# ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA LaNiO<sub>3</sub> PHÂN HỦY β-NAPTHOL DƯỚI ĐIỀU KIỆN CHIẾU XẠ TIA UV PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF LaNiO<sub>3</sub> UNDER UV LIGHT IRRADIATION

# Vũ Bích Thủy, Ngô Mạnh Thắng, Lê Minh Viễn

Trường Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh; lmvien@hcmut.edu.vn

Tóm tắt - Trong nghiên cứu này, LaNiO<sub>3</sub> đã được tổng hợp bằng phương pháp citrat gel. Qua đó, các đặc tính của LaNiO<sub>3</sub> được chỉ ra thông qua XRD, phân tích nhiệt vi sai TG-DTA, phổ hồng ngoại FT-IR và diện tích bề mặt riêng BET. Các kết quả thu được đã chứng minh rằng LaNiO<sub>3</sub> bắt đầu hình thành ở 650°C. Hoạt tính quang xúc tác của LaNiO<sub>3</sub> được đánh giá và khảo sát thông qua sự phân huỷ β-naphthol dưới điều kiện chiếu sáng UV. Các kết quả phân tích UV-Vis đã chỉ ra rằng nồng độ β-naphthol giảm đáng kể sau 300 phút đối với tất cả các mẫu LaNiO<sub>3</sub> được khảo sát. Bên cạnh đó, các mẫu LaNiO<sub>3</sub> đã nung kết ở các nhiệt độ khác nhau đã thể hiện hoạt tính xúc tác cao đối với sự phân huỷ trên 50% lượng β-naphthol sau 120 phút chiếu sáng.

**Từ khóa** - hấp phụ; β-naphthol; LaNiO<sub>3</sub>; perovskite xúc tác; quang; phương pháp sol-gel.

#### 1. Giới thiệu

β-naphthol là một hợp chất quan trọng với nhiều ứng dung rông rãi trong các ngành công nghiệp sản xuất thuốc nhuộm, chất màu, chất làm trắng huỳnh quang, thuộc da, chất kháng oxi hoá và chất khử trùng. Khả năng ô nhiễm nước bởi dư lượng  $\beta$ -naphthol và do đó nhu cầu nghiên cứu xử lý dư lượng này đã và đang được quan tâm [1-4]. Xử lý bằng phương pháp sinh học thường được ưu tiên do được cho là thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, βnaphthol thuộc nhóm chất không dễ phân hủy sinh học. Kết hợp hai chủng Aspergillusniger và Bacillussubtilis ở điều kiện tối ưu mới phân hủy được 92% mức dư lượng  $\beta$ -naphthol ban đầu trong mẫu (50 mg/L) sau 10 ngày, nhưng COD chỉ giảm 80% [1]. Quang phân với ánh sáng mặt trời mô phỏng sử dụng đèn Xenon ( $\lambda \ge 300$  nm) phân hủy được trên 90% lượng  $\beta$ -naphthol ban đầu trong mẫu (20 mg/L) sau ~ 8 giờ nhưng công suất đèn cao tới 300W, khoảng cách từ đèn tới mẫu rất ngắn  $\sim$  5 cm[2]. Ở khoảng cách ngắn tương tự, chiếu đèn UV ( $\lambda \sim 254$  nm), rút ngắn thời gian đạt hiệu suất phân hủy này xuống còn vài phút tới vài chục phút, tùy thuộc số đèn sử dụng [2]. Tia gamma với khả năng đâm xuyên vượt trội và phân hủy phân tử nước thành gốc tự do hydroxyl (chất oxi hóa manh), hydro nguyên tử và điện tử hydrat hóa (chất khử manh) giúp đạt hiệu suất phân hủy này với liệu hập thu năng lượng bức xa không quá 3 kGy (kJ/kg) [2], song nguồn phát tia gamma không phổ biến và phải tuân thủ các qui định an toàn bức xạ nghiêm ngặt. Ozon hóa dung dịch mẫu, đặc biệt khi giá trị pH mẫu khảo sát trong vùng kiềm để ozon ít nhiều chuyển thành gốc tư do hydroxyl cũng cho hiệu suất phân hủy β-naphthol cao [3], song tiêu tốn nhiều điện năng và phải giải quyết lượng ozon dư thừa. Xúc tác quang được xem là phương pháp tối ưu xử lý tạp chất hữu cơ trong nước với sản phẩm cuối cùng của quá trình là khí cacbonic, nước và các sản phẩm vô cơ.

Abstract - The LaNiO<sub>3</sub> particles were prepared by a citrate gel method. The LaNiO<sub>3</sub> nanoparticles were characterized by X-Ray diffraction (XRD), thermo-gravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), specific surface area S<sub>BET</sub> measurements. The results demonstrated that the single phase of LaNiO<sub>3</sub> was formed at 650°C. The photocatalytic activity of LaNiO<sub>3</sub> was also evaluated and investigated for the degradation of  $\beta$ -naphthol under the UVA irradiation. The UV results showed that there was a significant decrease in concentration of  $\beta$ -naphthol in all samples after 300 min irradiation. All samples of LaNiO<sub>3</sub> calcined at various temperatures exhibited high photocatalytic activity in degradation of  $\beta$ -naphthol over 50% after 120 min of irradiation.

Key words - Adsorption properties,  $\beta$ -naphthol, LaNiO<sub>3</sub>, perovskite, photocatalytic, sol-gel method.

Chất xúc tác quang phổ biến nhất là  $TiO_2$  ở dạng thương phẩm hoặc tự điều chế, cho các hoạt tính quang xúc tác với đối tượng xử lý – ví dụ  $\beta$ -naphthol – khác nhau [4]

Bên cạnh TiO<sub>2</sub>, các oxit cấu trúc perovskite ABO<sub>3</sub> (với A thể hiện cation đất hiếm, B thể hiện cation kim loại chuyển tiếp), ví dụ như LaCoO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub> là các vật liệu xúc tác quang hứa hen do các đặc tính như thân thiện với môi trường, bền hoá học, vùng cấm thấp hơn và có thuộc tính từ [5-8]. Trong số đó, LaNiO<sub>3</sub> cho thấy hoạt tính xúc tác quang trong sự phân huỷ các tạp chất hữu cơ trong nước dưới ánh sáng UV và ánh sáng khả kiến [9]. Zhao và cộng sự đã nghiên cứu hoạt tính xúc tác quang xúc tác của LaNiO<sub>3</sub> để phân hủy azo blue trong nước, hiệu suất phân hủy đạt 90% trong vòng 80 phút [10]. Li và công sư [11] cũng chứng minh rằng LaNiO<sub>3</sub> với năng lượng vùng cấm hẹp khoảng 2,26 eV có thể hấp thụ ánh sáng khả kiến để sinh ra các hạt mang điện và có thể oxi hoá metyl dacam (MO) lên tới gần 75% sau 5 giờ phản ứng. Tang và cộng sự [12] đã điều chế LaNiO<sub>3</sub> theo phương pháp sol-gel, sản phẩm thu được có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng khả kiến và đạt phân huỷ 80% methyl da cam sau 160 phút chiếu đèn UV. Tiềm năng ứng dụng LaNiO<sub>3</sub> làm xúc tác quang với hiệu quả cao trong cả hai vùng bước sóng ánh sáng UV và khả kiến cần được triển khai. Tuy nhiên, các đặc trưng xúc tác quang của LaNiO3 cũng phụ thuộc đáng kể vào điều kiên tổng hợp.

Trong bài báo này, LaNiO<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với axit citric là tác nhân gel hoá. Hình thái, cấu trúc và diện tích bề mặt riêng của vật liệu được đánh giá thông qua SEM, XRD và BET. Ảnh hưởng của các yếu tố như hàm lượng chất xúc tác, nồng độ ban đầu và thời gian chiếu sáng tới phân huỷ 2napthol được khảo sát để đánh giá hoạt tính xúc tác của LaNiO<sub>3</sub> trong vùng ánh sáng UV.

#### 2. Thực nghiệm

#### 2.1. Hóa chất

Lantan nitrat La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (99%), Niken nitrat Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (99%), axit citric (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O) (99,9%) và  $\beta$ -naphthol (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O, 99,9%) là các sản phẩm của Merck, được sử dụng trực tiếp không qua tinh chế bổ sung. Nước cất dùng để pha chế các dung dịch.

# 2.2. Tổng hợp LaNiO3

Lấy 60 ml nước cất thêm vào hỗn hợp lantan nitrat và niken nitrat, khuẩy đều ở 25° C trong 5 phút. Axit chanh được thêm từng giọt vào dung dịch trên để làm tác chất gel hoá, tỷ lệ mol của axit chanh và ion kim loại là 1.5/1, nhiệt độ được duy trì ở 80°C để hình thành gel. Gel thu được sẽ đem sấy ở 140°C trong 2 giờ. Cuối cùng, bột thô này sẽ được nung kết ở 500 °C một giờ trong điều kiện thông khí, sau đó nghiền và nung kết ở 650, 750, 850 và 950 °C trong 3 giờ.

Sản phẩm bột LaNiO<sub>3</sub> được phân tích nhiễu xạ tia X với máy D8- Advanced Bruker X-ray diffractometer, sử dụng CuK<sub>a</sub> ( $\lambda = 0.1540$  nm) làm nguồn bức xạ. Quét góc nhiễu xạ (20) từ 20° đến 80° với bước nhảy là 0,02°.

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu được đo với phương pháp BET đánh giá kết quả hấp phụ nitotại nhiệt độ 77 K. Hình thái và kích thước hạt của LaNiO<sub>3</sub> được đánh giá thông qua hình ảnh SEM.

Phân tích nhiệt được thực hiện trên máy TGA-DSC (SETARAM Instrumentation) từ nhiệt độ phòng đến 1000 °C. Phép đo sử dụng môi trường là khí O<sub>2</sub> và tốc độ gia nhiệt được cài đặt là 10K/phút.

#### 2.3. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy β-naphthol

Hoạt tính xúc tác quang được đánh giá thông qua phân huỷ 2-napthol trong nước (nồng độ ban đầu 10mg/L), sử dụng đèn UVP Pen-Ray Mercury có dãy bước sóng từ 254÷365 nm. Để giảm thiểu sai số, đầu tiên pha dung dịch gốc có nồng độ 1000 mg/L 2-napthol trong nước, pH ~ 5,5. Mỗi thí nghiệm phân tán 0,50 g xúc tác trong 500 mL dung dịch 10 mg/L  $\beta$ -naphthol. Hệ huyền phù này được khuẩy liên tục và nhiệt độ duy trì ở 31 ± 2 °C.

Sau 1 giờ khuẩy trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ, hệ huyền phù được tiếp tục khuẩy, đồng thời được chiếu sáng sử dụng đèn UV nêu trên. Cứ sau mỗi khoảng thời gian xác định trước, 3 ml mẫu được hút ra, lọc qua đầu lọc Millipore syringe với kích thước lỗ xốp 0,45 µm rồi phân tích nồng độ naphthol với máy quang phổ Thermo Scientific, Evolution 60S ở bước sóng hấp thu cực đại là 224 nm.

# 3. Kết quả và bàn luận

### 3.1. Đặc tính của vật liệu

Đường cong phân tích nhiệt của tiền chất rắn sau khi đốt cháy gel được thể hiện qua Hình 1. Thông qua đường DTA có một peak thu nhiệt nhỏ trong khoảng nhiệt độ gần 100 °C, cùng với sự giảm khoảng 13,22 % khối lượng là do sự bay hơi của nước còn lại trong mẫu rắn sau quá trình sấy. Tiếp đến là sự giảm khối lượng khoảng 24,03 % với peak toả nhiệt ở khoảng 320 °C là do sự phân huỷ của các nitrat trong phức ban đầu. Cuối cùng là hai peak toả nhiệt ở 399 và 450 °C với khối lượng giảm tổng cộng là gần 26,5%, điều này lần lượt là do sự phân huỷ của muối cacbonat và tiếp đến là cacboxylate [13].



Hình 1. Đường cong phân tích nhiệt mẫu tro sau khi đốt cháy ở 100 °C, 2h



Hình 2. Phổ XRD của LaNiO<sub>3</sub> được nung ở các nhiệt độ lần lượt là 600, 650, 700, 750, 800 °C trong 3h

Kết quả XRD cho thấy sự tương ứng với giản đồ phân tích nhiệt. LaNiO<sub>3</sub> đã bắt đầu hình thành ở khoảng nhiệt độ 650°C. Khi tăng nhiệt độ từ 650 đến 800°C, pha LaNiO<sub>3</sub> hình thành với các peak chính ở các vị trí 2 $\theta$  = 33°, 40,5°, 48,5°, 59,5°, đồng thời cường độ các peak tăng dần khi tăng nhiệt độ. Kết quả này phù hợp với tài liệu tham khảo [11-13]. Tuy nhiên, trong tất cả các mẫu đều xuất hiện các tạp chất tại các vị trí 2 $\theta$  = 37°, 44° và 46° với cường độ thấp.

Vi cấu trúc của bột LaNiO<sub>3</sub> nung ở 700 °C với các thời gian nung được mô tả ở Hình 3. Kết quả cho thấy các mẫu bột đều có dạng hình lập phương với kích thước hạt tương đối đồng đều. Tuy nhiên, khi tăng thời gian nung, kích thước hạt có xu hướng tăng, với mẫu nung trong 1 giờ, kích thước đạt khoảng 0,1 µm, khi thời gian nung từ 5 giờ hoặc 7 giờ kích thước hạt đạt khoảng 0,2 µm. Sự gia tăng kích thước hạt làm giảm diện tich bề mặt riêng của mẫu. Diện tích bề mặt riêng của LaNiO<sub>3</sub> tổng hợp ở 700 °C trong 5 giờ và 7 giờ lần lượt là 11,15 và 7,80 m<sup>2</sup>/g. Các kết quả này khá phù hợp với kết quả công bố bởi Li và cộng sự [11].



Hình 3. Vi cấu trúc của bột LaNiO<sub>3</sub> nung ở 700 °C theo thời gian (a)1, (b)3, (c)5 và (d)7 giờ



Hình 4. Hoạt tính quang của LaNiO<sub>3</sub> (a) đã được nung tại các nhiệt độ từ 600 -800°C trong 3h và (b) ở 700 °C trong thời gian 1-7h

Hình 4(a) thể hiện mức độ suy giảm nồng độ  $\beta$ naphthol trong mẫu với vật liệu nung 3 giờ ở các nhiệt độ nung khác nhau. Hiệu suất hấp phụ lên bề mặt hầu hết các mẫu đạt ~ 10 ÷ 20 % sau 60 phút. Từ khi chiếu sáng với nguồn UV 365 nm, nồng độ  $\beta$ -naphthol giảm nhanh đáng kế trong khoảng 60 phút đầu, với hiệu suất phân hủy tăng từ 55,93 %; 62,66 % đến 69,31 % với các nhiệt độ nung vật liệu hấp phụ 600 °C, 650 °C và 700 °C. Với vật liệu nung ở nhiệt độ cao hơn 700°C, hiệu suất phân hủy βnaphthol giảm đáng kể (50,68 % với mẫu nung ở 800 °C). Hiệu suất phân hủy β-naphthol của vật liệu nung ở 700 °C đạt cực đại là do cấu trúc perovskite của LaNiO<sub>3</sub> đã được hình thành ở 700 °C. Khi nhiệt độ nung vật liệu tăng cao hơn, mức độ tinh thể hóa của vật liệu tăng, song kèm theo diện tích bề mặt riêng giảm, kích thước hạt lớn.

Hình 4(b) thể hiện ảnh hưởng của thời gian nung vật liệu với nhiệt độ 700 °C tới hiệu suất quang xúc tác phân hủy  $\beta$ -naphthol theo thời gian. Quá trình phân hủy  $\beta$ -naphthol của các mẫu giống như trường hợp ở Hình 4(a). Mẫu nung ở nhiệt độ 700 °C 5 giờ cho hiệu suất quang phân hủy  $\beta$ -naphthol đạt cao nhất 81,6% sau 5 giờ chiếu sáng, cao hơn so với mẫu nung ở 3 giờ (69,31%) và 7 giờ (64,01%). Tuy các số liệu này cần được kiểm chứng thêm – ví dụ với thiết bị HPLC – do độ hấp thu của mẫu đo ở bước sóng 224 nm có thể bị sản phẩm phân hủy gây nhiễu, song xu hướng ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nung vật liệu LaNiO<sub>3</sub> tổng hợp được thể hiện khá rõ.

# 4. Kết luận

LaNiO<sub>3</sub> đã được điều chế bằng phương pháp citrat gel. Kết quả XRD, TGA-DTA, BET cho thấy rằng LaNiO<sub>3</sub> đơn pha đã bắt đầu hình thành ở 650 °C sau 3 giờ nung kết. Các sản phẩm LaNiO<sub>3</sub> điều chế được đều thể hiện hoạt tính xúc tác quang trong vùng UVA (~ 365 nm) phân huỷ trên 50 % β-naphthol trong nước (nồng độ đầu 10 mg/L) sau 2 giờ chiếu đèn. Trong đó, sản phẩm nung ở nhiệt độ 700 °C 5 giờ cho kết quả tốt nhất. Nghiên cứu tiếp theo hướng tới nâng cấp qui mô điều chế LaNiO<sub>3</sub> cũng như thử nghiệm khảo sát hoạt tính xúc tác quang của sản phẩm thu được trong vùng ánh sáng khả kiến theo thành phần nền mẫu ban đầu gần với thành phần mẫu nước môi trường. Ngoài ra, cũng cần sử dụng phương pháp tách chất kết hợp đầu dò phù hợp – ví dụ sắc ký lỏng kết nối đầu dò UV, khối phố – để xác định chính xác hơn hiệu suất giảm thiếu β-naphthol trong mẫu cũng như định danh sản phẩm của quá trình này.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi CARE-Rescif trong khuôn khổ đề tài mã số Tc-KTHH-2016-07.

# TÀI LIỆU KHAM THẢO

- S. Zang, B. Lian, J. Wang, Y. Yang, "Biodegradation of 2-naphthol and its metabolites by coupling Aspergillus niger with Bacillus subtilis", J. Environ. Sci.22 (2010) 669–674.
- [2] Lê Thị Thùy Trang, Trần Thị Tửu, Lê Thị Thúy, Hoàng Minh Nam, Ngô Mạnh Thắng, "Chuyển hóa 2-naphthol trong nước do chiếu xạ gamma, UVC và chiếu sáng mô phỏng mặt trời", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Số 52(4B) (2014) 316-323.
- [3] Tien T.Q. Lang, Truc D. Nguyen, Nam D. Hoang, Thang M. Ngo, "Treatment of 2-naphthol in water by ozonation", Tap chí Khoa học và Công nghệ 49(6C) (2011) 350-356.
- [4] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, "Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Identification of

intermediates and the reaction pathway", Appl. Catalysis A: General 334 (2008) 386–393.

- [5] B. Seyfi, M. Baghalha, H. Kazemian, "Modified LaCoO<sub>3</sub> nanoperovskite catalysts for the environmental application of automotive CO oxidation", Chem. Eng. J. 148 (2009) 306–311.
- [6] S. Cizauskait, "Sol-gel synthesis of perovskite structure aluminates and cobaltates, Doctoral Dissertation, Vilnius University, (2009).
- [7] Van-Phuong Do, Bich-Tram Truong-Le, Minh-Vien Le, "Photocatalytic activity of Sr-doped LaCoO<sub>3</sub> under UV illumination", The University of Da Nang, J. Sci.& Technol. 6(2015) 43-46.
- [8] O.P. Taran, A.B. Ayusheev, O.L. Ogorodnikova, I.P. Prosvirin, L.A. Isupova, V.N. Parmon, "Perovskite-like catalysts LaBO<sub>3</sub> (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) for wet peroxide oxidation of phenol", Appl. Catalysis B: Environmental 180 (2016) 86-93.
- [9] D. Aman, T. Zaki, S. Mikhail, S.A. Selim, "Synthesis of a

perovskite LaNiO<sub>3</sub> nanocatalyst at a low temperature using single reverse microemulsion", Catalysis Today 164 (2011) 209–213.

- [10] X. Zhao, D. Chen, X. Lou, Q. Cheng, Y. Lu, "Study on Photocatalytic Property of Perovskite Composite Oxide LaNiO<sub>3</sub>". J. Henan Nor. Univ. 33(2005) 69-72.
- [11] Y. Li, S. Yao, W. Wen, L. Xue, Y. Yan, "Sol-gel combustion synthesis and visible-light-driven photocatalytic property of perovskite LaNiO<sub>3</sub>", J. Alloys & Compd. 491 (2010) 560–564.
- [12] P. Tang, H. Sun, F. Cao, J. Yang, S. Ni, H. Chen, "Visible-light Driven LaNiO<sub>3</sub> Nanosized Photocatalysts Prepared by a Sol-gel Process", Adv. Mater. Res. 279 (2011) 83-87.
- [13] K. Rida, M.A. Peña, E. Sastre, A. Martínez-Arias, "Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO<sub>3</sub> perovskite prepared by Pechini method", J. Rare Earths 30(3) (2012) 210-216.

(BBT nhận bài: 07/12/2016, hoàn tất thủ tục phản biện: 25/12/2016)