

## VẬT LIỆU MỚI LOẠI BỎ KHÍ OXIT NITƠ

**KS. Lê Cao Chiến**

TT. Vật liệu hữu cơ và Hóa phẩm xây dựng, Viện VLXD

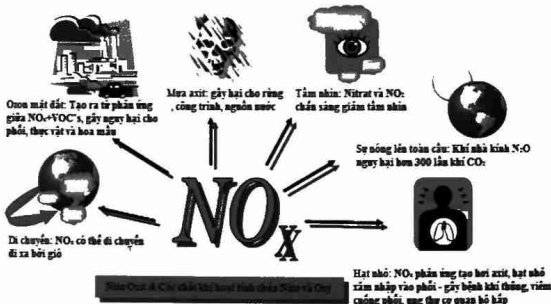
(Tổng hợp từ *Journal of Photochemistry and Photobiology* tháng 08/2012)

Nhận bài ngày 01/08/2014, chấp nhận đăng ngày 05/12/2014

Theo Tổ chức Y tế Thế giới (WHO), ô nhiễm không khí là "sát thủ" môi trường lớn nhất toàn cầu và là thủ phạm cướp đi sinh mạng của hơn 7 triệu người trên thế giới năm 2012. Trong hầu hết các chất độc hại gây ô nhiễm không khí là các khí nitơ oxit, các chất khí hoạt tính cao chứa oxy và nitơ được gọi chung là  $\text{NO}_x$ .

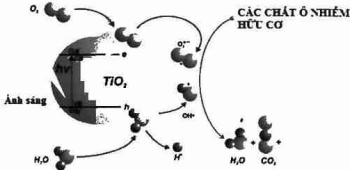
Các khí  $\text{NO}_x$  tác động tiêu cực đến môi trường, con người, động vật và thảm thực vật. Nó tạo ra các vấn đề môi trường như mưa axit, khói quang hóa, suy giảm tầng ozon, có tác động gián tiếp gây hiệu ứng nhà kính, và ngộ độc hóa sinh thái. Gần đây, các nhà khoa học đã nghiên cứu các biến đổi quang hóa của  $\text{NO}_x$  trong môi trường tại đô thị. Người ta tin rằng  $\text{NO}_x$  và  $\text{SO}_2$  làm gia tăng tỷ lệ tử vong, tỷ lệ mắc bệnh, nhập viện, các triệu chứng lâm sàng và các biểu hiện bất thường của chức năng phổi ở Trung Quốc trong hai thập kỷ vừa qua. Một vấn đề khác là sự tương tác và phụ thuộc lẫn nhau của khí  $\text{NO}_x$  với các nguồn ô nhiễm không khí khác như các hợp chất dễ bay hơi (VOC's) có thể tạo ra các sản phẩm như nitơ axit hoặc peroxyacyl nitrat (PAN) có tác hại đối với con người cao gấp 10 lần so với khí  $\text{NO}_x$ .

Để khắc phục vấn đề ô nhiễm không khí, các kỹ thuật loại bỏ ô nhiễm hiện có hầu hết là các hệ thống lọc có tác dụng chuyển đổi các chất gây ô nhiễm từ pha khí thành các trạng thái khác được lưu trữ và tích lại. Điều này thực sự chỉ là sự thay đổi của một vấn đề, chứ chưa giải quyết được vấn đề ô nhiễm. Năm 1972, Fujishima và Honda phát hiện ra hiện tượng quang hóa phân tách nước thành hydro và oxy với sự có mặt của xúc tác  $\text{TiO}_2$ . Từ thời gian này, có nhiều công trình nghiên cứu sâu rộng về xúc tác quang được công bố. Từ khoảng 10 năm trở lại đây, xúc tác quang không đồng nhất của các hợp chất bán dẫn là một công nghệ đầy hứa hẹn cho việc giảm thiểu ô nhiễm môi trường trên toàn cầu. Ánh sáng mặt trời sẽ kích hoạt các hợp chất bán dẫn  $\text{TiO}_2$  với bước sóng từ 360-380 nm tạo ra electron và lỗ trống. Những thành phần này rất hoạt tính và có thể tái kết hợp lại hoặc khuếch tán vào bề mặt chất bán dẫn, tại đó chúng bị mắc kẹt vào các phân tử nước và oxy hấp thụ. Chúng kích hoạt hình thành các gốc hydroxyl và các phản ứng hóa học khác để tấn công và từ đó làm suy giảm các phân tử ô nhiễm. Đối với các khí nguy hại như  $\text{NO}_x$  sẽ bị oxy hóa thành nitrat dưới



Biểu đồ tác động của các chất khí  $\text{NO}_x$  đến môi trường và con người

tác dụng của Titan dioxit hoạt hóa bởi bức xạ cực tím, nhằm loại bỏ  $\text{NO}_x$  từ không khí. Những loại vật liệu này đang được chú ý và có thể được áp dụng rộng rãi. Xúc tác quang có thể được sử dụng vào kết cấu đường, làm vật liệu phủ ngoài các tòa nhà dọc hai bên đường phố. Chúng có khả năng "làm sạch" không khí dọc theo con đường bị ô nhiễm bởi khí thải ô tô mà chỉ sử dụng năng lượng mặt trời để kích hoạt hoạt tính.



*Cơ chế tạo ra các điện tử trong vùng dẫn và lỗ trống trong vùng hóa trị khi chất bán dẫn bị kích thích bằng ánh sáng*

Với mục đích ứng dụng các nghiên cứu mới về chất xúc tác quang vào thực tế, các nhà nghiên cứu đang cố gắng để tạo ra sản phẩm hoặc các điều kiện bán thực tế cho quá trình thử nghiệm vật liệu mới này. Trước khi sử dụng, một vật liệu mới phải được kiểm tra để xem xét nó có thể được sử dụng trong ứng dụng thương mại. Như nghiên cứu của Hunger và cộng sự sử dụng các khối bê tông lát đường để loại bỏ  $\text{NO}_x$  ở các thành phố châu Âu. Mục đích của các nghiên cứu là xác định hệ số động học của quá trình xúc tác quang loại bỏ  $\text{NO}_x$ . Họ kết luận rằng các thông số động học có thể được sử dụng để xây dựng mô hình ứng dụng thực tế sử dụng phương pháp "thủy động học chất lưu điện toán" - CFD (Computational fluid dynamics). Maggos và cộng sự nghiên cứu hai loại sơn quang hóa (chứa 10%  $\text{TiO}_2$ ) là sơn vôi cơ silicat và sơn acrylic styrene. Các thí nghiệm đã được thực hiện trong một buồng thử nghiệm môi trường thực tế (30m<sup>3</sup>) dưới bức xạ UV. Nồng độ ban đầu của  $\text{NO}$  là 220 ppb. Tác động của độ ẩm tương đối đến hiệu quả loại bỏ  $\text{NO}$  cũng được nghiên cứu. Khi tăng độ ẩm tương đối từ 20% đến 50% ức chế đáng kể hiệu quả loại bỏ  $\text{NO}_x$ . Từ kết quả nghiên cứu hai loại sơn vôi cơ silicat và sơn acrylic styrene cho thấy hiệu quả loại bỏ tối đa các khí  $\text{NO}_x$  của hai loại sơn này tương ứng là 74%  $\text{NO}$ , 27%  $\text{NO}_2$  và 91%  $\text{NO}$ , 71%  $\text{NO}_2$ .

Những nghiên cứu tương tự trong một mô hình thực tế trong một nhà xe (quy mô diện tích là 322m<sup>2</sup> được bao phủ bởi sơn acrylic trắng chứa 10%  $\text{TiO}_2$ ). Khí thải từ động cơ xe được phun vào trong nhà xe. Quá trình oxy hóa quang được thực hiện bằng việc chiếu tia UV. Các nhà

nghiên cứu nhận thấy rằng nồng độ  $\text{CO}$  tăng làm tăng quá trình loại bỏ  $\text{NO}_x$ , nhưng sự có mặt của các khí VOC sẽ làm ức chế quá trình này. Hiệu quả loại bỏ tối đa của mô hình này là 19%  $\text{NO}$ . Chen và cộng sự đã thiết kế và nghiên cứu hệ màng phủ xúc tác quang lên gạch lát vỉa hè loại bỏ  $\text{NO}_x$ . Họ đã thử nghiệm gạch bê tông xi măng có chứa xúc tác quang  $\text{TiO}_2$  dưới ánh sáng ban ngày nhân tạo (3 đèn Philips, Model # F36T12/D/HO, mật độ bức xạ 250 W/m<sup>2</sup>, nồng độ  $\text{NO}$  ban đầu là 2500 ppb). Kết quả thực nghiệm thu được hiệu suất chuyển đổi  $\text{NO}$  là hơn 90%. Các tác giả cũng đã thử nghiệm tác động của nồng độ đầu vào  $\text{NO}$  đến hiệu quả loại bỏ  $\text{NO}_x$ , và thu được hiệu quả loại bỏ  $\text{NO}$  cao trong thời gian cư trú từ 5 đến 20 phút.

Các sản phẩm xúc tác quang giảm bớt  $\text{NO}_x$  không chỉ được sử dụng trong các mô hình thí nghiệm quy mô pilot, mà còn là sản phẩm thương mại thực sự, đặc biệt là các sản phẩm vật liệu xây dựng. Như Guerrini và Corazza tuyên bố rằng các ứng dụng đầu tiên của xi măng chứa  $\text{TiO}_2$  là vào năm 1996, trong 3 tường vòm tượng trưng cho cánh buồm lớn tại nhà thờ "Dives in Misericordia" (Rome, Ý).



*Mặt ngoài của nhà thờ "Dives in Misericordia" được phủ bởi xi măng chứa  $\text{TiO}_2$*



*Gạch lát hè truyền thống*



*Bề mặt chống bám bẩn chứa xúc tác quang  $\text{TiO}_2$*

Taoda tuyên bố rằng các vật liệu quang hóa không chỉ có đặc tính tốt cho việc loại bỏ  $\text{NO}_x$  hoặc các chất ô nhiễm khác, mà còn được công nhận là thiết thực và thẩm mỹ hơn. Ví dụ khi được sử dụng làm gạch lát vỉa hè cho người đi bộ có khả năng chống bám bẩn và chống rêu mốc do hiệu ứng xúc tác quang của  $\text{TiO}_2$ .



*Đường cao tốc ở Osaka được phủ bởi xúc tác quang  $TiO_2$*

Anpo đưa ra ví dụ về các bức tường cách âm trên đường cao tốc xây dựng ở Osaka vào tháng Tư năm 1999, được phủ bởi xúc tác  $TiO_2$  để loại bỏ khí thải  $NO_x$ .

Hamada và cộng sự cho thấy khả năng loại bỏ  $NO_x$  được áp dụng tại các tòa nhà của sân bay trong đó có sân bay quốc tế Tokyo và sân bay quốc nội Ishigaki, thu thập được là 10-30%.

Chen và cộng sự, gần đây đã công bố một quá trình oxy hóa quang  $NO_x$  sử dụng trên gạch bê tông lát vỉa hè quang hóa chứa  $TiO_2$  (đường kính hạt 10-30 nm, diện tích bề mặt riêng là  $50 m^2/g$ ) và than hoạt tính (chế biến từ vỏ dừa, nghiền thành hạt nhỏ dưới  $80\mu m$ ). Các thí nghiệm được thí nghiệm mô phỏng trong nhà cho thấy hiệu suất loại bỏ  $NO$  và  $NO_2$  tối đa lần lượt là 78,2% và 58,5%. Tuy nhiên, sau khi tái tạo các bề mặt hoạt hóa bằng cách xả nước, hiệu suất loại bỏ  $NO$  và  $NO_2$  tối đa duy trì ở mức 63,1% và 43%. Các thử nghiệm khác trong điều kiện cường độ

ánh sáng là  $0,3 mW/cm^2$ , Độ ẩm tương đối ~50%, và thời gian cư trú là 125s. Các thử nghiệm ngoài trời được thực hiện trong điều kiện đường thực tế. Một số phần của con đường tại trạm thu phí trên đường cao tốc G11 của tỉnh Quảng Tây (Trung Quốc) đã được bao phủ bởi bê tông có chứa  $TiO_2$ . Các phép đo được ghi lại trong mùa hè và mùa đông vào ban ngày từ 6:00 - 18:00. Hiệu suất loại bỏ  $NO_x$  tối đa trong thời gian mùa hè là 24,1%. Một số yếu tố cần được tính đến trong việc xác định hiệu suất loại bỏ  $NO_x$  trong điều kiện ngoài trời. Trước hết, không phải là dễ dàng để xác định thời gian tiếp xúc hoặc vận tốc khí trong không gian (GHSV) trong những trường hợp này. Các thông số này phụ thuộc vào hướng và cường độ gió. Hơn nữa,  $TiO_2$  là một xúc tác quang hoạt động dưới ánh sáng tia cực tím. Ánh sáng mặt trời tự nhiên chỉ chứa 3 - 5% tia UV, do đó việc sử dụng hoàn toàn ánh sáng mặt trời bị hạn chế. Chen và cộng sự kết luận rằng sự loại bỏ  $NO_x$  bằng xúc tác quang hóa liên quan đến cường độ ánh sáng và nhiệt độ, và hiệu suất loại bỏ  $NO_x$  24,1% là khá tốt.

Sự phát triển của phương pháp loại bỏ  $NO_x$  mới là một nhiệm vụ cấp bách. Lĩnh vực nghiên cứu cho các nhà khoa học không chỉ thú vị, mà còn rất quan trọng cho sự phát triển của "phương pháp môi trường xanh". Sự kết hợp giữa phương pháp nhiệt (truyền thống) và phương pháp loại bỏ  $NO_x$  quang hóa cần được khảo sát để loại bỏ những hợp chất phát thải độc hại. Một trong những thách thức lớn cho các nhà khoa học là để có được một chất xúc tác quang ổn định hoạt động hiệu quả dưới ánh sáng nhìn thấy. Do đó những nghiên cứu chuyên sâu trong lĩnh vực này vẫn còn đang tiếp diễn. Sự phát triển của vật liệu xúc tác quang mới có khả năng hoạt động dưới ánh sáng nhìn thấy sẽ làm cho toàn bộ quá trình hiệu quả hơn và giá cả phải chăng hơn bởi vì ánh sáng mặt trời là một nguồn năng lượng phong phú và mạnh mẽ.