;  $P_{\text{xyI}}^{\circ} = 3,9$  hPa;  $P_{\text{O}_2}^{\circ} = 210$  hPa;  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 11$  hPa, nhiệt độ phòng;  $\phi = 1,8808 \cdot 10^{-4}$  E.h<sup>-1</sup>) .....108
- Hình 4.9.** Sự phụ thuộc của đại lượng nghịch đảo tốc độ phản ứng ( $1/r$ ) vào áp suất riêng phần của CO<sub>2</sub> ( $P_{\text{c}}$ ) trên xúc tác màng mỏng của UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> ( $P_{\text{xyI}} = 2,7$  hPa,  $P_{\text{O}_2} = 197,7$  hPa và  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 16,7$  hPa,  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h). .....109
- Hình 4.10.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa  $p$ -xylene ( $r$ ) vào độ chuyển hóa  $p$ -xylene ( $X$ ) trong phản ứng với cường độ ánh sáng khác nhau trên xúc tác màng mỏng UiO-66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_{\text{xyI}}^{\circ} = 3,91$  hPa,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 11$  hPa,  $P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0$  hPa,  $P_{\text{O}_2}^{\circ} = 210$  hPa).....109

**Hình 4.11.** Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng ( $r$ ) vào thông lượng photon ( $\Phi$ ) của bức xạ UV-LED trên xúc tác màng mỏng UiO-66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_{\text{O}_2} = 2,7$  hPa,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 197,7$  hPa,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 16,7$  hPa và  $P_{\text{CO}_2} = 9,4$  hPa). .....110

## MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường đã và đang là mối quan tâm hàng đầu đối với mọi quốc gia vì các chất ô nhiễm tác động trực tiếp đến sức khỏe và đời sống của mỗi con người. Trong đó, ô nhiễm không khí có ảnh hưởng rộng rãi và bao quát nhất. Điển hình là các khí gây ô nhiễm chính như:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs),... Chính vì vậy, để giảm thiểu sự ô nhiễm môi trường khí, đặc biệt là ô nhiễm bởi các chất VOCs, đã có nhiều biện pháp xử lý khí thải được thực hiện như: hấp phụ, đốt, sinh học, xúc tác,... Tuy vậy, các biện pháp này vẫn chưa mang lại hiệu quả xử lý triệt để cũng như tồn tại nhiều khuyết điểm về điều kiện và chi phí vận hành. Trong biện pháp xử lý sử dụng hệ xúc tác, quang oxy hóa xúc tác bán dẫn - một trong những phương pháp oxy hóa xúc tác nâng cao, được quan tâm và lựa chọn. Xúc tác quang đóng hai vai trò là chất hấp phụ và là chất xúc tác nhằm khoáng hóa các chất hữu cơ tạo thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  dưới ánh sáng phù hợp. Quang oxy hóa xúc tác bán dẫn được xem là phương pháp thân thiện với môi trường, không độc hại và đạt hiệu quả cao khi xử lý chất ô nhiễm ở nồng độ thấp.

### ***Luận điểm khoa học để lựa chọn đề tài cho Luận án***

Để tăng hiệu quả cho phản ứng quang xúc tác trong xử lý chất khí gây ô nhiễm, người ta thường cải tiến các hệ xúc tác truyền thống dựa trên cơ sở  $\text{TiO}_2$ . Từ đó nghiên cứu tạo ra các hệ xúc tác quang mới có hiệu quả cao. Theo định hướng đó, gần đây, việc nghiên cứu điều chế và ứng dụng các chất bán dẫn mới như: perovskite và vật liệu khung cơ kim làm chất quang xúc tác trong xử lý chất ô nhiễm được chú ý. Các vật liệu perovskite  $\text{ABO}_3$  thu hút nhiều sự quan tâm do hoạt tính xúc tác có thể điều chỉnh bằng cách thay đổi các nguyên tố kim loại khác nhau vào vị trí A và B trong cấu trúc. Một số perovskite có hoạt tính quang xúc tác như:  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,... đã được đề cập như là các loại vật liệu có tiềm năng bởi sự đa dạng về tính chất cũng như hoạt tính quang xúc tác tương đối cao trong vùng ánh sáng khả kiến. Xúc tác perovskite  $\text{LaMO}_3$  với M là các kim loại chuyển tiếp, được nghiên cứu điều chế và khảo sát hoạt tính quang xúc tác để xử lý các chất trong pha lỏng như methyl da cam, methyl xanh, toluene, ... Tuy nhiên, việc nghiên cứu, ứng dụng xúc tác trên nền perovskite nói chung để xử lý trong pha khí còn hạn chế.

MOFs là vật liệu mới đang rất được quan tâm nhằm khai phá các đặc điểm và khả năng ứng dụng dựa trên các tính chất ưu việt của nó. MOFs được biết đến với những ưu điểm nổi bật là cấu trúc đa dạng, diện tích bề mặt riêng và độ xốp lớn.



Vì vậy chúng có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: xúc tác, lưu trữ khí, tách và lưu trữ CO<sub>2</sub>, hơn nữa chúng có dải năng lượng vùng cấm rộng (1,0 – 5,0 eV) rất phù hợp để làm xúc tác quang. Đến nay, những kết quả nghiên cứu sử dụng các MOFs khác nhau làm xúc tác quang oxy để xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy trong không khí và trong môi trường nước cho thấy tính khả thi cao của giải pháp này. Trong số các loại MOFs, vật liệu khung cơ kim dựa trên nền UiO66 và MOF-74 có năng lượng vùng cấm thấp (1,5–2,4 eV), phù hợp làm xúc tác quang ứng dụng trong xử lý VOCs trong vùng ánh sáng khả kiến.

Từ các kết quả nghiên cứu, có thể nói việc ứng dụng các perovskite LaMO<sub>3</sub> (với M là các kim loại chuyển tiếp) và một số vật liệu MOFs làm xúc tác quang để xử lý các chất thải dạng khí có tiềm năng cao. Tuy nhiên, cho đến nay các công bố khoa học về vấn đề này còn mang tính thăm dò và chưa đầy đủ. Để nâng cao hiệu quả ứng dụng của xúc tác có hai cách tiếp cận chính: Nghiên cứu cải tiến xúc tác và thay đổi điều kiện phản ứng. Vì vậy, việc nghiên cứu một cách hệ thống về ảnh hưởng của điều kiện điều chế, thành phần đến tính chất quang – hóa cũng như hoạt tính quang xúc tác của vật liệu perovskite và MOFs trong phản ứng phân hủy các chất ô nhiễm nhằm tìm ra các quy luật để thiết kế xúc tác ưu việt là vấn đề cần thiết. Mục đích cuối cùng của nghiên cứu xúc tác quang là thúc đẩy khả năng hoạt hóa dưới ánh sáng mặt trời, thu hồi và tái sử dụng của chúng để có thể ứng dụng vào thực tế. Để đạt được mục tiêu này, bên cạnh điều chế được các xúc tác bán dẫn hấp thụ ánh sáng UV-vis, khảo sát nhằm tìm ra các điều kiện thuận lợi như: hàm lượng oxy và hàm ẩm trong dòng nguyên liệu cũng như xác định ảnh hưởng của các nguồn sáng (UV, khả kiến) là cần thiết. 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. Việc ứng dụng xúc tác dưới dạng màng mỏng trong phạm vi Luận án này cũng đưa ra hướng ứng dụng hoàn toàn mới, nâng cao khả năng triển khai xúc tác trong thực tế, tạo điều kiện thuận lợi trong cả công nghệ xử lý VOCs cũng như thu hồi, tái sử dụng xúc tác.

Nghiên cứu động học phản ứng là cầu nối giữa nghiên cứu cơ bản về xúc tác với việc thiết kế bình phản ứng và triển khai vào thực tế. Bên cạnh đó, các thông tin nhận từ động học và cơ chế phản ứng cung cấp sự 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. Tuy nhiên, nghiên cứu về quy luật động học phản ứng quang hóa

chất hữu cơ ở pha khí trên các xúc tác quang dạng màng còn được công bố rất hạn chế. Do đó, giải quyết song song các vấn đề trên sẽ đóng góp nhiều mặt vào việc đưa ra công nghệ phù hợp trong việc xử lý chất hữu cơ dễ bay hơi ở điều kiện tự nhiên, sử dụng ánh sáng mặt trời và tiết kiệm năng lượng. Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác trên một chất VOC điển hình (p-xylene) có thể ứng dụng đối với các chất ô nhiễm khác, tạo điều kiện nhân rộng ứng dụng kết quả nghiên cứu.

### ***Mục tiêu của đề tài luận án***

Nghiên cứu tổng hợp các vật liệu perovskite nhạy với ánh sáng khả kiến  $\text{LaMO}_3$  (M: Mn, Fe, Co) và các vật liệu khung cơ kim ( $\text{UiO66}$ ,  $\text{UiO66-NH}_2$ ,  $\text{Zn-MOF74}$ ) bền nhiệt, bền nước, có hoạt tính cao nhằm ứng dụng như là xúc tác quang dạng màng mỏng dưới ánh sáng UV-khả kiến. 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 ( $\text{UiO66-NH}_2$  và  $\text{LaFeO}_3$ ).

### ***Tính 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 ( $\text{UiO66-NH}_2$ ,  $\text{Zn-MOF-74}$ ) bằng phương pháp nhiệt dung môi hấp thụ 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.

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

### 1.1. Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi và một số phương pháp xử lý

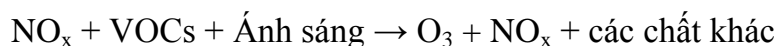
#### 1.1.1. Tình trạng ô nhiễm các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC)

Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (Volatile Organic Compounds - VOCs) được coi là các chất bay hơi có chứa nguyên tử carbon và có áp suất hơi bão hòa thấp hơn 101 kPa ở 373 K (100 °C). Dựa trên ảnh hưởng của VOCs, Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (US – EPA) định nghĩa VOCs là các chất hữu cơ phát tán vào môi trường gây nên hiện tượng quang hóa tầng Ozone [1]. Trong khi, theo Tổ chức Y tế Thế giới, VOCs là các hợp chất hữu cơ có áp suất hơi lớn hơn 102 kPa ở 25 °C [2]. Do đó, các định nghĩa về VOCs tùy thuộc vào trường hợp sử dụng khác nhau của các tổ chức trên thế giới. Một số VOCs phổ biến như: Acetaldehyde, acetone, benzene, toluene, xylene...[3].

VOCs có thể phát sinh từ các nguồn khác nhau như nguồn tự nhiên (khoảng  $115.10^{13}$  g/năm [4]) và nguồn nhân tạo (từ các ngành sản xuất công nghiệp, công nghiệp năng lượng, hoạt động giao thông vận tải và hoạt động sinh hoạt của con người [5, 6]). Trong đó giao thông vận tải là nguồn phát thải chính VOCs vào môi trường. Theo báo cáo của Cơ quan Năng lượng Quốc tế (IEA) năm 2018, lượng khí thải carbon mỗi năm của ngành giao thông vận tải phát ra chiếm 24,34%. Tính riêng trong giao thông vận tải, lượng khí thải carbon hàng năm của xe hạng nhẹ, xe tải và xe buýt thải ra chiếm tương ứng 44%, 27% và 6%. Đối với xe cơ giới sử dụng xăng, dầu diesel và các nhiên liệu hóa thạch khác, quá trình đốt cháy nhiên liệu sẽ tạo ra  $SO_2$ ,  $NO_2$ , CO, bụi (TSP, PM10, PM2.5) và các khí thải khác. Hơn nữa, nhiên liệu có thể bị rò rỉ, bay hơi trong quá trình vận hành sẽ phát ra VOCs, benzene, toluene...

Ở Việt Nam, theo báo cáo “Hiện trạng môi trường quốc gia năm 2016”, các nguồn gây ô nhiễm không khí tại các đô thị chủ yếu là nguồn nhân tạo. Trong đó phát thải từ các phương tiện giao thông cơ giới đường bộ là nguồn chất gây ô nhiễm lớn nhất (VOCs, benzene, toluene...). Ở thành phố Hồ Chí Minh theo công bố [7], 3 hợp chất VOCs có hệ số phát thải trung bình cao nhất theo thứ tự là: n-pentane ( $59,7 \pm 9,2$  mg/km.xe), iso-pentane ( $52,7 \pm 7,4$  mg/km.xe) và 3-methylpentane ( $36,1 \pm 3,6$  mg/km.xe). Ngoài ra tác giả còn cho biết các khí  $NO_x$  và CO có hệ số phát thải trung bình tương ứng là  $0,2 \pm 0,03$  g/km.xe và  $23,37 \pm 6,61$  g/km.xe).

VOCs gây ảnh hưởng rất lớn đến sức khỏe của chúng ta ngay cả ở nồng độ tương đối thấp [8, 9]. Nhiều hợp chất VOCs tạo thành các đám mù quang hóa và ảnh hưởng đến sức khỏe chúng ta [2], cụ thể như:



Ozone tạo thành trong quá trình này có năng lượng thấp và nó kết hợp với các hạt bụi mịn và các vật liệu khác tạo thành dạng mù như sương khói. Sự hình thành ozone ở tầng mặt và sương khói được xác định là một trong những nguyên nhân chính gây ung thư [2].

### ***1.1.2. Một số phương pháp xử lý các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs)***

Hiện nay, đã có nhiều phương pháp như đốt, xử lý bằng vi sinh, hấp phụ, hấp thụ, phân hủy bằng công nghệ xúc tác, ... được nghiên cứu và áp dụng để giảm thiểu các chất gây ô nhiễm VOCs. Tuy nhiên mỗi phương pháp có đặc điểm khác nhau và có những ưu nhược điểm riêng, cụ thể:

#### ***1.1.2.1. Phương pháp đốt***

Bản chất là quá trình oxy hóa ở nhiệt độ cao. Phương pháp này tồn tại nhược điểm là nhiệt độ tiến hành phản ứng cao và các sản phẩm phụ (như  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ...) không mong muốn được hình thành trong quá trình vận hành [10].

#### ***1.1.2.2. Phương pháp sinh học***

Ở phương pháp này, hệ thống lọc khí thải được sử dụng. Hệ thống lọc tạo điều kiện thuận lợi cho vi khuẩn sinh sản, tiếp xúc và phân hủy các hợp chất VOCs sinh năng lượng và các sản phẩm phụ  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ . Phương pháp này có ưu điểm có khả năng thải ra chất thải thứ cấp, nhưng tồn tại các nhược điểm: Không xử lý được các chất VOCs có khả năng hấp phụ kém và tốc độ phân hủy sinh học diễn ra chậm; đối với các nguồn khí ô nhiễm có nồng độ cao, để xử lý hiệu quả cần hệ thống xử lý lớn, mặt bằng sử dụng lớn,... [2].

#### ***1.1.2.3. Phương pháp hấp phụ***

Để xử lý các chất VOCs gây ô nhiễm trong khí thải, các vật liệu thích hợp như than hoạt tính, zeolite, silica,... được sử dụng để hấp phụ chúng. Ưu điểm của phương pháp này có khả năng hấp phụ với tốc độ nhanh và chọn lọc cao (hấp phụ hóa học) và có thể thu hồi và tái sử dụng nhiều lần vật liệu hấp phụ (hấp phụ vật lý). Nhược điểm là chỉ loại bỏ VOCs ra khỏi không khí mà không phân hủy hoàn toàn VOCs, do đó không xử lý triệt để khí thải, tốn chi phí cho việc hoàn nguyên vật liệu và có thể hình thành các chất ô nhiễm thứ cấp,... [10, 11].

#### 1.1.2.4. Phương pháp hấp thụ

Ở phương pháp này, các chất khí ô nhiễm được hấp thụ bằng chất lỏng. Phương pháp này có các nhược điểm như: cần tìm được chất lỏng hấp thụ thích hợp (tính phân cực, khối lượng phân tử...), hiệu quả làm sạch khí thải không cao, hạn chế sử dụng khi dòng khí thải cần được xử lý có nhiệt độ cao. Mặt khác, do quá trình hấp thụ có bản chất là phát nhiệt nên trong một số trường hợp này, thiết bị trao đổi nhiệt cần được trang bị lắp đặt thêm trong tháp hấp thụ để giải nhiệt, điều dẫn đến thiết bị cồng kềnh và việc vận hành trở nên phức tạp [10].

#### 1.1.2.5. Phương pháp xúc tác [12-14]

Các chất khí ô nhiễm được phân hủy bằng các phản ứng có sự tham gia chất xúc tác. Về cơ bản, phương pháp xúc tác có thể phân thành hai loại chính: Xúc tác nhiệt và xúc tác quang. Ở phương pháp xúc tác nhiệt, các VOCs bị xử lý ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với quá trình oxy hóa nhiệt và có khả năng xử lý triệt để chất ô nhiễm ngay cả nồng độ thấp. Tuy nhiên, vấn đề quan trọng là phải lựa chọn các chất xúc tác thích hợp với từng loại khí thải và vật liệu xúc tác thường là kim loại quý nên chi phí cao. Do các nhược điểm trong quá trình ứng dụng, xúc tác quang gần đây được tập trung nghiên cứu phát triển và có nhiều công bố có tiềm năng cao.

#### 1.1.2.6. Phương pháp quang oxy hóa xúc tác bán dẫn

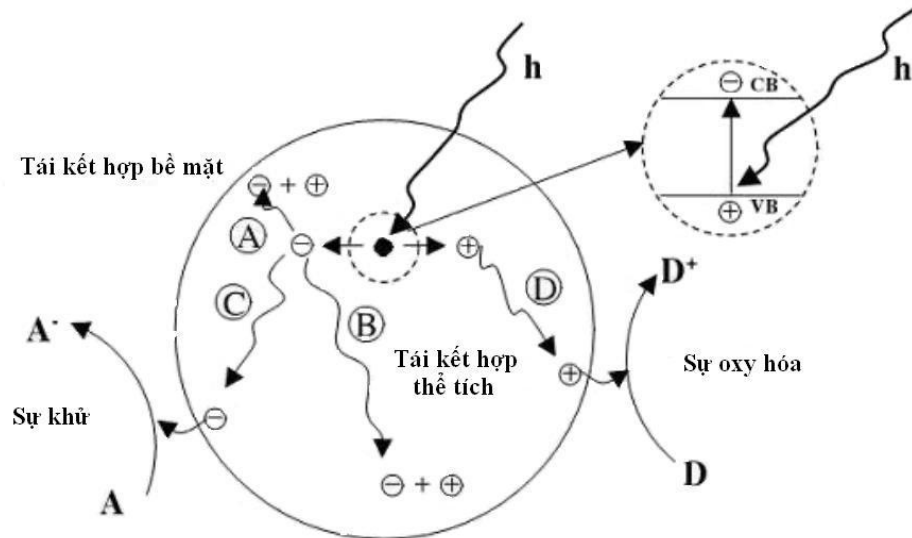
Quá trình xử lý chất ô nhiễm bằng xúc tác diễn ra dưới tác động của ánh sáng có năng lượng tương ứng với năng lượng vùng cấm. Lúc này chất bán dẫn được kích hoạt, chuyển sang trạng thái electron bị kích thích và nhảy từ vùng hóa trị sang vùng dẫn và tạo ra cặp electron và lỗ trống, nhờ đó tạo gốc tự do  $\cdot\text{OH}$  có tính oxy hóa mạnh và phân hủy các phân tử hữu cơ thành  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{CO}_2$ . Do đó, hiệu quả xử lý cao và sản phẩm phụ độc hại khác không được tạo ra. Phương pháp này được đánh giá là thân thiện với những ưu điểm nổi bật như: phản ứng thực hiện ở nhiệt độ thường, xúc tác không độc, độ bền cao, có khả năng xử lý triệt để các chất hữu cơ ngay cả ở nồng độ thấp.

Chính vì vậy, trong khuôn khổ luận án, quá trình quang xúc tác này được lựa chọn để xử lý VOC khó phân hủy ở pha khí (đại diện là *p*-xylene). Các chất xúc tác quang được lựa chọn là: perovskite  $\text{LaMO}_3$  (M: Mn, Fe, Co) và MOFs ( $\text{UiO66}$  và  $\text{UiO66-NH}_2$ ) ở dạng bột và dạng màng mỏng bằng phương pháp phủ nhúng trên ống thủy tinh pyrex.

### 1.1.3. Phản ứng quang oxy hóa

#### 1.1.3.1. Cơ chế chung của phản ứng xúc tác quang

Vật liệu bán dẫn có các tính chất trung gian giữa vật liệu dẫn điện và vật liệu cách điện, khi vật liệu chịu một kích thích nào đó, những electron ở vùng hóa trị có thể nhảy sang vùng dẫn, lúc này vật liệu trở thành chất dẫn điện. Các chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) nhỏ hơn 3,5 eV đều có thể sử dụng làm chất xúc tác quang với khả năng hấp thụ các tia sáng có năng lượng khác nhau từ vùng UV đến khả kiến khi  $E_g$  giảm dần. Cơ chế chung của phản ứng xúc tác quang là khi chất bán dẫn được kích thích bởi photon có năng lượng lớn hơn  $E_g$ , các electron ở vùng hóa trị sẽ bị kích thích và chuyển lên vùng dẫn. Khi đó, trên vùng dẫn xuất hiện các electron mang điện tích âm ( $e^-_{CB}$ ), gọi là electron quang sinh (photogenerated electron). Đồng thời, ở vùng hóa trị xuất hiện lỗ trống mang điện tích dương ( $h^+_{VB}$ ), gọi là lỗ trống quang sinh (photogenerated hole) [14]. Chính cặp  $e^-_{CB}$  và  $h^+_{VB}$  là nguyên nhân dẫn đến các phản ứng hóa học diễn ra;  $e^-_{CB}$  là một chất khử rất mạnh,  $h^+_{VB}$  là chất oxy hóa mạnh. Các  $e^-_{CB}$  có khả năng khử từ +0,5 đến -1,5 V, các  $h^+_{VB}$  có khả năng oxy hóa từ +1,0 đến +3,5 V [15, 16]. Như vậy, chất xúc tác quang có hoạt tính phụ thuộc vào khả năng tạo ra  $e^-_{CB}$  và  $h^+_{VB}$ . Quá trình quang oxy hóa xúc tác bán dẫn có thể được mô tả như hình 1.1.

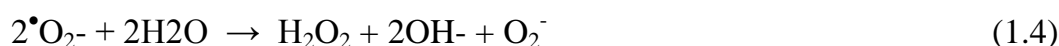


**Hình 1.1.** Quá trình quang oxy hóa xúc tác

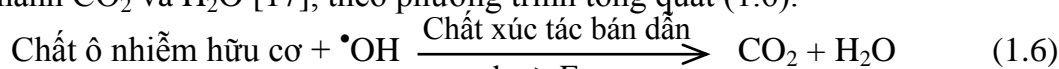
Sau khi được hình thành, lỗ trống quang sinh ( $h^+_{VB}$ ) sẽ di chuyển ra bề mặt của hạt xúc tác. Trong phản ứng quang xúc tác pha khí, khi môi trường phản ứng có hơi nước, các phản ứng (1.1 và 1.2) sẽ xảy ra tạo gốc  $\cdot OH$  ngay trên bề mặt xúc tác [17, 18].



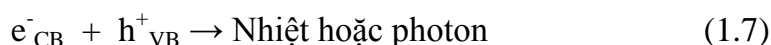
Song song đó, các electron quang sinh ở vùng dẫn ( $e^-_{\text{CB}}$ ) cũng di chuyển ra bề mặt của xúc tác. Trong điều kiện có mặt oxy hấp phụ trên bề mặt, các phản ứng khử tạo ra gốc ion super-oxide ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) (1.3) sẽ diễn ra và sau đó  $\bullet\text{O}_2^-$  phản ứng với nước (phản ứng 1.4, 1.5) tạo ra gốc  $\bullet\text{OH}$  [17, 18].



Gốc  $\bullet\text{OH}$  có thể hình thành thêm thông qua phản ứng giữa ion  $\text{OH}^-$  và  $\text{h}^+_{\text{VB}}$  (phương trình (1.2)). Nhờ tính oxy hóa rất mạnh của gốc  $\bullet\text{OH}$  có và tính khử của gốc  $\bullet\text{O}_2^-$  nên trên bề mặt xúc tác, chúng khả năng oxy hóa - khử các chất hữu cơ để tạo thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  [17], theo phương trình tổng quát (1.6).



Ngoài ra, trong quá trình  $e^-_{\text{CB}}$  và  $\text{h}^+_{\text{VB}}$  cũng có xu hướng kết hợp lại với nhau kèm theo giải phóng nhiệt hoặc photon (phản ứng 1.7). Sự tái kết hợp này làm giảm hiệu quả xúc tác. Vì vậy, một chất xúc tác quang được xem có hiệu quả khi một mặt nó có khả năng hoạt hóa dưới ánh sáng phù hợp, mặt khác sự tái kết hợp electron-lỗ trống có tốc độ thấp.



### 1.1.3.2. Chất xúc tác quang

#### 1) Xúc tác trên cơ sở $\text{TiO}_2$

Từ khi được phát hiện lần đầu tiên vào năm 1972 trong phản ứng quang phân hủy  $\text{H}_2\text{O}$  thành  $\text{H}_2$  và  $\text{O}_2$ , quang xúc tác bắt đầu được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng trong các lĩnh vực năng lượng và xử lý môi trường và được phát triển nhanh trong thời gian gần đây. Các chất xúc tác quang thường tồn tại ở dạng hợp chất bán dẫn của kim loại oxide ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,...) hoặc các dạng khác ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GaAs}$ ,...) và mỗi chất bán dẫn được đặc trưng bởi  $E_g$  khác nhau, ví dụ:  $\text{TiO}_2$  anatase (3,2 eV),  $\text{CdS}$  (2,5 eV),  $\text{GaP}$  (2,25 eV),  $\text{CdSe}$  (1,7 eV),...[19]. Tuy nhiên, không phải chất bán dẫn nào cũng có thể làm xúc tác quang, nghĩa là không phải chất bán dẫn nào cũng có thể tiếp nhận và hấp thụ năng lượng photon ánh sáng, mặt khác không phải nguồn ánh sáng có năng lượng ở mức độ nào, chất bán dẫn cũng tiếp nhận và hấp thụ được. Vì vậy, điều kiện để xảy ra phản ứng quang xúc tác là các chất bán dẫn phải cần được cung cấp một năng lượng bằng hoặc lớn hơn  $E_g$  của chúng.

Trong những năm gần đây, xúc tác quang TiO<sub>2</sub> đã thu hút sự quan tâm bởi vì nó được coi là phương tiện đầy hứa hẹn trong lĩnh vực làm sạch không khí hoặc nước [20]. TiO<sub>2</sub> được xem là một chất bán dẫn phù hợp nhất do nó có hoạt tính quang cao, không độc hại, bền về mặt hóa học,...[21]. Theo các nghiên cứu [22, 23], TiO<sub>2</sub> có E<sub>g</sub> = 3,2 eV đối với pha anatase và 3,0 eV đối với pha rutile, tương đương với bước sóng hấp thụ 388 nm nên chỉ hấp thụ một phần nhỏ năng lượng ánh sáng tự nhiên (~ 5% là tia UV). Điều này làm hạn chế khả năng ứng dụng của xúc tác quang TiO<sub>2</sub>. Để khắc phục vấn đề này các hướng nghiên cứu cơ bản sau đây đã được đề xuất:

(i) Mở rộng vùng bước sóng hấp thụ của các chất xúc tác trong vùng khả kiến thông qua pha tạp và tối ưu hóa xúc tác.

(ii) Nâng cao hiệu quả xúc tác của TiO<sub>2</sub> thông qua phát triển kỹ thuật nano mới, tạo nanofilm và biến tính với pha tạp.

(iii) Chọn ánh sáng nhân tạo với bước sóng phù hợp với chất xúc tác quang mới và tìm các điều kiện phù hợp của phản ứng, nhờ đó hiệu quả quang xúc tác và tuổi thọ của chất xúc tác được nâng cao.

Để thu hẹp vùng cấm, TiO<sub>2</sub> được biến tính với kim loại (V, Fe, Cr,...) [24, 25] hoặc phi kim (C, N, S,...) [26] hoặc đồng biến tính kim loại và phi kim [27]. Sự ảnh hưởng của các chất biến tính lên tính chất quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> được tổng kết trong bảng 1.1.

**Bảng 1.1.** Sự ảnh hưởng của chất biến tính lên tính chất lý hóa và hoạt tính của xúc tác quang TiO<sub>2</sub>

Các yếu tố	Sự kích hoạt	Ảnh hưởng
Chất pha tạp (dopant)	Nd <sup>3+</sup> , N, Cr, V, F Zn <sup>2+</sup> Ag, Pt, Au/Au <sup>3+</sup> C (TiO <sub>2-x</sub> C <sub>x</sub> )	Tăng hoạt tính trong vùng khả kiến Tăng hoạt tính Giảm tốc độ tái tổ hợp e <sup>-</sup> - h <sup>+</sup> Giảm năng lượng vùng cấm
Sự tinh thể hóa (Crystallinity)	Tỷ lệ Anatase:Brookite:Rutile và mật độ khuyết tật Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> Tiền chất Ti (TiCl <sub>4</sub> , Ti(iOPr) <sub>4</sub> so với Ti <sub>7</sub> O <sub>4</sub> (OEt) <sub>20</sub> Kích thước hạt	Làm rối loạn cấu trúc electron → tăng hoạt tính. Thay đổi tỷ lệ Anatase:Rutile Tăng hoạt độ bằng cách thay đổi hình thái. Thay đổi mật độ khuyết tật, tăng diện tích bề mặt riêng.



Hỗn hợp oxide	SiO <sub>2</sub> – TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> – ZnO; TiO <sub>2</sub> – SnO <sub>x</sub> ; TiO <sub>2</sub> – WO <sub>x</sub>	Hạn chế chuyển pha anatase → rutile Tăng hoạt độ, tách e <sup>-</sup> – h <sup>+</sup>
Cấu trúc lỗ xốp	Độ xốp của mao quản trung bình. Chất pha tạp Ce.	Tăng hoạt độ bằng cách tăng diện tích bề mặt riêng. Tăng độ bền.

Nhóm tác giả của Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã có những thành công cơ bản trong phát triển quá trình quang oxy hóa pha khí trên xúc tác trên cơ sở TiO<sub>2</sub>. Đối với xúc tác TiO<sub>2</sub> thuần, các tính chất lý hóa và hoạt tính của các titan oxide ST01, ST31, TiO<sub>2</sub> P25, và TiO<sub>2</sub> mang trên MCM41 và SiO<sub>2</sub> đã được nghiên cứu và kết quả cho thấy xử lý mẫu ở 450°C và tỉ lệ pha anatase/rutile tối ưu là khoảng 80/20 thể hiện hoạt tính cao nhất [28]. Đối với mẫu TiO<sub>2</sub> P25 thương mại với E<sub>g</sub> ~ 3,2 eV không có hoạt tính trong vùng ánh sáng khả kiến, đèn UV là nguồn sáng phù hợp. Với mục đích tạo ra xúc tác quang oxy hóa hoạt độ cao dưới ánh sáng mặt trời, một số nhóm nghiên cứu đã tiến hành điều chế xúc tác TiO<sub>2</sub> biến tính bằng kim loại và oxide kim loại. TiO<sub>2</sub> thuần và TiO<sub>2</sub> biến tính Fe, V và N có thể được điều chế bằng hai phương pháp sol-gel và thủy nhiệt [29]. Các kết quả công bố cho thấy biến tính TiO<sub>2</sub> với sắt bằng phương pháp sol-gel, vật liệu sau khi tổng hợp có khả năng hấp thu ánh sáng trong vùng khả kiến (λ tăng đến 464 nm) và giảm E<sub>g</sub> xuống 2,67 eV. Dưới ánh sáng tử ngoại xúc tác Fe-Ti với hàm lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> từ 0,025% đến 0,500% có hoạt tính tương tự TiO<sub>2</sub> không biến tính, nhưng với hàm lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cao (2,0%) xúc tác có hoạt tính thấp hơn so với TiO<sub>2</sub> thuần. Điều này chứng minh khi biến tính Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có khả năng mở rộng vùng hấp thu photon sang vùng bước sóng dài hơn, thu hẹp E<sub>g</sub>, cũng như làm giảm kích thước tinh thể của xúc tác. Do đó sử dụng ánh sáng kết hợp UV và khả kiến thu được kết quả quan trọng: hoạt độ của xúc tác Fe-Ti tăng mạnh, hiệu suất phân hủy *p*-xylene tăng 2-3 lần và xúc tác có độ bền cao [29]. Bên cạnh đó, ưu điểm của xúc tác màng mỏng là hiệu quả cao và dễ thu hồi xúc tác, có khả năng tái sử dụng rất cao. Xúc tác có thể hoàn nguyên bằng cách nung trong dòng không khí ở 500°C. Kết quả này thực sự cho thấy tiềm năng ứng dụng của xúc tác quang TiO<sub>2</sub> biến tính Fe trong xử lý khí thải dưới chiếu xạ ánh sáng mặt trời [30].

## 2) Các xúc tác quang thể hệ mới

Cùng với xu hướng đó, nhằm tăng hiệu quả của quá trình quang xúc tác cũng như góp phần đa dạng các hệ xúc tác quang, những chất có hoạt tính quang xúc tác

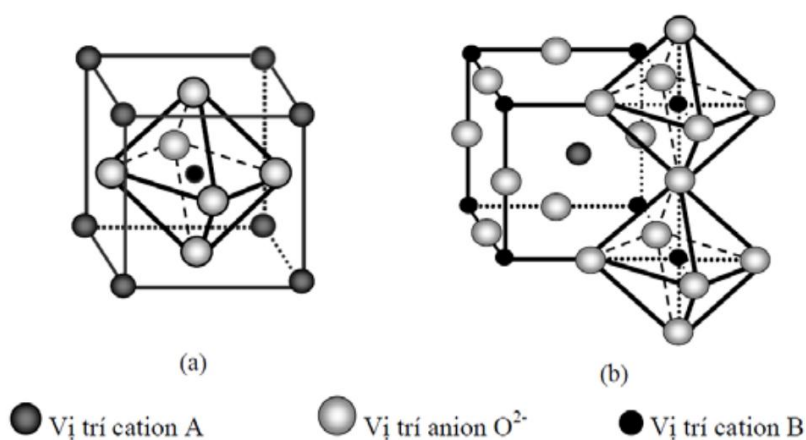
phù hợp đã được nghiên cứu, điển hình là vật liệu perovskite. Các vật liệu perovskite dạng  $ABO_3$ , trong đó A là các nguyên tố đất hiếm, B là các kim loại chuyển tiếp. Hoạt tính xúc tác của hệ vật liệu này có thể thay đổi được bằng cách thay thế các nguyên tố kim loại khác nhau vào vị trí A (La, Y,..) [31, 32] và B (Mn, Fe, Co, Ni,..) trong cấu trúc [31-33]. Tiêu biểu cho hệ vật liệu này là  $LaMnO_3$  và  $LaNiO_3$  được quan tâm hơn bởi sự đa dạng về tính chất cũng như hoạt tính quang xúc tác tương đối cao trong vùng ánh sáng khả kiến.

Mặt khác, gần đây vật liệu MOFs cũng được xem như là một loại xúc tác quang mới có tiềm năng trong các phản ứng quang xử lý VOC. MOFs sở hữu các đặc tính như: diện tích bề mặt riêng lớn, các tâm hoạt động đồng nhất, cho phép sửa đổi cấu trúc của vật liệu, do vậy có thể điều chỉnh tính chất hóa lý của vật liệu này ở cấp độ phân tử theo ý muốn. Đây là một ưu điểm nổi trội của vật liệu MOFs so với xúc tác quang hóa truyền thống. Hơn nữa, cấu trúc của vật liệu MOFs có thể được xác định một cách rõ ràng, điều này tạo ra lợi thế cho việc đánh giá mối quan hệ giữa cấu trúc và các tính chất của loại vật liệu này so với các chất xúc tác là oxide kim loại.

## 1.2. Vật liệu perovskite: Đặc điểm cấu trúc và phương pháp điều chế

### 1.2.1. Cấu trúc tinh thể của perovskite

Như đã nêu ở trên, các hợp chất perovskite có công thức chung là  $ABO_3$ , trong đó A là các nguyên tố đất hiếm thuộc họ Lantanide ( $A = La, Pr, Nd, \dots$ ) và B là các kim loại chuyển tiếp (Mn, Co, Fe, Ni,..). Cation A thường có kích thước lớn hơn cation B [34, 35]



**Hình 1.2.** Cấu trúc perovskite  $ABO_3$  lập phương lý tưởng (a) và sự sắp xếp các bát diện trong cấu trúc perovskite lập phương lý tưởng (b).

Cấu trúc perovskite  $ABO_3$  lý tưởng có dạng lập phương (hình 1.2). Trong cấu trúc này, xung quanh cation B có sáu ion oxy và quanh cation A có mười hai ion oxy phối trí. Cation B chiếm vị trí tại tâm của bát diện bao quanh bởi anion oxy hay là tâm của khối lập phương. Cation A chiếm vị trí tại các đỉnh của hình lập phương. Anion oxy chiếm vị trí tâm các mặt của hình lập phương [34,35].

Cấu trúc perovskite lý tưởng có khoảng cách B – O là  $a/2$  ( $a$  là hằng số mạng của ô mạng lập phương), trong khi khoảng cách A – O là  $a\sqrt{2}$  và mối liên hệ giữa các bán kính ion là:  $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$ , trong đó  $r_A$ ,  $r_B$  và  $r_O$  lần lượt là bán kính ion của các nguyên tố A, B và oxy. Tuy nhiên, cấu trúc tinh thể perovskite có thể thay đổi từ lập phương sang dạng khác khi các ion A và B bị thay thế bằng các nguyên tố khác. Khi đó lệch khỏi cấu trúc lý tưởng, Goldschmidt đã đưa ra thừa số dung sai ( $t$ ) áp dụng ở nhiệt độ phòng và được xác định theo công thức (1.8):

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_A + r_B)} \quad (1.8)$$

Mặc dù đối với cấu trúc perovskite lý tưởng có  $t = 1$ , nhưng cấu trúc này vẫn tồn tại ở các giá trị  $t$  thấp hơn ( $0,75 < t < 1,00$ ), còn khi  $t < 0,75$  thì cấu trúc này bị phá hủy. Sự lệch khỏi cấu trúc lý tưởng dẫn đến các hệ tinh thể như orthorhombic (trực thoi), rhombohedral (mặt thoi), tetragonal (tứ giác), monoclinic (đơn tà) và triclinic (tam tà). Cấu trúc mạng bị biến dạng có thể tồn tại ở nhiệt độ phòng nhưng nó có thể chuyển sang cấu trúc lập phương khi ở nhiệt độ cao. Sự chuyển pha cấu trúc này có thể xảy ra theo nhiều bước thông qua các pha biến dạng trung gian [34-36].

Perovskite  $LaMnO_3$  có cấu trúc tinh thể kiểu trực thoi (orthorhombic) ở  $T_{JT} = 750^\circ K$  (nhiệt độ theo lý thuyết Jahn – Teller), với hằng số mạng  $a = 5,537 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,745 \text{ \AA}$  và  $c = 7,693 \text{ \AA}$  theo nghiên cứu nhiễu xạ Neutron ở nhiệt độ phòng [36, 37]. Tuy nhiên, nghiên cứu của tác giả [38] chỉ ra  $LaMnO_3$  điều chế theo các phương pháp khác nhau sẽ có cấu trúc khác nhau. Cụ thể,  $LaMnO_3$  điều chế theo phương pháp sol – gel có cấu trúc mặt thoi (rhombohedral), nhưng khi điều chế theo phương pháp đốt cháy glycine thì có cấu trúc kiểu trực thoi (orthorhombic).

Perovskite  $LaNiO_3$  được các tác giả [39] tổng hợp bằng phương pháp sol – gel, kết quả cho thấy khi nung ở nhiệt độ  $850^\circ C$ ,  $LaNiO_3$  có cấu trúc hình thoi (rhombohedral). Trong khi đó,  $LaBO_3$  ( $B = Fe, Co$ ) được công bố trong [40] cho

thấy  $\text{LaFeO}_3$  có cấu trúc trực thoi (orthorhombic) và  $\text{LaCoO}_3$  thì có cấu trúc tương tự với  $\text{LaNiO}_3$ .

### 1.2.2. Xúc tác quang perovskite

Trong số các nhóm vật liệu khác nhau, chất xúc tác quang dựa trên perovskite có các đặc tính quang - lý độc đáo và các ưu điểm khác biệt. Nhiều nhà khoa học quan tâm đến chất xúc tác quang perovskite vì hứa hẹn thể hiện hoạt tính ngay cả dưới vùng ánh sáng khả kiến. Một số vật liệu perovskite đã được sử dụng làm chất xúc tác quang dưới ánh sáng khả kiến để xử lý các chất ô nhiễm trong nước [42-44].

Vật liệu titanate perovskites đã được nghiên cứu làm xúc tác quang trong thời gian dài. Phần lớn các vật liệu titanate perovskite có năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) cao hơn 3,0 eV, do đó chỉ có tính chất quang xúc tác cao dưới chiếu xạ UV [41]. Từ đó, một số nghiên cứu khác đã sử dụng các vật liệu titanate này là vật liệu nền để biến tính pha tạp một số thành phần khác để làm thay đổi tính chất quang và có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Có thể kể đến  $\text{NiTiO}_3$  có năng lượng vùng cấm khoảng 2,16 eV và phổ hấp thụ ánh sáng của nó có đỉnh hấp thụ trong vùng khả kiến, là xúc tác quang trong phân tách nước [41].  $\text{FeTiO}_3$  có năng lượng vùng cấm 2,8 eV và hấp thụ ánh sáng khả kiến. Composite  $\text{FeTiO}_3$  và  $\text{TiO}_2$  được nghiên cứu cho phân hủy 2-propenol dưới ánh sáng khả kiến [42]. Trong composite này,  $\text{TiO}_2$  hoạt động như là thành phần bắt giữ lỗ trống, do đó ngăn cản sự tái tổ hợp điện tử - lỗ trống.  $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$  kích thước nano hoạt tính quang cao trong việc loại bỏ 2-propanol và chuyển hóa  $\text{CO}_2$  trong pha khí dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến ( $\lambda \geq 420$  nm). Hoạt tính xúc tác quang cao của  $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$  được giải thích bằng cơ chế chuyển đổi lỗ trống giữa các chất bán dẫn tạo ra bởi vị trí tương đối đặc biệt của hai chất bán dẫn này [43]. Trong khi đó, sợi nano  $\text{CdTiO}_3$  ( $E_g$  2,8 eV) nung ở 800 °C được ghi nhận có hoạt tính xúc tác quang vượt trội đối với quá trình hủy thuốc nhuộm rhodamine 6G (R6G) [44]. Một công trình nghiên cứu khác với hợp chất perovskite  $\text{SrTiO}_3$  có tính chất quang xúc tác cũng được đánh giá cao [45].

Trong số các công trình nghiên cứu đã công bố, lanthanate là nhóm perovskite được nghiên cứu nhiều nhất để xử lý chất ô nhiễm. Tuy nhiên, có rất ít công trình về ứng dụng của perovskite lanthanate trong xử lý khí, hầu hết các công bố chủ yếu tập trung vào xử lý trong dung dịch. Trong số các ứng dụng xử lý khí, có thể kể đến hệ vật liệu perovskite  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) làm xúc tác chuyển hóa khí propylene và isobutene ở 573 K [42]. Kết quả chỉ ra hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu perovskite  $\text{LaBO}_3$  tăng theo thứ tự  $\text{LaFeO}_3 < \text{LaCrO}_3 < \text{LaNiO}_3 < \text{LaMnO}_3$

< LaCoO<sub>3</sub>. LaMnO<sub>3</sub> điều chế bằng phương pháp sol – gel có hoạt tính xúc tác, độ bền và độ ổn định cao hơn trong phản ứng phân hủy toluene so với mẫu điều chế theo hai phương pháp đốt cháy glycine và đồng kết tủa. LaMnO<sub>3</sub> thu được có cấu trúc mặt thoi (rhombohedral) với kích thước hạt 29,4 nm, diện tích bề mặt riêng 13,9 m<sup>2</sup>/g khi nung ở 750 °C trong 2 giờ [38]. Bên cạnh đó, LaMnO<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel đã thể hiện hoạt tính cao trong quang phân hủy methyl da cam trong nước dưới ánh sáng khả kiến, với 60 ppm xúc tác LaMnO<sub>3</sub> có thể phân hủy tới 98 % methyl da cam ở nồng độ 6 ppm trong 90 phút phản ứng [46]. LaMnO<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp sol-gel với kích thước hạt 75 nm đã xử lý 100% xanh metylen (MB) dưới ánh sáng mặt trời trong 6 giờ và sử dụng tác nhân oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [47]. Trong khi đó, LaMnO<sub>3</sub> được điều chế bằng cách đốt cháy gel từ các muối nitrate kim loại và acid citric, có thể phân hủy khoảng 76% methyl da cam sau khi phản ứng dưới ánh sáng mặt trời trong 36 giờ [48]. LaMnO<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa với kích thước hạt 44 nm và năng lượng vùng cấm là 1,24 eV cho thấy hiệu suất phân hủy xanh metylen (MB) là 94% khi kết hợp quá trình quang hóa và siêu âm [49]. Sự kết hợp giữa LaMnO<sub>3</sub> với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và tia UV cho hiệu quả loại bỏ phenol cao dưới tác dụng của tia UV [50].

Việc biến tính các chất xúc tác perovskite cũng đã được nghiên cứu để tăng cường hoạt tính quang của chúng. Xúc tác quang nanocomposite LaMnO<sub>3</sub>-graphene điều chế bằng phương pháp sol-gel, có hiệu suất quang xúc tác cao hơn LaMnO<sub>3</sub> dưới ánh sáng UV-Vis, có thể do khả năng tái hợp cao của các cặp electron-lỗ trống quang sinh và diện tích bề mặt riêng lớn làm tăng khả năng hấp phụ chất màu hữu cơ và cải thiện hiệu quả chuyển đổi [51]. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8) được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel, hiệu suất phân hủy methyl da cam dưới ánh sáng UV trong 150 phút cao nhất là 11,32% [52]. Khảo sát hoạt tính xúc tác của (La,Ca)Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> trong phản ứng oxy hóa alcohol benzylic của nhóm nghiên cứu cho thấy xúc tác có hoạt tính tốt nhất khi x=0,2 và khi thay thế kim loại La vào vị trí A perovskite có hoạt tính cao hơn khi thay thế bằng Ca [53].

Từ các kết quả nghiên cứu trên, có thể thấy hệ vật liệu perovskite có hoạt tính quang xúc tác cao dưới ánh sáng khả kiến, tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu mới tập trung vào xử lý các chất ô nhiễm trong nước, nghiên cứu ứng dụng perovskite trong xử lý khí thải vẫn chưa có nhiều công trình nghiên cứu về động học phản ứng phân hủy khí thải của chúng, đặc biệt là ở dạng xúc tác màng mỏng.

### ***1.2.3. Một số phương pháp điều chế perovskite***

Perovskites có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau: phương pháp đồng kết tủa, đồng tạo phức, phương pháp sol-gel,... Mỗi phương pháp đều có ưu và nhược điểm khác nhau. Tùy theo điều kiện tổng hợp và hướng ứng dụng trong quá trình cụ thể mà vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp thích hợp. Dưới đây là một số phương pháp tổng hợp perovskite được công bố trong các nghiên cứu trước đây.

#### ***1.2.3.1. Phương pháp đồng kết tủa***

Đây là một phương pháp hóa học trong đó dung dịch muối chứa hỗn hợp các cation kim loại ở dạng hydroxide, carbonate, citrate,... Kết tủa xảy ra khi dung dịch đạt đến trạng thái bão hòa. Phương pháp này có ưu điểm là quá trình kết tinh xảy ra ngay khi ở nhiệt độ thấp, vật liệu thu được có độ đồng đều cao và kích thước hạt nhỏ. Nhược điểm là do phải chọn điều kiện để kết tủa đồng thời các ion kim loại nên phương pháp này khó thực hiện, phải khảo sát nhiều yếu tố ảnh hưởng: nhiệt độ và thời gian nung, giá trị pH của môi trường, tỉ lệ mol chất tạo gel/kim loại, nhiệt độ tạo gel,... để tìm ra quy trình tổng hợp vật liệu tốt nhất. Những công việc này đòi hỏi nhiều thời gian và công sức [54], độ tinh khiết của vật liệu không cao, phải nung ở nhiệt độ cao mới thu được sản phẩm. Một số perovskite được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa như  $\text{LaMnO}_3$  [49],  $\text{LaNiO}_3$  [55],  $\text{LaFeO}_3$  [56],  $\text{LaCoO}_3$  [57].

#### ***1.2.3.2. Phương pháp đồng tạo phức***

Cơ sở của phương pháp: Cho các muối kim loại tạo phức cùng với một hay một số phối tử vào cùng dung dịch, hay các dung dịch khác nhau, sau đó hoà trộn thành dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, tiến hành phân hủy nhiệt phức chất có thành phần hợp thức mong muốn. Quá trình phân hủy nhiệt này chủ yếu loại bỏ các thành phần hữu cơ trong hỗn hợp. Ưu điểm của phương pháp là đạt được sự phân bố lý tưởng các cấu tử trong hệ vì trong mạng lưới tinh thể của phức rắn đã có sự phân bố các ion hoàn toàn trật tự hoàn toàn trật tự của các ion do trong hỗn hợp ban đầu đưa vào nung (hỗn hợp các phức chất) đã có tỷ lệ hợp thức của các cấu tử đúng như trong vật liệu mong muốn. Nhiệt độ phân huỷ (nung) của quá trình không cao (thường khoảng  $500\text{-}600^\circ\text{C}$ , trong khoảng cháy hoàn toàn các mạch hữu cơ). Nhược điểm là công việc tổng hợp phức chất tương đối phức tạp đòi hỏi nhiều phối tử đắt tiền, các vật liệu đòi hỏi phải bảo đảm chính xác tỉ lệ hợp thức [58].

### 1.2.3.3. Phương pháp sol – gel

Trong phương pháp sol-gel, bước đầu tiên là quá trình thủy phân trong dung dịch và ngưng tụ các tiền chất để tạo gel. Các tiền chất để tạo dạng gel là các hợp chất hoạt động của kim loại, chẳng hạn như alkoxit của silic, nhôm, titan, v.v. Giai đoạn này có thể được kiểm soát bằng cách thay đổi pH, nhiệt độ và thời gian phản ứng, xúc tác, nồng độ thuốc thử, tỷ lệ nước, v.v. Các hạt gel phát triển và đông lại để tạo thành một mạng polyme liên tục. Sau khi sấy khô, gel được nung nóng để loại bỏ các phân tử dung môi. Sản phẩm cuối cùng thu được bằng cách làm khô siêu tới hạn được gọi là aerogel và sản phẩm sấy khô được gọi là xerogel. Sản phẩm thu được có đặc tính kết tinh tốt, đồng nhất, kích thước hạt nhỏ (cỡ nano), diện tích bề mặt riêng lớn, ....., phù hợp cho các ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác. Một số kết quả nghiên cứu điều chế perovskite bằng phương pháp sol-gel được tóm tắt trong bảng 1.2.

**Bảng 1.2.** Một số perovskite tổng hợp bằng phương pháp sol – gel

Perovskite	Nhiệt độ nung (°C)	Diện tích bề mặt (m <sup>2</sup> /g)	Kích thước hạt (nm)	Năng lượng vùng cấm (eV)	Tài liệu tham khảo
BiFeO <sub>3</sub>	500	8,3	80 – 120	2,18	[59]
LaFeO <sub>3</sub>	500	25,8	24,0	2,11	[60]
LaMnO <sub>3</sub>	600	15,5	75,0	-	[47]
LaMnO <sub>3</sub>	800	-	20 – 30	1	[46]
LaNiO <sub>3</sub>	600	14,1	23,1	2,26	[61]

Qua các kết quả nghiên cứu đã công bố có thể thấy rằng perovskite điều chế bằng phương pháp sol-gel thì cần phải khảo sát các yếu tố phản ứng để thu sản phẩm có các tính chất mong muốn như nhiệt độ nung và thời gian nung. Trong quá trình tổng hợp, nếu nhiệt độ nung và thời gian nung không phù hợp có thể dẫn đến hiện tượng thiêu kết, làm giảm hoạt tính của xúc tác. Tuy nhiên, phương pháp này cho sản phẩm có độ kết tinh tốt, độ đồng nhất cao, kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn và năng lượng vùng cấm thấp. Do đó, trong khuôn khổ luận án này, phương pháp sol-gel được chọn để điều chế perovskite LaMO<sub>3</sub> (M: Mn, Fe, Co), trong đó nghiên cứu sẽ triển khai các thí nghiệm với các điều kiện tổng hợp vật liệu khác nhau nhằm tìm ra điều kiện tổng hợp phù hợp nhất.

### 1.3. Quang oxy hóa trên xúc tác vật liệu khung cơ kim (MOFs)

Trong những năm gần đây vật liệu khung cơ – kim (Metal Organic Frameworks - MOFs) được coi là vật liệu tiềm năng cho nhiều ứng dụng. Đặc biệt, MOFs được biết đến như chất bán dẫn do sự chuyển đổi quang, hoạt tính điện hóa và quang hóa [62, 63]. Đặc tính quang xúc tác của MOF 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 [64, 65]. 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 nhất của vật liệu MOFs là vùng cấm rất gần với vùng HOMO- LUMO. Điều này giúp có thể 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, hay nhóm alkyl để tăng hoạt tính quang của MOFs, do đó hiệu quả sử dụng ánh sáng mặt trời cao hơn [66].

Trong những năm gần đây, khung kim loại-hữu cơ (MOF) được xem là vật liệu tiềm năng cho nhiều ứng dụng. Đặc biệt, MOFs được biết đến là chất bán dẫn do sự chuyển đổi quang học, hoạt tính điện hóa và quang hóa của chúng [65, 66]. Tính chất quang xúc tác của MOFs có liên quan đến sự hấp phụ photon bởi các liên kết hữu cơ và sự truyền năng lượng đến các vị trí kim loại dưới vùng ánh sáng tử ngoại hoặc khả kiến [67, 68]. Một điều đáng chú ý là so với các chất quang xúc tác truyền thống, MOFs có khả năng quang hóa tốt hơn, và ưu điểm lớn nhất của MOFs là vùng cấm rất gần với vùng HOMO-LUMO. Điều này giúp dễ dàng thay đổi năng lượng vùng cấm khi bổ sung các kim loại chuyển tiếp, các nhóm chức hữu cơ như halogen, amine hoặc nhóm alkyl để tăng hoạt tính quang của MOF nhằm sử dụng hiệu quả hơn ánh sáng mặt trời [69].

Các vật liệu MOFs sử dụng trong xúc tác quang gồm 3 loại khác nhau: i) Loại đơn giản nhất là sử dụng MOFs trực tiếp làm xúc tác quang hóa [67, 68], ii) Loại thứ hai là kết hợp MOFs với các ligand hữu cơ hoặc sử dụng các loại MOFs biến tính làm xúc tác cho các quá trình quang hóa [69-72], iii) Loại thứ ba sử dụng tính chất bán dẫn của các tâm kim loại hiện diện trong MOFs hoặc đưa chúng lên MOFs [73-75]

Có một số nghiên cứu ứng dụng chất xúc tác quang MOFs cho phản ứng quang phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ dưới tia UV, khả kiến hoặc UV-khả kiến đã được công bố. Nhiều kim loại chuyển tiếp được sử dụng trong MOFs như Zn(II)[76], Cu(I)/Cu(II) [77, 78] và Fe(II)/Fe(III) [79, 80]. Trong đó Zn trong MOF -5, PCN-224 đã được chứng minh chúng là vật liệu tiềm năng đối với chất xúc tác



quang [83] và sử dụng như một chất xúc tác quang với phổ hấp thụ mở rộng đến 400 nm [78-84]. MOF-5 là vật liệu MOF đầu tiên được sử dụng trong lĩnh vực quang xúc tác. Cấu trúc MOF-5 gồm các chấm lượng tử bán dẫn rời rạc  $Zn_4O_{13}$  được ổn định và kết nối với nhau bằng các linker terephthalate. Terephthalate có thể hấp thụ ánh sáng và làm cho chấm bán dẫn trở nên nhạy quang. Bằng cách đó, MOF-5 thể hiện là xúc tác quang có hoạt tính cao trong phân hủy phenol [76]. Trong một kết quả khác, MOF  $Zn_4O$  (UTSA-38) với năng lượng vùng cấm 2,38 eV được nghiên cứu cho phân hủy của metyl da cam dưới ánh sáng dưới ánh sáng UV-vis [81]. MOF-74, vật liệu lỗ xốp đơn hướng và có mật độ cation kim loại không bão hòa phối trí cao, tạo các tâm liên kết cho các phân tử hấp phụ [82]. Bên cạnh đó, do sự tương tác mạnh giữa các tâm kim loại mở và các phân tử khí, một lượng khí đáng kể có thể bị hấp phụ ngay cả ở áp suất thấp, dẫn đến khả năng hấp phụ và độ chọn lọc hấp phụ khí cao [83]. Ngoài ra, sự hiện diện của các tâm kim loại mở cũng có vai trò quan trọng đối với ứng dụng làm xúc tác [84]. Tuy Zn-MOF-74 có cả các tâm kim loại mở và kim loại cảm quang là cơ sở lý tưởng cho các phản ứng quang xúc tác nhưng hoạt tính quang xúc tác của nó chưa được nghiên cứu.

Nhóm nghiên cứu của Gascon đã chứng minh năng lượng vùng cấm của MOFs có thể thay đổi tùy theo linker được sử dụng [73]. Các nghiên cứu này đã sử dụng các vật liệu khung cơ kim isorecticular MOFs (IRMOF-1, IRMOF-2, IRMOF-7, IRMOF-8, IRMOF-9) để thực hiện phản ứng quang oxy hóa propene trong pha khí. Đặc biệt, IRMOF-8 thể hiện hoạt tính cao hơn ZnO, một xúc tác quang hóa thông dụng.

Ba vật liệu MOF gần đây được công bố  $[Co_2(C_{10}H_8N_2)][C_{12}H_8O(COO)_2]_2$ ,  $[Ni_2(C_{10}H_8N_2)_2][C_{12}H_8O(COO)_2]_2 \cdot H_2O$  và  $[Zn_2(C_{10}H_8N_2)][C_{12}H_8O(COO)_2]_2$  là các xúc tác quang có hoạt tính cho phân hủy orange G, rhodamine B, Remazol Brilliant Blue R và methylene blue [85]. Trong khi đó, Li và các cộng sự tổng hợp 3 loại MOF là  $[Co(btec)_{0,5}(bimb)]_n$ ,  $[Ni(btec)_{0,5}(bimb)(H_2O)]_n$  và  $[Cd(btec)_{0,5}(bimb)_{0,5}]$  và chứng minh hoạt tính quang oxy hóa dưới ánh sáng khả kiến của chúng tốt hơn  $TiO_2$  (Degussa P-25) trong phân hủy X3B [86].

Wen và các cộng sự đã nghiên cứu một vài loại xúc tác trên cơ sở MIL-53(M) (M- Fe, Cr, Al) cho phân hủy thuốc nhuộm methylene blue (MB) dưới bức xạ ánh sáng UV và khả kiến. Kết quả cho thấy, sau 20 phút có 99%, 24% và 47% MB bị phân hủy với sự có mặt tương ứng của Fe- MIL-53, Cr- MIL-53, Al- MIL-53 [87]. Một nghiên cứu khác chứng minh hoạt tính quang cho phản ứng khử  $CO_2$  và tạo  $H_2$

của Ti có sẵn trong MIL-125 [67, 68]. UiO là họ MOF trên cơ sở SBU là  $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$  và cầu ligand dicarboxylate có tính bền nước cao [88, 89]. Vật liệu này được ứng dụng làm xúc tác quang cho phản ứng oxy hóa nước và quang hydro hóa  $CO_2$  thành nguồn nhiên liệu thay thế dưới ánh sáng bước sóng lớn hơn 300 nm [89]. UiO66 được xem là MOF bền vững và ổn định cấu trúc [90]. Sự ổn định nhiệt của MOF dựa trên lực liên kết kim loại phối tử và được xác định bởi tính chất của cả ion kim loại và phối tử. Các tương tác liên kết kim loại - phối tử trong MOF bị ảnh hưởng đáng kể bởi các trạng thái oxy hóa, bán kính hoặc mật độ điện tích của các ion kim loại. Trong Zr-MOF, Zr(IV) có trạng thái oxy hóa cao hơn so với MOF M-base (M là viết tắt của nguyên tố kim loại với mức oxy hóa I, II, III). Mật độ điện tích cao, cùng với sự phân cực liên kết làm cho ion trung tâm Zr(IV) liên kết mạnh với các nguyên tử O carboxylate trong hầu hết các carboxylate - Zr-MOF [91]. Các ion Zr (IV) và các phối tử carboxylate tương ứng được xem là acid và base, tạo nên những liên kết mạnh. Từ đó dẫn đến sự ổn định của Zr-MOF trong dung môi hữu cơ và nước. UiO66 có nhiệt độ phân hủy trên 300 °C và bền với nhiều hóa chất [92]. Tuy nhiên, Zr-MOF không ổn định trong môi trường có tính kiềm vì nhóm hydroxyl của dung dịch kiềm có thể tạo thành liên kết mạnh hơn với Zr (IV) trong carboxylate.

Một số tác giả đã chứng minh nhóm amine có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến [67, 68, 93], đó là cơ sở để UiO66 kết hợp một nhóm amin vào liên kết hữu cơ nhằm tăng cường khả năng hoạt động [94]. Mẫu UiO66-NH<sub>2</sub> cho thấy hoạt tính quang xúc tác quang cao hơn khi chuyển hóa để chuyển hóa  $CO_2$  [95]. UiO66-NH<sub>2</sub> có cấu trúc tương tự như UiO66, chỉ khác là các liên kết hữu cơ BDC được thay thế bởi H<sub>2</sub>N-H<sub>2</sub>BDC (2-aminobenzenedicarboxylate) [95]. Các nhóm -NH<sub>2</sub> không làm thay đổi cấu trúc liên kết của UiO66. Đặc biệt, có sự thống nhất năng lượng liên kết của các nguyên tử Zr, C và O trong cả UiO-66 và UiO66-NH<sub>2</sub>. Yanghe cùng các đồng nghiệp sử dụng UiO66-NH<sub>2</sub> làm xúc tác cho quá trình quang khử  $CO_2$  dưới nguồn bức xạ ánh sáng khả kiến [94]. Nghiên cứu này cho thấy tiềm năng lớn của việc sử dụng MOFs như là các chất xúc tác quang hóa có thể điều chỉnh cấu trúc và có thể tái chế trong quá trình khử  $CO_2$ .

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu đã công bố, ta thấy tương tự perovskite, vật liệu MOFs với đặc điểm cấu trúc và thành phần gồm kim loại và liên kết hữu cơ là cơ sở lý tưởng để trở thành chất quang xúc tác tiềm năng. Tuy nhiên, 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 các vật liệu này trong xử lý khí thải rất ít công trình nghiên cứu, đặc biệt xúc tác dạng màng mỏng.

Chính vì vậy, luận án tập trung nghiên cứu điều chế xúc tác quang ứng dụng ở dạng màng mỏng mà trước đây chưa có được công bố: Các vật liệu perovskite ( $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ) và các vật liệu MOF ( $\text{UiO66}$ ,  $\text{UiO66-NH}_2$ ,  $\text{Zn-MOF-74}$ ). Bên cạnh đó, việc nghiên cứu sử dụng chúng trong phản ứng quang oxy hóa VOCs (điển hình là *p*-xylene) ở pha khí và nghiên cứu động học của quá trình phản ứng là điểm mới của luận án, nhằm tạo nền tảng cho việc triển khai ứng dụng sản phẩm với quy mô lớn trong công nghiệp.

#### 1.4. Động học phản ứng quang xúc tác trên vật liệu khác nhau

##### 1.4.1. Cơ chế quang oxy hóa xúc tác trên cơ sở $\text{TiO}_2$

Hiện nay, đã có nhiều công trình nghiên cứu công bố về hoạt tính quang xúc tác dựa trên cơ sở  $\text{TiO}_2$  và đã có một số tài liệu cho thấy cơ chế của các phản ứng quang oxy hóa xúc tác trên cơ sở các hệ xúc tác  $\text{TiO}_2$  khác nhau. Tuy nhiên, cơ chế oxy hóa quang xúc tác không dựa trên  $\text{TiO}_2$  được nghiên cứu rất ít. Theo [47, 49], khi perovskite (ví dụ  $\text{LaMnO}_3$ ) hấp thu một photon có năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng vùng cấm, các electron từ vùng hóa trị bị kích thích sẽ chuyển lên vùng dẫn ( $e_{cb}^-$ ) và để lại một lỗ trống có điện tích dương ( $h_{vb}^+$ ) trong vùng hóa trị.



Các lỗ trống ( $h_{vb}^+$ ) khuếch tán ra bề mặt và phản ứng với  $\text{H}_2\text{O}$  hoặc  $\text{OH}^-$  để tạo ra các gốc hydroxyl  $\cdot\text{OH}$  theo các phản ứng (1.1) và (1.2), còn khi  $e_{cb}^-$  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 gốc  $\cdot\text{O}_2^-$  theo các phản ứng (1.3) – (1.5). Các gốc tự do hydroxyl  $\cdot\text{OH}$  có tính oxy hóa rất mạnh ( $E_o = + 2,8 \text{ V}$ ) và gốc  $\cdot\text{O}_2^-$  có tính khử nên có khả năng oxy hóa - khử các chất hữu cơ trên bề mặt để tạo thành các sản phẩm phân hủy ( $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ ) [47, 96]. Nhìn chung, cơ chế quang oxy hóa trên các xúc tác khác nhau đã được công bố tương đồng với cơ chế được đề xuất cho xúc tác trên nền  $\text{TiO}_2$ .

##### 1.4.2. Động học quá trình oxy hóa quang xúc tác

Nghiên cứu động học quang xúc tác oxy hóa có ý nghĩa to lớn cả về ứng dụng thực tế và lý thuyết cơ bản. Trong quang xúc tác, tương tác giữa các hợp chất hữu cơ và bề mặt chất xúc tác đóng vai trò quan trọng. Sự hấp phụ của các hợp chất này trên bề mặt chất xúc tác quang là điều kiện tiên quyết để đạt hiệu quả cao. Cho đến nay, các nghiên cứu động học về sự phân hủy quang xúc tác của các chất ô nhiễm

trong môi trường nước và khí chủ yếu được thực hiện trên các hệ xúc tác dựa trên  $\text{TiO}_2$ . Một số mô hình động học đã được đề xuất cho các phản ứng quang xúc tác [97], trong đó cơ chế Langmuir-Hinshelwood (L-H) được chấp nhận rộng rãi nhất để mô tả các phản ứng trong pha lỏng và khí, gián đoạn hay liên tục và sử dụng chất xúc tác  $\text{TiO}_2$  dạng bột, cũng như chất xúc tác màng mỏng [101] và  $\text{TiO}_2$  biến tính  $\text{TiO}_2/\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  [98].

Đối với quá trình diễn ra trong pha khí, trong nhiều nghiên cứu, mô hình động học Langmuir-Hinshelwood dạng đơn giản được sử dụng để mô tả, ví dụ quá trình phân huỷ trichloroethylene (TCE) và methanol [99]. Theo mô hình Langmuir đơn giản, tốc độ của phản ứng quang xúc tác tỉ lệ với độ che phủ bề mặt  $\theta$ , và được biểu diễn như sau [99, 100]:

$$r = k\theta = \frac{kKC_A}{1 + KC_A} \quad (1.10)$$

Với  $r$  là tốc độ phản ứng;  $k$  là hằng số tốc độ,  $\theta$  độ phủ bề mặt của chất bị hấp phụ;  $K$  là hằng số cân bằng hấp phụ của chất phản ứng trên bề mặt xúc tác được chiếu sáng và  $C_A$  là nồng độ chất phản ứng. Khi  $C_A$  nhỏ, phương trình (1.10) tuân theo phương trình động học bậc nhất.

Trong trường hợp có sự hấp phụ cạnh tranh giữa tác chất và nước, phương trình tốc độ Langmuir – Hinshelwood lưỡng phân tử được mô tả như sau [105-107]:

$$r = k \frac{K_1 C_1}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (1.11)$$

Trong đó  $K_1$  và  $K_2$  là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir,  $C_1$  và  $C_2$  tương ứng là nồng độ của chất phản ứng và nước.

Phương trình động học (1.11) biểu thị sự hấp phụ cạnh tranh giữa nước và ethylene, benzen [101], cả ethylene và 1-butene trên cùng một loại tâm của  $\text{TiO}_2$  [102] và 1-butene trên màng  $\text{SnO}_2$  và  $\text{TiO}_2$  [103]. Ở đây, hơi nước không tham gia phản ứng nhưng cạnh tranh các tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác với các chất ô nhiễm. Trong khi phương trình động học (1.12) được áp dụng để thể hiện sự thúc đẩy và kìm hãm phản ứng bởi cả chất hữu cơ và nước, trong đó nước không chỉ bị hấp phụ cạnh tranh mà còn tham gia vào phản ứng với chất hữu cơ [104, 105]:

$$r = \frac{kK_1 C_1 K_2 C_2}{(1 + K_1 C_1 + K_2 C_2)^2} \quad (1.12)$$

Dựa trên phương trình Langmuir-Hinshelwood lưỡng cấu tử, Wang et al. [106] đề xuất các mô hình khác nhau cho phản ứng quang xúc tác phân huỷ TCE trong pha

khí trên TiO<sub>2</sub> mang trên hạt thủy tinh. Ngoài phương trình (1.12), hai phương trình khác (1.13) và (1.14) cũng được đề xuất.

$$r = k \frac{K_1 K_2 C_1 C_2}{(1 + K_1 C_1)(1 + K_2 C_2)} \quad (1.13)$$

Phương trình (1.13) mô tả TCE và hơi nước hấp phụ trên các tâm hoạt động khác nhau. Trong khi hai thành phần ở vế phải của phương trình (1.14) mô tả sự hấp phụ cạnh tranh giữa TCE và hơi nước trên cùng một tâm hoạt động.

$$r = k \left( \frac{K_1 C_1}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \right) \left( \frac{K_2 C_2}{1 + K_3 C_1 + K_4 C_2} \right) \quad (1.14)$$

Trong tất cả các phương trình trên, người ta đưa ra giả thiết sản phẩm phản ứng không ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng và các thông số chính là nồng độ của chất cần phân hủy và hơi nước. Tuy nhiên, do chất hữu cơ bị phân hủy thành CO<sub>2</sub> và các chất trung gian khác, sự ảnh hưởng của các hợp chất này phải được xem xét trong phương trình động học Langmuir-Hinshelwood ngay cả khi chúng bị hấp phụ kém lên bề mặt chất xúc tác [107]. Dạng tổng quát của phương trình Langmuir-Hinshelwood cho phản ứng quang xúc tác trong trường hợp này được đưa ra như sau [108]:

$$r_i = \frac{k_i K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (1.15)$$

Trong đó chỉ số *i* chỉ cấu tử *i*, *r<sub>i</sub>* là tốc độ phản ứng (mol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) của cấu tử *i*, *k<sub>i</sub>* là hằng số động học của phản ứng (mol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>), *K<sub>i</sub>* là hằng số hấp phụ (mol<sup>-1</sup>.L) và *C<sub>i</sub>* là nồng độ của các chất tham gia (mol.L<sup>-1</sup>).

Đối với phản ứng quang xúc tác, thông lượng cũng như cường độ sáng đóng vai trò quan trọng. Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào thông lượng photon của ánh sáng UV ( $\Phi$ ) theo qui luật hàm mũ [109]:

$$r = r' \Phi^\beta \quad (1.16)$$

Trong đó *r'* là tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào thông lượng photon và  $\beta$  là bậc phản ứng theo thông lượng ánh sáng.

Martin và cộng sự [110] mô tả tốc độ phân huỷ cloroform khi có O<sub>2</sub> bằng phương trình sau:

$$r = k_{obs} \sqrt{I_a} \quad (1.17)$$

Với *I<sub>a</sub>* là cường độ ánh sáng tới (μE.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) và *k<sub>obs</sub>* là hằng số tốc độ biểu kiến.

Trong khi đó Kormann và cộng sự [111] chỉ ra tốc độ thực nghiệm của quá trình oxy hóa chloroform được biểu diễn theo biểu thức:

$$r = k\Phi I_a [O_2]_{ads} [CHCl_3]_{ads} \quad (1.18)$$

Trong đó,  $\Phi$  là hiệu suất chuyển đổi photon- sản phẩm,  $I_a$  là cường độ ánh sáng được hấp thụ,  $[O_2]_{ads}$  và  $[CHCl_3]_{ads}$  là nồng độ  $O_2$  và chloroform bị hấp phụ trên xúc tác. Với  $[CHCl_3]_{ads} = [CHCl_3]\theta_{CHCl_3}$  và  $\theta_{CHCl_3}$  là độ che phủ của chloroform hấp phụ. Các tác giả [112] đã chỉ ra vai trò của cường độ nguồn sáng, nhiệt độ phản ứng và các thành phần nguyên liệu đối với tốc độ phân hủy etylene trên xúc tác quang  $TiO_2$  được điều chế bằng phương pháp sol-gel, nhưng ảnh hưởng của sản phẩm  $CO_2$  đến tốc độ phản ứng vẫn chưa được làm rõ. Trong công bố trước đây của nhóm nghiên cứu [113], động học của quá trình quang oxy hóa p-xylene trong pha khí đã được nghiên cứu trên màng mỏng  $TiO_2$  Degussa (P25) dưới sự chiếu xạ của ánh sáng UV bước sóng 365 nm ở nhiệt độ môi trường. Ảnh hưởng của nồng độ p-xylene, oxy, hơi nước, sản phẩm  $CO_2$  và cường độ ánh sáng đến tốc độ phản ứng được khảo sát. Động học của phản ứng được mô tả theo phương trình sau:

$$r = \frac{kP_{xyl} [k_1 P_{O_2} + k_1' P_{H_2O}^{0.5}] I_a^{0.537}}{(1 + k_2 P_{xyl} + k_4 P_{H_2O}^{0.5})^2} \quad (1.19)$$

Trong đó  $r$  là tốc độ phản ứng của quá trình quang oxy hóa p-xylene;  $k, k_i$  là hằng số động học;  $P_i$  là áp suất riêng phần của các thành phần tương ứng;  $I_a$  là tổng cường độ ánh sáng.

Trong phương trình (1.19), giá trị của  $k_2$  rất nhỏ so với  $k_4$  và phương trình (1.19) trở thành (1.20)

$$r = \frac{kP_{xyl} [k_1 P_{O_2} + k_1' P_{H_2O}^{0.5}] I_a^{0.537}}{(1 + k_4 P_{H_2O}^{0.5})^2} \quad (1.20)$$

Từ những phân tích trên, vật liệu perovskite và MOFs là chất xúc tác quang có thể ứng dụng phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong vùng ánh sáng khả kiến. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu động học trước đây được thực hiện trên chất xúc tác trên nền  $TiO_2$ , nghiên cứu về động học và cơ chế phân hủy quang của p-xylene ở thể khí trên chất bán dẫn perovskite và MOFs vẫn chưa được công bố. Trong nội dung của luận án này, động học quang xúc tác phân hủy p-xylene (1.21) trong pha khí trên màng mỏng của chất xúc tác quang dưới bức xạ UV-LED kết hợp ở nhiệt độ phòng và áp suất môi trường xung quanh sẽ được tiến hành nghiên cứu.



Việc nghiên cứu động học của các chất xúc tác quang, đặc biệt là ở dạng màng của vật liệu perovskite và MOFs đóng góp một kết quả mới, chưa từng được công bố trước đây cho quá trình ứng dụng các xúc tác quang này trên thực tiễn.

## 1.5. Mục tiêu và nội dung của luận án

### 1.5.1. Mục tiêu của luận án

Nghiên cứu tổng hợp các vật liệu perovskite nhạy ánh sáng khả kiến  $\text{LaMO}_3$  (M: Mn, Fe, Co) và các vật liệu khung cơ kim bền nhiệt, bền nước và có hoạt tính cao (UiO66, UiO66-NH<sub>2</sub> và Zn-MOF-74) 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 tốt nhất.

### 1.5.2. Nội dung của luận án

Với mục tiêu đã được xác định về việc tổng hợp các vật liệu perovskite và MOF khác nhau để ứng dụng làm xúc tác quang, đặc biệt điều chế ở dạng màng mỏng, các nội dung sau cần được tiến hành nghiên cứu để đáp ứng được mục tiêu của luận án:

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

(2) Nghiên cứu chế tạo các xúc tác quang màng mỏng vật liệu khung cơ kim bền nhiệt, bền nước và có hoạt tính cao (UiO66, UiO66-NH<sub>2</sub> và Zn-MOF-74) bằng phương pháp nhiệt dung môi theo qui trình tốt nhất được xác định trong nghiên cứu và kỹ thuật nhúng phủ.

(3) Khảo sát các tính chất hoá lý của sản phẩm tổng hợp được, dưới dạng bột và dạng màng mỏng bằng các phương pháp phân tích tiên tiến có độ tin cậy cao (XRD, FT-IR, SEM, TEM, UV-Vis, XPS...).

(4) Khảo sát hoạt tính của các chất xúc tác trong quá trình quang oxy hóa *p*-xylene ở nhiệt độ phòng ánh sáng hỗn hợp UV kết hợp với ánh sáng khả kiến. Xác định vùng ánh sáng hoạt động của từng loại xúc tác.

(5) Nghiên cứu toàn diện ảnh hưởng của các yếu tố đến tốc độ phản ứng, từ đó thiết lập phương trình động học quang oxy hóa sâu *p*-xylene trên các hệ xúc tác

quang khác nhau ( $\text{UiO66-NH}_2$  và  $\text{LaFeO}_3$ ) dưới chiếu xạ của ánh sáng tử ngoại và khả kiến.

Trên cơ sở kết quả nghiên cứu, lựa chọn và định hướng ứng dụng các xúc tác tốt nhất cho quá trình quang phân hủy khí thải trong thực tế.

### **1.6. Cách tiếp cận, phương pháp nghiên cứu**

- Các vật liệu perovskite được điều chế bằng phương pháp sol-gel, MOFs được điều chế bằng phương pháp nhiệt dung môi; xúc tác màng mỏng trên ống thủy tinh pyrex/thạch anh được điều chế bằng kỹ thuật nhúng phủ (dip-coating).

- Nghiên cứu tính chất lý – hóa của xúc tác:

+ Thành phần pha của xúc tác được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

+ Diện tích bề mặt riêng của xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ khí  $\text{N}_2$ ;

+ Hình ảnh bề mặt xúc tác được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM);

+ Khả năng hấp thụ photon của xúc tác được xác định bằng phương pháp phổ UV-Vis.

+ Các nhóm chức khác trên bề mặt xúc tác được xác định bằng phương pháp phổ FT-IR.

+Trạng thái oxy hóa của các nguyên tố trong thành phần vật liệu được xác định thông qua phương pháp quang phổ điện tử tia X – XPS.

+ Độ dày màng xúc tác được xác định trên thiết bị Alpha Step IQ KLA - CTENCOR.

- Hoạt tính của xúc tác màng mỏng được khảo sát theo phương pháp dòng vi lượng khí chiếu xạ bằng ánh sáng hỗn hợp UV-khả kiến hoặc khả kiến.

- Nghiên cứu động học phản ứng bằng phương pháp dòng tuần hoàn không gradien được chiếu xạ hỗn hợp UV-khả kiến

- Phương trình động học phản ứng được thiết lập trên cơ sở tính toán số liệu thực nghiệm theo phương pháp bình phương cực tiểu.

- Thành phần hỗn hợp phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí trên thiết bị HP 6890 plus GC với đầu dò FID cột DB-624 và sắc ký khí ghép khối phổ GC-MS 6890N/MSD5973 cột HP-Plot Q.



## CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

### 2.1. Các hóa chất sử dụng

Các hóa chất sử dụng trong luận án này được trình bày trong bảng 2.1. Quá trình vận chuyển, tồn trữ và sử dụng các hóa chất hoàn toàn tuân thủ theo khuyến cáo của nhà sản xuất và các dữ liệu trên MSDS (Material Safe Data Sheet).

**Bảng 2.1.** Bảng hóa chất sử dụng

Hóa chất	Nguồn gốc	Độ tinh khiết
Zirconium (IV) chloride ( $ZrCl_4$ )	Merck	98%
Zinc nitrate hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )	Xilong	> 99%
2-aminoterephthalic ( $NH_2$ - $H_2$ BDC)	Merck	98%
<i>n,n</i> -Dimethylformamide (DMF)	Prolabo	99,9%
2,5-Dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylic acid ( $H_4$ DOBDC)	Merck	98%
Terephthalic acid ( $H_2$ BDC)	Sigma	98%
Lantan nitrate ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )	Sigma	>99%
Sắt nitrate ( $Fe(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ )	Sigma	>99%
Mangan nitrat ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ )	Xi-long	$\geq 99\%$
Cobalt (II) nitrate ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )	Xi-long	99%
Methanol ( $CH_3OH$ )	Merck	99,8%
Citric acid ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )	Merck	>99%
<i>p</i> -Xylene ( $C_6H_4(CH_3)_2$ )	Merck	99%
Dung dịch ammoniac ( $NH_3$ )	Xi-long	25%
Axit flohidric (HF)	Xi-long	50 %
Kali hydroxide (KOH)	Xi-long	$\geq 85\%$
TiO <sub>2</sub> P25 Degussa	Merk	99,5%

### 2.2. Điều chế xúc tác

#### 2.2.1. Điều chế xúc tác $LaMO_3$ ( $M = Mn, Fe, Co$ ) bằng phương pháp sol – gel

Tỉ lệ mol của La:M trong phạm vi luận án khảo sát là 1,2:1; 1:1; và 1:1,2 (với M là Mn, Fe, Co trong các muối nitrat) và tỉ lệ mol của La:  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  là 1: 1,38. Các Perovskite tổng hợp tương ứng được ký hiệu 1,2La1M; 1La1M và 1La1,2M. Hỗn hợp này được hòa tan trong 125 mL nước cất. Khuấy liên tục hỗn hợp trên máy khuấy từ, đồng thời thêm từ từ dung dịch  $NH_3$  5 % để điều chỉnh pH của dung dịch

bằng 7, tiếp tục khuấy trong 2 giờ để tạo sol. Dung dịch được điều chỉnh về điều kiện ổn định thích hợp để già hóa trong không khí 24 giờ để tạo gel. Sau đó, tiến hành tạo màng xúc tác trên ống thủy tinh Pyrex bằng phương pháp nhúng phủ dung dịch sol-gel.

Để có sản phẩm dạng bột, phục vụ cho phân tích tính chất lý – hóa, gel được làm khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng, sấy gel lần lượt ở 80 °C, 100 °C và 120 °C trong thời gian 2 giờ cho mỗi nhiệt độ. Sản phẩm được nung ở các nhiệt độ và thời gian khảo sát khác nhau để thu được vật liệu perovskite tương ứng. Dựa trên các kết quả phân tích cấu trúc, tính chất hóa lý của vật liệu thu được sẽ lựa chọn điều kiện tốt nhất trong phạm vi khảo sát để tổng hợp vật liệu  $\text{LaMO}_3$ .

### **2.2.2. Điều chế xúc tác UiO-66 và UiO-66-NH<sub>2</sub>**

#### **2.2.2.1. Điều chế UiO-66: Quy trình điều chế UiO-66 thực hiện theo tài liệu [114]**

- Giai đoạn tạo tinh thể: Cho chính xác 38,136mg 1,4-benzendicarboxylic acid ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ) (0,227mmol) và 53 mg  $\text{ZrCl}_4$  (0,227mmol) vào erlen thủy tinh, sau đó thêm v mL DMF (v = 10 mL, 15 mL, 20 mL và 25 mL). Hỗn hợp được đậy kín để tránh bay hơi dung môi và đánh siêu âm đến khi tan hoàn toàn. Hỗn hợp hòa tan được chia nhỏ vào các lọ thủy tinh chịu nhiệt, đậy kín và cho vào tủ sấy gia nhiệt ở 120 °C trong vòng t giờ (t = 24, 36, 48, 60) sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng, thu được tinh thể màu vàng.

- Giai đoạn rửa dung môi: Gạn bỏ phần dung dịch, rửa tinh thể bằng DMF trong 3 lần liên tục mỗi lần ngâm 24 giờ.

- Giai đoạn trao đổi dung môi: Sau lần rửa cuối cùng, DMF được gạn bỏ, ngâm tinh thể trong  $\text{CH}_3\text{OH}$  trong 24 giờ. Tinh thể được trao đổi dung môi liên tục 3 lần. Sau đó cho  $\text{CH}_3\text{OH}$  vào tạo dung dịch huyền phù để chuẩn bị tạo màng.

#### **2.2.2.2. Điều chế UiO-66-NH<sub>2</sub>: Quy trình điều chế UiO-66-NH<sub>2</sub> dựa vào tài liệu [114].**

- Giai đoạn tạo tinh thể: Cho chính xác 0,252 g 2-aminoterephthalic ( $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ ) (1,392 mmol) và 0,324 g  $\text{ZrCl}_4$  (1,392 mmol) vào erlen thủy tinh, sau đó thêm v mL DMF (v = 10 mL, 16 mL, 22 mL và 30 mL). Hỗn hợp được đậy kín để tránh bay hơi dung môi và đánh siêu âm đến khi tan hoàn toàn. Hỗn hợp hòa tan được chia nhỏ vào các lọ thủy tinh chịu nhiệt, đậy kín và cho vào tủ sấy gia nhiệt ở 120 °C trong vòng t giờ (t = 12 giờ, 24 giờ, 36 giờ và 48 giờ) sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng, thu được tinh thể màu vàng.

- Các giai đoạn rửa dung môi, trao đổi dung môi và hoạt hóa: Thực hiện tương tự trong phần điều chế UiO66.

### 2.2.2.3. Quy trình điều chế xúc tác Zn-MOF-74 [115]

- Giai đoạn tạo tinh thể: Cho chính xác 0,25 g 2,5-Dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylic acid H<sub>4</sub>DOBDC và 1,00 g Zinc nitrate hexahydrate Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O vào erlen thủy tinh, sau đó thêm lần lượt 2,5 mL H<sub>2</sub>O và 20 – 80 mL N,N-dimethylformamide DMF. Hỗn hợp được đậy kín và đánh siêu âm đến khi tan hoàn toàn. Hỗn hợp hòa tan được chia nhỏ vào các lọ thủy tinh chịu nhiệt, đậy kín và cho vào tủ sấy gia nhiệt ở 100 °C trong khoảng thời gian t (18÷28 giờ), sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng, thu được tinh thể Zn-MOF-74.

- Các giai đoạn rửa dung môi, trao đổi dung môi và hoạt hóa: Thực hiện tương tự trong phần điều chế UiO66 và UiO-66-NH<sub>2</sub>.

### 2.2.3. Quy trình tạo màng xúc tác lên ống thủy tinh Pyrex [116]

#### 2.2.3.1. Xử lý bề mặt ống thủy tinh Pyrex

Ống thủy tinh pyrex được rửa sạch, sau đó ngâm trong dung dịch HF 1M trong 24 giờ nhằm tạo bề mặt nhám, tăng khả năng bám dính của vật liệu trên ống thủy tinh. Sau đó ống thủy tinh được rửa bằng nước cất và ngâm trong dung dịch KOH/CH<sub>3</sub>OH 1% trong 18 giờ để trung hòa lượng acid dư và ổn định bề mặt. Rửa ống thủy tinh bằng nước cất, làm khô và nung ống thủy tinh ở 450 °C trong 1 giờ. Cân chính xác khối lượng ống trước khi nhúng phủ vật liệu.

#### 2.2.3.2. Tạo màng xúc tác trên ống thủy tinh

Màng mỏng xúc tác được tạo thành trên bề mặt của ống pyrex có chiều dài 270 mm và đường kính ngoài 19 mm bằng hỗn hợp dạng gel của các perovskite và MOF UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub>. Việc tạo màng mỏng trên ống thủy tinh từ dung dịch Zn-MOF-74 không thành công do MOF này có kích thước hạt lớn (micromet), dẫn đến phân tán kém trong dung môi và dễ đóng cặn. Để khắc phục nhược điểm này, TiO<sub>2</sub> P25 Degussa là vật liệu kích thước hạt nano, trơ và ổn định hóa học, đã được thêm vào dung dịch Zn-MOF-74 để tăng cường khả năng kết dính. TiO<sub>2</sub> P25 bị kích thích dưới ánh sáng UV, nhưng không kích hoạt trong ánh sáng khả kiến, do đó hoạt tính quang xúc tác của Zn-MOF-74 dưới ánh sáng khả kiến không bị sai lệch khi có mặt P25. Tạo màng mỏng trên ống thủy tinh được thực hiện từ dung dịch huyền phù của bột Zn-MOF-74 và TiO<sub>2</sub> P25.

Tạo màng xúc tác bằng phương pháp nhúng phủ từ dung dịch được thực hiện như sau: Nhúng ống thủy tinh vào dung dịch cần tạo màng, một số lần, mỗi lần 1

phút, cho đến khi đạt khối lượng 15 mg/ống.. Sau mỗi lần nhúng xúc tác, ống thủy tinh phải sấy khô để xúc tác không bị rửa trôi trong lần nhúng tiếp theo. Sau đó, ống thủy tinh để khô trong không khí từ 20 đến 24 giờ. Cuối cùng, thu được ống xúc tác có khối lượng 15 mg xúc tác/ống thủy tinh. Ống thủy tinh sau đó được đem hoạt hóa để loại bỏ dung môi trong mao quản ở các điều kiện cụ thể như sau: i) 200 °C trong 7 giờ trong chân không đối với UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub>, ii) 250 °C trong 6 giờ trong chân không đối với Zn-MOF-74, iii) 500 °C trong 3 giờ đối với LaFeO<sub>3</sub> và LaMnO<sub>3</sub>, iiiii) 600 °C trong 2 giờ đối với LaCoO<sub>3</sub>.

Để khảo sát độ bền cơ học của lớp màng xúc tác bám trên ống pyrex, thực nghiệm được tiến hành như sau: Ống pyrex đã được nhúng phủ màng xúc tác được cho vào dòng khí với tốc độ dòng tổng bằng 18 L.h<sup>-1</sup> (cao hơn 6 lần so với tốc độ dòng khí khảo sát phản ứng oxy hóa). Thời gian khảo sát là 30 phút ở nhiệt độ phòng (cùng điều kiện khi tiến hành phản ứng oxy hóa). Trong thực nghiệm này, ống pyrex đã nhúng phủ lớp xúc tác được cân khối lượng trước và sau khi tương tác với dòng khí ở điều kiện trên.

### 2.3. 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 và cấu trúc tinh thể được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD); hình ảnh bề mặt xúc tác (SEM, TEM); diện tích bề mặt riêng của xúc tác được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ khí N<sub>2</sub> (BET); bước sóng ánh sáng 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 (phổ FT-IR), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và độ dày màng mỏng (phương pháp Stylus).

#### 2.3.1. Thành phần pha và cấu trúc tinh thể (XRD)

Các mẫu xúc tác được đo trên thiết bị nhiễu xạ X-Ray Diffraction Bruker D8 Advance, bức xạ CuK<sub>α</sub> (Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng thuộc Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam). Mẫu đo được nghiền thành dạng bột mịn, tạo bề mặt phẳng có bề dày khoảng 100 Å, sau đó tiến hành đo ở nhiệt độ phòng. Sai số trung bình của phương pháp 2–5 %, trong một số điều kiện tốt có thể có sai số nhỏ hơn, đến ± 0,5 %. Dựa vào phổ XRD, xác định kích thước trung bình của tinh thể ( $d_{\text{crl}}$ ) theo công thức Scherrer's:

$$d_{\text{crl}} = 57,3 \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad (1.1)$$

Trong đó:  $\lambda$  là bước sóng của bức xạ tia X, nm ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ); K là hằng số thường lấy 0,94;  $\beta_{1/2}$  là bề rộng nửa chiều cao cực đại của  $\frac{1}{2}$  cường độ tín hiệu, độ;  $\theta$  là góc Bragg; 57,3 là hệ số chuyển đổi đơn vị từ độ sang radian.

### 2.3.2. Diện tích bề mặt riêng của xúc tác (BET)

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được đo trên thiết bị BET NOVA 2200 E, số liệu được xử lý bằng phần mềm Quantan Chrome tại Phòng Thí nghiệm Công nghệ Nano thuộc Trung tâm Nghiên cứu Triển khai, Khu Công nghệ cao TP.HCM. Chất khí hấp phụ là  $N_2$ , nhiệt độ hấp phụ là  $-197 \text{ }^\circ\text{C}$ . Mẫu trước tiên được xử lý nhiệt trong dòng  $N_2$  ở nhiệt độ  $150\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$  trong 2 giờ. Tiếp theo là quá trình đo không có mẫu nhằm xác định sự gia tăng liên tục của thể tích khí, qua đó xác định áp suất hơi bão hòa của chất hấp phụ. Sau đó quá trình đo bắt đầu với mẫu xúc tác, xác định các số liệu thể tích  $V_i$  khí nitơ hấp phụ trong mẫu và áp suất hấp phụ tại mỗi thời điểm tương ứng của  $V_i$ . Quá trình đo kết thúc khi giá trị  $P/P_0 = 0,3$ . Kết quả được phân tích bằng phần mềm Autosorb phiên bản 2.1, được tính toán bằng phương trình BET như trong công thức dưới đây:

$$\frac{1}{W \cdot \left(\frac{P}{P_0} - 1\right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{(W_m \cdot C)} \times \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

Trong đó, P: áp suất khí;  $P_0$ : áp suất hơi bão hòa chất lỏng ở nhiệt độ hoạt động; W: khối lượng khí hấp phụ ở  $P_0$ ;  $W_m$ : khối lượng tác nhân hấp phụ trên bề mặt đơn lớp; C: hằng số tương quan năng lượng hấp phụ lớp đầu tiên và cường độ chất hấp phụ/bị hấp phụ.

Diện tích bề mặt riêng được tính theo công thức:

$$S = \frac{W_m \cdot A_{N_2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{M_{N_2}} \quad (2.3)$$

Trong đó, S: diện tích bề mặt riêng,  $\text{m}^2/\text{g}$ ;  $A_{N_2}$ : diện tích mặt cắt ngang 1 phân tử  $N_2 = 0,162 \text{ nm}^2$ ;  $M_{N_2}$ : khối lượng mol  $N_2$ ,  $28 \text{ g/mol}$ .

Đường đẳng nhiệt hấp phụ được đo đến áp suất tương đối  $P/P_0 = 0,98$ , sau đó tiến hành quá trình giải hấp.

### 2.3.3. Hình ảnh bề mặt vật liệu (SEM, TEM)

Ảnh SEM được chụp tại Phòng Thí nghiệm Công nghệ Nano, Trung tâm Công nghệ Triển khai–Khu Công nghệ cao với máy FE–SEM S4800, hãng Hitachi–Nhật.

Các thông số vận hành của máy: điện thế 5 kV, độ phóng đại từ 5000–300000 lần. Mẫu được cắt lát để chụp cấu trúc lỗ xốp bên trong mẫu.

Ảnh chụp TEM của xúc tác được thực hiện tại phòng thí nghiệm trọng điểm vật liệu polymer và composite, trường Đại học Bách Khoa TP.HCM, sử dụng thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM–JEOL 1400).

#### **2.3.4. Phổ FT-IR**

Mẫu xúc tác rắn được ép thành viên với KBr dưới áp suất với tỉ lệ khối lượng mẫu trên KBr là 1 %. Phổ IR của các mẫu được phân tích trên máy hiệu BRUKER tại Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tốc độ quét 1 lần/giây và số lần quét 30 lần.

#### **2.3.5. Xác định khả năng hấp thụ photon (UV – VIS) của xúc tác**

Phổ UV-Vis của xúc tác được xác định trên thiết bị Cary 5000 của hãng Varian thuộc Phòng vật liệu và ứng dụng quang sợi, Viện khoa học vật liệu, Viện hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam. Từ kết quả đo phổ UV–Vis, xác định được năng lượng vùng cấm của các xúc tác theo công thức:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.4)$$

Trong đó:  $E_g$  là năng lượng vùng cấm, eV;  $h$  là hằng số Planck ( $h = 6,6256.10^{-34}$  J =  $4,1344.10^{-15}$  eV);  $c$  là vận tốc ánh sáng trong chân không ( $c = 3.10^8$  m/s);  $\lambda$  là bước sóng của ánh sáng hấp thụ, nm.

#### **2.3.6. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)**

Thiết bị phân tích TGA là máy Q500 TA Instruments – Mỹ tại Trung tâm Kỹ thuật Nhựa – Cao su và Đào tạo Quản lý Năng lượng. Nghiên cứu này nhằm xác định các khoảng mất khối lượng tương ứng với các khoảng nhiệt độ nung vật liệu, nhằm xác định các giai đoạn trong quá trình tổng hợp vật liệu cũng như độ bền nhiệt của sản phẩm.

#### **2.3.7. Xác định độ dày của lớp màng mỏng bằng phương pháp Stylus**

Mẫu xúc tác được nhúng trên lam kính thủy tinh và được xử lý đúng theo quy trình phủ màng trên ống thủy tinh Pyrex sao cho đủ khối lượng xúc tác mong muốn. Độ dày mẫu được đo bằng thiết bị Dektak 6M của hãng Veeco – Mỹ tại Bộ môn Thiết bị và Vật liệu màng mỏng thuộc Khoa Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Thành phố Hồ Chí Minh.

### 2.3.8. Phổ quang điện tử tia X (XPS)

Quang phổ quang điện tử tia X (X-ray photoelectron spectroscopy-XPS) là một kỹ thuật quang phổ định lượng trên bề mặt vật liệu dựa trên hiệu ứng quang điện. Phương pháp này có thể xác định các nguyên tố tồn tại bên trong vật liệu (thành phần nguyên tố), trạng thái oxy hóa của chúng và cấu trúc điện tử tổng thể, mật độ của các trạng thái điện tử trong vật liệu.

Kỹ thuật phổ điện tử quang tia X sử dụng các photon để ion hóa các nguyên tử bề mặt, đồng thời thu nhận và đo năng lượng các điện tử phát ra. Trạng thái hóa học được suy ra từ phép đo động năng và số electron bị đẩy ra. XPS yêu cầu điều kiện chân không cao (áp suất  $p \sim 10^{-6}$  Pa) hoặc chân không siêu cao ( $p < 10^{-7}$  Pa). Hiện nay, người ta đang phát triển hiện kỹ thuật XPS ở áp suất môi trường, trong đó các mẫu được phân tích ở áp suất vài chục milibar. Khi sử dụng các nguồn tia X trong phòng thí nghiệm, XPS dễ dàng phát hiện tất cả các nguyên tố ngoại trừ hydro và heli. Giới hạn phát hiện nằm trong phạm vi phần nghìn, nhưng có thể đạt được phần triệu (ppm) với thời gian thu thập dài và nồng độ ở bề mặt trên. XPS thường được sử dụng để phân tích định tính các nguyên tố, phân chia định lượng các nguyên tố, nhận dạng cấu trúc phức hợp của vật liệu, và trong phạm vi Luận án này, phương pháp XPS được sử dụng để xác định thành phần cũng như trạng thái oxy hóa các nguyên tố trong vật liệu điều chế được. Vật liệu được phân tích XPS tại trường Đại học Newcastle, Anh quốc.

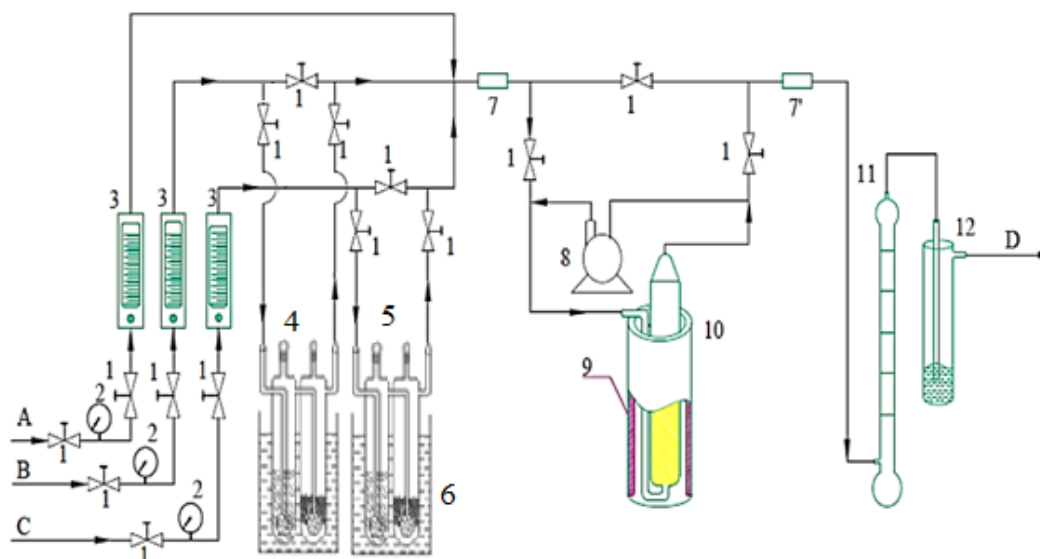
### 2.4. Khảo sát hoạt tính quang của xúc tác

Hoạt tính quang của các xúc tác được khảo sát trên sơ đồ dòng vi lượng với lưu lượng dòng khí tổng 3 L/h và lượng xúc tác sử dụng 15 mg, diện tích bề mặt xúc tác được chiếu sáng 130 cm<sup>2</sup>. Phản ứng diễn ra trong hai chế độ chiếu sáng: i) chế độ I (ánh sáng hỗn hợp UV-vis) gồm 1 đèn UV ( $\lambda = 365$  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), ii) 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 141 Lux).

Nồng độ *p*-xylene trong hỗn hợp khí nguyên liệu là 19 mg/L. Oxy cấp cho phản ứng là không khí với nồng độ 300 mg/L. Khảo sát phản ứng với các nồng độ hơi nước trong hỗn hợp nguyên liệu khác nhau ( $C_{H_2O} = 4,7; 8,7; 15,2$  và  $25,6$  mg/L). Điều kiện tốt nhất cho quá trình phản ứng cũng như điều kiện xử lý xúc tác phù hợp được lựa chọn thông qua đánh giá 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. Động học của phản ứng oxy hóa *p*-xylene

### 2.5.1. Sơ đồ thí nghiệm



**Hình 2.1.** Sơ đồ nguyên lý nghiên cứu động học phản ứng dòng vi lượng tuần hoàn không gradient

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 N<sub>2</sub>, C - Dòng CO<sub>2</sub>; D - Dòng khí thải

Động học phản ứng oxy hóa *p*-xylene trên màng mỏng được nghiên cứu theo phương pháp dòng tuần hoàn không gradient. Sơ đồ phản ứng để khảo sát hoạt tính xúc tác và nghiên cứu động học được mô tả trong hình 2.1. Bộ phận cung cấp, điều chỉnh lưu lượng tác chất bao gồm các hệ thống nạp khí: bình khí N<sub>2</sub> tinh khiết (99,99%), bình khí CO<sub>2</sub> (hỗn hợp 6 %mol CO<sub>2</sub> trong N<sub>2</sub> tinh khiết), máy nén không khí, *p*-xylene, các van ON/OFF, các van điều áp, van điều chỉnh lưu lượng và các lưu lượng kế. Phản ứng được thực hiện bằng cách sử dụng 15 mg chất xúc tác màng mỏng được phủ một ống pyrex có diện tích chiếu sáng là 130 cm<sup>2</sup>. Khoảng cách giữa bề mặt xúc tác và các đèn chiếu sáng là 2 cm. *p*-Xylene trong hỗn hợp phản ứng được tạo ra bằng cách sục dòng khí N<sub>2</sub> vào bình vào bình *p*-xylene được giữ ở nhiệt độ cố định trong bình điều nhiệt. Hơi nước cấp cho phản ứng bằng cách cho dòng không khí sục vào bình nước được giữ ở nhiệt độ cố định trong bình điều



nhệt. Hàm lượng p-xylene và hơi nước có thể điều chỉnh theo yêu cầu bằng cách thay đổi nhiệt độ các bình điều nhiệt. Trong nghiên cứu động học, bơm pittông tuần hoàn được sử dụng với tốc độ khoảng 100 L/h lớn hơn gấp nhiều lần so với tốc độ dòng hỗn hợp khí phản ứng ( $V = 3 - 36$  L/h), đảm bảo chế độ không gradient cho phản ứng [117].

Trong nghiên cứu, để đảm bảo hoạt độ xúc tác ổn định, phải tiến hành thí nghiệm chuẩn sau mỗi phản ứng để đảm bảo rằng hoạt độ của xúc tác là như nhau trong tất cả các thí nghiệm. Khi hoạt độ xúc tác đã giảm xúc tác cần được hoàn nguyên. Do đó, tất cả các số liệu nhận được trong thí nghiệm đều có thể sử dụng trong tính toán động học.

### **2.5.2. Thí nghiệm xác định độ hấp phụ cân bằng và mẫu trắng đối chiếu**

Các thí nghiệm xác định độ hấp phụ cân bằng và mẫu trắng đối chiếu cũng được thử nghiệm với hai điều kiện khác nhau: i) Có xúc tác nhưng không chiếu sáng (hấp phụ), ii) Có chiếu sáng nhưng không có chất xúc tác (quang phân).

Trong nghiên cứu động học phản ứng cần khảo sát sự ảnh hưởng của tất cả các chất có mặt trong hỗn hợp phản ứng, bao gồm các chất tham gia phản ứng và các sản phẩm phản ứng đến tốc độ phản ứng. Kết quả phân tích cho thấy sản phẩm phản ứng tạo thành chỉ có  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ , nồng độ của các sản phẩm phụ ở dạng vết nên có thể bỏ qua. Do đó, trong nghiên cứu động học đã khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ các chất tham gia phản ứng: p-xylene, oxy và các sản phẩm phản ứng là  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  cũng như của cường độ ánh sáng

### **2.5.3. Điều kiện chuẩn xác định độ chuyển hóa**

Thí nghiệm chuẩn để xác định độ chuyển hóa được tiến hành với các điều kiện như sau:

- Nhiệt độ phản ứng: nhiệt độ phòng
- Tốc độ dòng tổng  $9 \text{ L.h}^{-1}$  ( $V_{\text{N}_2} = V_{\text{kk}} = 4,5 \text{ L/h}$ )
- Thành phần các dòng khí:
  - +  $P_{\text{xyI}}^{\circ} = 3,9 \text{ hPa}$  (dòng không khí sục vào bình p-xylene ở nhiệt độ  $20^{\circ}\text{C}$ )
  - +  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 11 \text{ hPa}$  (dòng không khí sục vào bình nước ở nhiệt độ  $20^{\circ}\text{C}$ )

- Áp suất riêng phần các chất ban đầu:

- +  $P_{\text{O}_2}^{\circ} = 210 \text{ hPa}$ , cao hơn nhiều so với nồng độ p-xylene, đảm bảo điều kiện

phản ứng oxy hóa sâu.

- +  $P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0 \text{ hPa}$ .

#### **2.5.4. Ảnh hưởng áp suất riêng phần ban đầu p-xylene đến tốc độ phản ứng**

Khảo sát ảnh hưởng áp suất riêng phần của p-xylene đến tốc độ phản ứng được thực hiện ở các điều kiện sau:

- Nhiệt độ phản ứng: nhiệt độ phòng
- Áp suất riêng phần ban đầu của các chất được giữ cố định:

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 11 \text{ hPa}, P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0 \text{ hPa}, P_{\text{O}_2}^{\circ} = 210 \text{ hPa}$$

- Cường độ ánh sáng cố định:  $\phi = 1,8808 \cdot 10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$
- Áp suất riêng phần ban đầu của p-xylene thay đổi:

$$P_{\text{xyI}}^{\circ} = 2,1; 3,90; 6,77 \text{ và } 11,3 \text{ hPa}$$

- Tốc độ dòng tổng sẽ thay đổi: 1,5; 3; 6; 9; 12; 18 L/h

#### **2.5.5. Ảnh hưởng của áp suất riêng phần hơi nước đến tốc độ phản ứng**

Khảo sát ảnh hưởng áp suất riêng phần của hơi nước đến tốc độ phản ứng được thực hiện ở các điều kiện sau:

- Nhiệt độ phản ứng: nhiệt độ phòng
- Áp suất riêng phần ban đầu của các chất được giữ cố định:

$$P_{\text{xyI}}^{\circ} = 3,9 \text{ hPa}; P_{\text{O}_2}^{\circ} = 210 \text{ hPa và } P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0 \text{ hPa}$$

- Cường độ ánh sáng cố định:  $\phi = 1,8808 \cdot 10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$
- Áp suất riêng phần ban đầu của hơi nước thay đổi:  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0 ; 11; 19 \text{ và } 32$

hPa

- Tốc độ dòng tổng sẽ thay đổi: 1,5; 3; 6; 9; 12; 18 L/h

#### **2.5.6. Ảnh hưởng áp suất riêng phần của oxy đến tốc độ phản ứng**

Khảo sát ảnh hưởng áp suất riêng phần của oxy đến tốc độ phản ứng được thực hiện ở các điều kiện sau:

- Nhiệt độ phản ứng: nhiệt độ phòng
- Áp suất riêng phần ban đầu của các chất được giữ cố định:

$$P_{\text{xyI}}^{\circ} = 3,91 \text{ hPa}, P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 11 \text{ hPa}, P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0 \text{ hPa}$$

- Cường độ ánh sáng cố định:  $\phi = 1,8808 \cdot 10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$
- Áp suất riêng phần ban đầu của oxi thay đổi:  $P_{\text{O}_2}^{\circ} = 70; 105; 140 \text{ và } 210 \text{ hPa}$

- Tốc độ dòng tổng sẽ thay đổi: 1,5; 3; 6; 9; 12; 18 L/h

#### **2.5.7. Ảnh hưởng áp suất riêng phần CO<sub>2</sub> đến tốc độ phản ứng**

Khảo sát ảnh hưởng áp suất riêng phần của CO<sub>2</sub> đến tốc độ phản ứng được thực hiện ở các điều kiện sau:

- Nhiệt độ phản ứng: nhiệt độ phòng
- Áp suất riêng phần ban đầu của các chất được giữ cố định:

$$P_{\text{xyI}}^{\circ} = 3,9 \text{ hPa}; P_{\text{O}_2}^{\circ} = 210 \text{ hPa}, P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 11 \text{ hPa}$$

- Cường độ ánh sáng cố định:  $\phi = 1,8808 \cdot 10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$
- Áp suất riêng phần ban đầu của  $\text{CO}_2$  thay đổi:  $P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0; 10; 20$  và  $30 \text{ hPa}$
- Tốc độ dòng tổng sẽ thay đổi: 1,5; 3; 6; 9; 12; 18 L/h

### 2.5.8. Ảnh hưởng của cường độ ánh sáng đến tốc độ phản ứng

Khảo sát ảnh hưởng áp suất riêng phần của oxy đến tốc độ phản ứng được thực hiện ở các điều kiện sau:

- Nhiệt độ phản ứng: nhiệt độ phòng
- Áp suất riêng phần ban đầu của các chất được giữ cố định:

$$P_{\text{xyI}}^{\circ} = 3,9 \text{ hPa}; P_{\text{O}_2}^{\circ} = 210 \text{ hPa}, P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 11 \text{ hPa}, P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0$$

- Cường độ ánh sáng thay đổi bằng cách dùng lưới inox chắn ánh sáng, lưới có kích thước lỗ 1 mm ứng với 0, 1, 2 và 3 lớp chắn. Phương pháp xác định cường độ ánh sáng theo phương pháp của Hatchard và Parker [122]. Cường độ ánh sáng thay đổi là:  $\phi = 1,8808 \cdot 10^{-4}; 1,6001 \cdot 10^{-4}; 1,1840 \cdot 10^{-4}; 9,4714 \cdot 10^{-5} \text{ E.h}^{-1}$

- Tốc độ dòng tổng sẽ thay đổi: 1,5; 3; 6; 9; 12; 18 L/h

### 2.5.9. Phân tích hỗn hợp phản ứng

Hỗn hợp khí trước và sau phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí trên máy Agilent 6890 Plus, trang bị phần mềm GC Chem Station để xử lý số liệu. Sử dụng đầu dò FID với cột mao quản HP-1 Methyl Siloxane, model DB-624, chiều dài cột 30 m, đường kính 250  $\mu\text{m}$ , độ dày lớp phim là 0,32  $\mu\text{m}$  và sắc khí khối phổ GC-MS 6890N/MSD5973 (đầu dò TCD và cột mao quản HP-PlotQ có chiều dài 30 m; đường kính 0,32 mm). Dung tích mẫu lấy là 1 mL và dung tích mẫu bơm vào máy phân tích sắc ký là 0,5 mL.

### 2.5.10. Xử lý số liệu thực nghiệm và đánh giá sai số

2.5.10.1. Độ chuyển hóa *p*-xylene được tính theo công thức sau:

$$X = 1 - \frac{S_r}{S_v} \quad (2.5)$$

Trong đó: X là độ chuyển hóa *p*-xylene;  $S_v$  và  $S_r$  tương ứng là diện tích mũi *p*-xylene trước phản ứng và sau phản ứng.

### 2.5.10.2. Hiệu suất chuyển hóa trong 60 phút

Lượng *p*-xylene đã chuyển hóa trong 60 phút khảo sát được xác định bằng công thức:

$$A = \int_0^{60} C(t) dt = \int_0^{60} X(t) C_0 dt = C_0 \cdot \int_0^{60} X(t) dt \quad (2.6)$$

Hiệu suất chuyển hóa được tính bằng lượng *p*-xylene chuyển hóa được trên 1g xúc tác trong 1 giờ theo biểu thức:

$$H_{60} = \frac{A \cdot F}{60m} \quad (\text{mg/mg xúc tác hoặc g/g}_{\text{xt}}) \quad (2.7)$$

Trong đó:

A: lượng *p*-xylene chuyển hóa trong 60 phút (mg.phút/L).

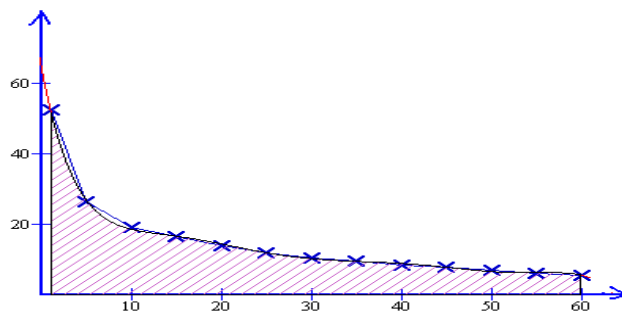
$C(t)$ : hàm của nồng độ *p*-xylene theo thời gian (mg/L).

$C_0$ : nồng độ của *p*-xylene ban đầu trong dòng khí (mg/L).

$X(t)$ : độ chuyển hóa *p*-xylene ở các thời điểm (t) khác nhau.

F: lưu lượng dòng khí tổng (L/phút).

m: khối lượng xúc tác (mg).



**Hình 2.2.** Đồ thị biểu diễn lượng *p*-xylene chuyển hóa trong 60 phút.

### 2.5.10.3. Tốc độ phản ứng được tính theo công thức sau [118]

$$r = \frac{C_{\text{pyl}}^o v X}{m} \quad (\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}), \quad (2.8)$$

Hoặc 
$$r = \frac{P_{\text{pyl}}^o v X}{24.436m} \quad (\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}), \quad (2.9)$$

Trong đó:  $C_{\text{xyI}}^{\circ}$  là nồng độ nồng của p-xylene trong dòng khí (mmol/L);

$P_{\text{xyI}}^{\circ}$  là áp suất riêng phần ban đầu của p-xylene trong hỗn hợp nguyên liệu (hPa);

$v$  là tốc độ dòng khí tổng (L/h);

$m$  là khối lượng xúc tác (g);

$X$  là độ chuyển hóa p-xylene.

#### 2.5.10.4. Áp suất riêng phần của các chất

Theo phương trình phản ứng (1.21) có thể tính áp suất của các chất theo các phương trình sau:

$$\text{Áp suất riêng phần của p-xylene: } P_{\text{xyI}} = P_{\text{xyI}}^{\circ} \cdot (1 - X) \quad (2.10)$$

$$\text{Áp suất riêng phần của oxy: } P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2}^{\circ} - 10,5 \cdot P_{\text{xyI}}^{\circ} \cdot X \quad (2.11)$$

$$\text{Áp suất riêng phần của CO}_2\text{: } P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2}^{\circ} + 8 \cdot P_{\text{xyI}}^{\circ} \cdot X \quad (2.12)$$

$$\text{Áp suất riêng phần của H}_2\text{O: } P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 5 \cdot P_{\text{xyI}}^{\circ} \cdot X \quad (2.13)$$

#### 2.5.10.5. Sai số

Sai số tốc độ phản ứng xác định từ số liệu thực nghiệm ( $r_{\text{exp}}$ ) và giá trị tính toán theo phương trình động học ( $r_{\text{cal}}$ ) được xác định như sau:

$$\Delta r = \frac{r_{\text{cal}} - r_{\text{exp}}}{r_{\text{exp}}} 100\% \quad (2.14)$$

Phương sai của toàn bộ số liệu nghiên cứu động học phản ứng trên xúc tác được tính theo công thức [99]:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (r_{i,\text{cal}} - r_{i,\text{exp}})^2}{N - 1}} \quad (2.15)$$

Trong đó:  $N$  là tổng số thí nghiệm.

Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng các yếu tố phản ứng đến tốc độ phản ứng, phân tích và đề xuất phương trình động học. Dùng công cụ SOLVER trong phần mềm Excel, kết hợp với các điều kiện (rút ra từ kết quả phân tích, nhận xét) xác định các bậc phản ứng, các hằng số tốc độ phản ứng sao cho phương sai (2.15) là nhỏ nhất (phương pháp bình phương cực tiểu).



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

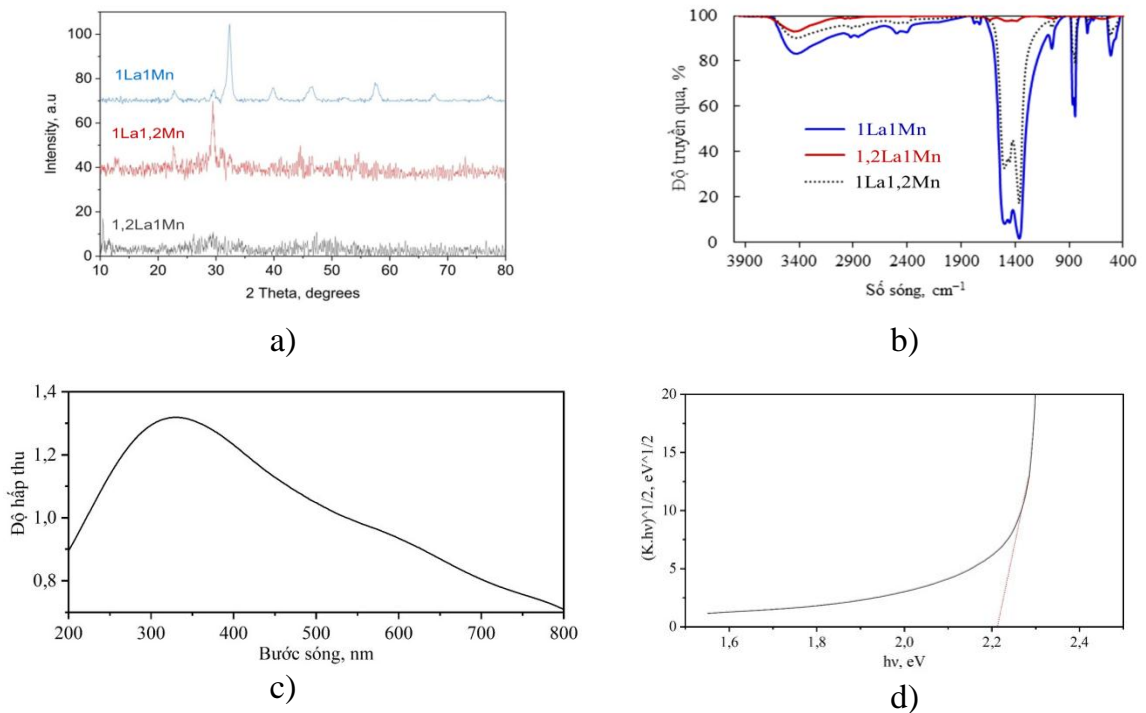
#### 3.1. Vật liệu perovskite $\text{LaMO}_3$

Tổng hợp perovskite  $\text{LaMO}_3$  theo quy trình 2.2.1, trong đó ảnh hưởng của tỉ lệ tiền chất với chế độ nung đã được khảo sát. Vật liệu điều chế được phân tích tính chất lý-hóa. Xúc tác màng mỏng trên ống thủy được tổng hợp theo qui trình 2.2.3.2 và thực hiện các thí nghiệm khảo sát hoạt tính xúc tác quang với các điều kiện phản ứng khác nhau.

##### 3.1.1 Tổng hợp và khảo sát các tính chất của vật liệu $\text{LaMnO}_3$

3.1.1.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ tiền chất: Trong các thí nghiệm các vật liệu được nung với nhiệt độ nung và thời gian nung cố định ở  $500^\circ\text{C}$  trong 2 h.

1) Các đặc trưng lý – hóa của vật liệu:



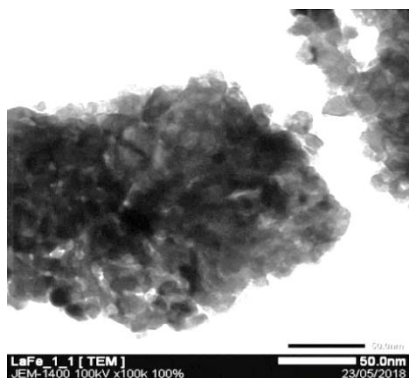
**Hình 3.1.** Giảm đồ XRD (a), phổ FTIR (b) của các xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  có tỉ lệ tiền chất khác nhau và phổ UV – VIS (c), đồ thị Tauc (d) của mẫu 1La1Mn

Kết quả nhiễu xạ XRD của perovskite  $\text{LaMnO}_3$  với tỉ lệ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  khác nhau (hình 3.1a) cho thấy ở 1:1, sự kết tinh của perovskite  $\text{LaMnO}_3$  rất rõ ràng, các đỉnh đặc trưng cao, sắc nét và xuất hiện đúng các vị trí của vật liệu tại các góc  $2\theta = 22,8^\circ; 32,4^\circ; 40^\circ; 46,5^\circ; 52,2^\circ; 57,8^\circ; 67,8^\circ$  và  $76,5^\circ$  với đỉnh có cường độ cao nhất  $2\theta = 32,4^\circ$  [119]. Đồng thời, giảm đồ còn cho thấy đỉnh

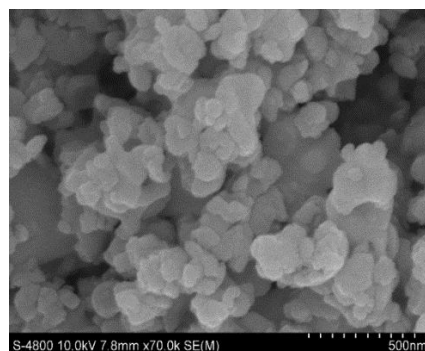
nhiều xạ với cường độ yếu của  $\text{La}_2\text{O}_3$  tại  $2\theta = 29,7^\circ$  [120]. Trong khi đó, ở các tỉ lệ khác sự tạo thành tinh thể rất kém, các đỉnh đặc trưng xuất hiện không rõ rệt và tạo thành nhiều tạp chất khác. Điều này cho thấy perovskite  $\text{LaMnO}_3$  khi sử dụng tỉ lệ tiền chất  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1:1:1,38$  là phù hợp. Kết quả cho thấy  $\text{LaMnO}_3$  được điều chế theo tỉ lệ 1:1 có mức độ tinh thể hóa tốt nhất, kích thước tinh thể nhỏ nhất (13,3 nm so với 15,1 và 28,2 nm của các mẫu được điều chế theo tỉ lệ 1:1,2 và 1,2:1) (Bảng 3.1).

Phổ FT-IR (hình 3.1b) của  $\text{LaMnO}_3$  cho thấy các dải hấp thụ ở 605, 860, 1122, 1384, 1477, 1627 và 3448  $\text{cm}^{-1}$ . Các dao động đặc trưng của liên kết Mn–O, O–Mn–O ở số sóng 550–600  $\text{cm}^{-1}$  [121]. Dải hấp thụ tại số sóng 605  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động kéo dãn của liên kết Mn–O–Mn đặc trưng của nhóm  $\text{MnO}_6$  bát diện trong perovskite  $\text{ABO}_3$  [122] thể hiện được sự hình thành khung oxide kim loại. Dải ở khoảng 3448  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với các liên kết O–H có nguồn gốc từ các phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  hấp phụ bề mặt [120], là thành phần tham gia vào tạo nhóm  $\bullet\text{OH}$  trong phản ứng quang. Các dải trong khoảng 1627  $\text{cm}^{-1}$  được cho là các dao động uốn của liên kết N–H (các amin thứ cấp) [122]; dải trong khoảng 1600–1700  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nước tự do; các dải xung quanh 1384 và 1477  $\text{cm}^{-1}$  được tạo ra bởi các dao động uốn trong liên kết N–O (nitrate). Đỉnh ở số sóng 860  $\text{cm}^{-1}$  và 1122  $\text{cm}^{-1}$  là các dao động uốn C–O có thể tương ứng với lượng dư  $\text{CO}_2$  trong quá trình nung xúc tác [122]. Dải hấp phụ 605  $\text{cm}^{-1}$  xuất hiện mạnh nhất ở mẫu 1La1Mn, trong khi xuất hiện không rõ ràng trên hai mẫu còn lại, là minh chứng cho việc hình thành tinh thể  $\text{LaMnO}_3$  tốt nhất trên mẫu 1La1Mn như đã được khẳng định trong giản đồ XRD.

Ngoài ra trên đồ thị Tauc (hình 3.1d) cho thấy giá trị  $E_g$  của mẫu 1La1Mn khoảng 2,2 eV, phù hợp ứng dụng làm xúc tác quang.

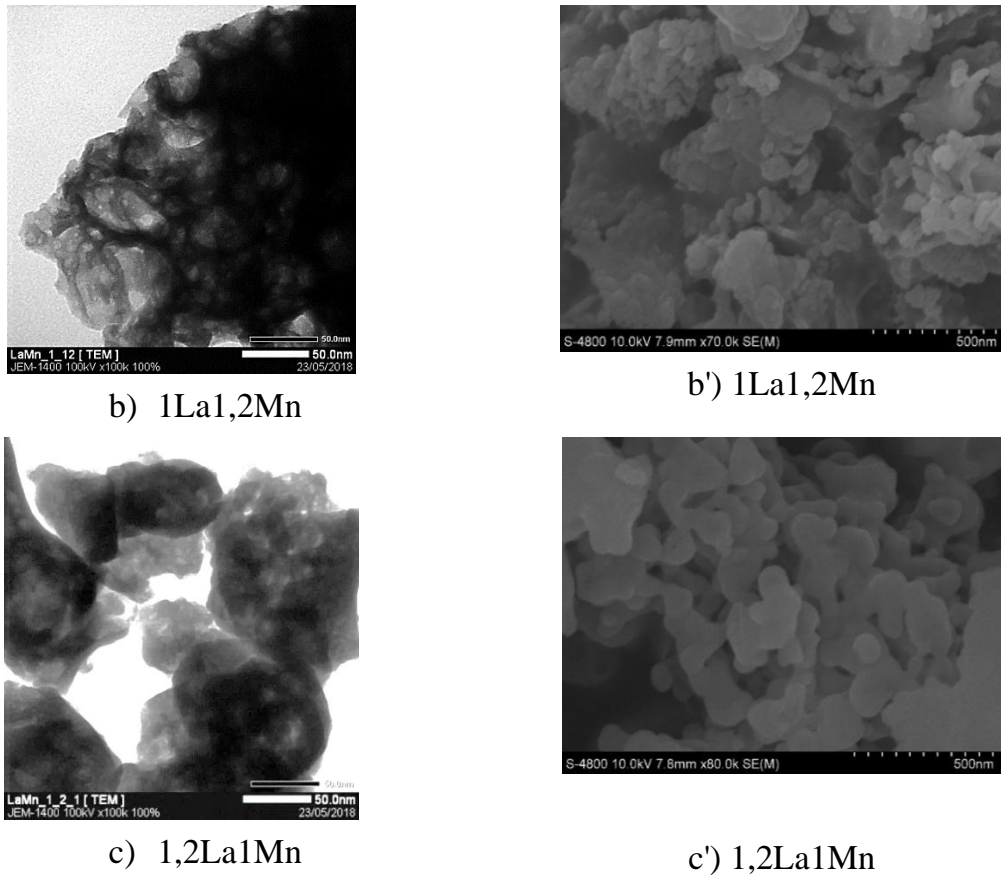


a) 1La1Mn



a') 1La1Mn





**Hình 3.2.** Ảnh TEM (a, b, c) và SEM (a', b', c') của perovskite  $\text{LaMnO}_3$  với tỉ lệ La:Mn khác nhau.

Ảnh TEM và SEM của xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  được trình bày trong hình 3.2 cho thấy hình thái của  $\text{LaMnO}_3$  phụ thuộc vào tỷ lệ La:Mn. Mẫu  $1\text{La}1\text{Mn}$  xuất hiện dưới dạng các hạt đều, ít bị kết khối, trong khi mẫu  $1\text{La}1,2\text{Mn}$  và  $1,2\text{La}1\text{Mn}$  có hiện tượng kết khối phân bố thành từng cụm hạt. Kích thước hạt của xúc tác  $1\text{La}1\text{Mn}$  khoảng 8–12 nm trong khi của  $1\text{La}1,2\text{Mn}$  và  $1,2\text{La}1\text{Mn}$  lần lượt là 15–20 nm và 25–30 nm. Do đó  $1\text{La}1\text{Mn}$  có diện tích bề mặt riêng cao nhất ( $24,8 \text{ m}^2/\text{g}$  so với 13,5 và  $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ), đường kính lỗ xốp lớn nhất (28,4 Å so với 24,6 và 14,38 Å) và thể tích lỗ xốp lớn nhất ( $0,075 \text{ cm}^3/\text{g}$  so với 0,006 và  $0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

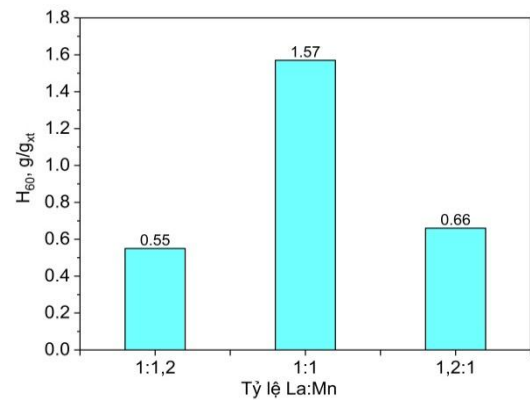
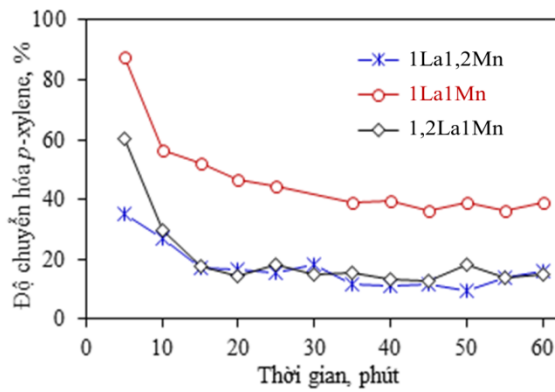
**Bảng 3.1.** Kích thước tinh thể tính từ giản đồ XRD tại đỉnh  $2\theta = 32,4^\circ$  ( $d_{\text{crys}}$ ), kích thước hạt trung bình ước lượng từ hình SEM ( $d_{\text{par}}$ ), diện tích bề mặt riêng ( $S_{\text{BET}}$ ), thể tích lỗ xốp ( $V_{\text{por}}$ ), kích thước lỗ xốp ( $d_{\text{por}}$ ), năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) và bước sóng ánh sáng hấp thụ ( $\lambda$ ) của các mẫu  $\text{LaMnO}_3$

Mẫu vật liệu	$d_{\text{crys}}$	$d_{\text{par}}$	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{por}}$	$d_{\text{por}}$	$E_g$	$\lambda$
--------------	-------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------	-----------

	nm	nm	m <sup>2</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g	Å	eV	nm
1,2La1Mn-500-2	28,2	25–30	4,6	0,002	14,38	1,90	653
1La1,2Mn-500-2	15,1	15–20	13,5	0,006	24,60	1,85	671
1La1Mn-500-2	12,0	8-12	24,8	0,075	28,4	2,21	561
LaMn-500-3*	12,5	20–50	26,0	0,113	86,4	2,52	490
LaMn-500-1*	14,0	15-40	15,9	0,050	80,4	2,42	512
LaMn-450-2*	13,0	15-40	19,7	0,071	83,4	2,41	515
LaMn-550-2*	14,5	50–100	19,9	0,067	86,4	2,27	548

\*) tỉ lệ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : (\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 1:1$

2) Hoạt tính quang oxy hóa *p*-xylene



a) Độ chuyển hóa của *p*-xylene theo thời gian phản ứng

Hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene trong 60 phút

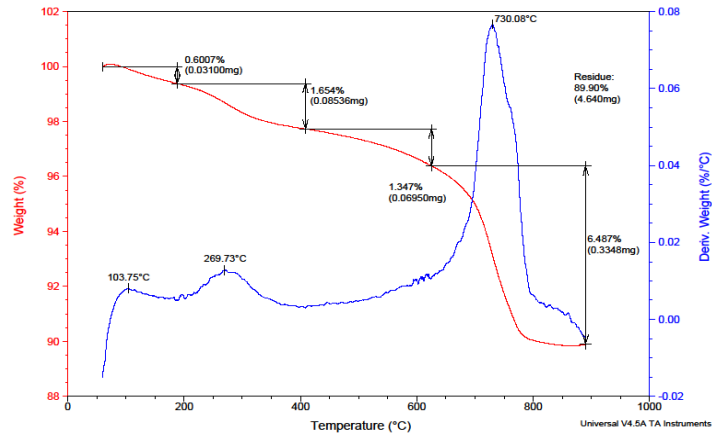
**Hình 3.3.** Hoạt tính xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  với tỉ lệ tác chất khác nhau trong phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene

Kết quả khảo sát hoạt tính của các mẫu vật liệu được trình bày trong phụ lục 1 và hình 3.3. Hình 3.3a cho thấy độ mẫu 1La1Mn có hoạt độ cao nhất, hơn hẳn hai xúc tác còn lại, với độ chuyển hóa ổn định  $\sim 45\%$  so với khoảng  $15\text{--}20\%$  và hiệu suất chuyển hóa p-xylene sau 60 phút (hình 3.3b) 1,57 so với 0,55 và 0,66  $\text{g}_x/\text{g}_{\text{xt}}$ . Điều này được giải thích do những tính chất lý-hóa vượt trội của 1La1Mn so với hai mẫu còn lại như phân tích ở trên và đặc biệt mức tinh thể hóa cao của nó và năng lượng vùng cấm thấp, là một trong những điều kiện để có hoạt tính quang xúc tác cao. Từ kết quả nghiên cứu này trong các khảo sát tiếp theo perovskite được điều chế với tỉ lệ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 1:1$  (1La1Mn), để đơn giản tiếp theo mẫu này được ký hiệu là LaMn.

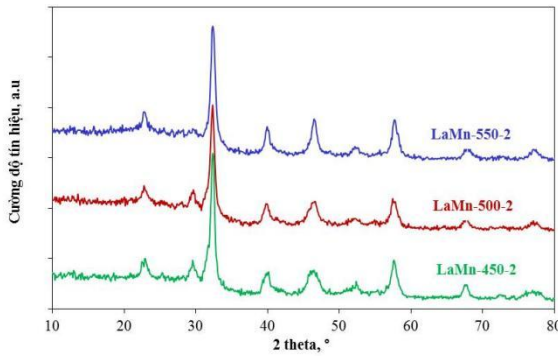
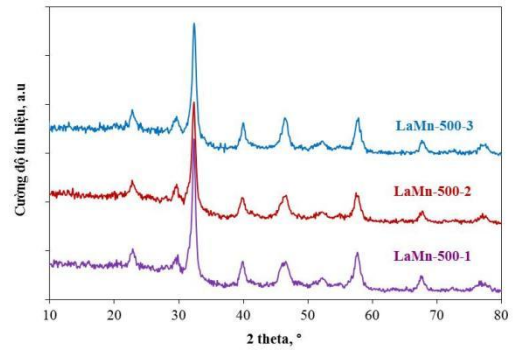
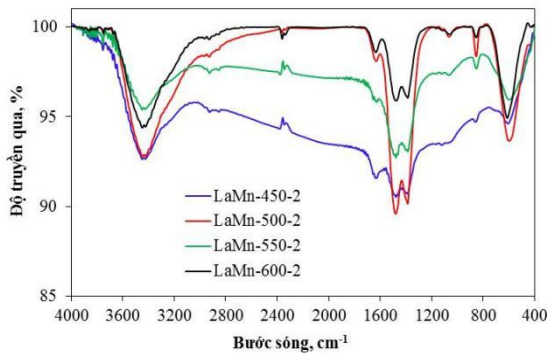
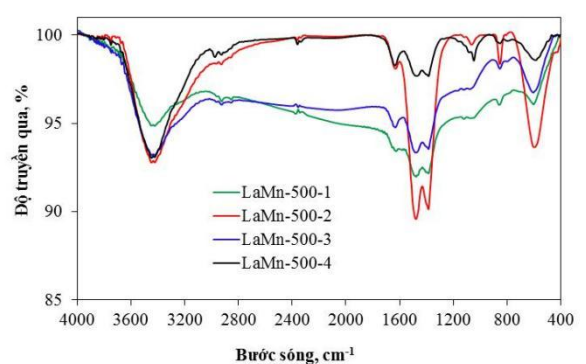
### 3.1.1.2. Sự ảnh hưởng của điều kiện xử lý nhiệt

#### 1) Các đặc trưng lý – hóa của vật liệu

Kết quả phân tích nhiệt TGA cho mẫu vật liệu LaMn-500-2 được thể hiện trong hình 3.4a. Có thể quan sát thấy có 3 vùng giảm khối lượng chính. Trong khoảng  $50\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ , khối lượng bị giảm  $0,031\text{ mg}$  ( $\sim 0,6\%$ ) tương ứng với sự bay hơi của dung môi. Trong khoảng  $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ , khối lượng giảm  $0,085\text{ mg}$  tương ứng  $1,7\%$  chủ yếu là do sự phân hủy của một số nhóm chất hữu cơ trong cấu trúc gel  $\text{LaMnO}_3$ . Từ nhiệt độ  $>400\text{ }^\circ\text{C}$ , sự giảm khối lượng có thể do quá trình oxy hóa và đốt lượng carbon dư từ chất hữu cơ còn lại và các hợp chất oxalate để hình thành pha tinh thể  $\text{LaMnO}_3$  [123]. Kết quả cho thấy  $\text{LaMnO}_3$  bắt đầu hình thành tinh thể ở nhiệt độ trên  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Trong khoảng  $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  khối lượng giảm  $1,3\%$ . Tiếp tục nâng nhiệt độ lên đến  $780\text{ }^\circ\text{C}$  khối lượng mẫu giảm thêm  $6,9\%$ , sau đó không thay đổi nữa khi tăng nhiệt độ lên đến  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , điều này cho thấy pha tinh thể  $\text{LaMnO}_3$  có thể hình thành và hoàn thiện trong khoảng từ trên  $400$  đến  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Kết quả cho thấy các perovskite  $\text{LaMnO}_3$  có độ bền nhiệt cao (trên  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) và khối lượng còn lại là  $89,9\%$ .



(a) Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng TGA – DSC của mẫu LaMn-500-2

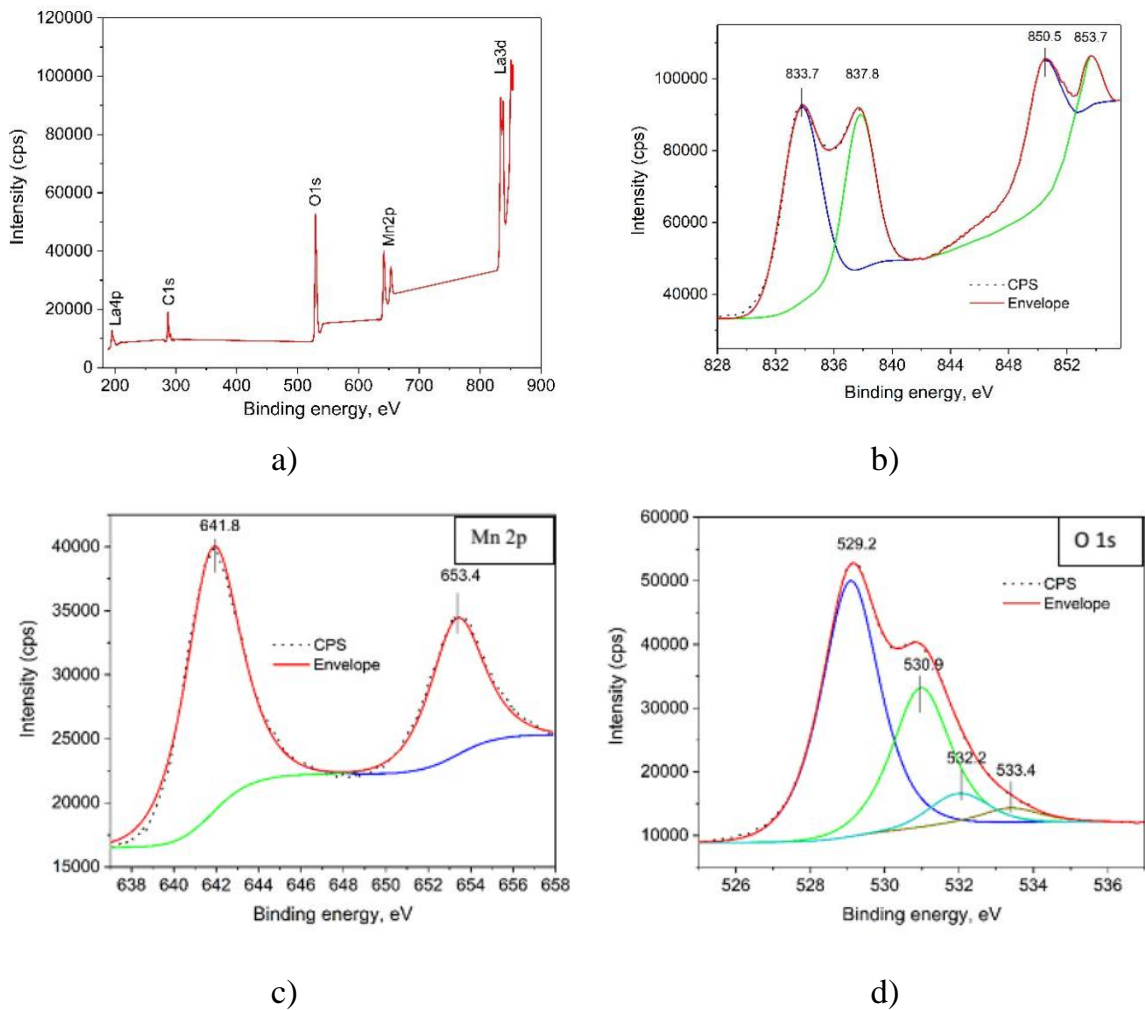
(b) Giảm đồ XRD của LaMnO<sub>3</sub> nung ở nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ(c) Giảm đồ XRD của LaMnO<sub>3</sub> nung ở 500 °C trong thời gian khác nhau(d) Phổ FT-IR của LaMnO<sub>3</sub> nung ở nhiệt độ khác nhau trong 2 h(e) Phổ FT-IR của LaMnO<sub>3</sub> nung ở 500 °C trong thời gian khác nhau**Hình 3.4.** Tính chất lý-hóa của LaMnO<sub>3</sub> được xử lý điều kiện khác nhau.

Trên giảm đồ XRD của các mẫu LaMn (hình 3.4b và c) đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng của LaMnO<sub>3</sub> ở  $2\theta = 22,8; 32,4; 40; 46,5; 52,2; 57,8; 67,8$  và  $76,5^\circ$  với cường độ mạnh nhất ở  $2\theta = 32,4^\circ$ . Các mẫu LaMnO<sub>3</sub> được xử lý ở các điều kiện

khác nhau đều có độ kết tinh cao. Cường độ tín hiệu các đỉnh đặc trưng của các mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau trong khoảng 450–550 °C, xấp xỉ nhau (hình 3.4a) với kích thước tinh thể dao động trong khoảng hẹp 12,0–14,2 nm (bảng 3.2). Trong đó xúc tác LaMnO<sub>3</sub> nung ở 500 °C trong 2 giờ có kích thước tinh thể nhỏ nhất (12 nm). Kết quả phân tích XRD hoàn toàn phù hợp với kết quả TGA. Kết quả này tương tự như kết quả của L. Yang và cộng sự [124], cho thấy tinh thể LaMnO<sub>3</sub> hình thành khi nhiệt độ nung cao hơn 450 °C. LaMnO<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt có nhiệt độ nung cao hơn và kích thước tinh thể lớn hơn. Kích thước của tinh thể LaMnO<sub>3</sub> là 62 nm khi nung ở 900°C trong 6 giờ và tăng lên 87 nm khi tăng nhiệt độ nung lên 1000°C [125]. Mẫu LaMnO<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa có kích thước tinh thể là 44 nm khi nung ở 800°C trong 2 giờ [49]. Qua đó cho thấy, LaMnO<sub>3</sub> điều chế bằng phương pháp sol-gel trong luận án có kích thước hạt nhỏ và nhiệt độ kết tinh của perovskite LaMnO<sub>3</sub> thấp hơn so với các phương pháp khác.

Phổ FT-IR của các xúc tác LaMnO<sub>3</sub> nung ở điều kiện khác nhau (hình 3.4d và e) đều có dao động của nhóm –OH do có sự hiện diện của nước trên bề mặt LaMnO<sub>3</sub> tại 3422 cm<sup>-1</sup> và 1632 cm<sup>-1</sup>. Hai đỉnh tại vị trí 1465 cm<sup>-1</sup> và 1370 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động kéo giãn C–O của carbonate do sự phân hủy của citrate và đỉnh 865 cm<sup>-1</sup> là dao động uốn của O–C–O trong carbonate. Ngoài ra, đỉnh 605 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động kéo giãn Mn–O hoặc dao động uốn Mn–O–Mn của MnO<sub>6</sub> bát diện trong LaMnO<sub>3</sub> [126], liên kết N–O của nhóm NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $\nu = 1385 \text{ cm}^{-1}$ ) [124, 127].

Xét về cường độ tín hiệu, mẫu LaMnO<sub>3</sub> nung ở 450 °C (LaMn-450-2) có cường độ của nhóm –OH thấp nhất, hai mẫu nung ở 500 °C (LaMn-500-2) và 550 °C (LaMn-550-2) có cường độ xấp xỉ nhau. Tuy nhiên ở mẫu nung ở 500 °C đỉnh đặc trưng của nhóm –OH trên bề mặt trải rộng hơn. Tăng nhiệt độ nung lên đến 600 °C cường độ của đỉnh này giảm. Điều này chứng tỏ nhóm –OH hình thành ít khi nung ở 450 °C và tăng khi nhiệt độ nung tăng đến 500 °C, nhưng nếu tăng nhiệt độ nung đến 550 °C và 600 °C số lượng nhóm –OH lại giảm do quá trình dehydrate. Tương tự, phổ FT-IR của các mẫu nung ở 500 °C trong thời gian khác nhau (hình 3.4d), cho thấy cường độ tín hiệu dao động của nhóm –OH và nước phân tử ở mẫu LaMn-500-1 thấp nhất, ở mẫu LaMn-500-2 mạnh nhất, khi tăng thời gian nung lên 3 h và 4 h thì dao động của nhóm –OH và nước phân tử giảm.



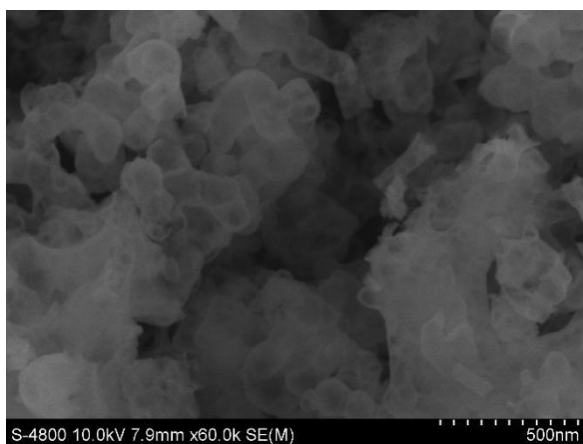
**Hình 3.5.** Phổ XPS của mẫu LaMn-500-2: (a) phổ kết hợp, (b) La 3d, (c) Mn 2p, (d) O 1s

Mẫu LaMn-500-2 được chọn với các tính chất lý hóa tốt nhất để xác định trạng thái oxy hóa của các nguyên tố, kết quả trình bày trên hình 3.5. Trong đó, hình 3.5a cho thấy phổ XPS điển hình của La (3d), Mn (2p), O (1s) và C (1s) [128]. Đỉnh carbon tồn tại với lượng rất ít, có thể được giải thích do carbon còn sót lại trong mẫu do quá trình nung mẫu ở nhiệt độ nung 500 °C chưa cháy hết [129]. Kết quả cho thấy vùng La 3d (hình 3.5b) được đặc trưng bởi hai thành phần quỹ đạo tách spin tách khác biệt nhau ở khoảng 833,7 và 837,8 eV (của La 3d<sub>5/2</sub>); 850,5 và 853,7 eV (của La 3d<sub>3/2</sub>). Trong khi đó, xuất hiện hai cực đại vệ tinh ở 837,8 và 853,7 eV (chênh lệch 15,9 eV), chứng tỏ electron chuyển từ O 2p sang quỹ đạo trống La 4f. Cả vị trí đỉnh và sự phân tách quỹ đạo spin của La 3d<sub>3/2</sub> và La 3d<sub>5/2</sub>, gần bằng 16 eV cho thấy rõ ràng sự hiện diện của lantan ở trạng thái oxy hóa +3 [130]. Hơn nữa, giữa đỉnh 833,7 eV và 837,8 eV có sự xuất hiện độ lớn của sự phân

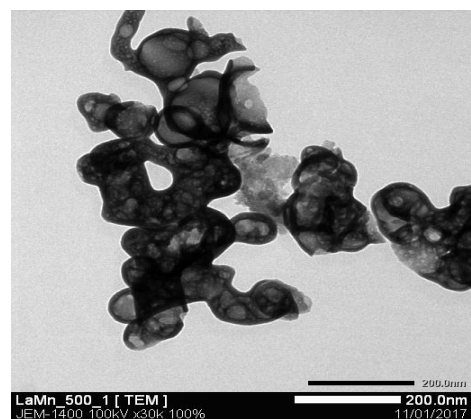
tách bội số khoảng 4,0 eV cho thấy sự có mặt của các oxide lantan [130]. Trong khi đó, hình 3.5c cho thấy vùng Mn2p được đặc trưng bởi hai thành phần quỹ đạo tách spin khác biệt nhau ở 641,8 eV (Mn 2p<sub>3/2</sub>) và 653,4 eV (Mn 2p<sub>1/2</sub>) chỉ ra mẫu gồm Mn<sup>3+</sup>. Sự phân tách spin giữa các mức Mn 2p<sub>3/2</sub> và Mn 2p<sub>1/2</sub> vào khoảng 11,6 eV khẳng định sự có mặt của Mn<sup>3+</sup> trong cấu trúc perovskite [129-133]. Đối với các ion O trong vật liệu perovskite LaMnO<sub>3</sub>, kết quả trong hình 3.5d cho thấy vị trí đỉnh của oxy trong mạng tinh thể ở 529,2 eV được cho là của liên kết oxy –kim loại trong mạng tinh thể LaMnO<sub>3</sub>, đỉnh tại vị trí 530,9 eV được cho là của oxy hấp phụ trên bề mặt (O<sub>2</sub><sup>-</sup> hoặc O<sup>-</sup>), các nhóm -OH (O<sub>H</sub>: hydroxyl oxygen) ở 530,9 eV, đỉnh tại vị trí 532,2 là của nhóm carbonyl, đỉnh tại vị trí 533,4 có khả năng oxy trong phân tử nước bị hấp phụ [129-131, 134-136].

Các kết quả phân tích XRD, IR, XPS khẳng định đã điều chế thành công LaMnO<sub>3</sub> với độ tinh thể hóa cao và kết quả phân tích nhiệt trọng lượng còn chỉ ra nhiệt độ xử lý phù hợp để tạo tinh thể là 500 °C.

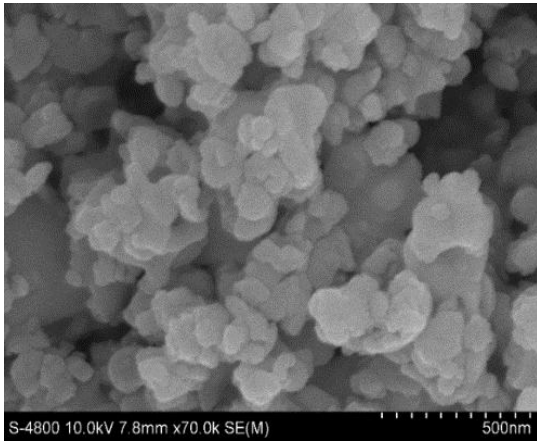
Ảnh SEM và TEM của các xúc tác LaMnO<sub>3</sub> xử lý ở các điều kiện khác nhau (hình 3.6) cho thấy các hạt xúc tác có dạng hình cầu. Ở các mẫu LaMn-500-3 và LaMn-550-2 (hình 3.6c và e) các hạt phân bố không đồng đều và kết khối thành các hạt kích thước lớn. Điều này có thể là do mẫu đã bị thiêu kết trong thời gian nung dài hoặc nung ở nhiệt độ cao. Ở các xúc tác LaMn-450-2 và LaMn-500-2 (hình 3.6d, b và d', b') các hạt phân bố khá đều và mịn trên bề mặt. Các mẫu LaMn-450-2, LaMn-500-1, LaMn-500-2 có kích thước hạt 15–50 nm. Mẫu xúc tác LaMn-500-3 và LaMn-550-2 có kích thước hạt 20–100 nm. Kết quả cho thấy tinh thể LaMn đã kết tụ thành các hạt lớn, khi nhiệt độ nung tăng kích thước hạt tăng.



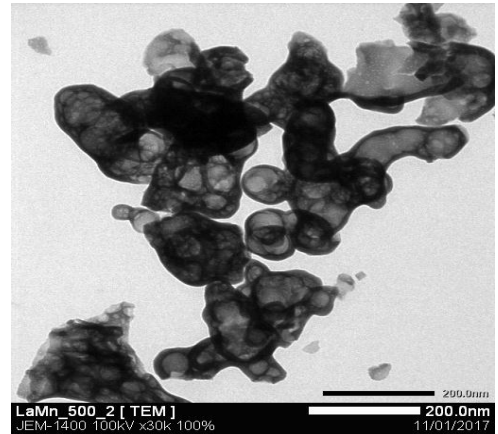
a) LaMn-500-1



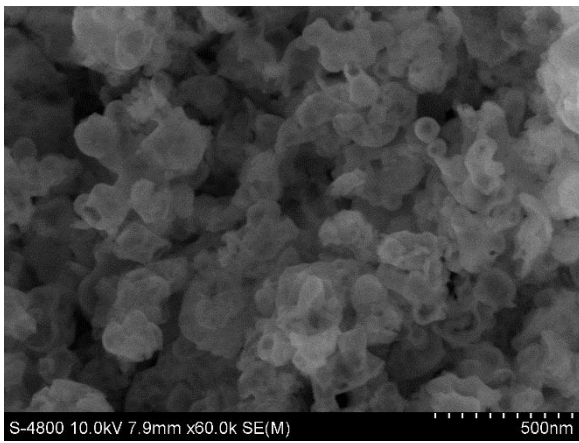
a') LaMn-500-1



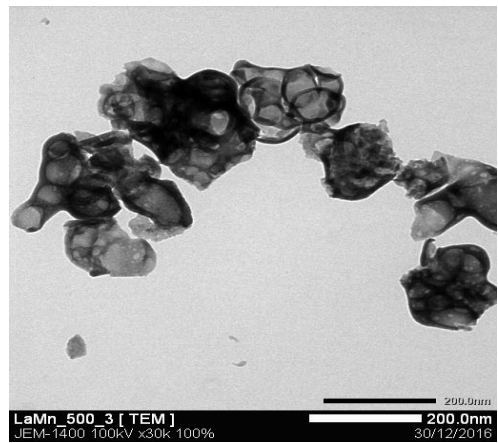
b) LaMn-500-2



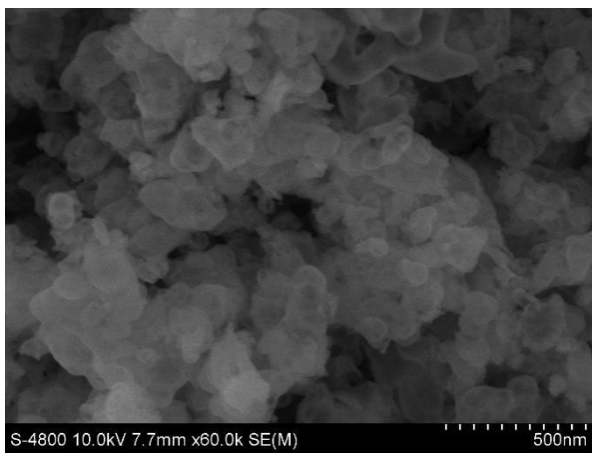
b') LaMn-500-2



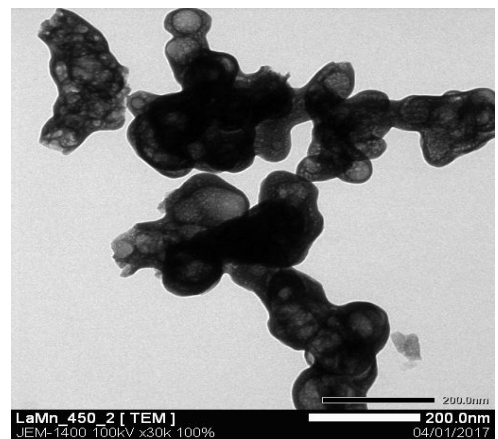
c) LaMn-500-3



c') LaMn-500-3

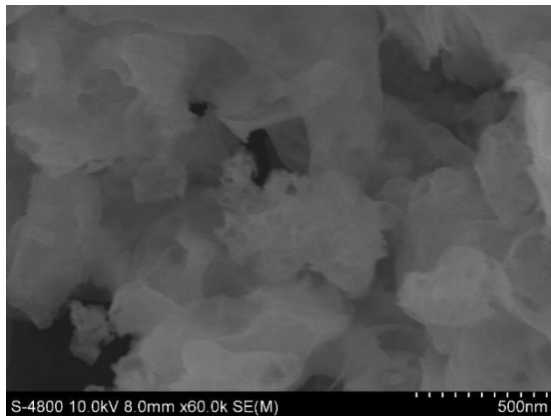


d) LaMn-450-2

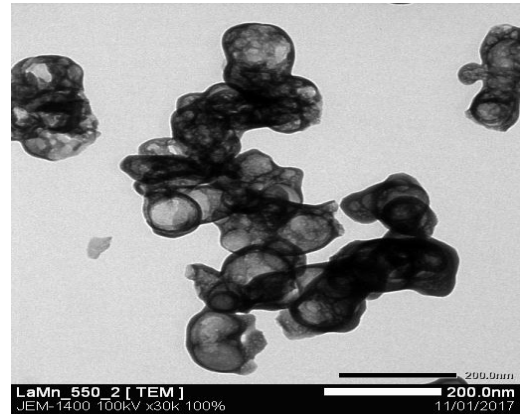


d') LaMn-450-2





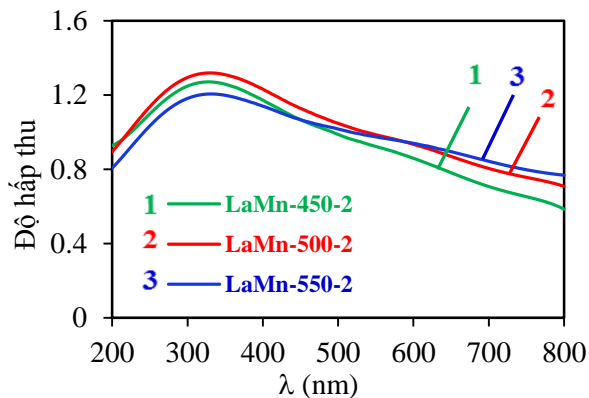
e) LaMn-550-2



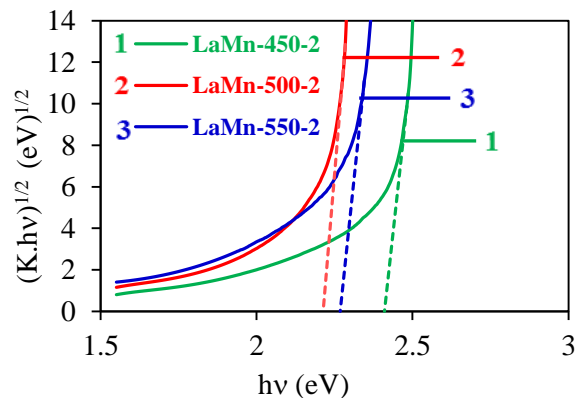
e') LaMn-550-2

**Hình 3.6.** Ảnh SEM (a, b, c, d, e) và TEM (a', b', c', d', e') của các mẫu LaMn nung ở nhiệt độ và thời gian khác nhau

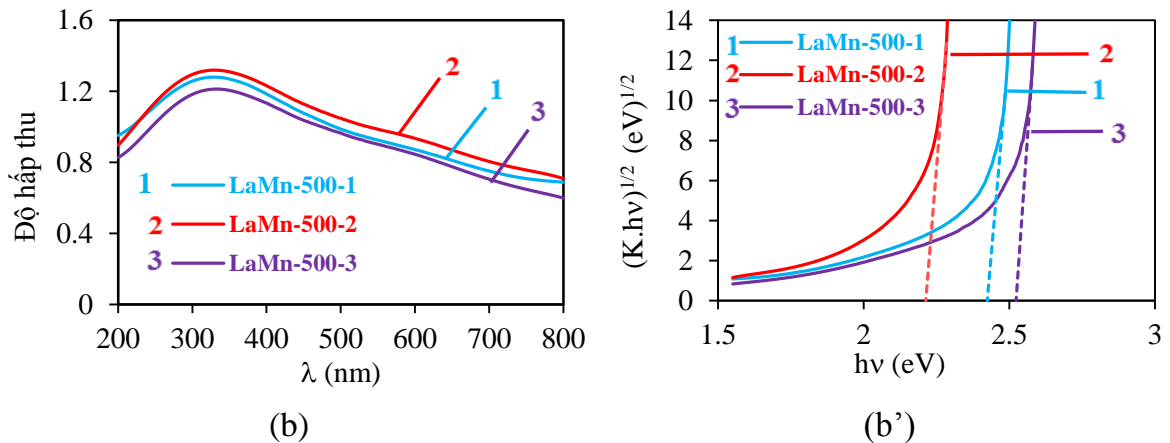
Diện tích bề mặt riêng, độ xốp và kích thước lỗ xốp của xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  được trình bày trong bảng 3.1. Perovskite  $\text{LaMnO}_3$  điều chế theo phương pháp sol-gel xử lý ở các điều kiện khác nhau có diện tích bề mặt tương đối lớn, dao động trong khoảng 15,9–26,0  $\text{m}^2/\text{g}$ . Kết quả phân tích XRD, SEM, TEM cho thấy mẫu LaMn-550-2 có kích thước hạt lớn hơn so với LaMn-500-2, có thể là do khi tăng nhiệt độ nung làm cho các hạt xúc tác bị kết khối dẫn đến diện tích bề mặt riêng giảm (từ 24,8  $\text{m}^2/\text{g}$  xuống 19,9  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Như vậy, nhiệt độ nung và thời gian nung xúc tác ảnh hưởng đến kích thước hạt và diện tích bề mặt riêng. Mặt khác, perovskite điều chế theo phương pháp sol-gel có các ưu điểm: độ phân tán và độ đồng nhất cao, kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp cao. Trong nghiên cứu này, mẫu LaMn-500-2 có kích thước hạt nhỏ nhất 12,0 nm với diện tích bề mặt riêng lớn 24,8  $\text{m}^2/\text{g}$  và thể tích lỗ xốp 0,075  $\text{cm}^3/\text{g}$  cao nhất (bảng 3.1).



(a)

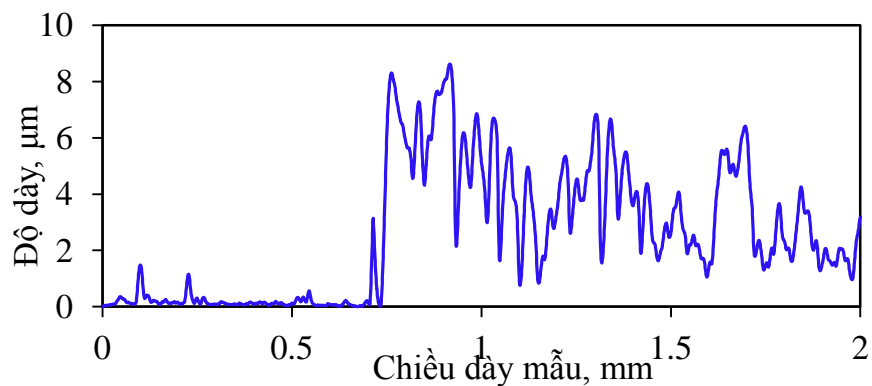


(a')



**Hình 3.7.** Phổ UV-Vis và đồ thị Tauc của xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  xử lý ở các nhiệt độ nung khác nhau trong 2 giờ (a, a') và ở  $500^\circ\text{C}$  ở thời gian khác nhau (b, b')

Phổ UV-Vis và đồ thị Tauc của các xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  xử lý ở các điều kiện khác nhau được trình bày trong hình 3.7. Bước sóng hấp thụ và năng lượng vùng cấm của các mẫu xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  xử lý ở các điều kiện khác nhau được xác định dựa vào đồ thị Tauc (hình 3.7a' và b') dao động trong khoảng 2,21–2,52 eV (bảng 3.1) và do đó chúng có thể hấp phụ photon trong vùng khả kiến ( $\lambda = 490\text{--}561\text{ nm}$ ). Mẫu  $\text{LaMnO}_3$  nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 2 giờ (LaMn-500-2) có năng lượng vùng cấm nhỏ nhất ( $E_g = 2,21\text{ eV}$ ) với bước sóng hấp thụ trong vùng khả kiến dài nhất ( $\lambda = 561\text{ nm}$ ). Các tác giả [137] cũng thu được kết quả tương tự, điều này cho thấy rằng việc đưa Mn vào mạng tinh thể  $\text{LaO}_3$  đã làm giảm năng lượng vùng cấm của  $\text{LaO}_3$ , do đó mở rộng bước sóng hấp thụ của xúc tác sang vùng khả kiến. So với  $\text{TiO}_2$  [138],  $\text{LaMnO}_3$  có năng lượng vùng cấm thấp hơn, vì vậy khả năng hấp thụ ở vùng ánh sáng khả kiến là cao hơn.



**Hình 3.8.** Phổ đồ đo độ dày màng của xúc tác  $\text{LaMnO}_3\text{-500-2}$

Độ dày trung bình của màng xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  được xác định dựa trên giản đồ hình 3.8. Màng xúc tác LaMn-500-2 tạo thành có bề mặt tương đối đồng đều và độ dày trung bình đo được là  $3,8\ \mu\text{m}$ , nằm trong khoảng giá trị tối ưu là khoảng  $2\text{--}8$

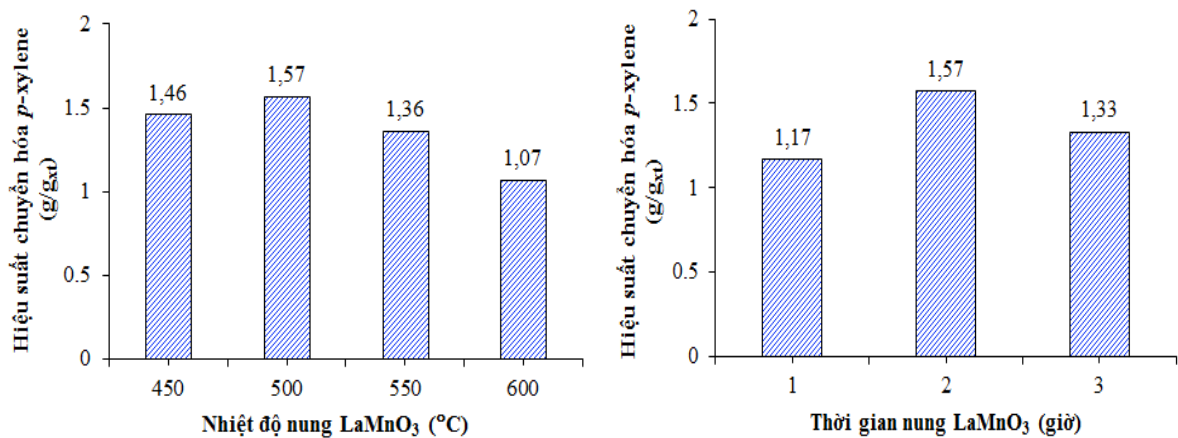
$\mu\text{m}$  [139], tránh được việc giảm cường độ ánh sáng ở các lớp trong do hiệu ứng che chắn. Đồng thời, độ dày của màng xúc tác mỏng cũng loại trừ ảnh hưởng *p*-xylene khuếch tán đến lớp trong cùng của màng xúc tác. Cùng với kích thước lỗ xốp của các mẫu perovskite đều trên 14 Å, cao hơn nhiều kích thước phân tử của *p*-xylene (5,8 Å) tạo thuận lợi cho việc khuếch tán và sử dụng diện tích nội cho phản ứng.

## 2) Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu $\text{LaMnO}_3$ dạng màng mỏng

Các thí nghiệm nhằm xác định hoạt tính quang của xúc tác được thực hiện với các điều kiện khác nhau. Các kết quả thực nghiệm chỉ ra trong điều kiện quang phân (có chiếu xạ đèn UV+LED nhưng không có xúc tác) cho thấy *p*-xylene không bị phân hủy dưới ánh sáng UV+LED. Khảo sát quá trình hấp phụ của xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  (có xúc tác nhưng không chiếu xạ đèn UV+LED) cho thấy *p*-xylene hấp phụ bão hòa trên màng xúc tác sau 15 phút với lượng hấp phụ nhỏ là  $0,140 \text{ g}_{\text{xyl}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Do đó, trước khi bật đèn để bắt đầu phản ứng, chất xúc tác đã được hấp thụ bão hòa *p*-xylene trong bóng tối trong 30 phút.

### ❖ Ảnh hưởng điều kiện xử lý xúc tác

Các điều kiện ảnh hưởng trong quá trình xử lý xúc tác được khảo sát dựa trên kết quả quang phân của *p*-xylene và kết quả hấp phụ *p*-xylene được loại trừ. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung xúc tác lên hoạt tính  $\text{LaMnO}_3$  được trình bày trong Phụ lục 2, bảng 3.3 và hình 3.9.



a) Xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  nung ở nhiệt độ khác nhau trong 2 h

b) Xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  nung ở 500 trong thời gian khác nhau

**Hình 3.9.** Hiệu suất phân hủy của *p*-xylene ở 60 phút với xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  dạng màng mỏng với nung ở điều kiện khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_n = 15,2 \text{ mg/L}$ ,  $C_o = 300 \text{ mg/L}$ , ánh sáng  $UV+LED \phi = 1,8808.10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$ )

**Bảng 3.2.** Độ chuyển hóa đầu ( $X_5$ ), độ chuyển hóa ổn định ( $X_{25}$ ), sau 60 phút ( $X_{60}$ ) của *p*-xylen ( $X_t$ ) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen trong 60 phút ( $H_{60}$ ) trên các xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  nung ở điều kiện khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_n = 15,18 \text{ mg/L}$ ;  $C_o = 300 \text{ mg/L}$ ).

Xúc tác	$X_5, \%$	$X_{25}, \%$	$X_{60}, \%$	$H_{60}, \text{g}_x/\text{g}_{xt}$
LaMn-450-2	80,8	39,8	32,7	1,46
LaMn-500-2	87,8	44,7	39,0	1,57
LaMn-550-2	82,0	35,6	29,9	1,36
LaMn-600-2	54,3	32,5	27,2	1,07
LaMn-500-1	79,8	29,4	29,4	1,17
LaMn-500-3	78,9	35,9	27,3	1,33
LaMn-500-4	67,0	33,3	27,5	1,22

Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác trong bảng 3.3 và hình 3.9 cho thấy độ chuyển hóa đầu ( $X_5$ ), độ chuyển hóa ổn định ( $X_{25}$ ), độ chuyển hóa sau 60 phút ( $X_{60}$ ) của *p*-xylen và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene trong 60 phút ( $H_{60}$ ) tăng khi tăng nhiệt độ nung từ  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  lên  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , sau đó giảm dần khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung lên đến  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Qui luật tương tự cũng quan sát thấy khi tăng thời gian nung ở  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  từ 1 h lên 2 h, giá trị các đại lượng cũng tăng, sau đó giảm dần khi tăng thời gian nung từ 2 lên 4 h. Mẫu nung ở  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  trong 2 h ( $\text{LaMnO}_3\text{-500-2}$ ) có độ chuyển hóa và hiệu suất phân hủy sau 60 phút cao nhất ( $1,57 \text{ g}_x/\text{g}_{xt}$ ). Độ chuyển hóa đầu của xúc tác này đạt 88%, hoạt độ ổn định đạt 45% và hầu như không đổi sau 35 phút phản ứng tiếp theo. Có thể giải thích rằng mẫu xúc tác này có độ tinh thể hóa cao nhất, diện tích bề mặt riêng cao nhất, kích thước tinh thể nhỏ nhất và năng lượng vùng cấm thấp nhất, có khả năng hấp phụ ánh sáng bước sóng dài nhất. Từ các kết quả thu được trong quá trình thực nghiệm cũng như khảo sát các tính chất hóa lý của vật liệu xúc tác thu được, có thể xác định các điều kiện tổng hợp vật liệu  $\text{LaMnO}_3$  tốt nhất để đạt hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene cao nhất như sau: tỉ lệ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O} = 1:1$ , nhiệt độ nung ở  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  trong 2 giờ. Các điều kiện này sẽ được sử dụng để tổng hợp vật liệu cho các thực nghiệm khảo sát tiếp theo.

❖ Ảnh hưởng điều kiện phản ứng

Hơi nước là thành phần thường xuyên có mặt trong dòng khí cần xử lý, và theo một số kết quả nghiên cứu trước đây, hơi nước có ảnh hưởng đáng kể đến quá trình hấp phụ và quang oxy hóa. Bên cạnh đó, lượng oxy trong không khí cũng có tác động đến quá trình quang oxy hóa. Trong thí nghiệm này, ảnh hưởng của hàm lượng hơi nước và oxy trong hỗn hợp phản ứng đến sự phân huỷ *p*-xylene trên xúc tác LaMn-500-2 dạng màng mỏng được ghi nhận và trình bày trong phụ lục 3, phụ lục 4, bảng 3.3 và hình 3.10.

Kết quả khảo sát cho thấy khi hàm lượng hơi nước tăng từ 8,65 mg/L đến 15,18 mg/L hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene tăng, giá trị độ chuyển hóa đầu và hiệu suất 60 phút đạt giá trị cực đại tương ứng là 88% và 1,57 g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub> (bảng 3.3). Tiếp tục tăng hàm lượng hơi nước lên 25,57 mg/L hoạt độ của xúc tác giảm. Điều này có thể được giải thích như sau để phản ứng quang hóa diễn ra cần có sự hiện diện của gốc  $\cdot\text{OH}$ . Sự tiêu tốn liên tục gốc  $\cdot\text{OH}$  trong phản ứng đòi hỏi sự bổ sung để duy trì hoạt tính xúc tác, tức là cung cấp gốc  $\cdot\text{OH}$  quang sinh theo các phản ứng (1.1), (1.2), (1.4), (1.5). Ngoài ra, sự có mặt của H<sub>2</sub>O làm gia tăng hiệu suất sử dụng lỗ trống theo phản ứng tạo thành  $\cdot\text{OH}$  giúp hạn chế sự tái kết hợp electron–lỗ trống, phản ứng (1.1), (1.2). Ở hàm lượng hơi nước thấp, cân bằng giữa sự hình thành gốc  $\cdot\text{OH}$  và sự hấp phụ cạnh tranh của các chất ô nhiễm và các phân tử nước được thiết lập. Khi tăng hàm lượng hơi nước, cân bằng này có thể bị phá vỡ và sự hấp phụ cạnh tranh giữa nước và chất hữu cơ và /hoặc oxy xảy ra, làm giảm đáng kể lượng chất hữu cơ hấp phụ lên bề mặt xúc tác [113], đồng thời sự hấp phụ nước làm thuận lợi cho sự tái kết hợp e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> [140]. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng, nồng độ ẩm cần cao hơn lượng hơi nước sinh ra do sự oxy hóa chất hữu cơ để duy trì sự hydroxyl hóa và loại trừ sự che phủ bề mặt xúc tác bởi cốc và các sản phẩm bị oxy hóa không hoàn toàn [104]. Như vậy, độ ẩm trong hỗn hợp cho hiệu suất phân huỷ *p*-xylene cao nhất ở 60 phút là 15,18 mg/L.

**Bảng 3.3.** Sự phụ thuộc hoạt tính của xúc tác LaMn-500-2 vào hàm lượng hơi nước và nồng độ oxy khác nhau

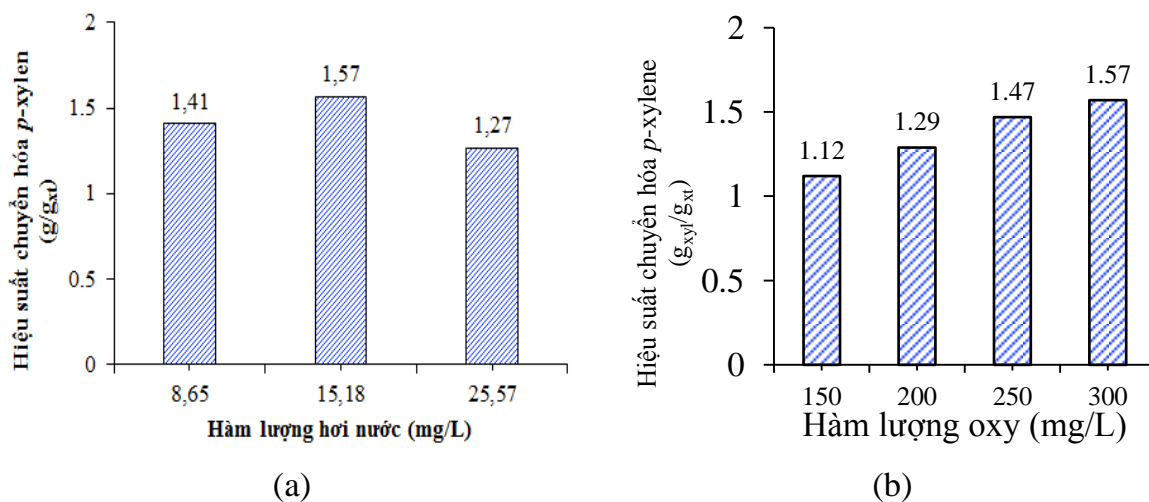
Đại lượng	Hàm lượng hơi nước, mg/L (*)		
	8,65	15,18	25,57
X <sub>5</sub> , %	77,76	87,81	77,10
X <sub>25</sub> , %	39,68	44,71	35,77
X <sub>60</sub> , %	35,38	38,96	31,61

$H_{60}, g_x/g_{xt}$	1,41	1,57	1,27	
<b>Đại lượng</b>	<b>Nồng độ oxy, mg/L<sup>(**)</sup></b>			
	<b>150</b>	<b>200</b>	<b>250</b>	<b>300</b>
$X_5, \%$	65,10	69,52	84,17	87,81
$X_{25}, \%$	31,63	35,09	39,50	44,71
$X_{60}, \%$	22,16	25,29	36,88	38,96
$H_{60}, g_x/g_{xt}$	1,12	1,29	1,47	1,57

(\*)  $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_o = 300 \text{ mg/L}$

(\*\*)  $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_n = 15,18 \text{ mg/L}$ .

Trong khi đó, hình 3.10b cho thấy hiệu suất phân hủy của *p*-xylen tăng khi tăng hàm lượng oxy. Sự ảnh hưởng này có thể được giải thích như sau,  $O_2$  hấp thụ trên chất xúc tác đóng vai trò như một chất nhận electron để tạo ra gốc superoxide ( $\cdot O_2$ ) theo phản ứng (1.3), ngăn ngừa sự tái tổ hợp của electron trong vùng dẫn và lỗ trống trong vùng hóa trị dẫn đến sự kéo dài thời gian tồn tại của các lỗ trống, nâng cao hiệu suất của chất xúc tác [113, 141]. Tiếp theo,  $\cdot O_2$  tác dụng với nước để tạo ra gốc  $\cdot OH$  là tác nhân oxi hóa mạnh theo các phản ứng (1.3), (1.4), (1.5).



**Hình 3.10.** Hiệu suất phân hủy *p*-xylen với xúc tác  $LaMnO_3$  dạng màng mỏng ở 60 phút với: a) hàm lượng hơi nước khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_o = 300 \text{ mg/L}$ ); b) hàm lượng oxy khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_n = 15,2 \text{ mg/L}$ , ánh sáng  $UV+LED \phi = 1,8808 \cdot 10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$ )

Dựa trên kết quả thí nghiệm, hiệu suất phân hủy *p*-xylen sau 60 phút cao nhất là  $1,57 \text{ g/g}_{xt}$  ở hàm lượng oxy  $300 \text{ mg/L}$  bằng hàm lượng của không khí trong khí quyển. Nghĩa là, oxy hòa tan duy trì ở mức bão hòa không khí. Do đó, không khí trong khí quyển với hàm lượng oxy  $300 \text{ mg/L}$  được chọn làm chất oxi hóa thuận

tiện để xử lý *p*-xylene. Trong các nghiên cứu tiếp theo nồng độ oxy trong hỗn hợp phản ứng được sử dụng là 300 mg/L.

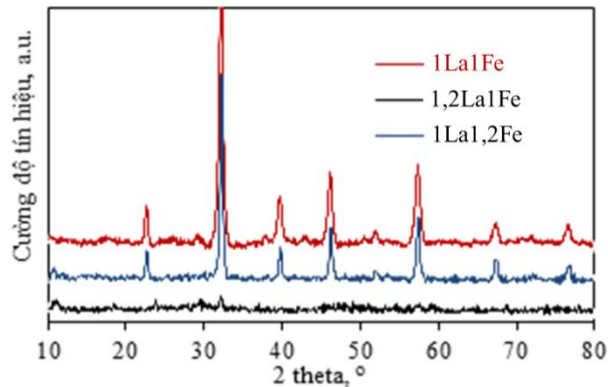
Kết quả khảo sát chỉ ra xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  có hoạt tính cao trong vùng ánh sáng UV-LED. Ở điều kiện tổng hợp xúc tác tốt nhất, độ chuyển hóa đầu của *p*-xylene đạt xấp xỉ 90%, cao hơn nhiều so với P25 chỉ đạt 29%. Trên mẫu LaMn-500-2 hiệu suất phân hủy của *p*-xylene trong 60 phút đạt  $1,57 \text{ g}_x/\text{g}_{\text{xt}}$ .

### 3.1.2. Tổng hợp và khảo sát các tính chất của vật liệu perovskite $\text{LaFeO}_3$

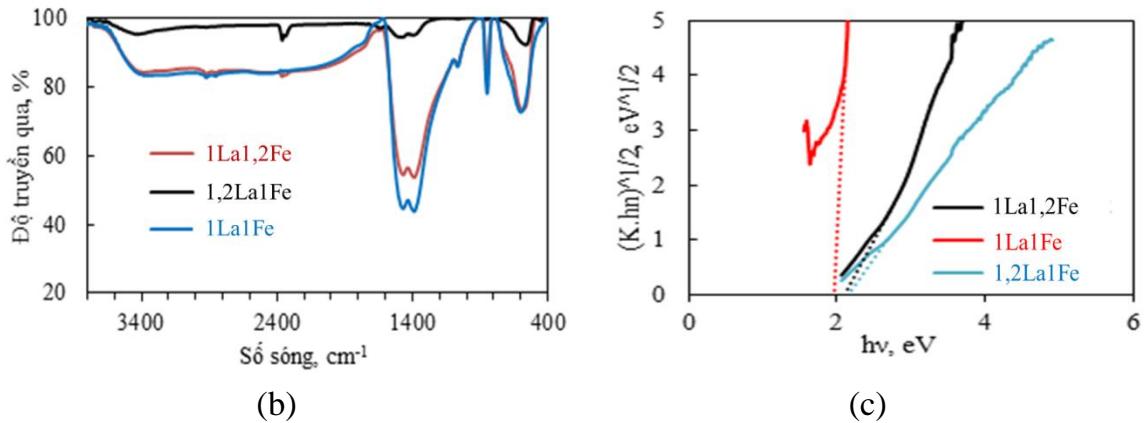
#### 3.1.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ tiền chất khác nhau

Tương tự như quá trình tổng hợp vật liệu  $\text{LaMnO}_3$ , trong quá trình tổng hợp vật liệu  $\text{LaFeO}_3$  các yếu tố tỉ lệ tiền chất hay điều kiện xử lý của xúc tác được khảo sát để xác định điều kiện tốt nhất cho quá trình tổng hợp. Để khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ tiền chất đến các đặc trưng lý hóa cũng như hoạt tính xúc tác của vật liệu, các vật liệu  $\text{LaFeO}_3$  được nung ở nhiệt độ và thời gian nung chọn trước là  $500^\circ\text{C}$ , 3 giờ.

#### 1) Các đặc trưng lý-hóa



(a)



**Hình 3.11.** Giản đồ XRD (a), phổ FT-IR (b) và đồ thị Tauc (c) của perovskite  $\text{LaFeO}_3$  điều chế với tỉ lệ tiền chất khác nhau

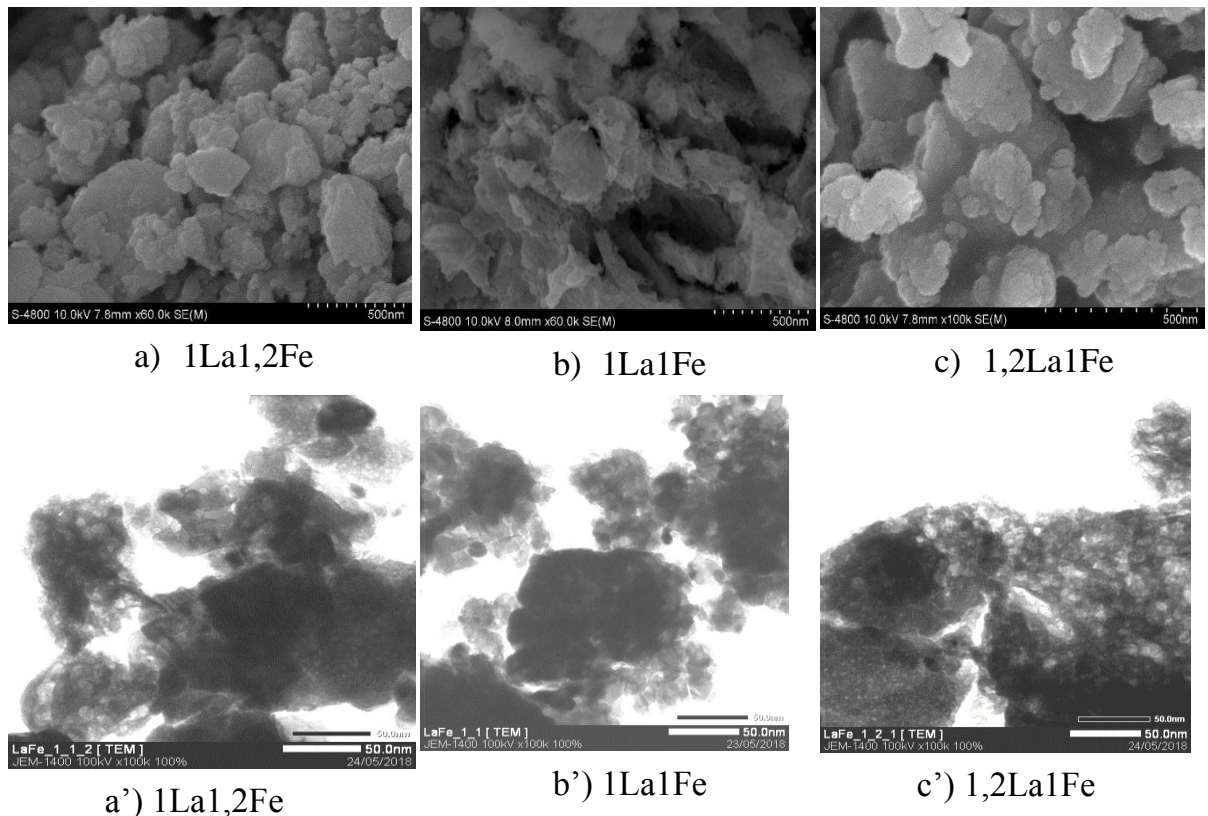
Các tỉ lệ giữa  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 1:1, 1,2:1$  và  $1:1,2$  được lựa chọn để khảo sát. Trên giản đồ XRD của perovskite  $\text{LaFeO}_3$  (hình 3.11a) điều chế với tỉ lệ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$  và  $1 : 1,2$  xuất hiện các đỉnh đặc trưng của  $\text{LaFeO}_3$  tại các góc  $2\theta = 22,6; 32,2; 39,5; 45,9; 56,6; 66,4$  và  $76,1^\circ$  [145-147]. Trong khi đó, mẫu điều chế với tỉ lệ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 1,2 : 1$  các đỉnh dao động rất yếu, cho thấy vật liệu chưa kết tinh. Bên cạnh đó, trên giản đồ XRD của vật liệu  $1\text{La}1\text{Fe}$  có các đỉnh có cường độ cao, sắc nét hơn hẳn hai mẫu  $1\text{La}1,2\text{Fe}$  và  $1,2\text{La}1\text{Fe}$ . Trong nghiên cứu [142],  $\text{LaFeO}_3$  điều chế bằng ba phương pháp trộn oxide (oxide-mixing), đồng kết tủa (co-precipitation) và tổng hợp phức hợp (complex synthesis) đều xuất hiện những đỉnh của  $\text{La}_2\text{O}_3$  và  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dựa vào các đỉnh cao nhất của các xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  tại  $2\theta = 32,2^\circ$  xác định được kích thước trung bình tinh thể trình bày trong bảng 3.4. Kết quả cho thấy mẫu  $1\text{La}1\text{Fe}$  có kích thước tinh thể nhỏ hơn nhiều so với hai mẫu còn lại.

Trên phổ IR (hình 3.11b) của các mẫu  $\text{LaFeO}_3$  đều có sự hiện diện của liên kết O–H do nước hấp thụ trên bề mặt  $\text{LaFeO}_3$  tại dao động trong khoảng  $3350\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ , dao động tại vị trí  $2400 \text{ cm}^{-1}$  tương ứng với sự hấp thụ vật lý của  $\text{CO}_2$  trên bề mặt, nước tự do được thể hiện ở  $\nu = 1600\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ . Ngoài ra, trên phổ FT-IR còn hiện diện sự dao động kéo của Fe–O đặc trưng cho bát diện  $\text{FeO}_6$  trong perovskite tại vị trí  $558 \text{ cm}^{-1}$  [147-148]. Kết quả phân tích UV-Vis cho thấy năng lượng vùng cấm của perovskite  $\text{LaFeO}_3$  nằm trong khoảng  $E_g = 1,92\text{--}2,15 \text{ eV}$ . Trong đó, mẫu  $1\text{La}1\text{Fe}$  có năng lượng vùng cấm thấp nhất ( $E_g = 1,92 \text{ eV}$ ) so với hai mẫu còn lại. Mẫu vật liệu  $1\text{La}1,2\text{Fe}$  và  $1,2\text{La}1\text{Fe}$  có năng lượng vùng cấm xấp xỉ nhau,  $E_g = 2,10$  và  $2,15 \text{ eV}$ . Điều này do  $1\text{La}1\text{Fe}$  có độ tinh khiết cao hơn [143]. Tuy nhiên, cả ba



mẫu LaFe đều hấp thụ được ánh sáng khả kiến với bước sóng hấp thụ lớn hơn 420 nm.

Ảnh TEM của  $\text{LaFeO}_3$  (hình 3.12a', b', c') cho thấy  $\text{LaFeO}_3$  là vật liệu có nhiều lỗ rỗng, kết khối thành thành từng cụm (phù hợp với kết quả ảnh SEM). Trong đó, mẫu 1La1Fe có các hạt hình cầu phân tán rời rạc hơn hai mẫu còn lại. Bên cạnh đó, vùng tối và sáng của 1La1Fe phân bố đồng đều hơn. Cho thấy dư  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hoặc  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  đều dẫn đến tăng hiện tượng kết khối. Kích thước hạt của 1La1Fe khoảng 15–25 nm, của 1La1,2Fe khoảng 30–35 nm và của 1,2La1Fe là 35–40 nm. Do đó, mẫu 1La1Fe có diện tích bề mặt riêng đạt 32,7  $\text{m}^2/\text{g}$ , gần gấp 3 diện tích bề mặt riêng của 1La1,2Fe và 1,2La1Fe là 11,4 và 10,7  $\text{m}^2/\text{g}$ . Bảng 3.4 cho thấy 1La1Fe cũng là mẫu có đường kính lỗ xốp và thể tích lỗ xốp lớn nhất, kích thước tinh thể và kích thước hạt nhỏ nhất.



**Hình 3.12.** Ảnh SEM (a, b, c) và TEM (a', b', c') của perovskite  $\text{LaFeO}_3$  điều chế với tỉ lệ tiền chất khác nhau

**Bảng 3.4.** Tính chất lý hóa của các mẫu  $\text{LaFeO}_3$  (kích thước tinh thể trung bình của  $\text{LaFeO}_3$  tại  $2\theta = 32,2^\circ$ )

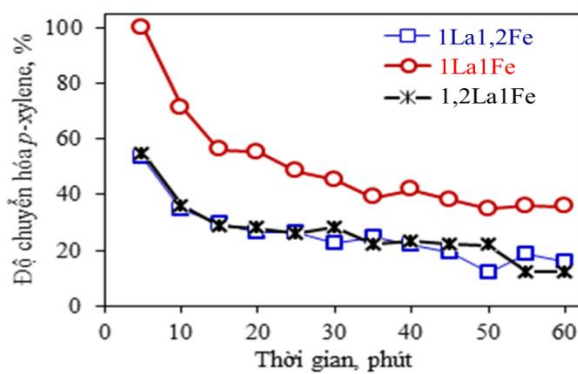
Mẫu	$d_{\text{cry}}$	$d_{\text{part}}$	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{por}}$	$d_{\text{por}}$	$E_g$	$\lambda$
-----	------------------	-------------------	------------------	------------------	------------------	-------	-----------

	(nm)	(nm)	(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(Å)	(eV)	(nm)
1La1,2Fe-500-3	25,1	30–35	11,4	0,017	24,7	2,10	591
1La1Fe-500-3	19,3	15–25	32,7	0,127	52,4	1,92	646
1,2La1Fe-500-3	32,3	35–40	10,7	0,015	27,2	2,15	577
LaFe-450-2 <sup>*)</sup>	9,5	10–15	21,9	0,042	80,4	2,01	617
LaFe-500-2 <sup>*)</sup>	10,6	10–15	31,1	0,063	23,6	1,96	633
LaFe-550-2 <sup>*)</sup>	9,4	10–15	26,2	0,110	80,4	2,05	605
LaFe-500-4 <sup>*)</sup>	18,5	15–30	22,1	0,072	50,7	2,15	577

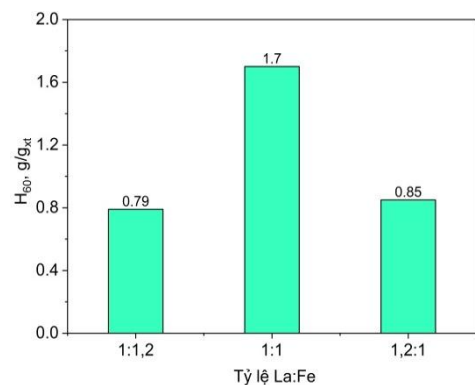
<sup>\*)</sup> tỉ lệ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 1:1$

2) Hoạt tính quang xúc tác của  $\text{LaFeO}_3$  với tỷ lệ tiền chất khác nhau.

Với những tính chất lý-hóa vượt trội như độ tinh thể hóa cao, kích thước tinh thể nhỏ và diện tích bề mặt riêng và độ xốp cao nhất, năng lượng vùng cấm thấp nhất xúc tác 1La1Fe có độ chuyển hóa *p*-xylene cao hơn hẳn hai xúc tác còn lại (hình 3.13). Như vậy, vật liệu perovskite  $\text{LaFeO}_3$  khi được điều chế với tỉ lệ mol muối tiền chất bằng tỉ lệ mol nguyên tố trong phân tử sẽ có những tính chất lý hóa tốt hơn và hoạt tính quang oxy hóa cao hơn so với các tỉ lệ mol khác. Trong nghiên cứu tiếp theo sử dụng xúc tác được điều chế với tỉ lệ  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 1:1$  để đơn giản mẫu được ký hiệu LaFe.



(a)



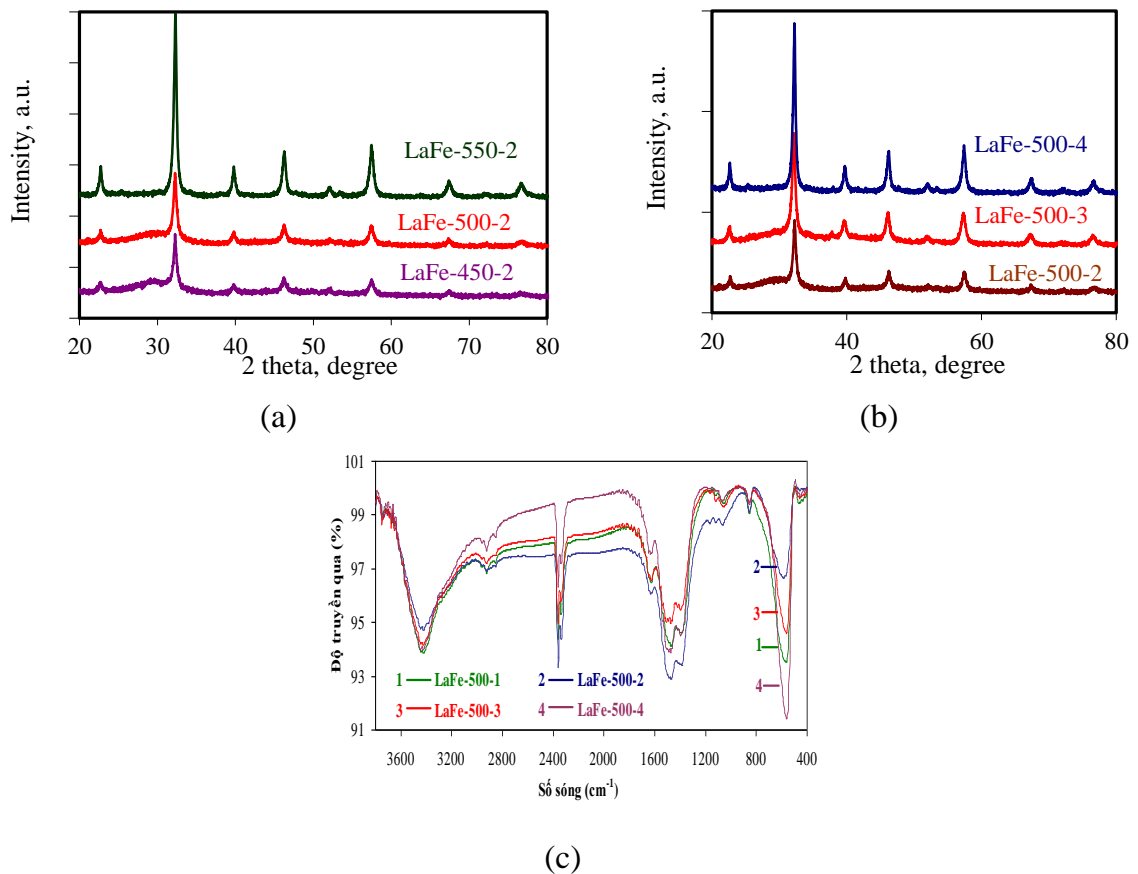
(b)

**Hình 3.13.** Độ chuyển hóa của *p*-xylene theo thời gian phản ứng (a) và hiệu suất chuyển hóa trong 60 phút trên các xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  với tỉ lệ tác chất khác nhau

### 3.1.2.2. Ảnh hưởng của chế độ xử lý nhiệt

1) Các đặc trưng hoá lý của vật liệu

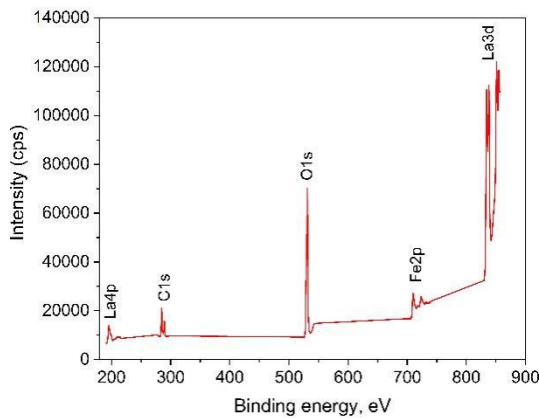
Giản đồ XRD của các mẫu  $\text{LaFeO}_3$  tổng hợp ở điều kiện khác nhau (hình 3.14a và b) ghi nhận các đỉnh đặc trưng của cho cấu trúc perovskite tại  $2\theta = 22,6, 32,2, 39,5, 45,9, 56,6, 66,4$  và  $76,1^\circ$  với cường độ đỉnh cao nhất ở  $2\theta = 32,2^\circ$ . Tăng nhiệt độ nung từ  $450^\circ\text{C}$  lên  $500$  và  $550^\circ\text{C}$ , cường độ của các đỉnh đặc trưng cho  $\text{LaFeO}_3$  tăng. Cùng với kết quả này, có thể thấy khi tăng thời gian nung thì mức độ kết tinh cũng cao hơn. Các đỉnh dao động xuất hiện sắc nhọn chứng tỏ tất cả các mẫu đều có độ kết tinh cao. Kích thước tinh thể trung bình của  $\text{LaFeO}_3$  được xác định ở đỉnh đặc trưng  $2\theta = 32,2^\circ$  cho thấy tất cả các mẫu có kích thước tinh thể nhỏ ( $9,3\text{--}18,5\text{ nm}$ ). Trong đó, trên mẫu  $\text{LaFeO}_3$  nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 3 giờ có kích thước tinh thể nhỏ nhất ( $9,3\text{ nm}$ ). Kéo dài thời gian nung lên đến 4 giờ kích thước tinh thể perovskite tăng rõ rệt lên  $18\text{ nm}$  (bảng 3.4).



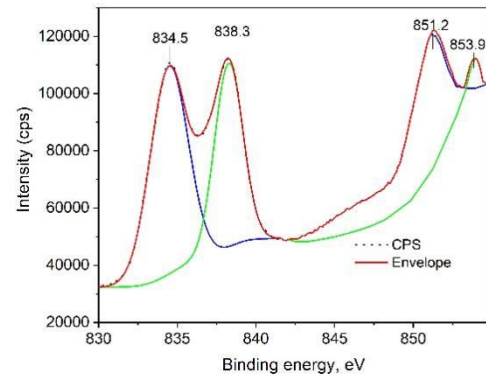
**Hình 3.14.** Giản đồ XRD (a, b), phổ FT-IR (c) của các mẫu  $\text{LaFe}$  nung 2 h ở nhiệt độ nung khác nhau và nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong thời gian khác nhau.

Phổ FT-IR của các mẫu  $\text{LaFeO}_3$  được xử lý ở  $500^\circ\text{C}$  và thời gian khác nhau (hình 3.14c) đều có dao động của nhóm  $\text{OH}$  bề mặt hoặc  $\text{OH}$  của nước hấp phụ ( $3420\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2$  hấp phụ ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ), các dao động kéo giãn đối xứng và bất đối

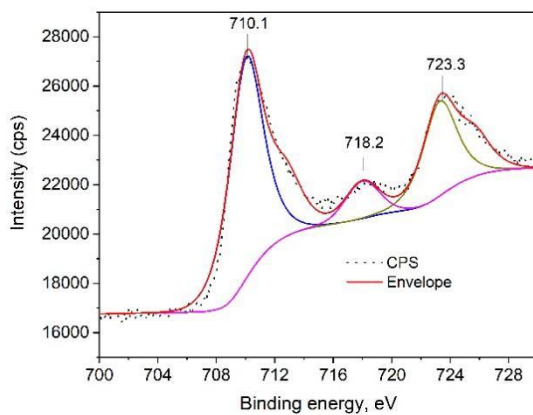
xúng của nhóm carboxyl ( $2362\text{ cm}^{-1}$ ) và sự hiện diện của các phân tử nước liên kết tự do ở dao động khoảng  $1627\text{ cm}^{-1}$ . Hai đỉnh với số sóng  $1485$  và  $1384\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động của nhóm  $\text{CO}_3^{2-}$ , có thể do phức giữa kim loại và acid citric chưa được loại bỏ hoàn toàn, nên cho thấy có sự hình thành nhóm La-carbonate trên bề mặt xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  mà không thể hiện trên phổ XRD. Ngoài ra, hai đỉnh với số sóng  $556$  và  $452\text{ cm}^{-1}$  lần lượt là dao động kéo giãn Fe–O và dao động uốn O–Fe–O đặc trưng của nhóm  $\text{FeO}_6$  bát diện trong perovskite  $\text{LaFeO}_3$  [144]. Ngược lại, không có đỉnh đặc trưng rõ ràng của các nhóm oxy hấp phụ bề mặt. Kết quả tương tự được công bố trong nghiên cứu [145]. Bên cạnh đó, nhận thấy cường độ tín hiệu dao động của nhóm –OH của mẫu LaFe-500-4 là nhỏ nhất, các mẫu LaFe-500-1, LaFe-500-2 và LaFe-500-3 có cường độ xấp xỉ nhau. Điều này có thể giải thích là khi nung xúc tác ở  $400$  và  $450\text{ }^\circ\text{C}$  trên bề mặt xúc tác có nhiều nhóm –OH cấu trúc, nhưng nếu tăng nhiệt độ nung lên  $500$  và  $550\text{ }^\circ\text{C}$  hoặc tăng thời gian nung lên  $4\text{ h}$  số lượng nhóm –OH cấu trúc giảm do quá trình dehydrat hóa diễn ra mạnh hơn.



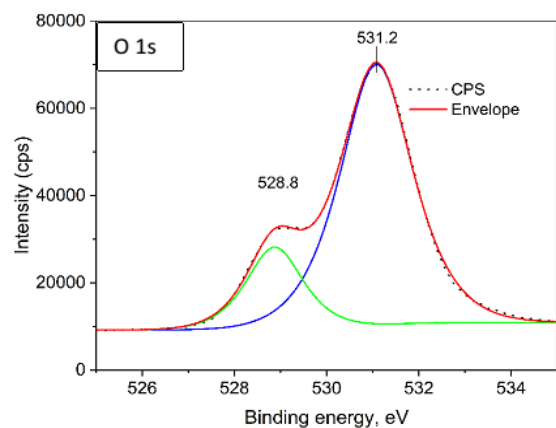
a)



b)



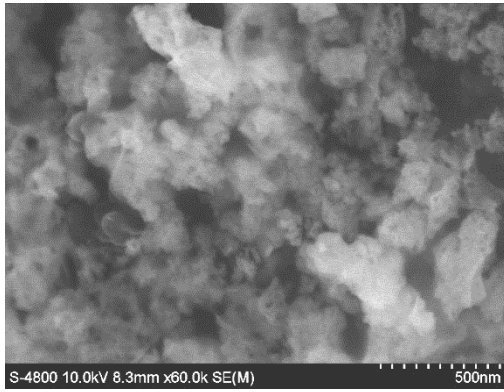
c)



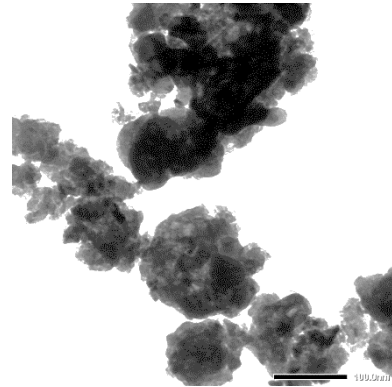
d)

**Hình 3.15.** Phổ XPS của vật liệu LaFe-500-3: (a) Phổ kết hợp, (b) La 3d, (c) Fe 2p, (d) O 1s.

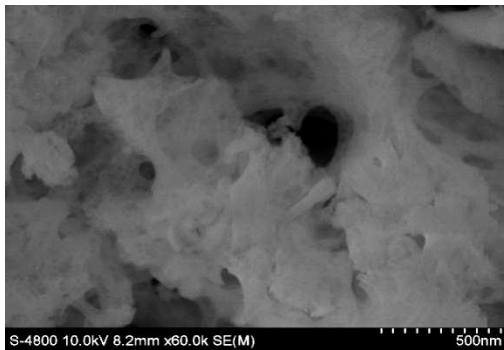
Phổ XPS của mẫu  $\text{LaFeO}_3$  với tỷ lệ LaFe với nhiệt độ nung là  $500\text{ }^\circ\text{C}$  trong 3 giờ được thể hiện trong hình 3.15. Hình 3.15a cho thấy phổ XPS điển hình của La (3d), Fe (2p), O (1s) và C (1s). Đỉnh carbon có thể là do carbon còn sót lại trên bề mặt của các mẫu trong quá trình nung mẫu, chưa cháy hết ở nhiệt độ nung  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Phổ XPS của La (3d) và Fe (2p) cho thấy rằng nguyên tử lantan và sắt đều ở trạng thái hóa trị chính thức +3 [146]. Cụ thể, hình 3.15b của La 3d ghi nhận các vị trí được đặc trưng bởi hai thành phần quỹ đạo tách spin tách khác biệt nhau ở khoảng 834,5 và 838,3 eV (của La 3d<sub>5/2</sub>); 851,2 và 853,9 eV (của La 3d<sub>3/2</sub>) [143, 147]. Kết quả ghi nhận sự xuất hiện hai cực đại vệ tinh ở 838,3 và 853,9 eV (chênh lệch 15,6 eV), chỉ ra rằng đây là do electron chuyển từ O 2p sang quỹ đạo trống La 4f. Cả vị trí đỉnh và sự phân tách quỹ đạo spin của La 3d<sub>3/2</sub> và La 3d<sub>5/2</sub>, khoảng 16 eV cho thấy rõ ràng sự hiện diện của lantan ở trạng thái oxy hóa +3 [130]. Hơn nữa, giữa đỉnh 834,5 eV và 838,3 eV có sự phân tách bội số kháng gần bằng 4,0 eV trong mẫu chỉ ra sự có mặt của các lantan oxide [130]. Bên cạnh đó, hình 3.15c của Fe 2p chỉ ra rõ các mẫu gồm hai thành phần của  $\text{Fe}^{3+}$  với các đỉnh 710,1 ; 718,2 và 723,3 eV lần lượt được gán cho 2p<sub>3/2</sub>; đỉnh vệ tinh và 2p<sub>1/2</sub> của  $\text{Fe}^{3+}$  [134, 143]. Kết quả này cho thấy rằng các ion Fe trong các mẫu  $\text{LaFeO}_3$  chủ yếu ở dạng  $\text{Fe}^{3+}$  và tồn tại rất ít  $\text{Fe}^{4+}$ . Đối với các ion O trong vật liệu perovskite  $\text{LaFeO}_3$ , kết quả trong hình 3.15d cho thấy vị trí đỉnh của oxy trong mạng tinh thể ( $\text{O}_L$ : 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 ( $\text{O}_H$ : hydroxyl oxygen) ở 531,2 eV [134, 135, 147]. Có thể nhận thấy  $\text{O}_H$  trong mẫu vật liệu tổng hợp được hiện diện khá nhiều, so với các kết quả [134, 135, 147], kết quả này có thể được giải thích là do nhiệt độ nung trong các mẫu đã công bố khá cao, từ 700 đến  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , trong khi đó mẫu trong thí nghiệm này chỉ được nung ở  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , nên số nhóm hydroxyl còn khá nhiều, dẫn đến đỉnh  $\text{O}_H$  cao hơn đỉnh  $\text{O}_L$ . Kết quả này cũng phù hợp với kết luận thu được ở phổ FT-IR.



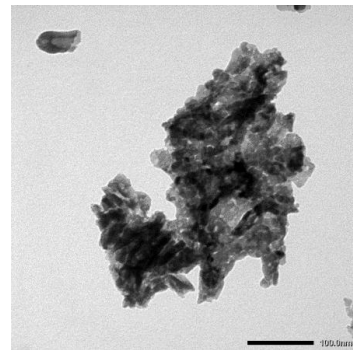
a) LaFe-450-2 (SEM)



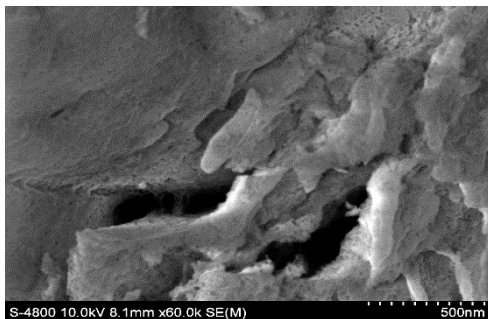
a') LaFe-450-2 (TEM)



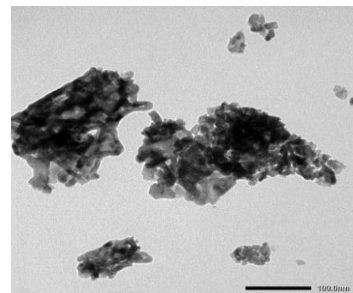
b) LaFe-500-2 (SEM)



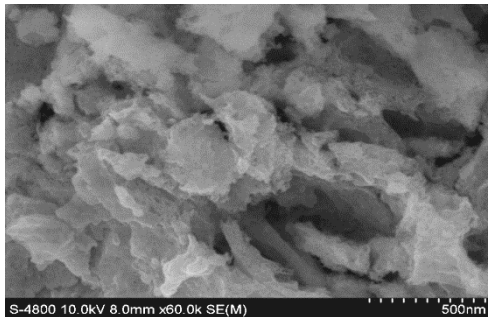
b') LaFe-500-2 (TEM)



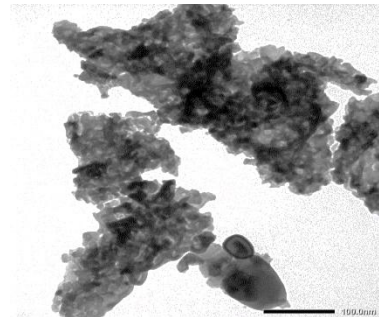
c) LaFe-550-2 (SEM)



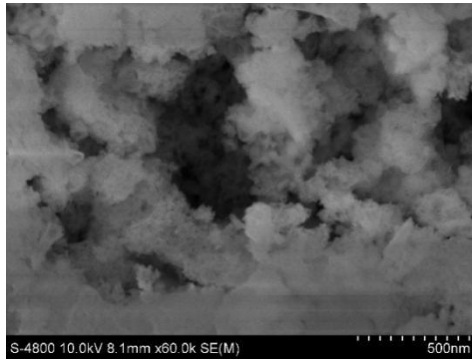
c') LaFe-550-2 (TEM)



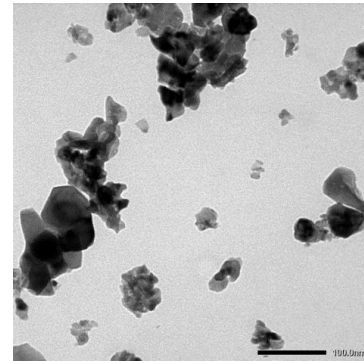
d) LaFe-500-3 (SEM)



d') LaFe-500-3 (TEM)



e) LaFe-500-4 (SEM)



e') LaFe-500-4 (TEM)

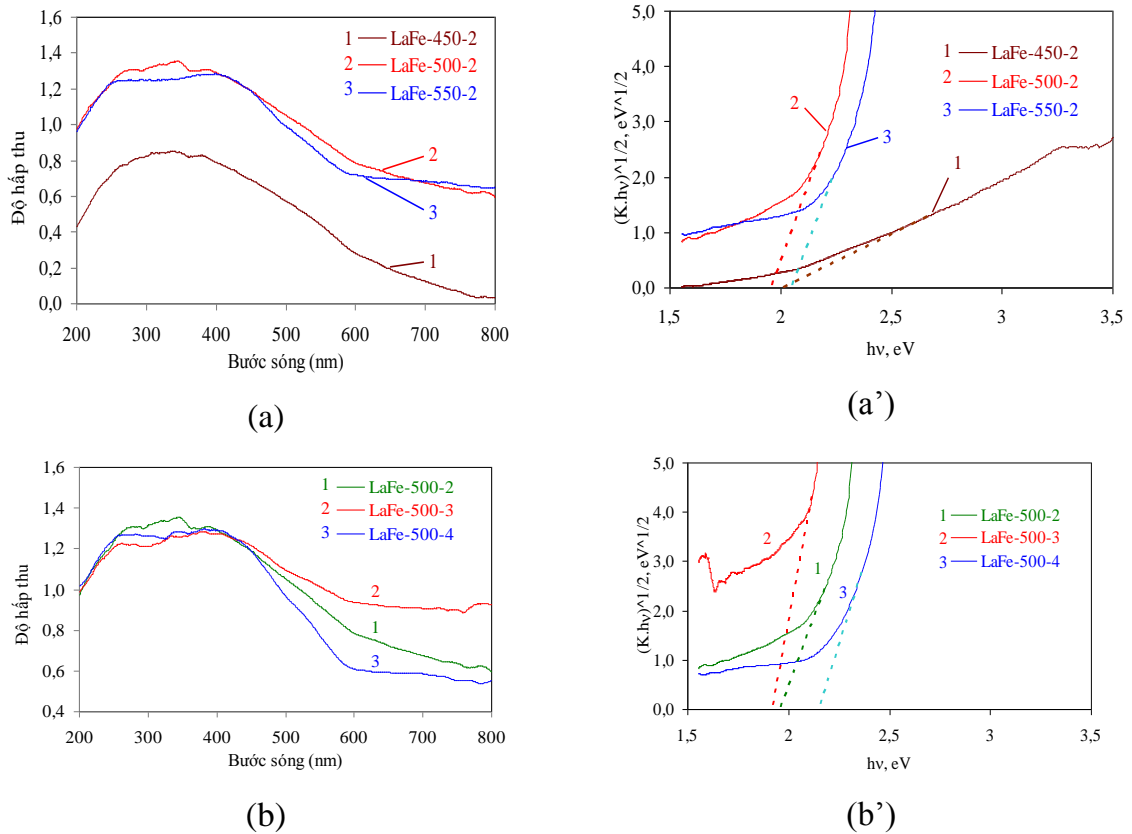
**Hình 3.16.** Ảnh SEM (a, b, c, d, e) và TEM (a', b', c', d', e') của các mẫu  $\text{LaFeO}_3$  xử lý ở nhiệt độ và thời gian khác nhau.

Ảnh SEM (Hình 3.16) chỉ ra rằng điều kiện xử lý ảnh hưởng đến hình thái và kích thước hạt của  $\text{LaFeO}_3$ . Nung ở  $450^\circ\text{C}$  vật liệu tồn tại ở dạng hạt nhỏ (vài chục nm), liên kết với nhau thành khối kích thước 100–200 nm. Khi tăng nhiệt độ nung lên  $500^\circ\text{C}$  và  $550^\circ\text{C}$  vật liệu tồn tại ở dạng các tấm mỏng. Khi tăng nhiệt độ nung từ  $500^\circ\text{C}$  lên  $550^\circ\text{C}$  hoặc tăng thời gian nung từ 2 h lên 3 hoặc 4 h bề dày các tấm tăng. Mẫu LaFe-550-2 có bề dày lớp lớn, nhưng có độ xốp cao nhờ vào các lỗ kích thước nhỏ dày đặc.

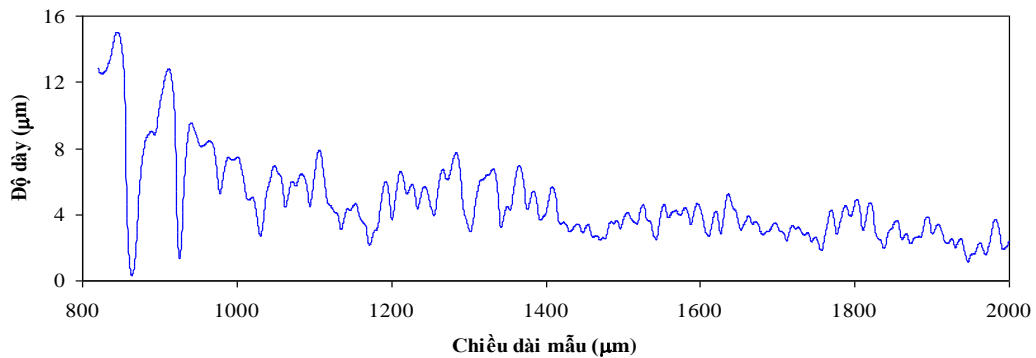
Mẫu  $\text{LaFeO}_3$  xử lý ở  $500^\circ\text{C}$  trong 3 h có kích thước tinh thể (9,3 nm) và kích thước hạt xác định theo ảnh TEM là 8–15 nm, nhỏ hơn các mẫu khác. Do đó, nó có diện tích bề mặt riêng cao nhất. Hơn nữa, ảnh TEM cho thấy ở mẫu này các hạt  $\text{LaFeO}_3$  phân tán đều và không bị thiêu kết nên có thể tích lỗ xốp lớn nhất. Hai mẫu LaFe-500-2 và LaFe-550-2 có hình thái tương tự nhau nên có tính chất lý-hóa đồng nhất. Ảnh TEM của mẫu LaFe-450-2 cho thấy, khi nung ở nhiệt độ thấp các hạt chưa tách rời, có xu hướng dính kết, nên diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp thấp nhất. Ngược lại mẫu nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 4 giờ các hạt bị thiêu kết, tạo thành các hạt lớn, bề mặt trơn nhẵn, như thấy trong ảnh SEM (hình 3.16e) và TEM (hình 3.16e'), dẫn đến kích thước tinh thể và kích thước hạt lớn hơn nhiều so với các mẫu còn lại.

Phổ UV-Vis (hình 3.17) cho thấy các mẫu xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  đều có độ hấp thụ mạnh và tương tự nhau trong vùng ánh sáng khả kiến với bước sóng khoảng 577–646 nm (hình 3.17a và b). Điều này có thể giải thích là do có sự chuyển đổi electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn ( $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Fe}_{3d}$ ) [148]. Năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) của các mẫu  $\text{LaFeO}_3$  tổng hợp ở các điều kiện khác nhau được xác định dựa trên vào đồ thị

Tauc (Hình 3.17a' và b'). Các mẫu đều có năng lượng vùng cấm thấp (trong khoảng 1,92–2,15 eV) và do đó chúng có thể hấp phụ photon trong vùng khả kiến ( $\lambda = 490\text{--}561\text{ nm}$ ). Mẫu  $\text{LaFeO}_3$  được nung ở  $500\text{ }^\circ\text{C}$  trong 3 h (LaFe-500-3) có năng lượng vùng cấm thấp nhất ( $E_g = 1,92\text{ eV}$ ) và độ dài sóng lớn nhất trong vùng khả kiến ( $\lambda = 646\text{ nm}$ ) [11].



**Hình 3.17.** Phổ UV-Vis và đồ thị Tauc của các xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  nung ở nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ (a, a') và nung ở  $500\text{ }^\circ\text{C}$  trong thời gian khác nhau (b, b')



**Hình 3.18.** Kết quả đo độ dày màng của xúc tác LaFe-500-3.



Vậy, LaFe-500-3 là mẫu vượt trội cả về tính chất lý-hóa và tính chất quang. Độ dày trung bình của màng xúc tác LaFeO<sub>3</sub> được xác định dựa trên phổ đồ hình 3.18. Quan sát phổ đồ hình 3.18 ta thấy, các hạt xúc tác LaFeO<sub>3</sub> phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt. Dựa vào đó có thể tính được độ dày trung bình của lớp màng xúc tác LaFeO<sub>3</sub> bằng 4,76 μm, nằm trong khoảng giá trị tối ưu là khoảng 2–8 μm [139]. Điều này có thể được giải thích là do xúc tác LaFeO<sub>3</sub> với kích thước hạt nhỏ nên có sự sắp xếp các hạt trên bề mặt tạo lớp màng mỏng chặt khít.

## 2) Hoạt tính xúc tác quang hóa của xúc tác LaFeO<sub>3</sub>

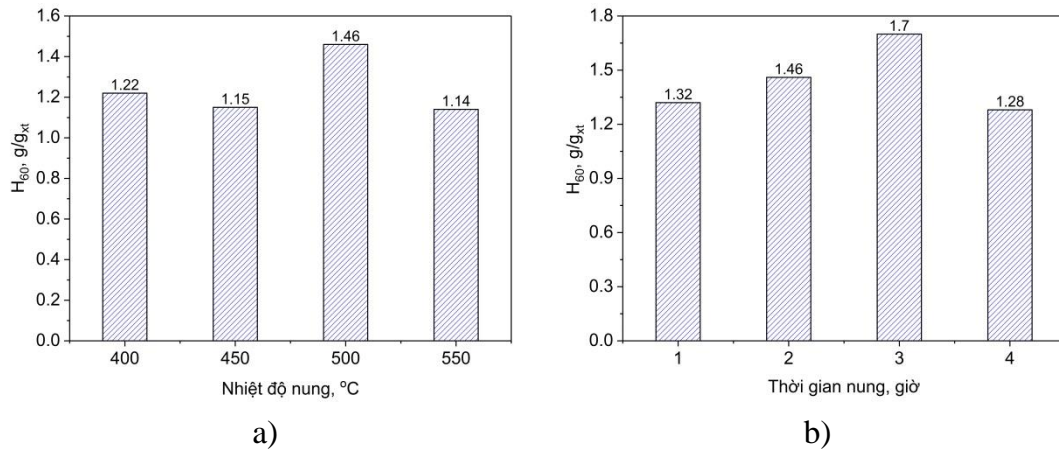
Các kết quả thực nghiệm cho thấy quá trình hấp phụ của xúc tác LaFeO<sub>3</sub> (có xúc tác nhưng không chiếu xạ đèn UV+LED) đối với *p*-xylene đạt tình trạng bão hòa trên màng xúc tác sau 15 phút với lượng hấp phụ nhỏ là 0,138 g<sub>xyl</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Do đó, trước khi bật đèn để bắt đầu phản ứng, chất xúc tác đã được hấp thụ bão hòa *p*-xylene trong bóng tối trong 30 phút.

### ❖ Ảnh hưởng điều kiện xử lý xúc tác

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của chế độ nung lên hoạt tính quang oxy hóa chuyển hóa *p*-xylen của LaFeO<sub>3</sub> được thể hiện trong phụ lục 5, phụ lục 6, bảng 3.5 và hình 3.19.

**Bảng 3.5.** Hoạt tính của các xúc tác LaFeO<sub>3</sub> nung ở điều kiện nung khác nhau (V = 3 L/h; m<sub>xt</sub> = 15 mg; C<sub>x</sub> = 19 mg/L; C<sub>n</sub> = 15,2 mg/L; C<sub>o</sub> = 300 mg/L).

Đại lượng	Nhiệt độ nung trong 2 giờ, °C			
	400	450	500	550
X <sub>5</sub> , %	97	90,9	96,2	95,6
X <sub>25</sub> , %	31,9	33,5	39,5	31,4
X <sub>60</sub> , %	25,1	18,3	26,3	23,2
H <sub>60</sub> , g <sub>x</sub> /g <sub>xt</sub>	1,22	1,15	1,46	1,14
Đại lượng	Thời gian nung ở 500 °C, h			
	1	2	3	4
X <sub>5</sub> , %	84,7	96,2	100	95,9
X <sub>25</sub> , %	35,8	39,5	48,4	43
X <sub>60</sub> , %	25,4	26,3	35,6	30,3
H <sub>60</sub> , g <sub>x</sub> /g <sub>xt</sub>	1,32	1,46	1,70	1,28



**Hình 3.19.** Hiệu suất phân hủy của p-xylene ở 60 phút ( $H_{60}$ ) trên xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  dạng màng mỏng nung ở nhiệt độ khác nhau trong 2 h (a) và nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong thời gian khác nhau (b) ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $m_{\text{xt}} = 15 \text{ mg}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_n = 15,2 \text{ mg/L}$ ,  $C_o = 300 \text{ mg/L}$ )

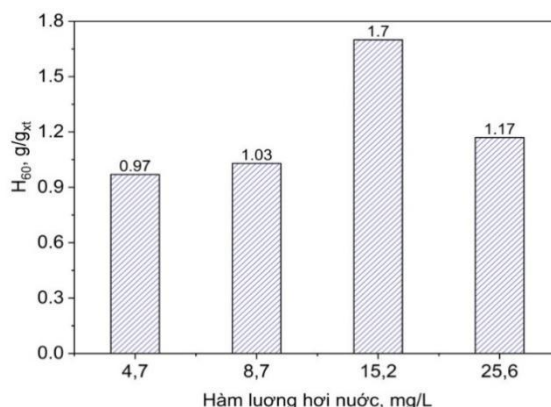
Kết quả chỉ ra tất cả các mẫu xúc tác đều có hoạt tính cao trong quá trình quang oxy hóa p-xylene. Các xúc tác nung ở nhiệt độ khác nhau trong 2 h có hoạt độ đầu ( $X_5$ ) đạt từ 91 đến 97%, với độ chuyển hóa ổn định ( $X_{25}$ ) đạt trên 30%. Trong đó, mẫu nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 2 h ( $\text{LaFe-500-2}$ ) có độ chuyển hóa ổn định và hiệu suất phân hủy p-xylene cao nhất ( $1,46 \text{ g}_x/\text{g}_{\text{xt}}$ ). Điều này có thể được giải thích rằng đây là một trong hai mẫu có diện tích bề mặt riêng cao nhất và năng lượng vùng cấp thấp nhất trong các  $\text{LaFeO}_3$  được nung ở nhiệt độ khác nhau trong 2 h. Thời gian nung ở  $500^\circ\text{C}$  có ảnh hưởng rõ rệt lên hoạt tính của xúc tác  $\text{LaFeO}_3$ . Khi tăng thời gian nung từ 1 h lên 3 h độ chuyển hóa đầu tăng từ 85% lên 100%, sau đó giảm nhẹ xuống 96% khi tăng thời gian nung lên đến 4 h. Độ chuyển hóa ổn định ( $X_{25}$ ) và độ chuyển hóa cuối ( $X_{60}$ ) cũng có cùng xu hướng. Mẫu nung thời gian 3 h có độ chuyển hóa ổn định đạt tới xấp xỉ 50% mặc dù lượng xúc tác sử dụng rất ít (15 mg). Hình 3.19b cho thấy hiệu suất chuyển hóa p-xylene sau 60 phút tăng từ 1,32 lên 1,70  $\text{g}_x/\text{g}_{\text{xt}}$  khi thời gian nung xúc tác tăng từ 1 lên 3 h, nhưng nếu tiếp tục tăng thời gian nung đến 4 h giá trị này lại giảm xuống ( $1,28 \text{ g}_x/\text{g}_{\text{xt}}$ ). Kết quả này có thể được giải thích do diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và số lượng nhóm  $-\text{OH}$  tăng, kích thước tinh thể và năng lượng vùng cấm của xúc tác giảm khi tăng thời gian nung xúc tác từ 2 lên 3 h. Mẫu nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 3 h có hoạt tính cao nhất do có diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và số lượng nhóm  $\text{OH-}$  lớn nhất, kích thước tinh thể và năng lượng vùng cấm thấp nhất (Bảng 3.4). Tuy nhiên, nếu thời

gian nung quá dài (4 giờ), độ chuyển hóa hiệu suất chuyển hóa giảm. Mẫu nung thời gian 4 h (LaFe-500-4) có hiệu suất chuyển hóa p-xylene thấp nhất có thể do nó có kích thước tinh thể và kích thước hạt lớn nhất, diện tích bề mặt riêng thấp nhất và năng lượng vùng cấp cao nhất so với các mẫu nung trong các khoảng thời gian khác cùng ở 500 °C.

❖ Ảnh hưởng của nồng độ hơi nước trong hỗn hợp phản ứng

**Bảng 3.6.** Hoạt tính quang phân hủy p-xylene của xúc tác LaFe-500-3 với hàm lượng hơi nước khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_o = 300 \text{ mg/L}$ )

Đại lượng	Hàm lượng hơi nước, mg/L			
	4,70	8,65	15,2	25,6
$X_5$ (%)	71,3	64	100	95,5
$X_{25}$ (%)	20	26,7	48,4	29,1
$X_{60}$ (%)	17,6	23,9	35,6	19,4
$H_{60}$ ( $g_x/g_{xt}$ )	0,97	1,03	1,70	1,17



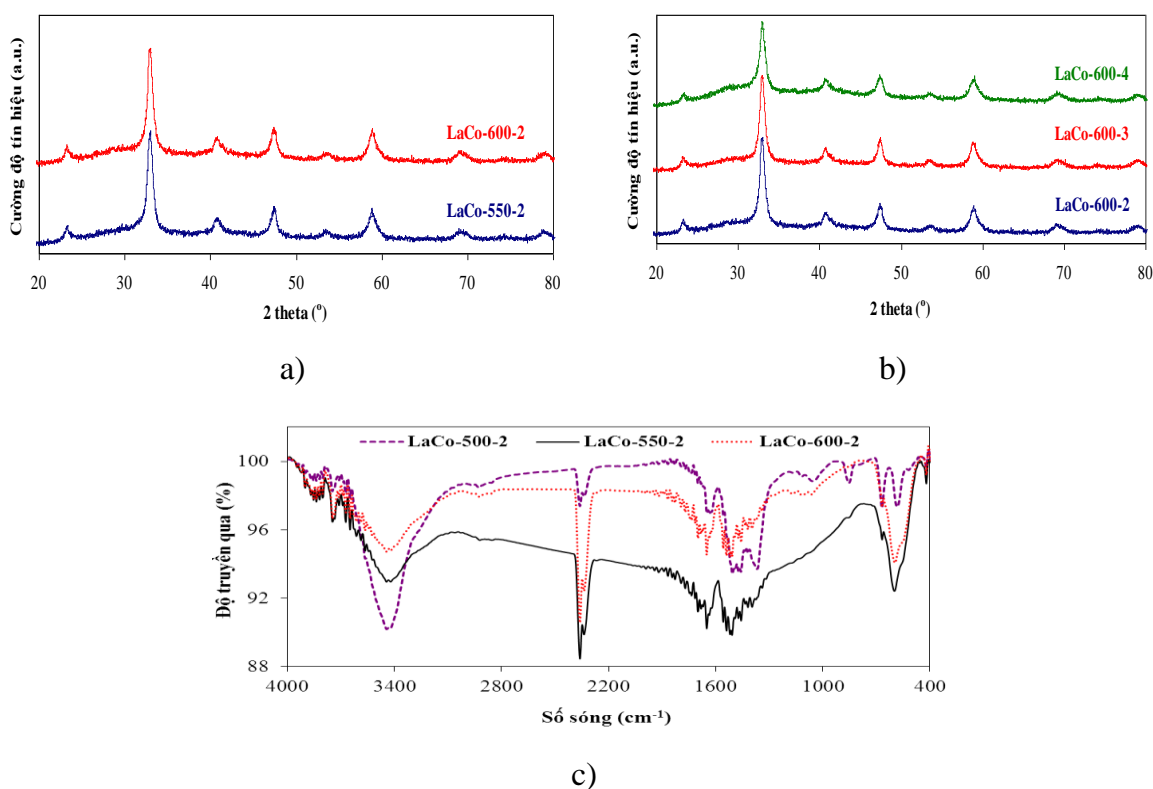
**Hình 3.20.** Ảnh hưởng của hơi nước trong dòng khí vào đến hiệu suất chuyển hóa của p-xylene sau 60 phút ( $H$ ,  $g/g_{xt}$ ) trên màng mỏng xúc tác LaFe-500-3 ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $m_{cat} = 15 \text{ mg}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_o = 300 \text{ mg}$ ).

Xúc tác tốt nhất LaFe-500-3 được sử dụng trong khảo sát nhằm xác định điều kiện phản ứng phù hợp và nâng cao hiệu quả phản ứng. Kết quả được trình bày trong phụ lục 6, phụ lục 7, bảng 3.6 và hình 3.20. Kết quả cho thấy, khi tăng dần nồng độ ẩm từ 4,70 mg/L lên 15,2 mg/L độ chuyển hóa đầu tăng từ 71% lên 100%, độ chuyển hóa ổn định tăng từ 20 lên ~50% và hiệu suất chuyển hóa tăng từ 0,97 lên 1,70  $g_x/g_{xt}$ .

### 3.1.3. Tổng hợp và khảo sát các tính chất của vật liệu perovskite $\text{LaCoO}_3$

Theo kết quả nghiên cứu ở trên với hai loại vật liệu perovskite  $\text{LaMnO}_3$  và  $\text{LaFeO}_3$  đều chỉ ra rằng vật liệu có cấu trúc tinh thể và tính chất tốt nhất khi tỷ lệ mol giữa muối nitrate lantan và mangan/sắt bằng 1:1. Do đó, trong phần này  $\text{LaCoO}_3$  được điều chế theo tỷ lệ mol  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1:1$  và được nung ở nhiệt độ và thời gian khác nhau nhằm tìm được điều kiện xử lý nhiệt phù hợp. Kết quả phân tích nhiệt khối lượng của gel  $\text{LaCoO}_3$  [149] cho thấy pha tinh thể  $\text{LaCoO}_3$  hình thành ở nhiệt độ 600 °C, cao hơn nhiệt độ tạo tinh thể của  $\text{LaMnO}_3$  (từ 450 °C, theo kết quả ở phần 3.1) và  $\text{LaFeO}_3$  (500 °C) [150]. Do đó, đối với vật liệu  $\text{LaCoO}_3$  ảnh hưởng của nhiệt độ nung được khảo sát trong vùng 500–600 °C.

a) Các tính chất lý – hóa của các xúc tác



**Hình 3.21.** Giảm đồ XRD (a, b) và phổ FT-IR (c) của các mẫu  $\text{LaCoO}_3$  được xử lý ở điều kiện khác nhau.

Trên giảm đồ XRD của các perovskite  $\text{LaCoO}_3$  (hình 3.21a và b) các đỉnh đặc trưng của  $\text{LaCoO}_3$  xuất hiện ở  $2\theta = 23,4; 32,9; 41,1; 47,5$  và  $59,1^\circ$  với cường độ nhiều xạ mạnh và rõ nét chứng tỏ các mẫu vật liệu đều có độ kết tinh cao [151, 152]. Cường độ dao động của các mẫu không khác nhau nhiều khi thay đổi điều kiện nung. Mặt khác, không quan sát thấy các đỉnh đặc trưng của  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$

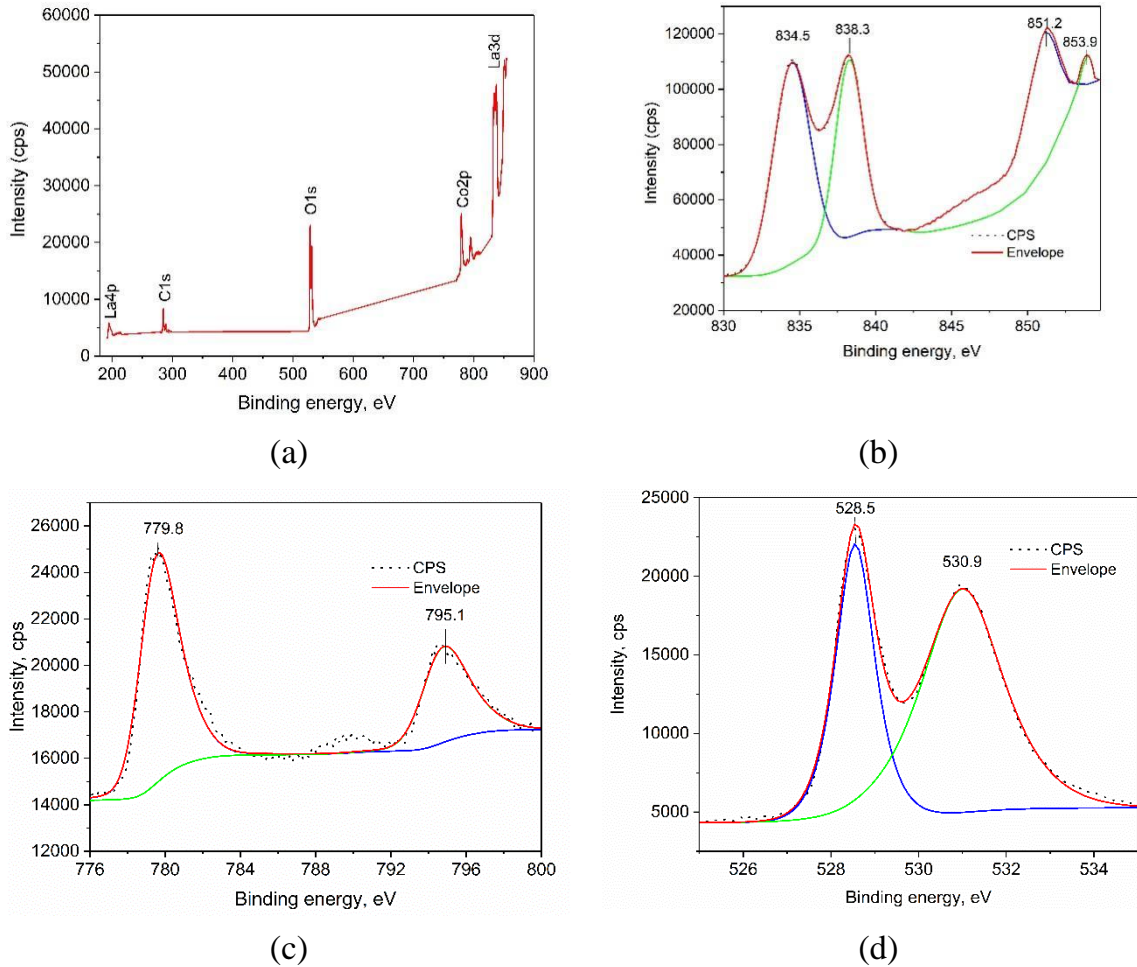
hoặc CoO, chứng tỏ perovskite LaCoO<sub>3</sub> có độ tinh khiết cao. Dựa vào giản đồ XRD, kích thước tinh thể trung bình của mẫu vật liệu LaCoO<sub>3</sub> được xác định theo công thức Scherrer [153] tại đỉnh có cường độ đỉnh cao nhất ở  $2\theta = 32,9^\circ$  và kết quả được thể hiện trong bảng 3.7. Nhìn chung, kích thước tinh thể LaCoO<sub>3</sub> rất nhỏ (7,09–7,59 nm), nhỏ hơn mẫu perovskite LaCoO<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa (82 nm) [154] và phương pháp phản ứng pha rắn (84 nm) [155]. Phổ FT-IR của các mẫu vật liệu nung ở nhiệt độ khác nhau (hình 3.21c) đều có dao động của nhóm –OH trên bề mặt ( $3446\text{ cm}^{-1}$ ), các dao động của nước tự do ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) và dao động kéo giãn của nhóm carboxyl với số sóng  $2362\text{ cm}^{-1}$ . Ngoài ra, còn xuất hiện các dao động Co–O và O–Co–O ( $595\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ ) và dao động La–O của LaCoO<sub>3</sub> ( $420\text{ cm}^{-1}$ ) [149, 156] đặc trưng của LaCoO<sub>3</sub>. Tăng nhiệt độ nung cường độ các đỉnh dao động đặc trưng cho nhóm –OH trên bề mặt và nước tự do giảm có thể do tăng nhiệt độ nung quá trình dehydrat hóa vật liệu tăng. Các khảo sát ban đầu cho thấy cường độ tín hiệu nhóm –OH của các mẫu vật liệu LaCoO<sub>3</sub> nung ở 600 °C trong các thời gian 2–4 giờ không có sự khác biệt nhau và tương tự mẫu LaCo-600-2. Điều này chứng tỏ đối với LaCoO<sub>3</sub> thời gian nung ảnh hưởng không đáng kể đến số lượng nhóm –OH trên bề mặt xúc tác.

**Bảng 3.7.** Tính chất lý hóa của các mẫu LaCoO<sub>3</sub>(kích thước tinh thể trung bình của LaCoO<sub>3</sub> tại  $2\theta = 32,9^\circ$ )

Mẫu vật liệu	$d_{\text{crys}}$ (nm)	$d_{\text{part}}$ (nm)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{por}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_{\text{por}}$ (Å)	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)
LaCo-550-2	7,46	10–40	19,9	0,075	80,4	1,79	693
LaCo-600-2	7,09	10–40	19,3	0,109	80,4	1,95	636
LaCo-600-3	7,59	10–40	17,6	0,065	80,4	1,87	663
LaCo-600-4	7,48	10–40	20,9	0,092	86,4	1,91	650

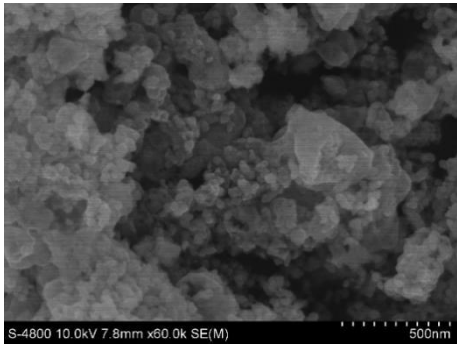
Tương tự như trên, trạng thái oxy hóa của La và Co trong các mẫu được khảo sát bằng XPS, kết quả trình bày trong hình 3.22. Mẫu LaCoO<sub>3</sub> với tỷ lệ La:Co = 1:1, nhiệt độ nung là 600 °C trong 3 h được chọn với các tính chất lý hóa và có hoạt tính xúc tác tốt nhất. Hình 3.22a cho thấy phổ XPS điển hình của La (3d), Fe (2p), O (1s) và C (1s). Đỉnh carbon tồn tại rất ít, được giải thích tương tự 2 trường hợp trước đó. Kết quả ghi nhận trong hình 3.22b của La 3d ghi nhận các vị trí đỉnh ở khoảng 833,8 – 837,5 eV và 850,7 – 853,1 eV lần lượt được gán cho La 3d<sub>5/2</sub> và

La 3d<sub>3/2</sub>, cho thấy rằng các ion La có trong mẫu ở dạng ion La<sup>3+</sup>. Hơn nữa, giữa đỉnh 833,8 eV và 837,5 eV có sự xuất hiện độ lớn của sự phân tách bội số bằng 3,7 eV cho thấy sự có mặt của lantan oxide [157]. Kết quả ghi nhận sự xuất hiện hai cực đại vệ tinh ở 837,5 và 853,1 eV (chênh lệch 15,6 eV), chỉ ra rằng đây là do electron chuyển từ O 2p sang quỹ đạo trống La 4f.

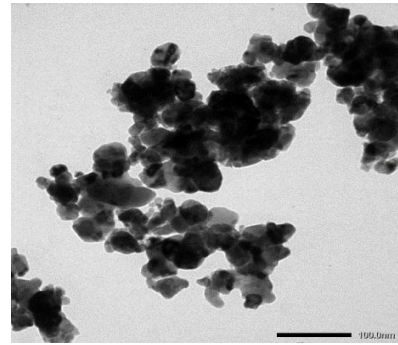


**Hình 3.22.** XPS của LaCo-600-3: (a) Phổ kết hợp, (b) La 3d, (c) Co 2p, (d) O 1s.

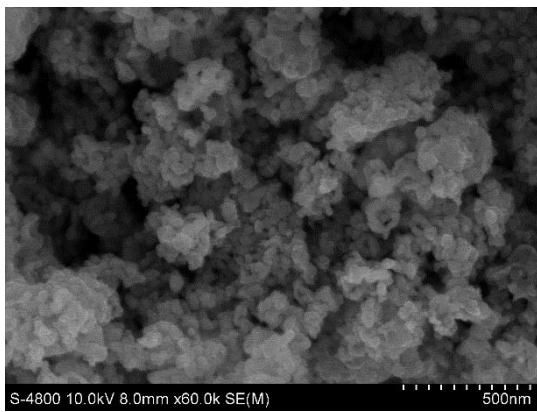
Trong khi đó, hình 3.22c của Co 2p chỉ ra rõ các mẫu chỉ có Co<sup>3+</sup> với các đỉnh 779,8 và 795,1 với sự chênh lệch năng lượng liên kết 15,3 eV [158] [159, 160]. Đối với các ion O trong vật liệu perovskite LaCoO<sub>3</sub>, kết quả trong hình 3.22d cho thấy vị trí đỉnh của oxy trong mạng tinh thể (O<sub>L</sub>: Lattice oxygen) ở 528,5 eV được cho là của La – O và Fe – O trong mạng tinh thể LaFeO<sub>3</sub>, và oxy trong nhóm -OH (O<sub>H</sub>: hydroxyl oxygen) ở 530,9 eV [157, 159, 160].



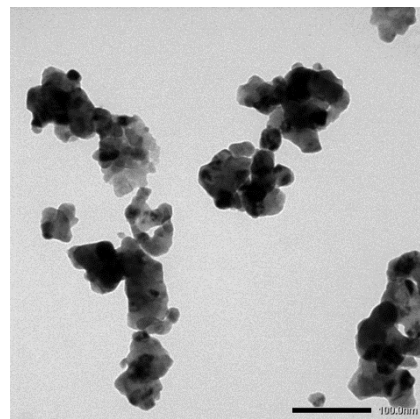
(a) LaCo-550-2



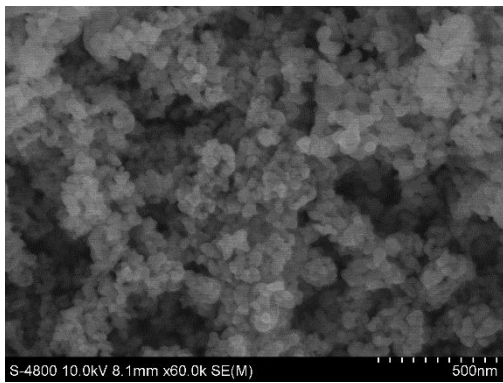
(a') LaCo-550-2



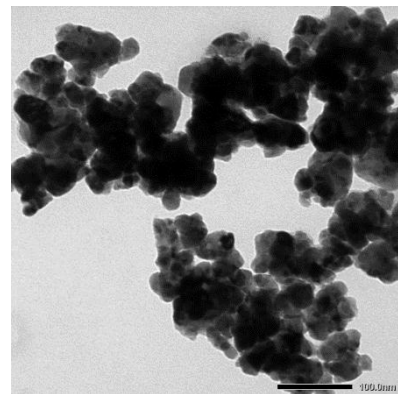
(b) LaCo-600-2



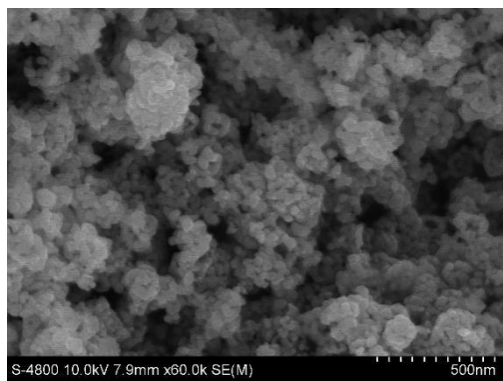
(b') LaCo-600-2



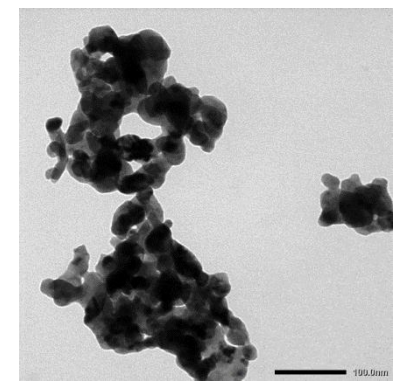
(c) LaCo-600-3



(c') LaCo-600-3

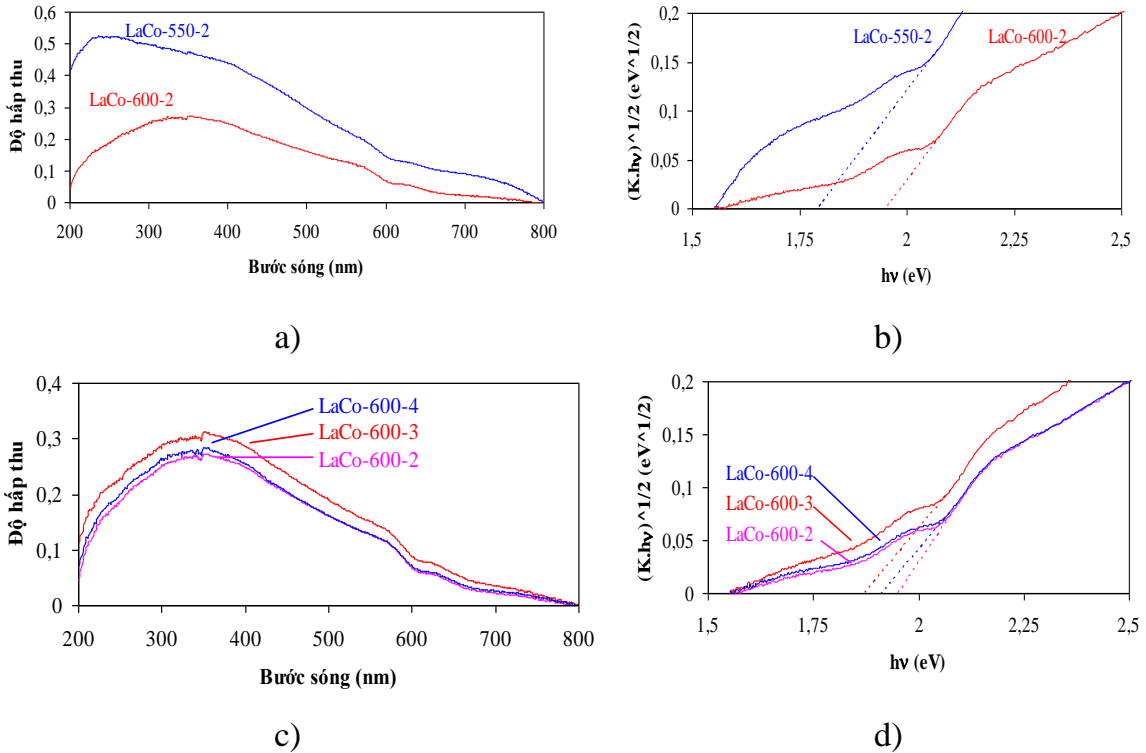


(d) LaCo-600-4



(d') LaCo-600-4

**Hình 3.23.** Ảnh SEM (a, b, c, d) và ảnh TEM (a', b', c, d') của các xúc tác  $\text{LaCoO}_3$  được xử lý ở nhiệt độ và thời gian khác nhau



**Hình 3.24.** Phổ UV-Vis (a, c) và đồ thị Tauc (b, d) của xúc tác  $\text{LaCoO}_3$  được xử lý ở các điều kiện khác nhau

Ảnh SEM và ảnh TEM (hình 3.23) của xúc tác  $\text{LaCoO}_3$  cho thấy các hạt xúc tác có dạng hình cầu và kích thước tương đối đồng đều dao động trong khoảng 10 – 40 nm. Sự khác nhau không nhiều về kích thước hạt dẫn đến diện tích bề mặt riêng của chúng chênh lệch không nhiều, 17,6–19,9  $\text{m}^2/\text{g}$  (bảng 3.7). Mặt khác,  $\text{LaCoO}_3$  điều chế bằng phương pháp sol-gel có kích thước hạt nhỏ hơn rất nhiều so với điều chế bằng phương pháp phản ứng pha rắn (300 – 400 nm) [152] hoặc phương pháp thủy nhiệt (100 nm) [161]. Vậy có thể nhận thấy rằng điều chế bằng phương pháp sol-gel, perovskite có độ kết tinh tốt, kích thước hạt nhỏ và có độ đồng nhất cao.

Phổ UV-Vis của các vật liệu  $\text{LaCoO}_3$  xử lý ở các điều kiện khác nhau được trình bày trong hình 3.24. Phổ UV-Vis cho thấy các mẫu xúc tác  $\text{LaCoO}_3$  đều có độ hấp thụ mạnh và tương tự nhau trong vùng ánh sáng khả kiến với bước sóng trong khoảng 636 – 693 nm. Điều này có thể giải thích là do có sự chuyển đổi electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn ( $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Co}_{3d}$ ) [162]. Năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) của các mẫu vật liệu  $\text{LaCoO}_3$  tổng hợp ở các điều kiện khác nhau được xác định dựa vào đồ thị



Tauc (hình 3.24b). Kết quả thu được cho thấy, năng lượng vùng cấm của các xúc tác LaCoO<sub>3</sub> khoảng 1,79 – 1,95 eV. Trong đó, mẫu LaCoO<sub>3</sub> nung ở 550 °C trong 2 giờ có diện tích bề mặt riêng cao nhất, năng lượng vùng cấm thấp nhất, bước sóng ánh sáng bị hấp thụ dài nhất, mặc dù sự khác biệt không nhiều. So với TiO<sub>2</sub> được điều chế bằng phương pháp sol-gel [171-172], LaCoO<sub>3</sub> có năng lượng vùng cấm thấp hơn, vì vậy khả năng hấp thụ ở vùng ánh sáng khả kiến là cao hơn.

#### b) Hoạt tính của xúc tác quang LaCoO<sub>3</sub>

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của xúc tác LaCoO<sub>3</sub> (có xúc tác nhưng không chiếu xạ đèn UV+LED) cũng cho thấy *p*-xylene hấp phụ trên màng xúc tác nhỏ (0,138 g<sub>xyl</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) và đạt trạng thái cân bằng trong khoảng 15 phút. Do đó, trước khi bật đèn để bắt đầu phản ứng, chất xúc tác đã được hấp thụ bão hòa *p*-xylene trong bóng tối trong 30 phút.

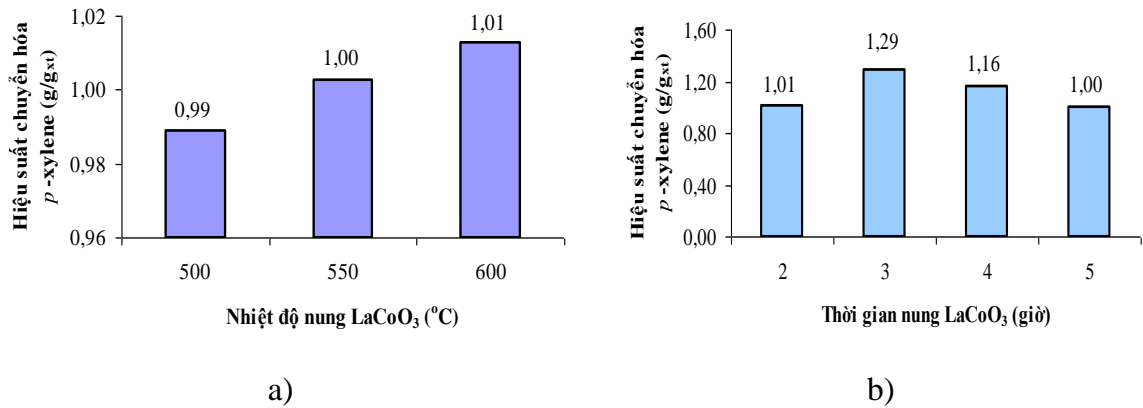
#### ❖ Ảnh hưởng điều kiện xử lý xúc tác

Các kết quả khảo sát hoạt tính của vật liệu xúc tác perovskite LaCoO<sub>3</sub> trong phản ứng quang phân hủy *p*-xylene được trình bày trong Phụ lục 8, bảng 3.8 và hình 3.25. Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác theo thời gian phản ứng cho thấy mẫu LaCoO<sub>3</sub> được nung ở 600 °C có hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene cao hơn so với các xúc tác được nung ở 500 và 550 °C, nhưng mức độ chênh lệch nhau không nhiều, chỉ khoảng 1–2% (hình 3.25a). Điều này có thể là do xúc tác LaCoO<sub>3</sub> được nung ở các nhiệt độ khác nhau có kích thước hạt và diện tích bề mặt riêng xấp xỉ nhau (bảng 3.8). Hình 3.25b cho thấy xúc tác LaCoO<sub>3</sub> nung ở 600 °C trong thời gian 3 giờ có độ chuyển hóa và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene cao hơn so với xúc tác được nung trong 2, 4 và 5 h khoảng 13–29%.

**Bảng 3.8.** Sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung và thời gian nung xúc tác đến hoạt tính của vật liệu LaCoO<sub>3</sub> (V = 3 L/h; m<sub>xt</sub> = 15 mg; C<sub>x</sub> = 19 mg/L; C<sub>n</sub> 15,2 mg/L; C<sub>o</sub> = 300 mg/L)

Đại lượng	Nhiệt độ nung trong 2 h, °C		
	500	550	600
X <sub>5</sub> , %	49,2	56,1	64,3
X <sub>25</sub> , %	28,9	30	26,1
X <sub>60</sub> , %	22	20	22,3
H <sub>60</sub> , g <sub>x</sub> /g <sub>xt</sub>	0,99	1,00	1,01
Đại lượng	Thời gian nung ở 600 °C, h		

	2	3	4	5
X <sub>5</sub> , %	64,3	72,9	59,8	52,6
X <sub>25</sub> , %	26,1	34,0	32,2	28,1
X <sub>60</sub> , %	22,3	25,2	26,8	20,1
H <sub>60</sub> , g <sub>x</sub> /g <sub>xt</sub>	1,01	1,29	1,16	1,00



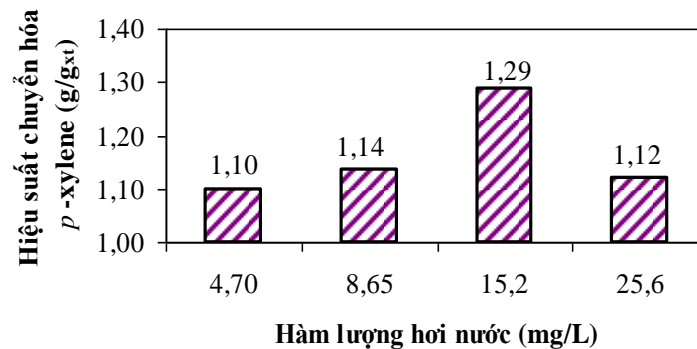
**Hình 3.25.** Hiệu suất chuyển hóa của *p*-xylene trong 60 phút trên các xúc tác LaCoO<sub>3</sub> nung ở nhiệt độ khác nhau trong 2 giờ (a) và nung ở 600°C trong thời gian khác nhau (b) ( $V = 3$  L/h;  $m_{xt} = 15$  mg;  $C_x = 19$  mg/L;  $C_n = 15,2$  mg/L;  $C_o = 300$  mg/L).

❖ Ảnh hưởng hàm lượng hơi nước trong hỗn hợp phản ứng

Các kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng hơi nước đến hoạt tính của xúc tác perovskite LaCoO<sub>3</sub> trong phản ứng quang phân hủy *p*-xylene được trình bày trong phụ lục 9, bảng 3.9 và hình 3.26. Kết quả cho thấy hiệu suất chuyển hóa tăng khi tăng hàm lượng hơi nước từ 4,70 mg/L đến 15,2 mg/L và giảm khi tiếp tục tăng hàm lượng hơi nước đến 25,6 mg/L. Vậy hàm lượng hơi nước phù hợp tham gia phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene là 15,2 mg/L.

**Bảng 3.9.** Hoạt tính quang phân hủy *p*-xylen của xúc tác LaCo-600-3 với hàm lượng hơi nước khác nhau ( $V = 3$  L/h;  $m_{xt} = 15$  mg;  $C_x = 19$  mg/L;  $C_o = 300$  mg/L)

Đại lượng	Hàm lượng hơi nước, mg/L			
	4,70	8,65	15,2	25,6
X <sub>5</sub> , %	70,3	58,2	72,9	71,1
X <sub>25</sub> , %	34,1	30,1	33,3	30,6
X <sub>60</sub> , %	15,8	22,7	25,2	23
H <sub>60</sub> , g <sub>x</sub> /g <sub>xt</sub>	1,10	1,14	1,29	1,12



**Hình 3.26.** Hiệu suất chuyển hóa của *p*-xylene trong 60 phút phản ứng trên xúc tác LaCo-600-3 với các hàm lượng hơi nước khác nhau ( $V = 3$  L/h;  $m_{xt} = 15$  mg;  $C_x = 19$  mg/L;  $C_n$  15,2 mg/L;  $C_o = 300$  mg/L).

**Kết luận đối với các vật liệu xúc tác perovskite  $LaMO_3$**

Như vậy, qua các kết quả thực nghiệm trong quá trình tổng hợp, khảo sát các tính chất hóa lý và hoạt tính quang trong phản ứng phân hủy *p*-xylene đã xác định được điều kiện tổng hợp tốt nhất cho các vật liệu perovskite  $LaFeO_3$ ,  $LaMnO_3$  và  $LaCoO_3$  có năng lượng vùng cấm thấp, hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến, là những chất quang xúc tác tiềm năng trong xử lý khí thải. Các xúc tác tốt nhất được điều chế với tỉ lệ mol tiền chất  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ :  $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ :  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O = 1$ : 1: 1,38;  $LaMnO_3$  và  $LaFeO_3$  nung ở 500 °C trong 2 và 3 h, còn  $LaCoO_3$  nung ở 600 °C trong 3 giờ. Các perovskite điều chế theo điều kiện này có độ tinh thể hóa cao, diện tích bề mặt riêng, đường kính lỗ xốp, thể tích lỗ xốp lớn, còn năng lượng vùng cấm thấp. Ở điều kiện nung phù hợp nhất năng lượng vùng cấm của các perovskite dao động trong khoảng hẹp (1,87 -2,21 eV). Vì vậy, các vật liệu này sẽ có hoạt tính xúc tác quang cao. Ở điều kiện phản ứng thích hợp nhất (nồng độ oxy 300 mg/L và nồng độ hơi nước 15,2 mg/L) hoạt độ đầu của các xúc tác đạt 73–100 %, còn hiệu suất chuyển hóa 60 phút đạt 1,29–1,70 g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub>. Kết quả có thể thấy các vật liệu perovskite  $LaMO_3$  thể hiện là chất xúc tác quang có hoạt độ cao dưới ánh sáng UV-LED, có khả năng ứng dụng thực tế. Các tính chất cơ bản và hoạt tính của 3 xúc tác được tóm tắt như sau:

$$H_{60} (g/g_{xt}): LaFe (1,70) > LaMn(1,57) > LaCo(1,29)$$

$$\text{Độ chuyển hóa ổn định } (X_{25}, \%): LaFe (48,4) > LaMn(44,7) > LaCo(33,3)$$

$$S_{BET} (m^2/g): LaFe (32,7) > LaMn(24,8) > LaCo(17,6)$$

$$E_g (eV): LaMn(2,21) > LaFe (1,92) > LaCo(1,87)$$

Kết quả cho thấy các perovskite có tính chất lý – hóa, quang -hóa xấp xỉ nhau nên hoạt tính hoạt tính quang xúc tác khác nhau không nhiều. Trong đó, hoạt tính quang xúc tác của các perovskite tỷ lệ thuận với diện tích bề mặt riêng và với năng lượng vùng cấm thấp và xấp xỉ nhau nên  $E_g$  không thể hiện sự ảnh hưởng rõ rệt đến hoạt tính quang xúc tác. Mẫu LaFe có hoạt tính cao nhất do có diện tích bề mặt riêng lớn nhất.

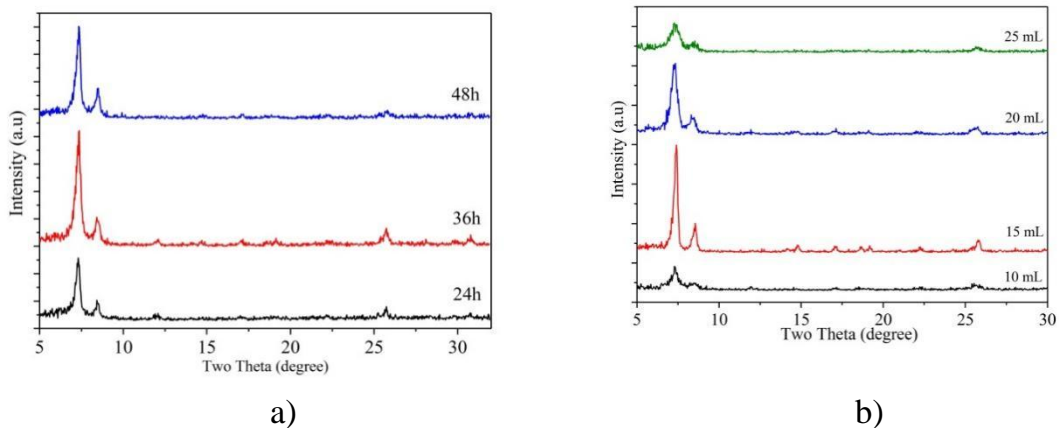
### 3.2. Vật liệu khung cơ kim (MOFs)

#### 3.2.1 Tổng hợp và tính chất vật liệu UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub>

##### 3.2.1.1. Xác định điều kiện điều chế thích hợp

###### 1) Vật liệu UiO66

Trong nghiên cứu này UiO66 được tổng hợp theo quy trình chỉ ra trong phần 2.1.2, trong đó khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian phản ứng (24h, 36h, 48h) và lượng dung môi DMF sử dụng trong phản ứng (10mL, 15mL, 20mL, 25mL) đến cấu trúc vật liệu. Trong các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng, lượng dung môi DMF sử dụng là 15mL, còn khi khảo sát ảnh hưởng của lượng dung môi, thời gian phản ứng giữ cố định 36 giờ.



**Hình 3.27.** Giản đồ XRD của UiO-66 tổng hợp: a) thời gian phản ứng khác nhau ( $V_{\text{dung môi}} = 15 \text{ mL}$ ) và b) lượng dung môi khác nhau (thời gian phản ứng: 36 giờ)

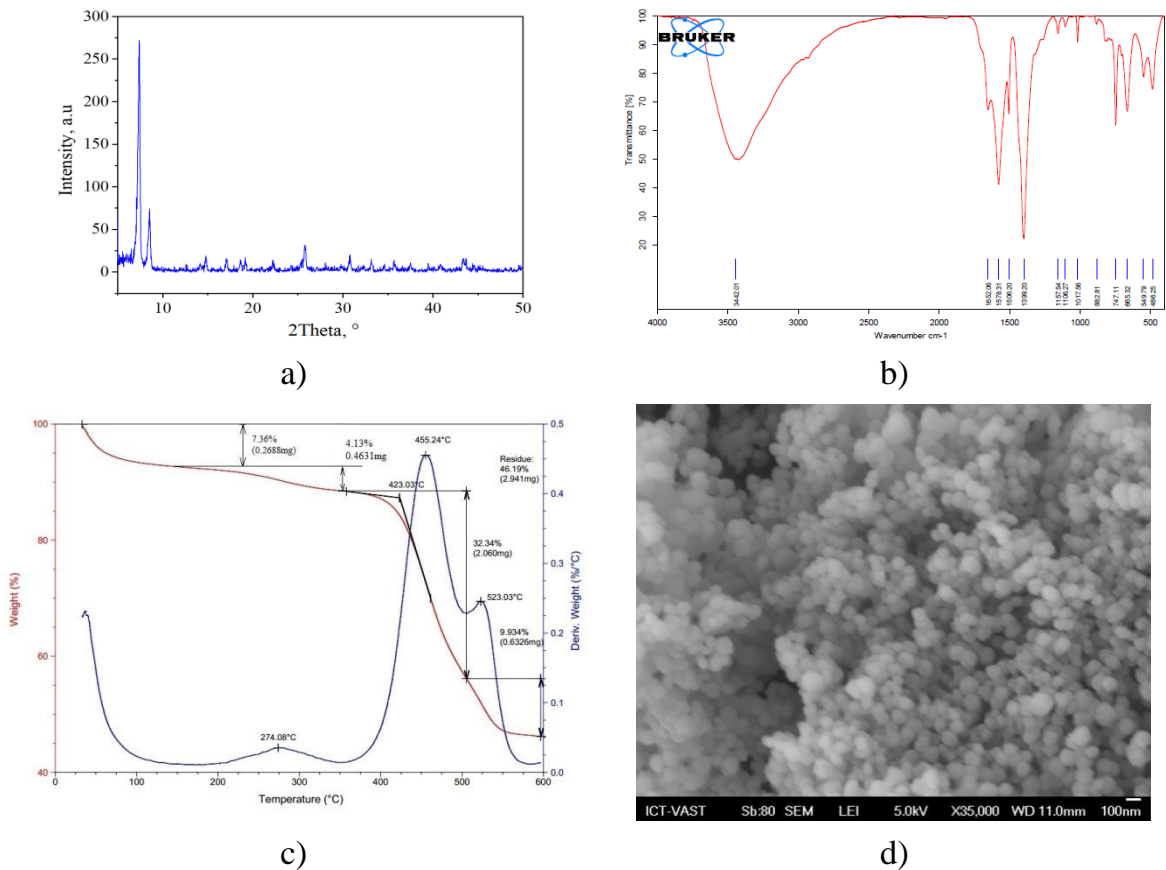
Kết quả phân tích giản đồ XRD của các mẫu UiO66 khi tổng hợp với thời gian khác nhau được biểu diễn ở hình 3.26. Trên giản đồ XRD xuất hiện đỉnh đặc trưng của vật liệu UiO66 tại các góc nhiễu xạ  $2\theta = 7,34^\circ$  và  $7,43^\circ$ , tương tự giản đồ XRD của UiO66 công bố trước đó [163]. Giản đồ XRD của mẫu điều chế với thời gian phản ứng 36 giờ có cường độ các đỉnh đặc trưng mạnh nhất, chứng tỏ với thời gian phản ứng 36 giờ, các tinh thể UiO66 kết tinh tốt.

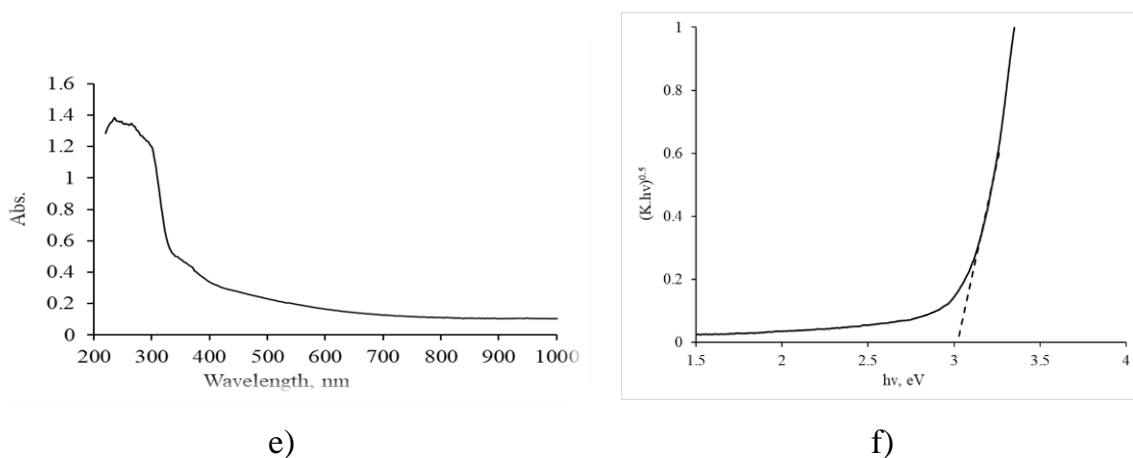
Hình 3.27b cho thấy khi dùng 10mL dung môi trong phản ứng điều chế UiO66 trên giản đồ XRD đã xuất hiện các đỉnh đặc trưng ở  $2\theta = 7,31^\circ$  và  $7,37^\circ$  nhưng không rõ rệt. Tăng lượng dung môi phản ứng lên 15 mL các đỉnh đặc trưng có cường độ cao nhất, sau đó giảm khi lượng dung môi tăng. Điều này có thể giải thích rằng khi lượng dung môi ít thì trong quá trình phản ứng tác chất không trung hòa hết, làm cho quá trình tạo MOF diễn ra khó khăn. Ngược lại, khi lượng dung môi quá nhiều, dung dịch trở nên loãng, làm cho quá trình kết tinh tinh thể kém. Như vậy có thể kết luận rằng trong trường hợp này với 15 mL dung môi DMF là vừa đủ, các tinh thể UiO-66 kết tinh tốt nhất.

Từ các kết quả nghiên cứu trên UiO66 được tổng hợp theo quy trình 2.1.2 với thời gian phản ứng là 36 giờ và lượng dung môi DMF là 15mL và tính chất của mẫu UiO-66 này được trình bày dưới đây.

#### ❖ Tính chất lý hóa của UiO66 điều chế ở điều kiện tốt nhất

Trên giản đồ XRD (hình 3.28a) của UiO66 điều chế có 2 đỉnh đặc trưng tại góc nhiễu xạ  $2\theta = 7,34^\circ$  và  $8,48^\circ$ . Kích thước trung bình tinh thể được tính theo công thức Scherrer (2.1) tại  $2\theta = 7,34^\circ$  là 29,4 nm.





**Hình 3.28.** Giảm đồ XRD (a), phổ FT-IR (b), giảm đồ TGA (c), ảnh SEM (d), phổ UV-Vis (e) và đồ thị Tauc (f) của UiO-66 tổng hợp.

Phổ IR của UiO66 tổng hợp được tương tự như phổ IR thu được trong các nghiên cứu trước đây [164], có các dao động đặc trưng ở số sóng 3404,92; 1572,03; 1506,02; 1397,33; 1157,59; 1017,26, 881,52; 746,38; 665,39; 552,41; 489,07  $\text{cm}^{-1}$ . Dao động tại vị trí 1572,03  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm C=O trong carboxylate, đỉnh nhỏ hơn được tìm thấy tại vị trí 1506,02  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho sự tồn tại của nhóm C=C trong vòng thơm của BDC. Đỉnh lớn nhất tại vị trí 1397,33  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của liên kết C-O trong nhóm C-OH của các phân tử carboxylate [164]. Không xuất hiện đỉnh tại vùng 1640-1670  $\text{cm}^{-1}$ , cho thấy DMF đã được loại hoàn toàn trong quá trình hoạt hóa. Ngoài ra, tại vị trí 3404,92  $\text{cm}^{-1}$  còn tìm thấy một đỉnh tù, đặc trưng cho các phân tử nước nằm trong tinh thể hay các phân tử nước hấp thụ vật lý ngưng tụ bên trong các lỗ xốp [164].

Trên giảm đồ TGA của vật liệu (hình 3.28c) quan sát thấy 3 vùng giảm khối lượng: 40–120  $^{\circ}\text{C}$ ; 150–423  $^{\circ}\text{C}$  và trên 423  $^{\circ}\text{C}$ . Sự giảm 7,36 % khối lượng đầu tiên xảy ra ở nhiệt độ 120  $^{\circ}\text{C}$  có thể liên quan với sự bay hơi của các phân tử nước hay các phân tử dung môi dễ bay hơi nằm trên bề mặt, còn sự giảm 4,13 %kl trong khoảng nhiệt độ 120–423  $^{\circ}\text{C}$  có thể do các phân tử DMF thoát ra và do sự dehydrate hóa nhóm – OH liên kết trong mạng tinh thể, theo [165], diễn ra trong khoảng nhiệt độ 250–300  $^{\circ}\text{C}$ . Trong khoảng nhiệt độ 423–500  $^{\circ}\text{C}$ , khối lượng vật liệu giảm 32,34 %kl. Đây chính là giai đoạn cấu trúc vật liệu bị phá hủy. Như vậy, nhiệt độ bắt đầu vỡ cấu trúc của UiO66 là 423  $^{\circ}\text{C}$ , xấp xỉ giá trị của Wiersum [166], nhưng thấp hơn kết quả của Cavka *et. al.* [167] là 540  $^{\circ}\text{C}$ . Một số tác giả cho rằng độ bền nhiệt có thể bị ảnh hưởng bởi việc rửa dung môi để loại DMF và thời gian hoạt hóa mẫu [168]. Sự ổn định nhiệt của MOF dựa trên lực liên kết kim loại phối

tử. Mật độ điện tích cao, cùng với sự phân cực liên kết làm cho ion trung tâm Zr (IV) liên kết mạnh với các nguyên tử O carboxylate trong hầu hết các carboxylate - Zr-MOF [91] tạo nên độ bền nhiệt cao của UiO66.

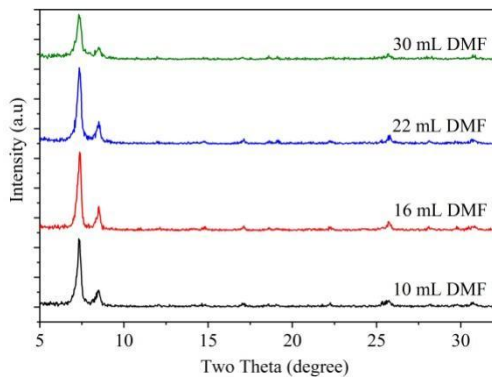
Ảnh SEM của UiO66 (hình 3.28d) cho thấy tinh thể UiO66 có dạng hạt cầu, kích thước 50–100 nm. Diện tích bề mặt riêng của UiO-66 là 788 m<sup>2</sup>/g theo BET và 1178 m<sup>2</sup>/g theo Langmiur.

Từ giản đồ Tauc trên hình 3.28f xác định được năng lượng vùng cấm E<sub>g</sub> của UiO-66 là 3,01 eV và hấp thụ photon có bước sóng là 412 nm. Do đó, có thể sử dụng ánh sáng UV-LED để kích hoạt xúc tác UiO66.

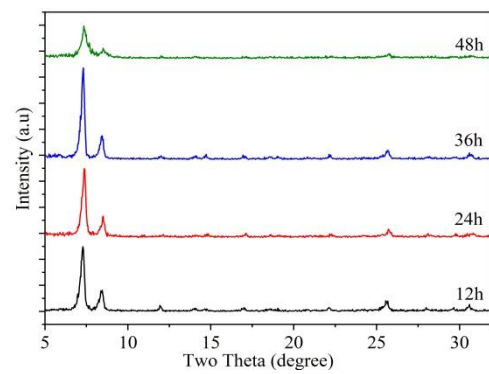
## 2) Vật liệu UiO66-NH<sub>2</sub>

Kết quả khảo sát vật liệu UiO66 cho thấy mặc dù có sự dịch chuyển hấp phụ sang vùng ánh sáng khả kiến so với TiO<sub>2</sub>, tuy nhiên sự dịch chuyển này chưa nhiều và UiO66 hấp thụ ánh sáng chủ yếu trong vùng UV với bước sóng ánh sáng 412 nm và năng lượng vùng cấm khá cao (3,01 eV). Để tạo ra MOF có khả năng hấp thụ và hoạt hóa bởi ánh sáng khả kiến UiO-66 được kết hợp nhóm amin vào liên kết hữu cơ.

❖ **Điều kiện điều chế thích hợp:** UiO66-NH<sub>2</sub> được điều chế theo quy trình đã trình bày trong phần thực nghiệm. Trong đó khảo sát ảnh hưởng của lượng dung môi phản ứng (v = 10, 16, 22 và 30 mL) và thời gian phản ứng (t = 12, 24, 36 và 48 h) đến cấu trúc tinh thể UiO66-NH<sub>2</sub> để chọn được qui trình tạo được vật liệu có tính chất lý – hóa và quang – hóa tốt nhất. Trong nhóm thí nghiệm thứ nhất, thời gian phản ứng được giữ ở 24 h và trong nhóm thí nghiệm thứ hai, lượng dung môi phản ứng sử dụng là 16 mL.



a)



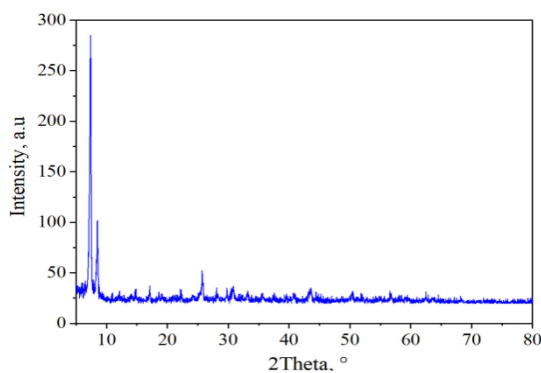
b)

**Hình 3.29.** Giảm đồ XRD của UiO66-NH<sub>2</sub> tổng hợp với a) các lượng dung môi phản ứng khác nhau (t = 24 h) và b) thời gian phản ứng khác nhau (v = 16 mL)

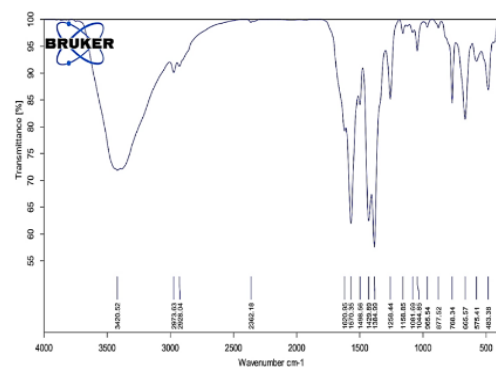
Cấu trúc của các mẫu được tổng hợp trong các điều kiện thích hợp nhất ở trên được mô tả trong hình 3.29. Giảm đồ XRD thu được của các mẫu vật liệu đều có các đỉnh chính đặc trưng của UiO66-NH<sub>2</sub> tại các góc nhiễu xạ  $2\theta = 7,14^\circ$  và  $8,21^\circ$ , tương tự của UiO66 [179-182]. Trong giảm đồ XRD thu được ở hình 3.29a cho thấy khi sử dụng 16 -22 ml dung môi các đỉnh đặc trưng của UiO66-NH<sub>2</sub> có cường độ cao nhất, nhưng nếu tăng đến 30ml thì cường độ các đỉnh lại giảm xuống. Khi tăng thời gian phản ứng từ 12 giờ lên 36 (hình 3.29b) giờ cường độ các đỉnh đặc trưng trong phổ XRD cao hơn và rõ nét hơn. Tuy nhiên, tiếp tục tăng thời gian phản ứng lên đến 48 giờ cường độ các đỉnh có chiều hướng giảm xuống. Từ nghiên cứu này xác định thể tích dung môi DMF sử dụng trong phản ứng tổng hợp UiO66-NH<sub>2</sub> là 16 mL và thời gian phản ứng là 36 giờ sẽ cho tinh thể tinh khiết hơn so với các chế độ phản ứng còn lại và được lựa chọn cho quy trình điều chế vật liệu.

❖ **Tính chất lý-hóa của UiO66-NH<sub>2</sub> điều chế ở điều kiện lựa chọn.**

Các tính chất lý hóa của UiO66-NH<sub>2</sub> được điều chế ở điều kiện phù hợp nhất xác định trong phần trên được thể hiện trong hình 3.30. Trên giảm đồ XRD của các mẫu vật liệu UiO66-NH<sub>2</sub> (hình 3.30a) xuất hiện các đỉnh đặc trưng tương tự UiO66 tại góc  $2\theta = 7,14^\circ$  và  $8,21^\circ$  nhưng sắc nét hơn, chứng tỏ mẫu UiO66-NH<sub>2</sub> có độ tinh thể hoá tốt hơn so với mẫu UiO66 [181- 182].

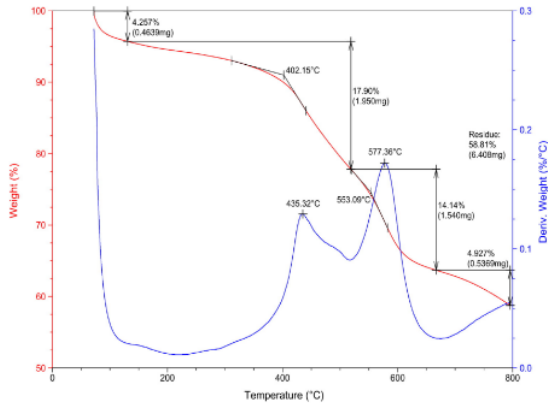


(a)

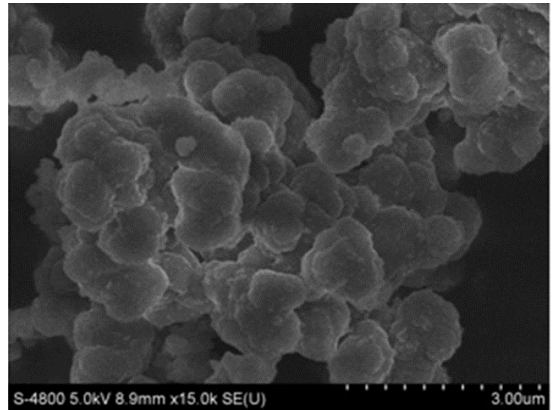


(b)

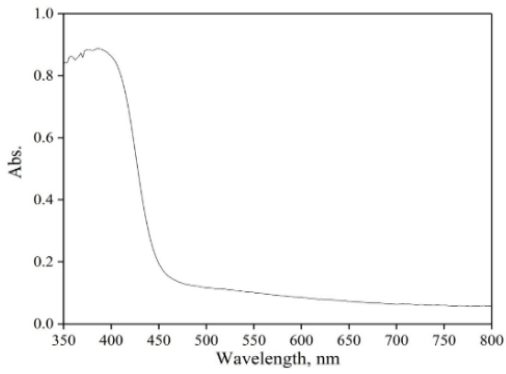




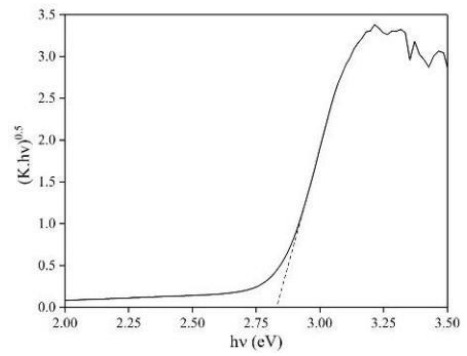
(c)



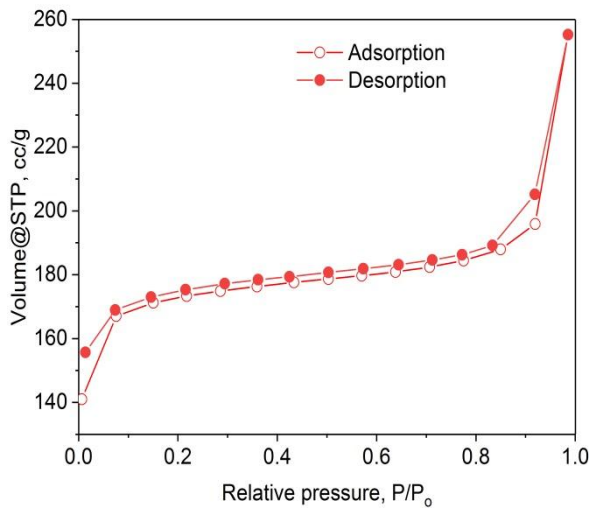
(d)



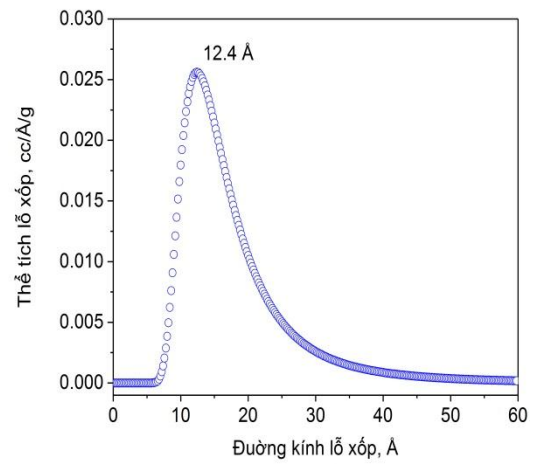
(e)



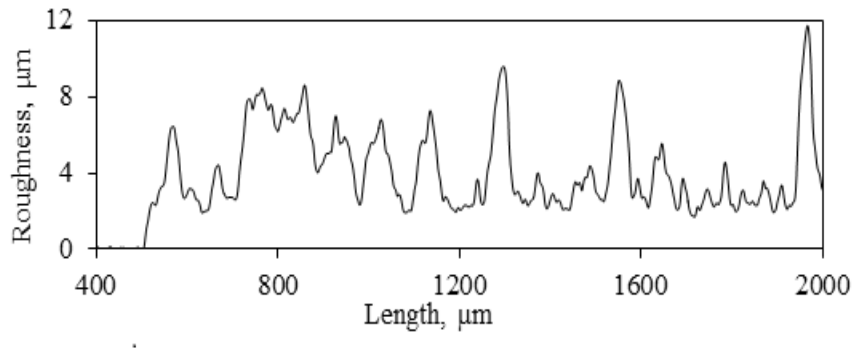
(f)



(g)



(h)



**Hình 3.30.** Giảm đồ XRD (a), phổ FT-IR (b), giảm đồ TGA (c), ảnh SEM (d), phổ UV-Vis (e), đồ thị Tauc (f), đường đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> (g), đường phân bố lỗ xốp (h) và độ dày màng (i) của UiO66-NH<sub>2</sub>.

Phổ FT-IR của UiO66-NH<sub>2</sub> tổng hợp (Hình 3.30b) tương tự phổ IR tham khảo từ kết quả của nhóm Abid [14], có các đỉnh đặc trưng tại 3420, 2973, 2928, 1620, 1570, 1496, 1429, 1384, 1258, 1158, 1081, 1044, 965, 877, 768, 665, 575, 483 (cm<sup>-1</sup>). Đỉnh tại vùng 1430-1533 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho sự hiện diện của hợp chất aminocacboxylate, hợp chất này liên kết với tâm kim loại Zr thông qua nhóm -CO<sub>2</sub> không đối xứng thể hiện ở đỉnh 1496 và 1570 cm<sup>-1</sup> hoặc nhóm -CO<sub>2</sub> đối xứng thể hiện ở đỉnh 1429 cm<sup>-1</sup>, nhóm -NH<sub>2</sub> thể hiện đỉnh đặc trưng ở 3420 cm<sup>-1</sup>[14]. Đỉnh lớn nhất tại vị trí 1384 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết C-O trong nhóm C-OH của các phân tử cacboxylate. Đường TGA của UiO66-NH<sub>2</sub> trong hình 3.30c cho thấy có 3 vùng giảm khối lượng khi gia tăng nhiệt độ như sau: Vùng 1 từ 30°C đến 130°C, khối lượng vật liệu giảm 4,3 % do sự bay hơi của dung môi, hơi nước hay các phân tử dễ bay hơi gây ra; Vùng 2 từ 130°C đến 500°C, khối lượng giảm thêm 17,90 %, trong đó khối lượng giảm nhiều nhất trong khoảng 350-500°C với đỉnh thu nhiệt tại 435,32 °C. Việc giảm khối lượng trong vùng này có thể do quá trình bay hơi dung môi trong mao quản và sự đốt cháy một phần các hydrocacbon của NH<sub>2</sub>-BDC ; Vùng 3, trong khoảng 500-600 °C với đỉnh tại 577,36 °C kèm với độ giảm 14,14% khối lượng, có thể do các cấu phần hữu cơ trong vật liệu bị phân hủy. Như vậy, UiO66-NH<sub>2</sub> có độ bền nhiệt đến 400 °C. Do đó, hoạt hóa UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub> ở 200 °C sẽ không làm phân hủy cấu trúc vật liệu.

Ảnh SEM (hình 3.30d) cho thấy tinh thể UiO66-NH<sub>2</sub> có dạng hình cầu, kích thước khoảng 200 nm tương tự như kết quả của Nik [31] và Abid [28]. Từ giảm đồ Tauc trên hình 3.30f tính được năng lượng vùng cấm của UiO66-NH<sub>2</sub> là 2,83 eV tương ứng với bước sóng hấp thu  $\lambda = 438$  nm. Như vậy đưa nhóm chức NH<sub>2</sub> vào

cấu trúc UiO66 đã làm giảm năng lượng vùng cấm của MOF từ 3,01 eV xuống 2,83 eV. Điều này được giải thích do quá trình chuyển đổi electron  $\pi$  liên hợp từ các nhóm chức amine đến các trung tâm Zr, các cặp electron-lỗ trống có thể được tạo ra một cách hiệu quả và tách ra trong UiO66-NH<sub>2</sub> khi hấp thụ photon. Việc dịch chuyển vùng hấp thụ sang vùng ánh sáng bước sóng dài hơn tạo điều kiện hoạt hóa xúc tác dưới ánh sáng hỗn hợp UV-Vis.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> của UiO66-NH<sub>2</sub> (hình 3.30g) thuộc loại đường IV với vòng trễ xuất hiện trong vòng áp suất tương đối ( $P/P_0$ ) từ 0,6 đến 0,98, cho thấy vật liệu thuộc loại mao quản trung bình. Đường phân bố lỗ xốp của UiO66-NH<sub>2</sub> có 1 đỉnh kích thước 1,2 nm (vi mao quản), cho phép phân tử *p*-xylene (kích thước ~0.58 nm) dễ dàng hấp phụ cả bên ngoài và bên trong mao quản. Kết quả tương tự quan sát thấy trong nghiên cứu [169].

Diện tích bề mặt riêng của UiO66-NH<sub>2</sub> là 600,8 m<sup>2</sup>/g và thể tích lỗ xốp 0,302 cm<sup>3</sup>/g, thấp hơn kết quả thu được trong [170] (876 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> và 0,379 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>). Điều này có thể do CH<sub>3</sub>OH được sử dụng làm dung môi trao đổi thay vì CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> như trong nghiên cứu trước đó, giúp quá trình phân tán các hạt vật liệu tốt hơn, vì vậy các hạt vật liệu MOF có kích thước hạt nhỏ hơn, tạo điều kiện thuận lợi cho việc tạo màng mỏng. Hình 3.30i cho thấy màng mỏng UiO66-NH<sub>2</sub> được tạo thành đồng đều và có bề dày nhỏ (4,2  $\mu$ m), nằm trong khoảng tối ưu 2–8  $\mu$ m.

**Bảng 3.10.** Tính chất lý- hóa và quang- hóa của vật liệu MOF UiO66, UiO66-NH<sub>2</sub>

Vật liệu	$d_{\text{crys}}^*$ nm	$d_{\text{part}}$ nm	$S_{\text{BET}}$ m <sup>2</sup> /g	$V_{\text{por}}$ cm <sup>3</sup> /g	$d_{\text{por}}$ Å	$E_g$ eV	$\lambda$ nm
UiO66	29,4	50-100	788,5	-	-	3,01	412
UiO66-NH <sub>2</sub>	35,0	100–200	600,8	0,302	19,0	2,83	438

\*) UiO66:  $2\theta = 7,34^\circ$ ; UiO66-NH<sub>2</sub>:  $2\theta = 7,31^\circ$

### 3.2.2 Hoạt tính quang oxy hóa của UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub>

Khảo sát hấp phụ *p*-xylene trên UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub> (có xúc tác, không chiếu đèn) cho thấy lượng *p*-xylene hấp phụ bão hòa trên màng xúc sau 30 phút với lượng hấp phụ nhỏ, tương ứng là 0,675 g<sub>xyl</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> và 0,708 g<sub>xyl</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Do đó, trước khi tiến hành phản ứng quang, chất xúc tác sẽ được thực hiện hấp phụ trong tối 40 phút để đạt cân bằng hấp phụ *p*-xylene.

#### 3.2.2.1. Hoạt tính của UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub> dưới ánh sáng UV+LED

Kết quả khảo sát hoạt tính quang phân hủy *p*-xylene của UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub> dưới ánh sáng UV+LED (chế độ chiếu xạ I) trong các điều kiện phản ứng khác

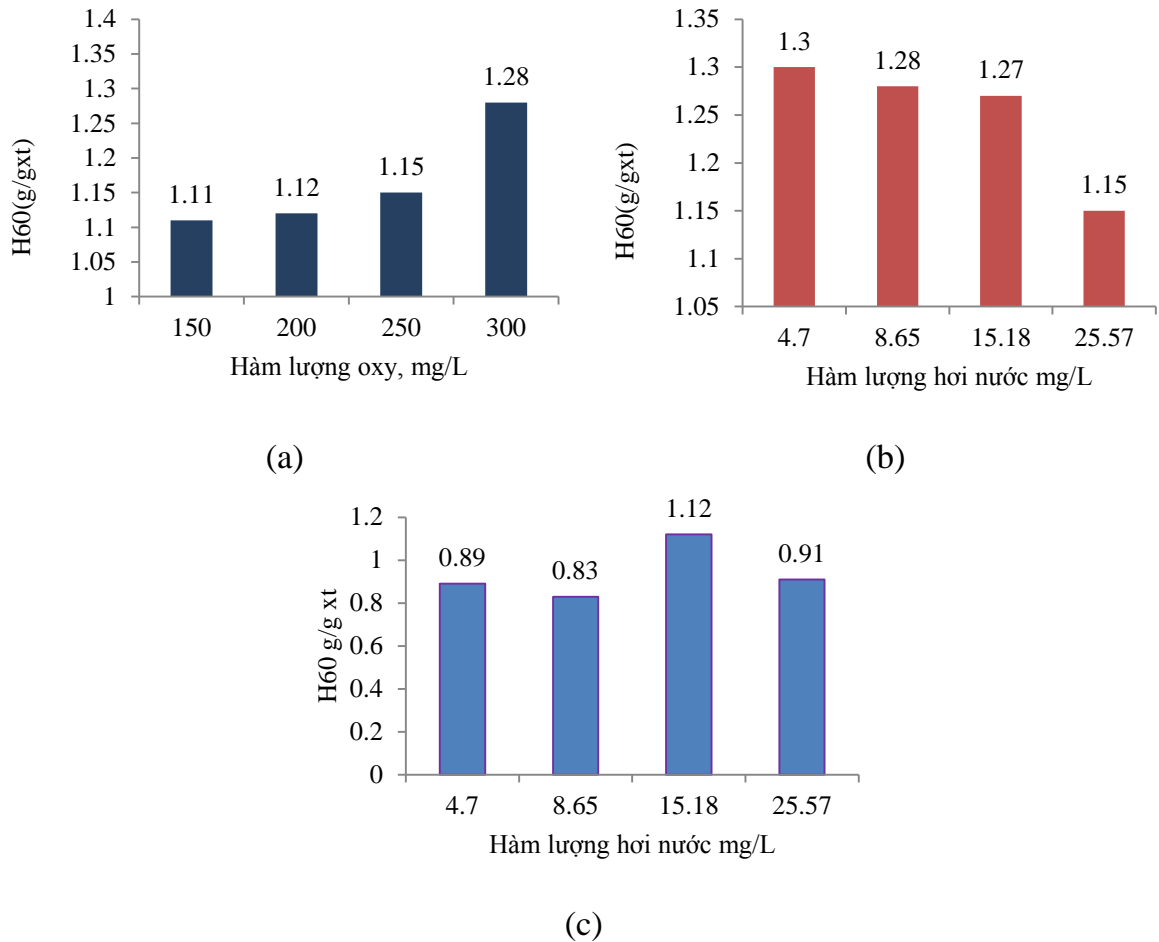
nhau được trình bày trong phụ lục 10, phụ lục 11, phụ lục 12, bảng 3.11, hình 3.31. Các kết quả thực nghiệm ở hình 3.31a cho thấy khi tăng hàm lượng oxy, hiệu suất phân hủy *p*-xylene tăng rõ rệt. Hiệu suất phân hủy *p*-xylene trong 60 phút đạt cao nhất là 1,18 mg/mg<sub>cat</sub> ở hàm lượng oxy 300 mg/L. Tương tự kết quả đã tìm thấy trong phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene trên perovskite (Phần 3.1.1).

**Bảng 3.11.** Hoạt tính quang phân hủy *p*-xylen trên các xúc tác màng UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub> dưới ánh sáng hỗn hợp (chế độ I).

<b>Xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub></b>				
Đại lượng	<b>Hàm lượng oxy, mg/L<sup>(*)</sup></b>			
	<b>150</b>	<b>200</b>	<b>250</b>	<b>300</b>
X <sub>5</sub> , %	79,1	88,2	100	88,3
X <sub>25</sub> , %	27,5	28,2	30,8	36,1
X <sub>60</sub> , %	25,4	19,2	17,9	33,0
H <sub>60</sub> , g <sub>x</sub> /g <sub>xt</sub>	1,11	1,12	1,15	1,28
Đại lượng	<b>Hàm lượng hơi nước, mg/L<sup>(**)</sup></b>			
	<b>4,70</b>	<b>8,65 mg/L</b>	<b>15,18 mg/L</b>	<b>25,57 mg/L</b>
X <sub>5</sub> , %	96,6	88,3	88,0	91,0
X <sub>25</sub> , %	35,0	36,1	43,3	33,0
X <sub>60</sub> , %	25,0	33,0	21,2	15,2
H <sub>60</sub> , g <sub>x</sub> /g <sub>xt</sub>	1,30	1,28	1,27	1,15
<b>Xúc tác UiO66</b>				
Đại lượng	<b>Hàm lượng hơi nước, mg/L<sup>(**)</sup></b>			
	<b>4,70</b>	<b>8,65 mg/L</b>	<b>15,18 mg/L</b>	<b>25,57 mg/L</b>
X <sub>5</sub> , %	65,7	46,8	57,3	52,8
X <sub>25</sub> , %	25,9	22,0	35,2	28,0
X <sub>60</sub> , %	7,50	7,3	15,4	7,0
H <sub>60</sub> , g <sub>x</sub> /g <sub>xt</sub>	0,89	0,83	1,12	0,91

\*) V = 3 L/h, C<sub>*p*-xylene</sub> = 19 mg/L, m<sub>xt</sub> = 15 mg, C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 8,65 mg/L

\*\*\*) V = 3 L/h, C<sub>*p*-xylene</sub> = 19 mg/L, m<sub>xt</sub> = 15 mg, C<sub>O<sub>2</sub></sub> = 300 mg/L



**Hình 3.31.** Ảnh hưởng của nồng độ oxy ( $C_{xt} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $V = 6 \text{ L/h}$ ;  $C_{H_2O} = 8,65 \text{ mg/L}$ ) và hơi nước ( $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ;  $V = 6 \text{ L/h}$ ;  $C_{O_2} = 300 \text{ mg/L}$ ) đến quá trình phân hủy p-xylene dưới ánh sáng hỗn hợp (chế độ I) trên các xúc tác màng UiO66-NH<sub>2</sub> (a và b) và UiO66 (c)

Đồng thời, thực nghiệm chỉ ra trên xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> khi thay đổi hàm lượng hơi nước trong khoảng 4,70–25,57 mg/L ảnh hưởng không nhiều lên hoạt tính xúc tác, độ chuyển hóa đầu dao động trong khoảng 88–96%, độ chuyển hóa ổn định trong khoảng 33–43% và khả năng hiệu suất chuyển hóa 60 phút đạt 1,27–1,30 g/g<sub>xt</sub> trong vùng nồng độ hơi nước không quá không quá 15,18 mg/L. Tuy nhiên ở nồng độ hơi nước cao (25,57 mg/L) hiệu suất chuyển hóa giảm đáng kể. Trên xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> hiệu suất và độ chuyển hóa đầu đạt cao nhất tương ứng 1,30 g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub> và 97%. ở hàm lượng hơi nước 4,70 mg/L. Trong khi không có hơi nước phản ứng quang xúc tác diễn ra với độ chuyển hóa thấp ( $X_5$  không quá 10%). Từ các kết quả trên, nồng độ hơi nước 4,70 mg/L được chọn là một trong những điều kiện tốt nhất để xử lý p-xylene trên UiO66-NH<sub>2</sub>.

So với UiO66-NH<sub>2</sub>, mẫu UiO66 một mặt có hoạt tính quang thấp hơn với độ chuyển hóa đầu dao động trong khoảng 47–65% (so với 88–96%) và hiệu suất chuyển hóa 60 phút, đạt trong khoảng 0,83–1,12 g/g<sub>xt</sub> (so với 1,15–1,30 g/g<sub>xt</sub>), đồng thời có độ ổn định kém hơn. Điều này có thể do khi đưa nhóm NH<sub>2</sub> vào cấu trúc UiO66 dẫn đến giảm năng lượng vùng cấm, vật liệu hấp thụ ánh sáng bước sóng dài hơn và trong vùng khả kiến, phù hợp với hệ ánh sáng sử dụng. Theo [90] hoạt tính quang của UiO66 thấp do thiếu các tâm xúc tác hiệu quả cho hoạt chất và chuyển điện tử giữa các chất xúc tác, hoạt chất nền. Nguyên nhân khác dẫn đến hoạt tính của UiO66-NH<sub>2</sub> cao hơn UiO66 là do UiO66-NH<sub>2</sub> có khả năng hấp phụ *p*-xylene cao hơn UiO-66 đã được minh chứng trong nghiên cứu hấp phụ *p*-xylene. Theo đó thời gian hấp phụ bão hòa của *p*-xylene trên UiO66-NH<sub>2</sub> là 40 phút với đại lượng hấp phụ là 0,708 g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub>, trong khi trên UiO66 tương ứng là 30 phút và 0,527 g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub>. Kết quả nghiên cứu được công bố trước đây [170] cũng cho thấy nhóm chức amin làm tăng khả năng hấp phụ của UiO-66 đối với cả chất phân cực và không phân cực.

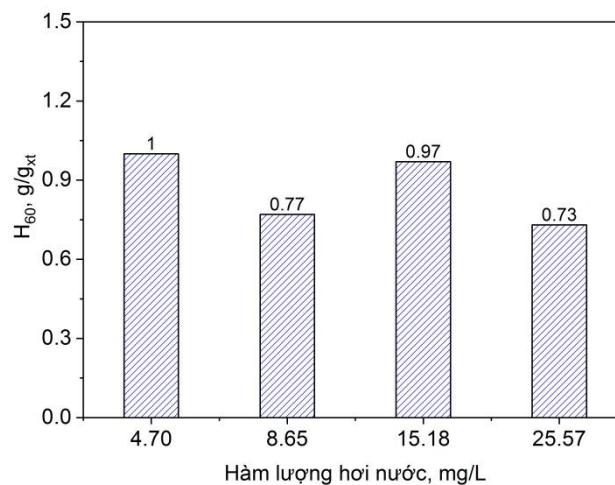
Kết quả bảng 3.11 và hình 3.31 cho thấy sự phụ thuộc hiệu suất chuyển hóa (H<sub>60</sub>) vào hàm lượng hơi nước trên xúc tác UiO66 khác với trên UiO66-NH<sub>2</sub>. Hiệu suất của quá trình phân hủy *p*-xylene tăng khi tăng hàm lượng hơi nước tăng đến 15,18 mg/L, sau đó giảm khi tiếp tục tăng hàm lượng hơi nước lên 25,57 mg/L. Hiệu suất chuyển hóa của *p*-xylene đạt được cao nhất 1,12 g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub> tại hàm lượng hơi nước 15,18 mg/L. Như vậy, hàm lượng hơi nước thích hợp cho phản ứng trên UiO66 cao hơn so với hàm lượng hơi nước thích hợp cho phản ứng trên UiO66-NH<sub>2</sub> (4,40 mg/L). Theo công bố [170] cả UiO66 và UiO66-NH<sub>2</sub> có khả năng hấp phụ chất phân cực tốt hơn chất không phân cực. Khả năng hấp phụ chọn lọc hỗn hợp CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> của UiO66-NH<sub>2</sub> cao hơn UiO66 ở cả áp suất thấp (1 bar) và áp suất cao (10 bar) [171]. Điều này được lý giải là do tương tác (cho nhận electron) mạnh giữa CO<sub>2</sub> và nhóm NH<sub>2</sub> của MOFs, và do cấu trúc tứ diện của CO<sub>2</sub> và lưỡng cực của nhóm chức [172]. Với lý giải trên, hơi nước với moment lưỡng cực cao, 4,80 D, sẽ hấp phụ mạnh trên UiO66-NH<sub>2</sub>. Do đó, hàm lượng hơi nước thích hợp của phản ứng trên UiO66-NH<sub>2</sub> sẽ thấp hơn so với trên UiO66. Đồng thời khả năng hấp phụ hơi nước cao của UiO66-NH<sub>2</sub> giúp xúc tác có khả năng giảm lắng đọng cốc và tăng độ ổn định của hoạt độ.

### 3.2.2.2. Hoạt tính của UiO66-NH<sub>2</sub> dưới ánh sáng khả kiến

**Bảng 3.12.** Hoạt tính chuyển hóa *p*-xylen của xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> với hàm lượng hơi nước khác nhau dưới ánh sáng khả kiến (chế độ chiếu sáng II) ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_o = 300 \text{ mg/L}$ ,  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ ).

Đại lượng	Hàm lượng hơi nước, mg/L <sup>(*)</sup>			
	4,70	8,65	15,18	25,57
X <sub>5</sub> , %	52,9	47,9	49,6	29,4
X <sub>25</sub> , %	29,7	27,0	29,0	24,6
X <sub>60</sub> , %	8,3	5,6	17,6	14,9
H, g <sub>x</sub> /g <sub>xt</sub>	1,0	0,77	0,97	0,83

Bảng 3.12 cho thấy việc thêm nhóm NH<sub>2</sub> vào UiO66 dẫn tới sự giảm năng lượng vùng cấm và mở rộng bước sóng hấp thu ánh sáng của UiO66-NH<sub>2</sub> sang vùng khả kiến ( $\lambda = 438 \text{ nm}$ ). Do đó để đánh giá hoạt tính của UiO66-NH<sub>2</sub> trong ánh sáng khả kiến (chế độ II) và hiệu quả của việc sử dụng ánh sáng hỗn hợp UV-LED (chế độ I) trong phần này hoạt tính của UiO66-NH<sub>2</sub> được khảo sát trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả trình bày ở bảng 3.9 cho thấy UiO66-NH<sub>2</sub> thể hiện hoạt tính quang oxy hóa cao dưới ánh sáng khả kiến. Với cường độ ánh sáng thấp (65 Lux) độ chuyển hóa đầu cũng đạt tới 50% và độ chuyển hóa ổn định đạt xấp xỉ 30%. Từ những đánh giá trên, UiO66-NH<sub>2</sub> với năng lượng vùng cấm thấp  $E_g = 2,83 \text{ eV}$ , hấp phụ ánh sáng bước sóng (438 nm) nên có thể được kích hoạt với ánh sáng cận khả kiến. Điều này cho phép nghiên cứu ứng dụng UiO66-NH<sub>2</sub> vào xử lý khí VOCs sử dụng nguồn ánh sáng mặt trời.



**Hình 3.32.** Hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen trong 60 phút trên xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> dưới ánh sáng khả kiến (chế độ chiếu sáng II) ( $V = 3$  L/h,  $C_x = 19$  mg/L,  $C_o = 300$  mg/L,  $m_{xt} = 15$  mg).

**Bảng 3.1.** So sánh hoạt tính chuyển hóa *p*-xylen của xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> với các chế độ chiếu sáng khác nhau: i) chế độ I: 1 đèn UV ( $\lambda = 365$  nm, 8 W, 650 Lux) và 81 đèn LED ( $\lambda = 470$  nm, 0,24 W/bóng, 65 Lux), ii) chế độ II: 176 đèn LED ( $\lambda = 470$  nm, 0,24 W/bóng, 141 Lux)

Đại lượng	Chế độ I (UV-LED)	Chế độ II (LED)
$X_5$ (%)	96,6	52,9
$X_{25}$ (%)	35,0	29,7
$X_{60}$ (%)	25,0	8,3
$H_{60}$ (g/g <sub>xt</sub> )	1,30	1,0

Với mục đích nâng cao hiệu quả phản ứng quang, trong luận án đã nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của UiO66-NH<sub>2</sub> ở chế độ đèn hỗn hợp UV+LED. Kết quả so sánh hoạt tính của UiO66-NH<sub>2</sub> ở hai chế độ ánh sáng (bảng 3.13) cho thấy hoạt độ của xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> dưới hỗn hợp ánh sáng UV+LED cao hơn rõ rệt so với ánh sáng LED. Điều này được giải thích do trong chế độ ánh sáng hỗn hợp (I) sử dụng 1 đèn UV ( $\lambda = 365$  nm, công suất 8 W, cường độ ánh sáng 650 Lux) kết hợp với 81 đèn LED ( $\lambda = 470$  nm, công suất 0,24 W, cường độ ánh sáng 65 Lux) có ánh sáng tập trung trong vùng 365 nm và 470 nm, là những ánh sáng UiO66-NH<sub>2</sub> có thể tận dụng. Đồng thời ở chế độ chiếu sáng I cường độ ánh sáng cao hơn nhiều so với chế độ ánh sáng LED (141 Lux). Kết quả nghiên cứu khẳng định sử dụng nguồn ánh sáng UV-LED nâng cao hiệu quả phản ứng quang xúc tác trong xử lý khí thải. Bằng cách kết hợp này cũng tiếp cận đến việc hiện thực hóa tạo hệ xúc tác quang - ánh sáng mặt trời vào thực tế.

### 3.2.3. Xúc tác quang trên cơ sở Zn-MOF-74

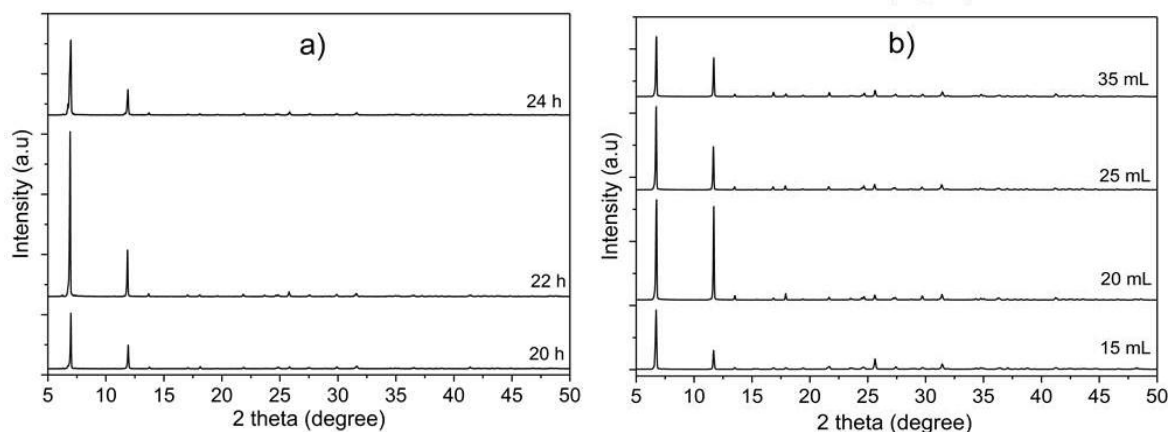
#### 3.2.3.1. Điều chế Zn-MOF-74

##### 1) Xác định điều kiện phù hợp cho tổng hợp Zn-MOF-74

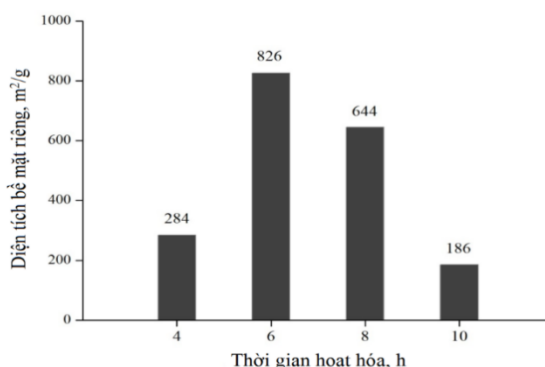
Giản đồ XRD của tất cả các mẫu Zn-MOF-74 điều chế với thời gian và nhiệt độ phản ứng khác nhau (Hình 3.33) có các đỉnh dao động đặt trung ở  $2\theta = 6,7^\circ$  và  $11,7^\circ$  của Zn-MOF-74 theo công bố [173]. Điều đó khẳng định vật liệu MOF tổng



hợp thành công Zn-MOF-74. Trong giản đồ XRD thu được, cường độ các đỉnh tăng khi tăng thời gian phản ứng từ 18 lên 22 h, sau đó giảm dần khi tăng thời gian phản ứng lên đến 28 h. Mẫu tổng hợp ở 22 h có cường độ các đỉnh mạnh nhất, cho thấy độ tinh thể hóa tốt nhất. Điều này được giải thích do khi thời gian phản ứng không đủ, cấu trúc mạng của MOF còn chưa hoàn thiện. Nhưng thời gian phản ứng kéo dài hơn 22 h, cấu trúc MOF có thể bị phân hủy bởi dung môi và hóa chất còn lại [174]. Trong các mẫu MOF điều chế với thể tích dung môi DMF thay đổi từ 10 đến 40 mL ở 22 h, mẫu thu được khi sử dụng thể tích dung môi là 20 mL có đỉnh đặc trưng trên giản đồ XRD sắc nét và mạnh nhất.



**Hình 3.33.** Giản đồ XRD của Zn-MOF-74 được điều chế với a) thời gian phản ứng khác nhau ( $v = 50$  mL) và b) thể tích DMF khác nhau ( $t = 22$  h) và hoạt hóa ở  $250$  °C trong 6 h.



**Hình 3.34.** Ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa đến diện tích bề mặt riêng của Zn-MOF-74

Các kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa khác nhau của mẫu được điều chế với thời gian phản ứng 22 h và lượng dung môi DMF 20 mL được ghi nhận trên Hình 3.34 nhằm tìm ra thời gian hoạt hóa thích hợp. Kết quả cho thấy

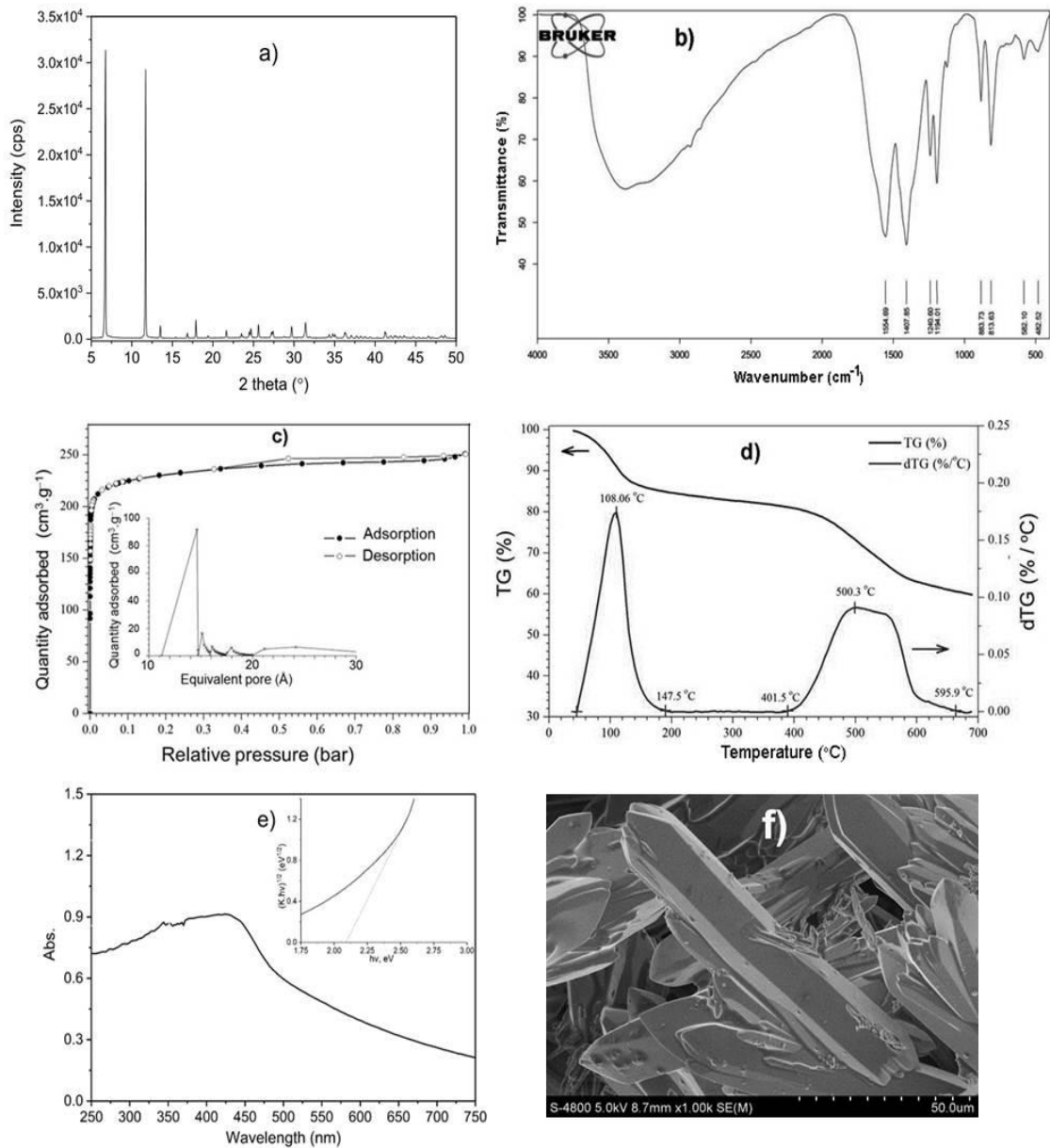
diện tích bề mặt riêng của Zn-MOF-74 phụ thuộc rõ rệt vào thời gian hoạt hóa. Diện tích bề mặt riêng của Zn-MOF-74 tăng từ 284 lên 826 m<sup>2</sup>/g khi tăng thời gian hoạt hóa từ 4 lên 6 h, sau đó giảm đến 644 m<sup>2</sup>/g nếu tiếp tục tăng thời gian hoạt hóa đến 8 giờ. Điều này được giải thích các phân tử của DMF và/hoặc nước được loại bỏ khỏi lỗ xốp của MOF khi thời gian hoạt hóa tăng. Tuy nhiên, khi thời gian hoạt hóa quá dài (10 giờ) có thể dẫn đến sự sụp đổ một phần cấu trúc của Zn-MOF-74 [175], dẫn đến diện tích bề mặt riêng giảm xuống đến 186 m<sup>2</sup>/g.

Từ kết quả nghiên cứu chọn được điều kiện phù hợp nhất để tổng hợp Zn-MOF-74 như sau: Hỗn hợp rắn 1,0 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và 0,25 g H<sub>4</sub>DOBDC được hòa tan trong dung dịch gồm 20 mL DMF và 2,5 mL nước cất. Sau đó, dung dịch được đánh siêu âm trong 15 phút, rồi đem sấy ở 100 °C trong 22 h. Sản phẩm điều chế được hoạt hóa ở 250 °C trong 6 giờ trong chân không, thu được vật liệu Zn-MOF-74. Tính chất lý hóa của Zn-MOF-74 điều chế theo quy trình tốt nhất được giới thiệu trong phần sau.

## 2) Tính chất lý hóa của Zn-MOF-74 điều chế với điều kiện tốt nhất

Giản đồ XRD của vật liệu Zn-MOF-74 với điều kiện tổng hợp tốt nhất được lựa chọn như trên (hình 3.35a) cho thấy MOF điều chế có các đỉnh đặc trưng của Zn-MOF-74 tại  $2\theta = 6,80$  và  $11,60^\circ$ , không thấy xuất hiện các đỉnh lạ, điều này kết luận Zn-MOF-74 đã được tổng hợp thành công [176] với mức độ tinh thể hóa cao. Kích thước tinh thể trung bình của mẫu được tính theo phương trình Sherrer [177] tại  $2\theta = 6,80^\circ$  là 87,5 nm.

Các đặc tính cấu trúc của vật liệu tổng hợp được làm sáng tỏ trong phổ FT-IR (Hình 3.35b), phù hợp với dữ liệu đã nghiên cứu [178]. Dải dao động đặc trưng của nhóm cacboxylat (COO<sup>-</sup>) liên kết với các ion kim loại là một đỉnh rộng, cường độ mạnh ở 1555 cm<sup>-1</sup> [179]. Nhóm cacboxylat của Zn-MOF-74 xuất hiện trong vùng 570–822 cm<sup>-1</sup>. Đáng chú ý là dao động đặc trưng của cacbonyl (C = O) trong dung môi DMF ở 1650 cm<sup>-1</sup> đã biến mất, chứng tỏ các phân tử DMF tự do đã được loại bỏ hoàn toàn khỏi lỗ rỗng [178]. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> (hình 3.35c) của Zn-MOF-74 thể hiện là dạng hấp phụ loại I, không có vòng trễ, chứng tỏ Zn-MOF-74 có cấu trúc vi xốp. Hơn nữa, đường đẳng nhiệt tăng nhanh trong vùng áp suất thấp (P/P<sub>0</sub> < 0,1) cho thấy rằng các vị trí kim loại hở có thể dễ dàng tiếp cận với các phân tử khí. Zn-MOF-74 thu được có đường kính lỗ xốp là 1,42 nm, thể tích lỗ xốp là 0,344 cm<sup>3</sup> và diện tích bề mặt BET là 826 m<sup>2</sup>/g (diện tích bề mặt Langmuir là 1031 m<sup>2</sup>/g), tương tự như trong các báo cáo [178, 180-183], trong khoảng 759–885 m<sup>2</sup>/g.



**Hình 3.35.** Tính chất hóa lý của Zn-MOF-74: Giản đồ XRD (a), phổ IR (b), đường đẳng nhiệt hấp phụ  $N_2$  (c), giản đồ TGA (d), phổ UV-Vis đồ thị Tauc (e) và ảnh SEM (f).

Trên giản đồ TGA của vật liệu (hình 3.35d) giảm 13,7 % khối lượng đầu tiên xảy ra ở nhiệt độ từ 40 °C đến 147,5°C có thể liên quan với sự bay hơi của các phân tử nước hay các phân tử dung môi dễ bay hơi, còn sự giảm 5,5 %kl trong khoảng nhiệt độ từ 150 đến 400 °C có thể do các phân tử DMF thoát ra và do sự dehydrate hóa nhóm  $-OH$  liên kết trong mạng tinh thể, theo [164] diễn ra trong khoảng nhiệt độ 250–300 °C. Trong khoảng nhiệt độ từ 401,5 °C đến 595,9 °C khối lượng vật liệu

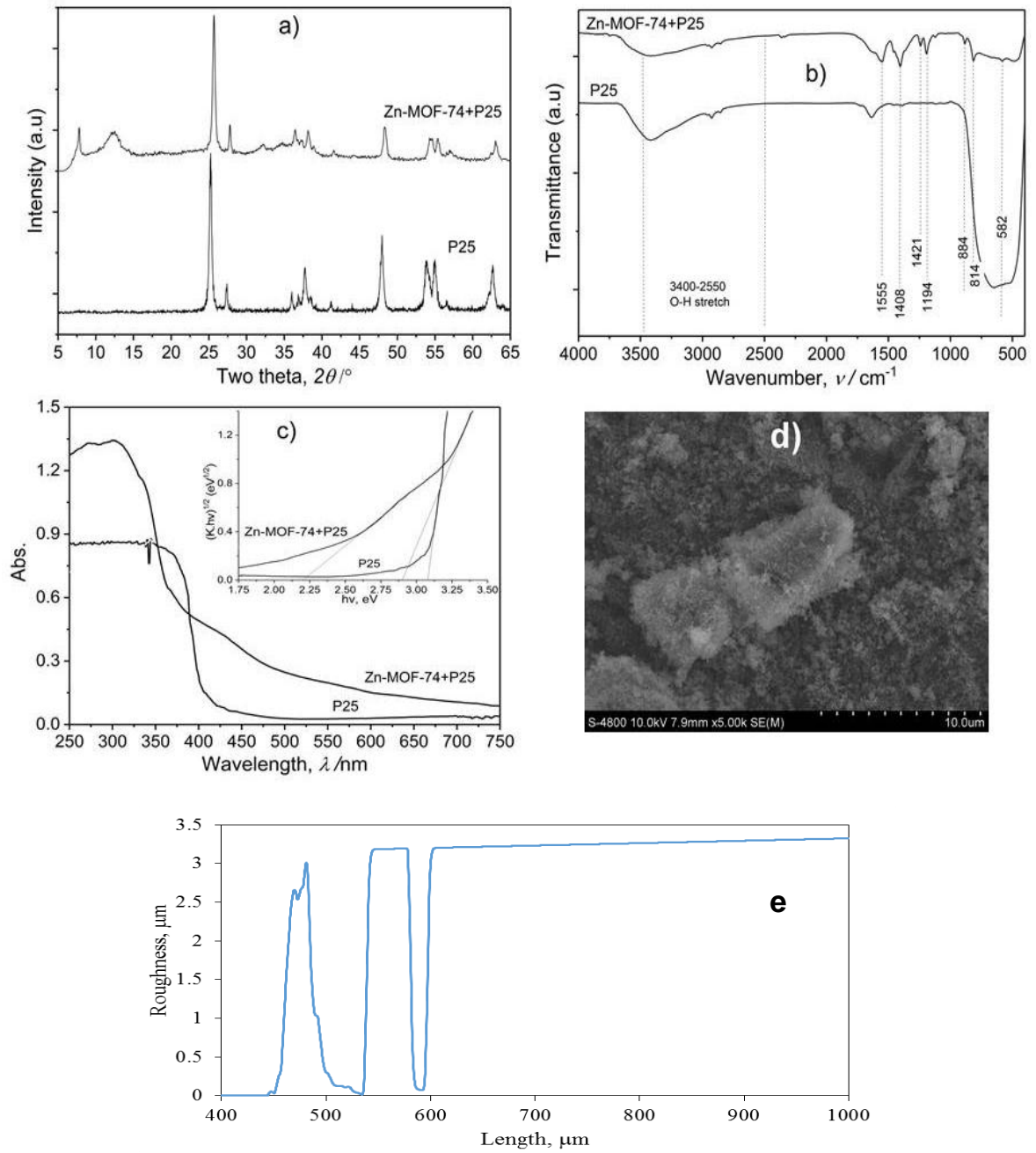
giảm 17,9 %kl. Đây chính là giai đoạn cấu trúc vật liệu bị phá hủy. Như vậy, nhiệt độ bắt đầu vỡ cấu trúc của Zn-MOF-74 là 400 °C. Phổ UV-Vis (Hình 3.35e) cho thấy Zn-MOF-74 có thể hấp thụ ánh sáng khả kiến với bước sóng ánh sáng khoảng 594 nm, tương ứng với năng lượng vùng cấm ( $E_g$ ) 2,09 eV được xác định theo biểu đồ Tauc (hình nhỏ). Nghĩa là, Zn-MOF-74 hoàn toàn có thể được ứng dụng như một chất xúc tác quang dưới ánh sáng khả kiến. Như đã thấy từ ảnh SEM (Hình 3.35f), tinh thể Zn-MOF-74 có dạng hình que dài và sắc cạnh với đường kính khoảng 2,5–10  $\mu\text{m}$  và chiều dài 30–80  $\mu\text{m}$ . Với hạt tinh thể kích thước  $\mu\text{m}$  việc tạo film mỏng trên ống thủy tinh từ dung dịch huyền phù Zn-MOF-74 không thành công do các hạt phân tán kém trong dung môi và dễ lắng đọng. Để khắc phục, thêm  $\text{TiO}_2$  P25 là xúc tác quang kích thước nano (kích thước hạt 30 nm) và là một vật liệu bền hóa học, vào dung dịch Zn-MOF-74 như một chất kết dính. Tạo màng mỏng trên ống thủy tinh từ dung dịch huyền phù Zn-MOF-74 và bột nano  $\text{TiO}_2$  P25 bằng phương pháp nhúng phủ theo qui trình 2.1.4 từ dung dịch huyền phù, tương tự qui trình mô tả trong công bố [184, 185].

Các đặc tính lý-hóa của hỗn hợp Zn-MOF-74 +  $\text{TiO}_2$  P25 tỷ lệ khối lượng 2: 1 được trình bày trong bảng 3.14 và hình 3.36. Giảm đồ XRD của mẫu Zn-MOF-74 + P25 (Hình 3.36a) cho thấy thành phần pha của Zn-MOF-74 và  $\text{TiO}_2$  trong mẫu được thể hiện rõ rệt. So với giảm đồ XRD của P25 giảm đồ XRD của Zn-MOF-74 + P25 có đỉnh đặc trưng của pha anatase  $\text{TiO}_2$  ở  $2\theta = 25,3^\circ$  (JCPDS 21-1272) và pha rutile ở  $2\theta = 27,5^\circ$  (JCPDS 21-1276) với tỷ lệ anatase/rutile là 85/15 [186] và đỉnh đặc trưng ở  $2\theta = 6,72^\circ$  và  $11,74^\circ$  của Zn-MOF-74. Ngoài các đỉnh đặc trưng trên không có đỉnh mới xuất hiện. Cường độ của các đỉnh đặc trưng của Zn-MOF-74 trong hỗn hợp suy yếu do nồng độ của nó trong hỗn hợp giảm 33%. Trong vật liệu composite, kích thước tinh thể của Zn-MOF-74 giảm từ 87,5 nm xuống 75,0 nm, trong khi của P25 giảm từ 35,0 nm xuống 23,6 nm so với vật liệu ban đầu. Trên phổ FT-IR của vật liệu composite Zn-MOF-74 +  $\text{TiO}_2$  (Hình 3.35b) các đỉnh đặc trưng của cả Zn-MOF-74 và P25 xuất hiện rõ ràng. Đối với P25 đỉnh ở  $656,7 \text{ cm}^{-1}$  là do dao động của các liên kết Ti-O và O-Ti-O, các dải hấp thụ nhỏ ở  $2959 \text{ cm}^{-1}$  có thể là do dao động kéo -Ti-O - $\text{C}_4\text{H}_9$ . Đặc biệt, đỉnh  $3420 \text{ cm}^{-1}$  là do dao động của nhóm OH liên kết với Titan (Ti-OH) [187] và đỉnh  $1630 \text{ cm}^{-1}$  là dao động uốn của nhóm OH trong hydroxyl tự do hoặc nước hấp phụ [188]. Đối với Zn-MOF-74, các đỉnh cực đại đặc trưng tại  $482,5 \text{ cm}^{-1}$  (Zn-O),  $582,1 \text{ cm}^{-1}$  (CO-O) cũng xuất hiện. Sự xuất hiện của đỉnh tại  $1553,5 \text{ cm}^{-1}$  cho thấy cấu trúc khung của Zn-MOF-74 vẫn được duy trì.

Ngoài ra, sự có mặt của hydroxyl tự do hoặc nước hấp phụ xuất hiện tại  $1630\text{ cm}^{-1}$  làm cho composite dễ phân tán trong dung môi nước.

Phổ UV-Vis (Hình 3.36c) chỉ ra mẫu vật liệu Zn-MOF-74 + P25 có khả năng hấp thụ photon khoảng 428 nm tương ứng với năng lượng vùng cấm tương ứng là 2,90 eV. Giá trị này thấp hơn so với P25 (3,08 eV), nhưng cao hơn so với mẫu Zn-MOF-74 (2,09 eV). Nguyên nhân, MOF có các electron dễ dàng bị kích thích lên vùng dẫn để tạo cặp electron quang sinh, lỗ trống quang sinh và thể hiện hoạt tính xúc tác. Đồng thời, trong cấu trúc Zn-MOF-74 có các liên kết chứa O và vòng thơm liên hợp với nhau nên khi electron từ tâm kim loại Zn bị kích thích ngấn hiện tượng tái kết hợp giữa electron quang sinh và lỗ trống quang sinh. Kết quả phân tích UV-Vis khẳng định vật liệu composite Zn-MOF-74 + P25 có thể được sử dụng làm chất xúc tác quang trong dưới ánh sáng UV-LED.

Ảnh SEM của vật liệu composite (Hình 3.36d) cho thấy 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) tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân tán của MOF trong dung môi. Màng mỏng của vật liệu composite Zn-MOF-74 + P25 được chế tạo thành công với chiều dày màng nhỏ khoảng 2,6  $\mu\text{m}$ , nằm trong khoảng tối ưu (2–8  $\mu\text{m}$ ) [139], nhằm hạn chế sự suy giảm cường độ ánh sáng ở các lớp trong.



**Hình 3.36.** Tính chất lý - hóa của vật liệu hỗn hợp Zn-MOF-74+P25(2:1): Giải đồ XRD (a), phổ FT-IR (b), phổ UV-Vis và đồ thị Tauc (c), ảnh SEM (d) và độ dày màng (e) của UiO66-NH<sub>2</sub> tổng hợp

**Bảng 3.2.** Tính chất lý – hóa và quang – hóa của các mẫu Zn-MOF-74 và TiO<sub>2</sub> Degusa P25

Vật liệu	d <sub>crys</sub> , nm	d <sub>par</sub> , nm	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	V <sub>por</sub> , cm <sup>3</sup> /g	d <sub>por</sub> , Å	E <sub>g</sub> , eV	λ, nm
Zn-MOF-74	87,5	2500–10000	826	0,344	14,2	2,09	594
Zn-MOF-74+ P25	75,0	-	90,3	0,277	-	2,9	428
TiO <sub>2</sub> P25	35,0	30	42,5	0,040	25,0	3,08	403

So với Zn-MOF-74, diện tích bề mặt riêng của vật liệu composite Zn-MOF-74 + P25 (90,3 m<sup>2</sup>/g) nhỏ hơn đáng kể, nhưng nó gấp đôi giá trị của P25 (45,5 m<sup>2</sup>/g). Thể tích lỗ xốp của hỗn hợp MOF-74 + P25 (0,227 cm<sup>3</sup>/g) cũng thấp hơn của Zn-MOF-74, nhưng cao hơn nhiều so với P25 (0,040 cm<sup>3</sup>/g) (xem bảng 3.13). Điều này có thể liên quan đến thực tế là P25 có diện tích bề mặt riêng thấp (45,5 m<sup>2</sup>/g) và đường kính lỗ trung bình lớn hơn (2,5 nm), chiếm 33% thành phần của vật liệu composite.

Dựa trên kết quả phân tích lý - hóa, có thể chứng minh sự phối trộn Zn-MOF-74 và TiO<sub>2</sub> không làm thay đổi đặc điểm cấu trúc của cả Zn-MOF-74 và TiO<sub>2</sub> P25, nhưng sự liên kết chặt chẽ giữa chúng đã dẫn đến thay đổi tính chất của hỗn hợp so với các chất gốc, như giảm kích thước tinh thể của TiO<sub>2</sub> P25 và Zn-MOF-74 và thay đổi năng lượng vùng cấm.

### 3) Hoạt tính quang xúc tác của Zn-MOF-74+TiO<sub>2</sub>

Khảo sát hấp phụ *p*-xylene trên Zn-MOF-74+TiO<sub>2</sub> (có xúc tác, không chiếu đèn) cho thấy lượng *p*-xylene hấp phụ bão hòa trên màng xúc sau 30 phút với lượng hấp phụ nhỏ (0,456 g<sub>xyl</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). Do đó, trước khi tiến hành phản ứng quang, chất xúc tác sẽ được thực hiện hấp phụ trong tối 40 phút để đạt cân bằng hấp phụ *p*-xylene.

#### ❖ Ảnh hưởng của tỷ lệ Zn-MOF-74 và TiO<sub>2</sub>

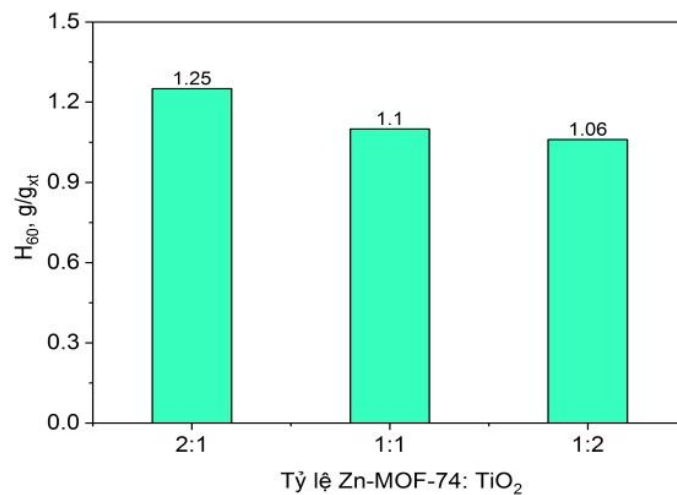
Kết quả khảo sát hoạt tính quang phân hủy *p*-xylene của xúc tác hỗn hợp Zn-MOF-74+TiO<sub>2</sub> với tỷ lệ Zn-MOF-74: TiO<sub>2</sub> khác nhau được ghi nhận trong phụ lục 13, bảng 3.15 và trình bày trong hình 3.37.

**Bảng 3.3.** Độ chuyển hóa đầu (X<sub>5</sub>), độ chuyển hóa ổn định (X<sub>25</sub>), sau 60 phút (X<sub>60</sub>) của *p*-xylen (X<sub>*i*</sub>) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen trong 60 phút (H) trên xúc tác hỗn hợp Zn-MOF-74 + TiO<sub>2</sub> dưới ánh sáng hỗn hợp (chế độ chiếu sáng I)

Đại lượng	Tỷ lệ khối lượng Zn-MOF-74 : TiO <sub>2</sub> <sup>*)</sup>		
	2:1	1:1	1:2

$X_5, \%$	64,00	55,6	56,2
$X_{25}, \%$	36,6	30,8	27,0
$X_{60}, \%$	26,5	23,5	19,5
$H, g_x/g_{xt}$	1,25	1,10	1,06

\*)  $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_o = 300 \text{ mg/L}$ ,  $C_n = 8,65 \text{ mg/L}$ ,  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ .



**Hình 3.37.** Hiệu suất chuyển hóa 60 phút trên xúc tác composite Zn-MOF-74+P25 với tỷ lệ khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_o = 300 \text{ mg/L}$ ,  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ )

Kết quả ở bảng 3.15 và hình 3.37 cho thấy hiệu suất chuyển hóa sau 60 phút phản ứng của mẫu Zn-MOF-74+TiO<sub>2</sub> với tỉ lệ khối lượng 2:1 đạt 1,25 (g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub>) cao hơn nhiều so với các tỉ lệ còn lại. Điều này được lý giải là do Zn-MOF-74 hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến, nên khi trộn theo tỉ lệ 2:1 lượng Zn-MOF-74 nhiều hơn TiO<sub>2</sub>, vì thế số lượng các tâm hoạt động của Zn-MOF-74 chiếm ưu thế, dẫn đến hoạt tính quang cao hơn trong điều kiện phản ứng được chiếu đèn UV-Vis. Hoạt độ của xúc tác hỗn hợp Zn-MOF-74:TiO<sub>2</sub> cao hơn đáng kể so với TiO<sub>2</sub> P25, trong cùng điều kiện độ chuyển hóa đầu p-xylene của P25 chỉ đạt 29%. Trong các nghiên cứu tiếp theo chất xúc tác Zn-MOF-74:TiO<sub>2</sub> = 2:1 được sử dụng và được ký hiệu là Zn-MOF-74 + TiO<sub>2</sub>.

#### ❖ Ảnh hưởng của hơi nước

Kết quả thực nghiệm được ghi nhận và trình bày trong phụ lục 14, bảng 3.16 và hình 3.38.

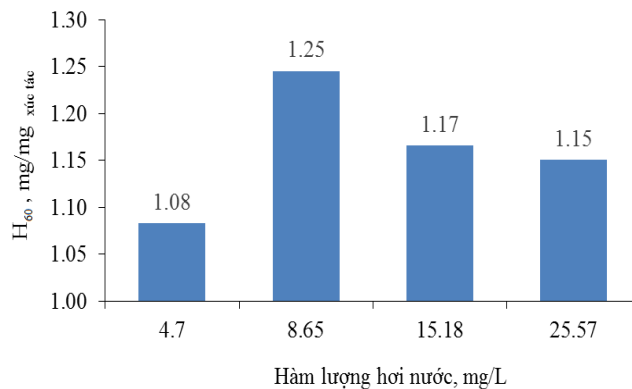
Hình 3.38 cho thấy hoạt độ xúc tác tăng khi độ ẩm tăng từ 4,70 đến 8,65 mg/L, đạt hiệu suất chuyển hóa p-xylene cao nhất, 1,25 g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub>, sau đó giảm dần khi nồng độ hơi tiếp tục tăng lên 15,18 và 25,57 mg/L. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào



nồng độ hơi nước là một hiện tượng khá phổ biến trong quá trình quang oxy hóa các hợp chất hữu cơ khác nhau ở pha khí trên các chất xúc tác khác nhau [189-192]. Kết quả cho thấy, hàm lượng hơi nước thích hợp cho phản ứng quang phụ thuộc vào bản chất của xúc tác. Các xúc tác perovskite và UiO66 có hàm lượng hơi nước thích hợp cao nhất (15,18 mg/L), khi thêm NH<sub>2</sub> vào UiO66 tạo vật liệu UiO66-NH<sub>2</sub> có khả năng hấp phụ nước cao hơn, nên nó có hàm lượng hơi nước thấp nhất (4,70 mg/L). Xúc tác composite Zn-MOF-74+TiO<sub>2</sub> có hàm lượng hơi nước phù hợp nhất trong phản ứng quang là 8,65 mg/L, thấp hơn hàm lượng hơi nước tốt nhất trong phản ứng quang trên P25 (11,5 mg/L) [28]. Điều này được giải thích do Zn-MOF-74 trong xúc tác hỗn hợp có lượng tâm kim loại Zn có ái lực với nước dẫn tới hàm lượng hơi nước phù hợp nhất cần thấp hơn để có sự hấp phụ cân bằng giữa hơi nước và *p*-xylene.

**Bảng 3.16.** Hoạt tính của xúc tác hỗn hợp Zn-MOF-74 + TiO<sub>2</sub> dưới ánh sáng hỗn hợp UV-LED (chế độ chiếu sáng I) ở hàm lượng hơi nước khác nhau

Đại lượng	Hàm lượng hơi nước, mg/L			
	4,70	8,65	15,18	25,57
X <sub>5</sub> , %	56,03	64,00	60,76	59,96
X <sub>25</sub> , %	29,52	38,00	34,76	33,38
X <sub>60</sub> , %	19,98	26,48	24,16	20,99
H <sub>60</sub> , g <sub>x</sub> /g <sub>xt</sub>	1,08	1,25	1,17	1,15

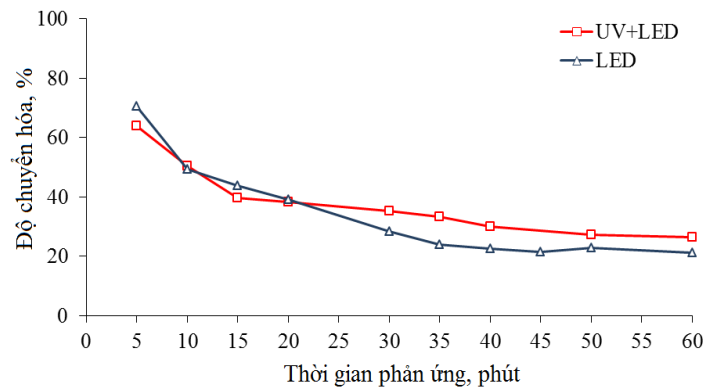


**Hình 3.38.** Hiệu suất chuyển hóa 60 phút trên xúc tác Zn-MOF-74+P25 (2:1) ở hàm lượng hơi nước khác nhau ( $V = 3$  L/h,  $C_x = 19$  mg/L,  $C_o = 300$  mg/L,  $m_{xt} = 15$  mg)

#### ❖ Ảnh hưởng của nguồn ánh sáng

So sánh hoạt tính của xúc tác Zn-MOF-74+P25 (2:1) trong phản ứng với hai nguồn chiếu sáng khác nhau (hình 3.39) cho thấy dưới ánh sáng khả kiến hoạt độ

của xúc tác khá cao do trong xúc tác Zn-MOF-74+TiO<sub>2</sub> có năng lượng vùng cấm thấp (2,9 eV), có khả năng hoạt hóa dưới ánh sáng khả kiến. Độ chuyển hóa đầu (X<sub>5</sub>) của vật liệu Zn-MOF-74+TiO<sub>2</sub> dưới hai chế độ chiếu sáng xấp xỉ nhau (~65–70%). Như vậy, Zn-MOF-74+TiO<sub>2</sub> là xúc tác quang tiềm năng trong việc phân hủy các hợp chất hữu trong pha khí trong vùng ánh sáng UV-LED. Tuy nhiên, khi được chiếu sáng bằng ánh sáng LED, độ chuyển hóa ổn định (X<sub>30</sub>) và hiệu suất chuyển hóa p-xylene thấp hơn so với khi phản ứng dưới ánh sáng UV-LED, tương ứng là 28% và 1,07 g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub> so với 35% và 1,25 g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub>.



**Hình 3.39.** Độ chuyển hóa p-xylene trên xúc tác Zn-MOF-74+P25 (2:1) dưới hai nguồn ánh sáng khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $C_x = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_{O_2} = 300 \text{ mg/L}$ ,  $C_{H_2O} = 8,65 \text{ mg/L}$ ,  $m_{xt} = 15 \text{ mg}$ )

Như vậy, kết hợp hai nguồn ánh sáng UV và Vis là một phương pháp tăng hoạt độ và độ ổn định hoạt động của các xúc tác quang có năng lượng vùng cấm trong vùng UV-Vis. Mặt khác sự kết hợp này cũng là cách tiếp cận đến nguồn ánh sáng tự nhiên nhằm mục đích sử dụng ánh sáng mặt trời trong xử lý khí thải.

**3.3. So sánh tính chất và hoạt tính của các xúc tác tốt nhất**

**Bảng 3.17.** Tính chất lý-hóa và hoạt tính quang phân hủy p-xylene của các xúc tác quang được tổng hợp tại các điều kiện tốt nhất đã khảo sát ở chế độ ánh sáng hỗn hợp UV-vis (I).

Thông số	Xúc tác							
	LaFeO <sub>3</sub>	LaMnO <sub>3</sub>	LaCoO <sub>3</sub>	UiO66	UiO66-NH <sub>2</sub>	Zn-MOF-74	Zn-MOF-74+P25	P25
d <sub>crys</sub> , nm	9,3	12,1	7,6	29,4	35,0	87,5	75,0	35

$d_{\text{part}}$ , nm	8–15	15–35	10–40	50–100	100–200	2500– 10000	-	30
$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	32,7	24,8	17,6	788,5	600,8	826	90,3	42,5
$V_{\text{por}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	0,127	0,075	0,065	-	0,302	0,344	0,277	0,04
$d_{\text{por}}$ , nm	5,2	2,8	8,4	-	1,9	1,4	-	2,5
$E_g$ , eV	1,92	2,20	1,87	3,01	2,83	2,09	2,20	3,08
$\lambda$ , nm	646	561	663	412	438	594	564	403
$\delta$ , $\mu\text{m}$	4,7	5,1	-	-	4,2	-	2,6	2,75
$X_5$ , %	100	87,5	72,9	57,3	95,0	-	64,0	29,0
$H_{60}$ , $\text{g}_x/\text{g}_{\text{xt}}$	1,70	1,57	1,29	1,12	1,30	-	1,25	-

(\*) $\text{LaFeO}_3$ :  $2\theta = 32.2^\circ$ ;  $\text{LaMnO}_3$ :  $2\theta = 32.4^\circ$ ;  $\text{LaCoO}_3$ :  $2\theta = 32.9^\circ$ ;  $\text{UiO66}$ :  $2\theta = 7,34^\circ$ ;  $\text{UiO66-NH}_2$ :  $2\theta = 7.31^\circ$ ;  $\text{Zn-MOF-74}$ :  $2\theta = 6,80^\circ$

Từ kết quả ở trên ta thấy đã xác định được qui trình thích hợp nhất cho điều chế 3 loại vật liệu perovskite lantanate và 3 loại vật liệu MOF. Các vật liệu điều chế có độ bền nhiệt cao MOF (400 °C), perovskite (trên 800 °C) đáp ứng yêu cầu cho xử lý nhiệt trong quá trình tạo màng mỏng. Các xúc tác điều chế có độ tinh thể hóa cao, năng lượng vùng cấm thấp, hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến (tương ứng  $\lambda = 562\text{--}663$  nm và  $\lambda = 412\text{--}594$  nm), đáp ứng yêu cầu là xúc tác quang. Các xúc tác đều có đường kính lỗ xốp lớn (1,4 – 5,2 nm), tạo điều kiện thuận lợi cho hấp phụ *p*-xylene trên bề mặt trong của lỗ xốp, nhờ đó tăng hoạt tính xúc tác và hiệu quả xử lý. Đã điều chế thành công các xúc tác dạng màng mỏng với bề dày 2,6–5,1  $\mu\text{m}$ , nằm trong khoảng giá trị tối ưu, tránh sự giảm cường độ ánh sáng trên lớp xúc tác trong cùng, nhờ đó toàn bộ thể tích màng mỏng có thể tham gia vào phản ứng quang xúc tác. Việc sử dụng ánh sáng hỗn hợp UV-LED làm nguồn chiếu sáng vừa tận dụng khả năng kích hoạt của xúc tác dưới ánh sáng khả kiến, vừa tăng cường độ chiếu sáng nhờ đèn UV và mở rộng vùng ánh sáng hữu dụng, kết quả là các vật liệu thể hiện hoạt tính quang phân hủy *p*-xylene cao và ổn định trong thời gian khảo sát mặt

dù lượng xúc tác sử dụng rất nhỏ (15 mg). So với P25 dưới ánh sáng hỗn hợp hoạt tính quang phân hủy *p*-xylene các xúc tác perovskite và MOF điều chế cao hơn nhiều nhờ các xúc tác mới có năng lượng vùng cấm thấp và mở rộng vùng ánh sáng hấp thụ sang UV-vis thay vì chỉ hấp thụ ánh sáng UV của TiO<sub>2</sub> ( $\lambda = 403$  nm), tận dụng triệt để hơn nguồn chiếu xạ.

Ưu điểm của các xúc tác perovskite là kích thước tinh thể nhỏ, nằm trong khoảng tối ưu cho các phản ứng quang xúc tác đã được khẳng định các nghiên cứu trước đây (10–20 nm), năng lượng vùng cấm thấp ( $E_g = 1,87\text{--}2,21$  eV), có khả năng ứng dụng trong vùng ánh sáng khả kiến. Nhược điểm của nhóm xúc tác perovskite này là diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp tương đối nhỏ. Ngược lại, ưu điểm của các MOF là diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp cao nhiều so với perovskite, nhưng có kích thước tinh thể và kích thước hạt lớn và năng lượng vùng cấm cao hơn đôi chút,  $E_g$  trong khoảng 2,09 đến 3,0 eV. Nhìn chung hai nhóm xúc tác perovskite và MOF có hoạt tính quang oxy hóa xấp xỉ nhau và cao hơn nhiều so với xúc tác thương mại Degusa TiO<sub>2</sub> P25. Trên các xúc tác được điều chế theo qui trình phù hợp nhất và ở các điều kiện phản ứng quang xúc tác phân hủy *p*-xylene thích hợp, hoạt độ của các xúc tác có thể được 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 > P25.

Trong nhóm perovskite, LaFeO<sub>3</sub> có hoạt tính quang oxy hóa cao nhất với độ chuyển hóa đầu đạt 100% và hiệu suất chuyển hóa đạt 1,7g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub> nhờ vào diện tích bề mặt riêng (31,1 m<sup>2</sup>/g so với 24,8 m<sup>2</sup>/g đối với LaMnO<sub>3</sub> và 19,9 m<sup>2</sup>/g đối với LaCoO<sub>3</sub>) và thể tích lỗ xốp cao nhất. Trong nhóm xúc tác MOF, UiO66-NH<sub>2</sub> có hoạt độ cao nhất với độ chuyển hóa đầu ( $X_5$ ) và hiệu suất chuyển hóa cao nhất, tương ứng đạt 95% và 1,30 g<sub>x</sub>/g<sub>xt</sub>. UiO66-NH<sub>2</sub> có hoạt độ quang xúc tác cao hơn UiO66 do nó có năng lượng vùng cấm thấp hơn. Các xúc tác tổng hợp đều có năng lượng vùng cấm thấp hơn TiO<sub>2</sub> truyền thống và hấp thụ ánh sáng UV-Vis, gần với quang phổ ánh sáng mặt trời, tạo thuận lợi cho nghiên cứu phát triển vào thực tế.

## CHƯƠNG 4. ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG QUANG OXY HOÁ *p*-XYLENE TRÊN CÁC XÚC TÁC MÀNG MỎNG $\text{LaFeO}_3$ VÀ $\text{UiO66-NH}_2$

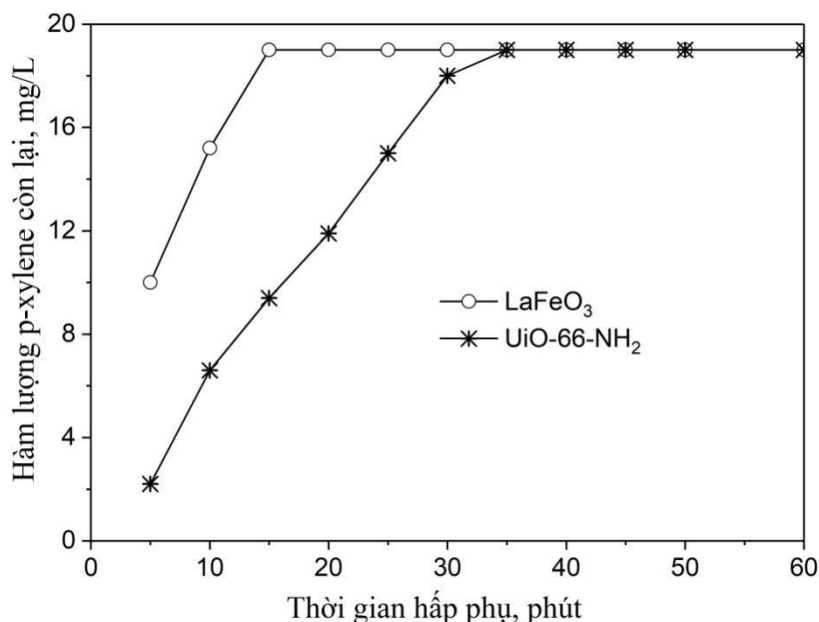
Theo kết quả nghiên cứu trong hai nhóm xúc tác đã được ghi nhận,  $\text{LaFeO}_3$  và  $\text{UiO66-NH}_2$  là các xúc tác có hoạt tính quang oxy hóa *p*-xylene cao nhất và có tính ổn định cao. Vì vậy, các xúc tác này được chọn là các xúc tác tiêu biểu cho hai nhóm xúc tác màng mỏng perovskite và MOF trong phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene. Số liệu nghiên cứu động học trên hai xúc tác này được tổng hợp trong phụ lục 15 và phụ lục 16

### 4.1. Ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến tốc độ phản ứng

Đối với các nghiên cứu trong xử lý khí thải, nồng độ chất ô nhiễm trong hỗn hợp xử lý thường thấp, nhưng vượt quá ngưỡng cho phép. Quá trình quang xúc tác phân hủy các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi gặp nhiều khó khăn khi nồng độ thấp (2,17–11,16 hPa) dẫn tới độ chuyển hóa thấp trong khi để đảm bảo có bề dày màng nằm trong vùng tối ưu lượng chất xúc tác quang xử lý trên màng mỏng rất nhỏ (15 mg). Do đó, điều quan trọng là phải kéo dài tuổi thọ của chất xúc tác quang và tăng cường hoạt động quang xúc tác của nó. Để làm được điều này, trong nghiên cứu, đèn LED đã được sử dụng để giảm sự lắng đọng cốc [30]. Tuy nhiên, nhược điểm của đèn LED là có cường độ sáng thấp, dẫn đến độ chuyển hóa thấp. Để khắc phục nhược điểm này, theo kết quả nghiên cứu ở chương 3 của luận án, việc kết hợp các đèn LED với tổng cường độ 65 Lux với 1 đèn UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ , 8W và cường độ 650 lux) đã làm tăng đáng kể hoạt tính xúc tác [193]. Hơn nữa, sự kết hợp của các ánh sáng như vậy đã tiếp cận thành phần của ánh sáng mặt trời. Do đó, trong nghiên cứu này, chế độ ánh sáng UV-LED kết hợp được sử dụng để có độ chuyển hóa đủ cao khi lượng chất xúc tác sử dụng nhỏ.

Kết quả hấp phụ *p*-xylene trên các xúc tác màng mỏng  $\text{LaFeO}_3$  và  $\text{UiO-66-NH}_2$  (hình 4.1) cho thấy *p*-xylene hấp phụ bão hòa trên hai xúc tác này sau 15 và 30 phút với lượng hấp phụ nhỏ, tương ứng là  $0,138 \text{ g}_{\text{xyl}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  và  $0,708 \text{ g}_{\text{xyl}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Do đó, trước khi bật đèn để bắt đầu phản ứng, chất xúc tác đã được hấp thụ bão hòa *p*-xylene trong bóng tối trong 30 phút đối với  $\text{LaFeO}_3$  và 40 phút đối với  $\text{UiO66-NH}_2$ . Ngoài ra, nồng độ *p*-xylene (19 mg/L) thay đổi rất ít trong suốt 1 giờ của khảo sát quá trình quang phân. Điều này đã chứng minh rằng phân tử *p*-xylen bền vững, không bị quang phân bởi ánh sáng UV-Vis. Hơn nữa, các phản ứng chuẩn lặp lại sau mỗi thí nghiệm, để đảm bảo rằng hoạt tính của xúc tác là như nhau trong tất cả

các thí nghiệm. Do đó, tất cả dữ liệu nhận được trong các thí nghiệm đều được sử dụng trong tính toán động học.

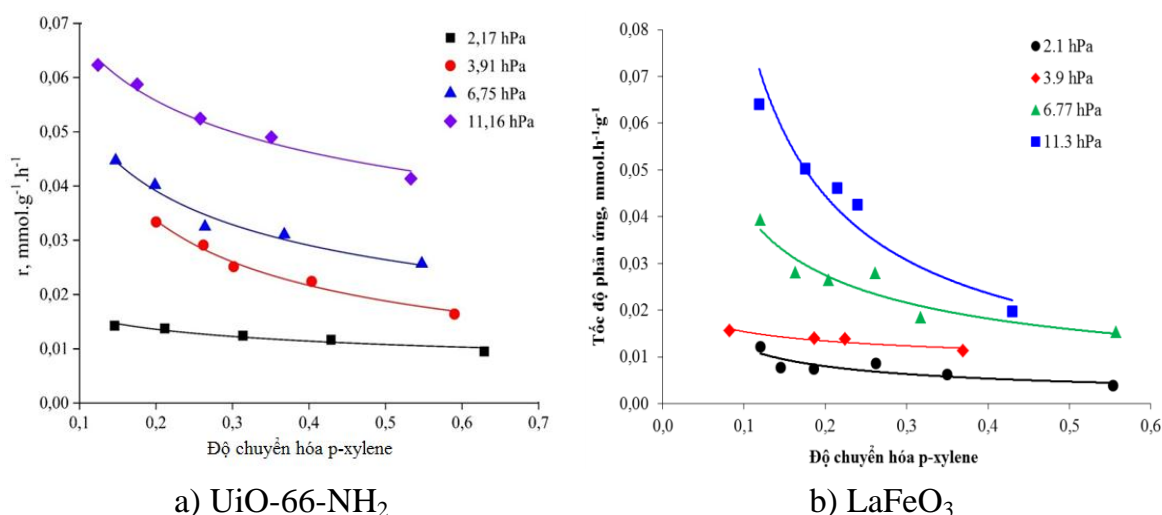


**Hình 4.1.** Hấp phụ p-xylene trên xúc tác màng mỏng UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> ( $V = 3 \text{ Lh}^{-1}$ ,  $C_{p\text{-xylene}} = 19 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 8.65 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $m_{\text{cat}} = 15 \text{ mg}$ )

Trước khi nghiên cứu động học, ảnh hưởng của sự khuếch tán nội và ngoại được kiểm tra và loại trừ. Theo Wang và cộng sự [194] động học có quan hệ với kích thước hạt trung bình. Zhang và cộng sự [195] cho rằng kích thước hạt tối ưu cho quá trình quang oxy hóa có liên quan đến giá trị tối ưu giữa phản ứng bề mặt và sự tái kết hợp  $e^- / h^+$  và khoảng 10 nm đối với sự phân hủy quang của cloroform trên TiO<sub>2</sub> tinh thể nano. Theo Chang và các cộng sự [139] sự khuếch tán nội của các phân tử trong chất xúc tác phụ thuộc vào cấu trúc lỗ của chất xúc tác và kích thước của các phân tử tác chất. Khuếch tán phân tử (Ds) có thể tăng bằng cách tăng độ xốp của chất xúc tác. Từ bảng 3.4 ta thấy các mẫu 1La1Fe có kích thước hạt trong khoảng có hiệu quả cao nhất, trong khi ưu điểm của UiO66-NH<sub>2</sub> là thể tích lỗ xốp và diện tích bề mặt riêng lớn hơn nhiều so với LaFeO<sub>3</sub>. Hơn nữa, đường kính lỗ của UiO66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> lần lượt là 1,9 và 5,2 nm, lớn hơn nhiều so với kích thước phân tử của p-xylene (~0,58 nm) [196], cùng với độ dày rất nhỏ của UiO66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub>, lần lượt là 4,2 và 4,7  $\mu\text{m}$ , loại trừ khuếch tán nội của p-xylene và p-xylene có thể hấp phụ cả ở bề mặt ngoài và bên trong mao quản của chất xúc tác. Theo [139] khi độ dày màng mỏng nằm trong khoảng tối ưu là 2–8  $\mu\text{m}$ , sẽ không có ảnh

hường của khuếch tán nội đến phản ứng. Mặt khác, độ dày màng UiO66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> nằm trong khoảng tối ưu, tạo điều kiện thuận lợi để tránh sự suy giảm cường độ ánh sáng ở các lớp bên trong. Kết quả nghiên cứu động học phản ứng trên hai xúc tác được trình bày chi tiết trong các phụ lục 15 và phụ lục 16.

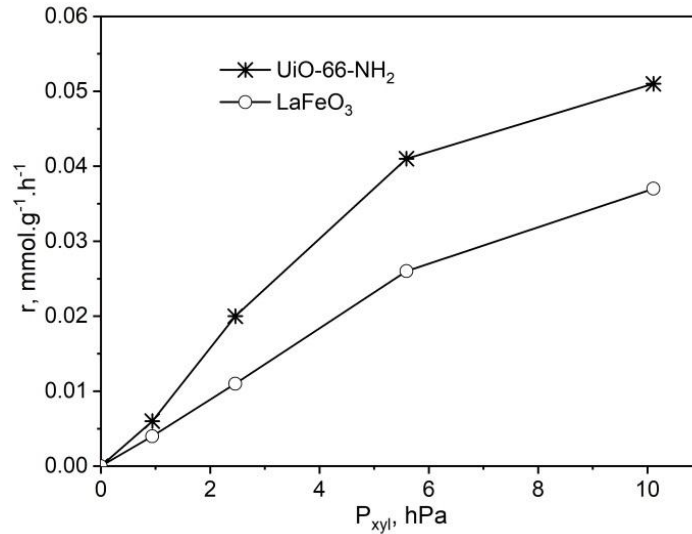
Đồ thị biểu diễn sự biến thiên của tốc độ quang phân hủy ( $r$ ) theo độ chuyển hóa  $p$ -xylene ( $X$ ) (Hình 4.2) trên hai xúc tác LaFeO<sub>3</sub> và UiO-66-NH<sub>2</sub> đều có dạng đường cong lõm, điều này chỉ ra rằng tốc độ phản ứng bị ức chế ít nhất bởi một trong các sản phẩm [197].



**Hình 4.2.** Sự biến thiên của tốc độ phản ứng ( $r$ ) theo độ chuyển hóa của  $p$ -xylene ( $X$ ) ở áp suất riêng phần ban đầu của  $p$ -xylene khác nhau trên màng mỏng của UiO66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_o^o = 210$  hPa;  $P_n^o = 11$  hPa; và  $P_c^o = 0$  hPa,  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h).

**Bảng 4.1.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa  $p$ -xylene trên màng mỏng xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> vào áp suất riêng phần của  $p$ -xylene ( $P_{O_2} = 196$  hPa;  $P_{H_2O} = 17$  hPa và  $P_{CO_2} = 10$  hPa,  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h)

Xúc tác UiO66-NH <sub>2</sub>					
$P_x$ hPa	0	0,94	2,46	5,59	10,11
$r$ , mol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	0	0,006	0,02	0,041	0,051
Xúc tác LaFeO <sub>3</sub>					
$P_x$ , hPa	0	0,94	2,46	5,59	10,11
$r$ , mol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	0	0,004	0,011	0,026	0,03



**Hình 4.3.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng ( $r$ ) với áp suất riêng phần của  $p$ -xylen ( $P_{xyl}$ ) trên màng mỏng của UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> ( $P_{O_2}=196$  hPa;  $P_{H_2O} = 17$  hPa và  $P_{CO_2} = 10$  hPa,  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h)

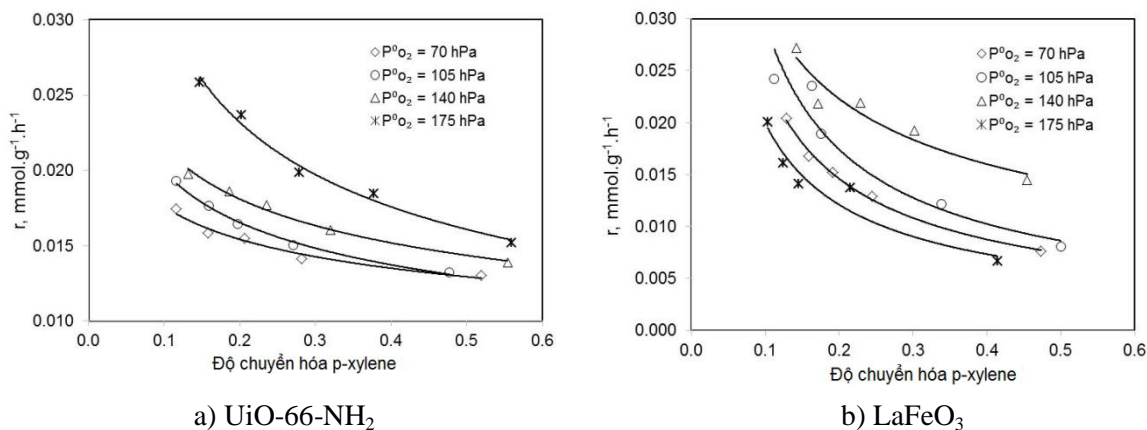
Từ kết quả trong hình 4.2 chọn tốc độ phản ứng ở các áp suất riêng phần của  $p$ -xylene khác nhau nhưng ở cùng điều kiện ( $P_{O_2}=196$  hPa;  $P_{H_2O} = 17$  hPa và  $P_{CO_2} = 10$  hPa,  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h), kết quả thể hiện trong bảng 4.1. Từ kết quả bảng 4.1 xây dựng đồ thị phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào áp suất riêng phần của  $p$ -xylene (hình 4.3).

Hình 4.3 cho thấy đồ thị phụ thuộc tốc độ phản ứng chuyển hóa  $p$ -xylene ( $r$ ) vào áp suất riêng phần của  $p$ -xylene ( $P_x$ ) trên cả hai chất xúc tác có dạng đường cong lồi, mô tả tốc độ phản ứng tăng theo chiều tăng của  $P_x$ . Điều này có nghĩa là giá trị  $P_{xyl}$  có ở cả tử số và mẫu số của phương trình động học. Sự phụ thuộc tuyến tính tốc độ phản ứng trong pha khí vào nồng độ acetone trên xúc tác TiO<sub>2</sub> được công bố trong [192], trong khi đối với phản ứng quang oxi hóa  $p$ -xylene trên màng mỏng TiO<sub>2</sub> P25 dưới ánh sáng UV lại có dạng đường cong lồi nhẹ được tìm thấy trong nghiên cứu [113].

Để xây dựng mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng và nồng độ oxy, trên đường chuyển hóa (mô tả sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào độ chuyển hóa  $p$ -xylene) ở các nồng độ oxy ban đầu khác nhau (hình 4.4), ở độ chuyển hóa  $p$ -xylene xác định (thí dụ  $X = 0,3$ ) chọn tốc độ phản ứng trên tất cả các đường chuyển hóa với áp suất ban đầu oxy khác nhau và xây dựng bảng số liệu phụ thuộc tốc độ phản ứng vào áp suất



riêng phần oxy ở điều kiện cố định ( $P_x = 2,7$  hPa,  $P_n = 16,9$  hPa and  $P_c = 9,4$  hPa) (bảng 4.2).



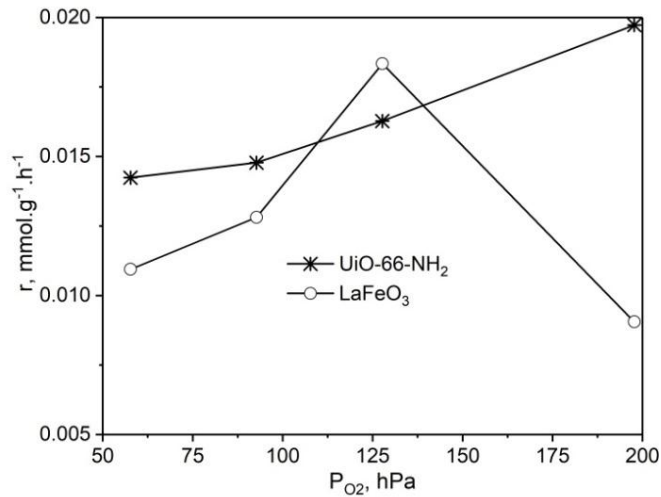
**Hình 4.4.** Sự biến thiên của tốc độ phản ứng ( $r$ ) theo độ chuyển hóa của  $p$ -xylene ( $X$ ) ở áp suất riêng phần ban đầu của oxy khác nhau trên màng mỏng của UiO-66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_{\text{xy}}^0 = 3,9$  hPa;  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 11$  hPa; và  $P_{\text{CO}_2}^0 = 0$  hPa,  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h<sup>-1</sup>)

Từ số liệu Bảng 4.2, xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào áp suất riêng phần oxy (Hình 4.5). Đồ thị phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ oxy trên xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> (hình 4.5) có dạng đường cong cong lõm, trong khi trên xúc tác LaFeO<sub>3</sub> lại có dạng đường qua điểm cực trị. Ở nồng độ oxy thấp (<127,7 hPa) tốc độ phản ứng tăng khi nồng độ oxy tăng, đạt giá trị lớn nhất  $P_{\text{O}_2}$  là 127,7 hPa, và sau đó giảm dần khi nồng độ oxy tăng. Điều này có nghĩa là trên LaFeO<sub>3</sub> oxy có thể kích hoạt hoặc kìm hãm phản ứng tùy thuộc vào nồng độ của nó. Từ đặc điểm phụ thuộc này có thể cho rằng trên cả hai xúc tác số hạng nồng độ oxy tham gia cả ở tử số và mẫu số của phương trình động học, với bậc bằng nhau trên xúc tác UiO-66-NH<sub>2</sub>, trong khi trên xúc tác LaFeO<sub>3</sub> giá trị của số mũ của nó ở mẫu số phải cao hơn giá trị trong tử số [124].

**Bảng 4.2.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa  $p$ -xylene trên màng mỏng xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> vào áp suất riêng phần của oxy ( $X = 0,3$ ;  $P_{\text{xy}}^0 = 3,91$  hPa,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 11$  hPa,  $P_{\text{CO}_2}^0 = 0$  hPa, nhiệt độ phòng,  $F = 1,8808 \cdot 10^{-4}$  E.h<sup>-1</sup>)

<b>Xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub></b>				
<b><math>P_{\text{O}_2}^0</math>, hPa</b>	57,7	92,7	127,7	197,7
<b><math>r</math>, mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup></b>	0,0142	0,0148	0,0163	0,0197

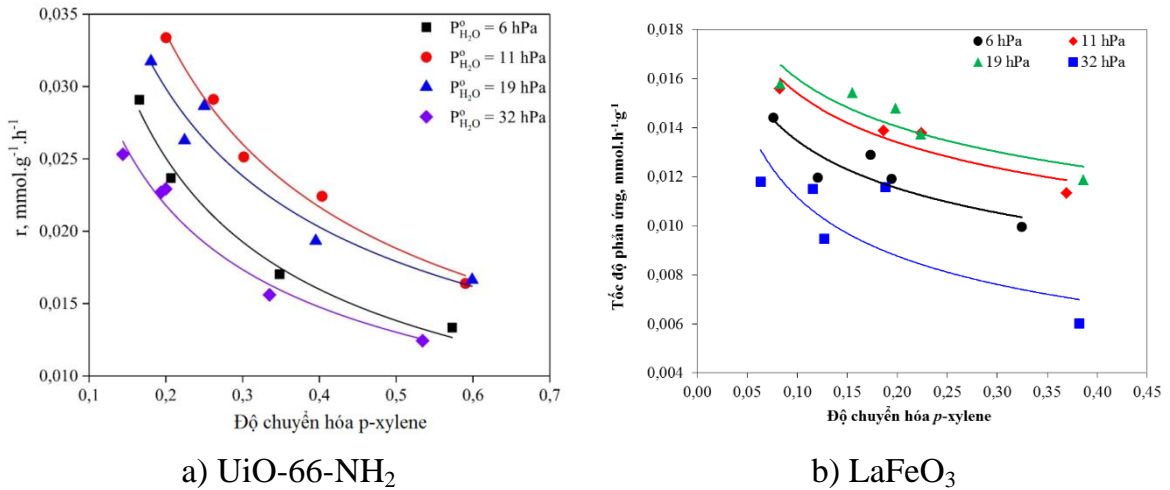
Xúc tác LaFeO <sub>3</sub>				
<b>P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>o</sup>, hPa</b>	57,7	92,7	127,7	197,7
<b>r, mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup></b>	0,0109	0,0128	0,0183	0,009



**Hình 4.5.** Sự biến thiên của tốc độ phản ứng ( $r$ ) với áp suất riêng phần của oxy ( $P_o$ ) trên màng mỏng của UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub>. Điều kiện phản ứng:  $P_x = 2,7$  hPa,  $P_n = 16,9$  hPa;  $P_c = 9,4$  hPa và  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h.

Sự phụ thuộc cực trị của tốc độ phản ứng vào nồng độ oxy cũng quan sát thấy trong phản ứng quang oxy hóa dichloroethylene [198] và trichloroethylene [199, 200] trên TiO<sub>2</sub>. Sự khác biệt về sự ảnh hưởng của oxy đến tốc độ phản ứng quang oxy hóa trên xúc tác UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> có thể liên quan đến sự khác biệt về ái lực hấp phụ tương đối của xúc tác đối với oxy và tác chất. Ái lực hấp phụ oxy của UiO-66-NH<sub>2</sub> yếu hơn của LaFeO<sub>3</sub>, vì vậy tốc độ phản ứng trên xúc tác thứ nhất tăng lên khi tăng áp suất riêng phần của oxy vì oxy hoạt động như chất nhận điện tử [201] và cùng với hơi nước góp phần tạo ra  $\bullet O^{2-}$  và  $\bullet OH$ . Điều này dẫn đến hạn chế sự tái tổ hợp cặp e/lỗ trống, tăng hiệu suất phản ứng quang. Trong khi đó, ái lực hấp phụ oxy của LaFeO<sub>3</sub> mạnh nên ở nồng độ quá cao, oxy sẽ hấp phụ cạnh tranh với *p*-xylene và hơi nước trên các tâm hoạt động, làm giảm tốc độ phản ứng [112, 192]. Đặc biệt trong điều kiện nồng độ oxy cao hơn nhiều so với *p*-xylen (130 - 200 hPa so với 2,7 hPa) và lượng chất xúc tác rất nhỏ (15 mg) thì sự hấp phụ cạnh tranh đó được thể hiện rõ rệt.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của áp suất riêng phần hơi nước ( $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 6 - 32$  hPa) đến tốc độ phản ứng được trình bày trong hình 4.6.



**Hình 4.6.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene ( $r$ ) vào độ chuyển hóa *p*-xylene ở áp suất riêng phần ban đầu hơi nước khác nhau trên UiO-66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_{\text{xyI}}^0 = 3,9$  hPa;  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 6 - 32$  hPa;  $P_{\text{CO}_2}^0 = 0$  hPa;  $P_{\text{O}_2}^0 = 105$  hPa; nhiệt độ phòng;  $\Phi = 1,8808 \cdot 10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$ ).

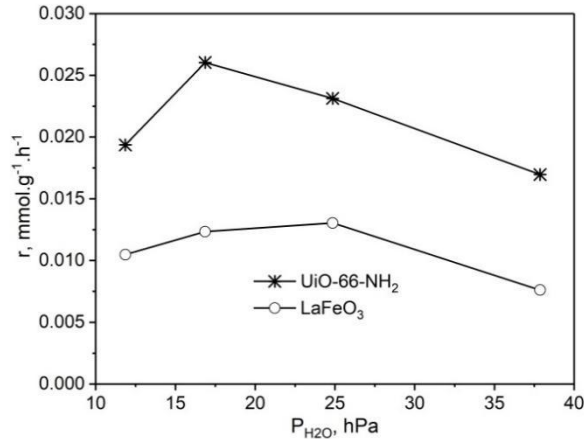
Bằng cách tương tự từ đồ thị hình 4.6, chọn điểm có độ chuyển hóa *p*-xylene  $X = 0,3$ , thu được giá trị tốc độ phản ứng tương ứng với sự thay đổi của áp suất riêng phần ban đầu hơi nước (Bảng 4.3).

Từ bảng số liệu bảng 4.3 xây dựng đồ thị thể hiện sự ảnh hưởng của áp suất riêng phần ban đầu hơi nước đến tốc độ phản ứng tại cùng điều kiện ( $P_x = 2,7$  hPa,  $P_o = 197,7$  hPa và  $P_c = 9,4$  hPa) (hình 4.7).

**Bảng 4.3.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene trên màng mỏng xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> vào áp suất riêng phần của hơi nước ( $P_{\text{xyI}}^0 = 3,91$  hPa,  $P_{\text{CO}_2}^0 = 0$  hPa,  $P_{\text{O}_2}^0 = 210$  hPa, nhiệt độ phòng,  $F = 1,8808 \cdot 10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$ ;  $X = 0,3$ )

<b>Xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub></b>				
<b><math>P_n</math>, hPa</b>	11,86	16,86	24,85	37,86
<b><math>r</math>, mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup></b>	0,0194	0,0260	0,0231	0,0170
<b>Xúc tác LaFeO<sub>3</sub></b>				

<b>P<sub>n</sub>, hPa</b>	11,86	16,86	24,85	37,86
<b>r, mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup></b>	0,0105	0,0123	0,013	0,0076



**Hình 4.7.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng ( $r$ ) vào áp suất riêng phần của hơi nước ( $P_n$ ) trên màng mỏng UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> ( $P_{\text{xylen}} = 2,7$  hPa,  $P_{\text{O}_2} = 197,7$  hPa; ở  $P_{\text{CO}_2} = 9,4$  hPa và  $\Phi = 1.88 \times 10^{-4}$  E/h)

Từ đồ thị 4.7, có thể thấy rằng trong phản ứng quang xúc tác pha khí, nồng độ tốt nhất của hơi nước trong phản ứng phân hủy của p-xylen trên xúc tác UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> tương ứng là 16,86 hPa và 24,85 hPa. Hiện tượng này có thể được giải thích như sau: Nhóm hydroxyl hoặc các phân tử nước hấp phụ hoạt động như bẫy lỗ trống, hình thành các radical hydroxyl hấp phụ trên bề mặt, là tác nhân oxy hóa mạnh, phân hủy các phân tử hữu cơ và bổ sung các gốc OH<sup>•</sup> tiêu thụ trong quá trình quang hóa. Tuy nhiên, khi nồng độ của hơi nước ứng tăng cao, các phân tử nước có thể hấp phụ cạnh tranh với các phân tử hữu cơ trên các tâm bề mặt chất xúc tác [109]. Raupp [202] đưa ra giả thiết rằng trong điều kiện độ ẩm thấp, sự cân bằng giữa việc tiêu thụ các gốc hydroxyl tự do và sự hấp phụ của nước được thiết lập, giữ cho tốc độ phản ứng ổn định, tuy nhiên, sự cân bằng này có thể bị phá vỡ khi sự hấp phụ hơi nước tăng, làm giảm tốc độ phản ứng. Vai trò quan trọng khác của hơi nước là hạn chế tạo cốc và hoàn nguyên xúc tác, giữ cho hoạt độ xúc tác ổn định.

Sự phụ thuộc cực trị của tốc độ phản ứng quang xúc tác vào áp suất riêng phần của hơi nước cũng được công bố trong các nghiên cứu [113] đối với quá trình oxy hóa p-xylen trên P25, axeton [192], formaldehyde, m-xylen [191] và toluen trên TiO<sub>2</sub> [190]. Từ kết quả của một loạt các nghiên cứu cho thấy ảnh hưởng của hơi nước trong quá trình phân hủy quang xúc tác pha khí phụ thuộc vào loại chất hữu cơ

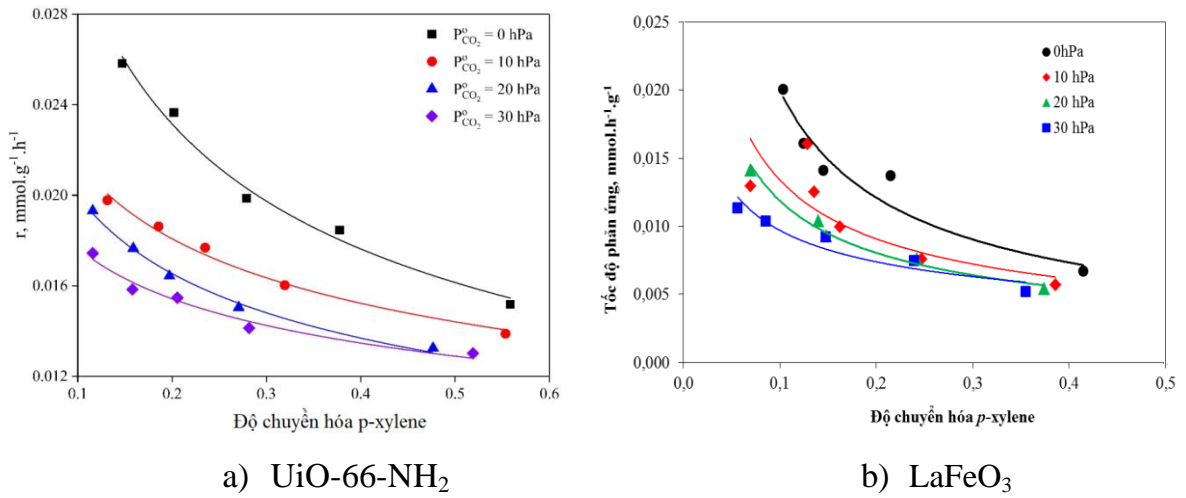
bị phân hủy. Cụ thể, hơi nước ức chế mạnh quá trình oxy hóa isopropanol, TCE và acetone [203], nhưng lại tăng cường quá trình oxy hóa toluen và không có ảnh hưởng đáng kể đến quá trình oxy hóa 1-butanol [204]. Ngay cả trên cùng một chất xúc tác và xử lý cùng một chất gây ô nhiễm, hơi nước có thể thể hiện cả sự thúc đẩy và ức chế phản ứng quang xúc tác tùy thuộc vào nồng độ của nó, như đã thấy ở trên.

Sự phụ thuộc cực trị của  $r$  vào  $P_{H_2O}$  quan sát thấy trong hình 4.7 cho phép dự đoán rằng áp suất hơi nước có mặt ở cả tử số và mẫu số của phương trình động học, nhưng giá trị của số mũ của nó ở mẫu số phải cao hơn giá trị trong tử số [124].

Hơn nữa, kết quả thực nghiệm cho thấy quá trình quang oxy hóa *p*-xylen vẫn diễn ra khi không có oxy hoặc không có hơi nước trong dòng nguyên liệu, mặc dù trong những trường hợp đó tốc độ phản ứng thấp hơn nhiều so với trường hợp có cả oxy và hơi nước. Điều này chứng tỏ chất oxy hóa trong phản ứng này bao gồm cả  $OH^\bullet$  và oxy bị hấp phụ [113]. Kormann và cộng sự [205] cho thấy oxy tham gia phản ứng thông qua  $H_2O_2$  bằng quá trình khử oxy bị hấp phụ bởi các electron trong vùng dẫn (các phản ứng (1.3)-(1.5)).

Trên xúc tác  $UiO-66-NH_2$ , tốc độ phản ứng khi không có mặt oxy cao gấp 3 lần so với ở điều kiện khi không có mặt hơi nước, trong khi trên  $LaFeO_3$  ngược lại. Điều này có thể do ái lực hấp phụ oxy của  $LaFeO_3$  mạnh hơn  $UiO-66-NH_2$ . Kết quả này cho phép dự đoán hệ số hấp phụ hơi nước trên  $UiO-66-NH_2$  và khả năng đóng góp của nó đối với tốc độ phản ứng cao hơn nhiều so với oxy, trong khi trên xúc tác perovskite sự khác biệt giữa các đại lượng này không nhiều.

$CO_2$ , một sản phẩm phản ứng, có thể ức chế phản ứng nếu sự hấp phụ của nó tương đối mạnh. Trên đồ thị hình 4.8, chọn độ chuyển hóa *p*-xylene  $X = 0,3$  xác định được giá trị tốc độ phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene ở áp suất riêng phần ban đầu  $CO_2$  khác nhau, thu được dữ liệu bảng 4.4.

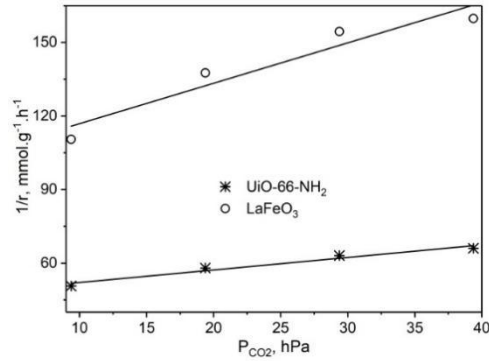


**Hình 4.8.** Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene ( $r$ ) vào độ chuyển hóa *p*-xylene ở áp suất riêng phần ban đầu CO<sub>2</sub> khác nhau trên màng mỏng UiO-66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_{\text{CO}_2}^0 = 0 \div 30$  hPa;  $P_{\text{xy}}^0 = 3,9$  hPa;  $P_{\text{O}_2}^0 = 210$  hPa;  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 11$  hPa, nhiệt độ phòng;  $\phi = 1,8808 \cdot 10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$ )

**Bảng 4.4.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene trên màng mỏng xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> vào áp suất riêng phần của carbondioxide ( $P_{\text{xy}}^0 = 3,91$  hPa,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 11$  hPa,  $P_{\text{O}_2}^0 = 210$  hPa,  $X = 0,3$ , nhiệt độ phòng,  $F = 1,8808 \cdot 10^{-4} \text{ E.h}^{-1}$ )

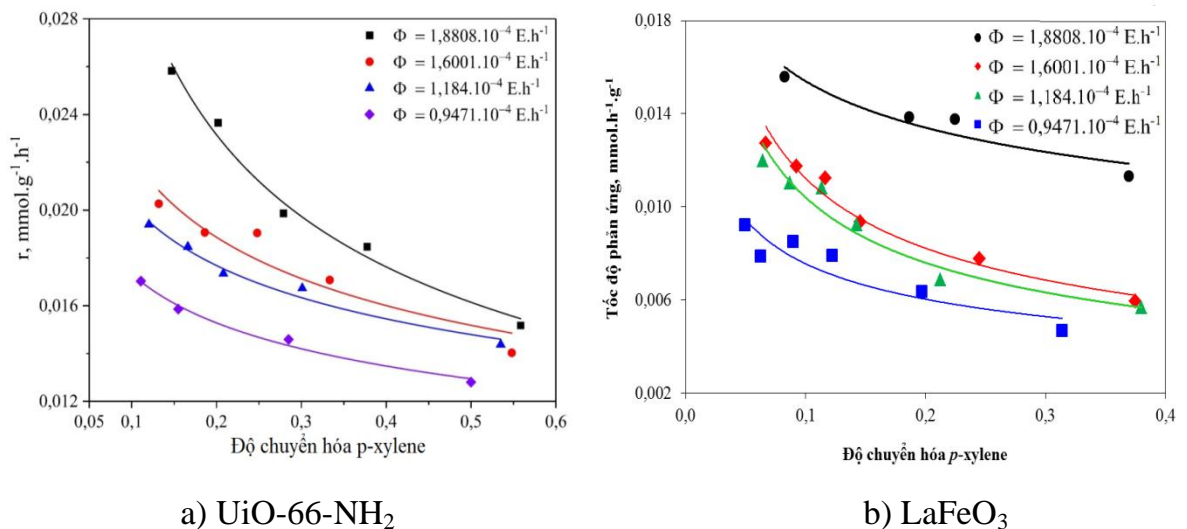
Xúc tác UiO66-NH <sub>2</sub>				
$P_{\text{CO}_2}, \text{hPa}$	9,38	19,38	29,38	39,38
$1/r, \text{g.h.mmol}^{-1}$	50,7004	58,0006	63,0917	66,0350
Xúc tác LaFeO <sub>3</sub>				
$P_{\text{CO}_2}, \text{hPa}$	9,38	19,38	29,38	39,38
$1/r, \text{g.h.mmol}^{-1}$	110,4640	137,5509	154,4095	159,7512

Từ kết quả bảng 4.4 vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của nghịch đảo tốc độ phản ứng ( $1/r$ ) vào áp suất riêng phần ban đầu CO<sub>2</sub>. Kết quả được trình bày trong đồ thị hình 4.9. Hình 4.9 cho thấy, nghịch đảo tốc độ phản ứng tăng khi hàm lượng CO<sub>2</sub> trong dòng nhập liệu tăng. Dạng đồ thị gần như tuyến tính, chứng tỏ  $P_{\text{CO}_2}$  tham gia trong mẫu số của phương trình động học với số mũ bằng 1.



**Hình 4.9.** Sự phụ thuộc của đại lượng nghịch đảo tốc độ phản ứng ( $1/r$ ) vào áp suất riêng phần của  $\text{CO}_2$  ( $P_c$ ) trên xúc tác màng mỏng của UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> ( $P_{\text{xyI}} = 2,7$  hPa,  $P_{\text{O}_2} = 197,7$  hPa và  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 16,7$  hPa,  $\Phi = 1,88 \times 10^{-4}$  E/h).

Khảo sát ảnh hưởng của cường độ ánh sáng cũng như quy luật tác động của nó đến tốc độ phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene được tiến hành ở điều kiện sau:  $P_{\text{xyI}}^0 = 3,91$  hPa,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 11$  hPa,  $P_{\text{CO}_2}^0 = 0$  hPa,  $P_{\text{O}_2}^0 = 210$  hPa, nhiệt độ phòng,  $V_t = 3 - 18$  L.h<sup>-1</sup>, cường độ ánh sáng thay đổi trong khoảng  $\Phi = 9,4714 \cdot 10^{-5} - 1,8808 \cdot 10^{-4}$  E.h<sup>-1</sup>. Kết quả khảo sát được trình bày trong đồ thị hình 4.10.

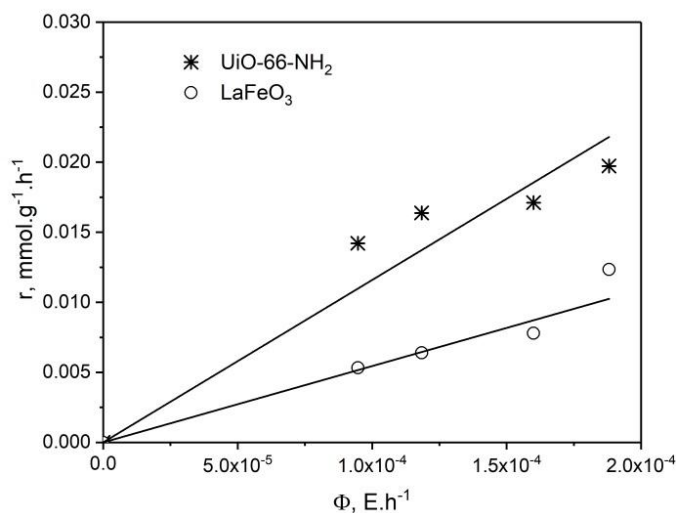


**Hình 4.10.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene ( $r$ ) vào độ chuyển hóa *p*-xylene ( $X$ ) trong phản ứng với cường độ ánh sáng khác nhau trên xúc tác màng mỏng UiO-66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_{\text{xyI}}^0 = 3,91$  hPa,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 11$  hPa,  $P_{\text{CO}_2}^0 = 0$  hPa,  $P_{\text{O}_2}^0 = 210$  hPa)

**Bảng 4.5.** Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene (*r*) vào cường độ ánh sáng (*F*) trên màng mỏng các xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> (*X* = 0,3,  $P_{\text{xy}}^{\circ} = 3,91$  hPa,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 11$  hPa,  $P_{\text{CO}_2}^{\circ} = 0$  hPa,  $P_{\text{O}_2}^{\circ} = 210$  hPa, nhiệt độ phòng)

<b>Xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub></b>				
<b>Φ, E/h</b>	9,4714.10 <sup>-5</sup>	1,1840.10 <sup>-4</sup>	1,6001.10 <sup>-4</sup>	1,8808.10 <sup>-4</sup>
<b>r, mol/(g.h)</b>	0,0142	0,0164	0,0171	0,0197
<b>Xúc tác LaFeO<sub>3</sub></b>				
<b>Φ, E/h</b>	9,4714.10 <sup>-5</sup>	1,1840.10 <sup>-4</sup>	1,6001.10 <sup>-4</sup>	1,8808.10 <sup>-4</sup>
<b>R, mol/(g.h)</b>	0,0053	0,0064	0,0062	0,0123

Từ đồ thị ở hình 4.10, ở độ chuyển hóa *X* = 0,3, tốc độ phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene được xác định và trình bày trong bảng 4.5. Từ đó, xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào cường độ ánh sáng (hình 4.11).



**Hình 4.11.** Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng (*r*) vào thông lượng photon (*Φ*) của bức xạ UV-LED trên xúc tác màng mỏng UiO-66-NH<sub>2</sub> (a) và LaFeO<sub>3</sub> (b) ( $P_{\text{xy}} = 2,7$  hPa,

$$P_{\text{O}_2} = 197,7 \text{ hPa}, P_{\text{H}_2\text{O}} = 16,7 \text{ hPa} \text{ và } P_{\text{CO}_2} = 9,4 \text{ hPa}.$$

Hình 4.11 cho thấy thông lượng photon ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng của *p*-xylen trong pha khí. Tốc độ phản ứng tăng theo thông lượng photon, vì cường độ ánh sáng càng mạnh thì càng có nhiều photon để kích thích tạo ra các cặp electron-



lỗ trống [191]. Sự phụ thuộc dạng mũ của tốc độ phản ứng vào thông lượng photon của ánh sáng UV ( $\Phi$ ) đã được công bố trước đây [109] và được viết dưới dạng phương trình (1.22). Theo Kim và cộng sự [203], phản ứng quang xúc tác xảy ra theo hai chế độ tương ứng với thông lượng photon của ánh sáng UV: Chế độ bậc nhất và chế độ bậc 1/2. Anderson và cộng sự [206] nhận thấy rằng tốc độ quang xúc tác phân hủy TCE là bậc nhất đối với cường độ ánh sáng. Từ đồ thị phụ thuộc gần tuyến tính giữa tốc độ phản ứng vào cường độ ánh sáng, như chỉ ra trên hình 4.11, có thể cho rằng đại lượng thông lượng ánh sáng có mặt trên tử số của phương trình động học ở dạng  $\Phi^\beta$ .

#### 4.2. Phương trình động học

Từ kết quả nghiên cứu động học, có thể đưa ra một số đặc điểm của động học phản ứng quang oxy hóa p-xylene trong pha khí như sau:

- + Phản ứng bị kìm hãm bởi ít nhất một trong các sản phẩm phản ứng và phương trình động học có thể ở dạng phân số;
- + Các đại lượng áp suất riêng phần  $P_{xyl}$ ,  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2O}$  có thể hiện diện ở cả tử số và mẫu số của phương trình;
- + Bậc của  $P_{O_2}$  trên xúc tác  $LaFeO_3$  và bậc của  $P_{H_2O}$  trên cả xúc tác ở mẫu số phương trình động học phải lớn hơn ở tử số;
- + Tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với cường độ ánh sáng.

Nhìn chung, phương trình động học chung cho quá trình oxy hóa các chất hữu cơ dựa trên cơ chế Langmuir – Hinshelwood (L-H) [207] như sau:

$$r = k\theta_{red}\theta_{ox} \quad (4.1)$$

Trong đó:  $r$  là tốc độ quang oxy hóa;  $k$  là hằng số tốc độ phản ứng,  $\theta_{red}$  và  $\theta_{ox}$  lần lượt là mức che phủ của chất khử (p-xylene) và chất oxy hóa trên bề mặt xúc tác.

Giả sử quá trình quang oxy hóa p-xylene diễn ra theo cơ chế L-H, động học phản ứng có thể được thiết lập bằng cách sử dụng phương trình (4.1), trong đó phản ứng giữa chất khử và chất oxy hóa là giai đoạn chậm, xác định tốc độ phản ứng. Trong đó phân tử p-xylene bị hấp phụ là chất khử, và chất oxy hóa bao gồm các gốc ( $\bullet OH$ ) sinh ra từ các nhóm hydroxyl hoặc các phân tử nước hấp phụ trên lỗ trống quang sinh và oxy hấp phụ nhận điện tử ( $O_2^-$ ). Ta có:

$$r = k'\theta_{red}\theta_{oxi} = k'\theta_{xyl}(\theta_{H_2O} + \theta_{O_2}) \quad (4.2)$$

Trong đó:  $\theta_{xyl}$ ,  $\theta_{H_2O}$  và  $\theta_{O_2}$  tương ứng là mức che phủ của p-xylene, hơi nước và oxy hấp phụ trên bề mặt xúc tác.

Theo A. Mills và cộng sự [208] hằng số  $k'$  trong phương trình động học của phản ứng quang oxy hóa của chất hữu cơ bởi oxy tỷ lệ với tốc độ hấp thụ ánh sáng. Khi đó, phương trình động học (4.2) trở thành (4.3):

$$r = k' \theta_{red} \theta_{oxi} = k' \theta_{xyl} (\theta_{H_2O} + \theta_{O_2}) \Phi^\beta \quad (4.3)$$

Trong đó  $\Phi$  là thông lượng ánh sáng.

Mức độ che phủ của các thành phần được xác định theo công thức Langmuir:

$$\theta_{xyl} = \frac{(K_{xyl} P_{xyl})^{1/\xi_1}}{\left[ 1 + (K_{xyl} P_{xyl})^{1/\xi_1} + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/\xi_2} + (K_{CO_2} P_{CO_2})^{1/\xi_3} + (K_{H_2O} P_{H_2O})^{1/\xi_4} + \sum k_j P_j \right]} \quad (4.4)$$

$$\theta_{O_2} = \frac{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/\xi_2}}{\left[ 1 + (K_{xyl} P_{xyl})^{1/\xi_1} + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/\xi_2} + (K_{CO_2} P_{CO_2})^{1/\xi_3} + (K_{H_2O} P_{H_2O})^{1/\xi_4} + \sum k_j P_j \right]} \quad (4.5)$$

$$\theta_{H_2O} = \frac{(K_{H_2O} P_{H_2O})^{1/\xi_4}}{\left[ 1 + (K_{xyl} P_{xyl})^{1/\xi_1} + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/\xi_2} + (K_{CO_2} P_{CO_2})^{1/\xi_3} + (K_{H_2O} P_{H_2O})^{1/\xi_4} + \sum k_j P_j \right]} \quad (4.6)$$

Trong đó  $K_i$  là hằng số hấp phụ Langmuir của các chất tương ứng trên bề mặt chất xúc tác,  $J$  là chất trung gian và  $\xi_i$  là hệ số phân ly của chất bị hấp phụ  $i$ .

Thay các đại lượng  $\theta_{xyl}$ ,  $\theta_{H_2O}$  và  $\theta_{O_2}$  trong phương trình (4.3) bằng biểu thức (4.4)–(4.6), thu được phương trình động học tổng quát sau cho quá trình quang oxy hóa p-xylen trong pha khí:

$$r = \frac{k P_{xyl}^{n_1} (k_1 P_{O_2}^{n_2} + k_1' P_{H_2O}^{n_3}) \Phi^\beta}{(1 + k_2 P_{xyl}^{m_1} + k_3 P_{O_2}^{m_2} + k_4 P_{H_2O}^{m_3} + k_5 P_{CO_2}^{m_4} + k_6 P_{xyl}^{m_1} P_{H_2O}^{m_3})^{2\alpha}} \quad (4.7)$$

Trong đó  $r$  là tốc độ phản ứng của quá trình quang oxy hóa p-xylen;  $k$  là hằng số tốc độ biểu kiến;  $k_i$  là các hằng số động học;  $P_i$  - áp suất riêng phần của các chất tương ứng;  $\Phi$  là thông lượng photon;  $n_1, n_2, n_3, m_1, m_2, m_3, m_4$  và  $\beta$  tương ứng là bậc của các chất phản ứng và thông lượng photon;  $2\alpha$  là độ che phủ bề mặt.

Để xác định bậc phản ứng và giá trị của hằng số động học, sử dụng phương pháp bình phương cực tiểu và công cụ solver trong MS excel để tính toán dữ liệu thực nghiệm kết hợp với các điều kiện sau:  $n_i = 0 - 2$  (bước nhảy 0,25),  $m_i = 0 - 2$  (bước nhảy 0,25),  $\alpha = 0 - 1$  (bước nhảy 0,25),  $m_4 \times 2\alpha > n_3$  và  $m_2 \times 2\alpha > n_2$  trên xúc tác  $LaFeO_3$ . Kết quả tính toán phù hợp nhất với số liệu thực nghiệm khi:  $n_1 = n_2 = 1$ ,  $n_3 = 0,5$ ;  $m_1 = m_2 = m_4 = 1$ ;  $m_3 = 0,5$ ,  $\alpha = 1$ , và  $\beta = 0,888$  đối với  $UiO-66-NH_2$  và  $\beta = 1,03$  đối với  $LaFeO_3$ .

Kết quả tính toán chỉ ra rằng giá trị của hằng số  $k_6$  trong phương trình (4.7) trên tất cả các chất xúc tác bằng 0, hay biểu thức  $k_6 P_x P_n^{0,5} = 0$ , có nghĩa là các sản

phẩm phụ không ức chế phản ứng. Thật vậy, phân tích các sản phẩm phụ hình thành trong quá trình oxy hóa quang xúc tác của p-xylene trực tiếp từ hỗn hợp khí phản ứng cho thấy rằng chúng tồn tại ở dạng vết. Hơn nữa, các sản phẩm phụ hình thành trên bề mặt của chất xúc tác LaFeO<sub>3</sub> trong quá trình oxy hóa quang xúc tác của p-xylene được phân tích từ dung dịch chiết xuất chất xúc tác trong tối bằng metanol và n-hexan cho thấy nồng độ của các hợp chất lỏng đọng trên chất xúc tác bề mặt gồm axit axetic, axit mandelic, trimethylsilyl este, xyclopentansiloxan, isopropoxy-hexamethyl tetrasiloxan và heptamethyl tetrasiloxan ở dạng vết. Hơn nữa, dựa trên dữ liệu cân bằng vật chất đối với cacbon cho thấy sản phẩm duy nhất chỉ là CO<sub>2</sub>.

Do đó, phương trình động học cho quá trình quang oxy hóa của p-xylene trên các xúc tác UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> có thể được viết như sau:

$$r = \frac{kP_{xyl}(k_1P_{O_2} + k_1'P_{H_2O}^{0.5})\phi^\beta}{(1 + k_2P_{xyl} + k_3P_{O_2} + k_4P_{H_2O}^{0.5} + k_5P_{CO_2})^2} \quad (4.8)$$

Giá trị của các hằng số động học trong phương trình (4.8) được trình bày ra trong bảng 4.8.

Các phương trình khác, ví dụ phương trình (1.19), mô tả sự hấp phụ của phân tử chất ô nhiễm và hơi nước trên các loại tâm hoạt động khác nhau hoặc phương trình đơn phân tử (1.17) hoặc phương trình hai phân tử (1.18) không phù hợp với kết quả thực nghiệm. Các phương trình này không mô tả sự phụ thuộc có tính cực trị của tốc độ phản ứng vào nồng độ oxy và hơi nước, như quan sát trong hình 4.4 và 4.6. Thậm chí, phương trình (1.19) tương đối giống nhất với phương trình (4.8), cũng không phù hợp vì các tham số chính chỉ gồm nồng độ của chất gây ô nhiễm và hơi nước, còn ảnh hưởng của sản phẩm phản ứng, oxy và cường độ ánh sáng đến tốc độ phản ứng không được đề cập đến.

Trên chất xúc tác P25, động học của phản ứng quang oxy hóa p-xylene dưới ánh sáng UV được viết dưới dạng phương trình (1.26) [113], tương tự như phương trình (4.8). Nghĩa là phương trình (4.8) là phương trình động học chung cho quá trình quang oxy hóa p-xylene trên chất xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> và perovskite LaFeO<sub>3</sub> dưới ánh sáng hỗn hợp UV-Vis cũng như trên chất xúc tác P25 dưới ánh sáng UV. Đối với phản ứng trên cả ba chất xúc tác, giá trị số mũ  $\alpha = 1$ , cho thấy phản ứng diễn ra ở bề mặt che phủ cao. Điều này dễ hiểu vì lượng chất xúc tác được sử dụng trong phản ứng rất nhỏ (15 mg). Dạng phương trình động học (4.8) cho thấy các chất tham gia phản ứng ở dạng hấp phụ trên cùng một loại tâm hoạt động. Tuy nhiên, sự khác biệt về tính chất quang hóa của các chất xúc tác dẫn đến sự khác biệt

về giá trị của hằng số động học cũng như bậc phản ứng. Cụ thể, giá trị của bậc  $\beta$  trên P25 là 0,537 [113], trong khi là 0,888 và 1,03 trên UiO66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub>. Theo Ollis [109] và Jacoby [200], bậc nhất của cường độ ánh sáng chỉ ra rằng các cặp electron - lỗ trống bị tiêu tốn trong các phản ứng hóa học nhanh hơn so với sự tái tổ hợp, trong khi với bậc  $\beta = 0,5$ , tỷ lệ của sự tái tổ hợp lại chiếm ưu thế. Điều này có nghĩa là hiệu quả sử dụng ánh sáng UV-Vis cao hơn so với ánh sáng UV. Kim và cộng sự [203] đã công bố rằng tốc độ phản ứng quang xúc tác tăng theo căn bậc hai của thông lượng photon đối với mức chiếu sáng trên 1000–2000  $\mu\text{Wcm}^{-2}$  và tăng tuyến tính với thông lượng photon nếu mức chiếu sáng dưới 1000–2000  $\mu\text{Wcm}^{-2}$ . Hơn nữa, giá trị số mũ  $\beta$  nằm trong khoảng 0,35 - 0,57 đối với đèn germicidal ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) và trong khoảng cao hơn, 0,89 - 0,95, đối với đèn blacklight ( $\lambda = 352 \text{ nm}$ ) trong quang phân hủy TCE, axeton, metanol, toluen trong không khí.

**Bảng 4.6.** Giá trị các hằng số động học trong phương trình 4.5

Hằng số động học	Đơn vị	Xúc tác		
		P25 [113]	UiO-66-NH <sub>2</sub>	LaFeO <sub>3</sub>
k	$\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{\beta-1} \cdot \text{E}^{-\beta}$	$1,197 \times 10^{-2}$ *	1,637	4,4490
k <sub>1</sub>	$\text{hPa}^{-1}$	$0,639 \times 10^{-3}$	$3,51 \times 10^{-2}$	3,4421
k <sub>1</sub> '	$\text{hPa}^{-0,5}$	$1,677 \times 10^{-2}$	1,745	3,4500
k <sub>2</sub>	$\text{hPa}^{-1}$	$5,078 \times 10^{-8}$	$1,00 \times 10^{-3}$	0
k <sub>3</sub>	$\text{hPa}^{-1}$	0	$1,563 \times 10^{-5}$	$3,95 \times 10^{-2}$
k <sub>4</sub>	$\text{hPa}^{-0,5}$	$1,00, 10^{-2}$	$3,922 \times 10^{-2}$	$3,026 \times 10^{-1}$
k <sub>5</sub>	$\text{hPa}^{-1}$	0	$4,888 \times 10^{-3}$	$8,23 \times 10^{-2}$
k <sub>6</sub>	$\text{hPa}^{-1,5}$	0	0	0
$\alpha$		1	1	1
$\beta$		0,537	0,888	1,03
Phương sai	%	20,5	15,5	22,7

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

Theo kết quả của bảng 4.6, thứ tự theo bậc của thông lượng photon ( $\beta$ ) trùng với thứ tự của hằng số tốc độ biểu kiến (k) như sau: LaFeO<sub>3</sub> > UiO-66-NH<sub>2</sub> >> P25. Nghĩa là, giá trị  $\beta$  thể hiện hiệu suất sử dụng ánh sáng trong phản ứng chính, quyết định tốc độ phản ứng. Do đó, các chất xúc tác quang mới (UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub>) hấp thụ ánh sáng trong vùng ánh sáng có bước sóng dài hơn, một mặt làm tăng hiệu

quả sử dụng ánh sáng cho phản ứng chính, mặt khác tăng tốc độ phản ứng quang, giảm chi phí năng lượng cho việc phân hủy các chất hữu cơ.

Bên cạnh đó, tính chất của chất xúc tác cũng quyết định giá trị của hằng số động học. Kết quả trong Bảng 4.6 chỉ ra rằng hằng số hấp phụ của oxy ( $k_3$ ) và hơi nước ( $k_4$ ) trên xúc tác perovskite lớn hơn nhiều so với trên hai xúc tác còn lại và giá trị của các hằng số này trên xúc tác theo thứ tự sau:  $\text{LaFeO}_3 \gg \text{UiO-66-NH}_2 > \text{P25}$ , trong khi giá trị của hằng số hấp phụ p-xylene ( $k_2$ ) theo thứ tự ngược lại. Điều này thể hiện sự hấp phụ cạnh tranh của chất ô nhiễm và chất oxy hóa (nước và oxy) trên cùng một loại tâm hấp phụ. Hằng số hấp phụ p-xylene ( $k_2$ ) của  $\text{UiO-66-NH}_2$  cao hơn đáng kể so với  $\text{LaFeO}_3$ , phù hợp với các đại lượng hấp phụ được ghi nhận ở hình 4.1. Bên cạnh đó, sự khác biệt trong sự hấp phụ hơi nước và oxy trên chất xúc tác, thể hiện thông qua các tỉ số  $k_4/k_3$ , xếp theo thứ tự sau:  $\text{P25} > \text{UiO-66-NH}_2 \gg \text{LaFeO}_3$ . Ngoài ra, giá trị của  $k_1 \ll k'_1$  đối với hai xúc tác đầu, còn ở xúc tác thứ ba thì giá trị của hai hằng số này xấp xỉ giống nhau. Nghĩa là, phần đóng góp vào phản ứng của chất oxy hóa tỷ lệ với khả năng hấp phụ cạnh tranh của nó. Chất nào hấp phụ càng mạnh thì khả năng kích hoạt phản ứng càng cao, nhưng đồng thời sự ức chế của nó cũng lớn hơn.

Xúc tác P25 và  $\text{UiO-66-NH}_2$  hấp phụ oxy yếu, nên giá trị hệ số  $k_3$  trong phương trình (4.8) trên cả hai chất xúc tác là rất nhỏ hoặc xấp xỉ bằng 0, do đó, đại lượng  $k_3 P_{O_2} \ll 1$  và có thể được bỏ qua trong mẫu số của phương trình (4.8). Vì vậy, đồ thị phụ thuộc tốc độ phản ứng vào áp suất riêng phần oxy trên hai chất xúc tác  $\text{UiO-66-NH}_2$  và P25 gần như tuyến tính, như được thấy ở hình 4.4 và trong công bố [113]. Trong khi đó trên xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  giá trị của hệ số  $k_3$  lớn hơn nhiều nên không thể bỏ qua số hạng  $k_3 P_{O_2}$ , dẫn đến bậc tổng của nó ở mẫu số (bằng 2) lớn hơn ở tử số (bằng 1), do đó đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc  $r$  vào  $P_{O_2}$  trên chất xúc tác này đi qua điểm cực đại, như quan sát thấy trong hình 4.4. Điều này có thể liên quan đến ái lực oxy của Fe, thành phần của chất xúc tác perovskite, cao hơn so với Zr (kim loại trong  $\text{UiO-66}$ ) và Ti (trong P25).

Giá trị hằng số hấp phụ p-xylene ( $k_2$ , phương trình 4.8) của các chất xúc tác giảm dần theo thứ tự sau  $\text{UiO-66-NH}_2 \gg \text{P25} \gg \text{LaFeO}_3$ , (trùng với thứ tự của giá trị đại lượng diện tích bề mặt riêng của các chất xúc tác). Điều này chỉ ra rằng diện tích bề mặt riêng là yếu tố ảnh hưởng mạnh nhất đến sự hấp phụ của p-xylene. Điều này là do đường kính lỗ xốp của chất xúc tác lớn hơn nhiều so với kích thước phân

tử của p-xylene, tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán của p-xylene vào các lỗ xốp, tận dụng các tâm hấp phụ bên trong của chất xúc tác.

Trên cả ba chất xúc tác, hằng số hấp phụ hơi nước ( $k_4$ , phương trình 4.8) lớn hơn hằng số hấp phụ p-xylene ( $k_2$ ) và oxy ( $k_3$ ). Điều này được giải thích là do ba chất xúc tác này là vật liệu phân cực, nên tương tác mạnh với  $H_2O$ , chất có moment lưỡng cực cao ( $6,17 \times 10^{-30} \text{ C.m}^2$ ), còn p-xylene và oxy là phân tử không phân cực. Từ kết quả này, có thể thấy là sự hấp phụ của các phân tử hơi nước có thể dẫn đến sự giải hấp của p-xylene và thay thế p-xylene trên các tâm bề mặt, do đó, chỉ có các phân tử p-xylene nào tới được bề mặt của chất xúc tác mới có thể tham gia phản ứng.

Khác với xúc tác P25, trên xúc tác UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> sản phẩm CO<sub>2</sub> ức chế phản ứng, thể hiện qua sự xuất hiện của số hạng  $k_5P_{CO_2}$  ở mẫu số của phương trình (4.8) với giá trị của hằng số  $k_5$  tương đối cao, xếp thứ hai sau  $k_4$  trong số các hệ số ở mẫu số của phương trình. Điều này là do moment lưỡng cực của CO<sub>2</sub> là  $13,4 \times 10^{-40} \text{ C.m}^2$  [222]. Thứ tự giá trị hệ số  $k_5$  của các xúc tác trùng với thứ tự của hệ số  $k$ : LaFeO<sub>3</sub> > UiO-66-NH<sub>2</sub> >> P25, cho thấy lượng CO<sub>2</sub> bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác phụ thuộc vào tốc độ phản ứng, tốc độ phản ứng càng cao, lượng CO<sub>2</sub> được tạo ra càng nhiều và sự ức chế của nó càng lớn. Trên P25 không có sự ức chế CO<sub>2</sub> vì tốc độ tạo CO<sub>2</sub> trong quá trình quang oxy hóa p-xylene thấp ( $k$  nhỏ), trong khi trên LaFeO<sub>3</sub> sự ức chế của CO<sub>2</sub> là mạnh nhất do có hằng số tốc độ phản ứng ( $k$ ) cao nhất. Theo kết quả trong công bố [223] mặc dù khả năng hấp phụ của UiO-66 không cao so với các MOF khác, nhưng thêm các nhóm chức vào cấu trúc của nó đã làm tăng khả năng hấp phụ. Các thí nghiệm chỉ ra rằng so với UiO-66, việc bổ sung NH<sub>2</sub> làm tăng gấp đôi khả năng lưu trữ CO<sub>2</sub> ở 1 bar và 303 K từ 28,43 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> lên đến 52 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> [223]. Như vậy, các chất bán dẫn cấu trúc micro-mesopor UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> với năng lượng vùng cấm thấp, tương ứng 2,83 và 1,92 eV là những xúc tác quang dưới ánh sáng khả kiến tiềm năng cho phân hủy chất ô nhiễm trong pha khí.

Kết quả nhận được cho thấy phương trình (4.8) theo cơ chế Langmuir-Hinshelwood là phương trình động học chung cho quang oxy hóa p-xylene trên màng mỏng xúc tác khung cơ kim UiO-66-NH<sub>2</sub> và perovskite 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. Trong đó giai đoạn phản ứng giữa phân tử p-xylene được hấp phụ trên lớp xúc tác với gốc tự do hydroxyl ( $\cdot OH$ ) do sinh ra từ hơi nước hấp phụ trên lỗ trống quang

sinh và oxy nhận electron hấp phụ ( $\cdot\text{O}_2$ ) là giai đoạn chậm, quyết định tốc độ phản ứng. Tuy nhiên, sự khác biệt về tính chất lý-hóa của các xúc tác tạo sự khác biệt trong giá trị của các hằng số động học cũng như bậc phản ứng. Nhờ vào việc mở rộng hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến nên các xúc tác UiO-66-NH<sub>2</sub> và LaFeO<sub>3</sub> có bậc  $\beta$  xấp xỉ 1, thể hiện hiệu suất sử dụng ánh sáng cho phản ứng chính tăng, dẫn đến hằng số tốc độ phản ứng tăng. Sự phụ thuộc cực trị của tốc độ phản ứng vào áp suất riêng phần hơi nước trên cả hai xúc tác và áp suất riêng phần oxy trên xúc tác LaFeO<sub>3</sub> là kết quả của bình phương mẫu số của phương trình động học (4.8) và do sự hấp phụ mạnh của các tác chất trên xúc tác.

## 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 đã được điều chế thành công và sử dụng trong xử lý khí ô nhiễm VOC (mà *p*-xylene là đại diện). Kết hợp khảo sát điều kiện tổng hợp vật liệu, nghiên cứu toàn diện tính chất lý – hóa và quang hóa bằng các phương pháp đa dạng và hiện đại (XRD, SEM, TEM, hấp phụ đẳng nhiệt BET, UV-Vis, FT-IR, XPS và TGA) với khảo sát hoạt độ và nghiên cứu động học phản ứng quang oxy hóa một hợp chất hữu cơ dễ bay hơi tiêu biểu là *p*-xylen trong pha khí đã rút ra các kết luận sau về quy trình chế tạo xúc tác quang perovskite và MOF dạng màng mỏng và qui luật phản ứng quang oxy hóa sâu hợp chất hữu cơ bay hơi:

(1) Kết quả chứng minh sol-gel là phương pháp có ưu điểm hơn các phương pháp tổng hợp khác trong điều chế perovskite  $\text{LaMO}_3$  (với M: Mn, Fe, Co) như nhiệt độ tổng hợp thấp hơn, các perovskite có độ tinh thể hóa cao, kích thước tinh thể nhỏ và diện tích bề mặt riêng cao hơn.

Đã xác định điều kiện phù hợp để tổng hợp được perovskite có tính chất vượt trội nhất. Tỷ lệ tiền chất nitrate lanthan: nitrate M tốt nhất là 1:1; nhiệt độ nung phù hợp cho  $\text{LaMnO}_3$  và  $\text{LaFeO}_3$  là  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , trong khi cho  $\text{LaCoO}_3$  là  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ; thời gian nung thích hợp cho  $\text{LaMnO}_3$  là 2 giờ và 3 giờ cho hai perovskite còn lại. Chế độ xử lý nhiệt thích hợp phụ thuộc vào nhiệt độ tạo tinh thể và độ bền nhiệt của từng perovskite.

(2) Ở điều kiện tổng hợp tốt nhất, các perovskite có tính chất lý – hóa và quang- hóa đáp ứng làm xúc tác quang khả kiến như 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 ( $\lambda = 561 - 663\text{ nm}$ ) và diện tích bề mặt riêng cao. Trong các xúc tác perovskite,  $\text{LaCoO}_3$  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 ( $17,6\text{ m}^2/\text{g}$ ).  $\text{LaFeO}_3$  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 ( $26\text{ m}^2/\text{g}$ ).



(3) Đã điều chế thành công các xúc tác quang UiO66, UiO66-NH<sub>2</sub> và Zn-MOF-74 bằng phương pháp nhiệt dung môi. Ở điều kiện tổng hợp phù hợp, được xác định trong nghiên cứu, các MOF điều chế 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 thu ánh sáng khả kiến ( $\lambda = 412 - 594 \text{ nm}$ ) phù hợp là xúc tác quang khả kiến. Ưu điểm vượt trội của nhóm xúc tác này là có diện tích bề mặt lớn, 788,53 m<sup>2</sup>/g, 600,8 m<sup>2</sup>/g và 826 m<sup>2</sup>/g tương ứng cho UiO66, UiO66-NH<sub>2</sub> và Zn-MOF-74.

(4) Đã chế tạo thành công xúc tác màng mỏng trên ống thủy tinh pyrex từ perovskite LaMO<sub>3</sub>, MOF: UiO66, UiO66-NH<sub>2</sub> và hỗn hợp Zn-MOF-74 + TiO<sub>2</sub> P25 bằng phương pháp nhúng phủ với bề dày 2,6 – 4,76  $\mu\text{m}$  nằm trong khoảng giá trị tối ưu (2–8  $\mu\text{m}$ ), tạo thuận lợi cho hấp thu 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).

(5) Đã xác định được điều kiện thích hợp cho hiệu quả sử dụng xúc tác cao: nồng độ hơi nước = 1,2 mg/L và nồng độ O<sub>2</sub> = 300 mg/L. Việc sử dụng đèn hỗn hợp UV+LED một mặt cho hiệu suất chuyển hóa p-xylene cao hơn so với phản ứng với đèn LED, mặt khác tạo chế độ ánh sáng gần với ánh sáng mặt trời, là tiền đề cho sử dụng ánh sáng mặt trời làm nguồn chiếu xạ.

(6) Ở chế độ chiếu xạ ánh sáng hỗn hợp UV-Vis hoạt tính quang xúc tác của các xúc tác perovskite và MOF tổng hợp cao hơn nhiều so với xúc tác thương mại TiO<sub>2</sub> P25, hoạt độ của các xúc tác 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.

Ưu điểm của các xúc tác perovskite là có kích thước tinh thể perovskite nhỏ, nằm trong khoảng tối ưu (10-20 nm), năng lượng vùng cấm thấp ( $E_g = 1,87\text{-}2,21 \text{ eV}$ ), có khả năng cao trong việc sử dụng ánh sáng khả kiến. Nhược điểm của nhóm xúc tác này là diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp nhỏ.

Ưu điểm của các MOF là diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp cao nhiều so với perovskite, nhưng có kích thước tinh thể và kích thước hạt lớn và kém bền dưới ánh sáng UV.

(7) Động học quang oxy hóa p-xylene trên các xúc tác màng mỏng MOF và perovskite tuân theo mô hình Langmuir–Hinshelwood. Trong đó phản ứng giữa phân tử p-xylene hấp phụ với radical hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) sinh ra từ hấp phụ của hơi nước trên lỗ trống quang sinh và oxy nhận electron hấp phụ ( $\cdot\text{O}_2$ ) là giai đoạn chậm, quyết định tốc độ phản ứng. Phương trình:

$$r = \frac{kP_{\text{xyl}}(k_1P_{\text{O}_2} + k_1'P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5})\phi^\beta}{(1 + k_2P_{\text{xyl}} + k_3P_{\text{O}_2} + k_4P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} + k_5P_{\text{CO}_2})^2}$$

là 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. Nhờ vào việc mở rộng hấp thu ánh sáng sang vùng khả kiến nên các xúc tác UiO-66-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.

(8) Các chất bán dẫn perovskite và MOF với năng lượng vùng cấm thấp, là những xúc tác quang dưới ánh sáng khả kiến tiềm năng cho phân hủy chất ô nhiễm trong pha khí. 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**

Trong quá trình tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác của các loại vật liệu perovskite cũng như MOFs, có một số yếu tố khảo sát hay điều kiện tiến hành thí nghiệm còn chưa được hoàn hảo để có thể có những kết luận có giá trị hơn, đặc biệt trong việc định hướng ứng dụng trên thực tế. Vì điều kiện thí nghiệm cũng như thời gian không cho phép tiếp tục tiến hành sâu hơn những thí nghiệm đó, vì vậy những kiến nghị sau đây nếu có điều kiện triển khai tiếp tục sẽ có thể đi đến các kết quả hoàn chỉnh hơn đối với các nội dung trong Luận án.

#### **- Đối với vật liệu perovskite:**

- + Khảo sát độ bền của xúc tác LaMnO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub> và LaFeO<sub>3</sub>.
- + Khảo sát phản ứng quang oxy hóa trong pha khí trên xúc tác LaMnO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub> và LaFeO<sub>3</sub> với các khí khác như benzene, methane...
- + Khảo sát phản ứng quang oxy hóa trong pha khí trên các xúc tác perovskite biến tính.

+ Nghiên cứu khắc phục nhược điểm diện tích bề mặt riêng nhỏ của họ xúc tác perovskite như sử dụng chất mang xốp và cải thiện hơn nữa hoạt tính quang xúc tác bằng cách thay thế đồng hình một phần kim loại A và/hoặc B của perovskite.

#### **- Đối với MOFs:**

- + Nghiên cứu biến tính MOFs lên các kim loại để thu hẹp hơn nữa năng lượng vùng cấm, tăng cường hoạt động xúc tác quang của nhóm xúc tác MOF.
- + Khảo sát phản ứng quang oxy hóa trong pha khí trên xúc tác UiO66 và

UiO66-NH<sub>2</sub> với các tác nhân phản ứng khác như H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, ...

+ Nghiên cứu điều chế xúc tác MOF cho phản ứng pha lỏng để mở rộng việc ứng dụng xúc tác xử lý ô nhiễm nguồn nước.

+ Phát triển quy trình chế tạo này trên các loại MOF khác.

## DANH MỤC 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, *Photooxidation of p-xylene on thin film LaFeO<sub>3</sub> perovskite*, Vietnam Journal of Chemistry, 2017, 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., *UiO66-NH<sub>2</sub> as a new photocatalyst for the degradation of p-xylene in gaseous phase*, Journal of Science and Technology, 2017, 55, 1B,40-48.

3. [Nguyễn Thị Thùy Vân](#), Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Trí, Hoàng Tiến Cường, Nguyễn Thị Cẩm Luyến, Trần Thanh Lục, Hoàng Khánh Vũ, Hà Cẩm Anh, *Quang xúc tác phân hủy p-xylene ở pha khí trên màng mỏng LaCoO<sub>3</sub>*, tạp chí hóa học, 2017, 55, 5e34, 176-180.

### 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: TiO<sub>2</sub> doped Cr, UiO66-NH<sub>2</sub> and LaBO<sub>3</sub> (B = Fe, Mn, and Co)*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol, 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 UiO-66-NH<sub>2</sub> and LaFeO<sub>3</sub> 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, 2020, 11, 035008 (11pp).

### Kỷ yếu Hội nghị KH quốc tế

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 LaMnO<sub>3</sub> 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, 715–720.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Zhao Q., Wang Q., Li Y., Ning P., Tian S., 2019, *Influence of volatile organic compounds (VOCs) on pulmonary surfactant monolayers at air-water interface: Implication for the pulmonary health*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 562, pp. 402-408.
- [2] Aydin Berenjian, Natalie Chan, Hoda Jafarizadeh Malmiri, 2012, *Volatile organic compounds removal methods: a review*, American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 8(4), pp. 220-229.
- [3] Pirola C., Mattia M., 2021, *Purification of air from volatile organic compounds by countercurrent liquid gas mass transfer absorption process*, International Journal of Thermofluids, 9, pp. 100060.
- [4] Hu R., Liu G., Zhang H., Xue H., Wang X., Lam P.K.S., 2020, *Odor pollution due to industrial emission of volatile organic compounds: A case study in Hefei, China*, Journal of Cleaner Production, 246, pp. 119075.
- [5] IT Berrios, JS Zhang, B Guo, J Smith, Z Zhang, 2005, *Volatile organic compounds (VOCs) emissions from sources in a partitioned office environment and their impact on IAQ*, Proceedings: Indoor Air, pp. 2064 - 2069.
- [6] Rika Funaki, Shin-ichi Tanabe, Hiroshi Tanaka, Takafumi Nakagawa, 2003, *Measurements of chemical emission rates from portable PC and electronic appliances*, Journal of Asian Architecture and Building Engineering, 2(2), pp. 55-59.
- [7] Hồ Minh Dũng, Đinh Xuân Thắng, 2010, *Nghiên cứu xây dựng hệ số phát thải chất ô nhiễm từ phương tiện giao thông đường bộ phù hợp với điều kiện của Thành phố Hồ Chí Minh*, Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ, 13(M2), pp. 5-18.
- [8] Marilena Kampa, Elias Castanas, 2008, *Human health effects of air pollution*, Environmental Pollution, 151, pp. 362-367.
- [9] Namita Saxena, Rahul Bhargava, 2017, *A review on air pollution, polluting agents and its possible effects in 21st century*, Advances in Bioresearch, 8(2), pp. 42-57.
- [10] Trần Ngọc Chấn, 2001, *Ô nhiễm không khí và xử lý khí thải. Tập 3. Lý thuyết tính toán và Công nghệ xử lý khí độc hại* (Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội).

- [11] Zhang X., Gao B., Creamer A.E., Cao C., Li Y., 2017, *Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review*, Journal of Hazardous Materials, pp.
- [12] Kamal M.S., Razzak S.A., Hossain M.M., 2016, *Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)–A review*, Atmospheric Environment, 140, pp. 117-134.
- [13] Wang C., Liu H., Qu Y., 2013, *TiO<sub>2</sub>-based Photocatalytic Process for Purification of Polluted Water: Bridging Fundamentals to Applications*, Journal of Nanomaterials, 2013, pp.
- [14] Jabbar Z.H., Ebrahim S.E., 2022, *Recent advances in nano-semiconductors photocatalysis for degrading organic contaminants and microbial disinfection in wastewater: A comprehensive review*, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 17, pp. 100666.
- [15] Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung, 2006, *Các quá trình oxi hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải – Cơ sở khoa học và ứng dụng*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [16] Andrew Mills, Stephen Le Hunte, 1997, *AAn overview of semiconductor photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108, pp. 1-35.
- [17] Vũ Thị Hạnh Thu, "Nghiên cứu chế tạo màng quang xúc tác TiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub> pha tạp N (TiO<sub>2</sub>:N)," Luận án tiến sĩ vật lý, Đại học Khoa học Tự nhiên Thành phố Hồ Chí Minh, 2008.
- [18] Trần Mạnh Trí, 2014, *Quang xúc tác – Khoa học và ứng dụng*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội
- [19] Shipra Mital Gupta, Manoj Tripathi, 2011, *A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Chinese Science Bulletin, 56(16), pp. 1639-1657.
- [20] Rodriguez J., Gomez M., Ederth J., Niklasson G.A., Granqvist C.G., 2000, *Thickness dependence of the optical properties of sputter deposited Ti oxide films*, Thin Solid Films, 365(1), pp. 119-125.
- [21] ChuanWang, Hong Liu, Yanzhen Qu, 2013, *TiO<sub>2</sub>-based photocatalytic process for purification of polluted water: bridging fundamentals to applications*, Journal of Nanomaterials, 2013, pp. 1-14.
- [22] Wunderlich W., Oekermann T., Miao L., Hue N.T., Tanemura S., Tanemura M., 2004, *Electronic properties of nano - porous TiO<sub>2</sub> - and ZnO thin films -*

- comparison of simulations and experiments*, Journal of Ceramic Processing & Research, 5(4), pp. 343-354.
- [23] Saila Karvinen, Ralf-Johan Lamminmäki, 2003, *Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase*, Solid State Sciences, 5, pp. 1159-1166.
- [24] Luu C.L., Nguyen Q.T., Ho S.T., Tri Nguyen, 2013, *Characterization of the thin layer photocatalysts  $TiO_2$  and  $V_2O_5$ -and  $Fe_2O_3$ -doped  $TiO_2$  prepared by the sol-gel method*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 4, pp. 035003.
- [25] A. Di Paola, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani, Palmisano L., 2001, *Transition metal doped  $TiO_2$ : physical properties and photocatalytic behaviour*, International Journal of Photoenergy, 3, pp. 171-176.
- [26] Chen X., Burda C., 2008, *The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N-and S-doped  $TiO_2$  nanomaterials*, Journal of the American Chemical Society, 130, pp. 5018-5019.
- [27] Chien-Cheng Pan, Jeffrey C.S. Wu, 2006, *Visible-light response Cr-doped  $TiO_{2-x}N_x$  photocatalysts*, Materials Chemistry and Physics, 100, pp. 102-107.
- [28] Nguyễn Quốc Tuấn, Nguyễn Trí, Lưu Cẩm Lộc, 2007, *Ảnh hưởng của chế độ xử lý xúc tác và điều kiện phản ứng đến hoạt độ quang oxy hóa p-xylene của  $TiO_2$  Degusa P25*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 45(4), pp. 51-59.
- [29] Luu C.L., Nguyen Q.T., Ho S.T., 2010, *Synthesis and characterization of Fe-doped  $TiO_2$  photocatalyst by the sol-gel method*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 1(1), pp. 015008.
- [30] Luu C.L., Nguyen Q.T., Ho S.T., Nguyen T., 2013, *Characterization of the thin layer photocatalysts  $TiO_2$  and  $V_2O_5$ - and  $Fe_2O_3$ -doped  $TiO_2$  prepared by the sol-gel method*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 4(3), pp. 035003.
- [31] Hosseini S.A., 2016, *Study of catalytic performance of  $LaMnO_3$  and  $LaMnO_3$ -ZSM-5 nanocatalysts toward 2-propanol conversion*, Iranian Journal of Catalysis 6(1), pp. 81-88.
- [32] Nguyen Anh Tien, O. V. Almjasheva, I. Ya. Mittova, O. V. Stognei, Nanocrystals, S. A. Soldatenko, 2009, *Synthesis and magnetic properties of  $YFeO_3$  nanocrystals*, Inorganic Materials, 45(11), pp. 1304-1308.



- [33] David P Belanger, T Keiber, Frank Bridges, AM. Durand, A. Mehta, H. Zheng, JF Mitchell, V Borzenets, 2016, *Structure and magnetism in LaCoO<sub>3</sub>*, Journal of Physics: Condensed Matter, 28, pp. 1 - 6.
- [34] Pena P., Fierro J., 2001, *Chemical structures and performance of perovskite oxides*, Chemical Reviews, 101, pp. 1981-2018.
- [35] Đỗ Thị Anh Thư, 2011, *Nghiên cứu chế tạo và các tính chất của cảm biến nhạy hơi cồn trên cơ sở vật liệu oxit perovskit*, Luận án Tiến sĩ Khoa học vật liệu, Hà Nội.
- [36] Alejandro G., Tovar M., Butera A., Caneiro A., Causa M., Prado F., Sánchez R., 2000, *Magnetism and Jahn–Teller distortions in LaMnO<sub>3</sub>+ d*, Physica B: Condensed Matter, 284, pp. 1408-1409.
- [37] Afifah N., Saleh R., "Removal of methylene blue dye contaminant by combination of ultrasonic and visible light irradiation using perovskite LaMnO<sub>3</sub> nanocatalyst," in *Materials Science Forum*, 2016, vol. 864: Trans. Tech. Publ., pp. 99-105.
- [38] Chuanhui Zhang, Yanglong Guoa, Yun Guo, Guanzhong Lu, Antoinette Boreave, Laurence Retailleau, Alexandre Baylet, Anne Giroir-Fendlerb, 2014, *LaMnO<sub>3</sub> perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene*, Applied Catalysis B: Environmental, 148, pp. 490-498.
- [39] Guan L., Liu B., Jin L., Guo J., Zhao Q., Wang Y., Fu G., 2010, *Electronic structure and optical properties of LaNiO<sub>3</sub>: First-principles calculations*, Solid State Communications, 150(41-42), pp. 2011-2014.
- [40] Haron W., Wisitsoraat A., Sirimahachai U., Wongnawa S., 2018, *A simple synthesis and characterization of LaMO<sub>3</sub> (M= Al, Co, Fe, Gd) perovskites via chemical co-precipitation method*, Songklanakarin Journal of Science & Technology, 40(3), pp.
- [41] Maeda K., 2011, *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 12(4), pp. 237-268.
- [42] Gao B., Kim Y.J., Chakraborty A.K., Lee W.I., 2008, *Efficient decomposition of organic compounds with FeTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction under visible light irradiation*, Applied Catalysis B: Environmental, 83(3-4), pp. 202-207.

- [43] Kim Y.J., Gao B., Han S.Y., Jung M.H., Chakraborty A.K., Ko T., Lee C., Lee W.I., 2009, *Heterojunction of FeTiO<sub>3</sub> nanodisc and TiO<sub>2</sub> nanoparticle for a novel visible light photocatalyst*, The Journal of Physical Chemistry C, 113(44), pp. 19179-19184.
- [44] Hassan M.S., Amna T., Khil M.-S., 2014, *Synthesis of high aspect ratio CdTiO<sub>3</sub> nanofibers via electrospinning: characterization and photocatalytic activity*, Ceramics International, 40(1), pp. 423-427.
- [45] Jia Q., Iwase A., Kudo A., 2014, *BiVO<sub>4</sub>-Ru/SrTiO<sub>3</sub>: Rh composite Z-scheme photocatalyst for solar water splitting*, Chemical Science, 5(4), pp. 1513-1519.
- [46] Maryam Shaterian, Morteza Enhessari, Davarkhah Rabbani, Morteza Asghari, Masoud Salavati-Niasari, 2014, *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of LaMnO<sub>3</sub> nanoparticles*, Applied Surface Science, 318, pp. 213-217.
- [47] SM. Khetre, HV. Jadhav, PN. Jagadale, SV. Bangale, SR. Kulal, SR. Bamane, 2011, *Solar photodegradation of methylene blue by LaMnO<sub>3</sub> nanorods as a heterogeneous catalyst*, Archives of Applied Science Research, 3(4), pp. 450-462.
- [48] Yuanyuan Li, Shanshan Yao, Lihong Xue, Youwei Yan, 2009, *Sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO<sub>3</sub> powders and photocatalytic properties*, Journal of Materials Science, 44, pp. 4455-4459.
- [49] Nur Afifah, Saleh R., "Removal of Methylene Blue Dye Contaminant by Combination of Ultrasonic and Visible Light Irradiation Using Perovskite LaMnO<sub>3</sub> Nanocatalyst," in *Materials Science Forum*, (2016), vol. 864, pp. 99-105.
- [50] Chandrakant Singh, Rakesh M., 2010, *Oxidation of phenol using LaMnO<sub>3</sub> perovskite, TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV radiation*, Indian Journal of Chemical Technology, 17, pp. 451 - 454.
- [51] Hu J., Ma J., Wang L., Huang H., 2014, *Synthesis and photocatalytic properties of LaMnO<sub>3</sub>-graphene nanocomposites*, Journal of alloys and compounds, 583, pp. 539-545.
- [52] Do Van Phuong, Truong Le Bich Tram, Vien L.M., 2015, *Photocatalytic activity of Sr-doped LaCoO<sub>3</sub> undre UV illumination*, Journal of science and technology 6(91), pp. 42-45.

- [53] Ngô Thị Thuận, Phạm Thị Thắm, 2012, *Nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng tới hoạt tính xúc tác của perovskit  $(La,Ca)Fe_{1-x}Cu_xO_3$  trong phản ứng oxi hóa ancol benzylic*, Tạp chí Hóa học, 46(5), pp. 619-624.
- [54] Nguyễn Anh Tiến, Dương Thu Đông, Phạm Quỳnh Lan Phương, Nguyễn Thị Minh Thúy, 2013, *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu  $YFeO_3$  kích thước nanomet bằng phương pháp đồng kết tủa*, Tạp chí Khoa học, 47, pp. 45-54.
- [55] Aman D., Zaki T., Mikhail S., Selim S., 2011, *Synthesis of a perovskite  $LaNiO_3$  nanocatalyst at a low temperature using single reverse microemulsion*, Catalysis Today, 164(1), pp. 209-213.
- [56] Nguyen An Tien, I Ya Mittova, OV. Almjasheva, SA. Kirillova, VV. Gusarov, 2008, *Influence of the preparation conditions on the size and morphology of nanocrystalline lanthanum orthoferrite*, Glass Physics and Chemistry, 34(6), pp. 756-761.
- [57] Chandradass J., Kim H., Momade F.W., 2014, *Effect of different solvents in the synthesis of  $LaCoO_3$  nanopowders prepared by the co-precipitation method*, Advanced Powder Technology, 25(6), pp. 1834-1838.
- [58] Đỗ Kiên Trung, 2011, *Nghiên cứu tổng hợp perovskite  $LaFeO_3$  bằng phương pháp đốt cháy gel và đánh giá khả năng xúc tác oxi hóa CO, hấp phụ asen, Sắt, Mangan*, Luận văn Thạc sĩ Hóa học, Đại học Thái Nguyên.
- [59] Feng Gao, XY. Chen, KB. Yin, Shuai Dong, ZF. Ren, Fang Yuan, Tao Yu, ZG. Zou, J. M Liu, 2007, *Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic  $BiFeO_3$  nanoparticles*, Advanced Materials, 19, pp. 2889-2892.
- [60] K.M. Parida, K.H. Reddy, S. Martha, D.P. Das, N. Biswal, 2010, *Fabrication of nanocrystalline  $LaFeO_3$ : an efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition*, International journal of hydrogen energy, 35, pp. 12161-12168.
- [61] Yuanyuan Li, Shanshan Yao, Wei Wen, Lihong Xue, Youwei Yan, 2010, *Sol-gel combustion synthesis and visible-light-driven photocatalytic property of perovskite  $LaNiO_3$* , Journal of Alloys and Compounds, 491, pp. 560-564.
- [62] Nasalevich M., Van der Veen M., Kapteijn F., Gascon J., 2014, *Metal-organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges*, CrystEngComm, 16(23), pp. 4919-4926.

- [63] Shen L., Liang S., Wu W., Liang R., Wu L., 2013, *Multifunctional NH<sub>2</sub>-mediated zirconium metal–organic framework as an efficient visible-light-driven photocatalyst for selective oxidation of alcohols and reduction of aqueous Cr (vi)*, Dalton Transactions, 42(37), pp. 13649-13657.
- [64] Sharma V.K., Feng M., 2017, *Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: a review*, Journal of hazardous materials, pp.
- [65] Pi Y., Li X., Xia Q., Wu J., Li Y., Xiao J., Li Z., 2018, *Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs)*, Chemical Engineering Journal, 337, pp. 351-371.
- [66] Modrow A., Zargarani D., Herges R., Stock N., 2011, *The first porous MOF with photoswitchable linker molecules*, Dalton Transactions, 40(16), pp. 4217-4222.
- [67] Fu Y., Sun D., Chen Y., Huang R., Ding Z., Fu X., Li Z., 2012, *An amine-functionalized titanium metal–organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO<sub>2</sub> reduction*, Angewandte Chemie International Edition, 51(14), pp. 3364-3367.
- [68] Horiuchi Y., Toyao T., Saito M., Mochizuki K., Iwata M., Higashimura H., Anpo M., Matsuoka M., 2012, *Visible-light-promoted photocatalytic hydrogen production by using an amino-functionalized Ti (IV) metal–organic framework*, The Journal of Physical Chemistry C, 116(39), pp. 20848-20853.
- [69] Dincă M., Long J.R., 2008, *Hydrogen storage in microporous metal–organic frameworks with exposed metal sites*, Angewandte Chemie International Edition, 47(36), pp. 6766-6779.
- [70] Michaelides A., Skoulika S., Siskos M.G., 2011, *Photoreactive 3D microporous lanthanide MOFs: formation of a strained ladderane in a partial single crystal-to-single crystal manner*, Chemical Communications, 47(25), pp. 7140-7142.
- [71] Tanabe K.K., Allen C.A., Cohen S.M., 2010, *Photochemical activation of a metal–organic framework to reveal functionality*, Angewandte Chemie International Edition, 49(50), pp. 9730-9733.

- [72] Wang X.-Y., Wang Z.-M., Gao S., 2007, *A pillared layer MOF with anion-tunable magnetic properties and photochemical [2+ 2] cycloaddition*, Chemical Communications, (11), pp. 1127-1129.
- [73] Gascon J., Hernández-Alonso M.D., Almeida A.R., van Klink G.P., Kapteijn F., Mul G., 2008, *Isorecticular MOFs as efficient photocatalysts with tunable band gap: an operando FTIR study of the photoinduced oxidation of propylene*, ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials, 1(12), pp. 981-983.
- [74] Khajavi H., Gascon J., Schins J.M., Siebbeles L.D., Kapteijn F., 2011, *Unraveling the optoelectronic and photochemical behavior of Zn4O-based metal organic frameworks*, The Journal of Physical Chemistry C, 115(25), pp. 12487-12493.
- [75] Wang C., Xie Z., deKrafft K.E., Lin W., 2011, *Doping metal-organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis*, Journal of the American Chemical Society, 133(34), pp. 13445-13454.
- [76] Llabrés i Xamena F.X., Corma A., Garcia H., 2007, *Applications for metal-organic frameworks (MOFs) as quantum dot semiconductors*, The Journal of Physical Chemistry C, 111(1), pp. 80-85.
- [77] Wen T., Zhang D.-X., Liu J., Lin R., Zhang J., 2013, *A multifunctional helical Cu (I) coordination polymer with mechanochromic, sensing and photocatalytic properties*, Chemical Communications, 49(50), pp. 5660-5662.
- [78] Surib N.A., Kuila A., Saravanan P., Sim L.C., Leong K.H., 2018, *A ligand strategic approach with Cu-MOF for enhanced solar light photocatalysis*, New Journal of Chemistry, 42(13), pp. 11124-11130.
- [79] Zhang Z., Li X., Liu B., Zhao Q., Chen G., 2016, *Hexagonal microspindle of NH 2-MIL-101 (Fe) metal-organic frameworks with visible-light-induced photocatalytic activity for the degradation of toluene*, RSC advances, 6(6), pp. 4289-4295.
- [80] Zhang C.-F., Qiu L.-G., Ke F., Zhu Y.-J., Yuan Y.-P., Xu G.-S., Jiang X., 2013, *A novel magnetic recyclable photocatalyst based on a core-shell metal-organic framework Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MIL-100 (Fe) for the decolorization of methylene blue dye*, Journal of Materials Chemistry A, 1(45), pp. 14329-14334.

- [81] Das M.C., Xu H., Wang Z., Srinivas G., Zhou W., Yue Y.-F., Nesterov V.N., Qian G., Chen B., 2011, *A Zn<sub>4</sub>O-containing doubly interpenetrated porous metal–organic framework for photocatalytic decomposition of methyl orange*, *Chemical communications*, 47(42), pp. 11715-11717.
- [82] Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M., 2008, *Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0*, *Tetrahedron*, 64(36), pp. 8553-8557.
- [83] Wu X., Bao Z., Yuan B., Wang J., Sun Y., Luo H., Deng S., 2013, *Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M= Ni, Mg) for gas separation*, *Microporous and mesoporous materials*, 180, pp. 114-122.
- [84] Corma A., García H., Llabrés i Xamena F., 2010, *Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis*, *Chemical Reviews*, 110(8), pp. 4606-4655.
- [85] Mahata P., Madras G., Natarajan S., 2006, *Novel photocatalysts for the decomposition of organic dyes based on metal-organic framework compounds*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(28), pp. 13759-13768.
- [86] Wen L., Zhao J., Lv K., Wu Y., Deng K., Leng X., Li D., 2012, *Visible-light-driven photocatalysts of metal–organic frameworks derived from multi-carboxylic acid and imidazole-based spacer*, *Crystal growth & design*, 12(3), pp. 1603-1612.
- [87] Che G.-B., Chen J., Wang X.-C., Liu C.-B., Wang C.-J., Wang S.-T., Yan Y.-S., 2011, *A novel pillared double-layered Pb (II) coordination polymer based on 1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid and dipyrido [3, 2-a: 2', 3'-c]-phenazine-2-carboxylic acid*, *Inorganic Chemistry Communications*, 14(7), pp. 1086-1088.
- [88] Low J.J., Benin A.I., Jakubczak P., Abrahamian J.F., Faheem S.A., Willis R.R., 2009, *Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration*, *Journal of the American Chemical Society*, 131(43), pp. 15834-15842.
- [89] Gomes Silva C., Luz I., Llabrés i Xamena F.X., Corma A., García H., 2010, *Water stable Zr–benzenedicarboxylate metal–organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation*, *Chemistry–A European Journal*, 16(36), pp. 11133-11138.

- [90] Bai Y., Dou Y., Xie L.-H., Rutledge W., Li J.-R., Zhou H.-C., 2016, *Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications*, Chemical Society Reviews, 45(8), pp. 2327-2367.
- [91] Zhang M., Chen Y.P., Bosch M., Gentle III T., Wang K., Feng D., Wang Z.U., Zhou H.C., 2014, *Symmetry-guided synthesis of highly porous metal-organic frameworks with fluorite topology*, Angewandte Chemie International Edition, 53(3), pp. 815-818.
- [92] Bon V., Senkovskyy V., Senkovska I., Kaskel S., 2012, *Zr (IV) and Hf (IV) based metal-organic frameworks with reo-topology*, Chemical Communications, 48(67), pp. 8407-8409.
- [93] de Miguel M., Ragon F., Devic T., Serre C., Horcajada P., García H., 2012, *Evidence of Photoinduced Charge Separation in the Metal-Organic Framework MIL-125 (Ti)-NH<sub>2</sub>*, ChemPhysChem, 13(16), pp. 3651-3654.
- [94] Sun D., Fu Y., Liu W., Ye L., Wang D., Yang L., Fu X., Li Z., 2013, *Studies on Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction over NH<sub>2</sub>-UiO-66 (Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal-Organic Frameworks*, Chemistry-A European Journal, 19(42), pp. 14279-14285.
- [95] Kandiah M., Nilsen M.H., Usseglio S., Jakobsen S., Olsbye U., Tilset M., Larabi C., Quadrelli E.A., Bonino F., Lillerud K.P., 2010, *Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs*, Chemistry of Materials, 22(24), pp. 6632-6640.
- [96] Nitin Labhasetwar, Govindachetty Saravanan, Suresh Kumar Megarajan, Nilesh Manwar, Rohini Khobragade, Pradeep Doggali, Grasset F., 2015, *Perovskite-type catalytic materials for environmental applications*, Science and Technology of Advanced Materials, 16, pp. 036002.
- [97] Heynderickx P.M., Thybaut J.W., Poelman H., Poelman D., Marin G.B., 2009, *Kinetic modeling of the total oxidation of propane over anatase and vanadia sputter deposited catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 90(1-2), pp. 295-306.
- [98] Zhong J., Wang J., Tao L., Gong M., Zhimin L., Chen Y., 2007, *Photocatalytic degradation of gaseous benzene over TiO<sub>2</sub>/Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>: kinetic model and degradation mechanisms*, Journal of Hazardous Materials, 139(2), pp. 323-331.

- [99] Doucet N., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M., 2006, *Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor*, Chemosphere, 65(7), pp. 1188-1196.
- [100] Ibhadon A., Arabatzis I., Falaras P., Tsoukleris D., 2007, *The design and photoreaction kinetic modeling of a gas-phase titania foam packed bed reactor*, Chemical Engineering Journal, 133(1-3), pp. 317-323.
- [101] Wu J.-F., Hung C.-H., Yuan C.-S., 2005, *Kinetic modeling of promotion and inhibition of temperature on photocatalytic degradation of benzene vapor*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 170(3), pp. 299-306.
- [102] Obee T.N., Hay S.O., 1997, *Effects of moisture and temperature on the photooxidation of ethylene on titania*, Environmental Science & Technology, 31(7), pp. 2034-2038.
- [103] Cao L., Spiess F.-J., Huang A., Suib S.L., Obee T.N., Hay S.O., Freihaut J.D., 1999, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of 1-butene on SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films*, The Journal of Physical Chemistry B, 103(15), pp. 2912-2917.
- [104] Obee T.N., Brown R.T., 1995, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1, 3-butadiene*, Environmental Science & Technology, 29(5), pp. 1223-1231.
- [105] Obee T.N., 1996, *Photooxidation of sub-parts-per-million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass-plate reactor*, Environmental Science & Technology, 30(12), pp. 3578-3584.
- [106] Wang K.-H., Tsai H.-H., Hsieh Y.-H., 1998, *The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO<sub>2</sub> supported on glass bead*, Applied Catalysis B: Environmental, 17(4), pp. 313-320.
- [107] Wang W., Li S., Wen Y., Gong M., Zhang L., Yao Y., Chen Y., 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(10), pp. 1761-1766.
- [108] Zuo G.-M., Cheng Z.-X., Chen H., Li G.-W., Miao T., 2006, *Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds*, Journal of hazardous materials, 128(2-3), pp. 158-163.



- [109] Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., 1991, *Photocatalyzed destruction of water contaminants*, Environmental Science & Technology, 25(9), pp. 1522-1529.
- [110] Martin S., Herrman H., Choi W., 1994, *Photophysical process of excited semiconductor particles*, Trans Faraday Soc, 90, pp. 3315-3323.
- [111] Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R., 1991, *Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions*, Environmental Science & Technology, 25(3), pp. 494-500.
- [112] Yamazaki S., Tanaka S., Tsukamoto H., 1999, *Kinetic studies of oxidation of ethylene over a TiO<sub>2</sub> photocatalyst*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry, 121(1), pp. 55-61.
- [113] Luu C.L., Nguyen Q.T., Nguyen T., Ho S.T., 2018, *Kinetics of gas-phase photooxidation of p-xylene on nano TiO<sub>2</sub> P25 thin film*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 9(4), pp. 045006.
- [114] Abid H.R., Pham G.H., Ang H.-M., Tade M.O., Wang S., 2012, *Adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on Zr-metal organic frameworks*, Journal of Colloid and Interface Science, 366, pp. 120-124.
- [115] Glover T.G., Peterson G.W., Schindler B.J., Britt D., Yaghi O., 2011, *MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption*, Chemical Engineering Science, 66(2), pp. 163-170.
- [116] Nguyễn Quốc Tuấn, 2010, *Quang oxi hóa p-xylene trên các hệ xúc tác TiO<sub>2</sub> biến tính*, Luận án tiến sĩ hóa học, Viện HLKH&CNVN, pp.
- [117] Lưu Cẩm Lộc, 2017, *Động học phản ứng xúc tác*. Nhà xuất bản Đại học quốc gia TP. Hồ Chí Minh.
- [118] Temkin M.I., 1976, *Relaxation speed of two-stage catalytic reaction*, Kinetics and Catalysis, 17(5), pp. 1095-1099.
- [119] Maryam Shaterian M.E., Davarkhah Rabbani, Morteza Asghari, Masoud Salavati-Niasari, 2014, *Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of LaMnO<sub>3</sub> Nanoparticles*, pp. 213-217.
- [120] Ansari A.A., Ahmad N., Alam M., Adil S.F., Ramay S.M., Albadri A., Ahmad A., Al-Enizi A.M., Alrayes B.F., Assal M.E., 2019, *Physico-chemical properties and catalytic activity of the sol-gel prepared Ce-ion doped LaMnO<sub>3</sub> perovskites*, Scientific Reports, 9(1), pp. 1-12.

- [121] Mozhgan Khorasani-Motlagh M.N., Akram Ahanin-Jan, 2012, *Ultrasonic and microwave-assisted co-precipitation synthesis of pure phase LaFeO<sub>3</sub> perovskite nanocrystals*, J Iran Chem Soc, 9, pp. 833–839.
- [122] Hernández E., Sagredo V., Delgado G., 2015, *Synthesis and magnetic characterization of LaMnO<sub>3</sub> nanoparticles*, Revista Mexicana de Física, 61(3), pp. 166-169.
- [123] Das N., Bhattacharya D., Sen A., Maiti H.S., 2009, *Sonochemical synthesis of LaMnO<sub>3</sub> nano-powder*, Ceramics International, 35(1), pp. 21-24.
- [124] Weifan C., Fengsheng L., Leili L., Yang L., 2006, *One-step synthesis of nanocrystalline perovskite LaMnO<sub>3</sub> powders via microwave-induced solution combustion route*, Journal of Rare Earths, 24(6), pp. 782-787.
- [125] S. Daengsakul, C. Mongkolkachit, C. Thomas, Ian Thomas, Sineenat Siri, V. Amornkitbamrung, S. Maensiri, 2009, *Synthesis and characterization of LaMnO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by a simple thermal hydro-decomposition method*, Optoelectronics and advanced materials-rapid communications, 3(2), pp. 106-109.
- [126] Li Y., Xue L., Fan L., Yan Y., 2009, *The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol–gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO<sub>3</sub> powders*, Journal of Alloys and Compounds, 478(1), pp. 493-497.
- [127] Li Y., Yao S., Xue L., Yan Y., 2009, *Sol–gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO<sub>3</sub> powders and photocatalytic properties*, Journal of materials science, 44(16), pp. 4455-4459.
- [128] Phokha S., Pinitsoontorn S., Maensiri S., Rujirawat S., 2014, *Structure, optical and magnetic properties of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by polymerized complex method*, Journal of sol-gel science and technology, 71(2), pp. 333-341.
- [129] Shafi P.M., Joseph N., Karthik R., Shim J.-J., Bose A.C., Ganesh V., 2021, *Lemon juice-assisted synthesis of LaMnO<sub>3</sub> perovskite nanoparticles for electrochemical detection of dopamine*, Microchemical Journal, 164, pp. 105945.
- [130] Flores-Lasluisa J.X., Huerta F., Cazorla-Amorós D., Morallón E., 2019, *Structural and morphological alterations induced by cobalt substitution in LaMnO<sub>3</sub> perovskites*, Journal of Colloid and Interface Science, 556, pp. 658-666.

- [131] Luo H., Guo J., Shen T., Zhou H., Liang J., Yuan S., 2020, *Study on the catalytic performance of LaMnO<sub>3</sub> for the RhB degradation*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 109, pp. 15-25.
- [132] Dudric R., Vladescu A., Rednic V., Neumann M., Deac I., Tetean R., 2014, *XPS study on La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> compounds*, Journal of Molecular Structure, 1073, pp. 66-70.
- [133] Jawhari A.H., Hasan N., Radini I.A., Narasimharao K., Malik M.A., 2022, *Noble metals deposited LaMnO<sub>3</sub> nanocomposites for photocatalytic H<sub>2</sub> Production*, Nanomaterials, 12(17), pp. 2985.
- [134] Wei Z.-X., Wang Y., Liu J.-P., Xiao C.-M., Zeng W.-W., 2012, *Synthesis, magnetization and photocatalytic activity of LaFeO<sub>3</sub> and LaFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5-x</sub>O<sub>3-δ</sub>*, Materials Chemistry and Physics, 136(2-3), pp. 755-761.
- [135] Su H., Jing L., Shi K., Yao C., Fu H., 2010, *Synthesis of large surface area LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles by SBA-16 template method as high active visible photocatalysts*, Journal of Nanoparticle Research, 12(3), pp. 967-974.
- [136] Santos V., Pereira M., Órfão J., Figueiredo J., 2010, *The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds*, Applied Catalysis B: Environmental, 99(1-2), pp. 353-363.
- [137] Tetsuya Kida , Guoqing Guan, Yoshida A., 2003, *LaMnO<sub>3</sub>/CdS nanocomposite: a new photocatalyst for hydrogen production from water under visible light irradiation*, Chemical Physics Letters, 371(5), pp. 563-567.
- [138] Nguyễn Thị Thùy Vân, Lưu Cẩm Lộc, Ngô Thị Minh Thư, TRương Đàm Thái Vinh, Nguyễn Trí, Hoàng Tiến Cường, Hà Cẩm Anh, 2016, *Điều chế và ứng dụng xúc tác quang TiO<sub>2</sub> dạng màng trong xử lý các hợp chất hữu cơ ở pha khí*, Hội nghị khoa học lần 10, Trường Đại học Khoa học tự nhiên-ĐHQG-HCM,, pp.
- [139] Chang H.T., Wu N.-M., Zhu F., 2000, *A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO<sub>2</sub> catalyst*, Water Research, 34(2), pp. 407-416.
- [140] Maira A.J., Yeung K.L., Soria J., Coronado J., Belver C., Lee C., Augugliaro V., 2001, *Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO<sub>2</sub> catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 29(4), pp. 327-336.

- [141] Einaga H., Futamura S., Ibusuki T., 1999, *Photocatalytic decomposition of benzene over TiO<sub>2</sub> in a humidified airstream*, Physical Chemistry Chemical Physics, 1(20), pp. 4903-4908.
- [142] Nakayama S., 2001, *LaFeO<sub>3</sub> perovskite-type oxide prepared by oxide-mixing, co-precipitation and complex synthesis methods*, Journal of Materials Science, 36, pp. 5643 – 5648.
- [143] Parida K., Reddy K., Martha S., Das D., Biswal N., 2010, *Fabrication of nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub>: an efficient sol–gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition*, International Journal of Hydrogen Energy, 35(22), pp. 12161-12168.
- [144] Khorasani-Motlagh M., Noroozifar M., Ahanin-Jan A., 2012, *Ultrasonic and microwave-assisted co-precipitation synthesis of pure phase LaFeO<sub>3</sub> perovskite nanocrystals*, Journal of the Iranian Chemical Society, 9(5), pp. 833-839.
- [145] Gosavi P.V., Biniwale R.B., 2010, *Pure phase LaFeO<sub>3</sub> perovskite with improved surface area synthesized using different routes and its characterization*, Materials Chemistry and Physics, 119(1), pp. 324-329.
- [146] Vijayaraghavan T., Sivasubramanian R., Hussain S., Ashok A., 2017, *A facile synthesis of LaFeO<sub>3</sub>-based perovskites and their application towards sensing of neurotransmitters*, ChemistrySelect, 2(20), pp. 5570-5577.
- [147] Thirumalairajan S., Giriya K., Ganesh V., Mangalaraj D., Viswanathan C., Ponpandian N., 2013, *Novel synthesis of LaFeO<sub>3</sub> nanostructure dendrites: a systematic investigation of growth mechanism, properties, and biosensing for highly selective determination of neurotransmitter compounds*, Crystal Growth & Design, 13(1), pp. 291-302.
- [148] Fa-tang Li, Ying Liu, Zhi-min Sun, Rui-hong Liu, Cheng-guang Kou, Ye Zhao, Di-shun Zhao, 2011, *Facile preparation of porous LaFeO<sub>3</sub> nanomaterial by self-combustion of ionic liquids*, Materials Letters, 65, pp. 406–408.
- [149] Abdur Razzaque Sarker, 2015, *Synthesis of High Quality LaCoO<sub>3</sub> Crystals Using Water Based Sol-Gel Method*, International Journal of Materials Science and Applications, 4, pp. 159-164.
- [150] Li S., Jing L., Fu W., Yang L., Xin B., Fu H., 2007, *Photoinduced charge property of nanosized perovskite-type LaFeO<sub>3</sub> and its relationships with*

- photocatalytic activity under visible irradiation*, Materials Research Bulletin, 42(2), pp. 203-212.
- [151] Attera Worayingyong, Praewpilin Kangvansura, Siritha Ausadasuk, Piyasan Praserttham, 2008, *The effect of preparation: Pechini and Schiff base methods, on adsorbed oxygen of LaCoO<sub>3</sub> perovskite oxidation catalysts*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 315, pp. 217–225.
- [152] Supachai Sompech, Autcharaporn Srion, Apinon Nuntiya, 2012, *Synthesis of perovskite-type lanthanum cobalt oxide powders by mechanochemical activation method*, ScienceAsia, 38, pp. 102–107.
- [153] Guozhong Cao, 2003, *Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications*, Chapter 8, pp. 329 – 391.
- [154] Jun-Chao Ding, Hua-Yao Li, Ze-Xing Cai, Xiao-Dong Zhang, Xin Guo, 2013, *LaCoO<sub>3</sub>-based sensors with high sensitivity to carbon monoxide*, Royal Society of Chemistry, pp. 1-7.
- [155] Won Young Jung, Young In Song, Kwon Taek Lim, Gun Dae Lee, Man Sig Lee, Seong-Soo Hong, 2015, *Catalytic oxidation of benzene over LaCoO<sub>3</sub> perovskite-type oxides prepared using microwave process*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 15, pp. 652–655.
- [156] Nicoleta Corneia, Simona Ferarua, Ion Bulimestrub, Andrei Victor Sanduc, Mita C., 2014, *Influence of type of precursors on the sol-gel synthesis of the LaCoO<sub>3</sub> nanoparticles*, Acta Chemica Iasi, 22, pp. 1-12.
- [157] Seguel J., Leal E., Zarate X., Saavedra-Torres M., Schott E., de León J.D., Blanco E., Escalona N., Pecchi G., Sepúlveda C., 2021, *Conversion of levulinic acid over Ag substituted LaCoO<sub>3</sub> perovskite*, Fuel, 301, pp. 121071.
- [158] Sakthivel M., Ramaraj S., Chen S.-M., Dinesh B., 2018, *Synthesis of rose like structured LaCoO<sub>3</sub> assisted functionalized carbon nanofiber nanocomposite for efficient electrochemical detection of anti-inflammatory drug 4-aminoantipyrine*, Electrochimica Acta, 260, pp. 571-581.
- [159] Qin W., Yuan Z., Gao H., Zhang R., Meng F., 2021, *Perovskite-structured LaCoO<sub>3</sub> modified ZnO gas sensor and investigation on its gas sensing mechanism by first principle*, Sensors and Actuators B: Chemical, 341, pp. 130015.

- [160] Jiang X., Dong Y., Zhang Z., Li J., Qian J., Gao D., 2021, *Cation substitution of B-site in LaCoO<sub>3</sub> for bifunctional oxygen electrocatalytic activities*, Journal of Alloys and Compounds, 878, pp. 160433.
- [161] L. Tepech-Carrillo, A. Escobedo-Morales, A. Pérez-Centeno, E. Chigo-Anota, J. F. Sánchez-Ramírez, E. López-Apreza, J. Gutiérrez-Gutiérrez, 2016, *Preparation of Nanosized LaCoO<sub>3</sub> through Calcination of a Hydrothermally Synthesized Precursor*, Journal of Nanomaterials, pp. 1-7.
- [162] Patrick Herve Tchoua Ngamou, Naoufal Bahlawane, 2010, *Influence of the Arrangement of the Octahedrally Coordinated Trivalent Cobalt Cations on the Electrical Charge Transport and Surface Reactivity*, Chemistry of Materials, 22, pp. 4158–4165.
- [163] al J.H.C.e., 2008, *A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability*, J Am Chem Soc, 42, pp. 13850-1.
- [164] Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P., 2008, *A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability*, J. Am. Chem. Soc., 42, pp. 13850-1.
- [165] Nguyen L.T., Nguyen T.T., Nguyen K.D., Phan N.T., 2012, *Metal–organic framework MOF-199 as an efficient heterogeneous catalyst for the aza-Michael reaction*, Applied Catalysis A: General, 425, pp. 44-52.
- [166] Wiersum A.D., Soubeyrand-Lenoir E., Yang Q., Moulin B., Guillerm V., Yahia M.B., Bourrelly S., Vimont A., Miller S., Vagner C., 2011, *An evaluation of UiO-66 for gas-based applications*, Chemistry–An Asian Journal, 6(12), pp. 3270-3280.
- [167] Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P., 2008, *A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability*, J Am Chem Soc, 130(42), pp. 13850-1.
- [168] Abid H.R., Tian H., Ang H.-M., Tade M.O., Buckley C.E., Wang S., 2012, *Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage*, Chemical Engineering Journal, 187(0), pp. 415-420.

- [169] Chen Q., He Q., Lv M., Xu Y., Yang H., Liu X., Wei F., 2015, *Selective adsorption of cationic dyes by UiO-66-NH<sub>2</sub>*, Applied Surface Science, 327, pp. 77-85.
- [170] Luu C.L., Van Nguyen T.T., Nguyen T., Hoang T.C., 2015, *Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH<sub>2</sub>*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 6(2), pp. 025004.
- [171] Yang Q., Wiersum A.D., Llewellyn P.L., Guillerm V., Serre C., Maurin G., 2011, *Functionalizing porous zirconium terephthalate UiO-66(Zr) for natural gas upgrading: a computational exploration*, Chemical Communications, 47(34), pp. 9603-9605.
- [172] Jung S.H., Khan N.A., Hasan Z., 2012, *Analogous porous metal-organic frameworks: synthesis, stability and application in adsorption*, CrystEngComm, 14(21), pp. 7099.
- [173] Rowsell J.L.C., Yaghi O.M., 2006, *Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks*, J. Am. Chem. Soc., 128, pp. 1304-1315.
- [174] Stock N., Biswas S., 2012, *Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites*, Chem. Rev., 112, pp. 933-969.
- [175] Caskey S.R., Wong-Foy A.G., Matzger A.J., 2008, *Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores*, J. Am. Chem. Soc., 130, pp. 10870-10871.
- [176] Glover T.G., Peterson G.W., Schindler B.J., Britt D., Yaghi O., 2011, *MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption*, Chemical Engineering Science 66, pp. 163-170.
- [177] Patterson A., 1939, *The Scherrer formula for X-ray particle size determination*, Physical review, 56(10), pp. 978.
- [178] Millward A.R., Yaghi O.M., 2005, *Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature*, Journal of the American Chemical Society, 127(51), pp. 17998-17999.
- [179] Tan K., Zuluaga S., Gong Q., Canepa P., Wang H., Li J., Chabal Y.J., Thonhauser T., 2014, *Water reaction mechanism in metal organic*

- frameworks with coordinatively unsaturated metal ions: MOF-74*, Chemistry of Materials, 26(23), pp. 6886-6895.
- [180] Rowsell J.L., Yaghi O.M., 2006, *Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal– organic frameworks*, Journal of the American Chemical Society, 128(4), pp. 1304-1315.
- [181] Yue Y., Qiao Z.-A., Fulvio P.F., Binder A.J., Tian C., Chen J., Nelson K.M., Zhu X., Dai S., 2013, *Template-free synthesis of hierarchical porous metal– organic frameworks*, Journal of the American Chemical Society, 135(26), pp. 9572-9575.
- [182] Wu H., Zhou W., Yildirim T., 2009, *High-capacity methane storage in metal– organic frameworks M2 (dhtp): the important role of open metal sites*, Journal of the American Chemical Society, 131(13), pp. 4995-5000.
- [183] Botas J.A., Calleja G., Sánchez-Sánchez M., Orcajo M.G., 2011, *Effect of Zn/Co ratio in MOF-74 type materials containing exposed metal sites on their hydrogen adsorption behaviour and on their band gap energy*, International journal of hydrogen energy, 36(17), pp. 10834-10844.
- [184] Cam L.L., Nguyen T., Phung A.N., Cam A.H., Thanh T.N., Thuy D.N.L., Tien C.H., 2020, *Kinetics of photocatalytic degradation of gaseous p-xylene on UiO-66-NH<sub>2</sub> and LaFeO<sub>3</sub> thin films under combined illumination of ultraviolet and visible lights*, International Journal of Chemical Kinetics, 52(1), pp. 35-51.
- [185] Luu C.L., Van Nguyen T.T., Nguyen T., Nguyen P.A., Hoang T.C., Ha C.A., 2017, *Thin film nano-photocatalysts with low band gap energy for gas phase degradation of p-xylene: TiO<sub>2</sub> doped Cr, UiO66-NH<sub>2</sub> and LaBO<sub>3</sub> (B= Fe, Mn, and Co)*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 9(1), pp. 015003.
- [186] Putta T., Lu M.-C., Anotai J., 2011, *Photocatalytic activity of tungsten-doped TiO<sub>2</sub> with hydrothermal treatment under blue light irradiation*, Journal of Environmental Management, 92(9), pp. 2272-2276.
- [187] Lv K., Zuo H., Sun J., Deng K., Liu S., Li X., Wang D., 2009, *(Bi, C and N) codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Journal of Hazardous Materials, 161(1), pp. 396-401.



- [188] Shen P.-S., Tseng C.-M., Kuo T.-C., Shih C.-K., Li M.-H., Chen P., 2015, *Microwave-assisted synthesis of titanium dioxide nanocrystalline for efficient dye-sensitized and perovskite solar cells*, Solar Energy, 120, pp. 345-356.
- [189] Nguyen Thi Thuy V., Luu Cam L., Nguyen T., Nguyen Phung A., Ha Cam A., Nguyen Thanh T., Nguyen Lam Thuy D., Hoang Tien C., 2020, *Kinetics of photocatalytic degradation of gaseous p-xylene on UiO-66-NH<sub>2</sub> and LaFeO<sub>3</sub> thin films under combined illumination of ultraviolet and visible lights*, International Journal of Chemical Kinetics, 52(1), pp. 35-51.
- [190] Ibusuki T., Takeuchi K., 1986, *Toluene oxidation on UV-irradiated titanium dioxide with and without O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O at ambient temperature*, Atmospheric Environment (1967), 20(9), pp. 1711-1715.
- [191] Peral J., Ollis D.F., 1992, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation*, Journal of Catalysis, 136(2), pp. 554-565.
- [192] Chang C.-P., Chen J.-N., Lu M.-C., 2003, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of acetone for air purification by near UV-irradiated titanium dioxide*, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 38(6), pp. 1131-1143.
- [193] Luu C.L., Nguyen Q.T., Ho S.T., Nguyen T., 2013, *Characterization of the thin layer photocatalysts TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 4(3), pp. 035003.
- [194] Wang C.-C., Zhang Z., Ying J.Y., 1997, *Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania*, Nanostructured Materials, 9(1-8), pp. 583-586.
- [195] Zhang Z., Wang C.-C., Zakaria R., Ying J.Y., 1998, *Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts*, The Journal of Physical Chemistry B, 102(52), pp. 10871-10878.
- [196] Yuan W., Lin Y., Yang W., 2004, *Molecular sieving MFI-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers*, Journal of the American Chemical Society, 126(15), pp. 4776-4777.
- [197] Kiperman S.L., 1979, *Basis of kinetics in heterogeneous catalysis*. Chemistry, Moscow (in Russian).

- [198] Wang K.-H., Hsieh Y.-H., Lin C.-H., Chung C.-Y., 1999, *The study of the photocatalytic degradation kinetics for dichloroethylene in vapor phase*, Chemosphere, 39(9), pp. 1371-1384.
- [199] Dibble L.A., Raupp G.B., 1990, *Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide*, Catalysis Letters, 4(4-6), pp. 345-354.
- [200] Jacoby W.A., Blake D.M., Noble R.D., Koval C.A., 1995, *Kinetics of the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis*, Journal of Catalysis, 157(1), pp. 87-96.
- [201] Gerischer H., Heller A., 1991, *The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles*, The Journal of physical chemistry, 95(13), pp. 5261-5267.
- [202] Raupp G.B., Junio C.T., 1993, *Photocatalytic oxidation of oxygenated air toxics*, Applied Surface Science, 72(4), pp. 321-327.
- [203] Kim S.B., Hong S.C., 2002, *Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 35(4), pp. 305-315.
- [204] Augugliaro V., Coluccia S., Loddo V., Marchese L., Martra G., Palmisano L., Schiavello M., 1999, *Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO<sub>2</sub> catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation*, Applied Catalysis B: Environmental, 20(1), pp. 15-27.
- [205] Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R., 1988, *Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and desert sand*, Environmental Science & Technology, 22(7), pp. 798-806.
- [206] Anderson M.A., Yamazakinishida S., Salvador C.M., 1993, *Photocatalytic purification and treatment of water and air*. Elsevier, Amsterdam,. p. 405.
- [207] Al-Sayyed G., D'Oliveira J.-C., Pichat P., 1991, *Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 58(1), pp. 99-114.
- [208] Mills A., Le Hunte S., 1997, *An overview of semiconductor photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108(1), pp. 1-35.

## PHỤ LỤC

**Phụ lục 1.** Độ chuyển hóa của *p*-xylen ( $X_{p\text{-xylen}}$ ) theo thời gian phản ứng ( $t$ ) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen ( $H_{p\text{-xylen}}$ ) trong 60 phút trên các xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  với tỉ lệ tác chất khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{LaMnO}_3} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_{p\text{-xylen}} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,18 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ ;  $T_{\text{nung}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{nung}} = 2 \text{ giờ}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylen}}$ (%)		
	1La1,2Mn	1La1Mn	1,2La1Mn
5	5	35,15	87,81
10	10	27,01	56,31
15	15	17,44	51,92
20	20	16,78	46,66
25	25	15,48	44,71
30	30	18,09	-
35	35	11,63	39,19
40	40	11,03	39,31
45	45	11,96	36,25
50	50	9,70	39,25
55	55	13,82	36,23
60	60	15,96	38,96
$H_{60} (\text{g}_{\text{xy}}/\text{g}_{\text{xt}})$	0,55	1,57	0,66

**Phụ lục 2.** Độ chuyển hóa của *p*-xylen ( $X_{p\text{-xylen}}$ ) theo thời gian phản ứng (t) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen trong 60 phút ( $H_{60}$ ) trên các xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  nung ở điều kiện khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{LaMnO}_3} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_{p\text{-xylen}} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,18 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ )

T (phút)	$X_{p\text{-xylen}}$ (%)					
	LaMn-450-2	LaMn-500-2	LaMn-550-2	LaMn-600-2	LaMn-500-1	LaMn-500-3
5	80,82	87,81	82,05	54,26	79,80	78,88
10	55,15	56,31	55,89	40,26	43,87	47,90
15	45,85	51,92	42,80	30,29	37,00	42,56
20	43,27	46,66	38,09	34,15	35,09	37,97
25	39,76	44,71	35,57	32,52	29,37	35,88
30	38,44	-	35,78	28,29	30,21	33,40
35	36,46	39,19	33,66	28,32	27,50	33,47
40	38,75	39,31	-	25,63	25,51	32,21
45	33,40	36,25	32,82	27,75	26,00	33,29
50	37,64	39,25	32,43	24,20	27,98	-
55	34,11	36,23	31,78	25,31	29,36	32,95
60	32,66	38,96	29,88	27,21	29,42	27,26
$H_{60}$ ( $\text{g}_{\text{xylen}}/\text{g}_{\text{xt}}$ )	1,46	1,57	1,36	1,07	1,17	1,33

**Phụ lục 3.** Độ chuyển hóa của *p*-xylen ( $X_{p\text{-xylen}}$ ) theo thời gian phản ứng ( $t$ ) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen trong 60 phút ( $H_{60}$ ) trên các xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  với hàm lượng hơi nước khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{LaMnO}_3} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_{p\text{-xylen}} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylen}}$ (%)		
	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 8,65 \text{ mg/L}$	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,18 \text{ mg/L}$	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 25,57 \text{ mg/L}$
5	77,76	87,81	77,10
10	52,81	56,31	49,22
15	47,31	51,92	42,37
20	38,58	46,66	-
25	39,68	44,71	35,77
30	36,30	-	30,64
35	36,01	39,19	35,87
40	36,39	39,31	-
45	34,66	36,25	28,43
50	31,67	39,25	27,32
55	34,10	36,23	26,32
60	35,38	38,96	31,61
$H_{60} (\text{g}_{\text{xylen}}/\text{g}_{\text{xt}})$	1,41	1,57	1,27

**Phụ lục 4.** Độ chuyển hóa của *p*-xylen ( $X_{p\text{-xylen}}$ ) theo thời gian phản ứng ( $t$ ) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen trong 60 phút ( $H_{60}$ ) trên các xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  với hàm lượng oxy khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{LaMnO}_3} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_{p\text{-xylen}} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,18 \text{ mg/L}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylen}}$ (%)			
	$C_{\text{O}_2} = 150 \text{ mg/L}$	$C_{\text{O}_2} = 200 \text{ mg/L}$	$C_{\text{O}_2} = 250 \text{ mg/L}$	$C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$
5	65,10	69,52	84,17	87,81
10	42,94	52,59	55,26	56,31
15	38,33	49,05	45,33	51,92
20	31,92	36,10	37,90	46,66
25	31,63	35,09	39,50	44,71
30	30,24	35,93	-	-
35	-	33,06	35,82	39,19
40	28,16	32,76	-	39,31
45	28,30	27,13	36,34	36,25
50	23,74	27,99	-	39,25
55	-	31,89	37,91	36,23
60	22,16	25,29	36,88	38,96
$H_{60}$ ( $\text{g}_{\text{xylen}}/\text{g}_{\text{xt}}$ )	1,12	1,29	1,47	1,57

**Phụ lục 5.** Độ chuyển hóa của *p*-xylene ( $X_{p\text{-xylene}}$ ) theo thời gian phản ứng ( $t$ ) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene ( $H_{60}$ ) trên các xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  nung ở nhiệt độ khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{LaFeO}_3} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_{p\text{-xylene}} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,2 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ ;  $t_{\text{nung}} = 2 \text{ giờ}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylene}}$ (%)			
	LaFe-400-2	LaFe-450-2	LaFe-500-2	LaFe-550-2
5	97	90,9	96,2	95,6
10	47,3	52,6	64,9	47,3
15	38,1	39,2	49,8	40,5
20	33,1	38,9	42,4	34,7
25	31,9	33,5	39,5	31,4
30	31,8	32,3	37	26,2
35	27,7	24,7	37,1	–
40	–	21,8	31,9	–
45	23,9	21,5	–	21,3
50	30,7	19,1	30,7	27,5
55	27,9	–	29,5	21,2
60	25,1	18,3	26,3	23,2
$H_{60}$ (g/g <sub>xt</sub> )	1,22	1,15	1,46	1,14

**Phụ lục 6.** Độ chuyển hóa của *p*-xylene ( $X_{p\text{-xylene}}$ ) theo thời gian phản ứng ( $t$ ) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene trong 60 phút ( $H_{60}$ ) trên các xúc tác  $\text{LaFeO}_3$  nung trong thời gian khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{LaFeO}_3} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_{p\text{-xylene}} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,2 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ ;  $T_{\text{nung}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylene}}$ (%)			
	LaFe-500-1	LaFe-500-2	LaFe-500-3	LaFe-500-4
5	84,7	91,7	100	95,9
10	56,2	61,9	71,3	66,6
15	43,6	47,5	55,9	51,7
20	36,8	40,4	55,3	47,9
25	35,8	37,6	48,4	43
30	34,8	35,3	45,4	40,3
35	–	35,4	38,8	37,1
40	31,6	30,4	41,7	36,1
45	–	–	38	36,5
50	28,1	29,2	34,7	32
55	30	28,2	36	32,1
60	25,4	25,1	35,6	30,3
$H_{60}$ (g/g <sub>xt</sub> )	1,32	1,46	1,70	1,28



**Phụ lục 7.** Độ chuyển hóa của *p*-xylene ( $X_{p\text{-xylene}}$ ) theo thời gian phản ứng (t) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene trong 60 phút ( $H_{60}$ ) trên các xúc tác LaFe-500-3 với hàm lượng hơi nước khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{LaFeO}_3} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_{p\text{-xylene}} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ ;  $T_{\text{nung}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{nung}} = 3 \text{ giờ}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylene}}$ (%)			
	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 4,70, \text{mg/L}$	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 8,65 \text{ mg/L}$	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,2 \text{ mg/L}$	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 25,6 \text{ mg/L}$
5	71,3	64	100	95,5
10	52,5	41,4	71,3	–
15	32,2	32,3	55,9	37,1
20	26,6	29,5	55,3	–
25	–	26,7	48,4	29,1
30	21,9	27,3	45,4	–
35	24,6	28,6	38,8	27
40	22,1	26,8	41,7	29,3
45	21,1	21,1	38	25,3
50	20,8	–	34,7	19,3
55	16,5	18,1	36	24,6
60	17,6	23,9	35,6	19,4
$H_{60}$ (g/g <sub>xt</sub> )	0,97	1,03	1,70	1,17

**Phụ lục 8.** Độ chuyển hóa của *p*-xylene ( $X_{p\text{-xylene}}$ ) theo thời gian phản ứng (t) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene trong 60 phút ( $H_{60}$ ) trên các xúc tác  $\text{LaCoO}_3$  nung ở điều kiện khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{LaCoO}_3} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_{p\text{-xylene}} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,2 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ )

T (phút)	$X_{p\text{-xylene}}$ (%)					
	LaCo- 500-2	LaCo- 550-2	LaCo- 600-2	LaCo- 600-3	LaCo- 600-4	LaCo- 600-5
5	49,2	56,1	64,3	72,9	59,8	52,6
10	36,7	39,9	43,5	50,4	39,4	38,6
15	30,8	33,8	35	43,4	37,7	34,8
20	–	31,1	29,8	39,9	34,9	–
25	28,9	30	26,1	–	32,2	28,1
30	26,5	26,7	26,1	33,3	30,7	25,7
35	24,6	–	23,9	33,4	–	25,2
40	25,4	24,1	22,1	33,8	28	24,7
45	25,6	22,9	21,5	–	–	25,5
50	26	–	24,1	28,6	27,9	23,4
55	22,9	20,9	23,7	26,8	27,8	–
60	22	20	22,3	25,2	26,8	20,1
$H_{60}$ (g/g <sub>xt</sub> )	0,99	1,00	1,01	1,29	1,16	1,00

**Phụ lục 9.** Độ chuyển hóa của *p*-xylene ( $X_{p\text{-xylene}}$ ) theo thời gian phản ứng (t) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene trong 60 phút ( $H_{60}$ ) trên xúc tác LaCo-600-3 với hàm lượng hơi nước khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{LaCoO}_3} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_{p\text{-xylene}} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylene}}$ (%)			
	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 4,70$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 8,65$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,2$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 25,6$ mg/L
5	70,3	58,2	72,9	71,1
10	42,7	45	50,4	40,4
15	43	38,6	43,4	–
20	–	29,5	39,9	35,5
25	–	30,1	–	30,6
30	34,1	28	33,3	–
35	–	–	33,4	27,4
40	29,1	32,7	33,8	27,9
45	20,5	–	–	25,2
50	16,2	26,8	28,6	25,5
55	20,1	29	26,8	21,1
60	15,8	22,7	25,2	23
$H_{60}$ (g/g <sub>xt</sub> )	1,10	1,14	1,29	1,12

**Phụ lục 10.** Độ chuyển hóa của *p*-xylene ( $X_{p\text{-xylene}}$ ) theo thời gian phản ứng (t) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene trong 60 phút ( $H_{60}$ ) trên xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> với hàm lượng hơi nước khác nhau dưới ánh sáng hỗn hợp (chế độ I) ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $C_{p\text{-xylene}} = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 15 \text{ mg}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylene}}$ (%)			
	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 4,70$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 8,6$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,2$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 25,6$ mg/L
5	96,61	88,34	88,04	91,02
10	54,12	49,81	51,36	47,27
15	44,07	44,59	-	43,07
20	35,01	33,23	43,29	33,00
25	-	36,07	34,02	30,55
30	-	26,68	28,91	29,75
35	45,96	29,32	29,14	30,63
40	36,00	26,63	30,24	23,30
45	33,57	35,60	30,34	20,66
50	28,84	30,30	29,21	25,26
55	21,80	26,17	20,64	22,42
60	25,00	32,96	21,19	15,25
$H_{60}$ (g/g <sub>xt</sub> )	1,3	1,28	1,27	1,15

**Phụ lục 11.** Độ chuyển hóa của *p*-xylene ( $X_{p\text{-xylene}}$ ) theo thời gian phản ứng ( $t$ ) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene trong 60 phút ( $H_{60}$ ) trên xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub> với hàm lượng oxi khác nhau dưới ánh sáng hỗn hợp (chế độ I) ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $C_{p\text{-xylene}} = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 15 \text{ mg}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylene}}$ (%)			
	$C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$	$C_{\text{O}_2} = 250 \text{ mg/L}$	$C_{\text{O}_2} = 200 \text{ mg/L}$	$C_{\text{O}_2} = 150 \text{ mg/L}$
5	88,34	99,67	88,16	79,11
10	49,81	58,37	51,54	49,11
15	44,59	40,57	36,36	37,22
20	33,23	37,15	37,59	34,69
25	36,07	30,82	28,24	27,52
30	26,68	23,14	26,21	33,13
35	29,32	26,57	24,80	26,11
40	26,63	22,15	26,33	18,25
45	35,60	21,73	20,22	26,90
50	30,30	23,23	22,19	22,68
55	26,17	24,75	28,12	24,31
60	32,96	17,86	19,19	25,44
$H_{60}$ ( $\text{g/g}_{\text{cat}}$ )	1,28	1,15	1,12	1,11

**hụ lục 12.** Độ chuyển hóa của *p*-xylene ( $X_{p\text{-xylene}}$ ) theo thời gian phản ứng (t) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylene trong 60 phút ( $H_{60}$ ) trên xúc tác UiO66 với hàm lượng hơi nước khác nhau dưới ánh sáng hỗn hợp (chế độ I) ( $V = 3 \text{ L/h}$ ,  $C_{p\text{-xylene}} = 19 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 15 \text{ mg}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylene}}$ (%)			
	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 4,70$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 8,65$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,18$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 25,57$ mg/L
5	65,7	46,8	57,3	52,8
10	60,3	26,6	47,0	44,2
15	48,8	20,7	44,2	35,7
20	32,5	19,1	37,6	28,0
25	25,9	22,0	35,2	28,0
30	14,8	15,1	34,6	27,1
35	13,6	14,7	32,8	23,7
40	13,0	13,1	30,3	21,6
45	12,8	13,0	28,6	19,5
50	10,6	11,6	25,2	14,9
55	8,00	7,7	20,1	9,97
60	7,50	7,3	15,4	7,0
$H_{60} \text{ (g/gxt)}$	0,89	0,83	1,12	0,91

**Phụ lục 13.** Độ chuyển hóa của *p*-xylen ( $X_{p\text{-xylen}}$ ) theo thời gian phản ứng (t) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen ( $H_{p\text{-xylen}}$ ) trong 60 phút trên các xúc tác Zn-MOF-74 : TiO<sub>2</sub> với tỉ lệ tác chất khác nhau ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{LaMnO}_3} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_{p\text{-xylen}} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,18 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylen}}$ (%)		
	Zn-MOF-74 : TiO <sub>2</sub> = 2:1	Zn-MOF-74 : TiO <sub>2</sub> = 1:1	Zn-MOF-74 : TiO <sub>2</sub> = 1:2
5	64,0	57,6	56,3
10	50,5	42,4	48,5
15	39,6	35,2	37,3
20	38,2	33,3	34,8
25	29,9	30,8	
30	35,1	28,7	25,6
35	33,3	29,6	24,5
40	29,9	21,1	23,6
45	24,6	13,3	24,4
50	27,3	24,4	21,4
55	31,4	24,6	22,1
60	26,5	23,5	19,5
$H_{60}$ ( $g_{\text{xylen}}/g_{\text{xt}}$ )	1,25	1,10	1,06

**Phụ lục 14.** Độ chuyển hóa của *p*-xylen ( $X_{p\text{-xylen}}$ ) theo thời gian phản ứng ( $t$ ) và hiệu suất chuyển hóa *p*-xylen ( $H_{p\text{-xylen}}$ ) trong 60 phút trên các xúc tác Zn-MOF-74 :  $\text{TiO}_2$  ở hàm lượng hơi nước khác nhau dưới ánh sáng hỗn hợp UV-LED (chế độ chiếu sáng I) ( $V = 3 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{LaMnO}_3} = 15 \text{ mg}$ ;  $C_{p\text{-xylen}} = 19 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$ )

t (phút)	$X_{p\text{-xylene}}$ (%)			
	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 4,70$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 8,65$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 15,18$ mg/L	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 25,57$ mg/L
5	56,0	64,0	60,8	60,0
10	40,7	50,5	48,0	46,4
15	43,9	39,6	40,5	42,1
20	8,0	38,2	36,8	35,0
25	29,5	29,9	34,8	33,4
30	28,0	35,1	29,3	32,5
35	13,8	33,3	34,1	29,5
40	26,2	29,9	24,7	22,2
45	25,0	24,6	27,6	25,5
50	24,4	27,3	25,9	29,9
55	22,5	31,4	26,2	23,9
60	19,98	26,48	24,16	20,99
$H_{60}$ (g/g <sub>xt</sub> )	1,08	1,25	1,17	1,15



**Phụ lục 15:** Kết quả nghiên cứu động học phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene trên màng mỏng xúc tác UiO66-NH<sub>2</sub>

TN	$m_{xt}$	V	$X_{xyl}$	$P_{xyl}$	$P_{O_2}$	$P_{CO_2}$	$P_{H_2O}$	$r_{exp}$	$r_{cal}$	Sai số
	mg	L/h		hPa	hPa	hPa	hPa	molh <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	molh <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	%
1	18	3	0,63	0,81	195,64	10,94	17,84	0,0095	0,0072	24,1
2	20	6	0,43	1,24	200,21	7,46	15,66	0,0117	0,0111	4,6
3	20,6	9	0,31	1,49	202,84	5,46	14,41	0,0124	0,0133	7,3
4	16,7	12	0,21	1,71	205,18	3,68	13,30	0,0138	0,0153	10,9
5	16,7	18	0,15	1,86	206,67	2,54	12,59	0,0143	0,0165	15,7
9	17,6	3	0,59	1,60	185,80	18,44	22,53	0,0164	0,0128	22,1
10	17,6	6	0,40	2,33	193,45	12,61	18,88	0,0224	0,0188	16,2
11	17,6	9	0,30	2,73	197,63	9,42	16,89	0,0251	0,0220	12,3
12	17,6	12	0,26	2,88	199,26	8,19	16,12	0,0291	0,0233	20,0
13	17,6	18	0,20	3,12	201,79	6,26	14,91	0,0334	0,0252	24,5
14	18	3	0,55	3,05	171,22	29,55	29,47	0,0257	0,0201	21,7
15	20	6	0,37	4,27	183,95	19,85	23,40	0,0311	0,0290	6,6
16	20,6	9	0,26	4,97	191,29	14,25	19,91	0,0325	0,0341	5,0
17	16,7	12	0,20	5,41	195,93	10,72	17,70	0,0402	0,0372	7,5
18	16,7	18	0,15	5,75	199,56	7,95	15,97	0,0447	0,0395	11,7
21	18	3	0,53	5,21	147,55	47,58	40,74	0,0414	0,0252	39,2
22	20	6	0,35	7,24	168,91	31,31	30,57	0,0490	0,0380	22,5
23	20,6	9	0,26	8,28	179,80	23,01	25,38	0,0524	0,0446	15,0
24	16,7	12	0,18	9,20	189,43	15,67	20,79	0,0587	0,0501	14,7
25	16,7	18	0,12	9,77	195,45	11,08	17,93	0,0623	0,0532	14,6
26	19,5	6	0,15	9,45	192,12	13,63	19,52	0,0219	0,0227	3,9
27	19,5	6	0,19	9,01	187,47	17,17	21,73	0,0276	0,0282	2,4
28	19,5	6	0,22	8,70	184,25	19,62	23,26	0,0315	0,0389	23,5
29	19,6	12	0,08	10,26	200,57	7,18	15,49	0,0229	0,0245	6,7
30	19,6	12	0,10	10,02	198,05	9,10	16,69	0,0291	0,0313	7,7

31	21	3	0,57	1,67	186,50	17,90	17,19	0,0133	0,0132	0,9
32	20	6	0,35	2,55	195,71	10,88	12,80	0,0170	0,0201	17,7
33	12,8	9	0,21	3,10	201,53	6,46	10,04	0,0237	0,0239	1,0
34	16,7	18	0,17	3,26	203,21	5,17	9,23	0,0291	0,0249	14,3
35	18,4	6	0,16	3,28	203,39	5,04	9,15	0,0086	0,0110	28,7
36	18,4	6	0,26	2,89	199,34	8,12	11,08	0,0138	0,0130	6,1
37	18,4	6	0,33	2,64	196,66	10,17	12,35	0,0173	0,0171	1,2
38	20,6	12	0,10	3,50	205,76	3,23	8,02	0,0098	0,0116	17,9
39	20,6	12	0,12	3,42	204,93	3,86	8,42	0,0117	0,0149	26,6
40	17,6	3	0,60	1,57	185,44	18,72	30,70	0,0166	0,0124	25,3
41	20	6	0,40	2,36	193,79	12,35	26,72	0,0193	0,0192	0,9
42	12,8	9	0,25	2,93	199,75	7,81	23,88	0,0287	0,0240	16,1
43	16,7	12	0,22	3,03	200,80	7,01	23,38	0,0263	0,0249	5,3
44	16,7	18	0,18	3,20	202,59	5,65	22,53	0,0317	0,0264	16,9
45	19,6	12	0,11	3,49	205,63	3,33	21,08	0,0106	0,0127	19,6
46	19,6	12	0,17	3,24	203,03	5,31	22,32	0,0170	0,0154	9,3
47	19,6	12	0,16	3,30	203,61	4,87	22,04	0,0155	0,0224	44,3
48	21	3	0,53	1,82	188,08	16,70	42,44	0,0124	0,0142	13,9
49	21	6	0,34	2,60	196,26	10,47	38,54	0,0156	0,0208	33,3
50	12,8	9	0,20	3,13	201,80	6,25	35,91	0,0229	0,0254	11,0
51	16,7	12	0,19	3,15	202,05	6,06	35,78	0,0227	0,0257	13,0
52	16,7	18	0,14	3,34	204,09	4,50	34,81	0,0253	0,0274	8,2
53	19,5	6	0,21	3,07	201,22	6,69	36,18	0,0107	0,0110	2,4
54	19,5	6	0,21	3,09	201,42	6,54	36,08	0,0105	0,0145	37,9
55	19,5	6	0,32	2,65	196,86	10,02	38,26	0,0161	0,0176	9,2
56	19,5	3	0,52	1,88	48,71	16,22	21,14	0,0130	0,0075	42,5
57	19,5	6	0,28	2,81	58,45	8,80	16,50	0,0141	0,0131	7,3
58	19,5	9	0,21	3,10	61,57	6,43	15,02	0,0155	0,0151	2,4
59	19,5	12	0,16	3,29	63,52	4,93	14,08	0,0158	0,0164	3,6

60	19,5	18	0,12	3,45	65,25	3,62	13,26	0,0174	0,0176	0,8
61	19,5	6	0,16	3,29	63,49	4,96	14,10	0,0080	0,0072	9,3
62	19,5	6	0,14	3,37	64,33	4,32	13,70	0,0069	0,0098	40,6
63	20,6	12	0,09	3,56	66,40	2,74	12,71	0,0083	0,0081	2,9
64	20,6	12	0,10	3,50	65,78	3,22	13,01	0,0098	0,0103	5,5
65	20,6	12	0,12	3,42	64,94	3,85	13,41	0,0117	0,0143	22,3
66	17,6	3	0,48	2,04	85,45	14,90	20,31	0,0132	0,0119	10,1
67	17,6	6	0,27	2,85	93,90	8,46	16,29	0,0150	0,0178	18,1
68	17,6	9	0,20	3,14	96,91	6,16	14,85	0,0164	0,0199	21,3
69	17,6	12	0,16	3,29	98,49	4,96	14,10	0,0177	0,0211	19,4
70	17,6	18	0,12	3,45	100,25	3,62	13,26	0,0193	0,0224	15,8
71	19,5	6	0,18	3,21	97,70	5,56	14,48	0,0089	0,0090	1,3
72	19,5	6	0,22	3,06	96,15	6,75	15,22	0,0108	0,0112	3,0
73	19,5	6	0,20	3,11	96,64	6,37	14,98	0,0102	0,0163	59,3
74	20,6	12	0,08	3,58	101,62	2,58	12,61	0,0078	0,0103	31,4
75	20,6	12	0,18	3,21	97,70	5,56	14,47	0,0169	0,0118	30,1
76	19,5	3	0,55	1,74	117,30	17,30	21,81	0,0139	0,0119	14,3
77	19,5	6	0,32	2,66	126,90	9,98	17,24	0,0160	0,0190	18,6
78	19,5	9	0,24	2,99	130,36	7,34	15,59	0,0177	0,0216	22,2
79	19,5	12	0,19	3,18	132,39	5,80	14,63	0,0186	0,0231	24,3
80	19,5	18	0,13	3,39	134,61	4,11	13,57	0,0198	0,0248	25,4
81	19,5	6	0,18	3,21	132,70	5,56	14,48	0,0089	0,0103	15,5
82	20,4	6	0,21	3,07	131,23	6,69	15,18	0,0103	0,0128	25,0
83	19,5	6	0,29	2,79	128,31	8,91	16,57	0,0143	0,0165	15,7
84	20,6	12	0,15	3,33	133,95	4,61	13,88	0,0140	0,0107	23,5
85	20,6	12	0,11	3,46	135,33	3,56	13,23	0,0108	0,0146	34,7
86	18	3	0,56	1,72	187,09	17,46	21,91	0,0152	0,0138	9,1
87	20	6	0,38	2,43	194,51	11,80	18,37	0,0185	0,0196	6,3
88	20,6	9	0,28	2,82	198,56	8,72	16,45	0,0199	0,0228	14,6

89	16,7	12	0,20	3,12	201,72	6,31	14,94	0,0237	0,0251	6,3
90	16,7	18	0,15	3,33	203,97	4,59	13,87	0,0258	0,0268	3,7
91	20	3	0,58	1,64	186,19	28,14	22,34	0,0142	0,0121	15,0
92	20	6	0,33	2,61	196,36	20,39	17,50	0,0163	0,0194	19,1
93	20	9	0,25	2,93	199,77	17,79	15,87	0,0183	0,0218	19,0
94	23,1	12	0,23	3,02	200,66	17,11	15,45	0,0193	0,0224	16,1
95	23,1	18	0,16	3,28	203,38	15,04	14,15	0,0205	0,0242	18,1
96	20,6	6	0,30	2,74	197,76	19,32	16,83	0,0142	0,0090	36,6
97	20,6	6	0,28	2,80	198,35	18,88	16,55	0,0135	0,0120	11,4
98	20,6	12	0,11	3,47	205,46	13,46	13,16	0,0105	0,0113	7,1
99	20,6	12	0,14	3,37	204,39	14,28	13,67	0,0130	0,0143	10,1
100	20,4	12	0,20	3,12	201,73	16,30	14,94	0,0193	0,0190	1,5
101	20	3	0,52	1,89	188,84	36,12	21,07	0,0126	0,0129	2,4
102	20	6	0,33	2,62	196,46	30,31	17,45	0,0161	0,0179	11,1
103	23,1	9	0,26	2,89	199,34	28,13	16,08	0,0165	0,0198	19,7
104	23,1	18	0,16	3,30	203,64	24,84	14,03	0,0197	0,0224	13,9
105	20,6	12	0,12	3,43	205,03	23,78	13,37	0,0115	0,0103	10,9
106	20,6	12	0,13	3,39	204,60	24,12	13,57	0,0125	0,0132	5,8
129	20,4	12	0,11	3,46	205,33	23,56	13,23	0,0109	0,0193	76,7
107	20	3	0,53	1,83	207,92	46,65	21,41	0,0130	0,0118	9,4
108	20	6	0,31	2,69	208,79	39,70	17,06	0,0152	0,0172	13,6
109	23,1	9	0,25	2,94	209,04	37,72	15,82	0,0157	0,0187	19,4
110	23,1	12	0,20	3,13	209,22	36,20	14,88	0,0168	0,0198	17,9
111	23,1	18	0,14	3,34	209,44	34,51	13,82	0,0183	0,0210	14,6
112	20,6	6	0,17	3,24	209,33	35,36	14,35	0,0082	0,0090	10,5
113	20,6	6	0,20	3,14	209,23	36,12	14,83	0,0093	0,0114	23,0
114	20,6	12	0,08	3,59	209,69	32,51	12,57	0,0076	0,0099	29,0
115	20,6	12	0,10	3,52	209,61	33,13	12,96	0,0095	0,0126	32,8
116	20,4	12	0,15	3,34	209,43	34,54	13,84	0,0139	0,0173	24,3

117	19,1	3	0,55	1,77	187,52	17,13	21,70	0,0140	0,0117	16,9
118	19,1	6	0,33	2,60	196,32	10,42	17,51	0,0171	0,0173	1,6
119	19,1	9	0,25	2,94	199,83	7,75	15,84	0,0190	0,0196	2,7
120	19,1	12	0,19	3,18	202,36	5,82	14,64	0,0191	0,0211	10,8
121	19,1	18	0,13	3,39	204,59	4,12	13,58	0,0203	0,0224	10,8
122	18,2	3	0,54	1,82	188,05	16,72	21,45	0,0144	0,0084	41,7
123	17,6	6	0,30	2,73	197,65	9,41	16,88	0,0167	0,0127	24,1
124	17,6	9	0,21	3,09	201,47	6,50	15,06	0,0173	0,0144	17,2
125	17,6	12	0,17	3,26	203,19	5,19	14,25	0,0185	0,0151	18,3
126	18,2	18	0,12	3,44	205,06	3,76	13,35	0,0194	0,0159	18,2
127	19,1	3	0,50	1,95	189,49	15,63	20,77	0,0128	0,0069	46,0
128	19,1	6	0,28	2,79	198,31	8,91	16,57	0,0146	0,0100	31,8
129	19,1	12	0,15	3,30	203,65	4,84	14,03	0,0159	0,0117	26,2
130	19,1	18	0,11	3,47	205,45	3,46	13,17	0,0170	0,0123	27,9

**Phụ lục 16:** Kết quả nghiên cứu động học phản ứng quang oxy hóa *p*-xylene trên màng mỏng xúc tác LaFeO<sub>3</sub>

TN	<b>m<sub>xt</sub></b>	<b>V</b>	<b>X<sub>xy1</sub></b>	<b>P<sub>xy1</sub></b>	<b>P<sub>O2</sub></b>	<b>P<sub>CO2</sub></b>	<b>P<sub>H2O</sub></b>	<b>r<sub>exp</sub></b>	<b>r<sub>cal</sub></b>	<b>Sai số</b>
	<b>mg</b>	<b>L/h</b>		<b>hPa</b>	<b>hPa</b>	<b>hPa</b>	<b>hPa</b>	<b>mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup></b>	<b>mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup></b>	<b>%</b>
1	18,2	1,5	0,55	0,94	197,79	9,30	16,81	0,004	0,004	8,2
2	14,3	3	0,35	1,37	202,28	5,88	14,68	0,006	0,006	12,1
3	15,6	6	0,26	1,55	204,23	4,40	13,75	0,009	0,006	25,3
4	19,3	9	0,19	1,71	205,90	3,12	12,95	0,007	0,007	2,3
5	19,3	12	0,15	1,80	206,80	2,44	12,52	0,008	0,008	0,1
6	15,2	18	0,12	1,85	207,35	2,02	12,26	0,012	0,008	34,3
7	14,3	3	0,23	1,61	204,87	3,91	13,44	0,004	0,006	36,6
8	14,8	9	0,11	1,87	207,62	1,82	12,14	0,006	0,007	22,2
9	12	9	0,10	1,90	207,85	1,63	12,02	0,006	0,007	11,8
10	14	3	0,22	1,64	205,21	3,65	13,28	0,004	0,004	7,6
11	14,8	9	0,09	1,91	207,99	1,53	11,96	0,005	0,005	9,0
12	14	3	0,22	1,63	205,08	3,75	13,34	0,004	0,003	17,6
13	14,8	9	0,07	1,95	208,45	1,18	11,74	0,004	0,004	14,9
14	15,6	3	0,37	2,46	194,88	11,52	18,20	0,011	0,009	19,6
15	15,6	6	0,27	3,02	200,81	7,00	15,38	0,014	0,012	12,5
16	19,3	9	0,19	3,17	202,37	5,82	14,64	0,014	0,013	7,0
17	15,2	18	0,08	3,58	206,62	2,57	12,61	0,016	0,015	1,3
18	15,2	1,5	0,56	3,00	170,39	30,18	29,86	0,015	0,008	45,8
19	14,3	3	0,32	4,62	187,43	17,20	21,75	0,018	0,016	15,4
20	15,6	6	0,26	5,00	191,42	14,16	19,85	0,028	0,018	36,3
21	19,3	9	0,20	5,39	195,49	11,06	17,91	0,026	0,020	23,8
22	19,3	12	0,16	5,67	198,40	8,84	16,52	0,028	0,022	22,1
23	15,2	18	0,12	5,96	201,47	6,50	15,06	0,039	0,024	39,2
24	14,3	3	0,33	4,55	186,66	17,78	22,11	0,019	0,013	32,5
25	14,6	9	0,10	6,12	203,18	5,20	14,25	0,016	0,021	29,9
26	13,3	9	0,10	6,11	203,02	5,32	14,32	0,018	0,021	15,2

27	16,7	3	0,25	5,05	191,90	13,79	19,62	0,013	0,011	11,9
28	14,6	9	0,13	5,91	200,99	6,87	15,29	0,022	0,015	32,4
29	26,3	9	0,15	5,78	199,61	7,91	15,95	0,014	0,014	1,6
30	16,7	3	0,20	5,38	195,46	11,08	17,93	0,010	0,010	2,9
31	15,1	1,5	0,43	6,44	158,98	38,87	35,30	0,020	0,015	21,6
32	15,6	6	0,24	8,60	181,61	21,63	24,52	0,043	0,027	36,4
33	19,3	9	0,21	8,88	184,60	19,35	23,10	0,046	0,029	37,2
34	19,3	12	0,18	9,32	189,22	15,83	20,90	0,050	0,032	36,1
35	15,4	18	0,12	9,96	195,94	10,71	17,69	0,064	0,037	41,7
36	17	3	0,27	8,20	177,45	24,80	26,50	0,022	0,021	7,2
37	14,6	9	0,10	10,11	197,54	9,49	16,93	0,030	0,033	9,3
38	13,3	9	0,10	10,22	198,67	8,63	16,40	0,030	0,034	12,2
39	20,1	3	0,26	8,36	179,09	23,55	25,72	0,018	0,016	12,0
40	15,1	9	0,08	10,43	200,90	6,93	15,33	0,021	0,026	22,1
41	26,3	9	0,14	9,71	193,31	12,72	18,95	0,022	0,022	1,8
42	28,7	9	0,10	10,21	198,57	8,71	16,44	0,014	0,019	39,4
43	14	9	0,09	10,33	199,82	7,76	15,85	0,026	0,020	21,5
44	15,6	3	0,32	2,63	196,71	10,12	12,33	0,010	0,010	4,0
45	15,6	6	0,19	3,14	202,04	6,06	9,79	0,012	0,013	11,4
46	19,3	9	0,17	3,22	202,91	5,40	9,38	0,013	0,014	7,0
47	19,3	12	0,12	3,43	205,06	3,76	8,35	0,012	0,015	26,3
48	15,2	18	0,08	3,60	206,88	2,38	7,49	0,014	0,016	13,0
49	20,1	3	0,27	2,84	198,84	8,50	11,31	0,006	0,010	49,6
50	12	9	0,08	3,57	206,54	2,63	7,65	0,010	0,014	34,6
51	14	3	0,24	2,95	200,05	7,58	10,74	0,008	0,008	9,4
52	18,6	9	0,10	3,49	205,71	3,27	8,04	0,008	0,010	19,0
53	14	3	0,21	3,10	201,55	6,44	10,02	0,007	0,006	9,3
54	14	9	0,08	3,57	206,56	2,62	7,64	0,009	0,008	7,9
55	13,1	1,5	0,42	2,27	192,92	13,01	8,13	0,008	0,009	17,6
56	13,2	3	0,26	2,87	199,23	8,20	5,13	0,010	0,012	30,7

57	13,2	6	0,17	3,25	203,19	5,19	3,24	0,012	0,015	24,8
58	13,2	9	0,13	3,40	204,73	4,01	2,51	0,014	0,016	15,6
59	13,1	12	0,07	3,61	206,96	2,32	1,45	0,011	0,018	65,6
60	12,9	1,5	0,26	2,90	199,46	8,03	5,02	0,005	0,013	163
61	12,9	3	0,12	3,43	205,10	3,74	2,33	0,004	0,016	270
62	12,9	6	0,11	3,48	205,63	3,33	2,08	0,008	0,017	112
63	12,9	9	0,03	3,77	208,65	1,03	0,64	0,004	0,020	434
64	12,9	12	0,03	3,78	208,78	0,93	0,58	0,004	0,020	346
65	15,6	3	0,39	2,39	194,18	12,06	26,53	0,012	0,008	29,3
66	15,6	6	0,22	3,03	200,84	6,98	23,36	0,014	0,011	16,5
67	19,3	9	0,20	3,13	201,87	6,19	22,87	0,015	0,012	18,9
68	19,3	12	0,16	3,29	203,64	4,85	22,03	0,015	0,013	16,4
69	15,2	18	0,08	3,57	206,58	2,60	20,63	0,016	0,014	8,1
70	19	3	0,30	2,74	197,81	9,29	24,80	0,007	0,008	13,0
71	21,6	3	0,27	2,85	199,01	8,37	24,23	0,006	0,007	10,3
72	18,6	9	0,11	3,48	205,59	3,36	21,10	0,008	0,009	3,9
73	25	9	0,12	3,43	205,08	3,75	21,34	0,007	0,008	22,7
74	16,7	3	0,25	2,91	199,65	7,88	23,93	0,007	0,005	26,0
75	25	9	0,10	3,50	205,84	3,17	20,98	0,006	0,007	18,9
76	15,2	1,5	0,38	2,41	194,36	11,91	39,45	0,006	0,008	32,3
77	15,6	6	0,19	3,17	202,29	5,88	35,67	0,012	0,011	1,4
78	19,3	9	0,13	3,40	204,79	3,97	34,48	0,009	0,013	33,1
79	19,3	12	0,12	3,45	205,26	3,61	34,26	0,011	0,013	11,6
80	15,4	18	0,06	3,65	207,41	1,97	33,23	0,012	0,014	18,0
81	15,1	9	0,09	3,53	206,16	2,93	33,83	0,009	0,011	26,1
82	21,6	3	0,35	2,54	195,68	10,91	38,82	0,008	0,005	32,1
83	15,1	9	0,07	3,61	206,98	2,30	33,44	0,007	0,009	21,2
84	17,6	3	0,19	3,17	202,31	5,86	35,66	0,005	0,006	10,1
85	15,1	9	0,08	3,59	206,75	2,48	33,55	0,008	0,007	11,4
86	25	9	0,12	3,41	204,91	3,88	34,43	0,007	0,006	12,7
87	14,8	1,5	0,47	2,05	50,62	14,76	20,23	0,008	0,008	4,1

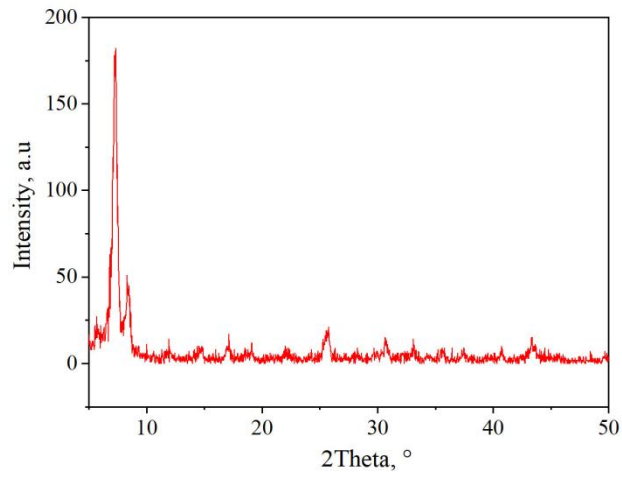


88	18,1	6	0,24	2,95	59,98	7,64	15,77	0,013	0,016	20,2
89	18,1	9	0,19	3,15	62,16	5,97	14,73	0,015	0,018	17,7
90	18,1	12	0,16	3,28	63,51	4,95	14,09	0,017	0,019	16,0
91	18,1	18	0,13	3,40	64,74	4,01	13,51	0,020	0,021	2,8
92	18,5	3	0,36	2,50	55,25	11,24	18,02	0,009	0,010	2,6
93	14,4	9	0,20	3,12	61,79	6,26	14,91	0,020	0,015	26,1
94	14,4	9	0,18	3,20	62,65	5,60	14,50	0,018	0,011	36,1
95	14,8	1,5	0,50	1,95	84,53	15,60	20,75	0,008	0,008	2,9
96	13,3	3	0,34	2,58	91,13	10,57	17,61	0,012	0,012	0,9
97	13,3	9	0,18	3,22	97,82	5,47	14,42	0,019	0,018	7,2
98	13,3	12	0,16	3,26	98,30	5,10	14,19	0,024	0,018	23,4
99	13,3	18	0,11	3,46	100,40	3,50	13,19	0,024	0,020	17,1
100	14,9	3	0,35	2,53	90,57	10,99	17,87	0,011	0,010	12,7
101	14,5	9	0,13	3,39	99,60	4,12	13,57	0,013	0,016	24,9
102	14,9	3	0,36	2,49	90,18	11,30	18,06	0,012	0,007	39,2
103	14,4	9	0,12	3,44	100,21	3,65	13,28	0,012	0,012	5,7
104	14,9	3	0,24	2,98	95,36	7,35	15,59	0,008	0,008	0,2
105	13,2	9	0,11	3,49	100,70	3,28	13,05	0,011	0,010	12,0
106	15	3	0,45	2,13	121,38	14,18	19,87	0,015	0,009	40,6
107	15	6	0,30	2,72	127,64	9,41	16,88	0,019	0,012	35,9
108	15	9	0,23	3,01	130,63	7,14	15,46	0,022	0,014	34,4
109	15	12	0,17	3,23	133,00	5,34	14,33	0,022	0,016	26,1
110	15	18	0,14	3,35	134,18	4,43	13,77	0,027	0,017	37,3
111	16,8	3	0,34	2,56	125,88	10,76	17,72	0,010	0,009	3,3
112	14,5	9	0,13	3,38	134,51	4,18	13,61	0,013	0,015	10,5
113	14,4	9	0,13	3,40	134,76	3,99	13,49	0,013	0,011	14,8
114	14,2	3	0,21	3,06	131,22	6,69	15,18	0,007	0,007	0,9
115	14	9	0,10	3,51	135,90	3,12	12,95	0,010	0,009	11,4
116	14,8	1,5	0,41	2,28	193,03	12,93	19,08	0,007	0,008	23,3
117	15	6	0,21	3,06	201,20	6,71	15,19	0,014	0,012	10,6
118	14,8	9	0,15	3,33	204,05	4,53	13,83	0,014	0,014	1,7

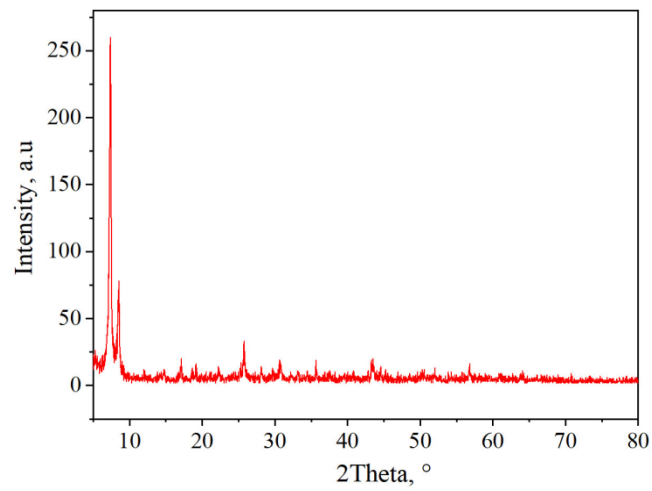
119	14,8	12	0,12	3,42	204,91	3,88	13,42	0,016	0,014	10,7
120	14,8	18	0,10	3,50	205,77	3,22	13,01	0,020	0,015	25,9
121	14,8	1,5	0,41	2,28	193,03	12,93	19,08	0,007	0,008	23,3
122	15	6	0,21	3,06	201,20	6,71	15,19	0,014	0,012	10,6
123	14,8	9	0,15	3,33	204,05	4,53	13,83	0,014	0,014	1,7
124	14,8	12	0,12	3,42	204,91	3,88	13,42	0,016	0,014	10,7
125	14,8	18	0,10	3,50	205,77	3,22	13,01	0,020	0,015	25,9
126	16,2	1,5	0,39	2,39	194,20	22,04	18,53	0,006	0,008	33,4
127	15,6	3	0,25	2,94	199,89	17,70	15,81	0,008	0,010	31,8
128	15,6	6	0,16	3,27	203,36	15,06	14,16	0,010	0,012	16,5
129	15,6	9	0,14	3,37	204,44	14,24	13,65	0,012	0,012	3,1
130	15,4	12	0,13	3,40	204,72	14,02	13,52	0,016	0,012	23,6
131	15,4	18	0,07	3,63	207,16	12,17	12,35	0,013	0,013	4,1
132	14,5	3	0,20	3,11	201,72	16,31	14,94	0,007	0,009	37,1
133	15,7	9	0,08	3,58	206,67	12,53	12,58	0,007	0,011	50,8
134	16,2	3	0,17	3,24	203,06	15,29	14,31	0,005	0,007	41,6
135	14,1	9	0,06	3,66	207,45	11,94	12,21	0,006	0,008	33,5
136	16,2	3	0,14	3,35	204,22	14,40	13,75	0,004	0,006	41,8
137	14,1	9	0,08	3,60	206,87	12,39	12,49	0,008	0,007	15,6
138	16,5	1,5	0,37	2,44	194,67	31,68	18,30	0,005	0,007	25,3
139	15,3	3	0,24	2,96	200,09	27,55	15,72	0,008	0,009	15,9
140	15,3	6	0,15	3,32	203,94	24,62	13,89	0,009	0,010	11,4
141	19,4	9	0,14	3,35	204,26	24,37	13,73	0,010	0,010	0,8
142	14,2	18	0,07	3,63	207,14	22,18	12,36	0,014	0,012	17,2
143	14,5	3	0,18	3,18	202,47	25,73	14,58	0,006	0,008	35,5
144	14,1	9	0,12	3,43	205,11	23,72	13,33	0,012	0,009	24,7
145	16,2	3	0,19	3,15	202,15	25,98	14,74	0,006	0,006	4,9
146	15,1	9	0,06	3,67	207,61	21,82	12,14	0,006	0,007	33,0
147	14,5	3	0,13	3,41	204,85	23,93	13,45	0,004	0,005	26,9
148	14,5	9	0,08	3,61	206,92	22,34	12,46	0,007	0,006	23,1
149	16,2	1,5	0,35	2,52	208,62	41,06	17,91	0,005	0,006	17,6

150	15,3	3	0,24	2,97	209,07	37,46	15,66	0,007	0,008	2,6
151	15,3	6	0,15	3,32	209,42	34,60	13,88	0,009	0,009	2,4
152	15,7	12	0,09	3,57	209,67	32,66	12,66	0,010	0,010	4,1
153	14,2	18	0,06	3,68	209,78	31,75	12,09	0,011	0,010	8,0
154	14,5	3	0,17	3,22	209,32	35,43	14,39	0,006	0,007	26,7
155	15,7	9	0,11	3,47	209,57	33,40	13,13	0,010	0,008	18,6
156	16,2	3	0,15	3,31	209,41	34,68	13,93	0,004	0,006	25,3
157	15,1	9	0,09	3,54	209,64	32,92	12,82	0,009	0,006	31,3
158	14,5	3	0,16	3,28	209,38	34,97	14,10	0,005	0,004	17,3
159	15,1	9	0,06	3,66	209,76	31,92	12,20	0,006	0,005	12,9
160	16	1,5	0,38	2,43	194,58	11,75	18,34	0,006	0,008	34,8
161	14,8	6	0,14	3,37	204,41	4,26	13,66	0,009	0,012	34,7
162	15,1	9	0,10	3,53	206,11	2,96	12,85	0,009	0,013	41,1
163	15,1	12	0,08	3,60	206,80	2,44	12,52	0,010	0,013	32,2
164	15,4	18	0,06	3,66	207,52	1,89	12,18	0,011	0,013	19,4
165	16	1,5	0,38	2,42	194,44	11,86	18,41	0,006	0,006	2,9
166	14,8	3	0,21	3,07	201,31	6,62	15,14	0,007	0,008	11,3
167	14,8	6	0,14	3,34	204,16	4,45	13,78	0,009	0,009	6,5
168	15,1	9	0,11	3,46	205,35	3,55	13,22	0,011	0,009	16,1
169	15,1	12	0,09	3,56	206,44	2,71	12,70	0,011	0,009	14,1
170	15,4	18	0,06	3,65	207,37	2,01	12,25	0,012	0,010	18,1
171	16	1,5	0,31	2,68	197,15	9,79	17,12	0,005	0,005	6,9
172	14,8	3	0,20	3,13	201,93	6,15	14,84	0,006	0,006	2,1
173	14,8	6	0,12	3,42	205,00	3,81	13,38	0,008	0,007	10,2
174	15,1	9	0,09	3,55	206,34	2,79	12,74	0,009	0,007	11,9
175	15,1	12	0,06	3,66	207,45	1,94	12,21	0,008	0,008	0,9
176	15,4	18	0,05	3,71	207,97	1,55	11,97	0,009	0,008	13,5

**Phụ lục 17: XRD của UiO66 sau phản ứng**



**Phụ lục 18: XRD của UiO66-NH<sub>2</sub> sau phản**



**Phụ lục 19: XRD của UiO66 MOF74-TiO<sub>2</sub> sau phản ứng**

