

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ NUNG ĐẾN HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Nguyễn Vũ Ngọc Mai^{1*}, Trương Minh Trí², Nguyễn Trung Kiên³

¹Khoa Khoa học Tự nhiên - Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

²Viện nghiên cứu Hóa và Môi trường Miền Trung, Trường Đại học Xây dựng Miền Trung, 195 Hà Huy Tập, Bình Kiến, Tuy Hòa, Phú Yên

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

*E-mail: nguyenvungocmai@qnu.edu.vn

SUMMARY

EFFECTS OF CALCINATION TEMPERATURES OF $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ON METHYLENE BLUE PHOTODEGRADATION EFFICIENCY

Nanostructured $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ (FL) as photocatalysts for methylene blue (MB) degradation were prepared by gel combustion methods using tartaric acid and polyvinyl alcohol (PVA) as fuels and gel-generators at various calcination temperatures. MB photodegradation experiments exhibited the photocatalytic performance decrease in the order of $\text{FL750} > \text{FL650} > \text{FL550} > \text{FL450}$, which corresponded to the decrease of calcination temperature of as-prepared gel mixtures. The optimization for MB photodegradation conditions using FL650 exhibited the highest degradation efficiency of $\geq 90\%$ for five hours in case of a catalyst dosage of 0.05 g/L and a MB initial concentration of 5 ppm.

Keywords: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, methylene blue, gel combustion, polyvinyl alcohol, tartaric acid.

1. MỞ ĐẦU

Hiện tượng ô nhiễm nước bởi nhiều tác nhân khác nhau như thay đổi pH bất thường của nước, hàm lượng Amoni, vi sinh, v.v., đang ngày càng gia tăng. Nước tự nhiên không có màu, sự thay đổi màu có thể do các chất mang màu gây nên như thải từ sinh hoạt, các khu chế xuất và từ nhiều hoạt động khác.

Hiện tại, nhiều phương pháp khác nhau đã được nghiên cứu để loại bỏ và xử lý triệt để các chất ô nhiễm này. Điển hình là việc sử dụng ôzôn, chlorine, v.v., có tính ôxi hóa mạnh và đều đem đến hiệu quả trong loại bỏ tốt đối với các chất hữu cơ gây ô nhiễm, đặc biệt là các chất mang màu [1].

Gốc hydroxyl tự do ($\bullet\text{OH}$) là một trong số các tác nhân ôxi hóa đó. $\bullet\text{OH}$ được biết đến là có hiệu quả nhất và được ứng dụng phổ biến trong xử lý các chất ô nhiễm [2]. Có nhiều cách để sinh ra tác nhân này, nổi bật là sử dụng tác nhân ánh sáng hay quang xúc tác (QXT). QXT có đặc điểm như thao tác đơn giản, có thể khoáng hóa các chất hữu cơ một cách hoàn toàn thành các sản phẩm vô cơ không độc hoặc có thể dễ dàng xử lý hơn. Do đó, để xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy, đặc biệt là các chất có màu thì QXT hoàn toàn có tiềm năng [3].

Fe_2O_3 (với năng lượng vùng cấm (E_g) 2,0 – 2,2 eV) là một chất QXT có hiệu quả góp phần loại bỏ triệt để nhiều loại thuốc

nhuộm [4]. Tuy nhiên, việc các điện tử được kích thích (e^-) và lỗ trống quang sinh (h^+) dễ bị tái tổ hợp dẫn đến giảm hoạt tính QXT của vật liệu và giảm hiệu suất xử lý [5]. Trong khi đó, với $E_g = 5,18$ eV, việc hấp thụ ánh sáng khả kiến của La_2O_3 lại tương đối hạn chế [6]. Vì vậy, để thu hẹp E_g phù hợp với ứng dụng thực tế, cũng như hạn chế sự tái tổ hợp của e^- và h^+ trên Fe_2O_3 , các nghiên cứu cũng đã tiến hành tổng hợp hệ oxit $Fe_2O_3-La_2O_3$ (FL) và cải thiện hoạt tính QXT xử lý các chất nhuộm màu [7,8].

Một số phương pháp tổng hợp nên các hạt nano oxit FL đã được thực hiện như phương pháp thủy nhiệt, sol gel, v.v. [9]. Để tổng hợp FL trong nghiên cứu này, nhóm tác giả thực hiện các thí nghiệm bằng phương pháp đốt cháy gel (GCB) với các hợp chất polyvinyl alcohol (PVA) và tartaric acid (TrA) kết hợp với các tiền chất của Fe_2O_3 và La_2O_3 . Sự kết hợp này làm thúc đẩy quá trình tạo phức và cũng như cung cấp nhiệt lượng giúp quá trình tổng hợp vật liệu có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp với độ đồng đều cao.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $La(NO_3)_3$, NH_4OH , HNO_3 , PVA, TrA, MB có độ sạch phân tích (Merck, Đức).

2.2. Tổng hợp FL với các nhiệt độ nung gel khác nhau

Thực hiện tổng hợp FL bằng GCB: TrA và PVA được hoà tan hoàn toàn trong nước, sau đó các tiền chất của kim loại với tỉ lệ ($La:Fe = 1:1$, $La:Fe:PVA:TrA = 1/3$, $PVA:TrA = 1:1$) được nhỏ từ từ vào hỗn hợp này, điều chỉnh pH về 3,0 và khuấy ở 80 °C đến khi hình thành gel. Sấy khô mẫu gel ở 110 °C trong hai giờ trước khi nung ở các nhiệt độ khác nhau (450 – 750 °C) để thu được sản phẩm mong muốn.

2.3. Nghiên cứu xử lý MB bằng QXT với vật liệu FL

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến quá trình phân hủy MB được thực hiện với 250 mL dung dịch MB 5 ppm ở pH 7, hàm lượng FL 0,05 g/L, được chiếu sáng bởi đèn LED 50 W trong 5 giờ.

Sau khi lựa chọn được vật liệu FL ở nhiệt độ nung thích hợp, các khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng FL (a) và nồng độ đầu của MB (b) được thực hiện. Thay đổi: a) hàm lượng FL ở các giá trị 0,01 g/L, 0,025 g/L, 0,05 g/L, 0,1 g/L (MB 5 ppm, pH 7 không đổi); b) nồng độ MB ở 2,5 ppm; 5 ppm; 7,5 ppm (giữ nguyên hàm lượng chất xúc tác, pH 7).

2.4. Phương pháp phân tích

Các mẫu gel khô đã tổng hợp được tiến hành khảo sát với phép phân tích nhiệt trên thiết bị Labsys-EVO-1600 (Pháp).

Các đặc trưng về pha và cấu trúc hạt oxit FL tạo thành được đánh giá bằng nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị của Bruker (Đức). Hình thái học của vật liệu được phân tích trên thiết bị JEOL- 5300.

Nồng độ MB tại các mốc thời gian được xác định bằng thiết bị máy quang phổ CE-2011 ở $\lambda = 663$ nm.

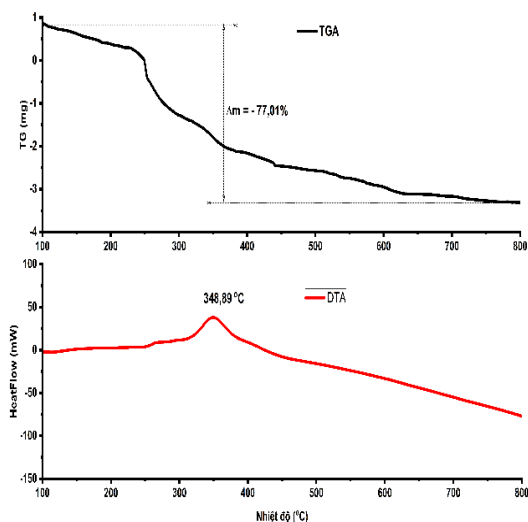
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung cấu trúc pha FL

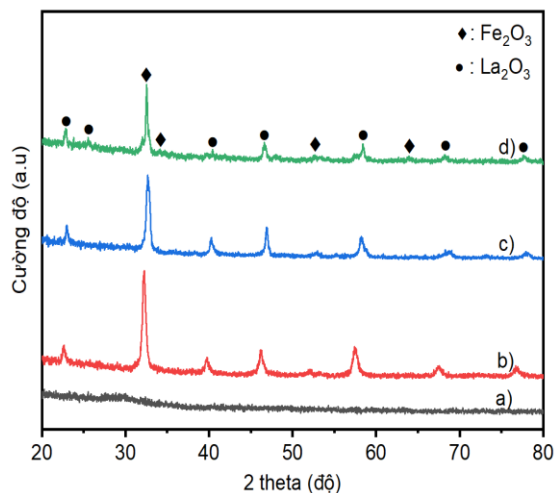
Giản đồ nhiệt của mẫu gel đã tổng hợp trên hình 1 cho thấy sự mất khối của mẫu gel bao gồm các giai đoạn: mất nước ở < 200 °C, phân hủy các tiền chất nitrat từ 200 – 450 °C và sự phân hủy của hệ PVA và TrA (ứng với pic ở 348,89 °C trên đường DTA). Bên cạnh đó, khi nhiệt độ trên 600 °C, mẫu gel gần như không có sự thay đổi khối lượng, hay nói cách khác vật liệu mong muốn được hình thành ở

khoảng nhiệt độ này. Kết quả phân tích XRD của mẫu nung ở nhiệt độ khác nhau được chỉ ra trong hình 2.

3.2.



Hình 1. Giản đồ TGA/DTA của mẫu gel FL

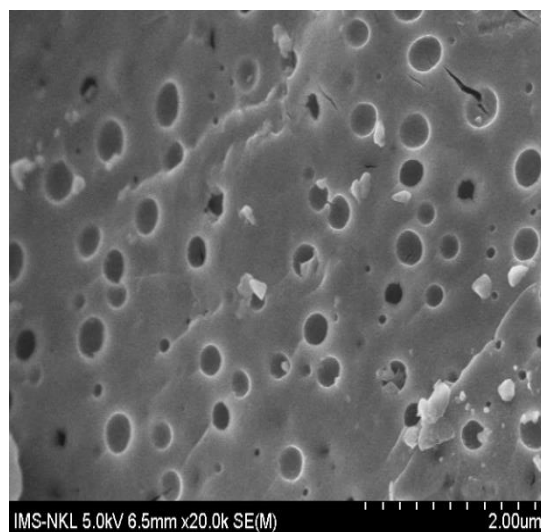


Hình 2. Kết quả XRD các mẫu FL: a) FL450, b) FL550, c) FL650, d) FL750.

Phổ XRD của các mẫu FL nung ở các mức nhiệt khác nhau (kí hiệu lần lượt là FL450, FL550, FL650 và FL750) cho thấy quá trình kết tinh các pha oxit diễn ra rõ ràng theo nhiệt độ. Ở FL450, vật liệu vẫn còn vô định hình. Với FL550, một số đỉnh nhiễu xạ của Fe_2O_3 và La_2O_3 đã xuất hiện, tuy nhiên chưa đầy đủ, cho thấy sự kết tinh của vật liệu chưa hoàn toàn.

Trong khi đó, mẫu FL650, FL750 đã thể hiện đủ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cả hai pha oxit, với cường độ và độ sắc nét cao hơn, phản ánh mức độ kết tinh hoàn chỉnh và ổn định pha tốt hơn [8]. Tuy nhiên, FL750 có thể gây tiêu tốn năng lượng trong quá trình tổng hợp. Do đó, FL650 được lựa chọn làm mẫu nghiên cứu tiếp theo vì đạt được sự kết tinh đầy đủ của vật liệu ở nhiệt độ xử lý hợp lý.

Hình thái của mẫu FL650 được chụp bởi thiết bị SEM. Vật liệu FL650 được hình thành với các lỗ rỗng dạng tổ ong tương đối đồng đều với đường kính lỗ khoảng 150 – 250 nm (Hình 3).



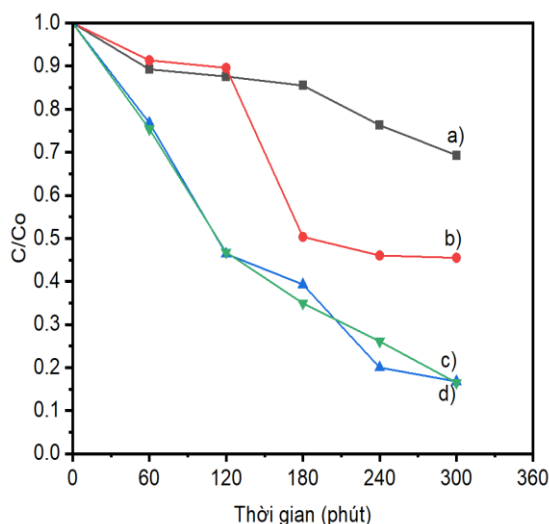
Hình 3. Ảnh SEM của mẫu FL650

3.3. Xử lý MB với các vật liệu FL

Hình 4 ghi lại thay đổi nồng độ của MB trong bình phản ứng của quá trình QXT sử dụng các vật liệu FL450, FL550, FL650 và FL750.

Kết quả xử lý MB trong năm giờ chiếu sáng giảm tương ứng theo thứ tự $\text{FL750} > \text{FL650} > \text{FL550} > \text{FL450}$. Theo đó, quá trình QXT bị ảnh hưởng bởi pha tinh thể, kích thước hạt của vật liệu, v.v. Sự khác biệt có thể là do cấu trúc pha của FL450, FL550, FL650 và FL750. Trên hình 2 thấy rằng vật liệu được nung ở 650 °C và 750 °C có hiệu quả gần tương đương. Do

đó, ở nhiệt độ $>650\text{ }^{\circ}\text{C}$ chỉ gây ra sự tiêu tốn năng lượng. Vì vậy, nhiệt độ nung gel $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ là phù hợp và vật liệu FL650 được lựa chọn cho các thí nghiệm sau.



Hình 4. Sự phân hủy MB bởi vật liệu a) FL450, b) FL550, c) FL650 và d) FL750.

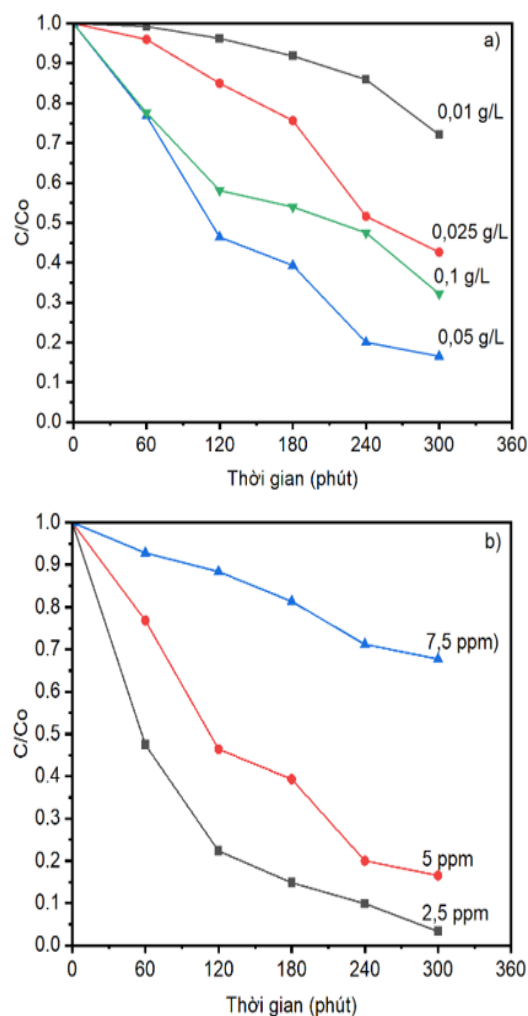
3.4. Một số yếu tố ảnh hưởng đến xử lý MB của FL650

Hàm lượng FL650 được thay đổi từ 0,01 – 0,1 g/L để đánh giá ảnh hưởng tới quá trình xử lý 250 mL MB 5 ppm trong môi trường trung tính ở pH 7 (Hình 5a).

Khi hàm lượng FL650 thay đổi thì hiệu suất xử lý MB cũng có sự thay đổi rõ rệt. Khi FL650 trong dung dịch $\leq 0,05\text{ g/L}$ thì hiệu suất phân hủy MB tăng từ $<30\%$ lên $>90\%$. Hàm lượng FL650 tiếp tục được tăng lên 0,1 g/L thì hiệu suất xử lý MB lại có xu hướng giảm đi. Hiện tượng này là do sự chặn sáng, các hạt xúc tác bị kết tụ và sự tiếp xúc giữa FL650 và MB bị giảm đi.

Tiếp theo, tiến hành thay đổi nồng độ MB trong dung dịch (2,5 ppm; 5 ppm; 7,5 ppm) cho quá trình QXT của FL650. Kết quả (hình 5b) cho thấy nồng độ MB ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất QXT của vật liệu FL650. Nồng độ MB càng tăng thì hiệu suất xử lý MB trên FL650 càng giảm đi. Khi hàm lượng FL650 không đổi, việc tăng nồng độ chất hữu cơ khiến

vượt quá khả năng xử lý trong một thời điểm. Sự cạnh tranh vị trí hấp phụ cũng như tâm xúc tác diễn ra mạnh mẽ, làm giảm hiệu suất xử lý MB. Với sự thay đổi hiệu suất xử lý sau năm giờ chiếu sáng, FL650 cho khả năng xử lý tốt với các dung dịch MB $\leq 5\text{ ppm}$.



Hình 5. Sự phân hủy MB ở a) hàm lượng FL650 khác nhau, b) nồng độ MB ban đầu khác nhau

4. KẾT LUẬN

Nhiệt độ nung ảnh hưởng lớn đến quá trình hình thành pha cũng cấu trúc của vật liệu FL. FL650 cho cấu trúc tổ ong đồng đều với đường kính lỗ rỗng 150 – 250 nm. Hiệu quả xử lý MB thay đổi theo thứ tự FL750 > FL650 > FL550 > FL450. Thí nghiệm xử lý MB sử dụng FL650 cho

thấy hiệu suất tốt nhất có thể đạt >90% với hàm lượng FL650 0,05 g/L trong 250 mL MB 5 ppm ở pH khi được chiếu sáng liên tục năm giờ.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.03-2023.21.

Cam kết: Đây là công trình của nhóm tác giả và chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Jie Zhang, KyongHwan Lee, Longzhe Cui, Tae-seop Jeong (2009). "Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **15**(2), 185-189.
- [2] Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung (2006). "Các quá trình oxi hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải". *NXB Khoa học kỹ thuật*.
- [3] Mohamed, R. M., Mkhallid, I. A., Baeissa, E. S., & Al-Rayyani, M. A. (2012). "Photocatalytic degradation of methylene blue by Fe/ZnO/SiO₂ nanoparticles under visiblelight". *Journal of Nanotechnology*, **1**, 329082.
- [4] Amit Kumar Dutta, Swarup Kumar Maji, Bibhutoh Adhikary (2014). " γ -Fe₂O₃ nanoparticles: an easily recoverable effective photo-catalyst for the degradation of rose bengal and methylene blue dyes in the waste-water treatment plant". *Materials Research Bulletin*, **49**, 28 – 34.
- [5] Mai Nguyen Vu Ngoc, Hung Le Bao, Chuc Pham Ngoc, Lim Duong Thi, Bac Nguyen Quang, Lam Tran Dai (2022). "A comparative study on the photodegradation of methyl orange, methylene blue using Fe₂O₃, Mn₂O₃, and Fe₂O₃ – Mn₂O₃ nanomaterials". *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, **11** (3), 59 – 63.
- [6] Qiya Liu, Z. Fang, T. Ji, Shiyan Liu, Yongsheng Tan, Jia-jun Chen, Zhu Yanyan (2014). "Band Alignment and Band Gap Characterization of La₂O₃ Films on Si Substrates Grown by Radio Frequency Magnetron Sputtering". *Chinese Physics Letters*, **31** (2), 027702.
- [7] Tang, P. S., Fu, M. B., Chen, H. F., Cao, F. (2011). "Synthesis of nanocrystalline LaFeO₃ by precipitation and its visible-light photocatalytic activity". *Materials Science Forum*, **694**, 150-154
- [8] Ismael, M., Wark, M. (2019). "Perovskite-type LaFeO₃: photoelectrochemical properties and photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation". *Catalysts*, **9**(4), 342.
- [9] Thuy, N. T., Minh, D. L. (2012). "Size effect on the structural and magnetic properties of nanosized perovskite LaFeO₃ prepared by different methods". *Advances in Materials Science and Engineering*, **1**, 380306.