

CATEGORY		Page
1-	Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Bui Thi Thuy Linh, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	1
2-	Effect of synthesis conditions on methylene blue adsorption capacity of electrochemically prepared graphene - Pham Van Hao, Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Van Dang	9
3-	Study on the preparation of TiO ₂ /SiO ₂ and the treatment capacity of 2-chloroethyl ethyl sulfide on the surface of sensitive equipment and components - Hoang Kim Hue, Le Van Long, Hoang Thanh Thai, Le Minh Thao	15
4-	Synthesis of TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue - Dang Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Thanh Tu	21
5-	Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst - Huynh Minh Thuan, Nguyen Sura, Nguyen Thi Kim Ngan, Nguyen Manh Huan, Do Pham Noa Uy, Nguyen Anh Thu Hang, Nguyen Cong Danh, Nguyen Huu Luong, Nguyen Cat Tien	27
6-	Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Kim Nuong, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son	31
7-	Synthesis of Fe ₃ O ₄ /MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity - Nguyen Van Kim, Huynh Thi Minh Thanh	40
8-	Preparation and optimization of the composition of novel nZVI/(Fe-Mn) binary oxide/bentonite adsorbent for removal of reactive yellow 145 dye (RY-145) from aqueous solution - Pham Thi Thanh Huyen, Nguyen Binh Duong, Quan Thi Thu Trang, Phan Thi Ngoc Bich, Pham Van Lam	45
9-	Photocatalytic activities of NiFe ₂ O ₄ /nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method - Nguyen Ngoc Minh, Le Thi Cam Nhung, Truong Cong Duc, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Van Thang, Dinh Quang Khieu, Nguyen Thi Vuong Hoan	52
10-	Synthesis of ZnMn ₂ O ₄ nanostructure via hydrothermal method - Nguyen Le My Linh, Do Mai Nguyen	58
11-	Synthesis and application of Fe-BTC nanocomposites as highly efficient photocatalysts in the dye degradation - Nguyen Ba Manh, Vu Anh Tuan, Le Ha Giang	63
12-	A theoretical study on the influence of non-metal (B, C, N, O, F) doping on the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C ₃ N ₄) - Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha	69
13-	Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite - Nguyen Duc Vu Quyen, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin, Ho Van Minh Hai, Bui Thi Hoang Diem, Dang Do, Ho Thi Thuy Dung	75
14-	Adsorption PO ₄ ³⁻ ion in aqueous solution using ZnO nanomaterials fabricated by electrochemical method - Pham Huong Quynh, Luong Thi Anh, Luu Thi Liu, Ha Nam Phuong, Nguyen Phuong Chi, Nguyen Thanh Trung, Phung Thi Oanh	82
15-	Fischer-Tropsch synthesis over Co/γ-Al ₂ O ₃ catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate - Do Pham Noa Uy, Nguyen Manh Huan, Hoang Van Loc, Luc Minh Chien, Nguyen Thi Chau Giang, Truong Van Nhan, Phan Minh Quoc Bonh, Nguyen Huu Luong, Huynh Minh Thuan	88
16-	Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vu Thi Thanh Tuyen, Vu Vien	94
17-	Synthesis nanocomposite TiO ₂ -ZrO ₂ for photocatalytic degradation of phenol and methylene blue (MB) - Nguyen Thi Hai Yen, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Minh Thao	101
18-	Study on the synthesis of porphyrin-modified copper ferrite as photocatalyst for treatment of MB organic dye in aqueous media - Tran Van Chinh, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Hoai Phuong, Mai Huu Thuan, Tran Van Khanh, Dinh The Dung, Nguyen Thi Hong Phuong, Tran Dai Lam, Lo Duc Duong	107
19-	Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CH ₃ COO ⁻ and NO ₃ ⁻ on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral Cu ₂ O nanoparticles - Nguyen Thi Tuyet Mai, Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Lan, Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Kim Nga, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Nguyen Cong Tu, Trinh Xuan Anh, Truong Thi May, Luu Thi Lan Anh	112
20-	Studying effect of temperature on to formation and red congo absorption ability of copper oxide - Nguyen Thi Lan, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Luu Thi Lan Anh	118



Tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng quang xúc tác của vật liệu composite CNTs/ZnO

Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite

Nguyễn Đức Vũ Quyên^{1*}, Trần Ngọc Tuyền¹, Đặng Xuân Tín¹, Hồ Văn Minh Hải¹,
Bùi Thị Hoàng Diễm¹, Đặng Do², Hồ Thị Thùy Dung³

¹Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Trường THPT Lê Hoàn, Đức Cơ, Gia Lai

³Trường Cao đẳng Y tế Huế

*Email: ndvquyen@hueuni.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 30/8/2020

Accepted: 20/9/2020

Keywords:

Vật liệu composite CNTs/ZnO,
quang xúc tác, phân hủy xanh
metylen, Langmuir-Hinshelwood

ABSTRACT

In the present study, CNTs/ZnO composite is prepared via ultrasonic method, in which, ZnO is synthesized by precipitating $Zn(CH_3COO)_2$ in oxalic acid. The obtained composite is characterized by modern physico-chemical methods. The band gap of CNTs/ZnO (E_g) is determined from diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The CNTs/ZnO composite is employed as an active photocatalyst for the decomposition of methylene blue (MB) from aqueous solution at solution pH of 6 and catalyst dosage of 0.3 g.L^{-1} . The Langmuir-Hinshelwood kinetic model well describes photocatalytic kinetic of the reaction.

Giới thiệu chung

Ô nhiễm nguồn nước là một trong những vấn đề nghiêm trọng và cấp bách không chỉ ở Việt Nam mà cả toàn cầu, đang ngày càng đe dọa đến cuộc sống và sức khỏe của con người vì hầu hết các sông ngòi, ao, hồ... ở các đô thị lớn đông dân cư bị ô nhiễm nặng nề. Một trong những vấn đề đáng chú ý là sự tồn tại của các hợp chất hữu cơ độc và khó bị phân hủy như các chất màu hữu cơ sử dụng trong công nghiệp nhuộm có khả năng tích lũy trong cơ thể sinh vật và gây nhiễm độc cấp và mãn tính cho cơ thể con người cũng như sinh vật. Việc xử lý chất màu hữu cơ gây ô nhiễm nguồn nước là vấn đề cấp thiết trong vài thập kỉ gần đây, các nhà khoa học đã và đang nghiên cứu thiết lập công nghệ xử lý nguồn nước ô nhiễm hoặc chế tạo các loại vật liệu để loại bỏ các chất độc hại trong nguồn nước. Do vậy, đã có nhiều phương pháp xử lý được áp dụng như: hấp phụ, sinh học, oxi hóa - khử kết hợp...

Một trong những phương pháp xử lý có hiệu quả để phân hủy các phẩm màu hữu cơ là thực hiện phản ứng xúc tác quang hóa với những ưu điểm nổi bật như giá thành rẻ, bền trong những điều kiện môi trường khác nhau, không độc hại, không gây ô nhiễm thứ cấp. Phương pháp này thường sử dụng chất xúc tác là các chất bán dẫn như TiO_2 , ZnO, SnO_2 , CeO_2 , dưới điều kiện chiếu sáng, chúng tạo ra các gốc HO \cdot có khả năng oxi hóa rất mạnh, có thể phân hủy hầu hết các chất hữu cơ độc hại. Trong số đó, oxit ZnO được đánh giá là chất xúc tác có nhiều triển vọng trong việc phân hủy chất màu hữu cơ trong nước. Khả năng xúc tác quang hóa của ZnO cao hơn so với TiO_2 và một số oxit bán dẫn khác trên cơ sở hấp thụ năng lượng bức xạ mặt trời [4]. Tuy nhiên, nhược điểm chính của ZnO là có năng lượng vùng cấm khá lớn (3,27 eV), mặt khác ZnO tinh khiết là có tốc độ tái kết hợp cặp lỗ trống (h $^+$) và điện tử (e $^-$) quang sinh khá nhanh, làm cho hiệu quả quang xúc tác của vật liệu này không cao. Để

tăng cường hiệu quả xúc tác quang cần hạn chế sự tái kết hợp trên. Để khắc phục nhược điểm này, các nhà khoa học thường kết hợp ZnO với các vật liệu bán dẫn khác để tạo thành các vật liệu tổ hợp như TiO₂/ZnO [1], ZnO/WO₃ [2], Ta₃N₅/ZnO [7], ZnO/NiFe₂O₄ [11], để làm tăng hiệu quả xúc tác quang của vật liệu.

Carbon nano ống (CNTs) là loại vật liệu có cấu trúc của fullerene, gồm những tấm than chì có độ dày một nguyên tử cuộn tròn lại thành một hình trụ liền với đường kính cỡ nanomet. Vật liệu CNTs sở hữu nhiều tính chất tuyệt vời như độ cứng cao, khả năng dẫn điện và dẫn nhiệt tốt [6]. Vì vậy, để giảm tốc độ tái kết hợp cặp lỗ trống (h⁺) và điện tử (e⁻) quang sinh, giảm năng lượng vùng cấm của ZnO, nhiều nghiên cứu đã tổng hợp vật liệu tổ hợp CNTs/ZnO [3], [5], [10], [13], [15], [16], [17], [18]. Việc kết hợp CNTs với ZnO hứa hẹn cải thiện hiệu quả xúc tác quang của ZnO trong phản ứng phân hủy phẩm màu hữu cơ.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp vật liệu CNTs/ZnO bằng phương pháp siêu âm và sử dụng vật liệu làm xúc tác quang hóa cho phản ứng phân hủy xanh metylen. Động học quá trình xúc tác đã được làm rõ.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu

Vật liệu nano ZnO được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa [6]. Cho 10,95 gam Zn(CH₃COO)₂ (PA, Trung Quốc) vào 150 mL dung môi C₂H₅OH 99 % (Trung Quốc), khuấy từ trong 30 phút thu được dung dịch A. Cho 17,64 gam H₂C₂O₄.2H₂O (PA, Trung Quốc) vào 150 mL dung môi C₂H₅OH 99 %, khuấy từ trong 30 phút thu được dung dịch B. Cho từ từ dung dịch B vào dung dịch A, khuấy từ trong 30 phút, sau đó tiến hành siêu âm trong thời gian 2,0 giờ. Lọc thu lấy kết tủa, rửa sạch nhiều lần bằng dung môi C₂H₅OH 99 %. Kết tủa được sấy khô ở 80 °C đến khối lượng không đổi, sau đó nung phân hủy ở 650 °C trong 4,0 giờ trong lò nung Lenton (Anh) với tốc độ nâng nhiệt 5 °C/phút. Sản phẩm có màu trắng, được nghiền mịn và bảo quản khô.

Cân một lượng xác định ZnO vừa tổng hợp được và CNTs [19] cho vào bình tam giác, thêm một thể tích xác định nước cất vào bình và tiến hành khuấy từ trong 30 phút. Sau đó, tiến hành siêu âm hỗn hợp trong 60 phút. Sản phẩm CNTs/ZnO được lọc tách và sấy khô ở 80 °C, nghiền mịn.

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu CNTs/ZnO, chúng tôi tiến hành nghiên cứu phản ứng phân hủy xanh metylen (MB) (PA, Trung Quốc) trong

dung dịch nước của xúc tác CNTs/ZnO trong điều kiện chiếu ánh sáng UV (công suất 20W).

Cân một lượng xác định vật liệu CNTs/ZnO đã tổng hợp cho vào bình tam giác. Thêm vào bình 100 mL dung dịch MB có nồng độ xác định. Khuấy đều hỗn hợp trong bóng tối 2,0 giờ để cho quá trình hấp phụ MB lên vật liệu đạt cân bằng. Sau đó khuấy đều hỗn hợp trong điều kiện chiếu ánh sáng UV với công suất 20W trong thời gian 2,0 giờ. Tiến hành ly tâm 10 mL hỗn hợp với tốc độ 2.500 vòng/phút, tách thu lấy phần dung dịch. Xác định nồng độ MB trong dung dịch sau phản ứng. Hiệu suất loại MB của vật liệu được xác định bởi công thức:

$$H = \frac{(C_o - C)}{C_o} 100 \quad (1)$$

Trong đó: C_o là nồng độ ban đầu dung dịch MB (mg/L) trước hấp phụ; C là nồng độ dung dịch MB sau khi chiếu UV (mg/L).

Dung dịch xanh metylen được chuẩn bị từ xanh metylen rắn hòa tan trong nước. Nồng độ xanh metylen được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử đo ở bước sóng 660 nm.

Đặc trưng vật liệu

Thành phần pha và thành phần nguyên tố của vật liệu được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị RINT2000/PC, Rigaku (Nhật Bản) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) trên thiết bị Hitachi S4800 (Nhật Bản). Hình thái học vật liệu được quan sát qua ảnh SEM của mẫu vật liệu được ghi lại trên thiết bị hiển vi điện tử quét Hitachi S4800 (Nhật Bản). Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ và khử hấp phụ N₂ theo phương pháp BET. Năng lượng vùng cấm của vật liệu (E_g) được tính toán từ phổ phản xạ khuếch tán (DRS) được ghi lại trên thiết bị Cary 5000, Varian (Úc).

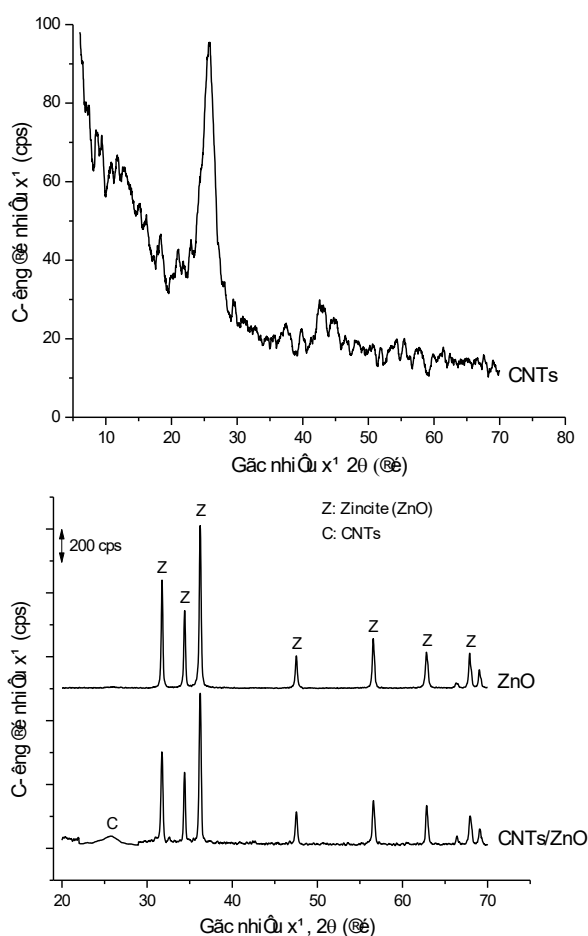
Nghiên cứu quang xúc tác phân hủy MB trong dung dịch nước

Ảnh hưởng của pH, liều lượng xúc tác đến hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu CNTs/ZnO và động học xúc tác đã được nghiên cứu. pH của dung dịch MB trong quá trình khảo sát được điều chỉnh từ 3 đến 11 bằng dung dịch HNO₃ (0.1 mol/L) (PA, Trung Quốc) và NaOH (0.1 mol/L) (PA, Trung Quốc). Liều lượng chất xúc tác CNTs/ZnO được khảo sát từ 0,1 đến 0,5 g/L. Nồng độ MB trước và sau quá trình xúc tác được xác định. Động học xúc tác được rút ra từ nghiên cứu khả năng xúc tác của vật liệu ở những thời gian khác nhau với nồng độ MB ban đầu là 10 mg/L.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

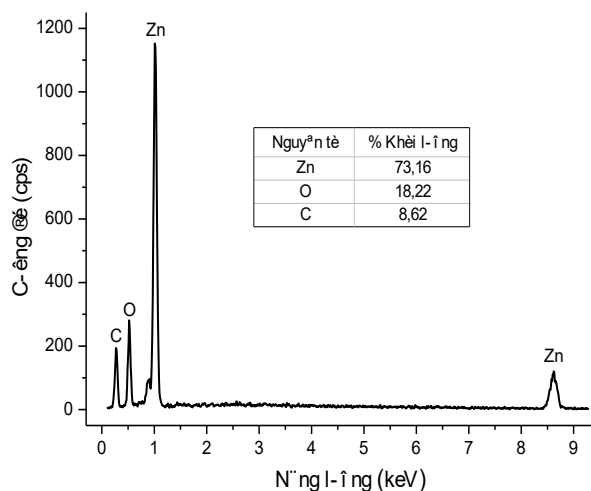
Thành phần pha tinh thể của vật liệu



Hình 1: Giản đồ XRD của vật liệu CNTs, ZnO và CNTs/ZnO

Thành phần pha của vật liệu được thể hiện ở hình 1. Kết quả cho thấy trên giản đồ XRD của mẫu vật liệu CNTs/ZnO, hầu như chỉ xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng của khoáng zincite ở góc nhiễu xạ 2θ bằng $31,76^\circ$, $34,40^\circ$, $36,23^\circ$, $47,54^\circ$, $56,60^\circ$, $62,84^\circ$, pic sắc nhọn, cường độ nhiễu xạ rất mạnh, chứng tỏ zincite phát triển khá hoàn chỉnh sau khi nung ở 550°C . Trong khi đó pic nhiễu xạ đặc trưng ở góc nhiễu xạ $26,22^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (002) của vòng lục giác của tinh thể carbon ở dạng graphite xuất hiện với cường độ rất thấp. Điều này có thể do bản thân cường độ nhiễu xạ của CNTs (95 cps) vốn đã thấp hơn nhiều so với ZnO (1213 cps). Mặt khác, hàm lượng của CNTs trong vật liệu CNTs/ZnO khá nhỏ.

Thành phần nguyên tố của vật liệu



Hình 2: Giản đồ EDS của vật liệu CNTs/ZnO.

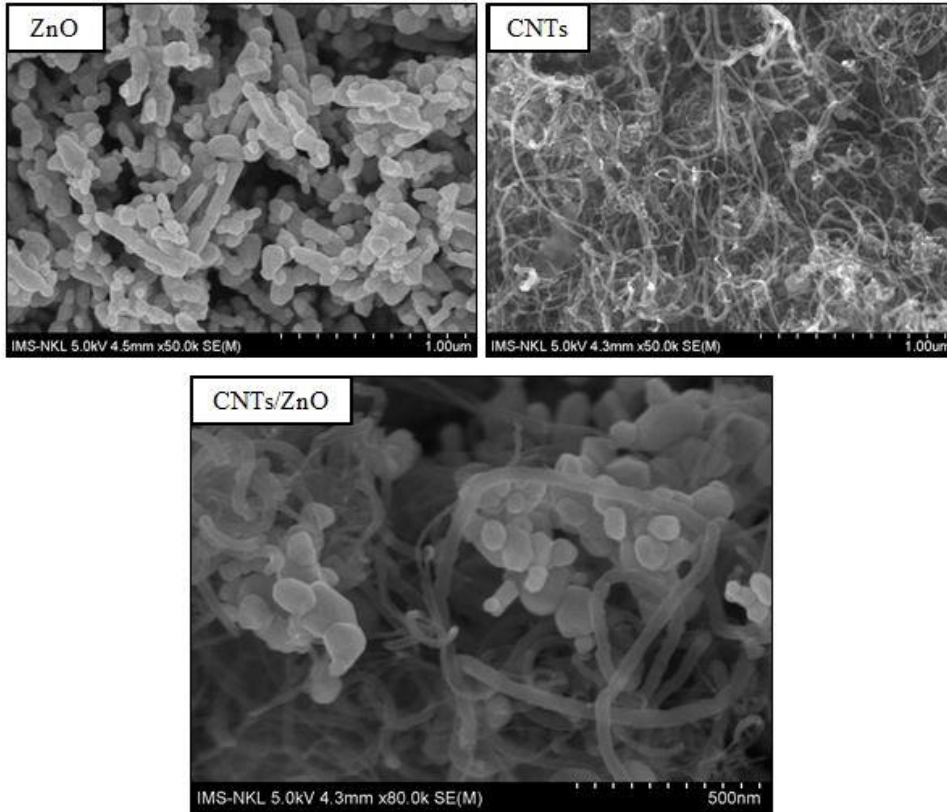
Kết quả phân tích giản đồ EDS của vật liệu CNTs/ZnO (hình 2) cho thấy là Zn, O và C là thành phần nguyên tố chính của vật liệu. Hàm lượng Zn và C lần lượt là 73,16% và 8,62%, tương ứng với hàm lượng ZnO và CNTs lần lượt là 91,17% và 8,62%. Tỷ lệ khối lượng ZnO/CNTs của vật liệu bằng 10,58, gần trùng với tỷ lệ phối liệu ban đầu. Điều này cho thấy vật liệu CNTs/ZnO thu được có độ đồng nhất cao.

Hình thái vật liệu

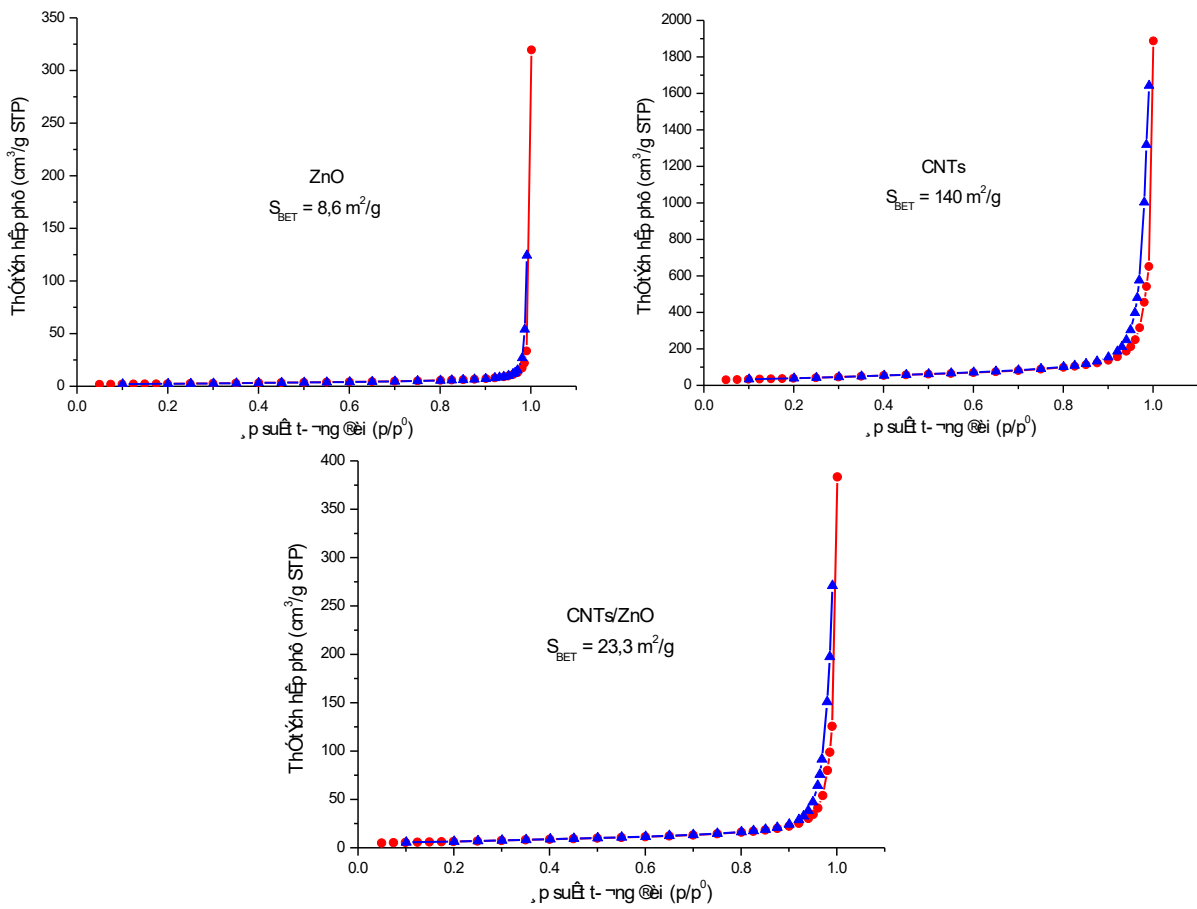
Hình thái của vật liệu được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) (hình 3) cho thấy những khối đa diện có kích thước hạt dao động từ 40 đến 179 nm của ZnO được phân bố khá đều vào các cấu trúc dạng ống, đường kính ống khoảng từ 40 đến 50 nm của vật liệu CNTs.

Diện tích bề mặt của vật liệu

Đường đẳng nhiệt hấp phụ của các vật liệu ZnO, CNTs và CNTs/ZnO như trình bày ở hình 4 đều có dạng III theo phân loại của IUPAC, đường đẳng nhiệt có đường hấp phụ và giải hấp phụ gần như trùng nhau, không quan sát được các bước ngưng tụ mao quản mặc dù CNTs có hệ thống mao quản, điều này có thể giải thích hệ thống mao quản có đường kính lớn vượt hiệu ứng ngưng tụ mao quản [14]. Diện tích BET của các vật liệu ZnO, CNTs và CNTs/ZnO lần lượt là $8,6 \text{ m}^2/\text{g}$, $140 \text{ m}^2/\text{g}$ và $23,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Kết quả này cho thấy khi biến tính vật liệu ZnO bằng một lượng CNTs, diện tích bề mặt của vật liệu tăng lên đáng kể.



Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu ZnO, CNTs và CNTs/ZnO.

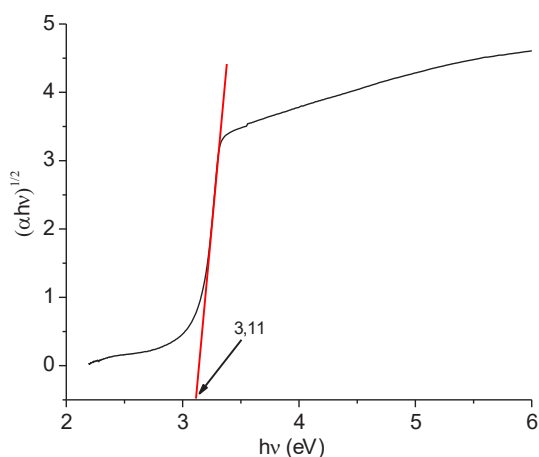


Hình 4: Giản đồ hấp phụ - khử hấp phụ N₂ ở 77K của vật liệu ZnO, CNTs và CNTs/ZnO.

Năng lượng vùng cấm của vật liệu

Từ kết quả phổ DRS của vật liệu, đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa $(\alpha hv)^{1/2}$ và năng lượng bức xạ (E) được xây dựng như trình bày ở hình 5. Từ đồ thị, năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu CNTs/ZnO được xác định.

Kết quả ở hình 5 cho thấy năng lượng vùng cấm của các vật liệu ZnO và CNTs/ZnO lần lượt là 3,11 và 2,99 eV. Điều này cho thấy sự kết hợp giữa CNTs và ZnO đã làm giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu thu được so với vật liệu thành phần ZnO, giúp tăng khả năng quang xúc tác của vật liệu.



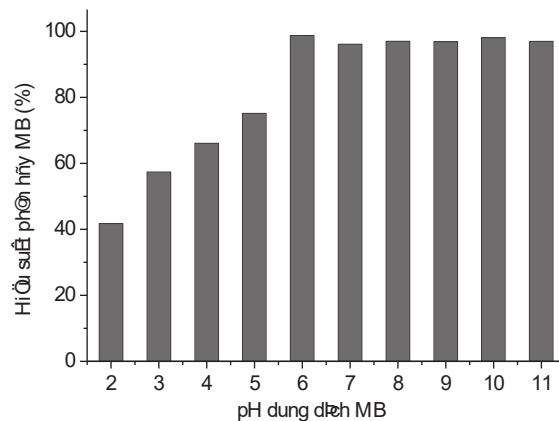
Hình 5: Phổ DRS của vật liệu ZnO, CNTs/ZnO.

Quang xúc tác phân hủy xanh metylen trong dung dịch nước

Ảnh hưởng của pH

Trong dung dịch nước, MB tồn tại ở dạng cation ($C_{16}H_{18}N_3S^+$) [20], pH của dung dịch vì vậy ảnh hưởng nhiều đến sự thu hút các cation MB^+ đến bề mặt chất xúc tác. Hàm lượng MB^+ tập trung trên bề mặt xúc tác càng nhiều thì hiệu suất xúc tác càng hiệu quả. Khi pH tăng, lượng điện tích âm trên bề mặt xúc tác tăng nên khả năng thu hút các cation MB^+ càng nhiều, thuận lợi cho phản ứng quang xúc tác diễn ra, do vậy hiệu suất phân hủy MB càng cao. Kết quả ở hình 6 hoàn toàn

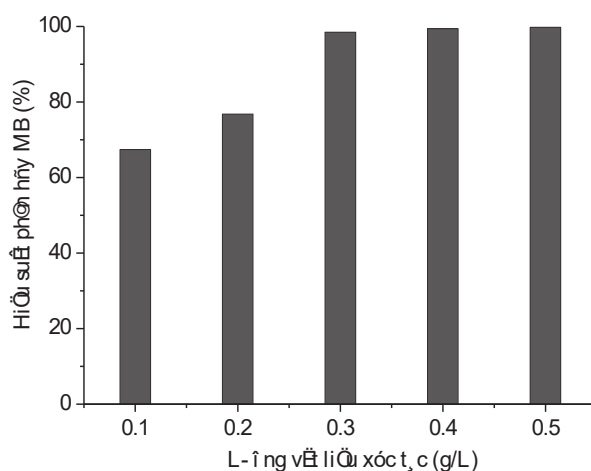
phù hợp, với nồng độ MB ban đầu là 10ppm, hiệu suất phân hủy MB tăng mạnh từ 41,7 % lên 98,7 % khi tăng pH từ 2 đến 6. Với pH từ 7 đến 11, hiệu suất phân hủy MB gần như không thay đổi đáng kể do gần như toàn bộ lượng MB đã được loại khỏi dung dịch. Do vậy, pH = 6 thích hợp cho phản ứng phân hủy MB đạt hiệu suất cao.



Hình 6: Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu CNTs/ZnO ở những pH khác nhau.

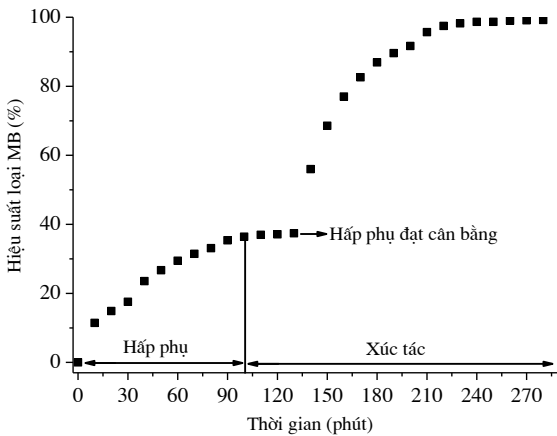
Ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác

Kết quả ảnh hưởng của liều lượng vật liệu như trình bày ở hình 7 cho thấy khi tăng lượng vật liệu xúc tác từ 0,1 g/L đến 0,3 g/L, hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB trong dung dịch của vật liệu tăng nhanh từ 57,4% lên đến 78,5%, cường độ màu xanh của dung dịch MB giảm nhanh do lượng tam xúc tác tăng. Khi tăng lượng vật liệu hấp phụ từ 0,3 g/L đến 0,5 g/L, hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu thay đổi không nhiều và gần như toàn bộ lượng MB đã được loại khỏi dung dịch. Có thể thấy liều lượng phù hợp cho phản ứng phân hủy MB với nồng độ MB ban đầu là 10 mg/L là 0,3 g/L.



Hình 7: Hiệu suất phân hủy MB của vật liệu CNTs/ZnO với những liều lượng xúc tác khác nhau.

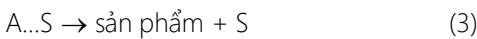
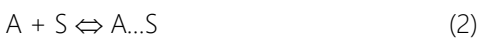
- Động học xúc tác



Hình 8: Ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ đến hiệu suất phân hủy MB của vật liệu CNTs/ZnO.

Hình 8 cho thấy hiệu suất phân hủy MB tăng dần theo thời gian chiếu xạ. Quá trình hấp phụ MB được thực hiện trong bóng tối 2 giờ cho thấy có khoảng 37 % MB được hấp phụ. Với nồng độ MB ban đầu là 10 mg/L, gần như toàn bộ lượng MB đều bị phân hủy sau 80 phút (95 %), dung dịch sau quá trình xúc tác gần như trong suốt. Điều này cho thấy vật liệu CNTs/ZnO có khả năng quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng UV.

Mô hình động học Langmuir-Hinshelwood (LH) được sử dụng để giải thích cơ chế của phản ứng quang xúc tác [8, 9, 21]. Trong mô hình này, chất phản ứng (A) được hấp phụ lên các tâm xúc tác (S) để tạo thành chất trung gian (A...S) trước khi tạo thành sản phẩm. Phản ứng có thể được mô tả như bên dưới:



Giai đoạn (6) được xem là bước quyết định tốc độ phản ứng. Phương trình LH được mô tả ở phương trình (4):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + K.C} \quad (4)$$

Trong đó r là tốc độ phản ứng oxi hóa (mg/L.min), k_r là hằng số tốc độ LH (mg/L.min), C là nồng độ MB (mg/L), và K là hằng số hấp phụ cân bằng (L/mg).

Trong suốt quá trình xúc tác, chất trung gian được tạo thành sẽ cản trở việc xác định động học phản ứng do sự cạnh tranh giữa hấp phụ và xúc tác. Do vậy, trong giai đoạn đầu của phản ứng, ảnh hưởng của chất trung gian được xem như không đáng kể. Tốc độ đầu của phản ứng, r^0 , là một hàm của nồng độ đầu MB, C^0 , được tính bằng phương trình (5):

$$r^0 = \frac{k_r KC^0}{1 + K.C^0} \quad (5)$$

Dạng tuyến tính của phương trình (5) được trình bày như ở phương trình (6)

$$\frac{1}{r^0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r KC^0} \quad (6)$$

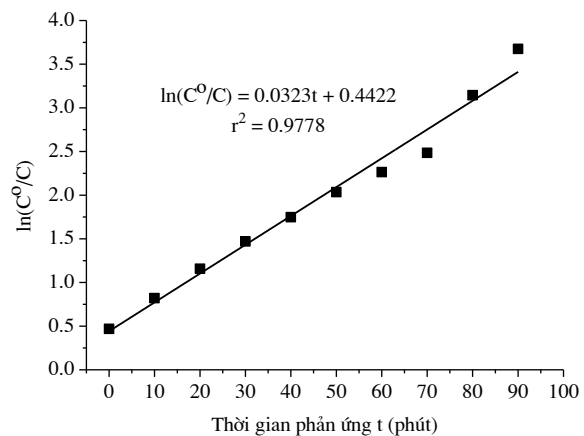
Giả thiết MB được hấp phụ yếu vào chất xúc tác có nghĩa $KC < 1$, phương trình (4) được viết lại dưới dạng phương trình (7) và có dạng tuyến tính là phương trình động học bậc nhất như trình bày ở phương trình (8):

$$r = k_r KC \quad (7)$$

$$\ln \frac{C^0}{C} = k_1 t \quad (8)$$

Trong đó k_r được thay bởi hằng số tốc độ bậc nhất k_1 (min^{-1}).

Hình 9 trình bày đường tuyến tính giữa $\ln(C^0/C)$ theo thời gian phản ứng (t). Kết quả cho thấy hệ số xác định của phương trình tuyến tính của mô hình động học bậc nhất mô tả quá trình quang xúc tác phân hủy MB cao (0.9778) đối với nồng độ ban đầu của MB là 10 mg/L. Điều này chứng minh mô hình động học bậc nhất mô tả tốt số liệu thực nghiệm. Từ giá trị hằng số tốc độ bậc nhất k_1 thu được từ hệ số góc của phương trình tuyến tính, tốc độ đầu phản ứng thu được trong điều kiện thực nghiệm là 0.357 (mg/L.phút).



Hình 9: Phương trình tuyến tính của mô hình động học bậc nhất mô tả phản ứng quang xúc tác phân hủy MB.

Kết luận

Vật liệu CNTs/ZnO có khả năng quang xúc tác hiệu quả phản ứng phân hủy MB trong dung dịch nước đã được tổng hợp bằng phương pháp siêu âm. Sự có mặt của CNTs đã làm giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu CNTs/ZnO (2,99) thu được so với vật liệu ZnO (3,11) tạo điều kiện thuận lợi hơn cho quá trình quang

xúc tác. Hơn 95% MB với nồng độ ban đầu 10 mg/L được loại khỏi dung dịch ở điều kiện nhiệt độ phòng sau 80 phút với chất xúc tác CNTs/ZnO ở pH 6 và liều lượng xúc tác là 0,3 g/L. Cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy MB được mô tả tốt bằng mô hình Langmuir-Hinshelwood.

Tài liệu tham khảo

- G. Dai, T. Wang, S. Liu, W. Xu, *Aust. J. Chem.* 69 (2016) 478–484. <https://doi.org/10.1071/CH15428>
- D.A. Tran, T.X.D. Nguyen, P.H. Nguyen, T.V.N. Nguyen, S.J. Kim, V. Vo, *B. Korean Chem. Soc.* 35 (2014) 1794–1798. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.6.1794>
- P. Farazmand, M. Khanlary, S. Fehli, A.S. Elahi, M. Ghoranneviss, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 25 (2015) 942–947. <https://doi.org/10.1007/s10904-015-0196-3>
- H.R. Ghorbani, F.P. Mehr, H. Pazoki, B.M. Rahmani, *Orient. J. Chem.* 31 (2015) 1219–1221. <https://doi.org/10.13005/ojc/310281>
- D. Gultekin, M. Alaf, H. Akbulut, *Acta. Phys. Pol. A* 123 (2012) 247–276. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.123.274>
- J.N. Hasnidawani, H.N. Azlina, H. Norita, N.N. Bonnia, S. Ratim, E.S. Ali, *Procedia Chem.* 19 (2016) 211–216. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.095>
- Y. Jiang, P. Liua, Y. Chena, Z. Zhoua, H. Yanga, Y. Hong, F. Li, L. Ni, L. Yana, *Appl. Surf. Sci.* 391 (2017) 392–403. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.094>
- S. Khezrianjoo, H.D. Revanasiddappa, *Chem. Sci. J.* (2012). <https://doi.org/10.4172/2150-3494.1000058>
- K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, *Catal. Commun.* 9 (2008) 82–84. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.019>
- M.D. Lennox, Synthesis of zinc/zinc oxide nanoparticle-carbon nanotube composites. Doctoral Thesis, Department of Chemical Engineering, McGill University (2013).
- H. Li, H. Ji, X. Jing, Y. Xu, J. Yan, Y. Li, L. Huang, Q. Zhang, H. Xu, *RSC Adv.* 5 (2015) 57960–57967. <https://doi.org/10.1039/C5RA07148H>
- Y. Li, S. Sun, M. Ma, Y. Ouyang, W. Yan, *Chem. Eng. J.* 142 (2008) 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.009>
- P. Muruganandam, R. Varghese, H. Joyprabu, B. Kanickairaj, I. Johnson, *Synthesis and characterization of ZnO/CNT nanocomposite*, *Int. Res. J. Eng. Tech.* 4(9) (2017) 86–88. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.123.274>
- Phạm Ngọc Nguyên, Các phương pháp phân tích vật lý, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2004).
- P. Potirak, C. Kahattha, W. Pecharapa, *J. Nanosci. Nanotech.* 11 (2011) 1–5. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4065>
- V.K. Rangari, G.M. Mohammad, B. Seyhan, S. Jeelani, *J. Appl. Pol. Sci.* 129(1) (2013) 121–129. <https://doi.org/10.1002/app.38714>
- R.N. Safitri, S.A. Bakar, S. Alfarisa, A. Mohamed, N. Hashim, A. Kamari, I.M. Isa, M.R. Mahmood, A.R. Mohamed, *Adv. Mater. Res.* 1109 (2015) 45–49. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1109.45>
- N. Yahya, M.N. Akhtar, A.F. Masuri, M. Kashif, *J. Appl. Sci.* 11 (8) (2011) 1303–1308. <https://doi.org/10.3923/jas.2011.1303.1308>
- D.V.Q. Nguyen, Q.K. Dinh, N.T. Tran, X.T. Dang, and T.H.D. Bui, *J. Chem.* 2019 (2019). <http://doi.org/10.1155/2019/4260153>
- M.M. Ayad, and A.B. El-Nasr, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14377–14383. <https://doi.org/10.1021/jp103780w>
- W. Zhang, Y. Li, C. Wang, P. Wang, *Desalination* 266 (2011) 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.066>