

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO LaFeO_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT VÀ ỨNG DỤNG

Võ Văn Tân^{1*}, Nguyễn Thị Liên²

¹ Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Huế, Việt Nam

² Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế, 34 Lê Lợi, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Võ Văn Tân <vvantan@hueuni.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 03-08-2021; Ngày chấp nhận đăng: 18-11-2021)

Tóm tắt. Nguyên liệu ban đầu gồm $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ theo tỷ lệ mol 1:1, ethanol và isopropanol được thủy nhiệt ở 150 °C trong 80 phút, rồi nung ở 800 °C trong 2 giờ. Sản phẩm được đặc trưng bằng các phương pháp: phân tích nhiệt (TGA), nhiễu xạ tia X (XRD), tán xạ năng lượng tia X (EDS), hồng ngoại (IR) và hiển vi điện tử quét (SEM). Vật liệu nano LaFeO_3 thu được là đơn pha, dạng mảnh, kích thước trung bình 30–50 nm. Hoạt tính quang xúc tác xử lý xanh metylen dưới ánh sáng mặt trời bằng vật liệu nano LaFeO_3 trong 75 phút cho hiệu suất 86,50%. Vật liệu nano LaFeO_3 hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch ở pH 6,3 trong khoảng thời gian 75 phút cho hiệu suất 57,70%.

Từ khóa: LaFeO_3 , vật liệu nano, phương pháp thủy nhiệt

Synthesis of nano LaFeO_3 material with hydrothermal method and applications

Vo Van Tan^{1*}, Nguyen Thi Lien²

¹ Department of Chemistry, University of Education, Hue University, 34 Le Loi St., Hue, Vietnam

² University of Education, Hue University, 34 Le Loi St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Vo Van Tan <vvtan@hueuni.edu.vn >

(Received: 03 August 2021; Accepted: 18 November 2021)

Abstract. The starting chemicals $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (1:1, mol/mol), ethanol, and isopropanol were hydrolyzed thermally at 150 °C for 80 minutes, followed by the calcination at 800 °C for two hours. The obtained nanomaterial was characterized by using TG analysis, X-ray diffraction, EDS spectra, IR spectra, and scanning electron microscopy (SEM). The nanomaterial exhibits a single phase LaFeO_3 , piece type with an average size of 30–50 nm. The catalytic activity of the nanomaterial for methylene blue (MB) degradation under sunlight after 75 minutes is 86.5%. The material can adsorb Cr(VI) at pH 6.3 with an efficiency of 57.7%.

Keywords: LaFeO_3 , nanomaterial, hydrolyzed thermally

1 Đặt vấn đề

Vật liệu perovskite LaFeO_3 có nhiều ưu điểm là không độc hại, ổn định về mặt hóa học, có khả năng tái sử dụng và thân thiện với môi trường. Do đó, LaFeO_3 đã được sử dụng để làm vật liệu xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến do tính ổn định cấu trúc và vùng cấm hẹp 2,1 eV so với TiO_2 là 3,2 eV. Các điện tử trên orbital d và f của Fe và La tạo ra các cặp lỗ trống – điện tử dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến để xúc tác cho phản ứng phân hủy các chất hữu cơ trong dung dịch nước một cách hiệu quả; đồng thời, LaFeO_3 còn có khả năng hấp phụ các kim loại nặng như asen, sắt, và mangan trong dung dịch nước [1-3]. Các đặc tính xúc tác quang của vật liệu perovskite còn phụ thuộc vào thành phần phân cực và cấu trúc vi mô của nó. Những đặc tính này phụ thuộc vào các phương pháp tổng hợp [4-7]. Các phương pháp để tổng hợp vật liệu perovskite chủ yếu là đông kết tủa ở nhiệt độ phòng, sol-gel [3], đốt cháy, tạo phức axit xitric, v.v. [8-10].

Trong các công trình trước đây [1-3], chúng tôi đã nghiên cứu một số phương pháp để tổng hợp vật liệu perovskite LaFeO_3 và nhận thấy mỗi phương pháp có các ưu nhược điểm riêng: phương pháp sol-gel không tốn nhiều thời gian với các chất tạo gel như polyvinyl ancol, gelatin, polyvinyl ancol và axit xitric; phương pháp đốt cháy gel, phương pháp tạo phức có thể cho các loại kích thước cỡ hạt và hình thái vật liệu khác nhau. Phương pháp thủy nhiệt có một số điểm thuận lợi hơn các phương pháp khác như tiết kiệm năng lượng, chi phí thấp, tốc độ của phản ứng cao, quy trình đơn giản và thân thiện với môi trường. Đặc biệt, phương pháp này cho phép điều khiển cấu trúc và vi cấu trúc của vật liệu bằng cách kiểm soát các thông số thủy nhiệt. Hoạt tính xúc tác quang và khả năng hấp phụ cũng phụ thuộc rất nhiều vào tinh thể, kích thước hạt và hình thái vật liệu. Đây là một lợi thế quan trọng của phương pháp thủy nhiệt.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp vật liệu perovskite LaFeO_3 bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng làm chất xúc tác quang để xử lý dung dịch xanh metylen, cũng như làm chất hấp phụ để loại bỏ Cr(VI) có trong dung dịch nước.

2 Thực nghiệm

2.1 Hoá chất

Các loại hóa chất sử dụng đều có độ sạch phân tích: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ và xanh metylen $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ (MB) (Merck); etanol, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, isopropanol, NH_4OH , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , NaOH , Na_2S , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NH_4Cl , phenol dung dịch muối Mohr, và diphenylamine (TQ)

2.2 Thiết bị và phương pháp

Phổ UV-VIS được ghi trên máy SHIMADZU, model UV 1800, Nhật Bản và phổ hồng ngoại IR được đo trên máy PRESIRE SHIMADZU. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên máy D8 ADVANCE, BRUKER (Đức) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) ghi trên máy JEOLJMS-5410 SEM/EDS (Nhật Bản). Phân tích nhiệt TGA – DTA được thực hiện trên máy SETARM LABSYS EVO (Pháp), ảnh SEM được chụp trên máy Hitachi S-4800 (Nhật Bản).

2.3 Tổng hợp vật liệu

Cho từ từ hỗn hợp dung dịch $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ theo tỉ lệ 1:1 (mol/mol) vào bình tam giác; cho tiếp vào bình tam giác 10 mL dung dịch etanol và 2 mL dung dịch isopropanol. Hệ được khuấy đều liên tục trên máy khuấy từ ở 50 °C trong 60 phút. Sau đó, nhỏ 0,5 mL dung dịch NaOH 1 M, rồi tiếp tục khuấy đều ở 50 °C trong 30 phút để tạo sự đồng nhất. Đưa hỗn hợp này vào bình Teflon đặt trong bình áp suất, rồi cho vào tủ sấy ở nhiệt độ và thời gian nhất định để tiến hành thủy nhiệt. Để nguội tự nhiên trong 24 giờ. Lọc và rửa kết tủa nhiều lần

bằng nước, sau đó bằng etanol. Sấy khô sản phẩm ở 60 °C trong hai giờ, rồi nung bán thành phẩm ở nhiệt độ thích hợp trong hai giờ để tạo pha vật liệu LaFeO₃.

2.4 Khảo sát khả năng xúc tác quang xử lý xanh metylen trong dung dịch nước

Cho 0,1 g LaFeO₃ vào 10 mL dung dịch xanh metylen có nồng độ xác định, rồi phơi dưới ánh nắng mặt trời với các khoảng thời gian từ 10 đến 90 phút. Sau đó, ly tâm để tách vật liệu. Nồng độ dung dịch xanh metylen còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang UV-VIS ở bước sóng 665 nm.

Hiệu suất xúc tác quang xử lý xanh metylen (H%) được tính theo công thức (1)

$$H = \frac{C_0 - C_{cb}}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

trong đó C₀ là nồng độ xanh metylen ban đầu; C_{cb} là nồng độ xanh metylen sau phản ứng xúc tác quang.

2.5 Khảo sát khả năng hấp phụ Cr(VI) từ dung dịch nước

Cho 0,1 g LaFeO₃ vào 10 mL dung dịch Cr₂O₇²⁻ nồng độ 0,01 N ở pH và thời gian nhất định. Sau đó, ly tâm để tách vật liệu. Nồng độ dung dịch Cr₂O₇²⁻ còn lại được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch dung dịch muối Mohr khi có mặt của dung dịch diphenylamine.

– Hiệu suất hấp phụ Cr(VI) (H) của vật liệu LaFeO₃ được tính theo công thức (1).

– Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LaFeO₃ được tính theo công thức (2)

$$Q = \frac{C_0 - C_{cb}}{m} \times V \quad (2)$$

trong đó Q là dung lượng hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LaFeO₃, mg/g; C₀ là nồng độ dung dịch Cr(VI) ban đầu, mg/L; C_{cb} là nồng độ dung dịch Cr(VI) khi đạt cân bằng, mg/L; V là thể tích dung dịch Cr(VI), L; m là khối lượng vật liệu hấp phụ LaFeO₃, g.

2.6 Phương pháp

Thành phần pha của các mẫu vật liệu LaFeO₃ được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).

Kích thước hạt vật liệu được tính theo phương trình Debye – Scherrer

$$d = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (3)$$

trong đó d là kích thước hạt, nm; K là thừa số hình dạng. Giá trị K = 0,89; β và góc θ được xác định từ kết quả XRD: θ = góc 2θ trên đồ thị/2; β = độ rộng nửa chiều cao pic nhiễu xạ FWHM (radian).

Thành phần hóa học của vật liệu LaFeO₃ được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS). Hình thái của vật liệu và kích thước hạt được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Các liên kết trong vật liệu được nghiên cứu thông qua phổ hồng ngoại IR. Khả năng hấp phụ và xúc tác quang phân hủy xanh metylen (MB) được xác định bằng phương pháp UV-VIS.

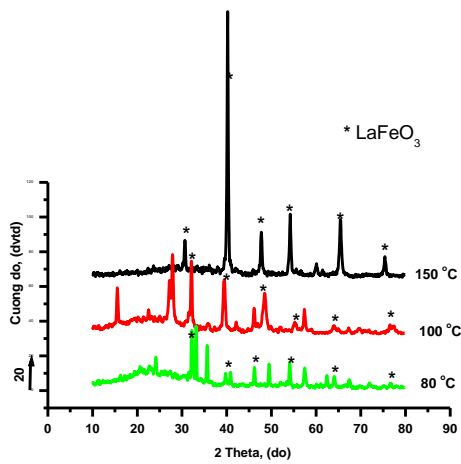
3 Kết quả và thảo luận

3.1 Tổng hợp vật liệu LaFeO₃

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

Các thí nghiệm về ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến quá trình tổng hợp vật liệu LaFeO₃ được tiến hành ở 80, 100 và 150 °C. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu này được trình bày trên Hình 1.

Có thể thấy rằng ở nhiệt độ thủy nhiệt 80 và 100 °C, trên giản đồ XRD cũng xuất hiện các pic nhiễu xạ của pha tinh thể LaFeO₃, nhưng các pic này có cường độ yếu, chứng tỏ độ trật tự của các mẫu vật liệu này còn kém, mặc dù tinh thể đã hình thành ở khoảng nhiệt độ thủy nhiệt này nhưng chưa hoàn hảo về cấu trúc. Khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt lên 150 °C, các pic nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể LaFeO₃ có cường độ mạnh và rất sắc nét. Như vậy, ở 150 °C các tinh thể LaFeO₃ tạo thành đã hoàn



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

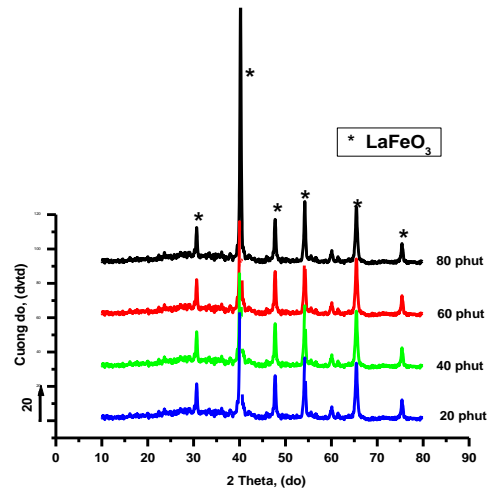
chính và có độ trật tự cao. Do đó, chúng tôi chọn nhiệt độ thủy nhiệt là 150 °C cho các thí nghiệm tiếp theo.

Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

Thời gian thủy nhiệt cũng là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến các hạt nano được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Vì vậy, các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng thời gian của quá trình thủy nhiệt đến cấu trúc và thành phần pha của vật liệu được tiến hành từ 20 đến 80 phút. Các điều kiện khác được cố định, không thay đổi.

Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu thủy nhiệt trong các khoảng thời gian 20, 40, 60, 80 phút được trình bày trên Hình 2.

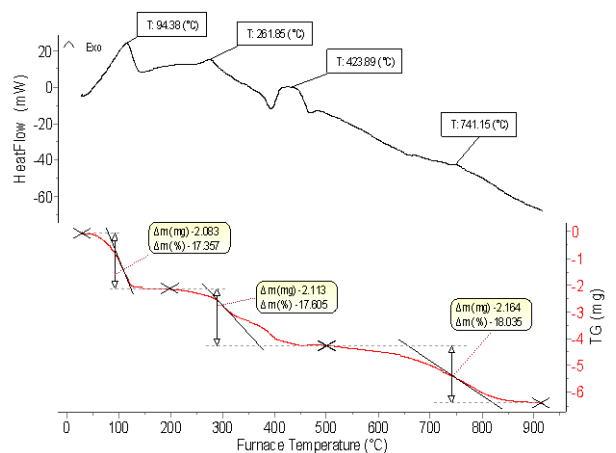
Có thể thấy rằng trong các khoảng thời gian thủy nhiệt từ 20 đến 60 phút, các mẫu vật liệu đều có các pic phản xạ đặc trưng của pha tinh thể LaFeO_3 , nhưng cường độ chưa mạnh. Khi kéo dài thời gian thủy nhiệt lên đến 80 phút thì cường độ nhiễu xạ của các pic này rất mạnh và sắc nét, chứng tỏ quá trình hình thành cấu trúc đã hoàn thiện và thành phần pha của vật liệu đã ổn định. Vì vậy, chúng tôi chọn thời gian 80 phút để tổng hợp vật liệu LaFeO_3 .



Hình 2. Giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp trong các khoảng thời gian thủy nhiệt khác nhau

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Các hợp chất hoặc vật liệu tổng hợp có thể được chuyển thành các oxit đơn giản hơn hoặc thay đổi cấu trúc tinh thể trong quá trình nung do nhiệt phân; hoặc khi nung vật liệu ở nhiệt độ cao về lý thuyết cũng thu được cấu trúc đơn pha. Do vậy, để khảo sát nhiệt độ nung mẫu một cách hiệu quả, chúng tôi đã tiến hành phân tích nhiệt mẫu tiền chất vật liệu trong các điều kiện đã khảo sát ở trên. Kết quả phân tích nhiệt được trình bày trên Hình 3.



Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu tiền chất vật liệu

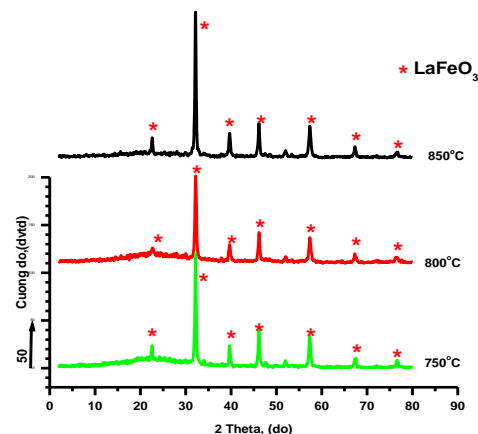
Có thể thấy sự phân hủy nhiệt của mẫu chủ yếu xảy ra ở nhiệt độ dưới 900 °C. Ở khoảng nhiệt độ từ 94,38 °C, đường TGA cho thấy sự giảm khối lượng 17,357% do quá trình mất nước ở trong mẫu vật liệu; từ 261,85 đến 423,89 °C ứng với sự giảm khối lượng 17,605% là do quá trình đốt cháy các gốc hữu cơ và gốc nitrat dư tạo thành NO₂; từ 741,15 °C là quá trình hình thành oxit LaFeO₃ làm giảm khối lượng khoảng 18,035%. Trên 850 °C hầu như không thấy có hiện tượng giảm khối lượng, đường TGA gần như nằm ngang. Điều này chứng tỏ ở khoảng nhiệt độ này, không còn xảy ra sự phân hủy vật liệu perovskite LaFeO₃.

Để có được sản phẩm là vật liệu LaFeO₃ đạt được yêu cầu mong muốn, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm kiểm chứng lại khoảng nhiệt độ nung vật liệu từ 750, 800 và 850 °C. Giản đồ XRD của vật liệu được trình bày trên Hình 4. Kích thước hạt tinh thể tính theo phương trình Debye – Scherrer (3) được đưa ra ở Bảng 1.

Từ Hình 4, có thể thấy vật liệu tổng hợp được đã hình thành đơn pha LaFeO₃ ở 750 °C, nhưng cường độ còn yếu. Khi nâng nhiệt độ nung lên cao hơn, pha tinh thể càng kết tinh tốt hơn (đỉnh nhọn và cao hơn). Ở nhiệt độ nung 800 °C, pha tinh thể LaFeO₃ bắt đầu ổn định và có kích thước hạt 19,52 nm (Bảng 1) tương đối nhỏ và lớn hơn khi nung ở 850 °C. Do đó, chúng tôi chọn nhiệt độ nung vật liệu là 800 °C.

Bảng 1. Kích thước hạt tính theo phương trình Debye – Scherrer của vật liệu LaFeO₃ ở các nhiệt độ nung

Nhiệt độ nung mẫu vật liệu, (°C)	K				Kích thước tinh thể vật liệu, (nm)
	λ (nm)	β (°)	2θ (°)	β (°)	
750	0,15406	0,89	0,315	32,156	25,70
800	0,15406	0,89	0,415	32,192	19,52
850	0,15406	0,89	0,332	32,164	24,39



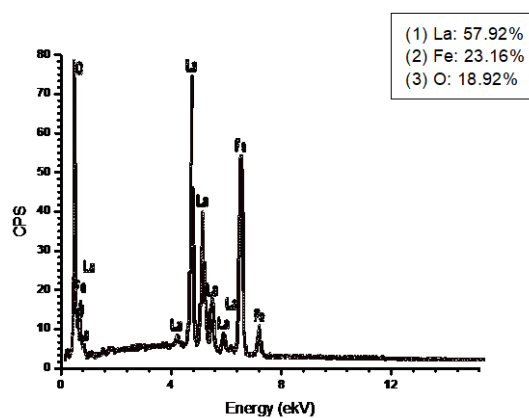
Hình 4. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu nung ở các nhiệt độ: 750, 800 và 850 °C

3.2 Một số đặc trưng của vật liệu LaFeO₃

Mẫu vật liệu perovskite LaFeO₃ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong điều kiện tối ưu ở trên được xác định một số đặc trưng:

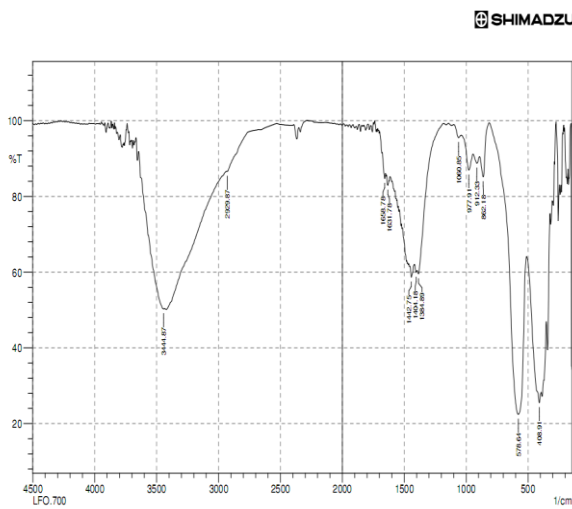
+ Thành phần hóa học mẫu LaFeO₃ tổng hợp được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS). Kết quả được trình bày trên Hình 5.

Các số liệu thu được từ phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X trên Hình 5 cho thấy thành phần (%) các nguyên tố: La 57,92, Fe 23,16, O 18,92 có tỉ lệ mol 1:1:3, tương ứng với tỉ lệ nguyên tử các nguyên tố phân tử LaFeO₃.



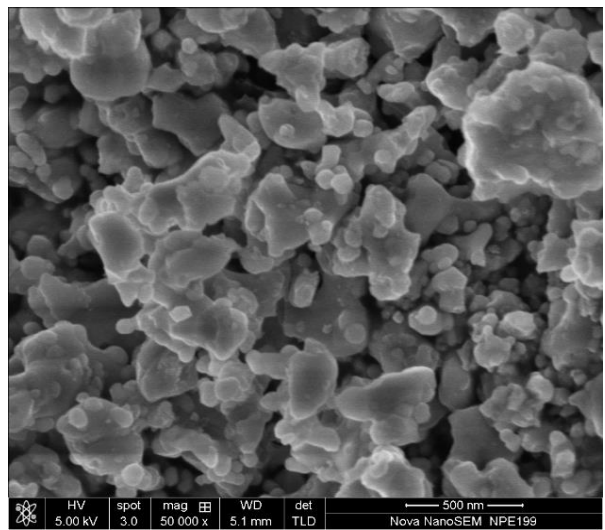
Hình 5. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) của vật liệu LaFeO₃

+ Kết quả phổ hồng ngoại (IR) của mẫu LaFeO_3 được trình bày trên Hình 6. Phổ FT-IR của vật liệu LaFeO_3 cho thấy pic ở vị trí $3444,87 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng của các liên kết nhóm $-\text{OH}$ của nước hấp phụ vật lý; dải phổ dao động từ pic $1658,78$ đến $1384,89 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các dao động biến dạng $\delta_{\text{H-O-H}}$; các pic hấp thụ mạnh ở $578,64$ và $408,91 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các liên kết giữa Fe-O , La-O trong cấu trúc của perovskite LaFeO_3 .



Hình 6. Phổ hồng ngoại (FT-IR) của vật liệu LaFeO_3

+ Hình thái và kích thước hạt tinh thể của vật liệu perovskite LaFeO_3 được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Hình 7). Có thể thấy vật liệu perovskite LaFeO_3 có dạng mảnh; kích thước tương đối đồng đều; bề mặt tương đối nhẵn. Kích thước bề mặt mảnh trung bình khoảng $30-50 \text{ nm}$ và độ dày khoảng 10 nm ; tồn tại nhiều lỗ xốp giữa các mảnh và điều này rất phù hợp cho việc sử dụng để hấp phụ và xúc tác quang xử lý môi trường.

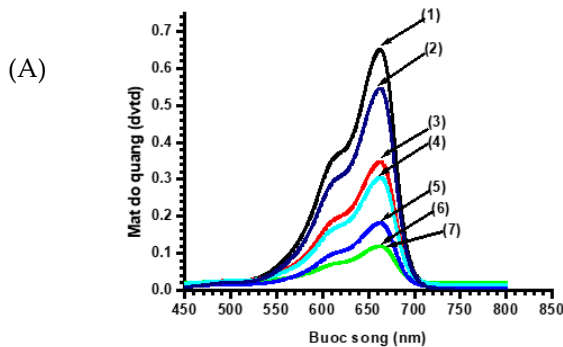


Hình 7. Ảnh SEM của vật liệu LaFeO_3

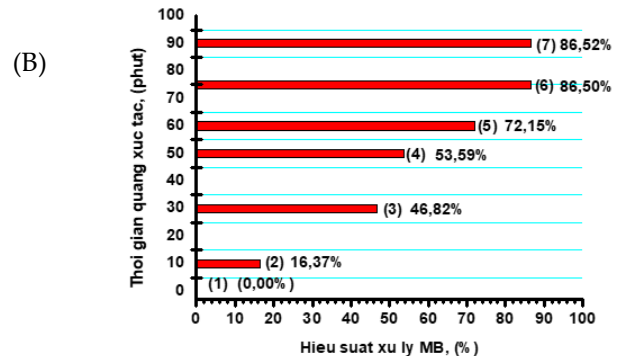
3.3 Ứng dụng của vật liệu LaFeO_3

Phân hủy xanh metylen

Để khảo sát khả năng xúc tác quang xử lý dung dịch MB bằng vật liệu perovskite LaFeO_3 ,



chúng tôi cho $0,1 \text{ mg LaFeO}_3$ vào 10 mL dung dịch MB (mật độ quang $0,6682 \text{ đvtd}$). Hỗn hợp được phơi dưới ánh nắng mặt trời trong các quãng thời gian $10, 30, 45, 60, 75$ và 90 phút.



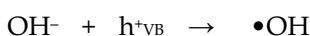
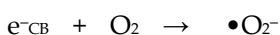
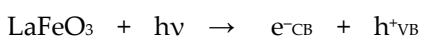
Hình 8. Khả năng xúc tác quang phân hủy MB của vật liệu LaFeO_3

(A): Phổ UV-VIS sản phẩm xúc tác quang phân hủy dung dịch MB sau các khoảng thời gian và (B): Hiệu suất xử lý MB sau các khoảng thời gian quang xúc tác: (1): MB ban đầu; (2): 10 phút; (3): 30 phút; (4): 45 phút; (5): 60 phút; (6): 75 phút và (7): 90 phút.

Hình 8A và 8B cho thấy khả năng xúc tác quang phân hủy MB của vật liệu perovskite LaFeO₃ tăng dần theo thời gian. Hiệu suất xử lý MB đạt đến 86,52% khi thời gian phản ứng là 75 phút.

Trước đây, chúng tôi đã tổng hợp LaFeO₃ [3], YFeO₃ [1] và PrFeO₃ [2] bằng phương pháp sol-gel và khảo sát khả năng xúc tác quang phân hủy MB trong cùng thời gian 75 phút. Trong các trường hợp này, hiệu suất xúc tác quang phân hủy MB lần lượt là 84, 84,22 và 75,58%. Như vậy, vật liệu perovskite LaFeO₃ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có khả năng xúc tác quang phân hủy MB cao hơn các vật liệu trước đây (86,52%).

Cơ chế xúc tác quang của vật liệu perovskite LaFeO₃ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt được đề xuất như sau.



$\bullet\text{O}_2^-$ & $\bullet\text{OH} + \text{MB} \rightarrow$ sản phẩm phân hủy và $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

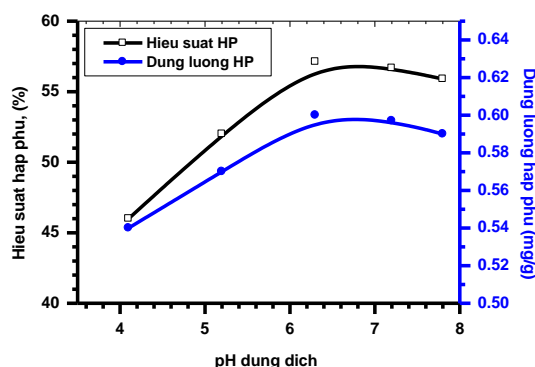
Nhờ các lỗ trống, các mảnh vật liệu đó có thể phản ứng nhanh chóng với các nhóm hydroxyl OH⁻ và $\bullet\text{OH}$; các gốc sau đó được tạo thành. Dưới sự kích thích của ánh sáng khả kiến, điện tử trong vùng dẫn và lỗ trống trong vùng hóa trị có thể dễ dàng hình thành. Một số điện tử nằm ở trong vùng dẫn; một số điện tử khác di chuyển sang trạng thái bẫy điện tử. Đặc biệt, vật liệu perovskite LaFeO₃ lại thuận từ nên các điện tử từ tâm thuận từ này có thể phản ứng với oxy phân tử hấp thụ để tạo ra O₂⁻. Đồng thời, các lỗ trống trong vùng hóa trị sau đó có thể phản ứng với nhóm hydroxyl OH⁻ để tạo thành gốc $\bullet\text{OH}$.

Như vậy, có thể thấy rằng các lỗ trống trong vật liệu perovskite LaFeO₃ này đóng vai trò quan trọng trong phản ứng xúc tác. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu nêu trên.

Hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch nước

+ Ảnh hưởng của pH

Các thí nghiệm nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu LaFeO₃ được tiến hành trong cùng điều kiện nồng độ Cr(VI) 0,01 N ở 25 °C; thể tích dung dịch Cr(VI) là 10 mL. Thời gian hấp phụ trên vật liệu LaFeO₃ là 75 phút. pH trong dung dịch Cr(VI) được thay đổi từ 4,1 đến 7,8. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu LaFeO₃ được trình bày trên Hình 9.



Hình 9. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu LaFeO₃

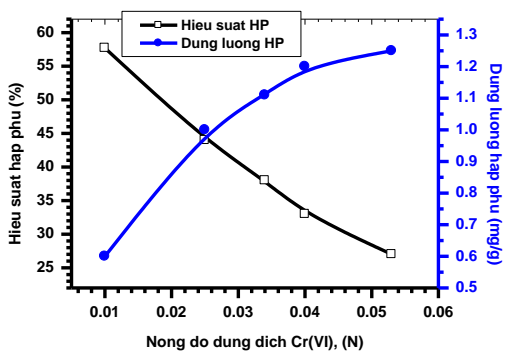
Khi pH tăng từ 4,1 đến 6,3 thì khả năng hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu LaFeO₃ tăng nhanh, do ở khoảng pH thấp, quá trình hấp phụ ưu tiên cho ion H⁺ hơn Cr(VI) vì bán kính ion H⁺ nhỏ hơn và nồng độ cao. Vì vậy, Cr(VI) trong dung dịch nước được vật liệu LaFeO₃ hấp phụ tốt nhất ở khoảng pH 6,3 và hiệu suất đạt được là 57,70%.

+ Ảnh hưởng của nồng độ Cr(VI)

Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Cr(VI) và hiệu suất và dung lượng hấp phụ bằng vật liệu LaFeO₃ được trình bày trên Hình 10.

Khi tăng nồng độ Cr(VI) từ 0,01 đến 0,054 N thì dung lượng hấp phụ có xu hướng tăng lên. Tuy nhiên, khi nồng độ ban đầu của dung dịch Cr(VI) lớn thì vật liệu không có khả năng hấp phụ hết và nồng độ cân bằng của Cr(VI) sau quá trình hấp phụ

vẫn còn cao. Do đó, hiệu suất hấp phụ thấp hơn khi nồng độ dung dịch nhỏ. Hiệu suất hấp phụ của vật liệu LaFeO₃ đối với dung dịch Cr(VI) ở nồng độ xấp xỉ 0,01 N là 57,70%, cao hơn khi hấp phụ các dung dịch Cr(VI) với nồng độ lớn.



Hình 10. Ảnh hưởng của nồng độ đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu LaFeO₃

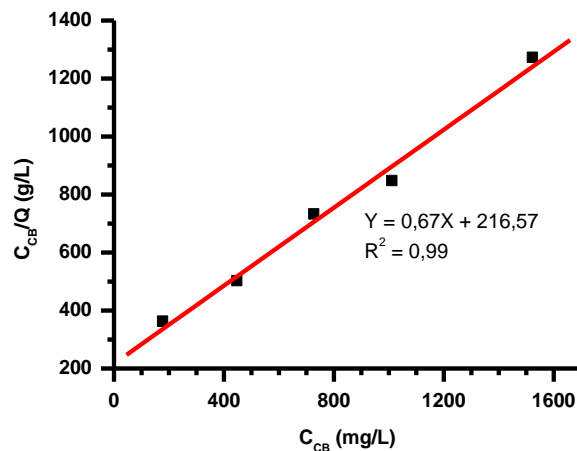
+ Đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI)

Hình 11 biểu diễn phương trình đẳng nhiệt hấp phụ theo Langmuir

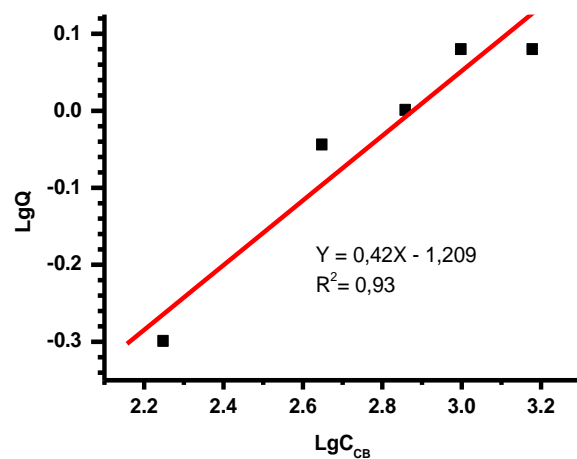
$$\frac{C_{CB}}{Q} = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} \cdot C_{CB} \quad (A)$$

và Freundlich $\lg Q = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_{CB}$ (B) của quá trình hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch nước bằng vật liệu LaFeO₃

Hình 11 cho thấy phương trình động học Langmuir (A) với $R^2=0,99$ mô tả quá trình hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch nước bằng vật liệu LaFeO₃ phù hợp hơn phương trình Freundlich (B) với $R^2=0,93$. Các kết quả thực nghiệm ở trên cho thấy quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu LaFeO₃ tuân theo phương trình động học Langmuir và dung lượng hấp phụ cực đại là 1,856 mg/g (tương đương với giá trị thực nghiệm 1,493 mg/g).



(A)



(B)

Hình 11. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir (A), Freundlich (B) biểu diễn khả năng hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu LaFeO₃

4 Kết luận

Chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu LaFeO₃ bằng phương pháp thủy nhiệt trong điều kiện: tỉ lệ mol kim loại La³⁺/Fe³⁺ là 1:1; tỉ lệ thể tích (La³⁺+Fe³⁺)/(C₃H₇OH/ C₂H₅OH) là 1:1; nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt là 150 °C và 80 phút; nhiệt độ nung là 800 °C trong hai giờ. Vật liệu LaFeO₃ có hình thái rõ ràng, dạng mảnh, kích

thước tương đối đồng đều khoảng 30–50 nm; độ dày của mảnh trung bình khoảng 10 nm, có nhiều lỗ xốp hình thành giữa các mảnh. Vật liệu LaFeO_3 có khả năng xúc tác quang phân hủy xanh metylen dưới ánh sáng mặt trời với hiệu suất phân hủy 86,5%. Vật liệu LaFeO_3 có khả năng hấp phụ Cr(VI) ở nồng độ khoảng 0,01 N trong dung dịch nước ở pH 6,3 trong 75 phút với hiệu suất xử lý 57,7%.

Thông tin tài trợ

Nghiên cứu này được Đại học Huế tài trợ trong đề tài mã số DHH 2020-03-147.

Mâu thuẫn lợi ích

Không có mâu thuẫn nào liên quan đến việc xuất bản bài báo này.

Tài liệu tham khảo

1. Tân VV, Thúy ĐTT. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu YFeO_3 bằng phương pháp sol-gel và ứng dụng. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng. 2019;03(47):48-52.
2. Tân VV, An TTT. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu PrFeO_3 bằng phương pháp sol-gel và ứng dụng. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng. 2018;02(42):1-5.
3. Tân VV, Thương HT. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu LaFeO_3 bằng phương pháp sol-gel và ứng dụng. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng. 2017;01(37):55-59.
4. Chi NTH, Dũng ĐT, Văn NĐ, Nhiệm ĐN. Nghiên cứu khả năng xúc tác quang của vật liệu BiFeO_3 phân hủy xanh metylen và metyl da cam dưới ánh sáng trong vùng khả kiến. Tạp chí Hóa học. 2015;53(3E12):1-4.
5. Shen H, Xue T, Wang Y, Cao G, Lu Y, Fang G. Photocatalytic property of perovskite LaFeO_3 synthesized by sol-gel process and vacuum microwave calcination. Materials Research Bulletin. 2016;84:15-24.
6. Lebid M, Omari M. Synthesis and Electrochemical Properties of LaFeO_3 Oxides Prepared Via Sol-Gel Method. Arabian Journal for Science and Engineering. 2014;39(1):147-52.
7. Ismael M, Wark M. Perovskite-type LaFeO_3 : Photoelectrochemical Properties and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation. Catalysts. 2019;9(342):1-15.
8. Dũng ĐT, Chi NTH, Chức PN, Văn NĐ, Đặng Thị Thanh Lê, Đào Ngọc Nhiệm. Tổng hợp oxit hỗn hợp $\text{CeO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp sol-gel xitrat, Tạp chí Hóa học. 2015;53(3E12):5-7.
9. Afifah N, Saleh R. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Perovskite LaFeO_3 Nanoparticles. Journal of Physics: Conference Series. 2016;710:012030.
10. Tijare SN, Joshi MV, Padole PS, Mangrulkar PA, Rayalu SS, Labhsetwar NK. Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline LaFeO_3 perovskite. International Journal of Hydrogen Energy. 2012;37(13):10451-6.