



ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH  
**TRƯỜNG ĐH KHOA HỌC TỰ NHIÊN**  
KHOA KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU



**Chương 3**  
**Các yếu tố hiệu suất năng lượng trong  
quá trình quang xúc tác**

ThS. Phạm Văn Việt  
([pvviet@hcmus.edu.vn](mailto:pvviet@hcmus.edu.vn))

**Tp. Hồ Chí Minh, năm 2017**

# Nội dung

1. Hiệu suất năng lượng điện trên một đơn vị tiêu thụ (EE/O)
2. Hiệu suất lượng tử (QY)
3. Hiệu suất nhiệt động lực học quang hóa
4. Giá trị của độ thay đổi enthalpy của gốc tự do  $\text{OH}^\bullet$

# 1. Hiệu suất năng lượng điện trên một đơn vị tiêu thụ (EE/O)

- “**EE/O**”- **Electrical Energy per Order**: là một thông số bán thực nghiệm rất hữu dụng trong các quá trình xử lý nước khác nhau.
- **EE/O** được định nghĩa là KWh của dòng điện cần thiết để khử nồng độ của một hỗn hợp trong 100 gallons (tương đương 379 lít) nước ((Bolton and Cater, 1994; Notarfonzo and McPhee, 1994)

$$EE/O = \frac{P \frac{t}{60} 3785}{V \log(C_{in}/C)}$$

Ở đó, P là công suất phát xạ của đèn (KW), t là thời gian chiếu xạ (phút), V là tổng thể tích phản ứng,  $C_{in}$  là nồng độ ban đầu của mô hình chất bẩn, C là nồng độ ở thời điểm t của chất bẩn

- Các giá trị nhỏ hơn của EE/O chỉ ra một quy trình hiệu quả hơn vì cần ít năng lượng hơn để đạt được sự giảm cố định nồng độ các chất ô nhiễm trong hệ xúc tác quang.
- Thông số EE/O dựa trên yêu cầu về điện năng của đèn chiếu, do đó không tính riêng cho hiệu suất của đèn và sự hấp thụ ống thủy tinh. Kết quả là, nó là một tham số tổng với một giá trị giới hạn.
- Ngoài ra thông số EE/O còn bị giới hạn rất nhiều, chẳng hạn như nó chỉ xác định cho động học phản ứng đầu tiên, nó bỏ qua các năng lượng ánh sáng trong quá trình chuyển đổi ánh sáng của các phản ứng hóa học trung gian,....

## 2. Hiệu suất lượng tử (QY)

Hiệu suất lượng tử là rất quan trọng và là ước lượng hiệu suất hữu dụng trong quang xúc tác

TABLE 6.1. Quantum parameter definitions (Ibrahim, 2001)

Parameter	Definition and Reference
Primary Quantum Yield ( <i>Primary QY</i> )	$\frac{\text{number of pollutant molecules degraded from a primary process}}{\text{number of photons absorbed}}$ <p>Cassano et al. (1995), Davydov et al (1999)</p>
Overall Quantum Yield ( <i>Overall QY</i> )	$\frac{\text{number of pollutant molecules degraded from a primary and secondary process}}{\text{number of photons absorbed}}$ <p>Cassano et al (1995)</p>
Quantum Yield ( <i>Apparent QY</i> )	$\varphi = \frac{\text{number of pollutant molecules degraded}}{\text{number of photons absorbed}}$ <p>Peil and Hoffmann(1995); Valladares and Bolton (1993), Yamazaki-Nishida et al (1994)</p>
Apparent Quantum Yield (*) or Global Quantum Yield ( <i>QE</i> )	$\varphi_{app} = \frac{\text{number of pollutant molecules degraded from a primary process}}{\text{number of photons entering the reactor}}$ <p>Fox and Dulay (1993), Nimlos <i>et al.</i> (1993); Sczechowski <i>et al.</i>, (1995); Zhang <i>et al.</i>, (1994a), (1994b)</p> <p>(*) the term “apparent or <i>app</i>” is also introduced to highlight the difficulty of measuring absorbed photons</p>

The *primary quantum yield* (*Primary Q.Y.*) establishes the number of molecules degraded from a primary process or event that involves direct absorption of radiation over the number of photons absorbed (Cassano *et al.*, 1995 and Davydov *et al.*, 1999). Cassano *et al.*, (1995) argue that according to the second law of photochemistry, the absorption of light by a molecule is a one-quantum process. Therefore a quantum yield factor involving the sum of all primary processes must be less than or equal to unity and this as a result that the energy absorbed by the molecule is partially lost by re-emission, collision or other processes (Alfano and Cassano, 1988).

The *overall quantum yield* (*Overall Q.Y.*) is defined as the ratio of the total number of pollutant molecules degraded via primary and secondary processes over the total number of photons absorbed (Cassano *et al.*, 1995). This overall quantum yield can, in principle, be greater than 100% (Cassano *et al.*, 1995). This fact puts forward interesting prospects for photocatalytic processes.

To simplify the evaluation, the quantum yield is often based on the rate of photoconverted molecules at initial conditions.

$$\varphi_{in} = \frac{\left[ \frac{dN_i}{dt} \right]_{in}}{P_a} \quad (6-2)$$

with  $P_a$  representing the rate of absorbed photons and  $\left[ dN_i / dt \right]_{in}$  the rate of photoconversion of  $i$  species molecules at initial conditions.

Determining quantum yields requires the assessment of  $P_a$  the rate of absorbed photons in the heterogeneous reactor (Cabrera *et al.*, 1996). Semiconductor surfaces are highly reflective (Fox and Dulay, 1993) and therefore errors can arise from light back-scattering or forward-scattering from the catalyst particles (Valladares and Bolton, 1993).

For this reason, and given that the rate of photons entering the reactor is a parameter much simpler to measure, researchers frequently consider an “*apparent quantum yield*”,  $\varphi_{app,in}$  defined as the ratio of converted reactant molecules over the photons entering the reactor (Fox and Dulay, 1993; Nimlos *et al.*, 1993; Sczechowski *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 1994a, 1994b):

$$\varphi_{app,in} = \frac{\left\{ \frac{dN_i}{dt} \right\}_{in}}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{R \cdot A_{irr} \cdot \lambda \cdot d\lambda}{hc}} \quad (6-3)$$

with  $R$  being the radiation intensity in  $\text{W (m}^2 \cdot \text{nm)}^{-1}$ ;  $A_{irr}$  the irradiated catalyst area in  $\text{m}^2$ ;  $h$  the Plank’s constant ( $6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ );  $c$  the speed of light in vacuum ( $2.997 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ );  $\lambda_1$  the lower wavelength of the spectrum in the range of interest (300 nm) and  $\lambda_2$  the higher wavelength of the spectrum in the range of interest (390 nm) (Ibrahim, 2001).



Peill and Hoffmann, (1995) also define an *average apparent quantum efficiency* for photooxidation based on the time required to achieve a 90% conversion of pollutant molecules.

$$\varphi_{app,av} = \frac{\left( \frac{N_{90\%}}{t_{90\%}} \right)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{R \cdot A_{irr} \lambda d\lambda}{hc}} \quad (6-4)$$

$$\varphi_{in} \geq \varphi_{app,av}$$

with  $N_{90\%}$  being the number of pollutant molecules degraded at the 90% conversion level;  $t_{90\%}$  the time required to achieve 90% conversion in seconds. All other parameters have been previously defined in Eq. (6-3).

### 3. Hiệu suất nhiệt động lực học quang hóa (PTEF)

The Photochemical Thermodynamic Efficiency Factor (*PTEF*) is an energy ratio equating the energy used to achieve the photocatalytic conversion of organic molecules over the energy absorbed by the photocatalyst. This parameter was first introduced by Serrano and de Lasa (1997) and evaluates the performance of photocatalytic reactors on a thermodynamic basis.

If  $Q_a$  represents the irradiation energy absorbed and  $Q_{used}$  the irradiation energy used for the desired formation of  $OH^\bullet$  radicals which then interact with adsorbed species, the reactor's efficiency can be defined as:

$$PTEF = \eta = Q_{used} / Q_a \quad (6-5)$$

More specifically, the  $Q_{used}$  in the photoconversion process can be represented via the  $r_{OH^\bullet} \Delta H_{OH^\bullet} W_{irr}$  group with the  $PTEF$  being represented by

$$PTEF = \eta = \frac{r_{OH^\bullet} \Delta H_{OH^\bullet} W_{irr}}{Q_a} \quad (6-6)$$

with  $r_{OH^\bullet}$  representing the rate of formation of  $OH^\bullet$  radical groups per unit weight of irradiated catalyst;  $\Delta H_{OH^\bullet}$  being the enthalpy of formation of an  $OH^\bullet$  group and  $W_{irr}$  the total amount of irradiated catalyst.

$$PTEF = \eta = \frac{r'_{OH} \Delta H_{OH} A_{irr}}{Q_a} \quad (6-7)$$

While photocatalytic reactions are frequently considered to be pseudo-homogeneous reactions with a rate based on either the unit volume of irradiated catalyst or the total reactor volume (Chapter I), definitions of the *PTEF* can be given as follows:

$$PTEF = \eta = \frac{r''_{OH} \Delta H_{OH} V_{irr}}{Q_a} \quad (6-8)$$

$$PTEF = \eta = \frac{r'''_{OH} \Delta H_{OH} V}{Q_a}$$

where  $r_{OH} W_{irr} = r'_{OH} A_{irr} = r''_{OH} V_{irr} = r'''_{OH} V$