

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ HỖN HỢP OXIT $\text{CeO}_2$ , $\text{ZnO}$ ĐỊNH HƯỚNG XỬ LÝ XĂNG TRONG NƯỚC

RESEARCH ON SYNTHESIS OF CATALYSTS BASED ON  $\text{CeO}_2$  AND  $\text{ZnO}$  OXIDE MIXTURES ORIENTED TO DOMESTIC GASOLINE TREATMENT

Nguyễn Đình Long<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thu Hương<sup>1</sup>, Nguyễn Phú Quang<sup>1</sup>,  
Luu Thiên Đức<sup>1</sup>, Nguyễn Hoàng Long<sup>2</sup>, Nguyễn Minh Việt<sup>3,\*</sup>

## TÓM TẮT

Bài báo này nghiên cứu tổng hợp xúc tác  $\text{ZnO-CeO}_2$  bằng phương pháp thủy nhiệt ở  $90^\circ\text{C}$ . 24 giờ sau khi lọc, rửa, sấy và nung, định hướng xử lý xăng trong nước, chúng tôi đã tổng hợp thành công xúc tác  $\text{ZnO-CeO}_2$ ; đánh giá đặc trưng của xúc tác; sử dụng xúc tác vào xử lý nước nhiễm xăng (BPA). Kết quả cho thấy mẫu có khả năng hấp phụ và xử lý hiệu quả trong điều kiện tỷ lệ khối lượng xúc tác  $\text{ZnO-CeO}_2$  (95-5%), môi trường pH 10 đạt hiệu suất xử lý 64,3%. Với các phương pháp phân tích DTA-TG, BET; SEM; XRD, đã xác định được hình thái, cấu trúc và bề mặt vật liệu, các hạt nano  $\text{ZnO-CeO}_2$  hình thành tương đối đồng nhất, xốp, rõ ràng với kích thước khoảng 20nm đến 40nm. Diện tích bề mặt BET khoảng  $48,72\text{m}^2/\text{g}$ .

**Từ khóa:** Thủy nhiệt, SEM, BET, XRD, DTA-TG.

## ABSTRACT

This paper studies the synthesis of  $\text{ZnO-CeO}_2$  catalyst by hydrothermal method at  $90^\circ\text{C}$ . 24 hours after filtering, washing, drying and calcination, oriented to treat gasoline in water, we have successfully synthesized  $\text{ZnO-CeO}_2$  catalyst; evaluate the characteristics of the catalyst; Using catalysts to treat gasoline contaminated water (BPA). The results show that the sample has the ability to effectively adsorb and process in the condition of  $\text{ZnO-CeO}_2$  catalyst mass ratio (95-5%), the pH 10 environment achieves the treatment efficiency of 64,3%. With analytical methods DTA-TG, BET; SEM; XRD, has determined the morphology, structure and surface of the material, the formed  $\text{ZnO-CeO}_2$  nanoparticles are relatively homogeneous, porous, clear with the size about 20nm to 40nm. The BET surface area is about  $48.72\text{m}^2/\text{g}$ .

**Keywords:** Hydrothermal, SEM, BET, XRD, DTA-TG.

<sup>1</sup>Lớp ĐH Kỹ thuật Hóa học 01 - K13, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>2</sup>Lớp ĐH Kỹ thuật Hóa học 02 - K13, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>3</sup>Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

\*Email: minhviet@hau.edu.vn

## CHỮ VIẾT TẮT

BPA	Bisphenol A
DTA-TG	Thermal analysis (phân tích nhiệt)
SEM	Scanning Electron Microscopy (hiển vi điện tử quét)

## 1. GIỚI THIỆU

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm nước sinh hoạt đang bị nhiễm nhiều tạp chất hữu cơ. Khi các chất hữu cơ lẫn trong nước chưa được xử lý hết mà lại sục khí clo thì rất dễ sinh ra các hợp chất hữu cơ clo, đây thường là các chất độc hại đối với sức khỏe con người. Nguồn nước sinh hoạt lấy từ các sông suối đang bị ô nhiễm bởi dầu máy do các tàu thuyền, gây ô nhiễm nghiêm trọng.

Ngoài phương pháp cơ học như sử dụng phao quây xa bờ, phao quây trên bờ, thiết bị đập và hút chân không, còn nhiều công nghệ để xử lý ô nhiễm dầu do các tàu thải ra như dùng xúc tác xử lý chất hữu cơ theo phương pháp quang hóa (là giải pháp thích hợp nhất có thể xử lý dầu thải trong nước ngọt do tàu thuyền thải ra, với lượng dầu rất ít, giảm thiểu tối đa tác hại đến môi trường sông, ngòi ở Việt Nam).

Nhằm giải quyết vấn đề ô nhiễm trên, nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu đặc trưng xúc tác trên cơ sở một số các oxit  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  và ứng dụng xử lý dầu thải trong nước.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Cho  $3,5475\text{g Zn(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,9148\text{g Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vào cốc thủy tinh 50ml cho một ít nước hòa tan. Đổ vào bình định mức 100ml (định mức). Đổ ra cốc thủy tinh 250ml. Thêm  $1,8018\text{g (NH}_4)_2\text{CO}$  cho vào cốc 250ml chứa dung dịch trên. Tiến hành khuấy từ 30 phút. Chuyển hỗn hợp vào bình thủy nhiệt, tiến hành gia nhiệt trong tủ sấy ở  $90^\circ\text{C}$  trong 24h.

Sau khi gia nhiệt lấy bình thủy nhiệt ra làm lạnh ở nhiệt độ phòng. Lọc sản phẩm và rửa bằng nước cất 4 - 5 lần. Đem sản phẩm đi sấy ở  $90^\circ\text{C}$  trong 24h, lấy sản phẩm ra và cho vào chén sứ nung ở  $400^\circ\text{C}$  trong 2h kết quả thu được xúc tác  $\text{ZnO-CeO}_2$ .

Sau khi tổng hợp thành công mẫu xúc tác  $\text{ZnO-CeO}_2$  đánh giá đặc trưng xúc tác và xử lý BPA trong nước.

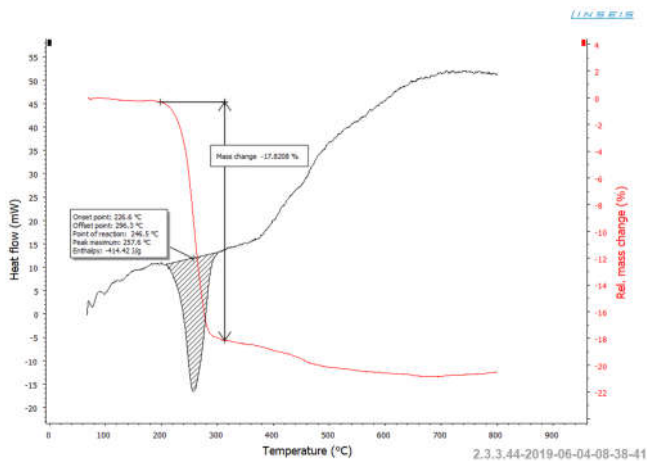
## 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU, TÍNH TOÁN, MÔ PHỎNG VÀ THẢO LUẬN

Kết quả sau khi tổng hợp  $\text{ZnO-CeO}_2$  được đánh giá hình ảnh SEM như hình 1.



Kết quả đo BET ở điều kiện nung 200°C trong 6 giờ cho thấy diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản và đường kính mao quản trung bình của vật liệu composte giảm nhẹ khi pha tạp bạc. Mẫu ZnO-CeO<sub>2</sub> có diện tích bề mặt riêng là 48,72m<sup>2</sup>/g, đường kính mao quản trung bình là 2,383nm, thể tích mao quản là 0,026cm<sup>3</sup>/g.

**Phân tích nhiệt (DTA-TG)**

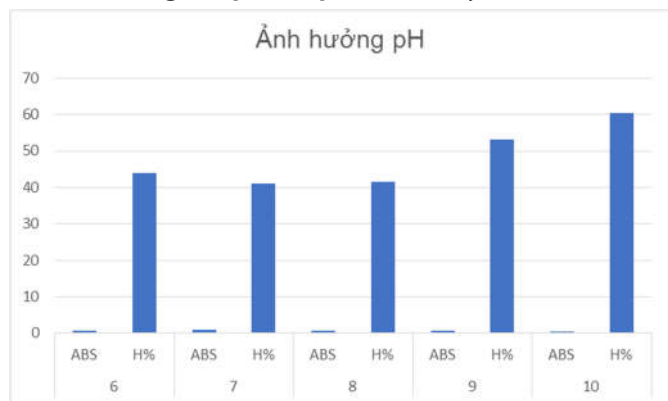


Hình 5. Phân tích nhiệt (DTA-TG) của vật liệu nano ZnO- CeO<sub>2</sub>

Kết quả phân tích nhiệt cho thấy, trong khoảng nhiệt độ từ 60°C đến 226°C không thấy có sự chuyển đổi về khối lượng cũng như hiệu ứng nhiệt. Điều này có nghĩa là mẫu ZnO- CeO<sub>2</sub> bền, ổn định trong khoảng nhiệt độ này. Trong khoảng nhiệt độ từ 226°C đến 296°C bắt đầu thấy có sự giảm mạnh khối lượng với sự giảm 17,82% khối lượng tương ứng với một pic thu nhiệt ở 246,5°C do sự phân hủy của các sản phẩm của phản ứng thủy nhiệt như Ce<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Zn(OH)<sub>2</sub> tại nhiệt độ này phản ứng xảy ra mãnh liệt nhất. Từ 300°C đến khoảng 400°C sự giảm khối lượng diễn ra rất ít và trên 400°C đường TG hầu như nằm ngang chứng tỏ phản ứng nhiệt phân kết thúc.

Từ kết quả này có thể thấy mẫu ZnO- CeO<sub>2</sub> sau khi sấy ở 90°C cần được nung ở trên 400°C để ổn định xúc tác.

**Ảnh hưởng của pH tới quá trình xử lý**

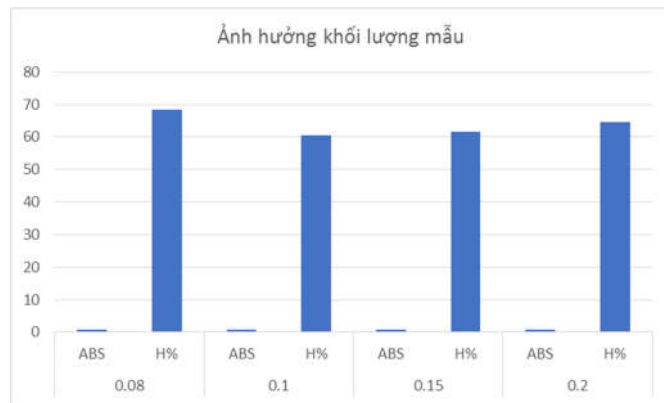


Hình 6. Ảnh hưởng của pH tới quá trình xử lý

Ở pH từ 6 - 10, hiệu suất quá trình hấp phụ chất màu có xu hướng tăng lên. Hiệu suất chênh lệch không đáng kể trong khoảng pH từ 6 - 8; pH tối ưu là 10. Tuy nhiên việc

điều chỉnh pH sẽ gặp khó khăn khi tiến hành thực tế, đồng thời nhận thấy ở pH từ 6 đến 8 hiệu suất xử lý không chênh lệch nhiều (chỉ khoảng 2%) nên nhóm nghiên cứu giữ môi trường bazơ (pH = 10) trong các khảo sát tiếp theo.

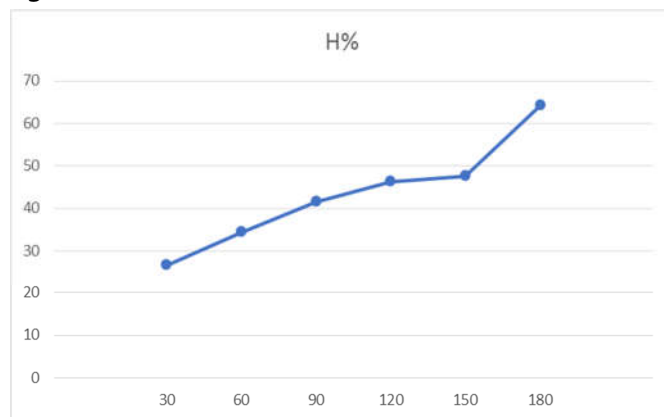
**Ảnh hưởng khối lượng mẫu**



Hình 7. Ảnh hưởng khối lượng mẫu

Khối lượng mẫu ảnh hưởng đến mật độ quang hóa, khi khối lượng mẫu tăng lên làm mật độ quang giảm xuống, khiến hiệu suất hấp phụ cũng giảm. Như vậy trong quá trình tiến hành xử lý nước thải cần phải tính toán khối lượng xúc tác cần sử dụng để đạt được hiệu suất cao nhất.

**Xử lý BPA trên xúc tác ZnO-CeO<sub>2</sub> dưới ánh sáng ngoài trời**



Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Khi thời gian hấp phụ tăng thì hiệu suất cũng tăng lên. Nhận thấy hiệu suất đạt được tối ưu là 64, % là tương đối cao. Như vậy có thể dùng hỗn hợp xúc tác ZnO-CeO<sub>2</sub> để xử lý xăng trong nước.

**4. KẾT LUẬN**

Tổng hợp được xúc tác ZnO-CeO<sub>2</sub> với điều kiện thủy nhiệt ở 90°C, 24 giờ, sau khi lọc, rửa, sấy và nung thu được vật liệu có dạng bột mịn. Kết quả nghiên cứu hình thái, cấu trúc và bề mặt vật liệu cho thấy các hạt nano ZnO-CeO<sub>2</sub> hình thành tương đối đồng nhất, xốp, rõ ràng với kích thước khoảng 20nm đến 40nm. Diện tích bề mặt BET khoảng 48,72m<sup>2</sup>/g.

Đã tiến hành đánh giá hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu ZnO-CeO<sub>2</sub> với phản ứng xúc tác phân hủy quang

hóa của BPA dưới bức xạ của đèn UV. Kết quả cho thấy mẫu ZnO-CeO<sub>2</sub> với hàm lượng Ce<sup>4+</sup> pha vào với tỉ lệ 5% mol có hoạt tính xúc tác quang phân hủy BPA tốt nhất.

Sau khi thực hiện thí nghiệm sử dụng mẫu hấp phụ BPA rất tốt, các hình ảnh hấp phụ thu được khá khả quan.

Tuy nhiên, khả năng hấp phụ này vẫn còn thấp do xốp PP-GO có tính ưa nước cao. Nếu khi điều chế ta cần tăng tính kỵ nước của vật liệu lên cao hơn để tối ưu hóa khả năng hấp phụ dầu của vật liệu.

---

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Thị Thanh Tuyên, 2019. *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nano ống và hoạt tính xúc tác phân hủy quang hóa trong vùng khả kiến.*
- [2]. Lưu Thị Việt Hà, 2018. *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano hệ ZnO pha tạp Mn, Ce, C và đánh giá khả năng quang oxy hóa của chúng, Luận án tiến sĩ.*
- [3]. Nguyễn Thị Tố Loan, N.T.V.A. *Nghiên cứu tổng hợp oxit nano ZnO có pha tạp Ce bằng phương pháp đốt cháy gel.* Tạp chí Hóa học, 51(6): 2013, p 734-738.
- [4]. Chen C.S., et al, 2012. *Multi-walled carbon nanotube-supported metal-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic property.* Journal of Nanoparticle Research, 15(1), p. 1295- 1302.
- [5]. M.M. Khan, S.A.A., D. Pradhan, D. H. Han, J. Lee, M. H, 2014. *Cho Defect-induced band gap narrowed CeO<sub>2</sub> nanostructures for visible light activities.* Ind. Eng. Chem. Res, 53: p. 9754– 9763.
- [6]. L.K. Adam, D.Y. Lyon, P.J. Alvarz, 2006. *Comprative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspension.* Water research 40, 2006, p 3527-3532.
- [7]. Yan H, H.J., Fu Z, Yang B, Yang P, Liu K, 2009. *Growth and photocatalytic properties of one-dimensional ZnO nanostructures prepared by thermal evaporation.* Mater ResBull, p. 1954 – 1958.
- [8]. Moshfegh A.Z., 2009. *Nanoparticle catalysts.* J. Phys. D. Appl. Phys, 42: p. 233001–233030.